

研究ノート

含フッ素フィラーを用いた PMMA 系コンポジットの作製と評価

門川泰子*1、山口知宏*2、岡田光了*1、松原秀樹*1

Preparation and Properties of Poly(methyl methacrylate) Composites Using Fluorine-Containing Filler

Yasuko KADOKAWA*1, Tomohiro YAMAGUCHI*2, Mitsunori OKADA*1
and Hideki MATSUBARA*1

Industrial Research Center*1*2

含フッ素化合物をモンモリロナイトや有機化モンモリロナイトと複合化した樹脂用フィラーを作製した。これをポリメタクリル酸メチル (PMMA) と熔融混練または熱板プレスすることにより含フッ素フィラー/PMMA コンポジットを作製した。シート状に成型したコンポジットの接触角を測定し、撥水・撥油性の評価を行ったところ、コンポジットのオレイン酸に対する撥油性はみられなかったが、水接触角は元の PMMA 樹脂より増大し、撥水性を示した。

1. はじめに

近年、プラスチック製品のさらなる高機能化が求められている。その一つとして、家電製品、水回り製品、容器製品、外装品など様々な分野で汚れが付着しにくい防汚性 (撥水・撥油性) を有する製品の開発が盛んに行われている¹⁾²⁾。フッ素を含む有機化合物は、フッ素原子の特異的な性質により、表面自由エネルギーが小さく、撥水・撥油性、非粘着性などの性能を有している³⁾。プラスチック製品への防汚性の付与は、コーティングによる手法が主流であるが、剥離などの問題がある。本研究では、樹脂に防汚性を付与するための樹脂用新規フィラーとして、モンモリロナイト (Mt と略記) や有機化モンモリロナイトと、含フッ素化合物からなる新しいタイプの樹脂用フィラーの作製を目指した。作製したフィラーをポリメタクリル酸メチル (PMMA) と複合化することによりコンポジットを試作し、水およびオレイン酸に対する接触角を測定することで、コンポジットの撥水撥油性について評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

出発原料として、市販の Mt (クニミネ工業(株)製、クニピアール F)、常法により Mt をジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリドで処理した有機化 Mt (D18Mt と略記)⁴⁾の2種類の無機化合物を使用した。Mt、D18Mt の表面処理には、ヘキサフルオロプロペン誘導体 ((株)ネオス製、フタージェント 310、F310 と略記)、フルオ

ロエチレン/ビニルエーテル (FEVE) 交互共重合体 (旭硝子(株)製、ルミフロン LF710F) をそれぞれ使用した。マトリックス樹脂は、PMMA ((株)クラレ製、パラペット) を使用した。

2.2 含フッ素 Mt の作製

F310 で処理した Mt は、Mt のシリケート層に含まれるナトリウムイオンをヘキサフルオロプロペン誘導体のカチオンで交換することにより合成した。まず、80°C の水に Mt を少しずつ加え、24 時間攪拌し、分散液を調製した。次に、所定量の F310 を 70°C のエタノールに溶解させ、これを Mt 分散液に加えた。30 分間激しく攪拌し、その後、ろ過、エタノールで洗浄する操作を繰り返した後、乾燥し、含フッ素 Mt を得た (FMt と表記)。Mt と F310 の量は、重量比で 1:1 とした。

LF710F による D18Mt の処理は、次に示す手順で行った。まず、所定量の LF710F をトルエンに加え、完全に溶解するまで攪拌した。次に、D18Mt を加え、24 時間以上攪拌した後、テフロンシート上に移し、乾燥することで含フッ素 D18Mt を得た (D18Mt (LF) と表記)。D18Mt と LF710F の量は、重量比で 1:1 とした。コンポジット作製の際は、これを乳鉢で粉碎して使用した。

2.3 含フッ素 Mt/PMMA コンポジットの作製

図 1 にコンポジットの作製手順を示す。FMt または D18Mt (LF) と PMMA とのコンポジットの作製は、熔融混練法により行った。十分に乾燥させた (75°C、5 時間) 所定量の PMMA とフィラーとをラボプラストミル ((株)東洋精機製作所製、4M150 型) を使い、220°C、

*1 産業技術センター 化学材料室 *2 産業技術センター 化学材料室 (現産業振興課)

30rpm で 5 分間混練した。得られた混練物を、熱板プレス機にて 230℃で 5 分間プレスして 100mm×100mm×0.5mm のシートに成形した。

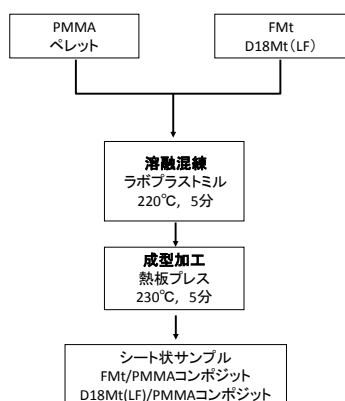


図 1 含フッ素Mt/PMMA系コンポジットの作製手順

2.4 コンポジットの評価

コンポジットの防汚性（撥水・撥油性）の評価を行った。接触角計（株）ニック製、LSE-B100）を用いて、撥水性は純水、撥油性はオレイン酸に対する接触角を測定することにより評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 含フッ素 Mt/PMMA コンポジットの接触角測定結果

図 2 に、コンポジット、PMMA の水接触角、オレイン酸接触角の測定結果をそれぞれ示す。含フッ素 Mt の添加により、コンポジットの水接触角は FMt/PMMA、D18Mt (LF) /PMMA いずれも 90° 以上となり、撥水性を示した。また、D18Mt (LF) /PMMA コンポジットがより高い撥水性を示した。フッ素化合物の機能を発現させるためには樹脂表面にフッ素化合物を配向させる必要があり、フッ素化合物と無機化合物が化学結合した FMt に対して D18Mt (LF) はフッ素化合物が D18Mt 表面に吸着した状態のため、混練の際にフッ素化合物が樹脂表面に移動し易かったということが考えられる。オレイン酸接触角は、PMMA に比べコンポジットの接触角は増大し、PMMA/D18Mt (LF) コンポジットの接触角がより大きくなった。しかし、撥油性能を示すほどには至らなかった。LF710F の構造に含まれるエーテル基 (-CH₂CH(OR)-) により、表面自由エネルギーが十分に低下しなかったということが考えられる。出発原料としてパーフルオロアルキル基を有する化合物などを検討する必要があると考えられる。

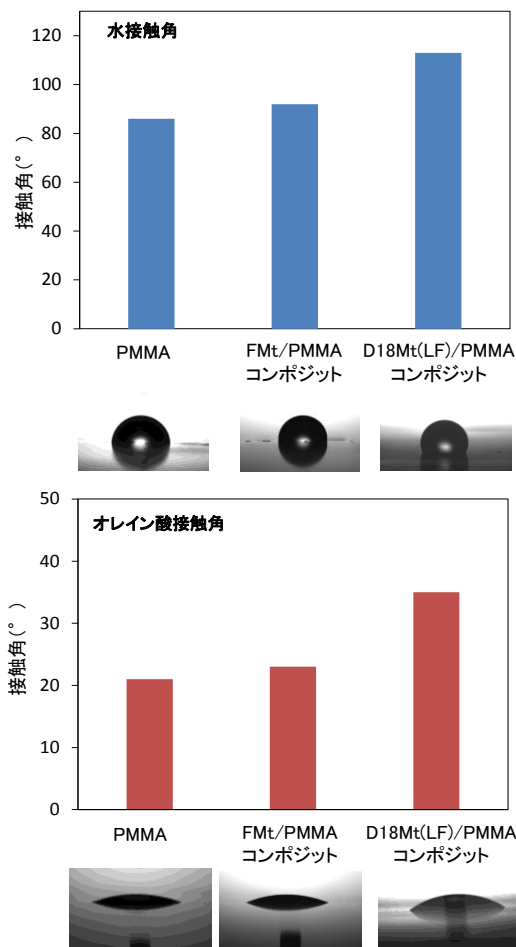


図 2 含フッ素Mt/PMMA系コンポジットの接触角

4. 結び

含フッ素化合物をモンモリロナイト、有機化モンモリロナイトと複合化した樹脂用フィラーを作製した。これを PMMA と熔融混練、熱板プレスすることにより、含フッ素フィラー/PMMA コンポジットを作製した。作製したコンポジットの接触角を測定した結果、水接触角は元の PMMA 樹脂より大きくなり、撥水性を示した。今後は撥油性能の改善のためのフィラーの表面処理方法の検討、コンポジットの作製方法の検討を行う。

文献

- 1) 渡辺, 野間, 山内, 福澤, 佐古: パナソニック電工技報, **57**(4)
- 2) 吉田, 上山, 山本, 森岡, 広瀬: 三菱電機技報, **83**(8), 44 (2009)
- 3) 高野, 橋本: DIC Technical Review, **7**, 13(2001)
- 4) 門川, 山口, 高橋, 福田: 愛知県産業技術研究所研究報告, **10**, 20(2011)