

## 研究論文

## マイカ/PET系コンポジットの作製と物性評価

門川泰子\*<sup>1</sup>、山口知宏\*<sup>1</sup>、高橋勤子\*<sup>1</sup>、福田徳生\*<sup>1</sup>Preparation and Properties of  
Mica/Poly(ethylene terephthalate) CompositesYasuko KADOKAWA\*<sup>1</sup>, Tomohiro YAMAGUCHI\*<sup>1</sup>, Isoko TAKAHASHI\*<sup>1</sup>  
and Norio FUKUDA\*<sup>1</sup>Industrial Technology Division, AITEC \*<sup>1</sup>

合成した有機変性マイカとポリエチレンテレフタレート (PET) を熔融混練し、マイカ/PET 系コンポジットを作製した。熱板プレスによりシート状に成形加工したコンポジットの機能性及び引張物性について評価したところ、次のような結果を得た。(1)コンポジットの透湿度は、元の素材 (PET) より低下した。また、有機変性マイカ添加量を増やすことにより、透湿度は低下した。(2)コンポジットの紫外・可視光透過率は、元の素材より低下した。また、紫外光と可視光では、遮蔽効果が異なり、有機変性マイカの添加は紫外領域での効果の方が大きかった。(3)コンポジットの引張物性に関しては、合成フッ素マイカを有機化処理することにより、大幅に伸びが低下したものの、引張強さは元の素材の 50%以上を保持することが出来た。

## 1. はじめに

ポリエチレンテレフタレート (PET) は、容器や包装用フィルムとして幅広く利用されている汎用性プラスチックであるが、用途拡大のためには、ガスバリア性、遮光性などの機能面で更なる向上が求められている<sup>1)2)</sup>。

ポリマーの物性改善手法の一つに、ナノコンポジット化が挙げられる。ナノコンポジット化によって、各種の機能や物性が向上することが数多く報告されているものの、熔融混練法では、ナノ分散が達成されにくく、十分に機能や物性が改善されないことも多い。しかしながら、熔融混練法は、工業的な応用という観点から重要な手法であり、熔融混練法によるナノコンポジット化技術の確立が望まれている<sup>1)2)</sup>。

本研究では、防湿性、遮光性を有するフィルム素材の開発を目指し、フィラーとして、アスペクト比が大きく、高い物性改善効果が期待される合成フッ素マイカ (FH と略記) を用いて、PET とのコンポジットを熔融混練法により作製した。またその際、マイカの有機化処理の有無や程度、フィラー添加量と分散性の関係、更には、透湿度、紫外・可視光透過率などの機能性 (防湿性、遮光性) や引張物性を中心とする機械的特性との関係を検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料

出発原料として、マイカは、市販の FH (コープケミカル製、ソマシフ ME-100、陽イオン交換容量 (CEC) : 120meq/100g)、表面処理剤には、ジメチルジオクタデシルアンモニウムクロリド (D18Cl と略記) を使用した。マトリックスポリマーは、市販の PET (クラレ製、クラペット KS710) をそのまま使用した。

## 2.2 有機変性マイカの合成

有機変性マイカは、FH のシリケート層に含まれるナトリウムイオンをジメチルジオクタデシルアンモニウム (D18 と略記) イオンで交換することにより合成した。まず、80℃の水に FH 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 D18Cl を 80℃の水に溶解させ、これを FH 分散液中に加えた。激しく攪拌し、ろ過、80℃の水で洗浄する操作を 5 回繰り返した後、凍結乾燥し、有機変性マイカ (D18FH と略記) を得た。D18Cl の添加量を変えることにより、有機変性率の異なる有機変性マイカの作製を試みた。ここで、D18Cl の添加量を CEC の 60、80、100% としたものを、それぞれ D18FH (60)、D18FH (80)、D18FH (100) と表記する。また、これら有機変性マイカの熱重量測定を行い、その結果から実際の有機変性率を計算したところ、

\*1 工業技術部 材料技術室

D18FH (60)、D18FH (80)、D18FH (100) の実際の有機変性率はそれぞれ、64、73、90%であったと推定される。

### 2.3 コンポジットの作製

フィルターと PET とのコンポジットおよびブランクとする PET の調製は、熔融混練法により行った。まず、混練前に、PET を真空乾燥機により十分乾燥させた (140℃、4 時間)。所定量の PET と FH または D18FH (添加量：0~10wt%) をラボプラストミル (東洋精機製作所製、50C150 型) を用い、260℃、30rpm の条件で 7 分混練した。次に、得られた混練物を熱板プレス機にて、280℃で 5 分間プレスして 100mm×100mm×約 0.5mm のシート形状に成形し、以下の実験で使用した。

### 2.4 コンポジットの評価

#### 2.4.1 X 線回折測定

X 線回折 (XRD) 測定は、X 線回折装置 (理学電機製、RINT2400V 型) を用いて、回折角 ( $2\theta$ )  $0.84\sim 15^\circ$  の範囲、X 線源 Cu-K $\alpha$ 、電圧 40kV、電流 30mA の条件下で行った。この XRD 測定からは、有機化処理による FH の構造の変化、PET とのコンポジット中における D18FH の構造を評価した (結果には  $2\theta=1\sim 12^\circ$  の範囲を示す)。

#### 2.4.2 コンポジットの観察

コンポジットの微細構造の観察は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM、日立製作所製、S-4500 型) を用いて、凍結破断面を撮影した。加速電圧は 5kV とした。

#### 2.4.3 透湿実験<sup>3)</sup>

コンポジットの防湿性 (透湿度) の評価は、透湿実験装置で行った。図 1 に装置の概略図を示す。まず、周囲に受け皿がついたガラス容器に、無水塩化カルウム (吸湿剤) を入れた後、容器の口の上にコンポジットシートを乗せた。次にその上に直径がガラス容器の口径と同じサイズとなるリングを乗せた。続いてその周りをパラフィンで封かんし、シートをガラス容器に取り付け、試験体とした。これを、塩化ナトリウム飽和水溶液を入れたデシケーターの中に入れ、デシケーターを 40℃の乾燥機

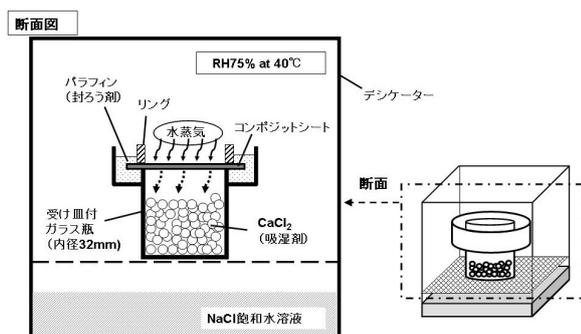


図 1 透湿実験装置の概略

中に約 1 日静置した。このとき、デシケーター内の相対湿度は 75%である<sup>4)</sup>。その後、試験体の質量を正確に測定し、再びデシケーター中に入れて静置し、所定の時間が経過したごとに、再度試験体の重量を測定し、その増加量から、透湿度 ( $\text{g/m}^2 \cdot 24\text{h}$ ) を算出した。

#### 2.4.4 紫外・可視光透過率測定

コンポジットの透過スペクトルは、紫外可視分光光度計 (日立製作所製、U-4000 形) を用いて測定し、JIS A 5759 (建築窓ガラス用フィルム) を参考に紫外線透過率、可視光線透過率を算出した。

#### 2.4.5 引張物性測定

引張物性の測定は、シートからダンベル状 3 号形試験片に打ち抜き、万能試験機 (オリエンテック製、RTC-1310A 型) を用いて、引張速度 50mm/min、標線間距離 20mm、温度 23℃、湿度 50%の条件下で行った。この試験により、引張強さ ( $T_B$ )、破断時の伸び ( $E_B$ ) を求めた。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 有機変性マイカ、コンポジットの構造

図 2 に FH および有機変性率の異なる D18FH の XRD パターンを示す。FH の  $2\theta=7^\circ$  付近に見られるピークは、層状構造の基底面に起因するものであるが、D18FH では、これが  $2\theta=2.9\sim 2.7^\circ$  付近までシフトしている。層間距離  $d$  を、ブラッグの式  $\lambda=2d\sin\theta$  ( $\lambda$ : X 線の波長) から計算すると、FH では  $d=1.2\text{nm}$  であるのが、D18FH (60)、D18FH (80)、D18FH (100) では、それぞれ  $d=3.0$ 、 $3.2$ 、 $3.3\text{nm}$  となる。このことから、FH のシリケート層間への D18 アニオンの挿入による拡大、すなわち有機変性処理に成功したことを確認した。さらに、層間是有機変性率の増加によりわずかながら拡大し、有機化の程度により層構造が若干異なる D18FH となることがわかった。

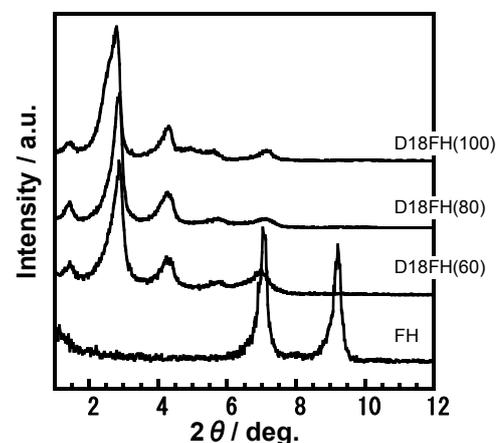


図 2 フィルターの XRD パターン

図3にPETおよび各フィラーを5wt%添加したコンポジットのXRDパターンを示す。マトリックス中のD18FHのdを求めると、図2で求めたdと0~0.3nm程度しか変わらず、D18FH層の間にPETの分子鎖は挿入されていないと推定される。

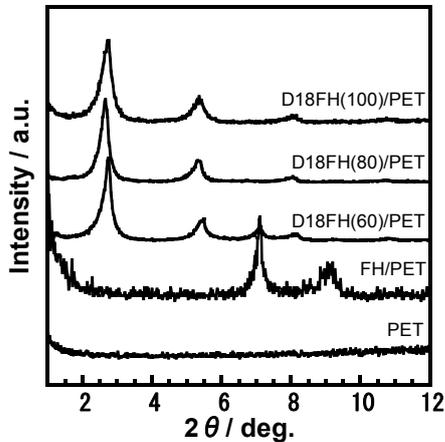


図3 PETおよびD18FH/PET (添加量5wt%)系コンポジットのXRDパターン

図4にフィラー添加量5wt%のコンポジットのFE-SEM写真を示す。FHに比べてD18FHはPETマトリックス中に細かく分散していることがわかる。FHの有機化処理により、PETとフィラーの親和性が高くなると共に、凝集していたフィラー同士の凝集力が弱まり、積層したシリケート層（一次粒子）程度にまで、微分散したと考えられる。なお、別途FE-SEMにより観察した結果、FH、D18FHの粉体は、数十~数百のシリケート層が積層したもの（一次粒子）が、さらに凝集して出来た数~数十 $\mu\text{m}$ の粒子（二次粒子）であることが確認されている。また、図からも明らかのように、コンポジットに含まれるフィラーのシリケート層の厚さは100nm以下に減少しており、ナノコンポジットが形成されたことを確認した。しかしながら、XRD結果からもわかるように、今回のケースでは、層間挿入、あるいは層剥離は起こっていない。このように、FHの有機変性処理は、分散状態を効果的に改善するとともに、ナノコンポジットの形成に有効であることを確認した。しかしながら、今回D18添加量60~100%で比較した結果、D18FHの分散状態に有意差が見られなかった。

### 3.2 D18FH(100)/PET系コンポジットの透湿度および光学特性

透湿度および紫外・可視光透過率の評価は、D18FH(100)/PET系コンポジットシートについて実施した。

図5にコンポジットの透湿度とD18FH(100)添加量(0~10wt%)の関係を示す。D18FH(100)を添加していないシートに比べ、添加量10wt%のシートの透湿度は60%程度に減少した。また、D18FH(100)の添加量5wt%

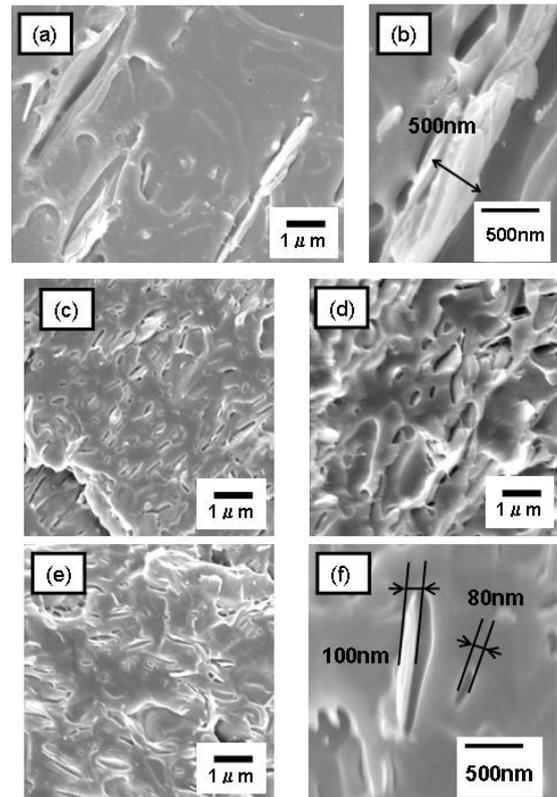


図4 コンポジット(フィラー添加量5wt%)のFE-SEM像(a)FH/PET,(b)FH/PET(拡大),(c)D18FH(60)/PET,(d)D18FH(80)/PET,(e)D18FH(100)/PET,(f)D18FH(100)/PET(拡大)

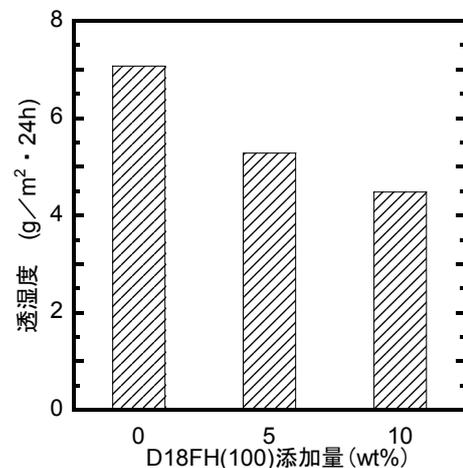


図5 PETおよびD18FH(100)/PET系コンポジットの透湿度

に比べて10wt%のコンポジットの方が透湿度は低くなることが分かった。これは、図4のFE-SEM写真で観察されたように、PETマトリックス中に板状粒子が存在するため、水蒸気が透過するパスが長くなったことによると考えられる。しかしながら、マトリックス中のD18FH(100)は層が剥離するまでには至っておらず、分散性の改善で層剥離ができれば、透湿度の低下すなわち防湿性のさらなる向上が期待できる。

図6に D18FH (100) /PET コンポジットシートの可視光透過率、紫外光透過率と添加量の関係を示す。コンポジットの透過率は、紫外光、可視光ともに PET に比べ低下した。また、D18FH (100) の添加量が多いほど遮光性は向上した。添加量 10wt%のコンポジットの透過率は、PET と比べて可視光領域は 75%程度、紫外光領域は 35%程度まで減少させることができた。また、紫外光と可視光では、遮蔽効果が異なり、D18FH (100) の添加は紫外領域での効果の方が大きいことがわかった。

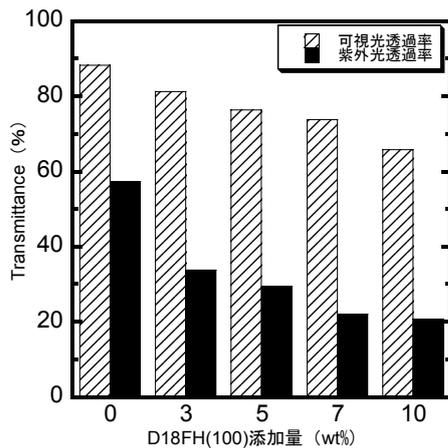


図6 PETおよびD18FH(100)/PET系コンポジットの紫外・可視光透過率

### 3.3 D18FH/PET系コンポジットの引張物性

FHの有機変性率と引張物性の関係を図7に示す。引張強さ ( $T_B$ )、破断時伸び ( $E_B$ ) は、有機変性することによりともに低下したが、特に破断時伸び ( $E_B$ ) の低下が顕著である。FE-SEM像からも分かるように、有機変性することによりマトリックス中にフィラーが微細に分散しており、ポリマーマトリックスとの相互作用はFHよりもD18FHの方が大きいと考えられ、伸びが急激に低下した原因の一つと推定している。ナノコンポジット化に伴う伸びの減少は、他の系でも報告されている<sup>5)</sup>。

次に、D18FH (100) /PET系コンポジットのフィラー添加量と引張物性の関係を図8に示す。 $T_B$ は、D18FH (100)の添加量が多いほど低下したが、いずれも添加量 0wt% (PET)の50%以上となり、ある程度の強度を保つことが出来た。 $E_B$ については、添加量 5wt%以上で著しく低下した。

## 4. 結び

有機変性マイカ/PET系コンポジットを作製し、その機能性及び物性について評価した。有機変性したマイカを用いたPETコンポジットは、層間挿入や層剥離は認められないが、有機変性率に関わらず、マトリックス中

での厚みが100nm以下となり、ナノコンポジットの形成を認めた。ナノコンポジット化により、引張物性はある程度低下するものの、防湿性、遮光性等の機能を付与することができた。防湿性、遮光性に関しては、実用のためにはさらなる改善が必要であり、今後はフィラー濃度、複合化の手法などを検討していきたい。

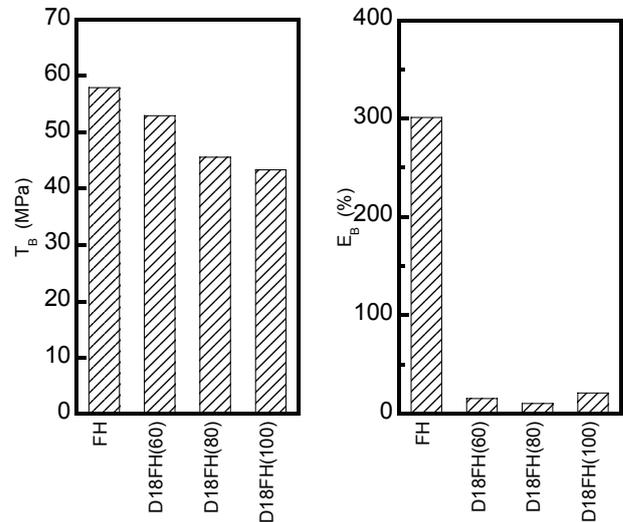


図7 FH/PETおよびD18FH/PET系コンポジット(フィラー添加量5wt%)の引張物性

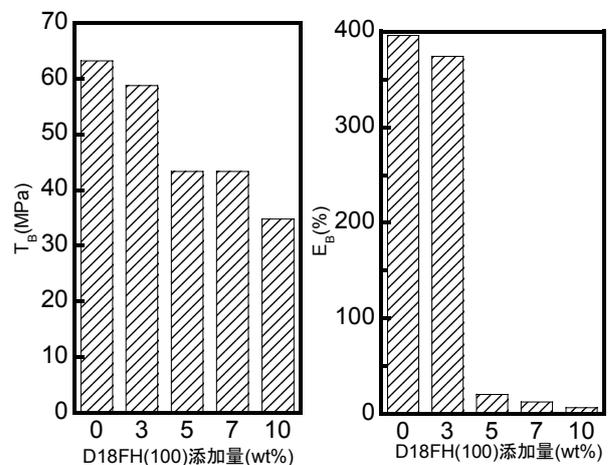


図8 D18FH(100)/PET系コンポジットの引張物性

## 文献

- 1) 中條澄：プラスチック, 60 (8), 65 (2009)
- 2) 中條澄：プラスチック, 60 (9), 78 (2009)
- 3) JIS Z 0208 (1976)
- 4) JIS A 1475 (2004), 付属書3(参考)
- 5) 山口, 高橋, 杉本, 堀田：愛知県産業技術研究所研究報告, 7, 10 (2008)