

フィラーの均一分散技術の開発 (第3報)

浅倉秀一、大川香織、道家康雄

1. はじめに

プラスチック材料への酸素や水蒸気の透過を抑制するために、ガスバリアフィルムやコーティング技術、無機フィラーとのコンポジット技術の開発が行われている。本研究では、容器材料としてさらなるバリア性の向上が求められている PET に注目し、無機フィラーとのコンポジット材料を作製することで、透明性を維持しつつ、酸素・水蒸気バリア性を向上させることを目的とする。

2. 実験方法

予め 100 μm 以下に細かくしたベーマイトをエチレングリコール溶液に 10wt% の濃度で攪拌し、分散させた。次に、(株)スギノマシンのスターバーストシステムで微粒化処理を行った。PET の重合は、モノマーとして、テレフタル酸ビスヒドロキシエチル(BHET)、重合触媒には、酸化アンチモン(Sb_2O_3)、安定剤としてリン酸化合物を用いた。反応容器に BHET を 200g と Sb_2O_3 を 300ppm、リン酸化合物を 44ppm 入れ、攪拌しながら 220 まで加熱した。BHETP が溶解したところで、微粒化処理したベーマイト 10wt% in EG を BHETP の重量に対して 1wt% ~ 5wt% 添加し、真空ポンプにて脱気し、0.3Torr まで減圧した。さらに 280 まで加熱し、トルクが 1.0 Kg \cdot m になるまで重合を行った。得られた重合物を熱プレスによってフィルム化した後、紫外可視分光光度計を用いて、ベーマイトを 0~5wt% 含有した PET フィルムの 400nm ~ 800nm の波長範囲での透過率を測定した。さらに、酸素・水蒸気バリア性を、ガス透過率測定装置を用いて評価した。

3. 結果及び考察

PET 重合中に、ベーマイトを 0、1、5wt% 添加した PET の物性値を表 1 に示す。数平均分子量(Mn)と重量平均分子量(Mw)は、ベーマイトを添加することで減少している。これは、重合を攪拌負荷(トルク)が一定の値(1.0Kg \cdot m)となったときに止めているため、ベーマイトを添加することで、PET 自体の固有粘度と比べて攪拌負荷が高くなり、その結果実際の溶融粘度(IV)値や分子量(固有粘度)が下がったと考えられる。また、示差走査熱分析(DSC)の結果より、ガラス転移温度(T_g)や結晶融解温度(T_m)は、添加量が増えると低下しているが、これはベーマイトの添加量が増えれば、過剰なエチレングリコールを重合中に加えることになり、ジエチレングリコール(DEG)などの副生成物が増加して共重合されるためと考えられる。また、昇温結晶化温度(T_c)の低下や冷却結晶化温度(T_c')の上昇が見られるが、PET 中のベーマイトが核となり、昇温時には、早く結

表1 ベーマイトの添加量0、1、5%のPET重合物物性値

ベーマイト添加量 %	0	1	5	
IV	0.584	0.557	0.405	
Mn	17,300	15,900	9,900	
Mw	42,500	41,200	26,100	
Mw/Mn	2.46	2.59	2.64	
DEG (wt%)	1.59	2.04	2.67	
DSC ()	T_g	78.1	77.7	75.6
	T_c	142.1	137	129.3
	T_m	254.4	254.4	252.1
	T_c'	184.9	188.3	191

晶化が起こるようになり、同様に融点から冷却する時は、ベーマイトが存在する方が早く結晶化が起こるために冷却結晶化温度が高くなったと考えられる。

次に、それぞれの PET フィルムの可視光線透過率を測定した結果を、図 1 に示す。ベーマイトを 1% 添加した PET フィルムは、添加していない PET フィルムと同等の高い可視光線透過率を示した。一方、5% 添加した PET フィルムは、高波長側は 85% を超える高い透過率を示したが、600nm 以下から急激に透過率が減少し、400nm では 70% まで低下した。

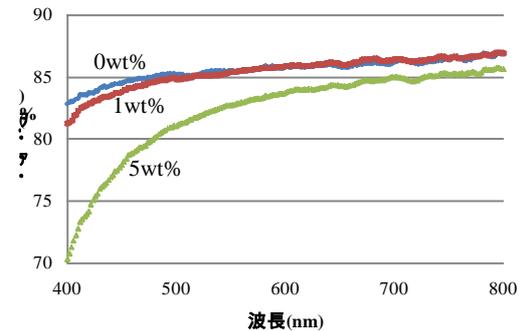


図1 ベーマイトを0、1、5wt%添加したPETフィルムの可視光線透過率

それぞれの PET フィルムについて、酸素透過係数と、酸素透過係数に膜厚を乗じた酸素透過度、それに水蒸気透過湿度を表 2 に示す。表から分かるようにベーマイトを添加することで酸素のバリア性も水蒸気バリア性も向上していることがわかる。特に、ベーマイトを 5% 添加した PET フィルムは、添加していない PET フィルムに比べて、酸素、水蒸気とも半減以下となっており良好なバリア性を実現できた。以上より、フィラーを添加することにより、酸素及び水蒸気のフィルム中での拡散距離が長くなり、その結果バリア性が向上したと考えられる。

表2 それぞれのPETフィルムの酸素・水蒸気バリア性

ベーマイト添加量(%)	酸素透過係数 cc \cdot cm ³ /cm ² \cdot sec \cdot cmHg	酸素透過度 cc/m ² \cdot 24hr \cdot atm	水蒸気透過湿度 g/m ² \cdot 24hr
0	1.590 \times 10 ⁻¹¹	120.3 (90 μm)	11.69
1	1.142 \times 10 ⁻¹¹	86.43 (90 μm)	9.281
5	6.464 \times 10 ⁻¹²	33.85 (130 μm)	5.179