

称号及び氏名 博士（工学） 垣永 貴光

学位授与の日付 2024 年 9 月 23 日

論 文 名

「無機ナノ粒子を吸湿剤とした透明吸湿フィルム用樹脂材料の開発」

論文審査委員 主査 中平 敦

副査 金野 泰幸

副査 瀧川 順庸

論文要旨

電子部品や金属材料、医薬品などは水分子により品質の劣化が起こるために梱包には湿度対策が必要である。商品を袋詰めして保管や輸送する場合、主に商品を入れた袋の中を真空にして袋内の水分子の絶対量を減らす、袋内を乾燥された空気と置換する、乾燥剤を入れる、という 3 つのいずれかの手段により袋内の水分子を低減させる方法がとられている。袋内を減圧或いは乾燥空気を封入する方法は開封までは効果があるが、一度開封すると効果はなくなる。一方乾燥剤を同梱する方法は開封してもまた袋を閉じれば乾燥剤が袋内の水分を除去するために保存効果は持続する。しかしながら乾燥剤は袋内で乾燥剤分の空間が必要であるために非常に小さい袋に製品と同梱することはできない。また製造工程における入れ忘れや被包装物と乾燥剤の擦れによる商品へのダメージ、さらには誤飲の事故等、懸念材料も多い。袋内を乾燥させて、かつ乾燥剤を入れることによるトラブル要因を減らすことを考えると、「袋そのものに吸湿能力を持たせる材料開発」が必要である。これまで複数の吸湿フィルムや吸湿フィルム用樹脂材料が開発され、一部商品化されているが、これら商品に用いられる吸湿剤としてゼオライトが代表的である。低湿度で空間中の極僅かな水分も吸着するゼオライトは、樹脂と混ぜてフィルム化して表面に露出していない状態でも吸湿能力を発揮できるので、フィルムに添加する吸湿剤として適している。しかしながらゼオライトは通常 3~5 μm の粒子径であるため、フィルムは白く不透明で視認性はない。

そこで透明な吸湿フィルムが開発できれば、乾燥状態で保管できるうえに中身の状態の確認もできる。これは品質管理や在庫管理の面でも非常に有効であり、それが実現できれば社

会的貢献は大きいと期待される。本研究では、可視光波長より小さい一次粒子径 50nm のナノサイズのゼオライトをフィラー添加するプロセスを確立し、透明吸湿フィルム用樹脂材料を開発することが主たる目的である。本論文は 6 章で構成されており、末尾に本論文の主旨と関連した付録を載せている。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章では、本研究の背景や目的と本論文の構成について記載している。

第 2 章では、開発された一次粒子径 50nm のナノサイズゼオライトと市販のマイクロサイズゼオライトをそれぞれ樹脂コンパウンドに混ぜ、シート状に成形してヘイズと全光線透過率を評価した。そのコンパウンドの光学特性の違いを受けて粒子径の及ぼす光学特性への影響を調べ、透明化に必要な条件の抽出を行った。比較材のマイクロサイズのゼオライトを添加したシートは全光線透過率が低く、ヘイズも大きかった。ナノサイズゼオライトは、全光線透過率が 90 % 以上の高い透過率を示したが、一次粒子径が 50nm と可視光波長より小さいにも拘わらず、ヘイズが 90 以上と大きくなり白濁した。この白濁は粒子の強い凝集により分散が不十分であったことと、樹脂とゼオライト粉の屈折率の差が大きくレイリー散乱の散乱強度が大きくなったことが原因であると考えられた。

粒子径が可視光波長より十分小さい場合に起こるレイリー散乱の強さは、その式から、粒子径の 6 乗に比例する。また粒子の屈折率 n と分散媒である樹脂の屈折率 n_0 の比 n/n_0 が 1 に近い程、即ち双方の屈折率の値が近い程散乱強度は小さくなる。つまり粒子径を小さくするか、樹脂とフィラーであるゼオライトの屈折率を近づけることができれば散乱強度が小さくなりシートの透明性が得られる。一般的には粒子を細かくする方法が採用されるが、本研究では使用するナノサイズゼオライトの粒子径は 50nm が最小サイズであるため、粒子径については変更せず樹脂とゼオライトの屈折率を調整する技術開発により透明性を得る必要があることを明らかにした。

第 3 章では、第 2 章の考察を基に、樹脂・ナノフィラー双方の屈折率を近づけてコンパウンドの透明性を得る検証を実施した。先ず樹脂の屈折率を調整することを試みた。樹脂はエチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) を採用した。EVA は、酢酸ビニル含有量が増えるほど屈折率が小さくなる特性を持つので、酢酸ビニル含有量の異なる複数の EVA を使用して実験した。各 EVA とナノサイズゼオライトを混練・プレス成形して、光学特性を評価したところ、酢酸ビニル含有量が多く屈折率の低い EVA をベース樹脂としたシートの方が、ヘイズがより小さくなる、すなわち散乱が小さくなることが判明した。

次に屈折率の異なる表面改質剤でナノサイズゼオライトを表面改質処理して、各表面改質ゼオライトと EVA の組み合わせで作ったシートの光学特性を評価したところ、屈折率の高い表面改質剤で処理したゼオライトを使う程、シートは透明になることを明らかにした。EVA よりも高い屈折率の表面改質剤を使う方が、EVA に近い表面改質剤を使うよりもシートは透明であったことから、ゼオライト粒子が高屈折率の表面改質剤と結合したことで表面改質剤そのものの屈折率より低くなり、粒子全体の屈折率は高くなることが分かった。

誘電率や透磁率の関数としても表わされる屈折率が、材料表面を改質処理することで誘電率や透磁率が制御されたことで粒子の屈折率が変化したことに加え、表面改質処理される粉体の粒子径が小さい程、表面改質処理された粉体の表面を覆った改質剤成分の体積分率は相対的に大きくなるので、ナノサイズゼオライトでは誘電率や透磁率への効果がマイクロサイズよりも大きくなることとなるためであることを明らかにした。さらに屈折率の高い表面改質剤を使うことでヘイズが 30 以下という良好な結果が得られたのは屈折率の調整が可能であったことに加え、粉体の表面処理により粒子の樹脂への分散性が向上して、特にシート表面が未処理の場合よりも滑らかになったことで表面の荒れによるヘイズの悪化が抑えられたことも一つの要因である。

以上より、表面改質剤でナノサイズゼオライトを表面改質処理することで本研究の目的である透明吸湿フィルム用樹脂材料の開発に成功した。

第 4 章では、工業的に生産できる材料の実現のために、前章の表面改質処理したナノサイ

ゼオライトを添加したコンパウンドのフィルム化を試みた。

ベース樹脂は最もフィルムとして汎用性の高い **LLDPE** を採用した。フィルムの吸湿容量を確保するために、表面改質処理したナノサイズゼオライトを **50wt%** 充填したコンパウンドのフィルム成形を試みたが成形は容易ではなく、均一なフィルムを作ることが出来なかった。均一なフィルムを作ることができなかったのは、ダイから押し出される溶融樹脂中のフィラー分散や流動性が不均一であったことが原因であった。

改善のための予備試験として、数種の表面改質処理剤で処理したナノサイズゼオライトそれぞれを樹脂と混練した時のトルクや発熱温度を調べたところ、改質剤の種類によって処理されたナノサイズゼオライト粉と樹脂の混練し易さに差があることが分かった。第 3 章の高い透明性が得られる改質剤は加工成形しやすい改質剤と比較して加工負荷が大きかった。この透明性に効果的な処理剤はナノサイズゼオライト表面の疎水化が十分なされていないことが水蒸気吸脱着測定から判明した。表面改質処理が不十分であれば樹脂との相溶性が悪く、フィルム化する際にフィラーと樹脂との流動性の差が大きいために均一なフィルムができない。そこでシランも併せて使用することで、フィラーの分散性の改良、且つ加工や成形のし易さが向上することが明らかにした。

予備試験の結果を基に、透明性に効果的な改質剤と分散性や相溶性に優れた改質剤で表面処理したナノサイズゼオライトを **50wt%** 添加したマスターバッチでフィルム化試験を実施したところ、**30 μ m** 厚さの均一なフィルムを作製することができた。このフィルムのヘイズは **10** 以下の透明なフィルムであり、吸湿量はフィルム重量の **7.5%** であった。特徴の異なる表面改質剤で処理した 2 つのタイプのナノサイズゼオライトを樹脂と混ぜ合わせてそれぞれの特徴を活かした機能的透明吸湿樹脂材料を作ることができた。

第 5 章では、ナノサイズゼオライトの添加量を抑えつつフィルムの吸湿量を更に増やす目的で、吸湿補助剤として焼きミョウバンをフィラーとして加えたコンパウンドを作製し、その評価を行った。低湿度での吸湿能力がない焼きミョウバンは、樹脂に混ぜるとコンパウンド内の水分子の拡散が小さいために、高湿度でもコンパウンドの吸湿能力はほとんどない。しかし低湿度域での吸湿に優れたナノサイズゼオライトと混ぜてハイブリッド化することで、コンパウンド内の焼きミョウバンフィラーも粉体時の焼きミョウバンの吸湿能力と同等の能力を発揮できることが分かった。これにより、ナノサイズゼオライト粒子を増やすことなく、焼きミョウバンをフィラー添加しハイブリッド化することで、更に吸湿容量の大きい透明吸湿樹脂材料の開発に成功した。

第 6 章では、本研究で得られた成果を纏めている。

以上、本研究により、ナノサイズゼオライトを 2 種類の表面改質剤で表面改質処理すること、さらに容量の大きい焼きミョウバンを少量添加しハイブリッド化することで、工業的にフィルム製造が可能な透明吸湿フィルム用樹脂材料を作することに成功した。

審査結果の要旨

本論文では、電子部品や金属材料、医薬品などの品質の劣化を抑止し、且つ透明性を保つ透明吸湿フィルム用樹脂材料の開発を目指した。従来はミクロンサイズのフィラーが吸湿媒体として用いられて、透明性が実現されなかった。本研究では、新規ナノゼオライトなどの無機ナノフィラーを吸湿を担う媒体として利用し、樹脂とフィラーの屈折率調整、フィラー表面処理による樹脂との界面制御を行うことで、透明で視認性に優れる透明吸湿フィルム用樹脂材料の合成プロセス開発の基礎研究を進め、ヘイズが **60** 以下、全光線透過率 **85 %** 以上、吸水率が吸湿層重量の **8%** 以上の透明吸湿フィルムを工業生産可能な手法でフィルム化に成功した。特に本論文では以下の知見(1)~(5)が得られた。

(1) ナノゼオライトの凝集をさけ、粒子と樹脂の屈折率を近づけることで光の散乱を抑えられることで透明性向上を実現できることを示した。表面改質処理したナノゼオライトと酢酸ビニル含

有量の多い EVA とを混練して作ったシートは透明性が高く、ヘイズ 30 以下を達成できた。

(2) 樹脂とフィラーの屈折率比を 1 に近づけることで散乱強度を抑えた透明性の高いシートを作ることができることを明らかにした。また、表面改質剤によるナノゼオライトの改質は屈折率を変えると共に樹脂との親和性を上げる効果があった。

(3) 2 種類の表面改質処理剤を使った高濃度のナノゼオライトと樹脂のコンパウンドから 30 μ m 厚の透明な吸湿フィルムを作ることができた。光学特性に優れた表面改質剤だけではフィルム成形が困難だったが、樹脂との親和性の高い表面改質剤を併用することで改善可能であった。

(4) 工業生産可能な手法の一つであるインフレーション法にて、表面改質処理したナノゼオライト 50wt%、LLDPE50wt%のマスターバッチを 30 μ m 厚さかつヘイズ 10 以下の透明フィルムにフィルム成形するプロセスを確立した。

(5) 焼きミョウバンを 5wt%吸湿補助剤として表面改質処理した 30wt%のナノゼオライトと樹脂に複合することで 9.5%以上の吸湿容量を獲得し、本手法が工業的な生産方法の確立と補助剤によるコストの削減が見込める製造プロセスであることを示した。

以上、本研究において進めたナノゼオライトを吸湿剤に応用する初めての試みであり、その研究を通じ、工業生産可能な手法で優れた透明吸湿フィルムの実現に成功した。本研究はゼオライトの新たな応用の可能性を示す重要な研究であり、今後のゼオライト科学においても重要な成果である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査および最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。