

カリウムアイオノマー配合フィルムの帯電防止性能とモルフォロジー

疋田賀大^{*1}, 川辺弥生*, 鈴木 薫*, 牧 伸行*, 村山隆嘉**, 小野晃平**
山本一樹**, 森井克典**, 東野雄樹**, 森田哲也**, 田實佳郎**

(2010年9月14日受付; 2010年11月18日受理)

Antistatic Property and Morphology of Potassium Ionomer Film

Norihiro HIKIDA, ^{*1}Yayoi KAWABE, * Kaoru SUZUKI, * Nobuyuki MAKI*

Takayoshi MURAYAMA, ** Kohei ONO, ** Kazuki YAMAMOTO, ** Katsunori MORII**

Yuki HIGASHINO, ** Tetsuya MORITA** and Yoshiro TAJITSU**

(Received September 14, 2010; Accepted November 18, 2010)

The potassium ionomer blended films (PIBFs) with the various surface roughnesses were fabricated in order to analyze their antistatic properties, and their morphology and electrical properties were observed. As a result, the remarkable increase of the dielectric relaxation strength with increasing the surface roughness was found in the PIBFs. The experimental results were consistent with the prediction of two phase theory with spheroid dispersoid.

1. はじめに

カリウムアイオノマーは、良好な帯電防止性能を示すことが知られており、その発現機構については過去に多くの研究が為されているが、その詳細は依然十分に解明されていない¹⁻⁴⁾。

カリウムアイオノマー配合プラスチックフィルムの断面を観察すると、或る濃度以上の配合量で、カリウムアイオノマー凝集部がより高次のドメインを形成することが知られている¹⁻⁴⁾。直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) にカリウムアイオノマーを配合し、インフレーション (インフレ) 成形したフィルムの電子顕微鏡 (SEM) 断面写真を Fig. 1 に示す。左図はフィルムの延伸方向に平行な断面 (MD)、右図はそれに垂直な断面 (TD) である。LLDPE が海相を形成し、カリウムアイオノマーが延伸方向に長い棒状の島相を形成していることが分かる。

今回我々は、カリウムアイオノマー配合プラスチックフィルムのマクロな帯電防止性の向上に寄与する知見を得るために、島相の形状制御を試みた試料を調製し、MD、

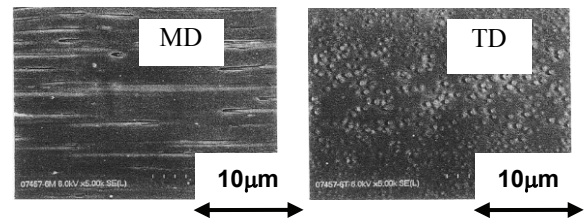


Fig. 1 Cross-sectional view of K-ionomer film.

TDのSEM形態観察及び誘電特性評価を実施した。得られた結果を報告する。

2. 実験

2.1 カリウムアイオノマー樹脂

今回使用したカリウムアイオノマーは、エチレン・メタクリル酸共重合体 (85 wt%/15 wt%) をカリウムイオンで 84 mol% 中和した。このカリウムアイオノマーを KIO-A と表記する。

・配合

カリウムアイオノマーを配合するベース樹脂として、二種類のメタロセン直鎖状低密度ポリエチレン (m-PE-A, B) を使い、KIO-A を 20 wt% 配合した (KIO-A/m-PE-A, KIO-A/m-PE-B)。各樹脂の物性は Table 1 の通りである。

Table 1 Physical properties of resin.

	MFR (g/10min)	Density (kg/m ³)
m-PE-A	1.9	925
m-PE-B	10.5	920
KIO-A	0.8	965

キーワード：誘電スペクトル, カリウムアイオノマー, 帯電防止性, 海島構造, 回転楕円体二相分散モデル

* 三井・デュポン ポリケミカル株式会社 テクニカルセンター (299-0108 千葉県市原市千種海岸 6)
Technical Center, DuPont Mitsui Polychemicals Co., LTD., 6 Chigusa-kaigan, Ichihara-shi, Chiba-ken 299-0108, Japan

** 関西大学大学院 工学研究科 (564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35)
Graduate School of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate, Suita, Osaka 564-8680, Japan

¹ hikidan@mdp.co.jp

2.2 試料

フィルムの表面粗さを調整するために、KIO-A/m-PE-A, KIO-A/m-PE-B を以下の加工法により成形したフィルム (カリウムアイオノマーフィルム) を用いた。試料の作製方法を Fig. 2 にまとめる。

・標準試料 (Sample Ref)

フィルム表面が flat で表面粗さが最も少ない試料。

m-PE-A に KIO-A を配合し (Polymer Blend A), 50 mmφ インフレーション機にて 50 μm 厚のフィルムを調製した。

・フィルム表面の凹凸を制御したフィルム

m-PE-B に KIO-A を配合し (Polymer Blend B), PET (12 μm 厚) /LDPE (15 μm 厚) 積層フィルム上に押出コーティング加工 (30 μm 厚) し, 試料フィルムを作製した。配合樹脂層表面の島相形状の違いは, 以下の方法により付与した。フィルム作製時にフィルム表面に触れる冷却ロールを, 表面にマイクロな凹凸のあるマットロールとすることで, フィルム表面の島相の形態, 分散が変わることを期待した。

Sample I.

PET フィルムで被覆した後に冷却ロールを通しその不均一性を抑えたフィルム

Sample II.

直接マットロールに接したフィルム

Sample III.

マットロールを 2 回に分けて通したフィルム

Sample II は, Sample I に比べ算術平均粗さ (Ra) が約 7 倍である。また Ra は最大で 1 μm, 試料の膜厚が 500 μm

以上あるが, 十分な面積を持つ試料を使用しているため, 誘電率やマクロな測定精度には影響を与えない。

・表層のサンプリング

表面の不均一性の影響を詳細に評価するために, Sample I, Sample II の表層 15 μm を高精度にサンプリングし, Sample IS, Sample IIS を得た。具体的には, SAICAS (Surface and Interfacial Cutting Analysis System) により採取した。

2.3 誘電緩和スペクトル

カリウムアイオノマーフィルムの誘電測定, 導電測定には, 田實等が開発してきた線形及び非線形複素誘電・導電測定装置を用いた⁵⁾。本装置は精度が高くユニークな装置で, 多くの文献⁶⁾で引用がなされているので, ここでは詳細を省くが, 以下に原理のみを簡単にまとめる。

試料に振幅 E_0 の正弦波

$$E = E_0 \cos \omega t \tag{1}$$

を印加, その応答電荷 $D(t)$ (応答電流 $I(t)$) をチャージアンプ (電流アンプ) で検出する。検出された $D(t)$ ($I(t)$) と, 印加電界の信号 $E(t)$ により, 線形および非線形複素誘電率 ϵ_n^* (または導電率 σ_n^*),

$$\epsilon_n^* = \epsilon_n' - j\epsilon_n'' \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \tag{2}$$

$$\sigma_n^* = \sigma_n' + j\sigma_n'' \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \tag{3}$$

を求める。

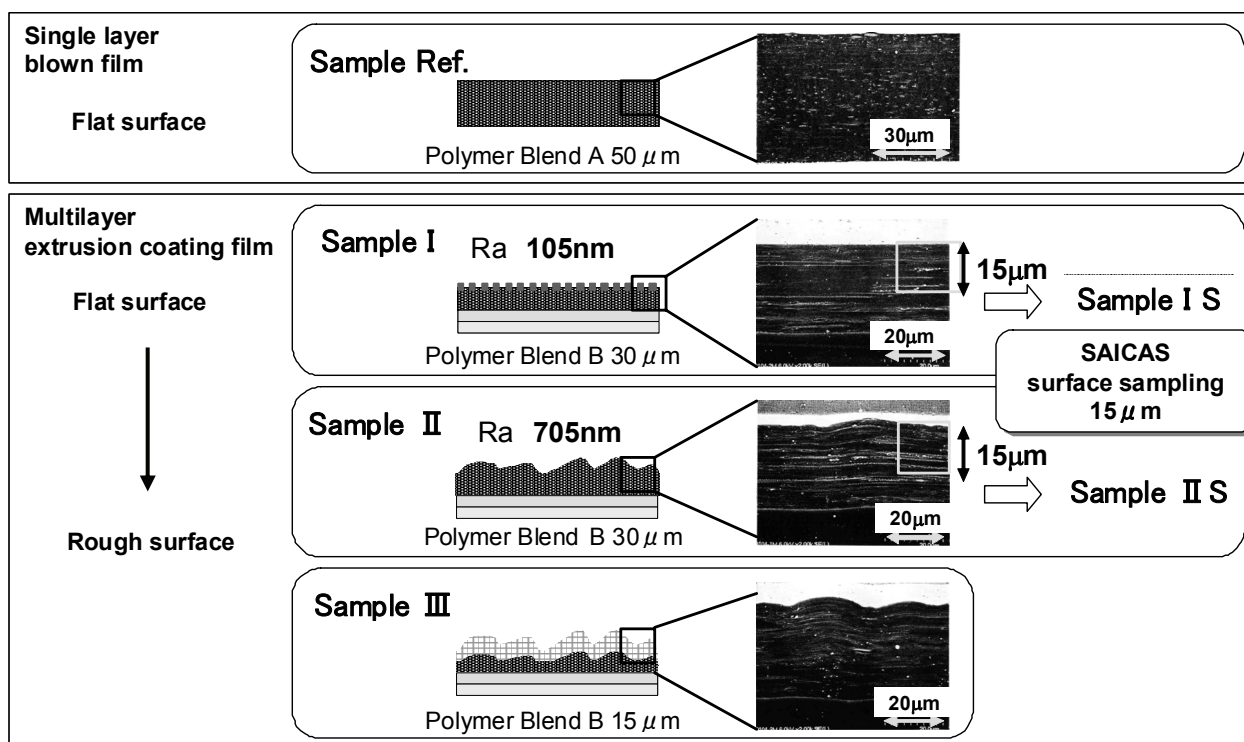


Fig. 2 Schematic diagram of fabrication process of potassium ionomer blended films.

3. 結果と考察

3.1 マクロ的な帯電防止特性

作成したカリウムアイオノマーフィルムについて、帯電防止特性を測定した結果を Table 2 に示す。

Table 2 Antistatic property of film.

Sample No.	Surface resistivity [Ω/\square]	
	Surface	27°C × 50%RH
Sample I	Flat surface	0.9E + 10
Sample II	Rough surface	0.7E + 10
		7.0E + 10
Sample III	Rough surface	0.8E + 10
		2.0E + 10

Sample No.	1% decay time (+/-) [s]	
	23°C × 50%RH	23°C × 30%RH
Sample I	<0.1 / <0.1	1.0 / 0.4
Sample II	<0.1 / <0.1	0.6 / 0.4
Sample III	<0.1 / <0.1	0.3 / 0.3

表面抵抗率は Sample I では安定であるが、Sample II 及び Sample III は小さな値を示す部分もあるが、ばらつきも大きかった。一方、低湿度下では帯電減衰時間において Sample II 及び Sample III が優位であった。

3.2 誘電緩和現象モルフォロジー

各試料の室温 (22.5°C) における誘電率

$$\epsilon_1^* = \epsilon_1' - j\epsilon_1'' \quad (4)$$

測定の結果を Fig. 3 にまとめる。Ref.としたインフレ成形カリウムアイオノマーフィルムには測定周波数域では緩和現象の存在が見られない。これに対して、Sample II では、はっきりとした誘電緩和現象が確認できる。一方、Sample I では誘電緩和スペクトルがブロードになり、明確に観測できない。次に Sample IS 及び Sample IIS の結果に注目する。

Sample IIS は Sample II に比べ、緩和強度が大きくなり、緩和周波数は低周波側にシフトしていることが分かる。これに対して、Sample IS の場合は、Sample I 同様に誘電緩和現象の存在は確認できない。次に Sample IIS に対して、測定電極を $3 \times 3 \text{ cm}^2$ から $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ の電極に切り替え、面内で誘電スペクトル測定をスキャンし、誘電緩和現象の位置依存性を確認した。面内における測定位置により、大きく誘電緩和スペクトルが変わることが分かった。その中で最大の緩和強度を示した結果を Fig. 4 に示す。緩和周波数は電極面積が大きいときと比べそれほど変化しないが、非常に大きな誘電緩和強度を示す。また低周波の導電率が4桁も大きく、イオン導電性高分子で有名なポリエチレンオキササイド(PEO)で報告されている導電率 10^{-4} S/m と遜色ないこ

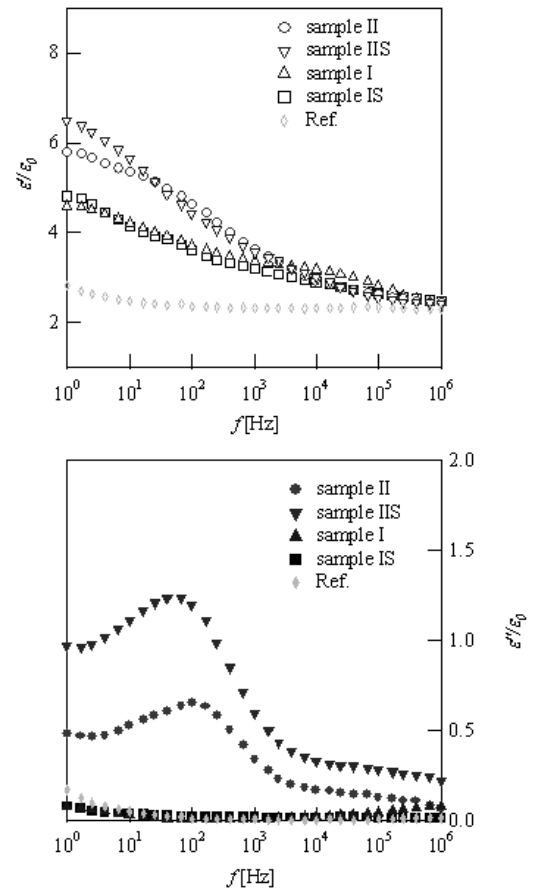


Fig. 3 Complex permittivity spectra of various samples.

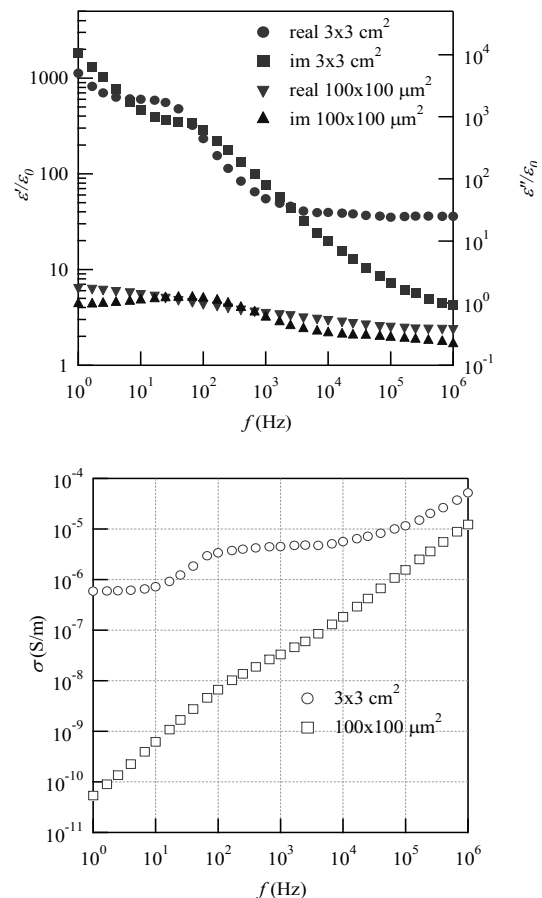


Fig. 4 Complex permittivity and conductivity of Sample IIS.

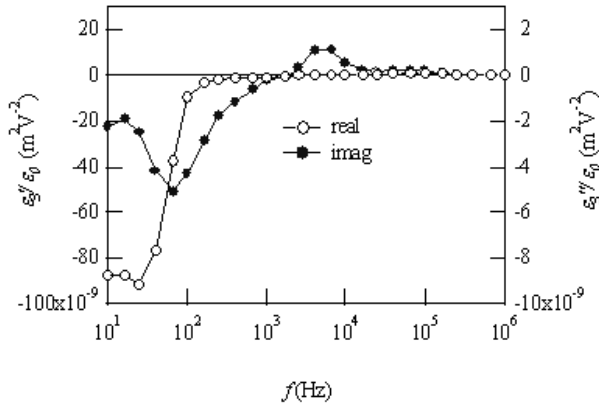


Fig. 5 Third-order complex permittivity spectra.

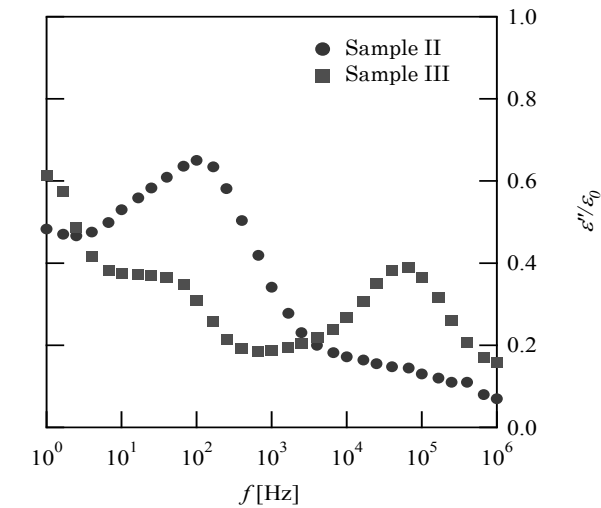
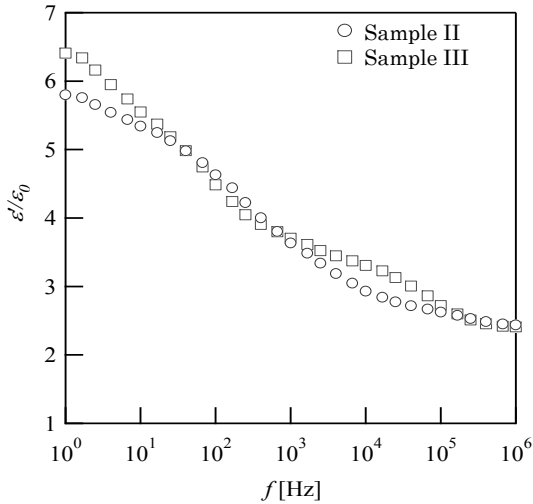


Fig. 6 Complex permittivity spectra of Samples III and II.

とが分かった⁷⁾. 更にこの場合、三次の誘電緩和スペクトルはFig. 5のように典型的な非線形緩和スペクトルを示した^{5,7)}.

Sample IIIの誘電緩和スペクトルを、比較のためSample IIの結果と併せて、Fig. 6に示す。両者とも緩和現象の存在は確認できるが、Sample IIIの ϵ_1'' に注目すると、Sample II同様に、ピークが80 Hz付近に存在する。また、Sample IIIでは、二つ目の新たなピークが70 kHz付近の高周波域に出

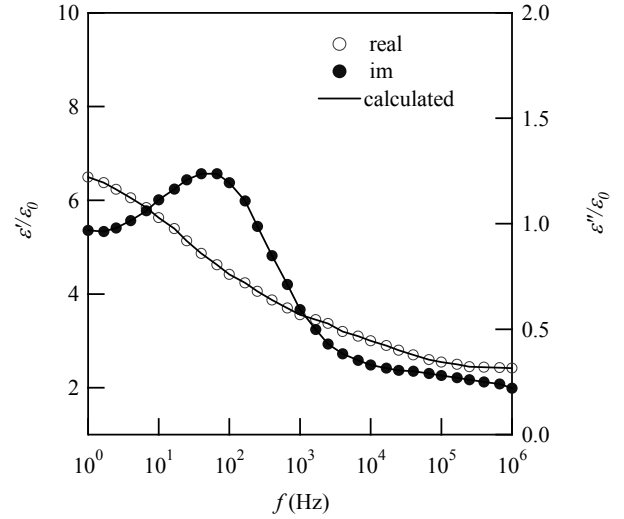


Fig. 7 Curve fitting result for complex permittivity spectra.

現している。これはマットを二回通すことで、初めにできた島相の形状が変わった部分と当初のままの形状を保持している部分に分かれていることが示唆する。

作成したカリウムアイオノマーフィルムのこれらの誘電スペクトルを、回転楕円体を媒質に分散したモデルの誘電スペクトルによって解釈を試みる⁷⁻⁹⁾。このモデルは岡⁸⁾によって導かれ、その後改良が加えられ広く利用されている。このモデルを用いれば、系の誘電率 ϵ 、導電率 σ は、分散質及び媒質の誘電率と導電率、媒質の形状(アスペクト比)によって、以下のように表される。ここで、 q : 体積分率、添字の s : 分散質、 b : 媒質を示し、 N はアスペクト比(面方向/厚み方向)から決まる形状係数である。

$$\epsilon^* = \epsilon_{in} + \frac{\Delta\epsilon}{\{1 + (j\omega\tau)^\beta\}^\alpha} + \frac{\sigma}{j\omega} + \frac{\epsilon_{el}}{(j\omega)^\gamma} \quad (5)$$

$$\epsilon_{in} = \epsilon_b \left(1 + \frac{NqA}{N\epsilon_b + A} \right) \quad (6)$$

$$\Delta\epsilon = Nq \left\{ \frac{A(A\sigma_b - B\epsilon_b)}{(N\sigma_b + B)(N\epsilon_b + A)} + \frac{B(B\epsilon_b - A\sigma_b)}{(N\sigma_b + B)^2} \right\} \quad (7)$$

$$\sigma = \sigma_b \left(1 + \frac{NqB}{N\epsilon_b + B} \right) \quad (8)$$

$$\tau = \frac{N\epsilon_b + A}{N\sigma_b + B} \quad (9)$$

$$A = \epsilon_s - \epsilon_b \quad (10)$$

$$B = \sigma_s - \sigma_b \quad (11)$$

始めに、我々は(5)-(11)式を用い、Fig. 3, 4 及び 6 に示したデータに曲線当て嵌めを行った。その代表例を Fig. 7 に示す。Fig. 7 の○ (実部), ● (虚部) は Sample II の測定データであり、実線は(5)-(11)式を用い計算したものである。両者は良く一致していることがわかる。その他のデータについて得られたものを含め、(5)-(11)式中の各パラメータの値を Table 3 にまとめた。カリウムアイオノマーフィルムの分散質 (KIO-A: 島相) と媒質 (m-PE: 海相) の誘電率は大きく変わらず、導電率のみが分散質と媒質が大きく違うと考えることができる。Sample Ref, Sample I, Sample II の各試料とも媒質(海相) の誘電率は約 2, 導電率は約 2×10^{-11} S/m と共通になっている。分散質の誘電率は約 2, 導電率は約 6×10^{-8} S/m と共通である。使用した材質が同じであることでこれは矛盾がなく、言い換えれば、誘電緩和に寄与する分散質の体積分率と形状に差異があることが分かる。分散質の形状が扁平でその長軸が、MD 方向に並んでいる (表中の N が小さい) と誘電緩和現象は現れず、その長軸が厚み方向に並んでいる (表中の N が大きい) と誘電緩和現象が観測されることを、回転楕円体を媒質に分散したモデルは予測する。例えば、Sample Ref, Sample I で表中に得られた誘電率、導電率、形状係数などを代入し近似計算すると、

$$\Delta\epsilon = 0.1$$

$$f = 1/2\pi\tau = 100\text{Hz}$$

程度であり、緩和強度は小さく予測され、実際に実験で観測できていないことと矛盾がない。これに対して Sample II の値を用いると、アスペクト比が面方向:膜厚方向=1:3, N はほぼ 5 で、

$$\Delta\epsilon = 3$$

$$f = 1/2\pi\tau = 20\text{Hz}$$

程度となり、緩和現象が観測される実験事実を裏付ける。さらに結果を解析すると、表面層を切削していく Sample IIS の場合、アスペクト比が縦長になる島相の分布が表面層に多くあることを示唆し、そのため緩和強度が増大すると説明付けられる。また電極を小さくしたときに島相のアスペクト比が縦長 (アスペクト比が面方向:膜厚方向=1:20)

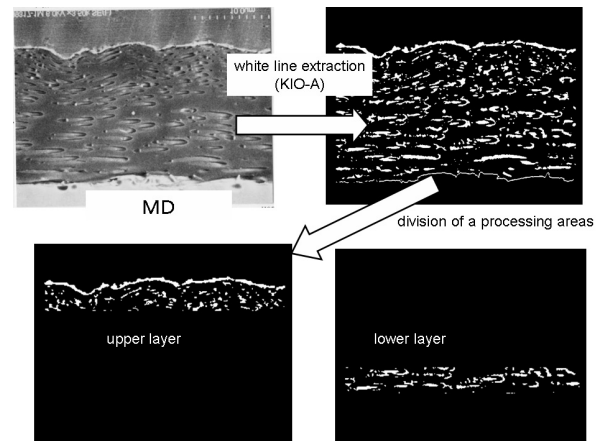


Fig. 8 Image processing

の針状 ($N = 1000$) で分布している部分が存在し、その島相が Fig. 4 の導電率の実測値に近い 10^{-5} S/m を持つと考えれば、緩和強度が 1,000 を超え、緩和周波数が 100 Hz 程度になることも、十分説明が付く。また Sample III では、より島相が表面マット処理を二回施すことで、島相の形状が MD 方向により扁平になる部分が表面で発生し (N が小さくなり) 高周波数での導電率が実測のように島相でも大きいと仮定すると、Fig. 6 に示すように高周波数側にピークが出現することも説明が付く。

次に我々は分散質の分布を実際に確認するために、MD・TD 両方向の断面 SEM 像を解析した。Fig. 8 に示す手順で各試料の画像処理を行って、画像を二値化し、Sample I, Sample II で分散相の分布を比較した。その結果を Fig. 9, 10 に示す。

Sample II では、表層にアイオノマーの量が MD 方向断面図、TD 方向の断面図とも少ない。しかし垂直方向の成分比が表面近傍で増大していることが分かる。これは先に誘電緩和スペクトルから予測したことと矛盾しない。しかしながら、誘電緩和の発現する領域の大きさ (数 10 nm) と SEM 写真 (μm オーダー) で現在比べているオーダーは異なり、この結果は直接に 1:1 では対応していない。しかし、現在我々はこの μm オーダーの領域の垂直成分が増えていることは nm オーダーでも起きていると考え、誘電緩和現

Table 3 Parameters in eqs. (5)-(9) obtained from curve fitting method

		Sample I	Sample II	Sample IS	Sample IIS	Sample III	Sample II 100 × 100 μm^2	Sample Ref.
Medium	ϵ_b	2.2	2.3	2.2	2.3	2.2	2.9	2.2
	σ_b (S/m)	1.5×10^{-11}	1.8×10^{-11}	1.5×10^{-11}	2.6×10^{-10}	1.8×10^{-11}	5.8×10^{-7}	1.5×10^{-12}
Dispersoid	ϵ_s	2.2	2.4	2.2	2.4	2.4	2.7	-----
	σ_s (S/m)	5.5×10^{-8}	6.2×10^{-8}	5.6×10^{-8}	6.4×10^{-8}	6.1×10^{-8} 8.0×10^{-5}	5.8×10^{-6}	-----
Volume fraction	q	0.44	0.34	0.42	0.3	0.08 0.2	0.71	-----
	N	2.1	5.1	2.0	7	4.9 1	512	-----

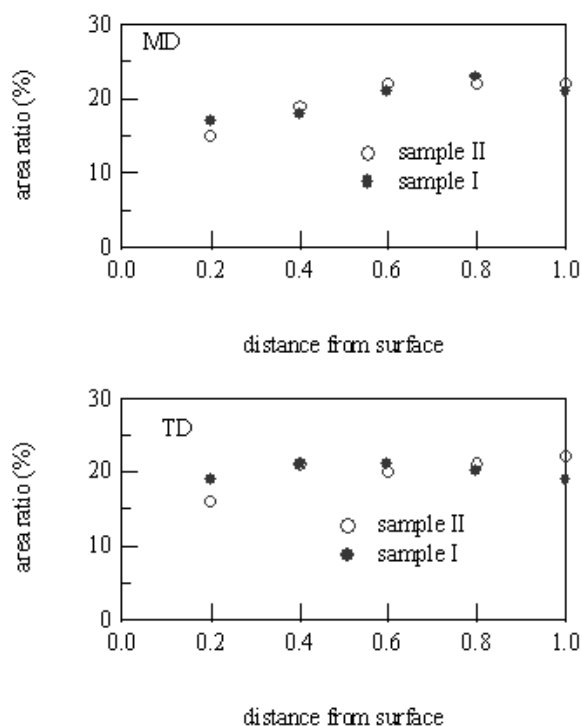


Fig. 9 Distribution of KIO-A on depth in the direction perpendicular to film surface.

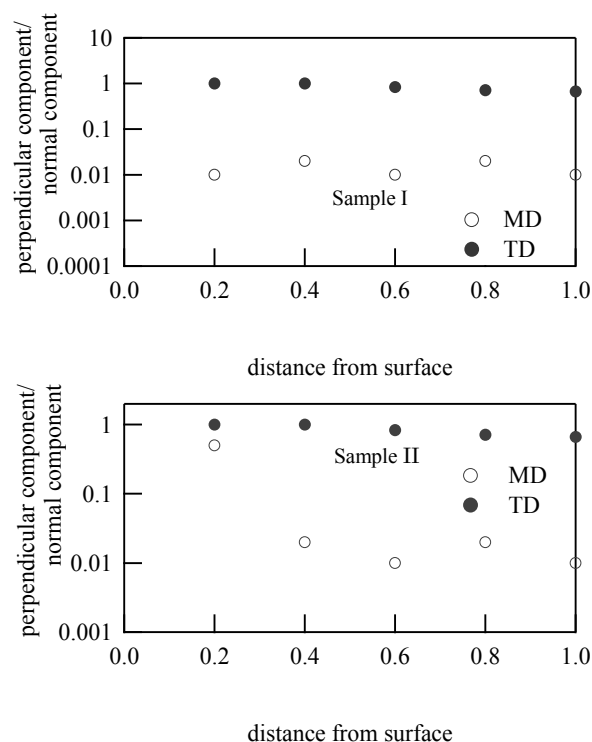


Fig. 10 Configuration distribution of KIO-A on depth in the direction perpendicular to film surface.

象の発現の機構説明の重要な傍証であると確信している。

4. まとめ

今回我々は、マクロな帯電防止性の向上に寄与する知見を得るために誘電スペクトル及びモルフォロジーの観測を行った。実際、フィルム成形時の表面処理の方法を変えることで、表層における分散質の形状制御した試料を作製した。それらの試料の誘電緩和現象の大きさは、表層の分散質の形態に著しく依存していることを明らかにした。島相の形状が厚み方向に細長くなる場合に緩和強度が増大することが回転楕円体二相分散モデルにより予測され、実験結果が説明付けられた。更に SEM 断面観察像の画像処理を行い、この確認に努めた。

得られた知見によれば、厚み方向に細長いイオノマー相が表面に一様に存在するならば、理想的な帯電防止特性の発現が期待される。しかし、今回作成したフィルムでは上記の予測に従う緩和現象の傾向に拘らず、フィルムとしての帯電防止性能は極端に向上していない。これは、イオノマーの分散状況により大きな緩和現象を示す箇所と示さない箇所とが混在し、平均化されているからと考えられる。帯電防止性能をより高めるには、表層を十分に粗くしながら、イオノマー相を表層に積極的に出す工夫が必要と考えられる。より高性能の製品を得るために工業的な加工プロセスの中で実現可能な方法については、今後の課題と考える。

参考文献

- 1) R. Longworth, D. J. Vaughan: *Nature*, **218** (1968) 85
- 2) A. Eisenberg, B. Hird, R. B. Moore: *Macromolecules*, **23** (1990) 4098
- 3) S. Yano, N. Nagano, M. Hattori, E. Hirasawa, K. Tadano: *Macromolecules*, **25** (1992) 368
- 4) P. Vanhooren, R. A. Register: *Macromolecules*, **29** (1996) 602
- 5) Y. Tajitsu: *J. Mater. Sci.*, **31** (1996) 2081
- 6) 例えば, A. Heuer, S. Murugavel, B. Roling: *Physical Review*, **B72** (2005) 174304
- 7) Y. Tajitsu: *J. Mat. Sci.*, **32** (1997) 5737
- 8) 岡小天, 中田修: 固体誘電体論, 岩波 (1960)
- 9) 田實佳郎: 静電気学会誌, **21** (1997) 220