

## 繊維状無機物を用いたフレキシブルシートに関する研究

小口正浩\* 大坪広昭\*\* 大滝英征\*\*\*

Research of Flexible Sheet Prepared with Inorganic Fiber

OGUCHI Masahiro\* , OTSUBO Hiroaki \*\* , OTAKI Hideyuki\*\*\*

### 抄録

セピオライトを分散させたメチルトリエトキシシラン溶液をゾルゲル反応させて多機能性の複合シート材料を調製した。成形後に常温乾燥した調製シートは柔軟性、易加工性、透光性及び熱安定性など複数の機能性を有した。また、この調製シートは加温するとガラス様に硬化した。調製シートを熱分析した結果、セピオライトの存在下で MTES をゾルゲル反応させて得られる複合体は熱安定性に優れたものになった。

キーワード：メチルトリエトキシシラン，セピオライト，フレキシブルシート

### 1. はじめに

主に、ペーパークラフトや教材など工芸分野で多く利用される材料に陶紙がある。陶紙は一般の紙にくらべて、粘土や鉱物などの填料を非常に多く含んでいる。このため、陶紙を高温で焼くと、パルプ分は焼失し、填料である陶土が焼成される。最近では、陶紙は濾過材や熱交換器など工業分野での利用も増えている<sup>1)</sup>。このような、紙の機能性(柔軟性、易加工性など)とセラミックの機能性(熱安定性、耐久性など)を併せもつ複合シートは、今後、開発が期待される材料のひとつである。

ゾルゲル法はセラミックの代表的な液相合成法で、一般に金属アルコキシドを出発原料に用いる。ゾルゲル法で、シートを調製する場合、成形の前に、アルコキシド溶液の加水分解と重縮合反応を進行させ、粘稠なペースト状のゾルを調製する。これをシート状に成形して固化し、乾燥する

とゲルシートが得られる。このシートは柔軟性のある機能性材料と考えられる<sup>2)</sup>。しかし、ゾルの増粘反応にかなりの時間がかかる。また、乾燥過程での体積減少により、成形ゲル体に変形や破壊を起こし易いなどの問題<sup>3)</sup>がある。

セピオライトは含水マグネシウムケイ酸塩を主成分とした繊維状の粘土鉱物である。この鉱物はアスベスト及びベントナイトのような柔軟性及び増粘効果などを有する。特に、柔軟性については、この鉱物だけで紙状にしたものは折り紙ができるといわれるほどである<sup>4)</sup>。また、他の繊維状物質と同様に成形物に対する補強用フィラーとしての役割も期待できる<sup>5)</sup>。

本研究ではセピオライトとメチルトリエトキシシラン ( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、以下、MTES) から機能性の複合シート材料の調製を試みた。MTES は最も簡単に無機有機ナノ複合体の合成ができる三官能性のアルコキシド<sup>6)</sup>である。一般に、ゾルゲル法では四官能性のアルコキシドを用いるが、得られる材料は硬く、脆くなる場合が多い。これに対し、三官能性のアルコキシドではアルキル基な

\* 材料技術部 (現 水環境課)

\*\* 新日本コア株式会社

\*\*\* 埼玉大学

どの有機基がシリカゲルマトリックス中に残存する。そのため、架橋密度が小さくなり、柔軟性のある材料が得られる<sup>7)</sup>。調製したシート材料は引張試験、熱分析(T<sub>g</sub> - DTA)、X線回折(以下、XRD)及び赤外線分光分析(以下、IR)を行い、その特性を調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 シートの調製

MTES に C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH を加えてよく攪拌混合した。この溶液に C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH、H<sub>2</sub>O 及び HCl の混合溶液を激しく攪拌しながら滴下した。最終的な出発原料の組成は MTES : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH : H<sub>2</sub>O : HCl = 1 : 4.5 : 3 : 0.01(モル比)とした。この MTES 溶液に対して所定量のセピオライト(昭和鉱業株、MS 2)を攪拌しながら添加(外割り)して粘性ゾルを得た。この粘性ゾルを0.1gcm<sup>-2</sup>の割合で樹脂板上にキャストイングしてシートを成形した。成形体のサイズは板上に載せた樹脂製枠のサイズにより定めた。成形体を12hr 乾燥した後、型枠及び樹脂板からはがしてシートを得た。以上の操作は全て室温で行った。さらに、シートは55℃、12hr に続けて110℃、12hr で乾燥した。

なお、成形性と粘度の相関を調べるため、シートを成形した粘性ゾルの粘度を回転円筒粘度計を用いて測定した。

### 2.2 シートの性質

シートの引張試験は JIS K 7127 に準じ、引張強さ及び引張弾性率を測定した。試験速度は10mm min<sup>-1</sup>とした。試験片は 2.1 で室温乾燥したシートをダンベル形(JIS K 6251、2号形)に打ち抜き、所定条件で乾燥したものを供試した(N=5)。

XRD は線源に CuK<sub>α</sub> 及び Ni フィルターを用いて粉末法で測定した。試料はめのう乳鉢で粉碎して供した。

IR は KBr 錠剤法により4000 - 400cm<sup>-1</sup>の波数範囲で測定した。

T<sub>g</sub> - DTA は昇温速度10℃ min<sup>-1</sup>、0.5Lmin<sup>-1</sup>の気流大気にて測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 シートの調製

MTES 溶液に所定比のセピオライトを分散させた粘性ゾルの粘度変化を図1に示した。セピオライトを添加した MTES 溶液は、ゾルゲル反応による増粘工程を経ることなく、粘度を増加させた。この粘度変化は H<sub>2</sub>O や C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH を分散媒とした場合と同等であった。

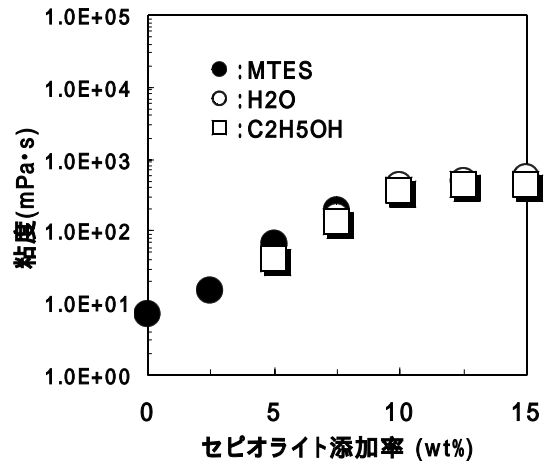


図1 セピオライト添加によるMTES溶液の粘度変化  
測定温度:25℃, 測定容器:500mlビーカー(内径:85mm), 円盤状ローター(円盤径:18.7mm、軸径:3.2mm、回転数:60rpm)

この粘性ゾルを用いてシートを調製した結果、MTES 溶液に対するセピオライトの添加率が5.0~12.5wt%の範囲でシートが成形できた。特に、7.5~10.0wt%の範囲で成形性が良好であった。この成形体を室温で乾燥すると図2に示した非常に柔軟なシートが得られた。このシートは図3のようにハサミや抜き型を用いて容易に切断及び打ち抜き加工ができる材料であった。また、図4に示したとおり、このシートを曲げ加工して加温乾燥すると、形状を維持したままガラス様に硬化した。ただし、シートの柔軟性は加熱後でも完全には失われなかった。さらに、図5に示した通り、シートは半透明であり、透光性を示した。なお、調製シートはキャストイングによりシート成形したため、表面に比べて裏面(樹脂板側)の方が滑らかな面が形成された。

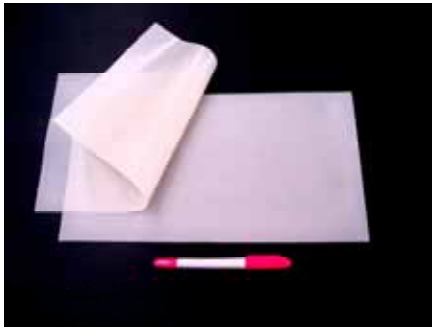


図2 調製シートの外観(室温乾燥後)  
シートサイズ:20D×30L(cm),シート厚:0.25mm,  
セピオライト添加率7.5wt%

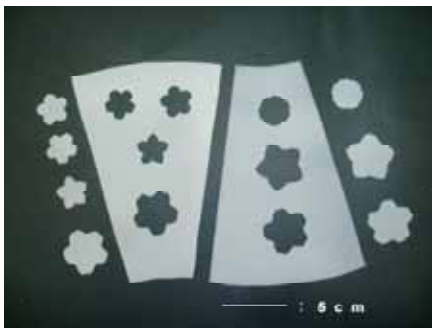


図3 切断及び打ち抜き加工したシート

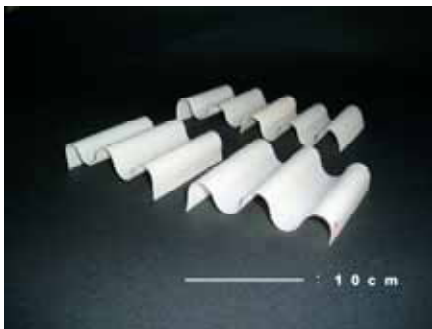


図4 波形に曲げ加工したシート(硬化後)



図5 シートの透光性  
左:シートなし、右:あり

### 3.2 シートの特性

3.1の結果から、このシートは室温乾燥後に所望の形状に加工した後、加温によって形状維持や強度増加が図れる材料と考えられた。そこで、各乾燥条件におけるシートの物理的強度を調べるため引張試験を行った。

図6に引張強さと引張弾性率の変化をそれぞれ示した。引張強さは乾燥温度55以上で飽和したが、引張弾性率は乾燥温度の上昇に伴い14倍以上に増加した。図7にセピオライトの添加量による調製シートの引張強さ及び引張弾性率の変化を示した。セピオライトの添加率が7.5wt%の場合に引張強さ及び引張弾性率ともに最も高い値を示した。

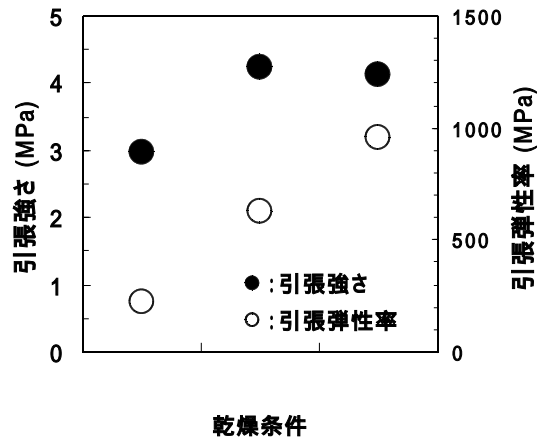


図6 乾燥条件による引張強さと引張弾性率の変化  
乾燥条件は :室温, :室温55, :室温55110, 試料のセピオライト添加率:10wt%

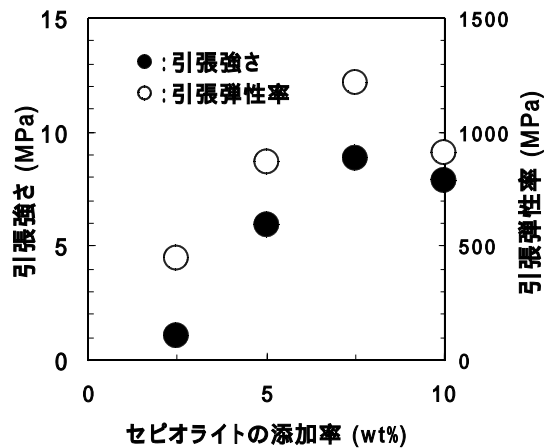


図7 セピオライトの添加による引張強さと引張弾性率の変化

調製シートは無機物を主成分としているため、熱安定性に優れると考えられた。そこで、調製シートの熱的性質を Tg - DTA により測定した。また、参考のため、シートを構成するセピオライト及び MTES の乾燥ゲル(以下、MTES ゲル)についても熱的性質をそれぞれ測定した。

図8に示したとおり、セピオライトの熱的性質は文献<sup>9)</sup>に従い、四段階の脱水に分けられた。100 以下では吸着水と沸石水が脱水した。200~350、400~600 では結合水が脱水して脱水セピオライトとなった。また、700~800 で結晶水が脱水し、800 以上でエンステタイトが生成した。

一方、図9の通り、MTES ゲルは二つの発熱ピークを示した。300 付近にあるわずかなピークは -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 基の燃焼によるものと考えられた<sup>9)</sup>。また、400 付近の大きなピークは -CH<sub>3</sub> 基の分解によると考えられた<sup>9)</sup>。一般に、MTES ゲルは約400 以下で熱安定性があるといわれる<sup>9) 10)</sup>。

図10に調製シートの Tg - DTA 測定の結果を示した。シートの熱的性質は図8、9の結果を単に複合した形になると考えられた。しかし、シートの測定では MTES ゲルにおいて -CH<sub>3</sub> 基分解に相当すると考えられる400 付近の発熱ピークが高温側へ約200 シフトする結果となった。この傾向はセピオライトの添加比の増加に依存した。さらに、図11に示したセピオライト及び MTES ゲルの混合試料による熱分析の結果は図8、9を複合した形になった。このことから、セピオライトの存在下で MTES を加水分解、重縮合反応させることにより得られる複合物は熱的安定性に優れた材料であると推定された。

この点について調べるため、XRD 及び IR により調製シートを測定し構造解析を行った。参考に、セピオライト及び MTES ゲルについても測定を行った。それぞれの結果を図12及び13に示した。調製シートの XRD チャート及び IR スペクトルともにセピオライトと MTES ゲルの測定結果を単に複合させた形となった。これらの結果から、調製シートで熱安定性が増したのは、よりマクロな構造に原因があると考えられたが、詳細はさら

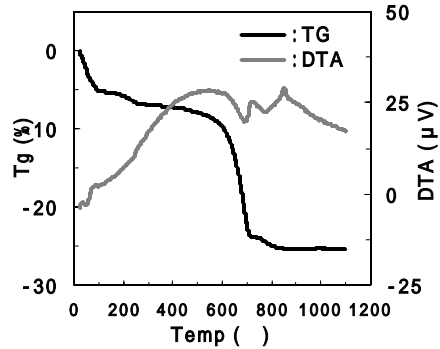


図8 セピオライトのTg - DTA曲線

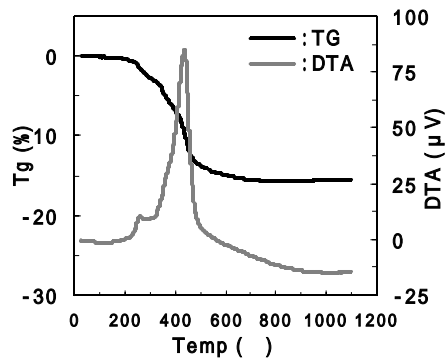


図9 MTESゲルのTg - DTA曲線

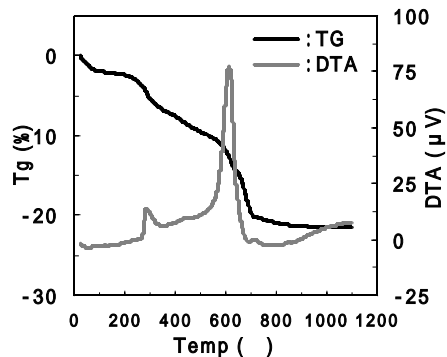


図10 調製シートのTg - DTA曲線

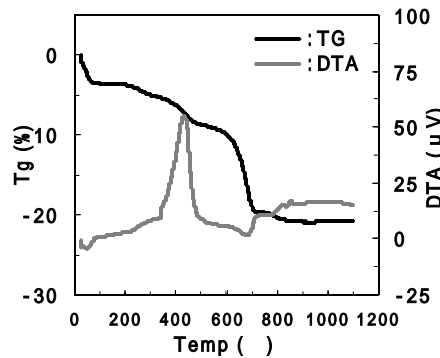


図11 混合試料のTg - DTA曲線  
セピオライト : MTESゲル = 3:7(重量比)

なる検討を要する。

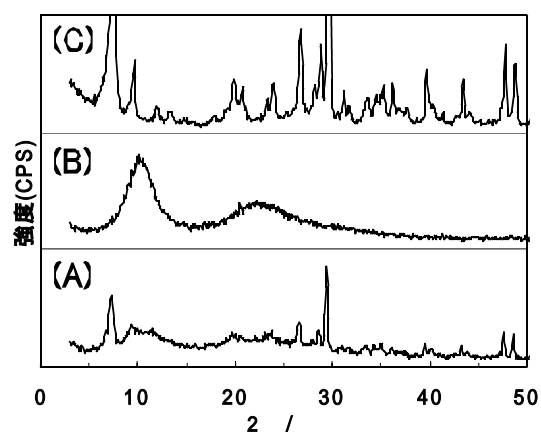


図1 2 試料のXRDチャート

A : 調製シート, B : MTES ゲル, C : セピオライト

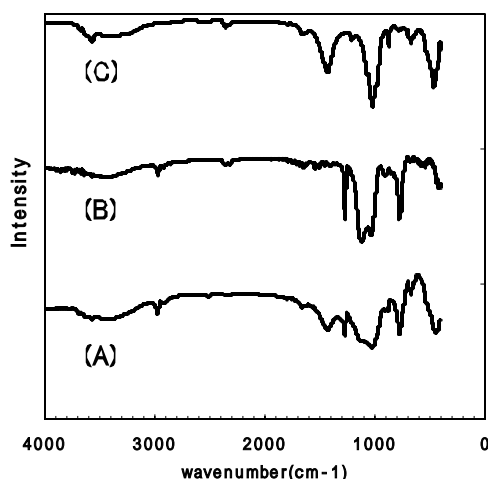


図1 3 試料のIRスペクトル

A : 調製シート, B : MTES ゲル, C : セピオライト

#### 4 . まとめ

##### (1)シートの調製

セピオライトを分散させた MTES から成形前の増粘反応なしに、多機能性シートを調製した。常温乾燥後のシートは柔軟性、易加工性及び透光性を有した。常温乾燥後のシートは加熱することにより柔軟性を残して、ガラス様に硬化した。

##### (2)シートの特性

シートの物理強さを引張試験により測定した。調製シートを熱分析した結果、セピオライトの存在下で MTES をゾルゲル反応させて得られる複合体は熱安定性に優れたものになった。これはシ

リカマトリックス中の -CH<sub>3</sub>基の分解が高温にシフトしたためと考えられた。この原因について XRD 及び IR 測定による構造解析を行った結果、比較的マクロな構造に原因があるのではないかと考えられた。

#### 参考文献

- 1)大下健太郎：紙の大百科，美術出版社，(2002) 102
- 2)作花済夫：ゾルゲル法の化学，アグネ承風社，(1988)134
- 3)作花済夫：ゾルゲル法の応用，アグネ承風社，(1997)11
- 4)産業技術総合研究所地質調査総合センター編：地質ニュース，実業公報社，385(1985)7
- 5)フィラー研究会編：フィラー活用事典，大成社，(1994)145
- 6)作花済夫：ゾルゲル法の応用，アグネ承風社，(1997)67
- 7)日本化学会編：無機有機ナノ複合物質，学会出版センター，(1999)78
- 8)相馬勲ら：機能性フィラーの開発技術，シーエムシー，(2000)201
- 9)P. Innocenzi, M. O. Abdrrashid, M. Guglielm : J. Sol-Gel Sci&Tech, 3(1994)47
- 10) M. Zaharescu, A. Jitianu, A. Braileanu, J. Madarasz, Cs. Novak, G. Pokol : J. Therm. Anal. Cal, 71(2003)421