

7 ナノ粒子分散技術を用いた高機能性樹脂材料に関する研究

武田正良, 小島洋治, 舟木敬二, 田辺栄司

Preparation of functional polymer materials using nanoparticle dispersion technique

TAKEDA Masayoshi, KOJIMA Hiroharu, FUNAKI Keiji and TANABE eishi

Reducing the weight of automobiles is becoming increasingly important in terms of environmental conservation. One efficient way is to replace the heavy window glass with polymers such as polycarbonate (PC), which could reduce the weight to around half. Since PC is easily tarnished by UV rays, the PC substrate is usually treated with organic UV absorbents. Unfortunately, these absorbents themselves tend to tarnish over time.

On the other hand, inorganic materials like TiO_2 are more durable than organic materials. Besides this, inorganic nanoparticles could be dispersed to obtain the transparency. In the study, polymer films with dispersed TiO_2 nanoparticles were prepared as alternatives to organic UV absorbents. As a result, transparent TiO_2 -dispersed polymer films could be successfully treated on the PC substrate without any deteriorations of PC. In addition, TiO_2 nanoparticles decomposed polymer films due to these photocatalysis, while TiO_2 -dispersed polymer films were able to shut UV rays out of the PC substrate. The development of polymer films with dispersed non-photocatalysis nanoparticles is in progress.

キーワード：酸化チタンナノ粒子, 紫外線遮断, ナノコンポジット

1 緒 言

地球環境の保護の観点から、二酸化炭素排出量の削減は世界規模での課題となっている。二酸化炭素の排出要因としては、発電所やゴミ焼却など多数あるが、自動車を起因とする割合は全体の約 2 割を占めていると言われており、早期の改善が求められている。自動車由来の二酸化炭素排出量を低減するためには、燃費を向上させることが必須であり、燃費向上のためには車体の軽量化が最も有効である。このような背景から、現在、自動車用窓ガラスの樹脂化が進められている。ミニバンクラス車において、従来の無機ガラスから樹脂ガラスへ置き換えることにより、窓の重量を半分以下にできるとの試算もあり、窓ガラスの樹脂化に大きな期待がかかっている。

窓ガラスに用いる樹脂としては、緊急時の安全性に対応するため、耐衝撃性に優れたポリカーボネート(PC)が有力候補となっている。しかし、PCは、耐傷付性、耐紫外線性に乏しいという欠点があるため、必要な表面処理を施さなければならない。耐紫外線性については、現在、有機系紫外線吸収剤をPCにコーティングすることで、PCの紫外線劣化を抑制している。この有機系紫外線吸収剤は、少量の添加で効果を示し、高い透明性も確保できる点で優れているが、長期的な持続性がなく、吸収剤自体が黄化してしまう問題がある。このような背景から、有機系吸収剤に代わる紫外線遮断コーティング技術が求

められている。

一方、平成 18~20 年度に広島県産業科学技術研究所で実施された「ナノコンポジットプロジェクト」では、酸化チタンナノ粒子を樹脂へ高濃度に分散させて透明性のある高屈折樹脂材料の開発に成功している。^{1)~4)}この樹脂材料は、ガラスなどの基板にコーティングし重合することができるため、前述のようなPC上へのコーティングも可能であると考えられる。また、酸化チタンは紫外線吸収特性を有しているため、紫外線遮断材料としての利用にも期待できる。

本研究では、無機ナノ粒子分散樹脂材料を用いて、PCの紫外線劣化防止について検討した。

2 実験方法

2.1 材料の選定

本研究では、ビーズミルを用いて酸化チタンナノ粒子を分散剤存在下で有機溶剤へ分散し、得られた分散液へモノマーを添加しその混合液をPC上にスピコートする。

PCへのコーティングおよび酸化チタンの分散に適した有機溶剤の選定を行った。選定条件としては、①PCを侵食しない、②分散剤に溶解することが必要である。(1)は前述したように必須の条件であり、②については後述のビーズミル分散の際に必要な項目である。①につ

いては、PC 基板上に有機溶剤を滴下し、PC の溶解の有無について、視覚的に明らかな溶解が無い場合を「○」とした。②については、溶剤 10 mL 中に分散剤（ソルス パース 32000, 日本ルーブリゾール製）0.1 g を加え常温で攪拌し、分散剤が溶解する場合を「○」とした。

モノマーの選定については、紫外線硬化性モノマーを用いて検討した。選定条件としては、①分散剤が溶解する、②先に選定した有機溶剤に溶解する、③硬質な膜を形成することとした。③については、モノマーに重合開始剤(イルガキュア 184, 3 wt%)を加えて、スピコーター(MS-A100, ミカサ(株)製)により PC 基板上に 200~1500 rpm でコーティングし、紫外線硬化装置(アイグラフィックス(株)製)を用いて 4 kW で 2~3 秒間重合し、膜の硬さを評価した。

2.2 酸化チタンの分散および分散液のコーティング

2.1 にて選定した材料を用いて酸化チタンを分散し、PC 上へコーティングし重合を行った。この際、透明性があり硬質な膜を作製するためのコーティング条件および重合条件を検討した。

分散については、酸化チタン(MT-150W, テイカ製)をビーズミル(UAM150, 寿工業(株)製)により分散した。ビーズはジルコニアビーズ(50 μm)を用いて、周速 8 m/s で運転した。有機溶剤 261 g, 酸化チタン 30 g, 分散剤 9 g をミルへ供給し、任意の時間でサンプリングした。酸化チタンの平均粒子径は粒度分布計(FPAR1000, 大塚電子(株)製)で測定した。

コーティングについては、作製した酸化チタン分散有機溶剤にモノマーとしてトリメリロールプロパントリアクレート(TMPT-A, 任意量)および重合開始剤(イルガキュア 184, 3 wt%)を加えて、スピコーター(MS-A100, ミカサ(株)製)によりガラスあるいは PC 基板上に 200~1500 rpm でコーティングした。コーティング膜は、紫外線硬化装置(アイグラフィックス(株)製)を用いて 4 kW で 2~3 秒間重合した。酸化チタン含有量は 20 wt%となるように調製した。

2.3 コーティング膜の物性評価

コーティング膜の全光線透過率および拡散透過率は、分光光度計(V-670, 日本分光(株)製)を用いて測定した。ヘイズ値は、測定した拡散透過率の全光線透過率に対する割合として算出した。

酸化チタンの含有量測定には、TG-DTA(TG8120, リガク製)を用いて、コーティング膜を室温から 1000 °C まで昇温して、残渣分の重量を酸化チタン重量とした。

コーティング膜内部の観察は、コーティング膜を FIB 収束イオンビーム加工機(FB-2000A, 日立製作所製)で膜厚が約 100 nm の薄膜に加工した後、透過型電子顕微鏡(JEM-3000F, 日本電子製)で行った。

紫外線耐久試験は、サンプルを紫外線耐久試験機(DPWL-5R, スガ試験機(株)製)に設置し、約 1.3 mW/cm² の紫外線強度で約 300 時間照射した。その後、サンプルの概観観察および透過率測定を行い、コーティング膜の劣化度合いを評価した。

3 結果と考察

3.1 材料の選定

広島県産業科学技術研究所でのナノコンポジットプロジェクトでは、酸化チタンを分散する際に、有機溶剤として酢酸ブチル、モノマーとしてネオペンチルグリコールジメタクリレートを使用した。しかし、これらの材料はコーティングの際に PC 基板を侵食してしまうため、代替材料を選定する必要がある。

表 1 に有機溶剤の選定結果を示す。これより、t-ブタノールおよび 2-エトキシエタノールが条件に合うことを確認した。なお、シクロヘキサンおよびヘプタンについては、分散剤は溶解したが、24 時間以上かかったため「△」とし、PC を侵食する溶剤については、分散剤の溶解試験は実施していないため「-」とした。

表 1 有機溶剤の選定結果

溶剤	①PCを侵食しない	②分散剤が溶解する
酢酸ブチル	×	-
トルエン	×	-
ベンゼン	×	-
ヘプタン	○	△
デカン	○	×
シクロヘキサン	○	△
n-ヘキサデカン	○	×
2-エトキシエタノール	○	○
2-プロパノール	○	×
t-ブタノール	○	○
n-ブタノール	○	×
1-メトキシ-	×	-
2-アセトキシプロパン	×	-
2-(2-エトキシエトキシ)エタノール	×	-

モノマーについて、ネオペンチルグリコールジメタクリレートは PC の侵食は直ちには起きなかったが、加熱重合の過程で PC を侵食することが確認された。加熱重合では 8 時間以上かかるため、PC を侵食しやすいと考えられる。このため、数秒で重合が完結する紫外線硬化法で行うこととした。紫外線硬化性のあるモノマーの選定について表 2 に示す。いずれのモノマーも①、②の条件は満たしているが、③において、トリメチロールプロパ

ントリアクリレート(TMPT-A)は、他のモノマーと比べて硬質で透明な膜を形成できた。これは、その他のモノマーが単官能であるのに対して TMPT-A は三官能であるため、より強固な重合が起こったためだと考えられる。

以上のことから、有機溶剤は 2-エトキシエタノールあるいはt-ブタノールとし、モノマーは TMPT-A を選定した。

表 2 紫外線硬化樹脂の選定結果

モノマー	①分散剤が溶解する	②選定溶剤に溶解する	③重合膜の性質
2-ヒドロキシエチル アクリレート	○	○	△
フェノキシエチル アクリレート	○	○	×
モルホリンアクリアミド	○	○	△
トリメチロールプロパン トリアクリレート	○	○	○

3.2 酸化チタンの分散および分散液のコーティング

3.1 にて選定した材料を用いて、酸化チタンナノ粒子の分散を行った。図 1 に分散時間に対する平均粒子径の変化を示す。溶剤に t-ブタノールを用いると最小到達粒子径は 50.5 nm となり、2-エトキシエタノールの場合には 49.6 nm となった。分散剤の割合を増やすと平均粒子径をさらに小さくできるが、ここでは、後続する重合を良好に行うため、これらの分散液を今後使用することとした。

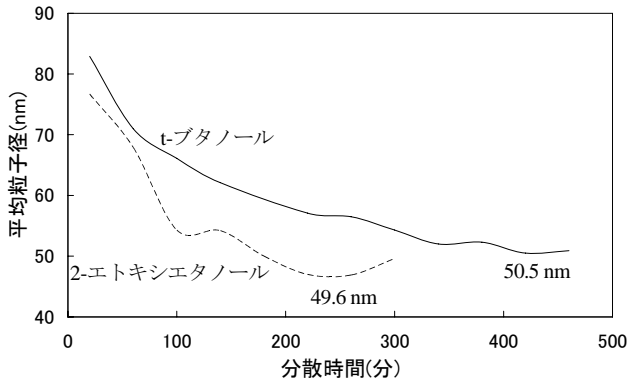


図 1 分散時間に対する酸化チタンの平均粒子径

PC 基板上に作製したコーティング膜の概観を図 2 に示す。2-エトキシエタノールを用いた場合の方が、t-ブタノールを用いた場合より視覚的に透明であった。いずれにおいても PC 基板の溶解は見られなかった。また、参考のため、侵食された PC 基板の概観も図 2 に示した。



図 2 コーティング膜の概観

(左：2-エトキシエタノール，中央：t-ブタノール，右：侵食された PC 基板)

4.3 コーティング膜の物性評価

図 3 にガラス板上にコーティングしたときの紫外可視透過スペクトルを示す。このことから酸化チタンを分散させることによって、紫外線遮断性が向上することが分かった。表 3 に PC 基板上にコーティングしたときの可視光線領域(400~780 nm)での光学特性を示す。有機溶剤に 2-エトキシエタノールを用いた方が、全光線透過率が高くヘイズ値が低くなった。これは、t-ブタノールから作製した分散液に TMPT-A を添加することで、酸化チタンの分散状態が変化し凝集したためだと考えられる。

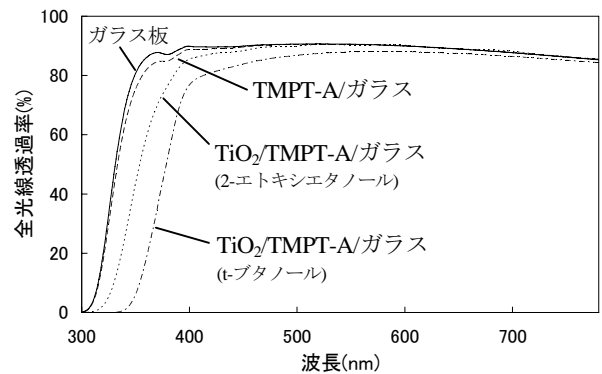


図 3 コーティング膜の光透過スペクトル

表 3 コーティング膜の光学特性

サンプル	可視光線透過率 (%)	ヘイズ値 (%)
PC	89.1	0.2
TMPT-A/PC	90.2	0.2
TiO ₂ /TMPT-A/PC (t-ブタノール)	86.5	25.5
TiO ₂ /TMPT-A/PC (2-エトキシエタノール)	89.3	5.3

酸化チタンの含有量を表 4 に示す。コーティング膜にはほぼ仕込量どおりの酸化チタンを含有できた。この時のコーティング膜中の酸化チタンの分散状態を図 4 の TEM 像に示した。酸化チタンはコーティング膜中に高濃度に均一分散されていた。

表 4 酸化チタン含有量の測定結果

サンプル	仕込量 (wt%)	実測値 (wt%)
TMPT-Aのみ	0.0	0.6
TiO ₂ /TMPT-A	20.0	19.3

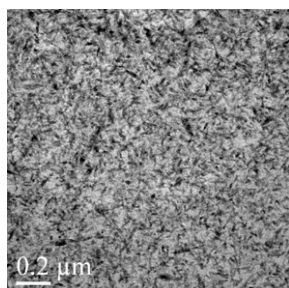


図 4 コーティング膜の TEM 像

4 結 言

酸化チタン分散樹脂をコーティングすることでポリカーボネート(PC)樹脂の劣化防止を試みた。溶剤に t-ブタノールあるいは 2-エトキシエタノール、モノマーにトリメチロールプロパントリアクリレートを用いた時、PCを侵食することなく、比較的透明性のあるコーティング膜を作製することができた。紫外線耐久試験では、コーティング膜が酸化チタンの光触媒作用により白濁してしまっただが、PC が黄化しなかったことから、PC への紫外線到達は防いでいると考えられる。

今後は、光触媒作用の少ないナノ粒子あるいは、光触媒作用を受けにくいコーティング材料を用いることで効果的な紫外線遮断コーティングを作製できると考えられる。これについては、現在検討中である。

文 献

- 1)Takeda M., E. Tanabe, T. Iwaki, A. Yabuki, K. Okuyama:“Preparation of Transparent Nanocomposite Microspheres via Dispersion of High-concentration TiO₂ and BaTiO₃ Nanoparticles in Acrylic Monomer”, *J.Soc. Powder Technol. Jpn.*, 45, 23-29 (2008)
- 2)Takeda M., E. Tanabe, T. Iwaki, A. Yabuki, K. Okuyama:“High-concentration Transparent TiO₂ Nanocomposite Films Prepared from TiO₂ Nanoslurry Dispersed by Using Bead Mill”, *Polym. J.*, 40, 694-699 (2008)
- 3)Takeda M., E. Tanabe, T. Iwaki, A. Yabuki, K. Okuyama:“Preparation of Nanocomposite Microspheres Containing High Concentration of TiO₂ Nanoparticles via Bead Mill Dispersion in Organic Solvent”, *Chem. Lett.*, 38, 448-449 (2009)
- 4)Takeda M., E. Tanabe, T. Iwaki, A. Yabuki, K. Okuyama:“Importance of Dispersibility of TiO₂ in Preparation of TiO₂-Dispersed Microspheres by Shirusu Porous Glass (SPG) Membrane Emulsification”, *Adv. Powder Technol.*, 20, 361-365 (2009)

次に作製したコーティング膜の紫外線耐久試験を行った。サンプルは PC のみ、TMPT-A のみをコーティングした PC(TMPT-A/PC)、2-エトキシエタノールを用いた場合の酸化チタン分散コーティング膜(TiO₂/TMPT-A/PC, 20 wt%酸化チタン)の 3 種類とした。表 5 に照射前後の透過率を、図 5 に概観写真を示す。PC および TMPT-A/PC では基板の黄化が見られ、PC が劣化していることが分かった。これに対して、TiO₂/TMPT-A/PC ではコーティング膜が白濁し、ヘイズ値が大きくなった。これは紫外線照射によって酸化チタンの光触媒作用が働き TMPT-A 膜を破壊したためだと考えられる。しかし、PC 基板には黄化が見られなかったことから、PC 基板への紫外線は遮断していると考えられる。

表 5 紫外線照射による透過率の変化

サンプル	照射前		照射後	
	可視光線透過率(%)	ヘイズ値 (%)	可視光線透過率(%)	ヘイズ値 (%)
PC	89.1	0.1	86.2	0.1
TMPT-A/PC	89.8	0.1	86.5	0.5
TiO ₂ /TMPT/PC (2-エトキシエタノール)	89.1	7.7	89.0	30.1

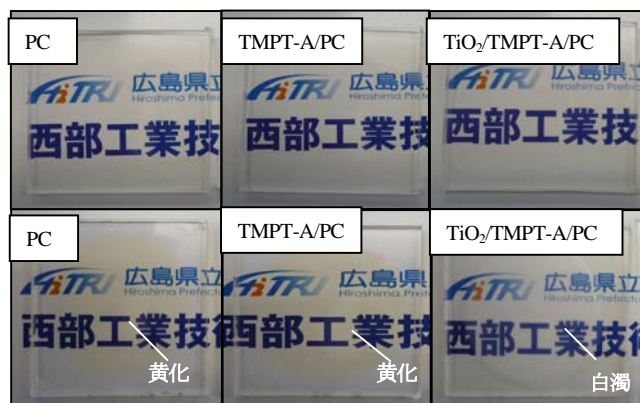


図 5 紫外線照射による概観の変化

(上段：紫外線照射前，下段：紫外線照射後)