

ナノ粒子を分散させた複合材料に関する研究

四宮 龍星*

抄 録

本研究では、シリカナノ粒子（以下、シリカ）のポリスチレン（PS）への分散を溶媒キャスト法により行った。シランカップリング剤処理を行ったシリカの分散液に PS を溶解し、ガラス板にスピコートを行ったあと、非接触三次元測定装置を用いた膜厚の測定、ヘーズメーターを用いた透明性の評価、硬度の評価を行った。溶媒の選定、シリカのシランカップリング剤処理を適切に行うことで、PS の透明性を保持したまま、シリカ濃度 30wt% の分散が可能であった。

1 はじめに

ポリマーに無機ナノ粒子を分散させた有機無機ナノ複合材料は、ポリマーの透明性を失うことなく、無機物の機能が発現することが知られており、透明性が必要な機能性コーティング等に応用されている。有機無機ナノ複合材料の作製方法に、金属アルコキシドを用いたゾルゲル法や、モノマー中に無機ナノ粒子を分散させ重合を行う方法があるが、使用できる無機ナノ粒子の制限や、重合の工程が必要となる。

一方、溶媒キャスト法は、用いる無機ナノ粒子に制限もなく、重合の必要もない簡便な方法である。本研究では、有機無機ナノ複合材料の作製方法の簡便化を目指し、溶媒キャスト法によるシリカナノ粒子のポリスチレン（PS）への分散方法について検討を行った。

2 実験方法

2・1 シリカのシランカップリング剤処理

シランカップリング剤として、東京化成工業(株)のフェニルトリメトキシシラン (PhTMS)、ドデシルトリメトキシシラン (DTMS) を使用した。

PhTMS での処理は、ナスフラスコにメチルエチルケトン (MEK) 15 mL, PhTMS 163 μ L, 蒸留水 47.3 μ L, 平均粒子径 12 nm のシリカナノ粒子のプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 分散液 (日産化学(株)製, PGM-ST) 4350 μ L (シリカ重量で 1.5g) を加え、80°C の油浴中で 4 時間還流を行った。DTMS での処理では、DTMS 140 μ L, 蒸留水 23.5 μ L とし、その他は同様の方法で行った。

2・2 溶媒キャスト法によるコーティング

フッ素樹脂製のビーカーに、コーティング中のシリカの含有量が 10, 20, 30, 40 wt% となるよう、2・1 で処理した分散液 (PhTMS で処理した分散液を Ph 液, DTMS で処理した分散液を D 液), シランカップリング剤処理を行っていない分散液 (未処理液), MEK, 酢酸ブチルを表 1 のとおり加え、超音波を 1 分間照射した。PS を 0.25 g 加え、マグネチックスターラーで PS が溶解するまで攪拌した。攪拌後、60 mm Φ , 厚さ 2 mm のガラス丸板に 1500 μ L 滴下し、1000 rpm で 2 分間スピコートし、60°C で乾燥を行った。

2・3 コーティングの膜厚測定

膜厚の測定には、非接触三次元測定装置 (三鷹光器 (株), NH-3SPs) を用いた。コーティングの一部をステンレスのスパチュラで削り、ガラス板を露出させたあと、非接触三次元測定装置で表面を走査し、コーティングとガラス板の高低差を膜厚とした。

2・4 コーティングの透明性評価

透明性の評価にはヘーズメーター (日本電色工業 (株), NDH 700-SP) を使用し、全光線透過率とヘーズを測定した。

2・5 コーティングの硬度試験

硬度の評価は、JIS K5600-5-4:1999 引っかき硬度 (鉛筆法) に準じて行い、引っかき傷が生じなかった最も硬い鉛筆の硬度を確認した。

* 材料技術担当

表1 コーティング液の組成とナノシリカ含有率

	Ph 液 (μL)	D 液 (μL)	未処理液 (μL)	MEK (μL)	酢酸ブチル (μL)	シリカ含有率 (wt%)
PS-M	0	0	0	4000	0	0
Ph20-M	833	0	0	3667	0	20
Ph30-M	1429	0	0	3321	0	30
Ph40-M	2222	0	0	2778	0	40
D20-M	0	833	0	3667	0	20
D30-M	0	1429	0	3321	0	30
D40-M	0	2222	0	2778	0	40
未 20-M	0	0	181	4319	0	20
未 30-M	0	0	310	4440	0	30
未 40-M	0	0	483	4517	0	40
PS-B	0	0	0	1000	3000	0
Ph10-B	370	0	0	880	3000	10
Ph20-B	833	0	0	667	3000	20
Ph30-B	1429	0	0	321	3000	30
D10-B	0	370	0	880	3000	10
D20-B	0	833	0	667	3000	20
D30-B	0	1429	0	321	3000	30
D40-B	0	2222	0	0	2778	40
未 10-B	0	0	80.6	1169	3000	10

3 結果および考察

3・1 コーティングの膜厚測定

PS-M の測定結果を図1に示す。3ヶ所下がっているところが削った部分である。溶媒に MEK のみを用いたコーティングの膜厚は、 $0.7\sim 1\ \mu\text{m}$ 、溶媒に酢酸ブチルを用いたコーティングの膜厚は、 $0.4\sim 0.6\ \mu\text{m}$ であった。スピコートでは、溶媒の蒸発速度が速いほど、コーティングの固化が速く、膜厚が大きくなる。MEK は酢酸ブチルより蒸発速度が速いため、膜厚が大きくなったと考えられる。

図1の傾斜はコーティングの膜厚のばらつきではなく、ガラス板の厚みのばらつきと考えられる。コーティングを行っていないガラス板を同様の方法で表面を走査したところ、同様の傾斜が見られた。

3・2 コーティングの透明性評価

測定結果を表2に示す。適切な溶媒の選定、シランカップリング剤処理を行うことで、PS と同等のヘーズ値のまま、30 wt%のシリカの複合化が可能であった(図2)。溶媒に2-ブタノンを用いた場合は、シリカの表面処理がなくても分散が可能であったが、

酢酸ブチルを用いた場合は、10 wt%でヘーズ値が上昇した。酢酸ブチルは2-ブタノンより極性が低いため、シランカップリング剤処理をしない場合、シリカの凝集が起きると考えられる。しかし、DTMS で処理した場合、酢酸ブチル中において、30wt%の分散が可能であることから、溶媒キャスト法では、使用する溶媒に合わせて、ナノ粒子の適切な表面処理が必要であると考えられる。

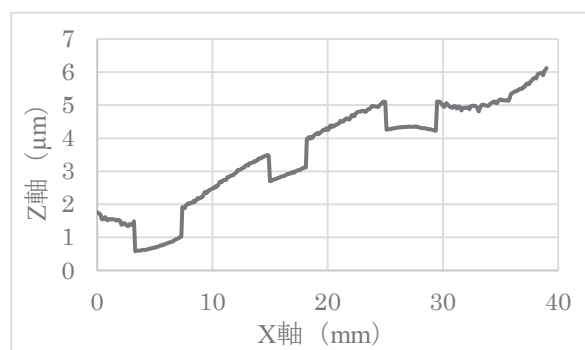
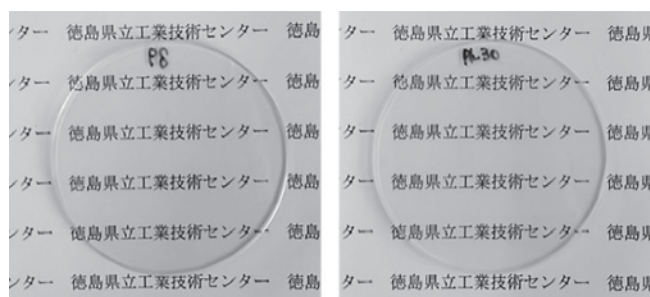


図1 PS-M の膜厚測定結果

表2 コーティングの全光線透過率とヘーズ

	全光線透過率 (%)	ヘーズ (%)
PS-M	90.3	0.4
Ph20-M	90.6	0.3
Ph30-M	90.3	0.4
Ph40-M	90.7	8.3
D20-M	90.7	0.2
D30-M	90.1	0.4
D40-M	90.5	14
未 20-M	90.4	0.4
未 30-M	90.2	0.4
未 40-M	89.7	2.6
PS-B	90.6	0.3
Ph10-B	90.4	0.4
Ph20-B	90.5	0.3
Ph30-B	90.5	2.2
D10-B	90.4	0.4
D20-B	90.3	0.3
D30-B	90.5	0.6
D40-B	89.7	6.4
未 10-B	88.6	9.6

図2 コーティングの外観(左, PS-M(シリカ 0wt%)
右, Ph30-M(シリカ 30wt%))

3・3 コーティングの硬度試験

シリカ含有量 0 wt%および透明性が変わらなかったシリカを含有した全てのコーティングに対し試験を行った結果、全て 6B 未満の硬度であった。シリカの複合化による硬度の上昇は確認できなかった。溶媒キャスト法ではポリマー同士の架橋反応が起こらないため、密度の高い3次元構造はつくられず、ナノ粒子とポリマーが共有結合をつくることもない。そのため、高硬度が求められるコーティングには溶媒キャスト法は適さないと考えられる。

4 まとめ

本研究では、溶媒キャスト法による PS へのシリカナノ粒子の分散方法について検討を行い、以下のことが明らかとなった。

- (1) 適切な溶媒の選定, シリカナノ粒子の表面処理を行うことで, PS の透明性を保ったまま, 30 wt%の複合化が可能であった。
- (2) 溶媒キャスト法では, 使用する溶媒に合わせたナノ粒子の表面処理が必要であった。
- (3) 溶媒キャスト法では, 重合反応を伴わないため, ポリマーの3次元構造やナノ粒子とポリマーの共有結合が形成されず, 高硬度なコーティングはできなかった。

今後, ポリマーやナノ粒子の種類を変えることで, 導電性や遮熱性, UV カットなどの機能性を持った透明コーティング材料への応用が期待できる。

参考文献

- 1) 四宮龍星, 令和3年度徳島県立工業技術センター業務報告, p. 57