

光硬化型マトリックスを利用した有機-無機ナノ複合体の作製

Preparation of organic-inorganic nanocomposite using by UV-hardening matrix

(山形大工) (学)本木浩之、(正)杉本昌隆、(正)谷口貴志、
(正)高橋辰宏、(正)小山清人

Polymer-titania composite films were prepared with UV-hardening epoxy-acrylate and titanium(IV) isopropoxide via a sol-gel process. These composite films exhibited high optical transparency. An atomic force microscopy study implied that titania distributed on the nano scale. It is suggested that the phase separation of titania was controlled by UV-hardening matrix.

Keyword ; UV-hardening, titania, sol-gel method, nano composite

[緒言]

近年、有機成分と無機成分をナノレベルで複合化し、両者の特徴を生かして機能を最大限に高めた有機-無機ナノ複合材料に関する研究が、オプティクス、エレクトロニクス、イオニクス、環境、生体などの分野で非常に精力的に行われている¹⁾。この有機-無機ナノ複合体を作製する方法の一つに、ゾル-ゲル法²⁾が挙げられる。ゾル-ゲル法を利用した有機-無機複合化では、ゾル-ゲル反応を抑制するため多量の有機溶媒を用いることが一般的である。特に、チタニウムアルコキシドのように加水分解速度の速いものは、合成を行う際の含水量が相分離に大きな影響を及ぼすことが報告されている³⁾。

本研究の目的はゾル-ゲル反応の触媒となる酸(カルボン酸)をもつエポキシアクリレート系光硬化性オリゴマーをマトリックスに用いることで、ゾル-ゲル反応および相分離を抑制し、Polymer-TiO₂ナノ複合体を作製することである。

[実験]

試料にはチタニウムテトライソプロポキシド(Ti(OiPr)₄)(関東化学(株)製)、水溶性エポキシアクリレート系光硬化性樹脂AQ-9(荒川化学工業(株)製)を用いた。

H. Motoki, M. Sugimoto, T. Taniguchi, T. Takahashi and K. Koyama, Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University 3-4-16 Jounan, Yonezawa, Yamagata, Japan 992-8510
Tel:0238-26-3058, Fax:0238-26-3411

合成時における含水量による影響

本研究における含水量が相分離に与える影響を検討するため、純度の異なる2種類のエタノール(99.5%,95%)を用いて試料を作製した。以下に試料調整の手順を示す。

まず、Ti(OiPr)₄とエタノールを混合し、AQ-9中にゆっくりと滴下した後、攪拌・脱泡し透明な均質ゾルを調整した。その後、瞬時に溶媒を気化させる必要があるため、カバーガラス上にスピコートした。最後にハンディーUVランプ(アズワン(株)製)を用いてマトリックスを硬化させた。

相分離に及ぼすエポキシアクリレートの効果

本研究で用いた光硬化性樹脂エポキシアクリレートにはゾル-ゲル反応の触媒となる酸(カルボン酸)が存在しているため、無水条件で行った場合でも、ゾル-ゲル反応が誘起され、相分離が進行してしまう恐れがある。そこで、AQ-9とTi(OiPr)₄のみ攪拌・脱泡し均質ゾルを調整した後、エタノールで希釈してスピコートした場合、エポキシアクリレートが相分離に及ぼす影響を検討した。また、あらかじめ、Ti(OiPr)₄に対して0.5倍モルの水(ph:6.06)をAQ-9中に溶解させておいた場合についての検討も行った。

アルコキシド濃度は、Ti(OiPr)₄が全てTiO₂に変化したと仮定した場合、50wt%になるように配合した。全ての実験において、スピコートは3000rpm、10秒で行い、UV照射時間は3分に統一して行った。

作製した試料表面のAFM測定を行い、TiO₂の分散性について検討した。装置には、

SPI4000/SPA300HV(Sekio Instruments Inc.)を使用し、DFM(ダイナミック・フォース・モード)にて測定を行った。

[結果および考察]

Fig.1(a), (b)に純度の異なるエタノールを用いて作製した試料表面の AFM 位相像を示す。純度 99.5%の脱水エタノールを用いて調整した(a)では、コントラストに差が見られるが、ほとんどが形状変化に由来するものであったため、ほぼ均一系に等しく、若干の相分離構造が確認できる場所においても数 10nm 以下のチタニア粒子群と推察される。また、再現性も非常に良好であった。一方、ごく微量の水を含む純度 95%のエタノールを用いて調整した(b)ではサブミクロンスケールでの相分離構造が確認された。また、再現性が悪く、1 μm 以上の凝集体が確認されることもあった。以上のことから、チタニウムアルコキシドのゾル-ゲル反応においては、ごく微量の水も大きな影響を及ぼすことが確認できた。

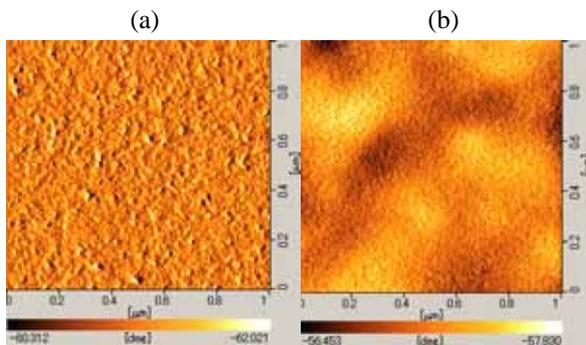
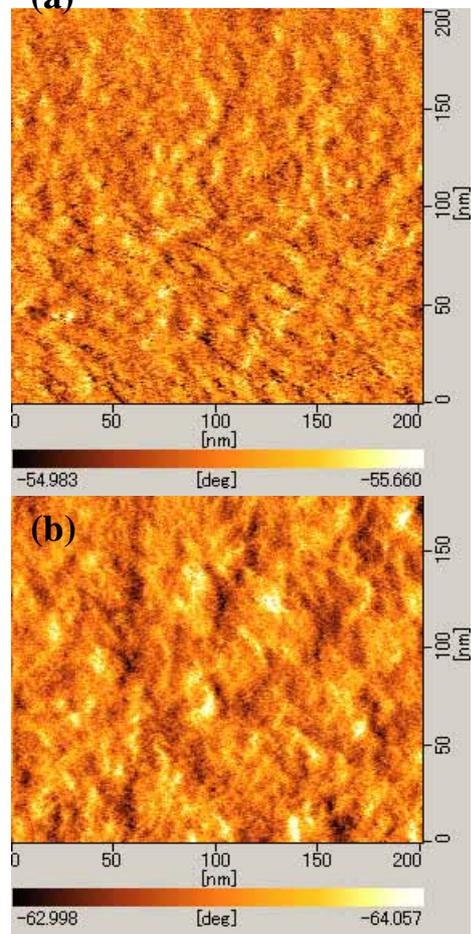


Fig.1 AFM diagrams of composite films prepared from polymer, $Ti(OiPr)_4$ and EtOH. (a)anhydrous system, (b)hydrated system (Polymer:TiO₂=50:50 wt%)

Fig.2(a), (b)にエタノールを使用せずに調整した試料表面のAFM位相像を示す。(a)は無水系、(b)はあらかじめAQ-9 に水を溶解させておいた場合である。無水系(a)では非常に均一な相構造が見られ、含水系(b)においても、ナノスケールでの相分離構造が確認できることから、エポキシアクリレートのみで相分離を抑制することができたと考えられる。特に無水系(a)においては、エポキシアクリレートと $Ti(OiPr)_4$ を初期段階で混合したことにより、ゾル-ゲル反応の際、マトリックスと化学結合し、無機成分が分子オーダーで微細に分散していることが考えられるため、今後、より詳細な検

討を行う。

Fig.2 AFM diagrams of composite films prepared (a)



from polymer and $Ti(OiPr)_4$ without using EtOH. (a)anhydrous system, (b)hydrated system (Polymer:TiO₂ = 50:50 wt%)

[結論]

水溶性エポキシアクリレート系光硬化性樹脂を用いたpolymer-TiO₂ナノ複合体を作製した。ごく微量の水の存在が相分離の進行に大きな影響を与えるが、エポキシアクリレートとチタニウムアルコキシドを初期段階で混合することで、ナノオーダーで相分離を抑制することができた。

[参考文献]

[1]吉田隆、有機・無機ナノ複合体の新局面、(2004)
 [2]作花済夫、ゾル-ゲル法の科学、(1988)
 [3]Chao-Ching Chang, et al. *J. of Poly. Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, **39**, 3419-3427(2001)