

# ゾル - ゲル法を利用した光硬化性樹脂/酸化チタン ハイブリッド

本木 浩之

**[緒言]** 近年、有機物(高分子)と無機物(セラミックス)をナノオーダーで複合化する技術が注目されている。この有機/無機ナノ複合材料は有機材料の軽量性・柔軟性・成形性と無機材料の高強度・耐熱性などを併せもつことが期待できる。さらに、無機粒子が可視光波長より小さいスケールで分散されるため、透明な均質材料にすることや、電気特性の制御が可能になれば、光学用途や電子・情報分野での応用も可能になる<sup>1)</sup>。ナノサイズの粒子は表面エネルギーが高く、高分子材料へ分散させるためには表面改質により高分子との親和性を高めるのが一般的である。ステアリン酸・ラウリン酸で表面改質を行った酸化チタンを用いて溶融混練により、PS、PMMAへの分散を試みた。その結果、わずか0.5~1vol%で白色不透明となってしまう、光学顕微鏡でサブミクロン~ミクロンサイズの凝集体が確認された。このように、一度乾燥させてしまった粉末を機械的手法で分散させようとしても、全ての凝集体をナノスケールまで破壊することはできなかった。そこで、高分子材料と無機粒子を合成段階で複合化できるゾル - ゲル法<sup>2)</sup>に注目した。ここで重要なことは、高分子と無機粒子を合成する際に両者を共重合させることである。合成された無機粒子表面にマトリクスとなる高分子が化学結合していれば、粒子同士の凝集を防ぐことが期待できるからである。ゾル - ゲル法は加水分解・重縮合が基本反応であるため、高分子に水酸基(-OH)が存在すると、脱水(または脱アルコール)反応により無機粒子と高分子が化学結合すると予想できる。

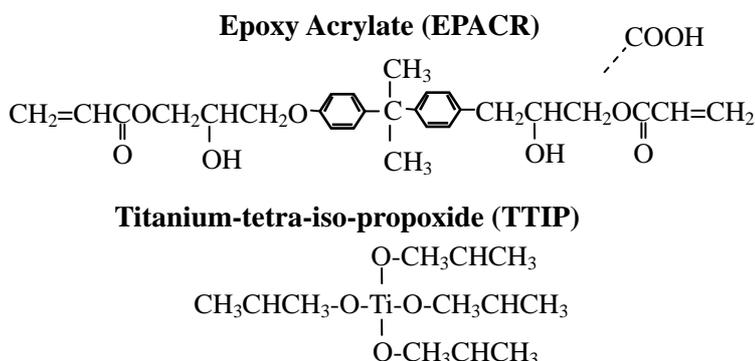
**[目的]** ゾル - ゲル法により高分子と酸化チタン粒子を同時に合成し、且つ両者が化学結合した複合材料を創製することで、高分子材料への酸化チタン粒子のナノ分散技術を構築する。

**[実験]** 表1に本研究で用いた試薬の化学構造式を示した。酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)の前駆体となるアルコキシドにはチタニウムテトライソプロポキシド(TTIP)(和光純薬工業(株)製)、マトリクスとなる高分子材料には光硬化性樹脂のエポキシアクリレート(EPACR)(荒川化学工業(株)製 ビームセットAQ9)に光開始剤ベンジルジメチルケタール(BDK)を4wt%溶解させたものを用いた。

**酸化チタンの合成:** エタノール(脱水)に TTIPを溶解させ塩酸・水(精製水)を溶解させたエタノール溶液を加えて1時間攪拌した。この際の塩酸の量は、TTIPに対してモル比で0.01, 0.1, 0.3とし水の量を2とした。攪拌後の溶液の光透過率測定を行い、TiO<sub>2</sub>の分散安定性を調べた。粒子径はTiO<sub>2</sub>分散液をカバーガラスにスピンコートし、その表面のAFM像により測定した。

**EPACR/TiO<sub>2</sub>ナノコンポジット:** 調製したTiO<sub>2</sub>分散液をEPACRを溶解させたエタノール溶液へ攪拌しながら滴下し、さらに10分間攪拌した。その後、溶液をバットに空け、真空乾燥により完全に溶媒を除去した。得られたEPACR/TiO<sub>2</sub>複合体をスキージして、UV照射により硬化させてフィルムを作製した。TiO<sub>2</sub>充填率は3.3vol%、7.9vol%、14.3vol%、24.5vol%で行った。作製したフィルムの分子構造解析、光透過率測定、屈折率測定、モルフォロジー観察を行った。分子構造解析はフーリエ変換赤外分光光度計(HORIBA製 FT-710)、光透過率測定は紫外可視分光光度計(SHIMAZU製 MPS-2000)、屈折率測定はカール ツァイス イエナ社製 屈折計PR - 2、モルフォロジー観察は原子間力プローブ顕微鏡(Seiko Instruments Inc.製 SPI4000/SPA300HV)を用いて行った。

表1 EPACR および TTIP の化学構造式



**【結果・考察】 TiO<sub>2</sub>の特性**：エタノール中での分散安定性は塩酸の量が 0.01 の場合には 24～48 時間後に白濁し始めたが、0.1 および 0.3 の場合には 1 週間放置しても無色透明なまま(420nm以上の光透過率 90%以上)であった。また、340nm以下の波長の光を完全にカットし、TiO<sub>2</sub>の紫外線防御効果を確認した。AFM像より、合成したTiO<sub>2</sub>の平均粒子径は塩酸の量が 0.01 の場合には 20~26nm、0.1 の場合は 20~22nm、0.3 の場合は 10nm以下であった。

**EPACR/TiO<sub>2</sub> ナノコンポジットフィルム**の特性：EPACRとTiO<sub>2</sub>の複合化は、エタノール中で最も分散性が良く、粒子径の小さい塩酸量 0.3 で調製したTiO<sub>2</sub>分散液を用いて行った。図 1 にFT-IR測定結果を示す。図より、TiO<sub>2</sub>の充填率の増加に伴いTiO<sub>2</sub>(400~850cm<sup>-1</sup>)、Ti - OH (3000~3500cm<sup>-1</sup>)の吸収の増加が見られた。また、1100~1150cm<sup>-1</sup>の吸収の増加が見られるが、これはTiO<sub>2</sub>表面に残る未反応のイソプロピル基(1125cm<sup>-1</sup>)によるものと、EPACR中のヒドロキシエーテル部( C - OH)およびカルボン酸( - COOH)とTiO<sub>2</sub>表面のTi - OHおよびTi - CH<sub>3</sub>CHCH<sub>3</sub>が反応したことによってできるTi - O - C(1105cm<sup>-1</sup> 付近)によるものであると考えられる。

図 2 に光透過率測定結果を示す。TiO<sub>2</sub>の充填率が 3.3vol%の場合に 330nm以下の紫外光を完全にカットし、充填率の増加に伴いカットする波長は高波長側にシフトし、24.5vol%では 350nm以下の紫外光を完全にカットした。可視領域(<550nm)の透過率はEPACR単体と同等の透過率を有したが、380~550nmの波長領域の透過率が減少しており、得られたEPACR/TiO<sub>2</sub>複合体は黄色透明であった。これは、TiO<sub>2</sub>とEPACRが反応したことによる不均質な化学結合(Ti - O - C)がこの波長領域の光を吸収しているためと考えられる。フィルムの屈折率はTiO<sub>2</sub>の充填率に伴いほぼ直線的に増加した。

AFM 測定の結果、サブミクロンオーダーの凝集体は観察されず、100nm 以下のオーダーで分散していることを確認した。

図 3 に本研究における高分子材料へのTiO<sub>2</sub>ナノ分散プロセスを示した。

**【結論】** ゾル - ゲル法を利用して高分子材料へ酸化チタン粒子をナノ分散させる技術を構築した。

**【参考文献】**

- 1) 吉田隆 有機・無機ナノ複合材料の新局面 (株)エヌ・ティー・エス
- 2) 作花済夫 ゾル - ゲル法の科学 アグネ承風社

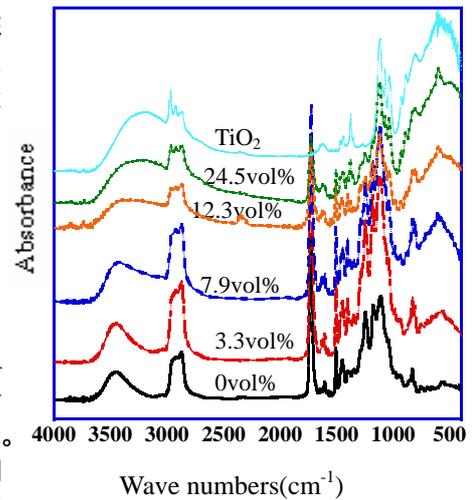


図 1 FT-IR スペクトル

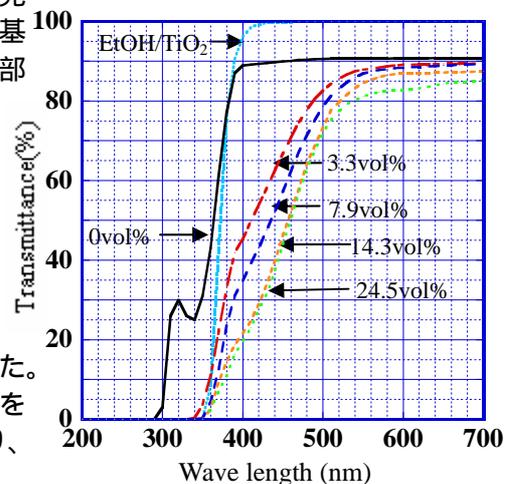


図 2 紫外-可視光透過率

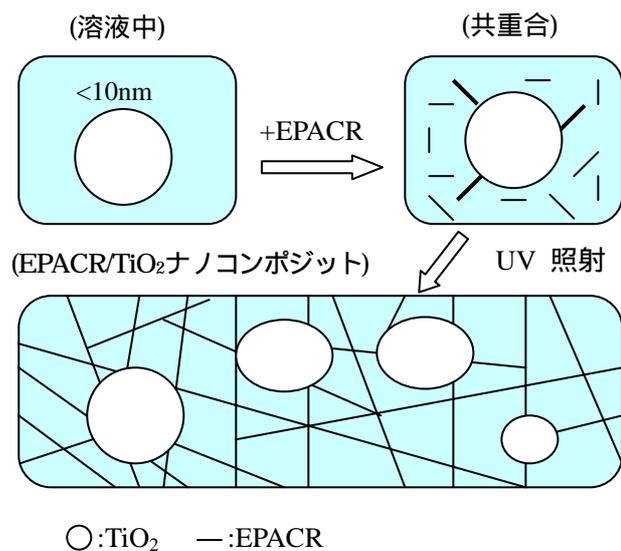


図 3 高分子材料へのTiO<sub>2</sub>ナノ分散プロセス