

N-25

紫外線遮蔽能を有するポリプロピレングリコール/ZnO ナノハイブリッドフィルムの調製

Preparation of Poly(propylene glycol)/ZnO Nanohybrid Films with UV-shielding Capability

○堀平栄成¹, 伊掛浩輝², 栗田公夫², 清水 繁²*Yoshinari Horihira¹, Hiroki Ikake², Kimio Kurita², Shigeru Shimizu²

Abstract: Poly(propylene glycol) (PPG: $M_n=1,002$) was end-capped with 3-isocyanatopropyl triethoxysilane. The suspension of nanoparticles of ZnO diluted with the 2-propanol was added into the end-capped PPG liquid, and the nanoparticles were dispersed in the liquid by ultrasonic treatment using an ultrasonic device of 28kHz for 60 min at room temperature. Then, in order to promote hydrolysis and polycondensation of the end-capped PPG, HCl was added into the mixture of PPG and ZnO. And the mixture was treated by ultrasonic radiation for 30 min, cast into Petri dish, and stand for 4 to 5 days and the hybrid films were prepared. The hybrid films containing ZnO of 0.45wt% and 1.16wt% cut UV-rays below 280nm and 370nm respectively, but exhibited good transparency in the visible-light region.

【緒言】

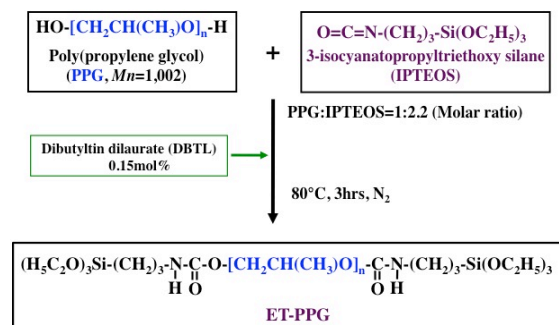
ポリプロピレングリコール(PPG)は、軽量で、柔軟性、靱性に優れているポリウレタンの主原料として用いられている。一方、酸化亜鉛(ZnO)は、隠蔽力が強く白色顔料として用いられ、また化粧品や医薬品の原料でもあるが、バンドギャップエネルギーが約 3.37eV と高く、368nm 以下の紫外線を吸収する性質を持つ。これら二つの原料を複合化することによって、可視光線領域では透明で、紫外線を防御するナノハイブリッド材料が創製可能である。しかし、PPG 単独では、材料としては役立たないために、両末端に反応性基を導入して、これらの基同士の結合で三次元ネットワーク構造を作らせて、力学特性を改善し、さらに、このネットワーク中にナノメートルサイズの ZnO を分散させて、紫外線を遮蔽するハイブリッドフィルムを作製する。

【実験】

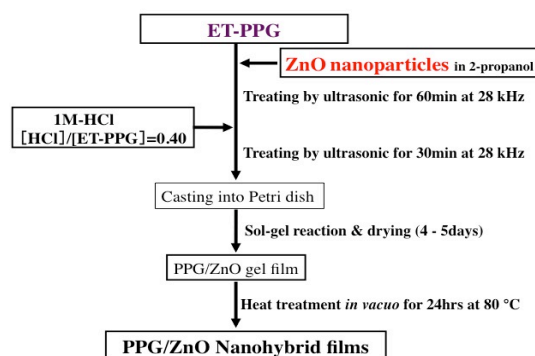
材料: 原料の PPG には、旭硝子(株)の $M_n=1,002$ (OH 価=112mgKOH/g)を、80°C で 24 時間真空乾燥したものをを用いた。PPG 末端に官能基を導入するために、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン(IPTEOS)を、ZnO は、CIK ナノテック (株)の NanoTek[®] Slurry ; ZnO ナノ粒子 (平均粒子径 34nm)の 14.8wt% 2-プロパノール(2-PrOH)スラリーをそれぞれ用いた。

トリエトキシシリル末端 PPG の合成 (ET-PPG ;Scheme 1): PPG に対して、化学量論比で IPTEOS を 2.2 倍当量になるように加え、さらに触媒としてジラウリン酸ジブチルスズ(DBTL)を 0.15mol%加え、窒素雰囲気下、80°C、3 時間反応させて、トリエトキシシリル末端 PPG(ET-PPG)を合成した。

ナノハイブリッドフィルムの調製 (Scheme 2): ET-PPG に、2-PrOH で希釈した所定量の ZnO スラリーを加え、28kHz の周波数で 60 分間超音波処理し、ZnO ナノ粒子を分散させてから、酸触媒として、ET-PPG に対しモル比で 0.40 の 1M-HCl を 2-PrOH で希釈したものを滴下し、更に 30 分間、超音波処理を行い、ゾル-ゲル反応を少し促進してから、シランカップリング処理したシャーレに展開し、室温で 4-5 日間放置し、完全にゲル化させ、ハイブリッドフィルムを得た。その後、真空乾燥器で、80°C、24 時間熱処理したものを試料フィルムとした。



Scheme 1 Synthesis of triethoxysilyl-terminated polypropylene glycol (ET-PPG).



Scheme 2 Preparation of PPG/ZnO nanohybrid films.

物性測定：赤外吸収スペクトル(FT-IR)測定にはサーモエレクトロン製 Nicolet380 を、熱重量分析(TGA)測定にはセイコーインスツル製 TG/DTA-6200 を、紫外-可視分光光度(UV-VIS)測定には日本分光製 V-670 をそれぞれ用いた。動的粘弾性(DVA)測定には、セイコーインスツル製 DMS-6100 を使用し、昇温速度 5 °C/min, 周波数 10 Hz で測定温度範囲は-150~200 °C とした。

【結果・考察】

合成した ET-PPG の FT-IR スペクトルには、IPTEOS の N=C=O 基による 2270cm^{-1} 付近の吸収ピークが見られず、 1720 及び 1530cm^{-1} 付近にウレタン結合由来のアミド I(C=O)及びアミド II(NH)の吸収が観測され、また、 780cm^{-1} 付近には、Si-O 結合の吸収も観測されたので、PPG 末端にトリエトキシシリル基が導入されたと考えられる。また、原料の PPG および ET-PPG の分子量を MALDI-TOF mass で測定した結果、 $M_n = 1,002$ および $1,479$ が得られたので、PPG 両末端に IPTEOS がほぼ 100%反応したと推定した。

ハイブリッドの TGA を Fig.1 に示す。図中の ZnO 量は、仕込み組成から計算した値である。ZnO=0.00wt%のハイブリッドでも無機残渣量が 0%でないのは、PPG 末端トリエトキシシリル基から生じるシリカ量に相当する。ZnO=0.00wt%では、 150°C 付近から重量減少が見られたが、ZnO 複合量が増加すると、その減少開始温度は若干高くなり、耐熱性は少し向上した。 600°C 以上では、残渣はシリカあるいは、シリカと ZnO からなる無機成分のみとなるので、その重量は一定となった。

Fig.2 は、DVA 測定結果である。いずれのハイブリッドも貯蔵弾性率 E' には、 0°C 以上では、ほぼ一定となるゴム状プラトー領域を示し、三次元ネットワーク構造を形成していることが分かった。ZnO 量が増加すると、この領域の E' 値が高くなり、ZnO による補強効果が現れている。それと同時に、 -25°C 付近の損失正接 $\tan\delta$ ピーク値も ZnO 量の増加とともに若干低くなっている。これは、マトリックスの PPG セグメントのミクロブラウン運動が ZnO 量とともに束縛されるからである。

Fig.3 は、UV-VIS 測定の結果である。ZnO 未複合フィルムは、紫外線部も高い透過率を示しているが、ZnO 複合量 0.45wt%では、UV-C(280nm 以下)の紫外線をカットしており、更に 1.16wt 複合では、人体に有害とされる UV-B(320nm 以下)はもちろん、バンドギャップエネルギーから予測される約 370nm 以下の紫外線もカットされるようになった。それ以上の ZnO 複合量になると、可視光線領域も透過しにくくなり、フィルムが、白濁化して来た。

以上のことから、紫外線防御の観点からは、ZnO 複合量を約 1wt%程度とすれば、可視光線領域で透明で、紫外線を遮蔽するハイブリッドフィルムを作製することが出来ることが分かった。

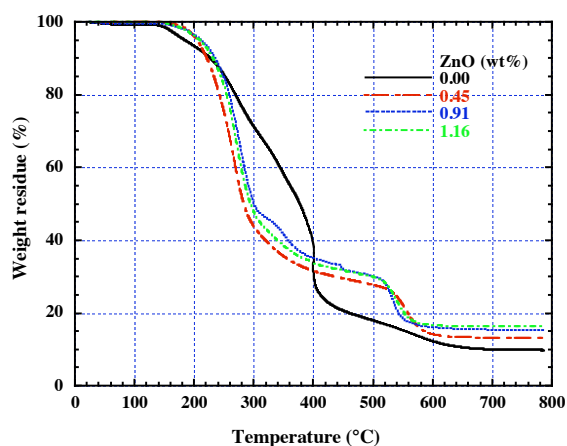


Fig.1 TG curves of PPG/ZnO nanohybrid films.

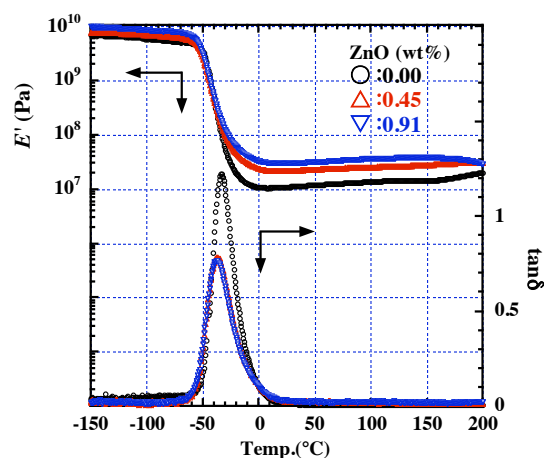


Fig.2 Dynamic viscoelastic properties of PPG/ZnO nanohybrid films.

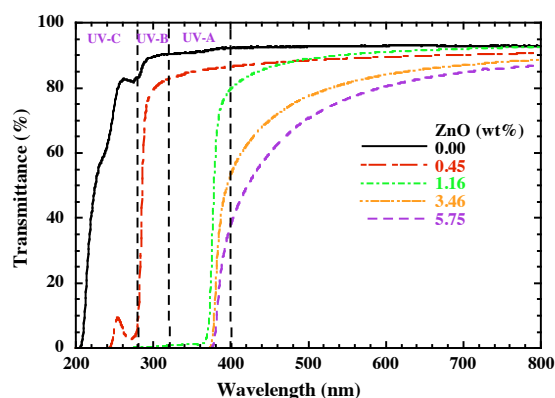


Fig.3 UV-VIS spectra of PPG/ZnO nanohybrid films.