

N-41

ゾル - ゲル法による表面修飾ナノシリカの調製と応用

Preparation and Application of Surface-modified Nano-silica by the Sol-gel Method

○ 北澤梨沙¹, 小野寺直希², 黒田和宏², 星徹³, 萩原俊紀³, 矢野彰一郎³, 澤口孝志³
*Risa Kitazawa¹, Naoki Onodera², Kazuhiro Kuroda², Toru Hoshi³, Toshiki Hagiwara³, Shoichiro Yano³, Takashi Sawaguti³

Abstract: Generally, the organic macromolecule is vulnerable to heat, but have flexibility and is superior to molding workability. On the other hand, the inorganic compound is fragile and inferior to molding workability, but superior to strength, a coefficient of elasticity and heat-resistant. So the plastic surface is tried to be functionally by the newly organic - inorganic composite material. In this study, we composed the surface-modified colloidal nano-silica by sol-gel reaction of tetraethoxysilane and a silane coupling agent, and examined possibility of the application to a plastic surface coating agent.

1. 緒言

現在産業界では機能性材料開発においてプラスチックがもっとも汎用に使われている素材であり、特に耐熱性、電気特性、光学特性などに優れたエンジニアリングプラスチック類が様々な場所で使われている。しかし近年用途が増え、これまでのエンジニアリングプラスチックでは対応出来なくなっている。そこで表面処理技術として有機 - 無機コーティングという方法が用いられる^[1]。

有機 - 無機コーティングは数 μm から数 $10\mu\text{m}$ 程度の膜厚で躯体 (素材) 自体の特性を凌駕する性能 (機能) を付与する手法である。一般に有機高分子は熱に弱い柔軟性があり、成形加工性に優れるという特徴を持ち、無機化合物は脆く成形加工性に劣るが、強度、弾性率、耐熱性に優れるという特徴を持つことから、新規有機-無機複合材料によるプラスチックの表面機能化が試みられている。

しかし、無機材料として用いられる金属酸化物のナノ粒子は粒径が小さくなるとともに二次凝集し易くなるので、ナノ粒子の持つ機能を十分に発揮させるには、それらの二次凝集を阻害し一次粒子の状態安定化させる必要がある。

そこで本研究では、テトラエトキシシラン (TEOS) をゾル - ゲル反応によってコロイダルナノシリカを合成し、その表面をシランカップリング剤によって処理することによって、二次凝集しにくいより安定な無機ナノ粒子を調製し、プラスチックの表面コート剤への応用の可能性を検討する。

2. 実験方法

(1) 修飾シリカの合成^[2]

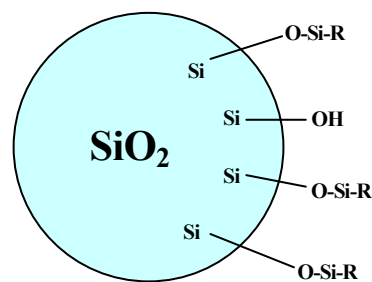
TEOS 10ml, 酢酸 4.77ml, 1-プロパノール 125ml 及び純水 20ml を 1.5h 還流した後、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート (MPS) 2.39ml 又は n-オクチルトリエトキシシラン 3.14ml を添加しさらに 24h 還流させる。反応終了後へキサンで再沈殿処理、減圧乾燥を経て生成物を回収した。

(2) 修飾シリカと PMMA の合成

実験方法 (1) の反応溶液に PMMA ($M_w=1.1 \times 10^5$, $M_w/M_n=1.8$) 10g, トルエン 12.5ml 及びアセトン 12.5ml を混合した溶液を添加し、溶媒キャスト法によりフィルムを作製した。

(3) PMMA 板へのコーティング

実験 (1) 及び実験 (2) の反応溶液を PMMA 板にパスツール及びワイヤーバーを用いて塗布し常温常圧下で乾燥した。

Schematic illustration of Surface-modified SiO_2 .

3. 結果及び考察

1:日大理工・学部・応化, Collage of Science and Technology, Nihon Univ. 2:日大理工・院・応化, Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ.
3:日大理工・教員・応化, Collage of Science and Technology, Nihon Univ.

Fig.1 に MPS, TEOS, メチル修飾シリカ及び MPS を用いた実験 (1) の生成物の IR スペクトルを示す. メチル修飾シリカは IPA 分散している市販品ものから IPA を除去して使用した. 生成物の IR スペクトルがメチル修飾シリカの IR スペクトルと類似していること, 及び生成物に MPS 由来と思われる C=C 結合及び C-O 結合のピークが現れていることより MPS で修飾されたシリカが生成したと考えられる.

また Fig.2 に MPS 修飾シリカ, n-オクチルトリエトキシシラン修飾シリカ及び TEOS から得られたシリカの TG 曲線 (窒素雰囲気下) を示す. 100°C 付近までの重量減少は吸着水の蒸発と考えられる. またその後の重量減少は TEOS から得たシリカに見られるように基本的にシリカナノ粒子の表面のシラノール基間での脱水反応による. 一方, MPS 修飾シリカ及び n-オクチルトリエトキシシラン修飾シリカの場合, 重量減少は 2 段階で進行しているが, 残渣重量はどちらも TEOS から得たシリカと同値となった. 従って 200°C までの重量減少も脱水反応によるが, 400°C 付近からの重量減少は表面修飾されたアルキル基の切断によると考えられる. 以上の結果から修飾シリカが調製されたことを示している.

Fig.3 に実験 (2) で得られた MPS 修飾シリカ+PMMA フィルム, n-オクチルトリエトキシシラン+PMMA フィルム及び PMMA フィルムの TG 曲線を示す. MPS 修飾シリカ・PMMA フィルム及び n-オクチルトリエトキシシラン・PMMA フィルムの重量減少が PMMA と類似している点や残渣の量が仕込み量とほぼ一致していること, そして Fig. 2 の MPS 修飾シリカ及び n-オクチルトリエトキシシラン修飾シリカと同温度で重量減少していることより PMMA と修飾シリカが組み込まれていると考えられる. またそれぞれのフィルムの鉛筆硬度を測定した結果, MPS 修飾シリカ・PMMA フィルムは 4H, n-オクチルトリエトキシシラン・PMMA フィルムは 3H であった. MPS と n-オクチルトリエトキシシランの構造の違いや二重結合の有無によって硬度に変化が現れたと考えられる.

実験 (3) は塗布の仕方や量を変えると目視により白化部分が確認できたが詳細については当日述べる.

4. 参考文献

- [1] 佐熊 範和:「無機-有機ハイブリッド型機能性ハードコート材」, 日本ゾル-ゲル学会第9回討論会, 2011
- [2] J.L.H Chau, C.C. Hsueh, Y.M. Lin, A.K. Li:「Preparation of transparent silica-PMMA nanocomposite hard coatings」, Progress in Organic Coatings, 62, 436-439 (2008)

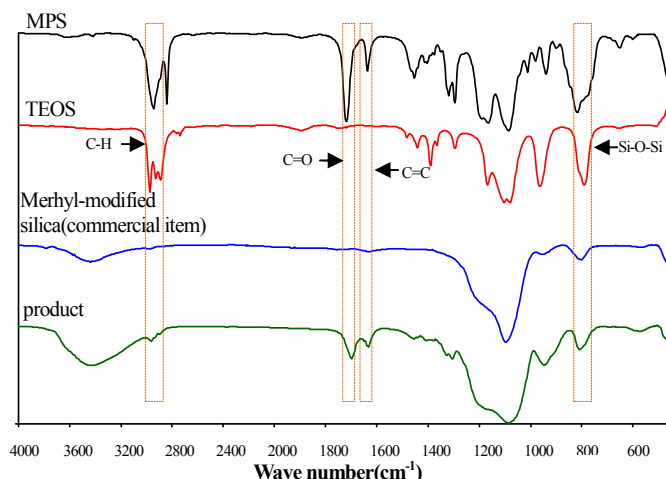


Fig.1 IR-spectra of MPS,TEOS,methyl-modified silica and product

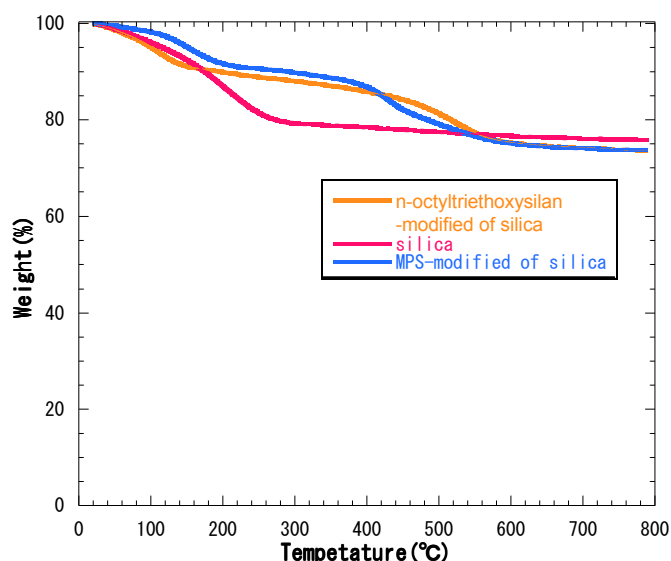


Fig.2 TG curves of MPS modified silica,n-octyltriethoxysilane modified of silica and silica(N² flow)

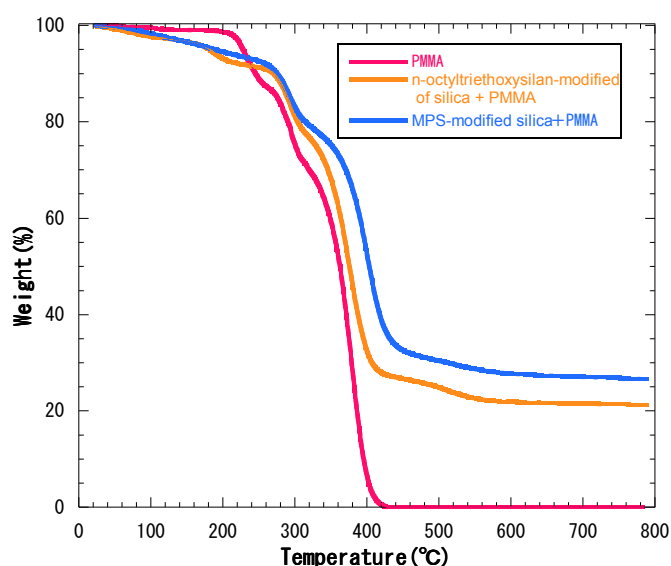


Fig.3 TG curves of MPS modified silica + PMMA,n-octyltriethoxysilane modified of silica + PMMA and PMMA(N² flow)