

N-26

ポリカーボネートジオール共重合体/チタニアハイブリッドフィルムの作製と光学的性質

Preparation and Optical Properties of Copolycarbonate diol / Titania Hybrid Films

○大竹崇史¹, 伊掛浩輝², 栗田公夫², 清水 繁²*Takashi Otake¹, Hiroki Ikake², Kimio Kurita², Shigeru Shimizu²

Abstract: Copolycarbonate diol (coPCD11) with hydroxyl groups on the chain ends was reacted with 3-isocyanatopropyltriethoxysilane in toluene, and triethoxysilyl groups were end-capped onto coPCD11. Titania was incorporated into the end-capped coPCD11 by the sol-gel process with titanium tetraisopropoxide (TiOPr). The hybrid film containing 10wt% TiOPr cuts UV-rays below 320nm. The UV cut-off wavelength and the refractive index increased with increasing TiOPr content. Therefore the hybrids became transparent in the visible lights with increasing amount of TiOPr and the optical properties of hybrid materials were improved.

【緒言】

ポリウレタンは、塗料・接着剤などの幅広い分野で用いられており、その主原料のポリオールには、ポリエーテル系やポリエステル系ポリオールなどがあるが、これらよりも耐水性、耐熱性に優れたポリカーボネートジオール(PCD)が注目されている。我々は、この脂肪族及び脂環族の PCD (PHMCD ; ポリヘキサメチレンカーボネートジオール, 及び PCHCD ; ポリシクロヘキシレンカーボネートジオール)と高屈折率かつ紫外線防御効果を有するチタニア(TiO₂)の前駆体のチタニウムテトライソプロポキシド(TiOPr)をナノメートルオーダーで構造制御が可能なゾル-ゲル法を用いて複合化し、PCD/チタニアハイブリッドを調製し、その光学特性などの物性を報告してきた¹⁾。本報告では、脂肪族の柔軟性および脂環族の剛直性を併せ持ったポリカーボネートジオール共重合体(coPCD11)を用いて、同様にハイブリッドフィルムを作製し、TiOPr 複合量の光学的性質への影響を検討した。

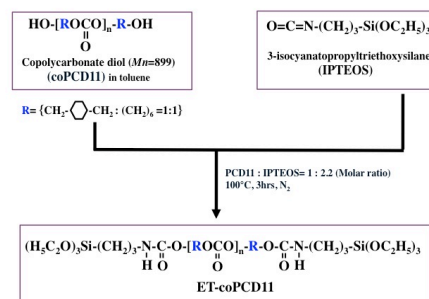
【実験】

材料: 原料には、宇部興産株式会社のシクロヘキサンジメタノール:ヘキサンジオールのモル比が、1:1 の ETERNACOLL UM-90 (coPCD11, $M_n=899$; Scheme 1 参照)を用いた。

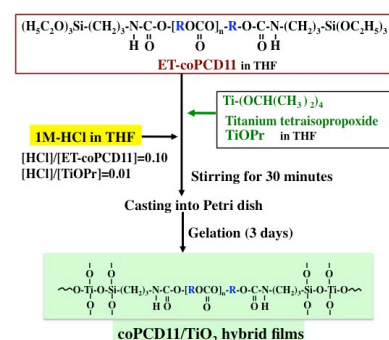
ET-coPCD11 の合成(Scheme 1): 80°C で 24 時間真空乾燥した coPCD11 のトルエン溶液に、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン(IPTEOS)を、化学量論比で coPCD11 に対して IPTEOS を 2.2 倍当量になるように加えて攪拌する。反応は、N₂ 雰囲気下で 100°C、反応時間 3 時間で行い、coPCD11 両末端にトリエトキシシリル末端 coPCD11(ET-coPCD11)を合成した。得られた ET-coPCD11 をヘキサンを用いて、沈殿精製した。

ハイブリッドフィルムの調製(Scheme 2): ET-coPCD11 の THF 溶液に、TiOPr の THF 溶液を加え、さらに、酸触媒である 1M HCl の THF 溶液を滴下し、30 分攪拌した後、シャーレに展開し、室温で 3 日間静置し、溶媒を除去し、ハイブリッドフィルムを得た。ここで添加した HCl 量は、モル比で、ET-coPCD11 および TiOPr に対して、0.10 および 0.01 である。その後、熱処理を 80°C で真空中 24 時間行ったものを試料とした。

物性測定: 屈折率 n_D およびアッペ数 ν_D 測定には、アタゴ製多波長アッペ屈折計 DR-M2 を、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 で測定した。



Scheme 1. Synthesis of triethoxysilyl-terminated copolycarbonate diol (ET-coPCD11).



Scheme 2. Preparation of copolycarbonate diol (coPCD11)/titania hybrid films.

【結果・考察】

合成した ET-coPCD11 の FT-IR スペクトルには、IPTEOS の N=C=O 基による 2260cm^{-1} 付近の吸収ピークが見られず、 1530cm^{-1} 付近にウレタン結合由来のアミド II(NH)の吸収が観測され、また、 1104cm^{-1} 付近には、Si-O 結合の吸収も観測されたので、coPCD11 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 (Fig.1). また、ET-coPCD11 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルには、 0.6ppm 付近に IPTEOS 中の Si の隣のメチレン基(- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$)によるシグナルが観測され、 3.2ppm 付近には、ウレタン結合の隣のメチレン基(- $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2$)によるシグナルが観測されたことからトリエトキシシリル基が導入されたと推察される。

ハイブリッドの TGA 測定の結果から、 $\text{TiOPr}=0.0\text{wt}\%$ では、 250°C 付近から coPCD11 の熱分解および燃焼が始まり、 $350\sim 550^\circ\text{C}$ において末端に導入した未反応シラノール基の燃焼に伴う発熱反応が生じた。 600°C 以上では、ハイブリットに導入されたシリカ導入部はすべて SiO_2 へと酸化反応が進むため、残渣量は一定値を示す。この値は、仕込み時の coPCD11 の両末端のシラノール基がシリカになったと仮定した場合の重量分率とほぼ一致した。また、TiOPr 複合した場合も、 600°C 以上での残渣量と仕込み量から計算した無機量とほぼ一致した。

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、 50°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。TiOPr 複合量が増加すると、この領域の E' 値が高くなり、チタニア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 TiOPr 量の増加とともに低くなっている。これは、マトリックスのコポリマーセグメントのミクロブラウン運動がチタニア量が多くなるとより束縛されるようになるからである。

Fig.3 は、UV-VIS 測定の結果である。TiOPr 未複合フィルムは、紫外線部も透過しているが、TiOPr 複合量 $10\text{wt}\%$ では、人体に有害とされる UV-B(320nm 以下)の紫外線をカットしており、それ以上の TiOPr 複合量になると、可視光線領域の透過率も良好になった。

Fig.4 は、ハイブリッドの屈折率 n_D 及びアッペ数 ν_D の TiOPr 複合量依存性を示す。図には、PHMCD 及び PCHCD のデータ¹⁾も載せてある。 n_D は、TiOPr 未複合では、両ホモ PCD の中間の値を取っており、TiOPr 複合量の増加に伴い直線的に増加するのは、同じ傾向であった。一方 ν_D は減少するが、三者の傾向は、ほぼ同じであった。これは、チタニアの n_D の波長依存性に起因すると考えられる。

以上の結果から、coPCD11 に TiOPr を複合することで、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と共重合の組成を変化させれば、屈折率の制御が出来ることが分かった。

1) 伊掛浩輝, 玉繁千里, 清水 繁, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 高分子論文集, 67, (7), 381-389 (2010).

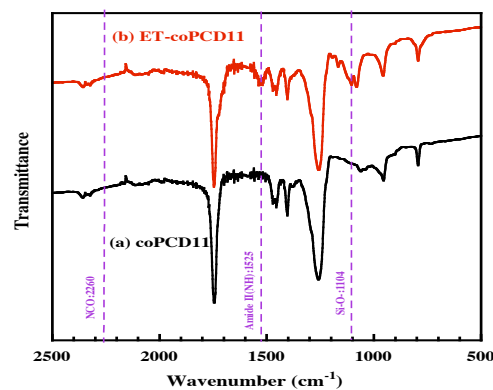


Fig.1 FT-IR spectra of (a) coPCD11 and (b) ET-coPCD11.

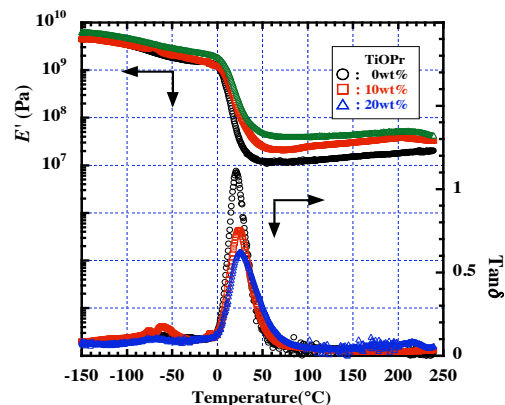


Fig.2 Dynamic viscoelastic properties of coPCD11/TiO₂ hybrid films.

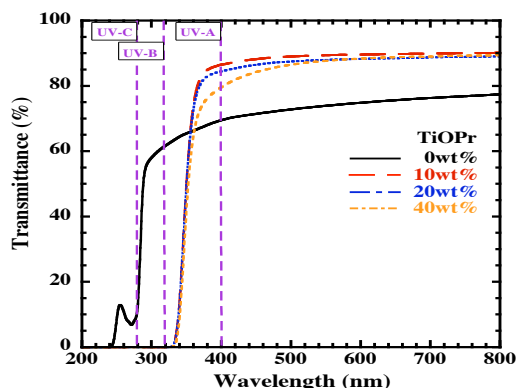


Fig.3 UV-VIS spectra of coPCD11/TiO₂ hybrid films.

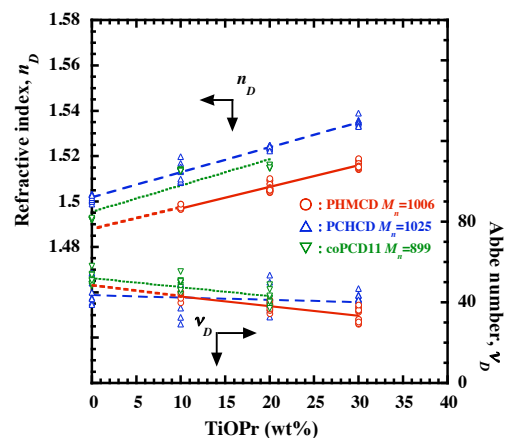


Fig.4 Refractive index and Abbe number of PHMCD($M_n=1006$)/TiO₂, PCHCD($M_n=1025$)/TiO₂ and coPCD11($M_n=899$)/TiO₂ hybrid films.