

有機・無機混成皮膜の作製と評価

材料技術部 ナノ材料チーム

上元好仁

吉岡謙

藤井寿

奥田徹也

化学技術部

深澤宜行

ガラスの断熱性向上のため、ポリビニルアルコールを塗布し、正珪酸エチルを反応させ架橋反応により不溶化させることを検討した。正珪酸エチルの加水分解触媒として硝酸を加えた PVA 皮膜の FTIR スペクトルには、PVA 単独皮膜では認められた第2アルコールに起因する水酸基のピークや、メチレン基のピークがほとんど消失していた。ブロードな水酸基および $-(CH_2)_n-$ と推定されるピークは存在することから、PVA の水酸基や骨格は存在しているものの、PVA の構造が大きく変化したものになっていることを示唆する結果となった。

キーワード：ポリビニルアルコール、正珪酸エチル、FTIR

1 はじめに

ガラスの熱伝導度は、一般的なソーダガラスで $0.55 \sim 0.75 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であり、有機材料に比べて約 $2 \sim 20$ 倍の高い熱伝導度を示す。このためガラス単独では断熱性に問題があり、その断熱性向上を図るため、セラミックや金属コロイド含有の有機フィルムを窓ガラスに貼り付ける施工が行われている。しかしながら、ガラスの形状に合わせた正確な切断加工を初め、施工には熟練を要する問題がある。これに対し、ゲル状の有機膜を塗布・乾燥させれば、より簡便に同様の作用を発現できる。

この場合、作業環境の点から、極力有機溶媒を使用しない材料が望まれる。このような材料の候補として、ポリビニルアルコール (PVA) が考えられる。PVA は水やエタノールに可溶であり、毒性も極めて低く、また、乾燥後も透明度が高い。しかしながら、PVA のままでは耐水性に問題があり、不溶化処理が不可欠である。PVA の不溶化には、アジピン酸等のジカルボン酸や Al や Ti のイソプロポキシド等による架橋反応による不溶化処理が知られているが、作業環境負荷の低減やガラスの透明度の保持、耐久性の観点から、正珪酸エチル ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を架橋剤として用いることを検討した。正珪酸エチルは加水分解によりシリカ (SiO_2) とエタノールを生成し、有害な副生成物を発生しない。また、PVA と反応しないシリカは、PVA 皮膜の強度¹⁾ や耐久性、耐熱性向上に寄与することも期待できる。本報では、PVA と珪酸エチルとの反応に関する FTIR による分析結果について述べる。

2 実験

実験に用いた試薬は、和光純薬製 PVA (重合度約 2000) を用いた。この PVA 試薬 4.00 g をイオン交換水 100.00 g に投入し、ホットスターラーで透明となるまで加熱・攪拌した。また、シリカによる PVA の架橋は、PVA 単位構造 2 個と珪酸エチル 1 分子から生成するシリカが反応する、図 1 に示す構造となることが予測される。正珪酸エチルは和光純薬製の特級試薬を用い、PVA 溶液 1.66 g に対して、正珪酸エチル 0.10 g を加えた。この量は図 1 の構造を仮定した場合、PVA が約 50% 過剰となる値である。さらに、正珪酸エチルの加水分解を促進するため 1N の HNO_3 溶液 0.18 g と、正珪酸エチルの PVA への混合を促進するためエタノール特級試薬 0.16 g を加えた。この混合液を攪拌後、スライドガラス基板上に塗布・一昼夜自然乾燥させた (試料 1)。また、対照試料として、PVA 溶液を塗布した試料 (試料 2)、PVA 溶液 0.83 g と正珪酸エチル 1.01 g 混合液を塗布した試料 (試料 3)、PVA 溶液 0.80 g に濃度 35% の H_2O_2 液 0.10 g を加えた混合試料 (試料 4) を作成した。

これらの試料は、試料 3 では若干のくすみはあるが、乾燥後いずれも透明な皮膜を形成した。試料 3 は正珪酸エチルが図 1 の架橋を行うとして、約 10 倍過剰な量である。

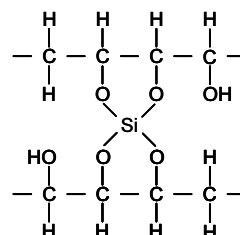


図 1 PVA と正珪酸エチルの架橋構造想定図

形成した皮膜は日本電子製 FTIR JIR100 にて拡散反射法にて分析を行った。分析は分解能 4 cm^{-1} 、検出器 TGS、積算 128 回で行った。

3 結果および考察

3.1 珪酸エチルとPVAの反応

図2に、試料1～3のFTIR測定結果を示す。試料2および3については、吸光度で1.5のオフセットを加えて表示している。試料2のPVA皮膜そのもののFTIRスペクトルは、メチレン基(-CH₂-)および1150 cm⁻¹付近には水酸基と考えられるピークが現れている。これらのピークは試料3のPVAと珪酸エチルの混合液にも同様に認められる。試料3では、PVAのピークに加え、1100 cm⁻¹付近のSi-Oのピークや、-C-SiH₂-C-のシランによるピークと考えられる960 cm⁻¹付近のピークも認められる。これらの結果から、珪酸エチルによる若干の架橋反応は期待できるものの、基本的には珪酸エチルが加水分解したシランやシリカ等とPVAの混合状態であると考えられ、加水分解触媒無しでは反応が進行し難いことを示している。

一方、試料1の皮膜については、2850～2950 cm⁻¹にメチレン基の若干のピークは認められるものの、試料2および3に比べて非常に弱い。また、1150 cm⁻¹付近の水酸基と思われるピークもほとんど消失している。ただし、530～450 cm⁻¹のピークはメチレン基鎖(-CH₂)_n-のピークと考えられ、試料1～3で若干の波数の相違はあるものの、いずれの試料にも認められることから、PVAの基本構造は保たれていると考えられる。ただし、試料1では高波数側にシフトしており、重い官能基の付加や重合が生じている可能性を示している。また、水酸基に起因する3600～2500 cm⁻¹に渡る幅広いピークは試料1でも存在しており、何らかの形態で水酸基は存在している。990 cm⁻¹のピークは-Si-O-R-によるピークと考えられるが、現状では不明である。

3.2 PVAの酸化の影響

試料1に加水分解触媒として添加した硝酸は酸化剤でもあるため、試料1の構造変化が酸化作用によって生じた可

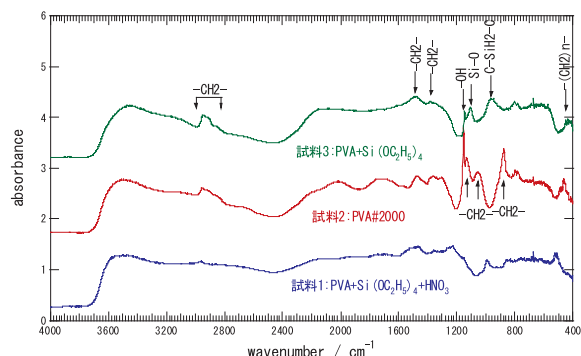


図2 PVAおよび正珪酸エチル混合物のFTIRスペクトル

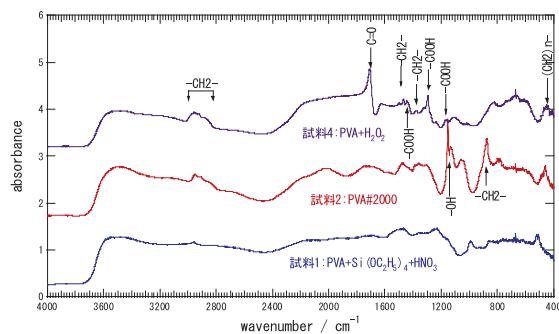


図3 PVAおよびH₂O₂混合物のFTIRスペクトル

能性も考えられる。PVAの酸化による構造変化の影響を調べるため、H₂O₂を添加した試料4についても同様の評価を行った。図3にその評価結果を試料1および2と共に示す。この図も吸光度で1.5ずつオフセットが加えてある。

この図から、試料4では1705 cm⁻¹の強いケトン基(C=O)の生成と、1150 cm⁻¹の顕著なピークの減少が認められる。この結果からも1150 cm⁻¹がPVAの水酸基のピークであることが裏付けられる。通常、PVAのような第2アルコールでは、水酸基のピークは1100 cm⁻¹に現れるが、50 cm⁻¹の高波数シフトは、ポリマー化により生じていると考えられる。

また、試料4のスペクトルでは1440, 1295, 1168 cm⁻¹にカルボン酸と考えられるピークも認められることから、PVA末端の水酸基の酸化や、PVAの主鎖がH₂O₂により切断された可能性も考えられる。しかしながら、試料1とは異なり、2850～2950 cm⁻¹のメチレン基のピークが明確に確認できることや、メチレン基鎖のピーク位置もPVA単独の場合とほぼ同じ結果が得られた。このことから、試料1において、加水分解触媒として添加した硝酸による酸化は、ほとんど生じていないと考えられる。

これらの結果から、試料1のFTIRスペクトルで示唆されるPVAの構造変化は、シリカとPVAの架橋反応によって生じたものと考えられる。

4 まとめ

正珪酸エチルを加水分解触媒の硝酸と共に加えたPVA皮膜は、PVAや正珪酸エチルの混合液から得られた皮膜とは異なるFTIRスペクトルを示した。また、硝酸の酸化作用の影響はほとんど認められず、主として加水分解触媒として作用していた。今後、PVAと珪酸エチルの最適な混合比率や、金属コロイド等の添加による透過率の制御等について、検討を行う予定である。

文献

- 1) 行木啓記, 田中義身; 愛知県工業技術センター報告, 35, 5 (1999).