

酸化チタンナノ粒子を塗布した樹脂の光劣化

材料技術部 ナノ材料チーム 奥田 徹也
吉岡 謙
上元 好仁

酸化チタン水系分散液（平均分散粒子径約 100 nm）を、アクリル樹脂およびエポキシ樹脂に塗布し、酸化チタンの塗布量と紫外線照射による樹脂の光劣化との関係を、E S R等で評価した。その結果、樹脂表面を緻密に被覆する膜形成によって、透明性を維持しながら、材料全体を紫外線から保護する効果を期待できることがわかった。

キーワード：酸化チタン、ナノ粒子、樹脂、光劣化、E S R

1 はじめに

酸化チタン粒子を樹脂基材に塗布することにより、親水性や防汚性能を付与することが期待されているが、最近の粒子のナノ分散技術により、緻密で高い透明性を有する塗膜を形成することが可能となってきている。しかしながら、紫外線及び酸化チタンの光触媒作用による樹脂や塗膜の光劣化が懸念されるため、塗膜の性状と劣化の関係について詳しい検討が望まれている。そこで本報告では、樹脂中のラジカル生成量及び塗膜の経時的な白化現象に注目して、ナノレベルの分散性をもつ酸化チタン粒子膜を樹脂上に形成した場合の光劣化を評価した。

2 実験

2. 1 酸化チタン塗布液および塗布量

酸化チタン塗布液は、酸化チタン（一次粒子径 50 nm 以下）と水と分散剤を混合してビーズ・ミルで分散安定化した水溶液で、平均分散粒子径は約 100 nm である。分散剤によって樹脂へのぬれ性が向上しているため、均一な塗布ができる。塗布液の濃度を 0 wt%、0.5 wt%、3 wt%、10 wt% に調整し、後述する各種の樹脂基材の上に 25 μ l 塗布して試料とした。

2. 2 樹脂のラジカル量の評価法

樹脂としては、紫外線で生成するラジカルをE S Rで直接検出可能な、アクリル樹脂とエポキシ樹脂を選定した。アクリル樹脂の原料は、メタクリル酸メチルモノマーにAIBNを溶解させて、空气中で加温した低粘度のシラップを使用した。エポキシ樹脂の原料は、ビスフェノールA系エポキシ樹脂を、酢酸エチルに溶解した溶液を使用した。

まず、各樹脂原料をカバーガラス(18 mm x 18 mm)に塗布して、乾燥重量約 10 mg の樹脂膜を形成した。次に、この樹脂膜の上に上述の酸化チタン膜を形成した後、各試料に紫外線(波長 254nm・強度 3.4 mW/cm²)を所

定時間照射し、E S R装置(JEOL JES-RE3X)と薄膜試料測定用キャビティを使用して、生成したラジカルの定量を行った。

2. 3 塗膜の白化の評価法

アクリル樹脂製及び石英製の光学測定用セルの側面(10 mm x 32 mm)に、上述の酸化チタン膜を形成した後、温度 24℃・湿度 40% の恒温恒湿室内で、紫外線(波長 254nm・強度 4.0 mW/cm²)を所定時間照射し、透過率と表面の光学顕微鏡像の変化を観察した。

3 結果および考察

3. 1 実験結果

形成した樹脂膜及び酸化チタン膜はいずれも透明で密着性が良く長期間安定であった。図1に、紫外線で生成した樹脂のラジカルをE S Rで定量した結果を示す(縦軸は対数表示)。酸化チタン塗布液の濃度を3wt%まで増加させると、ラジカル量は飛躍的に減少した。すなわち、酸化チタンの紫外線の吸収・散乱性能により、紫外線が遮蔽され、基材の樹脂が保護されていると推定される。

図2に、アクリル製光学セルに酸化チタン膜を塗布した場合の、紫外線照射前と照射 72 時間後の可視光透過率を示す。酸化チタン塗布液の濃度が高いほど、白化が進行せず可視光透明性が保たれている。塗布液濃度10 wt% の場合、波長550nm の透過率は紫外線照射後も85% を保持している。このような高い透明性は、酸化チタン粒子のナノ分散性のためと考えられる。一方、濃度0.5 wt% の場合、紫外線照射前の波長300nm の透過率は50% と大きく、酸化チタン膜が樹脂表面を完全に被覆していないことを示している。

写真(a)は、アクリル製光学セルの上に形成した塗布液濃度0.5wt%の酸化チタン膜の様子で、部分的に細かい粒状化が見られる。写真(b)は、紫外線照射で白化した部分の様子で、0.5wt%の場合には、膜の多くの部分でこのよ

うな凹凸が生じた。紫外線や光触媒で劣化しない石英製光学セルに塗布した場合は、0.5wt% の場合でもこのような白化は全く起きなかった。写真(c) は、濃度3wt%の膜の様子で、塗布の不均一性による干渉縞が生じているが、この倍率では平滑で緻密な膜である。このような緻密な膜は、紫外線照射後も白化しなかった。

3. 2 白化についての考察

酸化チタン層の膜厚を見積るために、酸化チタンはすべて直径Rの球形粒子とし、1辺Rの立方体容積を占有して密に積層していると仮定する。この仮定によると、重量M・密度 ρ の酸化チタンを面積Sに塗布する場合、全部で $M / \{ \rho \cdot (4/3) \pi (R/2)^3 \}$ 個の粒子が、1層当たり S / R^2 個塗布されている。Rを平均分散粒子径の100nmとし、 $\rho = 4.2 \text{g/cm}^3$ 、 $S = 3.2 \text{cm}^2$ 等の数値を使って計算すると、酸化チタン塗布液濃度0.5wt%では約1.5層、3wt%では約10層、10wt%では約35層の酸化チタン層が樹脂表面に形成されている。すなわち、0.5wt%は塗布の不均

一性がない理想の場合に樹脂を完全被覆できる限界の塗布濃度であり、実際は粒子形状や分散粒子径は一律でなく、塗布の不均一性もある。以上のことから、白化の原因として、低濃度塗布液の場合には、塗膜の不均一性のため、基材や基材と塗膜の界面が一部露出し、酸化チタンの紫外線遮蔽機能が効かず、紫外線及び光触媒作用の攻撃を受けて部分的に膜の剥離が生じたと推定される。

4 まとめ

樹脂表面を緻密に被覆する膜厚のナノ分散酸化チタン膜の形成によって、透明性の低下や基材樹脂の劣化を引き起こすことなく、材料全体を紫外線から保護する効果があることがわかった。理想的には1層程度のコーティングが望ましいが、現実的には塗膜の不均一性は避けられないため、ある程度の膜厚が必要であるが、ナノ分散性による塗膜の高い透明性と密着性を活かすことにより、通常よりも厚めの膜厚設計が有効である。

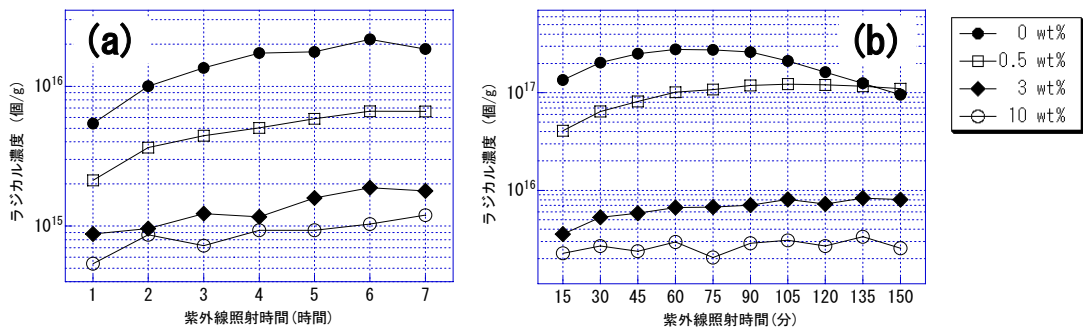


図1 酸化チタンコーティング樹脂の紫外線照射によるラジカル濃度の経時変化

(a) エポキシ樹脂

(b) アクリル樹脂

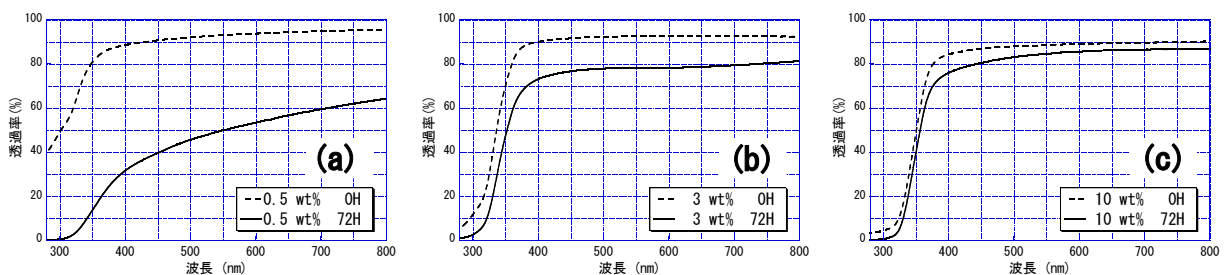


図2 酸化チタンコーティング・アクリル製光学セルの紫外線照射前と照射72時間後の透過率

(a) 0.5wt%

(b) 3wt%

(c) 10wt%

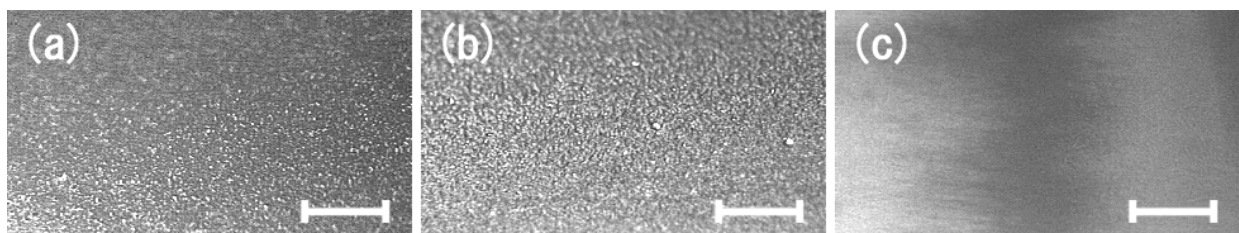


写真 酸化チタンコーティング・アクリル製光学セル表面の光学顕微鏡写真(スケールは50 μm)

(a) 0.5wt% (紫外線照射前)

(b) 0.5wt% (紫外線照射後)

(c) 3wt% (紫外線照射後)