

博士学位論文

ナノ粒子分散技術を用いた
高屈折透明ナノコンポジット材料の開発

2009年 9月 (平成21年)

広島大学大学院工学研究科
物質化学システム専攻 博士課程後期

武田 正良

目次

| | |
|------------------------|----|
| 第1章 緒論 | 1 |
| 1.1 研究背景 | 1 |
| 1.1.1 概論 | 1 |
| 1.1.2 光学レンズ | 2 |
| 1.1.3 液晶ディスプレイ中の光学材料 | 3 |
| 1.2 既往の研究 | 4 |
| 1.2.1 ナノコンポジット材料 | 4 |
| 1.2.2 均一粒子径を持つ樹脂球 | 6 |
| 1.3 既往の研究の問題点 | 9 |
| 1.4 本研究の目的 | 10 |
| 1.5 本論文の構成 | 11 |
| (参考文献) | |
| 第2章 ナノ粒子の分散技術 | 22 |
| 2.1 緒言 | 22 |
| 2.2 実験方法 | 22 |
| 2.2.1 材料 | 22 |
| 2.2.2 分散剤の選定 | 23 |
| 2.2.3 ナノ粒子の分散 | 23 |
| 2.2.4 ナノ粒子分散液の評価方法 | 24 |
| 2.3 実験結果および考察 | 24 |
| 2.3.1 分散剤の選定 | 24 |
| 2.3.2 チタン酸バリウムのビーズミル分散 | 26 |
| 2.3.3 酸化チタンのビーズミル分散 | 27 |

| | |
|--------------------------------|----|
| 2.4 結言 | 29 |
| (参考文献) | |
| | |
| 第3章 ナノコンポジット樹脂膜および樹脂球の合成 | 43 |
| 3.1 緒言 | 43 |
| 3.2 実験方法 | 43 |
| 3.2.1 材料 | 43 |
| 3.2.2 ナノコンポジット樹脂膜の作製および評価方法 | 44 |
| 3.2.3 ナノコンポジット樹脂球の作製および評価方法 | 44 |
| 3.3 実験結果および考察 | 45 |
| 3.3.1 ナノコンポジット樹脂膜 | 45 |
| 3.3.2 ナノコンポジット樹脂球 | 46 |
| 3.4 結言 | 47 |
| (参考文献) | |
| | |
| 第4章 溶媒置換法を用いた高濃度ナノコンポジット材料の合成 | 52 |
| 4.1 緒言 | 52 |
| 4.2 実験方法 | 52 |
| 4.2.1 材料 | 52 |
| 4.2.2 有機溶剤中でのナノ粒子の分散および評価方法 | 53 |
| 4.2.3 高濃度ナノコンポジット樹脂膜の合成および評価方法 | 54 |
| 4.2.4 高濃度ナノコンポジット樹脂球の合成および評価方法 | 55 |
| 4.3 実験結果および考察 | 56 |
| 4.3.1 有機溶剤中でのナノ粒子の分散 | 56 |
| 4.3.2 高濃度ナノコンポジット樹脂膜の合成 | 57 |

| | | |
|-------|-------------------------|----|
| 4.3.3 | 高濃度ナノコンポジット樹脂球の合成 | 59 |
| 4.3.4 | ナノコンポジット樹脂球の配列膜の作製および評価 | 60 |
| 4.4 | 結言 | 61 |
| | (参考文献) | |
| 第5章 | ナノコンポジット樹脂球の粒子径均一化 | 71 |
| 5.1 | 緒言 | 71 |
| 5.2 | 実験方法 | 71 |
| 5.2.1 | 材料 | 71 |
| 5.2.2 | ナノ粒子の分散 | 72 |
| 5.2.3 | SPG 膜乳化法による樹脂球の合成と評価方法 | 72 |
| 5.3 | 実験結果および考察 | 73 |
| 5.3.1 | ナノ粒子の分散 | 73 |
| 5.3.2 | ナノ粒子分散モノマーの SPG 膜乳化 | 74 |
| 5.3.3 | 高濃度ナノコンポジット均一樹脂球の作製 | 76 |
| 5.4 | 結言 | 77 |
| | (参考文献) | |
| 第6章 | 結論 | 86 |
| | 謝辞 | 90 |

第1章 緒論

1.1 研究背景

1.1.1 概論

樹脂材料はその柔軟な加工性，軽量な性質からあらゆる場面で利用されている。自動車や航空機，家庭用品や事務用品など様々である。さらに樹脂の中には，その高い透明性を利用した製品も多い。例えば，メガネやコンタクトレンズなどの光学レンズである。以前では，ガラスが主に利用されていたが，近年では，その軽量性などの理由より樹脂材料が利用されるようになった。今後もさらに軽量で薄型なレンズに期待がかかっている。同様に電子材料においても樹脂の役割は大きい。その一つが液晶ディスプレイ（LCD）の光学フィルムである。現在，テレビ，パソコン，携帯電話などあらゆる電子機器に LCD が使われており，その世界市場は，2007 年に 10 兆円を越えたと言われている。バックライトの高効率化，低コスト化は今後の LCD 市場の更なる拡大を約束するものと考えられる^[1]。

一方で，近年，あらゆる分野においてナノテクノロジーが見られるようになった。特に医薬，光学，電子などの分野では，1次粒子がナノサイズであるナノ粒子を樹脂などの担体に混合するナノコンポジット材料が注目を集めている^{[2]～[7]}。それは粒子サイズがミクロンオーダー以上である従来の複合材料と比較して，ナノ粒子は質量単位の粒子数が非常に多く，粒子が持つ性質を強く発現できるためである。さらに注目すべき点は，粒子をナノレベルまで分散させることにより，可視光の散乱を受けにくくなることである。ミクロンオーダーの粒子を透明な材料に分散しても粒子による光の散乱のため透明とはならないが，ナノオーダーの粒子を分散させると，材料の透明性を維持することができる。

本研究においては，このナノ粒子分散技術を光学レンズや LCD のバックライ

トへ応用し、その高効率化、低コスト化を目指すものである。

1.1.2 光学レンズ

我々の実生活において、身近な光学レンズと言えば、眼鏡やコンタクトレンズが思い出される。これらの製品は、材料、成形、研磨加工、染料、表面処理（ハードコート膜・反射防止膜）といった技術が相互に関連しあって完成されたレンズになっている。眼鏡レンズ材料は、ガラスと樹脂に分けられるが、日本国内の樹脂化率は90%を超えるまでに至っている。これは、樹脂レンズが軽量で割れにくいという基本的特徴だけによるものではなく、材料の高屈折率化による薄型化・軽量化や染料レンズへの市場ニーズの変化、ハードコート膜およびその表面に施す反射防止膜の蒸着技術の進歩によるレンズ品質の向上、設計・加工技術の向上にあると考えられる⁽⁸⁾。

樹脂レンズにおける高屈折率化の歴史はまだ浅い。樹脂製レンズ市場は、1970年代前半に開発された屈折率1.50のジエチレングリコールビスアリルカーボネートという素材からスタートし、その軽量性、易加工性、安全性およびファッション性など優れた面を持ち、急速に発展してきた。その後、1982年に、臭素置換したビスフェノールAを主骨格に有したメタクリレートとスチレンの共重合体による屈折率1.60の樹脂が上市され、更なる軽量化・薄型化を可能とした。現在においては、屈折率1.70以上の樹脂材料も開発がなされているが、高コストであり、樹脂のみによる高屈折率化には限界があるとされている。

このような背景から、より安価な樹脂材料を用いて更に屈折率の高い材料を開発することは、眼鏡レンズやコンタクトレンズの更なる軽量化・薄型化を図ることができ、大きな期待がかかっている。

1.1.3 液晶ディスプレイ中の光学材料

液晶パネルには、ガラス基盤、透明電極のITO (Indium Tin Oxide)、ポリシリコンのTFTなどの無機材料の他に、液晶、配向膜、カラーフィルター、各種フィルムなどの多くの有機化合物が使われている。図 1-1 に一般的に使われている LCD の断面図を示す。LCD は液晶パネルと各種光学フィルムおよびバックライトユニットから構成されている。バックライトからの光源は、反射層、動光板を通り、面に対して一様な光とするために光拡散フィルムを通過した後、プリズムシートにより輝度を向上する。このようにして得られた光は液晶層を通過することにより、実際目にする画像を作り出し、さらに無反射フィルムなどいくつかの光学フィルムを通過して、画面外側へ出される。このように LCD は非常に多くの光学フィルムから構成されている。図 1-2 に液晶テレビにおける製造コストの内訳を示す。バックライト本体が 28 %、インバータと電源回路などが 16 %で、バックライトユニットはトータルで約 44 %を占めている。このようにバックライトは LCD にとって、極めて重要な部品であるといえる。さらに、バックライト本体 28 %の約半分を光拡散フィルム (拡散板)、プリズムシート、輝度向上フィルム (プリズムシート) などの光学フィルムが占めている。このことから、これら光学フィルムの高効率化は、バックライトの効率化、あるいは液晶ディスプレイ全体の高性能化、低コスト化、薄型化へとつながると考えられる^[9, 10]。

LCD を構成する光学フィルムの中で、光拡散フィルムは光源からの光を画面全体に一様な光を提供する役割を担っている。現在使用されている光拡散フィルムの原理を図 1-3 に示す。図 1-3 (a)のバルク拡散は、基材の PET に粒子径 2~8 μm の拡散剤を練り込んで分散させたフィルムである。図 1-3 (b)は表面に凹凸を付けた拡散フィルムである。図 1-3 (c)はアクリルなどの樹脂球を表面にコートした拡散フィルムである。高い光拡散性のためには、光源からの光が通

過する界面が多いほど有効であることから、図 1-3 (c)のような拡散剤ビーズをコートしたフィルムが一般的に光拡散フィルムとして用いられている。現在、拡散剤ビーズの材質としては、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリメタクリル酸ブチル、スチレンなどがあり、積水化成からは「テクポリマー」、綜研科学からは「ケミスノー」の名前で販売されている。また、耐熱性や化学的安定性に優れている球状シリカ、炭酸カルシウム、タルクなどの無機拡散剤もなども検討されている。^[11]

一般的な光拡散フィルムは、ポリレチレンテレフタレート (PET) 上に、アクリル系樹脂球をバインダーによりコートしている。このとき使用される樹脂球は、光拡散性を向上させる目的から、できるだけ高屈折率のものが望まれている。また、フィルムによる光のロス光源のエネルギー効率の低下となるため、樹脂球は可視光領域に対して透明であることが求められている。現在、これらの樹脂球は、有機物のみから成るポリマーから合成されているが、その屈折率は 1.5~1.6 程度が限界である。積水化成の「テクポリマー」(図 1-4) はその形状を球状から両凸レンズ状にすることで光拡散性を向上させているが、やはり有機物のみから構成されているので、その屈折率には限界がある。高い光拡散性を得るには、より高い屈折率が望まれている。さらに現在の樹脂球はその粒子径は不均一であり、ディスプレイ上に光のムラを生じる原因となっている^[12]。より高い光拡散性を得るためには、高屈折率で透明な均一樹脂球を用いることが必要となってくる。

1.2 既往の研究

1.2.1 ナノコンポジット材料

従来から、有機材料と無機材料を複合化した材料が利用されている。これは、有機材料、無機材料のそれぞれに無い性質を補うためである。例えば、炭素織

維を用いた複合樹脂材料では、その優れた性質から、テニスラケットから航空機など幅広く実用化されている（図 1-5）。これは、無機材料である炭素繊維が軽量であり高い強度を持っている一方で、有機材料である樹脂ポリマーは、その柔軟な加工性に優れているので、結果生成される複合材料は、全体として軽く高強度を有し加工性に優れた材料となる。このような複合材料は、工業分野に限らず、食品や医薬品などあらゆる分野で応用されているが、複合化する無機材料は大きいものでは数 mm 程度あり、小さいものでも数 μm 程度である場合が多い。

近年では、ナノテクノロジーの一環として、無機材料として無機ナノ粒子を用いたナノコンポジット材料が注目されており、数多くの研究がなされている^{[2]~[7]}。無機ナノ粒子は、1次粒子径がナノスケールであり、その表面積は非常に大きいものとなるため、無機粒子が本来持つ性質をより強く発現することができる。図 1-6 および図 1-7 にナノ粒子の概要を示す。さらに、ナノスケールまで分散することによって、可視光に対して透明になることが考えられる。これは、粒子径を可視光の波長（約 380~780 nm）よりも小さくすることによって、光が粒子によって散乱しなくなるためである。このような透明性を持ったナノコンポジット材料は、光透過性が必要な LCD の光学フィルムのような光学材料への応用が期待される。

透明なナノコンポジットポリマー材料を作製するためには、各々のポリマーに応じたモノマー中で無機ナノ粒子をナノスケールまで分散したモノマー溶液を作製する必要がある。このようなナノ粒子分散液を作製する方法は、図 1-8 に示すように大別すると、分散媒中で無機ナノ粒子を合成するボトムアップ方式および既存の合成無機ナノ粒子を分散媒に分散させるトップダウンの方式がある^[13]。前者の方式は、主にゾルゲル法が主流であり、この方法によるナノコンポジット材料の作製事例が数多く報告されている^[14]。この方法は比較的温和

で安価な条件で行うことができ、作製した無機ナノ粒子分散液中の無機ナノ粒子は、比較的1次粒子の状態安定しているのが優れていると言える。しかしながら、ゾルゲル法を利用する際は、通常アルコールなどの溶媒中で行うことが多く、後段としてモノマーへの置換方法を検討する必要があり、また、無機ナノ粒子のプリカーサーの種類にも限りがある。これに対して、後者の方式では、多種類の無機ナノ粒子を利用することができ、分散媒としてモノマーを用いることで、直接分散液を作製できる。これらの点で、最終的に工業化を考慮すると、トップダウンの方式の方が望ましいと考えられる。

トップダウン方式で透明無機ナノ粒子分散モノマーを作製するためには、2つの技術的課題がある。1つは、無機ナノ粒子の分散である。エネルギー安定性の理由から、無機ナノ粒子をナノスケールまで分散することは容易なことではない^[15]。2つ目は、非水系であるモノマー中に無機ナノ粒子をナノスケールで安定分散させるためには、用いる分散剤の選定が非常に難しい点である^[16]。1つ目の課題については、近年50 μm以下の微小ジルコニアビーズを用いたビーズミルにより、無機ナノ粒子をほぼ1次粒子まで分散することが可能となった^[17]。ビーズミルの外観および分散システムを図1-9および図1-10に示す。余田らは、水溶液中でナノシリカ粒子の分散についてのビーズミル分散条件を検討している^[18]。また、院去らは、ビーズミルを用いて酸化チタンナノ粒子を水溶液中で1次粒子まで分散できることを報告している^{[19][20]}。しかしながら、最終的に光学材料への応用を考えると、非水系であるモノマーへ分散が重要となる。

1.2.2 均一粒子径を持つ樹脂球

ポリマー樹脂球は材料の種類が豊富で多様性があり、それぞれがプラスチック材料としての特徴を備えているほか、製造方法の選択により幅広い粒子径の

範囲での微粒子化が可能であることや、無機物、有機物、金属、セラミックスなど他の材料との複合化により高機能化できるという特徴がある。近年では、高機能化のための技術開発が進み、その用途が拡大している。

一般的なポリマー微粒子の調製方法は、ポリマーの重合時に反応系において微粒子化させる化学合成的な方法（乳化重合、分散重合、懸濁重合など）、ポリマーを機械的に粉砕する方法、晶析法の 1 つであるポリマーの溶液を貧溶媒と混合することによってポリマー微粒子を再沈殿させる方法などが一般的である。

これらのポリマー微粒子は、薬物送達システム（DDS）に代表される医薬・農薬分野をはじめ、検査・診断、化粧品、塗料、接着・粘着、樹脂やフィルム改質などの分野に、また、最近では電子・情報産業分野でも重要な役割を果たしている（図 1-11）。前述の光拡散フィルムは、大型液晶テレビやモニタ、ノートパソコンなどのバックライトからの光を均一に散乱させ、輝度を向上させる目的で用いられている。光拡散フィルムは、PET 樹脂などの透明フィルム上に、光拡散剤がコーティングされているが、使用される光拡散剤は、高い透過性および拡散性を持つ必要がある。この目的において、ポリマー微粒子は透明性が高く最適な材料といえる^[22]。

ポリマー微粒子の中でも、その粒子径が均一である樹脂球の需要が拡大している。均一樹脂球は、トナー用添加剤、電子ペーパー用粒子、インクジェット用粒子、文具用粒子、セラミック空孔形成剤、化粧品などに幅広く必要とされている。最近では、前述の光拡散フィルムや無反射フィルム用の樹脂球にも均一性が求められている（図 1-12）。光拡散フィルムにおいては、粒子径 3~30 μm くらいの均一樹脂球が使用されており、輝度の向上と光学特性、視野角、色調などの光学性能が向上している。無反射フィルムにおいても、光透過性の高いミクロンサイズの均一樹脂球を、球状粒子の一部がフィルム表面に突起状にできるように固定し、巻き取りフィルムのブロッキングを防止するために使用され

ている。

均一樹脂球を作製する方法はいくつか考えられる。乳化重合法では、粒子径 $0.2 \mu\text{m}$ 以下の単分散樹脂球を作製することができる。マイクロチャネル懸濁重合法では粒子径 $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 以上の単分散樹脂球を作製できる。また、懸濁重合により多分散の樹脂球を作製しておき、分級操作により均一化させる方法も考えられる。これらの中で光拡散フィルムのような用途展開を想定すると、乳化重合法では作製される樹脂球の粒子径が小さすぎ、分級操作は CV 値 5 % 以下で均一性は優れているものの非常に時間を要しコスト高ともなる（特に水ひ分級では数ヶ月以上となることが多い）。また、マイクロチャネルによる方法も生産性においては難点となる^[23]。

以上の点を考慮すると、光拡散フィルムのような光学材料用の樹脂球の作製では、SPG 膜乳化法が適していると思われる。SPG とは、シラス石灰やホウ酸を添加し $1350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 前後の温度で基礎ガラスを合成・成形し、塩酸などで処理することでできるガラス多孔体のことである。この SPG 表面には、ミクロンサイズの均一な細孔を有しており、その細孔径は自由に変えることができることから、機能性ガラスとして応用されている。その応用例の一つが SPG 膜乳化法である^[24]。

SPG 膜乳化法の概要は次のとおりである（図 1-13）。モノマーのような非水系の分散相を窒素ガスなどで圧力を加えることによって、SPG 膜の均一細孔へ押し出される。押し出された分散相は、外部を循環している水系の連続相で乳化し液滴となる。このとき、SPG 膜の細孔径の均一性が高いことから押し出される液滴も均一化される。ポリマーの均一樹脂球の作製において、この SPG 膜乳化法は、操作方法が簡便であり、所要時間も比較的短く、モノマーや油の均一化において優れた方法として従来から使用されている^[25]。

無機ナノ粒子など分散させたモノマーにおいては、均一樹脂球の作製は一転

して難しくなる。それは、モノマー中の分散剤の存在である。SPG 膜表面は、主にシリカから構成されており親水性となっている。この親水性が均一化において重要となっている。また、分散剤は、無機ナノ粒子がモノマー中で安定的に存在するために必要であるが、モノマー中に遊離した分散剤は、親水基側が SPG 膜表面に吸着し、SPG 膜表面を疎水化してしまう。このため、SPG 膜上でモノマーの押し出し制御が困難となるので、均一化が阻害されることになる。このような SPG 膜の分散剤による濡れ性を制御することによって、無機ナノ粒子が分散したコンポジット系においても均一樹脂球が作製可能になると考えられる。Supsakulchai らは、酸化チタンが分散した分散相にヘキサデカンやヘキサデカノールなどを添加することによって、分散剤が SPG 膜表面へ吸着することが抑制されることを見出した^{[26] ~ [28]}。これは、添加したヘキサデカンやヘキサデカノールが分散相の疎水性を増加させる働きをしているからである。このように作製した酸化チタンコンポジット樹脂球は、CV 値 10~20 %の均一性を有していたが、酸化チタンの含有量は数 wt%程度であった。また、酸化チタンの分散も超音波分散によるものであるため、ナノスケールの分散とはいえないため、樹脂球によって酸化チタン濃度の偏りがあった。屈折率を向上させた光拡散フィルム用の樹脂球として使用するためには、数 10 wt%の無機ナノ粒子濃度が必要であると考えられるため、高濃度においても均一性のあるコンポジット樹脂球の作製が必要となってくる。

1.3 既往の研究の問題点

ここまで述べてきたように、光学レンズや液晶ディスプレイなどの光学材料（光拡散フィルム）では、より透明で屈折率の高い材料が望まれている。現在、屈折率 1.7 を超えるような樹脂材料が存在するが、非常に高価であるためあまり一般的に市場化されていない。いかに安価な樹脂材料を用いて高屈折率化

するかがポイントとなる。この点において、屈折率の高い無機ナノ粒子を樹脂に添加することで屈折率を高めることができるが、単に添加するだけでは透明性を低下させることになり、光学材料としては使うことができない。さらに高屈折率化するためには高濃度の無機ナノ粒子を分散する必要があるが、分散機などの制約により、単純に高濃度化することは困難である。

また、光拡散フィルムにおいては、拡散剤として用いる樹脂球の粒子径が不均一であるために、ディスプレイ上に光のムラを生じてしまう。この問題を解決するためには、均一粒子径を持つ樹脂球の作製が必要となってくる。SPG 膜乳化法により均一粒子径を持つ液滴の作製は可能であるが、均一分散された無機ナノ粒子を含むコンポジット系では、分散剤が存在するため、均一化が非常に困難になる。

1.4 本研究の目的

以上のことを踏まえて、本論文では無機ナノ粒子を樹脂中へ均一に分散させた高屈折で透明なナノコンポジット樹脂膜および樹脂球を開発することを目的とする。

この目的を達成するために、まず、高屈折無機ナノ粒子を樹脂の前駆体であるモノマーへナノスケールまで分散し、透明性のある無機ナノ粒子分散モノマーの作製方法を検討する。続いて、この透明な無機ナノ粒子分散モノマーを重合して、ナノコンポジット樹脂膜および樹脂球を合成する。さらに、高屈折樹脂材料を作製するために、無機ナノ粒子の高濃度分散方法および重合方法を検討する。最後に、SPG 膜乳化法を応用することにより、均一な粒子径をもつナノコンポジット樹脂球の作製についても検討する。

1.5 本論文の構成

図 1-14 に本論文の構成図を示す。本論文は、緒論を含めて全 5 章でまとめる。

第 1 章では、本研究の概要として、従来の光学レンズや LCD 用の光学フィルムの問題点について触れ、その解決法として、ナノコンポジット材料を提案した。

第 2 章では、透明な無機ナノ粒子分散モノマーの作製を行った。安定な分散液を得るために、系に対して適切な分散剤の選定を行い、ビーズミル分散機により高度分散を行った。

第 3 章では、作製した分散モノマーを樹脂膜・樹脂球へ重合する技術を開発する。作製したコンポジット樹脂膜については、その屈折率および透過率などを測定し、コンポジット樹脂球では、その耐溶剤性や圧縮強度などを測定し、電子顕微鏡による樹脂球内部の観察をおこなった。

第 4 章では、前章まででは作製できなかった高濃度無機ナノ粒子コンポジット材料を作製する技術を開発する。後述する溶剤置換法を考案し、40 wt% 以上の高濃度無機ナノ粒子コンポジット材料を開発した。

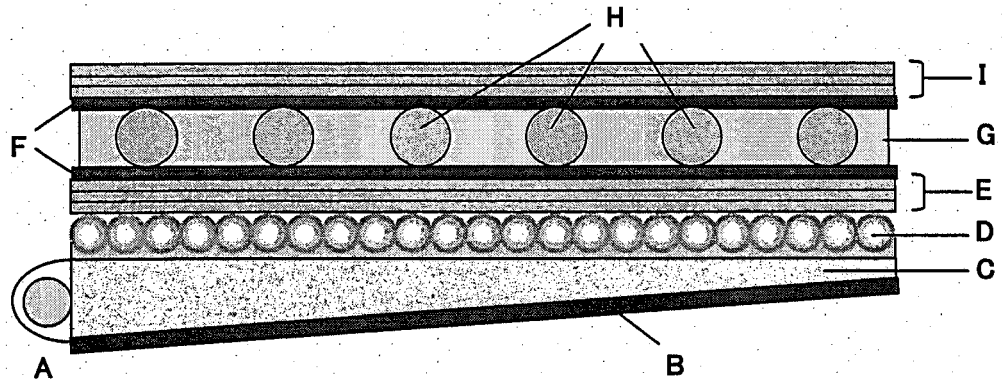
第 5 章では、液晶ディスプレイの光学フィルムへの応用を見据えて、前章までに作製した無機ナノ粒子コンポジット樹脂球の粒子径の均一化を検討する。均一化の方法としては、後述するシラスポーラスガラス (SPG) 膜乳化法を用いて、コンポジット系での作製について検討した。

〔参考文献〕

1. 東レリサーチ調査研究部, 液晶バックライトの最新技術, 1 (2008)
2. W. Postthumus, P. C. M. M. Magusin, J. C. M. Brokken-Zijp, A. H. A. Tinnemans and R. van der Linde, *J. Colloid Interface Sci.*, 269, 109 (2004)
3. M. W. Daniels and L. F. Francis, *J. Colloid Interface Sci.*, 205, 191 (1998)

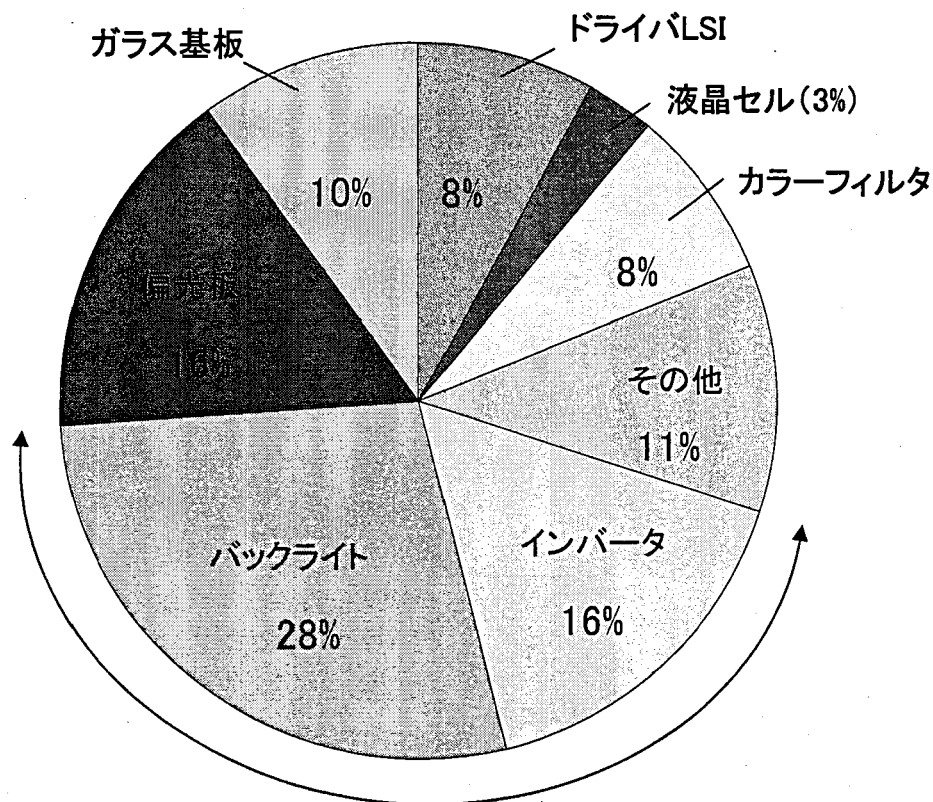
4. Y. Wang, S. Lim, J. L. Luo and Z. H. Xu, *Wear*, 260, 976 (2006)
5. E. Tang, G. Cheng and X. Ma, *Powder Technol.*, 161, 209 (2006)
6. M. Bialk, O. Prucker and J. Ruehe, *Colloid Surf. A*, 198-200, 543 (2002)
7. N. S. Leyland, J. R. G. Evans and D. J. Harrison, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 1 (2002)
8. 井手文雄, プラスチックハードコート応用技術, 106 (2009)
9. 東レリサーチ調査研究部, 液晶バックライトの最新技術, 39 (2008)
10. 東レリサーチ調査研究部, 液晶バックライトの最新技術, 289 (2008)
11. 東レリサーチ調査研究部, 液晶バックライトの最新技術, 277 (2008)
12. T. Goto and M. Nakamura, Japan Patent No.2008-250129
13. M. Koizumi, Y. Sakka, K. Chujo and K. Niihara, CMC Publishing Co., Ltd. (2001)
14. G. Carotenuto, Y. Her and E. Matijeve, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2929 (1996)
15. 白井進之助, *New Technology and Application of Dispersion and Emulsion Systems*, 89 (2006)
16. 佐藤達雄, *New Technology and Application of Dispersion and Emulsion Systems*, 114 (2006)
17. 院去貢, 博士論文 (2007)
18. H. Yoden and N. Itoh, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 41, 457 (2004)
19. M. Inkyo and T. Tahara, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 41, 578 (2004)
20. M. Inkyo, T. Tahara, F. Iskander, C. J. Hogan Jr. and K. Okuyama, *J. Colloid Interface Sci.*, 304, 535 (2006)
21. M. Takeda, E. Tanabe, T. Iwaki, A. Yabuki and K. Okuyama, *J. Soc. Powder Technol., Jpn.*, 45, 23 (2008)

22. 東レリサーチ調査研究部, ポリマー微粒子の最新技術動向, 1 (2008)
23. 東レリサーチ調査研究部, ポリマー微粒子の最新技術動向, 98 (2008)
24. SPG テクノ(株)ホームページより (2008)
(http://www.spg-techno.co.jp/00_j/spgtec/index.html)
25. 尾見信三, *New Technology and Application of Dispersion and Emulsion Systems*, 844 (2006)
26. A. Supsakulchai, G. H. Ma, M. Nagai and S. Omi, *J. Microencapsulation*, 19, 425–449 (2002)
27. A. Supsakulchai, G. H. Ma, M. Nagai and S. Omi, *J. Microencapsulation*, 20, 1–18 (2003)
28. A. Supsakulchai, G. H. Ma, M. Nagai and S. Omi, *J. Microencapsulation*, 20, 19–33 (2003)



- A:光源 B:反射板 C:導光板 D:光拡散フィルム
 E:プリズムシート・偏光板・位相差板 F:ガラス基盤
 G:液晶 H:スペーサー I:位相差板・偏光板・無反射フィルム

図 1-1 液晶ディスプレイの断面構成図



バックライトユニット:44%

図 1-2 液晶テレビの製造コスト内訳

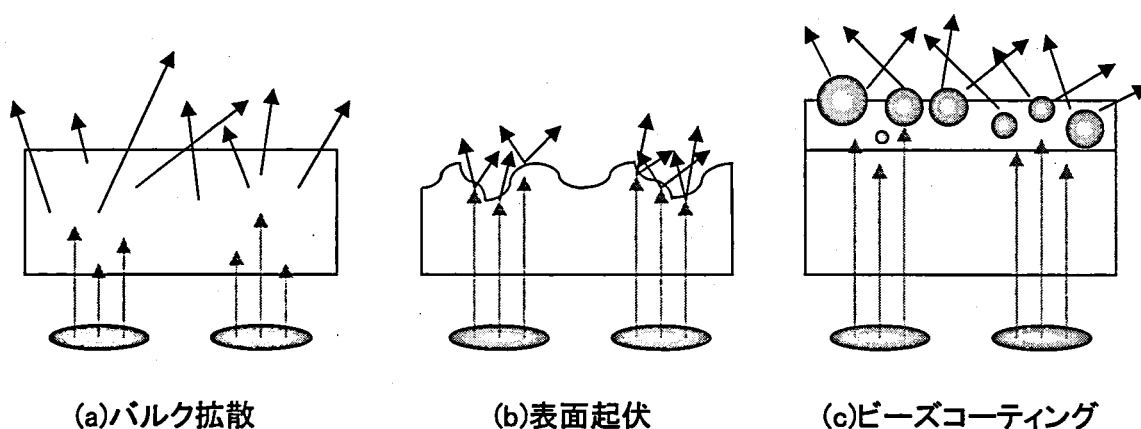


図 1-3 光拡散フィルムの種類

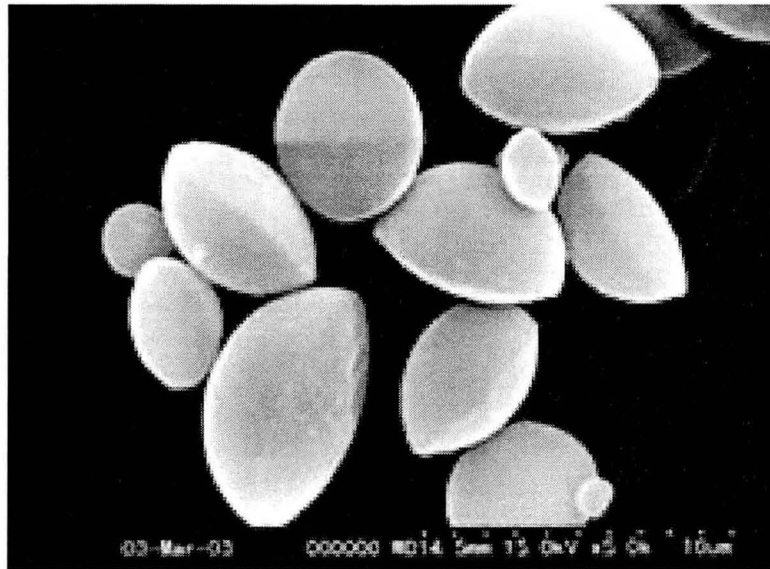


図 1-4 テクポリマーの形状 (積水化成工業(株)ホームページより)

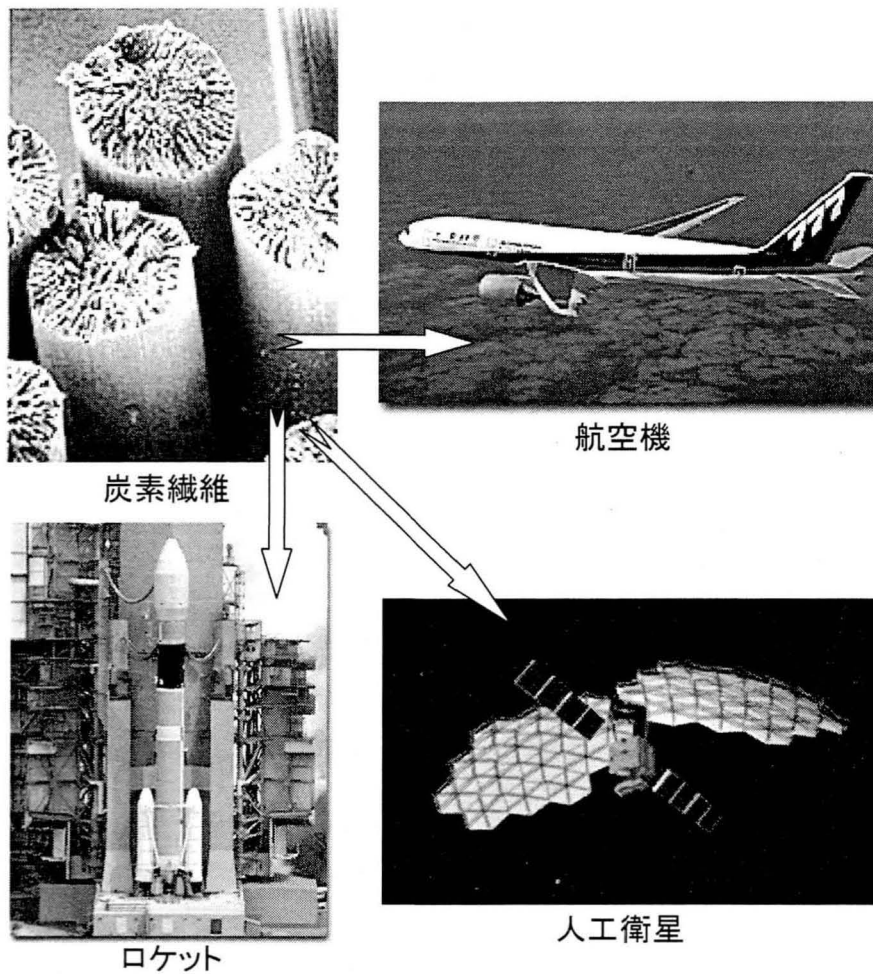


図 1-5 炭素繊維の応用例 (炭素繊維協会ホームページより)

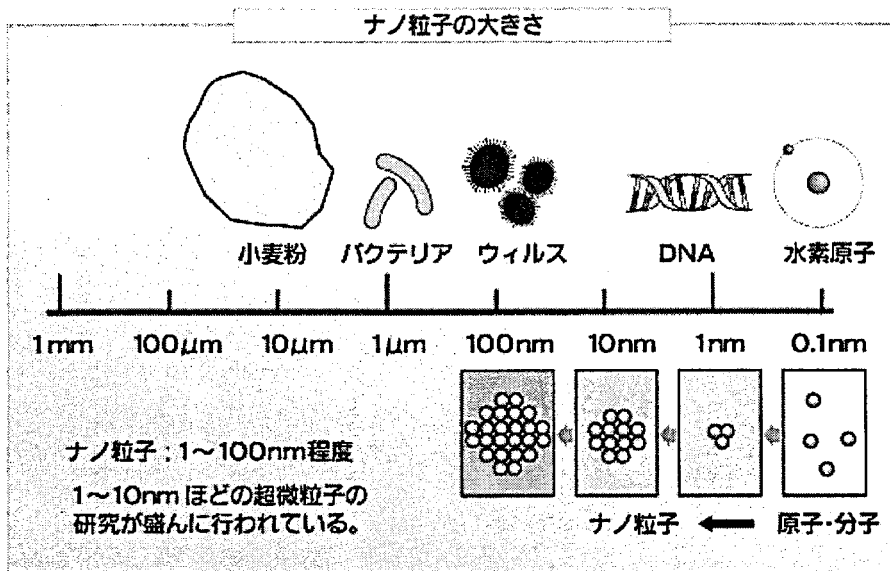
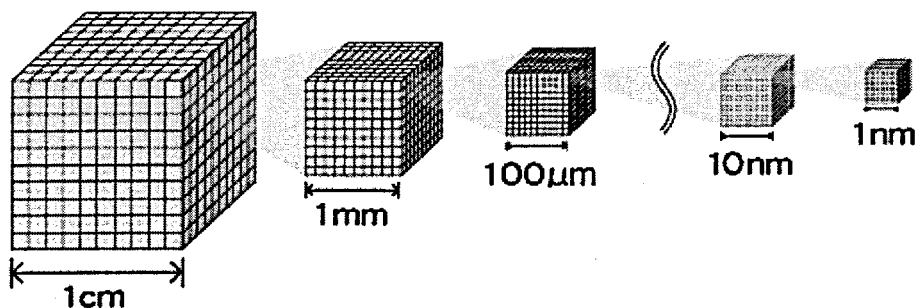


図 1-6 ナノ粒子の大きさ

((独)新エネルギー・産業技術総合開発機構ホームページより)



1cmの立方体(固体)を微細に分割して1µmの立方体の粒子にすると、個数は1兆倍に、表面積は1万倍になる。1nmにするとさらに桁が上がる。ふつう、酸化などの反応は物質の表面でおこるため、表面積が大きいほど反応は進む。また、超微粒子にすると原子の結合や作用に変化がおき活性度が非常に上がる。この表面積の増大と活性度の高まりで反応性は飛躍的に増大する。

図 1-7 ナノ粒子の大きさと高活性の関係

((独)新エネルギー・産業技術総合開発機構ホームページより)

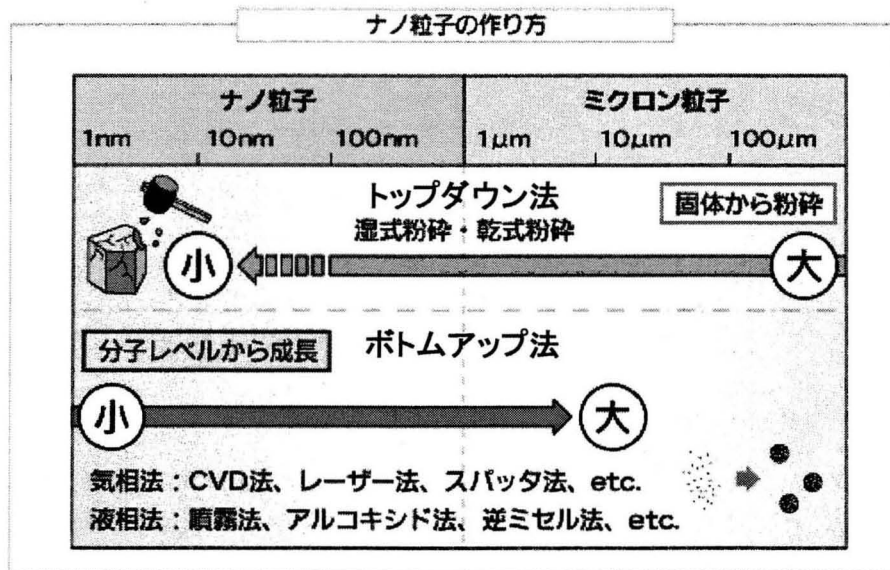


図 1-8 ナノ粒子の合成方法
 ((独)新エネルギー・産業技術総合開発機構ホームページより)

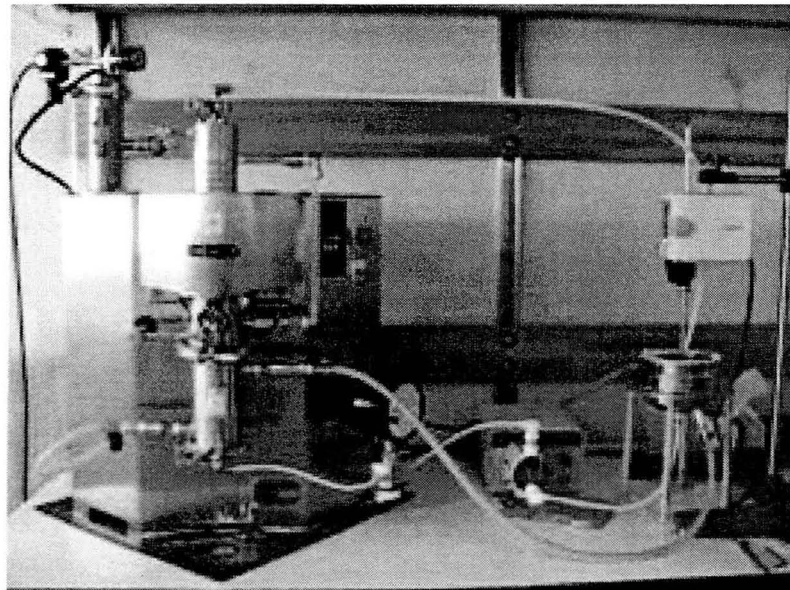


図 1-9 ビーズミルの概観写真

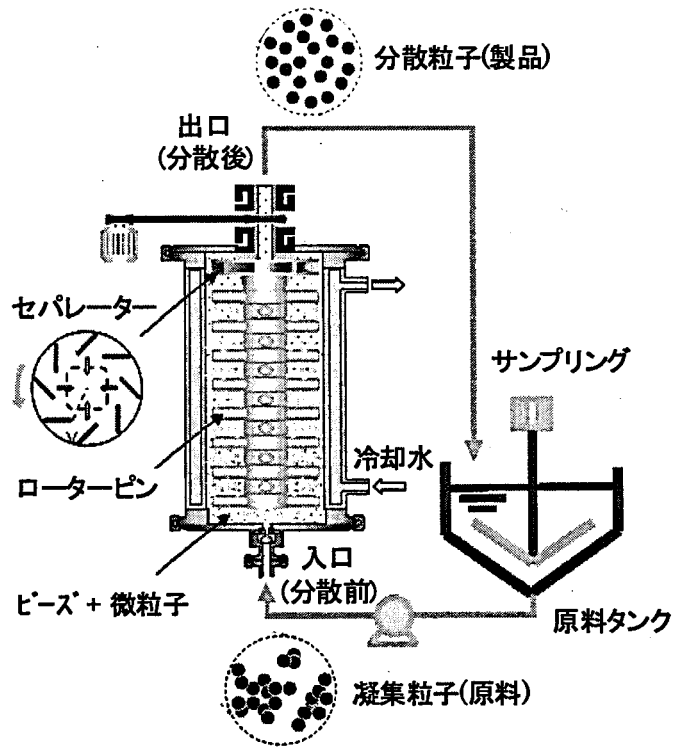


図 1-10 ビーズミル分散の流れ

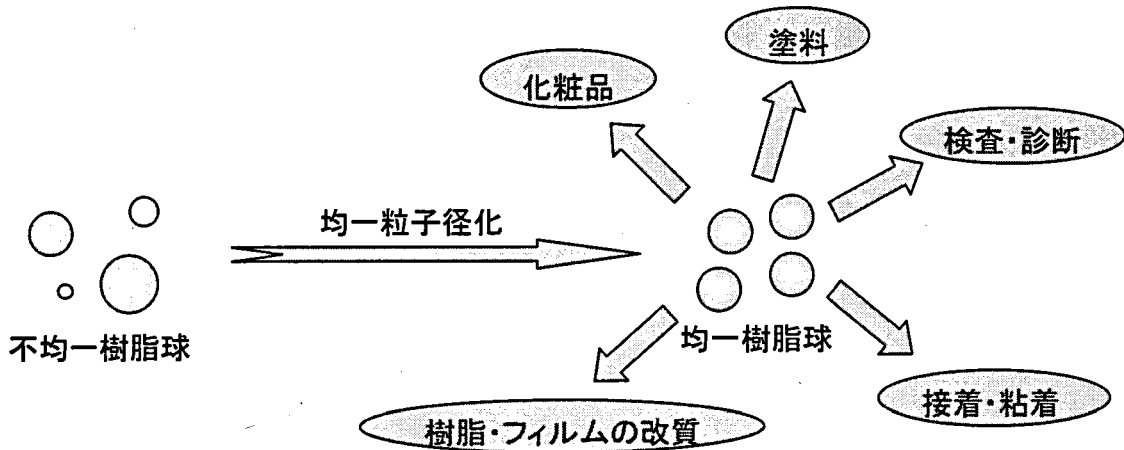


図 1-11 均一樹脂球の用途展開

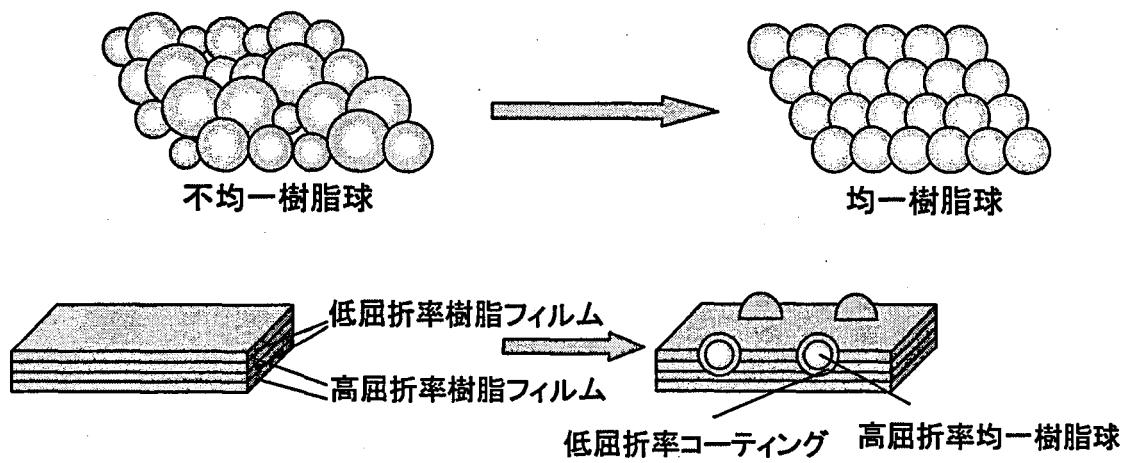


図 1-12 光拡散フィルム（上段）および無反射フィルム（下段）における均一樹脂球の用途

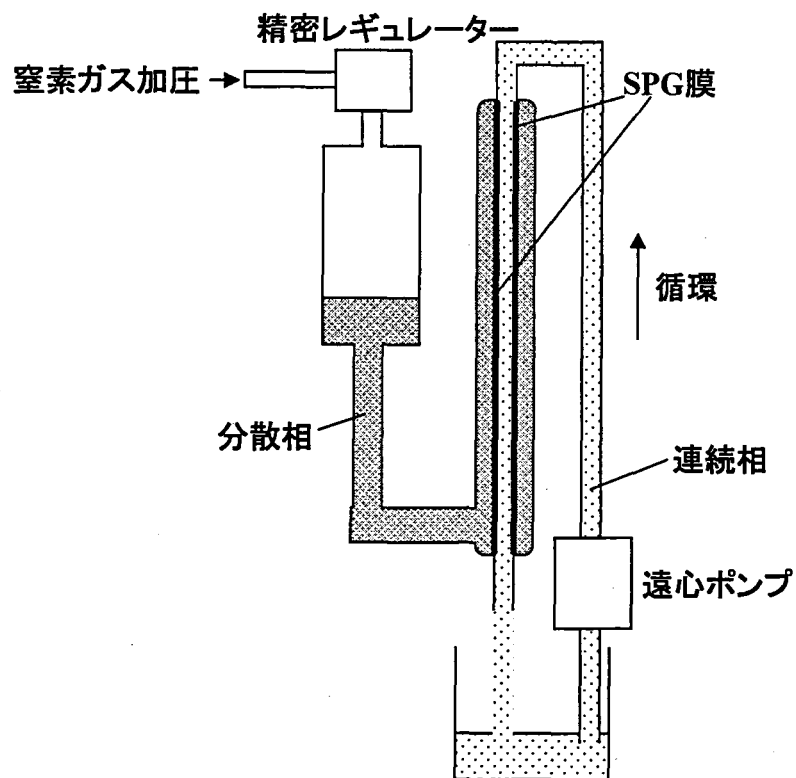


図 1-13 SPG 膜乳化装置の模式図

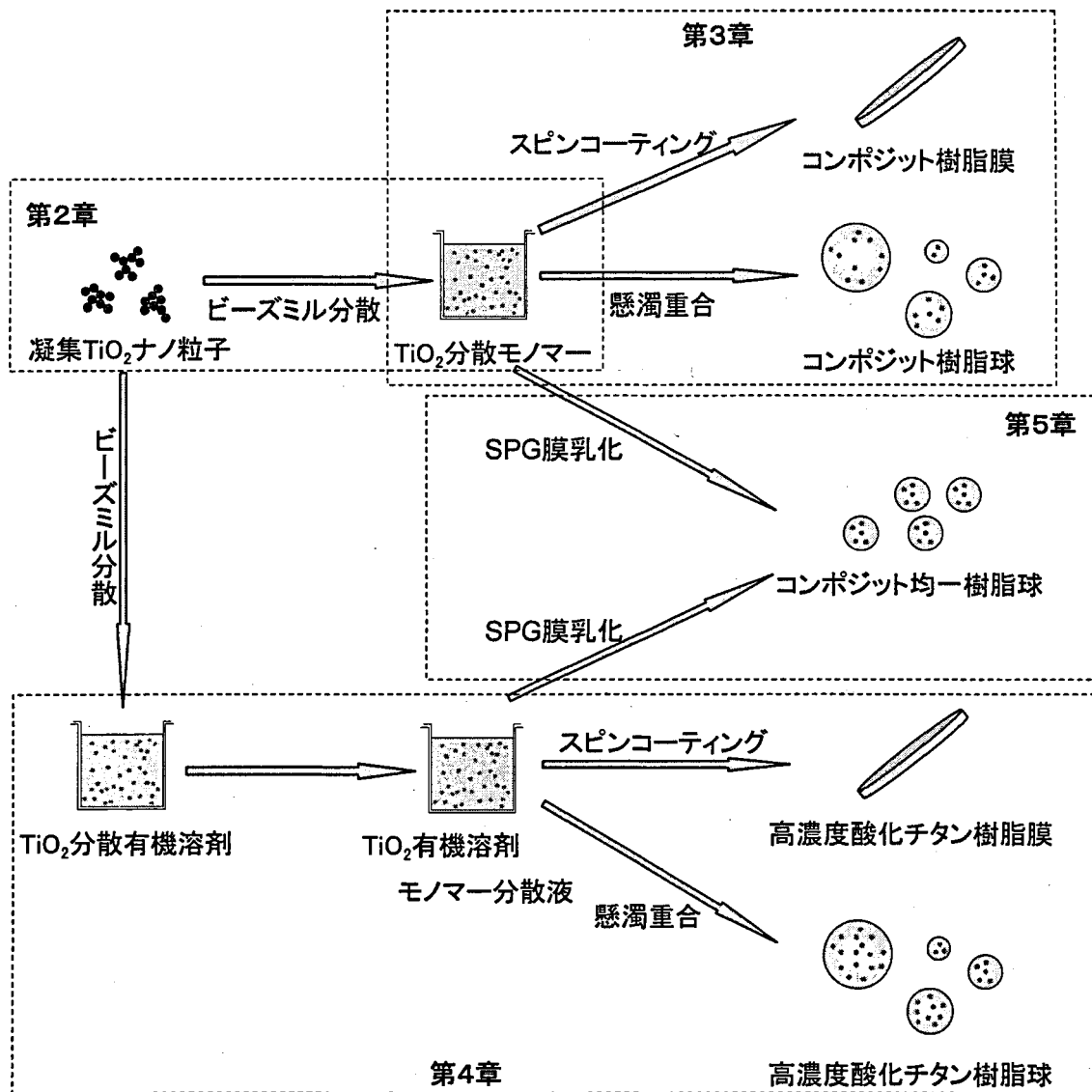


図 1-14 本論文の構成

第2章 ナノ粒子の分散技術

2.1 緒言

無機ナノ粒子コンポジットポリマーを合成するためには、その前駆体となる無機ナノ粒子分散モノマーを作製する必要がある。また、最終的に光学材料としての利用を考慮すると、得られる無機ナノ粒子分散モノマーは可視光に対して透明でなければならない。透明な分散液を作製するためには、分散液中の無機ナノ粒子は可視光線の散乱に影響されないようにナノスケールまで分散される必要がある。

本章では、分散剤の選定および無機ナノ粒子の分散について検討した。分散剤の選定については、簡易に分散操作が行うことができるペイントシェーカーを用いて行った。続いて、その分散剤を用いた無機ナノ粒子の高度分散をビーズミルにより行った。無機ナノ粒子として、3種類の酸化チタン（ST-01（アナターゼ型）、MT150W（ルチル型）、P25（アナターゼ／ルチル混晶型））およびチタン酸バリウムを用いて、アクリルモノマー（ネオペンチルグリコールジメタクリレート）へ分散について検討し、作製した無機ナノ粒子分散モノマーについて、無機ナノ粒子の分散状態について評価した。

2.2 実験方法

2.2.1 材料

分散体として使用した無機ナノ粒子は、チタン酸バリウムと3種類の酸化チタンである。使用した無機ナノ粒子を表 2-1 へ示す。

分散媒は、アクリルモノマーであるネオペンチルグリコールジメタクリレート（FA125M, 日立化成工業製）を使用した。この諸物性を表 2-2 に示す。

分散剤は、シランカップリング剤（シランモノマーを含む）および高分子分散剤（ソルスパース, 日本ルーブリゾール製）を使用した。これらの種類を表

2-3 に示す。

これらの材料は、全て精製なしで使用した。

2.2.2 分散剤の選定

ペイントシェーカー (図 2-1) はビーズミルと比較すると高度な無機ナノ粒子分散には適さないが、操作方法が簡便であり、分散剤のスクリーニングとして使用した。100 mL ガラス瓶にガラスビーズ (直径 0.3~0.5 mm, ポッターズバロティーニ製) を 100 g 入れ、ナノ粒子、分散剤およびモノマーの合計が 50 g になるように投入して、ペイントシェーカー (東洋精機製) にセットして試験を行った。

分散剤の選定試験におけるシランカップリング剤による処理量は、チタン酸バリウム粒子表面に対して、シランカップリング剤の最小被覆面積に応じて 1 層被覆する量を添加した。2 層以上の被覆においては、添加量を 2 倍、3 倍と比例させて添加した。処理方法は、乾式法および湿式法で行った。乾式法は、無機ナノ粒子粉末に所定量のシランカップリング剤を添加し、乳鉢で 30 分間粒子表面に処理する。表面処理されたナノ粒子をモノマー中に添加し分散処理を行った。湿式法は、シラン系分散剤、ナノ粒子、モノマーを同時に加えて分散処理を行った。

高分子分散剤については、高分子分散剤、ナノ粒子、モノマーを同時に加えて分散処理を行った。添加量はナノ粒子の総重量に対して質量分率 (wt%) で表した。

2.2.3 ナノ粒子の分散

無機ナノ粒子の分散にはビーズミル分散機 (UAM-015 (図 2-2), 寿工業製) を用いた^{[1]~[3]}。ナノ粒子、分散剤およびモノマーの合計が 300 g になるよう

に装置内に投入し、4 ml/s の流量で循環させ、任意の時間にてサンプリングし、分散の状態を調べた。ビーズには 50 μm のジルコニアビーズを使用し、ビーズミル内の回転子の周速は 12 m/s で運転した。

2.2.4 ナノ粒子分散液の評価方法

無機ナノ粒子の分散粒子径および粒度分布の測定には、粒度分布測定装置 (FPAR-1000, 大塚電子製) を使用し、粒子径は動的光散乱法による 160 度後方散乱光強度を基にキュムラント解析法により測定した。また、分散の過程で最も小さい分散粒子径を最小到達粒子径とした。また、ペイントシェーカーによる分散剤の選定においては、目視による分散状態の評価も行った。サンプルを 5 分間静置し、無機ナノ粒子の沈降が確認されたら、分散状態が良くないと判断した。

分散液の透明性の評価には濁度計 (HI 93703-B 型, ハンナ インスツルメンツ・ジャパン社製) を用いた。分散液を 200 倍に希釈した後、濁度の測定を行い、ホルマジンを標準液としたときの散乱光の強度である NTU (Nephelometric Turbidity Unit) を指標とした。

分散液中の無機ナノ粒子の分散状態を視覚的に評価するために、透過型電子顕微鏡 (JEM-3000F, 加速電圧 297 kV, 日本電子製) を使用した。測定用のサンプルは、分散液を純モノマーで希釈し、炭素膜付マイクログリッド (3 nm, 日本電子データム(株)製) へ滴下・乾燥させたものを使用した。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 分散剤の選定

分散剤の選定を、無機ナノ粒子としてチタン酸バリウム (1 次粒子径: 30 nm) および酸化チタン (1 次粒子径: 15 nm, アナターゼ/ルチル混晶型) を用いて、

ペイントシェーカーによりスクリーニングを行った。表面に1層分のシランカップリング剤の乾式処理を施した無機ナノ粒子を1時間分散処理した後、分散状態を目視により観察した。その結果を表2-4に示した。

トリフルオロプロピルメトキシシランおよびN-フェニル-3アミノプロピルトリメトキシシランにおいて分散の効果が認められた。その他のシランカップリング剤では、サンプルを静置すると即座に無機ナノ粒子の沈降が起こり、分散状態を維持できなかった。また、それぞれのシランカップリング剤の無機ナノ粒子に対する処理量を2層分、3層分と増加した場合あるいは処理方法を湿式にした場合においても、この傾向は変わりなかった。

効果が認められたトリフルオロプロピルメトキシシランおよびN-フェニル-3アミノプロピルトリメトキシシランにおいて、チタン酸バリウム（1次粒子径：30 nm）を用いて、その分散粒子径を測定した。図2-3に1層分のシランカップリング剤を乾式処理および湿式処理した場合の分散時間に対する平均粒子径の変化を示す。どちらのシランカップリング剤においても乾式処理の方が、最小到達粒子径が小さくなった。これは、予め無機ナノ粒子に処理することによって、十分な表面改質がなされたためだと考えられる。続いて、乾式処理において、その処理量を変化させたときの平均粒子径の変化を図2-4および図2-5に示す。トリフルオロプロピルメトキシシランにおいては2層分の処理を施したときに最小到達粒子径が最も小さくなった。3層分の処理量では逆に分散状態は悪化した。N-フェニル-3アミノプロピルトリメトキシシランを用いたときは、1層分の処理量るとき、最も小さい最小到達粒子径となった。それぞれのシランカップリング剤において、過剰に添加することで遊離したシランカップリング剤が分散の阻害をしていると考えられる。以上の結果、シランカップリング剤にトリフルオロプロピルメトキシシランおよびN-フェニル-3アミノプロピルトリメトキシシランを用いたとき、それぞれ171.8 nm, 134.6 nm

の最小到達粒子径を得た。

続いて、チタン酸バリウムに対して 30 wt% 添加したときの高分子分散剤のスクリーニング結果（分散時間：1 時間）を表 2-5 に示す。目視による分散状態の観察では、型番 21000, 36000, 41000 において十分な分散状態は得られなかったが、その他の高分子分散剤では、視覚的に十分な分散状態であった。効果の得られた分散剤において分散粒子径を測定したところ、全てにおいて、シランカップリング剤よりも高い効果が確認でき、特にソルスパース 32500 では、最小到達粒子径が 90.9 nm となった。続いて、ソルスパース 32500 を用いて、分散剤の添加量および分散時間に対するチタン酸バリウムの平均粒子径の変化を測定した（図 2-6）。分散剤の添加量が 20 wt% までは、分散初期において、平均粒子径が小さくなる傾向が見られるが、最小到達粒子径に達した後は、逆に増大する傾向が見られた。チタン酸バリウムが分散されるにつれて、表面積が増大するため、分散剤が多く必要となる。分散後半の平均粒子径の増大は、分散剤の添加量が少なかったことによるチタン酸バリウムの再凝集のためだと考えられる。分散剤の添加量が 30 wt% のときは、40 wt% の場合と大きな差は見られず、5 時間後のサンプリング時で最小到達粒子径が 60.5 nm となった。平均粒子径は 4 時間後以降でほぼ一定となった。

以上の分散剤の選定については、酸化チタン（P25, アナターゼ/ルチル混晶型）を用いても同様の傾向が見られ、分散剤としては高分子分散剤のソルスパース 32500 が適していると考えられる。また、ソルスパース 32500 はソルスパース 32000 の 40 % 酢酸ブチル溶液であるため、ソルスパース 32000 および 32500 を分散剤として選定した。

2.3.2 チタン酸バリウムのビーズミル分散

チタン酸バリウム（1 次粒子径：20 nm）の透明分散モノマーを作製するため、

ビーズミルによって高度分散を行った。分散剤としてソルスパース 32000 を用いたときの分散剤添加量に対する平均粒子径の変化を図 2-7 に示す。いずれの分散剤濃度の場合も初期は急激な分散粒子径の減少が見られたが、分散剤添加量が 20 wt% の場合は 140 分で、30 wt% の場合は 380 分で粒子径は最小値を示し、それ以後では分散粒子径が増加した。これはペイントシェーカーのときと同様に再凝集が生じたためである。分散剤添加量 40 wt% にすると、分散後の粒子が最小粒子径は 40.3 nm となり、より小さい粒子が得られ、再凝集も起こらなかった。図 2-8 にチタン酸バリウムの分散が良好であった分散剤添加量 40 wt% の場合の各時間におけるチタン酸バリウムの粒度分布を示す。分散時間が長くなるほど、粒度分布がシャープになっており、単分散の粒子が得られていることが分かる。図 2-9 に分散試験前後のチタン酸バリウムナノ粒子の TEM 像を示す。左は分散前の粒子原料、右はモノマー中で 450 分分散した後の粒子の状態を示している。これらの測定および粒子の観察から、モノマー分散液中ではナノ粒子が綺麗に分散されているのがわかる。目視観察においても分散後のサンプルは若干黄色を帯びているものの透明であることがわかる (図 2-10)。

モノマー中へのチタン酸バリウムの濃度を総量の 20 wt% に増加させて実験を行った。ソルスパース 32000 を 40 wt% 添加して、分散実験を行ったところ、透明な分散液を調製することができ、最小到達粒子径は 46.6 nm となり、濃度 10 wt% の場合より、若干、サイズが大きくなったものの濃度が 20 wt% までの透明な分散モノマー液を調製することができた。各ナノ粒子を用いたときの最小到達粒子径およびナノ粒子分散モノマーの濁度を表 2-6 に示す。

2.3.3 酸化チタンのビーズミル分散

3 種類の酸化チタン (ST-01, MT150, P25) において粒子の種類による分散性の違いを検討した。酸化チタンをモノマー中に 10 wt% 添加し、これらをビー

ズミルにより分散させた。

まず、P25 酸化チタンについてソルスパーズ 32500 を用いて分散剤添加量について検討した。分散実験の結果を図 2-11 に示す。いずれの添加量においても分散操作の初期段階では、急激な分散粒子径の低下が見られた。分散剤の添加量が 60 wt% の場合、分散時間が 160 分の時に分散粒子径が最小となり、55.2 nm となったが、それ以降では再凝集のため分散粒子径は増加した。添加量が 100 wt% に増加させると、分散粒子径が 49.8 nm と最も小さくなり、再凝集は起きなかった。さらに添加量を 200 wt% とすると、100 mass% の場合と同様に再凝集は起きなかったが、最小分散粒子径は 52.5 nm となり、100 mass% の場合と比べ、わずかに悪くなった。この結果から、P25 酸化チタンに対しては分散剤の添加量が 100 wt% 程度の添加が必要ながわかった。ST-01 酸化チタンおよび MT150W 酸化チタンについても P25 酸化チタンと同様に粒子添加量 10 wt% として分散実験を行い、ソルスパーズ 32500 が 200 wt% の時に最も透明な分散液を調製することができ ST-01 酸化チタン、MT150W 酸化チタンの到達粒子径は、それぞれ 45.6, 46.8 nm であった。

モノマーにそれぞれの酸化チタンを 10 wt% として、ソルスパーズ 32500 をそれぞれ 100, 200, 200 wt% 添加した場合の分散モノマーの TEM 像を図 2-12 に示す。ST-01 酸化チタンおよび MT150W 酸化チタンについては良好に分散されているが、P25 酸化チタンについては若干サイズが大きいことがわかった。次に同じ分散条件のときのサンプルの外観を図 2-13 に示す。ST-01 および MT150W 酸化チタンについてはチタン酸バリウムの場合と同様に、若干黄色を帯びているものの透明な分散液であった。P25 酸化チタンの場合、分散液は白濁していた。これは、図 2-12 に示す TEM 像からわかるように分散粒子径が若干大きいためであると思われるが、分散粒子径の大きさから十分、光は透過すると思われる。この違いは、粒子表面の構造や化学成分などに起因するものと

考えられる。以上の結果は、分散剤にソルスパース 32000 を用いても同様の傾向を示した。ソルスパース 32000 を使用した場合の ST-01 および MT150W 酸化チタンの分散モノマーの、分散粒子径、濁度の結果は表 2-6 にまとめて記載した。表 2-6 に示したように、ST-01 および MT150W については、15 wt% のナノ粒子濃度で濁度がそれぞれ 8170 NTU, 7864 NTU の透明分散液を作製することができた。

2.4 結言

ナノ粒子としてチタン酸バリウムおよび 3 種類の酸化チタン (ST-01, MT150W, P25) を用いて、無機ナノ粒子分散モノマーの作製を行った。まず、適切な分散剤を選定するために、ペイントシェーカーでスクリーニングを行ったところ、アミノ基を持つポリエステル系の高分子分散剤であるソルスパース 32000 および 32500 が最も適していることが分かった。

これらの分散剤を用いて、各無機ナノ粒子をビーズミルにより分散を行ったところ、いずれの無機ナノ粒子を用いても 50 nm 以下の分散粒子径に分散することができ、チタン酸バリウムでは 20 wt% まで、ST-01 および MT150W 酸化チタンでは 15 wt% までの透明な無機ナノ粒子分散モノマーを作製することができた。

[参考文献]

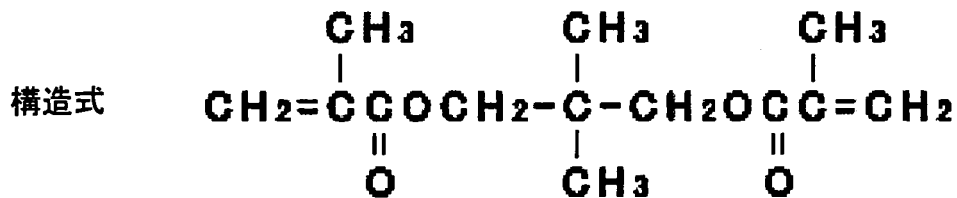
1. M. Inkyo and T. Tahara, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 41, 578 (2004)
2. M. Inkyo, T. Tahara, F. Iskandar, C. J. Hogan Jr. and K. Okuyama, *J. Colloid Interface Sci.*, 304, 535 (2006)
3. H. Yoden and N. Itoh, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 41, 457 (2004)
4. M. Takeda, E. Tanabe, T. Iwaki, A. Yabuki and K. Okuyama, *J. Soc.*

Powder Technol., Japan, 45, 23 (2008)

表 2-1 無機ナノ粒子

| サンプル | 型式 | メーカー | 1次粒子径(nm) | 結晶型 | |
|------|--------------------|-----------|------------|-----|-----------------|
| 1 | BaTiO ₃ | T-BTO-020 | 戸田工業(株) | 20 | - |
| 2 | | T-BTO-030 | | 30 | - |
| 3 | TiO ₂ | P-25 | 日本アエロジル(株) | 20 | アナターゼ/ ルチル混晶 |
| 4 | | ST-01 | 石原産業(株) | 7 | アナターゼ |
| 5 | | MT150W | テイカ(株) | 15 | ルチル |

表 2-2 ネオペンチルグリコールジメタクリレート



分子量 : 240

沸点 : 115~116 °C / 4.7 hPa

凝固点 : 15~16 °C

粘度 : 3~8 mPa·s (25 °C)

比重 : 1.00 (25 °C)

屈折率 : 1.45 (n_D²⁵)

表 2-3 (1) シランカップリング剤

| 名称 | |
|----|-----------------------------------|
| 1 | オクチルトリエトキシシラン |
| 2 | ビニルトリエトキシシラン |
| 3 | フェニルエトキシシラン |
| 4 | ヘキシルトリエトキシシラン |
| 5 | トリフルオロプロピルトリメトキシシラン |
| 6 | メチルトリエトキシシラン |
| 7 | デシルトリメトキシシラン |
| 8 | 3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン |
| 9 | 3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン |
| 10 | 3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン |
| 11 | 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン |
| 12 | N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリエトキシシラン |
| 13 | 3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン |
| 14 | 3-アミノプロピルトリエトキシシラン |
| 15 | 3-トリエトキシシリル(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミ |
| 16 | ビニルトリメトキシシラン |
| 17 | 2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン |
| 18 | 3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン |
| 19 | 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン |
| 20 | N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン |
| 21 | 3-クロロプロピルトリメトキシシラン |
| 22 | 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン |

表 2-3 (2) 高分子分散剤

| 型式 | 形状 |
|-------|-------|
| 21000 | 高粘性液体 |
| 24000 | 固体 |
| 32500 | 液体 |
| 35100 | 液体 |
| 36000 | 液体 |
| 38500 | 液体 |
| 41000 | 液体 |

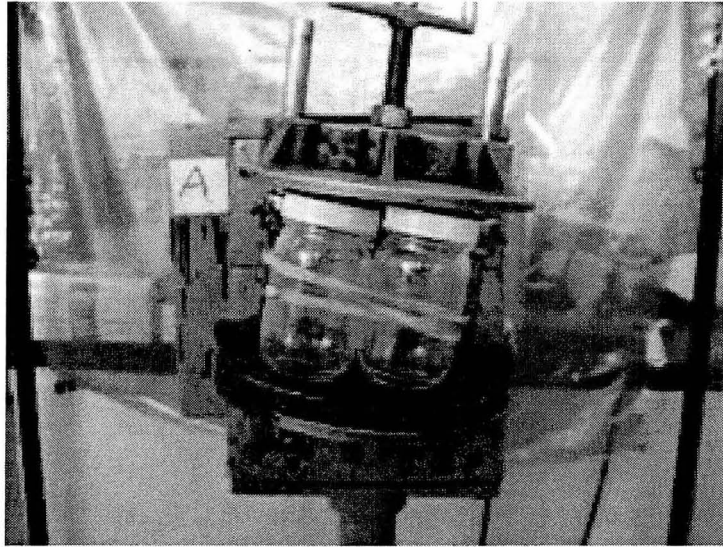


図 2-1 ペイントシェーカーの概観写真

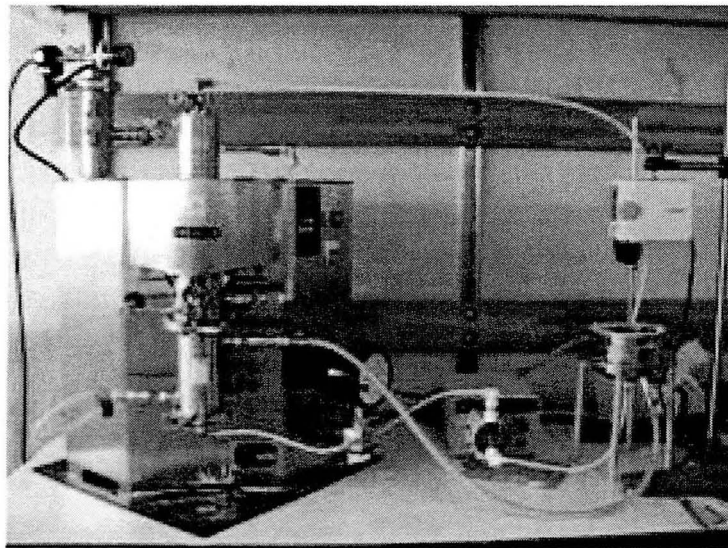


図 2-2 ビーズミルの概観写真

表 2-4 シランカップリング剤のスクリーニング結果

| | 名称 | 分散結果 |
|----|-----------------------------------|------|
| 1 | オクチルトリエトキシシラン | × |
| 2 | ビニルトリエトキシシラン | × |
| 3 | フェニルエトキシシラン | × |
| 4 | ヘキシルトリエトキシシラン | × |
| 5 | トリフルオロプロピルトリメトキシシラン | ○ |
| 6 | メチルトリエトキシシラン | × |
| 7 | デシルトリメトキシシラン | × |
| 8 | 3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン | × |
| 9 | 3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン | × |
| 10 | 3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン | × |
| 11 | 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン | × |
| 12 | N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリエトキシシラン | × |
| 13 | 3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン | × |
| 14 | 3-アミノプロピルトリエトキシシラン | × |
| 15 | 3-トリエトキシシリル(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルア: | × |
| 16 | ビニルトリメトキシシラン | × |
| 17 | 2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン | × |
| 18 | 3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン | × |
| 19 | 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン | × |
| 20 | N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン | ○ |
| 21 | 3-クロロプロピルトリメトキシシラン | × |
| 22 | 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン | × |

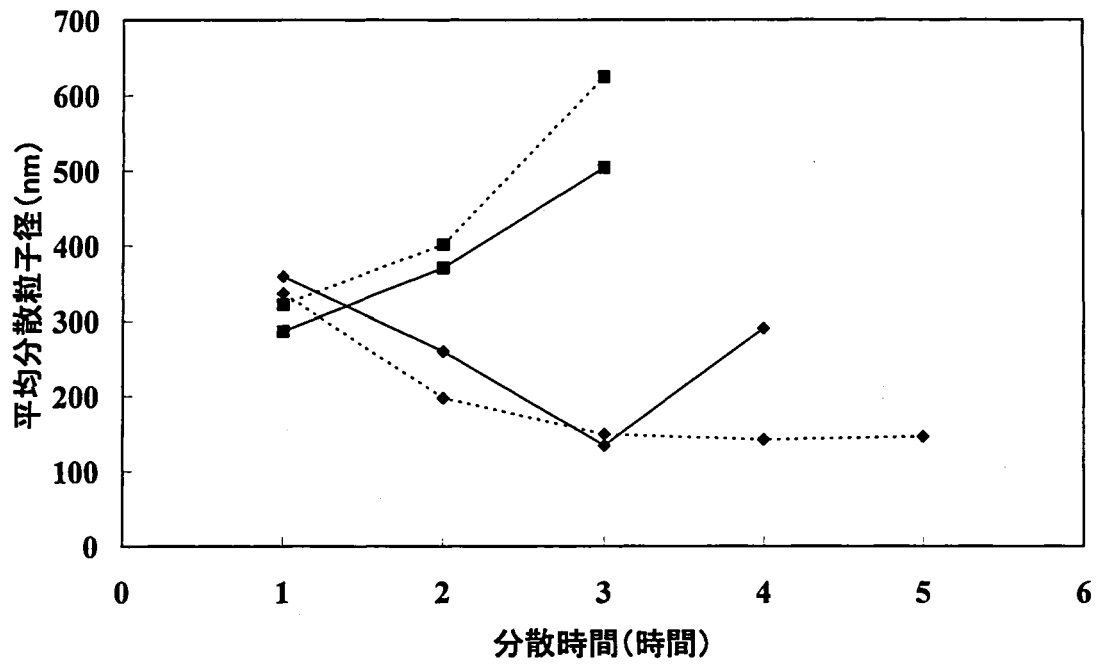


図 2-3 トリフルオロプロピルメトキシシランおよび N-フェニル-3アミノプロピルトリメトキシシランでのチタン酸バリウム分散
 (実線：乾式処理，点線：湿式処理，
 ■：トリフルオロプロピルメトキシシラン，
 ◆：N-フェニル-3アミノプロピルトリメトキシシラン)

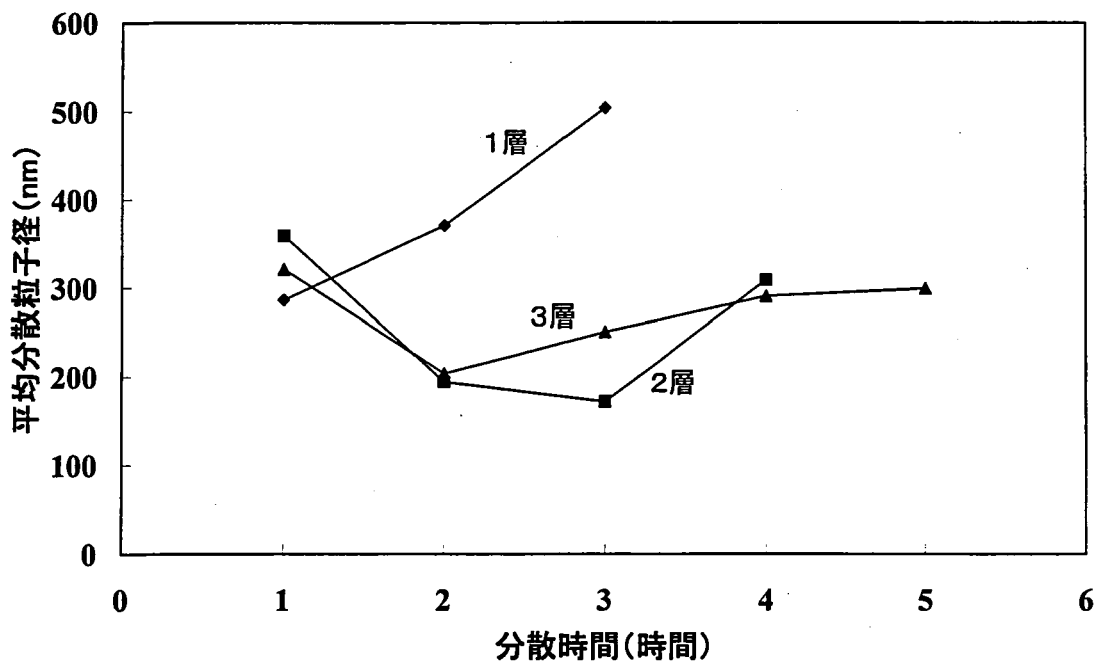


図 2-4 トリフルオロプロピルメトキシシランの処理量に対するチタン酸バリウムの分散粒子径

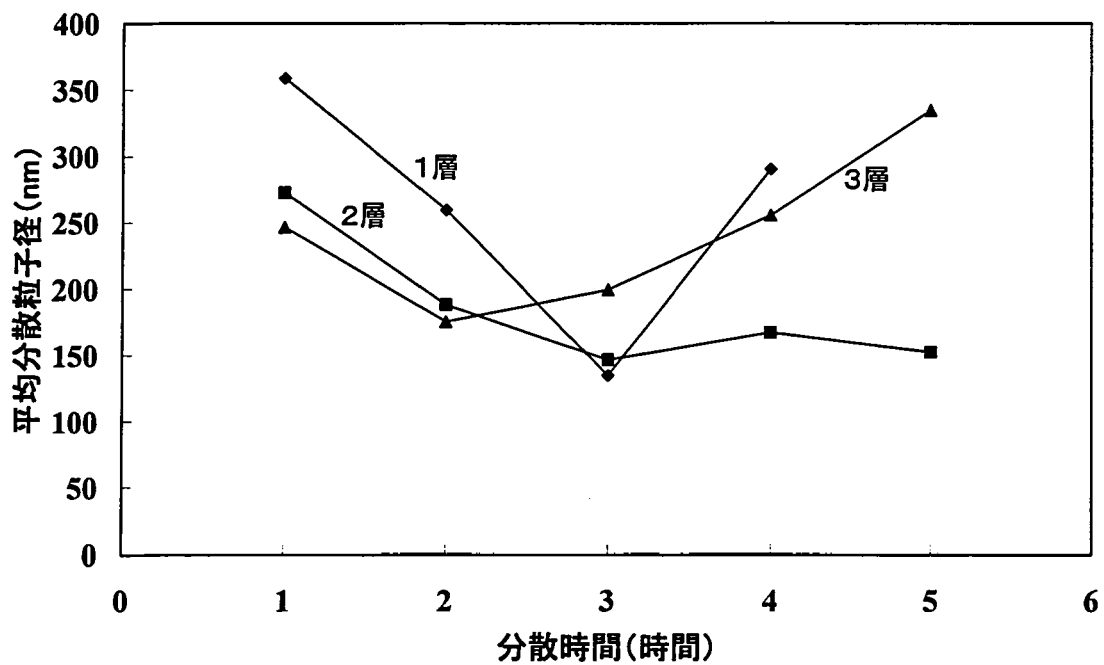


図 2-5 N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの処理量に対するチタン酸バリウムの分散粒子径

表 2-5 高分子分散剤のスクリーニング結果

| 型式 | 形状 | 分散結果 | 分散粒子径 (nm) |
|-------|-------|------|------------|
| 21000 | 高粘性液体 | × | - |
| 24000 | 固体 | ○ | 104.0 |
| 32500 | 液体 | ○ | 90.9 |
| 35100 | 液体 | ○ | 102.3 |
| 36000 | 液体 | × | - |
| 38500 | 液体 | ○ | 111.4 |
| 41000 | 液体 | × | - |

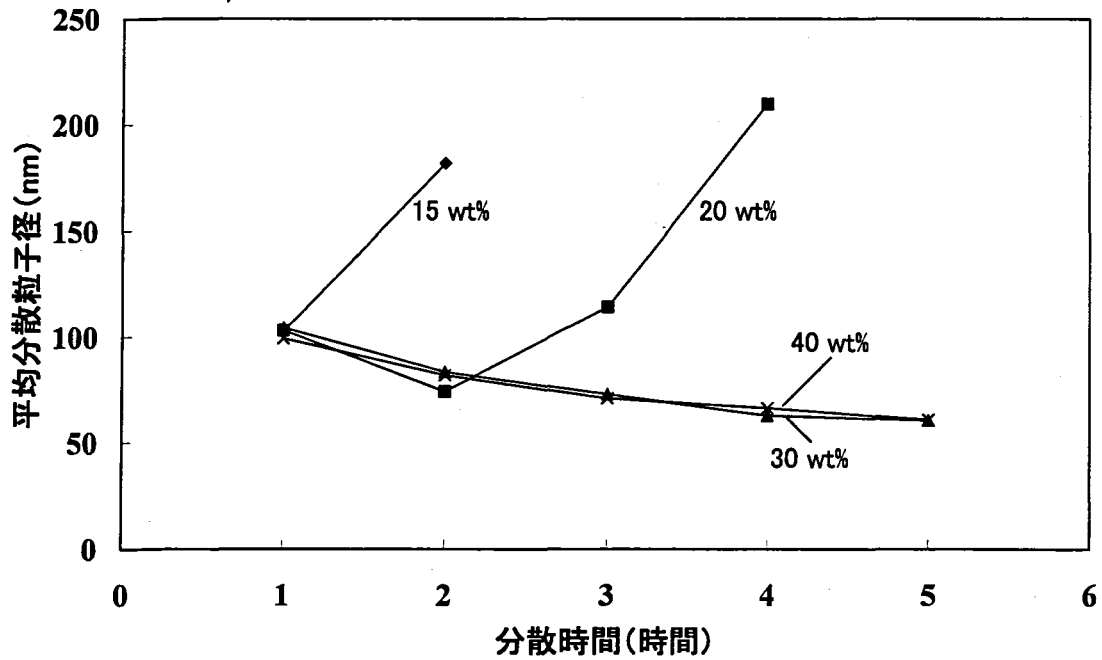


図 2-6 ソルスパース 32500 の添加量に対するチタン酸バリウムの分散粒子径

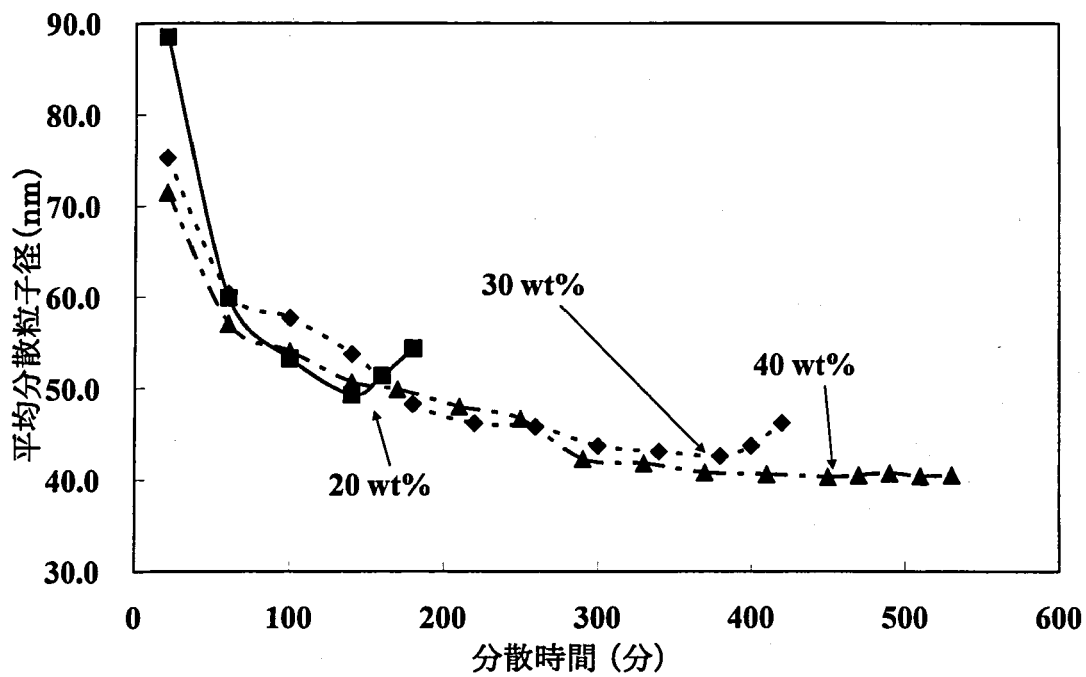


図 2-7 分散剤添加量に対する分散粒子径

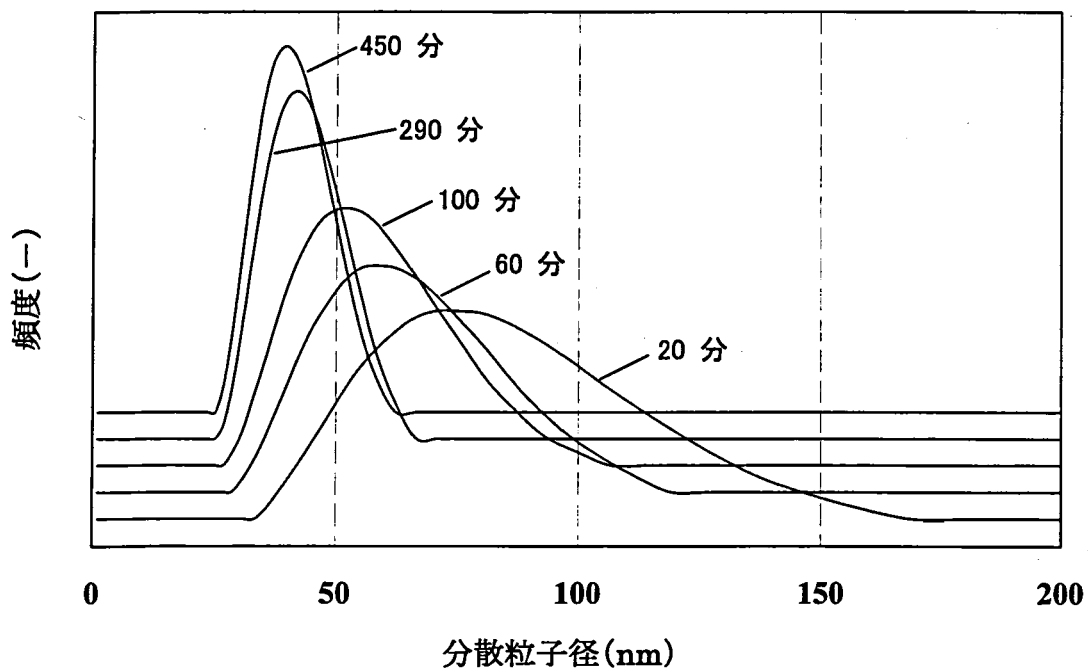


図 2-8 チタン酸バリウムの粒度分布 (分散剤 : 40 wt%)

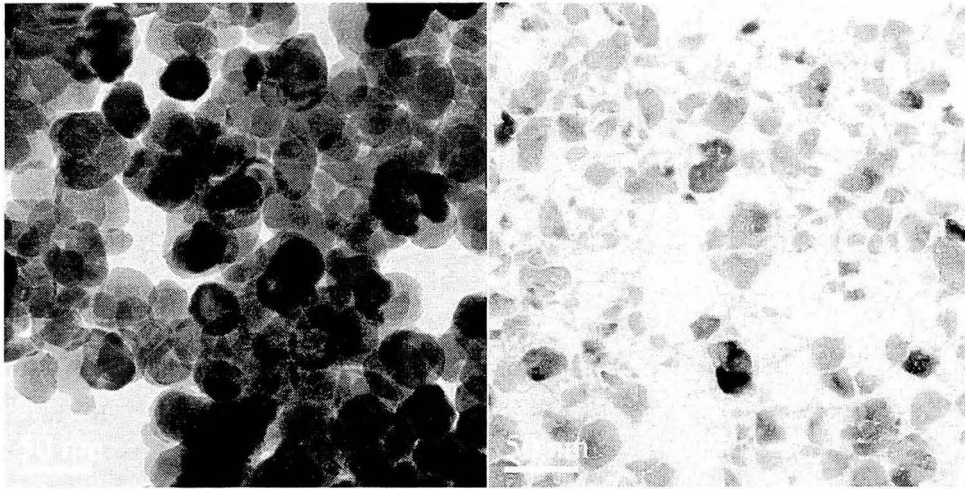


図 2-9 分散前後におけるチタン酸バリウムの TEM 像
(左：分散前，右：分散後（分散時間：450 分）)

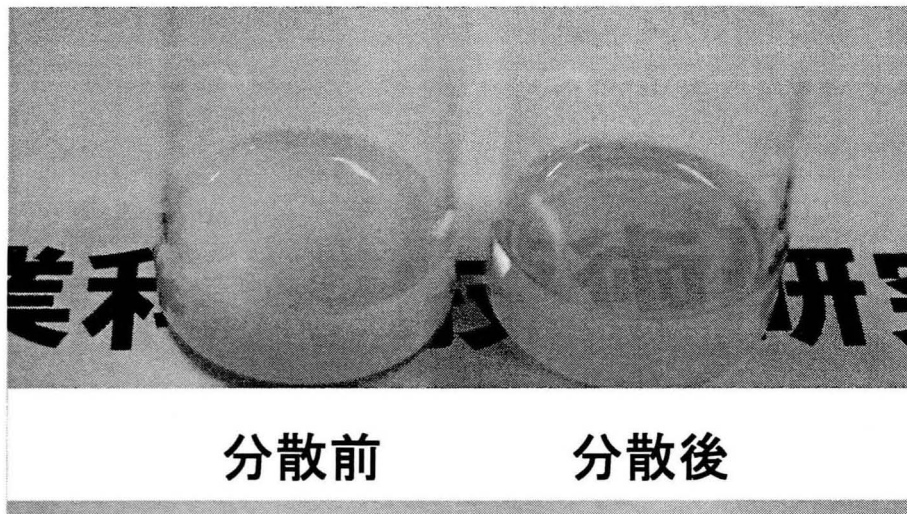


図 2-10 分散前後におけるチタン酸バリウム分散モノマー

表 2-6 各種無機ナノ粒子分散モノマーの物性評価

| Run | 無機ナノ粒子 (wt%) | 分散剤添加量 (ナノ粒子量に対するwt%) | ナノ粒子分散モノマーの評価 | |
|------------------|-------------------------|-----------------------|---------------|----------|
| | | | 最小到達粒子径 (nm) | 濁度 (NTU) |
| 1 | BaTiO ₃ (10) | 40 | 40.3 | 1368 |
| 2 | BaTiO ₃ (10) | 30 | 42.6 | 1802 |
| 3 | BaTiO ₃ (10) | 25 | 46.1 | 2202 |
| 4 | BaTiO ₃ (10) | 20 | 49.3 | 3718 |
| 5 | BaTiO ₃ (20) | 40 | 46.6 | 3948 |
| 6 | BaTiO ₃ (20) | 30 | 48.3 | 6350 |
| 7 | ST-01(10) | 80 | 47.8 | 3546 |
| 8 | ST-01(10) | 60 | 51.8 | 4652 |
| 9 | ST-01(10) | 40 | 71.1 | 12600 |
| 10 | ST-01(15) | 80 | 56.5 | 8170 |
| 11 | MT150W(10) | 80 | 42.5 | 3348 |
| 12 | MT150W(10) | 40 | 45.6 | 5308 |
| 13 | MT150W(10) | 30 | 46.8 | 7274 |
| 14 | MT150W(15) | 80 | 51.6 | 7864 |
| 15 ^{*3} | - | - | - | 0 |

*モノマーのみの場合

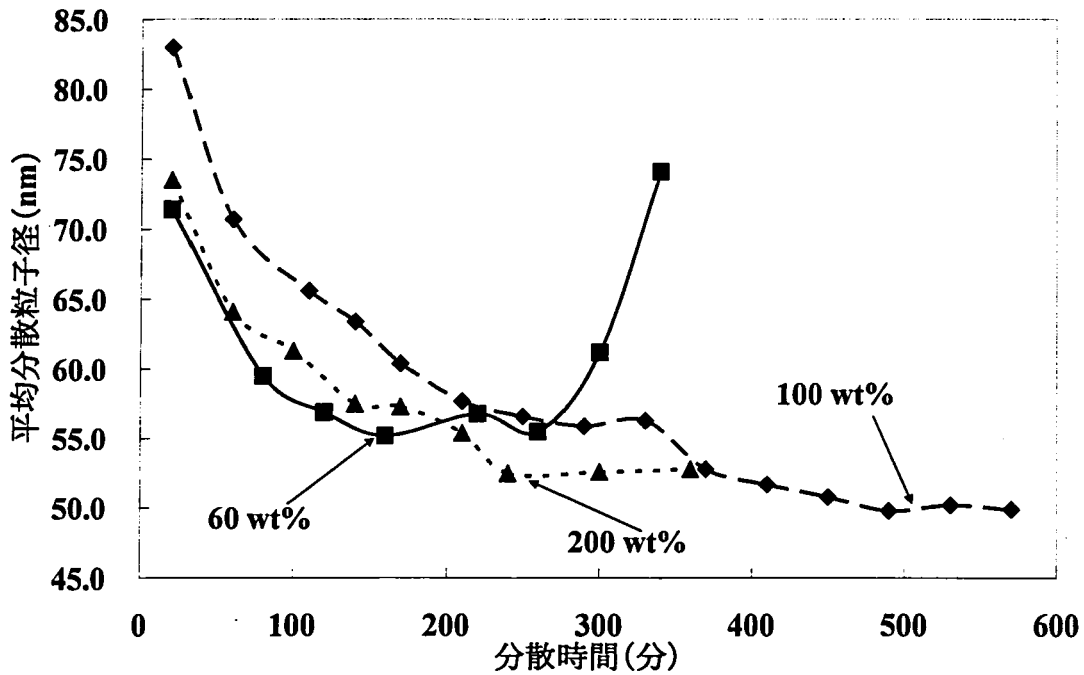


図 2-11 P-25 酸化チタンの分散粒子径

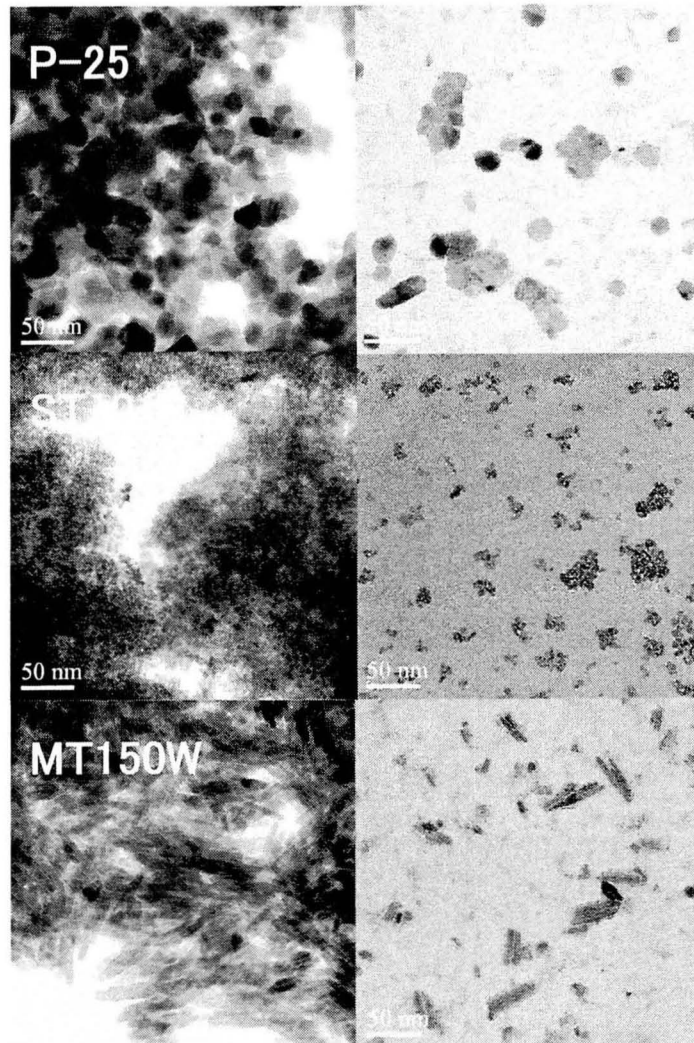


図 2-12 分散前後における各種酸化チタンの TEM 像
(左：分散前, 右：分散後)

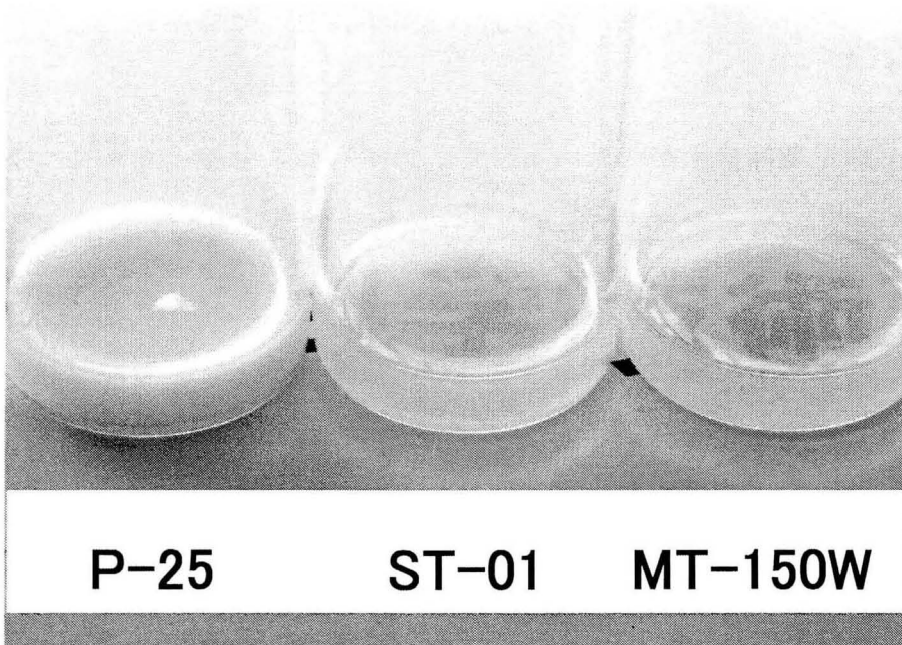


図 2-13 各種酸化チタン分散モノマー

第3章 ナノコンポジット樹脂膜および樹脂球の合成

3.1 緒言

眼鏡やコンタクトレンズなどでは、フィルム状の透明な高屈折樹脂膜が求められている^{[1]~[2]}。また、液晶ディスプレイ中の光拡散フィルムでは、通常、球状の樹脂球を散りばめた構造になっているため、得られた無機ナノ粒子分散モノマーは球状に重合する必要がある。さらに、光拡散フィルムとして利用する際には、トルエンなどの有機溶剤に耐性があり、適切な圧縮強度を備えていなければならない。

本章では、第2章で得られた透明ナノ粒子分散モノマーをスピコートし加熱することにより無機ナノ粒子コンポジット樹脂球を作製し、懸濁重合により無機ナノ粒子コンポジット樹脂膜を作製した。コンポジット樹脂膜については、屈折率の測定を行い、無機ナノ粒子濃度に対する変化を考察した。コンポジット樹脂球については、圧縮強度や耐溶剤性などを測定し、樹脂球内の無機ナノ粒子の分散状態についても考察した。

3.2 実験方法

3.2.1 材料

無機ナノ粒子として、チタン酸バリウム (T-BTO-020, 戸田工業製) および2種類の酸化チタン (ST-01, 石原産業製および MT150W, テイカ製) を用いた。モノマーは、ネオペンチルグリコールジメタクリレート (FA125M, 日立化成工業製) を使用した。これらは、各種無機ナノ粒子に応じて透明無機ナノ粒子分散モノマー (第2章において作製) の状態で使用した。

重合開始剤は、過酸化ベンゾイル (ナイパーBW, 日本油脂製) あるいは t-ブチルパーオキシ 2-エチル (パーブチル O, 日本油脂製) を使用し、樹脂球の作製する際の懸濁重合では、5 wt%ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液を使用

した。

樹脂球の耐溶剤性の評価として、トルエン（特級，キシダ化学）およびメチルエチルケトン（特級，キシダ化学）を使用した。

3.2.2 ナノコンポジット樹脂膜の作製および評価方法

フィルム状の無機ナノ粒子コンポジットポリマーを作製するために、各種無機ナノ粒子の透明分散モノマー（1 g）に過酸化ベンゾイルを 2 wt% 添加し、スピンコーターによって、回転数 400～800 rpm でガラス基盤上に塗布した。このコーティング膜は、窒素雰囲気下において 80 °C/16 時間以上で加熱・重合した。

無機ナノ粒子コンポジット樹脂膜の屈折率を評価するために、屈折率計（プリズムカプラー2010，メトリコン社製）を使用した。このとき照射するレーザーとして波長 633 nm の He-Ne レーザーを使用した。

3.2.3 ナノコンポジット樹脂球の作製および評価方法

球状の無機ナノ粒子コンポジットポリマーを作製するために、各種無機ナノ粒子分散モノマー（1 g）に過酸化ベンゾイルあるいはt-ブチルパーオキシ2-エチルを 2 wt% 添加し、200 rpm で攪拌している 5 wt% PVA 水溶液（10 g）中へ滴下した。得られた懸濁液は 600～800 rpm で 30 分攪拌した後、80 °C/16 時間以上加熱し重合した。

コンポジット樹脂球の耐溶剤性を評価するために、トルエンおよびメチルエチルケトン（5 mL）へ樹脂球（0.1 g）を加えて、48 時間以上静置した。静置前後において、目視および光学顕微鏡（BX-51，オリンパス社製）を用いて観察し、樹脂球が溶解または膨潤していない場合に耐溶剤性があるとした。

コンポジット樹脂球の圧縮強度は、微小圧縮試験機（MCT-W200-J，島津製

作所製) を用いて荷重負荷速度を 2.65 mN/s として測定した。測定はサンプル 1 つに対して 10 点行い, その平均値および標準偏差を用いて測定値を表した。

PVA 水溶液中の無機ナノ粒子分散モノマーの液滴の観察は, 光学顕微鏡 (BX-51, オリンパス社製) を用いて行った。重合後のコンポジット樹脂球の観察は, 走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6340F, 日本電子製) を使用した。コンポジット樹脂球の断面観察には, 透過型電子顕微鏡 (TEM, JEM-3000F, 日本電子製) を使用した。樹脂球の断面観察に使用したサンプルは, 樹脂球をエポキシ樹脂に埋包し, 60 °C で加熱・硬化させた後, 集束イオンビーム加工機 (FIB, FB-2000A, 日立製作所製) を使用して切断した。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 ナノコンポジット樹脂膜

5, 10, 15 wt% のチタン酸バリウムおよび 2 種類の酸化チタン (ST-01, MT150W) をネオペンチルグリコールジメタクリレートへ分散した樹脂膜の屈折率を図 3-1 に示す。モノマーのみを重合した樹脂膜の屈折率は 1.48 であった。表 2-2 にあるように, モノマーの状態での 1.45 より高い値となったが, これは重合により密度が増加したためだと考えられる。いずれの無機ナノ粒子を用いても, コンポジット樹脂膜の屈折率は, 無機ナノ粒子の濃度にほぼ比例して増加した。また, 屈折率はチタン酸バリウム, ST-01 酸化チタン, MT150W 酸化チタンの順に大きくなる傾向を示した。これは無機ナノ粒子のバルクにおける屈折率は 2.4 (チタン酸バリウム), 2.52 (ST-01 酸化チタン), 2.72 (MT150W 酸化チタン) であるためだと考えられる [1]。MT150W 酸化チタンを 15 wt% 分散したコンポジット樹脂膜は屈折率 1.67 を示した。

3.3.2 ナノコンポジット樹脂球

各種無機ナノ粒子を 10 wt%分散した分散モノマーを PVA 水溶液中へ分散し、得られた液滴の光学顕微鏡写真を図 3-2（上段）に示した。液滴の大きさは、大きさは、2~10 μm 程度であり、いずれも球状であった。チタン酸バリウムおよび MT150W 酸化チタンについては、液滴内部にムラあるいは空洞が確認されたが、ST-01 酸化チタンについては、視覚的に透明な液滴が得られた。これは液滴内部の無機ナノ粒子の分散状態の違いによるものだと考えられる。チタン酸バリウムおよび MT150W 酸化チタンの場合は ST-01 酸化チタンと比較して、液滴内部で無機ナノ粒子が凝集していることが示唆された。

得られた液滴を加熱重合した後の樹脂球の光学顕微鏡写真を図 3-2（下段）に示す。ST-01 酸化チタンでは、図 3-3 の SEM 像にも示したように球状を維持し綺麗な樹脂球を作製することができたが、チタン酸バリウムおよび MT150W 酸化チタンの場合は、液滴のときに観察された空洞が所々に見られ、特に MT150W 酸化チタンでは形状が崩れているものも確認できた。これは、重合の過程において、液滴内部の空洞により樹脂球が不安定な状態になったためだと考えられる。

作製したコンポジット樹脂球の耐溶剤性および圧縮強度を表 3-1 に示す。耐溶剤性については、いずれの樹脂球においてもトルエン、メチルエチルケトンに対して耐性があることが分かった。圧縮強度については、無機ナノ粒子を含有していない樹脂球における圧縮強度（660 MPa）を基準に評価した。樹脂中の分散無機ナノ粒子の種類で大きく異なり、チタン酸バリウム含有樹脂球については、圧縮強度が 36 MPa と非常に低かった。MT150W 酸化チタン含有樹脂球については 165 MPa であり、チタン酸バリウム含有樹脂よりも大きくなったが、樹脂球の形状が不均一であり強度にばらつきが生じた。ST-01 酸化チタン分散樹脂球は、圧縮強度（257 MPa）が今回作製した樹脂球中で最も高い値を示

した。

作製した樹脂球において圧縮強度に違いが生じた原因を調べるために TEM を用いて樹脂球の断面観察を行った。ST-01 酸化チタン, MT150W 酸化チタン, チタン酸バリウム含有樹脂球の典型的な断面 TEM 像を図 3-4 に示す。左側に樹脂球の全体図を模式的に示し, 樹脂球を観察した部分を四角で示した。その部分の TEM 像を示したのが右側の写真である。MT150W 酸化チタンおよびチタン酸バリウムの樹脂球については樹脂球の外側に粒子が集まる傾向があり, 樹脂球中に大小様々な空洞が生じていた。ST-01 酸化チタンの樹脂球については無機ナノ粒子の分散の濃淡は見られるが, 樹脂球内部に空洞は観察されなかった。圧縮強度の低下の原因はこの空洞に関連するものと思われる。以上のことから, ST-01 酸化チタンを用いることによって, 耐溶剤性があり, 比較的分散性が良く, 圧縮強度が 257 MPa の樹脂球を作製できた。

3.4 結言

第 2 章において作製した無機ナノ粒子分散モノマーを重合し, 無機ナノ粒子コンポジットポリマー材料 (樹脂球および樹脂膜) を作製し, 物性評価を行った。

コンポジット樹脂膜については, 樹脂膜中のナノ粒子濃度が高くなるにつれて, 屈折率が向上することを確認した。MT150W 酸化チタンを用いた場合には, 15 wt% の濃度で最も高い 1.67 の屈折率を得ることができた。

コンポジット樹脂球については, 10 wt% のチタン酸バリウムおよび酸化チタン (ST-01 および MT150W) のコンポジット樹脂球を作製することができた。作製した全てコンポジット樹脂球はトルエン, メチルエチルケトンの耐溶剤性があり, 断面 TEM 観察により無機ナノ粒子が含有していることを確認した。用いる無機ナノ粒子によっては, 樹脂球内部に空洞が確認されたために, 空洞が

できない重合方法が必要であることが分かった。

〔参考文献〕

1. 東レリサーチ調査研究部, 液晶バックライトの最新技術, 277 (2008)
2. 東レリサーチ調査研究部, ポリマー微粒子の最新技術動向, 1 (2008)
3. M. Takeda, E. Tanabe, T. Iwaki, A. Yabuki and K. Okuyama, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 45, 23 (2008)

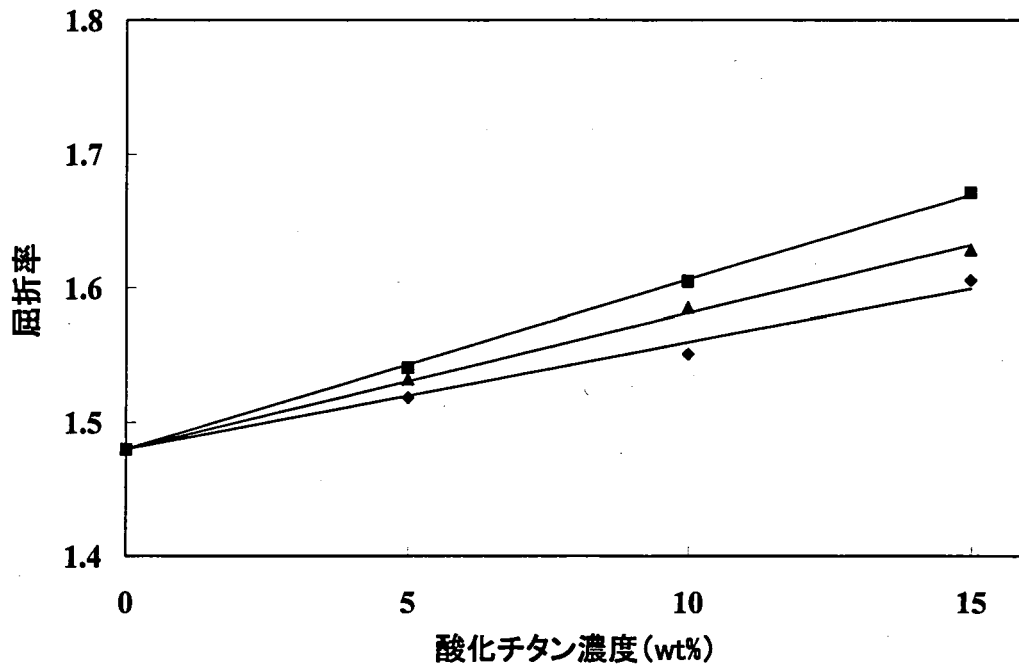


図 3-1 無機ナノ粒子コンポジット樹脂膜の屈折率
 (◆ : チタン酸バリウム, ▲ : ST-01 酸化チタン, ■ : MT150 酸化チタン)

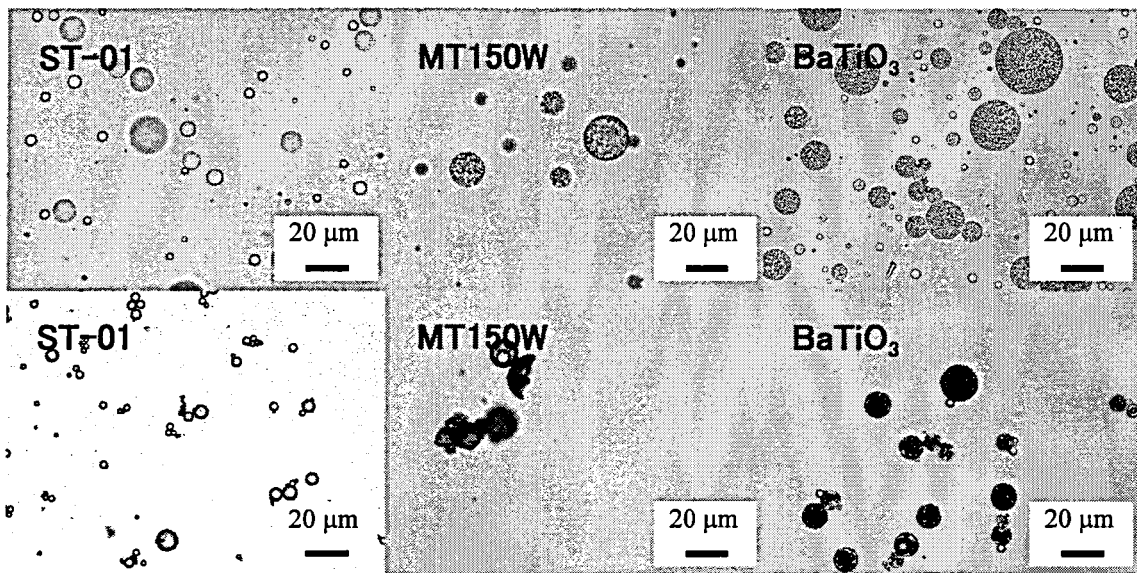


図 3-2 コンポジット液滴および樹脂球の光学顕微鏡写真
 (上段 : 重合前の液滴, 下段 : 重合後の樹脂球)

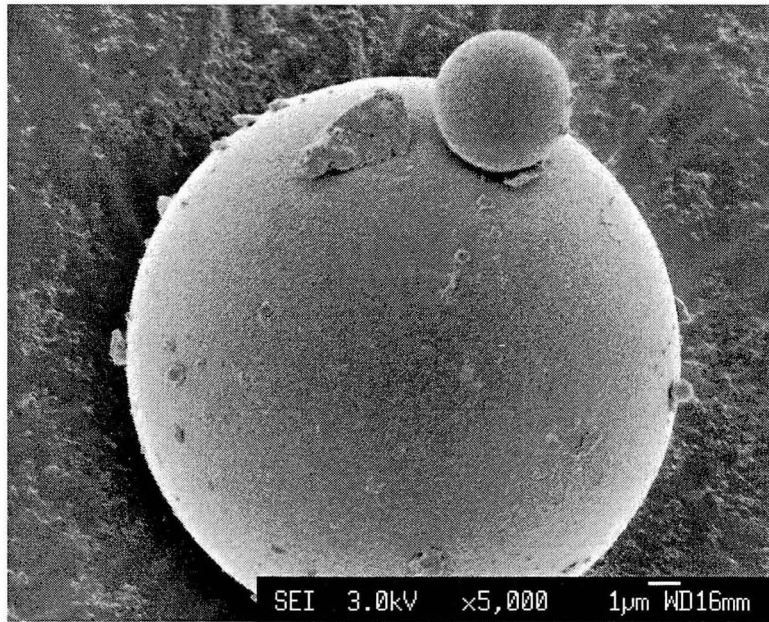


図 3-3 ST-01 酸化チタン分散樹脂球の SEM 像

表 3-1 各種無機ナノ粒子含有樹脂球の物性評価

| Run | 無機ナノ粒子 | | 樹脂球の物性 | | |
|-----|--------------------|-----------------|--------|-----------|--------------------------|
| | 種類 | 最小到達粒子径 (nm) | 耐溶剤性 | | 圧縮強度 (MPa) /(標準偏差) |
| | | | トルエン | メチルエチルケトン | |
| 1 | BaTiO ₃ | 49.3 | ○ | ○ | 36 (2) |
| 2 | ST-01 | 51.8 | ○ | ○ | 257 (3) |
| 3 | MT150W | 45.6 | ○ | ○ | 165 (9) |
| 4* | - | - | ○ | ○ | 660 (2) |

*ナノ粒子を含まない樹脂球

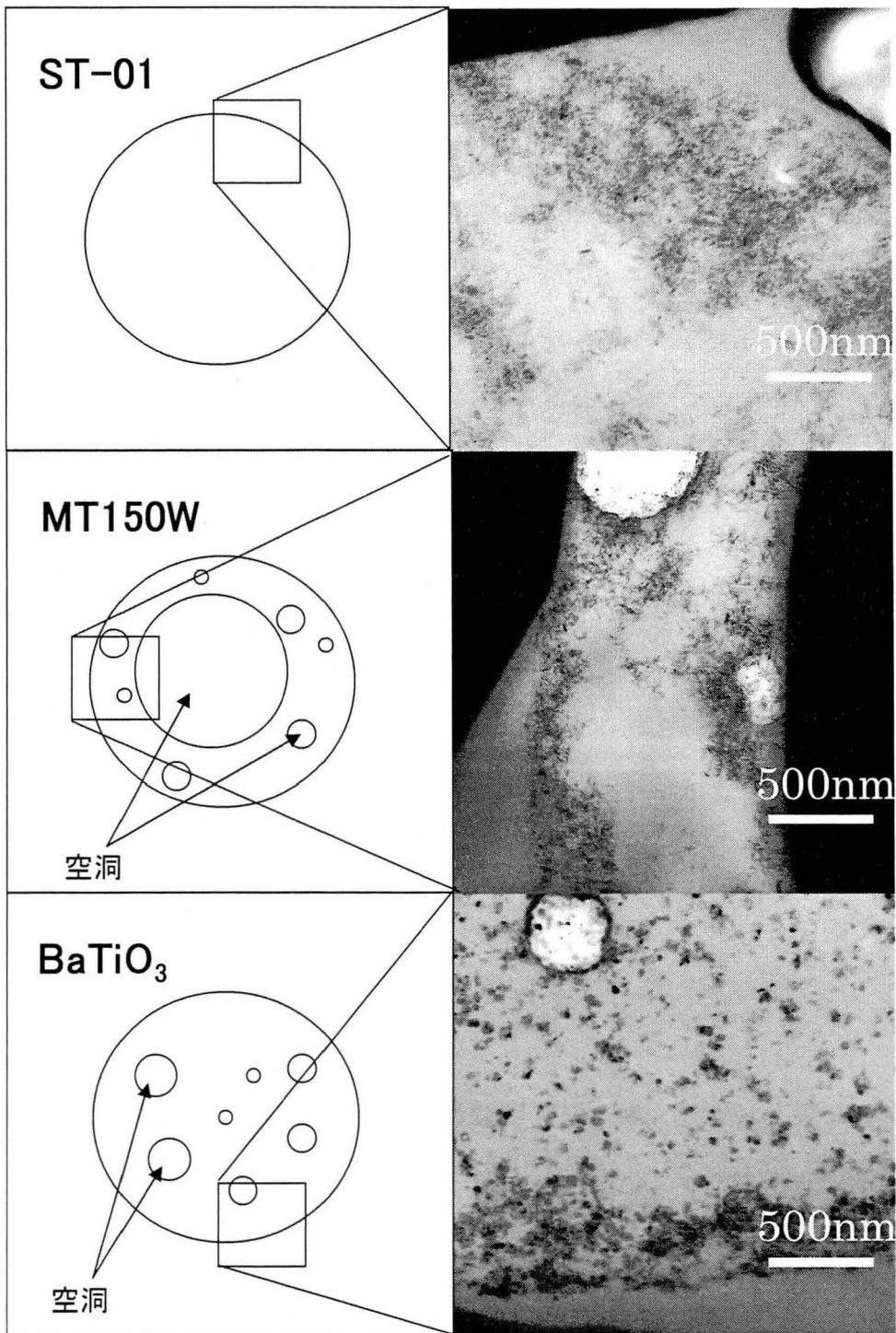


図 3-4 コンポジット樹脂球の断面 TEM 像
 (左：模式図，右：断面 TEM 像)

第4章 溶剤置換法を用いた高濃度ナノコンポジット材料の合成

4.1 緒言

前章までで、屈折率が 1.67 のコンポジットポリマー材料を得ることができた。さらに高い屈折率のポリマー材料を作製するためには、さらに高い濃度の無機ナノ粒子をポリマー材料中へ分散する必要がある。しかしながら、ビーズミルによる分散において、15～20 wt%以上の無機ナノ粒子の添加は、分散液が高粘度になるため、非常に困難である。

本章では、10 wt%の無機ナノ粒子を低粘度で揮発性の高い有機溶剤中で分散した分散液を用いて、重合の際にモノマーと置き換える方法（溶剤置換法）を考案し、高濃度無機ナノ粒子コンポジットポリマー材料を作製した。無機ナノ粒子としては、バルク屈折率の高いルチル型酸化チタン (MT150W) を用いた。また、得られた高濃度酸化チタンコンポジット樹脂球については、実際の光拡散フィルム用途を想定して、樹脂球を配列させたフィルムを作製し光拡散性を評価した。

4.2 実験方法

4.2.1 材料

無機ナノ粒子として、バルク屈折率の高い（屈折率：2.72）ルチル型酸化チタン (MT150W, テイカ製) を用いた。モノマーには、ネオペンチルグリコールジメタクリレート (FA125M, 日立化成工業製) およびジビニルベンゼン（異性体混合物, 和光純薬）を使用した。

無機ナノ粒子の分散においては、分散媒に酢酸ブチル（原子吸光分析用, 和光純薬）を用いて、分散剤にはソルスパーズ 32000（日本ルーブリゾール）を用いた。

重合の際には、重合開始剤として過酸化ベンゾイル（ナイパーBW, 日本油脂

製)を用いて、懸濁重合では5 wt%ポリビニルアルコールを使用した。

コンポジット樹脂球配列膜の作製においては、バインダーとしてポリビニルピロリドン (K-30, キシダ化学) を用いた。

4.2.2 有機溶剤中でのナノ粒子の分散および評価方法

無機ナノ粒子の分散には第2章と同様に、ビーズミル分散機 (UAM-015, 寿工業製) を用いた^{[1]~[3]}。酸化チタン (10 wt%), 分散剤および酢酸ブチルの合計が300 gになるように装置内に投入し、4 ml/sの流量で循環させ、任意の時間にてサンプリングし、分散の状態を調べた。分散剤の添加量は、酸化チタン重量の60 wt%とした。ビーズには50 μm のジルコニアビーズを使用し、ビーズミル内の回転子の周速は12 m/sで運転した。

無機ナノ粒子の分散粒子径および粒度分布の測定には、粒度分布測定装置 (FPA-1000, 大塚電子製) を使用し、粒子径は動的光散乱法による160度後方散乱光強度を基にキュムラント解析法により測定した。また、分散の過程で最も小さい分散粒子径を最小到達粒子径とした。

分散液の透明性の評価には濁度計 (HI 93703-B型, ハンナ インスツルメンツ・ジャパン社製) を用いた。分散液を200倍に希釈した後、濁度の測定を行い、ホルマジンを標準液としたときの散乱光の強度であるNTU (Nephelometric Turbidity Unit) を指標とした。

分散液中の無機ナノ粒子の分散状態を視覚的に評価するために、透過型電子顕微鏡 (JEM-3000F, 加速電圧297 kV, 日本電子製) を使用した。測定用のサンプルは、分散液を純モノマーで希釈し、炭素膜付マイクログリッド (3 nm, 日本電子データム(株)製) へ滴下・乾燥させたものを使用した。

4.2.3 高濃度ナノコンポジット樹脂膜の合成および評価方法

高濃度のナノ粒子コンポジットポリマーを作製するために、低粘度で揮発性が高く、モノマー・分散剤ともに相溶性のある酢酸ブチルを分散媒として選び、4.2.2のように酸化チタンをビーズミル分散した。得られた酸化チタン分散酢酸ブチルにモノマー（所定量）および重合開始剤（酢酸ブチルの重量を除いた総重量に対して 2 wt%）添加した。この酸化チタン分散酢酸ブチル/モノマーをスピコーターによって、回転数 200~500 rpm でガラス基盤上に塗布した。このコーティング膜は、窒素雰囲気下において 80~100 °C/16 時間以上で加熱し酢酸ブチルを揮発させ、モノマーを重合し、コンポジット樹脂膜を作製した。

コンポジット樹脂膜の屈折率および膜厚を評価するために、屈折率計（プリズムカプラー2010, メトリコン社製）を使用した。このとき照射するレーザーとして波長 633 nm の He-Ne レーザーを使用した。

コンポジット樹脂膜の全光線透過率は、積分球（ISN-723, 日本分光製）を備えた分光光度計（V670, 日本分光製）を用いて行った。測定は、波長 400~780 nm の範囲で行い、得られた全光線透過率は膜厚 5 μm の値として換算した。

コンポジット樹脂膜中の酸化チタンの重量測定には、示差熱天秤（TG-DTA, TG8120, リガク製）を用いた。測定サンプルはフィルムの削り屑を用いて、室温から 1000 °C まで 20 °C/分で昇温し、50 mL/分の酸素気流下で測定し、残渣の重量を酸化チタン重量とした。

コンポジット樹脂膜の断面像は、走査型電子顕微鏡（SEM, JSM-6340F, 日本電子製）を使用した。また、樹脂膜中の酸化チタンの状態を観察するために、透過型電子顕微鏡（TEM, JEM-3000F, 日本電子製）を使用した。観察面は樹脂膜の平面の断面として、測定サンプルは集束イオンビーム加工機（FIB, FB-2000A, 日立製作所製）により切断した。

4.2.4 高濃度ナノコンポジット樹脂球の合成および評価方法

高濃度のナノ粒子コンポジットポリマーを作製するために、低粘度で揮発性が高く、モノマー・分散剤ともに相溶性のある酢酸ブチルを分散媒として選び、4.2.2のように酸化チタンをビーズミル分散した。得られた酸化チタン分散酢酸ブチルにモノマー（所定量）および重合開始剤（酢酸ブチルの重量を除いた総重量に対して2 wt%）添加した。この酸化チタン分散酢酸ブチル/モノマーに、過酸化ベンゾイルを2 wt%添加し、200 rpmで攪拌している5 wt%PVA水溶液（10 g）中へ滴下した。得られた懸濁液は400~600 rpmで30分攪拌した後、80 °C/16時間以上加熱し、酢酸ブチルを揮発させ、モノマーを重合し、コンポジット樹脂球を作製した。

コンポジット樹脂球の耐溶剤性を評価するために、トルエンおよびメチルエチルケトン（5 mL）へ樹脂球（0.1 g）を加えて、48時間以上静置した。静置前後において、目視および光学顕微鏡（BX-51, オリンパス社製）を用いて観察し、樹脂球が溶解または膨潤していない場合に耐溶剤性があるとした。

コンポジット樹脂球の圧縮強度は、微小圧縮試験機（MCT-W200-J, 島津製作所製）を用いて荷重負荷速度を2.65 mN/sとして測定した。測定はサンプル1つに対して10点行い、その平均値および標準偏差を用いて測定値を表した。

コンポジット樹脂球中の酸化チタンの重量測定には、示差熱天秤（TG-DTA, TG8120, リガク製）を用いた。測定サンプルは室温から1000 °Cまで20 °C/分で昇温し、50 mL/分の酸素気流下で測定し、残渣の重量を酸化チタン重量とした。

コンポジット樹脂球の観察は、走査型電子顕微鏡（SEM, JSM-6340F, 日本電子製）を使用した。コンポジット樹脂球の断面観察には、透過型電子顕微鏡（TEM, JEM-3000F, 日本電子製）を使用した。樹脂球の断面観察に使用したサンプルは、樹脂球をエポキシ樹脂に埋包し、60 °Cで加熱・硬化させた後、集

束イオンビーム加工機 (FIB, FB-2000A, 日立製作所製) を使用して切断した。

作製した酸化チタンコンポジット樹脂球の光拡散性を評価するために、樹脂球の配列膜のヘイズ値を測定した。測定用のサンプル作製は次のとおりである。酸化チタン濃度の異なるコンポジット樹脂球 (0.01 g) をバインダー (0.002 g, ポリビニルピロリドン) を溶解した純水 (5.0 g) に加えて、超音波により樹脂球の分散した懸濁液を作製した。この懸濁液 (0.5 mL) をガラス基板上に滴下し、30 °C で 12 時間以上乾燥し水分を揮発させ、面積が約 1.7×2.0 cm の樹脂球配列膜を作製した。

得られた樹脂球配列膜は、積分球 (ISN-723, 日本分光製) を備えた分光光度計 (V670, 日本分光製) により、全光線透過率および拡散透過率測定し、全光線透過率の中に占める拡散透過率の割合を算出することにより、ヘイズ値とした。測定波長は 400~780 nm の範囲とした。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 有機溶剤中でのナノ粒子の分散

15 wt%以上の高濃度酸化チタンコンポジットポリマーを作製するために、モノマーおよび分散剤と相溶性があり、低粘度で揮発性のある酢酸ブチルを分散媒として選び、10 wt%の MT150W 酸化チタンをビーズミルにより分散した。図 4-1 に分散時間に対する平均分散粒子径の変化を示す。分散媒として酢酸ブチルを用いた場合、モノマーのときと同様で、分散初期に分散粒子径が大きく減少し、分散時間が 160 分で最小到達粒子径 37.3 nm となった。図 4-1 には、分散媒としてネオペンチルグリコールジメタクリレートを使用した場合も示したが、酢酸ブチルを用いたほうが、短い分散時間でより小さい最小到達粒子径となった。これは、主に粘度の違いだと考えられる。酢酸ブチルの粘度 (0.65 mPa s/25 °C) は、ネオペンチルグリコールジメタクリレートの粘度 (5 mPa s/

25 °C) よりも小さいため、効率の良い分散ができたためである。酢酸ブチルを分散媒とした場合の粒度分布の変化を図 4-2 に示す。モノマーを分散媒として使用したときと同様に、分散初期ではブロードな粒度分布は、最小到達粒子径を与えた 160 分では、シャープな分布となった。図 4-3 に、分散前後での酸化チタンの TEM 像を示す。モノマーの場合と同様に、酸化チタンがほぼ 1 次粒子径まで分散できていることが確認できた。図 4-4 に示すように、得られた酸化チタン分散酢酸ブチルはモノマー同様に視覚的に透明であり、その濁度はモノマーよりも小さくなった (酢酸ブチルの場合 : 2134 NTU, ネオペンチルグリコールジメタクリレート : 3692 NTU)。

4.3.2 高濃度ナノコンポジット樹脂膜の合成

高濃度酸化チタンコンポジット樹脂膜を作製するため、前項にて作製した 10 wt%酸化チタン分散酢酸ブチル (平均分散粒子径 : 50 ± 2 nm) に、重合開始剤およびモノマーとしてネオペンチルグリコールジメタクリレートあるいはジビニルベンゼンを所定量添加し、ガラス上にスピニングし、加熱し酢酸ブチルを揮発させ、モノマーを重合させた。ジビニルベンゼンは、モノマーのみの屈折率 (1.60) が高く、高屈折ポリマーとして期待できるため、ここでは、ネオペンチルグリコールジメタクリレートと共に検討した。

表 4-1 に作製した酸化チタンコンポジット樹脂膜の酸化チタン濃度を示す。ジビニルベンゼンを使用した場合、測定した酸化チタン濃度は、仕込量と実測値が大きく異なっていた。これはジビニルベンゼンも高揮発性であるため、加熱重合する際に、揮発分が生じるためだと思われる。図 4-5 にジビニルベンゼンの場合のコンポジット樹脂膜中の酸化チタンの TEM 像を示す。7 wt%の酸化チタン濃度では、酸化チタンナノ粒子が均一に分散していることが確認できた。これに対して、濃度が 65 wt%の場合は全体的に均一で高密度に酸化チタンが含

有されていることが分かった。

表 4-1 に、加えた酸化チタン分散酢酸ブチルの割合および樹脂膜の膜厚を示す。理論的に、添加する酢酸ブチルの割合が多くなると、その揮発量も大きくなるため、得られるコンポジット樹脂膜の膜厚は薄くなると考えられる。しかしながら、今回においては、同じコーティング条件にも関わらず、その膜厚はほぼ等しくなった。これは、酸化チタン濃度が高くなったために、重合時にモノマー同士の結合が妨げられ、結果ポリマーの密度が低下したためだと示唆された。

図 4-6 に作製したコンポジット樹脂膜の屈折率および透過率を示す。基本的に、酸化チタン濃度が高くなると、屈折率は高くなり、透過率は低くなる傾向が見られた。最も高い屈折率は、ネオペンチルグリコールジメタクリレートおよびジビニルベンゼンで、それぞれ 1.80 (酸化チタン濃度：38 wt%)、1.85 (酸化チタン濃度：65 wt%) であった。ジビニルベンゼンの場合はモノマー自体の屈折率が高いため、いずれの酸化チタン濃度においてもネオペンチルグリコールジメタクリレートよりも屈折率が高くなることが考えられるが、ここでは、酸化チタン濃度が 20 wt% よりも高くなると、ネオペンチルグリコールジメタクリレートの場合よりも屈折率が低くなった。これは、先に述べたように、ジビニルベンゼンが高揮発性であることに由来する。酸化チタン濃度が高くなると同時にコンポジット樹脂膜中の分散剤の濃度も高くなるためだと考えられる。添加した分散剤の屈折率は 1.46 であり、ジビニルベンゼンの屈折率 (1.60) より低いため、分散剤の割合が高くなったコンポジット樹脂膜全体では、ジビニルベンゼンの効果よりも分散剤が屈折率に強く影響していると考えられる。

コンポジット樹脂膜の透過率については、ネオペンチルグリコールジメタクリレートの場合、いずれの酸化チタン濃度の場合でも透過率 90 % 以上であった。ジビニルベンゼンの場合でも酸化チタン 65 wt% の高濃度においても透過率

80 %以上であった。酸化チタン濃度が最も高いときのコンポジット樹脂膜の写真を図 4-7 に示した。溶剤置換法で作製したコンポジット樹脂膜は、第 3 章においてモノマー中に酸化チタンを直接分散することにより作製したコンポジット樹脂膜より、視覚的に綺麗であった。このことは、図 4-8 のコンポジット樹脂膜の断面 SEM 像からも確認できた。直接分散で作製したコンポジット樹脂膜では表面に凹凸が目立つが、溶剤置換法で作製したものは、比較的滑らかであった。

結果として、ネオペンチルグリコールジメタクリレートの場合は屈折率 1.80、透過率 91.5 %で、ジビニルベンゼンでは屈折率 1.85、透過率 81.5 %のコンポジット樹脂膜が作製できた。

4.3.3 高濃度ナノコンポジット樹脂球の合成

高濃度酸化チタンコンポジット樹脂球を作製するため、4.3.1 にて作製した 10 wt%酸化チタン分散酢酸ブチル（平均分散粒子径： 50 ± 2 nm）に、重合開始剤およびモノマーとしてネオペンチルグリコールジメタクリレートを所定量添加し、5 wt%PVA 水溶液中で懸濁重合した。

図 4-9 にそれぞれの酸化チタン濃度のコンポジット樹脂球の SEM 像を示す。酸化チタンの分散性が良いコンポジット樹脂球では、いずれの濃度においても得られた球状であることが分かった(a~d)。これに対して、再凝集後の酸化チタン分散酢酸ブチル（平均分散粒子径：100 nm 以上）を用いると、そのコンポジットポリマーは球状とはならず、無定形であった(e)。分散性がコンポジット樹脂球の成形に大きく影響することがわかった。これは、凝集した酸化チタンがモノマーの重合を阻害することが原因のひとつだと考えられる。図 4-10 に分散性の良い分散液を使用した場合のコンポジット樹脂球の断面 TEM 像を示す。酸化チタン濃度が 1 wt%については、大部分の樹脂球において、酸化チタンが外

縁へ集まる傾向が見られ、20 wt%については、樹脂球内部まで酸化チタンが分散しているが、場所により濃淡が見られただらであることが分かった。これらに対し、40 wt%では、樹脂球の内部全体に酸化チタンがほぼ均一に分散し、最密充填していることが分かった。酸化チタンの濃度により、樹脂球内部の分散の様子が大きく変化するというユニークな特性があることを確認した。

これらのコンポジット樹脂球では、第3章において作製したコンポジット樹脂球と異なり、内部に空洞が見られなかった。第3章では、粘度の高い(5 mPa s)モノマーを使用したため、内部の空洞が重合の間に内側にトラップされたものだと考えられるが、本章では、粘度が低い(0.65 mPa s)酢酸ブチルを使用したので、空洞が樹脂球外へ移動しやすくなり、酢酸ブチルが揮発するときに空洞も消滅すると思われる。

表 4-2 に作製したコンポジット樹脂球の酸化チタン濃度、圧縮強度を示す。酸化チタン濃度は、ほぼ仕込量どおりとなった。このことから、分散液中の酢酸ブチルが完全に揮発し、残った酸化チタンはほとんど全てモノマー中へ移っていることが分かった。各酸化チタン濃度のコンポジット樹脂球の圧縮強度は、高濃度になるほどポリマー鎖が少なくなるため、著しく小さくなった。

結果として、約 40 wt%の酸化チタンが高密度に含有したコンポジット樹脂球を作製することができた。

4.3.4 ナノコンポジット樹脂球の配列膜の作製および評価

前項において作製した酸化チタンコンポジット樹脂球の光拡散性を評価するために、コンポジット樹脂球の配列膜を作製し、分光光度計により測定した。コンポジット樹脂球の酸化チタン濃度は 0, 1, 20, 40 wt%とした。樹脂球作製した樹脂球配列膜の概観写真を図 4-11 に示し、その光学顕微鏡写真を図 4-12 に示した。樹脂球の配列状態に若干の違いはあるものの、ほぼ同条件のサンプル

を作製した。図 4-13 に酸化チタン濃度が 40 wt% の場合の配列膜の断面 SEM 像を示す。これより配列膜は、ほぼ 1 層のコンポジット樹脂球で覆われていることが分かった。これらの樹脂球配列膜についての測定した全光線透過率、拡散透過率および算出したヘイズ値の結果を表 4-3 および図 4-14 に示す。酸化チタン濃度が高くなるに従い、ヘイズ値が少ないながら増加することを確認した。以上のことから、樹脂球に酸化チタンを分散させることで、その光拡散性を向上させることができることがわかった。

4.4 結言

高濃度酸化チタンナノ粒子コンポジットポリマー材料を作製するために溶剤置換法を考案した。MT150W 酸化チタンを用いたとき、溶剤置換法により約 40 wt% の酸化チタン分散コンポジットポリマー材料（樹脂膜および樹脂球）を作製することができた。コンポジット樹脂膜では、モノマーにネオペンチルグリコールジメタクリレートを用いて、酸化チタン濃度が 38 wt% のときに屈折率 1.80 および透過率 91.5 %（膜厚：5 μm ）であった。酸化チタンのコンポジット樹脂球では、断面 TEM 観察より、空洞のない樹脂球であることが分かり、酸化チタン濃度に応じて酸化チタンが外側から充填されていくという特性を見出した。約 40 wt% になると、樹脂球内で酸化チタンが高密度に分散していることが分かった。以上のことより、溶剤置換法は、高濃度のナノ粒子をポリマー材料へ充填する際に優れた方法だと考えられる。また、酸化チタン分散コンポジット樹脂球については、樹脂球配列フィルムを作製し光拡散性を評価したところ、酸化チタン濃度が高くなるにつれて、ヘイズ値が向上し、コンポジット樹脂球が光拡散フィルムに有効であることが分かった。

[参考文献]

1. M. Inkyo and T. Tahara, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **41**, 578 (2004)
2. M. Inkyo, T. Tahara, F. Iskandar, C. J. Hogan Jr. and K. Okuyama, *J. Colloid Interface Sci.*, **304**, 535 (2006)
3. H. Yoden and N. Itoh, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **41**, 457 (2004)
4. M. Takeda, E. Tanabe, T. Iwaki, A. Yabuki and K. Okuyama, *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **45**, 23 (2008)
5. M. Takeda, E. Tanabe, T. Iwaki, A. Yabuki and K. Okuyama, *Polym. J.*, **40**, 694 (2008)
6. N. Tanio and T. Nakanishi, *Polym. J.*, **38**, 814 (2006)
7. N. Tanio, *Polym. J.*, **34**, 466 (2002)
8. L. Zimmennann, M. Weibel, W. Caseri and U. W. Suter, *J. Mater. Res.*, **8**, 1742 (1993)
9. T. Kyprianidou-Leodidou, W. Caseri and U. W. Suter, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8992 (1994)
10. B. Wang and G. L. Wilkes, U. S. Patent No. 5109080
11. A. Convertino, G. Leo, M. Tamborra, C. Scancalopore, M. Striccli, M. L. Curri and A. Agostiano, *Sens. Actuators, B* **126** (2007)
12. J. L. H. Chau, Y. M. Lin, A. K. Li, W. F. Su, K. S. Chang, S. L. C. Hsu, T. L. Li, *Mater. Lett.*, **61**, 2908 (2007)
13. T. Iijima, T. Hayashi, Japan Patent No. 2007-270097.

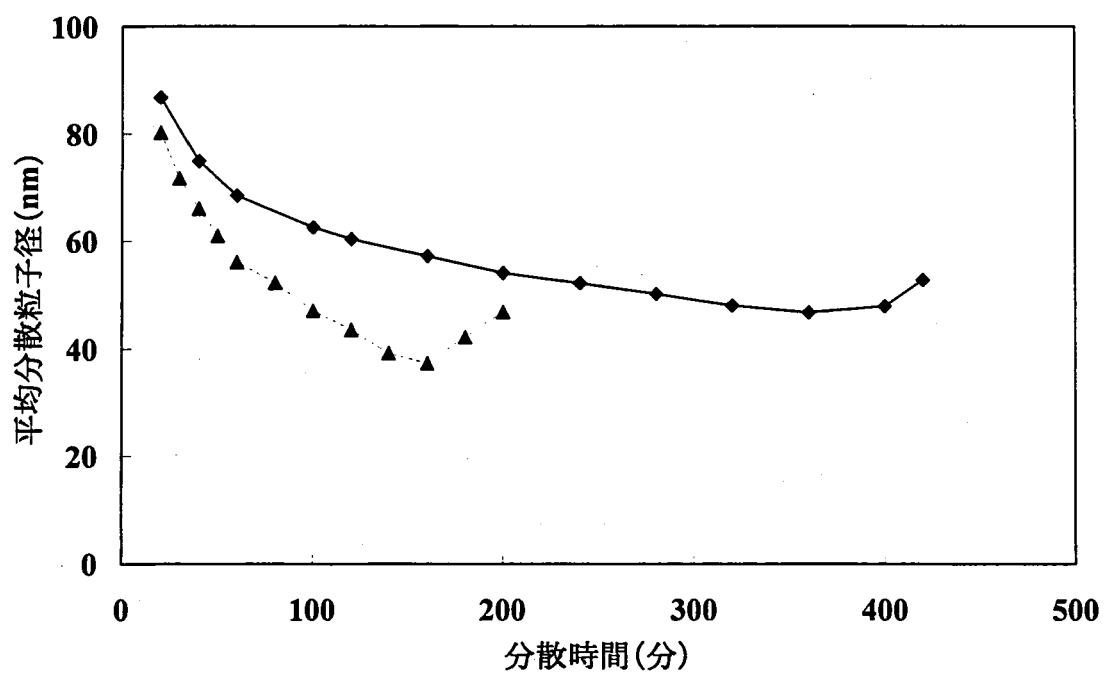


図 4-1 分散媒の種類による分散粒子径への影響
 (◆ : ネオペンチルグリコールジメタクリレート, ▲ : 酢酸ブチル)

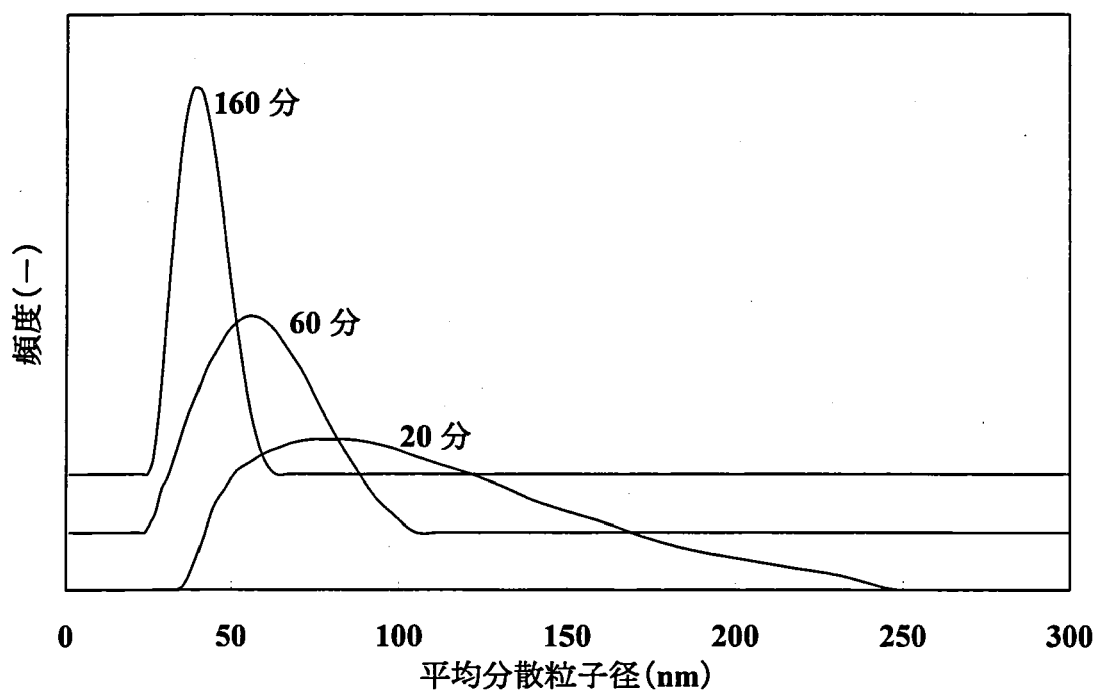


図 4-2 酢酸ブチルにおける酸化チタンの粒度分布

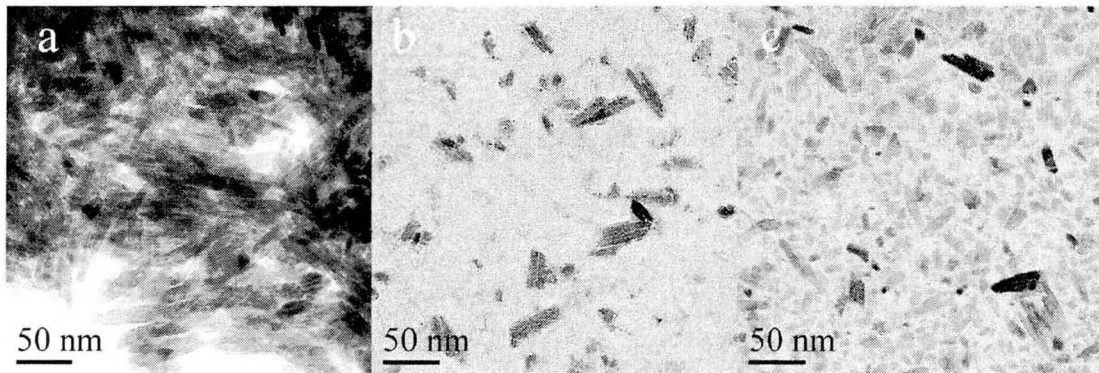


図 4-3 分散前後での酸化チタンの TEM 像
 (a : 分散前, b : 分散後 (ネオペンチルグリコールジメタクリレート),
 c : 分散後 (酢酸ブチル))

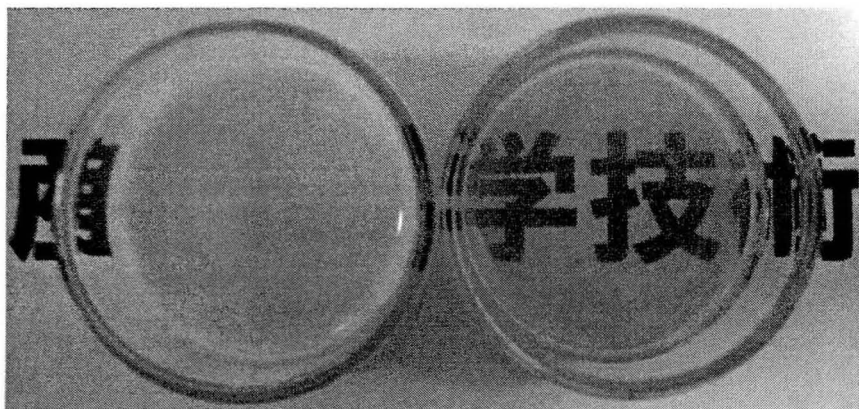


図 4-4 分散前後における酸化チタン分散酢酸ブチル
 (左 : 分散時間 20 分, 右 : 分散時間 160 分)

表 4-1 酸化チタンコンポジット樹脂膜の物性

| モノマー | 酸化チタン濃度 (wt%) | | 膜厚 (μm) | 酸化チタン分散 酢酸ブチル (wt.%) |
|-----------------------------|---------------|-----|-------------------------|-------------------------|
| | 仕込量 | 実測値 | | |
| ネオペンチルグリコー ル ジメタクリレート | 0 | 0 | 5.0 ± 0.4 | - |
| | 10 | 12 | 5.5 ± 0.5 | 54.3 |
| | 30 | 38 | 4.9 ± 0.9 | 85.2 |
| ジビニルベンゼン | 0 | 0 | 5.8 ± 0.3 | - |
| | 1 | 7 | 7.4 ± 0.3 | 8.9 |
| | 5 | 20 | 7.9 ± 0.7 | 28.1 |
| | 10 | 55 | 7.7 ± 0.7 | 54.3 |
| | 40 | 65 | 7.0 ± 0.9 | 91.7 |

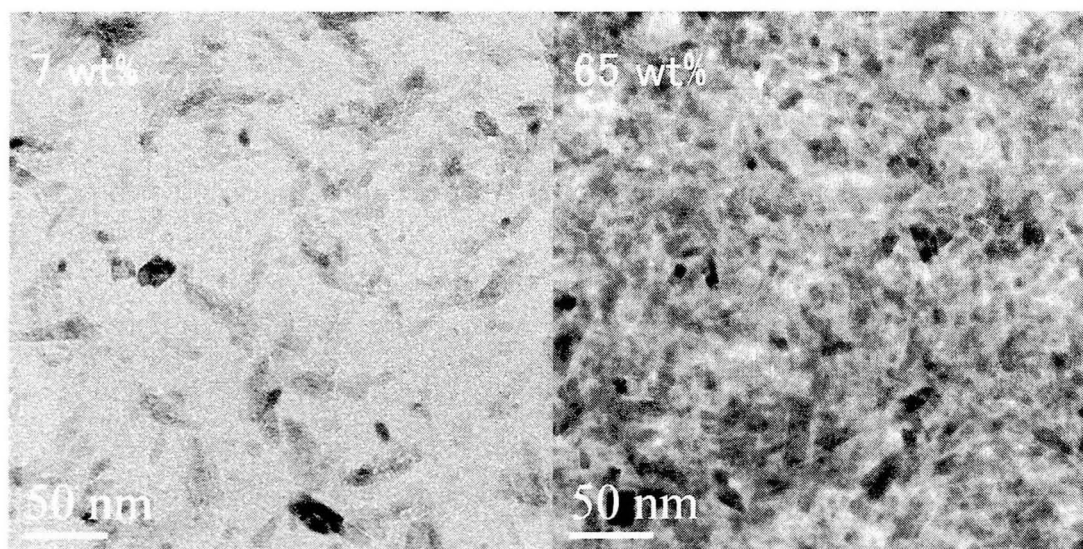


図 4-5 酸化チタンコンポジット樹脂膜の TEM 像
(左 : 7 wt%酸化チタン, 右 : 65 wt%酸化チタン)

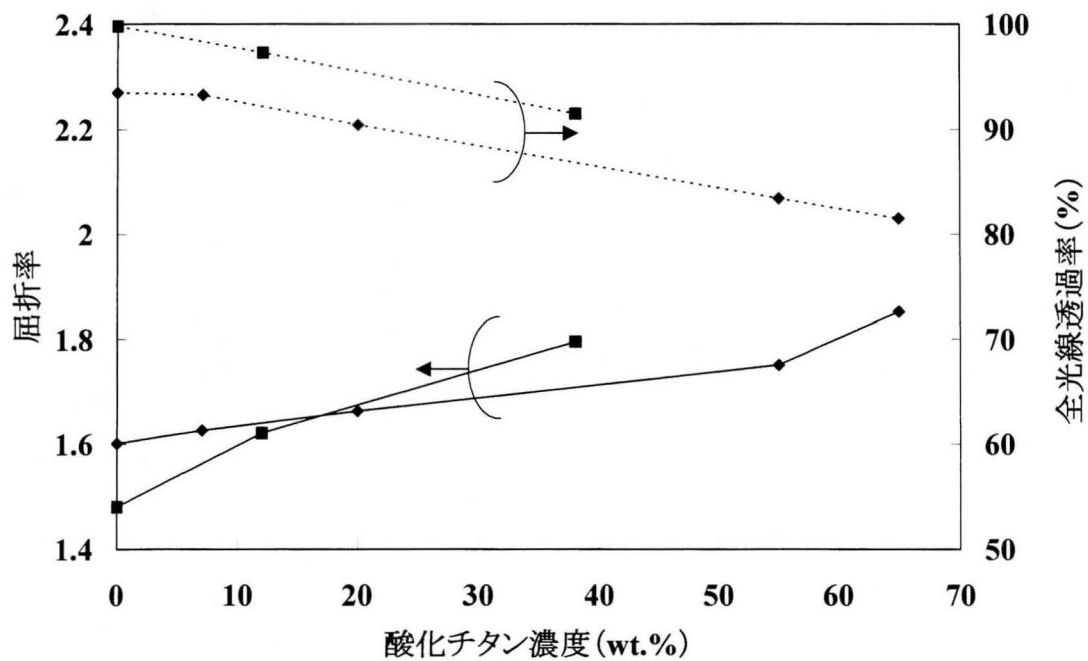


図 4-6 コンポジット樹脂膜の屈折率および全光線透過率

(点線：全光線透過率，実線：屈折率，

■：ネオペンチルグリコールジメタクリレート，◆：ジビニルベンゼン)

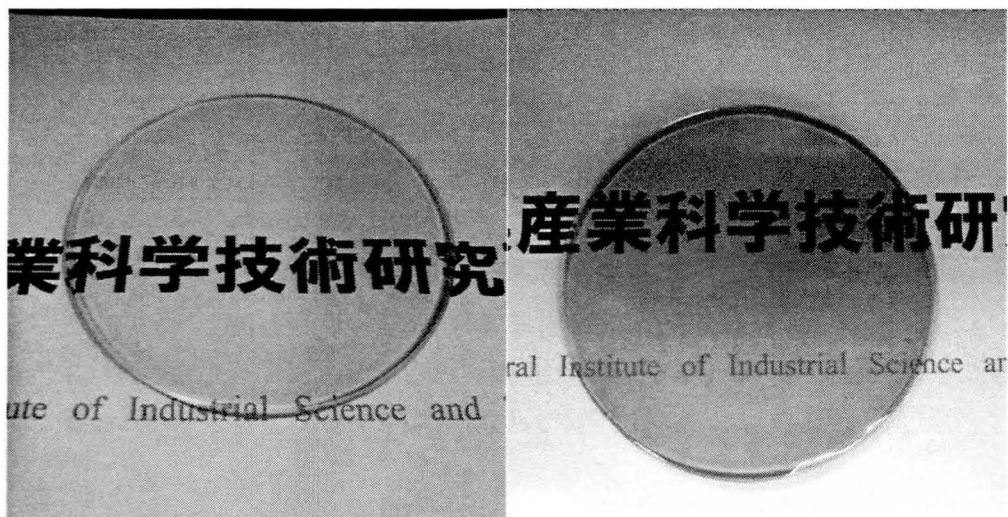


図 4-7 コンポジット樹脂膜の概観写真

(左：38 wt%酸化チタンネオペンチルグリコールジメタクリレート，

右：65 wt%酸化チタンジビニルベンゼン)

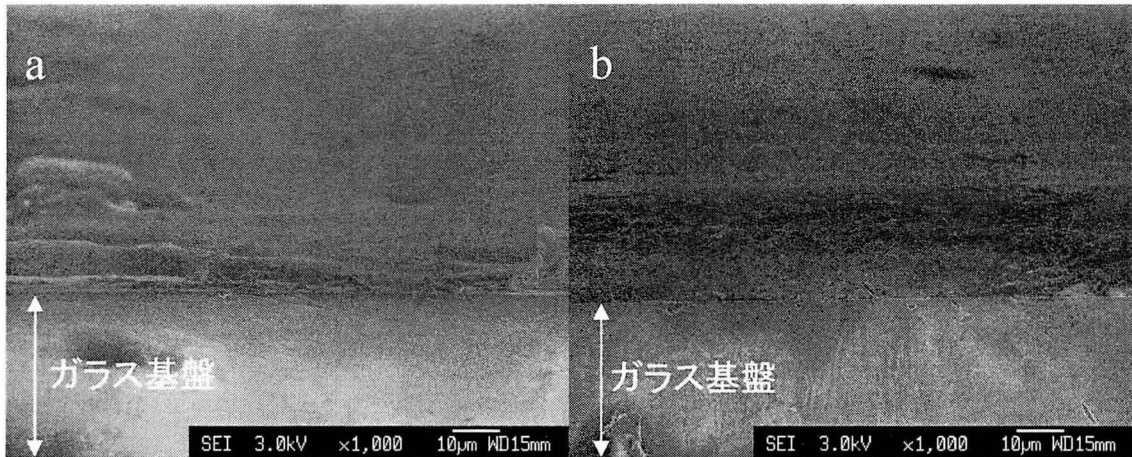


図 4-8 コンポジット樹脂膜の表面の SEM 像
 (左：直接分散による樹脂膜，右：溶剤置換法による樹脂膜)

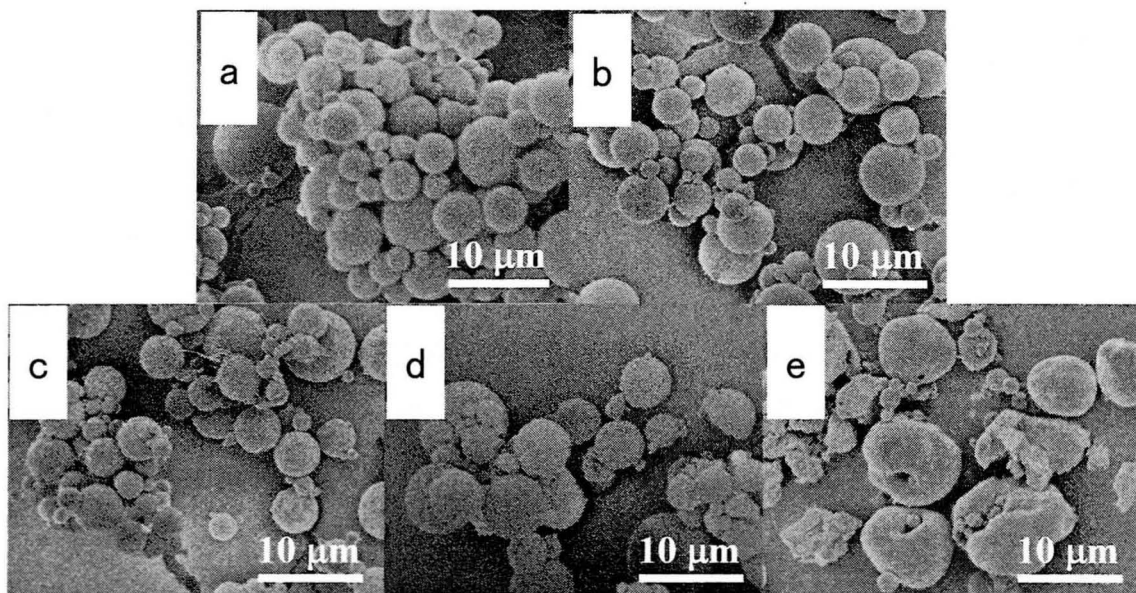


図 4-9 コンポジット樹脂球の SEM 像
 (a : 0 wt%酸化チタン, b : 1 wt%酸化チタン, c : 20 wt%酸化チタン,
 d : 40 wt%酸化チタン, e : 40 wt%酸化チタン (再凝集後))

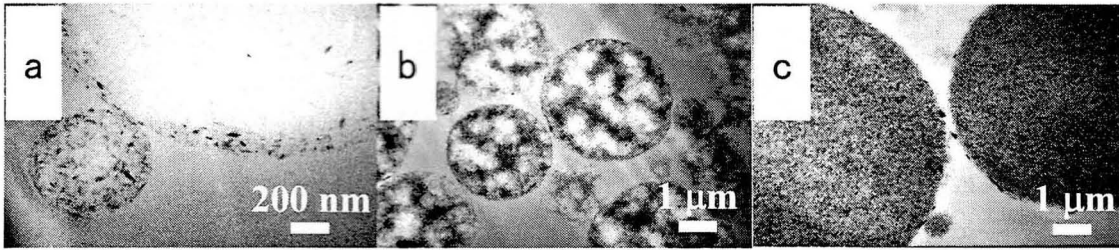


図 4-10 コンポジット樹脂球の断面 TEM 像
 (a : 1 wt%酸化チタン, b : 20 wt%酸化チタン, 40 wt%酸化チタン)

表 4-2 コンポジット樹脂球の酸化チタン濃度および圧縮強度

| | 酸化チタン仕込量 (wt%) | | | |
|---------------|----------------|-----|------|------|
| | 0 | 1 | 20 | 40 |
| 酸化チタン濃度 (wt%) | 0 | 0.8 | 20.4 | 39.3 |
| 圧縮強度 (MPa) | 660 | 417 | 76.6 | 23.2 |

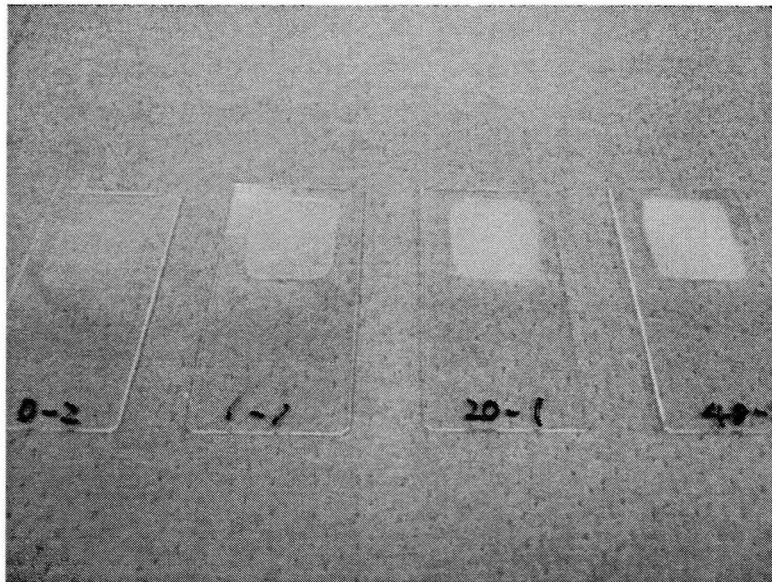


図 4-11 樹脂球配列膜の概観写真

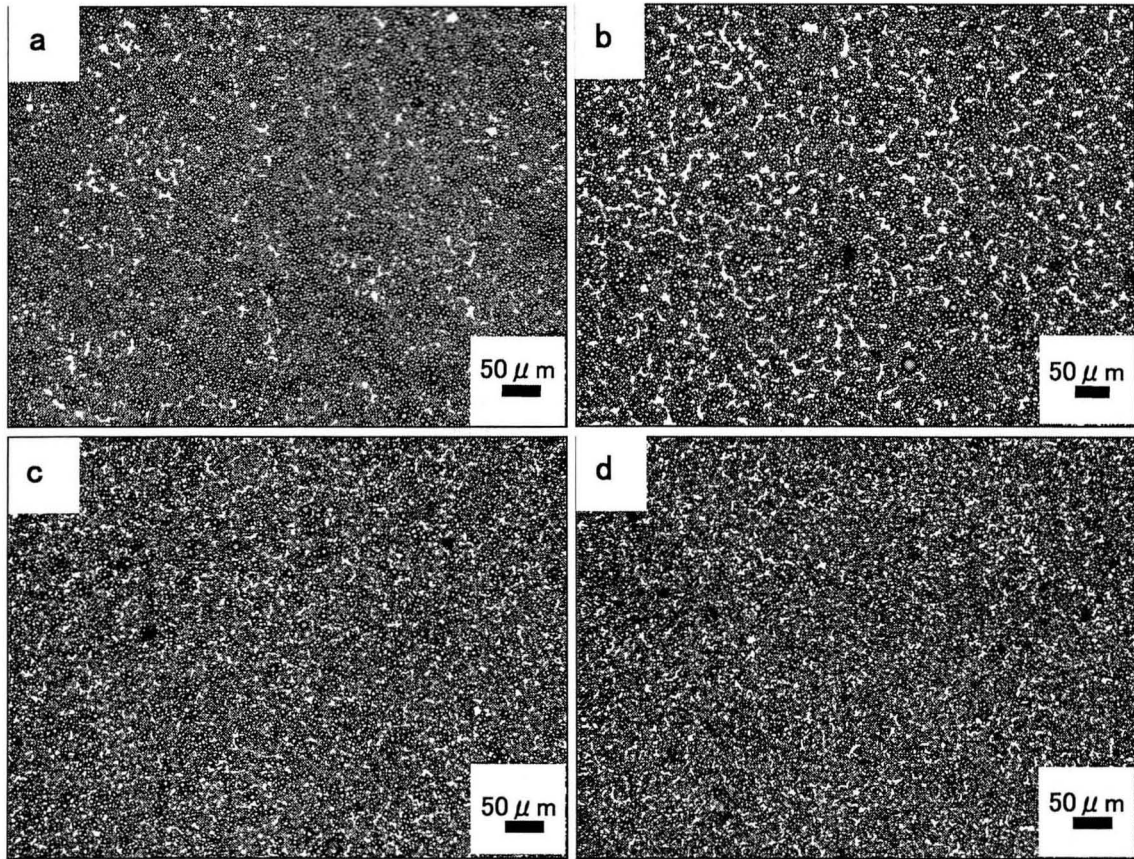


図 4-12 樹脂球配列膜の光学顕微鏡写真
 (a : 0 wt%酸化チタン, 1 wt%酸化チタン,
 20 wt%酸化チタン, 40 wt%酸化チタン)

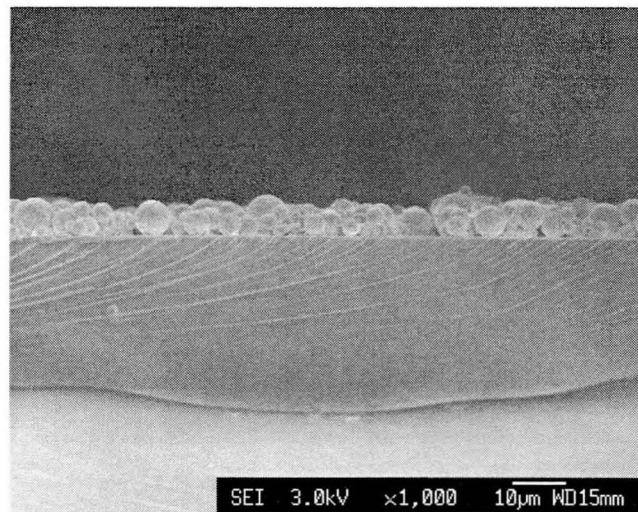


図 4-13 樹脂球配列膜 (40 wt%酸化チタン) の断面 SEM 像

表 4-3 樹脂球配列膜の光学特性

| | 酸化チタン仕込量 (wt%) | | | |
|------------|----------------|------|------|------|
| | 0 | 1 | 20 | 40 |
| 全光線透過率 (%) | 94 | 94.3 | 83.2 | 73.1 |
| 拡散透過率 (%) | 83.8 | 85.1 | 76.3 | 68.5 |
| ヘイズ値 (%) | 89.2 | 90.2 | 91.7 | 93.7 |

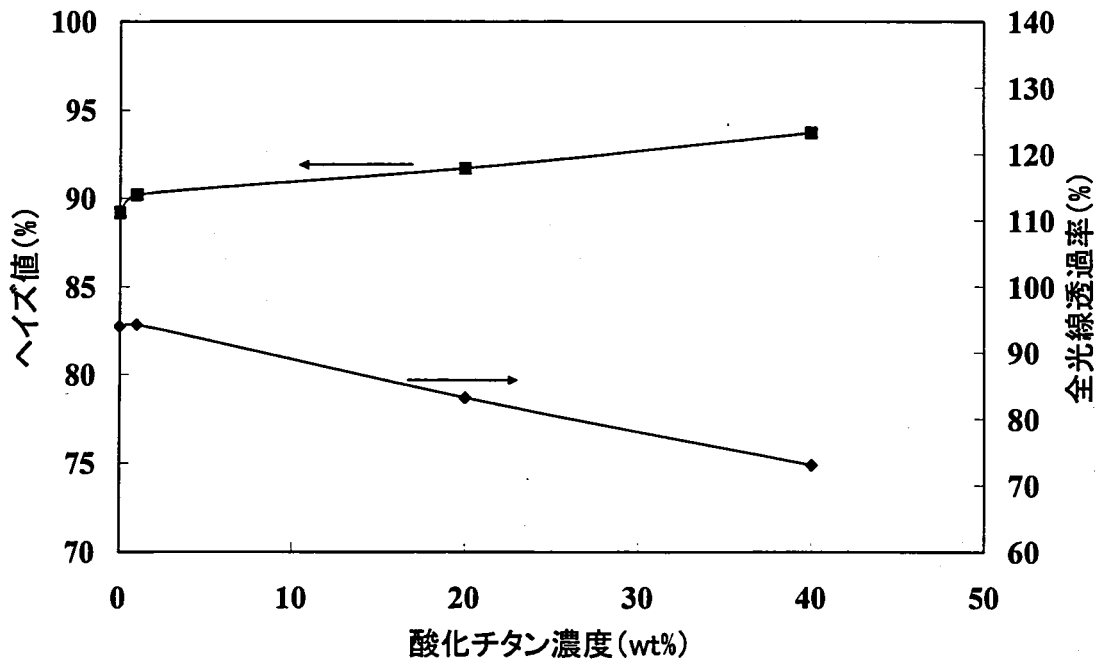


図 4-14 樹脂球配列膜の光学特性

第5章 ナノコンポジット樹脂球の粒子径均一化

5.1 緒言

前章までで、酸化チタンのモノマー直接分散あるいは溶剤置換法により、約40 wt%までの酸化チタンナノコンポジット樹脂球が作製できた。しかしながら、これらのコンポジット樹脂球は水中懸濁重合法により作製したため、粒子径は不均一であった。光拡散フィルム用途で使用する際、光源のムラを取り除くためには、より粒子径の揃った樹脂球が望まれている。

均一粒子径を持った液滴の作製方法としてシラスポーラスガラス (SPG) 膜乳化法が一般的に知られている。ここでは、まず、SPG 膜乳化法における1 wt%酸化チタン分散モノマーを用いて、酸化チタン分散条件について検討した。その後、SPG 膜乳化法を応用して、前章までで作製した透明酸化チタン分散モノマーを用いて、均一粒子径を持つ酸化チタンナノコンポジット樹脂球の作製を行った。また、溶剤置換法と組み合わせることにより、さらに高濃度の酸化チタンナノコンポジット樹脂球の作製を試みた。

5.2 実験方法

5.2.1 材料

無機ナノ粒子として、ルチル型酸化チタン (MT150W, テイカ製) を用い、モノマーには、ネオペンチルグリコールジメタクリレート (FA125M, 日立化成工業製) を使用した。分散剤にはソルスパース 32000 (ルーブリゾール製) を用いて溶剤置換法における有機溶剤は、酢酸ブチルを用いた。

SPG 膜乳化法における連続相には5 wt%ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液を使用し、場合によってドデシル硫酸ナトリウム (SDS, 1級, キシダ化学) を添加した。また分散相には、疎水性促進剤として、場合によって1-ヘキサデカノール (特級, キシダ化学) を添加した。重合開始剤には過酸化ベンゾイル

(ナイパーBW, 日本油脂製) を使用した。

5.2.2 ナノ粒子の分散

SPG 膜乳化法における分散相中の酸化チタンの分散性の影響を考察するために、2種類の酸化チタン分散方法（ビーズミル分散および超音波分散）を用いた酸化チタン分散モノマーを作製した。ビーズミル分散の方法については、前述のとおりである。超音波分散については次のとおりである。

酸化チタン（1 wt%）および分散剤（酸化チタン重量に対して 80 wt%）をモノマー中に加えたビーカーを超音波洗浄機（VS-150, アズワンコーポレーション社製）により所定時間分散処理を行った。

無機ナノ粒子の分散粒子径および粒度分布の測定には、粒度分布測定装置（FPAR-1000, 大塚電子製）を使用し、粒子径は動的光散乱法による 160 度後方散乱光強度を基にキュムラント解析法により測定した。また、分散の過程で最も小さい分散粒子径を最小到達粒子径とした。

分散液の透明性の評価には濁度計（HI 93703-B 型, ハンナ インスツルメンツ・ジャパン社製）を用いた。分散液を 200 倍に希釈した後、濁度の測定を行い、ホルマジンを標準液としたときの散乱光の強度である NTU (Nephelometric Turbidity Unit) を指標とした。

分散液中の無機ナノ粒子の分散状態を視覚的に評価するために、透過型電子顕微鏡（JEM-3000F, 加速電圧 297 kV, 日本電子製）を使用した。測定用のサンプルは、分散液を純モノマーで希釈し、炭素膜付マイクログリッド（3 nm, 日本電子データム(株)製）へ滴下・乾燥させたものを使用した。

5.2.3 SPG 膜乳化法による樹脂球の合成と評価方法

SPG 膜乳化法の概要は 1.4.3 に示したとおりである。分散相には、酸化チタ

ン分散モノマーあるいは酸化チタン分散酢酸ブチル/モノマーに 2 wt%の重合開始剤を加えた溶液とした。また必要に応じて、疎水化試薬としてヘキサデカノールを所定量添加した。連続相には、5 wt%PVA 水溶液を使用し、必要に応じて SDS を所定量添加した。乳化温度は 30~40 °C として、連続相は大気圧から徐々に加圧していき、初めて乳化が起こった圧力を乳化圧力とした。SPG 膜には、細孔径が 2 μm の円柱型のものを使用した。作製した乳化液滴は、その形状を調べるために、光学顕微鏡 (BX-51, オリンパス社製) で観察した。

樹脂球を得るために、前項で作製した液滴を 80 °C で 16 時間以上加熱し、重合した。

コンポジット樹脂球の均一性の評価は、粒度分布測定装置 (コールターマルチサイザー3, ベックマン・コールター社製) を用いて測定し、その変動係数 (CV 値) により行った。

コンポジット樹脂球中の酸化チタンの重量測定には、示差熱天秤 (TG-DTA, TG8120, リガク製) を用いた。測定サンプルは室温から 1000 °C まで 20 °C/分で昇温し、50 mL/分の酸素気流下で測定し、残渣の重量を酸化チタン重量とした。

コンポジット樹脂球の観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6340F, 日本電子製) を使用した。コンポジット樹脂球の断面観察には、透過型電子顕微鏡 (TEM, JEM-3000F, 日本電子製) を使用した。樹脂球の断面観察に使用したサンプルは、樹脂球をエポキシ樹脂に埋包し、60 °C で加熱・硬化させた後、集束イオンビーム加工機 (FIB, FB-2000A, 日立製作所製) を使用して切断した。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 ナノ粒子の分散

図 5-1 に分散時間に対する酸化チタンの平均分散粒子径を表し、図 5-2 に分散

時間に対する粒度分布の変化を示した。超音波分散では、分散初期において、酸化チタンの平均分散粒子径の減少が見られたが、分散時間が 120 分を過ぎると、分散粒子径はほぼ一定値（約 190 nm）となった。ビーズミル分散の場合と比べると、その最小到達粒子径が大きく異なった。粒度分布についても、分散時間に従い、シャープになる傾向を示したが、ビーズミル分散の場合とは大きく異なりブロードとなった。図 5-3 にビーズミル分散と超音波分散により作製した分散モノマーの概観写真を示す。ビーズミル分散では、透明な分散モノマー（濁度：906 NTU）であったのに対して、超音波分散では、不透明（濁度：15200 NTU）であった。図 5-4 に酸化チタン分散モノマーの TEM 像を示す。ビーズミル分散では、酸化チタンが良く分散されているのに対して、超音波分散では、分散状態が悪く大きな 2 次粒子が確認された。

5.3.2 ナノ粒子分散モノマーの SPG 膜乳化

前項で作製した 2 種類の 1 wt%酸化チタン分散モノマー（ビーズミル分散および超音波分散）を用いて、SPG 膜乳化法により均一樹脂球の作製を行った。SPG 膜乳化法において、分散相に酸化チタン分散液を用いる場合は、疎水化試薬としてヘキサデカノールを添加した。添加剤がない状態では、分散液中の分散剤が親水性の SPG 膜表面に吸着することで、SPG 膜の濡れが不均一に促進されるため、液滴の均一化が阻害される。これを防ぐため、分散相の疎水性を高める目的でヘキサデカノールを添加した。[1]

図 5-5 に SPG 膜乳化法により作製した液滴の光学顕微鏡写真を示す。ビーズミル分散法で作製した分散液では、ほぼ粒子径のそろった液滴を得たのに対して、超音波分散による分散液は、その粒子径は均一とはならなかった。また超音波分散によるものは、ビーズミル分散と比べて、全体的にその粒子径が小さくなる傾向が見られた。これらの結果は、液滴を重合して得られた樹脂球の SEM

像においても同様の傾向が見られた (図 5-6)。図 5-7 に得られた樹脂球の粒度分布図を示す。ビーズミル分散による場合は、超音波分散の場合に比べて、よりシャープな粒度分布で全体的に粒子径が大きかった。

樹脂球の内部の酸化チタンの状態を確認するため、樹脂球の断面 TEM 像を観察した (図 5-8)。超音波分散の場合では、樹脂球内部には酸化チタンを確認することができなかったが、ビーズミル分散により作製した樹脂球には、酸化チタンが確認でき、その大部分は樹脂球の外縁に集合する傾向を示し (図 5-9)、第 4 章で得られたコンポジット樹脂球と同様の結果となった。これは、親水性の酸化チタンが水系の連続相側へ引き寄せられるためだと考えられる。なお、図 5-8 では、いくつかの空洞が確認されているが、超音波分散における空洞は、FIB 加工の際に生じたものであり、ビーズミル分散における空洞は、樹脂球内部に生じたものである。

分散方法による樹脂球の均一性および粒子径の違いは、分散液中の酸化チタンの分散性に関係すると考えられる。超音波分散では、SPG 膜の細孔を通過するのに十分小さい粒子径の酸化チタンまで分散することができなかったため、SPG 膜の細孔で酸化チタンによる目詰まりが生じていると考えられる。そのため、不均一に閉塞した細孔の存在により、生じた液滴も不均一で全体的に小さくなった。また、同様の理由から、超音波分散ではビーズミル分散と比較して、乳化圧力がやや高くなり、樹脂球中の酸化チタン濃度も小さくなったと思われる (表 5-1)。総じて、ビーズミル分散により作製した酸化チタン分散モノマーでは、SPG 膜乳化法により CV 値 18.5 % の比較的均一なコンポジット樹脂球を作製することができた。

以上のことから、SPG 膜乳化法によりコンポジット均一樹脂球を作製するためには、分散液中の酸化チタンの分散性が重要であることが分かった。

5.3.3 高濃度ナノコンポジット均一樹脂球の作製

前項において、SPG 膜乳化法を用いてコンポジット均一樹脂球を作製するためには、ビーズミルにより酸化チタンを高分散させた分散液を使用することが効果的であることが分かった。ここでは、1 wt%以上の酸化チタンコンポジット均一樹脂球の作製を行った。

始めに、酸化チタンを含有していないモノマーで均一液滴を作製した。表 5-2 に乳化条件、作製樹脂球の特性をまとめた。図 5-10(1)、表 5-2 Run 1 に示すように、酸化チタンを含有していないモノマーでは、CV 値で 10 %以下の均一樹脂球を作製することができた。

次に、酸化チタンを 1 wt%分散したモノマーにおいて同様に試みたところ、球状ではあるが均一径とはならなかった。これは、前項でも述べたが、酸化チタン分散モノマー中に含まれる分散剤が均一径液滴の生成を妨げているためである。均一径液滴を作製するためには、この分散剤の SPG 膜への濡れ性を抑制する必要がある。疎水化試薬であるヘキサデカノールを添加した系では、1 wt%酸化チタン分散樹脂球について、モノマーのみで得られた樹脂球より均一性が劣るが、CV 値 18.5 %の樹脂球を得ることができた(表 5-2 Run 2、図 5-10(2))。

続いて、5, 10 wt%酸化チタン分散モノマーで同様に試みた。1 wt%の場合と比べて、分散相中の分散剤量が増加するため、添加するヘキサデカノールの量を増やす必要があったが、表 5-2 Run 3 に示すような CV 値の樹脂球を作製することができた。酸化チタン濃度が高くなるに従い、均一性は減少したが、総じて CV 値 40 %よりも小さい樹脂球を作製することができた。

第 4 章において、10 wt%以上の高濃度酸化チタン樹脂球を作製するためには、溶剤置換法が優れた方法であることが分かった。溶剤置換法と SPG 膜乳化法を組み合わせることで 40 wt%酸化チタンコンポジット均一樹脂球の作製を試みた。

第4章にて作製した 10 wt%酸化チタン分散酢酸ブチルに所定量のモノマー・重合開始剤を添加した分散液を分散相として、SPG 膜乳化を試みた。分散相にはヘキサデカノール、連続相には SDS を加えて乳化操作を行ったが、均一液滴の作製は困難であった(表 5-2 Run 4, 図 5-10(4))。ヘキサデカノール添加量を増やすと均一化する可能性はあるが、21 wt%以上のヘキサデカノールを分散相に溶解するためには、乳化温度を上げる必要がある。しかし、40 °C より高い温度では、PVA の固化などが起こり、乳化操作が適正に行えない。よって、これ以上のヘキサデカノールの添加は難しかった。以上のことから、この方法により 38 wt%酸化チタン分散均一樹脂球(CV 値 10 %以下)の作製は困難であった。

5.4 結言

SPG 膜乳化法を用いて、分散相の疎水性を増強させる添加剤を加えることによって、酸化チタン濃度が 1, 5, 10 wt%のときそれぞれ CV 値が 18, 30, 36 %である程度の均一性を持ったコンポジット樹脂球を作製することができた。

また、2種類の異なる分散方法（ビーズミル分散および超音波分散）で作製した 1 wt%酸化チタン分散モノマーを用いた SPG 膜乳化では、コンポジット均一樹脂球を作製するために、ビーズミルにより高い分散性を持った分散液を作製する必要があることが分かった。

[参考文献]

1. A.Supsakulchai, G.H.Ma, M.Nagai and S.Omi, *J. Microencapsulation*, 19, 425 (2002)
2. A.Supsakulchai, G.H.Ma, M.Nagai and S.Omi, *J. Microencapsulation*, 20, 1 (2003)
3. A.Supsakulchai, G.H.Ma, M.Nagai and S.Omi, *J. Microencapsulation*, 20,

19 (2003)

4. M.Takeda, E.Tanabe, T.Iwaki, A.Yabuki and K.Okuyama, *J. Soc. Powder Technol., Jpn.*, 45, 23 (2008)
5. M.Takeda, E.Tanabe, T.Iwaki, A.Yabuki and K.Okuyama, *Polym. J.*, 41, 694 (2008)

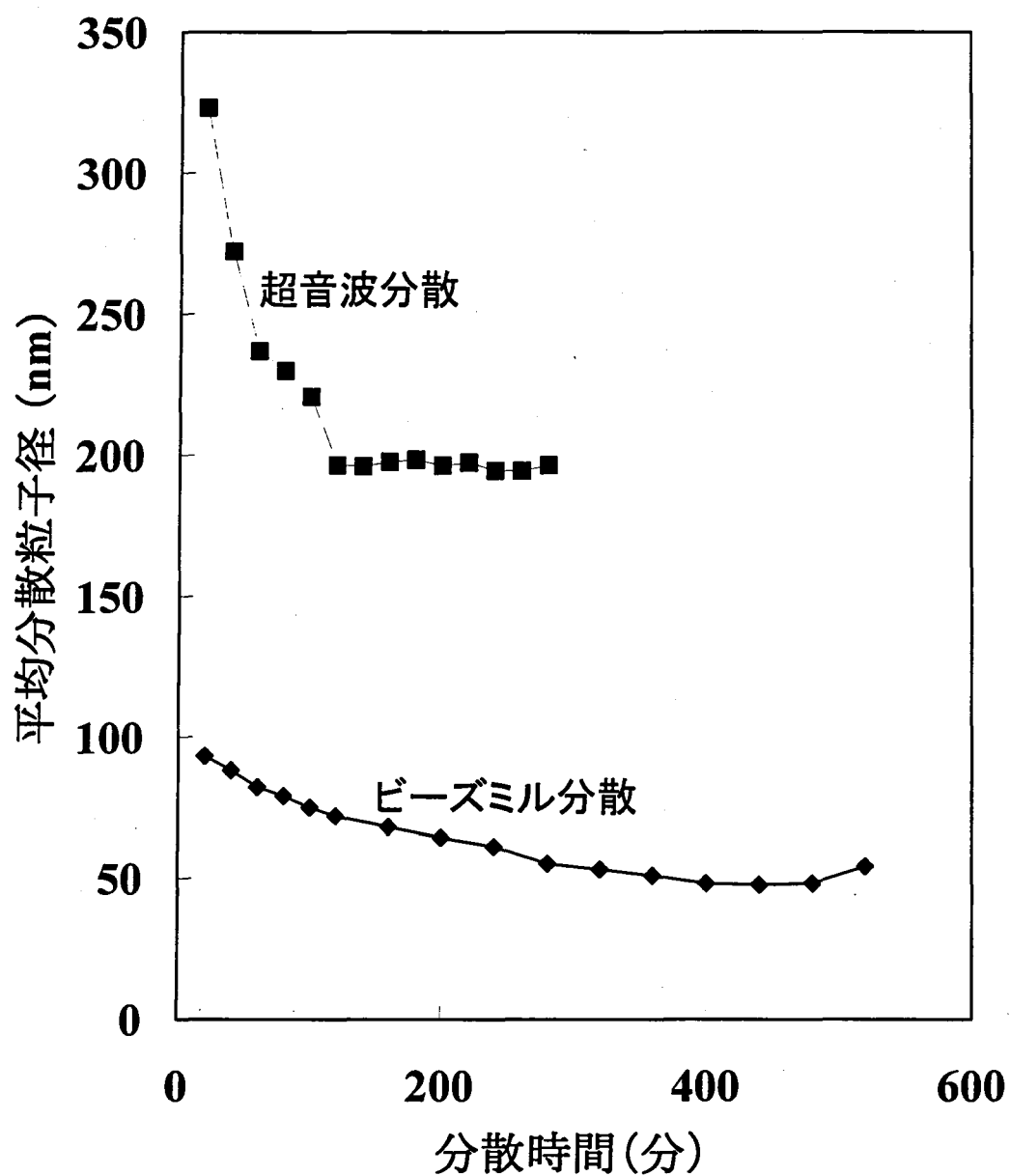


図 5-1 分散方法の違いによる酸化チタンの平均分散粒子径

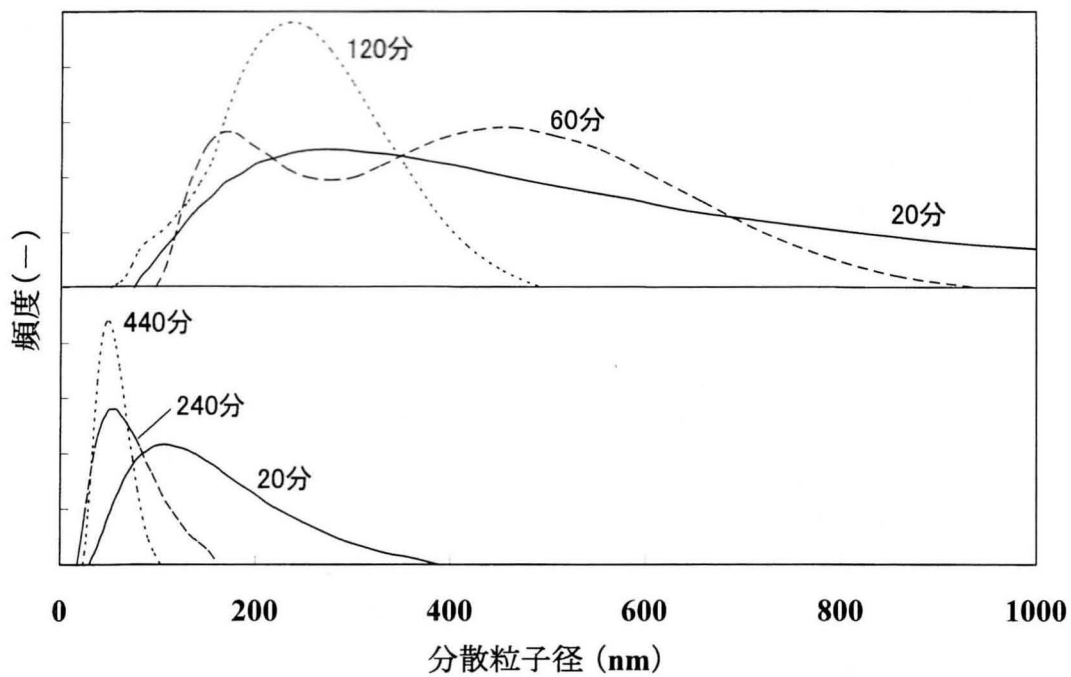


図 5-2 分散方法の違いによる酸化チタンの粒度分布
(上：超音波分散，下：ビーズミル分散)



図 5-3 酸化チタン分散モノマー
(左：ビーズミル分散，右：超音波分散)

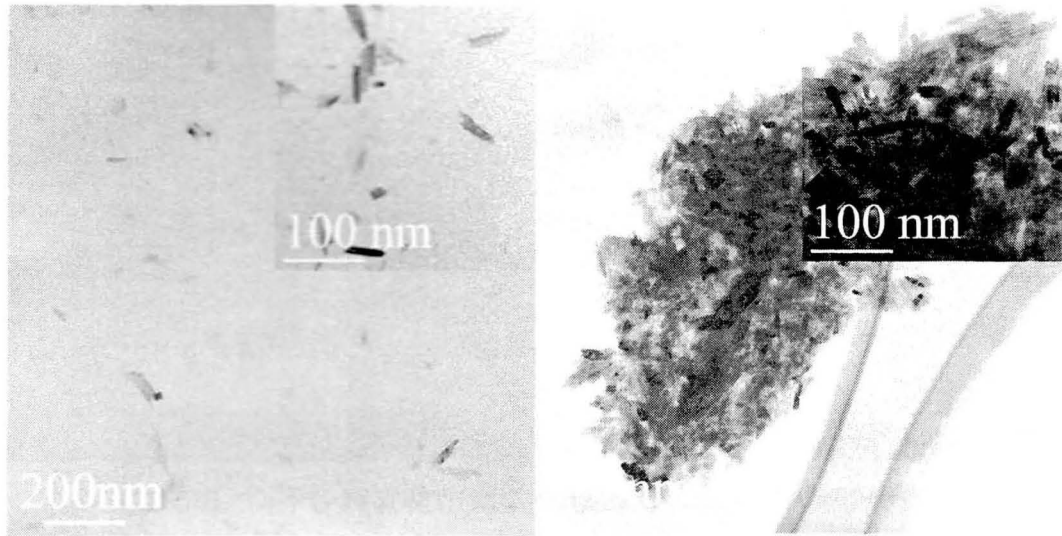


図 5-4 酸化チタン分散モノマーの TEM 像
(左：ビーズミル分散，右：超音波分散)

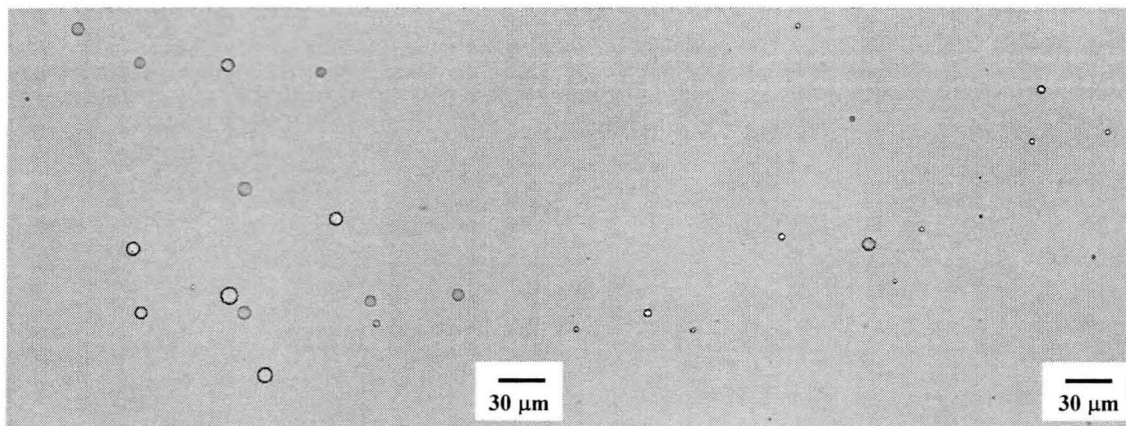


図 5-5 SPG 膜乳化法により作製した液滴の光学顕微鏡写真
(左：ビーズミル分散，右：超音波分散)

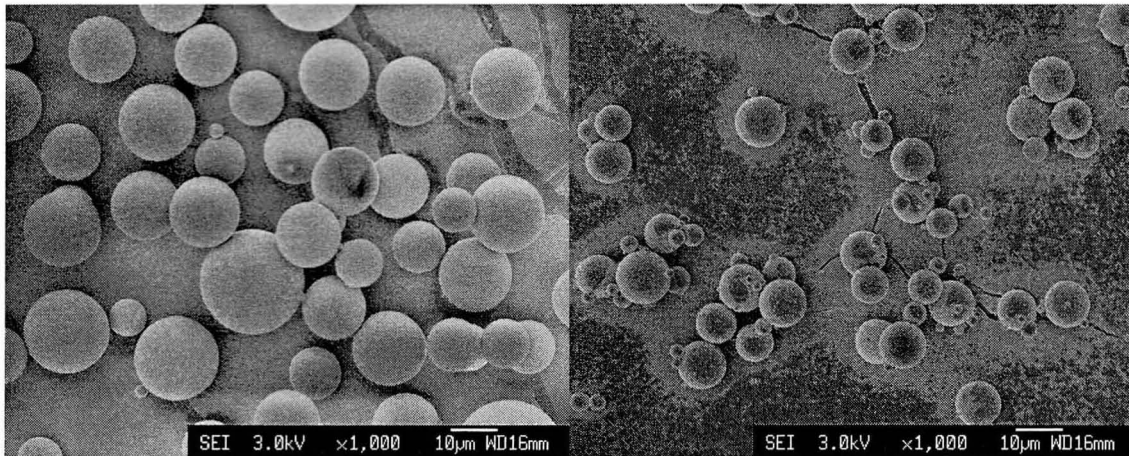


図 5-6 SPG 膜乳化法により作製した樹脂球の SEM 像
 (左：ビーズミル分散，右：超音波分散)

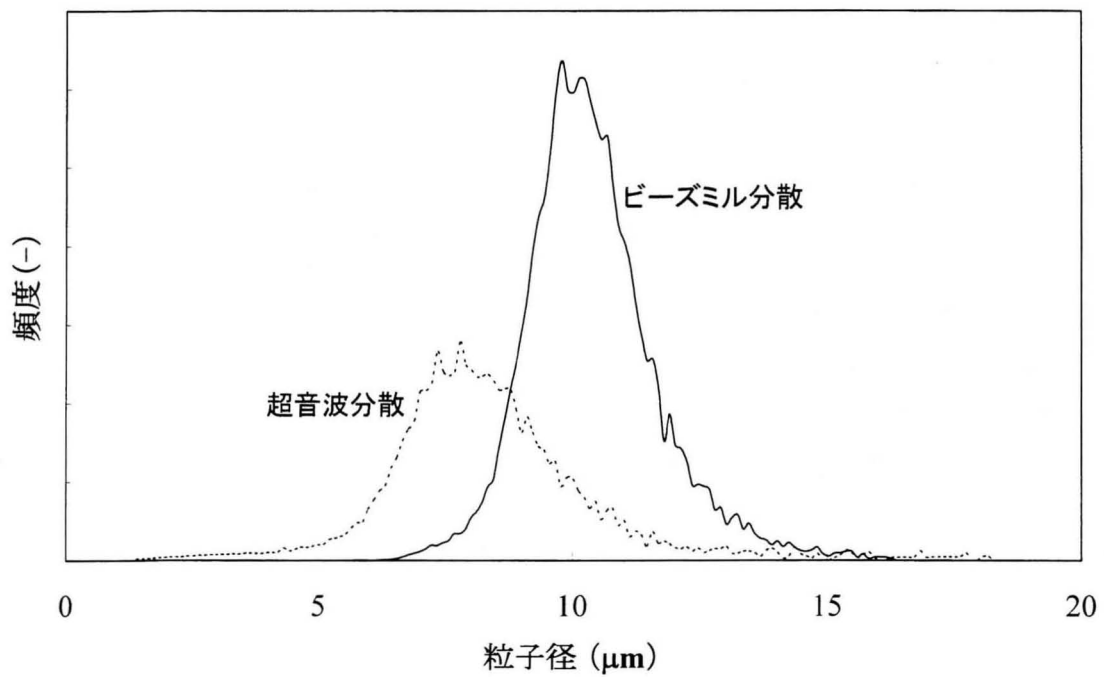


図 5-7 樹脂球の粒度分布図

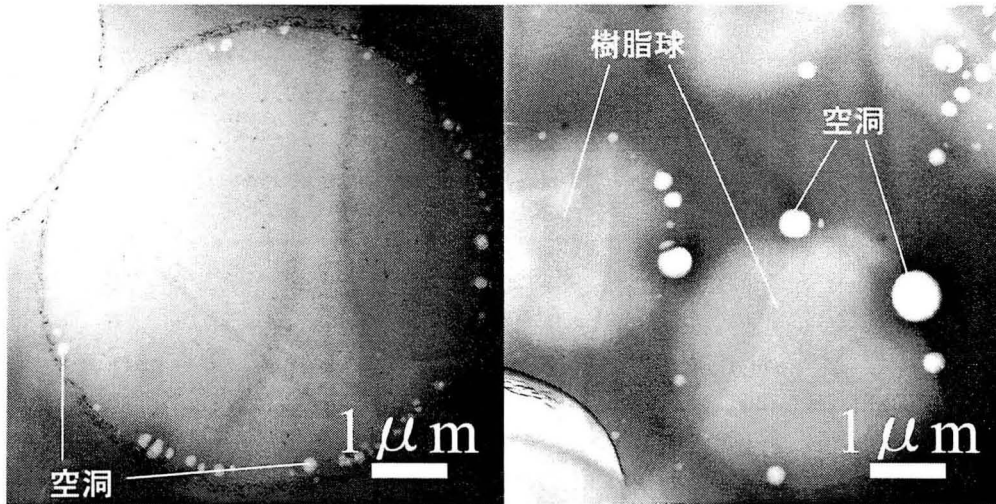


図 5-8 樹脂球の断面 TEM 像
 (左：ビーズミル分散，右：超音波分散)

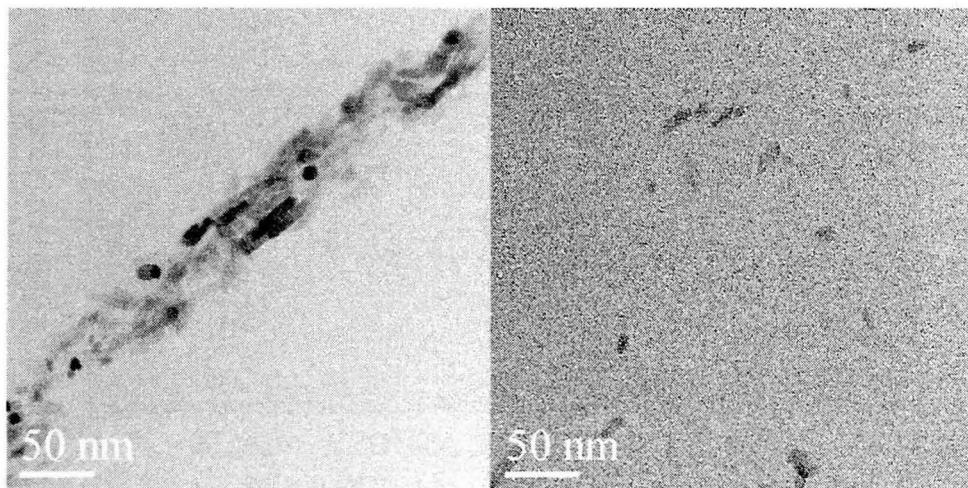


図 5-9 ビーズミル分散の場合の樹脂球の断面 TEM 像
 (左：樹脂球の外縁，右：樹脂球の中心付近)

表 5-1 SPG 膜乳化条件と作製樹脂球の物性

| 分散方法 | SPG膜乳化条件 | | 樹脂球の物性 | |
|---------|------------------|------------|---------------|---------|
| | 酸化チタンの分散粒子径 (nm) | 乳化圧力 (kPa) | 酸化チタン濃度 (wt%) | CV値 (%) |
| ビーズミル分散 | 47.6 | 7~8 | 0.96 | 18.5 |
| 超音波分散 | 194.6 | 8~9 | 0.28 | 27.3 |

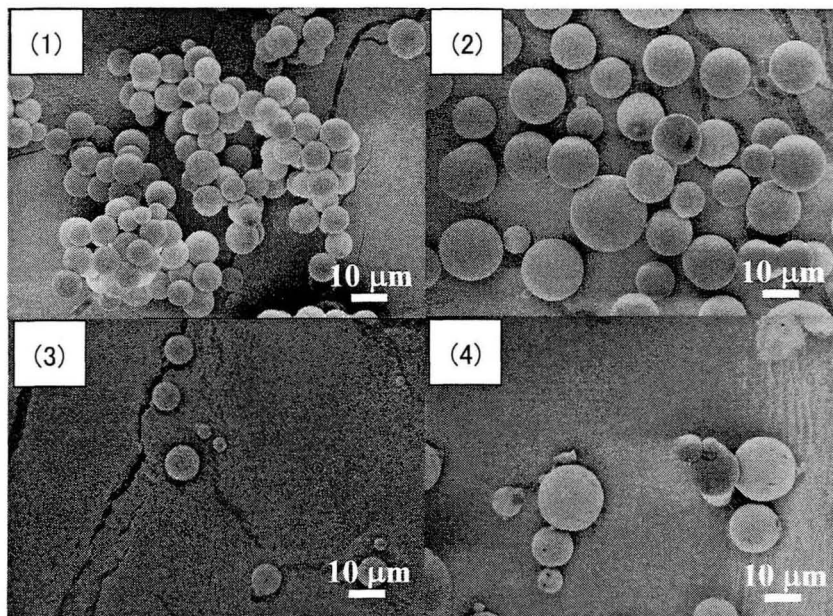


図 5-10 SPG 膜乳化法により作製した樹脂球
 (1) 0 wt%酸化チタン, (2) 1 wt%酸化チタン
 (3) 10 wt%酸化チタン, (4) 40 wt%酸化チタン

表 5-2 SPG 膜乳化の条件と作製樹脂球の物性

| Run | 分散相 | | 連続相 | 乳化条件 | | 作製樹脂球の評価 | | |
|-----|-----------------------------------|-----------------------|-----------|---------------|--------------|-----------------------------------|---------------|------------|
| | 仕込TiO ₂ 濃度 (wt%) | ヘキサデカ ノール (wt%) | SDS 有無 | 乳化圧力 (kPa) | 乳化温度 (°C) | 測定TiO ₂ 濃度 (wt%) | 平均粒子径 (μm) | CV値 (%) |
| 1 | 0 | - | - | 15 | 30 | 0.03 | 8.4 | 6~7 |
| 2 | 1 | 6 | ○ | 7~8 | 30 | 1.27 | 9.9 | 18 |
| 3 | 10 | 21 | ○ | 5~6 | 40 | 10.01 | 11.5 | 36 |
| 4 | 40 | 21 | ○ | 5 | 40 | 39.52 | 7.4 | - |

第6章 結論

前章までに得られた結果を総括すると次のようになる。

第1章では、従来の光学レンズや光拡散フィルムの概要とその問題点について述べ、ナノ粒子分散技術を用いることにより、透明で屈折率の高いナノコンポジット材料を作製することを提案した。光学レンズや光拡散フィルムのような光学材料は、高い屈折率と透明性のある材料が望まれている。また、光拡散フィルムでは、粒子径が均一な樹脂球であることが求められている。既往の研究では、屈折率の高い無機粒子を樹脂材料に添加することで、高屈折率化を行っているが、添加する無機粒子のサイズがマイクロスケール以上と大きいために透明性に問題があった。無機ナノ粒子をナノスケールまで分散させたナノコンポジット材料であれば、高屈折率および透明性を兼ね備えた材料が期待できる。また、均一粒子径を持った樹脂球の作製では、SPG膜乳化法が知られているが、モノマーのみの系で作製できても、コンポジットの系では、分散剤のSPG膜吸着が原因で非常に困難となる。分散液相の疎水性を高めることがポイントとなる。

第2章では、ナノ粒子の分散における分散剤の選定およびビーズミル分散機による透明無機ナノ粒子分散モノマーの作製について検討した。高屈折率を持つ無機ナノ粒子として、チタン酸バリウムと3種類の酸化チタンを用いて、各種シランカップリング剤および高分子分散剤からスクリーニング試験を行った結果、高分子分散剤であるソルスパス 32000, 32500 が有効であることを確認した。続いて、ソルスパスを分散剤に用いて、ビーズミル分散を行った結果、分散剤添加量をチタン酸バリウムに対して20~40 wt%、酸化チタンに対して30~80 wt%とした時に、無機ナノ粒子濃度が15 wt%までの無機ナノ粒子分散モノマーを合成した。得られた透明無機ナノ粒子分散モノマーは、分散前と比較し視覚的に高い透明性を有し、透過型電子顕微鏡観察より、酸化チタンが

ほぼ1次粒子まで分散できていることを確認した。

第3章では、前章にて作製したナノ粒子分散モノマーからナノコンポジット樹脂膜および樹脂球を合成した。ナノ粒子分散モノマーからスピコーティングにより合成したナノコンポジット樹脂膜では、無機ナノ粒子の濃度に従い屈折率が向上し、ルチル型酸化チタンを用いた場合、15 wt%の濃度で屈折率 1.67 となった。ナノコンポジット樹脂球では、ナノ粒子分散モノマーから懸濁重合法を用いてナノコンポジット樹脂球を合成した。ルチル型酸化チタンを用いた場合、その断面 TEM 観察から、酸化チタンが確かに樹脂球内部に分散していたが、樹脂球内部に空洞があることが確認された。これらの空洞は光学材料としては相応しくないため、空洞ができない重合方法が必要なことが分かった。

第4章では、溶媒置換法を用いてナノ粒子を高濃度に分散させた空洞のないナノコンポジット樹脂膜および樹脂球を合成した。溶剤置換法とは、無機ナノ粒子を低粘度で揮発性の高い有機溶媒中でナノ分散し、この分散液にモノマーを添加し加熱することで、有機溶剤を揮発し、無機ナノ粒子をモノマーへ濃縮し、高濃度のナノコンポジット材料を作製する方法である。この方法を用いることによって、モノマーにネオペンチルグリコールジメタクリレートおよびジビニルベンゼンを用いて、40 wt%以上の高濃度ナノコンポジット材料を作製することができた。TEM 観察より、酸化チタンが非常に高密度に充填し、空洞のない樹脂であることが分かり、モノマーにネオペンチルグリコールジメタクリレートを用いて、無機ナノ粒子濃度が 38 wt%のとき、屈折率 1.8 および透過率 91.5 % (5 μm 膜厚) を得た。さらに得られた高濃度ナノコンポジット樹脂球を配列したフィルムでは、酸化チタン濃度に従い、光拡散性が向上することを確認した。

第5章では、SPG 膜乳化法を用いて均一な粒子径を持つナノコンポジット樹脂球の合成について検討し無機ナノ粒子を含むコンポジット系において、SPG

膜乳化法を適用すると、分散相中に存在する分散剤が SPG 膜表面に吸着するために、SPG 膜に濡れが生じるため、粒子径の均一化は困難であった。ここでは、分散相にヘキサデカノールなどの疎水化試薬を添加し、疎水性を高めることにより、10 wt%までの無機ナノ粒子濃度において、粒子径変動係数が 36 %以下のナノコンポジット樹脂球の合成に成功した。

以上、本論文の結論は以下の通りである。

- (1) 透明高屈折ナノコンポジット材料を合成するために、無機ナノ粒子の分散に適した分散剤の選定を行い、ビーズミル分散機を用いてナノ粒子分散技術の検討を行った。分散剤の選定においては、高分子分散剤であるソルスパス 32000 および 32500 が有効であることが分かった。これらの分散剤を用いて、ビーズミル分散機を用いてチタン酸バリウムおよび酸化チタンナノ粒子を分散したところ、15 wt%まで透明性のある無機ナノ粒子分散モノマーを作製することができた。
- (2) 作製した透明な無機ナノ粒子分散モノマーを用いてナノコンポジット樹脂膜および樹脂球の合成を検討した。スピコーティング法によって、15 wt%までのナノコンポジット樹脂膜を作製することができ、無機ナノ粒子濃度の増加に伴い屈折率が增大することが分かり、特にルチル型酸化チタン (MT150W) を用いた場合、15 wt%の濃度のとき屈折率 1.67 のナノコンポジット樹脂膜を合成できた。ナノコンポジット樹脂球については、懸濁重合法を用いて 10 wt%までの樹脂球を合成でき、透過型電子顕微鏡観察より、無機ナノ粒子が分散されていることが分かった。
- (3) さらに高屈折率のナノコンポジット樹脂膜および樹脂球を合成するために、溶剤置換法を用いて高濃度のナノコンポジット樹脂膜および樹脂球を合成した。スピコーティング法を用いて樹脂膜を作製したところ、

酸化チタン濃度が 38 wt%のときに、屈折率 1.8 および透過率 91.5 % (5 μm 膜厚) の高屈折透明ナノコンポジット樹脂膜を合成できた。樹脂球については懸濁重合法を用いて 40 wt%までの無機ナノ粒子が高密度に均一分散したナノコンポジット樹脂球が合成できた。

- (4) 樹脂球の粒子径均一化については、SPG 膜乳化法を用いて均一粒子径を持つナノコンポジット樹脂球を作製した。無機ナノ粒子を含む分散液相にヘキサデカノールなどの疎水化試薬を添加し、分散剤による SPG 膜表面に対する吸着を抑制することによって、無機ナノ粒子濃度が 10 wt%まで、粒子径変動係数 36 %以下の粒子径を持つナノコンポジット樹脂球を作製できた。

謝辞

本研究は、財団法人ひろしま産業振興機構広島県産業科学技術研究所における基金プロジェクト「ナノ粒子の分散・コーティングによるポリマーコンポジットの創製」により実施されたものであり、プロジェクトの進行において、終始ご指導いただきました本プロジェクトのプロジェクトリーダーである広島大学大学院奥山喜久夫教授に深く感謝申し上げます。また、本プロジェクトのサブリーダーである広島大学大学院矢吹彰広准教授には、本研究の遂行、投稿論文ならびに本博士論文の作成、その他多くに渡り多大なご指導・ご鞭撻を賜りました。ここに心より感謝申し上げます。

本研究プロジェクトでは、産学官の連携プロジェクトとして、広島大学および寿工業(株)・戸田工業(株)・早川ゴム(株)の3社に参画していただき、様々な場面でご教授いただきました。

研究の遂行においてご指導いただいた広島大学大学院フェリーイルカンダル助教ならびに装置等の使用方法などご教授いただいた奥山研究室の皆様には感謝申し上げます。

寿工業(株)加工機事業部の院去貢技師長、田原隆志グループリーダー、徳永裕介研究員ならびにその他寿工業(株)の皆様には、ビーズミル分散機についての操作方法やノウハウまで親切丁寧に指導いただきました。岩木貫技術顧問には、投稿論文の作成にわたり大変お世話になりました。ここに感謝の意を表します。

戸田工業(株)林一之課長、大杉峰子主任、森井弘子主任、満井秀治様その他戸田工業(株)の皆様には、ペイントシェーカーの操作や無機ナノ粒子表面処理の技術情報の提供など、大変お世話になりました。ここに感謝の意を表します。

早川ゴム(株)山田功作部長、坂本哲也係長、新矢寿貴様、本池進悟様ならびにその他早川ゴム(株)の皆様には、高分子の技術情報の提供、SPG膜乳化装置の操作ならびにLCDの市場など大変お世話になりました。ここに感謝の意を表しま

す。

広島県産業科学技術研究所の皆様には、研究を遂行するにあたって多大なご協力を頂きました。研究を進めるにあたっての一般常識やTEMによる観察データの提供などにおいて多大なご協力いただいた田辺栄司副主任研究員に感謝の意を表します。また、終始、本プロジェクトを支えていただきました守本京三副所長、蒲田政信前副所長、片山博文事務局長、田尾博幸企画調査部長、水成重順副主任研究員、その他広島県産業科学技術研究所の皆様にご心より感謝いたします。

広島県立総合技術研究所西部工業技術センターの土取功センター長、梶岡秀前センター長、馬場祥宏材料技術研究部長ならびにその他西部工業技術センターの皆様には、多くの場面でご助言いただきました。ここに感謝申し上げます。

本博士論文は、以上の数多くの皆様のご指導・ご鞭撻なしでは作成することはできませんでした。ここに、今一度、皆様にご感謝申し上げます。