

論文の要旨

題目 Development of Highly Durable Antifogging Materials Based on Polysilsesquioxane with Hydrophilic Groups

(親水基を有するポリシルセスキオキサンをベースとした高耐久性防曇材料の開発)

氏名 前田 哲爾

本研究では、耐久性と防曇性能を高いレベルで両立可能なポリシルセスキオキサン (PSQ) 防曇材料の開発および検証を行った。

Chapter 1 では、本研究の背景と関連する先行研究、および目的について述べた。近年、固体表面に発生する曇りを防ぐ防曇材料が注目されている。曇りは、空気中の水分が水滴となって固体表面上に付着することで発生する。固体表面の曇りは、眼鏡、太陽電池、カメラレンズ、鏡、自動車のフロントガラスなどの透明材料及び光学材料の光学性能の低下をもたらす、日常の快適性だけでなく安全性にも悪影響を与える。また、曇りを除くために加温などが必要となるため、エネルギー消費も多くなる。そこで、材料表面上の水滴を制御して曇りを防ぐ、防曇材料の研究が行われている。防曇材料は、超親水性、超撥水性、吸水性の3種類に分類できる。超親水性防曇材料については、光をトリガーとして超親水性を発現し、水滴を濡れ広がらせることで水滴の形成を抑制し防曇する報告例が多い。しかし、これらの超親水性防曇材料は、暗所で防曇機能を発現できないため、使用環境の制限が問題である。超撥水性防曇材料は、超疎水性コートや表面の微小な凹凸形状によって超撥水性を発現し、水滴の滑落によって防曇性を示す。しかし、非常に小さい水滴の滑落が困難で、凹凸形状が原因で低い透明性や機械強度が問題になる。また、水平に設置された基板には利用できない。吸水性防曇材料は、結露した水滴を吸水することで防曇機能を発現するもので、様々な環境下で使用可能であり、幅広い領域で実用化のポテンシャルがある。そこで著者は、吸水性防曇材料について検討することにした。しかし、吸水性防曇材料の報告例の多くは、耐傷付き性などの耐久性に問題があり、長期間の使用に制限がある。そこで、有機無機ハイブリッド材料である PSQ に注目した。PSQ は、一般に有機官能基によって狙いの機能を付与しながら、シロキサンネットワーク構造によって高い機械強度を保證することができる。本研究では、吸水性能と耐久性を高いレベルで両立することを期待し、親水性の有機官能基とシロキサンネットワークから形成された PSQ 防曇材料の開発および検証を行った。

Chapter 2 では、吸水性能と耐傷付き性を高いレベルで両立できる防曇材料の実現を目指して、poly(3-(2-aminoethylaminopropyl)silsesquioxane) (PAEAPS) 膜を開発した。吸水性防曇材料について、ポリビニルアルコール (PVA) やポリアクリル酸などの親水ポリマーを固体表面に処理する報告例が多数ある。しかし、これら従来の親水ポリマー膜には、表面が傷付き易く、長期間の使用で透明性が低下するという課題がある。耐傷付き性を向上させるために親水ポリマー膜中にフィラーを添加する報告例があるが、添加量が増えるほど吸水性能や透明性が低下する。Chapter 2 では、PSQ 中の有機官能基について、親水基であるアミノ基を選択して高い吸水性能の付与を狙った。アミノ基を有した PSQ である PAEAPS 膜を作製し、耐傷付き性と吸水性能を調査し、汎用的な親水ポリマーである PVA 膜と比較した。耐傷付き性を調査するために、ナノインデントによるスクラッチ試験を実施した。PAEAPS 膜のスクラッチ

プロファイルについて、スクラッチ中に発生した変形が、スクラッチ後にはほぼ完全に回復し、傷がほとんど認められなかった。一方、PVA 膜は、スクラッチ中に発生した変形からスクラッチ後の回復性が乏しく、深い傷が認められた。さらに、スクラッチ後の変形量から傷抵抗値を算出したところ、PAEAPS 膜は PVA 膜と比較して 4-6 倍傷抵抗値が高く、耐傷付き性が優れていた。以上の結果から、PAEAPS 膜が高い耐傷付き性を示した理由として、シロキサンネットワーク構造の特徴である柔軟な Si-O 結合が変形からの回復性を付与し、耐傷付き性を向上させているためと考えられる。また、PAEAPS 膜は、高い吸水率 (42%) を示し、PVA 膜 (29%) と比較して約 1.5 倍の性能だった。PAEAPS 膜の吸水性能が高い理由として、親水性のアミノ基がアルキル鎖によってシロキサンネットワークから分離されており、アミノエチルアミノプロピル基の柔軟性によって効果的に水を吸収するためと考えられる。以上により、PAEAPS 膜は吸水性能と耐傷付き性を高いレベルで両立可能であることを明らかにした。

Chapter 3 では、PAEAPS 膜から更に吸水性能が高い PSQ 防曇材料の実現を目指し、poly(3-(2-aminoethylamino)propyl)silsesquioxane hydrochloride (PAEAPS-Cl) 膜を開発した。以前の報告で、防曇材料の吸水性能向上を狙い、アミン塩酸塩やスルホベタインなどの水との相互作用が強いイオン系親水基をポリマー中に導入した例がある。そこで、PAEAPS 膜を塩化水素メタノール溶液に浸漬して、PAEAPS 膜中のアミノ基をアミン塩酸塩に変換して、PAEAPS-Cl 膜を作製した。PAEAPS 膜から PAEAPS-Cl 膜への変換によって、吸水率が 22% から 29% に向上した。吸水率の向上は、アミン塩酸塩と水との高い相互作用のためだと考えられる。しかし、PAEAPS-Cl 膜は、アミン塩酸塩の水和が強過ぎるため、40 °C, 95% RH, 1 時間の環境下に晒されると変形によるクラックが発生し、膜表面のモルフォロジーが変化した。そこで、アミン塩酸塩の水和を適正化し、高温環境下でのクラックを抑制するために、共重合によって poly[3-(2-aminoethylamino)propyl-co-methyl]silsesquioxane (P(AEAP-co-Me)S-Cl) 膜を開発した。期待通り、P(AEAP-co-Me)S-Cl 膜は、40 °C, 95% RH, 1 時間の環境下でクラックが観察されなかったが、吸水率が PAEAPS 膜や PAEAPS-Cl 膜より低かった (17%)。以上により、イオン系の親水基を導入することで吸水性能が向上するが、吸水性能を担保しながら膜表面のモルフォロジー変化を抑えることが課題であることを明らかにした。

Chapter 4 では、透明性が高い PSQ 防曇材料の実現を狙い、poly(3-(2,3-dihydroxypropoxypropyl)silsesquioxane) (PSQ-OH) 膜を開発した。しかし、PAEAPS 膜 (Chapter 2) および PAEAPS-Cl 膜 (Chapter 3) の外観は薄黄色であり、400 nm 付近の可視光域に吸収を有している。黄変のメカニズムは、アミノ基及びアミン塩酸塩の酸化によるものであると考えられる。そこで、酸化による黄変が発生しにくい親水基として、水酸基に着目した。水酸基を有する親水ポリマーは、PVA などに代表されるように広く研究されており、アミノ基を有するポリマーのような変色は発生しにくい。しかし、水酸基を有する PSQ 膜を作製する際、シラノール基と水酸基との副反応が進行して Si-O-C 結合を形成することが報告されている。防曇材料の場合、この副反応によって、膜中の水酸基濃度が減少し、吸水性能が低下する懸念がある。そこで、副反応を抑制するプロセスによって、水酸基を高濃度に含有する PSQ-OH 膜を開発した。すなわち、3-glycidoxypropyltrimethoxysilane をゾル-ゲルプロセスでポリマー化し、酸浸漬によってグリシジルを水酸基に変換し、PSQ-OH 膜を作製した。

副反応の影響を調査するために、ポリマーを成膜した後に酸浸漬した PSQ-OH 膜 (膜浸漬 PSQ-OH 膜) と、成膜する前のポリマーを酸浸漬した PSQ-OH 膜 (ポリマー浸漬 PSQ-OH 膜) の二種類を作製した。膜浸漬法 PSQ-OH 膜は、水酸基が効率的に生成したことを確認した。一方で、ポリマー浸漬 PSQ-OH 膜は、副反応の進行を確認した。吸水率は、膜浸漬 PSQ-OH 膜が最大で 19%、ポリマー浸漬 PSQ-OH 膜が 5%であった。膜浸漬 PSQ-OH 膜の吸水率が高い理由として、膜浸漬で作製した方が副反応を抑制できており、膜中の水酸基濃度が高いためだと考えられる。さらに、傷抵抗値は、膜浸漬 PSQ-OH 膜が 2.7-3.6 であり、PVA の約 5-7 倍であった。また、膜浸漬 PSQ-OH 膜は、高い透明性を有しており、400-800 nm の波長領域で 98%以上の高い透過率を示した。これは、膜浸漬 PSQ-OH 膜中の水酸基は、アミノ基と異なり、大気中で酸化されにくいためだと考えられる。以上により、膜浸漬 PSQ-OH 膜は、水酸基とシラノール間の副反応を最小限に抑えることで高い吸水性能と耐傷付き性能の両立を可能とし、なおかつ高い透明性を有することを明らかにした。

Chapter 5 では、PSQ 防曇材料の耐久性向上を狙い、水酸基とテトラエチレングリコール (TEG) 鎖を有した、poly[3-(2,3-dihydroxypropoxypropyl)-co-tetraethylene glycol]silsesquioxane (PSQ-Diol/EG) 膜を開発した。Chapter 4 で開発した PSQ-OH 膜は、高湿環境での劣化が確認された。例えば、高湿環境下 (50 °C, 95% RH) に晒されると、次第に膜の表面にクラックが発生し、表面平滑性が著しく低下した。さらに、高湿環境 (30 °C, 95% RH) と低湿環境 (30 °C, 20% RH) の繰り返しにより、吸水性能が低下した。これらの劣化が PSQ-OH 膜中のシラノール基同士の重縮合反応に起因すると仮定し、有機架橋トリアルコキシシラン [(RO)₃Si-R-Si(OR)₃]から調製した有機架橋型 PSQ に着目した。有機架橋型 PSQ は、有機鎖により各シラノール基が立体的に分離されているため、シラノール基の重縮合反応を抑制できると考えた。また、有機架橋型 PSQ の有機鎖について、親水性の TEG 鎖を選択し、吸水性能を維持したまま耐湿性が向上することを期待した。開発した PSQ-Diol/EG 膜は PSQ-OH 膜と同程度の 15%-19%の高い吸水率を示したことから、PSQ-Diol/EG 膜の TEG 鎖は吸水性能を示すのに十分な親水性を有していることが確認された。機械特性に関しては、PSQ-Diol/EG 膜は、傷抵抗値が 2.4-3.5 という高い耐傷付き性を示した。このことから、TEG 鎖の導入によって、吸水性能および耐傷付き性が低下しないことが明らかになった。さらに、PSQ-Diol/EG 膜は、PSQ-OH 膜と異なり、耐湿試験によって、吸水率が低下せず、クラックの発生も観察されなかった。PSQ-OH 膜の耐湿試験後の吸水性能低下に関して、シラノール基の重縮合反応が進行して、架橋密度が増加することが原因であると考えられる。また、PSQ-OH 膜のクラックの発生に関して、シラノール基の重縮合反応が膜の収縮を促進させて、膜中の内部応力が高まることが原因であると考えられる。一方、PSQ-Diol/EG 膜は、Si 原子間に TEG 鎖を含み、シラノール基同士の間にスペースが存在するため、高湿環境でのシラノール基の重縮合反応を抑制できたと考えられる。以上により、PSQ-Diol/EG 膜は優れた吸水性能、耐傷付き性、耐湿性を示した。

最後に Chapter 6 において、本研究の結論を述べた。本研究では、適切に設計・合成した親水基を有する PSQ 防曇材料が、吸水性能だけでなく、耐傷付き性、耐湿性などの耐久性を高いレベルで両立できることを明らかにした。今後、本研究で得られた PSQ 防曇材料に関する知見は、新たな防曇材料の設計に重要な指針を与え、防曇材料開発の戦略の一つとして期待される。