

2021年度 新産業創出研究会「研究成果報告書」

「耐熱・耐摩耗性防曇コート膜の開発」

[広島大学・教授] [大下 浄治]

1. はじめに

防曇(くもり止め)技術は、光学レンズ、ミラーなどを様々な環境下で安定して使用する上で不可欠なものであり、多くの検討がなされてきた。一般に知られている防曇コート膜材料としては、ポリアクリル酸 (PA) やポリビニルアルコール (PVA)、およびそれらの共重合体などがある。いずれも吸水性が高く、優れた防曇膜を形成できる材料であるが、PA や PVA は、柔らかく、耐摩耗性に乏しいため長期の使用が困難である。また、有機物特有の性質として、耐熱性が低いために用途に限られるといった欠点がある。無機材料の代表例としては、光誘起によって親水性を示す酸化チタン薄膜が用いられているが、加工性や暗所での利用が困難なことなどの問題がある。このように、現在、防曇材料として本質的に求められる高い透明性・吸親水性に加えて、加工性・耐熱性・機械的強度などを兼ね備えたものは、例がなく、その開発が強く求められている。しかし、通常、膜構造の柔軟性を必要とする吸水性と膜表面の硬さに起因する耐摩耗性は、トレードオフの関係にあり、両立は極めて困難である。

一方、代表的な有機-無機ハイブリッド材料であるポリシルセスキオキサン (PSQ) は、柔軟であるが熱的・機械的に安定であるという特長を有するネットワークポリマーであり、一般にモノマーであるトリアルコキシシランの加水分解重合(ゾルーゲル法)によって比較的容易に合成される。重合をある程度進めてゾル化した後に、基板にコートしてさらに加熱硬化することで容易に薄膜を形成できるという加工上の利点も有する。我々は、このような PSQ のハイブリッド材料ならではの機能に興味を持ち、様々な PSQ 材料の開発に取り組んできた。この中で、最近、親水性基を有する PSQ (PAEAPS) から、耐熱性・耐摩耗性が高い吸水性膜の作製に成功し、防曇膜への応用を明らかにした(図 1)。本研究では、自動車材料などへの展開のために、長期耐久性の向上、大量合成法の確立を目的とし、防曇材料ポリマーの分子構造・添加剤と合成プロセスの最適化を行った。

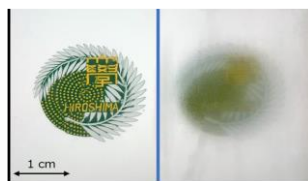
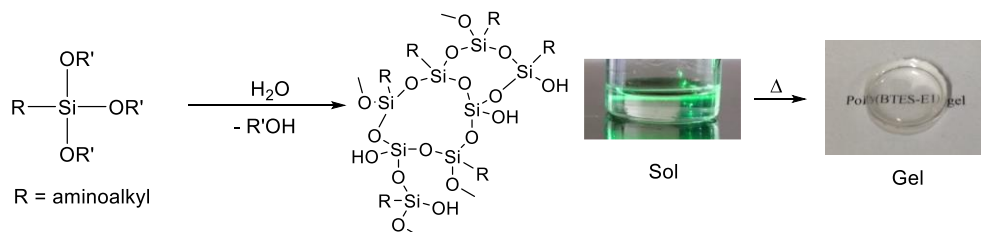


図 1. 防曇性 PSQ (PAEAPS) 膜の作製法。溶媒中の加水分解重合でゾルを作製したのち、溶媒留去・加熱硬化によってゲル化させることでフィルムに加工できる (上)。PAEAPS による防曇効果。ガラス板を水蒸気に暴露したもの。左) 防曇コート加工品、右) 未加工品 (下)

2. 概要

高い透明性・吸親水性と同時に加工性・耐熱性・耐摩耗性を兼ね備えた防曇材料として独自開発した新規ネットワークポリマー PAEAPS の分子構造、添加剤および合成プロセスの最適化によって、長期安定性を確立するとともに、大量合成へのアプローチを行い、自動車のウィンドウ材料などとしての応用の可能性を明らかにすることを目的として、研究を推進した。その結果、添加剤と保管方法の検討により、塗料

としての長期安定性を確立することができた。また、膜の高湿下の安定性も検討した。さらに、大量合成のための合成法の手順化を進め、スケールアップ時の合成管理指標を設定できた。

3. 研究成果および今後の課題

我々は、すでに高い吸水性と摩擦耐性、耐熱性を有する防曇材料として有望である PAEAPS 防曇コーティング膜の合成に成功しているが、本研究では、自動車の室内のウィンドウの防曇加工膜としての応用を念頭に、PAEAPS 防曇コーティング膜の実用性を明らかにするために、以下のように耐久性の評価と向上の検討、スケールアップによる大量合成のための検討を行った。

(1) 塗料合成管理指標の探索と合成法の手順化、および塗料安定性の評価

これまでの、PAEAPS 塗料合成の際の反応進行や塗料安定性の評価として、NMR、IR、GC、GPC などのスペクトルおよびクロマトグラムでの解析結果を総合的に判断していた。この手法では、PAEAPS の分子構造の変化を含め多彩な情報が得られるが、時間がかかるものであった。そこで、より簡便な評価法として粘度変化が利用できることを明らかにした(図 2)。また、粘度を合成管理指標として、PAEAPS の合成法を手順化することに成功し、大量合成へのアプローチを可能にした。さらに、密閉状態での室温保管に関して PAEAPS 塗料の粘度が数か月にわたって変化しないことから、その長期安定性を明らかにした。

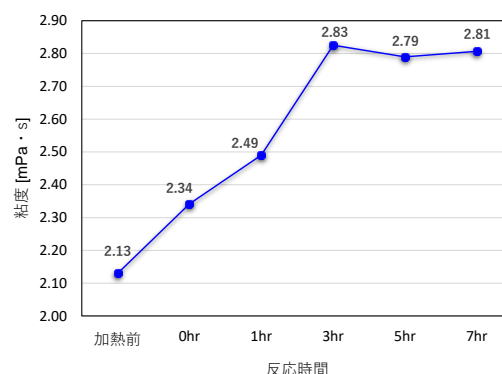


図 2. PAEAPS 合成時における反応溶液の粘度の経時変化。3 時間前後で反応が完結していることが分かる。

(2) 添加剤による塗料安定性向上の検討

自動車の室内のウィンドウへの応用を考えた際、安全性の面から防曇膜の光透過性は重要である。しかし、残念なことに、PAEAPS 塗料を高温保管することで、徐々に着色することが分かっていた。これは、アミノ基に関する酸化反応が関与していると考えられるが、着色を防ぐために 6 種の化学構造が異なる添加剤を検討した。すなわち、合成した PAEAPS の溶液にこれらの添加剤を加えて、80°C～室温で数日間放置して着色の度合いを比較したところ、検討したものの中から、最適の添加剤⑥を見出すことができた(図 3)。また、⑥を PAEAPS 塗料に添加して、室温長期保管することで、粘度変化がないことも確認しており、⑥の添加が、PAEAPS の化学的な安定性に影響を与えていないことも明らかにした。

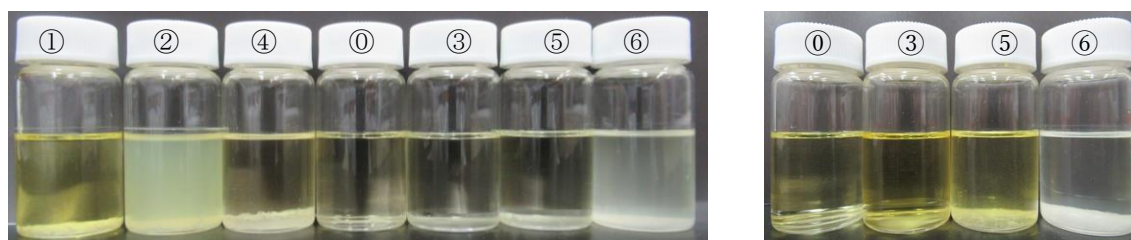
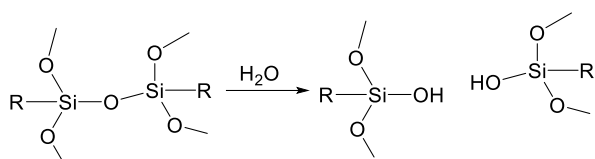


図 3. 室温では無添加でも着色が見られないため、80°Cで 4 日間加熱して色の変化を見た(写真左)。無添加①と比較して効果が見られたのが、③、⑤、⑥であった。⑥が最も良好な結果であった。その後、室温で放置していた(写真右)。⑥は着色がなく、むしろ黄味が薄まっているように見える。

(3) 膜安定性の評価

PAEAPS 防曇膜の安定性を評価するために、吸湿-乾燥の繰り返し試験を行った (図 4)。図 4 から分かるように、吸湿-乾燥を繰り返すことで、膜の防曇性が徐々に向上した。同時に、この繰り返し試験を IR スペクトルで追跡したところ、非常にゆっくりではあるが、PAEAPS の化学構造に変化があることが分かった。吸水率の変化とともに、膜の表面硬さも徐々に低下することも明らかになり、これらは、おそらくシロキサン構造 (Si-O-Si) の加水分解によるシラノール (Si-OH) 基の形成による親水性の向上と架橋構造の減少によるものと考えられた (式 1)。そこで、加水分解性を抑えるために、PAEAPS の化学構造のチューニングを行った。



式 1. シロキサン結合の加水分解によるシラノール基の形成

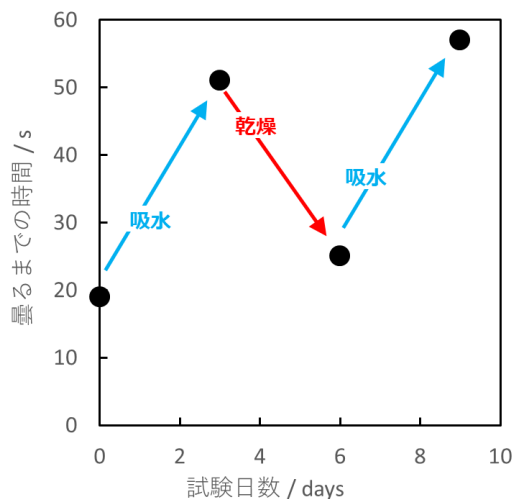


図 4. PAEAPS 膜の吸水-乾燥繰り返し試験における蒸気暴露で膜が曇り始めるまでの時間の変化。

(4) 分子構造のチューニングによる防曇膜の安定性の向上

シロキサンの加水分解を抑制するために、防曇膜の化学構造のチューニングを行った。その結果、加水分解を抑え、化学構造変化することなく安定に吸水-乾燥の繰り返しを行える膜の開発に成功した。作製したフィルムの写真を図 5 に示す。

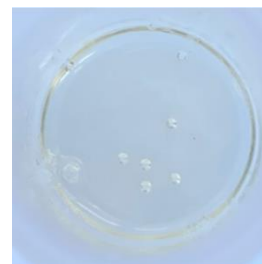


図 5. 新しく合成した PAEAPS 誘導体の自立膜の写真。

以上のように、我々は、PAEAPS 防曇膜の応用に関する検討を進めた。膜の長期安定性の確認や実際の合成反応のスケールアップによる大量合成の実施などの課題はあるが、今後も研究を継続し、自動車用のウィンドウ材料を含めた応用展開に関する検討を進めていく予定である。

4. おわりに

本研究は、広島大学先進理工系科学研究科の三根生晋准教授、濱田崇講師、三協化成株式会社の川島和彰氏との共同研究として行われた。商品化に関しては、マツダ株式会社の前田哲爾氏、桂大詞氏にアドバイスをいただいた。また、研究計画の立案と実施については、広島大学産学連携推進部の近藤和弘准教授、久保田旭准教授にお世話になった。各位の協力に感謝したい。

5. 本研究の今後の計画

チューニングした分子構造を有する PAEAPS を基に、本研究の知見を活かして検討を進める。自動車のウィンドウ用材料以外にも、眼鏡や浴室鏡面、光学機器の防曇材料としての応用も視野に入れて実用化研究を推進していく。

6. その他

(1) 出願特許(タイトル・出願番号・発明者・特許権者など)

(2) 投稿論文(タイトル・学会名等)

T. Maeda, T. Hamada, S. Tsukada, D. Katsura, K. Okada, J. Ohshita, Antifogging Hybrid Materials Based on Amino-functionalized Polysilsesquioxane, *ACS Applied Polymer Materials*, **2021**, *3*, 2568-2575. (Cover Picture) DOI: 10.1021/acsapm.1c00155

T. Hamada, T. Maeda, S. Tsukada, D. Katsura, K. Okada, and J. Ohshita, Antifogging hybrid materials based on polysilsesquioxane, ISOS 2021 (The 19th International Symposium on Silicon Chemistry), Toulouse (online), July 5-7th 2021.

(3) 本研究会の参加企業・団体名

三協化成株式会社・マツダ株式会社



競輪の補助事業

この報告書は、競輪の補助により作成しました。

<https://jka-cycle.jp>