

ゾルーゲル法による高分子フィルムへの 無機コーティング薄膜の形成

大阪府立大学工学部 南
近畿大学理工学部 峠

努
登

Formation of Inorganic Coatings on Polymer Films by the Sol-Gel Method

Tsutomu Minami

*Department of Applied Materials Science
Osaka Prefecture University*

Noboru Tohge

*Department of Metallurgical Engineering,
Kinki University*

Abstract

Inorganic coating films were formed on polymer films such as polyimide, nylon, and PET, by the sol-gel method to control the water-vapor permeability and UV-transmission of the polymer films. Crack-free coatings based on silica were prepared from tetraethoxysilane and methyltriethoxysilane, since resultant coatings were flexible due to remaining CH₃ groups, and were found to effectively decrease water-vapor permeability. ZnO particle-dispersed TiO₂ films were also coated using ethanol solutions of titanium tetrabutoxide containing silica-precoated ZnO particles. These films on nylon and PET films cut off UV-ray up to 380nm. Through the present study, the sol-gel coating of inorganic films on polymer films has been shown to be promising to control various properties of polymer films.

1. はじめに

金属アルコキシドを原料とするゾルーゲル法を用いると、各種基板に酸化物薄膜をコーティングすることができる。これらコーティング膜の形成により、基板の電気的、光学的、あるいは化学的性質を大きく変化させることが可能である。すなわち、ゾルーゲル法によるコーティング膜の形成は実用的な表面改質法の一つでも

あり、幅広い分野での応用が期待される。特に、高分子フィルムへのコーティングは、無機膜の低温合成というゾルーゲル法の特徴を活かした応用分野である。

本研究では、これまでのガラス基板や金属基板へのコーティングで得られた知見を基に、¹⁻⁴⁾ ポリイミド系フィルム、ポリエチレンテレフタレート(PET) およびナイロン-6などの高分子フィルムに、ゾルーゲル法により酸化物薄膜をコーティングし、高分子フィルムの透湿性、

あるいは紫外線透過特性等に対する効果を明らかにすることを目的としている。特に、これら高分子フィルムに対するシリカ系薄膜のコーティング条件を精密化すると同時に、コーティング溶液の濡れ性を改善するために、基板の表面処理についても検討した。また、ガスバリア性とともに、紫外線遮蔽性にも優れた透明高分子フィルムの開発を目指して、ZnO 微粒子を含むチタニア系薄膜のコーティングについても検討した。

2. 実験方法

a) シリカ系コーティング膜

コーティング基板には、いずれも厚み25 μm のポリイミド(カプトン®)、PET、およびナイロン-6フィルムを用い、テトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS)、またはオリゴマー(4量体)のメトキシシラン(以後DMTSと略す)と、モノメチルトリエトキシシラン $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ (MTES)を出発原料として、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}\text{-SiO}_2$ 系薄膜を作製した。DMTSを用いたのは、あらかじめ4量体にまで重合の進んだものを原料として用いることによって、より緻密なコーティング膜が作製できる可能性があると考えたからである。MTESの添加は、 CH_3 基の導入によってコーティング膜を柔軟にし、乾燥時のクラックの発生を防止するためである。また、基板とコーティング溶液の濡れ性および密着性を向上させるために、シランカップリング剤による基板の前処理についても検討した。

図1に、シリカ系コーティング膜の作製手順を示す。TEOS(またはDMTS)をあらかじめ酸性条件下で加水分解した後MTESを加え、20時間攪拌したものをコーティング溶液とした。高分子フィルムへのコーティングは、低湿度雰囲気中(R.H. < 20%)でディッピング法により行った。乾燥後、各高分子材料の耐熱性を考慮して、ポリイミドについては400℃で15分間、ナイロン-6については50℃で4時間、

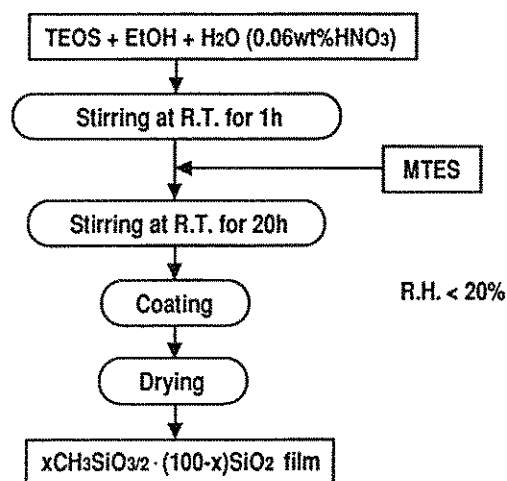


Fig.1 Coating procedure of $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}\text{-SiO}_2$ films.

PET については70℃で15分間熱処理を行った。得られた高分子フィルムについて、圧力法⁵⁾に基づく自作の装置を用いて水蒸気透過特性を評価した。

b) ZnO 含有 TiO_2 薄膜

コーティング膜の紫外線遮蔽効果をできるだけ高めることを目的として、 TiO_2 (350nm)よりも長波長側の380nmに吸収端を持つZnO微粒子を分散させた TiO_2 薄膜を作製した。ZnO微粒子を TiO_2 中に均一に分散させるための方法を検討した結果、ZnO微粒子の表面にあらかじめ SiO_2 をコーティングしておくことが最も効果的であることがわかった。まず、TEOSをエタノール溶液中で2時間加水分解し、この溶液にZnO微粒子を加えて、超音波を照射しながら分散させた。その後、分散した微粒子を回収するために、静置して沈殿させた。沈殿を100℃で乾燥し、 SiO_2 がコーティングされたZnO微粒子を得た。次に、得られたZnO微粒子をエタノール中に加え、分散を促進させるために超音波を照射した。この溶液にチタンテトラ- n -ブトキシド($\text{Ti}(\text{OEt})_4$)を加えて、相対湿度90%以上の雰囲気中で加水分解を行うことにより、コーティング溶液を得た。得られた溶液を用いて、相対湿度20%

以下で高分子フィルムにコーティングを行い、50℃で乾燥させた。

3. 結果と考察

a. ポリイミドフィルムの水蒸気透過特性

$\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}\text{-SiO}_2$ 系薄膜をコーティングしたカプトンフィルムの水蒸気透過特性の例を図2に示す。高分子フィルムを透過する水蒸気量は、ある一定時間後から増加し始め、その後時間とともにほぼ直線的に増加する。この直線の勾配は無機膜のコーティングにより大きく減少しており、水蒸気の透過が抑制されていることを示している。

図3に、直線の勾配から求めたコーティング膜の単位厚みあたりの水蒸気透過率と膜厚の関係を示す。水蒸気透過率は、膜厚 0.5 μm 程度までは一定であるが、それ以上では増加の傾向を示す。顕微鏡観察によると、膜厚が 0.7 μm 付近からクラックが顕著になることから、先の 0.5 μm 以上での水蒸気透過率の増加はクラックの発生によるものと考え

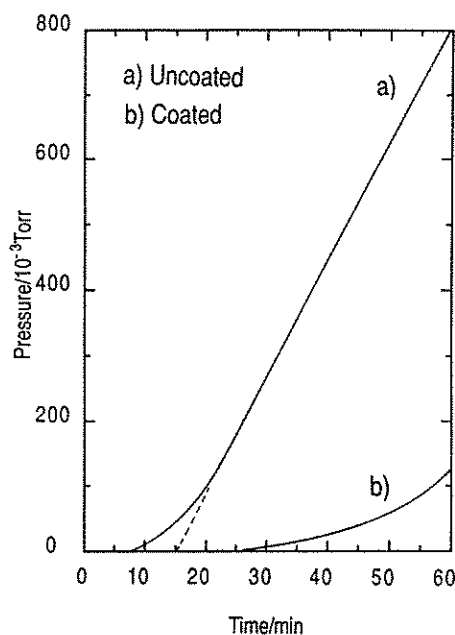


Fig.2 Water-vapor permeability of Kapton® films coated with $40\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2} \cdot 60\text{SiO}_2$ films.

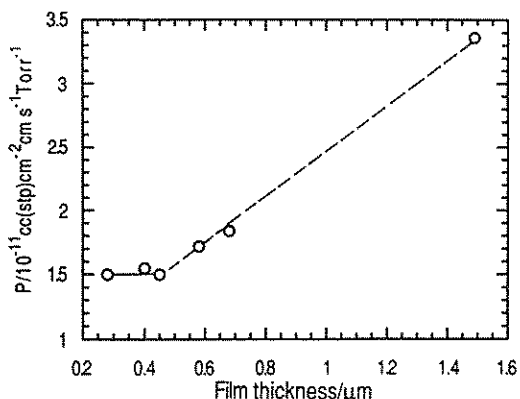


Fig.3 Water-permeability of Kapton® films coated with $44.4\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2} \cdot 55.6\text{SiO}_2$ as a function of thickness of the coating.

られる。これらの結果は、クラックの発生しない範囲内で厚いシリカ系薄膜をコーティングすることにより、ポリイミドフィルムの水蒸気透過率を抑制できることを示している。

b. ナイロンおよびPET フィルムの水蒸気透過特性

ナイロン-6およびPET フィルムにおいても、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}\text{-SiO}_2$ 系薄膜をコーティングすることによって水蒸気透過率が減少した。図4および図5に、それぞれナイロン-6とPET に $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}\text{-SiO}_2$ 系薄膜をコーティングした場合の水蒸気透過率と $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 含量の関係を示す。ナイロン-6については、乾燥温度を変化させた場合、およびシランカップリング剤でフィルムを前処理した場合についても同時に示した。まず、組成依存性について見ると、ナイロン-6、PET いずれのフィルムにおいても、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 量が少なくなると、つまり膜中の CH_3 基の割合が少なくなるほど透過係数は減少する。従って、MTESを出発原料として用いることによって膜が柔軟になり、クラックの発生を防ぐことができるが、膜自身の緻密さが失われるために水蒸気透過率は大きくなるものと考えられる。

ナイロン-6フィルム (図4) における熱処

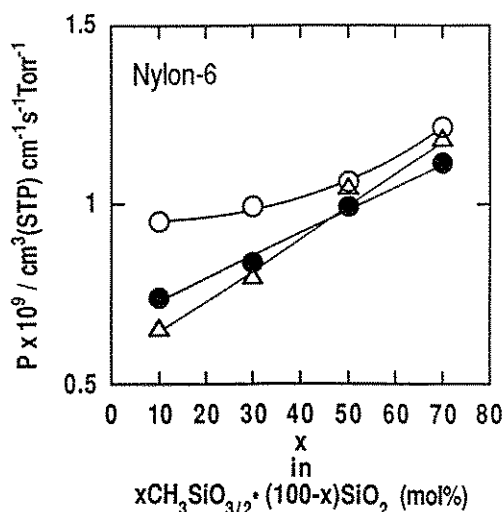


Fig. 4 Water-vapor permeability of Nylon-6 films coated with $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ - SiO_2 films against the composition of the coating; ○:dried at RT, ●:heat-treated at 50°C, △:with coupling agent $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

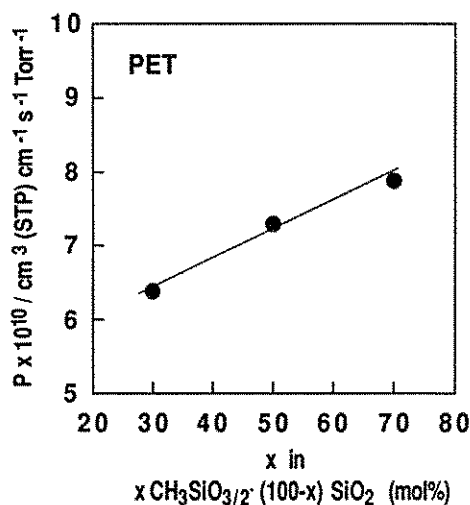


Fig. 5 Water-vapor permeability of PET films coated with $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ - SiO_2 films against the composition of the coating.

理温度の影響について見ると、その効果はあまり大きくはないが、いずれの組成においても50°Cで乾燥することによって室温で乾燥し

た場合よりも水蒸気透過率は低下している。

コーティング溶液に対するフィルムの濡れ性を向上させるため、種々の試薬を用いて高分子フィルムの表面改質を試みた。表面に水酸基を作るために、濃硫酸、硝酸などの酸で前処理を行ってみたが、効果は見られなかった。次にシランカップリング剤の一つである、 $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ をエタノールで希釈してコーティングを行い、フィルムの表面にシランノール基を導入した。この場合は、コーティング溶液に対する濡れ性は大きく向上し、密着性のよい均質な膜が得られた。また、図4より、水蒸気透過率もわずかであるが低下していることがわかる。

次に、出発原料としてオリゴマーのメトキシシラン (DMTS) を用い、シランカップリング剤としてγ-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTEOS) を用いてコーティングしたナイロン-6フィルムの水蒸気透過曲線の例を図6に示す。APTEOSの場合も、エタノールで希釈し、部分加水分解を行った溶液をコーティングに用いた。まず、DMTS-MTES系のみをコーティングした場合の透過曲線(b)を見ると、

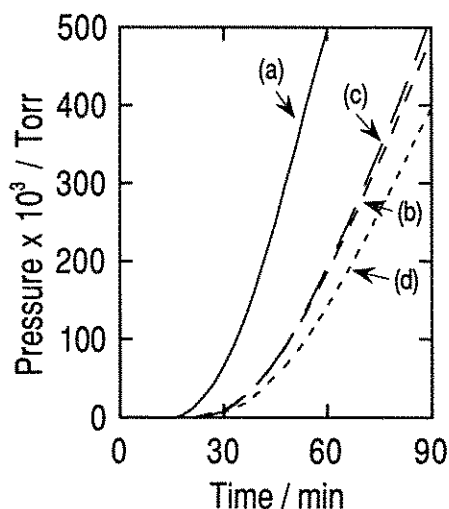


Fig. 6 Water-vapor permeability of Nylon-6 films coated with silica-based films from various starting materials; a) uncoated, b) 40DMTS·60MTES, c) APTEOS, and d) 40DMTS·60MTES/APTEOS.

水蒸気透過が基板のみの場合より抑えられていることがわかるが、その割合はTEOS-MTES系の場合とほぼ同様であった。曲線(c)は、ナイロン基板にエタノールで希釈し、部分加水分解したAPTEOSのみをコーティングした場合の水蒸気透過特性を示す。APTEOSのみをコーティングするだけでもかなり水蒸気透過性が抑えられていることがわかる。この上にDMTS-MTES系をコーティングすると(曲線(d))、さらに水蒸気透過が抑制されている。また、コーティングの際の濡れ性および膜との密着性も改善された。このように、部分加水分解したAPTEOSをコーティングするだけで水蒸気透過を抑制する効果があり、この上に、シリカ系をコーティングするとさらに透過が抑えられ、密着性も良好な膜が得られることがわかった。

C. ZnO 含有TiO₂薄膜の紫外線遮蔽特性

当初、Znの無機塩を出発物質としてZnO-TiO₂二成分系薄膜の作製を試みたが、吸収端はTiO₂に比べてほとんど変化しなかった。また、ZnO微粒子を熱処理などによって析出させることも困難であったので、ZnO微粒子をTiO₂中に分散させた薄膜を作製した。しかし、ZnO微粒子をそのままTiO₂系コーティング溶液に分散させた場合は、ZnO微粒子が凝集した。したがって、先に述べたように分散性を向上させるために、あらかじめZnO微粒子にSiO₂をコーティングした。

図7および図8に、ZnO-TiO₂系薄膜をコーティングしたナイロン-6およびPETフィルムの可視紫外吸収スペクトルを示す。また、それぞれのフィルム自身の吸収スペクトルも同時に示す。図より明らかなように、いずれのフィルムにおいても、TiO₂中にZnO微粒子を分散させることによって吸収端はTiO₂よりもさらに長波長の380nm付近までシフトし、紫外線の遮蔽効果を高めることができた。

ZnO微粒子表面にSiO₂をコーティングすることによって分散性が向上する理由を明らか

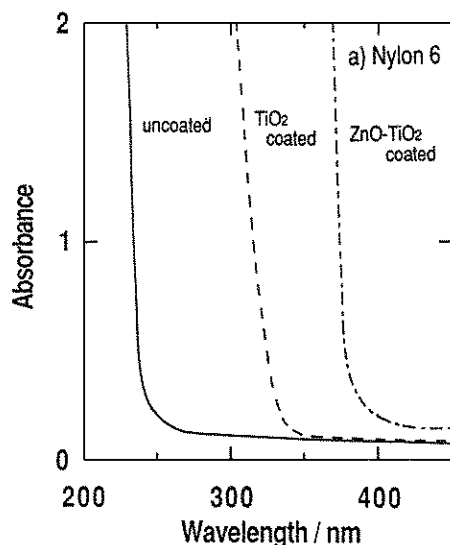


Fig. 7 UV-absorption spectra of Nylon-6 films coated with ZnO-dispersed TiO₂ films.

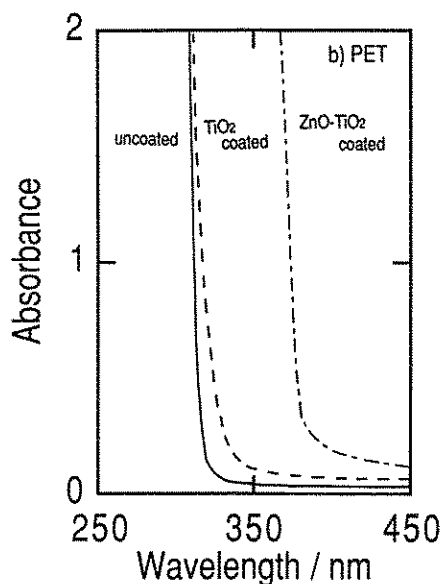


Fig. 8 UV-absorption spectra of PET films coated with ZnO-dispersed TiO₂ films.

にするために、微粒子の ζ 電位の測定を行った。測定は流動電位法によって測定し、電解質溶液には0.001N KCl水溶液を用いた。表1に、ZnO、SiO₂、およびSiO₂をコーティングしたZnOの ζ 電位の測定値を示す。SiO₂をコ

ーティングしたZnO では、符号が反転し、SiO₂粒子に近い値を示している。このことよりZnO の表面にSiO₂がコーティングされていることが確認される。また、電位の絶対値はZnO 微粒子の値より増加しており、これが分散性の向上をもたらしたものと考えられる。

Table 1 Values of ζ potential for particles of ZnO, SiO₂ and ZnO coated with SiO₂.

Particle	ZnO	SiO ₂	Silica-coated ZnO
ζ -potential	+16	-50	-35

TiO₂系薄膜ではクラックが発生しやすいために、水蒸気透過特性の評価は現在のところまだ正確に行うことができていない。クラックを防ぐためにMTESとの二成分系としてコーティング溶液の作製を試みたが、ZnO の分散性が急激に悪くなり、380nmに吸収端を持つような薄膜を作製することはできなかった。今後、これらの系でもZnO の分散性を改善することができれば、紫外線透過特性と同時に水蒸気透過特性も制御できるものと期待される。

4. おわりに

ポリイミドは、高分子フィルムの中では高い耐熱性と、優れた電気絶縁性を有するが、水蒸気の透過性という点で問題が残されている。また、ナイロンやPET などの透明高分子フィルムは、透明で柔軟性に富んでおり、さらに軽量で種々の形態に加工できることなどから包装材料として適している。しかし、熱に弱い、水蒸気や酸素を透過させやすいといった欠点もあり、さらに食品などの保存を考えた場合、紫外線の遮蔽性が望まれる。

一方、無機材料は機械的強度が強く、機密性に優れており、また材料によっては紫外線を遮蔽することができる。したがって、高分子フィルムにゾル-ゲル法によって無機膜のコーティングを行えば、化学的耐久性、機械的強度の向上、気体透過性および紫外線透過性の制御が期待される。

本研究を通して、ゾル-ゲル法を用いるとポリイミド、ナイロン、あるいはPET フィルムに、水蒸気透過率および紫外線透過特性を抑制するのに効果的な無機膜をコーティングできることがわかった。今後、コーティング膜の膜厚、組成、熱処理温度などを最適化し、さらにコーティング膜の密着性、耐候性、耐久性、柔軟性などを改善することによって、これまでの高分子フィルムの特徴を活かしつつ、耐透湿性および紫外線遮蔽性などを兼ね備えた新しい材料を開発することが可能であると考えられる。

参考文献

- 1) 峠 登、松田厚範、南 努、日化誌、1987, 1952.
- 2) K. Izumi, M. Murakami, T. Deguchi, N. Tohge and T. Minami, J. Am. Ceram. Soc., 72, 1465 (1989).
- 3) A. Matsuda, Y. Matsuno, S. Katayama, T. Tsuno, N. Tohge and T. Minami, J. Ceram. Soc. Jpn., 99, 545 (1991).
- 4) K. Izumi, H. Tanaka, Y. Uchida, N. Tohge and T. Minami, J. Non-Cryst. Solids, 147/148, 483 (1992).
- 5) R. M. Felder and G. S. Huvar, "Methods of Experimental Physics" Vol. 16, Ed. by R. A. Fava, Academic Press, NY, p. 315 (1980).