

ナノシード粒子を応用した高密度薄膜の作製

加工技術課 岩坪 聡 小幡 勤、プロジェクト推進担当 川堰宣隆*

1. はじめに

ナノ粒子はその広い表面積から、バルクに比べて非常に特異な性質を持っている。この性質は触媒や抗菌性材料に適した構造である。中でもコア-シェル構造体は、材料の表面のみが利用できるユニークな構造を持っているため、高価な材料を使用してもその使用量を抑えることが可能で、安価に高性能な材料を作製することができる^[1-2]。しかしながらその材料を粉体として直接使用することは少なく、膜中に含浸させるなど膜として表面にコートして使用することが多い。これまでその固定化方法として、ゾル-ゲル膜やウレタン-アクリル系塗料など様々な膜を検討してきた。ゾル-ゲル膜は無機膜で化学的安定性に優れた特長を有しているが、硬い膜を得るためには 300℃以上の高温での処理が必要になるなど、実用上大きな問題を含んでいた。一方、ウレタン-アクリル系塗料は、作業性には優れたものの、硬い膜を作製しにくい問題があった。この解決として、塗料に機能性をもつ硬いセラミックナノ粒子を均一に分散させることで、その機能性ととも、耐久性に優れた膜とすることができる。例えば、メッキ膜にナノダイヤモンドを分散させて、硬く耐久性のある膜とする研究も行われているが、その中でも粒子を均一に分散させることが課題となっている。本研究では、抗菌性に優れた銀系コア-シェル型ナノ粒子を、塗膜に均一に分散させることで、耐久性を上げるために硬くするとともに、銀のもつ抗菌性の機能も発揮できる膜を作製した。作製した膜の機械的特性は、鉛筆引掻き試験とナノインデンテーション試験にて評価し、分散状態をパラメータとしたナノ粒子添加による膜の機械的特性について検討した。

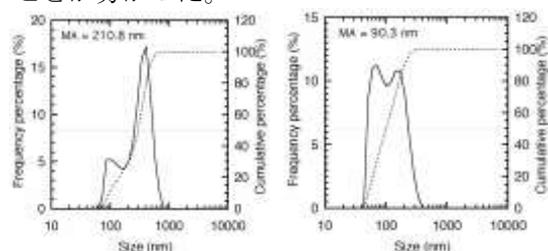
2. 実験方法及び結果

アクリル樹脂系エマルジョン塗料が銀複合セラミックス粒子と相性がいいので、これをベースにナノ粒子分散塗膜を作製した。抗菌性に関しては、昨年度の報告で述べてある。

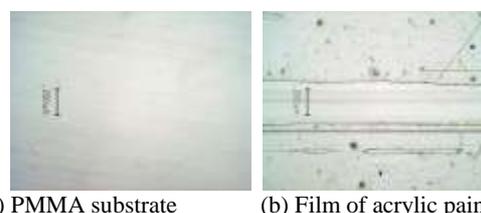
図 1 に、使用したナノ粒子の粒度分布を示す。(a)は超音波処理によって微粒化された粒子で、その面積平均径 MA(Mean Area Diameter)が 210.8 nm の分散液、(b)はその後、噴射圧が 245MPa 高圧ジェットミル処理にて、MA を 90.3 nm まで微粒化した粒子の分布を示している。処理法の改良によって、超音波でも MA がサブミクロンになったので、この粒子を塗膜に添加した膜の機械的特性を測定した。膜はアクリル板 (PMMA) の上にコーティングした。

図 2 と 3 に、JIS K5400 の鉛筆引掻き試験に基づき、9H 鉛筆を用いて試験を行ったときの、膜表面の引掻き痕を示す。(a)は基板である PMMA 表面、(b)はアクリル樹脂塗膜の引掻き痕を示している。アクリル樹脂塗膜の鉛筆硬度は 3H 程度であり、9H では大きな剥離が認められ、基板である PMMA にも引掻き痕が観察された。図 3 に、粒子の分散状態を様々に変化させて作製した塗膜

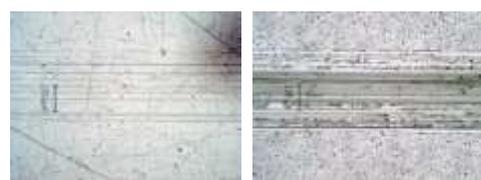
の場合の引掻き痕を示す。(a)は塗膜への添加時と、その後の乾燥固化過程で、凝集体の発生がみられない分散の良い状態の膜、(b)は添加時、あるいは乾燥固化過程で凝集が起こった膜の代表例を示してある。(a)は目視の状態では引掻き痕がほとんど分からないが、光学顕微鏡で観察した場合に、一部に薄く痕が観察される程度であった。一方、粒子の凝集が起こった(b)では十分な膜強度が得られず、9H の引掻き試験後の表面には大きな痕が観察された。この膜は大きな粒子も観察されている。この結果から、塗料に粒子を添加する場合、乾燥過程を含めて、均一な分散が確立していないと膜を補強することができないことが分かった。



(a) Ultra-sonic process (b) High pressure jet milling process
Fig. 1 Size distribution of ceramics nano particles with Ag.



(a) PMMA substrate (b) Film of acrylic paint
Fig. 2 Optical images of PMMA substrate and damage scratched by the pencil of 9H hardness for acrylic paint.



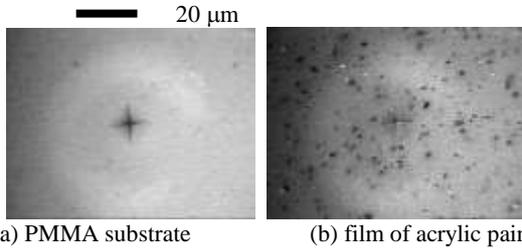
(a) good dispersion (b) bad dispersion
Fig. 3 Damages scratched by the pencil of 9H hardness for acrylic paint with nano size ceramics.

次により詳細な機械的特性を評価するために、作製した膜のナノインデンテーション試験を行った。試験機として、フィッシャーインストルメント社の HM-500 を使用した。圧子はビッカース圧子を用いた。基板を含めて全体的な評価として、最大荷重 100 mN での試験、また膜評価のために 0.1 mN で試験を行い、膜のマルテンス硬さ H_M 、ヤング率 E_{IT} 、クリープ C_{IT} を求めた。

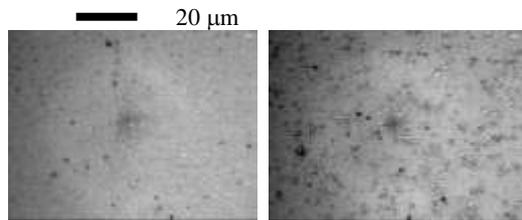
図 4 に、PMMA 基板とアクリル樹脂塗膜の圧痕の光学像を示す。基板には、四角錐のビッカース圧痕が明確に観察されるが、(b)の樹脂ではそれが薄くなっていた。これは、膜が弾性回復しているためであり、膜が余り硬くないことを示している。図 5 に図 3 に示した分散状態

※現 加工技術課

の良い膜(a)と、凝集体が発生した膜(b)の圧痕の光学像を示す。(a)の分散に優れた膜は塗膜そのもののもつ弾性もあり、薄い圧痕像しか観察できなかった。一方、(b)には膜表面に多くの凝集体があり、この粒子を含んだインデンテーション試験を行っていることが分かる。



(a) PMMA substrate (b) film of acrylic paint
Fig. 4 Vickers indentations of PMMA substrate and film of acrylic paint.

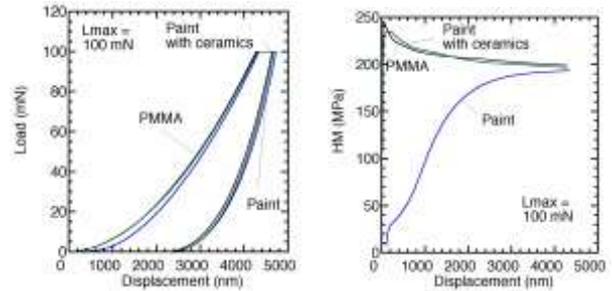


(a) good dispersion (b) bad dispersion
Fig. 5 Vickers indentations of acrylic paint with nano ceramics.

図6に、PMMA基板、塗膜、粒子混合塗膜の荷重変位曲線とそれから求められるHMの深さ依存性を示す。荷重増加時の粒子混合塗膜とPMMA基板がよく似た変化を示し、荷重除去過程では、混合塗膜と塗膜がよく似た変化を示すことが分かった。混合塗膜のHMは200~240MPaの範囲にあり100nmから1500nmの範囲で基板より少し硬くなっていることが分かった。これは硬いセラミックス膜が、基板に押し込まれたことにより生じるもので、硬い膜をコートしたとしても、基板以上の硬さHMは得られないことが分かった。一方、塗膜そのもののHMは100nmで20MPaと非常に小さく、その変化が2000nmまで続いていた。この深さが塗膜の厚みを示している。

荷重を0.1mNにした場合、その押し込み深さは約100~300nmであるから、この機械的特性が膜の値と考えることができる。表1にその値を示す。HVはビッカース硬さを、 h_{max} は最大押し込み深さである。PMMA基板と粒子混合塗膜の E_{IT} は、3800~4100MPaの範囲であるのに対して、塗膜と粒子分散が悪い E_{IT} は、約5000MPaと大きな値を示した。一方、それら塗膜の C_{IT} は10%と大きいこと

から、膜には粘性があることになり、中に硬化しきれていない領域が存在していることを示している。つまり、混合塗膜はセラミックスの硬い性質と塗膜そのものの高い弾性率の2つの特性を持ち、分散状態を良くすることで、セラミックス的な特性が強く現れることが分かった。



(a) Load (b) Martens hardness HM
Fig. 6 Indentation curve of films coated by paint with ceramics.

Table 1 Mechanical properties of PMMA and films coated by paint.

| | HM (MPa) | HV | E_{IT} (MPa) | C_{IT} (%) | h_{max} (nm) |
|--|----------|------|----------------|--------------|----------------|
| PMMA | 221.9 | 38.0 | 3811 | 4.1 | 97 |
| Paint with ceramics on good dispersion | 193.7 | 25.7 | 4099 | 6.8 | 111 |
| Paint with ceramics on bad dispersion | 38.5 | 3.5 | 5180 | 10.2 | 293 |
| Paint | 28.9 | 2.5 | 5014 | 10.0 | 335 |

3. まとめ

機能性粒子の塗膜への応用に関して、乾燥過程を含めて分散が確立していることが重要であることが分かった。その状態で作製された膜は、セラミックスの特性が多く現れ、鉛筆硬度で9H以上の値を有し、塗料の5倍以上の硬さが得られた。今後、抗菌性硬質塗膜としての応用を展開していく予定である。

「参考文献」

- [1] 岩坪 聡、綿引 正則、“銀複合ナノ粒子の抗菌特性と岩盤浴への応用”, 日本防菌防黴学会第35回年次大会, 12pa-55 (2008)
- [2] 岩坪 聡、住岡 淳司、“銀複合ナノ粒子の二次粒子径制御とその抗菌特性の変化”, 日本防菌防黴学会第36回年次大会, 15Pa-21 (2009)

キーワード: ナノ粒子、銀、塗膜、薄膜作製、分散、ナノインデンテーション

Preparation of height density films applied nanoparticles

IWATSUBO Satoshi, OBATA Tsutomu, KAWASEGI Noritaka

Nanoparticles of ceramics core-shell structure with Ag were prepared. The particles size was smaller than 218 nm. The particles and acrylic paint were mixed under the condition of good dispersion. The films with ceramics of nanoparticles were coated on PMMA substrate using the paint. The mechanical properties of the films were measured by the scratch test on JIS JIS K5400 and nano indentation. The dispersion state during hardening process was also very important. For the film hardened on the good dispersion, the hardness was higher than 9H, and Martens hardness HM was 193 MPa.