

研究論文

感温性ゲルの調光窓への応用

松原秀樹*¹ 大西保志*¹ 木村和幸*¹ 吉元昭二*¹

Application of Thermosensitive Hydrogels to Light Control Windows

Hideki MATSUBARA, Yasushi OHNISHI, Kazuyuki KIMURA and Shozi YOSHIMOTO

ポリエチレングリコールジアクリレートと水溶性ベンゾフェノン系光重合開始剤を添加したポリビニルメチルエーテル水溶液に紫外線照射を行うことにより生成する感温性ゲルを利用して、外部の温度変化に応じて光の透過性が変化する調光窓モデルを試作した。この紫外線照射を用いる手法は、他の手法では煩雑な工程を要するパターンを容易に形成することが可能であった。ゲルのガラス板に対する密着性不足から生じる耐久性不良の問題は、ポリビニルブチラールからなるアンダーコート層を設けることにより解決することができた。

1. はじめに

ポリ n-イソプロピルアクリルアミドゲルに代表される刺激応答性を有する高分子ゲルは、外部環境の物理的、化学的变化にตอบสนองし、体積が膨潤した状態と収縮した状態をとり可逆的な相変化をする。この相変化の機構が明らかになる¹⁾とともに、体積変化の速度向上等実用化に必要な技術開発もこの数年大きな進歩を示している^{2),3)}。中でも外部の温度変化に対し、ゲルの平衡膨潤度が不連続に変化する感温性ゲルは医薬徐放性材料⁴⁾としての開発が進んでいる。

また感温性ゲルは温度変化に伴い光の透過率が変化するが以前より知られている^{2),3)}。この性質を応用したものとして、太陽光等による温度上昇が起こると、光を遮断する調光材料・窓が考えられる。しかしながら、この分野の技術開発はごくわずかな例^{5),6)}を除きほとんど行われていない。この原因の一つとして、感温性を有する透明ゲルは一般に低温で重合を行う必要があり、大量生産に適した製造方法が確立されていないことがあると考えられる。

著者らは感温性ポリマーの一つであるポリビニルメチルエーテル(以下 PVME)の水溶液にポリエチレングリコールジアクリレート(以下 PEG400DA)と水溶性ベンゾフェノン系光重合開始剤:(4-ベンゾイルベンジル)塩化トリメチルアンモニウム(以下 BTC)を添加し、紫外線を照射することにより室温付近の

温度で感温性を有する PVME ゲルを容易に合成できることを報告した⁷⁾。この方法は、これまで報告されていた線照射^{8),9),10)}による感温性 PVME ゲルの調製方法より、工業的に普及している安価な装置で製造できるだけでなく、製造時間の短縮、ネガパターンを利用したゲルの形状制御等様々な利点を有すると考えられる。

そこで本研究では、これら紫外線照射によるゲル合成法の特徴と感温性 PVME ゲルの温度に対する光透過率変化を利用した調光窓の試作について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

PVME は東京化成(株)製の 30wt%水溶液を、ポリビニルブチラール(以下 PVB)は和光純薬工業(株)製の試薬を使用した。光重合開始剤、PEG400DA(ポリエチレングリコールの平均重合度 = 9)等の紫外線硬化型モノマー・オリゴマーは市販品を使用した。表 1 に PVME ゲルの調製に使用した原料を、表 2 にアンダーコートに使用した原料をそれぞれ示した。

2.2 調光窓の作製

調光窓の作製はまず、表 3 に示した配合の原料溶液を減圧脱泡した後、ガラス板とゴムスペーサーからなるくぼみに試料溶液を注入する。つづいて原料溶液とスペーサーの上にもう一枚のガラス板を被せ、ゲルのパターンを作製する場合にはさらにネガフィルム(基材:ポリエチレンテレフタレート)をガラ

*1 材料部

表1 PVME ゲルの原料

試料名	化学構造
ポリビニルメチルエーテル (PVME)	$\left(\text{HC}-\text{CH}_2 \right)_n$ OCH ₃
ポリエチレングリコール400ジアクリレート (PEG400DA)	$\text{H}_2\text{C}=\text{HC}-\text{C}(=\text{O})-\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2 \right)_n-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}-\text{C}=\text{CH}_2$
(4-ベンゾイルベンジル) 塩化トリメチルアンモニウム (BTC)	$\left[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \right] \text{Cl}^-$

表2 アンダーコート原料

試料名	化学構造
ポリビニルブチラール (PVB)	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}) \right)_n \left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}) \right)_m \left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COCH}_3) \right)_l$
PEG400DA*	
ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート (BisAEPAA)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2 \right)_n-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (HMPP)	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$
BTC*	

*: 化学構造は表1参照

表3 PVME ゲルの原料組成

試料名	添加量 (部)	備考
PVME (30wt%水溶液)	100	ポリマー
PEG400DA	3	光硬化性オリゴマー
BTC	1.7	光重合開始剤
蒸留水	40	溶媒

ス板の上に被せた後、紫外線を照射した。
紫外線照射は80w/cm(有効照射幅25cm、総出力2kw)のオゾンレス超高压水銀灯を装着したアイグラフィクス(株)製US-05型を用い、コールドミラー(赤外線は透過し、紫外線を選択的に反射するミラー)、熱線カットフィルター、ワーク冷却風を併用することにより紫外線照射時のゲルの温度上昇を防止して行った。照射装置のコンベア速度は5m/minとし、

紫外線照射量が1400mJ/cm²以上になるように10回程度紫外線照射を繰り返した。なおゲルのパターンを作製する場合には紫外線をネガフィルム側から照射した。

紫外線照射を行った後、ゲルが接着した上側のガラス板を取り除き、蒸留水による洗浄を繰り返し、残存する未反応物や光重合開始剤の分解物等を取り除いた。

その後、蒸留水を封入し調光窓を組み立てた。これら窓の作製手順と構造を図1に示した。

2.3 アンダーコートの調製

アンダーコートは必要に応じて有機溶剤で希釈し、パーコーターでガラス板に塗布した。溶剤を乾燥後、紫外線照射により重合・硬化もしくは高温槽にて焼き付けを行った。

2.4 調光窓の評価

恒温水槽を低温(15~20)と高温(43~45)

に保ち、作製した調光窓を浸し外観の変化を目視観察した。また、調光窓の繰り返し耐久性試験は、低温と高温に約5分間隔で交互に浸し、ゲルの剥離の有無を調べるにより行った。

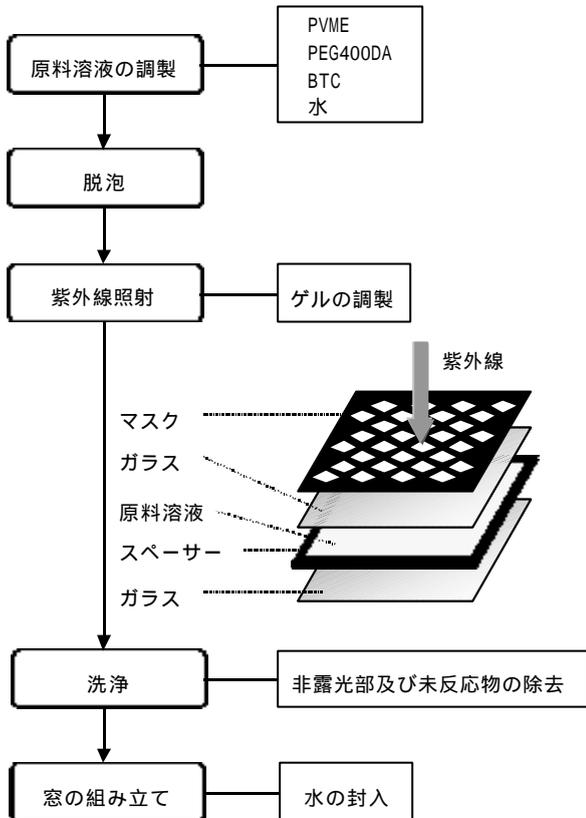


図1 調光窓の作成手順と構造

2.5 PEG400DA のキャラクタリゼーション

加熱炉型熱分解装置及び水素炎イオン化検出器(FID)を備えたガスクロマトグラフを用い、反応熱分解法¹¹⁾によりPEG400DA主鎖をメチルエーテル化することにより、オキシエチレンの連鎖長分布を調べた。反応試薬として水酸化テトラメチルアンモニウム(10wt%メタノール溶液)を試料約200µgに対し5µl添加し、400で反応熱分解を行った。ピークの同定はガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)により行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 調光窓の作製

写真1に試作した調光窓の温度変化による視界遮断効果の一例を示す。室温時は調光窓は透明であるため、窓を通して絵全体を見ることができる。温度が上昇するとゲルが生成した部分は体積が収縮するとともに、白濁して視界を遮るため、絵の一部は見るができなくなる。ゲルの変化は可逆であるため、温度が下がるとまた窓全体が透明となる。

一方、この窓の問題としては、写真1の矢印部分が表示するように、繰り返し使用する間にゲルがガラス板から剥がれてしまう点がある。これは、ゲルの体積変化が大きく、またこの変化が等方的におこり、ゲルとガラスの界面に応力が発生することに起因する(図2)。

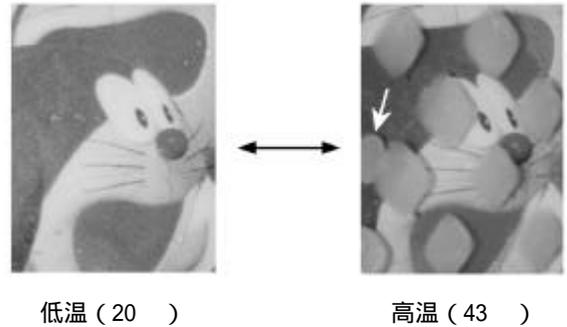


写真1 調光窓の高温時と低温時の様子(窓の下には絵を置いてある)

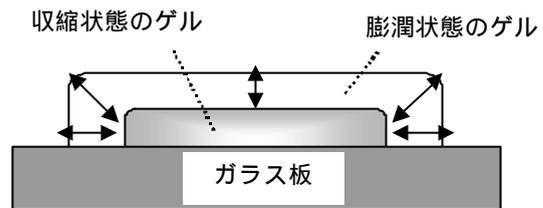


図2 ゲルの等方的体積変化

さらに、パターンの間隔を1mm以下にすると隣り合うゲルが連結するため、細かなパターンを刻むことはできなかった。これは、紫外線硬化性が悪いため多量の紫外線を照射しなければならず、マスクされた部分に回り込む紫外線も無視できなくなること、架橋剤として作用していると考えられるPEG400DA⁷⁾は主鎖の分子量がかなり大きい成分を多く含み(図3)、かつ原料中に多量の水が配合されているため、生成するゲル自体が非常に柔軟であり、発生したラジカルが拘束を受けにくく、成長しやすいことが大きな要因と思われる。

3.2 PEG400DA 添加量の検討

ゲルのガラス板への密着性を向上させるためには、膨潤・収縮の変化を小さくすることが必要と考えられる。また、ゲルのパターンを微細なものにするためには紫外線硬化性を上げることが求められる。ゲルの架橋間分子量が小さいほど膨潤度は一般的に小さくなり、また硬化性は向上するため、PEG400DAの添加量とゲル生成について検討を行った。図4にPEG400DA添加量とゲル生成時の紫外線照射量について示す。PEG400DA配合量が増加するに従い、ゲル

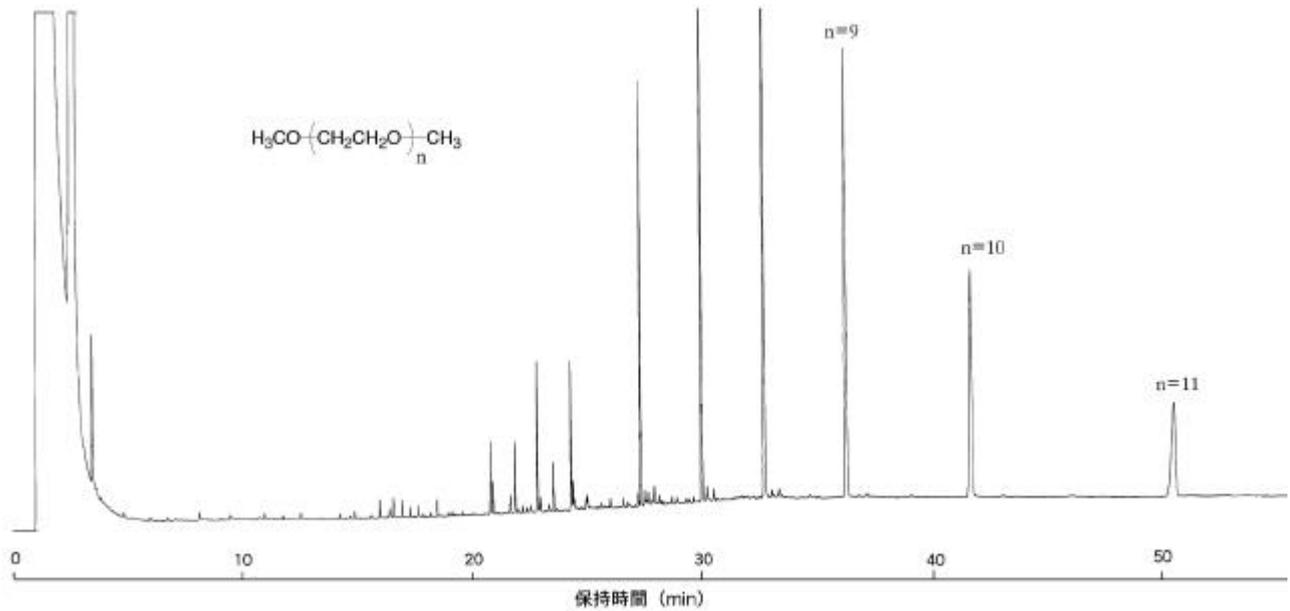


図3 PEG400DAの反応熱分解によるクロマトグラム(カラム:内径0.25mm×長さ30m、5%ジフェニルジメチルシリコン、カラム温度:50 5分保持後、300 まで10 /min昇温)

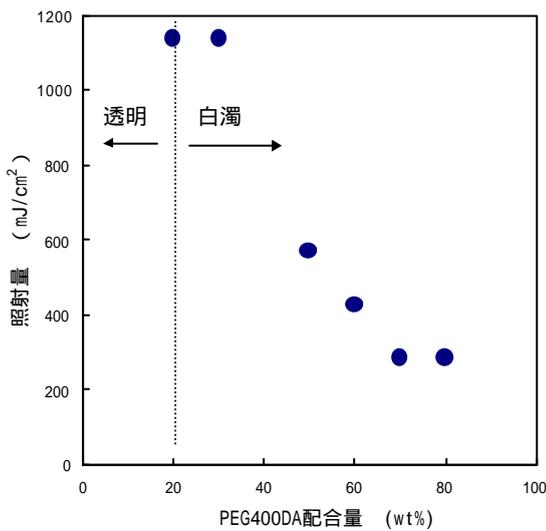


図4 PEG400DA 配合量とゲル生成に要する紫外線照射量

生成時の紫外線照射量は少なくなり、硬化性は向上した。しかしながら、配合量が20wt%をこえると、室温時においてもゲルは白濁しており、調光材料としては機能なくなる結果となった。

3.3 アンダーコートの効果

ゲルのガラス板への密着性を向上する手段として、アンダーコート層をガラスとゲルの間に設けることを検討した。表4にアンダーコートの効果について示す。

試料番号2以外のアンダーコートでは、繰り返し耐

久試験後のゲルとアンダーコートの密着性は良好で、ゲルの剥離は見られなかった。これは、ゲル調製の紫外線照射時にBTCによる水素引き抜き反応がアンダーコート層の表層でも起こり、ゲルとアンダーコートに化学結合を生成している等、何らかの化学結合が存在しているためではないかと考えられる。アンダーコートとガラスの密着性はPVBを140で焼き付けたものが良好な結果を示した。一方、紫外線硬化型のアンダーコートはガラスとの密着性が不足した。

表4 アンダーコートの効果

試料番号	アンダーコート組成	調製方法	密着性 ²	
			ガラス	ゲル
1	BisAEP/HEA/HMPP=30/70/3 ¹	UV硬化	×	
2	BisAEP/PEG400DA/BTC=90/10/3 ¹	UV硬化	×	- ³
3	PVB	120 乾燥	×	
4	PVB	140 乾燥		

*1: 重量組成比

*2: 繰り返し耐久試験(低温・高温30サイクル後)

*3: アンダーコート不透明のため評価せず

4. 結び

紫外線照射を用いる本法では、数十秒の単位でゲルを形成できるのみならず、ゲルのパターン形成が可能であるなど特徴が明らかとなり、調光窓の製造方法として実用性が高いと考えられる。また、アン

ダークコート層を設けることによりゲルの固着が可能となり、耐久性の問題も大きく改善可能であった。

しかしながら、微細なゲルパターンを形成可能にするためには、添加する光硬化性オリゴマーの種類、配合量等の原料組成や製造条件の最適化を行うことが必要である。またゲルパターン形成の方法として、転写印刷法やスクリーン印刷法を適用することも十分可能ではないかと考えられる。

参考文献

- 1) E. Sato Matsuo, T. Tanaka: J. Chem. Phys., 89(3), 1695(1988)
- 2) 山内愛造ほか：機能性ゲル，(1990)，共立出版
- 3) 荻野一善ほか：ゲル，(1991)，産業図書
- 4) 岡野光夫：高分子学会予稿集，47(1)，52 (1998)

- 5) 松下電工株式会社：特開平 09-220787
- 6) アフィニティー株式会社：特開平 10-316453
- 7) 松原秀樹，大西保志，木村和幸：愛知県工業技術センター報告，35，1(1999)
- 8) 平佐興彦，山本正秀：織高研研究報告，144，69 (1984)
- 9) 平佐興彦，森下恭好，小野村理加ほか：高分子論文集，46(11)，661(1989)
- 10) 鈴木淳史，江嶋岳夫，白剛ほか：高分子学会予稿集，46(9)，1946(1997)
- 11) J. M. Challinor: J. Anal. Appl. Pyrolysis, 16, 323 (1989)