

樹脂ガラスの超硬化・UV カット表面コーティング技術の開発（第1報）

3 ナノ粒子分散技術を用いた紫外線遮断コーティング技術の開発

武田正良, 小島洋治, 舟木敬二, 田邊栄司

Improvement of Abrasion-resistant and UV-screening Treatment for Polycarbonate(1st Report)
UV-screening Coat using Nanoparticle Dispersion Technique

TAKEDA Masayoshi, KOJIMA Hiroharu, FUNAKI Keiji and TANABE Eishi

Polycarbonate (PC) is promising candidate for the replacement of a glass window in terms of reducing the weight of an automobile. While the PC has well impact-resistant property to meet the safety standard, it can be scratched physically and tarnished easily by UV rays. When it comes to UV-screening, the PC is usually treated with an acrylic resin including organic UV absorbents. Unfortunately, these absorbents themselves tend to tarnish over time. From our previous study, although TiO₂ nanoparticles have been considered as a possible substitute of organic UV absorbents, those photocatalysis decomposed an acrylic resin.

In this study, core-shell type TiO₂ nanoparticles were used to prevent from its photocatalysis, leading to improving UV-screening property. Furthermore, silica synthesized by sol-gel method was used instead of an acrylic resin as a coating host. The silica film incorporating TiO₂ nanoparticles was able to shut UV rays out more efficiently. Besides, those composite films were transparent due to dispersing TiO₂ to nanoscale.

キーワード：ナノコンポジット, コアシェル型酸化チタン, シリカ, シリコーン樹脂

1 緒 言

世界規模の問題として、二酸化炭素排出量の削減が、地球環境の保護の観点から課題となっている。自動車を起因とする二酸化炭素排出割合は全体の約2割を占めていると言われており、早期の改善が求められている。自動車の低炭素化には、自動車自体の軽量化が大きな目標となっている。このような背景から、現在、自動車用窓ガラスの樹脂化が進められている。従来の無機ガラスを樹脂ガラスへ置き換えることにより、ミニバンクラスの車の窓の重量が半分以下になるとの試算もあり¹⁾、窓ガラスの樹脂化に大きな期待がかかっている。

窓ガラスに用いる樹脂としては、緊急時の安全性に対応するため、耐衝撃性に優れたポリカーボネート(PC)が有力候補となっている。しかし、PCは、耐傷付性、耐紫外線性に乏しいという欠点があるため、必要な表面処理を施さなければならない。耐傷付性については、アクリル樹脂及びオルガノシロキサン樹脂を使用した硬化被膜などが実用化されており²⁾、さらに向上させるためプラズマ製膜などが試みられている³⁾。耐紫外線性については、現在、有機系紫外線吸収剤をPCにコーティングすることで、PCの紫外線劣化を抑制している²⁾。この有機系紫外線吸収剤は、少量の添加で効果を示し、高い透明性も確保できる点で優れているが、長期的な持続性がなく、吸収剤自体が黄化してしまう問題がある。このような背景から、有機系吸収剤に代わる紫外線遮断コーティング技術が求められている。

これまでの我々の検討で、酸化チタン粒子をアクリル樹脂へナノレベルまで分散することによって、高濃度かつ高い透明性を維持できることを確認している^{4)~5)}。また、無機材料である酸化チタンを用いることで効果的に紫外線遮断できる可能性を見出している。しかし、酸化チタンの光触媒作用によって、ベース材料であるアクリル樹脂を破壊してしまう問題点があった⁶⁾。

本研究では、高い紫外線遮断性および透明性を確保しながら、酸化チタンの光触媒作用を抑制できる表面コーティング材料について検討した。

2 実験方法

2.1 酸化チタンの分散

本研究では、最終コーティング膜の透明性を維持するために、酸化チタンをナノレベルまで分散する必要がある。

酸化チタンナノ粒子をビーズミル(UAM150, 寿工業(株)製)により10 wt%になるように分散した。ビーズとしてジルコニア(50・μm)を用いて、周速8 m/sで運転した。有機溶剤、酸化チタン、分散剤(総重量:300 g)をミルへ供給し、任意の時間でサンプリングした。酸化チタンの平均粒子径は粒度分布計(FPAR1000, 大塚電子(株)製)で測定した。

酸化チタンにはテイカ(株)製のMT-150WあるいはMT-100HD(一次粒子:15 nm)を用いて、有機溶剤には2-エトキシエタノール(特級, キシダ化学)あるいはエタノ

ール（特級，キシダ化学）を用いた。分散剤には日本ルーブリゾール製のソルスパス 32000 あるいはビックケミー(株)製のディスパーBYK190 を用いた。

2.2 酸化チタン分散液のコーティング

酸化チタン分散アクリル樹脂膜を作製するため，2.1 で作製した 10 wt%酸化チタン分散 2-エトキシエタノールにトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA) および光重合開始剤(イルガキュア 184)を加えて，コーティング液を作製した。このコーティング液を，PC 基板に滴下し 1500 rpm の速度でスピコートした。得られたコーティング膜は，紫外線硬化装置(アイグラフィックス(株)製)を用いてコンベア速度 200 cm/min, 4 kW で重合した。

酸化チタン分散シリカ膜を作製するため，2.1 で作製した 10 wt%酸化チタン分散エタノールにエタノール，テトラエトキシシランあるいはメチルトリエトキシシラン，蒸留水，塩酸を加えて 30 分攪拌し，コーティング液を作製した。この液を，PC 基板に滴下し 3000 rpm の速度でスピコートした。得られたコーティング膜は，120 °Cで 12 時間加熱した。酸化チタン含有量は 43 wt%として調製した。

酸化チタン分散シリコン樹脂膜を作製するため，2.1 で作製した 10 wt%酸化チタン分散エタノールに，シリコン樹脂(UVHC3000, モメンティブジャパン社製)を任意量添加し，コーティング液を作製した。この液をPC 基板に滴下し，1500 rpm の速度でスピコートした。コーティング膜は，紫外線硬化装置(アイグラフィックス(株)製)を用いて前記と同条件で重合した。

2.3 紫外線耐候性試験

2.2 で作製した酸化チタン分散膜をコーティングしたPCの紫外線耐候性を評価するため，次のような紫外線耐候性試験を行った。①デューパネル光コントロールウェザーメーター(紫外線照度：1.3 mW/cm², DPWL-5R, スガ試験機(株)製)，②キセノンロングライフウェザーメーター(5.0 mW/cm², WEL-6X-HCH-BEC, スガ試験機(株)製)，③ダイプラ・メタルウェザー(53 mW/cm², KU-R5N-A, ダイプラ・ウインテス(株)製)いずれの試験もシャワー設定なしで行った。サンプルは，任意の照射時間ごとに，目視で状態を確認後，透過率，ヘイズ値(曇り度)を測定し，劣化度合いを評価した。

視覚的な状態は，コーティング膜のひび割れや色の変化などを評価し，透過率や曇り度はヘイズメーター(NDH-2000, 日本電色(株)製)あるいは分光光度計(V-670, 日本分光(株)製)を用いて評価した。分光光度計で曇り度

を測定する際は，測定した拡散透過率の全光線透過率に対する割合として算出した。

3 結果と考察

3.1 酸化チタンのビーズミル分散

酸化チタンとしてMT100HDを用いた時の分散粒子径と分散時間の関係を図1に示す。分散媒は，2-エトキシエタノールおよびエタノールを用いた。分散剤は，2-エトキシエタノール溶媒に対してはソルスパス 32000(酸化チタンに対して 30 wt%)，エタノール溶媒に対してはディスパーBYK190(酸化チタンに対して 50 wt%)を用いた。

いずれの分散媒および分散剤においても，分散時間に対して分散粒子径が小さくなり，いずれも粒子径が約65 nmになることが分かった。これ以上の分散操作は，再凝集が生じるため行っていない。3.2 以降で用いる酸化チタン分散液には，分散粒子径が65±2 nmのものを用いた。分散粒子径は，65 nmよりも小さくすればするほど，最終的に得られるコーティング膜の透明性が向上することが考えられるが，分散剤の濃度を高くする必要がある。しかしながら，その後のコーティング膜の重合が十分に行われないことから，必要最小限の分散剤濃度で，コーティング膜の透明性が確保できる分散粒子径とした。

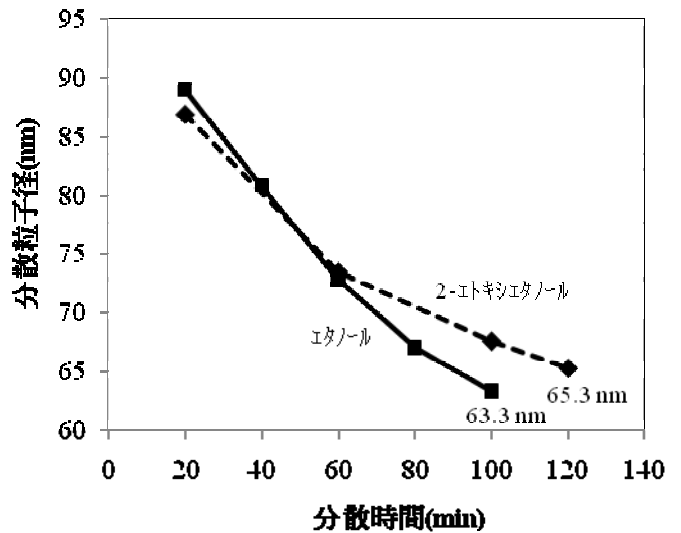


図1 酸化チタンのビーズミル分散

3.2 コアシェル型酸化チタンによる耐候性向上

我々の以前までの検討⁶⁾では，アクリル樹脂中にルチル型の酸化チタン(MT150W)を分散したコーティング膜を作製した。しかし，紫外線照射試験後には酸化チタンの光触媒作用によってアクリル樹脂が破壊される問題点があった。今回は，この光触媒作用を抑制するため，ル

チル型の酸化チタンにジルコニアおよびアルミナで被覆したコアシェル型酸化チタン(MT100HD)を使用した。

表 1 にサンプル作製時の全光線透過率およびヘイズ値を示す。3%の MT100HD を分散した TMPTA をコーティングした PC は、MT150W を使用した時とほぼ変わらない透過率とヘイズ値を示した。

表 1 サンプルの透過率およびヘイズ値

コーティング膜の種類	全光線透過率 (%)	ヘイズ値 (%)
3%MT150W/TMPTA	88.7	0.6
3%MT100HD/TMPTA	88.3	0.7

表 2 には、デューパネル光コントロールウェザーメーターでの紫外線照射試験結果を示す。PC 基板および TMPTA のみコーティングした PC では、約 300 時間後に黄化が見られ、PC が劣化した。MT150W を用いたサンプルは光触媒作用でコーティング膜が白濁したが、MT100HD の場合は白濁もなく、透過率とヘイズ値もほとんど変化が見られなかった。このことから、酸化チタンを被覆することで光触媒作用を抑制する効果があることが分かった。

表 2 デューパネル光コントロールウェザーメーター試験結果

サンプル	試験前		試験後(約 300 時間後)		
	全光線透過率 (%)	ヘイズ値 (%)	全光線透過率 (%)	ヘイズ値 (%)	状態
基板のみ	89.1	0.1	85.6	1.0	黄化
TMPTA	89.8	0.1	86.5	0.5	黄化
3%MT150W/TMPTA	88.7	0.6	74.0	19.2	白濁
3%MT100HD/TMPTA	88.3	0.7	88.6	0.6	OK
43%MT100HD/silica	87.0	1.0	87.4	1.4	OK

続いて、キセノンロングライフウェザーメーターによる試験を行い、45, 129, 458, 765, 1005 時間後に評価した。その中で、目立った変化が見られた 458 および 1005 時間後の結果を**表 3**に示す。未処理の PC や TMPTA のみコーティングした PC は、458 時間後には黄化が見られ、PC が劣化した。これに対して MT100HD/TMPTA をコーティングした PC は 765 時間までは変化は見られなかった。しかし、1005 時間後には、コーティング膜の白濁

が起き、MT150W の時と同様の状態となった。これは、酸化チタン濃度を高くしても同様の結果となった。原因の一つとして、酸化チタンに被覆処理を施しているが、その被覆が不十分であることが示唆された。また、同時にコーティング膜の黄化が見られたが、これは TMPTA 自体が紫外線によって劣化することによると考えられる。

以上のことから、酸化チタンの光触媒作用を受けにくいベース材料を選択する必要がある。

表 3 キセノンロングライフウェザーメーター試験結果

サンプル	458 時間後		1005 時間後	
	ヘイズ値 (%)	状態	ヘイズ値 (%)	状態
基板のみ	0.6	黄化	2.2	黄化
TMPTA	1.9	黄化	3.9	黄化
3%MT100HD/TMPTA	2.2	OK	7.5	白濁, 黄化
43%MT100HD/silica	1.3	OK	4.3	OK
UVHC3000	1.7	黄化	1.4	黄化
10%MT100HD/UVHC3000	1.6	OK	4.2	OK

3.3 無機ベースによる耐候性向上

3.2 でアクリルベースに酸化チタンを分散すると耐候性試験中に紫外線照射による光触媒作用の影響で、アクリル樹脂が破壊される問題点があった。光触媒作用を受けにくいベース材料としては無機材料が考えられる。ここでは、シリコーン樹脂(UVHC3000)あるいはゾルゲル法で合成したシリカをベースに用いて、酸化チタンと組み合わせることによって、光触媒作用によるコーティング膜破壊の抑制を試みた。

シリカベースについて、**表 2** にデューパネル光コントロールウェザーメーターでの紫外線照射試験結果を示す。酸化チタン濃度は、仕込量から算出した酸化チタン重量であり、十分な耐候性を付与するため 43 wt%とした。約 300 時間の紫外線照射では、見た目や透明性にほとんど変化が見られなかった。

シリコーンベースおよびシリカベースを用いた時のキセノン耐候試験機での試験結果を**表 3**に示す。ベースにシリコーンを使ったサンプルの場合、酸化チタンを分散していないサンプルでは、458 時間後には黄化が見られた。酸化チタンを分散したコーティング膜では、765 時間までは TMPTA と同様に変化が見られなかったが、1005 時間後には、サンプルに黄化が確認された。一方、ベースにシリカを用いると、1005 時間後に若干ヘイズ値の

表4 ダイプラ・メタルウェザー試験結果

サンプル	照射前	28 時間後		98 時間後		168 時間後	
	へイズ値 (%)	へイズ値 (%)	状態	へイズ値 (%)	状態	へイズ値 (%)	状態
基板のみ	0.1	0.3	黄化	0.7	黄化	1.2	黄化
43%MT100HD /silica	0.3	0.3	OK	0.5	OK	1.1	黄化
UVHC3000	0.2	0.4	黄化	0.3	黄化	0.3	黄化
10%MT100HD /UVHC3000	0.3	1.0	OK	1.0	黄化	1.7	黄化, 白濁



図2 ダイプラ・メタルウェザー試験後のサンプル(168 時間後)

上昇は見られるものの、視覚的な状態に変化はなく、比較的高い透明性を維持した。

表4および図2にダイプラ・メタルウェザー試験の結果を示す。PC基板のみおよびシリコン樹脂のみのコーティングでは、28時間後には黄化が起こった。MT100HDを分散したシリコンコーティングでは、98時間後に黄化が起こり、168時間後にはTMPTAと同様にコーティング膜の白濁が見られた。これは、UVHC3000自体が黄化しているのに加え、紫外線硬化のためのアクリル基部分が、光触媒作用によって破壊されたためと考えられる。

これに対して、シリカベースでは、98時間までは変化は見られず、168時間後では、黄化はあるものの白濁はなかった。これは、シリカは基本的にSi-O結合で構成されており光触媒作用を受けにくいと考えられる。

以上のことから、酸化チタンを紫外線吸収剤として用いる場合、シリカをベースとして用いる方が良いことが分かった。しかしながら、シリカベースでも黄化が見られることやPCに対しての密着性が良くないことから、今後更なる改善が必要である。

4 結 言

ポリカーボネート(PC)を紫外線劣化から防止するため、紫外線吸収剤として酸化チタンを分散したコーティング膜の施工を行った。ベース材料にアクリル樹脂(TMPTA)を用いた場合、ジルコニアおよびアルミナで処理したコアシェル型の酸化チタンを用いることで、そ

の光触媒作用によるベースの破壊を低減できた。ベース材料をシリコンやシリカに置き換えることで、さらに効果的に光触媒作用を抑制できた。特に、シリカを用いた時が最も効果が見られた。

しかしながら、シリカコーティングはPCに対して、十分な密着性が確保できておらず、更なる耐候性の付与とともに、今後検討しなければならない。

文 献

- 1) 日経 Automotive Technology/日経ものづくり 共同編集: "低価格化軽量化技術 2010", pp. 88
- 2) 浴仲他: "表面を保護された透明プラスチック複合体", 特許第 4287015 号
- 3) 小島他: 広島県立西部工技研究報告 No. 52, pp. 9-11 (2009)
- 4) Takeda M. et. al., : "High-concentration Transparent TiO₂ Nanocomposite Films Prepared from TiO₂ Nanoslurry Dispersed by Using Bead Mill", *Polym. J.*, 40, 694-699 (2008)
- 5) Takeda M. et. al., : "Preparation of Nanocomposite Microspheres Containing High Concentration of TiO₂ Nanoparticles via Bead Mill Dispersion in Organic Solvent", *Chem. Lett.*, 38, 448-449 (2009)
- 6) 武田他: 広島県立西部工技研究報告 No.53, pp.25-28 (2010)