

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2報）

6 ゴルゲル法とナノ粒子を用いた耐摩耗性コーティング技術の開発

小島洋治, 羽原雄太, 舟木敬二, 下原伊智朗, 谷口勝得*

Improvement of Abrasion-resistant and UV-screening Treatment for Polycarbonate (2nd Report)
Abrasion-resistant using Sol-gel process and Nanoparticle Dispersion Technique

KOJIMA Hiroharu, HABARA Yuta, FUNAKI Keiji, SHIMOHARA Ichirou and TANIGUCHI Katsunori*

The replacement of a glass window by plastic is promising in terms of reducing the weight of an automobile. In particular, polycarbonate (PC) has well impact-resistant property to meet the safety standard while it can be scratched physically and tarnished easily by UV rays. Previously, core-shell type TiO_2 nanoparticles were used to prevent from its photocatalysis, leading to improving UV-screening property, and sol-gel process was used instead of an acrylic resin as a coating host.

In this study, abrasion-resistant films were synthesized by sol-gel process using methyltrimethoxysilane (MTMS), and incorporating the core-shell type TiO_2 nanoparticles. These composite films were transparent due to dispersing TiO_2 to nanoscale. The experiments were revealed that the films incorporating TiO_2 nanoparticles were not only shutting UV rays out efficiently but also enhancing the abrasion-resistance.

キーワード：ゾルゲル法, ナノコンポジット, コアシェル型酸化チタン, 耐摩耗性

1 緒 言

輸送用車両においては、二酸化炭素排出量削減や燃費向上の観点から、近年、軽量化に対するニーズが高まっている。自動車などの車窓に使用されている無機ガラスについても、樹脂化できれば軽量化が図れるとともに、一体成形による部品点数の削減や、意匠性に富んだ自由度の高い形状の作製も可能となり、大きく期待されている。しかし、樹脂ガラスとして用いられる材料は、そのままでは十分な耐摩耗性を有しておらず、車窓用途においては性能向上を求められている。

車窓用の樹脂としては、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、耐摩耗性、耐候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。耐摩耗性の向上については、種々の熱及び光硬化性樹脂によるハードコーティングされた製品が上市されており、高性能な熱硬化樹脂コーティングの事例¹⁾や、プラズマコートなどにより高い耐摩耗性付与を試みた事例²⁾も報告されている。耐候性の向上については、有機系紫外線吸収剤添加した塗料をPCに塗布することで紫外線劣化を抑制する方法¹⁾などがある。しかし、実用化においては、耐摩耗性と耐候性に加え、これらを低コストで作製することが要求され、これら全てを高い性能レベルで満足する製品は少ないため、新たなコーティング技術が求められている。

前報³⁾では、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。ゾルゲル法で作製する際のコーティング液に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添加することで、耐候性試験において光触媒作用と推定される試料の黄化や白濁現象を低減できた。しかしながら、本膜は耐摩耗性が低く、膜の密着性も十分でないため、ハードコーティング塗料として使用するためには耐摩耗性能を向上させる必要があった。

そこで本研究では、高い紫外線遮断性および透明性を確保しながら、優れた耐傷付性を有するコーティング材料について検討した。

2 実験方法

2.1 ハードコーティング液の作製

ハードコーティング液は、アルコキシドにメチルトリメトキシシラン(以下、MTMS, Sigma-Aldrich製)を用い、これを加水分解して作製した。精製水は純水製造装置(Milli-Q Academic A10, 日本ミリポア株製)で精製した水、反応触媒には酢酸(特級, ナカライテスク)を用いた。

作製例は次のとおりである。

MTMS(5.0 g)に酢酸(0.1 g)を添加し、室温にて攪拌しながら精製水(2.0 g)を滴下した。滴下中、反応熱による温度上昇が生じるが、液温を50℃以下に保った。その後、室温で攪拌し、液量が5.0 gになるまで(例えば4

*東部工業技術センター

時間) 反応液中の成分を揮発させてハードコーティング用のゾル液 (以下, ゾル液) とした。

2.2 酸化チタンナノ粒子分散液の作製

紫外線遮断性能の付与には, ナノレベルまで分散させた酸化チタン液を使用した。酸化チタンナノ粒子は, ジルコニア及びアルミナで被覆したコアシェル型粒子 (MT-100HD, テイカ(株)製 MT-100HD, 一次粒子径: 15 nm) を使用した。

酸化チタン, 分散剤 (ディスパーBYK190, ビックケミー(株)製), エタノール (特級, キシダ化学) (総重量: 600 g) を, ビーズミル(UAM150, 寿工業(株)製)によりジルコニアビーズ (50 μ m) を用いて分散させた。周速 8 m/s で 2.5 時間分散させることで, 10wt%の酸化チタン液を得た。

本操作で作製した酸化チタンの粒子径を, 粒度分布計 (FPAR1000, 大塚電子(株)製) で測定したところ, 平均粒子径は 68 nm であった。

2.3 ハードコーティング板の作製

ハードコーティング板は, PC (ECK-100UU, 住友ベークライト(株)製, 100mm 角, 板厚 2mm あるいは 3mm) 基板上に, 塗料をスピコート (MS-A100, ミカサ(株)製) により塗布し, 熱硬化させて作製した。

作製例を次に示す。

2.1 で作製したゾル液 (5.0 g) に 2.2 で作製した酸化チタンナノ分散液 (1.0 g) を添加してハードコーティングのための塗布液 (以下, コーティング液) とした。また, プレコート液としてシランカップリング剤 (KBE-903, 信越化学工業(株)製) の 10%溶液 (溶媒: メチルエチルケトンとエタノールの 1:1 混合液) を調製した。

まず, スピコートにてプレコート液を塗布 (500 rpm) し, 続けてコーティング液を塗布 (500 rpm) した。その後, 恒温槽にて 120 $^{\circ}$ C, 2 時間保持することで, 熱硬化させたコーティング板 (以下, ハードコーティング板) を得た。

2.4 ハードコーティング板の評価

作製したハードコーティング板の膜厚は, 光干渉式膜厚計 (F20, フィルメトリクス(株)製) により測定した。

耐摩耗性は, JIS R3212 「自動車用安全ガラス試験方法」に準拠して, テーパー摩耗試験により, 試験前後における曇り度 (ヘーズ) の変化量 (Δ H) を算出して評価した。摩耗ホイールは CS-10F TYPE IV (テーパー社製) を使用し, 摩耗ホイールの回転数は 100 回転とした。ヘーズは, 試料に光を照射した時の全透過光に対する散

乱透過光の割合 (%) を表し, ヘーズメータ (NDH2000, 日本電色(株)製) により測定した。

ハードコーティング板の全光線透過率は, 分光光度計 (V-670, 日本分光(株)製) により測定した。

2.5 耐候性試験

作製したハードコーティング板の耐候性評価は, メタルハライド耐候試験機 (ダイプラ・メタルウエザー, KU-R5N-A, ダイプラ・ウインテス(株)製) により促進劣化させ, 劣化度合いを目視評価した。

試験条件は, 照射強度: 83 mW/cm², 照射時間: 168 時間 (積算光量 502 MJ/m²), ブラックパネル温度: 63 $^{\circ}$ C, 湿度: 70%, 精製水スプレー: 10 秒/12 時間周期とした。

3 結果と考察

3.1 ハードコーティング板の耐摩耗性向上検討

ハードコーティング板の耐摩耗性向上には, 耐摩耗性能と耐候性能の両立を図るため, ゾルゲル法を採用し, その作製条件を検討した。

アルコキシド類の種類 (MTMS, オルト珪酸テトラエチル, ジメチルジメトキシシランなど), 酸触媒の種類 (酢酸, 塩酸, リン酸など), 各配合比, 反応時間, 温度などについて検討し, その結果 2.1 に示す条件を選定した。

作製したハードコーティング板において, PC 基板に対するコーティング膜の密着性不良や, 有機溶媒 (メタノール) に触れると容易に剥離する現象が生じた。そこで, ハードコーティングの前にプレコートを実施することとし, シランカップリング剤 [KBE-903, KBE-5103,

表 1 ハードコーティング板の作製条件検討結果

試料 No.	作製条件				膜厚 (μ m)	テーパー摩耗試験結果 (Δ H%)
	アルコキシド ¹⁾ (g)	水 (g)	反応後重量/初期重量 ^{注1)}	酸化チタン液(g)		
①	MTMS(5.0)	2.0	0.7	1.0	7.2	5.8
②	MTMS(5.0)	1.0	0.6	1.0	8.4	16
③	MTMS(5.0)	2.0	1.0	1.0	1.4	32
④	MTMS(5.0)	2.0	0.6	2.0	13	6.9
⑤	MTMS(5.0)	2.0	0.7	なし	6.9	15
《参考①》	PC基板のみ				-	36
《参考②》	旧開発品 ^{注2)}				0.4	40

注1) 反応後重量/初期重量は, ゾル液作製時において液中の成分揮発後の重量 (反応後重量) を, 当初作製時の全試薬重量 (初期重量) で割った比率を表す。

注2) 旧開発品は, 前報³⁾表4(広島県西部工技研究報告54(2011),12)における酸化チタン分散シリカ膜(43%MT100HD/silica)に相当する。

KBE-1003 (信越化学工業(株)製) などによるプレコート条件 (溶媒の種類, 濃度) を検討した。その結果, 2.3 に示す作製条件とすることで, 膜の密着性を改善した。

表 1 にはこれら予備検討を受けて設定した作製条件と, その条件で作製したハードコーティング板の膜厚及びペーパー摩耗試験結果を示す。

試料①は, 2.1 に例示した良好な作製条件である。未処理 PC 基板 (参考①) や旧開発品 (参考②) と比較して耐摩耗性が向上し, 車窓用途としては JIS R3211 「自動車用安全ガラス」における特定領域の規格 ($\angle H \leq 15\%$) を満足した。

試料②は, 添加する水量が少ない場合である。添加水量が試料①と比較して半分 (MTMS に対するモル当量: 1.5 mol 当量) と少なかったため反応が十分進行せず, $\angle H$ が増大して耐摩耗性能が低くなったと考えられる。

試料③は, ゼル液作製時の反応を閉鎖系で行って液量を保持した例である。コーティング液の粘度が低下して膜厚が薄くなり, 耐摩耗性能が低くなったと思われる。

試料④は, 酸化チタン液の添加量を 2 倍量とした例である。耐摩耗性能は発現したものの, コーティング板に目視で白濁が認められた。作製条件の選定には, 膜の透明性を保持できる適切な添加量の選定も必要である。

試料⑤は, 酸化チタン液を添加せずに作製した例である。酸化チタンを添加した試料①と比較して耐摩耗性能が低い。これは, 酸化チタン粒子が紫外線遮断効果だけでなく, 耐摩耗性向上効果にも寄与していることを示唆しているが, 耐摩耗性発現機構については不明であり, 今後検討したい。

3.2 ゼル液の作製と液粘度の経時変化

3.1 で示したとおり, 耐摩耗性能発現には膜厚制御が必要であるが, そのためにはゼル液の粘度制御を行う必要がある。また, 粘度測定により反応の進行度を追跡で

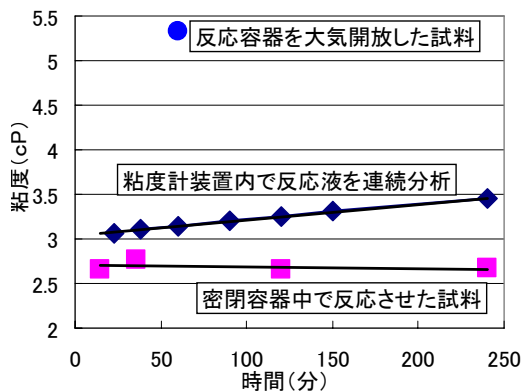


図 1 反応ゾル液粘度の経時変化

きることを期待して, その経時変化を測定した。2.1 で示した作製条件に準じて, MTMS, 酢酸, 水を混和した反応液を調製し, コーンプレート型粘度計 (DV II + Pro, ブルックフィールド社製, 25.0 °C, 63 rpm) により測定した。結果を図 1 に示す。

図中の◆印は, 反応液を粘度計に導入し, 装置内での連続分析を行った結果である。調整直後は, 反応液に相分離, 発熱が生じるため, 調整後約 20 分から測定を開始した。

測定開始から反応 240 分後まで, 粘度計装置内の反応液の粘度は時間とともにやや上昇するものの, 顕著な変化はなかった。また, 反応液からの成分揮発を防止するために密閉容器中で反応させた同組成の反応液 (■印) では, 経時変化が認められなかったが, 大気開放して反応させた試料 (●印) では粘度の大幅な上昇が見られた。したがって, 今回の測定条件, 時間範囲においては, 反応液からの揮発成分量が粘度に大きく影響することが明らかになったが, 反応時間の経過が粘度変化に及ぼす影響は確認できなかった。この結果から, コーティングにおいて希望の膜厚を得るために必要となる液の粘度調整には, 揮発成分の制御が重要であることが示唆された。

3.3 コーティング膜の紫外線吸収性能評価

コーティング膜には, 耐傷付性能とともに紫外線吸収性能が必要であるため, 作製した膜の全光線透過率についてスペクトル測定を行った。結果を図 2 に示す。

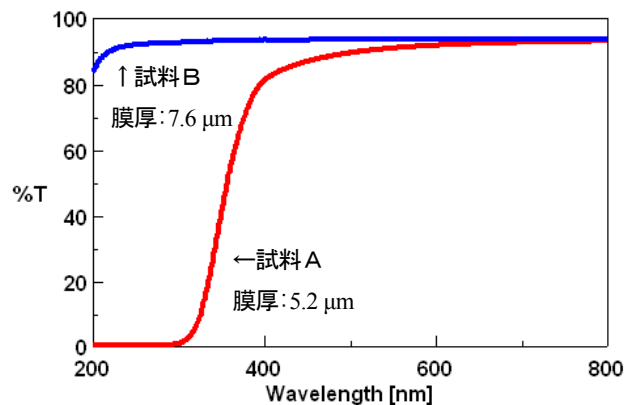


図 2 コーティング板のスペクトル測定結果

コーティング基板として使用している PC は, 400nm 以下の波長領域に光吸収特性を有するため, 本特性評価には使用できない。そこで, PC 基板に代えて, 該当波長領域において透明である石英基板上にコーティング膜を作製して評価した。図中の試料 A は, 2.3 で示した条件に準じて作製した試料 (表 1 の試料①に相当) であり, 試料 B は, 2.1 により作製したゾル液を, 酸化チタンナノ

分散液を添加せずにコーティングした試料（表1の試料⑤に相当）である。酸化チタンナノ分散液を添加することで、波長 300nm 以下の光が 99%以上遮断されたコーティング膜が作製できることが分かった。

3.4 表面ハードコート試作板の耐候性評価

作製したハードコーティング板について2.5に示す方法で耐候性試験を行った。耐候性試験後の外観を図3に示す。図の左側が表1における試料①、図の右側が表1における参考②に相当する試料である。

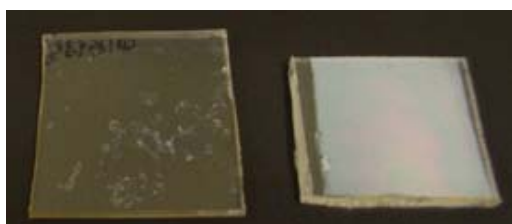


図3 耐候性試験後のサンプル外観

左側は耐摩耗性が良好であったコーティング板であるが、膜の着色、白濁は抑制されていたものの、残念ながら膜の剥離が生じた。右側は、前報³⁾における耐候性試験で比較的良好な結果が得られた試料であったが、今回の条件では白濁が生じた。これは、以前の試験条件と比較して、照射強度の増加（53 mW/cm²→83 mW/cm²）及び精製水スプレーの実施（なし→10秒/12時間周期）により、試験条件がより過酷になったためと推測する。

この結果は、使用したメタルハライド耐候性試験装置が短時間で強い光を照射する装置であるため、試験条件特有の問題である可能性もあり、例えばキセノン耐候性試験など、促進性は低い、より実環境に近い試験条件での比較が必要と思われる。

但し、車窓用途での実用化に向けては、耐候性能に対する要求は高いため、さらなる改善は必要である。

4 結 言

ポリカーボネートの耐候性及び耐傷付性向上を目的として、紫外線吸収剤としてコアシェル型酸化チタンナノ粒子を使用し、ゾルゲル法によりハードコーティング板を作製した。

検討の結果、テーパー摩耗試験において△H=5.8%（回転数：100回転）の耐摩耗性能を有する試料を作製できた。

コーティング液の作製過程における粘度の経時変化を測定したところ、耐摩耗性能発現のための膜厚制御には、コーティング液中の揮発成分の制御が重要であることが示唆された。

作製したコーティング膜の紫外線吸収性能を、石英基板上に塗布して測定したところ、酸化チタンナノ分散液を添加することで、波長 300nm 以下の光が 99%以上遮断されていることが分かった。

しかし、作製したハードコーティング板についてメタルハライド耐候性試験を行ったところ、膜の剥離が生じ、十分な耐候性能を有していることは確認できなかった。今後、耐候性能のさらなる改善が必要である。

文 献

- 1) 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
- 2) 小島他：広島県西部工技研究報告，52(2009)，9
- 3) 武田他：広島県西部工技研究報告，54(2011)，9