

# 4 ゾル-ゲル法とプラズマ CVD 法を利用した耐摩耗性透明樹脂板の開発

小島洋治, 羽原雄太, 下原伊智朗

Preparation of transparent and abrasion-resistant coatings formed on a resin plate using by the sol-gel and plasma CVD process.

KOJIMA Hiroharu, HABARA Yuta and SHIMOHARA Ichiro

The replacement of a glass window by plastics 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, but it can be scratched physically and tarnished easily by UV rays. Previously, abrasion-resistant coatings that synthesized by sol-gel process were established to incorporate the core-shell type TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Although these films were shutting UV rays out efficiently, the surface weatherability of the PC plates were not enough for outdoor use.

In this study, the surface weatherability of the PC plates coated by sol-gel process was improved by doping additives. And highly abrasion-resistance to meet the JIS standard was achieved by combination of sol-gel process and plasma CVD process.

キーワード：ゾル-ゲル法, ナノコンポジット, 耐摩耗性, プラズマCVD法

## 1 結 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るため実現が期待されている。

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)が有力な候補であるが、耐摩耗性、耐候性に乏しいという欠点があるため、車窓用途においては性能向上が必要となる。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<sup>1), 2)</sup>が報告されている。耐候性の向上については、塗料に有機系紫外線吸収剤を添加することで紫外線劣化を抑制する方法などがある。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ことが難しいため、新たなコーティング技術に期待が持たれている。

前報<sup>3)</sup>では、紫外線吸収剤として酸化チタンナノ粒子を使用し、メチルトリメトキシシラン(MTMS)を用いたゾル-ゲル法により、テーバー摩耗試験において一定の耐摩耗性能を有するコーティング方法について報告した。

しかしながら、この手法で作製したコーティング膜は耐候性能が低く、実用化に向けて性能を向上させる必要があった。

本報では、これらの課題に対し、耐候性能を高めつつ耐摩耗性能も改善することを目標として、**図1**に示す膜構成による作製条件の検討を行った。

まず、ポリカーボネート基板の上に、ゾル-ゲル法による硬化膜を作製し、一定の耐摩耗性を保持しながらその耐候性能を向上させた。

そして、作製した硬化膜上に、プラズマCVD法により硬質な表層膜を積層させることで、高い耐摩耗性能を発現させたので、合わせて報告する。

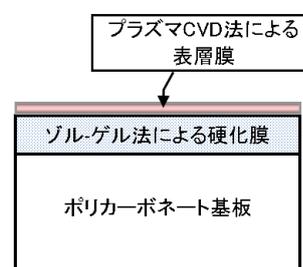


図1 耐摩耗性樹脂板の膜構成

## 2 実験方法

### 2.1 コーティング液及び硬化膜の作製

樹脂の耐摩耗性能を向上させるためのハードコーティング液は、前報<sup>3)</sup>に引き続きゾル-ゲル法によりMTMSを

酢酸触媒下に加水分解させて作製した。

ゾルゲル法による透明なガラス体作製においては、2種類以上の出発材料から複合酸化物の硬化体が得られる場合があることが知られている。そこで今回は、MTMSの加水分解によるコーティング液調製過程において、各種アルコキシドや酸化物、金属塩を添加剤として用いて、作製条件の検討及び耐候性などの物性評価を行った。

コーティング膜の紫外線遮断には、Al及びZrで表面被覆したコアシェル型酸化チタンナノ粒子 (MT-100HD, テイカ株) を分散剤 (ディスパーBYK190, ビックケミー株) 及びエタノール溶媒中、ビーズミル(UAM150, 寿工業株)により分散させた10wt%の酸化チタン液を使用した。

コーティング液に酸化チタン液を添加後、ポリカーボネート (ECK-100UU, 住友ベークライト株) 基板の上にスピュコート(MS-A100, ミカサ株)により塗布し、120℃で加熱硬化させることで、透明な耐摩耗性コーティング板を得た。

## 2.2 プラズマCVD法による硬質膜の作製

ゾルゲル法により作製した試料の一部については、その表面にプラズマCVD法により、さらに硬質成膜を行った。容量結合型のプラズマ成膜装置内部の試料台上にサンプルを設置し真空排気して成膜した。真空排気はロータリーポンプ及びターボ分子ポンプで行い、装置内圧は電離真空計及びダイヤフラム真空計で計測した。導入ガスの流量はマスフローメータで計測、制御した。

高周波電源の出力、装置内圧、成膜原料の種類等の条件を変えて試験を行い、耐摩耗性への影響を検討した。成膜原料はケイ素または炭素原子を含んだ試薬を使用し、数種類の補助ガスとともに、ガスの組み合わせ及び混合率についても合わせて検討した。

## 2.3 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、テーバー摩耗試験により、試験前後におけるヘーズ (曇り度) の変化量 ( $\Delta H$ ) により評価した。ヘーズとは、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 (%) を意味し、ヘーズメータ (NDH2000, 日本電色株製) により測定した。摩耗ホイールは CS-10F TYPE IV (テーバー社製) を使用した。摩耗ホイールの回転数は 100 回転としたが、最後に検討したプラズマCVD法による耐摩耗膜の評価については、

JIS 規格におけるフロントウィンドウ用途に相当する 1000 回転にて評価した。

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。

膜の表面硬さ等は、ナノインデント (Triboscope, Hysitron 社製) により測定した。試料表面に準静的に加重及び除荷して取得した荷重変位曲線から、オリバーの方法により算出した。試験条件は、使用圧子: Cube corner, 押し込み深さ: 約 40 nm とした。

ハードコーティング板の耐候性能は、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・ウインタス株製) により促進劣化させ、劣化度合いを目視により評価した。試験条件は、照射強度: 83 mW/cm<sup>2</sup>, 照射時間: 168 時間 (積算光量 502 MJ/m<sup>2</sup>), ブラックパネル温度: 63 °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作製

MTMSを出発物質としてゾルゲル法によるコーティング液を作製するにあたり、添加剤による膜物性の向上及び基板との密着性向上を期待して検討を行った。材料によっては添加時に白濁して透明性を確保できない場合や、透明ではあるものの粘度上昇や固化が生じ塗膜を形成できない場合もあった。表1に作製条件の検討と、評価結果を示す。

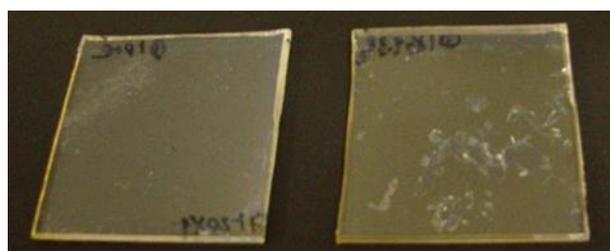
表1 ソルゲル法によるコーティング液の作製条件

No.	作製条件		膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	耐摩耗試験 (100回転 ( $\Delta H$ %)	耐候性試験 (500MJ/m <sup>2</sup> (目視))	備考
	アルコキシド (g)	添加剤 (g)				
①	MTMS(5.0)	なし	7.2	5.8	×	
②	MTMS(4.5)	B(OMe) <sub>3</sub> (0.5)	5.3	5.1	○	
③	MTMS(4.75)	P(OMe) <sub>3</sub> (0.25)	—	8.5	×	
④	MTMS(4.75)	Me <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0.25)	—	11.4	×	
⑤	MTMS(4.7)	Ti(Oi-Pr) <sub>4</sub> (0.3)	—	—	—	作製中に固化
⑥	MTMS(4.8)	Zr(Oi-Pr) <sub>3</sub> (0.2)	—	—	—	作製中に固化
⑦	MTMS(4.9)	Ca(OAc) <sub>2</sub> (0.1)	5.7	5.4	×	水溶液を添加
⑧	MTMS(4.9)	Zn(OAc) <sub>2</sub> (0.1)	4.8	4.1	×	水溶液を添加
《参考》	PC基板のみ		—	36		

透明な塗膜が形成できた試料については、耐摩耗性能及び耐候性能を評価した。

今回の検討では、ホウ酸トリメチルを添加した条件において良好な結果が得られた。耐摩耗性能をテーバー摩

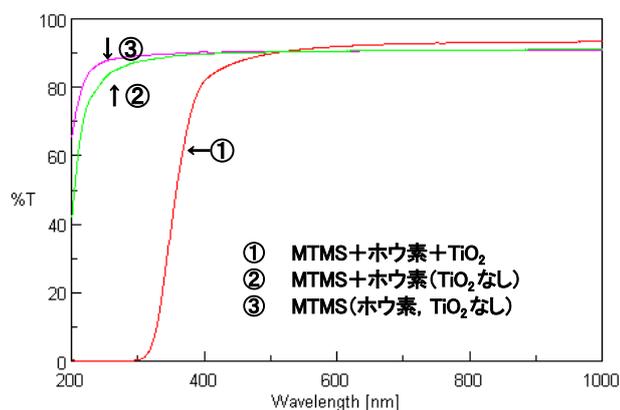
耗試験により評価したところ $\Delta H=5.1\%$ であり、無添加試料 ( $\Delta H=5.8\%$ ) と同等以上の耐摩耗性能が得られた。また、耐候性能については、**図 2** にメタルハライド耐候性試験で積算光量 $500 \text{ MJ/m}^2$ 照射後の試料外観を示す。左側のホウ酸トリメチルを添加した試料では良好な表面形状が保持されていたのに対し、右側の無添加試料ではコーティング膜が劣化しほとんど剥離しており、ホウ素の添加が耐候性能向上に寄与することを示唆している。



ホウ酸トリメチル添加試料 無添加試料  
**図 2** メタルハライド耐候性試験( $500 \text{ MJ/m}^2$ )後の外観

### 3.2 コーティング膜の紫外線吸収性能評価

**図 3** には、コーティング膜の光吸収スペクトルの測定結果を示す。通常使用するポリカーボネート樹脂は紫外部に吸収があり評価ができないため、全波長領域で透明な石英ガラス上に成膜して特性評価を行った。MTMS、ホウ素及び紫外線吸収剤である酸化チタンを使用した通常の作製条件①に対し、酸化チタンを含有しない条件②、③では紫外領域にほとんど吸収がない。したがって、ホウ素を添加したことによる耐候性能向上は、紫外線遮断性能の相違による光劣化速度の影響ではなく、添加成分の存在による物理的特性の変化によるものと推測される。



**図 3** 石英ガラス上に製膜した硬化膜の光吸収特性

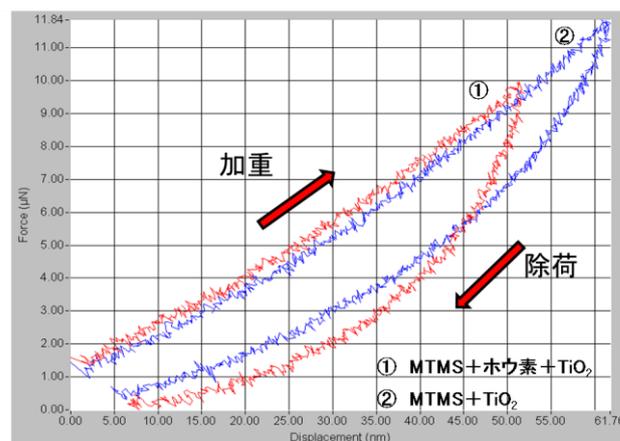
### 3.3 コーティング膜の硬さ評価

ナノインデンテーションによりコーティング膜の硬さ等を測定した。結果は**表 2** のとおり。

ホウ素添加の有無により、特に複合弾性率に特徴的傾向が表れた。

**表 2** ゼルゲル法により作製した膜の硬さ等分析結果

No.	試料	ナノインデンテーション	
		硬さ (GPa)	複合弾性率 (GPa)
①	ホウ素含有膜	0.77	3.9
②	ホウ素無添加膜	0.95	2.6



**図 4** ナノインデンターにより測定した荷重変位曲線

**図 4** にホウ素添加あり (①) となし (②) における荷重変位曲線データを示す。これを見ると、加重時 (圧子の試料表面への押し込み時) の曲線は①と②で重なっており、類似した挙動を示しているのに対し、除荷時 (圧子引き上げ時) の曲線は、①の方が除荷開始直後の傾きが大きく弾性回復の割合が小さくなっている。複合弾性率は最大荷重時からの除荷曲線の傾きから算出される値であり、この除荷時の挙動が複合弾性率の値の差異となって表れている。

この結果を次のように考察する。

まず、①と②では、加重時の応力上昇挙動の差異は小さく、硬さの値も同様となった。このことは、コーティング液中に主要成分として存在するMTMS由来のシロキサン結合が形成されていく過程で、ホウ素アルコキシドあるいはその加水分解生成物は均一に分散して存在するものの、硬質化に寄与する結合は生成していないものと推測される。

これに対して、除荷時の応力低下挙動及び複合弾性率には差異がみられ、ホウ素の存在により、圧子の加重で変形した膜が弾性回復しにくくなり、より塑性変形の割合が大きくなった。このことは、ホウ素を添加していな

い場合に形成されるべきケイ素原子間でのSi-O-Si結合が、ホウ素の存在により形成されず、塑性変形が生じやすくなったのではないかと考える。

しかし、この結果から、ホウ素添加コーティング膜においてなぜ耐候性能が向上したのかについては不明であり、詳細はさらなる検討が必要である。

### 3.4 プラズマCVD法によるコーティング膜の耐摩耗性能向上

これまでの検討で見出した、ホウ素を含有するゾル-ゲル法による硬化膜について、**図1**に示す膜構成のとおり、さらに耐摩耗性能を向上させるため、プラズマCVD法により表層膜を作製した。

珪素系成膜原料を使用した検討で高い耐摩耗性を有する作製条件を確認できた。作製試料のテーバー摩耗試験（回転数：1000回転）実施結果を**表3**に示す。

**表3 製膜試料及び基板のテーバー摩耗試験結果**

No.	試料	耐摩耗試験 1000回転 ( $\Delta H$ %)
①	硬化膜(ゾル-ゲル法)+表層膜(プラズマCVD法)	1.7%
②	ゾル-ゲル法による硬化膜のみ	7.3%
③	ポリカーボネート基板	36%

ゾル-ゲル法とプラズマCVD法による2段階成膜により、耐摩耗性能としては、車窓用途としてフロントガラスの規格（1000回転、 $\Delta H \leq 2\%$ ）をクリアする、 $\Delta H = 1.7\%$ を達成した。

この耐摩耗性能は、プラズマCVD法による表層膜のみでは発現しなかったため、2層の積層膜による複合的な効果によるものと考えられる。

テーバー摩耗試験は砂粒と試験体表面との高速での相互作用に対する耐久試験といえるため、塗膜の硬さから単純な議論は本来できないが、今回の性能発現について

は、ゾル-ゲル法による中間層が適度な硬度で砂粒に印可される荷重を吸収する効果と、プラズマCVD法による硬質な表面層が砂粒の傷を生じさせない効果によって高い耐摩耗性能が達成できたと考える。

車窓用途での実用化に向けて、耐摩耗性能については要求をクリアできるレベルに到達できたが、耐候性能については、現状（メタルハライド耐候性試験、積算光量 500 MJ/m<sup>2</sup>）では未だ満足できるレベルとはいえず、今後、さらなる性能向上に向けての取り組みが必要になると考える。

## 4 結 言

ポリカーボネートの耐候性能及び耐摩耗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。

MTMSの加水分解によるコーティング液調製過程において、ホウ酸トリメチルを添加剤として用いた場合、耐候性能の向上が示唆された。

ゾル-ゲル法により作製したコーティング板について、さらに耐摩耗性能を向上させるため、プラズマCVD法により真空成膜を行ったところ、車窓用途としてフロントガラスの規格（1000回転、 $\Delta H \leq 2\%$ ）をクリアする耐摩耗性能を有する成膜条件を見出した。

耐候性能について、今後さらなる改善が必要である。

## 文 献

- 1) 小島他：広島県西部工技研究報告, 52(2009), 9
- 2) 羽原他：広島県西部工技研究報告, 56(2013), 13
- 3) 小島他：広島県西部工技研究報告, 55(2012), 21