

シルセスキオキサンから得られる透明プラスチック
用ハードコート膜の作製とその応用

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2017-06-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 安藤, 英世 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00010194

静岡大学博士論文

シルセスキオキサンから得られる
透明プラスチック用ハードコート
膜の作製とその応用

安藤 英世

大学院自然科学系教育部

光・ナノ物質機能専攻

2016年12月

博士学位論文要旨

シルセスキオキサンから得られる透明プラスチック用 ハードコート膜の作製とその応用

透明プラスチックのハードコートは、ガラスの軽量化・代替という意味で、輸送産業では省エネ・省資源に有効である。しかしながら、現状では、プラスチックの耐候性と表面力学特性が不十分であることより、非常に限定的にしか用いられていない。本論文では、これを改善すべくシルセスキオキサンを経由したゾル-ゲル反応で、安価で高品質なハードコート膜を得る方法を検討した。

序章では、ハードコートの現状とこれまでの試みを示した。すなわち低温処理でかつクラックの入らない膜が出来るかの試行錯誤である。これを改善するためには、単分散のポリシルセスキオキサン硬質粒子を積層させ、架橋させればよいことを示した。

第2章では、シルセスキオキサンを介してハードコートを形成することができるメチルトリメトキシシラン (MTMS) の初期段階におけるゾル液の構造的変化を調査した。室温において MTMS 溶液は、ゾル-ゲル反応による触媒を添加することで加水分解されシラノール基が生成され、加水分解と同時に縮合反応により急速にシロキサン結合のシルセスキオキサンが形成され、ダイマー、トリマー、テトラマーへとシルセスキオキサンが成長し、さらにオクトマーへと成長していく。これらがさらに縮合反応によりシルセスキオキサンオリゴマーが形成され、凝集してナノ粒子が形成されていく。

触媒を添加後の概ね 10~20 分程度の短時間で加水分解・縮合反応の速度が抑制されていき、シルセスキオキサンのナノ粒子半径が概ね 115~245nm 程度の大きさを MTMS 溶液中に形成されていくことを確認した。ハードコートの前駆体となる反応物のシルセスキオキサンオリゴマーのナノ粒子が、初期段階の MTMS 溶液中に加水分解されたシラノール基と縮合反応のシロキサン結合の反応物が混在するゾル液中に分散した状態で存在することを明らかにした。

第3章では、MTMS 溶液のゾル液をシリコンウエハーに塗布して湿潤ゲルの塗膜を作製し、室温での自然乾燥した乾燥ゲルと熱処理を施した乾燥ゲルを測定試

料として構造解析を行った。成長したポリシルセスキオキサンのナノ粒子の密度は、非晶質シリカの密度の 2.2g/cm^3 と比べ、 $1.29\sim 1.31\text{g/cm}^3$ の低い密度の構造をとっていることが分かり、ハードコートは空隙の多い低密度の構造であることが確認され、処理温度によってハードコートの MTMS の側鎖 Si-CH_3 、シロキサン結合の Si-O-Si 、シラノール基の Si-OH の赤外吸収スペクトルに大きな違いがなく、 Si-O-Si のシルセスキオキサン分子、及びポリシルセスキオキサンの凝集したナノ粒子にも温度の違いによる大きな違いがなく、室温においても、熱処理されても、既に湿潤ゲルの状態からある程度の秩序構造の構築があることが確認された。

また実際にコーティングを行う際の、反応液のポットライフと反応条件と膜の特性について、たとえばポットライフを保ちたい場合は、加水分解速度と縮合反応速度は pH により影響を受けることから、pH を調整してシラノール基の状態に保つことが必要で、pH は加えた触媒と加水分解や縮合反応により生ずる H^+ 濃度と OH^- 濃度とのバランスをとらなければならない。また、室温でのハードコート形成の可能性を実証した。

第 4 章では一般的にプラスチック基板とシリカ系ハードコートとは密着性が悪く直接的に密着することが困難である。たとえプラスチックの表面を改質して密着させたとしても、線膨張率に大きく差があるため、温度変化により界面に歪が生じ、ハードコートにクラックや剥離が生じ、密着を保つことができない。そこで、プラスチック基板とハードコートの上にプライマーを設けることで解決している。PMMA 溶液中にシリカを分散させた PMMA-シリカナノコンポジットのプライマーは、一般的にポリマー（プラスチック）と比べて弾性率、剛性、寸法安定性、熱安定性、バリア特性を改善する。プラスチック基板上にプライマーを施し、シリカナノコンポジットの界面特性により、プライマー表面をシリカの線膨張率に近づけることで、プライマーに線膨張率の傾斜を持たせ、プラスチック基板とハードコートの間歪を緩和させることで、クラックや剥離を押さえ密着性を向上させることができた。PC 製品への要求性能は耐擦傷性と耐候性の向上であり、ハードコートにはその機能の付与と自らの密着性が要求される。

第 5 章では、総括し良好なハードコート膜が得られる条件をまとめた。

博士學位論文目次

安藤英世

シルセスキオキサンから得られる透明プラスチック用 ハードコート膜の作製とその応用

目 次

第 1 章 序論

1-1	プラスチック用ハードコートの概要.....	1
1-2	熱硬化型シリコン系ハードコート.....	3
1-3	ゾル-ゲル法の概要と反応.....	5
1-4	T 単位シロキサン結合反応.....	9
1-5	ポリシルセスキオキサン.....	10
1-6	ハードコート形成の従来の考え方.....	12
1-7	シリコン系ハードコート剤の原料とプライマー.....	13
1-8	ビスフェノール A 型ポリカーボネート(PC).....	14
1-9	本論文の意義および目的.....	15
1-10	参考文献.....	16

第 2 章 シルセスキオキサンを前駆体とするゾルの形成過程

2-1	緒言.....	18
2-2	実験.....	21
2-2-1	使用した試料.....	21
2-2-2	試料作製方法.....	21
2-2-3	測定方法と測定.....	22
2-3	結果と考察.....	26
2-3-1	MTMS ゾル液の構造解析.....	26
2-4	結論.....	40

2-5	参考文献	41
-----	------	----

第3章 T単位シロキサン構造から得られる

シルセスキオキサンによるハードコート形成

3-1	緒言	44
3-2	実験	46
3-2-1	使用した試薬	46
3-2-2	ハードコート試料の作製方法	47
3-2-3	測定方法および測定	48
3-3	結果と考察	50
3-3-1	MTMS を用いたハードコートの物性評価	50
3-3-2	MTMS を用いたハードコートの構造解析	52
3-3-3	MTMS と GPTS の複合ハードコートの形成	57
3-3-4	ポットライフが示唆する湿潤ゲルの構造	60
3-4	結論	63
3-5	参考文献	64

第4章 ポリカーボネートとハードコートの密着性向上

——プライマー機能化——

4-1	緒言	67
4-2	実験	69
4-2-1	測定試料の作製	69
4-2-2	測定	70
4-3	結果と考察	74
4-3-1	プライマーの密着性	74
4-3-2	シリカ有無によるプライマーの密着性比較	75
4-3-3	市販プライマーの構造解析と PMMA プライマーの検討	76
4-3-4	SCP310 のプライマーとシリカを分散したプライマーの検討	79
4-3-5	PC 基板と PMMA プライマーの相溶性	84
4-3-6	PMMA とシリカの表面解析と密着	87

4-4	結論.....	92
4-5	参考文献.....	93
第 5 章	まとめ.....	95
	本論文に関する主要論文および参考論文.....	99
	謝辞.....	101

第 1 章 序論

1-1 プラスチック用ハードコート of 概要^(1~6)

透明プラスチック用のハードコートは軽量化の目的で主に輸送用車両窓の樹脂グレイジングの保護機能として使われている。プラスチックはガラスに比べて耐擦傷性や耐候性に劣ることから、ハードコートには、これらプラスチックの欠点を克服する機能が求められ、プラスチックに対して強固な密着性が求められる。ハードコートを作製するために、これら最低限の要求項目を満たす基礎的な構造の解析や機能の解明を行うものである。特に樹脂グレイジングのプラスチック製品への要求性能は耐擦傷性と耐候性の向上であり、ハードコートにはその機能の付与と自らの耐久性の向上が要求される⁽¹⁻³⁾。

プラスチック材料の、ポリメタクリル酸メチルやポリカーボネート(PC)、環状オレフィン系ポリマーなどのアクリル系高分子は、その優れた力学的強度や高い透明性、加工性や軽量性などから不可欠な材料となっている。特に、PCは耐衝撃性にも優れていることから、自動車材料や航空機材料、建築材料、光学部品、生活用品など幅広い分野で無機材料の代替として利用されている。しかしながら、一般的なプラスチックと同様に、表面が柔らかいためガラスなどの無機材料や金属材料に比べて耐擦傷性や耐薬品性に劣っている。これらの欠点を改良し、プラスチック由来の利点を損なうことなく表面硬度を上げるハードコート処理が必要とされる。

また、ハードコート処理による耐擦傷性や耐薬品性の改善だけではなく、屋外で使用される場合は、ハードコート材料に耐候性や防汚性、接着性、反射防止性、帯電防止性、撥水性、防曇性などが必要となる。ハードコートにこれらの機能を付加することで、プラスチック材料は改善されて使用されている。

Table 1-1 に一般的なハードコート剤についてまとめた。有機系ハードコート剤には、アクリレート系(含フッ素系)、エポキシ系やウレタン系のコート剤がある。紫外線硬化型コート剤としてよく利用されるアクリレート系のコート剤は、低温かつ数十秒で硬化膜を得ることができ、熱変形しやすいプラスチックなどの表面加工に優れている。有機系ハードコート剤は、手軽に求める性能のハードコートが達成され、かつ基板であるプラスチックとの密着性も高く汎用されている。

しかし、これらのコート剤においては、硬度や化学的耐久性を十分に補うことができていない。

無機系ハードコート剤は、無機ガラスの硬度および透明性を生かして、シリカを蒸着してコーティングする方法などが採られているが、無機成分単独では基板への密着性や柔軟性に乏しく、プラスチック基板との熱膨張係数の差が大きく、温度変化による亀裂や剥離を生ずるなどの問題が指摘されている。

Table 1-1 Features and properties of plastic coating techniques

ハードコートタイプ		特徴	問題点
有機系	メラミン樹脂 ウレタン樹脂 アクリル樹脂	取り扱いが容易 リコート性が良い	硬度 耐久性 屈折率制御
	紫外線硬化型 多官能アクリル樹脂	取り扱いが容易 リコートが可能	残存未反応物の 耐候性
シラン系	シラン化合物	ガラス構造の持つ 硬さと耐久性	リコート性
無機系	金属酸化物	真空蒸着等の 製膜	プラスチックとの 接着性

シラン系ハードコート剤は、シラン化合物で主鎖に官能性シロキサン構造と側鎖に有機成分を持ち、ガラス構造の持つ硬さと耐久性に富み、主に自動車などの車両窓や建築物に採用されており、シリコンハードコートと呼ばれ、屋外用途として最も有望視されている。また、有機系コート剤の利点であるプラスチック基板との密着性の良さと、無機系コート剤の利点である無機質構造由来の硬度といった両方の利点を合わせ持つハードコートタイプである。

有機無機の特徴を賦与するためには、有機成分と無機成分が分子レベルで分散した有機無機ハイブリッドコート剤の開発が不可欠であるといえる。そのためには、ゾル-ゲル法を用いることがコスト的な問題も含めてほとんど唯一の方法であると考えられている。そこで現在では有機と無機の利点を持ち合わせる有機無機ハイブリッド、すなわちゾル-ゲル法による金属アルコキシド、オルガノアルコキ

シランによる材料が開発されている。ゾル-ゲル法は、アルコキシド基の加水分解および縮合反応を利用した三次元高分子ネットワークを経て、バルク体、ファイバー、粒子、コーティング膜など多様な形態で作製が可能である。

歴史的には、ポリシロキサン系ハードコートは 1940 年代の Du Pont、1960 年代の Owens-Illinois が特許を示し、その後日本では、東レ社が 3,4 官能性シランの加水分解物と特殊な触媒の組み合わせによって有効な硬化条件と、ポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) に対する良好な密着性や硬度が得られ工業生産が開始された。また三菱レイヨン社の紫外線硬化によるアクリル樹脂系のハードコートが、シリコン系と肩を並べて生産されている^(3, 7)。

Fig.1-1 にテーパー摩耗試験の耐擦傷性による比較を示す⁽⁸⁾。自動車の樹脂窓ガラスには安全面から厳しい規制が設けられ、テーパー摩耗試験で評価されている。ハードコートには屋外での使用に耐えうる性能が求められ、現状では熱硬化型シリコン系が、耐擦傷性に最も優れている⁽³⁾。

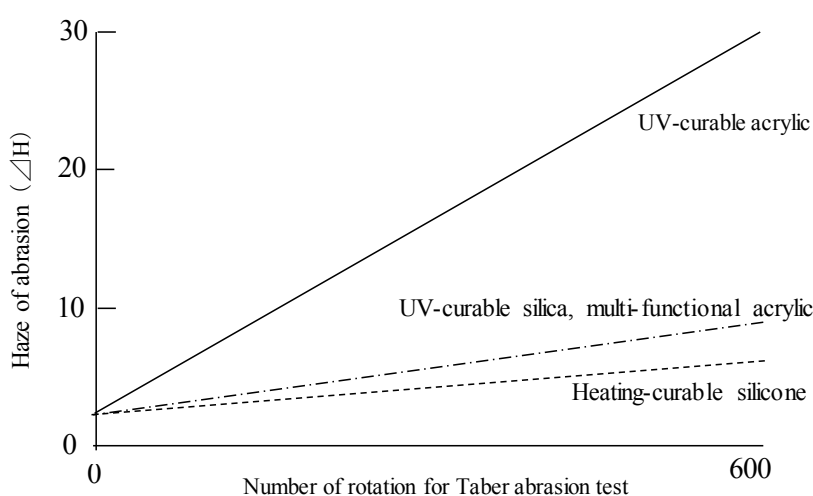


Fig.1-1 Comparison of the Taber abrasion resistance of Hardcoat⁽³⁾

1-2 熱硬化型シリコン系ハードコート⁽⁹⁾

シリコン系のハードコートとは、シロキサン結合 (Si-O 結合) を基本骨格とし、置換基にメチル基、エチル基、フェニル基などを持ち、骨格は無機的、置換基は有機的な性質を持つ化合物で、シロキサン結合の繰り返しを主鎖とする高分

子をポリシロキサンという。なかでもメチル基を側鎖とするポリジメチルシロキサン((SiMe₂O)_n)がシリコーン(Silicone)の代名詞となっており、その単位構造となる Me₂Si=O がケイ素(Silicon)のケトン(Ketone)と比定されることに由来する人工化合物である。シランは水相あるいは溶媒相で加水分解によりシラノール基が生成され、自己縮合反応のシロキサン結合によりシランオリゴマーが生成する。

Table 1-2 に示すシロキサン構造単位は、M, D, T, Q, の4種類の基本構造単位によるシリコーンレジンで構成されており、1官能性のシロキサン構造 R₃SiO_{1/2} を M 単位、2官能性のシロキサン構造 R₂Si(O_{1/2})₂ を D 単位、3官能性のシロキサン構造 RSi(O_{1/2})₃ を T 単位、4官能性のシロキサン構造 Si(O_{1/2})₄ を Q 単位と表記される。最も簡単なシロキサン化合物は R₃Si-O-SiR₃ で表され、これは1官能性のシロキサン構造である M 単位の R₃SiO_{1/2} が縮合したと見なすことができる。

Table 1-2 Structures of Siloxanes

	シロキサン構造単位	(ポリ) 分子構造
M 単位 (Mono-functional) (1官能性)	R ₃ SiO _{1/2}	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \quad \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$
D 単位 (Di-functional) (2官能性)	R ₂ Si(O _{1/2}) ₂	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array} \right] \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$
T 単位 (Tri-functional) (3官能性)	RSi(O _{1/2}) ₃	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right] \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$
Q 単位 (Quadra-functional) (4官能性)	Si(O _{1/2}) ₄	$\begin{array}{c} \left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right] \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$

一般的に、例えば、M 単位構造のシラン化合物 R_3SiOR' の R 及び R' の置換基 H が加水分解したシラノール $H_3SiO_{1/2}$ が、縮合反応によって形成される構造としては 2 量体の $H_3Si-O-SiH_3$ のみで通常は液体である。

D 単位構造のシラン化合物 $R_2SiOR'_2$ では、 $H_2Si(O_{1/2})_2$ で構成され直鎖状ポリマーが形成される。直鎖状ポリマー同士を架橋させることでシリコーンゴムなどの架橋高分子の成形体が得られるが、硬さがなく機械的強度に乏しいシリコーンレジンである。

T 単位構造のシラン化合物 $RSiOR'_3$ では、 $HSi(O_{1/2})_3$ で構成される 3 次元構造のネットワークポリマーが形成され、3 次元構造が密であるため硬いハードコート剤として用いられているシリコーンレジンである。

Q 単位のシラン化合物 $SiOR'_4$ はガラスに属する $Si(O_{1/2})_4$ のシリカ構造であり、他の構造と比べ架橋密度が高く硬い材料となるため加工性が乏しい。なお、T 単位のシリコーンレジンを高温度で焼成を行うことにより、水素が離脱してシリカ構造の Q 単位と同じ構造を示す。

以上のように、本論文では、自動車の無機窓ガラスに代わる樹脂窓ガラス用に、T 単位構造のシラン化合物を用いて、3 次元構造のネットワークポリマーのハードコートが形成されるまでの、ゾル溶液の生成から耐擦傷性を持つゲル膜までのプロセスと構造を議論する。

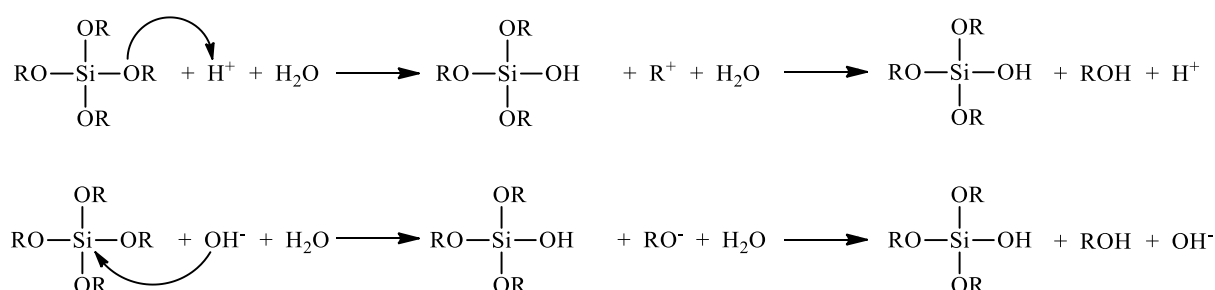
1-3 ゾル-ゲル法の概要と反応⁽⁴⁻⁶⁾

ハードコートにおいてはゾル-ゲル法が重要な反応となる。ゾル-ゲル法とは、ゾル状態とゲル状態を経由するガラスやセラミックスの製造方法である。実用ガラスのほとんどは原料粉末を $1500^{\circ}C$ 以上の高温で加熱熔融し、得られた熔融液体を冷却することで製造されている。一方、ゾル-ゲル法では、各種金属アルコキシドを中心とする液体材料を溶液中で加水分解、部分縮合させたゾル溶液が出発原料となり、ガラスの場合より比較的低温で反応させることにより、ガラスやセラミックスなどの無機酸化物の固体、もしくは有機無機ハイブリッド構造の膜を得ることができる。

ゾル-ゲル反応の特徴には以下のようなものが挙げられる⁽³⁾。

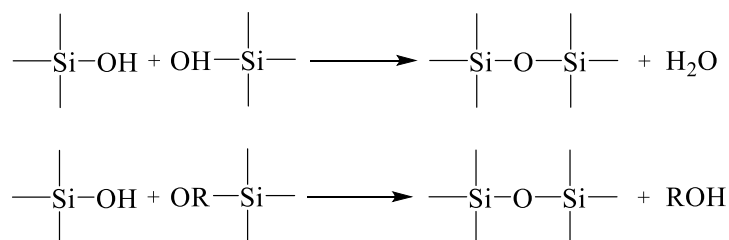
- (1) 使用原料が低分子で、高純度化が可能 (光学用途に適す)
- (2) 比較的低温での硬化が可能で、熱変形し易いプラスチックにも適用可能
- (3) 併用する金属の種類を選択することにより各種新規機能の付与可能
- (4) 溶液中で塗布するため、均一な被膜の形成が可能

Scheme 1-1 に、ゾル-ゲル法において、触媒に酸を使用した場合と塩基を使用した場合の加水分解の反応を示す。アルコキシシラン化合物のゾル-ゲル法の加水分解反応は、反応性を高めるために塩酸などの酸やアンモニア水などの塩基を加えることが多い。加水分解反応の反応機構は、酸性溶液と塩基性溶液で異なる。酸性条件下では、プロトン(H⁺または H₃O⁺)がアルコキシ基の酸素を求電子的に攻撃し、アルキルカチオン(R⁺)が遊離した後、水酸化物イオン(OH⁻)と結合し、アルコールを生成する。一方、塩基性条件下では、水酸化物イオン(OH⁻)がケイ素(Si)を求核的に攻撃し、(RO⁻)が遊離しアルコールが生成する。



Scheme 1-1 Hydrolysis mechanism of Sol-gel reaction

Scheme 1-2 にアルコキシシラン化合物のゾル-ゲル法の縮合反応を示す。加水分解で生じたシラノール基(Si-OH)がシロキサン結合(Si-O-Si)により、重縮合していく脱水反応と脱アルコール(ROH)反応があり、アルコキシシランは複雑な3次元構造を形成していく。



Scheme 1-2 Condensation mechanism of Sol-gel reaction

アルコキシシラン化合物は分散溶媒である水およびアルコールの存在下で、加水分解反応と重縮合反応が進行し、1モルのアルコキシシラン中の4つのアルコキシ基(OR)がすべて完全に加水分解されるには、理論上4倍モルの水が必要となる。しかし、4つのアルコキシ基が順番に加水分解反応を受けてOH基に変化するわけではなく、加水分解反応と重縮合反応は同時進行していく逐次反応と競争反応であると報告されている^(10, 11)。

シロキサン骨格を構成する前駆体であるシラノール基は、電氣的にやや分極していて、シラノール基のpKaは9.5程度もあり、フェノールのpKa=10よりも小さく弱酸性を示す。加水分解により生成したシラノール基は不安定であり、実際には加水分解反応が完了する前に重縮合反応が始まる。

ハードコートにおいては、シロキサン骨格の重縮合反応を十分に進行させた高架橋度のものが望ましく、コーティング前には低重合度で多くのシラノール基が存在している状態に留めておく必要がある。そのため、反応液濃度や分散溶媒としてのアルコールの量や種類、反応物として生じるアルコール、加水分解速度に影響を及ぼすpHの値、反応温度などを厳密に制御する必要がある。いくつかのトリアルコキシシランの種類について、その濃度の違いやpHの違いによる加水分解速度及び重縮合反応速度の違いと順序、その時間などについて多く報告されている⁽¹²⁻¹⁷⁾。

Fig.1-2 にハードコートを形成するゾル-ゲル反応のプロセスを示す⁽⁴⁻⁶⁾。アルコキシドのアルコキシシランにアルコールと水、触媒である酸を加えることで、加水分解と縮合反応によりゾル溶液を生成し、そのゾル溶液をプラスチック基板に塗布することで湿潤ゲルとし、その湿潤ゲルを加熱処理することで乾燥ゲルが形成される。この乾燥ゲルがハードコートとなる。

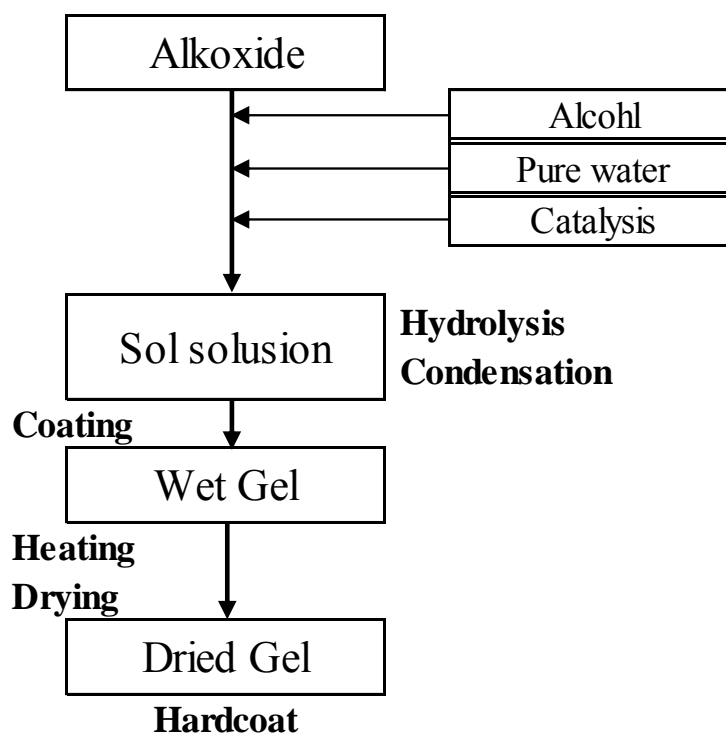


Fig.1-2 Process of Sol-gel method

本論文では、ゾル-ゲル法により T 単位構造（3 官能基）のメチルトリメトキシシラン(MTMS)、化学構造は $C_4H_{12}O_3Si$ のアルコキシシランを加水分解してシラノール基 $Si-OH$ を生成させ、縮合反応によりシロキサン結合 $Si-O-Si$ を形成させていく。基本的にはシリカ系であり、主成分はガラスなどの無機質に近く、耐擦傷性や耐候性に富み以下のような特徴がある⁽³⁾。

- (1) 結合エネルギーが大きく、熱分解・光分解し難いため、良好な耐候性を示す。
- (2) 電氣的に若干分極している。
- (3) 鎖状構造の自由度は大きく、シロキサン鎖を中心に自由回転が可能のため、柔軟性に富む構造を取ることができる。
- (4) 酸化度が大きく、容易に酸化されないことから難燃性を示す。
- (5) 電気絶縁性に富む。

Fig.1-3 に、工業的に行われている熱硬化によるハードコート形成プロセスを示す⁽³⁾。基板として用いられる代表的なプラスチックの PC のガラス転移温度は

145~150°Cである⁽¹⁸⁾。比較的低温で行われている120~130°Cによる熱硬化過程もプラスチックの耐熱性を考慮するとプラスチックを力学的に不安定にしている。したがってプラスチックへのハードコートは、より低い加熱温度の硬化で、ハードコート表面硬度と耐久性が求められる。

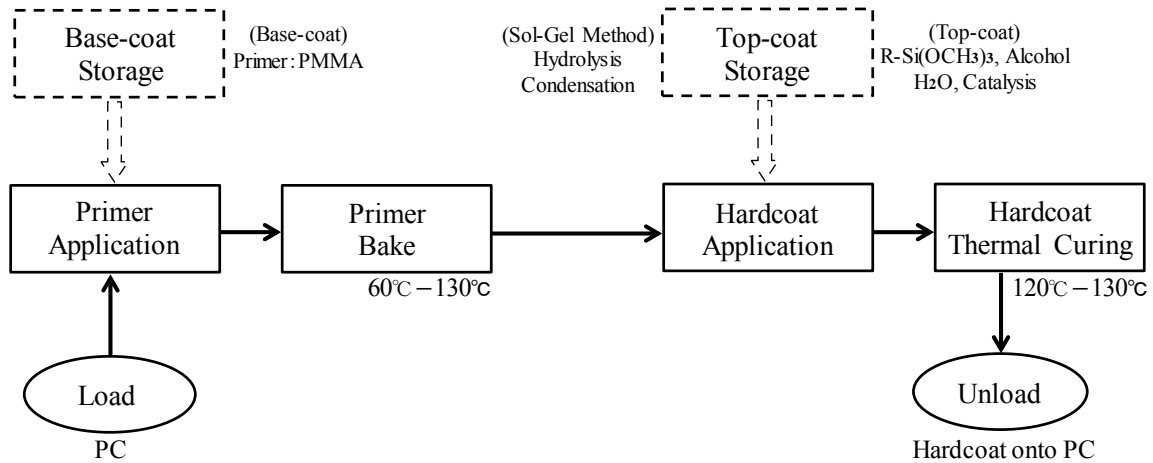


Fig.1-3 Industrial Hardcoat process

1-4 T 単位シロキサン結合反応^(9, 19-21)

Table 1-2 で示すシラン化合物のなかで、T 単位構造のシロキサンは単位構造に1.5(ラテン語で Sesqui)個の酸素を持つのでシルセスキオキサン(Silsesquioxane)といわれている。

Fig.1-4 に、T 単位構造を主成分とするアルコキシシランの反応プロセスを示す。アルコキシシランの反応の初期段階においては、加水分解することでシラノール基が生成され、シラノール基がシロキサン結合によりダイマー、トリマー、テトラマーなどの繰り返しを主鎖とするシルセスキオキサンの構造体に成長して行き、さらに Fig.1-5 に示すような、シルセスキオキサンのオリゴマーへと加水分解、重縮合反応が進み、成長して行く。

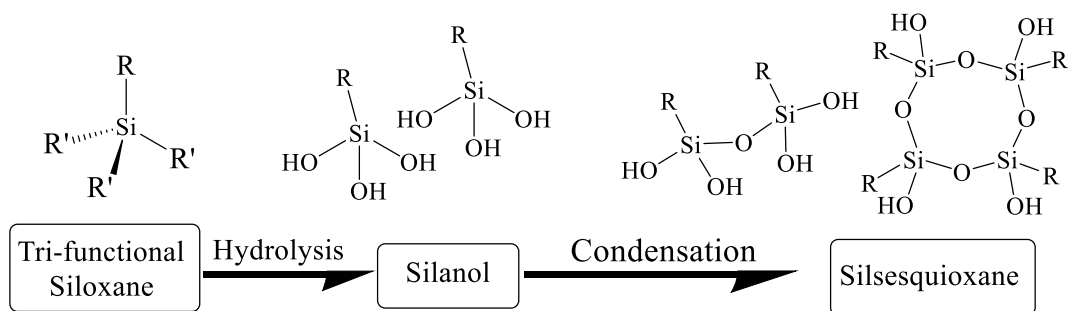
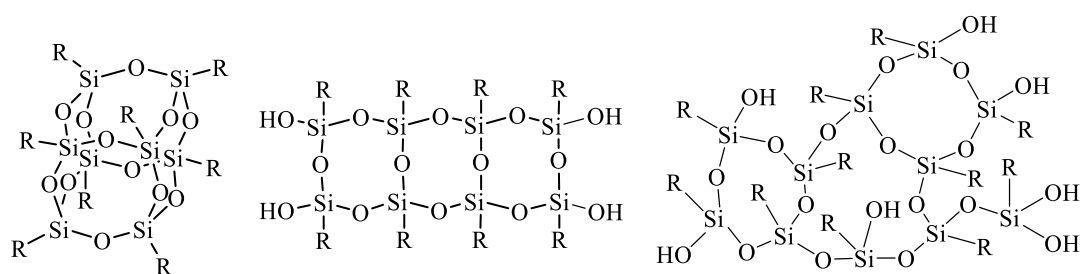


Fig.1-4 Silsesquioxane formed during the reaction process of siloxane bonds



(Cage Silsesquioxane) (Ladder Silsesquioxane) (Random Silsesquioxane)

Fig.1-5 Structures of Silsesquioxane oligomer

1-5 ポリシルセスキオキサン⁽⁹⁾

Fig.1-5 に示すシルセスキオキサンのオリゴマーは、シリコーンレジンのポリシルセスキオキサン(Polysilsesquioxane)とも呼ばれ、一般的なシリコーンレジンの合成条件において自発的に生成されて、同じ分子式で多くの異性体が存在し、かご型シルセスキオキサンやラダー型シルセスキオキサン、ランダム型シルセスキオキサンなどが知られており、同じ分子式、分子量、分子量分布でも異なった構造や物性を示すレジンが存在する。

特に、かご型シルセスキオキサンは特定な構造をとり、一辺が 0.3nm 程度のシリカの立方体構造の有機官能性を持つ化合物であることが知られており、最も基本的な、かご型シルセスキオキサンの収率で、塩化鉄存在下トリクロロシランの収率は溶液中に 30%程度あることが報告されている^(9, 22)。

かご型シルセスキオキサンやランダム型シルセスキオキサンなど、これらのポリシルセスキオキサンは、無機シリカ(SiO_2)と有機シリコーン($(\text{R}_2\text{SiO})_n$)の中間的な構造で、無機材料の持つ耐久性や硬さなどと、有機材料の持つ柔軟性や可溶性などを持つ有機無機のハイブリッド構造で 0.3~2nm 程度の化合物のオリゴマー分子であることが知られている。

Fig.1-6 にかご型シルセスキオキサン、あるいはラダー型を含めたランダム型シルセスキオキサンなどの、ポリシルセスキオキサンのポリマー分子が凝集するイメージを示す。ポリシルセスキオキサンは分子レベルのフィラーとして分散し、必ず置換基の有機セグメントが化学結合された構造をとるため、有機と無機の成分が結合して混じりあったハイブリッド構造が容易にでき、溶媒に可溶であり、室温において安定的に保存できると報告されている⁽²¹⁾。

これらポリシルセスキオキサン分子は、ポリマー分子間、あるいは基板面間において、有機セグメントの分子結合あるいは水素結合となることができる。実際にはかご型やラダー型、ランダム型などのポリシルセスキオキサンが混じりあっていることを考えると、有機セグメントの分子結合だけではなく、無機セグメントシロキサン結合などにより、複雑に凝集したナノ粒子が形成されていくのではないかと考えられる。本論文ではこのようなナノ粒子が形成されていくのか議論する。

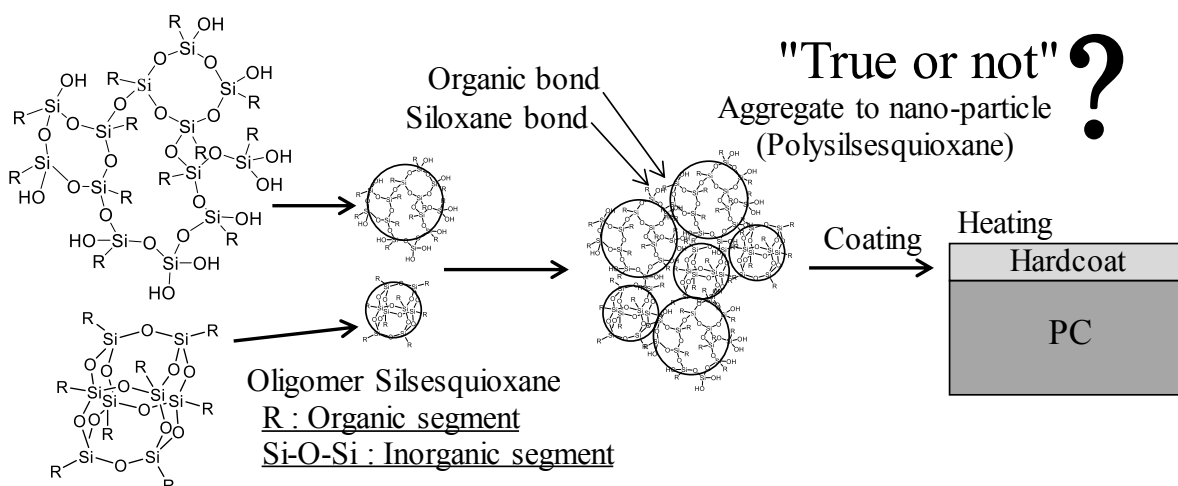


Fig.1-6 Image for Aggregate to nano-particle of Polysilsesquioxane⁽²¹⁾

Fig.1-7 にアルコキシシランの加水分解、縮合反応のプロセスにシリカ粒子を分散して、ナノ粒子が生成されるイメージを示す。ポリシルセスキオキサンを生成をハードコート材料としての観点から見ると、ナノ粒子フィラーの核としてのナノ金属酸化物が用いられ、液体ゾル層をプラスチックの表面に形成し、酸化物の硬いゲル相に変化させプラスチックの耐擦傷性を改善するための方法の様に広く使用され盛んに研究されている⁽²³⁻²⁷⁾。

ここでは酸化ケイ素 SiO_2 の粒子のフィラーを核としてアルコキシシランの加水分解、縮合反応による粒子の生成を示す。さらにこれら粒子が凝集してポリシルセスキオキサンと同様なナノ粒子が形成されていくのではないかと考えられ、有機セグメントの分子結合あるいは水素結合や無機セグメントのシロキサン結合によりナノ粒子間を結合して、 SiO_2 の粒子を核とした、より硬い頑固なハードコートを形成していくことが考えられる。

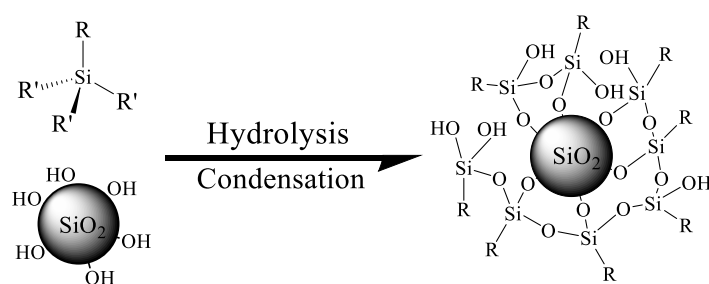
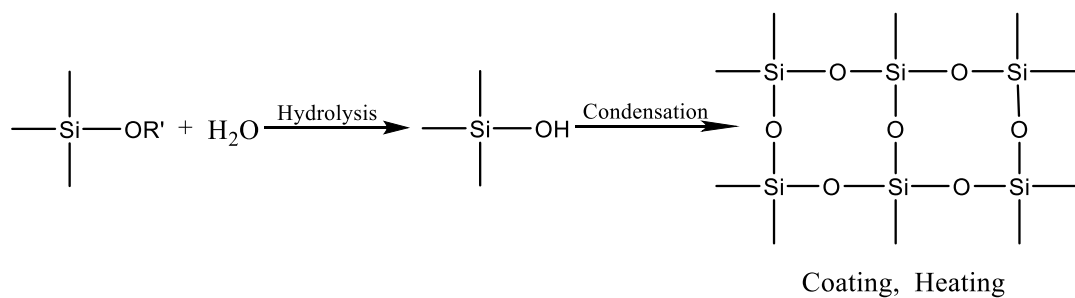


Fig.1-7 Siloxane bond reaction between SiO_2 nano-particles and alkoxy silane

1-6 ハードコート形成の従来の考え方

Scheme 1-3 に従来のハードコート形成の考え方を示す。シロキサン化合物のなかで、特に Q 単位構造から構成されるシロキサンはハードコートの形成の基本と考えられている。ゾル化したシラノール基を基板に塗布し、加熱処理を施すことで、基板上でシロキサン結合が進み、加水分解、縮合、架橋という一連の反応によって三次元的に膜の形成が進み、ハードコートがネット上に形成されていく⁽⁸⁾。しかし、これは SiO_2 の無機性の石英ガラスで硬いが、簡単に割れてしまい、熱膨張係数から見てポリマーのそれと比較してプラスチックに施すハードコートとしては適さない。



Scheme 1-3 Reaction mechanism of SiO₂ coating

プラスチックへのシリコン系ハードコートはT単位構造のアルコキシシランに限られる。アルコキシシランを含む溶液は室温付近で保つと加水分解、重縮合反応によって、酸化物あるいは高分子から形成される分子が分散した液体のゾルになる。このゾルは反応がさらに進むとゲルになり、ゲル中に含まれる溶媒を蒸発させると多孔質の乾燥ゲルになる。

乾燥ゲルの加熱温度は 100~150°C 程度であり、乾燥ゲル中の有機物の分解を抑えることができ、有機物の機能を保持することができる。乾燥ゲルを数百度に加熱することでガラス状に変化し、力学的な強度が増す。最終的には粒子が焼結して緻密な透明ガラスになる⁽³⁻⁵⁾。

1-7 シリコン系ハードコート剤の原料とプライマー

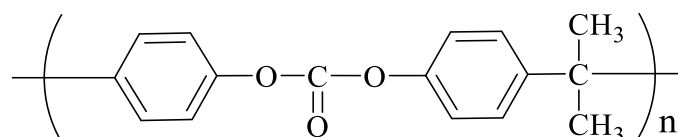
Table 1-2に示すような4種類の基本構造単位によりシリコン系ハードコート剤は構成される。シリコン系ハードコート剤は3官能性のT単位を主成分とすることが多い。より高硬質な膜を作製する場合は4官能性のQ単位を併用することもある。シリコン系ハードコート剤の硬化はシラノール基の縮合、脱水反応により架橋が進行するため脱水した分だけ重量減少・体積収縮が発生する。そのため高硬質なハードコートを作製する場合にQ単位のみで構成しようとするとうハードコートにクラックが発生しやすくなる。また熱膨張係数が小さいため、熱を加えられると熱膨張係数の大きいプラスチックの変形に追随できず、剥離してしまう。また、可撓性を付与する目的で2官能性のD単位を加えるなどの処置もなされている。つまり硬度と密着性を両立させるために、4種類の構成単位を組み合わせることが必要である。

プライマーは、基板とハードコート層との間の密着性が悪い場合にプライマー処理が施され、プライマーは熱膨張係数の差である接着界面の歪みの応力緩和の役割がある。また、熱膨張係数の差による歪みの応力緩和の方法に、プライマー処理の他、ハードコート自体の弾性率の制御、多層膜・複合材による応力緩和などが報告されている⁽¹⁻⁶⁾。さらにプライマーは基板を紫外線から保護するという目的でも用いられている。PCは紫外線により劣化黄変することが知られており、一般的に紫外線吸収剤を配合したプライマーにより耐候性を確保している。

1-8 ビスフェノール A 型ポリカーボネート(PC)

Scheme 1-4 に PC ポリマーの分子構造を示す。PC はエンジニアリングプラスチックの 1 つで、主鎖中に炭酸エステル結合を有する線状高分子である。通常、単にポリカーボネートといえばビスフェノール A の炭酸エステルポリマーを指す。ガラス転移温度は 145~150°C で寸法安定性や透明性に優れ、特に耐衝撃性に優れている。PC の主な用途にはコンパクトディスク (CD)、電気器具のカバー類、自動車のヘッドライトや樹脂カバー、包装フィルム、容器、ヘルメットなどである⁽²⁹⁾。近年では PC は自動車用や新幹線用の窓ガラスに代わり、ハードコートが施され樹脂グレーディングと呼ばれ注目されている。

PC の製造法にホスゲン法がある。塩化メチレンなどの溶媒および脱酸剤存在下におけるビスフェノール A とホスゲンの脱塩酸界面重縮合により合成を行う。最近ではホスゲンの代わりに炭酸ジフェニルとのエステル交換反応による熔融重合法が注目されている。この方法は猛毒のホスゲンを用いる必要がない上、塩化メチレンのような溶媒を使用しない無溶媒法であるため、環境負荷が低減されている⁽³⁰⁾。



Scheme 1-4 Molecular structure of polycarbonate

1-9 本論文の意義および目的

近年、エネルギーや環境問題から、自動車の軽量化が果たす役割が重要になっている。自動車の軽量化が進む中で、最後に残されているといわれているのが窓ガラスの軽量化である。窓ガラスの軽量化を自動車の樹脂グレージングと呼ばれ、樹脂(プラスチック)窓ガラスの開発が進められている⁽¹⁾。

プラスチック材料は、その優れた力学強度や高い透明性、加工性や軽量性などから幅広い分野で利用され、特に、PCは他のプラスチックと比べ、耐衝撃性や耐熱性に優れることから、無機材料の自動車窓ガラスの代替としての注目を浴びている⁽¹⁻³⁾。しかし、ガラスと比べて耐擦傷性などに著しく劣ることから、表面にハードコートを実施して欠点を補う必要がある⁽¹⁻⁶⁾。

本論文は、ハードコートの形成について、アルコキシシランを原料として、ゾル-ゲル法によりシルセスキオキサンが生成され、シルセスキオキサン骨格と有機セグメントからなる有機無機ハイブリッドの構造を、プラスチックに施すハードコートの膜として捉え、その膜を形成するプロセスやゾル-ゲル反応の構造的変化について、ナノレベルで何が起こっているのか、ハードコートの溶液の構造からプラスチック基板への形成に関わる構造をプロセスごとに議論する。

第2章では、シルセスキオキサンを前駆体とするゾルの形成過程について、アルコキシシランの反応初期段階からの構造が、どのように変化してゾル液が生成されていくのか、そのプロセスと構造について議論する。

第3章では、T単位シロキサン構造から得られるシルセスキオキサンによるハードコートの形成について、ゾル液を基板に塗布し熱処理を実施することで、どのように変化してハードコートが形成されるのか、そのプロセスと構造について議論する。

第4章では、ポリカーボネートとハードコートの密着性向上のためのプライマーの機能化について、プラスチック基板にハードコートを強固に密着させるために、プライマーにシリカを分散させたシリカナノコンポジットの構造と、そのプライマーの密着プロセスと構造について議論する。

以上から、プラスチック用ハードコートの構造を解明し、(1)低温でのハードコートの硬化の実現と、(2)耐久性の向上を検討する。

1-10 参考文献

- (1) 天野宏彦 企画編集、自動車窓ガラスの樹脂化【樹脂グレージング】、技術情報協会、福井博之、本間誠一、帆高寿昌 p27-61, 内木場尊信、佐々木基 p121-137, 矢澤哲夫 p159-170, (2010)
- (2) 矢澤哲夫 監修、プラスチックハードコート材料の最新技術、シーエムシー出版、(2014)
- (3) 井出文雄 監修、プラスチックハードコート応用技術、シーエムシー出版、(2008)
- (4) 作花済夫、ゾル-ゲル法の応用、アグネ承風社、(2007)
- (5) 作花済夫 監修、ゾル-ゲル法応用の展開、シーエムシー出版、(2008)
- (6) 作花済夫、ゾル-ゲル法の科学、アグネ承風社、(2010)
- (7) W.A. Finzel and H.L. Vincent, *Silicones in Coatings, New Federation Series on Coating Technology*, (1996).
- (8) Y. Takabori and N. Fujitaka, *Honda R & D Technical Review*, **6**, 178, (1994)
- (9) 伊藤真樹 監修、シルセスキオキサン材料の化学と応用展開、シーエムシー出版、(2013)
- (10) K. D. Keefer, *Better Ceramics Through Chemistry*, Ed. by C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, p15-24, Elsevier, (1984)
- (11) J. J. van Beek, D. Seykens, J. B. H. Jansen and R. D. Schuiling, *J. Non-Cryst. Solids*, **134**, 14, (1991)
- (12) J. M. Antonucci, S. H. Dickens, B. O. Fowler, N. H. K. Xu and W. G. McDonough, *J. Res. Natl. Inst. Stan.* **110**, 541, (2005)
- (13) M. C. B. Salon and M. N. Belgacem, *Colloids Surface A*, **366**, 147, (2004)
- (14) F. D. Osterholtz and E. R. Pohl, *J. Adhes. Sci. Technol.* **6**, 127, (1992)
- (15) M. C. B. Salon, P. A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi and M. N. Belgacem, *Colloids and Surfaces A*, **312**, 83, (2008)
- (16) S. Altmann and J. Pfeiffer, *Monatsh. Chem.* **134**, 1081, (2003)
- (17) T. Hooshmand, R. van Noort and A. Keshvad, *Dent. Mater.* **20**, 635, (2004)
- (18) S. S. Ray and M. Bousmina, *Macromol. Rapid Comm.* **26**, 1639, (2005)
- (19) *Shin-Etsu Silicone*, Catalog, 2015.12①3.M.G. 2010.11/2015.3⑦2.B.P.

- (20) *Dow Corning Toray*, Catalog, **2**, 2008.10, 30W. IT
- (21) K. Shinotani, N. Takamura and R. M. Laine, *J. Network Polym. Jpn.* **28**, 106 (2007)
- (22) C. L. Frye and W. T. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5586, (1970)
- (23) M. Sychov, Y. Nakanishi, E. Vasina, A. Eruzin, S.Mjakin, T. Khamova, O. Shilva and H. Mimura, *Chem. Lett.* **44**, 197, (2014)
- (24) C. R. Kim, T. Uemura and S. Kitagawa, *Chem. Lett.* **43**, 1749, (2014)
- (25) A. Mehri and H. Kochkar, *Chem. Lett.* **43**, 1487, (2014)
- (26) K. Suzuki, K. Kajihara and K. Kanamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 765, (2014)
- (27) L. He, D-D. Liu, B-B. Wang and N. Liu, *Chem. Lett.* **43**, 579, (2014)
- (28) S. K. Medda, D. Kundu and G. De, *J. Non-Cryst. Solids* **318**, 149, (2003)
- (29) 吉田泰彦 他著, 高分子材料科学, 三共出版, (2001)
- (30) 村橋俊一, 戸嶋直樹, 安保正一 編集, 有機工業化学, 朝倉書店, (2004)

第 2 章 シルセスキオキサンを前駆体とするゾルの形成過程

2-1 緒言

プラスチックのハードコートは、通常無機材料におけるゾル-ゲル反応とは異なり、有機含有ゲルを高温で無機ゲルまで進めない。有機材料の可撓性と無機材料の硬度を持ち合わせ、かつ基材の熱的変形温度以下でこれを行わねばならない。したがってシルセスキオキサン前駆体ゾルの構造を保持し、一部橋かけした構造を作ればよい。そのためゾル形成の初期過程の構造が重要になり、ハードコートとして低温処理で、最も硬度・透明性・クラックフリーで優れた膜を形成するゾル液について、この初期形成過程を議論する。

Fig.2-1 にゾル-ゲル法のゾル形成のプロセスを示す。ゾル-ゲル反応の出発原料化合物としてアルコキシシランに、溶媒としてのアルコール類、加水分解に必要な純水、触媒としての酸あるいは塩基を加え混合した均質溶液を室温以下に保って加水分解をさせることで、アルコキシシランであるシロキサンが加水分解してシラノールが生成される⁽¹⁻⁵⁾。

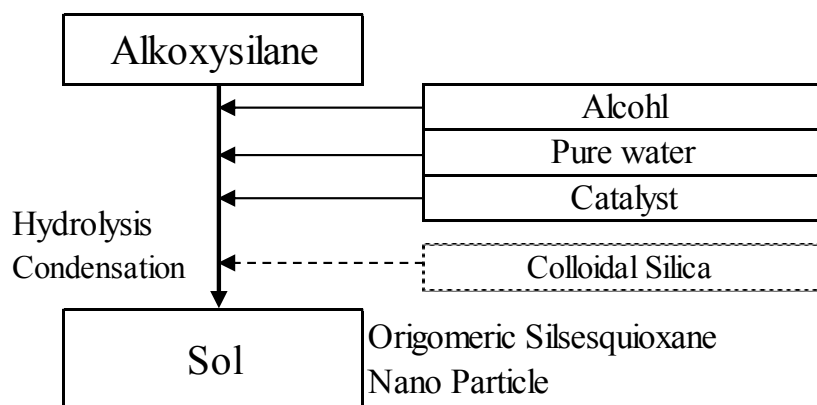


Fig.2-1 Early stage process for sol solution of Sol-gel method

Fig.2-2 にメチルトリメトキシシラン(MTMS)溶液のゾル-ゲル反応プロセスを示す。触媒溶液を加えた早い段階で加水分解されたシラノール基は、ほぼ同時にシロキサン結合の縮合反応が始まり^(6, 7)、シルセスキオキサンのダイマーが形成され、さらに縮合反応によりトリマー、テトラマーへと成長し、やがてオクトマ

一などの、かご型シルセスキオキサン、ラダー型シルセスキオキサン、ランダム型シルセスキオキサンと呼ばれるオリゴマーが形成される⁽⁸⁾。これらのオリゴマー粒子が凝集してナノ粒子が形成されていくのか議論する。

なお、プラスチック用のハードコートはゾル溶液を塗布して湿潤ゲルとし、加熱することによって行われている。ゾル溶液は室温でゆっくりとした反応プロセスで進行することができるので、良好な膜を形成しゾル-ゲル反応プロセスの初期段階のゾル液の構造的変化を解明することができると思われる。

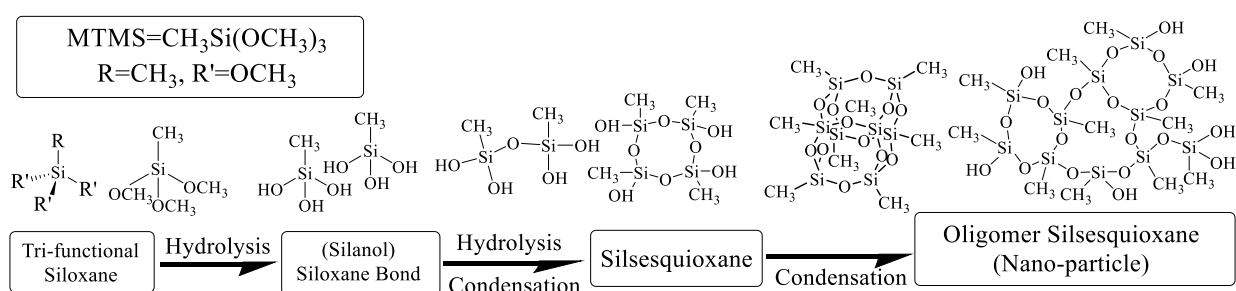


Fig.2-2 Hydrolysis and condensation reaction for silsesquioxane oligomer

工業的に行われているハードコートは、ゾル液の生成の段階で金属ナノ粒子を添加して、プラスチックの耐擦傷性を改善するための方法として広く使用され盛んに研究されている。ハードコートは単にシルセスキオキサンが加水分解・縮合反応を起こすのではなく、アルコキシシランに溶媒のアルコール、純水、触媒として酸を加え、混合した均質溶液を加水分解、縮合反応によるシルセスキオキサンが形成する過程で、さらに金属酸化物のナノ粒子フィラーを分散させる。オリゴマーシルセスキオキサンの粒子が大きな細孔の粒子フィラーのゲル相に連結形成されることによってハードコートのゾル溶液を生成している⁽⁸⁻¹⁰⁾。

ハードコート材料としての観点から見ると、ナノ粒子フィラーの核としてのナノ金属酸化物が用いられ、液体ゾル層をプラスチックの表面に形成し、酸化物の硬いゲル相に変化させ、プラスチックの耐擦傷性を改善するための方法の様に広く使用され盛んに研究されている⁽¹¹⁻¹⁵⁾。

Fig.2-3 は、酸化ケイ素 SiO_2 のナノ粒子のフィラーを核とし、アルコキシシランの加水分解、縮合反応による自己縮合反応で成長したポリシルセスキオキサンの粒子に、ナノ粒子フィラーの SiO_2 を核として取り込んだポリシルセスキオキサンのナノ粒子のイメージを示す。粒子は有機セグメントの分子結合あるいは水素結合や無機セグメントのシロキサン結合により、複雑に凝集したナノ粒子を形成していき、 SiO_2 を核としたより硬い頑固なハードコートを形成していくと考えられる。

本章では、まずゾル-ゲル反応プロセスの初期のゾルの構造変化を議論した後、さらに MTMS の凝集体に化学組成が似ているシリカ粒子を分散させた系についても同様に構造的変化を議論する。

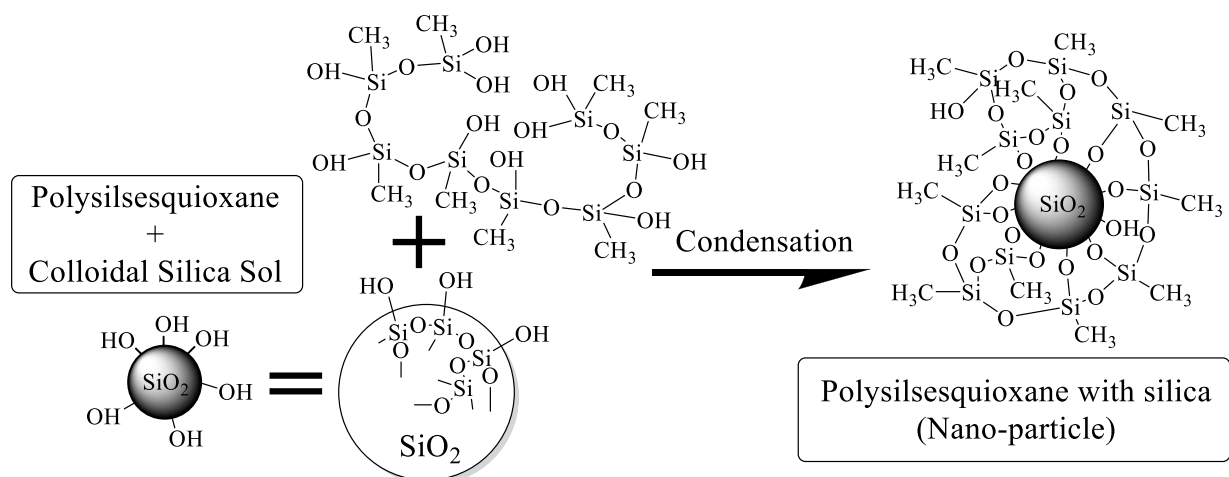


Fig.2-3 Condensation of Polysilsesquioxane with silica

一般に初期段階のゾル溶液は、さらにシロキサン結合による縮合反応が進み、やがてこれらシルセスキオキサン粒子が相互作用によって凝集されていき、ハードコートの前駆体となる凝集されたシルセスキオキサンが分散したゾル溶液が生成される^(1, 2)。その後、加水分解と縮合反応が平衡状態となることで凝集されたシルセスキオキサンはある大きさ以上には成長が進み難くなる。加水分解と縮合反応の進行は溶液の濃度と酸と塩基のバランスに依存する逐次反応の競争反応であることが多く報告されている⁽¹⁶⁻²²⁾。しかし、ハードコートのゾル液に関して、

ゾル-ゲル反応プロセスの初期段階の情報がほとんどなく、MTMS を用いて形成されるシルセスキオキサン粒子から得られる、凝集されたシルセスキオキサン粒子の成長プロセスを光散乱測定によって初めて明らかにした⁽²³⁾。

2-2 実験

2-2-1 使用した試料

本論文で使用した MTMS は Gelest 社の製品である。メタノール、酢酸、アセトン、トルエン、臭化カリウム（赤外分光測定用）は和光純薬工業社から購入した。純水は、Millipore 社の Direct-Q 3UV によって精製されたものを使用した。

Table 2-1 に 2 種類のコロイダルシリカの粒子径とゾル液中の組成を示し、日産化学工業社から提供されたものを使用した。

Table 2-1 Component ratio of Colloidal Silica Sol

Colloidal Silica	particle diameter (nm)	SiO ₂ (wt%)	CH ₃ OH (wt%)	H ₂ O (wt%)
MA-ST-L	40 ~ 50	40.6	57.9	1.5
Methanol Silika Sol	10 ~ 15	30.7	67.7	1.6

2-2-2 試料作製方法

1.) ハードコートゾル液の調製

ゾル液は、MTMS、メタノール、純水、酢酸を混合することで調製した。酢酸は MTMS のゾル-ゲル反応を促進させる反応触媒である。そのため、経時変化による影響を調査する測定では、MTMS と、酢酸を含むアルコール水溶液を別々に用意し、両者を混合させた時点で反応開始とした。

Table 2-2 に示す MTMS、メタノール、純水、酢酸の重量分率(wt%)およびモル比でゾル溶液を調製した。これらの重量分率は、工業的に使用されているゾル液の重量分率を基に決定した。

Table 2-2 MTMS Sol solution

	MTMS	Methanol	Pure water	Acetic acid
Weight fraction (wt%)	34.0	37.0	25.0	4.0
Molar ratio	1.00	3.81	5.59	0.25

2.) コロイダルシリカを含むゾル液の調製

Table 2-3 に示す混合比でコロイダルシリカを含むゾル溶液を調製した。ゾル液の調製と同様に、経時変化による影響を調査する測定では、MTMS と、シリカ粒子と酢酸を含むアルコール水溶液を別々に用意し、両者を混合させることで反応開始とした。

Table 2-3 Hardcoat solution with Colloidal Silica

	MTMS	Methanol	Pure water	Acetic acid	SiO ₂
Weight fraction (wt%)	34.0	37.0	25.0	4.0	0.1

2-2-3 測定方法と測定

1.) 粘度測定

25℃におけるハードコートゾル液の粘度を求めるために、ウベローデ型毛細粘度計を用いて粘度測定を行った。標準試料である純水を粘度計内に注ぎ、上の標線から下の標線までの純水の流下時間を測定した。0.2 秒以内に収まる測定データが 3 つ取れるまで流下時間測定を行い、3 つのデータの平均値を純水の流下時間 t_0 とした。続いてゾル液を粘度計内に注ぎ、同様の手順で測定を行い、0.2 秒以内に収まる測定データが 3 つ取れるまで流下時間測定を行い、3 つのデータの平均値をゾル液の流下時間 t を測定する。25℃における水の密度 ρ_{water} 、密度測定で求めたゾル液の密度 ρ_{solv} 、水の粘度 $\eta_{water} = 0.892 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ⁽²⁴⁾ を用いて、式 (1) からゾル液の粘度 η_{solv} を算出した。

$$\eta_{solv} = \frac{\rho_{solv} \cdot t}{\rho_{water} \cdot t_0} \cdot \eta_{water} \quad (1)$$

2.) 屈折率測定

25°C におけるハードコートゾル液の屈折率を求めるために、示差屈折率計 DRM-3000 (大塚電子) を用いて屈折率測定を行った。屈折率 $n_r=1.3579$ の 40wt% のアセトン水溶液⁽²⁴⁾をリファレンス試料として使用した。

Fig.2-4 に屈折率計の模式図を示す。示差屈折率測定用セルは 45°の壁を持つ 2 つのセルで構成されている。光源から入射した光は、2 つのセルを満たしている溶液の屈折率の違いにより屈折する。屈折により変化した光の位置を検出することにより、溶液の屈折率差を求める。 n_s 、 n_r はそれぞれ測定セルの屈折率、リファレンスセルの屈折率である。

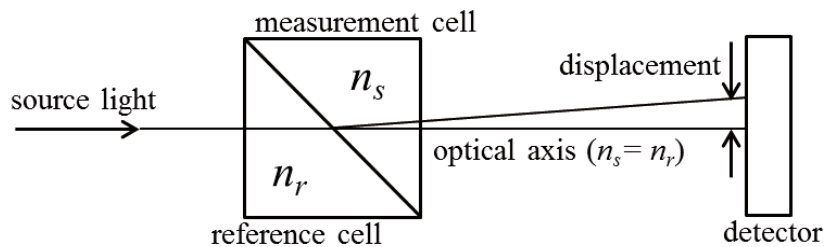


Fig.2-4 Schematic illustration of a refractometer ⁽²⁴⁾

3.) 静的・動的散乱測定 (SLS・DLS 測定)

静的・動的散乱測定を、大塚電子製 DLS-7000 光散乱分光高度計を用いて実施し、光源として波長 632.8nm の He-Ne レーザーを使用し、温度は、東京理科学器械製 NCB-1200 循環恒温槽で制御された水を循環することにより $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に調整した。標準物質にトルエンを用い平均散乱光強度はおよそ 35~45kHz であり、25°C、波長 632.8nm におけるトルエンのレイリー比は $1.359 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$ ⁽²⁷⁾ である。

静的散乱法は、溶液中の溶質を質量や大きさ、形状などについて定量的に評価する方法である⁽²⁷⁾。添え字の θ は散乱角を表し、測定により求められる時間平均された散乱光強度 $\langle I \rangle$ 、検出器が見込む散乱体積 V 、入射光強度 I_0 、検出器と散乱体の中心からの距離 r を用いて以下のように、レイリー比 R_θ と定義する。

$$R_{\theta} = \frac{\langle I \rangle r^2}{I_0 V} \quad (2)$$

静的光散乱測定によって得られる過剰レイリー比 R_{θ} と、散乱体である溶質分子のモル質量 M 、溶質の質量濃度 c は以下のように比例する関係式で表される。

$$R_{\theta} = K c M P(k) S(k) \quad (3)$$

K は光学定数であり、次式のように定義される。

$$K \equiv 4 \frac{\pi^2 n^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \quad (4)$$

n 、 N_A 、 λ_0 はそれぞれ、溶媒の屈折率、アボガドロ定数、光源の波長を、 $\partial n / \partial c$ は屈折率の濃度増分を表しており、 K は分子量と濃度には影響しないことがわかる。 $P(k)$ は粒子内の干渉効果を表す関数の粒子散乱関数、 $S(k)$ は粒子間の干渉効果を表す関数の構造因子である。今回のハードコート溶液では、溶液の濃度を一定で行い、 R_{θ} はモル質量に比例すると近似して、 $\theta = 45^\circ$ における静的散乱強度から、粒子のモル質量の変化率を見積もった。

動的光散乱法は、溶液中に分散した微粒子のブラウン運動の速度に応じた散乱強度の揺らぎを観測する測定方法である。サブミクロン域以下の粒子径・粒子径分布の測定が可能であり、測定可能溶媒（透明溶媒）の屈折率・粘度のパラメーターがあれば測定できる。見かけの流体力学的半径 $R_{H, app}$ は、アインシュタイン・ストークスの式から、次式(5)のようにして導かれる。

$$R_{H, app} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_m} \quad (5)$$

k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 η_0 は溶媒の粘度である。光散乱測定によって粒径に分布がある多成分系の場合には、第一キュムラント式 Γ で表され、角度依存性を考慮した系での相互拡散係数 D_m は、角度を 0° に外挿した際の傾き (Γ/k^2) から、式(6)のように表される。

$$D_m = \lim_{k \rightarrow 0} \Gamma/k^2 \quad (6)$$

ハードコート溶媒中でのコロイダルシリカの粒子径を調査する際には、測定角度を $\theta = 45^\circ$ 、 60° 、 90° 、 135° として、散乱ベクトル k は、次式(7)のように表される。 n_0 は溶媒の屈折率、 λ_0 は光源の波長、 2θ は散乱角度である。

$$k = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin\theta \quad (7)$$

本論文で用いるハードコートのゾル液は、時間経過に伴ってゾル液の状況が変化していくため、静的散乱強度の時間依存性と自己相関関数は、散乱角度を 45° に固定して経時変化を測定した。ゾル液調製後、測定セルを DLS-7000 にセットし、測定セル内のゾル液の温度が一定になるまで約 5 分間待ってから測定を開始し、測定は反応開始から 3 時間行った。

シリカ粒子を含まないゾル液における溶質の散乱強度は、別途測定した MTMS を除く化合物のゾル液の散乱強度を差し引くことで算出した。シリカを含まないゾル液はポアサイズ $0.20\mu\text{m}$ の親水性 PTFE フィルターユニット (Advantec 社製) を用いて、シリカ粒子を含むゾル液はポアサイズ $0.45\mu\text{m}$ の親水性 PTFE フィルターユニットを用いて、3 回ほど濾過してから直径 12mm の測定セルに注いだ。測定セルは、ポアサイズ $0.20\mu\text{m}$ の親水性 PTFE フィルターユニットで濾過したアセトンを用いて洗浄し、デシケーター内で終夜乾燥したものを使用した。

4.) 赤外分光測定 (FT-IR 測定)

ハードコートのゾル液はゾル-ゲル反応プロセスの初期段階において、室温でゆっくりとした反応プロセスで進行することができるので、ハードコートのゾル液はシリコンウエハーにコーティングした直後は流動するゾル状態であることから、室温にて 5 分間自然乾燥させた柔らかいゲル状態のハードコートを試料として、フーリエ変換赤外分光計 FT-IR4100 (JASCO 製) を用いて透過型にて IR 測定を行い、触媒を添加した後のゾル-ゲル反応の構造的変化を調査した。測定条件は、測定範囲： $800\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 、分解能： 2cm^{-1} 、積算回数：32 回である。

5.) X線回折測定 (XRD 測定)

ハードコートゾル液をシリコンウエハーにコーティングし、流動しない柔らかいゲル状態のハードコート資料として、MiniFlex300 (リガク製) を用いて XRD 測定を行い、触媒を添加した後のゾル-ゲル反応の構造的変化を調査した。測定条件は、X線光源として CuK α 線を用い、管電圧：30kV、管電流：30mA、サンプリング幅：0.020°、スキャンスピード：2.0°/min、測定範囲：5-40°である。

6.) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC 測定)

GPC 測定には THF を溶媒として用いて、2本の有機溶媒系高速 GPC 用充填カラム (TSKgel GMH_{HR}-H)、1本のガードカラム (TSKguardcolumn H_{HR}-H)、カラムオーブン (CO-8020)、デュアルポンプ (CCPS)、紫外可視検出器 (UV-8020)、示差屈折計 (RI-8020)、何れも東ソー社製を用いて測定を行った。紫外線波長は紫外可視検出器で 254nm であり、示差屈折計の光源はタングステンランプである。測定時のカラムの温度は 40°C、流速は 1.0ml/min で測定を行った。

2-3 結果と考察

2-3-1 MTMS ゾル液の構造解析

1.) MTMS ゾル液の粘度測定、屈折率測定

粘度測定は、基準に純水の粘度 0.892mPa·s⁽²⁴⁾を用い、25°Cにおける MTMS のゾル液の粘度は、ウベローデ型毛細粘度計を用いて測定を行い 1.79mPa·s の値を得た。屈折率測定は、基準にアセトンの 40wt%水溶液の屈折率 1.3579⁽²⁴⁾を用い、25°Cにおける MTMS ゾル液の初期段階における屈折率の測定を行い、1.365~1.386 の値を得た。

2.) MTMS ゾル液の SLS・DLS 測定⁽²³⁾

Table 2-4 及び Fig.2-5 に、MTMS を用いたハードコートゾル液の反応初期における構造を 3回測定した(a),(b),(c)の光散乱測定の結果を示す。測定時の試料の状態は無色透明な液体で、一見してわかるような著しい粘度の上昇はみられなかった。横軸は反応触媒である酢酸を含むアルコール水溶媒を MTMS に加えてからの経過時間である。左側の縦軸には、DLS 測定から得られる見かけの流体力学的

半径($R_{H,app}$)を示し、右側の縦軸には、SLS 光散乱測定から得られる溶質である MTMS の散乱強度を示している。

(a)の結果から、見かけの流体力学的半径の測定開始約 5 分後の値 $R_{H,app,0}$ は 9.7nm で、3 時間後の値 $R_{H,app,3h}$ は 81nm であった。その見かけの流体力学的半径の増加割合 $R_{H,app,3h} / R_{H,app,0}$ は 81nm / 9.7nm で、約 8.4 倍である。見かけの流体力学的体積の増加割合($R_{H,app,3h} / R_{H,app,0}$)³は 8.4³で、約 580 倍の流体力学的体積の増加を示唆している。散乱強度についても同様に、開始直後の値 I_0 は 6.4kHz であり、3 時間後の値 I_{3h} は 34kHz で、増加割合 I_{3h} / I_0 は 34kHz / 6.4kHz の約 5.3 倍である。MTMS に酢酸を加えることで見かけの流体力学的半径の値は 3 時間で 8.4 倍になり、室温においてナノ粒子を形成していることがわかる。粒子の形状が変わらず、大きさだけ成長した場合、体積の増加率は半径の増加率の 3 乗の約 580 倍になるはずであるが、概ねモル質量に比例する散乱強度は 5.3 倍であった。

同様に(b)の結果から、見かけの流体力学的半径の測定開始約 5 分後の値 $R_{H,app,0}$ は 85nm で、1 時間後の値 $R_{H,app,1h}$ は 154nm であった。その見かけの流体力学的半径の増加割合は約 1.8 倍で、見かけの流体力学的体積の増加割合は約 5.8 倍の流体力学的体積の増加を示唆している。散乱強度についても同様に、開始直後の値 I_0 は 600kHz であり、1 時間後の値 I_{1h} は 1600kHz で、増加割合は約 2.7 倍である。粒子の形状が変わらず、大きさだけ成長した場合、体積の増加率は半径の増加率の 3 乗の約 5.8 倍になるはずであるが、概ねモル質量に比例する散乱強度は 2.7 倍であった。MTMS に酢酸を加えることで見かけの流体力学的半径は約 15 分後には、室温においてグラフ(b)の上下の破線に示す半径約 115~160nm の間の大きさのナノ粒子を形成していることがわかり、1 時間後には散乱強度が一定となり粒子の成長が止まっていることを示唆している。

同様に(c)の結果からも、測定開始約 5 分後の見かけの流体力学的半径は 120nm で、1 時間後の値は 230nm であった。見かけの流体力学的半径の増加割合は約 1.9 倍で、見かけの流体力学的体積の増加割合は約 6.9 倍であった。散乱強度についても同様に、開始直後の散乱強度の値は 1600kHz で、1 時間後の値は 4000kHz で、増加割合は約 2.5 倍である。粒子の形状が変わらず、大きさだけ成長した場合、体積の増加率は半径の増加率の 3 乗の約 6.9 倍になるはずであるが、概ねモル質量に比例する散乱強度は 2.5 倍であった。(b)と同様に見かけの流体力学的半径は

約 25 分後には、室温においてグラフ(c)の上下の破線に示す半径約 190~245nm の間の大きさのナノ粒子を形成していることがわかり、1 時間後には散乱強度が一定となり粒子の成長が止まっていることを示唆している。

(a)においては、3 時間後も散乱強度は増加の傾向が見られたが、(b),(c)においては、1 時間程度で散乱強度が概ね一定の値になり、同時に見かけの流体力学的半径も 15~25 分で概ね一定の値となり、粒子の成長が止まったことを示唆している。酢酸を加えることによって、室温においても半径約 115~245nm の大きさのナノ粒子が形成していることがわかる。また、(a),(b),(c)のどの結果を見ても、流体力学的体積増加に対するモル質量増加の割合が小さいことを示しており、酢酸を加えた直後から成長したナノ粒子まで、MTMS のゾル液は内部の密度が低い構造を取っていることを示している。Zhang らにより報告されたシルセスキオキサンからなるゲル密度は、非晶質シリカの 2.2g/cm^3 より非常に低い 1.22g/cm^3 の低密度の構造を取っている⁽²⁵⁾、とした低い密度であることを示唆している。

Table 2-4 Apparent hydrodynamic radius and scattering intensity of MTMS

Table	$R_{H,app,0}$ (nm)	$R_{H,app,3h}$ (nm)	$R_{H,app,3h} / R_{H,app,0}$	$(R_{H,app,3h} / R_{H,app,0})^3$	I_0 (kHz)	I_{3h} (kHz)	I_{3h} / I_0
2-4(a)	9.7	81	8.4	580	6.4	34	5.3

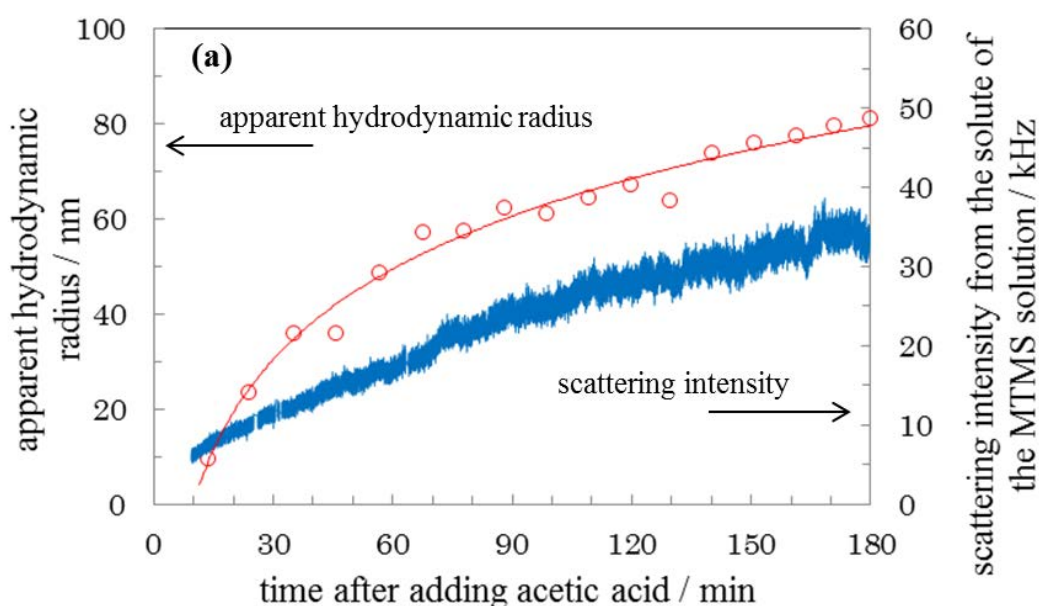


Table	$R_{H,app,0}$ (nm)	$R_{H,app,1h}$ (nm)	$R_{H,app,1h} / R_{H,app,0}$	$(R_{H,app,1h} / R_{H,app,0})^3$	I_0 (kHz)	I_{1h} (kHz)	I_{1h} / I_0
2-4(b)	85	154	1.8	5.8	600	1600	2.7

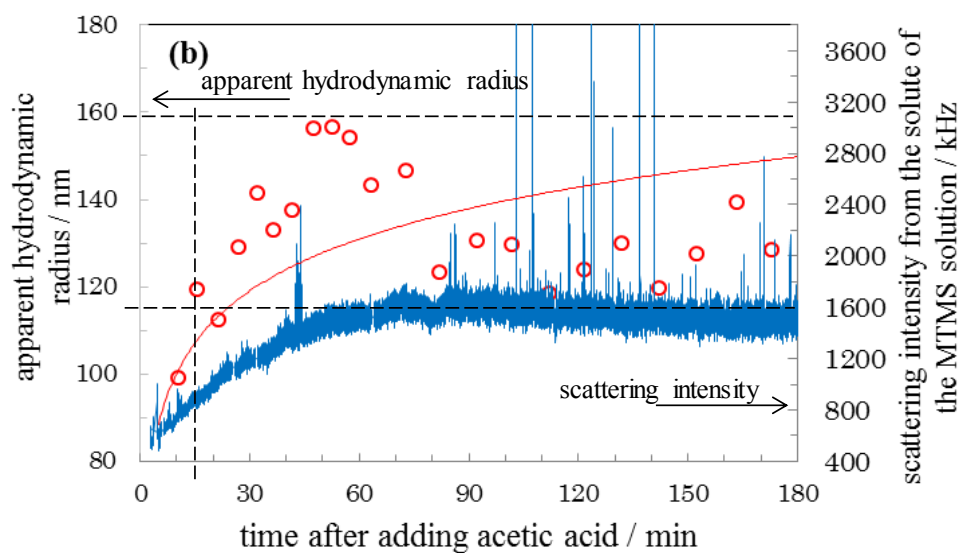


Table	$R_{H,app,0}$ (nm)	$R_{H,app,1h}$ (nm)	$R_{H,app,1h} / R_{H,app,0}$	$(R_{H,app,1h} / R_{H,app,0})^3$	I_0 (kHz)	I_{1h} (kHz)	I_{1h} / I_0
2-4(c)	120	230	1.9	6.9	1600	4000	2.5

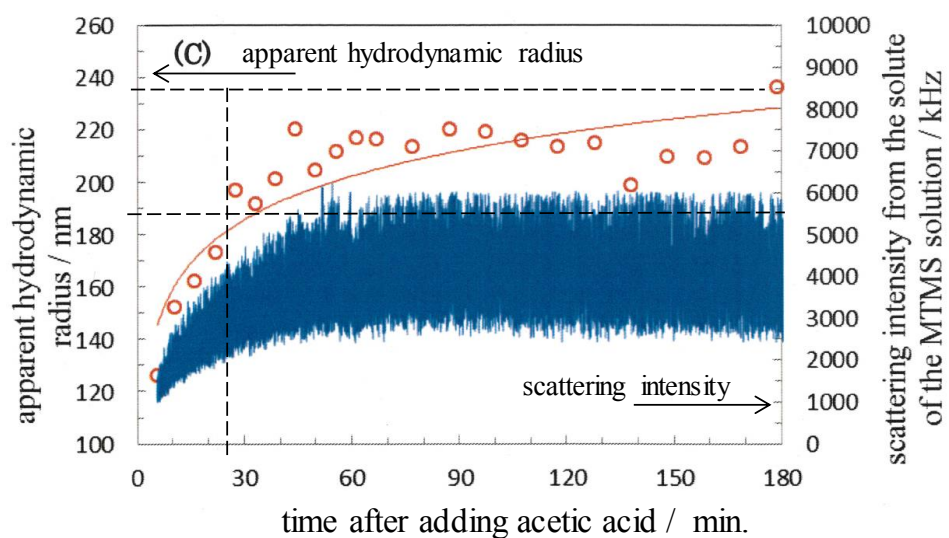


Fig.2-5 Apparent hydrodynamic radius and scattering intensity after addition of acetic acid to MTMS sol

(b),(c)の結果を考慮して(a)を議論すると、(b),(c)では触媒の酢酸を加えた後、およそ1時間で見かけの流体力学的半径および散乱強度は一定な値になるのに対して、(a)においては3時間後も値は増加しており、粒子はまだ一定の大きさに至っていないと考えられる。測定において見かけの流体力学的半径の値や体積増加率、散乱強度の値には大きなばらつきがあり、酢酸を加えた直後における溶液内の反応物の不均一性や、光散乱装置内で温度が一定になるまでの温度変化などの制御し切れていない要素から、反応の進行に差が生じている可能性があるが、傾向としては同様な結果を得ることができた。より再現性の高い結果を得るためには、溶液調製段階ではMTMSや酢酸の濃度とそれに伴う溶液のpHや分散溶媒としてのアルコールの量を調整する、また測定温度を揃えるといった可能なかぎりの厳密な制御が必要であると考えられる。

3.) コロイダルシリカを分散したMTMSゾル液のSLS・DLS測定

Table 2-1 に示した2種類のコロイダルシリカの分散について、製造者から提供されたメタノールに分散しているコロイダルシリカが、ハードコート溶媒中で分散するかを、DLS測定にて調査した。この測定にはTable 2-3 で用いた溶媒に1 wt%のシリカを加えて試した。

Fig.2-6 に第一キュムラントの傾き(Γ/k^2)の関係を示す。原点に外挿した直線の傾きから得られた拡散係数の値を式(5)に代入して流体力学的半径を算出したところ、 $R_H = 39.9\text{nm}$ となった。

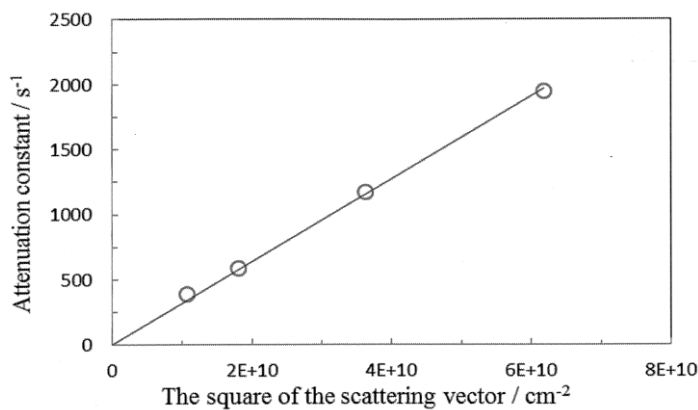


Fig.2-6 scattering vector and attenuation cons.

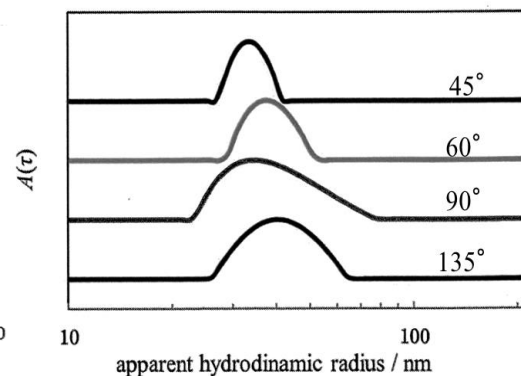


Fig.2-7 Particle size distribution

Fig.2-7には測定角度ごとの緩和強度スペクトルを示す。それぞれのピークは大凡 $R_{H,app} = 20\sim 50\text{nm}$ の範囲にあることが分かる。 $R_{H,app}$ の大きい側に主ピーク以外のピークがなく単一緩和である。光散乱測定によって得られる分布は、大きな散乱体の影響を受けやすく $R_{H,app}$ 値は大きめに出るが、シリカ粒子の異なるハードコート溶媒中でも分散していることが分かる。

Table 2-5 及び Fig.2-8 に Table 2-3 で調製したシリカ粒子を含む MTMS のハードコートのゾル液の光散乱測定の結果を示す。Fig.2-8(a)のシリカ粒子は Table 2-1 で示す MA-ST-L であり、(b)のシリカ粒子はメタノールシリカゾルである。SLS 散乱強度を青色のプロットで示した。シリカ粒子を MTMS のハードコートのゾル液に加えた測定溶液に著しい粘度の上昇は見られなかった。シリカを入れない MTMS のゾル液の SLS・DLS 測定と同様に、シリカを入れた場合の測定結果を示す。

(a)の結果は、測定開始時の見かけの流体力学的半径 $R_{H,app,0}$ は 57nm、3 時間後の $R_{H,app,3h}$ は 65nm、その見かけの流体力学的半径の増加割合 $R_{H,app,3h} / R_{H,app,0}$ は約 1.1 倍で、見かけの流体力学的体積の増加割合 $(R_{H,app,3h} / R_{H,app,0})^3$ は約 1.5 倍であった。散乱強度についても同様に、開始直後の値 I_0 は 7100kHz、3 時間後の値 I_{3h} は 8200kHz、増加割合 I_{3h} / I_0 は約 1.2 倍であった。

(b)の結果は、測定開始時の見かけの流体力学的半径は 56nm、1 時間後は 74nm、その見かけの流体力学的半径の増加割合は約 1.3 倍で、見かけの流体力学的体積の増加割合は約 2.3 倍であった。散乱強度についても同様に、開始直後の値は 5300kHz、1 時間後の値は 6300kHz、増加割合は約 1.2 倍であった。

(a),(b)共に、見かけの流体力学的体積の増加率と比べて、モル質量に比例する散乱強度の増加率は低く、酢酸を加えた直後から成長したナノ粒子まで、シリカを加えた MTMS のゾル液であっても、ゾル液は内部の密度が低い構造を取っていることを示している。シリカのナノ粒子を加えた場合においても、Zhang らにより報告されたシルセスキオキサンからなるゲル密度は、非晶質シリカより非常に低い密度の構造を取っている⁽²⁵⁾、としたことと同様な結果が得られた。

(a)においては Fig.2-5(a)の場合と同様に、3 時間後も散乱強度は増加の傾向が見られたが、(b)においては、30 分程度で散乱強度が概ね一定の値になり、見かけの流体力学的半径も 15 分で概ね一定の値となることが見られ、粒子の成長が止まっ

たことを示唆している。酢酸を加えることによって、室温においても半径約 72~78nm の大きさのナノ粒子が形成していることがわかる。

また、(a)には製造者から提供された Table 2-1 で示す MA-ST-L のシリカ粒子径は 40~50nm が分散されており、(b)には同様にメタノールシリカゾルのシリカ粒子径 10~15nm が分散されている。Fig.2-6 で求めた流体力学的半径は 39.9nm、Fig.2-7 の緩和強度スペクトルから得た半径は 20~50nm の範囲であった。これらのシリカ粒子を核としてナノ粒子が大きく成長するのではないかと考えられていたが、見かけの流体力学的半径約 72~78nm は、シリカを加えない状態の Fig.2-5 の半径約 115~245nm のナノ粒子と比べて随分小さいことが分かる。製造者から提供された分散されたシリカ粒子は、分散のためのイオン物質が MTMS のシルセスキオキサンのナノ粒子成長に影響を及ぼしていると考えられる。一方で、酢酸を加えた後 10~20 分までの時間において、見かけの流体力学的半径と散乱強度の値が大きく増加している点は、同様の傾向が見られた。

Table 2-5 Apparent hydrodynamic radius and scattering intensity of MTMS dispersion silica sol

Table	$R_{H,app,0}$ (nm)	$R_{H,app,3h}$ (nm)	$R_{H,app,3h} / R_{H,app,0}$	$(R_{H,app,3h} / R_{H,app,0})^3$	I_0 (kHz)	I_{3h} (kHz)	I_{3h} / I_0
2-5(a)	57	65	1.1	1.5	7100	8200	1.2

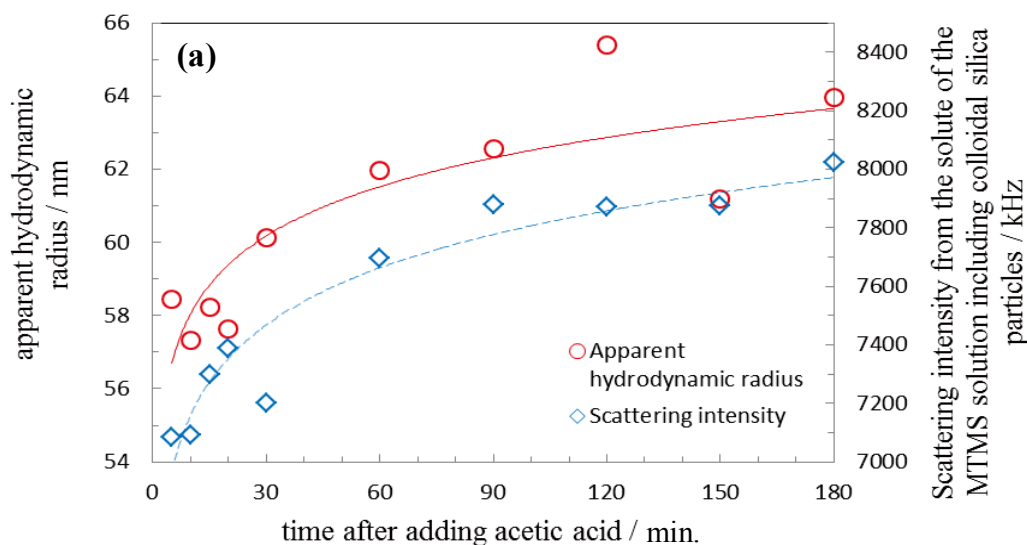


Table	$R_{H,app,0}$ (nm)	$R_{H,app,1h}$ (nm)	$R_{H,app,1h} / R_{H,app,0}$	$(R_{H,app,1h} / R_{H,app,0})^3$	I_0 (kHz)	I_{1h} (kHz)	I_{1h} / I_0
2-5(b)	56	74	1.3	2.3	5300	6300	1.2

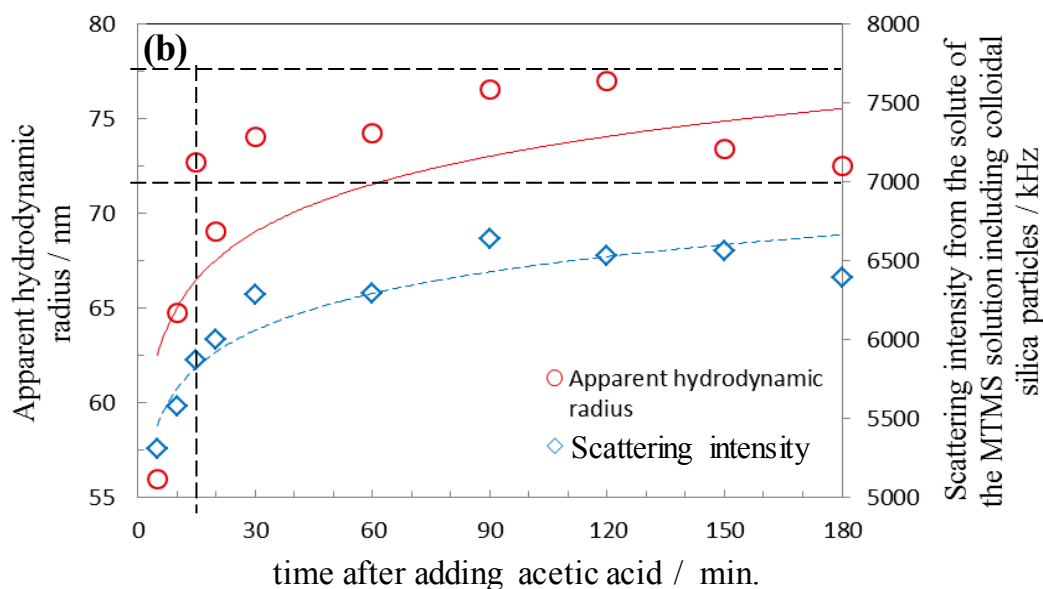


Fig.2-8 Apparent hydrodynamic radius and scattering intensity after addition of acetic acid to MTMS dispersion silica sol

4.) MTMS ズル液の FT-IR 測定

Fig.2-9 に MTMS 溶液に酢酸を加えた 5 分後からの IR 測定結果を示す。スムージング、ベースライン補正を行ったデータに対して、 1273cm^{-1} の Si-CH₃ 対称変角振動を基準ピークとして規格化し、Si-OH 伸縮振動(902cm^{-1})、Si-O-Si 伸縮振動(1106cm^{-1})のピーク強度の時間変化に注目した^(28, 29)。

MTMS 溶液に酢酸を含む溶媒を混合すると、時間経過に伴って Si-OH のシラノール基が減少し、Si-O-Si のシロキサン結合が増加している。室温においても加水分解と縮合反応の進行が見られた。図中に示した時間以降は 60 分後まで、スペクトルに大きな変化が見られなかった。

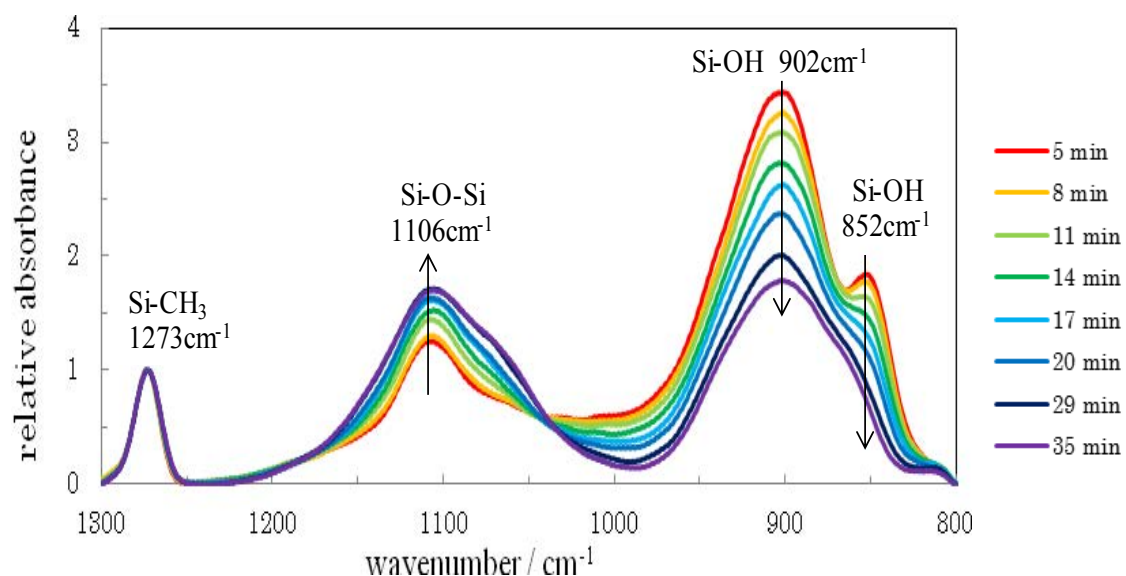


Fig.2-9 IR spectra of the MTMS solution after addition of acetic acid

Fig.2-10 は、基準ピーク強度に対するシラノール基、シロキサン結合のピーク強度の値の変化を示している。横軸に酢酸を加えてからの経過時間、縦軸には基準ピーク強度に対する各ピーク強度の割合を示した。

シラノール基のピークは約 20~30 分で概ね一定に、シロキサン結合のピークは約 20 分で概ね一定の値になっていることがわかる。つまり、加水分解によって MTMS のメトキシ基がシラノール基に変化する反応と、縮合反応によってシラノール基がシロキサン結合に変化する反応は同時進行で起こっていると推測できる。また、酢酸を加えることで 2 つのピーク強度が変化しており、室温でもゾル-ゲル反応が進行しているが、シラノール基成分のすべてがシロキサン結合の形成に寄与しているわけではないことを示唆している。

光散乱測定の結果を考慮すると、酢酸を加えてから概ね 10~30 分でゾル-ゲル反応による粒子が形成され、1 時間ほどで粒子が凝集した半径約 115~245nm のナノ粒子ができていると考えられる。

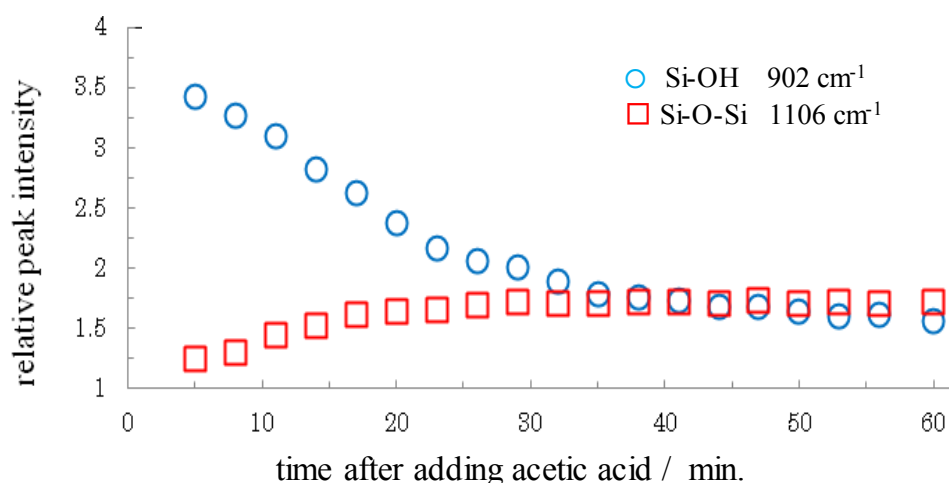


Fig.2-10 Time dependence of relative peak intensity of Si-OH and Si-O-Si

5.) コロイダルシリカを分散した MTMS ゴル液の FT-IR 測定

Fig.2-11 及び Fig.2-12 に粒径の異なる 2 種類のコロイダルシリカを用いたハードコートゾル液の IR 測定結果を示し、シリカ粒子の粒径の違いによる影響、シリカ粒子の有無による影響を調べた。2 種類の試料は光散乱測定に用いたゾル溶液と同じであり、Fig.2-11 及び Fig.2-12 の(a)のシリカ粒子は Table 2-1 で示す MA-ST-L であり、(b)のシリカ粒子はメタノールシリカゾルである。

スムージング、ベースライン補正を行ったデータに対して、 1273 cm^{-1} の Si-CH_3 対称変角振動を基準ピークとして規格化し、 Si-OH 伸縮振動 902 cm^{-1} 、 Si-O-Si 伸縮振動 1106 cm^{-1} のピーク強度の時間変化に注目した^(28, 29)。

光散乱測定の結果と同様に、酢酸を含むハードコート溶媒を MTMS 溶液に混合すると、室温においてもハードコートの反応の進行が見られた。

Fig.2-11(a)、(b)及び Fig.2-9 を見ると、シリカの粒径の違い、シリカの有無の違いによる IR スペクトルに大きな変化は見られなかった。また、図中に示した時間以降は 60 分後まで、スペクトルに大きな変化が見られなかった。

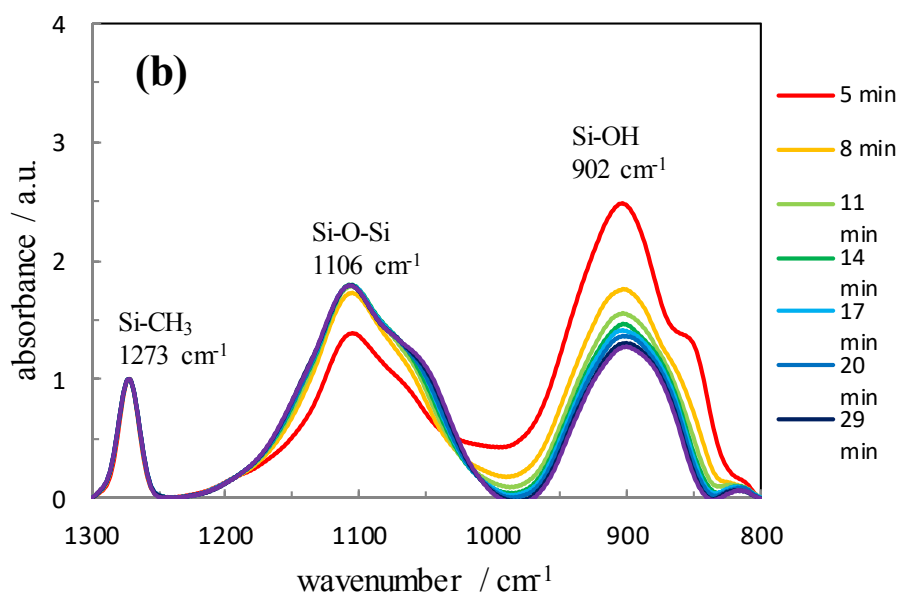
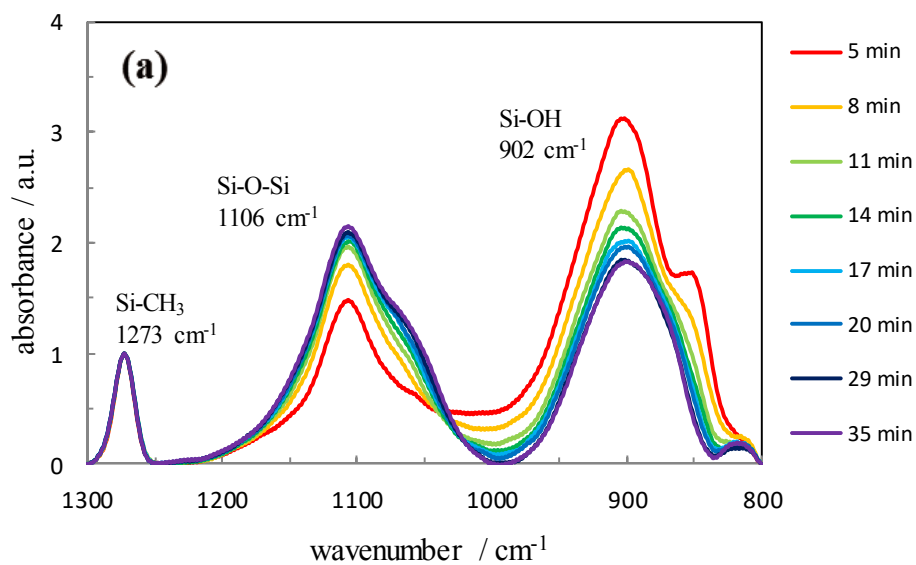


Fig.2-11 IR spectra of the MTMS solution containing silica particles

(a) large particles of MA-ST-L,

(b) small particles of Methanol Silica Sol

Fig.2-12 は、基準ピーク強度に対するシラノール基、シロキサン結合のピーク強度の値の変化を示している。横軸に酢酸を加えてからの経過時間、縦軸には基

準ピーク強度に対する各ピーク強度の割合を示した。(a)の結果からは、シラノール基のピーク変化は約 10~15 分で概ね一定に、シロキサン結合のピークは同じく約 10~15 分で概ね一定の値になっていることが分かる。同様に(b)の結果も、シラノール基ピーク変化は約 10 分で概ね一定に、シロキサン結合のピークも約 10 分で概ね一定の値になっていることが分かる。

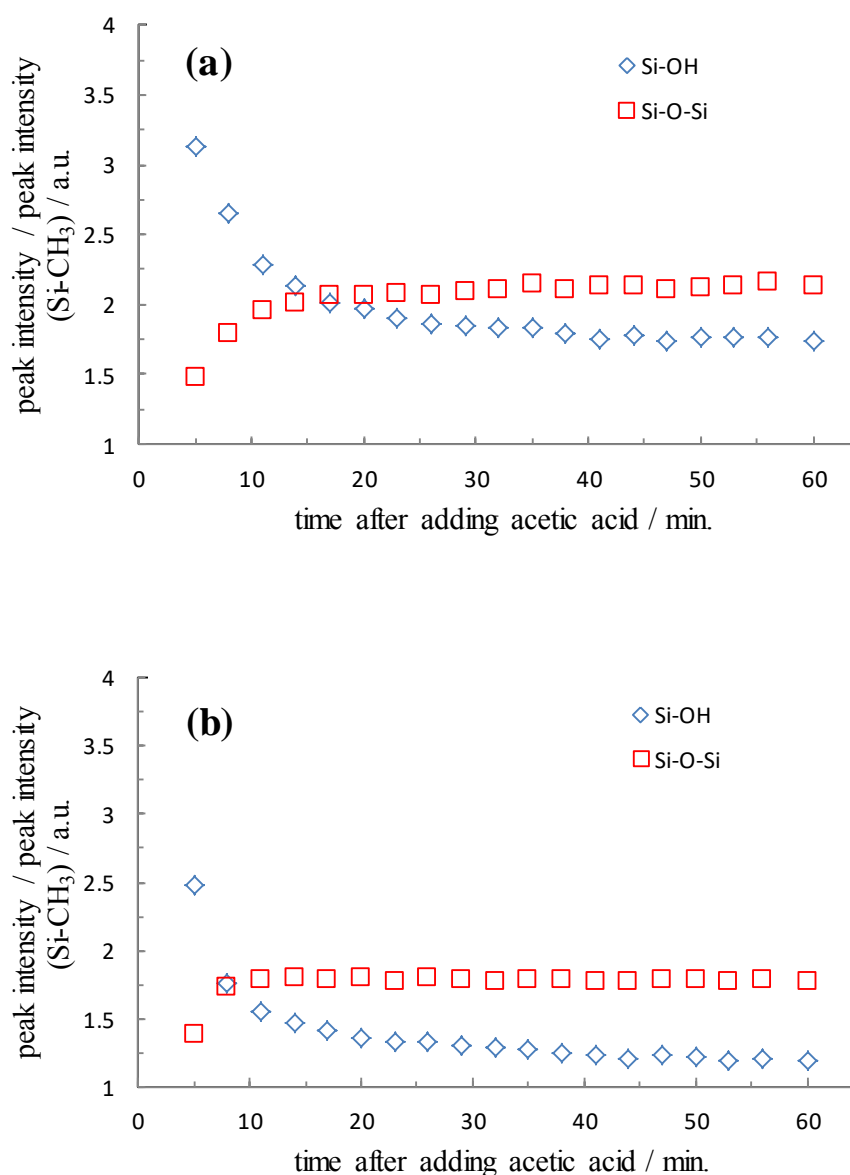


Fig.2-12 Relative peak intensity compared reference peak to Si-OH and Si-O-Si

(a) large particles of MA-ST-L,

(b) small particles of Methanol Silica Sol

Fig.2-12 の(a)、(b)及び Fig. 2-10 で示すように、測定ごとに異なっており、ハードコートゾル液では制御し切れていない要素があるため、再現性の高い結果を得るのは難しい。このことを考慮しても、シリカの粒径の違い、シリカの有無による IR スペクトルに大きな変化はなかったといえる。

6.) MTMS ゾル液の XRD 測定

Fig.2-13 に、室温における MTMS 粒子の成長を XRD 測定で示した⁽²³⁾。XRD パターンからは約 10°と約 23°の 2つのアモルファスハローの強度が、酢酸を加えた直後に増加している。ピーク強度は、Zhang らが約 100°C で加熱することで作製した MTMS ゲルのピークより弱い、室温で作製した MTMS ゲルのピークの形やピーク角度は、とても良く似ている^(30, 31)。したがって、Fig.2-13 の XRD パターンは、比較的高温の加熱によって作製した MTMS ゲルと、室温でゆっくりと成長した MTMS ゲルは基本的に同じ非晶質構造を形作ることを示唆している。

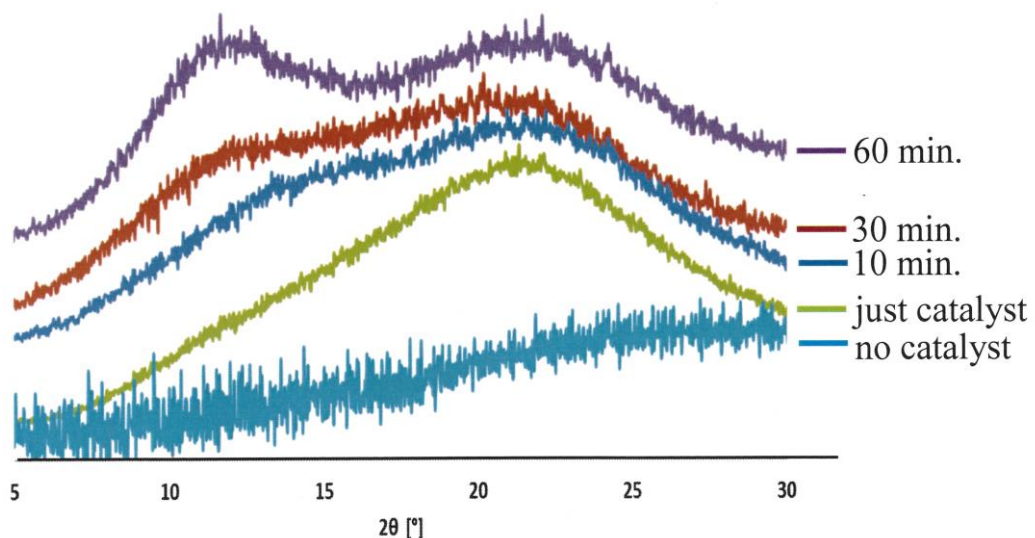


Fig.2-13 XRD patterns after addition of acetic acid to MTMS sol

7.) MTMS ゾル液の GPC 測定

Fig.2-14 は GPC 測定の結果を示している。MTMS ハードコートゾル液のゾル-ゲル反応初期における分子構造を確認するために GPC で分子量の測定を行った。

まず触媒を添加の有無に関係なく分子量 170 付近に強度が大きい MTMS に関すると考えられるピーク B が見られる。次に触媒を添加することで、そのピーク B より分子量の少ない位置の谷ピーク A が浅くなっているのが見られる。これは MTMS が加水分解反応により分子量の少ないシラノールが生成されていると考えられる。

また、ピーク B の肩に分子量 200~300 程度のピーク C が出現しているのが見られる。これは MTMS がシルセスキオキサンのダイマー、トリマー、テトラマーの分子と考えられる。Kuniyoshi らによる報告では GPC 測定によってテトラマー形成が時間経過で起こることが確認されている⁽³²⁾。

さらに分子量 600~1000 付近にピーク D が出現し始めるが、まずシルセスキオキサンのテトラマー分子が形成された後、徐々にヘキサマーなどのオリゴマー分子が形成されていると考えられる。ピーク D はヘキサマー分子の代表的な構造のかご型シルセスキオキサンと思われるが、本実験では必ずしもかご型シルセスキオキサンが形成している確認はとれていなく、ゾル-ゲル反応における分子量 600~1000 辺りに様々なオリゴマー分子構造のランダム型シルセスキオキサンの成長のピーク過程があると考えられる。

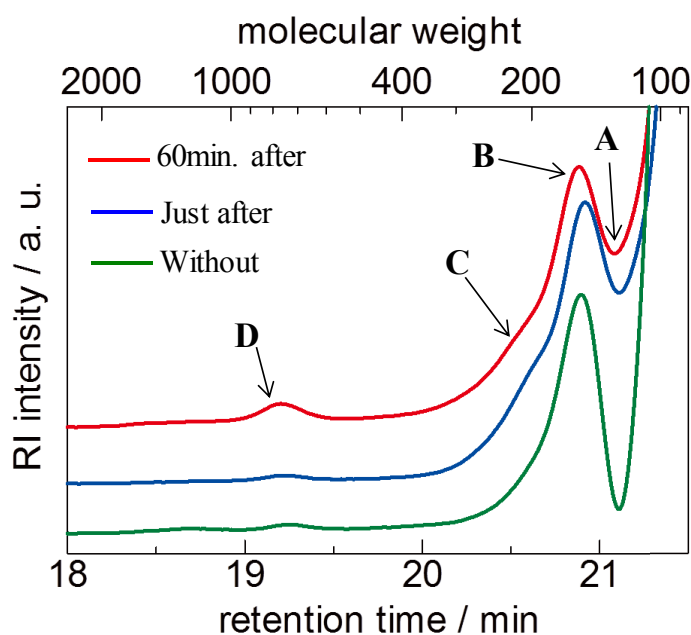


Fig.2-14 GPC curves of MTMS after adding acetic acid

2-4. 結論

溶液中の MTMS は、DLS 測定の結果から溶液に酢酸を添加することで、室温においてポリシルセスキオキサンナノ粒子が MTMS 溶液中で形成されていることを示している。また SLS・DLS 測定の結果から流体力学的体積増加に対するモル質量増加の割合が小さいことが分かり、成長したポリシルセスキオキサンナノ粒子の内部の密度が低い構造を取っていることが明らかになり、Zhang らにより報告されたシルセスキオキサンからなるゲル密度は、非晶質シリカの 2.2g/cm^3 より非常に低い 1.22g/cm^3 の低密度の構造を取っていることと一致している⁽²⁵⁾。

SLS・DLS 測定や IR 測定、XRD 測定、GPC 測定の結果から、室温において MTMS 溶液に酢酸を添加した直後に、加水分解によりシラノール基の Si-OH が急速に増加し、同時に縮合反応によるシロキサン結合の Si-O-Si のシルセスキオキサンも急速に増加している。加水分解によって MTMS のメトキシ基がシラノール基に変化する反応と、縮合反応によってシラノール基がシロキサン結合に変化する反応は同時進行で起こっている。

その後シラノール基は徐々に減少し 10~20 分程度でゆっくりと概ね一定の値に変わり、逆にシロキサン結合のシルセスキオキサンは徐々に増加し 10~20 分程度でゆっくりと概ね一定の値にかわる。触媒を添加後の数十分の短時間でシロキサン結合の縮合反応の速度が遅くなり、シルセスキオキサンの成長が抑制され概ね半径 115~245nm、程度の大きさでナノ粒子が形成されていると考えられる。

つまり、室温において MTMS 溶液は、触媒を添加することで加水分解と同時に縮合反応によりオリゴマーシルセスキオキサンが形成され、ポリシルセスキオキサンへと成長していく。さらに重縮合反応によりポリシルセスキオキサンが凝集しナノ粒子が形成されていく。しかし、全ての MTMS がシラノール基となりシロキサン結合によるシルセスキオキサンナノ粒子のゾル液になるわけではなく、ナノ粒子は MTMS 溶液中に初期段階のシラノールやシロキサンと、低分子量のシルセスキオキサンが混在するゾル液中に分散した状態で存在すると考えられる。

また、酢酸を加えた数十分後には反応が遅くなり、一定の値で反応が止まってしまう現象が測定された。加水分解反応と重縮合反応は同時進行していく逐次反応と競争反応であり^(6, 7)、触媒反応における酸と塩基のバランスが溶液の平衡に

関係しており⁽¹⁶⁻²¹⁾、ハードコート溶液は反応が安定した平衡状態のゾル溶液であるといえる。

Fig.2-15 に以上の結論から、MTMS を用いたシルセスキオキサンを前駆体とするハードコートゾル液の形成過程をイメージで示す。

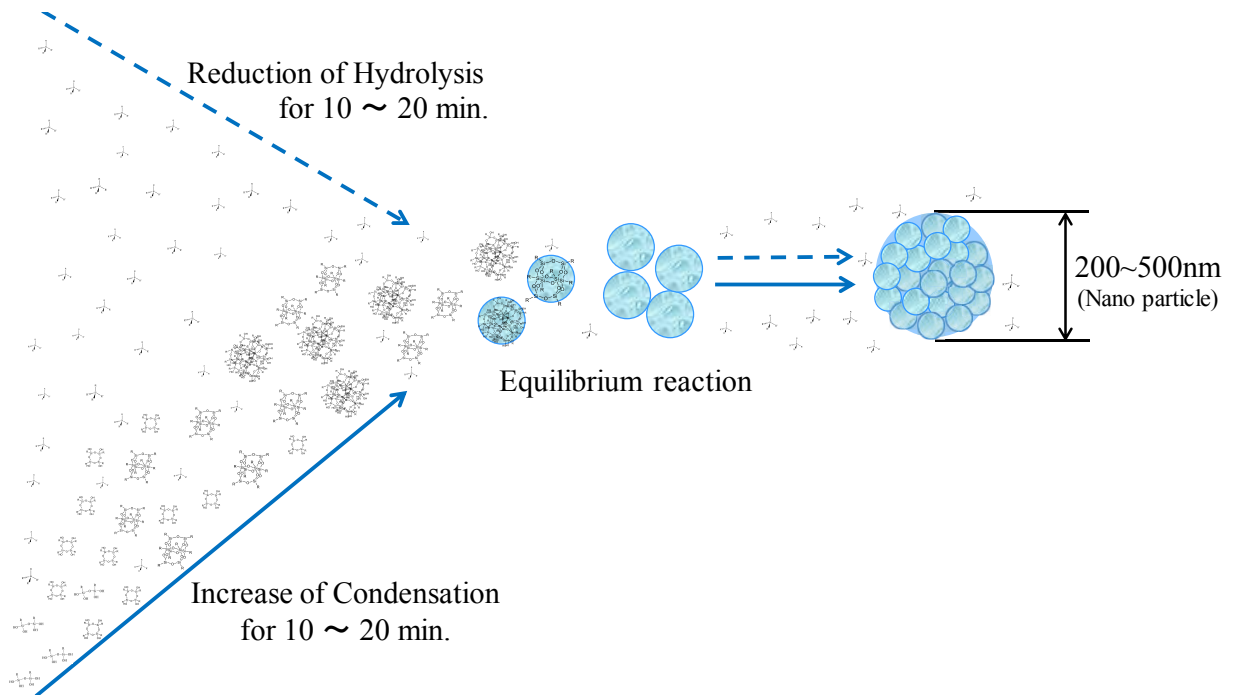


Fig.2-15 Image of hydrolysis and condensation for MTMS to Nano-particle

2-5. 参考文献

- (1) 矢澤哲夫 監修, プラスチックハードコート材料の最新技術, シーエムシー出版, (2014)
- (2) 井出文雄 監修, プラスチックハードコート応用技術, シーエムシー出版, (2008)
- (3) 作花濟夫, ゾル-ゲル法の応用, アグネ承風社, (2007)
- (4) 作花濟夫 監修, ゾル-ゲル法応用の展開, シーエムシー出版, (2008)
- (5) 作花濟夫, ゾル-ゲル法の科学, アグネ承風社, (2010)
- (6) K. D. Keefer, *Better Ceramics Through Chemistry*, Ed. by C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, p15-24, Elsevier, (1984)

- (7) J. J. van Beek, D. Seykens, J. B. H. Jansen and R. D. Schuiling, *J. Non-Cryst. Solids* **134**, 14, (1991)
- (8) 伊藤真樹 監修, シルセスキオキサン材料の化学と応用展開, シーエムシー出版, (2013)
- (9) *Shin-Etsu Silicone*, Catalog, 2015.12①3.M.G., 2010.11/2015.3⑦2.B.P.
- (10) *Dow Corning Toray*, Catalog, **2**, 2008.10, 30W. IT
- (11) M. Sychov, Y. Nakanishi, E. Vasina, A. Eruzin, S.Mjakin, T. Khamova, O. Shilva and H. Mimura, *Chem. Lett.* **44**, 197, (2014)
- (12) C. R. Kim, T. Uemura and S. Kitagawa, *Chem. Lett.* **43**, 1749, (2014)
- (13) A. Mehri and H. Kochkar, *Chem. Lett.* **43**, 1487, (2014)
- (14) K. Suzuki, K. Kajihara and K. Kanamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 765, (2014)
- (15) L. He, D-D. Liu, B-B. Wang and N. Liu, *Chem. Lett.* **43**, 579, (2014)
- (16) J. M. Antonucci, S. H. Dickens, B. O. Fowler, N. H. K. Xu and W. G. McDonough, *J. Res. Natl. Inst. Stan.* **110**, 541, (2005)
- (17) M. C. B. Salon and M. N. Belgacem, *Colloids Surface A*, **366**, 147, (2004)
- (18) F. D. Osterholtz and E. R. Pohl, *J. Adhes. Sci. Technol.* **6**, 127, (1992)
- (19) M. C. B. Salon, P. A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi and M. N. Belgacem, *Colloids and Surfaces A*, **312**, 83, (2008)
- (20) S. Altmann and J. Pfeiffer, *Monatsh. Chem.* **134**, 1081, (2003)
- (21) T. Hooshmand, R. van Noort and A. Keshvad, *Dent. Mater.* **20**, 635, (2004)
- (22) D. Schafer, *J. Physique Colloque*, **50**, 121, (1989)
- (23) H. Ando, M. Suzuki, R. Muramatsu, M. Nakazawa, Y. Matsuda and S. Tasaka, *Chem. Lett.* **44**, 1711, (2015)
- (24) 日本化学会編, 化学便覧 基礎編II 改定 5 版, 丸善出版 (2004)
- (25) Z. Zhang, Y. Tanigami, R. Terai, H. Wakabayashi and S. Sakka, *J. Phys. Chem. B* **101**, 1328, (1997)
- (26) 高感度示差屈折計 DMR-3000 取扱説明書, 大塚電子
- (27) 柴山充弘, 佐藤尚弘, 岩井俊昭, 木村康之 編著, 光散乱法の基礎と応用, 講談社, (2014)

- (28) S. Amoriello, A. Bianco, L. Eusebio and P. Gronchi, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **58**, 209 (2011)
- (29) F. Neville and A. Seyfaee, *Langmuir*, **29**, 14681, (2013)
- (30) Z. Zhang, H. Wakabayashi and T. Akai, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **12**, 153, (1998).
- (31) Z. Zhang, Y. Tanigami, R. Terai, and H. Wakabayashi, *J. Non-Cryst. Solids* **189**, 212, (1995)
- (32) M. Kuniyoshi, M. Takahashi, Y. Tokuda and T. Yoko, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **39**, 175, (2006)

第3章 T単位シロキサン構造から得られる シルセスキオキサンによるハードコート形成

3-1 緒言

第2章でゾルの初期過程について調べ、ハードコートとして成膜できる条件は、溶液においてシルセスキオキサンのナノ粒子がゾルとなり、これが光の波長より十分小さいところで粒子の成長した状態を保つことが重要であることが示された。

Fig.3-1 に示すように、一般にゾル-ゲル法におけるハードコート形成プロセスは、(1)メチルトリメトキシシラン(MTMS)などの T 単位構造のアルコキシシランにアルコールと純水と触媒の酸を加えてハードコートのゾル溶液を調製、(2)室温で加水分解と縮合反応を進行させ、ポリシルセスキオキサンの凝集したナノ粒子を含むハードコートのゾル溶液の形成過程、(3)ゾル溶液を基板上に塗布して湿潤ゲルとして、MTMS のゾル溶液を構成するアルコール、純水、酢酸を蒸発させ乾燥ゲルとし、熱処理することで硬化成膜からなる⁽¹⁻⁵⁾。本章では(3)のゾル溶液からハードコートの形成までの過程とその構造を議論する。

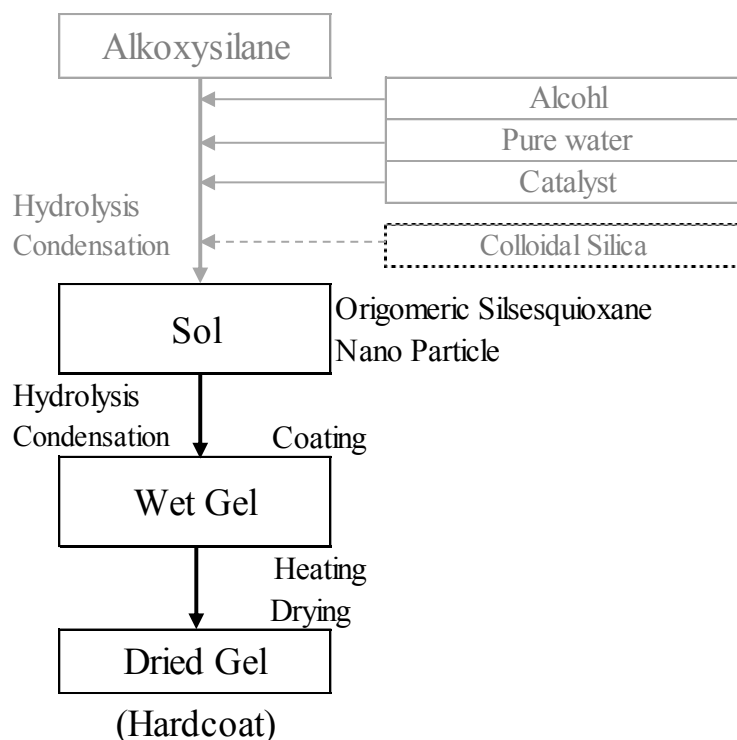


Fig.3-1 Hardcoat process of Sol-gel method

ゾル-ゲル法による従来の考え方は低温でガラスを生成させることが目的であり、低温といっても数百°Cもの温度があり、プラスチック表面上にガラスの皮膜を形成することは、プラスチックにとって耐え難い高温である。古くは塗布された湿潤ゲルを加熱処理することによって、重縮合反応でシリカの SiO_2 がマトリックス状に広がりハードコートを形成していくと考えられていた⁽⁶⁾。

近年では、加熱処理温度 150°C以下で処理されたハードコートを形成する低温合成法がある。低温合成法は出発溶液中で室温に近い低温で加水分解、縮合反応を起こさせてできるゾル溶液を耐熱性の低い材料、例えばプラスチック基板に微細構造の、多孔質ゲル、有機分子分散ゲル、無機有機複合体ゲルなどで、プラスチック表面へのハードコートとして使用されている⁽¹⁻⁵⁾。

特にポリカーボネート(PC)は透明で耐衝撃性や加工成形性に優れ、ガラスより軽いことから、自動車用や新幹線用などの車両の窓ガラスに代わるプラスチック窓として需要が高まっている⁽⁷⁾。しかし、PCのガラス転移温度は 147°Cであり⁽⁸⁾、比較的低温で行われている 120°C~130°C による熱硬化過程もプラスチックの耐熱性を考慮すると力学的に不安定である。したがってプラスチックへのハードコートは、より低温での硬化で、ハードコート表面硬度と耐久性が求められる。

ハードコートに要求される主要な機能を、屋外で使用される自動車用の窓に絞り挙げると、PC窓の耐擦傷性の向上、耐候性の向上、耐溶剤性などであり、交通安全面から法律による厳格な安全基準が定められている^(9, 10)。

ゾル-ゲル法はアルコキシドの加水分解、縮合反応を利用したハードコートの構築の基となる溶液反応である。調製された MTMS のゾル液の構成は、加水分解されたシラノール基 Si-OH から、縮合反応によりシロキサン結合 Si-O-Si のシルセスキオキサンのオリゴマー粒子に成長し、オリゴマーが凝集してポリシルセスキオキサンのナノ粒子を形成していく⁽¹¹⁾。

しかし、MTMS の全てが成長してナノ粒子に成長するわけではなく、酢酸を加えた数十分後には反応が遅くなり、一定の値で反応が止まってしまう現象が測定され、加水分解と縮合反応の進行が溶液の濃度と酸と塩基のバランスに依存する平衡状態であることが多く報告されている⁽¹²⁻¹⁸⁾。第 2 章では、ゾル溶液の組成は MTMS のシラノールやシロキサン、シルセスキオキサン分子、シルセスキオキサンのオリゴマーが凝集したポリシルセスキオキサンのナノ粒子、それと触媒の酢

酸、アルコール、純水が一定の割合で混在した状態にある。これが MTMS のハードコートの前駆体となるゾル溶液であることが示された。

工業的に生産されているハードコートは、必要に応じた硬さや機能を付加したハードコート溶液が要求される。その一つにハードコート前駆体溶液に数種類のアロキシシランを調合し、硬さの調整、可撓性の付与などを行っている。

Medda と Kundu は、テトラエトキシシランとメチルトリエトキシシランで PC 板に 2H の鉛筆と同じ硬度の塗膜を作製している⁽¹⁹⁾。MTMS と 3-グリシジルメトキシトリメチルシランの組み合わせは、早い縮合とゆっくりとした開環反応でクラックのないゲル塗膜を得ている良い例であり⁽²⁰⁻²³⁾、T 単位構造のアロキシシランは架橋された三次元ゲルを形成するだけでなく、様々なシルセスキオキサン合成のための前駆体ができる⁽²²⁻²⁶⁾。

酸加水分解による非加水分解性 $\text{CH}_3\text{-Si}$ 結合を有するメチルトリエトキシシラン(MTES)、および関連する $\text{R-SiO}_{3/2}$ は、結晶性または複雑な T 単位構造を有するアモルファスなシルセスキオキサンに三官能性モノマーの重縮合につながる。ハードコート前駆体溶液の合成には MTMS や MTES、テトラエトキシシラン(TEOS)、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTS)が組み合わせられて使用されている⁽²⁷⁻³¹⁾。

そこで、前駆体溶液に MTMS だけでなく 3 官能性の T 単位とエポキシ基を持ち、架橋反応、及び相溶化することができる GPTS についても、そのハードコートの特性を調べる。また、工業的に使用されている市販ハードコート溶液(DOKEN 社製) SARCoat[®] SCH720 のポットライフ特性についても議論する。

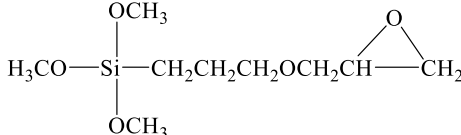
3-2. 実験

3-2-1 使用した試薬

メチルトリメトキシシラン(MTMS)は Gelest 社の製品、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTS)はチッソ社の製品である。メタノール、1-プロパノール、酢酸、アセトン、トルエン、臭化カリウム(赤外分光測定用)は和光純薬工業社から購入した。純水は、Millipore 社の Direct-Z 3UV によって精製されたものを使用している。

Table 3-1 に MTMS と GPTS の構造を示す。

Table 3-1 Chemical structure of MTMS and GPTS

	Chemical Formula	Chemical Structure
MTMS	$C_4H_{12}O_3Si$	$ \begin{array}{c} OCH_3 \\ \\ CH_3 - Si - OCH_3 \\ \\ OCH_3 \end{array} $
GPTS	$C_9H_{20}O_5Si$	$ \begin{array}{c} OCH_3 \\ \\ H_3CO - Si - CH_2CH_2CH_2OCH_2CH - CH_2 \\ \\ OCH_3 \end{array} $ 

3-2-2 ハードコート試料の作製方法

1.) ハードコート試料の作製

2 章と同じ試薬の MTMS、メタノール、純水、酢酸を混合させ、アイスバスにて 3 時間攪拌してゾル液を調製した。このゾル液をシリコンウエハーに塗布した湿潤ゲルを、各温度で熱処理を施して測定試料とした。

Table 3-2 に示す比率で、MTMS と GPTS を配合し、アイスバス中で攪拌して合成した前駆体溶液を用いてハードコートの試料を作製した。

Table 3-2 The formation of Hardcoat by various MTMS:GPTS mixing ratio

	MTMS : GPTS (Mixing ratio)					
	1:0	8:1	3:1	1:1	1:8	0:1
The formation of Hardcoat	Good	Good	Good	N.G.	N.G.	N.G.

Fig.3-2 に、それぞれの IR スペクトル結果を示す。MTMS が主となる配合割合においてハードコートが形成され、MTMS の架橋したネットワークに GPTS が取りこまれることで可撓性の付与されたハードコートが形成されることが考えられる。GPTS が主となる場合にはハードコートは形成されなかった。またハードコートの硬度が上がりすぎるとクラックが発生することが考えられ、MTMS:GPTS を 8:1 とした。

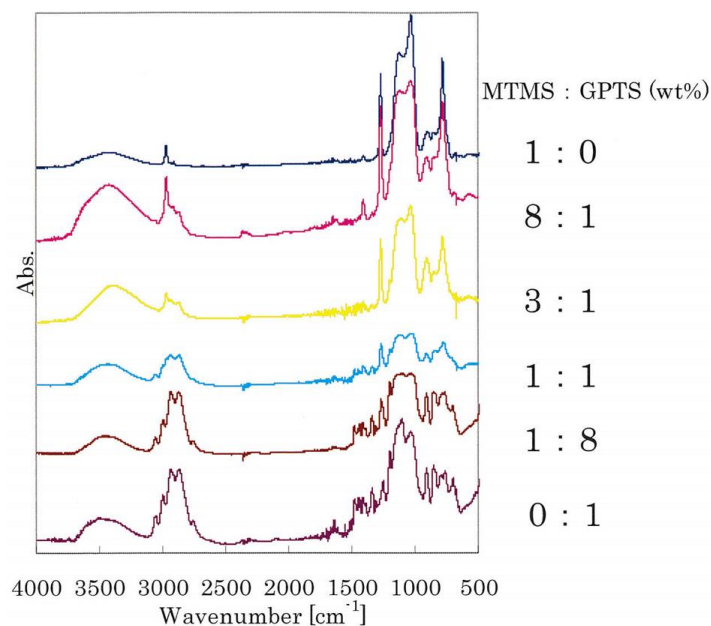


Fig.3-2 FT-IR spectra for precursors solution prepared from various ratio

3-2-3 測定方法および測定

1.) 鉛筆硬度試験

Fig.3-3 に示すような、シリコンウエハーに塗布形成したハードコートの表面硬度を確認するための器具を自作した。鉛筆硬度試験の JIS 規格(K5600-5-4)に従って実験を行い、鉛筆は Uni 鉛筆（三菱鉛筆社製）の 2B から 9H を使用した。

測定は鉛筆を試料に対して 45°に固定し、上方より 750g の重さかけることで硬度試験を行った。作製したハードコートのゾル液をシリコンウエハー基板に塗布後、40°C、60°C、90°C、120°Cの熱処理温度で、それぞれ 1 時間の熱処理を行った試料を用いた。

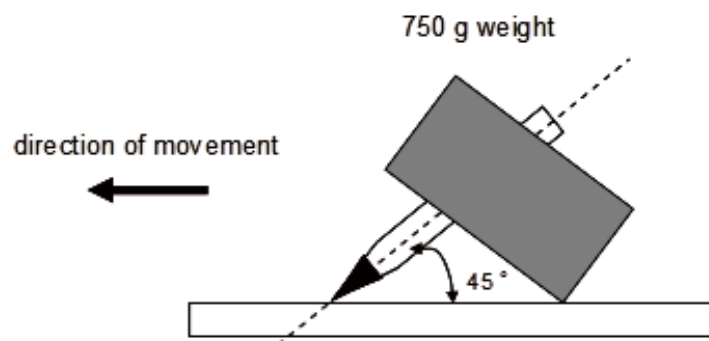


Fig.3-3 Pencil hardness test

2.) 浮沈法による密度測定

ハードコート密度を調査するために浮沈法を行った。まずゲーリュサック瓶（比重瓶）の空の重量および水を充填させた時の重量を測定した。この時それぞれの質量を M_0 、 M_1 とする。試料は MTMS のゾル液を用いて作製した 5-10 μm のハードコートの膜を水の上に浮かべ、浮くか沈むかを調査した。その後沈むことを確認し、ヨウ化カリウム水溶液を調製し、浮沈法を行った。この時調製したヨウ化カリウム水溶液は、おおよそその密度は室温 20 $^{\circ}\text{C}$ において濃度 50%で 1.54572 g/cm^3 である。ハードコートの膜がビーカーの中央で浮かぶ時の水溶液を比重瓶に充填させ重量を測定する。この時の重量 M_2 とする。液の密度 ρ の算出には以下の式を用いて行った。

$$\text{液の密度 } \rho = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \times 0.9982 \text{ (20}^{\circ}\text{C における純水の密度)}$$

3.) ゲル分率測定

シリコンウエハーに塗布した湿潤ゲルを 100 $^{\circ}\text{C}$ の加熱温度で、加熱処理時間を 5 分間、10 分間、30 分間、60 分間行い、作製した試料の重さをそれぞれ測定し、加熱処理後の試料を 1-プロパノールに 30 分浸漬した後に、1-プロパノールを蒸発させ再び重さを測定した。ゲル分率の算出には以下の式を用いた。

$$\text{ゲルの分率} = \frac{\text{ゲルの重量}[\text{mg}]}{\text{全体の重量}[\text{mg}]} \times 100$$

4.) 赤外分光測定 (FT-IR 測定)

シリコンウエハーに塗布形成したハードコートを調査するために、フーリエ変換赤外分光計 FT-IR4100（日本分光社製）を用いて透過型、反射型にて IR 測定を行った。600 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理した試料においては、ハードコート溶液をアルミ蒸着基板に塗布し、ダイヤモンドセルを用いて測定を行った。測定条件は測定範囲：500~4000 cm^{-1} 、分解能：2.0 cm^{-1} 、積算回数：32 回である。

5.) X線回折測定 (XRD 測定)

シリコンウエハーに塗布形成したハードコート表面構造を調査するために、MiniFlex300 (リガク社製) を用いて XRD 測定を行った。X線光源として $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、管電圧 30kV、管電流 30mA、サンプリング幅: 0.020° 、スキャンスピード: $2.000^\circ/\text{min}$ 、測定範囲 $5\text{-}40^\circ$ で行った。

6.) 電界放射型走査電子顕微鏡観察 (FE-SEM 観察)

シリコンウエハーに塗布形成したハードコート表面構造を観察するために、JSM-7001F (日本電子社製) を用いて FE-SEM 観察を行った。シリコンウエハーに塗布したハードコートのゾル液を室温にて終夜自然乾燥させ、硬化したゲル状態のハードコートを測定試料とした。

7.) 原子間力顕微鏡観察 (AFM 観察)

シリコンウエハーに塗布形成したハードコート表面形状を観察するため、SPM-9500J2 (島津製作所社製) を用いて AFM 測定を行った。測定試料は、FE-SEM 観察に用いた試料と同じ方法で作製した。走査範囲と走査速度は、 $1\times 1\mu\text{m}^2$ のとき 1Hz、 $3\times 3\mu\text{m}^2$ のとき 0.5Hz で行い、Z レンジ: $\times 1$ 、ダイナミックモードにて観察を行った。カンチレバーは厚さ: $4\mu\text{m}$ 、長さ: $125\mu\text{m}$ 、幅: $30\mu\text{m}$ 、コンタクトフォース: 42N/m 、共振振動数: 320kHz の NCHR-20 (Nano World 社製) を使用した。

3-3 結果と考察

3-3-1 MTMS を用いたハードコートの物性評価

1.) ハードコートの表面硬度

Fig.3-4 に、鉛筆硬度試験による MTMS のハードコートの物性評価の結果を示す。鉛筆硬度試験から 90°C 以上の熱処理温度で、1時間の熱処理を施すことで 4H 以上の表面硬度が達成され、 120°C の熱処理温度で 5H の表面硬度のハードコートが合成されたことを確認した。熱処理温度によって表面硬度は上昇し、 60°C 以下の温度ではあまり実用性に富む表面硬度は実現されなかった。しかし、長時間の

熱処理で表面硬度はさらに上昇することが予想できる。また、シリカ微粒子を混合することによっても表面硬度が上昇することが報告されている⁽³²⁾。

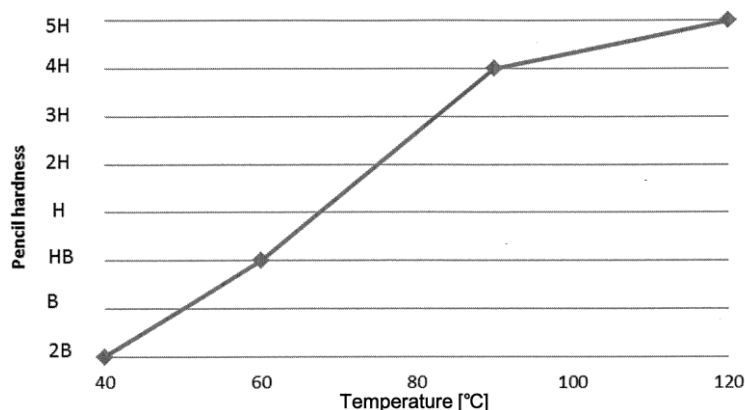


Fig.3-4 Pencil hardness of Hardcoat each heating temperature

2.) ハードコートの密度測定

Fig.3-5 に 90°C、120°C、150°Cの加熱処理における浮沈法の結果を示す。90°C、120°Cの熱処理でハードコートの膜は時間経過によって密度が上昇する傾向があった。また 150°Cでは、90°Cと 120°Cよりも密度が小さい値となっており、これは溶媒の急な蒸発によって、空孔を生じるためであることが考えられる。いずれにしても、温度 90~150°C、硬化時間 1~50 時間で、ハードコート密度は 1.29~1.31g/cm³程度で非晶質シリカの 2.2g/cm³より非常に低く、Zhang らにより報告されたシルセスキオキサンからなるゲル密度 1.22 g/cm³と同等であった⁽³³⁾。

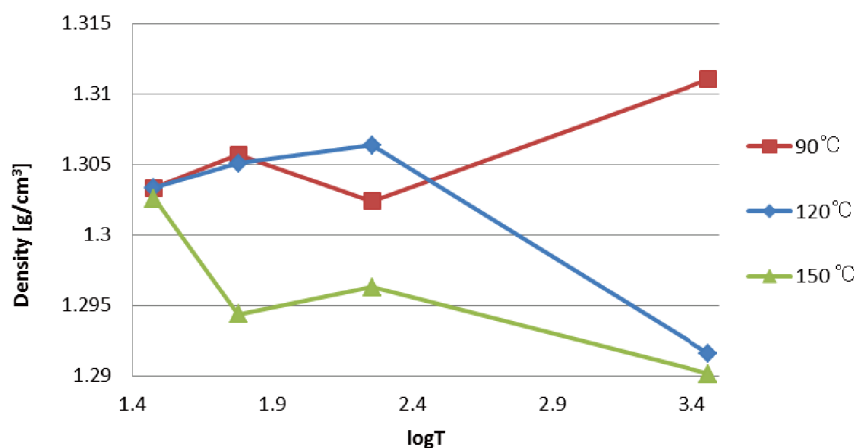


Fig.3-5 Density of Hardcoat at heating time of each heating temperature

3.) ゲル分率測定

Fig.3-6 に、シリコンウエハーに塗布した湿潤ゲルの、100°Cの加熱温度で各加熱処理時間の5分間、10分間、30分間、60分間におけるゲル分率測定により求めた値を示す。加熱処理時間を増すにしたがい、見かけのゲル分率は60分間で概ね100%に近づき、60分間を加熱処理時間とした。十分に架橋させるには長い加熱時間を必要とする。言い換えれば長い加熱時間を掛ければ架橋が進み、低温での膜の形成の可能性を示唆している。

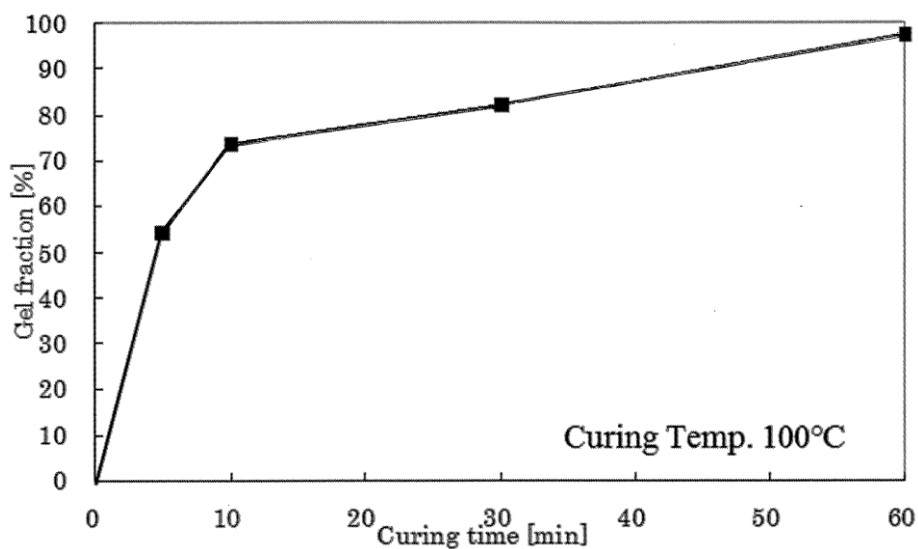


Fig.3-6 Gel fraction of Hardcoat by heating time

3-3-2 MTMS を用いたハードコート of 構造解析

1.) FT-IR 測定による構造解析

MTMS のハードコート of 構造を評価するために、MTMS のゾル液をシリコンウエハーに塗布した湿潤ゲルを室温(r.t)にて5分間自然乾燥させた後、さらに60分間乾燥した試料と、60°Cと90°Cで60分間加熱処理した試料と、アルミ蒸着基板に塗布して600°Cで60分間加熱処理した試料を、60分間室温に放置した後にIR測定を行った。

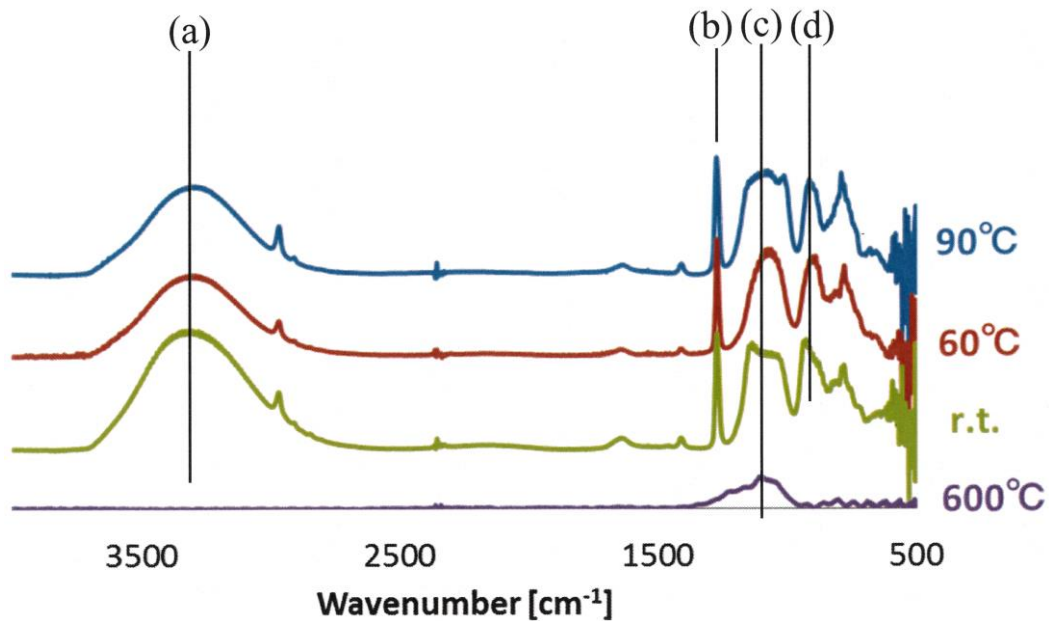


Fig.3-7 FT-IR spectra for hardcoat at various cure temperature

Fig.3-7 に FT-IR 測定の結果を示す。(a)の 3400cm^{-1} 辺りのブロードピークの IR スペクトルは純水、アルコールの OH に帰属され、(b)の 1273cm^{-1} の強いピークは MTMS の側鎖の Si-CH₃ の IR スペクトルを示し、(c)の 1100cm^{-1} 辺りのピークはシロキサン結合の Si-O-Si の IR スペクトルの 1106cm^{-1} に帰属され、(d)の 900cm^{-1} 辺りのピークはシラノール基の Si-OH の IR スペクトルの 902cm^{-1} に帰属される。グラフを見る限り室温(r.t.)においても、加熱処理温度の 60°C 、 90°C においても、IR スペクトルに大きな差は見られなかった。これは室温においてもハードコートが形成されることを意味している。

600°C の高温で加熱処理した場合は、(c)の 1100cm^{-1} 付近のブロードピークのみとなり、MTMS 由来の Si-CH₃ およびシラノール基に相当する辺りの IR スペクトルが消失しており、アモルファスシリカとなったことがわかる。

2.) XRD 測定による構造解析

Fig.3-8 に XRD の測定結果を示す。IR 測定と同様に熱処理乾燥した試料を用意して、XRD 測定を行った。 600°C の高温で加熱処理した場合を除いて、そのほかの試料では2つのブロードピークが見られ、それぞれ低角側 10° 付近、高角側 23°

付近に出現した。乾燥したハードコートは乾燥ゲルもある程度秩序のある構造が構築されており、低角側のピークにおける比較的強い回折ピークが観測された。室温で自然乾燥した場合においても、ゾル-ゲル法で加熱処理を施した試料同様のスペクトルを得ることができた。これは室温において湿潤ゲル中で、既にハードコートの構造が形成されていることを示唆する結果となった。これらのピークの帰属は、低角側のピークは四量体などによる分子、高角側は Si-O-Si からなるアモルファスシリカのピークに由来するものであると S.L.B.Lana らによって報告されている⁽³⁴⁻³⁷⁾。

一般にゾル-ゲル法においてハードコートは加水分解、縮合、架橋という一連の反応によって三次元的に広がっていくモデル図が考えられている。しかし、室温による XRD において低角側のピークから、既にある程度の秩序構造の構築があると考えられる。

Fig.3-8 の XRD パターンは、MTMS 溶液にゾル-ゲル反応における触媒の酢酸を添加した MTMS の初期段階の加水分解、縮合反応により成長する過程を、室温において XRD 測定したパターン (Fig.2-13) の結果と、とても良く似ている。MTMS の調製されたハードコートのゾル溶液と、そのゾル溶液を塗布した湿潤ゲルも、湿潤ゲルを室温で自然乾燥させた乾燥ゲルも、比較的高温の 60°C、90°C で加熱処理したハードコートの乾燥ゲルも基本的に同じ非晶構造を形作っていることを示唆している。すなわち、ハードコートは溶液の段階から既に同じ密度の非晶構造を形成している。

600°C の加熱処理の場合、低角側のピークは消失し、高角側のみのピークが観測された。IR 測定結果と比較すると、これはアモルファスシリカと考えられる。さらに低角側のピークの消失は IR 測定で見られた MTMS の Si-CH₃ の消失と関連付けられる。つまり 600°C の加熱処理によって MTMS が分解し、Si-O-Si のアモルファスシリカになったと考えられる。

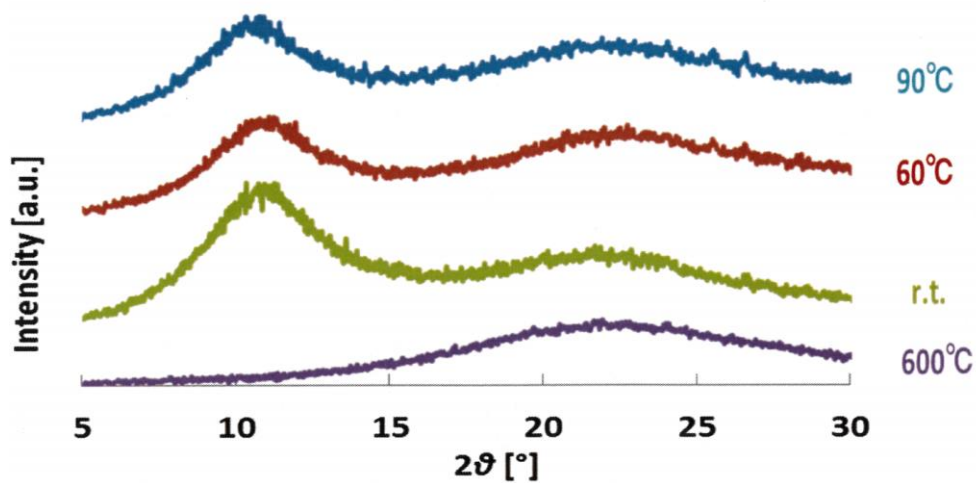


Fig.3-8 XRD pattern of MTMS Hardcoat at various temperature

3.) FE-SEM による構造の観察

Fig.3-9 に FE-SEM 観察による画像を示す。シリコンウエハーに塗布したハードコートゾル液をシリコンウエハーに塗布し、室温にて終夜自然乾燥させ、硬化したゲルのハードコート試料の表面構造の FE-SEM 観察を行った。ハードコートは空隙のある表面構造を有していることがわかり、ハードコート膜の低い密度と一致している。

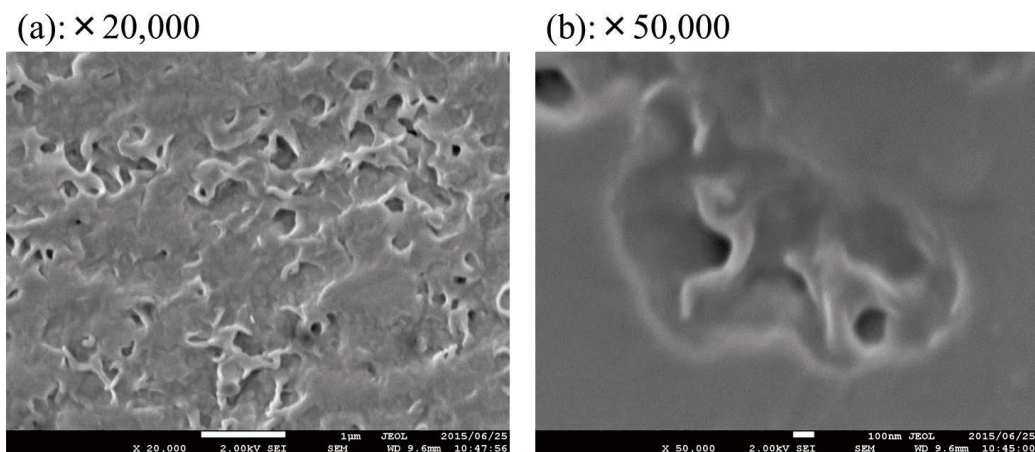


Fig.3-9 FE-SEM images of the Hardcoat on a silicon wafer

(a) The white bar in the figure indicates 1 μm

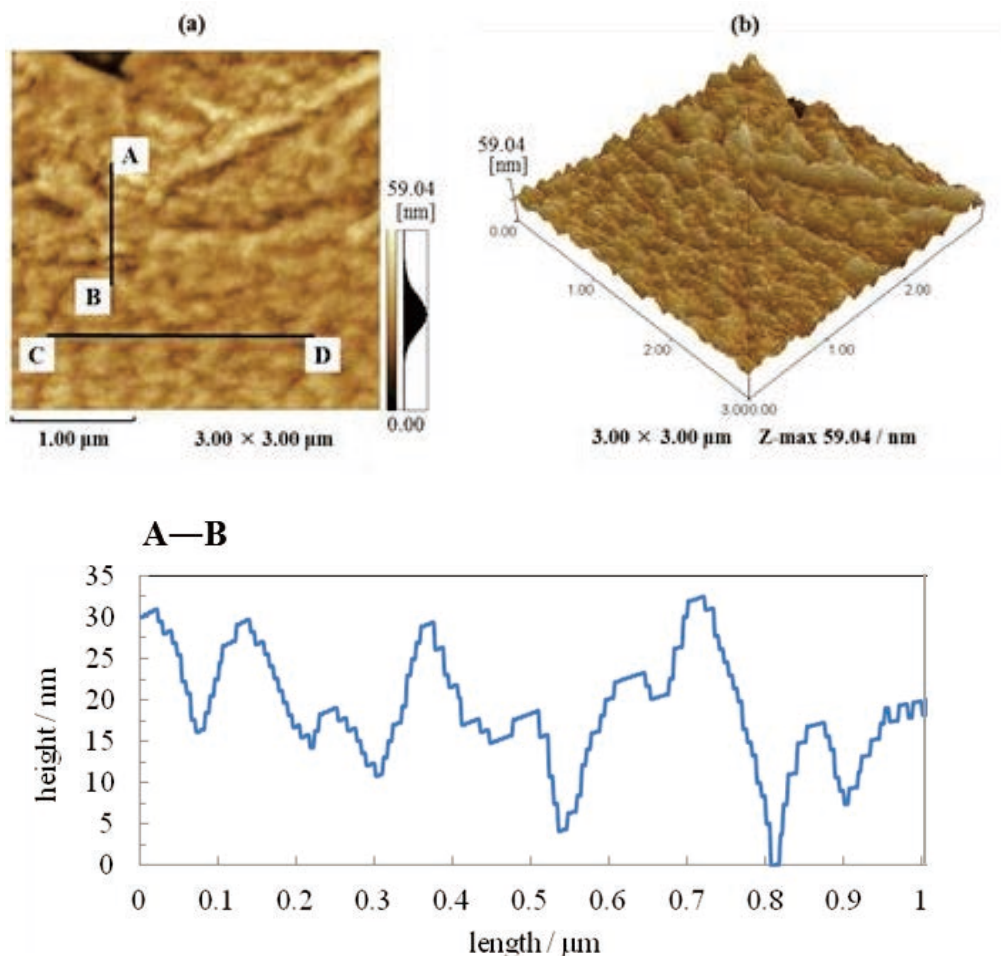
(b) The white bar in the figure indicates 100 nm

4.) AFM による表面状態の観察

Fig.3-10 に AFM 測定による表面の状態観察結果を示す。シリコンウエハーに塗布したハードコートゾル液を室温にて終夜自然乾燥させ、硬化したゲルのハードコート試料を用いた。(a)はハードコート表面を上から見た平面画像で、(b)は3次元的に見た画像である。

(a)の線分 A-A'、B-B'間の断面形状のグラフを見ると、画像の様に凸凹のある表面形状が確認でき、1つの粒子の半径は 50~100nm 程度であり、光散乱測定により観測されたナノ粒子の大きさとよく似ている。ゲルを構成するシリカ微粒子の大きさは酸性触媒を用いた場合には数~数十 nm の微細なものになることが知られている。

アモルファスシリカの密度の値 2.2g/cm^3 と比較して、浮沈法で測定したハードコートの小さな密度の値 $1.29\sim 1.31\text{g/cm}^3$ と、FE-SEM 観察で見られた空隙の多い構造が、AFM 観察で観測された低い密度の凸凹の構造とよく一致している。



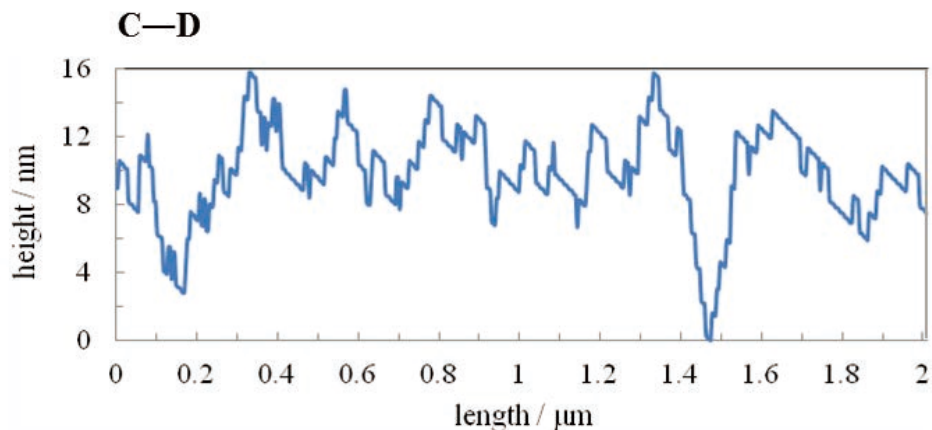


Fig.3-10 AFM images and cross-sectional shape of Hardcoat

3-3-3 MTMS と GPTS の複合ハードコート形成

複合ハードコートの形成に T 単位構造の MTMS と GPTS を組み合わせて用いた。GPTS はエポキシシランベースの膜を合成するための前駆体溶液として広域で使用されている。GPTS の特徴の一つとして低い硬化温度を有するため、ポリマー基板上での熱硬化によって製膜する場合有効である。

1.) FT-IR 測定による構造解析

Fig.3-11 と Fig.3-12 にそれぞれ MTMS と GPTS の加水分解速度を FT-IR で調査した結果を示す。各々のピークの帰属を Table 3-3 に示す。

Fig.3-11 では、MTMS は 3300cm^{-1} と 910cm^{-1} の Si-OH 振動から MTMS 単体では存在していないが、酢酸、蒸留水を加えると A に示すように、即座に加水分解が進行し 10 分後にはピークが出現する。 1070cm^{-1} の Si-O 振動と 1102cm^{-1} の Si-O-C 振動に着目すると、MTMS 単体では 1102cm^{-1} にピークが見られ、加水分解が進行すると 1086cm^{-1} のピークが出現する。

Table 3. FT-IR peak assignments for Hardcoat agent

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
794	Si-CH ₃ stretching vibration
848	Si-OCH ₃ symmetric stretching vibration
900	Si-O stretching (SiO-H)
1029	Si-O-Si asymmetric vibration
1070	Si-O asymmetric vibration
1200	C-O-C stretching
1272	Si-CH ₃ CH ₃ symmetric deformation vibration
1417	Si-CH ₃ CH ₃ asymmetric deformation vibration
2872	CH ₃ symmetric stretching vibration
2969	CH ₃ asymmetric stretching vibration
1090-1105	Si-OCH ₃ asymmetric stretching vibration
3300-3600	Si-OH stretching

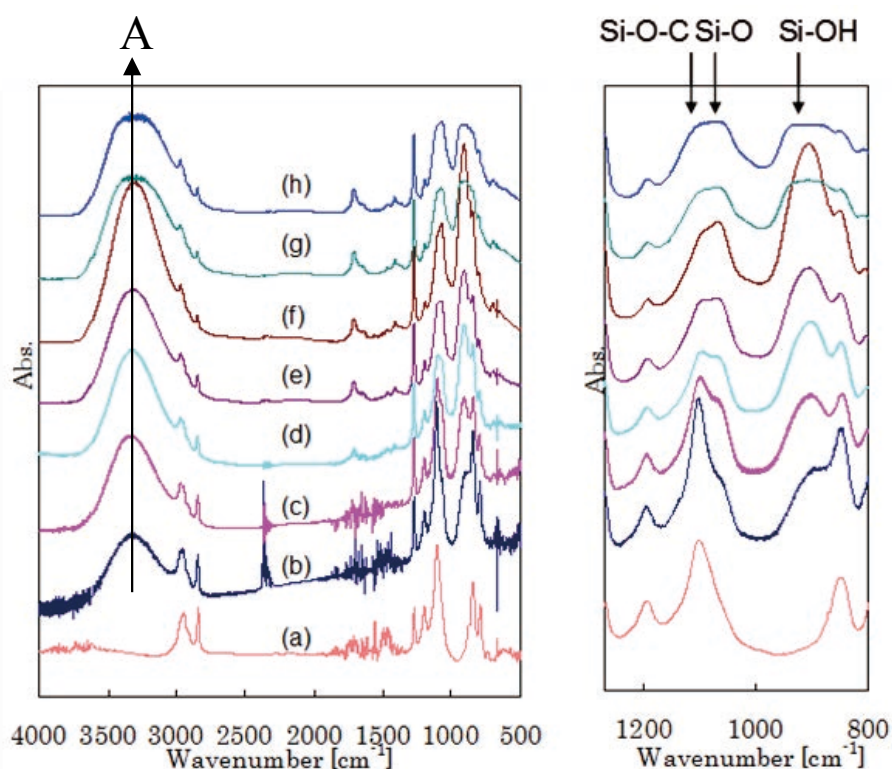


Fig.3-11 Time dependence of FT-IR spectra for the precursor solution of MTMS

(a):MTMS only, (b):0, (c):10, (d):20, (e):30, (f):40, (g):50, (h);60 min

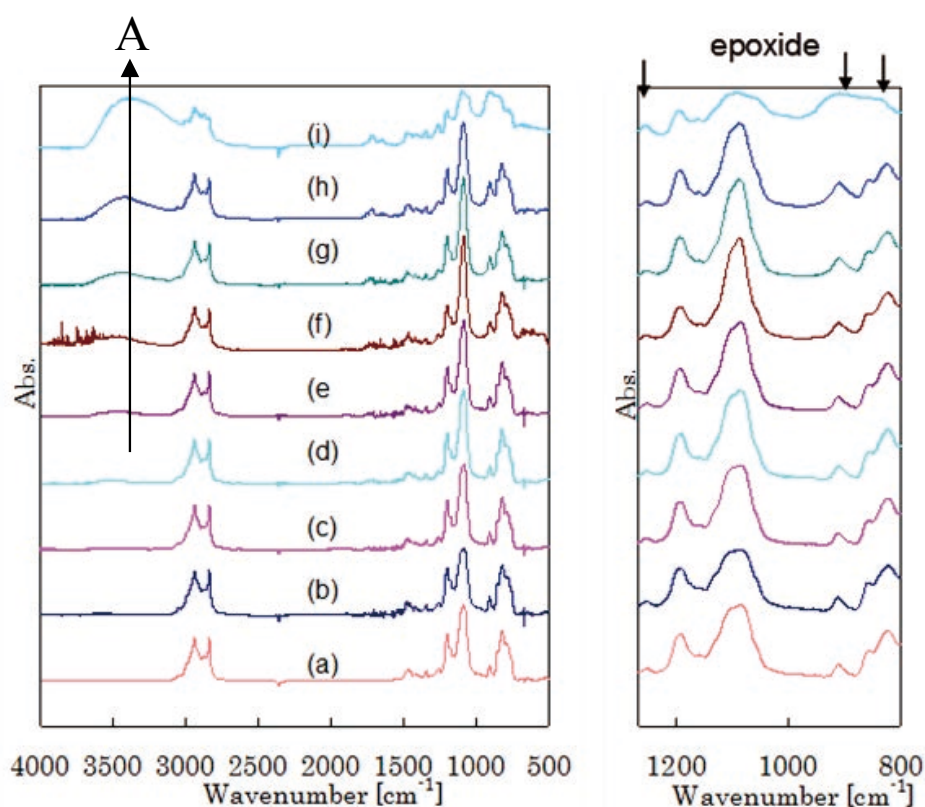


Fig.3-12 Time dependence of FT-IR spectra for the precursor solution of GPTS
 (a):GPTS only, (b):0, (c):10, (d):20, (e):30, (f):40, (g):50, (h):60, (i):180 min

Fig.3-12 では、GPTS は MTMS 同様、 3300cm^{-1} と 910cm^{-1} に注目すると、MTMS に比べて立ち上がりが遅いことが分かる。MTMS は蒸留水と酢酸を加えた瞬間から加水分解が開始されるのに対し、A で示すように約 20~30 分後から開始される。しきい値を越えない限り GPTS は加水分解が進まないと考えられ、MTMS と GPTS で加水分解に対する応答速度に差があるということが示唆された。

エポキシ環に着目すると開環することで架橋点が増加し、密度の増加につながるということが予測された。しかしエポキシド由来のピーク 910 、 821 、 1254cm^{-1} にほとんど変化は見られず、エポキシ環の開環は起こっていない、あるいは起こっていても極少量であると思われる。TAE-HO らによればアルミニウムアルコキシドの触媒を使用することでエポキシ環を開環させ、密度の制御が可能であると報告されている⁽³⁸⁾。

M.C-B.Salon らは、様々なトリアルコキシシランについて加水分解には種類によって順番があると報告している⁽¹⁵⁾。Della Volpe らは、MTES と TEOS をブレンドし、両者の加水分解速度の違いによって、シロキサンネットワークを構成する主が決定され、表面構造に影響を与えると述べている⁽³⁹⁾。

MTES と TEOS をブレンドと試料は異なるが、MTMS と GPTS のブレンドの加水分解の応答速度に差があるため、MTMS が先に縮合しネットワークを形成し一種の核となり、後から GPTS は緩やかに加水分解し MTMS のつくるマトリックス内に取り込まれ、有機鎖部分が無機のマトリックスをつなぐ役割を果たしていることで、ハードコートに可撓性を与えていると考えられる。

3-3-4 ポットライフが示唆する湿潤ゲルの構造

Fig.3-13 に示すボトルが室内に密閉状態で放置されていた。ハードコート液（SCH720 ゲル状態）である。ボトルを開けると触媒の酢酸の刺激臭があり、無色透明な氷片のようなゼラチン状態である、袋に入れたまま指で潰すと簡単に潰れ、湿った白い粉状のゲルになった。

このゲルからハードコートが形成できるのであれば、MTMS のゾル液の初期段階における構造的変化の触媒を加えた直後からの時間経過で、シラノールとシロキサン結合が 10~20 分で一定の値になり、その後大きな変化が見られなかったとした結果を裏付けることになる。T.Hoodhmand らは、MPTS は加水分解後 1 年間保存しても、活性は失われていなかったと報告している⁽¹⁷⁾。



Fig.3-13 Gelatinous after pot life

1.) ポットライフ後の湿潤ゲルによるハードコート形成

工業的に使用されている市販ハードコート溶液（DOKEN 社製）SARCoat[®] SCH720 が 10 年間密閉されて放置されていたサンプルの提供を受け、ポットライフが過ぎてもゾル-ゲル反応が進むのか調査した。SCH720 の主成分は MTMS である。このゼラチンの粉状ゲルを塗布した場合にハードコートができるのか試みた。

Fig.3-14 に示す様に、市販プライマーを塗布して熱処理を行った PC 基板に、粉状ゲルを直接ヘラで擦り付けて、2~5mm の厚みで粉状ゲルを盛り上げ押さえ付けて 120°C で 2 時間の加熱処理をしたものを、水の入った超音波洗浄機で粉状ゲルを洗い落として試料を作製した。

ハードコートが形成されているかどうか、光干渉膜厚計 F-20（FILMETRICS 社製）測定範囲 15nm~70 μ m で測定し、プライマー層は 1.1 μ m の膜厚でハードコート層は約 0.9 μ m の膜厚を得た。すなわち、膜厚が測定できたことはハードコートが形成されていることを意味する。確認のためアセトン溶剤で拭いてみた。PC 基板と PMMA 主剤のプライマーは Fig.3-14 に示すように表面が白化しているが、ハードコート形成の部分の表面は白化することはなかった。

加水分解後 10 年を経過しても、ハードコートのゾル液は活性を失っておらず、生成物のアルコールが除去されれば縮合反応と架橋が進み⁽¹²⁻¹⁸⁾、ハードコートが形成されると考えられる。

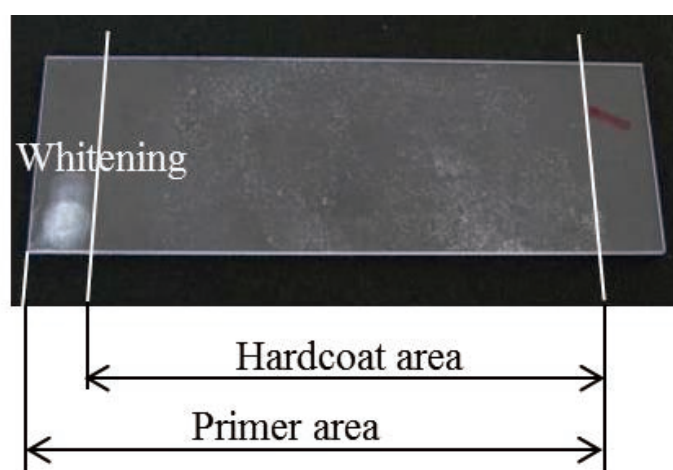


Fig.3-14 Hardcoat by the gelatin coating

ゾル-ゲル法の反応速度について、加水分解および縮合反応は温度が高いほど早く進行し、生成物のアルコールが除去されると進行しやすい。J.M.Antonucciらは、加水分解と縮合反応は pH 値のバランスが平衡反応に関係していると報告している⁽⁴⁰⁾。また、T.Materneらは、GPTS が、pH 値によって加水分解と縮合反応のバランスが決まることを報告している⁽⁴¹⁾。

2) 湿潤ゲルの温度の依存性

前項で室温に長期保存した湿潤ゲルであっても加水分解、縮合反応でハードコートが形成できることを示した。次に湿潤ゲルを加熱処理したものと、室内に曝して放置したものを比較した。

Fig.3-15 の(1)は 120°Cで 2 時間加熱処理し、処理前と比べると重量は 31.38wt%に減少し、(2)は 10 日間室内に放置したもので、重量は 33.22wt%に減少していた。両方ともひび割れた状態であったが、指で押さえると(1)はボロボロと崩れるが、(2)はボロボロと崩れることはなかった。加熱温度の違いによる鉛筆硬度の違いの計測で、低い温度の方が密度は高い結果が得られたことに関係していると考えられ、室温でのハードコートの膜の形成についての可能性を示唆している。

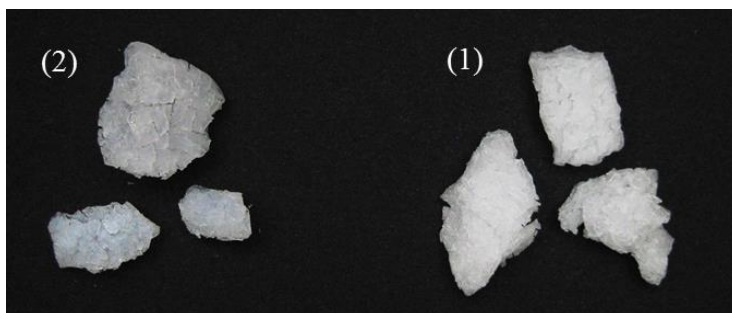


Fig.3-15 Dried Gel (1):120°C heating for 2 hours, (2):room temp. for 10 days

以上のように、密閉された容器内で、溶媒と反応生成物のアルコールが蒸発しない限り、ハードコート液を構成する物質の分布はある一定の割合で平衡が保たれた状態にある。つまり、加熱処理しても室温においても湿潤ゲルから膜が形成されることが確認された。

室温での膜の形成の可能性は、ミクロン以下の膜であれば、十分加水分解反応が進行し、5–10GPa 程度の弾性率を持つ膜を形成することが可能である。しかしながら、それ以上の硬度を持つハードコートを得るためには高温の熱処理が必要である。すなわち、ゾル状態で既にハード粒子が形成し、それが、熱処理により部分架橋することで、膜が形成される。

3-4 結論

ゾル-ゲル反応で、MTMS 溶液は加水分解、縮合反応によりシルセスキオキサンが生成され、半径約 115~245nm のナノ粒子が形成された。これらが含まれた MTMS 溶液のゾル液をシリコンウエハーに塗布して湿潤ゲルとし、各温度で熱処理を施した乾燥ゲルを測定試料として構造解析を行ない、温度 90~150°C、硬化時間 1~50 時間で、ハードコート密度は 1.29~1.31g/cm³ 程度で非晶質シリカの密度 2.2g/cm³ より非常に低く、FE-SEM 観察から隙間の多い構造を有していることが確認できた。2 章において、MTMS のゾル液も非晶質シリカの密度より非常に低い密度の構造を取っていることが示されたことから、MTMS のゾル液のシルセスキオキサンのナノ粒子においても、ハードコートの膜においても同じ密度と隙間の多い構造を持つことが示された。

室温での自然乾燥、および 60°C、90°C で 60 分の加熱処理におけるハードコートを FT-IR で測定した結果、MTMS の側鎖 Si-CH₃、シロキサン結合の Si-O-Si、シラノール基の Si-OH に IR スペクトルの大きな違いがなく、XRD 測定においても、Si-O-Si のシルセスキオキサンとポリシルセスキオキサンのナノ粒子のピークに温度の違いによる大きな違いがなく、室温においても加熱処理されても、既に湿潤ゲルの状態からある程度の秩序構造の構築があることが確認され、室温でのハードコートが可能であることを示唆している。

MTMS と GPTS のブレンドによるハードコートの形成は、MTMS と GPTS の加水分解の応答速度に差があるため、MTMS が先に縮合してネットワークを形成し、それが一種の核となり、後から GPTS が縮合して核同士をつなぎ合わせることで、可撓性を付与していると考えられる。

ゾル-ゲル法の反応速度について、加水分解および縮合反応は温度が高いほど早く進行し、生成物のアルコールが除去されると進行しやすいとし、加えた触媒と

加水分解や縮合反応により生ずる H^+ 濃度と OH^- 濃度とのバランスが、溶液の平衡状態に関係している。密閉された容器内で、溶媒と反応生成物のアルコールが蒸発しない限り、ハードコート液を構成する物質の分布は、ある一定の割合で平衡が保たれた状態にあり、加熱処理することで乾燥ゲル膜が形成される。

3-5 参考文献

- (1) 矢澤哲夫 監修, プラスチックハードコート材料の最新技術, シーエムシー出版 (2014)
- (2) 井出文雄 監修, プラスチックハードコート応用技術, シーエムシー出版 (2008)
- (3) 作花済夫, ゼル-ゲル法の応用, アグネ承風社 (2007)
- (4) 作花済夫 監修, ゼル-ゲル法応用の展開, シーエムシー出版 (2008)
- (5) 作花済夫, ゼル-ゲル法の科学, アグネ承風社 (2010)
- (6) Y. Takabori and N. Fujitaka, *Honda R & D Technical Review*, **6**, 178 (1994)
- (7) 「世界の化学工業白書」化学経済 3月増刊号, (2004—2013)
- (8) S. S. Ray and M. Bousmina, *Macromol. Rapid Comm.*, **26(20)**, 1639 (2005)
- (9) American National Standard, ANSI/SAE DOT AS—No. Z26.1—1996
- (10) Economic Commission for Europe (ECE) E-mark, R. No.43 (Safety glazing)
- (11) 伊藤真樹 監修, シルセスキオキサン材料の化学と応用展開, シーエムシー出版 (2013)
- (12) J. M. Antonucci, S. H. Dickens, B. O. Fowler, N. H. K. Xu and W. G. McDonough, *J. Res. Natl. Inst. Stan.* **110**, 541 (2005)
- (13) M. C. B. Salon and M. N. Belgacem, *Colloids Surface A*, **366**, 147 (2004)
- (14) F. D. Osterholtz and E. R. Pohl, *J. Adhes. Sci. Technol.* **6**, 127, (1992)
- (15) M. C. B. Salon, P. A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi and M. N. Belgacem, *Colloids and Surfaces A*, **312**, 83 (2008)
- (16) S. Altmann and J. Pfeiffer, *Monatsh. Chem.* **134**, 1081 (2003)
- (17) T. Hooshmand, R. van Noort and A. Keshvad, *Dent. Mater.* **20**, 635 (2004)
- (18) D. Schafer, *J. Physique Colloque*, **50**, 121 (1989)
- (19) S. K. Medda, D. Kundu and G. De, *J. Non-Cryst. Solids*, **318**, 149 (2003)

- (20) P. Innocenzi, *J. Non-Cryst. Solids*, **316**, 309 (2003)
- (21) D. L. Wood and E. M. Rabinovich, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 171 (1986)
- (22) D. L. Wood and E. M. Rabinovich, *Appl. Spectrosc*, **43**, 263 (1989)
- (23) J. J. van Beek, D. Seykens, J. B. H. Jansen and R. D. Schuiling, *J. Non-Cryst. Solids*, **134**, 14 (1991)
- (24) U. Schubert, N. Huesing and A. Lorenz, *Chem. Mater*, **7**, 2010 (1995)
- (25) M. G. Voronkov and V. I. Lavrent'yev, *Top. Curr. Chem.* **102**, 199 (1982)
- (26) R. Brown, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* **1**, 207 (1963)
- (27) Y. Yan, Y. Hoshino, Z. Duau, R. S. Chandhuri and A. Sarkar, *Chem. Mater*, **9**, 2583 (1997)
- (28) S. I. Kim, G. Y. Kim, H. M. Lim and B. W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **21-8**, 817 (2000)
- (29) J. Yeh, K. Y. Haung, C. F. Dai, B. G. Chand and C. J. Weng, *J. Appl. Polym. Sci.* **110**, 2108 (2008)
- (30) T. Matsumoto, Y. Takayama, K. Kojima, H. Yamada and H. Wakabayashi, *J. Mater. Chem.* **13**, 1764 (2003)
- (31) Lee and Jo, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* **24**, 175 (2002)
- (32) Linda Y. L. Wu et al, *Thin Solid Films*, **516**, 1056 (2008)
- (33) Z. Zhang, Y. Tanigami, R. Terai, H. Wakabayashi and S. Sakka, *J. Phys. Chem. B* **101**, 1328 (1997)
- (34) S. L. B. Lana and A. B. Seddon, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **13**, 461 (1998)
- (35) K. Kamiya, T. Dohkai, M. Wada, T. Hashimoto, J. Matsuoka and H. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids* **240**, 202 (1998)
- (36) H. Yoshino, K. Kamiya and H. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids* **126**, 68 (1990)
- (37) W. Tanglumlert and P. Prasassarakich, *Surf. Coat. Tech.* **200**, 2784 (2006)
- (38) Tae-Ho Lee et al. *J. Sol-Gel Sci. and Tech.* **27**, 23 (2003)
- (39) C. Della Volpe, S. Dire and E. Pagani, *J. Non-Cryst. Solids*. **209**, 51 (1997)
- (40) J. M. Antonucci, S. H. Dickens, B. O. Fowler, N. H. K. Xu and W. G. McDonough, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **110**, 541 (2005)

(41) T. Matrne, F. de Buyl and G. L. Witucki, Dow Corning, "Organosilane Tech. in Coating Appli.,"

第4章 ポリカーボネートとハードコートとの密着性向上 ——プライマーの機能化——

4-1 緒言

ハードコートは基本的にはシリカ系であることから主成分はガラスなどの無機質に近く、耐擦傷性や耐候性などに優れている⁽¹⁻³⁾。

エンジニアリングプラスチックを代表するポリカーボネート(PC)は、透明で耐衝撃性や加工成形性に優れ、ガラスより軽いことから車両の窓ガラスに代わるプラスチック窓材料として屋外で使用されることが多いが、他のプラスチックと同様に、耐擦傷性、耐薬品性、耐溶剤性、耐候性に劣ることから、窓ガラスの代替として使用するには、これらの欠点を補う機能性を持つハードコートを施す必要性がある。

しかし、一般的にプラスチック基板とシリカ系ハードコートとは密着性が悪く使用が困難である。Table 1 に示す様に線膨張率に大きく差があるため、温度変化により界面に歪が生じ、ハードコートにクラックや剥離が生じ、密着を保つことができない。

Table 4-1 Linear expansion coefficient of inorganic materials and polymers

Materials	Linear expansion coefficient
	($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
Silica	0.5~15
Metal	5~25
PC	70~80
PMMA	50~70
PET	55~100

そこで、Fig.4-1 の様にプラスチック基板とハードコートの上に良好な密着性と、線膨張による歪を緩和するプライマー層を設けることで解決している⁽⁴⁻⁵⁾。

<p style="text-align: center;">ハードコート層 (透明性・硬度・化学的安定性)</p>
<p style="text-align: center;">プライマー層 (透明性・耐候性・密着性・応力分散・熱膨張緩和)</p>
<p style="text-align: center;">透明高分子材料 (ポリカーボネート・アクリルなど)</p>

Fig.4-1 Roles of Primer layer

プライマーは一般的に主成分にアクリレート系 (PMMA) を用い、ハードコートと基板 PC の間でバインダーとしての役割を持たせて密着させる。

Table 4-1 に示す様に PMMA と PC の線膨張率にほとんど差がないが、シリカの線膨張率とはかけ離れており、歪の緩和は解決されない。そこで PMMA 溶液中にシリカを混ぜることで、PMMA-シリカナノコンポジットのプライマーを作製し、基板 PC にプライマーを施し、シリカナノコンポジットの界面特性によりプライマー表面をシリカの線膨張率に近づけることで、プライマー層に線膨張率の傾斜を持たせ、ハードコートとの界面における歪を緩和させる。

プライマーにシリカを混ぜることはすなわち、PMMA-シリカナノコンポジットを作製することである。ゾル-ゲル法により合成することや、重合することによって得られた PMMA-シリカナノコンポジットは、熱安定を向上させる。また、物理的にブレンドしても、得られた PMMA-シリカナノコンポジットは熱安定性を向上させる働きがある^(6, 7)。一般的に、ポリマーに比べて有機無機ナノコンポジットは弾性率、剛性、寸法安定性、バリア特性を改善するという報告もあり、多くの研究者はシリカに注目し、PET 等とのナノコンポジットの特性についても報告している^(8, 9)。

ナノ粒子は高い表面積対体積率を持ち、高いエネルギーの表面を与える。ナノ粒子の高い界面エネルギーにより、ナノ粒子をポリマーマトリックスに埋め込むと、ポリマーマトリックスとナノ粒子の結合が促進される。ポリマーコンポジット構造の領域はポリマーマトリックスとナノ粒子の界面付近の領域であり、これらの中で界面層を形成する^(10, 11)。

界面層はナノ粒子表面に結合するマトリックス鎖にまで及んでおり、界面の構造はナノ粒子やマトリックス層と異なり、その違いは表面からの距離に依存している。ゆえに構造の違いから界面でのポリマーの性質はバルクポリマーとは全く異なり⁽¹²⁾、界面構造とその特性はコンポジットの機械的特性に影響を与えている。粒子とポリマー系の界面層の厚さは、バルクと界面で明確に定義された境界線を持たないため一定のサイズではない。厚さの有効値はポリマーやナノ粒子の表面エネルギーによって決定される鎖の柔軟性、吸着エネルギー、鎖の絡み合いの程度に依存する。

本章では線膨張率に大きな差のある有機系ポリマーの PC 基板に、無機系に近いシリコンハードコートを密着させるために、無機系シリカを有機系ポリマーの PMMA 溶液に分散させたプライマーを用いて、ハードコートの機能と密着性を解明する。

4-2 実験

4-2-1 測定試料の作製

PMMA-シリカナノコンポジット溶液の作製は、1-メトキシ-2-プロパノール (Aldrich 社製)、4-ヒドロキシ-4-メチルペンタノン (Aldrich 社製)、トルエン特級試薬 (和光純薬工業社製) のアルコール溶媒に PMMA と精製せずに用いたシリカ粒子 (関東化学社製) を加え、その後遠心分離機を用い 5 分間、1000 rpm の条件でシリカを沈殿させ、上澄み液を取り除き、テトラヒドロフラン (THF) 溶媒を加えて攪拌した。この工程を 3 回繰り返し、溶媒を完全に除去するために、90°C で湯煎したのち真空乾燥機で乾燥させた PMMA とシリカ粒子を乳鉢ですり潰し、PMMA 溶液中に分散させて、PMMA-シリカナノコンポジットのプライマー溶液を作製した。このプライマー溶液をシリコンウエハーに塗布して 80°C で熱処理を行い試料とした。

工業的に使用されている市販プライマーの主成分はアクリレート系 (PMMA) であることが知られている⁽⁵⁾。プライマーの主成分に a-PMMA Mw~120000 (以下 PMMA) (Aldrich 社製) を用いた。まず、市販プライマー (DOKEN 社製) SARCoat[®] SCP310 (以下 SCP310 という。) に、どの程度のシリカが含まれているか、PMMA 溶液の濃度とシリカを加えた量から算出した。

Fig.4-2 に加えたシリカの重量を横軸にとり、計算で求めたプライマーのシリカの重量分率を縦軸とした検量線を示す。以後、この検量線に従い加えたシリカからプライマーのシリカの量を算出した。また、プライマーのモデル物質として PMMA を用い、PMMA 溶液中にシリカを分散させた後、熱処理を 90°C で行い膜を作製し、PMMA-シリカナノコンポジットプライマー試料とした。プライマーの機能の評価するためのハードコート溶液は市販ハードコート（DOKEN 社製）SARCoat® SCH730（以下 SCH730 という。）溶液を用いた。

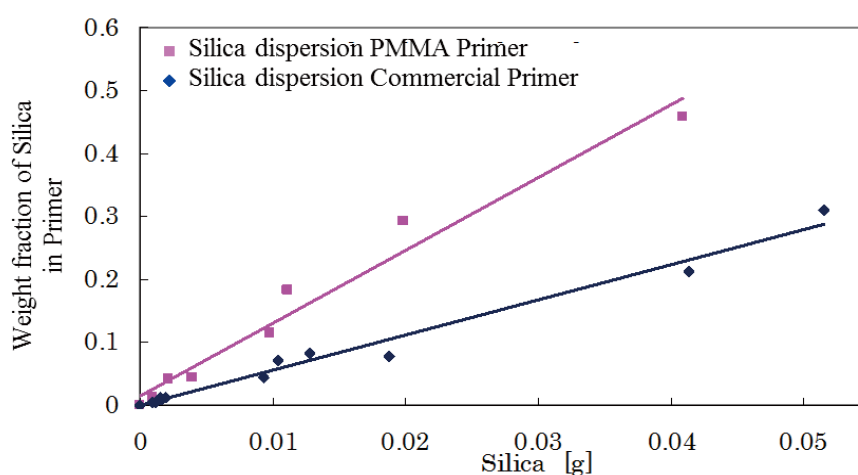


Fig.4-2 Calibration curves for Silica dispersion Commercial Primer and Silica dispersion PMMA Primer

4-2-2 測定

全ての測定において特に記述のない場合、プライマーは手塗りで塗布し、塗布後 80°C の熱処理を行い、プライマー厚さは約 8 μ m である。ハードコートは手塗りで塗り、塗布後 120°C の熱処理を行い、コート厚さは約 2~4 μ m である。

1.) 基盤目剥離試験

プライマーなしの PC（MEP 社製）基板と、SCP310 プライマーを PC 基板の上に塗布し熱処理を施したプライマー基板を用意した。これらに SCH730 ハードコート溶液を塗布し熱処理を施すことでハードコート試料とした。

Fig.4-3 に示すような碁盤目剥離試験は JIS 規格(D 0202-1988)に記載されている碁盤目付着性試験方法に従って行った。ハードコート表面にカッターナイフを用いて、ガイドに沿って 1mm の間隔で碁盤目状に 10mm × 10mm の切り込みを入れ、セロハンテープ（ニチバン社製）を碁盤目に粘着させ、基板に対して垂直に瞬間的に引き離し、3 回繰り返し行い、基板上に残ったマス目を数えて、プライマーを導入している試料と導入していない試料の密着性を比較検討した。

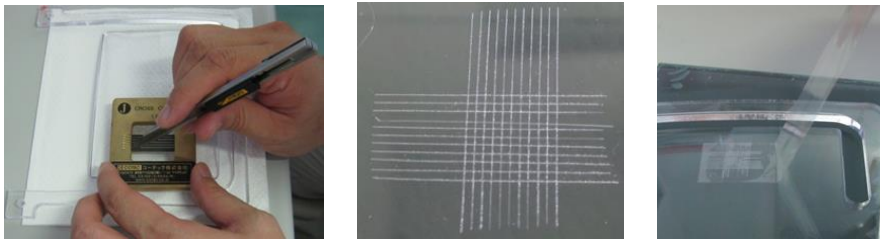


Fig.4-3 Peeling test of Hardcoat with Primercoat or without it

2.) 温度サイクル試験

PC 基板の上にシリカを加えない PMMA のみのプライマーの塗布処理を施した試料と、SCP310-シリカナノコンポジットプライマーの塗布処理を施した試料を用意し、これらの試料にハードコートを施した表面にカッターナイフで強制的に傷をつけ、各々熱処理を 90°C で一定時間行い、再び室温に戻し試料表面を光学顕微鏡で観察した。光学顕微鏡は LABPHO-PLO（ニコン社製）を使用した。倍率は 100 倍である。

3.) 赤外分光測定（FT-IR 測定）

SCP310 プライマー、SCP310-シリカナノコンポジットプライマー、PMMA プライマー、PMMA-シリカナノコンポジットプライマーを、それぞれシリコンウエハーに塗布して試料を作製した。各試料をフーリエ変換赤外分光計 FT-IR-4100（JASCO 社製）を用いて、透過型 IR 測定をおこなった。測定条件は、測定範囲：500~4000 cm^{-1} 、分解能：2 cm^{-1} 、積算回数：32 回である。SCP310-シリカナノコンポジット試料の透過型 IR 測定にはダイヤモンドセルを使用して、ダイヤモンドセルのみのピークを基準スペクトルとした。

4.) X線光電子分光分析 (XPS/ESCA 分析)

7~8mm 四方のアルミニウム基板の上に SCP310 プライマー、PMMA プライマーを塗布し製膜した試料を用いて、それぞれの X線光電子分光測定を行った。測定は、ESCA-3400 (SHIMADZU 社製) を使用し、測定条件は Anode: Mg、Emission: 20mA、Accel HT: 10kV で行った。測定した元素は C 1s、O 1s、Si 2p であり、それぞれのステップ 0.1 eV で 4 回積算した。

5.) 原子間力顕微鏡観察 (AFM 観察)

PMMA-シリカナノコンポジットプライマー試料の表面形態を AFM 測定で観察した。原子間力顕微鏡観察は、SPM-9500J2 (SHIMADZU 社製) を用いた。測定条件は、走査範囲: $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 、走査速度 0.2Hz、Z レンジは $\times 2$ である。

6.) 可視紫外分光測定

ガラス基板の上に作製した SCP310-シリカナノコンポジットプライマー試料を用いて可視光透過率測定を行った。可視紫外分光測定は V-550 (JASCO 社製) を用いて行った。測定波長は 200~900nm の可視光領域である。

7.) 示差走査熱分析測定 (DSC 測定)

PC、PMMA、PC / PMMA のブレンドを、それぞれ 1wt% となるように THF に溶解させた。ブレンドしたものは重量比 1:1 とした。ガラス基板の上に塗布し、専用のアルミパンにつめたものを試料とした。熱的挙動を調査するために示差走査熱量計 DSC-60 (島津製作所社製) を用いて測定を行った。測定条件は昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、窒素流量 $100\text{cc}/\text{min}$ 、測定範囲は試料により異なるが、 $-30 \sim 250^\circ\text{C}$ 内で行った。

8.) 接触角測定

Table 4-2 に示す表面張力が既知の 5 種類の液体、すなわち水、グリセリン、ホルムアミド、エチレングリコール、リン酸トリクレジルを、PC 基板、PMMA プ

ライマー試料、PMMA-シリカナノコンポジットプライマー試料の表面に適宜滴下し、接触角を測定した。

測定した結果を基に、以下に示す理論によって表面自由エネルギーを間接的に算出した。なお、接触角測定にはゴニオメーター付き接触角測定器（G-1型、エルマ光学社）を用いた。

Table 4-2 Surface tension of test liquid (at 20°C)

Liquid	Surface tension (dyn/cm)			$2(\gamma_L^d)^{1/2}$	$(\gamma_L^p/\gamma_L^d)^{1/2}$
	γ_L	γ_L^d	γ_L^p		
water	72.8	21.8	51	9.32	1.53
Glycerol	64	34	30	11.66	0.94
Formamide	58.3	32.3	26	11.37	0.9
Ethylene glycol	48.3	29.3	19	10.83	0.81
Tricresyl phosphate	40.9	39.2	1.7	12.52	0.21

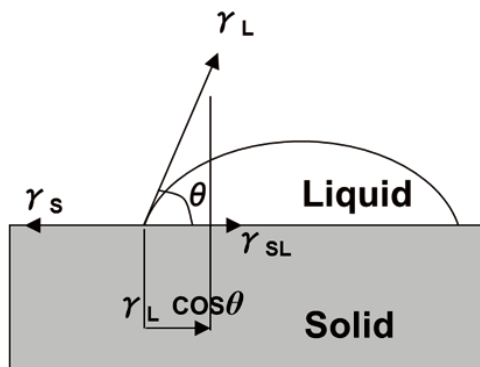


Fig. 4-4 Schematic representation of liquid on flat

Fig.4-4 のような固体表面上の接触角 θ は、個体の表面張力、液体の表面張力、固体と液体間の表面張力が釣り合うことで決まり、これを数式で表すと、

Young の式は、

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta$$

固体と液体の付着仕事を W_{SL} とすると、Dupré の式は、

$$\gamma_s + \gamma_L = W_{SL} + \gamma_{SL}$$

前頁記の 2 式から γ_S と γ_{SL} を消去して、Young – Dupré の式は、

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos\theta)$$

つまり、 γ_S と γ_{SL} を直接実測するのは難しく、 γ_L と θ を実測すれば W_{SL} を算出することができる。表面張力(mN/m)は単位長さの線を引っ張るのに必要な力で、表面自由エネルギー(mJ/m²)は単位面積の面を広げるのに必要な力であり、単位は異なるが表面張力と表面自由エネルギーの値は等しい。

物質の表面自由エネルギーは分子間力の働きに起因し、分子間力はその働き方の機構によって分散成分 γ^d 、双極子成分 γ^p 、水素結合成分 γ^h の力に分類され、これが表面自由エネルギーの成分分け($\gamma = \gamma^d + \gamma^p + \gamma^h$)の概念につながる。

液体の分散力成分 γ_L^d 、双極子力成分 γ_L^p 、水素結合成分 γ_L^h とし、個体の分散力成分 γ_S^d 、双極子力成分 γ_S^p 、水素結合成分 γ_S^h とすると、

畑・北崎・拡張 Fowkes の式は

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2((\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2} + (\gamma_S^h \cdot \gamma_L^h)^{1/2})$$

Dupré の式に拡張 Fowkes の式を代入

$$W_{SL} = 2((\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2} + (\gamma_S^h \cdot \gamma_L^h)^{1/2})$$

さらに Young – Dupré の式を変形

$$(\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2} + (\gamma_S^h \cdot \gamma_L^h)^{1/2} = \gamma_L (1 + \cos\theta) / 2$$

表面自由エネルギー成分が既知の液体試料について接触角を測定し、連立方程式を解くことによって、個体の表面自由エネルギー各成分の γ_S^d 、 γ_S^p 、 γ_S^h と個体と液体の付着仕事 W_{SL} 、個体と液体の界面自由エネルギーが決まる。

4-3 結果と考察

4-3-1 プライマーの密着性（基盤目剥離試験）

作製したハードコート試料の表面の基盤目剥離試験を行い、基板上に残ったマス目を数えた結果、プライマーを導入している試料では、基盤目 100 目中 100 の基盤目が残るハードコートが剥がれることはなかった。しかしプライマーを導入

していない試料の場合は脆く、ほとんどの碁盤目が剥がれた。プライマーは密着性に有効であることが確認された。

4-3-2 シリカ有無によるプライマーの密着性比較（温度サイクル試験）

Fig.4-5 にシリカを加えない PMMA のみのプライマー試料の温度サイクル試験結果を示す。PC 基板にプライマー塗布処理を施し、その上にハードコートを施した表面に強制的に傷をつけた場合、数回の温度サイクルによって、クラックが発生し成長した。これはハードコートと PC 基板、またはプライマーの界面の熱膨張係数の差が原因であると考えられる。

Fig.4-6 にシリカを加えた PMMA プライマー試料の温度サイクル試験結果を示す。シリカを加えたプライマーを施した試料ではクラックは発生していない。これは PC 基板とハードコートの間でプライマー層が熱膨張係数の緩衝帯の役割を果たしたものと考えられる。

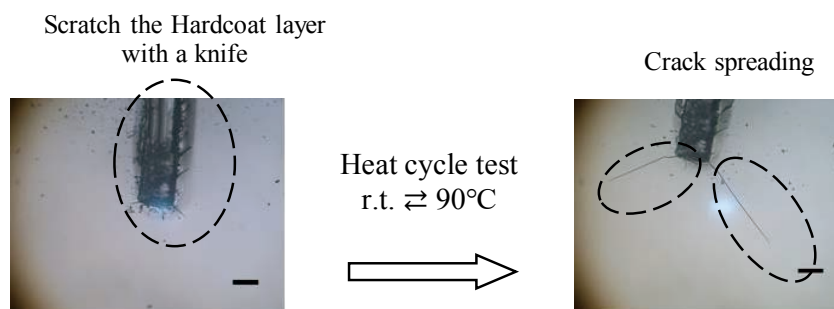


Fig.4-5 Optical micrographs of knife-cut on PC with Hardcoat (scale bar : 100 μm)

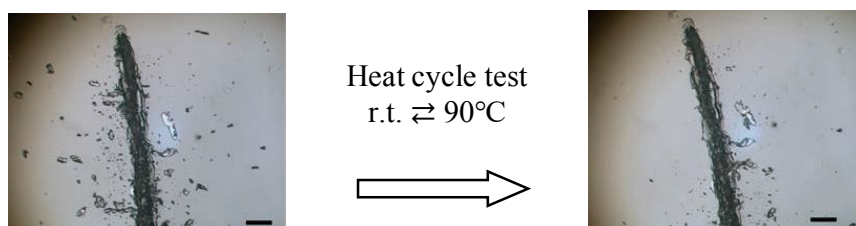


Fig.4-6 Optical micrographs of knife-cut on PC with Hardcoat containing silica 1wt% in primer. (scale bar : 100 μm)

4-3-3 市販プライマーの構造解析と PMMA プライマーの検討

Fig.4-7 に、第 1 章の Fig.1-3 に示すハードコート工程によってハードコート処理が施された PC 断面の電子顕微鏡図（DOKEN 社提供）を示す。

この図から PC 断面は 3 層に分かれており、上からハードコート層、プライマー層、PC 基板であることが分かる。ハードコートとプライマーの界面は、はっきりと観測できるが、プライマーと PC の界面には中間層が存在しているように見える。この中間層がプライマーと PC の密着性に関与していると思われる。

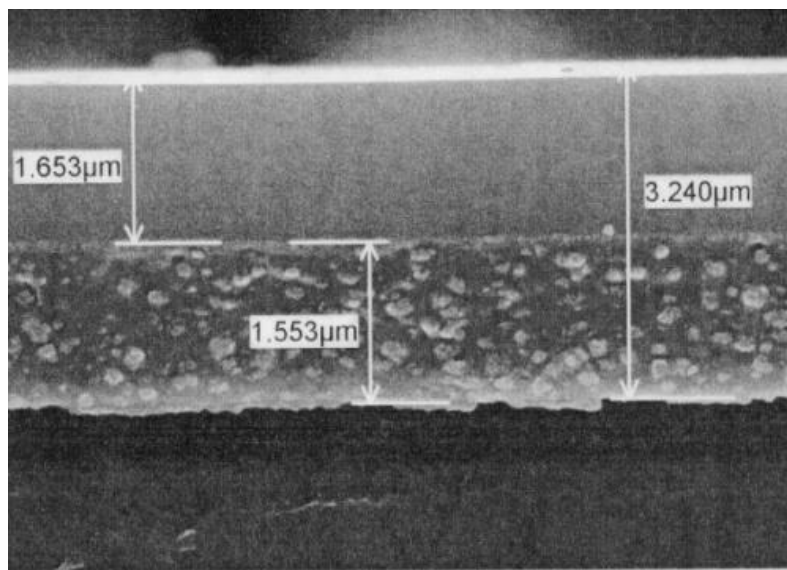


Fig.4-7 SEM micrograph of cross-sectional for PC with Hardcoat

Fig.4-8 に、SCP310 プライマーに SCH730 ハードコートがされた硬化課程の IR スペクトルを示す。熱処理を行わない段階では $3000\sim 3400\text{cm}^{-1}$ の Si-OH 基由来の吸収ピークが観測される。熱処理を行うことにより Si-OH 基のピークは減衰し、 1100cm^{-1} 付近の Si-O-Si 基由来のピークが増大していることが分かる。熱を加えることにより、シラノール基が縮合して新たにシロキサン結合を形成していることが分かる。

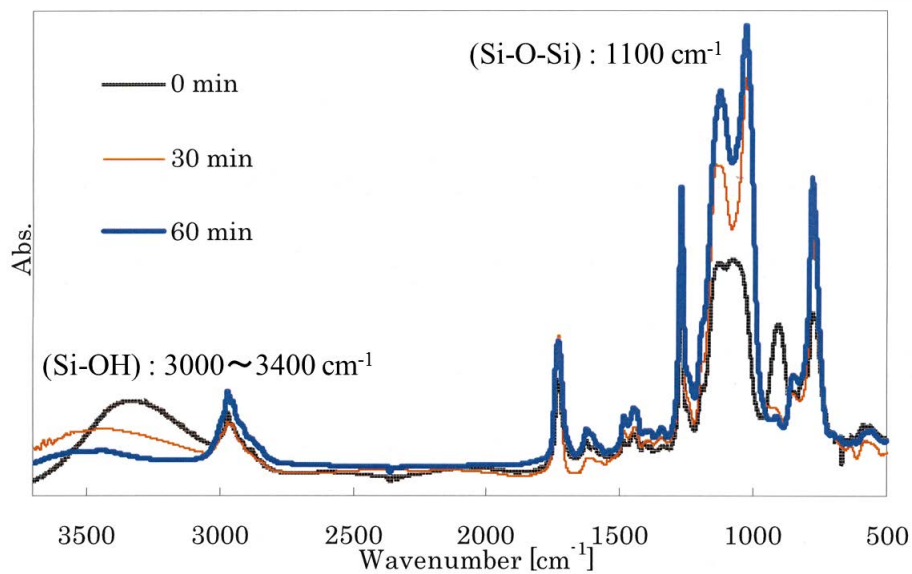


Fig.4-8 FT-IR spectra of Hardcoat with various curing time

Fig.4-9 に SCP310 プライマーと PMMA の IR スペクトルを示す。両者のピークを比較した結果、特徴的なピーク位置が一致したため SCP310 プライマーの主成分は PMMA であると判断した。

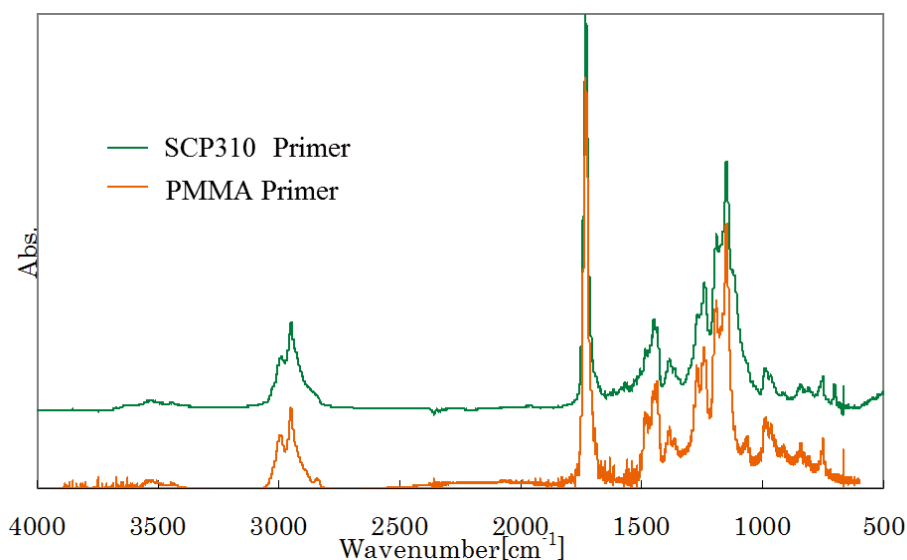
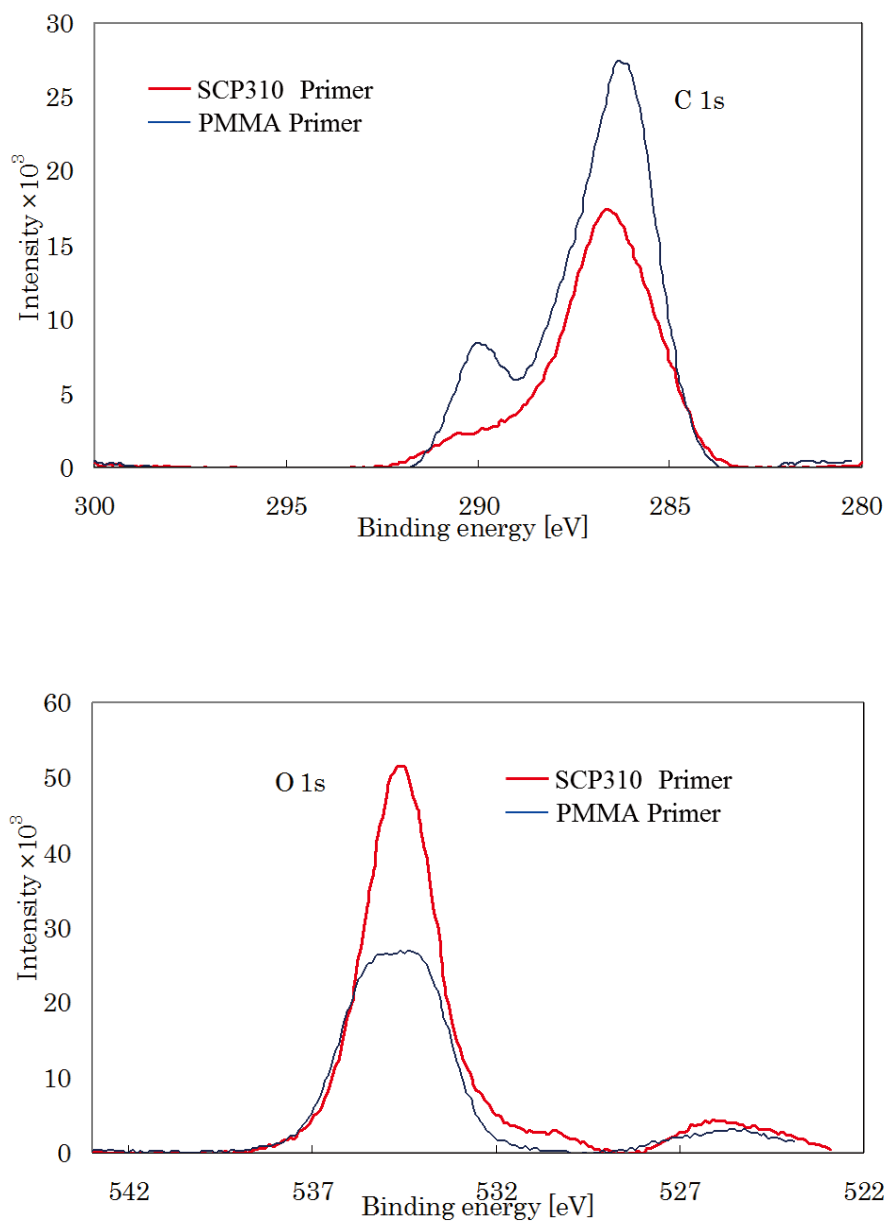


Fig.4-9 FT-IR spectra for SCP310 primer and PMMA

Fig.4-10に ESCA スペクトルを示す。SCP310 プライマーと PMMA は、ESCA スペクトルでは C 1s、O 1s とともに両者で異なり、IR スペクトル上では PMMA が主成分と判断したが、厳密には PMMA のコポリマーまたは混合物であることが予想される。また Si 2p に着目すると PMMA ではピークがないものの、SCP310 プライマーのスペクトルには現れている。これは SCP310 プライマー中に既にシリカの成分が含まれており、表面層に出現していることを示唆している。シリカの成分は IR スペクトルの 1125cm^{-1} に現れている可能性がある。



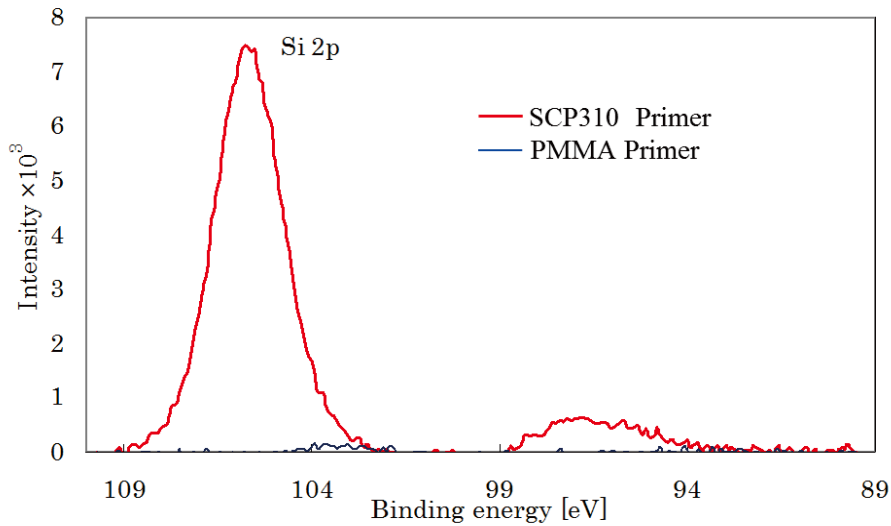


Fig.4-10 ESCA spectra for SCP310 Primer and PMMA Primer

4-3-4 SCP310 のプライマーとシリカを分散したプライマーの検討

Fig.4-11 に、SCP310 プライマーと、SCP310-シリカナノコンポジットプライマーに、それぞれ SCH730 ハードコートを実施した試料の鉛筆硬度試験結果を示す。両者を比較すると後者の方が高い硬度を付与することができた。つまりシリカを分散した方がハードコートの降伏応力が高くなっていることを示しており、ハードコートとプライマーのシリカ粒子の架橋反応が行われていることを示唆している。また、より低温で硬化を実現できることが示された。

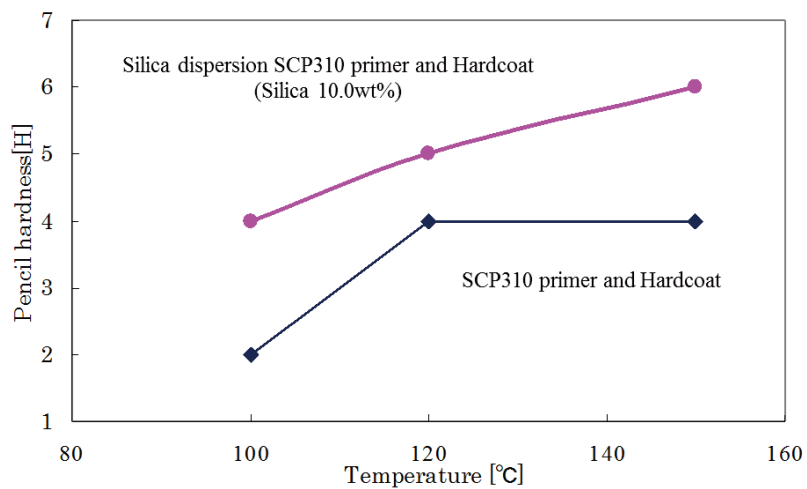


Fig.4-11 Pencil Hardness of Hardcoat

Fig.4-12 に、SCP310 プライマーと SCP310-シリカナノコンポジットプライマーに、SCH730-ハードコートを施した試料の IR スペクトルを示し、Table 4-3 に、各々のピークの帰属を示す。

左側矢印のピークが Si-OCH₃ に帰属されるピークであり反応前はピークの強度が大きく現れており、加水分解、部分縮合の反応が進行すると右側矢印のピークが成長する。SCP310-シリカナノコンポジットプライマーでは 100°C で熱処理をしたときに 1029cm⁻¹ 付近の右側矢印の Si-O に帰属されるピークが増加している。つまりシリカをプライマーに分散させることで、ハードコートとの界面においてハードコートの部分縮合の核として働き、反応を促進させ 100°C で硬化が進行していると考えられる。

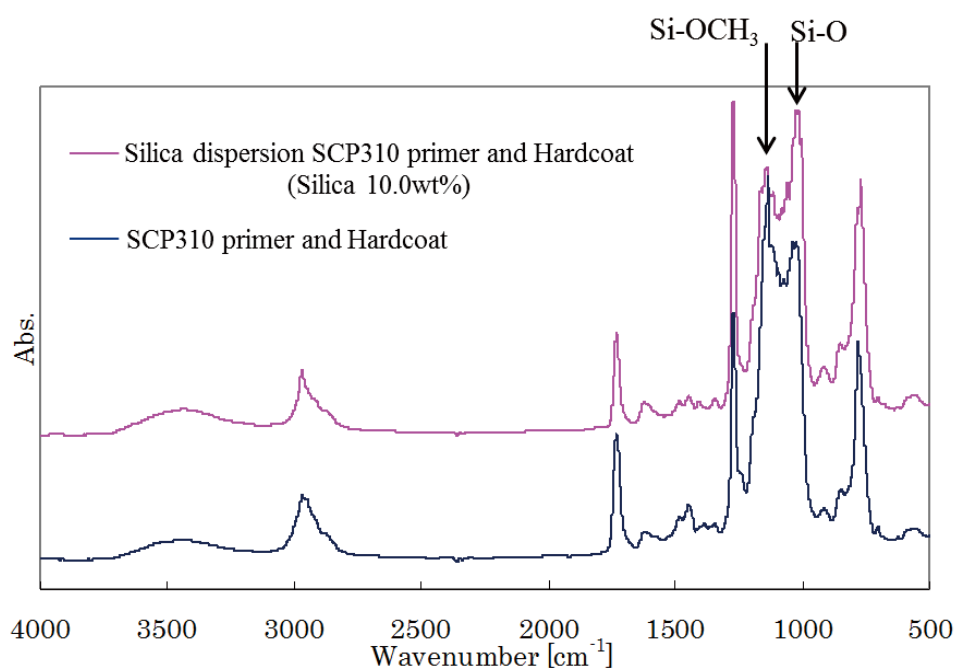


Fig.4-12 FT-IR spectra for Hardcoat at 100°C

Table 4-3 FT-IR peak assignments for Hardcoat agent

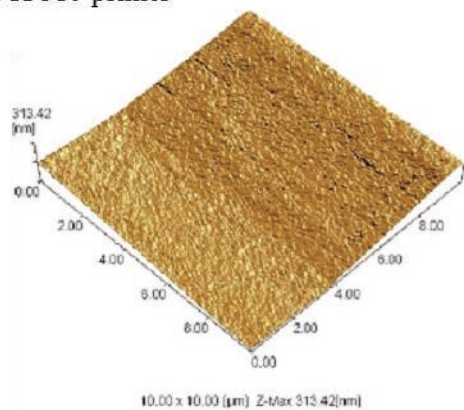
Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
794	Si-CH ₃ stretching vibration
848	Si-OCH ₃ symmetric stretching vibration
900	Si-O stretching (SiO-H)
1029	Si-O-Si asymmetric vibration
1070	Si-O asymmetric vibration
1200	C-O-C stretching
1272	Si-CH ₃ CH ₃ symmetric deformation vibration
1417	Si-CH ₃ CH ₃ asymmetric deformation vibration
2872	CH ₃ symmetric stretching vibration
2969	CH ₃ asymmetric stretching vibration
1090-1105	Si-OCH ₃ asymmetric stretching vibration
3300-3600	Si-OH stretching

Fig.4-13 に、詳細にハードコートとの界面の状態の調査を行うため、SCP310-シリカナノコンポジットプライマーの AFM 観察を行った結果を示す。

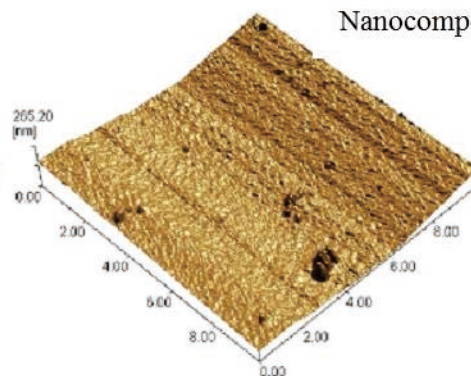
縦横 10 μ m スケールである。SCP310 プライマー単体では表面は平滑であるのに対し、SCP310-シリカナノコンポジットプライマーでは表面に凹凸が観測された。凹凸の大きさを見積もったところ凝集した数十 nm から数百 nm の粒子であり、シリカが表面に析出していることが確認された。

4-3-3 で SCP310 プライマーには既にシリカの成分が含まれていることが示唆されたが、AFM 画像では検出されず、非常に小さなシリカ成分であると思われる。

SCP310 primer

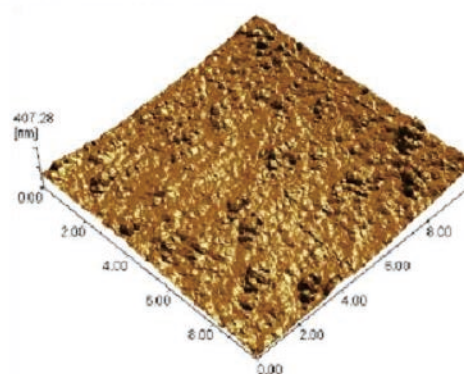


10.00 x 10.00 (μm) Z-Max:313.42[nm]

SCP310-Silica 0.5 wt%
Nanocomposite primer

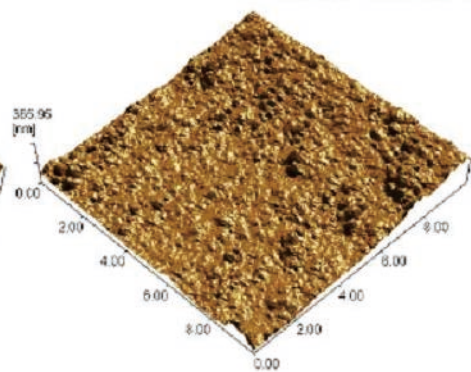
10.00 x 10.00 (μm) Z-Max:265.20[nm]

SCP310-Silica 1.0 wt%



10.00 x 10.00 (μm) Z-Max:407.28[nm]

SCP310-Silica 10.0 wt%



10.00 x 10.00 (μm) Z-Max:355.95[nm]

Fig.4-13 AFM micrographs for various Silica dispersion SCP310 primer

Fig.4-14 に、SCP310 プライマーにシリカを分散した量によるプライマーの可視光透過率を測定した結果を示す。

上からシリカ 0、0.5、1.0、10、30wt%である。1.0wt%と 10wt%の間で急激に可視光透過率が減少していることから、1.0wt%程度でプライマー表面にシリカが析出した。H.Yoshida らは、PMMA にシリカを分散した THF 溶液を用いて、10wt%以下であると凝集が起こらないと述べている⁽¹³⁾。

なお、シリカ波長 300~350nm において透過率が 0% になるのはガラス基板の上に試料を作製したためである。

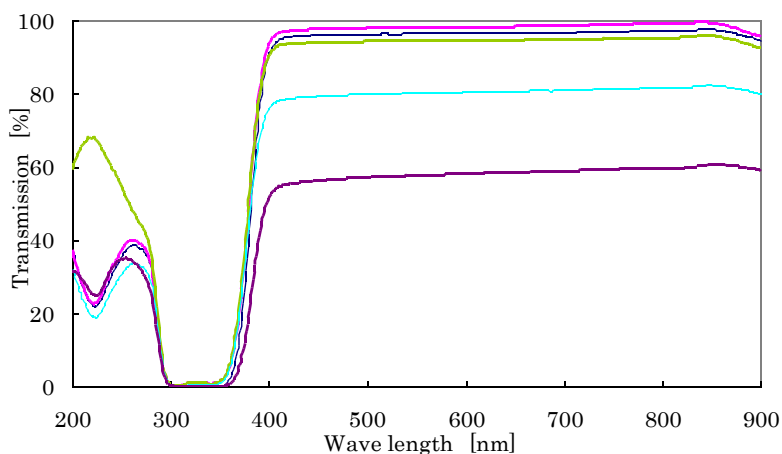


Fig.4-14 UV-vis spectra of Silica dispersion SCP310 primer
(from above 0.0 , 0.5 , 1.0 , 10.0 , 30.0 wt%)

Fig.4-15 に、さらに IR スペクトルの結果を示す。0、1.0wt%では、大きな違いが見られない。すなわち透過型 IR 測定で検知できるほどの大きな凝集体はないことを示している。一方 10.0wt%では 1120cm^{-1} 付近の Si-O 結合に帰属されるピーク幅が現れ、ここから 10.0wt%の量を含ませると、IR スペクトルで検知できるほど大きな凝集体が出来ていると思われ、AFM 観察や可視光透過率測定結果を裏付けるものとなっている。

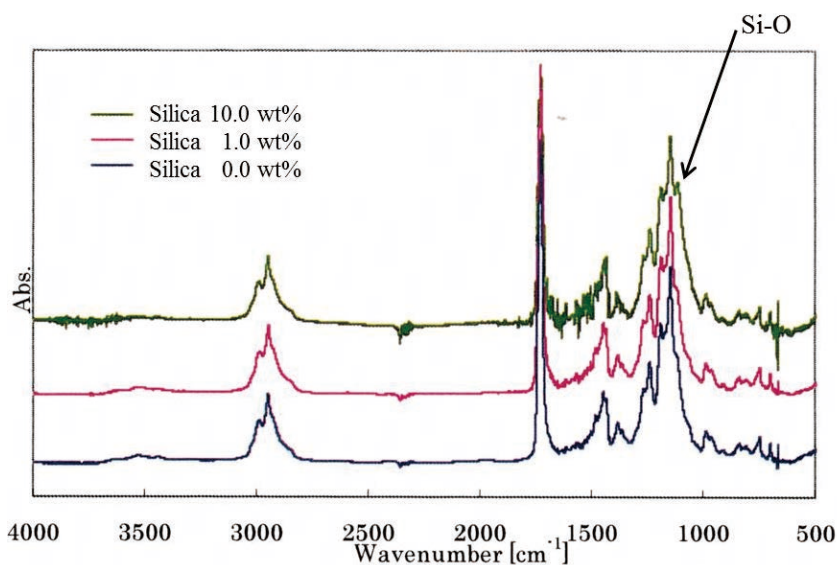


Fig.4-15 FT-IR spectra for Silica dispersion samples

4-3-5 PC 基板と PMMA プライマーの相溶性

相溶性を示すかどうか調べる方法の一つに T_g の挙動を調査する方法があり、相溶性を示す場合は、物質同士の T_g の中間に新たな T_g が現れ、非相溶の場合には複数の T_g が表れる^(14, 15)。

Fig.4-16 に PC、PMMA、PC / PMMA ブレンドの DSC 曲線を示す。PC の T_g は 150°C であり、PMMA の T_g は 97°C である。単体でのそれぞれの T_g とは別に、PC / PMMA ブレンドは中間地点の 123°C に新たなピークとして T_g を観測できた。よって PC / PMMA は相溶性であると推測される。このことによって複合系として密着性が上がる。ハードコートの際は界面付近での密着性に繋がる。

また PC の表面の分子運動は活発で表面は軟らかいため、剛直な PMMA により硬度を保つことが可能になる。PC / PMMA ブレンドは LCST 型であり、重量比 1:1 での臨界点は 150°C 付近であるため、120°C では PC と PMMA は相溶している。中間層が完全相溶なため接着層が薄い場合、界面に PC が出現しその結果、密着性低下を引き起こすと考えられる。PC 基板とハードコートの良好な密着性を得るには接着層を適切な値に設定する必要がある。

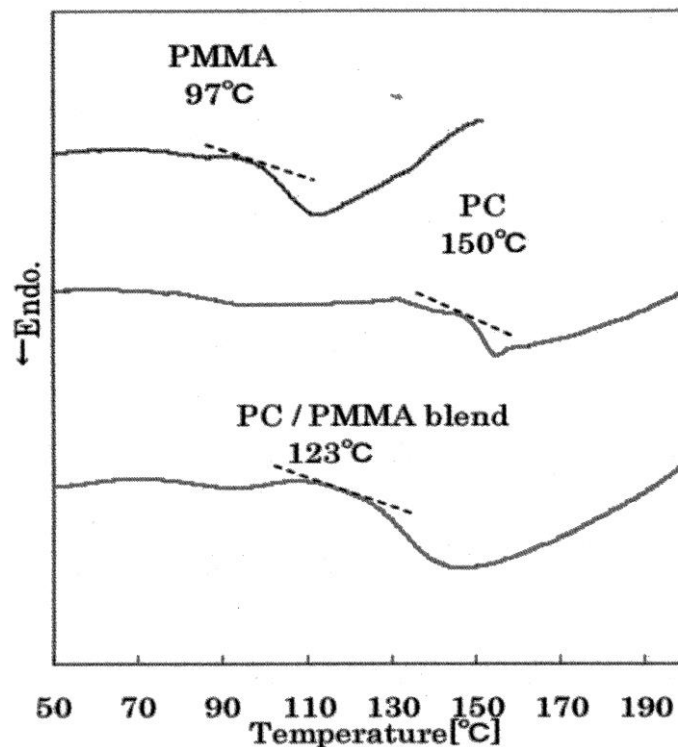


Fig.4-16 DSC curves for PMMA, PC and PC / PMMA-blend

Table 4-4 に PC 基板、ガラス基板上に塗布した PMMA プライマーに既知の接触角測定を行い、それぞれの表面自由エネルギーを計算で求めた結果を示す。PC、PMMA の表面自由エネルギーはそれぞれ 35.3mJ/m^2 、 35.8mJ/m^2 とほぼ同じ値であった。表面自由エネルギーの値が近い場合、凝集力が近い値を示すので、一般に混ざり易くなる⁽¹⁶⁾。この結果は DSC 結果と関連しており、相溶性を裏付けるものとなった。

Table 4-4 Surface free energy for PC and PMMA

	Surface energy (mJ/m^2)		
	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
PC	35.3	29	6.3
PMMA	35.8	25.9	10

Table 4-5 に示す溶解性パラメータ (SP 値) からも⁽¹⁷⁾、PC と PMMA は似た値を示しており、被着体への濡れがよく、密着の条件に適している。SP 値は表面自由エネルギーの値と非常に相関性が高く、この値からも、PC と PMMA は相溶性があると言える。

Table 4-5 Solubility parameter for PC and PMMA

Solubility parameter (SP)	
PC	9.7
PMMA	9.3

Fig.4-17 に PC、PMMA、PC / PMMA ブレンドの IR スペクトルを示し、Table 4-6 に PC と PMMA のピークの帰属を示す。PC / PMMA のブレンドの IR ピークでは、PC と PMMA の特徴的なピークが現れているのみで、界面での化学変化は観測されなかった。以上の結果から PC と PMMA の界面において、PC と PMMA は相溶を示す。

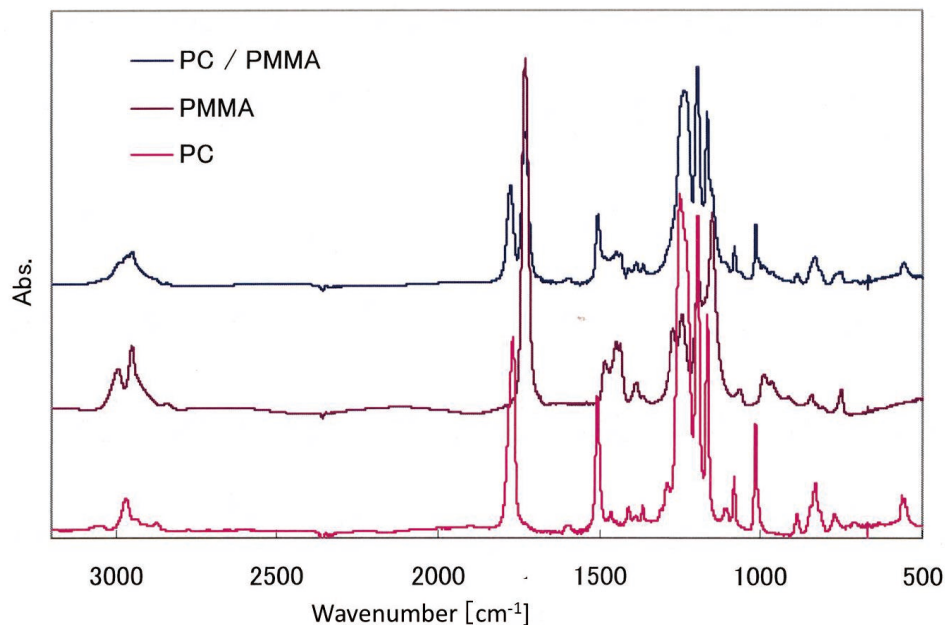


Fig.4-17 FT-IR spectra for PC, PMMA and PC / PMMA-blend

Table 4-6 FT-IR peak Assignment for PC and PMMA

	Wavenumber (cm-1)	Assignment
PC	2970	C-H stretching
	1768	C=O stretching
	1600 , 1507	C=C stretching (aromatic ring)
	1164 , 1195 , 1237	C-O stretching (aromatic ester)
	1082 , 1015	C-H in-plane bending (aromatic ring)
PMMA	2950 , 3002	C-H stretching
	1733	C=O stretching
	1160-1195 , 1265	C-O stretching
	1450	CH3 stretching

Fig.4-18 に AFM 観察を示す。PMMA をプライマーとした場合のハードコートとの界面の解析を行う目的で AFM 観察を行った。Fig.4-13 の SCP310-シリカナノコンポジットの場合と同様に PMMA-シリカナノコンポジットの試料でも表面にシリカが析出していることが確認された。

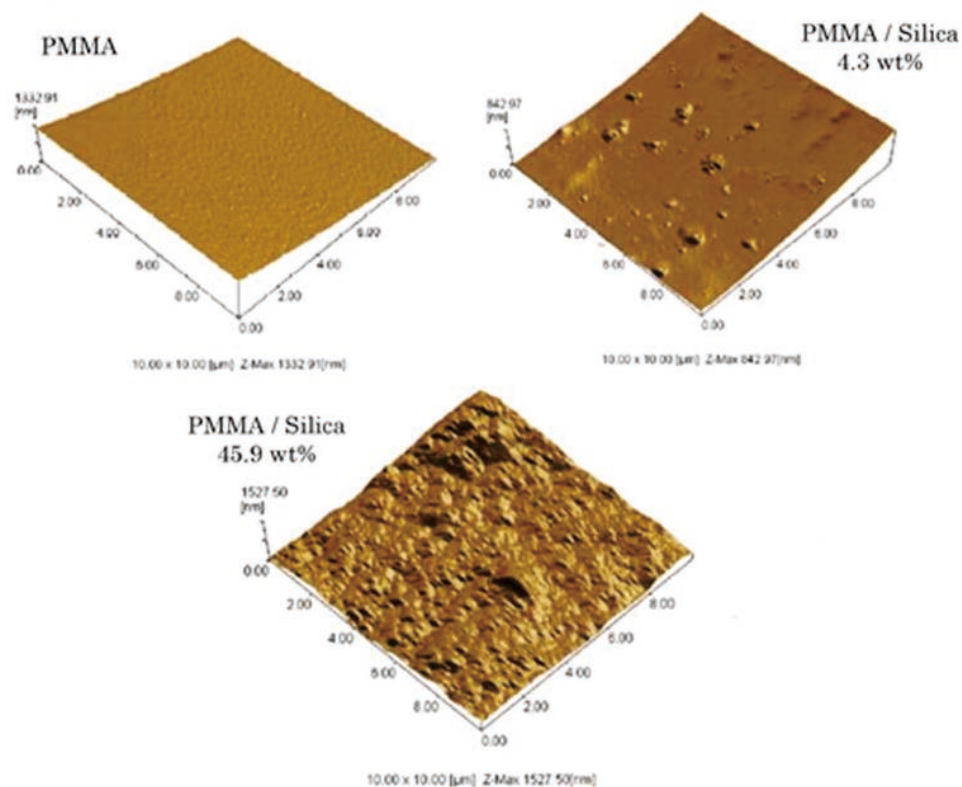


Fig.4-18 AFM micrographs for various PMMA / Silica dispersion samples

4-3-6 PMMA とシリカの表面解析と密着

AFM 観察から、プライマー表面にシリカが析出していることが観測されたが、析出したシリカが PMMA に覆われているか否かの判別が不可能である。密着性を調査する上で粒子界面の調査のために IR 測定を行った。

Fig.4-19 に、PMMA-シリカナノコンポジットの吸着試料(A)とシリカ(B)の IR スペクトルを示す。

Fig.4-20 に、(A)–(B)の差スペクトルと PMMA のスペクトルで違いの表れている 1650cm^{-1} から 1750cm^{-1} 辺りのスペクトルを示す。PMMA の透過型 IR スペクトルと比較し、C=O に着目すると C=O はピークシフトしていないものの、吸着試料の差スペクトルにのみ Table 4-6 で示す C=O 由来の 1733cm^{-1} のピークの肩に幅広く $1650\sim 1700\text{cm}^{-1}$ にピークが現れている。

Fig.4-21 に溶媒類の IR スペクトルを示す。使用した溶媒類の IR スペクトルではその領域にピークを持たないことから、界面特有のピークであることが分かる。

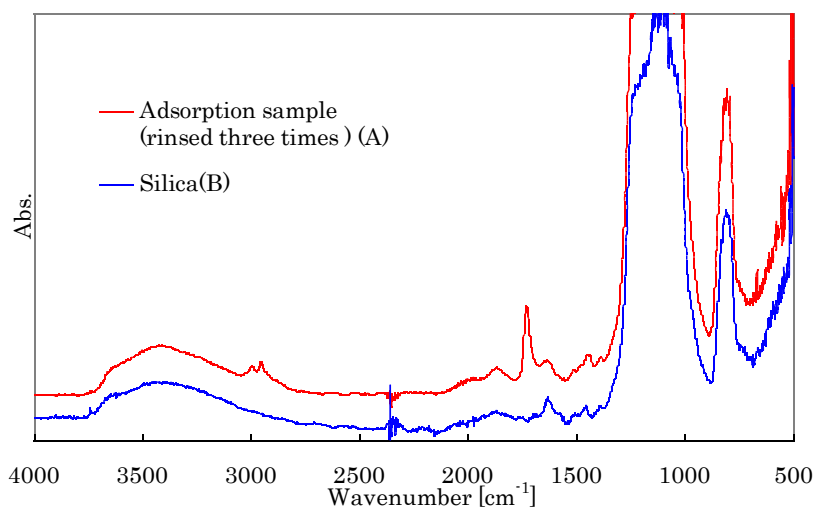


Fig.4-19 FT-IR spectra for Silica and Silica dispersion PMMA Primer

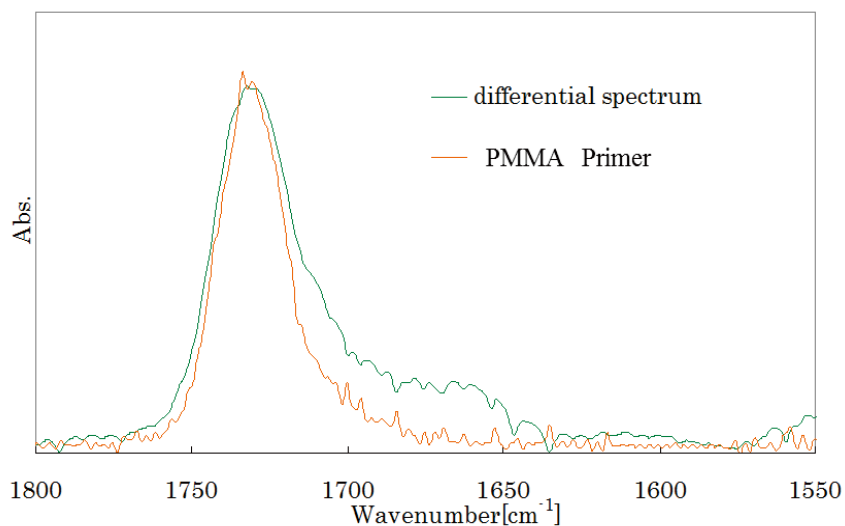


Fig.4-20 FT-IR spectra for differential and PMMA Primer

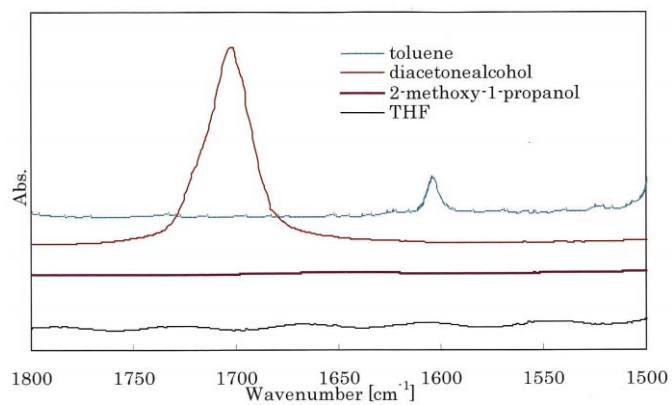


Fig.4-21 IR spectra for various solvents

R.Tannenbaum らは、PMMA と Al、Co、Cr の酸化物微粒子は界面付近において、金属酸化物の例えば Al_2O_3 が吸着水あるいは結合水の影響を受け、ヒドロキシ基が生成し、このヒドロキシ基により PMMA の側鎖のエステル部分が加水分解し、一部イオン化してカルボキシラートイオンになり、そのピークが $1650\sim 1690\text{cm}^{-1}$ 付近に現れると述べている^(18, 19)。シリカ表面は多くのヒドロキシル基を有しているため、金属酸化物 Al_2O_3 同様に PMMA と界面付近で相互作用していることで肩にある幅広の 1655cm^{-1} のピークが出現したと考えられる。以上よりシリカ上に吸着するための土台が出来たと判断した。

この界面付近での金属との相互作用のため、DSC 測定では T_g の上昇は観測できなかったものの、熱重量分析(TGA)により分解温度が上昇する報告や、誘電率測定において α 緩和プロセスに影響を与え高分子鎖が束縛されることによる運動性の低下と緩和時間の増加が報告されている^(20, 21)。また N.Katsikis らは、PMMA にシリカを分散させコンポジットを作製し、高温での弾性率の改善を報告している。ポリスチレンでは弾性率の改善は見られないため、弾性率改善の理由を PMMA とシリカの界面での化学結合で説明している⁽²²⁾。

Table 4-7 に、PMMA-シリカナノコンポジットの接触角測定から求めた表面自由エネルギーを示す。シリカの含有量が多くなると、表面自由エネルギーの分散成分 γ_s^p が減少するものの表面自由エネルギーはほぼ一定である。Y.Tateishi、T.Miyamae、J.Wang らは、PMMA とシリカの界面付近のコンフォメーションは PMMA 側鎖のエステル基の再構築挙動によって決定されることを和周波発生分光法 (SFG 測定) で証明している⁽²³⁻²⁵⁾。

Table 4-7 Surface energy for PMMA and Silica dispersion PMMA Primer

	Surface free energy (mJ/m^2)		
	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
PMMA	42.2	28.9	13.3
PMMA silica 4.3 wt%	41.4	29.3	12.1
PMMA silica 18.3 wt%	41	29.5	11.5
PMMA silica 29.3 wt%	40.6	28.9	11.7
PMMA silica 45.9 wt%	40.6	31.1	9.5

シリカが裸の状態では析出していたのなら、 γ_s^p はヒドロキシル基の影響で増加しているはずである。そのようにならなかった理由は、シリカに PMMA が吸着することで、C=O がバルク内部に埋もれ、表面自由エネルギーを最小化するコンフォメーションをとるためにフレキシブル鎖が -CH₃ 基を外側に向け疎水化することでシリカが析出し、表面自由エネルギーがほぼ一定であると考えられる。

Fig.4-22 の(A)に、ハードコートされた試料をカットした断面の EPMA 観察した Si 元素の分布カラーマップ(DOKEN 社提供)を示す。試料は画像の右側から PMMA プラスチック基板、シリカ化合物を約 1wt%含む市販プライマー(SCP310)、市販ハードコート(SCH720)である。(B)は、PMMA 基板とプライマー主剤 PMMA が同質の素材を用いていることから、基板とプライマーの界面が不明瞭なため、プライマーの厚みを測定するために撮った画像である。(B)の画像からプライマーの厚さは約 3 μm であり、ハードコートの厚さは約 2 μm である。(A)画像から、ハードコートはシラン化合物が主剤であることから Si 元素を示す強度が強くと表れている。プライマーには Si 元素を示す強度はハードコートのそれと比べて低いが、ハードコートとの界面方向に集中して分布しているのが明らかに見て取れる。このことは、シリカナノコンポジットプライマーのシリカ成分がプライマー表面に析出しているとした AFM 観察、ESCA スペクトルなどの結果を裏付けている。しかし、シリカ成分の全てが界面にあるわけではないことを(A) 画像は示している。

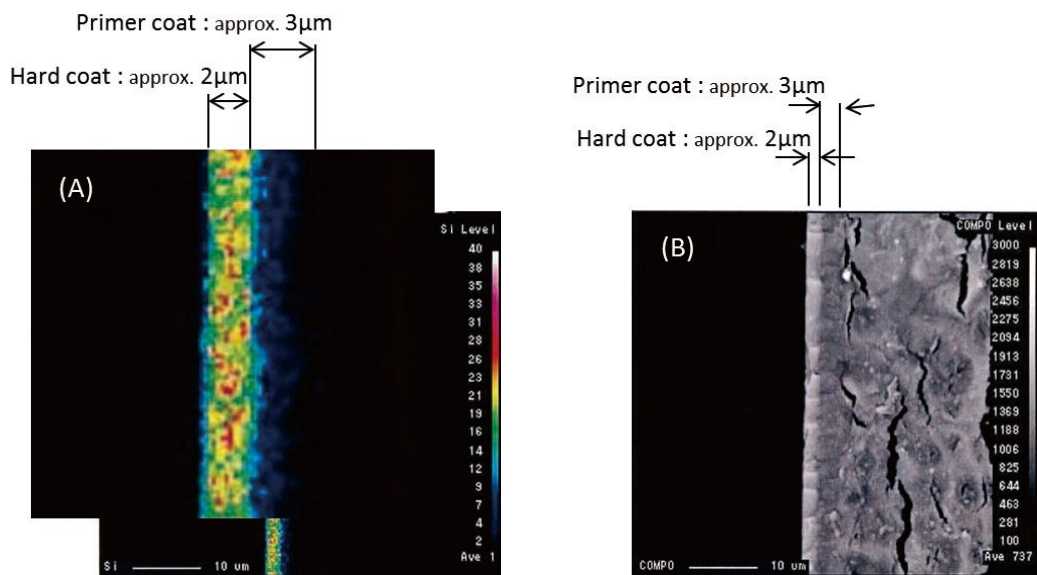


Fig.4-22 EPMA analysis image for Silica dispersion Primer

このような EPMA 観測した表面偏析の結果は、シリカ・高分子系で数多く報告されている。M.Takafuji らは、この現象を利用してコアシェル微粒子の作製を行っている^(26, 27)。

Fig.4-23 に、以上の表面解析の結果から考えたモデル図を示す。シリカ表面のヒドロキシル基と PMMA のメチルエステル基が相互作用することで吸着するが、IR スペクトルからも分かるように、全体が相互作用するのではなく、部分的に吸着する。さらに吸着した PMMA はコンフォメーションの再構築を行うことで数層の PMMA に覆われたシリカが表面に析出する。析出することでアンカー効果を発揮し良好な密着性を保ったままハードコート工程でシリカが核となり反応が進行する。

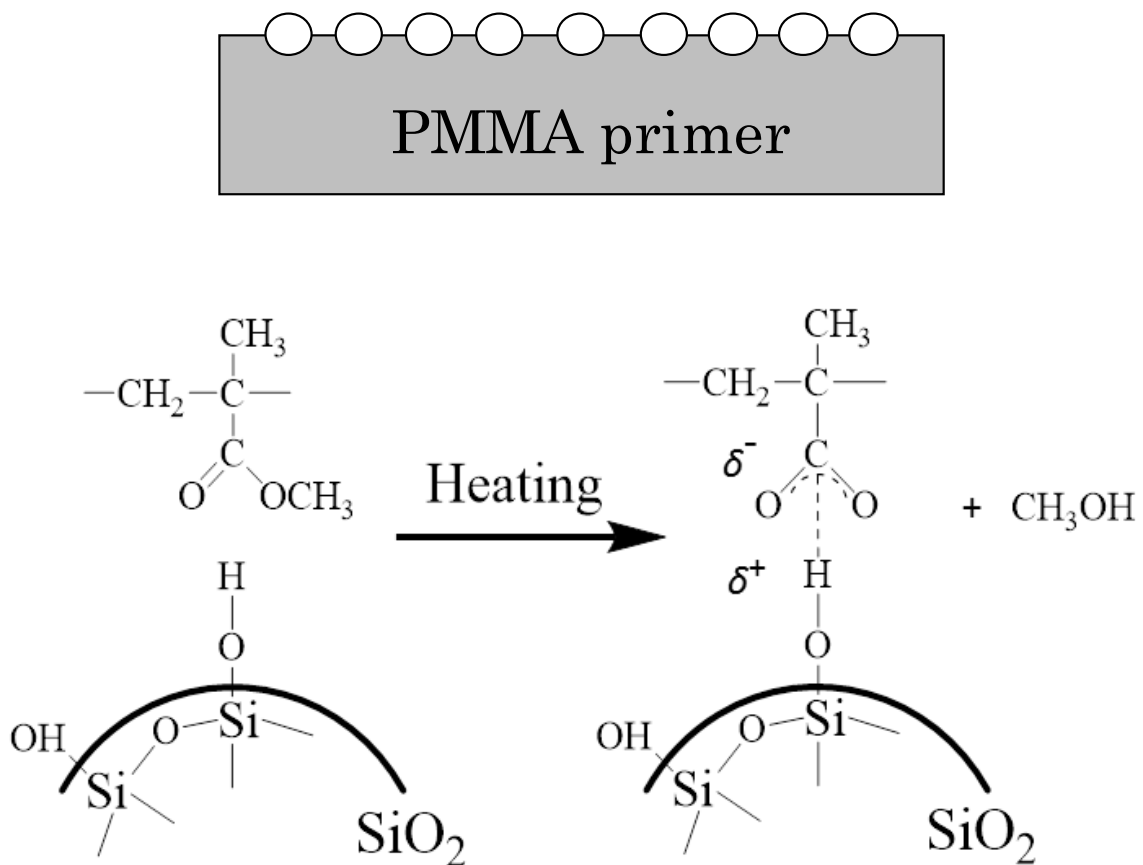


Fig.4-23 Image of heating process for Silica dispersion PMMA Primer

4-4 結論

PC 基板と PMMA を主成分とするプライマーの密着について、DSC 測定より PC と PMMA は相溶性がある。PC、PMMA の表面自由エネルギーはそれぞれ 35.3mJ/m^2 、 35.8mJ/m^2 とほぼ同じ値であった。表面自由エネルギーの値が近い場合、凝集力が近い値を示すので、一般に混ざり易くなる⁽¹⁶⁾。

溶解性パラメータ (SP 値) から⁽¹⁷⁾、PC の 9.7 と PMMA の 9.3 は似た値を示しており、被着体への濡れ性がよく、密着の条件に適している。SP 値は表面自由エネルギーの値と非常に相関性が高く、この値からも、PC と PMMA は相溶であり、この結果は DSC 結果と関連しており、PC 基板とプライマーは相溶性を示すため複合系となり密着性は保たれる。

PMMA ポリマーにシリカのナノ粒子を分散させたプライマーでは、ナノ粒子は高い表面積対体積率を持ち、高いエネルギーの表面を与え、ナノ粒子の高い界面エネルギーにより、ポリマーがナノ粒子表面に吸着し、表面偏析する。この界面層はナノ粒子に結合するポリマーマトリックス鎖にまで及んでおり、元々のポリマーの界面での性質とは全く異なった機械的特性を与えられる。

PC 基板に PMMA-シリカナノコンポジットプライマーを施し、シリカナノコンポジットの界面特性により、プライマー表面をシリカの線膨張率に近づけることで、プライマーに線膨張率の傾斜を持たせ、PC 基板とハードコートの中の線膨張による歪を緩和させることで、クラックや剥離を押さえることができる。

PC 基板上加熱処理により硬化密着して表層にシリカ微粒子が析出した構造の PMMA-シリカナノコンポジットプライマーにハードコートを塗布することで、プライマー表層のシリカ微粒子のヒドロキシル基や、ハードコート溶液に存在するシラノール基や、シルセスキオキサンオリゴマーのナノ粒子に残るシラノール基との間で、シロキサン結合による縮合・架橋反応によってプライマーのシリカ微粒子と結合されることで、プライマーとハードコートが密着し、結果 PC 基材にハードコートが強固に密着する。

4-5 参考文献

- (1) 作花済夫、ゾル-ゲル法の応用、(株)アグネ承風社、(2007)
- (2) ゾル-ゲル法応用の展開、作花済夫 監修、シーエムシー、(2008)
- (3) 作花済夫、ゾル-ゲル法の科学、(株)アグネ承風社、(2010)
- (4) 矢澤哲夫 監修、プラスチックハードコート材料の最新技術、シーエムシー (2014)
- (5) 井出文雄 監修、プラスチックハードコート応用技術、シーエムシー (2008)
- (6) N. Garcia, T. Corrales, J. Guzman and P. Tiemblo, *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 635, (2007)
- (7) P. D. Castrillo, D. Olmos, D. R. Amdor and J. Gonzalez-Benitio, *J. Colloid Interface Sci.* **308**, 318-324 (2007)
- (8) O. Aso, J. I. Egaiazabel and J. Nazabal, *Compos. Sci. Technol.* **67**, 2854-2863, (2007)
- (9) M. Parvinzadeh, S. Moradian. A. Rashidi and M. E. Yazdanshemas, *Appl. Polym. Sci.* **256**, 2792-2802 (2010)
- (10) V. Kovacevic, S. Lucic and M. Leskovac, *J. Adhes. Sci. Technol.* **16**(10), 1343-1365 (2002)
- (11) V. Kovacevic, S. Lucic and M. Leskovac, *J. Adhes. Sci. Technol.* **16**(10), 1915-1929 (2002)
- (12) Z. Petrovic, I. Javani, W. Alan and B. Gyorgy, *J. Appl. Polym. Sci.* **76**, 133-151, (2000)
- (13) H. Yoshida. *J. Therm. Anal. Calorim.* **99**, 21-26 (2010)
- (14) ポリマーブレンドにおける相溶性とモルフォロジー 西敏夫 日本接着学会誌
- (15) D. Debier, R. Legres and L. Canoval, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* **35**, 749-761, (1997)
- (16) 塗膜の接着(I) 佐藤弘三 高分子加工 **42** 巻 6 号 (1993)
- (17) 被着材からみた接着技術 プラスチック材料編 三刀基郷 日刊工業新聞社
- (18) R. Tannenbaum, S. King, J. Leoy, M. Tirrell and L. Potts, *J. Langmuir* **20**, 4507-4514, (2004)

- (19) D. Ciprari, K. Jacob and R. Tannenbaum, *Macromolecules* **39**, 6565-6573, (2006)
- (20) C. Li, J. Wu, J. Zhao, D. Zhao and Q. Fan, *Eur. Polym. J.* **40**, 1807-1814, (2004)
- (21) J. M. Yeh, C. Hsieh, C. W. Yeh and M. J. Yang, *Polym. Int.* **56**, 343-349, (2007)
- (22) N. Katsikis, F. Zahradnik, A. Helmschrott, H. A. Munstedt and A. Vital, *Polym. Degrad. Stab* **92**, 1966-1976, (2007)
- (23) Y. Tateishi, N. Kai, H. Noguchi, K. Nosaki, T. Nagamura and K. Tanaka, *Polym. Chem.* **1**, 303, (2010)
- (24) T. Miyamae and H. Nozoye, *Surface Science*, 532-535, 1045, (2003)
- (25) J. Wang, C. Chen, S. M. Buck and Z. Chen, *J. Phys. Chem. B* **105**, 12118, (2001)
- (26) H. Ihara, S. Kubota, A. Uchimura, Y. Sakai, T. Wakiya, M. M. Rahman, S. Nagaoka and M. Takafuji, *Mater. Chem. Phys.* **114**, 1-5, (2009)
- (27) A. Uchimura, S. Kubota, S. Yamada, T. Wakiya, M. Takafuji, T. Shirosaki, S. Nagaoka and H. Ihara, *Mater. Chem. Phys.* **129**, 871, (2011)

第 5 章 まとめ

シルセスキオキサンを介してハードコートを形成することができるメチルトリメトキシシラン (MTMS) の初期段階におけるゾル液の構造的変化は、ゾル-ゲル反応により、触媒を添加することで加水分解されシラノール基が生成され、加水分解と同時に縮合反応により急速にシロキサン結合のシルセスキオキサンが形成され、オリゴマーのシルセスキオキサンへと成長し、さらにオリゴマーが凝集したナノ粒子が概ね半径 115~245nm 程度の大きさで MTMS 溶液中に形成されていく。

これら一連の加水分解と縮合反応は逐次反応の競争反応であるといわれており、初期段階から概ね 10~20 分程度後には遅くなり、一定の値で反応が止まってしまう。したがって、ゾル溶液の組成は MTMS 分子、シラノール、シロキサンと生成物のアルコール、シルセスキオキサン分子、シルセスキオキサンのオリゴマー粒子、オリゴマー粒子が凝集したポリシルセスキオキサンのナノ粒子、それと酢酸、アルコール、水が一定の割合で混在した状態にある。

成長したポリシルセスキオキサンのナノ粒子の密度は、非晶質シリカの密度の 2.2g/cm^3 と比べ、 $1.29\sim 1.31\text{g/cm}^3$ の低い密度の構造をとっていることが分かり、ハードコートは空隙の多い低密度の構造であることが確認され、処理温度によって MTMS の側鎖 Si-CH_3 、シラノール基の Si-OH 、シロキサン結合の Si-O-Si の構成に大きな違いがなく、 Si-O-Si のシルセスキオキサン分子、凝集したポリシルセスキオキサンのナノ粒子にも温度の違いによる大きな違いがなく、室温においても、熱処理されても、既に湿潤ゲルの状態から乾燥ゲルのハードコートまで非晶質な低密度で、ある程度の秩序構造の構築があることが確認された。すなわち、ゾル状態で既にハード粒子が形成し、それが熱処理により部分架橋することでハードコートの膜が形成される。

アルコキシシランの MTMS と GPTS のブレンドは加水分解の応答速度に差があり、GPTS は緩やかに加水分解し MTMS のつくるマトリックス内に取り込まれ、有機鎖部分が無機のマトリックスをつなぐ役割を果たしていることで、ハードコートに可撓性を与えている。

ゾル-ゲル反応では、加えた触媒と加水分解や縮合反応により生ずる H^+ 濃度と

OH濃度とのバランスが、溶液の平衡に関係しており、溶媒や生成物のアルコールが蒸発しない限り何年経っても活性は失われない。つまり、加熱しても室温においても溶媒や生成物のアルコールが蒸発すれば反応が進み、ミクロン以下の膜であれば、5-10GPa程度の弾性率を持つ膜を形成することができるが、それ以上の硬度を持つハードコートを形成するためには高温の熱処理が必要である。

Fig.5-1はMTMSのゾル溶液からハードコートが形成されるプロセスを示す。ポリシルセスキオキサンのナノ粒子が分散したMTMSのゾル溶液を、基板に塗布することでナノ粒子を積層させ、加熱処理することでナノ粒子間を部分架橋させハードコートの膜を形成していく。

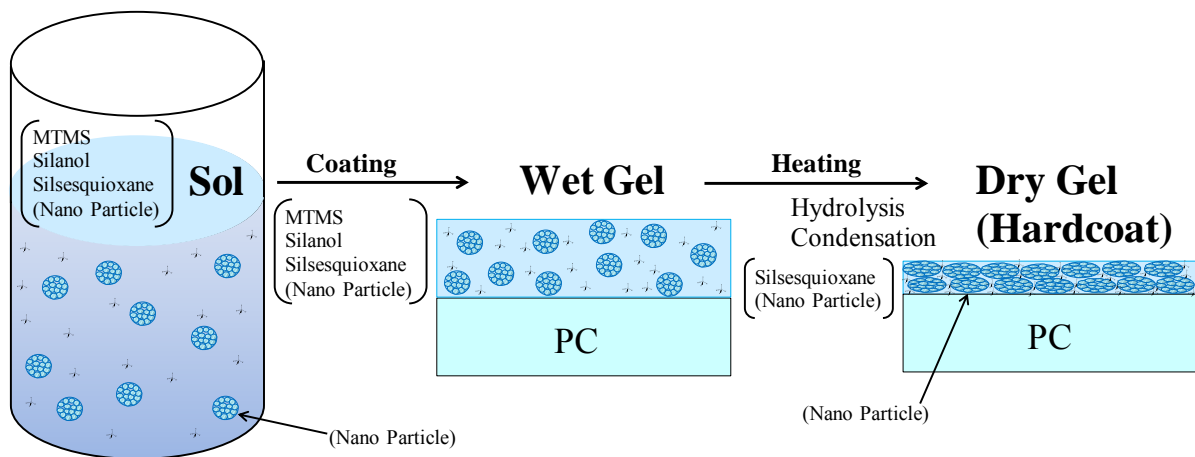


Fig.5-1 Image of process for Hardcoat

プライマーは PMMA 溶液中にナノ粒子のシリカを分散させ、シリカに PMMA が吸着することで、C=O がバルク内部に埋もれ、表面自由エネルギーを最小化するコンフォメーションをとるためにフレキシブル鎖が -CH₃ 基を外側に向け疎水化することでシリカが析出し、これらの中で界面層を形成する。この界面層はナノ粒子に結合するポリマーマトリックス鎖にまで及んでおり、元々のポリマーの界面での性質とは全く異なった機械的特性を与えられる。

シリカナノコンポジットの界面特性により、プライマー表面をシリカの線膨張率に近づけることで、プライマーに線膨張率の傾斜を持たせ、プラスチック基板とハードコートとの間の線膨張による歪を緩和させることで、ハードコートのクラ

ックや剥離を防ぎ、熱変動による耐久性を向上させて密着性を向上させている。

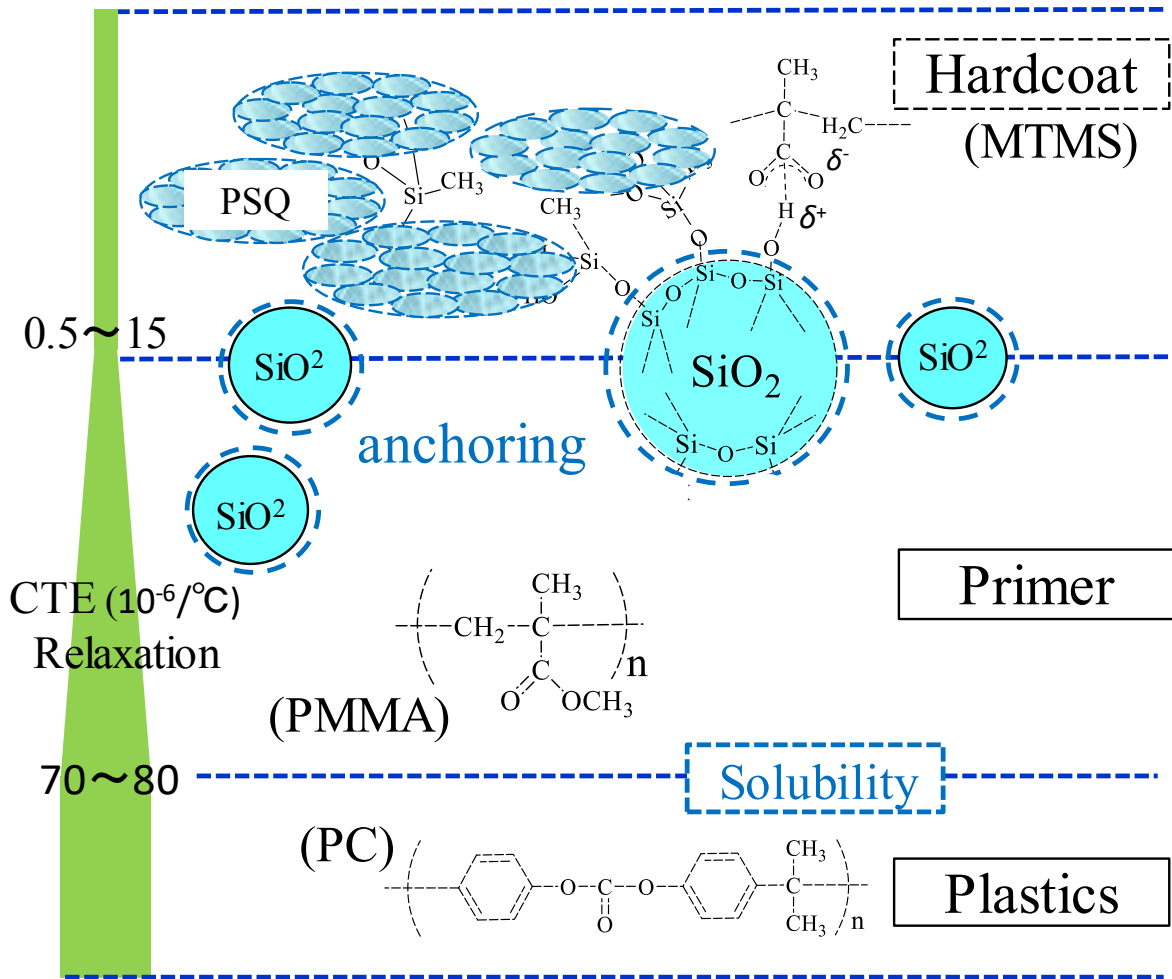


Fig.5-2 Image of bond for Hardcoat

Fig.5-2 はハードコートの密着のイメージである。プラスチック基板の PC と PMMA プライマーは相溶性において密着し、PMMA プライマー表層のシリカのナノ粒子とハードコートのポリシルセスキオキサンのナノ粒子との間で、加水分解されたシラノールを介して、あるいは直接ポリシルセスキオキサンのシロキサン結合によって密着する。したがい、ハードコートは PC に密着することができる。

本論文に関する主要論文および参考論文

主要論文

- 1.) Hideyo Ando, Masahiro Suzuki, Ryo Muramatsu, Masaki Nakazawa, Yasuhiro Matsuda, Shigeru Tasaka “Structural Change of Methyltrimethoxysilane in the Early Stage of Sol–Gel Coating via Silsesquioxane” Chemistry Letters, Vol. 44, Iss. 12, 1711-1713 (2015).

口答発表など

- 1.) ○鈴木雅裕, 安藤英世, 松田靖弘, 田坂茂 “ポリカーボネートハードコーティングにおけるプライマーの役割” 日本接着学会第 48 回年次大会, 2010 年 6 月, 関西大学 100 周年記念会館 (ポスター発表・ポスタープレビュー)
- 2.) ○鈴木雅裕, 安藤英世, 松田靖弘, 田坂茂 “ポリカーボネートハードコーティングにおけるシード層の役割” 日本接着学会第 49 回年次大会, 2011 年 6 月, 愛知工業大学八草キャンパス (ポスター発表・ポスタープレビュー)
- 3.) ○鈴木雅裕, 安藤英世, 松田靖弘, 田坂茂 “ポリカーボネートハードコーティングにおけるプライマー制御” 第 42 回繊維学会夏季セミナー, 2011 年 8 月, アクトシティ浜松 (ポスター発表)
- 4.) 鈴木雅裕, 安藤英世, ○松田靖弘, 田坂茂 “コラッセ福島” 日本接着学会第 50 回年次大会, 2012 年 6 月, 愛知工業大学八草キャンパス (ポスター発表・ポスタープレビュー)
- 5.) ○安藤英世, 村松諒, 松田靖弘, 田坂茂, “ゾルゲルハードコート膜形成とポリカーボネートへの接着” 日本接着学会第 53 回年次大会, 2015 年 6 月, 愛知工業大学八草キャンパス (ポスター発表・ポスタープレビュー)
- 6.) 松田靖弘, 安藤英世, 中澤昌希, 村松諒, 田坂茂 “シルセスキオサキンを用いたハードコーティングの反応初期過程での構造解析” 平成 27 年度繊維学会秋季研究発表会, 2015 年 10 月, 京都工芸繊維大学 (ポスター発表)

- 7.) ○ Masaki Nakazawa, Hideyo Ando, Yasuhiro Matsuda, Shigeru Tasaka
“Interfacial Structure of Sol Gel Hard Coating at Room Temperature” The 6th
Asian Conference on Adhesion, 2016 年 6 月, 東京工業大学蔵前ホール (ポ
スター発表)
- 8.) ○ 中澤昌希, 安藤英世, 松田靖弘, 田坂茂 “メチルトリメトキシシランを用いた
ハードコート液の反応初期における構造” 第 157 回東海高分子研究会講演会,
2016 年 9 月, 長良川観光ホテル 石金 (ポスター発表)
- 9.) ○ 松田靖弘, 中澤昌希, 安藤英世, 田坂茂 “プラスチック表面ハードコート剤
の 反応初期過程の構造と運動性” 第 64 回レオロジー討論会、2016 年 10 月,
大阪大学豊中キャンパス (口頭発表)

謝辞

社会人学生として大学院博士課程に入学させていただき、幸運な機会を与えていただきました静岡大学に感謝申し上げます。

本論文にあたり、多大なご指導を賜りました静岡大学工学部の田坂茂教授、および松田靖弘准教授に心から感謝申し上げます。

本論文のご審査をいただき、ご指導ご助言をいただきました田坂茂教授、および鈴木久男教授、久保野敦史教授、原和彦教授に感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、ご協力をいただきました静岡大学大学院工学研究科卒業の鈴木雅裕様および村松諒様、同大学院の中澤昌希様、また田坂研究室の学生の皆様にも感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、ご協力をいただきました株式会社動研の社員の方々に、感謝いたします。

最後に、静岡大学大学院の博士後期課程で研究を行うにあたり、精神面で支えとなった妻と子供家族たちに感謝いたします。