

ポリビニルブチラール - シリカ複合体薄膜の作製とその耐衝撃性

行木啓記*¹

Preparation of Poly(vinyl butyral)-Silica Hybrid Coating and its Impact Resistance

Hirofumi NAMEKI

Research and Development Division, AITEC*¹

ポリビニルブチラール (PVB) とアルコキシシラン、コロイダルシリカを 2 - プロパノール中で反応させ、それを透明ポリウレタン基板にコーティングすることで、PVB - シリカ複合体薄膜試料を作製した。原料の組成比を適切な値に設定することで、良好な密着性を有し、ハードコート膜として使用可能な 3H 程度の硬度を有する、透明均一な薄膜を作製することができた。さらに落球試験では、米国 FDA 規格の光学部品などの基準よりも 7 倍以上の重量を持つ鋼球の落球にも耐え、この複合体薄膜が優れた耐衝撃性も有していることが分かった。

1. はじめに

無機・有機複合体は、無機物質の特性と有機物質のそれが融合した性質を有する新素材として広く注目され、現在盛んに研究が行われている。このことに関して、以前、著者はポリビニルアルコール (PVA) とシリカの複合化を行い、PVA 単体と比較しての高硬化化および耐熱性向上、シリカ単体と比較しての柔軟性向上について報告した¹⁾。

本研究では、PVA 同様高分子主鎖に多くの水酸基を有し、かつ様々な溶媒に溶解可能なポリビニルブチラール (PVB) を PVA の代わりとして用い、シリカとの複合化を試みた。今回、硬度などの特性向上を目的として、PVA の場合に用いてきたアルコキシドに加え、コロイダルシリカも複合化用シリカ原料として用いた。

今回の複合体試料は基板にコーティングされた状態の薄膜試料として作製し、密着性および表面硬度などの薄膜としての基本的性質、そして耐衝撃性などの特性評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試料作製

平均分子量 170,000-250,000、ブチラール化度 80%、水酸基 17.5-20%、アセタール化度 0-2.5% の PVB (アルドリッチ製) の 5% 2 - プロパノール溶液を攪拌し、所定量のアルコキシド混合液 (TEOS (テトラエトキシシラン)、A-187 (γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)) を加えた。これに、塩酸 (PVB 溶液 1 g に対し $1 \times 10^{-6} \text{ dm}^{-3}$) を加え 5 分ほど攪拌し、そこへ

所定量のコロイダルシリカ溶液 (日産化学製、2 - プロパノール分散、平均粒子径 20nm) を滴下し、さらに 2 時間程攪拌した。攪拌後この溶液を透明ポリウレタン基板に塗布、基板ごとシャーレに入れ、乾燥雰囲気でのシケータ中室温下で 16 時間放置し反応を進行、熟成させた。その後、試料をシャーレごと 50 °C で 6 時間、シャーレから取り出して 90 °C で 2 時間乾燥させた。

なお、無機成分量は、アルコキシシラン (TEOS、A-187) がすべてシリカ (SiO₂) の形に変化したと仮定し (厳密には A-187 はそうならないが)、PVB とシリカ (アルコキシド、コロイダルシリカ) の仕込み総量から算出した。

2.2 密着性および表面硬度評価

密着性および表面硬度は、JIS K 5400 に規定されている基盤目剥離試験および鉛筆引っ掻き試験法に準じて評価した。

2.3 耐衝撃性評価

耐衝撃性は、米国の FDA (Food and Drug Administration: アメリカ厚生教育省食品医薬品局) 耐衝撃性試験法で規定されている方法に準拠した落球試験により評価した。

質量が 5.5 g (パチンコ玉と同等) 16.7 g (FDA 基準値、光学部品等での実用上の指標となっている) 50 g、100 g、125g の鋼球を、軽い順から 1270 mm ± 10 mm の高さより試料面へ順次落下させ、試料が破壊や亀裂等した時の鋼球の重量よりも 1 ランク軽い値を耐衝撃性の値とした。

*1 基盤技術部

3. 実験結果および考察

3.1 複合体試料作製

溶液に触媒を添加した時、特定の組成では溶液の白濁現象が起こった。これはコロイダルシリカに起因する凝集によるものである。そこで無機成分量、コロイダルシリカ量を一定とし、A-187添加量(TEOS添加量)を変化させ実験したところ、A-187量の増大に伴い白濁が起こりにくくなった。よって、A-187はこの凝集を防いで分散を促す働きがあると考えられる。

これら透明な溶液を基板に塗布し乾燥させた場合でも、A-187の添加量の増大と共に膜表面にざらつきが出やすくなった。溶液状態での透明化と乾燥状態での非ざらつき化(平滑化)に関しては、A-187の添加では相反する効果となり、少なすぎれば溶液が白濁し、多ければ膜がざらつく。この相反効果は無機成分を変化させることでバランスを取ることができて、結果として無機成分が69%以上の場合のみ、透明でざらつきの無い膜を得ることができた。

透明な膜試料を写真1に示す。目視上では無色透明で、むら、着色、析出物等は殆ど見あたらず、コロイダルシリカが良好に分散している事を示している。

なお、これら透明試料の膜厚を反射率測定から求めると、組成にかかわらずどの試料においてもほぼ1μmであった。

3.2 密着性および表面硬度

種々の組成における密着性および表面硬度の評価結果を表1に示す。密着性は、A-187量の添加量を増加させると向上し、碁盤目剥離試験のJIS規格で10点に相当する密着度良好な試料を作製できた。

表面硬度は、PVB単体でH程度であるが、シリカ成分の導入で2H以上の値を示し、複合化による向上がほぼすべての試料で見られた。組成を適当な値に設定することで最大5H程度まで硬度を向上させることができ、密着性が最良という条件を加味しても3H程度の硬さを有する試料を作製することができた。



写真1 透明基板にコーティングした複合体薄膜試料

表1 PVB-シリカ複合体薄膜の各種測定結果

有機成分 (%)	無機成分 (%)			密着性	表面硬度	落球試験	備考
	トータル	A-187	コロイダル				
18.0	82.0	4.69	37.0	0	2H	5.5gNG	
18.0	82.0	6.26	37.0	0	2H	16.7gOK	
18.0	82.0	9.38	37.0	10	2H	125gOK	
18.0	82.0	10.97	37.0	10	3H	125gOK	
18.0	82.0	10.97	46.0	0	4H	100gOK	
18.0	82.0	13.31	46.0	6	4H	125gOK	
18.0	82.0	10.97	55.0	0	5H	125gOK	
23.0	77.0	4.69	18.5	10	2H	16.7gOK	
23.0	77.0	6.27	18.5	10	2H	16.7gOK	
23.0	77.0	6.26	37.0	0	3H	100gOK	
23.0	77.0	9.38	37.0	0	5H	100gOK	
23.0	77.0	4.69	55.0	4	2H	5.5gNG	
23.0	77.0	6.26	55.0	10	2H	125gOK	
23.0	77.0	7.04	55.0	10	3H	125gOK	
31.0	69.0	4.69	55.0	0	2H	125gOK	
31.0	69.0	6.27	55.0	10	2H	125gOK	
100.0	0.0	0.00	0.0	0	H	125gOK	PVB薄膜
-	-	-	-	-	H	5.5gNG	基板のみ

3.3 耐衝撃性

表1に、落球試験による耐衝撃性評価結果も示す。ポリウレタン基板単体では5.5gの落球でも耐えられなかったが、コーティング試料ではそれ以上の重量の鋼球落球にも耐えており、複合体薄膜が耐衝撃性を有していることが示された。特にA-187やコロイダルシリカの添加量を増加させるとより重い球の落下にも耐えうるようになり、耐衝撃性良好な試料では125g以上の値を示した。

これは、米国FDA基準の7倍以上の重量を持つ鋼球落下にも耐えたということであり、本研究で得られた薄膜試料が、優れた耐衝撃性を有することを示している。

4. 結び

PVBの2-プロパノール溶液とアルコキシシラン、コロイダルシリカを反応させ、ポリウレタン基板上にコーティングすることでPVB-シリカ複合体薄膜を作製し、密着性、表面硬度および耐衝撃性を評価した。その結果、有機・無機比率、無機中でのA-187、コロイダル添加量などの組成を選択することにより、透明で良好な密着性を有し、かつ優れた耐衝撃性を有する薄膜試料を作製することができた。特に耐衝撃性では米国のFDA規格の7倍を上回る値を示しており、透明性を生かした光学材料などへの応用が期待できる。

文献

- 1) 行木啓記、田中義身：愛知県工業技術センター報告，35，5(1999)