

N-17

## PMMA 板表面のガラス様コーティング剤の開発

### Development of Glass Like Coating Agent of PMMA Plate Surface

黒田和宏<sup>1</sup>, 北澤梨沙<sup>2</sup>, 佐々木大輔<sup>3</sup>, 原田雅裕<sup>4</sup>, 沼口元宏<sup>4</sup>, 樋口知以<sup>4</sup>, 星徹<sup>5</sup>, 萩原俊紀<sup>5</sup>, 澤口孝志<sup>5</sup>  
 \*Kazuhiro Kuroda<sup>1</sup>, Risa Kitazawa<sup>2</sup>, Daisuke Sasaki<sup>3</sup>, Masahiro Harada<sup>4</sup>, Motohiro Numaguchi<sup>4</sup>, Tomoyuki Higuchi<sup>4</sup>,  
 Toru Hoshi<sup>5</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>5</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>5</sup>

Abstract: Coating means that the substrate surface is covered in functional layer of several micrometer order. The improvement on various property is expected the surface of PMMA by the glass like coating. In this study, random copolymer of methyl methacrylate and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane was synthesized by radical polymerization. The random copolymer was applied to a glass like coating agent of the surface of PMMA plate.

#### 1. 緒言

コーティングとは、基材表面を数  $\mu\text{m}$  の機能性層で覆うことで、基材を守る保護層を形成するとともに、基材自体の特性を凌駕する性能を持たせる最も簡単な表面処理方法である。また現在の産業界では、基材としてプラスチックが多く使用されている。そこで光学特性、成型加工性に優れ安価なポリメタクリル酸メチル(PMMA)を基材としたガラス様コーティングをすることで、難燃性、耐薬品性、表面硬度及び耐候性に優れた新規透明積層材料の創製が期待できる<sup>[1]</sup>。

本研究では、コロイダルナノシリカの表面をシランカップリング剤で処理した安定な表面修飾シリカを合成し、PMMA 板表面に塗布接着させる方法と in-situ ゼル-ゲル反応によってシラン化合物を塗布接着させる方法により PMMA 板表面にシリカ層の形成を試みた。しかし、有機物と無機物界面間に親和性がないため、どちらのコーティング方法でも形成したシリカ層が PMMA 板表面から剥離する可能性がある。そこで PMMA のモノマーであるメタクリル酸メチル(MMA)と有機と無機の官能基を持つシランカップリング剤 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(3-MPTMS)とのランダム共重合体(MMA-3-MPTMS)<sup>[1]</sup>を合成し、これを PMMA 板とガラス様コーティング剤との接着剤として用いた 2 段階のコーティング方法を検討した。

#### 2. 実験操作

##### [実験 1: ランダム共重合体(MMA-3-MPTMS)の合成]

共重合体をモル組成比: MMA/3-MPTMS=90/10 で得るため、MMA:29.4ml, 3-MPTMS:11.7ml 及び開始剤:  $\text{AIBN}$ :27.1mg を溶媒: 2-ブタノン(MEK):100ml 中に仕込み、窒素雰囲気下、75℃ で 3 時間重合を行った。その後、共重合体の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル及び GPC 曲線の解析によって合成を確認した。

##### [実験 2: PMMA 板へのガラス様コーティング]

1 段階目コーティング: 実験 1 によって得た共重合体 0.5g をアセトン 4.5g(5.7ml)に溶かし、濃度 20wt% の溶液を調製した。その後、PMMA 板にワイヤーバーを用いてコーティングした。接着は ATR-IR を用いて評価した。

2 段階目コーティング(1): TEOS:10ml 純水:20ml 及び酢酸:4.77ml を 1-プロパノール:125ml 中で窒素雰囲気下、90℃ で 1.5 時間還流した。その後、シランカップリング剤: 3-MPTMS:2.39ml を加え 90℃ で 24 時間還流して表面修飾シリカを合成し、1 段階目で作製した板にパスツールで 2g 滴下しコーティングした。接着及び外観の評価は ATR-IR 及び目視により評価した。

2 段階目コーティング(2): シラン化合物であるテトラエトキシシラン(TEOS)とジメチルジエトキシシラン(DMS), またメチルトリメトキシシラン(MTMS)とフェニルトリメトキシシラン(PTMS)をそれぞれ 75/25 及び 50/50(wt%)でブレンド(1g)<sup>[2]</sup>し、1-ブタノール(1g)中で攪拌しコーティング剤を調製した。その後 0.1N・HCl:45  $\mu\text{l}$  を加え、2 段階目コーティング(1)と同様にパスツールで 2g 滴下しコーティングした。接着及び外観の評価は ATR-IR 及び目視により評価した。

1: 日大理工・院・応化 Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 2: 日大理工・学部・応化 College of Science and Technology, Nihon Univ. 3: 日大理工・客員研究員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 4: 朝日エティック株式会社, ASAHI ETIC.Co.,Ltd. 5: 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.

### 3. 結果・考察

実験 1 に関わる各物質の  $^1\text{H-NMR}$  のスペクトルを Fig 1 に示す．共重合体のスペクトルにおいて，各モノマーの二重結合に由来する(A)と(a)のシグナルが消失し，共重合体由来のシグナルが出現したことから，共重合体(MMA-3-MPTMS)の合成を確認した．また生成した共重合体のモノマーユニットモル組成比は MMA / 3-MPTMS = 90.7 / 9.3 であり，GPC 曲線による数平均分子量(Mn)は  $1.01 \times 10^5$ ，分散度(Mw/Mn)は 1.7 であった．

実験 2 における 1 段階目コーティング及び 2 段階目コーティング(1)の ATR-IR スペクトルを Fig 2 に示す．1 段階目として共重合体をコーティングした板では， $1085\text{cm}^{-1}$  付近に共重合体のメトキシシリル基(-SiOCH<sub>3</sub>)に由来する吸収ピークが出現したことから，PMMA 板に共重合体がコーティングしたことを確認した．2 段階目コーティング(1)は，共重合体に由来するピークが消失し，新たに  $1100\text{-}1000\text{cm}^{-1}$  付近にシロキサン結合(Si-O-Si)に由来する吸収ピークが出現した．このことから，PMMA 板表面にシリカ層が形成したと考えられる．しかし，目視の結果，PMMA 板表面に白色粉末の析出が確認された．これは生成した表面修飾シリカの濃度が低いことが原因で，共重合体中のメトキシシリル基(-SiOCH<sub>3</sub>)は表面修飾シリカと架橋(ゾル-ゲル反応)せず，板表面に析出したと考えられる．

2 段階目コーティング(2)の ATR-IR スペクトルを Fig 3 に示す．目視の結果，Blend(TEOS/DMS=75/25, 50/50)の場合どちらにおいてもひびが多く見られ，TEOS の割合が多い Blend(TEOS/DMS=75/25) では板表面から剥離した．また ATR-IR スペクトルにおいて，Blend(TEOS/DMS=75/25)の場合は PMMA に由来するピークが出現した．このひび及び剥離の原因は，TEOS はゾル-ゲル反応時の架橋点(4 つ)が多く，形成される膜が収縮したためと考えられる．一方，Blend(MTMS/PTMS=75/25, 50/50)の場合，どちらにおいても  $1100\text{-}1000\text{cm}^{-1}$  付近にシロキサン結合(Si-O-Si)に由来する吸収ピークが出現したことから，PMMA 板表面にシリカ層が形成したと考えられる．しかし，PTMS の割合が多い Blend(MTMS/PTMS=50/50)は粘性が高いため 1 日乾燥では乾燥が不十分であったが，PTMS が少ない Blend(MTMS/PTMS=75/25)は完全に乾燥し，ひびも見られず透明な膜が形成された．このことから，PMMA 板表面上でガラス様コーティングしたと考えられる．

### 5. 参考文献

- [1] 齋藤貴信，矢野彰一郎，澤口孝志，橋本和歌子，栗田公夫，高分子論文集，57，6，389-395 (2000)
- [2] 佐久間範和，石川宣明 (アトムクス株式会社)，特許出願 1999-245773，特許公開 2001-064468

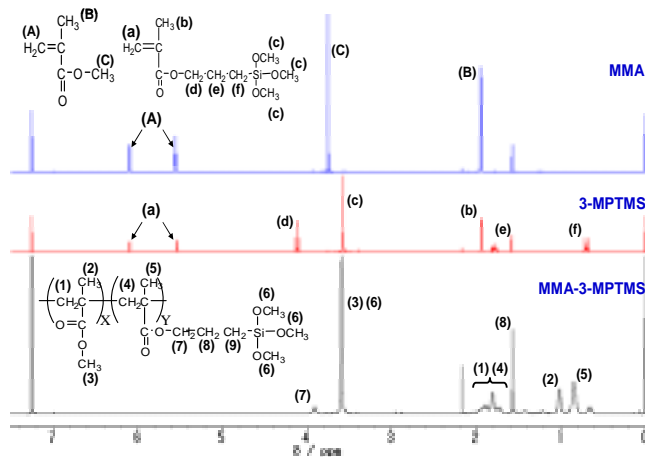


Fig 1.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of MMA, 3-MPTMS and MMA-3-MPTMS.

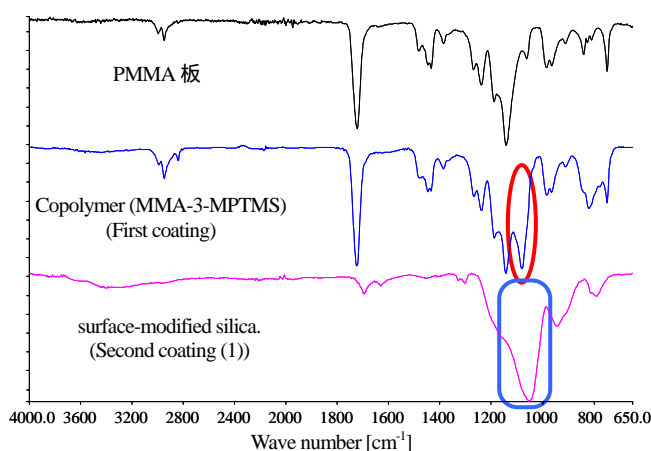


Fig 2. ATR-IR spectra of PMMA plate, MMA-3-MPTMS (First coating) and surface-modified silica(Second coating (1)).

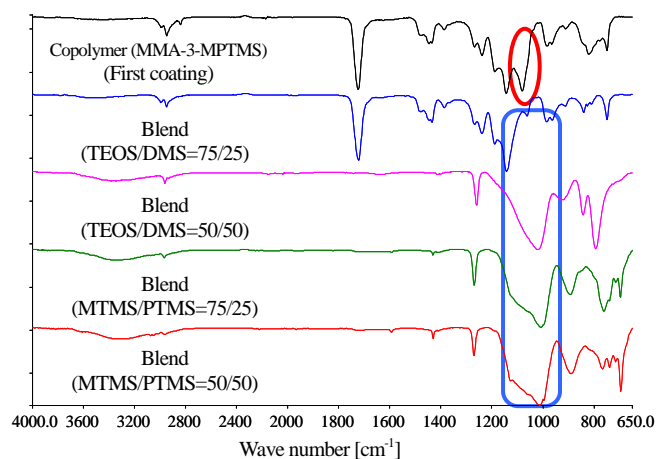


Fig 3. ATR-IR spectra of MMA-3-MPTMS (First coating), Blend (TEOS/DMS=75/25, 50/50) and Blend (MTMS/PTMS=75/25, 50/50)(Second coating (2)).