

## ゾル-ゲル反応による透明積層材料の開発 Development of Transparent Laminated Materials by Sol-gel Reaction

○鈴木雄太<sup>1</sup>・黒田和宏<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>  
\*Yuta Suzuki<sup>1</sup>, Kazuhiro Kuroda<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 by functional layer of several micrometers thick. The glass-like coating of PMMA is expected to improve in various property. 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 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、成型加工性に優れた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、in-situ ゾル-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、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。

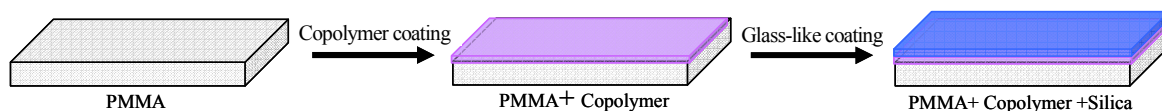


Fig. 1 Glass-like Coating to PMMA.

### 2. 実験

#### [実験 1：シリカ層コーティング試料の形成]

①共重合体層コーティング(第 1 層)：PMMA とシリカ層を結ぶ中間層の共重合体をモル組成比：MMA/3-MPTMS=90/10 で得るため、MMA:33.4ml, 3-MPTMS:8.27ml 及び開始剤： $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN):28.6mg を溶媒：2-ブタノン(MEK):100ml 中に仕込み、窒素雰囲気下、75°C で 3 時間重合を行いランダム共重合体を得た。重合によって得た共重合体 1.0g をアセトン 45ml 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(以下、共重合体コーティング試料)。接着は ATR-IR を用いて評価した。

②シリカ層コーティング(第 2 層)：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 75/25(wt%) でブレンド(20g)し、1-ブタノール(20g)中で攪拌しコーティング剤を調製した。その後 0.1N・HCl:4.5ml を加え 1 時間攪拌後、共重合体層コーティング試料をディップコーティングし、100°C で 3 日間加熱乾燥することでシリカ層をコーティングした(以下、シリカ層コーティング試料)。接着及び外観の評価は ATR-IR 及び目視により評価した。

#### [実験 2：シリカ層コーティング試料の耐酸・塩基性試験]

シリカ層コーティング試料の耐酸・塩基性を評価するため、5w/v% に調整した  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$  と  $\text{NaOHaq}$  に 24 時間浸漬させた。24 時間後、試料を取り出し表面を純水で洗浄し、24 時間自然乾燥した。以上の操作を 3 回繰り返す行い、試料表面の状態を目視及び ATR-IR にて評価した。

1：日大理工・学部・応化、College of Science and Technology, Nihon Univ. 2：日大理工・院・応化、Graduate School 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 における MMA, 3-MPYMS 及びランダム共重合体の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを Fig. 2 に、ランダム共重合の分子特性を Table 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、ランダム共重合体由来のブロードなシグナルが帰属されたことから、共重合体の合成を確認した。共重合体層コーティング試料及びシリカ層コーティング試料の ATR-IR スペクトルを Fig. 3 に示す。共重合体層コーティング試料は、 $1085\text{cm}^{-1}$  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 板に共重合体層が形成されたことを確認した。シリカ層コーティング試料は、共重合体に由来するピークが消失し、新たに  $1100\text{cm}^{-1}$  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されたことを確認した。また、目視の結果から、シリカ層コーティング試料には白化などの変化は見られなかった。

実験 2 におけるシリカ層コーティング試料を 5w/v% $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ , 5w/v% $\text{NaOHaq}$  に浸漬後の ATR-IR 結果を Fig. 4 に示す。5w/v% $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$  に浸漬した試料は目視で変化は確認できず、ATR-IR スペクトルにも変化は見られなかった。このことから、シリカ層コーティング試料は耐酸性を有していることが確認できた。一方、5w/v% $\text{NaOHaq}$  に浸漬した試料は目視で変化は確認できないが、ATR-IR 結果からシリカ層由来のスペクトルが確認できず、共重合体層由来のスペクトルに近いスペクトルが確認できた。このことから、シリカ層コーティング試料は無機ガラス同様、耐塩基性を有していないことが確認できた。

### 4. 結言

MMA/3-MPTMS=90/10 で得た共重合体を介することで、PMMA 板にシリカ層コーティングを施すことに成功した。また、シリカ層コーティング試料は耐酸性を有しているが、無機ガラスと同様、耐塩基性を有していないことが確認できた。

### 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)

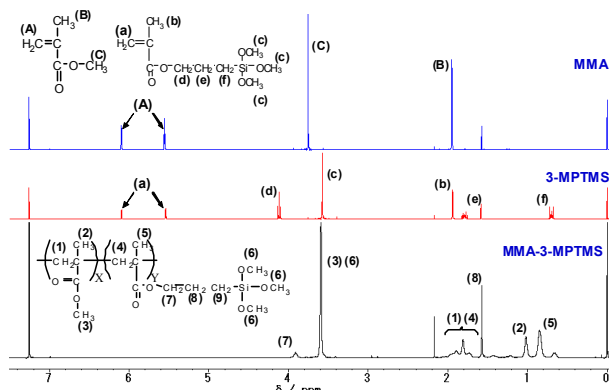


Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectra of MMA, 3-MPTMS and random copolymer.

Table 1 Molecular characteristics of random copolymer.

Mn	Mw/Mn	Yield [%]	Molar ratio (MMA/3-MPTMS)
			$^1\text{H-NMR}$
$1.01 \times 10^5$	1.7	34.8	90.7/9.3

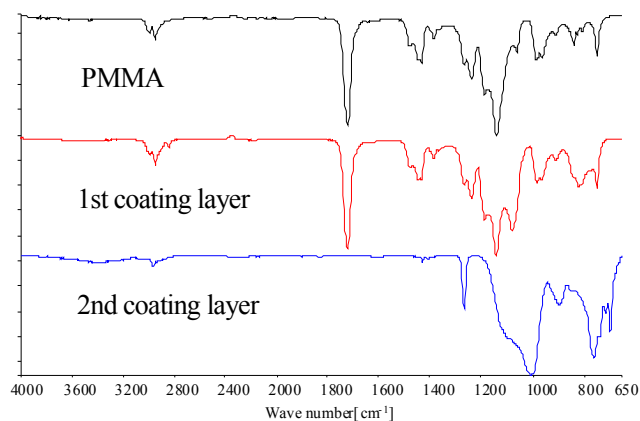


Fig. 3 ATR-IR spectra of PMMA plate, MMA-3-MPTMS (1st coating layer) and Glass-like coating(2nd coating layer).

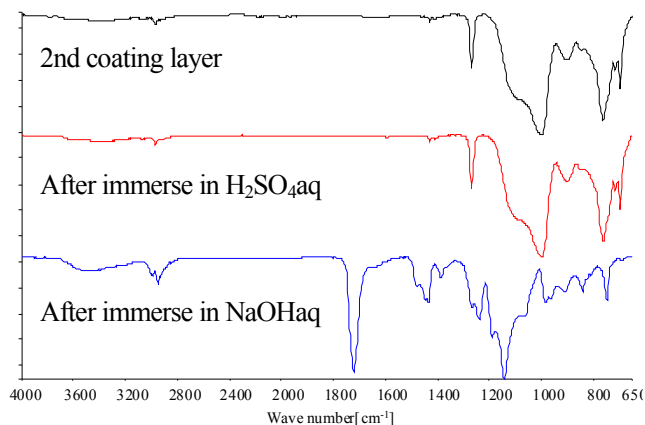


Fig. 4 ATR-IR spectra of glass-like coating (2nd coating layer) and after immerse in  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$  or  $\text{NaOHaq}$ .