

有機無機ハイブリッドコート材の耐擦傷性の定量的評価

Quantitative Evaluation of Scratch Resistance of Organic-Inorganic Hybrid Hard Coatings

篠原宣康 上田二郎 山口佳一 西脇 功 田辺隆喜
Noriyasu Shinohara Jirou Ueda Yoshikazu Yamaguchi Isao Nishiwaki Takayoshi Tanabe

Acrylic functionalized colloidal-silica dispersed UV curable organic-inorganic hybrid hard coatings are unique technology because of their excellent scratch resistance and good optical transparency in addition to the fast curing. Scratch resistance has been evaluated by pencil hardness test or steel wool scratch test. Those methods, however, are not suitable for quantitative evaluation. In this paper, Variable Load Scratching method was found to be useful for quantitative evaluation of scratch resistance. The scratch resistance was evaluated quantitatively by measuring a critical normal load. Organic-inorganic hybrid hard coatings showed higher critical normal load than conventional organic hard coatings.

1 緒言

携帯電話やPDAに代表される移動体通信での液晶表示画面や、ATMやカーナビゲーションなどの画面表示入力デバイスとしてのタッチパネルなどの分野で、表示画面へのキズ付き防止を目的にハードコートが多用されている。表示デバイス自体が、従来の据え置き型から多様なモバイル環境で使用されるようになり、その表面保護に対する要求はますます厳しくなりつつある。

この様なハードコート材には、耐擦傷性を向上させるため硬度の高い材料が望まれている。UV硬化型の有機系ハードコート材では、その架橋密度を上げることで、硬度や耐擦傷性を向上させることができる。しかし、一方で架橋反応がアクリル性二重結合の付加重合や、エポキシ環の開環重合等により進行しているため、架橋形成・硬化によるコート材自体の収縮を避けることはできない。こうした硬化収縮によって基材への密着性が低下したり、基材に歪みが発生したりする。特に光学用途に用いられる薄膜フィルムを基材とする場合、硬化収縮により基材の変形が生

じ、後加工性が低下するだけでなく、基材の光学特性そのものにも悪影響を与えかねない。一方、ポリシロキサンに代表される無機系コート材の特徴は、有機系コート材と比較して、耐熱性、耐候性、硬度、耐擦傷性に優れることが挙げられる。このような無機系コート材としては、ゾル-ゲル反応を利用し、金属アルコキドを加水分解・重縮合させることで、メタロキサンオリゴマーを経由して比較的低温で熱架橋・硬化を行い、薄膜コート層を形成する方法¹⁾²⁾が実用化されてきた。しかし、低温とはいえ100 近い加熱プロセスを必要とし、かつ重縮合反応を経由するため硬化時に有機基の脱離に伴う収縮が生じ、厚膜化が困難であるなどの欠点を有しているため、その使用範囲はおのずと限定されてきた。

我々は、UV硬化型有機ハードコート材が有する硬化性、透明性、基材適合性、加工性等の優れた特徴と、無機系材料の有する高硬度、耐擦傷性等の優れた特徴を活かし、かつそれぞれの欠点を補う目的で、UV硬化型コート材と無機系材料のハイブリッド化検討を進めてき

た。図1に我々が開発したUV硬化型有機無機ハイブリッドハードコート材の構成を模式的に示す。ここで用いたシリカ超微粒子には、光重合反応性を有する感光性基が導入されており、この感光性無機超微粒子がUV硬化性ハードコート材の有機成分中に均一分散されている。UV照射により、UV硬化性ハードコート成分と無機超微粒子の感光性基とが重合反応を起こし、化学結合で介されたシリカ超微粒子が有機マトリックス中に均一分散した網目状の架橋塗膜が形成される。シリカ超微粒子の平均粒径は数十nm以下で、可視光の波長に比べ十分に小さく、これを均一分散させることで透明性の高い塗膜が得られる。このように形成された塗膜は、透明性が高い、硬度が高い、耐摩耗性に優れる、硬化収縮率が小さい、適度な靱性を持つ、といった特徴を有している。これら優れた特徴をプラスチック光学部品に応用すべく、ロールコーティングをはじめ各コーティング方法に適応できるようコート材開発を進め、UV硬化型有機無機ハイブリッドハードコート材を開発・上市している³⁾。

ハードコート材の耐擦傷性、耐摩耗性の評価法は、鉛筆硬度試験、スチールウール試験、テーバー摩耗試験などの評価法がこれまで一般的であった。我々が開発した有機無機ハイブリッドハードコート材についてもこれらの試験法で評価しているが³⁾、これらの評価法は主に傷の発生に注目したものであり、定量的な情報を得ることは出来なかった。そこで、本論文では、連続荷重引掻き試験機を用い耐擦傷性、耐摩耗性の定量的評価を試みた。また、有機無機ハイブリッド材と有機ハードコートとの比較、連続荷重引掻き試験機の結果と鉛筆硬度試験、スチールウール試験、テーバー摩耗試験などの既存の評価法との関係についても調べた。

2 実験

2.1 モデルコート液の調製

有機無機ハイブリッド材のモデルコート液(AS-1)は、平

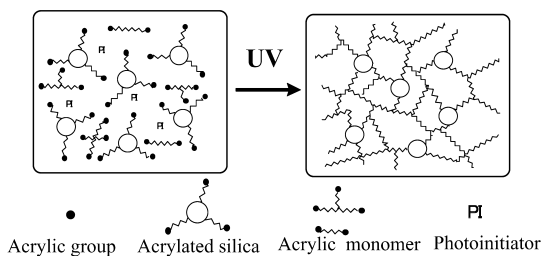


Fig. 1 Schematic drawing of the organic-inorganic hybrid hard coating system.

均粒径10nmのアクリル変性コロイダルシリカ粒子13重量部、2-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)5重量部、メチルエチルケトン50重量部を混合して調製した⁴⁾。変性シリカ粒子を含まない有機ハードコート材については、2-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3重量部、多官能アクリレート47重量部、メチルエチルケトン50重量部を混合して調製した。モデルコート材A-1、A-2、A-3は多官能アクリレートとして、それぞれDPHA、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(CDPHA)、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(DTMPTA)を用いて調製した。

2.2 モデルコート液の硬化膜の作製

上記の各モデルコート液を188 μ m厚の易接着処理PETフィルム上、または、2mm厚のポリカーボネート板上にバーコータを用いて塗布した。80 $^{\circ}$ Cのオーブンで3分間乾燥させた後、UVコンベア光源(高圧水銀ランプ、照度;100 mW/cm²)を用い、膜厚20 μ mの硬化膜を得た。照射量はコンベア速度を変えることで調整した。

2.3 荷重可変式連続荷重引掻き試験

本実験に用いた新東科学(株)製、連続荷重引掻き試験機(Scratch Intensity Tester HHS-2000)の概略図を図2に、また試験条件を表1に示す。滑り速度は往・復それぞれの方向で一定である。荷重は、摩擦線(返し数)が奇数回目(往路)では垂直荷重が0gから300gに、偶数回目(復路)では300gから0gにそれぞれ線形的に増加・減少するようになっている。2.2項で作製したフィルムサンプルをス

Table 1 Experimental condition of the variable load scratching test

Normal load(g)	0 to 300
Sliding velocity(mm/s)	2
Stroke(mm)	10
Sliding cycles(cycles)	100
Radius of stylus(mm)	0.2 (Sapphire)

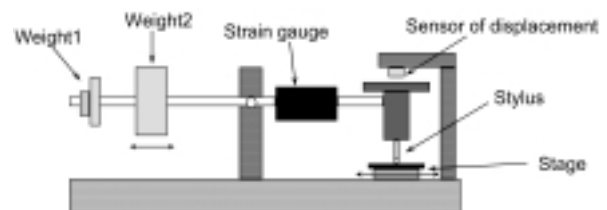


Fig. 2 Schematic drawing of Scratch Intensity Tester HHS-2000.

テージに取り付け、先端が半球状のサファイア針(曲率半径0.2mm)を用いて連続引掻き試験を行い、サファイア針のもぐりこみ深さ、およびサファイア針と硬化膜との摩擦力を測定した。

2.4 鉛筆硬度試験

2.2項で作製したPETフィルムサンプルを用い、JIS K 5400に準拠して荷重1kgの条件で鉛筆硬度試験を行った。

2.5 スチールウール試験

2.2項で作製したPETフィルムサンプルを用い、1kg荷重の条件で#0000のスチールウールを100往復させた後の傷つきを目視評価した。

2.6 テーパー摩耗試験

2.2項で作製したポリカーボネート板サンプルについて、摩耗輪にCS-10Fを用い1500回転、60rpm、500g荷重の条件で摩耗試験を行った。試験前後のヘイズの変化率を測定し耐摩耗性を評価した。

3 結果と考察

3.1 連続引掻き試験による耐擦傷性の定量的評価

図3にAS-1を照射量500mJ/cm²で硬化させたサンプルの連続引掻き試験の評価結果を示す。X軸が荷重、Y軸が繰り返し摩擦回数、Z軸が針のもぐりこみ深さである。硬化膜の傷つき始めの時点は、グラフ上の針のもぐりこみ深さが急増している箇所から読み取ることが出来る。傷が付き始める荷重を臨界荷重と呼ぶ。摩耗試験における摩耗形態は、スポーリング型(被膜の破壊、剥離)と被膜の摩耗型の2種類に大別され、さらにスポーリング型は、繰り返し摩擦後にスポーリングが生じる形態と、1回の摩擦中にスポーリングが生じる摩耗形態との2つに分類することが出来る⁵⁻⁷⁾。このことから、臨界荷重は繰り返し摩擦後に膜に傷が付き始める臨界荷重Wc1と1回目の摩擦から傷が付き始める臨界荷重Wc2を考える場合が多い。臨界荷重は摩擦回数に依存し、摩擦回数を増加させるとある値に収束する。通常はこの収束した値をWc1と考えるが、本実験では摩耗試験を短時間かつ簡便に行うため、100回摩擦後の臨界荷重W1をWc1の近似値とした。W1は連続摩擦による傷の成長の指標であり、W1が大きいほど傷の成長が遅いことになる。なお、図4に示した摩擦力の測定結果からW1より低い荷重領域では荷重と摩擦力が比例関係にあるが、W1以上の領域ではその関係が崩れることから、W1より低い荷重では傷の発生はないことが裏付けられている。一方、本実験の条件である荷重300gの範囲では

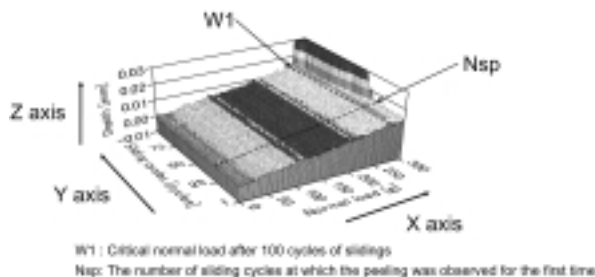


Fig. 3 Evaluation of scratch resistance measured by variable load scratching test.

Sample; AS-1 cured at 500mJ/cm²

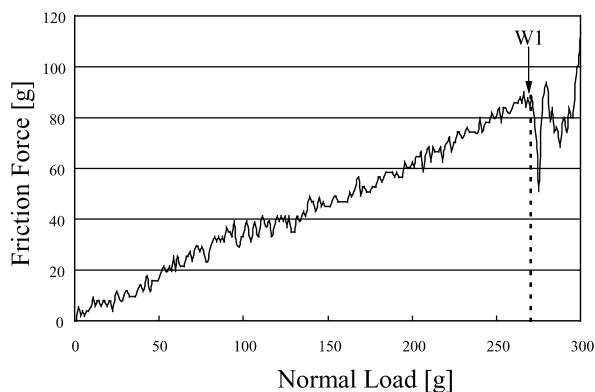


Fig. 4 Friction force of AS-1 cured at 500mJ/cm² as a function of normal load after 100 cycles of sliding.

1回目の摩擦で膜の傷つきは生じなかったため、Wc2を定義できなかった。そこで、Wc2の代わりに300g荷重で初めて傷が付き始めた摩擦回数Nspを評価することにした。NspはWc2と同様に1回の摩擦中に生じる傷の付きにくさを示す値であり、Nspが大きいほど傷が付きにくいことになる。

3.2 UV照射量の耐擦傷性への影響

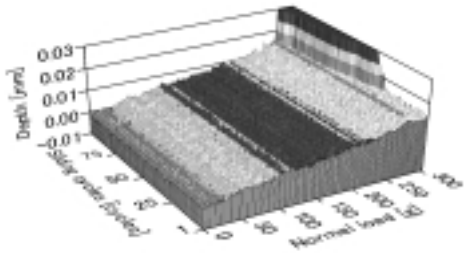
連続引掻き試験へのUV照射量の影響を調査するために、AS-1とA-1を50、100、500mJ/cm²、それぞれの条件で硬化させたサンプルを作製した。図5および表2に評価結果を示す。ハイブリッドコート材AS-1はいずれの照射量においてもA-1より高いW1を示すことがわかった。さらに驚くべきことにAS-1は50mJ/cm²照射であっても、A-1の500mJ/cm²照射した硬化膜のW1より高い値を示すことが判明した。このAS-1の低照射量条件での高いW1値の原因は、有機マトリックスに比べ高硬度のシリカ粒子が配合された結果、低照射条件でも補強効果が発現されたためと考えられる。Nspについては、AS-1、A-1共に照射量が増加すると大きくなるが、いずれの照射量においてもAS-1

の値はA-1より高い値を示している。これらのW1とNspの測定結果から、AS-1はA-1に比べ耐摩耗性に優れ、かつ傷の成長に対する耐性に優れることが判った。

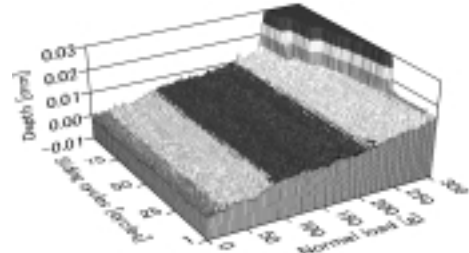
3.3 有機無機ハイブリッドコート材と有機コート材の比較

表3に照射量500mJ/cm²で硬化させた各サンプルの耐擦傷性評価結果を示す。A-1のフィルムは29回で傷が付き始めたものの、W1は250gと比較的高い値を示した。A-2の場合は、Nsp、W1共にモデルサンプル中最も低い値を

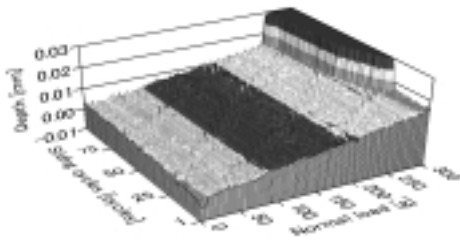
示した。A-3のNspは39回とモデルサンプル中最も高い値を示すものの、W1は160gと低い値だった。一方、ハイブリッドコート材AS-1のW1は270gと最も高い値を示し、かつNspも32回と高い値を示した。以上の結果から、ハイブリッドコート材は傷付きにくく、かつ繰り返し摩擦に対する耐久性にも優れることが判明した。この原因は、アクリル変性シリカ粒子の高い硬度による補強効果と、粒子表面のアクリル基と有機マトリックス中のアクリル基とがUV照射により



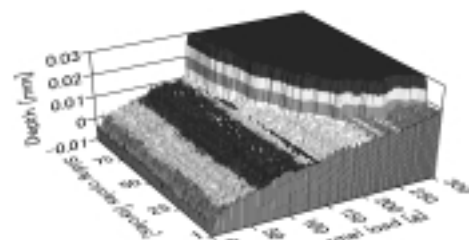
(a) AS-1 cured at 500mJ/cm²



(b) A-1 cured at 500mJ/cm²



(c) AS-1 cured at 50mJ/cm²



(d) A-1 cured at 50mJ/cm²

Fig. 5 The results of valuable load scratching of AS-1 and A-1 which were cured at 50 and 500mJ/cm².

Table 2 Effect of dose on variable load scratching of S-1 and A-1

Coating	Dose (mJ/cm ²)	Number of sliding cycles ^{*)} , Nsp (cycles)	Critical normal load, W1 (g)
AS-1	50	23	260
	100	28	260
	500	32	270
A-1	50	9	120
	100	10	190
	500	29	250

^{*)}Sliding cycles at which the spalling was observed for the first time.

Table 3 Scratch resistance of the model coatings^{*)} evaluated by conventional methods

Coating	Number of sliding cycles ^{**)} , Nsp (cycles)	Critical normal load, W1 (g)	Pencil hardness	Steel wool resistance	Tabor abrasion Haz (%)
AS-1	32	270	4H	Excellent	6
A-1	29	250	3H	Excellent	18
A-2	10	80	HB	Poor	71
A-3	39	160	2H	Good	44

^{*)} All samples cured at 500mJ/cm².

^{**)} Sliding cycles at which the spalling was observed for the first time.

共有結合することによる摩擦試験による粒子の脱離防止効果の2点であると考えている。

表3には、鉛筆硬度試験、スチールウール試験、およびテーパー摩耗試験の結果についても示した。全ての試験において、ハイブリッドコート材は有機コート材に比べ優れた耐擦傷性を示した。これらの結果と連続摩擦摩耗試験との結果を比較したところ、W1が高いコート材ほどより良好な耐擦傷性を示すことが判明した。特に、W1とテーパー試験前後の Δ ヘイズ値との相関係数は-0.997と強い相関が認められた。3.1項で述べたように、W1は連続摩擦による傷の成長の指標であり、W1が大きいほど傷の成長が遅いことになる。従って、耐擦傷性改善には高硬度化だけでなく、傷の成長速度が遅くなるような材料設計が重要であることが判った。

4 結論

我々は、荷重可変型連続摩擦摩耗試験機を用い耐擦傷性の定量的評価を試みた。針のめぐりこみ深さと摩擦力を、荷重と摩擦回数関数として評価することが出来た。連続荷重可変摩擦摩耗試験により、ハードコードの耐摩耗性を定量的に評価できることを明らかにした。UV硬化型有機無機ハイブリッドハードコード材は、従来の有機ハードコート材と比較して、耐摩耗性に優れることが判明した。また、傷の成長に対する耐性に優れることを明らかにした。

5 おわりに

UV硬化型コート材は近年、シート・フィルム表面加工の分野で急速にその適用を拡大しているが、今後もUV硬化型ハードコート材、機能性ハードコート材への期待と要請がますます高まってゆくものと考えられる。一方、本稿で述べてきたUV硬化型有機無機ハイブリッドハードコート材はアクリル変性シリカ超微粒子を用いている点が配合上の

特徴であるが、それ以外の金属酸化物微粒子をハイブリッド化することも可能である。金属酸化物微粒子を適宜選択することで、有機系材料では発現し難い新たな機能を付与できる可能性がある。我々は、本稿で説明したUV硬化型有機無機ハイブリッド系ハードコート材の技術を応用し、新たな付加価値を有する高機能ハードコート材を提供するため、鋭意研究を重ねている。

発表先

RadTech Asia 03(2003,12,10横浜)にて発表
(Proceedings of RadTech Asia 03, 520 (2003))

参考文献

- 1) 作花 済夫, “ゾル-ゲル法の科学”, アグネ承風社 (1988).
- 2) 吉田 淑則, 花岡 秀行, 永田 正樹, 坂上 俊規, 山田 欣司, 日本化学会誌, 1998, 571 (1998).
- 3) A. Baba, T. Takahashi, Y. Eriyama and T. Ukachi, *Proceedings of RadTech Asia '97*, 522 (1997).
- 4) T. Yashiro, Y. Yamaguchi, I. Nishiwaki and T. Ukachi, *Proceedings of RadTech Japan 2000 Symposium*, 102 (2000).
- 5) T. Kato, K. Hokkirigawa, T. Fukuda and J. Takahashi, *Proceedings of International Tribology Conference*, 581 (1995).
- 6) K. Hokkirigawa, T. Kato, T. Fukuda and M. Shinooka, *J. of Japanese Society of Tribologists*, 42, 69(1997).
- 7) T. Kato, K. Hokkirigawa, T. Fukuda, M. Shinooka and J. Takahashi, “*Surface Modification Technologies X*”, The Institute of Materials, London, (1997).