



1 はじめに

有機・無機ハイブリッド材料は、文字通り有機材料(プラスチック)と無機材料(セラミック)との複合材料で、プラスチックの軽い、壊れにくい、加工性がよいなどの特徴と、セラミックの硬い、熱に強いなどの特徴とを併せ持っています。プラスチック中にセラミックを分散させる(連続層がプラスチックとなる)方法で複合材料を得る場合、セラミックの粒子径を小さくすればするほど複合化の効果が顕著になり、次第にプラスチックとセラミックとの中間の性質を示すようになります。

セラミックをナノレベルにまで小さくすれば、プラスチックとセラミックとの雑種(ハイブリッド)のような見かけ均質な透明材料を得ることができます。また微小なセラミックをポリマー分子の構成単位と考え、ポリマー中の適切な位置に配置するといった分子設計を行うことで、ポリマーとセラミックとの中間ではない、新たな特性を持つ材料とすることができます。これまでも弊社では、ゾル-ゲル法を応用した有機・無機ハイブリッド材料であるコンポセラン®の各種シリーズを上市してお

り1) 2)、Tgがないエポキシ樹脂(コンポセラン®Eシリーズ)、無電解湿式めっき可能なポリイミド(コンポセラン®H800シリーズ、ポミラン)など、これまでにない特長を持った樹脂を主にコーティング剤用素材としてご好評をいただいております。しかしながら、硬化時にゾル-ゲル反応によってアルコールが発生するため使用方法が薄膜に限定され、厚膜硬化可能なグレード、光硬化可能なグレードは、ご要望が多かったにもかかわらずラインアップ

できておりませんでした。本稿では、シルセスキオキサン類を用いた有機・無機ハイブリッド材料「コンポセラン®SQ」シリーズについて紹介いたします。プラスチック中にセラミックをナノレベルで導入する方法を、ゾル-ゲル法ではなく、シルセスキオキサンを用いて硬化時の揮発分がないようにいたしました。このため、厚膜硬化可能なグレード、光硬化可能なグレードが提供可能となりました。

2 シルセスキオキサンについて

シルセスキオキサンとは、 $RSiO_{3/2}$ で表される化合物の総称で³⁾、図-1中のT8、T10、T12体に示すようなかご状の構造や、はしご型の構造を持っています。Rに反応性の置換基を導入しておけば、それらを利用して有機・無機ハイブリッド硬化物を作製することができます。これらのうち、特定の構造を持つもののみを選択的に合成することも可能ですが、コストが非常に高いこと、多くの場合結晶であるため取り扱いに難があ

ることなど、工業的応用に向かない点があります。一方、上記のような厳密な構造を持つものではない、ランダム型と呼ばれるタイプのシルセスキオキサンがあります。特定の構造を作り分ける必要がないため合成が非常に簡便であり、大量に製造することができること、一般に、ランダムゆえに結晶性が低く、オイル状で工業的な取り扱いが容易であるなどの特徴があり、コンポセラン®SQシリーズでもこちらの構造を利用しております。

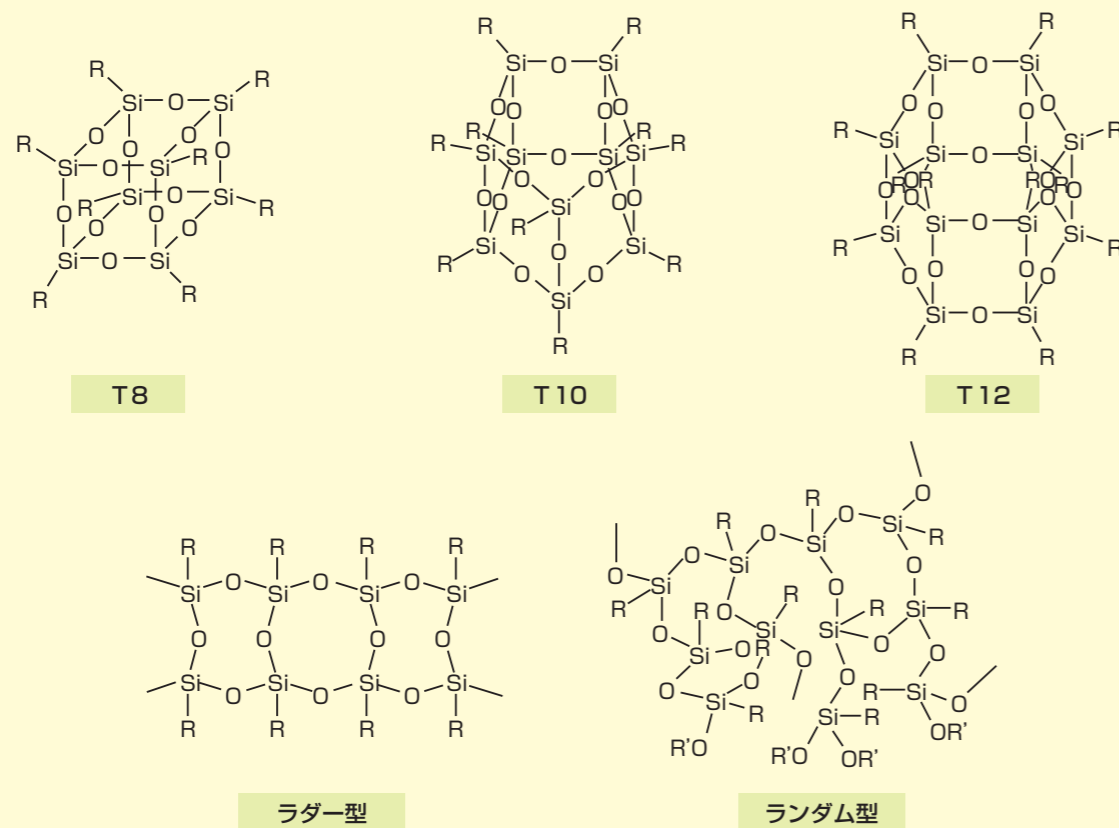


図-1 代表的なシルセスキオキサンの構造

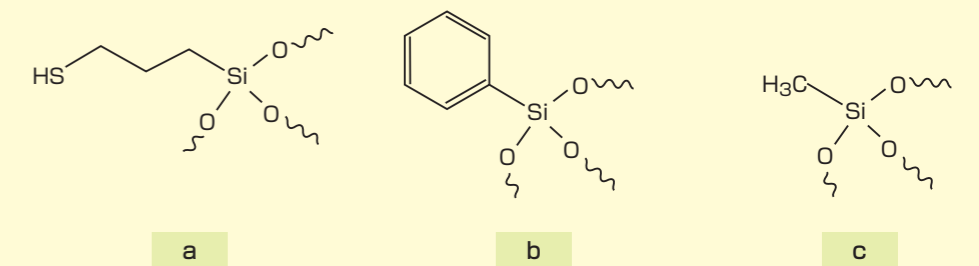


図-2 シルセスキオキサン類の構成単位

3 チオール基を持つランダム型シルセスキオキサンを用いた有機・無機ハイブリッド

チオール基を反応性の置換基を持つランダム型シルセスキオキサンである「コンポセラン®SQ100」シリーズの性状を表-1に示します。コンポセラン®SQ101は無溶剤でも粘度が比較的低く、取り扱いやすくなっており、また、チオール基だけでなく、フェニル基、メチル基などの非反応性の置換基を持つグレードもございます。非反応性の置換基を併用することでチオール当量が大きくなり、得られる硬化物中のSiO₂成分の割合を高めることができます。反応性の官能基としてチオール基を用いるメリットは、オレフィン類とはUV硬化でき、またエポキシ基、イソシアネート基とは熱硬化できるなど、反応性に優れている点、イオウ原子によって屈折率が高くできる点です。

チオール基とオレフィン類とは、エンチオール反応を利用したUV硬化が可能です。エンチオール反応とは、チオール基と炭素-炭素2重結合とが、UV照

射によって1:1で付加する反応です(図-3)。古くから知られる反応⁴⁾であるものの、チオールの臭気の問題などから工業的な利用は進んでいませんでしたが、ラジカル重合によるUV硬化では成しえない特徴を持つことから再度注目を浴びています。

エンチオール反応は、光開始剤を用いない、あるいはごく少量用いるだけでUV硬化反応を進行させることができる特徴があります。また、酸素による反応阻害を受けないことや、硬化収縮が少ないため、厚膜の硬化物が作製可能であるという特徴も持っています。

反応性を評価するため、SQ101に1当量のトリアリルイソシアヌレート(以下、TAIC)を配し、光開始剤を用いずにUV硬化(膜厚30μm、254nmでの積算光量250mJ/cm²)させました。照射前後のラマン分光分析のチャート(図-4)を比較したところ、2600cm⁻¹付近のチオー

ル基のピーク、1650cm⁻¹付近の炭素-炭素2重結合のピークがほぼ消失しており、エンチオール反応が進行していることが示されます。

硬化収縮を評価するため、コンポセラン®SQ101に1当量のTAICを配したものを、ジペンタエリスリトールポリアクリレート(弊社ビームセット®700)に光開始剤を5wt%配したものをそれぞれPETフィルム上

に10μmコーティングし、UV硬化(254nmでの積算光量250mJ/cm²)させました。結果、ラジカル重合反応型のジペンタエリスリトールポリアクリレートでは硬化収縮のためフィルムが大きくカールしましたが、エンチオール反応型ではそれほどカールが見られず、硬化収縮が少ないことが示されます(図-5)。

ハイブリッド化の効果を確認するため、

有機・無機ハイブリッド「コンポセラン®SQ」シリーズについて
光電子材料事業部 研究開発部 福田 猛

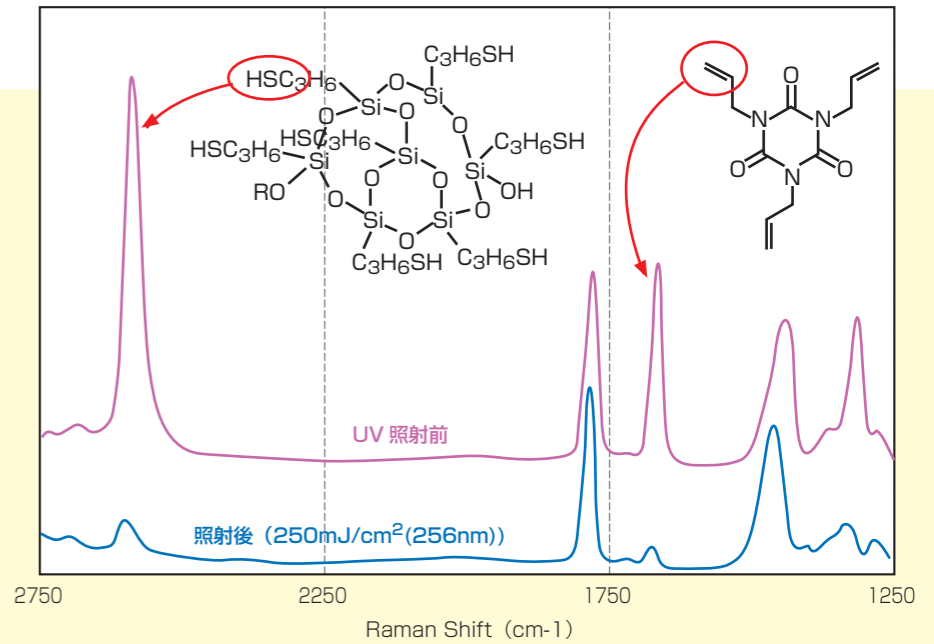


図-4 UV硬化性の評価

表-1 コンポセラン®SQ100シリーズの性状

| 商品名 | 構成単位 (モル%) | SiO ₂ 含有率 (重量%) | 溶剤 | 不揮発分 (%) | 粘度 (mPa·s) | チオール当量 (g/eq) |
|-----------------|------------|----------------------------|-----------|----------|------------|---------------|
| コンポセラン®SQ-101 | a | 41 | なし | >99 | 20000 | 135 |
| コンポセラン®SQ-102-1 | a:b=3:2 | 41 | ジメチルグリコール | 75 | 100 | 300 |
| コンポセラン®SQ105 | a:c=10:7 | 51 | なし | >99 | 200000 | 185 |
| コンポセラン®SQ105-1 | a:c=10:7 | 51 | ジメチルグリコール | 75 | 100 | 250 |

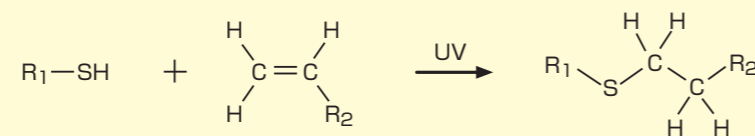


図-3 エンチオール反応

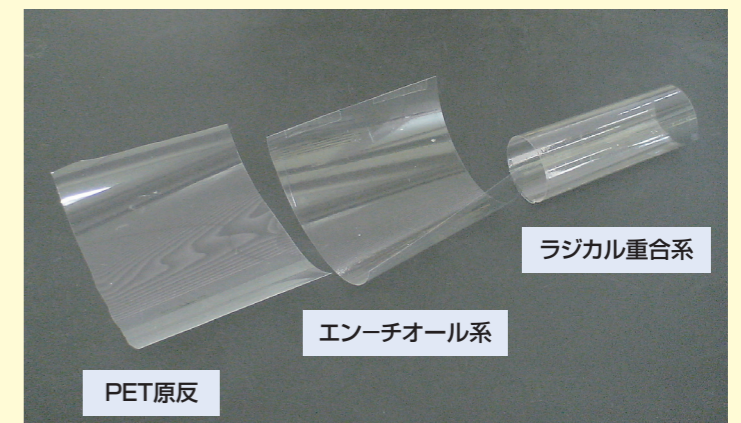


図-5 硬化収縮の評価

SQ101と有機多官能チオールをそれぞれ硬化した例を示します。SQ101に対し、1当量のTAICを配し、UV硬化(1mm、254nmでの積算光量2000mJ/cm²)させました。比較として、有機多官能チオールであるペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート) (以下、PEMP)を用いた非ハイブリッド硬化物も作製しました。動的粘弾性を測定したところ、SQ101から得られたハイブリッド硬化物は非ハイブリッド硬化物対比T_gが向上しており、かつT_g後の弾性率低下が抑えられていました(図-6)。このことより、ハイブリッド硬化物は熱による軟化が抑え

られ、耐熱性が高いことが示されます。

SQ101から得られたハイブリッド硬化物の透明性を評価するため、光線透過率を測定しました(膜厚30μm、254nmでの積算光量500mJ/cm²でUV硬化)(図-7)。結果、可視光域で95%以上の透過率を示し、透明性に優れることがわかります。また、屈折率も1.56と、シリカ(屈折率1.45)を25wt%程度含む硬化物としてはかなり高い値となりました。

SQ101から得られたハイブリッド硬化物は他にも耐薬品性や密着性にも優れており、透明コーティング剤、耐熱プラスチックレンズ、耐熱透明接着剤等、特

に光学関係の用途に有用と推察されます。ハイブリッド硬化物をレンズ状に成型した例を図-8に示します。下の文字が拡大されており、かつ曇り等ないことがご覧いただけるかと思います。

続いてSQ101を熱硬化させた硬化物の特性を示します。SQ101に対し、1当量のエポキシ樹脂(JER828:ビスフェノールA型、エポキシ当量185g/eq)を配し、80℃で2時間硬化させることで、無色透明のハイブリッド硬化物を得ました。同様に、SQ101に対し、1当量のイソホロンジイソシアネート(以下、IPDI)および触媒としてジブチルスズジラウレー

トを配し、80℃で2時間硬化させることで、無色透明のハイブリッド硬化物を得ました。比較として、SQ101にかわってPEMPを用いた非ハイブリッド硬化物についてもそれぞれ作製しました。

エポキシ樹脂で硬化させた硬化物の動的粘弾性を測定したところ、ハイブリッド硬化物は非ハイブリッド対比T_gが向上しており、かつT_g後の弾性率低下が抑えられています(図-9)。IPDIで硬化させた硬化物に関しても、T_gが向上し、T_g後の弾性率低下が抑えられています(図-10)。このことより、熱硬化によるハイブリッド硬化物も、光硬化と同様に

有機・無機ハイブリッド
「コンポセラン®SQ」シリーズ
について
光電子材料事業部 研究開発部 福田 猛

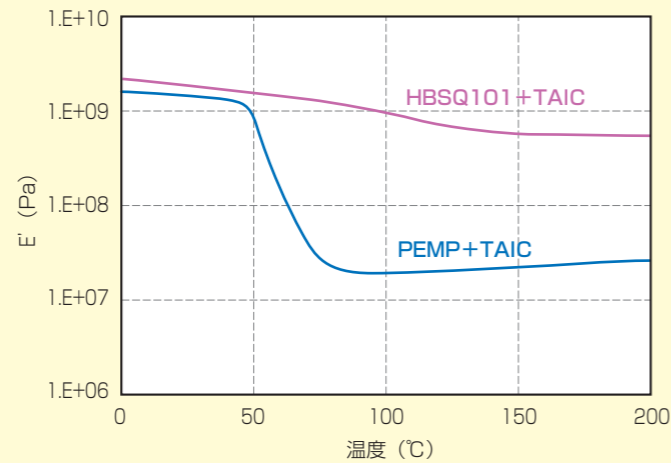


図-6 動的粘弾性による耐熱性の評価

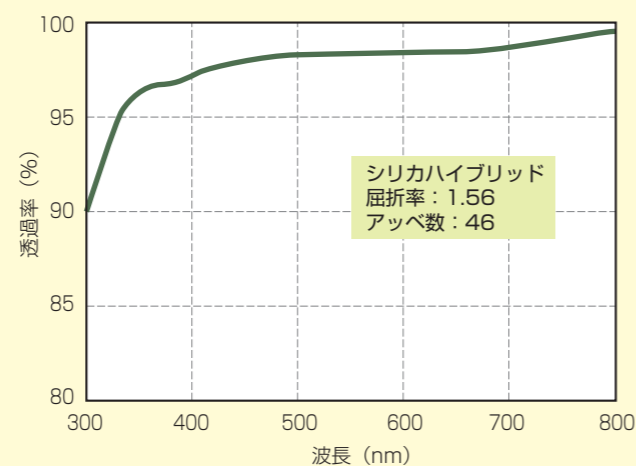


図-7 ハイブリッド硬化物の光線透過率



図-8 レンズ状に成型したハイブリッド硬化物

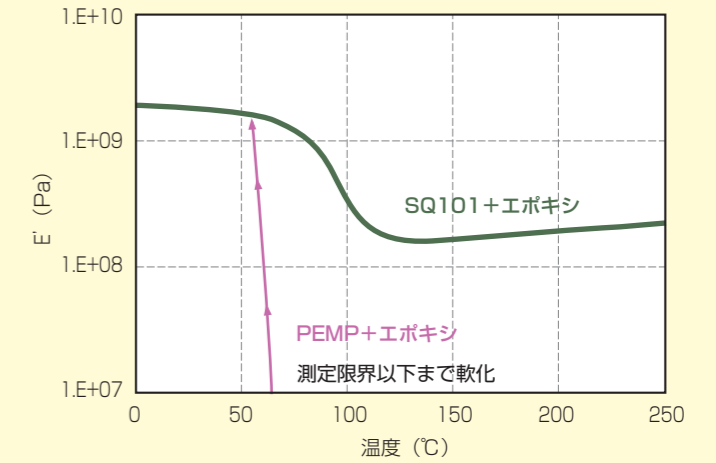


図-9 動的粘弾性による耐熱性の評価(エポキシ硬化系)

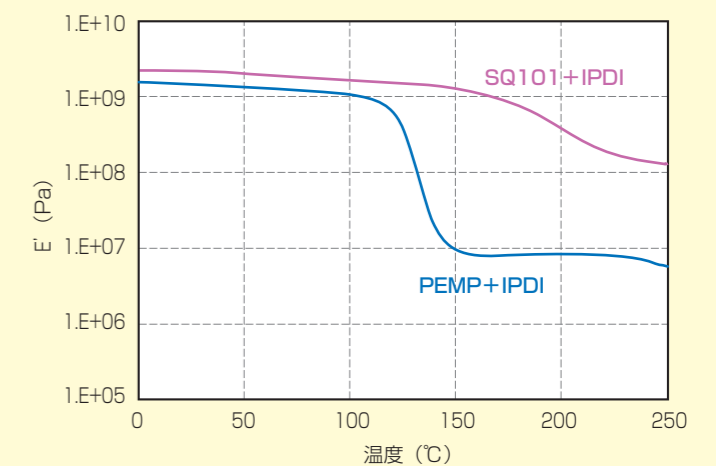


図-10 動的粘弾性による耐熱性の評価(イソシアネート硬化系)

耐熱性が高いことが示されます。膜厚1cmとなるよう作製した硬化物(右側)と、同じ厚さのガラス(左側)とを比較した例を図-11に示します。

また、熱硬化によるハイブリッド硬化物も、光硬化同様高い透明性、高い屈

折率、耐薬品性、密着性に優れており、機能性コーティング剤、耐熱プラスチックレンズ、透明基板、耐熱透明接着剤など、光学関係を中心とする用途への応用が期待されます。



図-11 膜厚1cmのハイブリッド硬化物

有機・無機ハイブリッド
「コンポセラン®SQ」シリーズ
について

光電子材料事業部 研究開発部 福田 猛

4 おわりに

今回「コンポセラン®」の新グレードとして、厚膜硬化可能、光硬化可能な「コンポセラン®SQ」を紹介申し上げました。本商品によって、有機・無機ハイ

ブリッド材料の適用範囲がさらに広がりました。多くのお客様・ご用途のお役に立てることを祈念しております。

参考文献

- 1) 荒川化学工業, 技術カタログ 有機・無機ハイブリッド「コンポセラン®」について
- 2) 荒川化学工業, W001-05862, EP1123944, CN1318077T, TW483907, US6506868

- 3) Baney, R.H. et al. Chem. Rev. 95, 1409 (1995)
- 4) 大野惇吉, 有機化合物における硫黄化合物の役割, 三共出版 (1981)