

OX-SC:有機・無機ハイブリッドを形成可能な液状材料

新製品開発研究所 佐々木 裕

1 緒 言

軽量で柔軟性、加工性等に優れた有機材料である高分子材料への更なる機能付与のアプローチとして、無機成分を分子レベル(ナノスケール)で複合化した有機・無機ハイブリッド化による新規構造の設計が活発に行われている。有機・無機ハイブリッド材料は、高分子材料の持つ上記特性と無機材料の有する剛性、耐熱性、耐候性とを両立させたうえで、さらに、無機成分の優れた特長を効率よく引き出したり、ガスバリア性、難燃性等々の相乗効果的な新規物性を発現できる材料としての可能性が期待されている。

無機成分として用いられるシカゲル等の金属酸化物微粒子を光の波長より小さいナノオーダーまで微細化した場合、ハイブリッド材料に透明性を付与でき、更に、無機成分の選択により屈折率等の光学特性をコントロールすることも可能となるため、今後の大きな市場の伸張が期待されているフラットディスプレイパネル関連や光通信関連等の高付加価値を有する多様な用途への展開が行える。このような用途ではポッティングやコーティングを行う必要から、発泡等の欠損を生じることなくin-situ重合が可能な液状材料が望まれている。

ハイブリッド材料の合成方法としてin-situ重合を考えた場合、高分子の存在下に無機の前駆体を重合したり、逆に無機物質の存在下に高分子の前駆体を重合、あるいは、それぞれの重合を同時または前後して行う等の組み合わせが考えられる。

有機成分のin-situ重合による形成は、重合性官能基を有するモノマーあるいはオリゴマーを用いることが一般的であり、迅速硬化が可能であるラジカル重合性のアクリル系材料や熱硬化性エポキシ系材料が広く用いられている。しかしながら、アクリレート類のラジカル重合は、空気中の酸素による重合阻害のため薄膜硬化が困難であり、低分子アクリル誘導体による皮膚刺激性等の欠点も有している。また、エポキシ系材料の熱硬化は一般に長時間プロセスであり、変異原性や染色体異常等の安全性にも問題がある。

光あるいは熱潜在性を有するオニウム塩を用いた場合、エポキシ化合物等をin-situカチオン重合することが可能であり、カチオン硬化型材料として有用であることが報告されている。環状エーテルの開環重合は酸素阻害を受けることなく薄膜でも迅速に進行し、また、重合時の硬化収縮をアクリル系のラジカル重合より大きく低減できるため、硬化性材料の重合性基として好適である。我々は四員環環状エーテルのオキセタン化合物がオキシラン環を有するエポキシ化合物と異なるカチオン開環重合特性を有していることを見出してきている¹⁾。また、オキセタン系材料は、低分子でもAMES試験が陰性であり安全性も高く、さらに、オキセタン環は中

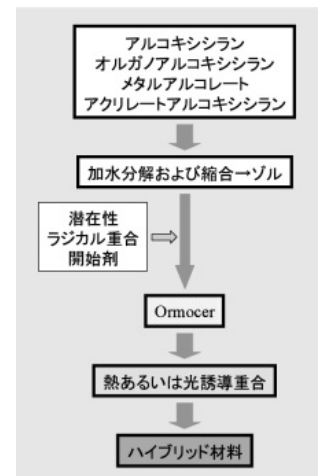
性からアルカリ性条件下では安定であるためオキセタン基を有する材料の設計が容易に行える。これらの特性から、オキセタン基はハイブリッド材料の有機成分の前駆体として有用と考えられる。

一方、無機成分の合成方法としては、金属アルコキシドのような前駆体のソル化によるナノオーダーサイズの金属酸化物微粒子の合成が以前から知られている。水あるいは有機溶剤に分散したソルが市販されており、これを前述の有機成分のin-situ重合と組み合わせたハイブリッド材料も提案されている。また、アルコキシ基の位置選択的な縮合によるT8ユニット等のシルセスキオキサン構造への転換も有用である事が報告されている²⁾。

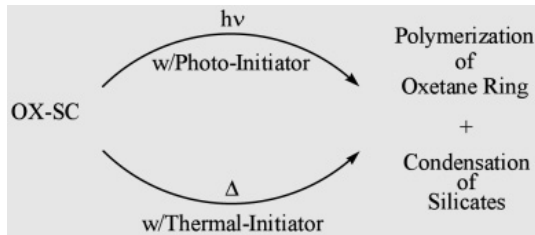
しかしながら、in-situ重合として考えた場合、ソル・ゲル法は、均質性、高純度、低温反応、コーティング可能等の多様な長所の反面、縮合時の低分子物質の脱離に起因した、有機溶媒の大量使用、長時間プロセス、硬化収縮、マイクロポアの発生等の欠点も有しているため³⁾、生成されるハイブリッド材料は低分子物質の脱離の容易な薄膜塗工に限定される。最近、脱離ユニットへの

反応性基の導入により、縮合時の低分子成分の系外への放出を抑制した無機ユニットのin-situ重合法が提案されている⁴⁾。例えば、加水分解および縮合により生成した無機オリゴマーユニットとラジカル重合性のアクリル基とを有するOrmocer(Organically Modified Ceramics)が報告されているが⁵⁾、前述のアクリル系材料が有する欠点は依然として改善されていない。

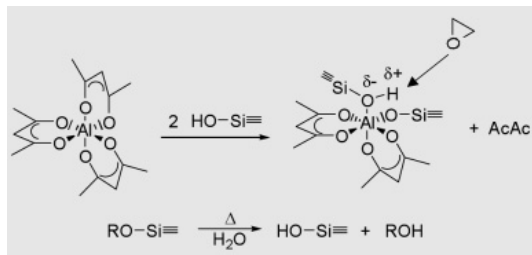
我々は、前述の優れた特性を有するオキセタン基を重合性の有機前駆体として選択し、カチオン重合の特性を生かした液状反応性材料の検討を行ってきた。また、無機成分の形成に上述の方法を応用することで硬化時の脱離成分を抑制することによる厚膜硬化性も付与可能と考え、有機および無機成分を同時にin-situ重合が可能な新規材料の探索を行ってきた。最近、アルキルシリケートオリゴマーと3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(OXA)とのアルコール交換反応によりオキセタン基を導入したシリケートオリゴマー(OX-SC)が、液状材料として合成でき、光あるいは熱潜在性を有するオニウム塩を配合することで高い硬度を有するハイブリッド材料を形成できることを見出している⁶⁾。本硬化系において



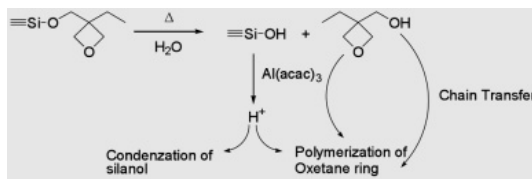
OX-SCは、酸触媒の作用によりオキセタン環のカチオン重合と同時にシリケート成分の縮合が進行し、有機および無機成分が同時に重合することが期待できる。



上記の検討で潜在性開始剤として用いたオニウム塩類は、硬化塗膜中にイオン性不純物として残存し、電気特性や耐湿性の悪化および金属の腐食を生じることが懸念されている。一方、シラノールとアルミニウム錯体を組み合わせることにより、カチオン重合開始系となることが報告されている⁷⁾。本開始系においては、重合活性種が重合系に取り込まれることで、オニウム塩で生じるような悪影響を改良出来る事、また、シラノールの前駆体としてアルコキシシランを用いた場合、熱潜在性が付与できることが報告されている。



OX-SCをアルミニウム錯体と配合したばあい、上記反応を利用して熱カチオン硬化が可能であり、開始の過程で発生したオキセタンアルコールはカチオン重合により硬化物中に組み込まれ、また、シラノールオリゴマーは縮合により無機ユニットの分子量が増加するため、厚膜硬化が可能な有機・無機ハイブリッド材料を形成できる可能性がある。

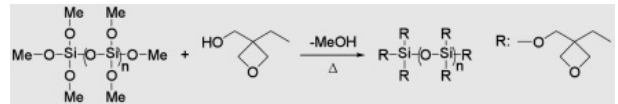


本稿では、多様な特性を発現する事が期待される新規液状材料であるOX-SCに関して、その合成、および、各種開始剤による硬化特性について示した。また、形成される有機・無機ハイブリッド材料の各種特性についても報告を行う。

2 OX-SCの合成

OX-SCは、アルコキシシリケートオリゴマーとOXAを用いて、アルコール交換により生成するメタノールを系中から除去(120~200℃)することで容易に合成でき、低粘度な液状材料となる。シリケートオリゴマーの縮合度およびオキセタン基の導入量により、粘度は

数百~数千mPa・sに設計可能である。



シリケートユニットの合成は多様な方法で可能であるが、本稿では、市販のメチルシリケートオリゴマー(MS-51、三菱化学)を用いた。なお、実製造においては、製造に関するコスト等を勘案し原材料の選択や合成プロセスの最適化を行っている。

図1に反応前のメチルシリケートオリゴマーとOXAおよび約7割のメキシ基をオキセタン基により置換したオリゴマーのNMRスペクトルを示した。3.5~4ppmのメチルおよびメチレンのシグナル比よりオキセタン基の導入量が確認できる。

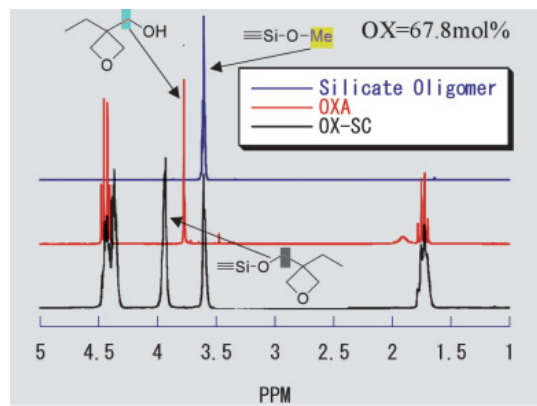


図1 原料およびOX-SCの¹H-NMRスペクトル

オキセタン基の導入量は、原料仕込み比や反応条件等により調整可能である。以下の硬化実験においては、アルコキシユニットをほぼ完全にOXAにより置換したサンプルを用いた結果を示している。

3 OX-SCの硬化

以前に、潜在性オニウム塩を配合した組成物の硬化特性について、DSCを用いた熱分析により検討した結果を報告している⁶⁾。OX-SCの光硬化での単独重合の開始反応は比較的遅く、市販の脂環式エポキシド(UVR-6110)の添加により迅速な重合が可能であること、一方、熱カチオン硬化では単独でも良好な硬化性を有していることを確認している。

シラノール/アルミニウム錯体による硬化特性の検討結果を以下に示す。なお、本硬化系においては、アルミニウムトリスアセチルアセナード(ATA)を触媒として500ppm添加している。

ATAの配合による熱カチオン硬化時の発熱曲線を図2に示した。単独重合の場合は、重合開始温度も比較的高く(150℃)、発熱のピークトップ温度は200℃以上であったが、UVR-6110の添加により重合開始温度の低下が可能であった。

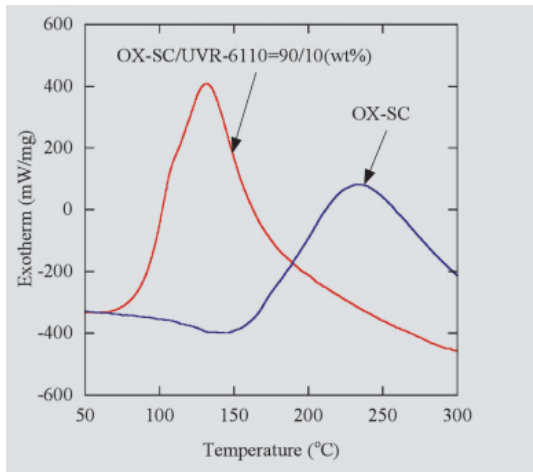


図2 ATA硬化系の重合熱プロファイル(DSC)

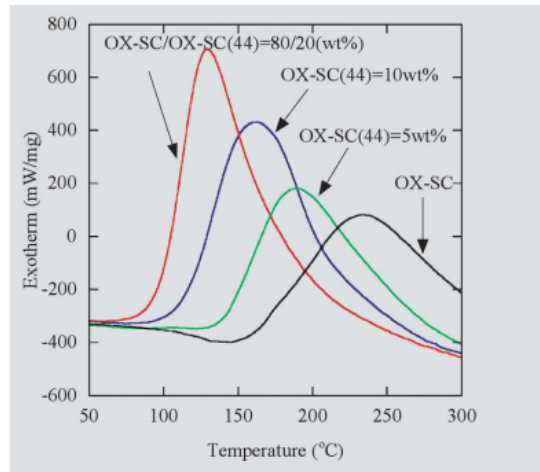


図5 メキシ基の含有量による重合開始温度の変化

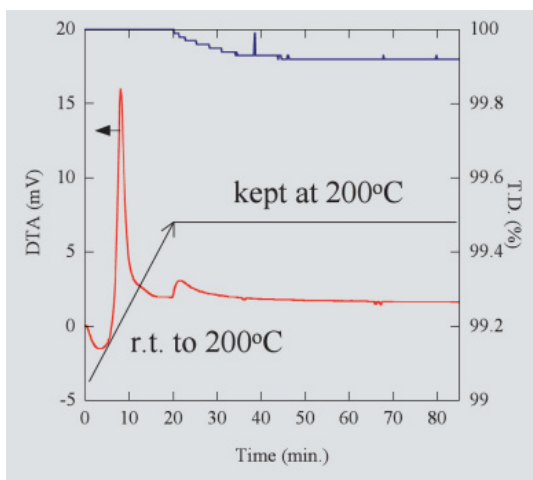


図3 ATA硬化系の硬化時の重量変化

また、本硬化系においては硬化時にはほとんど重量減少が生じていないことが、TG/DTAにより確認できた(図3)。すなわち、加熱過程で生じるオキセタンアルコールユニットは、連鎖移動を伴いながらカチオン重合し、系内に留まっているものと推定できた。

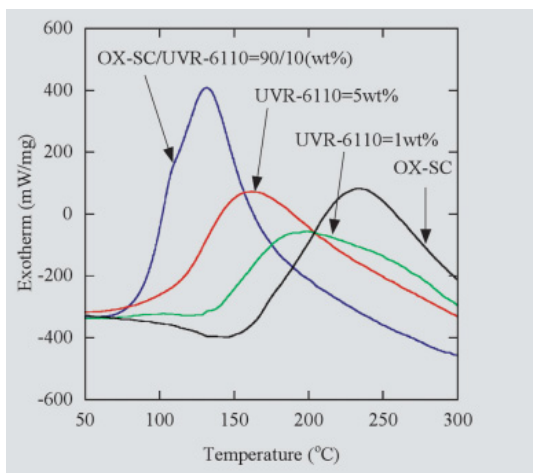


図4 UVR-6110の添加量による重合開始温度の変化

なお、脂環式エポキシととの配合系において、エポキシ化合物の添加量により硬化開始温度が調整可能であった(図4)。また、熱乖離が低温で生じやすいメキシ基の含有量を増加することによっても硬化温度は可変であり、メキシ基を56mol%含有しているOX-SCを添加した場合、図5の熱硬化プロファイルに示したように、重合開始温度を80~150の範囲で調整できた。

4 OX-SCの硬化物特性

硬化物の諸特性について、オニウム塩による硬化系と比較した結果も併せて以下に示した。

なお、硬化物の作成はテフロン板上に約1mmの厚さに開始剤とOX-SCを配合した組成物を流し込み、それぞれ以下に示した条件で硬化を行った。

(光カチオン硬化)

光潜在性オニウム塩:SP-170(旭電化)

硬化条件: 高圧水銀灯により2J/cm²を紫外線照射後、200 で後硬化(3時間)

(熱硬化:オニウム塩)

熱潜在性オニウム塩:CP-66(旭電化)

硬化条件: 100 (1時間) 120 (1時間) 150 (1時間) 200 (3時間)

(熱硬化:ATA)

硬化条件: 同上

硬化方法によらずそれぞれの硬化物は均一で透明な硬化物となった。オニウム塩を用いた場合、開始剤残渣に起因するものと推定できる黄色の着色が生じていたが、ATAによる熱硬化物は着色も少なく(図6)、全光線透過率も91%(サンプル厚さ:5mm)と非常に高いものであった。また、硬化収縮はいずれの硬化方法においても約2.3%と低い値であった。

on the other hand, have the advantages of oxygen insensitivity and monomers with low toxicities can be used.¹ Of particular interest for applications such as those cited above are the photoinitiated cationic ring-opening polymerizations of epoxide monomers. This is due to the excellent chemical resistance and mechanical properties of polymers produced from these monomers. Unfortunately, the rates of polymerization of typical epoxide monomers using the most active cationic photoinitiators are considerably slower than the free radical photopolymerizations of multifunctional acrylates. Generally, these monomers are too slow for high-speed web processes. In this

図6 5mm厚さの硬化物(ATAによる硬化)

図7に示したように、これらの硬化物の粘弾性結果はほぼ同一であり、-100~300 の昇温において、明確な貯蔵弾性率の転移点は認められず、200 以上の高温下でも10⁹以上の高い弾性率を維持し、Tanδはいずれの温度領域においても非常に低い値であった。また、熱分解温度においても、硬化方法による顕著な違いは無く、空气中で300 以上、窒素中で400 以上と、比較的の高い耐熱性が確認できた(図8)。

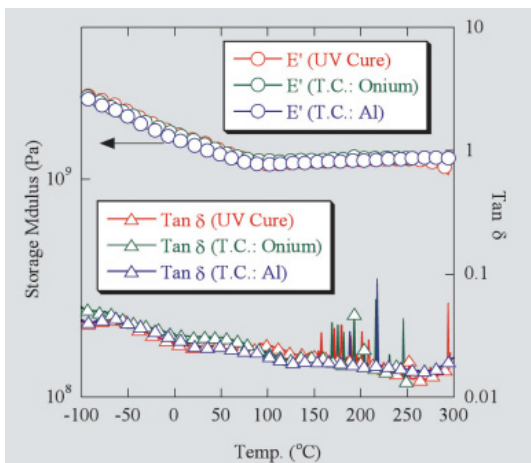


図7 各硬化物の粘弾性測定結果

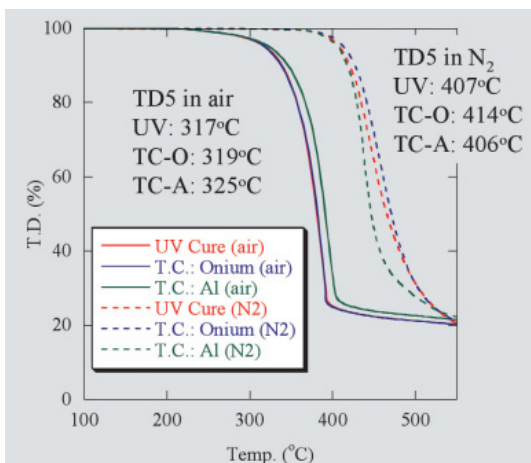


図8 各硬化物の熱重量変化測定結果

硬化物は有機溶剤にも高い耐性を示し、また、熱水処理後も外觀変化は認められなかった。鉛筆硬度は4~5Hと硬く、スチールウールによる耐擦傷試験ではほとんど傷は認められなかった。

硬度確認のために、微小硬度計による測定を行った。その結果を図9および表1に示した。硬化物のユニバーサル硬度(HU)はPMMAよりも若干低いものであったが、弾性変形の仕事率(We/Wtotal)は80%以上と非常に高く、塑性変形硬度(HUpl)もPMMAより高い値であった。硬化方法により比較すると、光硬化物が若干低い硬度を示した。これは、光カチオン重合時にオキセタンの重合が優先し、無機ユニットの縮合が阻害された可能性が考えられる。これらの測定結果から、OX-SC硬化物は微小変形においては塑性変形を受けにくく、非常に緻密なネットワークを形成していると推定できる。

表1 微小硬度測定による各硬化物の特性

	HU N/mm ²	Young Mod GPa	HUpl N/mm ²	We/Wtot %	Cr I %
PMMA	222	4.99	356	48.31	4.20
UV Cure	120	2.21	328	84.65	1.73
Thermal Cure (O.S.)	134	2.41	435	87.83	1.57
Thermal Cure (Al)	133	2.43	423	87.12	1.38

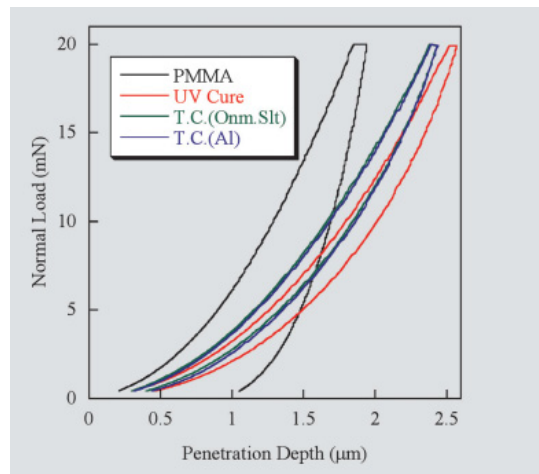


図9 微小硬度測定のプロファイル

この硬い性質に起因した欠点として、本硬化物は脆いことが判明している。図7の粘弾性測定結果においてもTanδは非常に低い値であり緩和が生じにくい事が推定できる。靱性については現在定量的な検討の進行中であるが、1mm程度の硬化物の場合、手による折り曲げ程度で破壊してしまう。この改良方法として、特定の単官能の環状エーテルモノマーを共重合することにより靱性が向上できることが最近判ってきた(現在特許出願中のため、詳細は割愛)。図10に靱性が向上したOX-SC共重合物の粘弾性測定結果を示した。単官能モノマーの添加により、ガラス転移点が明確になり、その温度以上での貯蔵弾性率が10⁸程度に低下しているが、高温時での低下は生じず300 までその値を維持していた。一方、-70 付近に 緩和によるものと考えられる二次転移が確認できた。この二次転移の存在が低周波数での応力緩和に寄与し、

靱性が付与できたものと推定できた。

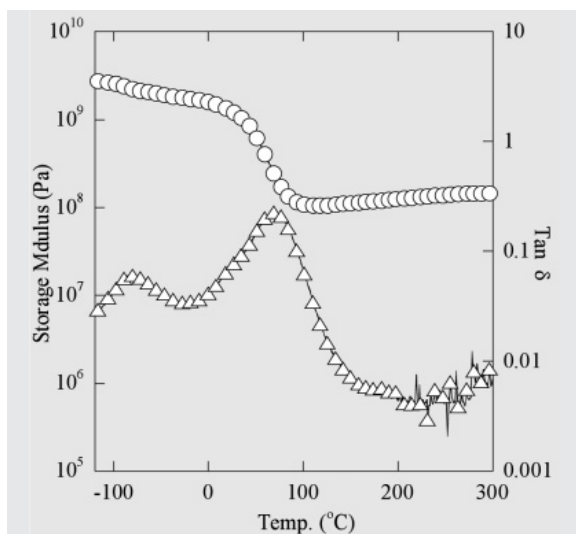


図10 OX-SC/単官能モノマー硬化物の粘弾性測定結果

この硬化物においても透明性が維持(全光線透過率:90%以上)できていることから、単官能モノマーから形成される直鎖状のポリマーユニットは、有機高分子中に均一に相溶しているか、相分離していたとしてもそのクラスターのサイズは光の波長以下と考えられる。上記の二次転移が明確に存在することから、微小な相分離構造を形成して内部可塑化しているものと推定されるが、詳細については今後検討予定である。

5. まとめ

本稿では、オキセタンル基を重合性基として用いた液状反応性材料であるOX-SCの合成、各種開始剤での硬化特性、および、形成される有機・無機ハイブリッド材料の各種特性について示した。OX-SCは、工業的に比較的安価に入手可能な材料から容易に合成可能であり、原材料および仕込み比の選択によりオキセタンル基の導入量は調整可能であった。

酸触媒を用いることで、OX-SC中の有機成分であるオキセタン環のカチオン重合と無機成分のシリケートの縮合とが進行し、硬化時に脱離成分を生じることなく厚膜硬化が可能な有機・無機ハイブリッド材料を形成できた。また、アルミニウム錯体と配合することによってもカチオン硬化型材料となり、残存する酸成分の影響を低減出来る可能性が見出せた。アルミニウム錯体による硬化では、重合開始温度も調整可能であった。

硬化物は、相分離することなく透明であり、比較的高い耐熱性を有していた。また、微小硬度測定から、硬化物の弾性変形の仕事率が非常に高く、塑性変形硬度もPMMAより高い事が明らかになった。これらの結果より、微小変形においては塑性変形を受けにくく、非常に緻密なネットワークを形成していると推定できた。

特定の単官能モノマーを共重合することにより、高い透明性を維持しながら、高温時の貯蔵弾性率が若干低下するが、靱性を大

きく向上できた。

以上示してきたように、OX-SCは多様な特性を有しており、LED封止剤のような光学特性も要求されるポッティング等への応用に有用な材料である事が大いに期待できる。

引用文献

- 1) H. Sasaki, RadTech 2002, 64 (2002)
- 2) A. Sellinger, R.M. Laine, Macromol., 29, 2327 (1996)
- 3) Y. Chujo, T. Saegusa, Adv. Polym. Sci., 100, 11 (1992)
- 4) B.M. Novak, Adv. Mater., 5, 422 (1993)
- 5) G. Philipp, H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solid, 63, 283 (1984)
- 6) H. Sasaki, H. Suzuki, S. Tajima, PMF, 10, 79 (2001)
- 7) S. Hayase, et. al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 467 (1983)