ThreeBond TSCHNIERLNS//5

スリーボンド・テクニカルニュース 2023年1月1日発行

光架橋反応による有機無機ハイブリッド材料の開発

はじめに ――

広く実用化されているインキ、コーティング、接着剤などの高分子材料は、原料となる反応性モノマー の重合(架橋反応)による3次元架橋構造を形成することで、目的物性を有するように分子設計がな されている。さらに、実際の使用時に求められる特性に合わせたフィラーや機能性化合物が添加され、 複雑な組成になることが多い。架橋体の作製には、熱硬化と光硬化の二つの方法があるが、施工 時に迅速な処理と簡便なプロセスが要求されることが多く、それらに対応するには光架橋反応が有力 である。また、有機無機ハイブリッド材料は、有機高分子と無機ナノ材料の特性を併せ持つ機能性 材料として、注目されている。高分子とシリカを主とする無機成分のハイブリッド化を光架橋反応で行 うことで、非常に簡便に達成できる。本稿では、光架橋反応の概要を解説し、著者らが開発した光 架橋型有機無機ハイブリッド材料を紹介する。



1.光架橋反応の種類と特徴

光硬化(UV硬化)は、熱硬化に比べて、省エネ ルギーで環境にも優しいという利点があり、様々な工 業製品の製造に活用されている。光硬化をもたらす 光架橋反応は、光により活性種を生成する光開始 剤と反応性樹脂からなり、現代の産業界では不可 欠な技術になっている。それらの反応は、ラジカル 重合系、カチオン重合系、アニオン重合系、チオー ル-エン反応系に分類される。それらの長所と短所 について、表-1にまとめた。次に各反応の概要を 述べる。

現在、実用的に最も多く用いられている UV 硬化 は、ラジカル重合系である。光照射により、ラジカル を生成する光ラジカル開始剤と多官能アクリレート(メ タクリレート)の重合反応によるものであり、代表的 な反応機構を図-1に示す¹⁾。反応速度が大きく、 光照射により速硬化するが、空気中の酸素により重 合阻害を受け易く、表面の硬化不良を発生すること がある。市販されているアクリレートモノマーやオリゴ マーの種類は多く、目的物性に合わせた多彩なフォー





ミュレーションが可能であり、粘着剤からハードコーティ ング用途まで、多用な分野で実用されている。架橋 密度の高いハードコーティング分野では、硬化収縮に よるカールやクラックの発生が問題になることが多く、 今後の用途としてフレキシブル性の付与が求められて いる。

カチオン重合系は、光照射により酸を発生する光 酸発生剤とエポキシなどの反応性樹脂との反応で構 成されている。代表的な反応機構を図-2に示す。 ラジカル重合系に比べて、停止反応は起こりにくい ので、光照射を止めた後も重合は進行する。エポキ シ樹脂の開環重合の場合、重合による体積収縮は 小さく、基板との密着性は良いことが特長である。し かし、反応中に水分などが作用すると重合は停止す るので、カチオン重合系は大気中の湿気の影響を受



図-2 光カチオン重合の反応機構

表-1 各光架橋反応の特徴

	長所	短所	
ラジカル重合系	重合速度大、モノマー種豊富、材料が安価	酸素阻害あり、体積収縮大、基板との密着性悪	
カチオン重合系	酸素阻害なし、体積収縮小、基板との密着 性良	金属基板への腐食あり、湿度の影響大	
アニオン重合系	酸素阻害なし、体積収縮小、基板との密着 性良、金属基板への腐食なし	低感度	
チオールーエン反応系	反応速度大、酸素阻害なし、体積収縮小	臭気あり、暗反応の制御必要	

けやすく、反応が安定しないことが欠点である。また、 光酸発生剤から発生する強酸を利用するので、金 属を腐食する恐れがあることが懸念されている。

アニオン重合系では、光照射により塩基触媒を発 生する光塩基発生剤と塩基反応性樹脂とで構成さ れている。図-3に反応機構を示す。光塩基発生 剤は、光ラジカル開始剤、光酸発生剤に比べて低 感度であり、高効率の光塩基発生剤の研究開発が 遅れていたが、近年、優れた光塩基発生剤が報告 されるようになり、改めて注目されている²⁾。アニオ ン重合系には、ラジカル重合系、カチオン重合系の 欠点を克服できる可能性があるため、今後の展開が 期待されている。

チオール-エン反応は、チオール基の炭素-炭素 二重結合(エン)への光照射下で進行する付加反 応であり、化学選択性や官能基許容性が高くかつ 副反応を生じにくいことからクリック反応の一つとされ







ている。その反応機構は図-4のように推定されてい る。チイルラジカルの二重結合への付加で生じた炭 素ラジカルは、酸素の影響でパーオキシラジカルに変 性しても、チオールからの水素引き抜きにより、チイ ルラジカルが生じるために、付加反応が停止すること なく再び進行する。即ち、チオールエン反応には、 光ラジカル重合に見られるような酸素障害が発生しな い特徴があり、光ラジカル硬化反応における大きな 問題が解決できていることは、最も注目すべき点であ る。さらに、チオールエン反応は付加反応であるため、 硬化収縮が少なく、生成したチオエーテル化合物は 柔軟性に富んでいるため、カールを生じ難い。多官 能チオール化合物とオレフィン化合物との反応で生成 する架橋体は柔軟で、靭性の付与も可能である。

近年、光源として、従来の高圧水銀ランプやメ タルハライドランプからLEDの利用が増えてきた。 現時点でのLEDの波長は、365nmが最も短く、 375nm、385 nm、395 nm、405 nm などの単色光 を発光している。高圧水銀ランプやメタルハライドラン プでは、紫外領域に放射される複数の輝線が光開 始剤の分解に利用されるが、LEDでは単色光のた め、光開始剤の分解が遅く、光架橋反応が低感度 になる。そのため、光開始剤が強く吸収できる単色 光LEDを選択する、あるいは、LED 光に適した光 開始剤の開発が求められている。

2.光ラジカル重合・光ゾルゲル反応による ハイブリッド材料の開発

光硬化型有機ハードコートは、一般的に多官能ア クリレートを3次元架橋した構造を形成し、表面硬さ をもたらしている。多官能アクリレートの官能基数が 高く、架橋構造が緻密なものが高硬度になる傾向が あるが、硬化収縮率が高まるため反りが大きくなり、 クラックが発生する等の欠点がある。一方、無機系 ハードコートは、シリカなどの無機化合物のゾルゲル 反応で、耐薬品性、耐熱性に優れた硬い皮膜を形 成することが特徴である反面、液の保存安定性やプ ロセスの煩雑さが問題である。これらの欠点を克服す るために、光硬化型有機ハードコートと無機系ハード コートの利点を併せ持った有機無機ハイブリッドハー ドコートが注目されている。それらの合成において、 シランカップリング剤として用いられている炭素官能性 アルコキシシランは、有機無機ハイブリッドの原料とし て非常に有用である。炭素官能性アルコキシシラン による重合反応とゾルゲル反応を同時に反応させる ことで架橋密度の高い有機無機ハイブリッド生成物を 与えることができる。ビニル基、アクリル基、エポキシ 基などを含んだ炭素官能性アルコキシシランの光重合 と加水分解・縮合によるゾルーゲル反応によって、 光照射プロセスで有機無機ハイブリッドを迅速に作製 することが可能である。ここでは、光2元架橋反応に よるアクリル/シリカ有機無機ハイブリッドについて述 べる。

ベンゾインスルホネート化合物は、図-5に示す化 学構造であり、光分解によってスルホン酸(カチオン 種)とラジカル種を同時に発生する光酸・ラジカル発 生剤(PARG)としての性質を持っており、光ラジカ ル重合とアルコキシシランの加水分解・縮合による有 機無機ハイブリッドの作製に適用できる3)。多官能ア クリレート モノマーであるペンタエリスリトールトリアク リレート (PETA) やトリメチロールプロパントリアクリ レート (TMPTA) とアルコキシシラン類のテトラエト シシラン (TEOS) にベンゾイントシレート (BT) を添 加して光硬化を行い、シリカ含量の高いアクリル/シ リカ有機無機ハイブリッドの作製を行った4)。例えば、 PETA/TEOS(50/50) に1~3mol%のBTを添加 すると、架橋反応は2分程度で完了し、TEOSの 組成比を0,20,40,50mol%と変えた有機無機ハ イブリッドでは、ゲル含有率はそれぞれ99,91,72, 60% であった。TEOS の増加に伴ったゲル含有率 の低下は、エトキシシラン基のシラノール基への加水 分解(エタノールの脱離)とシロキサン結合への縮合 による重量減少と考えられる。光ラジカル開始剤(ベ ンゾインエチルエーテル)と光酸発生剤(ジアリールヨー ドニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート) を PETA/TEOS(50/50) 系に別々に加え、光架橋





を行い、ゲル含有率を測定したところ(図-6)、ラ ジカル重合は早く、アルコキシシランの加水分解・縮 合反応は比較的遅いことがわかった。一方、BTを 用いた光架橋におけるアクリル基のC=C 結合および Si-O-Si 結合の変化をリアルタイム赤外分光より調べ た結果を図-7に示すように、アクリル基のラジカル 重合とアルコキシシラン基の加水分解・縮合反応は ほぼ同時に進行していることが確認できた。アクリル /シリカの各組成の分散性を改善することで、性能 向上を図ることができると思われる。そこで、PETA/ TEOS 系に3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (APTMS)を少量(5~10mol%)添加した場合、



図-6 光ラジカル開始剤および光酸発生剤による PETA/TEOS (50/50)系光硬化



図-7 PETA/TEOS/BT (50/50/1)系光硬化に おける赤外吸収(C=C:1630cm⁻¹および Si-O-Si:1030cm⁻¹)の変化

APTMSに存在するアクリル基とメトキシシラン基の 効果でPETAとTEOSの分散状態が改善されるた め、表面硬度や基材との密着性はともに向上するこ とが認められた⁵⁾。また、TEOS含量にかかわらず、 均一な光架橋膜が得られることもわかった。さらに、 多官能アクリルモノマーとしてジペンタエリスリトールペ ンタ/ヘキサアクリレート(DPHA)からのハイブリッド 膜の作製についても検討したところ、BTを光ラジカ ル・酸発生剤として用いたDPHA/TEOS/APTMS 系の光硬化膜は、非常に透明性が高く、密着性と 表面硬度にも優れ、透明なネガ型レジストとしても実 用性が高いと考えられる。

ナノメートルサイズで有機組成と無機組成が分散 した有機無機ハイブリッドは透明であるため、光学 材料として有用である。高屈折率で複屈折の少な いエポキシモノマーである9位炭素に2つのフェニル 基が結合したビスフェニルフルオレン骨格を含んだビ スフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテル (BPEFG)は、屈折率1.62以上の高屈折率を持 つ光学材料として、その応用展開が期待されている (図-8)。エポキシ基含有シランカップリング剤の光 カチオン重合との加水分解・縮合による有機無機ハ イブリッドの作製の知見⁶⁾を元にエポキシフルオレン系 有機無機ハイブリッドの作製を検討した。しかし、アル



図-8 ビスフェノキシフルオレンジグリシジルエーテル (BPEFG)の構造

コキシシランの加水分解・縮合反応を紫外線照射下 で行った場合、アルコールおよび水の発生による収 縮に伴うクラックが発生し易いことが問題である。そこ で、エポキシ基含有シランカップリング剤を加水分解・ 縮合して得られるランダム型ポリシルセスキオキサンを BPEFGと混合した後、光カチオン重合する手法で 行った7)。エポキシ基含有シランカップリング剤とし てグリシドキシプロピルトリエトキシシラン (GPTES) 及びエポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラ ン(ECHETMS)を用いて、フェニルトリメトキシ シラン(PTMS)との2種類の共縮合体(コポリシル セスキオキサン GPTES/PTMS 及び ECHETMS/ PTMS)を合成した。BPEFGと共縮合体の混合物 に光酸発生剤を1~2 wt%加え、基板上にスピンコー トし、紫外線(高圧水銀灯)1300 mJ/cm2を照射 後、150 ℃でポストベークして、硬化薄膜を作製し た。これらの共縮合体中のエポキシ基は BPEFG と カチオン重合し、安定な有機無機ハイブリッドを形成 できた。BPEFG 単独の屈折率は1.625であり、シリ カ成分とのハイブリッド化により若干の屈折率低下が 起こるが、1.6程度の高屈折領域で密着性、耐熱 性に優れた特性を示した。また、ハイブリッド薄膜(膜 厚5µm)の紫外可視スペクトルより、可視領域で の光線透過率は95%以上で、非常に透明性の高 い薄膜であった。シリコンウェハ上に作製した各ハイブ リッド薄膜の屈折率をエリプソメトリーで測定した結果 を表-2に示すように、BPEFG とコポリシルセスキオ キサンの組成比により屈折率を制御でき、光学材料 として極めて有用と思われる。

3.チオール-エン反応によるハイブリッド材 料の開発

多官能チオール化合物とビニルシランカップリング 剤の光チオール-エン反応と同時にアルコキシシリル 基によるゾルゲル反応を行い、有機無機ハイブリッド

	田托李			
BPEFG	GPTES/PTES	ECHETMS/PTMS	出机学	
1	1	-	1.591	
1	-	1	1.596	
2	1	-	1.612	
2	-	1	1.615	

表-2 エポキシフルオレン系有機無機ハイブリッドの屈折率

の作製を検討した8-10)。ビニルシランカップリング剤と してビニルトリメトキシシランを用いて、多官能チオー ルトリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピ オネート) (TMMP) と混合し、これに紫外光を照 射することで、チオール-エン反応は効率的に進行 した。しかし、ゾルゲル反応(アルコキシシリル基の 加水分解・縮合)との反応速度に差があるため、均 一で安定な架橋薄膜を得ることが困難であった。そ こで、ビニルシランカップリング剤として、より加水分 解性が高いビニルトリアセトキシシラン(VTAS)を 用いた。少量の光酸発生剤を添加することで、発生 した酸で VTAS が空気中の水分と円滑に加水分解 を起こし、効率的にゾルゲル反応が進行することを 見出だした(図-9)。3官能チオールである TMMP とのチオールエン反応には3倍モルの VTAS が必要 で、この加水分解で9倍モルの酢酸が発生するので、



図-9 チオール-エン反応/ゾルゲル同時反応による 光架橋 それらがゾルゲル反応を促進することが示唆される。 この光チオール-エン反応とゾルゲル反応の2元架 橋反応による有機無機ハイブリッドは共有結合で形成 されており、ポスト加熱で酢酸を除去することができ、 透明で無臭の薄膜を作製できた。

これらの有機無機ハイブリッドは、表-3のとおり、 PET フィルム上の塗膜で2H 程度、ガラス基板上で は4H~5Hの鉛筆硬さのハードコートが作製できた。 この薄膜の屈折率は約1.55で、比較的高い屈折率 はイオウによるものである。TMMPとのチオール-エ ン有機無機ハイブリッド膜には、芳香環を全く含んで いないので、アッベ数は59.9という大きな値で、色 分散の少ないコーティングが可能であることもわかっ た。また、マンドレル屈曲試験の結果、屈曲性に優 れていることが分かった。同時に、繰り返し折り曲げ にも高い耐久性を示すことも確認した。

前述のようにランダム型ポリシルセスキオキサンは、 有機無機ハイブリッドの無機成分として有効であるの で、チオール基含有ポリシルセスキオキサンを用いた ハイブリッド作製を検討した。チオール基含有ポリシル セスキオキサンは、メルカプトプロピルトリメトキシシ ラン (MPTMS)を加水分解,縮合することで得られ, 反応条件を制御することで,ゲル化を起こさずに,分 子量950~1,000程度のランダム型ポリシルセスキオ キサンを合成できた。このチオール基含有ポリシルセ スキオキサンとトリアリルイソシヌレート (TAIC) など の多官能オレフィンとの混合物に、紫外光を照射し、 光チオール-エン反応で高透明、高屈折率、高耐

多官能 チオール	TEOS (wt%)	鉛筆硬度 PET上	鉛筆硬度 ガラス上	屈折率	マンドレル屈曲性 (mm)
TMMP	0	2H	5H	1.540	2
TMMP	17	ЗH	6H	1.539	2
DPMP	0	2H	5H	1.553	2
TEMPIC	0	2H	4H	1.558	2

表-3 チオール-エン反応 / ゾルゲル系有機無機ハイブリッドの特性



熱性、低収縮率な光架橋有機無機ハイブリッドを生 成した(図-10)^{11,12)}。チオール-エン反応の進行は、 ラマンスペクトルでの S-H とアリル C = C のピーク減 少から確認した。図-11に示す紫外可視吸収スペク トルより,光架橋有機無機ハイブリッド膜(30µm厚) は、可視光領域で95%以上の高い透明性を有して いることが分かった。これらの組成物の無溶剤粘性 液体をガラス板に垂らしたものを光硬化させることでレ ンズ形状を容易に作ることができた。これらのハイブリッ ド膜の屈折率とアッベ数は、それぞれ1.56,46であり、 比較的高い値を示しており、光学材料としての応用 展開が期待できる。また、硬化収縮を評価するため、 PET フィルムにコーティングした DPHA の光ラジカル 重合物との比較をしたところ、DPHA の光硬化膜で は、大きな硬化収縮によるカールが生じたのに対し、 チオール基含有シルセスキオキサンと TAIC から作製 したハイブリッド膜では、ほとんどカールが発生せず、 硬化収縮が小さいことが分かった。さらに、コーティン グ膜は柔軟性に優れ、折り曲げに対する耐久性が 高いことも確認した。これらの特性は、チオール-エ ン反応による架橋に由来するものであり、非常に興



図-10 チオール基含有ポリシルセスキオキサン/TAIC のチオール-エン反応による有機無機ハイブ リッド



図-11 チオール基含有ポリシルセスキオキサン/TAIC ハイブリッド膜の紫外可視吸光スペクトル

味深い。300℃以上の熱分解温度を示していること から、耐熱性に優れていることも大きな特長である。

ここで開発した有機無機ハイブリッド材料の特徴 は、高い柔軟性を有していることであり、フレキシブ ルなコーティング材料として有用である。より柔軟性 を付与することで自己修復性の発現が期待できる。 そこで、多官能チオールをさらに添加することで、高 い弾性が発現し、凹みキズが復元する自己修復性 を示すことを確認した13)。この3元架橋ハイブリッドの 推定構造を図-12に示すように、硬いシルセスキオ キサンが柔らかいスルフィドで結合していると考えられ る。有機無機ハイブリッド薄膜表面に金属針で付け た傷が、10分程度の間に、自然に回復する挙動を レーザー顕微鏡で観察し、その一例を図-13に示し た。これらのハイブリッド薄膜において、ポリシルセス キオキサンが表面偏析することも確認しており、低摩 擦表面を持った自己修復性膜の開発に繋がることも 見出している。



図-12 チオール基含有ポリシルセスキオキサンより 作製した3元型架橋ハイブリッドの推定構造



図-13 チオール基含有ポリシルセスキオキサンより作 製したハイブリッド薄膜の自己修復挙動

おわりに

コーティング、接着剤などの各種材料を設計、製造する上で、光架橋反応は有益な方法である。本稿では、4 種類の光架橋反応について概説し、それらを活用した有機無機ハイブリッドの作製と特性について述べた。有機無 機ハイブリッドは、架橋ポリマーに無機ナノ材料を結合させることで、それぞれに相補的な特性や新機能を発現する 材料として興味深い。ここで紹介した光架橋反応による有機無機ハイブリッドは、簡便に機能性材料を作製できるこ とが特徴である。

シランカップリング剤に含まれるアクリル基やエポキシ基とアルコキシシラン基を同時に光硬化させ、有機無機ハイブ リッドを作製するプロセスは、省エネルギー、環境保全などの実用的な観点からも有用な手法である。高屈折率モノ マーであるビスフェニルフルオレンジグリシジルエーテルとエポキシ基含有ポリシルセスキオキサンとの光カチオン重合で 得られる有機無機ハイブリッドは、高屈折率ハードコートとして期待される。さらに、チオール - エン反応/ゾルゲル 2元同時反応で生成できる有機無機ハイブリッドは、イオウに由来する高屈折率を有しつつ、ハードコート性と屈曲 性の相反する特性を示した。チオール基を含んだシルセスキオキサンとのチオール - エン反応架橋体は、高屈折率と 靭性のある有機無機ハイブリッドを作製できた。屈折率を制御した薄膜は、反射防止膜や ITO との屈折率マッチン グ層などに活用され、デバイスの視認性の向上に大きく寄与するので、情報端末に不可欠な部品となっている。こ れらの柔軟で高屈折率の有機無機ハイブリッド材料を駆使して、新たな光学材料開発に展開されることを期待する。

<参考文献>

- 1) 足利一男,河村紀代子,「UV・EB硬化技術の最新応用展開」、シーエムシー出版, P21 (2014).
- 2) K. Arimitsu, R. Endo, Chem. Mater., 25, 4461 (2013).
- 3) G. Berner, R. Kirchmayer, G. Rist, W. Rutsch, J. Radiation Curing, 13, 10 (1986).
- 4) H. Inoue, Y. Matsuura, K. Matsukawa, Y. Otani, N. Higashi, M. Niwa, J. Photopolym. Sci. Tech., 13, 109 (2000).
- 5) K. Matsukawa, Y. Matsuura, H. Inoue, K. Hanafusa, N. Nishioka, J. Photopolym. Sci. Tech., 14, 181 (2001).
- 6) 井上 弘, 松川公洋, 石谷優児, 西岡 昇, 日本接着学会誌, 32, 370 (1996).
- 7) K. Matsukawa, Y. Matsuura, A. Nakamura, N. Nishioka, T. Motokawa, and H. Murase, J. Photopolym. Sci. Tech., 19, 89, (2006).
- 8) 長川敬一, 川崎徳明, 苅田和紗, 松川公洋, PCT/JP2010/053197, W010/103944.
- 9) K. Matsukawa, S. Watase, RadTech Asia 2011 Proceedings, 336 (2011).
- 10) 松川公洋, ネットワークポリマー, 35, 124 (2014).
- 11) 福田 猛, 松川公洋, 合田秀樹, 第14回ポリマー材料フォーラム講演要旨集, p.60 (2005).
- 12) K. Matsukawa, T. Fukuda, S. Watase, and H. Goda, J. Photopolym. Sci. Tech., 23, 115 (2010).
- 13) K. Matsukawa, K. Nishio, I. Urano, D. Tohmori, K. Mitamura, S. Watase, *RadTech Asia 2016 Proceedings*, G4-10 (2016).

京都工芸繊維大学新素材イノベーションラボ 特任教授

松川 R&D ソリューションズ 代表取締役 松川 公洋

● ThreeBond、スリーボンド、一滴のこころは株式会社スリーボンドの商標または登録商標です。

