

# シルセスキオキサン誘導体「SQシリーズ」

新製品開発研究所 田島 誠太郎

## 1 はじめに

有機材料単独、または無機材料単独では得られない物性を有する材料の創出を目的として、有機材料と無機材料を組み合わせた有機・無機複合材料の研究が盛んに行なわれている。有機・無機複合材料のうち、無機部と有機部の間に、共有結合のような強い結合があるものを有機・無機ハイブリッドと呼び、コンタクトレンズやプラスチックハードコート、歯科材料の分野で応用されている。

ところで、我々の生活の基盤となる化学製品の中に、反応性オリゴマーという製品群がある。反応性オリゴマーは、多くの場合液状であって、最終製品に特定の性質を持たせるための改質剤として使用される。ウレタンアクリレートやエポキシアクリレート、ビスフェノールA型エポキシ樹脂といった反応性オリゴマーは今や生活に浸透しているが、有機材料であるがための欠点も有している。有機・無機ハイブリッドで、尚且つビスフェノールA型エポキシ樹脂等と同じように使える材料があれば、最終製品である塗料や接着剤、成型品等に無機材料の性質を簡単に付加することができ、有益であると考えられる。しかし、反応性有機・無機ハイブリッドの入手は容易でない。このような反応性オリゴマー市場を背景に、我々はシルセスキオキサン誘導体「SQシリーズ」を開発したので紹介する。

## 2 シルセスキオキサン( Silsesquioxane )とは?

シロキサン結合で主鎖が構成される含ケイ素ポリマーをポリシロキサンと呼ぶ。ケイ素には4つの結合手があるため、ポリシロキサンの基本構成単位は、メチル基やフェニル基に代表される有機基がケイ素原子1個につき何個あるかで分類され、表1に示すように4つに分けることができる。

表1 含ケイ素ポリマーの基本構成単位

単位の名称	M単位	D単位	T単位	Q単位
構造	$\begin{array}{c} R \\   \\ R-Si-O \\   \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\   \\ -O-Si-O \\   \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\   \\ -O-Si-O \\   \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\   \\ -O-Si-O \\   \\ O \end{array}$

シルセスキオキサンは、基本構成単位がT単位であるポリシロキサンの総称である。シルセスキオキサン中のケイ素は3個の酸素と結合し、酸素は2個のケイ素と結合しているため、その実験式はRSiO<sub>3</sub>/2となり、この2分の3を示すラテン語「セスキ(sesqui)」が使われている。

## 3 SQシリーズの構造

当社のシルセスキオキサン誘導体「SQシリーズ」は、重合性官能基を有する反応性有機・無機ハイブリッドである。OXグレードはオキセタニル基、MACグレードはメタクリル基、ACグレードはアクリル基をそれぞれ持つ。

シルセスキオキサンのSi-O-Si骨格の構造は、図1に示すようにランダム構造やラダー構造、カゴ構造が知られており<sup>1)</sup>、当社のSQシリーズは、これらの構造を有するポリシロキサンの混合物である。

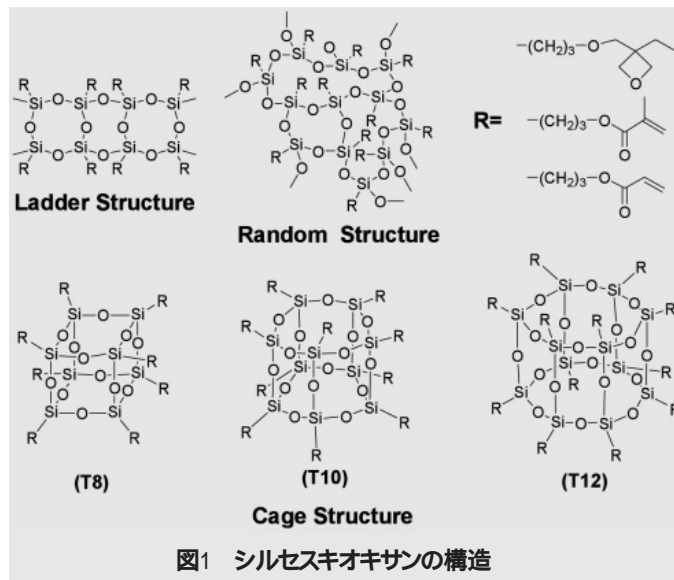


図1 シルセスキオキサンの構造

OXグレードは「OX-SQ」、「OX-SQ-H」、「OX-SQ-SI-20」及び「OX-SQ-F」を品揃えしている。

「OX-SQ」はSQシリーズの標準的なグレードであり、ほぼ完全にT単位で構成されたグレードである。

「OX-SQ-H」は「OX-SQ」の低粘度化グレードであり、T単位の他に若干のM単位を含んでいる。

「OX-SQ-SI-20」は図1に示したような構造とは異なっており、D単位の繰り返しを多量に含んでいる。そのため、シリコンの性質を多分に示す。

「OX-SQ-F」は、有機基Rにパーフロロアルキル基を導入したものであって、「OX-SQ」の低屈折率化グレードである。

MACグレードは現状では、「MAC-SQ-F」のみ、ACグレードは「AC-SQ-F」のみを品揃えしている。これらは、ほぼ完全にT単位で構成されているということと、パーフロロアルキル基が導入されているという構造上の特徴を有している。

SQシリーズは、原料であるトリアルコキシシランを加水分解し、溶

表2 SQシリーズの液物性

	官能基濃度 (g/mol)	無機分率 (理論%)	屈折率 (n <sub>D20</sub> )	比重 (20°C)	粘度 (mPa·s, 25°C)	色数 (APHA)
OX-SQ	283	34	1.46	1.14	50000~70000	<200
OX-SQ-H	283	34	1.46	1.07	2000~6000	<50
OX-SQ SI-20	262	32	1.46	1.09	4000~8000	<200
OX-SQ-F	708	15	1.39	1.4	9000~15000	<50
MAC-SQ-F	678	15	1.39	1.47	5000~10000	<200
AC-SQ-F	664	16	1.36	1.38	9000~15000	<200

液からゾル、ゾルからゲルへ変化させて製造する、所謂ゾルゲル法で製造される<sup>2,3)</sup>。種々のアルコキシシランが出発原料として使用可能であるので、出発原料を変えることで大きく性質の異なったシルセスキオキサン誘導体を得ることができる。

#### 4 SQシリーズの液物性

SQシリーズは、透明な粘濁液状材料である。表2に各グレードの液物性を示す。グレードのうちどれを使うかは、後述の硬化物特性や実際の配合実験で判断して頂くことになるが、硬化物の外観が問題になる用途では色数が低いOX-SQ-HかOX-SQ-Fが好ましい。SQシリーズは各種の有機溶媒に溶解するため、容易にフィルム状にすることができる。表3に各グレードの良溶媒と貧溶媒を示す。

表3 SQシリーズの良溶媒・貧溶媒

	良溶媒	貧溶媒
OX-SQ	IPA, THF, トルエン, セロソルブアセテート	水
OX-SQ-H	IPA, THF, トルエン, セロソルブアセテート	水
OX-SQ SI-20	IPA, THF, トルエン, セロソルブアセテート	水
OX-SQ-F	IPA, THF	水, トルエン, セロソルブアセテート
MAC-SQ-F	IPA, THF, アセトン, MIBK, セロソルブアセテート	水, トルエン
AC-SQ-F	IPA, THF, アセトン, MIBK, セロソルブアセテート	水, トルエン

#### 5 SQシリーズの硬化方法

SQシリーズは、UV硬化と熱硬化が可能である。ここではより環境負荷の低いUV光による硬化方法について解説する。

##### 5.1 UVカチオン硬化

OXグレードはオキシセタニル基を有するため、カチオン重合が可能である。OX-SQやOX-SQ-H、OX-SQ SI-20は、図2に示すような当社の「アロンオキシセタン」と配合することができる。

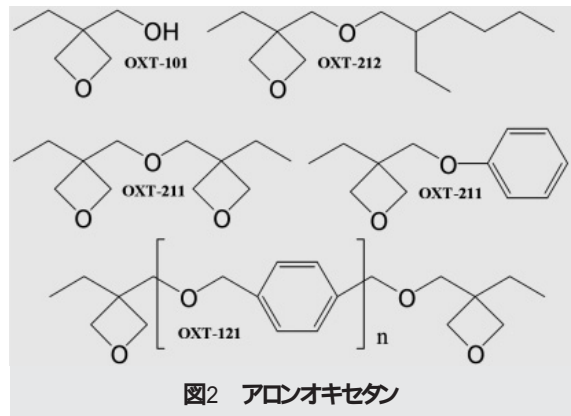


図2 アロンオキシセタン

OX-SQやOX-SQ-H、OX-SQ SI-20は、市販のエポキシ樹脂とも配合でき、図3に示すような脂環式エポキシとの相溶性が特に高い。また、図4に示すような脂肪族系グリシジルエーテルとの相溶性もよい。

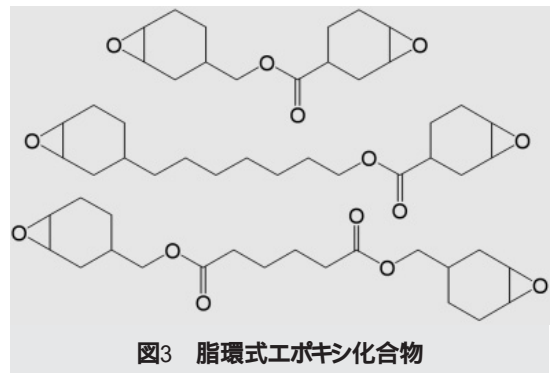


図3 脂環式エポキシ化合物

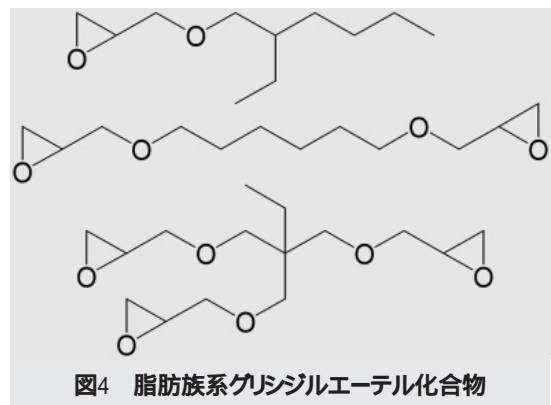
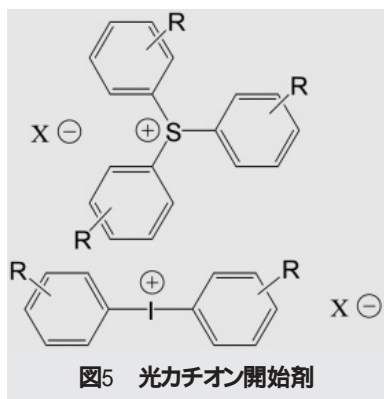


図4 脂肪族系グリシジルエーテル化合物

一方、OX-SQやOX-SQ-H、OX-SQ SI-20は、一般的なビスフェノールA型エポキシ樹脂をはじめとする、芳香環を含む市販エポキシとは相溶しにくい。例えば、エピコート828(ジャパンエポキシレジン(株)製ビスフェノールA型エポキシ樹脂)であればOX-SQ100重量部に対して10重量部程度までしか相溶しないので注意を要する。

OX-SQやOX-SQ-H、OX-SQ SI-20は、粘稠材料であるため、希釈剤で粘度を調節することが必要な場面が多いと考えられる。図2~4に示した材料は、OXグレードに比較すると低粘度であり、希釈剤として好ましい。また、OXグレードはエポキシ化合物との配合により硬化が速くなるため、図3~4に示したエポキシ化合物との配合は作業効率の向上という面からも好ましいものである。

OX-SQやOX-SQ-H、OX-SQ SI-20は、図5に示すような光カチオン開始剤と配合することができる。



OXシリーズと光カチオン開始剤および希釈剤とを配合すれば、光硬化性組成物となる。当該組成物は、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ等のUV光放射光源で硬化することができる。組成物の例を表4に示す。

表4 カチオン硬化性組成物の例

	組成物例1	組成物例2	組成物例3
OX-SQ	100重量部	80重量部	50重量部
エポキシ化合物a※1		20重量部	
エポキシ化合物b※2			50重量部
ヨートニウム系光開始剤	3重量部	3重量部	3重量部
タックフリーパス回数	8回	6回	1回
鉛筆硬度	ガラス	3H	<H
	ポリカーボネート	H	<H
			5H
基盤目	ガラス	0/100	100/100
剥離試験	ポリカーボネート	0/100	100/100

- 1 デナコールEX-850(ナガセケムテックス(株)製)
- 2 サイラキュアUVR-6110(ユニオンカーバイド社製)

表中のタックフリーパス回数とは、組成物をガラス上にパーコーターを用いて20μmの厚さで塗布し、表5の条件で光照射し、指で触った際に指紋が付かなくなるまでのパス回数である。

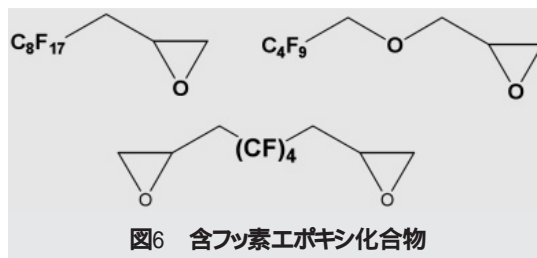
鉛筆硬度と基盤目剥離試験は、組成物をガラス及びポリカーボネート上にパーコーターを用いて20μmの厚さで塗布し、表5の光照射条件でタックフリーパス回数分だけ光照射した後に、24時間室温(25℃、65%RH)で放置してJIS-K-5400に準じて測定した。

表5 光照射条件

光源	高圧水銀灯(80W/cm)
ランプ高さ	10cm
コンベアスピード	10m/min
雰囲気	空气中

組成物例1は、タックフリーパス回数8回で、硬化性が良好とは言えないが、空气中で硬化が可能である。組成物例1の密着性は良好ではない。OXシリーズと光カチオン開始剤からなる配合物に、適切なエポキシ化合物を配合すると硬化性や密着性が改善される。その例として組成物例2および3を表4に示す。組成物例2はタックフリーパス回数が6回になり硬化性が改善され、鉛筆硬度はH以下になっているものの、ガラスやカーボネートへの密着性も改善されている。組成物例3はタックフリーパス回数が大幅に改善され、ポリカーボネート上での鉛筆硬度も5Hと向上している。またポリカーボネートとの密着性も改善されている。

OX-SQ-Fは上述のOXグレードとは異なり、通常のアロンオキセタンやエポキシ化合物とは相溶せず、図6に示すような含フッ素エポキシ化合物が必要である。



## 5.2 UVラジカル硬化

MACグレードおよびACグレードは、それぞれメタクリル基およびアクリル基を有するためラジカル重合が可能である。最も単純な光硬化性組成物の例として、図7の光ラジカル開始剤との2成分系組成物を調製し、表6の硬化条件で硬化させた結果を表7に示す。

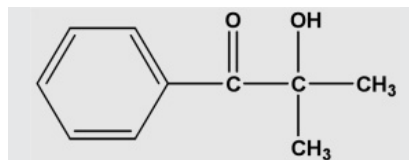


表6 硬化条件

光源	高圧水銀灯(80W/cm)
ランプ高さ	10cm
コンベアスピード	10m/min
雰囲気	窒素雰囲気下
タックフリーパス回数	6回
膜厚	20μm



表7 ラジカル硬化性組成物の例

成分	組成物例4	組成物例5
MAC-SQ-F	100重量部	
AC-SQ-F		100重量部
アセトフェン系光開始剤	3重量部	3重量部
鉛筆硬度	<H (ホリカーホネ)	<H (ガラス)
基盤目剥離試験	100/100 (ホリカーホネ)	0/100 (ガラス)
ガラス転移点	60°C	49°C
5%重量減少温度	空气中	290°C
	窒素中	300°C
屈折率(nD <sub>20</sub> )	1.40	1.40

硬さや密着性にまだ改善の余地があるものの、屈折率が低く、耐熱性のある塗膜を得ることができる。

### 6 SQシリーズの硬化物物性

SQシリーズの硬化物は、透明なガラス様の物体である。以下にSQシリーズを単独で光硬化させた場合(SQシリーズ100重量部に光開始剤3重量部)の硬化物物性を述べる。

まず、OX-SQ硬化物の粘弾性スペクトルを図8に示す。その他のSQシリーズの粘弾性スペクトルも図8と似通ったものであり、通常の有機高分子のような顕著な貯蔵弾性率の低下が見られない。

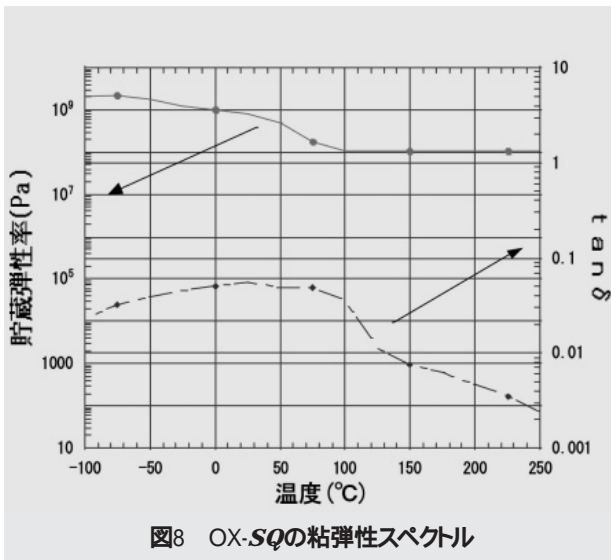


図8 OX-SQの粘弾性スペクトル

従って、tan δの温度依存性曲線は、OX-SQの場合60 付近にピークを持つが、このピークをガラス転移点と見なしてよいかどうか疑問が残るところである。図8を見る限りOX-SQは、250 においても10の8乗オーダーの貯蔵弾性率を有し、極めて耐熱性が高い樹脂であるといえる。その他のSQシリーズの粘弾性データを表8に示す。

表8 硬化物の粘弾性データ

	tan δ 温度依存性 曲線のピーク(°C)	0°CでのE'	150°Cでの E'
OX-SQ	63	1 × 10 <sup>9</sup>	3 × 10 <sup>8</sup>
OX-SQ-H	10	1 × 10 <sup>9</sup>	3 × 10 <sup>8</sup>
OX-SQ SI-20	60	1 × 10 <sup>9</sup>	4 × 10 <sup>8</sup>
OX-SQ-F	17	1 × 10 <sup>9</sup>	—
MAC-SQ-F	60	1 × 10 <sup>9</sup>	—
AC-SQ-F	49	1 × 10 <sup>9</sup>	—

次に、硬化物の熱的性質の指標である、熱膨張係数と5%重量減少温度を表9に示す。

表9 硬化物の熱的性質

	熱膨張係数(ppm)		5%重量減少温度	
	30°C	150°C	空气中	窒素中
OX-SQ	40	130	310	380
OX-SQ-H	80	180	290	340
OX-SQ SI-20	40	150	330	390
OX-SQ-F	80	240	270	340
MAC-SQ-F	60	200	290	300
AC-SQ-F	100	180	300	330

OX-SQおよびOX-SQ SI-20の熱膨張係数は、150 においても130~150ppmという低いレベルにあり、寸法安定性に優れた樹脂である。

OX-SQおよびOX-SQ SI-20、AC-SQ-Fは、その5%重量減少温度が、空气中でも300 以上であり、耐熱性に優れた樹脂であるといえる。

次に硬化収縮率や絶縁抵抗など各種物性を表10に示す。

表10 硬化物の各種物性

	比重 (20°C)	硬化収縮率 (%)	屈折率 (nD <sub>20</sub> )	体積抵抗 (Ω-cm)	表面抵抗 (Ω)
OX-SQ	1.2	4~5	1.48	10 <sup>18</sup>	10 <sup>17</sup>
OX-SQ-H	1.12	4~5	1.48	10 <sup>16</sup>	10 <sup>15</sup>
OX-SQ SI-20	1.14	4~5	1.47	10 <sup>15</sup>	10 <sup>14</sup>
OX-SQ-F	1.41	4~5	1.40	10 <sup>16</sup>	10 <sup>15</sup>
MAC-SQ-F	1.53	4~5	1.40	10 <sup>15</sup>	10 <sup>14</sup>
AC-SQ-F	1.59	14	1.40	10 <sup>17</sup>	10 <sup>15</sup>

SQシリーズは、AC-SQ-Fを除いて硬化収縮率が低く(4~5%)、寸法精度が高い硬化性樹脂が得られる。

OX-SQ-FおよびMAC-SQ-F、AC-SQ-Fは硬化物の屈折率が1.40であり、非常に低屈折率である。

### 7 SQシリーズの用途

OX-SQおよびOX-SQ-Hは、通常のシリコン系反応性オリゴマーとは異なり、硬さを付与できるという特徴がある。よってハードコーティング用原料として評価されている。

OX-SQは、一般的なエポキシ系材料と比較して全ハロゲン量が少ないという特徴もある。そのため電気的な信頼性が必要な分野における硬化性材料として評価されている。

---

OX-*SQ* SI-20はシリコンの性質を多分に含む反応性オリゴマーであり、撥水性や撥油性が高い。そのため、耐汚染性コーティングの原料として評価されている。

OX-*SQ*-FやMAC-*SQ*-F、AC-*SQ*-Fは、その屈折率の低さが大きな特徴となっており、反射防止膜や光関連部品の原料として評価されている。

## 8 おわりに

有機・無機ハイブリッド型の反応性オリゴマー「*SQ*シリーズ」を紹介した。既存の有機材料に、無機の性質を容易に導入できるツールとして理解して頂ければ幸いであり、一人でも多くの開発者に*SQ*シリーズを体験してほしいというのが筆者の願いである。

## 引用文献

- 1) Ronald H. Baney,, Maki Itoh, Akihiko Sakakibara, Toshio Suzuki, Chem. Rev., 95, 1409-1430 (1995)
- 2) Hiroshi Suzuki, Seitarou Tajima, Hiroshi Sasaki, Photoinitiated Polymerization, ACS SYMPOSIUM SERIES 847, p.306 (2003)
- 3) 鈴木 浩, 東亜合成研究年報, 3, 27, (2000)