< 総 説 >

(受理: 平成 22 年 2 月 9 日)

位置選択的ゾルーゲルハイブリッドの物性と
コーティング材への応用Properties and Application of Coating Material
of Site-selective Sol-gel Hybrid

田崎 崇司*・合田 秀樹*

Takashi TASAKI and Hideki GODA

1. はじめに

電子機器・電子部品の高機能化, 小型軽量化が進むにつれて, 用いられる有機材料にもより高いパフォーマンスが求められるようになった。それが顕著な分野としてファインピッチ化, SiC デバイスの発展に伴う耐熱性及び信頼性向上が求められるプリント基板分野や, 大型化, 薄型化が進むディスプレイ分野が挙げられる。また有機エレクトロ・ルミネセンス (EL) ディスプレイ及び照明や太陽電池などへの応用が期待されるプリンタブルエレクトロニクスという新たな開発分野の発展に伴い, この流れはより加速していくものと思われる。

有機材料の高機能化を実現する有力な手法の一つとして近年広く研究されているのが, 有機材料と無機材料のハイブリッドである。その手法の有効性を担保するのは, ハイブリッド化スケールの小ささである。なぜなら, 一般的に複合レベルが高く (粒子径が小さく) になると, 単位質量あたりの表面積が増大する事により, 物性に及ぼす効果は高くなるとされているからである。また分散レベルを上げる事で, マトリックス中に分散された粒子を可視光波長より十分に小さくすることにより, ハイブリッドを透明状態にする事も可能である。それに加え, 加工性, 柔軟性という有機ポリマーの特性と耐熱性, 耐侯性, ガスバリア性という無機材料の特性を両立させる事ができれば, 用途は大きく広がってくると考えられる。

これまで報告されている有機-無機ハイブリッド材料を

振り返ると, ① ナノコンポジット (トップダウン型): ナノサイズの微粒子をバルク体から何らかの手法で作製し, ポリマー素材に分散させたハイブリッドと, ② ゾルーゲルハイブリッド (ボトムアップ型): 金属アルコキシドを用い, ゾルーゲル硬化をポリマー存在下で行うことで, 生成するナノ粒子をポリマーマトリックスに分散させたハイブリッドの 2 つに大別されると考えられる。

当総説ではハイブリッド材料全体の概要を述べた上で, ② にカテゴライズされる, 著者らが開発した位置選択的

田 崎 崇 司

現職: 光電子材料事業部 研究開発部 HB グループ 主査
略歴: 2003年九州大学大学院工学府材料物性工学専攻修士課程修了。同年, 荒川化学工業株式会社入社。入社以来有機-無機ハイブリッド材料の商品開発 (主に接着剤, コーティング剤など) に従事。
趣味: 音鑑賞

合 田 秀 樹

現職: 光電子材料事業部 研究開発部 HB グループ グループリーダー
略歴: 1992年, 大阪大学工学部応用精密化学科修士課程修了。同年, 荒川化学工業株式会社入社。1995年-1997年, スタンフォード大学留学。有機-無機ハイブリッドの研究。1997年以降, 有機-無機ハイブリッド材料の商品開発。
趣味: 海外TVドラマを見ること

* 荒川化学工業 (株) 光電子材料事業部 研究開発部 HB グループ
大阪市鶴見区 1 丁目 1 番 9 号 〒538-0053
ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
Photo-electronic Materials Division R & D Dept. HB Group
1-1-9, Tsurumi Tsurumi-Ku, Osaka, Osaka 538-0053, Japan

ゾルーゲルハイブリッド「コンポセラン」の特性及びコーティング材への適用例について述べたい。

2. ナノコンポジット

2.1 クレイナノコンポジット

モンモリロナイトに代表される層状無機物質（クレイ）の層間にアルキル 4 級アンモニウム塩などの有機化剤をイオン交換によって挿入することで、変性クレイを作製する事が基本となる。この変性クレイを層剥離させ、ポリマー中にナノスケールで分散させる。その手法は、変性クレイとモノマーを混合した後に重合させる重合法と、変性クレイとポリマーとブレンドさせる熔融混練法に大別される¹⁾。また変性クレイをそのまま機能材料として用いる場合もあり、大野氏らによる無機層状化合物の層間に有機系防カビ剤を担持させる事で耐久性と除放性を大幅に改良した防カビ剤²⁾の報告などがある。

クレイナノコンポジットは、ユニチカで開発された、層状珪酸塩を重合法によってナイロンに分散させたナイロン系コンポジットを先鞭とし³⁾、大きく発展している。ガスバリア性、難燃性の向上に優れており、特に消費材包装材料や工業用包装材料などのバリア性材料で具体的な展開が始まっている¹⁾。用いる有機材料としては、ナイロン、ポリアミドを代表的なものとして、様々なものが試されており、新たな機能の発現の報告がなされている。例えばエポキシ樹脂においては、谷氏は層状セラミックを使用した複合体の形成に成功している⁴⁾。紺田氏は多官能で分子量が低いグアニルウレアによって表面修飾したクレイをエポキシ樹脂に熔融混練法によって分散させることによって、フィラーに比べて少ない添加量で耐熱性を損なうことなく熱膨張率の低減が可能である事を見出している⁵⁾。また長谷川氏、臼杵氏は、液晶（メソゲン）基を有するアンモニウム塩を用いてクレイ表面をイオン交換によって有機化処理し、有機化したクレイと液晶を組合わせた液晶クレイナノコンポジットを開発し、電場印加による液晶のメモリ効果を明らかにしている⁶⁻⁸⁾。

2.2 フィラーコンポジット

ナノフィラー分散法において、セラミックナノフィラーは、金属アルコキシドの希薄状態でのゾルーゲル法、或いは気相での金属酸化反応等、様々な方法で得られるナノフィラーが市販されている。総じて 1 次粒子はナノサイズながら、見かけが完全な透明な状態まで 1 次粒子に分散させるのが困難で、2 次粒子化したものは複合体の透明性を阻害し、またマトリックスとの界面での結合が弱いと、耐熱性向上など効果が他の手法に比べ低い傾向がある⁹⁾。それを克服するため、ナノフィラーの表面を有機分子で処理し、マトリックスである有機ポリマーとの相互作用を高める手

法が用いられる。宇加地氏、馬場氏は、感光性基を導入したコロイダルシリカ微粒子を無機成分とし、UV 硬化型有機成分を混合、分散させることによって UV 硬化型の有機-無機ハイブリッドハードコート剤を開発している¹⁰⁾。UV 照射によって光硬化性ハードコート成分がコロイダルシリカ表面の感光性基と重合反応を生じ、化学結合によって均一に分散された架橋構造をもつハイブリッド材料が得られる。粒子径 10nm のコロイダルシリカに感光基を導入した場合、ハイブリッド化していない汎用のハードコート剤に比べ、摩耗量が 1/8 まで減少していることが明らかとなっている。化学結合によって有機マトリックスと結びつくことによって、高い補強効果を示した例である。鉛筆硬度、密着性、耐候性、硬化収縮率が大幅に向上している¹¹⁾。

3. ゾルーゲルハイブリッド

ゾルーゲルハイブリッドとは、熔融ポリマー或いはポリマー溶液中に、一般的には、TMOS（テトラメトキシシラン）や TEOS（テトラエトキシシラン）に代表される金属アルコキシドを共存（共溶媒に溶解）させておき、ゾルーゲル反応（図 1）によって硬化物（フィルム）中にシリカをナノスケールで分散する方法である。このシリカの微細分散のメカニズムについては多数の研究が成され、ポリマーと生成するシリカとの間に何らかの相互作用が必要とされている。主には、ゾルーゲル硬化過程で生成する途中に生じるシラノール基（Si-OH）とポリマー中の水素結合性官能基との間の相互作用によって、無限に成長するシロキサン結合の成長を阻害し、シリカを微細なままマトリックス中に分散させる^{12,13)}。

マトリックスポリマーと生成するシリカが十分な相互作用を持つ場合、分散するシリカの複合スケールが可視光波長領域より小さいために透明な硬化物を生成することが出来、この界面での相互作用によって、弾性率など力学特性、耐熱性（ T_g の消失）、耐薬品性などが格段に向上する。

1980 年代後半より、このようなゾルーゲル法を応用したハイブリッドは、シリカを中心に多くの研究がなされ、様々なマトリックスを有するシリカハイブリッドが開発されてきた。しかしながら、これらの水素結合性相互作用を利用したハイブリッドの形成は、シラノールと相互作用し得る水素結合性官能基を多数有するポリマーに限定される

加水分解(酸性または塩基性触媒)

縮合(酸性または塩基性触媒)

図 1 ゾルーゲル反応

という課題があった¹⁴⁾。

エポキシ樹脂においては、関西大学の越智氏らが、ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂/多官能アミン硬化系に、チタンアルコキシドやアルミニウムアルコキシドを混合し、エポキシ樹脂-チタニアハイブリッドやエポキシ樹脂-アルミナハイブリッドの形成に成功している^{15,16)}。

これらの報文の中で、ハイブリッド体中のセラミック含有量により、硬化物の動的粘弾性において、高温での貯蔵弾性率の向上や損失正接 ($\tan \delta$) が減少していく現象、及び TEM を用いた粒子の観察結果が報告されている。また同氏らは、シランカップリング剤である 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを大量に用いることで水素結合ではない共有結合性の相互作用を生み、エポキシ樹脂-シリカハイブリッドの形成にも成功している¹⁷⁾。

最近では、同氏らはメルカプトシランを前反応させ末端をシランアルコキシドとしたビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂に、チタニウムアルコキシドを加えゾルーゲル反応させることで、高透明、高屈折率なチタニウムハイブリッドの形成に成功している¹⁸⁾。

須方氏らは、両末端に水酸基を変性させたポリカーボネートオリゴマーに、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランを反応させることで得られた化合物をゾルーゲル反応させる事で相分離し、共有結合性のポリカーボネート-シリカハイブリッドの形成に成功している。当材料は、アルコキシシランを混合し同時に反応させシリカ含有量をあげることで、耐熱性、表面硬度、酸素バリア性の向上が可能であることを明らかにしている¹⁹⁾。

阪上氏らは、コロイダルシリカなどの金属酸化物微粒子の存在下で側鎖にアルキル基を有するアルキルアルコキシシランをゾルーゲル反応させた、側鎖修飾型のハイブリッド

ドや、アルコキシシラン基含有ビニルポリマーとアルコキシシランとをゾルーゲル反応させて形成した、ハイブリッドポリマーの報告を行っている²⁰⁾。

4. 位置選択的ゾルーゲルハイブリッド

4.1 概要

著者らは、アルコキシシランオリゴマーをポリマーや樹脂に化学的に結合させたシラン変性ポリマー (樹脂) を用いたハイブリッドの作製法を開発し^{21~30)}、上市している。

当材料はポリマーや樹脂の特定の位置にシリカ (SiO_2) が局在化するように分子設計しており、ハイブリッド化にはアルコキシシラン化合物を重合し、反応性を有する官能基を持ったアルコキシシランオリゴマーを用いる。この官能基を使って、ポリマーや樹脂中の特定の部位にアルコキシシランオリゴマーを導入する³⁰⁾。導入されたアルコキシシランオリゴマーはモノマー同様のゾルーゲル反応によって、高次シロキサン結合 (SiO_2) を形成する (図 2)。

このようなハイブリッド手法は、一般的なゾルーゲルハイブリッド法に比べ、ポリマーや樹脂の選択の範囲が極めて広がる。また特に共溶剤を必要としないため、溶剤種にヴェリエーションが生まれる上、無溶剤化も可能であり、使用用途は大いに広がる。またポリマーや樹脂及びアルコキシシランオリゴマーの分子量によりシリカ含有量は可変であり、通常のゾルーゲルハイブリッドに見られる環境変化 (ポリマー膜厚、硬化温度、溶剤種) によるシリカ分散状態の差も小さく、幅広い条件で良好なハイブリッドを形成できる。更に、シリカをポリマーや樹脂の特定の部位にのみ作用させる事で、物性面では特に大きなハイブリッドの効果を得ることが出来、一方でオリジナルポリマーの特定の性能をハイブリッドに残すことが可能であり、両者の

図2 位置選択的ゾルーゲルハイブリッドの概要

長所を生かした複合化もまた可能である。ポリマーや樹脂はアルコキシシランオリゴマーと共有結合していることから、無論、両成分の相溶性悪による相分離は生じず、高透明な硬化物を得る事が出来る。

著者らは同様の手法を用いて、ポリウレタン^{21~23)}、ポリアミドイミド²⁴⁾、ポリイミド^{25,26)}、フェノール樹脂²⁷⁾、エポキシ樹脂^{28,29)}のシラン変性化及び硬化後のシリカハイブリッド形成に成功した。またその後、各ポリマー及び樹脂のシラン変性物を商品名「コンボセラン」として工業化している。

4.2 シラン種の違いによる位置選択的ゾルーゲルハイブリッドの物性変化

位置選択的ゾルーゲルハイブリッドでは、アルコキシシランとして3官能シランであるメチルトリメトキシシラン (MTMS) と4官能シランであるテトラメトキシシラン (TMOS) を用いる。その構造から、それぞれのシランを用いたゾルーゲルハイブリッドの物性には、以下の違いがあると予測される (表1)。

表1 シラン種の違いによる位置選択的ゾルーゲルハイブリッドの物性変化

モノマー	4官能シラン	3官能シラン
	テトラメトキシシラン (TMOS)	メチルトリメトキシシラン (MTMS)
ゾルーゲル硬化後の形状 (予測)	高硬度なシリカ粒子状	比較的柔軟なゲル状
表面の官能基	-OH	-Me
吸水性 (予測)	上昇	低下

4官能シラン・・・ゾルーゲル反応後、表面に水酸基を有する高硬度なシリカ粒子を形成。表面に親水性の水酸基を有する事から、硬化物自体も親水性を帯びるものと考えられる。

3官能シラン・・・ゾルーゲル反応後、表面にメチル基を有する不定形かつ柔軟な (4官能シラン硬化物対比) ゾルーゲル硬化物を形成。表面に疎水性のメチル基を有することから、硬化物自体も疎水性を帯びるものと考えられる。

シラン種を変更する事によって、実際にどのような違いがハイブリッドの物性に発現されるのかを明らかにすべく、硬化後にフェノールーシリカハイブリッド形成する、シラン変性フェノールノボラック樹脂を配合した硬化物を用いて検討を行った。

4.3 シラン変性フェノールノボラック樹脂硬化物のシラン種の違いによる物性変化

シラン変性フェノールノボラック樹脂 (図3, 表2) は、

図3 シラン変性フェノールノボラック樹脂の化学構造例

表2 シラン変性フェノールノボラック樹脂「コンボセランP」グレード一覧

商品名	コンボセラン	
	P501	P502
フェノール樹脂のタイプ	ノボラックフェノール樹脂	
アルコキシシランのタイプ	3官能メトキシ	4官能メトキシ
溶剤	なし	
溶剤以外の揮発物質	メタノール	
硬化残分 (wt%)	85	73
硬化残分中のシリカ分 (wt%)	43	42
水酸基当量 (g/eq)	270	300

フェノールノボラック樹脂のフェノール性水酸基の一部にシランオリゴマーを導入したものであり、一般的なフェノールノボラック樹脂と同様、エポキシ樹脂の硬化剤として使用できる²⁷⁾。当樹脂はエポキシ樹脂、エポキシ硬化触媒と組み合わせて熱硬化する事で、ゾルーゲル反応、エポキシ硬化を経てシリカハイブリッドを形成する。

使用主剤、硬化条件、測定条件を統一した上でのシラン種、添加量による物性の違いを明らかにすべく、吸水率測定、粘弾性測定を行った。

(使用原料及び配合処方例)

エポキシ樹脂にはビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂「jER828」(ジャパンエポキシレジン製; エポキシ当量 185g/eq; 記号 A1) を用いた。硬化剤にはフェノールノボラック樹脂「タマノル T759」(荒川化学工業製; 水酸基当量 106g/eq; 記号 B1), 3官能シラン変性フェノールノボラック樹脂「コンボセラン P501」(以下 P501; 記号 B2), 4官能シラン変性フェノールノボラック樹脂「コンボセラン P502」(以下 P502; 記号 B3) らを併用する事で、硬化物中のシラン種及びシリカ含有率を変化させた。エポキシ硬化触媒として 2-エチル-4-メチルイミダゾール「2E4MZ」(四国化成製; 記号 C), ゾルーゲル硬化促進触媒としてオクチル酸スズ「スタノクト」(エーピーアイコーポレーション製; 記号 D) を用いた。表3に示される5水準のサンプルはすべて 50%メチルエチルケトン溶液として調製し、いずれも均一、透明な溶液が得られた。これらの溶液を用

表3 硬化物サンプル組成比一覧1（数値単位：wt%）

Run	A1	B1	B2	B3	C	D	シラン種	硬化物中のシリカ（SiO ₂ ）含有率
1	55.7	15.6	27.3	—	1.0	0.4	4官能	11.5
2	47.0	—	51.1	—	1.0	0.7	↑	21.5
3	54.9	15.3	—	28.5	1.0	0.4	3官能	12.2
4	48.2	—	—	50.1	1.0	0.7	↑	21.5
5(ref.)	63.5	35.5	—	—	1.0	—	—	0

いて、50℃×12h→80℃×3h→150℃×4hの硬化条件で膜厚約150μmの硬化物サンプルを作製した。いずれもヘイズのない、透明な硬化物が得られた。

（動的粘弾性測定）

図4, 5, 6に4官能シラン変性品であるP502を用いたサンプル（Run1, 2）の測定結果を示す。P502の配合量（シリカ含有率）に反比例して、T_gが低温側にシフトする事が明らかとなった。これは4.2節で予測されたゾルーゲル硬化物の構造の違いが影響しているものと考えられる。つまりフェノール性水酸基の一つがシラン変性されている上に、4官能シランのゾルーゲル硬化物は粒子状となり易い事から、架橋密度低下の影響を受けているものと思われる。

図7, 8, 9に3官能シラン変性品であるコンポセランP501を用いたサンプル（Run3, 4）の試験結果を示す。P501の配合によってT_gが高温側にシフトする事が明らかとなった。これは4.2節で示した通り、4官能シランと異なり、3官能シランのゾルーゲル反応によって得られるゲルが不定形な構造を取り易くなることから、耐熱性のあるシリカの架橋構造が系中に広がりやすく、フェノール性水酸基の一つがシラン変性される事による架橋密度の低下を補っているものと考えられる。またシフトの程度はP501の配合量（シリカ含有率）に殆ど依存しなかった。

また図4, 6, 7, 9より、シラン種に拠らず、シラン変性フェノールノボラック樹脂を配合する事により、T_g以降の貯蔵弾性率低下とその際発現する損失正接（tanδ）のピーク強度が、抑制される事が明らかとなった。またその抑制の程度は配合量（シリカ含有率）に比例しており、4官能シラン変性品であるP502を使用した方が、その効果はより大きかった。これもやはり4.2節で予測されたゾルーゲル硬化物の構造の違いが影響しているものと考えられる。3官能シランのゾルーゲル硬化物に比べて4官能シランのそれはより高硬度なシリカ粒子であることから、T_g以降の弾性率向上の効果もまたより大きく発現されたものと考えられる。

図4 P502使用硬化物サンプルの貯蔵弾性率（E'）変化

図5 P502使用硬化物サンプルの損失弾性率（E''）変化

図6 P502使用硬化物サンプルの損失正接（tan δ）変化

表4 3官能シラン変性エポキシ樹脂「コンポセラン E103」の物性

商品名	コンポセラン E103
エポキシ樹脂のタイプ	ビスフェノールA型エポキシ樹脂
アルコキシシランのタイプ	3官能メトキシ
溶剤	メチルエチルケトン
溶剤以外の揮発物質	メタノール
硬化残分 (wt%)	50
硬化残分中のシリカ分 (wt%)	35
エポキシ当量 (g/eq)	1400

図7 P501 使用硬化物サンプルの貯蔵弾性率 (E') 変化 図8 P501 使用硬化物サンプルの損失弾性率 (E'') 変化 図9 P501 使用硬化物サンプルの損失正接 ($\tan \delta$) 変化

(吸水率測定)

Run1-5 の硬化物サンプルについて、吸水率測定 (室温, 24h) を行った結果を図 10 に示す。P502 を用いた場合 (Run1, 2) で吸水率は上昇し、P501 を用いた場合 (Run3, 4) で吸水率は低下した。いずれの場合もその度合いはシリカ含有率に比例していた。これは、形成されたシリカ硬化物の表面状態の特徴が影響していると考えられ、4-2 節で示した予測 (4 官能シラン・・・親水性; 3 官能シラン・・・疎水性) を裏付けるものと考えられる。

以上の結果から、使用されるシラン種の違いによって、シラン変性フェノールノボラック樹脂の硬化物物性が変化

図10 シラン変性フェノールノボラック樹脂を用いたエポキシ硬化物サンプルの吸水率

図11 シラン変性エポキシ樹脂の化学構造例

する事が明らかとなった。高弾性、高耐熱性を求める場合は4官能シラン変性品を、耐熱性と低吸水性を両立させたい場合は3官能シラン変性品を用いると効果的であると考えられる。

4.4 3官能シラン変性エポキシ樹脂の配合検討

シラン変性エポキシ樹脂 (図 11) は、エポキシ樹脂の熱に弱い特定の部位にアルコキシシランオリゴマーを化学反応させることによって、シリカの耐熱効果を最大限に生かしたハイブリッドを形成する。具体的には、アルコキシシランオリゴマーを用い、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のヒドロキシプロピルエーテル部分に化学結合させる^{28, 29)}。

シラン変性エポキシ樹脂とエポキシ硬化剤の配合物はゾルーゲル反応、エポキシ硬化を経て、エポキシ-シリカハイブリッドを形成する。アルコキシシリル部位は分子内或いは分子間でゾルーゲル反応する事で高次のシロキサン結合を形成、シリカとなる。この様にして出来るシリカマトリックスは、エポキシ樹脂のヒドロキシプロピルエーテル部分を包囲し、軟化や分解から保護していると推測する (図 12)。

以下、3官能シラン変性エポキシ樹脂 (商品名「コンボセラン E103」) を用いた硬化物に関して、配合量を変更することによる物性の変化について、詳細に検討した。

図 12 エポキシ-シリカハイブリッド硬化物のイメージ

表 5 硬化物サンプル組成比一覧 2（数値単位：wt%）

Run	A2	A3	B1	B2	C	D	硬化物中のシリカ (SiO ₂) 含有率
6	—	77.0	—	21.7	1.0	0.3	36.1
7	—	86.0	13.0	—	1.0	—	30.0
8	21.2	63.6	14.2	—	1.0	—	22.3
9	41.8	41.8	15.4	—	1.0	—	14.6
10	61.9	20.6	16.5	—	1.0	—	7.2
11(ref.)	81.4	—	17.6	—	1.0	—	0.0

（使用原料及び配合処方例）

主剤にビスフェノール A 型固形エポキシ「jER1001」（ジャパンエポキシレジン製；エポキシ当量 480g/eq；記号 A2），3 官能シラン変性エポキシ樹脂「コンポセラン E103」（以下 E103；記号 A3）を，硬化剤にフェノールノボラック樹脂「タマノル T759」（荒川化学工業製；B1），3 官能シラン変性フェノールノボラック樹脂「コンポセラン P501」（記号 B2）を用いて，配合比を変更する事で硬化物のシリカ含有率を変化させた。エポキシ硬化触媒（記号 C）およびゾルゲル硬化促進触媒（D）は 4.3 節と同様のものを用いた。表 5 に示される 5 水準のサンプルはすべて 50%メチルエチルケトン溶液として調製し，いずれも均一，透明な溶液が得られた。これらの溶液を用いて，50℃×12h→80℃×3h→150℃×4h の硬化条件で膜厚約 150 μm の硬化物サンプルを作製した。いずれもヘイズのない，透明な硬化物が得られた。

（吸水率測定）

Run1-6 の硬化物サンプルについて，吸水率測定（室温，24h）を行った結果を図 13 に示す。E103 の配合量が増え，硬化物中のシリカ含有率が上がるにつれて，吸水率が低下する事が明らかとなった。特に硬化物中のシリカ含有率が 14.6%を越えると，その効果が顕著だった。主剤，硬化剤共に 3 官能シラン変性品のみを用いた場合（Run1 シリカ

図 13 E103 使用硬化物サンプルの吸水率

含有率 36.1%）では，全く用いなかった場合（Run6 シリカ含有率 0 %）に比べて吸水率が約 50%以上低下した。

当検討においても，4.2 節で示した 3 官能シランのゾルゲル硬化物の疎水性発現という特徴が，顕著に現れているものとする。

（動的粘弾性測定）

貯蔵弾性率（E'）のグラフからは（図 14），E103 の配合量が増え，硬化物中のシリカ含有率が上がるにつれて，高温時の弾性率の低下が抑制される事が明らかとなった。特に硬化物中のシリカ含有率が 14.6%を越えると，その効果が顕著だった。

損失弾性率（E''）のグラフ（図 15）からは，E103 の配合量が増え，硬化物中のシリカ含有率が上がるにつれて，ピーク温度（T_g）が高温側にシフトする事が明らかとなった。主剤，硬化剤共に 3 官能シラン変性樹脂を用いた場合（Run1 シリカ含有率 36.1%）だと，全く用いなかった場合（Run6 シリカ含有率 0 %）に比べて T_g が約 25℃高温側へシフトした。

損失正接（tan δ = E''/E'）のグラフからは（図 16），E103 の配合量が増え，硬化物中のシリカ含有率が上がるにつれて，ピーク温度が高温側にシフトし，またその強度が低下する事が明らかとなった。シリカ含有率が 14.6%

図 14 E103 使用硬化物サンプルの貯蔵弾性率 (E') 変化 図 15 E103 使用硬化物サンプルの損失弾性率 (E'') 変化 図 16 E103 使用硬化物サンプルの損失正接 ($\tan \delta$) 変化

を越えると、その効果が顕著だった。

以上の結果から、3 官能シラン変性品である E103 を配合する事で、吸水率低下、 T_g 上昇、 T_g 以降の弾性率上昇という物性が発現する事が明らかとなった。いずれの効果も E103 の配合量、換言するとシリカ含有率に比例し、シリカ含有率が 14.6% を超えた場合に、その効果の発現が顕著だった。

4.5 3 官能シラン変性エポキシ樹脂のガラスコーティング材への応用

シラン変性エポキシ樹脂は硬化時に導入したシランのゾ

図 17 E103 使用コーティング膜のガラス破壊応力変化

図 18 E103 使用コーティング膜の透過率

ルーゲル反応によってシリカを形成する。ガラスや金属などの無機物へのコーティング材としての応用を考えた場合、硬化の過程で基材表面の官能基と共有結合を形成し、密着性を向上させる事が期待できる。そこでビスフェノール A 型エポキシ樹脂/酸無水物/3 級アミンのコーティング液組成物に、3 官能シラン変性品である E103 を配合したコーティング膜のガラス密着性への効果を調べた。E103 の配合比を変える事で、固形分中のシリカ含有率をそれぞれ 0% (E103 無配合)、10%、20%、30% と変えた 4 種のコーティング液をガラスパネル (約 500 μm) に塗工、乾燥、硬化 (150 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 3h) をさせ、コーティング膜 (約 20 μm) を形成したサンプルを作製し、それぞれの 3 点曲げ破壊応力を調べた。その結果、E103 の配合量 (シリカ含有率) が大きくなるにつれて、破壊応力が増大することが明らかとなった (図 17; 破壊応力上昇率は素ガラスの破壊応力を元に算出)。これは、コーティング膜自体がガラス表面に存在し破壊の原因となりうる微小なクラックを埋めるだけでなく、エポキシ樹脂に導入したシランが、乾燥、硬化段階でガラス表面に存在するシラノールと化学結合する事で、界面強度を高めた為と考えられる。

シリカ含有率 30% の組成物 (E103/酸無水物/3 級アミン) を用いて約 5 μm のコーティング膜を形成したガラスサンプルの、耐熱試験 (230 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 3h) 前後での透過率測定

を行なった(図18)。その結果、耐熱試験前後で透過率変化が無い事が明らかとなった。

また当コーティング材は、エポキシ硬化後においてもシリカ由来のアルカリ可溶性を示す。シラン含有率に応じてアルカリ水溶液の濃度、温度の調整や、有機溶剤の併用等を考慮する必要があるが、フォトレジストを用いる事で、高温処理後のアルカリ現像によるパターンニングが可能である。

当節で示されたガラス基材への高密着性、高透明性、高耐熱性、アルカリ可溶性に加えて、前節で示された低吸水性を併せもつ3官能シラン変性エポキシ樹脂は、ディスプレイ関連の透明コーティング材用途で高い評価を受けている。

5. まとめ

有機-無機ハイブリッド材料全般について概要を示した上で、著者らが開発した位置選択的ゾルーゲルハイブリッド「コンポセラン」の諸物性及び応用例について、シラン変性フェノールノボラック樹脂及びエポキシ樹脂を中心に述べてきた。4官能シラン変性品を用いる事で、硬化物に高耐熱、高弾性を、3官能シラン変性品を用いる事で硬化物に高耐熱、低吸水性の付与が可能である事が示された。それに加え、3官能シラン変性エポキシ樹脂を用いたガラスコーティング膜に関し、無機物への高密着性、高耐熱性などの特徴を明らかにすることが出来た。

文 献

- 1) 中條澄, 工業材料, 57, 17 (2009).
- 2) 梶原鳴雪, “無機・有機ハイブリッド材料”, シーエムシー出版, 244 (2000).
- 3) 公開特許公報 昭58-35211.
- 4) 谷昌明, 福岡喜章, 高分子論文集, 59, 631 (2002).
- 5) 紺田哲史, 吉村毅, 斎藤英一郎, 林隆夫, 三輪晃嗣, 松下電工技報2月号, 73 (2004).
- 6) M. Kawasumi, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 281, 99 (1996).
- 7) M. Kawasumi, N. Hasegawa, A. Usuki, A. Okada, *Liquid Crystals*, 21, 769 (1996).
- 8) M. Kawasumi, N. Hasegawa, A. Usuki, A. Okada, *Mater. Sci. Eng.*, C6, 135 (1998).
- 9) Brinker, C. J., Scherer, G. E. “Sol-gel science”, Academic Press, Burlington (1990).
- 10) A. Baba, T. Takahashi, Y. Eriyama, T. Ukachi, *Proc. RadTech Asia'97*, 522 (1997).
- 11) 梶原鳴雪, “無機・有機ハイブリッド材料”, シーエムシー出版, 231 (2000).
- 12) Chujo, Y., and T. Saegusa, *Adv. Polym. Sci.*, 100, 11 (1992).
- 13) 山崎信介, 物質工学工業技術研究所報告, 4, 41 (1996).
- 14) B. M. Novak, *Adv. Mater.*, 5, 422 (1993).
- 15) 松村智行, 高橋龍史, 永田員也, 越智光一, 日本接着学会誌, 38, 78 (2002).
- 16) 越智光一, 脇田麻奈美, 荻納 真, 日本接着学会年次大会講演要旨集, 36, 155 (1998).
- 17) 越智光一, 高橋龍史, ポリマー材料フォーラム, 9, 105 (2000).
- 18) 越智光一, 鈴木康文, ネットワークポリマー, 29, 198 (2008).
- 19) 須方一明, ネットワークポリマー, 30, 220 (2009).
- 20) 梶原鳴雪, “無機・有機ハイブリッド材料”, シーエムシー出版, 145 (2000).
- 21) H. Goda and C. W. Frank, *Chemistry of Materials*, 13, 2783 (2001).
- 22) 合田秀樹, 高分子論文集, 59, 596 (2002).
- 23) 合田秀樹, 公開特許公報, 2003-220431.
- 24) 目崎正和, 合田秀樹, 第49回高分子討論会, 49, 4258 (2000).
- 25) 合田秀樹, 藤原隆行, 図解ナノテク活用技術のすべて, 工業調査会, 96 (2002).
- 26) 合田秀樹, 藤原隆行, 未来材料, 3, 35 (2003).
- 27) 合田秀樹, 公開特許公報, 2000-281756.
- 28) 合田秀樹, 土屋薫, 工業材料, 49, 93 (2001).
- 29) 合田秀樹, エポキシ樹脂のエレクトロニクスへの応用, 情報技術協会, 164 (2003).
- 30) 合田秀樹, 武田 詔二, WO00-44806.