

## 第59回 UV/EB 研究会 聴講記

標記研究会は平成27年6月12日（金）午後1時半から5時半までサンエンビルにおいて、米澤 修一氏（住江織物株式会社）、阿久津 幹夫氏（ラドテック・サポート）、福田 猛氏（荒川化学工業株式会社）、伊藤 耕三氏（東京大学）の4名の講師をお招きして開催した。座長は前半2件を、田川 精一氏（大阪大学）、後半2件を工藤 宏人氏（関西大学）にお願いした。なお、講演会終了後、講師の先生方を囲んで技術交流会が行われた。

### 1. 糸への連続式電子線加工装置及び商品展開

住江織物株式会社 テクニカルセンター  
— 米澤 修一

住江織物株式会社は明治16年創業、ウィルトンカーペットの製作を始めたのが始まりで、合資会社創立が大正12年の歴史のある会社である。本社は南船場で、ONSAのあるサンエイビルのご近くである。しかし米澤講師は奈良からのご出張であった。



図1 住江織物株式会社 テクニカルセンターの概要

最初には会社の事業概要と講師の自己紹介を兼ねた研究経歴が話された。住江織物株式会社はインテリア内装材、自動車内装材、鉄道・バス・船舶・航空機内装材、機能性資材と美術工芸織物と幅広い分野の製品を製造し販売している。講師の所属するテクニカルセンターの機能加工開発グループでは図1に示すように、トリプルフレッシュ・シリーズと名付けられた消臭加工技術、ナノコンポジット技術、

光発電繊維技術を開発している。

従来の繊維への機能加工技術には、バインダーによる固定化、樹脂への練り込み等があったが、耐久性、風合い、機能性の効率、小ロットの生産性等に課題があった。それを解決するために電子線グラフト重合に着目したとのことである。従来、綿、PEやPPでは電子線が使われていたが、ポリエステルやナイロン素材である糸への応用は無かった。また電子線照射によって生じたラジカルは酸素と触れることにより失活するという問題があった。

従来、綿、PEやPPでは電子線が使われていたが、ポリエステルや

ナイロン素材である糸への応用は無かった。また電子線照射によって生じたラジカルは酸素と触れることにより失活するという問題があった。

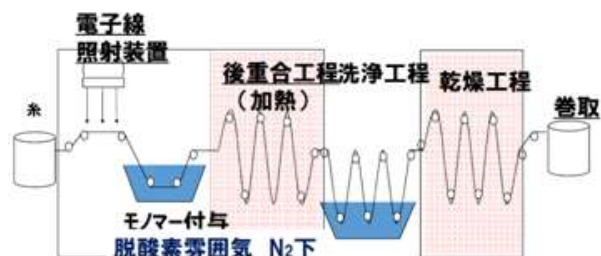


図2 連続式電子線加工装置の概略図

経済産業省プロジェクト・平成22年度戦略的基盤技術高度化支援事業「糸への連続式電子線グラフト重合による高耐久性高機能繊維の開発」に採択され、開発作製した装置は、従来の問題点を改良したもので、PET 繊維等の放射線に対して抵抗性がある

ラジカル生成効率の低い材料の改質にも有効である（図2参照）。次にこの装置を用いてポリエステルの連続式電子線グラフト重合加工を世界で初めて確立したことが述べられた。図3は加工条件を決定す



図1 講演中の阿久津講師

るための実験結果である。また、作製したグラフト重合糸の商品展開についての報告がなされ、消臭機能、吸湿発熱機能を付与した靴下、織生地、カーペットが紹介された。最後に講師からどのような機能材料を希望するかを積極的に提案して欲しいとの要望があった。

反応槽内の繊維の反応時間についての質問では、巻き取りながら温度を掛けて反応させれば短縮が可能とのことであった。耐久性についての質問では、グラフト反応の内部までのデータは無く、10回や20回の洗濯では問題無いが洗剤の選択が必要とのことである。溶液中でのグラフト重合の可能性についての質問については、可能性は否定できないとの回答である。この手法は汎用性のある方法で、大量生産も可能である。現在の装置でも電子線照射部分は余裕があり、反応槽を大きくするだけで良いが、均一性に問題があるとのことであった。

最先端の繊維加工技術を開発すると同時に、劇場の緞帳（どんちょう）、祭礼幕（さいれいまく）、旗などの美術工芸品までの幅広い生産活動をしている住江織物株式会社に、参加者は強い印象的をもった。  
(義家敏正 記)

## 2. UV 硬化型コーティング材の付着性向上技術

ラドテック・サポート 阿久津 幹夫

講師は40年間UV/EB塗料の開発に携わってきた、この道のエキスパートである。UV硬化型コート材として最も身近なものは、携帯電話のハードコートである。問題点は塗料の付着である。当日はその点を中心として講演がなされた。

殆どの塗膜は硬化時に収縮を伴う。UV 硬化型コーティング材も通常10-20%の収縮がある。この収縮は、硬化塗膜に残留歪を残す結果となり、付着性の阻害要因となる。特に、難付着性素材や金属素材などの場合、顕著になるので、UVコート材設計上考慮しなければならない。そのためには硬化収縮の測定が重要で、比重法、ひずみ法、レーザ変位計法などが行われている。代表的なモノマーや比較的小数のモノマーが結合した重合体であるオリゴマーの硬化収縮率は図2に示すように一般的に単位分子量当たりの官能基数が多くなると硬化収縮が大きくなる。更に剛直な構造（例えばベンゼン環）を持っていると硬化収縮は大きくなる。一方、脂環構造を持っているものは硬化収縮が低くなる。

UV硬化条件と付着性の関連は重要である。UVの積算照度だけでなく、UV強度も大きな影響を与える。特に、UV光を遮蔽する効果を持った顔料やアルミペーストを含んだインクや有色のUVコート材の場合は、照射条件の最適化は必須とも言える。

官能基数	化学名	構造式	体積収縮率
一官能	イソボルニルアクリレート		5.2%
	エトキシ化フェニルアクリレート		3.2
二官能	HDDA		19.0
	TPGDA		18.1
三官能	ペンタエリスリトールトリアクリレート		16.3
	TMPTA		25.1

図2 代表的なモノマー・オリゴマーの比重法による硬化収縮率

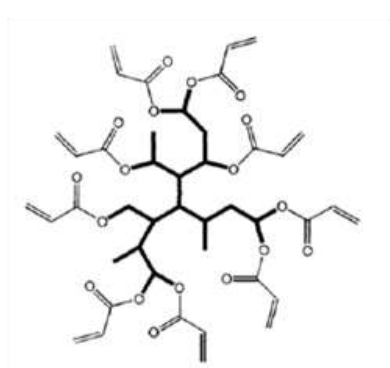


図3 ハイパーブランチ・ポリエステル・アクリレートの模式図

後半の講演では、

基礎的な付着に関する説明、即ち結合様式からみた付着、剥離の形態、濡れと付着、付着理論について概説された。SP値と付着との関連の重要性が指摘された。SP値は、Solubility Parameter（溶解度パラメータまたは溶解性パラメータ）のことである。プラスチック類を溶解させる場合、SP値が近い程溶しやすく、SP値が離れていると溶解しないため、プラスチックのSP値と溶剤のSP値を合わせることで溶解性を高めることができる。1cm<sup>3</sup>の液体が蒸発するために必要な蒸発熱の平方根から計算される。

これらの基礎的内容を踏まえて、UV硬化型コート材の付着性向上方法、硬化収縮を低減させて付着性を向上させる方法、前処理で付着性を向上させる方法、乾燥条件、最後に付着試験方法について述べた。図3はハイパーブランチ・ポリエステル・アクリレートの模式図である。リニアータイプの多官能オリゴマーに対し、分子の絡み合いが少なくなるため、硬化収縮が少なく、他のオリゴマーに対する相溶性が良く、粘度が低く、酸素による硬化障害の少ないなどの特徴が報告されている。

質問としては、付着と吸着の違いという非常に単純ではあるが難しい事柄から、ガラス遷移温度と接着との関連について、SP値の有効性とその限界について、付着理論とUV硬化反応の関連等についてあり、講師から丁寧に返答がなされた。

付着に関する基礎的な説明は、非常に分かり易くためになるものであった。そのため最後の付着性向上方法等の話が良く理解できた。今後の講師がこのような方式をとって頂けるように、ONSAからお願いすべきと強く感じた。

(義家敏正 記)

### 3. チオール基を持つシルセスキオキサンの特性と機能性材料への応用

荒川化学工業株式会社 研究所電子材料事業部 研究開発第二部 HB グループ 福田 猛

講演は、有機・無機ハイブリッド材料について、チオール基を持つシルセスキオキサン類およびその硬化物の特徴及び各種アプリケーションへの適用例と特徴の3つに分けて行われた。最初に荒川化学工業株式会社の有機・無機ハイブリッド材料の紹介があり、ゾル-ゲル



図1 講演中の福田講師

反応型シリカハイブリッド材料の作製法とその長が説明された。従来の加水分解反応や縮合反応ではシリカのサイズが制御できないが、荒川化学工業株式会社の開発したポリアルコキシシロキサンを用いた方法ではシリカのサイズを予め決めることができ、有機・無機ナノハイブリッドが可能である。図2はポリイミド中のシリカの透過電子顕微鏡写真である。粒子径約5nmのシリカが均一に分散していることが分かる。またエポキシ樹脂にシリカを20%添加したコンポセラン®Eはガラスのような性質をもち、図3に示すように高温強度が変化しない。

チオール基を持つシルセスキオキサン(Sil-sesqui-oxane sesqui:3/2のこと →RSiO<sub>3/2</sub>で表される化合物の総称、Rの部分に種々の官能基を導入可能)類の特徴として、高い反応性と高屈折率が挙げられる。但し、固化する前に特有の臭気がある。エタンチオールはギネスブックで世界一臭い物質とされている(プロパンガスの臭い付けに使用される)。



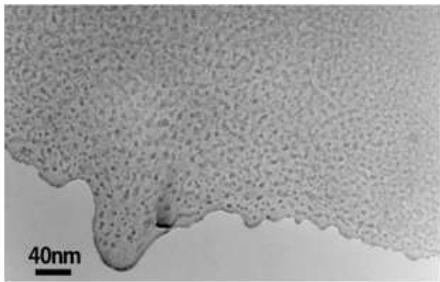


図2 ポリイミド-シリカハイブリッドのTEM画

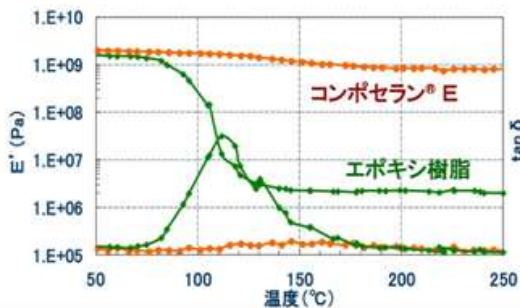


図3 コンポセラン® Eの動的粘弾性

チオール基の反応性としては、UV硬化（多官能オレフィン）も熱硬化（多官能エポキシ、イソシアネート）も可能であり、各反応とも、迅速、定量的に進行する。従って熱+光硬化による、半硬化状態での加工性の確保が可能である。即ち、半硬化状態を明確に作り出すことができ、熱硬化後に加工（形状の付与、平坦性の確保など）が可能となる。

弾性率、ガラス転移温度 $T_g$ を、チオール系SQ使用量によりコントロールすることにより、イオウ原子を含むチオール系SQを使用することによって、高弾性率と傷回復性が共存可能になり、自己修復コーティングとして用いることができる。図4は傷つけ直後と



図4 自己修復コーティング、挿入図は表面粗さを示す

10分後の表面写真とその粗さ変化である。傷の回復は明らかである。

質疑応答では、シルセスキオキサンのかご型やランダム型のUV照射に対する安定性、硬化時のチオールの揮発性等が問われたが、何れも問題にならないとのことである。チオール基のUV反応で生成するチオエーテルには絶

対的硬さはないが粘りがあるため、使用中に破壊しないという利点があり、それが自己修復に繋がるとの回答があった。ジリコニアをコーティング材に用いる用途としては、タッチパネルの回線を見せないように屈折率を合わせて見え難くするためとか、反射防止コーティング等とのことである。チオールSQの自己修復性については、元々ゴムより弱いチオール基を入れると固くなり、自己修復性が発現するとのことである。

最初にハイブリッドの日本語訳は雑種であると明言された。組み合わせ材料はマクロレベルでの複合

化であり、ある面から評価を行うと、一方のみの特性が優先される。それに対してハイブリッド材料は、ミクロレベルでの複合化で両者の平均の性質を示す、見た目均質の材料であるとの説明は非常に分かり易く、講演のイントロとして卓越したものであった。

(義家敏正 記)

#### 4. 環動高分子：タフポリマーを実現する分子戦略

東京大学 新領域創成化学研究科 教授  
革新的研究開発プログラマネージャー 伊藤 耕三



図1 講演中の伊藤講師

伊藤講師の話は2つに分れる。前半は東京大学における環動高分子材料の開発経過とその応用、後半は内閣府 革新的研究開発プログラム (ImPACT) プログラマネージャーとしての「しなやかなタフポリマーの実現」プロジェクトの概要についてであった。

日本は組立産業については世界的シェアが低下しているが、素材関連では未だに世界で高い地位を占めている。それを今後も維持することが重要である。高分子材料は薄膜にすればそれだけ性能が上がるが靱性は下がる。分子の架橋には物理架橋と化学架橋があり一長一短がある。高分子ゲルを例に挙げて最近の日本での研究の紹介があり、講師の開発したトポロジカル超分子の話に移った。超分子とは、異なる種類の分子が複数集まって、比較的弱い相互作用によって結合し、それぞれの分子が単独のときには出せなかったような新機能・高秩序

を生み出すような分子集合体である。トポロジカル超分子とは幾何学的束縛により分子集合体を形成している超分子である。

高分子材料では、架橋に伴う不均一性の増大のために、外部からの張力が最も短い高分子鎖に集中し破断する。この問題を根本的に解決するために、講師らのグループでは、超分子構造の一種であるポリロタキサンを応用し、架橋点が自由に動く高分子材料（環動高分子材料, slide-ring materials）を創製することに成功した。架橋点が滑車のように振る舞うこと

から、このような高分子鎖間に働く協調効果を滑車効果 (Pulley Effect) と名付けられた。低温では高分子はガラス状態で脆いが、温度が上がるとゴム状態になる。環動高分子材料ではそれより高温で、環がポリマーの紐を滑り集まるスライディング状態になる。即ち新しいエントロピー弾性が発生する。そのため環の数を制御すれば、弾性率を変化させることができるという非常に優れた材料である。ナイフでの切断も難しいほどである。環状ゲル膜の溶媒透過依存性が特異で、ある閾値の圧力から急に液体を通すようになる。即ちオン/オフ特性をもつ。また汎用ポリマーに環動高分子材料を添加することにより、物性を変えずに力学特性の向上をはかることができる。その他誘電アクチュエータ、研磨剤への応用等多くの用途が期待されている。

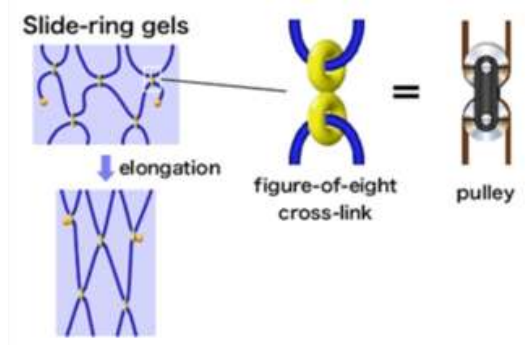


図2 環動高分子材料の変形機構を示す滑車効果の模式図 (東京大学伊藤・横山研究室のホームページより転載)

図2 環動高分子材料の変形機構を示す滑車効果の模式図 (東京大学伊藤・横山研究室のホームページより転載)

後半は内閣府 革新的研究開発プログラム (ImPACT) のプログラムマネージャーとしてプロジェクトの紹介であった。ImPACT は平成 25 年度補正予算に 550 億円が計上されたもので、従来のような過去の研究の積み上げではなく、ハイリスク・ハイインパクトを狙ったものである。現在 12 のプログラムが走っており、そのうち 2 つが成功すれば良いとのこと。講師が関わることになったのは、理化学研究所



図 3 講師がプログラムマネージャをしている ImPACT のターゲットである車のコンセプト (内閣府ホームページ ImPACT より転載)

における野依・小林語る会の依頼で、今後のポリマーについての検討を行ったこと (タフポリマー研究会) が発端であった。アカデミアが原理の探究を行い、その成果を企業が具体的部材に落とし込み、両者の利益になるようなプログラムである。本プログラムの成果のターゲットを車にし、そのコンセプトカーを東京オリンピックの開会式で披露する予定とのことである。

最初の質問は、材料の亀裂の進展しないこと 自己修復性についての関連についてで、両者は異なるもので、自己修復性は欠陥が光か温度で

回復するものとのことであった。環どうしの相互作用や、環がいつもスルスルと動くのかという質問に対しては、これは重要なことで種々の条件によるとのことであった。コンセプトカーについては、みんなの気持ちを1つにするために考えたことで、自己修復性のある「しなやかドカゲ」をもとにしてデザインしているとのこと。

講演者は東京大学大学院新領域創成科学研究科 教授として20%、ImPACTプログラムマネージャーとして80%の仕事をしている。非常に忙しい中での来阪であったが、言葉の端々に大型プロジェクトを進める意気込みが伺える講演であった。

(義家敏正 記)