

博士論文

ポリシランを利用した新規印刷材料の開発

Development of new printing materials utilizing polysilanes

横浜国立大学大学院
工学府

森川徳幸

Noriyuki Morikawa

2016年12月

目 次

第一章 序論

1.1	はじめに	4
1.2	印刷の目的と定義	4
1.2.1	印刷インキの課題	6
1.2.2	印刷インキの技術動向	6
1.3.3	印刷インキに求められる諸特性	11
1.3	有機ケイ素化学の現状	12
1.3.1	有機化学との比較	12
1.3.2	ポリシランの課題	14
1.3.3	ポリシランの技術動向	16
1.4	ポリシランの印刷材料への応用	16
1.5	本研究の目的と構成	22
1.6	参考文献	23

第二章 ポリシラン類の UV インキへの適用に関する研究

2.1	緒言	25
2.2	実験	27
2.2.1	材料	27
2.2.2	市販ポリシランの分析	28
2.2.3	ワニスのゲル分率	28
2.2.4	粘弾性測定装置を用いた UV 硬化性	29
2.2.5	UV 硬化薄膜の物性評価	30
2.2.6	印刷物の作製	30
2.2.7	印刷物の評価	31
2.3	結果及び考察	32
2.3.1	市販ポリシラン類の構造解析	32
2.3.2	ワニスのゲル分率	35
2.3.3	粘弾性測定装置を用いた UV 硬化性	36
2.3.4	UV 硬化薄膜の物性評価	38

2.3.5	印刷物のブロッキング強度	39
2.3.6	印刷物へのインキの裏移り量	40
2.3.7	インキの密着性	42
2.4	結言	44
2.5	参考文献	44

第三章 ポリシラン変性アルキド樹脂に関する研究

3.1	緒言	47
3.2	実験	48
3.2.1	材料	48
3.2.2	ポリシラン変性アルキド樹脂の合成	49
3.2.3	合成物の物性	51
3.2.4	印刷物の評価	51
3.3	結果及び考察	52
3.3.1	アルキド樹脂の物性	52
3.3.2	分子量分布測定	53
3.3.3	赤外吸収スペクトル測定	55
3.3.4	核磁気共鳴吸収スペクトル測定	55
3.3.5	印刷物の耐光性	56
3.4	結言	61
3.5	参考文献	61

第四章 総括および今後の展望

4.1	総括	64
4.2	本研究の今後の展望	66
	研究業績	67
	謝辞	68

第一章 序論

1.1 はじめに

印刷業界は、環境負荷低減を図りながら高付加価値の製品を製造することが求められている。私達の身のまわりにある一般的な商業用出版物である雑誌やポスターの印刷には、オフセット印刷が用いられていることが多い。オフセット印刷に用いられているインキは、従来、芳香族成分を含む高沸点石油系溶剤により合成樹脂を溶解し、良好な印刷適性を得ていた。しかし、今日においては、環境負荷低減を図るために、石油系溶剤を極力削減した大豆油や亜麻仁油などの植物油を用いた植物油インキが使用されるようになってきている。

環境負荷低減を図るアプローチは炭素系材料を主体として検討されている。一方で、地球上に豊富に存在するケイ素を用いたアプローチも考えられる。ケイ素を主原料とする有機ケイ素化合物は、同じ 14 族の有機化合物と比較すると環境負荷が小さいという観点から注目を集めている。その中でも、有機ケイ素ポリマーを代表するポリシランは、Si-Si 結合を主鎖に有する。この Si-Si 結合は加熱や光照射するとシリルラジカルが発生し、これは C=C 二重結合をアタックすることが可能で、ラジカル重合開始剤としての機能が期待される。

本論文では、ポリシランのこの特異な性質に着目し、ポリシランを利用した新規印刷材料の開発に関する研究成果をまとめた。

1.2 印刷の目的と定義

紀元前 4 万年頃の原始人は、すでに言葉を発する十分な音声管を持っていた¹⁾。紀元前 5000 年前から 4000 年前にはアルタミラやラスコーの洞窟の壁画や、メソポタミヤでは粘土板に刻んだ絵が記され、3000 年前にはシュメール人によって楔形文字が使用された²⁾。エジプトではパピルス、小アジアでは羊皮紙、中国では獣骨・甲、木簡・竹簡、絹紙などの甲骨文字が使われ、象形文字もできて、現在の漢字へと発達した。インドでは石版を用い、新大陸のマヤ文明などでは樹皮紙が用いられた。しかし、現代の木材パルプによる紙と比べると重く、扱いにくかったため、最後に紙が残り、現在に至る。紙は、中国で BC3 世紀頃に発明され、AD105 年に蔡倫が紙を発明したことで技術が体系化され、朝鮮半島を経て 7 世紀初頭に日本に伝来した。もう一つの西方へのルートは中央アジア・中近東・北アフリカを辿り 12 世紀頃スペインを経て西欧社会に広まった。ここまでは手漉き技術であるが、その後 18 世紀末の革命期のフランスで連続型抄紙技術が発明され、さらに産業革命期のイギリスでその生産技術が発達し、アメリカで大量生産型技術へと進化した後、明治初年に日本に伝わった。したがって、日本には、1400 年近い歴史をもつ和紙と 140 年ほどの洋紙の技術が併存した文化がある。

一方、印刷技術に関しては、中国で発達した木版印刷が、日本に伝わり 770 年に百万塔陀羅尼経が印刷された。またドイツにおいて 1447 年にグーテンベルクにより活版印刷技術が発明され、1455 年には 42 行聖書が印刷された。さらに 1517 年のルターによる宗教革命がこの印刷された聖書の需要を拡大させた。これらの歴史的事象は書写の時代を印刷による大量生産の時代へと転換させ、紙のメディアとしての役割が重要となり、紙の需要の増大を促した。

紙メディアは、信用経済をなす印刷物の価値を保護する紙幣^{3, 4)}の分野にも影響を及ぼした。紙幣の誕生は、10 世紀の中国とも言われており、グーテンベルクの活版印刷よりの発明より 500 年も早い出来事であった。人が産み出した財産を、持ち運び、欲しいものを交換する手段として、はじめは貴金属の小片が用いられ、時の権力の象徴として貨幣が使用されていた。その後、近代になり大量生産、大量消費の時代になると、金属貨幣では十分な供給が困難になった。そこで、金属貨幣に代わる新たな交換手段が強く求められ、軽くて、安価な紙に印刷を施し貨幣価値を表す紙幣⁵⁾が発明され、その利便性とコストから一躍、信用経済をなす価値の交換手段の主役となった。図 1 には、紙幣作製に利用される代表的な印刷法を図示した。

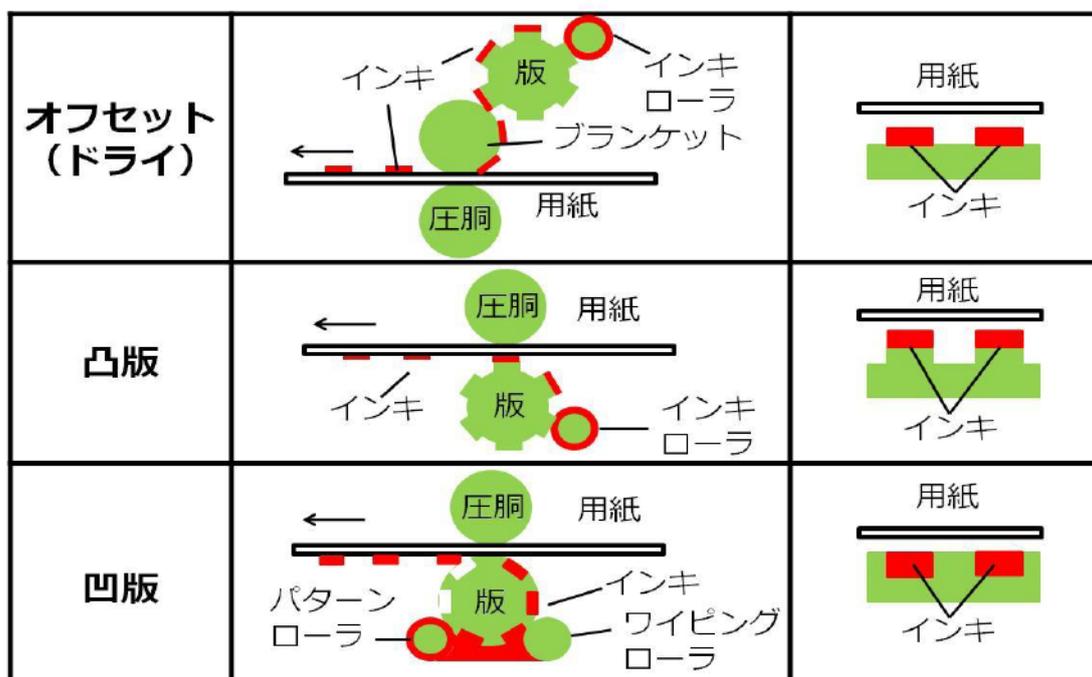


図 1 お札の印刷機

印刷媒体は、電波を利用する媒体に比べ情報の伝達速度が遅いが、画像の品質が良く、見るのに特別な装置を要せず、長期間保管できる特長がある。包装印刷物に見られるように物を保護すると同時に運搬に便利で、内容物の性格を表示し美化する役目や、化粧板やカーテンのように、建築内装、航空機の内装、家電製品の外装に用いられている。印刷の定義は、原稿を元として版をつくり、これを媒体として紙その他の

物質上にインキをもって原稿と同じ画像を多数つくる技術である。この定義は、印刷技術が発明されて以来変わっていないが、現在では圧力を加えなくてもインキを紙などの基材に移すノンインパクトプリンティング技術として、電子写真、インクジェット、感熱等の多様な手法が開発されている。

1.2.1 印刷インキの課題

近年、コンピュータの普及・発展は目覚ましいものがあり、また携帯電話からインターネットに手軽にアクセスできる環境が整ってきたことにより、従来の紙を媒体とする情報伝達手段は大きな影響を受け、これが印刷物の数量の停滞・減少につながっていると考えられる。一方、不特定多数の人々に無作為に情報伝達するために多くの印刷物を利用してきた従来の方法が見直され、近年では種々の情報処理手段を駆使して目的とするエリア、個人の属性に応じたダイレクトメールによりピンポイントで情報伝達効果を上げる手法へと多様化されている。その結果、短納期、小ロットの印刷物が主体となるだけでなく、可変データを扱いやすいオンデマンド印刷が新たな局面を迎えている。また、1992年のリオ宣言以降、環境問題への地球規模での取組みが不可欠になっており、これを世界的な関心度の高まりにともなってグローバル企業を中心とした新たなビジネスチャンスとして捉える動きが加速している。したがって、インキにおいても環境に配慮したコンセプト・構成成分が要求されることは単なる規制回避の目的だけではなく、本来あるべき方向性、すなわち、人や環境にやさしい持続可能な社会の実現のためには、極めて重要である。

1.2.2 印刷インキの技術動向

印刷インキの環境対応への取組みは、1960年代の高度成長期に引き起こされた大気汚染や水質汚濁などの公害対策を主とした国内環境へのものがはじまりであった。近年においては、石油資源や森林資源の大量消費による枯渇問題、有害物質の放出による大気汚染や地球温暖化問題及びオゾン層破壊問題等に配慮した地球保全や循環型社会形成への取組みへと変化してきた。

チラシ、雑誌、ポスターなどの商業印刷には、図2に示すような、原材料を用いたオフセットインキ⁶⁾が用いられて、図3のような工程で製造されている。

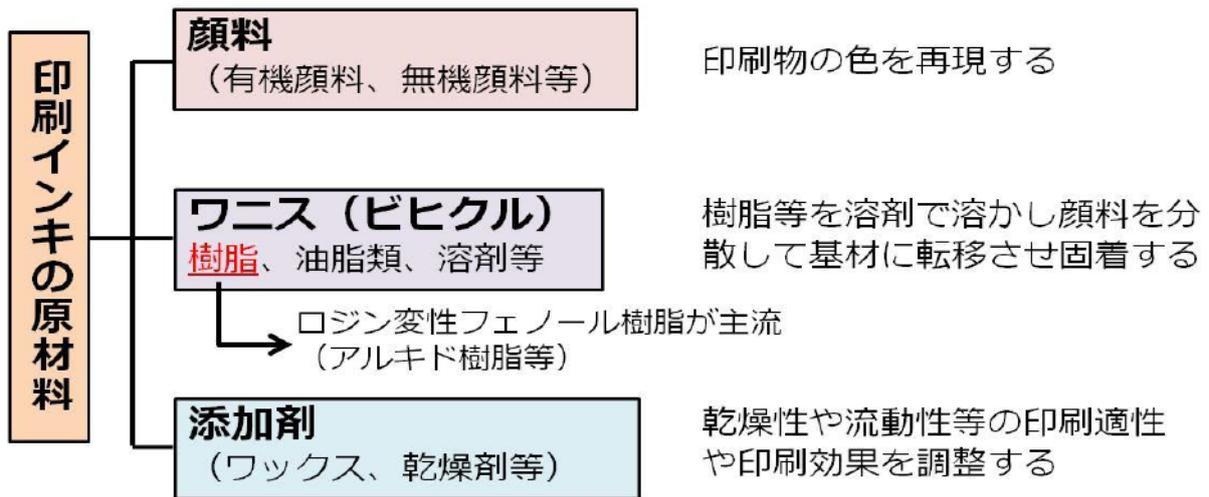


図2 オフセットインキ

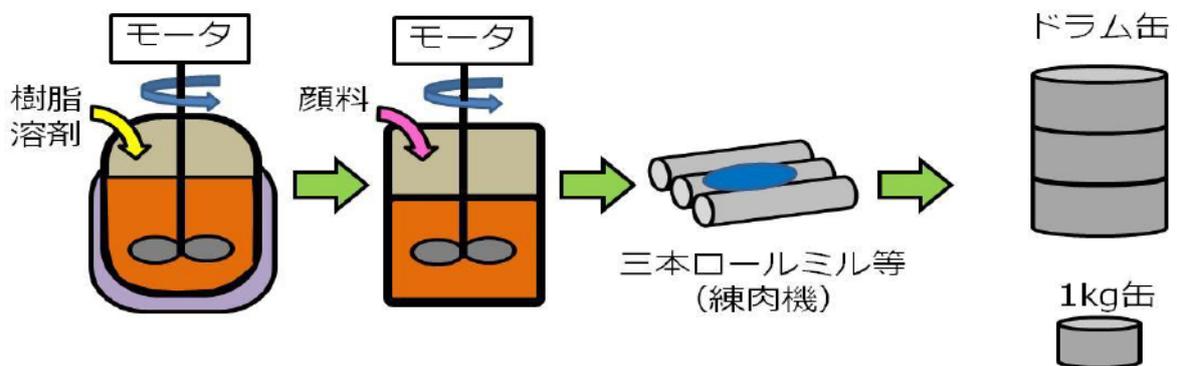


図3 オフセットインキの製造工程

印刷インキに関する自主規制（NL 規制）は、印刷インキの安全性を高め、人に対する安全と健康並びに環境への影響に配慮し、より安全な印刷物を提供するために、印刷インキの原料としてふさわしくない化学物質の使用を禁止すること目的に、印刷インキ工業連合会が1973年に厚生省の指導のもと制定したものである。

エコマークは、環境省の指導と助言のもとに、(財)日本環境協会が実施している環境ラベル制度であり、生産から廃棄にわたるライフサイクル全体を通じて環境への負荷が少なく、環境保全に役立つと認知された商品には「エコマーク」をつけることを認定している。印刷インキのエコマーク認定基準として、石油系溶剤の種類と含有量、その内VOC（揮発性有機溶剤）含有量、脱墨性などが挙げられる。

ここで本研究とも関係が深いオフセットインキについて見てみる。図4に示すように、2014年のインキの出荷量構成比⁷⁾からみても、通販カタログやお菓子のパッケージング印刷で用いられているグラビアインキとともに多く生産されている。

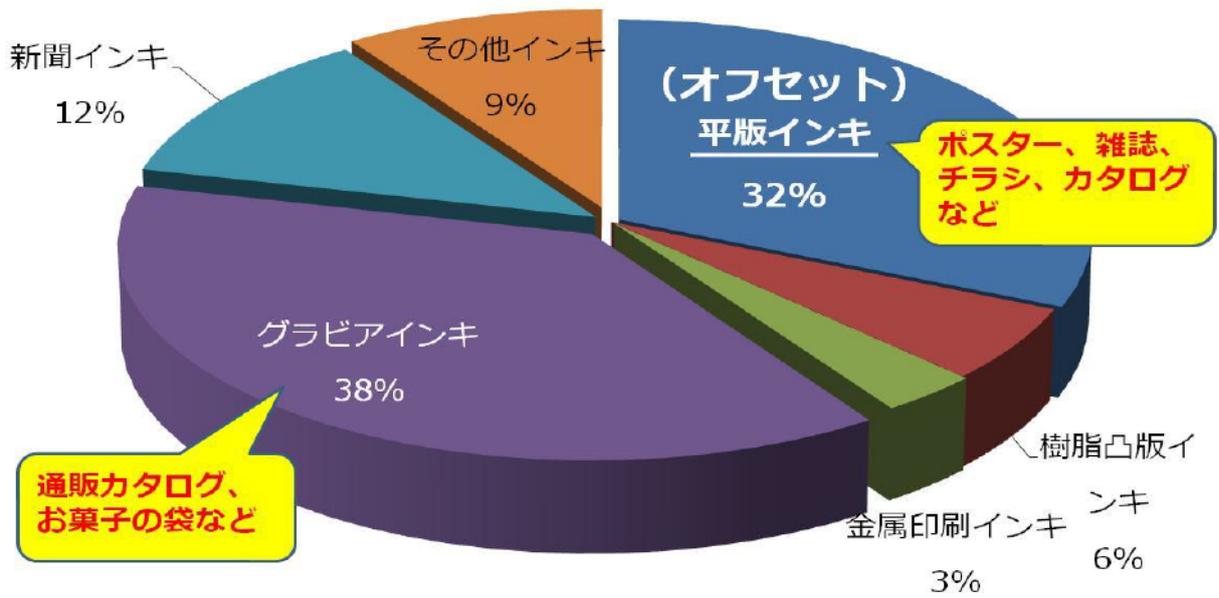


図4 2014年のインキの出荷量構成比

オフセット印刷機は、図5のとおり、水と油の反発を利用している。

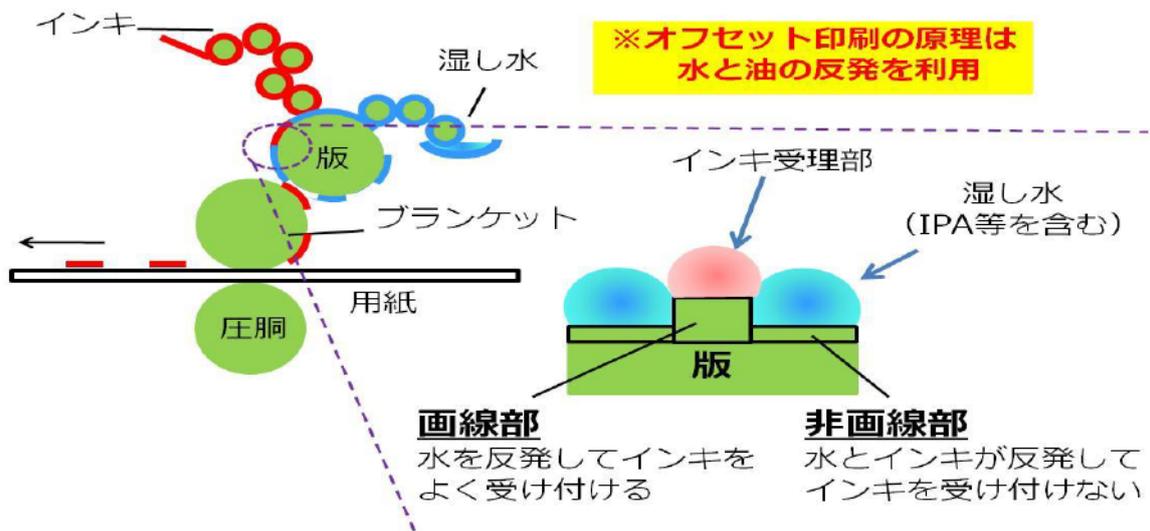
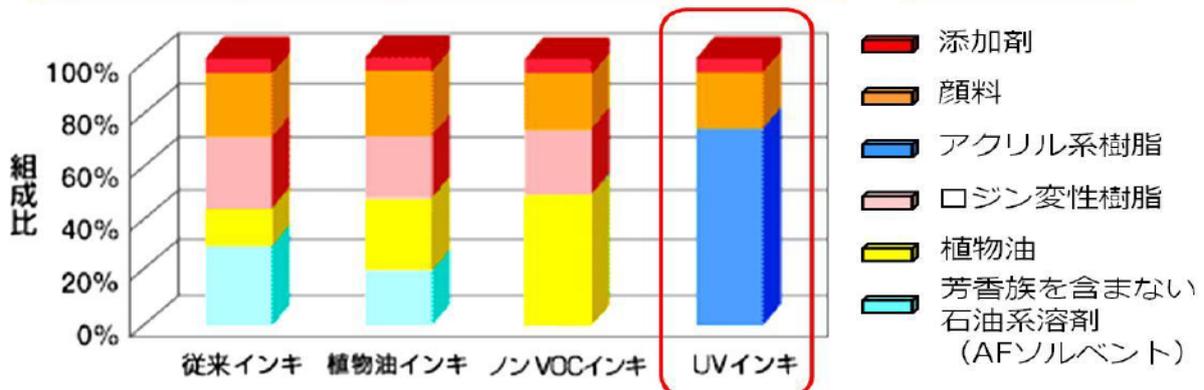


図5 オフセット印刷機

環境対応型オフセットインキ⁷⁾について、図6に示す。

オフセットインキの多くは芳香族成分を含まない高沸点石油系溶剤を使用したインキである。

環境や人体への影響



VOC : 大気中に排出され飛散した時に気体である揮発性有機化合物、浮遊粒子状物質および光化学オキシダントの原因物質の一つとされている。例えば、トルエン、酢酸エチル、MEK、IPAなど

図6 環境対応型オフセットインキ

①従来型インキ (アロマフリー)

パラフィン (脂肪族飽和炭化水素)、ナフテン (環式飽和炭化水素)、アロマティック (芳香族炭化水素) の3成分で構成される石油系溶剤が、図6に示すように、従来のオフセットインキの原料として使用されてきた。アロマティック成分は、溶解性が高く、樹脂との相溶性が良好で樹脂の選択肢が広がる有用な成分であった。一方、アロマティック成分は皮膚刺激性や臭気が強く、人体や大気に及ぼす悪影響が問題だった。このことから、アロマティック成分を1%以下に抑えたアロマフリーインキが開発された。

②植物油 (大豆油) インキ

大豆油インキは、1987年にアメリカで新聞インキとして誕生している。1970年代のオイルショックを機に枯渇資源である石油系溶剤の代替研究が推進され、オフセットインキに応用されたものである。一般消費者の環境に対する認識の高まりと、企業や官公庁の環境問題への取組みの社会的ニーズが大豆油インキを普及させた大きな推進力となった。石油系溶剤の一部が大豆油に置換される大豆油インキの特徴は、VOCの低減、石油系溶剤と比較し大豆油の優れた生分解性、脱墨効率の向上などがあるが、環境アピールの観点のみならず、大豆油変性アルキド樹脂、大豆油脂肪酸エステル、その他樹脂の組み込み等を行い、ワニス面の性能改良を推進したことで、溶剤タイプのインキと同等のセット・乾燥性を得られるようになった。

③ノンVOCインキ

大豆油インキが普及する中で、さらにインキ面からVOC削減を図ったインキが1999年末から市場化された。ノンVOCインキのコンセプトは、大豆油インキの成分設計技

術をさらに前進させ、インキ中に添加する石油系溶剤を完全に大豆油などの植物油に置き換えるものである。これにより、インキから大気中に蒸発する成分をゼロにすることが可能となり、枯渇資源を保護し再生可能な植物資源を活用でき、より生分解性に優れた環境に配慮したインキである。石油系溶剤を一切使用しないことから、紙への溶剤浸透によるセット作用が大きく劣るため、単純に石油系溶剤を大豆油に置き換えて実用することは難しい。セット性を改善するには樹脂の開発が重要であり、植物油に対する溶解性、適度な分子量とゲル構造、変性樹脂の導入や変性油・脂肪酸エステルなどのバランスを考慮しながらワニス設計をすることが極めて重要でなる。また、顔料とワニスの濡れが従来インキと異なることから、レオロジー特性やグロス面の改善に向け、顔料の適性化を図り、分散剤添加による顔料分散性の改善が重要である。

④UV硬化型 (UV) インキ

UV インキは、不飽和二重結合を有する感光性モノマやオリゴマ中でUV照射によるエネルギーで光重合開始剤が分裂し、その際に発生するラジカルが不飽和二重結合に作用して、三次元網目構造の硬化皮膜を形成するインキである。瞬間硬化、強靱な皮膜物性、無溶剤等の特徴を有するが、UV照射のエネルギーを必要とし、加えてUV硬化材料は、合成原料を使用しているため価格が高価である。図7に、UVインキや植物油インキの生産比率⁷⁾を示す。UVインキ割合は植物油インキと比べ少ないが、速硬化性、無溶剤、パウダーレス等のメリットがある。したがって、UVインキを用いると、印刷分野での作業環境の改善、短納期化、在庫低減、省スペース等が図られ、新たな市場の拡大が期待できる可能性がある。

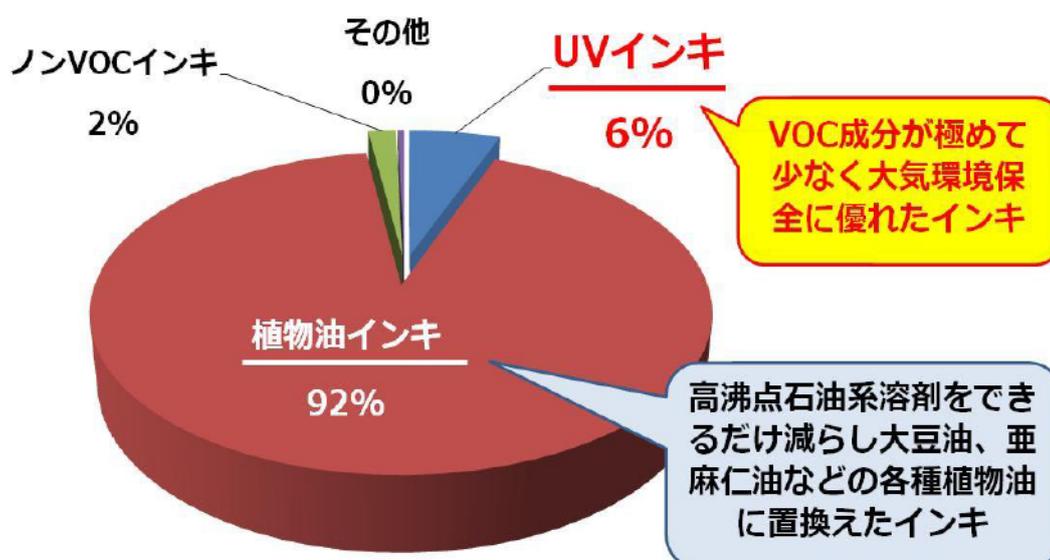


図7 環境対応型オフセットインキの生産比率

1.2.3 印刷インキに求められる諸特性

印刷インキは、原稿またはこれをもとに作られた版の画像を、印刷手段によって被印刷物の表面に形成・固定する像形成材料である⁸⁾。一般に印刷インキは、着色剤である顔料と、これを分散させ流動性を与え固着させるワニス（ビヒクル）、及び乾燥性・硬化皮膜物性などを調整する補助剤からなる。印刷インキは、その原料・組成・製造法などからみれば、塗料・化粧品・絵具などと類似しているが、これらの色材とは印刷適性が重視される点で異なっている。印刷適性とは、印刷工程で支障がなく目的にかなった印刷物を作るために必要な諸材料が備え持つべき性質の総称である。

①環境負荷低減

化学物質を扱う産業では、環境問題が大いに注目されている。揮発性有機物（VOC）の抑制、作業者の保護（MSDS 規制）、地球規模の汚染防止（オゾン層破壊物質の除去、森林の保護、内分泌=エンドリン=攪乱物質の排除など）がある⁹⁾。

印刷インキ業界もこうした環境問題に取組み、あぶない物質はインキの原料にしない方針で臨んでいる。厚生労働省の指導のもと、食品包装材用印刷インキに関するネガティブリスト（negativelist=NL）を自主規制でつくり、リストにのった物質は印刷インキの原料には一切使用しないことになっている。NL 規制は昭和 48 年 10 月 1 日から実施された。その後、急性毒性、慢性毒性、発がん性、催奇形性、蓄積性、難分解性などで障害を生む恐れのある物質が選定され、見直しと追加措置が取られている。

印刷インキの環境問題への対応として、無溶剤インキ=UV インキの検討、重金属を含まない顔料・乾燥剤の検討がある。今後の印刷インキでは 3E（ecology・energy・economics）を考慮しなければならない。そのため、UV を使う乾燥方式が注目されてきた。VOC 削減の点からみれば、溶剤を含まない UV インキは理想に近い印刷インキだと考えられている。UV で印刷物を乾かす方法は、アメリカの IPI 社（1946 年）とサンケミカミ社（1948 年）から特許出願がある。桐油や脱水ひまし油にヨードホルムやヘキサクロロフェノールなどのハロゲン化炭化水素と過酸化ベンゾイルのような過酸化物を混ぜておき、UV が当たると臭素、ヨウ素、酸素などが発生して連鎖反応を起こし、瞬時に乾くものであった。これに比べ、今日の UV インキはもっと反応が速いラジカル重合性の材料が使用されている。印刷の長い歴史の中で、乾燥という視点において UV インキは画期的であるが、分解物由来の悪臭（アウトガス）が生じたり、また製造コストが高いこともあり、あらゆる印刷分野で UV インキへの転換が進んでいるわけではない。

現在、最も多く使用されている光重合開始剤として、BASF 製のイルガキュア 184、イルガキュア 651、イルガキュア 907、イルガキュア 369 などがある¹⁰⁾。

②インキの裏移り

印刷されたインキ皮膜がまだ濡れているうちに、次々と上に積み重ねた時、シート

の裏側にインキが移らない状態が好ましい¹¹⁾。そのため、裏移りを抑制す対策として、以下の方法が提案されている。

- ・積み重ねた印刷物内の圧力を小さくする。
- ・静電気を除いて紙がくっつきを防止する。
- ・空気によるクッション効果を最大限に利用する。
- ・裏移りすべき面と濡れたインキ面を機械的に遠ざける。
- ・インキと裏移りすべき面の分子間の二次結合力の大きさを調整する。

省エネルギー時代ともなり、インキを乾燥させる技術的手法はますます高くなっていく。ポイントは、いかに優れたインキ用の高分子量樹脂を開発し、これを顔料表面に強固に吸着させることが重要だと考えられている。

1.3 有機ケイ素化学の現状

ケイ素は、地球上に豊富に存在する元素であるため、安定供給可能な材料の一つだと考えられる。

1.3.1 有機化学との比較

炭素 (carbon) は、生命において最も重要な元素である¹²⁾。一方、周期表において炭素と同族の第3周期元素であるケイ素 (silicon) は、地殻中において、酸素に次いで多く存在する豊富元素である。ただし、炭素とは異なり、単体としては天然に存在せず、その多くは二酸化ケイ素 (SiO₂) やケイ酸塩といった酸化物として存在する。

①結合エネルギー

ケイ素は、表1に示すように、酸素との結合エネルギーが大きいことから、酸素と結合しやすい¹³⁾。ジメチルシリコーンの主鎖である Si-O 結合エネルギーが 444kJ/mol に対して、有機ポリマーの主鎖である C-C 結合エネルギー (356kJ/mol) や C-O 結合エネルギー (339kJ/mol) よりも高く安定である。

②結合距離と結合角

シロキサン結合距離 (Si-O-Si) は 1.64Å と炭素-炭素結合のそれより 1.54Å も長く、かつシロキサン結合角は 140° とポリエチレンの 109° と比べ大きい。

③らせん構造

シリコーン骨格は、図8に示すように、イオン性が高く親水性を示す Si-O 結合を内部に向け、非イオン性で疎水性を示す有機基を外側に向けるらせん構造をとる。

表1 シリコンと炭素

結合エネルギー	Si-O : 444 kJ/mol	C-C:356 kJ/mol C-O : 339 kJ/mol
電気陰性度	ケイ素:1.8 < 酸素 : 3.5 Si ⁺ -O ⁻ 結合は分極 約50%がイオン結合性	炭素 : 2.5
結合距離	Si-O : 1.64 Å	C-C : 1.54 Å
結合角	Si-O-Si : 140°	C-C-C:109°
回転エネルギー	Si-O : 0.8kJ/mol	C-O : 11.3kJ/mol C-C : 15.1kJ/mol

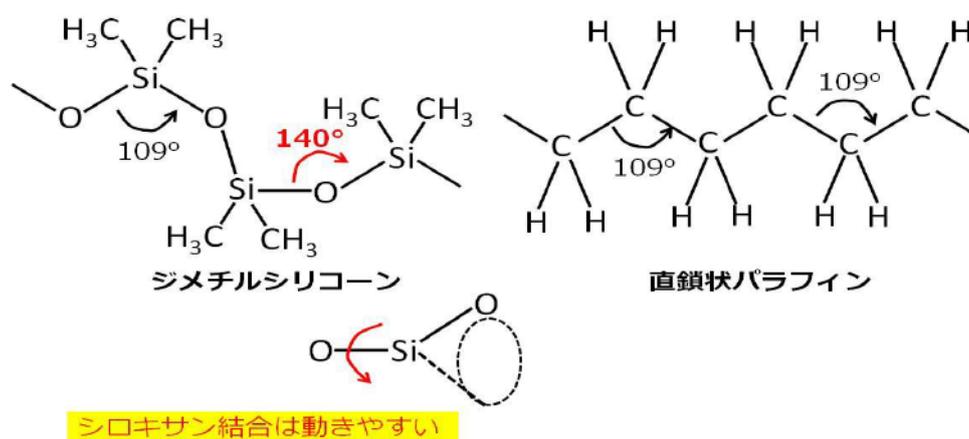


図8 シリコンと炭素

炭素では、C-C 結合を介して安定な長鎖化合物を形成することができる。特に、図9に示すような、ポリエチンのような長鎖π共役系化合物は機能及び物性化学において、重要な役割を果たす。一方、ケイ素では、Si-Si 結合により形成される長鎖化合物はポリシランとして知られ、長鎖σ共役による特異な物性が知られている。一方、安定な長鎖化合物としては Si-O 結合が連なったシリコンがよく知られており、工業的にも重要な材料である。また、ポリエチンに相当するケイ素化合物は知られていない。

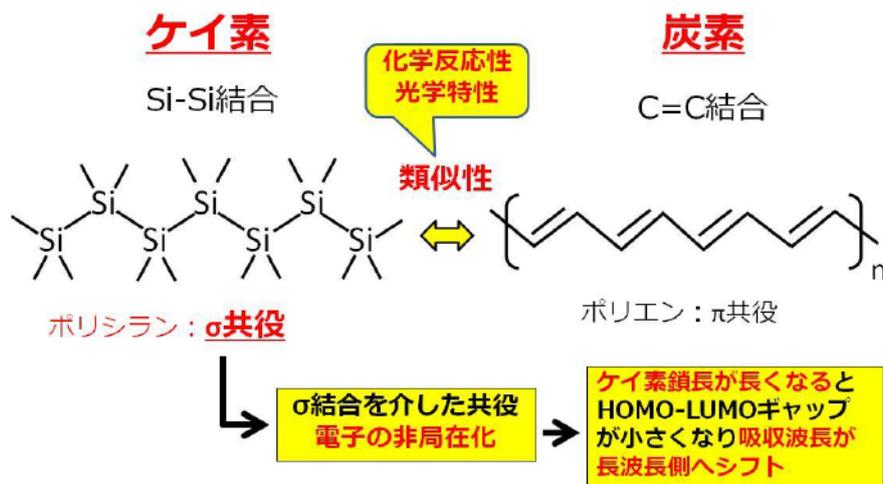


図9 ケイ素と炭素

シリコーンは、主鎖が無機のシロキサン結合であり、側鎖に有機基を有する無機質と有機質のハイブリッドな高分子材料である。主鎖が C-C 結合からなる有機高分子材料にみられない、耐熱性、耐寒性、耐候性、電気特性、はっ水性及び離型性などの多彩な特性を有している。

1.3.2 ポリシランの課題

ポリシランは、ケイ素-ケイ素結合を骨格とする直鎖状、分岐鎖状、環状、多環状等の低分子から高分子に至る化合物の総称である¹⁴⁾。同種元素がこのように共有結合によって分子骨格を形成しうる特性ではケイ素は他のどんな元素よりも炭素に近い。また、同じ元素の連結をカテナーション (catenation) とよぶ¹⁵⁾。炭素ではポリエチレンなどにみられるようにごくふつうの現象であるが、このように、共有結合の連鎖をつくりうる元素は少ない。これは、14族元素の大きな特徴の一つである。ケイ素やゲルマニウムが二つ以上連結したカテナーション化合物はポリシランやポリゲルマンと総称される。特にケイ素では直鎖状、分岐鎖状、環状、多環状などさまざまなポリシランが多数合成されている。

ポリシランは、1921年、Kippingにより、 Ph_2SiCl_2 をNaで還元することにより初めてジシランを超える高級ポリシランが合成された¹⁶⁾。しかし、難溶な合成物だったので分子量決定が困難であり、合成物に対する関心が低かった。その後、1980年代になると、可溶性のポリシランが合成できるようになり、種々の合成法が検討された。特に、Si-Si結合のポリマー主鎖に沿った電子の非局在化 (σ 共役) に基づいた特異的な物性に関して注目された。その σ 結合を介した σ 共役による電子の非局在化¹²⁾は、図10に示すように、ケイ素は3s軌道 ($\gamma_{\text{max}} = 0.95 \text{ \AA}$) と3p軌道 ($\gamma_{\text{max}} = 1.15 \text{ \AA}$) のサイズ差が大きいいため、混成軌道は結合方向に大きくなる。つまり、3s軌道 (-14.8 eV) よりもエネルギーの高い3p軌道 (-7.5 eV) の軌道を加算して混成軌道を形成しても、その昇位エネルギーの損失の方が重なり積分を大きくしてしまい、得

られるエネルギーよりも大きくなる。よって、混成軌道の形成は有利ではないことから炭素の混成軌道とは異なる。これにより、ケイ素は基底価電子配置の $(3s)^2(3p)^2$ をとる傾向を示す。理論計算によると、ケイ素の $3p\sigma$ 軌道が共役して結合性の非局在軌道をつくり、価電子帯を形成する。一方、ケイ素の $3s$ 及び $3p$ の混成 σ 軌道が反結合性の非局在軌道をつくり伝導帯が形成される。これによりポリシランは $300\sim 350\text{ nm}$ に $\sigma^*\leftarrow\sigma$ 遷移に基づく強い吸収を示すが、 σ 共役によりケイ素鎖長が長くなると HOMO-LUMO ([最高被占軌道]Highest Occupied molecular orbital : HOMO、[最低空軌道]Lowest Unoccupied molecular orbital : LUMO) のギャップが小さくなり、光の吸収特性が長波長側にシフトする。 λ_{\max} 、 ϵ_{\max} 共に Si 電子の数が 25 個程度で一定になる¹⁷⁾。例えば、メチル基とフェニル基からなるケイ素が 25 個つながったポリシランの分子量は 約 2.7×10^3 になる。なお、 σ (Si-Si) 軌道はエネルギー準位が近い炭素 π 電子系と相互作用すると (σ - π 共役) 大きく長波長側にシフトする。

	Si-Si結合	C-C結合
電子配置	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ $(3s)^2(3p)^2$	$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$
第一イオン化エネルギー	790 KJ/mol ⁻¹	1,092 KJ/mol ⁻¹
電子親和力	134 KJ/mol ⁻¹	155 KJ/mol ⁻¹
電気陰性度 (Pauling)	1.8	2.5
内殻電子間の反発	$(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ をもつので内殻反発が大きい	比較
P軌道間の重なり	小さい	比較
結合エネルギー	336 KJ/mol ⁻¹	378 KJ/mol ⁻¹
結合距離	約2.3 Å	約1.5 Å
価電子軌道の積分	小さい	比較

図 10 ケイ素と炭素結合の比較

新しい機能性材料として注目されてきたポリシラン類であるが、今日の研究において、ラジカル重合開始剤、フォトレジスト材料、電子写真感光体、光記録材料、パターン染色材料、エレクトロルミネッセンス素子材料、導電性材料、半導体材料、紫外線吸収材料などの応用分野への展開が期待されている。しかしながら、もはやなくてはならない素材となったポリシロキサンとは対照的に、ポリシランは現在に至るまで、汎用的な工業製品として利用されていない。

①ポリシランの導電性

R. West らによって 1981 年に報告されている。環状のポリシランが酸化によりカチオンラジカルを生成することや、ポリシランの電荷移動錯体の知見に基づき、ポリシ

ラスチレン[(PhMeSi)_m(Me₂Si)_n]に AsF₅ や SbF₅ のような電子受容体 (ルイス酸) をドーピングした研究がある。ドーピング前のポリシラスチレンの電導度 (σ) は 1×10^{-12} S/cm 以下であり絶縁体だったが、AsF₅ のドーピングで $\sigma = 5 \times 10^{-5}$ S/cm に達し、106~107 倍向上した。しかし、ドーピング後のポリシラスチレンは、空気や湿気の影響を受けやすいため不安定である。

②ラジカル重合開始剤

ポリシランの LUMO は反結合性の σ 軌道となっており、光励起によっては容易に Si-Si 結合が開裂する。ポリシランの光分解は、フォトレジストへの応用においてはメリットとなるが、光導電体への応用においてはデメリットとなる。

ポリシランの UV 吸収特性とモノマへの溶解性は、重合活性と関係がある。数平均分子量 10,000 のポリ (メチルフェニルシラン) は、最も長波長の λ_{\max} 337nm に吸収極大があり、最も効率的な光開始剤であるが、300nm 以下に UV 吸収のある低分子量のポリ (メチルフェニルシラン) の光開始剤としての効率は低い。ポリ (メチルシクロヘキシルシラン) は超音波を照射してもモノマに溶解しないため、光開始剤としての効果は小さい。ポリシラン光重合開始剤で得られるビニルモノマがその他のフリーラジカル開始剤で得られるポリマーと異なる点は、開始剤自身がポリマーであり、ビニルポリマーの末端に付随していることである。ポリシラン部分の長さは、光照射時間にもなうポリシランの光分解に依存する。

1.3.3 ポリシランの技術動向

今日の研究によれば、ポリシランもケイ素上の水素原子が有機原子団で置換されると、熱的安定性が得られ、酸化反応の抑制が可能であることが確認された。ポリシランの分子量が 1.0×10^6 に及ぶ種々の置換基をもつ直鎖状高分子や、ケイ素 3 原子よりなるシクロトリシランから 30 原子以上を含む大環状まで単離、あるいは存在性が確認されている。

ポリシラン類の Si-Si 結合がもつ特異的な性質を利用して新しい機能材料を目指した研究が活発になってきている^{16, 17)}。

1.4 ポリシランを用いた印刷材料への応用

①UV インキへの利用

UV 硬化技術分野において、酸素の硬化阻害は今でも課題であり、その対策にはさまざまな工夫がある。その一つはアミン化合物など水素供与化合物の添加である¹⁸⁾。

UV オフセットインキや液状レジストは、日本の UV マーケットの一翼をになう存在である¹⁹⁾。そのマーケットで欠かせないのが、表 2 に示すような、 α -アミノアセトフェノン系の光重合開始剤である。ラジカル発生の機構を図 11 に示す。

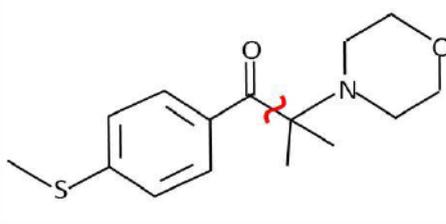
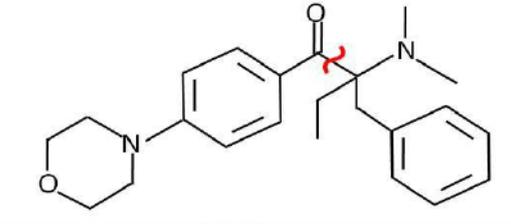
名称	イルガキュア907 (BASF社)	イルガキュア369 (BASF社)
化学構造		
特徴	高反応性タイプだが、臭気や環境ホルモン（内分泌攪乱物質）による疑いから食品包装用途などの使用が限られる。	300nm付近と365nmの両方を効果的に利用でき、レジストや顔料系の印刷インキ等々に使用されるが樹脂に対する相溶性が悪い。

表 2 炭素系ラジカル重合開始剤

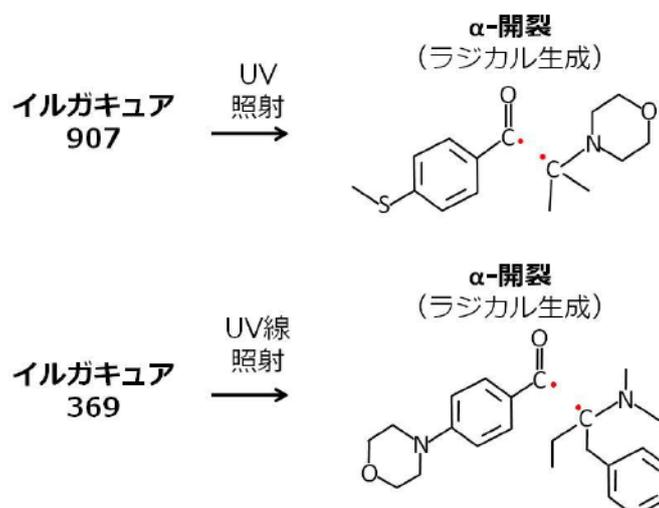


図 11 ラジカル発生の機構

2-メチル-1-(メチルチオ)フェニル-2-モルフォリノプロパン-1(イルガキュア 907)は、大きなモル吸光係数を持っているため、薄膜硬化に優れた特性を示す従来にない高反応性タイプの光重合開始剤である。しかし、イルガキュア 907 は、臭気や環境ホルモンの観点から食品包装用途などの使用が制限されている。イルガキュア 369 は、メタルハライドランプが放射するスペクトルの中で重要な、300nm 付近の光と、365nm の光の両方を効果的に利用できる。現在使用されている主流の光源にあった光重合開始剤である。その吸収特性により、レジスト、顔料系の印刷インキ等へ展開されている。

ポリシランと炭素系光重合開始剤について、環境面²⁰⁾から比較すると、表 3 に示すように、ポリシランは安全性に問題がなく有利である。

以上、ポリシランを光重合開始剤として用いると、図 12 に示すように、安全性が高い UV インキを提供することができる可能性がある。

材料		感光性材料 (ポリシラン)	光重合開始剤 α-アミノケトン系
商品名 (製造)		SI-10-10_直鎖状・高分子量 SI-10-20_直鎖状・低分子量 SI-30-10_環状 (大阪ガスケミカル)	イルガキュア907 イルガキュア369 (BASF)
外観		淡黄色粉末	淡黄色粉末
環境面	使用状況等 (安全性)	問題なし	環境負荷低減に向け 使用量削減の取組
	適用法令 (消防法)	非危険物	非危険物

表3 環境面の比較

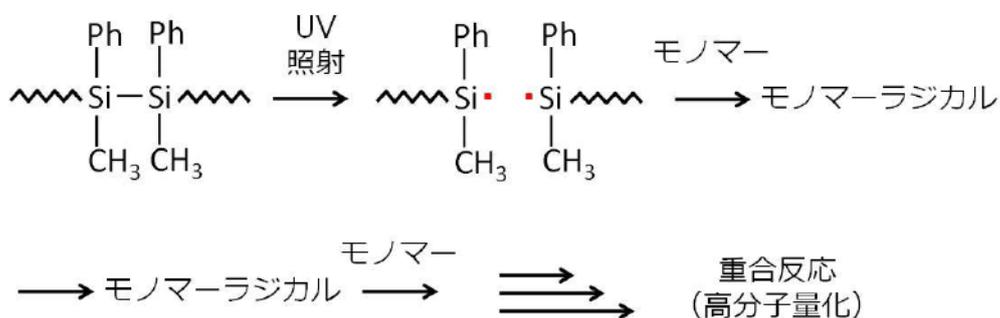


図12 ポリシランを用いたUV硬化型インキへの応用

②アルキド樹脂の変性

塗料用合成樹脂ワニスとして利用されているシリコーン系アルキド樹脂は、図13に示すように、ポリシロキサンとアルキド樹脂を無触媒または有機チタネートなどの触媒存在下で加熱して、脱水縮合反応あるいは脱アルコール縮合反応で結合させ変性する²¹⁾。



(シラノール基) (アルコール性水酸基)



(アルコキシ基)

R: 有機基・・・通常はメチル基を使用

図13 シリコーンアルキド樹脂

Patterson は、図14に示すように、化学的に結合させたシリコーンアルキド樹脂の方が単にシリコーンを混ぜるよりも耐熱性が優れていると報告している²²⁾。

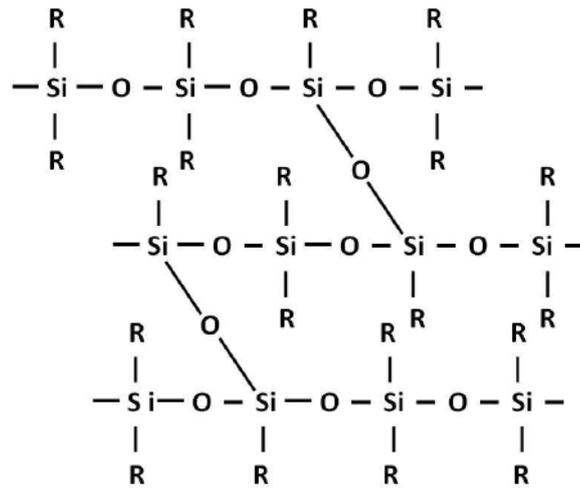


図 14 シリコーンアルキド樹脂 (イメージ)

表 4 に示すように、シロキサン結合は、酸素が存在しないと高温でも安定である。例えば、フェニルメチルシリコーンワニスは熱的安定性が高く、250℃でも容易に分解することは無く炭化もしない¹³⁾。

表 4 シリコーンレジンと有機樹脂の比較

特徴	シリコーンレジン [Si-O-Si]	有機樹脂 [C-C、C-O-C]
耐熱性	良好 ≤250℃	良好 ≤200℃
耐水性	良好 低吸水性	不良 高温・多湿下で低下
耐候性	良好 耐紫外線性に優れる	不良
接着性	良好 特に対無機物	良好 特に対有機物

図 15 に示すように、メチル/フェニル系シリコーンレジン¹³⁾は、熱的安定性が高い。

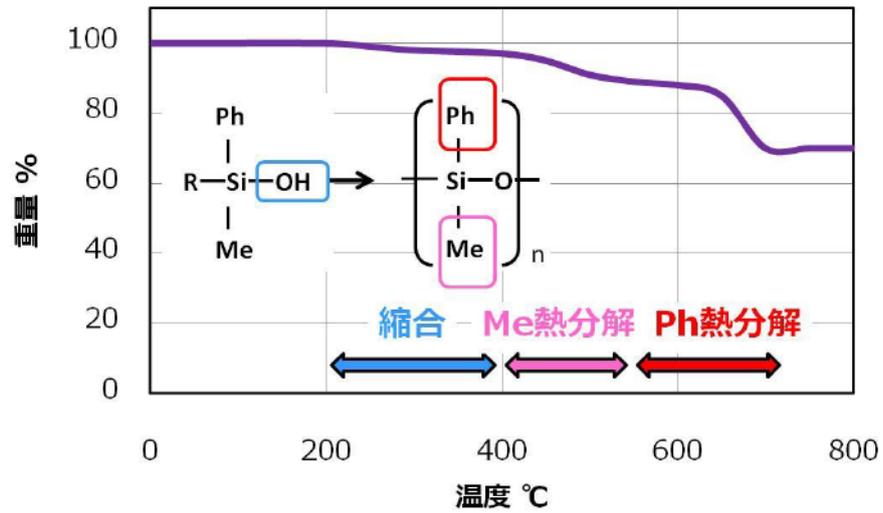


図 15 メチル/フェニル系シリコーンレジンの加熱減量曲線

印刷インキの耐熱性や耐光性の向上には、着色剤である顔料と染料の選定が重要である。表 5 に示すように、顔料と染料の性質は一長一短があり、使用目的や条件により選択されている。

表 5 顔料と染料の比較

	顔料	染料
色調	劣	鮮明
着色力	劣	大
耐光性	優	劣
耐熱性	優	劣
耐溶剤	優	劣
隠ぺい力	優	劣
分散性	分散	溶解

本研究では、図 16 に示すような、油溶性染料（有本化学工業製 オイルブラック DA-411）を用いて、印刷物の耐光性を評価した。

化学名：ソルベントブラック3
慣用名：スダンブラックB
用途：工業用インクジェットインク、リボンインクなどの黒色染料

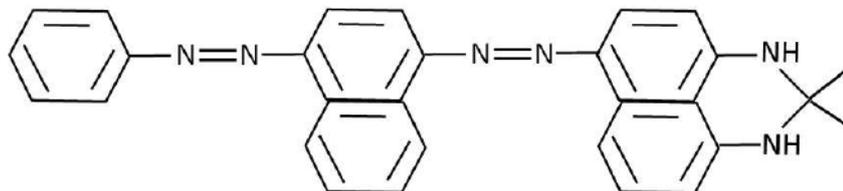


図 16 実験に使用した染料

印刷物の耐光性試験は、図 17 に示すような、耐光性試験機を用いた。実際の使用環境下で材料が何年耐えうるか促進劣化試験を行い評価するものである。

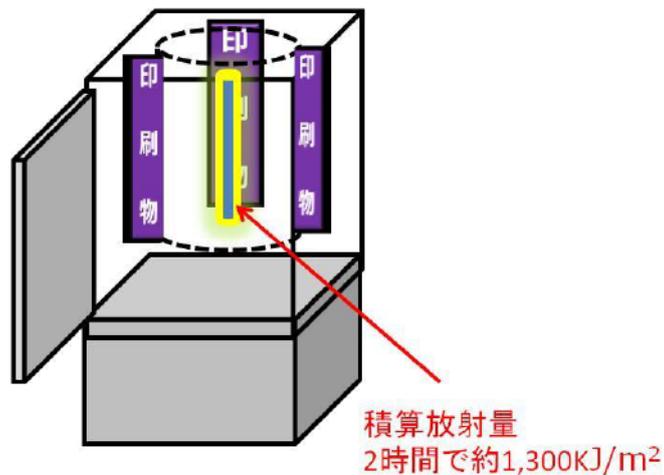


図 17 耐光性試験機

例えば、促進劣化試験の紫外線量 1、300kJ/m² の場合、図 18²⁴⁾ から換算すると、約 1.5 日分の暴露に相当する。

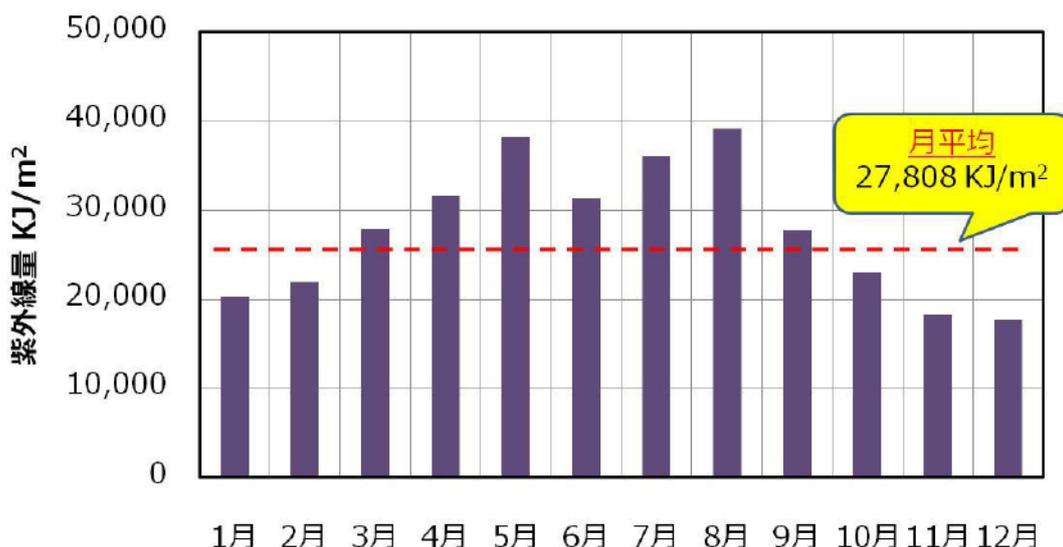


図 18 屋外暴露試験

耐光性試験による退色は、色差： $\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ を用いて評価でき、色差範囲が 0.0～0.5 の場合は、一般の人がわからない微妙な差、0.5～1.0 の場合は塗料の出荷管理レベル 並びに 2.0～3.0 の場合は、良く管理された印刷の色差許容範囲となる²⁵⁾。

1.5 本研究の目的と構成

本研究では、ポリシランの主鎖である Si-Si 結合に熱や光照射した場合に発生するシリルラジカルに注目し、これをラジカル重合開始剤として利用し、新規印刷材料の開発を行う研究について、以下のようにまとめた。

まずは、第一章において印刷業界を取り巻く環境を解説するとともに、印刷インキの技術動向と要求される諸特性について例を挙げて、各々の課題を整理しながら説明した。次に、有機ケイ素化学の現状について、対応する有機化学と比較しながら解説するとともに、本論文で取り扱うポリシランが課題の解決に向けた取組みにおいて優位性を発現できる可能性を秘めていることを、技術動向と関連づけて説明した。さらに、当該分野では、これまでにほとんど検討されてこなかったポリシランを、印刷材料へ応用することの意義とその期待される効果について説明した。

第二章では、特異的な電子・光学特性を有するポリシランを UV インクへ利用するために、ポリシラン類の物性を評価した内容である。

第三章では、植物由来原料を用いた機能性生分解性高分子材料の作製を目的とした、新規ポリシラン変性アルキド樹脂に関する内容である。

第四章では、総括および今後の展望について説明した。本研究で得られた結果およ

び成果を整理して総括するとともに、本研究の今後の展望について述べた。

1.6 参考文献

- 1) 新・印刷一般、印刷学会出版部 (1990)
- 2) 日本印刷学会誌、第 45 巻、第 5 号 (2008)
- 3) 井上満夫、日本印刷学会誌、第 46 巻、第 5 号 (2009)
- 4) 木内正人、日本印刷学会誌、第 50 巻、第 4 号 (2013)
- 5) 植村 峻、お札なぜなぜ質問箱、大蔵省印刷局 (1998)
- 6) 深澤 明、日本印刷学会誌、第 43 巻、第 6 号 (2006)
- 7) 印刷インキ工業界ホームページ参照
- 8) 日本印刷学会編、増補版 印刷事典、第 3 刷、p28-30 (1994)
- 9) 日本化学会、夢・化学-21 紙とインキとリサイクル、丸善 (2000)
- 10) 角岡正弘、白井正充、高分子の架橋・分解技術 グリーンケミストリーへの取り組み、普及版 (2009)
- 11) 市川家康、わかりやすい紙・インキ・印刷の科学、印刷局朝陽会、増補改訂 6 版 (1881)
- 12) 吉良満夫、玉尾皓平、現代ケイ素化学、化学同人 (2013)
- 13) シリコーン大全、日刊工業新聞社 (2016)
- 14) 櫻井英樹、有機ケイ素ポリマーの開発、シーエムシー、普及版 (1999)
- 15) 野依良治編、大学院講義 有機化学 I、東京化学同人、第 1 版 (1999)
- 16) 東レリサーチセンター調査研究部門編、ポリシラン類の合成と応用の新展開 (1996)
- 17) 玉尾皓平、有機ケイ素化学の応用展開 機能性物質のためのニューシーズ、シーエムシー出版、普及版 (2010)
- 18) 角岡正弘、化学工業日報、新展開が期待される UV 硬化技術の動向 (2010. 3. 16)
- 19) 第 39 回 UV/EB 表面加工入門講座、ラドテック研究会 (2015)
- 20) 製品安全データシート、大阪ガスケミカル株式会社 (2011)
- 21) シリコーンハンドブック、日刊工業新聞社 (1990)
- 22) J. R. Patterson、Ind. Eng. Chem. 39、1367 (1947)
- 23) 三原一幸、解説塗料力、理工出版社 (1979)
- 24) JIS Z 2381 (K 7219) 記載の暴露場 (銚子の南面 30 度) の紫外線量
- 25) 塗料の研究、No. 154 Oct (2012)

第二章 ポリシラン類の UV インキへの適用に関する研究

1. 緒言

UV 硬化技術^{1, 2)}は、省エネルギーかつクリーンな技術として注目されており、インキ、接着剤、エレクトロニクス関連部材、自動車関連部材の製造などに用いられている。インキは、顔料、光重合開始剤、UV 硬化成分のオリゴマやモノマ及び添加剤から構成されている。顔料は、着色顔料と体質顔料に分けられる。前者は UV 吸収がランプ波長域にあるため、インキ皮膜の表面と内部の硬化性を保証するには、顔料の種類や量に応じて光重合開始剤の適性を図る必要がある。光重合開始剤の選択には、UV ランプの分光特性に合うもので、UV 照射後の黄変や臭気が少なく、環境に対する安全性（皮膚刺激性、変異原性など）が高いものが望ましい。UV 硬化を大別すると、ラジカル UV 硬化、カチオン UV 硬化、アニオン UV 硬化に分類できる。これらの中で、現在実用化されている UV 硬化材料の主流は炭素系ラジカル材料である。UV 硬化に限らず一般に光反応性材料を使って、厚い塗膜や顔料などが多く分散した塗膜を作製した場合、UV の光が膜の深部まで到達しないため、未硬化となってしまうのが課題である。また、最近のスマートフォンやタブレット端末の普及に伴い、その生産工程に UV が用いられるようになったが、構造上、UV の光が当たらない部分ができ、UV 硬化が十分に進行しないこともある。したがって、UV の光が到達しない部分を光化学反応のみで硬化させるには限界がある。現在、熱化学反応を相補的に組合せた改善が提案されているが、材料のポットライフが阻害されやすい。一方で、UV 硬化の促進には、酸素に対する光重合開始剤の作用効果を安定化させるために、アミン類の添加が提案されている³⁾。ところで、UV 硬化の最大の課題は、空気中の酸素による硬化阻害である。改善策として、UV 強度を大きくしたり、光重合開始剤濃度や UV 硬化成分であるアクリロイル基の濃度を上げる方法が検討されているが、この場合酸素阻害は少なくなるが、硬化皮膜がもろくなる。

炭素ラジカルに類似したケイ素化学種は、シリルラジカル⁴⁾とよばれる。シリルラジカルは炭素ラジカルと同じ 14 族元素の三価化学種である。シリルラジカルは以前から不安定化学種として研究されてきたが、近年、安定なシリルラジカルの単離が可能になった。有機ケイ素ポリマーであるポリシラン化合物は、Fig. 1-1 に示すように、大気中で UV を照射すると、Si-Si 結合の主鎖が光分解により、Si-O-Si 結合へと変化する特異性が知られている⁵⁾。

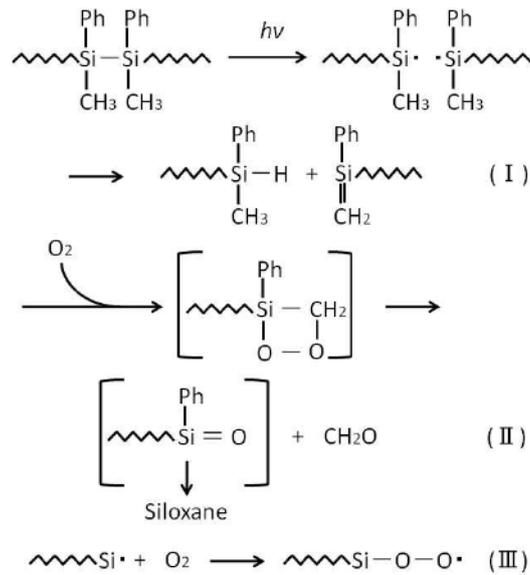


Fig. 1-1 Si-Si bond cleavage of Polysilanes by UV irradiation

Si-Si 結合の主鎖に UV を照射すると、(I) に示すような不均化反応が起きるものと考えられている。また、(I) は (II) のように酸素と反応してシロキサンをつくる。すなわち、UV 照射によって、Si-Si 連鎖は切断されて、シリルラジカルになり、大気中の O₂ や H₂O との反応により、Si-OH や Si-O-Si が生成すると考えられている。ポリシランによる光重合は酸素の影響を受けにくいと報告されている。これは、(III) のように、酸素がトラップされるためだと考えられている。Fig. 1-2 に示したように、ペルオキシラジカル (I) 及びヒドロペルオキシド (II) の生成あるいは転移によるシリルラジカルが生成 (III) する。さらに、過酸化物が効率よく光分解して開始剤のような作用があると考えられている⁶⁾。

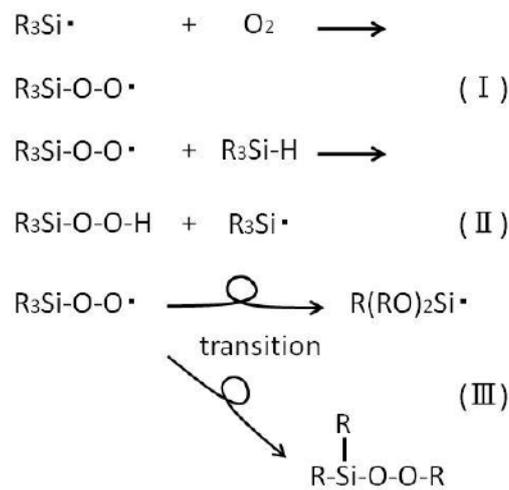


Fig. 1-2 Reaction between silyl radical and oxygen

ポリシラン合成の代表的な Wurtz 法を Fig. 2 に示す。反応は、トルエン溶媒中で行い、還元剤としてナトリウムを用いてジアルキルジクロロシランを高温で加熱（縮合反応）すると分子量が数十万に達する直鎖状ポリマーが得られる。ポリシランの主鎖骨格は、Si-Si 結合のみで構成されており、性質は C=C π 結合と似ている点が多い。さらに、ポリシランは、鎖長に依存した特徴的な紫外スペクトル特性を有する。Si-Si 結合の σ 電子が鎖内である程度自由に動き（非局在）、 σ 電子共役を形成するため、ポリシランは C=C 結合による π 電子共役系と類似した一次元半導体としての電子・光物性を示すことから、機能性材料として注目されている。

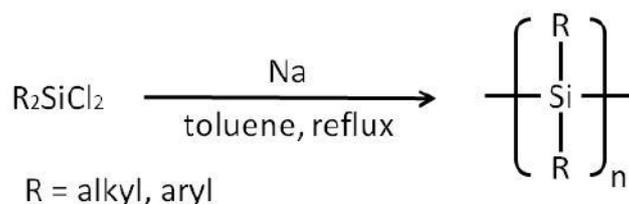


Fig. 2 Synthesis of polysilanes using Wurtz coupling

本論文では特異的な電子・光学特性を有するポリシランを光重合開始剤として用いた UV インキに関する研究について報告する。

2. 実験

2. 1 材料

光重合開始剤 (Irgacure369、以下 I-369 と略す) は Fig. 3-1、ポリシランは Fig. 3-2 及び Table 1 に示す。

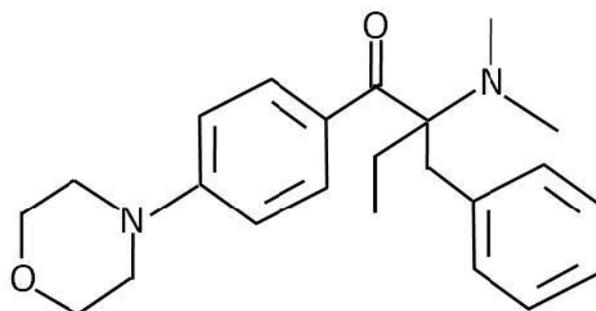


Fig. 3-1 Structure of Irgacure 369

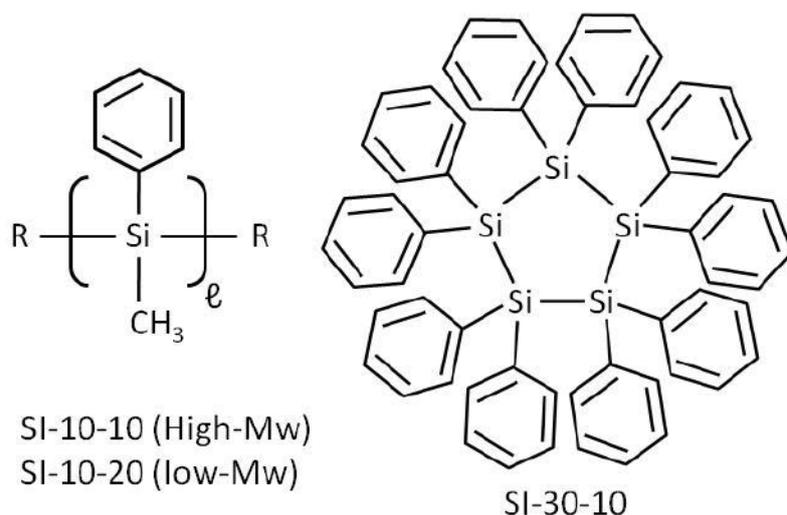


Fig. 3-2 Structures of polysilanes

Table 1 List of materials

Material	Maker	Appearance	Note	
Irgacure 369	BASF	Light yellow granule	Photopolymerization initiator	
SI-10-10	Osaka Gas Chemical	White fine particles	Polysilane	Linear chain
SI-10-20	"	"	"	"
SI-30-10	"	"	"	Cyclic

紫外線硬化成分であるモノマは日本化薬製のポリ（エチレングリコール）ジアクリレート（以下、PEG400DA と略す）、KJ ケミカルズ製の *N*-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド（以下、HEAA と略す）、東亜合成製のジペンタエリスリトールペンタ/ヘキサアクリレート（以下、M403 と略す）、オリゴマは大阪有機化学工業製のビスフェノール A ジグリシジルエーテルアクリル酸付加物（以下、V540 と略す）を用いた。また、V540 の水酸基をエステル化して高粘度化するため、新日本理化製の無水コハク酸（以下、SA と略す）を用いて変性した（以下、V540_SA と略す）。

2.2 市販ポリシラン類の分析

2.2.1 分子量分布測定（GPC）

日本ウォーターズ製の Alliance システム GPC システムを使用し、測定流量は、高速液体クロマトグラフ用テトラヒドロフラン（和光純薬工業製）を 1 ml/min、測定温度は 40 °C、検出は示差屈折検出器、検量線は、ポリスチレン標準試料物質（東ソー製）を用いて、ポリシランの分子量分布を推定した。

2.2.2 UV スペクトル測定

高速液体クロマトグラフ用アセトニトリル（和光純薬工業製）1 ℓに対して、0.01

g の試料を入れ、超音波洗浄器に 10 min 分散後、自記分光光度計 (U-4000 日立製) を用いて、UV スペクトルを測定した。

2.2.3 赤外吸収スペクトル測定 (FT-IR)

Jasco (日本分光) 製の FT-IR 6200 を用いて、ポリシランの赤外吸収スペクトルを測定した。

2.2.4 核磁気共鳴吸収スペクトル測定 (NMR)

Bruker 製の DRX500 を用いてポリシランの $^1\text{H-NMR}$ を測定した。

2.3 ワニスのゲル分率

Table 2 に示す配合を行い、ガラス板上に 100 μm 塗布し、ハリソン東芝ライディング製のコンベア UV 照射装置 (メタルハライド UV ランプ 80 W/cm、発光長 300 mm) を使用してコンベア速度を変えて UV 照射量を 20、40 及び 80 mJ/cm^2 に調整した。

Table 2 List used for gel fraction of varnishes

	formula (g)				
	S1-1	S1-2	S1-3	S1-4	S1-5
V540_SA	25	25	25	25	25
M403	43	43	43	43	43
PEG400DA	13	13	13	13	13
HEAA	19	19	19	19	19
I-369	3				
SI-10-20		1	3	5	10

その後、硬化物をアセトンに浸漬させた。ゲル分率は、不溶分重量/浸漬前のガラス板上塗布重量から算出した。

2.4 粘弾性測定装置を用いた UV 硬化性

オリゴマは V540、モノマは PEG400DA、光重合開始剤は I-369 及びポリシラン (SI-10-10、SI-10-20、SI-30-10) を用いて、Table 3 に示す配合で試料を調整した。

粘弾性測定装置 (HAAKE Rheo Stress600) を使用して、センサと石英セルに試料充填しギャップを 100 μm に調整後、UV 照射装置 (200 W 水銀キセノンランプ) を用いて、回転速度は 1 cm/s (せん断速度は 100/s) に設定し、回転から 30 sec 後、下方から UV 照射して、せん断応力の変化を測定した。

Table 3 List of UV cure characterization using a viscoelasticity measuring instrument

	formula (g)							
	S2-1	S2-2	S2-3	S2-4	S2-5	S2-6	S2-7	S2-8
V540	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
PEG400DA	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
I-369	0.09	0.09	0.09	0.09	0	0	0	0
SI-10-10	0	0.09			0.09			
SI-10-20			0.09			0.09		
SI-30-10				0.09			0.09	

2.5 UV 硬化薄膜の物性評価

引張試験用サンプル作製は、Table 3 記載の試料 (S2-1、S2-2、S2-3 及び S2-4) を用いた。試料をガラス板上に約 100 μm 塗布後、2、3 項で示したコンベア UV 照射装置を用いて UV 照射 (80 mJ/cm^2) して UV 硬化物 (幅 15 mm、長さ 50 mm、厚さ 100 μm) を作製した。皮膜の物性は、粘着性測定装置 (テクスチャーアナライザー) を使用して、引張速度は 0.2 mm/s に設定して、引張強度と伸び率を 2 回測定後、平均値を算出した。

2.6 印刷物の作製

2.6.1 厚盛インキ用

Table 4 に示す。顔料は有機系の黄色顔料 10%、赤色顔料 10%、青色顔料 10% 及び無機系の顔料を 20% 配合した。ワニスは、多官能性アクリレートと 2 官能性アクリレートを用いた。未反応モノマーを硬化させるため、過酸化物を生成するドライヤ (乾燥剤) を加え、UV インキを作製し、凹部の深度が 100 μm 程度のバーパターン状の版面を用いて印刷後、UV 照射量が 40、80 及び 160 mJ/cm^2 になるように、日本電池製のコンベア UV 照射装置 (メタルハライド UV ランプ 120 W/cm : 160 mJ/cm^2 用、80 W/cm : 80、40 mJ/cm^2 用、発光長 625 mm) のコンベア速度を変えて調整した。各水準は 5 枚ずつ印刷物を重ねた上に、43 gf/cm^2 の荷重をのせて常温で保管した。

Table 4 Example formula of UV ink

	Concentration (%)							
	S3-1	S3-2	S3-3	S3-4	S3-5	S3-6	S3-7	S3-8
Pigment	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Varnish	46.0	46.5	47.5	47.0	46.0	46.5	46.0	45.5
I-369	0.0	2.5	1.0	1.0	1.0	1.5	2.0	2.5
SI-10-20	3.0	0.0	0.5	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0
Cobalt octoate (drier)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

2.6.2 薄盛インキ用

Table 5 に示す。赤色顔料あるいは青色顔料もしくは黄色顔料を各 10 %、ワニスは大阪有機化学工業製のビスコート#540（以下、V-540 と略す）32 %、日本化薬製の KAYARAD R-712（以下、R-712 と略す）52 %及びポリシラン SI-10-20 を 6 %もしくは I-369 を 6 %配合して、フーバーマーラー（東洋精機製作所製）を使用して混練した。印刷適性試験機（熊谷理機工業製 KRK 万能印刷試験機）を使用して、上質紙（オークバルキーオペーク 三島製紙製 坪量 72 g/m² 紙厚 95 μm）に、インキ膜厚が 2 μm 程度の印刷物を作製した後、ハリソン東芝ライディング製のコンベア UV 照射装置（メタルハライド UV ランプ 80 W/cm、発光長 300 mm）を使用して、UV 照射量を 20 mJ/cm² に調整した後、2、4 及び 8 回通した。

Table 5 Examble formula of UV ink

	Concentration (%)					
	S3-1	S3-2	S3-3	S3-4	S3-5	S3-6
Pigment (Red)	10.0			10.0		
Pigment (Blue)		10.0			10.0	
Pigment (Yellow)			10.0			10.0
V-540	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0
R-712	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0	52.0
I-369	6.0	6.0	6.0			
SI-10-20				6.0	6.0	6.0

2.7 印刷物の評価

2.7.1 印刷物のブロッキング強度測定

粘着性測定装置を用いて、用紙をはがす時の剥離強度をブロッキング強度として測定を行い、UV 硬化性の評価とした⁸⁻¹¹⁾。

2.7.2 印刷物へのインキの裏移り量

2.7.1 で用いたサンプルについて、GretagMacbeth 分光光度計（グレッタグ製 SpectroEye）を使用して、シアンフィルターを用いた反射濃度（Dc）を測定して、用紙の裏面に付着した印刷インキを評価した。

2.7.3 インキの密着性

JIS K-5600（クロスカット試験法）に準拠したセロハン粘着テープ（LP-24 ニチバン製）を用いて、印刷物をテープ剥離した後、GretagMacbeth 分光光度計を使用して、印刷物の色相（L*, a*, b*）を測定し、印刷物のテープ剥離前後の色相から色差（ΔE）を算出した。

3. 結果及び考察

3.1 市販ポリシラン類の構造解析

3.1.1 分子量分布測定 (GPC)

分子量分布を測定した結果を Table 6 に示す。直鎖のポリシランを比べると、SI-10-10 よりも、SI-10-20 の方が小さい分子量だった。環状のポリシラン SI-30-10 は、直鎖のポリシランと比べるとより単分散に近かった。3 種類のうち、分子量が 1 万を超えるものは SI-10-10 のみだった。直鎖状の SI-10-10 及び SI-10-20 は各々の分子量が示すピークの分散度が小さいが、分布のピークが多数認められたことから、重合度が異なる合成物が存在しているものと考えられる。すなわち、直鎖状の分子構造において、重合度が異なるポリシランの場合、主鎖骨格の Si-Si 結合の性質は C=C π 結合と似ていることから、ポリシランの鎖長が長くなると、鎖内の σ 電子共役性を示し、UV スペクトルが長波長へシフトすることが知られている。しかしながら、Table 5 で示す分子量分布では、単分散ではなくむしろ多分散に近かった。よって、SI-10-10 と SI-10-20 との鎖長の違いにより、UV スペクトルが長波長へシフトするものなのか、Table 5 に示す結果で明らかにすることは難しいと考えられる。

Table 6 Molecular weight distribution

Sample	Mn	Mw	Mw / Mn	% Area
SI-10-10	1.7×10^4	2.2×10^4	1.3	33.8
''	3.1×10^3	4.4×10^3	1.4	48.4
''	4.5×10^2	5.0×10^2	1.1	17.8
SI-10-20	1.8×10^3	2.5×10^3	1.4	67.5
''	5.5×10^2	5.8×10^2	1.1	32.5
SI-30-10	1.4×10^3	1.4×10^3	1.0	0.1
''	4.5×10^2	4.6×10^2	1.0	99.9

3.1.2 UV スペクトル測定

I-369 及びポリシランの UV スペクトルを測定した結果を Fig. 4 に示す。I-369 は、メタルハライド UV ランプの相対照度（以下、UV ランプと略す）と合致しているが、3 種類のポリシランは短波長に吸収バンドを有していた。その中でも、Si-Si 結合に由来する 240~340 nm 領域の吸収バンドが最も高かったのは SI-10-20 だった。また、直鎖状で分子量が SI-10-10 よりも小さい SI-10-20 の方が、より長波長に吸収バンドを有していた。よって、Table 5 に示す 1.0×10^4 を超えるポリシラン SI-10-10 は、SI-10-20 と比べると Si-Si 結合の主鎖が長いものと考えられるものの、

Fig. 4 では UV スペクトルが必ずしも長波長へシフトしていなかった。これは、直鎖状でポリシランの分子量が増大すると、Si-Si 結合の鎖長の一部が分岐構造あるいはネットワーク構造の形成が助長された可能性が考えられる。その結果 Si-Si 結合の σ 共役の空間的な広がりが増加したことで、新たにブロードな吸収が助長されたものと推定される。

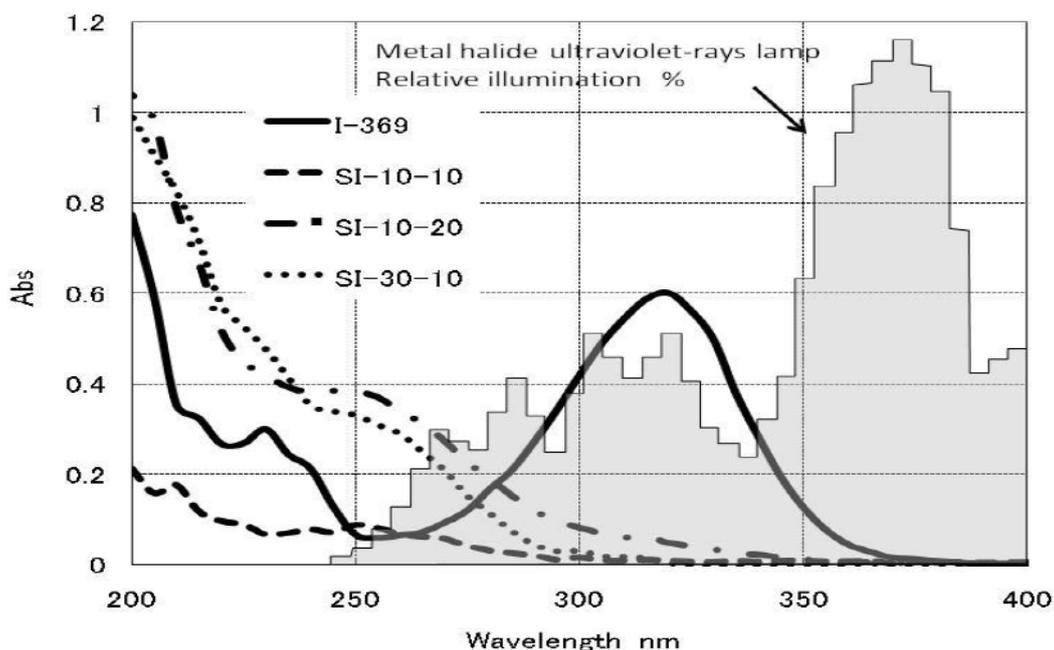


Fig. 4 Electronic spectra for polysilanes

3.1.3 赤外吸収スペクトル測定 (FT-IR)

ポリシランの赤外吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 5 に示す。SI-10-10 と SI-10-20 は似ており、SI-30-10 とは異なっていることを確認した。この理由としては、SI-10-10 と SI-10-20 は直鎖のポリシランであるのに対して、SI-30-10 は環状のポリシランであることによるものと考えられる。さらに、 $1260 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ に由来する Si-CH₃ のスペクトルを比較すると、SI-10-10 及び SI-10-20 は SI-30-10 よりも強い吸収ピークが認められた。一方、 1430 cm^{-1} 付近に由来する Si-芳香族のスペクトル及び $515 \sim 445 \text{ cm}^{-1}$ に由来する Si-C-C のスペクトルを比較すると、SI-30-10 は SI-10-10 及び SI-10-20 よりも強い吸収ピークが認められた。

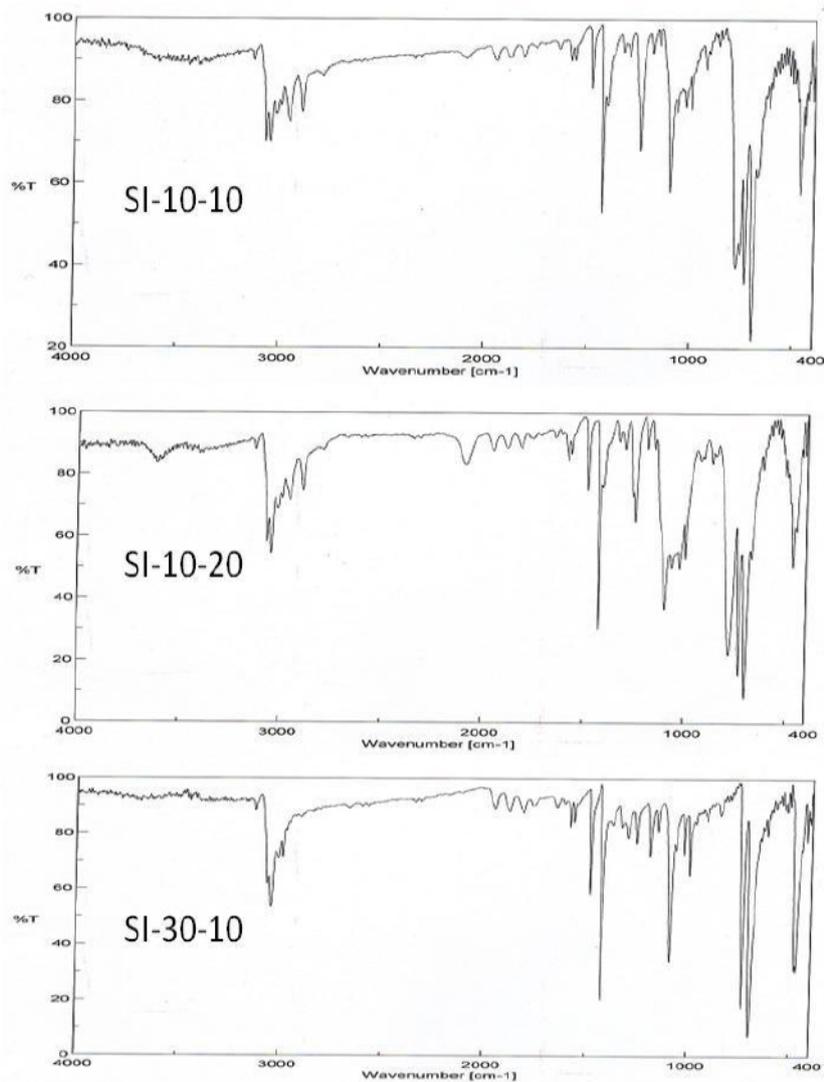


Fig. 5 FT-IR spectra of polysilane

3.1.4 核磁気共鳴吸収スペクトル測定 (NMR)

Fig. 6 は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。直鎖のポリシラン SI-10-10 と SI-10-20 に対して、環状のポリシラン SI-30-10 では NMR スペクトルは異なることを確認した。すなわち、 $-0.8 \sim 0.6$ ppm の Si-CH_3 に由来するスペクトルを比較すると、SI-10-10 及び SI-10-20 は SI-30-10 よりも強い吸収ピークが認められた。一方、 $6.4 \sim 7.4$ ppm に由来する $\text{Si-C}_6\text{H}_5$ のスペクトルを比較すると、SI-30-10 は SI-10-10 及び SI-10-20 よりも強い吸収ピークが認められた。

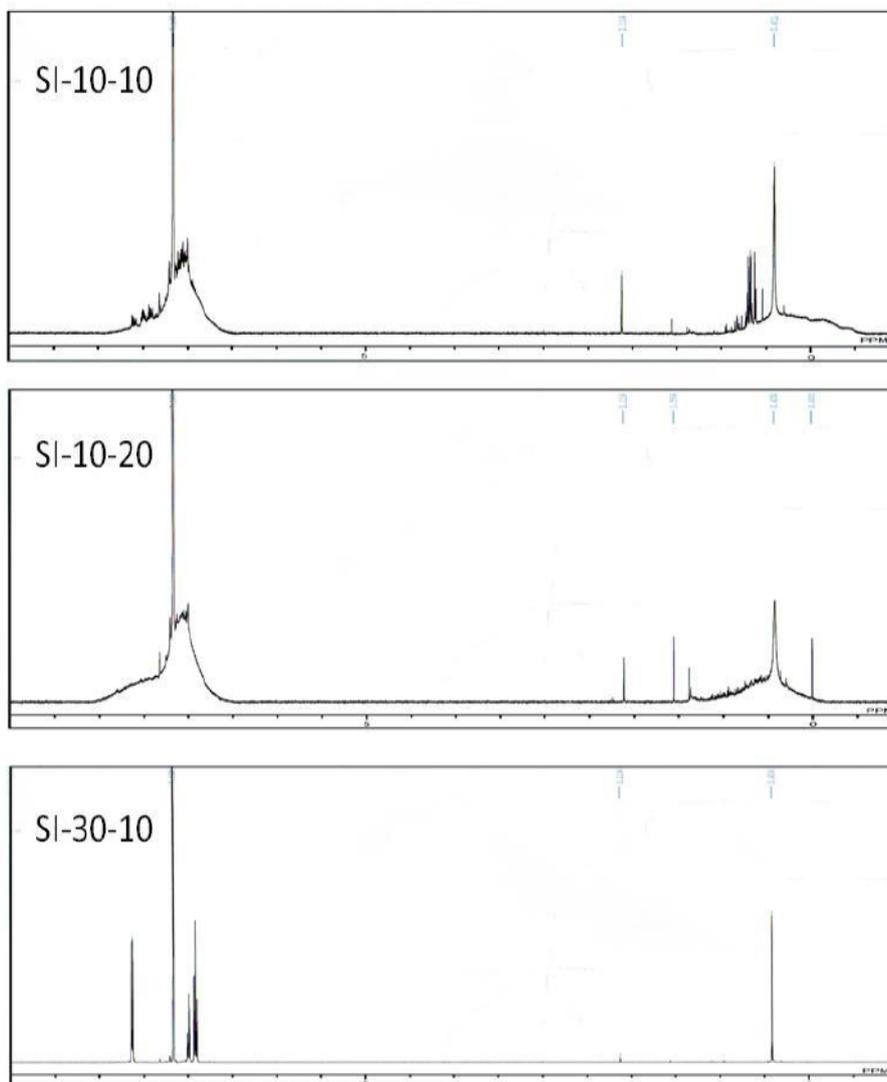


Fig. 6 ^1H -NMR spectra of polysilane

3.2 ワニスのゲル分率

ワニスのゲル分率を測定した結果を Fig. 7 に示す。20 mJ/cm^2 の UV 照射量では、I-369 は 80 % 近くのゲル分率だった。一方、ワニスに対してポリシラン SI-10-20 を 3 % 以上加えると、80 mJ/cm^2 の UV 照射量では 60 % 程度のゲル分率が得られた。さらに、160 mJ/cm^2 の UV を照射しても著しくゲル分率が高くならなかった。逆に、ポリシラン SI-10-20 を 3 % 加えたワニスはゲル分率が低下した。これは、UV 照射量にともない、Si-Si 結合の主鎖が光分解して発生したシリルラジカルのカップリングによるラジカル重合阻害、あるいは光分解反応によってワニスの分子量が低下した可能性が考えられる。これにより、80 mJ/cm^2 以上の UV を照射してもゲル分率が一様に増加しなかったのではないかと示唆される。

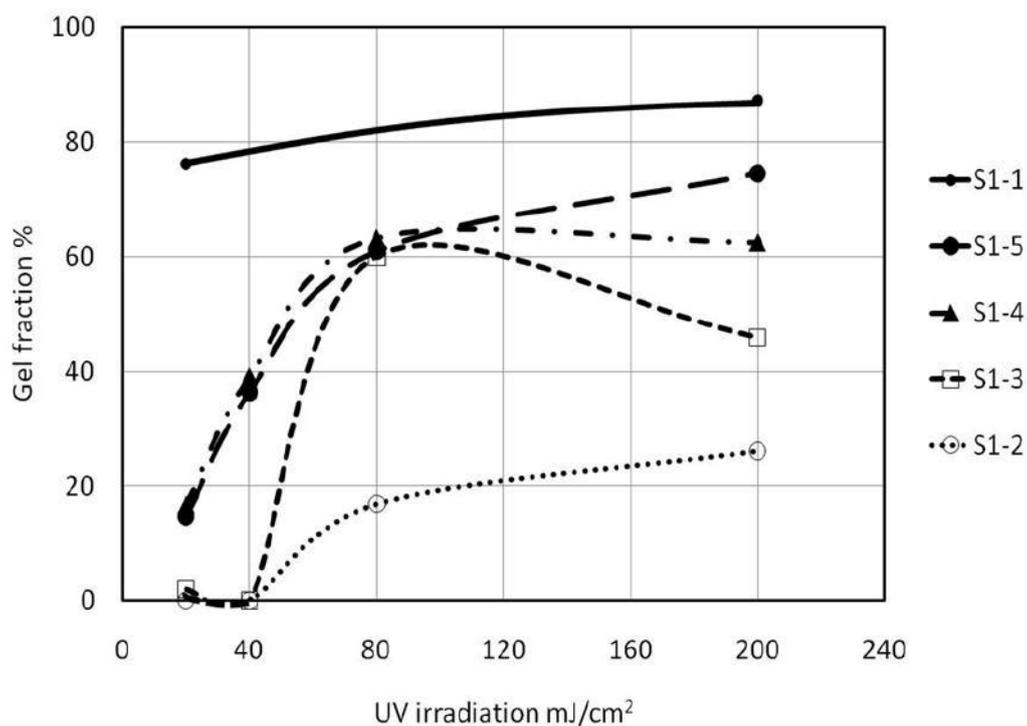


Fig. 7 Exposure energy dependence of gel fraction of cured varnishes

3.3 粘弾性測定装置を用いた UV 硬化性

ワニスに対してポリシラン SI-10-20 を 3%以上加えると UV 照射によりワニスゲル分率が高くなるのが Fig. 7 で分かった。得られた知見をもとに、Table 3 に示すワニスを用いて、ポリシランの分子構造の違いが UV 硬化性に及ぼす影響を調査した。そこで、UV 照射にともなうせん断応力への変化を測定した結果を Fig. 8 及び Fig. 9 に示す。I-369 もしくはポリシランを混合したワニスは UV 照射にともない、粘度が高くなりワニスゲル化した。その中でも、I-369 単独ワニス (S2-1) はせん断応力が 2.2×10^4 Pa に達すると、応力増加の変化が見受けられた。一方、Fig. 9 に示すように、ポリシランを加えたワニスは 3.0×10^4 Pa に達しても応力増加は一様だった。構造が異なる 3 種類のポリシランの中で、特に SI-10-20 と I-369 の併用ワニス (S2-3) 及び SI-10-20 単独ワニス (S2-6) は、UV 照射にともない応力増加の変化が短時間で現れた。このことから、光の感受性が高いのは SI-10-20 だと考えられる。これは、Fig. 4 の結果とも関連しているものと考えられる。つまり、せん断応力が $2.2\text{-}4.0 \times 10^4$ Pa 付近前後では、分子量の増加や架橋構造が異なるものが形成した可能性が考えられる。

ラジカル重合反応の誘導 (時間) 期は、Fig. 8 に示したとおり、ポリシランと I-369 の併用したワニスでは顕著な違いは見受けられなかった。しかし、Fig. 9 に示した、ポリシラン単独のワニスにおいては、I-369 単独のワニスよりも誘導期が長かった。

特に SI-10-20、SI-10-10、SI-30-10 の順で誘導期が長くなる傾向を示した。すなわち、直鎖状で分子量が小さいポリシランほど誘導期が短い。逆に環状ポリシランの誘導期は長いことが分かった。これにより、環状よりも鎖状のポリシランの方が光による活性が高いものと考えられる。

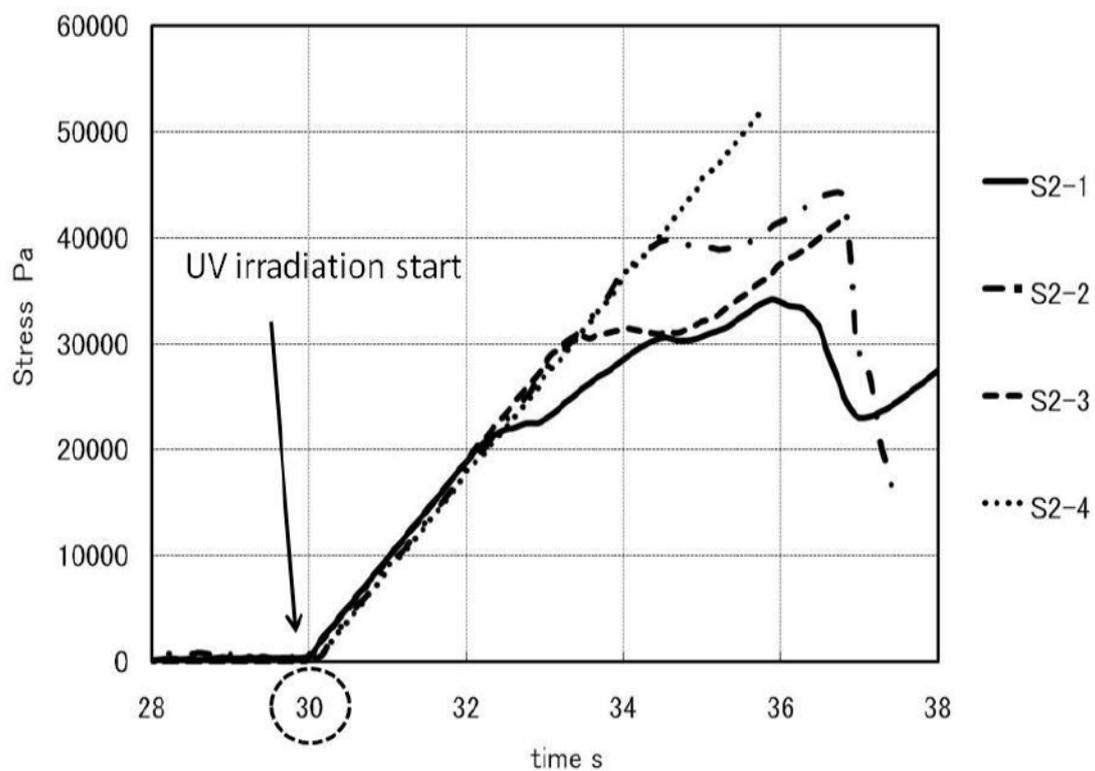


Fig. 8 Rotation stress by UV irradiation

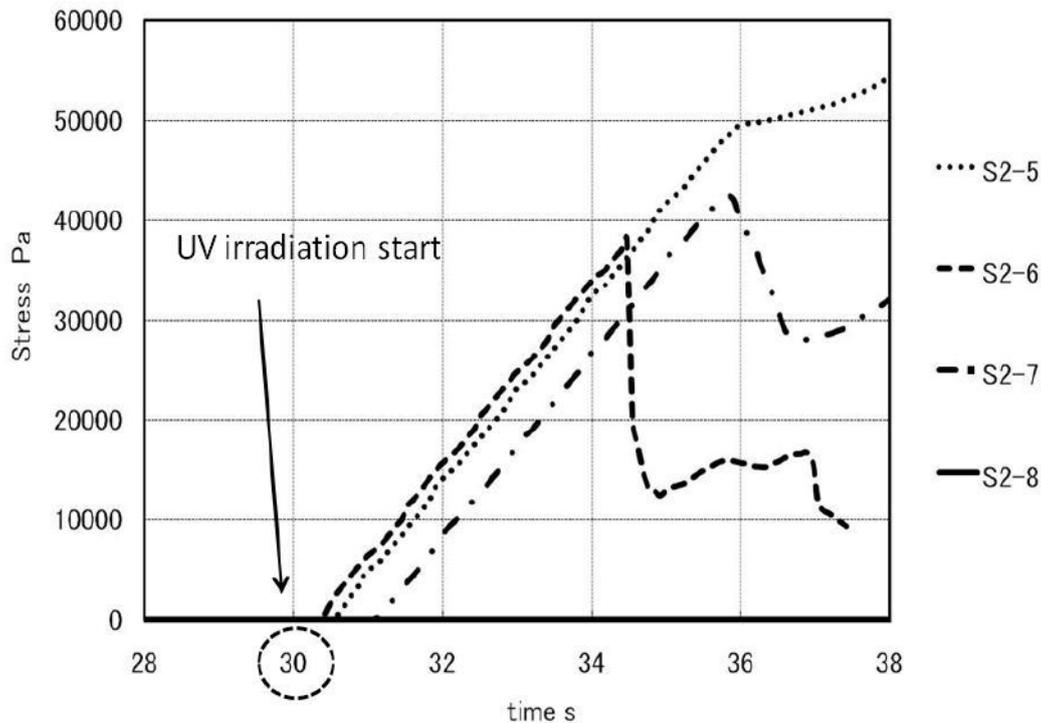


Fig. 9 Rotation stress by UV irradiation

これらの結果から、現段階で想定されるメカニズムを以下に示す。

Step1: ポリシランの主鎖である Si-Si 結合が UV 照射により切断しシリルラジカルが生成

Step2: 生成されたシリルラジカルとアクリロイル基の反応

Step3: 連続的な重合反応によるワニスの高粘度化

したがって、ポリシランを光重合開始剤として適用できる可能性はあると考えられる。比較用として、I-369 及びポリシランを加えていないワニス (S2-8) に UV を照射してもワニスの粘度は変化しなかった。これにより、ポリシランは炭素系ラジカルと比べても環境負荷が少ない光重合開始剤として期待できる。例えば、光重合開始剤のマイグレーション (移行) などの性状に対する規制が厳しい業界においては、適用範囲の拡大に向けた研究に資するものと考えられる。

3.4 UV 硬化薄膜の物性評価

皮膜の引張試験を行った結果を Fig. 10 に示す。I-369 にポリシランを加えると破断強度と伸び率が増した。これは、Fig. 8 でも示したように、ポリシランと I-369 を併用したワニスでは皮膜の分子量増加や架橋構造の形成が異なることが影響しているものと考えられる。すなわち炭素系材料を主体とする皮膜の中に、炭素結合と比べ、結合エネルギーが大きく、回転エネルギーが小さいシロキサン結合¹²⁾ (Si-O-Si) が導入されたことで、皮膜の強靱性あるいは柔軟性が助長された結果によるものではないかと考えられる。

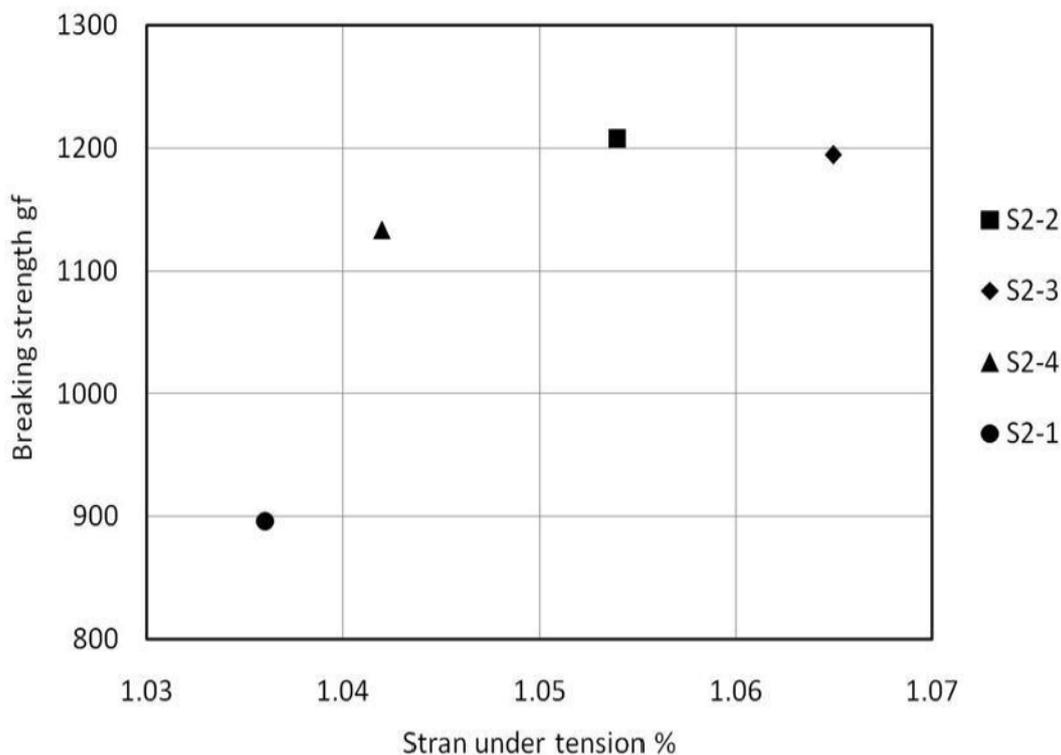


Fig. 10 Property of UV cured film

3.5 印刷物のブロッキング強度

ポリシランのみを6%加えたUVインキはUV硬化しなかった。そこで、ポリシランとI-369を併用したUVインキを用いて作製した印刷物のみ、印刷物のブロッキング強度を測定した結果をFig. 11に示す。I-369を2%にし、ポリシランの添加量を増やすとブロッキング強度の低下が認められた。これにより、ポリシランはUV照射により、シリルラジカルを生成して、印刷表面のUV硬化に寄与しているものと考えられる。また、顔料を配合したインキの中にポリシランを配合したことで、酸素による重合阻害が低減された可能性が考えられる。さらに、ポリシランをインキに配合したことで、インキ内部で生じる顔料とワニスからの凝集力の方が、用紙の裏面に作用する付着力よりも高まったことで、表面離型性が助長する効果が生じたのではないかと考えられる。本研究のように、ポリシランを光重合開始剤として利用すると、UVインキに調合するI-369を削減できる。すなわち、ラジカル重合で消費されず、塗膜中に残留する光重合開始剤をより少なくできることから、環境対応型インキとして活用できるものと考えられる。

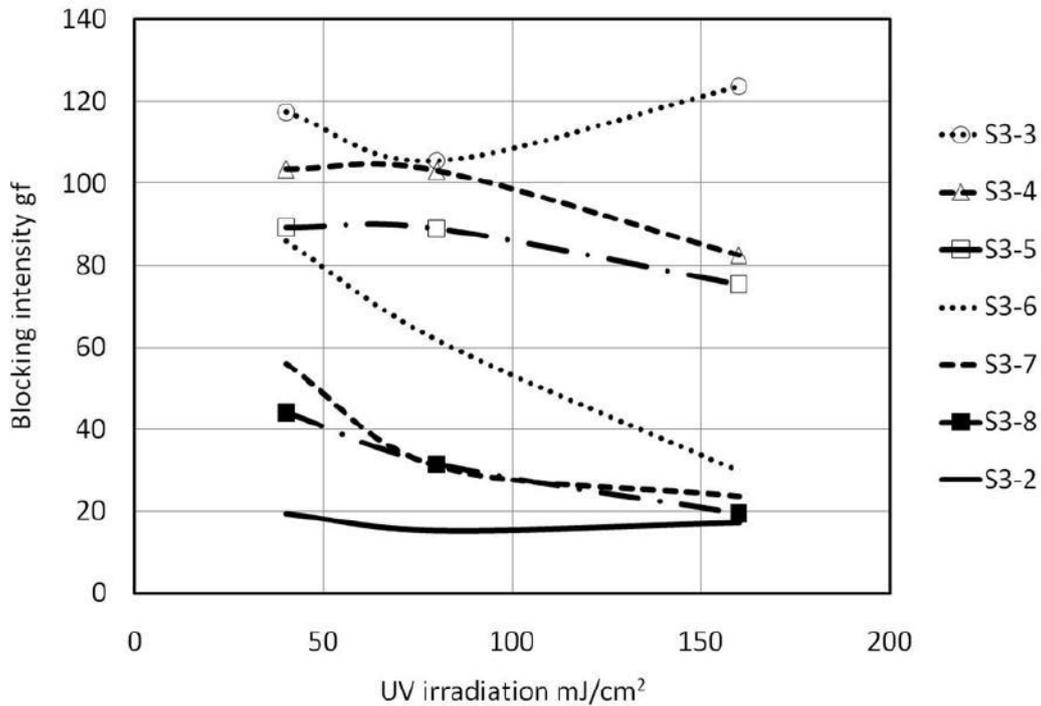


Fig. 11 Blocking intensity

3.6 印刷物へのインキの裏移り量

一般に顔料を多く含んだインキでは、インキの表面はUV硬化しても、UVが到達しにくい皮膜内部において硬化が不十分なため皮膜内部の未硬化物が表面に移行して、用紙の裏面に付着してインキの裏移りとなるメカニズムが考えられる。一方、Fig. 12に示すとおり、I-369 1.5%とポリシラン 1.0%を配合したインキを用いた印刷物 (S3-6) は、I-369のみを 2.5%配合したインキを用いた印刷物 (S3-2) よりもインキの裏移り量が少なかった。おそらく、ポリシランとI-369を併用することで、分子量増加や架橋構造の形成が助長し硬化していないインキ (ワニス) が、毛細管現象によって用紙の裏面に転移して用紙内部へ浸透するメカニズムが抑制されたのではないかと考えられる。従ってインキが裏移りしにくい皮膜を形成した可能性が示唆され、ポリシランをUVインキに利用することの有用性が示されたものと考えられる。

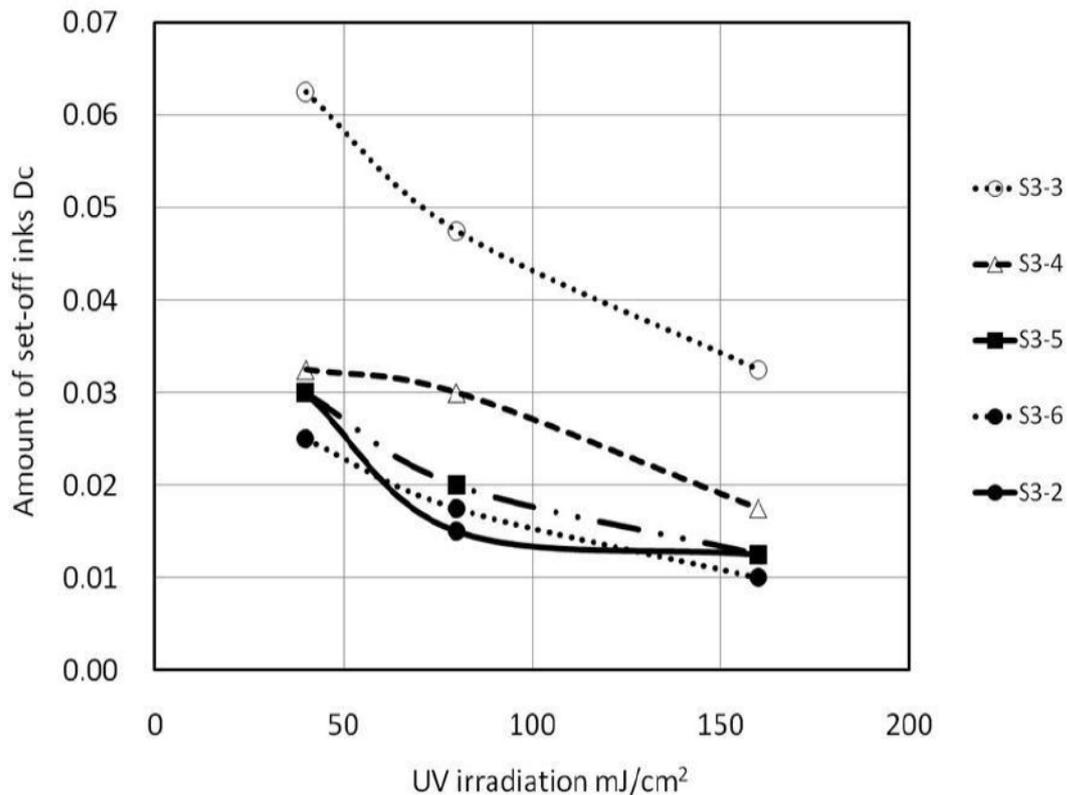


Fig. 12 Set-off of ink to printed matter

さらに、ポリシランを配合した印刷物のインキの裏移り量（横軸）、印刷物のブロッキング強度（縦軸）をプロットした結果を Fig. 13 に示す。インキの裏移り量が 0.02 以下では、印刷物のブロッキング強度との相関性が乏しかった。すなわち、印刷物のブロッキング強度が 20 gf 以上でも、インキの裏移り量が少ないことが分かった。I-369 のみを用いた UV インキによる印刷物（S3-2）は、UV 照射量が 40 mJ/cm² でも印刷物のブロッキング強度はポリシランと I-369 を併用した UV インキによる印刷物（S3-7、S3-8）と比べ、Fig. 11 に示すように、印刷物のブロッキング強度が低い。インキの裏移り量は Fig. 12 に示すように、UV 照射量を 80 mJ/cm² 及び 160 mJ/cm² に増量しても著しく減少することにはなかった。一方、ポリシラン 1.0% と I-369 を 2.0% 以上加えた UV インキを用いて、UV を 160 mJ/cm² 程度照射すると、I-369 のみを用いた UV インキによる印刷物よりもインキの裏移り量が少なかった。これは、粘弾性測定装置を用いたワニスの UV 硬化性（Fig. 8）や、引張試験で得られた UV 硬化物の破断強度と伸び率（Fig. 10）から勘案すると、ポリシランと I-369 との併用系による印刷物の表面硬化性と表面離型性向上を示唆できる知見ではないかと考えられる。

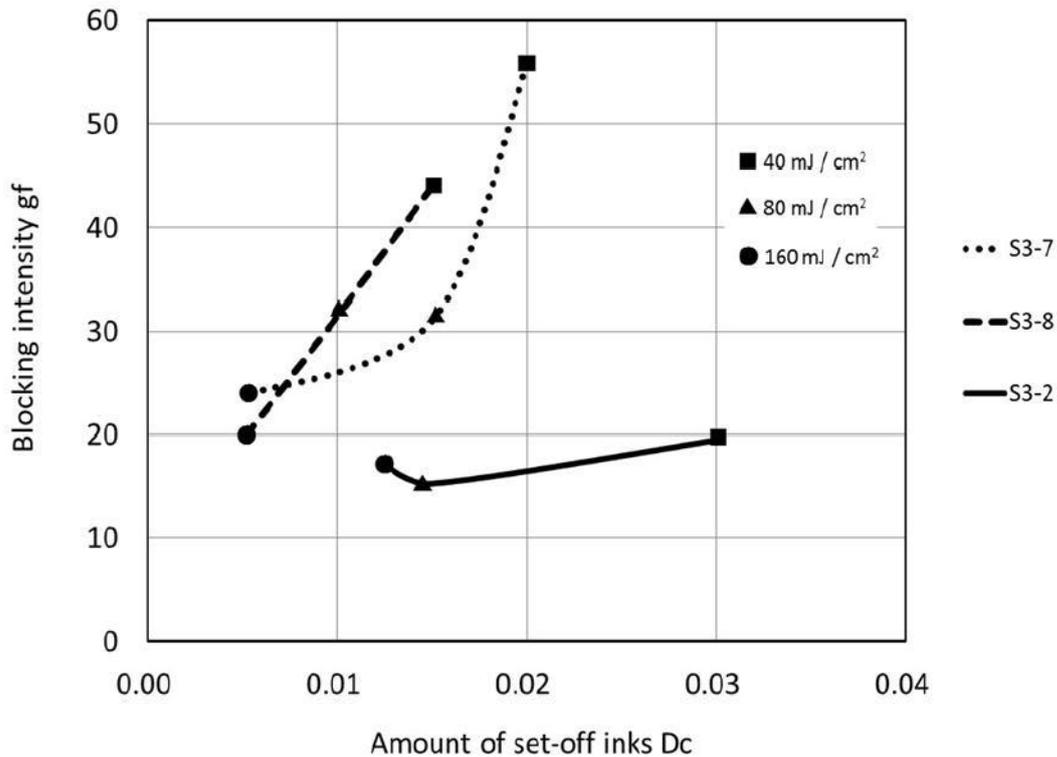


Fig. 13 Addition of polysilanes to UV-curing inks brought blocking intensity of printed matter and amount of set-off inks

3.7 インキの密着性

印刷物のテープ剥離試験を行った結果を Fig. 14-16 に示す。UV を照射していないポリシラン又は I-369 を用いた印刷物をテープ剥離すると、インキが未硬化なこともあり、テープにインキが付着したことで、著しく印刷物からインキが剥がれた。

ポリシランを用いた赤色、青色又は黄色顔料による印刷物に UV を 80 mJ/cm² 以上照射すると、I-369 を用いた印刷物よりもテープ剥離に対してインキ剥がれが強くなることが分かった。これは、I-369 を用いた印刷物に UV を 80 mJ/cm² 以上照射すると、インキの皮膜がもろくなるため、インキが剥がれやすいものと考えられる。すなわち、ポリシランを UV インキに用いると、インキの密着性が向上するとともに、過剰な UV 照射によって、インキ皮膜が脆弱になることが抑制され、インキ皮膜の柔軟性を保持しているものと考えられる。

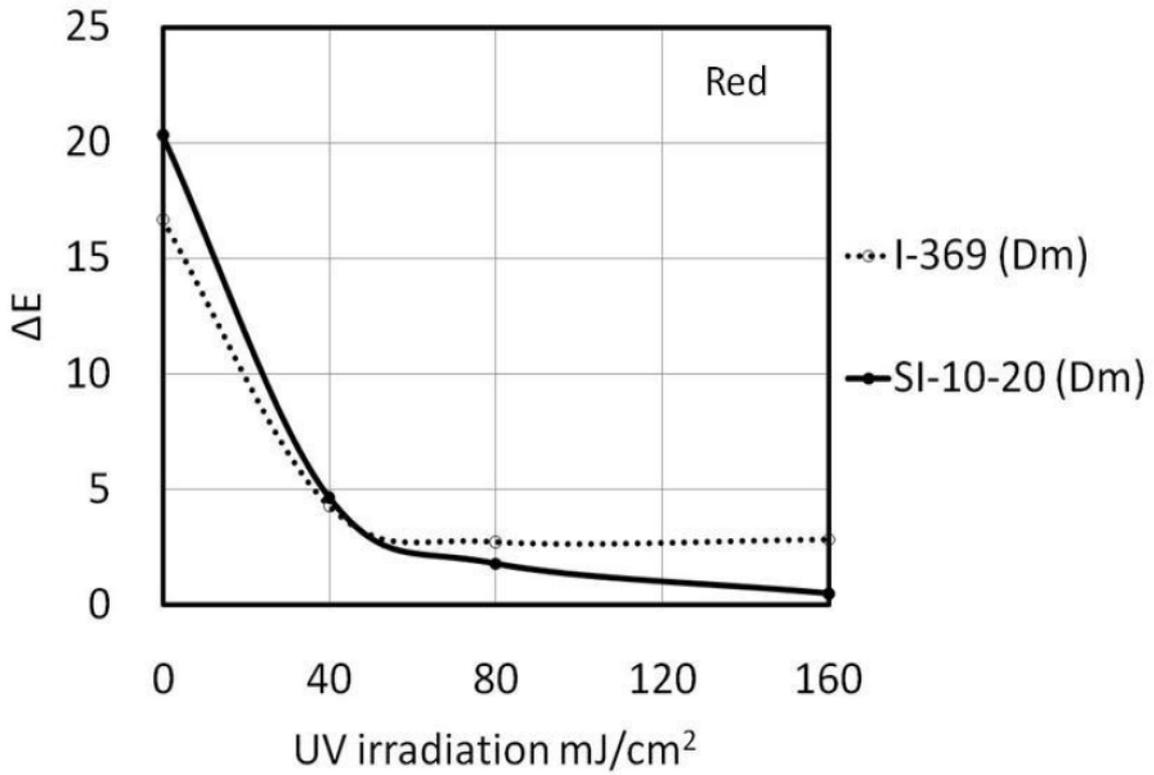


Fig. 14 Printed matter by peeing test of adhesive tape

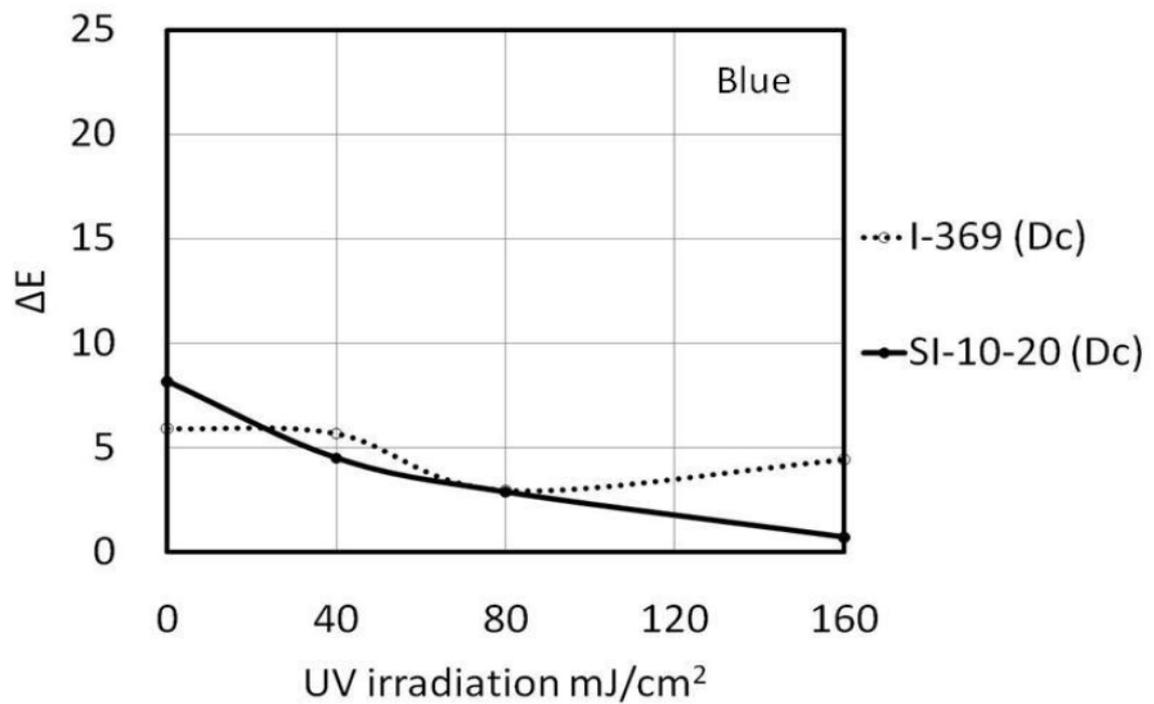


Fig. 15 Printed matter by peeing test of adhesive tape

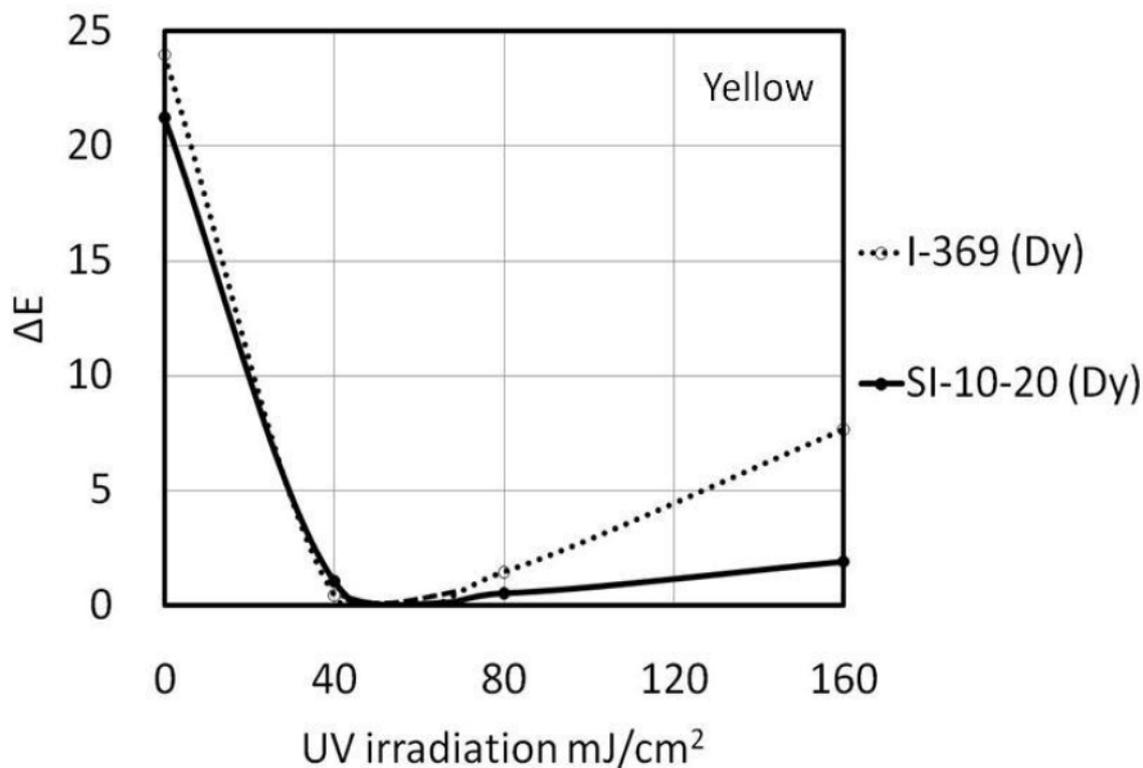


Fig. 16 Printed matter by peeing test of adhesive tape

4. 結論

ポリシランを光重合開始剤の代替材料として UV インキへの適用可否を検討した結果、印刷物のブロッキング強度が低減でき、かつインキの裏移り量が少ない印刷物が得られるとともに、インキの密着性が向上する知見を得た。また、本研究は特異的な電子・光学特性を有するポリシランを UV インキに利用するために、ポリシラン類の物性を評価した。

文献

- 1) ラドテック研究会、UV・EB 硬化技術の最新応用展開、シーエムシー出版(2014)
- 2) ラドテック研究会、UV・EB 硬化技術Ⅴ、シーエムシー出版(2011)
- 3) 東レリサーチセンター、ポリシラン類の合成と応用の新展開(1996)
- 4) 吉良満夫、玉尾皓平、現代ケイ素化学、化学同人(2013)
- 5) 玉尾皓平、有機ケイ素化学の応用展開 機能性物質のためのニューシーズ、シーエムシー出版(2010)

- 6) 角岡正弘、化学工業日報、新展開が期待されるUV硬化技術の動向(2010. 3. 16)
- 7) 野依良治、大学院講義 有機化学 I、東京化学同人(1999)
- 8) 特許出願公開番号、特開 2008-223014
- 9) 特許出願公開番号、特開 2008-239958
- 10) 特許出願公開番号、特開平 9-291216
- 11) 福浦朝生、草木里一郎、酸化重合を併用した厚膜用 UV インキの硬化反応、日本印刷学会誌、第 26 巻第 2 号(1989)
- 12) シリコン大全、日刊工業新聞社(2016)

第三章 ポリシラン変性アルキド樹脂に関する研究

3.1 緒言

プラスチックは、化学的に安定であるために多くの分野で使用されてきた。しかしその反面、大量のプラスチックがゴミとして排出され、環境に対する影響を無視できない状況になっている¹⁾。そのため近年では、植物由来の原料の利用や、生分解性高分子材料の研究が盛んに行われている²⁾。植物由来の原料を用いた生分解性ポリマーは、高い分解性と透明性を有しているポリ乳酸をはじめ脂肪族ポリエステルが多い。そのため、従来の石油由来の高分子材料と比べると、耐熱性が劣り、また固くて脆い性状のため適用用途が限定されている。そこで、硬度、付着性、耐薬品性、耐候性等に優れた性能を有するシリコン化合物^{3, 4)}を利用したレジン（ワニス）が注目されている。シロキサン結合（Si-O-Si）をもつポリシロキサンをブレンドしたもの、あるいはアクリル樹脂やアルキド樹脂⁵⁻⁷⁾などのアルコール性水酸基とシラノール（Si-OH）やアルコキシ基（Si-OR）などを有するシリコンと共縮合反応させて得られるシリコン樹脂⁸⁻¹⁵⁾は耐候性、耐熱性及び耐水性に優れる。

本論文では、アルキド樹脂のエステル交換反応や重縮合反応に Si-Si 結合を主鎖に有するポリシラン¹⁶⁻¹⁹⁾を用いる検討を行った。Fig. 1 に示すように、ポリシランは加熱下または光照射すると、シララジカルが生成され、C=C 二重結合を有するモノマーへアタックすると、モノマーラジカルが生成し、これが連鎖的に反応することで、ポリマーになる可能性がある²⁰⁾。

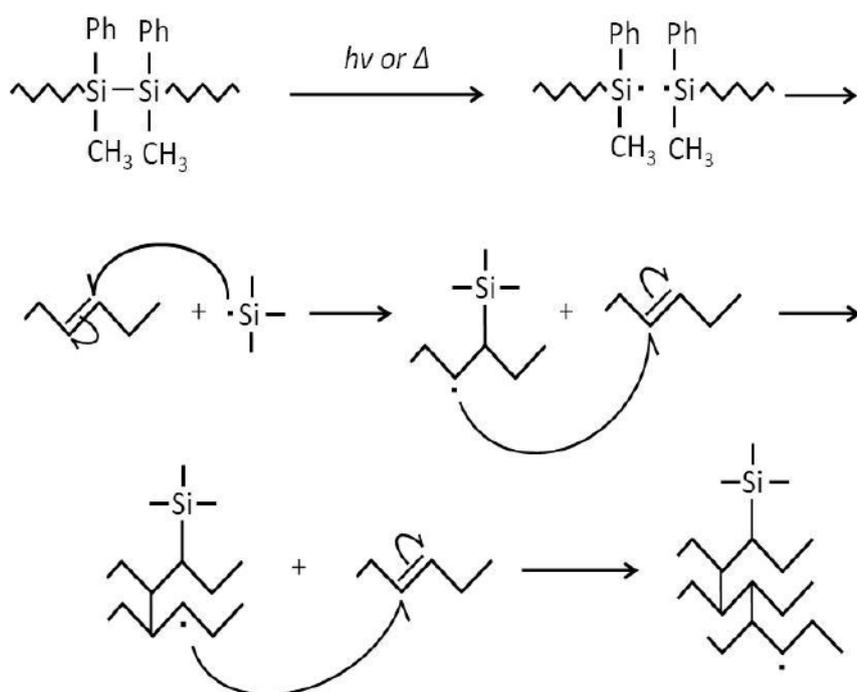


Fig. 1 Reaction formula of a silyl radical with alkenes

2. 実験

2.1 材料

脂肪酸は Fig. 2-1 に示す亜麻仁油（東新油脂製）を用いた。多価アルコールはグリセリン（和光純薬工業製）、アルカリ触媒は水酸化リチウム一水和物（国産化学製）、酸無水物はヘキサヒドロ無水フタル酸としてリカシット HH（新日本理化製）、構造が異なる3種類のポリシランは Fig. 2-2 に示す大阪ガスケミカル製のメチルフェニルシリレン系ポリシラン（オグソール SI-10-10[高分子量]、SI-10-20[低分子量]）及びデカフェニルシクロペンタシラン（オグソール SI-30-10）を用いた。染料は、合成樹脂や油脂等の着色に用いる油性染料（有本化学工業製 Oil Black DA-411 [化学式： $C_{29}H_{24}N_6$ 、外観：黒色粉末]）を用いた。

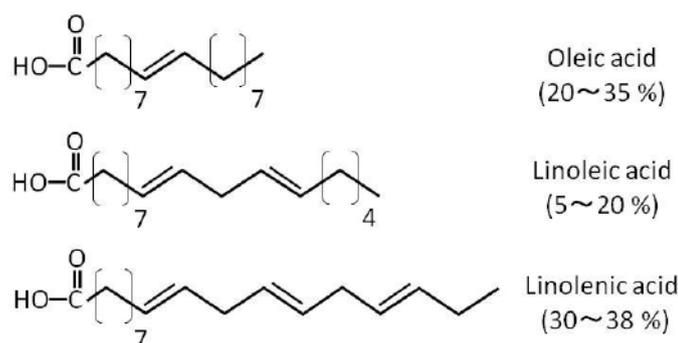


Fig. 2-1 Main components of linseed oil

Table 1 Polysilanes modified alkyd resins

Sample	Formula wt%					
	Step1				Step2	
	Linseed oil (Inside)	Glycerin (Inside)	Lithium hydroxide (Outside)	Polysilane (Outside)	Hexa hydro phthalic anhydride (Outside)	Polysilane (Outside)
W1	82.5	17.5	3×10^{-4}		0.4	
V1-1	82.5	17.5	3×10^{-4}	0.5 ^{a)}	0.4	
V1-2	82.5	17.5	3×10^{-4}	0.5 ^{b)}	0.4	
V2-1	82.5	17.5	3×10^{-4}	0.5 ^{c)}	0.4	
V2-2	82.5	17.5	3×10^{-4}	2.0 ^{c)}	0.4	
V2-3	82.5	17.5	3×10^{-4}	5.0 ^{c)}	0.4	
V2-4	82.5	17.5	3×10^{-4}	10.0 ^{c)}	0.4	
V3-1	82.5	17.5	3×10^{-4}		0.4	0.5 ^{c)}
V3-2	82.5	17.5	3×10^{-4}		0.4	2.0 ^{c)}
V3-3	82.5	17.5	3×10^{-4}		0.4	5.0 ^{c)}
V3-4	82.5	17.5	3×10^{-4}		0.4	10.0 ^{c)}

Note a) SI-30-10, b) SI-10-20, c) SI-10-10

2.2 ポリシラン変性アルキド樹脂の合成

Fig. 3-1 は Step 1 (エステル交換反応) にポリシランを加えた方法であり、生成したシリルラジカルが分子内で結合することが予想される。一方、Fig. 3-2 は Step 2 (重縮合反応) にポリシランを加えた方法であり、分子間で生成したシリルラジカルが結合することが予想される。組成は、Table 1 に示すとおり、W1 は比較用、V1-1、V1-2 及び V2-1 は、Step 1 の全量に対して構造が異なる 3 種類のポリシランを外割で 0.5 wt% 加えた組成、V2-2、V2-3 及び V2-4 は Step 1 の全量に対してポリシラン (SI-10-10) を外割で 2.0、5.0 及び 10 wt% 加えた組成、V3-1、V3-2、V3-3 及び V3-4 は、Step1 の全量に対して Step2 にポリシラン (SI-10-10) 外割で 0.5、2.0、5.0 及び 10 wt% 加えた組成である。

また、アルキド樹脂に含有するポリシランの配合率が 0.05、0.1、0.2 及び 0.3 wt% に調整するため W1 と V1-2 を混合してワニスを作製した。同様にアルキド樹脂に含有するポリシランの配合率が W1 と V2-1 を混合して 0.05、0.1、0.2 及び 0.3 wt% に調整したワニス、W1 と V2-2 を混合してアルキド樹脂に含有するポリシランの配合率が 0.08、0.25、0.42 及び 0.75 wt% に調整したワニスを作製した。以下に、各 Step の詳細を示す。

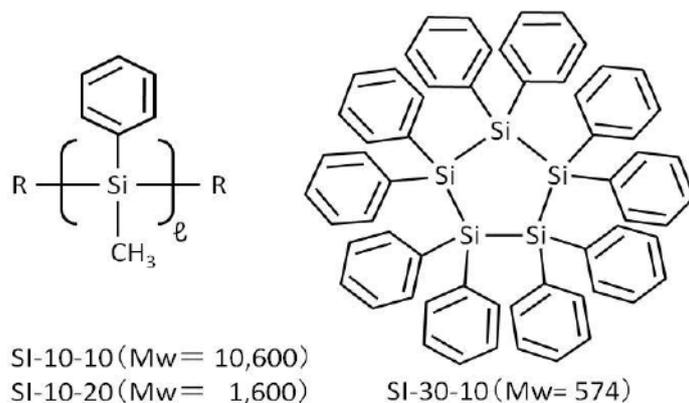


Fig. 2-2 Structures of polysilanes

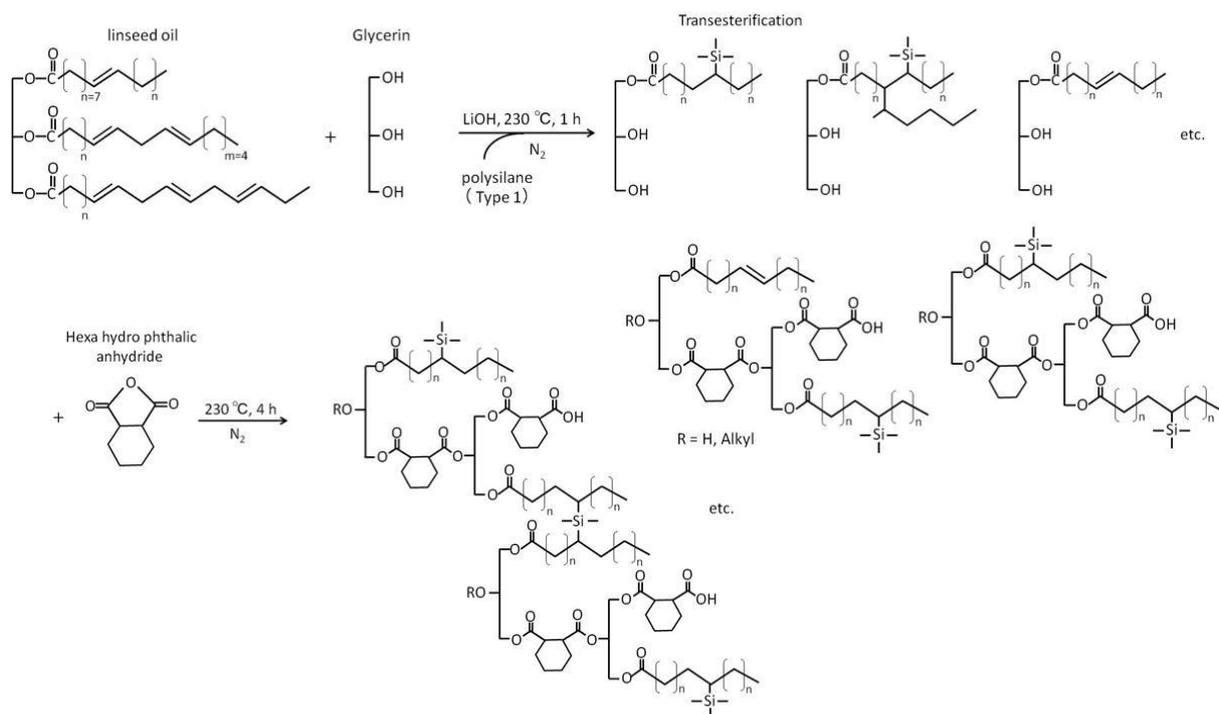


Fig. 3-1 Possible reaction pathways for the formation of the resins (Step 1)

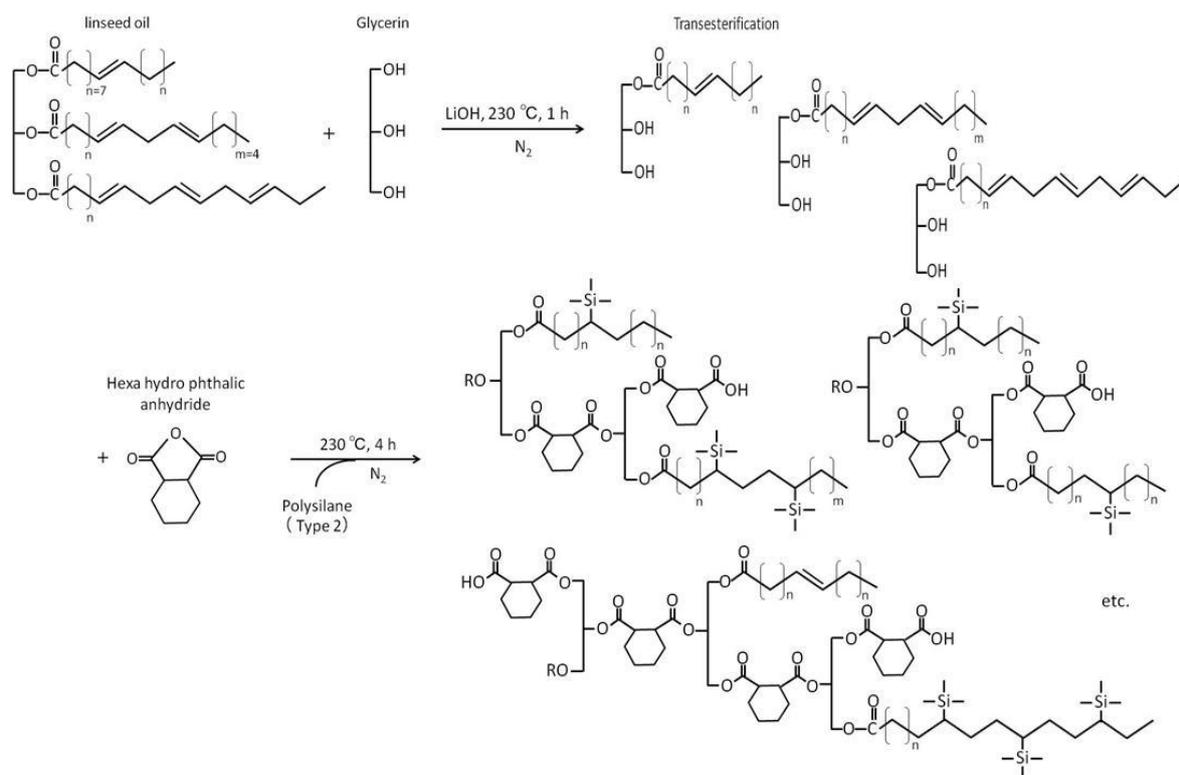


Fig. 3-2 Possible reaction pathways for the formation of the resins (Step 2)

2.2.1 エステル交換反応

1 L の四ツ口丸底セパラブルフラスコを用いて、亜麻仁油、グリセリンに触媒として水酸化リチウム一水和物を加え、窒素を 0.1 L/min 流しながらマントルヒータを利用して 230 °C で 1 時間加熱を行いエステル交換物を得た。

2.2.2 重縮合反応

エステル交換物に対して、酸無水物を加え、窒素を 0.1 L/min 流しながらマントルヒータを利用して 230 °C で 4 時間加熱を行い、重縮合反応物を得た。

2.3 合成物の物性

2.3.1 レオロジー特性

粘弾性測定装置 (Anton Paar 製 MCR302) を使用して、コーンプレート型回転センサのギャップは 50 μm 、回転速度 0~0.5 mm/s (せん断速度[横軸] 0~10/s) に対するせん断応力[縦軸]からなるフローカーブの図を求め、Bingham 式を用いて、 y 切片から降伏値、傾きから粘度を算出した、

2.3.2 酸価

JIS K2501 に基づき、試料 1 g 中に含まれている酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウム (0.1N 和光純薬工業製) のミリグラム (mg) 数から算出した。

2.3.3 接触角

合成したアルキド樹脂 (99 wt%) に対して金属ドライヤを 1 wt% 加えインキへらを用いて混練した後、ガラス板上に 100 μm の厚さで塗布した。乾燥後、接触角計 (協和界面科学製 SA-301) を使用して、蒸留水を用いた液滴法により接触角を測定した。

2.3.4 分子量分布測定 (GPC)

日本ウォーターズ製の Alliance システム GPC システムを使用し、測定流量は、高速液体クロマトグラフ用テトラヒドロフラン (和光純薬工業製) を 1 ml/min、測定温度は 40 °C、検出は示差屈折検出器、検量線は、ポリスチレン標準試料物質 (東ソー製) を用いて、ポリシラン変性アルキド樹脂の分子量分布を推定した。

2.3.5 赤外吸収スペクトル測定 (FT-IR)

Varian 製の 660-IR を用いて、積算回数は 64 回、波数分解能は 8 cm^{-1} 、ATR 法にてポリシラン変性アルキド樹脂の赤外吸収スペクトルを測定した。

2.3.6 核磁気共鳴吸収スペクトル測定 (NMR)

Bruker 製の DRX500 を用いて、アルキド樹脂 20~30 mg に対して、基準物質トリメチルシラン (TMS) を含有した溶媒を 0.4 ml を加えて、積算時間は約 50 秒行い、 ^1H - ^{29}Si -二次元 NMR を測定した。

2.4 印刷物の評価

2.4.1 印刷物の作製

合成したアルキド樹脂 (80 wt%) に対して、油溶性染料を 20 wt% を配合し、フー

バーマラー（東洋精機製作所製）を使用して混練した。混練物（99 wt%）に対して金属ドライヤを1 wt%加えた後、印刷適性試験機（熊谷理機工業製 KKK 万能印刷試験機）を使用して、上質紙（王子製紙製 OK 上質紙 坪量 81.4 g/m² 紙厚 95 μm）に、インキ膜厚が1 μm 程度の印刷物を作製した。

2.4.2 耐光性試験

スーパーキセノンフェードメータ（スガ試験機 SX75）を使用して、温度は63 °C、湿度は50 %RH、照射強度は180 W/m² 及び照射時間は2~10 時間行った。

2.4.3 色相及び色差測定

GretagMacbeth 分光光度計（グレッタ製 SpectroEye）を使用して、印刷物の色相（L*、a*、b*）を測定し、印刷物の光退色による色差（ ΔE ）を算出した。

3. 結果及び考察

3.1 アルキド樹脂の物性

Step1 にポリシラン SI-10-10 を添加したアルキド樹脂 V2-1、V2-2、V2-3 及び V2-4、並びに Step2 にポリシラン SI-10-10 を添加したアルキド樹脂 V3-1、V3-2、V3-3 及び V3-4 のレオロジー特性を Fig. 4-1、4-2 に示す。その結果、Step 1 及び Step 2 へのポリシランの添加量が増えると、アルキド樹脂の粘度が増した。

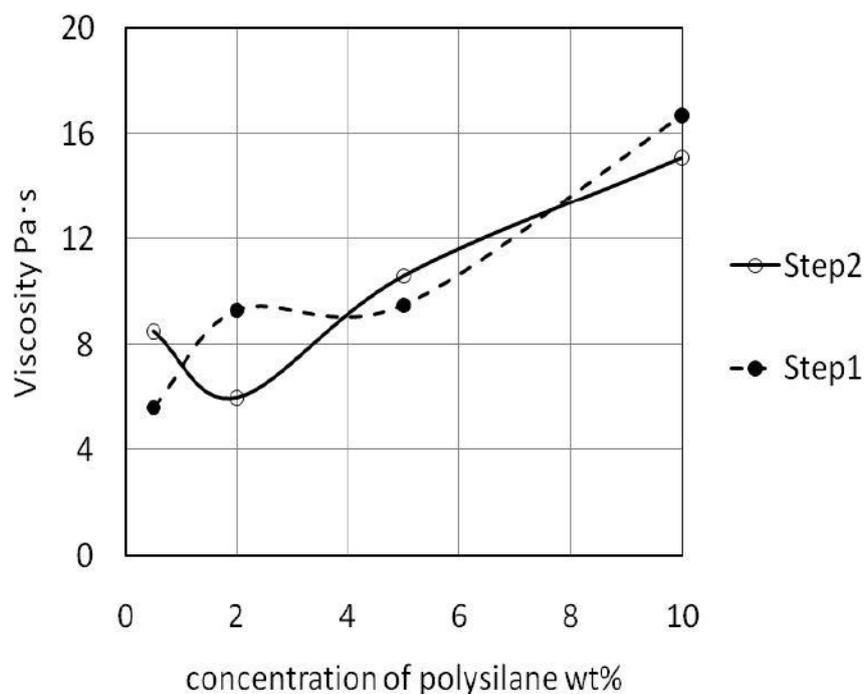


Fig. 4-1 Rheological characteristic of polysilanes modified alkyd resins (viscosity)

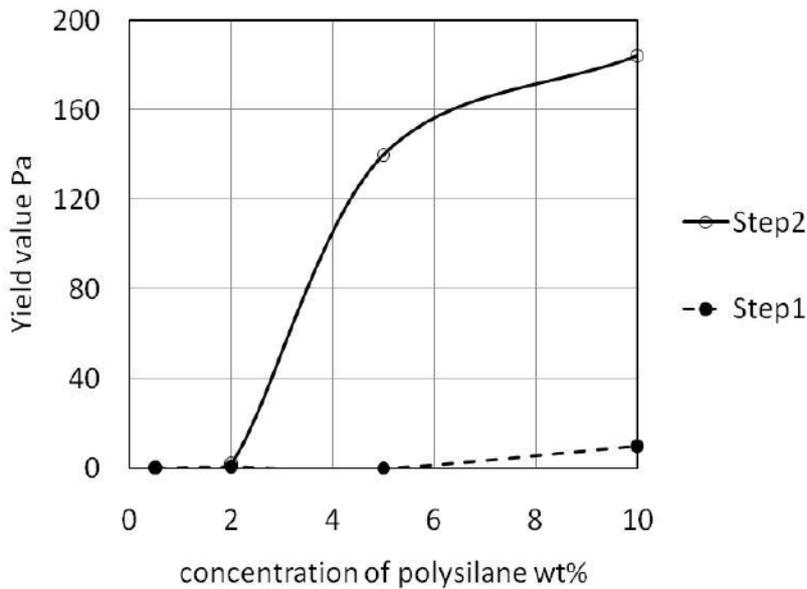


Fig. 4-2 Rheological characteristic of polysilanes modified alkyd resins (yield value)

また、Step 1 にポリシランを 5.0 wt%以上加えると、降伏価が僅かに高くなった。一方、Step 2 においては、ポリシランを 2.0 wt%以上加えると、著しく降伏価が高くなった。これは、重縮合反応でポリシランを添加する方が分子間で生成したシリルラジカルが結合をしやすいこと、より嵩高い合成物ができやすいものと考えられる。これにより、合成物は構造粘性を示すものと推測され、ポリシラン添加がアルキド樹脂のレオロジー特性に影響及ぼすことが示唆された。よって、Step 2 において新たな結合が形成された可能性が考えられる。

例えば、ポリシランの Si-Si 結合の切断によるシリルラジカルの生成により、Fig. 2-1 に示す脂肪酸の不飽和二重結合への付加反応が起きた可能性が考えられる。ポリシランを Step 1 あるいは Step 2 で加える場合では明らかに異なる挙動を示す。

一方、ポリシランを添加することによるアルキド樹脂の酸価及び接触角への影響を調査した結果、Table 2 に示すとおり、ほとんど変わらないことを確認した。

3.2 分子量分布測定

アルキド樹脂の重量平均分子量分布を測定した結果を Fig. 5 に示す。Step 1 及び Step 2 に加えるポリシラン SI-10-10 の添加量が多くなると、分子量の増加がみられた。また、Step 2 よりも Step 1 の分子量の方が大きかった。これは、脂肪酸の不飽和二重結合への付加反応が起き、分子内にポリシランがより導入され、より多くの新たな高分子成分が生成したものと推定された。そこで、分散度を算出した結果を Fig. 6 に示す。Step 1 及び Step 2 に加えるポリシラン SI-10-10 の添加量が多くなると、分散度が小さくなり、ポリシランを Step 1 あるいは Step 2 で加える場合では明らかに異なる挙動を示した。

Table 2 Acid value and angle of contact of alkyd resin

Sample	Acid value (mgKOH/g)	angle of contact (°)
W1	9.4	74.4
V1-1	9.2	75.8
V1-2	13.7	75.5
V2-1	9.4	78.4
V2-2	10.1	69.7
V2-3	9.4	71.2
V2-4	9.3	71.2
V3-1	9.5	72.3
V3-2	10.3	70.4
V3-3	10.0	73.4
V3-4	9.3	69.2

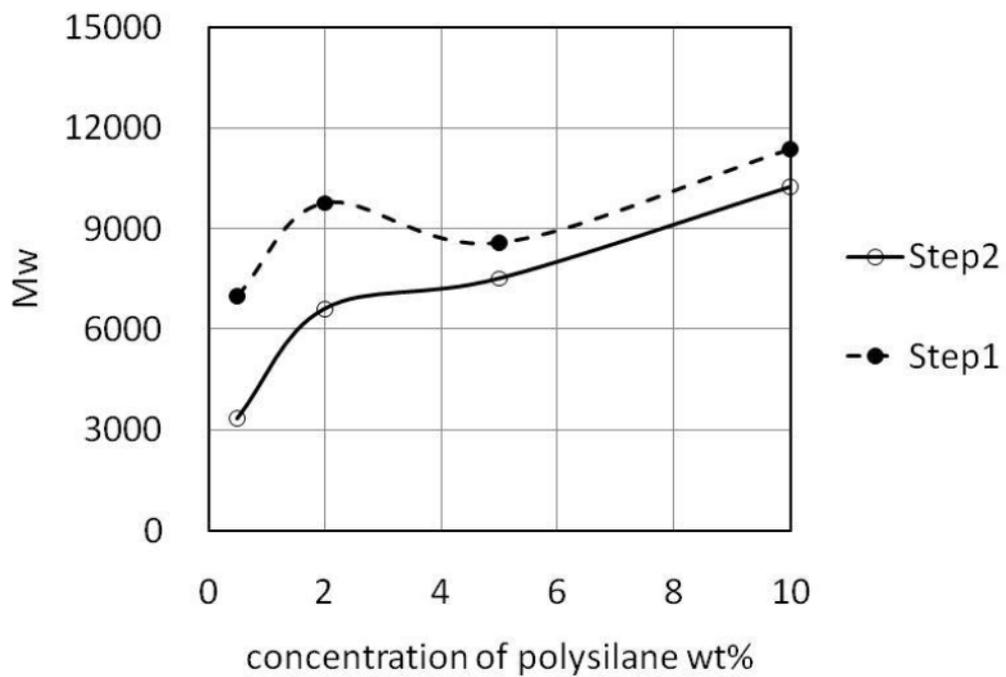


Fig. 5 Change of molecular weight of alkyd resin (Weight-average molecular weight)

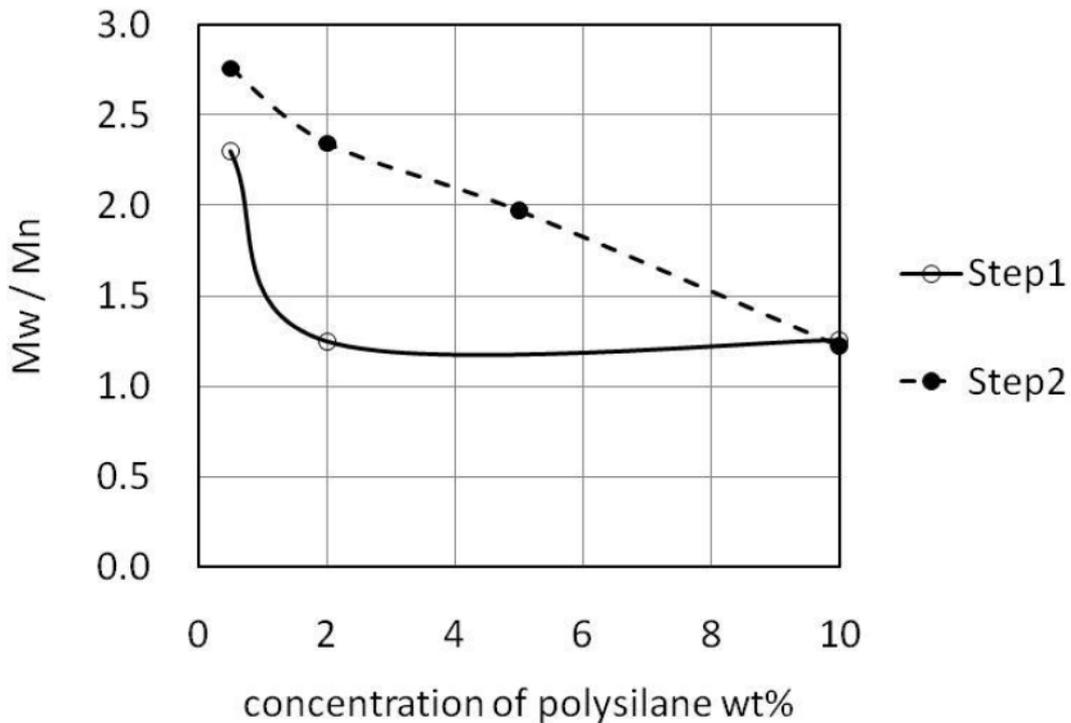


Fig. 6 Change of molecular weight of alkyd resin (Degree of dispersion)

3.3 赤外吸収スペクトル測定

ケイ素は酸素と結合しやすいことから、FT-IR スペクトルを測定して確認した結果、Si-O-Si 結合 ($1100\sim 1000\text{ cm}^{-1}$) 及び Si-OH 結合 ($3700\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 、及び $1000\sim 900\text{ cm}^{-1}$) に由来する吸収は確認できなかった。すなわち、ポリシランの加熱を窒素置換下で行ったことで、Si-O-Si 結合及び Si-OH 結合が形成されなかった可能性が考えられる。

3.4 核磁気共鳴吸収スペクトル測定

^1H - ^{29}Si -二次元 NMR を測定した結果を Fig. 7 に示す。アルキド樹脂 W1 と比べ、ポリシラン ($^{29}\text{Si} = -39.40, -38.23, -21.06\text{ ppm}$) を加えたアルキド樹脂である水準 V2-3 及び V3-3 は、僅かながらもポリシラン由来と考えられる -21.06 ppm 付近でのピークが見受けられた。また、V2-3 (エステル交換反応) 又は V3-3 (重縮合反応) に加えたポリシランはともに $5\text{ wt}\%$ だったが、V3-3 は V2-3 よりも -21.06 ppm 付近スペクトルが小さかった。これは、ポリシランを重縮合反応に加えたことでアルキド樹脂の重合度が増し、溶媒に対するアルキド樹脂の溶解性が低下したため、 -21.06 ppm 付近のスペクトルが小さくなった可能性が考えられる。さらに、シロキサン結合 (Si-O-Si) の生成を確認するには至らなかった。

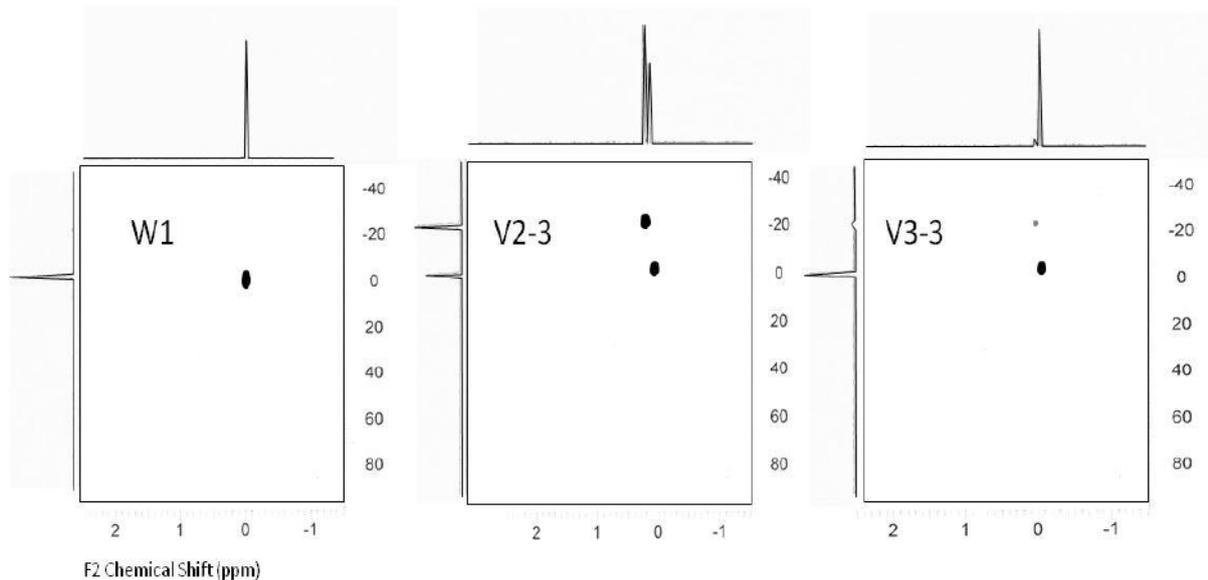


Fig. 7 ^1H - ^{29}Si 2D-NMR spectra of alkyd resin

3.5 印刷物の耐光性

3.5.1 エステル交換反応に加えたポリシランの種類の違いによる影響

スーパーキセノンフェードメータを使用して、印刷物を 2 時間暴露（積算放射量は約 $1,300 \text{ kJ/m}^2$ ）した結果を Fig. 8 に示す。ポリシランを Step 1 に 0.5 wt% 添加した V2-1、V1-1 及び V1-2 の色差 (ΔE) は、ポリシランを加えていないアルキド樹脂 (W1) よりも僅かながら小さかった。その中でも V1-2 が最も色差が小さくて光退色が少なかった。これは、ポリシランの分子構造に依存しているものと考えている。森川らが研究した UV 硬化型インキへ利用のためのポリシラン類の物性評価²⁰⁾による知見では、直鎖状で低分子量のポリシランの方が熱や光による反応性が高かった。すなわち、分子構造が異なるポリシランを用いた場合、UV 硬化性と印刷物の耐光性との関連性が示唆される。

当初の予想では、直鎖状で高分子量のポリシラン V2-1 の方が Si-Si 結合を有する主鎖をアルキド樹脂の分子内に多く導入でき、大気中で光による暴露試験を行うことで、Si-Si 結合が切れて酸素と結合し、シロキサン結合 (Si-O-Si) が印刷皮膜に形成され、印刷物の耐光性が向上することを想定していた。

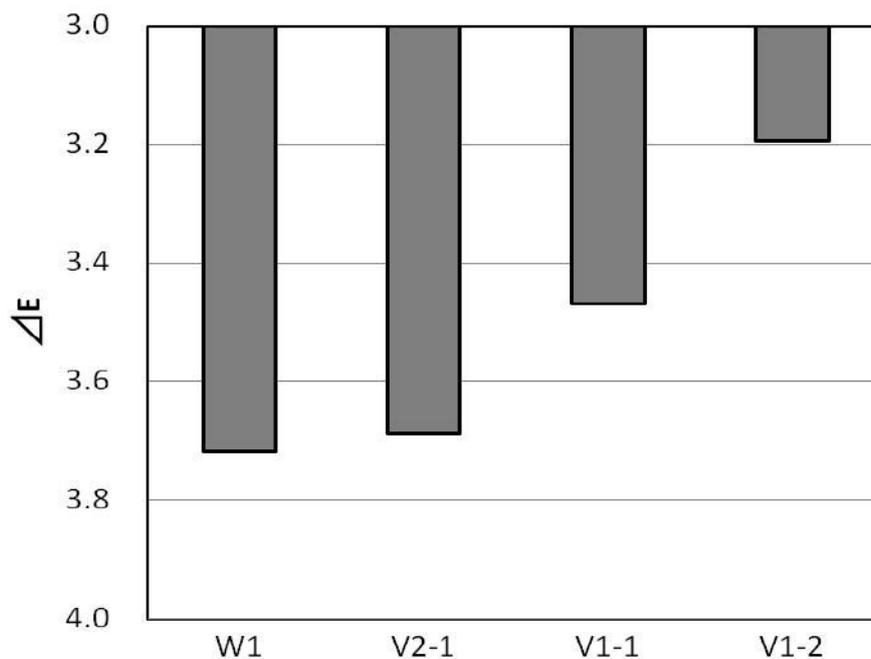


Fig. 8 Light resistance test (2 hours exposure, samples: W1, V2-1, V1-1, V1-2)

しかし、今回の印刷物の耐光性試験結果から考えると、シロキサン結合以外の反応が起きた可能性が考えられたが、その反応を特定するには至らなかった。

3.5.2 エステル交換反応へ加えたポリシランの種類と添加量の影響

(1) ポリシランの配合量が0.8 wt%以下の場合

エステル交換反応に種類が異なるポリシランを0.5 wt%加えたアルキド樹脂を用いて、ポリシランの種類の違いが印刷物の耐光性へ及ぼす影響があることを Fig. 8 に示した。これにより、少量のポリシラン添加 (0.5 wt%前後) でも印刷物の耐光性が向上する可能性が考えられる。そこで、Step 1 に加えるポリシラン SI-10-10 (V2-1 及び V2-2) や SI-10-20 を用いて合成したアルキド樹脂について、ポリシランを混合していないアルキド樹脂 (W1) との混合ワニスを用いた印刷物の2時間暴露した検証実験の結果を Fig. 9-1 に示す。

ポリシラン SI-10-10 及び SI-10-20 を加えて合成したアルキド樹脂を用いると、Step 1 へのポリシランの添加量が0.5 wt%程度になると印刷物の耐光性が向上することが認められた。ただし、Fig. 8 に示した (第1回目) W1 の色差は3.7 に対して、Fig. 9-1 に示した検証実験 (第2回目) での W1 の色差は5.9 だった。すなわち、ポリシランを加えていないアルキド樹脂 (比較用) の色差は3.7~5.9 の範囲を基準して考えると、2回実験を行ってもアルキド樹脂にポリシランを0.5 wt%程度加えると印刷物の耐光性が向上する結果は変わらないことが確認できた。

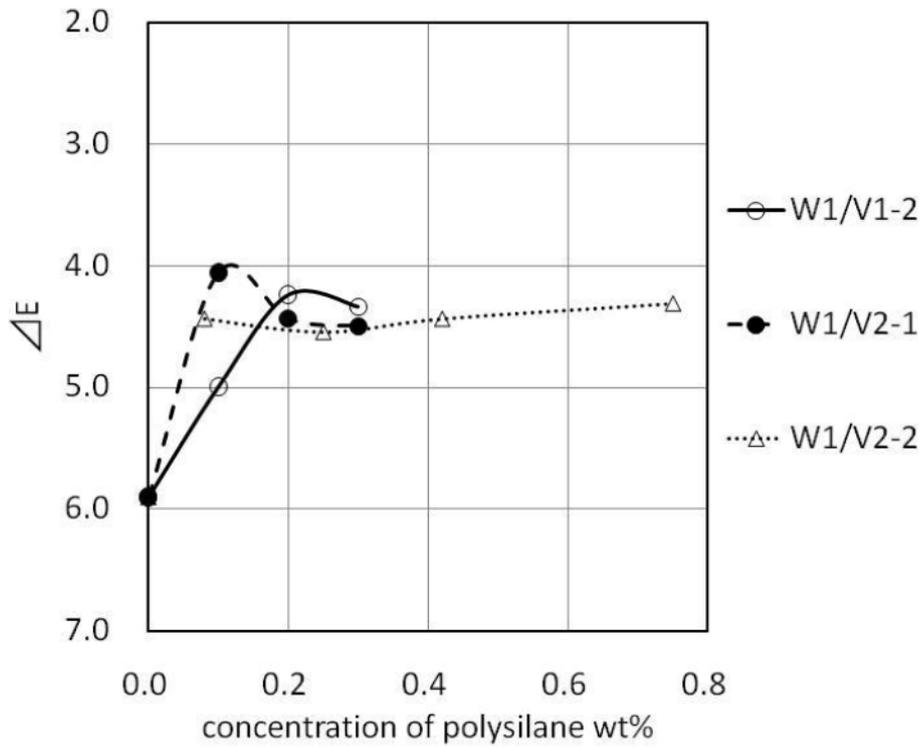


Fig.9-1 Light resistance test (2 hours exposure, quantity polysilane added)

(2) ポリシランの配合量が 0.5 wt% 以上の場合

次に、Step 1 及び Step 2 に加えるポリシラン SI-10-10 を 0.5 wt% 以上にしたアルキド樹脂を用いた印刷物を 2 時間暴露した結果を Fig. 9-2 に示す。

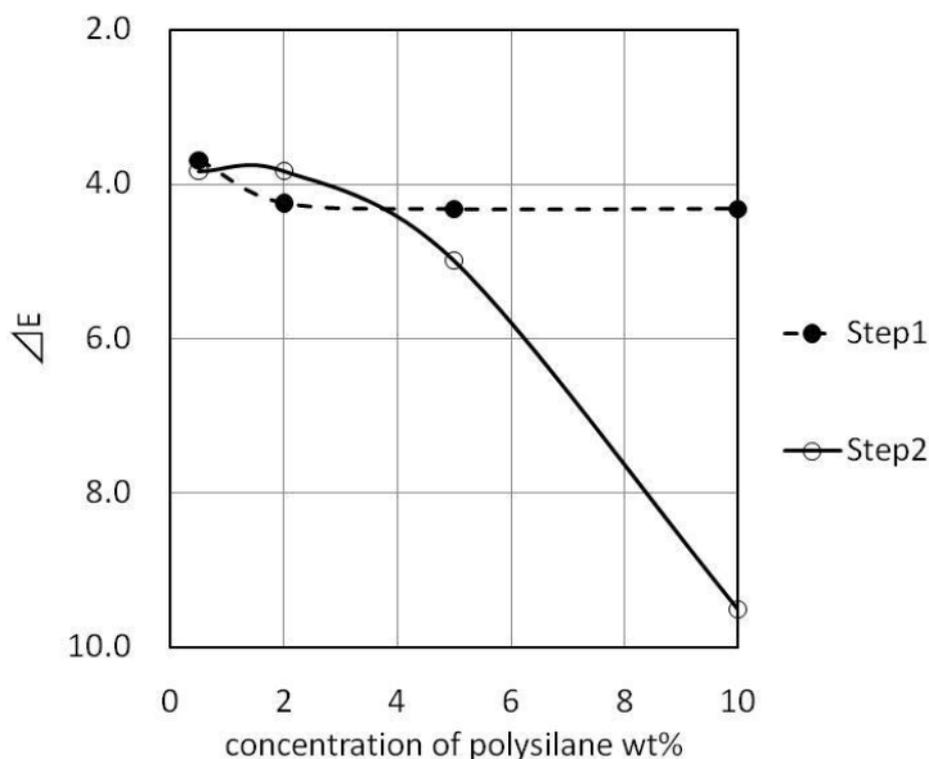


Fig.9-2 Light resistance test (2 hours exposure, quantity polysilane added)

Step 2 よりも Step 1 にポリシランを添加した方が、 ΔE が小さいことから耐光性が強いことを確認した。Step 1 にポリシランを 2.0 wt% 以上加えても、2 時間の暴露時間では、印刷物の耐光性は変わらなかった。一方、Step 2 にポリシランを 2.0 wt% 以上加えると、著しく印刷物の耐光性が低下した。Step 2 では添加したポリシランが多くなると、沈殿物や相分離はないが、亜麻色からやや白濁懸濁液体へと変化した。このことから、エステル交換反応や重縮合反応において、ポリシランが残存している可能性が考えられる。そのため、ポリシランの Si-Si 結合が光照射により開裂し、染料を破壊する反応が起きたと推測される。

また、Step 1 に加えたポリシランの種類の違いが及ぼす暴露時間と印刷物の耐光性の関係について調査した結果を Fig. 10 に示す。直鎖状で高分子量のポリシラン V2-1 よりも環状のポリシランを加えたアルキド樹脂 V1-1 が、暴露時間に伴う印刷物の光退色が少なかった。並びに、V1-1 よりも低分子量のポリシランを加えたアルキド樹脂 V1-2 が、より印刷物の光退色が少なかった。したがって、暴露時間が 2 時間から 6 時間になっても、印刷物の光退色の傾向は変わらなかった。これにより、アルキド樹脂の変性に用いるポリシランの種類によっても印刷物の耐光性に及ぼす影響があるものと示唆される。

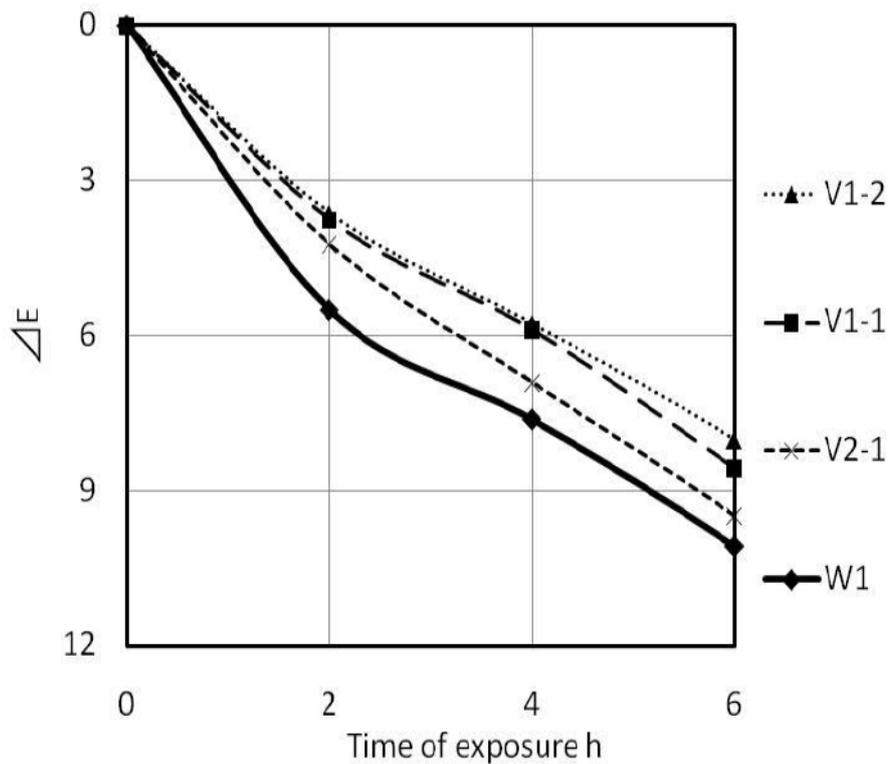


Fig. 10 Influence of exposure time on color difference

さらに、ポリシランの添加を Step 1 又は Step 2 に加えた違いを Fig. 11 に示す。暴露時間が長くなると、ポリシランを Step 2 に添加した V3-3 の方が耐光性の低下が著しかった。原因として、ポリシランを Step 1 よりも Step 2 に加える方が、ポリシランの Si-Si 結合が残りやすいものと考えられる。すなわち、印刷物の耐光性を改善するには、ポリシランの主鎖である Si-Si 結合をアルキド樹脂に残存させないことが極めて重要な要素の一つであるものと考えられる。

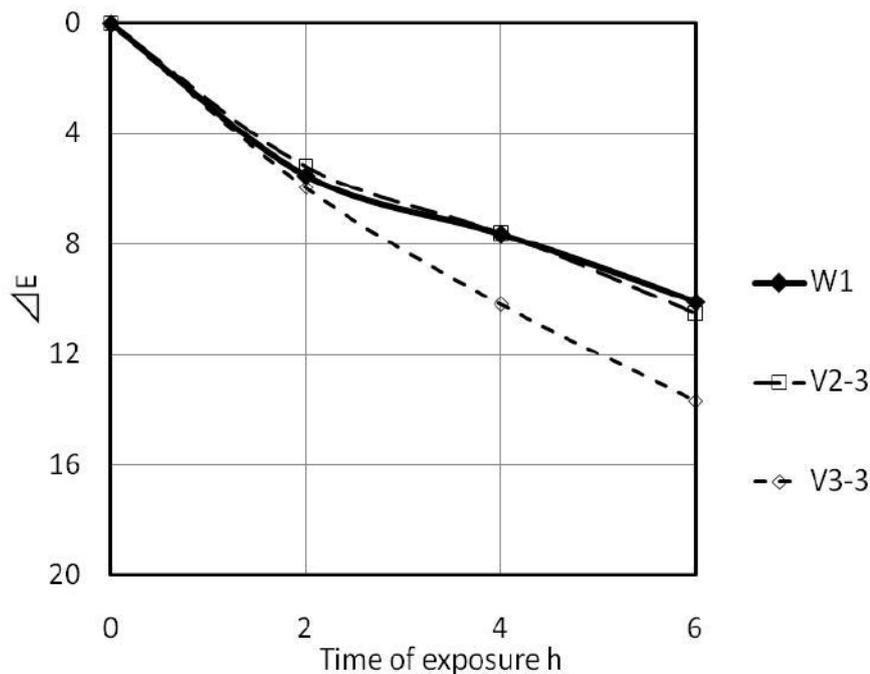


Fig. 11 Time of exposure and color difference
(influence of polysilane addition to Step 1 or Step 2)

また、Fig. 3-1 及び Fig. 3-2 に示した、ポリシラン添加により想定される異なったアルキド樹脂が生成されている可能性が高い。

4. 結論

植物由来原料を用いた機能性生分解性高分子材料の作製を目的とした、新規ポリシラン変性アルキド樹脂の合成を試みた。その結果、エステル交換物と酸無水物との重縮合反応にポリシランを加えると、粘度が高くなった。これは、ポリシランの主鎖である Si-Si 結合の分裂がおきた後、アルキド樹脂の不飽和二重結合にアタックしたことで、新たな結合がアルキド樹脂の分子骨格に生成された可能性がある。さらに、ポリシラン変性アルキド樹脂を用いた印刷物の耐光性を改善するには、ポリシランの主鎖である Si-Si 結合を多く残存させないことが極めて重要であるという知見が得られた。

文献

- 1) 足立吟也、岩倉千秋、馬場章夫、新しい工業化学、化学同人、第1版(2004)
- 2) 内田希、香西博明、高分子論文集、Vol. 72、No. 2(2015)

- 3) 白井伸佳、東海林章夫、松藤繁晴、色材、63(1990)
- 4) 松尾陽一、工業材料、Vol. 64、No. 4(2016)
- 5) 三原一幸、解説塗料学、理工出版社(1975)
- 6) 特開 2007-308658、大日本塗料株式会社
- 7) 亀岡弘、井上誠一、有機工業化学、裳華房(1999)
- 8) 中島 功、有我欣司、プラスチック材料講座[9] ケイ素樹脂、日刊工業新聞社(1970)
- 9) 北岡協三、塗料用合成樹脂入門、高分子刊行会(1974)
- 10) 三羽忠広、基礎 合成樹脂の化学、技報堂(1975)
- 11) J. R. Patterson、Ind. Eng. Chem.、39、1376、1947
- 12) A. R. Taat et al. Progress in Organic Coatings、84、89-96、2015
- 13) E. A. Murillo et al、Progress in Organic Coatings、72、292-298、2011
- 14) Ruby Chakraborty、J. Coat. Technol. Res.、6(4)471-481、2009
- 15) シリコンハンドブック、日刊工業新聞社、1990。
- 16) 櫻井英樹、有機ケイ素ポリマーの開発、シーエムシー、普及版(1999)
- 17) 野依良治、大学院講義 有機化学 I、東京化学同人、第 1 版(2008)
- 18) 東レリサーチセンター調査研究部門編、ポリシラン類の合成と応用の新展開(1996)
- 19) 吉良満夫、玉尾皓平、現代ケイ素化学、化学同人(2013)
- 20) 森川徳幸、湊 盟、日本印刷学会誌、53 卷 6 号(2016)

第四章 総括および今後の展望

4.1 総括

印刷業界において、21世紀は「環境の世紀」とも言われており、グリーンケミストリーに対する概念が重要だと考えられている。現在、商業用出版物の印刷で使用されているインキは、芳香族成分を含む高沸点石油系溶剤により合成樹脂を溶解し、良好な印刷適性を得ている。一方で環境対応に向け、大豆油、亜麻仁油などの各種植物油で石油系溶剤を置換した植物油インキが検討されている。さらに平成18年4月1日以降、改定大気汚染防止法が施行されたこともあり、大気中に排出され、また飛散した時に気体となる揮発性有機化合物（VOC）の排出量の削減に向けて、トルエンなどを用いない水性化されたUVインキも検討されている。

地球上に豊富に存在するケイ素を主原料とする有機ケイ素化合物は、同じ14族の有機化合物とは似て非なる性質と環境負荷が小さいという観点から注目を集め、21世紀を迎えた今、新たな発展期を迎えている。有機ケイ素ポリマーを代表するポリシランは、Si-Si結合を主鎖に有する。このSi-Si結合は、UVを照射すると、分解し、ケイ素ラジカル種を生成して、これが炭素-炭素二重結合に付加して炭素ラジカル種が形成され、また酸素と反応することでSi-O-Si（シロキサン）結合へと変化することが知られている。

本論文は、ポリシランのこれら特異な性質に着目し、その印刷用インキ分野への適用の可能性を研究した。そしてポリシランを利用した新規印刷材料の開発に繋がる知見が得られたものと考えている。

初めに、ポリシラン類のUVインキへの適用を検討した。ポリシランを従来利用されていた炭素系ラジカル重合開始剤の代替材料として用いたUVインキを作製し、物性を評価した。

次に、ポリシラン変性アルキド樹脂の合成を検討した。ポリシランをエステル交換反応もしくはエステル交換物と酸無水物との重縮合反応にポリシランを添加することによるインキのレオロジー特性への影響を調べた。

本論文は4章から構成されており、各章の概要を以下に示す。

第一章 序論

序論では、印刷業界を取り巻く現状について主に環境の面から概観するとともに、印刷インキの技術動向について述べた。次に、有機ケイ素化合物の現状とポリシランの化学について説明した。さらに、特異的な電子・光学特性を有し、環境にも優しいポリシランを印刷材料へ適用することの意義を述べた。

第二章 ポリシラン類のUVインキへの適用に関する研究

ポリシランを UV インキに利用するため、ポリシランの物性評価を行った結果、ポリシランの紫外スペクトルは、短波長 (240~340 nm) に吸収バンドを有していた。この領域に相当する光エネルギーを用いて、Si-Si 結合の分解を助長できる可能性があることを確認した。次に粘弾性測定装置を用いて、ポリシランを配合し作成したインキの UV 照射後のせん断応力の変化を測定した結果、I-369 を配合したワニスと同様に、粘度が高くなっており、せん断応力が増したことを確認した。さらにポリシランを配合した UV インキでは、インキの裏移り量が減り、テープ剥離試験によるインキ剥がれも少なくなることを確認した。これは、ポリシランを UV インキに用いたことで得られた特異的な結果であり、ポリシランが炭素系ラジカル重合開始剤の代替材料として利用できることを示唆した。

第三章 ポリシラン変性アルキド樹脂に関する研究

塗料用合成樹脂ワニスとして利用されているシリコーン系アルキド樹脂は、シリコーン (ポリシロキサン) とアルキド樹脂を化学的に結合させ変性している。シロキサン結合は、酸素が存在しないと高温でも安定である。そこで、本章では、植物由来原料を用いたアルキド樹脂の変性をシリコーン系材料ではなく、ポリシランに変えることでレオロジー特性や印刷物の耐光性へどのような影響があるかを検討した。その結果、エステル交換反応又は重縮合反応へのポリシラン SI-10-10 の添加量が増えるとアルキド樹脂の粘度が増した。また、エステル交換反応にポリシラン SI-10-10 を 5 wt% 加えると、降伏価が僅かに高くなった。一方、重縮合反応にポリシラン SI-10-10 を 2 wt% 以上加えると、著しく降伏価が高くなった。アルキド樹脂の重量平均分子量を測定した結果、エステル交換反応又は重縮合反応に加えるポリシラン SI-10-10 の添加量が多くなると、分子量の増加がみられた。またこの分散度を算出した結果、エステル交換反応又は重縮合反応に加えるポリシラン SI-10-10 の添加量が多くなるとこれが小さくなった。生成したアルキド樹脂の $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果、添加したポリシラン SI-10-10 の量が少ないこともあり、スペクトルに及ぼす顕著な差異は認められなかった。さらに、 $^1\text{H-}^{29}\text{Si}$ 2D-NMR を測定した結果、僅かながらもポリシラン由来と考えられる -21.06 ppm 付近でのピークが観測された。ポリシランをエステル交換反応に 0.5 wt% 添加したアルキド樹脂を用いた印刷物を 2 時間光暴露した結果、印刷物の色差はポリシランを加えていないアルキド樹脂よりも僅かながら小さかった。エステル交換反応又は重縮合反応に加えるポリシラン SI-10-10 の添加量が異なるアルキド樹脂を用いて印刷物を 2 時間光暴露した結果、エステル交換反応にポリシランを 2 wt% 以上加えても、印刷物の耐光性は変わらなかった。一方、重縮合反応にポリシランを 2 wt% 以上加えると、著しく印刷物の耐光性が低下した。これらの結果は、生分解性機能性材料の高機能化につながるものと示唆された。

本研究の今後の展望

ジシランを超えるポリシランが合成されてから、約一世紀が過ぎようとしているものの、現代文明の様々な分野で、もはやなくてはならない素材となったポリシロキサン（商品名シリコーン）とは対照的に、ポリシランは現在に至るまで、汎用的な工業製品として利用されてはこなかった。しかしながら、第二、三章で述べたように、ポリシランを環境対応型 UV インキ用光重合開始剤に利用するあるいは、植物油由来のアルキド樹脂の変性に用いると、新規な印刷材料への展開が期待できることが示された。

研究業績

査読付き論文

- (1) 森川徳幸、湊 盟、“UV 硬化型インキへの利用のためのポリシラン類の物性評価”、日本印刷学会誌（フルペーパー）53 巻 6 号（2016）
- (2) 森川徳幸、湊 盟、“ポリシラン変性アルキド樹脂に関する研究”、日本印刷学会誌（フルペーパー）53 巻 5 号（2016）
- (3) 森川徳幸、湊 盟、“ポリシランを用いたインキの密着性に関する研究”、日本印刷学会誌（フルペーパー）投稿準備中

学会発表

- (1) 森川徳幸、湊 盟、“UV 硬化型インキへの利用のためのポリシラン類の物性評価”、日本印刷学会 第 136 回研究発表会（2016）
- (2) 森川徳幸、湊 盟、“ポリシラン変性アルキド樹脂に関する研究”、日本印刷学会 第 136 回研究発表会（2016）

その他の投稿論文

- (1) 飯濱健治、前田満穂、森川徳幸 “水性グラビアインキの樹脂組性と堅ろう性”、日本印刷学会誌 44(5)、279-285(2007)。(フルペーパー)

登録特許（権利の持分が最大のもの）

- (1) 森川徳幸、“水性印刷インキと、これを用いた印刷物及びその製造方法”、特許第 4469966 号

謝辞

本研究は、2010年から2016年の間に行われました。その間終始懇切なる御指導、御助言を賜りました横浜国立大学大学院 湊 盟准教授に感謝申し上げます。

また、本論文の審査にあたり、ご多忙中にもかかわらず適切な御指導を賜りました横浜国立大学 横山 泰教授、大山俊幸教授、生方 俊准教授並びに稲垣怜史准教授に心より感謝申し上げます。

本研究を実施する機会を与えていただきました独立行政法人国立印刷局研究所並びに東京工場の皆様に感謝申し上げます。特に、著者が所属する研究所基盤技術研究部の皆様にはいろいろ格別なご配慮いただき感謝申し上げます。

さらに、本研究の解析に多大なご協力をいただきました、本研究室の学生諸氏に御礼申し上げます。

最後に、私の社会人学生生活を支えてくれた家族に心から感謝いたします。

2016年12月 森川徳幸