

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K00623

研究課題名(和文)水溶性光両性物質発生剤を用いた環境調和型3D光造形材料

研究課題名(英文)Eco-friendly stereo-photolithography materials acted by water-soluble photo amphoteric compound generator

研究代表者

高原 茂 (TAKAHARA, Shigeru)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：90272343

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：酸と塩基を併せ持つ両性物質を発生する水溶性の光両性物質発生剤分子を設計し合成した。これらの光両性物質発生剤分子や水溶性光酸発生剤分子を用いた光によるpH制御により、アルギン酸やセルロースなどの多糖類やカゼインなどのタンパク質系材料などの天然物由来の材料と組み合わせた環境調和型光造形材料を構築した。特に、環境調和型光開始剤とするため、分解物にベンゼンを生成しない光両性物質発生剤の分子設計と合成を行った。また、天然物の光吸収による光開始剤の反応阻害回避のため、環境に優しいpyranineを増感剤として用いた水系増感系を考案し、実証した。これらを用いた3D光造形材料の評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は光造形法による3Dプリンター用の反応材料に関する。一般的な光硬化性樹脂はラジカル開始剤や反応性の高いモノマーなどが用いられ、家庭での使用や小中学校などの教育用途など広くどこでも用いられるためには課題がある。本研究では、水溶性の光両性物質発生剤分子および光酸発生剤分子を用いた光によるpH制御による天然物由来の材料を用いた光造形材料を提案した。これは、持続的な社会に貢献できる環境負荷の小さな材料のひとつとなる。また、従来報告が少なかった光両性物質発生剤分子の創生や、ここで考案した水溶性の光増感系における静的増感機構など学術的にも興味深い点が見いだされた。

研究成果の概要(英文)：We designed and synthesized water-soluble photo amphoteric compound generators that generates an amphoteric substance that has both an acid and a base group. By controlling the pH with light using these and water-soluble photoacid generator molecules, we constructed environment-friendly photo-curing materials using materials derived from natural products such as polysaccharides such as alginic acid and cellulose, and protein-based materials such as casein. In particular, in order to develop an environment-friendly photoinitiator, we designed and synthesized a molecule of a photo amphoteric compound generator that does not generate benzene in the decomposition product. We also devised and demonstrated an aqueous sensitization system using a water-soluble and environment-friendly dye, pyranine, to avoid reaction inhibition due to light absorption of natural products. The 3D stereolithography material using these was evaluated.

研究分野：光化学，光機能材料

キーワード：両性物質 光開始剤 光酸発生剤 水溶性 光造形材料 光増感 環境調和 天然物

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 低価格となった3Dプリンターの普及が急速に進んでいる。しかし、その造形材料には特殊な熱可塑性樹脂や光硬化性樹脂を必要とする。一般家庭での使用や小中学校などの教育用途など広くどこでも用いられるためには、より環境負荷の小さな材料が求められる。

(2) 光照射によって材料が硬化して造形が行われる際には、光を吸収してラジカルなどの活性な反応中間体や、酸や塩基など反応の触媒として働く物質を生成する光開始剤が必要である。従来、光ラジカル発生剤、光酸発生剤などさまざまな光開始剤が研究・開発・実用化されてきたが、酸と塩基の双方の置換基を有する両性物質を発生する光・両性物質・発生剤の報告例は極めて少なかった。

(3) 当研究グループで開発してきたオニウム塩誘導体からなる光両性物質発生剤は水溶性であり、光照射エネルギーに依存して、塩基性から酸性に変化する光 pH 制御が可能であった。一方、環境負荷が小さく、リサイクル可能な天然物由来の材料には pH によって物性が変化するものが多数知られている。

2. 研究の目的

安全で環境に優しい光反応材料をめざし、酸と塩基を併せ持つ両性物質を発生する水溶性の光両性物質発生剤分子を基にし、光による pH 制御によって、天然物由来の材料を用いた環境調和型 3D 光造形材料の創成を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 低環境負荷型の光両性物質発生剤の分子設計と合成を行った。

(2) アルギン酸やセルロースなどの多糖類系やカゼインなどのタンパク質系材料などの天然物由来の材料と光両性物質発生剤を用いた硬化反応を用いて、環境調和型 3D 光造形材料としての 3D 光造形の実証と評価を行った。

4. 研究成果

(1) オニウム塩誘導体である光両性物質発生剤の分子設計と有機合成を行った (図 1)。図 1 中、略号が四角で囲まれている TPSSDBS、TPSIPS、DAItaurine が本研究期間中に新たに開発した光両性物質発生剤である。また、図 1 中の本研究期間以前に開発した光両性物質発生剤も用いて、光反応や硬化反応を評価した。

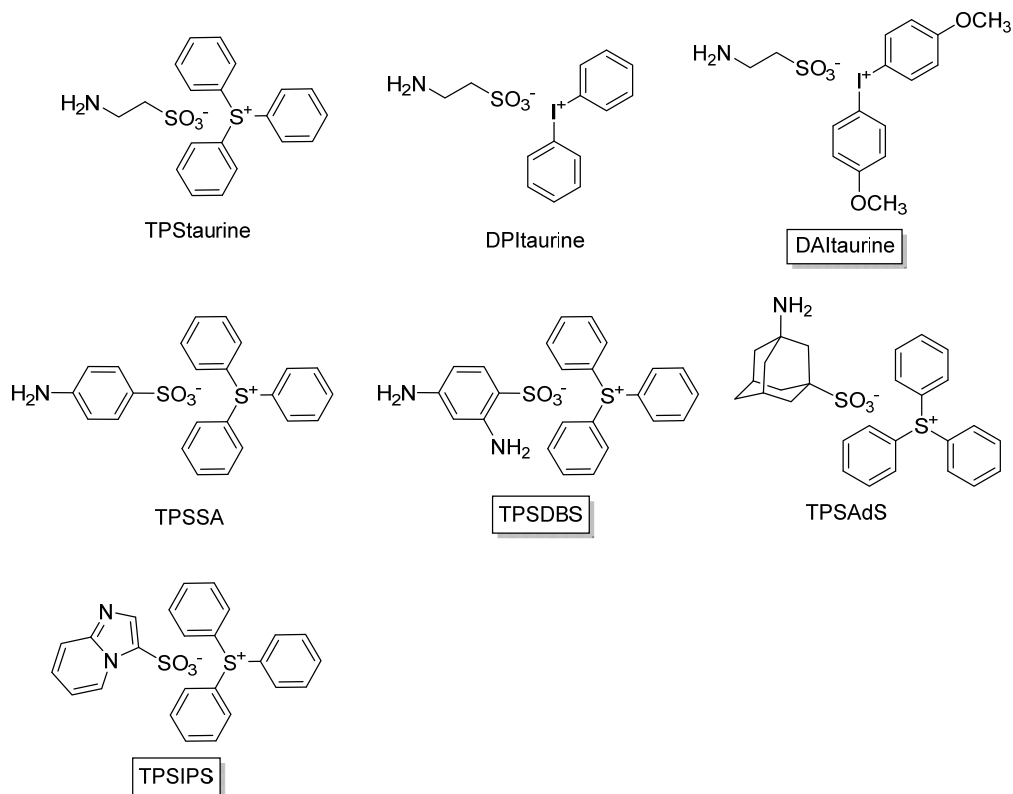


図 1 合成した光両性物質発生剤の構造式

(2) 光両性物質発生剤による光 pH 変化を観察した。図 2 に光照射による光両性物質発生剤水溶液 ($7.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) の pH 変化例を示す。従来からよく知られていたオニウム系光酸発生剤の酸前駆体部分に塩基性基を有することで光による両性物質発生を可能とし、さらにこの物質は水溶性となることを見出したことから、光 pH 制御の機能を持たせることができた。また、アニオンの種類により pH 変化幅が変わることが明らかになった。

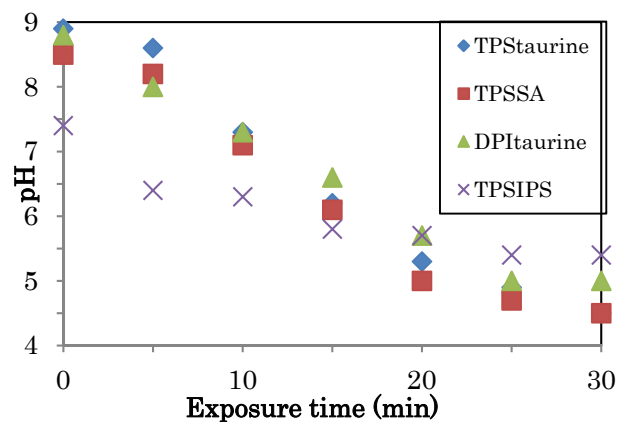


図 2 光照射による pH 変化例 (溶媒: 蒸留水, 濃度: $7.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 露光光源: 低圧水銀灯: $0.88 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

(3) 人体に有害であるベンゼンが発生しない光両性物質発生剤として、カチオン部であるジフェニルヨードニウム構造にメトキシ基を導入した DAItaurine を設計・合成した (図 1)。DAItaurine は TPStaurine, DPItaurine と比べて長波長側の 270 nm 付近に吸収極大ピークがあり、また光分解がこれらと比較しても十分速いことが分かった。

(4) オニウム系光酸発生剤と水溶性の増感剤を用いることで可視域まで拡大した光増感酸発生剤システムを探索し構築できた。天然物由来材料は一般に紫外光領域に大きな光吸収を持っているため、紫外光領域にしか光吸収がないオニウム系光酸発生剤を用いると、酸発生によるゲル化の進行が表面上に限られてしまうことになる。これが天然物由来材料を用いる際の光反応上のひとつの課題となっていた。そこで水溶性色素である pyranine と組み合わせることで、水系の光増感光酸発生剤システムを構築した。pyranine は化粧品やシャンプーの色素としても使用されており、これによって、環境調和性の高い光増感剤による環境調和型の光造形材料を構築できたと考える。

(5) 光両性物質発生剤-天然物由来材料による光硬化性を調べた。図 3 (A) に見られるように TPStaurine-アルギン酸ナトリウムと炭酸カルシウムとの水溶液をサンプル瓶に入れ露光させるとゲル化が見られた。また、TPSDBS-カルボキシメチルセルロースナトリウム水溶液を露光することで光硬化に伴う光接着が可能であることを示した (図 3 (B))。このように光両性物質発生剤の光反応によって天然物由来材料による光硬化を引き起こし造形材料や接着材料としての応用の可能性があることを示した。

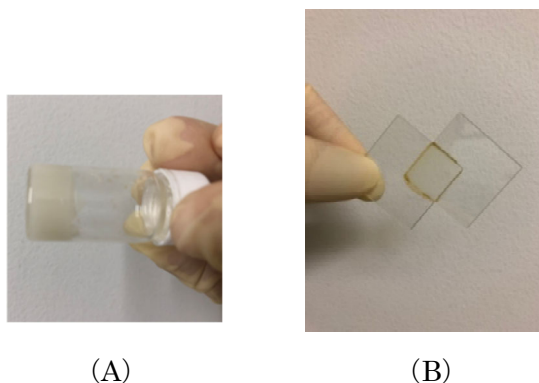


図 3 (A) 露光によりゲル化した TPStaurine-アルギン酸ナトリウム-炭酸カルシウム水溶液, (B) TPSDBS-カルボキシメチルセルロースナトリウム水溶液を光接着剤として用いた例

(6) 光両性物質発生剤とタンパク質系材料の一つであるカゼイン水溶液液滴をつかった造形実験を行った。図4に光両性物質発生剤-カゼイン水溶液液滴をつかった光造形性を調べる実験方法を示した。溶液の塗布と露光を繰り返していく(図4②)と多層の構造体が形成される。図5で示される例のように DPItaurine-カゼイン溶液は4回の繰り返しにより一層目から約3倍の高さの増加が観測された。このように、塗布と露光を繰り返すことで光両性物質発生剤+カゼイン水溶液の照射による3Dパターンニングへの可能性が示された。しかし、これらは水を多く含むことから乾燥する(図4①)と体積の極端な現象が観測された。

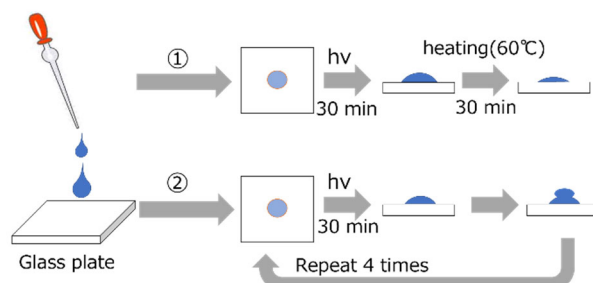


図4 光両性物質発生剤を含むカゼイン水溶液(10wt%)液滴の光硬化実験

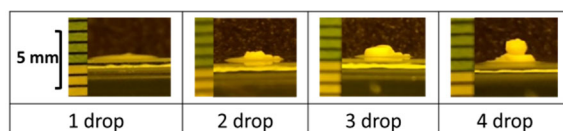


図5 DPItaurine-カゼイン溶液液滴の光硬化による多層形成実験

(7) 環境調和型点字プリント材料への応用

タイ、チュラロンコン大学との共同研究によって光両性物質発生剤を用いた光 pH 変化によるアルギン酸ナトリウムと炭酸カルシウムのゲル化反応による点字の作成を試みた。図6に装置と光硬化した例を示す。光両性物質発生剤と天然物であるアルギン酸化合物からなる環境調和型光機能性材料として光硬化型点字プリント材料への可能性を示した。

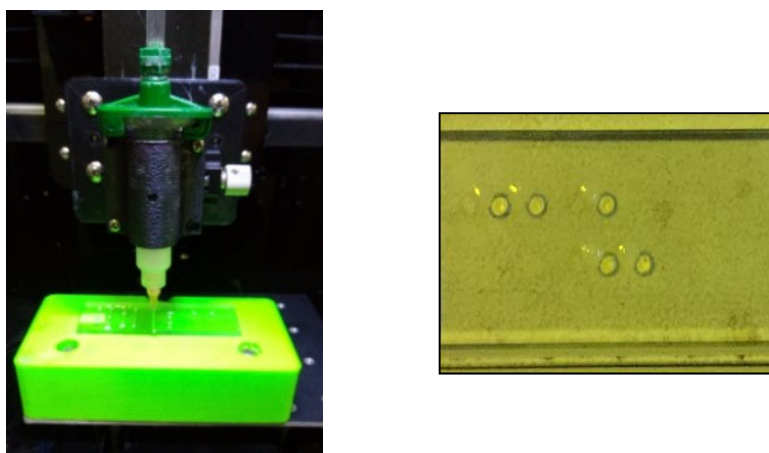


図6 使用した点字プリンター (タイ、チュラロンコン大学との共同研究) と点字プリント光硬化例

(8) 以上の結果から、酸と塩基を併せ持つ両性物質を発生する水溶性の光両性物質発生剤分子および光酸発生剤分子を用いた光による pH 制御によって、天然物由来の材料を用いた環境調和型3D光造形材料を構築した。特に、低毒性の光両性物質発生剤分子の分子設計と合成と、天然物の光吸収による反応阻害回避のための水系増感系の実証ができた。

(9) 低毒性の光両性物質発生剤分子+天然物由来材料+水系増感系を併せ持つ実用的材料が今後の課題となる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takuya Shigemune, Takuya Marumo, Nanaho Tsuchiya, Takafumi Nonaka, and Shigeru Takahara	4. 巻 33
2. 論文標題 Photo Amphoteric Compound Generators for Environmentally-friendly Material	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 439-444
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2494/photopolymer.33.439	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Takuya Shigemune, Takuya Marumo, Nanaho Tsuchiya, Takafumi Nonaka, Shigeru Takahara
2. 発表標題 Photo Amphoteric Compound Generators for Environmentally-friendly Material
3. 学会等名 37th International Conference of Photopolymer Science and Technology（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野中貴文, 重宗拓弥, 高原 茂
2. 発表標題 アニソール骨格を有する新規光両性物質発生剤の創生
3. 学会等名 第7回画像関連学会連合会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 akuya Shigemune, Takuya Marumo, Nanaho Tsuchiya, Shigeru Takahara
2. 発表標題 Environmentally-friendly Stereolithography Material using a Photo Amphoteric Compound Generator
3. 学会等名 International Conference on Advanced Imaging 2019 (ICAI2019)（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丸茂拓也, 高原 茂
2. 発表標題 2,4-diaminobenzenesulfonic acidをカウンターアニオンとした光両性物質発生剤
3. 学会等名 第139回日本印刷学会研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Marumo, Masato Nomura, Suda Kiatkamjornwong, Aran Hansuebsai, Daiki Kashiwai, Yuiichi Kaneko, Takuma Sawada, Yusuke Sato, Shigeru Takahara
2. 発表標題 Onium Salts Type Photo Amphoteric Compound Generators
3. 学会等名 5th European Symposium of Photopolymer Science, (ESPS2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 丸茂拓也, 野村誠仁, 柏井大樹, Suda Kiatkamjornwong, Aran Hansuebsai, 高原 茂
2. 発表標題 光両性物質発生剤を利用した環境調和型光機能材料
3. 学会等名 第137回日本印刷学会研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野中貴文, 高原 茂
2. 発表標題 水溶性光増感-開始剤システムの構築と環境調和型光造形材料への応用
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 高原 茂, 青合利明 (共著) ほか20名分担執筆	4. 発行年 2017年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 320
3. 書名 14. 最新フォトレジスト材料開発とプロセス最適化技術 (河合晃 監修) 分担執筆分 第II編 フォトレジスト材料の開発; 第3章 光増感による高感度開始系の開発 (pp.50-66 (17頁))	

1. 著者名 高原 茂 (共著) ほか角岡正弘ほか56名分担執筆	4. 発行年 2017年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 623
3. 書名 15. UV硬化樹脂の配合設計、特性評価と新しい応用 ハードコート/塗料・インク/接着剤/レジスト/レンズ, 分担執筆分 第3章新しい光重合開始剤、増感剤の特性と応用 7節 光両性物質発生剤の構造、反応機構と期待される応用 (pp.128-135 (8頁))	

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
タイ	チュラロンコン大学		