

デンドリマー構造を持つアクリルオリゴマー

大阪有機化学工業(株) 猿渡欣幸

<はじめに>

アクリル材料の開発は、1970年ごろからUV硬化システムの確立とともに急速に加速した。現在、UV硬化システムは電子材料において欠かせないものとなっており、その用途はコーティング、接着、封止、パターニングなど多岐にわたっている。アクリル材料によるUV硬化システムは下記に示す長所と短所がある。

長所	短所
硬化速度が速い	硬化収縮が大きい
透明度が高い	耐候性が低い
低コストに繋がる	
その他	

表1 UV硬化システムの長所と短所

<デンドリマーとは>

デンドリマー（ハイパーブランチポリマーを含む）は枝分子を放射状に組み立てた球状の巨大分子であり、その構造はまるで、分子の珊瑚礁に似ている。それぞれの合成方法の一例を図1、図2に示す。段階的に合成するデンドリマーは単一に近い分子量を有するが、工業的な生産には適しておらず、その応用は付加価値の高い材料に限定されている。一方、 AB_x 型モノマーの重合で得られるハイパーブランチポリマーは分子量分布を持ち、規則性の緩い構造であるが、工業的な生産に適しており、様々な応用例が報告されている。

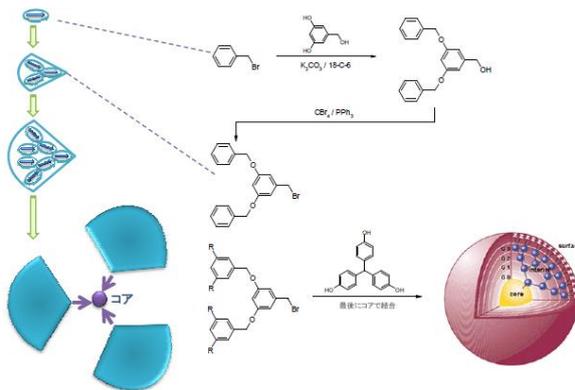


図1. デンドリマーの合成方法

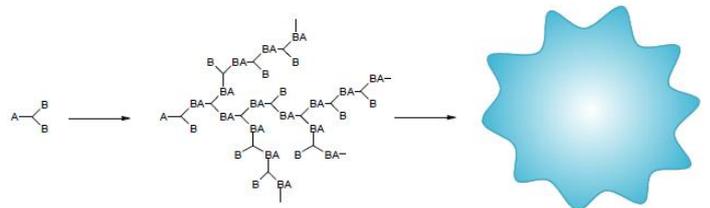


図2. ハイパーブランチポリマーの合成方法

		デンドリマー	ハイパーブランチポリマー
合成方法		段階的合法	複数の反応点を持つモノマーの重合
特徴	分子量	単一	分布を持つ
	分子形状制御	可能(球状)	難有り(不定形球状)
	分子内空孔	設計可能	設計困難
	分岐	規則的	不規則
工業生産		コスト高い	コスト低い

表2. デンドリマーとハイパーブランチポリマーの比較

<デンドリマー（ハイパーブランチポリマーを含む）のUV硬化材料への応用>

デンドリマーは球の中心に近いほど、枝同士が混み合って、特異な挙動を示すため、様々な用途に提案されている。例えば枝分子の Van del waals 距離を考えてみる。デンドリマーの中心に位置する枝分子は、通常よりも Van del waals 距離が短くなる現象が見られる。また線状のポリマーと比較すると分子の広がりが少ないため、分子量に対する粘度が低くなる傾向が見られる。

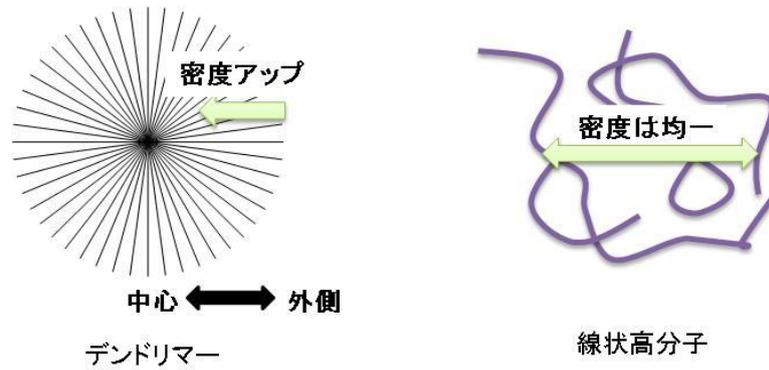


図 3. デンドリマーおよびハイパーブランチの特徴

そこで我々はデンドリマーの枝分子にアクリル基を配置することで、次のコンセプトを考えた。

- ① デンドリマー分子内のアクリル基の密度が高まり硬化速度が向上する。
- ② ①と同様の理由で、酸素阻害や溶剤の連鎖移動の影響を受け難い。
- ③ デンドリマー分子内の結合密度と、デンドリマー分子同士の結合密度が、「密」と「粗」となることで、マクロの物性として高硬度と高柔軟の両立が可能となる。
- ④ 枝分子(アクリル基)同士の Van del waals 距離が、通常分子の Van del waals 距離よりも短くなるので、硬化前のアクリル距離と硬化後の結合距離のギャップが小さくなり、アクリル特有の硬化収縮が小さくなる。

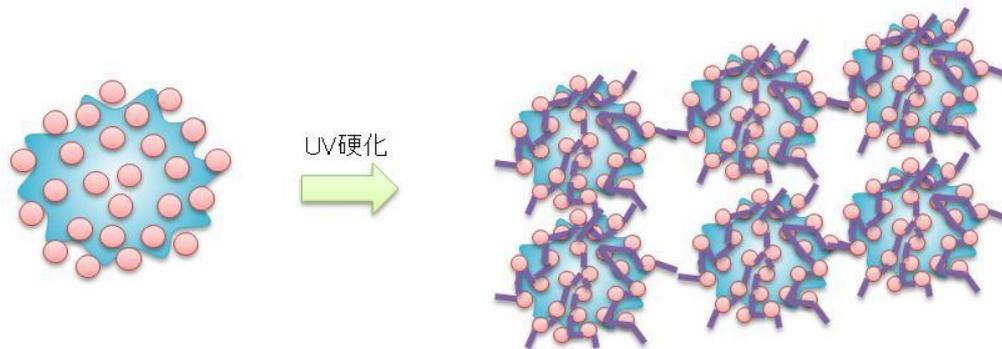


図 4. UV 硬化材料に応用した際のコンセプト

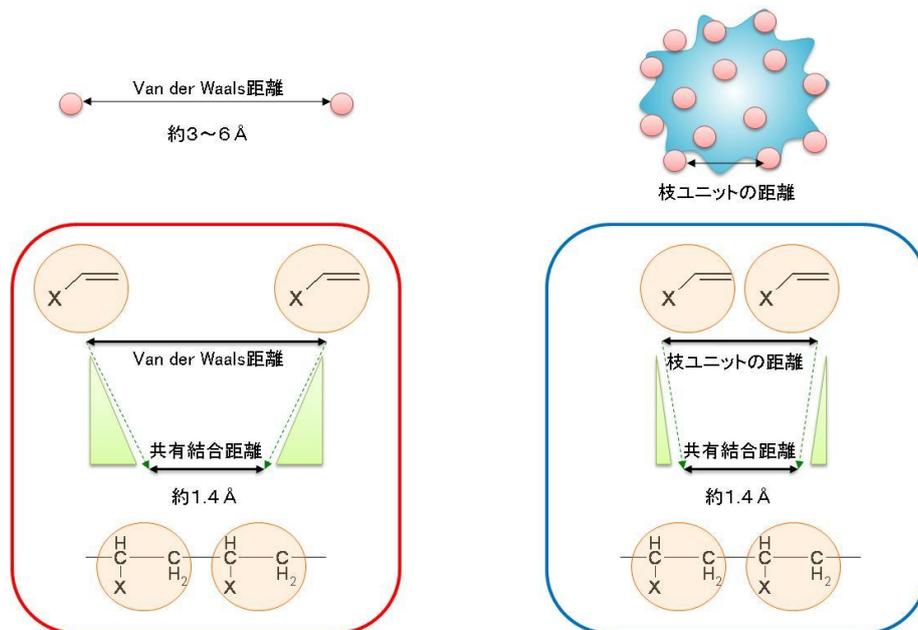


図 5. アクリル材料の重合時の硬化収縮の仕組み
(左=通常モノマー、右=デンドリマーアクリレート)

<デンドリマーの分子設計>

ビスコート 1000：水酸基を枝分子とするデンドリマーポリオールを特殊な製法を用いて高密度にアクリル化し、デンドリマーアクリレートを合成した。

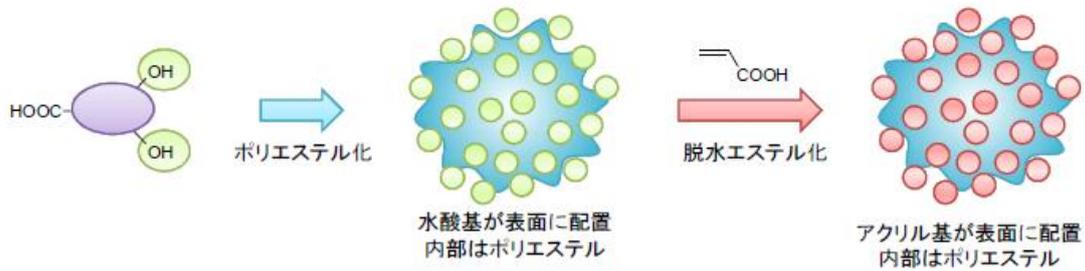


図 6. ビスコート 1000 の合成方法

STAR-501：多官能アクリレート (DPE-5, 6A、東亜合成製アロニクス M402) を枝分子とし、多官能アクリレートを球状に集積する特殊な製法を用いてデンドリマーアクリレートを合成した。

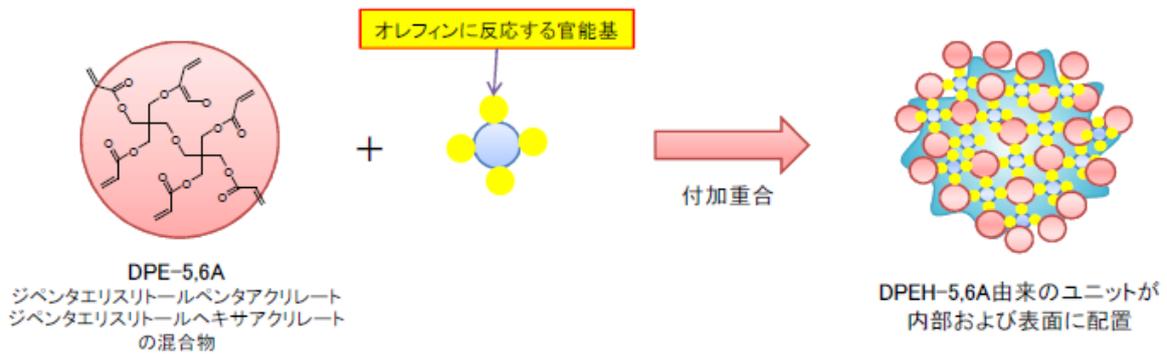


図 7. STAR-501 の合成方法

<粘度の挙動>

同程度の分子量を持つ線状ポリマーと比較して、STAR-501 は粘度が低いことが確認された。

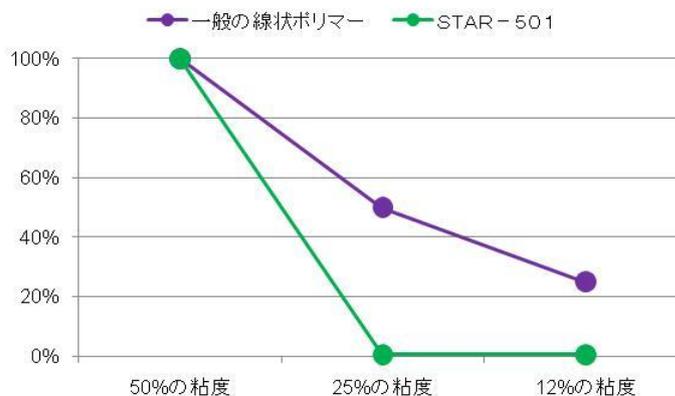


図 8. 粘度挙動の比較

<硬化速度の測定>

STAR-501にて、枝分子に使用した多官能アクリレート(東亜合成製アロニクス M402)を比較対照とした。一定の光開始剤を配合した同一膜厚の薄膜を作成し、露光を行い、IR で二重結合の消失速度を測定した。その結果、STAR-501 はアロニクス M402 と比較して、硬化速度の向上が確認された。

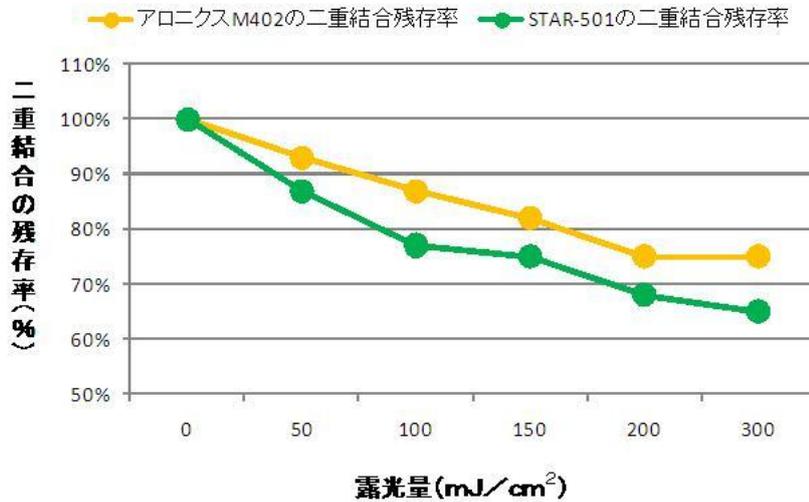


図 9. 硬化速度の比較

<酸素阻害の測定>

STAR-501にて、枝分子に使用した多官能アクリレート(東亜合成製アロニクス M402)を比較対照とした。硬化速度の測定と同じ要領で、塗布膜の厚みを下げていき、硬化に必要な露光エネルギーを測定した。その結果、STAR-501 は薄い膜でも少ないエネルギーで硬化することが確認された。よって酸素阻害を受け難いことが推察される。

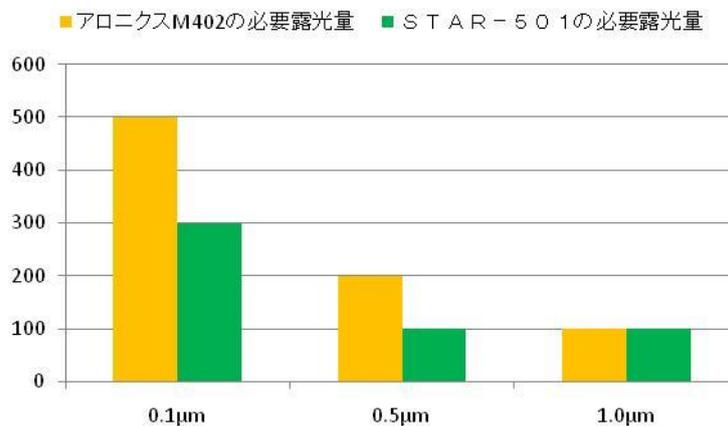
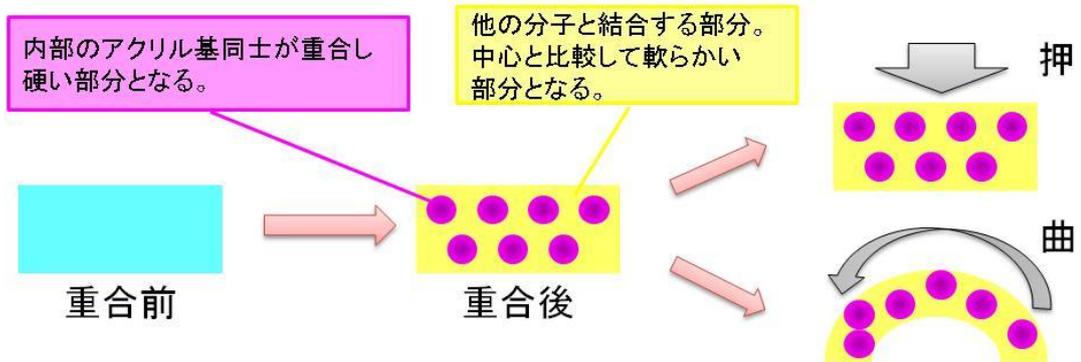


図 10. 酸素阻害の比較

<高硬度と高柔軟の測定>

STAR-501にて、枝分子に使用した多官能アクリレート(東亜合成製アロニクス M402)を比較対照とした。同一膜厚、同一重合度における鉛筆硬度(JIS)と基盤目試験(JIS)を行った。その結果、STAR-501は、比較対照より、高い硬度と、高い密着性が確認された。



		アロニクスM402	STAR-501
光学特性	反射率	5.9	6.0
	透過率	90	89
	ヘイズ	0.8	0.8
物理特性	鉛筆硬度	2H	3H
	基盤目試験	40/100	99/100
	カール	NG	OK
	耐擦傷性(SW200g)	NG	OK

図 11. 高硬度と高柔軟の比較

<硬化による体積収縮の測定>

ビスコート 1000 および STAR-501にて、硬化による体積収縮を測定した。多官能モノマー、2官能モノマー、単官能モノマー(分子量違い)を比較対照として、体積収縮と二重結合当量のグラフを作成した。得られたグラフを解析すると、通常のアクリルモノマーより体積収縮が小さいことが確認された。

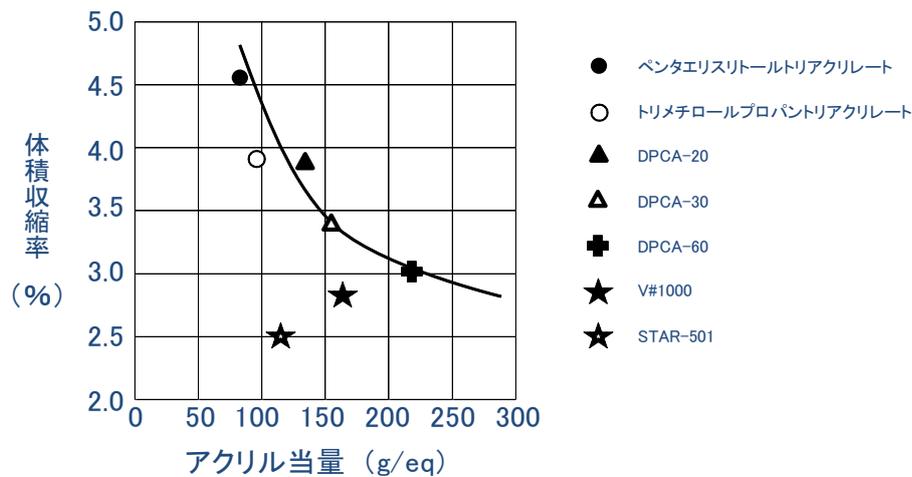


図 12. 硬化収縮の比較

<結果・考察>

ハイパーブランチポリマーおよび dendritic 骨格の応用は、低い硬化収縮、硬度と柔軟性の両立など、従来のアクリル系 UV 硬化材料の欠点を補う方法として有用であることが分かった。

<おわりに>

地球規模の環境破壊が進む中、環境負荷を考慮した材料への転換が急務とされている。UV 硬化システムは、環境負荷を低減できるアイテムの一つであり、長年、多岐にわたり研究が進んできた。しかしまだ UV 硬化システムに置き換えることができていない分野も多く、今後もそれらの市場へ拡大が進むことが予測される。UV 硬化において、アクリルオリゴマーは重要な改良ポイントの一つであり、構造を工夫することでアクリルの限界点が延長され、新しい分野へ広がっていくことを期待したい。