

超低収縮アクリレートの設計と硬化メカニズム

(A design of low shrinkage acrylate and the mechanism of the hardening)

大阪有機化学工業株式会社

猿渡欣幸(YOSHIYUKI SARUWATARI)

松岡和義(KAZUYOSHI MATSUOKA)

吉岡奈穂(NAHO YOSHIOKA)

UV 硬化材料は、ディスプレイ、光学フィルムなど幅広い分野に応用されている。UV 硬化は速硬化、省エネルギーなど多くの利点を有するが、決定的な解決が見いだせていない問題点として硬化収縮がある。

図1に示す2分子が1分子になる重合反応モデルでは、van der Waals distance から共有結合の結合距離への転化に伴うギャップ(距離の短縮量)が硬化収縮に相当する。

硬化収縮を抑制する方法として、重合性オリゴマーなどを使う手法があるが、より高機能な材料を設計するために、新しいアプローチでの解決が求められている。

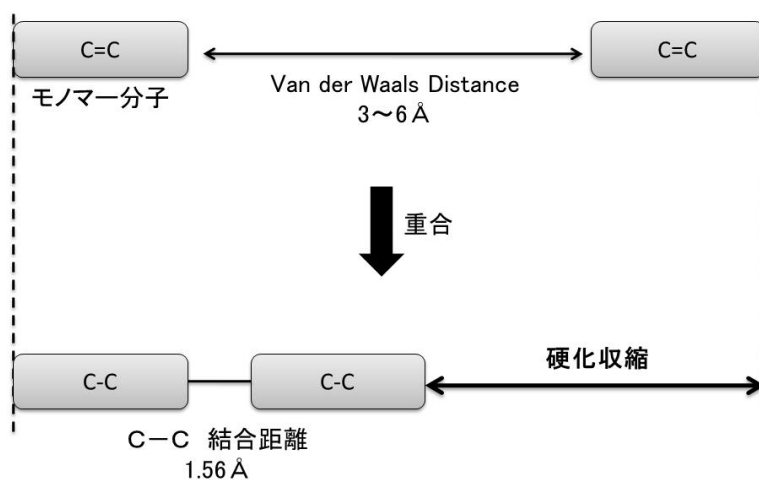
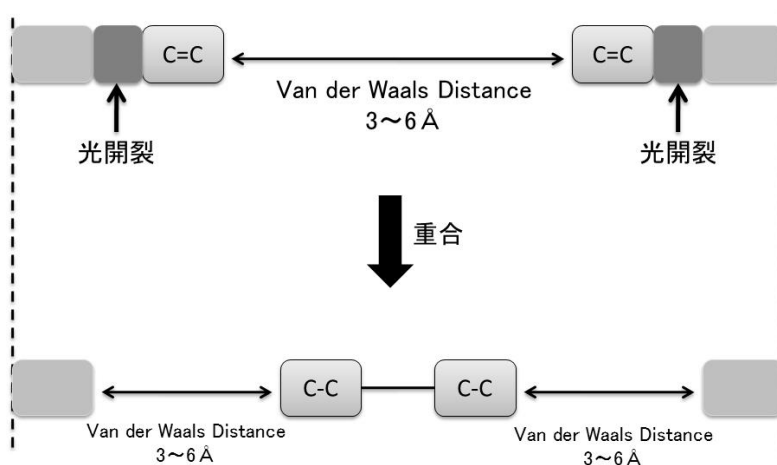
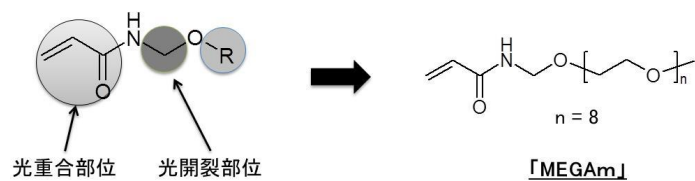


図 1

1) 低硬化収縮へのアプローチ

前述したように、硬化収縮のメカニズムは van der Waals distance と共有結合の結合距離のギャップに相当している。そこで我々は重合と同時に構造の一部が開裂する図 2 のモノマー「MEGAm」の分子設計を行った。MEGAm はアクリルアミドとポリエチレングリコールに挟まれたメチレン基を有する。アミド基とエーテル基で挟まれているメチレンの水素は活性が高く、メチレンの水素が系中のラジカルで容易に引き抜かれ(連鎖移動)、分解しポリエチレングリコールが解離する。そして図 3 に示す通り、解離した分子が硬化時のギャップを緩和するため、硬化収縮が緩和されると考えた。





2) 紫外線照射に伴う開裂挙動の観察

MEGAmの重合挙動を観察するに当たり、メチレン基をエチレン基に置き換えた「比較例」を合成した。比較例のエチレンの水素は活性が下がるため、ラジカルの連鎖移動を受けにくく、ポリエチレングリコールの解離が起こらないと考えられる。

MEGAm と比較例、それぞれのモノマーに光開始剤(α アミノケトン系)を1%加え、紫外線照射による側鎖の分解挙動を液体クロマトグラフィーで観察した。

その結果、MEGAm は一定の紫外線を吸収することで対応する分解物の発生が観察された。一方、比較例は紫外線を吸収しても分解物の発生が観察されなかった。



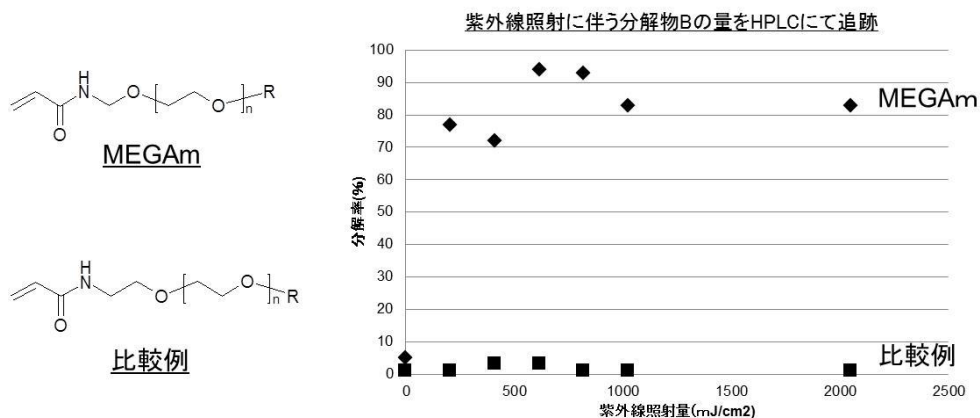
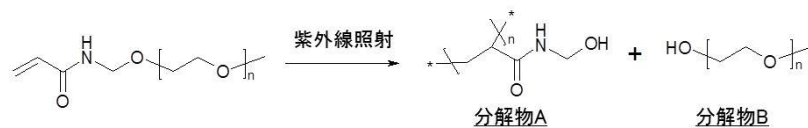


図 4

3)硬化収縮の観察

MEGAmと比較例の硬化前後の体積を測定し、体積収縮率を算出した。結果を図 5 に示す。ほぼ同じ分子量を持つ2つのモノマーだが、MEGAm は比較例の半分以下の体積収縮率を持つことが確認された。

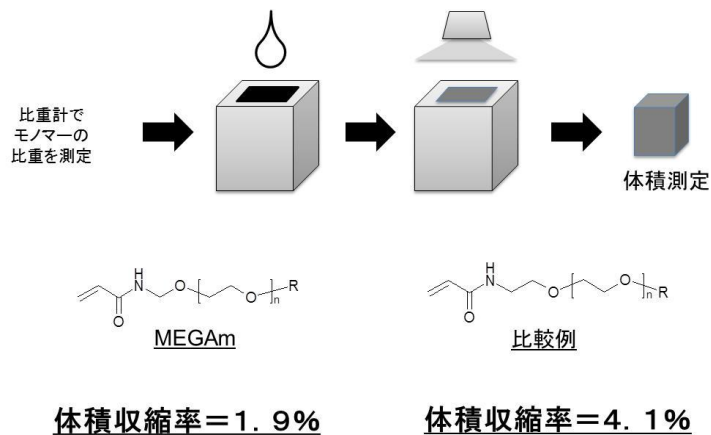
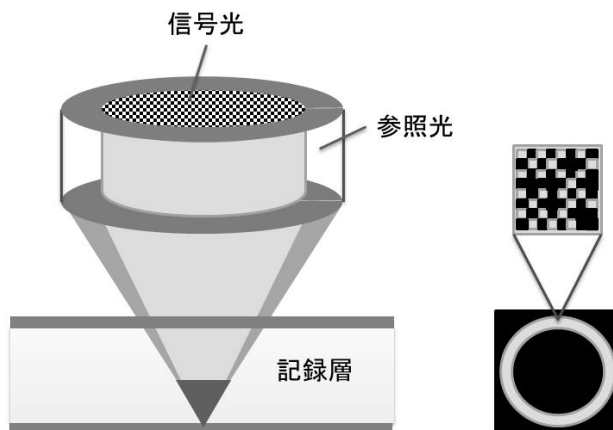


図 5

4)ホログラムメモリーへの応用

大容量かつ高速な記録技術としてホログラムメモリー技術が注目されている。図 6 にコリニア方式のホログラムメモリーを示す。ホログラムメモリーは、記録媒体の厚みを厚くし、記録密度や容量を増大することができる体積(3次元)記録の一つである。ホログラムメモリーでは光の干渉を利用して記録媒体中に3次元に記録し再生を行う。記録のメカニズムとしては厚みを持った記録層に光硬化性モノマーを配置し、レーザーによるモノ

マーの重合前後の屈折率差を利用する。記録時にモノマーの硬化収縮が大きいと記録した位置にズレが生じ読み込みエラーの原因となる。¹⁾



ホログラムメモリー(コリニア方式)

図 6

MEGA_m を用いてホログラム記録層を作成し、ホログラムメモリーとしての評価を行った。²⁾ 結果を図 7 に示す。比較対象としてエチレン骨格の比較例とポリエチレングリコール系アクリレートを用いた。MEGA_m の M# は記録に必要とされる 10 以上を十分に満たしており、非常に低い記録収縮率が観察された。分解したポリエチレングリコールによる長期保存性等の問題点も確認されていない。



〈ホログラム記録層の構成〉
 モノマー: 3点で評価
 マトリクス: チタン系材料
 光開始剤: Irg907 (BASF)

	モノマー			M#	記録収縮率
	MEGA _m	アクリルアミド誘導体 (比較例)	ポリエチレングリコール系 アクリレート(*1)		
実験1	100			35.1	0.10%
比較1		100		37.9	0.60%
比較2			100	36.8	0.50%

(*1) 共栄社化学 ライトアクリレート130A

図 7

5)まとめ

本研究で得られたモノマーは光重合と同時に構造の一部が開裂することで、van der Waals distance から共有結合の結合距離への変化に伴うギャップを緩和することで硬化収縮を抑制できる。また他のモノマーとの混合品である組成物においては、特定の組成において硬化収縮をほぼゼロにできることが分かった。ただし分解物が性能に悪影響を与える用途には応用が難しいとい



う課題点も確認されている。この技術を応用することで、UV 硬化技術の応用分野が更に広がることを期待したい。

参考資料

- 1) ホログラムメモリーのシステムと材料(監修:志村努)、シーエムシー出版
- 2) 特開2010-113341

【受賞】

2010年 高分子学会 ポリマー材料フォーラム 優秀発表賞

【製品】

MEGAm(開発品)

【製品に関するお問い合わせ】

大阪有機化学工業株式会社 東京オフィス

Tel 03-6202-7051

