

デンドリマーおよびハイパーブランチポリマーの開発

(Development of dendrimer and hyper-branched polymer to UV curable materials)

大阪有機化学工業株式会社

猿渡欣幸 (YOSHIYUKI SARUWATARI)

我々は複数のアクリル基を配したデンドリマーおよびハイパーブランチポリマー型の多官能アクリレートを開発した。本材料は紫外線(以下 UV という)で硬化させる UV キュアリング材料に好適であった。本材料を使用することで従来の UV 硬化材料の欠点であった硬化収縮や酸素阻害等の課題を解決できることが分かった。

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 硬化システムは図 1 に示す長所と短所がある。

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

図 1 UV 硬化システムの長所と短所

デンドリマーおよびハイパーブランチポリマーについて

デンドリマーおよびハイパーブランチポリマーは枝分子を放射状に組み立てた球状の巨大分子である。一般に規則性の高い構造をデンドリマーと呼び、規則性の低い構造をハイパーブランチポリマーと呼ぶ。デンドリマーの製法は主にコアから枝を成長させる方法がある(図 2)。球状分子としての特徴を出すには適しているが、工業化が難しいと言われている。一方、ハイパーブランチポリマーは、主に複数の反応点を持つ化合物から成長させる方法がある(図 3)。球状分子としての特性はデンドリマーに劣るが、工業化しやすいという利点がある。¹⁾

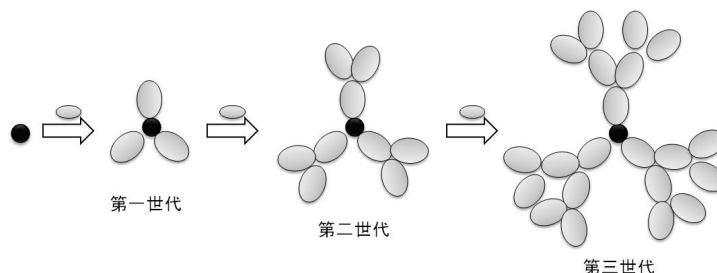


図 2 デンドリマーの合成方法例



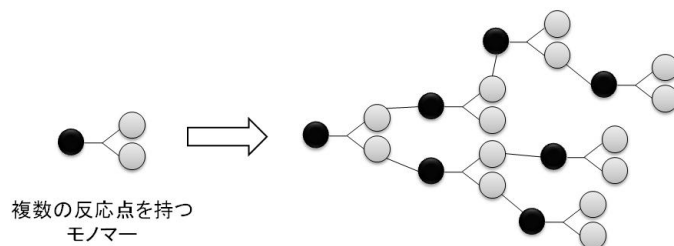


図3 ハイパーブランチポリマーの合成例

一般に高分子と呼ばれるものは、鎖状の構造を有している。そして鎖状高分子と比較して、球状高分子である dendrimer およびハイパーブランチポリマーは粘度の挙動が著しく異なる。鎖状高分子は分子同士が絡み合い、分子の自由エネルギーが抑制されてしまうので、鎖の長さが長くなるほど粘度が増大する。一方、球状高分子である dendrimer およびハイパーブランチポリマーは、分子同士の絡み合いが少ないので、同じ分子量の鎖状高分子と比較して粘度が小さくなる(図4)。

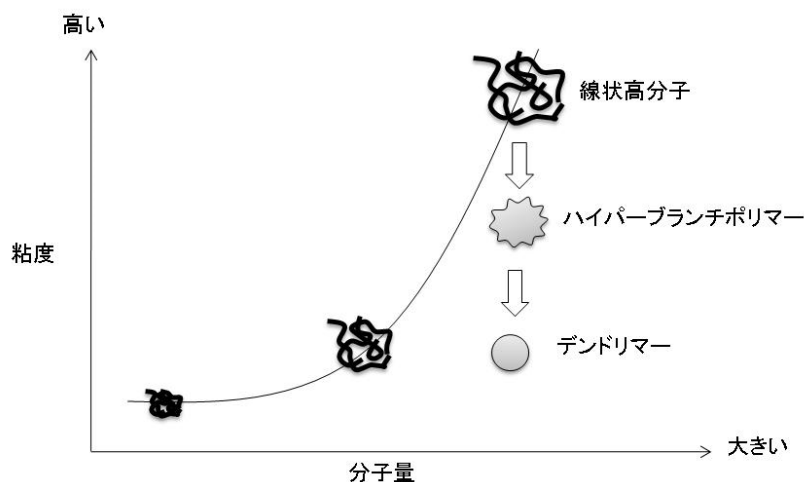


図4 デンドリマー分子の分子量と粘度について

また dendrimer およびハイパーブランチポリマーは球状の中心に向かって枝分子が集束しているため、中心に近い部分では、枝分子同士のファンデルワールス距離が短くなり、特異な挙動を示す(図5)。

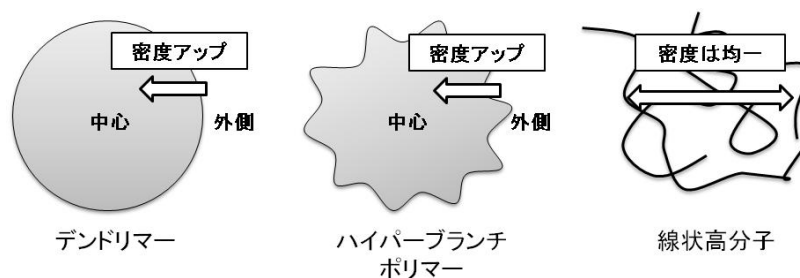


図5 デンドリマー、ハイパーブランチポリマー、線状高分子



デンドリマーおよびハイパーブランチオリゴマーの UV 硬化材料への応用

市村、青木らはアクリル基を配したデンドリマーアクリレートについて報告している(図 6)²⁾。本材料は低粘度であり、硬化速度が速く、硬化収縮が低いという特性を持つ。しかし合成プロセスが長いので工業化した際のコストに難がある。

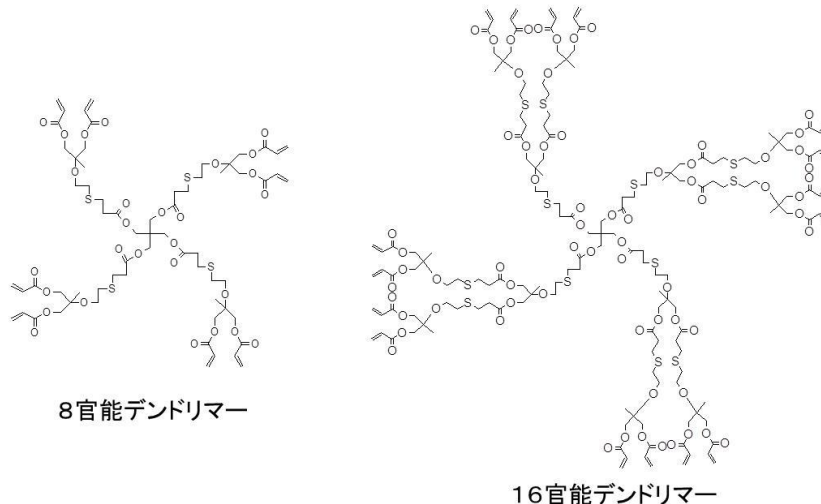


図 6 デンドリマーアクリレートについて

そこで筆者らはハイパーブランチポリマーの枝分子にアクリル基を配置することを試みた。枝分子にアクリル基を持つハイパーブランチポリマーは、高分子化合物でありながら、分子全体としては丸まった状態で低分子化合物に似た挙動を示す。それに対して分子内では、アクリル分子が高密度に充填された超高分子化合物に似た挙動を示す。

その結果、枝分子にアクリル基を持つハイパーブランチポリマーは下記の①～④の特徴を有する。

- ① ハイパーブランチポリマーの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 ハイパーブランチポリマーの分子内の結合密度と、ハイパーブランチポリマーの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)同士のファンデルワールス距離が、通常分子よりも短くなるので、硬化前の分子間距離と硬化後の分子間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。



これらの特性を次に示すハイパーブランチ型アクリルオリゴマー(製品名 STAR-501)の評価結果を用いて説明する。

1) ハイパーブランチ型アクリルオリゴマー、STAR-501

連結分子として多官能チオールを用い、特殊な反応制御を駆使して、過剰の多官能アクリレート将球状に集積させたハイパーブランチポリマー型アクリレート(図7)³⁾。

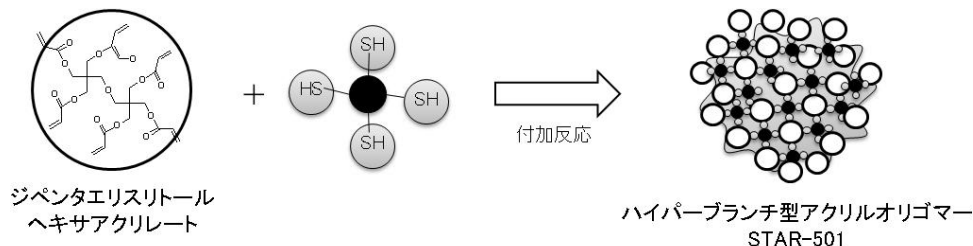


図7 STAR-501の合成方法

2) 硬化速度の向上

STAR-501の硬化速度に関して確認を行った。比較対照にはジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを選択した。一定量の光開始剤を配合した同一膜厚の薄膜を作成し、UV照射を行い、IRで二重結合の消失速度を測定したところ、二重結合の残存率が比較対照よりも減少した。よって硬化速度の向上が確認された(図8)。

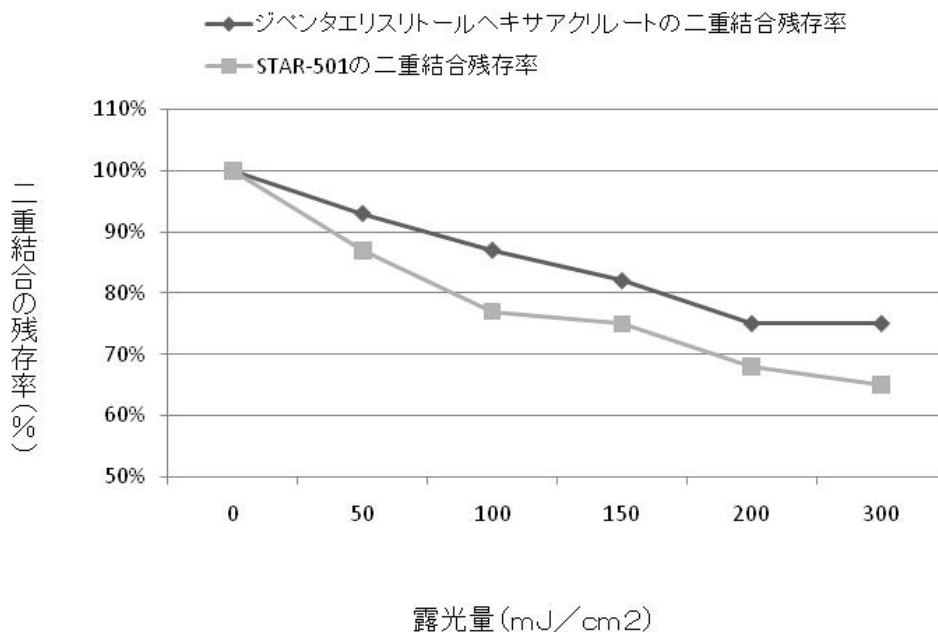


図8 STAR-501の硬化速度について



3) 酸素阻害の抑制

STAR-501 の酸素阻害に関して確認を行った。比較対照にはジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを選択した。硬化速度の測定と同じ要領で、0.1 μm 、0.5 μm 、1.0 μm の膜厚を調整し、粘着性が無くなるまでの露光量を測定した。その結果、STAR-501 は膜厚が薄くても、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 9)。

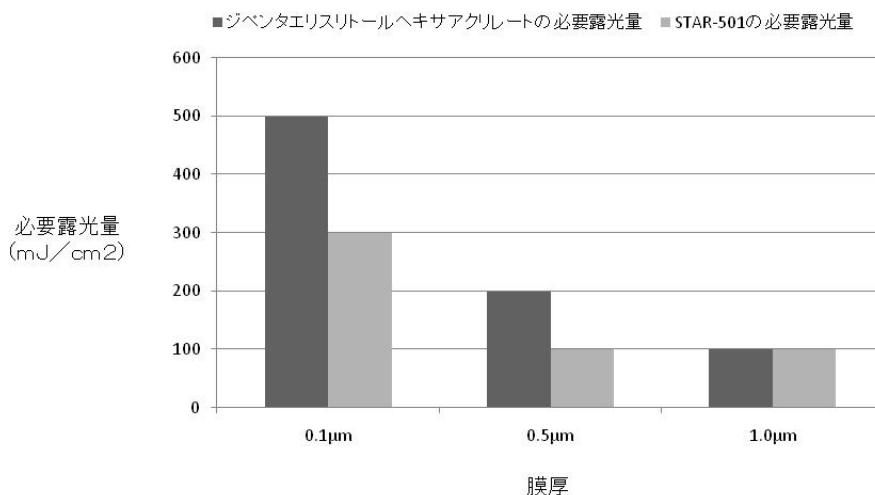


図 9 STAR-501 の酸素阻害について

4) 高硬度と高柔軟性の両立

STAR-501 の硬度と柔軟性に関して確認を行った。比較対照はジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを選択した。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(図 10)。

		ジペンタエリスリトール ヘキサアクリレート	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 10 STAR-501 の硬度と柔軟性について

5) 硬化収縮の低減

STAR-501 の硬化収縮に関して確認を行った。ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート(何れも大阪有機化学工業製)、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60(何れも日本化薬製)、STAR-501 の硬化収縮を測定し、アクリル当量との相関グラフを作成した。通常、

硬化収縮とアクリル当量には一定の関数曲線が得られるが、STAR-501はこの曲線から離れたところに位置することが判明した。よって通常のアクリルモノマーより硬化収縮が小さいことが確認された(図 11)。

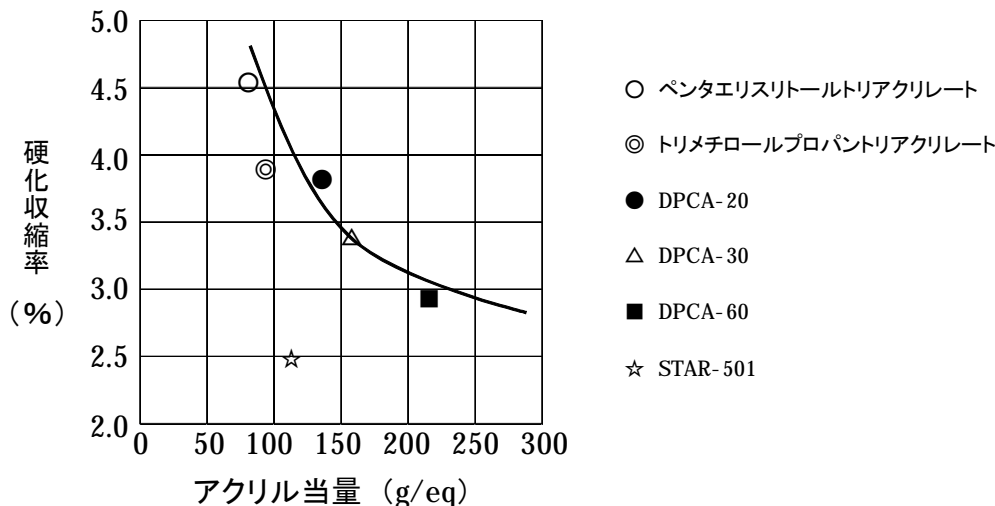


図 11 STAR-501 の硬化収縮について

硬化収縮は重合前のファンデルワールス距離と、重合後の結合距離のギャップから生じるとされている。しかしジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを dendrimer の枝に配置したことで、重合前のファンデルワールス距離が短くなり、重合後の結合距離とのギャップが小さくなったと考えられる(図 12)。

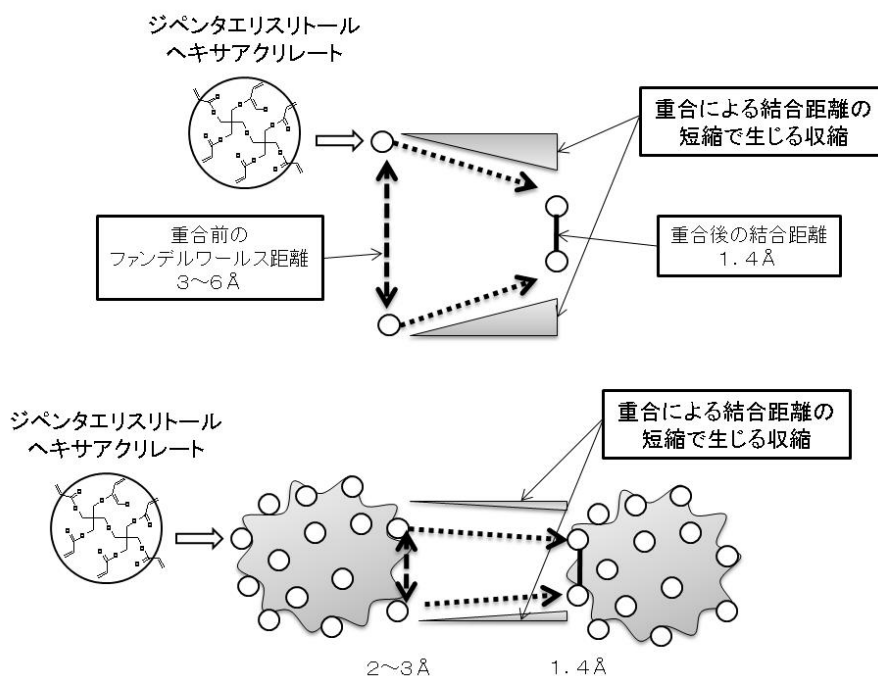


図 12 STAR-501 の低収縮のメカニズムについて



6) V#1000

STAR-501とは異なるハイパーブランチ型アクリレート、V#1000を紹介する。

水酸基とカルボン酸を持つ分子から球状のハイパーブランチポリオールを合成し、更にアクリル化したハイパーブランチポリマー型アクリレート(図13)。

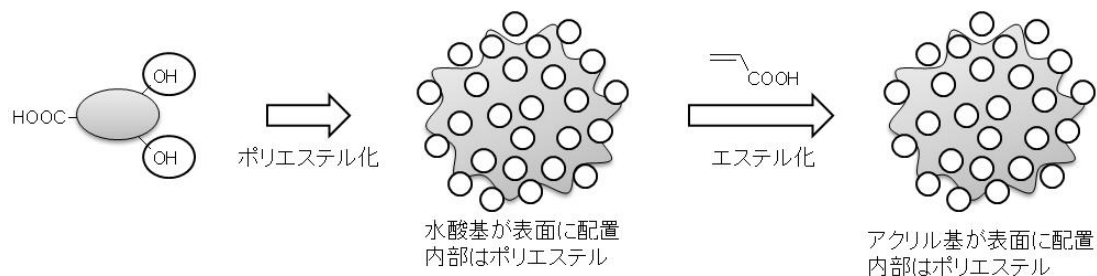


図13 V#1000の合成方法

V#1000もSTAR-501と同じ傾向が観測される。

7)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システムの一つであり、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、UV硬化システムの多様化が更に進むだろう。

そしてLED-UV硬化も、システムの多様化を担う技術である。従来の技術と比較して、まだまだ難しい面も多いが、アクリルオリゴマーの構造を工夫することでLED-UV硬化の普及が加速することを期待したい。

参考資料

- 1) 岡田 鈺彦著「 dendリマーの科学と機能」(株)アイピーシー
- 2) 特開 2009-1527
- 3) WO2008/047620

【製品情報】

SIRIUS-501(STAR-501/PGMAc=50/50)

ビスコート 1000

【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

