

柔軟性に優れる多官能アクリレートの特徴と応用例

阪本薬品工業株式会社 研究所 栗山重平

Tel:0725-51-3317 Fax:0725-51-3350

Mail:kuriyama@sy-kogyo.co.jp

1. はじめに

光硬化性樹脂の 1 つであるアクリレートは、硬化に熱を必要とせず、短時間で硬化できることに加え、無溶剤化が可能であることから、省エネルギーで環境負荷が少ない材料である。そのような特長を活かし、印刷インキや各種コーティング、電子・光学材料等の幅広い分野で汎用され、近年では 3D プリンター用途での需要も高まっていることから、今後更なる市場の拡大が見込まれる [1,2]。

用途により樹脂組成は異なるが、硬化速度の向上や硬度、耐擦傷性等の特性を付与する場合、多価アルコールを骨格に持つ多官能アクリレートモノマーが使用される。しかし、多官能アクリレートの多くは粘度や硬化収縮が大きいことが問題となっている。そのため、これらの問題を解決しつつ、様々な特性を付与したアクリレートモノマーが開発・検討されている。

本稿では、最近当社で開発したポリグリセリン骨格を有する新規アクリレートモノマーについて、その基礎物性と応用例を紹介する。

2. ポリグリセリン系アクリレートモノマー

当社はグリセリンの専門メーカーであり、これまでに様々なグリセリン誘導体を開発している。その 1 つであるポリグリセリンは、グリセリンを重縮合することで得られる多価アルコールである。多数のエーテル結合を有することから、柔軟性が高く、ソフトセグメントとしての機能が期待される。

当社のポリグリセリン系アクリレートは、このようなポリグリセリンを主骨格に用い、さらにポリグリセリン骨格とアクリロイル基の間にエチレンオキサイド (EO) を導入した構造をしている (図 1)。ポリグリセリンの重合度と EO 付加数を制御することにより、硬度や低硬化収縮、親水性等の様々な物性のバランスを調節することができる。ここでは、分子構造の異なる 2 つグレード (SA-TE6、SA-TE60) について説明する。

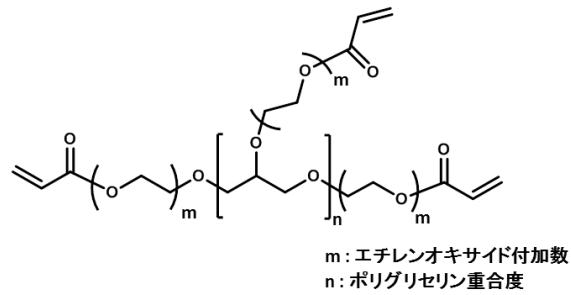


図1 ポリグリセリン系アクリレートの構造式

3. 物性評価

3. 1 アクリレートモノマーの物性

SA-TE6、SA-TE60、および汎用の多官能アクリレートであるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) のモノマー物性を表1に示す。SA-TE6、SA-TE60 はどちらも官能基数が6の多官能アクリレートであるが、ポリグリセリンの各水酸基あたりの平均EO付加数が異なり、SA-TE6がEO付加数の少ないグレード、SA-TE60が多いグレードである。また、分子サイズが小さいSA-TE6で皮膚一次刺激性がないことから、ポリグリセリン系アクリレートは安全性の高いモノマーであるといえる。

粘度はSA-TE6が500~600 mPa·s、SA-TE60が400~500 mPa·sと多官能アクリレートの中でも比較的low粘度であり、無溶剤でも十分に取り扱うことができる。さらに、各種溶剤に対する溶解性が良好であり、様々な極性の樹脂とも相溶化する。中でも、SA-TE60は水溶性に優れ、任意の濃度で均一に混合できるため、極性の高い樹脂との相溶性も良好であると考えられる。

表 1 アクリレートモノマーの物性

	SA-TE6	SA-TE60	DPHA	
外観	淡黄色透明 液体	淡黄色透明 液体	淡黄色透明 液体	
色相 (APHA)	<100	<100	<100	
官能基数	6	6	5~6	
皮膚一次刺激性 (P.I.I)	0.0 (Non-Irritant)	N.D.	0.5 ³⁾	
粘度(mPa·s /25°C)	500~600	400~500	> 5,000	
	Water (23.4)	×	◎	×
	Methanol (14.5)	○	◎	◎
溶解性* (SP 値)	Acetone (10.0)	◎	◎	◎
	MEK (9.3)	◎	◎	◎
	Toluene (8.9)	◎	◎	◎

* 濃度 : 10 wt%、評価 : ◎ 透明均一, ○ くすみあり, △ 白濁, × 分離

3. 2 硬化性

連続的に赤外吸収スペクトルを測定するリアルタイム FT-IR 測定では、モノマー中の反応に関与する官能基ピークの増減を観察することで、硬化率を定量的にモニターすることができる[4]。そこで、リアルタイム FT-IR を用いて、UV 照射下におけるポリグリセリン系アクリレートの硬化挙動を評価した (図 2)。1635 cm⁻¹ 付近にあるビニル基 C=C 伸縮振動のピーク強度の減少率より硬化率を計算したところ、積算光量が 500 mJ/cm² の時点で SA-TE6、SA-TE60 共に 70%以上となり、汎用の多官能アクリレートである DPHA よりも高い硬化率を示した。また、SA-TE60 では、UV 照射開始後すぐに硬化率が収束し、硬化が非常に速いことも確認された。

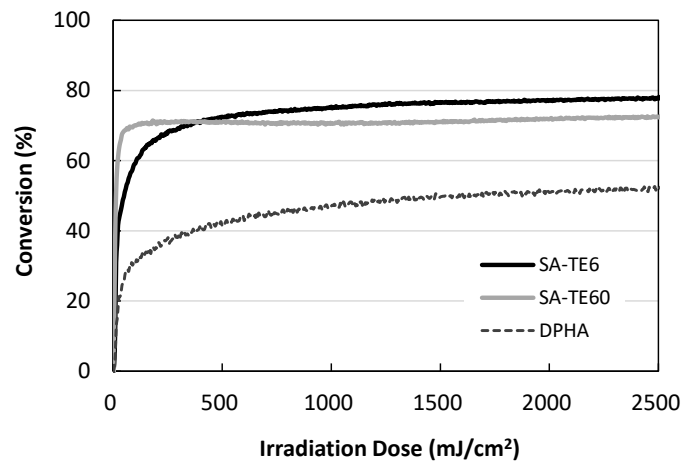


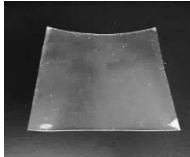
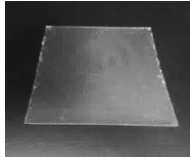
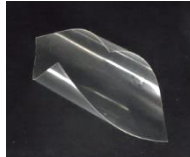
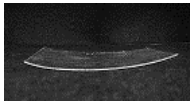


図2 各アクリレートモノマーのUV照射量と硬化率の関係

3. 3 硬化塗膜の物性

PET 基材に SA-TE6、SA-TE60、DPHA を $10\ \mu\text{m}$ の厚さで塗布し、UV 硬化させたものを用いて、塗膜物性を評価した (表 2)。外観写真より、ポリグリセリン系アクリレートの硬化塗膜はどちらも硬化収縮が小さく、ほとんどカールしないことが確認できる。そのため、接着しづらいとされる未処理の PET フィルムに対しても良好な密着性を示した。また、マンドレル試験により耐屈曲性を評価したところ、SA-TE6、SA-TE60 共に直径が 2 mm のマンドレル棒でも割れやクラックを生じず、高い柔軟性を示した。特に、SA-TE60 では 2 mm のマンドレル棒で 10 万回の折り曲げにも耐え、柔軟性に優れることを確認した。

一方、鉛筆硬度は SA-TE6 が H であるのに対し、SA-TE60 は 6B 未満と非常に低い値であった。動的粘弾性測定 (DMA) より得られた SA-TE60 のガラス転移温度 (T_g) は -49.3°C であり、室温ではゴム状態であることから、これほどまで軟らかくなったと考えられる。その一方で、SA-TE60 の塗膜表面は親水性を示し、ほこりの付着を防止できる程度の帯電防止性を有することを確認した。

表 2 硬化塗膜の物性

項目	SA-TE6	SA-TE60	DPHA
フィルムの 外観写真			
			
鉛筆硬度*1	H	< 6B	3H
密着性*2	100/100	100/100	97/100
耐屈曲性*3 (mmφ)	< 2	< 2	8
ガラス転移温度*4 (°C)	46.0	- 49.3	N.D.
表面抵抗率 (Ω/□)	10 ¹⁴	10 ¹¹	> 10 ¹⁷

硬化条件：高圧水銀灯、大気下、積算光量 500 mJ/cm²、乾燥膜厚 10 μm

*1 JIS K5600-5-4 に準拠（荷重：750 g）

*2 JIS K5400 に準拠（基盤目法、基材：未処理 PET）

*3 JIS K5600-5-1 に準拠（円筒形マンドレル法）

*4 DMA 法

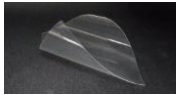
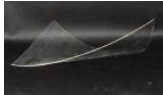


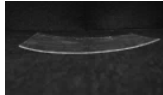
4. 汎用アクリレートとの併用

近年、フレキシブルディスプレイ等の用途において高硬度と柔軟性といった、相反する物性の両立が求められる。硬度を確保するため、DPHA のような低アクリル当量の多官能モノマーが汎用されるが、硬化収縮が大きく、それに伴って、基材への密着性等に懸念が生じる。一方、当社のアクリレートモノマーは、上述のように多官能であるにも関わらず、低粘度で硬化収縮が小さく、柔軟性に優れた材料である。そのため、汎用の多官能アクリレートに配合することで、硬度を維持しつつ、硬化収縮や密着性等の物性を向上できる可能性がある。そこで、汎用の多官能アクリレートとの併用について検討した。

DPHA に対し、SA-TE6 を配合した際の物性を表 3 に示す。SA-TE6 を配合することで、硬度をほとんど低下させることなく、硬化率、硬化収縮が大幅に改善することを確認した。また、汎用の多官能アクリレートにトリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) を用いた場合、硬化率、硬化収縮は DPHA と同様の傾向を示したが、鉛筆硬度と未処理の PET フィルムに対する密着性が各アクリレート単独の場合よりも高くなり、相乗効果を示した (図 3)。鉛筆硬度については、

SA-TE6 を配合することで硬化性が良くなり、塗膜表面の架橋密度が向上したことが要因と考えられ、密着性については、SA-TE6 の配合により、硬化収縮が抑制され、残留応力が低下したことが要因の1つと推測している。

表 3 DPHA / SA-TE6 配合系における物性

	DPHA / SA-TE6 (wt/wt)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
硬化率 (%)	49.2	59.8	74.7	75.3	77.6
鉛筆硬度*	3H	2H	2H	2H	H
外観写真					

* JIS K5600-5-4 に準拠 (荷重 : 750 g)

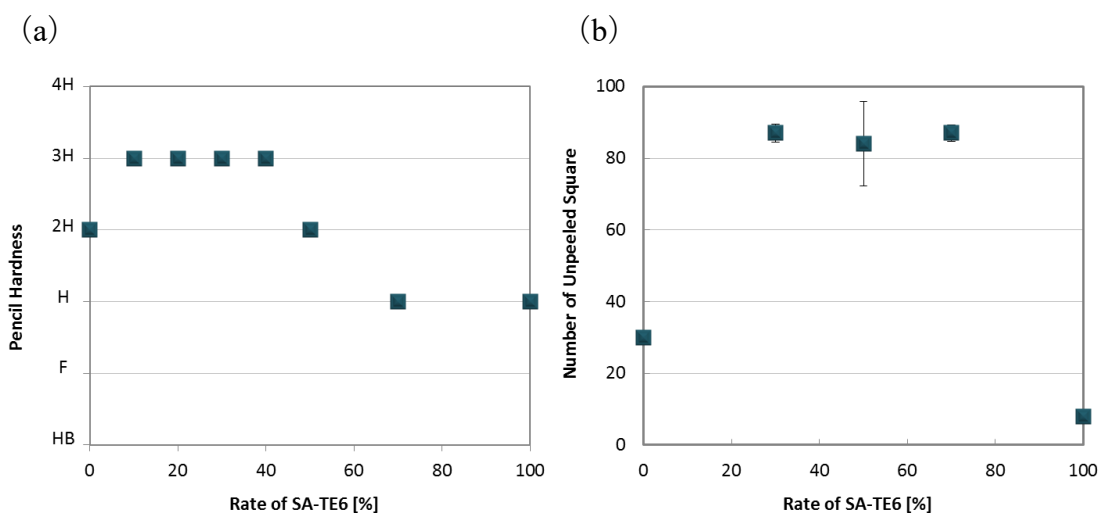


図 3 TMPTA / SA-TE6 配合系における (a) 鉛筆硬度、(b) 未処理の PET フィルムに対する密着性 (基盤目テープ法)

5. おわりに

今回、ポリグリセリン骨格を有する多官能アクリレートの諸物性について紹介した。本化合物は硬化性、低硬化収縮、耐屈曲性に特長がある。このような機能を活かし、フレキシブルディスプレイ用コーティングや 3D プリンター用樹脂、粘接着剤など、柔らかさが求められる用途への展開を期待する。

参考文献

- [1] “光機能材料・製品市場の全貌”，富士経済（2009）

- [2] 萩原恒夫, 素形材, **54** (9), 37 (2013).
- [3] ラドテック研究会編, “UV・EB 硬化技術の展開”, シーエムシー出版, 22 (1999).
- [4] “最新 UV 硬化実用便覧”, 技術情報協会, 99-106 (2005).