

## 第5節 蛍光測定による硬化度、架橋度の測定・評価

### はじめに

近年、紫外線硬化樹脂の進歩と共に多種多様な工業製品に紫外線硬化樹脂が利用展開されることとなり、脱溶剤化、品質レベルの向上、生産性のスピードアップ等の目的に使用量が拡大し続けている。しかしながら目視での硬化状態の判定は困難であり、分析手法としては赤外分光法（FT-IR）、熱分析（DSC）等の方法しかなく、インラインで平易に測定する方法が無いため、現在のところ硬化しているであろうという予測のもとに生産している。フラットパネルディスプレイ関係材料においても光学フィルムをはじめ様々なところで紫外線硬化樹脂が使用されているが、上記の課題は残されたままである。本稿では非接触で、尚且つインラインに適用できる紫外線硬化樹脂の硬化度を判定する新たな手法について述べる。

### 1. 蛍光測定の原理

UV硬化樹脂の重合度合いを観察する手法としては、従来、FT-IR 測定法が用いられてきた。例えば、ラジカル重合型UV硬化樹脂の硬化反応過程においては、モノマー、オリゴマーに不飽和C=Cが存在し、UV照射により光重合開始剤から発生するフリーラジカルによる連鎖反応が引き起こされると、C=Cの結合吸収は減少する。C=Cビニル基伸縮振動バンドは $1640\sim 1620\text{cm}^{-1}$ で観察されるため、このピークの面積の減少から重合度を推定できるのである。しかしながら現在使用されているUV硬化樹脂は、複数の樹脂の混合物であり、樹脂骨格にベンゼン環などの不飽和結合を有する場合も多い。これら不飽和結合の吸収ピークは同じような領域に吸収体を有するため、他の不飽和結合のピークと重なって現れる事が多く正確に硬化率を測定する事が困難な場合もある。

芳香族化合物などが光を吸収すると、光のエネルギー分だけエネルギーの高い状態になる。これを励起状態といい、光を吸収する前のエネルギーの低い状態を基底状態という。従って励起状態は余分なエネルギーを持っているために不安定な状態で励起状態の化合物は余分のエネルギーを外部に放出して安定的な基底状態に戻ろうとする。この時のエネルギーの出し方には3通りある。

- (1) エネルギーを利用して化学反応を起こし別の化合物の基底状態になろうとするもの
- (2) エネルギーを熱として放出するもの
- (3) エネルギーを光として放出するもの

紫外線硬化樹脂は(1)の反応を利用したものであり、紫外線硬化樹脂は、紫外線を受けて重合反応を生じることで硬化するように構成されている。そのため、このような重合反応を生じさ

せる光重合開始剤は

- (1) 重合反応を開始させる為の活性種(ラジカルや酸)を生成する能力が高い
- (2) 反応性の高い活性種を生成する
- (3) 活性種の生成能力を発揮する励起エネルギーのスペクトル域が紫外線領域である。

すなわち、光重合開始剤は紫外線を吸収し易い分子構造のものが採用され、紫外線吸収したことによるエネルギー(電子)を他の分子に与えやすいものとなっている。光重合開始剤は紫外線を受けて、ほぼ当初の分子の大きさを保持したまま、あるいは2つまたはそれ以上の分子に分裂した状態で、ポリマーの末端に結合する。我々はこの末端に結合した分子が蛍光発光することをつきとめた。すなわち放射される蛍光強度は、紫外線硬化樹脂の重合反応(硬化反応)の反応度合いに比例するものと考えられる。そこで、検出される蛍光強度の時間的変化のうち、蛍光強度の反応前後の変化量に基づいて、紫外線硬化樹脂の硬化度合いを推定するのである。

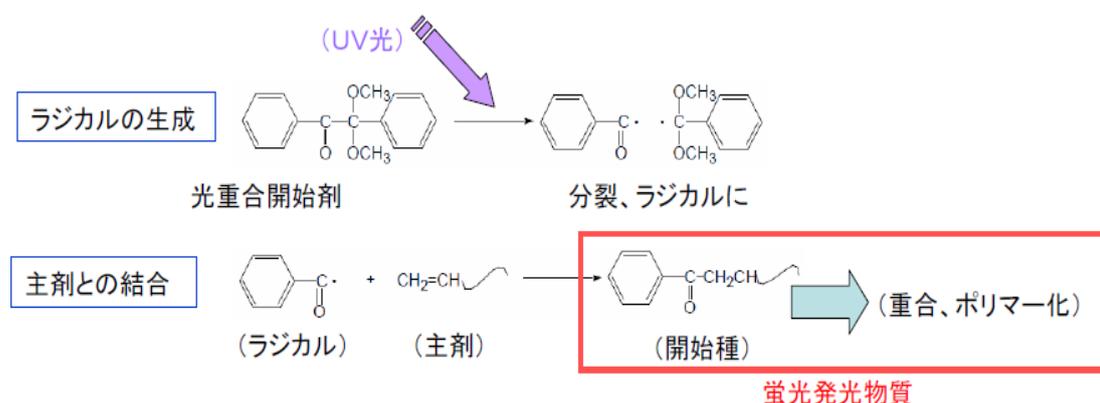


図1 蛍光発光機構(アクリル系材料)

図1のように重合開始剤が蛍光発光の主因子であるために、当然の如く開始剤の種類により蛍光の発光量は異なる。しかし同じ開始剤であるならば、その発光カーブと硬化度との相関関係は一致するデータが得られている。図2に蛍光強度の経時変化の一例を示す。紫外線硬化樹脂の硬化が進むにつれ蛍光発光は増加していくが、反応が進みポリマー化していく過程において内部応力の増大によりストレスが発生する。その場合蛍光による発光エネルギーの一部が一時的に内部応力エネルギーに転換し、蛍光発光が減少することがある。しかしながら、時間的経過につれ内部応力が緩和していくと再び蛍光の増加が見られる。現在まで樹脂の内部応力の緩和を直接観測する方法はなかったが、蛍光を連続測定することにより観測ができるようになった。

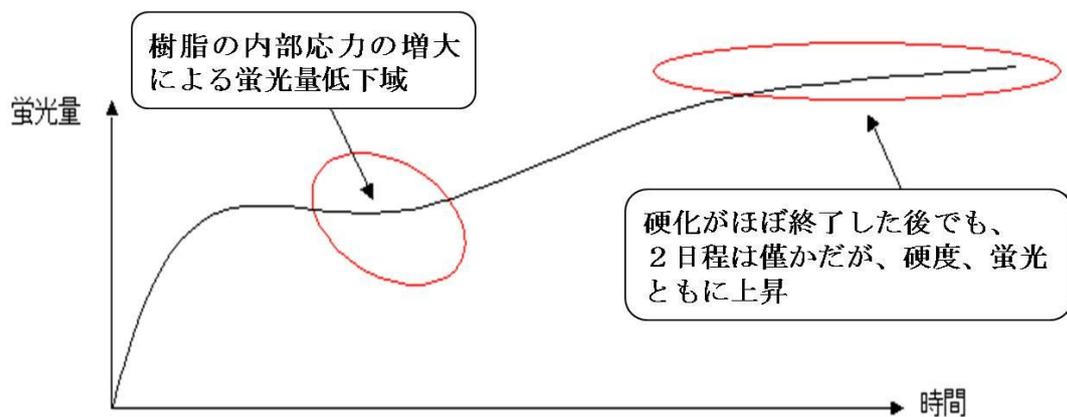


図2 蛍光量経時変化

## 2. 装置構成

図3に装置構成図を図4に装置外観写真を示す。この装置は内蔵している紫外線LEDから微弱なUV光(365nm)をパルス点灯し、被検体から帰ってきた蛍光(400~650nm)を検出器により検出している。この装置の特征的なところは、他の照射器によりUV光を照射しながらでも連続的に蛍光を測定できるところにある。

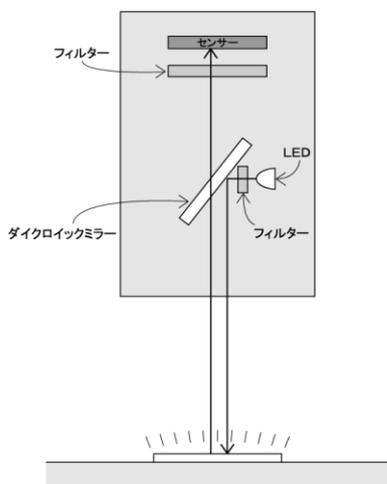


図3 装置構成



図4 UV硬化度測定装置外観  
(国際特許取得済み)

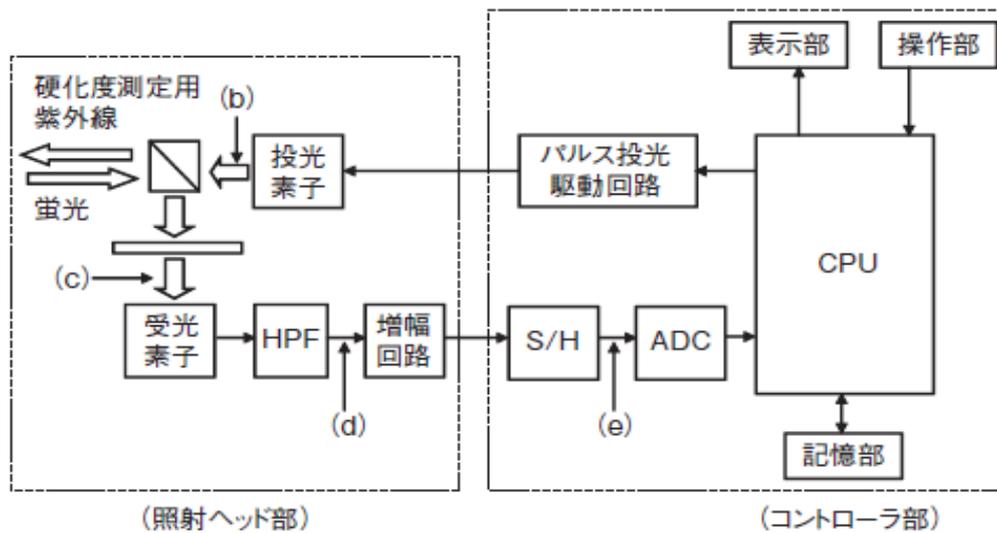


図5 ブロック構成

次に、タイミングチャートを下記図6に示す。

- A) 硬化のための照射は照射強度を一定にする。
- B) 硬化度測定のための照射はパルス変調をかけており蛍光の受光波形もパルス状となる。
- C) センサー受光部は硬化のための照射と硬化度測定のための照射による蛍光の総和を受光するために、硬化が進むにつれて増加する蛍光信号を得る。
- D) 蛍光受光部で直流成分をカットするハイパスフィルター (HPF) をかけることにより硬化度測定のための紫外線照射によって放出される蛍光のみを信号として得る。
- E) 得られたアナログ信号をサンプルホールド (S/H) をかけてデジタル信号に変換しCPUに読み込ませる。

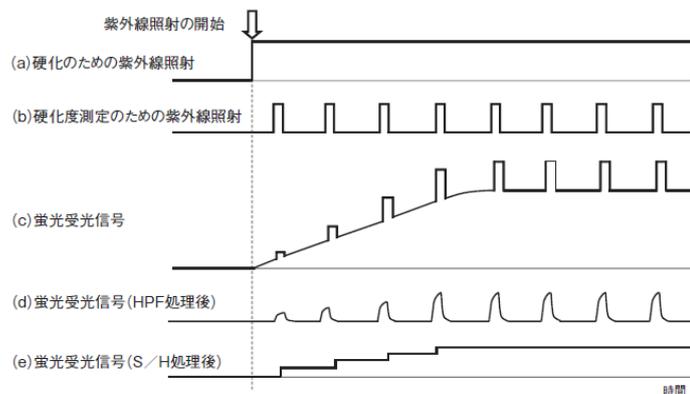


図6 タイミングチャート

### 3. 測定例

#### 3.1 モデル系での照射時間と蛍光増加の関係

実際のUV硬化接着材では構成が複雑であるので、モデル物質として、光重合開始剤とオリゴマーとの単純系にて測定した結果を以下に記す。

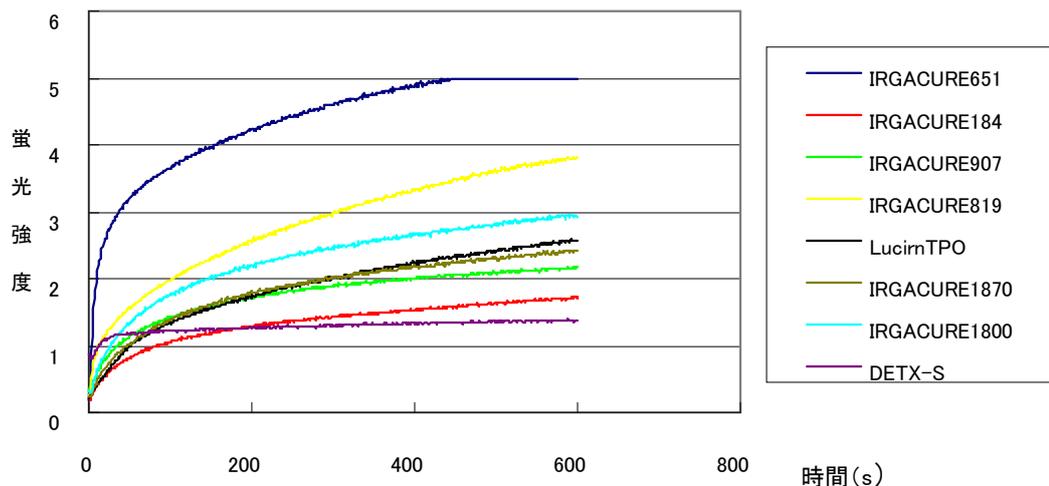


図7 開始剤各種とオリゴマー (UX2301)

図7は2官能、分子量7000のオリゴマーと開始剤各種との単純系での組み合わせにおいて、硬化していくにつれて蛍光が増加する様子がわかる。また、重合開始剤の種類に蛍光量増加が依存している様子も見てとれる。

#### 3.2 市販樹脂での相関関係及び運用方法について

硬化測定用の紫外線は365nmの波長を用い、放射周期は20msである。上述した硬化状態測定装置を用いて、市販されている紫外線硬化樹脂に対して硬化反応に伴う蛍光強度の変化を測定した。同時に、各硬化反応の途中過程における紫外線硬化樹脂の硬度を物理的に測定した。測定結果のいずれにおいても、対象とする紫外線硬化樹脂の硬度はJIS K7215に規定される方法に従って測定を行った。

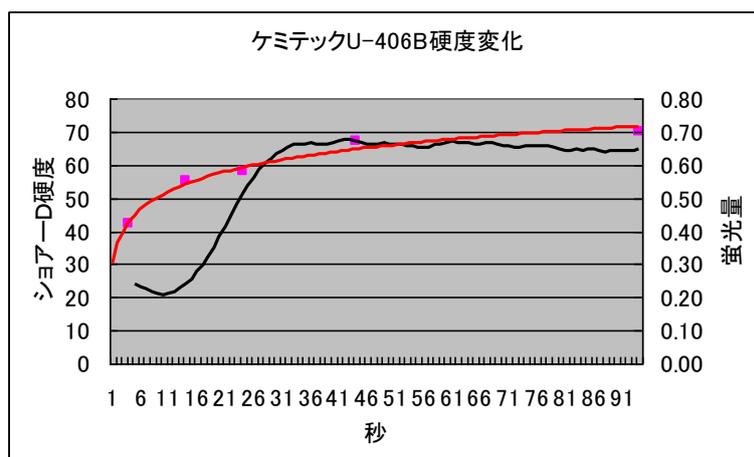


図8 ケミテック社製U-406B紫外線硬化樹脂測定結果

図8はケミテック社製紫外線硬化樹脂であるが、規格値のショアD硬度は65である。このグラフが示すとおり、25秒ほどで最高硬度に達し蛍光は30秒程で傾きがなだらかになり、さらに時間と共に上昇を続けることがわかる。この場合、蛍光量の閾値を0.6以上と設定しておけば、所定の硬度が確保できたと判定できる。硬化判定すべき蛍光量は、その紫外線硬化樹脂のロット差、気温、保存期間にも左右される。従って厳密なる閾値を設定する事は適当ではなく、他の手法による（硬度計、FT-IR等）硬化検証により得られた情報から決められた数値以上というカットライン設定が適当と思われる。紫外線硬化樹脂は硬化反応の進行に伴って、光重合開始剤が消費される。紫外線の吸収に活性種の生成に使用される化学的反応エネルギーより高分子化が進んでいくわけであるが、一方で、光重合開始剤は、重合反応に用いられたのちであっても、紫外線を吸収しやすい性質を残しているために、反応後、末端に付いている光重合開始剤に照射される紫外線（光エネルギー）は熱エネルギー及び振動エネルギーとして若干消費されるので、吸収波長から長波長側にシフトした可視光の光として放射される。これが蛍光である。つまり光重合開始剤の構造が蛍光発光に大きな影響を及ぼす事がわかる。

次に異なる照射強度におけるUVナノプリント用樹脂の蛍光強度と露光量の関係を下記に示す。蛍光強度は樹脂の硬化と相関関係がある事が判っている。照度100mJ/cm<sup>2</sup>では400mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で、ほぼ樹脂が完全に硬化している事が判る。一方、照度2.2mW/cm<sup>2</sup>では1000mJ/cm<sup>2</sup>照射しても樹脂は完全に硬化していない。この事から樹脂の硬化には照射量だけでなく、照度も重要なファクターであることが分かった。

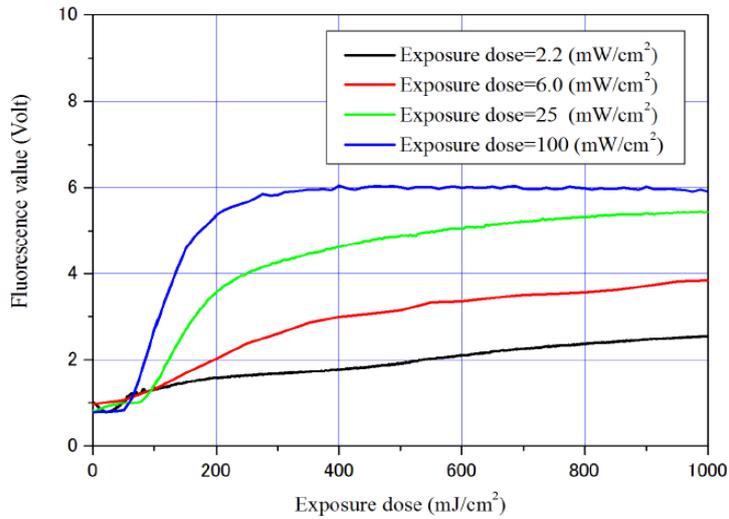


図9 異なるUV照度における蛍光強度と露光量の関係

### 3.3 FT-IR との相関関係

下記図 10 にセンサーによる蛍光増加と FT-IR での反応率との相関関係の一例を示す。FT-IR は積算光量に対する  $1410\text{cm}^{-1}/1463\text{cm}^{-1}$  での値を記したものである。この場合蛍光量と FT-IR でのデータに明らかな相関が見られる。これからも判るように蛍光量の増加は反応率と一定の関係があることは明らかである。

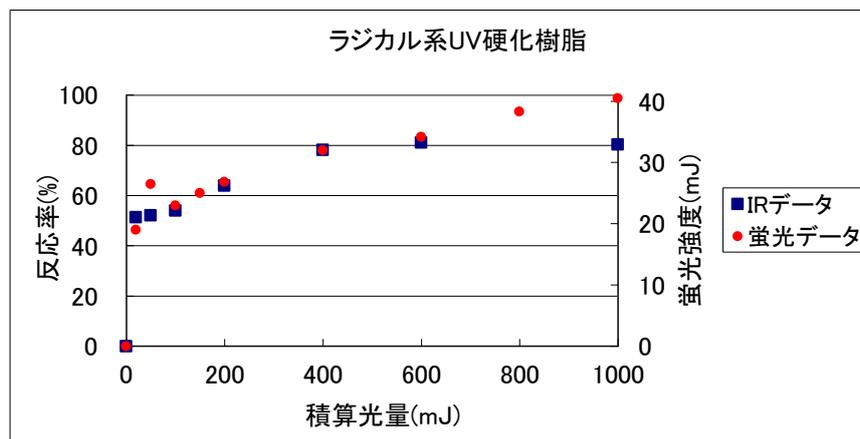


図10 FT-IR と蛍光との相関関係

### まとめと今後の展開

- 蛍光と言う手法を用いることにより、実質的な重合開始剤の反応率を簡便にアバウトで

はあるが観察する事ができるようになった。

- 非接触で測定できる。
- 照射中に連続的に測定も可能。
- 樹脂開発における開始剤の反応効率、また暗反応等の貯蔵安定性などの開発におけるツールとしても有効である。
- 製造ラインにおいては硬化度測定はもとより、過剰照射による内部応力緩和も観察できるので、適正照射量を管理でき、合理的な品質管理手段を提供できる。

蛍光強度の変化に基づく光重合開始剤についての状態推定方法を用いれば、紫外線硬化樹脂に硬化反応を生じさせる光重合開始剤が実質的におおかた反応した時点を容易に推定できる。よって紫外線硬化樹脂に対する紫外線照射時間、強度の最適化ができるとともに、樹脂の不具合、ディスプレイの塗布量管理、ポットライフ管理等の品質安定化、コストダウン等に対する有益な手段であり、低硬度樹脂、タックを有する樹脂等、硬化判定し難い樹脂の硬化判定にも有効な手段であると確信する。また樹脂開発段階における硬化状態の簡易的な確認、反応特性、内部応力の観察等多岐にわたって有効な観察手段となりうると期待するものである。

#### 参考文献

- 1) 中宗憲一 非接触硬化度確認方法 接着の技術 vol.29 No.3 2009 日本接着学会
- 2) 関口 淳 UVナノプリント用樹脂の最適露光量の検討 月刊トライポロジー 2010 2 No.270 特集ナノインプリント技術