

UV硬化樹脂の新しい硬化度推定方法



(株)アクロエッジ 中宗憲一

目次

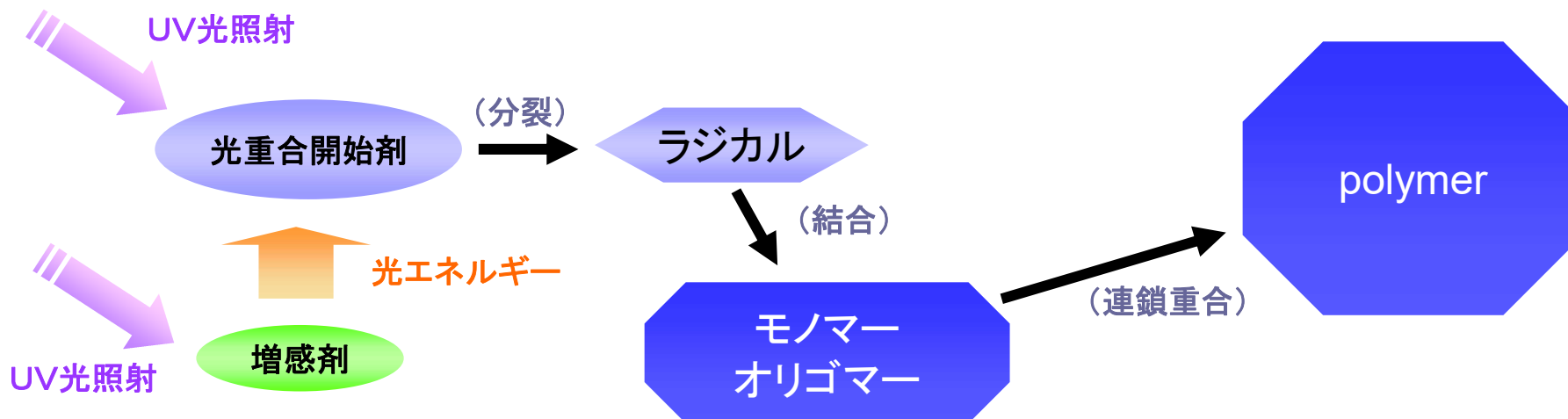
- 1. 紫外線硬化樹脂の硬化原理
- 2. 生産管理上の課題(硬化確認方法)
- 3. 蛍光について
 - (1) 蛍光とは
 - (2) 蛍光を出す樹脂、添加剤
 - (3) 紫外線硬化樹脂と蛍光
- 4. 紫外線硬化樹脂の蛍光発光原理と実際
 - (1) 原理
 - (2) 特許について
 - (3) 実測例
- 5. 装置構成
 - (1) 装置構成
 - (2) ブロック図
 - (3) 測定タイミングチャート
- 6. 測定例と検証
- 7. 今後の展開
 - (1) 管理手法としての利用方法
 - (2) 開発における利用例
 - (3) ラインにおける応用展開

紫外線硬化樹脂の硬化原理

※UV硬化性樹脂は主に次のようなもので構成されている(アクリル系樹脂例)

名称	主な材質	機能
主剤	オリゴマー	硬化樹脂本体。分子量が樹脂の硬さ等の特性を決める
希釈剤	モノマー	初期の樹脂の硬さ(粘性)を調整
光重合開始剤	各種	分裂して主剤が重合を始めるきっかけを作る
増感剤	各種	開始剤の分裂促進のため、UV光の吸収効率を高める(物性変化無し)
その他	シリカ等	樹脂の硬さや色等の特性を決める(物性変化なし)

※UV硬化性樹脂は次のような工程を経て固まる



生産管理上の課題

■ 2-1 硬化状態の確認方法

- 1. 物理的手法
 - 1) エンピツ硬度
 - 2) 硬度計(デュロメータ)
 - 3) 剥離試験
 - 4) ダンベル試験
- 2. 分析手法
 - 1) FT-IR
 - 2) DSC

デュロメータ(JIS K6253用)



FT-IRでの測定例

2. 紫外線硬化樹脂の反応性評価

紫外線硬化樹脂の、紫外線照射時の二重結合の変化について in-situ 測定を実施した。2種類の樹脂（A，B）についてベンゼン環のピークを基準に評価した結果、明らかに樹脂Bは樹脂Aより二重結合の減少が速く、反応性が高いことが明らかになった。

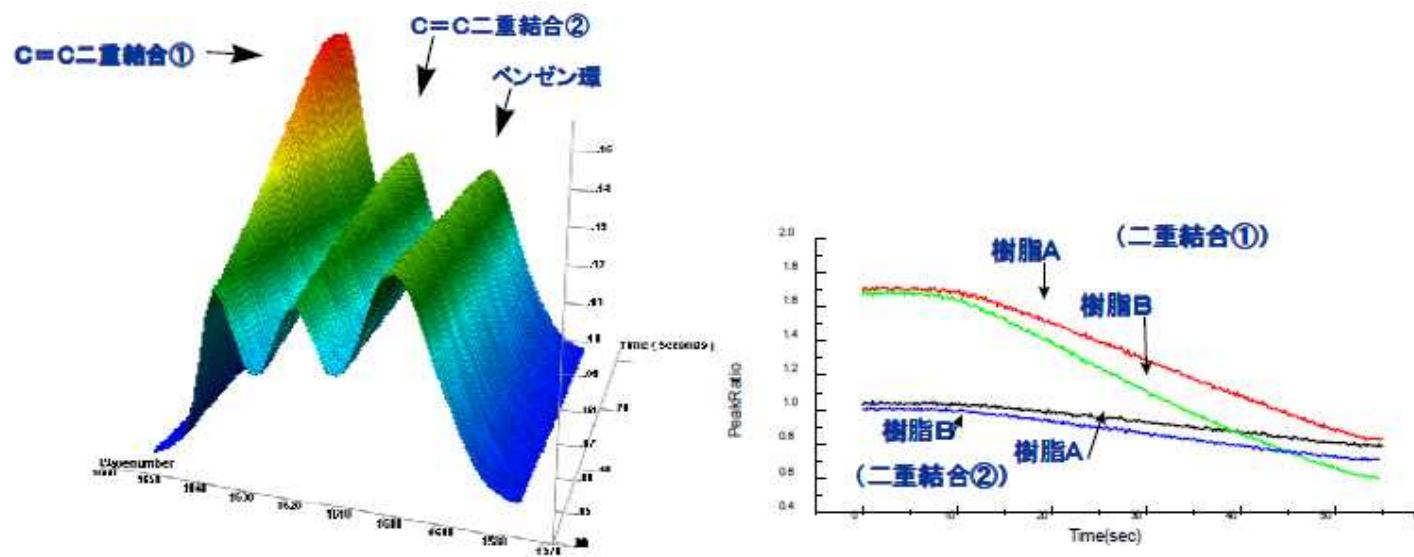


図4 紫外線硬化樹脂の解析例

旭化成株式会社 基盤技術センター・解析技術室

破壊検査か分析センターか？？？

- もし非接触、リアルタイムでの硬化状態の計測が可能になれば



破壊検査不要

照射器の照射エネルギーの管理が可能



品質向上、コストダウン

実験装置の構成

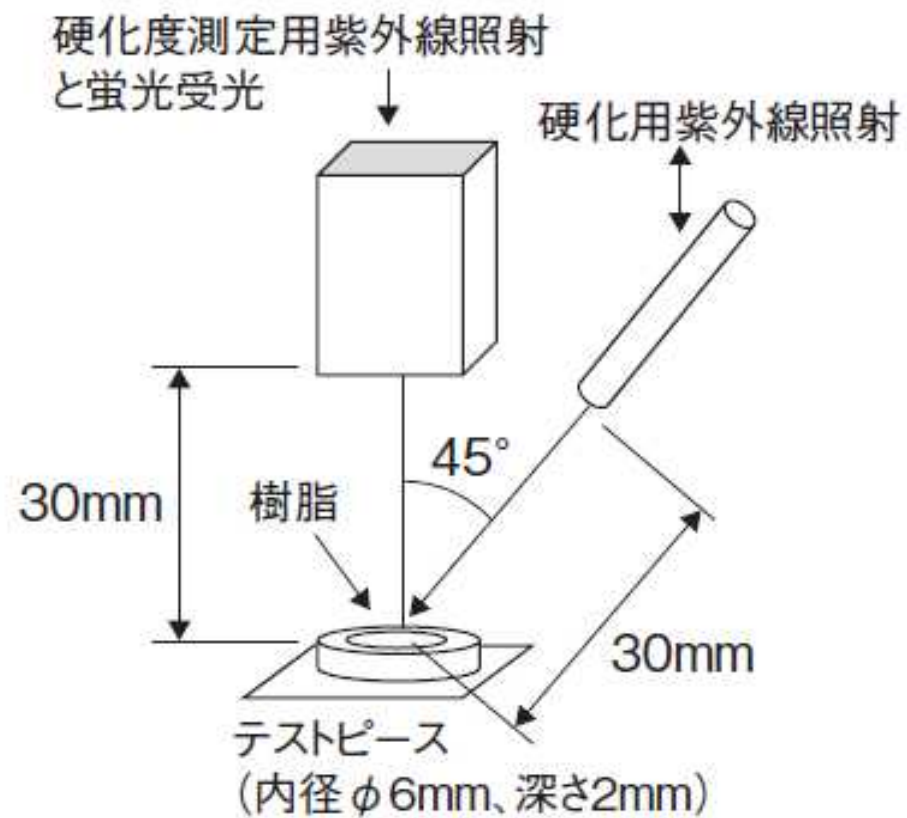
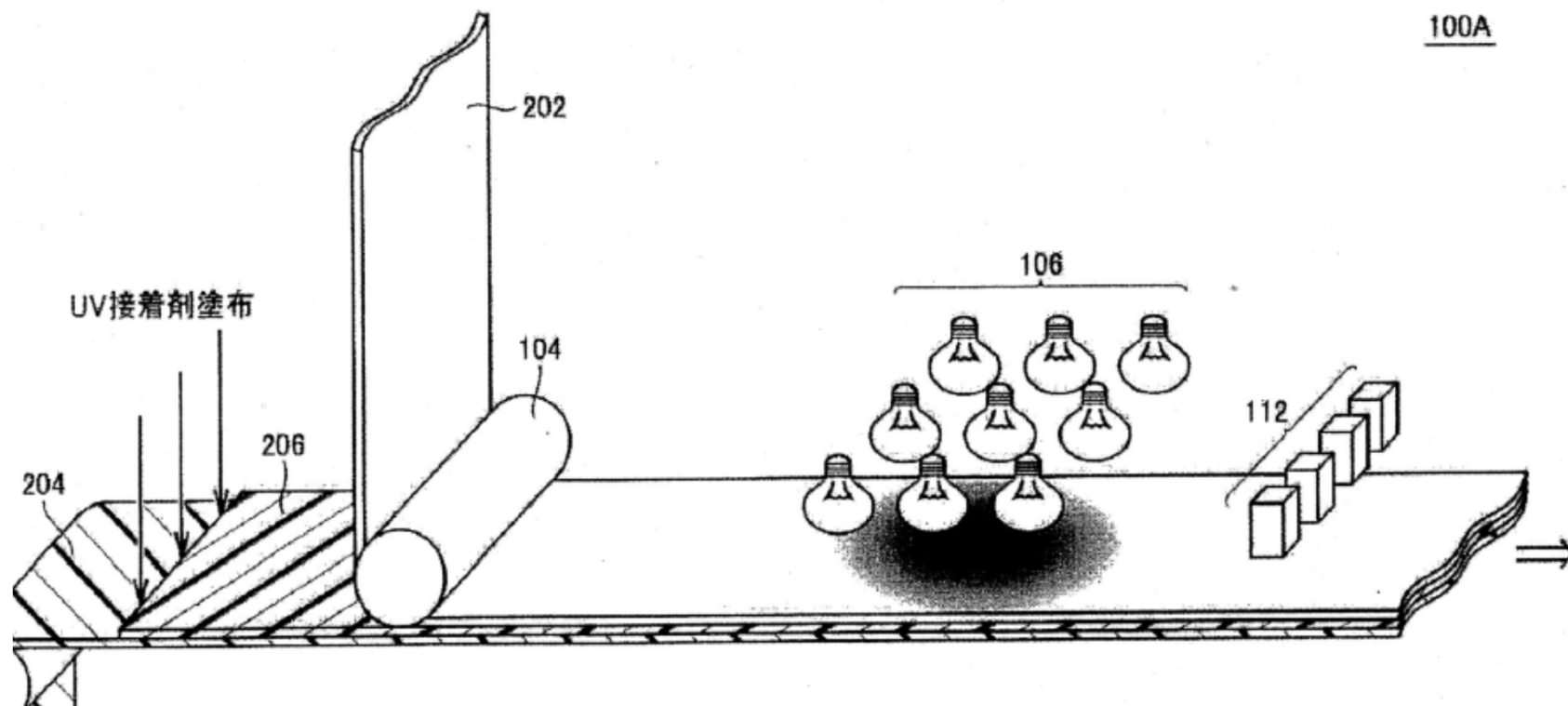
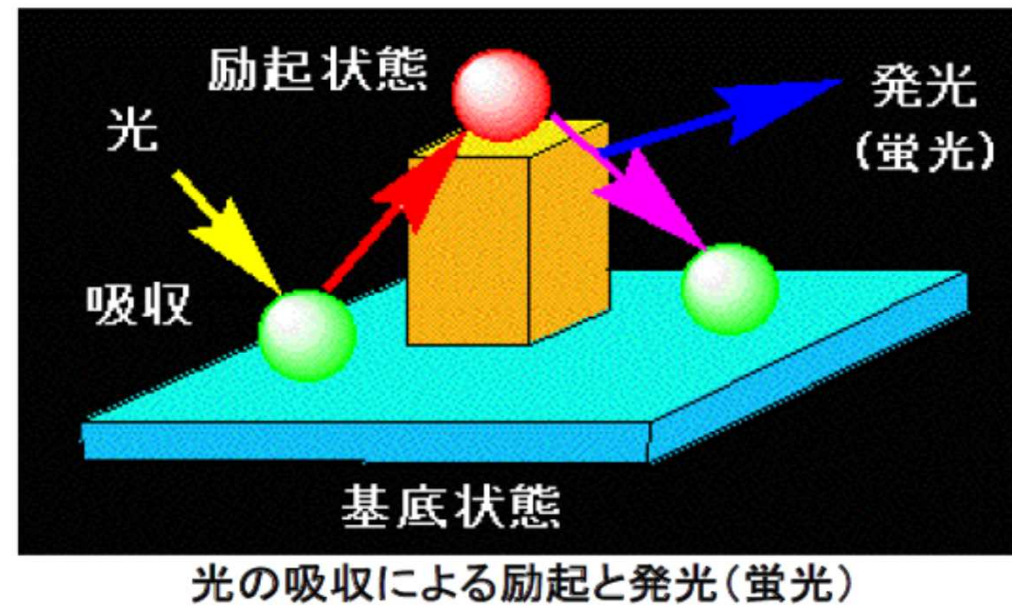


図2 実験装置の構成



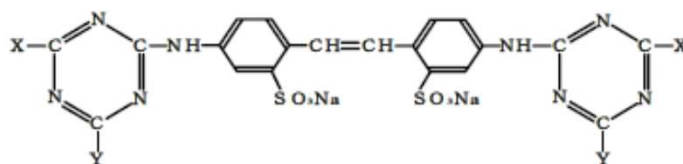
蛍光について



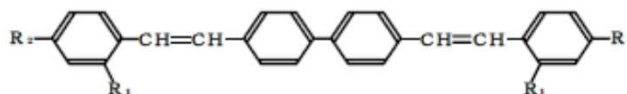
蛍光を出す樹脂、添加剤

■ 蛍光増白剤

代表的な蛍光増白剤の化学構造



ビス(トリアジニルアミノ)スチルベンジスルホン酸誘導体



ビススチリルビフェニル誘導体

蛍光発光要因・変動要素

※蛍光を発する要因

- ・蛍光はUV光を照射した時、分子の中の電子が励起状態になり、基底状態に戻る時に発せられる。
即ち、分子の状態で自由に動ける電子が存在する事が蛍光を発する条件となる。
- ・具体的には、分子構造の中に以下のいずれかの結合が存在する時が考えられる。

- ①多重結合が π 結合状態で存在する。(σ結合状態では電子の移動が少ないため、蛍光は発しない)
- ②ベンゼン環が存在する

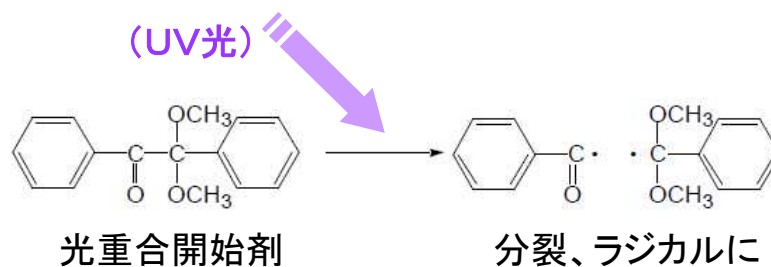
※蛍光発光変動要素(樹脂の構成による影響)

- ・UV樹脂硬化反応における蛍光発光特性を変動する樹脂本体の要因として、次のことが想定される。
- 1)光重合開始剤種類の影響 : 骨格の違いによる蛍光発光量の変動
- 2)主剤の種類の影響 : 分子量による反応速度の変化
- 3)その他添加剤の影響 : 樹脂の変色、濁化による蛍光放出効率の変動

※蛍光発光の原理(アクリル系)

ラジカルとなった光重合開始剤が主剤と結合し、安定した物質に変化することで、
蛍光を発する物質に変化する

ラジカルの生成

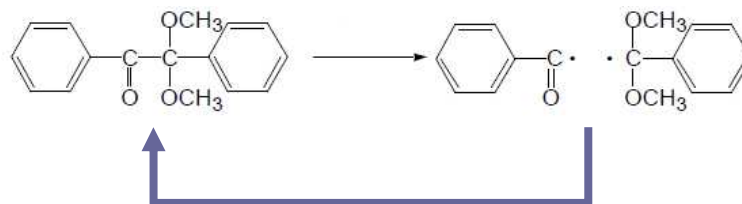


主剤との結合



蛍光発光物質

(注) 光重合開始剤自体は安定した物質だが、それ自体にUV光を照射しても分裂・結合を繰り返すだけであり、殆ど蛍光を発することはない。



紫外線硬化樹脂の光吸収性

- 紫外線硬化樹脂の主成分であるモノマー、オリゴマーの ϵ (分子吸収係数)は紫外領域ではそれほど大きくないため、組成物の光吸収性は光重合開始剤に左右されることが多い。
- 光反応が開始されるための第一ステップは光重合開始剤による紫外線の吸収であり、光重合開始剤の化学構造により吸収波長吸収係数が大きく異なる。

蛍光と光重合開始剤との関係

分子が光を吸収すると、その光のエネルギーに応じて分子が高エネルギー状態になる。その状態は不安定なので反応が起こり易くなる。

反応が起こらない場合は吸収したエネルギーは光や熱となって放出される。その中でもともと光重合開始剤は紫外線を吸収し易い構造に設計されており、紫外線の吸収によりラジカルが発生し連鎖反応が始まるのである。反応が終了すると反応エネルギーは蛍光となって放出される。この事は光重合開始剤と蛍光色素、蛍光増白剤の構造がともにベンゼン環を基本とした対象物(シス型)で、 π 電子が動き安い構造であることから、その目的からして近い構造であることも頷かれる。

特許 紫外線硬化樹脂の状態推定方法

(11)公開番号：特開2007-248244 (43)公開日：2007年09月27日
(51)Int.Cl. G01N 21/64 (2006.01) (21)出願番号：特願2006-071580
(71)出願人：オムロン株式会社 株式会社センテック

(22)出願日：2006年03月15日

(72)発明者：今井 清司 井上 宏之 千賀 匡 中宗 憲一 長谷部 洋治

(54) 紫外線硬化樹脂の状態推定方法

(57) 要約

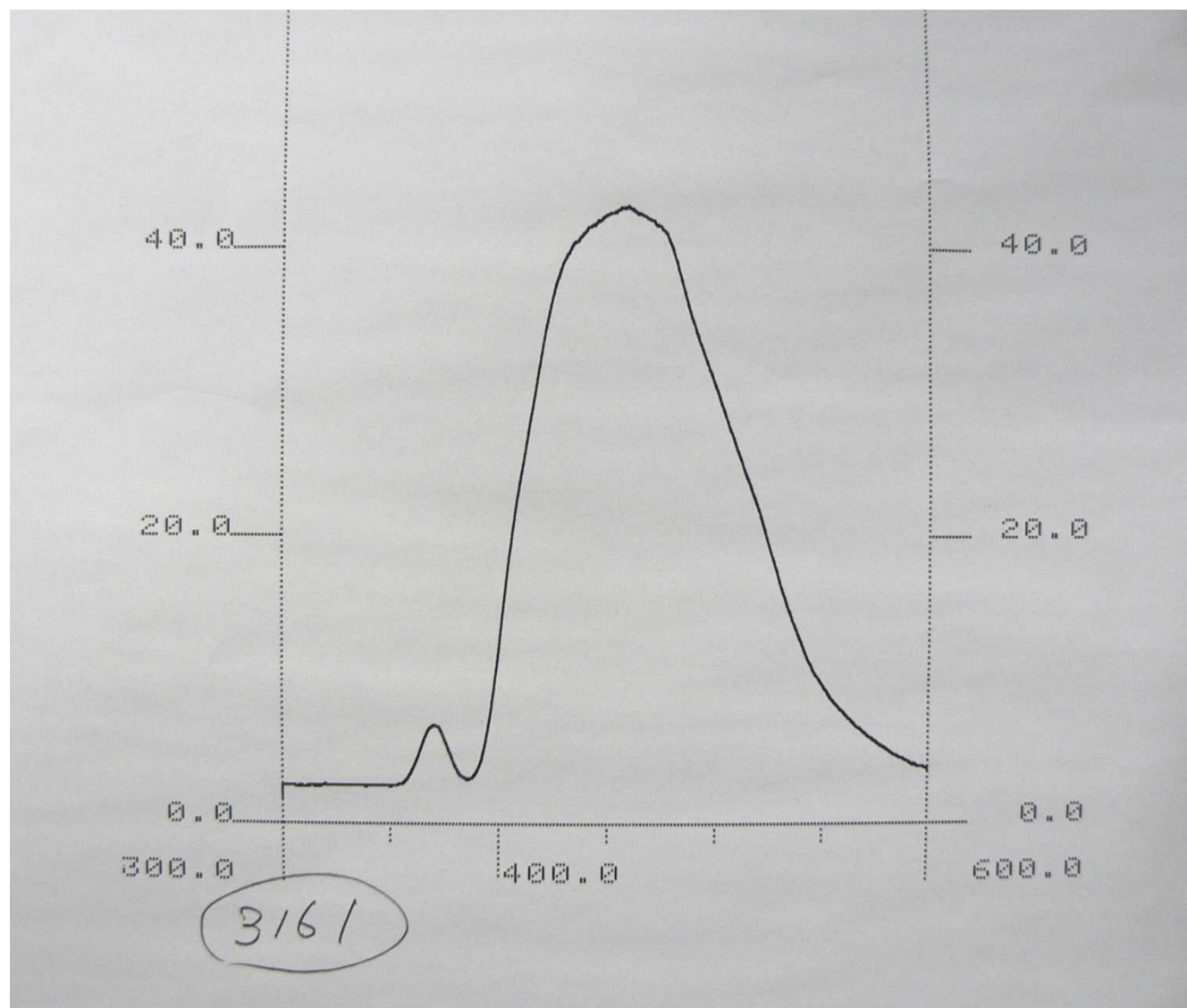
【課題】 多くの紫外線硬化樹脂に適用可能な、紫外線硬化樹脂の状態に推定できる状態推定方法を提供する。

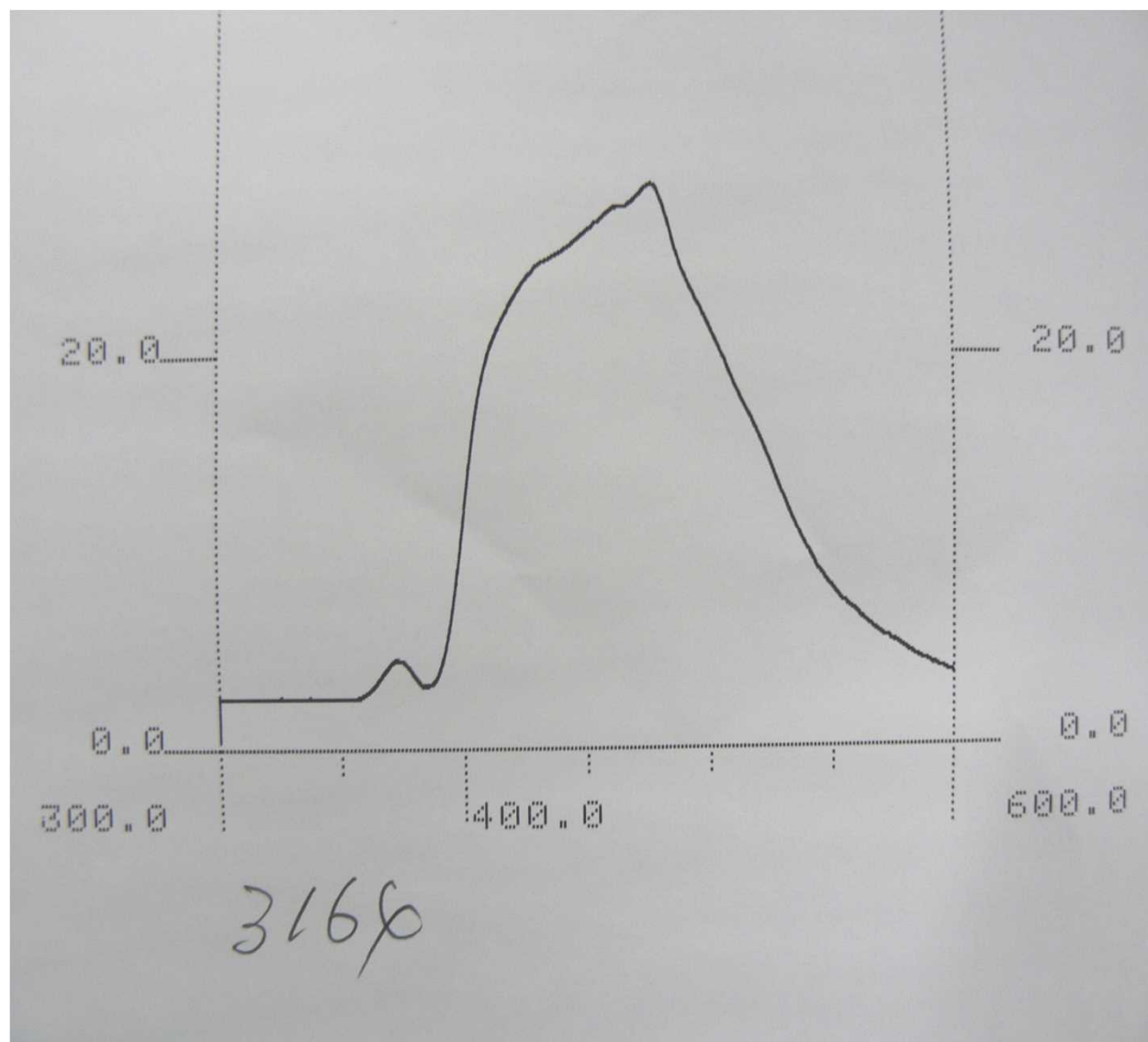
【解決手段】 CPUが蛍光検出用ヘッド部104へ照射指令を与える(ステップ4)と、蛍光検出用ヘッド部104は、検出用紫外線を対象とする紫外線硬化樹脂へ照射する。 続いて、CPUは、検出用紫外線を受けて当該紫外線硬化樹脂に含まれる光重合開始剤により放射される蛍光の蛍光強度を、蛍光検出用ヘッド部104から取得する(ステップS6)。そして、CPUは、記憶部46から所定数の過去の蛍光強度データを読み出し、平均化処理(移動平均)を実行して、当該時点の蛍光強度を算出する(ステップS12)。さらに、CPUは、算出された蛍光強度に基づいて、紫外線硬化樹脂の状態推定処理を実行する(ステップS14)。

【選択図】図13

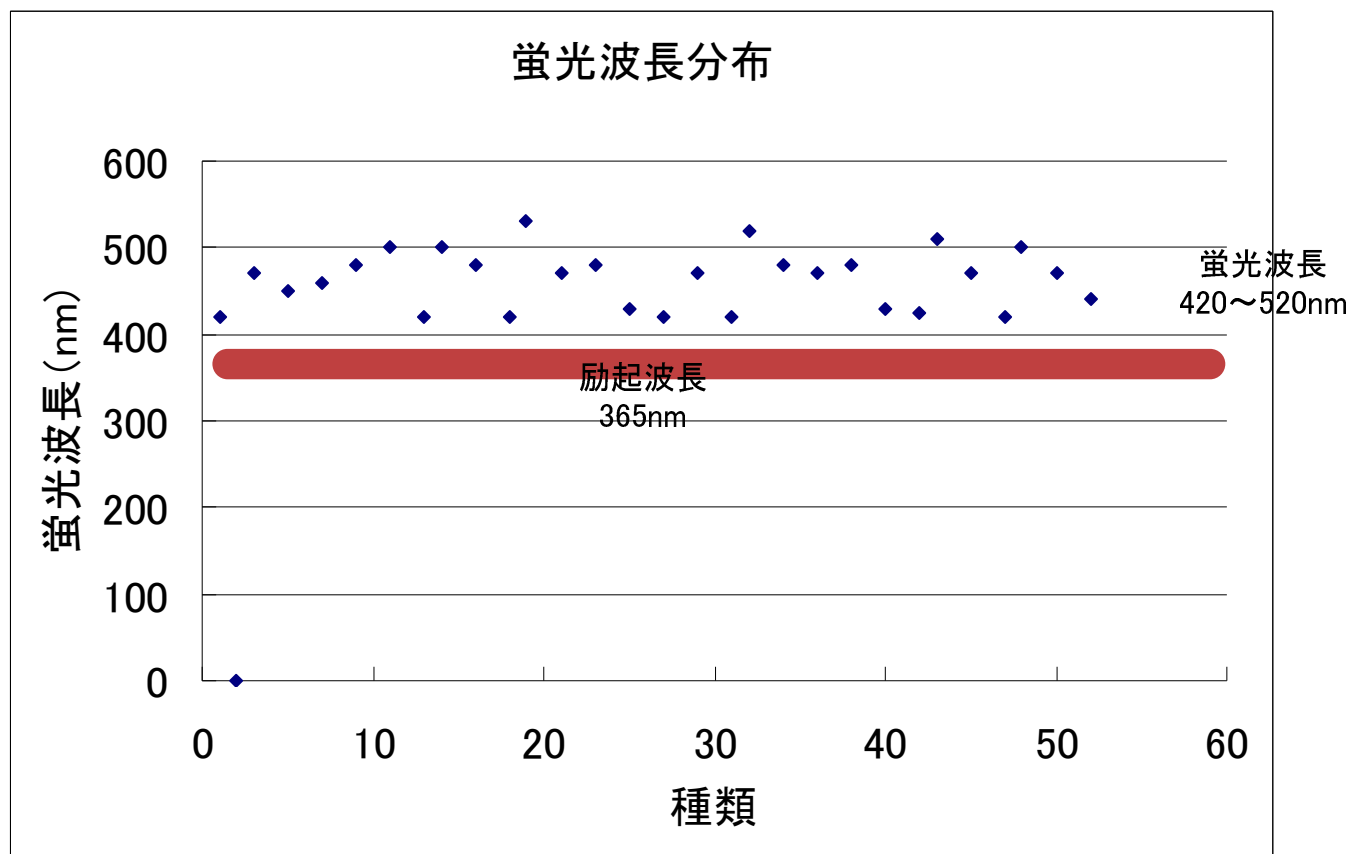
各種樹脂の蛍光放射測定結果(特許より)

紫外線硬化樹脂	蛍光放射の有無	ピーク波長
スリーボンド社製3034	有り	420nm
スリーボンド社製3114	有り	470nm
スリーボンド社製3033	有り	450nm
スリーボンド社製3042	有り	460nm
スリーボンド社製3065	有り	480nm
スリーボンド社製3064	有り	500nm
スリーボンド社製3113B	有り	420nm、500nm
スリーボンド社製3114B	有り	480nm
スリーボンド社製3056B	有り	420nm、530nm
スリーボンド社製3134	有り	470nm
ケミテック社製ケミシールU-1582	有り	480nm
ケミテック社製ケミシールU-1481	有り	430nm
ケミテック社製ケミシールU-1595	有り	420nm
ケミテック社製ケミシールU-406B	有り	470nm
ケミテック社製ケミシールU-1541	有り	420nm、520nm
ケミテック社製ケミシールU-1542	有り	480nm
ケミテック社製ケミシールU-1542J	有り	470nm
ケミテック社製ケミシールU-403B	有り	480nm
ケミテック社製ケミシールU-1455B	有り	430nm
ケミテック社製ケミシールU-1537	有り	425nm、510nm
ケミテック社製ケミシールU-483B	有り	470nm
ケミテック社製ケミシールU-401	有り	420nm、500nm





励起波長365nmにおける各種UV接着剤の蛍光波長

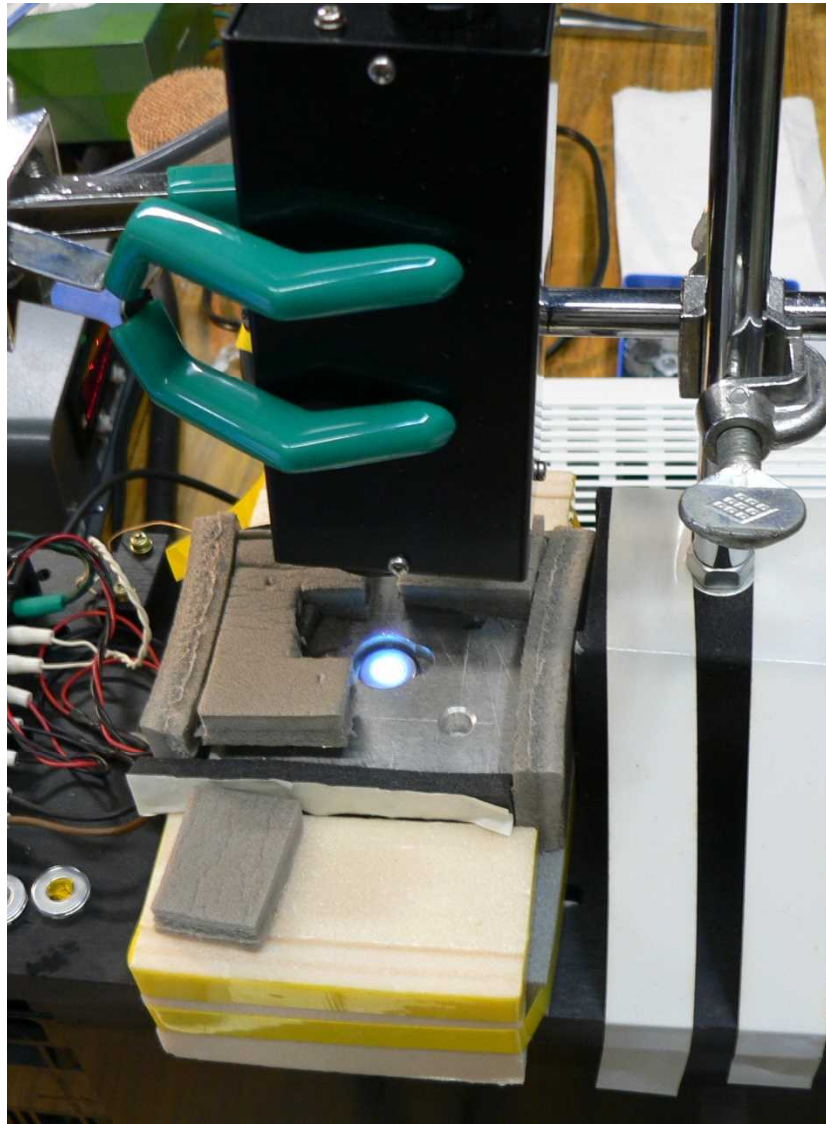


■ 島津 蛍光分光測定装置 RF540

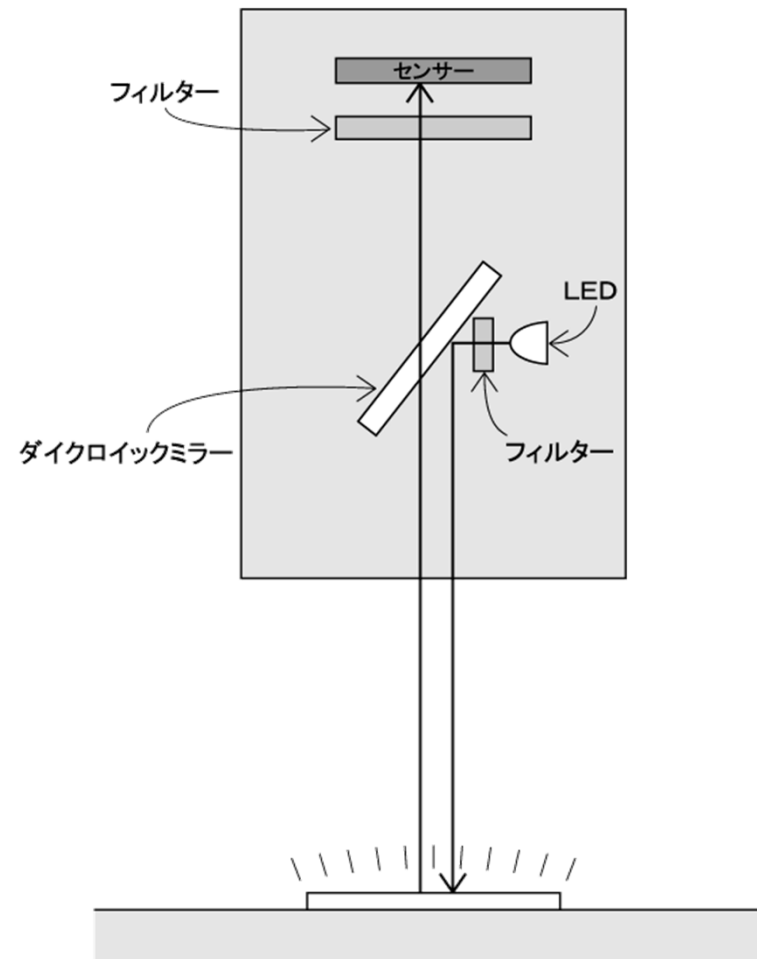
装置構成(全体写真)



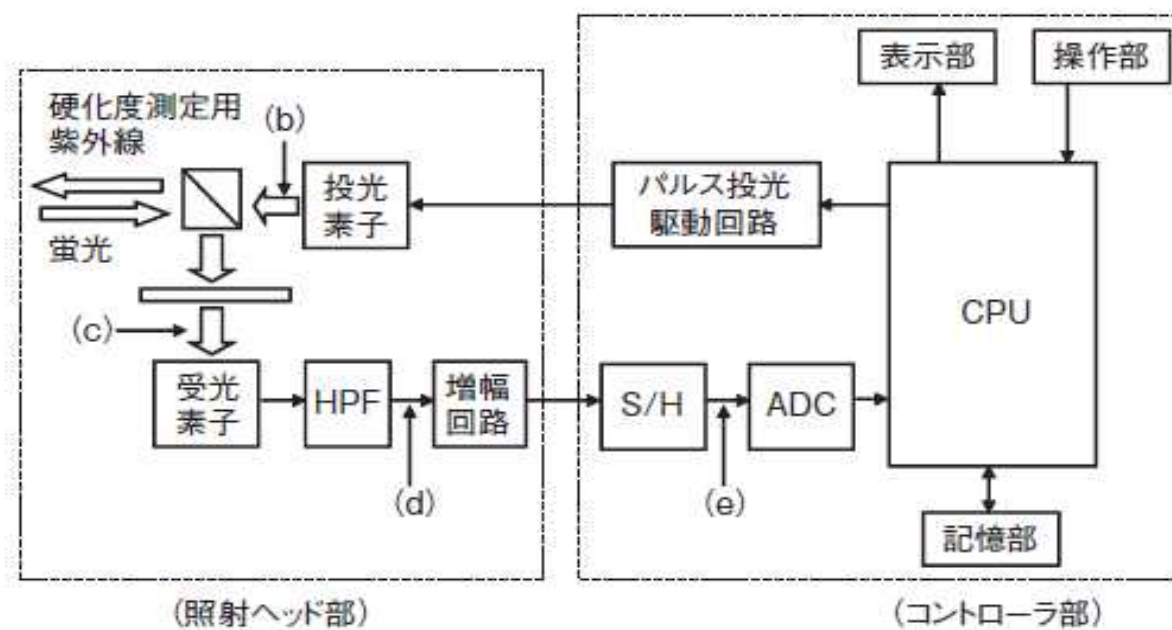




センサー部詳細

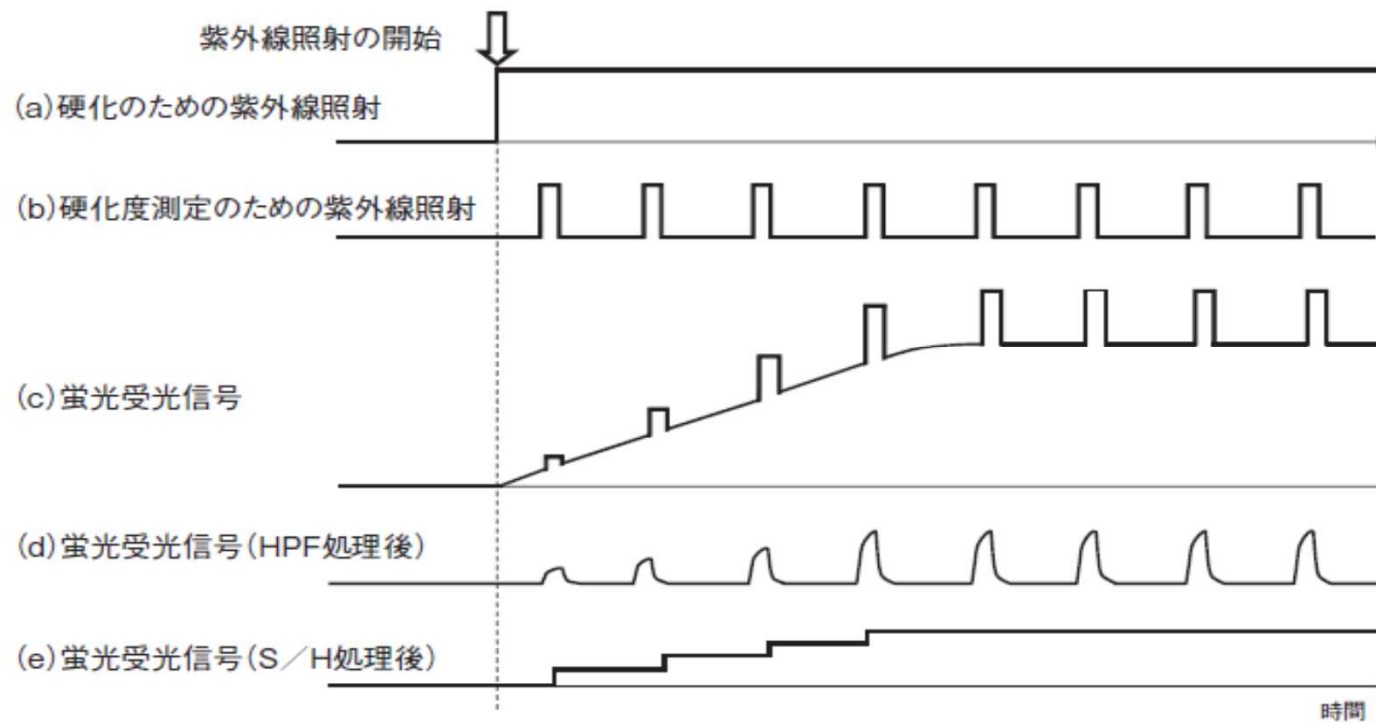


実験装置のブロック構成

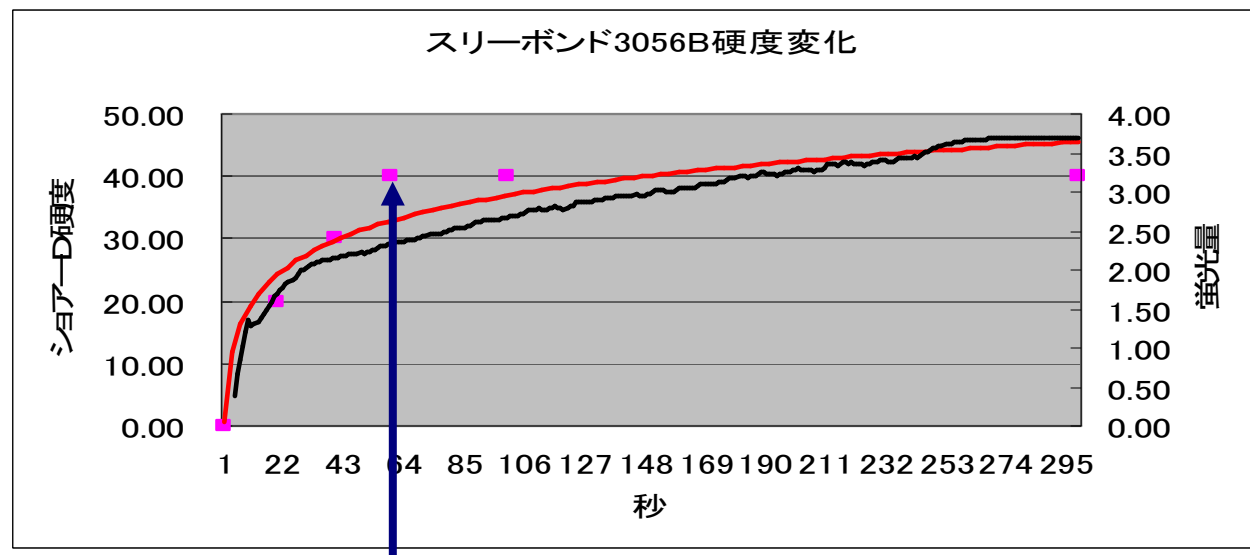
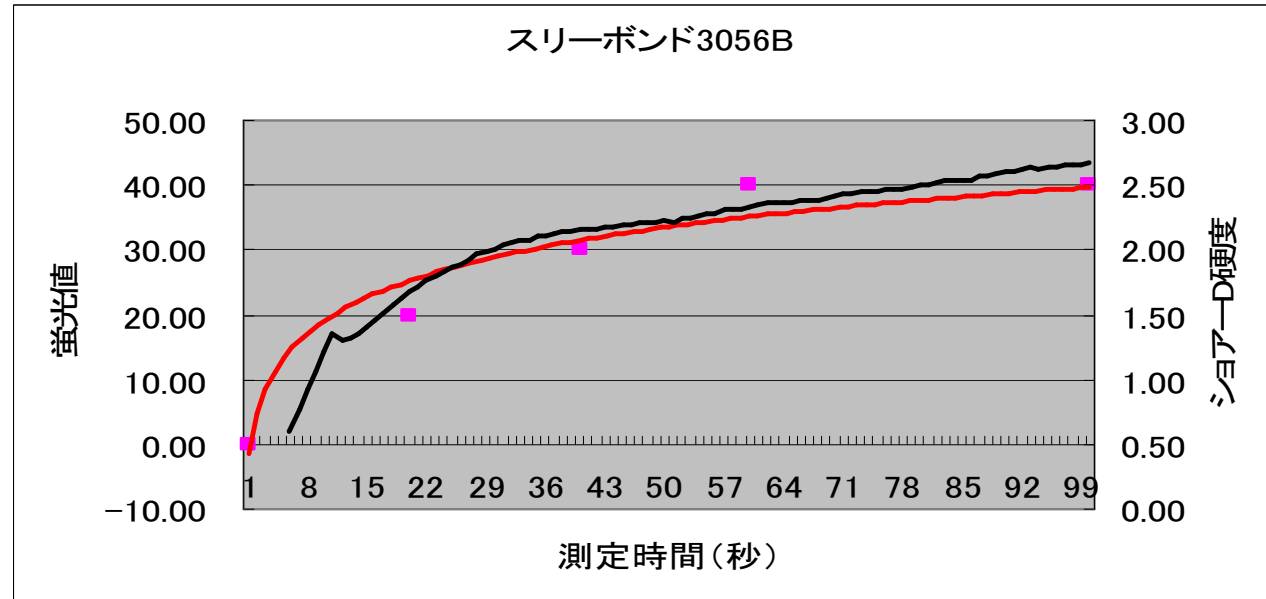


OMRON TECHNICS Vol.48 No.2(通巻158号)2007より参照

タイミングチャート

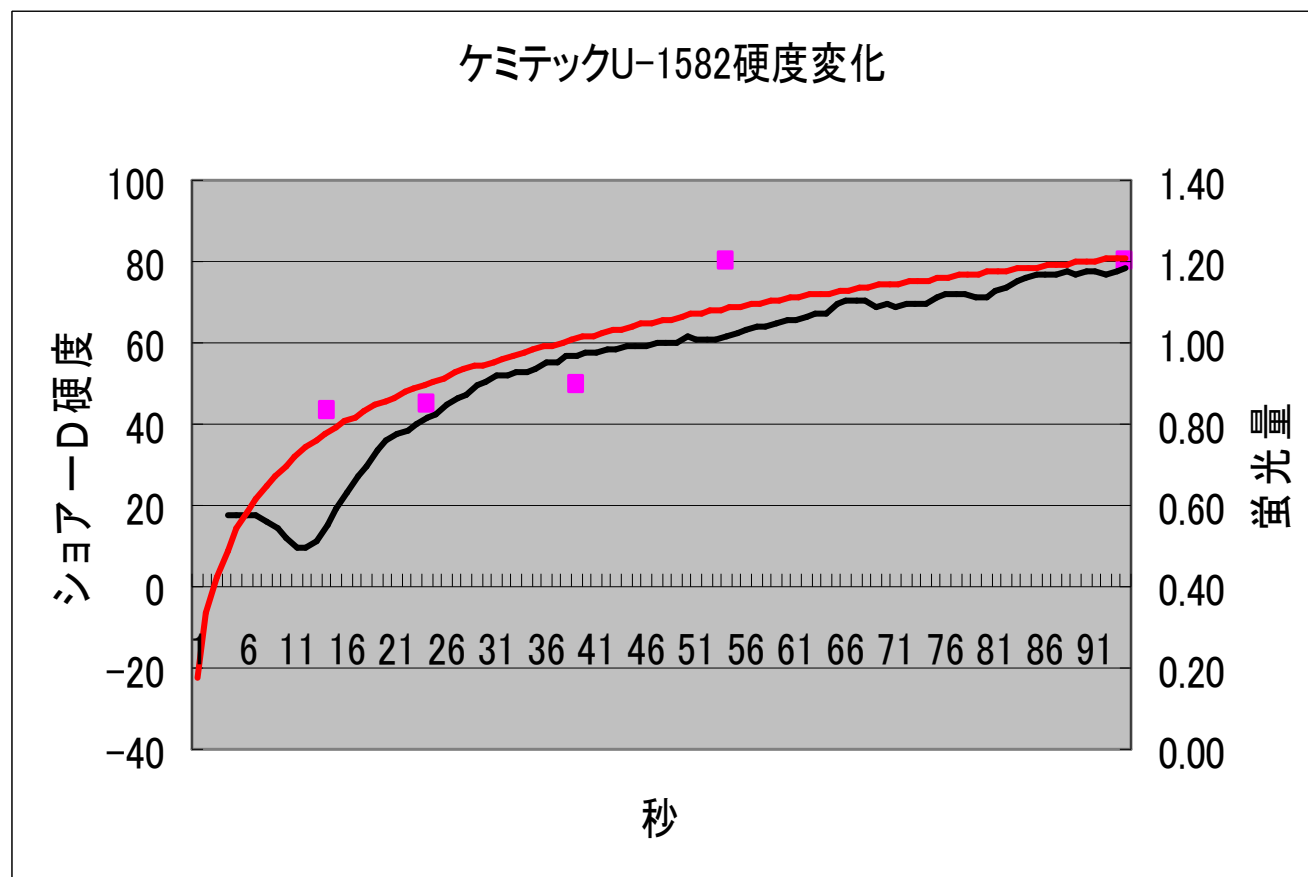


OMRON TECHNICS Vol.48 No.2 (通巻158号) 2007より参照

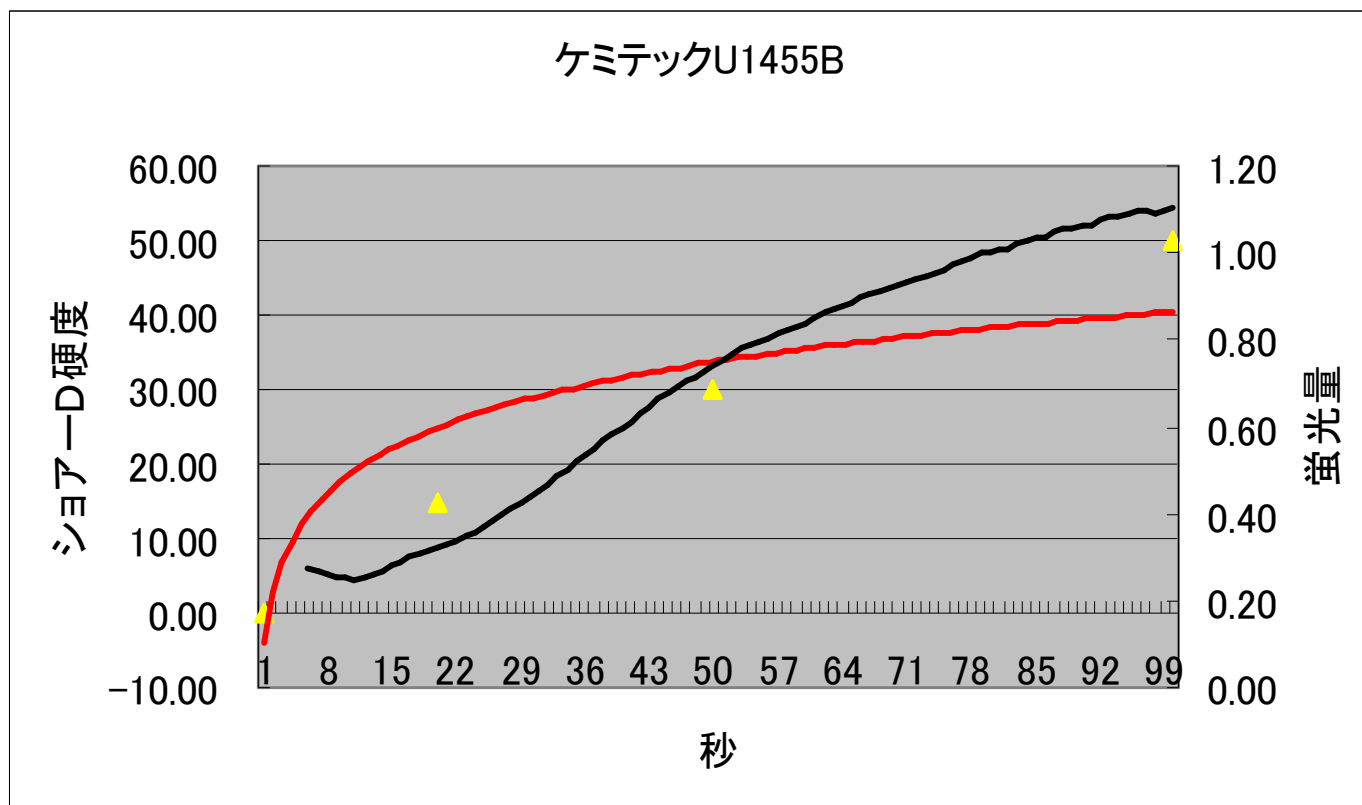


最高硬度到達点

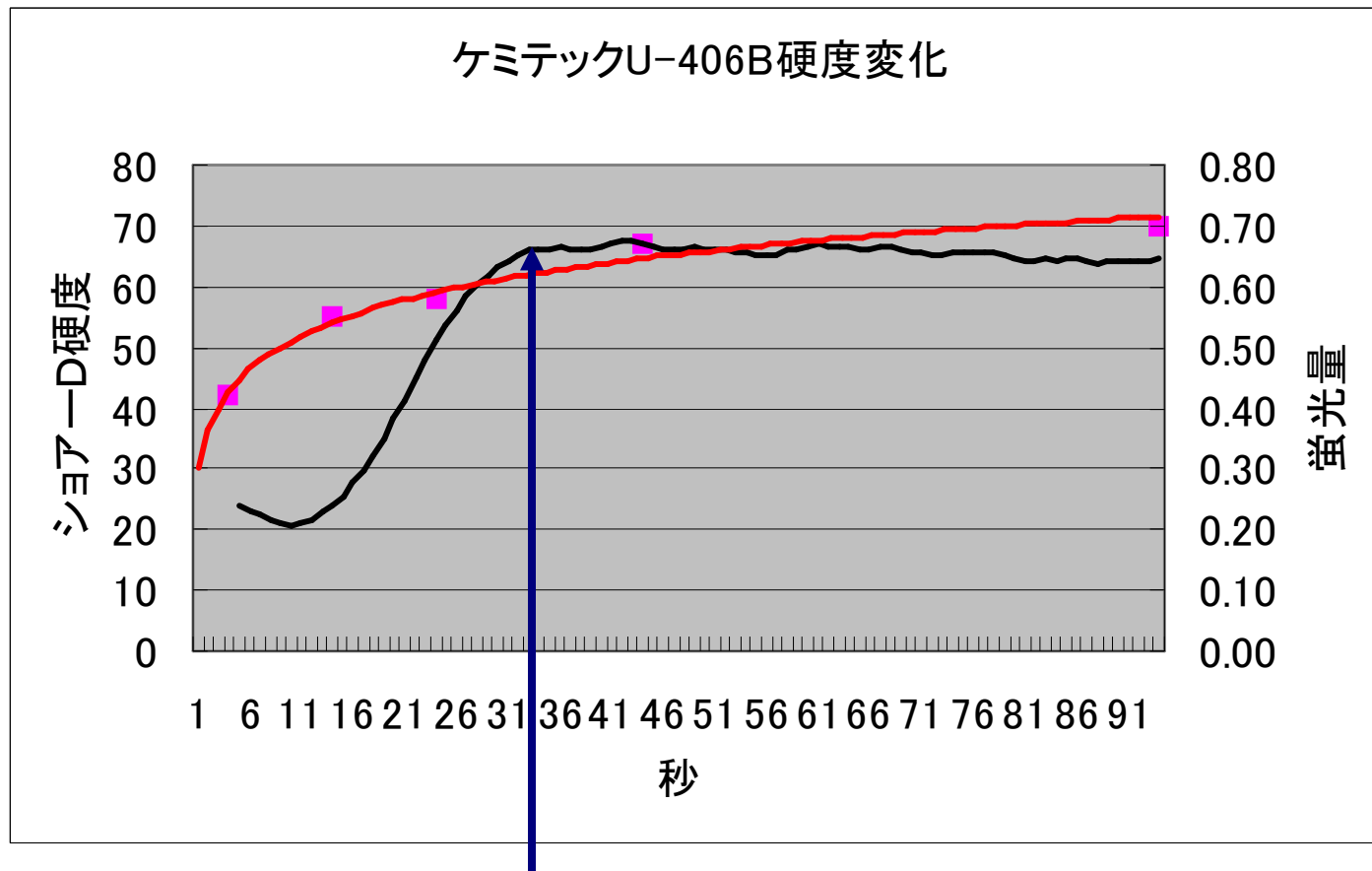
カタログ硬度 90



カタログ硬度 45

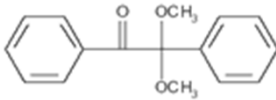
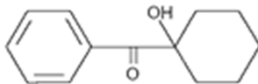
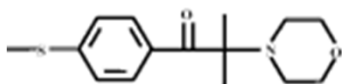
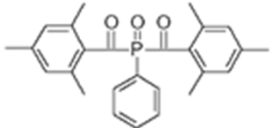
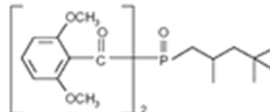
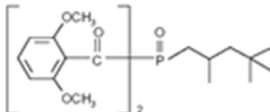
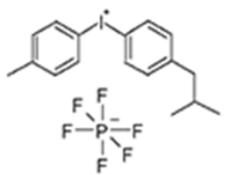


カタログ硬度 80



蛍光ピーク時62

選択された光重合開始剤

アルキルフェノン系	IRGACURE651	IRGACURE184	IRGACURE907
			
アシルフォスフィンオキサイド系	IRGACURE819		
			
ブレンド系	IRGACURE1800	IRGACURE1870	
			
			

使用したオリゴマーの種類

オリゴマー種類	分子量	溶解量からの分子量率	官能基
TMP-3EO-A			3
UX-2201	7200	3733	2
UX-2301	7000	3633	2
UX-0937	4000	2133	2
UX-5003D	7400	3066	5
UX-6101	7000	2338	2
UX-5001T	6200	1961	8
UX-3204	11500	1994	2

オリゴマー	オリゴマー (g)	モノマー (g)	全量 (g)
TMP-3EO-A	12	3	15
UX-2201	12	3	15
UX-22301	12	3	15
UX-0937	12	5	17
UX-5003D	6	9	15
UX-6101	4	9	13
UX-5001T	4	10	14
UX-3204	2	11	13

モノマー: 1,6-hexanediol diacrylate

(オリゴマ)

品名	系列	特性
UX-50011	エステル系	硬い ↑ ↓
UX-50030	エステル系	
UX-6101	エーテル系	
UX-0937	エーテル系	
UX-3204	エステル系	
UX-2201	エーテル系	柔らかい

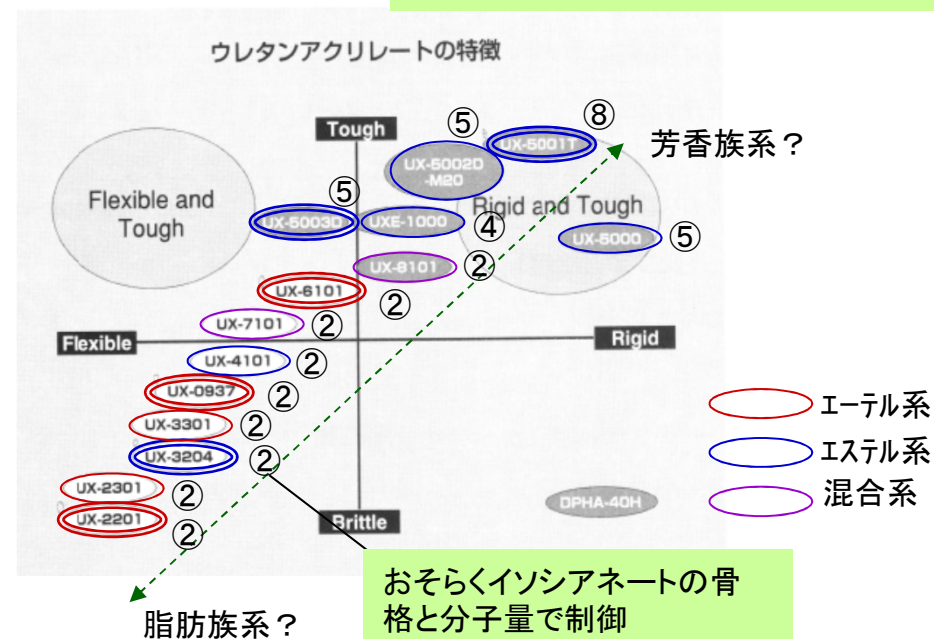
(メーカー: 日本化薬)

(モノマー)

品名	官能基数	特徴
イソボニルアクリレート	1	低揮発性
トリプロピレングリコールアクリレート	2	低揮発性 低刺激性
トリメチロールプロパン3EOトリアクリレート	3	

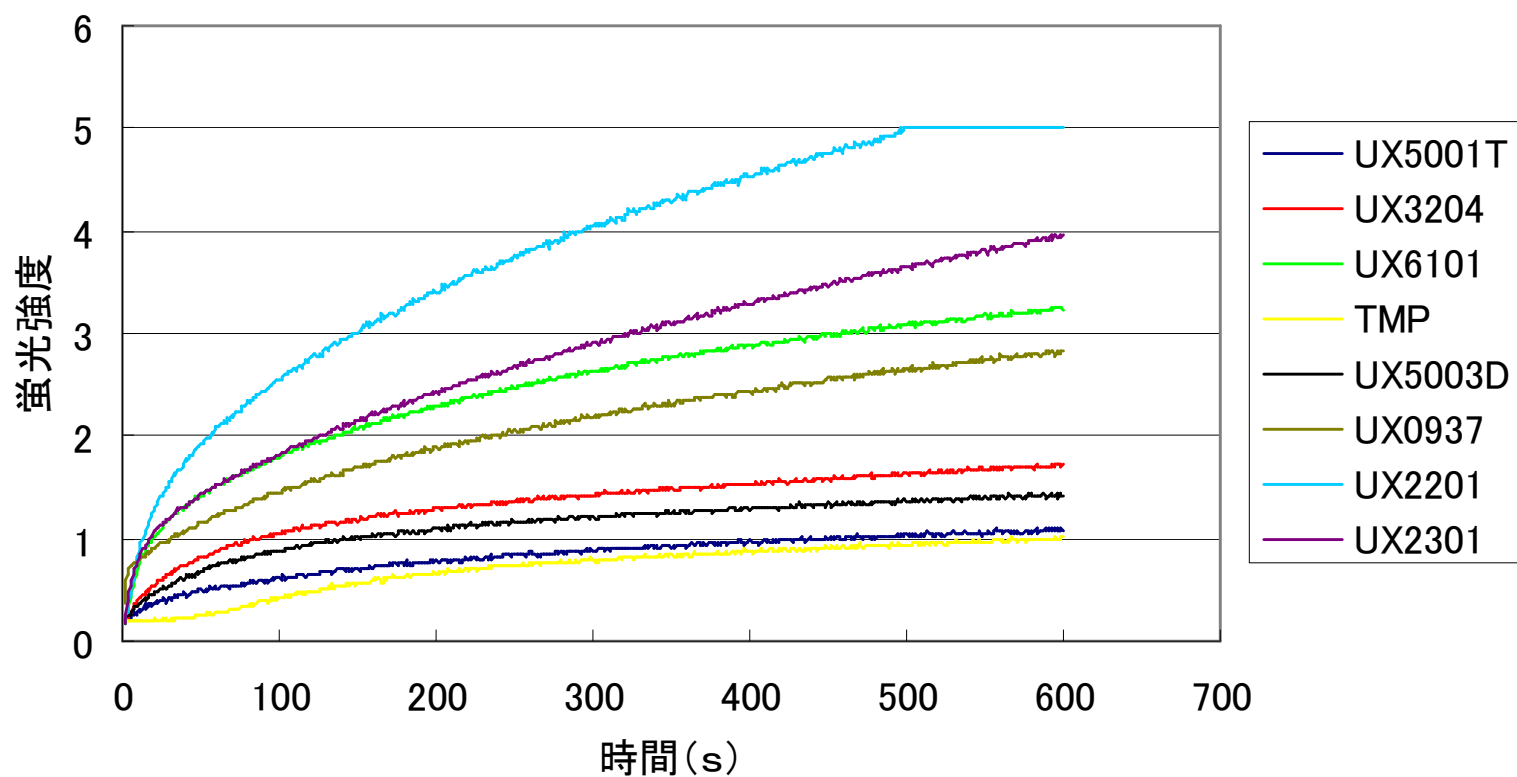
フェノキシエチルアクリレート: 有害性を指摘されているため除外。

エステル系が剛直・強靱
エーテル系が柔軟・脆弱という傾向

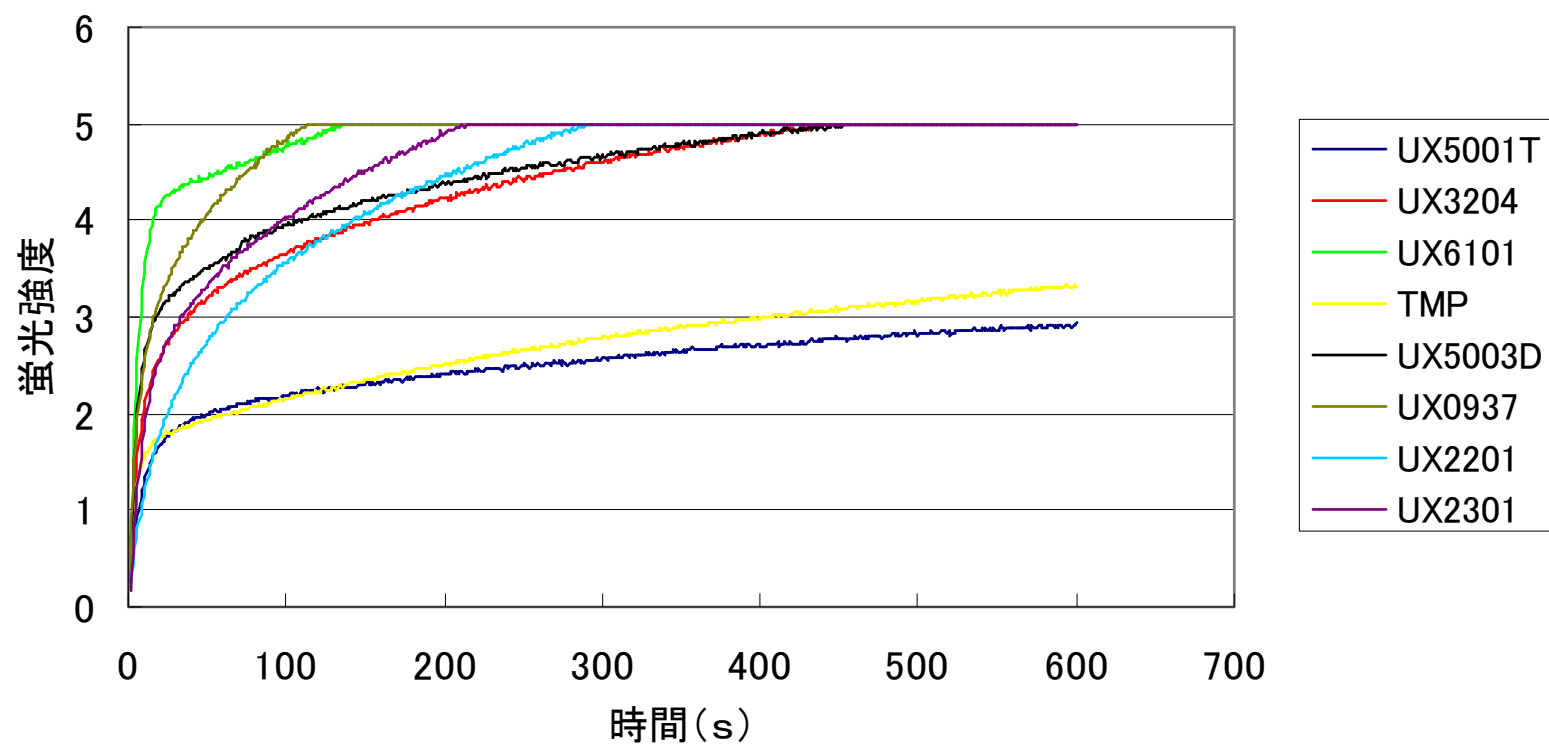


※丸印内の数字は官能基数

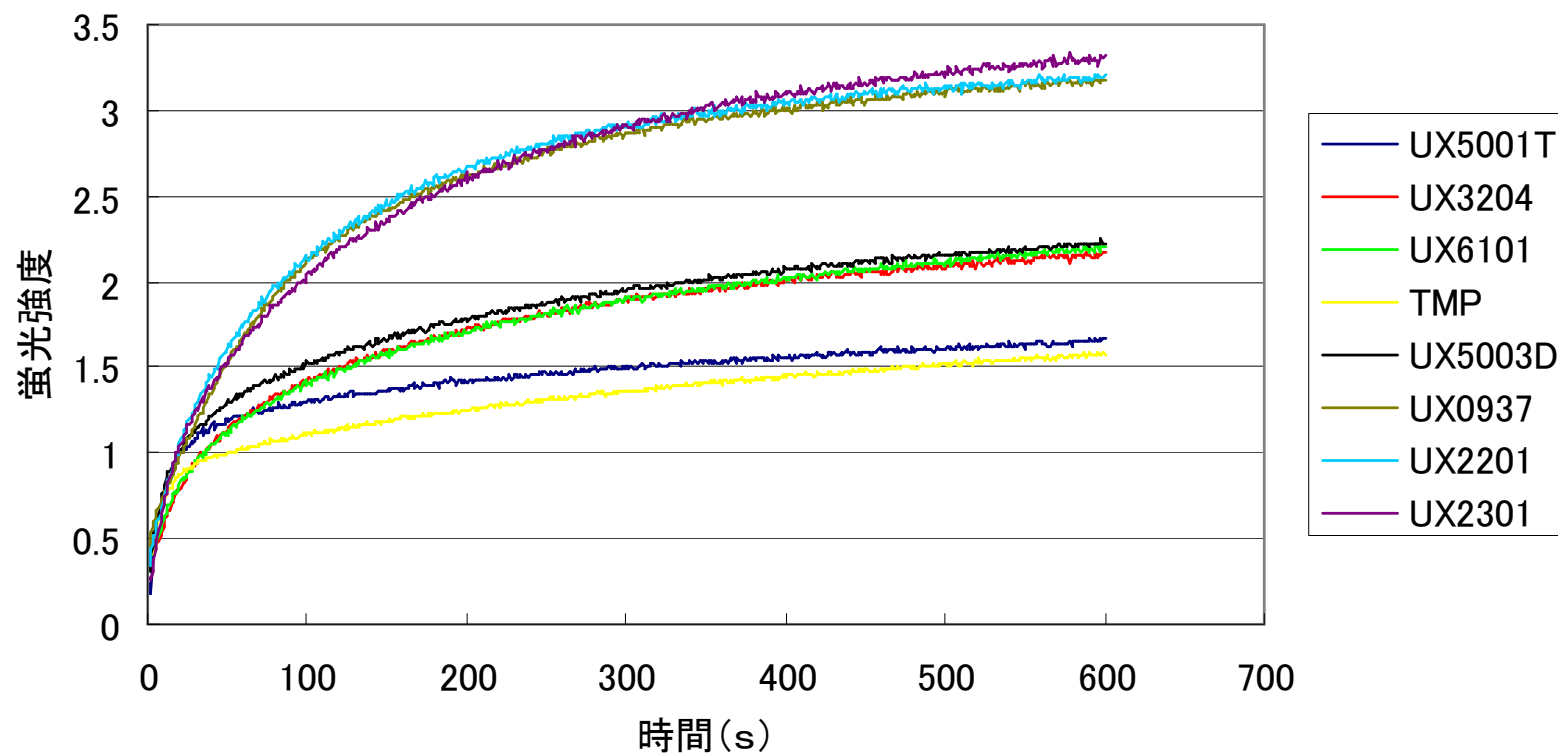
(日本化薬製品特性マップ)



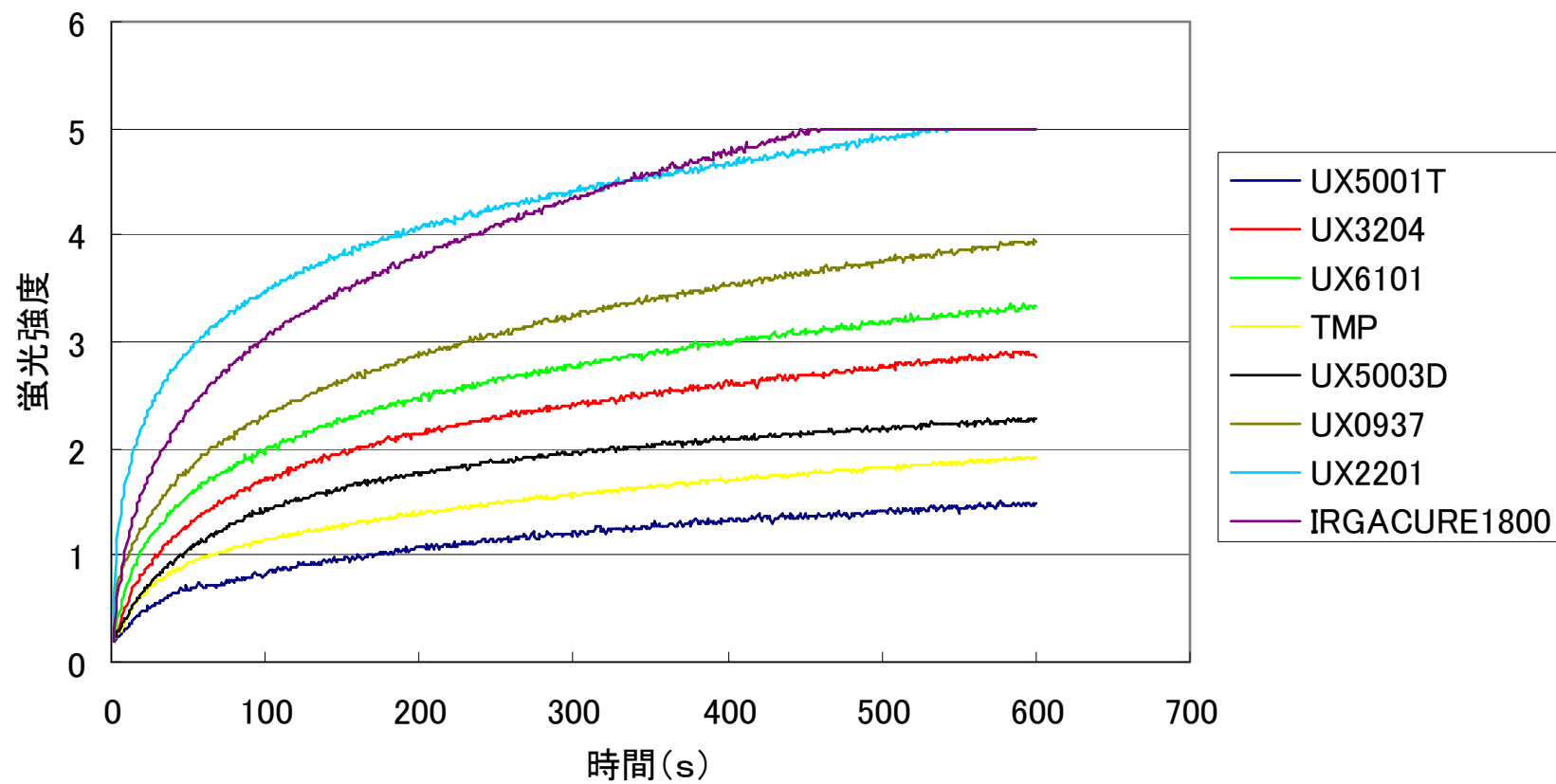
IRGACURE184



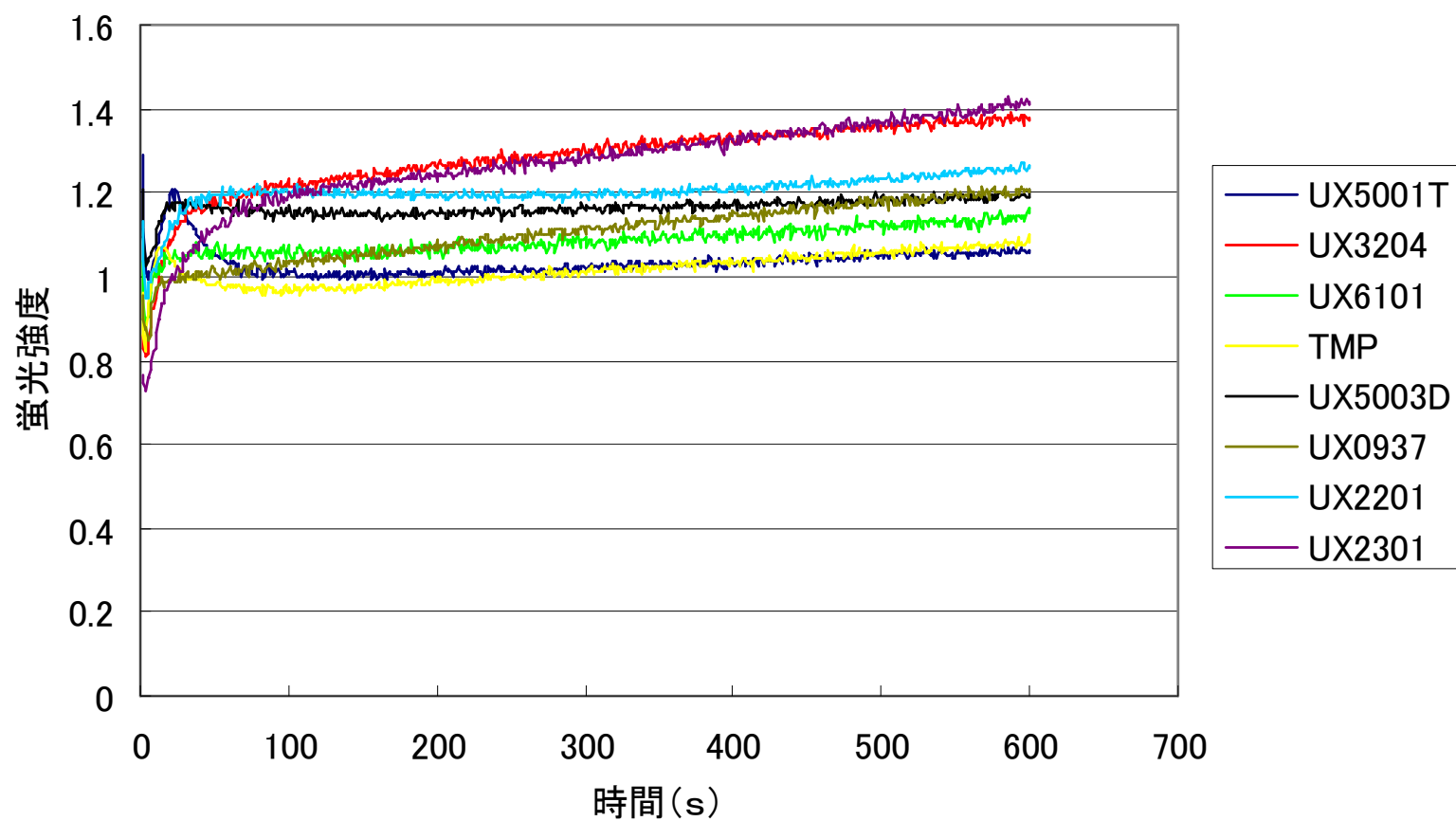
IRGACURE651



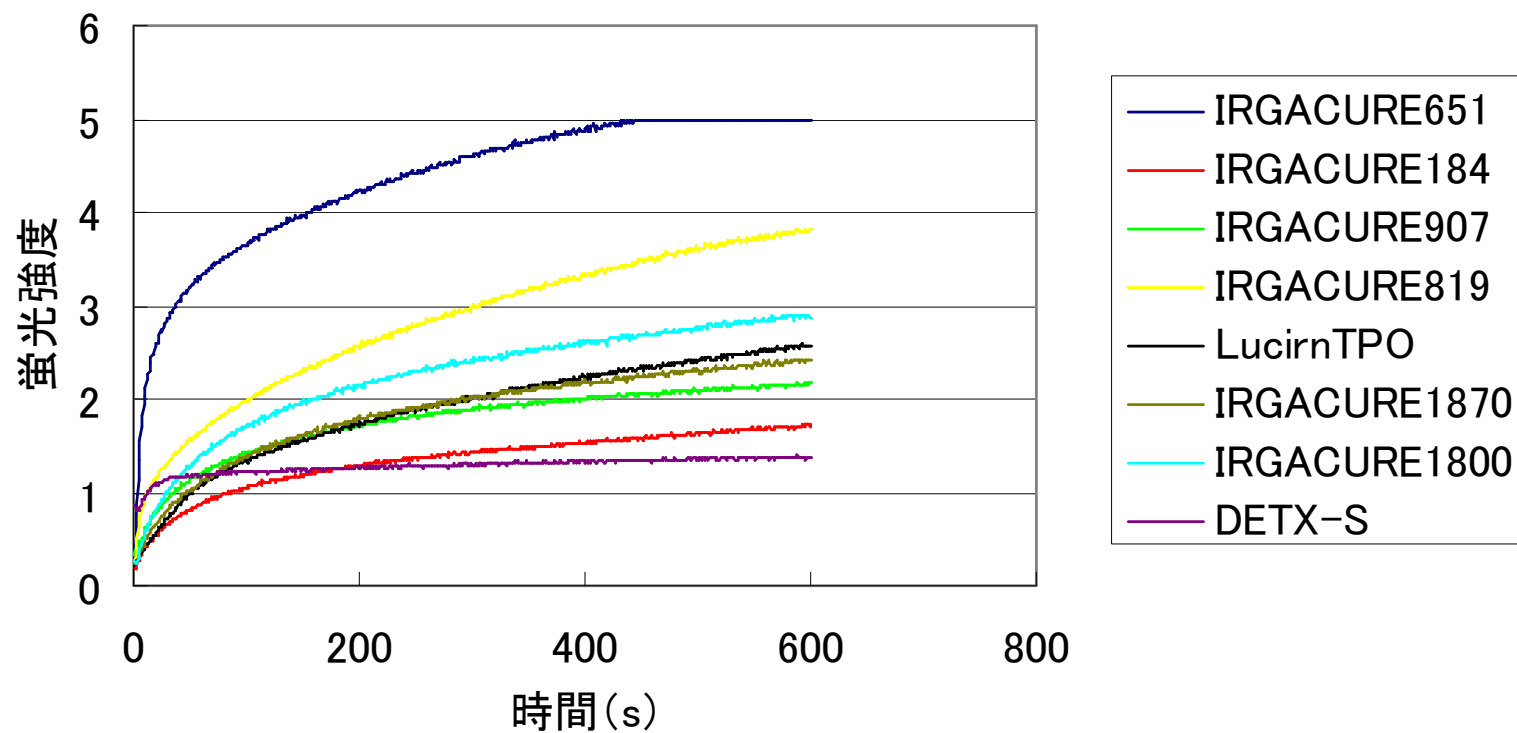
IRGACURE907



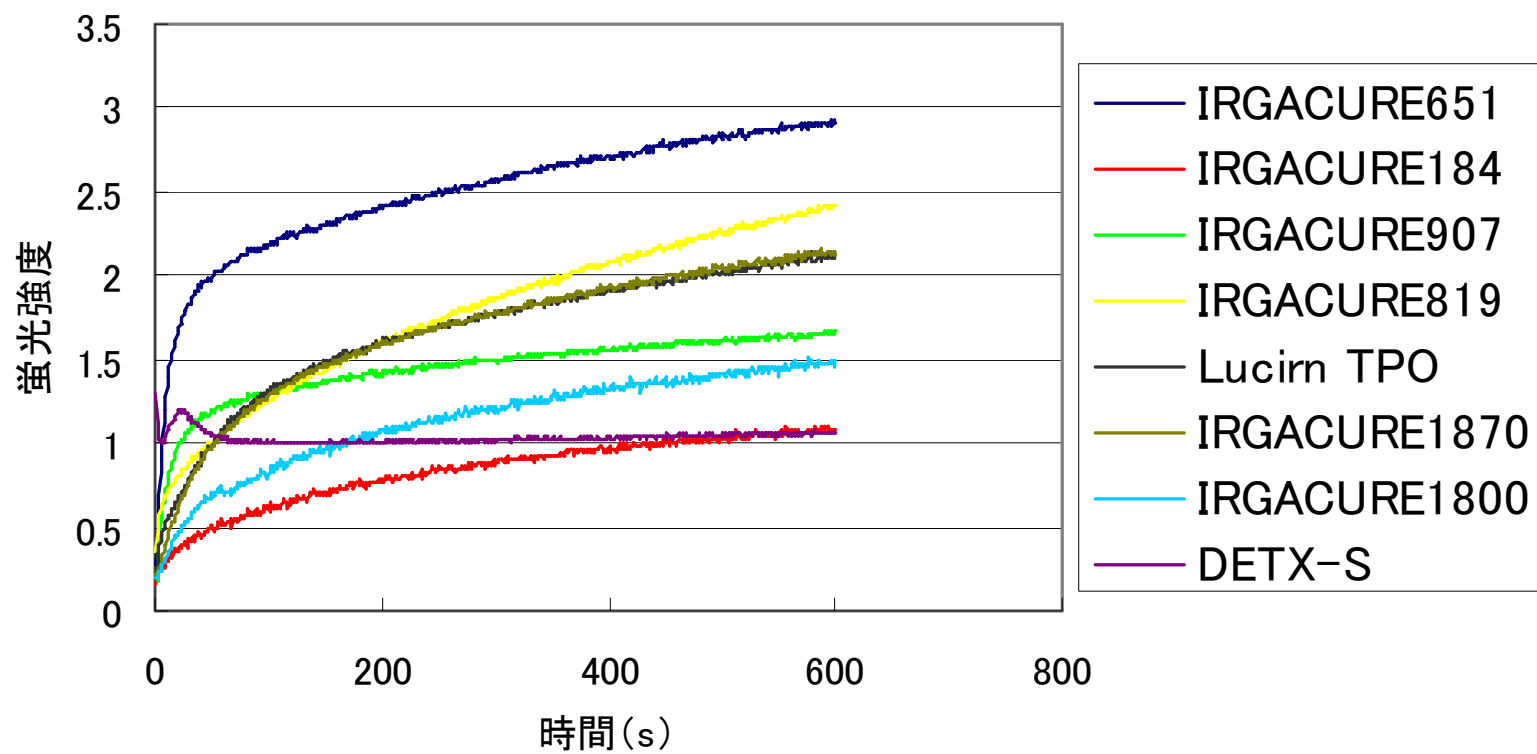
IRGACURE1800



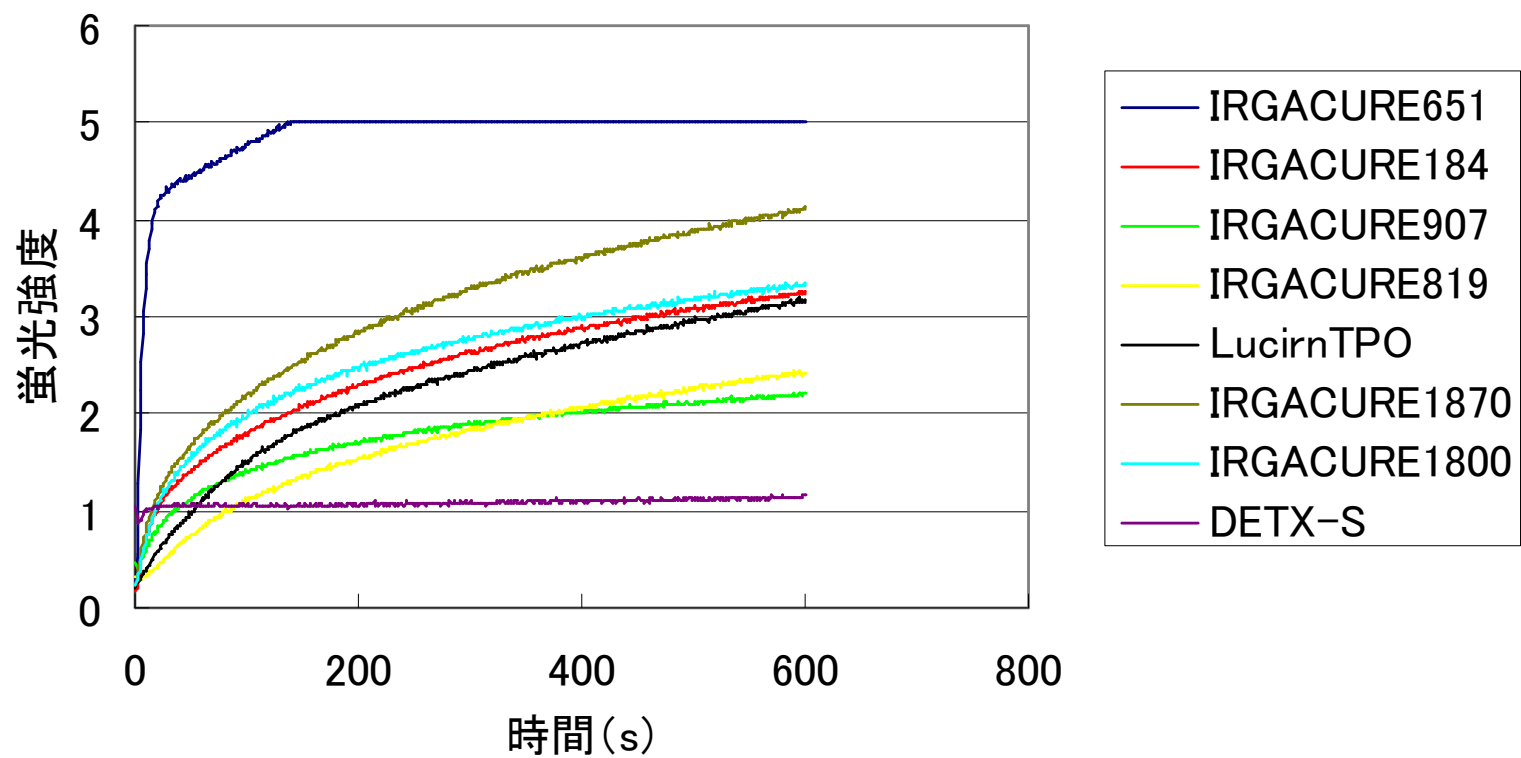
DETX-S



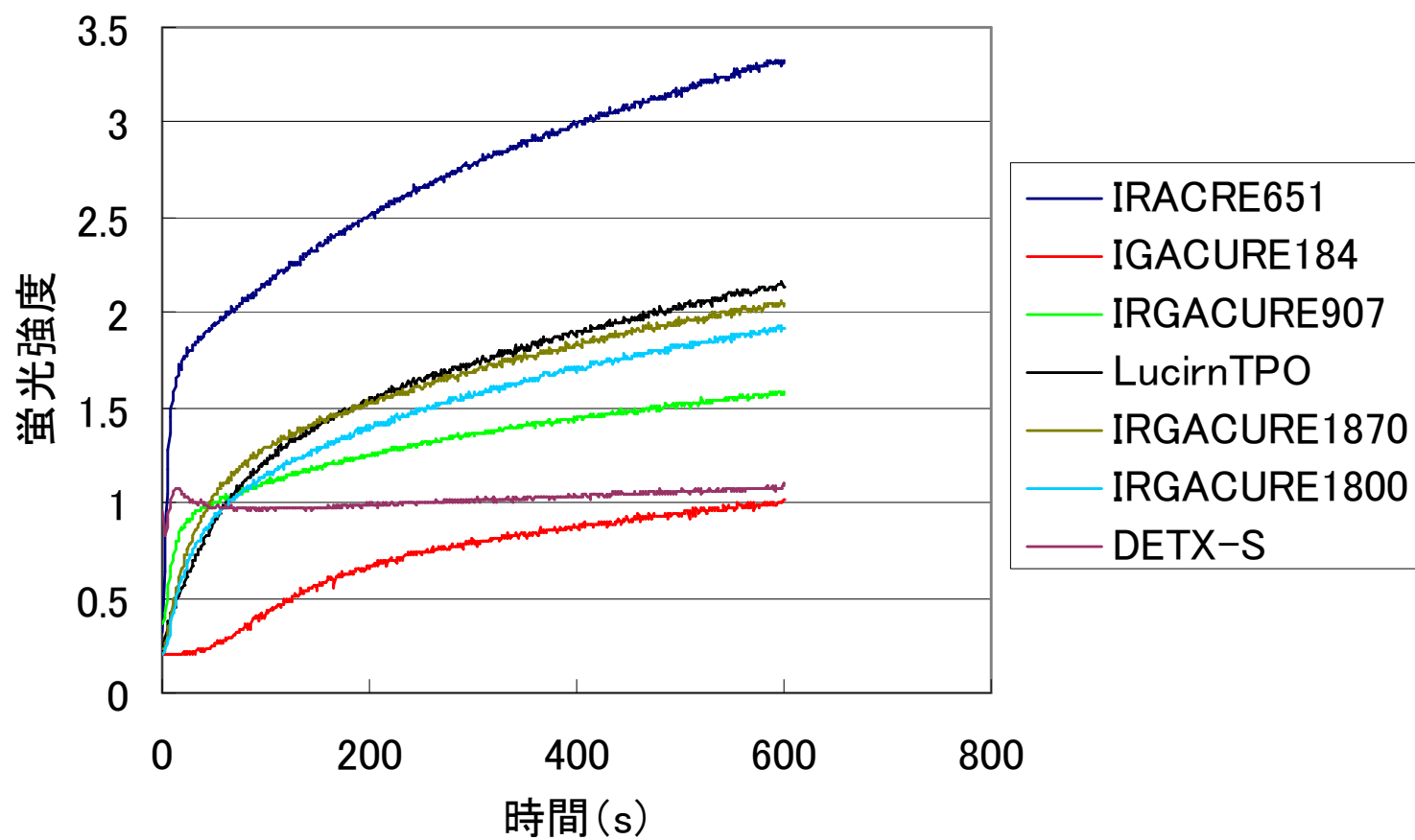
UX3201



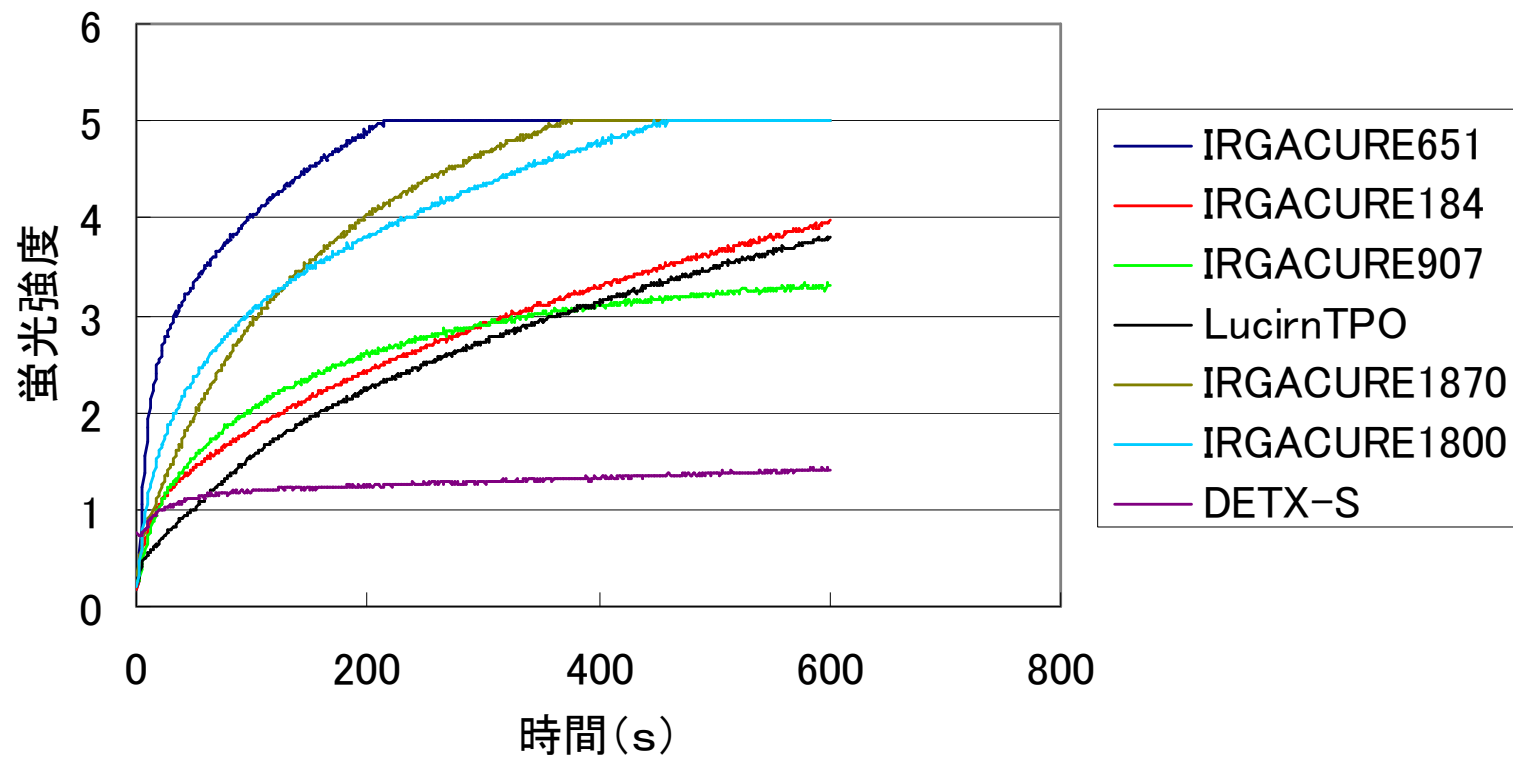
UX5001T



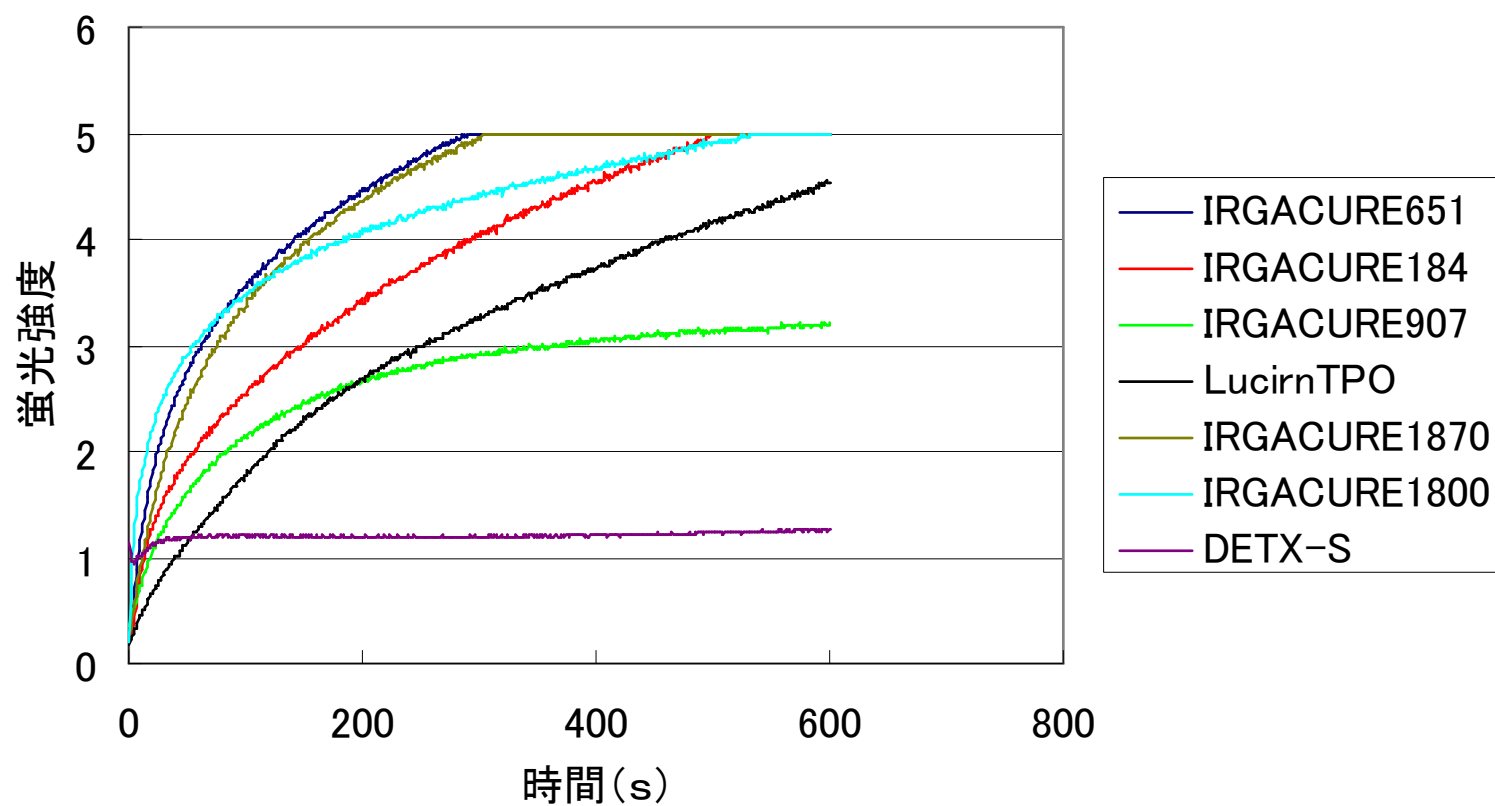
UX6101



TMP-3EO-A

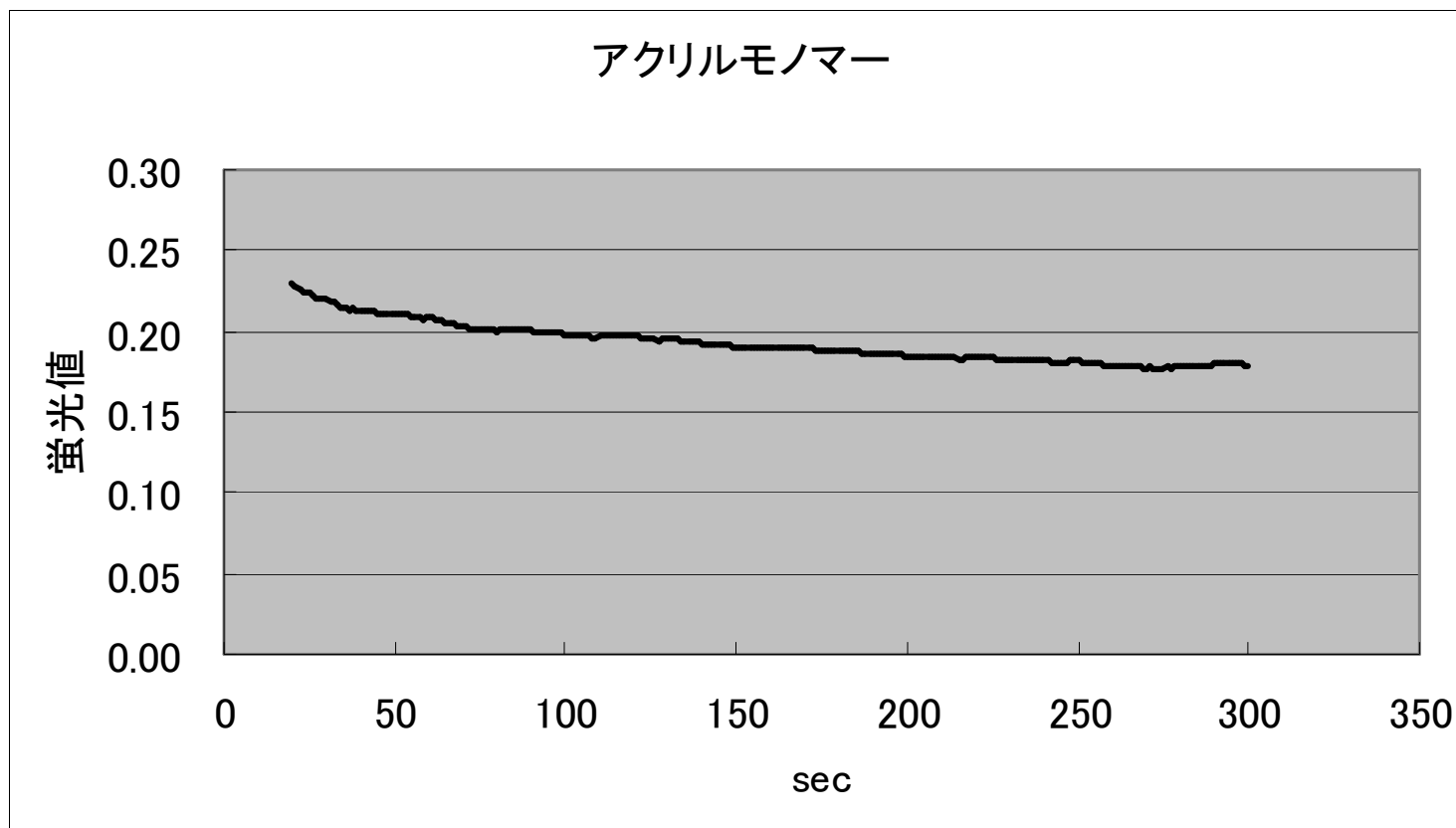


UX2030

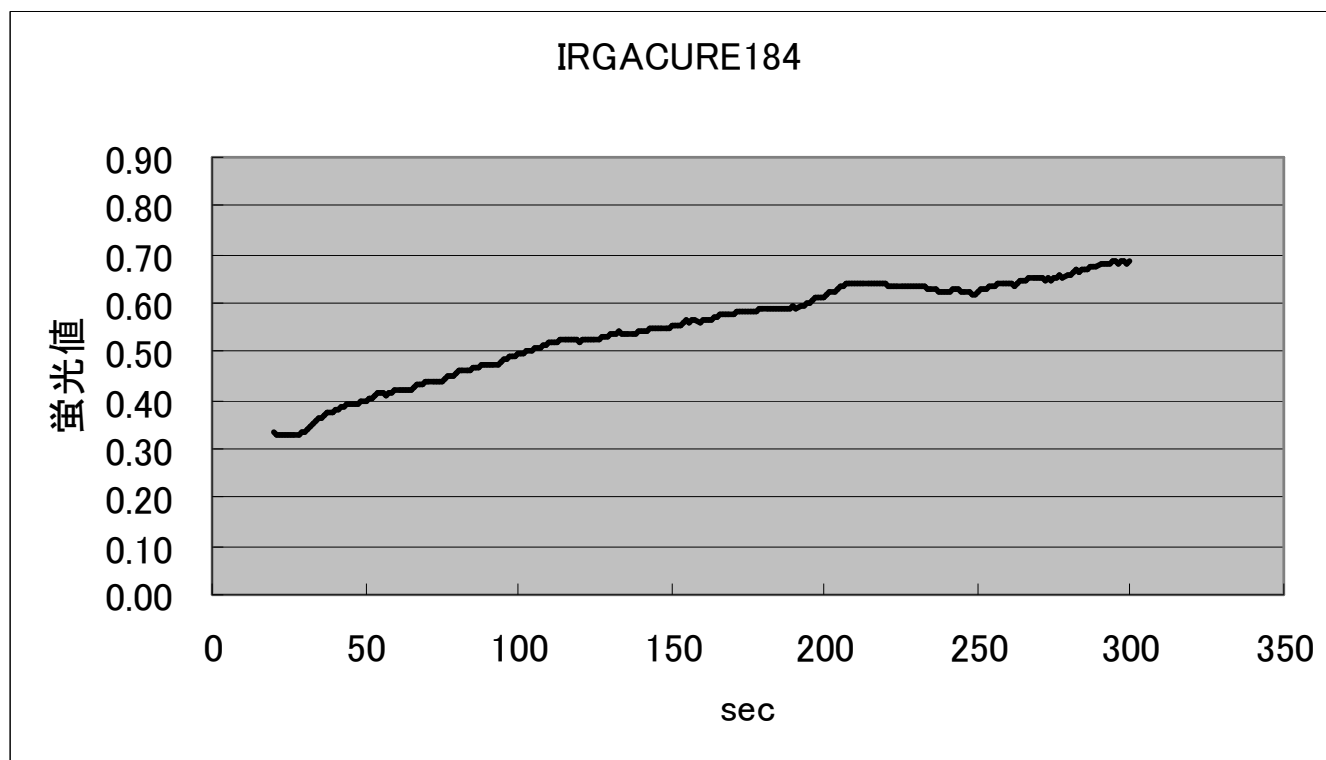


UX2201

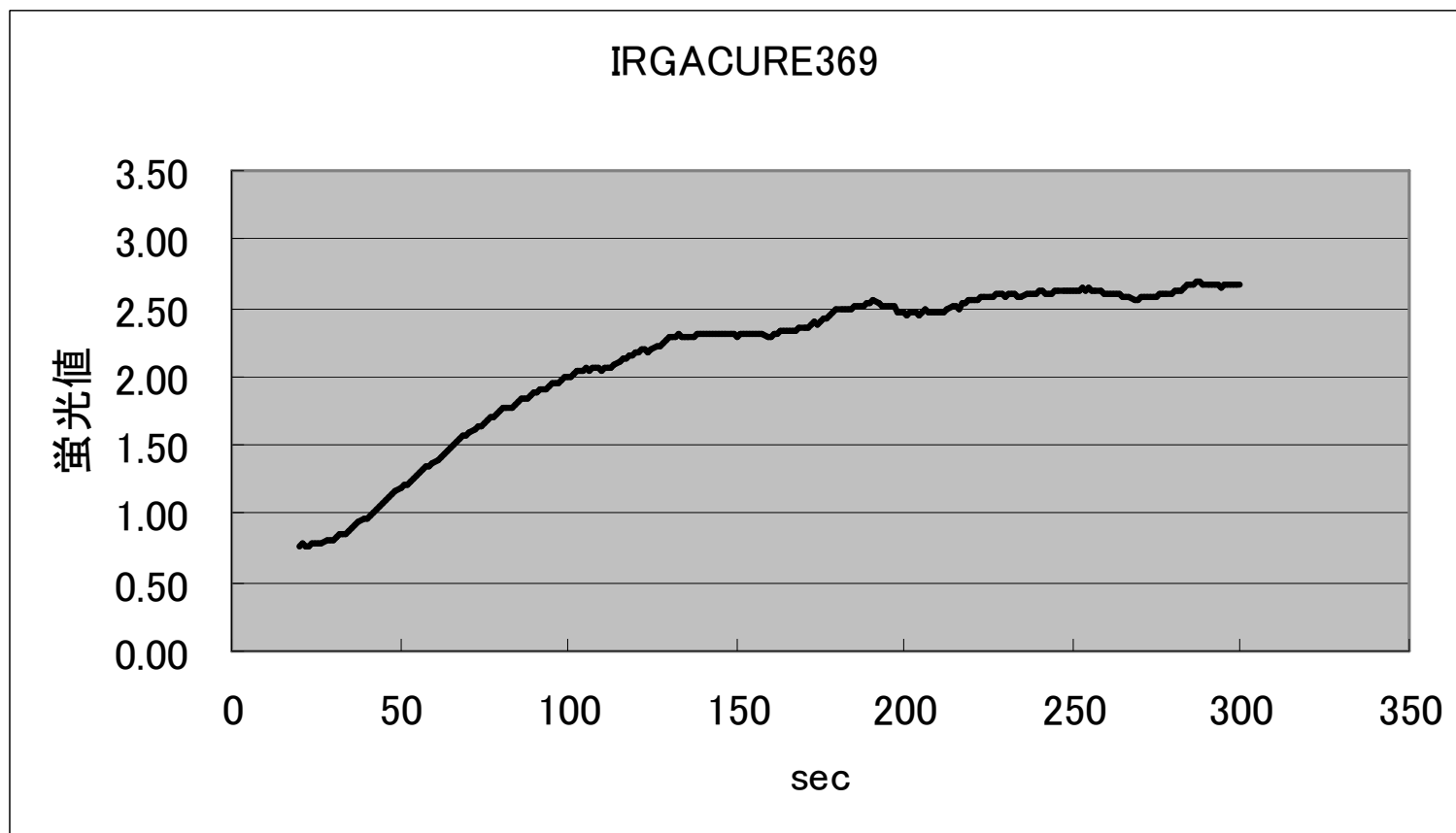
MMA単独の蛍光測定結果



開始剤単独の蛍光測定結果(1)



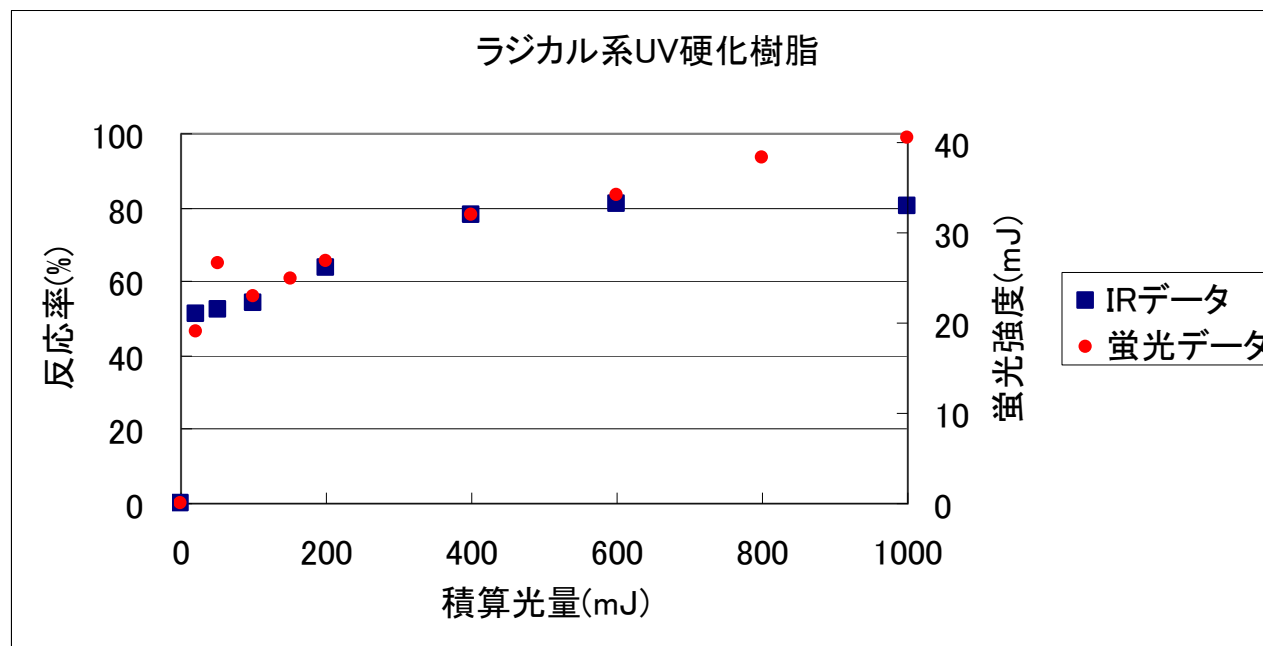
開始剤単独の蛍光測定結果(2)



ラジカル系UV硬化樹脂のIR・蛍光測定結果

表1 アクリル樹脂のIR・蛍光測定による硬化度計算結果

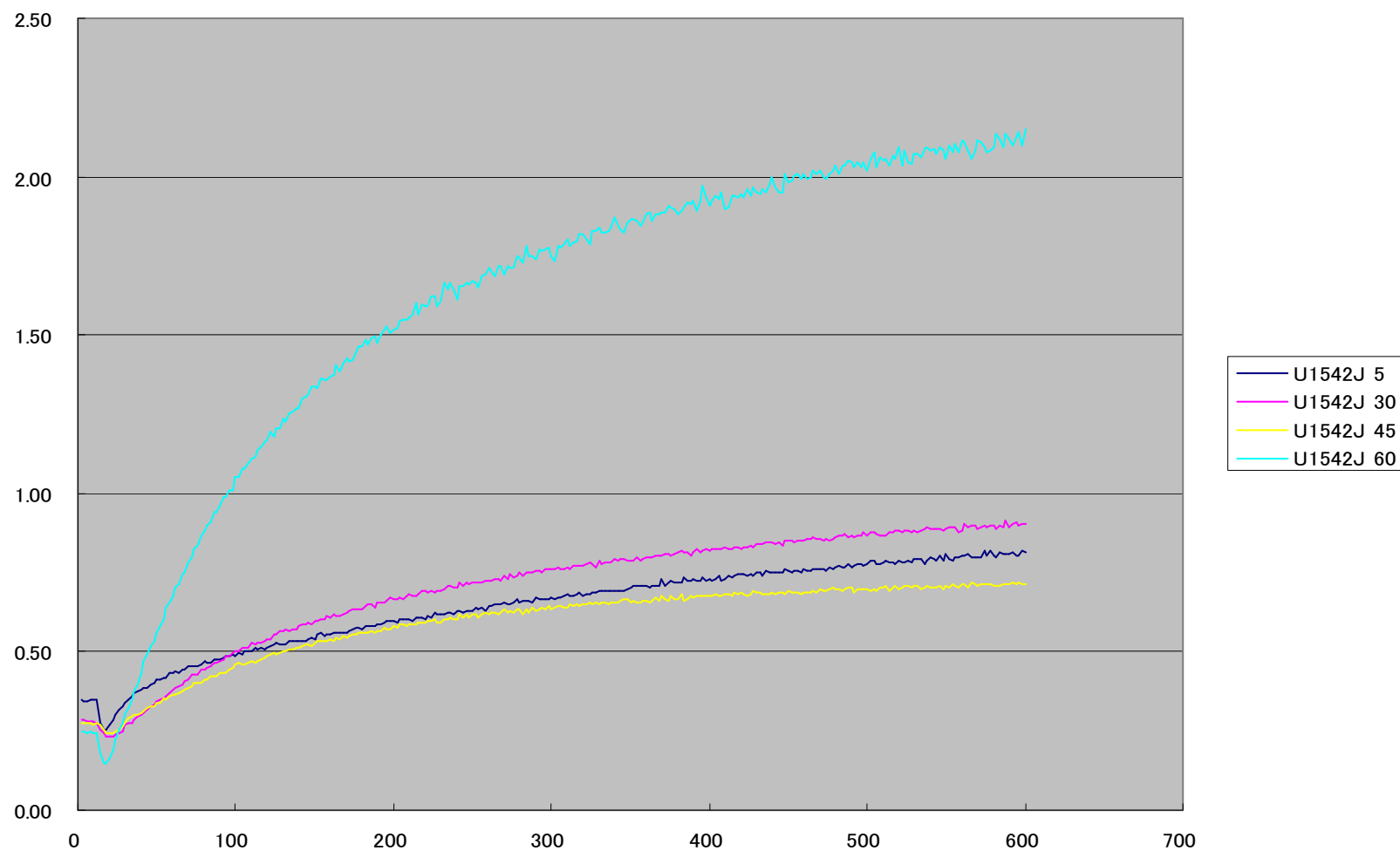
積算光量(mJ)	IR測定結果			蛍光測定結果	
	1410cm ⁻¹	1463cm ⁻¹	1410/1463	反応率(%)	蛍光強度(mJ)
0	0.0238	0.0079	3.00	0.0	0.0
20	0.0161	0.0110	1.46	51.3	19.0
50	0.0159	0.0111	1.44	52.1	26.5
100	0.0157	0.0113	1.38	54.0	23.0
200	0.0128	0.0118	1.08	64.0	26.8
400	0.0074	0.0113	0.65	78.2	32.0
600	0.0061	0.0107	0.57	81.1	34.2
1000	0.0064	0.0108	0.59	80.4	40.5



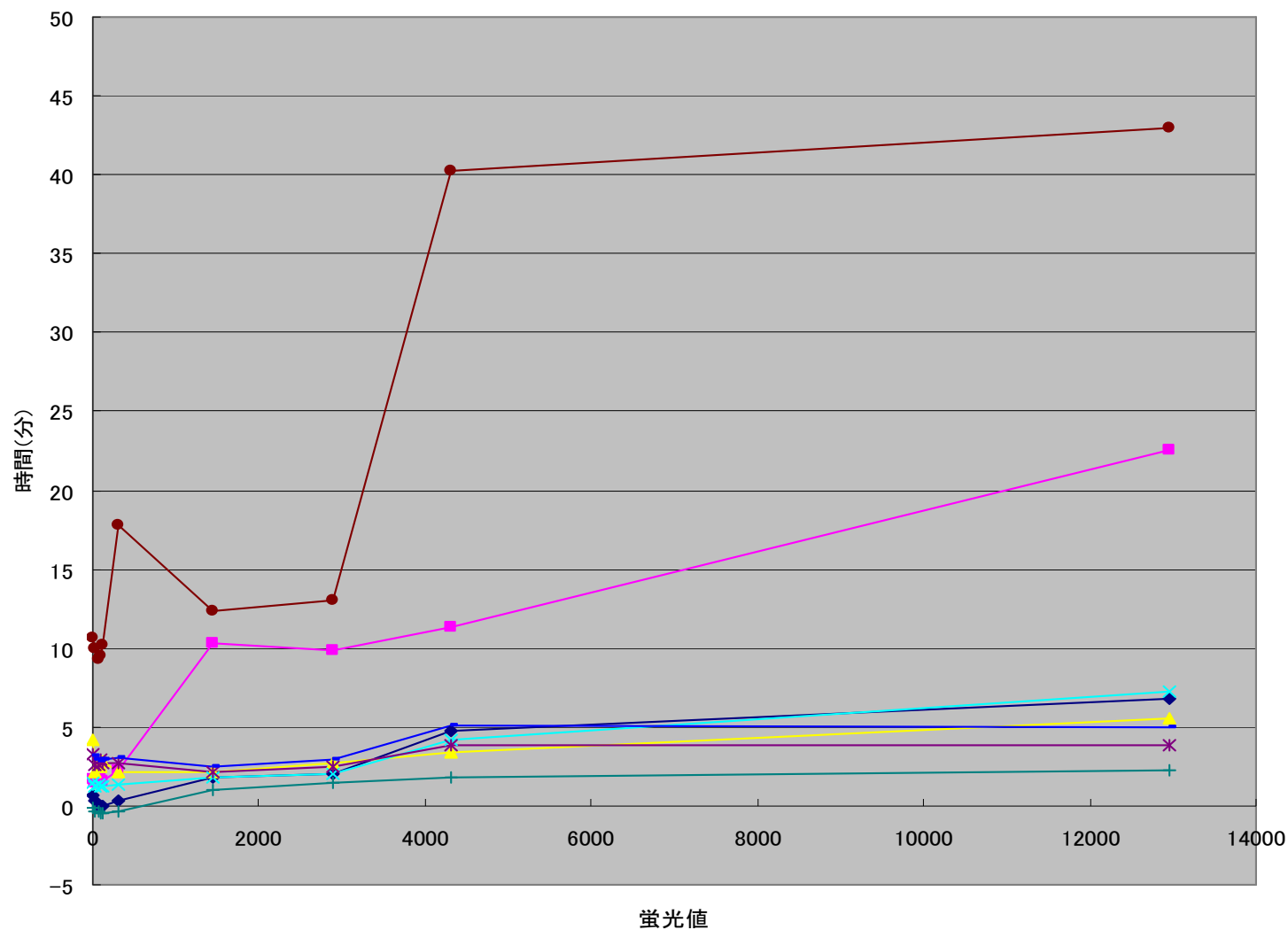
今後の展開

- 7-1 管理手法としての利用方法
- 1) UV硬化樹脂の貯蔵安定性(暗反応の程度)
- 2) 受け入れ検査(樹脂粘度管理)
- 3) 反応速度管理(開発時)

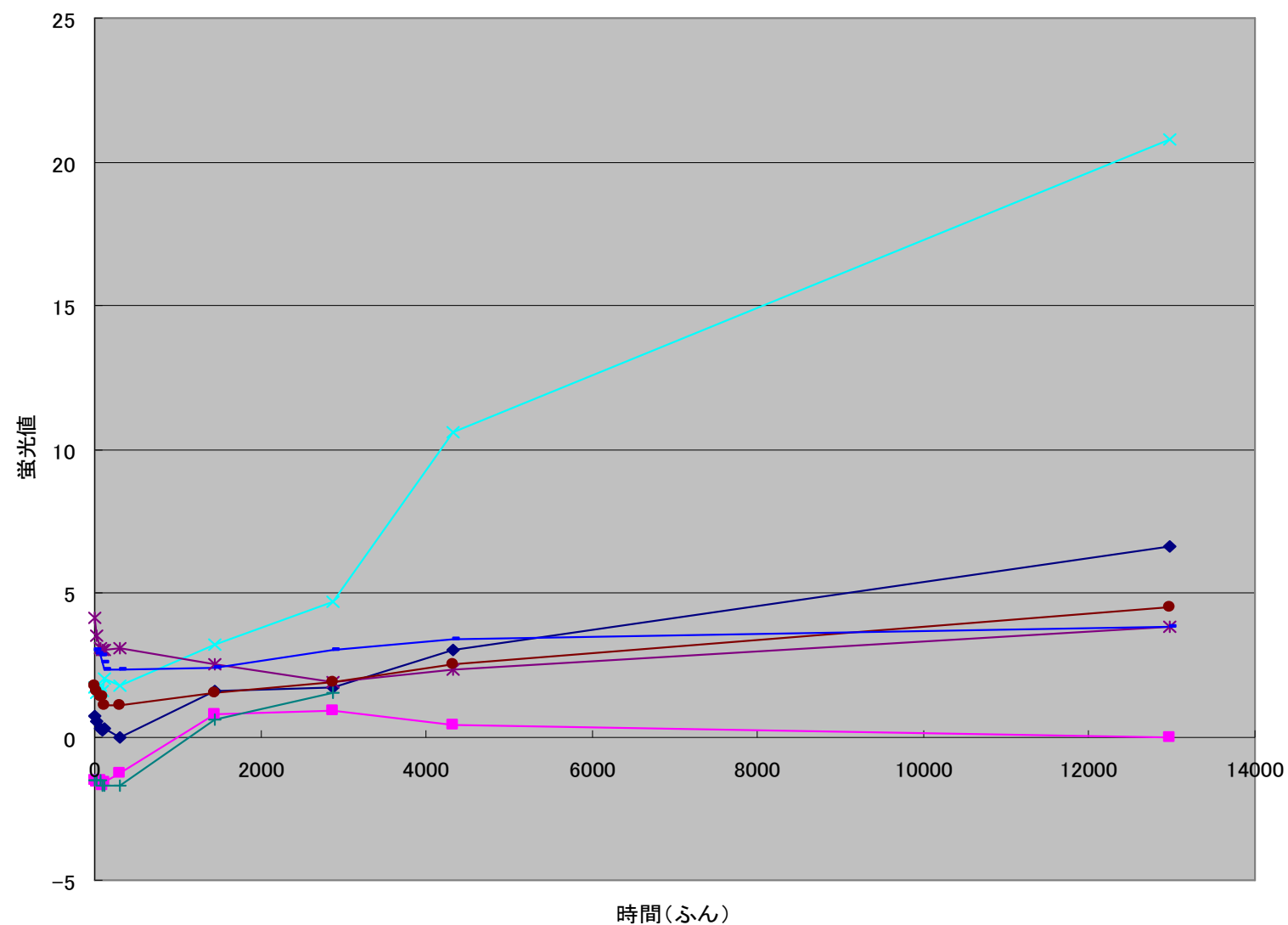
U-1542J温度変化と蛍光値



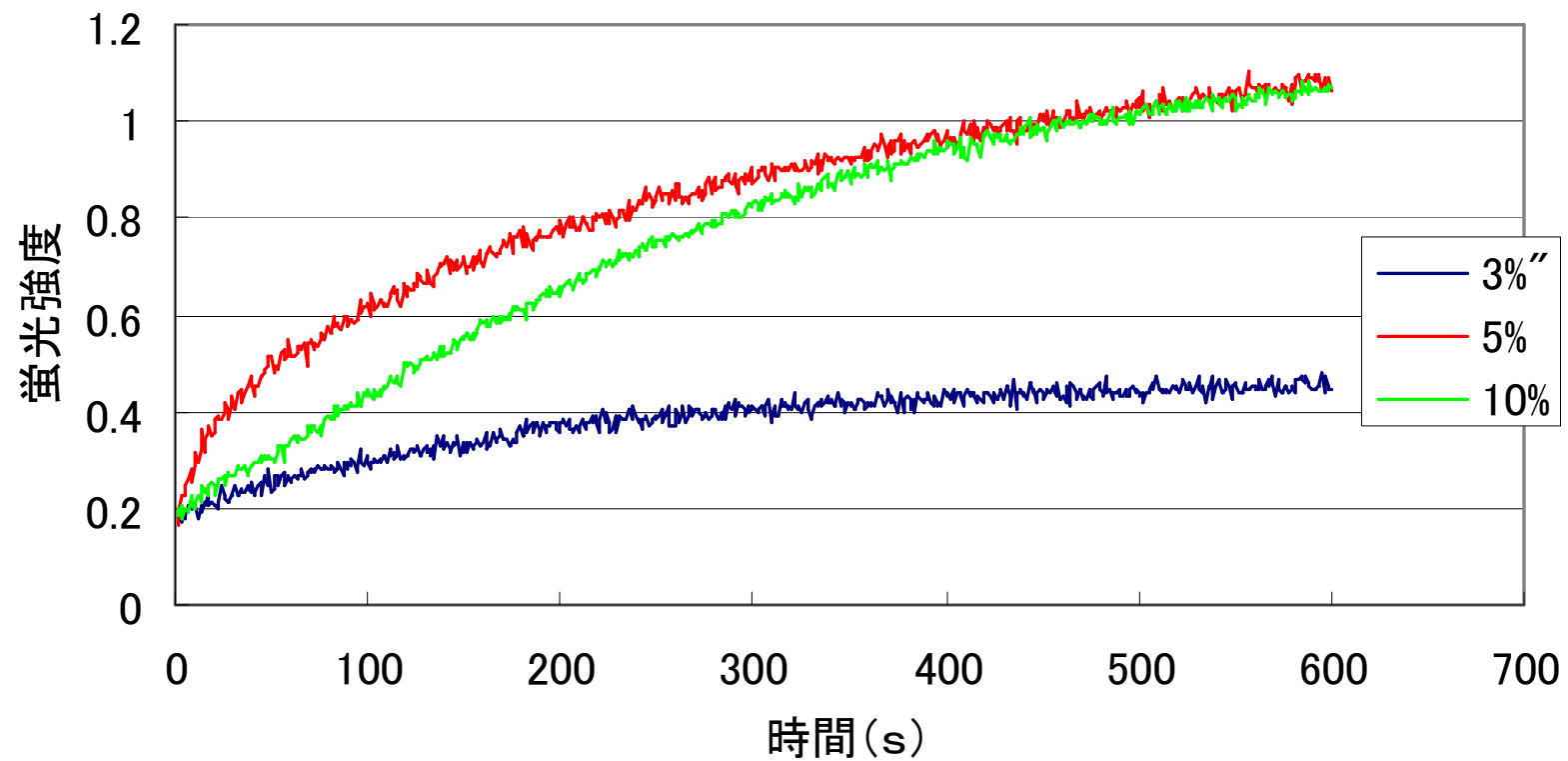
樹脂加熱促進劣化試験 50℃



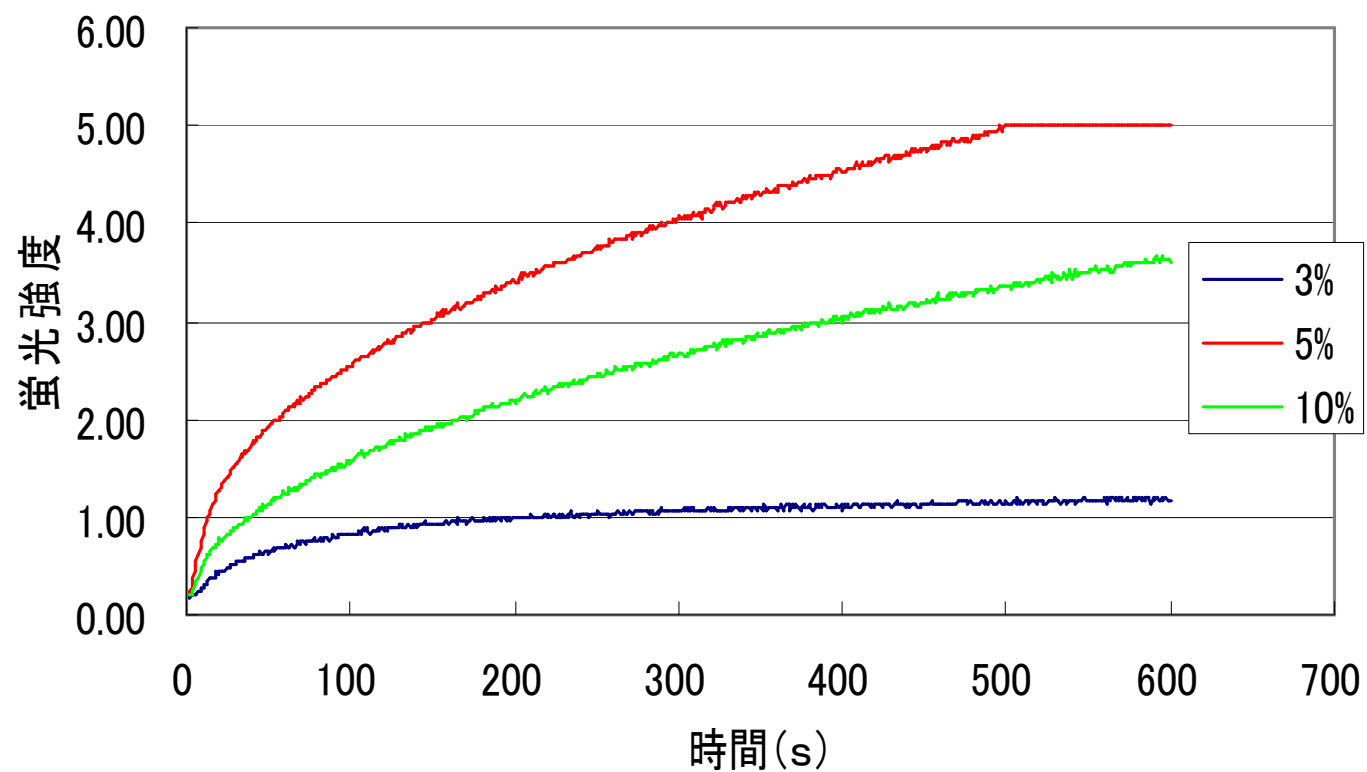
樹脂加熱促進劣化試験 30℃



主劑UX2201 IRGACURE184開始劑濃度比較

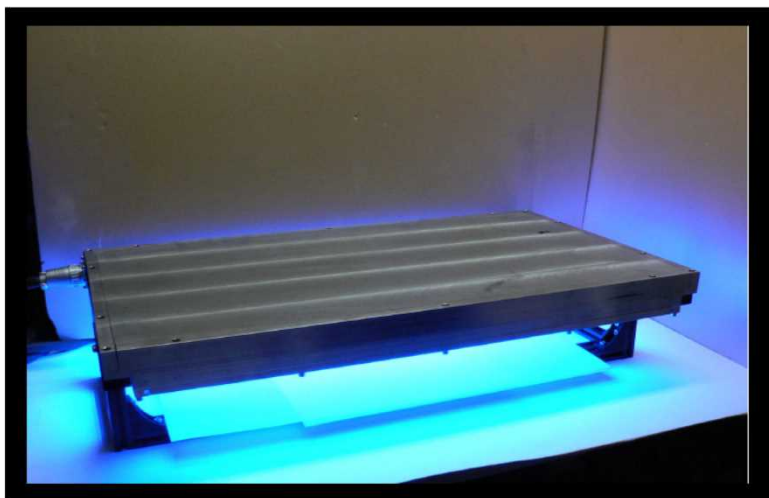


主劑UX2201 開始劑IRGACURE184 螢光量比較



照射器とのフィードバック

UV-LED照射器



蛍光センサー



リアルタイムに照射エネルギーのコントロール可能

まとめ

- 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。
- 現在の管理手法(FT-IR,硬度計、破壊検査)とのデータ相関の必要性
- モニターできる蛍光量確保の樹脂設計の必要