



アクリレート樹脂の硬化挙動及び皮膜物性解析*¹

河村 英 司*² 丸 山 誠 二*³ 藤 澤 直 子*²

Polymerization Mechanism and Structural Characterization of Electron Beam Cured Acrylate Resin*¹

Eiji KAWAMURA*², Seiji MARUYAMA*³ and Naoko FUJISAWA*²

*² Research Institute, National Printing Bureau, Incorporated Administrative Agency
6-4-20, Sakawa, Odawara-shi, Kanagawa, 256-0816 JAPAN

*³ National Printing Bureau, Incorporated Administrative Agency
2-2-4, Toranomon, Minato-ku, Tokyo, 105-8445 JAPAN

Abstract

The polymerization behavior of acrylate resin has been analyzed and evaluated its mechanical properties such as tensile strength and elongation of the films which are cured by EB irradiation and UV light exposure. The existence of the cross-linkage of the polymer can be found by IR, NMR and the mechanical property measurements. Increasing EB dose causes the great change for the properties of the three dimensional cross-linked cured film. But, there is no difference in the UV system. From these results, we clarified that the films cured by different energy source such as EB and UV have different properties. Further, it is found that there is a close relationship between the NMR relaxation times and mechanical properties such as tensile strength of the EB irradiation film.

1. はじめに

電子線や紫外線の照射によりポリマーを形成する樹脂系をインキの硬化として利用する放射線硬化型インキにおいては、アクリロイル基及びメタクロイル基の重合反応を利用するのが最も一般的である。アクリレート樹脂は、硬化させるエネルギー強度及びエネルギー量によって異なった硬化挙動及びポリマー物性を示すことが分かっている¹⁻⁴⁾。本報では、硬化に利用するエネルギー源として、紫外線と電子線を使用した場合のアクリレート樹脂の硬化挙動について、IR、固体高分解能¹³C NMR測定等とおして得られた知見及び得られたポリマーの物理的強度について評価・解析した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試料及び測定試料の作製

試料として、2官能のポリエチレングリコールジアクリレート（日本化薬社製）及び4官能のペンタエリスリトールテトラアクリレート（東亜合成社製）を使用した（Fig. 1）。電子線照射は、日新ハイボルテージ社製EBC-AA2型を使用して酸素濃度500 ppm以下の窒素雰囲気下で200 kVの加速電圧にて行った。紫外線照射は、日本電池社製MAL-625NL型（ランプ出力120 W）を使用し大気中で行った。引張り強度等の物性評価用硬化皮膜は、約130 μmの厚さとなるように作製した。固体NMR測定用試料は、ガラス板上に約30 μmの厚さとなるように作製した硬化皮膜を細かく粉状にして測定用試料とした。電子線の線量は、搬送速度を20 m/minとし、電子流を変えることによって変化させた。紫外線の照射光量は、搬送速度を変化させることによって変化させた。

*¹ 2004年4月5日受理

*² 独立行政法人国立印刷局研究所
(〒256-0816 神奈川県小田原市酒匂6-4-20)

*³ 独立行政法人国立印刷局
(〒105-8445 東京都港区虎ノ門2-2-4)

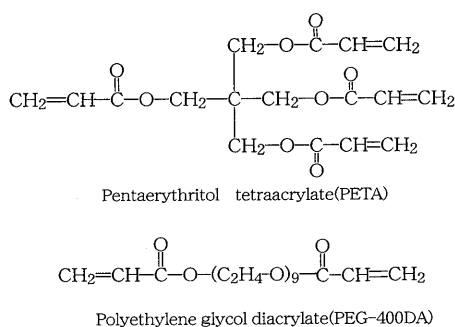


Fig. 1 Structural formula of acrylate monomer

2.2 各測定

IRの測定には、BIO-RAD社製(FTS-40型)を使用し、 1620 cm^{-1} 及び 1640 cm^{-1} のアクリロイル基の二重結合ピークの減少から反応率を算出した⁵⁾。ゲル分率は、ソックスレー抽出器にて、MEK(メチルエチルケトン)で4時間抽出した後の減量から算出した。

硬化皮膜物性は、東洋ボールドウィン社製のテンシロン(万能引張り試験器)UTM-III-500型を使用して5cmスパンで測定し、電子線の線量及び紫外線の照射光量の違いによる硬化皮膜の引張り強度及び伸びを評価した。

固体高分解能 ^{13}C NMR測定には、日本電子社製GSX-270MHz(^{13}C :67.8MHz)を使用した。固体高分解能 ^{13}C NMR測定では、固体状態の高分子の構造解析及び運動性に関する情報を得るのに優れた手段であることが報告されている^{6,7)}。CP/MAS(cross polarization/magic angle spinning), PST/MAS(pulse saturation transfer/magic angle spinning), DD/MAS(dipolar decoupling/magic angle spinning)及びDipolar Dephasing/MAS法による測定を行った。各測定における試料回転数は、4kHzである。CP/MAS及びPST/MAS測定における繰り返し時間は5secとした。DD/MAS測定結果からアクリレート樹脂の反応の進行度合いを評価した。DD/MAS測定における繰り返し時間は、定量性を評価するためにカルボニル炭素の T_1 の5倍とした。DD/MASスペクトルに観測されるアクリロイル基に隣接した二つのカルボニル炭素のピーク(166ppm及び174ppm)強度比から反応率を評価し、IR測定から得られた反応率と比較した。また、反応の進行に伴い現れる4級炭素の高磁場側のショルダーピーク(43ppm)の化学結合状態を観測した。固体高分解能 ^{13}C NMR測定における各ピークの帰属は、溶液 ^{13}C NMR測定結果を基に行った。

3. 結果及び考察

3.1 紫外線硬化性に及ぼす開始剤濃度の影響

重合開始剤としてIrgacure907(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)を使用した紫外線重合系で、開始剤の添加量を変えた場合のペンタエリスリトールテトラアクリレートの反応率を照射光量を変えて測定し、反応率を測定した結果をFig. 2に示した。その結果、開始剤の添加量の増加によって反応率が増加している。特に、3%添加と5%添加では反応率の違いが大きいが、5%と7%では大きく変わらないことが確認されたので、実験に用いる開始剤Irgacure907の添加率を5%とした。

3.2 重合挙動解析結果

PETA及びPEG-400DAの電子線の線量及び紫外線の照射光量を変化させた場合のゲル分率の測定結果をFig. 3及びFig. 4に示した。

ゲル分率は、モノマー同士の反応の進行状態を示している。4官能のPETAは、電子線照射では40kGyで100%に近い値に達していた。紫外線照射では 50 mJ/cm^2 で95%を超える値を示し、なだらかな増加傾向を示して 200 mJ/cm^2 で最高値の100%に近い値に達していた。2官能のPEG-400DAでは、電子線で60kGy程度の線量までは増加傾向にあり、その後は98%程度の値を示していた。紫外線では、比較的照射光量での立ち上がりが速く 50 mJ/cm^2 で93%程度のゲル分率に達し、その後は照射光量が増加しても大きな変化はなかった。

PETA及びPEG-400DAの電子線線量及び紫外線照射光量を変化させた場合の反応率の測定結果をFig. 5及び

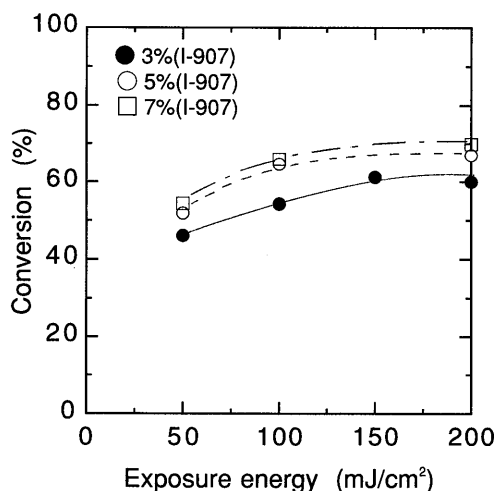


Fig. 2 Plots of conversion against exposure energy in PETA.

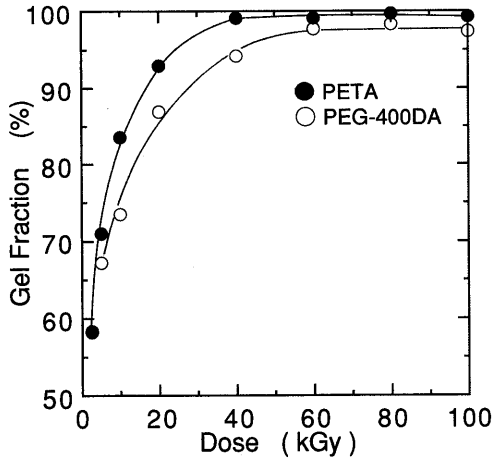


Fig. 3 Plots of gel fraction against dose in PETA & PEG-400DA.

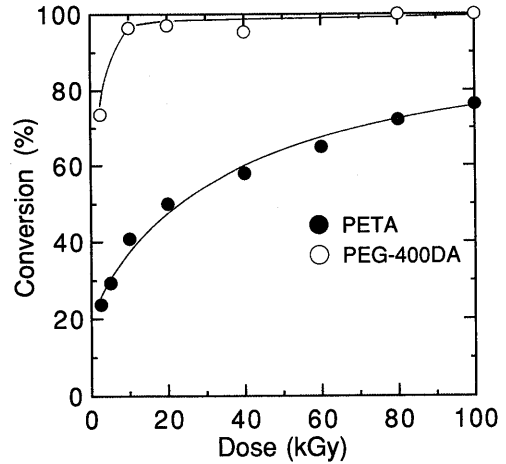


Fig. 5 Plots of conversion against dose obtained by IR in PETA and PEG-400DA.

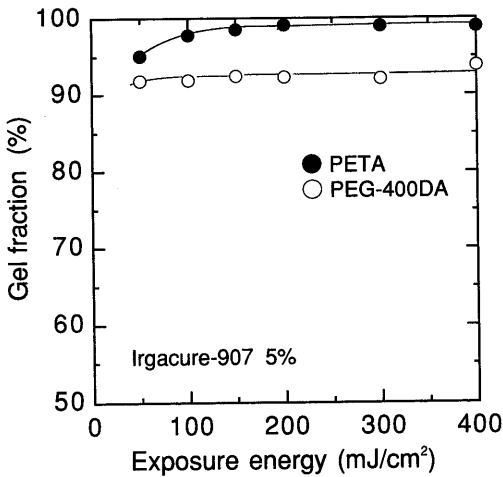


Fig. 4 Plots of gel fraction against exposure energy in PETA and PEG-400DA.

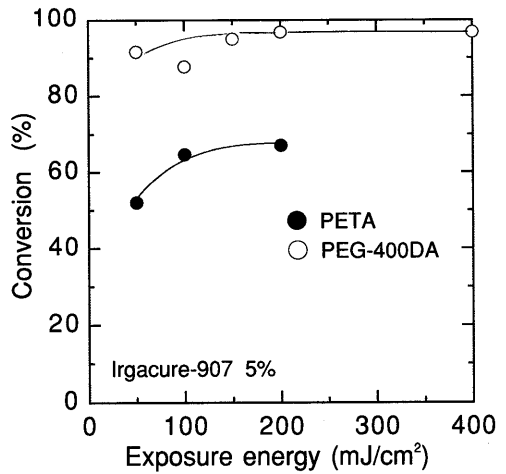


Fig. 6 Plots of conversion against exposure energy obtained by IR in PETA and PEG-400DA.

Fig. 6 に示した。

電子線照射において、4官能のPETAでは電子線で20 kGy程度までは大きく増加し、その後もなだらかに増加傾向を示しているが、100 kGyの高線量でも80%に近い値に達する程度で系内に20%以上のアクリロイル基が反応に寄与せずに残存していることが分かった。2官能のPEG-400DAでは、10 kGyの低線量で100%に近い値に達し、系内のほぼすべてのアクリロイル基が反応に寄与していることが分かった。紫外線照射において、4官能のPETAでは100 mJ/cm²で約65%程度の反応率に達して200 mJ/cm²でもわずかな増加が認められる程度であった。PEG-400DAでは、50 mJ/cm²で90%程度の高い反応率を示し200 mJ/cm²でほぼ最大値に達した。

ゲル分率と反応率の結果において、2官能モノマーであるPEG-400DAの電子線及び紫外線照射を比較すると、紫外線照射では反応率が高くなっても93%程度のゲル分

率にとどまっているが、電子線照射ではアクリロイル基以外の反応による三次元橋かけの形成によって、紫外線照射と比較して橋かけ密度が高くなるために高いゲル分率に達していると考えられた。また、電子線及び紫外線照射の両方で2官能モノマーであるPEG-400DAではアクリロイル基が100%近くまで消費され反応に寄与しているが、4官能モノマーであるPETAではアクリロイル基は残存している。アクリロイル基の残存は、電子線照射及び紫外線照射でも観察されることから、電子線及び紫外線照射による硬化に要する時間の違いによるものではなく、多官能モノマーの単一系において、分子内の一つのアクリロイル基が反応することによって、モノマー分子自体の移動が制限され、モノマー分子内の他のアクリロイル基の移動範囲が大きく制限されてしまうためであると思われる。インキ系において、アクリロイル基の残存は硬化皮膜の経時的な安定性に影響を及ぼすものと思われる。

3.3 NMR からみた重合挙動解析結果

電子線照射した4官能のPETAの固体高分解能¹³C NMR測定に使用したCP/MAS測定, PST/MAS, DD/MAS測定, Dipolar Dephasing/MAS測定及びTOSS-DD/MAS測定のパルスシーケンスをFig. 7に示した。

Fig. 8には, PETAの溶液¹³C NMRスペクトル, 電子線を2.5kGy照射したPETAの固体高分解能¹³C CP/MAS及び固体高分解能¹³C PST/MASスペクトルを示した。固体高分解能¹³C測定では, 外部標準としてアダマンタン(テトラメチルシラン(TMS)に対して29.5ppm)を使用して化学シフトをキャリブレーションした。CP/MAS測定では運動性の悪い炭素が強調される特徴がある。また, PST/MAS測定ではNOE効果によって運動性の良好な部分が強調される。CP/MASスペクトル及びPST/MASスペクトルとの比較によって, 種々の炭素の運動性に関わる情報を知ることができた。Fig. 8(c)の溶液¹³Cスペクトルには, 低磁場側から二重結合に隣接したC=O(165ppm, A), 二重結合の-CH₂= (132ppm, B), =CH- (128ppm, C), -CH₂O- (63ppm, D)と四級炭素の>C< (43ppm, E)のピークが観察される。これらのピークの帰属には, DEPT法を使用した。Fig. 8(b)のPST/MASスペクトルでは溶液スペクトルと同じ化学シフトにピークが観察され, それぞれを帰属した。Fig. 8(a)のCP/MASスペクトルでは, C=O(165ppm)の低磁場側に新たなピークが見られ(174ppm, A'), このピークは二重結合の消失に伴い, 運動が拘束された二重結合の炭素位に隣接していたカルボニル炭素のピークであることが分かった。すなわち, 165ppmのC=Oと174ppmのC=Oを比較観察することによって反応の進行度合い, また, 橋かけの度合いに関する情報が得られる。DD/MAS測定において, 各線量で得られたこの二つのカルボニル炭素のピークの面積比から求めた反応率は, IRから求めた反応率との比較において, 2.5kGyから100kGyの線量範囲で高い相関が得られた(Fig. 9)。すなわち, DD/MASスペクトルにおいてカルボニル炭素の面積を評価することによって, 照射線量の違いによるカルボニル基の運動性の違いに影響されることなくアクリロイル基の重合反応の進行度合いを正確に評価できることが分かった。

43ppmの四級炭素の高磁場側には, ショルダーが観察された(E')。スペクトル中のA'及びE'のような反応の進行とともに発現するピークは, 運動性の良好な炭素が強調されるPST/MASスペクトル中ではほとんど観察されず, 運動性が悪いことが分かった。また, Fig. 10に示したよ

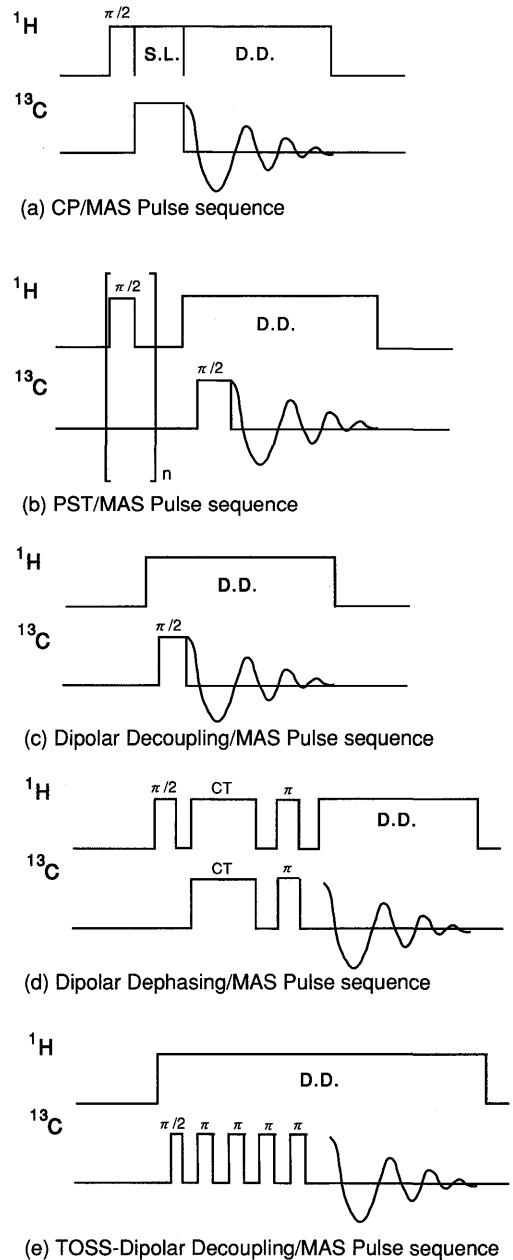


Fig. 7 High-resolution solid-state NMR pulse sequence

うに43ppm付近に観察される4級炭素の高磁場側のショルダーは, Dipolar Dephasing法によって測定することによって消失が確認され, 環境の異なった4級炭素によるピークではなく, 新たに系内に発生した結合状態であるCH, CH₂によるものであることが分かった。

Torchia法⁸⁾(パルスシーケンスを示していない)によって測定されたスピン-格子緩和時間T₁は, Fig. 11に示したように二重結合に隣接するカルボニル炭素のT₁は10kGy程度までは増加するが, その後は線量の増加に伴う変化が認められなかった。数MHzオーダーの運動成分の緩和への寄与が10kGy程度で決定づけられてしまっ

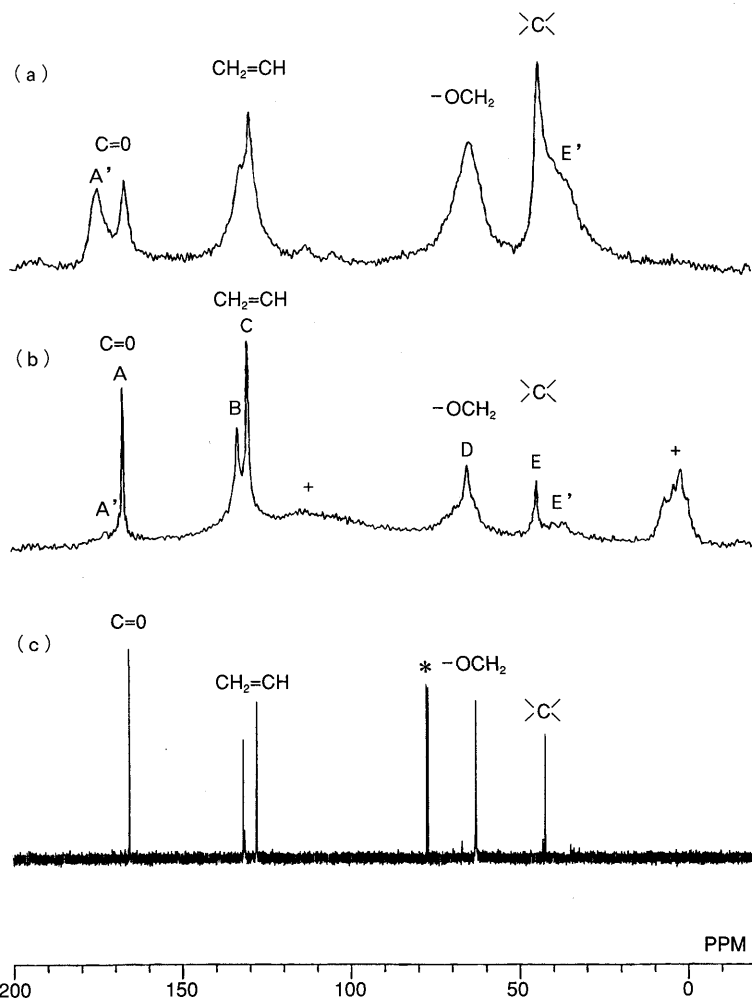


Fig. 8 Solution ^{13}C NMR spectra of pentaerythritol tetraacrylate in deuterated chloroform (c) and high-resolution solid-state ^{13}C CP/MAS (a) and PST/MAS (b) NMR spectra of cured acrylate resin irradiated by 2.5 kGy EB. In spectrum (b) background signals are indicated by +, and in spectrum (c) signal of protonated chloroform contained in deuterated chloroform solvent is marked by an asterisk.

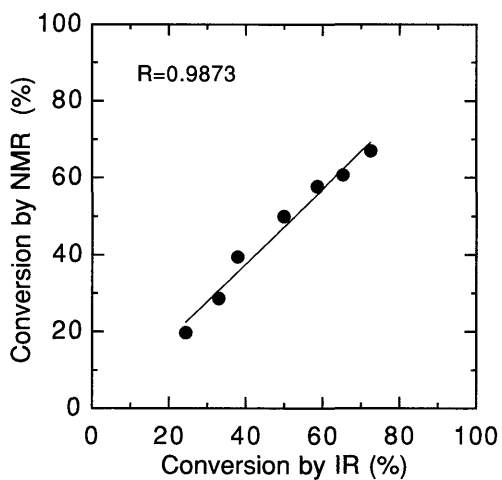


Fig. 9 Relationship polymerization conversion between NMR and IR

いることを示している、10 kGy 程度の電子線照射でネットワーク中のカルボニル炭素の分子運動が大きく制約を受けていることが分かった。

電子線の線量の増加に伴うネットワークの変化は、CP/MAS 測定においてコンタクトタイムを変えて測定することによって得られたデータを解析して得られた回転座標系のスピン-格子緩和時間 $T_{1\rho}^H$ に敏感に現れて、線量の増加に伴い 5 kGy 程度で最小値をとり、その後線量の増加とともに増加し、ネットワークがより緻密な状態に変化していることを示していた (図示していない)。5 kGy 程度の電子線を照射した PETA のカルボニル炭素は、ネットワーク中において数 10 kHz オーダーの運動をしていることが分かった。

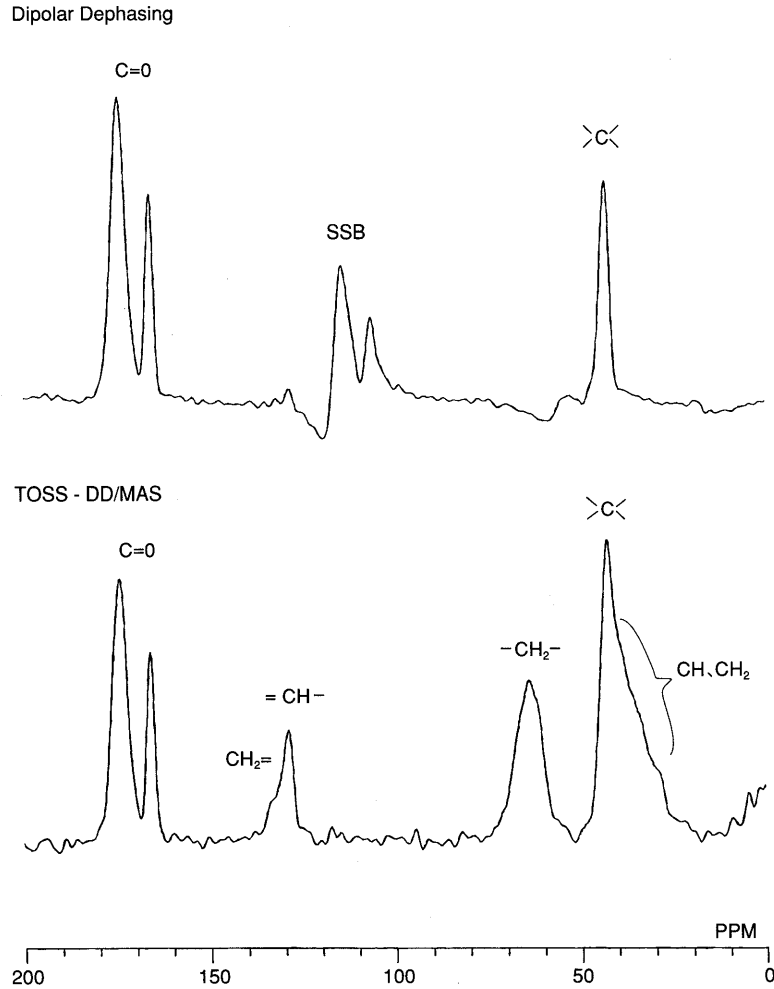


Fig. 10 High-resolution solid-state ^{13}C NMR spectra.

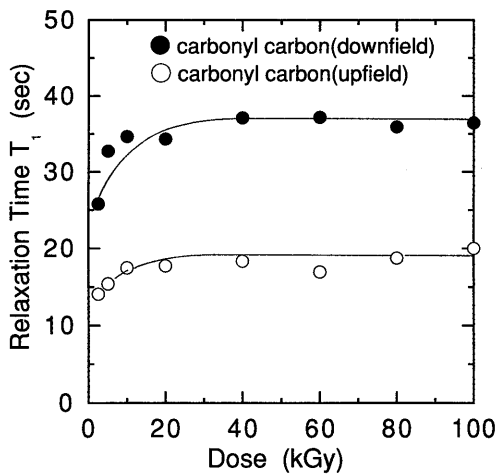


Fig. 11 Plots of T_1 against dose in PETA.

3.4 硬化皮膜物性評価結果

電子線の線量及び紫外線の照射光量を変化させた場合の PETA 硬化皮膜物性の変化を Fig. 12 及び Fig. 13 に示し

た。PETA において、電子線による硬化系では線量が 40 kGy までは引張り強度の増加が見られるが、40 kGy を境に高線量域では逆に引張り強度が低下している。紫外線照射では、照射線量の増加に伴って生じる物性の変化は、電子線照射と比較してなだらかである。得られる引張り強度は、紫外線照射の方が高くなっている。電子線照射では、40 kGy 以上の高線量域では、ネットワークが緻密になりすぎて、脆さが優先し物性面でマイナスに働いていると思われる。

同様に電子線の線量及び紫外線の照射光量を変化させた場合の PEG-400DA 硬化皮膜物性の変化を Fig. 14 及び Fig. 15 に示した。PEG-400DA において、電子線照射では線量 60 kGy 付近で引張り強度が最大値となり、その後の線量の増加に対しては引張り強度が低下し、線量に対して物性が大きく変化している。紫外線照射では、照射光量による引張り強度の変化はなだらかであり、得られる硬化皮膜の引張り強度も電子線と比較して最大で 4 分の 1 程度であった。電子線照射では紫外線照射と異なり伸びも大き

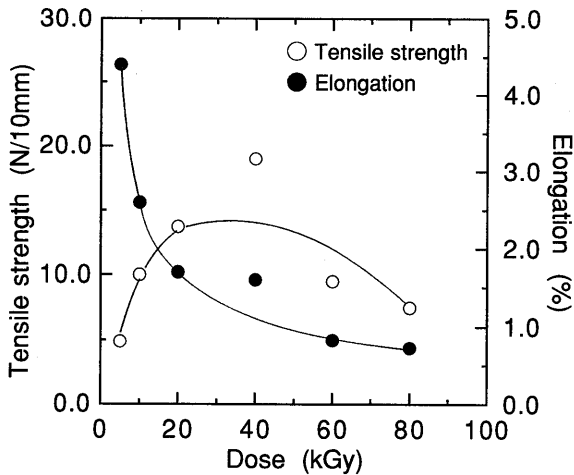


Fig. 12 Plots of tensile strength and elongation against dose in PETA.

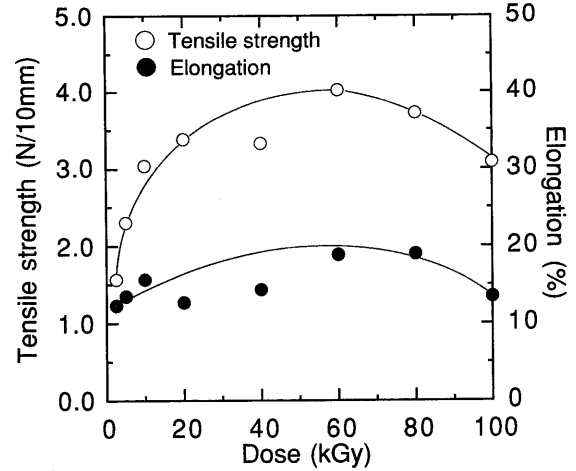


Fig. 14 Plots of tensile strength and elongation against dose in PEG-400DA.

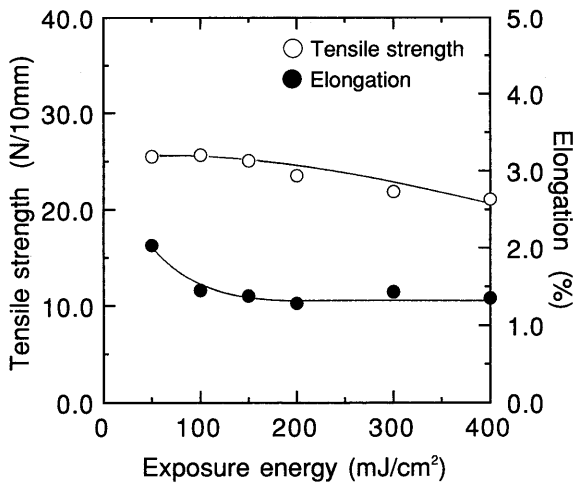


Fig. 13 Plots of tensile strength and elongation against exposure energy in PETA.

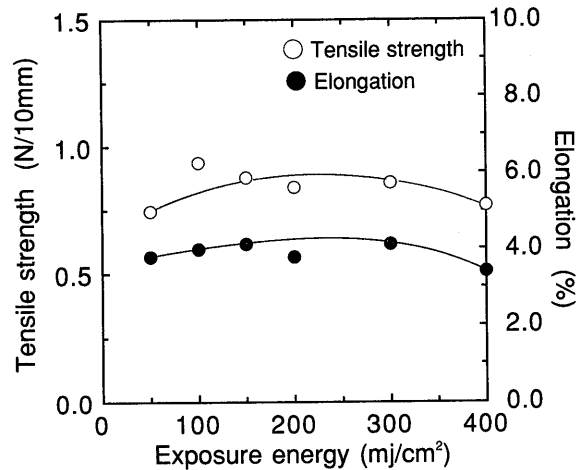


Fig. 15 Plots of tensile strength and elongation against exposure energy in PEG-400DA.

く、アクリロイル基以外の反応による三次元ネットワークが形成されることによって、強靱な物性を発現していると思われる。

電子線による硬化システムでは、適正な線量が存在し、過度の電子線照射は硬化皮膜物性から好ましくなく、照射線量をコントロールすることが必要であることが分かった。電子線照射において、2官能のPEG-400DA単独で得られる硬化皮膜強度は、4官能のPETAと比較すると非常に弱かった。強靱な硬化皮膜を作製するためには、多官能モノマー及び単官能モノマーを混合して適度な三次元的な橋かけを形成させることが必要であることが分かった。

3.5 硬化皮膜の熱的安定性

樹脂系内に残存したアクリロイル基については、三次元

橋かけの進んだ多官能のアクリレート樹脂の電子線照射系で1か月程度の長期にわたりラジカルが観測されることをESRの測定で確認しているが⁹⁾、更にラジカルが消出した後の長期保存においては、未反応のアクリロイル基からアクリル酸の遊離等を含めた劣化がみられると思われる。ここでは、未反応のアクリロイル基が残存した電子線硬化樹脂に熱履歴を与えた場合の未反応のアクリロイル基の挙動について測定した結果をFig. 16に示した。

図の中では、電子線照射後に樹脂内に残存した未反応のアクリロイル基を100として、更に各温度で24時間放置した際に反応したアクリロイル基の比率を示しているが、2.5 kGy照射した樹脂内では50°C以下の温度ではほとんど変化が認められないが、70°C以上の高温ではアクリロイル基の反応が更に進行し始め、110°Cでは残存していたアク

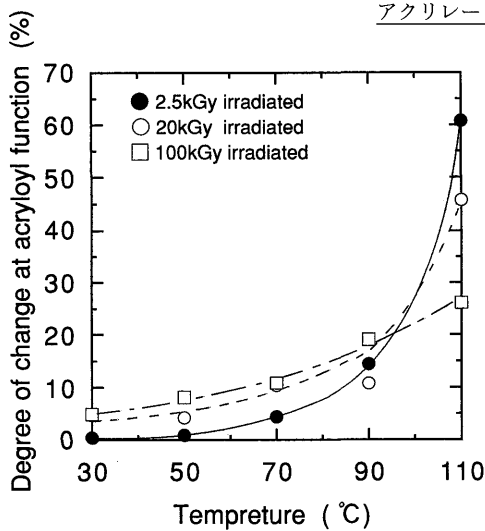


Fig. 16 Thermal stability of PETA after EB irradiated.

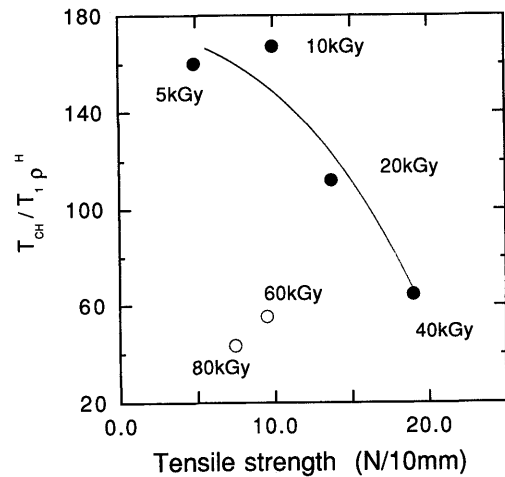


Fig. 17 Plots of $T_{CH}/T_{1\rho}^H$ against tensile strength in PETA.

リロイル基の60%が消費されていることが分かった。20 kGyの線量では50°C以上から反応の進行が認められた。また、100 kGy照射した樹脂内では30°Cでも反応の進行が認められ、系内に残存していた生長ラジカルによって反応が進行したものと思われた。

ラジカル系のインキの硬化系では、熱履歴によって残存した未反応のアクリロイル基の更なる反応によって物性が変化することが分かった。未反応のアクリロイル基を消失させるのに熱履歴を加えるのも有効な手段であるとともに、インキ用ビヒクル配合を設計する上で注意を要する点となる。

3.6 NMR緩和パラメータによる硬化皮膜物性評価結果

ポリマーの固体高分解能 ^{13}C NMR 測定によって得られる緩和挙動と機械的物性の関連づけは、Schaeferによりガラス状高分子におけるNMR緩和時間と衝撃強度との関連づけが行われたのをはじめとして¹⁰⁾、最近ではいくつかの報告が見られるようになった¹¹⁻¹⁴⁾。電子線照射系を含めたエネルギーレベルの違いによって得られる皮膜の物性評価を試みた報告もあるが¹⁵⁾、エネルギーレベルの違いによって生じる三次元的なネットワークの違いを考察することはまだ十分に行われてはいない。

電子線の線量の増加に伴うネットワークの変化は、3.3項に記したように ^{13}C NMR 測定で得られる回転座標系のスピン-格子緩和時間 $T_{1\rho}^H$ に敏感に現れていた。反応した二重結合に隣接するカルボニル炭素の回転座標系におけるスピン-格子緩和時間 $T_{1\rho}^H$ と交差緩和時間 T_{CH} との比を、Fig. 12に示したPETAの硬化皮膜の引張り強度に対してプロットした結果をFig. 17に示した。照射線量が5

kGyから40 kGyの間では、関連付けが可能であった。しかしながら、60 kGy以上の高線量域では、一つのプロットにはのらず、新たな分子系に移行していると判断できる。アクリレート樹脂への電子線照射では、アクリロイル基による重合反応の他に主鎖の切断のような橋かけを生じる反応が進行しているため、ある線量領域からは脆さが現れてくる。このような高線量領域では、硬化皮膜は線量の増加に対して一義的に硬く変化していることが分かっている(結果を図示していない)。本報では、アクリレート皮膜の ^{13}C NMR 緩和時間測定から得られるパラメータとの関連については、電子線によって硬化した皮膜で得られた結果の一部を示すにとどまったが、エネルギーレベルが異なる硬化皮膜のネットワーク解析は興味深い分野であり、マクロ的な機械物性を分子レベルで設計することの重要性を示唆している。

4. ま と め

紫外線、電子線硬化型インキ用のアクリレート樹脂の重合挙動をIR、固体高分解能 ^{13}C NMR 法等で解析した。電子線照射において約40 kGyの線量までは、重合率は大きく増加していることが分かった。また、100 kGyの高線量においても重合率は70%程度であり、三次元橋かけ樹脂内に相当量のアクリロイル基が重合反応に寄与せず残存していることが分かった。同様に紫外線硬化系でもアクリロイル基の残存が認められた。これらの残存したアクリロイル基は、熱履歴を与えることによって更に反応が進みアクリロイル基が減ることが分かった。

硬化皮膜物性は、電子線の線量の増加にともなって著しく変化していることが分かった。引張り強度は約50 kGy

までは増加するが、その後は線量の増加にともなって逆に減少することが分かった。紫外線の照射光量の増加にともなってなだらかに減少する程度であり、大きく物性が変化することはなかった。

硬化皮膜のマクロ的物性発現につながる三次元橋かけに関する情報を、固体高分解能 ^{13}C NMR 測定で得ることができた。固体高分解能 ^{13}C NMR 法が樹脂内の橋かけに関する情報を得る有用な手法であることを確認した。以上のような手法を基に分子レベルでの構造解析を更に詳細に行うことによって、インキのビビクル設計等に有用な情報が得られることが分かった。

また、近年装置としての電子線も発達が進み、加速電圧が 300 kV 以下の低エネルギー電子線の中でも、100 kV 以下の従来より更に低い加速電圧の電子線が利用可能となった。この超低エネルギーとも呼べる加速電圧 100 kV 以下の電子線を利用した研究は今後盛んに行われるものと期待される。

謝 辞

固体高分解能 NMR の測定・解析において、ご指導いただいた東京工業大学安藤勲教授、黒子弘道助教授（現、奈良女子大学助教授）に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 河村英司, 黒子弘道, 安藤 勲: 高分子学会年次大会要旨集, **41**[4], 1384 (1992).
- 2) 河村英司, 丸山誠二, 黒子弘道, 安藤 勲: 高分子討論会要旨集, **41**[10], 4316 (1992).
- 3) 河村英司, 丸山誠二, 黒子弘道, 安藤 勲: 日本印刷学会第 90 回春期研究発表会講演予講集, p. 1 (1993).
- 4) 丸山誠二, 片岡康悟, 河村英司: 日本印刷学会第 92 回春期研究発表会講演予講集, p. 172 (1994).
- 5) 立道秀磨, 小笠原益久, 中川照夫: 高分子論文集, **35**, 657 (1987).
- 6) R. A. Komoroski: *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*, VCH, Florida (1986).
- 7) I. Ando, T. Asakura (ed.): *Solid State NMR of Polymers*, Elsevier Science, Amsterdam (1998).
- 8) D. A. Torchia: *J. Magn. Reson.*, **30**, 613 (1978).
- 9) 未発表データ
- 10) J. Schaefer, E. O. Stejskal, R. Buchdahl: *Macromol.*, **10**, 384 (1977).
- 11) A. Lungu, D. C. Neckers: *J. Coatings Technol.*, **67**, 29 (1995).
- 12) A. Lungu, D. C. Neckers: *Macromol.*, **28**, 8147 (1995).
- 13) W. F. Jager, A. Lungu, D. Y. Chen, D. C. Neckers: *Macromol.*, **30**, 780 (1997).
- 14) J. E. Dietz, B. A. Cowans, R. A. Scott, N. A. Peppas: *American Chemical Society, ACS Symp. Ser.* **673**, 28 (1997).
- 15) C. S. B. Ruiz, L. D. B. Machado, E. S. Pino, M. H. O. Sampa: *Radiation Physics and Chemistry*, **63**, 481 (2002).