

微分赤外分光法を用いた紫外線硬化樹脂の硬化率の計測

岩井茂彦^{*1}、松原秀樹^{*2}

Monitoring of Curing Rate of UV-curable Resins Using Differential Infrared Spectroscopy

Shigehiko IWAI and Hideki MATSUBARA

Owari Textile Research Center,AITEC^{*1},Industrial Technology Division,AITEC^{*2}

アクリル系紫外線（UV）硬化樹脂にベンジルジメチルケタールを開始剤として配合した系をモデルとして、UV照射量を段階的に変化させ、FT-IR測定を行った。硬化反応により現れるスペクトル上の変化を詳細に検討するため、微分スペクトルを利用してピーク変化を解析した。その結果、架橋構造形成により生成する非共役カルボニル基に基づくピークの分離が可能となり、その強度変化は二重結合のピーク強度変化から求められる硬化率と整合性があることを確認できた。

1. はじめに

UV硬化樹脂は、フォトレジスト、光記録媒体など情報関連産業には不可欠な材料であるだけでなく、省エネルギー・低環境負荷を実現する材料として塗料、インキなど幅広い産業分野で用いられている¹⁾。これらの樹脂では硬化物の物性だけではなく、UV硬化性が問題となる。しかし、硬化性はUV照射後に樹脂表面を指で触れること等により簡易的に判定している場合が多い¹⁾。赤外分光法によりアクリロイル基に基づくピーク強度の変化から硬化率を求めることも可能であるが、他の不飽和結合の吸収と重なる場合には正確な測定が困難であるため、より汎用性の高い硬化率の計測法が求められている。

そこで、本研究では微分赤外分光スペクトルを利用したアクリル系UV硬化樹脂の硬化率計測法の検討を行った。

2. 実験方法

市販のペンタエリスリトールテトラアクリレートに重合開始剤としてベンジルジメチルケタール（和光純薬製）を3wt%溶解し、UV硬化樹脂試料とした。この試料溶液を岩塩板上にパーコーターを用いて塗布し、UV照射を繰り返した。UV照射はUS-05（アイグラフィックス（株）製）を用いて、大気雰囲気中でコンペアにより80W cm⁻¹の中圧水銀灯の下を通すことにより行った（図1）。

なお、1回の照射量は190mJ cm⁻²であった。赤外スペクトルの測定は、日本電子（株）製JIR-6500により行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 UV照射によるスペクトルの変化

UV照射による赤外吸収スペクトルの変化を図2に示す。UV照射により引き起こされる重合反応により、アクリロイル基の炭素-炭素二重結合に起因する吸収（1600 cm⁻¹付近のピークや810 cm⁻¹のピークなど）は小さくなった。さらに、1700 cm⁻¹付近のカルボニル基の炭素-酸素伸縮振動のピークが高波数側へ移動していることが確認できた（図3）。カルボニル基の伸縮振動のピークは、共役する位置に二重結合が存在することにより低波数側に移動することが知られており²⁾、この場合は、UV照射による架橋の形成に伴う二重結合の消失によりカルボニル基の伸縮振動のピークが高波数側に移動しているものと考えられる。

3.2 スペクトルの微分

測定したスペクトルを微分処理し、ピークとトラフの差をピーク強度とした³⁾。上述のカルボニル基の吸収ピークは、八次微分処理によって1747 cm⁻¹と1728 cm⁻¹の二つのピークに分離することができた（図4）。原スペクトルでは重なって分離不可能であったが、前者は硬

化後の非共役、後者は未硬化の共役カルボニル基の伸縮振動によるものと考えられる。図5に1728 cm⁻¹のピーク強度から算出したUV照射による硬化率の変化を示す。硬化率は未照射時と照射後のピーク強度の差を未照射時ピーク強度で除して算出した。カルボニル基の微分スペ

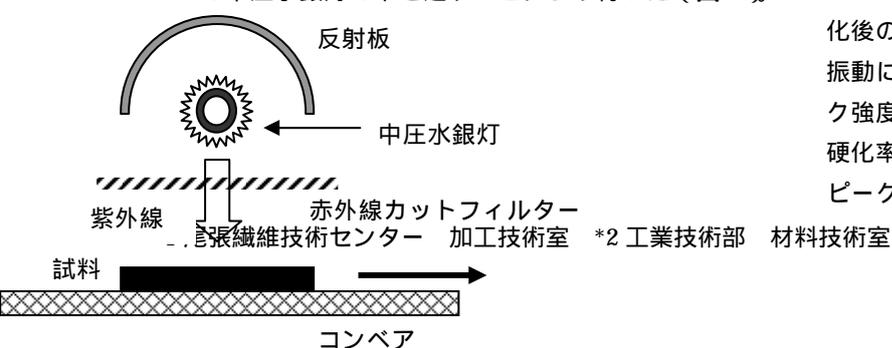


図1 UV照射装置の概略

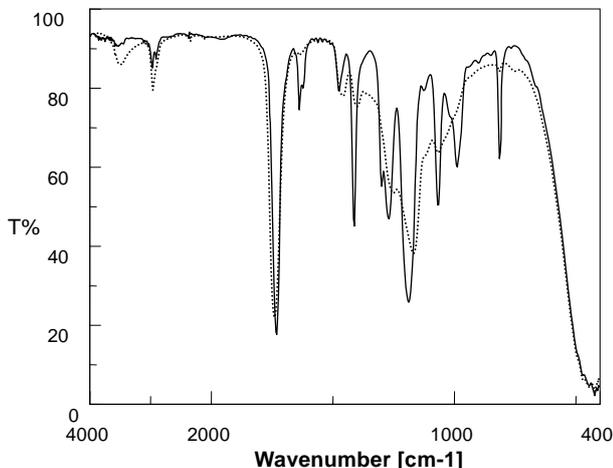


図2 UV照射によるスペクトルの変化
(実線：未照射、点線：50回照射後)

クトルから求めた硬化率は、原スペクトルの炭素 - 炭素二重結合の伸縮振動 (1635cm^{-1}) の吸光度から求めた硬化率とほぼ一致しており、微分スペクトルの定量性が確認できた。

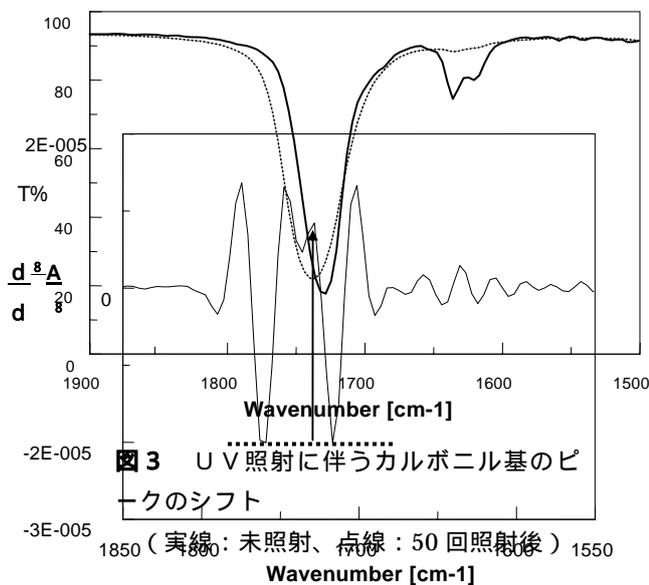


図3 UV照射に伴うカルボニル基のピークのシフト
(実線：未照射、点線：50回照射後)

図4 八次微分スペクトル (50回照射後)

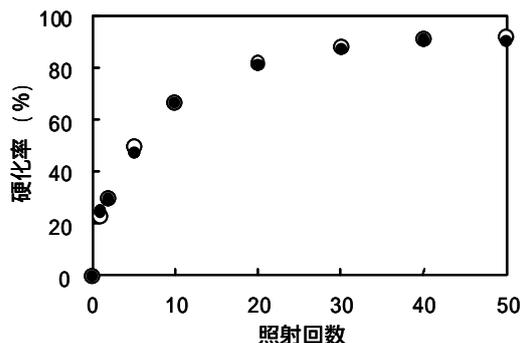


図5 照射回数と硬化率

●：炭素 - 炭素二重結合の生データから求めた硬化率
○：カルボニル基の八次微分スペクトルから求めた硬化率

4. 結び

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帯を有するため、アクリロイル基の二重結合の吸収ピークは他の不飽和結合のピークと重なって現れることが多い。このような場合、原スペクトルではピーク変化を正確に計測することが困難になるが、カルボニル基の炭素 - 酸素の伸縮振動のピークを微分することにより、他ピークの干渉を受けることなく硬化率を計測できる。また、微分スペクトルでは目的とするアクリロイル基のピークも他の不飽和結合と分離されると思われる、硬化率の正確な計測が可能と考えられる。

文献

- 1) ラドテック研究会: UV・EB 硬化材料, p9 - 53(1992), シーエムシー
- 2) 荒木峻ほか訳: 有機化合物のスペクトルによる同定法, p118(1983), 東京化学同人
- 3) 井上頼直編: 微小スペクトル変化の測定, p69(1983), 学会出版センター

