

## 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetane/Epoxides配合系の光カチオン重合特性

新製品開発研究所 佐々木 裕

我々は、これまでにエポキシ化合物をプロモーターとしたオキセタン配合系が優れた硬化性を有することを明らかにしてきている。安価に供給可能である3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane (OXA) 配合系は硬化性向上に有効であるが、その重合挙動の解明は充分とはいえなかった。また、OXAは親水性が高いため吸湿性が高まる事が予想されるが、これまでに水分の影響についての定量的な検討は報告されていない。

本報告では、エポキシ化合物(3,4-epoxycyclohexyl-3',4'-epoxy-cyclohexane-carboxylate (ECC) および bisphenol-A-diglycidylether (BADGE)) とOXAとの配合系を用いて、重合発熱量測定および重合時の粘弾性変化の測定により、光カチオン重合挙動の検討を行った。また、液状組成物を高湿度にて強制加湿し、吸湿性および任意水分量の存在下での硬化性の検討もあわせて行った。

上記評価により、ECCの硬化においては塗膜表面からの水分の拡散が硬化速度に大きな影響を与えること、また、ECC/OXA配合系においてはグリシジルエーテル系とは異なる連鎖移動の寄与の可能性が示唆された。

### 1 緒言

光照射によるオニウム塩からの酸発生を利用した紫外線カチオン硬化システムは1970年代に提案され<sup>1)</sup>、それ以降現在に至るまで、エポキシ誘導体やビニルエーテル類等の多様なカチオン重合性官能基が検討されている<sup>2)</sup>。これらの中で、脂環式エポキシ誘導体は、耐熱性、接着性等の優れた特性を有する材料である事が報告されており、市販品としては、3,4-epoxycyclohexyl-3',4'-epoxy cyclohexane-carboxylate (ECC) が広く用いられている。

ECCの光カチオン硬化速度は比較的速いものであるが、アクリル系ラジカル硬化型材料と同程度な更なる高速化を目指した試みも種々行われている。有効な方法の一つとして、ポリオール化合物を添加することで、水酸基の重合活性末端への連鎖移動反応により架橋反応を生ぜしめ、硬化速度を増加できる事がCrivelloらにより報告されている<sup>3)</sup>。工業的には、ポリエーテル - あるいはポリカプロラクトン - ポリオールが用いられ、硬化速度の向上と硬化物の柔軟化に有効なことが知られている<sup>4)</sup>。

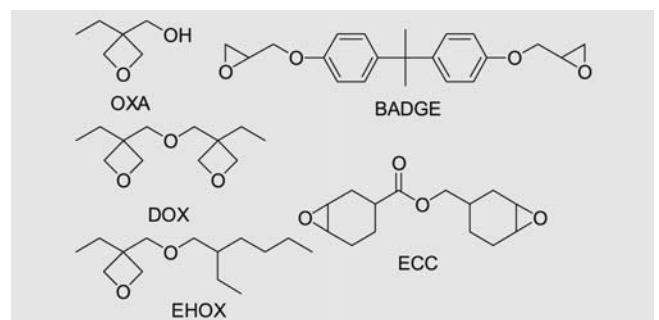
四員環環状エーテルであるオキセタン誘導体は、比較的高い環歪みエネルギーと塩基性を有している<sup>5)</sup>。我々は、オキセタン誘導体の光カチオン重合挙動がエポキシ誘導体とは大きく異なることを見出し、その単独重合での開始速度は遅いが、成長反応速度が非常に大きいこと、また、エポキシ誘導体との共重合により硬化速度を著しく増加できる事を報告している<sup>6)</sup>。

オキセタン誘導体の中で、もっとも安価に供給可能である3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane (OXA) は、分子中にオキセタン環と水酸基を有しており、ECCの硬化性を大きく向上できることをすでに報告している<sup>7)</sup>。ECCとの配合系において、OXA中の水酸基は連

鎖移動により重合ネットワーク中に取り込まれ、架橋点として働くものと推定している。しかしながら、以前の報告においては、硬化塗膜を形成するために必要な紫外線照射量の計測を行ったのみであり、その重合挙動の解明には充分とはいえないものであった。

一方、カチオン重合においては、配合系中に存在する水分も連鎖移動剤として働くことが知られている。OXAは親水性が高い材料であり、これを配合することにより吸湿性が高まる事が予想され、とりわけ高湿度下では、その影響は無視できないものと考えられる。しかしながら、これまでにOXA配合物に対する水分の影響についての定量的な検討の報告は見られていない。

本報告では、エポキシ化合物/OXA配合系の光カチオン重合挙動について、Photo-DSCによる重合発熱量測定、および、Realtime Dynamic Rheological Analysis (Realtime-DRA) による重合時の粘弾性変化の測定により検討を行った。エポキシ化合物としては、市販品であり広く使用が検討されているECCと、比較のためにビスフェノールAジグリシジルエーテル (BADGE) を用いた。また、吸湿性およびその硬化性への影響を検討するために、高湿度下に放置した液状組成物の水分測定を行い、任意水分量の存在下での硬化性の検討もあわせて行った。



## 2 実 験

### 2.1 モノマーおよび光カチオン重合開始剤

オキセタンモノマー(OXA, EHOX, DOX:東亜合成)、BADGE:(Epikote-828:Japan Epoxy Resin)およびECC(UVR-6110:Dow Chemical)は、市販品を精製することなく使用した。光重合開始剤(PI)は、スルフォニウム塩(UVI-6990:Dow Chemical)を用いた。

### 2.2 測定方法

#### (配合および状態調整)

本検討において、配合および評価時の雰囲気は、25 /50%RH近傍となるように調整した。モノマーおよび光開始剤を40 で混合し組成物とした。

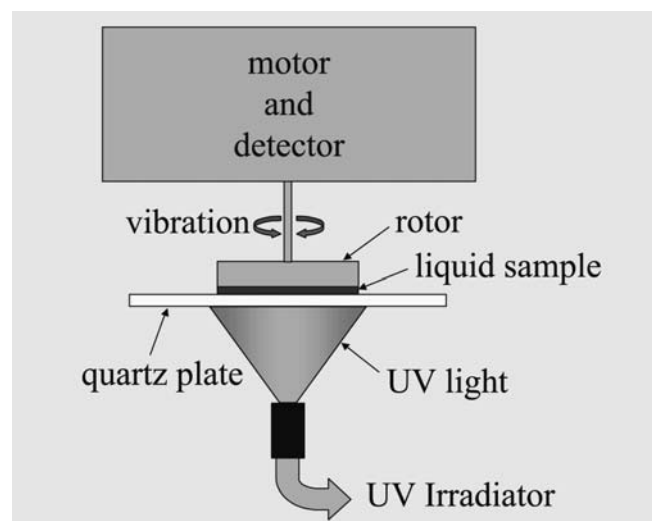
40 /80%RHに調整した恒温恒湿器中に上記の組成物を開放系で放置し、定期的にカルフイッシャー水分測定器により組成物中の水分量を測定した。

#### (塗膜の硬化)

液状の配合物は、バーコーター(#3, #6, #10, #20)により鉄板上に塗布し、紫外線照射(F-450(H-bulb):Fusion UV System)により硬化した。硬化の確認は、内部の硬化が十分に進行している事が確認できるようにサム・ツイスト法で行った。数秒以内の迅速な硬化が可能な組成物においては、コンペアー式の照射器を使用し、硬化可能な最大のコンペアスピードをThrough Cure Rate(T.C.R)として測定した。また、複数回の照射パスを要する硬化時間が長い組成物に対しては、タイマー付の固定式紫外線照射器により、硬化に要する最小限のエネルギーをThrough Cure Energy(T.C.E)として測定した。

#### (Photo-DSC測定)

光カチオン重合による重合熱は、UV-1紫外線照射装置(200W Hg-Xe lamp, Seiko Instruments Inc.)を取り付けたDSC220C(Seiko Instruments Inc.)を用いて、アルミニウム皿上の約1mgのサンプルに紫外線(2.5mW/cm<sup>2</sup>)を照射し測定を行った。なお、雰囲気は乾燥空気流通下、40 で測定した。



#### (Realtime-DRA測定)

ストレス制御型レオメータを用いて液状サンプルの下部から紫外線照射を行い、光重合中の粘弾性変化を測定した<sup>9)</sup>。

測定は、パラレルプレート(=8mm)を取り付けたVAR-50 Viscoanalyser(Reologica Inst. A.B.)を用いて、クオーツプレート上のモノマー溶液に対して下側から紫外線照射(200W Hg-Xe lamp, Hamamatsu)し、40 で測定した。

なお、紫外線強度は(10mW/cm<sup>2</sup>)に調整した。適正な粘弾性データを得るため、ギャップは100μmとし、歪み制御モード(歪み:1%)で測定を行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 BADGEとECCの重合挙動

グリンジル基と脂環式エポキシ基との反応性の違いを検討するために、BADGEおよびECCを用いて、それぞれ、単独あるいはオキセタン配合系の重合挙動の検討を行った。OXA中の水酸基の影響を明確にするために、二官能オキセタン化合物であるDOX配合系の比較も行った。配合組成およびT.C.E.の測定結果をTable 1に示した。

Table 1. Formulations of OXA and DOX with Epoxides

R.N.	E-1	B-1	E-2	E-3	B-2	B-3
ECC	100		80	80		
BADGE		100			80	80
DOX			20		20	
OXA				20		20
PI	2	2	2	2	2	2
T.C.E. (mJ) <sup>1)</sup>	990	880	160	120	410	2300

1) T.C.E.; Through Cure Energy, Coatings applied with a #10 bar applicator and irradiated until complete cure

一分子中にオキセタン環を二個有するDOX配合系では、双方のエポキシに対して硬化速度の加速が確認できた。これは、二個のオキセタン環がそれぞれ重合することでネットワーク形成に有効に働いたものと考えられる。しかしながら、水酸基を有するOXAの添加は、ECCに対してはDOX以上の加速効果が見られたにもかかわらず、BADGEとの配合(B-3)では単独重合(B-1)の二倍以上の紫外線照射が必要となっていた。

このOXA添加効果の詳細を検討するために、Photo-DSC測定(Figure 1)およびRealtime-DRA測定(Figure 2(A)および(B))を行った結果を以下に示した。

BADGE/DOX配合系においては、Photo-DSC測定での発熱が迅速に生じていることから重合速度が増加し、また、DRA測定においても弾性率が早期に上昇することから硬化速度も向上している事が確認できた。しかしながら、OXAの添加により、発熱ピークへの到達が単独重合に比べて若干遅くなっていた(Photo-DSC)。この発熱カーブは見かけ上の重合速度(R<sub>p</sub>)の微分値と考える事ができ、BADGE/OXA配合系では初期段階での重合速度が低

下したと考えられる。また、DRA測定においても、単独重合と比較して明らかな遅延効果が生じていた。これらの結果は、フェニルグリシジルエーテルへのアルコール添加が重合速度の低下を導くと以前の報告<sup>9)</sup>と、良い一致を示した。

以上のことから、グリシジルエーテル系化合物においては、OXA添加により初期段階での重合速度の低下が起っていると考えられる。これは、OXA中の水酸基への連鎖移動により $S_N2$ 反応の活性種であるトリアルキルオキソニウムカチオンが遊離のプロトンに変換されることで、成長反応が開始反応へ戻ってしまい、見かけ上の重合速度の低下を生じているものと推定できる。

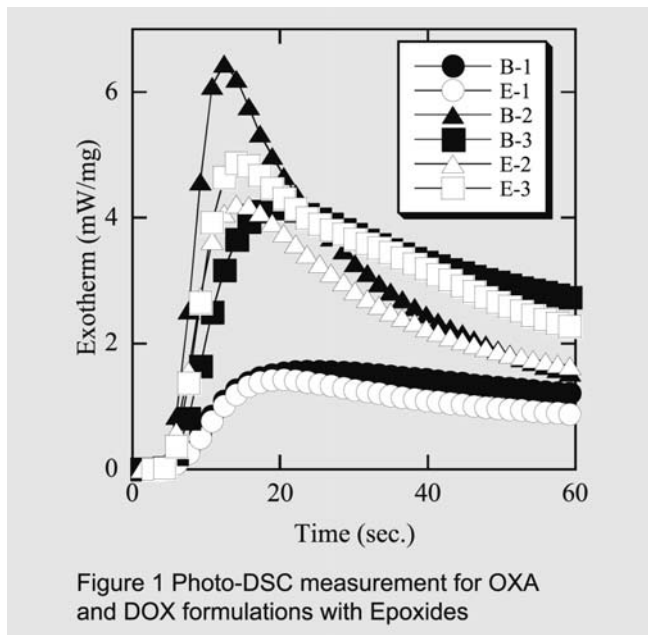


Figure 1 Photo-DSC measurement for OXA and DOX formulations with Epoxides

一方、ECCへのオキセタン化合物の添加はいずれも有効であり、OXAはPhoto-DSCにおいてはより高い発熱量と迅速なピークトップへの到達を示し、また、DRAにおいてもより早いモデュラスの増加が観察された。したがって、ECC配合系の硬化挙動は上記のBADGE配合系とは明らかに異なり、水酸基への連鎖移動が硬化

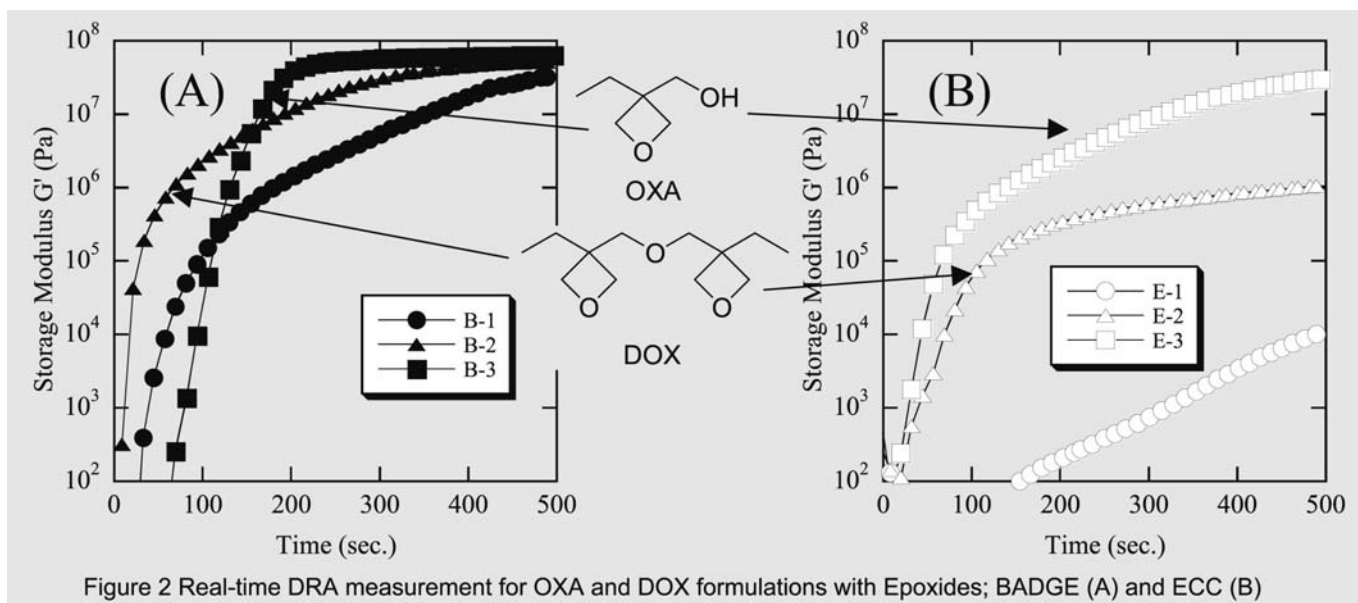


Figure 2 Real-time DRA measurement for OXA and DOX formulations with Epoxides; BADGE (A) and ECC (B)

速度の向上へとつながる事が確認された。さらに、ECC配合系(E-1~3)の硬化塗膜を観察したところ、興味深い表面性状の違いが確認できた。ECC単独(E-1)では、硬化後の塗膜に細かいしわが生じていたが、オキセタン配合系では大きく低減され、特にOXA配合系では非常に滑らかな表面となっていた。この表面のしわは空気界面での薄層の重合が迅速に進行した後に、塗膜内部の硬化がゆっくりと進行し、その際に生じた応力が表面の既に硬化した薄層を変形させたものではないかと推定できた。ECC/OXA配合系の硬化においては、このような塗膜内での硬化速度の不均一が生じず、均一に硬化したと考えられる。

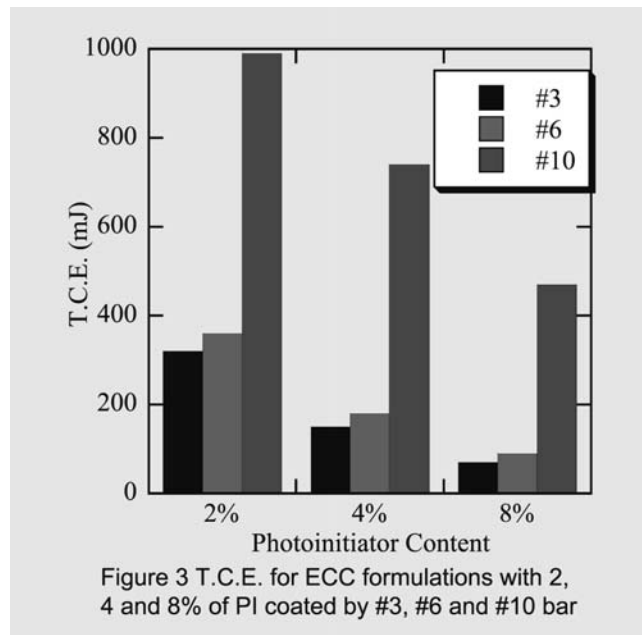


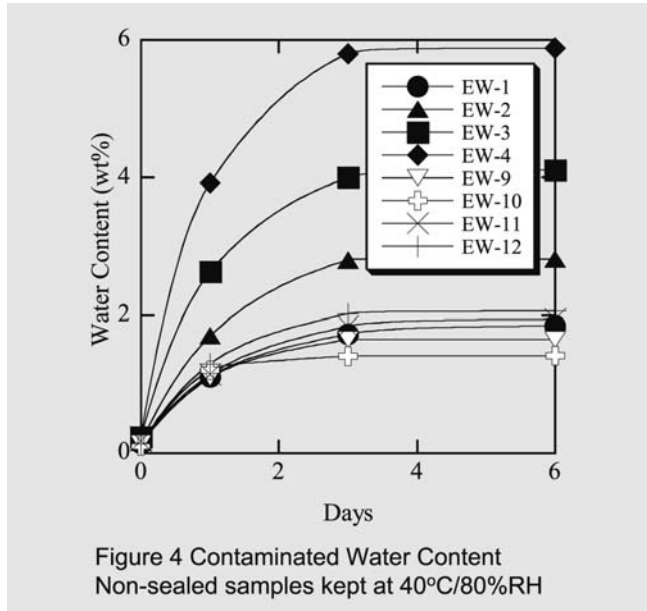
Figure 3 T.C.E. for ECC formulations with 2, 4 and 8% of PI coated by #3, #6 and #10 bar

### 3.2 ECC塗膜硬化における膜厚の影響

上記のように、ECCの硬化において塗膜内での重合挙動の不均一が生じている可能性が見られたため、ECC単独配合物の塗布膜厚を変化させた場合のT.C.E.の測定結果をFigure 3に示した。

塗布膜厚を厚くした場合、硬化に要する照射時間の著しい増

加が生じていた。PI添加量を増加した場合、単位時間の紫外線照射量でのプロトンの発生速度が増加し開始反応速度が加速するものと想定できるが、膜厚の影響程度はいずれのPI濃度においても同様なものであった。したがって、今回確認されたECC単独組成物の硬化速度の膜厚依存性は、PIの分解速度の違いによるものではなく、成長反応に影響を与える何らかの因子が存在し、この因子の表面からの拡散律速が生じていることを強く示唆していた。



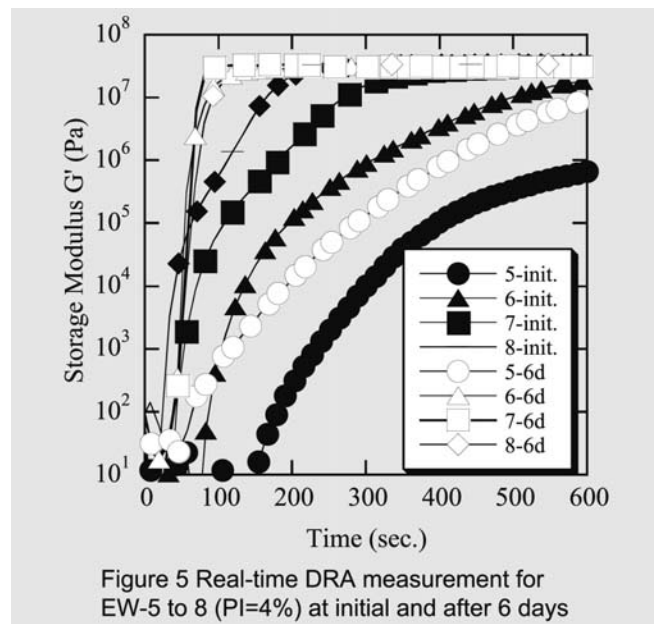
### 3.3 水分の影響

ECCの光カチオン重合への湿度の影響に関する研究が、最近二件報告されており、少なくとも、ある程度の量の雰囲気水分存在下でECC中のオキシラン環の重合速度が加速される事が明らかになっている<sup>10)11)</sup>。いずれの検討においても雰囲気相対湿度を調整することにより測定を行っている。しかしながら、塗膜表面と雰囲気中の水分とはきわめて短時間に平衡に達し得るであろうが、コーティング層全体に均一に水分子が拡散するためには長時間を要する事が考えられる。したがって、このような方法は表面硬化性の変動を測定する場合においてのみ適切と考えられる。

本報告においては、環状エーテル類の光カチオン重合挙動への水分子の連鎖移動反応を可能な限り定量的に評価するために、

系中に平衡状態で存在する水分量とその場合の硬化挙動の変化についての検討を行った。具体的には、Table 2に示した組成の液状配合物を恒温恒湿下(40 /80%RH)に放置し、その含水量および硬化挙動の評価を行った。また、OXA分子中の水酸基の影響を明確にするために、水酸基を含有しないEHOXおよびDOXを配合した系を比較とした。

放置に伴う含水量の変化を、Figure 4に示した。本条件下では、含水量(初期:0.1~0.25wt%)は急激に増加し三日後にほぼ一定となっていた。OXA添加量の増加に伴い、最終的な含水量も増加していた。また、PI添加量を倍増した場合(EW-5~8)も、含水量にはほとんど影響が無かったため、結果は省略した。DOX添加によりECC単独よりも若干含水量が増加していたが、疎水性のEHOXの場合では含水量が低下していた。



T.C.R.の測定結果を、Table 2にまとめた。なお、前述のようにECC配合系においては、塗布膜厚により硬化性が影響を受ける事が明らかになっているので、二種類のパーコーターを使用して塗布膜厚の異なる塗膜のT.C.R.を測定した。

ECCの単独配合系(EW-1とEW-5)では、水分量の増加に伴い#3での薄い塗膜の硬化速度が低下し、平衡水分量存在下では

Table 2 Formulation of OXA, EHOX and DOX with ECC

R.N.		EW-1	EW-2	EW-3	EW-4	EW-5	EW-6	EW-7	EW-8	EW-9	EW-10	EW-11	EW-12	
ECC		100	90	80	70	100	90	80	70	90	80	90	80	
OXA			10	20	30		10	20	30					
EHOX										10	20			
DOX												10	20	
PI		2	2	2	2	4	4	4	4	2	2	2	2	
T.C.R. <sup>2)</sup> (m/min.)	0day	#3	10	15	10	10	15	40	30	10	10	15	20	30
		#20	0.3	2	20	10	2	5	30	30	1	5	5	10
	6days	#3	2	5	15	5	2	10	20	15	1	5	2	15
		#20	1	2	10	15	2	2	20	25	2	2	2	5

1) T.C.R.: Maximum conveyor speed for Through Cure at 0day or 6days, Coatings applied with a #3 or #20 bar applicator

#20での厚膜塗布とほぼ同程度の硬化速度となっていた。

10%のOXA添加系においては、ECC単独と同様に水分量の増加に伴い薄膜での硬化速度は低下していたが、添加量の増加により水分量および膜厚の影響が低下していた。とりわけ、EW-7 (OXA=20%、PI=4%)では、含水量が増加している(約4%)にもかかわらず、双方の膜厚において高い硬化性を有していた。

EW-5 ~ 8 (PI=4%)の配合系のReal-time DRA測定結果をFigure 5に示した。含水量の増加に伴い、貯蔵弾性率の増加が迅速化している事が確認できた。

一方、単官能のEHOX添加は含水サンプルにおいて若干の硬化性の改善が見られただけであったが、二官能のDOXは薄膜塗布においては高含水量でも硬化速度の大きな加速が生じていた。しかしながら、厚膜における効果はOXAに劣るものであった。

### 3.4 ECCのカチオン開環重合機構の考察

3.1に示したように、ECCへのOXA添加はBADGEとは異なり、明らかな硬化速度の向上を示していた。また、ECC単独配合物においては塗布膜厚の影響を強く受けており、塗膜表面からの拡散律速反応が生じている可能性が強く示唆された(3.2)。そして、含水量の増加に伴い、薄膜塗布での硬化速度が厚膜と同等へと低下することから、このECCの重合において水分の拡散が大きな影響を与えている事が推定できた。

BADGEにおいては、OXA中の水酸基への連鎖移動により $S_N2$ 反応の活性種であるトリアルキルオキシニウムカチオンが遊離のプロトンに変換されることで、見かけ上の重合速度の低下を生じたものと考えられたため、ECCの重合においても同様な機構が成り立つと考えた場合、この連鎖移動以外に、更に重合速度を低下させる反応パスが存在する可能性が示唆される。

前述の二報においては、水分の影響について、活性末端近傍でのプロトンの安定化<sup>10)</sup>、あるいは、水分子クラスターによるケージ効果<sup>11)</sup>を主たる機構としているが、ECC分子中のエステル基にたいする言及は見られない。

以前に、Crivelloらがエステル基の活性末端への攻撃の可能性について報告し、このエステル基の攻撃が生じた場合活性末端は二個の酸素原子と隣り合った非常に安定化されたカルボカチオンとなる事が指摘されている<sup>12)</sup>。このような反応が仮に生じているとすれば、活性末端濃度の実質的な低下となり成長反応速度は大きく低下するものと思われる。

今回の水分あるいは水酸基の添加が、BADGEとは異なりECCのみに特異的に加速効果を示した原因として、このエステル基の関与による成長反応速度の低下と連鎖移動反応が競争的に生じているためと考える事が可能かもしれない。

現在、計算機化学によりこれらの反応パスについての検討を実施中であり、ECCの反応機構についての示唆が得られるものと期待している。

本報告では、OXAとエポキシ化合物との配合系でのカチオン開環重合挙動について検討を行った。エポキシ化合物として、脂環式エポキシであるECCとグリシジルエーテル系のBADGEを比較した結果、OXAの添加効果がまったく異なっており、ECCに対しては硬化速度の加速が有効に生じる事が確認できた。このBADGE/OXA配合系における見かけ上の重合速度の低下は、OXA中の水酸基への連鎖移動により、成長反応が開始反応に転換されたためと推定できた。

ECC単独配合品の硬化における膜厚依存性から、塗膜表面からの水分の拡散が重合速度に大きな影響を有している事が示唆された。また、OXA/ECC配合系において、OXA添加が高湿度雰囲気下での吸水量の大幅な増加を招くことが明らかになったが、20%程度の添加量においては、吸水量の多寡にかかわらず、塗膜の均一な高速硬化に有効な事が確認できた。

これらの、ECCとBADGEの重合挙動の違いは、ECC中のエステル基の関与する反応と連鎖移動反応との競争反応に起因する可能性が示唆され、今後の計算機化学による反応パスの検討からECCの反応機構を明確化できるものと期待している。

### 引用文献

- 1) J.V. Crivello, J.H.W. Lam, *J. Polym. Sci. Polym.: Chem. Ed.*, 16, 2441(1978)
- 2) J.V. Crivello, J.L. Lee, D.A. Conlon, *J. Radat. Curing*, 10(1), 6(1983)
- 3) J.V. Crivello, D.A. Conlon, D.R. Olson, K.K. Webb, *J. Radat. Curing*, 10, 3(1986)
- 4) J.W. Carter and J.K. Braddock, *RadTech N.A. '94*, 246(1994)
- 5) A.S. Pell, G. Pilcher, *Trans Faraday Soc.*, 61, 71(1965)
- 6) H. Sasaki, J.M. Rudzinski, T. Kakuchi, *J. Polym. Sci.: Part A*, 33, 1807(1995)
- 7) H. Sasaki, *RadTech 2000*, 61(2000)
- 8) H. Sasaki, *RadTech 2002*, 64(2002)
- 9) E. Krejcek, S. Lunak, *J. Poly. Sci. C*, 16, 643(1967)
- 10) A. Hartwig, B. Schneider, A. Luhning, *Polymer*, 43, 4243(2002)
- 11) M.D. Soucek and J. Chen, *RadTech 2002*, 13(2002)
- 12) J.V. Crivello and U. Varlemann, *ACS Symp. Ser.*, Vol. 673, Am. Chem. Soc., 82(1997)