

## (メタ)アクリレート系光硬化型樹脂の密着性

機能材料研究所 光硬化グループ 稲田 和正

(メタ)アクリレート系光硬化型樹脂の各種基材に対する密着性について、配合組成や塗膜形成条件の点から検討を行い、特に重要となる因子を調べた。

基材がPMMAやポリカーボネート等のプラスチックである場合、光硬化型樹脂塗工後の加熱が、良好な密着性に非常に効果的であった。この加熱の効果は、低分子量の(メタ)アクリレートを多く含む組成物で特に大きかった。加熱および低分子量化合物の配合による密着性向上は、いずれも基材表面に光硬化型樹脂が浸透する効果に起因すると考えられる。この事は、臭素を含有する光硬化型樹脂をPMMAに塗工して硬化させ、界面をSEMおよびXMAにより分析した結果、強く支持された。この浸透効果を利用すると、硬化収縮率と架橋密度が高く密着性に不利な多官能(メタ)アクリレートを多く配合した組成物でも、良好な密着性を発現することが可能となった。

基材がガラスやアルミニウム等の無機物である場合、内部応力を増大させる低分子量の多官能(メタ)アクリレートの配合割合を増やしていくと、密着性は顕著に低下していった。一方、添加剤としてリン酸メタクリレートを配合すると密着性は大きく向上し、無機基材に対する界面への化学的な作用の重要性が示唆された。

### 1 緒言

### 2 実験

光硬化型樹脂は、無溶剤で低粘度の液体を光照射により瞬時に硬化することができるという特徴を有しており、インキ、コーティング、接着剤、電子材料、光学材料等、多くの分野において利用される場面が増えてきている。現状使用されている光硬化型樹脂の大部分は(メタ)アクリレート系化合物を主成分とする組成物であるが、種々の基材に対する密着性に劣る事が多く、実際の使用においてはこの問題を克服するための材料設計や使用方法の最適化が重要となる。接着の基礎理論、および実際の接着に影響を及ぼす要因については成書に述べられており<sup>1)</sup>、また(メタ)アクリレート系光硬化型樹脂についても個々の好適な事例は特許等に多くの記載がある。しかしながら、(メタ)アクリレート系光硬化型樹脂について、様々な要因を考慮した上で、どの場面でのどの要因が特に重要となるかを系統的に調査した報告例は、実際の材料設計や使用において重要であるにも関わらず、殆んど見当たらない。本研究では、(メタ)アクリレート系光硬化型樹脂の密着性について、SP値(極性の目安)、 $T_g$ (バルク物性の一つ)、光照射前の加熱(基材に浸透する場合に速度を促進)、多官能アクリレートの配合割合(残留応力に影響)、および添加剤(界面の問題)の観点から調査し、重要な因子を明らかにすることを目的とした。

なお、光としては紫外線(UV)が使用されることが殆んどであるため、以下、光硬化型樹脂をUV樹脂と表記する。

#### 2.1 原料

使用した全ての原料を以下に示し、本文で使用する略号を括弧内に示した。製品が混合物である場合は、主成分の化合物名を記載した。これらは精製することなく、入手した状態のまま使用した。

2-エチルヘキシルアクリレート(HA)、シクロヘキシルアクリレート(CHA)、ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテルアクリレート(M120)、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアクリレート(M101A)、テトラエチレングリコールモノフェニルエーテルアクリレート(M102)、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)は、東亜合成(株)の製品を使用した。ラウリルアクリレート(LA)、ラウリルメタクリレート(LMA)、イソボルニルアクリレート(IBXA)、イソボルニルメタクリレート(IBXMA)、および2-フェノキシエチルアクリレート(POA)は共栄社化学(株)より、テトラヒドロフルフリルアクリレート(THFA)、2-ヒドロキシプロピルアクリレート(HPA)、およびベンジルアクリレート(BzA)は大阪有機化学工業(株)より、テトラヒドロフルフリルメタクリレート(THFMA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、ベンジルメタクリレート(BzMA)、シクロヘキシルメタクリレート(CHMA)、メタクリル酸(MAA)は三菱レイヨン(株)より入手した。2-(2,4,6-トリプロモフェノキシ)エチルアクリレート(BrPOA)、ジ-2-メタクリロキシエチルフォスフェート(PM-2)、3-メタクリロキシプロピルトリメチシラン(A-174)、および1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(Irg184)は、それぞれ、第一工業製薬(株)、日本化薬(株)、日本ユニカー(株)、チバ・スペシャルティケミカルズ(株)より入手した。

ウレタンアクリレート(PTGUA)は、次の手順で合成した。すなわち、イソホロンジイソシアネート(IPDI、デグッサジャパン(株))にジブチルスズジラウレート(キシダ化学(株))と、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール(BHT、川口化学(株))を添加し、溶融したポリテトラメチレングリコール(PTG、数平均分子量1000、保土ヶ谷化学(株))を滴下して70℃で2時間反応させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA、東亜合成(株))を加えて80℃で2時間反応させて合成した。仕込みモル比率は、IPDI/PTG/HEA=2/1/2とし、ジブチルスズジラウレートとBHTの仕込み量は、ウレタンアクリレートの重量に対して、それぞれ1000ppmおよび300ppmとした。

## 2.2 密着性の評価

基材であるポリカーボネート(PC)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、アルミ(Al)、鉄、ガラスは、すべてエンジニアリングテストサービス(株)より入手した。PCは、三菱エンジニアリングプラスチック(株)製ユーピロンシートNF-2000、PMMAは三菱レイヨン(株)製アクリライト#001である。ガラスはJIS R3202に規定されたものである。Alは、JIS H4000のA1050Pに対し、クロムクロメート(日本パーカライジング(株)製アロジン1000)処理されたものである。鉄は、JIS G3141のSPCC-SDにリン酸亜鉛(日本パーカライジング(株)製PB-144)処理されたものである。

硬化塗膜は以下のように作成した。すなわち、組成物をパーコート#10で約10μm厚に塗工し、酸素による重合阻害を防ぐ目的で50μm厚のPETフィルム(東レ(株)製ルミラー 50T-60)をラミネートした後、PETフィルム越しにUV照射して硬化させた。UV照射条件は、アイグラフィックス(株)製の平行光コールドミラーを装着した60W/cm高圧水銀ランプ(ランプ高さ30cm)であり、UV-A領域における照射強度は100mW/cm<sup>2</sup>(フュージョンUVシステムズジャパン(株)製UV Power Puck)であった。このUVを1分間照射した。UV照射前の加熱(以下、前加熱と表現する)の影響を調査する場合、組成物を塗工後60℃で10分間加熱し、室温で5分間冷ました後UV照射した。UV硬化後、PETフィルムを硬化塗膜から剥離し(表面未処理のPETフィルムは容易に剥離する)、密着性の評価を実施した。

密着性は、JIS K5400の碁盤目セロハンテープ剥離試験により評価した。すなわち、塗膜にカッターナイフで1mm間隔の碁盤目状の切込みを入れ、セロハンテープ(ニチバン(株))を貼り付けた後剥離し、剥離部分が無いものを10点、0~5%のものを8点、5~15%のものを6点、15~35%のものを4点、35~65%のものを2点、65%以上のものを0点と評価した。

なお、この評価方法の信頼性を検証する目的で硬化塗膜からのセロハンテープの剥離強度を測定したが、その条件は引張速度10mm/分での180°剥離試験であり、インストロン5560(インストロン(株))により実施した。

## 2.3 動的粘弾性測定

UV樹脂組成物の硬化物を以下のように作成した。すなわち、50mm×5mm×1mmの穴を開けたゴム製の型枠をPETフィルムに貼付け、この穴の中に組成物を入れ、PETフィルムでラミネートし、2枚のガラス板で挟んで固定した。これを、先に述べた硬化塗膜の作成と同じUV照射条件により、表裏より各30秒間UV照射して硬化させた。次に、反応を完全にさせる目的で、PETフィルムとガラス板を取り除き、さらに表裏より各2分間の大過剰のUV照射を行った。

得られた硬化物の動的粘弾性スペクトルを、DMS-6100(セイコーインスツルメント(株))により、周波数1Hz、昇温速度4℃/分で測定した。ここで、tan δが最大となる温度は、硬化物が軟らかくなっていく最中の温度であり、実用上T<sub>g</sub>として取り扱われる事が多い。そこで、本研究に於いても、このtan δが最大となる温度を簡略にT<sub>g</sub>と表し、その値をTable 1およびTable 2に記載した。

## 2.4 基材/塗膜界面のSEM観察とXMA分析

プローブとして臭素元素を含む組成物(重量比で、PTGUA/HPA/BrPOA/TMPTA/Irg184=30/30/20/20/5)をパーコート#30により2枚のPMMA基材に塗工し、PETフィルムをラミネートした後、一方には60℃10分間の前加熱を行った。これらをUV硬化した後、20μm厚の断面観察用のサンプルをマイクロームにより切り出した。このPMMAと硬化塗膜の界面(断面)を、走査型電子顕微鏡(SEM、JEOL(株)製JSM-6330F)により観察するとともに、付属のX線マイクロアナライザー(XMA、オックスフォード・インスツルメント社製ISIS300)で臭素元素の強度分布を測定することにより、界面付近に於けるUV樹脂の深さ方向の分布を調査した。

## 3 結果と考察

Table 1およびTable 2の組成物について、各種基材への密着性を評価した。なお、使用したモノマーの種類を表中に、配合比を表下に記載した。ここで、Table 1は多官能アクリレートであるTMPTAを含まない配合系の結果であり、これらをベースにTMPTAを40%配合した組成物の結果がTable 2である。表中のSPはCollmanの方法<sup>2)</sup>に従って計算したSP値( )であり、水酸基に対するパラメータのみFedor<sup>3)</sup>の値を使用した。なお、この方法によるPMMAのSP値は9.06であった。

本研究で適用したJIS K5400のセロハンテープ剥離試験による密着性の評価は、簡便で工業的に広く使用されている方法である。しかし、塗膜表面からのセロハンテープの剥離力がUV樹脂の化学構造やSP値に依存して大きく異なる場合、塗膜と基材の界面の密着性を評価する方法としては不適當である。そこで、密着性の評価結果を議論するに先立ち、JIS K5400の信頼性を評価するため、硬化塗膜の表面に対するセロハンテープの剥離強度を測定した。その結果、Fig.1に示すように、硬化塗膜のSP値に対応し

て剥離強度が大きく異なるというような結果は見られなかった。しかし、T<sub>g</sub>が室温以下の領域では、T<sub>g</sub>が低くなるほど剥離強度が弱くなる傾向が見られた。このことは、硬化塗膜のバルク物性を反映したものと思われる。以上のことから、このJIS K5400に従った密着性の評価方法は、T<sub>g</sub>が低い場合に有利になる傾向を考慮しておけば、信頼できる方法であると考えられる。

プラスチック基材への密着性について述べると、PCに対して密着させる事は容易であるが、PMMAに対して密着させる事は困難

Table 1 SP, T<sub>g</sub>, and adhesion of the formulations<sup>1)</sup> without TMPTA

RUN	Monomers			Formulations		Adhesion			
	Materials	FW	SP	SP	T <sub>g</sub> (°C)	PC (r.t.)	PMMA (r.t.)	PMMA (60°C)	Al (r.t.)
A-1	HA	184	8.21	8.64	-23	10	0	6	0
A-2	LMA	254	8.24	8.66	-9	10	2	4	0
A-3	LA	240	8.27	8.67	-15	4	0	2	0
A-4	IBXMA	222	8.29	8.68	91	0	0	8	10
A-5	IBXA	208	8.33	8.70	47	0	0	4	10
A-6	M120	272	8.53	8.80	-34	10	0	4	0
A-7	CHMA	168	8.71	8.89	55	10	0	10	10
A-8	CHA	154	8.80	8.94	12	10	0	10	6
A-9	THFMA	170	9.12	9.10	33	10	0	10	8
A-10	THFA	156	9.26	9.17	-6	10	4	10	6
A-11	BzMA	176	9.39	9.23	32	10	2	10	6
A-12	BzA	162	9.54	9.31	-1	10	6	10	4
A-13	M102	324	9.57	9.32	-20	10	0	10	0
A-14	M101A	236	9.62	9.35	-5	10	0	10	0
A-15	POA	192	9.66	9.37	3	10	2	10	4
A-16	HPA	130	11.00	10.04	11	10	0	10	8
A-17	HEMA	130	11.25	10.16	86	10	0	10	8

1) PTGUA/monomers/Irg184=50/50/5 in weight ratio.

Table 2 SP, T<sub>g</sub>, and adhesion of the formulations<sup>1)</sup> with TMPTA

RUN	Monomers			Formulations		Adhesion			
	Materials	FW	SP	SP	T <sub>g</sub> (°C)	PC (r.t.)	PMMA (r.t.)	PMMA (60°C)	Al (r.t.)
B-1	HA	184	8.21	8.85	34	10	0	6	0
B-2	LMA	254	8.24	8.86	71	2	0	6	0
B-3	LA	240	8.27	8.87	70	10	0	4	0
B-4	IBXMA	222	8.29	8.87	173	0	0	2	0
B-5	IBXA	208	8.33	8.88	123	0	0	2	0
B-6	M120	272	8.53	8.94	5	10	0	4	0
B-7	CHMA	168	8.71	9.00	153	10	0	2	0
B-8	CHA	154	8.80	9.03	102	10	0	4	0
B-9	THFMA	170	9.12	9.12	126	10	0	4	0
B-10	THFA	156	9.26	9.16	88	10	0	8	0
B-11	BzMA	176	9.39	9.20	129	10	0	6	0
B-12	BzA	162	9.54	9.25	90	10	0	10	0
B-13	M102	324	9.57	9.26	13	10	0	6	0
B-14	M101A	236	9.62	9.27	74	10	0	6	0
B-15	POA	192	9.66	9.28	80	10	0	10	0
B-16	HPA	130	11.00	9.69	102	10	0	10	0
B-17	HEMA	130	11.25	9.76	138	10	0	6	0

1) PTGUA/monomers/TMPTA/Irg184=30/30/40/5 in weight ratio.

であった。しかし、UV樹脂を塗工後、UV照射前に前加熱すると、表中の全ての組成物に於いてPMMAへの密着性が向上した<sup>4)</sup>。ここで、前加熱後は一旦室温に冷ましてからUV硬化しているため、UV硬化時の表面張力や界面張力は、前加熱の有無に関わらず同じ筈である。したがって、UV樹脂の濡れ性が変わったことが密着性向上の主要因であるとは考え難い。前加熱による密着性向上の理由としては、前加熱によってUV樹脂が基材の表面領域に浸透する効果(以下、浸透効果と略記する)が考えられる。UV樹脂が基材に浸透した状態で硬化すれば、結果として、UV樹脂と基材との分子レベルでの絡み合い、或いはマイクロゲルなどの分子

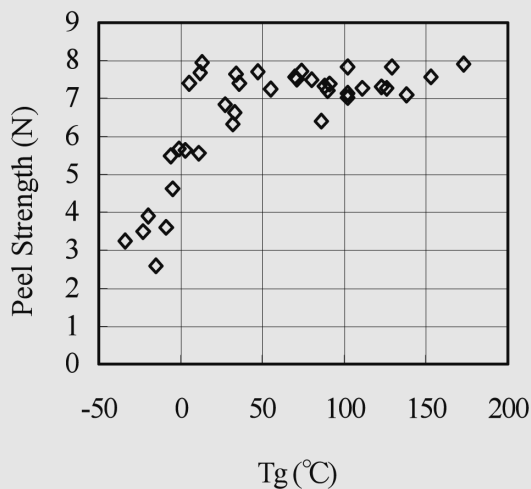


Fig. 1 Peel strength of the adhesive tape to the coatings of various Tg.

レベルよりもやや大きなスケールでの相互浸入が生じる筈であり、一言で表現すれば、スケールを無視したアンカー効果によって強固な密着性が得られる筈である。

前加熱による密着性向上の主要因がUV樹脂の浸透効果によるものであるということに対して、以下の結果はつじつまの合う結果である。すなわち、モノマーを含まないIPTGUAと光開始剤のみからなる組成物は、60 10分間の前加熱を行っても、PMMAへの密着性試験では塗膜が完全に剥離するほど密着性が悪かった。また、基材が(メタ)アクリレートによって膨潤し難いPETフィルムやポリプロピレンの場合、表中の全ての組成物に於いて、60 10分間の前加熱を行っても塗膜が完全に剥離するほど密着性が悪かった。PETフィルムのCollmanの計算方法によるSP値は11.54であり、PMMAの9.06より高く、密着不良の原因を低表面エネルギーのためとするには無理がある。しかし、PETフィルムは結晶性が高く、加熱した種々の(メタ)アクリレート系モノマーに浸漬しても溶解し難いことも確認できたため、浸透効果が得られないために前加熱を行っても密着性が悪かったとの説明には無理が無い。

浸透効果による密着性向上を調べるために、臭素を含有するUV樹脂を利用して、界面近傍のSEM観察およびXMA分析を実施した。前加熱を実施しない場合、Fig.2に示すとおり明確な界面が観察され、XMA分析ではBrの分布が界面で明確に分かれていた。この塗膜について密着性を評価した所、碇盤目の全面積が剥離した。一方、60 10分間の前加熱を行った場合、Fig.3に示すように、界面は明瞭でなく、XMA分析ではBrの分布が数 $\mu\text{m}$ 程度の幅で広がっていた。この塗膜について密着性を評価した所、剥離

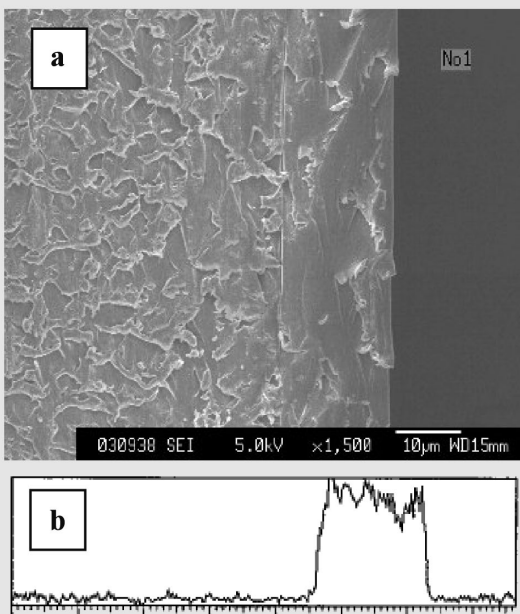


Fig. 2 Scanning electron micrograph (a) and Br distribution profile (b) of the interface made without pre-heating.

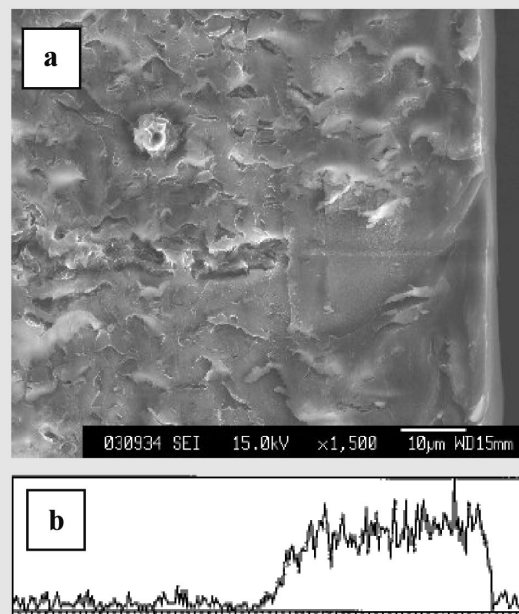


Fig. 3 Scanning electron micrograph (a) and Br distribution profile (b) of the interface made with pre-heating.

箇所は全くなかった。以上のことから、前加熱によりUV樹脂が基材の表面近傍に浸透し、これにより密着性が大きく向上することが確認できた。

低分子量の3官能アクリレートであるTMPTAを含むTable 2の組成物は、対応するTable 1の組成物に比べて、低い反応率でゲル化する。そのため、硬化収縮により界面に残留する応力は大きくなると考えられる。残留応力は、塗膜の密着性を低下させる大きな要因であると考えられている<sup>1)6)</sup>。このことを反映して、TMPTAを40%含むTable 2の組成物では、すべてアルミへの密着性が非常に悪くなったと考えられる。しかし、TMPTAを加えることによる密着性の低下は、基材がPCの場合には見られず、またPMMAに対して60-10分間の前加熱を行った場合にはさほど大きくなかった。このことから、プラスチックへの密着性に対して、基材への浸透効果は、TMPTAによる大きな残留応力に十分に対抗できる要素であり、非常に重要であると言える。

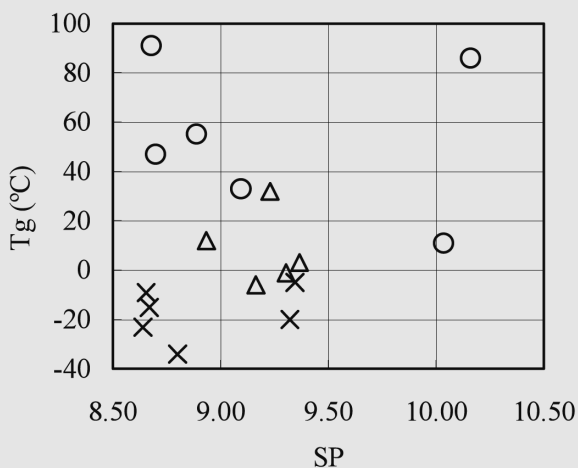


Fig. 4 Adhesion to Al ([O]:10, 8; [Δ]:6, 4; [×]:2, 0) of the formulations in Table 1 with various SP and Tg.

Table 1では、SP値が高いほどPMMAに対する密着性が良好になっているように見えるが、Table 2のTMPTA配合系まで含めて見ると、SP値は密着性の傾向と必ずしも一致していない。これは、密着性が、濡れ性や平衡状態での溶解度よりも、浸透の速度に大きく支配されたためと思われる。

次に、アルミ、ガラス、鉄等の無機基材への密着性について述べる。Table 1のアルミに対する密着性の結果を、Fig.4に示すように、SP値とTgを軸とする平面の中に書き入れた。その結果、SP値との間に相関性は見られず、むしろTgが高いほど密着性が良好になるように見えた。

多官能アクリレートであるTMPTAの配合は、上述のように、アルミへの密着性を例外なく低下させた。このTMPTAの影響を他の無機基材に対しても詳細に調査し、結果をTable 3およびFig.5にまとめた。その結果、無機基材に対する密着性は、多官能アクリレートの配合割合を増やしていくと低下するという関係が明らかとな

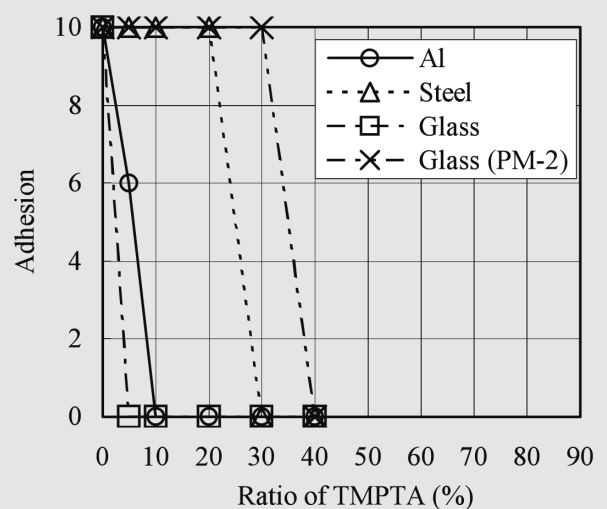


Fig. 5 Relationship between adhesion to the inorganic substrates and the ratio of TMPTA.

Table 3 Adhesion to the inorganic substrates of the formulations with additives

	Formulations							Adhesion		
	PTGUA	IBXMA	TMPTA	Irg184	PM-2	A-174	MAA	Al	Steel	Glass
C-1	50	50	0	5				10	10	10
C-2	47.5	47.5	5	5				6	10	0
C-3	45	45	10	5				0	10	0
C-4	40	40	20	5				0	10	0
C-5	35	35	30	5				0	0	0
C-6	30	30	40	5				0	0	0
D-1	50	50	0	5	5			10	10	10
D-2	47.5	47.5	5	5	5			10	10	10
D-3	45	45	10	5	5			10	10	10
D-4	40	40	20	5	5			10	10	10
D-5	35	35	30	5	5			10	10	10
D-6	30	30	40	5	5			10	10	0
E-1	47.5	47.5	5	5		5		8	10	0
E-2	45	45	10	5		5		0	10	0
F-1	47.5	47.5	5	5			5	10	10	6
F-2	45	45	10	5			5	0	10	0

---

った。特に、ガラスやアルミに対しては、5%の配合でも密着性の明らかな低下が見られた。

添加剤について述べると、リン酸メタクリレートは、無機基材への密着性を向上させる効果が非常に大きかった。このことは、高表面エネルギーの無機基材に対しては、界面への化学的な作用が重要であるということを示している。一方、無機基材、特にガラスへの密着性向上のためによく使用されるシランカップリング剤は、UV樹脂に添加するだけの使用方法では、ガラスに対してさえも殆んど効果がなかった。これは、このような単純な添加では、界面との相互作用が効果的になされなかったためと考えられる。

#### 4 結 論

無溶剤型の(メタ)アクリレート系UV樹脂の密着性を調査した。基材がプラスチックの場合、基材表面へのUV樹脂の浸透効果が特に重要であることがわかった。一方、無機基材に対しては、リン酸メタクリレート等の界面に作用すると考えられる密着性向上成分と同様、残留応力を大きくすると考えられる低分子量の多官能(メタ)アクリレートの組成比が重要であるということが示された。

#### 謝 辞

界面のSEM観察およびXMA分析に関し、分析研究室の水谷研究員にご協力頂きましたことを感謝致します。

#### 引用文献

- 1) 井本稔; 接着の基礎理論” 高分子刊行会(1993)
- 2) M. M. Collman, J. F. Graf, P. C. Painter, "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends", Technomic Publishing Co. Inc., USA(1991)
- 3) 大藪則雄 コーティング時報, 193 9(1992)
- 4) 特開2003-49010.
- 5) H. Sasaki, *Radtech North America 2002 Proceedings*, 64 (2002)