



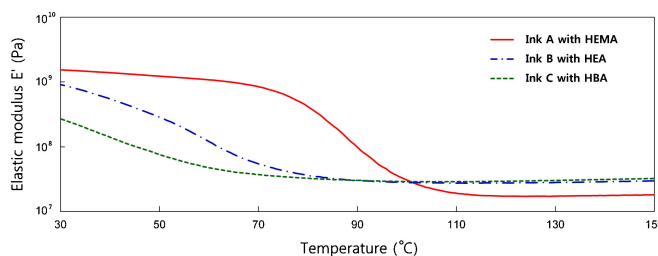
〔原著論文〕

UV 硬化型樹脂液の組成が及ぼす各種基材への接着特性
—単官能モノマーの影響—鄭 京模*1・金 善求*2・柳 政庸*2
李 鎔奎*2・小関 健一*3

(受付 2019 年 2 月 27 日・審査終了 2019 年 5 月 24 日)

(早期公開 2019 年 7 月 3 日・DOI:10.1295/koron.2019-0020)

要 旨 オリゴマー，多官能モノマー，単官能モノマーを使用する多少複雑な UV 硬化型インキの系を設計し，それらの化学的・物理的な諸性質の違いがインキの接着特性にどのような影響を及ぼすかについて評価などを行っている。先行研究においては三官能モノマーと二官能モノマーとの影響を中心に報告したことであり，本研究ではインキの接着性に対する単官能モノマーの影響について検討した。その結果，メタクリレート系モノマー (CHMA, HEMA) を用いて作製したインキは，アクリレート系モノマーを用いて作製したインキに比べて硬化膜の架橋密度が低くて，収縮によって発生した内部ひずみを十分に緩和させることが可能な皮膜構造を形成した。とくに，このような皮膜構造は接着性の改善に効果的であることがわかった。モノマーの構造にも依存するが，単官能モノマーは重合してリニャーなポリマーを形成するので，架橋密度への効果は低く，柔軟な構造体を形成するといわれている。ただし，オリゴマー，多官能モノマー，単官能モノマーを使用する多少複雑な UV 硬化型インキ系の場合，反応性が早い単官能モノマー系の添加量が多くなると架橋点間距離が短く柔軟性が十分ではない硬化膜を形成する可能性が高くなる。そして，収縮によって発生した内部ひずみを十分に緩和することができないので，接着性を低下させる可能性が高いと考えられるが，表面張力や収縮率が低い単官能モノマー (CHA, HBA) を使用することは，内部ひずみの発生を抑える効果があり，接着性の改善に寄与することがわかった。



1 はじめに

低分子量の光重合性モノマーは，低粘度であることからオリゴマーに配合し，組成物の粘度を下げ，塗工しやすくする目的で塗料やコーティング分野などにおいてよく使用されている。その中で，単官能モノマーは多官能モノマーに比べて粘度がより低くて溶解性の高いものが多い。機能的な観点から見ると反応性希釈剤として用いられている^{1),2)}。

表面張力と収縮率が同程度の値を示すインキを比較した場合，三官能モノマーの鎖の長さが長くなるにつれて接着性が改善する結果を示す。さらに，三官能モノ

マーの代わりに一定量の二官能モノマーを添加すると，硬化膜の架橋点の数を減らすなど，フィルムに柔軟性を付与することが可能になるので，インキの接着性を改善することができる^{3),4)}。ところが，このような多官能モノマーと混合して反応性希釈剤として使用する単官能モノマーについて，接着性との相関という観点から色々なインキの物性を評価し，その影響について報告した内容はまだ少ない。

本研究では，オリゴマー，三官能モノマー，単官能モノマーを使用する多少複雑な UV 硬化型インキの系を設計し，基材への接着性や硬化膜構造などに対する単官能モノマーの影響について検討を行った。皮膜構造と接着特性との相関を解明するのに，単官能モノマーの化学的な構造の差がどのような影響を及ぼすかを明確にすることは非常に難しいが，影響因子の簡素化ができるようにインキの組成を設計し，普遍的な観点から皮膜構造の差などを説明することは有効であると考えられる。

基材との密着性を得るためには，表面張力，インキの

*1 江原大学校山林科学研究所 (24341 江原道春川市孝子 2 洞, 韓国)

*2 江原大学校山林環境科学大学製紙工学専攻 (24341 江原道春川市孝子 2 洞, 韓国)

*3 千葉大学大学院融合科学研究科 (〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33)

収縮率、皮膜の粘弾性特性、溶解度パラメータ (SP 値) および反応性などの項目に留意する必要があると考えられる⁴⁾。接着と界面化学との関係から、濡れやすいほど接着しやすくなり、その二相の接着は強いと言える³⁾。なお、硬化収縮によって発生した内部ひずみは密着性を低下させる大きな要因となり、柔軟性を有する皮膜構造を設計すると発生した内部ひずみを緩和することができるので、硬化膜の内部応力を減少させる効果があることから密着性の改善につながると考えられる^{1),3),5),6)}。

インキの接着性と硬化膜の架橋構造との相関のみを評価する手法は、インキの表面張力と収縮率が同程度の値を示すようにインキを作製することが前提されるが、単官能モノマーの添加量が大量である場合、表面張力や収縮率がほぼ一定な値を示すようにインキの特性を調節することは難しくなり、表面張力と収縮率からの影響を排除した上で、インキの接着性と硬化膜の架橋構造との相関のみを評価することは、信頼性を失う可能性が高いと判断されるので、より包括的な観点からの解析が必要であると考えられる。

インキの接着性に影響を及ぼす要因として、前述した項目から優先順位を決めることは非常に難しいと考えられる。たとえば、三官能モノマーの収縮率はEO変性などを行うことによって減少するが、EO変性の程度や添加量が増加すると表面張力や収縮率などのようなインキの物性に大きな影響を与えるので、接着性は逆に低下する場合もある。一方、濡れ性や平衡状態での溶解度より他の項目によって接着性が大きく支配された場合、SP値は密着性の傾向と必ずしも一致していないという報告⁷⁾もある。濡れ性と溶解度は接着性への影響因子として優先的に考慮してはいない。ところが、収縮率と粘弾性特性からインキの接着性との相関を表す情報が十分に得られない場合は、インキの接着性への影響因子として評価する必要はあると判断し解析に用いた。さらに、接着性のデータを内部応力の大きさを表す指標として活用し、その時表面張力や収縮率、粘弾性の特性などがお互いにどのような傾向を表すのかについて検討を行い、接着性に及ぼす単官能モノマーの影響について評価した。

2 実 験

2.1 材料

UV硬化型インキ組成におけるオリゴマーとしてエポキシ系アクリレートオリゴマーを、三官能モノマーとしてEO変性トリメチロールプロパントリアクリレート (EO(3)-TMPTA)を用いた。単官能モノマーとしては、シクロヘキシルアクリレート (CHA)、ベンジルアクリレート (BzA)、フェノキシサルファリックエチルアクリレート (PhSEA)、シクロヘキシルメタクリレート

(CHMA)、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート (TMCHA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA)および4-ヒドロキシブチルアクリレート (HBA)を用いた。開始剤としては2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド (TPO)を用いた (Figure 1)。インキに使用したオリゴマーとの赤外吸収スペクトルの比較を目的として、二官能モノマーであるビスフェノールA型ジエポキシアクリレートを用いた (Figure 2)。

2.2 インキ組成

単官能モノマーの接着特性への影響は、単官能モノマー (I) (CHA, BzA, PhSEA, CHMA, TMCHA)と単官能モノマー (II) (HEMA, HEA, HBA)の二つのグループに分けて評価を行った。

単官能モノマー (I)においては、基本構造としてアクリロイル基と末端構造 (シクロヘキシル基またはフェニル基)との間に存在するメチレン鎖の長さによって、三つの単官能モノマー (CHMA, BzA, PhSEA)に関する比較を行った。そして、アクリロイル基と末端構造にシクロヘキシル基を有する単官能モノマーCHAを基本構造として、アクリロイル基の代わりにメタクロイル基を有する単官能モノマーCHMA、末端構造にシクロヘキシル基の代わりにトリメチルシクロヘキシル基を有する単官能モノマーTMCHAを用いて、三つの単官能モノマー (CHMA, CHA, TMCHA)に関する比較を行った (Table 1)。

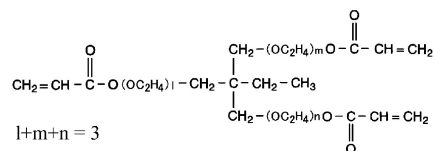
単官能モノマー (II)においては、アクリロイル基と末端構造にヒドロキシエチル基を有する単官能モノマーHEAを基本構造として、アクリロイル基の代わりにメタクロイル基を有する単官能モノマーHEMA、末端構造にヒドロキシエチル基の代わりにヒドロキシブチル基を有する単官能モノマーHBAを用いて、三種類の単官能モノマー (HEMA, HEA, HBA)に関する比較を行った (Table 2)。

それぞれグループにおける単官能モノマーの構造的な違いによる比較は、モノマーの反応性 (アクリレートまたはメタクリレート)と硬化皮膜の柔軟性 (架橋密度)、モノマーの構造 (末端構造および鎖の違い)と濡れ性 (IP値、表面張力)の所に相関づけて考察を行った。

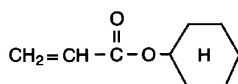
2.3 硬化膜の作製

接着性評価用は、ワイヤーバーを用いて基材 (ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ガラス)の上に硬化皮膜の厚みが約10 μm になるようにインキを塗布した。動的粘弾性測定用はワイヤーバーを用いて厚みが70~90 μm になるように、ポリテトラフルオロエチレンの上にインキを塗布した。メタルハライドランプを用いて大気中で光照射を行った。その時、光照射量は3,600 mJ/cm^2 であった。

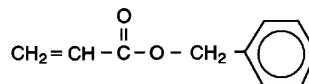
UV 硬化型樹脂液の接着特性



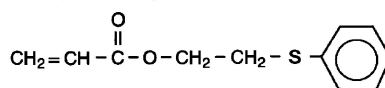
(a) EO(3)-TMPTA (Trimethylolpropane triacrylate, modified EO)



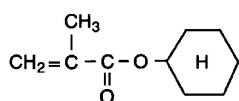
(b) CHA (Cyclohexyl acrylate)



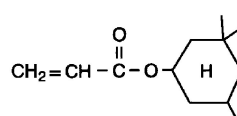
(c) BzA (Benzyl acrylate)



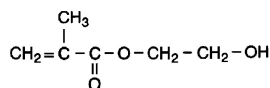
(d) PhSEA (Phenoxy sulfuric ethyl acrylate)



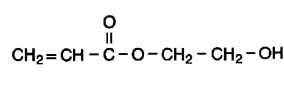
(e) CHMA (Cyclohexyl methacrylate)



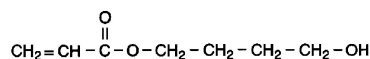
(f) TMCHA (3,3,5-Trimethylcyclohexyl acrylate)



(g) HEMA (2-Hydroxyethyl methacrylate)



(h) HEA (2-Hydroxyethyl acrylate)



(i) HBA (4-Hydroxybutyl acrylate)

Figure 1. Molecular structure of functional monomers.

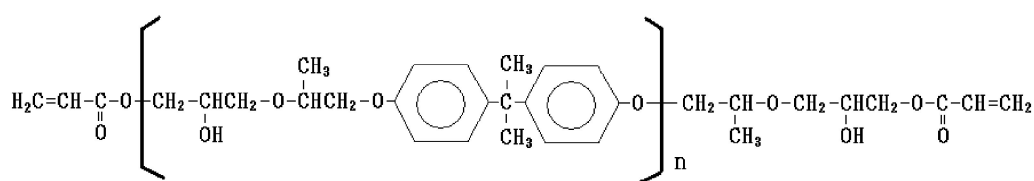


Figure 2. Molecular structure of bisphenol A diepoxy acrylate ($n = 1.2$).

Table 1. Composition of UV-curing inks (I)

(Unit: wt%)

| | Epoxy acrylate oligomer | Tri-functional monomer | Mono-functional monomer | | | | | Photo-initiator TPO |
|------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-----|-------|------|-------|---------------------|
| | | | CHA | BzA | PhSEA | CHMA | TMCHA | |
| Ink① | | | 50 | | | | | |
| Ink② | | | | 50 | | | | |
| Ink③ | 20 | 30 | | | 50 | | | 5 |
| Ink④ | | | | | | 50 | | |
| Ink⑤ | | | | | | | 50 | |

Table 2. Composition of UV-curing inks (II)

(Unit: wt%)

| | Epoxy acrylate oligomer | Tri-functional monomer | Mono-functional monomer | | | Photo-initiator TPO |
|------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-----|-----|---------------------|
| | | | HEMA | HEA | HBA | |
| Ink⑥ | 20 | 30 | 50 | | | |
| Ink⑦ | | | | 50 | | 5 |
| Ink⑧ | | | | | 50 | |

2.4 硬化収縮率の測定

二枚のカバーガラスによってサンドイッチされた厚み $100 \pm 10 \mu\text{m}$ のインキ層に、裏面から UV 光 (光強度: 0.5 mW/cm^2) を照射しながら共焦点変位計 (LT-9000, KEYENCE 社製) により硬化収縮に伴う皮膜の厚み変化を計測した。

2.5 接着性評価

非吸水性基材 (ポリイミド, ポリエーテルスルホン, ガラス) に対するインキの接着性を, JIS 規格 K-5600 (ISO2409) のクロスカット法に準拠した試験により評価した。評価方法は 6 等級 (0~5) に分類されるクロスカット法に従い, 塗膜が残っている基盤目の数, あるいはセロハンテープをはがしたのちの基盤目の状態を評価した。ただし, 格子のパターンは, 2 mm 間隔で升目の数は 64 とする。

試験結果の分類は, 分類 0: どの格子の目にもはがれない, 分類 1: カットの交点における塗膜の小さなはがれがある (5% 未満), 分類 2: 塗膜がカットの線に沿って, 交点においてはがれている (5% 以上 15% 未満), 分類 3: 塗膜がカットの線に沿って部分的, 全面的にはがれている (15% 以上 35% 未満), 分類 4: 塗膜がカットの線に沿って部分的, 全面的に大はがれを生じている (35% 以上 65% 未満), 分類 5: 分類 4 以上 (65% 以上) である。

2.6 その他の測定

表面張力測定装置 (Face Surface Tensionmeter CBVP-A3, 協和界面科学 (株) 製) を用いてモノマーおよびインキの表面張力を温度 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 相対湿度 $40 \pm 5\%$ で測定した。

硬化フィルムの皮膜構造の評価は, 動的粘弾性測定 (RSA-II, Rheometric Scientific Analyzer II) により行った。測定は, ひずみ 0.1%, 周波数 1 Hz, 昇温速度 5°C/min , 温度範囲 $30 \sim 170^\circ\text{C}$ で行った。

赤外分光光度計 (FT/IR-660 plus, 日本分光 (株) 製) を用いて光照射に伴うアクリレート基の反応率変化を測定した。評価にはアクリレートモノマーの C=C 二重結合に結合した C-H 面外変角振動に起因する 810 cm^{-1} 付近の吸収を用いた。UV 照射用の光源としてスポット UV (UP-200G, アイグラフィックス (株) 製) を用いた。紫外線積算光量計 (UIT-250, USHIO (株) 製) を用いて光量の測定を行った。

Table 3. Surface tension, shrinkage, and adhesive property for five kinds of UV curing inks

| | Ink① (CHA) | Ink② (BzA) | Ink③ (PhSEA) | Ink④ (CHMA) | Ink⑤ (TMCHA) |
|---------------------------------|---------------|---------------|-----------------|----------------|-----------------|
| Surface Tension (mN/m) | 33.4 | 36.9 | 38.5 | 31.9 | 29.0 |
| Shrinkage (%) | 10.4 | 11.4 | 10.5 | 12.1 | 8.6 |
| Adhesive property ^{a)} | Level 0 | Level 5 | Level 5 | Level 0 | Level 5 |

^{a)} PI: poly-imide, PES: poly(ether sulfone), glass.

3 結果および考察

3.1 シクロヘキシル基またはフェニル基を有する単官能モノマー

シクロヘキシル基またはフェニル基を有する単官能モノマーについて接着特性の評価を行った結果を Table 3 に示す。作製した三種類のインキのサンプル間における表面張力の差を見ると, 単官能モノマー (CHA) を使用した Ink① が表面張力が一番低い値を示しており, 収縮率は同等の値を示している。単官能モノマー (BzA, PhSEA) を使用した Ink②, ③ に比較して良い接着特性を示したと考えられる。

三種類のインキ (Ink①, ②, ③) について, それらの硬化皮膜に対する内部構造に関する情報を得るため, 粘弾性の評価を行った結果を Figure 3, 4 に示す。貯蔵弾性率の温度依存性の結果から見ると, 硬化皮膜の分子量や架橋密度などの構造にかかわる情報を表すゴム状領域での貯蔵弾性率は, 単官能モノマー (BzA) を使用した Ink② が単官能モノマー (CHA, PhSEA) を使用した Ink①, ③ に比べて皮膜の架橋密度がより低い値を示している。収縮によって発生した内部ひずみを緩和しやすい構造を有することから, 接着性へのよい働きを期待することができる。

収縮率が同等の値を示している三種類のインキの比較においては, 単官能モノマー (BzA) を用いた Ink② が架橋密度の低い柔軟な皮膜を形成し, 内部ひずみの緩和により働きをすると判断されるが, 単官能モノマー (BzA) を用いた Ink② の表面張力は, 単官能モノマー (CHA) を用いた Ink① に比べて高い値を示すことから, 相対的に基材に対する皮膜の接着力が弱いのではないかと考えられる。すなわち, 表面張力的にインキの接着性が弱い場

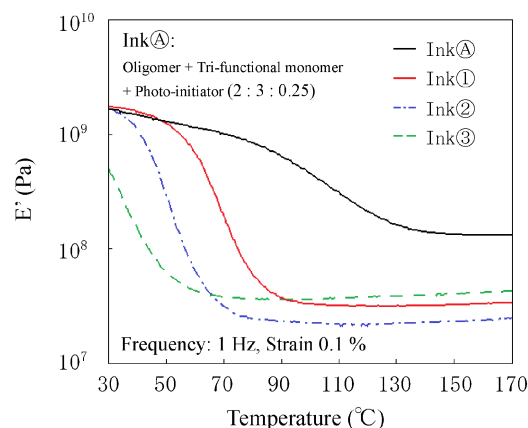


Figure 3. (Color online) Temperature dependence of elastic modulus E' for the four kinds of UV-cured films (Ink A, Ink ①, Ink ②, Ink ③).

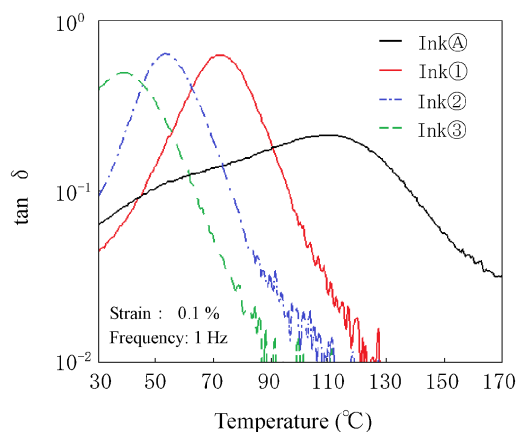


Figure 4. (Color online) Temperature dependence of $\tan \delta$ for the four kinds of UV-cured films (Ink A, Ink ①, Ink ②, Ink ③).

合は、発生した内部ひずみを十分に緩和させる架橋密度の低い皮膜を形成しても、接着性の改善に顕著な影響を与えることが難しいのではないかと判断される。

Figure 4 に示すように $\tan \delta$ の温度依存性の結果を見ると、末端構造(シクロヘキシル基またはフェニル基)とアクリル基との間に存在するメチレン鎖の長くなるほど皮膜の動的ガラス転移温度(T_g)は低下する傾向を示した。ところが、皮膜の動的ガラス転移温度(T_g)と接着性との相関は見られなかった。

使用したオリゴマーの化学構造が不明であることから、SP 値を算出することが困難であったが、Figure 2 に示したビスフェノール A 型ジエポキシアクリレートの赤外吸収スペクトルとほぼ一致したことから、二つの化学構造は類似していると考えられる。Figure 2 の二官能モノマーの化学構造式からエポキシ系アクリレートオリゴマーの SP 値を算出した。各種モノマーの SP 値の算出には Fedors による計算法⁸⁾を用いた (Table 4)。

単官能モノマー PhSEA は他の単官能モノマー (CHA,

Table 4. Solubility parameter of oligomer and monomers

| | Solubility parameter (cal/cm^3) ^{1/2} |
|------------------------|--|
| CHA | 10.04 |
| BzA | 10.55 |
| PhSEA | 10.78 |
| CHMA | 9.93 |
| TMCHA | 9.29 |
| HEMA | 12.47 |
| HEA | 12.92 |
| HBA | 12.00 |
| EO(3)-TMPTA | 10.15 |
| Oligomer ^{a)} | 11.40 |

^{a)} Solubility parameter of the oligomer was indirectly calculated by using bisphenol A type diacrylate monomer.

BzA) に比べて一番高い SP 値を示した。三官能モノマーとの SP 値の差は PhSEA が一番大きく、オリゴマーとの SP 値の差は CHA が一番大きい値を示すので、各成分間の SP 値の差がインキの相溶性を低下させる可能性も考えられる。ところが、単官能モノマー CHA を用いて作製した Ink ① は一番良い接着性を示しているの、オリゴマーや三官能モノマーとそれぞれの単官能モノマーとの SP 値の差は、相溶性を低下させ得るほど大きい差ではないと考えられる。

3.2 シクロヘキシル基を有する単官能モノマー

表面張力と収縮率について Table 3 に示すように、単官能モノマー TMCHA を用いた Ink ⑤ は単官能モノマー (CHA, CHMA) を用いた Ink ①, ④) に比べてより低い値を示した。基材に対するインキの濡れ性という観点から考えると、Ink ⑤ は表面張力の一番低い値を示したことから接着性が一番優れる結果が予想される。ところが、三種類のインキの中で Ink ⑤ は接着性が一番良くない結果を示した。

三種類のインキから作製した硬化膜について、粘弾性の温度依存性の結果を Figure 5 に示す。高温側の平坦部を比較して見ると、 $\text{Ink ⑤} < \text{Ink ①} < \text{Ink ④}$ の順で架橋密度が低い皮膜構造を形成していることがわかる。単官能モノマー CHMA を用いた Ink ④ は一番架橋密度の低い皮膜構造を有するので、収縮率の値は Ink ①, ⑤) に比較して多少高い値 (12.1%) を示しても、収縮によって発生した内部ひずみを十分に緩和することができ、良い接着性を示したと考えられる。単官能モノマー TMCHA を用いた Ink ⑤ は一番架橋密度の高い皮膜構造を有するので、表面張力の値から接着力は一番良いと予想されるが、収縮によって発生した内部ひずみを十分に緩和することができない被膜構造を示すので、基材に対する皮膜の接着力を低下させる可能性がより高いと考えられる。さらに、TMCHA の SP 値は CHA と CHMA に比べて低いので、オリゴマーとの SP 値の差はより大きくなり、成分としてインキの相溶性の低下をもたらす可能性が考

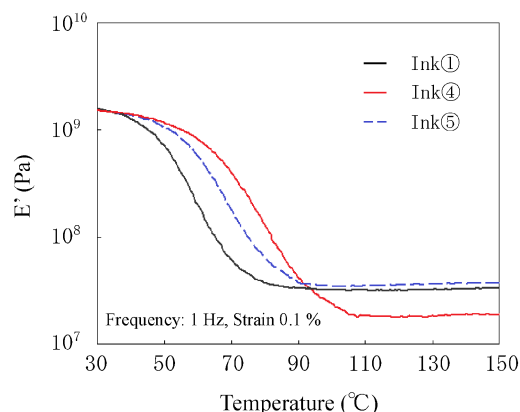


Figure 5. (Color online) Temperature dependence of elastic modulus E' for the three kinds of UV-cured films (Ink①, Ink④, Ink⑤).

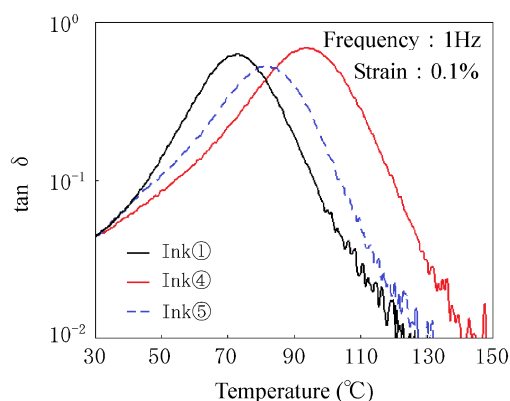


Figure 6. (Color online) Temperature dependence of $\tan \delta$ for the three kinds of UV-cured films (Ink①, Ink④, Ink⑤).

えられる (Table 4). その結果, 表面張力および収縮率は良いにもかかわらず, 単官能モノマー TMCHA を用いた Ink⑤ の接着性は良くない結果を示したと判断される.

Figure 6 に示すように, 動的ガラス転移温度は三種類の単官能モノマーにおけるメチル基の存在もしくはその位置の違いから起因する構造的な差によって決められると考えられる. その構造的な差は硬化膜の硬さに影響を及ぼし, 皮膜の柔軟性という観点から接着性に影響を及ぼす可能性が考えられるが, 他の因子より必ずしも優先的に働くかについてはまだ明確になっていない. 今後このことについて検討する必要があると考えられる.

3.3 ヒドロキシ基を有する単官能モノマー

構造末端にヒドロキシ基を有する直鎖型メタクリレート系モノマーである HEMA とメチレン鎖の長さが異なる二種類の単官能モノマー (HEA, HBA) を用いて作製したインキについて評価を行った. インキの表面張力は, 単官能モノマー (HEMA) を用いた Ink⑥ が単官能

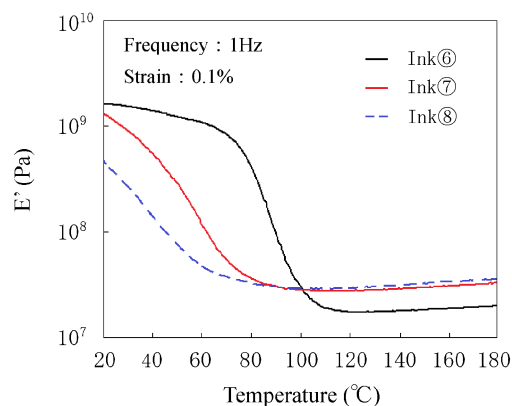


Figure 7. (Color online) Temperature dependence of elastic modulus E' for the three kinds of UV-cured films (Ink⑥, Ink⑦, Ink⑧).

モノマー (HEA, HBA) を用いた Ink⑦, ⑧) に比べて多少低い値を示している. 三つのインキの収縮率はほぼ同じ値であるが, 一番低い値を示している Ink⑧ が内部応力の発生を低減させる効果があり, 接着性に一番良い働きをすることが考えられる.

硬化皮膜の内部構造に関する情報を把握するため, レオロジー特性の測定結果を Figure 7 に示す. 硬化膜の架橋密度などの構造にかかわる情報を示すゴム状領域での貯蔵弾性率から, まず, 単官能モノマー (HEMA, HEA) を用いて作製した Ink⑥, ⑦) を比較すると, メタクロイル基を有する単官能モノマー (HEMA) を用いた Ink⑥ は, アクロイル基を官能基として有する単官能モノマー (HEA) を用いた Ink⑦ に比べて, 非常に低い貯蔵弾性率を示すことが明らかになった. 架橋密度の一番低い皮膜構造を有する Ink⑥ は, 内部ひずみを緩和させる機能に優れると考えられる. 多少の違いはあるが, 表面張力はほぼ同じ値を示したと考えられる.

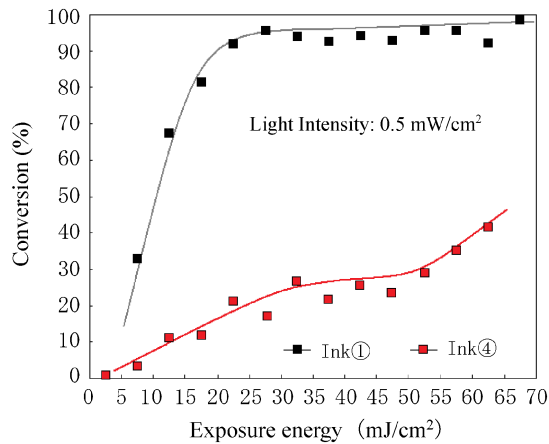
単官能モノマー (HBA) を用いた Ink⑧ は, 単官能モノマー (HEA) を用いた Ink⑦ とほぼ同じ平衡粘弾性を示している. 架橋密度においては大きな差を示さない皮膜構造をもつと考えられる. 表面張力も同等の値を示している. 基材に対するインキの濡れ性もほぼ同じであるとされる. ところが, 単官能モノマー (HEA) を用いた Ink⑦ の収縮率は 14.5% を示しており, 単官能モノマー (HBA) を用いた Ink⑧ の収縮率 (12.6%) に比べて高い値を示している. 硬化収縮によって発生した内部ひずみは Ink⑧ より大きくなると判断できる. それは基材に対するインキの接着力を弱める原因となり, その結果一番低い接着性を示したと考えられる (Table 5).

単官能モノマーである HEA の SP 値は単官能モノマー (HEMA, HBA) に比べてより高い値を示している. 三官能モノマーやオリゴマーとの SP 値の差は HEA の方が一番大きいので, 他の単官能モノマー (HEMA, HBA)

Table 5. Results of adhesive properties, surface tension and shrinkage for three kinds of UV-curing inks

| | Ink⑥ (HEMA) | Ink⑦ (HEA) | Ink⑧ (HBA) |
|---------------------------------|-------------|------------|------------|
| Surface Tension (mN/m) | 38.9 | 39.8 | 40.2 |
| Shrinkage (%) | 13.3 | 14.5 | 12.6 |
| Adhesive property ^{a)} | Level 0 | Level 5 | Level 1 |

^{a)} PI: poly-imide, PES: poly(ether sulfone).

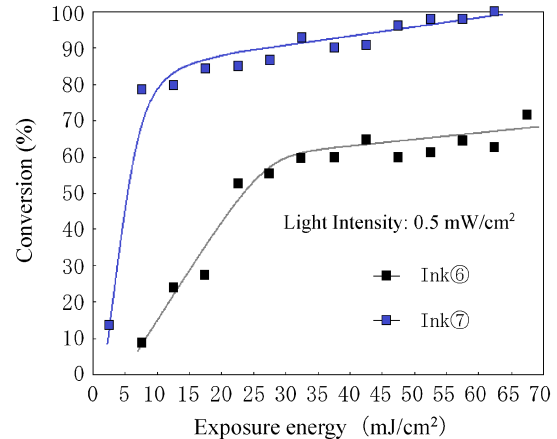
**Figure 8.** (Color online) Conversion of the two kinds of UV-curing inks as a function of exposure energy (Ink①, Ink④).

に比べてインキの相溶性を低下させる可能性も高く、収縮率とともにインキの接着性を低下させる原因となったのではないかと考えられる (Table 4).

3.4 皮膜構造の形成と単官能モノマー

Ink①, ④とInk⑥, ⑦で用いられている単官能モノマーは、それぞれ構造的にメタクリレートかアクリレートかの違いのみであるが、Ink①, ④とInk⑥, ⑦の架橋密度を比較すると非常に異なる結果を示している (Figure 5, Figure 7). 二つ以上の異なるモノマーを混合してラジカル重合を行うと、共重合体中のモノマーユニットの組成や配列はモノマーの反応性に大きく依存するといわれている。一種類のモノマーからなる高分子 (単独重合体) とは異なる硬化膜の構造を有すると考えられる^{9)–11)}.

光照射に伴う Ink①と④および Ink⑥と⑦の反応率の変化を Figure 8と Figure 9に示した。単官能モノマー以外の組成はまったく同じであるにもかかわらず、Ink①と④および Ink⑥と⑦は光照射に伴う反応率の時間依存性において異なる傾向を示している。メタクリレート系モノマー (CHMA, HEMA) が含まれている Ink④と⑥は Ink①と⑦に比べて反応速度が遅くなっていることがわかる。一般に反応速度が遅いといわれているメタクリレート系モノマーを用いたインキは、重合初期に未反応の単官能モノマーの量がアクリレート系モノ

**Figure 9.** (Color online) Conversion of the two kinds of UV-curing inks as a function of exposure energy (Ink⑥, Ink⑦).

マーを用いたインキに比べて多いので、ゲル化までに長い時間が必要であることから、発生した内部ひずみが解消される時間がより長く続くことが考えられる。

Ink④と⑥における組成の中でメタクリレート系モノマー (CHMA, HEMA) のみ硬化速度が遅くて、その以外の組成であるオリゴマーと三官能モノマーの反応が優先的に行われると仮定すると、Figure 3に示した Ink④ (オリゴマー+三官能モノマー+開始剤) のように相対的に架橋密度が高い皮膜を形成することが予測される。ところが、メタクリレート系モノマーを用いたインキ系 (Ink④, ⑥) の場合、Ink④だけではなく Ink①, ⑦よりもそれぞれ架橋密度が低い皮膜を形成したことは、少なくともオリゴマーと三官能モノマーが優先的に反応する機会は多くないことを意味する。

メタクリレート系モノマーを用いたインキ系 (Ink④, ⑥) の場合、モノマーと共重合するオリゴマーや三官能モノマーの反応速度がアクリレート系モノマーを用いたインキ系 (Ink①, ⑦) に比べて非常に遅れるなど⁹⁾、共重合体中のモノマーやオリゴマーのユニット配列が大きく異なる皮膜構造を形成したのではないかと考えられる。今後、このことについて詳しい検討が必要であると考えられる。

4 まとめ

本研究においては次のようなことが明らかになった。

(1) 単官能モノマーの添加は基材に対するインキの接着性に大きく影響を及ぼすことが明らかになった。接着性を改善するためには、表面張力や収縮率がなるべく低い単官能モノマーの使用が必要であるが、架橋密度の低い柔軟な皮膜構造を形成するのに適した単官能モノマー (CHMA, HEMA) を使用することも効果的であることが明らかになった。

(2) 表面張力や収縮率が低いアクリレート系単官能モノマー (CHA, HBA) を使用することは、内部ひずみの発生を抑える効果があり、またメタクリレート系単官能モノマー (CHMA, HEMA) を用いて作製したインキは架橋密度が低くて柔軟な皮膜を形成するので、接着性の改善に寄与することがわかった。

謝辞 This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (No. NRF-2018R1A6A3A11043770). Also, Ryu was supported by Korea Institute of Planning and Evaluation for Technology in Food, Agriculture, Forestry and Fisheries (IPET) through Export Promotion Technology Development Program, funded by Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (MAFRA) (No. 315042-3).

文 献

- 1) “エレクトロニクスと接着”, 有機エレクトロニクス材料研究会編 (1998), pp. 90–98.
- 2) K. Ofusa, *J. Printing Sci. Technol.*, **40**, 161 (2003).
- 3) K. Jeong and K. Koseki, *Kobunshi Ronbunshu*, **70**, 42 (2013).
- 4) K. Jeong and K. Koseki, *62nd SPSJ Symposium on Macromolecules Polymer Preprints*, Japan (2013) p. 3914.
- 5) “UV 硬化における硬化不良・阻害要因とその対策”, 技術情報協会 (2003), pp. 80–96.
- 6) 鄭 京模, 李 載勳, 柳 政庸, 第 27 回ポリマー材料フォーラム, 高分子学会 (2018), p. 242.
- 7) K. M. Jeong, 2018 Annual Fall Meeting, The Polymer Society of Korea (2018), p. 136.
- 8) 稲田 和正, (メタ)アクリレート系光硬化型樹脂の密着性, 東亜合成研究年報 TREND, 第 9 号, 19–24 (2006).
- 9) R. F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147 (1974).
- 10) 遠藤 剛, 三田 文雄, “高分子合成化学”, (株)化学同人, 東京 (2001) p. 25.
- 11) 伊勢 典夫, 川端 季雄, 東村 敏延, 山本 雅英, 今西 幸男, 砂本 順三, 山川 裕巳, “新高分子化学序論”, (株)化学同人, 東京 (2001) p. 51.

[Original Papers]

Adhesive Properties of UV-Curing Liquid for Non-Porous Surface—Influence of Monofunctional Monomer—

Kyoung-Mo JEONG^{*1}, Sun-Goo KIM^{*2}, Jeong Yong RYU^{*2}, Yong Kyu LEE^{*2}, and Ken'ichi KOSEKI^{*3}

^{*1}The Institute of Forest Science, Kangwon National University (24341 Kangwondaehakgil-1, Gangwon-do, Republic of Korea)

^{*2}Department of Paper Science & Engineering, Kangwon National University (24341 Kangwondaehakgil-1, Gangwon-do, Republic of Korea)

^{*3}Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University (1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan)

The aim of this study is to evaluate the adhesive properties of UV-curing liquid (ink) on a non-porous surface. We examined how the adhesive strength was affected by the ink characteristics, as different type mono-functional monomers were used in the ink composition. The flexibility of the cured film structure seems to be crucial for improving adhesive strength, because a flexible structure can relax the internal strain that exist between the substrate and the cured film surface. It seem that when we use methacrylate type mono-functional monomers (CHMA, HEMA) in the ink composition, the two monomers play an important role in the ink system in order to reduce the crosslinking density of the cured film. Also, we understood that acrylate type mono-functional monomers (CHA, HBA) were effective to increase adhesive strength because of their low surface tension and less shrinkage, although the two inks containing each monomers formed relatively higher crosslinking density of cured films than the methacrylate type ones.

KEY WORDS UV-Curing Ink / Surface Characteristic / Adhesion / Shrinkage / Cured Film Structure / Photopolymer /

(Received February 27, 2019; Accepted May 24, 2019; Advance Publication July 3, 2019)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **76**, 341–348 (2019)]

©2019, The Society of Polymer Science, Japan