

●UV-LED 光硬化における深部および表面硬化性と光開始剤濃度の関係

Relationship between photoinitiator concentration and UV-LED curability at deep and surface positions

稲田 和正

Kazumasa Inata

Key Word : UV-LED, photoinitiator concentration, Lambert-Beer law, photo intensity, radical polymerization

1 はじめに

光硬化技術は約 50 年前より工業的に使用され始めたようであり、現在、インキ、塗料、フォトレジスト、ハードコート、粘着剤、接着剤など、様々な用途に使用されている。その光源の多くは、高圧水銀ランプや、これにメタルハライドを封入したメタルハライドランプである。高圧水銀ランプは、365 nm を主波長として、254 nm、303 nm、313 nm の紫外線を強く放射する。一方、よく使用される α -ヒドロキシアルキルフェノン系光開始剤(例えば Omnirad 184 など)は、254 nm を大きく吸収し、303 nm、313 nm を中程度に、365 nm を少し吸収する。このため、254 nm は最表面での速いラジカル発生速度に寄与し、酸素による重合阻害との競争が起こる表面硬化に対して重要な役割を果たす。しかし、254 nm の吸収は大きすぎるため(モノマー、オリゴマーの吸収も大きい)、厚膜の深部まで到達しない。一方、365 nm は、吸収が大きくないため深部にまで到達し、厚膜の内部硬化に対して重要な役割を果たす。このように、高圧水銀ランプやメタルハライドランプは、多波長であるため、同時に放射される様々な波長が、表面硬化と深部硬化に役立っていた。

ところが、約 15 年前より、光硬化の光源として UV-LED が普及し始めた。LED は、高圧水銀ランプと比べて、省スペース、省エネルギー、高寿命等のメリットがあるが、その発光スペクトルは半値幅約 10~20 nm の単峰性ピークであり、254 nm 等の短波長紫外線は含まれない。

UV インキ用途では、表面硬化性が重要だが、385 nm で吸収の大きな光開始剤を大量に配合するなどして LED が実用化されている。しかし、このような光開始剤を大量に配合すると、顔料を含まないクリアニスでは黄変が問題となる。このように、UV-LED には表面硬化性の問題がある。

一方、光硬化型樹脂を、接着剤や封止剤などとして、厚さが 1 mm 以上になるよう塗布し、UV-LED で硬化させようとする場合には、深部硬化性に対して注意が必要となる。深部の初期硬化速度が最大となる光開始剤濃度は、Lambert-Beer 則に関する考察から、その樹脂厚さにおいて、照射波長の吸光度が $\log e$ (≈ 0.43) となる濃度である。しかし、場

合によっては、こうすることで光開始剤濃度が小さくなり過ぎてしまい、表面硬化性が悪くなる。

LED の波長を自由に選択できるとき、例えば、365 nm と 405 nm の 2 波長を使用し、光硬化型樹脂には、 α -ヒドロキシアルキルフェノン系光開始剤(365 nm は吸収するが 405 nm は吸収しない)と、後述する Omnirad 380 などのアシルホスフィンオキサイド系光開始剤(365 nm と 405 nm を両方吸収する)を両方配合するという手段が考えられる。前者の光開始剤は、表面硬化に有利なように大量に配合し、365 nm で分解させる。この場合、365 nm は深部に殆ど届かないかもしれないが、後者の光開始剤を 405 nm での深部硬化に最適な量配合することで、深部も効率よく硬化させることができる。ところが、高圧水銀ランプでは多波長が否応なく同時に放射されるのに対して、LED では別の光源となるため、許容されるスペースが限られる場合には、2 波長にすることで各波長の照射量が半分になってしまう。このため、条件によっては、光開始剤 2 種、光源 2 波長化のメリットはないかもしれない。

以上は少々複雑な例ではあるが、この種の実用的問題を考える場合、大切なことは、限られた時間とコストの中で、最適な解を提案することであろう。そのためには、関係する基礎理論を整理し、実際の現象を、量的関係を含めて説明できるようにしておくことが有益である。さらに、その理論的考察が、実際の現象を上手く説明できているか、検証しておくことが重要である。そうした基礎データを持った上で、先に例示したような光開始剤 2 種での 2 波長化といった具体例を検討していくと効率的であろう。

そこで、ここでは、LED 光硬化における深部硬化と表面硬化の両立という課題を念頭におきながら、光照射による光開始剤の分解速度と透過率変化を調べ、深部でのラジカル発生速度を見積り、深部と表面の反応速度を調べることにした。光開始剤濃度については、最深部での初期濃度が最適となる値(吸光度 $\log e \approx 0.43$)を基準として、その倍数によって反応速度を比較することとした。樹脂組成は、封止剤をイメージして、柔軟な硬化物を与える組成とした。

東亜合成株式会社 R&D総合センター モビリティ研究所

Mobility Products Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

2 実験

2.1 光開始剤と光硬化型樹脂液

α -ヒドロキシアルキルフェノン系光開始剤として Esacure ONE を、アシルホスフィンオキサイド系光開始剤として Omnirad 380 および Omnirad TPO を使用した（いずれも IGM レジン社製）。

光硬化型樹脂液の原料としては、当社製のアロニックス M-1200（2官能ウレタンアクリレート）と、アロニックス M-120（2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート）を使用した。これらの重量比 50/50 の混合溶液に、光開始剤を所定量加えて加熱攪拌溶解させ、光硬化型樹脂液を得た。

2.2 LED 照射装置

光開始剤の分解速度評価の際は面照射型の LED 光源を使用した。365 nm は Ark Tech（株）製、405 nm は CCS（株）製であり、いずれも、0.1 秒単位の時間制御が可能である。

それ以外の実験では、Primelite 社製の ALE/1（日本代理店は KLV（株））を使用した。これは、本体に内蔵された多数の LED 光源の光を集めて光ファイバー先端より放射する方式であり、直径約 10~20 mm の比較的広い領域に、強い照度（例えば 10 W/cm²）で照射することが可能である。この装置は、0.01 秒単位の時間制御が可能である。

照度測定は、365 nm ではウシオ電機（株）製の UIT-250（365 nm 受光器）を、405 nm および 435 nm では浜松ホトニクス（株）製の C12144（センサヘッド H12684-405）を使用した。メーカーのデータより、435 nm の感度は 405 nm の約 40%であったため、435 nm で 1 W/cm² としたいときは、この照度計が 0.4 W/cm² と表示するように出力調整した。

2.3 光開始剤の分解速度の評価

ラウリルアクリレートに光開始剤を 1 wt% 溶解させ、ガラス板にバーコータで膜厚約 20 μ m に塗布し、所定照度に調整した 365 nm または 405 nm の LED 光を所定時間照射した。照射後の液を 10 mg 以上掻き集めてアセトニトリル溶液とし、液体クロマトグラフィーにより残存光開始剤量を定量した。照射量と光開始剤残存量の関係より、光開始剤の分解速度に関する基礎データを取得した。

2.4 光照射による透過率変化の評価

光硬化型樹脂液を、光路長 1 cm の PMMA 製ディスクセルに入れ、UV-VIS スペクトルを波長 500 nm から 300 nm まで測定した。リファレンス側には、光開始剤を含まない M-1200/M-120（重量比 50/50）混合液を入れた。光開始剤濃度は、まず、Omnirad 380 については 405 nm の吸光度が、

Esacure ONE については 365 nm の吸光度が、それぞれ 0.43 となる量に調整した。次いで、その数倍または 1/2 倍濃度の溶液も調製した。

これら光硬化型樹脂液が入った PMMA セルの側面に、ALE/1 により、LED 光を所定量照射した。セルと光ファイバー先端の距離は 20 mm とした。照射波長は、Omnirad 380 の場合は 405 nm、Esacure ONE の場合は 365 nm とした。照度は、光ファイバー先端からの距離 20 mm の位置で 1 W/cm² となるように調整した。所定時間光照射後、UV-VIS スペクトルを測定し、さらにこの操作を繰り返した。以上の操作により、Omnirad 380 については 405 nm の、Esacure ONE については 365 nm の透過率が、照射量に対して変化していくデータを取得した。

2.5 3mm 厚さの最深部硬化性の評価

光開始剤濃度を前項（光路長 10 mm）の 1/0.3 として、3 mm 厚さでの吸光度が 0.43 となる基準濃度の樹脂液と、その数倍または 1/2 倍濃度の樹脂液を調製した。一方、厚さ 3 mm の黒ゴムシートに直径 7 mm の円形の穴をあけ、その底に、直径 6 mm の円形の PET フィルム貼った粘着テープを貼って封止し、容器を作製した。この容器に、樹脂液を、ゴム厚より僅かに高くなるよう入れた後、188 μ m 厚の PET フィルムをラミネートして表面を平滑にした（PET に 365 nm と 405 nm の吸収はない）。この上から、ALE/1 により、種々波長（365 nm、405 nm、435 nm から選択）、照度（出力% と高さを調整）、照射時間で光照射した。照度は、液面（ラミネート PET）までの高さで測定した。

光照射後、硬化物を黒ゴムの容器から取り外し、底の PET フィルムを剥がしたすぐ裏面の IR スペクトルを、 μ -ATR 法により測定した。スペクトルは吸光度表示とした。この測定を未照射の液についても行った。アクリレートの反応率は、アクリレート由来の 810 cm⁻¹ のピーク高さを、基準となる C=O 伸縮運動（1730 cm⁻¹ 近傍）のピーク高さで除して、その相対高さが残存濃度に比例するとして評価した。ピーク高さとしては、ピーク両端の谷の間でベースラインを引き、そのベースラインからの高さを採用した。

2.6 表面硬化性の評価

PET フィルムに樹脂液をバーコータで膜厚約 20 μ m に塗布し、その上から、所定照度に調整した LED 光（ALE/1）を所定時間照射した。塗膜表面の ATR-IR スペクトルを上述のように測定し、アクリレートの反応率を評価した。

3 結果と考察

3.1 光開始剤の分解速度

光開始剤の分解速度は、照射光が単一波長であるとき、その波長でのモル吸光係数を ϵ 、モル濃度を c 、光の照射強度（照度）を I 、比例定数を k として、下記式(1)のように表される。

$$-dc/dt = k\epsilon cI \quad (1)$$

ここで、配合量は重量で規定することが多いことと、光硬化型樹脂液の比重は概ね1であることから、簡便性を重視して、以下、光開始剤濃度を C (wt%) と記述する（比重は1と考える）。また、吸光係数 ϵ も定数の中にまとめると、式(1)は下記式(2)のように表される。

$$-dC/dt = k'CI \quad (2) \quad (k' \text{ は比例定数})$$

(2)式を変形すると下記式(3)となり、両辺を積分すると下記式(4)となる。また、式(4)の左辺の自然対数を常用対数とし、定数を a とすると、下記式(5)となる。

$$(1/C)dC = -k'I dt \quad (3)$$

$$\ln[C/C_0] = -k'It \quad (4)$$

$$\log[C/C_0] = -aIt \quad (5)$$

(C_0 は初期濃度、 C は時間 t での濃度、 a は比例定数)

ここで、LED光を近似的に単一波長と考えると、照度 I が一定のとき、式(5)により、照射時間と光開始剤残存率の関係が求まることになる。なお、ここでは、光の強さが深さ方向に対して殆ど変わらないほど薄い場合を考えている。

式(5)において、時間 t の単位を秒、照度 I の単位を W/cm^2 とすると、積 It は光照射量 (J/cm^2) となる。このような実際によく使用する単位を使用して、光照射量と光開始剤残存率の関係を把握しておく、実用上便利である。図1は、Omnirad 380 について、光照射量と光開始剤残存率（対数）の関係をプロットしたものである。横軸0、縦軸1を切片とする直線の傾きより、式(5)の比例定数 a (cm^2/J) を求めた。Esacure ONE についても同様に実施し、これら a の値を表1に示した。

図1で、プロットが直線にほぼ乗っていることや、照度が変わっても a の値は殆ど変わらないことから、式(5)の妥当性が確認できる。また、表1より、Omnirad 380 の 365 nm または 405 nm での分解速度は、Esacure ONE の 365 nm での分解速度に比べて1桁程度速いことがわかる。

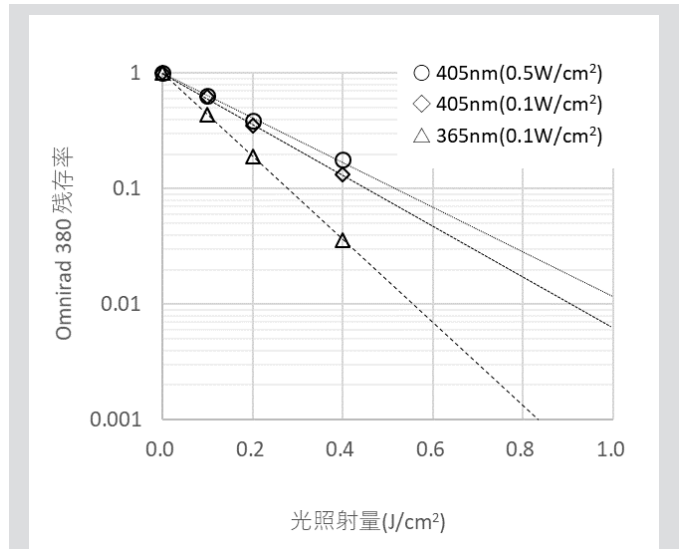


図1 LED 光照射量と光開始剤(Omnirad380)残存率.

表1 光開始剤および照射波長と式(5)の比例定数 a の値

光開始剤	LED光 (nm)	照度 (W/cm^2)	式(5)の定数 a
Omnirad 380	405	0.5	1.9
Omnirad 380	405	0.1	2.2
Omnirad 380	365	0.1	3.6
Esacure ONE	365	0.1	0.16

3.2 最深部における初期の最適開始剤量

まず、ある波長の光が光硬化型樹脂の層に入射するときの、樹脂層表面からの距離 x と光の強度 I の関係を、成書²⁾の内容に従いながら整理する。ここで、ある波長の光は、光開始剤によってのみ吸収されるとする。

微小厚さ dx の層に吸収された光のエネルギー量 dI は、光開始剤のモル濃度 c と、光の強度 I (毎秒単位断面積を通る光子の数に比例する量) に比例し、比例定数を k とすると、下記式(6)の関係になる。

$$dI = -kcI dx \quad (6)$$

式(6)を変形すると式(7)となり、これを距離0 (表面) から距離 b (層の厚さ) まで積分すると、下記式(8)が得られる。式(8)は、常用対数を用いて下記式(9)のように書ける。 ϵ はモル吸光係数である。 c が重量濃度 (g/l) であれば、 ϵ は吸光係数である。

$$dI/I = -kc dx \quad (7)$$

$$\ln[I_b/I_0] = -kcb \quad (8)$$

$$\log[I_b/I_0] = -(k/\ln 10)cb = -\epsilon cb \quad (9)$$

(I_0 は表面での光の強度、 I_b は距離 b での光の強度)

式(9)の I_b/I_0 は透過度(記号 T)と定義され、 $-\log T$ は吸光度(記号 A)と定義される。これらによって式(9)を表記しなおすと下記式(10)となるが、これは有名な Lambert-Beer の法則である。

$$-\log T = A = \epsilon cb \quad (10)$$

ここで考えたいことは、光の強度が最も弱くなる樹脂層最深部(距離 $x=b$ の地点)でのラジカル発生速度である。これは、 $x=b$ の地点での、毎秒単位体積あたりの光の吸収量 $-dI/dx$ に比例する筈である。 $-dI/dx$ は、式(6)より、下記式(11)のように書ける。

$$-dI/dx = kcI_b \quad (11)$$

樹脂層最深部でのラジカル発生速度が最大となるための光開始剤濃度 c は、 $-dI/dx$ が最大となる時の c であると考えられる。そこで、 $-dI/dx$ を y とおき、 y を c の関数として c で微分して、 y の極大点を求めることとする。

式(11)は、距離 $x=b$ での照度 I_b に式(8)の関係を代入すると、下記式(12)となる。

$$y = -dI/dx = kcI_0 \exp[-kbc] \quad (12)$$

y を c で微分すると、下記式(13)となる。

$$dy/dc = kI_0 \exp[-kbc] (1 - kbc) \quad (13)$$

式(13)より、 $c=1/(kb)$ のとき(式(9)より言い換えれば $c=1/(be \ln 10)$ のとき)、 y は最大値をとる。この c の値を式(10)に代入すると、吸光度 A は $\log e$ (≈ 0.43)となる。すなわち、光の強度が最低となる樹脂層の最深部において、ラジカル発生速度を最大とするためには、照射波長での吸光度を $\log e$ (≈ 0.43)に調整すればよいことになる。これは、初期光開始剤濃度の最適値といえる。

なお、 $A = \log e$ のとき、式(10)より、透過率 T は $1/e$ ($\approx 37\%$)となる。

また、 $c=1/(kb)$ を式(12)に代入すると、 $y = -dI/dx = I_0/(be)$ となる。この値は、最深部において毎秒単位体積あたりに吸

収される光の量を示しており、最深部でのラジカル発生速度に比例する量とも言える。この関係式は、初期光開始剤濃度を最適値に調整したとき、最深部におけるラジカル発生速度が樹脂層厚さに反比例することを示している。

次に、最深部における初期ラジカル発生速度が、初期光開始剤濃度に対して、どのような量的関係で変化するかを計算してみる。そのために、光開始剤濃度を、初期最適量の p 倍という形で記すこととし、 $c = p/(kb)$ とする。これを式(12)に代入すると、下記式(14)となる。

$$y = (I_0/b) p \exp[-p] \quad (14)$$

式(14)のグラフ形状を図2に示す。表2には、幾つかの p の値に対して、ラジカル発生速度に比例する量 $y(p)$ を、 $p=1$ のときの $y(1)$ との比として示した ($y(p)/y(1)$)。また、参考のため、各 p に対応する透過率 $T(\%)$ も記載した。

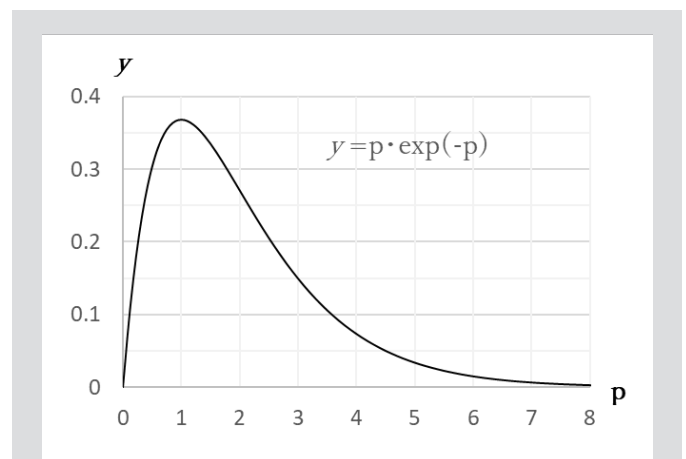


図2 式(14)で (I_0/b)=1 としたときのグラフ形状。

横軸 p は光開始剤濃度の初期最適値からの倍数を、縦軸 y は最深部での初期ラジカル発生速度の度合いを示す。

表2 図2の p の値と $T(\%)$ およびラジカル発生速度の度合い

p	0.5	1	2	3	4	5
$T(\%)$	61	37	14	5	2	1
$y(p)/y(1)$	0.82	1	0.74	0.41	0.20	0.09
$(y(p)/y(1))^{1/2}$	0.91	1	0.86	0.64	0.45	0.30

例えば、初期光開始剤濃度が最適値の5倍、すなわち $p=5$ であるとき、最深部の透過率は1%しかないため、ラジカル発生速度は非常に遅くなると感じるかもしれない。しかし、表2の $y(p)/y(1)$ より、ラジカル発生速度は、最適値の場合の0.09倍ある。さらに、ラジカル重合速度は、後述するようにラジカル発生速度の平方根に比例するため、表2最下段に示

したように、最適の場合の0.3倍ほどある。つまり、重合速度は、透過率の低さから感じられるほどには遅くはない、ということが分かる。このように、式(14)の量的な関係を把握しておくことは、実用上有用である。

3.3 厚い樹脂層に照射したときの透過率の変化

前項の計算は、光開始剤濃度の初期値に対して計算したものであるが、実際の使用では、照射により光開始剤は分解していく。分解後の光吸収について、アシルホスフィンオキサイド系である Omnirad 380 は、フォトブリーチングにより照射とともに光透過率が上がるとされている。本項では、Omnirad 380 と Esacure ONE について、光開始剤濃度を、照射波長における最深部の吸光度が $\log e$ (≈ 0.43) またはその数倍になるよう調整し、照射量と透過率の関係を調べることにした（実験方法は2.4項に記載）。

まず、Omnirad 380 に、 1 W/cm^2 の 405 nm の LED 光を照射したときの、照射量と透過率の関係を調べた。このときの組成を表3に、透過率スペクトルの変化を図3に、 405 nm 透過率の推移を図4に示す。

表3 照射量と透過率変化の関係を知るための組成(1)

組成名 ^{*1)}	Omnirad380 初期濃度 (%)	初期の405nmの吸収		
		1cmの 吸光度	最適値 との比	透過率 (%)
F-1a	0.031	0.43	1	37
F-2a	0.062	0.87	2	13
F-3a	0.015	0.21	0.50	61
F-4a	0.150	2.05	5	0.9

*1)樹脂液はM-1200/M-120=50/50

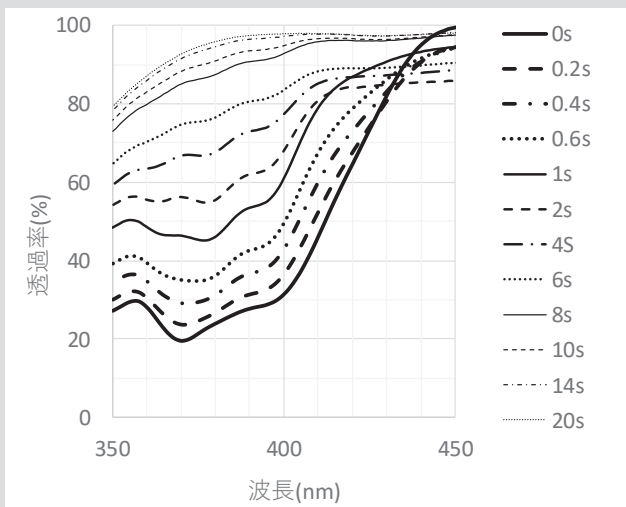


図3 組成物 F-1a に 1 W/cm^2 の 405 nm LED を図中秒数照射したときの UV-VIS スペクトル(透過率)。

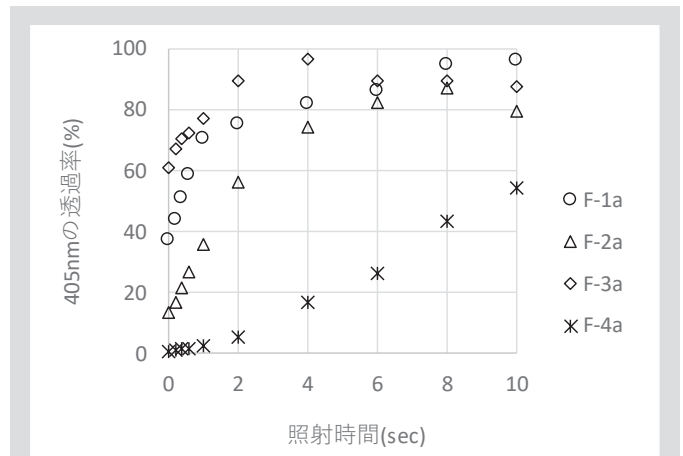


図4 表3の組成物に 1 W/cm^2 の 405 nm LED を照射したときの 405 nm 透過率の変化。

図4の補足として、照射量が増えたのに透過率が下がっている点があるが、これは、 1 cm 厚さの樹脂製光学セルで段階的に光硬化させたとき、目視で歪みがあったことから、光の直進性が低下したためと考えている。

3. 1項での調査より、Omnirad 380 は、 0.4 J/cm^2 の 405 nm の LED の照射で、初期濃度の約 85% が分解消失する。しかし、厚い樹脂層の深部には光が届きにくく、上層の光開始剤の分解による透過率の上昇も、光開始剤の濃度が高いほど遅れる。図4はこの関係を示しており、光開始剤濃度が初期最適濃度の5倍である F-4a では、透過率は、初期 0.9% に対して、 1 J/cm^2 後に 2.6% 、 2 J/cm^2 後に 5.5% までしか向上せず、 10 J/cm^2 後にようやく 54% に達した。

次に、 α -ヒドロキシアルキルフェノン系の光開始剤である Esacure ONE についての同様の結果(但し照射波長は 365 nm) を、表4、図5に示す。この場合、 365 nm の透過率は、最初の 1 J/cm^2 で大きく低下した後、初期よりやや低い透過率まで徐々に回復していった。最初に透過率が低下する理由は不明であり、アクリレート中の重合禁止剤の影響があるかもしれないが、とにかく、Esacure ONE では、 365 nm 透過率の上昇は起こらないということが確認された。

表4 照射量と透過率変化の関係を知るための組成(2)

組成名 ^{*1)}	Esacure ONE 初期濃度 (%)	初期の365nmの吸収		
		1cmの 吸光度	最適値 との比	透過率 (%)
F-5a	0.38	0.43	1	36
F-6a	1.5	1.70	4	2.0

*1)樹脂液はM-1200/M-120=50/50

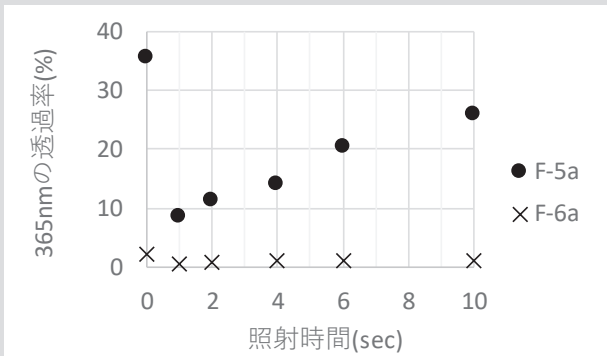


図5 表4の組成物に1W/cm²の365 nm LEDを照射したときの365 nm透過率の変化。

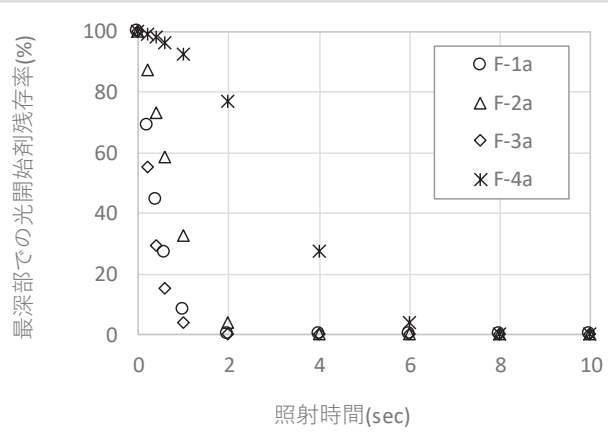


図7 最深部でのOmnirad 380残存率の計算値。1W/cm²の405 nm LED照射。

3. 4 最深部における積算光量、光開始剤残存率、およびラジカル発生速度の計算

以上のデータに基づき、樹脂層最深部（1 cm）における、積算光量、光開始剤残存率、およびラジカル発生速度を計算することとした。

計算の手順について述べると、まず、隣り合う時間2点の透過率の平均値を求め、「(照射照度 I_0) × (透過率の平均値) × (区間の秒数)」により、その時間区間の積算光量(J/cm²)を求めた。それらを、ある時間まで足し合わせることで、その時間までに最深部に到達した積算光量 (J/cm²) を計算した。Omnirad 380 について、こうして求めた最深部の積算光量を図6に示す。また、式(5)の定数 a を表1の結果より2として、ある時間での最深部における光開始剤の残存率を計算した。この結果を図7に示す。

次に、ラジカル発生速度の計算方法を述べる。光開始剤の分解速度は、前記した式(2)で示されるが、この定数 k' は、前記した式(4)、式(5)より、表1に示した定数 a の $\ln 10$ 倍(約2.3倍)となる。Omnirad 380の場合、 $a=2$ としたので、 $k'=4.6$ となる。ある時間での最深部の光開始剤濃度 C は、初期濃度 C_0 と光開始剤残存率(図7)の積である。最深部での光の強度 I は、照射強度 I_0 (1 W/cm²) と、その時間での透過率(図4)の積である。以上の値と式(2)より、光開始剤の分解速度 dC/dt (wt%・s⁻¹) を、各時間区間毎に求めた。さらに、Omnirad 380の分子量419と、1分子あたり活性ラジカルが4個発生することから、ラジカル発生速度 (mmol・kg⁻¹・s⁻¹) を求めた。この結果を図8に示す。

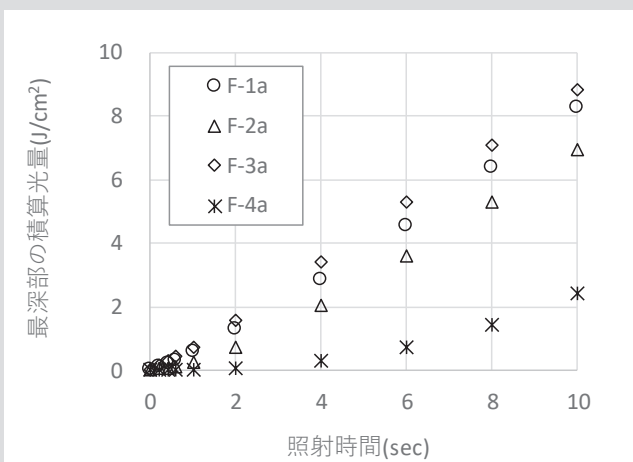


図6 最深部の積算光量(J/cm²)の計算値。1W/cm²の405 nm LED照射。

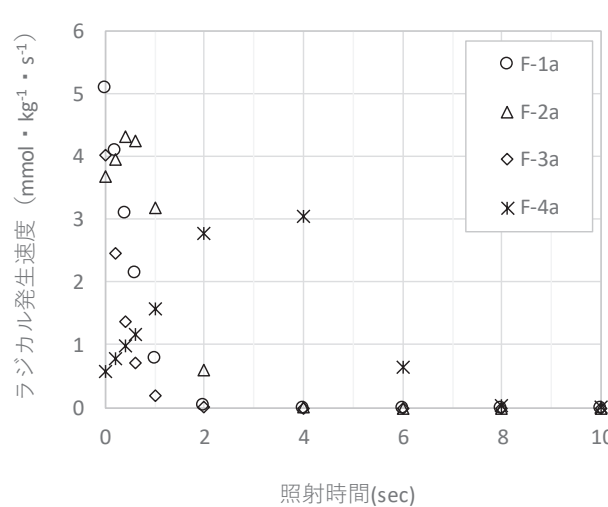


図8 Omnirad 380による最深部(1 cm)でのラジカル発生速度の計算値。1W/cm²の405 nm LED照射。

図8をみると分かるように、光開始剤濃度を初期最適値とすると(F-1a)、最深部における初期のラジカル発生速度は、他の濃度のものより速い。しかし、その速度は、照射時間とともに低下していく。一方、光開始剤濃度が初期最適値の2倍であると(F-2a)、0.4秒後にラジカル発生速度が最大となり、仮に照射時間が1秒だとすると、この間のラジカル発生量は最大となる。光開始剤濃度が初期最適値の5倍である場合(F-4a)、4秒後にその速度は最大となり、組成物F-1aの初期速度の約6割に達する。

以上のような計算をEsacure ONEについても実施した。ここで、Esacure ONEの分子量を204とし、1分子あたり活性ラジカルが2個発生するとした。その結果を図9に示す。365 nmでの透過率が光照射とともに上昇しないEsacure ONEでは、光開始剤濃度が初期最適値の4倍であると(F-6a)、ラジカル発生速度は遅いままである。一方、吸光度が0.43 (log e)となる初期濃度にする(F-5a)、初期のラジカル発生速度は、Omnirad 380のときの初期最適濃度(F-1a)と殆ど同じになっている。その後、F-5aは、365 nm透過率低下の影響を受けてラジカル発生速度は低下するものの、F-1aより初期濃度が1桁高いため、10秒間程度、持続的にラジカル発生している。

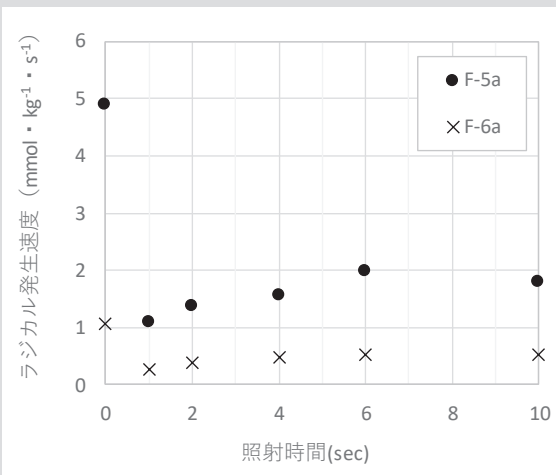


図9 Esacure ONEによる最深部(1cm)でのラジカル発生速度の計算値。1W/cm²の365 nm LED照射。

3.5 光硬化での重合速度式

ラジカル重合速度 R_p は、下記式(15)で表される。

$$R_p = -d[M]/dt = k_p [P\cdot][M] \quad (15)$$

($[M]$: 重合性官能基のモル濃度、 $[P\cdot]$: ラジカルのモル濃度、 k_p : 成長反応速度定数)

$[P\cdot]$ は、ラジカル発生速度(開始反応速度 R_i)と、2分子停止反応によるラジカル減少速度 $k_t [P\cdot]^2$ が速やかに釣り合って定常状態になることから、下記式(16)となる。式(16)より式(17)が計算され、これを式(15)に代入すると、下記式(18)となる。

$$d[P\cdot]/dt = R_i - k_t [P\cdot]^2 = 0 \quad (16)$$

(k_t : 停止反応速度定数)

$$[P\cdot] = (R_i/k_t)^{1/2} \quad (17)$$

$$R_p = -d[M]/dt = k_p (R_i/k_t)^{1/2} [M] \quad (18)$$

なお、 R_i は、光重合では下記式(19)のように表され、式(18)は下記式(20)のように表される³⁾。

$$R_i = f \epsilon c I \quad (19)$$

(f : 吸収された光によって開始反応が起こる割合)

$$R_p = -d[M]/dt = k_p (f \epsilon / k_t)^{1/2} [M] c^{1/2} I^{1/2} \quad (20)$$

重合速度 R_p は、モノマーの官能基濃度に比例し、光開始剤濃度の平方根と、光の強度(照度)の平方根に比例する。

なお、光硬化においては、 k_p 、 k_t は、反応率に応じて何桁も変化する⁴⁻⁶⁾。しかし、重合速度 R_p は、式(18)より、反応率が同じところ($[M]$ が同じところ)で比較するならば、ラジカル発生速度 R_i に依存し、その平方根に比例することになる。

3.6 3mm底の光硬化性に対する光開始剤濃度の影響

表5に示すように、樹脂厚さ3mmで、Omnirad 380を、405 nmの吸光度が0.43となる濃度に調整した組成物と、この2倍、1/2倍、5倍に調整した組成物について、405 nm LEDによる最深部の硬化性を、所定時間照射した後のアクリレート反応率により評価した(実験方法は2.5項に記載)。この結果を図10に示す。

表5 3mm底の光硬化性を調べる際の組成(1)

組成名 ^{*1)}	Omnirad380 初期濃度 (%)	初期の405nm吸光度 3mm厚	
		計算値	最適値 との比
F-1b	0.105	0.43	1
F-2b	0.21	0.87	2
F-3b	0.0525	0.22	0.50
F-4b	0.525	2.20	5

*1)樹脂液はM-1200/M-120=50/50

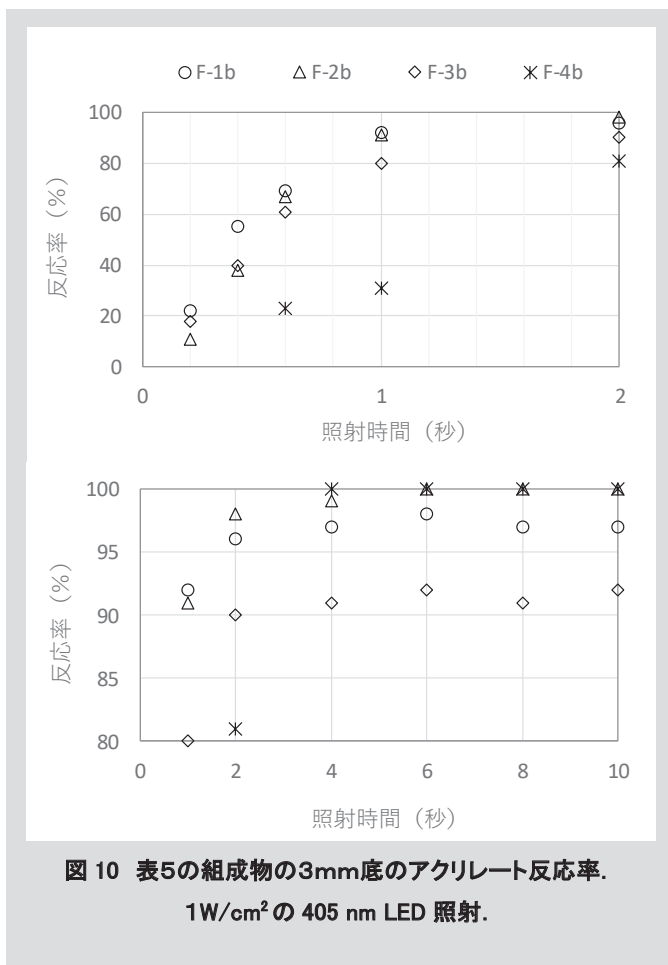


図 10 (上側) において、0.4 秒までの初期重合速度 (照射時間に対する反応率の傾き) は、光開始剤濃度を初期最適値 (吸光度 0.43) とした F-1b が最速であったが、0.4~0.6 秒後には、初期最適値の 2 倍とした F-2b が上回った。この関係は、図 8 に示したラジカル発生速度が逆転する時間とほぼ一致している。また、F-2b および F-3b の 0.4 秒後の反応率を初期重合速度の目安と考えると、これらは F-1b の約 0.7 倍であった。初期濃度が最適値の 5 倍である F-4b については、0.6 秒後の反応率を初期重合速度の目安と考えると、F-1b の約 0.3 倍であった。これらの速度比は、表 2 の最下段に示した比率と比較的近い関係にあり、そこで述べた関係の妥当性が示された。

下側の図をみると、最終的なアクリレート反応率は、F-1b では 97% で、F-3b では 92% で頭打ちとなった。F-1b~4b の光開始剤残存率は、順に、図 7 の F-1a~4a に対応するため、F-1b と F-3b の光開始剤量は、2 秒後には殆どゼロとなる筈である。このために、モノマーが残存したまま重合が停止してしまったと考えられる。一方、光開始剤濃度が初期最適値より多い F-2b と F-4b は、反応率が 100% に達した (ATR-IR 法で検出できる感度として)。

ここで、発生し得るラジカルのモル数と、アクリレートのモル数の量的関係を考える。アクリレート 1 モル当たりの重量は、アロニックス M-120 が 272 g、M-1200 が約 700 g であるため、これらと同じ重量含む本組成物のアクリレート量は 2.6 mol/kg となる。一方、F-1b から発生するラジカルの量は、光開始剤濃度 0.105 wt%、分子量 419、1 分子から発生するラジカル数 4 個より、0.010 mol/kg である。この量的関係でアクリレート反応率が 97% に達するという事は、平均的な重合度が約 260 に達していることを意味する。F-3b ではラジカル数が半分になるため、平均的な重合度は約 500 となる。これら組成物を、ここでの光照射条件で硬化させたとき、これ以上の高重合度とはならず、光開始剤が不足して、反応率が頭打ちになったのかもしれない。

次に、表 6 に示すように、樹脂厚さ 3 mm で、Esacure ONE を、365 nm の吸光度が 0.43 となる濃度に調整した組成物と、この 4 倍濃度に調整した組成物について、365 nm LED による最深部の硬化性を、所定時間照射した後のアクリレート反応率により評価した。この結果を図 11 に示す。

表 6 3mm 底の光硬化性を調べる際の組成 (2)

組成名 ^{*1)}	Esacure ONE 初期濃度 (%)	初期の365nm吸光度	
		3mm厚 計算値	最適値 との比
F-5b	1.25	0.43	1
F-6b	5	1.70	4

*1) 樹脂液は M-1200/M-120=50/50

Esacure ONE と Omirad 380 を同じ初期吸光度で比べると (F-5b と F-1b)、初期重合速度は概ね同等といえる。一方、初期吸光度が最適値 (0.43) の 4 倍である F-6b は、0.6 秒後の反応率が F-5b の約 2/3 となっており、表 2 の p=4 の最下段に示した 0.45 倍と比較的近かった。初期吸光度が最適値の 5 倍である F-4b は、さらに遅くなっている。これらの結果より、深部硬化での光開始剤の性能を比較する際、吸光度を基準として考えることが有効であるといえる。

図 11 の下側の図をみると、残モノマーの残り難さを比較できる。F-5b は、F-1b とは異なり、反応率が 100% に達した。これを、発生し得るラジカルのモル数とアクリレート官能基量の点から考察する。F-5b から発生するラジカルの量は、光開始剤濃度 1.25 wt%、1 開裂単位 (発生ラジカル 2 個) 当たりの分子量 204 より、0.12 mol/kg である。この樹脂のアクリレート量は 2.6 mol/kg であるため、仮に平均重合度が 22 であったとしてもラジカルが足りることになる。

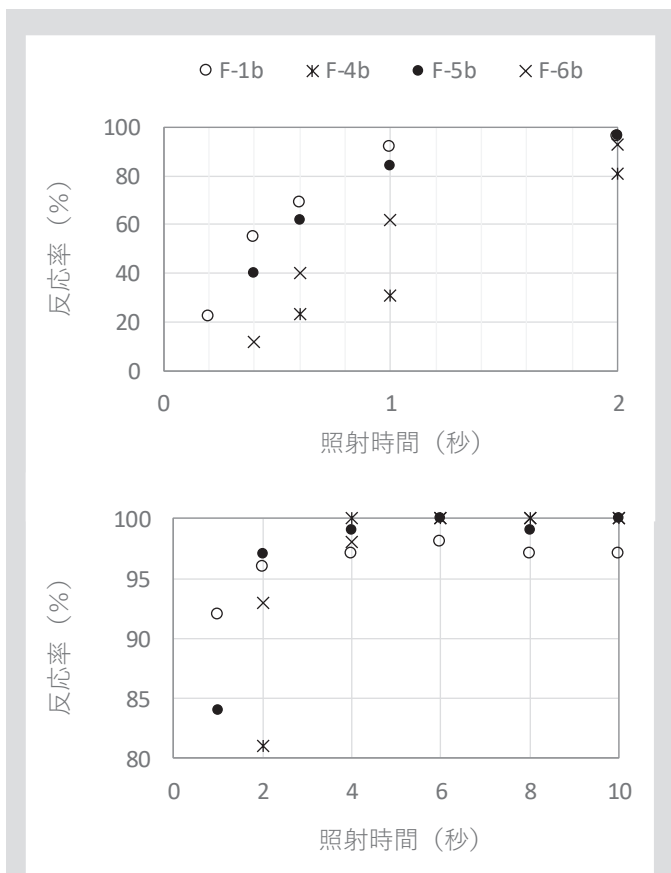


図 11 表6の組成物等の3mm底のアクリレート反応率。
1W/cm²の365 nm LED 照射。

3.7 表面硬化性に対する光開始剤の濃度と照度の影響

ここでは、光開始剤濃度と照度が表面硬化性に与える影響について検討する（実験方法は2.6項に記載）。

まず、Omnirad 380の結果を図12に示す。観測した照射量範囲で表面反応率はほぼ横ばいであったが、これは、表1と式(5)による光開始剤残存率が1 J/cm²で約1%であることと整合性がとれる。一方、Esacure ONEの場合、表1と式(5)による光開始剤残存率は6 J/cm²でも約10%あるが、このために、図13に示すように、観測した照射量範囲で表面反応率が上昇傾向にあったと考える。

到達する表面反応率は、図12、図13のいずれにおいても、照度を4倍にするよりも、光開始剤濃度を4倍にする方が高くなった。式(20)によれば、初期の重合速度に対して、照度を4倍にすることと、光開始剤濃度を4倍にすることは、同じである（ $Ie^{1/2}I^{1/2}$ が同じ）。しかし、照度が高い場合、光開始剤の減少速度が速くなるという、経過時間に対して不利な側面がある。また、表面では、酸素による重合阻害が顕著になるため、重合度が低くなり、光開始剤の量が不足する状態になると考えられる。以上の要因により、照度を4倍にする

よりも、光開始剤濃度を4倍にした方が、表面反応率が高くなったと考える。

次に、これら2種の光開始剤で、到達反応率を比較する。3 mm厚さでの吸光度を0.43に揃えたF-1bとF-5bを比べると、1 W/cm²で、F-1bは40%、F-5bは60%であった。この結果は、Omnirad 380のような吸光係数の高い光開始剤により厚さ3 mmの深部硬化性を良好にしようとする、濃度を低くせざるを得ないため、表面硬化性が悪化するというデメリットがあることを示している。一方、Esacure ONEのような α -ヒドロキシアルキルフェノン系光開始剤では、厚さ3 mmの深部硬化性を最適化しても、表面硬化性は比較的良好になった。3 mm底の重合速度を少し犠牲にして光開始剤濃度を初期最適値の4倍にすると（F-6b）、8 J/cm²での表面反応率は、1 W/cm²で81%、4 W/cm²では90%に達した。

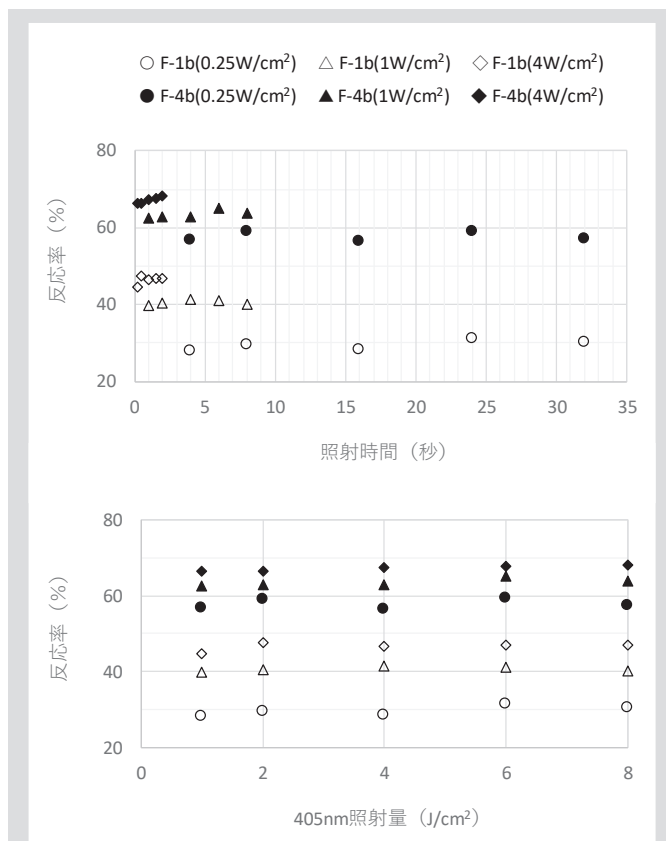


図 12 Omnirad 380 組成物の表面のアクリレート反応率。
405 nm LED 照射。上：横軸照射時間、下：横軸照射量。

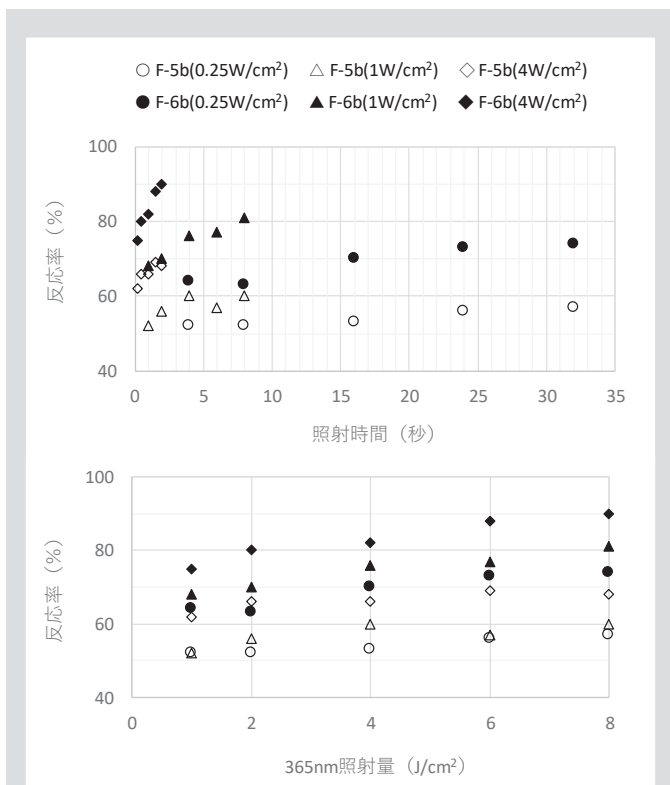


図 13 Esacure ONE 組成物の表面のアクリレート反応率。365 nm LED 照射。上：横軸照射時間、下：横軸照射量。

3. 8 厚さ数 mm の底と表面の硬化性両立に対する光開始剤 2 成分系のメリット評価

ここでは、厚さ 3 mm 前後の樹脂層の底を完全硬化させるための照射時間を短くし、かつ表面反応率も良好にするために、2 種光開始剤の使用 (LED も 2 波長使用) はどれだけメリットがあるかを検討する。完全硬化の判断基準としては、ATR 法による測定精度も考慮し、97%以上とした。

まず、光開始剤として、これまで述べた Omnirad 380 と Esacure ONE を使用した検討結果を表 7 に示す。2 種類の光開始剤を使用するメリットがあった条件は、厚さ 3 mm で、許容照射時間が 2 秒 (2 J/cm²) の場合である。この条件では、光開始剤 2 種の組成物 F-7 で表面反応率は 68%であったが、Omnirad 380 単独では F-2b で 56%、Esacure ONE 単独でも F-5b で 56%であり、単独系の方が表面反応率が低くなった (F-4b、F-6b は底が低反応率のため不可)。

一方、厚さ 2 mm では、2 種類系の F-7 と、Esacure ONE 単独系の F-6b で、底の硬化に要する時間はどちらも 2 秒であり、そのときの表面反応率はほぼ同じであった (2 成分系のメリットなし)。

厚さ 6 mm の場合、単独系の F-2b と F-5b で、完全硬化するのに 4 秒 (4 J/cm²) 必要であったが、2 種類系の F-7 は 4

秒では底が完全硬化に達せず、厚物の短時間硬化には不利であった。ただし、製造条件上の照射量の制約が厳しくない場合、例えば表 7 で 8 秒照射の場合には、6 mm 底を完全硬化させつつ、表面硬化率を 72%まで向上させることができた。

表 7 種々光開始剤系での樹脂層底および表面の硬化性

組成名	開始剤 % ^{*1)}		照射時間(秒) (各1W/cm ²)			樹脂厚さと 底の反応率 (%)			表面 反応 率 (%)
	Esa cure ONE	Omn i rad 380	405 nm	365 nm	合 計	6mm	3mm	2mm	
F-2b		0.21	1	0	1	-	91	92	56
			2	0	2	83	98	98	56
			4	0	4	98	99	98	57
F-4b		0.53	1	0	1	-	31	82	63
			2	0	2	-	81	97	63
			4	0	4	-	100	100	63
F-5b	1.25		0	1	1	-	84	-	52
			0	2	2	64	97	-	56
			0	4	4	98	99	-	60
F-6b	5		0	1	1	-	62	86	68
			0	2	2	19	93	98	70
			0	4	4	74	98	99	76
			0	8	8	92	100	-	84
F-7	4.79	0.21	0.5	0.5	1	-	82	95	63
			1	1	2	81	98	97	68
			2	2	4	95	99	100	69
			4	4	8	97	-	-	72

*1)樹脂液はM-1200/M-120=50/50

次に、LED 光源として、光硬化用としては一般的ではない 435 nm を使用し、これと 365 nm LED を併用して、光開始剤 2 種類系で、数 mm 底の硬化性と表面硬化性を評価した。このとき、表面反応率を高めるための光開始剤を、Esacure ONE から Omnirad TPO に変えた。Omnirad TPO は、365 nm での分解速度が Esacure ONE より 1 桁高いが (式(5)の定数 a が 1.5)、435 nm の光は吸収しない。一方、Omnirad 380 は、435 nm の光でラジカル発生し得る数少ない市販光開始剤の一つである。

この組み合わせを評価した結果、表 8 の F-8 が示すように、3 mm 厚さでは底が合計 4 J/cm² で完全硬化し、表面反応率は 92%に達した。表 7 の組成物では、3 mm 厚さで底を 4 J/cm² で完全硬化させようとすると表面反応率は最大 76%である。6 mm 厚さの場合、表 8 の F-9 は、底が合計 8 J/cm² で完全硬化し、表面反応率は 93%に達した。表 7 の組成物では、6 mm 厚さで底を 8 J/cm² で完全硬化させようとすると表面反応率は最大 72%である。

表8 Omnirad TPO / Omnirad 380 併用組成物の 435 nm / 365 nm LED 併用による樹脂層底および表面の硬化性

組成名	開始剤% ^{*1)}		照射時間(秒)			樹脂厚さと底の反応率(%)		表面反応率(%)	435nm初期吸光度最適値からの倍数	
	Omnirad TPO	Omnirad 380	435nm	365nm	合計	3mm	6mm		3mm	6mm
F-8	3.3	1.7	2	2	4	97	-	92	2	4
			4	2	6	99	-	94		
			6	2	8	100	-	94		
			8	2	10	100	-	94		
F-9	4.15	0.85	2	2	4	-	87	90	1	2
			4	2	6	-	96	94		
			6	2	8	-	99	93		
			8	2	10	-	98	93		

*1)樹脂液はM-1200/M-120=50/50

このように、435 nm LED と 365 nm LED を併用し、光開始剤として Omnirad TPO と Omnirad 380 を併用すると、数 mm 底の深部硬化性を保持しながらも、高い表面硬化性が得られることが分かった。

4 まとめ

LED 光硬化における深部硬化性を光開始剤の点から評価する場合、その濃度を、評価する厚さと照射波長において、吸光度が $\log e$ (0.43) となるようまず設定し、その何倍であるかによって比較検討することが有益であることが分かった。Omnirad 380 と Esacure ONE の 3 mm 深さでの初期ラジカル発生速度は、照射波長における吸光度が 0.43 になる濃度とすると、計算上ほぼ同じとなった。そして、3 mm 底の初期重合速度を評価すると、実際にほぼ同じとなった。完全硬化させるための時間は、Omnirad 380 の場合、濃度を吸光度 0.43 の 2 倍入れた方が速くなった。光開始剤濃度を吸光度 0.43 の 4～5 倍入れると、透過率が 1% 程度にまで低下するため、重合速度は著しく低下する印象を受けるが、理論計算の結果そこまで大きく低下しないことが示され、実際の反応率測定でもこれが支持された。一方、表面硬化性を高めるためには、光開始剤濃度を高くすることが効果的であった。

LED 光硬化において、厚さ約 3 mm の深部硬化性と表面硬化性を両立させようとするとき、Omnirad 380 を 405 nm で深部硬化に最適な濃度配合し、Esacure ONE を表面硬化に有利な高濃度で配合し、405 nm LED と 365 nm LED を組み合わせて使用する方法が考えられたため、その

有効性を検討した。その結果、開始剤 1 種、1 波長の場合と比較して、厚さ 3 mm かつ限られた照射時間の場合にのみ少しメリットが見られた程度であった。

一方、Omnirad 380 を 435 nm で深部硬化に最適な濃度配合し、Omnirad TPO を表面硬化に有利な高濃度で配合し、435 nm LED と 365 nm LED を組み合わせて使用すると、3～6 mm 底の深部硬化性と表面硬化性をどちらも高められることが分かった。

参考文献

- 1) 加藤清視, 中原正二, “新高分子文庫 21 UV 硬化技術入門”, 第 1 版, 高分子刊行会 (1984) p. 9.
- 2) PECSOK, SHIELDS, CAIRNS, McWILLIAM 著, 荒木峻, 鈴木繁喬訳, “分析化学”, 第 2 版, 東京化学同人 (1980) pp. 159～162.
- 3) 加藤清視, 中原正二, “新高分子文庫 21 UV 硬化技術入門”, 第 1 版, 高分子刊行会 (1984) p. 15.
- 4) K. S. Anseth, C. N. Bowman, *Polym. React. Eng.*, **1**, 499 (1993).
- 5) K. S. Anseth, C. M. Wang, C. N. Bowman, *Macromolecules*, **27**, 650 (1994).
- 6) K. S. Anseth, C. Decker, C. N. Bowman, *Macromolecules*, **28**, 4040 (1995).