ヒドロキシメチル基を有するビニルエステル樹脂の光硬化反応†

大塚 恵子* 長谷川 喜一** 松本 明博* 木村 肇*
福田 明徳* 吉本 瑞穂*** 藤原 秀樹***

Photopolymerization of Vinylester Resin Having Hydroxymethyl Group

by

Keiko OHTSUKA *, Kiichi HASEGAWA **, Akihiro MATSUMOTO *, Hajime KIMURA *

Akinori FUKUDA *, Mizuho YOSHIMOTO *** and Hideki FUJIWARA ***

Vinylester resin having hydroxymethyl group (VEDA) was synthesized by the reaction of epoxy resin having hydroxymethyl group with acrylic acid. Effect of hydroxymethyl group on photopolymerization and after thermal curing of VEDA were studied. α -isobutyl ketone was used as photoinitiator. Glass transition temperature (Tg) and storage modulus (E') of cured resin were increased after thermal cure. This result is considered to be due to the increase of crosslinking density of the cured resin by condensation reaction of hydroxymethyl group at higher temperature. The cured films of VEDA on glass, steel and poly (methyl methacrylate) plates were found to exhibit good adhesion to those substrates, resulting in introducing hydroxymethyl group.

Key words: Hydroxymethyl group, Vinylester resin, Photopolymerization, Adhesive property

1 緒 言

不飽和ポリエステル的一种であるビニルエステル樹脂は、その優れた耐衝撃性と耐薬品性から、耐食・機能的FRP用樹脂、接着剤、光硬化用樹脂として幅広く使用されている。一方、最近の不飽和ポリエステルに対するニーズの多様化と高度化に対応するために、ビニルエステル樹脂においてもさらなる高性能、高機能化が求められている。^{1), 2)}

著者らは、フェノール樹脂中間体であるレゾールを出発原料として合成したヒドロキシメチル基を有するエポキシ樹脂のエポキシ基とアクリル酸を反応させることにより、分子内にヒドロキシメチル基を有するビニルエステル樹脂 (VEDA) を合成し、加熱硬化触媒を用いた系においてヒドロキシメチル基が硬化物物性に与える影響について検討した。³⁾ その結果、ヒドロキシメチル基が硬化過程で縮合反応を起こすことにより硬化物の耐熱性が向上し、残存するヒドロキシメチル基が接着剤層と被着体金属表面との間の水素結合に寄与するために接着性が向上することが明らかになった。さらに、VEDAにエポキシ樹脂、アミンを加えた3成分系においては、ビニル基とアミンのマイケル付加反応、エポキシ基とアミンの

付加反応、および高温時にはヒドロキシメチル基の縮合反応が起こり、系内のヒドロキシメチル基が耐熱性、接着性の向上に寄与していることがわかった。⁴⁾

また、ビニルエステル樹脂のビニル基は光硬化、電子線硬化に優れた特性を示し、光重合開始剤の添加により紫外線の照射で硬化する。そこで本研究においては、光硬化反応系においてビニルエステル樹脂に導入したヒドロキシメチル基が硬化物物性に与える影響について、市販ビニルエステル樹脂と比較検討した。

2 実 験

2・1 試料

ヒドロキシメチル基を有するビニルエステル樹脂 (ビス (3-ヒドロキシメチル-4-(2-ヒドロキシ-3-(アクリロキシ)プロピル)-5-メチルフェニル) メタン, VEDA) は、既報³⁾ 記載の方法に従って合成した。Fig. 1に構造式を示す。VEDAの対照品として用いたビニルエステル樹脂は、市販品 (VE, 大阪有機化学工業(株)製 ビスコート #540) をそのまま使用した。光重合開始剤として用いた2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (メルク(株)製 Darocur1173) は、試薬一級品をそのまま使用した。メタクリル酸メチル (MMA)、メタクリ

Fig. 1. Structure of Vinylester resin having hydroxymethyl group. (VEDA).

† 原稿受理 平成 12 年 1 月 26 日 Received Jan. 26, 2000

* 大阪市立工業研究所 〒536-8553 大阪市城東区森ノ宮, Osaka Municipal Technical Research Institute, Joto-ku, Osaka, 536-8553

** 正 会 員 大阪市立工業研究所 〒536-8553 大阪市城東区森ノ宮, Osaka Municipal Technical Research Institute, Joto-ku, Osaka, 536-8553

*** 大阪工業大学工学部 〒535-8585 大阪市旭区大宮, Dept. of Applied Chemistry, Osaka Institute of Technology, Asahi-ku, Osaka, 535-8585

ル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) は、常法にて精製後使用した。

2・2 試料の調製

VE, VEDA に重合性モノマーとして 40wt% の MMA, あるいは HEMA を、光重合開始剤として 3mol% の Darocure1173 を配合し、試料とした。

2・3 硬化挙動の測定

2・2 節の方法で調製した試料を紫外線 (UV) 照射装置 (ウシオ電機(株)製, メタルハライドランプ使用) を用いて UV 照射 (積算光量 MMA 系 4760mJ/cm, HEMA 系 2890mJ/cm) 後, 銀製容器に入れ, 示差走査熱量計 (DSC, セイコー電子工業(株)製 DSC220) を用い, 窒素雰囲気下, 昇温速度 10°C/分 で硬化発熱曲線を測定した。基準物質としては, α -アルミナを用いた。さらに硬化物の官能基の変化を IR (ニコレー・ジャパン(株)製 Impact 400) を用いて検討した。2・2 節の方法で調製した試料を UV 照射後, 130°C, 150°C, 170°C, 190°C で各 2 時間づつ後硬化を行ない, 各硬化条件における硬化物の IR 測定を行なった。さらに得られた結果より, 1600cm⁻¹ のベンゼン環の伸縮振動の吸光度に対する 1025cm⁻¹ のヒドロキシメチル基の C-O 伸縮振動の吸光度比から硬化物のヒドロキシメチル基の定量を行なった。

2・4 硬化物の物性測定

2・3 節と同様の硬化条件で硬化物を作製した。得られた試験片の動的粘弾性特性は, 粘弾性スペクトロメーター (セイコー電子工業(株)製, DMS-110) を用い, 周波数 10Hz, 昇温速度 2°C/分, 曲げモードで測定した。圧縮せん断接着強さ試験は, 村田らの方法⁵⁾に従って試験片を作製し, 測定した .5×20×35mm の石英ガラス (岩本製作所製) の試験片をメタノール中で超音波洗浄し, 乾燥した。2・2 節と同様の方法で調製した試料を試験片に塗布 (塗布面積 20×10mm), 圧着し, 2・3 節と同様の硬化条件で硬化させた。測定は, 荷重速度 5mm/分 で行なった。

2・5 光硬化塗膜の表面硬度, および基材密着性

光硬化塗膜の表面硬度は, 鉛筆引っかかり試験を行なって評価した。鉛筆引っかかり試験は, JIS K 5400 に従って試験片を作製し, 測定した。基材は, 72×26×1mm のスライドガラス (マツナミガラス製), および 100×25×1.6mm の冷間圧延鋼板 (JIS G 3141 SPCC-SB) を用いた。スライドガラスは市販品をそのまま, 冷間圧延鋼板はトルエンで脱脂後, 240 番の研磨紙で研磨, その後トルエン中で超音波洗浄し, 乾燥したものを使用した。2・2 節の方法で調製した試料を基材に塗布後, UV 照射 (積算光量 MMA 系 4760mJ/cm, HEMA 系 2890mJ/cm) した試料を恒温室 (23°C, 50%RH) に一日放置した。測定は, 表面試験機 (神東科学(株)製, HEIDON-145/D) を用い,引っかかり速度 3cm/分, 荷重 1kg で測定した。鉛筆は三菱鉛筆 4B ~ 5H を使用した。

光硬化物の基材に対する密着性を評価するため基盤目試験を行なった。基盤目試験は, JIS K 5400 に従って試験片を作製し, 測定した。鉛筆引っかかり試験と同様の方

法で作製した硬化試料 (基材: ガラス板, 冷間圧延鋼板) を恒温室 (23°C, 50%RH) に一日放置した。クロスカッターガイドを用いて 1cm 四方, 1mm 間隔にカッターで傷つけて 1mm² の正方形を 100 個作り, 住友スリーエム製 Scotch#250 を貼って剥がし, この時に残った面の数で密着性を評価した。

3 結果と考察

3・1 硬化挙動

Fig. 2 に共重合性モノマーとして HEMA を用いた系における, UV 照射後の試料の硬化発熱曲線を示す。VE を用いた系においては発熱ピークは認められなかったが, VEDA を用いた系において 160°C 付近から始まる発熱ピークが認められた。共重合性モノマーとして MMA を用いた系においても同様の結果が得られた。

この発熱ピークについて検討するために, 硬化物の IR 測定を行なった。共重合性モノマーとして HEMA を用いた系の結果を Fig. 3 に示す。1630cm⁻¹ のビニル基の吸収が紫外線硬化後にほとんど消失した。一方, 1026cm⁻¹ のヒドロキシメチル基の吸収が硬化前と比較して加熱硬化後に減少し, 後硬化温度が高くなるほど吸光度が

Fig. 2. DSC thermograms of vinyl ester resin/HEMA systems after UV exposure :
(a) VE/HEMA, (b) VEDA/HEMA

Fig. 3. IR spectra of vinyl ester resin/HEMA systems :
(a) before cure, (b) after UV exposure,
(c) UV + 130°C 2h + 150°C 2h,
(d) UV + 130°C 2h + 150°C 2h + 170°C 2h + 190°C 2h

減少した。また、加熱硬化後もヒドロキシメチル基の一部が残存していることが確認された。共重合性モノマーとして MMA を用いた系においても同様の結果が得られた。さらに、IR 測定結果よりヒドロキシメチル基の定量を行なった結果を Fig. 4 に示す。紫外線硬化後、さらに加熱硬化させることによりヒドロキシメチル基が減少し、また高温で加熱するほどヒドロキシメチル基の割合が大きく減少した。我々は、VEDA のヒドロキシメチル基が、加熱硬化触媒を用いた系において高温時に縮合反応を起こすことを既に明らかにしている。³⁾ よって、この系においても紫外線硬化では反応しなかった VEDA のヒドロキシメチル基が、加熱硬化により縮合反応を起こしているものと考えられる。以上の結果より、VEDA の UV 照射硬化物の DSC 測定結果において現れた 160℃ 付近から始まる発熱ピークは、ヒドロキシメチル基の縮合反応によるものであると考えられる。

3・2 硬化物物性

Fig. 5, 6 に動的粘弾性測定より得られた硬化物のガラス転移温度 (T_g)、および貯蔵弾性率 (E') を示す。VEDA の T_g は、紫外線硬化後は VE と比較してやや低い値を示したものの、加熱硬化させることにより T_g の大幅な上昇が認められた。 E' についても VE と比較して大きな値を示した。この結果は、加熱硬化によりヒドロキシメチル基が縮合反応を起こすことにより架橋構造に取り込まれ、その結果、架橋密度が増大したためであると考えられる。

圧縮せん断接着強さについてはいずれの系においても強い接着力を示したが、VE と VEDA の間に顕著な差は認められなかった (Table I)。

硬化塗膜の鉛筆引っかき試験、基盤目試験結果を Table I に示す。鉛筆硬度については、特に顕著な差は確認できなかったが、基盤目試験では、いずれの系につ

Fig. 4. Plots of absorbance ratio (1026cm^{-1} (hydroxymethyl group)/ 1498cm^{-1} (aromatic ring)) against cure condition for VEDA/vinylmonomer systems measured by IR: (○) HEMA, (●) MMA.

(a) cured with MMA

(b) cured with HEMA

Fig. 5. Glass transition temperature (T_g) of cured vinyl ester resins measured by dynamic mechanical analysis: (○) VEDA, (●) VE.

いても VE と比較して VEDA の方が優れていた。これは、VEDA のヒドロキシメチル基が基材表面との間に水素結合を形成するために界面接着力が向上したのと考えられる。

4 結 言

ヒドロキシメチル基を有するビニルエステル樹脂 (VEDA) を用い、光硬化反応系において、ヒドロキシメチル基が硬化挙動と硬化物物性に与える影響について検討した。その結果、紫外線硬化後、高温で加熱硬化するほど VEDA のガラス転移温度、および貯蔵弾性率が上昇し、ヒドロキシメチル基の割合が減少した。これは、紫外線硬化では反応しなかったヒドロキシメチル基が加熱硬化により縮合反応を起こし、架橋構造に取り込まれ、その結果、架橋密度が増大したためであることが明らかになった。また、光硬化塗膜の密着性は、いずれの系においても VEDA の方が優れていた。これは、ヒドロキシメチル基が基材表面との間に水素結合を形成し、界面接着力が向上したためであると考えられた。

Fig. 6. Storage modulus (E') of cured vinyl ester resins measured by dynamic mechanical analysis :
(○) VEDA, (●) VE.

Table I. Pencil hardness and bond strength of cured vinyl ester resin.

Vinylmonomer	Vinylester resin	Pencil hardness ¹⁾			Adhesiveness ¹⁾			Compression shear strength ²⁾ (MPa)
		Glass	Steel	PMMA	Glass	Steel	PMMA	
MMA	VE	HB	H	H	85	88	90	14.8 (glass break)
	VEDA	H	2H	H	100	96	98	15.0 (glass break)
HEMA	VE	HB	H	H	99	90	90	—
	VEDA	H	2H	H	100	97	97	—

Cure condition : ¹⁾ UV exposure

²⁾ UV + 130°C / 2h + 150°C / 2h + 170°C / 2h + 190°C / 2h

参 考 文 献

- 1) 柴田譲治, 日本接着学会誌, **31**, 334 (1995).
- 2) 田中一行, プラスチックス, **49**, 133 (1998).
- 3) 大塚恵子, 長谷川喜一, 松本明博, 木村 肇, 福田明徳, 東浦 収, 竹本喜一, ネットワークポリマー, **19**, 72 (1998).
- 4) 大塚恵子, 長谷川喜一, 松本明博, 木村 肇, 福田明徳, 森下勉治, 藤原秀樹, 科学と工業, **73**, 11 (1999).
- 5) 村田則夫, 中村孔三郎, 日本接着学会誌, **26**, 179 (1990).