

SINX(シンクス) 基礎編 弱紫外線硬化エポキシ樹脂組成物

はじめに

UV 硬化性レジン TB3000 シリーズは、一液・100% 反応型・秒速硬化という量産ラインにおける作業性のよさと、硬化物の物性に優れていることにある。

その主成分としては、アクリル系オリゴマーが用いられているため、耐水性・耐熱性等に改良の要求があった。

そこで研究陣は UV 硬化系エポキシ(以下 UVE と略す)の可能性を求めて開発した結果、UVE シリーズを

上市するに至った。エポキシ樹脂は、機械的、電氣的、化学的性質が優れているため幅広く用いられている。

UVE シリーズは、それまでのラジカル重合機構のアクリル系グレードと異なり、カチオン重合機構を持ち、その結果さらに幅広い応用が可能となってきた。

SINX は、この UVE シリーズの姉妹グレードとして開発された「弱紫外線硬化型エポキシレジン」につけられた開発コード名である。

目次

はじめに	1
1. 光重合反応機構について	2
1 - 1. ラジカル重合とカチオン重合の比較	2
1 - 2. カチオン系 UV 重合の硬化プロセスについて	2
1 - 3. 代表的カチオン系重合の例(触媒系から)	2
1 - 4. SINX とは	3
2. 製品形態について	3
3. 商品構成について	4
4. UV 硬化型カチオン重合系エポキシ(SINX)の特性	6
4 - 1. 特徴	6
4 - 2. 太陽光(弱紫外線)による硬化	6
4 - 3. 深部硬化性について	7
4 - 4. SINX コンパウンド(シェルパック)の特性について	8
5. UV 硬化型カチオン重合系エポキシレジンの今後の展望と課題	10
おわりに	10

1. 光重合反応機構について

1-1. ラジカル重合とカチオン重合の比較

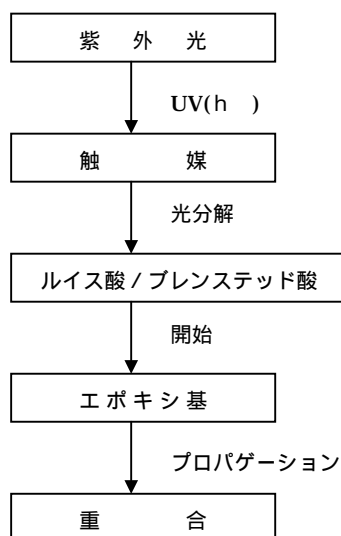
光重合反応機構は大別すると、ラジカル重合タイプとカチオン重合タイプに集約される。

表-1 光重合系の比較

	ラジカル系	カチオン系
樹脂	各種アクリレート ウレタン ポリエステル 等	エポキシ ビニルエーテル 等
反応機構	フリーラジカル	ルイス酸 ブレンステッド酸
硬化スピード	速い	中位
酸素阻害	有り	なし
硬化収縮	かなり顕著	少ない
接着性	中位	良好
耐熱性	中位	良好

表-1 から明らかなようにラジカル系はアクリレートや不飽和ポリエステル/スチレンから成るため、硬化スピードは非常に速いが、酸素阻害・硬化収縮および接着性等に関してこれらが研究の目標となっている。

1-2. カチオン系 UV 重合の硬化プロセスについて



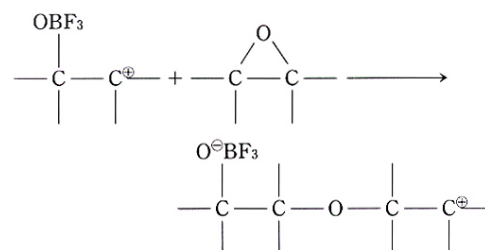
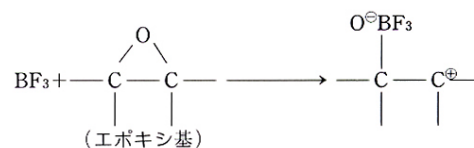
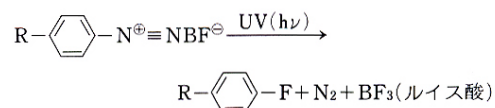
1-3. 代表的カチオン系重合の例 (触媒系から)

表-2 代表的カチオン系重合開始剤

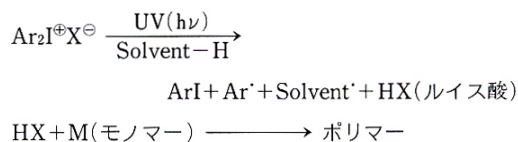
NO.	タイプ	用途
1	ジアゾニウム塩	コーティング
2	ヨードニウム塩	コーティング 封止材
3	スルホニウム塩	コーティング 封止材 接着剤
4	メタロセン化合物	スクリーンインキ 接着剤

表-2 より 4 つのタイプにつき反応機構を以下に示す。

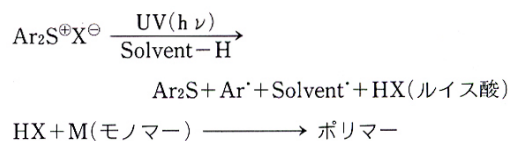
ジアゾニウム塩

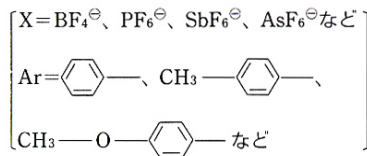


ヨードニウム塩

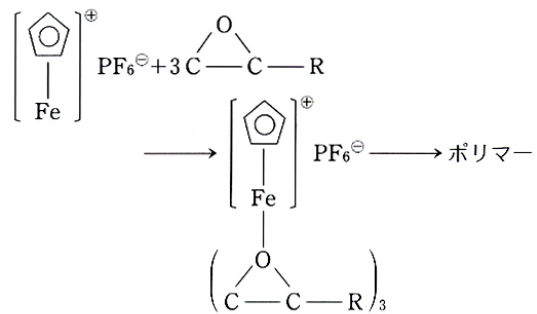
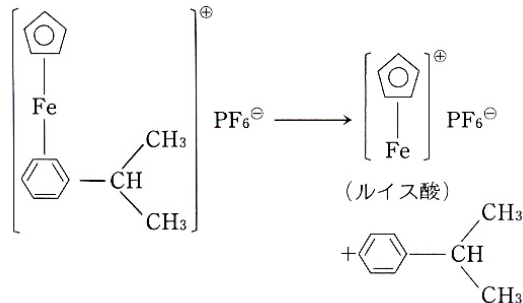


スルホニウム塩





メタロセン化合物



1-4. SINX とは

SINX は、次のように頭文字を取って命名しました。

Simultaneous Interpenetrating Polymer - Network of Experimental Grades

(同時相互侵入高分子網目形成法)

これは、IPN (環状のポリマーがオリンピックのマークのように輪と輪がからみ合ったポリマー) から生まれたものです。

2. 製品形態について

エポキシレジンの良い保存性は適宜に選ばれた充填剤や担体繊維ならば、その化学的安定性を損なうことなく下記の各種材料が得られる。

- 1) コンパウンド品 (含むハイロード品)
- 2) プリプレグ品
- 3) コンポジット品

- 1) ハイロードコンパウンドは液状 SINX レジンに無機系充填剤を添加したもので、その充填剤としてシリカ粉、珪石、タルク、ガラスチョップ等用いられ、その性状、用途に応じて好ましい容器に封入される。

液状、ペースト、パテ、モルタル、ペース
ブラボトル、シリンジ、アルミチューブ、コンパッ
クエアゾール缶、カートリッジ、離型紙ロール、ア
ルミパウチ、AE 缶

- 2) プリプレグ

SINX レジンガラスファイバー等に含浸吸着させたもの。

ガラスクロス、マット、テープ、ロービング、コード状。
カバーフィルム付、ロールマガジン巻取

これらプリプレグは硬化に際して、必要とされる形状に変形させておき、その後 UV 光を照射することにより FRP を得る方法。その成形法として、真空成形、貼付け成形、巻つけ、フィラメントワインディング成形、編み方法、押し出し等がある。

- 3) 複合材料 (コンポジット)

SINX レジンを金属板やガラス、プラスチック成形物と組み合わせたもので、組成物の特徴を同時に発現させることを狙った複合材料である。

金属シート……金網、スチールペーパー、アルミフ
オイル、銅箔等

ガラス材料……ガラスビーズ、ガラス板等

ポリマー材料……PVC 管、硬質発泡ウレタン等

その成形方法として、圧縮成形、テープライニング等がある。

- 4) 特殊応用技術アイデアもいろいろ考えられる。

(例) 立体プリント配線基盤製造プロセス

静電 UV 硬化粉体塗料

ボルト/ナット固着キャップ

フィルター類の組立

3. 商品構成について

表-3 商品構成

区分	未硬化物商品			硬化物商品	
	性状	包装・形態	用途	レディメード	オーダーメード
コンパウンド (液状物)	液状 ペースト ケーキ状	ボトル シリンジ アルミチューブ アルミコンパウンド 333c.c. カートリッジ 羊かん	汎用 汎用 汎用 ボディパテ ボディパテ ワイヤー線の固定 固形状 ボルト/ナットの 固着キャップ		
プリプレグ	ガラスファイバー	クロス・マット テープ ロービング	DIY パッチ ライニング材 配管巻付用 FW 用 グリップすべり止め	真空成形物 複合 PVC 管	自動車ドアデント 付与 ↑部分硬化 ハーネス固定 フィルター類の 組立 ハニカム成形物
コンポジット (複合材料)	金属シート ガラス	金網 スチールペーパー アルミ箔 銅箔 ビーズ	EMI EMI EMI PC 基板 光反射	マット/ビーズ・ プリプレグ	立体基盤

注 表中の …… の番号はそれぞれ以下に示す写真 - 1、写真 - 2、写真 - 3……写真 - 12 の番号と符号します。

商品構成の中の応用例の一部

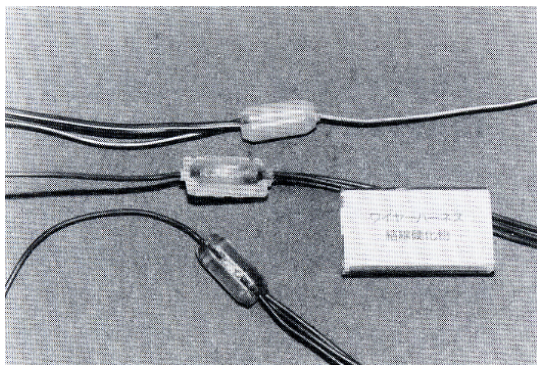


写真 - 1 SINX シェルバック
ワイヤーハーネス結線硬化物

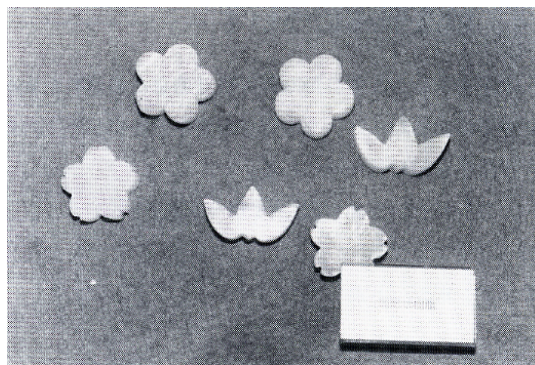


写真 - 2 SINX 固形状樹脂

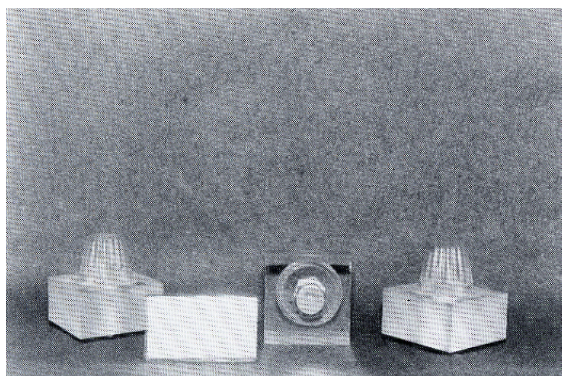


写真 - 3 ボルト/ナットの固着キャップ



写真 - 4 SINX プリプレグによる塩ビ管補強硬化物

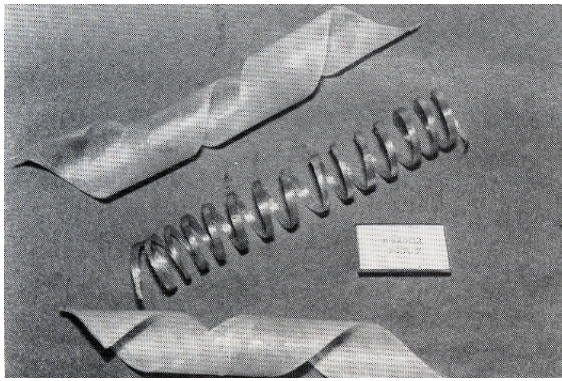


写真 - 5 SINX プリプレグ硬化物

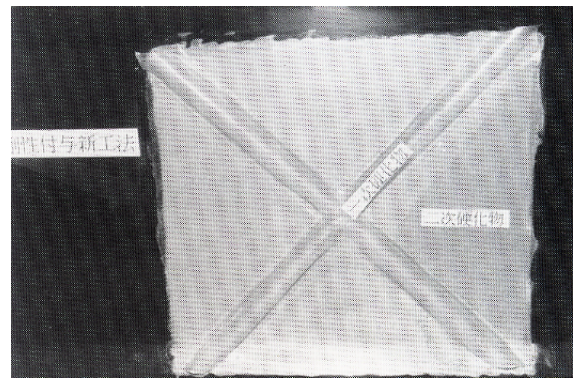


写真 - 6 プリプレグの剛性付与
(自動車ドアデント付与)

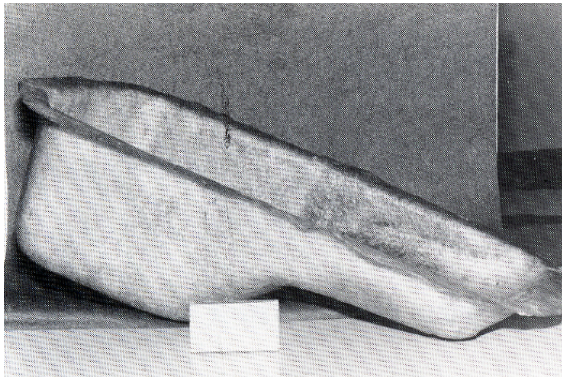


写真 - 7 SINX プリプレグの真空成形(オイルパン)

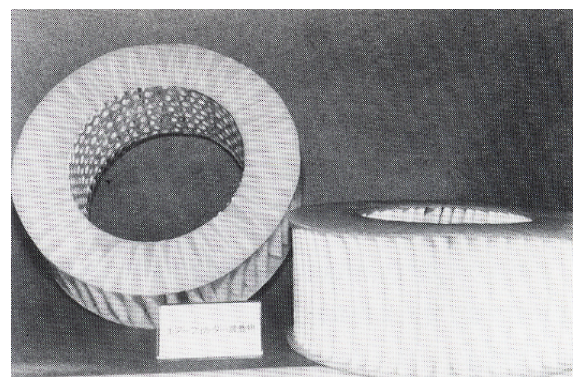


写真 - 8 SINX プリプレグのエアフィルター接着物

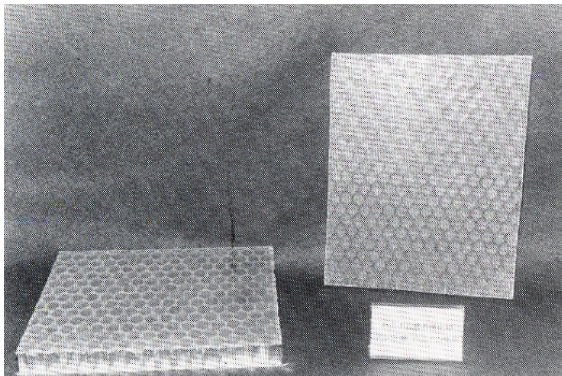


写真 - 9 SINX プリプレグによるハニカム成形物

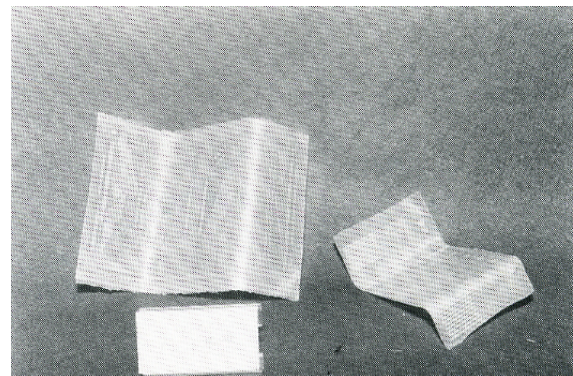


写真 - 10 SINX プリプレグによる立体基盤

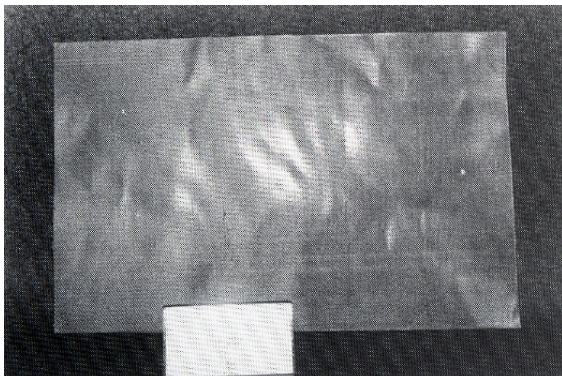


写真 - 11 SINX プリプレグと銅メッシュの接着

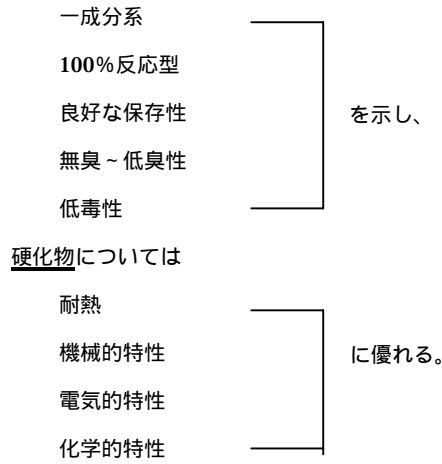


写真 - 12 SINX プリプレグとステンレス箔の接着

4 . UV 硬化型カチオン重合系エポキシ (SINX) の特性

4 - 1 . 特徴

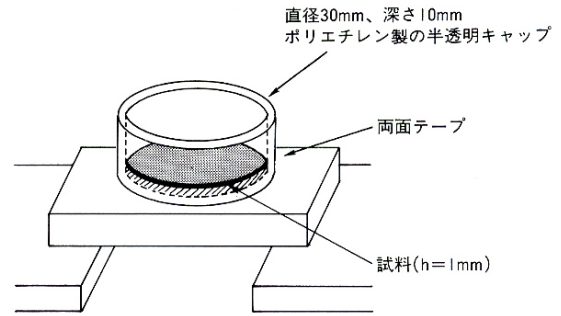
UV 硬化型カチオン重合系エポキシレジンの特徴を見ると
硬化前のレジンについて



このように優れた作業性と硬化物特性を持つ光硬化性エポキシは、さらに特異なプロパゲーション硬化性を示す。これは、一旦(カチオン)重合反応が始まると、外部からのエネルギー補給無しに硬化が進行し終了するというものである。

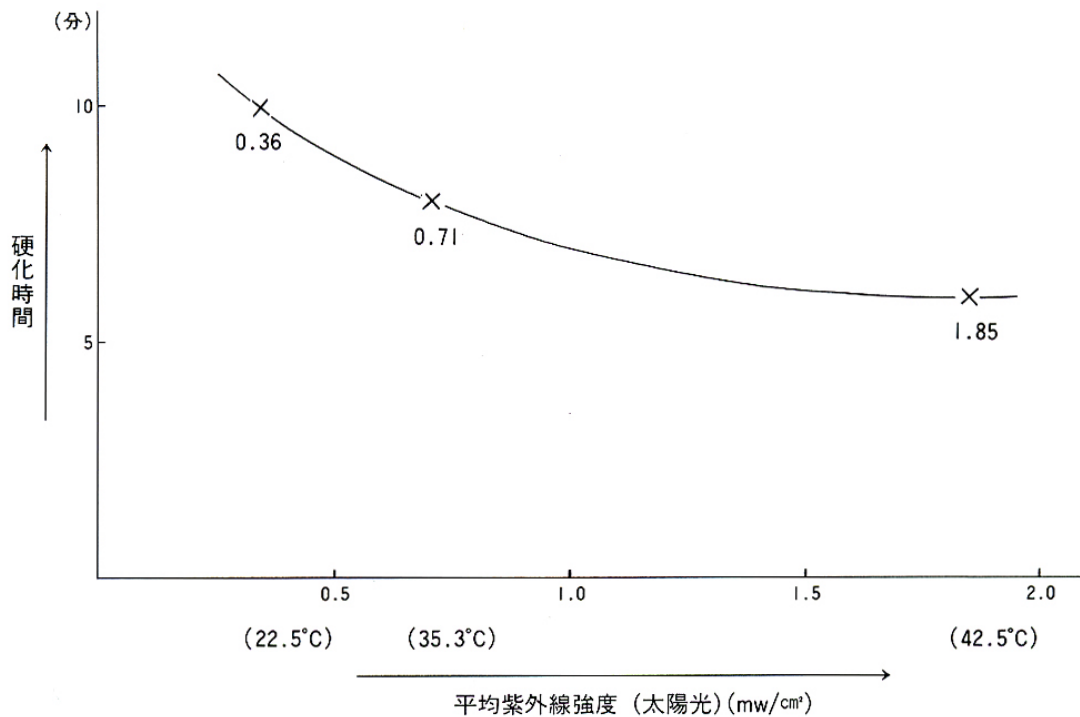
4 - 2 . 太陽光 (弱紫外線) による硬化

下記のような装置を組み立て、その中に液状 SINX を深さ 1mm になるように入れる。装置を屋外に出し、SINX の硬化時間をチェックする。



照度計 (株)オークス製作所 UV-303

図 - 1 太陽光 (弱紫外線) による硬化装置



()内はその時の平均日光下温度(°C)

図 - 2 太陽光 (弱紫外線) による硬化時間

4-3. 深部硬化性について

下記のような装置を組み立て、テフロン製スリーブの中に液状 SINX を入れ満たす。

その後、テフロン製スリーブの上から所定の UV 照射を行い、液状 SINX の硬化した部分の厚みを計測する。

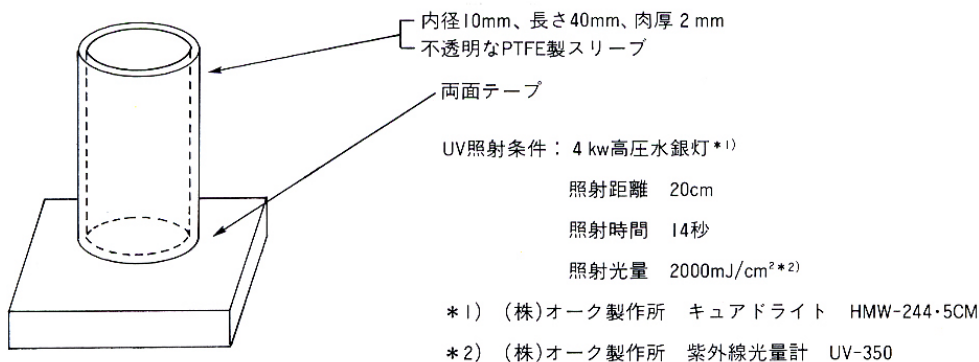


図-3 深部硬化性装置

表-4 照射終了後の放置時間と深部硬化性

T: 時間	H: 硬化深度
10分	4.8mm
1時間	5.2mm
4時間	5.4mm
8時間	6.5mm
24時間	8.7mm

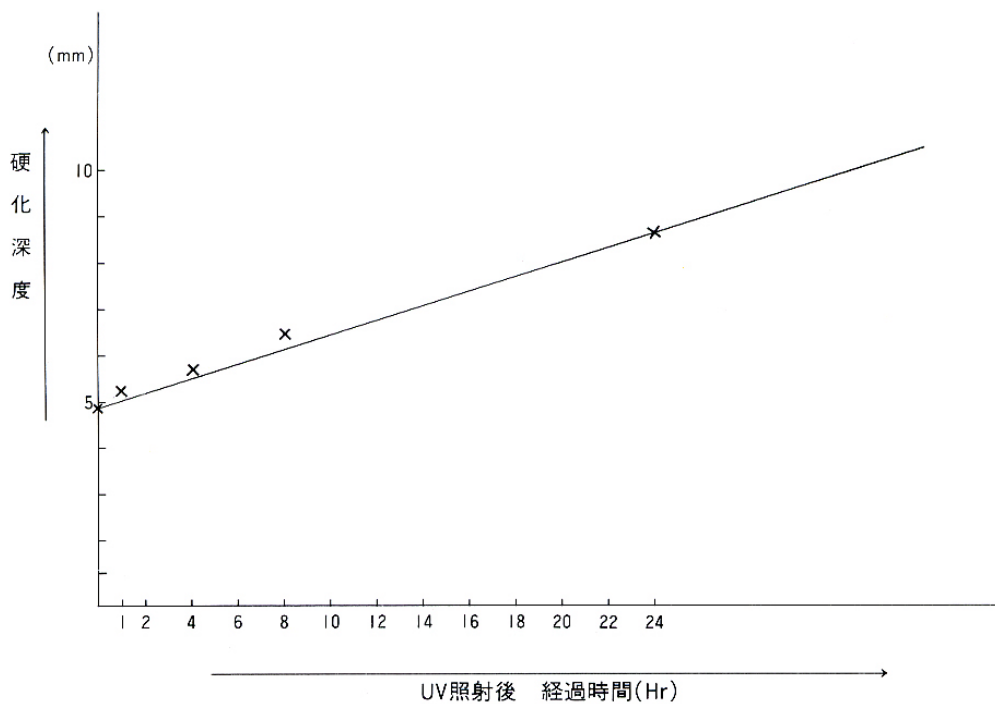
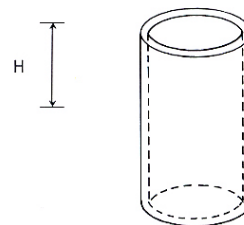


図-4 照射終了後の放置時間と深部硬化性

表-4、図-4 からわかるように SINX は、時間とともに深部硬化が進む。

4-4. SINX コンパウンド (シェルバック) の特性について

1) 性状および性能値

性状および性能

表 - 5

外 観	透明 非流動ケーキ状
比 重	1.14
標準硬化条件	10 秒 照射機・・・4kw 集光型コールドミラー 照 度・・・142mw / cm ² 照射距離・・・15cm
硬 度 (ショア-D)	2588 5078 8072 10042

保存性

冷暗所での保存をして下さい。

特に直射日光や弱紫外線(260nm)に当ることは避けて下さい。

硬度を測定

硬度計・・・D タイプ (ASTM - D - 2240)

結果

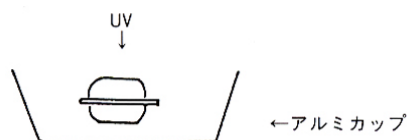
2) 硬化性

目標

10 秒以内の UV 照射の後、12 ~ 24 時間経過後硬化していること

照射方法

シェルバックを合わせセットしたものをアルミカップに入れベルトラインに渡し、上部より照射



照射機

コンペアタイプ 4000CM (スリーボンド省力機器(株))

出 力 4 kw

ランプ 集光型コールドミラー

照射条件

照射距離 15cm

照射時間 5 秒、10 秒、15 秒

照 度 142mw/cm²

判定

硬度測定

UV 照射したものを各時間経過後切断し断面の

表 - 6 (D スケール)

照射時間 / 経過時間	5 秒	10 秒	15 秒
12 時間後	64 ~ 70 下部未硬化	76 ~ 82 全面 硬化	80 ~ 84 全面 硬化
24 時間後	68 ~ 74 下部未硬化	80 ~ 86 全面 硬化	80 ~ 86 全面 硬化

結論

10 秒、15 秒照射のもの 3 日後測定で硬度は 82 ~ 86 であり、上記条件での 10 秒照射硬化は合格である。

3) 硬度

温度 硬度

標準硬化条件で硬化したものを 24 時間放置後、硬化物を各温度に 60 分放置安定後直ちに硬度を測定

表 - 7

温 度	硬 度 (ショア - D)
50	74 ~ 78
80	66 ~ 72
100	40 ~ 42

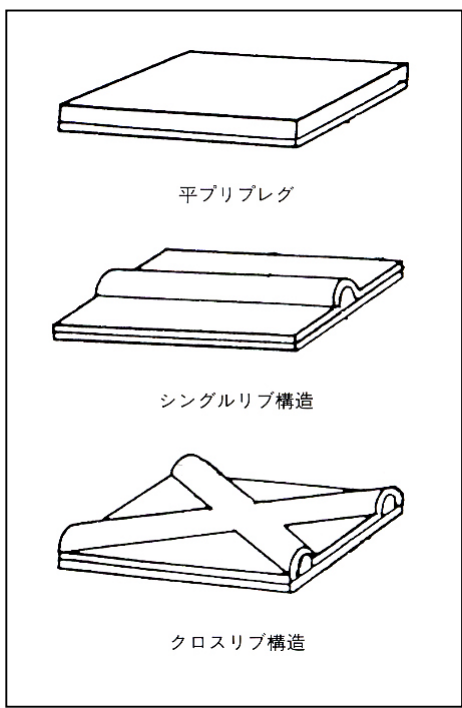
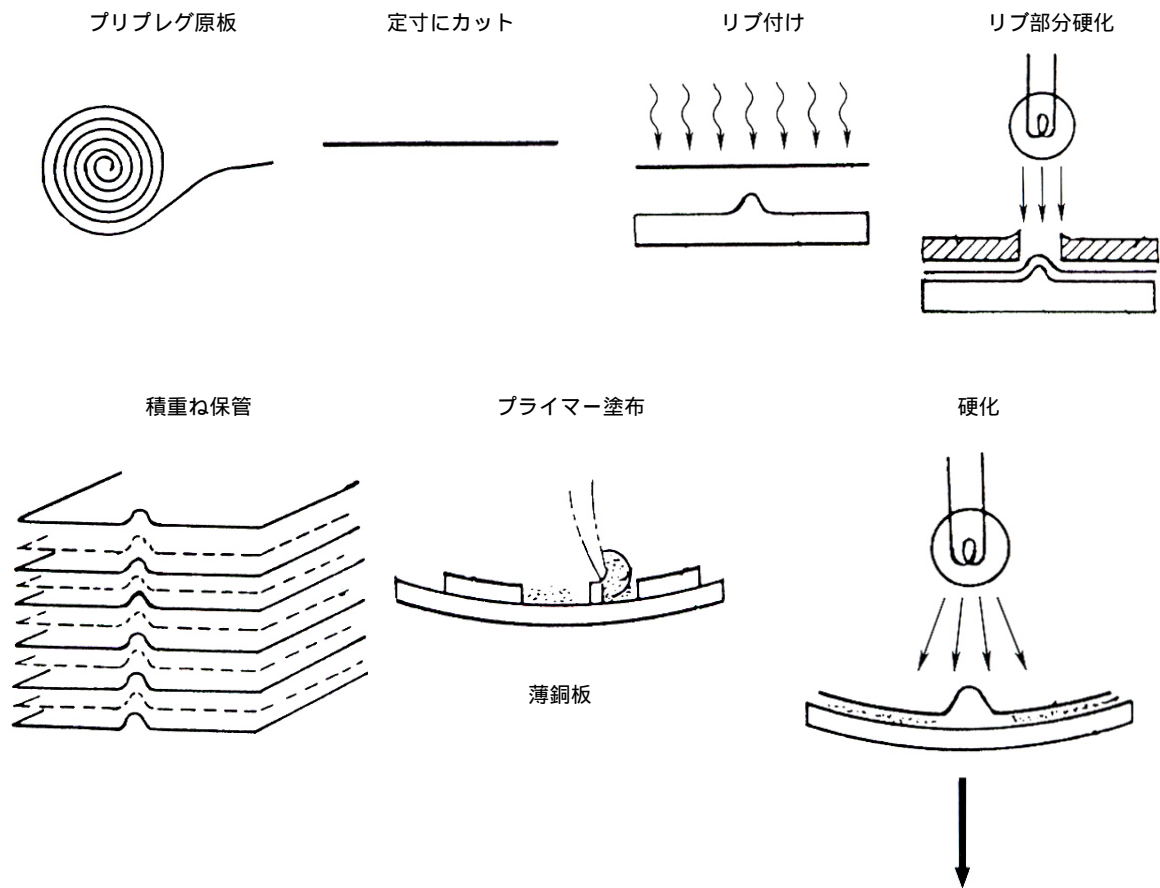


図 - 5 SINX (シンクス) プリプレグによる
薄銅板への剛性付与方法

表 - 8

試料	厚さ (mm)	重さ (g)	曲げ剛性 (kg・mm ²)
鋼板のみ	0.3	19	4,000
+ 平プリプレグ	1.3	22	20,400
+ シングルリップ	1.3	23	75,900
+ クロスリップ	1.3	24	93,000
鋼板のみ	0.38	24	8,100

チョップドストランドマットプリプレグ 1.0mm
 40mW/cm² × 30 秒、リップ R3 より
 冷間圧延鋼板 JIS G3141、150 × 50 × 0.3mmt

プリプレグ原板

ガラスクロスを SINX の原液にディッピング（浸漬）し
て含浸させる。その後、離型紙を貼付して光のあたらない
ように保管しておく。

寸法にカット

使用する時に、保管場所からプリプレグ原板をとりだし、
一定の寸法に裁断する。

リブ付け

母型の上に寸法カットされたプリプレグを置き、ドライ
ヤーで温風を送り、形を整える。

リブ部分硬化（1次硬化物）

リブ部分をのぞき、全面をマスキングする。その後紫外
線をあててリブ部分を硬化させる。

積重ね保管

で作成したプリプレグを保管する。

プライマー塗布

薄鋼板の上に SINX プライマーを塗布し、 で作成した
リブ付きプリプレグを貼り合わせる。

硬化（2次硬化物）

全体に紫外線を照射し、プリプレグの接着および硬化を
させる。

表 - 8 からわかるように薄鋼板のみの曲げ剛性に比較して
SINX プリプレグを使用した場合は、その値が約 5 倍から 20
倍にアップしている。もちろん、その値はリブの形状に寄因
している。

以上から SINX プリプレグは、現在いろいろな市場で軽量
化が進む中、そのデント（剛性）付与ということにひとつの
方向性を与えている。

5 . UV 硬化型カチオン重合系エポキシレジン今後の展望と課題

エポキシ樹脂接着剤は一般にエポキシ樹脂および硬化剤の
2 成分の液状またはペースト状で供給され、2 つの成分を混
合して接着層を形成した後、室温に保つか、あるいは加熱に
より硬化する 2 成分型と、あらかじめ潜在性硬化剤を混合し
た形で供給され、ユーザーでの混合作業を省いてすぐ使用で
きるペースト状の 1 成分型接着剤とがある。

SINX は大きな意味では潜在性硬化剤を含んだタイプにな
る。そのカチオン触媒硬化システムがその反応性を評価され
て、より性能を発揮するには新しいタイプのエポキシ樹脂、
あるいはシステムの可能性の研究も大きなポイントになるで
あろう。

おわりに

SINX は、開発されて間もない商品であり、本誌ではその
一端を紹介したにすぎないので、今後の可能性は、大きいと
考えております。

また近い将来、SINX の応用編をだしたいと思っています。

株式会社スリーボンド研究所

機能材料研究部 松山 隆夫

