

# UV硬化樹脂の反り返りが小さくなる条件について

班員 酒井 煌太、谷口 瑛音、田村 芹奈  
担当教諭 寺尾 知晃

キーワード：UV硬化樹脂、温度、ラジカル重合

UV hardening resin hardens when irradiate sunlight or UV light, but works made with it tended to warp. To reduce this warping, the effects of the temperature, the humidity, and the oxygen concentration were investigated. The results showed that lower temperature significantly reduced warping, while humidity and oxygen concentration levels had no significant effect.

## 1 はじめに

近年、UV硬化樹脂は、紫外線を照射することで短時間で硬化する特性を有する材料として、工業分野のみならず、工芸・造形分野や教育現場においても広く利用されている。UV硬化樹脂は加熱を必要とせず、常温付近で硬化が可能であること、硬化速度が速く作業性に優れることから、装飾品や模型、試作品の作成など、多様な用途で用いられている。一方で、UV硬化樹脂を用いた造形物は、硬化後に形状の変形や反り返りが生じる場合がある(図1)。UV硬化樹脂を用いた造形物における反り返りは、作品の外観や寸法精度を損なうだけでなく、意図したデザインや機能が十分に発揮できなくなる要因となる。そのため、硬化条件と反り返りとの関係を明らかにし、反り返りを抑制する手法を確立することは、UV硬化樹脂を用いた作品や製品の品質向上において重要な課題である。

先行研究より、UV硬化樹脂の硬化挙動は、周囲の環境条件に大きく影響されると考えられる(佐藤1981)。例えば、光の波長は、硬化にかかる時間に影響する。本研究では、温度、湿度、酸素濃度の3つの環境要因に着目し、UV硬化樹脂の硬化時に生じる反り返りを小さくする条件について、検討することを目的とした。



図1 UV硬化樹脂の反り返り

## 2 研究内容

### 実験方法：

シリコンの型にUV硬化樹脂を約3 g量り取り、気泡を除去するためにエンボスヒーターを10秒間当てた。次に、樹脂を温度と湿度を設定したインキュベーターの中に入れ、波長HV365 nmのUVライトを照射した。このとき、実験①と実験②では、インキュベーター内の風や水滴の影響を無くすために、型にシャーレを被せた。実験③では、型と酸素濃度計をジップロックの中に入れ、酸素と窒素を注入して酸素濃度を調整した。硬化後、デジタルノギスと、3Dプリンターで作成した治具を用いて治具の間に生じた隙間の幅を測定した(図2)。この値からUV硬化樹脂の元の厚さ2 mmを引いた値を反り返りの大きさとした。

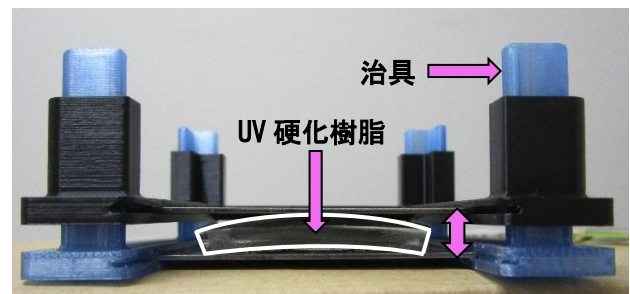


図2 使用した治具と測定の方法

### 〈 実験① 〉

#### 目的：

温度と湿度の変化とUV硬化樹脂の反り返りの関係を調べる。

#### 方法：

温度を30℃、50℃、70℃、湿度を40%、60%、80%と変化させ、合計9点で実験を行った。

結果:

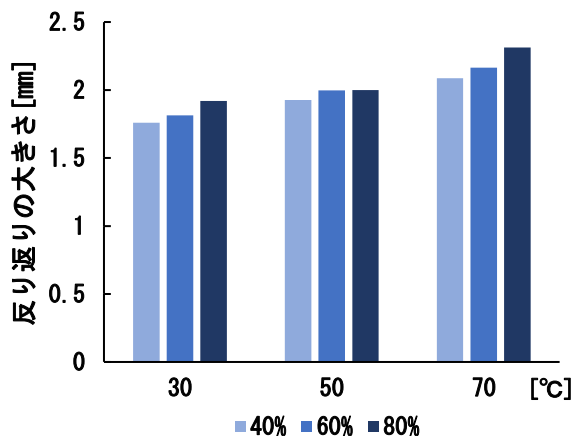


図3 湿度の変化による反り返りの変化

どの温度においても、湿度40%のときの反り返りが最も小さくなった(図3)。

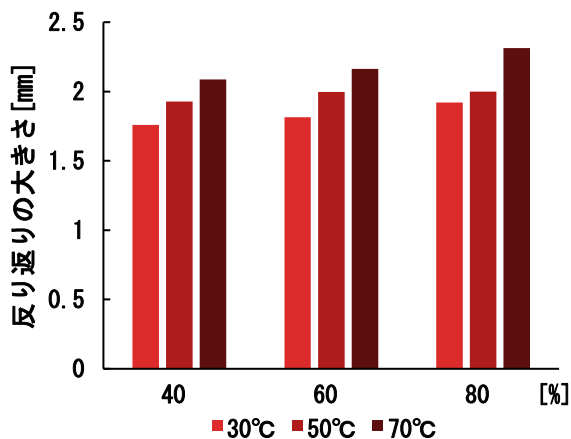


図4 温度の変化による反り返りの変化

どの湿度においても、温度30°Cのときの反り返りが最も小さくなった(図4)。

二元配置分散分析を行った結果、温度の影響が有意であった( $p < 0.05$ )。また、多重比較の結果、30°Cにおける反り返りは、50°Cおよび70°Cにおける反り返りと比較して有意に小さかった( $p < 0.05$ )。一方で、50°Cと70°Cとの間には有意差は見られなかった。

### 〈 実験② 〉

目的:

温度30°Cよりも低温の環境下で、UV硬化樹脂の反り返りは温度30°Cのときより小さくなるか調べる。

方法:

温度を10°C、20°Cと変化させ、湿度はすべて40%とした。

結果:

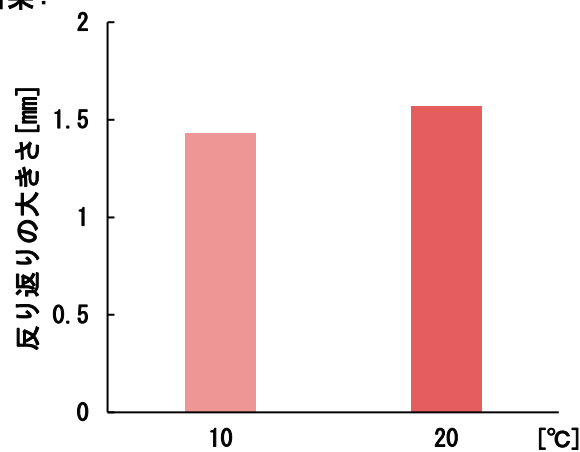


図5 低温の環境下での反り返り

10°Cのときの方が反り返りが小さくなったが(図5)、有意差は見られなかった(ANOVA,  $p > 0.05$ )。

考察:

実験①、実験②を基に、温度が10°C、20°C、30°C、50°C、70°Cにおける湿度40%の結果について、一元配置分散分析を行った。

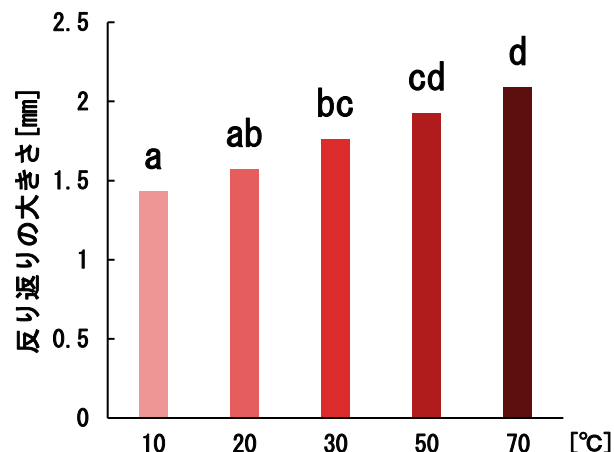


図6 温度条件ごとの反り返りの大きさの平均 [mm] 異なるシンボル間で有意差あり ( $p < 0.05$ )

UV硬化樹脂の反り返りは、低温であるほど小さくなった(図6)。

### ○温度についての考察

本研究で使用したアクリル系UV硬化樹脂は、ラジカル重合が進行することによって硬化する。一般に、化学反応は温度が低くなるほど反応速度が遅くなる。先行研究から、UV硬化樹脂の反り返りには応力が関係していると報告されている(佐藤, 荻谷2019)。応力とは、樹脂の変形に抵抗することで樹脂内部に生じる力であり、UV硬化樹脂の反り返りの原因になる力で

ある。硬化収縮応力と熱応力の2種類が、本実験で発生していると考えられる。硬化収縮応力は、UV硬化樹脂が硬化・収縮するときに発生する応力で、UV硬化樹脂の反り返りの主な原因となる。熱応力は、発熱反応であるラジカル重合が進行する過程で樹脂が膨張しようとするが、型の物理的壁に阻まれることで発生する応力である。これらの応力が樹脂内部に残留することで、反り返りが発生すると考えられる。先行研究より、応力は、硬化初期段階のゲル状態において大きく緩和され、硬化後に樹脂内部に残る残留応力が小さくなる(小栗ら2024)。

ゲル状態は、応力の発生と緩和が同時に起こる状態であるが、緩和が発生と比べて大幅に大きく作用する(佐藤, 荻谷2019)。本実験では、低温の環境下でラジカル重合の反応速度が遅くなるほど、ゲル状態の時間が長くなることで、応力が緩和される時間が長くなり、硬化後に樹脂に残留する応力が小さくなり、反り返りが小さくなったと考えられる(図7)。

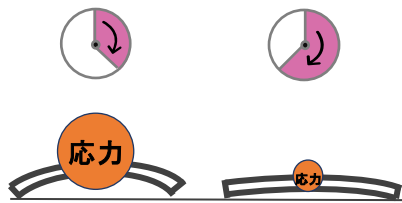


図7 ゲル状態の時間の長さと応力の関係

また、一般的な高分子化学や熱力学の知識より、本実験においても、低温の環境下で熱応力の発生が抑制され、反り返りが小さくなったと考えられる(図8)。

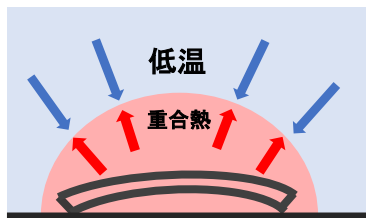


図8 重合熱が冷却されるイメージ

### ○湿度についての考察

今回扱った湿度は相対湿度であり、空気中に含まれる水蒸気量そのもの、つまり絶対湿度を

制御したものではない(図9)。そのため、硬化過程における水分子の影響を十分に变化させることができず、結果として湿度は反り返りに対して影響を及ぼさなかった可能性がある。

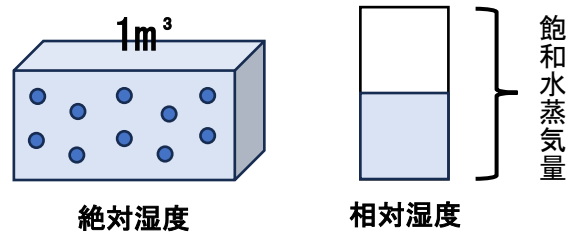


図9 絶対湿度と相対湿度の違い

### 〈 実験③ 〉

#### 目的:

酸素濃度の変化によるUV硬化樹脂の反り返りの変化を調べる。

#### 方法:

温度は30℃、湿度は40%に固定し、酸素濃度を、5%、20%、35%と変化させ実験を行った。

#### 結果:

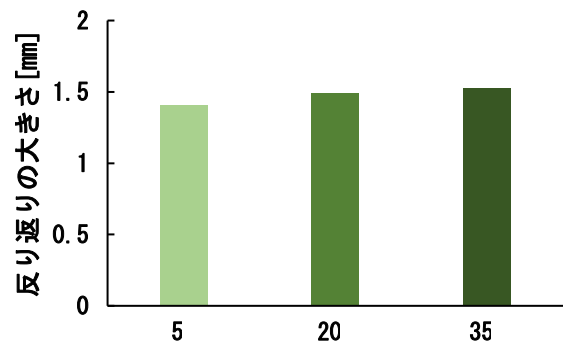


図10 酸素濃度の変化ごとの反り返りの大きさの平均[mm]

酸素濃度が5%のときの反り返りが最も小さかった(図10)が、有意差は見られなかった(ANOVA,  $p > 0.05$ )。

#### 考察:

実験条件間での酸素濃度の変化量が温度・湿度の変化の幅より比較的小さかったため、反り返りに対して有意な影響が見られなかった可能性がある。酸素によるラジカル重合反応の阻害は、酸素と接触しているUV硬化樹脂表面に主に生じることが報告されている(朝田2010)。すなわち、樹脂内部における重合反応は酸素の影響をほとんど受けず、反応速度に大きな変化が生じない。このことから、本研究の条件下では、

酸素濃度の変化が樹脂全体の硬化挙動に及ぼす影響が樹脂の表面のみにはたらいだため、反りに顕著な差が現れなかった可能性がある。

### 3 今後の課題

温度条件に関しては、UV硬化樹脂の硬化過程における温度変化をより詳細に把握する必要がある。放射温度計を用いて、硬化中の樹脂の温度について、時間による変化を測定することを検討している。得られたデータと硬化挙動との関係を解析することで、当該反応における活性化エネルギーを評価し、樹脂が硬化する際に起こる反応がラジカル重合かどうか判断することも可能であると考えられる。硬化環境の温度条件をより正確に評価するため、サーモグラフィを用いてインキュベーター内部の温度分布を可視化し、インキュベーター内の温度のむらの有無を確認することも検討している。今回は反り反りの発生に関与する内部応力の大きさや作用方向等について直接的な評価を行っていない。偏光板を用いた光弾性法により、硬化後の樹脂内部に残留する応力分布を可視化・測定し、反り反り発生機構の理解を深めていきたい。

湿度条件に関しては、本研究では相対湿度を指標として実験を行ったが、反り反りに対する有意な影響は見られなかった。絶対温度に着目し、これを制御した条件で実験を行い、湿度が樹脂の硬化挙動および反り反りに及ぼす影響をより詳細に検討したい。

酸素濃度に関しては、濃度を大きく変化させて実験を行いたい。

### 4 謝辞

金沢工業大学の坂本宗明先生に実験道具の貸与や助言等、多くのお力添えをいただきました。厚く御礼申し上げます。

### 5 参考文献

(1) 沢田秀雄. 重合度の温度依存性について. 高分子化学. 1963, vol. 20, no. 221, p. 561-566

(2) 佐藤雄河, 荻谷義治. 有限要素法を用いた紫外線硬化性接着剤の硬化収縮解析の検討. 計算力学講演会講演論文集. 2019, vol. 32

(3) 小栗巧, 荻谷義治, 山本晃司. 硬化収縮応力シミュレーションによる紫外線硬化接着剤の硬化過程における緩和挙動予測. 2024, vol. 37

(4) 古市浩朗. 紫外線硬化型接着剤の硬化状態と収縮の実験的評価方法. 2021, vol. 87, no. 897, p20-00344

(5) 栗本健二, 中村正明, 藤本和秀, 染宮昭義. エポキシ/アクリル混合系樹脂の硬化反応解析と材料物性. 1989, vol. 46, no. 12, p. 809-818

(6) 佐藤弘三. 高分子材料の劣化に及ぼす充てん剤効果. 1981, vol. 54, no. 8, p490-505

(7) 朝田泰広. ハードコート用紫外線硬化型アクリル樹脂とその応用. 2010. taisei-fc.co.jp/news/pdf/press\_20100614.pdf