

樹脂収縮率応力測定装置EU201を利用した材料開発について

2013.6.13 (株)センテック 中宗憲一

はじめに

前号において熱硬化樹脂の硬化収縮率について配合面からの考え方について説明したが、今号では装置を効率よく運用する事により効率的な材料開発を行う手法について紹介する。樹脂硬化収縮率、応力測定装置 EU201 は熱硬化樹脂、UV硬化樹脂など幅広い樹脂の硬化過程における膨張、収縮、その過程において発現する応力を測定する事が出来る装置である。まず最初にこの装置の仕様について説明し、次にどういう測定が可能かについて順を追って説明する。

1. 装置構成

- * 硬化収縮率測定ユニット
- * 応力測定ユニット
- * サンプル加熱ユニット
- * 温度測定ユニット
- * 循環冷却ユニット
- * 制御ユニット
- * 計測用 P C
- * プログラム温調ユニット
- * チツソパーズユニット

2. 装置寸法

- * 測定部 W450xD400XH900 28kg
- * 制御部 W500xD420xH310 15kg
- * 循環冷却水供給装置 W220xD430xH570 32kg
- * ノート P C W380xD420xH35 2kg

3. 電源容量

- * 制御装置 100V 15A
- * 循環冷却水供給装置 100V 5A

4. 基本仕様

- (1) タッチパネル入力方式
- (2) Excel にてデータ収集
- (3) 温度設定 常温~180°C
- (4) プログラムにより昇温条件設定
- (5) ロードセルにて応力測定
- (6) レーザ変位計にて収縮率測定
- (7) ライトガイドジグ

5. 測定精度について

- (1) 硬化収縮率 繰り返し精度 2 μ m
- (2) 硬化収縮応力 非直進性 ±0.5%R0 以内
繰り返し精度 ±0.5%R0 以内

6. 温度プロファイルについて

この装置の特徴のひとつとしてあげられるのが、温度プロファイルを20パターンまで自由に設定できる事である。この事により、実際の生産における温度状態の再現が可能となり、生産全行程において樹脂に影響を与える温度の再現が可能となる。実際の生産現場においては、樹脂を硬化させる熱は一定の加温条件のみであることはまれであり、生産全行程において色々な温度条件が加わり、それが



図1. 全体図

樹脂の膨張、収縮を引き起こす。そして製品品質に大きな影響を与える。この装置はその条件を再現する事ができるというのも大きな特徴である。

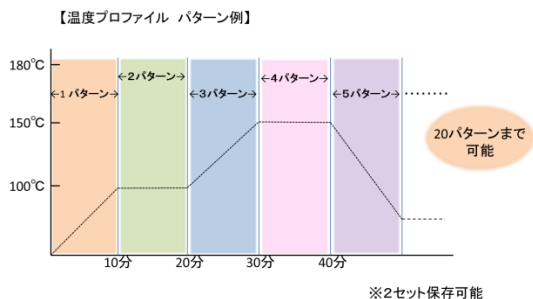


図2. 温度プロファイル

7. 測定方法

基本的な測定方法は以下の通りである。

- (1) スライドガラスを被着体として、厚み1mmのテフロンリングをダム代わりにガラスの上に置く。
- (2) その中に樹脂を注入する。注入量は内径10φ、厚み1mmの中に滴下するので0.08ccとなる。テフロンリングとスライドガラスを接着する事により低粘度、1cps~数万cpsのものまで測定が可能である。
- (3) 測定する被検体を測定台の上に設置する。
- (4) タッチパネルにて硬化条件の設定を行う。
- (5) 測定スタート
- (6) 測定終了後、Excelにてデータ、グラフ表示を行う。

図3. 収縮率測定

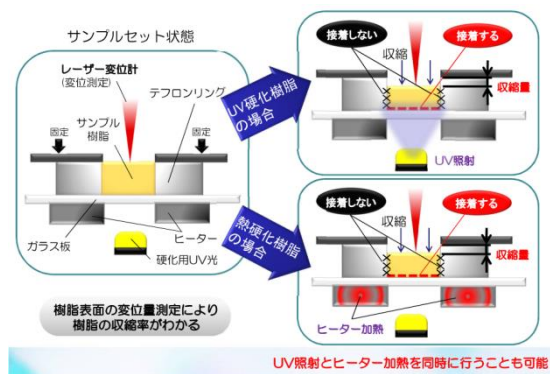
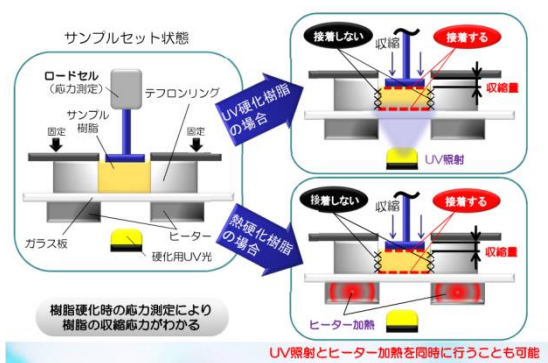


図4. 応力測定

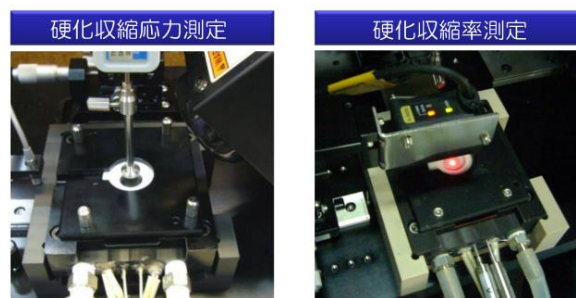


図5. 測定部



図6. タッチパネル

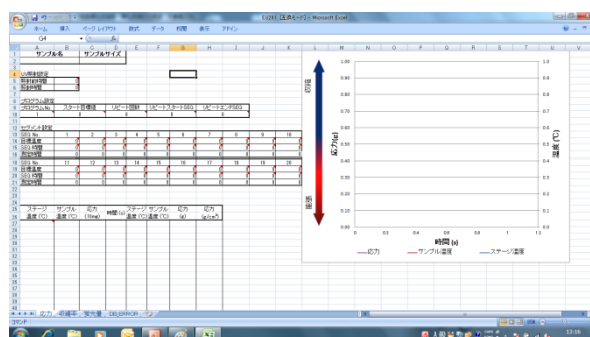


図7. Excel表示

8. データ解析

この装置を使って温度プロファイルを設定する事により色々な情報を得る事ができる。熱硬化樹脂は加熱による温度上昇により液相状態で熱膨張し、硬化反応により樹脂の2次元的架橋が始まり、体積収縮を伴いながら、2次元的架橋の終点であるゲル化点に到達する。ここでエポキシ樹脂は液体から固体へと変化し、次に3次元的架橋に移行し硬化終点に達する。さらに冷却工程を経て室温に戻る。この過程で、固体化するゲル化点の体積と冷却後の体積との差が硬化内部ひずみとなる。まずエポキシ樹脂硬化のモデル図を下記、図8に記す。常温の液状状態Aを加熱して硬化温度Bで反応させ、その反応が終結する点をCとする。試料はこの点から放冷されて、D、すなわちこの硬化系のガラス転移温度 T_g に達した後、室温Eに達してこのサイクルは完結する。このモデル図図面で硬化反応による収縮はB-C間で起こり、硬化後の冷却による収縮は、C-D-Eで示される。ただしDはこの系の T_g に相当するので、ガラス状領域($< T_g$)における収縮はD-E間に相当し、ゴム状領域($> T_g$)における収縮は、C-D間で起こる事となる。さらに説明のために、A-E間の収縮を全収縮、B-E間の収縮を最大収縮と呼ぶことにする。通常の熱硬化エポキシ樹脂の収縮率はこのA-E間を測定する事となる

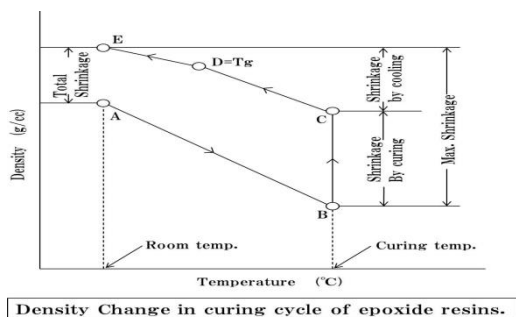


図8 エポキシ樹脂熱硬化モデル図

エポキシ樹脂は様々な硬化剤と組み合わせる事により種々の特性を発揮する。

例えば常温で硬化させる場合、多くは脂肪族アミンを用いる。また熱硬化させ熱変形温度を高くさせるために芳香族アミンや変性アミンを用いるなど。実際に測定した場合はどういふグラフになるのか。下記に一例を記す。

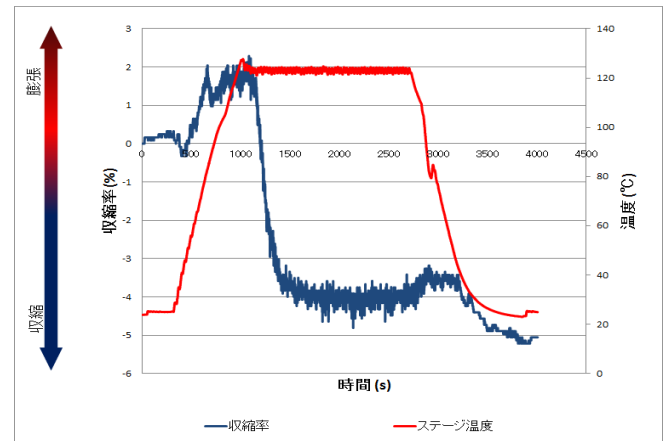
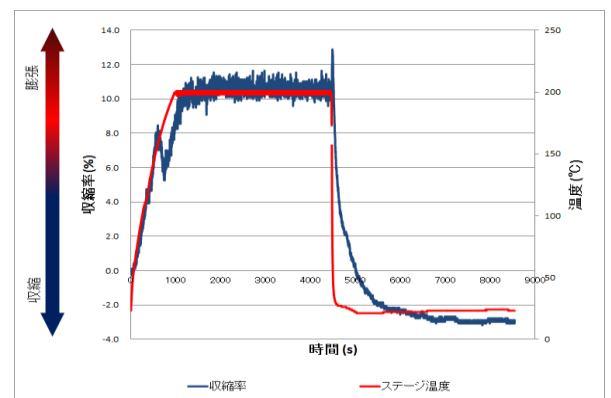


図9 熱硬化エポキシ樹脂硬化収縮測定例1

上記 図9は、15分で常温から130°Cに昇温させ30分保持後、15分かけて常温まで冷却するプログラムにて測定した熱硬化エポキシ樹脂の硬化収縮率測定例である。昇温に伴い、液状樹脂の熱膨張が始まり、反応温度に達すると急激に硬化反応に伴う硬化収縮が始まる様子が観察できる。これは反応モデル図とも合致する判りやすい典型的なデータである。



☒

10 熱硬化エポキシ樹脂硬化収縮測定例2

図 10 は常温から 200℃までいきなり昇温し 50 分キープ後、急速冷却し常温に戻したバインダが 90%以上含まれているバインダ過多の熱硬化エポキシ樹脂の測定結果である。昇温とともに液体樹脂は膨張をはじめ、急速冷却とともに固体状になり最終 2%程度の収縮率になった例である。通常であれば、200℃に昇温しある時間を経ると反応が始まるので液相状態から 2 次元的架橋反応時点で収縮に転じるのであるが、この場合、バインダの膨張の割合が硬化収縮の割合を大きく下回るために、冷却時まで収縮行動が起こらない。製品上、安定な挙動といえる。これは、有機、無機の各種充填剤による硬化収縮率の違いを検討するのに、この装置が非常に適している例である。

また山岡氏（関西大学）らの論文によると、硬化収縮や内部応力を低下させるには、硬化剤の官能基間の分子鎖を長くして橋かけ密度を下げ、ガラス転移点を下げる事が必要との推論をされているが、この装置を用いれば、そういうデータを実地で測定できる。これは樹脂の開発者にとって、非常に有効な手段となりうる。つぎに応力測定の実例について述べる

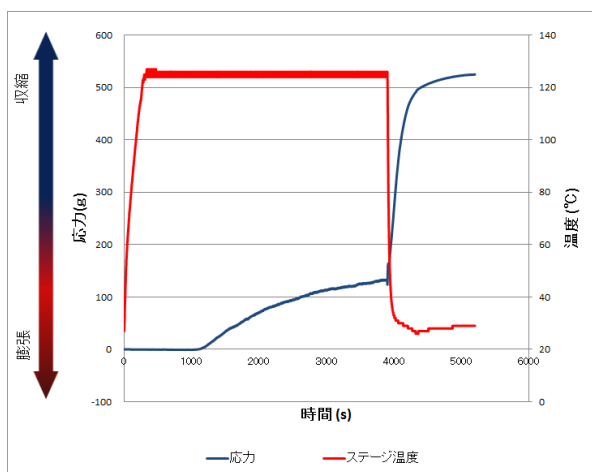


図 11 熱硬化エポキシ樹脂硬化収縮応力例 1

上記図 11 は、常温から 200℃に昇温し 30 分保持後、常温に急速冷却した時の応力発生過程を測定した例である。液状状態から硬化が始まる

と応力が徐々に発生し始め、200℃から急速冷却とともに収縮応力は最大となる。

これは液相状態から 2 次元的架橋、3 次元的架橋と進むにつれ、収縮率が大きくなり、3 次元的架橋により収縮応力の発現が最大となる様子がはっきりと確認できる。

まとめ

近年、炭素複合材料をはじめとする超高機能複合材料は、最新型航空機やロケットなどにも使用されている。これらは炭素繊維とポリマー樹脂の練りこみ、超高強度かつ軽量、高温のエネルギー放射にも耐えられるように設計されている。また昨今、高機能樹脂の開発によりハイブリッド接着剤、2 段階反応、複合型接着剤の出現により、複雑な反応系に起因する収縮率、応力の履歴把握がより一層必要になってきている。接着剤樹脂の収縮率、応力傾向をつかむ事は、製造過程での製品品質そのものであるからに他ならない。樹脂の収縮率、応力を測定する方法は今まで、密度法、ディラトメータによる測定が知られている。また応力測定はバイメタルや歪ゲージを利用し測定する方法がある。しかしながらこれらの手法は、簡単には測定できず、技術的に困難であった。

今回、ご紹介した EU 201 は誰でも簡単に複雑な技能は必要としない装置であり、今後の樹脂開発のツールとして有用であり、利用が進む事を期待する。

参考文献

1. エポキシ樹脂の硬化収縮と内部応力 「材料」
S55 9月 関西大学 山岡一三
2. エポキシ樹脂注型品の硬化プロセス解析技術の
開発 デンソーテクニカルレビューvo14. No. 1
1999
3. スリーボンドテクニカルニュース 平成2年12
月20日発行