



(株)センテック, 松尾産業(株)

## 樹脂硬化収縮率応力測定装置「EU201」

### 1. はじめに

最近、電気、電子デバイス製品には、多様な接着剤が製品の軽薄、短小、微細化に伴い、部材固定用として使用されている。特にUV硬化樹脂は、硬化炉も必要とせず、部材に熱ダメージを与えることがないため、多用されているのが現状である。しかしながら、現在一番使用量が多いエポキシ樹脂は化学的、物理的、電気特性に優れ、塗料、電気絶縁塗料、土木建築、接着剤などの用途に広く用いられている有用な材料である。このエポキシ樹脂は、2液混合の常温硬化型、潜在性触媒（光、熱により硬化する）1液型の2種類に分かれる。エポキシ樹脂の通常の硬化収縮率は数%～10%未満であるが、収縮率を抑えるために充填剤を添加するのが通常である。しかしながら、充填剤の種類、添加量により接着材の強度、靱性等に影響を与えるため、きめ細かな調整が必要になる。またエポキシ樹脂は硬化収縮のためかなりの内部応力を生じる。これは亀裂、その他の欠陥の原因となる。したがって樹脂の硬化収縮率、収縮応力を正確に測定することは樹脂性能を把握し、より高性能エポキシ接着剤の開発スピードを速めることになる。今回は樹脂硬化収縮率、収縮応力を熱硬化エポキシ樹脂にスポットをあて紹介する。

### 2. 熱硬化樹脂の収縮率測定におけるポイント

現在リリースしている樹脂硬化収縮率、収縮応力測定装置は、当初UV硬化樹脂をターゲットに開発したものであるが、市場から熱硬化樹脂への応用展開を望む声が多くなり改良を重ね、熱硬化樹脂測定が可能となるまで進化してきた。熱硬化樹脂の場合、80℃～180℃程度まで加熱し硬化させることが多い。その場合、課題となるのが熱によるベースの膨張、センサーの感度のシフト等さまざまな精度上の課題が生じた。それを1つ1つ解決してきたのが現在のEU201である。まず測定材料の硬化収縮率変位をレーザーにより測定するのであるが、ベースラインも別のセンサーにて同時に測定し、その差分をデータとして取得する。それと同時に測定ベース自体もサンプル加熱時に膨張しないように、定温水冷により、常に均一温度が保てるように改造した。またレーザーも常に定温が保てるシステムにした。また測定ベース、サンプル台、固定用ネジ等、数多くの変更、改良を重ね、測定精度に影響を及ぼす因子を丁寧

に取り除くことにより、高性能な熱硬化樹脂の硬化収縮率、収縮応力測定が可能となった。

また以前からの機能であるが熱プロファイルを自由に変えることができ（常温～180℃）、その状態における収縮率、および硬化応力を連続測定することが出来る。これは温度を上げることのみならず下げることがプログラム可能である。同時にその時の樹脂の表面温度も連続的に測定することが可能である。

基本スペックは以下の通りである。

- ・反応前、反応途中、反応後の連続的収縮率、膨張率の測定が可能
- ・連続的樹脂表面温度測定が可能
- ・少量（0.1cc）程度で測定可能
- ・UV照射、加熱両方可
- ・プログラムによりUV照射、加熱を組み合わせた設定が可能
- ・特殊測定技術を有することなく測定可能

### ■装置概要

すべてのオプションを加えた装置は下記のユニットから構成されるが、販売は基本ユニットにそれぞれお客様が必要とするユニットを追加していただくことにしている。また各ユニットはあとから追加購入していただくことも可能であり、購買し易い構成にしている。

- ・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
- ・照射ユニット
- ・温度測定ユニット
- ・循環冷却ユニット
- ・タッチパネル制御装置
- ・ノートPC

### 3. 熱硬化樹脂の収縮モデル

まずエポキシ樹脂硬化のモデル図を図2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<sub>g</sub>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

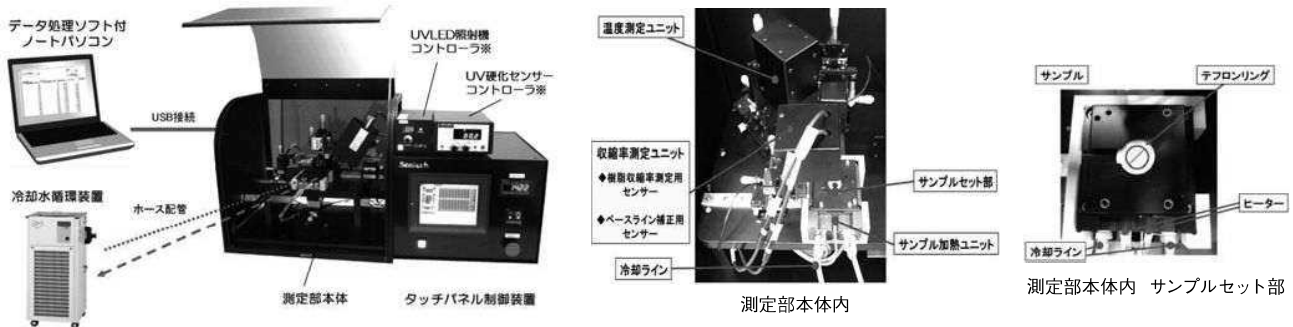


図1 装置全体

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Tgに相当するから、ガラス状領域 (< Tg) における収縮はD-E間に相当し、ゴム状領域 (> Tg) における収縮は、C-D間で起こることとなる。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間を測定することとなる。関西大学、山岡氏らの置換密度測定例ではEtylenediamineの場合、Total shrinkage A-Eが5.1% Max shrinkage B-Eが10.5%となっている。Tetramethylenediamineでは、Total shrinkage A-Eが4.8% Max shrinkage B-Eが10.1%となっている。

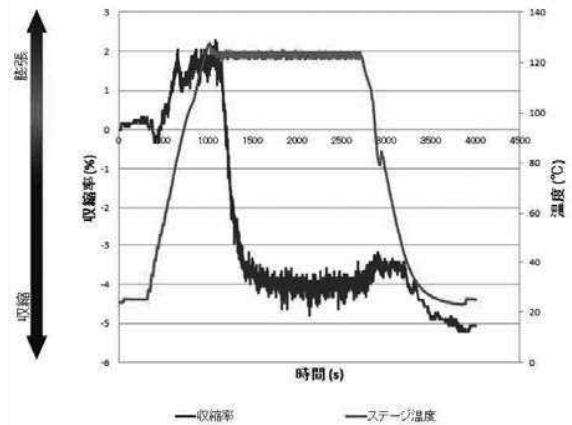


図3 エポキシ硬化収縮率測定例 その1

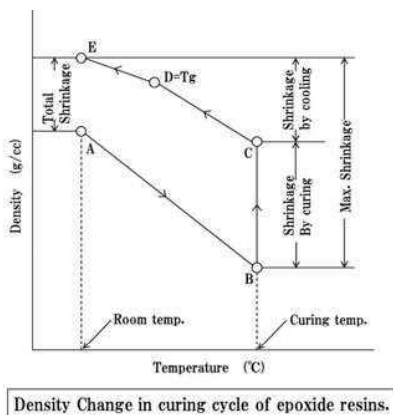


図2 硬化収縮モデル

#### 4. 熱硬化樹脂の硬化収縮率測定例

##### (1) 熱硬化樹脂、硬化収縮例 その1

図3は、15分で常温から130℃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、液状樹脂の膨張が始まり、反応温度に達すると急激に収縮が始まる様子が観察できる。また130℃保持後、冷却に入る時点でTgを示し冷却終了後、最大収縮を示している。これは収縮モデルに合致する例でもある。

##### (2) 熱硬化樹脂、硬化収縮例 その2

図4は 常温から200℃までいっきに昇温し、50分キープ後、急速冷却し常温に戻したバイнда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。

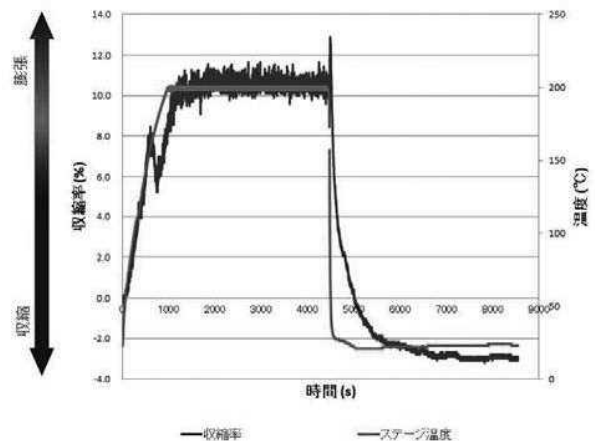


図4 エポキシ硬化収縮率測定例 その2

(3) 熱硬化樹脂 硬化収縮例 その3

図5は、二段階反応のエポキシ樹脂の硬化収縮測定例である。1次反応では100℃ 30分にて昇温キープし次に200℃ 60分キープ後急速冷却した例である。1次昇温にて膨張し収縮が時間とともに始まる。2次反応にて、新たな膨張が見られ、急速冷却とともに固化し収縮する。最終的には3%弱の収縮率となっている。

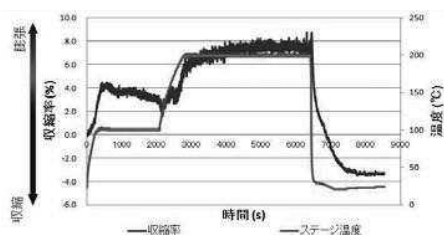


図5 エポキシ硬化収縮率測定例 その3

5. 熱硬化樹脂の硬化収縮応力測定例

(1) 熱硬化樹脂硬化収縮応力測定例 その4

図6は、常温から200℃に昇温し30分キープし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、前項図4で収縮率が最大となるのと同時に、収縮応力は最大となる。

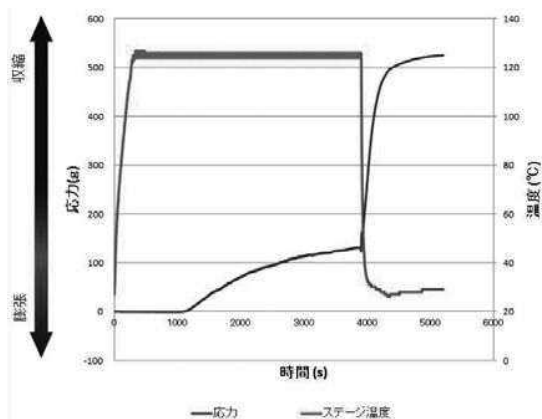


図6 エポキシ硬化樹脂硬化収縮応力測定例 その4

(2) 熱硬化樹脂硬化収縮応力測定例 その5

図7は常温から100℃に昇温し30分保持後200℃60分保持した応力発現状態を示した図である。この場合100℃で保持後、200℃に昇温した時に応力がマイナスに働いている（膨張している）のが見て取れる。そののち、急速冷却とともに応力の発現が急こう配で起こっている。実際、被着材料との接着を考えると急速な強度発現による界面剥離なども想像できる状態である。また急な応力発現は被着体との接着ひずみ等も引き起こす因子ともなりうる。

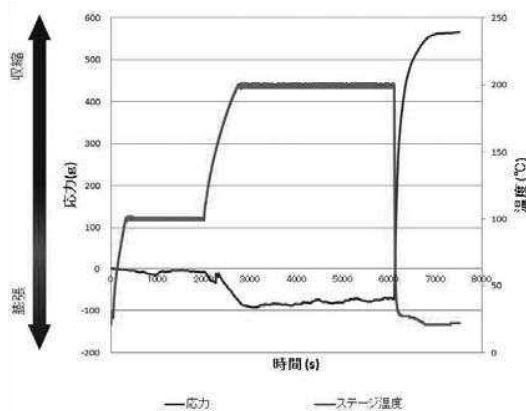


図7 エポキシ硬化樹脂硬化収縮応力測定例 その5

6. まとめ

熱硬化樹脂の硬化収縮率、硬化収縮応力の測定は、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、応力傾向をつかむことは、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。今回、報告した熱硬化樹脂も、今後、より反応性、生産性の向上を考えるに潜在性触媒を用い、反応トリガーをピンポイントでスタートさせることによりコストダウン、高品質な生産が可能となると想像する。この装置が一助となると確信する。

・参考文献

- 1) 材料 29 (323), 849-854, 1980-08-15  
社団法人 日本材料学会
- 2) 高分子合成化学 遠藤剛・三田文雄 著

■お問い合わせ先

松尾産業株式会社 リーセントテクノディビジョン  
東京支店  
〒222-0033 横浜市港北区新横浜 2-3-8 KDX 新横浜ビル 7F  
TEL 045-471-3963 FAX 045-471-4950  
大阪本社  
〒541-0053 大阪市中央区本町 3-5-7 御堂筋本町ビル 5F  
TEL 06-6261-1225 FAX 06-6261-1102  
E-mail test-coater@matsuo-sangyo.co.jp  
URL <http://www.matsuo-sangyo.co.jp>

株式会社センテック

〒573-0164 大阪府枚方市長尾谷町 1-32-1  
TEL 072-836-0031 FAX 072-836-0033  
URL <http://www.sentech.jp/>



高分子関連  
技術情報誌

# Polyfile

Information of Polymer Technology

ポリファイル

Vol.49 No.584  
2012

10

特集

## 高性能材料の開発を 支える分析・評価技術

〈特集寄稿文〉

ゴム材料の分析を考える

フィラー充填ゴムの放射光X線を用いた時空間構造解析

和周波発生分光による界面の分析評価・解析

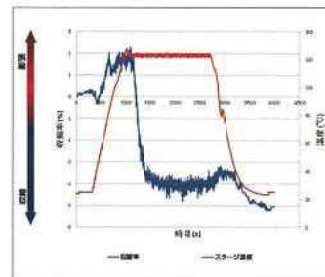
PE-RS により評価した全国公設試の促進耐候試験機の現状

〈注目の材料・技術〉

リチウムイオン二次電池製造の素材加工の最適化に向けた  
品質評価手法

〈新連載〉

産業のグローバル化と材料技術者



樹脂硬化収縮率測定装置 (左) とエポキシ硬化収縮率測定例 (右)。加熱、冷却コントロールのプログラム制御等様々な改良により、熱硬化樹脂の硬化収縮率、収縮応力の連続測定を可能としている。(画像提供: 松尾産業)

ポリファイル

検索

<http://www.taiseisha.co.jp/publication/index.html>