

# 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（熱硬化樹脂）

## はじめに

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、次にどのような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PC
- \* プログラム温調ユニット
- \* チッソパーズユニット

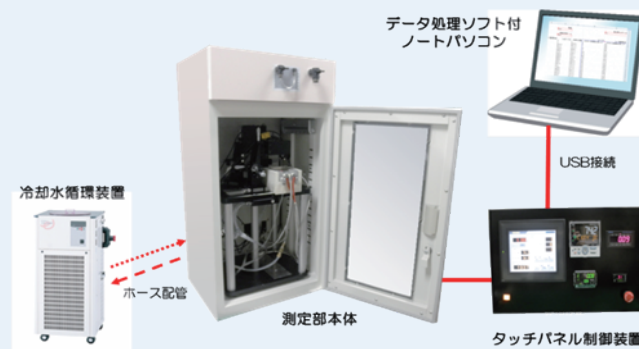


図1. 全体図

## 1. 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PC W380xD420xH35 2kg

## 2. 電源容量

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

## 3. 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℃
- (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

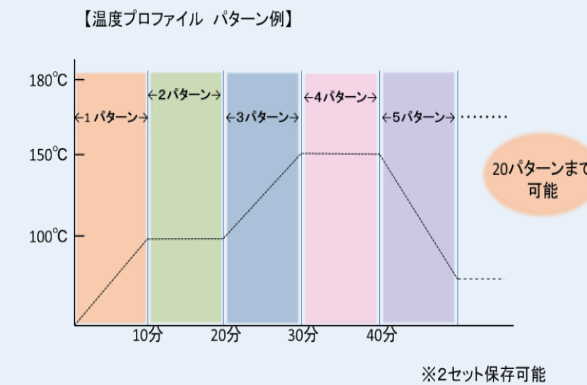
## 4. 測定精度について

- (1) 硬化収縮率 繰り返し精度 2 μm
- (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

## 5. 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

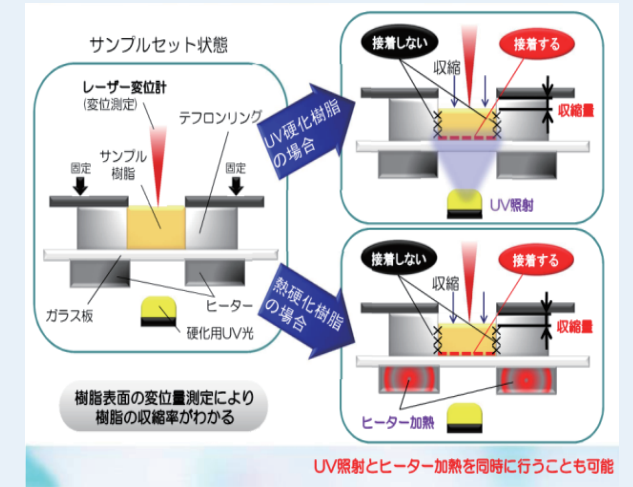
そして製品品質に大きな影響を与える。この装置はその条件を再現する事ができるというのも大きな特徴である。



## 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。

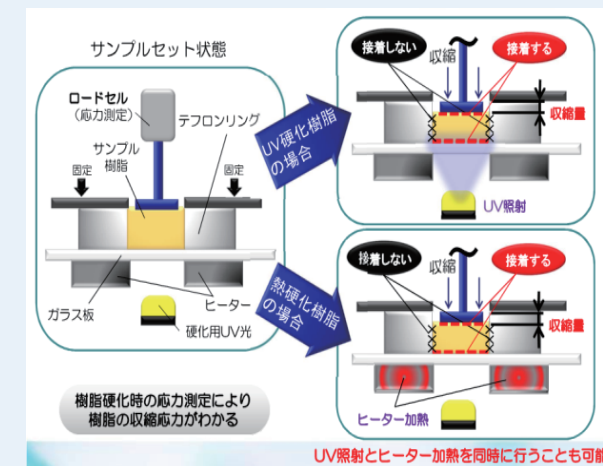
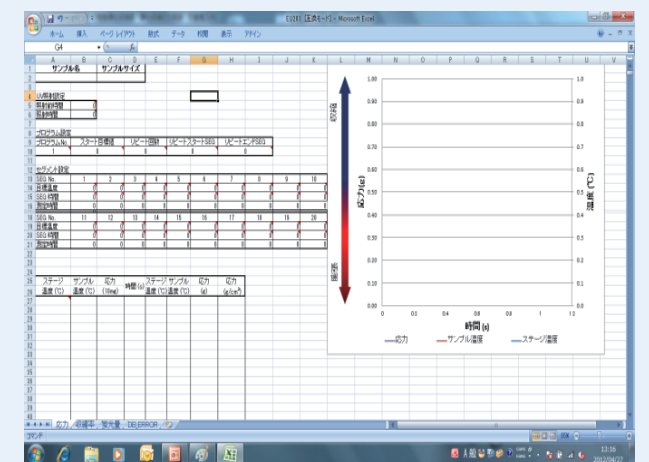


(4) タッチパネルにて硬化条件の設定を行う。



(5) 測定スタート

(6) 測定終了後、エクセルにてデータ、グラフ表示を行う。



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

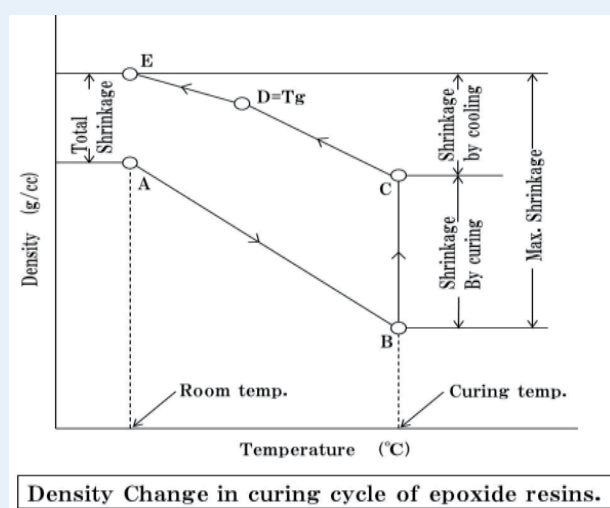
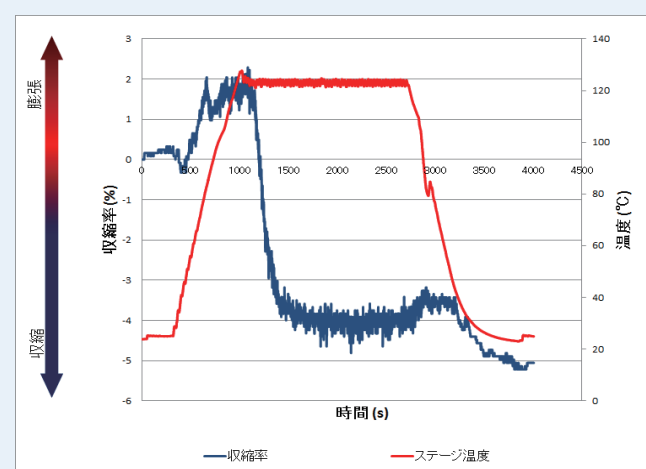


図8 エポキシ樹脂熱硬化モデル図

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のようなグラフになるのか。下記に一例を記す。



上記 図9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。

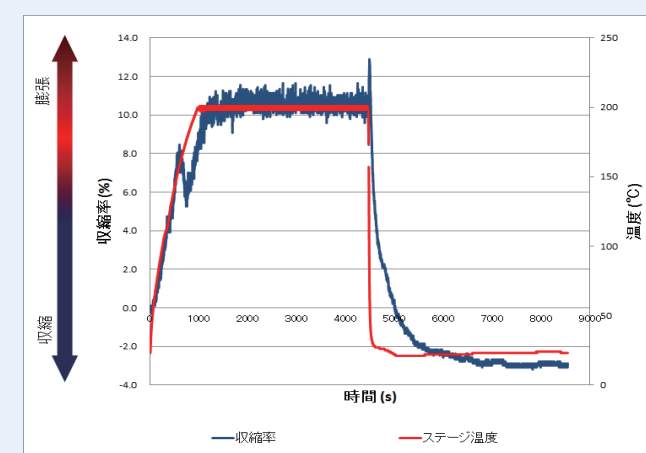


図10は常温から200℃までいっきに昇温し50分キープ後、急速冷却し常温に戻したバインダが90%以上含まれているバインダ過多の熱硬化エポキシ樹脂の測定結果である。昇温とともに液体樹脂は膨張をはじめ、急速冷却とともに固体状になり最終2%程度の収縮率になった例である。通常であれば、200℃に昇温しある時間を経ると反応が始まるので液相状態から2次元的架橋反応時点で収縮に転じるのであるが、この場合、バインダの膨張の割合が硬化収縮の割合を大きく下回るために、冷却時まで収縮行動が起こらない。製品上、安定な挙動といえる。これは、有機、無機の各種充填剤による硬化収縮率の違いを検討するのに、この装置が非常に適し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

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。つぎに応力測定の場合について述べる

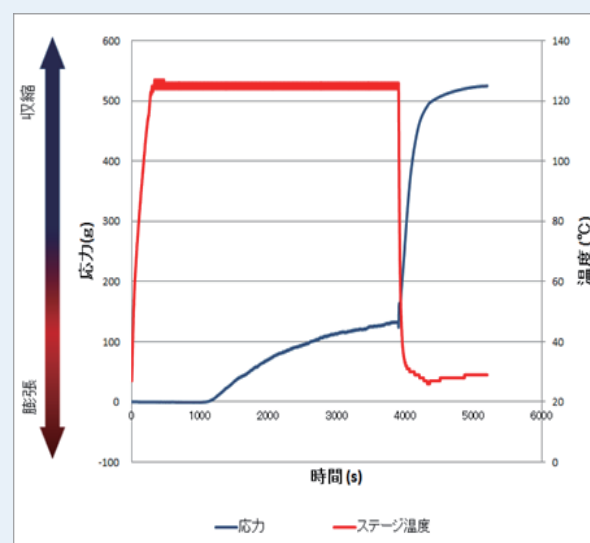


図11 熱硬化エポキシ樹脂硬化収縮応力例1

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を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、高性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EU201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vol.4.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



# 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（UV硬化樹脂）

## はじめに

近年、紫外線硬化樹脂の進歩と共に多種多様な工業製品に紫外線硬化樹脂が利用展開される所であり、環境対策としての脱溶剤化、品質レベルの向上、生産性のスピードアップ等の目的に使用量の拡大が続いている。また紫外線硬化樹脂のみならず、熱硬化樹脂、紫外線硬化と熱硬化を組み合わせたハイブリッド製品等多様な機能的接着剤の展開が続いている。レンズの固定、フレームの固定など、電気、デバイス、自動車関連など使用されていない分野は無いと言っても過言ではない。接着は、単に付いていけば良いと言うものではなく、機能を満足する非常に高いスペックが要求されているのも事実である。国際的競争力を保ち、高品質の製品を供給し続けるには、歩留まりを抑え、製品コストを下げる必要がある。その一環として、微量塗布された樹脂の収縮率、収縮応力、経時での変化を正確に把握する必要がある。しかしながら、今まで粘弾性測定装置、JISに記載されている水上置換法などで測定する手法しかなく、硬化収縮率、収縮応力を実際に即した形で測定できる装置はなかった。そこで今回は、微量樹脂の硬化収縮率、収縮応力を正確に測定する、樹脂硬化収縮率測定装置について紹介する。

## アクロエッジの樹脂硬化収縮率応力測定装置の考え方

当社は【UVLED照射パネル】、及び紫外線硬化樹脂の硬化判定を非接触で行う事ができる【UV硬化セン

サー】の製造販売をしている。その中で顧客から、「現状のJISの測定方法では正確な硬化収縮率の測定が出来ない。またレンズ等電子デバイス製品の性能確認の為に収縮応力の測定も併せ持った装置が出来ないものか」と言う開発依頼があり、生まれたのが【樹脂硬化収縮率測定装置】である。開発の現場でも有用で、かつ品質検査、生産技術の現場での確認等にも幅広く使用できる事を目的に、実製造ラインに即した測定が出来るというコンセプトで設計された装置であるので、UV照射しながらの硬化収縮率、収縮率測定はもとより、熱のプロファイルを自由に変える事ができ(常温～200℃)、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事が可能である。同時に樹脂の表面温度も測定する事が出来るため、DSCのように、Tgの測定が可能となっている。また一度硬化した熱硬化樹脂をTg付近まで加熱すると、柔らかくなり、その事により残留応力の除去ができる(アニール)事があるが、この装置ではその経過を観測する事も可能である。つまり、

- (1) 反応前、反応途中、反応後の連続的測定が可能である事
  - (2) 樹脂表面の温度変化を追える事
  - (3) 少量(0.1cc)程度で測定出来る事
  - (4) UV照射、加熱両方できる事
  - (5) プログラムにより自由にUV照射、加熱を組み合わせた設定が出来る事
  - (6) 簡単に、測定技術をあまり有する事なく測定出来る事
- 上記内容を踏まえ、装置として上市した次第である。

また接着剤の機能として当然ながら接着している事が不可欠であるが、接着不良要因の中で、静止状態において、経時により界面からの剥離が認められる場合がある。これは、材料の内部応力、あるいは、収縮応力が、界面の化学的吸着、アンカー効果より大きく働いた場合に起きる現象である。この装置では、そういった現象も観察することが可能である。

## 3. 製品の特徴

### 1) 装置概要

装置は下記のユニットから構成される。

- (1) 収縮率測定ユニット
- (2) 応力測定ユニット
- (3) サンプル加熱ユニット
- (4) 照射ユニット
- (5) 温度測定ユニット
- (6) 循環冷却ユニット
- (7) タッチパネル制御装置
- (8) ノートPC

サンプル台の下部から各種UV照射が行える構造になっており、測定台は常温～200℃までプログラム加温できる仕様となっている。

### 2) 測定方法

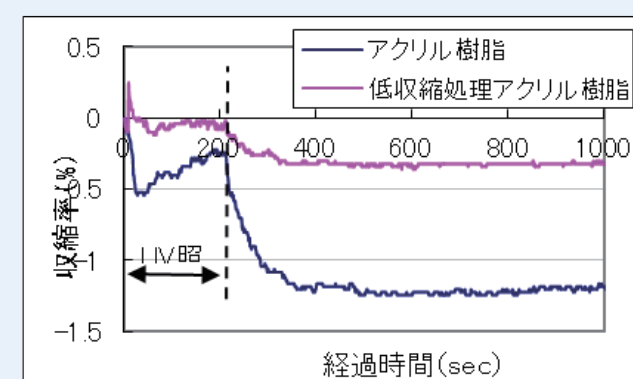
基本的な測定方法は以下の通りである。

- (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(以下は自動にて終了まで測定し続ける)
- (6) 測定取り込みデータは0.1sec～取り込める
- (7) 測定終了後、エクセルにてデータ、グラフ表示を行う

### 4. 測定データ例

(1) 表1は、UV硬化樹脂の中でUV硬化アクリル樹脂と低収縮アクリル樹脂と謳っている製品との比較データである。UV照射後の収縮率の差が明白に見てとれる。



(2) 表2は、UV硬化アクリル樹脂の収縮率を改良したとされる接着剤の性能確認データである。UV照射の後に、3時間加熱し、冷却後の収縮率が、改良品は明確に改良されている事が判る。これは、例えば熱硬化エポキシで収縮率を抑える為に、充填剤の添加量を変えて収縮や内部応力を抑える手法が多用されているが、そういうバインダの添加による収縮、応力の過程も簡単に観察出来る例である。

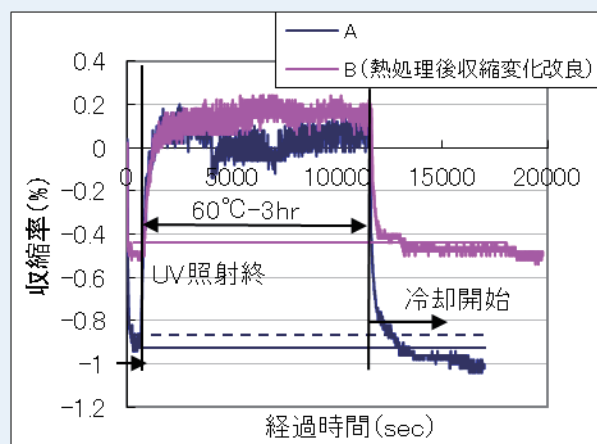


表2 改良樹脂の性能確認

(3) 表3は、熱硬化エポキシ樹脂の収縮率データである。100℃で1時間加熱し、その間の樹脂の膨張、収縮挙動を観察しているが、加熱初期には、樹脂は膨張し、加熱終了時、冷却と共に収縮していく事が判る。この場合、膨張は下部がガラスに接着剤が接着されているが、上部は解放状態なので、初期膨張するという挙動を示している。

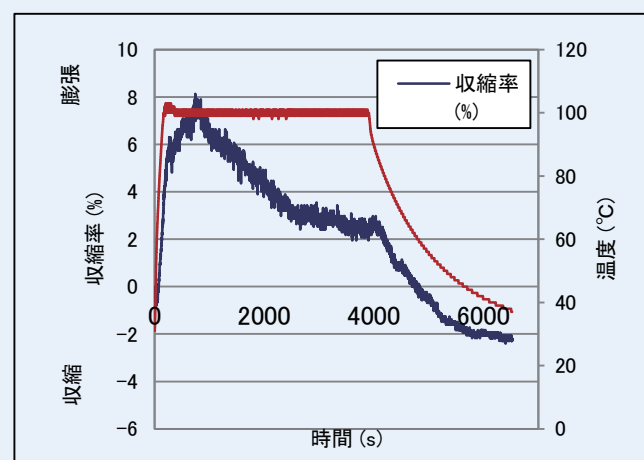


表3 熱硬化エポキシ樹脂の収縮率

(5) 表5は、アクリル系UV硬化樹脂の硬化収縮率データである。UV照射を行っている初期から急激に収縮する材料である事がわかる。また通常、アクリル系のUV硬化樹脂では2~5%程度の収縮率を示すが、この樹脂の場合、バインダを添加せず、樹脂のみの系である事も収縮率の大きさを示している可能性もある。

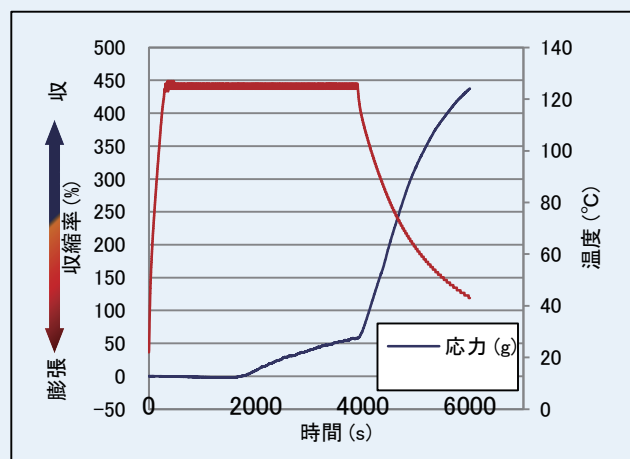


表4 熱硬化エポキシ樹脂の硬化収縮応力

(4) 表4は、熱硬化エポキシ樹脂の硬化収縮応力データである。これも典型的なエポキシ樹脂の硬化応力の例であるが、130℃で1時間加熱しその過程での応力の発現を見ている。エポキシ樹脂の応力の発現は加熱が終了するとともに大きくカーブを描いて増大していく過程が見て取れる。

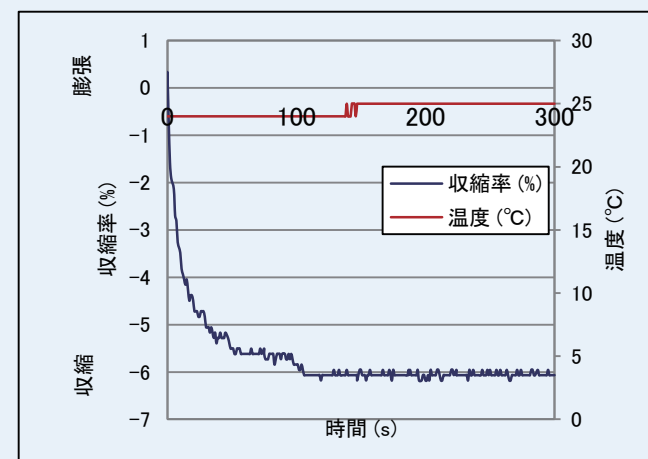


表5 アクリル系UV硬化樹脂の硬化収縮率

### 5. まとめ

近年、接着剤が使用される場面は高度な信頼性、多品種少量生産等、高機能性製品に使用される事が多く、性能を発現させるための研究現場、生産技術での有用な活用が期待される装置である。

## ■受託測定をお試しください

サンプルをお預かりし、測定データのご報告。初めてのお客様や、装置ご購入の予定がない方もお気軽にお問い合わせください。

## ■ご依頼の流れ

- お問い合わせ**

アクロエッジのホームページにある『受託測定簡単見積り依頼フォーム』より、まずはお気軽にお問い合わせください。ご相談、見積依頼など何でも承ります。必要に応じて営業担当者から内容の確認のご連絡をさせていただきます。
- アクロエッジより回答**

ご依頼の内容に基づいて、納期・料金などをお見積りいたします。
- ご発注**

お見積書に承諾いただいた場合はアクロエッジにご一報ください。正式測定依頼書を送付いたしますので、ご記入をお願いいたします。また、ご発注書のご用意をお願いいたします。(フォームは問わず)
- サンプルの送付**

お客様のサンプルを測定スケジュールに合わせてお送りください。ご送付時、保管方法をご指定ください(冷凍 of 冷蔵 of 常温)。
- 測定・報告**

測定完了後、報告書を作成して送付いたします。測定データは測定直後に速報としてメールさせていただくことも可能です。報告結果についてはお気軽にお問い合わせください。
- その他(機密保持について)**

受託内容に関して、秘密厳守で対応いたします。ご希望があれば、秘密保持契約を結ばさせていただきます。

その他、なんでもお気軽にお問い合わせください。

☎ 072-836-0031

✉ office@acroedge.co.jp

🌐 www.acroedge.co.jp