

熱機械分析装置(TMA)による高粘性流体の硬化過程評価方法の検討

熱硬化性樹脂やUV硬化性樹脂といった高粘性流体は、現在の産業において、接着剤をはじめとして電子産業や自動車産業等、用途が多岐にわたる重要な材料です。その用途範囲の小型化、薄膜化が進行している昨今、その反り変形や強度などの信頼性確保は必須事項であり、そのため、硬化に伴う体積変化をリアルタイムで評価し、硬化過程で生じる反り変形挙動等の発生機構の解明が望まれております。

従来、高粘性流体の硬化過程の評価は、赤外分光測定や示差走査熱量測定等、様々なものが(表1参照)適用されておりますが、何れの方法も、硬化過程における体積変化を直接的に評価するものではありません。またその解析には硬化反応に関与する官能基や発熱挙動に関する専門的な知識が必要であり、必ずしも簡便な方法とは言えません。

そこで、体積変化を評価するための手法として熱機械分析(Thermal Mechanical Analysis(TMA))に着目しました。これは、固体試料に対し一定の荷重を掛けながらその熱膨張・収縮挙動を評価するものです。このTMAによって高粘性流体の硬化過程における体積変化を直接的に評価できるのではないかと考え、その可能性について検証を行いました。

分析装置	原理	適用の限界
示差走査熱量測定装置(DSC)	反応に伴う発熱過程評価	発熱を伴わないものは適用不可 溶剤の気化等、混在物による影響
フーリエ変換赤外分光測定装置(FT-IR)	反応に伴う官能基濃度の変化	官能基濃度変化を伴わないもの (吸光度変化の小さいものは不適)
動的粘弾性分析装置(DMA、レオメータ)	硬化過程における動的粘弾性変化	装置によっては反応終点が不明な場合あり
熱機械分析装置(TMA)	硬化過程における熱膨張・収縮過程評価(密度変化)	(今回の検証対象)

表1 硬化過程評価に用いられる主な分析手法とその特徴

測定に際しては図1に示したジグを用い、高粘性流体の体積変化に伴う高さの変位をモニタリングしていきます。検証の一例として、図2に等温条件(25℃前後)における高粘性流体(エポキシ系接着剤)の硬化過程における充填高さの変位について示します。アルミナ粉末のみを充填したもの(黒線)と比べると、高粘性流体を塗布したもの(赤線)は変位幅が大きく、変位過程が長時間にわたっていることから、赤線で示された変位は塗布したエポキシ系接着剤の硬化に伴う収縮であると考えられます。これを既存の評価方法である赤外分光測定によるエポキシ基濃度の経時変化(図3の緑線)と比較すると、特に反応初期段階と定常状態に達する時間に挙動の違いが見られ、赤外分光では反応が終了していると思われる時間以降も暫くは収縮が継続していることが判明しました。これは硬化に伴う体積変化が化学反応だけでなく、荷重による変位、硬化反応により生成したポリマー鎖間の分子

間相互作用に伴う収縮等といった、赤外分光測定では評価できない因子が複合的に絡み合っていることを反映したものと考えられます。

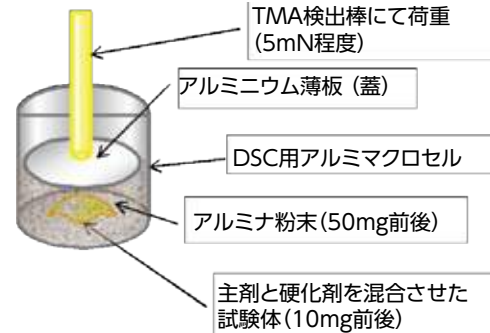


図1 硬化過程評価に用いたTMA用ジグの概要

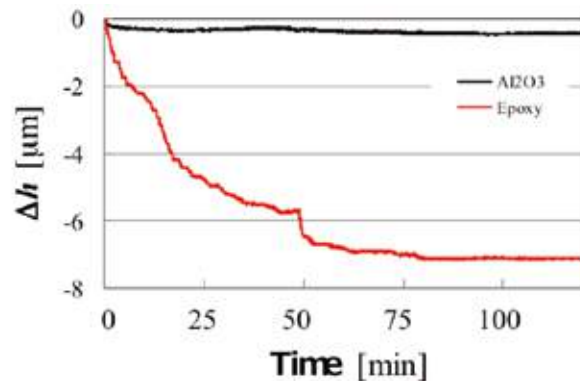


図2 TMAによる接着剤の充填高さの変位(Δh)の経時変化(黒線)アルミナ粉末のみ(赤線)接着剤を充填したもの

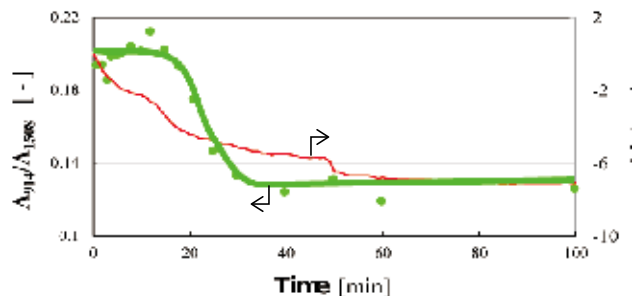


図3 赤外分光分析によるエポキシ基の消失過程(緑)とTMAによる収縮過程の経時変化(赤)の比較

以上の例から、比較的簡便な操作で評価できるTMAによる直接モニタリングは、反応進行度のみの評価にとどまる既存の分析手法を補完する意味でも、硬化過程を評価する上で有効な分析手法の1つになり得るものと考えられます。

※詳細は、当センター発行の技報(京都府中小企業技術センター技報 No.46 2018年 P.14~20)を御参照ください。