

熱・紫外線 (UV) 硬化樹脂における硬化挙動の計測技術

千葉ラボラトリー 瀬尾 亮平

1 はじめに

熱・UV 硬化樹脂は自動車、電気製品、医療機器等、我々の生活の中でいたるところに使用されています。これらの樹脂は硬化反応時に三次元網目構造が形成され、高分子量化します。その際、体積収縮やそれに伴う収縮応力が発生するため、硬化条件次第ではひび割れや反りといった成形不良、接着位置ずれや接着強度の低下等の不具合が起り、製品の歩留まりや信頼性に影響を及ぼす場合があります。従って、熱・UV 硬化樹脂の硬化収縮率や硬化収縮応力を解析して硬化条件を最適化することは、製品の歩留まり改善や信頼性向上につながります。

2 硬化収縮率・硬化収縮応力測定

収縮率連続測定法は 2019 年 2 月に JIS K 6941 として規格化された方法であり、樹脂の硬化前から硬化後までの体積変化率または応力を連続的に測定します。硬化収縮率の測定原理は、硬化前の樹脂をサンプル容器へ一定量入れた後、加熱或いは UV 照射を行い、レーザー変位計で硬化による厚み変化量を測定します。試料表面積は一定であるため、厚み変化量から体積変化量を算出し、硬化収縮率等を解析します。硬化収縮応力は、検出器としてロードセルを用いて樹脂の体積変化に伴い発生する応力を測定します (図 1)。

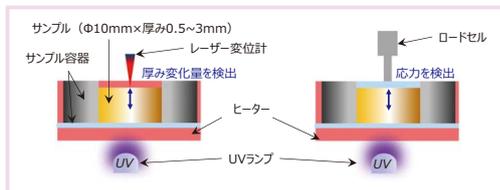


図1 硬化収縮率及び硬化収縮応力測定原理

3 熱硬化樹脂の測定事例

熱硬化エポキシ樹脂接着剤を 130 °C で硬化させた時の硬化収縮率と硬化収縮応力を測定しました (図 2)。得られた結果から各硬化挙動を数値化し (表 1)、材料、硬化条件、製造ロット等で比較することで、製品設計 (シミュレーション等) や製造工程での品質管理に活用できます。

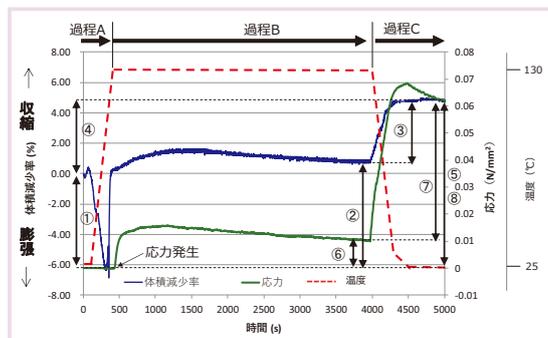


図2 熱硬化樹脂接着剤の硬化収縮率及び硬化収縮応力 (例)

<試料の硬化挙動>

過程A: 加熱による膨張や硬化による収縮が見られるが、応力は発生していない。
過程B: 硬化収縮が緩やかになったところで収縮応力が発生し、その後安定する。
過程C: 冷却収縮に伴い大きな応力が発生する。室温では徐々に応力が緩和する。

4 UV 硬化樹脂の測定事例

UV 硬化エポキシ樹脂接着剤について、UV の照度と照射時間を変化させて測定しました (図 3)。その結果、各条件の硬化収縮率は 4.2 ~ 4.8 % と大きな差は見られませんが、硬化収縮応力は 0.022 ~ 0.058 N/mm² と最大で 2 倍以上の差が見られました (表 2)。このように硬化条件を変えて硬化収縮率や硬化収縮応力を評価することにより、最適な硬化条件を選定することができます。

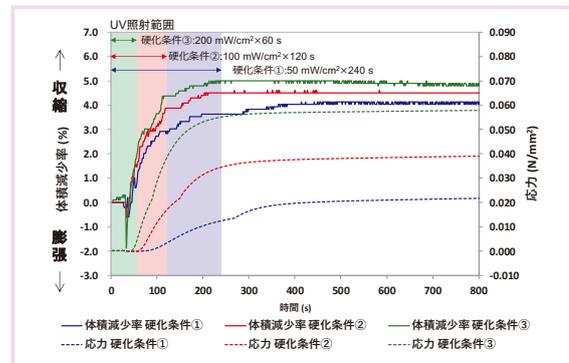


図3 UV硬化樹脂接着剤の硬化収縮率及び硬化収縮応力 (例)

5 おわりに

樹脂の硬化収縮率及び硬化収縮応力測定は、各硬化挙動を数値化でき、かつ全硬化挙動を可視化できるため、硬化樹脂を扱うお客様の製品開発や製造支援に役立つ計測技術です。また、当社では本技術以外にも様々な方法で硬化度や硬化挙動を評価することができます (表 3)。単一方法の結果では不明確な硬化挙動も複数の方法で得られた結果を総合的に解析することで明確に示すことができます。ご用命の際はお気軽にお問い合わせください。

表1 硬化挙動の数値化 (例)

硬化収縮率解析項目	結果
①硬化前の熱膨張率 (%)	6.4
②硬化反応による収縮率 (%)	7.2
③冷却による収縮率 (%)	3.9
④硬化収縮率 (%)	4.8
⑤最大収縮率 (%)	11.2
硬化収縮応力解析項目	結果
⑥硬化反応による収縮応力 (N/mm ²)	0.010
⑦冷却による収縮応力 (N/mm ²)	0.052
⑧硬化収縮応力 (N/mm ²)	0.062

表2 硬化収縮率と応力の比較 (例)

UV 硬化条件※	硬化収縮率 (%)	硬化収縮応力 (N/mm ²)
硬化条件① 50 mW/cm ² × 240 s	4.2	0.022
硬化条件② 100 mW/cm ² × 120 s	4.5	0.039
硬化条件③ 200 mW/cm ² × 60 s	4.8	0.058

※積算光量 (照度×照射時間) は 12000 mJ/cm² で一定とした。

表3 硬化度及び硬化挙動測定技術 (例)

硬化度及び硬化挙動測定法	測定項目	わかること
樹脂硬化収縮率応力測定	体積, 応力	硬化による体積変化率, 応力変化
示差走査熱量測定	熱流	硬化反応熱や反応率などの硬化度
動的粘弾性測定	粘弾性, 粘度	硬化による粘性や弾性の変化
パルス核磁気共鳴法	分子運動性	硬化による分子運動性の変化



瀬尾 亮平
(せお りょうへい)
千葉ラボラトリー