

Title: エポキシ樹脂の硬化プロセスの測定



Fig-01

pDSCの試料容器は口径16.5mm 3mLのバイアル瓶サイズが基本になって設計されています。したがってバイアル瓶を使うことも可能です。

ただしpDSC II では試料容器サイズが口径12mmになったので使用可能なバイアル瓶サイズが小さくなります。Photo\_1のSY-07サイズになります。

DSCの代表的な応用測定として熱硬化性樹脂の硬化反応があります。

Fig\_01は2液硬化型エポキシ樹脂接着剤で硬化開始時間が90分のタイプの測定例です。測定手順として

- ①室温(20℃)でA,B液を混合し、バイアル瓶に3.372gを充填します。
- ②pDSCを20℃から昇温速度0.8Kminで140℃まで昇温します。
- ③他に昇温速度0.4、0.5、1.0、1.5K/minのデータ測定します。

4個の異なる昇温測定データからAKTS/TKソフトウェアにより、活性化エネルギーを求め、さまざまな温度環境下での硬化プロセスが推定可能です。

詳細は次ページへ

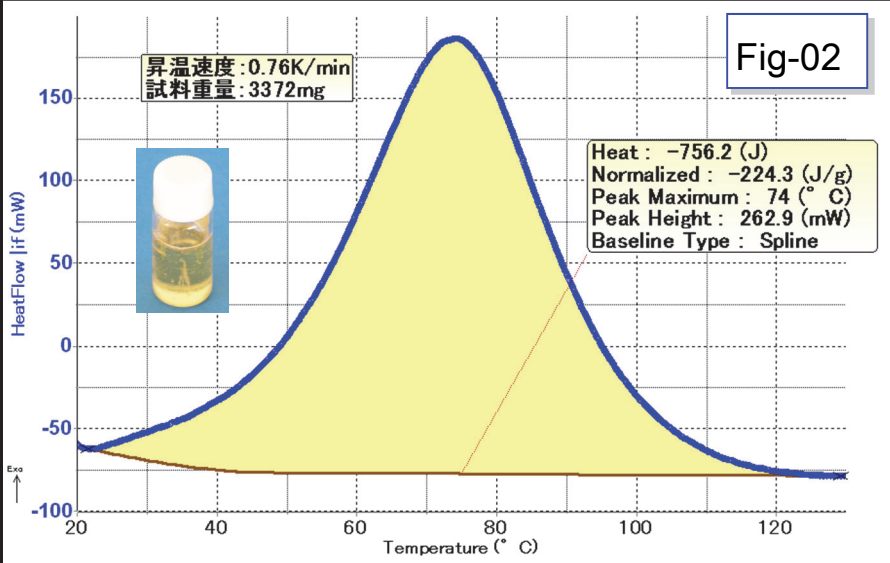


Fig-02



Photo\_1

バイアル容器を使用する利点は、試料状態が目視観察が可能で、試料回収が楽なこと、試料容器の使い捨てが可能なことです。2液混合タイプの接着剤は試料を混合調整中から室温でも重合反応を開始し、pDSCのDSCベースラインは測定開始時点でもわずかながら発熱反応があります。試料調整は低温でできるだけすみやかに行うことが必要です。

幸い、2液型エポキシ樹脂接着剤は硬化後にいわゆる肉やせ(体積収縮)が生じます。肉やせではガラスバイアル瓶が破壊されることがないので測定には支障がありません。

逆に反応後に体積膨張する試料はバイアル瓶破損あるいは測定容器が熱流検出器から取り出せなくなるトラブルとなります。

測定温度が120℃以下で分解ガスが発生しない場合、バイアル容器を使い捨て容器として使うことができます。同様の測定をμL-DSCで測定するのと比較すれば、測定試料の充填が非常に簡単なことが利点です。

Title: エポキシ樹脂の硬化プロセスの測定

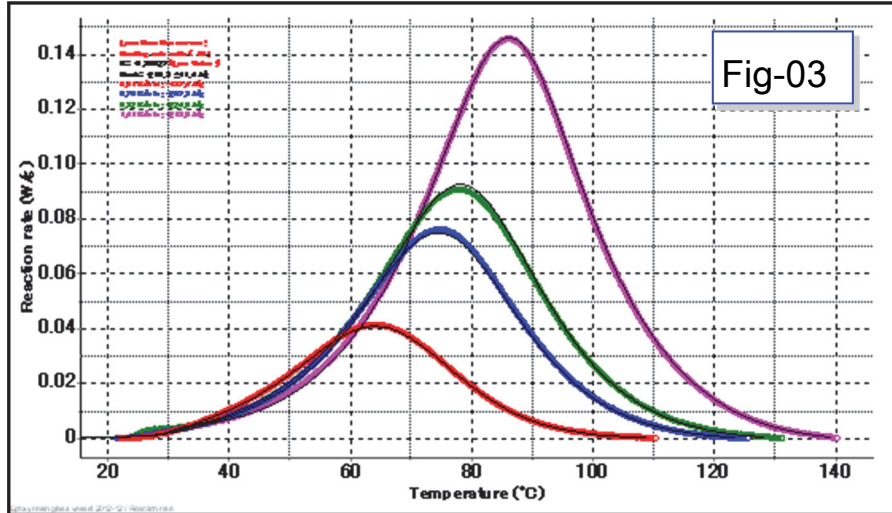


Fig-03

Fig-03は2液混合エポキシ接着剤について0.4, 0.8, 1.0, 1.5K/minの異なる昇温速度DSCデータです。

| 昇温速度      | 試料wt   | J/g      |
|-----------|--------|----------|
| 0.41K/min | 3.081g | 197.4J/g |
| 0.76      | 3.372g | 207.9J/g |
| 0.92      | 2.391g | 224.9J/g |
| 1.41      | 2.944g | 213.8J/g |

基準試料として上の測定データ3点は測定試料の熱容量に見合う水を充填し、1.5K/minの測定では0.5K/minの測定済みの試料容器(硬化したエポキシ樹脂)としました。

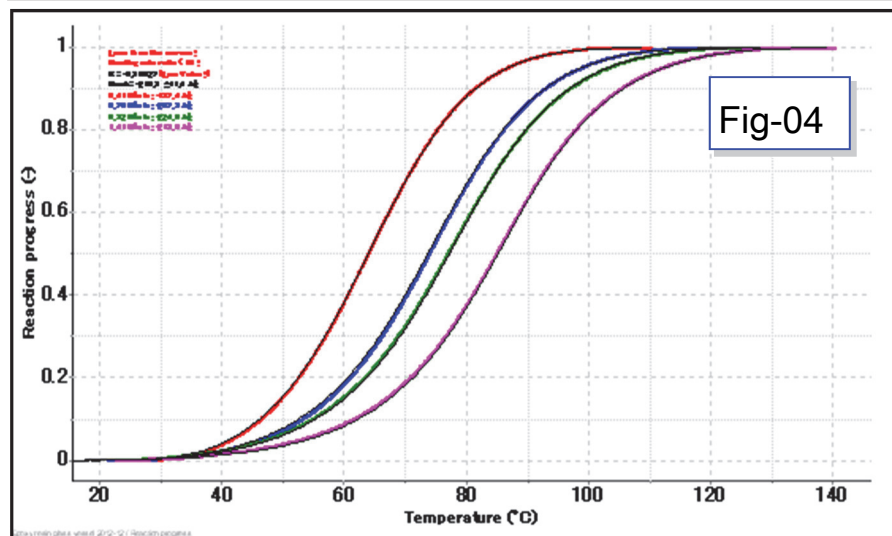


Fig-04

pDSCの昇温速度(カタログ仕様)は0.1~2.0K/minですが、ガラスバイアルに3gの測定試料を充填した場合は最大昇温速度は1.5K/min以下にし、試料内部で自己発熱による局部加熱を防止する必要があります。

Fig-04は硬化反応進行率0%から100%をプロットしています。

Fig-03,04のpDSC測定データからAKTS/Thermokinetics Ver.3.51の自由モデルのFreedman法により $\Delta E$ (活性化エネルギー)と前指数因子を算出します。

Fig-04によればこの2液混合エポキシ接着剤の $\Delta E$ は50~60kJ/molです。

この結果からさまざまな温度・時間条件における熱硬化反応をシミュレーションすることができます。

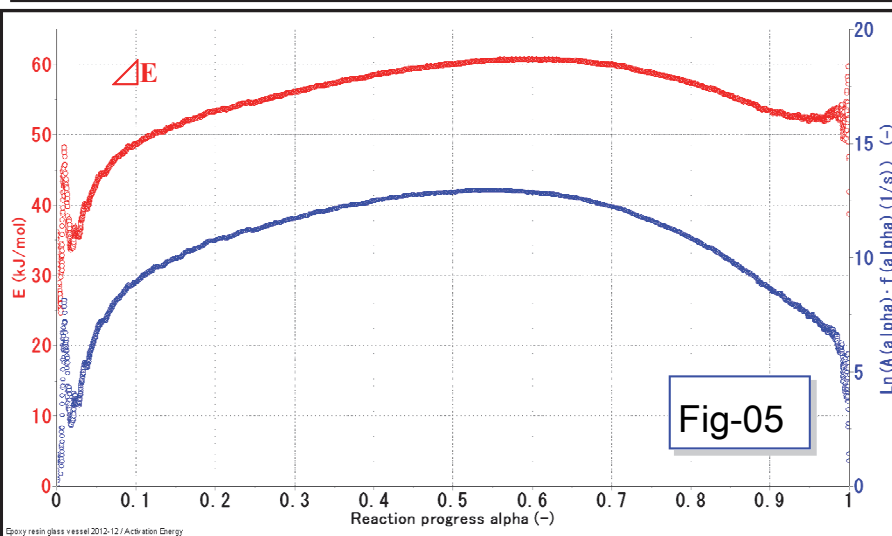


Fig-05

エポキシ樹脂の熱硬化反応はAKTSソフトウェアTK/TSが良く使用される代表的な応用解析です。

2液混合型エポキシ樹脂の硬化条件を解析するためにDSC測定する場合、 $\mu$ L-DSCで測定することは試料の充填が意外と困難です。 $m$ L-DSCのpDSC、pDSC IIはガラスバイアル瓶の容器を使い、容易に測定が可能になります。



Title: エポキシ樹脂の硬化プロセスの測定

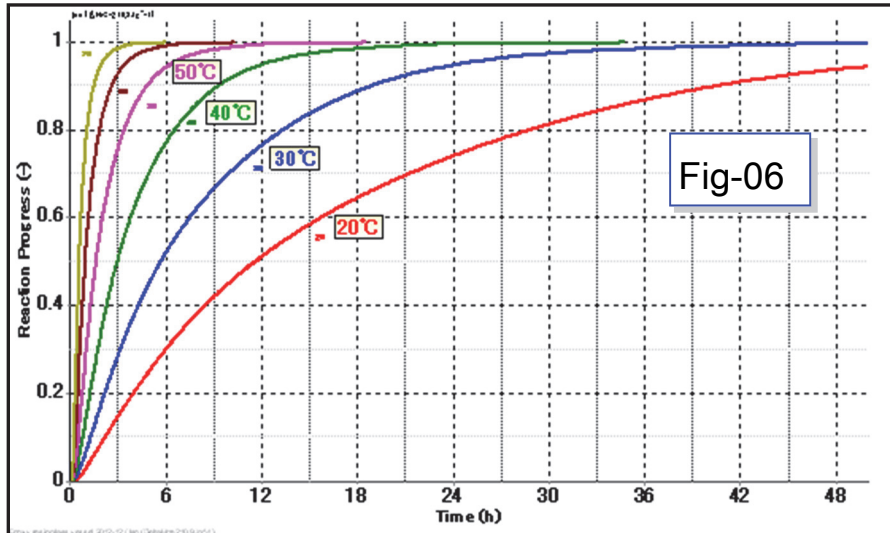


Fig-06はこの2液混合型接着剤を20,30,40,50,60,70℃で等温保持して硬化させた場合に硬化反応が0%から100%まで進行するまでの時間をシミュレーションしたものです。90%硬化までの時間は20℃で42時間,40℃は8時間となります。

また最適な硬化温度と保持時間を求めるために、さまざまなステップ加熱温度と保持時間を設定し、硬化反応がどのように進行するかをシミュレーションすることができます。

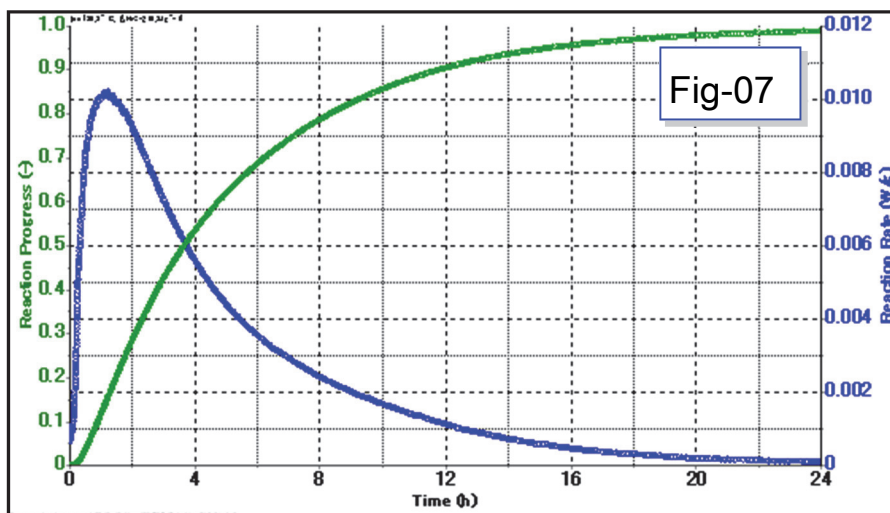


Fig-07は36.5℃に等温保持したときの硬化進行曲線(緑)と硬化発熱速度(W/g)を表示します。12時間で硬化が90%まで進行しています。短時間で硬化を100%とするために許容できる高い温度でエージングします。

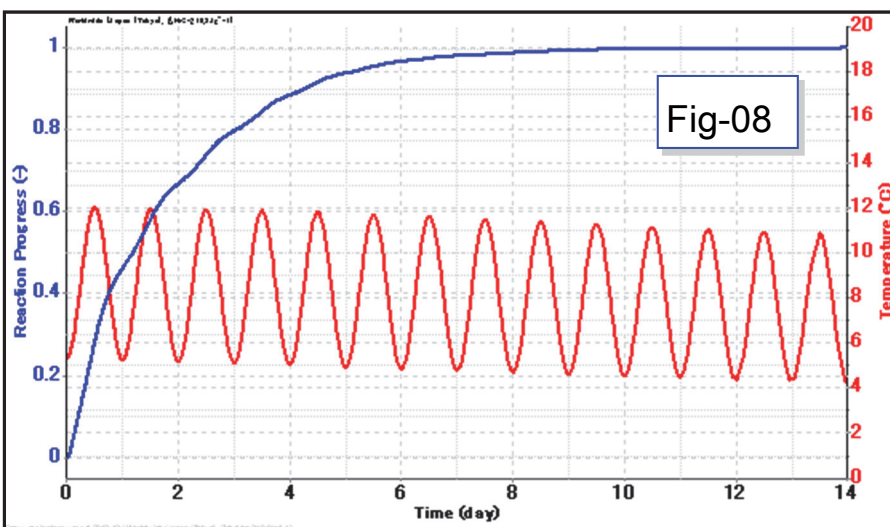
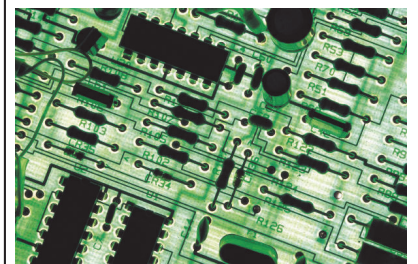


Fig-08は1月1日から1月14日までの東京の気象条件に2液混合接着剤を置いたときの硬化反応の予想硬化反応進行曲線です。硬化率90%に到達するまで4日間を要します。

プリプレグの場合、ガラスバイアル瓶に細かく刻んだプリプレグを充填したのち、アルミ粉末などを加え、バイアル瓶との熱接触を改善して測定します。



熱硬化性樹脂の最適硬化条件のシミュレーションはAKTS/TK version5.51ソフトウェア単独で可能です。AKTS/TSが加わると硬化プロセス中局所的な過昇温シミュレーションが可能です。