

【研究論文】

【平成28～29年度 県単研究】

樹脂・接着剤・塗料等の硬化度評価に関する技術開発

鈴木 鋭二, 赤間 鉄宏, 阿部 一彦
材料開発・分析技術部

県内企業から寄せられる樹脂・接着剤・塗料等の硬化度の分析の要望に応え、広くサービス提供する体制を構築することを目的として、新たな硬化度評価技術の検討を行った。

平成28年度は、硬化度評価技術の習得及び評価精度の確認を目的として、加熱硬化条件がそれぞれ異なる(室温～120℃)熱硬化性のエポキシ樹脂及びエポキシ接着剤の硬化度を評価した。平成29年度は、硬化度評価技術の応用及び発展を目的として、塗料及びUV硬化樹脂の硬化度を評価した。その結果、フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)及び熱分析(示差走査熱量計(DSC), 熱重量測定(TG))を用いた硬化度評価技術を習得し、十分な精度があることを確認することができた。また、エポキシ接着剤において評価した硬化度は引張せん断強度との間で正の相関関係が見られた。

キーワード：樹脂, 接着剤, 塗料, 硬化度評価, FT-IR, DSC, TG, 引張せん断強度

1 緒言

近年、熱や光により硬化する樹脂・接着剤・塗料等が自動車・電子部品・家具など様々な分野で使用されており、その硬化度を正確に評価する需要が高まっている。例えば、接着剤の硬化判断は主に接着強度の測定によって行われてきたが、使用目的が接着用途以外にも多様化するなかで、硬化の状態や正確な硬化度合いなどが求められるようになり、接着強度だけでは正確な判断ができなくなっている。そのため、接着剤の硬化過程で起こる現象に着目し、分析装置を用いた評価方法が検討されている¹⁾。そして、接着剤の正確な硬化判断ができることで、接着剤を使用した部品の生産工程の最適化検討が容易になると考えられる。また硬化条件に起因する問題が生じた場合、評価技術を利用して原因究明に役立てることもできる。これは接着剤に限ったことではなく、樹脂や塗料等についても同様の検討がなされている。当センターにおいてもUV硬化塗料の硬化度評価の相談を受けたことがある。しかし、UV硬化塗料の硬化度評価に対する十分な知見が無く、相談者が満足するような情報提供ができなかった。そこで、分析技術力を向上させ顧客の要望に十分に答えていくことができるように、硬化度評価に関する基礎知識・測定技術の習得及び硬化メカニズムの解明を行った。

2 実験方法

熱硬化性の樹脂としてエポキシ樹脂及びエポキシ接着剤、塗料として修正液、UV硬化性の樹脂としてアクリレート樹脂を評価対象の試料として硬度評価方法の検討を行った(表1)。

表1 硬化度評価試料

	硬化剤	標準硬化条件
エポキシ樹脂 1	アミン系	室温 12 時間
エポキシ樹脂 2	酸無水物系	35℃24 時間
エポキシ接着剤 1	アミン系	室温 10 分
エポキシ接着剤 2	アミン系	室温 30 分
エポキシ接着剤 3	アミン系	室温 3 時間
エポキシ接着剤 4	ジシアンジアミド	120℃30 分
修正液	---	室温
UV 硬化樹脂 1	不明	太陽光 3 分
UV 硬化樹脂 2	不明	太陽光 3 分

2.1 FT-IRによる硬化度評価手法の検討

フーリエ変換型赤外分光分析装置(FT/IR-6700 / IRT-7200 日本分光(株))を用いて評価を行った。

2.1.1 エポキシ樹脂及び接着剤

エポキシ樹脂及び硬化剤を混合した試料をKBr板(顕微赤外用KBrプレート ジャスコエンジニアリング(株))で挟みエポキシ基または硬化剤に帰属される吸収ピークの減少を追跡することで硬化度を評価した。試料の加熱は室温またはConstant Temperature Oven DN600 yamato ヤマト科学(株)を用いて行った。

2.1.2 修正液

修正液をアルミ箔に塗布し、溶剤に帰属される吸収ピークの減少を室温で追跡することで硬化度を評価した。

2.1.3 UV硬化樹脂

UV硬化樹脂をKBr板(顕微赤外用KBrプレート ジャスコエンジニアリング(株))で挟み、アクリレートのC=C結合に帰属される吸収ピークの減少を追跡することで硬化度を評価した。UV照射はUVライト 9W Forジェルネイル(385nm, (株)ナチュラルフィールドサプライ)を用いて行った。

2.2 熱分析による硬化度評価手法の検討

示差走査熱量計装置(X-DSC7000 (株)日立ハイテクサイエンス)または熱重量測定装置(TG/DTA7300 (株)日立ハイテクサイエンス)を用いて評価を行った。

2.2.1 DSCによる硬化度評価手法の検討

小澤法^{1,2)}を参考にして、硬化反応の発熱ピークのピーク温度の昇温速度依存性($\Delta 3 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$)から硬化反応の活性化エネルギーを算出した(式1)。

$$-\log B - 0.4567 \Delta E/RT = \text{const} \quad (\text{式1})$$

B:昇温速度, ΔE :活性化エネルギー, R:気体定数,

T:絶対温度

測定温度範囲 $20^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$

2.2.2 TGによる硬化度評価手法の検討

重量減少量から硬化度を評価した。UV照射はUVライト 9W Forジェルネイル(385nm, (株)ナチュラルフィールドサプライ)を用いて行った。

測定温度範囲 $30^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$

昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$

2.3 引張せん断接着強度試験手法の検討

引張せん断接着強度試験装置(AG-20kNXPlus (株)島津製作所)を用い、剛性被着材の引張せん断接着強度試験方法(JIS K 6850:1999)を参考に行った(図1)。

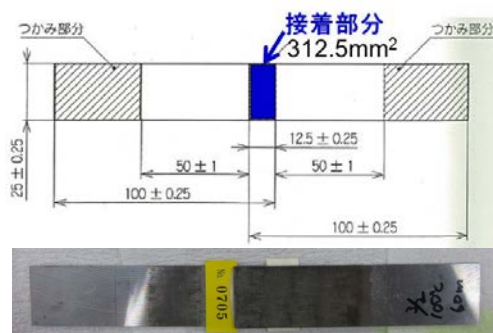


図1 引張せん断試験片:SS400 (一般構造用鉄鋼材)
引張り強さ400~510N/mm²

3 実験結果及び考察

3.1 FT-IRによる硬化度評価手法の検討

3.1.1 エポキシ樹脂及び接着剤

KBr板で挟んだ試料を室温または所定の温度に加熱して、エポキシ基に帰属されるピークの強度減少により硬化反応を追跡した(図2)。測定結果をピーク強度が変化しなかったピークで規格化することで、2次の近似曲線を作成することが可能になった(図3)。得られた近似曲線からある反応率になるときの反応時間を推定することができ、測定値とよい相関を示した(図4)。本研究で評価した熱硬化条件がそれぞれ異なる6試料すべてについて、図5に反応率(硬化度)が95%になるときの反応温度と反応時間の関係を示す。 $+ \Delta 10^\circ\text{C}$ で反応速度は約2倍になった。

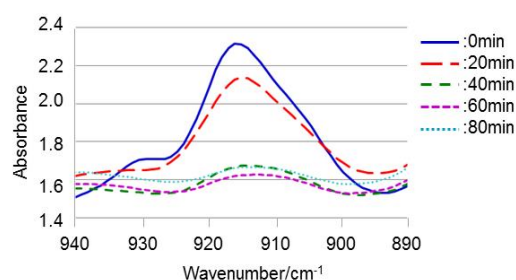


図2 エポキシ基のピーク変化(接着剤 4, 100°C)

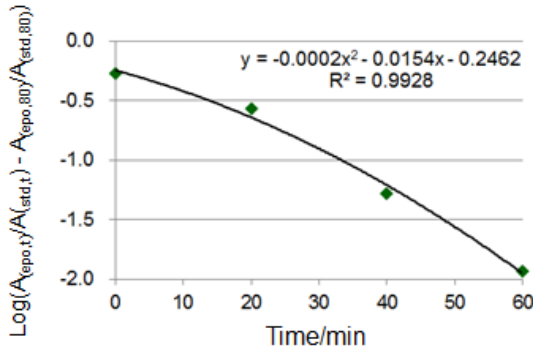


図3 二次の近似曲線(接着剤4, 100°C)

$A_{(epo,t)}$ 及び $A_{(std,t)}$ はそれぞれ、 t 時間におけるエポキシ基に帰属されるピークの吸光度及び t 時間における反応に寄与しない基準となるピークの吸光度を表している。

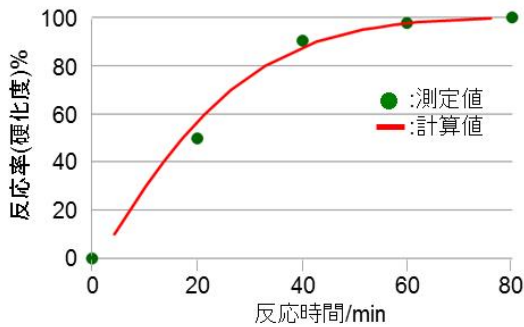


図4 測定値と計算値の比較(接着剤4, 100°C)

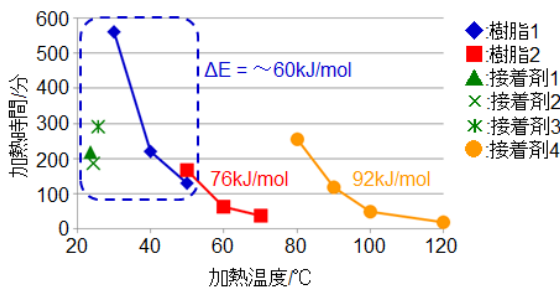


図5 反応率95%になるときの反応時間

3.1.2 修正液

アルミ箔に塗布した試料を室温で静置し、溶剤に帰属される 2900cm^{-1} 付近のピークの強度減少により硬化反応を追跡した(図6)。ノイズが大きき 2900cm^{-1} 付近の極大値(ピーク1点)での評価が困難だったため、 $2800\text{cm}^{-1} \sim 3000\text{cm}^{-1}$ の範囲で積算して硬化度を評価した(図7及び8)。時間の経過とともに全体的な吸収強度の減少が観測された。これは、乾燥が進行して膜厚が薄くなり測

定する光路長が短くなったためだと思われる。溶剤の揮発及び樹脂の硬化はどちらも膜厚の低下(密度の増加)に寄与していると考えられる。つまり、膜厚や密度を評価することで塗料の硬化度を評価できると考えられる。

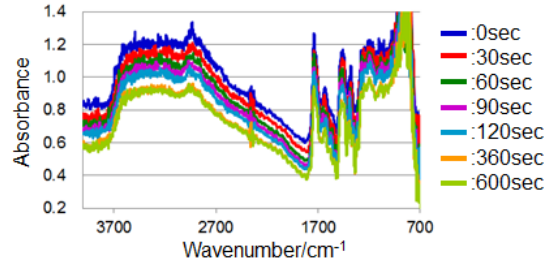


図6 塗料のスペクトル変化(室温)

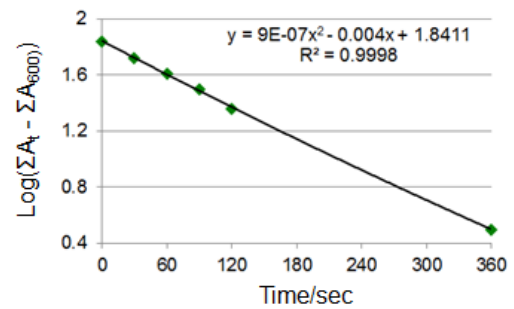


図7 二次の近似曲線(塗料, 室温)

$\sum A_t$ は t 時間における $2800\text{cm}^{-1} \sim 3000\text{cm}^{-1}$ の範囲の吸光度を積算したものを表している。

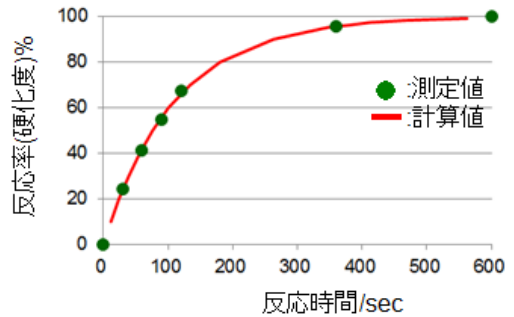


図8 測定値と計算値の比較(塗料, 室温)

3.1.3 UV硬化樹脂

KBr板で挟んだ試料に室温でUV照射して、アクリレート $C=C$ 結合に帰属されるピークの強度減少により硬化反応を追跡した(図9及び10)。UV硬化樹脂1については測定結果をピーク強度が変化しなかったピークで規格化することで、2次の近似曲線を作成することが可能になった(図11)。得られた近似曲線からある反応率になるときの反応時間を求めることができ、測定値とよい相関を示した(図12)。

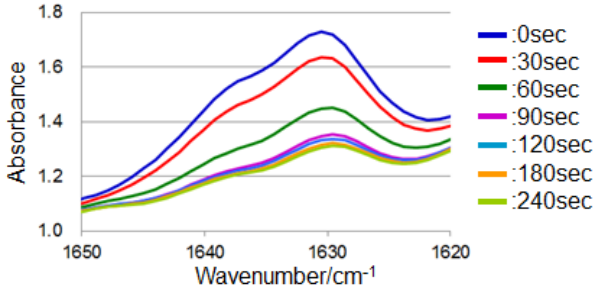


図9 UV硬化樹脂1のスペクトル変化(室温)

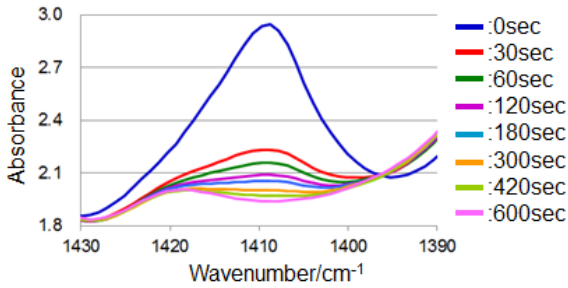


図10 UV硬化樹脂2のスペクトル変化(室温)

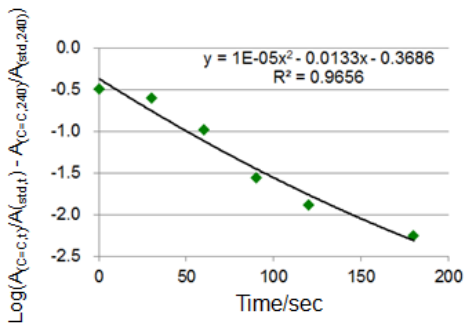


図11 二次の近似曲線(UV 硬化樹脂 1, 室温)

$A_{(C=C,t)}$ はt時間におけるC=C結合に帰属されるピークの吸光度を表している。

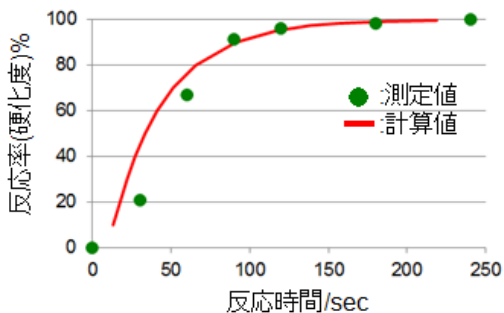


図12 測定値と計算値の比較(UV硬化樹脂1, 室温)

一方, UV硬化樹脂2については近似曲線(図13)からある反応率になるときの反応時間を求めた結果と測定値との相関が悪く, 反応率90%よりも上の反応時間を計算することができなかった(図14)。また, 反応率0%の時の反応時間が負の値になることから, 反応初期の反応速度が早いと2次の近似曲線からはずれる可能性がある。

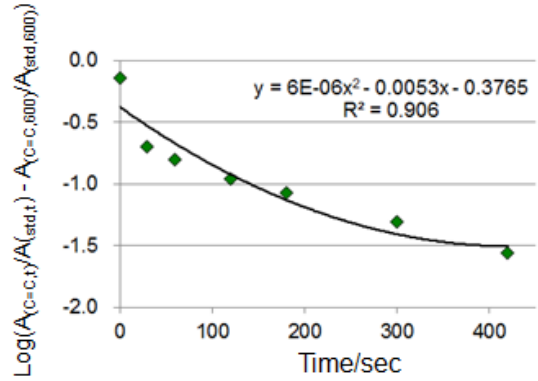


図13 二次の近似曲線(UV硬化樹脂2, 室温)

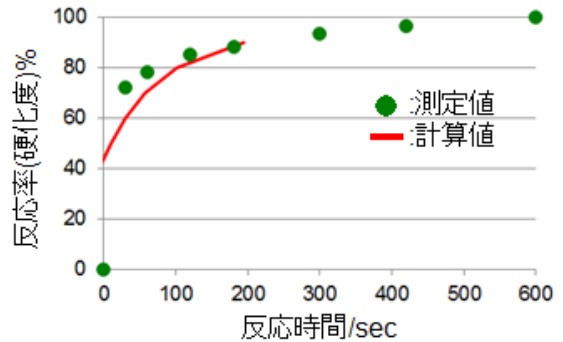


図14 測定値と計算値の比較(UV硬化樹脂2, 室温)

3.2 熱分析による硬化度評価手法の検討

3.2.1 DSCによる硬化度評価手法の検討

エポキシ樹脂及び接着剤について昇温速度を変えてDSC測定を行い(図15), 発熱ピークのピーク温度をアレニウスプロットすることで(図16), 活性化エネルギーを算出した(表2)。硬化反応の反応速度によらずアミン系硬化剤は同程度, 酸無水物, ジシアンジアミドは硬化反応の反応速度に依存して活性化エネルギーが増加した(表2, 図5)。

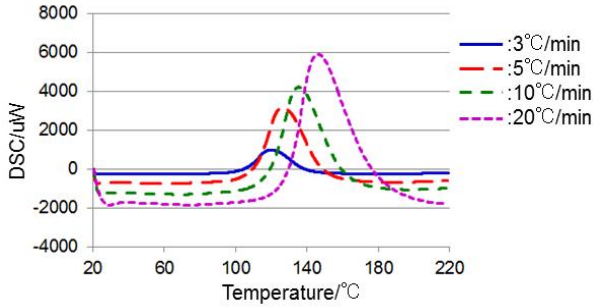


図 15 DSC 昇温速度依存(接着剤 4)

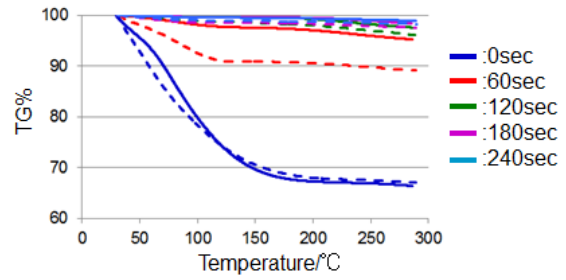


図 17 TG UV照射時間依存(UV硬化樹脂1)

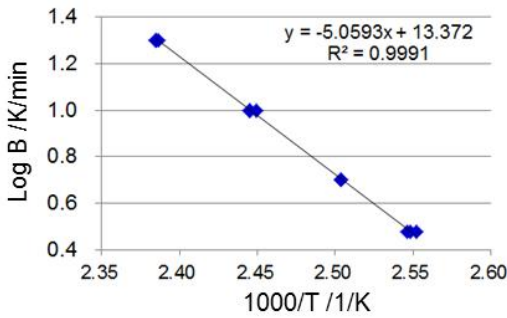


図 16 アレニウスプロット(接着剤 4)

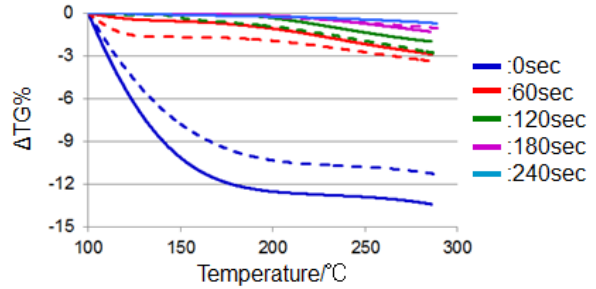


図 18 ΔTG UV照射時間依存(UV硬化樹脂1)

表 2 活性化エネルギー(ΔE)

	ΔE/kJ/mol
エポキシ樹脂1	59.15
エポキシ樹脂2	75.94
エポキシ接着剤1	64.41
エポキシ接着剤2	62.22
エポキシ接着剤3	59.51
エポキシ接着剤4	92.10

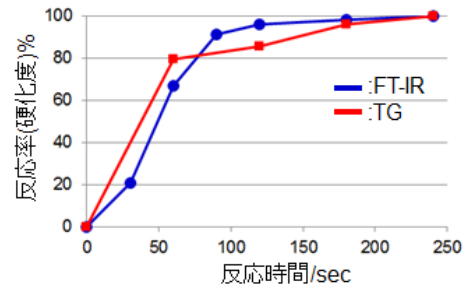


図 19 FT-IRとTGの比較(UV硬化樹脂1)

3.2.2 TGによる硬化度評価手法の検討

UV硬化樹脂については、熱硬化性のエポキシ樹脂や接着剤とは異なり、加熱しても重合反応由来の発熱ピークは観測されなかった。そのため、今回評価したUV硬化樹脂は熱的には硬化反応が進行しないと考えられる。UV硬化樹脂を加熱することでは発熱ピークは観測されなかったが、重量減少が観測された(図17)。そこで、UV照射時間を変えた試料の重量減少により硬化度を評価した。低温での重量減少のバラツキが大きかったため、100°Cから285°Cまでの重量減少率から硬化度を算出した(図18及び19)。重量減少率から求めた硬化度の結果がFT-IRの結果と近いことから、TGでも硬化度を評価できる可能性がある(図19)。

3.3 引張せん断接着強度試験手法の検討

エポキシ接着剤4については、引張せん断接着強度試験も検討した。前述のFT-IRの結果から100°Cでの加熱硬化時間を決定した。反応率95%(加熱時間49分)でメーカー情報25.6N/mm²と同等の接着強度25.38N/mm²が得られた(図20, 表3, n = 2)。

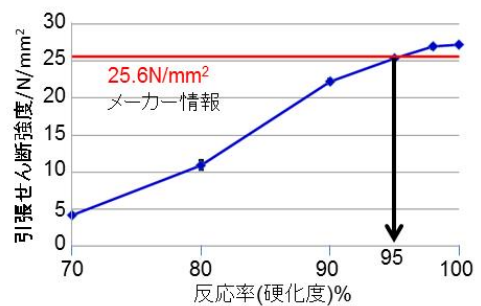


図 20 引張りせん断強度と硬化度との関係 (接着剤 4, 100°C)

表 3 反応率(硬化度)と引張せん断接着強度との関係(接着剤 4, 100°C)

加熱時間/min	25	31	41	49	60	80
反応率% (FT-IR)	70	80	90	95	98	100
反応率% (DSC)	75.8	84.4	89.3	93.1	94.5	95.8
引張強度/N/mm ²	4.15	19.94	22.24	25.38	26.95	27.25

不具合発生時における接着剤の硬化度評価を想定して、引張せん断試験後の試験片に付着した接着剤の硬化度をFT-IR及びDSCで評価した(図21, 22, 表3)。

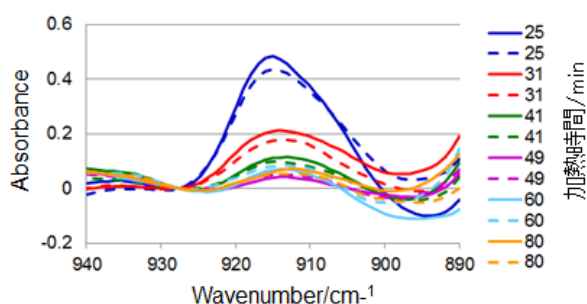


図 21 FT-IR スペクトル(規格化後)

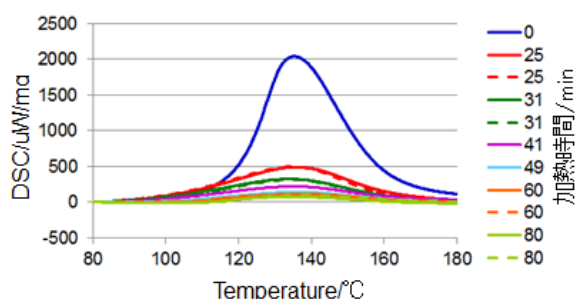


図 22 DSC スペクトル(規格化後)

FT-IR(顕微透過)では、規格化後もスペクトルのバラツキが大きく硬化度を精度良く評価できる結果が得られなかった(図21)。一方、DSCでは規格化することでバラツキの小さい結果が得られた(図22)。

そこで、発熱ピークのピーク強度比から反応率(硬化度)を算出したところFT-IR(反応追跡)の結果と同程度の値だった(表3)。

4 結言

FT-IR, 熱分析(DSC, TG)及び引張せん断接着強度試験による硬化度評価技術を習得した。また、熱硬化

性樹脂・接着剤、塗料及びUV硬化樹脂と、それぞれ硬化条件が異なる様々な試料について硬化度評価が可能であることを見出し、評価精度が十分であることを確認した。今回の評価結果から熱硬化性樹脂・接着剤の硬化度評価において、同一試料で反応を追跡する場合はFT-IR, 異なる試料を比較する場合にはDSCが向いていると考えられる。

本研究により得られたこれらの知見や技術は、県内企業に対する新たな技術支援として展開していく。

参考文献

- 1) 反応性接着剤の分析装置を用いた硬化度合い評価方法, スリーボンド・テクニカルニュース, スリーボンドファインケミカル(株) 研究開発本部 技術サービス部 分析検査課 田中 茂男, 桐生 竜浩, 武部 洋, **2015**, 86。
- 2) (a) A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, T.Ozawa, *Bull.Chem.Soc.Japan*, **1965**, Vol.38, No.11, 1881. (b) 小澤丈夫, 熱測定 1,2 (1974)。