

絶縁用封止材として使われるエポキシ樹脂硬化反応の解析

第2報 エポキシ樹脂の粘弾性構成則と

界面完全接着モデルによる応力-ひずみ解析

福永守高^{*1}・山田敏郎^{*1}・蒲生正浩^{*2}・加納重義^{*1}

Analysis of Curing Reaction for Epoxy Resin Used for Electrical Insulators Part II Stress-Strain Analysis with a Viscoelastic Constitutive Relationship for Epoxy Resin Using a Full Adhesion Interface Model

Fukunaga, Moritaka^{*1}/Yamada, Toshiro^{*1}/Gamou, Masahiro^{*2}/Kanoh, Shigeyoshi^{*1}

A kinetic analysis of the curing reaction between an epoxide (Epikote 828) and a carbonic acid anhydride (HN-2200) using a finite element analysis with a coupled matrix has been previously reported. Shrinkage of the epoxy resin during the cure creates an internal stress. Both the reaction rate and the material constitutive relationships have great influence on the internal stress. Although stress relaxation reduces the internal stress, it has not been taken into account in the previous work. In order to introduce the effects of stress relaxation of the epoxy resin in the finite element analysis, the relaxation modulus was obtained from complex modulus measurements made on a dynamic mechanical analyzer. The relaxation modulus was expressed as a Prony series. The influence of stress relaxation on reducing the internal stress of the epoxy resin was estimated with this relaxation modulus. The Maximum equivalent stress after stress relaxation was one-fiftieth that without the stress relaxation. Experimental results showed good agreement with those of numerical analysis without mean normal stress relaxation when the epoxy resin was put between metal parts. This indicated that the mean normal stress relaxation of epoxy resin is negligible.

Key words : Epoxy resin/Viscoelasticity/Dynamic viscoelasticity/Prony series/Finite element analysis

1. 緒言

エポキシ硬化反応は反応進展と反応発熱，硬化収縮と粘弾性挙動といった現象がお互いに非常に複雑に関連している問題である。しかし，エポキシ硬化反応の数値解析を取り扱った報告例では，反応率があらかじめ測定された時間変化によるものであると仮定した報告例¹⁾や応力解析を含まない報告例^{2),3)}であったため，エポキシ樹脂硬化反応に伴う応力やひずみの発生まで十分に表現できなかった。前報¹⁾において筆者らはこの問題を指摘し，化学反応と熱伝

導解析，構造解析が連成した数値解析のための，エポキシ硬化速度論解析についてすでに報告した。

一方でエポキシ樹脂硬化反応中の構造解析を行うには，完全に硬化したエポキシ樹脂だけでなく硬化反応途中においてもエポキシ樹脂を粘弾性体として取り扱うべきである。しかし，それらの報告^{1)~3)}ではエポキシ樹脂の粘弾性については全く評価されていなかった。

エポキシ樹脂硬化反応中に架橋反応を含むゲル化を伴って，エポキシ樹脂の粘弾性パラメーターは大きく変化する。エポキシ樹脂に限らず，多くのポリマーについてその粘弾性特性が研究されてきている。特に架橋によるゲル化を伴う系については，柴山ら⁴⁾と高岸ら⁵⁾はホウ酸架橋型ポリビニルアルコールの構造と力学的性質について詳細に報告し，高強度化および高酸素バリアー性のメカニズムを解明した。また，高橋ら⁶⁾は末端架橋型ポリテトラヒドロフランの構造と物性について詳細に報告し，均一な三次元ネットワーク構造と結晶構造がもたらす特徴的な物性発現メカニズムを示した。

^{*1} 金沢大学工学部
金沢市小立野 2-40-20 (〒920-8667)
Faculty of Engineering, Kanazawa University
Kodatsuno 2-40-20, Kanazawa 920-8667 Japan

^{*2} TDK(株)
市川市東大和田 2-15-7 (〒272-0026)
TDK Co., Ltd.
Higashi-ohwada 2-15-7, Ichikawa 272-0026 Japan
2002. 1. 15 受理

このように、ゲル化を含む高分子物性は多くの研究と報告がなされてきている分野である。しかし、固形ポリマーの粘弾性特性の測定に広く用いられている動的粘弾性測定は複素弾性率を求めるために、固有値解析や複素調和振動解析以外の構造解析においては複素弾性率のまま計算に用いることはできない。そのため、複素弾性率を時間に依存する緩和弾性率に変換しなければならない。前報⁹⁾の計算モデルにエポキシ樹脂の粘弾性挙動を組み込むために、本報告ではエポキシ樹脂の動的粘弾性測定と緩和弾性率への変換を行った。

また、絶縁用封止材として使用されるエポキシ樹脂の硬化収縮に伴い発生するひずみは、周囲の金属製部品に応力やひずみを与える。ゲル化前のエポキシ樹脂は液状であるためにその応力とひずみは0に近いが、ゲル化以後に発生するその応力とひずみは非常に大きいと考えられる。本報ではエポキシ樹脂のゲル化以後の変形に特に着目して、実験と解析の両面から電子部品中に特有なエポキシ樹脂の粘弾性変形メカニズムを明らかにしようとした。

2. 実験

2.1 硬化反応実験

前報⁹⁾に示した方法で硬化促進剤の第三アミン DMP-30 (2,4,6-トリスフェノール、火薬アクゾ(株)製造) を0.6 wt %含む酸無水物系硬化剤 HN-2200 (メチルテトラヒドロ無水フタル酸、日立化成工業(株)製造) と Epikote 828 (油化シェルエポキシ(株)製造) を反応させた。反応を開始して4200 s後に反応物の入ったビーカーを放冷して反応を停止した。これを反応条件 A とする。別の反応率のサンプルを得るために、100℃に設定した定温空気恒温槽中での反応時間を6300 sとした反応条件 B、10800 sとした反応条件 C の実験も行った。また十分に完全硬化させるために、反応条件 C の後にさらに150℃で10800 s反応させた硬化物も作成した。これを反応条件 D とする。前報告⁹⁾に示した方法で反応率を決定した。反応が進むとゲル化し、反応率が約25%に達するとほぼ固体となる。しかし、固体となった直後では次項の実験に適さないために、反応率が約50%以上の試料をサンプルとした。

2.2 動的粘弾性測定

2.1節で得られた硬化物を、幅5.0 mm、厚さ1.0 mm、長さ30.0 mmの短冊状に加工して動的粘弾性測定試料とした。粘弾性測定装置 DVE-V4 (レオロジ(株)製造) にて引張りによる動的粘弾性測定を行った。測定温度は0℃から160℃までで、5℃おきに測定した。昇温速度は5℃/minとした。測定周波数は1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 Hzとし、合成波を用いて異なる測定周波数を一度に測定した。

2.3 有限要素解析

硬化反応を含む系を解析するために、有限要素解析によるエポキシ硬化反応解析モデルを作成した。解析プログラムとして非線形汎用有限要素解析プログラム MARCK 6.2 を用い、増分解析による熱-応力連成解析を行った。4節点4辺形平面ひずみ要素を用い、一要素あたりの数値積分点数を4として完全積分を行った。

2.4 硬化収縮に伴うひずみの測定

エポキシ樹脂を用いた樹脂モールドトランスを模擬する

ために次のような実験を行った。まず、トランスの鉄心を模擬するための2つの鉄製円筒を準備した。これらの円筒の高さは30.0 mm、厚さは1.0 mmであった。1つの円筒の外径は19.0 mm、もう一つの円筒の外径は12.0 mmであった。概形図を図1に示す。硬化反応前のエポキシ樹脂は図1に示した鉄円筒間に満たされた。エポキシ樹脂の満たされた鉄円筒は、80℃に設定した恒温オープン中に15000 sの間置かれた。エポキシ樹脂が硬化反応により収縮するために、外側鉄円筒も収縮することになる。外側鉄円筒の図1中に示した部分の円周方向ひずみをひずみゲージで測定した。ひずみゲージで測定されたひずみは鉄の熱ひずみとエポキシ収縮の影響の和である。そのため、鉄の熱ひずみ分を補正したものを測定値とした。

3. 結果と考察

3.1 反応率の決定

前報⁹⁾に示した方法で未反応官能基を定量した。2.1節に示した反応条件 A-D の実験から得られた試料の反応率を表1に示した。

3.2 粘弾性測定パラメータの決定

3.2.1 用いる粘弾性構成則の検討

高分子の粘弾性挙動を表現するために、ひずみに対して比例的に応力が発生する線形ばねと、ひずみ速度に対して比例的に応力が発生するダッシュポットを組み合わせて粘弾性モデルを表現する方法がある。この方法を用いた代表的なモデルの一つにマックスウェルモデルがある。

しかし、マックスウェルモデルは単純すぎて材料の粘弾性特性を十分に表現することが出来ない場合がある。特にマックスウェルモデルではダッシュポットに由来の流動変形などが許されるために、ゲル化したエポキシ樹脂まで表

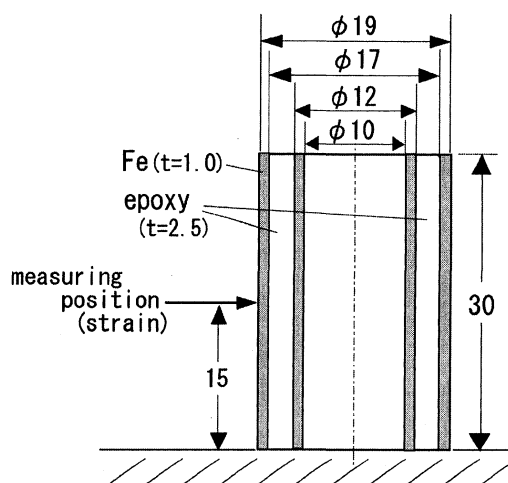


Fig. 1 Cross-sectional view of test pieces in experiments.(unit : mm)

Table1 Rate of reaction for various curing conditions

Curing conditions	A	B	C	D
Temperature (°C)	100.0	100.0	100.0	100.0→150.0*
Curing time (s)	4200.0	6300.0	10800.0	10800.0→10800.0*
Degree of reaction (-)	0.56	0.71	0.92	1.00

(* Reaction was continued to cure completely)

現するには不十分である。そこで、図2に示したような一般化マックスウェルモデルを使うことにした。図2中の k_e のためにこの一般化マックスウェルモデルは先のマックスウェルモデルの欠点を持たない。

一方で図2に示したモデルは一軸変形問題にはそのまま適用できるが、多軸応力下の変形が一般的である有限要素法には適さない。つまり、せん断応力緩和と静水圧応力緩和は一般に異なるからである。そこで、図2を Prony 級数展開で表現し、偏差変形と体積変形のそれぞれについて時間依存の弾性率として表現した。この一般化マックスウェルモデルによる緩和せん断弾性係数 Gr と緩和せん断弾性率 Kr は、それぞれ(1)、(2)式の級数で表現される。

$$Gr(t) = G^\infty + \sum_{k=1}^N G_k e^{-\frac{t}{\lambda_k}} \quad (1)$$

$$Kr(t) = K^\infty + \sum_{k=1}^N K_k e^{-\frac{t}{\lambda_k}} \quad (2)$$

ここで、 G^∞ および K^∞ はそれぞれせん断弾性係数および体積弾性率の長時間項、 λ は緩和時間である。

G^∞ および K^∞ が図2の k_e に当たり、流動変形などが生じないようにしている。(1)、(2)式で求められた Gr と Kr から応力-ひずみマトリクスが作られることで、粘弾性挙動を含んだ構成則を表現できる。

3.2.2 複素弾性率から緩和弾性率への変換

(1)、(2)式の緩和せん断弾性係数を直接求めることは容易ではない。一方で、高分子の粘弾性特性を測定するのに動的粘弾性測定が一般に行われている。この動的粘弾性測定で得られるのは複素弾性係数であるが、この複素弾性係数は以下のように緩和弾性率への変換が可能である⁹⁾。

まず、引張モードの動的粘弾性測定で得られる複素弾性率は $s = i\omega$ とするとラプラス変換面での引張弾性率と次の関係にある。

$$E^*(\omega) \equiv E'(\omega) + iE''(\omega) = E(s) \quad (3)$$

体積弾性係数 K 、せん断弾性係数 G にも同様の関係がある。

$$K^*(\omega) \equiv K'(\omega) + iK''(\omega) = K(s) \quad (4)$$

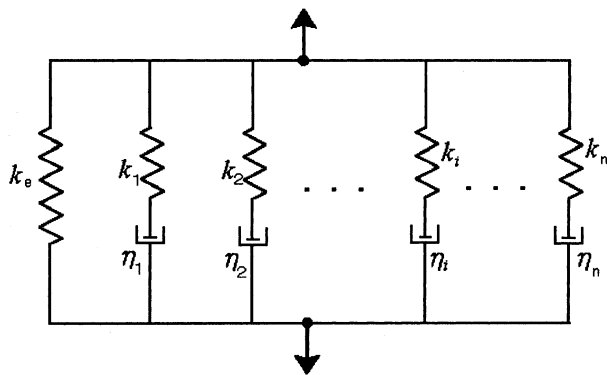


Fig. 2 Generalized Maxwell model by liner springs and dashpots. (k = Stiffness of the springs and η = Viscosity of the dashpots)

$$G^*(\omega) \equiv G'(\omega) + iG''(\omega) = G(s) \quad (5)$$

また、線形弾性論ではラプラス変換面でも対応の原理が成り立っているので、次の関係が成立する。

$$G(s) = \frac{3K(s)E(s)}{9K(s) - E(s)} \quad (6)$$

(3)、(4)、(6)式を(5)式に代入すると複素体積弾性係数 K^* と複素引張弾性係数 E^* から複素せん断弾性係数 G^* を求めることが可能である。 E^* は動的粘弾性測定から得られる。ここで K^* が周波数および温度によらないと仮定すると、体積緩和減少がなく K^* は一定値となるために実数部が定数、虚数部が0となる。この K^* の定数と仮定された実数部を K とすると、せん断弾性係数の実数部 $G'(\omega)$ 、虚数部 $G''(\omega)$ は次の式で表される。

$$G'(\omega) = \frac{3K \{9KE'(\omega) - E'(\omega)^2 - E''(\omega)^2\}}{\{9K - E'(\omega)\}^2 + E''(\omega)^2} \quad (7)$$

$$G''(\omega) = \frac{9KE''(\omega)}{\{9K - E'(\omega)\}^2 + E''(\omega)^2} \quad (8)$$

体積弾性率と2.4節で示した方法で測定された貯蔵弾性率 $E'(\omega)$ と損失弾性率 $E''(\omega)$ から、(7)、(8)式を用いてせん断複素弾性率の実数部 $G'(\omega)$ 、虚数部 $G''(\omega)$ を求めた。周波数と $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ の関係を図3,4に示した。反応率が大きくなるにつれて、低周波振動における貯蔵弾性率は上昇する。これは無限時間緩和した時の弾性係数 G^∞ (弾性係数の長時間項) が、三次元架橋が進むにつれ上昇していくからだと考えられる。一方で、高周波振動における貯蔵弾性率と損失弾性率には、反応率による影響がほとんど見られない。これは、短時間の応力緩和にゲル化以後の反応の進行が及ぼす影響はほとんどないことを示唆している。

3.2.3 緩和せん断弾性率の決定

複素せん断弾性係数から緩和弾性係数 Gr を求めるために、Prony 級数展開された(1)式をラプラス変換する。

$$G(s) = s \cdot \overline{Gr}(s) = G^\infty + \sum_{n=1}^N \frac{G_n}{1 + \frac{s}{s\lambda_n}} \quad (9)$$

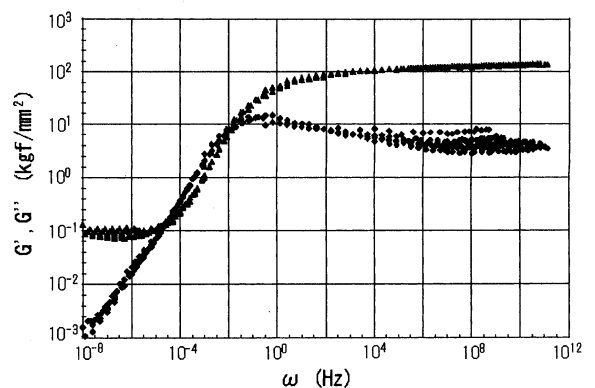


Fig. 3 Variations of G' (\blacktriangle) and G'' (\blacklozenge) with frequency by dynamic mechanical analyzer. (degree of reaction is 0.56)

次に、 $s = i\omega$ を(9)式に代入して、分母の有理化を行うと複素せん断弾性率の実数部 $G'(\omega)$ 、虚数部 $G''(\omega)$ は次の式で表される。

$$G'(\omega) = G^\infty + \sum_{n=1}^N \frac{(\omega\lambda_n)^2 G_n}{1 + (\omega\lambda_n)^2} \quad (10)$$

$$G''(\omega) = \sum_{n=1}^N \frac{\omega\lambda_n G_n}{1 + (\omega\lambda_n)^2} \quad (11)$$

動的粘弾性測定結果と(7)、(8)式から求められる複素せん断弾性率の実数部 $G'(\omega)$ 、虚数部 $G''(\omega)$ に最もよく合致する G^∞ 、 G_n 、 λ_n を、(10)、(11)式から最小二乗近似を用いて求めた。3.2.2項で示した結果(図3、4)から、周波数が高い領域での $G'(\omega)$ は反応率によってほとんど変化しない。そのため、 G_n と λ_n への反応率の影響は無視できる。そこで、異なる反応条件による G^∞ を表2に、反応率に依存しない G_n と λ_n を表3に示した。

3.2.4 シフト関数パラメーターの決定

緩和弾性係数は温度の影響も受ける。そこで、高分子の緩和現象の温度依存性を取り扱う一般的な方法の一つであるシフト関数を用いた時間-温度換算則⁹⁾を用いることに

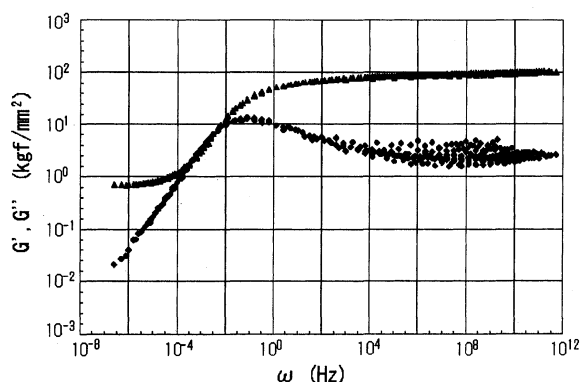


Fig. 4 Variations of G' (\blacktriangle) and G'' (\blacklozenge) with frequency by dynamic mechanical analyzer. (degree of reaction is 1.00)

Table 2 G^∞ and T_0 for various rates of reaction

Degree of reaction (-)	0.56	0.71	0.92	1.00
Reference temperature T_0 (°C)	52.0	73.0	100.0	119.0
G^∞ (Pa)	7.75×10^5	2.45×10^6	4.90×10^6	7.00×10^6

Table 3 G_n and λ_n in Prony series

n	G_n (Pa)	λ_n (s)
1	2.45×10^6	2.80×10^3
2	1.40×10^7	2.45×10^2
3	9.81×10^7	1.90×10^1
4	2.45×10^8	1.80×10^0
5	1.96×10^8	7.50×10^{-2}
6	1.40×10^8	3.50×10^{-3}
7	9.81×10^7	6.00×10^{-5}
8	6.54×10^7	4.50×10^{-7}
9	8.17×10^7	9.60×10^{-10}

した。応力を σ 、ひずみを ϵ 、時間を t 、温度を T 、基準温度を T_0 、緩和弾性係数を Gr とすると時間-温度換算則は次の式で表現される。

$$\sigma(t, T) = \int_0^t Gr(t' - \tau, T_0) \frac{d\epsilon(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (12)$$

$$\text{ただし、} t' = \int_0^t \frac{d\tau}{a_{T_0}(T)}$$

(12)式のシフト関数 $a_{T_0}(T)$ には、ガラス転移温度 T_g 付近でよく適合するという理由で Williams-Landel-Ferry 式¹⁰⁾ (以下、単に WLF 式と称する) を用いることとした。 C_1 、 C_2 を温度によらない定数、 T を温度、 T_0 を基準温度とすると WLF 式によるシフト関数は次のように表現される。

$$\log_{10} a_{T_0}(T) = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (13)$$

(13)式の定数 C_1 、 C_2 は最小二乗近似により求めることができる。 T_g を境にして緩和挙動は大きく異なる。求めた C_1 と C_2 を表4に示した。

3.3 有限要素解析

3.3.1 解析モデル

エポキシ樹脂が絶縁用封止材として使われる場合、エポキシ樹脂は電子部品中の金属の間に充てんされることになる。そのため、矩形の剛体である金属の箱の中に同じく剛体である金属筒があり、その間にエポキシ樹脂が満たされていると仮定した系(図5)について数値解析を行った。金属箱とエポキシの間には接着力を想定しない。エポキシ樹脂は硬化反応により収縮を生じるが、内側に剛体があるためにエポキシ樹脂に応力が発生することになる。解析は対称性を考慮した1/4モデルとした。

温度と時間によって変化する反応率を計算するために、前報⁴⁾に示したようにガウス積分点ごとに反応率を定義・更新した。

モデルの左端と下端に、対称性を考慮するために変位拘束条件を設定した。初期温度を 80°C とし、外周に当たる上端と右端には 100°C の温度固定条件を設定した。この温

Table 4 C_1 and C_2 in the WLF equation

	$T < T_g$	$T \geq T_g$
C_1	-12.69	-46.89
C_2	13.39	48.17

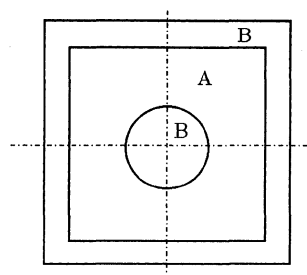


Fig. 5 Scheme of numerical analysis model
A : Epoxy resin, B : Metal (rigid bodies)

度固定境界条件により,要素の温度は次第に上昇し,27000s後に反応率が100%に達したために,計算を終了させた.一計算ステップあたりの時間増分は100sとした.

3.2節で示した方法で求められた Prony 級数とシフト関数のパラメーターを用いて粘弾性特性を定義した.表4に示した項の中で,時間増分の1/100よりも小さな n となる $n \geq 5$ の項の緩和時間は用いた時間ステップよりも十分に小さい.そこで, $n \geq 5$ の項の緩和は同一計算ステップ内で十分に進んでいると考え, $n \leq 4$ の項だけを考慮することにした.

粘弾性の影響を評価するために粘弾性を考慮に入れたモデルと入れないモデルの二つの系について計算を行った.

3.3.2 計算結果および考察

粘弾性を考慮に入れた解析モデルの,反応開始から17000s後の反応率分布を図6に示した.比較のために,粘弾性を考慮に入れない解析モデルの反応開始から17000s後の反応率分布を図7に示した.この二つの解析モデルには材料構成則の違いしかないために,図6,7の反応率分布は全く同一となる.反応開始からいずれの時点においても,粘弾性構成則考慮の有無は反応率に全く影響しないことを確認した.

次に,粘弾性を考慮に入れた解析モデルの反応開始から

27000s後(反応率100%到達時)の硬化収縮によるミゼスの相当応力の分布を図8に示した.比較のために,粘弾性を考慮に入れない解析モデルの反応開始から27000s後(反応率100%到達時)のミゼスの相当応力の分布を図9に示した.図8と図9の応力分布は全く同一のパターンであるが,最大応力値に差があるために等高バンドの範囲が全く異なっている.図9から粘弾性を考慮に入れない場合の最大応力値は5.70MPaであった.この応力値は界面にき裂を生じさせて電機部品にダメージを与えるほど大きく,筆者らの経験から大きすぎる値であり,内部応力を正しく評価するためには粘弾性構成則の考慮は不可欠であると考えている.粘弾性構成則を考慮しない場合に比べて,それを考慮した場合には応力緩和により最大のミゼス応力値が1/50となることがわかった.

3.4 外周を拘束される場合のエポキシ樹脂粘弾性挙動

3.4.1 実験結果

3.3節の計算モデルと異なり,電子部品内に絶縁材として用いられるエポキシ樹脂は一般に金属部品に周囲を囲まれてはく離しない.そこで,2.4項に示した実験を行い,外側鉄円筒の円周方向ひずみを測定した.その結果を図10(図中Experimentで示される変化)に示した.

円周方向ひずみは初めほとんど0になっている.これは

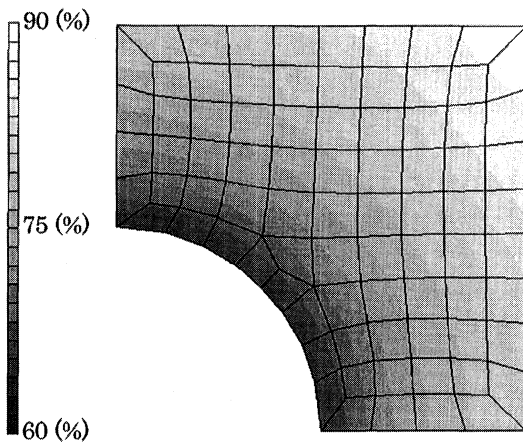


Fig. 6 Contour bands for rate of reaction with viscoelastic constitutive law.(Curing time=17000 s)

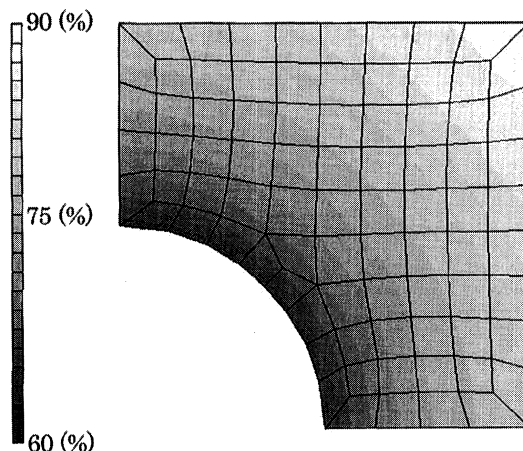


Fig. 7 Contour bands for rate of reaction with elastic constitutive law.(curing time=17000 s)

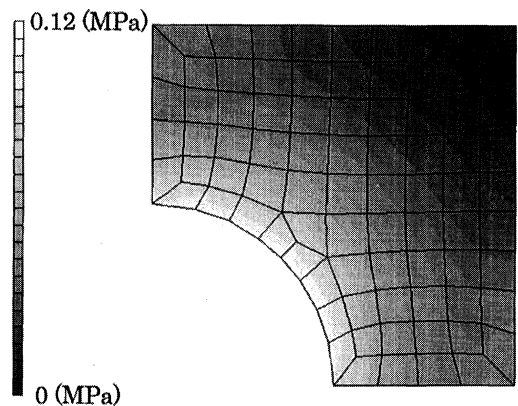


Fig. 8 Contour bands for von Mises equivalent stress with viscoelastic constitutive law.(curing time=27000 s)

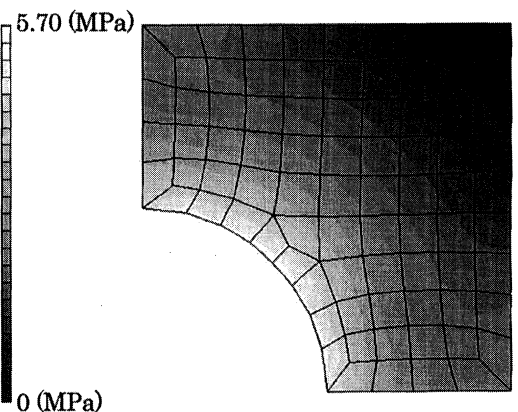


Fig. 9 Contour bands for von Mises equivalent stress with elastic constitutive law.(curing time=27000 s)

ゲル化まではエポキシ樹脂と鉄円筒の界面に接着力が働かないこととエポキシ樹脂の流動変形が原因と考えている。ゲル化以後、円周方向ひずみは急速に増加し、ひずみの増加が速度に対してほぼ比例するようになる。これはエポキシ樹脂と外側鉄円筒の界面の接着により、エポキシ樹脂の硬化収縮が鉄円筒の収縮を引き起こしているためと考えられる。さらに、ほぼ 15500 s のところでひずみの変化は不連続になり、その後のひずみの増加はその前よりも小さくなる。この不連続点ではエポキシ樹脂の界面で破壊が生じたのではないかと考えている。界面で破壊が生じることでエポキシ樹脂の硬化収縮が鉄円筒に完全に伝達されず、測定されたひずみの増加が小さくなったと考えている。

3.4.2 有限要素解析

次に図 11 に示した軸対称有限要素モデルを作成し、2.4 項の実験と同条件となるような解析を試みた。左端が床面であると仮定して、半径方向の変位を拘束し、節点温度を恒温オープンの設定温度である 80℃ に固定した。その他の外表面は雰囲気温度 80℃ の熱伝達境界条件を設定した。エポキシと鉄円筒の界面は完全接着を仮定している。

筆者らは始めに 3.2.3, 3.2.4 項で求めた粘弾性パラメータをそのまま用いた解析を行った。実験の測定点と同じ位置 (図 11 の点 A) での円周方向ひずみ変化を図 10 (図中 Viscoelastic Analysis I で示される線) に示した。結果はほとんどひずみが増加しないものであった。これは 3.2.3 項で求めた粘弾性パラメータをせん断変形 (偏差変形) と体積変形の両方に適用してしまったことが原因で

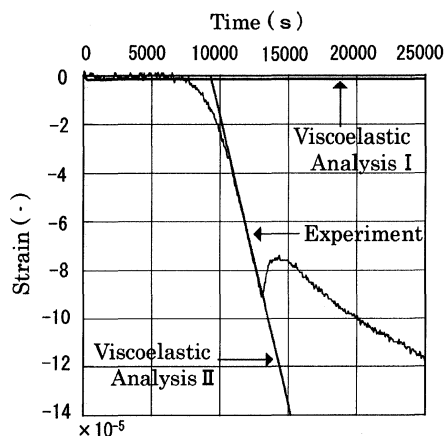


Fig. 10 Circumferential strains on the surface of outer iron cylinder with time

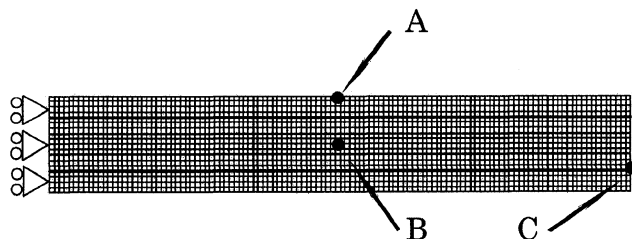


Fig. 11 Initial meshing of finite element analysis. (Circumferential strain was compared at node A, node B had the highest temperature, and node C had the greatest von Mises stress)

ある。つまり、(1), (2) 式を同時に使用した場合、偏差変形に対する粘性せん断変形と体積変形に対する粘性体積変形 (Swelling) の両方を考慮することになる。図 1 のような金属 (またはエポキシ樹脂よりも剛性の高い材料) に囲まれている場合、エポキシ樹脂が硬化収縮する時の変形は体積変形が支配的になり、静水圧応力が非常に高くなる。そのため、エポキシ樹脂の静水圧に対する応力緩和挙動ばかりが生じ、結果として外側鉄円筒はほとんど変形しないことになる。

そこで、3.2.3, 3.2.4 項で求めた粘弾性パラメータをせん断変形 (偏差変形) のみに適用し、静水圧応力に対しては応力緩和しないと仮定した解析を行った。反応率 25% でゲル化すると仮定し、鉄円筒にひずみが発生すると考えられるゲル化以後の数値解析のみを行った。その結果を図 10 (図中 Viscoelastic Analysis II で示される線) に示した。結果として、エポキシ樹脂と鉄円筒の界面が完全に接着している区間では実験結果と計算結果は非常に一致する。この解析結果はエポキシ樹脂が金属またはエポキシ樹脂よりも剛性の高い材料に囲まれている場合に、エポキシ樹脂に大きな静水圧応力がはたらき、それが緩和しないということを示唆している。これは 3.2.2 項で立てた「体積弾性率が一定である」という仮定と一致する。樹脂モールドトランスに限らずエポキシ樹脂が絶縁用途に使用される場合には、エポキシ樹脂がこのような環境下にある場合が多いと考えられ、粘弾性構成則を数値解析に導入する際に注意すべき点である。また、反応発熱のために図 11 の B 点で最高温度を示し、最も早く反応が進行した一方で、ミゼスの応力は図 11 の点 C において最大であった。点 C でミゼスの応力が最大となったのはエポキシ樹脂の硬化収縮によるものである。前報⁹⁾にも示した温度や反応率の最大点と応力の最大点とは限らず、応力解析を含む連成解析でなければ残留応力や界面のはく離を見積もれない。

一方で、図 10 の実験結果 (Experiment で示される線) は反応後 7500 s 付近から徐々にひずみが発生している。これはエポキシ樹脂と鉄円筒界面の接着が段階的に進んでいることを示している。この部分を数値解析で表現するためには、エポキシ樹脂と鉄の界面におけるすべりと接着は別にモデルを仮定しなければならず、今後の課題として残っている。

4. 結 言

エポキシ樹脂の動的粘弾性測定による複素弾性率をラプラス変換して、一般化マックスウェルモデルを Prony 級数展開した時の緩和弾性係数パラメータを求めることができた。つまり高分子粘弾性測定的一般的方法の一つである動的粘弾性測定結果から、数値解析上で取扱いの容易な緩和弾性係数に変換することが可能である。さらに緩和弾性係数のシフト関数パラメータも求めることで、エポキシ硬化を有限要素法で取り扱う上でのパラメータをそろえることができた。

内部応力を正しく評価するためには粘弾性構成則の考慮は不可欠である。またこの系においては、発生する最大応力値が粘弾性の効果を考慮した時は粘弾性の影響を考慮し

ない場合に比べてミゼスの相当応力の1/50になることがわかった。

さらに、エポキシ樹脂がより剛性の高い鉄に囲まれている系について実験を行い、その実験結果と対応する数値解析の結果の比較から、エポキシ樹脂硬化反応中の体積応力緩和の影響がほぼ0であることがわかった。また、エポキシ樹脂と鉄円筒の界面を完全接着したと仮定した場合に反応率の進展に伴って発生するひずみを見積もることができた。

参 考 文 献

- 1) 松井広明, 池上皓三: 日本機械学会論文集(A編), **62** (596), 993 (1996)
- 2) Koo, H. S., Park, S. J., Kim, W. B., Kim, C. M., Ha, Y. K. and Kim, Y. S.: Presented at ANTEC 2000, Orland, USA (2000)
- 3) Kaindl, A., Roeckelein, R., Grindling, J. and Gehrig, M.: *Proceedings of 1998 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, Toyohashi, Japan, 277 (1998)
- 4) 福永守高, 山田敏郎, 加納重義, 蒲生正浩: 成形加工, **14** (6), 371 (2002)
- 5) 柴山充弘, 早泰忠義, 陳景輝, 野村春治, 藤原弘史: 繊維学会誌, **46** (1), 15 (1990)
- 6) 高岸正也, 柴山充弘, 野村春治: 繊維学会誌, **51**(1), 9 (1995)
- 7) 高橋啓司, 櫻井伸一, 中山美矢, 乾 洋治, 柴山充弘, 橋本 保, 野村春治: 高分子学会, **49**(11), 907(1992)
- 8) 国尾 武: 固体力学, 253 (1977), 培風館
- 9) 高分子学会編: 新高分子化学序論 (第2版), 東京化学同人, 117 (1994)
- 10) Williams, M. L., Landel, R. F. and Ferry, J. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955)