

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1報 硬化反応の速度論的解析

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

Analysis of Curing Reaction for Epoxy Resin Used for Electrical Insulators PartI Kinetic Analysis of Curing Reaction

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

Epoxy resins have been widely used as insulators in electronic devices because of the excellent electrical properties. Cracking of the epoxy resin (interface) is a problem during the curing process, hence many experimental investigations on the causes have been performed. Few studies have dealt with this problem by numerical methods because the relationship among the reaction rate, temperature, stress, and strain is too complex to be expressed numerically. The finite element analysis method with a coupled matrix of the relationships is the most suitable for implementation. The results determined with numerical analysis is useful for designing electronic devices, although many parameters are necessary to accomplish the analysis. This paper reports on the 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. The degree of reaction at a given temperature was determined by titration of the unreacted acid and epoxy groups in the system. Because the curing rates obtained by a power law model were not in good agreement with experiment, the curing rate was expressed as a function of temperature and the degree of reaction by means of a multiple regression analysis. To deal with the curing rate in the finite element analysis, the degree of reaction was defined as one of the variables at the Gaussian integration points in finite elements. Consequently, the analytical results with the new finite element model were in good agreement with the experimental data. This numerical method would be available for predicting the strain in epoxy resins and the degree of reaction throughout the curing process.

Key words : Epoxy resin/Curing rate/Titration/Finite element analysis

1. 緒言

エポキシ樹脂は最も広く利用されている熱硬化性樹脂のひとつである。エポキシ樹脂の硬化反応が容易に進むことと、力学的強度、電気絶縁性、熱安定性などの良好な材料特性から、接着剤や電機・電子部品の封止材として広く用いられている。電気・電子部品用途の中でも特にトランスは、コンピューターサーバー用電源のための小型化・薄型

化への要求や、ハイブリッドカーに搭載する場合における軽量化などの要求がますます高まってきている。一方でこれらの用途に対して、さらに高い信頼性が要求されてきている。

小型化、薄型化、軽量化が要求されるトランスでは、封止材であるエポキシ樹脂をより薄くすることが特に求められている。繁用エポキシ樹脂は充てん後の硬化反応において収縮が避けられない。それだけでなく、反応中の発熱やその後の冷却による熱ひずみも加わる¹⁾。さらに、エポキシ樹脂は硬化反応中に、液体から固体へと連続的に変化するために力学的特性が非常に複雑に変化する²⁾。これらの理由のために、硬化中のクラック発生や硬化後の残留応力の問題が大きく、エポキシ樹脂硬化に伴う成形不良の解決は非常に難しい。この解決すべき成形不良のために、エポキシ系接着剤の体積収縮による接着強度低下に注目した報告³⁾をはじめ、ICパッケージング材としてエポキシ樹脂が

*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
2001.12.12 受理

使われる場合のき裂や離の発生^{4),5)}について研究されてきた。さらにエポキシ樹脂が充てんされる時のポイド発生⁶⁾も大きな問題であった。

実験的手法によりこれらの問題を解決しようとする、数多くの硬化反応条件を検討しなければならない。数値解析による硬化反応の見積りができれば、少ない実験回数でより多くの硬化反応条件の結果を予測できる。数値解析上で反応を非等温・非定常の条件で扱った例は少なく、硬化反応中の反応速度の変化を考慮した報告はわずかに2例^{2),7)}しかない。しかし、いずれの場合も反応速度式の取り扱いに不十分な点があった。松井らの報告²⁾では硬化反応はあらかじめ測定された時間変化に従うものと仮定されており、反応速度式は求められていない。また、Kooらの研究⁷⁾ではべき乗則およびKamalモデルが使われているが、その反応速度式の妥当性は評価されていなかった。エポキシ硬化反応数値解析は化学反応を含むために、その反応速度式の妥当性は検討されるべきである。また、反応収縮による応力発生の評価という点でも、Kooらの研究報告⁷⁾では反応速度の計算と熱伝導解析のみで応力解析が取り扱われていなかった。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互いに複雑に関連している問題であるため、数値解析でエポキシ硬化反応中の反応率、温度、応力、ひずみといった様々な状態の変化を見積もる必要がある。その一方で、その取扱いは非常に困難である。このような問題を解析するためには、化学反応と熱伝導解析、構造解析が連成した数値解析が必要である。

著者らはこのような連成解析に関する報告がまだ無いことに着目し、エポキシ樹脂硬化反応速度論解析に焦点を当てて報告する。また、得られた反応速度式の有限要素解析への適用例についても報告する。具体的には、エポキシ樹脂硬化反応途中のエポキシ基と酸無水物消費量を化学分析した結果に基づいて、連成解析を実施するための硬化反応率を表す多項式を導出する手法について述べる。そして、その多項式を用いて反応率の変化を予測し、実験結果と比較して解析モデルの妥当性について検討する。さらに、温度や反応率に分布がある場合における適用例を示す。

2. 実験

2.1 使用した樹脂および硬化剤

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂として Epikote 828 (油化シェルエポキシ(株)製造)、硬化剤として硬化促進剤の第三アミン DMP-30 (2,4,6-トリスフェノール、火薬アクトゾ(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) を用いた。Epikote 828 と HN-2200、DMP-30 の構造式を

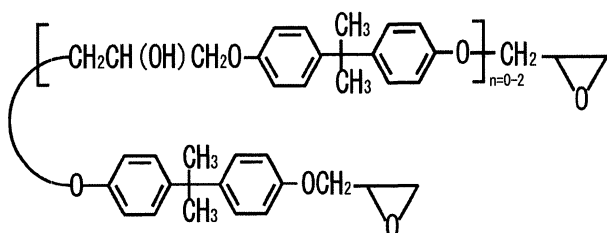


Fig. 1 Structure of Epikote 828

それぞれ図 1 と図 2 に示した。

2.2 硬化反応実験

Epikote 828 と HN 2200 の硬化反応は図 3 に示すように、エポキシ基 1 個とカルボキシル基 2 個からエステル結合が 2 個生成して、やがて三次元架橋構造を形成して硬化する。Epikote 828 と硬化剤 (HN-2200 と DMP 30 の和) の化学量論的な仕込み重量比は 100 : 91.6 になるが、供給元より推奨 (表 1) されている実用的な仕込み重量比の 100 : 80.5 を用いた。ポリプロピレン製ディスポーザブルビーカー中に Epikote 828 約 2.5 g と硬化剤約 2.0 g を重量比 100 : 80.5 になるように秤取した。ビーカー中の 2 液をガラス棒でよく混和した後、デシケーター中で室温下 30 分間減圧脱泡した。ビーカーを 80℃ に設定した定温空気恒温槽中に静置し、所定時間が経過した後、ビーカーをデシケーター中に取り出し、放冷して反応を停止した。硬化反応温度は 80℃ の他に 100℃ と 120℃ で硬化反応実験を行った。

2.3 未反応官能基定量

反応速度を決定するためには、温度一定の条件で反応を進めた試料に対して、反応率の時間変化を測定しなければならない。反応率を測定する方法として、DSC を用いる方法⁸⁾もある。DSC による測定はリアルタイムという利点がある一方、反応熱の推移を測定しているのであって、硬化反応により未反応官能基が消費される量を直接測定しているわけではない。一方、反応途中の試料をサンプリングして、これら未反応官能基を定量すれば反応率を決定でき

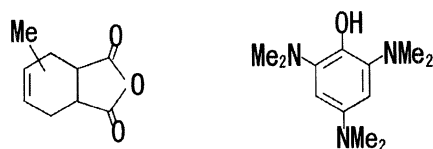


Fig. 2 Structures of HN-2200 and DMP-30 (Me = Methyl group)

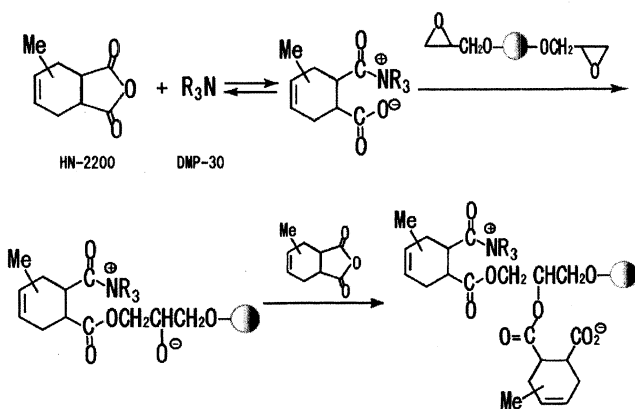


Fig. 3 Curing reaction between Epikote 828 and HN-2200 catalyzed by DMP-30 (Spheres express polymer backbone of epoxy resin.)

Table 1 Feed ratio of Epikote 828 and HN-2200

	Epikote 828 : HN-2200
Recommended Ratio	100 : 80.5
Theoretical Ratio	(100 : 91.6)

る。そこで、島崎の方法¹⁰⁾を参考にして試料中の未反応官能基を定量した。以下に、その詳しい方法について述べる。

まず、硬化反応を途中で止めたエポキシ樹脂試料 200 mg を粉末にしてジオキサン中 50℃ で 1 時間膨潤させた後、フェノールフタレイン-アセトン溶液 (変色域 pH=8.3-10.0) とした。0.05 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いて標定し、酸当量 A_{eq} (カルボキシル基 mol/100 g-樹脂) を決定した。このときの反応を図 4 に示した。

さらに、硬化反応を途中で止めたエポキシ樹脂試料 200 mg を別に用意して粉末にした。その粉末を約 0.1 M ピリジン-塩酸中で 1 時間還流した後、フェノールフタレイン-アセトン溶液 (変色域 pH=8.3-10.0) とした。未反応塩化物イオンを 0.05 M 水酸化ナトリウムを用いて標定し、NaOH 当量 (mol/100 g-樹脂) を求めた。このときの反応を図 5 に示した。

不均一系の滴定であることから、結果にばらつきが出る時があった。そのため滴定は複数回行い、有意な 3 回以上の結果の平均値を用いた。

2.4 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。総節点数は 98、総要素数は 81 で 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。

3. 結果と考察

3.1 用いる反応速度式の検討

エポキシ樹脂硬化反応は非常に多くの反応を含む。しかし、従来の研究^{11,12)}ではエポキシ硬化反応速度を 1 次または n 次の反応速度式 (べき乗則) あるいは、Kamal モデルに従うものとして取り扱われてきた。はじめは小沢法⁹⁾に基づいて、反応率を R_a 、時間を t 、反応速度定数を k 、頻度因子を A 、活性化エネルギーを ΔE 、気体定数を R 、温度を T とした場合の反応率変化が、(1) 式のようなべき乗則に従うものと仮定した。

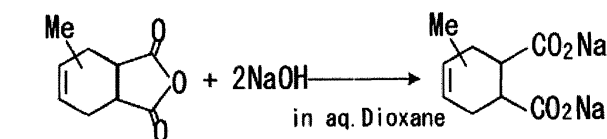


Fig. 4 Alkaline hydrolysis of anhydride group

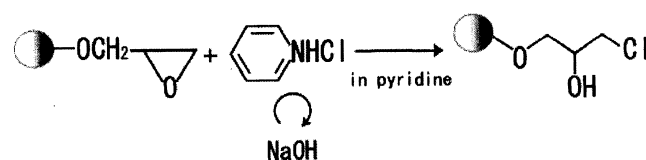


Fig. 5 Ring opening reaction of epoxy group with pyridine chloride

$$\frac{dR_a}{dt} = k(1-R_a)^{n-1} \quad (1)$$

ただし、 $k = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$

この方法は Koo らの研究⁷⁾でも用いられている方法である。しかし、反応率が高い領域で、実験値と小沢法により算出された反応率とに非常に大きなずれがあることがわかった。まず、温度により見かけの反応次数は変化しないものとして、80, 100, 120℃ 全ての実験結果を最小二乗近似した。その反応次数は 1.57 であった。さらに反応温度 80℃ における実験結果を最小二乗近似して、反応速度定数 k を $6.16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ と決定した。(1) 式のべき乗則を仮定した反応温度 80℃ における反応率変化を、比較のため図 6 に示した。図 6 中には化学定量実験から得られたエポキシ当量と酸当量の測定による反応率変化も併せて示した。(1) 式のパラメーターの検討を試みたが、反応開始から完結までの反応率変化をすべての反応温度において表現するパラメーターを見つけることができなかった。また反応進行をいくつかの段階に分けて、それぞれに (1) 式を適用する方法でも実験から得られた反応率変化を説明できなかった。次に、反応温度 100, 120℃ についても同様に最小二乗近似から、反応速度定数 k を $2.57 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $9.27 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とそれぞれ決定した。100, 120℃ におけるべき乗則による反応率変化を図 7, 8 にそれぞれ示した。いずれの反応温度においてもべき乗則では実験結果を精度よく表現することはできなかった。

この原因について筆者らは次のように考えている。エポキシ硬化反応は、まず主に直鎖状に反応が進み、後に分岐が進み、次いで 3 次元架橋反応¹³⁾によりゲル化していく。そのため、反応初期はほぼ 1 次反応式に従う反応が中心であるものの、ポリマー鎖の分岐や 3 次元架橋反応のために当初の反応次数と反応速度定数では実際の反応速度を表現することはできない。そのため、Koo らの研究⁷⁾でも用いられている硬化反応全体を n 次反応速度式と反応速度定数やその組合せで表す方法は、本研究で扱っているエポキシ硬化反応のような反応進展に伴って 3 次元架橋反応¹³⁾に

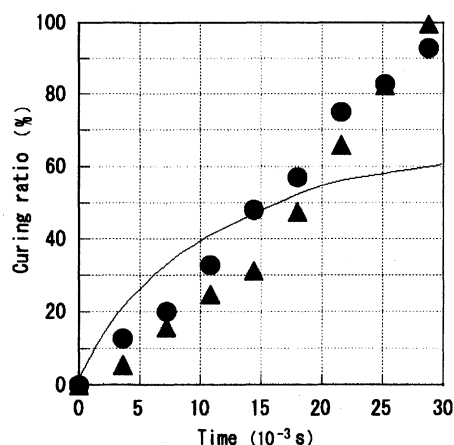


Fig. 6 Variation of curing ratios based on the acid and epoxy equivalents at 80℃ : R_a (●), R_{ep} (▲) and power law model (Solid line, $k = 6.16 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ determined by DSC analysis)

よりゲル化していく系には適用できない。他のエポキシ樹脂と硬化剤の組合せにおいても、反応の進展と共に3次元架橋反応へ移行する点と同じであるため同様の結果を招くと考えられる。

3.2 反応率の決定

3.2.1 未反応官能基定量法

2.3項に既述したように、反応速度を決定するために島崎の方法¹⁰⁾を参考にして未反応官能基を定量した。

環状酸無水物基は水酸化ナトリウム水溶液により容易にアルカリ加水分解して、2当量のカルボン酸ナトリウム塩に変わる。一方で塩基性下ではエポキシ環の加水分解は非常に遅い。そのため、加水分解で消費された水酸化ナトリウム量から未反応の環状酸無水物基の酸当量を滴定した。用いた水酸化ナトリウムの消費量は酸当量に等しく、反応途中における酸当量 A_{eq} (カルボキシル基 mol/100 g-樹脂) を求めた。

一方、エポキシ基は塩酸と反応して開環し、クロロヒドリン基に変わる。この反応を塩基性であるピリジン中で実

施すると、求核置換反応だけが起こるので副反応であるエポキシ環の加水分解を無視できる。つまり、硬化反応中の未反応エポキシ基をピリジン中で過剰の塩酸と反応させ、残った塩酸イオン濃度をアルカリで滴定することで未反応のエポキシ基のエポキシ当量を算出した。

消費されたNaOH当量 (mol/100 g-樹脂) を $NaOH_{Cap}$ 、使用したHCl当量 (mol/100 g-樹脂) を HCl_{eq} とし、硬化反応途中の酸当量を A_{eq} 、求めたい反応途中におけるエポキシ当量を Ep_{eq} (エポキシ基 mol/100 g-樹脂) とすると、(2)式が成立する。

$$NaOH_{Cap} = A_{eq} + (HCl_{eq} - Ep_{eq}) \quad (2)$$

(2)式より、エポキシ当量 Ep_{eq} (エポキシ基 mol/100 g-樹脂) を求めた。

3.2.2 定量法の検証

原料の官能基定量をすることにより、見かけの分子量を測定することが可能である。官能基定量法により求められた見かけの分子量と、他の測定方法あるいは計算上の見かけの分子量を比較することにより、本報で用いた官能基定量法の検証を行った。

3.2.1項の方法で求めたEpikote 828の分子量は $MW_{obs} = 378.5$ であった。一方で、Epikote 828は $n=0-2$ (図1) までの異性体混合物であることがわかっている。GPCを用いて測定された各異性体の混合比の文献値¹²⁾を表2に示した。この混合比より計算された見かけの分子量は $MW_{app} = 382.6$ となる。二つの値は誤差1.1%で一致した。

同じく3.2.1項の方法で求めた硬化剤の分子量は $MW_{obs} = 166.7$ であった。一方で、DMP-30の含量を考慮した硬化剤の見かけの分子量は $MW_{app} = 167.2$ である。二つの値は誤差0.2%とよく一致した。

このそれぞれの結果の一致は用いた本報で用いた官能基定量法の妥当性を示している。

3.2.3 反応率の算出方法

この酸当量 A_{eq} とエポキシ当量 Ep_{eq} の値を用いて(3)、(4)式により酸無水物の反応率 R_a (%), エポキシ基の反応率 R_{ep} (%) をそれぞれ求めた。

$$R_a = \left(1 - \frac{A_{eq}}{A_{eq0}}\right) \times 100 \quad (3)$$

$$R_{ep} = \left(1 - \frac{Ep_{eq}}{Ep_{eq0}}\right) \times 100 \quad (4)$$

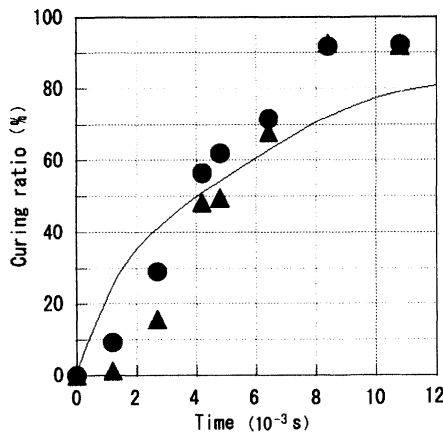


Fig. 7 Variation of curing ratios based on the acid and epoxy equivalents at 100°C: R_a (●) and R_{ep} (▲) and power law model (Solid line, $k=2.57 \times 10^{-4} s^{-1}$ determined by DSC analysis)

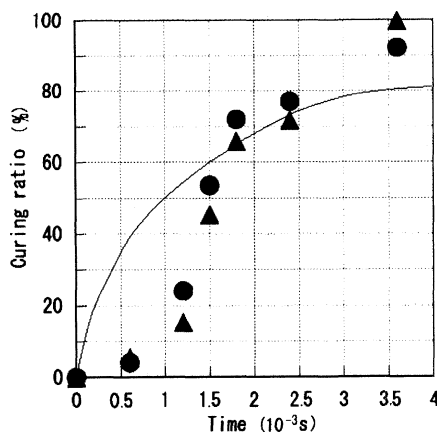


Fig. 8 Variation of curing ratios based on the acid and epoxy equivalents at 120°C: R_a (●) and R_{ep} (▲) and power law model (Solid line, $k=9.27 \times 10^{-4} s^{-1}$ determined by DSC analysis)

Table 2 Variation of acid and epoxy equivalent at 80°C

Time (min)	E_{eq} (eq./100 g)	A_{eq} (eq./100 g)
60	2.735×10^{-1}	4.601×10^{-1}
120	2.434×10^{-1}	4.191×10^{-1}
180	2.175×10^{-1}	3.447×10^{-1}
240	1.994×10^{-1}	2.537×10^{-1}
300	1.522×10^{-1}	2.030×10^{-1}
360	9.875×10^{-2}	9.973×10^{-2}
420	5.080×10^{-2}	5.513×10^{-2}
480	1.021×10^{-3}	6.731×10^{-4}

ここで A_{eq0} , Ep_{eq0} は反応が進む前の酸当量, エポキシ当量であり, w を Epikote 828 の硬化剤 (HN 2200 と DMP 30) に対する重量比, $MW_{Ep,app}$ を Epikote 828 の見かけの分子量, $MW_{A,app}$ を硬化剤の見かけの分子量とすると, それぞれ (5), (6) 式で表すことができる.

$$A_{eq0} = \frac{200}{(1+w)MW_{A,app}} \quad (5)$$

$$Ep_{eq0} = \frac{200w}{(1+w)MW_{Ep,app}} \quad (6)$$

また 2.2 節で述べたように, 化学量論に従った Epikote 828 と硬化剤の仕込み重量比は 100 : 91.6 であるが, 推奨されている仕込み重量比は 100 : 80.5 である. また, 仕込み重量比は硬化実験ごとにわずかに異なるので, 仕込み重量比の化学量論比からのずれを補正する必要がある. すでに (3) 式で求めた R_a^* と (5) 式で求めた A_{eq0} , (6) 式で求めた Ep_{eq0} を用いて, 化学量論比からの仕込み重量比のずれを考慮した酸無水物の反応率 R_a を (7) 式により求めた.

$$R_a = R_a^* \times \frac{A_{eq0}}{2 \times Ep_{eq0}} \quad (7)$$

3.2.4 硬化反応に伴う酸当量・エポキシ当量の変化

反応温度 80°C における 2.2 節で述べた実験から, エポキシ当量 Ep_{eq} (エポキシ基 mol/100 g-樹脂) と酸当量 A_{eq}

Table 3 Variation of acid and epoxy equivalent at 100°C

Time (min)	E_{eq} (eq. /100 g)	A_{eq} (eq. /100 g)
20	2.858×10^{-1}	4.808×10^{-1}
45	2.438×10^{-1}	3.675×10^{-1}
70	1.495×10^{-1}	2.082×10^{-1}
80	1.460×10^{-1}	1.754×10^{-1}
107	9.331×10^{-2}	1.182×10^{-1}
140	2.125×10^{-2}	6.938×10^{-4}
180	2.341×10^{-2}	5.075×10^{-4}

Table 4 Variation of acid and epoxy equivalent at 120°C

Time (min)	E_{eq} (eq. /100 g)	A_{eq} (eq. /100 g)
10	3.053×10^{-1}	5.106×10^{-1}
20	2.455×10^{-1}	3.942×10^{-1}
25	1.584×10^{-1}	2.234×10^{-1}
30	9.943×10^{-2}	1.158×10^{-1}
40	8.207×10^{-2}	8.589×10^{-2}
60	6.357×10^{-4}	5.097×10^{-4}

Table 5 Contents of isomer in Epikote 828

n	Molecular weight	Fraction (%)
0	340	86
1	640	13
2	908	1

Average molecular weight = 382.6

(カルボキシル基 mol/100 g-樹脂) の時間変化を 4.2.5 項に述べた方法で求めた結果を表 3 に示した. また同様に反応温度 100°C, 120°C の結果を表 4, 5 にそれぞれ示した.

表 3, 4, 5 の実験結果から式 (4), (7) でそれぞれ求められた酸無水物の反応率 R_a とエポキシ基の反応率 R_{ep} の時間変化を計算した. 反応温度 80, 100, 120°C における反応率変化を図 6, 7, 8 にそれぞれ示した. この結果からは硬化温度が高くなると反応速度が高くなるだけでなく, 反応率の変化が線形から S 字型に移行することがわかった. 反応初期の反応速度の低下は, 熱平衡に達するまでの誘導期が原因であると考えられる. また, 反応後期の反応速度低下は, 未反応エポキシ基・未反応カルボキシル基が非常に少なくなっていることと 3 次元網目構造が高度に発達したためにエステル化反応が非常に限られたマイクロドメインでしか進まないことが原因と考えている. 特に 120°C の反応温度ではこれらの現象がはっきりと見られる. 反応温度 80°C では熱平衡に達するまでの誘導期が短く, 反応初期の速度低下は起きない. また反応温度 80°C ではもともと反応速度が小さいために, エステル化反応が非常に限られたマイクロドメイン内で進む反応終期でも速度低下が見られなかったのではないかと考えている.

3.3 反応速度式の導出

3.1 節で示したように, べき乗則ではエポキシ硬化反応の初期から反応完結までを一つの式で取り扱うことはできない. そのため, 重回帰分析を用いて反応速度 dR/dt を反応率 R_a と温度 T の関数となるような多項式を求めた. 実験データから目的変数を反応速度 dR/dt , 説明関数に反応率 R (%) と温度 T (K) を用いて, 重回帰分析により相関係数が 92.7% の (8) 式を得た.

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} = & 9.0311 \times 10^{-9} T^5 + 2.2756 \times 10^{-9} R^5 \\ & + 1.6695 \times 10^{-6} T^4 - 3.1442 \times 10^{-7} R^4 \\ & + 5.7389 \times 10^{-15} (R \cdot T)^4 - 1.1519 \times 10^{-10} (R \cdot T)^3 \\ & + 1.2488 \times 10^{-2} R^2 + 2.0798 \times 10^{-2} (R \cdot T) \\ & - 3.9186 (R + T) + 182.681 n (R + T) - 525.78 \end{aligned} \quad (8)$$

3.4 有限要素解析

3.4.1 解析モデル

解析に使用した要素分割図を図 9 に示した. このモデルは矩形の剛体で作られた箱の中に, 同じく剛体で作られた金属筒があり, その間にエポキシ樹脂が満たされていると仮定した場合における対称性を考慮した 1/4 モデルである. 温度と時間によって変化する反応率を計算するために,

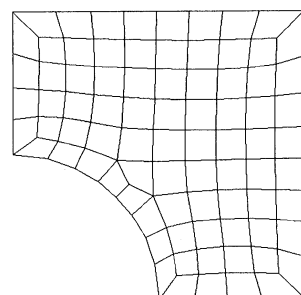


Fig. 9 Meshing for finite element analysis

FORTRAN サブルーチンを作成・リンクさせて汎用プログラムに反応率を計算する機能を付け加えた解析を行った。具体的には要素内の数値積分点における変数として、応力、ひずみなどの他に温度と反応率の二つを追加した。剛性マトリクスを作成する前に、(8)式を用いて前ステップの反応率と温度から反応速度を求めた。そして、その反応速度と時間増分の積をある増分ステップにおける反応率増分とした。つまり、反応速度を dR/dt 、時間増分を Δt とするとその増分ステップにおける反応率増分 ΔR は(9)式で表される。

$$\Delta R = \frac{dR}{dt} \cdot \Delta t \quad (9)$$

(9)式で求められた反応率増分 ΔR を前ステップの反応率 $R_{a,i-1}$ に足すことで、そのステップにおける新しい反応率 R_a を算出した。

$$R_a = R_{a,i-1} + \Delta R \cdot \Delta t \quad (10)$$

(10)式で示したように、各積分点位置での各状態変数の値を増分ステップごとに定義・更新することで、反応の進行を表現した。

反応発熱はエポキシ基の開環反応に由来するため、反応率の増加に反応発熱が比例すると仮定した。反応発熱はエポキシ樹脂に対応する要素への単位体積あたりの内部発熱としてモデル化した。硬化反応による分子量の増大とともにエポキシ樹脂が収縮していくため、反応率の増加に収縮量が比例すると仮定した。反応率変化と同じように時間に対してエポキシ硬化反応収縮がS字型に変化する¹³⁾ため、この仮定は妥当と考えられる。解析上、硬化収縮は反応率増分に比例する特殊な熱ひずみと取り扱った。この硬化収縮と通常の熱ひずみの和を、解析上の熱ひずみとして評価している。

2.2節で既述しているように、エポキシ硬化反応において反応率が低い領域では直鎖状重合が優先的に進み、その後三次元架橋反応が進行していくことがわかっている。また、直鎖状高分子の重合反応速度は一定になるということが知られている¹⁴⁾。そこで、反応率が低い領域では反応速度 dR/dt の算出に(8)式を用いず、実験データに適合するように決定した一定値を用いた。

3.4.2 計算結果

(8), (9), (10)式を用いて反応温度が80, 100, 120℃それぞれの場合について計算を行い、実験値との比較を行ったものを図10, 11, 12にそれぞれ示した。グラフから明らかなように反応温度が80, 100, 120℃いずれの場合も実験値とほぼ一致した計算結果を得た。図12において、数値解析結果は反応が完結する直前で再加速しているように見える。これは反応率を多項式近似していることが原因であり、実際には反応の再加速はないと考えている。しかし、この差は反応完結直前のものであり、数値解に与える影響は少ないと考えている。これにより本解析モデルの妥当性が確認できた。

以上は実験結果と比較するために温度一定の条件で数値解析を行っているが、この解析手法は温度や応力の分布があるケースにも適用できる。図9の対称面以外の外周に雰

囲気温度を100℃、熱伝達係数を0.01 W/m²Kとした熱伝達境界条件を定義し、初期温度を80℃とした場合の数値解析を行った。反応開始より18000s後の温度、反応率、ミゼスの相当応力の分布を図13, 14, 15にそれぞれ示した。反応発熱は 4.838×10^2 J/m³、反応収縮は0.02であり変形状は収縮後を表している。初期温度よりも外気温度が

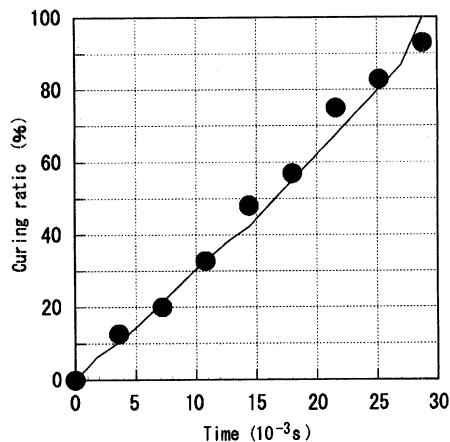


Fig. 10 Calculated curve for the variation of curing ratio at 80°C : Experimental data (●)

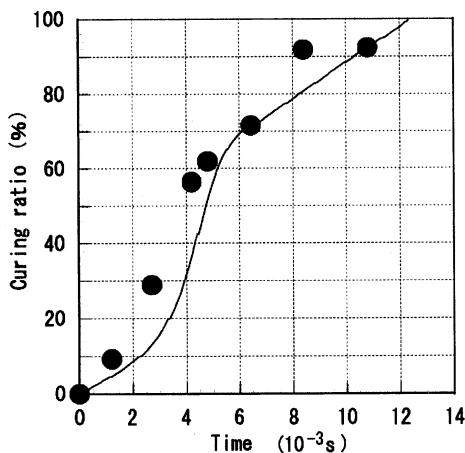


Fig. 11 Calculated curve for the variation of curing ratio at 100°C : Experimental data (●)

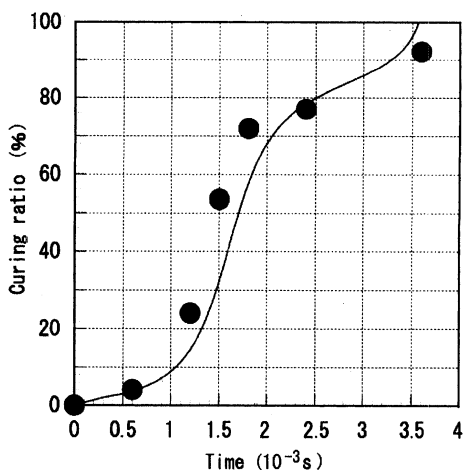


Fig. 12 Calculated curve for the variation of curing ratio at 120°C : Experimental data (●)

高いために、外気から熱が流入する。そのため、図 13 に示したように外周部は内周部よりも温度が高くなった。特に右上隅で温度は最大値となった。温度が高くなると反応速度が増すため、図 14 に示したように反応率分布も温度分布と同じ傾向を示した。一方で、図 15 に示したようにミゼスの応力は全く逆の分布となり、内周部で最も高くな

る。この系もそうであるように一般にエポキシ樹脂の硬化収縮は反応発熱による熱ひずみより大きい。そのため内周に向かって全体が収縮し、内周部で応力集中が生じたと考えられる。このように、形状や条件によっては反応率の高い部分に必ずしも応力集中するとは限らず、本報告に示すような連成解析が有用であると考えられる。

4. 結 言

官能基定量によりエポキシ樹脂中の未反応官能基量を正確に定量できた。さらに、三次元硬化した後でもエポキシ樹脂中の未反応の酸無水物/カルボン酸やエポキシ基を定量できることがわかった。異なる 3 つの反応温度における反応率変化から硬化温度が高いほど、熱平衡に達するまでの誘導期が顕著になり、反応率変化曲線が線形から S 字型に移行することがわかった。反応の進展に伴って直鎖状重合から、分子鎖の分岐、3 次元架橋反応へと変化していくために、エポキシ硬化反応速度式はべき乗則のような簡単な反応速度式では記述できない。有限要素法を用いた反応速度の計算結果と実験結果は良く一致し、本研究で提案した反応速度多項式の妥当性を証明している。また、本研究の系では温度分布と反応率分布はほぼ同じ傾向を示したが、応力分布は異なった分布を示した。このような系を数値解析する時には、熱伝導、反応と応力の 3 つが連成した解析を行う必要がある。

参 考 文 献

- 1) 島崎昭夫, 元起巖: 高分子化学, **28**(319), 884(1971)
- 2) 松井広明, 池上皓三: 日本機械学会論文集(A 編), **62**(596), 993 (1996)
- 3) 小野達弘, 池上皓三: 日本機械学会論文集(A 編), **55**(510), 171 (1989)
- 4) 河田裕志, 池上皓三: 日本機械学会論文集(A 編), **56**(532), 2471 (1990)
- 5) 前原大祐, 池上皓三, 佐藤千明: 日本機械学会論文集(A 編), **59**(560), 978 (1993)
- 6) 田中 厚, 大泉新一, 丹羽勝治: 日東技報, **1**(33), 29 (1995)
- 7) 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)
- 8) White, S. R. and Hahn, H. T.: *Journal of Composite Material*, **26**(16), 2402 (1992)
- 9) Ozawa, T.: *Bull. Chem. Soc. Jp.*, **38**, 1881 (1965)
- 10) 島崎昭夫: 工業化学雑誌, **67**(8), 210 (1964)
- 11) 新保正樹: エポキシハンドブック, 日刊工業新聞社, 254 (1987)
- 12) 新保正樹: エポキシハンドブック, 日刊工業新聞社, 24 (1987)
- 13) 新保正樹: エポキシハンドブック, 日刊工業新聞社, 316 (1987)
- 14) P. J. フローリ (岡小天, 金丸鏡訳): 高分子化学 上 (第 4 版), 丸善株式会社, 68 (1970)

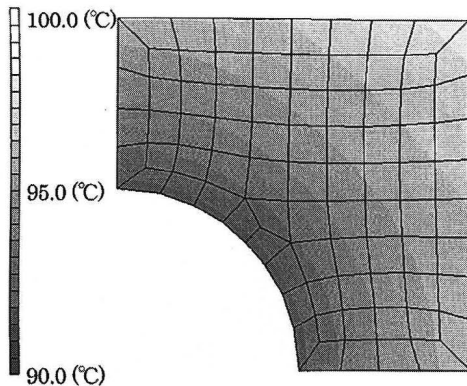


Fig. 13 Contour bands for temperature on deformed shape. (Curing time=18000 s)

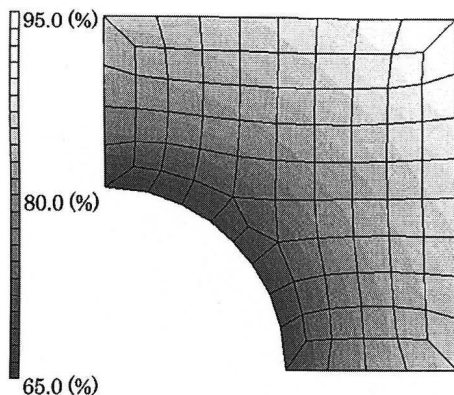


Fig. 14 Contour bands for degree of reaction on deformed shape. (Curing time=18000 s)

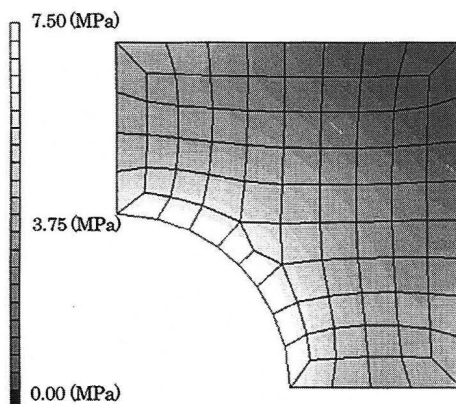


Fig. 15 Contour bands for equivalent von mises stress on deformed shape. (Curing time=18000 s)