

エポキシ樹脂の熱硬化に伴うガラス転移温度変化の追跡

ー高速カロリメトリーの活用事例ー

古島 圭智

材料物性研究部

要 旨 東レリサーチセンターでは、高速での昇降温が可能な高速カロリメトリーの技術開発に力を入れており、同手法の開発者らと共同で高分子材料を中心に多く論文投稿・学会発表を続けてきた。本稿では熱硬化性樹脂を対象として、樹脂が硬化する過程におけるガラス転移温度の上昇をリアルタイムで観測する技術を紹介する。

1. はじめに

熱分析の新たな手法として注目されている高速カロリメトリー (FSC; Fast Scanning Calorimetry) の特長について紹介する。FSC の基本的な測定原理は試料を昇温・降温した際の試料からの熱の出入りを調べる点において、示差走査熱量測定 (DSC; differential scanning calorimetry) と同じだが、測定に用いる試料量は数十～数百 ng と微量である。この特徴は、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) と呼ばれる微細加工の技術を DSC の検出系に導入したことで達成された。測定に用いる試料量を少なくできたことで、試料の熱容量を小さくし、従来まで適用できなかった超高速 (最大 10000°C/s) での温度制御が可能になった。



図1 市販の高速カロリメトリー装置の外観

2. 熱硬化性樹脂への適用

FSC はこれまで主に熱可塑性樹脂を中心に分析がなされてきたが、筆者は 2018 年に熱硬化性樹脂に対する解析手法の開発に成功した^{1,2)}。この技術は、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂の硬化プロセスの最適化や材料スクリーニングへの応用が期待される。

初めに本手法の鍵となる現象について述べる。図 2 には未硬化の 2 液混合型エポキシ樹脂 (東都化学工業製) について、室温と硬化温度間の間を高速 (本例では 2000°C/s) で繰り返し昇降温させた際の昇温過程の FSC 曲線を示す。図の上方は発熱、下方は吸熱を表す。同図には 3 本の FSC 曲線を示しており、赤、青、緑はそれぞれ 1 回目、10 回目、20 回目の昇温過程の測定結果である。3 本の FSC 曲線は完全に同じ形状をしており、-20°C 付近にガラス転移に由来する階段状の吸熱シグナルが認められる。この結果は、高速での昇温・降温中には未硬化状態からガラス転移温度が変化しない (硬化の進行が完全に抑制される) ことを意味する。この現象を利用することにより、任意の温度・時間における反応の進行および停止を FSC 装置内で制御することが可能となり、反応の進行に伴うガラス転移温度の変化を (擬似) リアルタイムで追跡することが可能となる。