

エポキシ樹脂の発泡成形に与えるレオロジーの影響

The Effect of Rheology of Epoxy on Foaming

(山形大・工) ○(学)滝口 修、(学)小浪 太郎、(正)杉本 昌隆、

(正)谷口 貴志、(正)小山 清人

The effect of rheology of epoxy on foaming was investigated. Dynamic time sweep test of epoxy/curing agent (100/1, w/w) was conducted at 90~110°C. The viscosities as a function of time showed extremely rapid increase from the order of $10^2\sim 10^3$ to 10^6 Pa·s at a certain time, followed by slow increase of the viscosities. Dynamic frequency sweep test of precured epoxy with curing agent was conducted at 90°C. The critical gelation time was obtained by using rheological criterion proposed by Winter and Chambon. We found that the slopes of $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ decreased with increasing precuring time. Correspondingly, $\tan\delta$ showed a change from negative to positive slope at a critical time. By using the results, the critical gelation time was determined as $t=895\sim 935$ sec. Samples of epoxy/curing agent/blowing agent (100/1/0.5) were precured for 960, 1200, and 1620sec. And then precured samples were foamed at 230°C for 5min to decompose chemical blowing agent. There are roughly two sizes of bubbles when precured for 960sec before foaming: large bubbles ($>100\mu\text{m}$) and small ones ($\approx 30\mu\text{m}$). On the other hand, foams precured for 1200 and 1620sec before foaming, large bubbles disappear and the average diameter of the bubble becomes small while the porosity is low.

Key words: epoxy; foam; gelation point; rheology; chemical blowing agent

1.緒言

エポキシ樹脂は接着性、耐薬品性、耐熱性、電気特性等に優れているため、注型品、積層板、半導体の封止剤等、電気・電子分野で幅広く使用されている。しかし、近年では情報の処理速度の高速化が進み、エポキシ樹脂の現状の電気特性では対応しきれなくなっている。いくつかの電気特性の中で、誘電率は多くの電気特性に関わっており、誘電率を下げることによってこれらの要求を満足させることが出来ると考えられている。誘電率を下げる方法として検討されているのが、エポキシ樹脂の発泡体化である。空気の比誘電率は1.0と非常に低く、エポキシ樹脂中に微細な気泡を多く導入することが出来れば、低誘電率化が達成できる。しかし、エポキシ樹脂の発泡成形性に関する報告は非常に少なく¹⁾、レオロジーと発泡成形の関係についての報告はない。そこで、本研究ではエポキシ樹脂のレオロジーと発泡成形性の関係を調査することを目的とした。

本研究では、エポキシ樹脂の発泡体を2つのプロセスを経て作製した。1つ目は、発泡剤が分解しない低温でエポキシ樹脂を予備硬化させた。そして、2つ目は発泡剤が分解する高温で、エポキシ樹脂を発泡・硬化させた。そして、予備硬化の際のレオロジーと高温で発泡させた時の発泡成形性との関係を調査した²⁾。

2.実験

試料について、エポキシ樹脂は EPIKOTE®834 (ジャパンエポキシレジン株式会社製、分子量約470、比重1.18)を用いた。硬化剤は2エチル4メチルイミダゾール(四国化成工業株式会社製)、発泡剤はビニール AC#3C-K2(永和化成工業株式会社製、メジアン径 $5\mu\text{m}$ 、熱分解温度 208°C)を用いた。

エポキシ樹脂のレオロジー測定ではエポキシ樹脂/硬化剤を100/1の重量比で混合した試料を用いた。時間依存性測定は測定温度 $90\sim 110^\circ\text{C}$ 、角周波数 1.0rad/s 、ひずみ1%、窒素雰囲気下で行った。周波数依存性測定は測定温度 90°C 、角周波数 $5\sim 100\text{rad/s}$ 、窒素雰囲気下で試料を875、895、935秒間予備硬化させた後それぞれ測定した。

エポキシ樹脂の発泡成形ではエポキシ樹脂/硬化剤/発泡剤を100/1/0.5の重量比で混合した試料を用いた。試料を 90°C で960、1200、1620秒予備硬化させ、 230°C で5分間発泡・硬化させた。

Osamu TAKIGUCHI*, Taro KONAMI, Masataka SUGIMOTO, Takashi TANIGUCHI and Kiyohito KOYAMA

Graduate School of Science and Engineering,
Yamagata University, Yonezawa 992-8510, Japan

Tel:0238-26-3058, Fax:0238-26-3411

Email: takiguti@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

3.結果および考察

図 1 にエポキシ樹脂の時間依存性の測定結果を示す。測定開始から一定の時間後にそれぞれ急激な粘度上昇が始まり、その後粘度上昇が緩やかになっている。また、測定温度が高いほど粘度上昇の開始時間および硬化時間が早くなった。このことから、今後の測定には硬化時間が一番遅い 90°C で行うことにした。

図 2 にエポキシ樹脂の G' 、 G'' 、 $\tan\delta$ の周波数依存性の測定結果を示す。臨界ゲル化点では以下の式が成り立つことが報告されている^{3,4)}。

$$G'(\omega) = G_c' \omega^n, G''(\omega) = G_c'' \omega^n \quad (0 < \omega < \infty) \quad (1)$$

$$\tan\delta = \tan\delta(n\pi/2) \quad (0 < n < 1) \quad (2)$$

ここで、 n は指数、 G_c' 、 G_c'' は定数である。図 2(a) の 875 秒と 895 秒の G' について、低周波数側になるほど低下することが見られた。そして、 G' の傾きは予備硬化時間が長くなるほど小さくなった。935 秒では G' と G'' の傾きが水平に近づいている。 G' のこの変化は粘弾性液体から粘弾性固体への変化を示している。さらに、図 2(b) から、 $\tan\delta$ の傾きについて、875 秒と 895 秒は負の傾きであるのに対して、935 秒は正の傾きを示している。この傾向は他の論文でも見られ⁵⁾、正と負の傾きの間にゲル化点が存在することが報告されている。よって、エポキシ樹脂は 90°C で 895~935 秒の間でゲル化することが分かった。

図 3 にエポキシ樹脂発泡体の断面の SEM 写真を示す。図 3(a) では気泡径が 30 μm 以下の小さい気泡の他に 100 μm 以上の大きい気泡が多く見られ、気泡が不均一だった。図 3(b) になると気泡径が 100 μm 以上の大きな気泡がなくなった。さらに、気泡径小さくなり、均一になった。しかし、空隙率が低くなった。そして、図 3(c) になると気泡径は発泡剤の直径と同じになり、空隙率はさらに低くなった。

4.結言

発泡剤が分解しない低温でのレオロジー測定を行い、ゲル化点を求めた。そして、ゲル化点以上の時間で試料を予備硬化させることで、エポキシ樹脂発泡体の発泡構造を作製した。予備硬化時間がゲル化点付近の場合には、気泡が不均一になってしまうことが分かった。

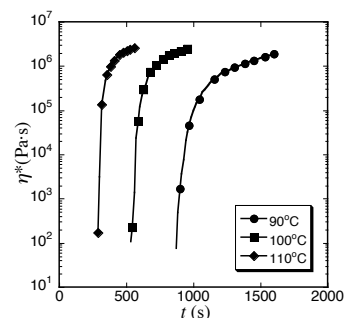


Fig.1 η^* as a function of time, cured at temperature for 90, 100, and 110°C.

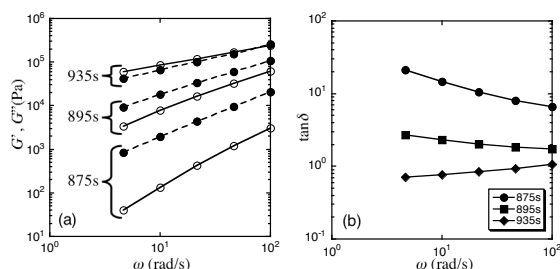


Fig.2 (a) (\circ) G' and (\bullet) G'' ; (b) $\tan\delta$ as a function of angular frequency with different pre-curing times at 90°C.

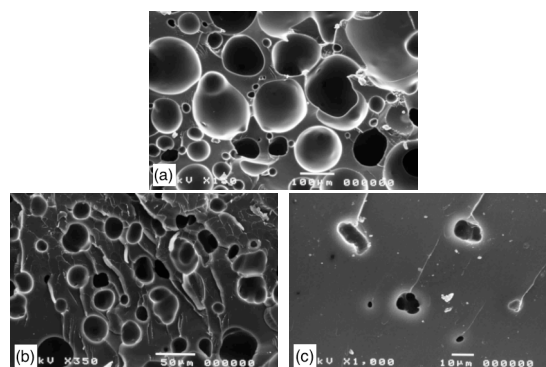


Fig.3 SEM micrographs of fracture cross sections of the foamed samples at 230°C for 300s after pre-curing for (a)960, (b)1200, (c)1620s at 90°C.

参考文献

1. P. M. Stefani, A. Tejeira Barchi, J. Sabugal, A. Vazquez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2992-2996 (2003)
2. O. Takiguchi, D. Ishikawa, M. Sugimoto, T. Taniguchi, and K. Koyama, *AIP Conference Proceedings*, **982**, 501 (2007)
3. H. H. Winter, F. Chambon: *J. Rheol.*, **30**, 367 (1986)
4. F. Chambon, H. H. Winter: *J. Rheol.*, **31**, 683 (1987)
5. L. Matejka: *Polym. Bull.*, **26**, 109 (1991)