

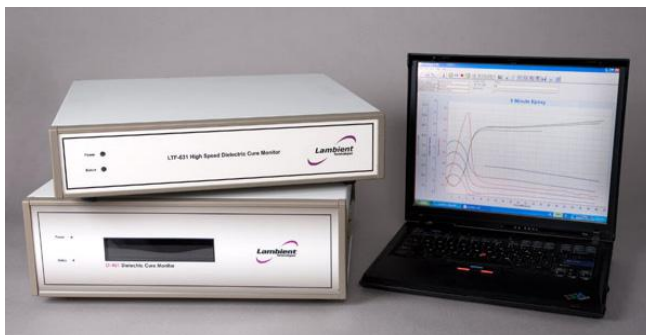
## 製品の紹介

### ポリマー硬化自動測定装置

### LT451/LTF631/LT-439 誘電分析・イオン粘度計

誘電計測によるポリマー硬化モニタリングは、もともと米国 MIT (マサチューセッツ工科大学) で開発された技術で、すでに世界中で数多くの民間企業や大学・研究機関での納入実績があります。

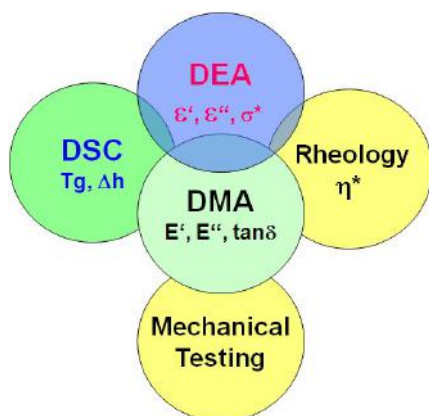
新製品「LT451/LTF631/LT439」は従来の誘電分析装置よりも非常にコストパフォーマンスに優れたポリマー硬化自動測定装置で、数秒間の高速反応から長時間までの樹脂の反応挙動をモニタリングすることができます。



各種レジン、封止材料・SMC/BMC・CFRP やコンポジットなど成形材料から塗料、コーティング、UV 硬化樹脂など、材料開発から、QA/QC、プロセス現場まで用途に応じて各種センサや装置モデルを適用することができます。

また実際の成形プロセス(プレス、RTM、VaRTM、オートクレーブ等)では、モールド内樹脂材料の粘度変化、硬化度進行を簡単にリアルタイムでモニタリングすることができます。

- ◆ リアルタイム・インプロセスで樹脂反応挙動の測定
- ◆ 粘度、反応速度や硬化状態の変化を感度よくモニタリング
- ◆ 材料開発、品質管理から生産現場まで共通して適用可能
- ◆ 用途に応じた多様な誘電計測センサが利用可能
- ◆ ラボから現場まで持ち運びも容易
- ◆ 多点同時測定も可能で、大型成形パーツの反応解析にも有効



誘電分析 (DEA) は他の熱分析装置 (DSC/DMA やレオメータ) のデータを補完する情報を得ることができます。

## 誘電分析によるポリマー硬化モニタリングについて

Q1)誘電分析 (DEA) または誘電キュアモニタリングとは？

熱分析の手法の一つで樹脂材料の硬化状態を特定化するテクニックです。

- 誘電率や抵抗率の電気特性を測定して、素材の硬化状態を追跡するものです。
- 誘電率  $\epsilon'$  は素材に蓄積されるエネルギーに関係しています。
- 抵抗率 ( $\rho$ ) は素材のエネルギー損失の関係するものです。
- 周波数に依存しない抵抗または DC 抵抗 ( $\rho_{DC}$ ) は、イオン粘度とも呼ばれています。
- イオン粘度は硬化中の必要な領域で機械的粘度とも関連します。
- イオン粘度は機械的粘度の測定限界後も、継続して硬化反応の終端領域まで追跡します。

Q2)誘電キュアモニタリングの長所は？

誘電キュアモニタのテクニックは多様な樹脂材料の硬化状態を観察することができます。

- DEA は化学反応やフォーミュレーションの影響を特定化することができます。
- DEA は時間、温度やその他のプロセスパラメータの影響を特定化することができます。

誘電キュアモニタリングにより開発時間、労力や経費の削減が可能になります。

- 電氣的な測定は非常にシンプルで、装置、ソフトウェア等のセットアップ使用が容易です。
- 測定試料のセットも簡単で、プレス、オープン、成形加工など多様な用途に適用できます。
- 製品の生産プロセスシュミレーションでの材料試験が可能です。
- 実際の製造成形プロセスでの試験が可能です。

材料の研究開発、品質管理・品質保証から製造現場まで同じ測定手法が適用できます。

- ラボから品質保証・管理、製造現場まで同じデータの共有が可能です。

Q3)どのような樹脂材料や素材に適用可能ですか？

- 熱硬化性樹脂
- エポキシ
- アクリル
- シリコーン
- ポリエステル/ポリウレタン
- ポリスチレン/ポリイミド/ポリアミド
- CFRPコンポジット/ラミネート
- BMC/SMC/EMC
- 塗料、コーティング、接着剤
- オイル
- 医薬品 等

Q4)どのようなアプリケーションに適用可能ですか？

- フォーミュレーション、反応速度、硬化度進行やプロセス開発/プロセスモニター
- 水や溶媒拡散
- UV硬化-歯科・光学用接着剤、レジスト
- 非破壊材料試験
- 研究開発
- 品質保証・品質管理
- 製造プロセスモニター及び制御

Q5)誘電キュアモニタリングはどのような環境下で利用できますか？

- オープン
- プレス・モールド成形
- オートクレーブ
- プルトルーダー、エクストルーダー
- バッチ反応容器
- インジェクションモールド
- RTM/VaRTM 等

Q6)主にどのようなユーザーで使用されていますか？

生樹脂や素材製造業者

- モノマー、樹脂や触媒の供給業者
- 接着剤、塗料やコーティングの供給業者

プリプレグコンポジットの製造業者

- SMC/BMC、エポキシ、ポリエステル
- エポキシ、ポリエステルファイバー、ポリスチレン、シートやラミネート材 等

コンポジットや製品の製造業者

- 航空機
- 自動車
- 電子部品
- 消費財製品
- 大学・公的研究機関

Q7)熱硬化性樹脂について

- 熱硬化樹脂は不可逆反応により固化(硬化)進行します。
- モノマーはネットワークに取り込まれ、ポリマーを形成します。
- 触媒はしばしば硬化速度を促進します。
- 反応速度は温度上昇により増大します。
- 硬化物は溶融できずリフォームも不可です

- イオン粘度は硬化状態やネットワーク形成を測定することが可能です。
- 誘電キュアモニタリングは樹脂粘度、結晶化や硬化度進行の情報を提供します。

#### Q8)熱可塑性樹脂について

熱可塑性樹脂は溶融して、何度かリフォームすることが可能です。

- 熱可塑は硬化進行しないで、イオン粘度は通常温度の関数となります。
- 誘電キュアモニタリングは樹脂材料の粘度と結晶化の情報を提供します。

#### Q9) 誘電キュアモニタリングはどのようなデータを提供するのか？

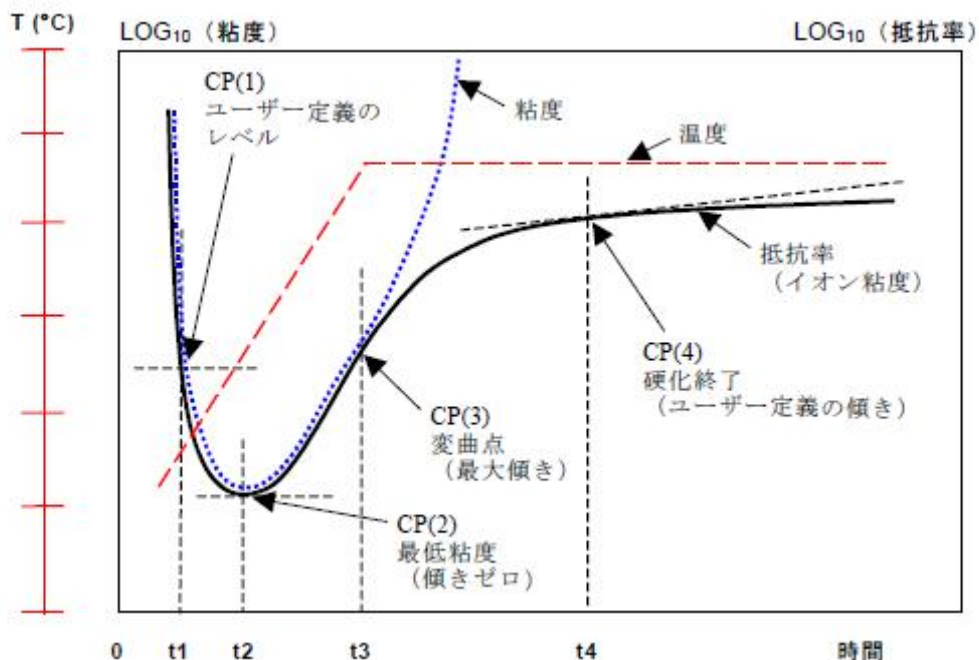
典型的なデータは、下図のような4つのクリティカルポイントを示すプロットになります。

CP#1 ユーザー指定のイオン粘度レベルで、通常硬化開始前に樹脂が溶融したことを認識するポイントになります。

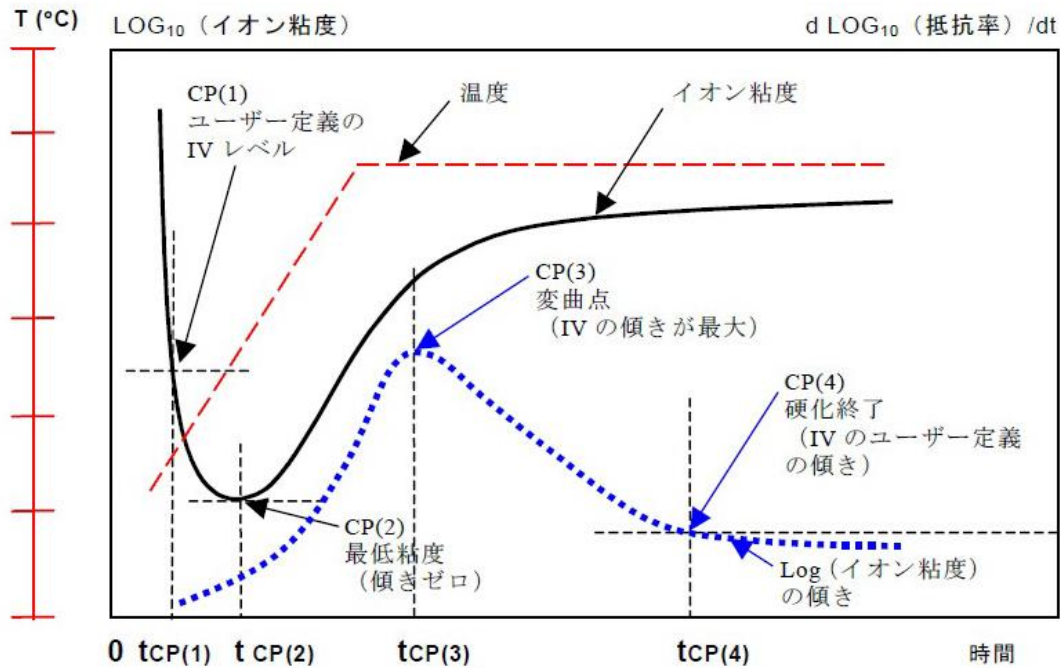
CP#2 イオン粘度の最小値で、一般的には物理的な粘度最小値にも関連します。またこの臨界点は反応挙動で加速化する架橋反応が支配的になるポイントを示すものです。

CP#3 反応中で架橋反応が遅くなり始めるのがいつなのかを示すポイントになります。CP(3)はしばしばゲル化領域に関連付けることができます。

CP#4 ユーザーが定義するイオン粘度の変化率(スロープ)の値で、樹脂材料の硬化終端を規定することができます。傾きの減少は反応速度の定価に相当します。誘電キュアモニタリングの手法は機械的粘度の測定が不可の領域でも反応終端領域まで連続測定することが可能です。



樹脂が硬化するときのイオン粘度(DC抵抗)と機械粘度との関係



樹脂が硬化するときのイオン粘度(DC抵抗)とその変化率(スロープ)

Q10)誘電キュアモニタリングでサンプルはどのような準備が必要ですか？

誘電キュアモニタリングの測定に必要なサンプルの量は、ほとんどの場合わずか数グラム以下で測定することができます。ユーザーは試料をセンサ電極に置いて、加熱または加圧下にて簡単に測定ができます。

Q11)誘電キュアモニタリングのサンプル準備は他の分析手法とどんな違いがありますか？

例えば、ホットプレート上で定量の樹脂を捏ねて硬化時間を測定するゲル化試験があります。しかしながら実際の測定時間は試験者によってもかなりのバラツキが生じているのが現状です。

また、SMC/BMC材料のような半硬化した成形樹脂材料は上記のようなゲル化試験はできません。

代替の評価手法として、加熱されたスパイラル上のチャンネルに材料を押し出すスパイラルフロー試験などがあります。樹脂が流動して、硬化・固化して最終的に流れが停止します。その後、樹脂がフローした距離を測定します。この手法で大まかな硬化時間を知ることができますが大きな設備が必要になります。また硬化中の反応についての情報を得ることはできません。

Q12)誘電キュアモニタリングをどのように製造現場で品質管理に利用できますか？

誘電キュアモニタリングは大変シンプルで少量サンプルでも試験が可能で、製品の品質についてより詳細な知見を得ることができます。SMCやBMC生産では日常的に硬化挙動を確認することができます。例えば、フレッシュな材料が150°Cで加工される時硬化時間がどの程度か、あるいは問題があるのかすぐに知ることができます。

Q13)誘電キュアモニタリングは製品の品質保証にどのように役立ちますか？

安定した硬化プロファイルにより製品の品質安定性が確認できます。樹脂材料のエージングや加工プロセスの逸脱や異なるフォーミュレーションにより、得られる硬化挙動のデータカーブが変化します。そのためクリティカルポイントのモニタリングで迅速に簡単にこれらの問題を認識することができます。

Q14)誘電キュアモニタリングは主にどんな用途に利用されていますか？

- 研究開発の応用
  - 新しい反応フォーミュレーションの反応速度と硬化時間の変化についての観察。
  - 異なる硬化温度やランプ/ホールド・プロフィールによる反応速度と硬化時間の変化についての観察。
  - 硬化と粘度の情報を測定記録することによる開発プロセスの効率化。
- 品質保証や品質管理の応用
  - 入荷材料のテスト測定により、材料の新鮮さや硬化時間を確認してバッチ毎の一貫性を監視する。
  - 出荷製品のテストにより、硬化時間を確認してバッチ毎の一貫性を監視する。
  - 統計的プロセス制御(SPC)のための入荷・出荷材料品質の文書添付。
- 製造現場での応用
  - ラミネーション加工の圧縮やエアポケットの除去のための圧力付加の粘度最小時間の識別。
  - プロセス時間とエネルギーを削減するための硬化終了の確定。

Q15)将来の誘電キュアモニタリングの用途可能性について

コンポジット素材を利用した軽量化が望まれる航空機分野、自動車分野などでさらに利用されていくと思われます。また風車のタービン、建設材料など。

Q16)誘電キュアモニタリングはどのように作動するのですか？

誘電キュアモニタリングは硬化材料の伝導率を測定することで役立ちます。誘電計測センサの電極フィールドで試験中の樹脂をイオンが流れます。材料が硬化すると分子は徐々に結合して架橋ネットワークを形成して機械的粘度が増大します。同時にイオンの流れを抑制して伝導率の減少(または抵抗率の増大)を導きます。

キュアモニタリングを議論するときには周波数に依存しないDC抵抗を考慮するのが一般的です。硬化の初期段階ではDC抵抗は粘度を追跡します。これは誘電キュアモニタリングで利用されるイオン粘度に相当します。樹脂が固化して、機械的粘度の測定ができなくなってもDC抵抗やイオン粘度は架橋反応の進行を継続して追跡することができます。

Q17)誘電キュアモニタリングはどのように材料特性を測定しますか？

イオン伝導率( $\sigma$ )及び誘電率( $\epsilon'$ )の誘電特性は材料中のイオン電流とダイポール回転から生じます。一般に、ポリマー材料では、稼働イオンは通常不純物イオンまたは添加物によるもので、ダイポールは材料を形成するモノマーの分離電荷に起因します。誘電特性の解析では、下図1-2のように個別の影響を考慮するため、ダイポールからイオンの影響を分離することが可能です。

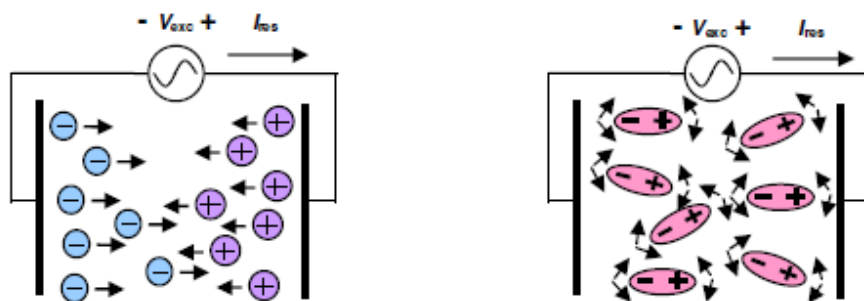


図 1-2 誘電レスポンスのイオンとダイポールの構成要素

電場の影響下でのイオンフローは伝導性電流となり、伝導率( $\sigma$ )及び逆数の抵抗率( $\rho$ )となります。従って稼働イオンの効果は図1-3のようにコンダクタンスとしてモデル化できます。このコンダクタンスは周波数に依存し、またバルク材料の変化とともに変動します。イオン移動度は測定対象の媒体に大きく依存します……つまり粘度が低いとイオン移動は容易になり、粘度が増加すると移動が困難になります。

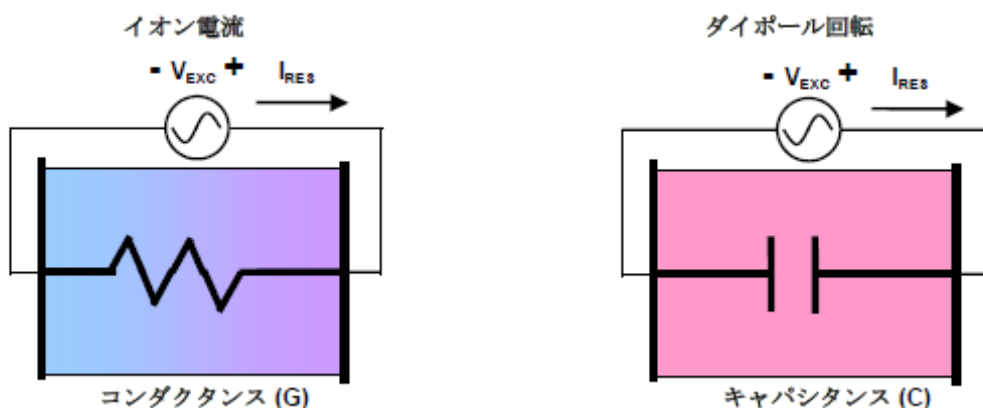


図 1-2 誘電レスポンスにおける伝導と容量の構成要素

誘電キュアモニタリングでは、シンプルに周波数に依存しないイオン粘度、DC抵抗率( $\rho$ )、即ち周波数に依存しない伝導率に着目するのが便利です。硬化性樹脂の物理粘度が増大すると、イオン電流を表すイオン粘度もまた増大します。用途に応じた多様なセンサを利用して樹脂の反応初めから反応終端領域まで感度よく硬化進行(架橋進行)を追跡することができます。

ラボから現場まで同じセンサ、ハードウェアが利用できるの以下記のような幅広い分野で有効利用が可能です。

- 研究開発への応用
  - 新しい反応フォーミュレーションの反応速度と硬化時間の変化についての観察。
  - 異なる硬化温度やランプ/ホールド・プロフィールによる反応速度と硬化時間の変化についての観察。

- 硬化と粘度の情報を測定記録することによる開発プロセスの効率化。
- 品質保証や品質管理への応用
  - 入荷材料のテスト測定により、材料の新鮮さや硬化時間を確認してバッチ毎の一貫性を監視する。
  - 出荷製品のテストにより、硬化時間を確認してバッチ毎の一貫性を監視する。
  - 統計的プロセス制御(SPC)のための入荷・出荷材料品質の文書添付。
- 製造現場での応用
  - ラミネーション加工の圧縮やエアポケットの除去のための圧力付加の粘度最小時間の識別。
  - プロセス時間とエネルギーを削減するための硬化終了の確定。