

技術紹介

ポリマー硬化自動測定装置 誘電分析 (DEA) によるプロセスモニタリング

有限会社シスコム

1.はじめに

樹脂の誘電分析 (DEA-Dielectric Analysis) のテクニックは、熱硬化性樹脂やコンポジットにおけるレジンの粘度変化、硬化速度や硬化状態の評価に広く利用されている。多様なアプリケーション（オープン、プレス、注型やオートクレーブ、UV 硬化等）に適用できる各種誘電計測センサや関連するハードウェアおよびソフトウェアが開発され、材料開発、品質保証、実際の生産プロセスやシミュレーション下での誘電硬化モニタリングが可能になっている。

また近年 FRP 複合材料の成形プロセスのモニタリングでは、光ファイバーひずみセンサを用いたテクニックも開発され、成形中の硬化モニタリングまたは材料内部で発生する損傷のヘルスモニタリングなどに利用されている。この光ファイバーセンサで樹脂の硬化収縮ひずみを感度よくリアルタイムで測定する成形技術は、誘電計測による硬化挙動の測定ともよく相関することが確認されており、成形構造物へのより最適な光ファイバ・損傷・欠陥検知センサシステムの開発が期待されている⁽¹⁾⁽²⁾。本稿では、この樹脂の誘電特性計測手法の原理・特徴及び代表的な適用事例について記述する（図 1 に装置）。

2.誘電計測の原理と特徴

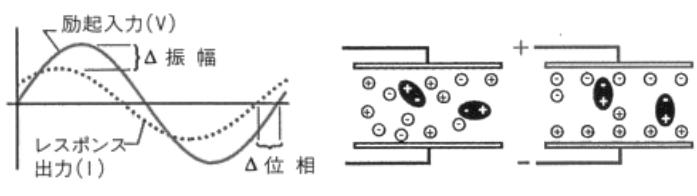
材料の導電率 σ と誘電率 ϵ という誘電 - 英語では文字通り「2つの電気的」という意味 - 特性は、バルク材料の中のイオン電流とダイポール（電気双極子）の回転によって生じる（図 2）。ポリマーの場合、可動イオンは不純物と添加物に起因することが多く、一方ダイポールはその材料を構成するモノマー単位の電荷の分離が原因である。誘



図 1 ポリマー硬化自動測定装置
マルチポイントでの硬化挙動の測定が可能



誘電計測-バルクフィールド（左）とフリンジフィールド（右）



励起とレスポンス

ダイポールとイオンの挙動

図 2 誘電体特性の測定

電特性を分析するときは、それぞれの影響を考慮するため、イオンの影響をダイポールから分離することが可能であり、しかも便利である。

電場の影響下にあるイオンと荷電種の流れは導電電流の原因になっており、そのため導電率 σ とその逆数である抵抗率 ρ の原因にもなっている。したがって、可動イオンの影響は、コンダクタンスとしてモデル化することができる。このコンダクタンスは周波数に依存することがあり、またバルク材が変化するのに伴って変化する。一般に、イオン電流の周波数依存性は小さいのが普通であり、無視することができる。ただし、イオンの流動性は媒体の特性に大きく依存する。つまり、イオンは材料の粘度が低ければ低いほど流れやすく、粘度が高くなるにつれて流れにくくなる。

材料サンプルに接触させた2つの電極に交流電圧を励起し、そのレスポンスとして正弦波電流を測定する(図2)。このとき電場の影響下にある樹脂サンプルのダイポールの配向とイオン移動度の変化は材料の物理的遷移や、粘度、剛性、反応速度や硬化状態の情報を提供する。

センサ電極には古典的なパラレルプレート方式のバルク測定やプレーナー基板に一对の平面くし型電極がデザインされたフリンジフィールド測定の手法がある(図2)。特にこのくし型電極の平面構造は、圧力の変化や試験材料の膨張・収縮などによる影響を受けないため、誘電率と損失係数の両方を正確に測定することができる。またセンサはいずれも耐熱、耐圧性に優れ、多様なプロセス環境下で使用することができる。

誘電計測は樹脂サンプルに接触しているセンサ電極に交流電圧を励起(通常0.1Hz~100kHz)してそのレスポンスを測定する。材料中のダイポールは電場に沿って配向し、材料中に不純物イオンとして存在する電荷イオンは反対の極性を有



図3 誘電計測センサ各種

金型埋め込みタイプ及び使い捨てタイプの各種センサ。個別少量樹脂サンプルやプロセス(プレス、オープン、オートクレーブなど)でオンラインでの硬化モニタリングが可能

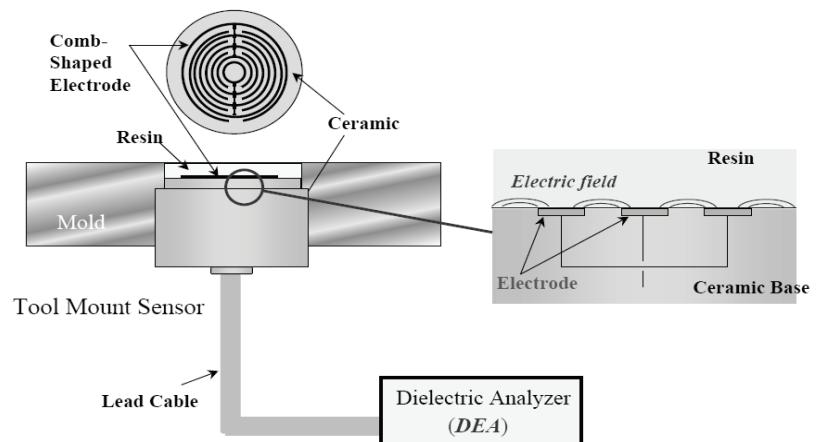


図4 セラミック製誘電計測センサの金型へのマウント例

する電極に移動する。このとき、励起周波数、電極面積、電極間隔が既知のときレスポンスの振幅と位相により基本的な誘電特性である誘電損失と誘電率を計算することができる。誘電損失から導かれるイオン導電率は材料中のイオン移動を反映し、ゲル化前は機械的な粘度と、またゲル化後は剛性とよく相関することが報告されている。このイオン導電率の逆数をイオン粘度(抵抗率)と定義することで直接機械的粘度、剛性やTgと関係付けることが容易になる。

誘電計測装置は、これらの各種誘電センサをマルチポイントに配置して、ワイドな周波数領域(0.01Hz~100kHz)で高感度な測定ができるようハードウェア設計されて、誘電計測センサはそのジオメトリにより定差解析によるキャリブレーションがハードウェアのメモリにプログラミングされている。

3. 実験方法と測定について

DEA 誘電分析装置はもともと MIT (マサチューセッツ工科大学) で 1980 年代に開発されたテクニックで、現在は広範囲の用途に適用可能なハードウェア、ソフトウェア、各種センサが開発されている（図 3）。測定方法は非常に簡便で、測定する樹脂サンプルの適量をセンサ電極全体をカバーするように塗布する、センサを樹脂の反応容器内に挿入する、あるいはプリプレグ材などはラミネート内にセンサ電極を挟む、などのようにして測定することができる。CF プリプレグなど導電フィラーを含有する材料の場合はセンサ電極面をガラスフィルタなどでカバーすれば電極の短絡を防ぐことができる。基本的にその他熱分析装置にあるようなサンプルの前処理準備は不要である。モールド成形や注型プロセスでは、耐熱・耐圧に優れたツールマウントセンサを金型内の適当な場所にフラッシュマウントして、簡単に温度と誘電計測ができる（図 4）。もっとも汎用的に利用されている誘電計測センサには、ポリイミド製センサ及びセラミック製などがある（図 5）。何れも平面交差くし型電極がデザインされていて、主にフリンジフィールドでの誘電計測になる。

4. 誘電データと粘度との相関

図 6 は非等温でのエポキシ・グラファイト・コンポジットの誘電計測によるイオン粘度とレオロジー測定によるメカニカル粘度との比較を示したものである。このプロセスではゲル化領域（135 分前後）までは、2 つのカーブはよく近似して相関がとれていることを示している。しかしながら樹脂がゲル化すると機械的粘度データは測定できなくなる。一方誘電計測から得られるイオン粘度データは硬化終了まで継続して硬化進行の状態を追跡することができる。

レジンの粘度・ガラス化や硬化進行についてプロセスパラメータの変化による影響をモニタリングすることによりプロセス開発に有効利用することができる。図 7 は誘電分析で得られたエポキシ樹脂のイオン粘度と硬化度指標をプロットしたものである。得られたイオン粘度カーブからサンプル材料の温度依存性を除いて、硬化開始か

ら硬化終了までのイオン粘度カーブの変化をプロットしたものが硬化度指標（Cure index）である。また別途ラボにて複数の DSC 装置（示差走査熱量測定）を用意しておき、硬化途中の Tg を測定している。イオン粘度データから得られる硬化度指標と材料の物理特性を示す Tg とがよく相關していることを確認できる。多くの樹脂系では硬化の指標は反応中のガラス転移温度(Tg)に直接関係付けられるので、目標とする Tg を達成するための最適なプロセスパラメータを実現することが容易になる。またプロセス開発の実験回数やポストプロセステストを削減することも可能になる。

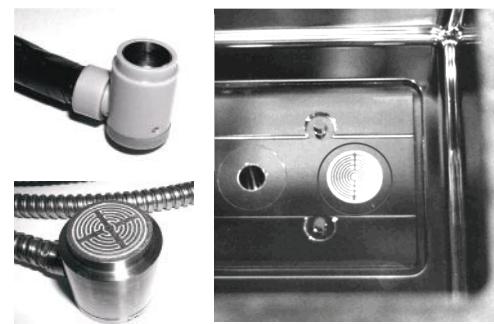


図 5 耐熱・耐圧のポリイミドやセラミック製センサ

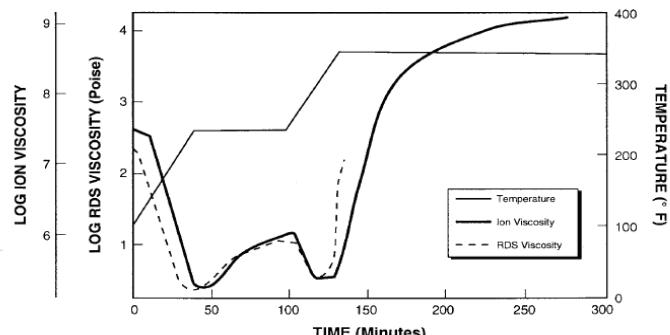


図 6 エポキシ樹脂の硬化中のイオン粘度と機械的粘度との相関

5.品質管理や生産現場での応用例

DEA 誘電分析の手法は、各種成形材料 (SMC/BMC や封止材料など) で、品質管理にも広く応用されている。誘電計測の高速サンプリングにより、短時間の硬化反応のモールドプレスや UV 硬化にも適用することができる。成形材料の場合は、金型にフラッシュマウントできるセンサを用いて、バッチ間の品質ばらつきなどの評価に応用できる。

図 8 は SMC/BMC などのコンパウンド材料をプレス成形したときの典型的な硬化プロファイルである。リアルタイムで、樹脂のフロー、最小粘度、ゲル化領域ポイント、硬化エンドポイントなどを解析できるので、材料品質の統計解析や実際のプロダクションでの品質コントロールへの展開が可能になる。

図 9 は成形材料の保管状態の違いによるエージングが硬化挙動に与える影響を示したものである。バルクモールドコンパウンド (BMC) を 2°C (35°F)、21°C (70°F)、32°C (90°F) の温度に 6 週間保管したときのイオン粘度カーブとそのスロープ (変化率) をプロットしている。イオン粘度カーブのスロープで硬化速度やゲル化のタイミングの比較が容易になる。より高温に長時間保管された材料は触媒のロスにより硬化速度が遅くなっていることが観察される。ソフトウェアにより反応の各クリティカルポイント (レジンフロー、最小粘度、ゲル化領域、硬化終了) がリアルタイムで解析できるので、材料の品質コントロールが迅速に簡便に可能になる。

また通常モールド成形プロセスでは、タイマーや経験に基づき設定されているが、実際にはパート毎にその硬化時間は変動しやすいものである。図 10 は SMC 材料の実際の生産プレスでの測定データを示す。誘電データから得られるイオン粘度とそのスロープから、的確で再現性のあるエンドポイントをリアルタイムで認識して、プレスの離型タイミングとすることができます。

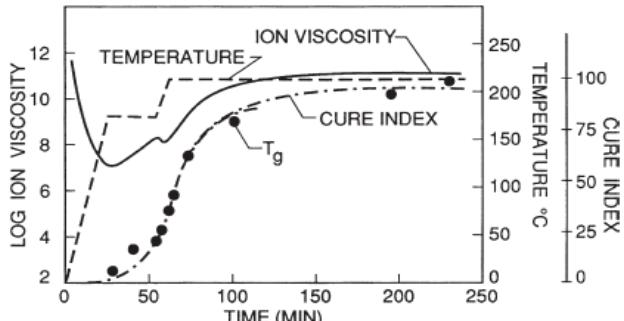


図 7 エポキシ樹脂の硬化中のイオン粘度と T_g との相関

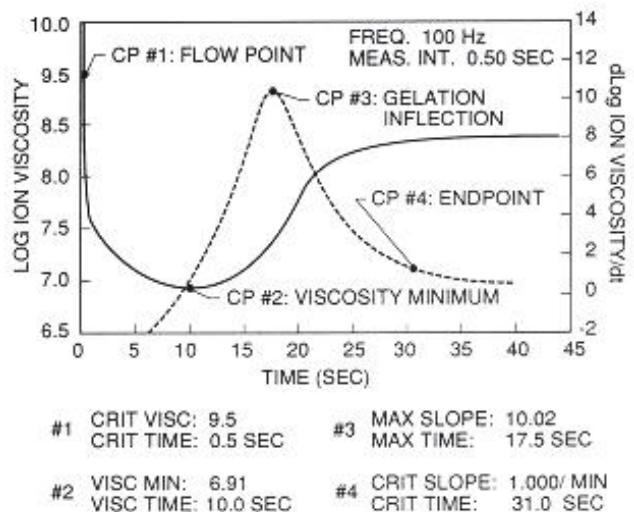


図 8 モールド成形パーツのクリティカルポイントコントロール例

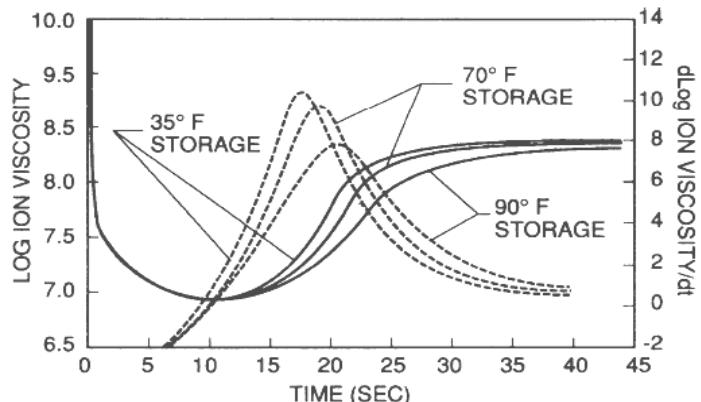


図 9 BMC モールドコンパウンドの経時変化による材料品質テスト

6.他の分析手法との組み合わせ

樹脂の DEA 分析のテクニックは他の熱分析機器と比較するとレオメータ、DSC や DMA 分析を補完する位置づけにすることができる（図 11）。この中でも DEA 分析は DMA 装置と組み合せた DEA-DMA 同時計測のテクニックにも利用されている。図 12-13 に DEA-DMA 同時計測の測定部外観及び測定データ例を示す。このような DEA-DMA 同時計測で得られるラボスケールのデータをプロセスコントロールへ展開することが容易になる。

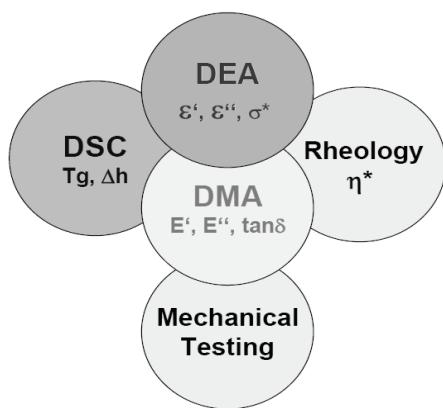


図 11 DEA 分析の位置づけ

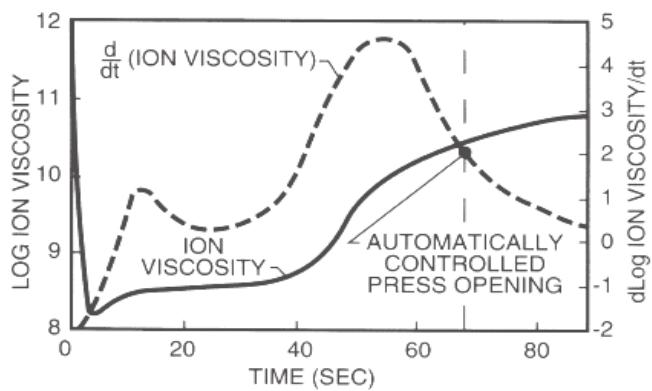


図 10 SMC プレス成形での硬化プロファイルと離型タイミングの自動認識

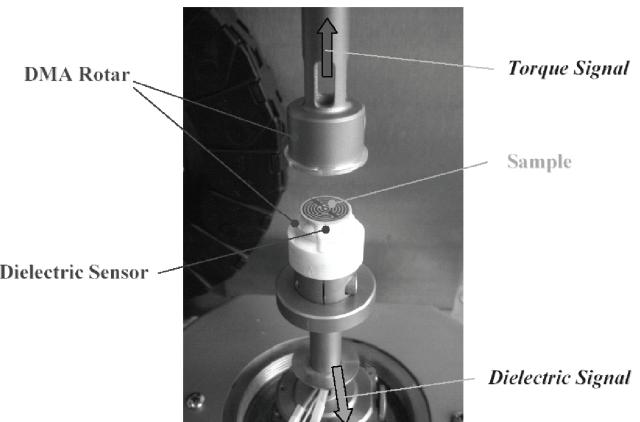


図 12 DEA-DMA 同時計測

7.その他-ラボ用プログラマブル卓上プレス

各種レジン、SMC/BMC や封止材料、プリプレグ材などの低コストな試験環境を提供する卓上型プログラマブルプレス（図 14-15）も利用することができる。加圧はエア一圧を利用して常設の油圧設備は不要である。温度は室温から 350°C までプログラム制御が可能で、PC リモート制御も簡単である。

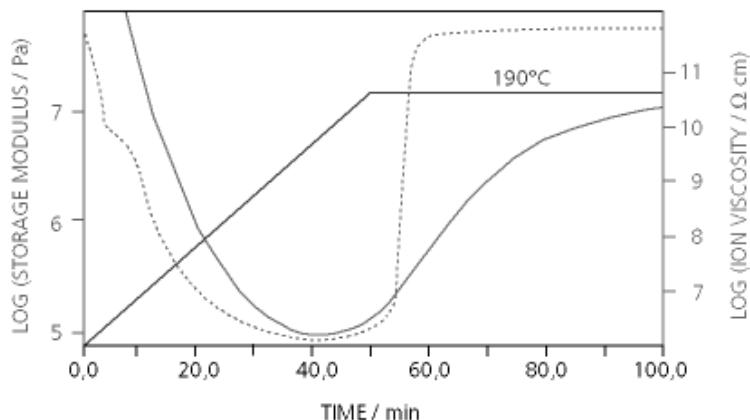


図 13 DEA と DMA 同時計測データ例

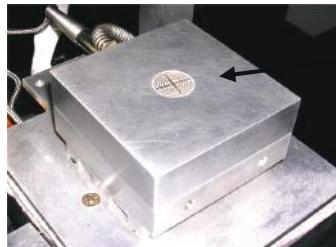


図 15 テスト用センサ金型

(小型のテストプラテンにフラッシュマウントされたセンサで液状樹脂やコンパウンド、プリプレグ材など各種樹脂材料の硬化モニタが簡単にできる)



図 14 卓上型マイクロプレス

温度：室温～350°、加圧：900Kg（最大）
ストローク 11/9cm、重量約 36Kg、USB 接続

8.まとめ

DEA 分析による硬化モニタリングのテクニックは各種樹脂材料の硬化挙動を特定化するツールとして広く利用することができる。誘電データにより樹脂材料の粘度挙動、硬化速度や硬化状態の変化についての情報を得ることができる。多様な誘電計測センサを利用して、オープン、プレス、

オートクレーブや反応容器などのプロセスでオンライン計測が可能である。また塗料やコーティング等の薄膜材料やUVキュアなどにも適用可能である。この DEA 分析は素材の研究開発、品質管理から生産現場まで広く適用することができる。

参考文献

1. K.Osaka, T.Kosaka, Y.Asano and T.Fukuda, MSRI-STP2,105 (2001)
2. T.Osaka, K.Osaka, A.Bando and T.Fukuda, Proc,JSME/ASME International Conference on Materials and Processing 2002, 378
3. Senturia,S.D. and N.F.Seppard Jr.
“Dielectric Analysis of Thermoset Cure” Office of Naval Research Technical Report.
Contract N00014-84-K-0274, Task No.NR039-260; Oct,1985.
4. Day,D.R. 1989. Dielectric properties of polymeric materials. Micromet Instruments,Inc., Cambridge. MA
5. Grentzer,T. and J.Leckenby. 1989. The theory and practice of dielectric analysis.
American laboratory(jan):82-89.
6. Debye.P : “Polar molecules”; New York, Chemical catalog Co; 1929
7. D. D. Shepard and H. L. Lee: A new dielectric measurement system for monitoring the drying and curing of coatings in production scale conveyor ovens, Reprint No. 123, NETZSCH Instruments, Inc., Boston, USA
8. D. R. Day and D. D. Shepard: Dynamic cure and diffusion monitoring in thin coatings, in: Journal of Coatings Technology, 1988, Volume 60, Number 760, p. 57-59.
9. T.Nakano, S.Makishima, and Y.Inoue, 1996, “Dielectric analysis of property of curing epoxy casting resin”, National Convention record IEE Japan,2,89.