

特集 新硬化技術の開発*

Development of New Thermosetting Materials and New Curing Technology

杉浦 昭夫

Akio SUGIURA

鈴木 克彦

Katsuhiko SUZUKI

伊奈 治

Osamu INA

加藤 和生

Kazuo KATO

Thermosetting materials are used in various parts of automotive products for the purposes of adhesion, insulation, heat transfer and radiation. To cure the materials, most of the energy required for the production processes is used as thermal energy. Therefore, from the perspective of CO₂ emissions reduction, it is important to consider the improvement of energy loss during the curing processes. In light of the situation, we have developed new materials that can be cured rapidly or at low temperatures in addition to low temperature curing technology. These developments have led to significant reductions in the CO₂ emissions derived from curing processes.

Key words: Thermosetting materials, Curing, CO₂ emission reduction, Laser curing, Rapid curability, Chain reaction

1. まえがき

自動車部品は、小型・軽量化、高性能化、低コスト化に加え、高い信頼性が強く求められている。その自動車部品の固定、シール、絶縁、部品間の導電、部品からの放熱などの用途に接着剤、絶縁ワニス、注型材など接着特性を持つ有機材料が使用されている。

これらの材料は、被着体選択の自由度が大きいこと、耐熱・応力緩和・絶縁・導電・放熱などの特性を広い範囲で調整できること、室温から 150℃程度の比較的低温で処理できること、などの特徴から、自動車部品においても多く利用される技術である。

Table 1 は、当社で取り扱う自動車部品を中心に、接着剤、絶縁ワニス、注型材の利用の概要をまとめたものである。ここでは、以下の二つの目的がある。

- (1) 二つ以上の被着体を結合し、固定・シール・導電・放熱などを行なう
 - (2) 被着体の表面を覆うことで被着体を保護、絶縁する
- これらは単独の目的で用いられる場合もあるし、二つ以上の目的を同時に達成させる場合もある。

接着剤、絶縁ワニス、注型材は、組み立てられた部品に材料を吐出する、もしくは部品に材料を吐出後貼り合せた後、材料を固化させる。自動車部品は、厳しい環境（温度、湿度など）で使用するため、そのような環境に強い 3次元架橋して固化する材料を使用している（以下、硬化と称する）。また、生産安定性を考慮して、大半が加熱炉で部品を一定時間加熱し材料を硬化している。例えば点火機器では、スパークプラグへ高電圧を供給するコイルの絶縁にエポキシ樹脂が使われてきている。エポキシ樹脂は優れた接着性・耐熱性や低硬化収縮性を示すが、コイルには高い電界が加わるため、界面剥離やクラック、ポイドなどが生じると、そこを起点に絶縁破壊を起こしやすい。そのため、高温絶縁性を持たせるために熱硬化型エポキシ樹脂を部品に吐出後、部品を一定時間かけて硬化している。

このような熱硬化材料の製造に要するエネルギーのほとんどが硬化するためのエネルギーであり、昨今、地球温暖化問題とされている CO₂ 排出量削減のためには、熱硬化材料の使用においては、硬化エネルギーを削減した硬化技術が必要となっている。

Table 1 Application and function of organic materials with an adhesion characteristic

Function		Fixation	Sealing	Conductive • Radiation of heat	Insulation	Protection
Classification: Part example	Coil				✓	
	Igniter					✓
Electric equipment components	Alternator	✓			✓	✓
Cooling components	Radiator		✓			
Electronics	Electronic control unit	✓	✓	✓		✓
	Sensor	✓	✓	✓		✓
	Navigation		✓	✓		✓

Table 2 Breakdown example of the heating energy consumption

Item	Breakdown
The curing of materials	1%
The heating of the part	19%
Radiation of the heat	80%

* 日本高分子学会の了解を得て、第 18 回ポリマー材料フォーラム、D セッション・2PD36 「半導体レーザーによるエポキシ接着技術」より、一部加筆して転載

日本接着学会の了解を得て、第 45 回年次大会要旨集「室温硬化エポキシ接着剤の反応メカニズムの解析」および学会誌 Vol.45, No. 9, 20082 「官能エポキシ / 2 級ジアミン / アニオン重合触媒系接着剤の反応メカニズム」より、一部加筆して転載
自動車技術会の了解を得て、学術講演会前刷集 No. 106-09 「エポキシ接着剤のレーザー接着」より、一部加筆して転載

耐熱性を持つ材料開発を行った。耐熱性を考慮すると網目架橋をしやすい材料が必要で、その網目架橋のしやすさをエポキシ接着剤の付加重合反応（硬化剤反応）と単独重合反応（触媒反応）の反応速度比で判断することとした。その反応速度比は、Eyring の遷移状態理論より、式 (2) で示すことができ、各々の反応における活性化エネルギーの差から計算できる。⁵⁾

$$k_1/k_2 = \exp - (\Delta G^\ddagger_1 - \Delta G^\ddagger_2/RT) \quad (2)$$

ここで、 k_1 : 付加重合反応の反応速度定数
 k_2 : 単独重合反応の反応速度定数
 ΔG^\ddagger_1 : 硬化剤の活性化エネルギー
 ΔG^\ddagger_2 : 触媒の活性化エネルギー

次に式 (2) に基づいて材料設計を試みた。

Table 4 の数種類の硬化剤と触媒にて、各材料がエポキシと付加重合反応や単独重合反応する場合の反応過程でのポテンシャルエネルギーの推移を計算した結果を Fig. 4 に示す。この結果、トリアジンは、触媒として反応する場合の活性化エネルギーが通常の室温硬化のエポキシ系接着剤で用いられる 3 級アミンと比較して小さい値を示し、トリアジンを添加すると、網目架橋密度が高くなることが予想できる。

Table 4 The curing agent and catalyst of each sample

Sample	A	B	C	D (Reference)
Base resin	Epoxy	Epoxy	Epoxy	Epoxy
Curing agent	Mercaptan	Secondary amine	Triazine	Polyamide*
	Secondary amine	-	Secondary amine	-
Addition reaction No.	①, ②	②	②, ③	④
Catalyst	Tertiary amines	Tertiary amines	Tertiary amines	Tertiary amines
Self polymerization reaction No.	⑤	⑤	⑤, ⑥	⑤

*Multifunctional

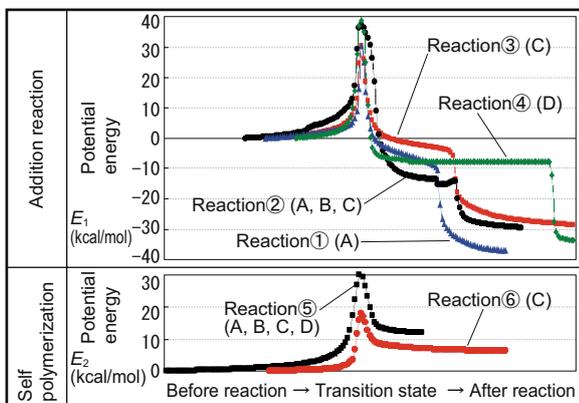


Fig. 4 The Calculation result of potential energy

次に、検討材料の実際の硬化時間と粘弾性測定によるガラス転移温度（以下、 T_g ）と T_g 以上の弾性率⁶⁾から式 (3) より算出した網目架橋点間分子量測定結果を Table 5 に示す。

$$E' = 3 \Phi dRT/Mc \quad (3)$$

ここで、 E' : ガラス転移温度 (T_g) 以上の弾性率,
 Φ : フロント係数 d : 密度 R : 気体定数
 T : 絶対温度 Mc : 網目架橋点間の分子量

この結果から、付加反応（硬化剤反応）と単独重合反応（触媒反応）の活性化エネルギーの平均値が低いサンプルほど硬化時間が短い事が確認でき、硬化剤と触媒の組合せを変えても Eyring の反応速度論が成り立つ事が確認できた。また各硬化物の網目架橋点間分子量を算出結果より、エポキシに変性ジアミンと 3 級アミンを配合した材料に更にトリアジンを添加したサンプルは網目架橋点間分子量が小さかった（網目架橋密度が高い）。

以上の検討の結果、高活性な触媒としてエポキシに作用するトリアジンを添加する事によって、室温短時間硬化と高耐熱性を両立するエポキシ接着剤ができた。

4. 半導体レーザによるエポキシ接着技術開発⁷⁾⁸⁾

本技術は、光透過樹脂層を介してレーザ光を接着層に照射し、接着層に添加された光-熱変換剤により接着層を急速加熱し、接着層の自己発熱を伴う硬化反応と熱伝導が同時進行し、接着層全体が硬化する一連の硬化プロセスを、レーザ光を移動させながら、連続的に起こさせて接着層を形成する方法である。Fig. 5 にレーザ接着原理を示す。

Table 5 The examination result of each sample

Sample	A	B	C	D (Reference)
Activation energy ΔG^\ddagger (Addition 1 reaction) kcal/mol	30.311 (reaction①)	37.258 (reaction②)	30.302 (reaction③)	38.695 (reaction④)
Activation energy ΔG^\ddagger (Self 2 polymerization) kcal/mol	30.485 (reaction⑤)	30.485 (reaction⑥)	30.485 (reaction⑤)	30.485 (reaction⑤)
$\ln (Reaction Ratio K_2/K_1) \propto \Delta G^\ddagger_1 - \Delta G^\ddagger_2$ kcal/mol	0.174	6.773	12.475	8.210
Cure time, min	68	76	36	360
Elastic modulus $G' r$, MPa	6.23	9.55	10.2	30.0
Cross linking distance Mc , g/mol	661	432	404	132
T_g , °C (Viscoelasticity)	77.1	96.6	98.9	120.0

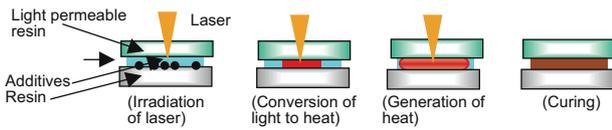


Fig. 5 The principle of adhesion using laser

各種産業分野で実用化されているレーザ溶着は、PBT (Poly Butylene Terephthalate), PPS (Polyphenylene Sulfide) 等の熱可塑性樹脂を被着部材とし、レーザ光照射面を光透過グレード、反対側を光吸収グレードとし、溶着界面を荷重、または、加圧により密接させた状態で、レーザ光を照射し、界面の発熱により、両表面近傍をその融点以上に昇温させて、溶融固着させるものである。一方、本開発技術のレーザ加熱接着は、あらかじめ、両被着体界面にエポキシ接着剤層（数 10 μm 厚）をディスペンサ塗布等により形成し、レーザ溶着同様に、光透過グレード被着体からレーザを照射、接着剤層を加熱硬化させるものである。レーザ溶着は同種熱可塑性樹脂に限定され、かつ、高コストになりがちな界面ギャップの制御を要するが、レーザ接着は異種材の接着接合が可能で且つ界面ギャップがレーザ溶着に比べ広く設定できる。

本技術の技術課題は、

- (1) 超速硬化性エポキシ開発、
 - (2) 半導体レーザ照射プロセス設計
- の二つである。

今回は、レーザ照射側の被着体はレーザ溶着と同一仕様とした。Fig. 6 にレーザ加熱硬化の成立条件であるレーザ照射による接着層単位面積当りのエネルギー (Egl: Energy of Laser) とエポキシ硬化反応のエネルギー状態変化を示す。Egl は式 (4) で示される。

$$Egl = 2r \cdot I_0 \cdot \beta / (\pi r^2 \cdot V) \quad (4)$$

ここで、 I_0 : レーザ出力 $2r$: レーザビーム径
 V : レーザ速度
 β : レーザ照射側被着体の光透過率

次に、エポキシ硬化反応に伴うエネルギーをみると、硬化反応に必要な外部エネルギー (= Egl) は式 (5) で示される。

$$Egl \geq E2 + Em - E1 \quad (5)$$

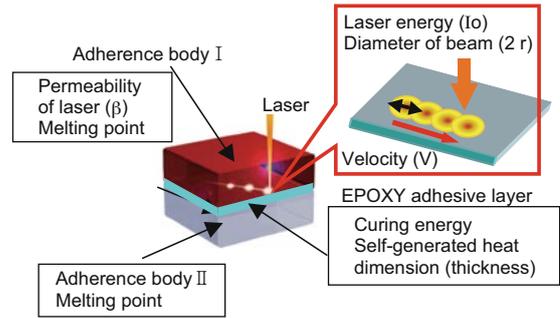


Fig. 6 Schematic of adhesion using laser

- ここで、Em: 吸熱反応である接着剤の固体成分の融解熱
- E2: 活性化エネルギー
- E1: 発熱反応である反応熱

また、制約条件として、被着体融点 \geq 接着層最高温度を満たさねばならない。本研究のポイントは、

- (1) 光-熱変換用添加剤の配合処方
(目標: 光吸収率を 100% に近づける)
 - (2) 超速硬化エポキシ接着剤材料開発
(目標: 硬化時間 \leq 2 秒)
 - (3) レーザ照射条件 (Egl) の設定
- の 3 項目である。

4.1 レーザ接着剤材料検討結果

4.1.1 光-熱変換用添加剤の配合処方

一般的に、カーボンブラック (以下、C/B) や特定染料は光吸収性が高く、光-熱変換材料に使用される。半導体レーザ ($\lambda=940$ nm) に対する吸光度は、顔料系の C/B が有機物染料系のニグロシンやルモゲン R より圧倒的に高い。厚さ 100 μm の液状エポキシ (接着層厚相当) の場合、0.5% の C/B 配合によりレーザ吸収率はほぼ 100% となる。これより本開発の光-熱変換用添加剤は C/B とし、配合比は 1% とすることとした。

4.1.2 速硬化エポキシ接着剤の配合処方

エポキシ硬化時間の一般的指標は活性化エネルギーであり、この値が小さい程、遷移状態のポテンシャルエネルギーが低く、硬化時間が短くなる。Fig. 7 にエポキシ硬化時の活性化エネルギーと硬化時間の関係を示すが、レーザ接着では秒単位の硬化時間でなければならず、活性化エネルギーの目安 20 kcal/mol 以下は、既存の一般的な重合方法では対応困難である。

そこで、秒単位の超速硬化達成法として、反応熱による蓄熱と温度上昇を加味して、高反応熱を特徴とする重付加型を選定した。活性化エネルギーを指標として、

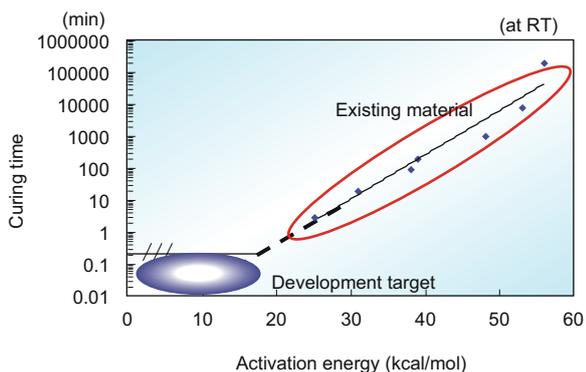


Fig. 7 Curing time vs activation energy

高反応性硬化剤や反応促進剤を用いた反応促進手法⁹⁾、反応性モノマーを第3成分に用いた3元硬化手法¹⁰⁾を比較検討の結果、シアネート化合物を用いた3元硬化手法が最も活性化エネルギーが小さく、目安値の20 kcal/mol以下を満たす可能性を見出した (Table 6)。本研究は、3成分にアミン硬化剤の潜在性化との組合せにより、保存安定が通常の重付加型と同レベルとなることを見出し、この系を選定した。主剤にはコスト、相性面から一般的なエポキシを選定した。この3元化による活性化エネルギーの低減効果を分子シミュレーション (MOPAC<富士通>) により試算した結果、重付加型単独ケースの48 kcal/molから22.5 kcal/molへ大幅に低減し、予測室温硬化時間は1000分の1の約6分となった。また、本剤は潜在性硬化剤の融点 (約100℃) を超えると急激に硬化反応を起こし、急激な発熱 (最大熱流束: 70 mW/mg at 103℃) を示し、硬化反応を完結する。一般理論¹¹⁾より反応熱量 (dH/dt) は式 (6) で示される。

$$\begin{aligned} d\alpha/dt &= A * (1 - \alpha)^2 * \exp(-E/RT) \\ dH/dt &= (d\alpha/dt) * Ho \quad (6) \\ &= 300 * (d\alpha/dt) \\ (Ho &= 300 \text{ mJ/mg}) \\ &\approx 70 \text{ mW/mg (DSC ピーク値) となる。} \end{aligned}$$

ここで、dα/dt: 反応速度 α: 反応率
E: 活性化エネルギー T: 温度 Ho: 総発熱量

ここで、自己発熱による温度上昇を考慮した場合の硬化時間試算値を Fig. 8 に示す。まず、外部熱源により103℃に加熱されると瞬時に硬化反応に伴う自己発熱により約170℃に上昇する。

これを分子シミュレーションから算出した硬化時間

Table 6 Comparison of rapid curing of EPOXY

Method	Example	Activation energy (kcal/mol)	Demerit	Evaluation
High speed curing agent	Degeneration amine special EPOXY	25 ~ 35	Stability of preservation	Poor
Reaction accelerator	Organic acid inorganic compounds	25 ~ 35	Free	Good
3 dimensional curing (Third material)	Cyanate compounds aromatic esters	≤25	Free	Very good

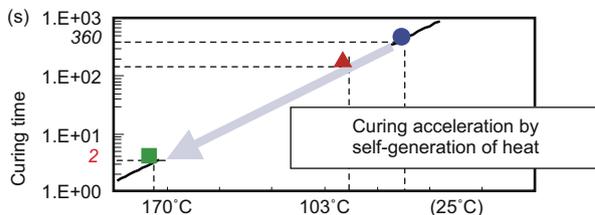


Fig. 8 Trial calculation of curing time

のアレニウスプロットに当てはめて硬化時間を試算すると約2秒となり、当初目標を満足する。

4.1.3 3元硬化接着剤の特性評価

Figs. 9&10 に本開発剤の特性評価結果例を示す。粘弾性測定装置を用いた直複素弾性率温度特性測定により、貯蔵弾性率は3~4 Gpa(-40~100℃), Tgが130℃となり、いずれも既存のエポキシ構造接着剤と同レベルである。また、硬化時間はJISC2161 (ゲル化時間測定法) により測定したゲルタイム値の3倍と定義し、硬化温度-硬化時間のアレニウスプロットにより算出した (式 (7))。

$$tc = 6 * 10^5 * \exp(5184/T) \quad (7)$$

ここで、tc: 硬化時間 (s), T: 温度 (K)

その結果、目標目処値である170℃, 2秒をほぼ満たすことを確認した。

4.2 レーザ接着工程検討結果

4.2.1 レーザ照射パラメータ

レーザー加熱硬化の成立条件は前述に示すように、エポキシ硬化反応を促す外部エネルギー、即ち、レーザー照射による接着層単位面積当りのエネルギー (Egl) とエポキシ活性化エネルギー (E2), 固体硬化剤の融解熱 (Em), および、硬化反応熱 (E1) により決定される。

Fig. 11 の温度プロファイルに示す通り、Eglが式 (5) と「被着体融点 ≥ 接着層最高温度」を同時に満たす場合はエポキシ接着層は正常硬化し、「被着体融点 ≤ 接着層最高温度」となる場合は被着体の溶融を引き起こ

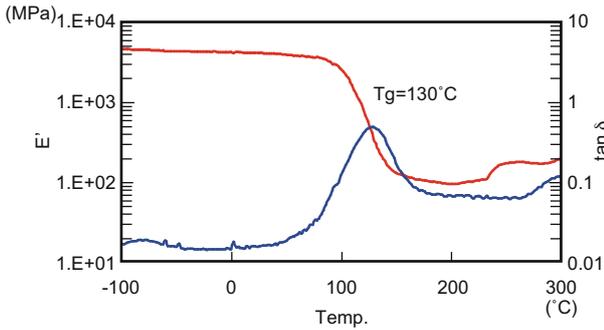


Fig. 9 Temperature characteristic of elasticity

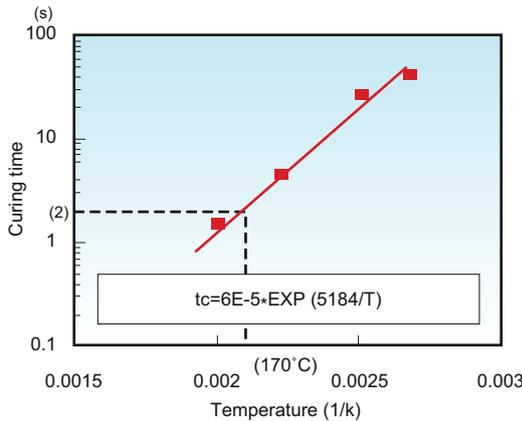


Fig. 10 Temperature characteristic of curing time

す。また、Egl が式 (5) を満たさない場合は接着層の未硬化となる。よって、この Egl をレーザ照射パラメータとした FEM 熱伝導解析を用いて、レーザ照射条件設定を行うこととした。

4.2.2 FEM 熱伝導解析による Egl 値の設定

Fig. 12 に Egl をパラメータとする FEM 熱伝導解析の解析条件を示す。レーザ光の熱変換荷重 (P) はレーザ照射側の接着界面荷重 (要素エッジ) とし、自己発熱 (Q) は接着層分布荷重 (要素分布荷重) として定義することとし、解析出力は各部温度時刻歴とし、エポキシの過渡硬化率は、式 (7) から数値計算により算出する。

4.2.3 FEM 熱伝導解析結果

Fig. 13 に FEM 熱伝導解析によるレーザ照射による接着層の温度時刻歴計算結果例を示す。本事例のレーザ照射パラメータ (Egl) は 0.21 J/mm² であり、Egl を構成する個別条件は図示の通りである。まず、レーザ照射開始後、約 1.3 秒時点で接着層は 110 °C に上昇、固体硬化剤 (潜在性硬化剤) の融解に続き硬化反応が始まる。反応熱を伴いながら急激に硬化反応が進展し、約 5 秒後に最高温度 215 °C に到達し、硬化反応が終結する。

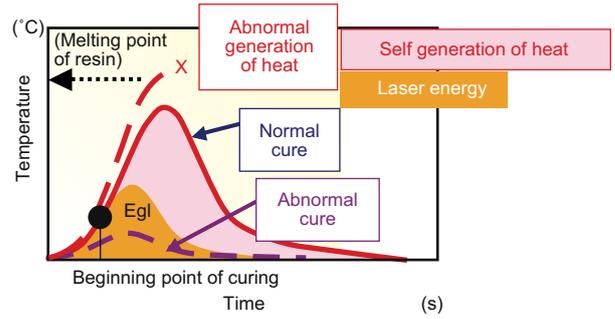


Fig. 11 Temperature profile of EPOXY curing

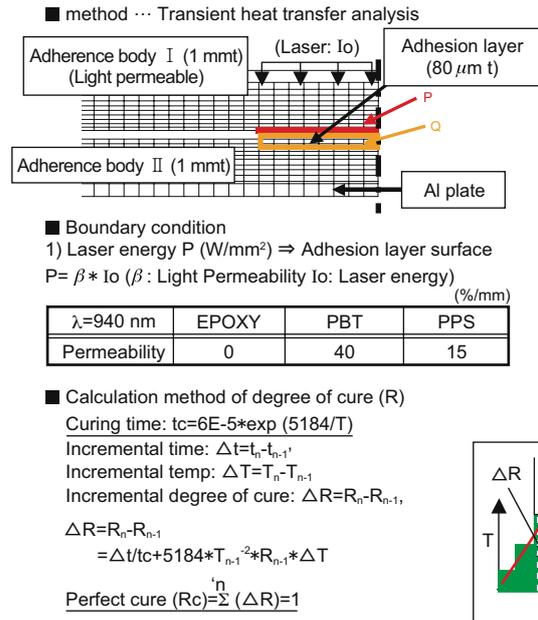


Fig. 12 FEM heat transfer analysis of laser curing

Fig. 14 に本解析手法による接着層硬化度、最高温度を評価指標としたレーザ照射パラメータ (Egl) 値適正範囲の試算結果を示す。

4.3 テストピースによる Egl 検証結果

Fig. 15 にレーザ照射パラメータ (Egl) の成立性検証結果を示す。被着体は PBT, PPS の組合せによりせん断継ぎ手を構成した。また、Egl 構成要素の中で、レーザビーム径は $\phi 4 \text{ mm}$ 一定とし、レーザ出力、レーザ速度を変数として検証テストを実施した。せん断接着強度と接合部観察 (剥離モード・被着体溶融・ボイド) による出来栄評価の結果、PBT, PPS いずれの被着体においても Egl が 0.12 ~ 0.23 J/mm² の範囲において良好であった。これより Egl 値をパラメータとするレーザ照射条件設定の成立性と Egl 値の適正範囲が明らかとなった。Fig. 16 にレーザ接着テストピースの接合部

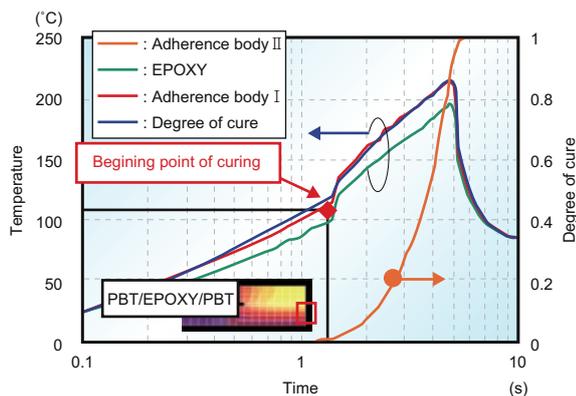


Fig. 13 Example of result of FEM heat transfer analysis

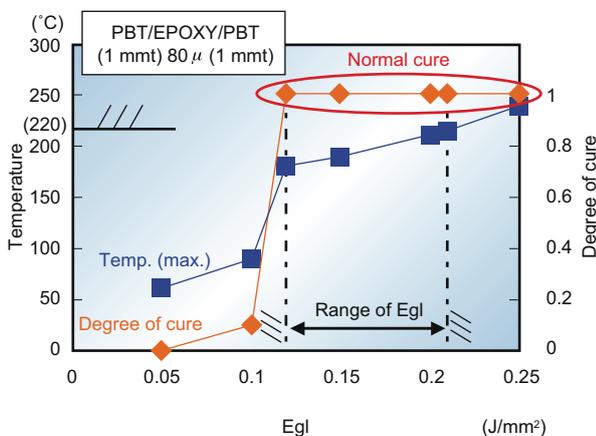


Fig. 14 Estimation of tolerable range of Egl value

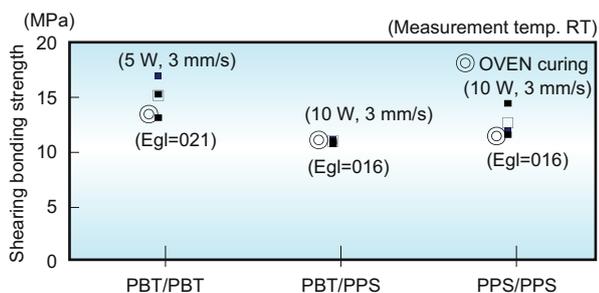


Fig. 15 Strength of adhesion using laser curing

SEM 観察結果例を示す。いずれの組合せ継ぎ手 (PBT/PBT, PPS/PBT, PPS/PPS) もせん断接着強度は目標強度を満足し、かつ、熱風炉硬化と同レベルである。

5. むすび

種々の新硬化技術開発の結果、硬化性及び硬化物特性を満足することができてきた。

今後、本技術を実用化すべく、実用化に向けて製品適用性、加工性などを進めていく。

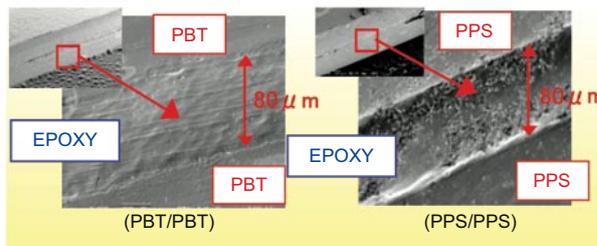


Fig. 16 Adhesion layer by SEM observation

<参考文献>

- 1) 鈴木, 他: 2007 年度 (第 45 回) 日本接着学会年次大会要旨集.
- 2) 鈴木, 他: 日本接着学会誌 第 44 巻 (2008 年) 9 号.
- 3) 橋本静信 基礎有機反応論.
- 4) 垣内 弘 新エポキシ樹脂.
- 5) 藤本 博 有機量子化学.
- 6) 長谷川喜一 日本接着学会第 44 回講演要旨集 pp. 127-132.
- 7) 伊奈, 他: 自動車技術会要旨集 2009 年秋 10 月.
- 8) 伊奈, 他: 高分子学会 第 18 回ポリマー材料フォーラム 11 月.
- 9) 小松雄二, 高分子加工, 3, 10 (1975).
- 10) トタル・トレーディング・インターナショナル S.A. 社, M-CURE (技術資料).
- 11) J.D.Simon 物理化学 FEB. (2000).



<著 者>



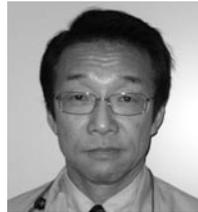
杉浦 昭夫
(すぎうら あきお)
材料技術部
絶縁・接着材料の研究に従事



鈴木 克彦
(すずき かつひこ)
材料技術部
接着材料の研究に従事



伊奈 治
(いな おさむ)
材料技術部
接着材料の研究に従事



加藤 和生
(かとう かずお)
材料技術部
有機材料の研究に従事