

SAXSによるフェノール樹脂成形品のマッピング解析 およびベーキング過程その場観察

和泉篤士
住友ベークライト株式会社
研究開発本部 コーポレートR&Dセンター



1. Introduction and Objective

フェノール樹脂成形品は、自動車分野など様々な工業分野において利用されている熱硬化性樹脂である。成形品における高次構造の空間分布(i.e., 面内ばらつき)は、材料物性ばらつきの要因となり、製品の長期信頼性に大きく影響を及ぼす。その解析技術確立が主要課題である。

本検討では、(A)成形品のベーキング前後のSAXSマッピング測定による高次構造の空間分布解析、および(B)ベーキング過程その場SAXS観察による高次構造変化の解析を行った。

(実験番号: 25S009)



2. Experimental

(1) 試料

- 成形用材料 : ノボラック樹脂/ヘキサメチレンテトラミン混合物
- 成形品サイズ : 100mm × 10mm × 4mmt
- 成形条件 : 175°C/3min, 圧縮成形
- ベーキング条件 : (A) SAXS mapping : 180°C/8h
(※高度分析機器施設の恒温槽DKN402を使用)
- (B) in situ SAXS : 180°C/5h
(※ビームパスに設置した小型加熱炉を使用)

(2) SAXS測定

- ビームライン : BL8S3
- 試料検出機間距離 : 1.5 m
- X線波長 : 0.092 nm
- 検出器 : PILATUS 100K



3. Results and Discussion

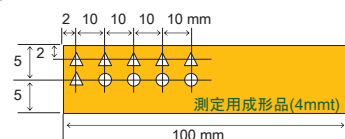
フェノール樹脂成形品のSAXSは、樹脂とnm- μ mオーダーの空孔の電子密度コントラストに由来すると仮定し、解析を行った。[1,2]

ベーキング時の空孔生成やサイズ増大の推定要因:

- 低分子量成分の揮発によるガス発生
- 局所的な硬化反応進行に伴う硬化収縮

⇒ 硬化反応(i.e., 三次元架橋構造形成)が不十分な領域において顕著となると推定。

(A) ベーキング前後のSAXSマッピング解析



180°Cベーキング処理によって、

(i) 散乱強度上昇

⇒ 成形時に樹脂中に形成された空孔のサイズ増大や新たな空孔形成。

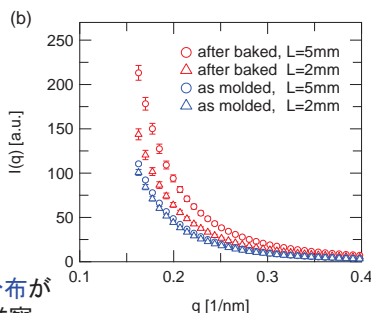
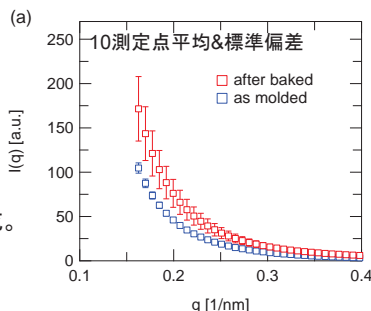
(ii) 誤差増加

⇒ 高次構造の空間分布の存在。

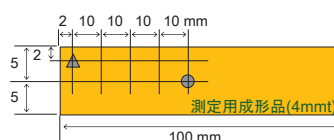
金型からの距離(L)の関数として

測定点を Δ (L=2mm)と \circ (L=5mm)に分離して再解析すると、誤差減少。

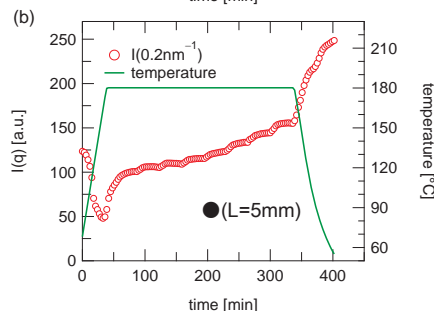
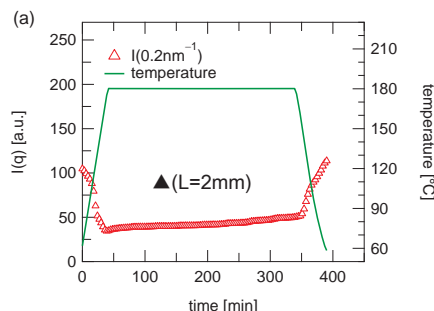
⇒ 金型からの伝熱量差による硬化度分布が高次構造の空間分布をもたらしたと推察。



(B) ベーキング過程のin situ SAXS解析



金型からの距離(L)が異なる Δ (L=2mm)、 \bullet (L=5mm)について $q=0.2\text{nm}^{-1}$ の強度変化を測定。



(i) 60°C \leftrightarrow 180°Cの昇温/降温過程:

散乱強度変化は熱膨張率にもとづく可逆変化。

- 昇温時: 樹脂の熱膨張による空孔体積減少(i.e., 空孔潰れ)
- 降温時: 局所的な樹脂の熱収縮による空孔体積増加

(※別実験での検証結果からの推定)

(ii) 180°C保持過程:

散乱強度変化は硬化反応にもとづく不可逆変化。

- 成形時に硬化反応が十分進行している領域(\blacktriangle)はベーキング時の高次構造変化は無視できる
- 成形時に金型からの伝熱量が少ないと推定される領域(\bullet)は、硬化不十分な状態からベーキング処理が始まるため、ベーキング過程で高次構造が変化。

4. Conclusions

フェノール樹脂成形品における空孔をプローブとした解析によって、成形品における不均一性に関する以下の仮説が得られた。

- 高次構造の空間分布(i.e., 面内ばらつき)が成形品に存在。
- 圧縮成形時の成形金型からの伝熱量差による硬化度分布が要因。
- 高次構造分布は常圧下のベーキング処理によって明確化。

References

- [1] A. Izumi, T. Nakao, H. Iwase, M. Shibayama, *Soft Matter*, 2012, **8**, 8438–8445.
[2] A. Izumi, T. Nakao, M. Shibayama, *Soft Matter*, 2013, **9**, 4188–4197.