



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

SAXS mapping analysis of a phenolic resin molding

和泉篤士
Atsushi Izumi

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
Corporate R&D Center, Sumitomo Bakelite Co., Ltd.

1. 測定実施日

2013年09月19日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL8S3
2013年09月20日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL8S3
2013年12月12日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL8S3
2013年12月13日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL8S3
2014年02月13日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL8S3
2014年02月28日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL8S3

2. 概要

フェノール樹脂成形品における不均一性の解明のため、ベーキング前後の SAXS マッピング解析、およびベーキング過程のその場 SAXS 観察を行った。その結果、(i)高次構造の空間分布が不均一性として存在、(ii)その不均一性は成形時の金型からの伝熱量差による硬化度の分布に起因し、(iii)ベーキング処理によって不均一性が明確化する、という仮説を得ることに成功した。

3. 背景と研究目的

フェノール樹脂は熱を加えると不溶不融化する熱硬化性樹脂である。機械強度、耐熱性、耐溶剤性、絶縁性などに優れる樹脂として、自動車分野など



Fig.1 Phenolic resin moldings.

様々な工業分野において利用されている(Fig.1)。これらの優れた物性は、樹脂の架橋構造によってもたらされていると考えられるが、不溶不融となった硬化物の構造解析は困難であるため、架橋構造と物性の相関については未だ十分に解明されていない。このような課題においては SAXS や SANS が有効であると考え、我々はそれら手法を用いたフェノール樹脂の高次構造解析のための技術開発を行ってきた[1,2]。この解析技術を実製品開発に応用した際、樹脂成形

品から得られる SAXS 結果が X 線照射位置によって異なるという結果があった。これは、樹脂成形用金型の形状に由来する樹脂流動の差や、金型から樹脂に伝わる熱量の差などによって、樹脂硬化速度や硬化度(i.e., 架橋度, 反応度)の分布が生じ、高次構造の空間分布(i.e., 面内バラツキ)が成形品の不均一性として観測されたと推定している。不均一性は材料物性ばらつきの要因となり、製品の長期信頼性に影響を及ぼすものであり、その解析技術確立は必須課題である。本検討では、成型後の熱処理工程(ベーキング処理)に着目し、ベーキング前後の SAXS マッピング測定による成形品の高次構造の空間分布の解析、および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。

4. 実験内容

ノボラック樹脂およびヘキサメチレンテトラミンを含む成形用材料を、175°Cで3分間の条件で、100 mm×10 mm×4 mmのサイズに圧縮成形したものを測定試料とした。SAXS 測定は BL8S3 ビームラインで実施した。試料検出器間距離は約 1.5 m、X 線波長は 0.092 nm (i.e., 13.5 keV)とし、検出器は Pilatus 100K (DECTRIS Ltd.)を用いた。

ベーキング前後の SAXS マッピング測定は、Fig.2 に三角および丸マーカで示した 10 箇所について実施した。各測定点での X 線露光時間は 5 min とした。散乱強度は測定点の平均値および標準偏差として解析した。ベーキング処理は高度分析機器施設(あいち産業科学技術総合センター)に設置されている恒温槽(DKN402, ヤマト科学)を用い、次に示す温度条件で常圧下にて実施した：(i)室温から 180°Cまで+3°C/min 昇温、(ii)180°Cで 8 h 保持、(iii)180°Cから室温まで自然降温。

ベーキング過程のその場 SAXS 観察は、Fig.2 に灰色マーカで示した 2 箇所について実施した。測定は 180 sec 周期で行い、各周期の X 線露光時間および待機時間は各々 170 sec および 10 sec とした。ベーキング処理は X 線散乱測定用に設計した小型加熱炉を用い、次に示す温度条件で常圧下にて実施した：(i)60°Cから 180°Cまで+3°C/min 昇温、(ii)180°Cで 5h 保持、(iii)180°Cから 60°Cまで-3°C/min 降温。

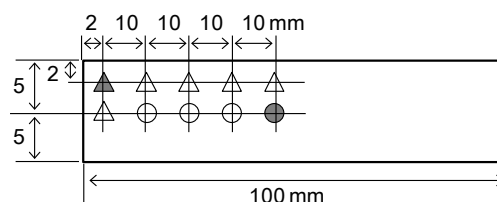


Fig.2 Schematic image representing SAXS measurement area of a 4 mm-thick molded specimen. Mapping measurements were performed at filled and open symbols. In situ SAXS measurements during baking process were performed at filled symbols.

5. 結果および考察

180°Cでのベーキング前後の散乱関数変化を Fig.3a に示す。ベーキング前後ともに小角側の散乱強度の増加が確認された。フェノール樹脂成型品の SAXS をもたらす因子は、主として樹脂と nm- μm オーダーの空孔のコントラストであることが、我々が行った中性子と X 線による相補解析で明らかとなっている[1]。今回も樹脂と空孔のコントラストを観測していると仮定すると、成形時に樹脂中に空孔が形成され、ベーキングによって空孔サイズ増大や新たな空孔形成が生じたと考えることで、Fig.4a の SAXS 変化が説明可能である。

エラーバーで示した標準偏差はベーキング後に増大しており、ベーキング後の高次構造の空間分布が存在することが示唆される。その要因として、圧縮成形工程で各測定点が金型から受ける熱量が異なり、硬化度に差が生じ、高次構造に分布が生じたと考察した。そこで、各測定点を側面の金型からの距離(L)の関数とし、Fig.2 の三角と丸マーカで示した $L=2\text{ mm}$ および 5 mm の測定点(各々6点および4点)に分類し、再解析を行った結果を Fig.3b に示す。Fig.3a と比較して標準偏差が低減したことから明らかなように、この結果は前述の仮説を支持するものである。ベーキング時の空孔生成やサイズ増大要因として、低分子量成分の揮発によるガス発生や、局所的な硬化反応進行に伴う硬化収縮などが考えられるが、特に成形時に金型からの距離が遠く、伝熱量が低い領域において、硬化反応が不十分となり、これらの構造変化が顕著となると推定される。

ベーキング過程の高次構造変化の解析のため、Fig.2 に灰色マーカで示した金型からの距離 $L=2\text{ mm}$ および 5 mm の2箇所についてその場観察を行った。Fig.4 に小角領域の散乱強度変化として $I(0.2\text{nm}^{-1})$ の時間変化を温度変化とともに示す。まず、180°C保持前後の昇温および降温過程では、いずれも

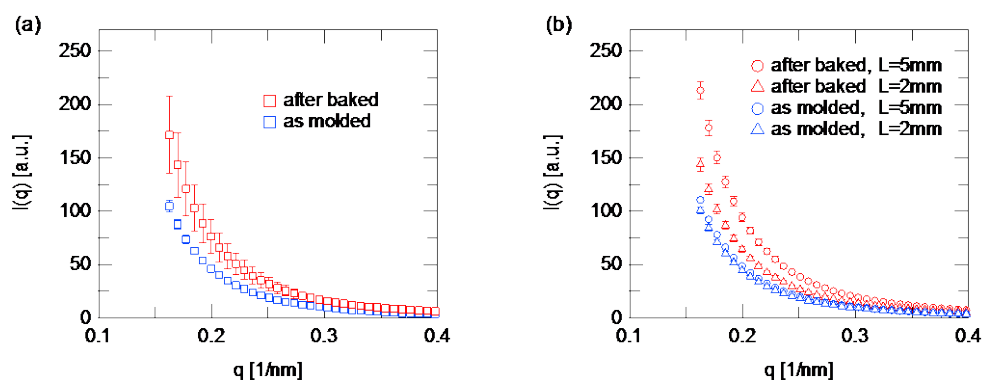


Fig.3 (a) Change in SAXS curves before and after baking process and (b) change in SAXS at $L=2\text{ mm}$ (Triangle) and 5 mm (Circle) from stainless steel mold.

急激な強度変化が観察された。別の検証結果より、これは樹脂の熱膨張率にもとづく可逆的な変化であり、昇温時は樹脂の熱膨張による空孔体積減少(i.e., 空孔潰れ)、降温時は局所的な樹脂の熱収縮による空孔体積増加による結果と推定している。一方、180°C保持時の変化は $L = 2 \text{ mm}$ と 5 mm の測定点で異なる挙動を示した。前者においては殆ど強度変化を示さないが、後者は時間とともに強度が上昇した。これは、金型からの距離が近く、成形時に硬化反応が十分に進行した領域においては、ベーキング時の高次構造変化を伴わないが、金型からの距離が遠く、成形時の硬化反応が不十分な領域では、ベーキング時の更なる硬化反応によって、高次構造変化を伴うことが明らかとなった。

本申請課題の実験によって、フェノール樹脂成形品には高次構造の空間分布(i.e., 面内バラツキ)が不均一性として存在し、その不均一性は成形時の金型からの伝熱量差による硬化度の分布に起因し、ベーキング処理によって不均一性が明確化するという仮説を得ることに成功した。

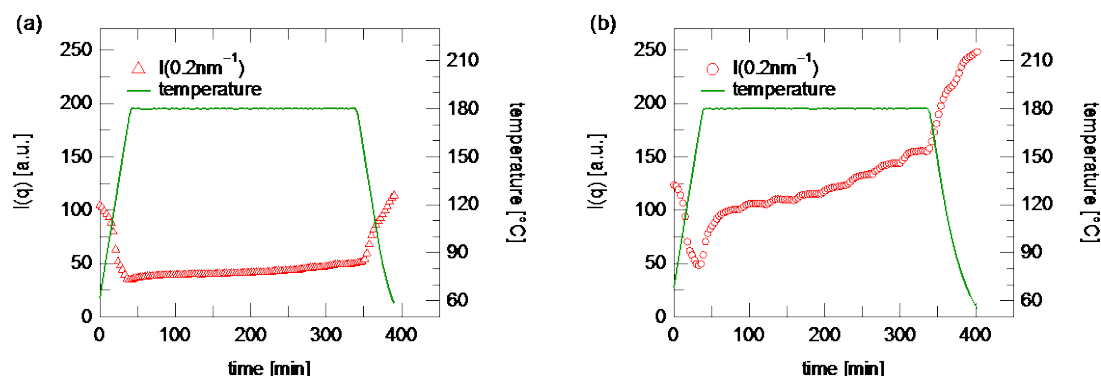


Fig.4 Change in SAXS intensity at $q = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ during baking process (a) at $L = 2 \text{ mm}$ and (b) 5 mm from stainless steel mold.

6. 今後の課題

今回の SAXS 解析で得られた不均一性に関する仮説検証のため、(i)反応度評価など他分析手法と組み合わせた解析技術の開発、(ii)樹脂処方、成形条件やベーキング条件と不均一性の相関解析が必要である。BL8S3 ビームラインには、ビームサイズやビームストップの小径化などの技術開発を期待したい。

7. 参考文献

- [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.