

反応追跡シリーズ(2) ～温調ラマン測定による熱硬化反応の追跡～

キーワード：レーザーラマン、温調セル、熱硬化反応、反応追跡

はじめに

熱硬化性樹脂は、その高い機械的強度や耐熱性を利用して、デバイス用封止剤や接着剤など電子材料から日用品まで幅広く使われています。これらの樹脂の作製・形成には熱をトリガーとする化学反応(熱架橋反応)を利用しています。例えばエポキシ樹脂は酸塩基を起点とするエポキシ基の熱開環重合、スチレンやアクリレート系樹脂はAIBNなどの熱ラジカル発生剤を起点とするラジカル重合、フェノール樹脂は、酸塩基触媒による付加反応および熱縮合反応によって得られます。得られた樹脂の硬度や耐久性などの諸特性は上記の化学反応の進行度合いに大きく左右されるため、樹脂前駆体(熱硬化性モノマー)の反応性の評価は製品の品質維持・向上に欠かせない分析工程です。

当研究所森之宮センターでは平成30年度にJKA補助事業で導入したレーザーラマン分光装置と付属の温度可変セルを組み合わせて^[1]、熱硬化反応の発展を評価できる温調ラマン測定が可能となりました。以下に分析例を交えながら解説します。

原理と装置構成

図1にレーザーラマン分光装置と温度可変セルを示します。レーザーラマン分光法とは試料に単波長のレーザーを照射し、試料から発せられる非弾性散乱光(ラマン散乱光)を検出することで材料化合物内の化学振動の情報を得る分析手法です。

励起レーザー光とラマン散乱光のエネルギー差(あるいは振動数の差)が官能基の化学振動のエネルギーに相当します。この振動数の差をラマンシフト(単位は cm^{-1})と言い、官能基ごとにおおよそ決まったラマンシフト値のラマン散乱光を発します。一例としてメタクリレート系の熱硬化性モノマーのラマンスペクトルを図2に示します。メタクリル基のC=C由来のピークが 1640 cm^{-1} 付近、エステルC=O由来のピークが 1730 cm^{-1} 付近に現れています。温調ラマン測定では、温度可変セルで温度あるいは昇温速度を制御しつつ、注目する官能基由来のラマンピークが温度によってどのように変化するかを追跡することで反応の進行度合いを評価します。以下に実際の測定例を示します。

測定例

メタクリル系熱硬化性樹脂の熱硬化挙動を計測した例を以下に示します。実際の測定では、試料が目的温度に到達してからスペクトルを一定時間ごとに自動計測し、各ピークの面積比などを時間とともにプロットしていきます。本事例では、温度 80°C および 160°C 、時間インターバル 60 秒(30 秒測定、30 秒待機)、測定時間 30 分としています。これらのパラメーターは装置仕様の範囲内で各反応系に合わせて任意に決定できます。本事例では、熱硬化反応でC=Cが消費されC=Oが不変であると仮定し、熱硬化反応の指標として C=C 結合と C=O 結合由来のピークの面積比 $[\text{C=C}]/[\text{C=O}]$ を採用して

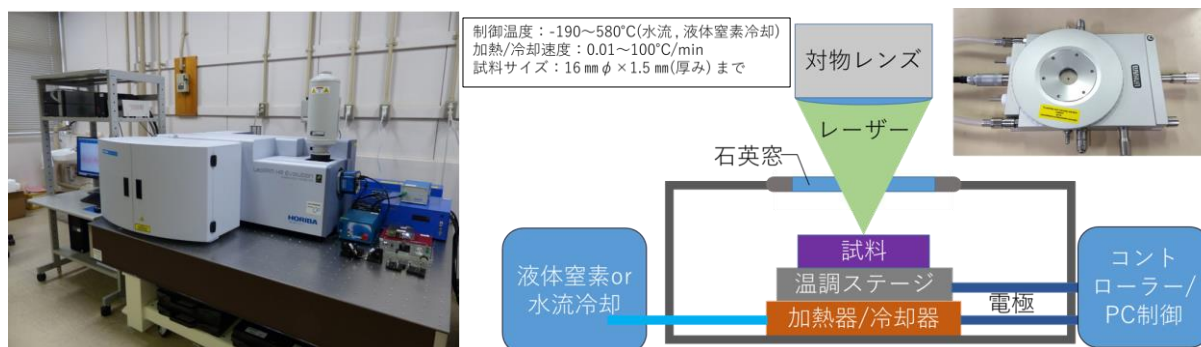


図1 レーザーラマン分光装置(HORIBA LabRam[®] HR Evolution)と温度可変セル(Linkam社製)の概要

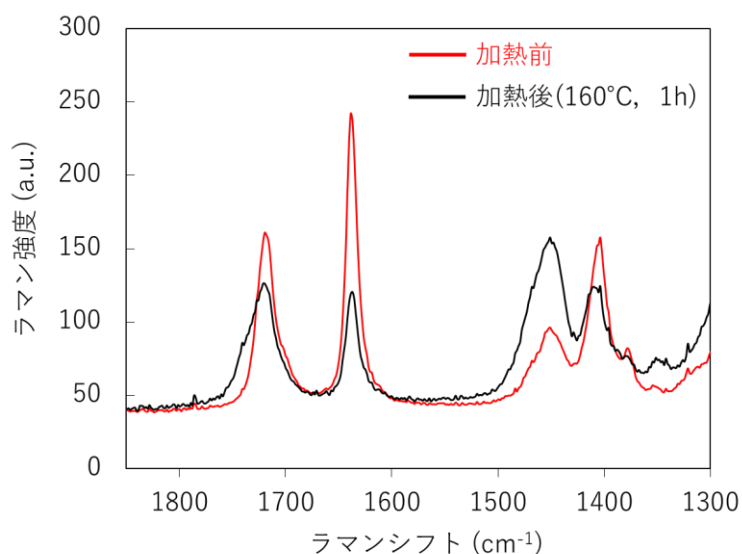


図2 メタクリル系熱硬化樹脂の160°C加熱前(赤線)と後(黒線)のラマンスペクトル(励起波長 532 nm)

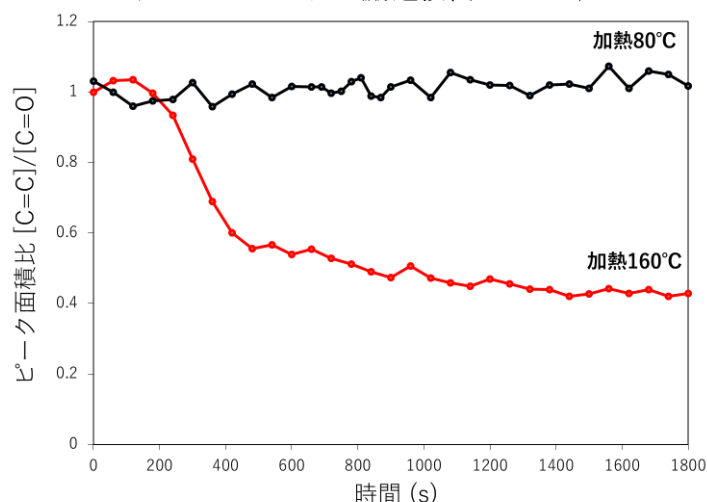


図3 ピーク面積比(C=C/C=O)の時間プロット(黒線：80°C，赤線：160°C)

います。これを時間プロットしたものが図3です。加熱温度 80°Cでは、上記ピーク比にはほぼ変化はなく化学反応は起こっていませんが、加熱 160°Cでは加熱数分でピーク比の減少が始まり30分後には反応が落ち着いている様子が観察できます。また、このときの反応率がおよそ 60%であることも、このプロットからわかります。このように、化学反応に及ぼす温度の影響についても検証が可能です。

最後に

熱硬化反応前駆体の反応性(反応速度や反応率)を理解することは、当該製品の品質の維持・向上や生産プロセスの短時間化・簡素化を実現するうえで、重要なポイントです。本稿で紹介した温調ラ

マン測定は、熱駆動の化学反応を追跡する分析ツールとして、熱硬化・熱重合性などの評価に有用です。本測定をご希望の方は一度ご相談ください。

参考文献

[1] ORIST テクニカルシート, 「高機能ラマン分光分析システム」, No.18-20, 地方独立行政法人大阪産業技術研究所

公益財団法人 JKA 平成30年度
機械設備拡充補助事業

