

■ナガセケムテックス株式会社

機能材料開発本部 〒679-4124 兵庫県たつの市龍野町中井236  
 TEL: 0791-63-9085 FAX:0791-63-4565  
 URL: http://www.nagasechemtex.co.jp

# 熱可塑エポキシ樹脂の開発と、 その特長を最大限に活かす製品化への取り組み

「熱可塑エポキシ樹脂」は、エポキシ樹脂が元来有する繊維への高い含浸性、密着性のために、連続繊維を高い含有率で充填した高強度・高弾性率FRPの成形が可能である。更に、成形されたFRPは熱可塑性を有しているため、熱硬化性樹脂ではあり得ない二次加工性やリサイクル性を発現する上、耐衝撃性にも極めて優れていることが判明してきた。これらの特長を活かすことで、同樹脂は衝撃吸収部材として自動車工業会での採用実績もあり、また、医療現場での形状微調整ができる利点を活かした義肢・装具の開発でも注目されている。

広く汎用が可能なこの性能の秘密を、同社、機能材料開発本部 研究開発部門 研究開発第2部 部長・工学博士 西田 裕文氏・同本部 エレクトロニクス部門 電気構造材料部 製品開発第1課 工学博士 辻村 豊氏に聞く。

## ■はじめに

当社は、化成品、合成樹脂、電子、ライフサイエンスの4事業領域におけるメーカー、かつ総合商社機能を有するナガセグループの主要ケミカル製造子会社4社が統合され、2001年に創業しました。今回紹介します、熱可塑エポキシ樹脂を含めた、エポキシ変成品の当グループにおける取り扱いが古く、1962年に国産実用化を果たして以来の歴史があります。

長年にわたって蓄積された樹脂変成技術をベースに、エポキシ樹脂を中心とする幅広い素材・製品を取り扱っております。重電・弱電機器用絶縁材料をはじめ、半導体封止用材料、光学部品用接着剤、治工具用樹脂、各種高機能接着剤などを様々な産業分野に提供しています。

また、エレクトロニクス技術を活用してエネルギーの高効率化を図ることは、近年社会的重要性が高まる一方ですが、当社も環境・エネルギーにおける次世代製品の開発には特に力を入れている。



ます。ハイブリッドカーの燃費向上に不可欠なフィルムコンデンサやリアクトルコイル用注型材などの環境対応製品の開発や、太陽電池・風力発電・スマートグリッドといった時代が求める分野における事業展開を積極的に行なっています。また、住宅設備向けの人造大理石用エポキシ樹脂などのユニークな製品も開発しています。

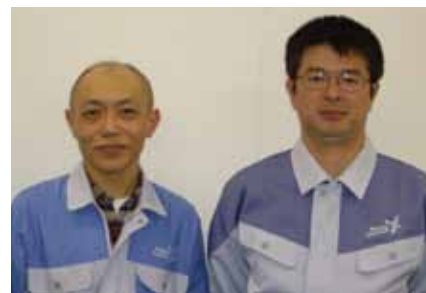
熱可塑エポキシ樹脂につきましては、これら当社の開発技術を総合した形で、5年ほど前から、その用途について開発を進めてきたところです。

## ■求められる熱可塑エポキシ樹脂

現在、熱可塑エポキシ樹脂が注目を浴びています。

FRP(繊維強化プラスチック)と言えば、主として、樹脂としてはポリエステルかエポキシ樹脂が使用され、強化用繊維としてはガラスカーボンが使用されてきました。他にアラミド等もありますが稀なケースです。安価なFRPではポリエステル/ガラスの組み合わせが、高価なFRPではエポキシ/カーボンの組み合わせが一般的です。

これらは、いずれもマトリックス樹脂が熱硬化性ですが、これに対して

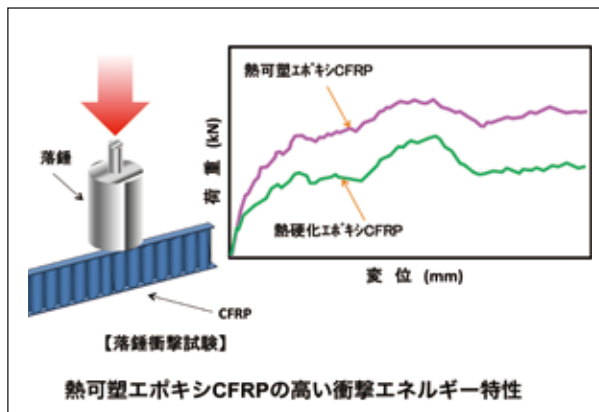


機能材料開発本部 研究開発本部第2部  
 部長・工学博士 西田裕文氏と  
 電気構造材料部 製品開発第1課  
 工学博士 辻村豊氏

「熱可塑性樹脂」をマトリックスとするFRPの開発が近年フォーカスされ始めました。

そのきっかけは、環境問題への意識の高まりからリサイクル・リユースが社会のニーズとして求められるようになったことにあると思われます。

熱硬化性樹脂は、硬化してしまうと後で分解できず、現段階では、不要となった場合には産業廃棄物として焼却する



か埋めるよりほかありません。

金属を代替する素材として軽量化を実現するために用いられるFRPですが、リサイクル性に欠けるといって環境負荷を増大させていると言わざるを得ません。

一方、熱可塑性樹脂をマトリックスとするFRPはリサイクル・リユースの潜在的可能性がある点で注目を浴び始め、当社の開発した「熱可塑エポキシ樹脂」が本分野で大きな期待を集めることになったわけです。

## 「熱可塑」の強靱性

ところが、現実的にはリサイクル・リユースの潜在的要求があるにもかかわらず、コストの面から実行されないままFRPの適用が検討されているのが現状です。しかしながら、熱可塑FRPにはリサイクル性以外にも更に魅力的な特長があることが密かに注目され始めてきました。それは靱性の高さです。

熱可塑性樹脂はリニアな分子構造を持ち、熱硬化性樹脂のような架橋した三次元ネットワーク構造とは異なり、高い靱性を有します。

三次元架橋のような分子運動が制限されて応力緩和できない構造は、破壊の伸展を抑制し難く脆性を示すわけですが、アモルファスの熱可塑性樹脂のリニアな分子構造では破壊の伸展に大きなエネルギーを要するため、優れた靱性を発揮します。こうしたことからねばり強いFRPを造ることへの期待が熱可

塑にはあるわけです。

FRPで金属を代替するということは、軽量でありながら金属と同等の強度を持たせることが目的であるはずで、この目的に適うFRPとは、どのような性質のものかといえば、カーボンでかつ、連続繊維であることが必要になってきます。炭素繊維を短くカッティングしたチョップのようなものではなく、炭素繊維を織ったクロスや、一方向にのみ引き揃えたUD基材を強化用繊維として、高い含有率で使用する必要があります。熱可塑性樹脂をこのような方法で繊維強化することにより、金属に匹敵する高強度・高弾性率・高靱性の材料を製造できます。

## 「求められるハイサイクル成形性

熱可塑への期待としてハイサイクル成形性も重要です。熱硬化の場合、型枠に入れて長時間の硬化が必要ですが、熱可塑FRPであればプレス成形できる可能性もあり、特に自動車業界で求められるハイサイクル成形にも対応できる可能性を秘めています。

## 「液状の熱可塑樹脂を開発

また、繊維として密度が高く、長い繊維組織の中に確実に樹脂を含浸させることができなければ、金属に匹敵する高強度・高弾性率を有したハイパフォーマンスなFRPの生産ができないという課題があります。確実に樹脂を含浸させるという課題の克服には、加工を行なう初期段階においては液状であることが

良いということになります。

そういう点からこれ

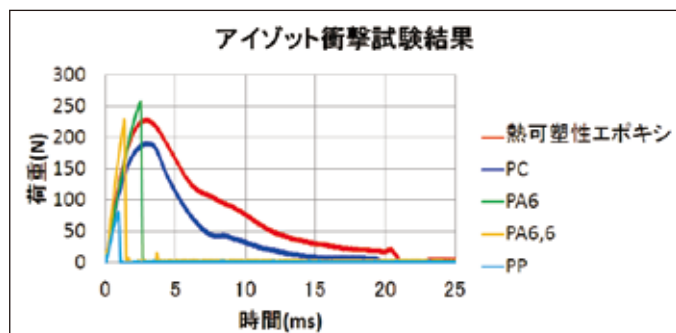
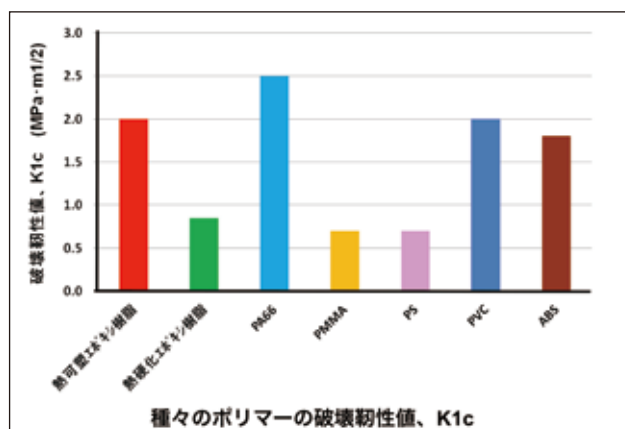
までは、初期には低粘度液状である熱硬化性樹脂がFRPの製造に好適に利用されてきた経緯があります。これを熱可塑性樹脂でできないかというのが当社の研究課題であったわけです。

通常、熱可塑性樹脂は原料ペレットの段階で既にポリマー化しており、溶融させると非常に粘性がある液体になります。その状態は、液体と呼べるかどうかという程のもので、これを押し込んで成形します。従って、多岐にわたる形状には対応できませんし、プレス加工という方法もとりにくい、成形後も未含浸部分が残っているといった欠点がありました。

これら欠点を補う技術として、最初は液状で熱硬化樹脂と同様に樹脂の含浸が可能で、含浸後に重合させて熱可塑にするという技術を生み出したことによって熱可塑エポキシ樹脂の開発に成功しました。

熱可塑エポキシ樹脂は、熱可塑性でありながら、初期には低粘度液状であるということを実現したことから、ポリマーを押し込んで成形していた従来の熱可塑とは異なり、高い含浸性を有したFRPを製造できるという特性を持たせることに成功したのです。

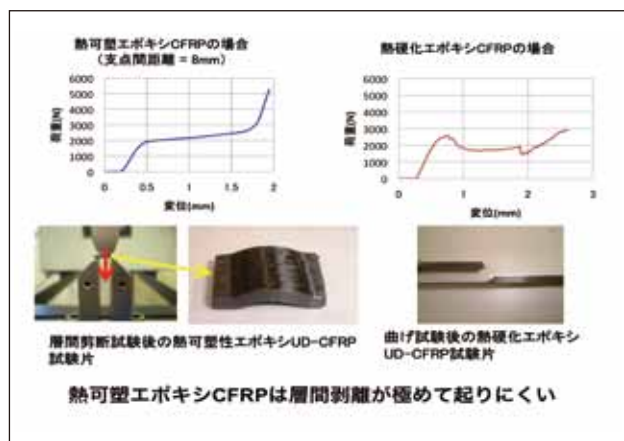
それでは、エポキシ樹脂から作り出した熱可塑性樹脂の靱性はどの程度かということになります。まず、樹脂で比較したものが左の「アイゾット衝撃試験結果」とある表によるものです。アイゾット衝撃試験は、試験片に高速でハンマーを振り下ろした時の応力を測定する高速で負荷を加えたときの抵抗を測定する試験です。振り子式の打撃ハンマーを用いて、衝撃に対する靱性を計測するも



のです。表縦軸の衝撃荷重と、横軸のその衝撃に対して抵抗し続けた時間とのグラフにおいて、曲線で囲まれた面積の広い方が、靱性が高いことを表しています。ご覧のように赤い線で示された熱可塑性エポキシの線は、ブルーの線で示されたポリカーボネート(PC)と同じような形状の線を描いてはいますが、一回り広くなっています。熱可塑性エポキシは、高靱性熱可塑性樹脂として名高いポリカーボネート(PC)よりも一回り分、高い靱性を持っているということになります。ポリアミド6(PA6)などは、単時間に破砕してしまったことを示し、時間軸への線の伸びはほとんどありません。ポリアミド6は結晶性の樹脂であることから、衝撃に対して全く脆いというわけです。

こうして、樹脂間においての比較について、当社の熱可塑性エポキシが、大きな荷重を受けながらも、長時間にわたってねばるといふ、いかに優れた靱性を有しているかということを確認することができるわけです。

一方、今度は「熱可塑性エポキシの優れた機械的強度(破壊靱性)」という方の表



です。こちらは亀裂の伸展に対して抵抗しうる度合いという意味合いの「破壊靱性」を評価した結果を示したものです。

ある一定の広さをもつ試験片を用意します。その試験片には予亀裂と呼ばれるクラックを入れておいて両方から引張り荷重をかけていきます。荷重がかかると亀裂は伸展しますが、脆いものだと僅かな荷重で一気に最後まで亀裂が走って割れてしまいます。ねばりがあるものは徐々に伸展していきますが、荷重が大きく亀裂の伸展に、より大きなエネルギーを要していることを意味します。荷重の大きさから破壊靱性値  $K1c$  を求めます。

通常の熱硬化性エポキシは  $K1c$  が1未満を示すのに対して、熱可塑性エポキシは2を示し、倍の破壊靱性を有していることを証明しています。

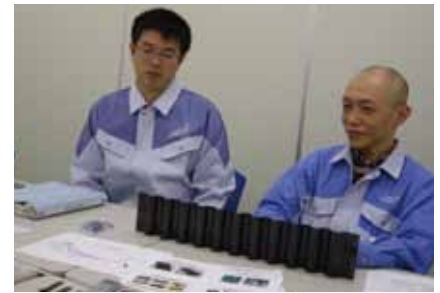
これらの熱可塑性エポキシの優秀な特性を活かして、先にも紹介した一方向にのみ炭素繊維を引き揃えたUD基材を用いた熱可塑性エポキシ樹脂のFRP板を作り、短いスパンで3点曲げを行なうという層間剪断試験を試みたところ、やはり高い靱性を示すことが分りました。

靱性の低いFRPでは、短いスパンで3点から折り込む荷重をかけた場合、脆くも層間で剥離が生じてしまいます。一方、熱可塑性エポキシ樹脂のUD-FRPの場合は、層間剥離することなく、塑性的に変形して応力を緩和してしまいました。

また、FRPの落錘衝撃試験も行ないました。FRPを大変な速度で破砕して

いくという試験ですが、その際にすっぱりと破砕されるようでは衝撃エネルギーの吸収量が少ないということになります。

熱可塑性エポキシ樹脂を用いたFRP成形体についてこの試験を行なったところ、やはり、すば抜けた「ねばり」を見せました。



機能材料開発本部 研究開発本部第2部  
部長・工学博士 西田裕文氏と  
電気構造材料部 製品開発第1課  
工学博士 辻村豊氏

最終的に破砕しなければ困るわけですが、じわじわとねばりつつ、粉々にならなから壊れていき、破砕寸前まで衝撃エネルギーを吸収していきます。

このような特性は、例えば、クルマが衝突した際にボディを構成するFRPが衝撃を吸収することによって、ドライバーをはじめ、搭乗者を守るということに強みを発揮します。

### 幅広い展開可能性

この特性を活かしてレクサス「LFA」の自動車用衝撃吸収材として採用されています。

義肢・装具など医療・福祉用品への検討も着々と進んでいます。2次加工が可能なことから、現場において技術者が形状を工業用ドライバーなどで容易に微調整できるという利点を評価していただいています。その他、土木関連分野などへの適用検討も進んでいます。

現在では、ユーザーでの多岐にわたる成形方法に対応するため、あらゆる形態の熱可塑性エポキシFRP製品及びその中間製品のラインナップを進めています。例えば、重合前の熱可塑性エポキシ樹脂を溶剤希釈したワニス製品や、半重合済みの熱可塑性エポキシ樹脂が含まれたプリプレグ、マット製品、重合済みのテープ材料やその積層体の開発に取り組むとともに、熱可塑性エポキシ樹脂を使用したRTMをも可能にする装置開発も手掛けています。

【取材日・場所：平成24年2月3日、播磨事業所】