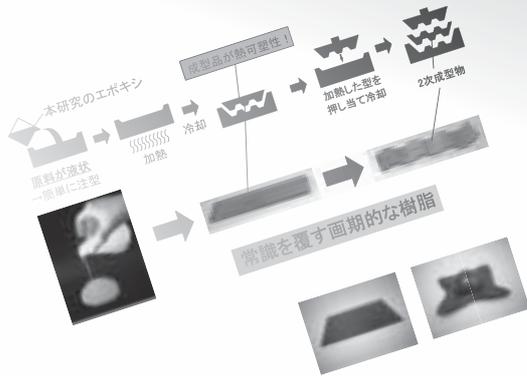


常識を覆す 熱可塑性エポキシ樹脂と 高強度FRPへの応用

辻村 豊*



エポキシ樹脂は熱硬化性樹脂の代表格として君臨してきた。硬化物作製への重合過程において、網目状の分子構造を形成して高強度、高耐熱性が付与され、その特長を生かした用途が展開されている。また、原料が液状モノマーであることから、扱いも容易である。しかしながら、その網目構造が原因で、一度硬化物を形成すると加工性、分解性のみならず、リサイクル・リユース性もなくなる。それゆえ「環境社会に逆行」との指摘を受けるようになった。

ところがこのほど、従来のエポキシ樹脂の欠点を克服し得る、画期的な“熱可塑性”エポキシ樹脂を開発した。開発当初は修正可能な接着剤としてスタートしたが、その後、リサイクル可能なFRP用の材料としてなど用途拡大を続けている。

1. 熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂とは言うまでもなく、熱で柔らかくなる樹脂のことである。その製造方法の一例を図1に示す。固体状のペレットを熔融、注型、冷却、取り出しのプロセスを経て成形物を得る。なお、ペレットはかなりの高温でな

*Yutaka TSUJIMURA, ナガセケムテック(株) 研究開発本部 研究開発第2部 研究員

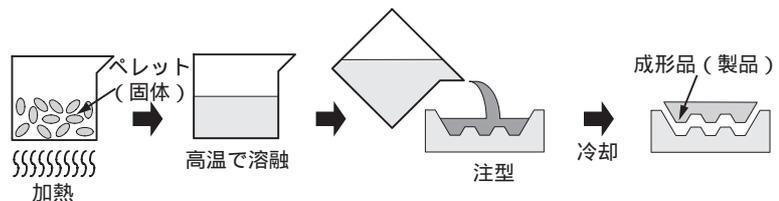


図1 熱可塑性樹脂製品の製造工程

いと熔融できない上に、たとえ熔融できても高粘度であるため、製造は高温・高圧シリンダなど特別な設備が必要となる。

しかしその一方で、熱可塑性樹脂成形物は多様性に富むところが長所である。成形物は再加熱すると再熔融する(図2(a))。加熱した型を押し当てる(あるいは樹脂を加熱して常温の型を押し当てる)ことで、再成形(2次加工)も容易である(図2(b))。さらには、熱可塑性樹脂は有機溶剤に溶解するものが多い(図2(c))¹⁾。以上の特性は加工性を高めるばかりでなく、リサイクル、リユースをも促進する。

2. 熱硬化性樹脂

一方、熱を加えると硬くなる樹脂は熱硬化性樹脂と呼ばれる。長所として、原料が液状であるため注型が容易にできる。成形温度も多くの場合は室温~150程度と、それほど高温ではないため、特別な設

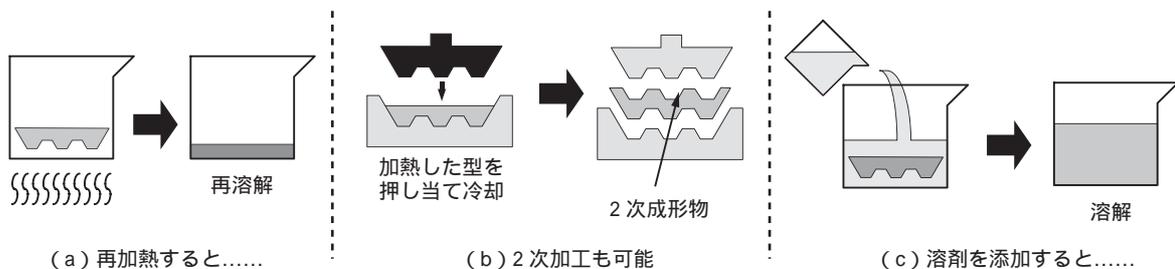


図2 熱可塑性樹脂の多様性

備は必要としない。また、熱硬化性樹脂の成形品は分子構造が網目状であるため、高い力学的強度および高耐熱性を示す。

しかしながら、その一方で、網目状の分子構造であるがために加熱しても再溶解はしないし、有機溶剤にも溶解しない。その結果として熱可塑性樹脂成形物に見られたような多様性はない。それゆえ成形物の有効再利用ができず、環境への配慮もできない(図3)。

3. “熱可塑性エポキシ樹脂”

上述のような背景の中で、ナガセケムテックス㈱では通常の(熱硬化性)エポキシ樹脂と同様なハンドリングを有しながら、硬化・成形物は熱可塑性を示す、画期的な樹脂を研究・開発した(図4)。原料樹脂は少しの加熱(60~100)で低粘度液状化するので簡単に注型できる。その後120~150程度に昇温させて重合過程を経て冷却・脱型すれば、容易に成形品が得られる。以上の工程は特に場所を選ぶ必要がなく、そのプロセスは「現場重合」と称することがふさわしいと考えている。こうして得られた成形品は熱可塑性を示す。実際、加熱すれば再溶解や再賦形が可能となり、有機溶剤にも溶解するようになる。

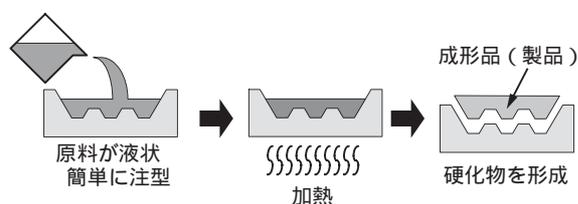


図3 熱硬化性樹脂の製造工程

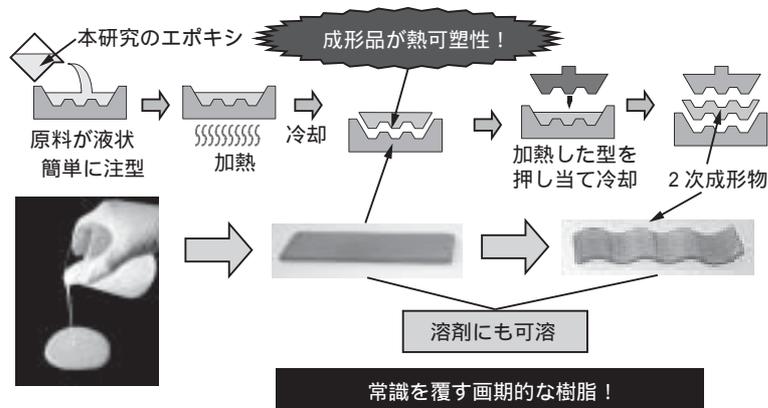


図4 常識を覆す熱可塑性エポキシ樹脂(白黒)

4. 研究・開発のコンセプト

図5に熱可塑性エポキシ樹脂における重合法の概念を示す。従来のエポキシ樹脂と同様に、硬化物は、原料モノマーを加熱・重合させることで得られるが、その過程は重合が直線(リニア)方向のみに進むところに特徴がある。具体的な反応式を図6に示すが、これはほんの一例に過ぎず、さまざまな2官能のエポキシと2官能のフェノールを組み合わせたことができる。

なお、重合が直線方向のみに進むため、重合後も架橋点がほとんど存在しない。そのため、一般のエポキシ樹脂硬化物に見られるような、架橋による高い力学的強度が発現されない懸念が生ずる。実際、開発当初は強度不足に苦しんだ。そこで、原料の選定、その加工法、仕込み方法や触媒の選択など、試行錯誤を重ねた結果、重合後の分子量を大幅に伸ばすことに成功し、結果として成形物の力学的強度を高めることができた。

5. 成形物の優れた特性

図6に示す重合物を構造とする成形物は優れた力学的特性を示した。表1にその力学的評価の結果を示す。架橋点が存在しないにもかかわらず、高い力学的強度が得られていることが分かる。ここで、特にアイゾット衝撃特性について、他の汎用ポリマーと比較をした結果を図7に示すと、一般に衝撃性に優れているポリカーボネート(PC通常800~900J/m)を遥かに凌いでいることが分かる。これは本研究のエポキシ樹脂をリニアに重合させたことに加えて、積極的に高分子量化^{注1)}した結果であると考えられる。

また、重合工程は120~150で行うため、金属型のみならず、高温には弱い非常に安価な樹脂型も適用可能であり、コスト削減にもつながる。

6. CFRP(カーボンFRP)への応用

開発した熱可塑性エポキシ樹脂は原料状態では少しの加熱で低粘度液状となる。この特性に着目してFRP(Fiber-Reinforced Plastic, カーボンやガラスなど繊維とマトリックス樹脂の複合材

料)への応用を検討した。FRPの製造には繊維中奥深くまで液状樹脂を含浸させる必要がある。そこで、従来は低粘度液状である酸無水物と熱硬化性のエポキシ樹脂の混合物が好んで用いられてきた。

しかしながら、熱硬化性エポキシ樹脂を用いたFRPは一度形あるものを作ってしまうと修正が利かない。それ故加工性が乏しい上に、リサイクル性およびリユース性はないため、使用後廃棄の際には破碎して埋め立てに使ったり、コンクリートなどに混入するぐらいしか方法がなく²⁾、多大なエネルギー

を浪費している。特に小型船舶など立体的な形をした廃棄物は処理されずに野積みされ大きな社会問題となっている³⁾。ところが、本開発の熱可塑性エポキシ樹脂を用いれば、2次加工性および溶剤溶解性が付与されるので、上記問題は解決されるはずである(後述)。

7. CFRPの特性

熱可塑性エポキシ樹脂を用いてカーボンFRP(CFRP)を試作した(写真1)。得られたCFRPは力学的強度が非常に強く、特に曲げ強度^{注2)}は1GPaと驚異的であり、他のマトリクス樹脂を用いたCFRPより高強度であった(図8)。これについて、CFRPの破断面を電子顕微鏡で観察したところ、熱可塑性エポキシ樹脂はカーボン繊維上に数多く残存していた(写真2)。これは樹脂とカーボンファイバ

との接着性が優れていることを示すもので、これにより高強度のCFRPをもたらしたことに相違ない。さらに、各種CFRPで薬液浸漬試験を行ったところ、酸(図9)、アルカリ(図10)いずれに対しても重量変化がほとんどなく、耐薬品性に非常に優れていることが分かった。これは、マトリクスである熱可塑性エポキシ樹脂重合物は化学的に強いエーテル結合で繋がっているのに対して、比較例のマトリクス樹脂重合物はエステル結合やアミド結合で繋がっている。それらの違いが結果として表れたためであると考えられる。

なお、写真1に示した板状CFRPを球形に2次賦形させたところ、縦横斜め綺麗に湾曲し、首尾良く成形できた(写真3)。これこそ、マトリクス樹脂が熱可塑性となった所産と言える。

8. 環境への配慮

熱可塑性エポキシ樹脂はアセトン、テトラ

表 1

曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (MPa)	曲げたわみ (mm)	破壊靱性値 (K ₁ C) (MPa・m ^{1/2})	アイゾット衝撃値 (J/m)
97.56	2,597	15.97	2.0	1,100

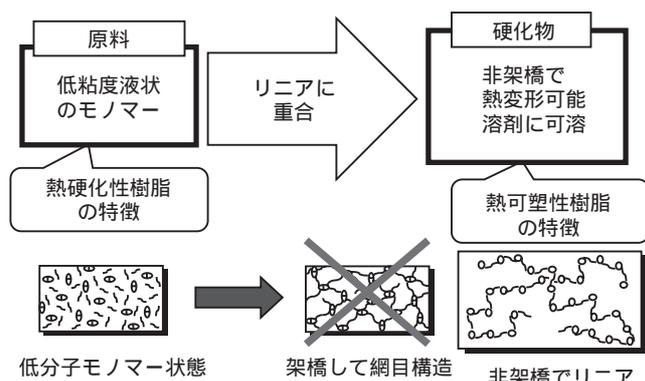


図5 モノマーをリニアに重合(白黒)

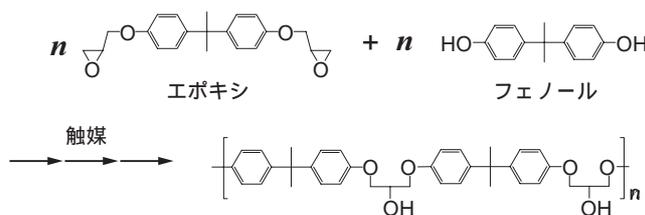


図6 重合反応例

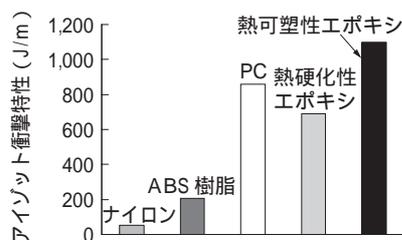


図7 耐衝撃性(アイゾット衝撃試験)



写真1 熱可塑性エポキシCFRP

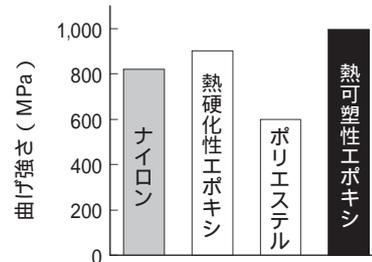


図8 CFRPの強度

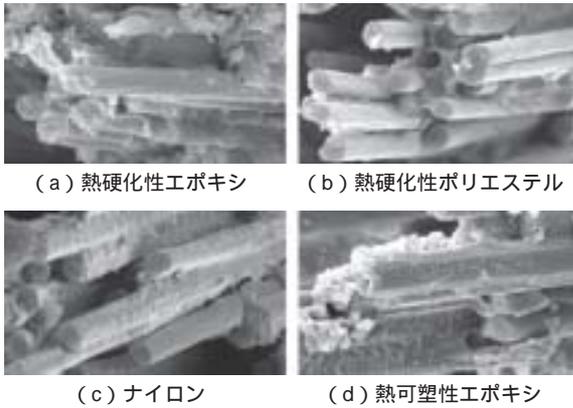


写真2 CFRP 破断面のSEM 写真

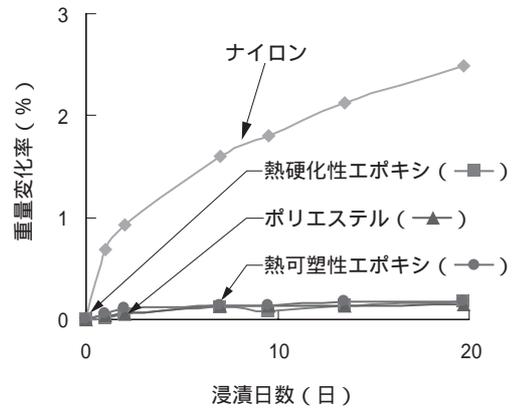


図9 CFRP 耐薬品性 (10%硫酸)

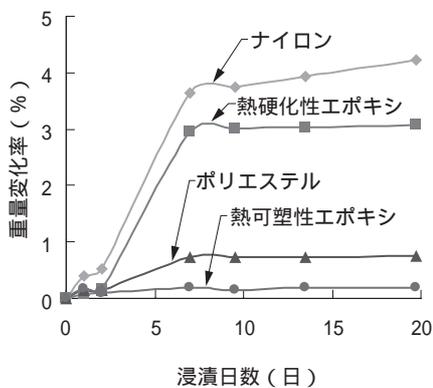


図10 CFRP 耐薬品性 (10%水酸化ナトリウム)



写真3 2次賦形後のCFRP

別・リサイクルを実現に大いに貢献できると考えられ、FRP 業界で発生している廃棄物処理問題にも一石を投じたいところである。

9. 今後の展開

以上、常識を覆す熱可塑性エポキシ樹脂およびFRPへの応用について述べてきた。今後も容易なハンドリング、2次加工性、リサイクル・リユース性など、その特長を生かした用途展開を推し進めていきたい。

参考文献

- 1) 佐藤功, プラスチック, ナツメ社刊, 2003年
- 2) 東海林芳郎, 「FRP製品のリサイクル」キッチン・パス工業会40周年記念誌, p.216
- 3) 秋山茂ほか, 「FRP廃船のセメント焼成によるリサイクル技術に関する研究」, 海上技術安全研究所報告第4巻第4号(平成16年) 総合報告, p.17

注1) M_w が5万程度でも十分な力学的強度が得られるが、重合時間を伸ばせば M_w は25万を超えることを確認している。

注2) 繊維含有率 = 54vol%

ヒドロフラン、ジメチルホルムアミドなどの極性溶媒に溶解する。そこで、GFRP (ガラスFRP) をアセトンに浸漬させたところ、ガラス繊維部分と樹脂部分がきれいに分離した(写真4)。この現象はCFRPでも同じであった。このことより、CFRPの場合は高価なカーボンの回収が可能となり、GFRPの場合は、燃えるもの(樹脂)と燃えないもの(ガラス)の分離できるようになり、現在主流である熱硬化性樹脂をマトリックスとするFRPにはない特性が見出せた。

以上より、熱可塑性エポキシ樹脂は、FRPの分