



ナガセケムテックス(株)

熱可塑性エポキシ樹脂の開発

1. はじめに～熱可塑性エポキシ樹脂とは～

ナガセケムテックス(株)はエポキシ樹脂メーカーであり、多数のラインナップを持っているが、全ては“熱硬化性”である。熱硬化性樹脂は言うまでもなく、熱を加えると硬化する樹脂で、その硬化物は力学的強度や耐熱性に優れる。“開発した熱可塑性エポキシ樹脂が、これまでのエポキシ樹脂とは何が違うのか？”について、以下に紹介する。

2. 開発経緯

エポキシ樹脂硬化物は、一般に、エポキシ樹脂にアミン、酸無水物、フェノールなどの硬化剤や触媒である硬化促進剤を加えた上で硬化工程を経て得られる。その中でも特にエポキシ樹脂とフェノールの系において、原料の処理方法、触媒の選択、硬化条件について試行錯誤している中で、熱可塑性を示す硬化物を得ることに成功した。まず、表1で熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の比較を行う。

表1に見られるように、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂にはそれぞれ長所があるが、

特に、熱可塑性樹脂の長所として、
成形物が多様性に富む。

の具体例として、再加熱で溶融可能、2次賦形性(2次加工性)、更には溶剤溶解性があり、リサイクル・リユース性が高い。

熱硬化性樹脂の長所として、
成形前のハンドリングが良い。

表1 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の比較

		熱可塑性樹脂	熱硬化性樹脂(特にエポキシ樹脂)
原料	形状	ペレット	室温で液状 あるいは加熱で容易に液状化
	ハンドリング	× (かなりの高温で溶融)	◎ (液状ゆえ特別な設備は不要)
硬化物	強度	○	◎ (分子が網目構造)
	耐熱性	△	◎ (分子が網目構造)
	接着性	×	◎
	コンポジット化	△ (高強度化困難)	◎ (原料が液状)
	2次賦形性	◎	×
	溶剤溶解性	◎	×



図1 現場重合型プロセス

製造に特別な設備を必要としない。

フィラーやファイバーとの複合化が容易で、様々なコンポジット材料やFRPを生み出している。

といったところが挙げられる。

なお、各々は裏返しの関係にあり、熱可塑性樹脂の長所=熱硬化性の短所、熱硬化性樹脂の長所=熱可塑性の短所となる。例えば、熱可塑性樹脂の長所として挙げた2次賦形性や溶剤溶解性は耐熱性や耐溶剤性の観点で捉えると短所となるが、近年の環境問題が重要視される中では、むしろ長所と取られるようになってきている。

さて、開発した熱可塑性エポキシ樹脂は熱硬化性樹脂の特長(成形前の良好なハンドリング)と成形後の多様性を併せ持つ、画期的な樹脂となり得ることがわかった。図1にその概念を示す。

3. 熱可塑性エポキシ樹脂の特性

図1に示すように、本開発のポイントは、“原料をリニアに重合させる”点である。これは従来のエポキシ樹脂にはない新しい概念である。これは原料がハンドリングの良い液状(熱硬化性樹脂様)からスタートし、重合後の成形物は熱可塑性樹脂を呈することを意味する。具体的には、原料樹脂を70~100 に加熱して低粘度化し、硬化促進剤を微量混ぜて、注型して、加熱・重合させるだけである。成形には金型でも良いが、重合温度を120 程度に抑えることもできるので、安価な樹脂型も使える。これらの特徴は一般の熱可塑性樹脂の成形に比べて、ハードルを大きく下げることとなる。この工程を、「現場重合型プロセス」と称する。(基礎的な研究例等を除く)

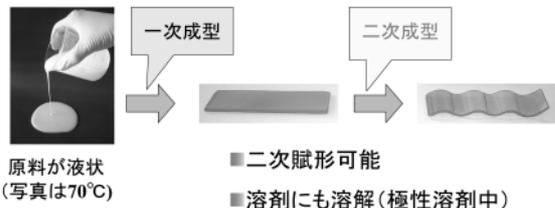


図2 熱可塑性エポキシ樹脂と成型物

図2に樹脂が成形されていく様子を示す。得られた成型物は室温で固形であるが、熱変形したり、溶剤に溶解することがわかった。これらの現象は成型物が熱可塑性であることを示す。さらに、成型物は優れた力学的強度を示した。図3に曲げ強度、図4に破壊靱性強度、図5にアイゾット衝撃強度を示す。

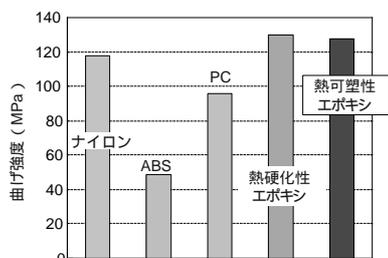


図3 各種樹脂成型物の曲げ強度

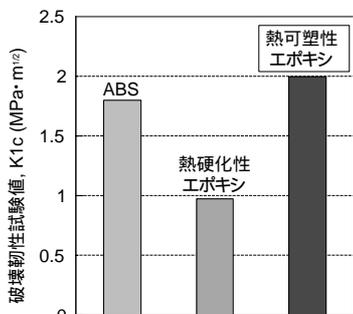


図4 各樹脂成型物の破壊靱性値 (K1c)

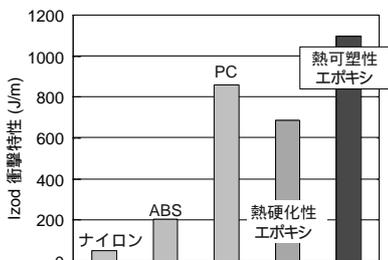


図5 各種樹脂成型物のアイゾット衝撃強度

特に、アイゾット衝撃強度はポリカーボネートを凌ぐ高水準となった。この結果より、本樹脂が安全器具や車両部品

への応用が期待できることを示す。さらに、本樹脂成形物は硫酸および水酸化ナトリウム水溶液への浸漬実験を通じて優れた耐薬品性を有することも確認している(表2参照)。

4. FRPへの応用

原料が液状であることに着目し、熱可塑性エポキシ樹脂のFRPへの応用を検討している。FRPは繊維状の基材に液状樹脂を含浸させて作るのが一般的である。そのため、原料が液状である熱硬化性樹脂が好んで用いられてきた。しかしながら、FRPこそ2次加工性やリサイクル性が望まれる時代である。それゆえ熱硬化性樹脂より熱可塑性樹脂の方が使い易いはずである。しかしながら、熱可塑性樹脂をFRPへ適用するには、樹脂の粘度を十分下げて繊維間奥深くへ樹脂を含浸させなければならない。これにはかなりの高温・高圧での樹脂溶融が必須となり、実施は容易でない。実際、現在ある熱可塑性樹脂FRPは短く切った繊維をファイラーのように混ぜているものが大半であり、強度もさほど出ていない。しかしながら、熱可塑性エポキシ樹脂を用いると、原料が低粘度液状であるため、織った繊維の隅々まで含浸可能となり、樹脂が行き渡った高強度なFRPが作れるはずである。そこで、試行錯誤を重ねたところ、良好なFRPを得た。図6に熱可塑性エポキシCFRPの曲げ強度を

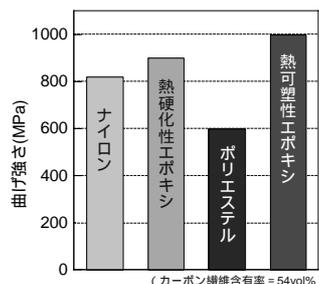


図6 各種CFRPの曲げ強度 (カーボン繊維含有率=54 vol%)

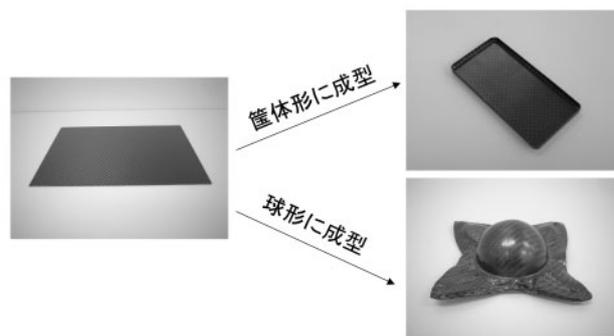


図7 熱可塑性CFRPの2次賦型性

示す。期待通り、熱可塑性エポキシ樹脂を用いたCFRPは1 GPaもの高強度を発揮した。これは、熱可塑性エポキシ樹脂そのものに接着性があり、カーボン繊維との接着力が高まったことも大きく影響していると考えられる。また、2次賦形性について、図7に示す。最初に平板状のFRPを作っておけば、プレスして変形できる。写真では見づらいが、筐体形とした場合もコーナー部分が綺麗に成型されており、加熱時に溶融する熱可塑性樹脂の特徴が十二分に生かされていた。さらに、熱可塑性樹脂ゆえに溶剤への溶解性があり、この点を生かしてリサイクル性を見出すことに成功している。開発した熱可塑性エポキシ樹脂重合物はアセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミドなどの極性溶媒に溶けるが、トルエンやヘキサンなど非極性溶媒には溶けない。図8は熱可塑性エポキシ樹脂を使用したGFRPをアセトンに浸漬させた様子である。写真で示されるように、GFRPはアセトンで見事に分解した。これは熱可塑性樹脂では不可能だった、繊維と樹脂の分離を可能とするもので、高価なカーボンなら再利用、ガラスなら可燃物と不燃物を分離して廃棄する際に大いに役立つものと考えられる。

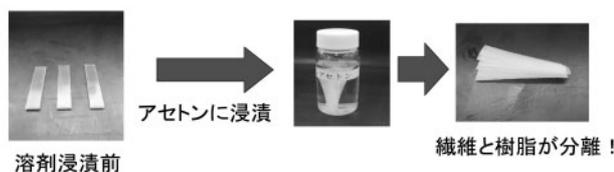


図8 GFRPの溶剤浸漬試験

5. 今後の展開

以上、熱可塑性エポキシ樹脂と、その応用の一例を示した。実際、樹脂はまだ開発途中でもあり、今後変幻することもありえる。例えば、以前では成形物はどうしても赤く色づいてしまったが、最近になって、無色透明な成型物も作ることができるようになった。故に、応用面はまだまだ未開拓ゆえ、今後の展開を思案している最中である。

お問い合わせ先

ナガセケムテックス株式会社

研究開発部 辻村 豊

〒679-4124 兵庫県たつの市龍野町中井236

TEL 0791-63-9085 Fax 0791-63-4565

E-mail yutaka.tsujimura@ncx.nagase.co.jp

URL <http://www.nagasechemtex.co.jp/>

表2 物性表

項目	単位	熱可塑性 エポキシ	参考値							試験方法	備考
			ABS	PBT	PC	LLDPE	PEEK	PI	PP		
物理的性質	比重	1.18	1.03	1.31	1.2	0.92	1.32	1.43	0.91		
	吸水率(25℃×24h)	0.04	0.3	0.08	0.2	<0.01	0.14	0.4	<0.01		25℃水浸24h
機械的性質	引張強度	59	43	55	62	110	98	92	32	D638(ASTM)	
	破断伸び	95	15	300	112	>550	20	4	>500	D638(ASTM)	
	曲げ強度	128	69	85	96	110	170	131	-	D-790(ASTM)	
	曲げ弾性率	2770	2256	2452	2260	2000	4021	3430	1667	D-790(ASTM)	
	圧縮強度(10%変位)	73	49	88	76			132		D-695(ASTM)	10%変形
	アイゾット衝撃強度(ノッチ付)	1100	206	49	860	588	77	34	37	D-256(ASTM)	ノッチ付
	静摩擦係数(自己)	0.29								D-1894(ASTM)	対自己
	動摩擦係数(自己)	0.19								D-1894(ASTM)	
	テーパ-磨耗	14.2								K7204(JIS)	CS-17(1000gf、60rpm、1000回)
	鉛筆硬度	HB								K5400(JIS)	1kg
	硬度(デュロメータ)	80								K7202(JIS)	
熱的性質	荷重たわみ温度(1.82MPa)	87	89	58	142	30	155	360	60	D-648(ASTM)	1.8MPa
	線膨張係数	6.9		13	7					TMA法	
	硬化収縮率	1.42								K7232(JIS)	
	硬化反応時反応熱	257								DSC法	
	酸素指数	21.6			25						
	ヒカト軟化温度	100	145	210						D1525(ASTM)	0.1mm針
電氣的性質	体積固有抵抗	3.72E+15	9.0E+15	4.0E+16	1.0E+16	1.0E+17	1.0E+16			D-257(ASTM)	
	絶縁破壊電圧	22	23	17	30	30	19	18	31	D-149(ASTM)	6911(JIS)
	誘電率(110Hz)	3.8	2.93	3.3	2.9	2.2	3.3	3.6	-	D-150(ASTM)	100Hz
	誘電正接(110Hz)	0.017								D-150(ASTM)	100Hz
	耐アーク性(22℃ 67%RH)	71	-	110	-	-	-	-	-	D-495(ASTM)	
分子量	Mw(GPC)	>80,000	-	-	-	-	-	-	-	GPC法	曲げ強度試験片