

熱可塑性エポキシ樹脂のメカニズムと 物性および応用例

合同会社 播羊化学研究所
辻村 豊

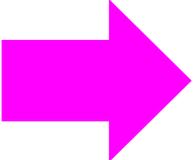
hitsuji8wk@yahoo.co.jp

化学とは？

広辞苑によると、
(chemistry) 諸物質の構造・性質並びにこれら物質相互間の反応を研究する自然科学の一部門。

異なる物質に化ける。⇒化学

化学反応の極意とは？

 電子の移動

有機物、無機物、高分子、低分子、天然物、
化成品など全てに共通する普遍的な現象。

播羊化学研究所の事業内容



※試薬、電子材料、樹脂、塗料、肥料、オイル、粉体など化学品全般

有機

低分子

天然由来

無機

高分子

化成品

特に分け隔てることなく、

材料・素材の研究開発を的確にサポート!

こんなお悩み、ございませんか？

◎少量で試したい

◎絶版品が欲しい

◎基礎実験がやりたい

◎「これ何の物質？」知りたい

細かいお仕事

◎とにかく手伝って欲しい

◎製品をPRしたい

◎学会で発表したい

◎大学との窓口になって欲しい

より積極的に！

◎担当できる人材がない

◎技術開発している時間がない

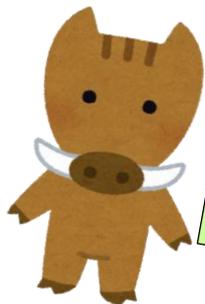
◎これまで頼んでいたところが廃業

◎実験・作業スペースが確保できない

◎国内で調達したい

現状打破！

結局のところ...



やりたいけど...



場所も時間も、人もいない!

そんな時は...



播羊化学研究所へ!!!



相生市矢野町榊





略 歴

- ◆ 大阪府枚方市出身



未年



播羊

- ◆ 京都工芸繊維大学ベンチャーラボラトリー 非常勤研究員

学

- ◆ 大日本スクリーン製造株式会社 開発部員

産

- ◆ 産業技術総合研究所関西センター 科学技術特別研究員

官

- ◆ 株式会社ナード研究所 研究員

産

- ◆ ナガセケムテックス株式会社 研究開発部員

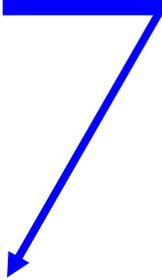
産

- ◆ 合同会社 播羊化学研究所 代表社員

産

曲がりなりにも“産”“官”“学”を経験

hitsuji 8 wk @ yahoo.co.jp



未年



8月生まれ



家内が成年 (いぬどし)



W=ワンちゃんなんか
K=こわくない!

行く先々で…

会社は研究なんぞやらない!



ここは会社とは**違う!**

温室にいた人材は役に立たない!



ここは大学とは**違う!**



あくまでもサイエンティフィックな事象に乗っかって物事を構築するのだから、結局のところ、どこへ行って、何をするのも同じではないか?

コンサルティング業務の一例



大学に製品の評価を頼んだけど、本当のところがよくわからなくて困っているのですが…



大学からの報告書を精査したところ、全く見当違いな検討が多数為され、更には初歩的にも間違った解釈や考察など、ずさん極まりない内容だったことが発覚しました。しかも、大学には代金として既に数百万円が支払われており、詐欺同然の被害となっていました。再度の検討と、その際にはご一緒させて頂くことをご提案させて頂きました。

コンサルティングの極意？

諸先輩方からのアドバイス

情報は極力小出しにすべし！

- 何十年も前に体験したことを有効に使う。
(新しいことは仕入れる必要なし)
- 全部言わないで、『次また...』と言って、継続させる。



- **その場その場で最高の絵が描けるように**努力。
- メール雑誌会など、最新の情報を常に仕入れるようにする。
- 自社実験室も整備し、迅速に対応！

簡単なことでも大変だと言え！

- 『これは難しい、物凄く手間がかかる』などと言って勿体ぶる。



- あくまでも**サイエンテフィックな事実**に基づく。

相手を不安に陥れ、実績めいた事を言う。

- 『あ〜、これまでよく見て来た典型的なダメパターン。ちょっと我慢してもらえれば立ち直りますよ。そういうお客さん、沢山見て来ましたから...』
- 嘘も方便、ハッターリ、作り話も必要。



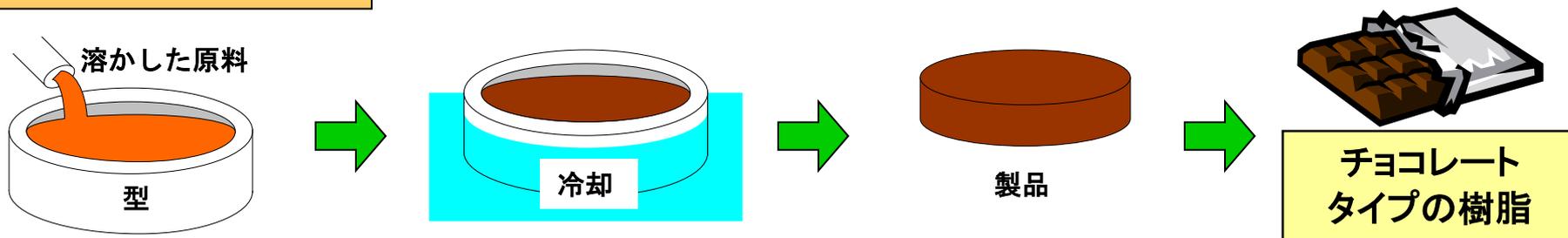
- 論外では？？？

熱可塑性エポキシ樹脂の基礎と応用

熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂

熱可塑性樹脂

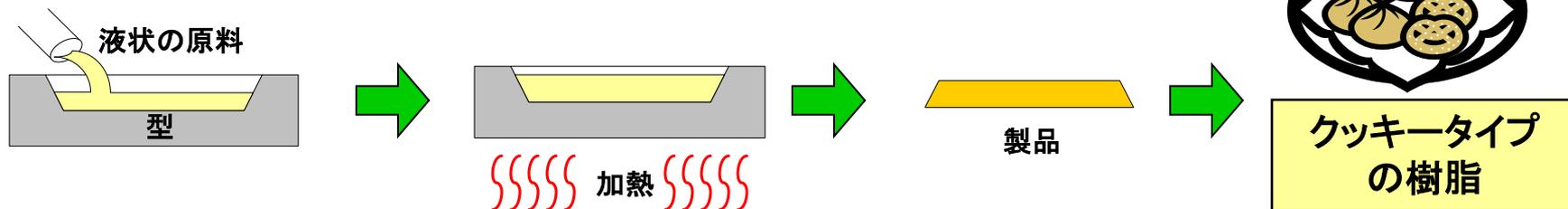
・・・熱を加えると「塑」になる。(柔らかくなる、溶融する)



ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ABS、ナイロンなど

熱硬化性樹脂

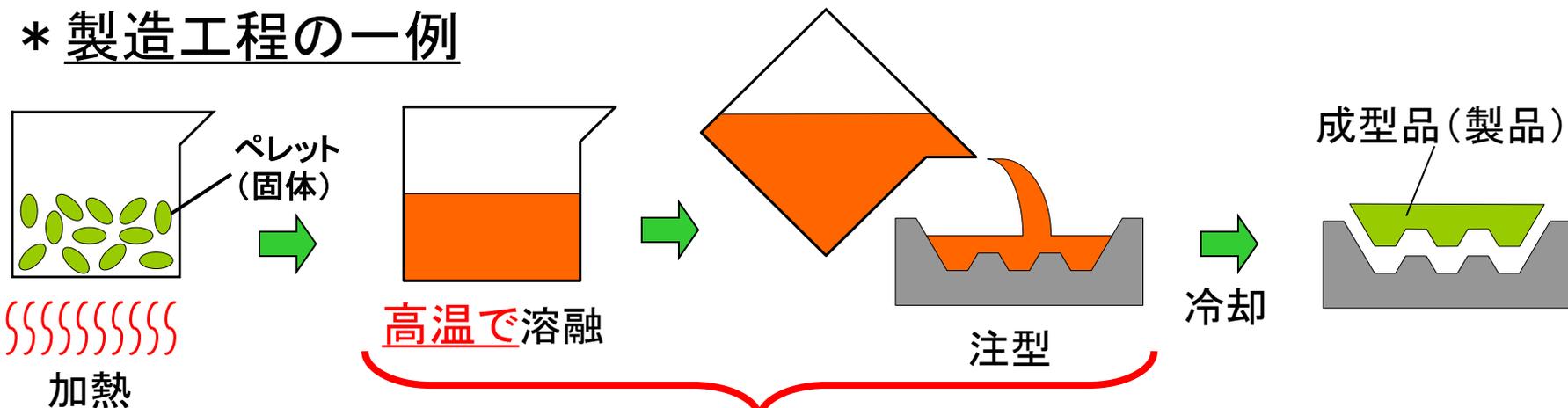
・・・熱を加えると硬くなる。



エポキシ、フェノール、メラミン、シリコーンなど

熱可塑性樹脂・・・熱を加えると「塑」になる。(柔らかくなる)

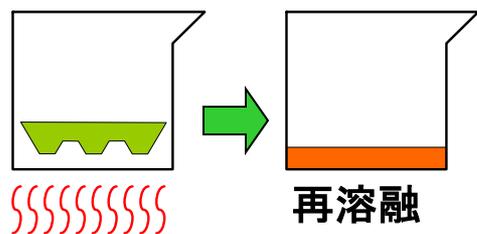
* 製造工程の一例



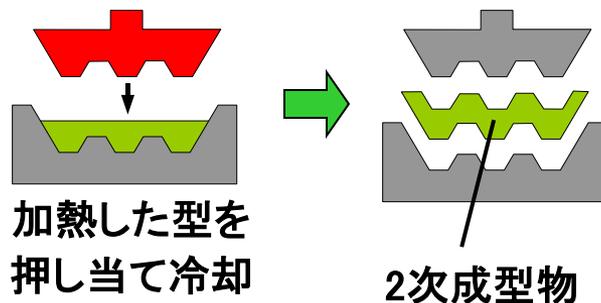
* 成型品の多様性

特別な設備が必要!

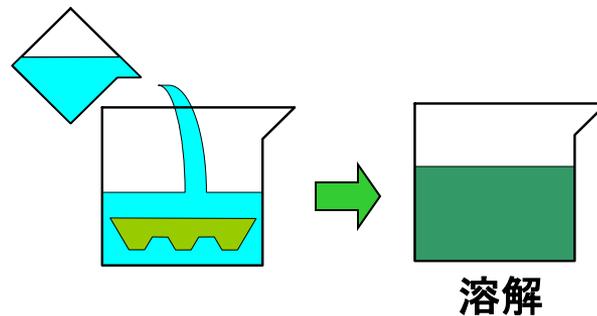
(1) 再加熱すると・・・



(2) 2次加工も可能

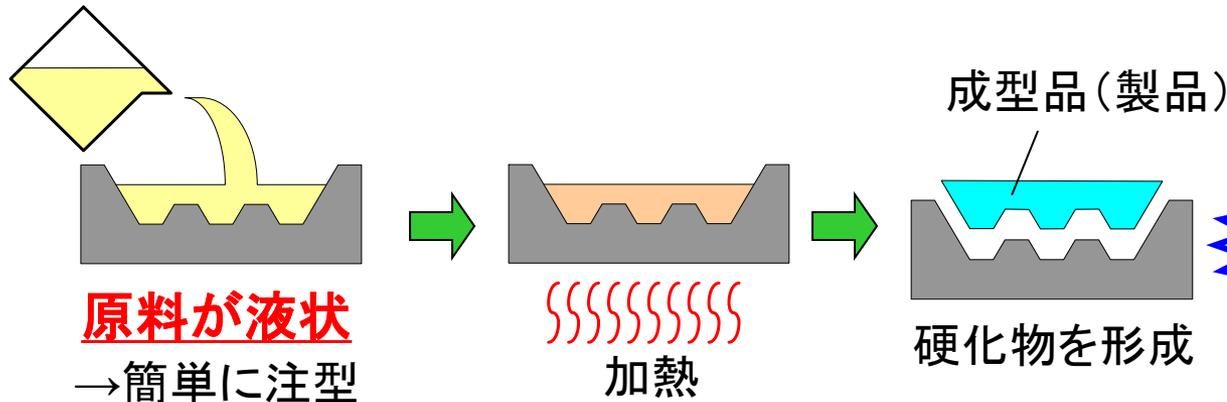


(3) 溶剤を添加すると・・・



熱硬化性樹脂・・・熱を加えると硬くなる。

* 製造工程の一例



特別な設備は不要!

* 特徴

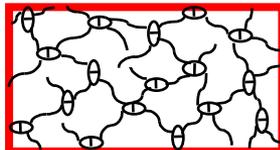
長所

*原料が液状ゆえ容易に成型

→高温溶融しなくてよい

*成型品の分子構造が網目状
(架橋した構造)

→高強度・高耐熱



短所

*多様性に欠ける

→再溶融、2次加工はいずれも不可

→溶剤には溶解しない

再加工、リサイクル、廃棄等を困難に!

熱可塑性樹脂・熱硬化性樹脂の長所

- 熱可塑性樹脂の長所
 - ① 成形物が多様性に富む。
 - ② ①の具体例として、再加熱で溶融可能、リサイクル性・リユース性も高い。
- 熱硬化性樹脂の長所
 - ① 成形前のハンドリングが良い。
 - ② 成形物の製造に特別な設備を必要としない。
 - ③ 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。

熱可塑性エポキシ樹脂は 従来の(熱硬化性)エポキシ樹脂の派生型

(熱硬化性)エポキシ樹脂

熱可塑性エポキシ樹脂

熱可塑性樹脂

熱可塑性エポキシ樹脂

まずは、
従来の(熱硬化性)エポキシ樹脂
について...

エポキシ樹脂



・エポキシ基を持つ化合物
・液状か半固形物



主剤

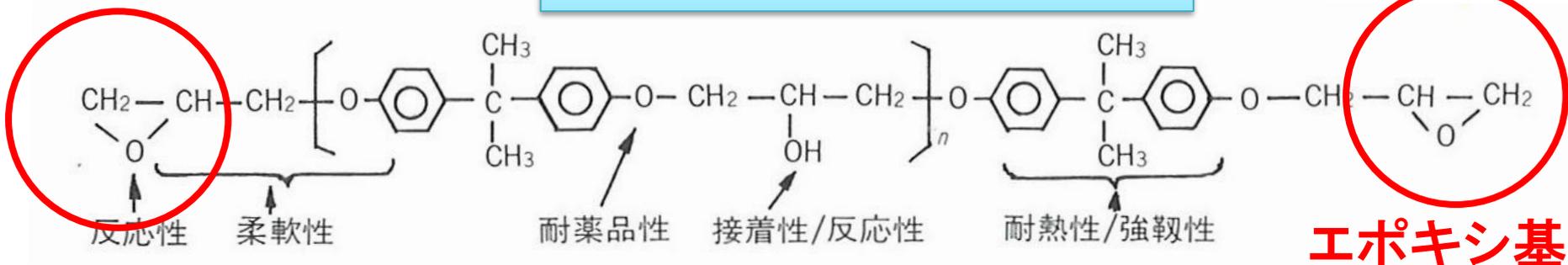


図1.1 ビスフェノールAジグリシジルエーテルの化学構造と構成単位の機能

*高分子刊行会「入門エポキシ樹脂」より

硬化剤



エポキシ樹脂と反応して
重合・固化



アミン、
酸無水物など



ジエ

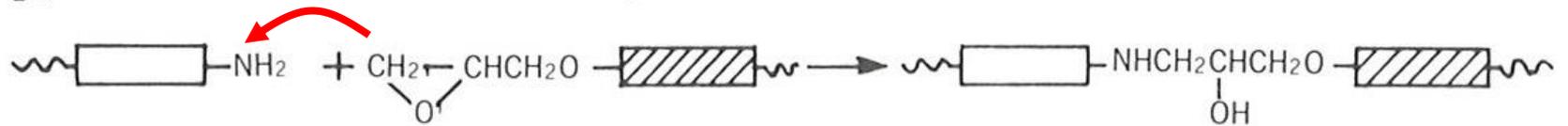
○⇒エポキシ基と反応する部分

タン

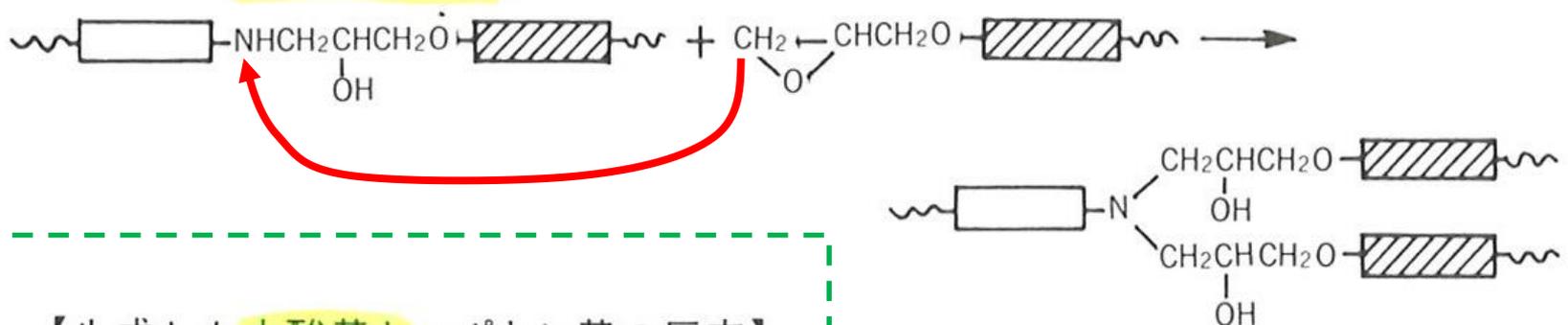
図1.2 硬化剤の化学構造と構成単位の機能

*高分子刊行会「入門エポキシ樹脂」より

【第一アミンとエポキシ基の反応】



【生成した第二アミンとエポキシ基の反応】



【生成した水酸基とエポキシ基の反応】

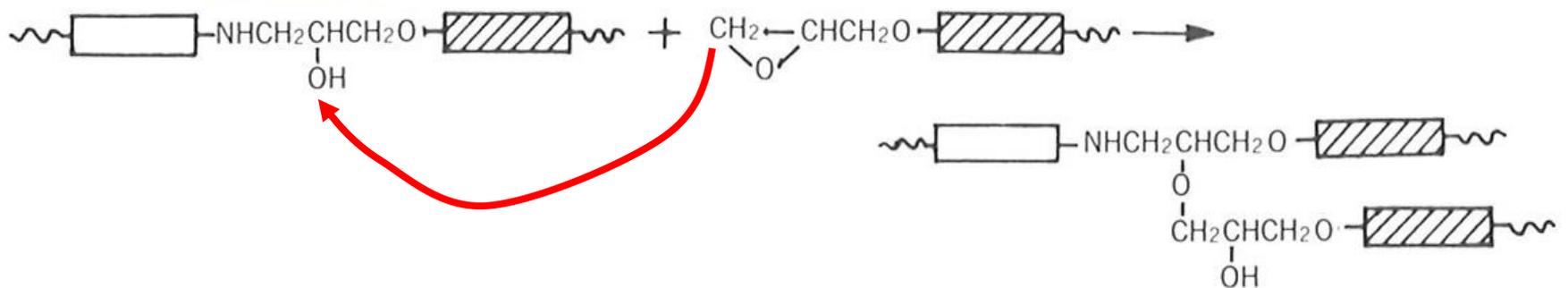
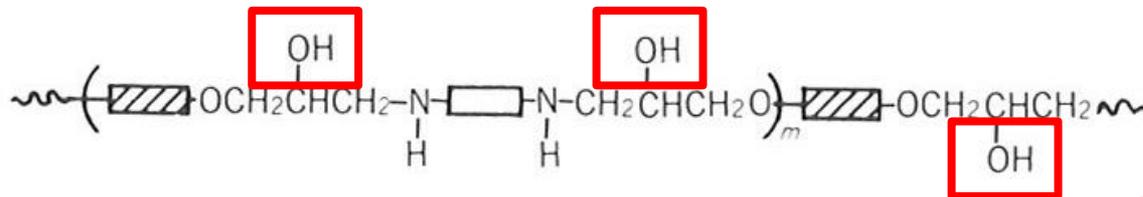


図5.1 ポリアミンによる硬化プロセスの模式的説明図

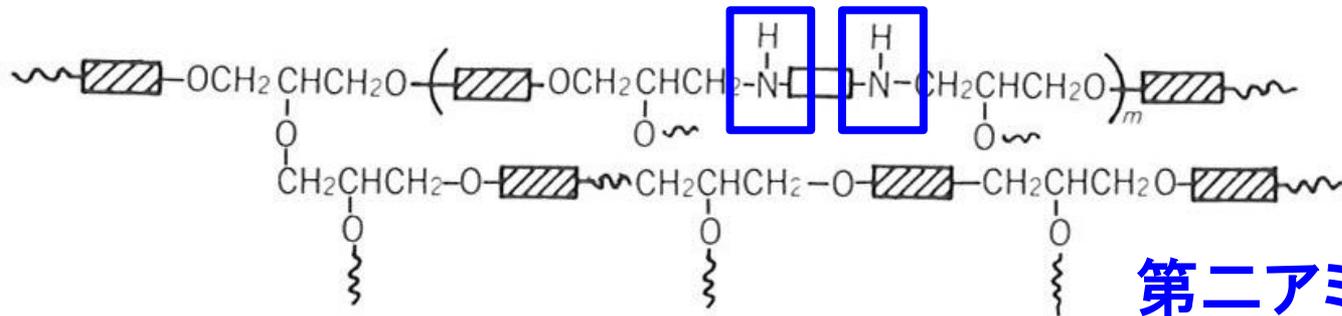
* 高分子刊行会「入門エポキシ樹脂」より

反応には複数のパターンがある



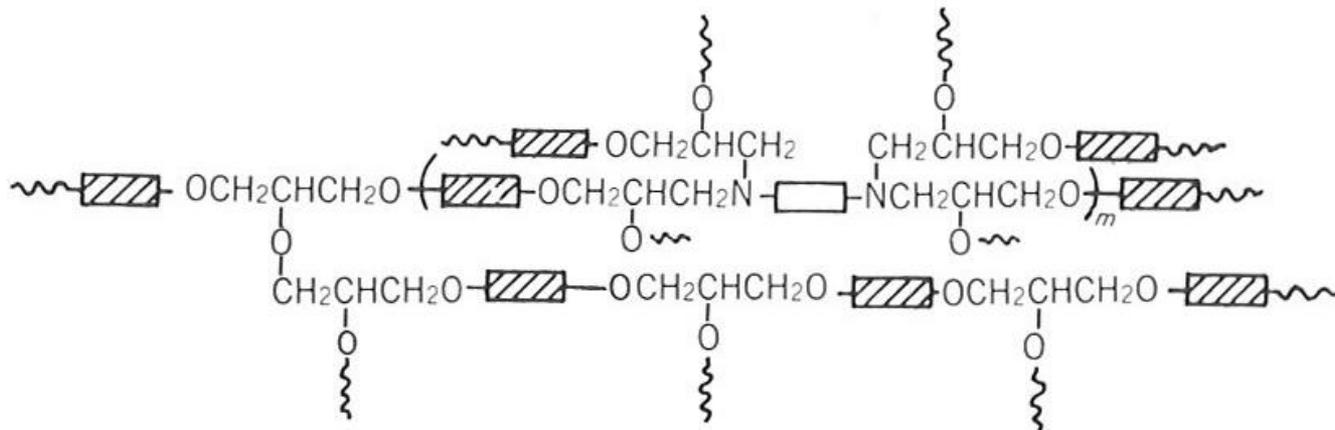
水酸基

(a) 直鎖状生長 ($\bar{M}_n < 3,000$)



第二アミン

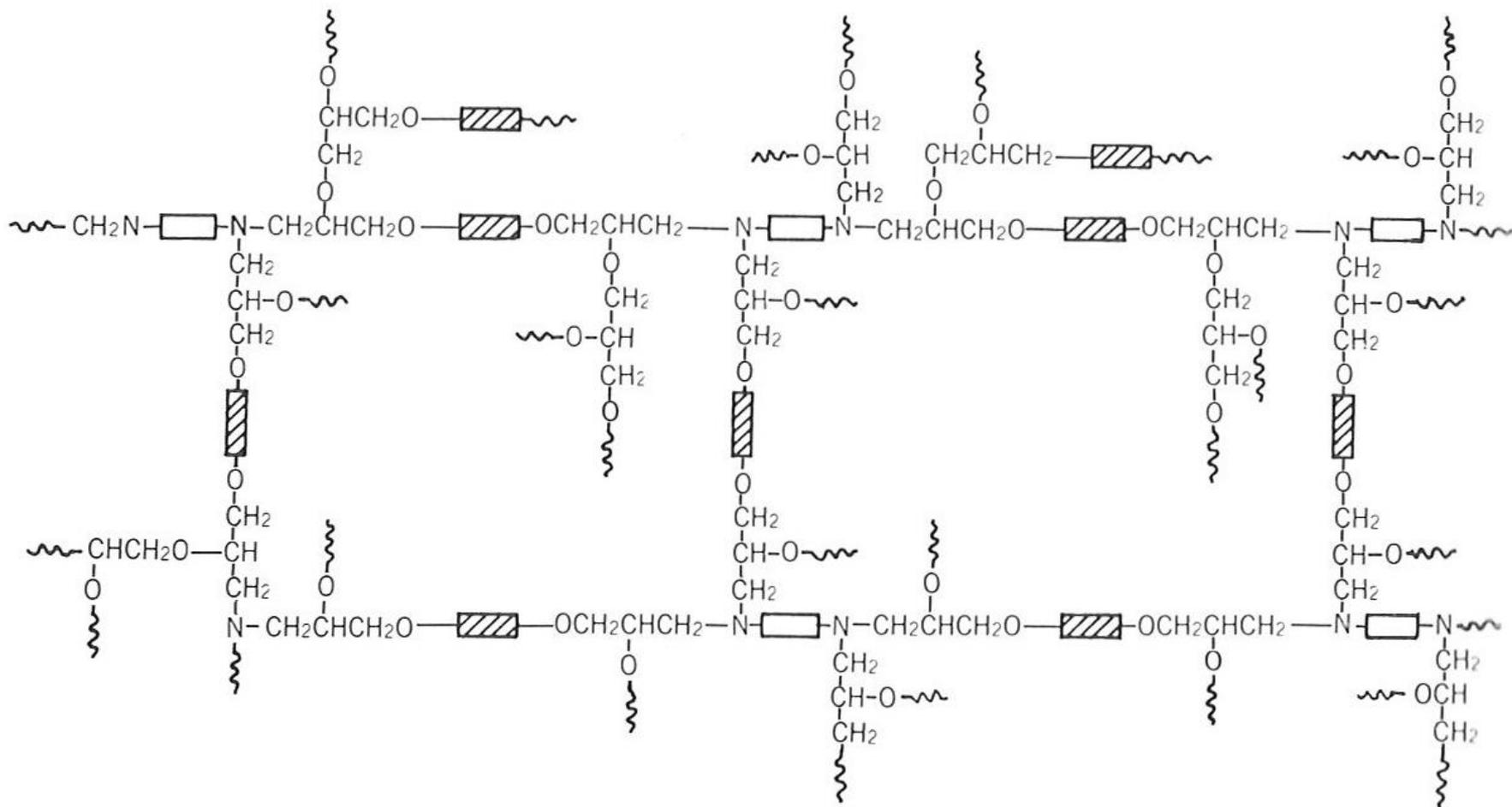
【水酸基への付加】



【第二アミンへの付加】

(b) 枝分れ状生長 ($\bar{M}_n < 10,000$)

* 高分子刊行会「入門エポキシ樹脂」より



(c) 橋かけ構造の形成

図5.5 BA樹脂/DDM系における硬化構造形成のプロセス⁷⁾

3次元方向へ複雑に反応

* 高分子刊行会「入門エポキシ樹脂」より

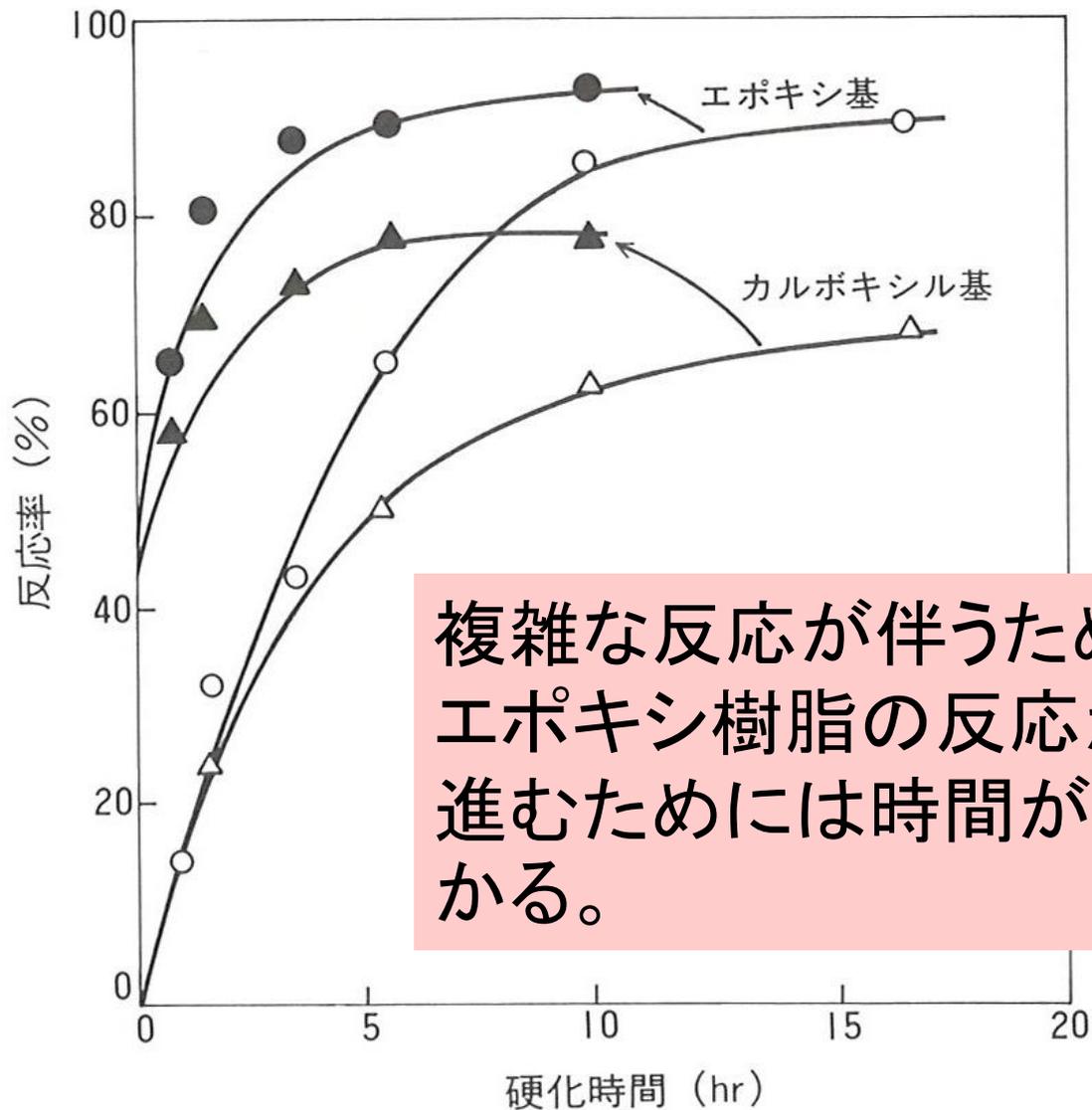


図5.8 BA樹脂／アゼライン酸系の硬化反応に及ぼす促進剤(BDMA 1phr)の効果(130°C)⁸⁾

耐薬品性

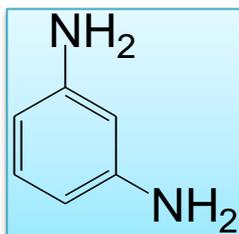
【硬化エポキシ樹脂】

【試験薬品】

【曲げ強さ保持率(%)】

【外観上の変化】

m-PDA
 ・ 14phr
 (・ 85°C × 2 hr
 + 150°C × 4 hr)



DDS
 ・ 20phr
 (・ 85°C × 2 hr
 + 200°C × 2 hr)

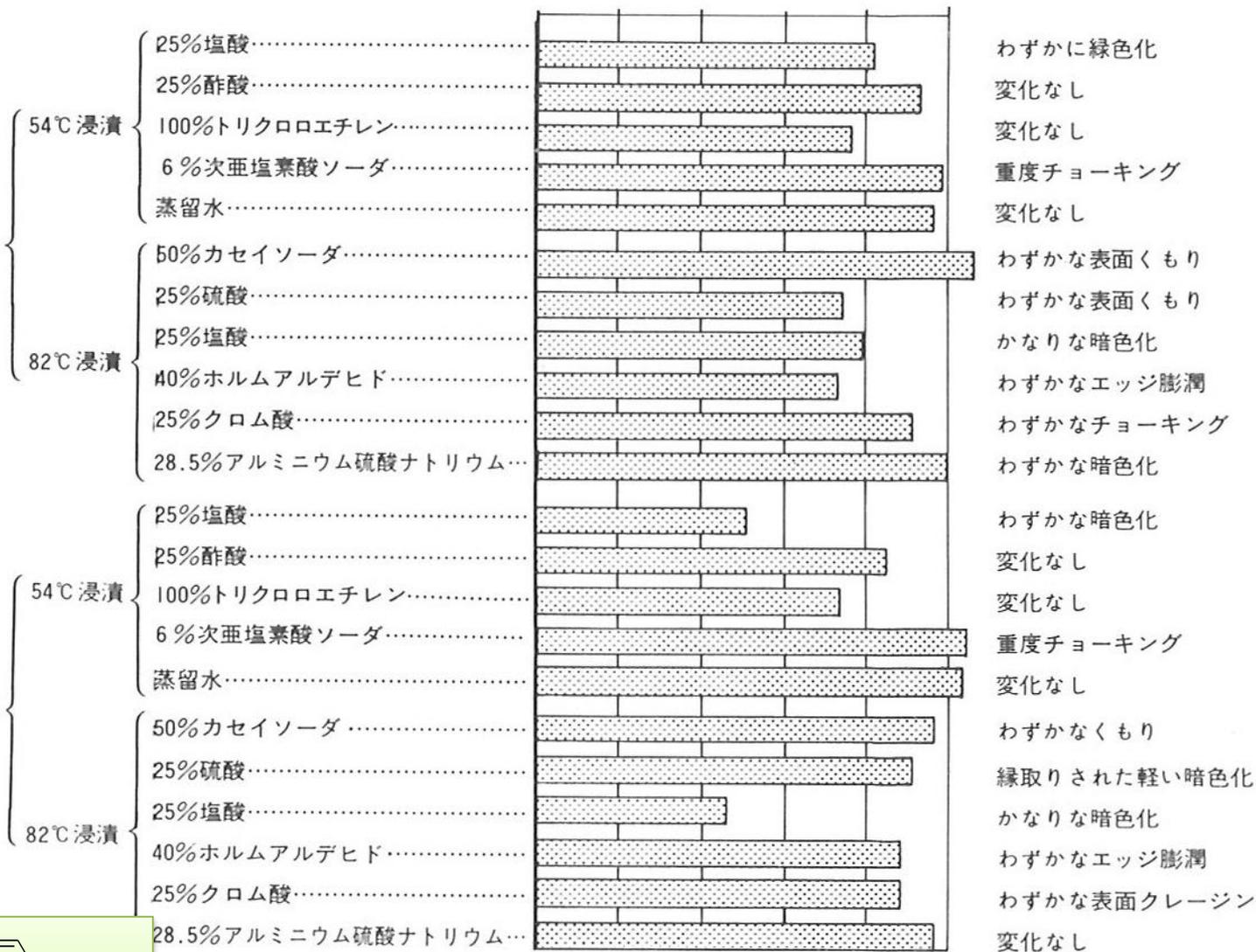
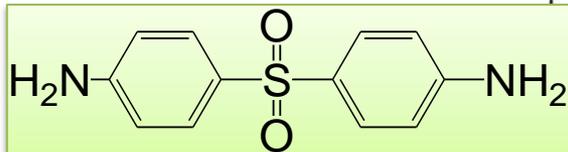


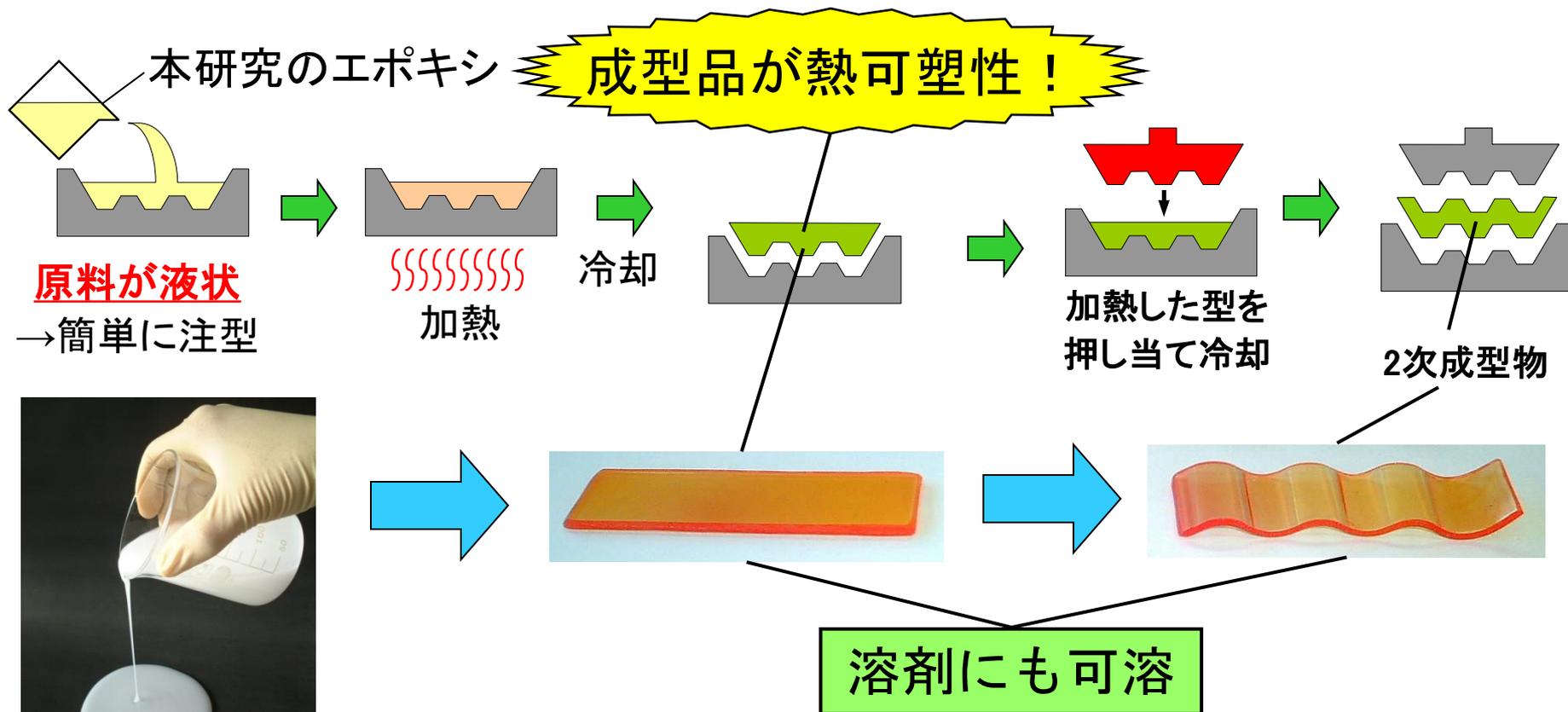
図2.22 BA樹脂硬化体の耐薬品性¹⁶⁾

* 高分子刊行会「入門エポキシ樹脂」より

エポキシ樹脂は複雑な反応により、
強固な構造となるため、
高い機械的強度や耐薬品性に優
れた硬化物物性が期待できる。
ただし、脆くなることもある。

熱可塑性エポキシ樹脂について

エポキシ=熱硬化性樹脂のはずが・・・



常識を覆す画期的な樹脂！

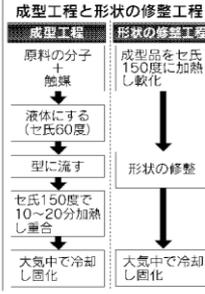
常識を覆す！画期的な樹脂①

日経産業新聞

化学工業日報

2009年(平成21年) 9月15日 火曜日

日刊自動車新聞



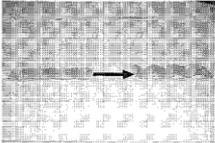
新型エポキシ樹脂

化学品メーカーのナガセケムテックス(大阪市、岡本一社)は、複雑な形状で強度が高いプラスチック部品を作る新素材「熱可塑性エポキシ樹脂」を開発した。原料をセ氏六十度で温めると液状にし、大型の成型機で流し込み、そのまま冷却後も加熱すれば形状を修整できる。電子機器部品の成型や建築構造材の現場での補修に様々な分野で活用できるとしている。

成型容易、修整も可能

ナガセケムテックス

加熱60度で液化



開発したのは、熱可塑性のエポキシ樹脂。エポキシ樹脂の分子と硬化剤の分子とを互いに溶かし、熱を加えると液状になり、成型機で流し込み、そのまま冷却後も加熱すれば形状を修整できる。電子機器部品の成型や建築構造材の現場での補修に様々な分野で活用できるとしている。

開発したのは、熱可塑性のエポキシ樹脂。エポキシ樹脂の分子と硬化剤の分子とを互いに溶かし、熱を加えると液状になり、成型機で流し込み、そのまま冷却後も加熱すれば形状を修整できる。電子機器部品の成型や建築構造材の現場での補修に様々な分野で活用できるとしている。

(C) 日本経済新聞社 無断複製転載を禁じます。

化学工業日報

2009年(平成21年) 9月15日 火曜日

熱可塑性エポキシ樹脂

長瀬産業

熱変形温度が向上し2次加工も



シート状CFRPをプレス成形することで半球状にも加工できる

自動車部材向け展開

長瀬産業は、熱可塑性エポキシ樹脂を開発した。原料をセ氏六十度で温めると液状にし、大型の成型機で流し込み、そのまま冷却後も加熱すれば形状を修整できる。電子機器部品の成型や建築構造材の現場での補修に様々な分野で活用できるとしている。

長瀬産業は、熱可塑性エポキシ樹脂を開発した。原料をセ氏六十度で温めると液状にし、大型の成型機で流し込み、そのまま冷却後も加熱すれば形状を修整できる。電子機器部品の成型や建築構造材の現場での補修に様々な分野で活用できるとしている。

環境・安全性優れる

HFC代替 洗浄・希釈向け

住友化学は、環境・安全性に優れたHFC代替洗浄・希釈剤を開発した。従来のHFC系洗浄剤は、温室効果ガスであるHFCを含有していたが、この新製品はHFCを含まない。また、燃焼性も低く、取り扱いが安全である。自動車部品の洗浄や工業用設備の洗浄に広く利用される見込みだ。

比で13億ドル投資

ニッケル原料生産拡大

住友金属は、海外にニッケル原料生産施設を拡大する計画を発表した。投資額は約13億ドルに達する。これは、自動車産業の成長に伴って需要が高まっているニッケル原料の確保を図るためだ。

ナガセケムテックス

自動車部材向け展開

ナガセケムテックスは、熱可塑性エポキシ樹脂を開発した。原料をセ氏六十度で温めると液状にし、大型の成型機で流し込み、そのまま冷却後も加熱すれば形状を修整できる。電子機器部品の成型や建築構造材の現場での補修に様々な分野で活用できるとしている。

ナガセケムテックスは、熱可塑性エポキシ樹脂を開発した。原料をセ氏六十度で温めると液状にし、大型の成型機で流し込み、そのまま冷却後も加熱すれば形状を修整できる。電子機器部品の成型や建築構造材の現場での補修に様々な分野で活用できるとしている。

常識を覆す！画期的な樹脂②

プラスチック

Polyfile

高分子

常識を覆す 熱可塑性エポキシ樹脂と高強度FRPへの応用

「常識を覆す」のイメージを伝えるための図解と、熱可塑性エポキシ樹脂の特性とFRPへの応用に関する説明。

従来の熱硬化性エポキシ樹脂は、硬化後に溶かすことができない。一方、熱可塑性エポキシ樹脂は、加熱により溶かすことができる。この特性により、FRPの製造が容易になり、高強度なFRPが実現できる。

1. 熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂とは、加熱により溶かすことができる樹脂のことである。その特徴は、溶かした後に再び硬化することである。図1は、熱可塑性樹脂の製造工程を示している。

2. 熱硬化性樹脂

熱硬化性樹脂とは、加熱により硬化する樹脂のことである。その特徴は、硬化後に溶かすことができないことである。図2は、熱硬化性樹脂の製造工程を示している。

3. 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の比較

熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の比較を表1に示す。

項目	熱可塑性樹脂	熱硬化性樹脂
成形性	優れている	劣れている
再加工性	可能	不可能
溶剤耐性	優れている	劣れている
熱安定性	劣れている	優れている
機械強度	劣れている	優れている

ワンクリック情報ガイド

ナガセケムテックス様

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が開発した熱可塑性エポキシ樹脂は、従来の熱硬化性エポキシ樹脂とは異なり、加熱により溶かすことができる。この特性により、FRPの製造が容易になり、高強度なFRPが実現できる。

2. 開発経緯

エポキシ樹脂は、一般的に熱硬化性樹脂である。しかし、熱可塑性エポキシ樹脂を開発するために、エポキシ樹脂とフェノールの反応を制御することが必要であった。このために、エポキシ樹脂とフェノールの反応を制御するための触媒を開発した。この触媒により、エポキシ樹脂とフェノールの反応が制御され、熱可塑性エポキシ樹脂が合成された。

3. 熱可塑性エポキシ樹脂の特性

熱可塑性エポキシ樹脂の特性は、従来の熱硬化性エポキシ樹脂とは異なる。その特徴は、加熱により溶かすことができることである。この特性により、FRPの製造が容易になり、高強度なFRPが実現できる。

Reversing the Common Sense, Thermoplastic Epoxy Resin

Yutaka TSUJIMURA

Yutaka.tsuji@ncc.nagase.co.jp
Nagase ChemteX Corporation

We have developed a new polymerization process using epoxy resins and phenols. In general, the epoxy resin is a conventional thermosetting resin due to generating cross-linking during polymerization. In our new process, an epoxy resin and a phenol are polymerized linearly by a consecutive reaction. As a result, it was found that a (no cross-linking) thermoplastic polymer was formed, because the polymer showed the second moldability and solubility in organic solvents. These features generally derive from the specific structure of thermoplastics. In addition, the polymer has some excellent properties such as flexural strength (130 MPa), fracture toughness (K_{IC}) (2.0 MPa·m^{1/2}) and Izod impact strength (1100 J/m). We assume that the strong fracture toughness and impact strength arises from the intermolecular forces along the linear long molecular structures. It is expected that the thermoplastic epoxy resin is suitable for reuse, recycling and high strength materials. *Polymer Preprints, Japan 2009, 58, 5505.*

Thermoplastic Epoxy Resin

Polycarbonate Melting

Thermoplastic Epoxy Resin

Polycarbonate Melting

Thermoplastic Epoxy Resin

Polycarbonate Melting

「2015年度日本接着学会 技術賞」受賞

熱可塑エポキシ樹脂およびそれを用いた連続繊維強化熱可塑性プラスチックの開発
(ナガセケムテックス (株) 研究開発事業部新素材開発室)
西田裕文、辻村 豊、今西春実

当社 研究開発事業部 新素材開発室 (旧) の西田裕文、辻村 豊、今西春実による「熱可塑エポキシ樹脂およびそれを用いた連続繊維強化熱可塑性プラスチックの開発」が、本年度『日本接着学会 技術賞』を受賞し、第53回年次大会 (6月19~20日) において授賞式並びに受賞講演が行われました。

受賞概要

ナガセケムテックスオリジナル技術である「熱可塑エポキシ樹脂」は、従来のエポキシ樹脂を使用しながら硬化

後「熱可塑性樹脂」となる今までの常識を覆す新しい材料です。

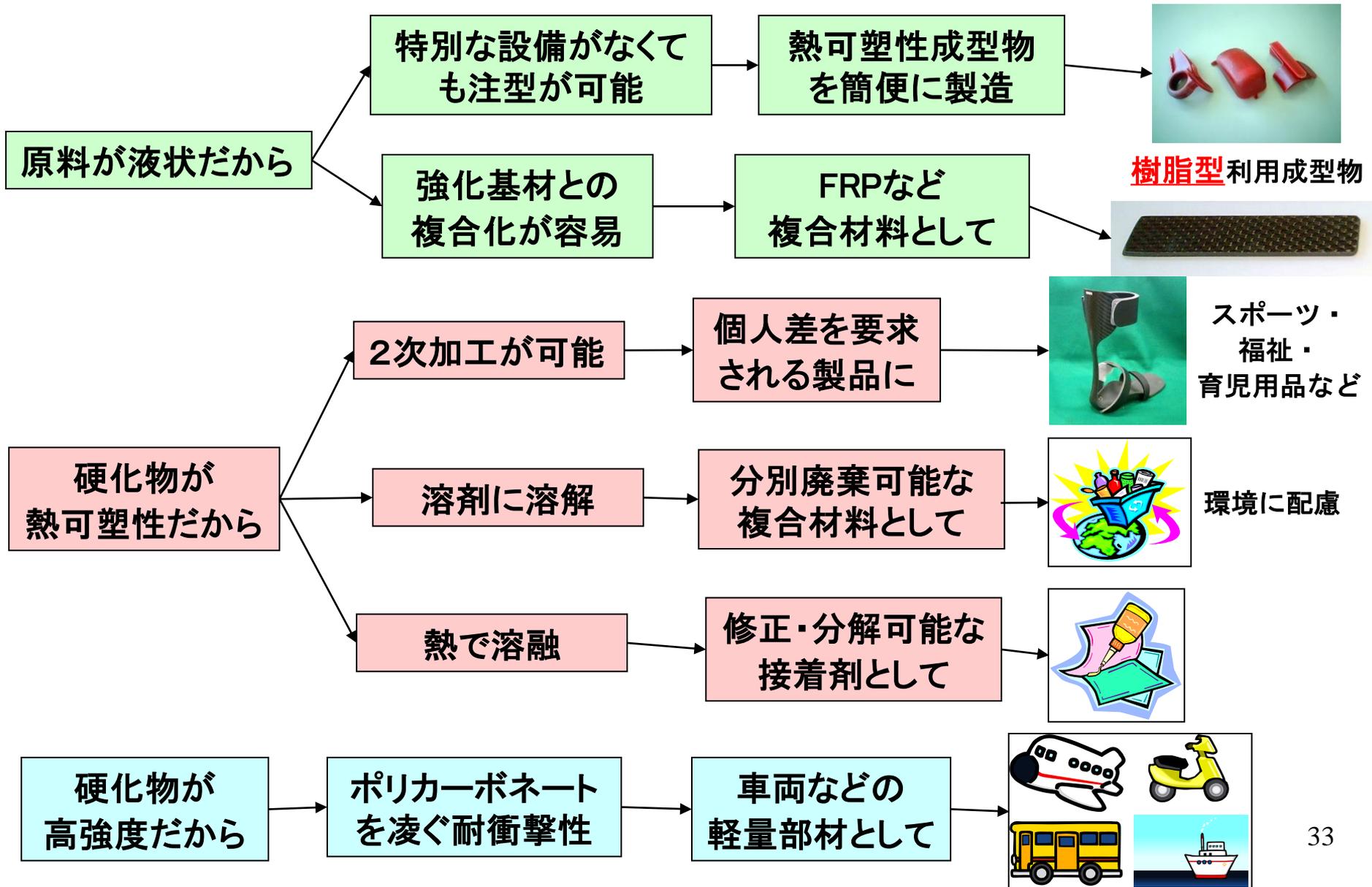
この樹脂はモノマーの状態で強化用連続繊維に容易に含浸でき、その後重合して熱可塑性樹脂となるため、高強度・高弾性率のコンポジットを作ることにもできます。

このコンポジットは、高い衝撃エネルギー吸収特性、再賦形性、耐酸・耐アルカリ性を示すほか、部品の融着接合や射出成形用ポリカーボネート等とのインサート成型も可能です。



ナガセケムテックス株式会社HP

例えばこんな使い方が・・・



新しい樹脂のコンセプト

原料

低粘度液状
のモノマー

リニアに
重合

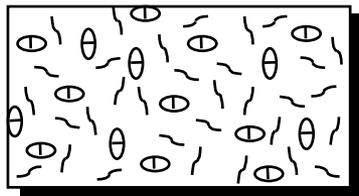
硬化物

- 非架橋で
- 熱変形可能
 - 溶剤に可溶

熱硬化性樹脂
の特徴

熱可塑性樹脂
の特徴

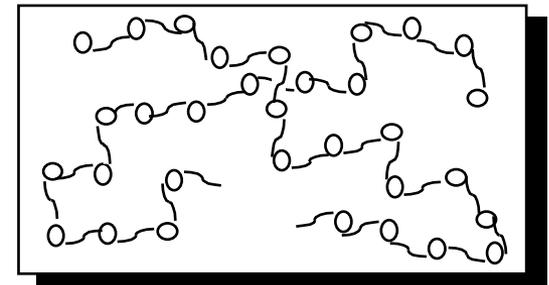
現場重合



低分子モノマー状態



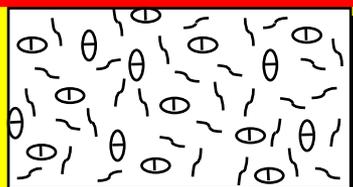
架橋して網目構造



非架橋でリニア

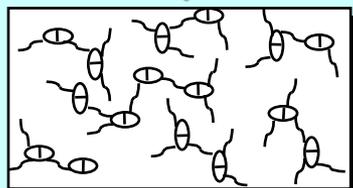
熱可塑性エポキシ樹脂の形態

熱硬化性樹脂



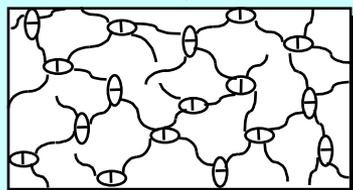
低分子液状。室温で低粘度。

加熱



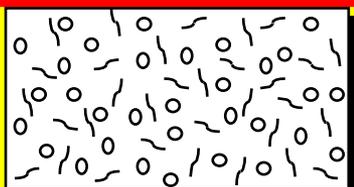
粗いネットワーク形成によりゲル化。

加熱



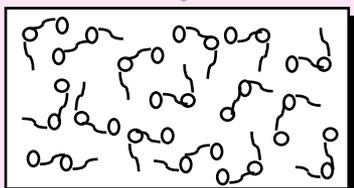
ネットワーク形成が密になり完全硬化。

熱可塑性エポキシ樹脂



低分子液状。室温で低粘度。

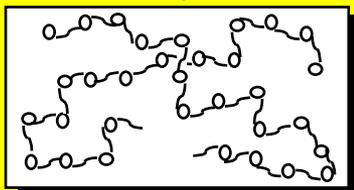
加熱



分子量の増大(オリゴマー化)により室温では固形化。

加熱

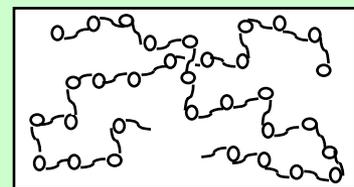
高温では流動性発現。



更なる分子量の増大(直鎖状ポリマー化)。

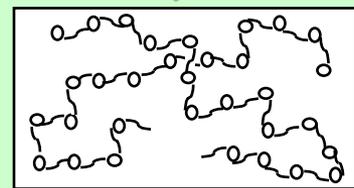
極めて高温では再液状化。

熱可塑性樹脂



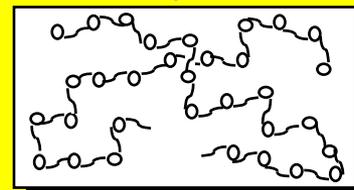
直鎖状ポリマー。室温で固形。

加熱



直鎖状ポリマー

加熱



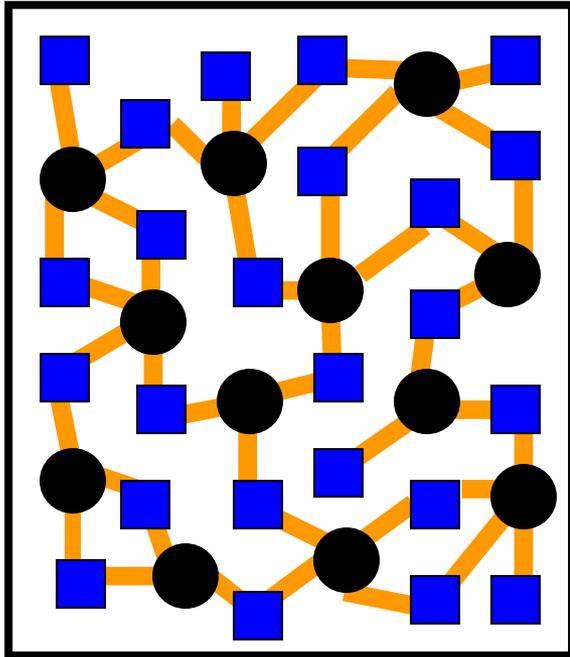
直鎖状ポリマー。

極めて高温では再液状化。

同じ形態

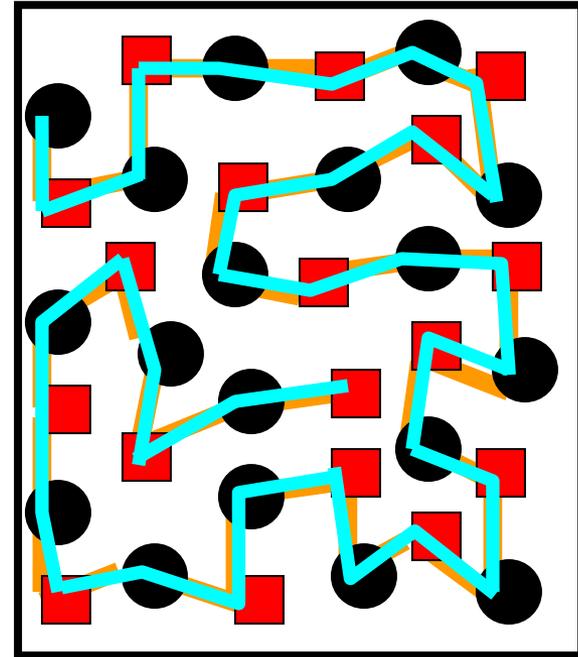
同じ形態

熱硬化型エポキシ樹脂



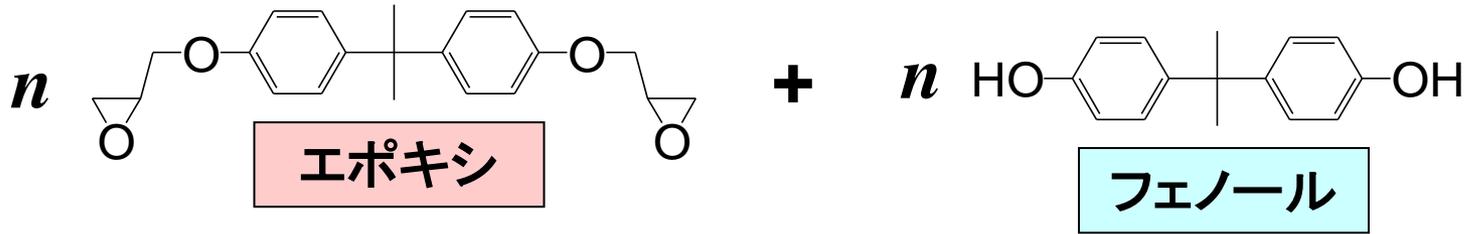
3次元ネットワークを形成

熱可塑エポキシ樹脂

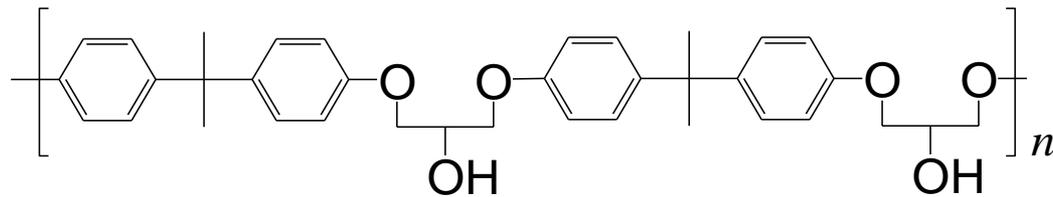


直鎖状の長いポリマーを形成

熱可塑性エポキシ樹脂の重合機構



逐次反応



エポキシとフェノールが交互に導入された
リニアな構造体

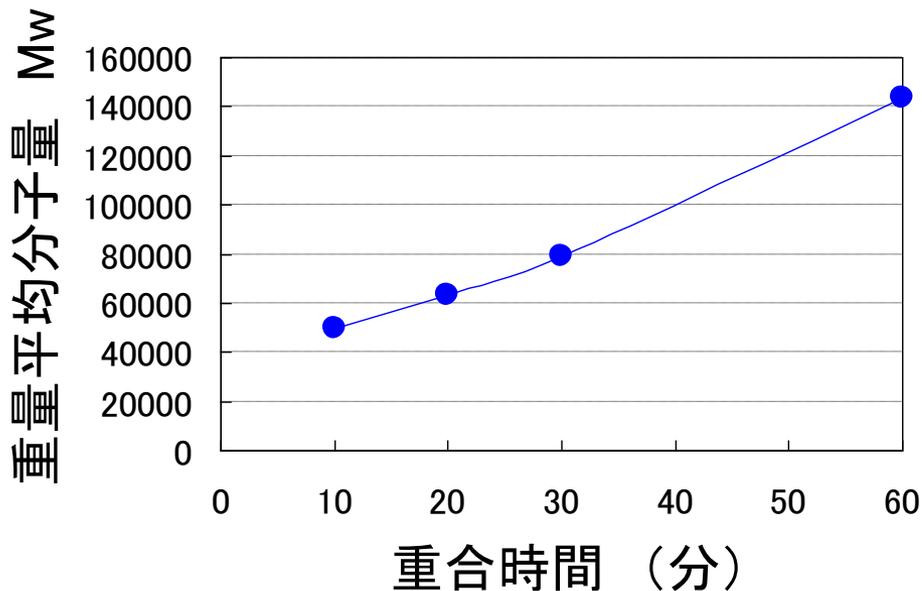
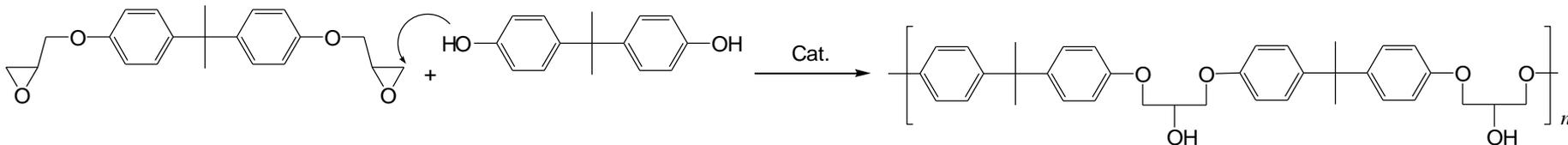
リニアな構造

架橋点なし

硬化物強度が低下?

分子量を大きく
することで対応

熱可塑性エポキシ樹脂硬化物の分子量



■ 重合後はフェノキシ樹脂と同じ構造
■ 市販のフェノキシ樹脂の分子量は80000程度

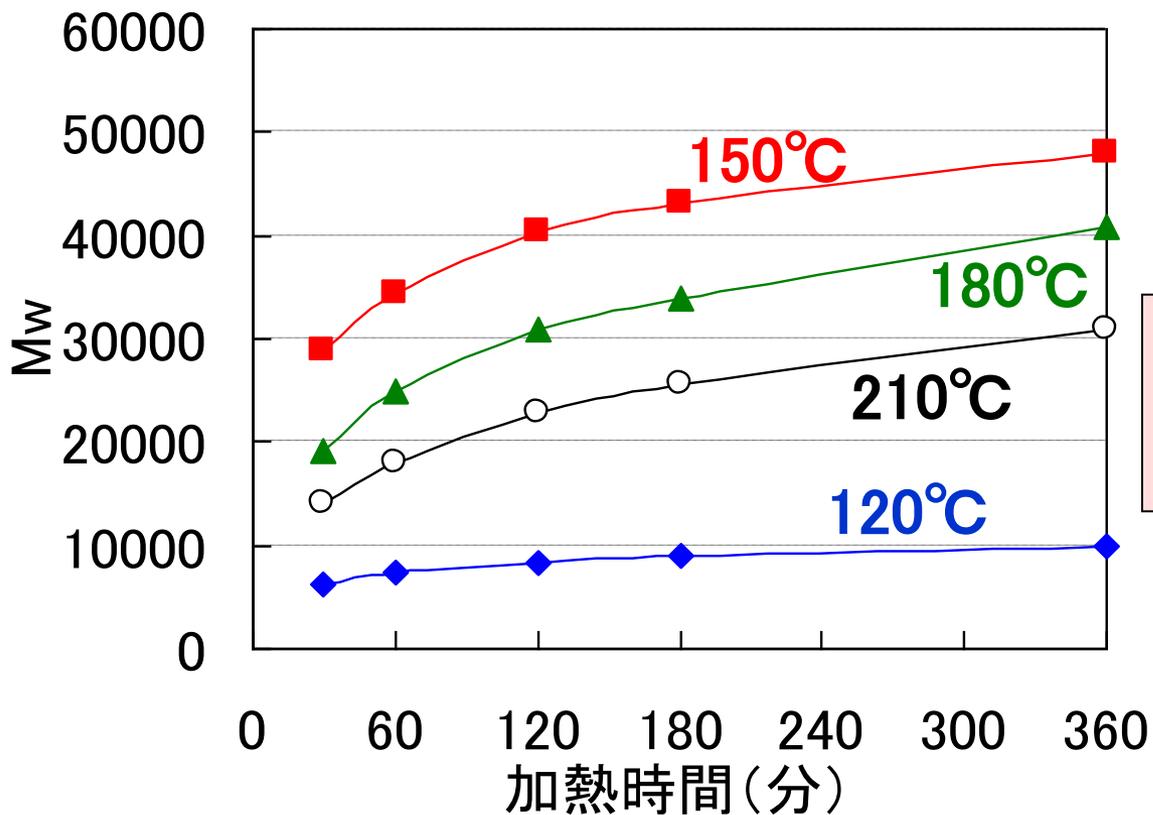
しかし、

■ 熱可塑性エポキシ樹脂硬化物の最終分子量は250000以上にも伸びる

重合時間と重量平均分子量との関係

重合温度とMw

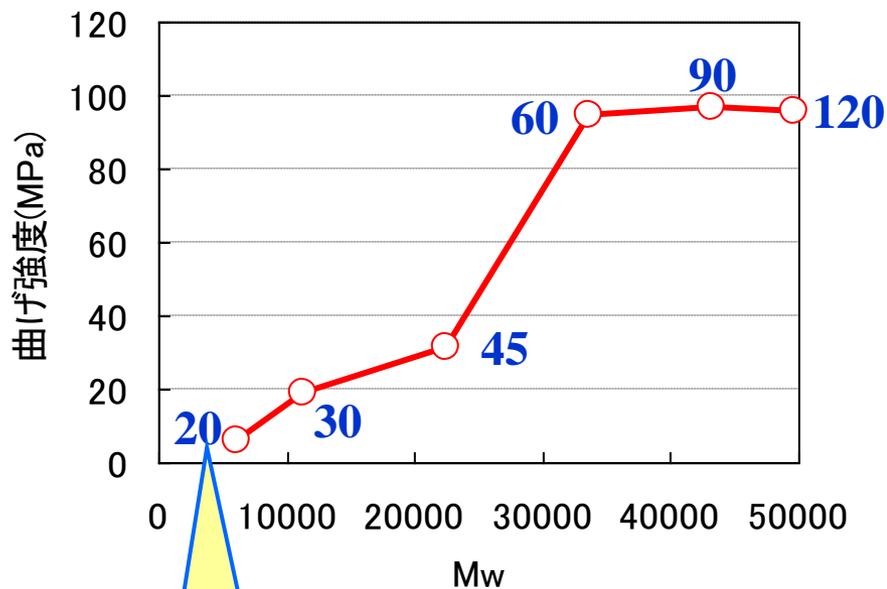
図1 各重合温度とMw



重合には
最適温度があった。

力学的物性の分子量依存性

図1 分子量と曲げ強度



硬化時間

図2 分子量と曲げ弾性率

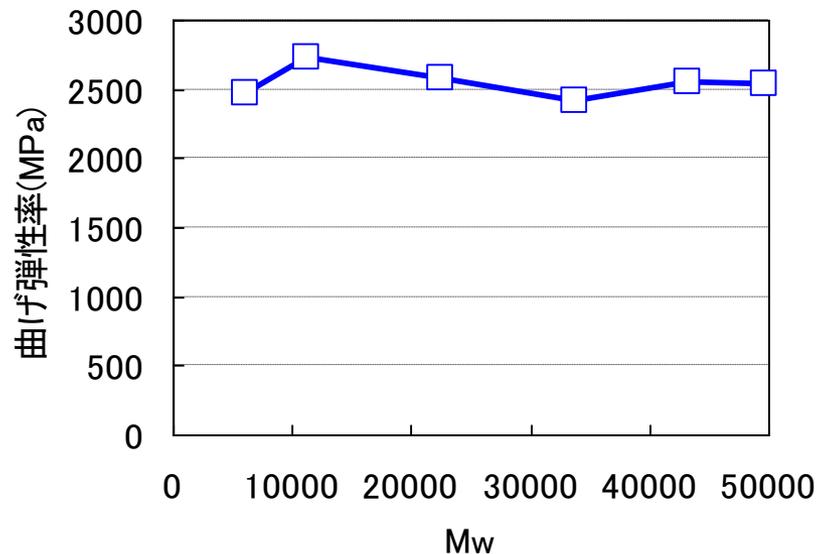
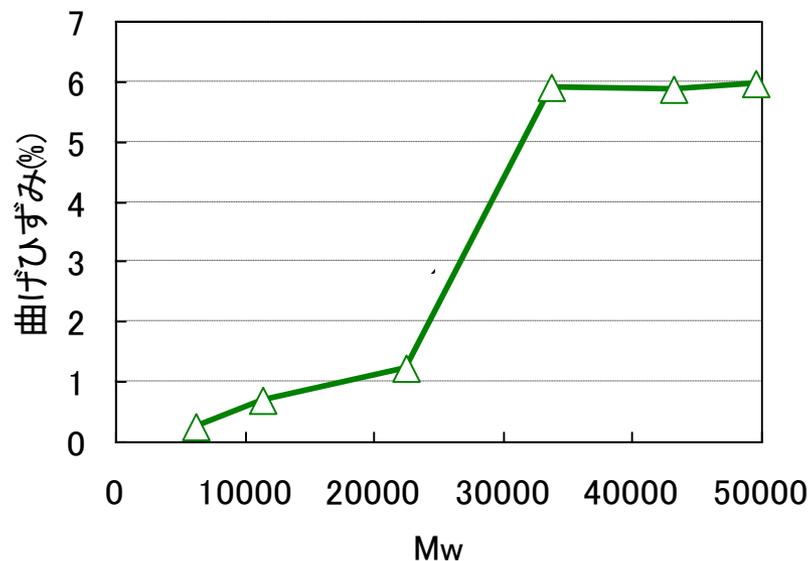
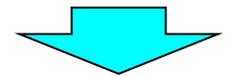
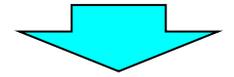


図3 分子量と曲げひずみ

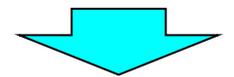


原料樹脂の温度-粘度の関係

主剤を加熱して低粘度化

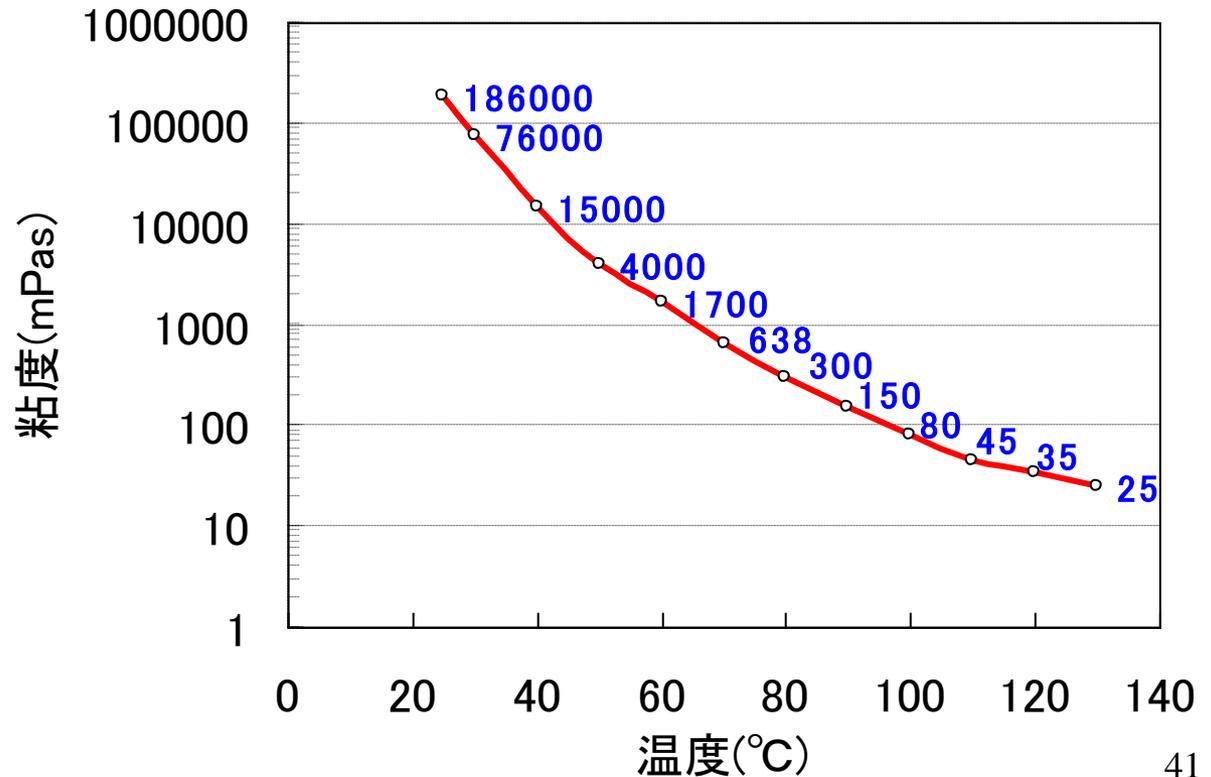


硬化促進剤を
投入して混合



重合

原料樹脂の温度-粘度の関係



熱可塑性エポキシ樹脂の温度-時間-粘度の関係

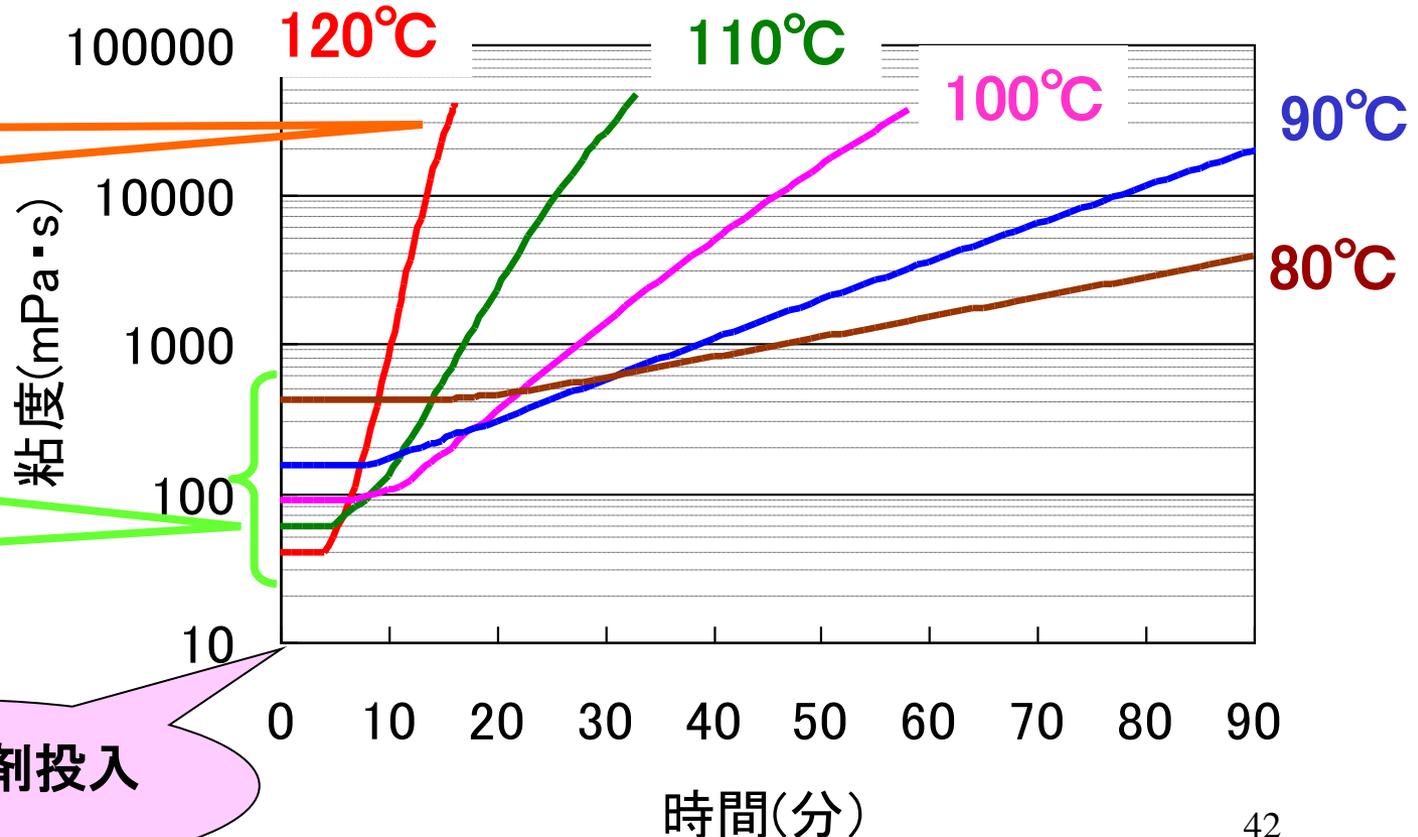
硬化促進剤投入後の 粘度変化を測定

粘度の経時変化 (0minで硬化促進剤添加)

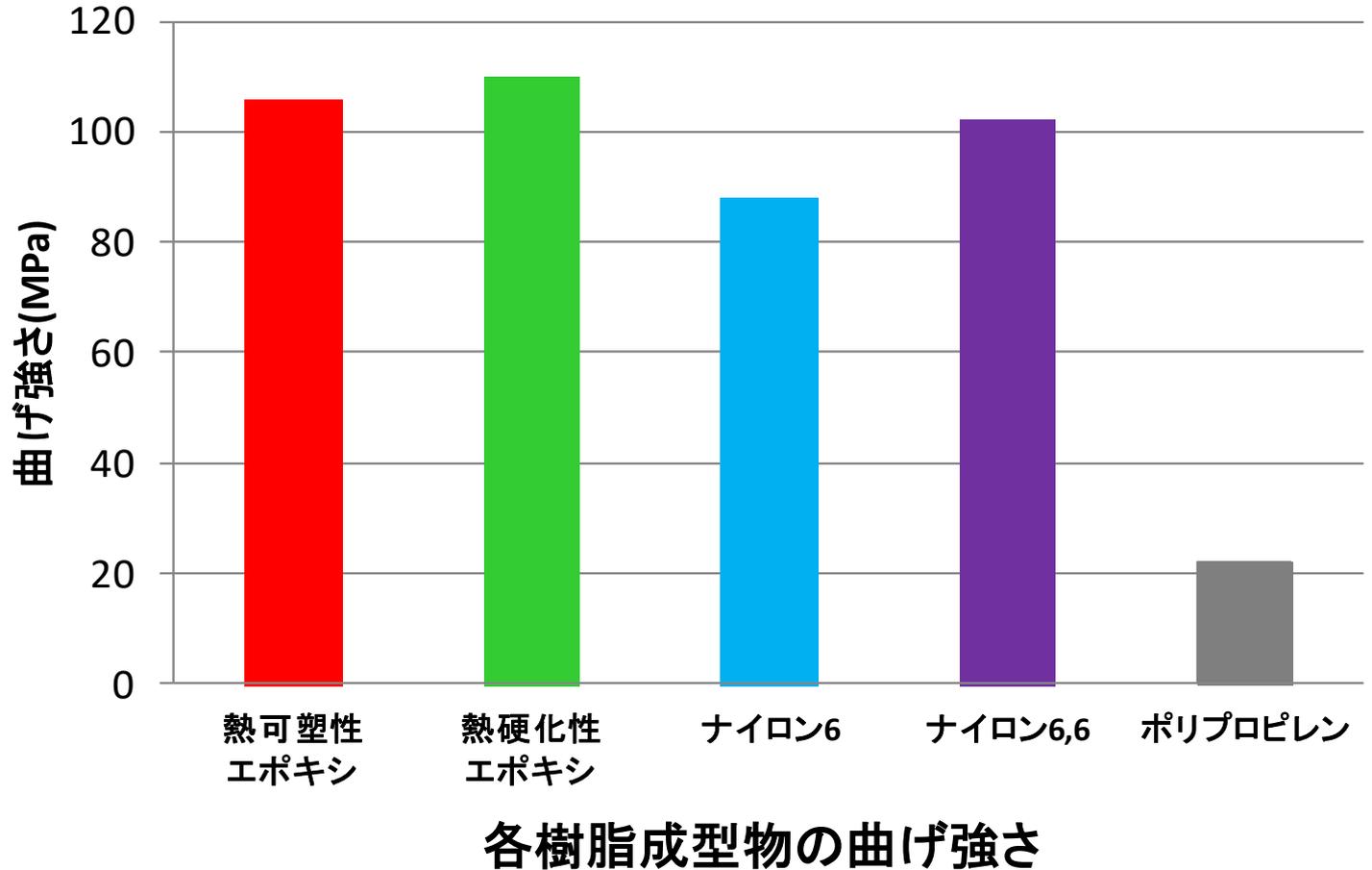
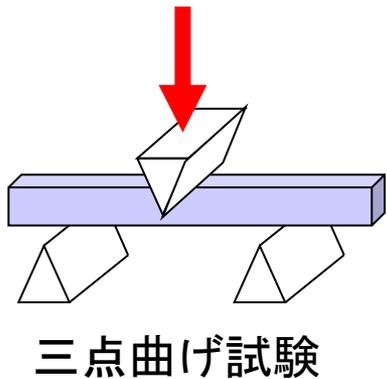
温度が高いほど
粘度上昇が速い

初期(0min)では、
温度が高いほど
低粘度

硬化促進剤投入

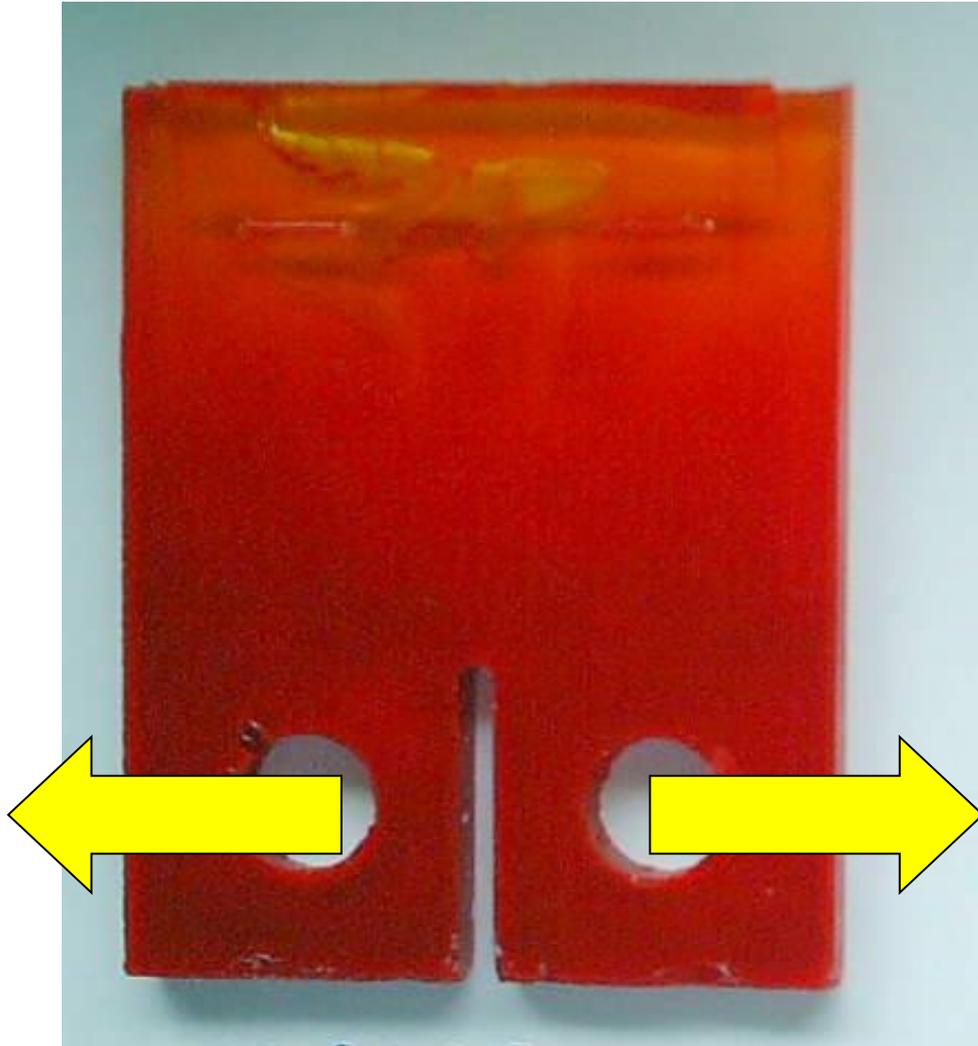


熱可塑性エポキシ樹脂の優れた機械的強度①(曲げ強さ)



熱可塑性エポキシ=強度が劣る、ということはない。

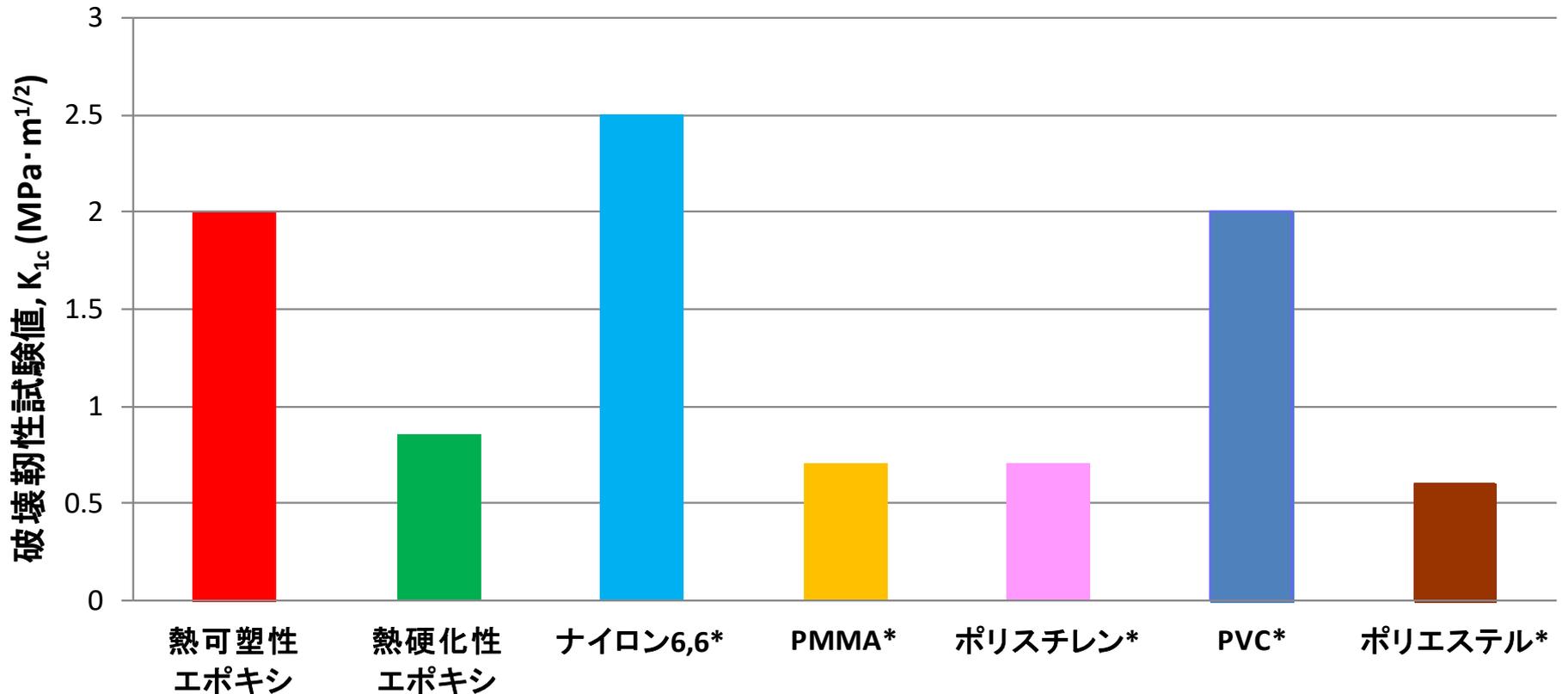
破壞韌性試驗 K_{1C}



熱可塑性エポキシ樹脂の優れた機械的強度②（破壊靱性）

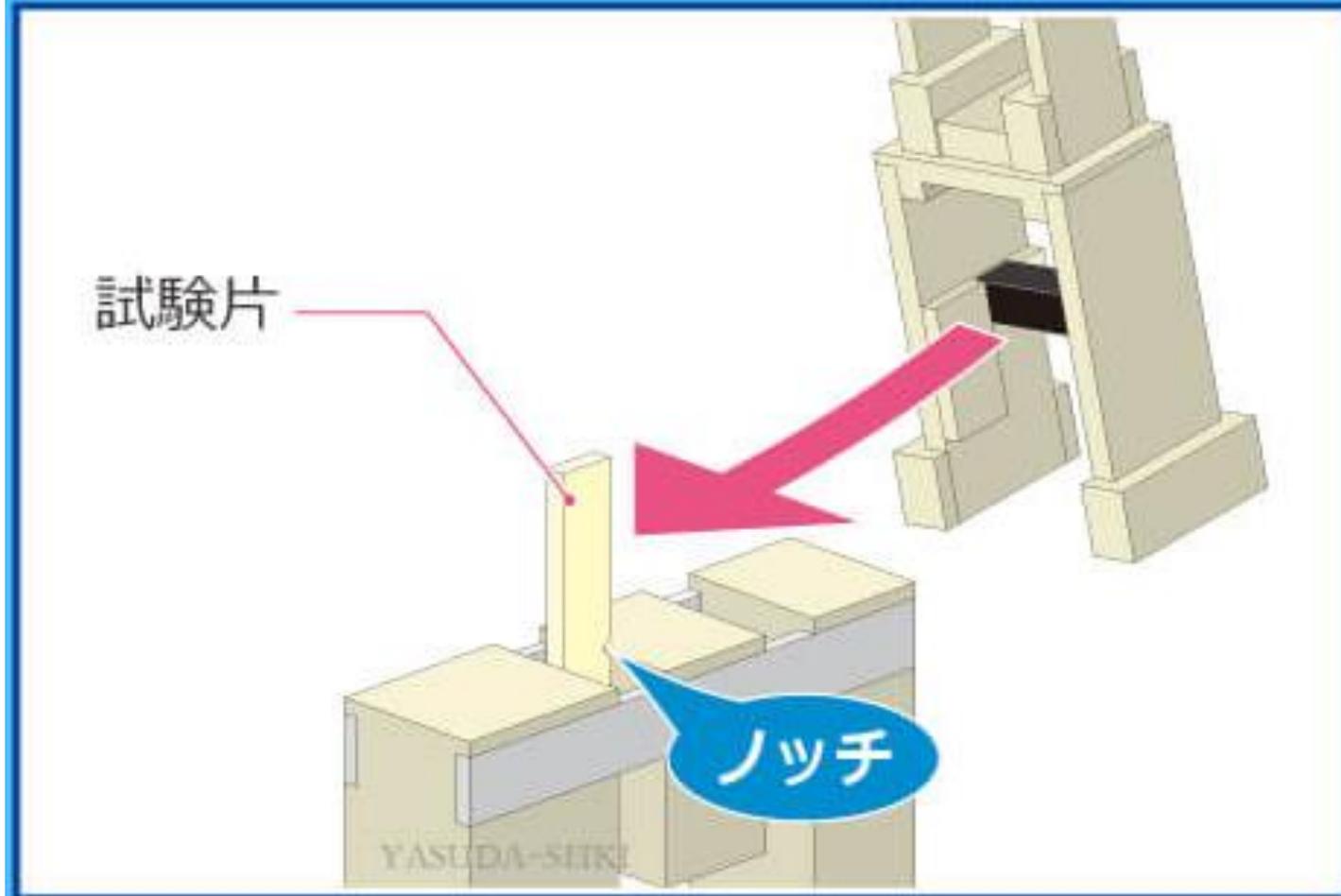
破壊靱性試験, K_{1c}

熱可塑性⇒高い破壊靱性値

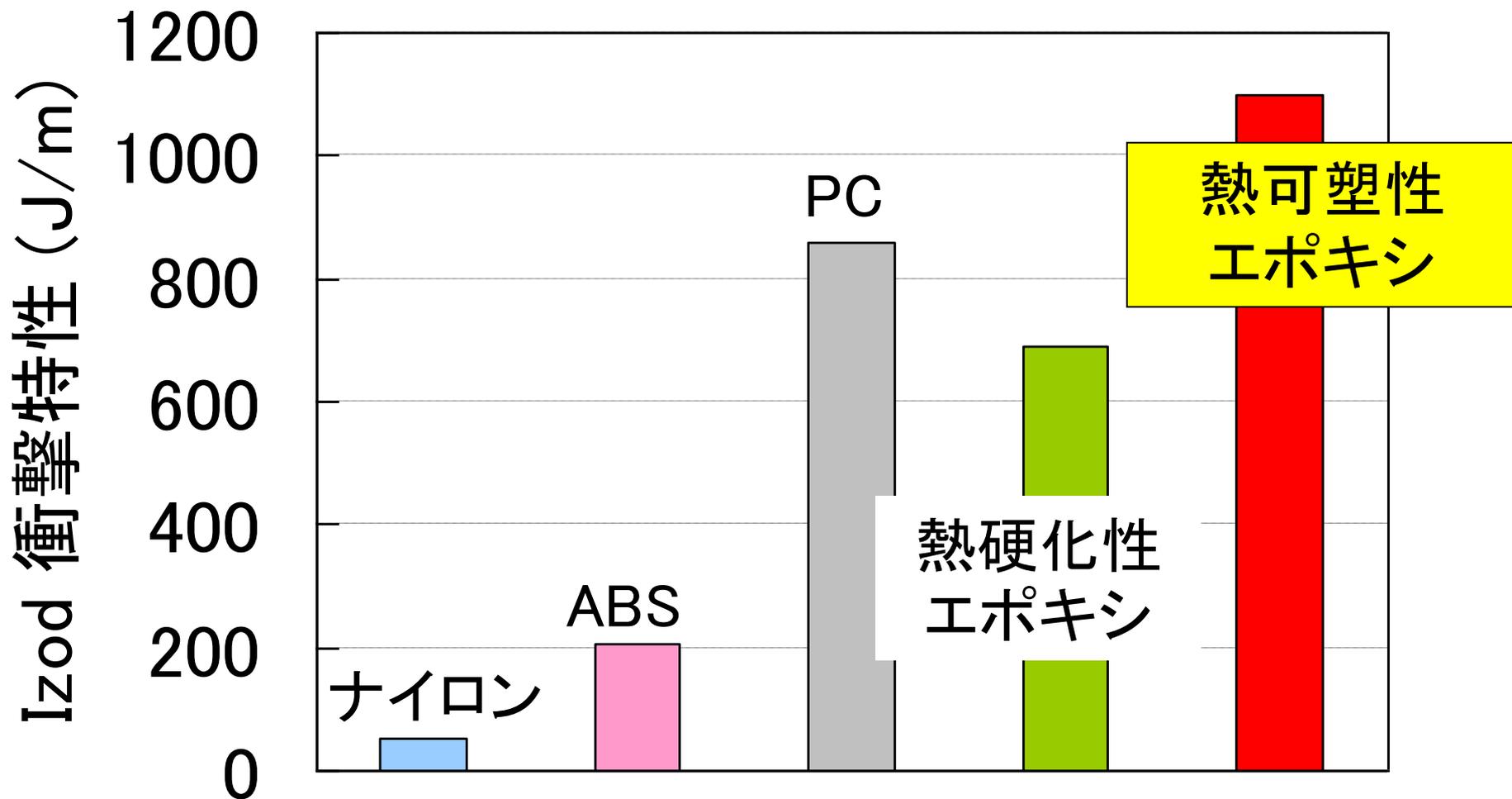


*Ref. Journal of Reinforced Plastics and Composites July 2005 24: 1181-1201

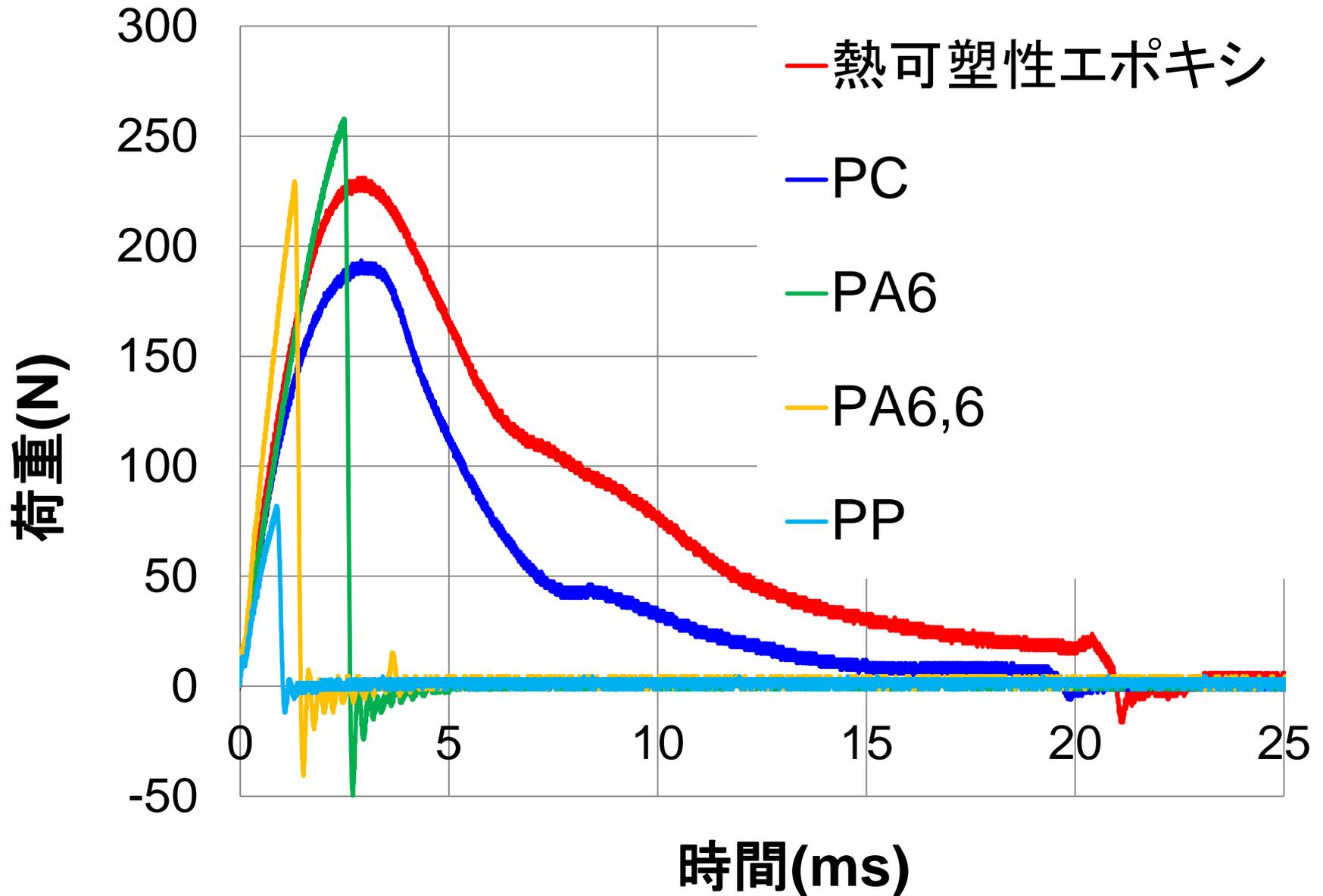
【アイゾット衝撃試験】



熱可塑エポキシ樹脂の優れた機械的強度 ③ (アイゾット衝撃)



アイゾット衝撃試験結果



接着試験

熱可塑性エポキシ樹脂を接着剤として試用

接着面積 = $10 \times 25 \text{mm}^2$ 、引っ張り速度 = 5.0mm/min 、室温

アルミ板 + アルミ板	→	24.26 N/mm^2
アルミ板 + 熱可塑性エポキシCFRP	→	15.21 N/mm^2
熱可塑性エポキシCFRP + 熱可塑性エポキシCFRP	→	17.66 N/mm^2

一般的な2液型エポキシ樹脂接着剤と同程度の接着性

重合触媒の改良により透明タイプも登場

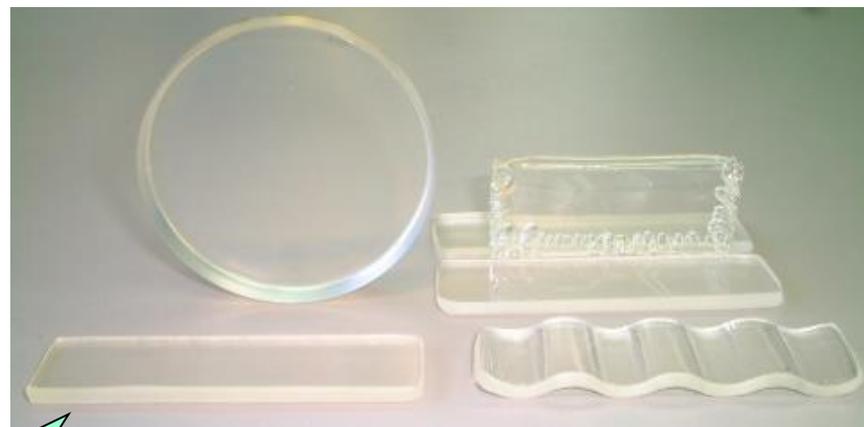
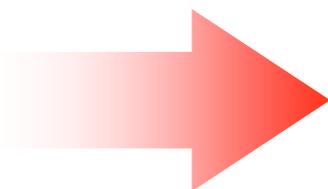
開発当初は
成形物が赤褐色

重合触媒
を改良

成形物が無色・透明に！



〈旧タイプ〉



〈新タイプ〉

屈折率 = 1.599
アツベ数 = 30

着色試験①

顔料を配合して成型

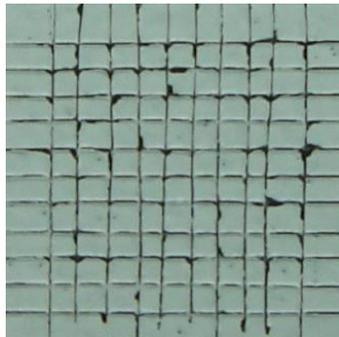
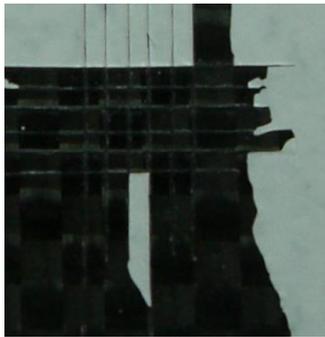


着色試験②

市販塗料の付着性をクロスカット法で評価

CFRTP: W-3101-2 ply(V_f : 45 vol%)、マトリックス樹脂: XNR/H 6850

塗装 : CFRTP表面にスプレータイプの塗料(白)を吹き付けた。

種類	水性	ラッカー
樹脂	アクリル系	アクリル系
溶剤	水・エステル・アルコール	芳香族炭化水素、エステル、アルコール、ケトン
試験結果		
分類(0~5)	1	5

可塑剤の導入

図1 曲げ強度

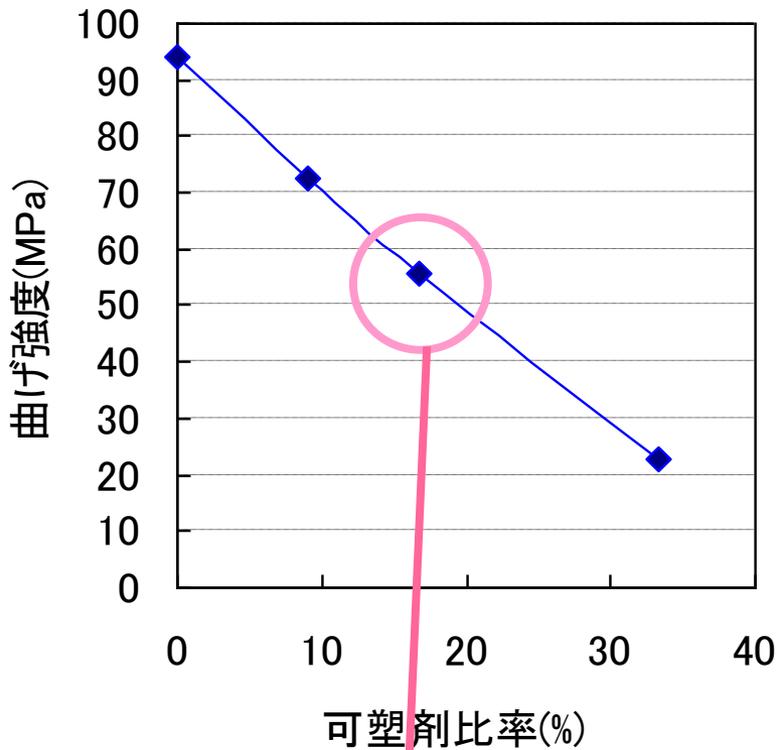
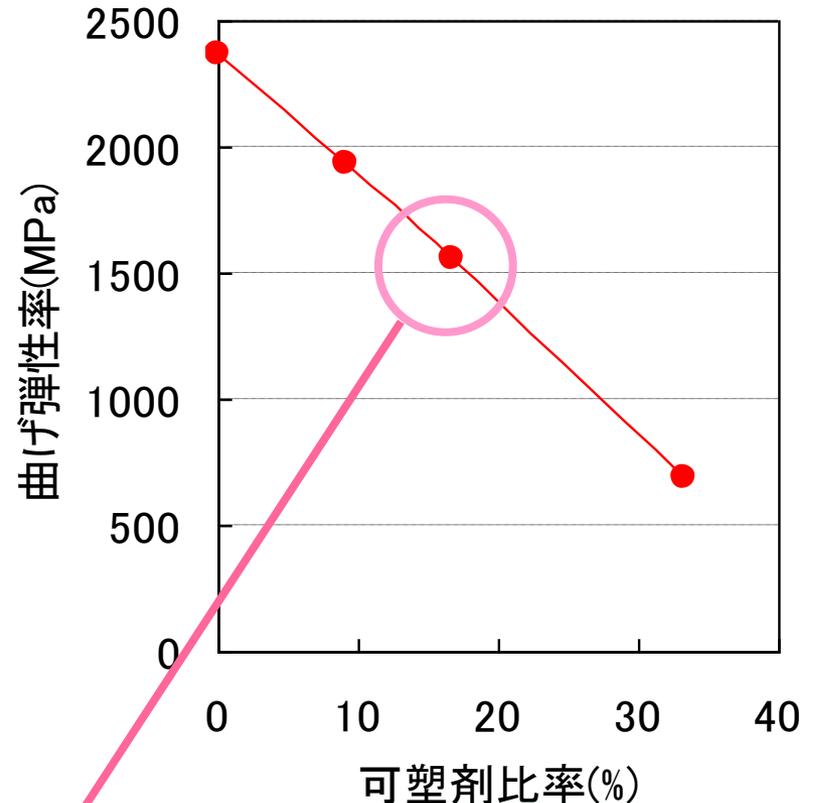


図2 曲げ弾性率



強度=55.7MPa, 弾性率=1559MPa, 硬度=79D



ポリプロピレンに近い物性

物性表

項目	単位	熱可塑 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°C×24h)	%	0.04	0.3	0.08	0.2	<0.01	0.14	0.4	<0.01		25°C水浸24h
機械的性質	引張強度	MPa	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	MPa	128	69	85	96	110	170	131	-	D-790(ASTM)	
	曲げ弾性率	MPa	2770	2256	2452	2260	2000	4021	3430	1667	D-790(ASTM)	
	圧縮強度(10%変位)	MPa	73	49	88	76			132		D-695(ASTM)	10%変形
	アイゾット衝撃強度(ノッチ付)	J/m	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)	對自己
	動摩擦係数(自己)	-	0.19								D-1894(ASTM)	
	テーパ磨耗	mg	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)	D	80								K7202(JIS)		
熱的性質	荷重たわみ温度(1.82MPa)	°C	87	89	58	142	30	155	360	60	D-648(ASTM)	1.8MPa
	線膨張係数	×10 ⁻⁵ /K	6.9		13	7					TMA法	
	硬化収縮率	%	1.42								K7232(JIS)	
	硬化反応時反応熱	J/g	257								DSC法	
	酸素指数		21.6			25						
	ヒカト軟化温度	°C	100	145	210						D1525(ASTM)	0.1mm針
電氣的性質	体積固有抵抗	Ω・cm	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	KV/mm	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	二	D-150(ASTM)	100Hz
	誘電正接(110Hz)		0.017								D-150(ASTM)	100Hz
	耐アーク性(22°C 67%RH)	sec.	71	-	110	-	-	-	-	-	D-495(ASTM)	
分子量	Mw(GPC)		>80,000	-	-	-	-	-	-	-	GPC法	曲げ強度試験片

※誘電率、誘電正接-参考値の周波数は106Hz。

各樹脂の違い

樹脂	成形前	成形	繊維への含浸性	加熱成形後の物性
熱硬化性エポキシ	液状あるいは比較的低温で熱溶融	容易	良好	熱硬化性 硬くて脆くなる場合あり
熱可塑性エポキシ	液状(ワニス)あるいは比較低温で熱溶融	容易	良好	熱可塑性 靱性や耐衝撃性に優れる
熱可塑性樹脂	高温で熱溶融するも高粘性	高温 高圧	困難	熱可塑性 靱性や耐衝撃性に優れる

取り扱い、加工性

出来上がり

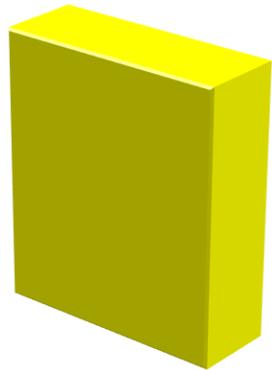
まとめ

熱可塑性エポキシ樹脂は

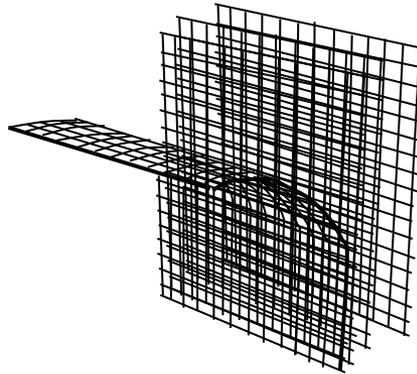
- 従来の熱硬化性エポキシの派生型。
- 重合後は熱可塑性樹脂と同じような構造。
- エポキシ樹脂とフェノールがリニアに反応して重合物が形成される。

熱可塑性エポキシ、FRPへの応用

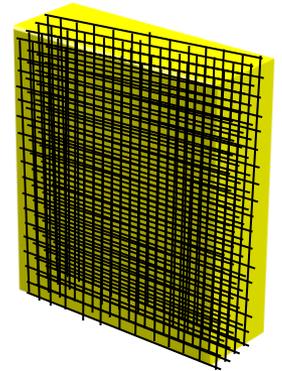
FRPとは



Plastic



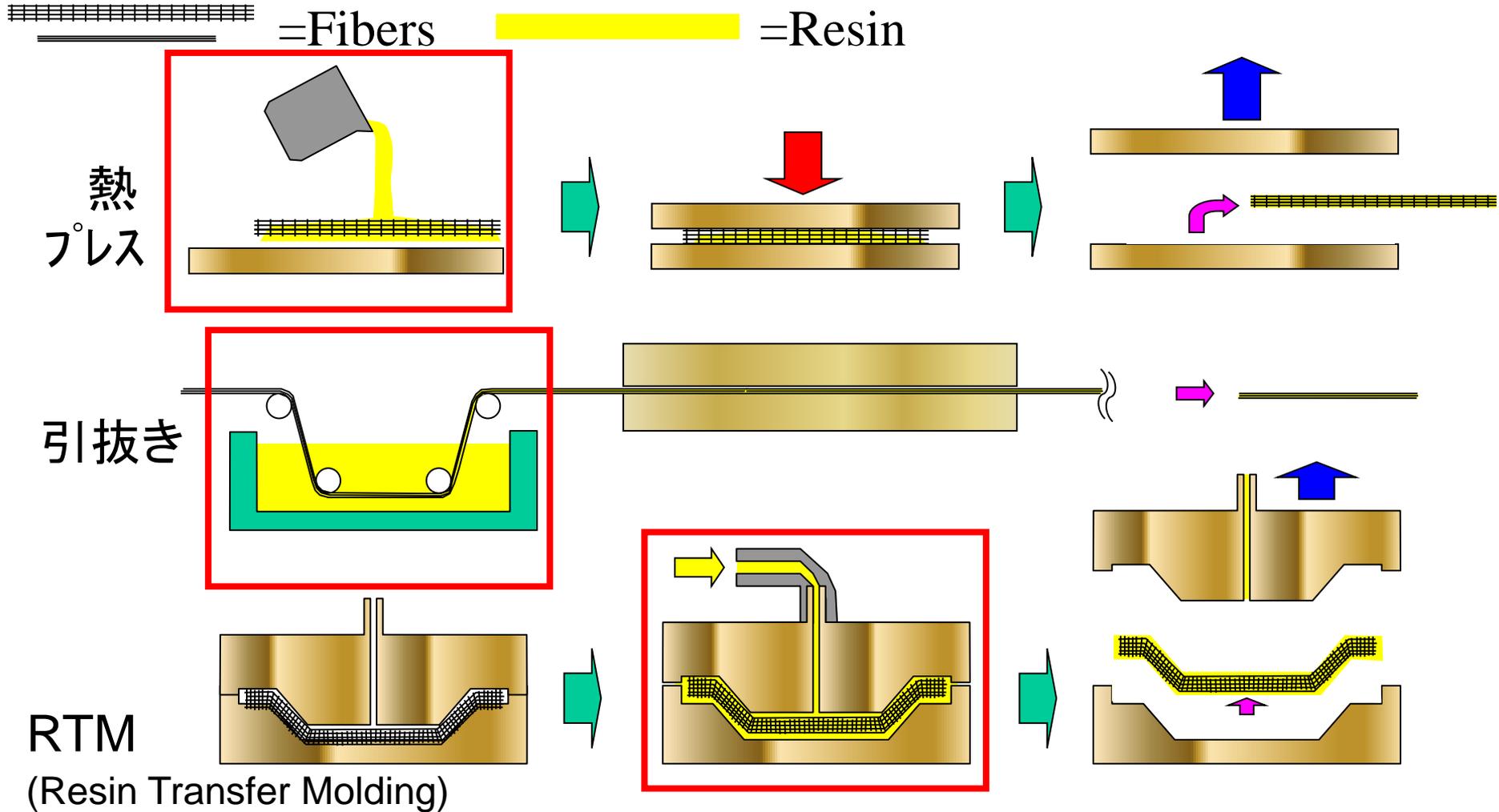
Fiber
(Cloth)



Fiber
Reinforced
Plastic

FRP

FRPの主な製造方法

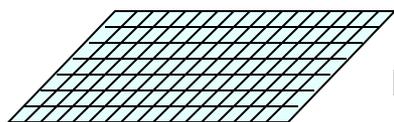


樹脂含浸工程で樹脂が低粘度！

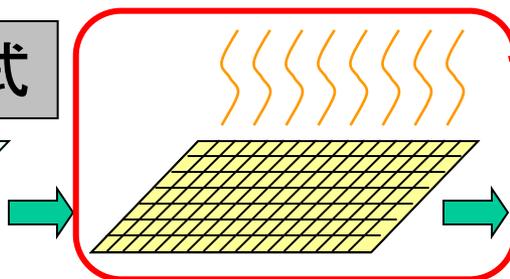
プリプレグ方式①

プリプレグ方式とダイレクト方式がある。

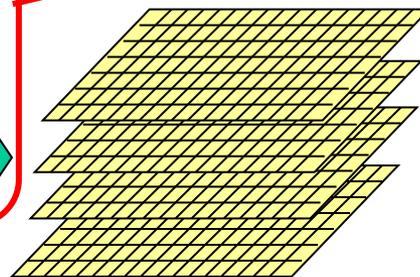
プリプレグ方式



① 溶剤+樹脂を
クロスに含浸



② 乾燥させて
溶剤を除去



③ 積層

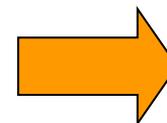


乾燥させたクロス
→プリプレグ



④ 加熱・プレスして
出来上がり

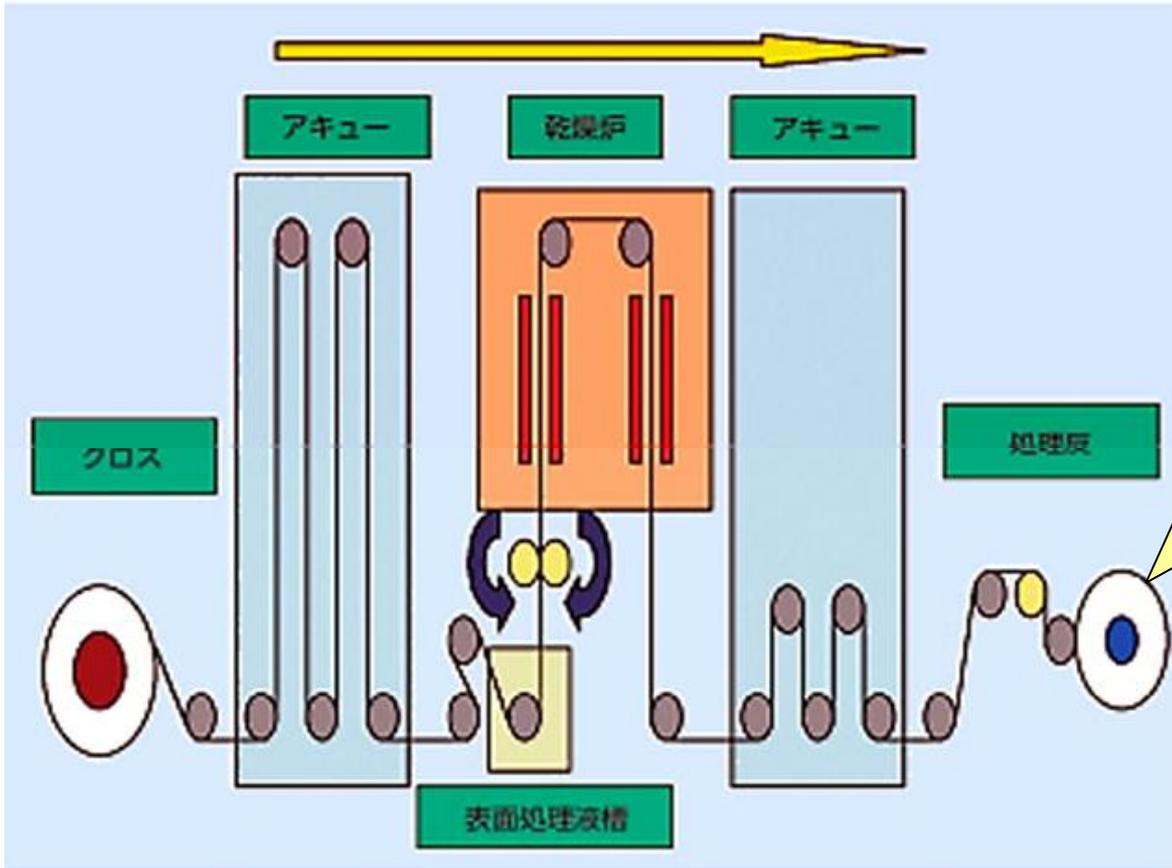
乾燥機内へ



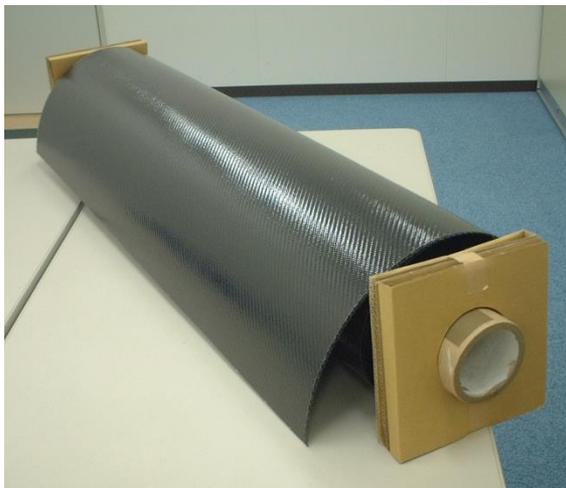
長所 クロスへの樹脂含浸性に優れ、繊維含有率が高いFRPが作れる。

短所 出来上がったFRPに溶剤が残存すれば物性に影響する。

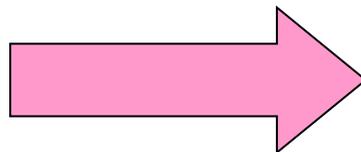
プリプレグ方式②



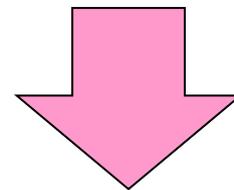
熱可塑性エポキシのFRPへの応用 ～2次加工も可能～



プリプレグ



積層・プレス
(1次成型)



2次成型



**FRP化後も
2次加工可能!!**

プリプレグのプレス条件探索

図1 曲げ強度

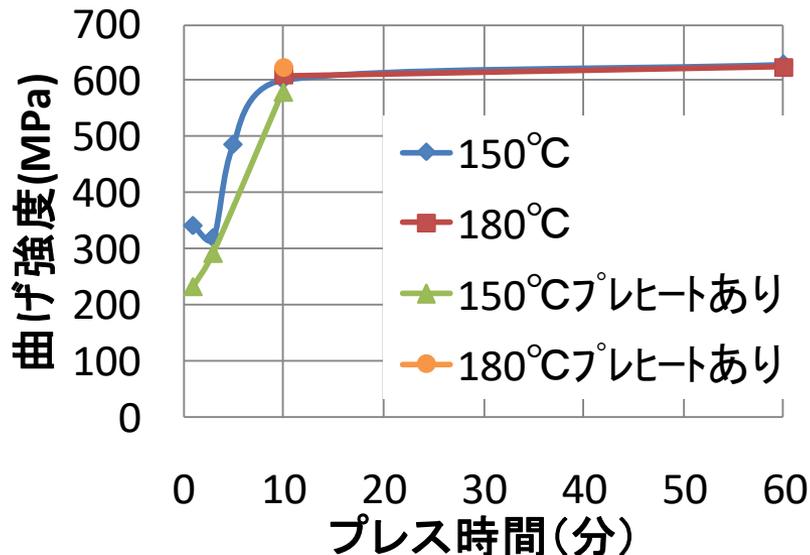
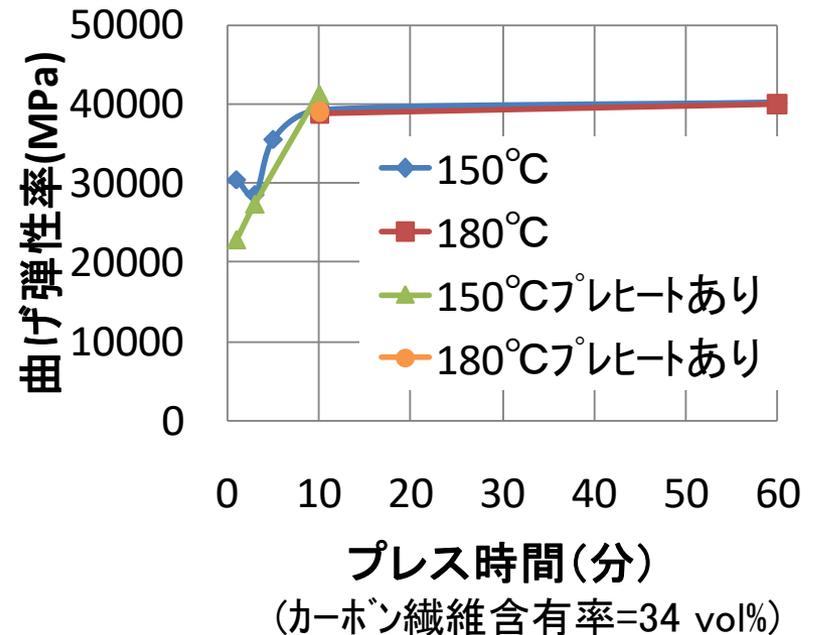
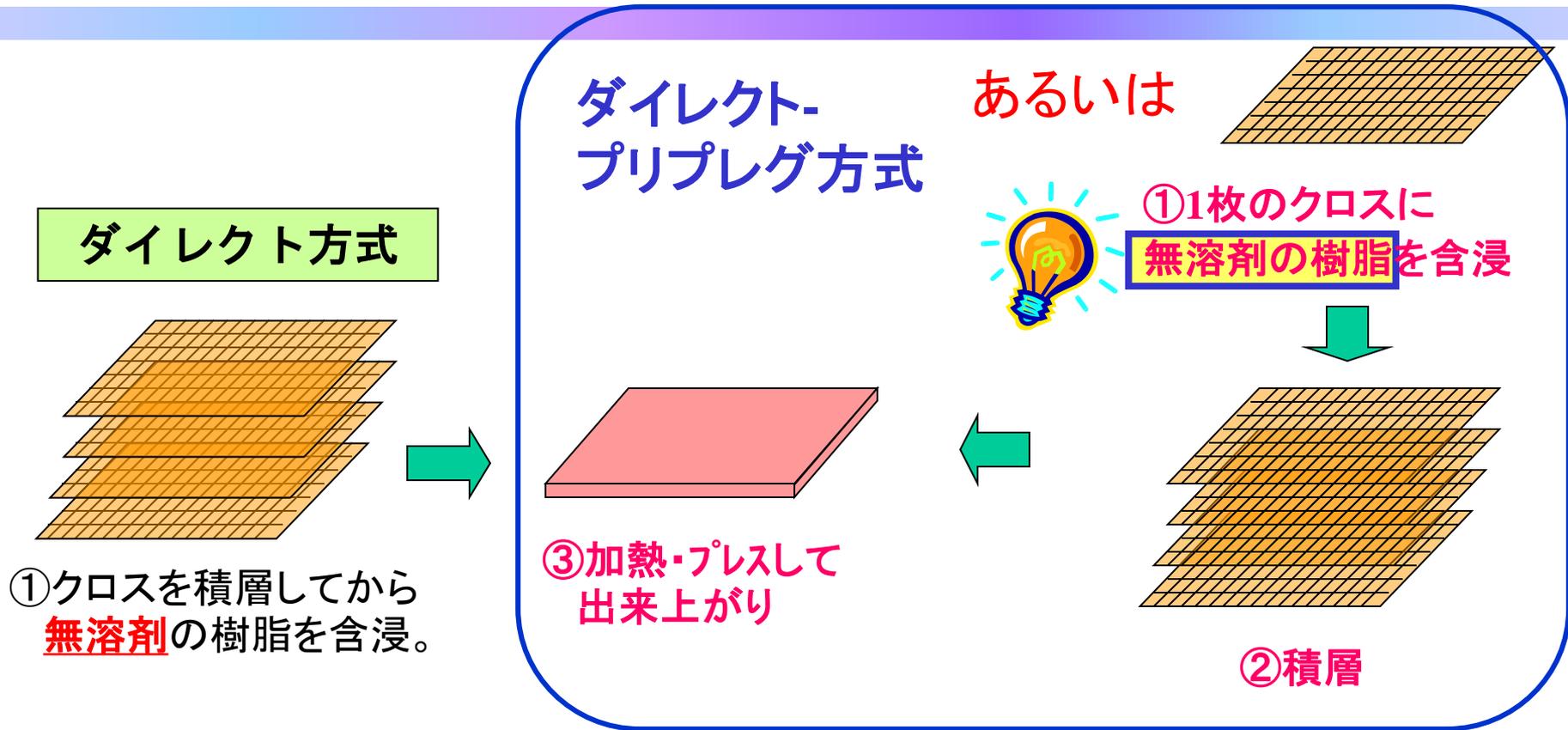


図2 曲げ弾性率



150°C × 10分 プレスすればOK

ダイレクト方式



長所

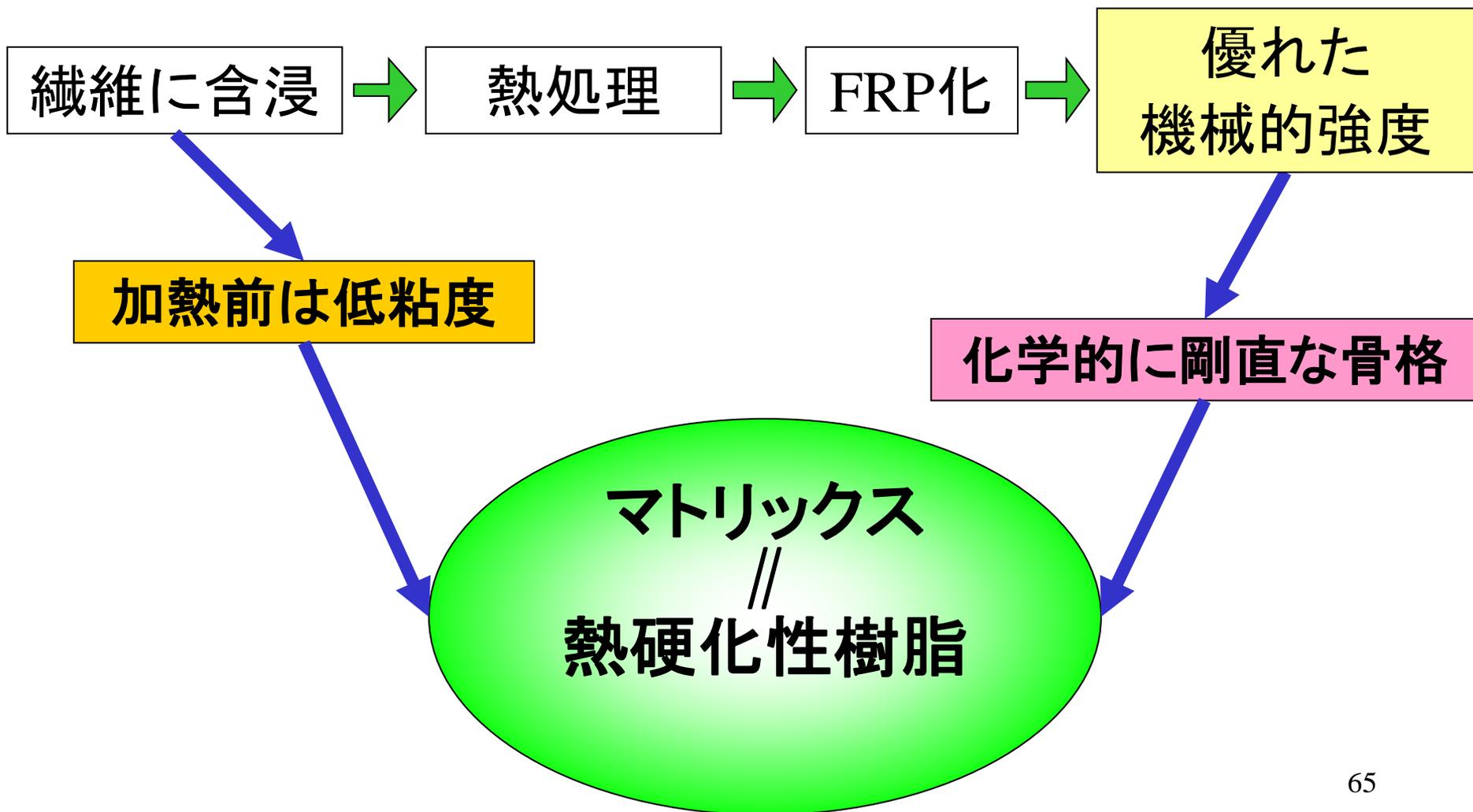
FRP中に残存する溶剤の影響を受けない。



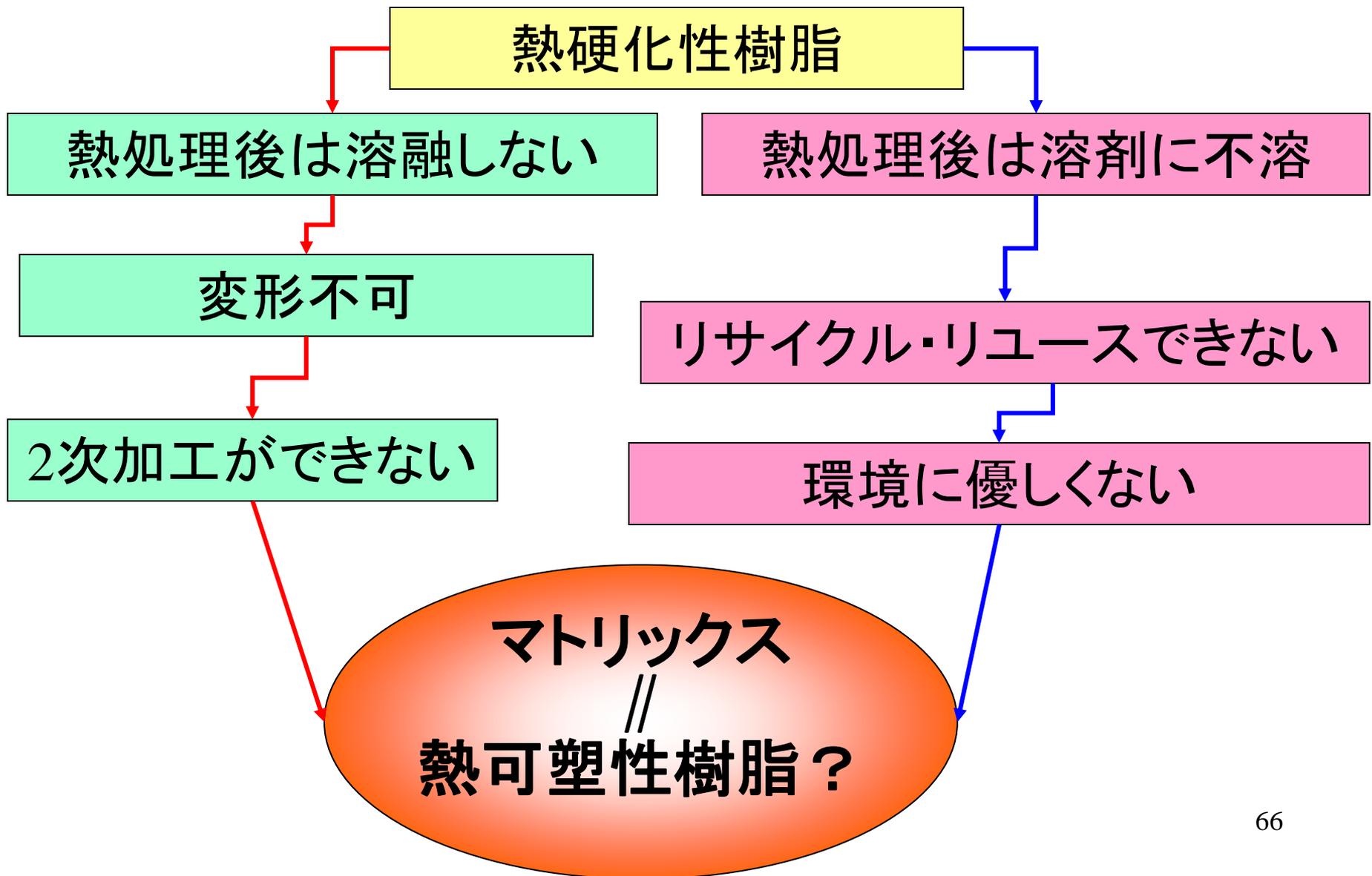
短所

含浸させるために樹脂の粘度を下げなければならない。

FRP用マトリックス樹脂に求められる特性



熱硬化性樹脂における問題点



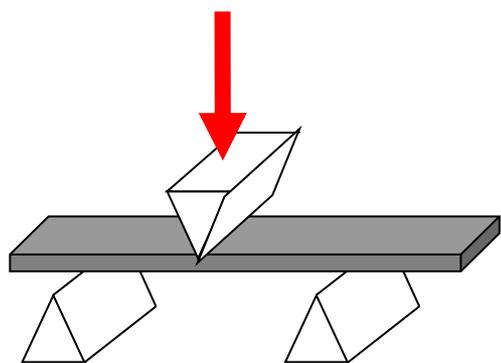
FRP（熱硬化性） と FRTP（熱可塑性） の比較

FRTP = **F**iber **R**einforced **T**hermoplastic

表1 FRPとFRTP

	FRP	FRTP
マトリック樹脂	熱硬化性樹脂	熱可塑性樹脂
含浸時の性状	低粘度液体	高分子量状態 →高温で熔融して使用
利用可能な繊維	短繊維、長繊維、 連続繊維など	短繊維のみ
機械的強度	強い	弱い
熱処理後の性状	(1) 加熱しても熔融しない (2) 溶剤に不溶	(1) 加熱すれば熔融 (2) 溶剤に溶解
2次加工	不可	可
リサイクル / リユース	不可	可

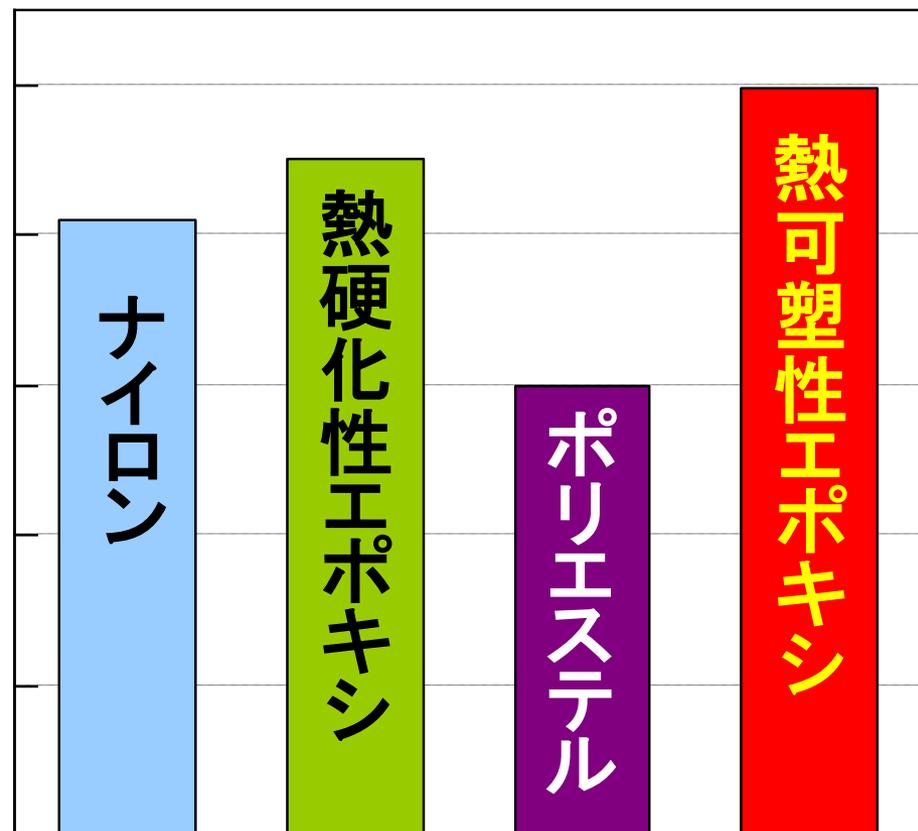
熱可塑性エポキシのFRPへの応用 ～CFRPの曲げ強さ比較（カーボンクロス）～



三点曲げ試験

曲げ強さ(MPa)

1000
800
600
400
200
0

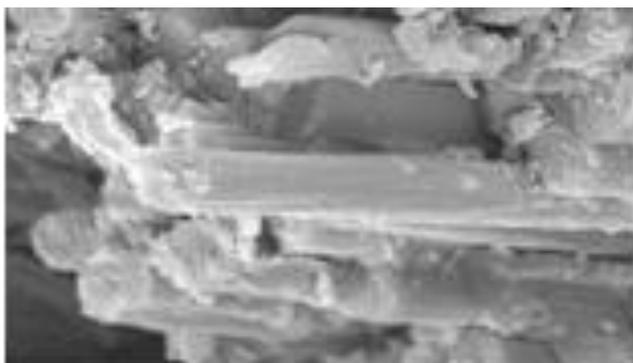


各種CFRPの曲げ強度

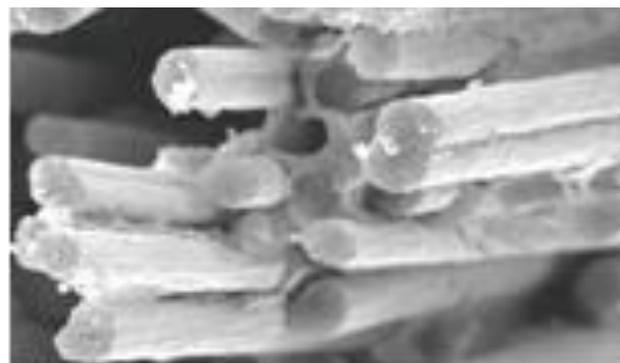
(カーボン繊維含有率=54 vol%)

1GPaに達する高強度！

熱可塑性エポキシのFRPへの応用 ～カーボン繊維との優れた密着性～



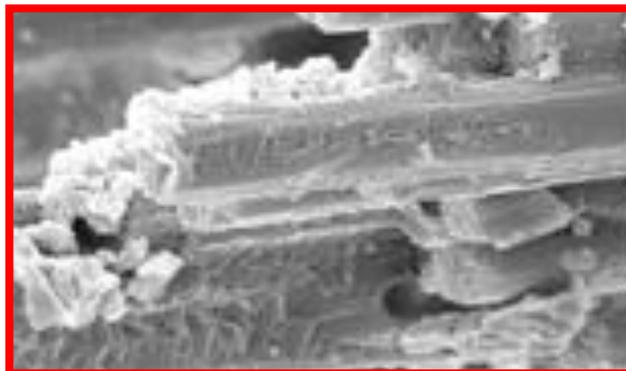
熱硬化性エポキシ



熱硬化性ポリエステル



ナイロン



熱可塑性エポキシ

熱可塑性エポキシはカーボン繊維との接着性に優れている！

CFRPの強さ

※樹脂が繊維と良く馴染み、強く密着している。

・樹脂が繊維の奥深くまで隙間なく含浸している。

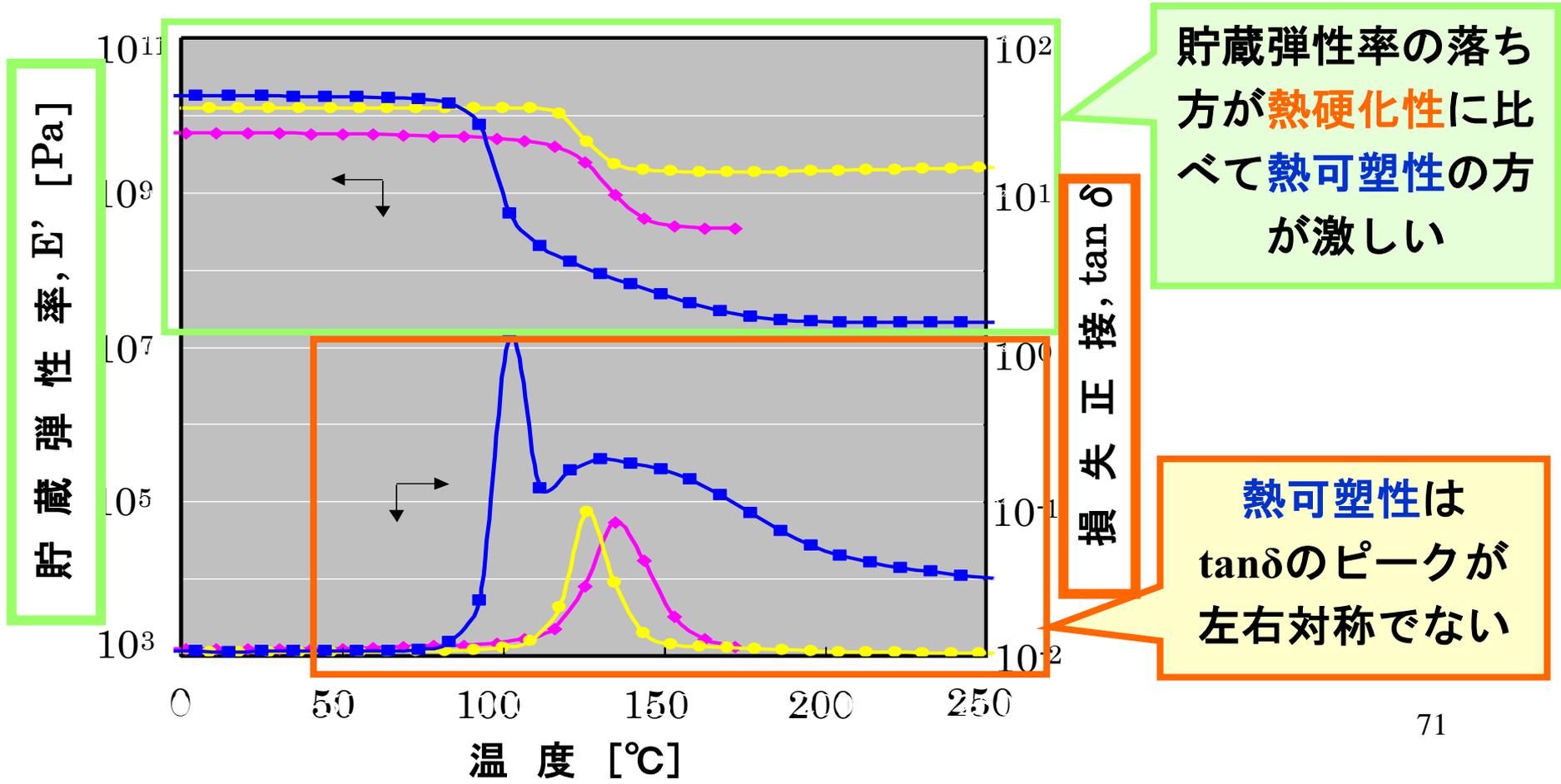
⇒含浸時に樹脂の粘度が低い。

・樹脂の接着性が高い。

⇒接着剤にも使われる物質が望ましい。

熱可塑性エポキシに有利！

熱可塑エポキシのFRPへの応用 ～GFRPの動的粘弾性挙動～

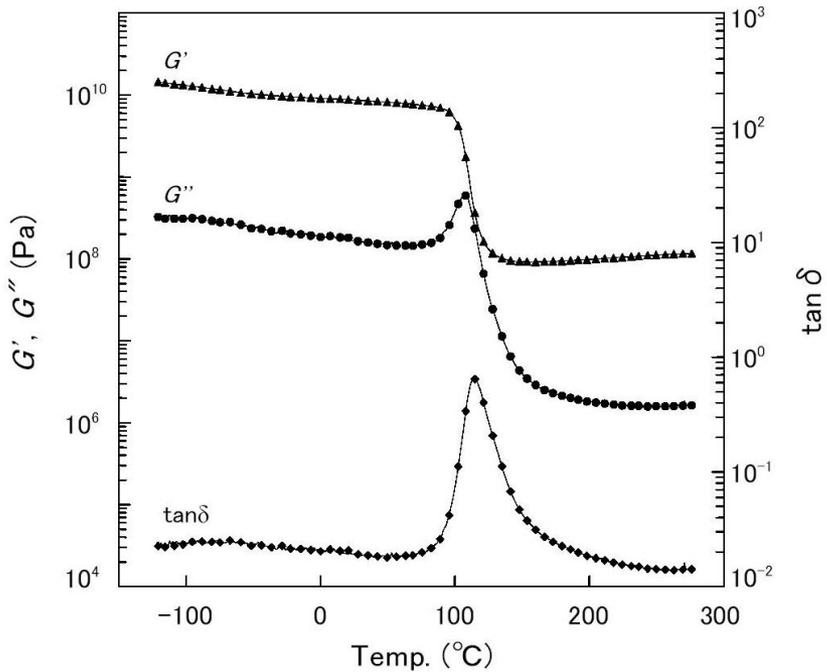


貯蔵弾性率の落ち方が**熱硬化性**に比べて**熱可塑性**の方が激しい

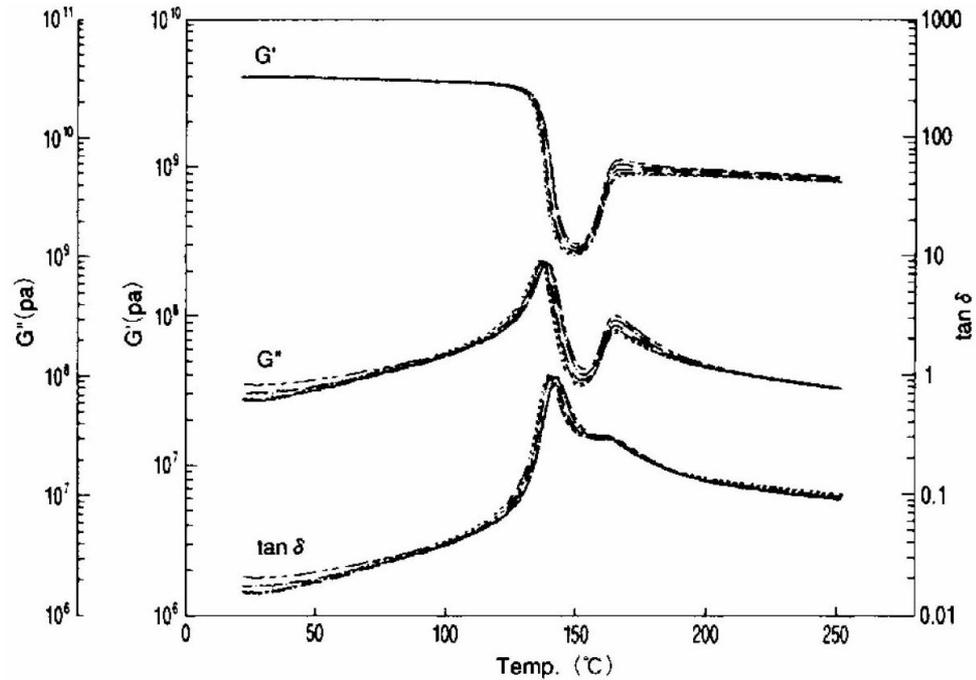
損失正接, $\tan \delta$

熱可塑性は $\tan \delta$ のピークが左右対称でない

動的粘弾性資料



熱硬化性複合材料の場合



熱可塑性複合材料の場合

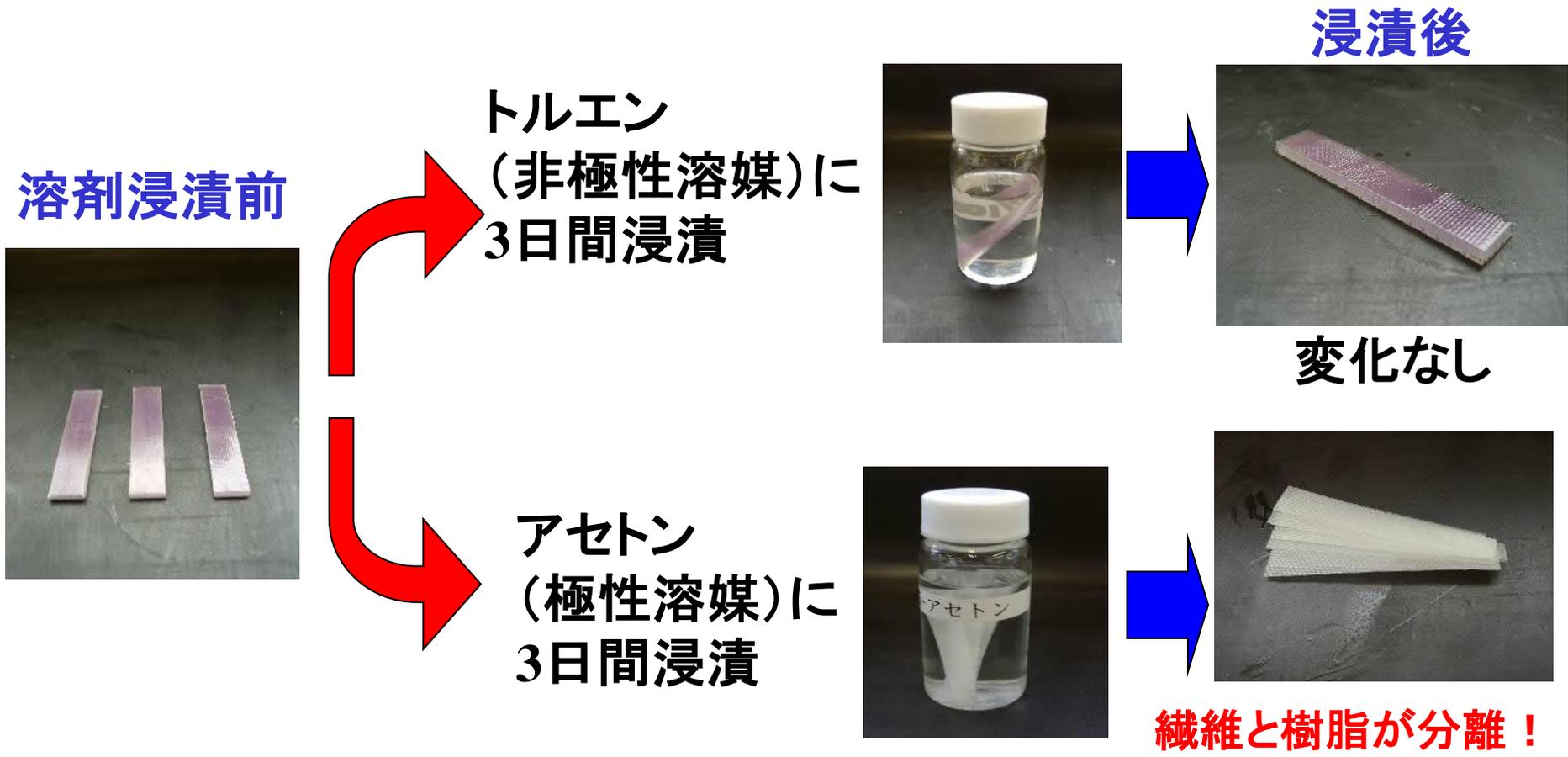
出典：SII Application Brief, DMS No.29(1995.3)およびDMS No.34(2005.6)

リサイクル・リユース性について

CFRPのリサイクル

熱可塑性エポキシの場合

熱可塑性エポキシのFRPへの応用 ～極性有機溶剤に樹脂部分が溶解①～



熱可塑性エポキシのFRPへの応用 ～極性有機溶剤に樹脂部分が溶解②～

浸漬前



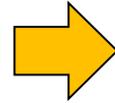
アセトンに浸漬中



浸漬後

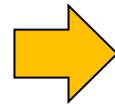


カーボンFRPの場合



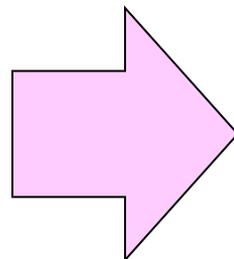
カーボン繊維が
回収できる

ガラスFRPの場合



燃えるものと
燃えないものの
分別ができる

樹脂分が溶剤に
きれいに溶解



塗料などへの
転用が期待さ
れる

まだ実用化検討を全く行っていないので、
これからの技術



今なら、やったもん勝ち!

CFRPのリサイクル

こぼれ話

炭素繊維協会

資料『炭素繊維サステナビリティビジョン2050』より

2006～2011年は、経産省補助事業として福岡県大牟田市のエコタウン内に年産700トンの処理能力を有するパイロットプラントを建設し実証研究を行った。



図表 20 炭素繊維リサイクルパイロットプラントの外観(左)、炭素繊維リサイクルのフロー (右)

CFRPを2800℃で焼く施設

2009年12月福岡県庁にて



福岡県
職員

福岡県は知事の肝いりで炭素繊維のリサイクルに取り組んでおり、プラントも作った。

ただ、炭素繊維のリサイクル品の用途がわからない。

何に使えるのか？

何かあるんじゃないのか？提案してくれ！



そもそもリサイクル品を製造するには、原料となるCFRPの廃材、端材が必要となりますが、そのルートは確保されているのでしょうか？

それがないと、何も始まりません。



● ● ●

2010年1月15日、リサイクルプラント見学会

※技術者ばかりでなく、営業系、事務系など幅広く参加

プラントの印象



ほとんど稼働していないのか、
設備が錆びていた

見学会の後、大物教授による講演会



自らの業績を語った後、

私は常々、以下、4つの『P』というものが、
非常に大切と考えておる。それは、
『Production』『Patent』『Paper』
『Profit』じゃ。よ〜く覚えておくんじゃよ!

質疑応答となり…



○×▽◇%&#=>…



かなりマニアックな内容で会場の大半は理解できず…

そこで…



『先ほど4つのPを挙げておりましたが、私は5つ目のPとして、“Person”を挙げたいと思います。何だかんだ言っても、“人”が一番大切だと思いますが、いかがでしょうか?』



そう思うのであれば、勝手にすれば良い!



懇親会



落ち着いて考えると、
良い質問だった!

熱可塑性エポキシの耐薬品性

酸およびアルカリの水溶液に

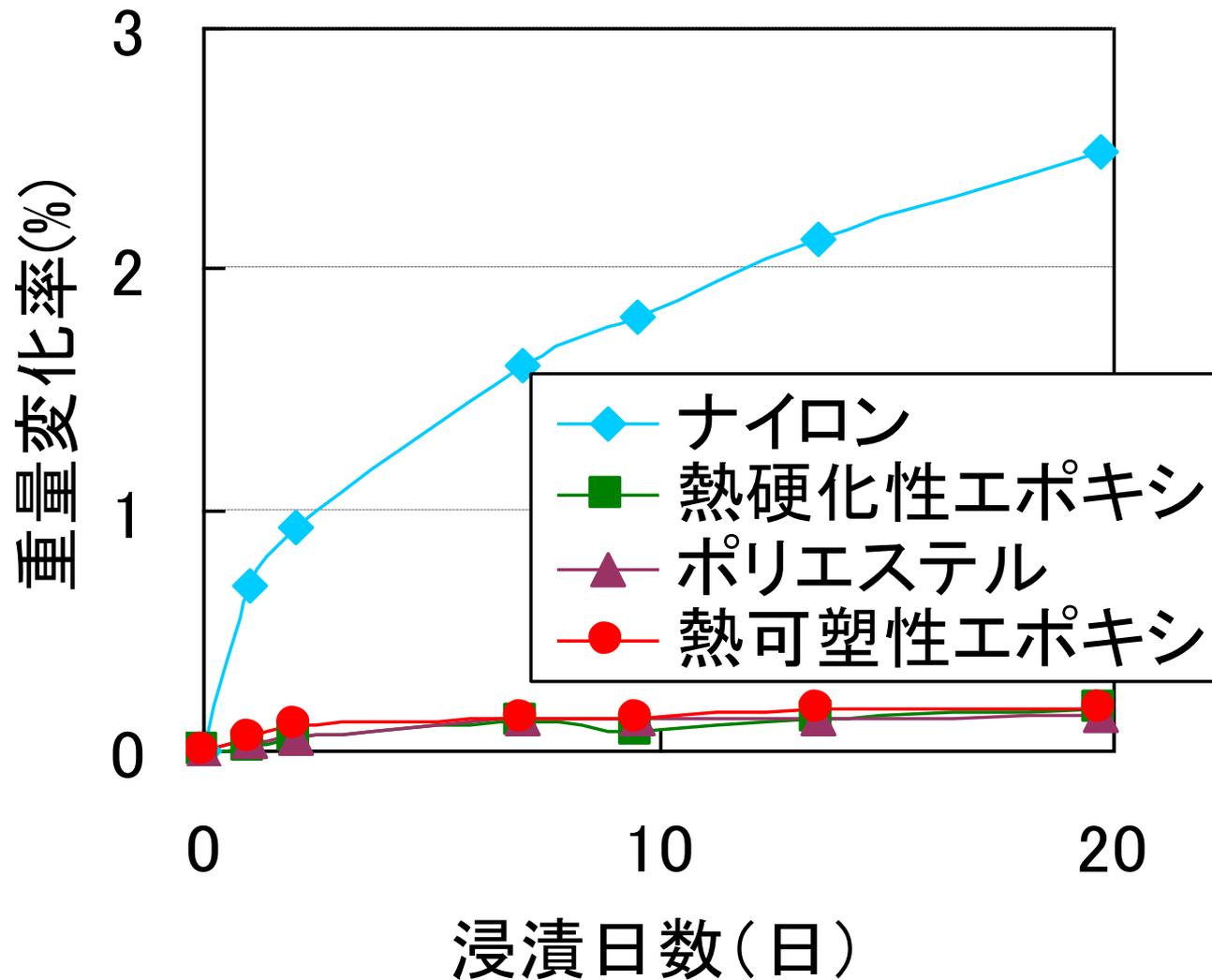
試験片を浸漬し、

劣化に伴う水分の吸収を

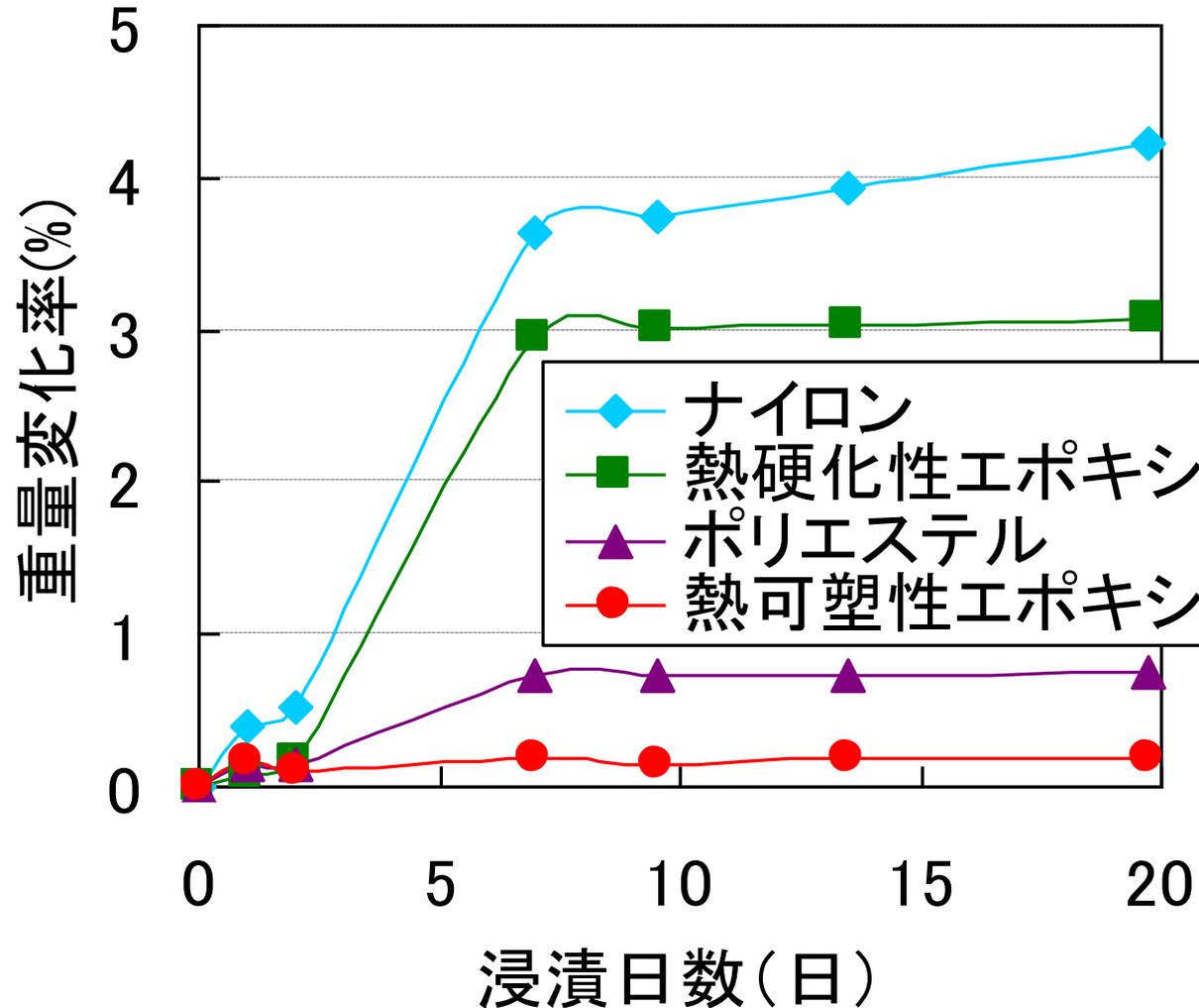
重量測定によって評価。

⇒重くなるほど劣化している。

CFRP耐薬品性(10%硫酸)



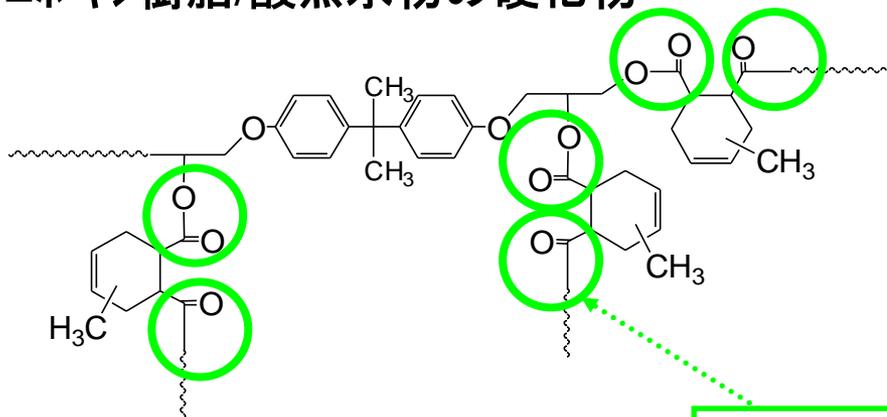
CFRP耐薬品性 (10%水酸化ナトリウム)



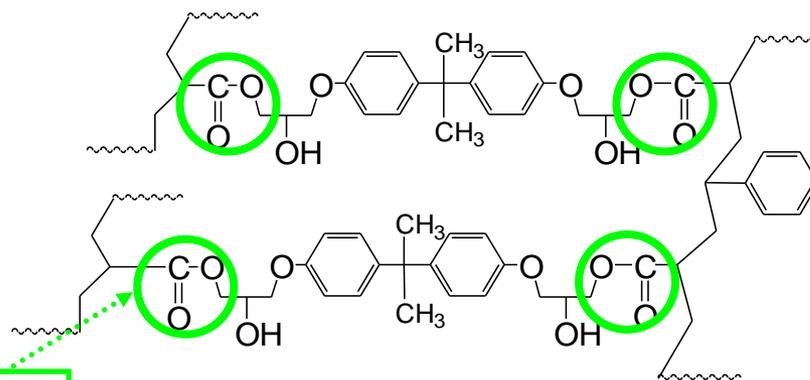
熱可塑性エポキシのFRPへの応用

～熱可塑性エポキシFRPが耐薬品性に優れる理由～

エポキシ樹脂/酸無水物の硬化物



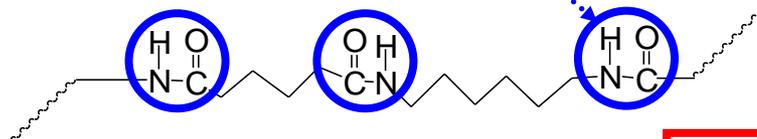
ビニルエステル樹脂の硬化物



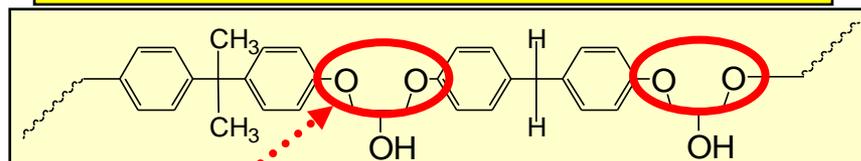
エステル結合

アミド結合

ナイロン



熱可塑性エポキシ樹脂の重合物

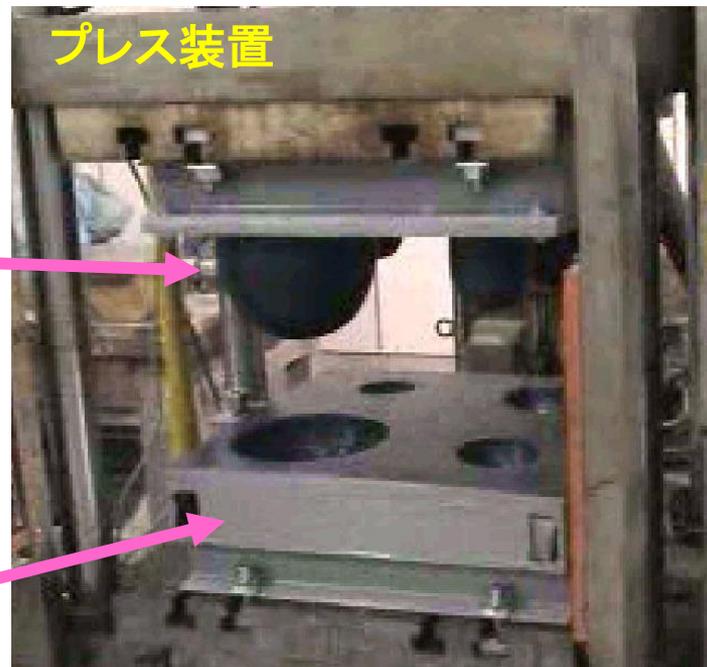
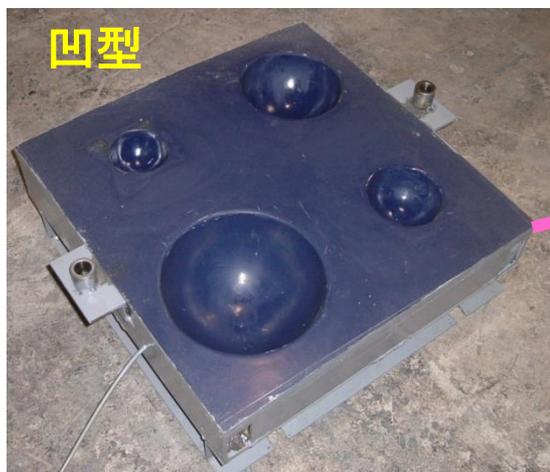


エーテル結合

熱可塑性エポキシは化学的に強いエーテル結合で構成

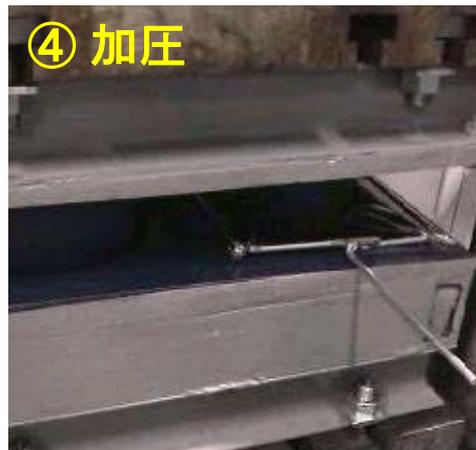
熱可塑エポキシFRPへの応用例

熱可塑エポキシFRPへの応用例 ～FRPの二次加工性①～



安価な樹脂型を使用

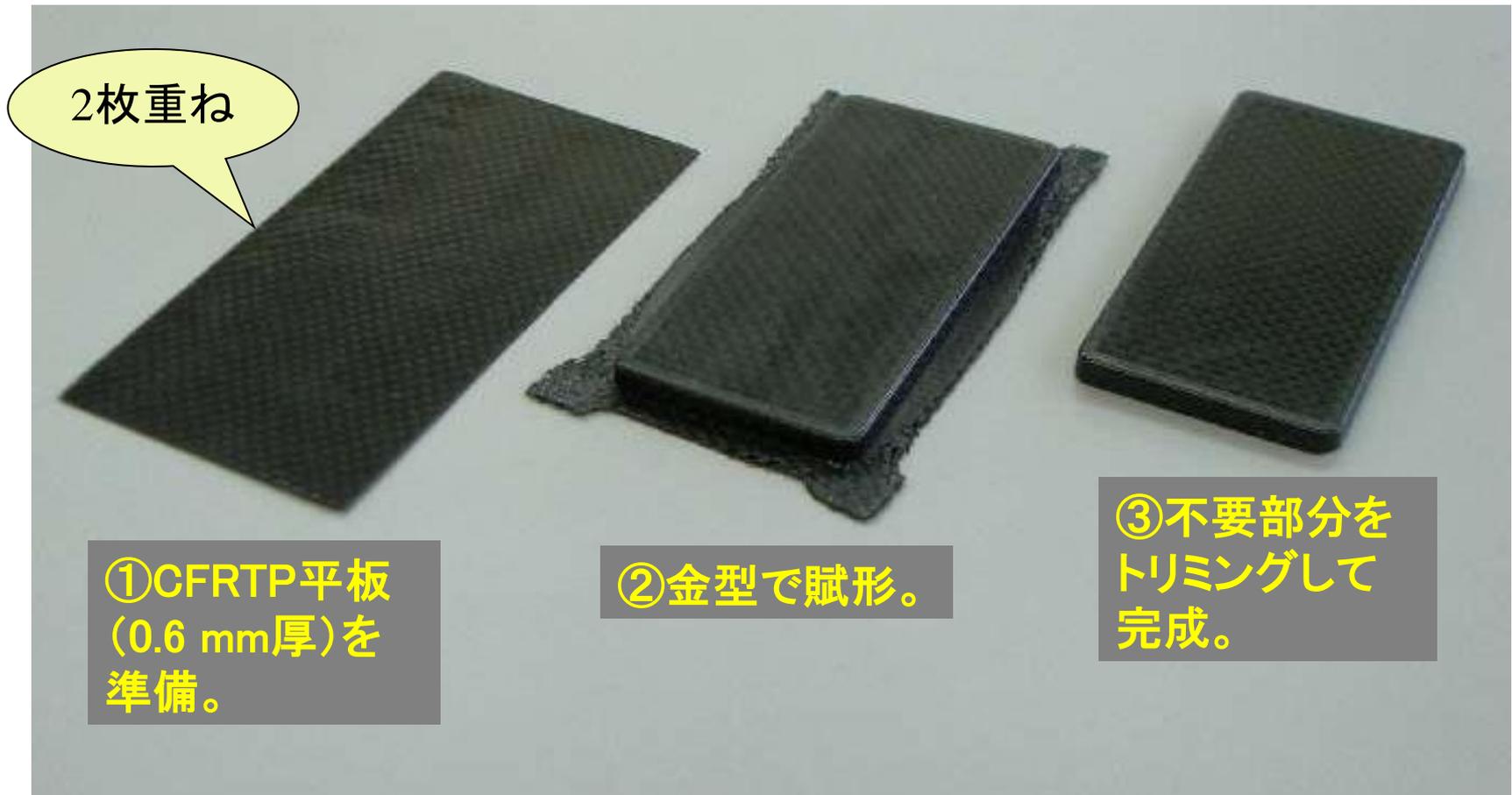
熱可塑エポキシFRPへの応用例 ～FRPの二次加工性②～



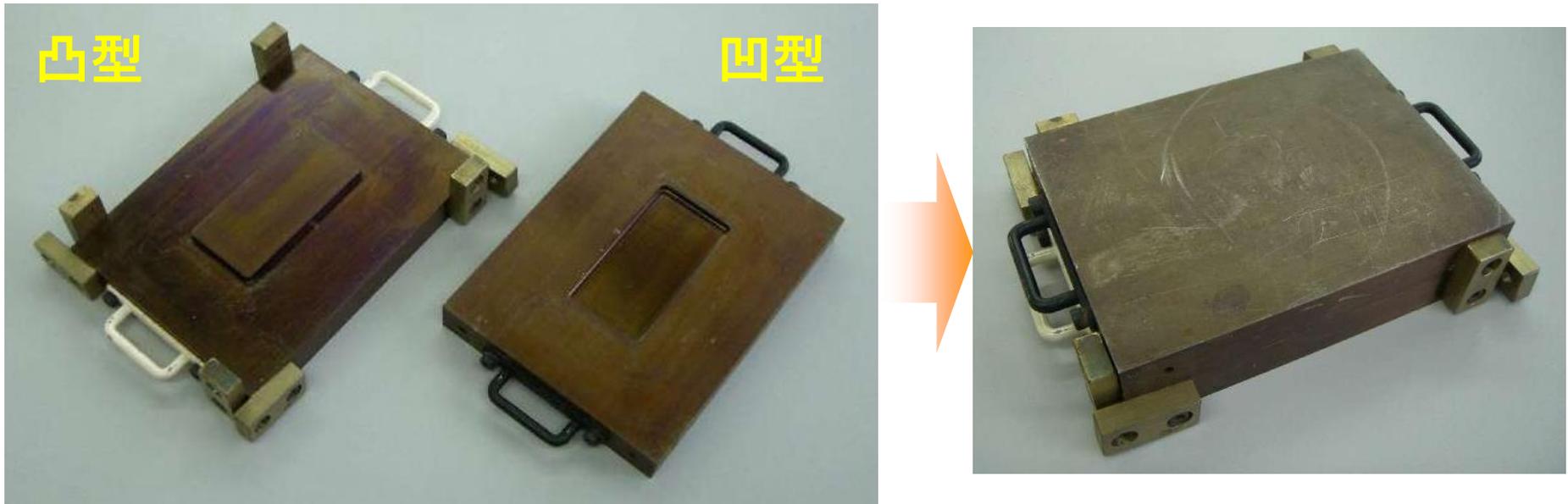
型通り、きれいに賦形！

熱可塑性エポキシFRPへの応用例 ～ケース部品の試作①～

◇熱可塑性エポキシCFRPの薄平板を用いて矩形のケース部品に賦形



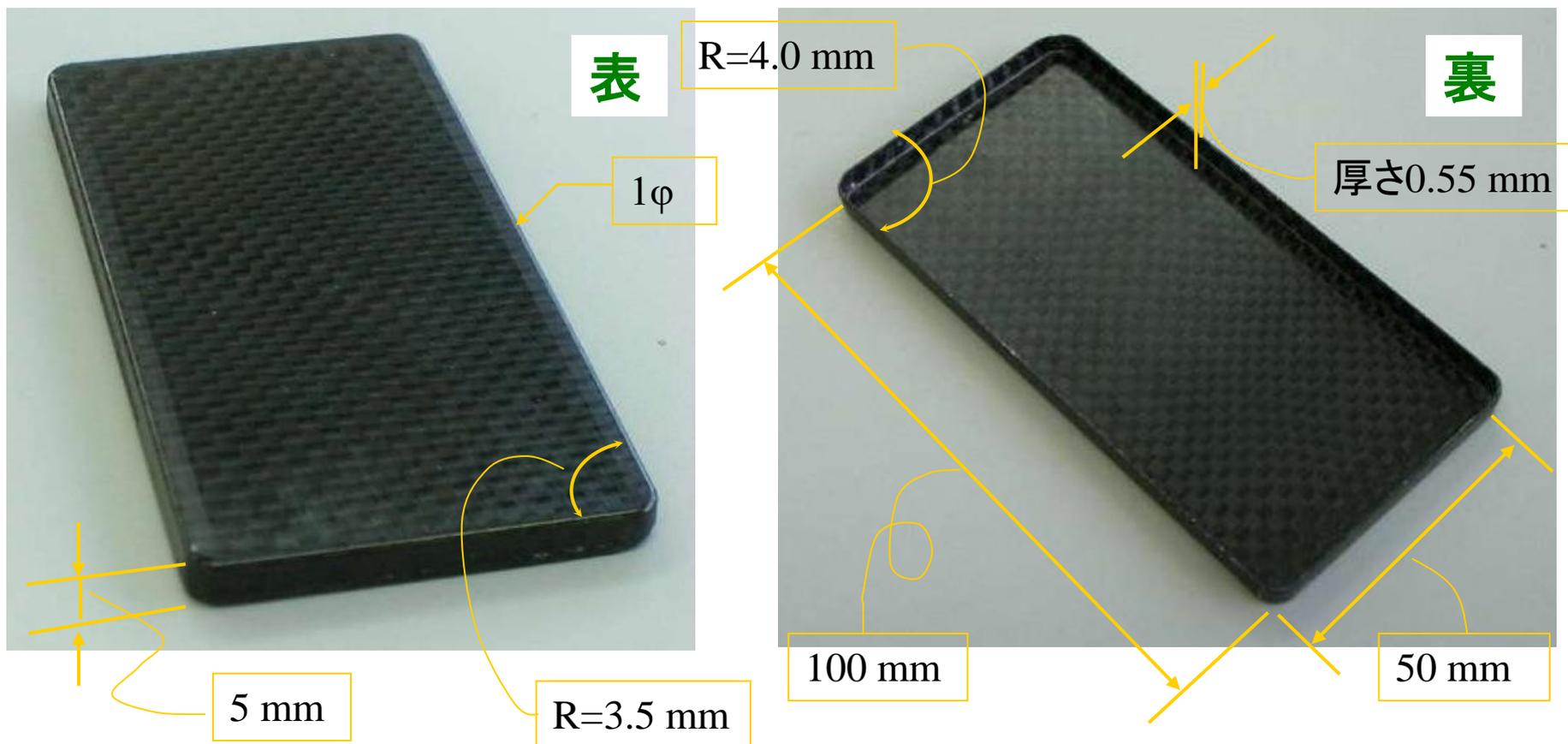
熱可塑性エポキシFRPへの応用例 ～ケース部品の試作②～



賦形温度: 150°C
プレス圧: 2 MPa
脱型温度: 100°C以下

熱可塑エポキシFRPへの応用例 ～ケース部品の試作③～

◇樹脂が熱可塑性であるため、コーナ一部も綺麗に成型



熱可塑性エポキシFRPへの応用例 ～医療・福祉用品への展開①～



下肢装具



装具用バー材

熱可塑性エポキシFRPへの応用例 ～医療・福祉用品への展開②～

二次加工が可能で、オーダーメイド商品に対応



カーボンFRP板を作製



加熱して再溶融



予備賦形



型締め



脱型→成型品



トリミングして
プロトタイプが完成

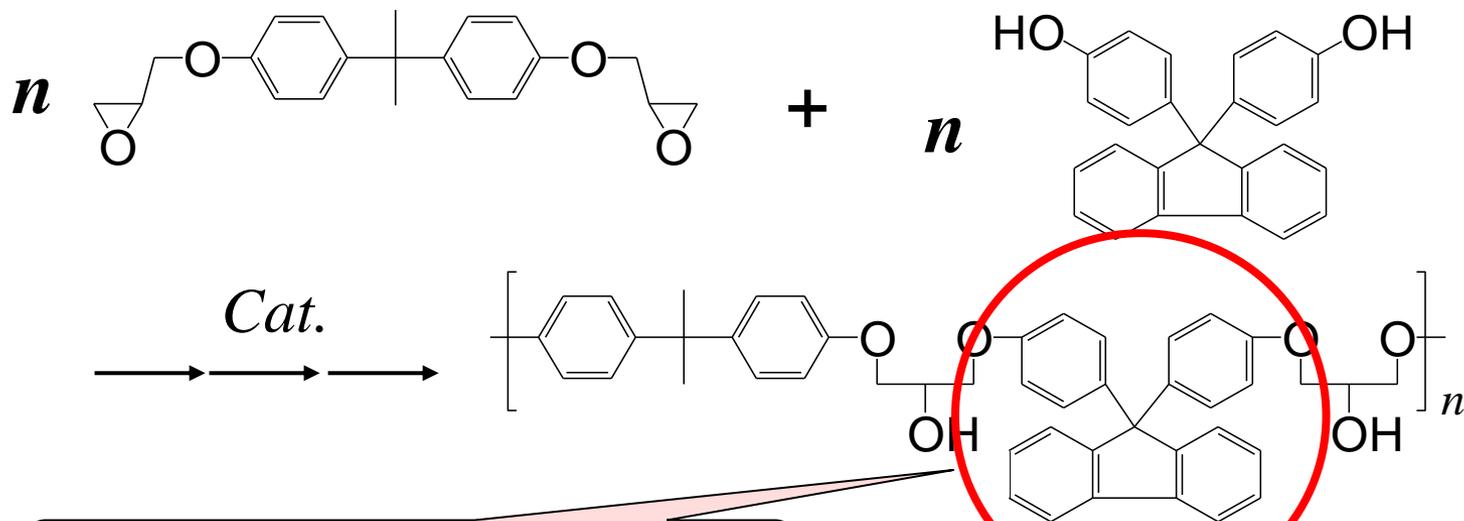
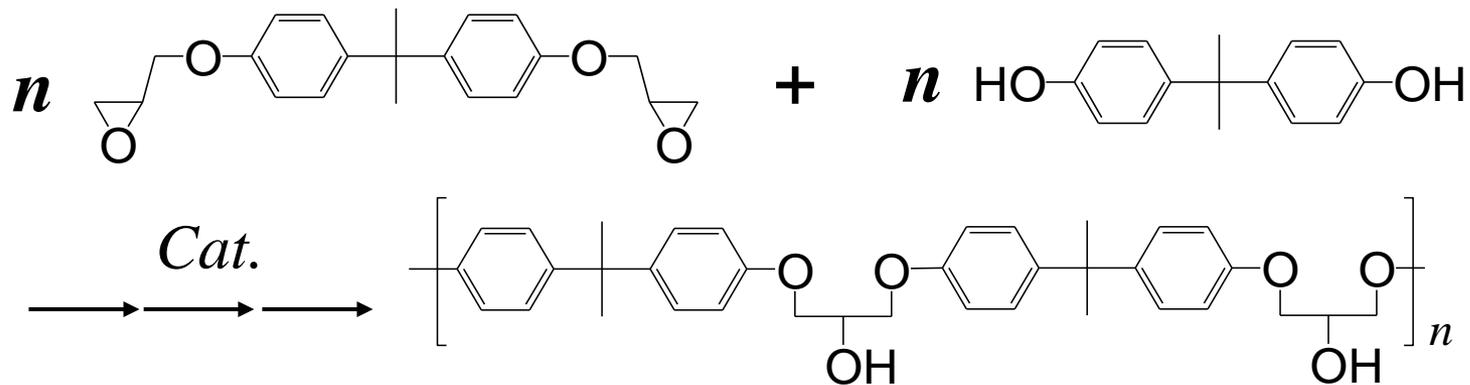
・平板を量産しておき、後で所望の形状に賦形できる

熱可塑性エポキシFRPへの応用例 ～医療・福祉用品への展開③～



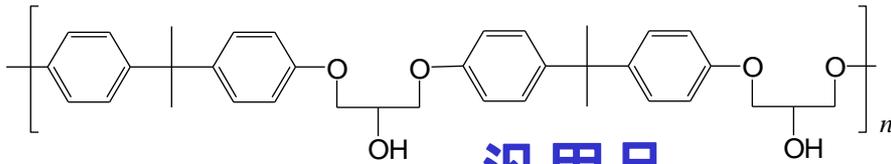
・現場で技術者が形状を微調整できる

樹脂の高耐熱化

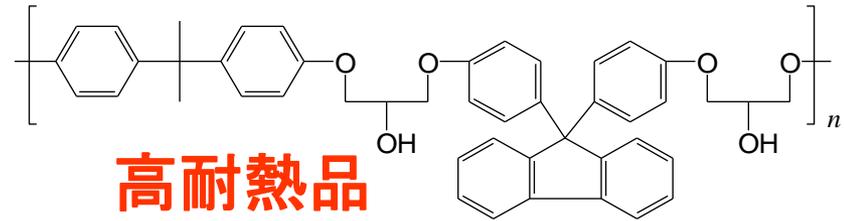


剛直な骨格を導入

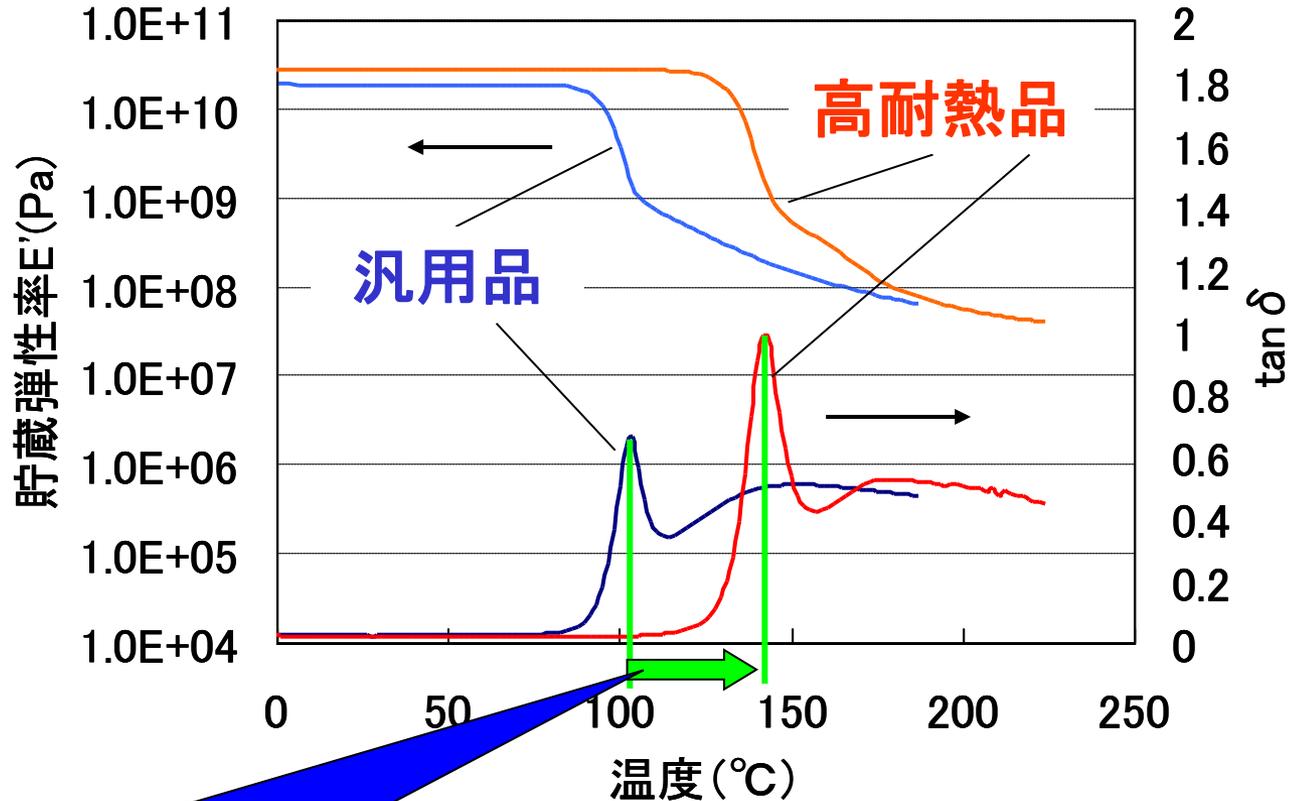
動的粘弾性 (CFRP)



汎用品



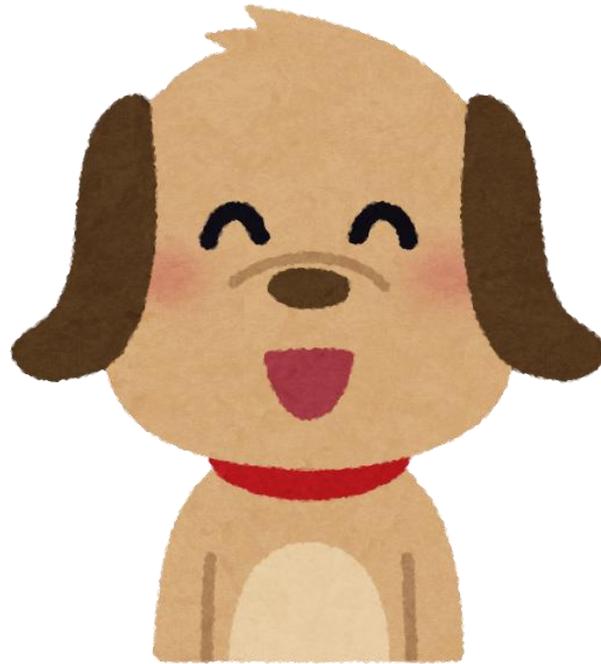
高耐熱品



動的粘弾性測定結果

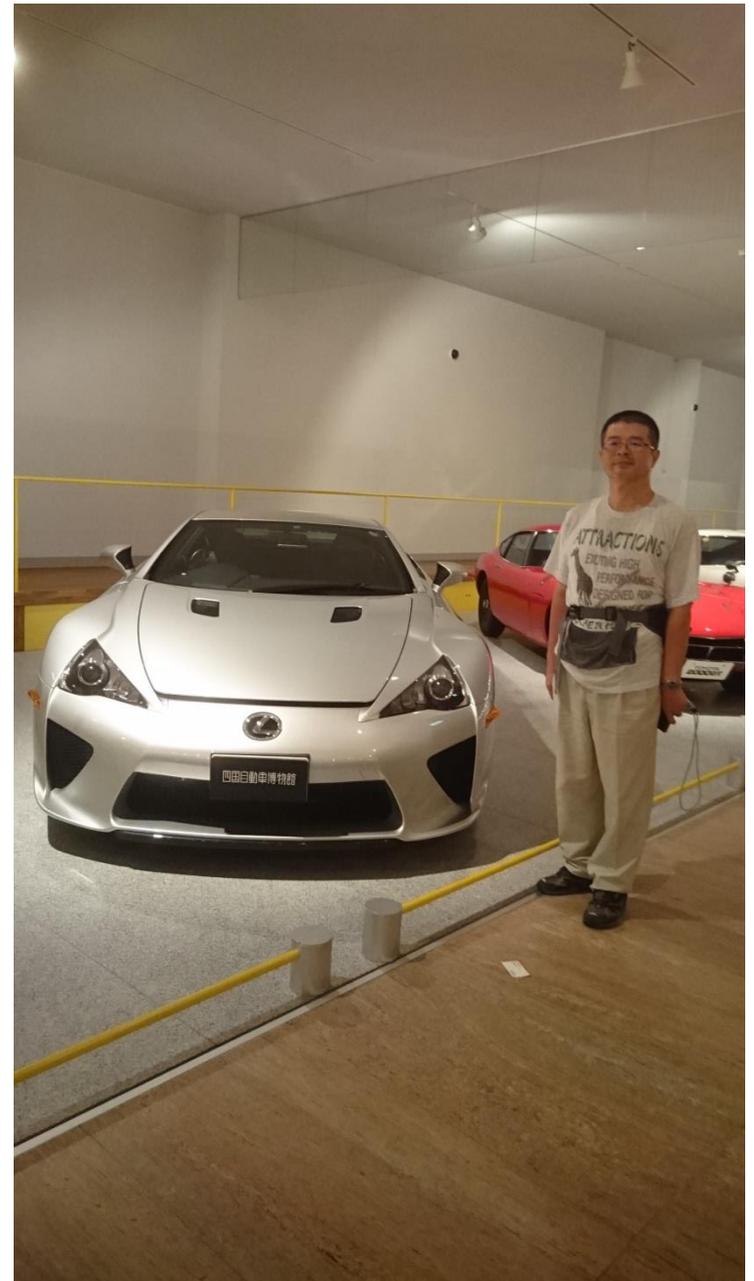
熱変形温度(耐熱温度)が上昇

熱可塑性エポキシ、
トヨタ自動車に採用される！



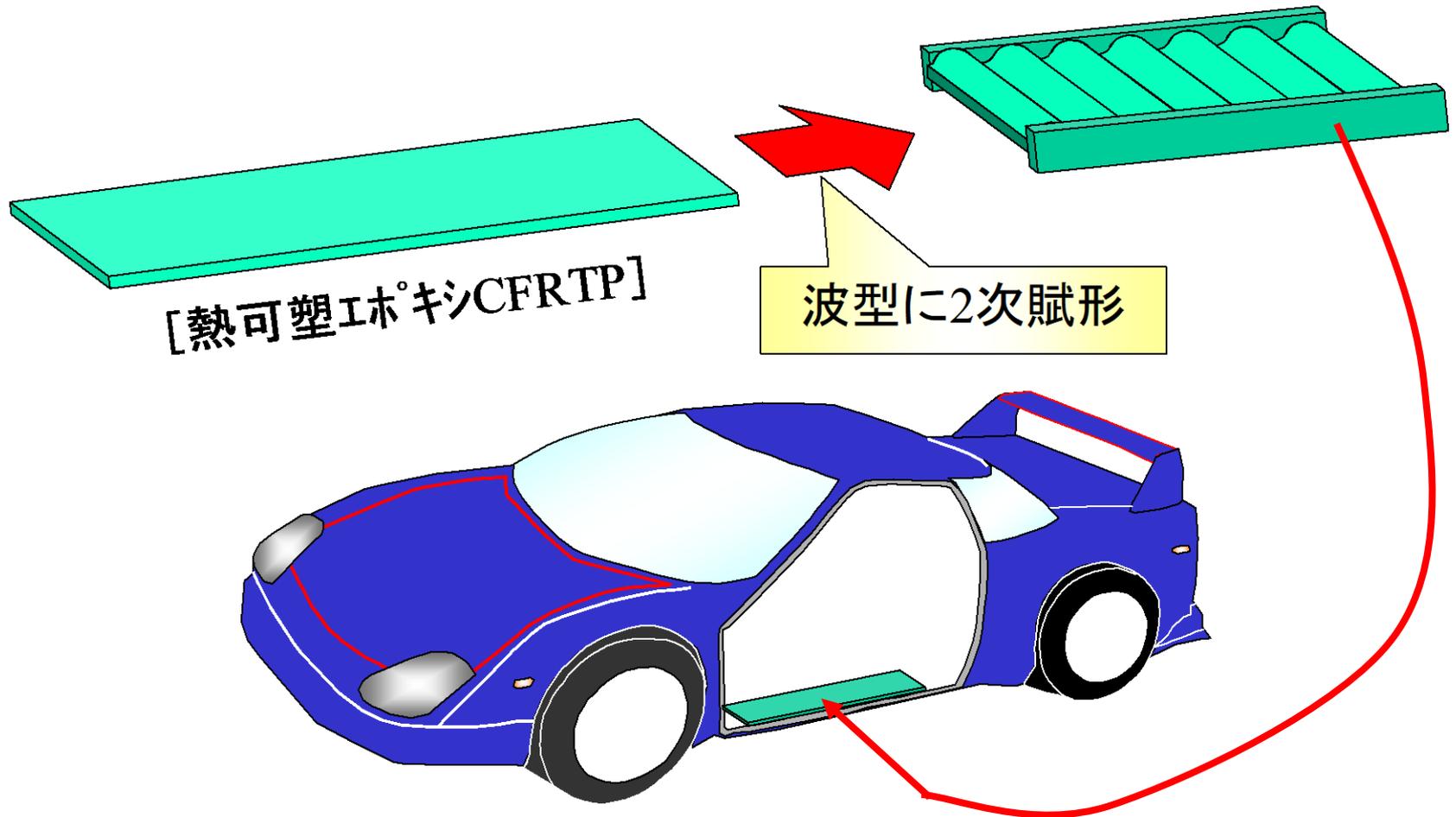


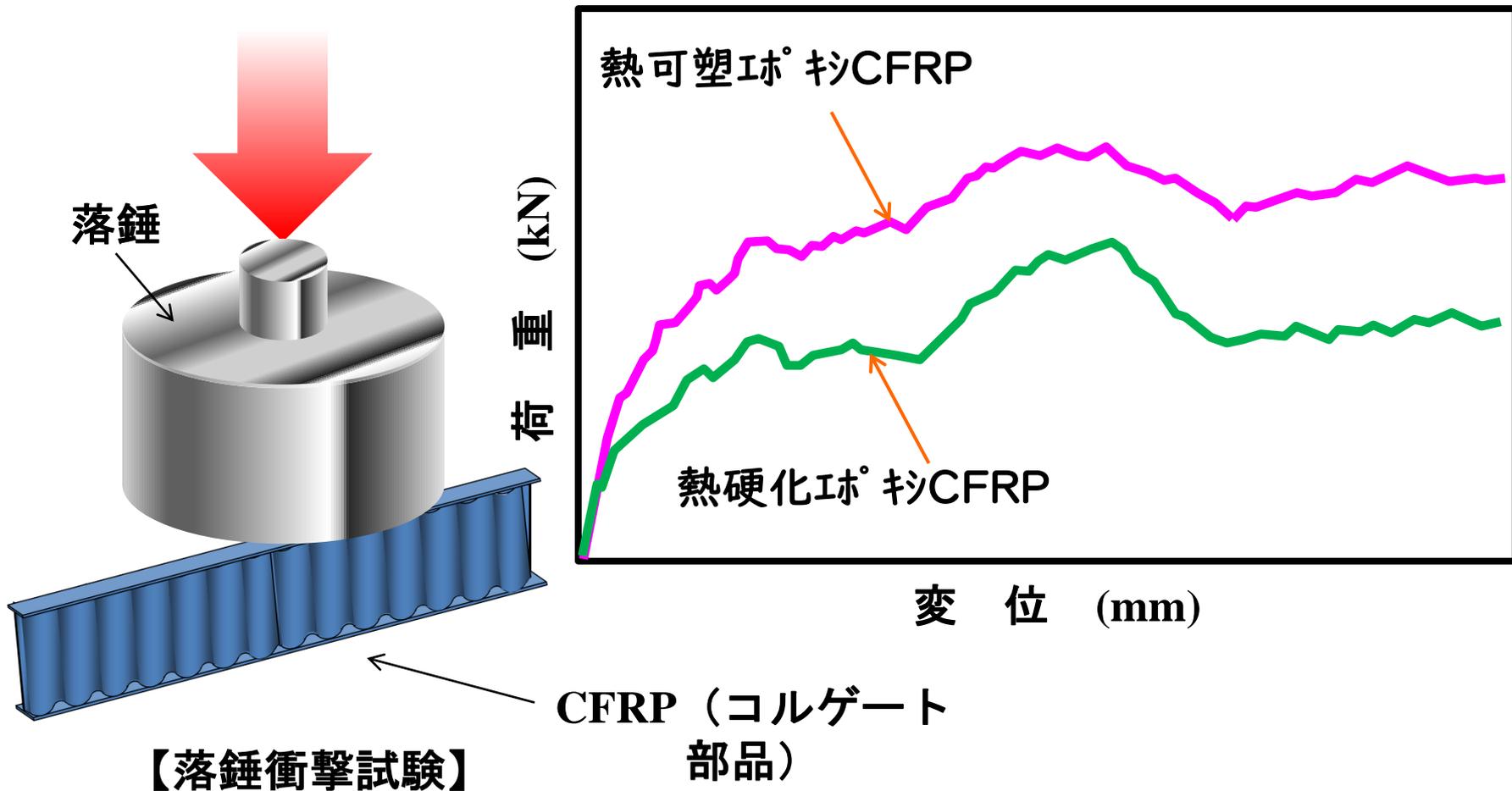
株式会社タミヤHP





自動車用安全部材として



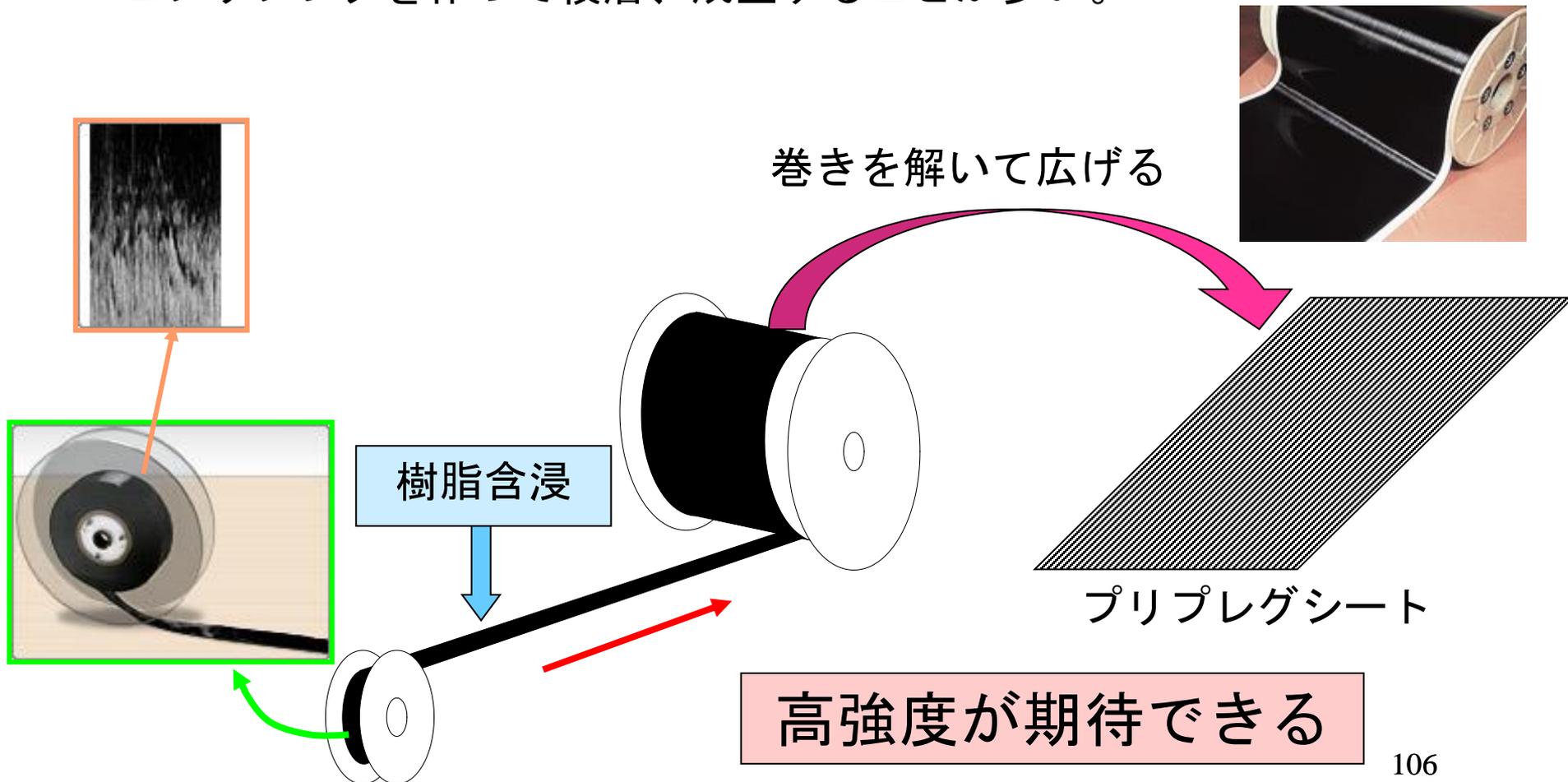


熱可塑エポキシCFRPの高い衝撃エネルギー特性

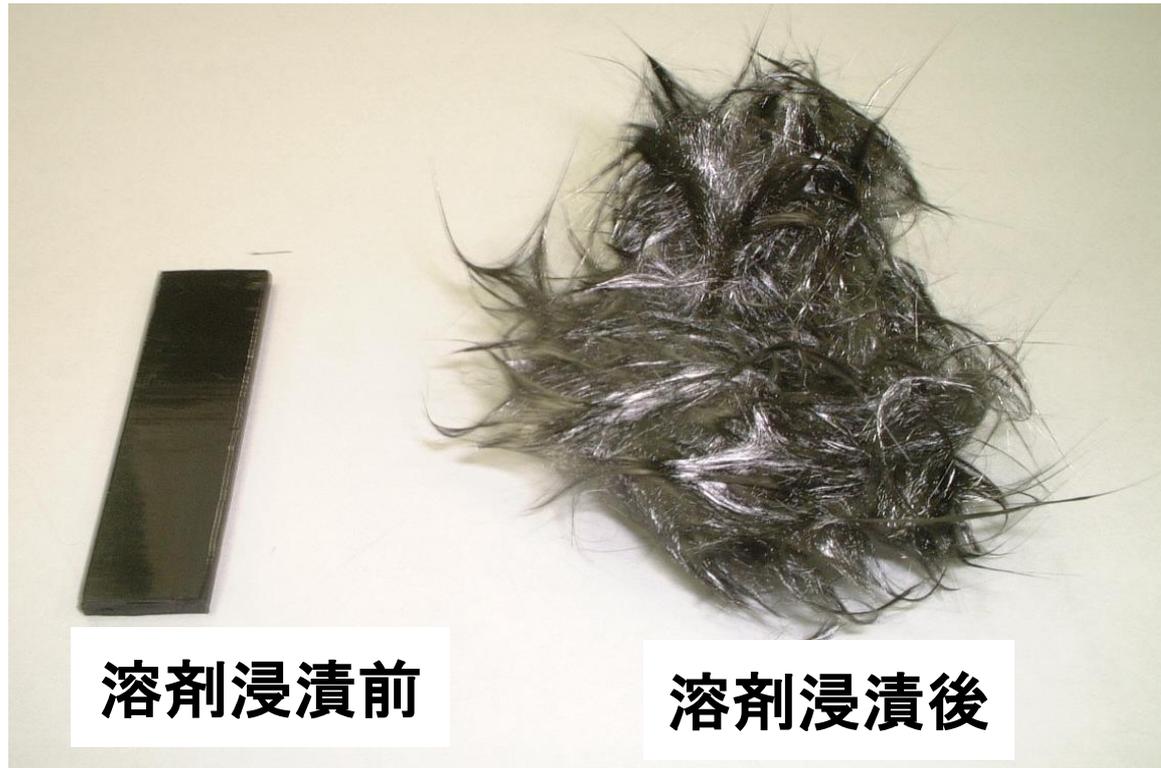
熱可塑エポキシCFRPでできたコルゲート部品は破壊する時に非常に大きなエネルギーを吸収できるため、レクサス「LFA」のサイドメンバー内に側突衝撃吸収部材として搭載され、ドライバーや搭乗者の安全保護に一役買っている。

UD方式の検討

- UDとはUni-Directionalのことで、カーボンファイバーが同一方向に並んだ材料のことを指す。
- プリプレグを作って積層、成型することが多い。

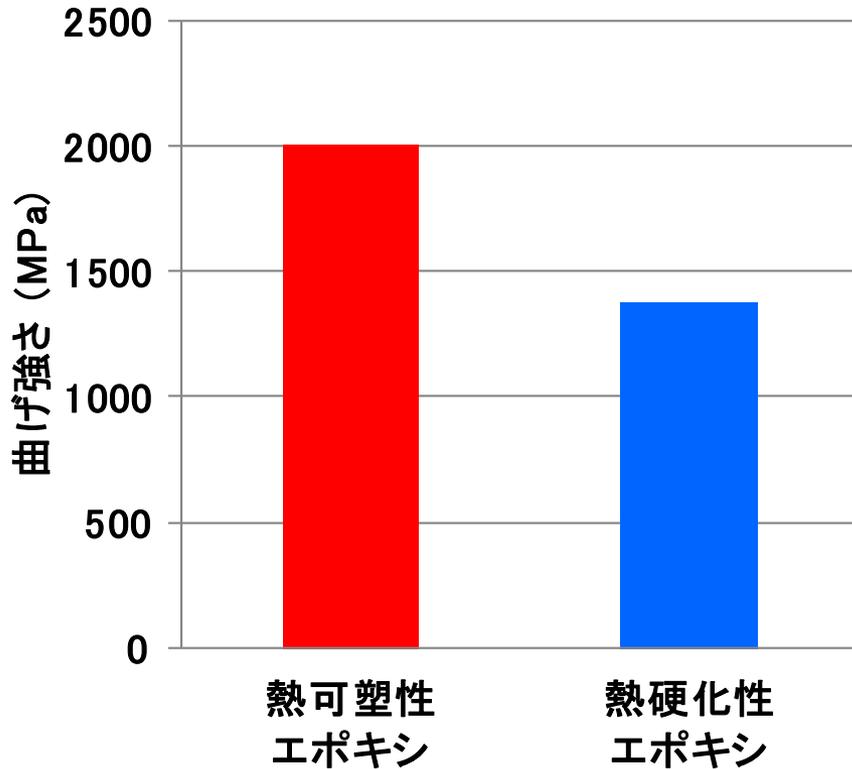


高い繊維含有率

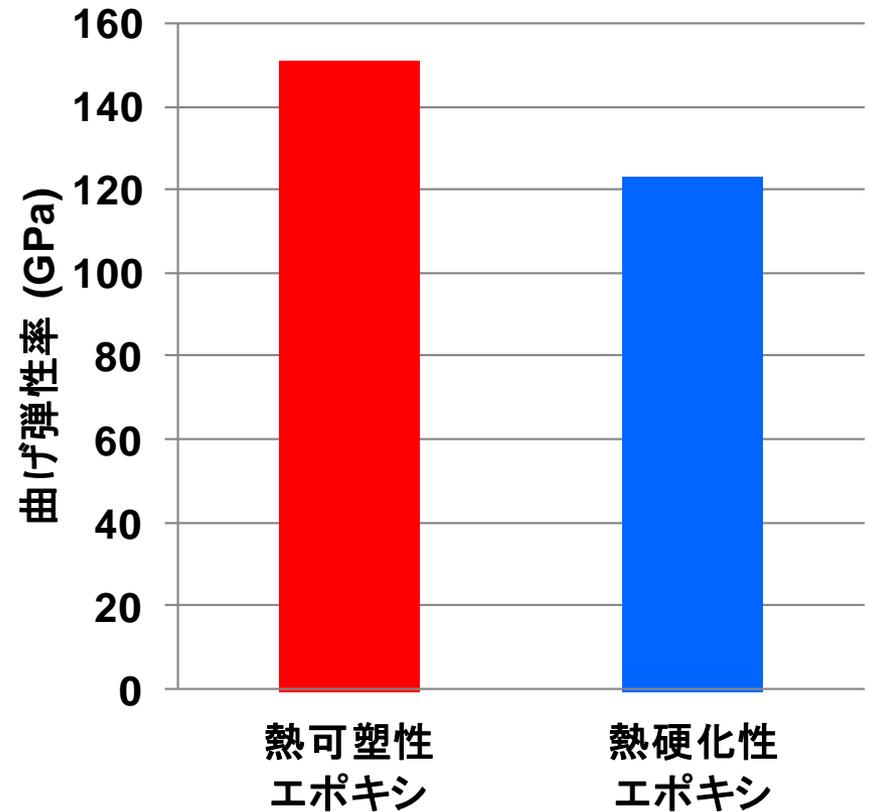


繊維含有率=75 wt.% (= 67 vol.%)

曲げ試験結果 (1)



曲げ強さ



曲げ弾性率

曲げ試験結果（2）



熱可塑性エポキシ

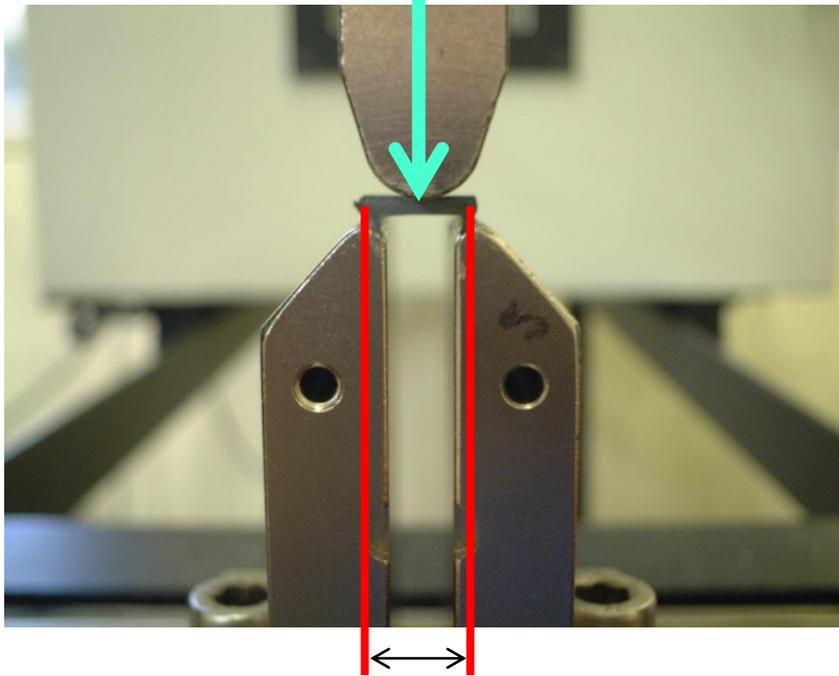


熱硬化性エポキシ

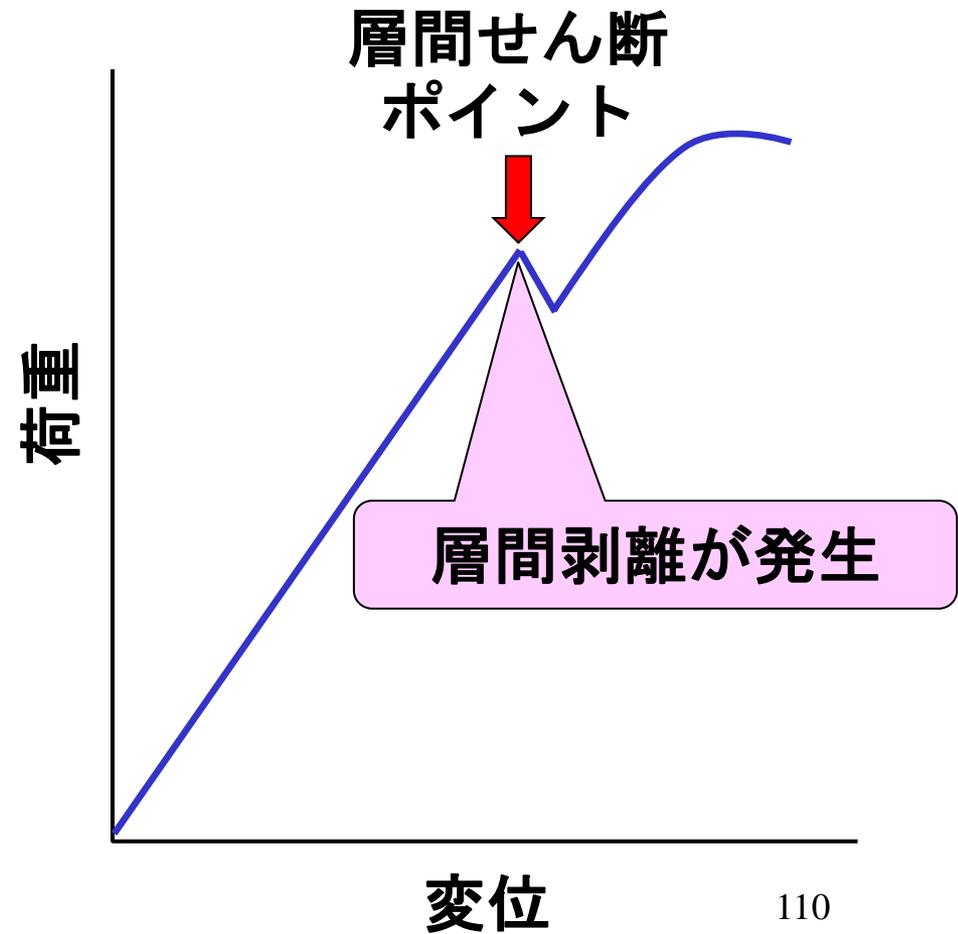
熱硬化性エポキシCFRPは層間剥離が起っていた

層間せん断試験 (ILSS)

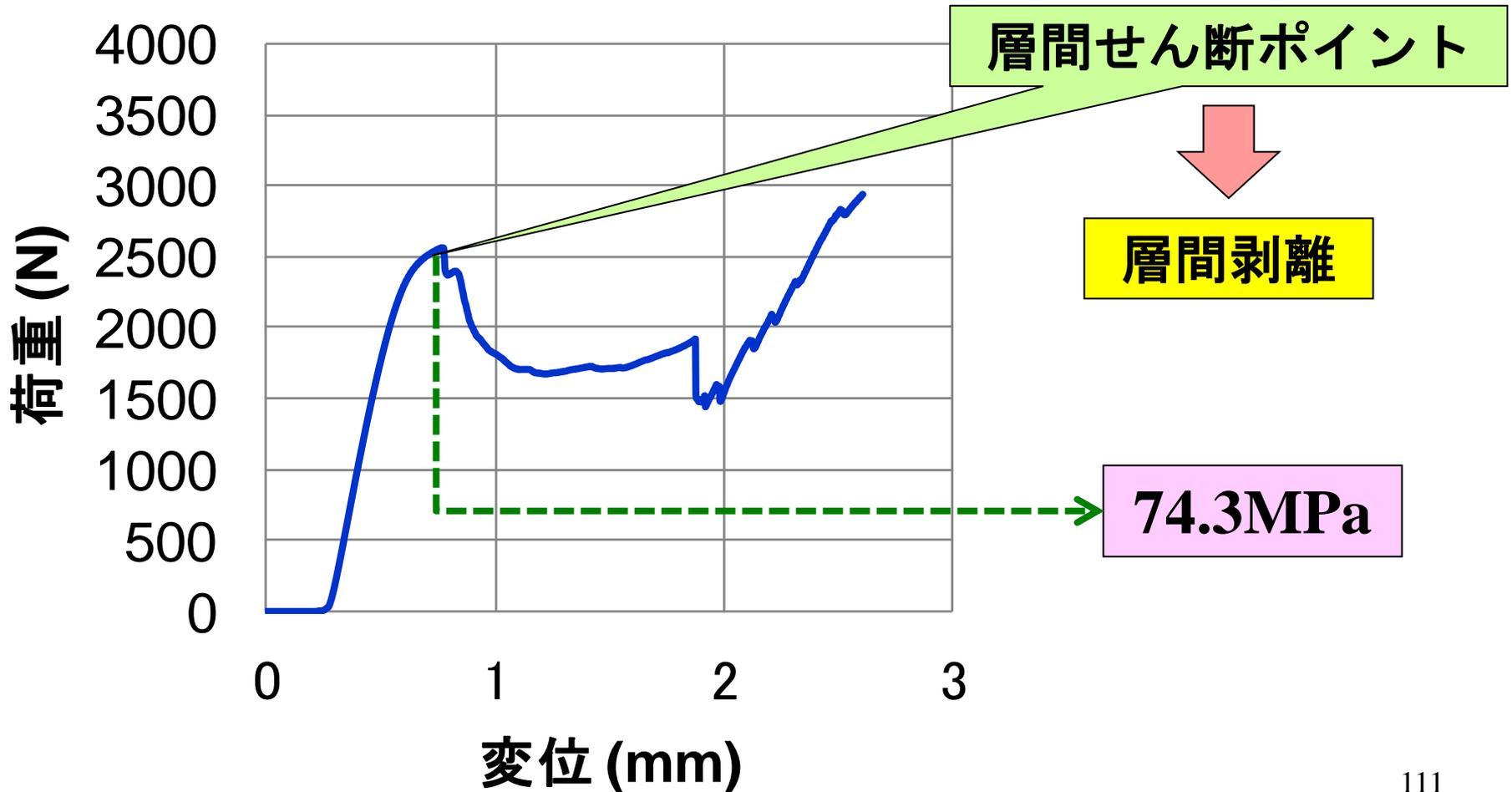
1 mm / min



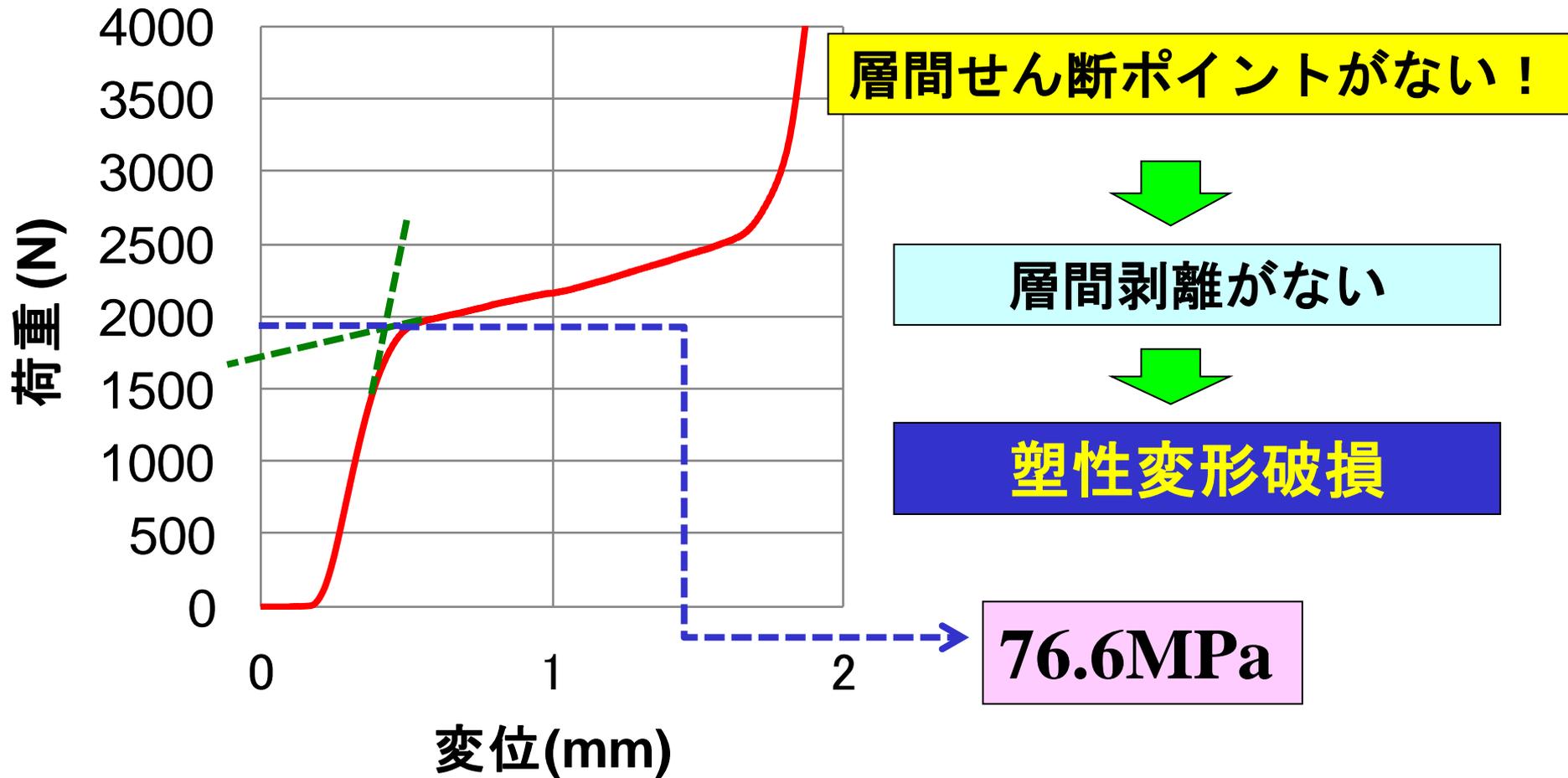
10 mm



層間せん断試験結果（熱硬化性エポキシ）



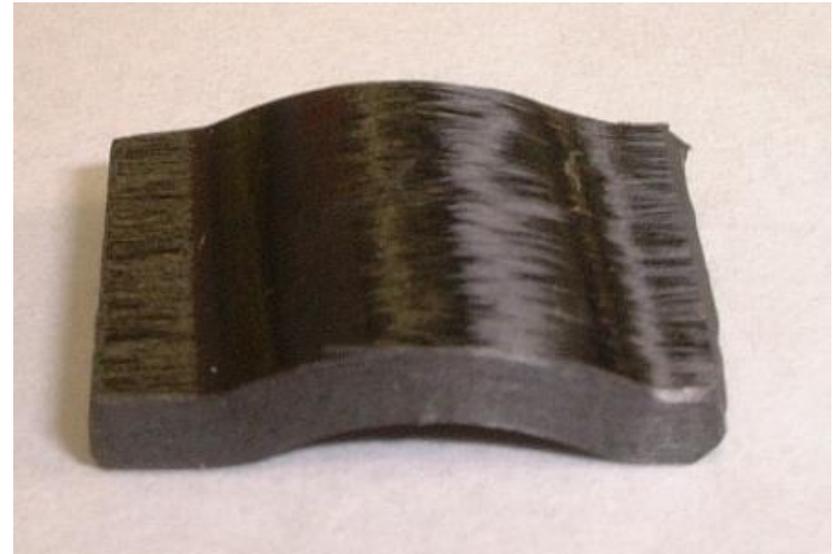
層間せん断試験結果（熱可塑性エポキシ）



層間せん断試験後の試験片

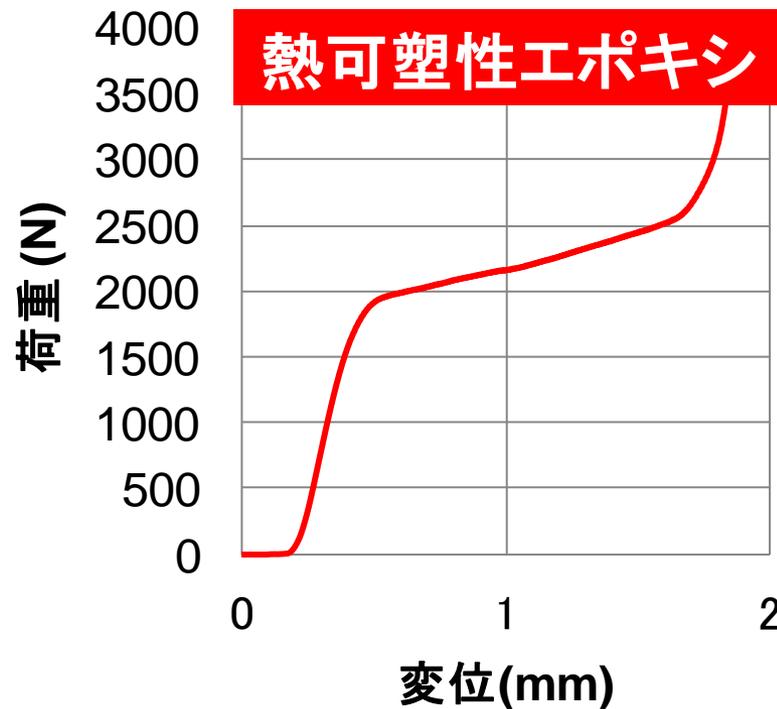
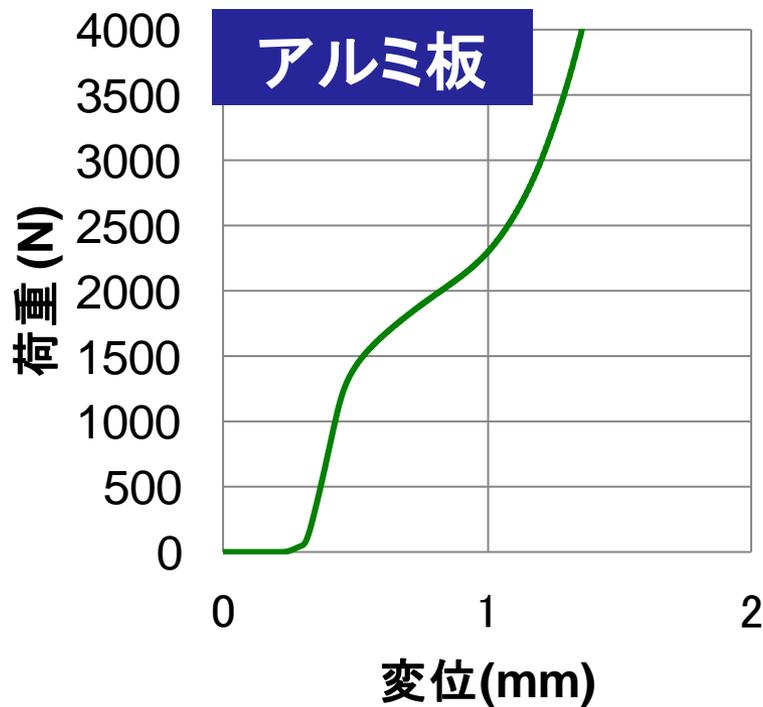


熱硬化性エポキシ



熱可塑性エポキシ

アルミニウム板との比較



↑ 類似！ ↑

高靱性な材料！

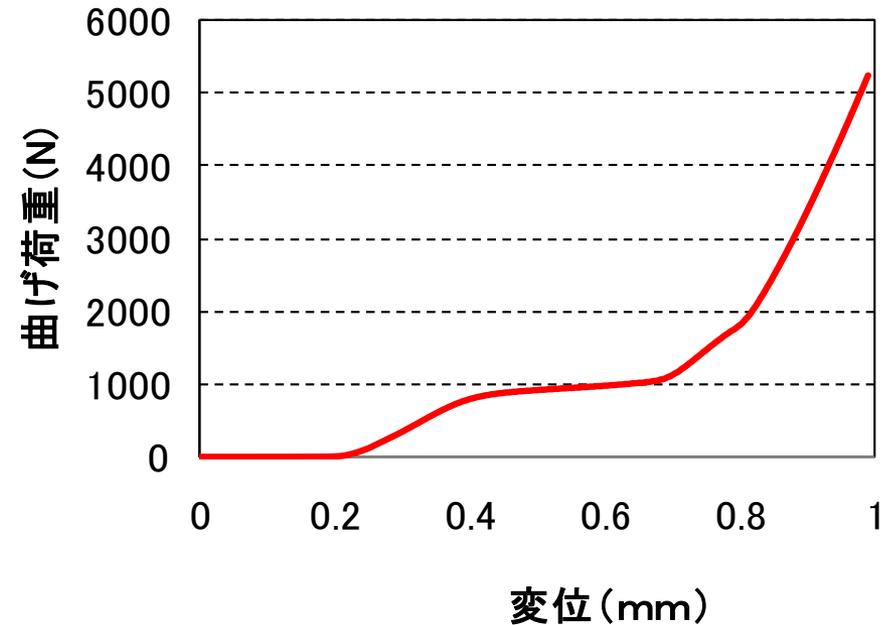
熱硬化になっても・・・

硬化促進剤を変更 → 熱可塑性エポキシの特長を維持したまま熱硬化性に!!

表1 物性試験結果(樹脂のみ)

サンプル	熱硬化性 触媒使用	熱可塑性 エポキシ
曲げ強度(Mpa)	100.52	105.64
曲げ弾性率(Mpa)	2303	2618
曲げひずみ(%)	6.44	5.86
破壊靱性強度 (K1C, $\text{Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	2.2	2.0
T _g (DSC, °C)	110	96

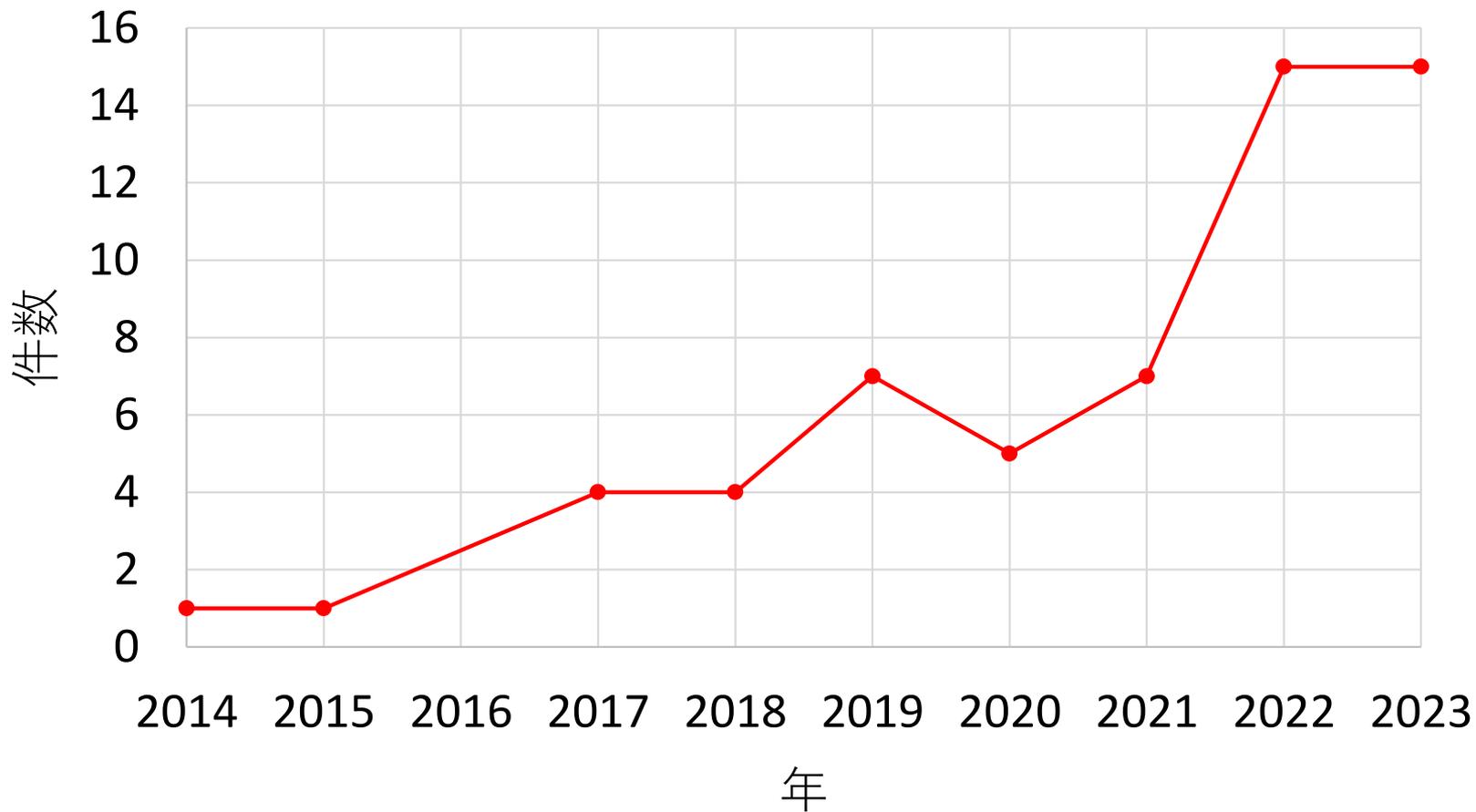
図1 層間せん断試験(UD-CFRP)



塑性変形破損

最近の話題

『熱可塑性エポキシ』をキーワードとして 検索して出て来た特許の件数



鋼とAlの熱応力を吸収、強度が2倍の構造用接着剤

(日経xTECH 2018/12/13)

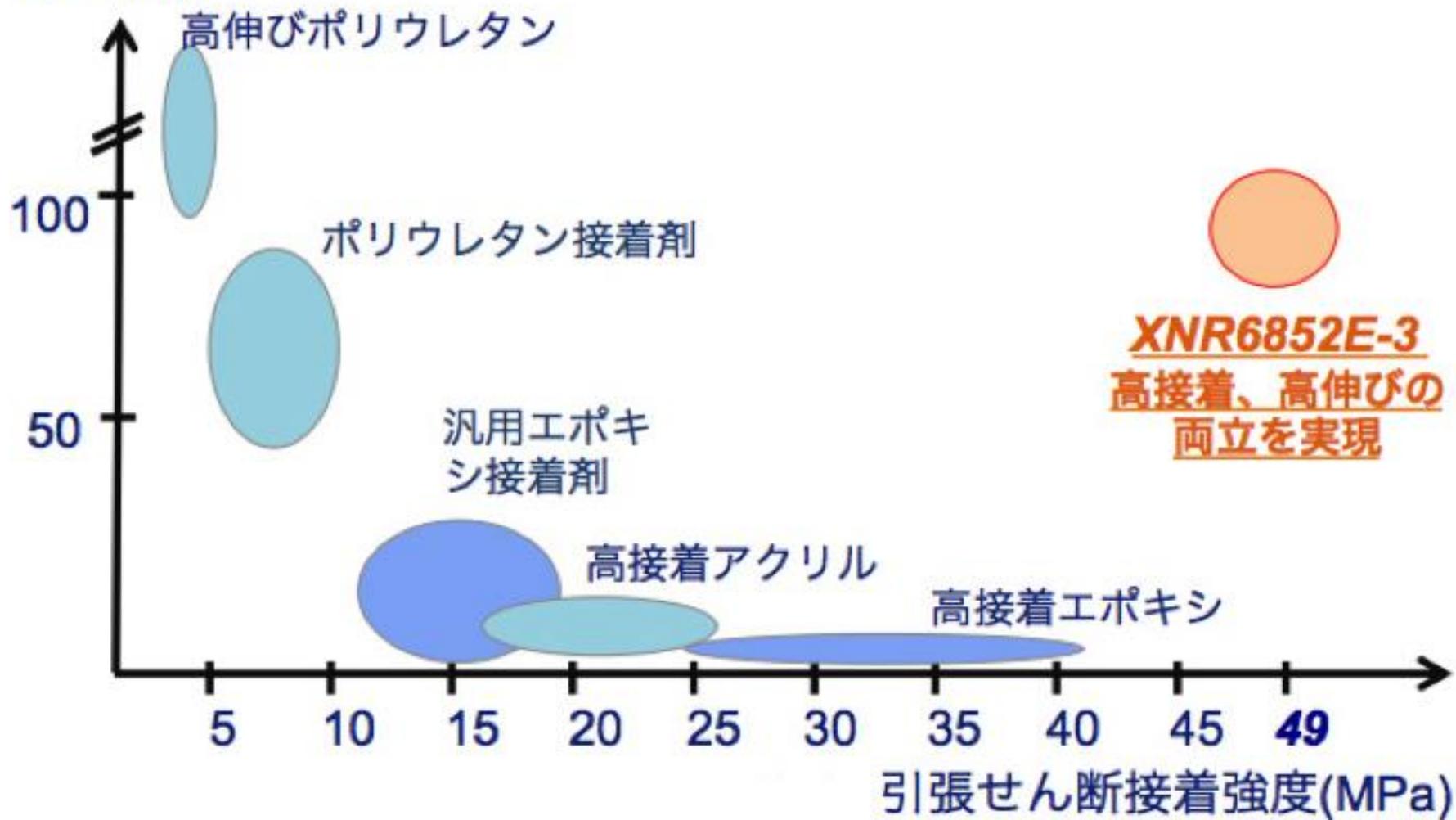
異種材料接着向け高靱性熱硬化性エポキシ接着剤

特性	単位	新しい接着剤 (高靱性熱硬化性エポキシ接着剤)	汎用接着剤
組成		一液	一液
引張強度	Mpa	55	63
ヤング率	MPa	2900	3100
伸び率	%	30以上	3
線膨張係数	ppm	73	55
ガラス転移点温度	°C	100	140
接着強度(LSS)	Mpa	49	20

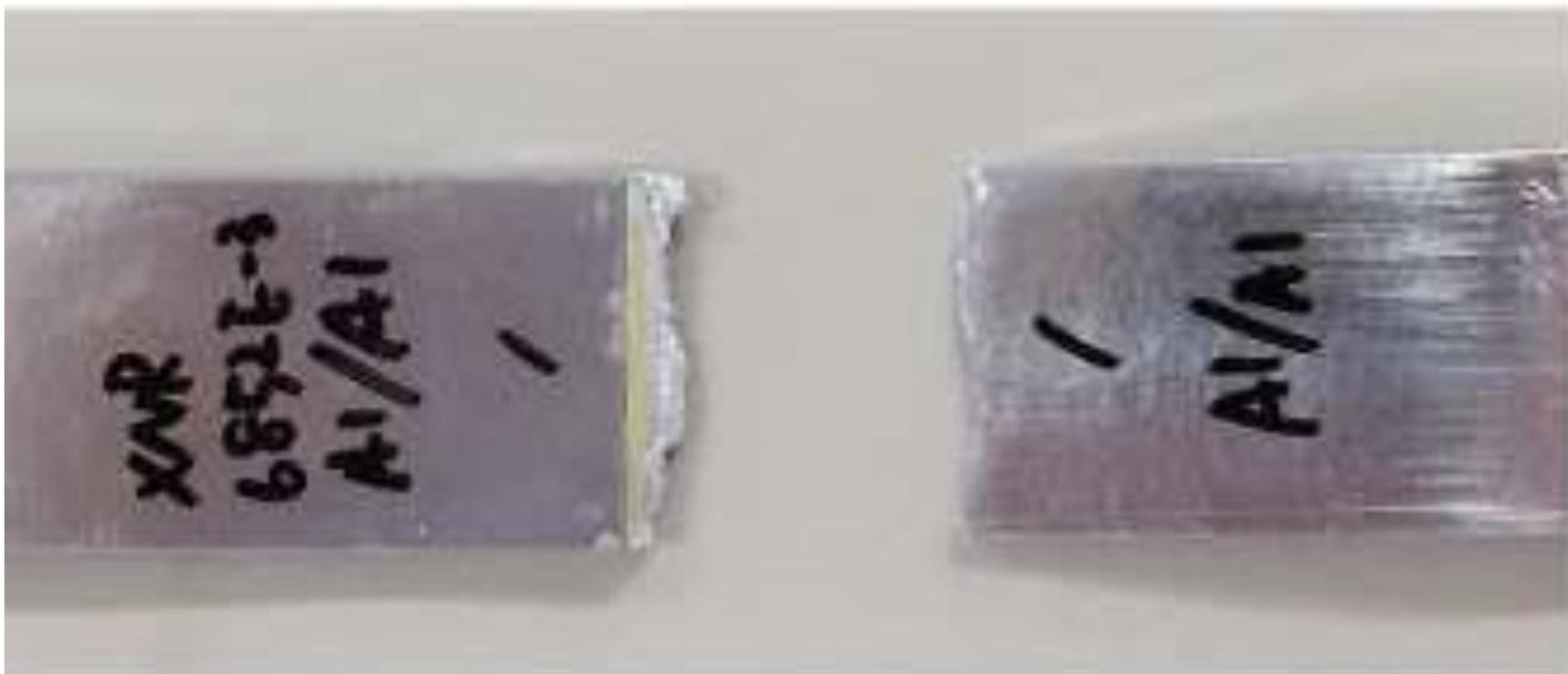
測定限界を超える値！

現在存在する接着剤の中で、最高か、それに近い強度！

伸び(%)



NEXT MOBILITY HP



日経xTECH 2018/12/13

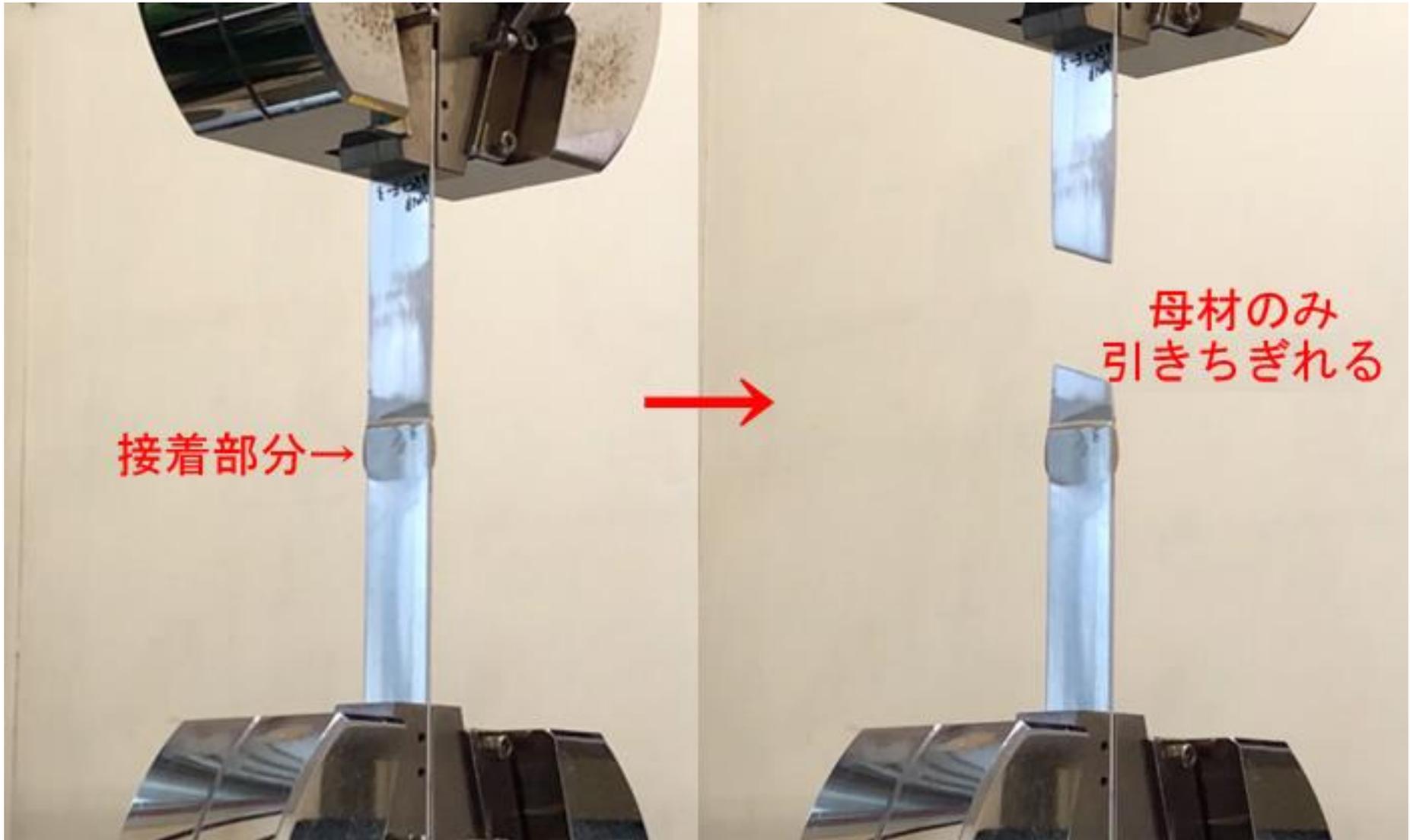
Al同士の接着継ぎ手に引張せん断試験を行った後の試験片

Al自体が破断（母材破断）



材料破壊モード

母材の強度を超える段階に到達！



NEXT MOBILITY HP



日経xTECH 2018/12/13

接着剤硬化物に引張試験を実施した後の試験片

中心部が白く変色した、いわゆるクレーズを生じており、
且つひずみの測定限界を超える塑性変形となった

熱硬化性でありながら、
ベースが熱可塑性エポキシであるため

強靱性データ (Impact Wedge Peel strength)

■ Impact Wedge Peel strength : ISO 11343

<試験条件>

試験片 : SPCC-SD

樹脂厚み : 0.1mm

*試験スピード : 2m/sec

■ 試験結果

Items	Condition	Sample	Value
Impact wedge Peel strength	25℃	汎用エポキシ接着剤	0.6 kJ/m ²
		XNR6852E-3	61 kJ/m ²

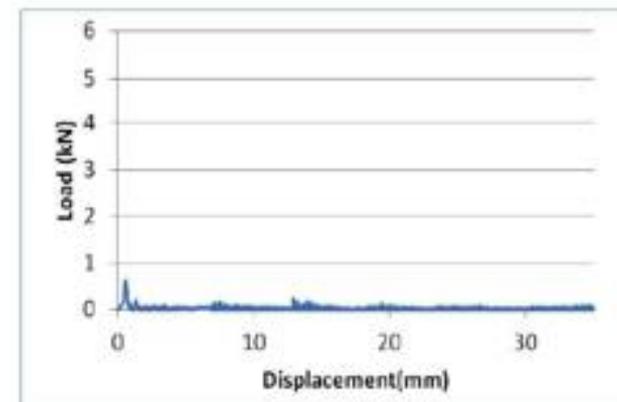
■ 環境温度条件別 結果

Items	Method	Temperature	Value
Impact wedge Peel strength	ISO 11343	-40℃	34 kJ/m ²
		25℃	61 kJ/m ²
		80℃	55 kJ/m ²

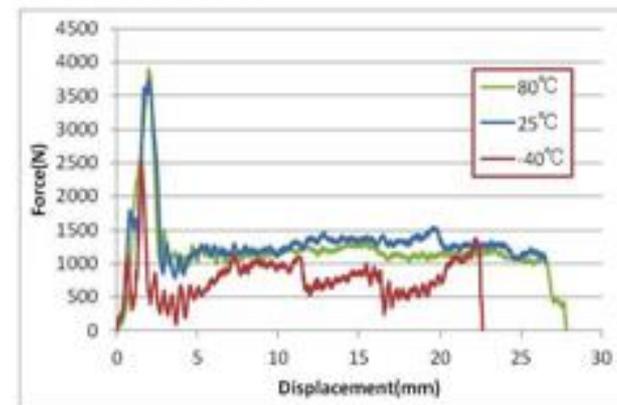
*硬化条件 : 180℃/30min

単に接着強度の高い系では高い値が出ない
※特に-40℃では0になる事が多い

■ 汎用エポキシ接着剤



■ XNR6852E-3

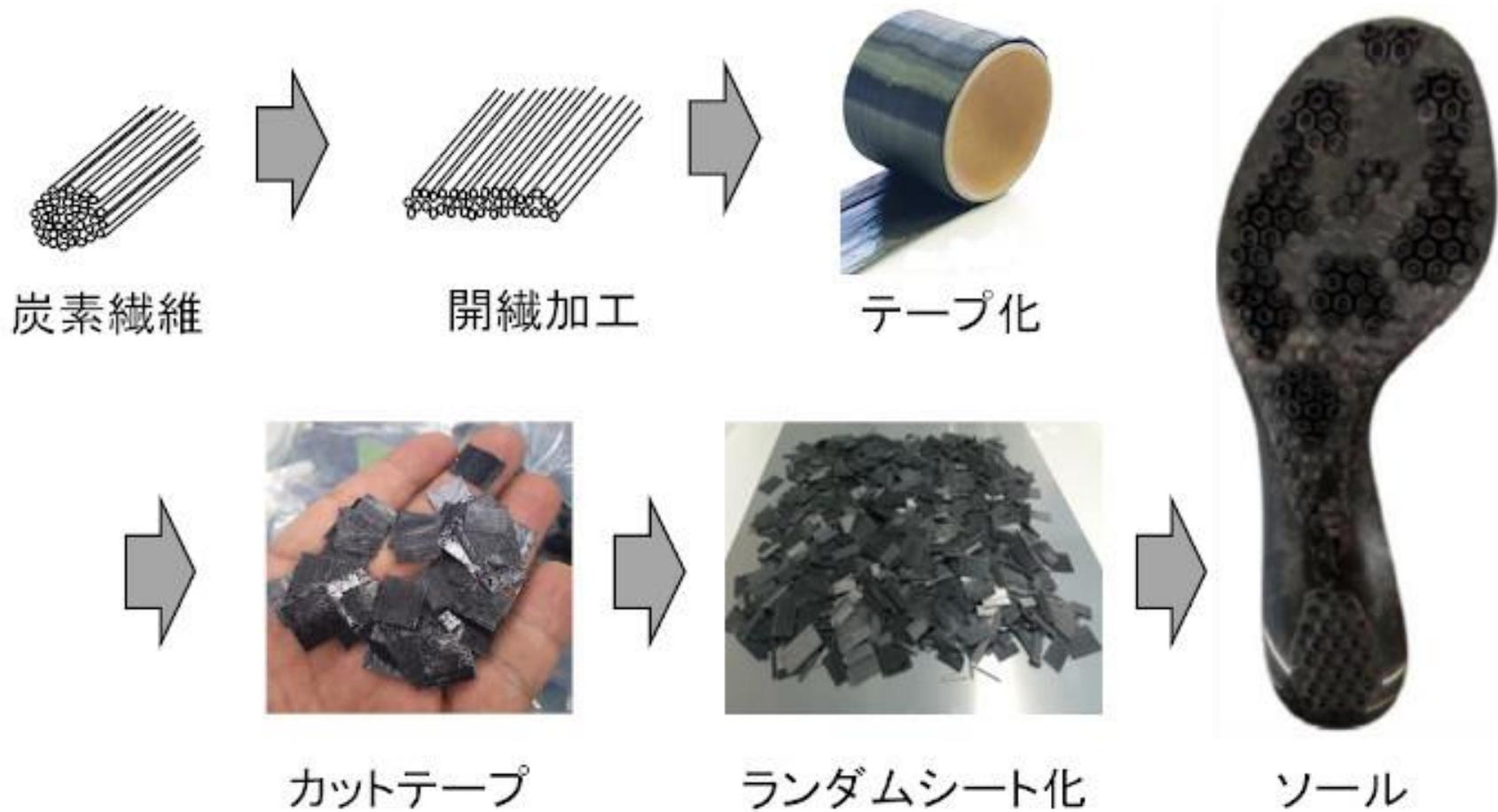


スポーツシューズへの応用



金沢工業大学HP

アシックス スパイクピンのない
陸上スプリントシューズ
「METASPRINT (メタスプリント)」



金沢工業大学HP

まとめ

熱可塑性エポキシ重合物は、

- 強度、耐衝撃性、耐破壊性に優れていた。

熱可塑性エポキシを利用したFRPは、

- 強度、耐衝撃性、耐破壊性、耐薬品性が良好であった。
- 2次賦形が可能であった。
- 樹脂部分は有機溶剤に溶解し、これまで難しかったFRPのリサイクル、リユースへの可能性が高まった。