< 綜 説 >

(受理: 平成 16 年 6 月 29 日)

熱溶融エポキシ樹脂とその応用

The Novel Reversible Epoxy Resin and FRTP Made of It

西 口 隆 公*

Takahiro NISHIGUCHI

1. はじめに

昨今では、様々な用途でリサイクルへの対応が進んでいる。環境アセスメントの観点からみると、熱硬化性のポリマーは3次元架橋することにより、高強度を発現するため、製品の分別回収を行うには、分別回収が非常にやっかいなポリマーと言える。特に接着性と耐熱性を特長とするエポキシ樹脂は、もっとも分別しづらいポリマーといえる。

高強度とリサイクルが両立できる、新たな機能をもったエポキシ樹脂ができれば、エポキシ樹脂もその特長を生かしながら、リサイクルを前提とした新しい製品の用途への適用が期待できる。本報では、リサイクルのために我々が考えたエポキシ樹脂の熱溶融機能の出現手法と、FRP成型品に応用した場合を例にとり、熱溶融エポキシの特長を紹介する。

2. エポキシ樹脂の熱溶融化

従来の熱硬化性樹脂は、初期状態において低分子（モノマーないしはオリゴマー）から成る組成物であるため低粘度であり、無溶剤で塗布性に優れている。それが加熱等の硬化条件に曝された時、各分子間に化学結合のランダムな形成が起こり、ゲル化を経て最終的には密な架橋構造（ネットワーク）を形成して完全な硬化物となる。この硬化物は、主鎖の分子運動が凍結されているガラス状態から、主鎖の周りにミクロブラウン運動しているゴム状態に移転する、いわゆるガラス転移温度を有しているものの、それ以上温度を上げて決して溶融状態になることはなく、また溶剤に溶解することもない、不溶不

融の三次元架橋体であるのが特徴である。

それに対して、新規に開発した熱溶融エポキシ樹脂は、初期状態においては低分子から成る低粘度組成物であり、この状態では従来の熱硬化性樹脂と同様の特性を備えている。ところが、加熱硬化の条件に曝されると、各分子の官能基が1対1の付加反応をし、その結果として直鎖状ポリマーに生長するが決して架橋構造をとることがない。硬化反応が終了した熱溶融エポキシ樹脂は、熱可塑性樹脂と同様の挙動を示し、その熱的寸法安定性は架橋密度ではなく、専ら主鎖の化学構造的な剛直性に依存している。このような構造に起因して、硬化後も再度加熱することにより、再溶融させることが可能である。

2.1 エポキシ樹脂の熱溶融化機構

上述のエポキシ樹脂の熱溶融化機構を、エポキシ樹脂とフェノール系の硬化剤との反応について示す。2官能性のエポキシとフェノールの反応は式1で示したような機構で直鎖状に反応が進むことが熱溶融性を発現する為の必須条件である。そこで、我々は表1に示した各種触媒を用いた反応について検討を進めた。反応触媒を用いたエポキシとフェノールの反応は式2に示すような(a)、

西 口 隆 公

略歴: 1972年京都大学工学部合成化学科卒業

同年より、スイスのチバガイギー(株)と長瀬産業(株)の合併の長瀬チバ(株)にてエポキシ樹脂の製品開発に従事、主に半導体デバイスの実装用液状樹脂の研究・応用開発を行う。2000年よりナガセケムテックス(株)にてエポキシ樹脂の解体接着技術の研究開発に従事、現在電子・構造材料事業部部長補佐。

趣味: ゴルフ, 読書

*ナガセケムテックス株式会社 電子・構造材料事業部
兵庫県竜野市竜野町中井 236 〒679-4124
Nagase Chemtex Corporation
236, Tatsunocho-nakai, Tatsuno, Hyogo, Japan 679-4124

(b), (c) の3種類の反応が考えられる。(a) 反応はエポキシの自己重合反応であり, (b) 反応は (c) 反応で生じる2級アルコール性 OH 基又はエポキシの自己重合反応で生じる2級アルコール性 OH 基との反応である。

又, (c) 反応はフェノール樹脂の OH 基との反応である。

表1には5℃から210℃まで昇温される間に2官能ビスフェノール A 型エポキシ骨格中に含まれる2級 OH 基と反応触媒のみとの反応熱を示した。これから分かる

式1 エポキシ樹脂の熱溶融化反応機構

表1 各種触媒によるエポキシ樹脂の反応熱

Catalyst	略称	$a\Delta H_1 + b\Delta H_2$ (J/mg)
2-Phenyl imidazole	2PZ	57.2
Triphenyl phosphine	TPP	3.3
Tri-o-tolyl phosphine	TOTP	0.0
Tri-p-tolyl phosphine	TPTP	5.7
Dicyclohexylphenyl phosphine	DCPP	4.2***
Triphenyl phosphine triphenyl boron	TPPS	1.5
Tetraphenyl phosphonium	TPPK	26.2
tetraphenyl borate		
Tetraphenyl phosphonium bromide	TPPPB	0.0***
Tetramethyl ammonium chloride	TMAC	0.0***
N-benzyl DBU** tetraphenylborate	DBUK	0.0***
3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea	DCMU	6.7

* 触媒添加量: 1phr

** DBU: 1,8-Diazabicyclo(5,4,0)undecene-7

*** 更なる昇温で発熱発現

ように反応触媒の中で、2-フェニルイミダゾール (2PZ) 及びテトラフェニルフォスホニウム-テトラフェニルボレート (TPP-K) は非常に大きい発熱を示している、これは、これら反応触媒が (a) 反応によるエポキシ基との反応性が高いことを示している。一方、反応触媒の内トリオルソトリルフォスフィン (TOTP), テトラフェニルフォスホニウム-プロマイド (TPP-PB), テトラメチルアンモニウムクロライド (TMAC) 及び N-ベンジル DBU テトラフェニルボレート (DBU-K) ではこの発熱が見られていない。しかしながら、TOTP を除いた反応触媒では 200℃以上の温度条件で発熱が認められる。そこで、以降の反応解析に用いる反応触媒としては、エポキシ樹脂の自己重合を起こし難い TOTP を用いて検討を進める。

ビスフェノール A 型エポキシ/ビスフェノール F/TOTP 系の 150℃硬化の条件にて様々な評価を行なった結果を以下に示す。

式2 エポキシ樹脂の反応機構

図1 熱溶融エポキシ樹脂のDSC発熱チャート

重合化 At 150°C (h)	Mw	Mn	Mw/ Mn*
1	22506	10568	2.1
3	48716	15506	3.1
5	71812	17961	4.0
7	86755	19003	4.6
10	96663	19601	4.9

* means polydispersity

高圧力が必要となる。このため、熱可塑性樹脂をマトリックスとする FRTP は、2 次加工性やリサイクル、リユース性に優れるといった特徴をもってはいるものの、成形時に非常に高いエネルギーが必要となり、大型の成形品を経済的に成形するには、材料・装置等のシステムの確立が必要であり、用途としても現状では極めて限られた用途へ実用化されているのみである。

そこで、架橋構造をほとんど含まない直鎖状ポリマーのエポキシ樹脂とガラス繊維を強化材に用いた FRP を試作してその基本特性を調べ、従来の FRTP の特長である 2 次加工やリユースが可能でありながら、その一方

図2 熱溶融エポキシ樹脂のGPC変化

図1のDSCグラフから、150°Cの硬化温度では、1時間で反応がほとんど終了しており、 T_g も80°C近辺で安定しており、1時間以上加熱しても T_g の変化はほとんど認められない。しかしながら、図2のGPCでは重合の数平均分子量が10,000から20,000まで硬化時間に依って増加の傾向を示している。これらの結果は、本系の反応機構が、ビニル基の重合の様な連鎖反応ではなく、逐次反応により進行していることによると考えられる。

エポキシ樹脂と硬化剤の組み合わせを最適化することにより、エポキシ樹脂の熱溶融化が可能であることが以上の結果より推測される。

3. 熱溶融 FRP の作製

現在、実用化されている長繊維で強化した熱可塑性樹脂をマトリックスとする FRTP は、カーボン繊維とポリエーテルエーテルケトン (PEEK) との ACM などその種類は極めて少ない。その原因としては、複合材料として熱可塑コンポジットは力学的な特性が得られ難いことが上げられる。これはガラス繊維やカーボン繊維への熱可塑性樹脂の接着・密着性が悪いことが原因と考えられる。又、熱可塑性樹脂を強化繊維へ含浸させる工程では、熱可塑樹脂を溶融するための高温が必要であり、又、高溶融粘度の熱可塑樹脂を強化繊維へ含浸させるための

では、熱硬化性樹脂をマトリックスとする FRP と同等の成形性を有する FRP の開発を試みた。

3.1 FRP の試作

ドライの状態のガラスクロス (WEA1901: 日東紡績 (株)) に、溶剤 (メチルセロソルブ) を重量部数で 20% 混入した熱溶融エポキシ樹脂 (IF-31, ナガセケムテックス (株)) を含浸させ、150°C で 8min の乾燥条件で溶剤を除去してプリプレグ基材に加工した。このプリプレグ材を 16 枚重ねて、150°C に加熱した平板形状の金型を用いて 30 分、1 時間、3 時間の 3 種類の硬化時間でそれぞれ成型圧力 1.0MPa でプレス成型を行った (以下、熱溶融 FRP と呼ぶ)。また、この他に比較材料として、熱硬化性エポキシ樹脂 (ビスフェノールエポキシ/酸無水物) をハンドレイアップ法 (HLU 法) にて、ドライの状態のガラスクロスに 16 枚積層し、150°C にて 3 時間、成型圧力 1.0MPa でプレス成型を行った (以下、熱硬化 FRP と呼ぶ)。FRP 積層板の仕上がり寸法は、どちらの板も同じ寸法になるように調整し、幅 $b=300\text{mm}$ 、長さ $l=300\text{mm}$ 、厚さ $t=3\text{mm}$ とした。また、成形品の繊維体積含有率 V_f は 45% である。

3.2 熱溶融 FRP の諸特性

図3及び図4は150°C硬化での機械的強度の変化を示す。図3の曲げ強度、図4の引張せん断強度はそれぞれ、

図3 硬化時間と曲げ特性の関係

図4 硬化時間と接着強度の関係

硬化時間の延長による強度アップが認められる。GPCでの分子量増加及び機械的強度アップの結果より、強度発現のためには、今回の熱溶融エポキシは逐次反応であるため、一定以上の分子量を得るための時間が必要であり、又、図1及び図3のデータからは、弾性率や T_g は、樹脂骨格の剛直度に関係し、分子量の増加による変動はほとんどないと考えられる。更に、今回の重合物は、3次元架橋構造を有さないにもかかわらず、高い接着力を示すことより、ある程度の芳香環と水酸基を有することが接着性への効果があることが確認された。

150°C/60minの成形条件で試作した熱溶融FRPの動的粘弾性試験の結果を図5に示す。図5から明らかにように、貯蔵弾性率 E' については、熱溶融FRPは T_g 以上の温度域で、熱硬化FRPと比較すると貯蔵弾性率の大きな低下を示す。一方、損失の温度分散結果からは、熱硬化FRPは、 T_g 点に差し掛かると $\tan \delta$ が急激に増大し、転移を終了すると元の低い値に復帰することが確認できる。これに対し、熱溶融FRPの場合、 T_g 点に差し掛かると $\tan \delta$ が急激に増大するが、それ以上高温になっても元の $\tan \delta$ 値に復帰することなく高い値を維持している。これは、熱溶融FRPがマトリックスの T_g 以上で粘性の性質が大きくなり、溶融（再液状化）していることを示唆している。

図5 各種FRPの粘弾性特性

又、試作した熱溶融FRPの2次加工性を確認するため、高さ $h=3\text{mm}$ 、幅 $b=50\text{mm}$ 、長さ $L=250\text{mm}$ の試験片を160°Cに加熱し、山高さ $H=48\text{mm}$ 、ピッチ $P=146\text{mm}$ のFRP製の波板で挟み込んで曲げ加工を行った。この際、波板には鉛直方向に50Nの荷重を作用させた。その結果を写真1に示す。

写真1 熱溶融FRPの2次加工性

図6 各種FRPの耐酸性

図7 各種FRPの耐アルカリ性

次に、150℃/60minの成形条件で試作した熱溶融FRPの耐薬品試験の結果を図6及び図7に示す。図6の耐酸性試験結果から明らかなように、熱溶融FRPは、熱硬化FRPに比べて重量、厚み寸法ともに、ほぼ同等の耐酸性を有していると言える。

その一方で、図7に示す耐アルカリ性試験では、熱溶融FRPは、熱硬化FRPと比較して重量、厚み寸法ともに変化量が小さかった。熱硬化FRPは、マトリックスが酸無水物硬化型エポキシ樹脂からなり、骨格中にエ

ステル結合を多く有している。このエステル結合がアルカリ条件下により加水分解を起こしたため、重量、厚み寸法変化量が大きくなったと考えられる。それに対して熱溶融FRPは、フェノール硬化型エポキシ樹脂で骨格中にエステル結合を有さないため、加水分解が起こり難いと考えられる。

これらの結果より、熱溶融FRPは、耐酸性については熱硬化FRPと同等の耐性を有する一方で、耐アルカリ性においては、熱硬化FRPよりも優れた耐食性を示しており、耐薬品性についても熱硬化FRPと同等以上の性能を示す。

4. おわりに

今回の実験により、従来の熱硬化性樹脂と同様の成型条件にて、熱可塑性の性能を持つFRP成型品の作製が可能であることが確認された。又、この新規の熱可塑性FRPは従来の熱硬化FRP成型品と同等の機械的強度を持ちながら、特定の温度にて容易に2次加工ができる特長を持っている。この特長をさらに生かすため、HLU法以外の成型法への適用、2次加工性の温度の調整等が実用上必要と考えられるが、熱溶融FRP成型品の実用化は目の前にせまってきた。

又、熱溶融機能を生かした接着剤システムについても、

今回の実験と同様に高強度化の研究を進めておりリサイクルの新素材として、様々な用途への適用検討が進められており、その実用化が期待される。

文 献

- 1) 西口隆公, 日本機械学会, 機械材料・材料加工部門企画 No. 01-86 講習会「リサイクルの必須アイテム, 解体接着技術の原理と応用」30.11.2001
- 2) 西田裕文他, 第 41 回日本接着学会「熱溶融エポキシ樹脂とその応用」27.6.2003
- 3) 西田裕文他, 日仏メカトロニクス会議「The novel reversible epoxy resin and FRTP made of it」10.9.2003
- 4) 平山紀夫他, 第 48 回 FRP CON-EX 2003「熱溶融エポキシ樹脂を使用した FRP の開発」29.10.2003

日本接着学会誌論文投稿について

当学会ではかねてより皆様の御研究の成果による学術論文を広く御紹介申し上げております。つきましては、最近の接着に関する科学と技術普及の為多数の論文御投稿をお願い申し上げます。当学会では多数の海外の著名な接着研究者に対して学会誌を寄贈致しております。また Chemical Abstract にも抄録されておりますので、本誌に掲載されれば、海外からの反響を期待できます。

- 1) 〆 切 なし, 随時
- 2) 投稿規定及び原稿用紙(1冊 500 円送料別)はハガキにてお申し出頂ければ折り返し御送付申し上げます。なお投稿規定は日本接着学会誌 Vol. 40 No. 1 にも掲載されております。