

3 エポキシ樹脂の疲労特性

松田 聡*¹, 岸 肇*²

3.1 はじめに

近年、製造コストの削減やリサイクルの容易性などの要求により、ボルトやリベットといった接合や溶接から構造部材に対する接着の適用が進められている。エポキシ樹脂は高弾性・高強度であり耐熱性も高いことから、アクリル接着剤とともに次世代の構造用接着剤として期待されている。しかしながら、エポキシ樹脂の疲労特性の評価は時間と手間がかかることから、静的破壊と比べて著しく遅れている。構造部材は長期間の使用が前提であり、変動荷重など繰返しの負荷を受けるため、静的な破壊荷重を大幅に下回る荷重レベルであっても初期内部欠陥や応力集中部からき裂が成長して破壊に至ることが多く、損傷許容設計・信頼性評価の観点から疲労荷重下での材料の破壊力学特性である疲労き裂伝ば特性の評価が重要である。図1に疲労破壊の基本的なメカニズムを示す。応力集中部、ナノサイズのボイドなどの潜在的な欠陥やフィラー・被着体との界面がき裂の開始点となりうる。それらに繰返しの応力が作用することによってき裂が発生・成長し、最終的に破断に至る。途中のき裂成長のメカニズムを把握することによって、疲労寿命を伸ばすための材料設計・構造設計へとつながる。また、構造用途以外でも、電子基板の封止材においてき裂の発生・成長は問題となっている。ここでは、エポキシ樹脂の疲労き裂伝ば特性について紹介する。

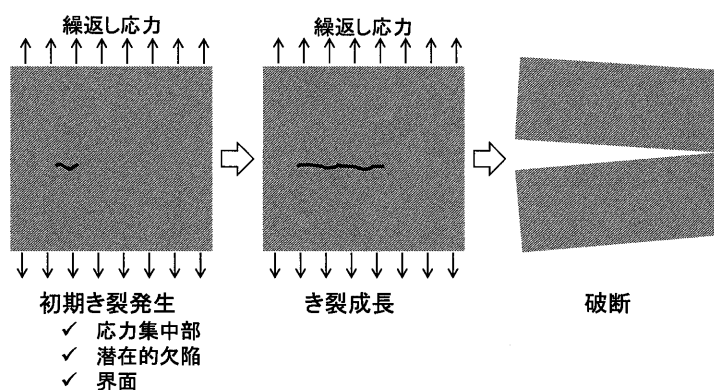


図1 繰返し応力下における破壊過程

* Satoshi MATSUDA 兵庫県立大学 大学院工学研究科 化学工学専攻 准教授

* Hajime KISHI 兵庫県立大学 大学院工学研究科 化学工学専攻 教授

第2章 エポキシ樹脂の合成と物性

1 新しいプロセスによる高耐熱性エポキシ樹脂の開発

木村 肇*

1.1 はじめに

エポキシ樹脂は、耐熱性、接着性、電気絶縁性および機械的強度などの特性がバランスよく優れているため、電気・電子材料、塗料、接着剤および複合材料などとして幅広く使用されている。特にエポキシ樹脂は、その硬化反応が開環付加反応であるために縮合ガスが発生しない硬化システムであること、および硬化収縮が小さいことから、他の熱硬化性樹脂と比べて格段に優位性があり、今後のさらなる発展が期待される。

一方、エポキシ樹脂の耐熱性に関しては、用いるエポキシ樹脂の種類や組み合わせる硬化剤の種類により大きく異なるが、その硬化物のガラス転移温度はおよそ室温～200℃程度の範囲にある。近年の電子デバイスの技術革新が加速する中、エポキシ樹脂のさらなる用途拡大のためにはこの耐熱性の向上とともに、エポキシ樹脂最大の欠点である難燃性の向上も求められている。

これまでにエポキシ樹脂の耐熱性を向上させる研究としては、ナフタレン骨格型のエポキシ樹脂に関する研究がある^{1~3)}。それまでのエポキシ樹脂はフェノールやクレゾールなどの単環芳香族骨格をもつノボラック型が中心であったが、ナフタレン骨格のエポキシ樹脂を用いることにより高耐熱性のエポキシ樹脂を創製している。また他の多環芳香族骨格を有するエポキシ樹脂として、アントラセン骨格を有するエポキシ樹脂に関する報告もある^{4,5)}。さらに、ビフェニルのような液晶構造を有するエポキシ樹脂を用いることにより、その耐熱化を達成した研究がいくつかある^{6~8)}。これらのエポキシ樹脂は、主骨格の芳香環のスタッキング効果を利用したパッキングによる主鎖の束縛で高い耐熱性が実現されている。

難燃性エポキシ樹脂として最も代表的なものとしては、テトラプロモビスフェノール A 型エポキシ樹脂などのハロゲン化エポキシ樹脂がある。ただし、これらのエポキシ樹脂はハロゲン化合物を用いて難燃化を達成していること、および難燃化を達成するために酸化アンチモンを一般的に併用することから、これらの化合物を用いた製品を燃焼・廃棄する際に環境に対する負荷が懸念される。そのため、リン系化合物や金属水酸化物による代替が検討されているが、エポキシ樹脂本来の特徴である耐水性を損なったり、また無機物を大量に用いることにより機械的強度が

* Hajime KIMURA (地独)大阪産業技術研究所 有機材料研究部 熱硬化性樹脂研究室
総括研究員

3 炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料への自己修復性付与

真田和昭*¹，納所泰華*²

3.1 はじめに

繊維強化ポリマー (fiber reinforced polymer, FRP) は、ガラス繊維や炭素繊維等の強化材とポリマー (高分子材料) が複合化された材料である。その中でも炭素繊維強化ポリマー (carbon fiber reinforced polymer, CFRP) は、近年、優れた比強度・比剛性を有していることから、航空宇宙、自動車等幅広い分野への適用拡大が期待され、内部微視構造設計技術、成形加工技術等に関する研究開発が活発に進められている。しかし、使用中の FRP には微小な破壊 (損傷) が容易に発生・蓄積し、突発的な破壊を引き起こすという問題点があり、FRP の信頼性確保が課題となっている。一方、FRP 廃棄物は年々増加する傾向にあり、環境負荷が大きくなっているのが現状である。環境負荷低減のためには、FRP を長期間使用し廃棄物を低減することが最善の方策である。最近、これらの課題を解決するために、FRP 自体に損傷を修復する機能 (自己修復機能) を付与しようとする研究開発が国内外で活発に行われている。ここでは、自己修復性を有する FRP の設計コンセプトと国内外の研究開発事例を紹介するとともに、本研究室で実施しているマイクロカプセルによる炭素繊維／エポキシ樹脂積層材料への自己修復性付与の研究事例について概説する。

3.2 国内外の自己修復 FRP の研究開発事例

表 1 に示すように、FRP の自己修復は、マトリックス樹脂の種類により様々な手法が提案されているが¹⁾、エポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂の場合は、修復剤 (接着剤) によりき裂面を接着する手法が多数報告されている。以下に、これまで報告された FRP の自己修復に関する研究開発事例を分類して示す。

3.2.1 中空繊維に液体の修復剤を閉じ込める方法

Dry²⁾ は、修復剤を内包した中空繊維を用いて熱硬化性樹脂に自己修復性を付与する手法を提案している (図 1)。これは、熱硬化性樹脂とともに破壊した中空繊維から修復剤および硬化剤 (あるいは修復剤のみ) が流出し、き裂に浸透し硬化して、き裂面を接着する手法である。

Bleay ら³⁾ は、外径 15 μm 、内径 5 μm のガラス中空繊維とエポキシ樹脂を用いて作製した積層材料を対象に、衝撃試験を行い、衝撃後圧縮強度に対する自己修復効果について検討してい

*1 Kazuaki SANADA 富山県立大学 工学部 機械システム工学科 教授

*2 Yasuka NASSHO 富山県立大学 工学部 機械システム工学科 助教

2. 3 CFRP のリサイクル

森 直樹*¹, 久保内昌敏*²

2. 3. 1 はじめに

炭素繊維強化プラスチック (CFRP : Carbon Fiber Reinforced Polymer) は, その軽量性, 機械的特性, さらには耐腐食性などの特性から, 航空宇宙, 自動車, 風力発電, スポーツ用品など, さまざまな分野で使用が増加している¹⁾。従って CFRP の世界市場規模は年々拡大しており, 2027 年には市場規模が約 160 億ドルに達すると言われて²⁾。この市場規模増大は, 主に自動車産業での使用増加や風力発電ブレードの大型化などによるものである。なかでも自動車分野では, 軽量化により燃費を向上が見込めるため, EV 化による車両重量の増加や航続距離延長のために CFRP の採用が進んでいる。

他方, CFRP は, その特性上リサイクルが困難である。特に熱溶融による再賦形が容易な熱可塑性樹脂と異なり, 熱硬化性樹脂を使用した CFRP のリサイクルは難しく, 多くの CFRP は使用後に焼却や埋め立てによる処分が行われている。しかし, これらの方法は環境負荷が大きく, 持続可能性の観点から問題視されている。自動車産業では今後使用済みの CFRP 部品が増えることが見込まれており, 産業全体で 2030 年までに CFRP 廃材は年間 230,000 トンに達すると予測されている³⁾。

2. 3. 2 CFRP のリサイクル技術

現在, CFRP のリサイクル技術として, マトリックス樹脂を熱分解法 (パイロリシス), 化学分解法 (ソルボリシス) により CF (炭素繊維) と分離する手法や, 強化材を分離せずに微粉碎して補強効果の高いフィラーとして用いる機械的リサイクルなどが研究されている^{4~6)}。近年, CFRP のリサイクルにおいては, 特に CF (炭素繊維) を再利用可能な形で取り出すリサイクル技術が注目されている。例えば, 熱分解法を用いてマトリックス樹脂を取り除いて炭素繊維を回収する技術は既にパイロットプラント運転が行われているものの, コストに加えて繊維の物性を高く保持することが課題となっている⁷⁾。

これらの課題を解決するために, CFRP の樹脂を効率的に除去する技術が開発されている。例えば, 電気分解⁸⁾や超臨界流体⁹⁾を用いた手法は, 炭素繊維を高効率で回収できるだけでなく, 回収した炭素繊維を高付加価値な用途に再利用する可能性も示唆されている。特に, 超臨界メタノール¹⁰⁾やアセトン¹¹⁾を用いた技術は, 樹脂と炭素繊維の効果的な分離と高付加価値な用途への

*1 Naoki MORI 東京科学大学 物質理工学院 応用化学系

*2 Masatoshi KUBOUCHI 東京科学大学 物質理工学院 応用化学系 教授