# FRP 構 成 素 材 入 門 第2章 構成素材と種類 --エポキシ樹脂--

岸 肇\*

#### 1. はじめに

繊維強化複合材料において、エポキシ樹脂は特に炭素 繊維強化プラスチック(CFRP)のマトリックス樹脂とし て多用されている。CFRPの用途は、航空・宇宙機器お よび釣竿・ゴルフクラブ・テニスラケット等のスポーツ 用品が中心であったが、最近は自動車、建材、パソコン 筐体などの種々の産業用途に拡大している。

本稿では、エポキシ樹脂が CFRP マトリックス樹脂の 主役となっている理由を、マトリックス樹脂への要求特 性を踏まえながら述べ、その特徴と課題を解説したい。

# 2. CFRP マトリックス樹脂として エポキシ樹脂が好ましい理由

一つめは、高接着性である。後に述べるようにエポキシと反応させる硬化剤に何を用いるかによって程度は異なるが、エポキシ樹脂は総じて他の樹脂に比べ接着性能が高く、繊維と繊維とを強固に一体化することができる。高繊維含有率  $(V_t)$  の CFRP の持つ高弾性率・高強度は、主に黒鉛固有の六角網面構造に起因する特性だが、マトリックス樹脂が CF をしっかりと接着し応力伝達するからこそ、材料として CF のポテンシャルを発現できると言える。良好な接着を得るには樹脂と繊維表面の親和性が高く、繊維表面のミクロな凹凸の隅々までも樹脂が濡らすことが望ましい。 $V_t$  の低い複合材を調製するなら、熱可塑性樹脂を溶融させた中に短く切断した強化繊維を混練しても良いのだが、 $V_t$  50%以上の複合材を調製するには、高密度に引き揃えられた繊維束間に液状樹脂を含浸するプロセスを用いたい。市販エポキシ樹脂

の品種ラインアップにはこうした要求特性を満たす液状 樹脂が数多くある。

複合材のパフォーマンスを高めるために, マトリック ス樹脂は強化繊維と良好に接着するのみではなく, 高弾 性率である必要がある。 仮に樹脂を含浸していない繊維 束の端と端を摑んで引っ張った場合, 弱単糸から順に切 断する. つまり, すべての CF フィラメントが同時に活 かされず、材料強度発現に一部の CF しか用いられない ことになる。しかし、高弾性率樹脂がフィラメント間を 埋めつくし接着すれば, 応力が樹脂を通して隣接する糸 に伝達される. 結果, より多くの CF フィラメントが有効 に負荷を担い材料強度発現に寄与できる。 圧縮荷重下で のマトリックス樹脂の役割はさらに明白である。 高剛性 のマトリックス樹脂に支えられていなければ圧縮荷重に より繊維はすぐに座屈し、CFフィラメントの荷重負担 能力は材料全体として活かされない。繊維座屈を高弾性 率樹脂が抑制してはじめて CF 固有の強度・弾性率が複 合材料物性として発現される。材料を曲げた場合は、材 料形状と場所に応じ引張応力, 圧縮応力, せん断応力が 加わる。多くのデータからまとめられた CFRP 積層板の 曲げ強度とマトリックス樹脂弾性率との関係が図1に示 されている"。ラインが2本に分かれているのは常温測 定では引張破壊モード支配となり、高温測定では圧縮破 壊モード支配になるためと推測するが、両ラインともに マトリックス樹脂弾性率が高いほどCFRP曲げ強度が 高くなり、樹脂弾性率の影響は高温測定の場合により顕 著である。また、CFRP 層間せん断強度(ILSS) とマト リックス樹脂弾性率との関係を図2に示したり。ここで も樹脂弾性率が高いほど CFRP 強度が高い。以上のよう に、CFRP の強度発現にとってマトリックス樹脂は応力 伝達という重要な役割を果たしている。 そのための高弾 性率樹脂を得やすいこともエポキシ樹脂の特徴であり,

<sup>\*</sup> Hajime KISHI: 兵庫県立大学大学院工学研究科 (671-2201 姫路市書写 2167)

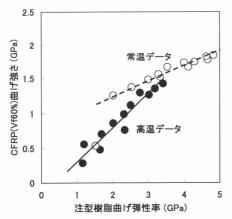


図 1 樹脂硬化物の曲げ弾性率と CFRP の曲げ強 さの関係<sup>1)</sup>

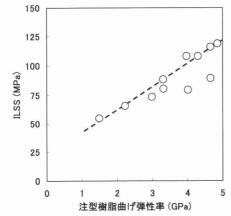


図 2 樹脂硬化物の曲げ弾性率と CFRP の層間せん断強さの関係<sup>1)</sup>

次項で述べる組成設計の多様性が活きる.

さらに、マトリックス樹脂には高破壊ひずみも要求される。図3は一方向強化FRPの非繊維方向(横方向)に引張応力を負荷した場合に材料内部に生じるひずみを視覚化して表現するために、Puckが巨視的モデルを用いて光弾性解析を行ったものである<sup>2)</sup>。繊維にあたる棒と棒の間を埋めるマトリックス樹脂には複雑な縞模様が見られるが、マトリックス中のひずみは場所により異なり繊維間樹脂には大きなひずみが加わることが感覚的にわかる。図4は、ガラス繊維強化ポリエステル樹脂の各構成要素の弾性率と形状因子を用いた計算により、Kies<sup>3)</sup>が繊維間マトリックス樹脂に加わる局所ひずみを V<sub>r</sub>の関

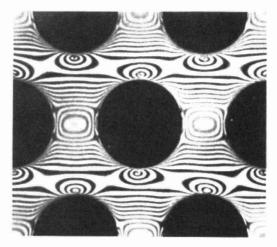


図 3 横方向引張負荷された複合材料の巨視的モデ ル中の等色線模様<sup>2)</sup>

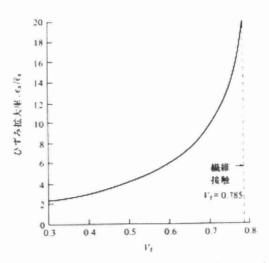


図 4 ガラス繊維-ポリエステル樹脂に対するひず み拡大の  $V_i$  による依存率 $^{3)}$ 

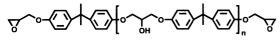
数としてグラフ化したものである。一方向 FRP の非繊維方向にひずみを与えた場合,高  $V_{\rm f}$  になればなるほど繊維間樹脂に加わる局所ひずみ/全体ひずみの比率(ひずみ拡大率)が急激に上昇することが示されている。現在の CFRP 製釣竿用プリプレグでは  $V_{\rm f}$  70%を超えることが多いが,素材の違いを無視して図 4 から  $V_{\rm f}$  70%でのひずみ拡大率を読み取ると約 10 倍にもなっている。外部ひずみが 0.7%程度であっても,繊維間樹脂にかかる局所ひずみは約 7%という意味である。これだけのひずみに

破壊せずに耐えうる変形能力を有し、上記の高弾性率、 接着性も兼備し、かつ樹脂粘度等の成形プロセス上の要 求特性を満たす熱硬化性(液状)樹脂は、現実的にはエ ポキシ樹脂をおいて他にはない。

フェノール樹脂や不飽和ポリエステル樹脂, ビニルエステル樹脂といった他の熱硬化性樹脂に比較し, 硬化収縮が小さく, 硬化成形時に揮発物の発生がないこともエポキシ樹脂の大きな特徴である。ボイドの少ない緻密な材料が得られることは, 強度特性に有利であるのみでなく寸法再現性の高い部材を成形しやすいことを意味し,精度を重視する先進複合材料には欠かせない特性である。

### 3. 硬化剤によるエポキシ樹脂の分類と性質

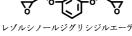
さて、"エポキシ樹脂"を化学的に表現すると、エポキシ基という官能基を一つの分子に2個以上有する主剤と、エポキシ基と結合するいずれかの官能基を有する硬化剤(あるいは硬化触媒)との反応にて生じる架橋高分子の総称ということになる。市販エポキシ樹脂主剤と硬化剤の一例をそれぞれ図5および図6に示した。これでもまだごく一部にすぎないほど種類が豊富であり、その組み合わせにより樹脂物性・プロセス性が変化する。狭



ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (DGEBA)

ビスフェノール F ジグリシジルエーテル (DGEBF)

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(TGDDM)



フタル酸ジグリシジルエーテル

図 5 エポキシ樹脂主剤のラインアップ (一例)

義の定義から言えば、硬化して架橋構造を形成する前の 未反応の主剤部分のみをエポキシ樹脂と呼ぶことも多い が、硬化樹脂物性を議論する際には、架橋構造に組み込 まれる硬化剤もセットにして考える必要がある。どうい う主剤を選び、どういう硬化剤を組み合わせるかにより、 物性設計しうる樹脂が "エポキシ樹脂" である。

そこで、硬化剤系別にエポキシ樹脂を分類し、その特徴を解説したい。化学反応の詳細は他書を参照いただくこととし、ここでは反応の結果としてどういう構造(結合様式)が生まれるかに注目いただきたい。

#### (1) アミン硬化

アミン (アミノ基) はエポキシ基との反応性が高い。 窒素に結合する水素 (活性水素) 1 個あたりエポキシ基1



m-フェニレンジアミン

$$H_2N$$
  $\longrightarrow$   $NH_2$ 

ジアミノジフェニルメタン

$$\mathsf{H}_2\mathsf{N} - \underbrace{\hspace{-2em} \left\langle \begin{array}{c} \mathsf{O} \\ \mathsf{S} \\ \mathsf{O} \\ \end{smallmatrix} \right\rangle}_{\mathsf{O}}^{\mathsf{O}} + \underbrace{\hspace{-2em} \left\langle \begin{array}{c} \mathsf{O} \\ \mathsf{N} \\ \mathsf{H}_2 \\ \end{smallmatrix} \right\rangle}_{\mathsf{N}} + \mathsf{N} \mathsf{H}_2$$

ジアミノジフェニルスルホン

2-メチルイミダゾール

メチルテトラヒドロ無水フタル酸

図 6 エポキシ樹脂硬化剤のラインアップ (一例)

図 7 アミン硬化剤とエポキシ主剤との基本反応

図 8 酸無水物硬化剤とエポキシ主剤との基本反応

個と反応しうる. つまり, 図7に示すように, 窒素に水素が二つ結合している第1アミン1個あたりでは, 2個のエポキシ基と反応する. ということは, 例えば第1アミンを両末端に有するアミン化合物は, 4個のエポキシ基と反応できるのである. エポキシ主剤として, 1分子あたり少なくとも2個以上のエポキシ基を有するものを用いると, 架橋が進み3次元高分子となるわけである。ここで重要なことは, アミノ基とエポキシ基が反応ですると, 反応の結果得られた架橋樹脂はもはや"エポキシ"基を有する高分子ではなく, 水酸基を多量に有する高分子、すなわち "ポリオール"である. 水酸基は極性基であり, 酸化された金属表面やセラミック等と強い分子引力、水素結合を及ぼしあう. つまり, 水酸基は強い接着力や凝集力, ひいては強度を発現する源となる.

## (2) 酸無水物硬化

酸無水物とはその名のとおり、二つの(カルボン)酸から水が無くなる形で結合した官能基である。図8(1段目)のように、まず、エポキシ樹脂等の骨格に含まれる水酸基によって酸無水物が開き、エステル結合とカルボン酸が生成する。このカルボン酸がエポキシ基と反応して、エステル結合(R-COO-R')を作り、水酸基ができる(2段目)。ここで生成した水酸基は別の酸無水物と反応する形で消費され、エステル結合とカルボン酸が生じる(3段目)。この繰り返しによって、結果的には多量のエステル結合によって架橋した樹脂となる。言い換える

$$R_3N + CH_2 - CH \sim \longrightarrow R_3N^+ - CH_2 - CH \sim O'$$

$$R_3N^+-CH_2-CH^-$$
 +  $CH_2-CH^ \longrightarrow$   $R_3N^+-CH_2-CH^-$  O  $-CH_2-CH^-$ 

図 9 第3アミン触媒によるエポキシ樹脂のアニオ ン重合

と, 反応の結果得られた架橋樹脂はエステル結合を多量 に有する高分子, すなわち"ポリエステル"である。結 果として水酸基は増加しない。

硬化促進剤(第3アミン等)が並存する場合,反応様式 は異なるが,結果として得られる架橋構造が"ポリエス テル"であることには変わりは無い。

#### (3) アニオン重合

上記2種の硬化反応では、反応の度に硬化剤分子が架橋構造中に組み込まれる。一方、アニオン重合型の硬化反応ではそれらとは異なり、図9に示すとおり、はじめにエポキシ基を開環させる役割を硬化触媒(図では第3アミン)が果たした後は、開環したエポキシ基(正確には酸素アニオン)が隣接するエポキシ基の炭素原子にアタックし、付加する。その際、新たに酸素アニオンが生まれ、連鎖的にエポキシ基同士が反応・架橋するものである。したがって、結果的に得られる架橋構造中の硬化触媒分子は無視できる量であり、できあがる架橋樹脂はエーテル結合(R-O-R′)を多量に有する高分子、すなわち"ポリエーテル"となる。反応により水酸基は生じない。したがって、アミン硬化系に比べて接着性は劣りやすい。

#### (4) カチオン重合

アニオン重合とは逆に、カチオン型触媒がエポキシ基を開環させ、新たに生じたカチオンが連鎖的にエポキシ基と反応し、架橋構造を形成するものがカチオン重合型硬化である。反応機構は異なるものの得られる樹脂はアニオン重合と同様のエーテル結合を多量に有する高分子、"ポリエーテル"であり、反応により水酸基は生じない

オートクレーブ等の高温加熱手段を用いずに短時間で耐熱性の高い複合材料が得られる光(紫外線)硬化・電子線硬化法が注目されているが、この硬化法に用いられる樹脂系のほとんどはカチオン重合型である。

以上からわかるように、原料エポキシ主剤に同じものを用いていても、硬化剤種によってできあがる架橋樹脂の構造は"ポリオール"、"ポリエステル"、"ポリエーテル"とまったく異なる。したがって、接着性も力学特性

も当然異なる.

ポリビニルアルコールすなわちポリオールと、ポリエチレンテレフタレート (PET) すなわちポリエステルを、"どちらも熱可塑性プラスチックなのだから同じ"と言う技術者はあまりいないであろう。これに匹敵するだけの違いを有するにもかかわらず、原料に共通する官能基の名前により"エポキシ樹脂"という一つの範疇に納められているのである。硬化剤が異なれば、"似て非なるもの"であるし、もちろんエポキシ主剤構造が異なる場合も物性は異なる。多様性を積極的に活かし、構造の異なる樹脂硬化物を自らつくり、物性設計する視点が重要である。

## 4. FRP 成形法から見たエポキシ樹脂

エポキシ樹脂と硬化剤の組み合わせは硬化樹脂物性の 観点のみならず、どのような成形プロセスを採用するか という観点から選択することも多い。そこで、FRPの成 形法別に樹脂配合について説明する。

#### 4.1 プリプレグ用エポキシ樹脂

本誌読者には説明の必要も無いが、プリプレグ (prepreg)とは、pre-impregnated material の略称であり、 強化繊維にマトリックス材料をあらかじめ含浸させた複 合材料製造用の中間基材である。繊維含有率の一定性, 含浸性 (低ボイド性), 再現性 (高信頼性), 用途に応じ 強化繊維とマトリックスを組合せた製品を入手できるこ とがプリプレグの利点である。この中間基材をユーザー が積層し、加熱硬化成形する。 そのため、マトリックス 樹脂には力学的特性や耐環境性といった硬化樹脂物性以 外に、保存安定性および積層・成形作業におけるハンド リング性, 例えばタック(粘着)性やドレープ性(型形 状に沿う柔軟性)が要求される。樹脂粘度が高すぎると 繊維基材への樹脂含浸不足が生じ,加工工程でのプリプ レグ切断時の繊維解れや成形体のボイド発生要因とな る。一方、樹脂粘度が低すぎても成形中に樹脂が基材・ 型から流出し、成形体の樹脂含有率低下やボイド発生を 招く。また、プリプレグのタック・ドレープ性には個々 のユーザーの積層・成形プロセスに依存する"好み"が ある。エポキシ主剤の基本構造および分子量分布、さら には種々の改質剤添加等にて樹脂レオロジー制御を行う ことにより、ユーザーニーズに応えている.

プリプレグ用樹脂の硬化剤の種類は一液化が可能なものに限定される。典型的な硬化剤は次の2種である。

#### (1) ジシアンジアミド硬化タイプ

ジシアンジアミド (DICY) を単独で使用すると硬化温度は170~180℃であり、プリント基板用銅張り積層板の

製造に使用されている。微粒子状で樹脂中に分散される潜在性硬化剤である。硬化反応機構は複雑で、大別するとアミン硬化の範疇に入るが、4個の活性水素とエポキシ基が反応する他に、エポキシ基どうしの反応触媒としても働くとされている。DICYに加え、DCMU(1-(3,4-ジクロロフェニル)-3,3-ジメチルウレア)に代表される硬化促進剤を配合すると、120~135°Cでの硬化が可能になる。汎用炭素繊維プリプレグの多くがこのタイプであり、ゴルフシャフト、釣竿、ラケットなどの製造に用いられている。ビスフェノール型エポキシがエポキシ主剤の主成分として用いられ、耐熱性等の必要に応じ多官能エポキシ主剤が配合される。この種のプリプレグは、通常1~2時間かけてオーブンで硬化させるが、最近は約10分でプレス成形できるタイプも登場している。

#### (2) 芳香族アミン硬化タイプ

170~180°Cで硬化し、高耐熱性の要求される航空宇宙 用途にもっぱら用いられる。特に高ガラス転移温度、低 線膨張率を有し、シェルフライフに優れる4,4′-ジアミノ ジフェニルスルホン (DDS) がよく用いられる。 航空機 用プリプレグのエポキシ主剤には4官能グリシジルアミ ン型エポキシであるテトラグリシジルジアミノジフェニ ルメタン (TGDDM) が多用されてきた、TGDDM/DDS の組み合わせは CF との高接着性, 高弾性率を実現し, か つ架橋密度の高さを反映し高耐熱性を与える優れた樹脂 組成である。但し、脆いという欠点があるため、2官能エ ポキシ主剤を適宜配合して架橋密度を制御し,変形能力 を付与する、さらには、エポキシ樹脂に溶解しうる熱可 塑性樹脂改質剤の添加もしばしば行われる。この場合, 樹脂硬化過程で相分離構造を形成するポリマアロイ樹脂 になることが多く,エポキシ樹脂/硬化剤と熱可塑性樹脂 との組み合わせ及び添加量により相分離構造を制御し, 破壊靱性を向上させる。こうしたポリマアロイ手法(熱 可塑性高分子添加)の適用が可能な理由として,例えば 25°Cにおいて 20,000 Pa·s といった高粘度樹脂でもプリ プレグ製造プロセス上は許容されることが背景にある.

# 4.2 フィラメントワインディング (FW) 用エポキシ 樹脂

FW は強化繊維束をボビンから巻きだし、液状樹脂の 槽を通過させる際に樹脂をピックアップ含浸させ、それ を型 (マンドレル) に巻きつけ、硬化させる工程をとる. したがって、用いられる樹脂はプリプレグの場合とは大きく異なり、含浸不足とならないように含浸温度において1Pa・s以下の低粘度が要求される. 槽内温度を上げて 樹脂粘度を低下させようとすると、一方で反応による樹

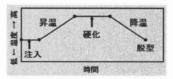
脂増粘が著しくなりがちであり、低粘度かつ槽内滞留樹脂のポットライフが数時間以上あることがプロセスウインドウとして必要である。

具体的には、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(DGEBA)を主剤の主成分とし、耐熱性の必要に応じて多官能エポキシ樹脂を少量配合する。硬化剤には粘度の低さおよびポットライフの長さに特徴のある酸無水物系硬化剤を用いることが多い。なかでも、無水メチルナジック酸(MNA)、メチルテトラヒドロ無水フタル酸(MTHPA)、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(MHHPA)は異性体混合物であるため室温で液状であり、FW用硬化剤としてしばしば用いられる。酸無水物硬化剤と併用する促進剤としては、2メチルイミダゾール等のイミダゾール類や第3アミン等が用いられる。

## 4.3 レジントランスファーモールディング (RTM) 用エポキシ樹脂

繊維基材を成形型にあらかじめ仕込み、樹脂を型内に加圧あるいは真空圧により注入して繊維間に含浸させた後に、硬化し脱型する成形法であり、複雑形状の部材を成形しやすいという利点がある。なかでも、成形中に型温を一定に保つ等温 RTM は、型の昇降温の工程を省略できるため、短時間成形の期待が高い(図 10)。ところが、強化繊維間に樹脂が注入含浸される間は 1  $Pa\cdot s$  以下の低粘度にて反応増粘せず、その同じ温度で短時間のうちに硬化させることは本来相反する要求であり、既存のエポキシ樹脂/硬化剤の組み合わせでは、高  $V_{\rm f}$  の FRPを短時間成形することは困難であった。

東レ(株)は、樹脂注入に必要な時間を確保しつつ、かっ短時間硬化を実現するために、硬化後半の反応収束を 速めつつ、硬化初期に誘導期(粘度上昇が抑えられてい





従来のRTMサイクル

等温RTMサイクル

図 10 従来の RTM と等温 RTM のサイクル比較

る期間)を設けたエポキシ樹脂組成物の開発を行っているり。具体的な技術内容は本誌 32 巻 2 号に詳しいが,そのコンセプトは反応後期の収束が早いアニオン重合型エポキシ樹脂をベースとしながら,連鎖移動反応を利用することにより硬化初期に粘度上昇が抑制された誘導期を設けたことにあるり。NEDO「自動車軽量化炭素繊維強化複合材料の研究開発」プログラムにおいて,自動車部材への CFRP 適用拡大を導くキーテクノロジーとして,さらなる改良研究が進行中であるり。

## 参考文献

- 1) 松井醇一:強化プラスチックス, **46**,7 (2000),296-302.
- 2) A. Puck: Kunstoffe, 57 (1967), 965-973.
- 3) D. Hull (宮入裕夫, 池上皓三, 金原 勲共訳): 複合材料入門, 培風館 (1983), p. 81.
- 4) 垣内 弘編:新エポキシ樹脂,昭晃堂 (1985), p. 238.
- 5) 釜江俊也,田中 剛,大背戸浩樹:日本複合材料学会誌, **32**,2 (2006),90-92.
- 6) 山口晃司:日本複合材料学会誌, **32**,6 (2006),231-236.