

高靱性液晶性エポキシ樹脂

High Toughness Liquid Crystalline Epoxy Resin

丸山 直樹 Naoki Maruyama 片木 秀行 Hideyuki Katagi 竹澤 由高 Yoshitaka Takezawa
イノベーション推進本部 先端技術研究開発センター

1 概要

近年、環境負荷低減を目的として移動体の低燃費化要求が高まっており、軽量・高強度である樹脂系複合材料が注目されている。しかしながら、樹脂系複合材料は脆性破壊しやすく耐衝撃性に問題があるため、樹脂の高靱性化が求められている。新規に開発した高靱性液晶性エポキシ樹脂は、反応誘起相転移により硬化物中で高次構造を形成する。このため、未硬化樹脂として優れた取り扱い性を確保しつつ、硬化物として汎用エポキシ比3倍以上の高い破壊靱性を示すとともに、架橋構造形成により耐熱性にも優れる。これらの特性から本材料は高強度複合材料に好適なマトリクス樹脂といえる。

In recent years, increased fuel efficiency of moving vehicles has been demanded for the purpose of reducing the environmental burden, and resin composites are receiving attention as the lightweight and high-strength materials. However, resin composites are brittle compared with conventional metal materials, and so increased resin material toughness is required to address this issue. We have developed high-toughness liquid crystalline epoxy resins which can form higher order structures due to reaction-induced phase transitions in the cured materials. The resins show excellent handling properties in an un-cured state, and the cured resins exhibit fracture toughness 3 times greater than that of general-purpose epoxies as well as high heat resistance properties due to the formation of crosslinking structures. Therefore, the resins are suitable as matrix resins for high-strength composite materials.

2 製品の特徴

- ・メソゲンエポキシの改質により結晶性を制御し、未硬化樹脂として無溶剤塗工可能。
- ・液晶ドメイン形成により硬化物として汎用エポキシ比3倍以上の優れた破壊靱性を発現。
- ・高次構造が架橋して固定化されるため、破壊靱性と背反する耐熱性にも優れる。

3 開発の経緯

近年、環境負荷低減を目的として移動体の低燃費化要求が高まっており、軽量・高強度である樹脂系複合材料が注目されている。樹脂系複合材料は脆性破壊しやすく耐衝撃性に問題があるため、樹脂の高靱性化が求められている。複合材料のマトリクス樹脂として広く用いられるエポキシ樹脂について、ゴムやエラストマ、またはエンジニアリングプラスチックの添加による強靱化検討が進められてきた¹⁾²⁾。しかし、前者は弾性率、強度の低下を伴うことが多く、また後者は粘度増大によるプロセス性の低下を招くため靱性向上効果は限定的であり、さらなる改善が求められている。一方、エポキシにメソゲン基を導入し、樹脂硬化物中に高次構造を形成することで靱性が大きく向上することが知られている³⁾⁴⁾。しかしながら、メソゲン基を導入すると材料の結晶性が増大して取り扱い性に問題が生じることが多く、産業応用は困難であった。そこで、当社では未硬化状態での優れた取り扱い性と、硬化物としての高靱性を両立する液晶性エポキシ樹脂の開発を試みた。

4 技術内容

モノメソゲン型エポキシモノマを図1に示すように芳香族ユニットを介して多量体化することにより結晶性と分子配向性を制御し、新規な高靱性液晶性エポキシ樹脂を開発した。図2にモノメソゲン型エポキシモノマおよび開発樹脂の温度-粘度曲線を示す。

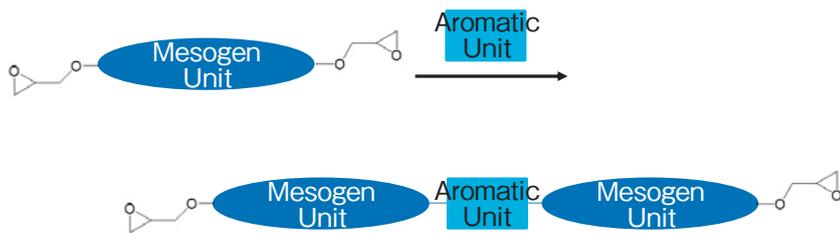


図1 モノメソゲン型エポキシモノマの変性
Figure 1 Modified mesogenic epoxy compounds

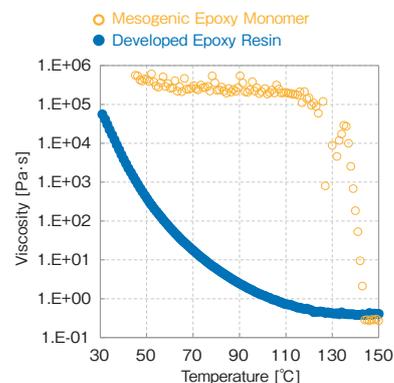
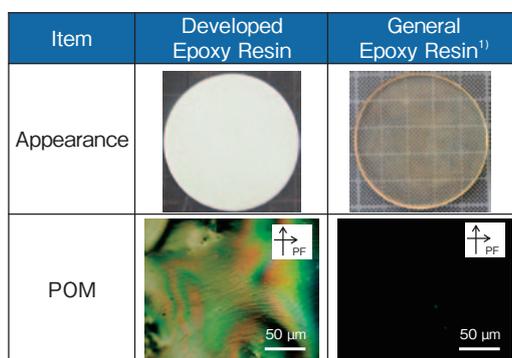


図2 モノマおよび開発樹脂粘度の温度依存性
Figure 2 Temperature dependence of viscosity of monomer and developed epoxy resin

モノマは130℃以下で結晶化したのに対して、開発樹脂は30～150℃の温度範囲において相変化せず、加温により容易に無溶剤塗工できる。図3に開発樹脂および汎用エポキシ樹脂をジアミノジフェニルスルホンで加熱硬化した硬化物の観察像を示す。



1) Diglycidylether of bisphenol A

図3 開発樹脂硬化物の観察像
Figure 3 Appearance and POM image of cured epoxy resin

開発樹脂は、反応誘起相転移して硬化物中で液晶ドメインを形成するため、外観は白濁し、偏光顕微鏡の直交ニコルで偏光解消像を観察した。表1に開発樹脂および汎用エポキシ樹脂のジアミノジフェニルスルホン硬化物の特性を示す。

表1 開発樹脂硬化物¹⁾の特性
Table 1 Properties of cured epoxy resin

Item	Unit	Developed Epoxy Resin	General Epoxy Resin	Note
Fracture Toughness	MPa·m ^{1/2}	2.5	0.6	SENB ²⁾ Test
T _g	°C	175	179	DMA
Modulus	GPa	2.7	2.8	Flexural Test
Water Absorption	%	1.6	2.4	48 h in 98 °C water

1) 150 °C 4 h, 2) Single Edge Notched Bend

開発樹脂は、自己配列して形成した高次構造が架橋して固定化されるため、熱硬化性樹脂としての高い耐熱性を維持しつつ2.5 MPa·m^{1/2}とさわめて高い破壊靭性を発現する。したがって、開発樹脂は高強度複合材料に好適なマトリクス樹脂であると考えられる。

5 今後の展開

・ 複合材料への適用検討, 用途開拓

【参考文献】

- 1) 友井正男：ネットワークポリマー, 20(2), 97(1999)
- 2) 岸肇：ネットワークポリマー, 29(3), 166(2008)
- 3) 越智光一：日本接着学会誌, 43(11), 421(2007)
- 4) 原田美由紀：エレクトロニクス実装学会誌, 16(5), 365(2013)