

エポキシモールド機器の低炭素化に向けた植物油由来エポキシ樹脂の配合改良と長期信頼性評価

■大竹 美佳

Mika Ohtake

東光高岳では持続可能な社会を構築するため、電力機器であるエポキシモールド機器の原料から、製造、使用、再資源化までのライフサイクル全体にわたる環境負荷低減を目指した取り組みを行っている。これまで、エポキシモールド機器の高性能化や成形プロセスの最適化などの面から低炭素化を推進してきた。本稿では、バイオマス資源である植物油をベースとしたエポキシ樹脂について、電力用モールド機器に適用する際の課題解決に向けた配合改良と、その長期信頼性評価の結果について紹介する。

1 はじめに

持続可能な社会を構築するため、資源・エネルギーの効率的利用や低炭素化への取り組みがこれまで以上に重要になっていく。企業に求められる社会的責務も一層大きくなり、持続可能な開発目標 (SDGs)^{注1)} への取り組みが広がっている。

東光高岳では、環境負荷低減に繋がる開発を念頭に置き、固体絶縁材料であるエポキシ樹脂の耐クラック性^{注2)} 向上などの高性能化に取り組み、エポキシモールド機器への適用範囲拡大を推進してきた⁽¹⁾。また、電力機器の環境負荷低減をライフサイクル全体で捉え、①原料、②製造、③使用、④再資源化の各フェーズが挙げられる。エポキシモールド機器の場合、②は製造時の熱硬化プロセスの最適化による省エネルギー化、③は適宜修理によるメンテナンスによって、すでに低炭素化が進められている。そのため、さらなる低炭素化には、①原料と④再資源化の面での取り組みが必要である。①の原料面では、電力機器として必要な材料特性を有しつつ、環境にやさしいバイオマス資源の適用が望まれる。④の再資源化面では、エポキシモールド機器が耐久性に優れた反面、リサイクル性に乏しいことから、有効的なハードルが高い課題はあるものの、ライフサイクル全体にわたり環境にやさしいエポキシモールド機器の実現において必要かつ有効な取り組みである。

ライフサイクル全体にわたり環境にやさしいエポキシモールド機器の実現を目指した取り組みとして、①の原料の低炭素化に着目する。本稿では、バイオマス資源である植物油をベースとしたエポキシ樹脂について、電力用モールド機器に適用する際の課題解決に向けた配合改良とその長期信頼性評価の結果について報告する。

2 バイオマス資源による環境負荷低減

バイオマス資源とは一般に「再生可能な生物由来の有機性資源で化石資源を除いたもの」と定義されている。バイオマス資源の利用によるカーボンニュートラルの概念を図1に示す。バイオマス資源はその成長過程において光合成を通じて大気中のCO₂を吸収する特性を持っている。そのため、バイオマス資源を利用することは、CO₂排出量の増加を抑制する効果が期待される。また、石油や鉱物等の枯渇資源とは異なり、繰り返し生産可能な再生資源であり、生産地域も限定されないという特長を有する。バイオマス資源を活用した燃料や熱可塑性樹脂の研究開発やその実用化が積極的に展開されている⁽²⁾。

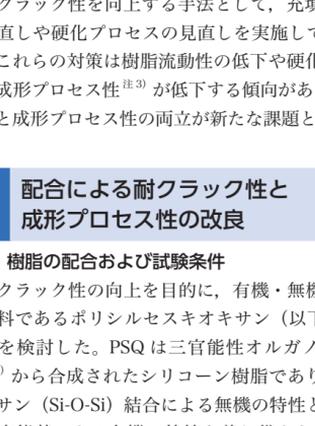


図1 カーボンニュートラルの概念

一方、電力機器用エポキシ樹脂を含む熱硬化性樹脂は、熱可塑性樹脂に比べて機械強度や耐熱性などにおいて、高い性能が求められる用途に使用されることが多い。このため、特性面における代替のハードルが高く、活発な取り組みがなされていない。しかし、石油由来の原料を使用することは、化石資源の消費とそれに伴うCO₂排出を意味する。植物由来の原料へのシフトは、再生可能なリソースの利用促進と持続可能な生産プロセスへの移行を意味し、環境負荷低減に貢献する。

電力機器用エポキシ樹脂は、主にエポキシ主剤、硬化剤、石英等の充填材から構成される。石油由来原料のエポキシ主剤をバイオマス素材へ代替することに主眼を置き、植物油由来原料であるエポキシ化植物油をターゲットとした。エポキシ化植物油は、主に可塑剤や安定化剤などの用途に用いられる工業材料である。一般にはポリ塩化ビニル樹脂などの添加剤として使われる材料だが、石油由来エポキシ樹脂と同様に、分子構造内にエポキシ基を持つことから、石油由来のエポキシ樹脂主剤の代替の可能性が研究されてきた⁽³⁾。

3 植物油由来エポキシ樹脂の製品適用における技術的課題

筆者らは、バイオマス資源である植物油をベースとしたエポキシ化亜麻仁油をエポキシ主剤の代替とし、植物油由来エポキシ樹脂を開発した。これまでの検証で、植物油由来エポキシ樹脂は、電力用エポキシ樹脂に必要な電気特性、機械特性、熱特性について一定の性能を有していることを試験片レベルの評価で明らかにした⁽⁴⁾。しかし、製品適用においては、熱的性質が異なる金属やセラミックなどの副材と一体成形するため、樹脂単体の特性に加え、異種材料との適合性、特に他の副材をモールドした際の耐クラック性が重要となる。開発中の植物油由来エポキシ樹脂は石油由来のエポキシ樹脂よりも耐クラック性に劣ることが分かっており、性能向上が課題であった。

耐クラック性を向上する手法として、充填材などの配合見直しや硬化プロセスの見直しを実施してきた。しかし、これらの対策は樹脂流動性の低下や硬化時間の増加など成形プロセス性^{注3)}が低下する傾向があり、耐クラック性と成形プロセス性の両立が新たな課題となった。

4 配合による耐クラック性と成形プロセス性の改良

4.1 樹脂の配合および試験条件

耐クラック性の向上を目的に、有機・無機ハイブリッド材料であるポリシルセスキオキサン (以下、PSQ) の配合を検討した。PSQは三官能性オルガノシラン化合物^{注4)} から合成されたシリコーン樹脂であり、主鎖のシロキサン (Si-O-Si) 結合による無機の特長と、側鎖の有機性官能基による有機の特性を兼ね備えた材料である。筆者らの過去の検証では、PSQをエポキシ樹脂中に配合することで、樹脂の機械強度の低下を抑えつつ弾性率を低減する効果⁽⁵⁾が確認され、耐クラック性の向上に寄与することが期待される。一方、成形プロセス性の指標の一つである樹脂流動性は、一般に耐クラック性と相反関係にある。そのため、PSQ配合により樹脂流動性の低下が想定され、最適な添加量の把握が必要である。

エポキシ化亜麻仁油を主剤とし、硬化剤に酸無水物、充填材に溶融石英、促進剤に三級アミンを配合し、添加剤としてPSQを樹脂成分 (主剤および硬化剤) に対してそれぞれ0%、5%、10%、20%の重量比で配合した。なお、植物油由来エポキシ樹脂の硬化プロセス条件は、徐冷を含めた成形時間が石油由来のエポキシ樹脂と同等になるように調整した。

耐クラック性は「JIS C 2105:2019 電気絶縁用無溶剤液状レジン試験方法」における熱衝撃の試験方法を基に、より厳しい条件となるよう独自に確立した液槽冷熱衝撃試験法⁽⁶⁾で評価した。本試験は鉄製のスプリングワッシャーを内蔵する樹脂試験片に熱衝撃を与え、クラックの発生有無により耐クラック性を評価するものである。なお、この冷熱衝撃試験は大型の電力用モールド機器での冷熱衝撃試験結果と良好な相関関係を有していることが明らかになっている⁽⁶⁾。

樹脂流動性はB型粘度計を用いて、材料混合初期の粘度を測定した。曲げ強度および弾性率は「JIS K 7171:2022 プラスチック-曲げ特性の求め方」に基づき、常温で測定した。

4.2 結果および考察

各試験結果を表1に、初期粘度および曲げ強度とPSQ配合量の関係を図2に示す。なお、表中の耐クラック性は、現行の石油由来エポキシ樹脂と同等を「○」、劣る場合を「×」と表記する。また、他の特性はPSQ 0 wt%の値を「1」と基準化して表記する。

耐クラック性はPSQを10 wt%以上配合することで、現行の石油由来エポキシ樹脂と同等の性能が得られた。一方、樹脂流動性の指標である初期粘度は、PSQ配合量の増加に伴い高くなる (樹脂流動性が悪化する) 傾向があり、20 wt%配合では0 wt%に対して約2.5倍と顕著に増加した。曲げ強度もPSQ配合量増加に伴い低下する傾向があり、初期粘度と同様に、20 wt%配合では0 wt%に対し曲げ強度の低下率が約20%と顕著であった。曲げ弾性率はPSQ配合量増加に伴い、僅かに高くなる傾向が認められた。

表1 PSQ配合植物油由来エポキシ樹脂の特徴

	PSQ 0 wt%	PSQ 5 wt%	PSQ 10 wt%	PSQ 20 wt%
耐クラック性	×	×	○	○
初期粘度※	1	1.00	1.20	2.47
曲げ強度※	1	1.01	0.98	0.81
曲げ弾性率※	1	1.01	1.03	1.05

※ PSQ 0 wt%の値を「1」と基準化して表記

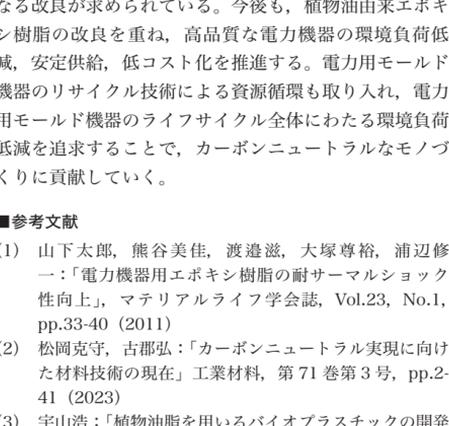


図2 初期粘度および曲げ強度とPSQ配合量の関係

今回、植物油由来エポキシ樹脂にPSQを10 wt%以上配合することで、現行の石油由来エポキシ樹脂と同等レベルまで耐クラック性が向上することを確認した。ただし、曲げ弾性率はPSQ配合量増加に伴い、僅かに高くなる傾向があり、過去の検証とは異なる結果となった。そのため、PSQ配合による耐クラック性向上のメカニズムは解明されていないが、有機・無機ハイブリッド材料であるPSQの配合により樹脂が改質され、硬化収縮の低減や破壊特性の向上に寄与したのではないかと考えられる。

4.3 電力用モールド機器の試作検証

試験の結果、PSQを10 wt%配合した植物油由来エポキシ樹脂は、良好な耐クラック性や機械強度低下の影響が少ない特徴を有していることが確認できた。この樹脂を使用して、6 kVクラスの接地形計器用変圧器を試作した。試作品の写真を図3に示す。

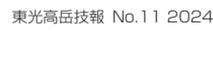


図3 植物油由来エポキシ樹脂による実器試作品

耐クラック性が不十分な樹脂配合では、内蔵物のコイル端部からクラックが発生したが、PSQを10 wt%配合した植物油由来エポキシ樹脂の試作品にはクラックの発生がなく、良好な外観であった。また、初期性能として耐電圧試験、部分放電試験、絶縁抵抗試験を実施し、いずれも判定基準を満足する結果が得られた。耐クラック性に関しては、気相の冷熱衝撃試験を試作品に対して実施し、電力用モールド機器として良好な耐クラック性を有していることも確認した。

5 長期信頼性評価

電力用モールド機器には長期的な安定性が求められ、エポキシ樹脂自体にも長期的な安定性が必要とされる。植物油由来エポキシ樹脂の長期信頼性を把握するため、長期的な機械特性と吸水特性について、現行の石油由来エポキシ樹脂のデータと比較し、長期適用の可否を判断することとした。なお、長期的な電気特性も重要な評価項目であるが、製品においては樹脂単体の絶縁性能よりも異種材料との界面が放電のきっかけである弱点部と想定されるため、実器もしくは実器を模倣した供試器による評価が適していると判断した。したがって、今回の樹脂単体の長期信頼性検証では省略した。

5.1 長期的な機械特性

植物油由来エポキシ樹脂の長期的な機械特性を把握するため、クリープ試験^{注5)}を実施し、石油由来エポキシ樹脂と比較した。クリープ試験では、静的破壊強度に対して50%~75%の範囲内で一定荷重を与え、破断までの時間を取得した。クリープ試験結果を平均値で整理した特性比較を図4に示す。

図4 クリープ特性比較 (平均値)

図4より、植物油由来エポキシ樹脂のクリープ特性の傾きは、石油由来エポキシ樹脂と同程度であり、極端な特性低下の傾向は見られなかった。しかし、破断までの時間を比較すると短い傾向であり、石油由来エポキシ樹脂よりも劣ることが分かった。したがって、植物油由来エポキシ樹脂は、初期性能として機械強度が石油由来のエポキシ樹脂よりも劣る点に加え、クリープ特性も劣る傾向であることを考慮した安全率の設定が必要といえる。

5.2 長期的な吸水特性

植物油由来エポキシ樹脂の吸水のしやすさと吸水時の機械強度への影響を、東光高岳のモールド機器に適用している石油由来エポキシ樹脂3種と比較した。吸水条件は40°C/85%環境下とし、各試験片を最長1ヶ月間静置し、重量変化から吸水率を測定した。吸水時の機械特性への影響については、初期、吸水1週間、1ヶ月のタイミングおよび1ヶ月吸水後に乾燥した試験片をそれぞれ用意し、曲げ強度残存率を評価した。各樹脂の吸水時間と吸水率の関係を図5に、初期の曲げ強度に対する吸水時の曲げ強度残存率を図6に示す。

図5より、植物油由来エポキシ樹脂は比較的吸水しやすい傾向があるが、比較対象としての石油由来エポキシ樹脂の中で、最も吸水しやすい樹脂Bよりは吸水しにくいことが分かった。また、図6より、吸水時の曲げ強度の低下率は比較的小さいことも明らかとなった。さらに、一度吸水した後でも、乾燥後は曲げ強度が初期値まで回復することが分かり、石油由来エポキシ樹脂と遜色のない吸水特性を有し、長期運用面で問題なく適用可能と判断した。

図5 各樹脂の吸水時間と吸水率の関係

図6 各樹脂の吸水時の曲げ強度残存率

以上より、植物油由来エポキシ樹脂は長期的な機械特性の面では石油由来エポキシ樹脂よりも劣るため、留意しなければならない。吸水性は石油由来エポキシ樹脂と同等の性能を持つことから、従来と同環境での適用が可能といえる。

6 おわりに

環境にやさしい電力用モールド機器を目指した研究として、植物由来材料の選定、各種配合と硬化物特性の関係把握、電力用モールド機器への適用に向けた課題解決、バイオマス資源である植物油をベースとしたエポキシ樹脂の実器試作・評価、さらに長期信頼性評価まで実施し、電力用モールド機器への適用の見込みを得た。

技術的なハードルを一つ一つクリアにしてきたが、製品適用に向けてはコスト低減も課題の一つであり、さらなる改良が求められている。今後も、植物油由来エポキシ樹脂の改良を重ね、高品質な電力機器の環境負荷低減、安定供給、低コスト化を推進する。電力用モールド機器のリサイクル技術による資源循環も取り入れ、電力用モールド機器のライフサイクル全体にわたる環境負荷低減を追求することで、カーボンニュートラルなモノづくりに貢献していく。

参考文献

- 山下太郎, 熊谷美佳, 渡邊達, 大塚尊裕, 浦辺修一: 「電力機器用エポキシ樹脂の耐サーマルショック性向上」, マテリアルライフ学会誌, Vol.23, No.1, pp.33-40 (2011)
- 松岡克守, 古部弘: 「カーボンニュートラル実現に向けた材料技術の現在」, 工業材料, 第71巻第3号, pp.2-41 (2023)
- 宇山浩: 「植物油脂を用いるバイオプラスチックの開発動向」, オレオサイエンス, 第14巻第3号, pp.117-122 (2014)
- 大竹美佳, 山下太郎, 平野一美: 「環境負荷低減を目的とした植物油由来エポキシ樹脂の電力用モールド機器への適用性検討」, 東光電気技報, No.18, pp.38-41 (2013)
- 「電力用エポキシ樹脂のナノコンポジット化による特性向上の取り組み」, 東光高岳技報, No.4, p.59 (2017)
- 山下太郎, 大竹美佳, 大塚尊裕: 「高分子における劣化・破壊現象の写真・データ事例集」, 技術情報協会 (2014)

■語句説明

注1) 持続可能な開発目標 (SDGs): 2015年9月の国連サミットで採択され、国連加盟193ヶ国が2016年から2030年の15年間で達成するために掲げた開発目標。17の大きな目標と、それらを達成するための具体的な169のターゲットで構成されている。SDGsは「Sustainable Development Goals」の略称。

注2) 耐クラック性: 成形品に生じる割れや温度の変化による耐クラック性が悪いと、樹脂の硬化や温度変化に伴う収縮により、成形品に割れが生じる恐れがある。

注3) 成形プロセス性: 製造工程上のもの作りやすさのこと。本稿では、樹脂の流動性低下による成形不良を問題としている。

注4) 三官能性オルガノシラン化合物: ケイ素 (Si) と有機基が結びついた「シラン」と呼ばれる化学物質の一種で、三つの反応可能な部分を有する特徴的な化合物のこと。様々な素材を強力に結びつける効果があり、接着剤やシーリング材などに使われている。

注5) クリープ試験: 材料の耐久性や寿命を把握するために実施する試験。樹脂材料は、一定の負荷をかけ続けると徐々に変形し、最終的には破壊に至る。この現象をクリープと呼び、クリープ試験では試験片に長時間一定の負荷をかけ、変形挙動や破壊までの時間を測定する。

大竹 美佳

戦略技術研究所 技術開発センター
材料技術グループ 所属