解 説

副資材—II. 添 加 剤

岩 見 悦 司*

1. ま え が き

不飽和ポリエステル樹脂系複合材料は、住宅機器、土木・建設、舟艇・船舶、自動車・車輛、電気・電子、家具・木工など各種分野で幅広く利用されている。複合材料の形態には、樹脂/強化繊維系、樹脂/強化繊維/充てん材系、樹脂/充てん材系、などがあり多様化している。さらに、成形法には、手積成形法（ハンドレイアップ、スプレイアップ）、樹脂注入成形法（RTM, RI, バキュームバッグ）、圧縮成形法（SMC, BMC）、ライニング、引拔連続成形法など各種方法が利用されている。これらの、用途、複合化形態、成形法に応じて、材料の機能と成形品の機能を生かす各種の添加剤が開発されるとともに広く利用されている。

ここでは、各種複合材料用添加剤のうち、不飽和ポリエステル樹脂系複合材料用添加剤について解説する。

2. 材料機能付与系添加剤

2.1 低 収 縮 剤

不飽和ポリエステル樹脂は、硬化の際に、6～8%の体積収縮がある。充てん材や強化繊維が配合された成形材料でも0.3～0.5%線収縮する。この硬化に伴う収縮が、成形クラックを発生させ、初期寸法精度、寸法安定性、表面平滑性などを悪くしている。さらに、成形品の各種特性を低下させている。

この硬化収縮は、熱可塑性樹脂を添加することにより低減できることが見いだされ¹⁾、その後、成形性、低歪み性、成形外観、各種特性も向上できるために、不飽和ポリエステル樹脂と低収縮剤としての熱可塑性樹脂からなる材料が開発された。

開発当初は、成形温度100～140℃の材料（たとえば、MMD, SMC, BMC）の検討が行われた。しかし、最近では、成形温度が60～80℃で成形できるRTM用材料も開発されている。

* Etsuji IWAMI: 日立化成工業(株)山崎工場第一開発部 (317 日立市東町 4-13-1)

FRP に利用されている低収縮剤の例を表1に示す。これら各種低収縮剤は、その性質が成形品の低歪み性や外観に影響を与えるため、均一な着色外観、高度の表面平滑性、精密な寸法精度など、要求される機能により使い分けられている。

(1) 低収縮化の機構

低収縮性に及ぼす要因には、不飽和ポリエステル樹脂の反応性、低収縮剤としての熱可塑性樹脂の熱膨張係数、両樹脂の相溶性、硬化剤（有機過酸化物）の種類、増粘度、成形温度と圧力などが挙げられる。なかでも、配合する両樹脂の相互溶解に伴う自由容積の共有（分子充てん効果）、熱可塑性樹脂の相分離（モロロジー効果）・熱膨張（体積効果）などの効果が大きいと考えられている。詳細については文献²⁻⁶⁾や総説⁷⁾を参照いただきたい。

(2) 着色低収縮

FRP 成形品の中で、低収縮剤を一番よく利用しているのは、浴槽、バスユニット、パネルタンク、浄化槽などの住宅機器用 SMC と、精密部品やヒューズブレーカなどに使用される BMC、さらに最近では人造大理石用 BMC などである。これら成形品には、それぞれ特有の機能、たとえば均一な着色性、光沢、透明性などの鮮映性を併せ持つことが求められる。

表1に示すように、一種類の低収縮剤だけで全ての性能を満たすものではなく、各低収縮剤の特長を活かすよう組合せて使用される。特に、低収縮剤の熱膨張と内部の微小ボイド、材料の不均一などにより“色むら”、“スカミング”、“失透”などの外観を低下させる欠陥が現われる。現在では、これらのバランスのとれた、ポリスチレン、ポリエチレン、スチレンゲルビーズ⁸⁾、スチレングラフトポリマー⁷⁾などが利用されている。

(3) 表面平滑性

自動車外板に使用される FRP においては、鋼板と同等の外観レベルが要求されている。成形品表面の波打ちや凹凸のない、いわゆるクラス A の表面を持つ SMC, BMC, RTM に使用される低収縮剤には数多くの種類

表1 各種低収縮剤の特長

特長	低収縮剤	ホルメチルメタクリレート (PMMA)	ポリスチレン (PS)	ポリ酢酸ビニル (PVAc)	ポリエチレン (PE)	ポリ塩化ビニル (PVC)	ポリカプロラクトン (PCL)	ポリブタジエン (PB)	ポリエチレンテレフタレート (PET)	スチレン-ブタジエン共重合体 (SBS)
低収縮効果		○	△	◎	×	×	○	×	○	◎
平滑性		○	○	○	○	△	△	×	○	◎
色ムラ		△	○	×	◎	○	○	△	◎	○
塗装性		△	×	○	×	—	○	○	◎	○
機械的強さ		○	△	×	△	—	△	—	○	○
靱性		×	×	×	△	×	○	◎	○	◎
相溶性 ^{a)}		×	×	○	×	×	○	×	◎	×
耐水性		○	○	×	○	○	○	○	○	○

a) 不飽和ポリエステル樹脂との相溶性。

図1 代表的な低収縮剤を用いたクラス A SMC の表面平滑性と成形収縮率との関係 (表面平滑性は Ashland 社の LORIA® を用いて測定した)

図2 寸法変化率と BMC の成形収縮率の関係

の樹脂がある⁹⁾。実際には、生産性、寸法安定性、塗装性、塗膜密着性、接着性などが加味されて、選択されている。代表的な低収縮剤を用いた SMC の成形収縮率、表面平滑性との関係を図1に示す。

(4) 寸法精度

音響部品、複写機部品、光学部品などの精密な寸法精度が要求される各種部品には精密 BMC が使用されている。これらの部品に必要な初期寸法精度と苛酷な条件下での寸法耐久性は、不飽和ポリエステル樹脂のガラス転移温度と硬化収縮率が影響している。ここでも、低収縮剤によりこれらの性質を向上して使用されている (図2)¹⁰⁾。

2.2 難燃剤

不飽和ポリエステル樹脂の難燃化 (低発煙性、耐炎性、自己消火性など) は、FRP の用途拡大に伴って要

求が強くなっている。特に、車輛、電気機器および建築関連の用途において、耐燃性や耐炎性、さらに最近では低発煙性に関する規制が強くなり、難燃 FRP が使用されている。

不飽和ポリエステル樹脂からなる FRP は、接炎や加熱源により、熱分解、着火、延焼する。不飽和ポリエステル樹脂を Br や Cl などのハロゲンで変性する反応型の難燃樹脂は酸素指数が高くなり、燃焼性を低減できる¹¹⁾。一方、汎用の不飽和ポリエステル樹脂に難燃剤を添加する方法がある。この場合には、配合した樹脂は、粘度が高くなり作業性が低下するという欠点はある。しかし、難燃性の付与に対する自由度が大きいことと比較的安価なことから、一般的な難燃化の手法として多用されている。高度の難燃化には、反応型難燃樹脂と難燃剤が併用される。難燃剤の例を表2に示す¹²⁾。このほかに

表2 難燃剤の種類

分 類	おもな難燃剤
リン酸エステル	トリクレジールホスフェート
	トリフェニルホスフェート
	クレジルジフェニルホスフェート
	トリス（ハロプロピル）ホスフェート
	トリス（ハロエチル）ホスフェート
含ハロゲン化合物	塩素化パラフィン
	塩素化ポリエチレンパークロペンタシクロデン
	ヘキサブromoベンゼン
	デカブromジフェニールオキサイド
無機化合物	三酸化アンチモン
	ほう酸亜鉛
	ほう砂
	酸化ジルコニウム
	水酸化アルミニウム

モリブデン化合物¹³⁾、亜鉛化合物などがある。これらの難燃剤は、単独で 사용되는場合のほか、三酸化アンチモン (Sb_2O_3) と塩素化パラフィン、リン化合物と塩素化パラフィンなどのように併用し、その相乗効果を活かす場合がある。

代表的な難燃剤の使用例を下記する。

(1) 金属水酸化物の利用

金属水酸化物¹⁴⁾の中でも、水酸化アルミニウム $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ が、煙と一酸化炭素の発生を抑制し、安価であることから広く使用されている。この、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は、 200°C から分解が始まり、結合水 (34.6%/モル) を出し、かつこの反応が吸熱反応 (470 Cal/g) であることから燃焼が抑制される。さらに、水酸化マグネシウムやほう砂なども分解温度の低い水和物として使用される。この他に、ほう酸亜鉛 $[2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}]$ 化合物¹⁵⁾、アルミナ化合物¹⁶⁾、錫化合物 $[\text{ZnSn}(\text{OH})_6, \text{ZnSnO}_3]$ ¹⁷⁾、などが発煙量と CO 発生量の少ない“クリーンな難燃剤”として紹介されている。特に、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ と ZnSnO_3 は Br 系難燃樹脂との併用で効果が大きい。

(2) 三酸化アンチモン、リン系

Sb_2O_3 単独では、難燃効果は小さく、ハロゲン化合物

を併用することにより効果が出る。自己消火性とするためには、 Sb_2O_3 に対して質量比で、 Cl が 10 倍くらい必要である。 Br 化合物の場合にはその半量で良い。燃焼の抑制は次の化学反応による。

リン化合物も単独では多量に添加する必要があるため物性を大幅に低下させる。そこで、一般的にはハロゲン化した難燃樹脂と併用して使用される¹⁸⁾。

(3) 難燃規格と配合例

難燃性の規格は、 JIS をはじめとして、 ASTM 、 UL など、その目的、用途、性能などにより規定されている。したがって、全ての規格に合格する配合は難しく、成形性と物性とを考慮して各規格に適合するよう配合されている¹⁸⁻²⁰⁾。

2.3 充てん材

成形材料としての取扱性、流動性などの向上、成形品の収縮低減、機械的性質の向上などを目的に無機系充てん材が使用される。代表的な充てん材とその機能を表3に示す。以下、充てん材の効果について数例を述べる。

(1) 収縮率の低減と表面平滑性向上

樹脂に充てん材を多量に配合することで、成形収縮率は低減し、寸法安定性と表面平滑性が向上する (図3)。充てん材の増量により、樹脂・充てん材混合系の粘度が著しく高くなるため、 SMC の塗工や RTM の樹脂注入作業にとって好ましくない。そこで減粘剤の利用 (後述) や、充てん材の粒度分布を広くし、最密充てんに近づける方法がある²¹⁾。これについては、樹脂・充てん材からなる高濃度懸濁液系の粘度に関して、 Mooney の粘度式がある。通常の SMC ペーストでは、下記の粘度式がよく一致する。

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{K\phi}{1 - \phi/\phi_m}$$

ここで η : 懸濁液の粘度

η_0 : 分散媒の粘度

ϕ : 充てん材の容積分率

ϕ_m : 達成可能な最大容積分率

K : 定数

SMC ペーストの粘性がニュートン流体に近い場合、吸油量の少ない充てん材を最密充てんするのが良い。この結果、線膨張係数を小さくし、成形収縮率を減少でき、クラスA表面平滑性を得ることができる (図4)²¹⁾。

(2) 流動性

SMC や BMC の流動性は成形欠陥やガラス繊維の配

表3 複合材料の機能と充てん材の例

分 類	機 能	充てん材の例
成 形 性	収 縮 低 減	炭酸カルシウム, けい砂
	流 動 調 整	タルク, 超微粉末酸化ケイ素, アスベスト, 珪酸アルミニウム
比 重	比 重 調 整	(軽) ガラスパルーン (重) 酸化銅
美 観	鮮映度, 透明性	ガラスパウダー, けい砂, 水酸化アルミニウム
化学的性質	耐 薬 品 性	水酸化アルミニウム, 硫酸バリウム, けい砂, クレー, ガラスフレーク
燃 焼 性	難燃, 低発煙性	水酸化アルミニウム, 三酸化アンチモン
電氣的性質	導 電 性	カーボンブラック, メタルコートガラスビーズ, 金属フレーク
機械的性質	補 強	マイカ, ウラストナイト

図3 クラス A-SMC における, 表面平滑性および成形収縮率と炭カル配合量との関係

図4 成形収縮率と線膨張係数の関係

向に影響する。そのため、増粘剤を利用して流動性が調整される(後述)。充てん材の選択によって(たとえば、吸樹脂量の大きいもの、繊維状のもの)流動性を制御できる。BMC の測定例を図5に示す²²⁾。なお、この流動特性は成形品の形状や仕様に依じて調整される。

(3) 機械的性質

SMC や BMC の圧縮成形の場合には、空洞率が炭カルの充てん量に影響されないで、機械的性質は、比較

図5 BMC の流動特性

図6 樹脂/炭カル混合系の引張り伸び率と強さ

的再現性のある数値を得ることができる。しかし、手積成形法や樹脂注入成形法では、炭カル充てん量は FRP の機械的性質に影響を与えやすい²³⁾。樹脂と炭カルの混合系では、炭カル充てん量の増大とともに、引張り伸び率と引張り強さは低下する(図6)。FRP の曲げ強さは、対樹脂 75 質量部までは特性が低下しない。なお、引張り破壊試験中の AE 事象は、炭カル充てん量が多い程、至みの低いところで発生する(図7)。

表4 充てん材と耐薬品性の関係

浸せき薬品	充てん材	炭 酸 カ ル ム	珪 石 粉	硫 酸 バ リ ウ ム	ク レ ー ト	ア ベ ス ト	マ イ カ	タ ル ク
沸騰水	100時間	△	△	△	×	×	△	×
38%硫酸煮沸	〃	×	×	△	×	×	×	×
2%炭酸ソーダ煮沸	〃	—	×	×	×	△	×	×
95%エタノール煮沸	〃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
トリクレン煮沸	〃	○	○	○	○	◎	○	×
常温浸せき1ヵ月10%硝酸		×	◎	◎	○	△	◎	◎
〃 10%塩酸		△	◎	◎	◎	△	◎	◎
〃 30%硫酸		○	◎	◎	—	△	○	◎
〃 40%チオ硫酸ソーダ		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
〃 10%リン酸		×	◎	◎	◎	×	◎	◎
〃 濃硝酸		×	×	×	×	×	△	○
〃 濃塩酸		×	◎	◎	◎	×	○	◎
〃 濃リン酸		○	◎	◎	—	◎	◎	◎
〃 氷酢酸		△	◎	◎	—	△	◎	○
〃 10%カセイソーダ		×	×	◎	—	△	◎	×
〃 10%フェノール		○	◎	◎	◎	△	△	○
〃 3%過酸化水素		△	◎	◎	◎	◎	△	◎
〃 二硫化炭素		×	△	×	◎	◎	△	×
〃 アセトン		×	×	×	—	◎	△	×
100℃ 100時間重油		◎	◎	◎	—	—	◎	◎

充てん材量30%，◎秀，○優，△良，×可，××不可

図7 炭カル充てん FRP 積層板の引張り破壊中の AE カウント率とひずみの関係

(4) 耐 薬 品 性

充てん材を使用した複合材料の耐薬品性は、充てん材

の耐薬品性にも依存する（表4）²⁴⁾。たとえば、酢酸や塩酸などに暴露される用途に、炭カルを充てんした FRP は使用できない。これは炭カルが酸と反応し、塩となって溶出するためである。同様のことがほかの充てん材にも当てはまる。耐食 FRP には、SiO₂ 系播変剤を使わないこともある。一方、ガラスフレークの層状配向を利用して薬液の浸透を遅延させようとする、フレークライニング法が開発されている。

(5) 低 比 重

SMC や BMC が自動車部品に採用される主な理由に、金属材料や無機材料と比べて軽量なことで各種特性のバランスがとれていることにある。この比重の小さい SMC や BMC は、車体の軽量化に役立つため、車への用途が一段と広がるものと考えられる。

低比重化の手法としては、比重の大きい無機質充てん材の減量や有機繊維の併用などがあるが、充てん材の一部をガラス、セラミック、アルミナシリケート、シラスな

表5 顔料の種類と SMC の機械的強さ

顔 料	曲げ強さ MPa	アイゾット衝撃強さ J/cm ²	顔料のモース硬度
コバルトブルー	182	45.0	—
チタン白	172	38.1	6.5
リトボン	199	60.3	—
ソタロニアインブルー	204	68.6	—
ハンザイエロー	226	62.1	—
な し	218	74.9	—

着色剤配合量：顔料として3質量部（対樹脂）．ガラス繊維含有量：29～27（質量％）．チャージ面積：40％．成形圧力：700 Pa．成形時間：3分（板厚3mm）．

図8 各種着色剤を用いた SMC 成形品の促進耐候性試験による変色（色差）

どの中空微小球に置き換える方法が多用されている²⁵⁾．最近では、高い成形圧力に耐える中空微小球が開発され、高強度の SMC も検討されている²⁶⁾．

(6) 透明性

樹脂/充てん材/ガラス繊維から成る複合材料の透明性は、光線透過率を高めるための三成分の屈折率差に依存する．充てん材を多量に使う人造大理石の用途では不飽和ポリエステル樹脂と充てん材の屈折率をできるだけ近いものを選択することになる．一般には、水酸化アルミニウム、ガラスパウダー、シリカ（無定形または球状）が利用されている．

2.4 着色剤

成形品や塗膜に色彩を付与するために、染料や顔料を配合した着色剤が使用される．形態は、ほとんどがカラーペーストである．BMC などには、チタン白、鉄黒、カーボンブラックなどの粉末顔料を直接添加することがある．着色剤の選択に当っては、有機過酸化化物による変色、樹脂の硬化特性への影響、機械的強さの低下（表

図9 SMC 成形品の引張り破断エネルギーおよび線収縮率と不飽和ポリエステルの橋かけ点間の分子量との関係

5)、耐候性（図8）にも考慮すべきである．

2.5 靱性付与剤

靱性付与剤としては、低収縮剤の効果もあるゴム状エラストマーが利用される．代表的なものとしては、ブタジエンアクリルニトリル²⁷⁾、ブタジエンスチレンゴム²⁸⁾、シリコーン²⁹⁾、ジェンブチルエラストマー³⁰⁾ などである．この靱性付与剤は、特にクラス A-SMC や BMC に利用されることが多い．これは、図9に示すように、表面平滑性を良くするため、不飽和ポリエステルの反応性を高める（橋かけ点間の分子量が小さい）こと、さらに、低収縮剤の熱膨張収縮や相分離に伴う内部微小ボイドやクラックの発生などが影響している．衝撃強度を向上した SMC の特性例を図10²¹⁾に示す．

一方、ジイソシアネートで変性し、靱性を付与する方法も検討されている³¹⁾．

2.6 紫外線吸収剤

不飽和ポリエステル樹脂硬化物は屋外暴露により酸化劣化、熱劣化、水の拡散浸透による加水分解劣化、光劣

図10 自動車用 SMC 成形品の引張り応力-ひずみ曲線と AE 測定結果

図11 イソシアネート変性不飽和ポリエステル樹脂の反応機構

化などを起こす。この劣化防止策としては、樹脂組成によるところが最も大きい、そのほかの方法として、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤(表6)³²⁾などが使用される。ハロゲン含有樹脂には、酸化防止剤の併用も効果がある。

図12 MgO と不飽和ポリエステルの反応モデル

3. 成形機能付与系添加剤

3.1 増粘剤

SMCやBMCでは、成形材料の取扱性や流動性制御の目的で増粘剤を使用する。一般に、アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物を用いる。ポリイソシアネートを併用することもある。これらの反応機構を、図11と図12³³⁾に示す。増粘の助剤として、グリコール、有機酸などが用いられる。この鎖伸長(塩形成)と橋かけ(錯形成)

表6 代表的紫外線吸収剤例

種 類	構 造 式	商 品 名
ベンゾフェノン系	① 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	シーアブソーブUV9 (アメリカン・シアナミッド社製)
	② 2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	シーアブソーブUV24 (アメリカン・シアナミッド社製)
	③ 2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン
	④ 2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン
	⑤ 5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン
ベンゾトリアゾール系	1-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール	チヌビンP (ガイギー社製) 水素結合の形成はヒドロキシル基と窒素原子との間で行われる
フェニルサニシレート系		ザロール (ダウ製)

反応は、増粘剤の種類（たとえば、 MgO 、 CaO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 ZnO 、MDI）や、増粘剤の表面活性によって異なる。さらに、不飽和ポリエステル分子の量、末端のカルボキシル基濃度、末端の芳香族カルボキシル基濃度、遊離酸、水分、グリコール残渣などによって増粘反応は影響される。増粘効果の一例を表7⁸⁴⁾に示す。

この増粘割合は、SMCやBMCの金型内での流動性に影響し、ガラス繊維の配向、充てん不良、巣・ピンホールの発生、その他外観不良などの原因となる。特に、

流動特性のせん断速度や温度依存性（図13）⁸⁵⁾は、成形性を左右するため充てん材の増量や組合せ、イソシアネート増粘の併用（図14）⁸⁶⁾などの手法がとられている。イソシアネートにより増粘させる場合には、熔融粘度の低下は少なく、ガラス繊維の配向を抑制し、巣・ピンホールの減少に効果がある。

3.2 揺 変 剤

ハンドレイアップやスプレイアップ成形法でFRPを成形したり、型にゲルコート塗布する場合には、揺変性は、樹脂の流れ出しやタレ下りを防ぐのに重要な性質

表7 Ca と Mg 酸化物および水酸化物の増粘効果

増粘剤	添加量%	粘度変化（初期：1,650 cps）			
		1 h	24 h	1 週間	2 週間
CaO	2.8	1650	1650	1650	1650
Ca(OH) ₂	6.0	1650		1.5×10 ⁷	
MgO	3.6	6500	1.9×10 ⁶	1.0×10 ⁷	
Mg(OH) ₂	5.2	1650		5.0×10 ⁵	6.0×10 ⁵
CaO/Ca(OH) ₂	3.0/2.0	1500	6.5×10 ⁵	8.6×10 ⁶	
MgO/無水マレイン酸	2.0/1.0		9700	3.0×10 ⁴	2.0×10 ⁵
MgO/無水フタル酸	2.0/3.0		42500	1.6×10 ⁷	6.4×10 ⁷
MgO/LiCl	1.5/0.7		40000	1.4×10 ⁷	4.6×10 ⁶

一般タイプポリエステル樹脂，室温。

図13 SMC マトリックスの流動曲線⁸⁵⁾

である。不飽和ポリエステル樹脂はニュートン粘性を示し、容易に流動する液体である。この樹脂に揺変性（チクソトロピー）と呼ばれる構造粘性を付与する添加剤が揺変剤である。

すなわち、樹脂を傾斜の強い型面に吹きつけ、ゲルコート膜を形成する工程や、ガラス繊維に含浸・脱泡する工程では流動性があり、この後の硬化工程では、静止した下でなければならない性質が要求される。

揺変剤には、酸化けい素の超微粒子（直径 10～20 Å）が利用される。表面のシラノール基（-SiOH）は弱い水素結合を形成し、相互に結びつく性質がある。そのため構造粘性を与え、静止状態では粘度が高く、力が加わる

図14 SMC マトリックスの流動特性

と粘度がもとに戻る。

この性質は、樹脂のヒドロキシル基（-OH）濃度、水分量、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、非イオン性界面活性剤などの添加によって調整される（図 15）⁸⁷⁾。このほかに、揺変性を付与する添加剤としては、有機揺変剤、オルガノクレイ⁸⁸⁾などがある。

3.3 離型剤

SMC, BMC, MMD などの、成形温度が 110°C を越える材料では、成形前材料にあらかじめ内部離型剤を添加する。手積成形法や樹脂注入成形法では、離型剤は型に塗布して使用し、内部離型剤はほとんど使用しない。

代表的な離型剤を表 8 に示す。これらは、脱型回数、成形品の表面性質（光沢、はじき、ピンホール、ふくれ、耐薬品性）などから選択される。内部離型剤では、樹脂

図15 不飽和ポリエステル樹脂の流動特性

表8 離型剤の種類

分類	離型剤の例
外部離型剤	ポリビニルアルコール, セルローズアセテート, ワックス (カルナバ, パラフィン), シリコン, 弗素化合物, カゼイン, レシチン, ワセリン
内部離型剤 (兼, 外部離型剤)	脂肪酸およびその塩 (ミリスチン酸, ステアリン酸亜鉛など) 有機リン酸塩 (アルキルフォスフェート)

表9 SMC 成形品の表面処理と密着性

処 理 法	密着率 (%)	表面の金属成分 (%)
未 処 理	0	Zn : 1.6 Si : 5.2 Ca : 93.2
研 摩	100	Zn : — Si : 8.8 Ca : 91.2
アセトン 洗 浄	0	Zn : 1.5 Si : 4.3 Ca : 94.2
アセチルアセトン	100	Zn : — Si : 5.4 Ca : 94.6

(金属分は XMA で測定)

図16 各種樹脂を用いた SMC 成形品の離型性

図17 内部離型剤添加量と析出量および密着性の関係

の種類により離型性が異なる (図16)³⁹⁾. さらに, SMC や BMC 成形品では, 離型剤は, 塗装性や接着性に影響するので注意する必要がある. 図17に内部離型剤の添加量と表面への析出および塗膜の密着率との関係を示す. ステアリン酸アルミニウム (融点 120°C) はステアリン酸亜鉛 (融点 133°C) より表面に析出しやすく, かつ, 塗膜の密着性も良い.

この塗膜の密着性は研磨や溶剤洗浄 (表9)³⁹⁾, UV 処理 (図18)³⁹⁾ などにより向上できる. UV 照射された SMC 成形品の表面を, X線光電子分光装置 (ESCA) で C1s, O1s スペクトル変化で調べると, 照射時間3分で, -CH₂- ピークの強度が低下し, C=O 基, OH 基の増加が認められた. これらの知見をもとに, 樹脂の改質により SMC 成形品の塗膜の密着性を向上できる³⁹⁾.

この内部離型剤は, 配合されたコンパウンドの粘度上

表 10 ワックスの融点と FRP の剪断二次接着力との関係

樹 脂	速硬化型		汎 用	
ワックス融点 (°C)	58	47	58	69
表面張力 (Pa)	3.3	< 3.2	3.2	>5.4
剪断接着力 (MPa)	8.1	1.2	1.8	7.3
破断状況	FRP 破壊	界面剥離	界面剥離	FRP 破壊

(積層温度 25°C)

図 18 UV 処理後の ESCA スペクトル

図 19 FRP 成形作業環境のスチレン濃度

昇⁴⁰⁾や成形時の流動性にも影響するため、選択に当たって注意すべきである。

3.4 環境遮断

不飽和ポリエステル樹脂は、比較的沸点の低いスチレンのようなビニルモノマを多量に含んだラジカル重合型樹脂である。これを空气中で硬化させるとき、スチレンモノマが揮散し環境を汚染する (図 19)⁴¹⁾。一方、成形品が空気に接した表面で粘着性がいつまでも残ることがある。これは、表面からスチレンモノマが揮散し、樹脂成分のバランスがくずれて橋かけ構造が不十分になることと酸素による重合禁止作用によるものである。

このスチレン揮散抑制と酸素の硬化阻害の影響を防ぐ

図 20 各種ステアリン酸化合物の添加によるスチレン揮発抑制効果

ため、フィルムで覆う単純な方法、UV 照射で極く短時間に表面層をゲル化させる方法などがある。一般的には、0.2% 前後のワックスを添加する方法が用いられている。添加されたワックスは、樹脂がゲル化するとき表面に析出し、ワックスの薄い層を形成し、空気を遮断する。この析出は、ワックスの融点と環境温度に依存する。

さらに、このワックスが塗膜や FRP の表面に析出しているので、塗料の重ね塗りや二次積層の際、接着力が低下する (表 10) ことに留意すべきである。この二次接着力を低下させないで、スチレンの揮散を抑制する添加剤が開発されている⁴¹⁾。また、脂肪酸系化合物によっても効果が見いだされている (図 20)⁴²⁾。FRP 積層中のスチレン揮散量の測定例を図 21 に示す。

4. あとがき

以上、複合材料の副資材のうち、不飽和ポリエステル樹脂用の材料機能および成形機能の付与系添加剤につい

図21 ハンドレイアップ法で積層中のスチレン揮発量の測定例

て述べたが、誌面の都合でその詳細が記述できなかった。不飽和ポリエステル樹脂系複合材料は、樹脂、複合技術、成形技術および、二次加工技術が進み、WPC、FRP、ポリマーコンクリート、ライニングなどの使用法が多様化している。今後、機能の多様化および、高性能化がますます要求されるので、樹脂および副資材の開発を積極的に行うことが重要である。

参 考 文 献

- 1) British Pat. 936, 351.
- 2) C.H. Kroekel, *et al.*: SPI RP/C 23rd Annu. Conf. (1968), 18-E.
- 3) K. Demmler, *et al.*: *Kunststoffe*, 60 (1970), 954.
- 4) G.P. Ehnert, *et al.*: *Kunststoffe*, 62 (1972), 841.
- 5) V.A. Pattison, *et al.*: *J. Appl. Polym. Sci.*, 18 (1974), 2763.
- 6) 岩見悦司, ほか: 第21回熱硬化性樹脂講演討論会要旨集 (1971), 35 B.
- 7) 遠藤 剛 監修: 熱硬化性高分子の精密化, シーエムシー, 東京 (1986).
- 8) 高山雄二, ほか: 日本複合材料学会誌, 9, 4 (1983), 140.
- 9) 瀬川浄一郎: プラスチックエージ, 33, 9 (1987), 184.
- 10) 岩見悦司: プラスチックエージ, 36, 8 (1990), 168.
- 11) R.C. Nametz: *Ind. Eng. Chem.*, 59, 5 (1967), 99.
- 12) 須藤 真: プラスチックス, 35, 11 (1984), 17.
- 13) D.A. Church, ほか: *Plast. Eng.*, 31, 12 (1975).
- 14) 風間 聡, ほか: 工業材料, 29, 6 (1981), 30.
- 15) K.K. Shen: SPI RP/C 38th Annu. Conf. (1983), 4-A.
- 16) M.E. Tarquini: SPI RP/C 42nd Annu. Conf. (1987), 25-A.
- 17) P.A. Cusack, *et al.*: SPI RP/C 44th Annu. Conf. (1989), 5-C.
- 18) 植村益次 編集: FRP 設計便覧, (社)強化プラスチック技術協会, 東京 (1979), p.83.
- 19) J.Z. Keating, *et al.*: SPI RP/C 32nd Annu. Conf. (1977), 13-F.
- 20) J.E. Selley, *et al.*: SPI RP/C 33rd Annu. Conf. (1978), 2-D.
- 21) 阿倍義孝, ほか: 日立化成テクニカルレポート, No. 4 (1985), 35.
- 22) K. Arakawa, *et al.*: SPI RP/C 39th Annu. Conf. (1984), 14-A.
- 23) 田所博雄: 第33回 FRP 総合講演会要旨集 (1988), p.67.
- 24) 今井雅也: 強化プラスチック, 8, 6 (1962), 303.
- 25) 柴田憲彦, ほか: 強化プラスチック, 34, 9 (1988), 390.
- 26) F.J. Butwin, *et al.*: SPI RP/C 41st Annu. Conf. (1986), 5-C.
- 27) G.A. Crosbie, *et al.*: *J. Mater. Sci.*, 20 (1985), 563.
- 28) A. South, Jr.: SPI RP/C 32nd Annu. Conf. (1977), 16-D.
- 29) R.D. Bridges, *et al.*: SPI RP/C 42nd Annu. Conf. (1987), 18-B.
- 30) M.J. Doyle, *et al.*: SPI RP/C 38th Annu. Conf. (1983), 19-G.
- 31) H.R. Edward: SPI RP/C 42nd Annu. Conf. (1987), 8-C.
- 32) 滝山栄一郎: ポリエステル樹脂, 日刊工業新聞社, 東京 (1970), p.145.
- 33) E.L. Rodriguez: *J. Appl. Polym. Sci.*, 34 (1987), 881, ほか.
- 34) *SPI Handbook of Technology and Engineering of R.P.C.* (II), Preform and SMC, p.212.
- 35) 柴田憲彦, ほか: 強化プラスチック, 27, 3 (1981), 97.
- 36) U.S.P. 4,067,845 より.
- 37) H. Heilmann, *et al.*: SPI RP/C 44th Annu. Conf. (1989), 22-D.
- 38) J.G. Doolan, *et al.*: SPI RP/C 44th Annu. Conf. (1989), 22-B.
- 39) K. Arakawa, *et al.*: SPI RP/C 45th Annu. Conf. (1990), 10-B.
- 40) F. Scott: SPI RP/C 41st Annu. Conf. (1986), 15-B.
- 41) H. Heilmann, *et al.*: SPI RP/C 41st Annu. Conf. (1986), 26-D.
- 42) T. Wills: *Int. Boat Ind.*, June (1980), p.38.