酸環境下における BMC の劣化に関する研究[†]

前川 善一郎* 濱田 泰以* 堀野 恒雄*
八木 和男** 横山 敦士***

Degradation Behavior of Bulk Molding Compound in Acid Environments

by

Zenichiro MAEKAWA*, Hiroyuki HAMADA*, Tsuneo HORINO*

Kazuo YAGI** and Atsushi YOKOYAMA***

The aim of this study was to develop a new BMC (Bulk Molding Compound) with low molding shrinkage and high acid resistance. The resin system used in this study was a novolac type epoxy resin with low shrink additive and the reinforcements used were glass, carbon and aramid fibers.

Firstly the mold shrinkage, the heat distortion temperature and the electric resistance of BMC were measured as the functional properties. The immersion test was carried out in a bath with a mixed solution of 25wt% H_2SO_4 and 7.5wt% HNO_3 at 65°C up to 3000hr. The weight change and the reduction of mechanical properties were measured in order to examine the degradation mechanism of BMC.

It is concluded that Hybrid BMC which are reinforced by glass, carbon and aramid fibers show the excellent functional properties. The acid resistance of BMC developed in this study is much higher than that of BMC in which the matrix is the epoxy resin with high acid resistance.

Key words: Bulk molding compound, Mold shrinkage, Acid resistance, Electric conductivity

1 緒 言

BMC (Bulk Molding Compound) は、小型部品の大量生産向きの FRP であり、近年その利用範囲を再び広げつつある。それに伴い要求される特性も多岐にわたってきている。しかし材料物性のばらつき、成形時の収縮が大きいなどの欠点を有している。前者に対しては成形時の材料流動の制御が不可欠であり¹⁾、また後者の成形収縮を抑えるためには低収縮化剤を混入することが有効な手段である²⁾。この場合、酸環境下では劣化が激しくなり、耐酸性を向上させようとするれば、成形収縮が大きいという相反する傾向が生じてくる。一般に耐酸性の向上には、浸漬面に強化材を含まない表面層を付加することが有効であるといわれている³⁾。しかし BMC のような小型部品に対しては、このような処置を施すことは不可能であり、また BMC の特長をいかすことができない。そのために耐酸性が高く、かつ成形収縮が低い、材料配合が求められる。耐酸性を高める主体樹脂の選択に当たっては樹脂中のエステル基含有率が低い方が加水分解を起こしにくいため有利である^{4,5)}。

そこで本研究においては、成形収縮が小さくかつ耐

酸性の高い BMC の開発を目的として低収縮化剤を混入したエステル濃度の低いノボラック型エポキシアクリレート系樹脂を主体樹脂とし、強化材にガラス、炭素、アラミド繊維を用いた BMC を製作し、その機能特性、さらに酸環境下での力学的特性について検討した。

2 試 験 片

本研究で用いた主体樹脂は、ノボラック型エポキシアクリレート系樹脂である。低収縮化剤、硬化剤、離型剤、増粘剤、さらに充てん剤は、すべての種類にわたって同量の配合とした。強化材は、ガラス繊維として E ガラスより耐酸性に優れている C ガラスの 1/4 インチチョップを、そのほかに高強度炭素繊維 1/4 インチチョップもしくは 1/8 インチチョップ、アラミド繊維 1/4 インチチョップを用いた。またそれらの混合配合した形式としてガラス-炭素、炭素-アラミド、ガラス-炭素-アラミドのハイブリッド BMC を作成した。これら計 6 種類の組成を Table I に示す。繊維含有率は重量比ではほぼ 25% になるように統一したが、アラミド繊維単体の場合は混練が行きわたらなかったために繊維含有率を 12.5% とした。プリミッ

[†] 原稿受理 昭和62年8月20日 Received Aug. 20, 1987

* 正 会 員 京都工芸繊維大学繊維学部 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Faculty of Textile Science, Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto

** 八木研究所 奈良市登美ヶ丘, Yagi Laboratory, Tomigaoka, Nara

*** 正 会 員 大阪府立工業技術研究所 大阪市西区江之子島, Osaka Prefectural Industrial Research Institute, Enokojima, Nishi-ku, Osaka

Table I. Contents of BMC.

Specimens	Vg	Vc	Va	Vgc	Vca	Vgca
Resin	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Low shrink additive	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
Catalyst	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Mold release agent	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Thickener	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Reinforcements						
C-Glass fiber 1/4	25.0			12.5		10.0
Carbon fiber 1/4		25.0			12.5	10.0
Carbon fiber 1/8			12.5	12.5		
Aramid fiber 1/4					12.5	5.0
Filler	43.2	43.2	55.7	43.2	43.2	43.2

クス作成にあたっては、双腕型ニーダにてまず強化繊維以外を 20 分間混練し、その後強化材を混入した。強化材投入後の混練時間はガラス繊維の場合は 5 分、炭素、アラミド繊維の場合は 15 分とした。試験片作成には、ポット式トランスファ法もしくは直圧型圧縮成形法を用いた。この際金型温度は 160°C、型締圧力は 40 kgf/cm² のもとで 5 分間加熱加圧を行った。

3 実験方法

まず試料の機能的特性として、成形収縮率、熱変形温度、導電性試験を行った。成形収縮率 (MS) は Fig. 1 に示す円板の外径 d_1 , d_2 , d_3 , d_4 を測定し、またそれぞれに対応する金型外径 D_1 , D_2 , D_3 , D_4 を測定した。MS は下式で求められる。

$$MS = \frac{1}{4} \left(\frac{D_1 - d_1}{D_1} + \frac{D_2 - d_2}{D_2} + \frac{D_3 - d_3}{D_3} + \frac{D_4 - d_4}{D_4} \right) \times 100$$

熱変形温度測定には 128 mm × 12 mm × 6.5 mm の短冊型試験片を用いた。試験片をシリコンオイル中に浸漬し、スパン間隔 100 mm の三点曲げ試験を下式で示す荷重 (P) を負荷させながら行った。シリコンオイルの昇温速度は 3°C/分、最大 270°C まで行った。試験片中央のたわみが 0.25 mm に達した温度を熱変

Fig. 1. Specimen of mold shrinkage.

形温度とした。

$$P = \frac{2 \times 18.6 \times b \times d^2}{3 \times l}$$

b : 試験片厚さ 3 点の平均値 (mm)

d : 試験片幅 3 点の平均値 (mm)

l : スパン間隔 (mm)

電気特性を表す項目として、表面抵抗率 (σ) および体積抵抗率 (ρ) を直径 100 mm、厚さ 3 mm の試験片を用い室温で測定した。

耐酸性評価のために直径 50 mm、厚さ 3 mm の円板試験片を温度 20°C、湿度 65% の恒温室に 48 時間放置した後に、硫酸 25%、硝酸 7.5% の混合溶液中に浸漬した。溶液の温度は 65°C 一定とした。浸漬後 3, 10, 30, 100, 300, 1000, 2000, 3000 時間後に取り出し、流水ですすぎ試験片の表面に付着している液をペーパータオルで拭い取った後ただちに重量 (W_w) を測定した。浸漬後の状態調整には、真空乾燥機を用いて、50°C、12 時間乾燥を行った。

力学特性の変化について検討するために、ダンベル型試験片を同種の水溶液中に浸漬し、各時間ごとに取り出し、乾燥後、引張強度、縦弾性係数を測定した。同時に AE 測定も行った。試験片形状および AE センサー取り付け位置を Fig. 2 に示す。なお試験片端部には浸漬試験のために小孔が明けてある。

Fig. 2. Specimen of tensile test.

4 実験結果

4・1 機能的特性結果

Fig. 3 に各材料における成形収縮率を示す。各材料とも 1/1000 以下であり、低収縮 BMC と考えることができる。とくにガラス繊維と炭素繊維をハイブリッド化した材料 Vgc においては、ガラス繊維 Vg が収縮し、炭素繊維 Vc が膨張するという両者の特長が重ね合わされ、最も低い成形収縮率となっており、ハイブリッドの効果が表れている。

つぎに熱変形温度、導電性の結果を Table II, III に示す。とくにガラス繊維-炭素繊維のハイブリッド材 (Vgc) では、270°C に環境温度を上昇した場合においても、変形がほとんど見られない結果を示している。また導電性においては表面および体積抵抗率の値も低い。通常、表面抵抗率が 10⁹Ω 以下であれば帯電防止

Fig. 3. Results of mold shrinkage.

Table II. Results of thermal deformation.

Displacement (mm)	0.25	0.15	0.10
Specimens	Heat distortion temperature (°C)		
Vg	...	227	188
Vc	...	250	205
Va	175	163	154
Vgc	...	...	...
Vca	...	217	183
Vgca	...	...	198

Table III. Results of electric conductivity.

Specimens	σ (Ω)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Vgc	1860.0	81.4
Vca	160.0	5.7
Vgca	5042.5	220.1

に十分であることを考慮すると本研究で対象とした材料は極めて低い値であると言えよう。このように機能的特性については、各材料とも良好な結果を得ることができ、とくにハイブリッド材が顕著にその効果を表している。

4・2 重量変化

浸漬試験の進行とともに本材料の劣化が進み、重量変化が生じる。本研究においては最初に重量変化を表す指標として、浸漬後の重量 (W_w)、浸漬前の重量 (W_0) より

$$M_a = (W_w - W_0) / W_0$$

を求めた。これは一般的に評価されている方法と同じである⁶⁾。本研究では、さらに掘り下げ、浸漬後の試験片を乾燥させ測定した乾燥重量 W_d を用いて、

$$M_g = (W_w - W_d) / W_0$$

$$M_l = (W_0 - W_d) / W_0$$

に示す二つの指標についても検討を行う。ここで M_g は、環境剤が浸入した量、 M_l は材料が溶出した量を

示す指標と考えられる。 M_g 、 M_l を用いると先に示した M_a は $(M_g - M_l)$ と表される。すでに著者らは FRP の温水劣化挙動に対して上記の指標を用いて検討しているが⁷⁾、本研究においてもこの理論を適用して考察するものとする。

ガラス繊維のみを強化材に用いた V_g の浸漬時間と M_a 、 M_g 、 M_l の関係を Fig. 4 に示す。3000 時間浸漬後には、 M_a は 6%、 M_g は 2.8%、 M_l は -1.5% 程度に達しており、 M_a の増加が大きいことがわかる。また浸漬時間が進むにつれ M_l の値が負になる、すなわち乾燥重量が浸漬前重量より大きくなっている。これらは、乾燥温度が低く、材料内に浸入した環境剤たとえば硫酸基などが残存しており、いわゆる絶乾状態となっていないためと考えられる。したがって適切な乾燥条件の選択により M_g 、 M_l の評価が可能と考えられる。本研究では以下 M_a を用いて検討を行う。

Fig. 5 に M_a と浸漬時間の 1/2 乗との関係を示す。浸漬 300 時間までは、直線的に重量は増加するが、そ

Fig. 4. Weight change of Vg.

Fig. 5. Relation between weight change and exposure time in the case of Vg.

の後増加の割合は小さくなっている。曲線の形より、Fick 型の拡散形式と考えられる。Fig. 6 に炭素繊維、アラミド繊維を強化材とする Vc, Va の M_a と浸せき時間の $1/2$ 乗との関係を示す。Va において Vg と同様には、300 時間程度までは直線的に重量が増加し、その後増加の割合は小さくなる。しかし Vc では 1000 時間で大きく重量が増加しており、傾向は Vg, Va とは異なる。

4・3 力学特性結果

Table IV に浸漬前の本材料の力学的特性結果を示す。これによると引張強度は Vg が最も高く、引張弾性係数は Vc が最も高い値を示している。これは繊維-樹脂間の界面特性の良否によるものであると考えられる。

Fig. 7 に Vg, Vc の SEM による破断面観察写真を示す。Vg では繊維に樹脂部が付着しており界面の特

Table IV. Results of mechanical properties.

	Vg	Vc	Va	Vgc	Vca	Vgca
Tensile strength ($\times 10$ MPa)	3.82	3.45	1.88	2.61	1.75	2.79
Elastic moduls ($\times 10$ MPa)	1916	2826	1782	1792	2137	1873
Tensile failure strain ($\times 10$ MPa)	5.15	4.96	1.89	1.99	1.26	2.28

(a) Vc

(b) Va

Fig. 6. Relation between weight change and exposure time.

性が良好であることが分かる。それに対して Vc では繊維表面が観察することができ、界面の接着が不良なため繊維が引き抜かれて破壊したことが分かる。したがって高強度の炭素繊維を含む試料がガラス繊維のそれよりも低い引張強度を示すことになるものと考えられる。

Fig. 8 には、Vg 試験片の浸漬前と 1000 時間浸漬後の引張荷重-変位線図を示し、AE のイベント発生状況も合せて示す。両者とも破壊直前に多くの AE が

(a) Vg

(b) Vc

Fig. 7. Fractographs of Vg and Vc.

Fig. 8. Relation between load, AE event count rate and displacement in the case of Vg.

Fig. 9. Relation between mechanical properties and exposure time.

Fig. 10. Relation between mechanical properties and exposure time in the case of Hybrid BMC.

発生する傾向にあるが、浸漬前では、AE の発生開始が、1000 時間浸漬の場合に比べ荷重初期より始まっていることがわかる。Fig. 9 に引張強度、引張弾性係数と浸漬時間の関係を示す。3000 時間浸漬では各試料とも強度、弾性率は大きく低下しており、強度保持率は 30% 程度、剛性保持率は 40% 程度である。Vg

の引張強度は 100 時間まではほぼ一定値を示しているのに対して、Vc は徐々に低下している。弾性率に関しても、ほぼ同様の結果となっている。これらの現象は Vc において浸漬前の繊維-樹脂間の界面特性の不良が浸漬によってさらに助長されたものと考えられる。

4・4 ハイブリッド BMC の力学特性結果

ハイブリッド BMC の浸漬前の力学特性結果は Table IV に示されているようになり, また浸漬時間と強度, 弾性係数との関係を Fig. 10 に示す. これらの図からハイブリッド BMC の明確な特徴は顕著に現れていない. したがって BMC の耐酸性は, 本実験の範囲では, 強化材の種類より樹脂部に大きく依存していると考えらる.

5 結 言

本研究は, 耐酸性が高く, かつ成形時の収縮が小さい BMC の開発を目的としてノボラック型エポキシアクリレート系樹脂を主体樹脂とした材料を作製し各種特性評価試験を行った. 著者らは同時に, 一般に耐酸性が優れているとされているノボラック型エポキシ樹脂に対しても同様の試験を行った. しかしこの材料の場合は 3000 時間の浸漬時間に達する前, ほぼ 1000 時間において溶解した. これらの結果もふまえて本研究において対象としたノボラック型エポキシアクリレート系樹脂を主体樹脂とする BMC に対して, 以下のような結果が得られた.

- (1) 強化繊維の種類によらず無収縮 BMC である.
- (2) 熱変形温度も高く, さらに炭素繊維を混入することにより導電性も付与することができた.

(3) 耐酸性は, 一般に耐酸性 BMC と呼ばれる材料よりも高い.

(4) 力学的特性には, 繊維-樹脂界面が大きく影響する.

実験に協力していただいた, 当時京都工芸繊維大学 学部生村西均君に感謝の意を表します.

(昭和62年3月25日 第16回 FRP シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) T. Hirai, Proc. of ICCMVI, 1, 121 (1987).
- 2) 大阪市立工業研究所他編, プラスチック読本, プラスチックエージ, p. 73 (1983).
- 3) 奥田 聡, “プラスチックによる防食技術”, p. 55 (1982).
- 4) 北条英光, 津田 健, 桑原諸彰, 日本複合材料学会誌, 22, 72 (1976).
- 5) 小笠原 強, 津田 健, 北条英光, 日本複合材料学会誌, 12, 1, 16 (1986).
- 6) 文献3) の p. 109.
- 7) T. Horino, Z. Maekawa and H. Hamada, Proc. of ICCMVI, 4, 212 (1987).