

ガラスおよび樹脂の界面現象 解明と特性向上

Improvement of FRP Property through Investigation of Glass-Resin Interface

門谷建蔵* *Kenzô Kadotani*

The properties of fiber reinforced plastics (FRP) are strongly influenced by the strength binding component glass and resin layers. In an attempt to investigate this bond strength the effects of coupling agents and free acid contained in epoxy resin were examined by electrical processing and other methods. As a result, it was revealed that an abnormal resin layer exists in the interface which acts as an important factor in deciding the properties of FRP. This abnormal layer can be reduced by adding some effective surfactants into material epoxy resin, and by such treatment FRP properties can be appreciably improved.

1 緒 言

FRP(ガラス繊維強化プラスチック)は、機械的強度が強く、かつ電気絶縁性、耐食性、耐熱性および非磁性などの優れた性質を持っているので、構造絶縁材料として各種の分野に使用されている^{1)~3)}。FRPの特性を左右する最も重要な因子は、ガラス繊維と樹脂の界面の接着である。電氣的絶縁破壊および機械的破壊はほとんど界面に起因し、また水ないし酸による浸食は界面を通して進行するのである。

この界面の接着を良くし、FRPの特性を向上するため、ガラス表面処理が施されるが、優れた処理剤を開発するために主としてガラス繊維メーカーおよびシリコンメーカーで、界面の研究が行なわれ、従来、ガラスと樹脂の界面の研究は、物理化学的アプローチが中心であった⁴⁾。

本稿はガラスと樹脂の界面を電氣的性質の測定により解明したもので、ガラスとエポキシ樹脂の界面には、異常樹脂層が形成され、この層が界面の性質を左右する重要な因子であると推定された。樹脂中に適切な界面活性剤を添加することにより、この異常樹脂層の形成を抑え、界面を改良してFRPの特性を向上することができた。

2 ガラス表面処理の機構

ガラスの表面処理により樹脂との接着が改善される機構については多くの仮説があるが、まだ定説には至っていない。その代表的な数説を以下に列挙する⁵⁾。

- (1) 結合剤がガラスと樹脂とを化学的に結合する。
- (2) 結合剤がガラスと樹脂との間に變形しやすい中間層を形成するのに役だっている。
- (3) 結合剤がガラス繊維どうしの表面の減摩剤の役割を果たす一方、ガラスと樹脂との間の摩擦を強める。
- (4) 結合剤がガラスの表面をぬれやすくする。
- (5) 結合剤が水による浸食に対してガラスの表面を保護する。

これら諸説のうち(3)~(5)は支配的でないとされている⁵⁾。従来、結合剤の探索は主として(1)の説に基づいてなされ、相当の効果を発揮してきた。(2)は比較的新しい説であり、結合剤が樹脂中の硬化剤を選択吸着し、界面には硬化剤リッチな層が形成されるという説である⁶⁾。またごく最近、結合剤により硬化が局部的に促進されるため効果があるという説が出されている⁷⁾。

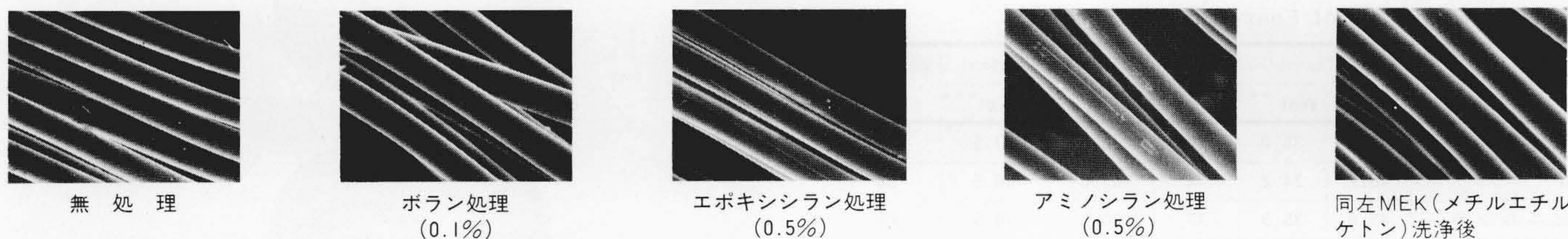


図1 ガラス繊維(×600) 微視的観察の結果、無処理に汚染が付きやすく、エポキシシラン処理およびアミノシラン処理には処理剤の付きすぎが見られる。

Fig. 1 Glass Fibers

* 日立製作所日立研究所

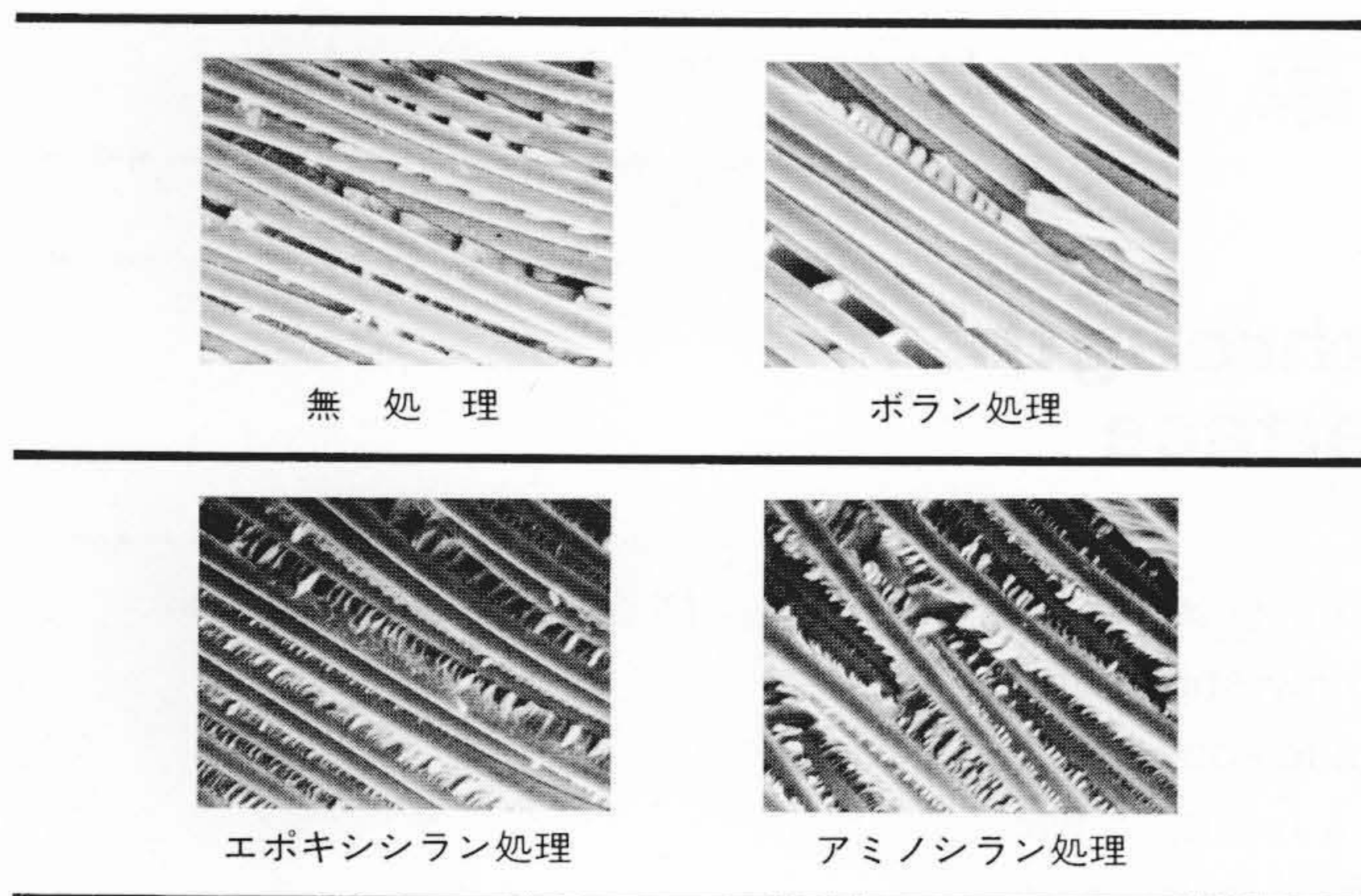


図2 積層板の引きはがし面(×300) 無処理およびボラン処理では、界面の接着が悪いことが分かる。

Fig. 2 Peeled Epoxy Glass Laminate Surfaces

結合剤の効果を評価するには、微視的観察による方法および積層板の煮沸前後の曲げ強さ保持率による方法が一般的である。図1は、微視的観察の例を示し、各種結合剤(ボラン、アミノシラン、エポキシシラン)で処理したガラス繊維の写真である。無処理のガラス繊維は表面が汚染されやすく、アミノシランおよびエポキシシラン処理では0.5%は多すぎることが分かる。余分に付着した結合剤は、たとえばメチルエチルケトンに溶ける。

図2はエポキシガラス積層板の引きはがし面を示す写真であるが、無処理とボラン処理は、ガラス繊維と樹脂の接着が弱いことが分かる。

積層板の曲げ強さ保持率による評価方法とともに、電気的性質による評価も盛んになってきている^{(8)~(10)}。ポイドレスのFRPにおいては両者による評価がよく一致している。表1は「日立ポイドレスFRP」⁽³⁾における評価例であるが⁽⁹⁾、エポキシ樹脂に対してはエポキシシラン処理およびアミノシラン処理が適することが分かる。また結合剤付着量は必要最小限にするのがよく、約0.25%である⁽⁹⁾。

また樹脂と処理ガラスのぬれ性との関連をみるため、接触角を調べたが、ぬれ性の良い順にエポキシシラン処理(20度)、無処理(22度)、ビニルシラン処理(26度)、アミノシラン処理(31度)、ボラン処理(36度)であり、表1の優劣とは関連がないことが分かった。

表1 エポキシガラス積層板*の性質 アミノシラン処理およびエポキシシラン処理が適合することを示している。

Table 1 Properties of Epoxy Glass Laminates

表面処理	曲げ強さ(kg/mm ²)		同保持率(%)	交流沿層破壊電圧(kV/6mm)		同保持率(%)
	Dry	Wet **		Dry	Wet ***	
無処理	45.0	35.0	78	72.5	37.5	52
ボラン	46.2	34.2	74	67.0	36.5	54
ビニルシラン	45.8	35.3	77	70.5	34.5	49
アミノシラン	46.0	40.5	88	71.5	44.5	62
エポキシシラン	46.4	41.8	90	72.0	45.0	62

注：* 日立ポイドレスFRP, VL-EI00相当品

** 100°C水中24時間

*** 100°C水中2時間

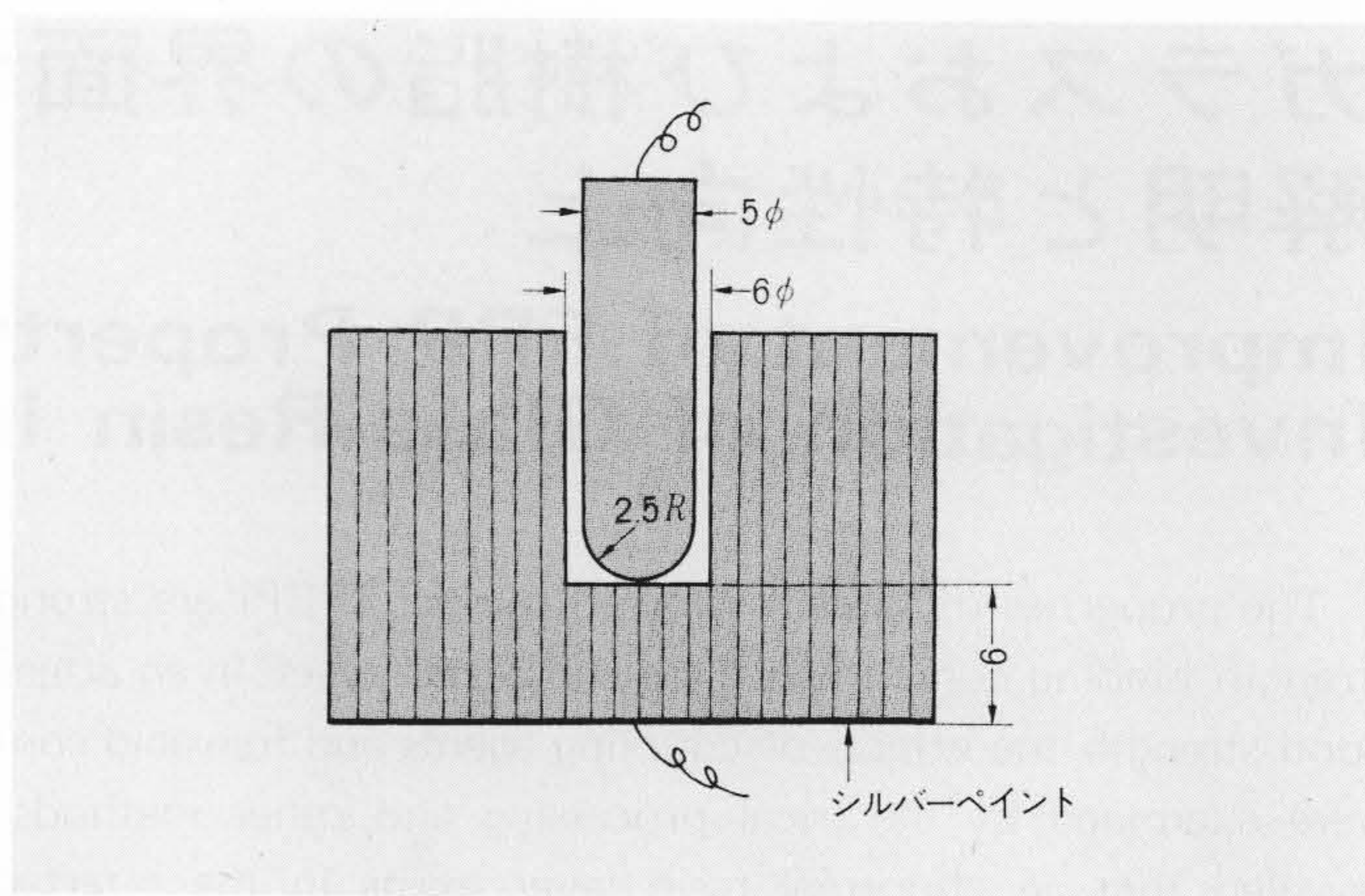


図3 交流沿層破壊電極 JISに規定された電極構成である。

Fig. 3 Electrode for AC Breakdown Voltage Parallel to Laminations

3 電気的性質の測定

FRPの電気的性質からガラスと樹脂の界面を評価する場合には、特にガラス繊維に沿う方向、たとえば積層板では沿層方向の性質が重要である。電気的性質には絶縁破壊電圧と誘電特性(ϵ , $\tan\delta$)が重要であり、界面の影響が直接である沿層方向のこれらの性質を測定した。

3.1 測定方法

積層板の交流沿層破壊電圧は、図3に示すJISの電極構成で測定した。通常は鉍油中で電圧印加するが、鉍油では誘電率が小さく、油隙の油中コロナが先行し、本来の試料の持っている破壊値よりも低い値で破壊してしまう。このため、誘電率が比較的大きいポリプロピレングリコールなどを媒体として試験している⁽¹¹⁾。電圧は30kVから3kVステップ20秒間隔の段階昇圧により印加した。試料の状態はDry(常態)とWet(100°C水中2時間煮沸後)において測定した。

次にこのモデル試験としてガラス糸を10本集め、ほぼ中心に埋め込んだ直径34mmの樹脂棒を厚さ4mmに切断し、図4のように電極にはさみ、三塩化ジフェニル中で交流破壊試験をした。測定は上記のWetで行なった。

この両試験法により、結合剤の優劣を評価したところ一致しており、モデル試験として使用できることが分かっている⁽¹²⁾。

積層板の沿層方向の誘電特性は、厚さ20mmの積層板を幅3

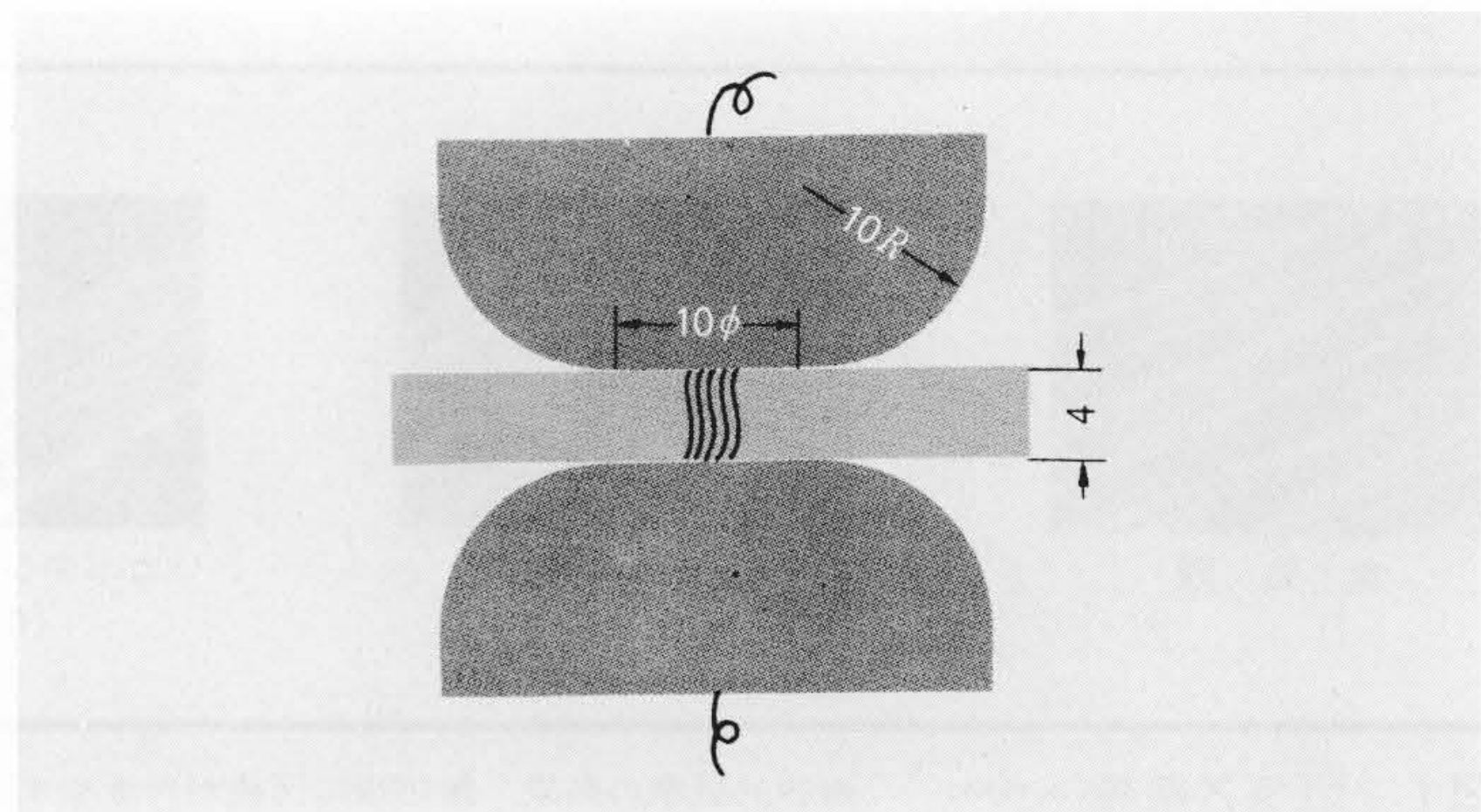


図4 交流沿層モデル破壊電極 ガラス繊維に沿う破壊電圧をモデル的に評価するための試料と電極構成である。

Fig. 4 Model Test for AC Breakdown Voltage Along the Glass Fibers

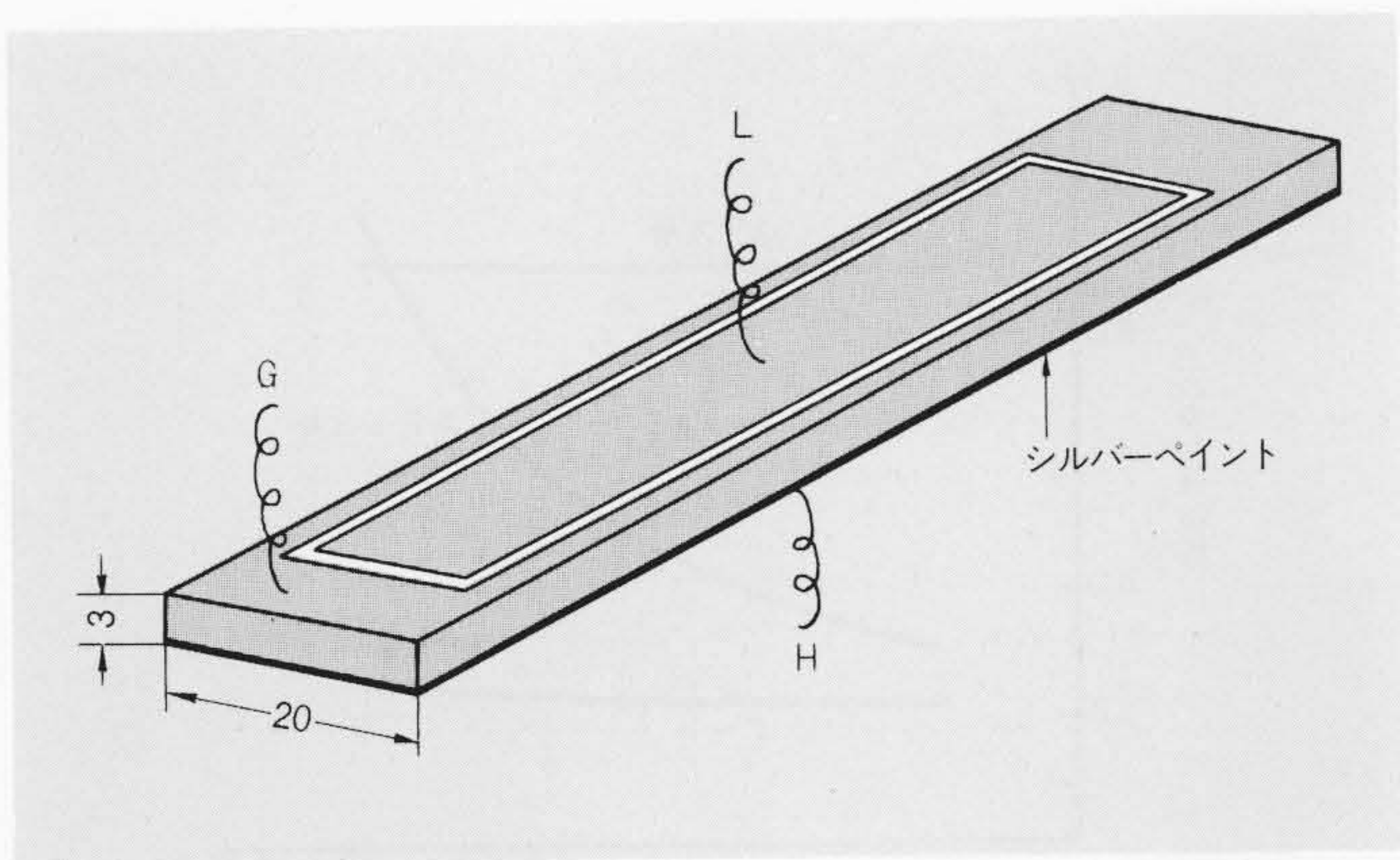


図5 沿層誘電特性測定試料 積層板から切り出した試験片にシルバーペイントの電極を付け、ブリッジで測定する。

Fig. 5 Test Piece to Examine Dielectric Properties Parallel to Laminations

mmにスリットし、図5のように電極を付けて測定した。初めはガード電極を用いず、キャパシタンスメータで100kHzの誘電率のみを測定していたが、現在ではガード電極を用い、変成器ブリッジで30~10kHzの誘電率とtan δを測定している。

3.2 誘電特性の解析

積層板の沿層方向を図6のようにモデル化して考える。それぞれの層の体積含有率と複素誘電率を表2に示すように表わした。単純な複合則で次式が成立する。

$$\epsilon = Vg\epsilon_g + Vr\epsilon_r + Vi\epsilon_i$$

これから界面層の $Vi\epsilon'_i$, $Vi\epsilon''_i$ および $\tan \delta_i$ が計算できる。

$$Vi\epsilon'_i = \epsilon' - Vg\epsilon'_g - Vr\epsilon'_r$$

$$Vi\epsilon''_i = \epsilon'' - Vg\epsilon''_g - Vr\epsilon''_r$$

$$\tan \delta_i = \frac{Vi\epsilon''_i}{Vi\epsilon'_i}$$

ϵ_g , ϵ_r , Vg , Vr をあらかじめ測定しておき、 ϵ の値から界面層の $Vi\epsilon_i$ を算出する。界面層は結合剤の層とここで仮定した異常樹脂層から成っている。

4 異常樹脂層の影響

アミノシラン処理ガラスクロスと酸無水物硬化脂環式エポキシ樹脂の積層板により検討した。樹脂は、チソノックス221(100部)にHHPA(90部)とBDMA(0.5部)の組み合わせで、含浸は60°Cで行ない、硬化は70°C、15時間に150°C、15時間の後硬化を基準とした。

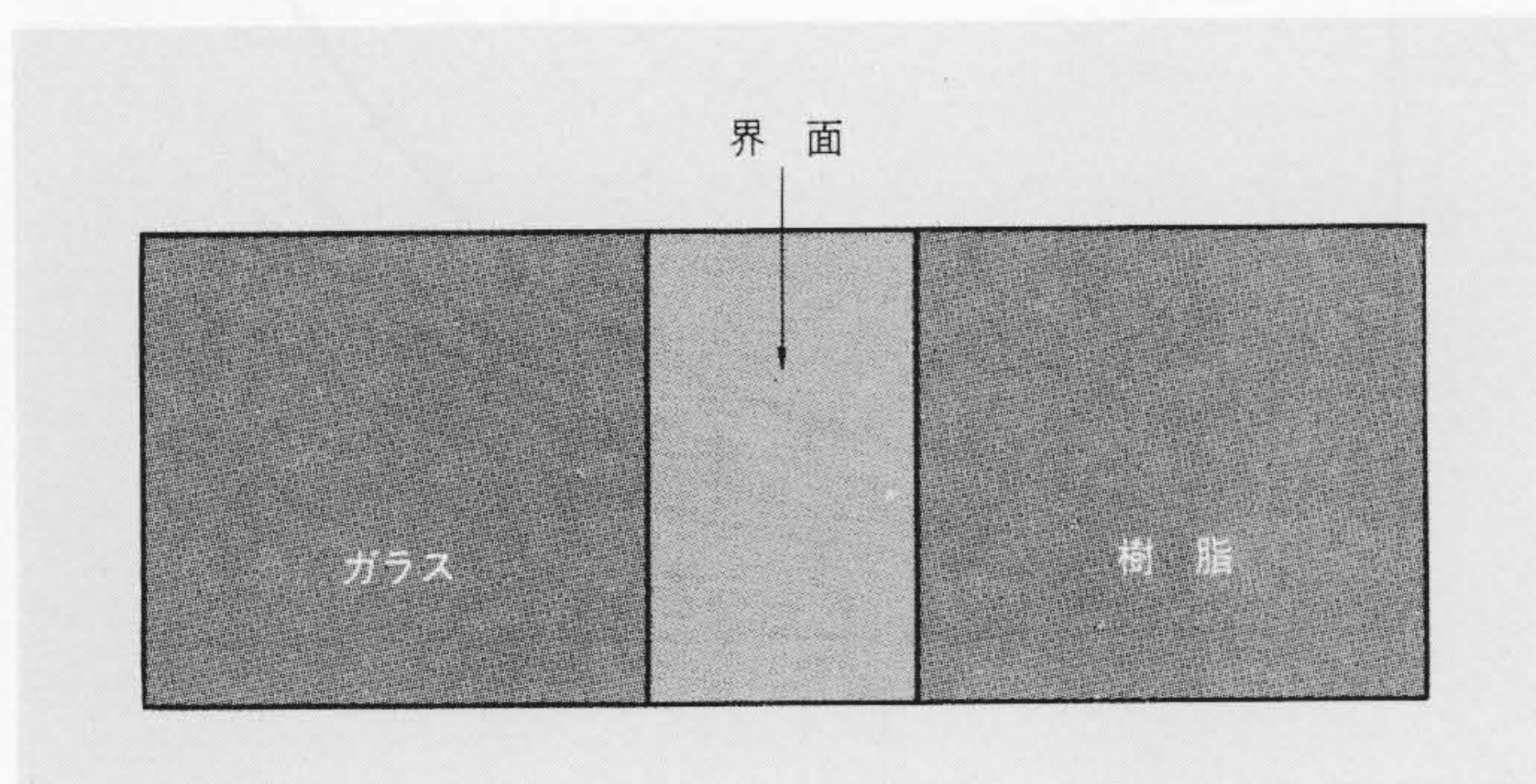


図6 積層板のモデル 沿層方向の誘電特性を解析するために、単純なモデル化した。

Fig. 6 Model of Laminate

表2 記号説明 誘電特性の解析に使用する各記号の説明を示す。

Table 2 Explanation of Symbols

界面	区分	体積含有率	複素誘電率
全体		1.0	$\epsilon = \epsilon' + j\epsilon''$
ガラス層		Vg	$\epsilon_g = \epsilon'_g + j\epsilon''_g$
樹脂層		Vr	$\epsilon_r = \epsilon'_r + j\epsilon''_r$
界面層		Vi	$\epsilon_i = \epsilon'_i + j\epsilon''_i$

表3 成形条件と破壊電圧 ガラス繊維の予備乾燥、樹脂の減圧含浸、加圧硬化が効果あることを示す。

Table 3 Mold Process and Breakdown Voltage

No.	ガラス繊維	含浸	硬化条件	破壊電圧* (kV/4mm)
A	吸湿	常圧下	常圧下	19.1
B	(40°C, 100%RH)		加圧下 1,000kg/cm ²	22.6
C	室内放置		常圧下	22.7
D	(20°C, 70%RH)		加圧下 1,000kg/cm ²	25.5
E	減圧乾燥	減圧下	常圧下	23.2
F			加圧下 10kg/cm ²	24.6
G			" 100kg/cm ²	26.8
H			" 1,000kg/cm ²	28.6

注：* Wet状態、8個の平均

4.1 成形条件の影響

表3に示す成形条件により、モデル破壊試料をつくり、図4の測定をした。一方で同じ成形条件により、ガラス含有率を変化させて積層板をつくり、100kHzの誘電率を測定し前式から $Vi\epsilon'_i$ を算出したのが図7である。これらの結果を比較すると、界面層の $Vi\epsilon'_i$ が大きいほど破壊電圧が低い、つまりガラスと樹脂の界面が弱い傾向があるといえる。ガラス繊維の予備乾燥、減圧下での含浸および加圧(液圧)下での硬化により、界面層の形成が抑えられ破壊電圧が向上するものとみられる。

界面層のうち結合剤層の大きさは、成形条件に関係なく一定であるから、成形条件により $Vi\epsilon'_i$ が変化するのは、異常樹脂層形成のされ方が変化することによるものといえる。

4.2 水分の影響

異常樹脂層が形成される原因としては、水分の影響が考えられる。酸無水物硬化剤は保管中に吸湿しやすく、吸湿により酸無水物と水が化合し遊離酸となる。ガラス表面に吸着ないし付着している水も、樹脂と接触すると遊離酸となる。先に水分の影響は水分が初めに樹脂中にあると、ガラス繊維に付着しようとは関係なく、結局は系全体に含まれる水分のトータル量によることを異常樹脂層の形成から確かめている¹³⁾。エポキシ基と酸無水物の化合物はモノエステルないしジエステルであり、これが長く連なって硬化物となる。しかし、エポキシ基と遊離酸の化合物は末端に-OHを有し短く切れてしまう¹⁴⁾。異常樹脂層とは、界面に遊離酸が集まり、エポキシ基と化合して形成されると推定した。

異常樹脂層の程度をみるため、樹脂中に水分を添加して積層板を製作し、測定した。アミノシラン処理ガラスクロス(日東紡WE181)50枚を20mm厚さに積層し、 $Vg=0.27$ の積層板を

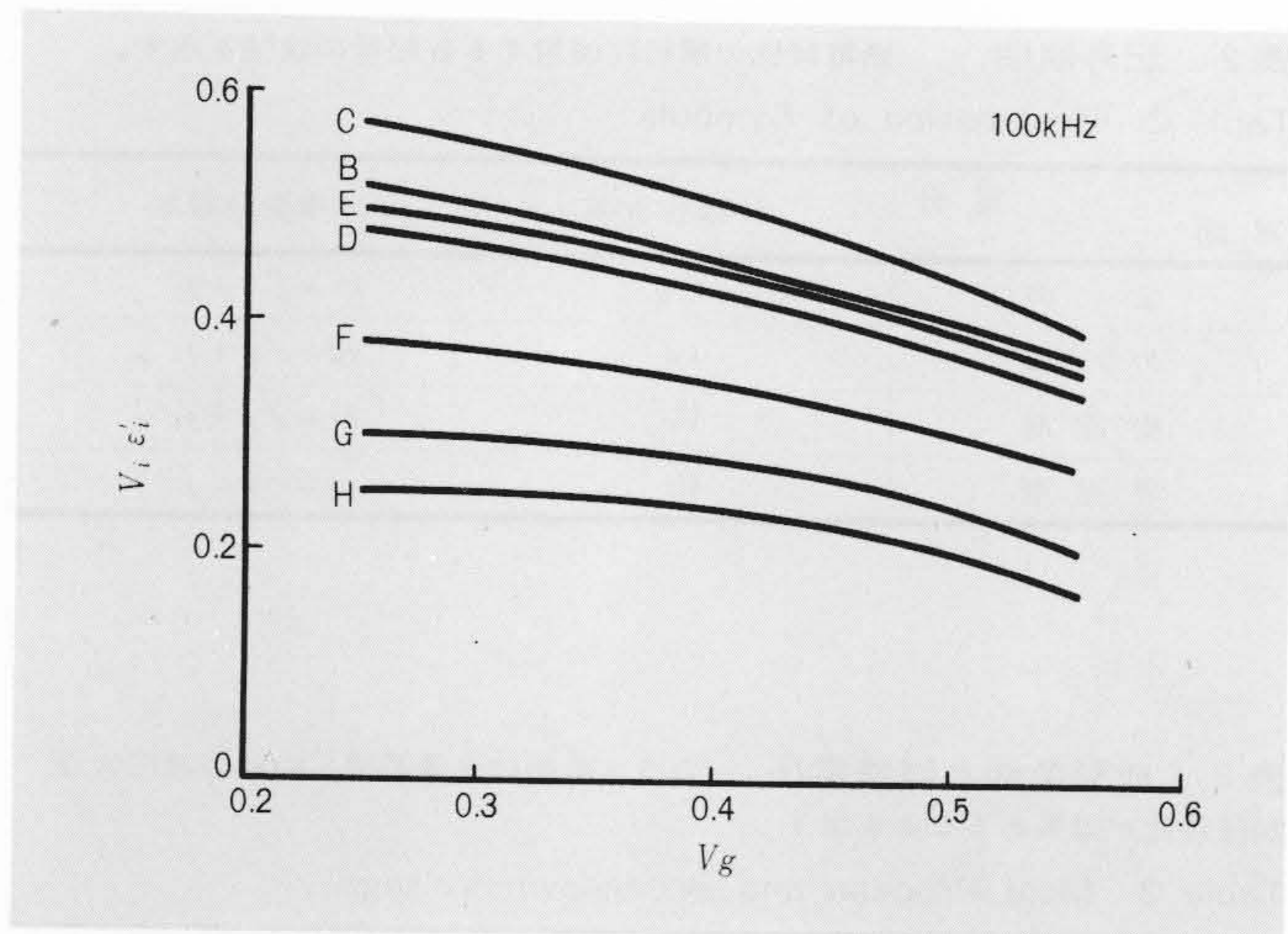


図7 界面層の大きさ $V_i \epsilon_i$ と V_g の関係 表3と比較すると、 $V_i \epsilon_i$ が小さいほど破壊電圧が高いことが分かる。

Fig. 7 Relationship between $V_i \epsilon_i$ and V_g

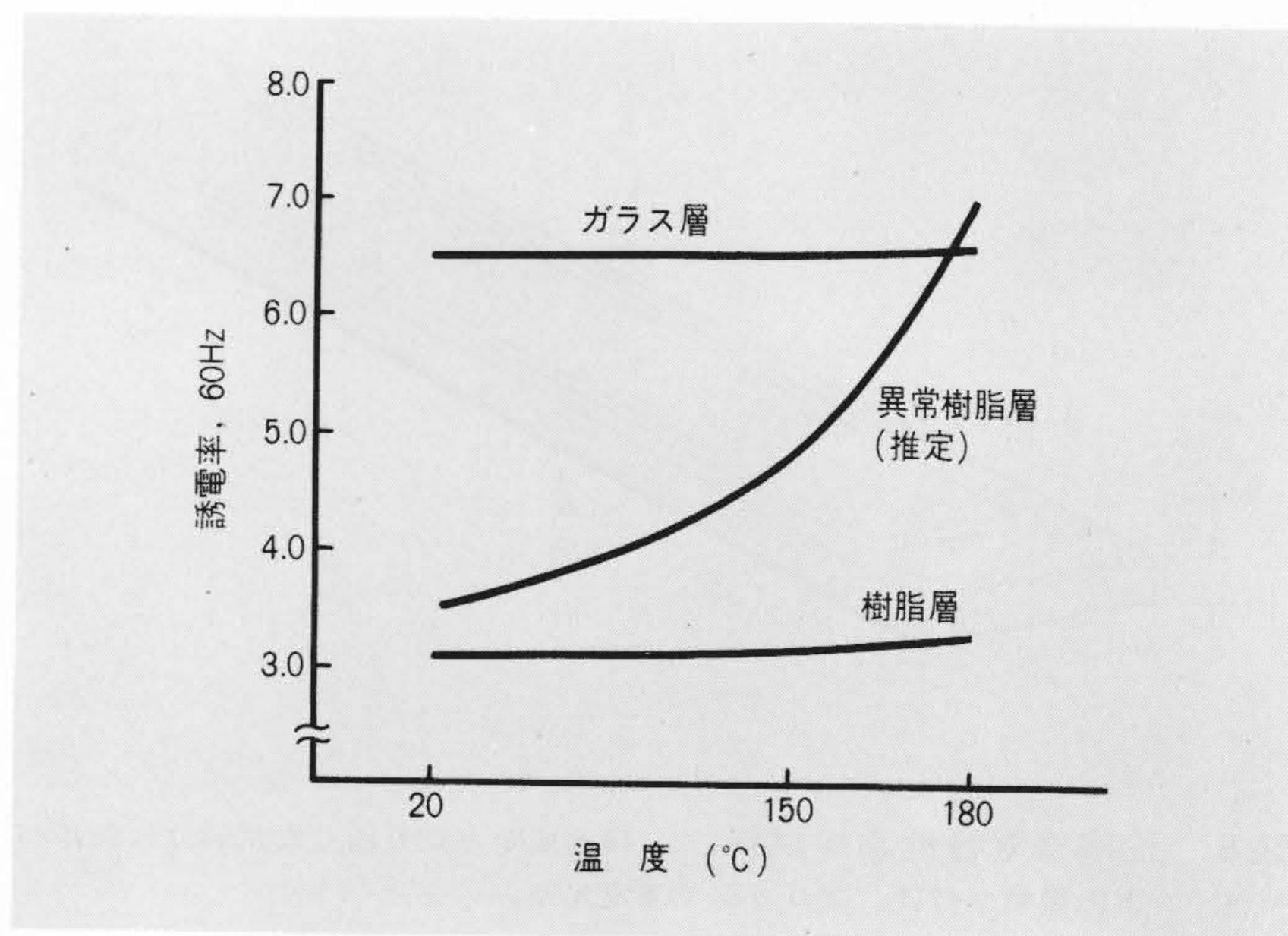


図9 各層の誘電率 異常樹脂層の誘電率が大きいことを示す。

Fig. 9 Dielectric Constant of Each Layers

つくった。ガラスクロス90gに対し樹脂を120g共存させて、減圧脱気後常圧下で硬化した。樹脂中に添加する水分量および後述する界面活性剤(カチオン1)を表4のように変化させた積層板の、60Hzにおける $V_i \epsilon_i$ は図8に示すとおりで、水分の添加により界面層が大きくなることが分かる。また、界面

表4 積層板成形時の混合割合 水分およびカチオン添加の影響を見るための試料である。

Table 4 Rate of Mixture

No.	ガラス量 (g)	樹脂量 (g)	水分量 (g)	カチオン量 (g)
I	90	120	0.12	—
J			0.24	—
K			0.12	0.12
L			0.24	0.24
M			—	0.24

活性剤の添加により水分の影響を少なくできることが分かる。

次に異常樹脂層の誘電特性を推定する。界面層 (V_i, ϵ_i) を結合剤層 (V_{ig}, ϵ_{ig}) と異常樹脂層 (V_{ir}, ϵ_{ir}) に分ける。結合剤の付着量は0.5重量%であり、ガラスの比重2.54、結合剤の比重1.0(仮定)として、 $V_{ig} \approx 0.00053$ である。 ϵ_{ig} は不明であるが、せいぜい $\epsilon'_{ig} < 20, \epsilon''_{ig} < 4 (\tan \delta_{ig} < 0.2)$ であるから、 $V_{ig} \epsilon'_{ig} < 0.01, V_{ig} \epsilon''_{ig} < 0.002$ となり、それぞれ $V_i \epsilon'_i$ および $V_i \epsilon''_i$ に比較し無視できる。したがって、 $V_{ir} \epsilon_{ir} \approx V_i \epsilon_i$ と考えてよい。すると異常樹脂層の $\tan \delta$ は、ほぼ図9の値になる。次に分子量を考慮して、添加した水分が遊離酸となり、エポキシ基と化合して異常樹脂層になるとすると、0.12gの水分により $V_{ir} \approx 0.014$ ができる。IとJにおける $V_i \epsilon_i$ の差を V_{ir} で割ると ϵ'_{ir} が求まる。図10はこの値を示すものである。

図9および図10に示すように、異常樹脂層の誘電特性は樹脂層のそれと著しく異なる。異常樹脂層の厚さは、ガラス繊維の直径 7μ に対して、約 0.1μ と推定される。

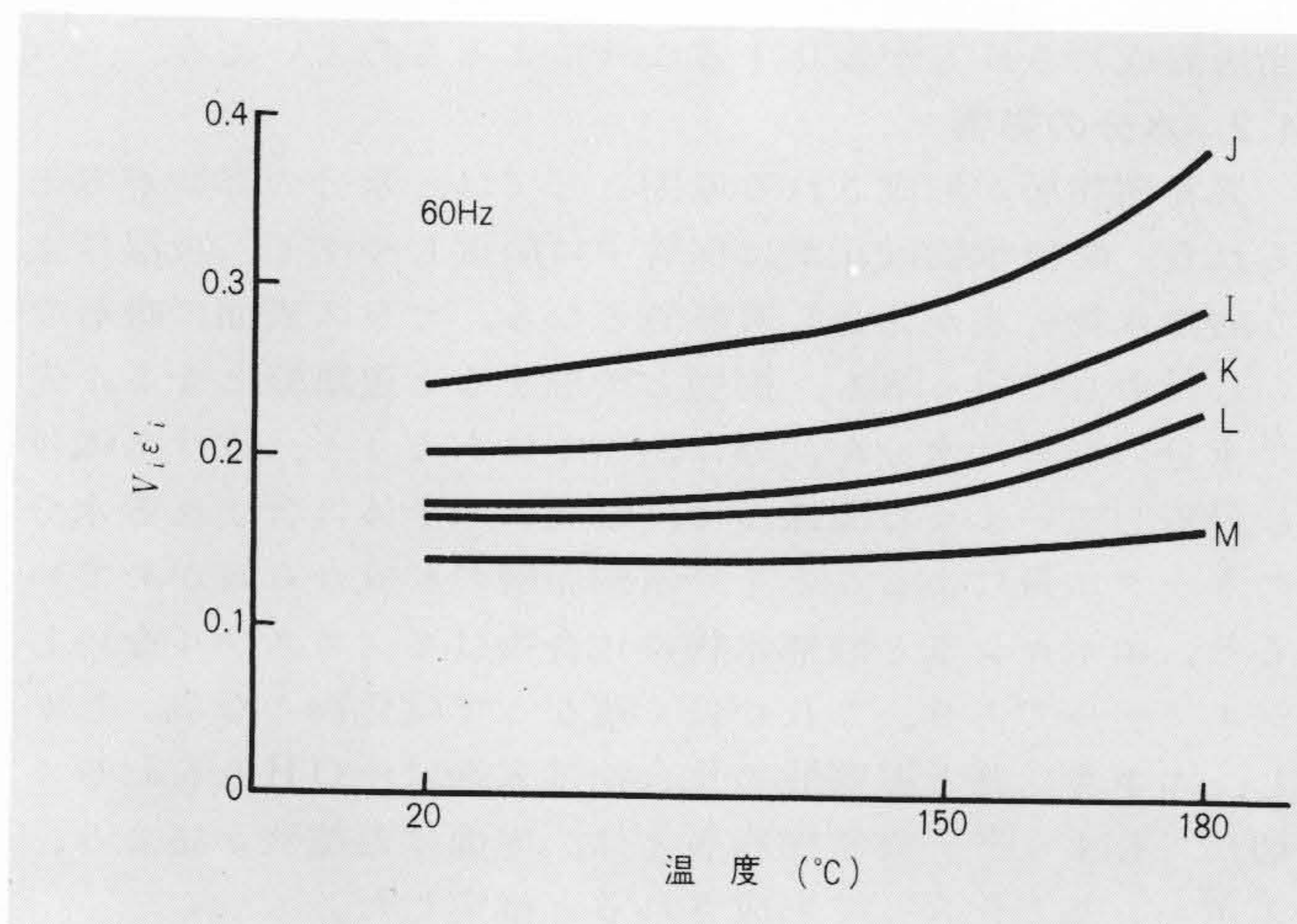
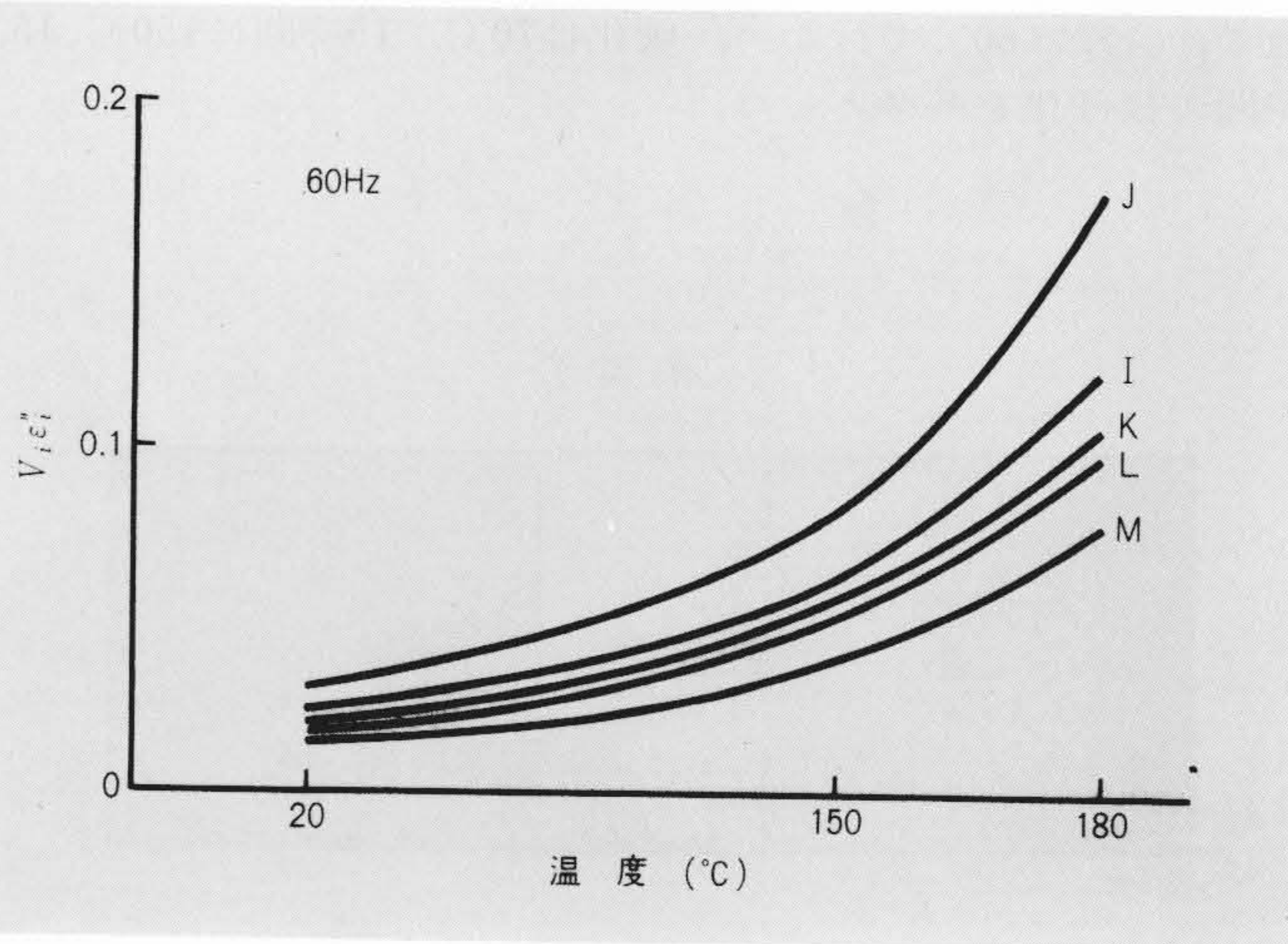


図8 界面層の大きさ $V_i \epsilon_i$ の温度特性 表4と関連して、水分添加により増大し、カチオン添加で抑えられることを示す。

Fig. 8 Relationship between $V_i \epsilon_i$ and Temperature



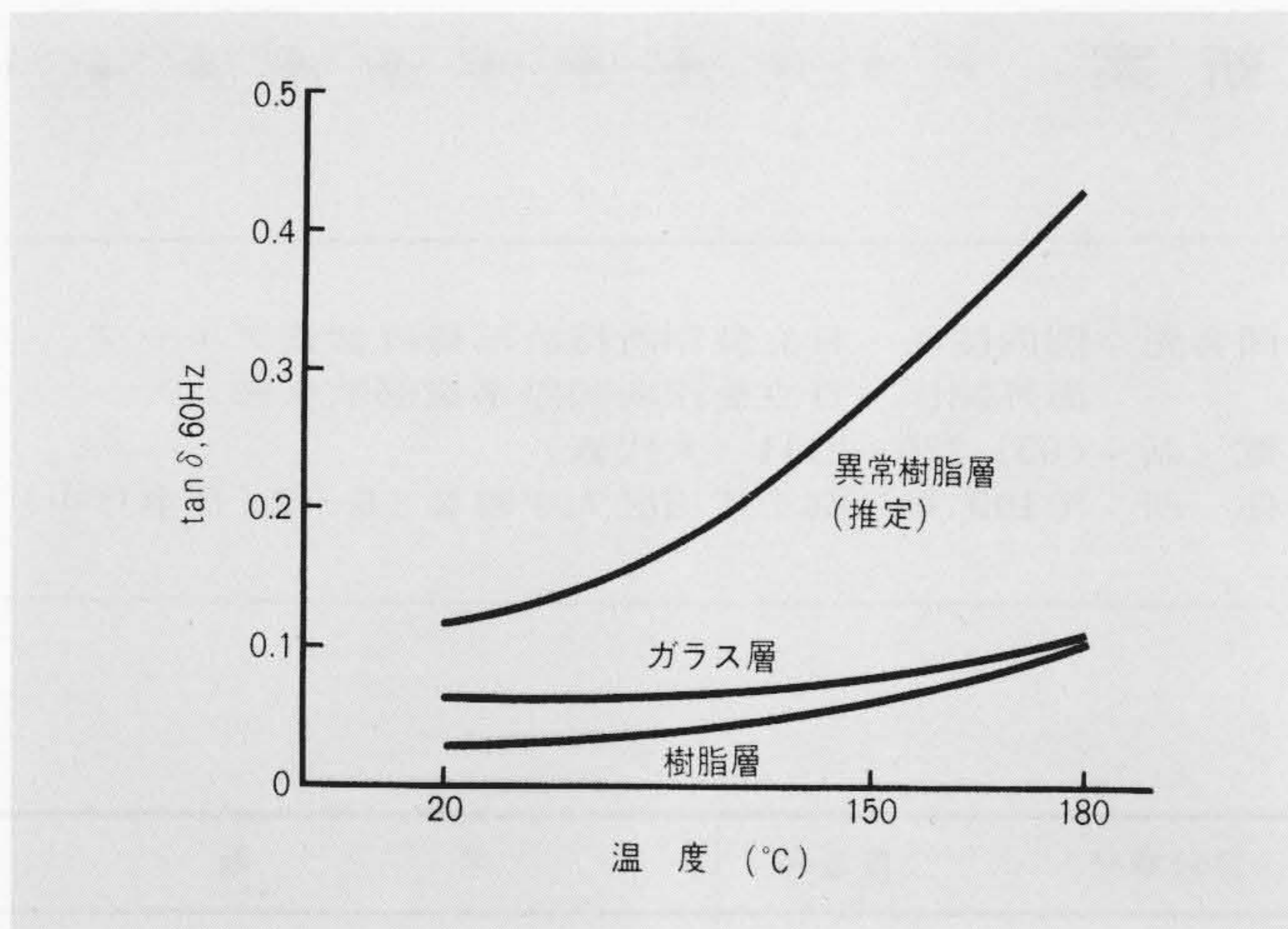


図10 各層の $\tan \delta$ 異常樹脂層の $\tan \delta$ が大きいことを示す。
Fig. 10 $\tan \delta$ of Each Layers

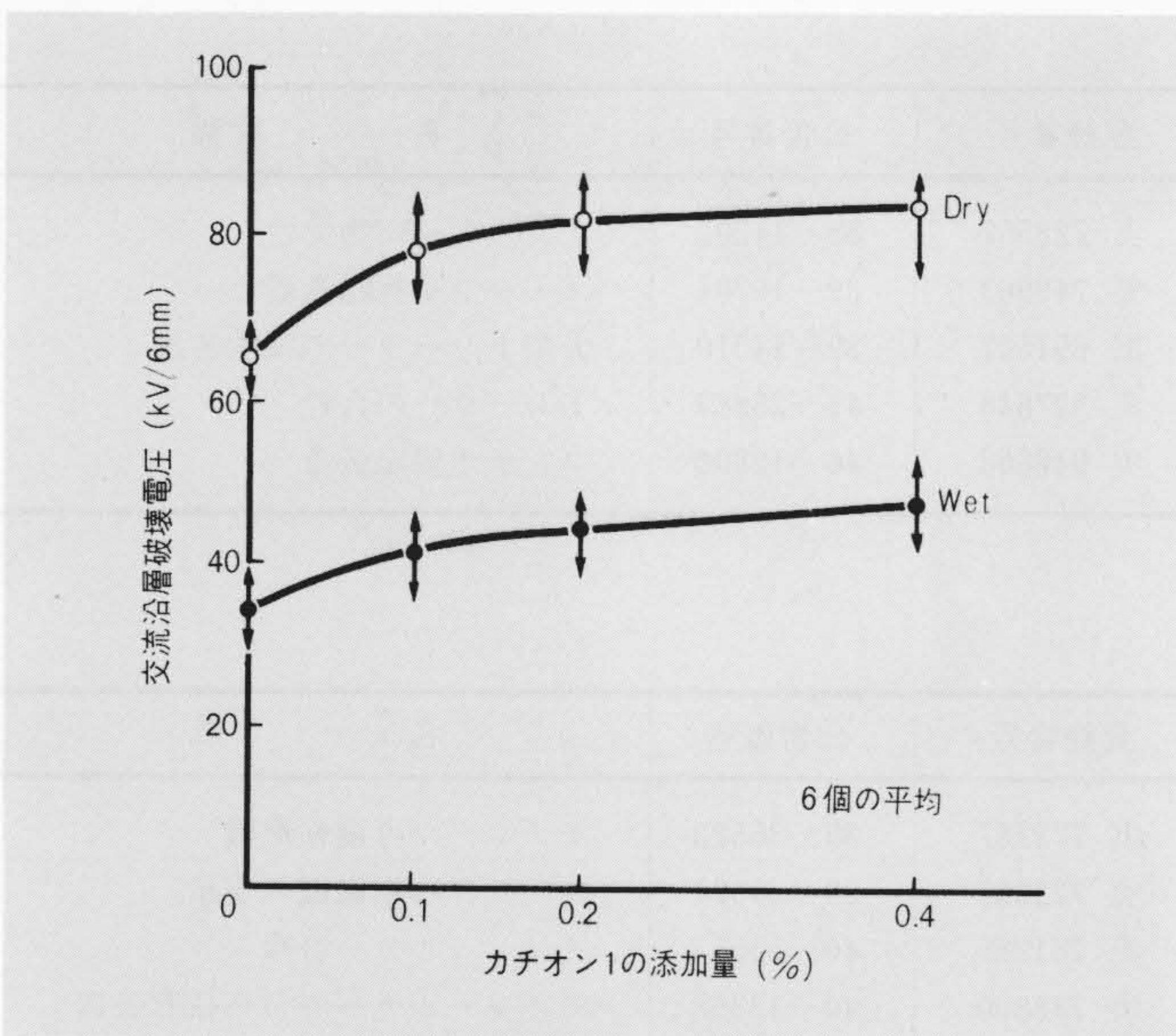


図11 カチオン添加量と積層板の破壊電圧 カチオン1の添加により、破壊電圧が向上することを示す。
Fig. 11 AC Breakdown Voltage of Laminates with Cationic Surfactant

5 界面活性剤の効果

界面活性剤添加によりガラスと樹脂の界面が改良される理由としては、遊離酸より界面活性剤のほうが界面に集まりやすく、異常樹脂層が局部的に切断されるためと考えられる¹⁵⁾。またイオン性界面活性剤には硬化促進作用があり、界面から先に硬化することも影響しているものと考えられる。

効果的な界面活性剤を選ぶには、積層板の煮沸前後の沿層破壊電圧で直接評価する方法¹⁵⁾と、沿層 $\tan \delta$ で評価する方法とがあり、両者がよく一致する。各種の界面活性剤群の中から選んだ結果、第4級アンモニウム塩類に属するカチオン界面活性剤である、アルキルジメチルアンモニウム塩類およびアルキルトリメチルアンモニウム塩類が特に有効であることが分かった(特公昭48-37350)。

図11は前者に属するカチオン1の樹脂への添加量と、積層板の沿層破壊電圧の関係を示すものであるが、0.1%程度の添加で著しい効果がある。機械的性質も同様に向上し、煮沸前後の曲げ強さ保持率が、88%(未添加)から93%(0.2%添加)に向上する。

ある種のフッ素系界面活性剤も有効である(特許出願中)。

6 結 言

FRPの電気的性質を解析し、ガラスと樹脂の界面に遊離酸が集まり形成される異常樹脂層が、界面の性質、ひいてはFRPの特性を左右する重要な因子であることを解明した。適切な界面活性剤の添加により、異常樹脂層の形成を妨げ、るとともにFRPの特性を向上させることができた。今後は、結合剤の種類および付着量により、異常樹脂層の成り方がどのように異なるかを究明し、ガラス表面処理の機構を明らかにしてゆきたい所存である。

終わりにあたって、終始熱心なご援助とご指導をいただいた日立製作所日立研究所、同日立工場および日立化成工業株式会社山崎工場の関係各位に対し、深く謝意を表わす次第である。

参考文献

- (1) 加藤ほか：「電気絶縁における強化プラスチックの応用について」電気学会誌89, 804(昭44-5)
- (2) E.K.L.Pollard, B.R.Kemeys: "The manufacture, quality control, design, testing and application of high strength glass fibre reinforced products" Seventh International Reinforced Plastics Conference(1970)
- (3) 土屋ほか：「ボイドレスFRPの特性」日立評論55, 264(昭48-3) この英文版が, "Properties of Hitachi Void-free FRP" Hitachi Review 22, 509 (1974)
- (4) R.T.Schwartz, H.S. Schwartz: "Fundamental Aspects of Fiber Reinforced Plastic Composites" Section II (1968, Interscience Publishers)
- (5) 瀬川：「ガラスと樹脂の界面」日科技連複合材料研究会5CM研資No. 2 (1973)
- (6) P.W.Erickson, Angelo Volpe, E.Ruth Cooper: "Chemical and Physical Effects of Glass Surfaces upon Laminating Resins" 19th SPI (1964)
- (7) E.P.Plueddemann and G.L.Stark: "Catalytic and Electrostatic Effects in bonding through Silanes" 28th SPI(1973)
- (8) 高見沢：「シランカップリング剤がFRPに与える効果について」強化プラスチック 16, 269 (1970)
- (9) 門谷ほか：「FRPの電気的性質」同上 16, 278 (1970)
- (10) 田部井：「ガラスエポキシ積層板の絶縁低下防止の研究」電気通信研究所研究実用化報告 22, 185 (1973)
- (11) 門谷：「FRPの劣化と破壊電圧」第1回プラスチックシンポジウムNo.6, 31 (昭和47-2)
- (12) 門谷ほか：「ガラス繊維と樹脂接着面の沿層方向モデル破壊試験」昭45電気四学会連合大会No.291
- (13) 門谷：「ガラスと樹脂の界面の電気的現象」強化プラスチック 17, 342 (1971)
- (14) プラスチック材料講座「エポキシ樹脂」日刊工業新聞社(1970)
- (15) 門谷：「ガラスとエポキシ樹脂の界面の性質」強化プラスチック 18, 529 (1972)