

不飽和ポリエステル樹脂の低収縮化機構

葎原 法^{*1}・石原英昭^{*2}・山田敏郎^{*3}

Mechanism of Shrinkage-Reduction Behaviors for Unsaturated Polyester Resins

Yoshihara, Nori^{*1}/Ishihara, Hideaki^{*2}/Yamada, Toshiro^{*3}

For unsaturated polyester resins combined with thermoplastic resins, microstructure and volume changes were observed both before and after curing. The shrinkage-reduction (so-called low profile mechanism) of unsaturated polyester resins was studied in relation to miscible single-phase and immiscible two-phase systems.

In the case of a two-phase system, shrinkage-reduction is due to formation of voids in the dispersed phase. These voids are generated by both the volume expansion of the dispersed phase and the difference in thermal contraction between the matrix phase and the dispersed phase. On the other hand, shrinkage-reduction of a single-phase system is due to the generation of continuous voids among granulated cross-linked polymers. The granulation is caused by incompatibility between the cross-linked polymer and shrinkage-reducing additives. The size of granulated resins is one of the important factors for shrinkage-reduction. A single-phase system has optimum curing temperature for low profile, and does not always require high reactivity for unsaturated polyester resins. It is suggested that the shrinkage-reducing effect depends on both the glass transition temperature and the difference in solubility parameter between unsaturated polyester resins and shrinkage-reducing additives for various thermoplastics. Therefore, the shrinkage ratio can be approximately estimated by using the expansion coefficient of shrinkage-reducing additives and a parameter determining the ratio of the two phases.

Key words : Unsaturated polyester/Shrinkage-reduction agent/Void/Glass transition temperature/Solubility parameter

1. 緒 言

不飽和ポリエステル樹脂（以下UPと略す）は、ガラス繊維強化プラスチック、ライニング、塗料、注型として、

工業的に大変有用な樹脂である。しかし、UPは、成形加工時、内部ひずみによる割れや成形品表面の荒れ、特に強化繊維の浮き出しを起こすという問題点も有する。これらは、UPとスチレン（以下Stと略す）のようなビニルモノマーの反応において、5から10%の硬化収縮が起こることに起因する。F. S. Nicholsら¹⁾は、モノマーがポリマーになるとき起こる体積収縮と自由体積の減少の関係について明らかにした。工業的には、低収縮化がいろいろ検討された。C. H. Kroekelら²⁾は、ポリメタクリル酸エステル系熱可塑性樹脂を高反応性UPと混合することにより、低収縮化がなされることを見出して、低収縮化、いわゆるlow-profile化のモデルを報告した。この場合、硬化前は非相溶系のエマルジョンからなり、非相溶の二液を加工時に混合することから工業的に二液型と呼ばれる。その後、低収縮化について、広く研究がなされた^{3)~12)}。岩見ら⁴⁾は、溶媒和を有するポリプロピレンアジペートの混合実験から、

^{*1} 東洋紡績(株) 総合研究所
大津市堅田 2-1-1 (〒520-0292)
Research Center, Toyobo Co., Ltd.

1-1, 2-Chome, Katata, Otsu 520-0292, Japan
^{*2} 京都工芸繊維大学大学院 先端ファイブロ科学専攻
京都市左京区松ヶ崎御所海道町 (〒606-8585)
Division of Advanced Fibro-Science, Kyoto Institute of
Technology
Matsugasaki, Sakyou-ku, Kyoto 606-8585, Japan

^{*3} 金沢大学工学部
金沢市小立野 2-40-20 (〒920-8667)
Faculty of Engineering, Kanazawa University
2-40-20, Kodatsuno, Kanazawa 920-8667, Japan
2004. 1. 15 受理

スチレン溶液から低収縮剤が分離析出するときの自由体積の増加効果について報告している。V. A. Pattison^{5),6)}は、ポリ酢酸ビニルを低収縮剤とした場合について、顕微鏡下で硬化過程を観察した。この場合、硬化前は相溶系であり、予め混合して使用できることから工業的に一液型と呼ばれる。相溶系の場合、硬化樹脂がビーズ構造をとり、弱い低収縮剤相にクラックが発生すると報告している。しかしながら、熱可塑性樹脂を配合しても低収縮効果を殆ど示さない系との違いや、不飽和ポリエステル樹脂や熱可塑性樹脂の物性定数と低収縮効果との関係についての報告は少なく、低収縮剤の物性値と低収縮化効果の関係は未だ十分明らかになっていない。

ここでは、種々の共重合ポリエステルやその他の熱可塑性樹脂を配合した不飽和ポリエステル樹脂について、硬化前後の微細構造の観察や体積変化を調査して、配合樹脂の物性定数であるガラス転移点(T_g)や溶解度パラメーター(δ)と低収縮化効果の関係や低収縮化機構について報告する。

2. 実験方法

2.1 サンプル

表1に示したように、反応性と低収縮剤との相溶性を考慮して、酸成分がマレイン酸とフタル酸のモル比が、それぞれ100:0, 75:25, 50:50からなり、グリコール成分としてプロピレングリコールからなる分子量約2500の3種類のUPを用意した。UPは、それぞれStに溶解して70質量%として使用した。

また、低収縮剤(以下LSAと略す)としては、表2に示したように、LS1(テレフタル酸/セバシン酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコールからなる共重合ポリエステル)、LS2(テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコールからなる共重合ポリエステル)、LS3(ポリメチルメタクリレート/エチルメタクリレート共重合体)について詳細に試験した。考え方を整理するために、LSAとしてさらにStに可溶性熱可塑性樹脂、テレフタル酸/イソフタル酸/セバシン酸/エチレングリコール/ブタンジオール/ネオペンチルグリコールからなる種々の共重合ポリエステル、ポリスチレン、ポリブチルメタクリレート、ポリエチレン/ビニルアセテート共重合体、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、

ポリ-2-エチルヘキシルアクリレート、スチレン-ブタジエン-アクリルニトリル共重合体等を使用した。これらは、それぞれ炭酸カルシウム50質量部充填されたUPBに樹脂分の10質量部になるように配合されて、硬化に伴う線収縮率が測定された。一方、熱可塑性樹脂の T_g や δ を求めて、これらの物性定数と線収縮率の関係を整理した。

なお、LSAの T_g は、パーキンエルマー社製TMA試験機を使用して、3g/2mm ϕ の荷重下で10 $^{\circ}$ C/minにて昇温した線膨張曲線の変曲点から求めた。溶解度パラメーターは化学構造からSmall¹⁹⁾の分子間引力恒数を用いて算定した。

2.2 配合

UPとLSAのそれぞれのSt溶液を混合した3成分系において、UPとLSAの親和性や組成比により相溶と非相溶の状態が存在する。さらに非相溶領域内でも分散相の大きさは、それらに依存して異なる。図1は、UPB-LS1系に関して、その臨界線の一部を三角座標系に示したものである。この臨界線は温度などの影響を受ける。本研究においては、UPの70質量%St溶液とLSAの30質量%St溶液を2対1に配合した点、即ちUP:LSA:St=46.2:10:43.8の質量比にて主に実験した。組成が、相溶領域内にある場合は、相分離しないので工業的には一液型として、非相溶領域内にある場合は、工業的には加工時に混合して使用する二液型として使用される。硬化に際しては、樹脂成分100質量部に対して、ベンゾイルパーオキシド、(130 $^{\circ}$ C硬化の場合: t -ブチルベンゾイルパーオキシド、80 $^{\circ}$ C以下硬化の場合: メチルエチルケトンパーオキシド+ジメチルアニリン)1質量部を混練配合した。

また、充填系は、上記の樹脂成分が50質量部に対して炭酸カルシウム50質量部、ベンゾイルパーオキシド1質量部の組成比に混練配合した。

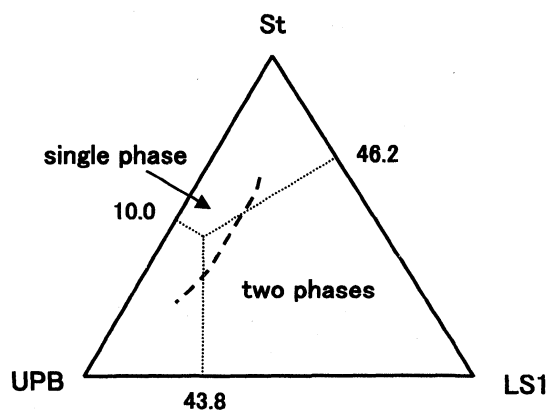


Fig.1 Experimental composition and compatibility limit line for UPB-LS1 resin at 20 $^{\circ}$ C

Table 1 Samples of unsaturated polyester resin

		UPA	UPB	UPC
Acid	Maleic acid	100	75	50
	Phthalic acid		25	50
Glycol	Propylene glycol	100	100	100

Table 2 Typical shrinkage-reducing additive

Material	LS1	LS2	LS3
	Copolyester	Copolyester	PMMA/EMA
Glass transition temperature $^{\circ}$ C	8	54	106
Solubility parameter (J/cm 3) $^{1/2}$	20.6	20.2	18.8

*LS1: Copolyester, terephthalic acid/sebacic acid/ethyleneglycol/neopentyl glycol

LS2: Copolyester, terephthalic acid/isophthalic acid/ethyleneglycol/neopentyl glycol

PMMA/EMA: Polymethylmethacrylate/ethylmethacrylate

Table 3 Curing characteristic of various UP compositions

		EX 1	EX 2	EX 3	EX 4	EX 5	EX 6	EX 7	EX 8
Composition	UPA	100	100	100					
	UPB				100	100	100		
	UPC							100	100
	LS 1		50			50			50
	LS 3			50			50		
	St	50			50			50	
Characteristic	Gelation time (min)	2.8	5.2	7.4	7.4	7.5	10.3	8.05	9.75
	Minimum curing time (min)	6.6	6.3	8.8	10.1	10.6	12.2	11.5	13.0
	Peak exothermic temperature (°C)	266	256	259	245	230	231	224	204

Table 4 Compatibility and shrinkage for various combinations of UP and LSA

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Combination	UP resin	UPA	UPB	UPC	UPA	UPB	UPC	UPA	UPB	UPC
	LSA	LS 1	LS 1	LS 1	LS 2	LS 2	LS 2	LS 3	LS 3	LS 3
Characteristic	Compatibility before cure (*1)	I	C	I	I	C	C	I	I	I
	Appearance after cure (*2)	O	O	S	O	T	T	O	S	S
	Linear shrinkage (%)	1.59	1.97	4.51	2.31	4.40	4.46	1.86	3.74	4.30

(*1) C : Compatibility, I : Incompatibility

(*2) O : Opacity, S : Semi-transparency, T : Transparency

2.3 収縮率測定

配合組成物を ASTM D 256 に記載するシャルピー衝撃試験片成形用金型に注型し、20 MPa の圧力下で 100°C を標準温度として、10 分間硬化成形した。得られた成形品を、20°C 65% RH に調節された恒温恒湿室に 48 時間放置後、カセットメータにて試験片の長さを測定して、(1) 式にて線収縮率を算出した。

$$\text{線収縮率} = 100(L_m - L) / L_m \quad (1)$$

ここで、 L_m 、 L はそれぞれ金型寸法、試料寸法である。

なお、本論文では、体膨張率、体収縮率と硬化収縮率 (ΔV) は体積変化を、また線膨張率と線収縮率は寸法変化を表している。

2.4 硬化過程の体積変化と発熱変化

硬化過程の体積変化は、岩本製作所製のディラトオートを使用し、試料を含む密閉系内のヘリウムガスの圧力変化から推定した。試料約 1 g を採取して、雰囲気をヘリウムガスに置換して密閉系とした。系内の圧力は約 0.1 MPa とした。密閉系の外浴を室温から 100°C まで 3°C/min で昇温して、30 分保持した後、室温まで降温した。この過程での密閉系内の圧力変化を測定した。

樹脂組成の硬化特性は JIS K 6901 に準じて測定した。

2.5 微細構造

日本光学製 LAR 型顕微鏡を使用して偏光板により明視野と暗視野下で硬化前後の構造や内部ひずみを観察した。また、位相差顕微鏡により硬化成形品の切片について、密度差として微細構造を観察した。

また、成形品中央部の破断面について、LS 1 の良溶媒であるメチルエチルケトン (MEK) によるエッチング前後の面を、約 30 nm 金蒸着後、日立製作所製走査型電子

顕微鏡 (SEM) により観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 硬化特性

表 3 は、各樹脂系の硬化特性を示している。硬化特性は、不飽和ポリエステル樹脂の構造に強く依存して、UPA、UPB、UPC の順に最高発熱温度は低下し、ゲル化時間や硬化時間は長くなっている。LSA を含む樹脂系も同じ順序であるが、LSA の存在でゲル化時間や硬化時間は長くなり、最高発熱温度はやや低下している。なお、LSA を含む系では、キックオフ温度付近から失透は開始し、常圧下の表面付近では St の沸騰が観察された。

著者らの実験によると、硬化特性の最高発熱温度は、有機過酸化物の種類に大きく依存するが、有機過酸化物の濃度や外浴温度にはあまり影響を受けなかった。従って、硬化温度の影響は、有機過酸化物や促進剤の種類を変えて調査した。

3.2 UP と LSA の組合せ

表 4 は、UP と LSA の組合せによる、硬化前の相溶性、硬化物の状態、硬化収縮率を示している。組合せにより、挙動が大きく変化している。例えば、LS 1 は、UPB とは相溶であるが、他の UPA や UPC とは非相溶であり、エマルジョンである。LS 2 は、UPC とも相溶であるが、UPA とはやはり非相溶であった。PMMA 系の LS 3 は、いずれとも非相溶である。硬化物の失透状態と硬化収縮率の低減とは対応している。しかし、硬化前の相溶性と硬化収縮率の関係は対応していない。UPA 系の二液型は全て失透した。UPB 系は相溶型の LS 1 との組合せにより、失透し大きな低収縮性を示している。しかし、一液型の LS 2 や二液型の LS 3 の組合せでは、低収縮効果はほとんど見られなかった。これまで報告されている UP の反応性以外の

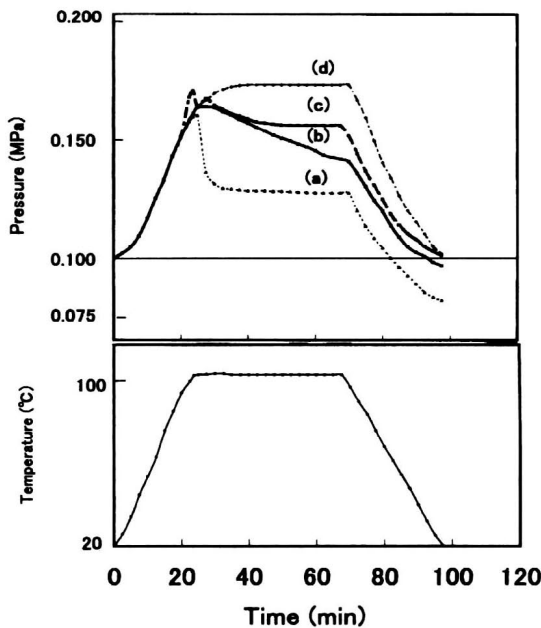


Fig. 2 Change in pressure expressing volume change with curing temperature and time for various unsaturated polyester resins (a) Unmodified UPB resin, (b) Single-phase UPB-LS 1 resin, (c) Two-phase UPA-LS 3 resin, (d) Non-reacted UPB resin containing hydroquinone

要因があり、UPとLSAの組合せにより低収縮効果が大きく異なることを示している。

3.3 硬化中の体積変化

図2は、図中に示したように外浴の温度を変化した場合の硬化過程の体積変化を、試料を含む密閉系の圧力変化を尺度として示している。ここで使用した試験装置は、密閉系の圧力を尺度とするため、Stガスの影響を検証しなければならない。図中(d)は、UPBのSt溶液に重合禁止剤としてヒドロキノン³⁾を2質量%添加した系について、同様に測定したもので、体膨張率と飽和蒸気圧による圧力変化を示している。試験した条件下においては、0.1 MPaの加圧系のこともあり、蒸気圧の影響はたいへん小さいことを示している。表3に示したように、UPBにおいては、反応開始により急激な温度上昇があるはずであるが、反応開始により、逆に急激な体積収縮が観察される。有効なLSAを含有する低収縮系については、硬化開始後、一液型と二液型は、それぞれたいへん異なった挙動を示している。二液型において、硬化過程でダブルピークが観察される。ダブルピークについて、Lowry^ら³⁾は、なにもコメントしていないが、彼らのデータと一致する。UP-St系とSt単独系の硬化テストによると、前者の方が後者より硬化時間が明らかに短時間であることから、最初のピークはマトリックス部のUPとStの反応による反応熱による熱膨張を、また第二のピークは、分散相のStの体膨張や重合発熱によるものと考察される。一方、一液型のUPB-LS1系においては、ダブルピークは観察されず、また体膨張—収縮を表す圧力曲線は比較的なだらかになっている。これは、硬化特性や後述する微細構造とあわせて考えると、硬化速度が遅いことよりも、連続相が反転しており、UPの硬化収縮が、LS1/Stからなる連続相の体膨張と見かけ上相殺

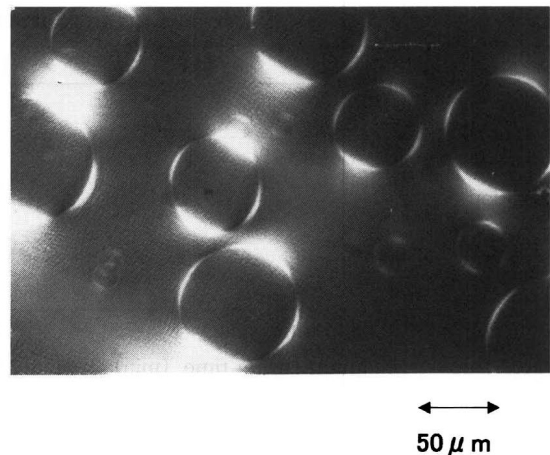


Fig. 3 Cross-polarized micrograph of two-phase UPA-LS 3 resin after curing

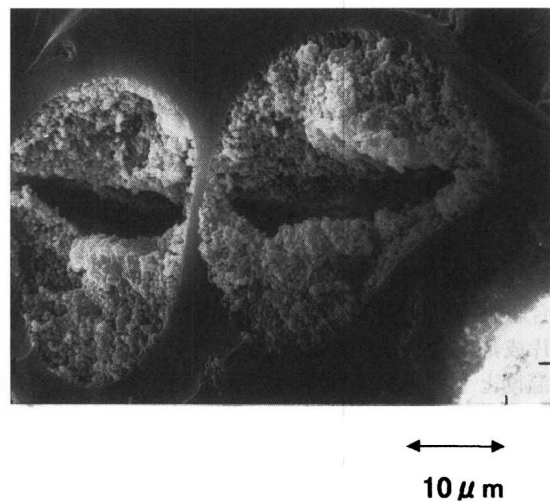


Fig. 4 SEM picture of microstructure for two-phase UPA-LS 3 resin after curing

されることと、硬化後の硬化収縮によりマトリックス中のポイドが徐々に連通していくためであると考察される。

3.4 微細構造

図3は、二液型のUPA-LS3系に関するスライドガラス上における100°C硬化後の偏光顕微鏡観察像である。10~50 μm程度の分散構造を示している。硬化後は十文字の暗黒線を持つ約2 μmの一定厚さの同心円弧が明確に観察される。マトリックス硬化後に分散相から膨張力が作用していることを示唆している。マトリックス硬化後の分散相の体膨張は、図2のダブルピークと対応する。分散相による収縮防止効果により、分散相の周囲に収縮がひずみとして補償されていることを示している。

図4は、二液型のUPA-LS3系硬化物断面のSEM観察像を示している。均一なマトリックス部と球状ドメイン構造を有し、球状ドメイン内に硬化収縮を補償するポイドが存在している。ドメイン内にはビーズ構造が観察されるが、Stがドメイン内で相溶している微量のUPを伴って重合したポリスチレンとLSAの非相溶性から分散構造となりビーズ化したものと考えられる。分散相内のポイドは、分散相のStの重合による硬化収縮率とUP-Stの硬化マトリックスと分散相の体収縮率差の和に相当すると推察される。

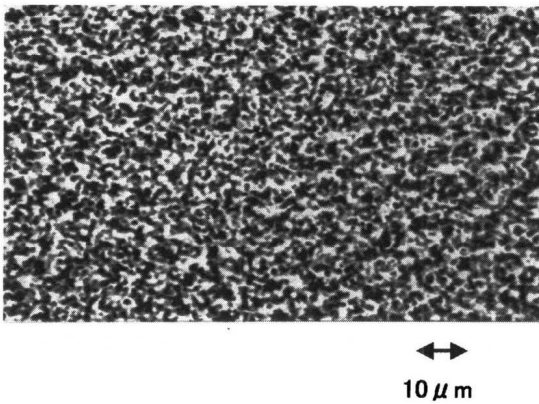
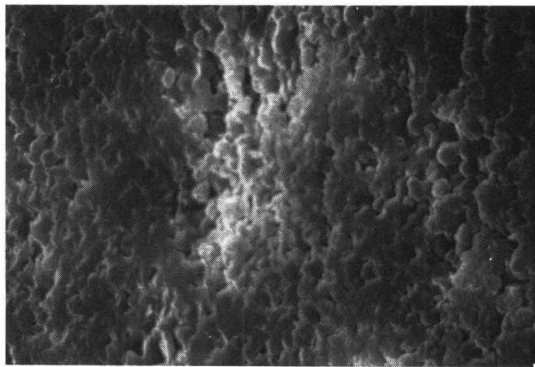
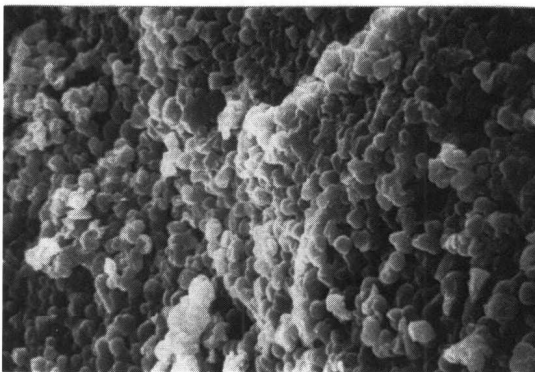


Fig. 5 Phase-different microscopic picture of single-phase UPB-LS 1 resin after curing
Thickness is 0.005 mm



(a)

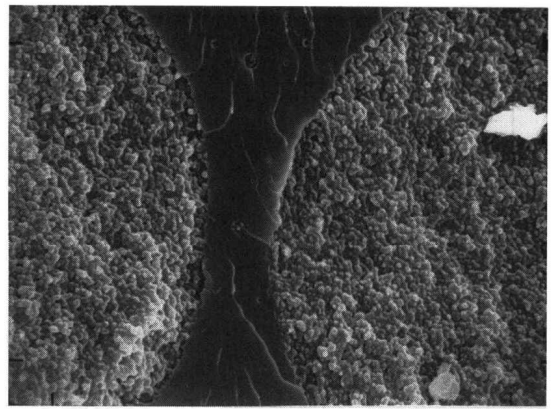


(b)

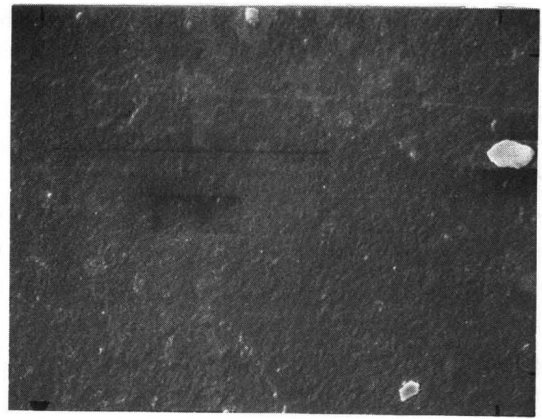
10 μm

Fig. 6 SEM pictures of single-phase UPB-LS 1 after curing
(a) Fracture surface, (b) Fracture surface etched with methyl ethyl ketone

図5は、一液型 UPB と LS 1 系硬化物の位相差顕微鏡写真である。全面に渡って約 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 程度の密度差を有する不定形な構造が存在することを示している。硬化前は透明状態であったが、硬化物は入射光がこれらの構造の密度差により散乱して白化失透することを示している。図6は、一液型のこの硬化物断面とその MEK による還流エッチング後の SEM 観察像である。一液型の場合、UP-St の三次元硬化物が、LSA との非相溶性のためにマトリックス中から析出堆積してビーズ構造をなしている。相転換に



(a)



(b)

10 μm

Fig. 7 SEM pictures of cured UP composition having poor effect of shrinkage-reduction
(a) Two-phase UPC-LS 1 resin, (b) Single-phase UPB-LS 2 resin

より連続相となった LSA がこのビーズの間隙を埋め、硬化後の体収縮によりポイドを発生していると考察される。

図7は、低収縮効果を殆ど示さない二液型 UPC-LS 1 系と一液型の UPB-LS 2 系硬化物の SEM 観察像を示している。二液型で低収縮硬化を示した図4と比較して、分散相内部にビーズ構造は観察されるが、熱収縮差による大きなポイドが観察されない。マトリックスの UP 相と分散相の St の重合速度差が小さいために、分散相からの膨張力の作用が小さいためと考察される。また一液型の UPB-LS 2 の SEM 観察像は、図6の観察像と比較して、ヘアクラックが観察されるがポイドやビーズ構造は観察されない。硬化物はヘーズを有するが透明感を示し、入射光を散乱する構造が殆どない観察結果と一致している。UP 硬化物が LSA との相溶性が高く、硬化過程でビーズ状として析出しないためと考察される。

3.5 収縮率の硬化温度依存性

線収縮率に及ぼす UP 組成と硬化温度の影響を試験した結果を図8に示した。硬化温度が 80°C 以下については、反応促進剤としてジメチルアニリンを1質量%添加した。UPA-LS 3 系は高温程良好な低収縮効果を示すのに対して、UPB-LS 1 系は、 70°C 付近でその効果は極大を示している。

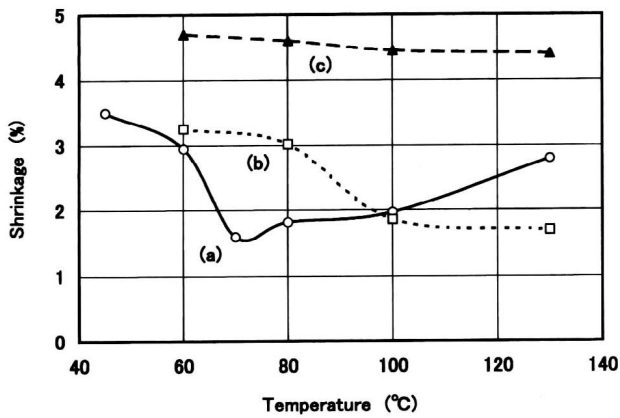


Fig. 8 Effect of cure temperature on shrinkage for typical modified UP resins
(a) Single-phase UPB-LS 1 resin, (b) Two-phase UPA-LS 3 resin, (c) Two-phase UPC-LS 1 resin

これは、一液型の特徴のひとつである。UPC-LS 1系は硬化温度を 130°C に上げて反応速度を高めても低収縮化はなされなかった。また、低温硬化して得られた成形品について、150°C、30 分間の熱処理をしても、失透や低収縮効果を示さなかった。この効果は硬化過程の温度履歴に殆ど支配されることが分かった。図 9 は、各金型温度で硬化した UPB-LS 1 系の SEM 観察像である。硬化粒状物の大きさは、硬化温度で変化している。最も低収縮効果が大きい 70°C 付近では粒状物やボイドの大きさが最大となり、約 10 μm となっている。また、硬化粒状物間に未硬化のマトリックス樹脂が重力により垂下しながら硬化している構造が観察される。また効果が低減する 130°C 硬化では粒状物やボイドの大きさは小さくなっている。高い硬化温度の影響で、硬化樹脂と LSA の相溶性が高く、硬化樹脂のビーズ状析出が遅延し微細化したためと考察される。相溶系で

ある一液型の場合は、低温硬化でも低収縮化が可能であることと、硬化樹脂と LSA の相溶性が適度であることが要求されることを示唆している。

3.6 熱可塑性樹脂の物性と低収縮効果

図 10 は、UPB に、2.1 に示した St に可溶性の種々の熱可塑性樹脂を配合した CaCO₃ 充填系における、線収縮率と熱可塑性樹脂の T_g や δ との関係を示している。種々の熱可塑性樹脂の T_g と δ を、それぞれ横軸と縦軸の座標点とし、このマトリックス上に線収縮率を円の半径として示している。円の大きさの分布から、T_g が 30°C 以下で δ が 19.4 (J/cm³)^{1/2} 付近の熱可塑性樹脂が高い低収縮効果を示している。T_g が低いと、硬化発熱による体膨張が大きくなることによることを示唆している。また、δ が 19.4 (J/cm³)^{1/2} 付近にあることは、UPB のそれと近いため、相溶性が高く、LSA と St を含む分散相の比率が高くなることによると考察される。一液型は、LSA 相が最大になったものと見なせる。LSA 相が増加すると低収縮効果が大きくなる。ただし、3.5 に示したように、硬化過程において硬化樹脂との非相溶性が必要である。

3.7 充填系における低収縮化

図 11 は、非低収縮の UPB、一液型の UPB-LS 1、二液型の UPA-LS 3 系に、それぞれ CaCO₃ を配合して得られた硬化物の SEM 観察像である。低収縮性を補償するボイドは、非低収縮系では観察されなく、一液型ではマトリックス部に、二液型では分散構造中に観察されている。これらは、樹脂系における低収縮機構が、充填系においても有効であることを示している。ところで UPA-LS 3 の場合、CaCO₃ は分散相に分散していない。CaCO₃ の代わりに顔料を添加した場合、硬化前後共に顔料が分散相内に分散していないことも実験により観察された。二液型の場合、添加剤がどのような比率で各相に分散するか試験しておくこ

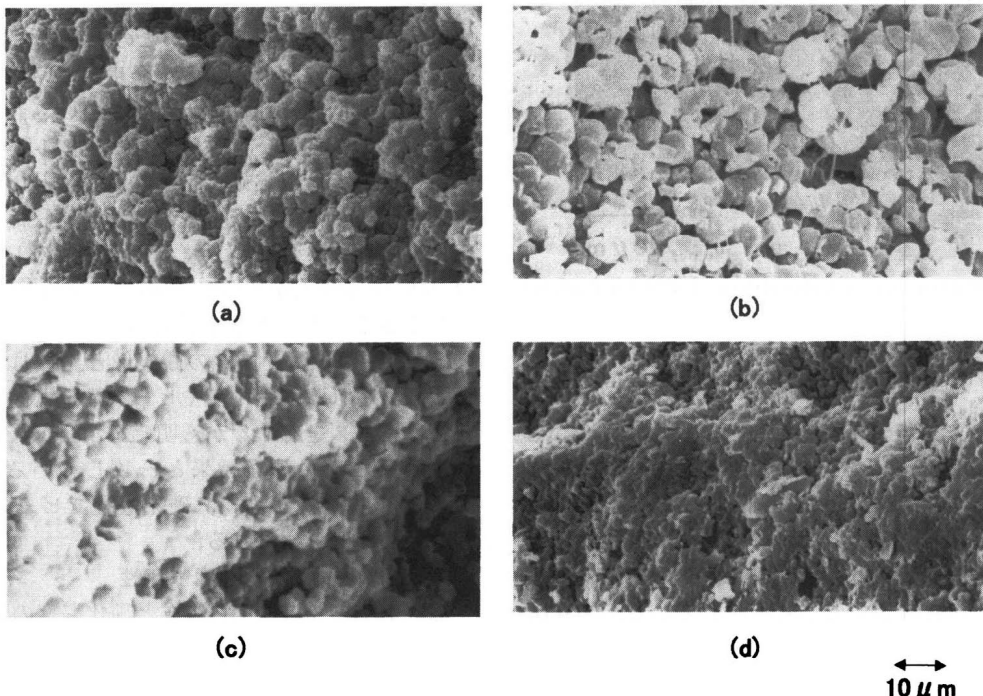


Fig. 9 Effect of cure temperature on microstructure for single-phase UPB-LS 1 resin
(a) 45°C, (b) 70°C, (c) 100°C, (d) 130°C

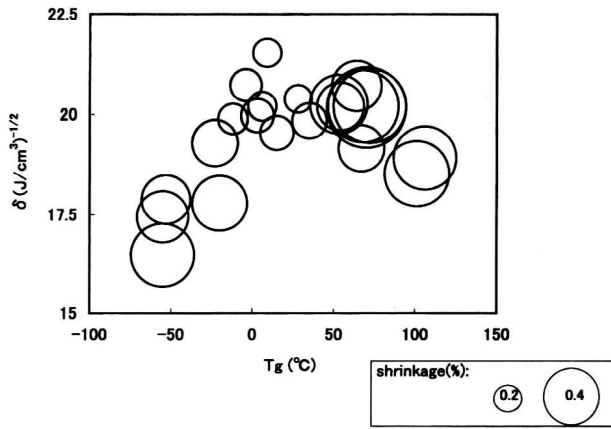


Fig.10 Effect of T_g and δ of various additives on linear shrinkage for UPB resin filled with CaCO_3 . The size of circle represents ratio of linear shrinkage for various LSAs. Curing temperature is 100°C

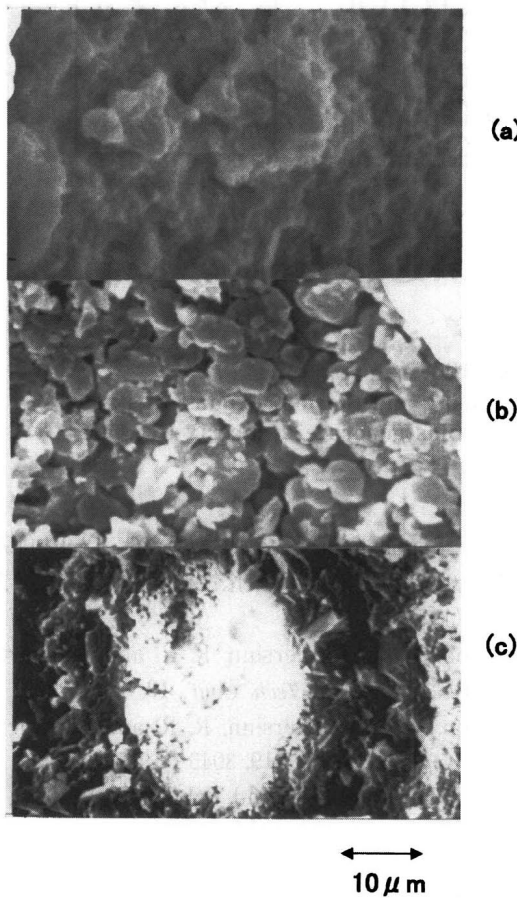


Fig.11 SEM pictures of fracture surface for cured UP resins containing CaCO_3 of 50% by mass (a) UPB resin without LSA, (b) Single-phase UPB-LS 1 resin, (c) Two-phase UPA-LS 3 resin

とが必要であることを示唆している。

3.8 低収縮化機構

上記の実験結果から、低収縮化機構を考察した。図 12 は、2 液型の低収縮化機構のモデル図を示している。硬化前マトリックス (図中 1) から硬化後マトリックス (図中

3) への硬化に伴い、その収縮と未硬化の LSA/St リッチな分散相 (図中 2) の膨張と打ち消し合う。その後、分散相内の St が微量の UP を伴って硬化し、LSA との非相溶性により粒状 (図中 4) に析出する。St の硬化収縮と熱収縮分がポイド (図中 5) として補償される。LSA がポリスチレン系の場合は、分散相内の St 硬化物と LSA の PSt が相溶のために粒状化しない。また図 13 は、一液型の低収縮化機構のモデル図を示している。未硬化状態においては、UP と LSA は相溶しており、初期加熱で体膨張する (図中 1)。UP と St の反応硬化物 (図中 2) は、LSA と非相溶のために、体膨張している LSA/St マトリックス中 (図中 3) に粒状に析出し堆積する。その後、マトリックスの LSA (図中 4) が体収縮して、その収縮分がポイド (図中 5) として補償される。従ってこの場合、ポイドはマトリックスをなす LSA 中にある。

これらの機構からすると低収縮剤と熱膨張性の尺度である T_g と UP と LSA の相溶性の尺度である δ により低収縮効果が予測されることを示唆している。

ここで、見かけ上無収縮とするために、硬化収縮を LSA と LSA 相の St の室温から最高発熱温度までの温度範囲の体膨張の和で補償すると仮定した場合、硬化収縮率と熱膨張が等しいとおけるから、無収縮化のための LSA 必要添加量は、(2) 式で予測される。

$$C_l = [C_{RS}\Delta V - C_{ds}\alpha_s\Delta T] / [\Delta T\alpha_{rl} - (\alpha_{rl} - \alpha_{gl})\Delta T_1] \quad (2)$$

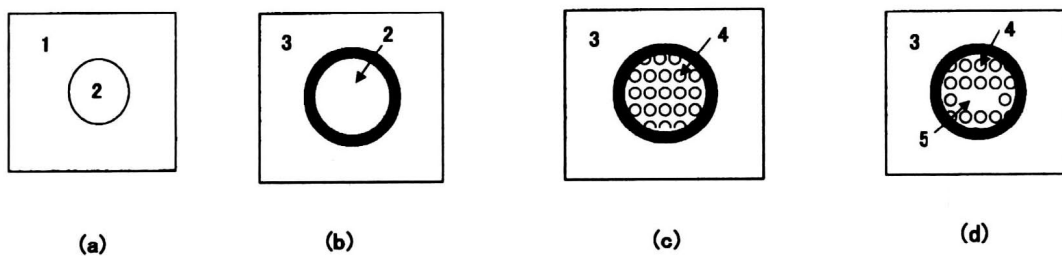
ここで、 C_l : 必要 LSA 分率、 C_{RS} : UP/St 系分率、 C_{ds} : 分散相中の St 分率、 ΔV : UP/St 系収縮率、 α_s : St の体膨張係数、 α_{rl} : LSA のゴム状態の体膨張係数、 α_{gl} : LSA のガラス状態の体膨張係数、 ΔT : $T_{max} - T_0$ 、 ΔT_1 : $T_g - T_0$ ただし、 $T_g < T_0$ なら $\Delta T_1 = 0$ 、 T_0 : 室温である。

例えば、UPB-LS 1 系に関しては、実験から $C_{RS} = 0.65$ 、 $C_{ds} = 0.35 \times 0.55$ 、 $\Delta V = 0.08$ 、 $\alpha_s = 9.7 \times 10^{-4} (\text{K}^{-1})$ 、 $\alpha_{rl} = 5.6 \times 10^{-4} (\text{K}^{-1})$ 、 $\Delta T = 200 (\text{K})$ 、 $\Delta T_1 = 0 (\text{K})$ となる。(2) 式に、UPB-LS 1 系に関する数値を代入すると、無収縮のために LSA は 13 質量%必要と予想される。これは実験値とほぼ一致した。この一致は、上記の低収縮化の考え方の妥当性と、LSA の物性値から必要配合量が算定されることを示唆している。

4. 結 論

St に可溶性熱可塑性樹脂による不飽和ポリエステル樹脂の低収縮化機構とその効果について調査した結果、次のことが明らかになった。

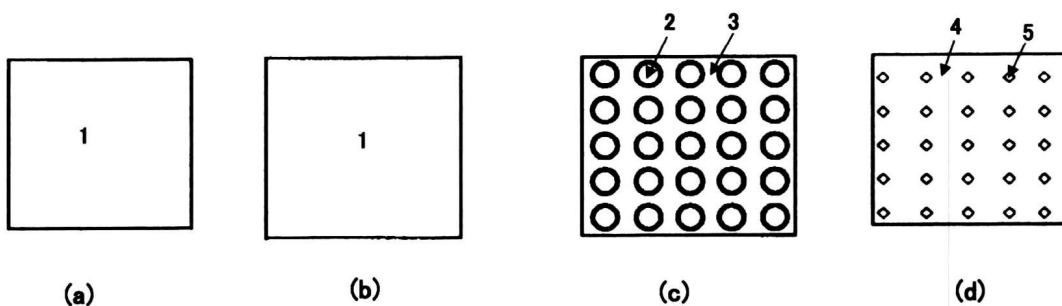
- (1) LSA としては、高い熱膨張係数を示すように T_g が低いことと不飽和ポリエステル樹脂の δ と近似する δ を有すると効果が大きく好ましい
- (2) 相溶の一液型の低収縮機構は、硬化過程にて硬化樹脂と LSA の非相溶により硬化樹脂が粒状に析出堆積する。その後、連続相をなす LSA 相が熱収縮して、収縮を補償するポイドを形成する。硬化樹脂の析出粒径は硬化温度により極大を示す。その極大点で最も大きい低収縮性効果を示す。
- (3) 非相溶の二液型の低収縮機構は、主に UP と St からなるマトリックスが先ず硬化し、遅れて分散相の St が重合する。マトリックスの硬化反応時、分散相の熱



1: uncured matrix phase, 2: dispersed liquid phase, 3: cured matrix phase, 4: polymerized PSt and LSA, 5: Void

Fig. 12 Shrinkage-reducing mechanism for two-phase UP resin

- (a) Polymeric oil in oil emulsion before curing, (b) Shrinkage of matrix phase and thermal expansion of dispersed phase for first curing, (c) Polymerization of dispersed phase, and LSA and PSt are phase-separated, (d) Thermal contraction and generation of voids in dispersed phases



1: uncured matrix phase, 2: cured UP, 3: LSA/St, 4: LSA covering cured UP, 5: Void

Fig. 13 Shrinkage-reducing mechanism for single-phase UP resin

- (a) Miscible single phase before curing, (b) Curing and thermal expansion start, (c) Cross-linked resins granulate in LSA, (d) Voids generate in matrix by thermal contraction

膨張とStの硬化収縮分がマトリックスの収縮を補償するポイドを形成する。分散相の周囲に同心円状にマトリックスが分子配向して内部ひずみを示す。

- (4) 一液型において、硬化樹脂と熱可塑性樹脂の相溶性が高いと析出する粒径が微細となり低収縮効果を示さない。二液型においては、マトリックス硬化反応時分散相の体膨張が小さいとポイドが少なく低収縮効果は小さい。
- (5) 一液型、二液型共に、充填系においてもそれぞれ上記の低収縮化機構を示す。

本研究により、一液型の場合、これまで困難とされてきた低温硬化や低反応性UP系における低収縮化の可能性があるという示唆を得た。今後は、低温硬化用や低反応性UP用のLSAの探索や最適硬化条件の調査に期待したい。

参考文献

- 1) Nichols, F. S. and Flowers, R. G. : *Ind. & Eng. Chem.*, **42** (2), 292 (1950)
- 2) Kroekel, C. H. and Bartkus, E. J. : *SPI RP Preprint 23 th*, 18-E (1968)
- 3) Lowry, Espenshade : *SPI RP Div.*, 26th, 12-F (1971)
- 4) 岩見, 渡辺 : 第21回熱硬化性樹脂講演討論会予稿集, 35-B (1971)
- 5) Pattison, V. A., Hindersinn, R. R. and Schwartz, W. T. : *SPE 31 th Annual Tech. Conf.*, **19**, 553 (1973)
- 6) Pattison, V. A., Hindersinn, R. R. and Schwartz, W. T. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 3045 (1975)
- 7) Peltzer, B., Kampf, G. and Schultz-Walz, H. J. : *Colloid & Polym. Sci.*, **255**, 1145 (1977)
- 8) Lee, D. S. and Han, C. D. : *Polym. Eng. & Sci.*, **27**, 964 (1987)
- 9) Kiaee, L., Yang, Y. S. and Lee, L. J. : *SPE*, 43rd Annual Conf., 17-A (1988)
- 10) Ross, L. R., Handebeck, S. P. and Bachmann, M. A. : *SPE*, 43rd Annual Conf., 17-C (1988)
- 11) 三谷, 白石 : 第33回FRP総合講演会講演要旨集, 5 (1988)
- 12) Liu, C. J., Kiasat, M. S., Nijhof, A. H. J., Blokland, H. and Marissen, R. : *Polym. Eng. & Sci.*, **39**, 18 (1999)
- 13) Small : *J. Appl. Chem.*, **3**, 71 (1953)