

光透過性 GFRP の開発

材料技術課 早苗徳光* 生活工学研究所 金丸亮二

1. 緒言

GFRP (Glass-Fiber Reinforced Plastics) は主にガラス繊維と不飽和ポリエステル樹脂で構成される材料で、ユニットバスなど住宅の水回り製品を中心に利用されている。しかし近年では、慢性的な低価格競争や熱可塑性樹脂等他材料との競合など、GFRP 業界は厳しい状況にあり、機能付加等による商品の差別化、新分野への展開による新たな需要の創出が急務となっている。そこで本研究では、従来にない機能として GFRP に高い光透過性を付与することを目的に、反応性希釈剤組成の調整および酸化ジルコニウムナノ粒子の配合により、不飽和ポリエステル樹脂の屈折率を調整する方法について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 使用材料

不飽和ポリエステル樹脂は、市販の不飽和アルキドと反応性希釈剤を重量比 4 : 6 で混合し作成した。反応性希釈剤には、スチレン (St) とメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEM) を重量比 10:0~2:8 の範囲で混合したものを使用した。

酸化ジルコニウムナノ粒子 (ZrO_2) としては、市販の 30%分散液 (ZrO_2 粒径 3~5nm、溶媒 MEK) を使用し、不飽和ポリエステル樹脂へ所定量混合後、室温下 48 時間静置し分散液の溶媒を除去する方法で配合した。

ZrO_2 を配合する場合、分散剤として 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを ZrO_2 重量の 10wt% 相当量添加した。

ガラス繊維は、市販のガラスクロスを用いた。

硬化剤は、メチルエチルケトンパーオキサイド系を用い、不飽和ポリエステル樹脂に対し重量比 100:1.5 で配合した。

GFRP 試験片はハンドレイアップ法により作成し、ガラスクロス 1ply、50mm×50mm×1mm の平板形状とした。成形温度は 40℃、硬化温度は 85℃、硬化時間は 5 時間とした。

2.2 試験および測定方法

光透過性の評価は、可視光域 (400~800nm) における全光透過率および散乱透過率を測定し、散乱率 = 散乱透過率 / 全光透過率 と定義し指標とした。各透過率は、積分球付分光光度計により測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 反応性希釈剤組成による屈折率調整

図 1 に、反応性希釈剤組成の異なる GFRP の波長と散乱率の関係を示す。St : HEM = 7 : 3 の場合に、500~800nm の広い波長範囲において散乱率が小さな値となり、ガラス繊維と不飽和ポリエステル樹脂の屈折率が一致していると考えられる。しかし、500nm 以下では散乱率が大きく、透明感の高いものの青~紫色の光が散乱しているのが目視的にも観察された。これはガラス繊維と不飽和ポリエステル樹脂では屈折率の波長依存性 : アッペ数が異なるためと考えられる。使用している材料の屈折率とアッペ数は、ガラス繊維が 1.56 と 58、St 重合体は 1.59 と 38、HEM 重合体は 1.49 と 57 (Lorentz-Lorenz 式による推算値)、不飽和アルキドは未知であるが、構造が類似の樹脂の値¹⁾より、屈折率 1.56、アッペ数 40 前後と推測される。複合系の屈折率、アッペ数は各材料の体積分率に依存することから、ガラス繊維に対して屈折率を合わせる配合を行うとアッペ数は小さくなり、逆にアッペ数を合わせると屈折率が小さくなる。また、ガラス繊維が比較

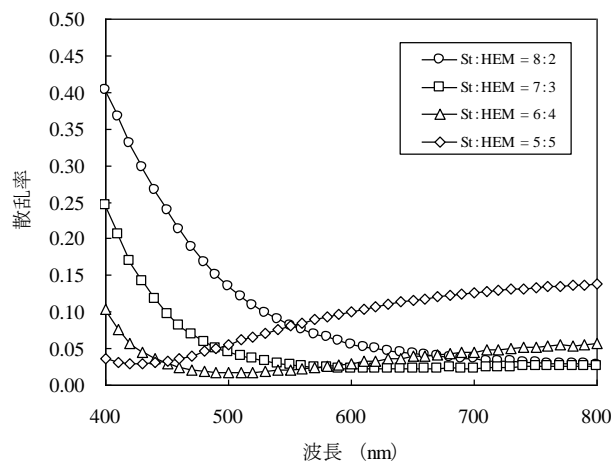


図 1 反応性希釈剤組成の異なる GFRP の散乱率

*現 生活工学研究所 製品科学課

的高屈折率・高アッペ数であるのに対し、高分子材料では必ず屈折率とアッペ数はトレードオフの関係にあり、高屈折率・高アッペ数の材料は見あたらないのが現状である。従って、反応性希釈剤の組成や種類を変えるだけでは可視光域全体の光透過性を高めることは極めて困難であることが明らかとなった。

3.2 ZrO₂ ナノ粒子配合による屈折率調整

近年、高分子材料中に金属酸化物ナノ粒子を分散させることにより透明性を保持したまま屈折率を制御する技術が検討されている³⁾。金属酸化物の中でも、ZrO₂ はアッペ数が 35 で St と同程度であるものの屈折率が 2.11 と極めて大きいため、少量の配合でも屈折率を調整できる可能性がある。そこで、ZrO₂ の配合によって St 量を減らし、不飽和ポリエステル樹脂のアッペ数低下を抑制することを検討した。

図 2 に、ZrO₂ 配合割合 20wt% で、反応性希釈剤組成の異なる GFRP の散乱率を示す。図より、St : HEM=3 : 7 付近が最も広い波長範囲で散乱率が小さくなっており、ZrO₂ の配合による St 量の低減が可能とわかった。この結果を、図 1 において最も散乱率の小さい St : HEM = 7 : 3 の場合と比較すると、500~800nm 間では散乱率が 0.01 程度大きいものの、500nm 以下の散乱率は小さくなっており、一定の効果が確認できた。ZrO₂ の配合割合を増やすことで一層改善できると考えられるが、20wt% 配合時でも不飽和ポリエステル樹脂の粘度はかなり高く成形しにくい状況であるため、更に配合量を増やすことは困難と思われる。

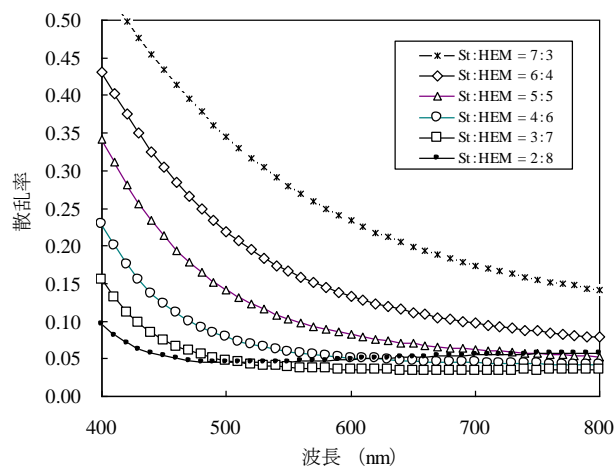


図 2 ZrO₂ 20wt% 配合時の反応性希釈剤組成の異なる GFRP の散乱率

4. 結言

GFRP に光透過性を付与することを目的に、不飽和ポリエステル樹脂の屈折率をガラス繊維に近づける方法について検討した。その結果、ZrO₂ を配合するとともに反応性希釈剤の配合比を最適化することにより、両者間における屈折率波長依存性の差を軽減でき、より広い波長範囲で光透過性を向上させることができた。

「参考文献」

- 1) “化学便覧応用化学編 改訂 5 版” 日本化学会編, 丸善 (1995)
- 2) “光学用透明樹脂における材料設計と応用技術” 技術情報協会 (2007)

キーワード：不飽和ポリエステル樹脂、ガラス繊維、屈折率、波長依存性、光透過性

Development of Transparent GFRP

Norimitsu SANAE, Ryoji KANAMARU

We tried to control the refractive index and the wavelength dependence of unsaturated polyester resins to improve the light transmittance of glass-fiber reinforced plastics (GFRP), by blending styrene(St) and 2-hydroxyethylmethacrylate(HEM) as the monomer in various ratios, and by mixing zirconia(ZrO₂) nanoparticles. As a result, it was possible to improve the light transmittance of GFRP at shorter wavelength region below 500nm, when monomers St and HEM were blended in the ratio of 3:7(weight), and ZrO₂ nanoparticles were mixed 20wt% in the unsaturated polyester resin.