

熱硬化型樹脂を使用した制振鋼板の耐久性に 及ぼす硬化剤の影響

松本義裕*・向原文典*・内田康信*²・涌井正浩*³

Effect of Hardening Agent Content on Durability of Composite Damping Steel Sheets Used Thermosetting Type Resin

Yoshihiro MATSUMOTO, Fuminori MUKAIHARA, Yasunobu UCHIDA and Tadahiro WAKUI

Synopsis:

The composite damping steel sheets were made using thermosetting resin composed of saturated polyester and isocyanate type hardening agents as polymer. They had high damping properties at room temperature. The effects of crosslinking system on chemical and thermal durability were studied. In chemical resistance, adhesive strength and damping properties did not change after soaking in hydrocarbons or alcoholic solvents. However, for MEK or acetone, the adhesive strength was slightly decreased, suggesting gradual dissolution of the polymer in such polar solvents. In thermal resistance, the adhesive strength slightly increased and the damping capability with increasing temperature up to 200°C also slightly changed. It may be due to further reaction of the polyester with unreacted isocyanates at an elevated temperature. An increase of crosslinking density may increase the adhesive strength and decrease the damping capability at low temperature range. It is concluded that a proper selection of saturated polyester and hardening agents provide the possibility of production of the composite damping steel sheets having high damping properties at room temperature and high chemical and thermal durability.

Key words: composite damping steel sheet; thermosetting resin; hardening agent; chemical resistance; durability; T-peel strength; tensile shear strength; damping performance.

1. 緒 言

鋼板と樹脂からなる複合型制振鋼板も自動車部材や電機関係としたいに用途が広がり、供給体制もこの幅広い要求に答えるために最新設備が建設されつつある^{1)~5)}。そして、制振鋼板の使用検討が行われる部材も、従来から採用されている大型ディーゼルトラックオイルパンのように高温度域で制振性が要求されるものから⁶⁾、温度は上がらず、我々が活動する常温付近で最大の制振性を要求される部材へと展開されてきている。すなわち、モーターカバーのような電機部品や屋根や壁の建材である⁷⁾。これらの部材に使用される制振鋼板には、常温(20~40°C)で制振性のピークがあること。そして、加工性や耐久性から鋼板と樹脂の接着力が高いことが必要である⁸⁾。すなわち、初期の高い接着力は厳しい加工に耐えるために必要であり、十分な耐久性を確保するために

は、耐食性に優れたスキン鋼板の使用のほかに、樹脂そのものの耐久性も要求される。そこで、制振鋼板を製造、使用する際には樹脂の制振性、接着力のみならず、耐久性を考慮した選択が必要となる^{9)~12)}。これらの特性を満足するためには樹脂の耐久性が大きく影響することになる。一般に、常温付近で高い制振性を確保するためには、樹脂が粘弾性状態にあることが必要である。一方、高接着力を得るためには、樹脂はガラス状態にあることが必要である¹⁾。すなわち、接着力と制振性とは相反する状態にあると言える。従来の熱可塑性の樹脂は温度が上がると、軟化して制振性が向上するが、接着力は低下するために、耐熱性を含む耐久性で問題があった。そこで、接着力と制振性を満たす制振芯材として最近、熱硬化型の樹脂が注目され始めた^{13)~15)}。本報では熱硬化樹脂の主剤としてポリエステルを選び、この主剤に配合する硬化剤量が耐久試験後の制振鋼板の接着力や制振性に

平成元年1月20日受付 (Received Jan. 20, 1989)

* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*2 川崎製鉄(株)ハイテク研究所 (High-Technology Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*3 川崎製鉄(株)ハイテク研究所 工博 (High-Technology Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

与える影響について報告する。

2. 供試材と実験方法

2.1 供試材

実験に使用した樹脂は Table 1 に示すように液状の飽和ポリエステルである。この主剤であるポリエステルは樹脂単味では熱可塑性であるが、硬化剤を配合することで熱硬化型の常温用の制振芯材になる。樹脂と硬化剤の配合量は 0 から 10 部とした。なお、硬化剤と主剤との化学当量では 0 から 4.0 である。主剤と硬化剤を配合した樹脂をコーターで両面のスキン鋼板に塗工した。塗工後、2枚の鋼板を Table 2 に示す条件で、ホットプレスにて加熱圧着して 40 μ m 芯材厚の制振鋼板とした。なお、スキン鋼板は片面にクロメート処理 (Cr 付着量: 40 mgf/m²) を施した極低炭素の超深絞り用鋼板の 0.45 mm 厚を使用した。この制振鋼板より Tピールと引張剪断強度測定用の試験片を耐久試験の各時間ごとに 3本ずつ採取して試験に使用した。耐久試験中の接着力は 3本の平均値で評価した。

2.2 硬化剤と一次接着強度の関係

ポリエステル芯材に配合する硬化剤の量により、樹脂の架橋密度が変わり、接着力が変化することは良く知られている。そこで、まず常温用制振芯材としての最適硬化剤量の決定を行った。ポリエステル芯材に硬化剤を 0~10 部まで配合して接着強度と制振性を測定した。Tピール強度 (以下 TPS) と硬化剤の関係を Fig. 1 に示

Table 1. Resin and skin steel used.

Item	Note
Resin	Saturated polyester
Hardening agent	Kind: Isocyanate type Content: 0 to 10 phr
Skin steel	Grade: EDDQ Thickness: 0.45 mm Treatment: Chromated (40 mgf/m ²)

phr: Per hundred resin
EDDQ: Extra Deep Drawing Quality

Table 2. Laminating condition.

Item	Condition
Instrument	Hot-press machine Electric heating
Specimen (mm)	0.45 Steel sheet 0.04 Resin 0.45 Steel sheet Steel sheet: 300 \times 300
Pre-heating	180°C, 2 min, No pressure
Heating	180°C, 2 min, 30 kgf/cm ²
Cooling	Cooling press, 10 kgf/cm ²

す。TPS は硬化剤量が 6 部以上で 10 (kgf/25 mm) 以上の強度となった、引張剪断強度 (以下 TSS) と硬化剤の関係を Fig. 2 に示す。TSS も硬化剤量が 6 部以上で急激に強度が向上し 80 (kgf/cm²) 以上となった。これらの接着強度の結果と合わせて、硬化剤が 10 部になると、制振性のピーク温度が 50°C となり、損失係数そのものも低くなるために (Table 3), 供試材の硬化剤量は 6 部と 8 部とした。なお、硬化剤 6 部と 8 部では TPS で約 1 (kgf/25 mm), TSS で 10 (kgf/cm²) の接着力の差があった。また、制振性においては 6 部配合材は 20°C ピークで、8 部配合材は 40°C ピークであり、8 部の方が若干ピーク温度が高温側にあり制振性にも違

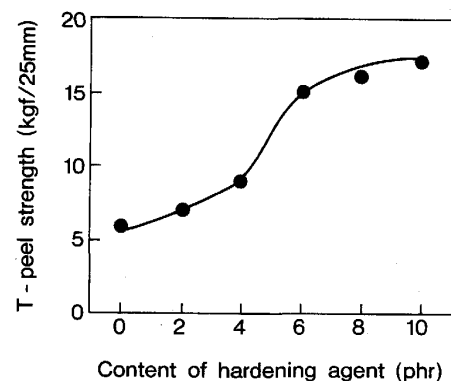


Fig. 1. Effect of hardening agent content on TPS of composite damping steel sheets used thermosetting type resin.

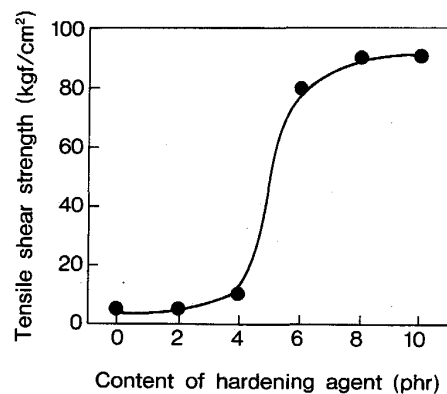


Fig. 2. Effect of hardening agent content on TSS of composite damping steel sheets used thermosetting type resin.

Table 3. Loss factor peak temperature, peak value and hardening agent content (at 1 000 Hz).

Item	Hardening agent content (phr)		
	6	8	10
Peak temperature (°C)	20	40	50
Peak value (Q ⁻¹)	0.40	0.30	0.25

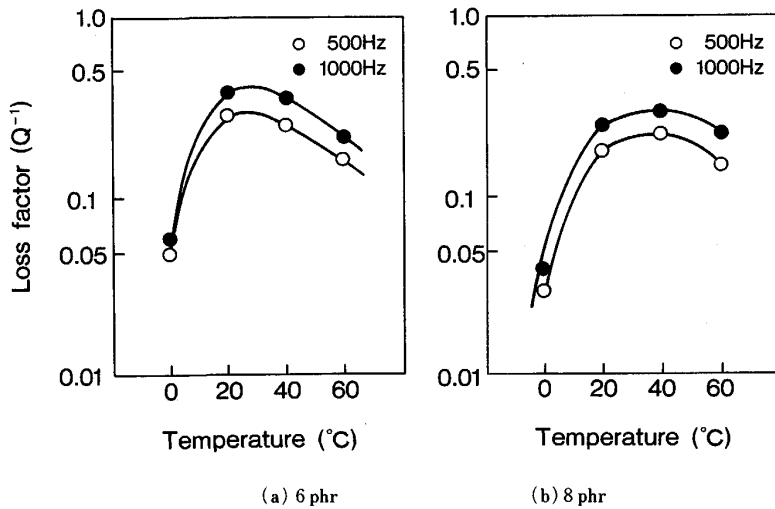


Fig. 3. Comparison of damping properties of composite steel sheets used thermosetting type resin contained 6 or 8 phr hardening agent.

Table 4. Test item and measuring condition.

Test item	Condition
T-peel strength (kgf/25 mm)	Specimen size : 25×150 mm Test temperature : RT Tensile speed : 200 mm/min JIS K6854
Tensile shear strength (kgf/cm ²)	Specimen size : 25×150 mm Test temperature : RT Tensile speed : 10 mm/min JIS K6850
Loss factor (Q ⁻¹)	Mechanical impedance method Specimen size : 20×300 mm Test temperature : 0~60°C

Table 6. Conditions of durability tests.

Durability test	Test condition
Baking resistance test	180°C in Air 60 min 200°C in Air 60 min 220°C in Air 60 min
Heat resistance test	80°C in Air 1 000h
Humidity resistance test	50°C, 95% Humidity, 1 000h
Salt spray test	35°C, 5% NaCl, 1 000h
Heat-cold cycle test	-30°C×3h 100°C×3h } 1~40 cycle

Table 5. Condition of resistance test in organic solvents.

Item	Solvent and condition
Organic solvent used	Toluene, Xylene, Ethyl alcohol Acetone, Methyl ethyl ketone Cellosolve
Specimen treatment	As sheared edge is no coated
Soaking time	1~24h
Measuring item	T-peel strength, Tensile shear strength, Loss factor

いが認められた (Fig. 3).

2.3 耐久試験条件

これらの硬化剤 6 部と 8 部の供試材より Table 4 に示す試験片を採取して耐久試験を行った。試験は耐久試験前後の接着力と制振性を測定した。耐久試験は Table 5 に示すように耐有機溶剤性に関するものと、Table 6 に示すように使用環境を想定した条件下で耐久接着力や制振性を調べる試験を行った。前者は制振鋼板がユーザーで製品や部品に加工後、塗装される時に塗料中の有機溶剤によって樹脂が溶解して、鋼板との接着力が低下したり、端面から溶け出したりする欠陥が発生しやすいためであり、使用した有機溶剤は塗料によく含まれてい

るものを選んだ。後者は制振鋼板が自動車等の高温焼付け塗装工程を通る時の欠陥の発生や、実際に部材として組み込まれて使用されるとき、鋼板と樹脂との剥離や制振性の劣化の有無を調べた試験である。

3. 試験結果

3.1 耐溶剤性

耐有機溶剤試験後の接着強度測定結果を Fig. 4 に示す。硬化剤の 6 部と 8 部では試験前の両者の強度差が試験後にやや大きくなる傾向にあった。TPS の変化は MEK とアセトンで認められ、他の溶剤では変化はほとんど認められなかった。なお、MEK 浸漬では硬化剤 8 部で試験前 16 (kgf/25 mm) であったものが約 13 (kgf/25 mm) まで低下し、アセトン浸漬では約 14 (kgf/25 mm) まで低下した。一方、TSS においても MEK とアセトン浸漬では若干の強度低下が認められた。しかし、ほかの有機溶剤浸漬では TSS の変化に差はほとんどなく、硬化剤 8 部では試験後にも約 80 (kgf/cm²) の強度が、6 部では 70 (kgf/cm²) 以上の強度があった。Fig. 5 に MEK 浸漬前後の制振特性を示す。硬化剤 6 部では 40°C、60°C の高温側で若干の性能低下

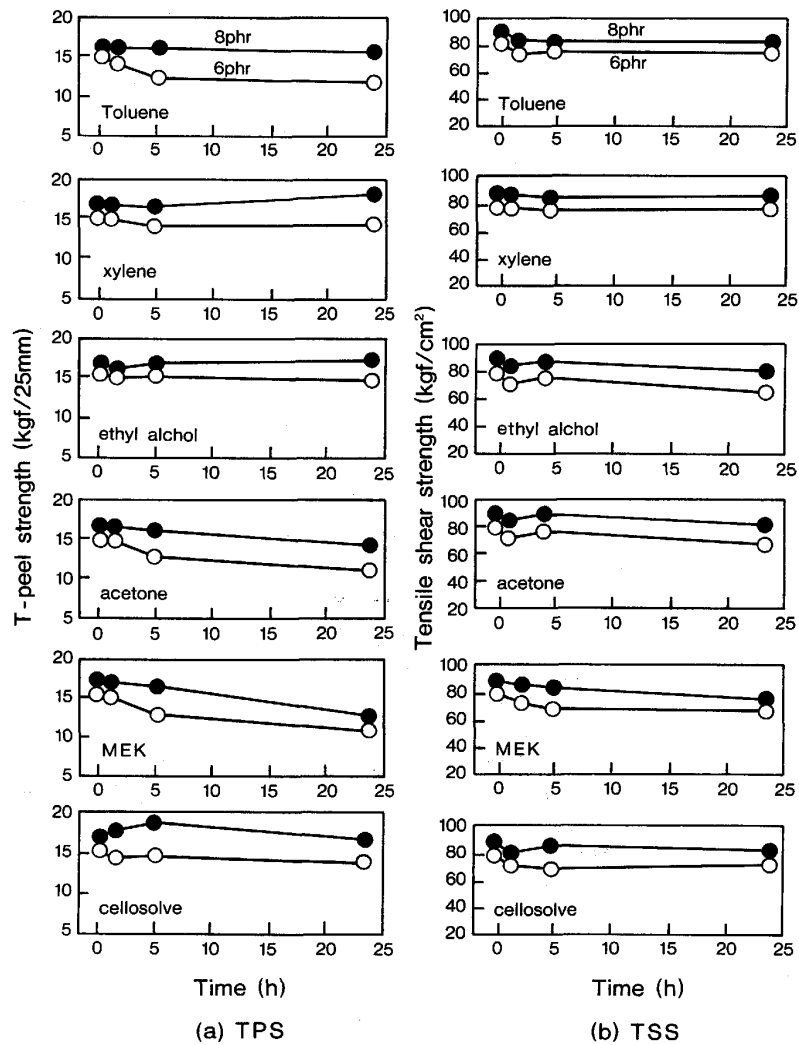


Fig. 4. Change in TPS and TSS of composite damping steel sheets used thermosetting type resin contained 6 or 8 phr hardening agent during organic solvent soaking tests.

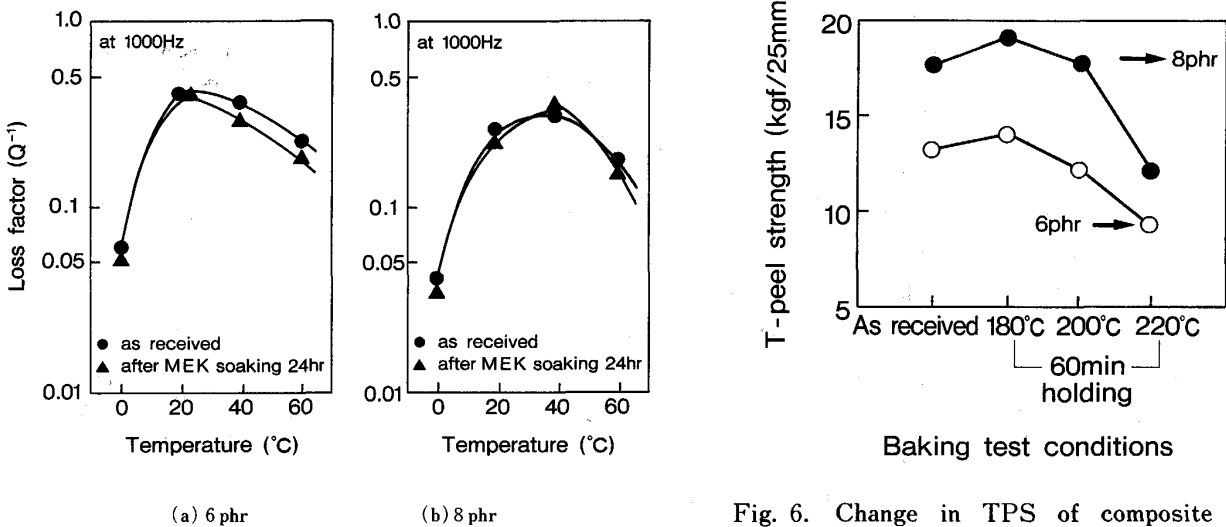


Fig. 5. Comparison of damping properties after MEK soaking test.

Fig. 6. Change in TPS of composite damping steel sheets used thermosetting type resin on baking test conditions.

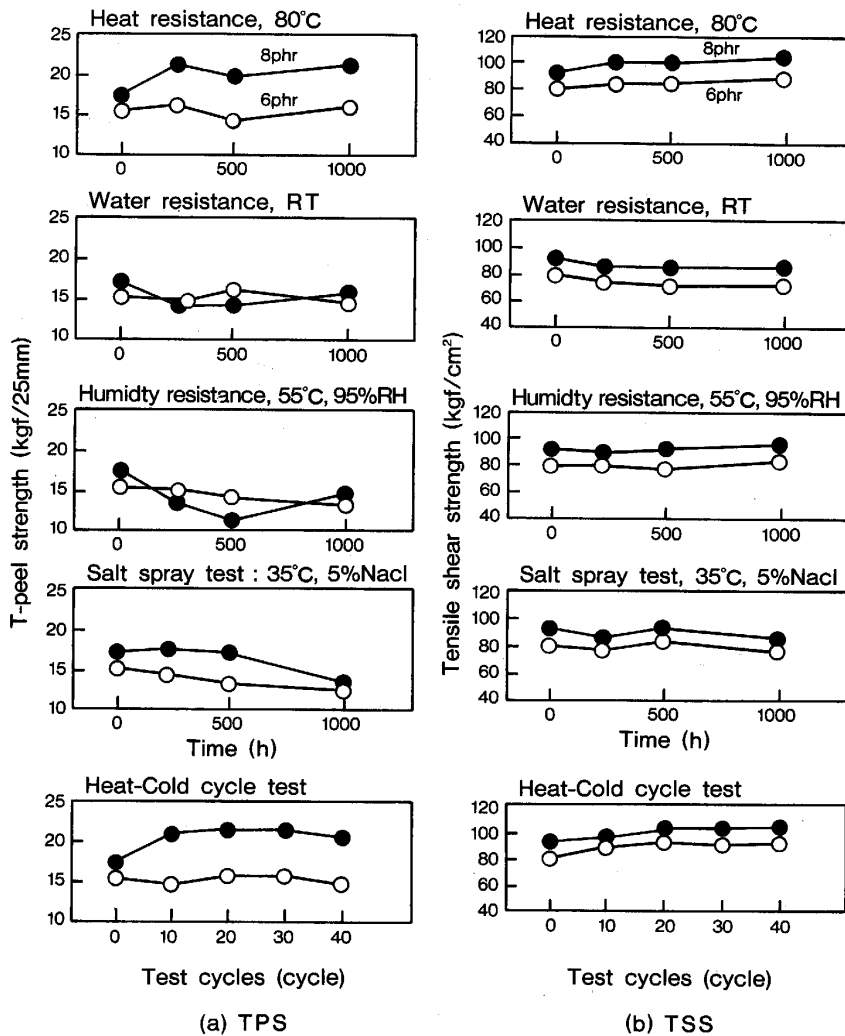


Fig. 7. Change in TPS and TSS of composite damping steel sheets used thermosetting type resin contained 6 or 8 phr of hardening agent after durability tests.

が認められた。一方、硬化剤 8 部では制振特性に変化はなかった。

3.2 耐久試験結果

3.2.1 ベーキング試験

耐ベーキング試験結果を Fig. 6 に示す。硬化剤の 6 部と 8 部ともほぼ同じ TPS 変化挙動を示した。すなわち、180°C の処理を行うと TPS は向上するが、200°C の処理で TPS は若干低下し、220°C の処理では TPS の低下度合いが大きくなった。

3.2.2 耐久試験

各種耐久試験による TPS と TSS の変化を Fig. 7 に示す。耐熱試験では硬化剤 8 部配合材の TPS は試験前 16 (kgf/25 mm) であったものが、1000 h の試験後、約 20 (kgf/25 mm) まで増大した。一方、硬化剤 6 部配合材では試験前 15 (kgf/25 mm) あったものが約 16 (kgf/25 mm) まで上がった。硬化剤 8 部に比べると

TPS の増加率は低い。耐水試験では 6 部、8 部とも試験後の TPS はほぼ試験前の強度で変化はなかった。耐湿と塩水噴霧試験では、硬化剤 6 部、8 部とも試験後に TPS は若干低下した。冷熱サイクル試験では硬化剤量によって TPS の変化に違いが認められた。すなわち、硬化剤 8 部では試験によって TPS が向上したが、硬化剤 6 部では TPS の変化はほとんど認められなかった。TSS は全般的に TPS よりも変化は少ないが、耐熱試験および冷熱サイクル試験では硬化剤 6 部、8 部とも試験中に TSS がやや増大する傾向を示した。耐水試験や塩水噴霧試験では硬化剤 8 部は強度が若干低下したが、硬化剤 6 部では、TSS の変化はほとんど認められなかった。耐湿や塩温水試験では、硬化剤量によらず耐久試験後の TSS の変化は少なかった。Fig. 8 に耐熱試験前後の制振特性を示す。硬化剤 6 部と 8 部ともピーク温度は変化しないが、制振特性に若干の変化が認められた。す

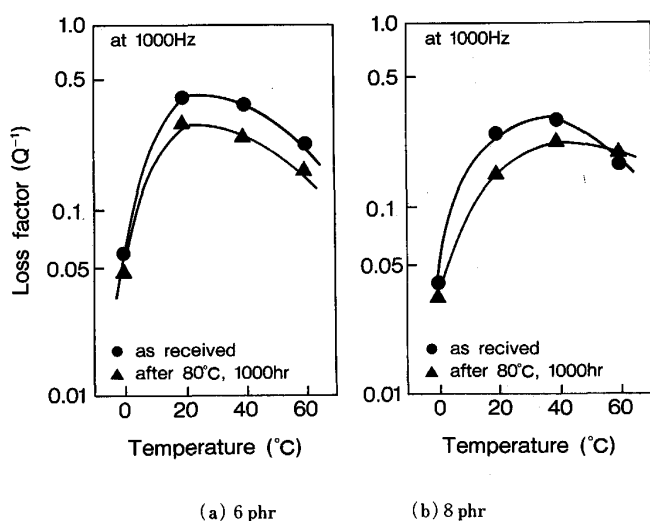


Fig. 8. Comparison of damping properties after heat resistance test.

なわち、硬化剤6部では高温側の制振特性が、8部では低温度側の特性が変化した。

4. 考 察

ポリエステルの主剤に硬化剤を配合することで、常温用の熱硬化型制振芯材を製作した。この芯材は硬化剤の配合量により、制振鋼板の特性である制振性や接着力が変化することが明らかになった。そこで、制振鋼板の特性に与える硬化剤の影響について考察する。Fig. 1や2及びTable 3, Fig. 3にみられるように硬化剤の量により接着力や制振性が変化する。この原因としては以下のように推測される。すなわち、鋼板と飽和ポリエステル樹脂との接着は、その接着剥離現象が凝集破壊でなく、鉄と樹脂との界面破壊である。よって、硬化剤を添加しない場合の接着性は、金属表面と飽和ポリエステル端水酸基(OH)およびカルボキシル基(COOH)、更にエステル基等の弱い相互作用に基づくために接着力は低いものと考えられる。これに対して、硬化剤を添加すると接着力が向上するのは、活性の強いイソシアネート基(NCO)がポリエステルに含まれる水酸基、カルボキシル基との反応によりウレタン結合あるいはアミド結合を形成するためである。このウレタン結合は次の反応で形成される。



この反応はイソシアネートとポリエステル末端水酸基の反応で生成される。このウレタン基はプロトドナーとプロトンアクセプターの両方の機能を有するために、金属(鋼板)表面の酸化物や水などによるOHやOと反応して水素結合ができる。この結合により樹脂と金属

Table 7. Results of solvents resistance test of resin.

Solution	No hardening agent		Hardening agent contained	
	Solubility	Swelling	Solubility	Swelling
Water	○	◎	○	◎
Ethyl alcohol	○	○	○	○
MEK	×	—	○	—
Toluene	×	—	○	×
Xylene	×	—	○	×

Solubility ○: Impossible ×: Possible
Swelling ◎: No changed ○: Slightly swelled ×: Swelled
MEK: Methyl Ethyl Ketone

表面との界面の接着強度が向上する。

また、その効果はイソシアネートの配合量に比例することから、硬化剤の配合量が多くなるとより結合の機会が増えるために接着力は高くなる。

また、一般に制振性は振動エネルギーが樹脂の熱エネルギーに変換されることにより発生すると言われている。従って、硬化剤量によって制振性が変化するのは飽和ポリエステルとイソシアネート系硬化剤との3次元的な架橋反応により、本来飽和ポリエステルの持つ柔軟性が束縛され、分子のマイクロ運動が部分的に阻害される結果と思われる。よって、硬化剤量の増加により架橋密度が増すと、損失係数の低下やピーク位置の高温側へのシフトが起こると考えられる。

次に耐久試験結果について考察する。Table 7に制振芯材そのものの耐溶性を示す。硬化剤が配合されていない飽和ポリエステル芯材はMEK、トルエンやキシレンに溶解するが、硬化剤が配合されると、これらの溶剤には溶解しにくくなる。そこで、制振鋼板の状態になると、これらの溶剤にはほとんど溶解せず、Fig. 4に見られるように耐久試験中でも接着強度は変化しにくいと考えられる。また、エタノールやブタノールなどの極性でもプロテック溶媒には飽和ポリエステルは難溶であるために、これらの溶剤浸漬試験においても接着強度は変化しなかったと思われる。しかし、MEKやアセトンなどの非プロトン性極性溶媒には樹脂が一部架橋されているが溶解するために、長期耐久試験では徐々に溶媒が浸入し、強度の低下を起こしたと考えられる。そこで、Fig. 5の制振特性においても、架橋密度が低い硬化剤6部のほうが溶剤浸漬の影響を受けやすいために、制振特性の変化が生じたと思われる。

Fig. 6のベーキング試験において、180°C試験においてTPSが向上するのは、飽和ポリエステルと未反応のイソシアネート系硬化剤の反応が高温下で進行するため

と考えられる。しかし、200°C、特に220°Cを超えると飽和ポリエステル分子の加水分解や熱劣化が進行するためにTPSの低下が発生すると考えられる。Fig. 7の耐熱試験において接着力が向上する原因も前述したように、飽和ポリエステルと未反応イソシアネート系硬化剤の反応が促進されるためと考えられる。塩水噴霧、耐湿、耐水試験においてTPSが低下するのは、飽和ポリエステルの加水分解が起こりやすいことに起因し、その傾向は温度が高いほど顕著になる。なお、これは端面から浸入した水が徐々に内部に浸透すると同時にエステル結合の開裂を引き起こすことが原因と考えられる。

Fig. 8の耐熱試験後の制振特性においても、未反応イソシアネートが多いと思われる硬化剤8部配合材のほうが硬化反応も進むために、低温側の制振性が低下したと思われる。

5. ま と め

飽和ポリエステルにイソシアネート系硬化剤を配合した熱硬化型芯材を使用した制振鋼板を用いて、制振性や接着力および耐久性におよぼす硬化剤の影響について調査し、以下のことが判明した。

1) 飽和ポリエステルとイソシアネート系硬化剤を6部または8部配合した芯材と鋼板とを加熱圧着することで、常温に制振性のピークがある高接着力の制振鋼板の製造が可能となる。

2) 飽和ポリエステルと硬化剤の反応により制振鋼板の接着強度や制振性が変化し、硬化剤量を増すと接着力が向上するが、制振性のピークが高温側へ移動する。

3) 熱硬化型芯材を使用した制振鋼板はMEKやアセトンのような特定の溶剤では耐久試験中に若干接着力が低下するが、制振特性への影響は少ない。

4) 熱硬化型芯材を使用した制振鋼板はSSTや耐湿

等の水が影響する耐久試験では若干接着力が低下するが、耐熱試験や冷熱試験では硬化反応が進行するために、接着強度は向上する。

文 献

- 1) 産業機械における制振鋼材等の利用にかんする調査研究報告書(1987年7月)[社団法人 日本機械工業連合会 日本産業機械工業会]
- 2) 郡田和彦: 第106・107回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編)(1985), p. 245
- 3) 岡本淳二, 谷口勲, 岩本剛, 渡辺裕吉: 材料とプロセス, 1(1988), p. 1403
- 4) 梨羽道夫, 今井隆輔, 大村保弘, 若林重記, 大河内敏博, 加藤昭年: 材料とプロセス, 1(1988), p. 1404
- 5) 千葉範夫: 鉄と鋼, 71(1985), p. 1742
- 6) 松本義裕, 篠崎正利, 角山浩三: 材料とプロセス, 1(1988), p. 1402
- 7) 長井弘行, 塩田俊明, 西川 宙, 杉山茂好: 材料とプロセス, 1(1988), p. 1401
- 8) 松本義裕, 篠崎正利, 角山浩三, 恒川裕志: 川崎製鉄技法, 20(1988), p. 27
- 9) 松本義裕, 篠崎正利, 角山浩三, 津川俊一: 鉄と鋼, 72(1986), p. 1905
- 10) 篠崎正利, 松本義裕, 角山浩三, 津川俊一: 鉄と鋼, 72(1987), p. 137
- 11) 福丸勉郎: 金属表面技術, 30(1979), p. 170
- 12) 金丸 競, 井上幸彦, 古谷正之: 接着と積層(高分子学会編)(1969), p. 4[地人書館]
- 13) 山崎雄司, 渡辺裕吉, 西本明彦: 材料とプロセス, 1(1988), p. 1396
- 14) 尾野 忠, 由田征史: 材料とプロセス, 1(1988), p. 1397
- 15) 遠藤 紘, 門脇伸生, 大村保弘, 水村 裕, 八塚剛志: 材料とプロセス, 1(1988), p. 1398
- 16) 新藤正則: 工業技術, 33(1985)13, p. 84
- 17) 林 毅監訳: 接着金属構造(1977)[日刊工業新聞社]
- 18) A. A. ROCHE and M. J. ROMAND: DOBULE LIAISON-CHIME DES PEINTURES, 349(1984), p. 15
- 19) 北崎寧昭: 日本金属学会会報, 24(1985), p. 132
- 20) 坂田興亜: 日本接着協会誌, 20(1984), p. 440
- 21) 水町 浩: 接着, 28(1984), p. 533
- 22) 宇野敬一: 接着, 31(1987), p. 538