

# 繊維状マグネシウム塩を用いた FRP の開発

## Development of FRP Using Fibrous Magnesium Salt

櫛木 陽平\*  
KUSHIKI Yohei

### 抄 録

高機能性材料の開発として、繊維状マグネシウム塩の製法を検討した。作製した繊維状マグネシウム塩を 1,000°C で焼成したところ、白色度や繊維形を維持したまま熱拡散率が向上した。繊維長を変更し、繊維強化プラスチック (FRP) を作製すると、熱拡散率や曲げ強度に変化が見られた。繊維長が長くなるほど熱拡散率が向上し、1 $\mu$ m 程度のとき曲げ強度が向上した。本研究では、既存の炭素繊維より優れた被着色性やガラス繊維より優れた放熱性を持った繊維状マグネシウム塩を開発することができた。これは FRP に使用されているそれぞれの材料の問題点を解消しており、今後、電子機器などの筐体への応用が期待される。

### 1 はじめに

徳島県では、無機化合物の製造が盛んに行われている。しかし、製品によっては低価格のため、薄利多売になることがある。その場合、製造が主となり新製品の開発に取り組むことが難しくなるため、高単価製品の開発が求められている。高単価製品には、従来製品にはない高機能性を付与することが必須である。

現在、PC などの電子機器筐体は色の多様性やスペック向上による放熱性が求められている<sup>1)</sup>。既存のガラス繊維強化プラスチック (GFRP) は被着色性に優れているが、放熱性が低い。また、炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は放熱性に優れているが、被着色性が低いといった問題がある。

そこで本研究では、電子機器筐体への応用を目的とし、被着色性や放熱性に優れた繊維状マグネシウム塩 (MgF) を開発し、繊維強化プラスチック (FRP) への利用を検討した。

### 2 実験方法

#### 2・1 MgF 作製

次の手順に従い、それぞれの MgF を作成した。

##### (1) MgF-1

75mL 耐圧容器に蒸留水と粒状 MgO (試薬特級, 富士フィルム和光純薬 (株)) を入れ、21wt.% 懸濁液を調製した。50mL ビーカーに蒸留水と H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (試薬

特級, 富士フィルム和光純薬 (株)) を入れ、28wt.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を調製した。調製した H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を耐圧容器に反応液の濃度が 24wt.% になるように攪拌しながら入れ、180°C で 3 時間反応させた。反応後、メノウ乳鉢で解砕後ろ過した。残渣を蒸留水で水洗後、110°C で乾燥させ、粉碎 (フォースミル FM-1, 大阪ケミカル (株)) し、MgF-1 を得た。その後、電気炉 (FO201, ヤマト科学 (株)) にて 350°C, 450°C 又は 1,000°C で 3 時間焼成した。

##### (2) MgF-2~MgF-4

(1) の MgO 懸濁液等の条件を表 1 に従い変更し、その他は同様の操作により MgF を作製した。その後、電気炉で 1,000°C, 3 時間焼成した。

##### (3) MgF-5

75mL 耐圧容器に蒸留水と MgSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O (試薬特級, 富士フィルム和光純薬 (株)) を入れ、18wt.% 溶液を調製した。50 mL ビーカーに蒸留水と NaOH (試薬特級, 富士フィルム和光純薬 (株)) を入れ、16wt.% NaOH 溶液を調製した。調製した NaOH を耐圧容器に反応液の濃度が 18wt.% になるように攪拌しながら入れ、180°C, 1,000rpm で 3 時間反応させた。反応後は、(1) と同様の操作をした。焼成は、1,000°C, 3 時間行った。

##### (4) MgF-6

75mL 耐圧容器に蒸留水と粒状 MgO を入れ、6wt.% 懸濁液を調製した。調製した懸濁液に AlN (E グレード, (株) トクヤマ) を MgO の 10wt.% 分添加した。

\* 材料技術担当

表1 MgF 作製条件

	MgO 懸濁液 (wt.%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 希釈液 (wt.%)	反応液の濃度 (wt.%)	反応時攪拌 (rpm)
MgF-1	21	28	24	なし
MgF-2	40	48	44	なし
MgF-3	6	28	10	500
MgF-4	3	28	5	500
MgF-5	—	—	18	500
MgF-6	6	28	10	500

50mL ビーカーに蒸留水と H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を入れ、28wt.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を調製した。調製した H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を耐圧容器に反応液の濃度が 10wt.% になるように攪拌しながら入れ、180°C、500rpm で3時間反応させた。反応後は、(1)と同様の操作をした。焼成は1,000°C、3時間行った。

## 2・2 比較試料

比較試料として、GFRP や CFRP として使用されている市販のガラスウール (GW) (和光一級, 富士フィルム和光純薬 (株)) 及び炭素繊維 (CF) (CFMP-150, 日本ポリマー産業 (株)) を用いた。GW は、繊維長を短くするために乳鉢で粉碎した。また、繊維状でない MgO と比較するため、市販の粒状 MgO を用いた。

## 2・3 FRP 作製

### (1) 紫外線 (UV) 硬化樹脂

MgF-1 又は GW を UV 硬化樹脂に 10vol.% 添加し、攪拌脱泡 (あわとり拌脱泡 (あわとり練太郎 MX-201, (株) シンキー) 後にシリコンの型枠 (長さ 12mm, 幅 12mm, 厚み 3mm) に入れ、UV で硬化させた。樹脂は、ThreeBond 3042 (スリーボンドファインケミカル (株)) を使用した。

### (2) エポキシ樹脂

MgF-2~MgF-6 及び比較試料をそれぞれ樹脂に 8vol.% 添加し、攪拌脱泡後にシリコンの型枠 (長さ 64mm, 幅 11mm, 厚み 3mm) に入れ、50°C で1週間硬化させた。樹脂は、HERZOG エポ低粘度主剤 (1571, ハルツォクジャパン (株)), HERZOG エポ低粘度硬化剤 (1572, ハルツォクジャパン (株)) を 9:1 の割合で混合し使用した。

## 2・4 粉体物性評価

焼成の影響は、示差熱-熱重量同時測定装置 (TG-DSC) (SDT Q600, TA Instruments Inc.) を用いて評価した。組成は、X 線回折装置 (XRD) (RINT-Ultima III, (株) リガク及び SmartLab, (株) リガク) で測定した。形状は、走査電子顕微鏡 (SEM) (JSM-6010LA, 日本電子 (株)) 及び電界放出形電界放出形走査電子顕微鏡 (S-4300 形, 日立製作所 (株)) で観察し評価した。被着色性の指標として分光測色計 (CM-5, コニカミノルタセンシング (株)) を用いて SCI 方式で白色度を評価した。

## 2・5 FRP 物性評価

被着色性の指標としてエポキシ樹脂と FRP の色差は、分光測色計を用いて SCI 方式で評価した。熱拡散率は、キセノンフラッシュアナライザー (LFA) (LFA467 HyperFlash, NETZSCH-Gerätebau GmbH) を用いた。曲げ試験は、万能材料試験機 (5985, Instron Corp.) で試験した。

## 3 結果と考察

### 3・1 焼成による物性への影響

MgF-1 を TG-DSC を用いて測定した結果、287°C、396°C 及び 902°C で変化が見られた (図 1)。そこで、MgF-1 を 350°C、450 及び 1,000°C で焼成し、XRD で結晶相を測定した。未焼成では Mg<sub>6</sub>(SO<sub>2</sub>)(OH)<sub>14</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> であったが、350°C の焼成では、結晶性の低い Mg<sub>6</sub>(SO<sub>2</sub>)(OH)<sub>14</sub> と MgO であった。450°C では、Mg<sub>6</sub>(SO<sub>2</sub>)(OH)<sub>14</sub> が検出されず、結晶性の低い MgO であった。1,000°C では、結晶性の高い MgO だった (図 2)。それぞれの形状を SEM で観察したところ、いずれも繊維状 (図 3 (a) ~ (d)) であった。焼成温度に関わらず白色度は、90 以上であり、GW より高か

った。LFA で熱拡散率を測定する際は、MgF とその空隙の割合を一定にするために UV 硬化樹脂で FRP にしてから測定した。熱拡散率は、350°C で最小となり、1000°C のとき最大となった (表 2)。

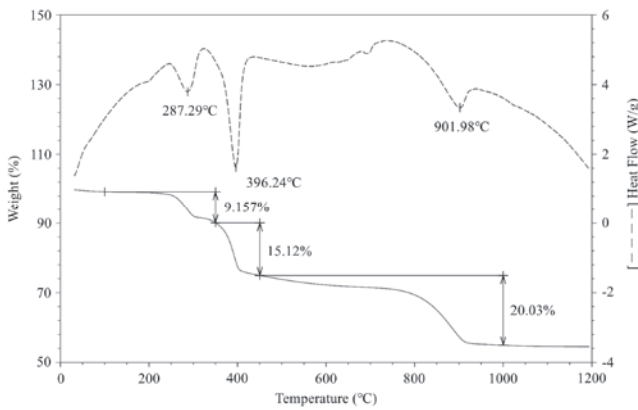


図 1 TG-DSC の測定結果

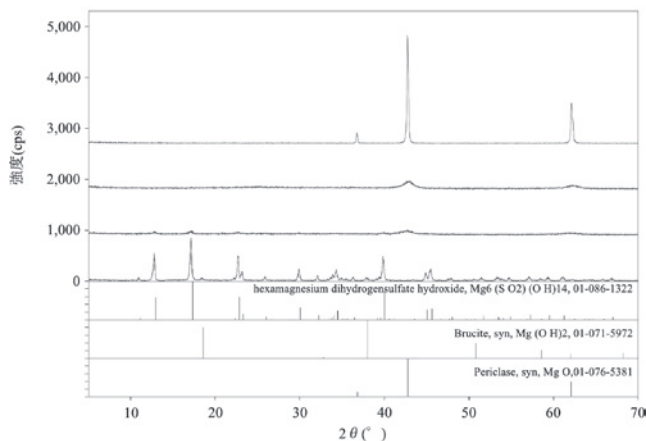
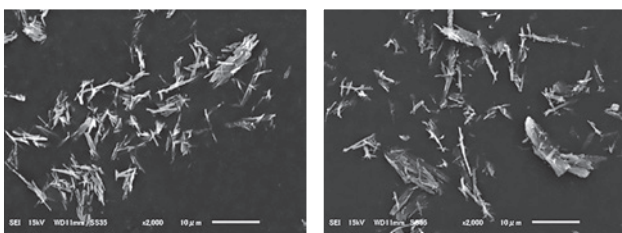
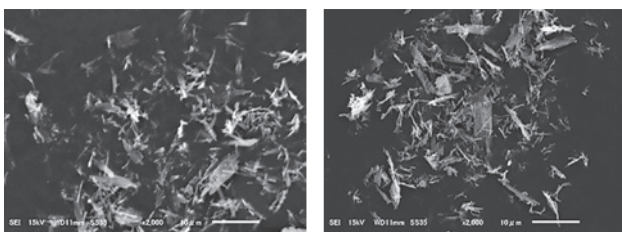


図 2 XRD の測定結果



(a) 未焼成

(b) 350°C



(c) 450°C

(d) 1,000°C

図 3 SEM 像 (2,000 倍)

表 2 白色度及び熱拡散率の測定結果

	FRP 作製前	FRP 作製後
	白色度	熱拡散率(mm <sup>2</sup> /s)
未焼成	95.41	0.145
350°C	94.45	0.124
450°C	90.82	0.138
1000°C	94.37	0.317
GW	82.78	0.128

作製した MgF-1 は、白色度が高く被着色性に優れていると考えられる。1,000°C で焼成することで熱拡散率も高くなり、PC などの電子機器筐体への適用の可能性が唆された。また、350°C で焼成することで、断熱性に優れた GW と同等の熱拡散率を持つ MgF ができることも分かり、断熱性が求められる用途では、350°C での焼成が適していると考えられる。

### 3・2 繊維長及び組成による物性への影響

MgF-2~MgF-6 を用いて、FRP を作製した際の繊維長が及ぼす被着色性や熱拡散率、曲げ強度への影響を調べた。3・1の結果より、MgF の熱拡散性を高めるために、1,000°C で焼成を行った。XRD で結晶相を測定した結果、MgF-2~MgF-5 は、高結晶性 MgO であり、MgF-6 は高結晶性 MgO と MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> であった (図 4)。また、形状や繊維長を SEM で確認したところすべて繊維状 (図 5 (a) ~ (e)) であった。

MgF 及び比較試料をエポキシ樹脂に混合し FRP を作製した。このときエポキシ樹脂との色差は、MgF の繊維長による差はなかった。また MgF と比較試料では、MgF は GW より大きく、CF より小さい値が得られた。熱拡散率は、MgF の繊維が大きくなるほど高くなった。また、MgF と比較試料では、MgF は GW より高く、CF と同程度であった。曲げ強度については、繊維状ではない市販の粒状 MgO では、エポキシ樹脂より低下したが、MgF を用いることで、曲げ強度の低下を防ぐことができた。繊維長を変えることで、MgF-2 においては、強度の向上が見られ、CF と同程度の曲げ強度が得られた (表 3)。

650°C 以上に加熱した繊維状硫酸マグネシウム化合物は、強度が大幅に低下することや、繊維状 MgO の短径は不均一で樹脂に添加しても曲げ強度を向上しないことが報告されている<sup>2),3)</sup>。しかし、今回作製した MgF-2 は、樹脂の曲げ強度を向上させることが

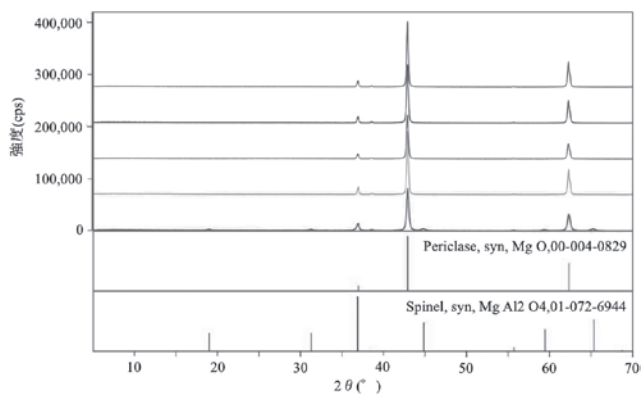
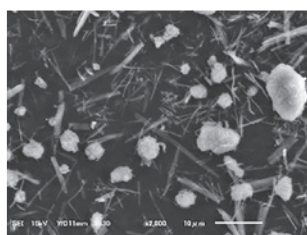
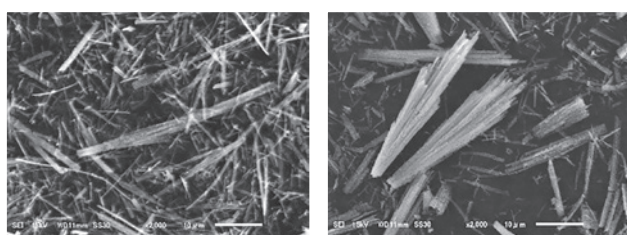
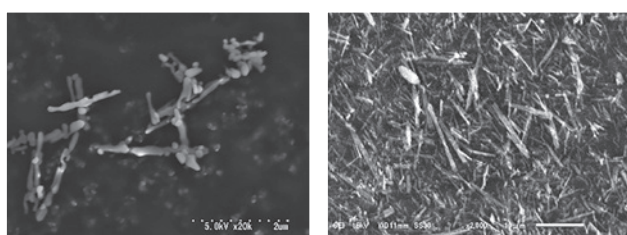


図4 XRDの測定結果



(e) MgF-6 (2,000倍)

図5 SEM像

できた。これは、1 $\mu$ m という短繊維にしたことで、繊維の短径に起きる不均一部分の影響を抑えることができたと考えられる。また、MgFの繊維が大きくなるほど熱拡散率が向上した結果より、作製したMgFは体積当たりの繊維量が同じであれば、繊維が大きくなるほど熱拡散性が向上することがわかった。MgF-6については、原料に放熱性材料として使用されているAlNを用いたが、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が生成し、熱拡散率の向上にはつながらなかったことがわかった。

#### 4 まとめ

無機化合物の高機能化を目的とし、繊維状マグネシウム塩の開発に取り組んだ。焼成や繊維長によって熱拡散率やFRPの強度を制御できることが明らかとなった。その結果、既存のCFより優れた被着色性やGWより優れた放熱性を持ったMgFを開発することができた。これは既存のFRPのそれぞれの問題点を解消した材料であり、今後PCなどの電子機器筐体への応用が期待される。

#### 参考文献

- 1) 上利泰幸. “パワーデバイスにも期待される放熱性高分子材料の設計指針”. エレクトロニクス実装学会誌. 2014, Vol.17, No.6, p.469-474.
- 2) 冷泉法二, 松波正. “ウイスキーの製造と工業的利用—繊維状硫酸マグネシウム化合物を例として—”. エアロゾル研究. 1991, Vol.6, No.1, p.10-16.
- 3) 太平洋セメント株式会社. 酸化マグネシウム粉末, 複合材, および酸化マグネシウム粉末の製造方法. 特許第7165084号. 2022-11-2.

表3 FRPの物性測定結果

	FRP 作製前			FRP 作製後			
	結晶相	粒子の長径 (μm)	粒子の短径 (μm)	色差 ΔE00	熱拡散率 (mm <sup>2</sup> /s)	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)
エポキシ樹脂	—	—	—	—	0.12	62	1.9
MgF-2	MgO	1.2	0.2	11.0	0.25	76	3.0
MgF-3	MgO	8.4	0.9	11.4	0.28	64	4.0
MgF-4	MgO	19.4	1.3	10.9	0.29	66	3.7
MgF-5	MgO	20.4	3.5	10.4	0.33	67	3.6
MgF-6	MgO MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7.4	0.8	10.1	0.25	60	3.4
CF	—	131.3	8.3	46.7	0.26	73	3.0
GW	—	239.3	27.5	5.2	0.14	50	2.8
粒状 MgO	MgO	21.4	5.4	10.63	0.25	46	3.0