

不飽和ポリエステル樹脂による FRP の引抜成形特性

山岸 暢, 大市 貴志, 後町 光夫

Characterization of FRP Pultrusion Process by Unsaturated Polyester Resins

Tohru YAMAGISHI, Takashi OHICHI, Mitsuo GOCHO

抄 録

FRPの引抜成形における各種の実験因子の成形特性に及ぼす影響について検討した。その結果、不飽和ポリエステル樹脂による成形特性には、硬化剤の添加処方、金型温度、引抜速度、ガラス繊維充填率が大きく影響することが明らかになった。

1. はじめに

FRP は、軽量で高強度、高耐食性等の特徴を活かし、建設資材、住宅機材、舟艇・船舶、自動車・車両、タンク・容器、工業機材等に幅広く用いられている。

FRP の各種の成形技術の中で、引抜成形技術は約 40 年前に開発され、FRP の中でも特に強度の大きい製品が得られる事や、品質が均一で信頼性が高い等 FRP の特性を十分に発揮できる成形法として、現在国内で約 30 社の企業が参入し、構造部材、トラフ、ケーブル保護管、フェンス、手すり、ガードレール、梯子、アンテナ、ポール等様々な用途に用いられている¹⁾²⁾³⁾。

一般に、引抜成形には繊維基材とマトリックス樹脂の他に、硬化剤、充填材、内部離型剤等を配合して用いられる。

引抜成形特性には、それらの配合条件の他、金型温度、引抜速度等の様々な因子が影響を及ぼすが⁴⁾⁵⁾、それらについて具体的に検討した例は非常に少ない。

本報告では、引抜成形用樹脂として一般的に用いられているイソフタル酸系の不飽和ポリエステル樹脂による引抜成形について、各種の因子が引抜成形特性および物性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 引抜成形方法

FRP の引抜成形は、繊維強化材（ロービング、マット等）を要求される強度特性に合わせて構成し引き揃えて、予め触媒や硬化剤を混合した液状樹脂に含浸させ、余分な樹脂をし

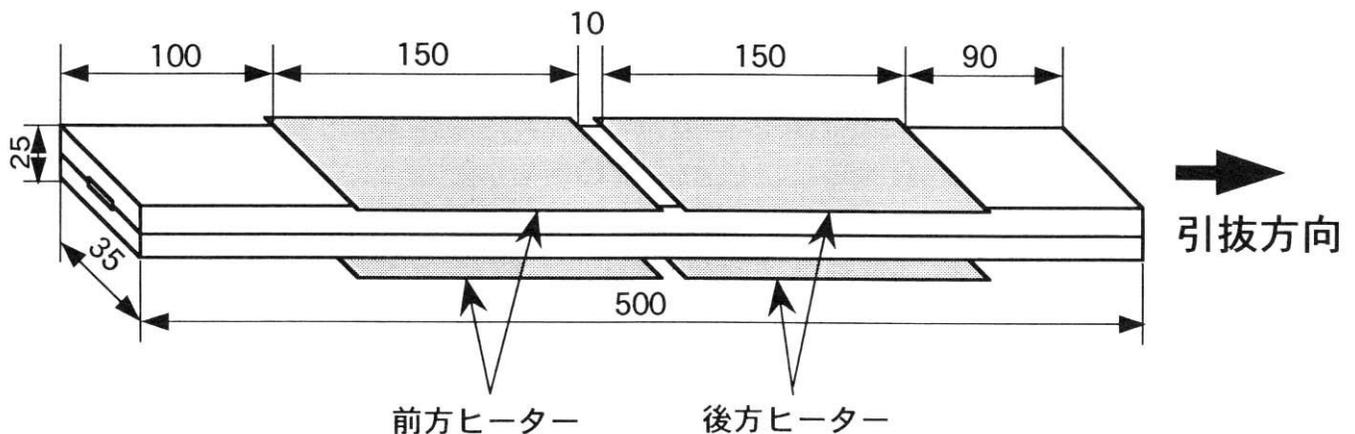


図1 引抜成形用金型の概略

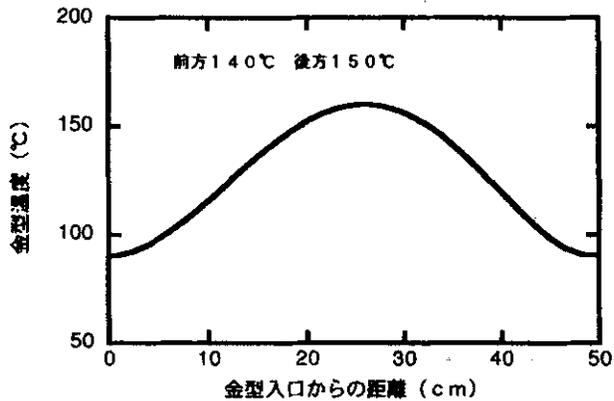
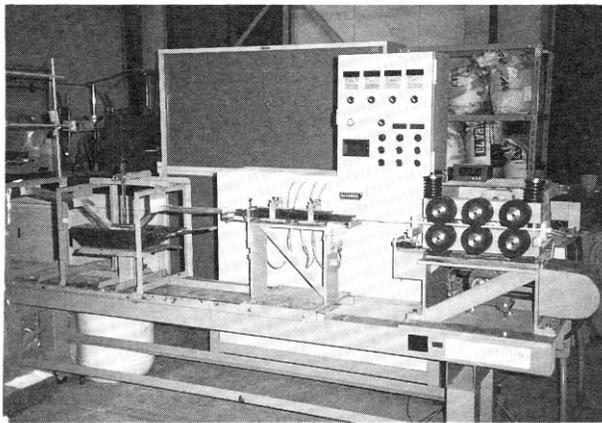


図2 金型温度分布

写真1 引抜成形試験機



ごいて脱泡しながら金型内に引き込み加熱硬化させ連続的に成形を行う方法である。成形試験は、牽引をゴムローラーで行う最大引抜力が300kgfの小型の引抜成形試験機を用い(写真1)、金型には、全長が500mmで、成形材として幅15mm×厚み4mmの平板が得られるものを用いた。図1に、金型の概略を示した。金型の加熱は上下2カ所計4枚の平板状ヒーターで行った。図2に、金型の加熱の例として前方140℃、後方150℃に設定した場合の金型の温度分布を示した。

2.2 実験材料

樹脂として、武田薬品工業(株)のポリマール2497Kを用いた。性状は、粘度:13poise(25℃)、ゲルタイム:4.4分(BPO 1%, 80℃)であった。表1に、使用した硬化剤を示した。

ガラス繊維として、旭ファイバーグラス(株)のロービングER4450TTF08を用いた。

粘度調整や増量剤の目的で、無機充填材として、日東粉化工業(株)の炭酸カルシウムNS#100を用いた。

内部離型剤として、デュポン(株)のZELEC UNを用いた。

表1 硬化剤と半減期温度

化学名	略称	半減期温度(°C)	
		10時間	1分間
bis-(4-t-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate	TCP	44	92
benzoyl peroxide	BPO	72	130
t-butyl peroxybenzoate	TBPB	105	169

表2に、今回の検討で行った各実験での、樹脂100重量部に対する硬化剤、無機充填材、内部離型剤の添加処方を示した。

表2 各実験での各種材料の添加処方(phr)

NO	1	2	3	4	5
ポリマール#2497K	100	100	100	100	100
BPO	0.5	1.0	1.5	1.0	0.75
TCP	—	—	—	0.5	0.5
TBPB	—	—	—	—	0.5
炭酸NS#100	5	5	5	5	5
ZELEC UN	1	1	1	1	1

2.3 成形特性および成形材の物性の評価

成形特性は、引抜力および成形材の外観により評価した。引抜力は、牽引機にロードセルを設置し、成形材が金型内から出る際の抵抗力を検知することにより測定した。

成形材の物性は、3点曲げ強度、3点曲げ弾性率およびバーコル硬さで評価した。曲げ試験の方法は、JIS-K7055に準拠したが、支点間距離は、厚さの16倍とすると層間せん断破壊するものが多いため、厚さの20倍(80mm)とした。バーコル硬さは、JIS-K7060に準拠して測定した。

3. 結果および考察

3.1 硬化剤の影響

不飽和ポリエステル樹脂により引抜成形を行う際には、急激な発熱硬化による成形不良の防止や、機械的物性を向上させる目的で、半減期温度の異なる複数の硬化剤を混合し添加する方法が一般に行われている。しかし、これらの硬化剤の最適添加量や混合の処方等を詳しく検討し、紹介した例はほとんどない。そこで、不飽和ポリエステルの加熱成形用の硬化剤として最も一般的なBPOと、60~80℃の低温領域の成形に良く用いられるTCP、130℃以上の高温領域の成形に良く用いられるTBPBの、代表的な3種類の硬化剤の引抜成形特性に及ぼす影響について検討した。

3.1.1 BPO の添加量の影響

図 3 に、図中に示した実験条件で、BPO の添加量を変えて、ポリマール 2497K で成形した時の引抜速度と引抜力の関係を示した。BPO の添加量は、樹脂 100 重量部に対し重量部(phr)で、0.5、1.0、1.5 の 3 通りとした。

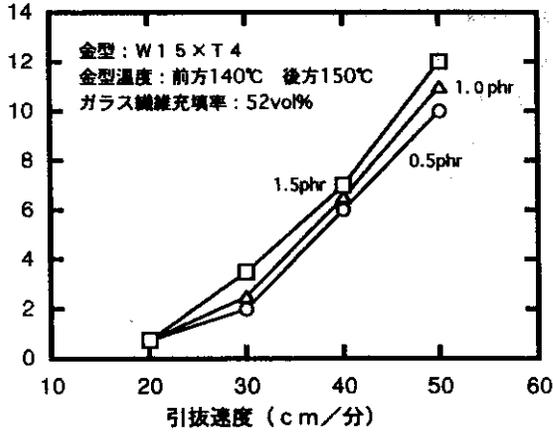


図 3 BPO 添加量と引抜力の関係

図より、引抜速度が大きくなる程、引抜力が增大した。また、BPO の添加量が多い程、引抜力が增大した。成形材の外観は、引抜速度が 20cm/分 以上では、何れも良好であった。

引抜速度が 10cm/分 以下では、何れの場合も金型内壁に樹脂が付着し、硬化と剥離を繰り返すため、成形材の外観は不良であった。

図 4 と 5 に、得られた成形材の 3 点曲げ強度とバーコル硬さを示した。

図より、0.5phr の場合は、曲げ強度、バーコル硬さも非常に低く、また、引抜速度が大きくなる程、著しく低下した。このときの成形材は、硬化不足と考えられる。

1.0 や 1.5phr の場合は、曲げ強度は、何れも 800MPa 以上の値を示した。バーコル硬さは、BPO の添加量が増える程

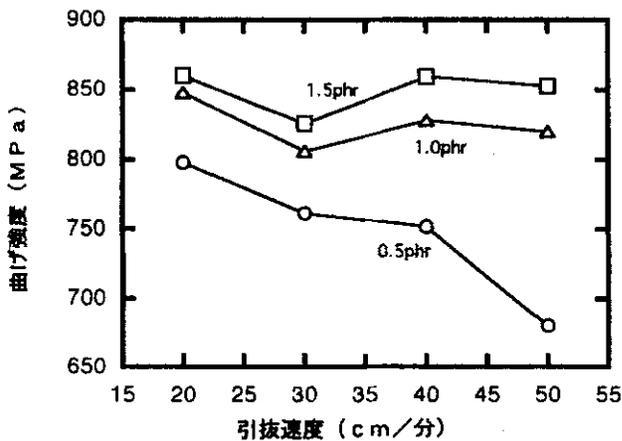


図 4 BPO 添加量と曲げ強度の関係

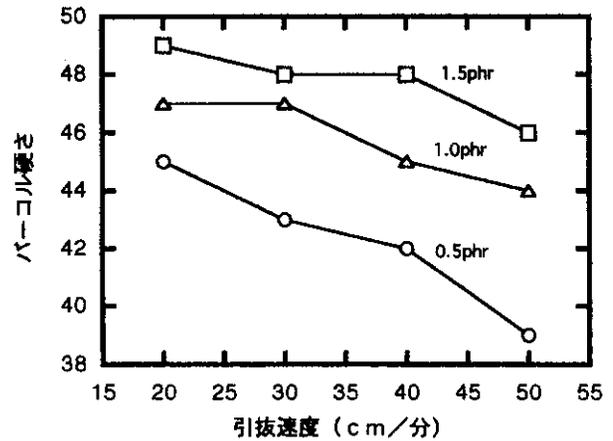


図 5 BPO 添加量とバーコル硬さの関係

高くなった。また、引抜速度が大きくなる程低下したが、0.5phr の場合に比べると低下の度合いは小さかった。

以上の結果より、外観上良好な成形材が出来ても、成形材の物性は硬化剤の添加量や引抜速度により大きく変化することがわかった。また、BPO の添加量は、0.5phr では成形材が硬化不足となるので、1phr 以上必要であると考えられる。

3.1.2 各硬化剤の添加の効果

図 6 に、3.1.1 と同様の実験条件で、複数の硬化剤を混合して添加した時の引抜速度と引抜力の関係を示した。TCP/BPO の場合は、0.5/1.0、TCP/BPO/TBPB の場合は、0.5/0.75/0.5 の割合で添加した。また、BPO 単独で 1.5phr 添加した場合のデータを、比較のために図中に示した。

図より、何れも引抜速度が大きくなる程、引抜力が增大したが、BPO 単独より、TCP を添加した方が引抜力は低くなった。これは、TCP が、60℃ 程度の低温領域からラジカルを発生させ硬化反応を進行させるため、金型内樹脂の急激な

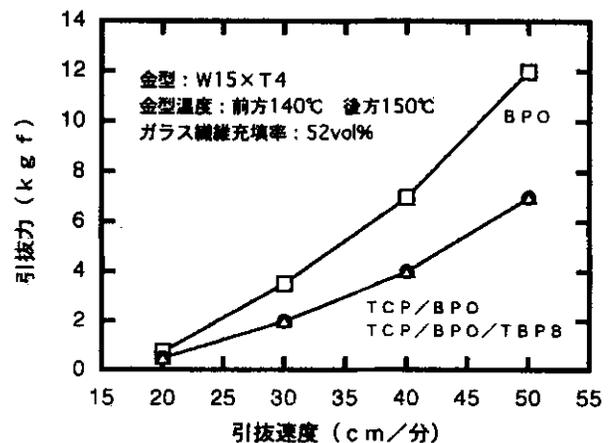


図 6 硬化剤の種類と引抜力の関係

発熱を抑制できることによるものと考えられる。

こうした引抜力の差は、複雑形状や大型の成形材の場合には、金型内の接触面積が増すため、さらに大きくなることが予想される。それで、形状によっては、BPO 単独の添加では高速での成形が難しくなると考えられる。TCP の添加は、特にサイクルアップ等の目的に有効といえる。

複数の硬化剤を混合した場合も BPO 単独の場合と同じく、引抜速度が 10cm/分以下では成形材の外観は不良であった。

図 7 と 8 に、得られた成形材の 3 点曲げ強度とバーコル硬さを示した。

図より、BPO と TCP/BPO の場合は、曲げ強度、バーコル硬さともに、ほとんど差はないが、TCP/BPO/TBPB の場合は非常に高い値を示した。

以上の曲げ強度やバーコル硬さの結果は、TBPB が 130℃ 以上の高温でラジカルを発生させるために、成形材中の残存

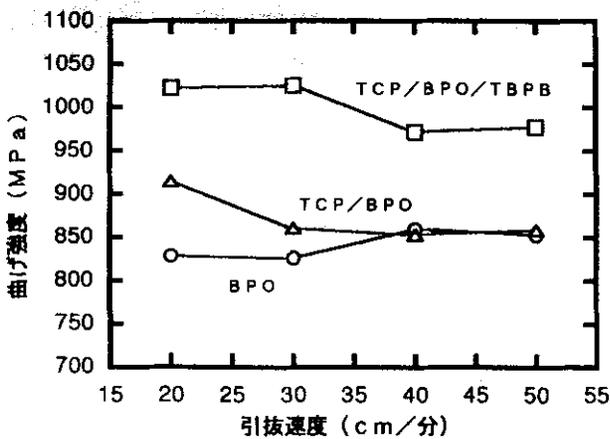


図 7 硬化剤の種類と曲げ強度の関係

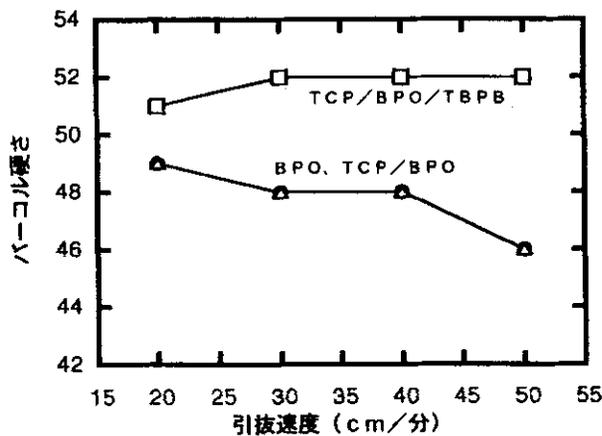


図 8 硬化剤の種類とバーコル硬さの関係

スチレンを架橋させ、硬化度を高めることによるものと考えられる。TBPB の添加は、強度や硬さ等の物性の向上の目的に有効といえる。

3.2 金型温度の影響

引抜成形を行う際には、急激な発熱硬化を避けるため、一般には図 2 に示した様に、金型入口から内部にかけて温度勾配を付けて徐々に昇温し金型内部に温度のピークを持たせる方法が行われている。そこで、金型の前方と後方の温度を変えて、成形特性への影響を検討した。

予備実験では、温度のピークが 140℃ 以下では、引抜速度、硬化剤量等を変えても成形材の外観は不良であった。また、160℃ 以上では、成形材には、やけ、変色等が発生した。これらの結果から、金型後方の温度を 150℃ に固定し、金型前方の温度を変化させた。

図 9 に、図中に示した条件で成形した時の金型前方の温度と引抜力の関係を示した。

図より、何れも 140℃ 付近で引抜力が最小となった。また、140℃ を越えると成形材にやけ、変色等が発生した。引

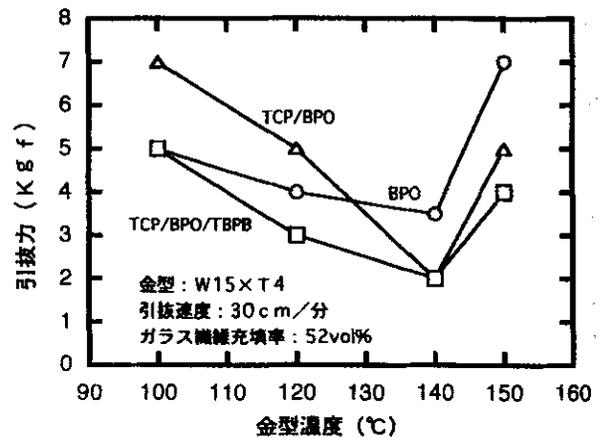


図 9 金型温度と引抜力の関係

抜速度を変えると、引抜力の値は各場合とも変わったが、140℃ 付近で最小となる傾向は同じであった。

図 10 と 11 に、得られた成形材の 3 点曲げ強度とバーコル硬さを示した。

図より、BPO と TCP/BPO の場合は、金型温度を変えても曲げ強度はほぼ一定であるが、TCP/BPO/TBPB の場合は、金型温度が高い程曲げ強度が高くなった。これは、TBPB が高温領域で硬化反応を促進していることを表していると考えられる。バーコル硬さは何れも 120℃ 以上でほぼ一定となった。

以上の結果から、今回使用した金型でポリマール 2497K により引抜成形を行う場合、最適金型温度は、前方 140℃ 後方 150℃ であると思われる。

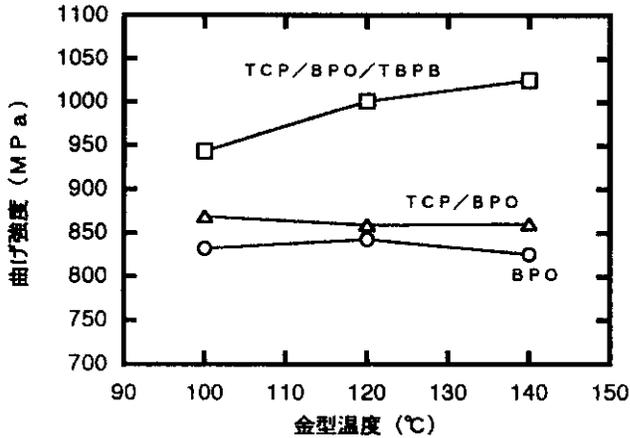


図10 金型温度と曲げ強度の関係

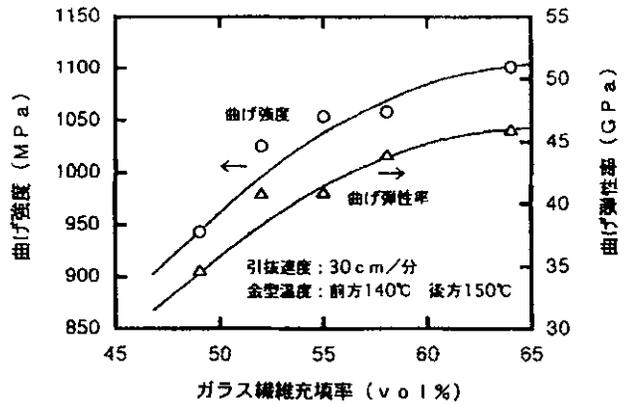


図13 ガラス繊維充填率と曲げ強度・曲げ弾性率の関係

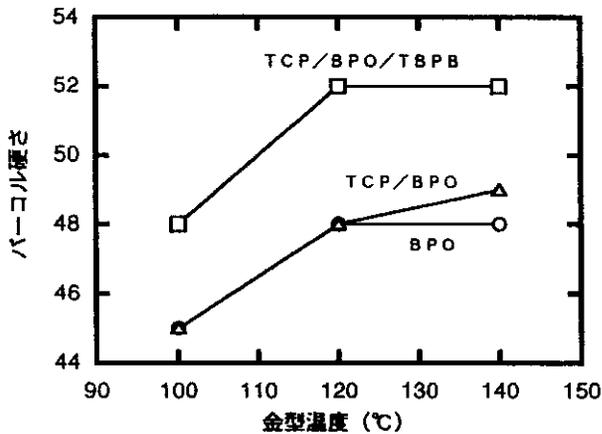


図11 金型温度とバーコル硬さの関係

3.3 ガラス繊維充填率の影響

図12に、図中に示した条件で成形した時のガラス繊維の体積充填率と引抜力の関係を示した。

図より、ガラス繊維充填率が高い程引抜力も高くなった。ガラス繊維充填率が49vol%以下では、金型内壁に樹脂が付

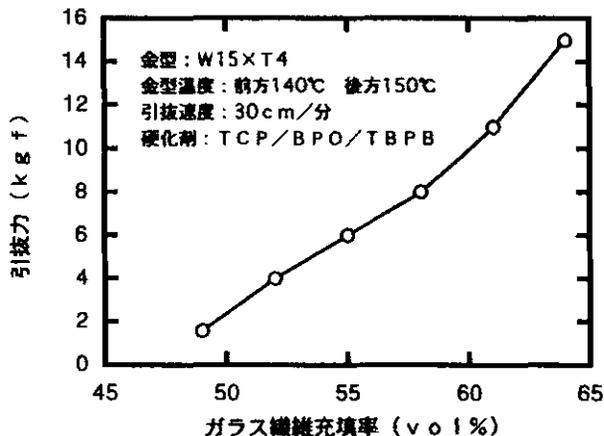


図12 ガラス繊維充填率と引抜力の関係

着し、硬化と剥離を繰り返すため、成形材は不良であった。

図13に、得られた成形材の、ガラス繊維充填率と3点曲げ強度および3点曲げ弾性率の関係を示した。

図より、ガラス繊維充填率が高い程、曲げ強度、曲げ弾性率ともに高くなった。

4.まとめ

不飽和ポリエステル樹脂による引抜成形特性に及ぼす各種の実験因子の影響について検討した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 硬化剤の添加量は、BPOのみで成形する場合1phr以上必要である。
- 2) 硬化剤の中で、TCPはサイクルアップの目的に、また、TBPBは成形材の物性の向上の目的に有効である。
- 3) 今回の実験処方での最適金型温度は、前方140℃、後方150℃である。
- 4) 今回の実験処方では、ロービングのみを用いて良好な成形を行うには、ガラス繊維充填率は50vol%以上必要である。

引用文献

- 1) 森本尚夫著：FRP成形の実際，高分子刊行会（1984）
- 2) 強化プラスチック協会編：FRP入門（1989）
- 3) 強化プラスチック協会編：FRP40年の歩み（1994）
- 4) 連載講座「FRP引抜成形」：強化プラスチック，vol 41，96～100，132～135，159～163（1995）
- 5) T.S.Mcquarrie,J.H.Hickman：SPI, 42nd ANNUAL CONFERENCE・PROCEEDINGS,1-B（1987）