

エポキシ樹脂およびビニル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 Epoxy Resins and Vinyl Ester Resins

Tohru YAMAGISHI, Takashi OHICHI, Mitsuo GOCHO

抄 録

エポキシ樹脂およびビニルエステル樹脂による FRP の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。その結果、ガラス繊維充填率が成形特性を決定するための重要な要因であることが明らかになった。

1. はじめに

FRP の各種の成形技術の中で、引抜成形技術は FRP の中でも特に強度や弾性率の大きい製品が得られることや、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、様々な用途に用いられている。¹⁾²⁾

引抜成形用のマトリックス樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂が主に用いられている。

前報では、マトリックス樹脂として、不飽和ポリエステル樹脂を用い、硬化剤の添加処方、金型温度、引抜速度、ガラス繊維充填率の成形特性に及ぼす影響について、明らかにした。³⁾

エポキシ樹脂は、接着性、韌性に優れるので、FRP 用のマトリックス樹脂として用いると、機械的物性の高いものが得られる。また、繊維表面に樹脂が接着しにくい炭素繊維強化プラスチックの成形に良く用いられている。ビニルエステル樹脂は、不飽和ポリエステル樹脂に比べて伸びが大きく繊維強化材との接着性も良いことから、高い機械的物性が要求される分野や、耐食性の要求される分野に用いられている。これらのマトリックス樹脂による引抜成形特性には、繊維基材、硬化剤、充填材、内部離型剤等の配合条件や、引抜速度、金型温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報告例は非常に少ない。

本報告では、エポキシ樹脂とビニル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

成形試験は、牽引をゴムローラーで行う最大引抜力が 300 kgf の小型の引抜成形試験機を用い、金型には全長が 500 mm で、成形材として幅 15mm×厚み 4mm の平板が得られるものと、直径 8mm の丸棒が得られるものを用いた。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。

2.2 実験材料

エポキシ樹脂として、油化シェルエポキシ(株)のエピコート 828(主剤)/エピキュア 113(硬化剤)とエピコート 9302(主剤)/エピキュア 9350(硬化剤)を用いた。性状は、エピコート 828/エピキュア 113 の系が、粘度：25poise(25℃)ゲルタイム：0.5～1.0 時間(80～90℃)、エピコート 9302/エピキュア 9350 の系が、粘度：8.5poise(25℃)、ゲルタイム：40 秒(150℃)であった。

ビニルエステル樹脂として、昭和高分子(株)のリポキシ R-802 を用いた。性状は、粘度：5poise(25℃)、ゲルタイム：6.3 分(キュメンハイドロパーオキシサイド 1.0 部、ナフテン酸コバルト 0.4 部、硬化調整剤 R1.5 部、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 ER4450TTU361 を用いた。

成形性や成形品の表面の改良の目的で、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、エポキシ樹脂には、AXEL PLASTICS RESEARCH LABORATORIES INC の MOLD WIZ INT-1846 を、ビニルエステル樹脂には、デュボン(株)のZELEC UN を用いた。

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。また、表 3 に各実験での金型加熱用ヒーターの設定温度を示した。

2.3 成形特性および成形材の物性の評価

成形特性は、引抜き力および成形材の外観により評価した。引抜き力は、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点曲げ強度およびバーコル硬さで評価した。曲げ試験は、JIS-K 7055 に準拠し、バーコル硬さは、JIS-K 7060 に準拠して測定した。

表 1 硬化剤と半減期温度

化 学 名	略 称	半減期温度(℃)	
		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 各実験での各種材料の添加処方 (phr)

材料	No.	1	2	3
エポコート 828	100	—	—	—
エピキュア 113	30	—	—	—
エポコート 9302	—	100	—	—
エピキュア 9350	—	3	—	—
リポキシ R-802	—	—	—	100
BPO	—	—	—	0.75
TCP	—	—	—	0.5
TBPB	—	—	—	0.5
炭カル NS #100	13	10.3	10	—
INT-1846	2	2	—	—
ZELEC UN	—	—	—	1

表 3 各実験での金型設定温度 (℃)

	前	後
エポコート 828/エピキュア 113	160	180
エポコート 9302/エピキュア 9350	160	180
リポキシ R-802	120	140

3. 結果および考察

3.1 エポキシ樹脂による引抜き成形

3.1.1 ガラス繊維充填率の影響

図 1 に、図中に示した条件でエポコート 828/エピキュア 113 により、ガラス繊維の充填率を変えて成形した時の引抜き力の経時変化を示した。図中の数字は、金型内のガラス繊維の体積充填率を示した。

ガラス繊維充填率が、52, 58, 62vol%の各場合は、時間とともに引抜き力が増大し、成形材の外観が不良となった。65, 69vol%の各場合は、引抜き力は 5kgf 程度の範囲内の変動で安定しており、成形材の外観は良好であった。

図 2 に、得られた成形材の平均径の経時変化を示した。平均径は、成形材の径の最大値と最小値の平均とした。

52, 58vol%の各場合は、時間とともに平均径は低下し、52 vol%では約 6.8mm, 58vol%では約 7.3mm でほぼ安定した。この時の成形材の形状は、非常にいびつであった。62 vol%の場合は、平均径は時間とともにわずかに低下した。65, 69vol%の場合は、平均径は常に一定の値であった。

写真 1 に、不良な成形材の例として、52vol%の場合の成形開始直後と 50 分後の成形材の断面を示した。開始直後では成

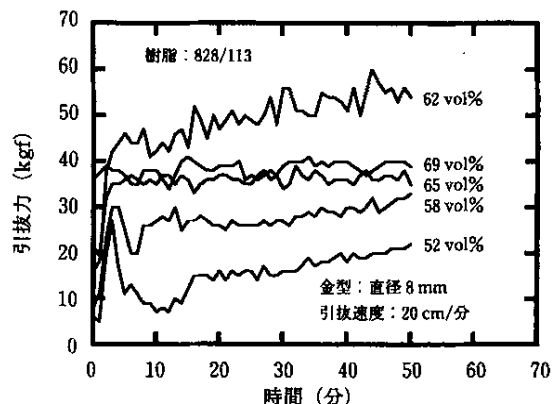


図 1 ガラス繊維充填率と引抜き力の関係

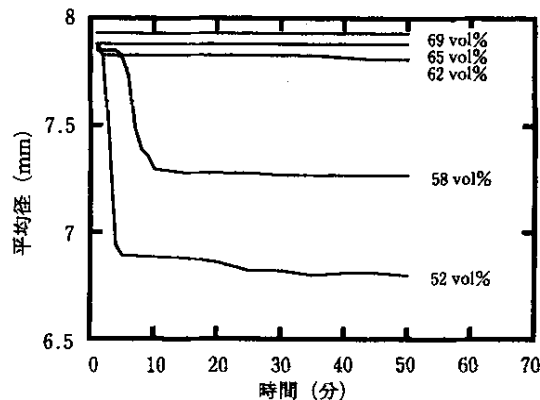
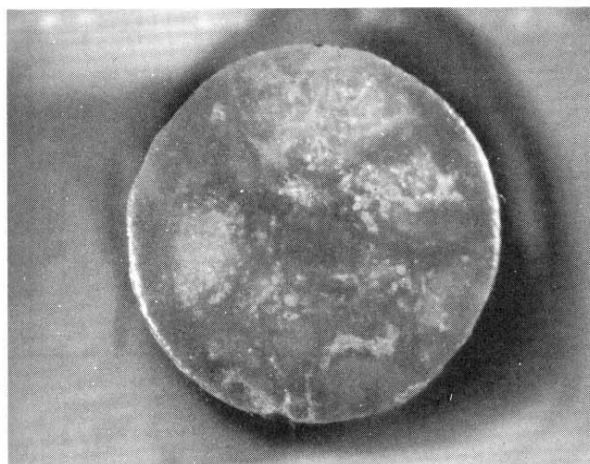
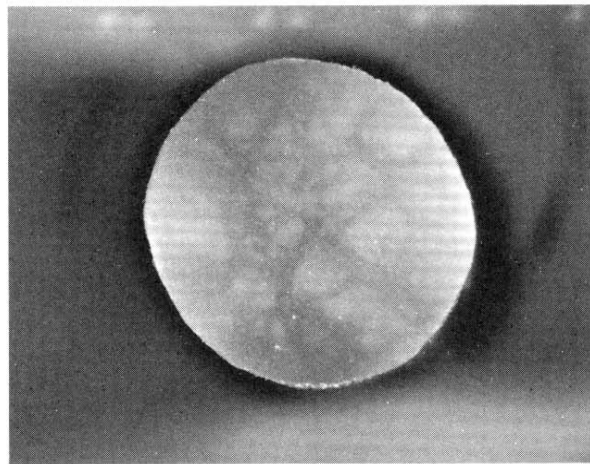


図 2 ガラス繊維充填率と成形材の平均径の関係

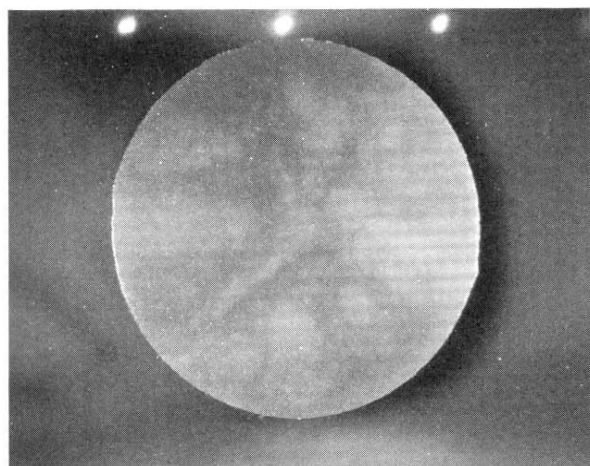


開始直後

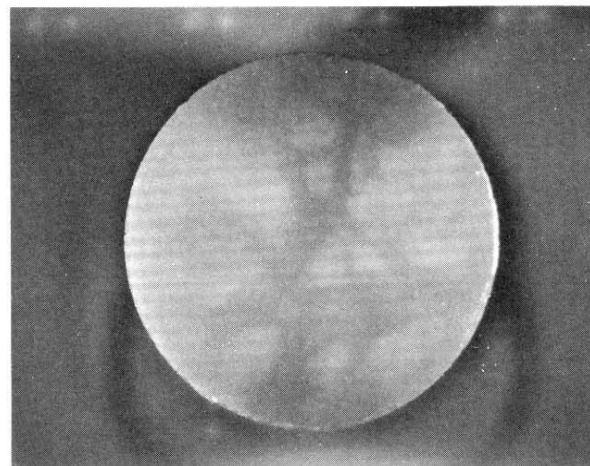


50分後

写真1 ガラス繊維充填率 52 vol%の成形材の断面



開始直後



50分後

写真2 ガラス繊維充填率 65 vol%の成形材の断面

成形材中に空隙が多く見られ、50分後では空隙がなくなり、径が小さく不均一になった。

写真2に、良好な成形材の例として、65vol%の場合の成形開始直後と50分後の成形材の断面を示した。開始直後から50分後まで、径が均一で成形材は良好であった。

図3に、図中に示した条件でエポコート9302/エピキュア9350により、ガラス繊維の充填率を変えて成形した時の引抜力の経時変化を示した。

エポコート828/エピキュア113の場合と同様に、ガラス繊維充填率が62vol%の場合は、時間とともに引抜力が増大し、成形材の外観が不良となった。65, 69vol%の各場合は引抜力は安定しており、成形材の外観は良好であった。

図4, 5に、幅15mm×厚み4mmの金型で成形した時のガラス繊維充填率と引抜力の関係を示した。

ガラス繊維充填率が64vol%の場合は、時間とともに引抜力が増大し、成形材の外観が不良となった。67, 70vol%の各場合は、引抜力は大きくなるが安定しており、成形材の外観

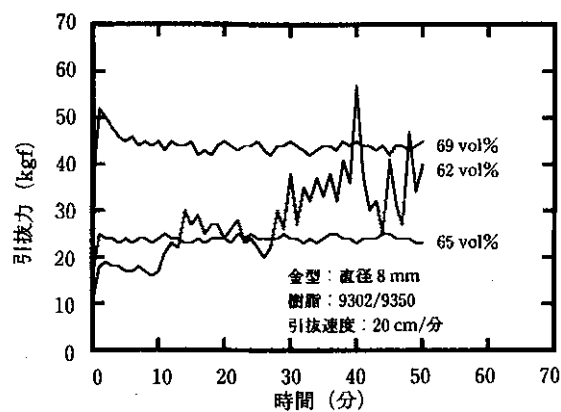


図3 ガラス繊維充填率と引抜力の関係

は良好であった。

ガラス繊維充填率が64vol%以下の場合に、引抜力の増大および成形材の不良が生じるのは、時間とともに、金型内壁に樹脂が徐々に付着し、成形材を引き抜く際の抵抗となるこ

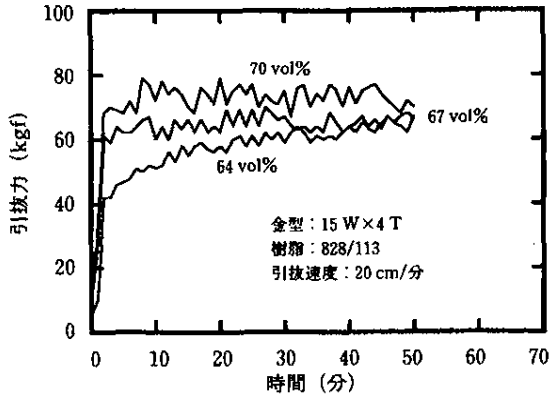


図4 ガラス繊維充填率と引抜力の関係

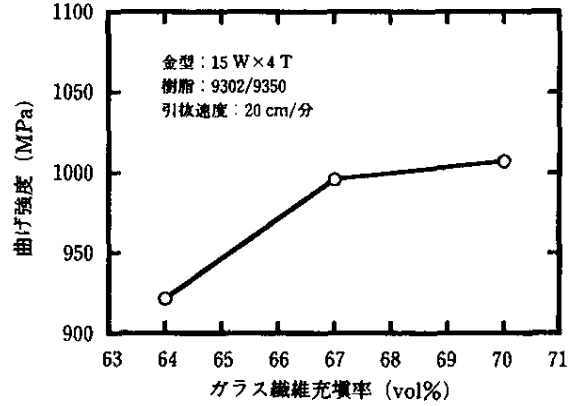


図7 ガラス繊維充填率と曲げ強度の関係

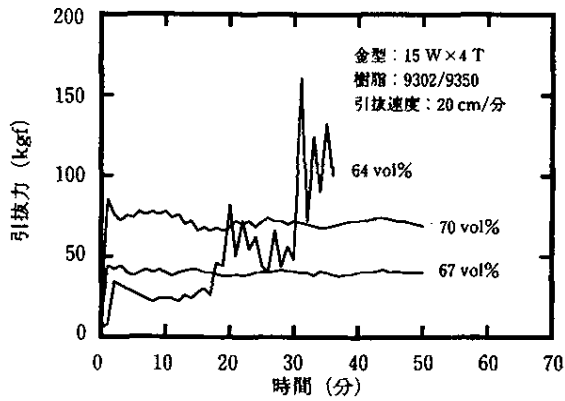


図5 ガラス繊維充填率と引抜力の関係

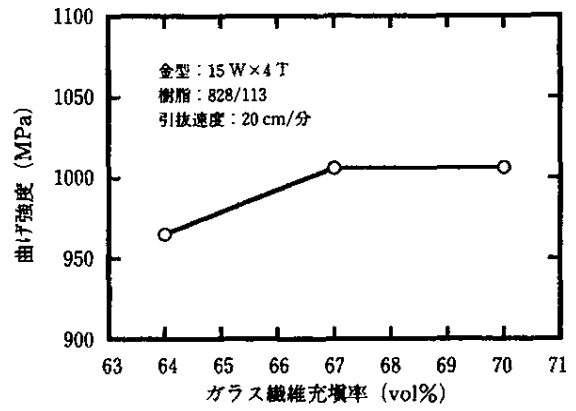


図8 ガラス繊維充填率と曲げ強度の関係

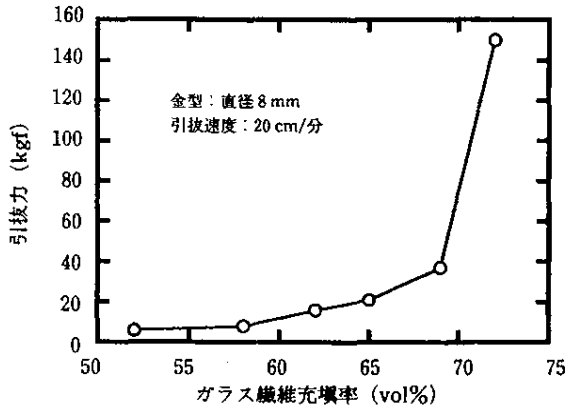


図6 ガラス繊維充填率と引抜力の関係

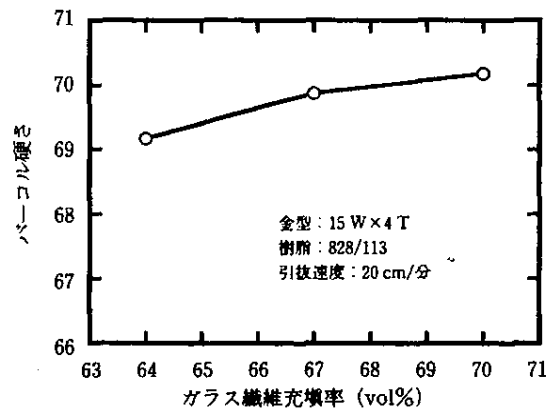


図9 ガラス繊維充填率とパーコル硬さの関係

とが原因と考えられる。エポキシ樹脂は、付着力が大きいいため、内壁に付着した樹脂が剥離せず、成形材の変形を引き起こすと考えられる。

図6に、樹脂を含まずガラス繊維のみを金型に通し、引抜速度20cm/分で引き抜いた時の、金型内に占める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、70vol%以上では急激に引抜力が増大するので、成形は不可能と考えられる。

図7、8に、図中に示した条件で成形し得られた成形材のガラス繊維の体積充填率と3点曲げ強度の関係を、また、図9、10に、ガラス繊維の体積充填率とパーコル硬さの関係を示した。図より、ガラス繊維充填率が高い程、曲げ強度、パーコル硬さともに高くなった。

3.1.2 引抜速度の影響

図11に、図中に示した実験条件で成形した時の引抜速度と

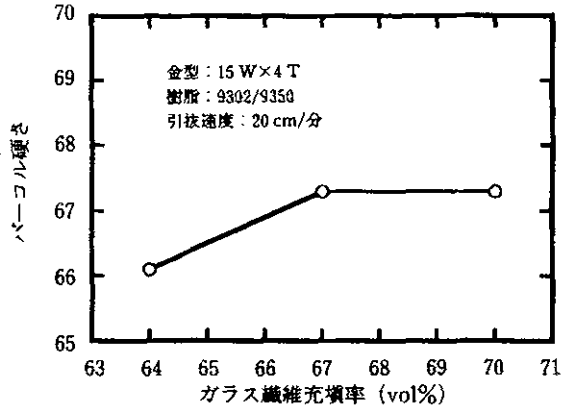


図10 ガラス繊維充填率とパーコル硬さの関係

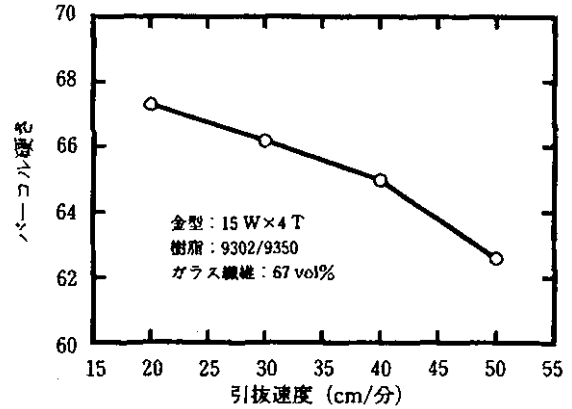


図13 引抜速度とパーコル硬さの関係

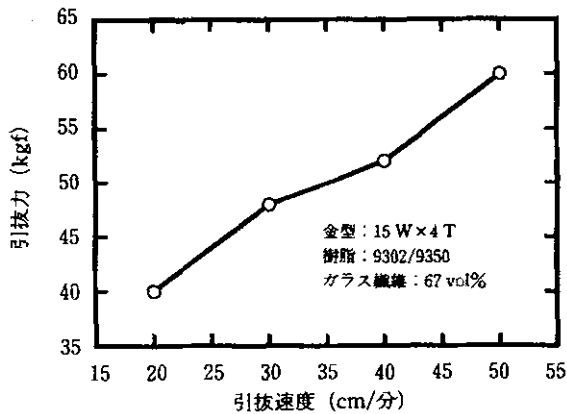


図11 引抜速度と引抜力の関係

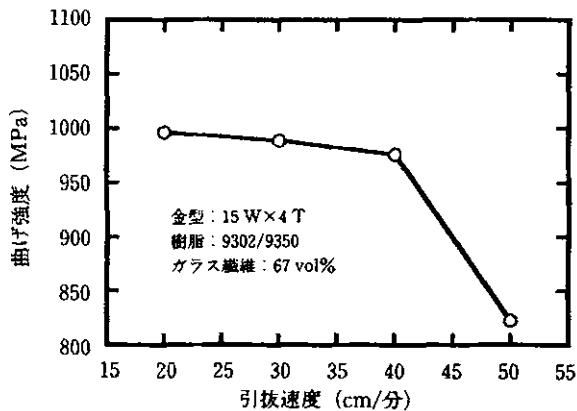


図12 引抜速度と曲げ強度の関係

引抜力の関係を示した。図より、引抜速度が大きくなる程引抜力が増大した。成形材は、引抜速度が50cm/分以上では硬化不足のため、表面がべたついた。

図12, 13に、得られた成形材の3点曲げ強度とパーコル硬さを示した。図より、引抜速度が大きくなる程、曲げ強度、パーコル硬さとも低下した。

3.2 ビニルエステル樹脂による引抜成形

3.2.1 ガラス繊維充填率の影響

図14に、図中に示した条件でリポキシR-802により、ガラス繊維の充填率を変えて成形した時の引抜力の経時変化を示した。図中の数字は、金型内のガラス繊維の体積充填率を示した。

ガラス繊維充填率が55vol%の場合は、時間とともに引抜力が増大し、成形材の外観が不良となった。58, 64vol%の各場合は、引抜力は5kgf程度の範囲内の変動で安定しており、成形品の外観は良好であった。

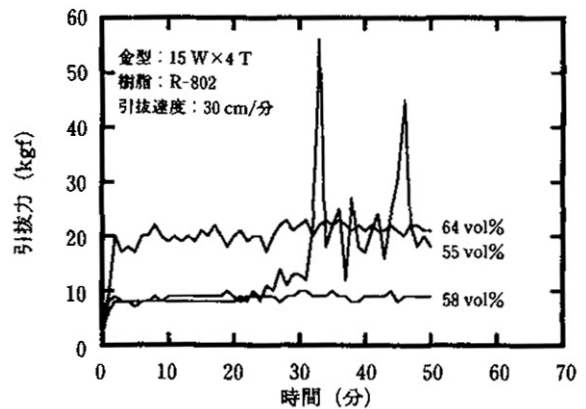


図14 ガラス繊維充填率と引抜力の関係

図15に、図中に示した条件で成形し得られた成形材のガラス繊維充填率と3点曲げ強度の関係を、また、図16に、ガラス繊維充填率とパーコル硬さの関係を示した。図より、ガラス繊維充填率が高い程、曲げ強度、パーコル硬さとも高くなった。

3.2.2 引抜速度の影響

図17に、ガラス繊維の体積充填率が58, 64vol%で成形した時の引抜速度と引抜力の関係を示した。図より、引抜速度が大きくなる程、引抜力が増大した。

図18, 19に、得られた成形材の3点曲げ強度とパーコル硬さを示した。図より、引抜速度が大きくなる程、曲げ強度、

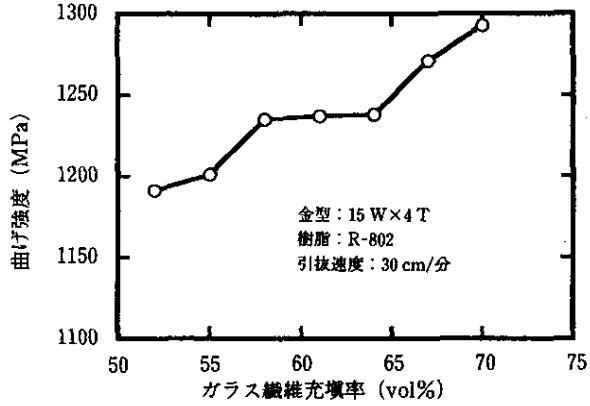


図 15 ガラス繊維充填率と曲げ強度の関係

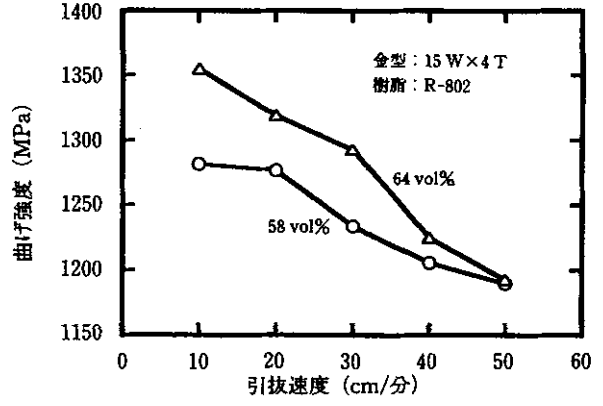


図 18 引抜速度と曲げ強度の関係

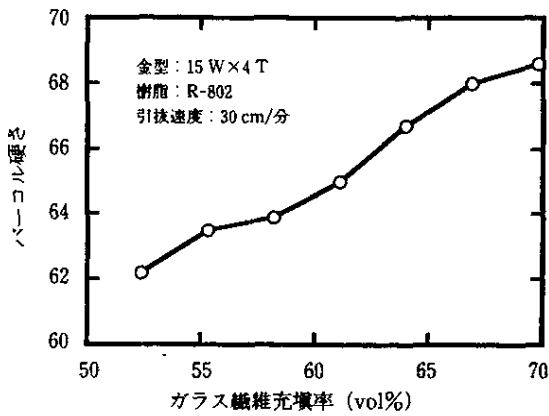


図 16 ガラス繊維充填率とパーコル硬さの関係

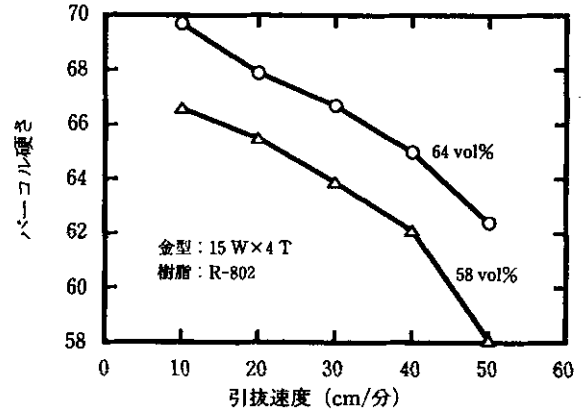


図 19 引抜速度とパーコル硬さの関係

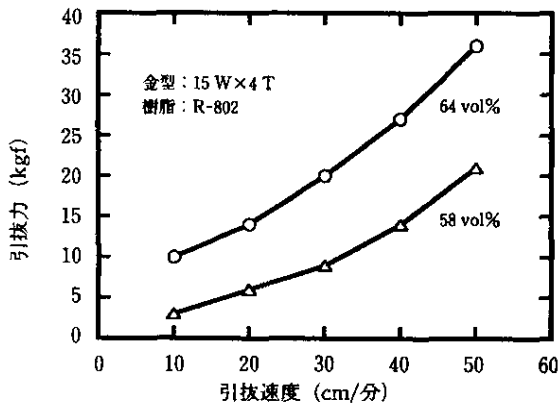


図 17 引抜速度と引抜力の関係

パーコル硬さも低下した。

4. まとめ

エポキシ樹脂およびビニル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) ガラス繊維のロービングのみで成形した場合、エポキシ

樹脂では 65～70vol%，ビニルエステル樹脂では 58～70 vol%のガラス繊維体積充填率で良好な成形ができた。この範囲以下では、金型内壁に樹脂が徐々に付着し硬化と剥離を繰り返すため成形材が不良になるとともに、引抜力が徐々に上昇し成形不能となった。70vol%以上では引抜力が過剰に大きくなり、成形は困難であった。

- 2) ガラス繊維充填率が高くなる程、成形材の機械的物性は向上した。
- 3) 引抜速度が高くなる程引抜力が上昇し、成形材の機械的物性は低下した。

引用文献

- 1) 強化プラスチック協会編：FRP 入門（1989）
- 2) 強化プラスチック協会編：FRP40年の歩み（1994）
- 3) 山岸 暢，大市貴志，後町光夫：北海道立工業試験場報告，No.294（1995）
- 4) G.A.Hunter：SPI，43nd ANNUAL CONFERENCE・PROCEEDINGS,6-C（1988）
- 5) T.S.Mcquarrie,J.H.Hickman：SPI,42nd ANNUAL CONFERENCE・PROCEEDINGS,1-B（1987）