

フェノール樹脂による 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 Phenolic Resins

Tohru YAMAGISHI, Takashi OHICHI, Mitsuo GOCHO

抄 録

フェノール樹脂による FRP の引抜成形特性に及ぼすフィラーの添加効果について検討した。その結果、フィラーの添加により引抜成形性が改良されること、また、良好な成形材を得るにはフィラーの添加量、粒径に最適範囲があることが明らかになった。

1. はじめに

FRP の引抜成形材料は、軽量で優れた耐食性と機械的性質を有するため、各種の分野に展開されてきた。^{1), 2)} FRP は、断熱性に優れ、雪や氷が固着しにくいことから、北海道のような積雪寒冷地における建築部材として非常に適した材料である。しかし、従来の不飽和ポリエステル樹脂による FRP は、可燃性であり、火災時の煙の問題もあることから建築部材等の用途展開を図るためには、難燃化する必要がある。

フェノール樹脂は、建築基準法の規定する準不燃材料の判定基準を満たせる唯一の合成樹脂であり、用途分野を拡大するものとして最近非常に期待され、引抜成形も盛んに検討されている。しかし、フェノール樹脂は、不飽和ポリエステル樹脂等と比較して粘度が高くガラス繊維の含浸性に劣り、硬化反応が遅く、反応時に水蒸気を発生する等問題が多く、フェノール樹脂による引抜成形技術はまだ確立されていない。

³⁾ また、FRP の引抜成形には、樹脂の粘度調整や成形品の表面平滑性の向上の目的で、炭酸カルシウムやタルクのようなフィラーが添加されるが、これら以外のフィラーの添加効果についてはほとんど公表されていない。^{4), 5)}

本報告では、レゾール型のフェノール樹脂を用いた FRP の引抜成形に及ぼすタルクの添加効果について検討した。

2. 実験方法

2.1 引抜成形方法

引抜成形試験は、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、図 1 に示したような成形品の厚さが 4mm、幅 15mm の金型で行った。金型の加熱は、上下 2 カ所計 4 枚の平板状ヒーターで行い、前方 180℃、後方 200℃に設定した。

2.2 実験材料

樹脂として、旭有機材工業(株)の KP3830 (粘度 5.6Pa・s(20℃)、不揮発分 80%、ゲルタイム 80 秒(180℃))と、住友デュレズ(株)の PR-54077 (粘度 0.9Pa・s(25℃)、不揮発分 74%、ゲルタイム 95 秒(150℃))を用いた。

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 22 本(設定ガラス含有率 64vol%)用い、樹脂の含浸は常温で行った。

タルクとして、ソブエクレ(株)のタルク HA (平均粒径 10 μ m)と、日本ミストロン(株)の PS-IC (平均粒径 3、5、10、20 μ m)を用いた。

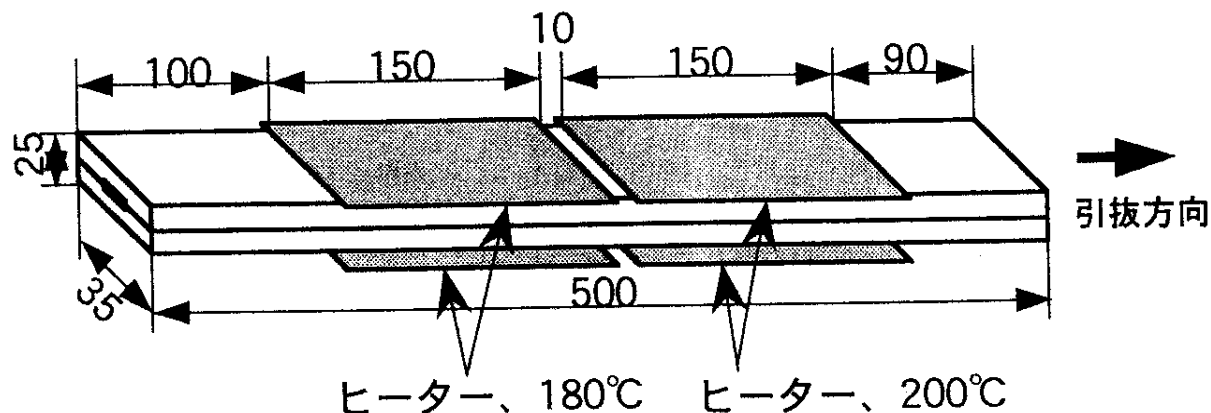


図1 引抜成形用金型の概略

表1 各実験での添加処方 (phr)

NO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
KP3830	100	100	100	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PR-54077	—	—	—	—	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100
HA	—	5	10	20	40	—	5	10	20	40	—	—	—	—
PS-IC	3 μm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—
↑	5 μm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—
↑	10 μm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—
↑	20 μm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20

内部離型剤として、AXEL PLASTICS RESEARCH LABORATORIES INC の MOLD WIZ INT-1850HT を 2phr 添加した。

表1に、今回の検討で行った各実験での、樹脂 100 重量部に対するタルクの添加処方を示した。

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、3点曲げ弾性率で評価した。曲げ試験の方法は、JIS-K7055 に準拠した。

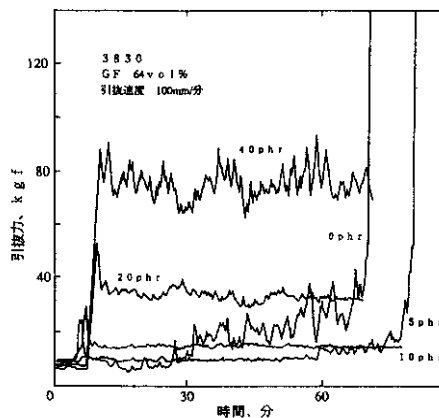


図2 タルク添加量と引抜き力

3. 結果および考察

3.1 タルクの添加と引抜成形性

樹脂として KP3830 を用い、引抜成形速度 10cm/分における成形時の引抜き力の変化を図2に示した。タルク無添加の場合、金型内壁への樹脂の付着・剥離の繰り返しにより成形時の引抜き力の変動が大きく、金型内に部分的に付着滞留していた樹脂は“セミのヌケガラ”状になって引き抜かれた。引抜き力は、時間とともに徐

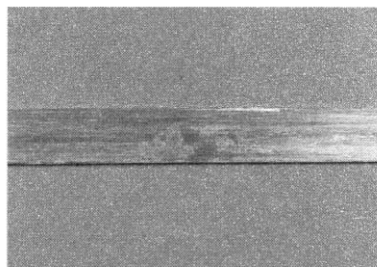


写真1 タルク無添加 成形開始直後

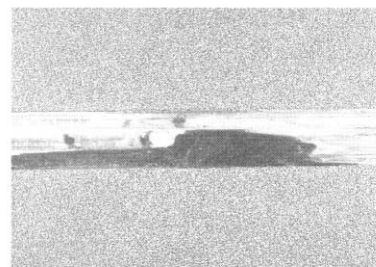


写真2 タルク無添加 60分後

々に上昇し約 70 分後には急激に上昇して成形不能となった。金型内の一部には、樹脂が固着していた。写真 1 に、成形開始直後の成形材の外観を示した。成形材表面には、樹脂が不均一に付着していた。写真 2 に、成形開始から 60 分後の成形材の外観を示した。成形材表面は、ヌケガラの付着した部分や、付着樹脂が極端に少ない部分があり、成形開始直後よりさらに不均一であった。

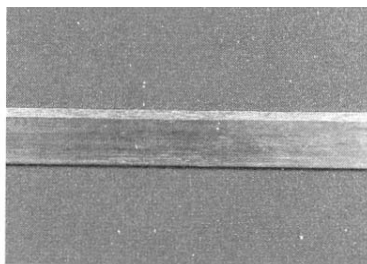


写真3 タルク5phr 成形開始直後

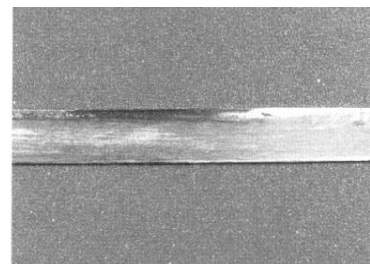


写真4 タルク5phr 60分後

タルクを 5phr 添加することにより、引抜力の変動は非常に小さくなるが、約 50 分後から引抜力が徐々に上昇し始め、約 80 分後には急激に上昇して成形不能となった。写真 3、4 に、成形開始直後と成形開始から 60 分後の成形材の外観を示した。タルク無添加の場合に比べ、かなり均質で良好になるが、金型内壁に付着した樹脂により磨耗した部分が観察された。

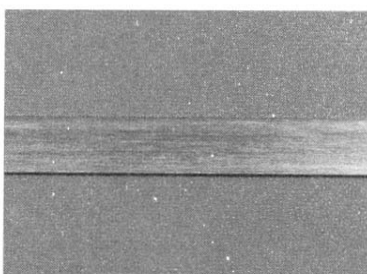


写真5 タルク10phr 成形開始直後

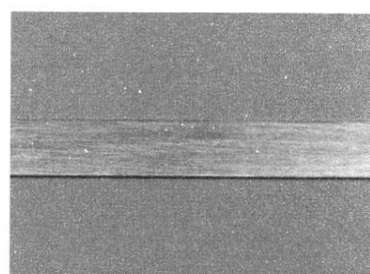


写真6 タルク10phr 60分後

タルクを 10phr 添加すると、金型内壁への樹脂付着が発生せず引抜力の変動が非常に小さくなり、成形材外観も均質で、60 分以上安定して成形が可能であった。写真 5、6 に、成形開始直後と成形開始から 60 分後の成形材の外観を示した。成形材表面は、ヌケガラの付着はなく、何れも均質で良好な成形材であった。さらに、20～40phr の添加では、添加量の増加と共に引抜力と引抜力の変動が大きくなるが、何れも 60 分以上の安定した成形が可能であった。

3 に、タルク添加量を変えた時の引抜速度と引抜力の平均値の関係を示した。図中の数字は、タルクの添加量を示した。図より、引抜速度を上げる程引抜力は高くなった。40phr の場合、引抜速度を 12cm/分以上にすると引抜力が過剰に高くなり成形は困難であった。また、何れの添加量でも引抜速度が 20cm/分以上では、樹脂が硬化不足であり、成形材表面がべた付いた。

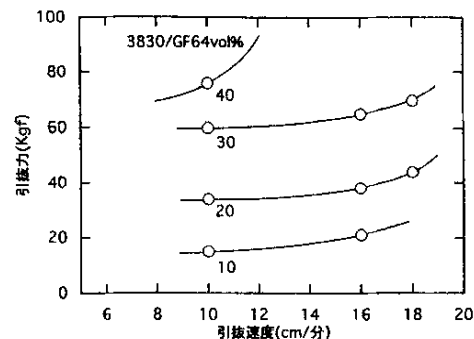


図3 引抜速度と引抜力の関係

樹脂として PR-54077 を用い、引抜成形速度 10cm/分における成形時の引抜力の変化を図 4 に示した。

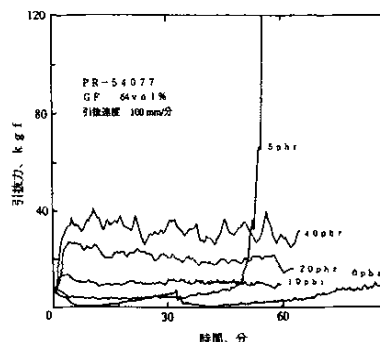


図4 タルク添加量と引抜力

タルク無添加の場合、成形時の引抜力の変動が大きく、成形材はヌケガラの付着した部分や付着樹脂が極端に少ない部分等があり、不均一であった。

タルクを 5phr 添加すると、時間と共に金型内壁に樹脂が徐々に付着し、約 50 分後には引抜力が急激に上昇して成形不能となった。

10～40phr 添加すると、添加量の増加と共に引抜力と引抜力の変動が大きくなるが、いずれの場合も金型内壁に樹脂は付着せず、成形材の外観は均質で 60 分以上安定して成形が可能であった。

図 5 に、タルク添加量を変えた時の引抜速度と引抜力の平均値の関係を示した。図より、引抜速度を上げる程引抜力は高くなった。40phr の場合、引抜速度を 30cm/分以上にすると樹脂粘度が高いため、ロービングガイド部でガラス繊維の一部が時間と共に徐々に切れ、連続的な成形は困難であった。また、何れの場合も引抜速度が 30cm/分以上では樹脂が硬化不足であり、成形材表面がべた付いた。

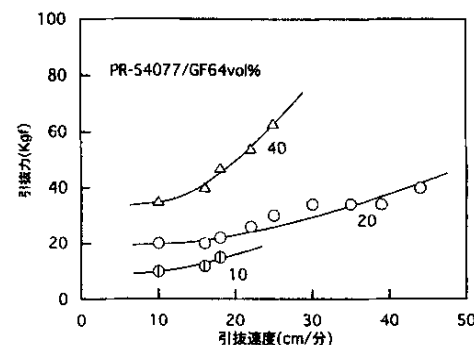


図5 引抜速度と引抜力の関係

KP3830 と PR-54077 の何れの樹脂の場合も、タルクの添加量が 10phr 以上で良好な成形ができるのは、タルクの低収縮剤としての効果が考えられる。

写真7、8に、タルク無添加の場合とタルクを10phr添加した場合の成形材を、625℃で3時間加熱し、樹脂分を除去した試料の拡大観察結果を示した。タルク無添加では、繊維同士が隣接しているが、10phr添加すると繊維間にタルク粒子が挟まっている。観察結果から、タルク無添加の場合、金型内でガラス繊維間の接近を妨げるものがないので、徐々に繊維同士は接近し最密充填の方向へと移行して行く。それで、ガラス繊維全体から形成される成形材の体積は減少し、減少した体積分の樹脂が金型内壁に付着して行く。また、タルクを添加した場合、タルク粒子がガラス繊維間の接近を妨げるので低収縮剤として作用し、成形材の体積は減少せず、金型内壁への樹脂付着も発生しない。図6に、これらの概念図を示す。図中の外枠が金型内壁、白丸がガラス繊維断面、黒がタルク粒子である。

タルクを5phr添加した場合は、添加量が少ないので低収縮剤としての効果が少なく、金型内壁に樹脂が付着し、成形不良が発生する。また、タルクの添加量が多くなると、繊維間に過剰に粒子が入るので、繊維間が押し広げられ引抜力を増大させる。タルク添加量が多くなると、樹脂が増粘することや、引抜力の増大により成形速度を上げられなくなることから、最適な添加量は、10～20phr程度と考えられる。

3.2 タルクの粒径と引抜成形性および成形材の特性

図7に、樹脂としてPR-54077を用い、タルクとして、粒径の異なるPS-ICを20phr添加し、引抜成形速度10cm/分で成形した時の引抜力の変化を示した。図中の数字は、タルクの平均粒径を示した。

粒径が3μmのタルクを添加すると、金型内壁に樹脂が付着し引抜力の変動が大きく、さらに金型出口から成形材と共に樹脂の粉が連続的に発生した。引抜力は、時間と共に徐々に上昇したが、70分以上の成形を行っても急激な上昇はなかった。写真9に、成形開始直後の成形材の外観を示した。成形材表面には不均一に樹脂が付着していた。写真10に、成形開始から60分後の成形材の外観を示した。成形材表面にはほとんど樹脂が付着しておらず、ガラス繊維の毛羽立ちが見られた。

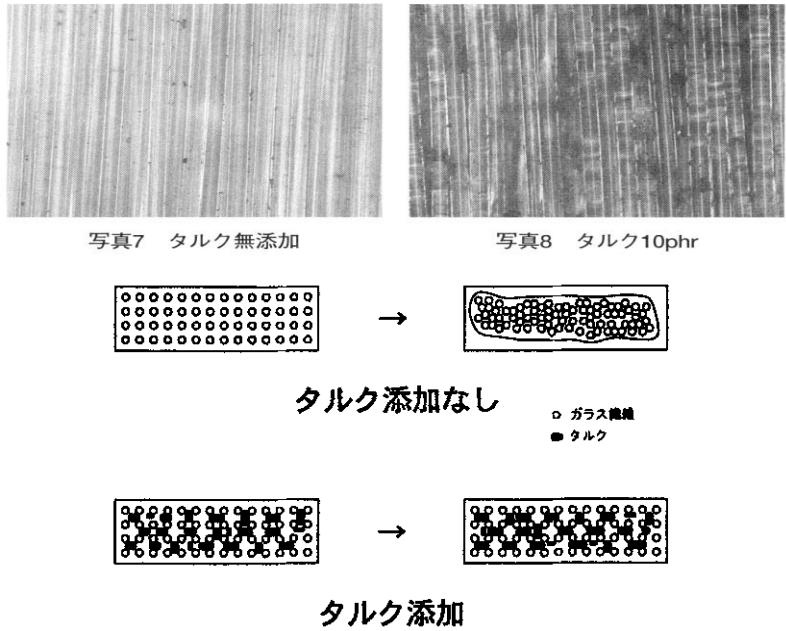


図6 タルクの添加効果の概念図

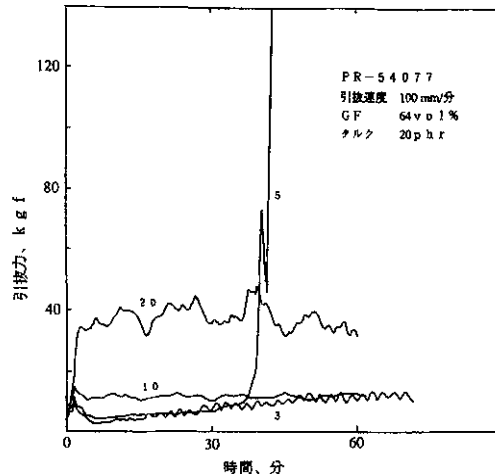
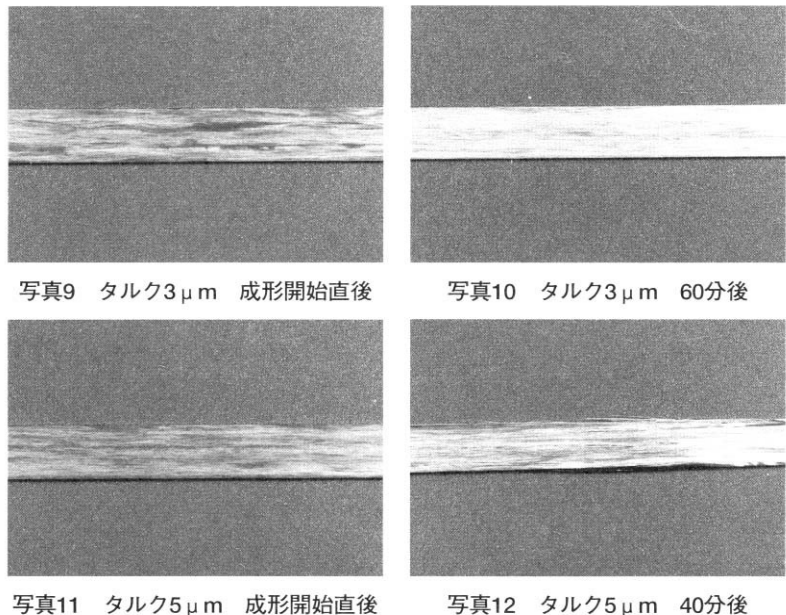


図7 タルクの粒径と引抜力



粒径が5 μ mのタルクを添加すると、引抜力の変動は小さくなるが、金型内壁に樹脂が付着し、約40分後から引抜力が徐々に上昇し始め、約50分後には成形不能となった。写真11に、成形開始直後の成形材の外観を示した。成形材表面は、樹脂の多い部分と少ない部分があり不均一であるが、3 μ mの場合に比べると均質化されていた。写真12に、成形開始から40分後の成形材の外観を示した。成形材表面には、ガラス繊維の毛羽立ちが多く見られた。

粒径が10 μ mのタルクを添加すると、金型内壁に樹脂が付着せず引抜力の変動が非常に小さくなり、成形材外観も均質で60分以上安定して成形が可能であった。

粒径が20 μ mのタルクを添加すると、引抜力と引抜力の変動が大きくなるが、成形材の外観は均質で60分以上安定して成形が可能であった。

図8に、タルクの粒径と成形開始直後の成形材の曲げ強度および曲げ弾性率の関係を示した。図より、粒径が大きくなる程、曲げ強度、曲げ弾性率とも低下した。

タルクの粒径が5 μ m以下で成形不良となるのは、ガラス繊維の径が10 μ m程度であるため、繊維同士が隣接した間にタルク粒子が入ってしまい、繊維同士の接近を妨げられないものと考えられる。それで成形材の体積は減少し、金型内壁に樹脂が付着する。逆に、粒径が20 μ mでは、繊維間を粒子が押し広げる効果が強く引抜力を増大させる。また、粒径が大きくなる程強度および弾性率が低下するのは、繊維の配向に乱れが生じるものと考えられる。図9にこれらの概念図を示した。以上の考察から、タルクの最適な粒径は、ガラス繊維の径とほぼ同じ10 μ m程度と考えられる。

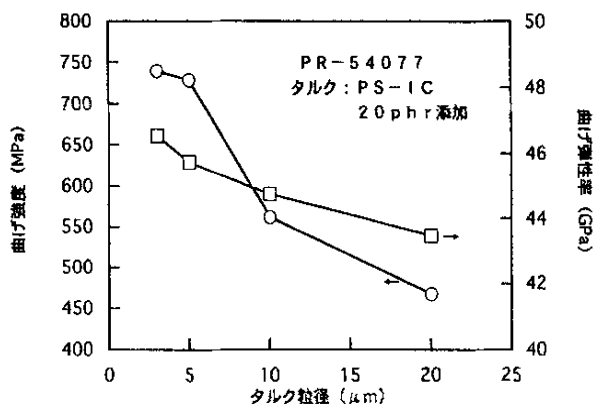


図8 タルク粒径と曲げ強度・弾性率

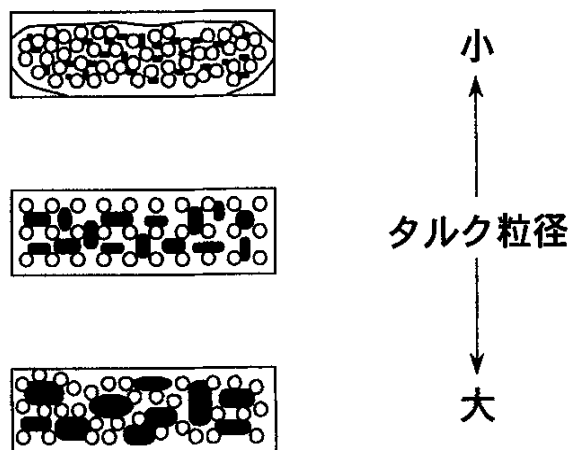


図9 タルクの粒径の影響

4. まとめ

レゾール型のフェノール樹脂を用いたFRPの引抜成形において、フィラーとしてタルクを添加した場合の効果について検討した結果、以下の知見が得られた。

- 1) タルクを添加することにより、成形時の引抜力の変動が小さくなり、また表面が均質で良好な成形材が得られ、成形性が大幅に改良された。
- 2) 本検討に使用したレゾール型のフェノール樹脂では、タルクの添加量は、樹脂に対して10～20phrが適当である。
- 3) 本検討に使用したレゾール型のフェノール樹脂では、タルクの粒径はガラス繊維の径とほぼ同じ10 μ m程度のものが適当である。

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) フェノールFRP特集：強化プラスチック，vol.37，No.10（1991）
- 4) 山岸 暢，大市貴志，後町光夫：北海道立工業試験場報告，No.295（1996）
- 5) 山岸 暢，大市貴志，後町光夫：成形加工シンポジウム'94（1994）