

# フェノールFRP引抜成形材の強度特性に及ぼす成形温度の影響

山岸 暢, 大市 貴志, 後町 光夫

## Influence of Die Temperature on Strength Properties of Pultruded Phenolic FRP

Tohru YAMAGISHI, Takashi OHICHI, Mitsuo GOCHO

### 抄 録

フェノールFRPの引抜成形において、成形条件と強度特性の関係について検討した。

成形温度が高いほど水蒸気などの副生物が金型内で急激に生成し、成形材の内部に欠陥を発生させるため、成形材の強度が低下した。そこで、160℃程度の比較的低い温度で成形し、成形中の内部欠陥の発生を少なくして得られた成形材をポストキュアすることにより、高い強度の成形材が得られることが明らかになった。

**キーワード：**FRP, フェノール樹脂, 引抜成形, 強度, ポストキュア

## 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。

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と考えられる。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への用途分野が限られており、さらに用途展開を図る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への含浸性に劣り、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十分に確立されていない<sup>1)</sup>。

本報告では、レゾール型のフェノール樹脂を用いたFRPの引抜成形において、成形温度が強度特性に及ぼす影響について検討した<sup>2,3)</sup>。

## 2. 実験方法

### 2.1 引抜成形方法

引抜成形は、牽引をゴムローラーで行う最大引抜力が3kNの小型の引抜成形機を用いた。金型には、図1に示した全長が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。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、前方は後方より20℃低い温度に設定した。引抜成形速度は、200mm/minとした。

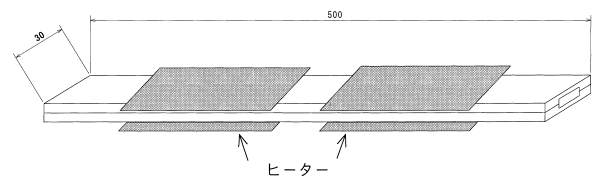


図1 引抜成形用金型

### 2.2 実験材料

樹脂として、昭和高分子(株)のBRL-707/FRH-136=100/20(粘度:3.0Pa・s(25℃), ゲルタイム22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を設定ガラス繊維含有率58vol%で用い、樹

脂の含浸は常温で行った。充填材としては、平均粒径10 $\mu$ mのタルクを10phr 添加した。

### 2.3 物性評価方法

樹脂硬化特性は、キュラストメーターにより振幅角度 $\pm 1^\circ$ で樹脂が硬化していく際のトルクを検出し、トルクと硬化時間の関係を測定した。3点曲げ試験はJIS K7055, 引張試験はJIS K7054, パーコル硬さはJIS K7060にそれぞれ準拠して行った。

成形材の膨張比は、成形材の断面積を金型の断面積で割って算出した。

### 2.4 ポストキュア方法

ポストキュア（後硬化）は、送風恒温乾燥器中で行った。温度は、180 $^\circ$ Cとした。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 樹脂硬化特性

図2に、樹脂単体の170 $^\circ$ Cと130 $^\circ$ Cの温度でのトルクの経時変化を示した。170 $^\circ$ Cの場合、約2分で樹脂はほぼ完全に硬化し、トルクが最大となり、その後は硬化物が測定部のねじり振動により破壊されていくためトルクは徐々に低下した。130 $^\circ$ Cの場合、時間とともにトルクは高くなるが、20分程度経過しても粘性のある半硬化状態であった。

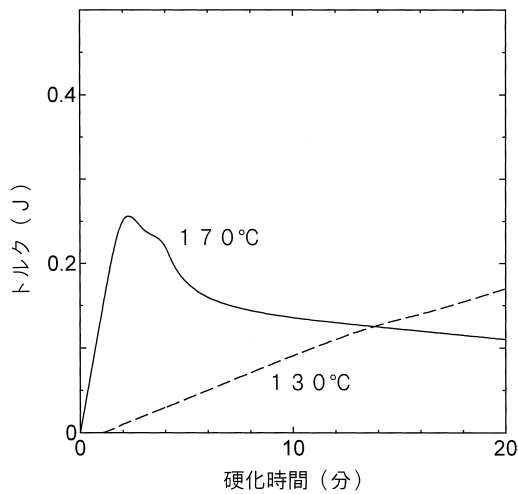


図2 硬化時間とトルクの関係

トルクが最大になるまでの時間を硬化時間とし、各温度で加熱した際の硬化時間を調べた結果を、図3に示した。温度が低くなるほど硬化時間は長くなり、150 $^\circ$ C未満では引抜成形機の金型内で十分に硬化反応が進行せず、成形が困難と考えられるので、150 $^\circ$ C以上の成形温度での検討を行うこととした。

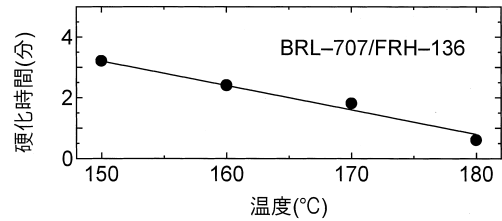


図3 ダイス温度と硬化時間の関係

### 3.2 成形温度の成形材に及ぼす影響

図4に、成形温度（金型後方のヒーター温度）と曲げ強度および引張強度の関係を示したように、成形温度が170 $^\circ$ C付近で曲げ強度、引張強度ともに最大となった。170 $^\circ$ C以下では成形温度が低くなるほど強度は低下し、また170 $^\circ$ C以上でも成形温度が高くなるほど強度は低下した。この傾向は、曲げ強度の方が引張強度より顕著であった。

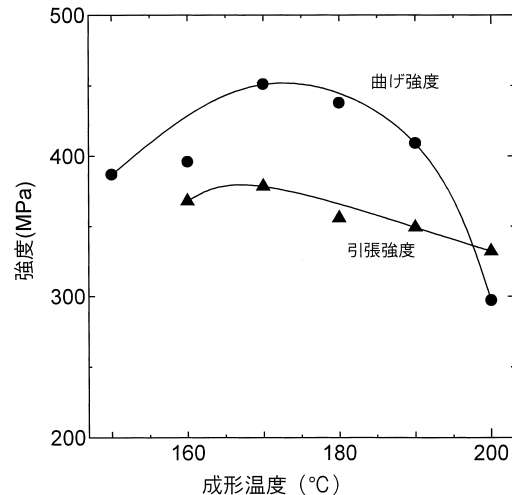


図4 成形温度と強度の関係

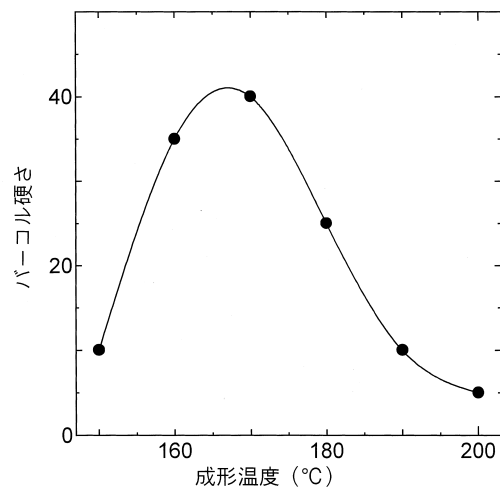


図5 成形温度とパーコル硬さの関係

図5に、成形温度とパーコル硬さの関係を示した。パーコル硬さも強度と同様に、170℃付近で最大となった。

図6および図7は、それぞれ160℃および200℃で成形した成形材の断面であり、200℃の方がポイド等の欠陥が多く観察された。



図6 成形材の断面写真(160℃)

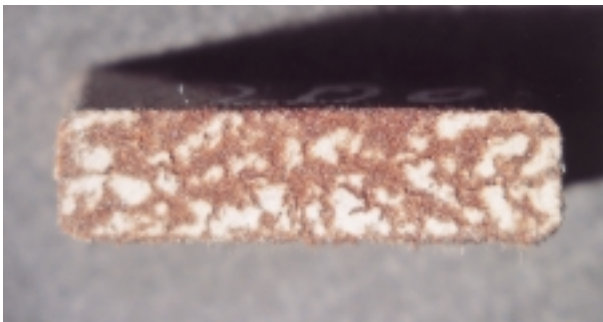


図7 成形材の断面写真(200℃)

図8は、200℃での成形材の欠陥部分をさらに拡大したものであり、ガラス繊維同士が樹脂により結合されていない部分が多く観察された。これは、成形温度が高いほど水蒸気等が多く発生することによるものと考えられる。

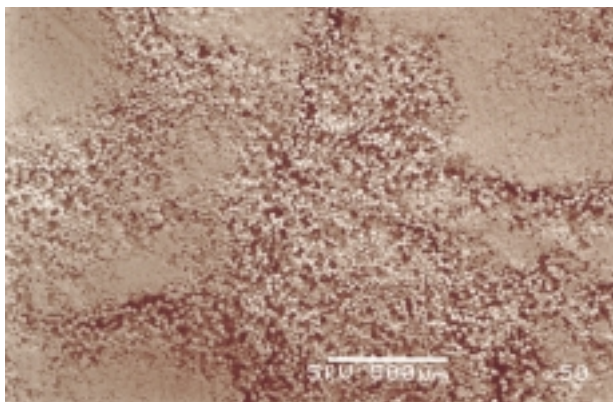


図8 成形材の断面写真(200℃)

図9に、成形温度と成形材の膨張比(成形材断面積/金型断面積)の関係を示したように、170℃以上では金型の断面よりも成形材の断面の方が大きくなっている。これは、金型内部で発生した水蒸気等が加圧状態となり、金型出口で急激

に放出されるため、成形材内部に欠陥を生じながら膨張したものと考えられる。170℃以上の高温側で、成形温度が高くなるほど強度および硬さが低下するのは、成形温度の上昇に伴い内部欠陥が多く発生することが原因と考えられる。一方、170℃以下の低温側で、成形温度が低くなるほど強度および硬さが低下するのは、樹脂の硬化不足が原因と考えられる。

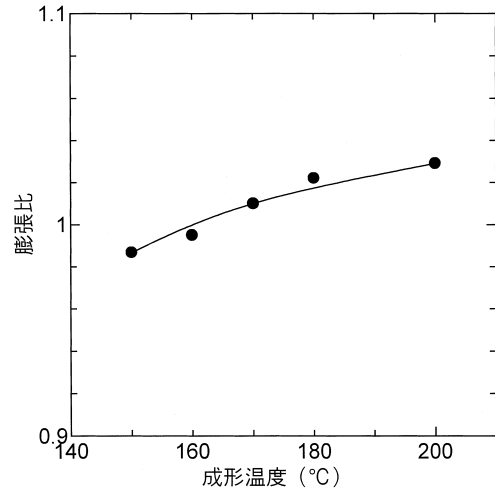


図9 成形温度と成形材の膨張比の関係

### 3.3 ポストキュアの効果の検討

図10に、160℃と200℃の各成形温度で成形した成形材を、180℃でポストキュアしたときのキュア時間とパーコル硬さの関係を示した。160℃の成形材の場合、ポストキュアによりパーコル硬さは55程度まで高くなった。しかし、200℃の成形材の場合、ポストキュアしてもパーコル硬さは20程度までしか上がらなかった。

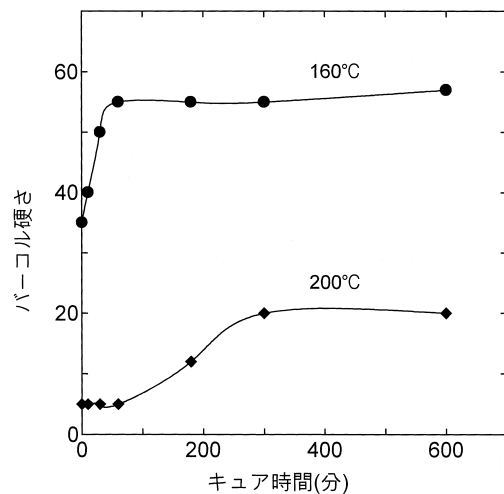


図10 キュア時間とパーコル硬さの関係

各成形温度で成形した成形材を、180℃で600分ポストキュアし、得られた成形材のパーコル硬さを、図11に示した。図の横軸は、成形温度である。

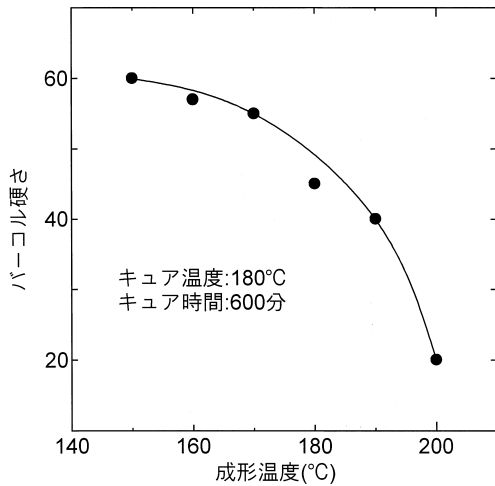


図11 成形温度とキュア後のパーコル硬さの関係

その結果、成形温度の低い成形材ほどパーコル硬さは高くなった。ポストキュアによりパーコル硬さが高くなるのは、重合反応が進行し樹脂の架橋密度が上がるためである。成形温度の高い成形材ほどポストキュアしても、パーコル硬さの低いものしか得られないのは、成形温度の高いものほど内部欠陥が大きいことによるものと考えられる。

図12に、160℃、180℃、200℃の各成形温度で成形した成形材を、180℃でポストキュアしたときのキュア時間と曲げ強度の関係を示した。160℃の成形材の場合約400MPaの曲げ強度であったものがポストキュアにより、600MPa以上まで高くなったが、180℃の成形材の場合は400MPaから550MPaへ、また200℃の成形材の場合は300MPaから350MPaまでしか上がらなかった。

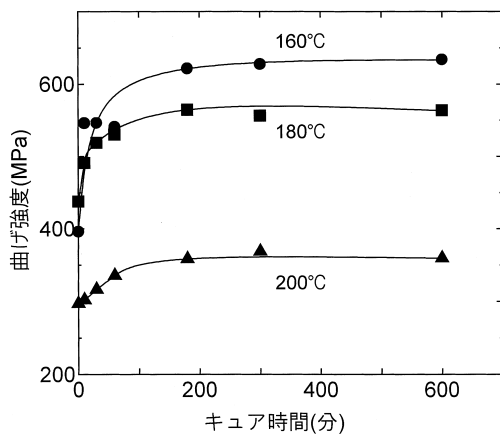


図12 キュア時間と曲げ強度の関係

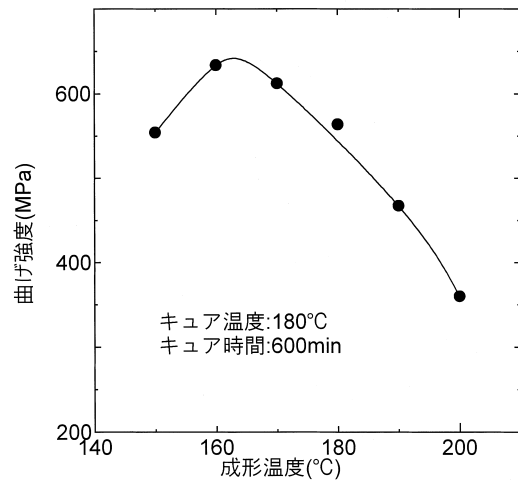


図13 成形温度とキュア後の曲げ強度の関係

各成形温度で成形した成形材を、180℃で600分ポストキュアしたときの曲げ強度は、図13に示したように、成形温度の高い成形材ほど低くなった。

図14に、160℃で成形した成形材と、それを180℃で600分ポストキュアした成形材の3点曲げ試験時の荷重-たわみの関係を示した。ポストキュアにより、成形材の最大荷重が高くなり、さらに、比例限度内の荷重-たわみの傾斜が急になるため、剛性も高くなった。また、破壊の形態は曲げ破壊であった。

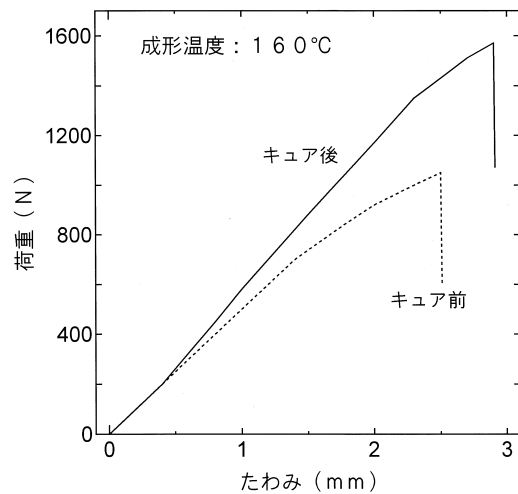


図14 荷重-たわみ曲線 (160℃)

図15に、200℃で成形した成形材と、それを180℃で600分ポストキュアした成形材の3点曲げ試験時の荷重-たわみの関係を示した。ポストキュアしても最大荷重はあまり高くなり、さらに、比例限度内の荷重-たわみの傾斜もほとんど変化しなかった。また、破壊の形態は支点表面からの座屈破壊であった。

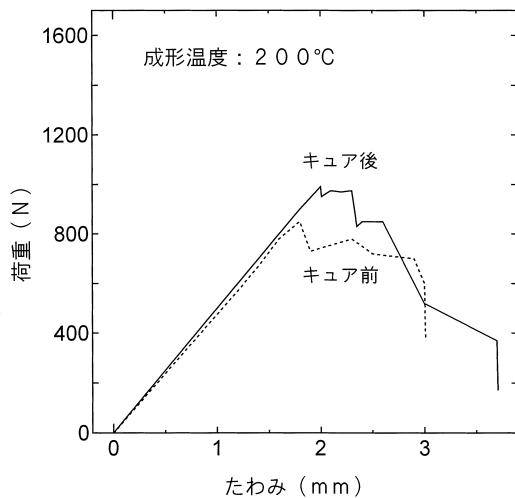


図15 荷重-たわみ曲線(200°C)

以上の結果から、成形温度の高い成形材ほど内部欠陥が多く生じてしまい、ポストキュアを行っても内部欠陥は消失しないため、曲げ応力によりそこから破壊が起こり、強度が向上しないものと考えられる。図13で、160°C以下の成形材で強度が低下するのは、低い成形温度の成形材ほどポストキュアにより多量の副生水が発生し、成形材中に微細な欠陥が生じるため、そこから破壊が起こり易くなるのが原因と考えられる。

160°C程度の比較的低い成形温度で成形し、樹脂が十分に硬化し安定した強度が得られるまでポストキュアする方法が、最も強度の高い成形材を得られることが明らかになった。

#### 4.まとめ

フェノールFRP引抜成形材の強度に及ぼす成形温度の影響を調べた結果、以下の知見が得られた。

- 1) 成形温度が170°C付近で、強度およびパーコル硬さは最大となり、170°C以下では成形温度が低くなるほど低下し、また、170°C以上でも成形温度が高くなるほど低下した。
- 2) 成形温度が高い成形材ほどボイド等の内部欠陥が多く、膨張比も大きくなった。
- 3) 成形温度の低い成形材ほどポストキュアにより、パーコル硬さが高くなった。
- 4) ポストキュアにより、160°Cで成形した成形材の曲げ強度が最も高くなった。

以上の結果から、硬化反応が十分に進行する200°C程度の高い温度で成形するより、硬化不足となる160°C程度の低い温度で成形し、成形中の内部欠陥の発生を少なくして得られた成形材をポストキュアした方が、高い強度の成形材が得られることが明らかになった。

なお、本報告は、第28回FRPシンポジウムおよび44th FRP CON-EX 99 in NAGOYA 講演会で発表した内容に加筆したものである。

#### 引用文献

- 1) 山岸 暢・大市貴志・後町光夫：フェノールFRPの引抜成形におけるフィラーの添加効果，成形加工シンポジウム'94要旨集，pp.170-171，(1994)
- 2) 山岸 暢・大市貴志・後町光夫：フェノールFRP引抜成形材の強度特性に及ぼす成形温度の影響，第28回FRPシンポジウム講演論文集，pp.395-396，(1999)
- 3) 山岸 暢・大市貴志・後町光夫：フェノールFRP引抜成形材の強度特性に及ぼす成形温度の影響，44th FRP CON-EX '99 in NAGOYA 講演会 講演要旨集，pp.102-103，(1999)

