

# エポキシ樹脂 RIM の成形条件と物性

金野 克美

## Relations between Molding Conditions and Mechanical Properties of Epoxy RIM

Katsumi KONNO

### 抄 録

エポキシ樹脂による RIM(反応射出成形)を樹脂吐出速度, 金型傾斜角度, 傾斜保持時間を変えて試験を実施し, 機械的特性を検討した結果, 成形条件として吐出速度を遅くし, 金型を傾斜させ, その傾斜させている時間を樹脂のゲル化時間より長くすることにより引張, 曲げ, 衝撃などの機械的特性値は大きくなることが分かった。また, 金型を傾斜させた場合は, 下になる方が特性値はやや大きくなる傾向にあることが分かった。

### 1. はじめに

RIM(反応射出成形: Reaction Injection Molding)は1974年頃から自動車用外板材料の成形法として注目をあびてきた比較的新しい成形法である。以来, 成形用樹脂もウレタン樹脂からエポキシ樹脂, 不飽和ポリエステル樹脂, フェノール樹脂などが開発され最近ではDCPD(Dicyclopentadiene)や熱可塑性樹脂であるナイロンなども注目されてきている。また, RIMに強化材などを入れたRRIM(Reinforced RIM), SRIM(Structural RIM)なども開発され構造用部材としての応用も進んできている<sup>1),2),3)</sup>。

このRIMと同様に2液を混合し, 金型内に低速で吐出し成形する方法としてRTM(Resin Transfer Molding)またはResin Injection:RI)がある。

これらRIM/RTMは液状樹脂を直接金型に入れ, 型内で反応硬化させるため成形サイクルが短く, 型締め力, 成形温度が低く省エネルギー型の成形法であり, 臭気などをあまりまき散らすことがなく, また, 設備投資がそれほどかからないなどの利点を持っている。

国内でもRIM/RTMにより自動車などのバンパーや外板として成形されており, 最近では建築・土木機械の一部(外板やフロントパネルなど)にも使用されてきている。

筆者は, 今後, 北海道においてRIM/RTMの導入を進め, 各関連企業への指導を実施するための基礎的知識の習得と成形実習を行うため, 平成3年度, 通産省工業技術院大阪工業技術試験所(現 研究所)の有機機能材料部複合体合成研究室(小川弘正室長)にて技術研修を受けた。この技術研修においてはRIM, SRIMなどの成形実習を行った。

本報ではこの研修にて実施したSRIM用のマトリックス樹脂として使用されているエポキシ樹脂(ニートレジン)を用いたRIMにおける成形条件と機械的物性の関係および繊維を強化材としたSRIMの機械的特性について検討した結果を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 実験装置

実験に用いた成形機は(株)新潟鉄工所製のMG15/

23NU型（有効射出量：100～1600cm<sup>3</sup>，吐出速度：3～15l/min）（図-1）であり，型締機は同社製NMC-20-ZN型（型締圧力：20ton，金型傾斜角度：0°～90°の可変型）である（図-2）。金型は試験板寸法が400mm×500mm×3mmの板状でゲート形状は間隙0.5mmのファンゲートのものを使用した（図-3，4）。金型を傾斜させた場合，ゲート側が下になるため樹脂は下方より上方に充てんされる。

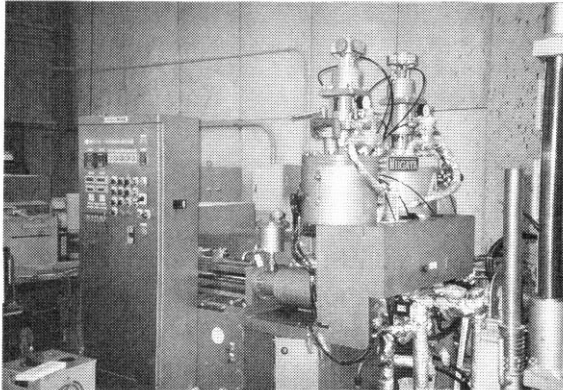


図1 RIM成形機

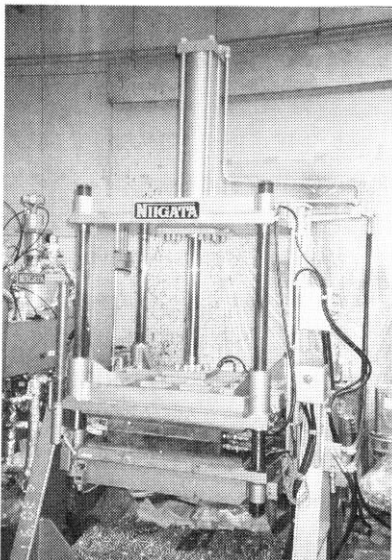


図2 型締機

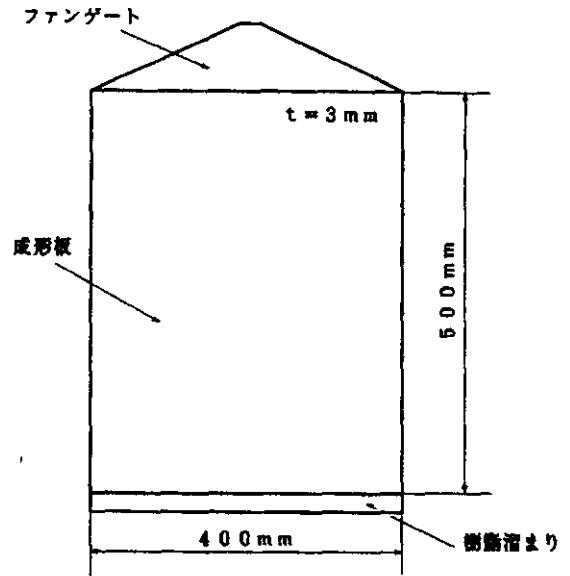


図3 RIM用金型寸法

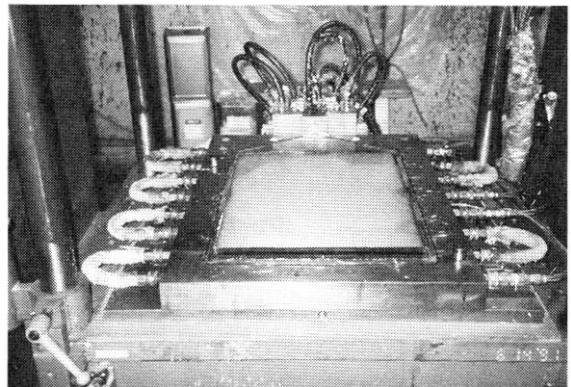


図4 RIM用金型及びミキシングヘッド部

## 2.2 使用樹脂

主剤，硬化剤とも油化シェルエポキシ（株）製で主剤は変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂（YL-918）で硬化剤は変性脂肪環族ポリアミン（YLH-006）を用い，混合比率は主剤：硬化剤＝100：27（重量比）である<sup>4)</sup>。

## 2.3 使用繊維

ガラス繊維として（株）旭ファイバーグラス製のコンティニアストランドマット（グラスロン M8609-#450：以下CSMと略）を使用した。

2.4 成形条件および材料特性試験条件

主剤温度は 60℃, 硬化剤温度は 50℃, 金型温度は 120℃, 硬化時間 (金型内保持時間) は 300s とし, 樹脂吐出速度 (射出圧力) を 100 (約 30), 150 (約 70), 200 (約 130) g/s (kgf/cm<sup>2</sup>) と変化させた。それぞれ金型への充てん時間は約 9s, 6s, 4.5s である。金型傾斜角度は 0° と 45° とした。また, 45° 傾斜させたときの保持時間は 5s と 270s とした。各条件における成形板について, 引張, 曲げ, 衝撃特性などを試験し, 成形条件との関係を検討した。

また, SRIM については, 型内にあらかじめ CSM を 6 プライセットし, 型締めした後, 金型傾斜は 0° に固定し吐出速度を RIM と同様に 100, 150, 200g/s と変えて成形を行った。他の条件については RIM と同様である。なお, 引張, 曲げ特性については分散分析法の 2 次元配置法の手法により有意差検定を行った。

各試験方法は次の通りである。

- バーコル硬さ: JIS K 7060
- 熱変形温度: JIS K 7207 A 法 (181.3 N/m<sup>2</sup>)
- 引張試験: JIS K 7113 ダンベル 1 号形
- 曲げ試験: JIS K 7203
- 衝撃試験: JIS K 7111 (シャルピー)

なお, 試験片は成形板のゲート側に近い方の半分から, 樹脂の流れに平行 (x) および直角 (y) な方向から切り出した。

3. 試験結果

3.1 エポキシ樹脂 RIM

引張, 曲げ特性における有意差検定結果を表-1 に示す。数字は各水準の寄与率を表す。

表 1 各特性値における有意差検定と寄与率

単位: %

	A: 傾斜角度, 時間	B: 吐出速度	A×B
引張強さ: X	**54.6	**17.8	**21.2
Y	**37.2	**29.8	**26.1
曲げ弾性率: X	** 3.1	**76.8	**17.7
Y	0.2	**67.1	**27.5
曲げ強さ: X	1.7	**76.4	6.0
Y	5.2	**47.6	**25.2

\*\*99% 有意  
\*95% 有意

3.1.1 密度と硬さ

密度は 1.15 ~ 1.16g/cm<sup>3</sup> であり成形条件による差は見られなかった。また, バーコル硬さは 20~25 程度である。

3.1.2 熱変形温度 (HDT)

熱変形温度の結果を表-2 に示す。これを見ると吐出速度が遅い方が HDT は高くなることが分かった。また,

表 2 各要因における熱変形温度

(単位: °C)

傾斜角 吐出速度	0°	45°, 5sec	45°, 270 sec
100 g/sec	98	97	98
150 g/sec	99	94	96
200 g/sec	96	94	96

45° 傾斜させその保持時間を 5s と短くしたものは 0° および 45° 傾斜で 270s 保持したものに比べると HDT は低くなった。硬化が進行している状態で金型を動かすことによる樹脂内部への影響が考えられるが, 今後の検討課題であろう。

3.1.3 引張特性

有意差検定の結果, 吐出速度, 金型傾斜角度とも 99% の有意となり, 中でも金型の傾斜とその保持時間の影響が大きかった。吐出速度との関係を図-5 に示した。なお, 図中の矢印は有意差検定による交互作用 (A×B) の 95% の信頼区間である。吐出速度が遅い方が引張強さは大きくなり, 金型は傾斜させ, その傾斜保持時間は長くした方が大きくなることが分かった。つまり, 今試験における試験片はゲート側から採取しており, 傾いた状態にあるということはゲート側が下になり, 樹脂は下方に自重による圧がかかったままで硬化することになり傾けない条件の成形板より強さが大きくなったものと思われる。

3.1.4 曲げ特性

有意差検定の結果, 弾性率, 強さともに吐出速度が 99% の有意となり, その寄与率もほとんどが 50% 以上である。吐出速度との関係を弾性率は図-6 に, 強さは図-7 に示した。図より, どちらの特性値も吐出速度が遅い方が大きくなることが分かった。

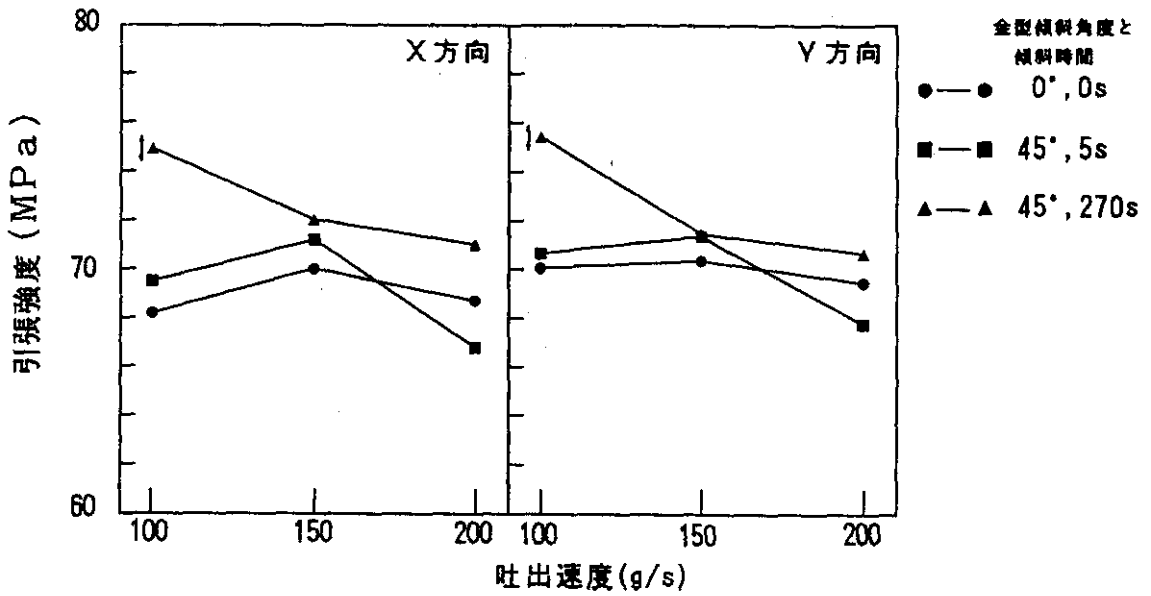


図5 吐出速度と引張強さの関係

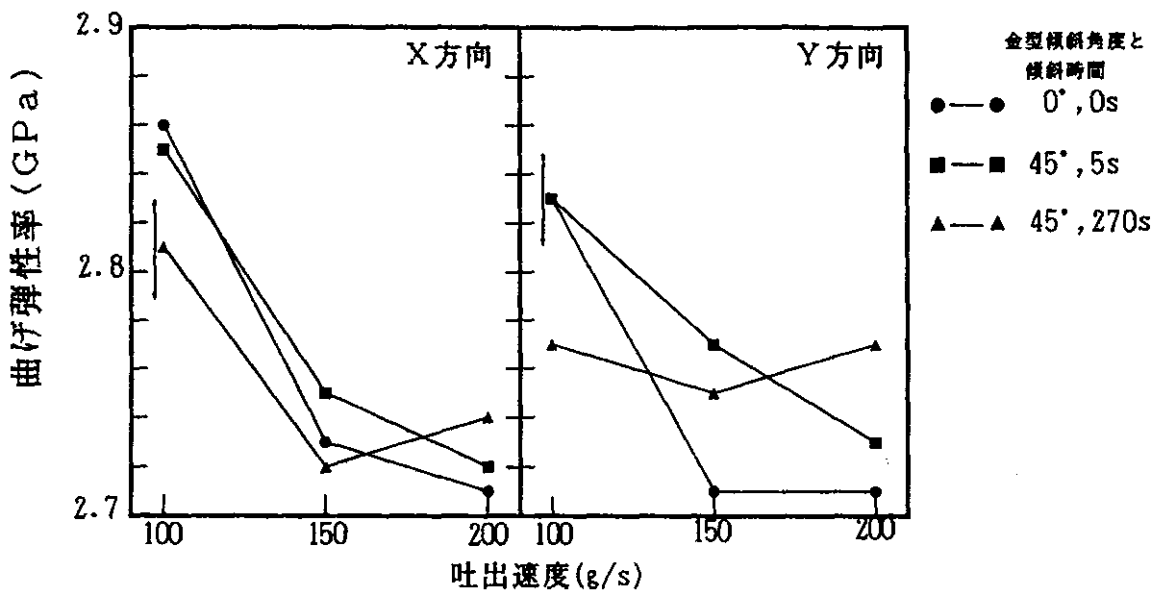


図6 吐出速度と曲げ弾性率の関係

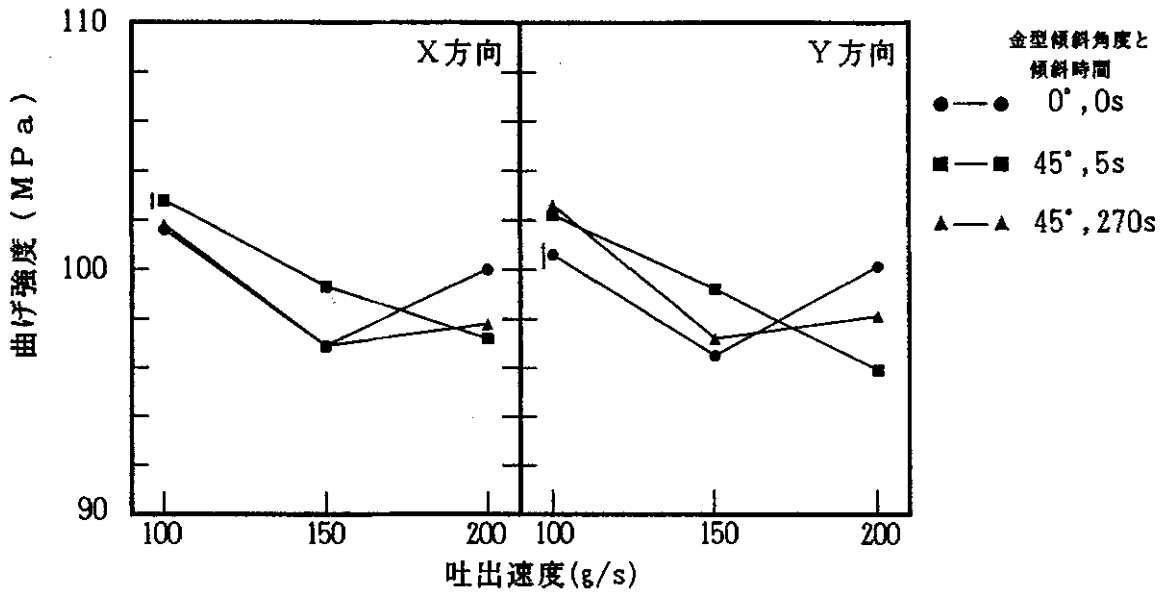


図7 吐出速度と曲げ強さの関係

3.1.5 シャルピー衝撃値

図-8に各要因とシャルピー衝撃値の関係を示した。金型を傾斜させて樹脂を吐出した方が衝撃値は大きく、吐出速度は速い方が大きくなり、引張や曲げの傾向とは反対となった。衝撃値は破断までのエネルギーであり、強さが大きく伸びやたわみが小さい試料と、強さが小さく伸びやたわみが大きい試料を比較した場合、後者の方

が破断エネルギーが大きくなることもある。今回の試料について曲げ最大荷重時のエネルギー値を算出した結果、シャルピー衝撃値と同じ傾向を示し、吐出速度が大きい方がエネルギーは大きくなった。このことより強さなどが大きくても衝撃値(エネルギー)は小さくなることもあることが分かった。

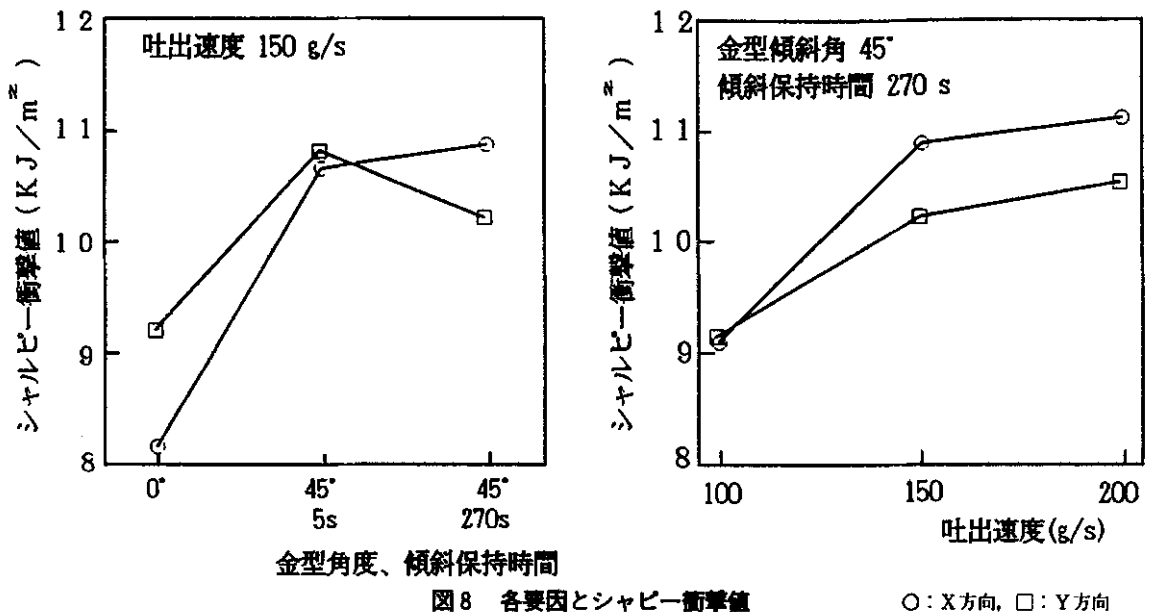


図8 各要因とシャビー衝撃値

○: X方向, □: Y方向

3.1.6 成形板内の強さの分布

傾斜させたまま硬化させたものについてゲートに近い部分と遠い部分では強さに差があるようなので吐出速度 150g/s で金型傾斜角度 45°, 保持時間を 270s とした試験料について板全体より x, y 方向に引張試験片を切り出し, その成形板内の強さの分布を調べた。図-9 にその結果を示した。図の上がゲート側, 下が樹脂溜まり側である。

y 方向 (引張方向が樹脂の流れに平行) についてはエッジ部の低い値は気泡の混入によるものである。位置による差は見られなかったが, ゲートに近い方と遠い方では

近い方が大きな値を示した。x 方向 (引張方向が樹脂流れに直角) についてはゲート側になるにつれて値が大きくなっていくのが分かる。X 方向について確認のため測定値をゲート側から 3 個ずつの 7 つのブロックに分け, 有意差検定を行った結果, 95% の有意で位置による強さの差があるとなった。引張強さのところでも書いたがゲートに近い部分ほど傾斜による自重がかかった状態で硬化しているためと思われる。

同条件で傾斜保持時間を 5s としたものについて同様な試験を実施したがこちらの方は有意差が認められなかった。

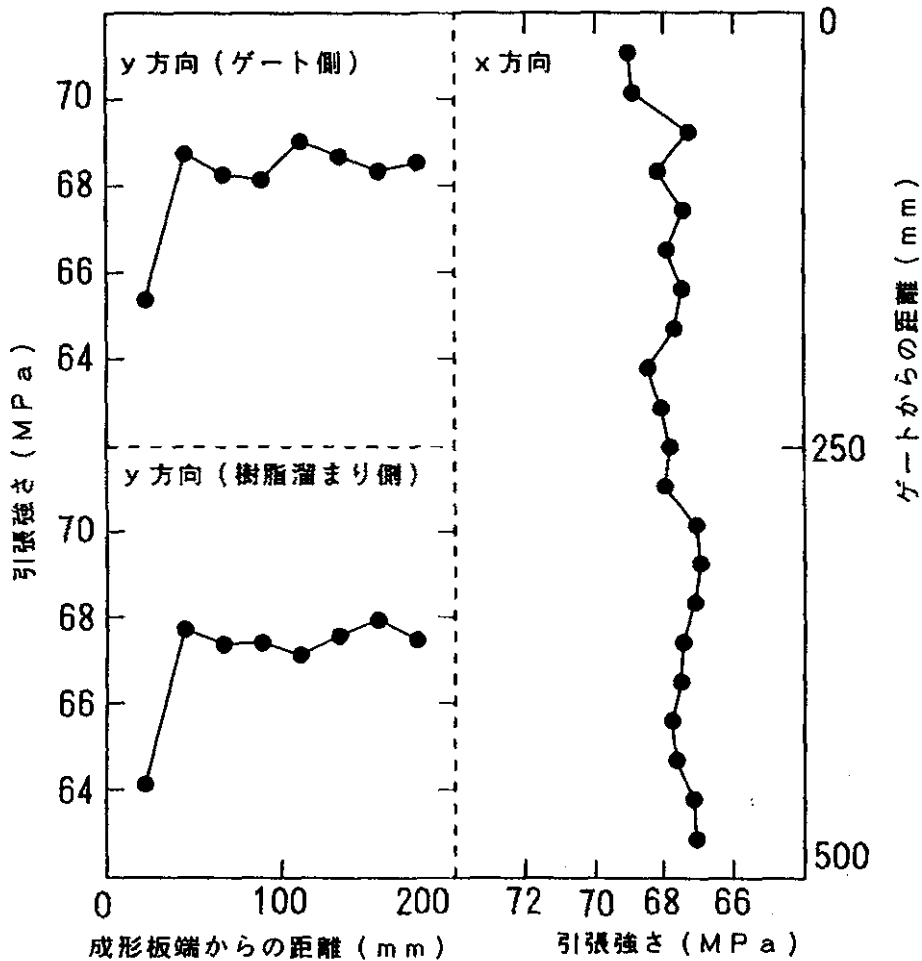


図9 成形板内の引張強さの分布



3.2 SRIM

CSM を 6 プライセットした後、樹脂の吐出速度を変えて成形し、その成形板について引張および曲げ試験を実施してそれらの関係について検討した。また、あわせて樹脂の流れによる違いについても検討した。有意差検定の結果を表-3 に示す。また、各物性と吐出量の関係について図-10, 11, 12 に示す。

SRIM 成形板のガラス含有率の実測値は 50.9wt% であり、プリセットした繊維量と充てんされた樹脂量から算出した量と一致した。

図より各物性とも吐出速度による差は見られない。樹脂単体の結果では吐出速度の影響が見られたが繊維が充

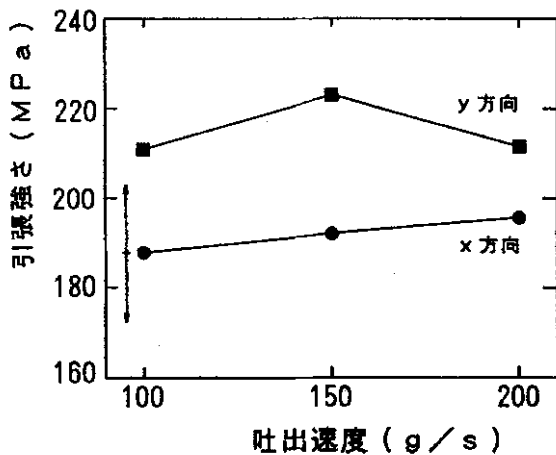


図10 SRIMにおける吐出速度と引張強さの関係

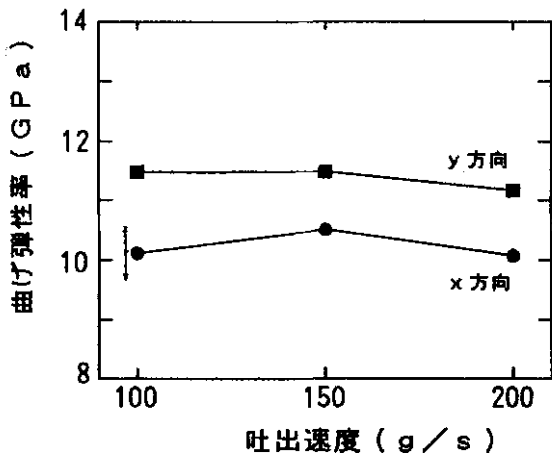


図11 SRIMにおける吐出速度と曲げ弾性率の関係

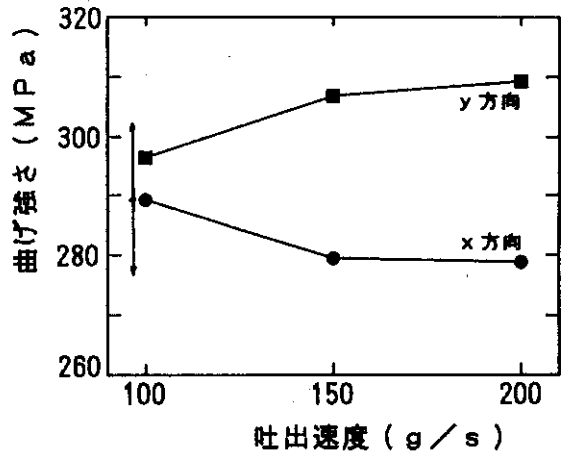


図12 SRIMにおける吐出速度と曲げ強さの関係

表3 SRIMにおける機械的特性と各要因の寄与率 (単位: %)

機械的特性	水準	A: 吐出速度	B: 流れ方向	A × B
引張強さ		2.9	34.1**	2.4
曲げ強さ		0.1	32.9**	7.6
曲げ弾性率		4.3	59.5**	1.2

\* 95%有意  
\*\* 99%有意

てんされると樹脂の金型内の進行速度が遅くなり影響を受けなくなると思われる。樹脂流れ方向の差はどの物性でも見られ、x 方向の方が y 方向に比べて 1 割ほど大きい値を示した。樹脂単体では流れの方向による差はほとんど見られなかったことより、繊維の影響であると思われる。西村ら<sup>6)</sup>によると CSM 製品に異方性が有ることを述べているが本実験によってもこのことが確かめられた。本試験では CSM のロール方向と樹脂の流れ方向を同じにして成形したことより、CSM ではロール方向がやや強さは大きいことが分かった。

4. まとめ

エポキシ樹脂による RIM および SRIM を行い機械的特性試験をした結果、次のことが分かった。

まず、樹脂のみの RIM では、

- (1) 有意差検定結果からも分かるが引張強さ、曲げ強さ、曲げ弾性率においては吐出速度の影響が非常に大きく、樹脂はゆっくり入れた方が特性値は大きくなっ

た。熱変形温度でも同様な傾向を示し、また外観でもゆっくり入れた方が気泡などの混入も少ない。衝撃特性については引張、曲げ特性とは逆に速く入れた方が特性値は大きくなった。

(2)引張強さは金型の傾斜および保持時間が有意となり保持時間を長くした方が強くなったが、硬化するまでその状態を保持することで、気泡などが上方に集まりやすく、製品に点在することが防止され製品中の空孔率が少なくなったためと思われる。また、このような場合、下になる方が強さは大きくなる。

(3)一般にRIM成形の特徴の一つにもなっているが、樹脂の流れ方向、位置による強さの変化はほとんどなかった。これはエポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂では熱可塑性樹脂の射出成形のように樹脂が金型内に入ると直ちに硬化するということがなく硬化までにある程度の時間があり流れが固定することがないためと思われる。

しかし、金型を傾斜させたまま樹脂を硬化させると下になる部分が大きな強さを示した。これは下になる部分が樹脂の自重による圧を受けるためであると思われる。

繊維を充てんしたSRIMでは、

(4)吐出速度による強度の差は見られなかったが、CSMはロールの巻き方向と幅方向で強さの差がでることが分かった。このことよりCSMを使用して成形する際には製品にかかる応力などを考えて繊維をプリセットしなければならない。

今回の研修では主としてエポキシ樹脂単独のRIMについて試験を実施した。これまでの報告<sup>5),6)</sup>では、樹脂だけによる成形条件と特性値の関係の検討はあまりなく、ほとんどが繊維系を充てんしたSRIMとして成形したものについて行われている。今回、一部実施したSRIMの結果からも分かるが、繊維を充てんすると物性と成形条件の関係が違ってきている。このことより、樹脂のみの結果をそのまま繊維を充てんした系には当てはめられないが、基本データとして応用できると思われる。

最後に、北海道におけるFRP成形加工はその約90数%がハンドレイアップ成形で行われており、機械的成形法としてもSMC(Sheet Molding Compound)成形、引抜成形を行っているのがそれぞれ1社であり、RI(RTM)成形(不飽和ポリエステル樹脂)を行っているのが2社

のみである。また、その用途もバスタブや浄化槽などの住宅関連設備がほとんどである。従って、RIMやSMC成形などの機械的成形法はこれから期待できる成形法であると思われる。このようななかにおいて最近になって、道内には本州の大手の自動車や電子・電気メーカーなどの工場進出が相次ぎ、それらの部材、部品としてのプラスチック化が進むなか、道内ではまだそれに対応できる企業が少ないのが現状である。また、道内における農業、水産関連機械への外板や部材へのプラスチックの使用はそれほど多くないのも現状である。従って、上記のような利点を持つRIM/RTMなどによる成形加工方法を導入することにより、これら分野への応用展開が可能になるであろう。図-13に道内において展開できる製品用途例について示した。そのほかにもこれら成形用金型の製

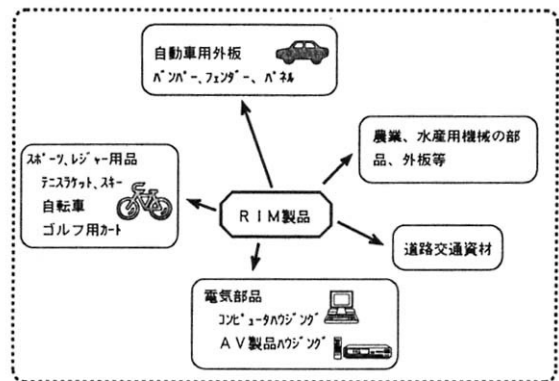


図13 RIMによる製品用途

造による金型企業の高度化や、道内プラスチック工業界における成形加工技術の多様化、高度化などにも期待できると思われる。

現在、北海道では施策として「工業技術力のワンランクアップを推進するために新技術の開発・導入や加工技術の高度化」を進めており、これらの成形法はこの施策に十分に適合した成形加工技術であると思われる。

最後に、本研修にあたって、ご指導いただいた大阪工業技術試験所(現 研究所)の小川弘正室長および複合体合成研究室の皆様にご心から謝意を表します。



参考文献

- 1) 小川弘正, 田中裕子; プラスチック加工技術, 11 (2), 2 (1984)
- 2) 小川弘正; プラスチック加工技術, 12(6), 17(1985)
- 3) 小川弘正; プラスチック加工技術, 15(6), 8(1988)
- 4) 山本ら; 成形加工, 2 (1), 64 (1990)
- 5) 酒井ら; 第 1 回プラスチック成形加工学会年次大会予稿集; P333 (1989)
- 6) 西村ら; 第 3 回プラスチック成形加工学会年次大会予稿集; P163 (1991)