解 説

最近の FRP 用ガラス繊維について

田 尻 邦 夫*

1. は じ め に

プラスチックの補強材として使われるガラス長繊維を日東紡が世界で初めて紡糸に成功したのは 1937 年のことである。FRP が世の中に登場したのは、1942 年に米空軍用防弾ガソリタンクの一部に採用されたのが最初で、日本では 1952 年のフェノール含浸クロスによる釣竿の成形に始まる¹⁾。

その後の FRP は、日本においても順調な発展を遂げ、表 1 に示すように年間 20 万 t 強の生産規模となった。

補強材としてガラス繊維が活用されてきたのは、比重、強度、弾性率、伸びなどの固有性能ばかりでなく、各種 FRP 成形法に適した基材形態に加工され、要求機能に応じたサイジング剤が開発され、しかも価格は kg あたり数百円と安価であったことなどによる。

ガラス長繊維の組成としては E ガラス (無アルカリガラス)、C ガラス (含アルカリガラス)、A ガラス (耐アルカリガラス) などがあり、C ガラスは耐酸ライニング用に、A ガラスはセメント補強用として使われ、プラスチック補強用として一般に使われるのは、性能と経済性から E ガラスである。

図 1 にガラス繊維製造工程を示す。

2. ガラス繊維製造技術

2.1 溶 融

従来はガラス原料を溶融してマール (ガラス玉) を製造し、そのマールを再溶融して繊維化 (紡糸) するマールメルト (間接溶融) 法が採用されていた。現在では、溶融したガラスを、そのまま紡糸炉へ導いて繊維化するダイレクトメルト (直接溶融) 法が一般的となっている。

マール法は生産量や品種の調整が容易な反面、再溶融工程を必要とするのでエネルギー効率が悪く、生産性も低いので経済性に乏しく、生産規模の拡大と原料や製造工程の高度な管理技術の確立にともない、ダイレクト

メルト法へと移行した。

2.2 繊維径 (織度)

フィラメントの繊維径はほとんどが 9~10 μm であったが、最近では SMC, BMC などの流動成形用, FW 用, ロービングクロス用原織として 13 μm が一般化し、17 μm や 23.5 μm も FW, 引抜き成形用に使われている。

2.3 紡糸ノズル (ホール) 数

溶融ガラスを繊維化する際のブッシングのホール数は当初 200 ホールを標準としたが、ブッシング製作技術、溶融・紡糸技術、設備などの進歩により、400, 800, 2,000 ホールへと拡大し、生産性の向上が可能となった。

ノズルからのフィラメントは集束されてストランドとなるが、ノズル数の増大にともない、すべてのフィラメントを 1 本のストランドとするには太すぎる用途に対しては、数本のストランドに分割して集束する方法が確立されている。

紡糸ホール数の増大に伴って、ブッシングの幅が大きくなり、2,000 ホールともなると、両端と中央のノズルでは出てくるフィラメントの張力差が大きくなり、フィラメントの引き揃え性が低下する。しかし、ノズル間隔を現状以下に狭くすると、隣接するフィラメントが接触して紡糸が不可能となる。

日東紡では、その障害を克服した新技術 (C プロセスと呼ぶ) を世界に先がけて確立し、4,000 ホールの紡糸をも可能とした。

2.4 ダイレクトロービング

従来はケーキに巻き取ったストランドを数本~数十本合糸してロービングとした。繊維径や紡糸ノズル数の増大によって、合糸工程を省略し、ストランド 1 本がそのままロービングとなるダイレクトロービングが開発され、引き揃え性や含浸性の必要な FW 用、引抜き成形用、あるいはロービングクロス用の原織として活用されている。

過去においては、9~10 μm のフィラメントを 200 本集束したストランド (ストランド番手 = 40 g/km) を 60

* Kunio TAJIRI : 日東紡績(株) FRP 研究室 (228 相模原市麻溝台 909)

図1 ガラス繊維基材の製造工程

表1 FRP 用ガラス繊維と不飽和ポリエステル出荷量 (単位：t)

年	1976	1977	1978	1979	1980
建設資材	12,880	12,910	14,550	18,910	20,830
住宅機器	69,720	69,310	75,730	84,620	73,190
舟艇船舶	36,470	41,080	53,130	62,340	44,900
自動車・車輛	3,610	3,460	3,020	3,580	3,830
タンク・容器	13,780	17,270	19,960	26,520	24,570
工業材料	10,350	12,790	15,040	19,670	20,870
雑貨	5,700	5,450	7,140	9,000	9,270
その他	11,050	13,420	15,340	21,050	20,290
合計	163,560	175,690	203,910	245,690	217,750

(FRP 技術協会 統計)

本合糸した 2,400 tex (g/km) のロービングが標準であった。現在では繊維径 23.5 μm×ホール数 2,000=2,200 tex のシングルエンド・ダイレクトロービングも可能となり、Cプロセス法によって、繊維径 23.5 μm×ホール数 4,000=4,400 tex のシングルエンドロービングまでもが利用されるに至った。

表 2 に各種紡糸技術によるロービングの一方方向平行板

の機械的性質を示す。ガラス繊維の強度は繊維径に比例するとされていたが、製造技術や表面処理剤の進展によって、引き揃え性や含浸性、層間剪断強度などが向上し、繊維径が大きくなっても従来のロービングを上まわる性能が可能となった²⁾。

2.5. 表面処理剤 (サイジング剤)

ガラス繊維を紡糸する際にサイジング剤 (バインダー

表2 一方向平行板における紡糸技術、繊維径と機械的性質

ロービング品種	GYR-60-FWP	RS220PE535	RS220RL510	RS220QR510	RS440RR526
紡糸技術	旧技術	在来法	最新技術	Cプロセス	Cプロセス
繊維径 (μm)	9	13	23.5	17	23.5
フィラメント数/ストランド	200	800	2,000	4,000	4,000
ストランド数/ロービング	60	7	1	1	1
ロービング番手 ($\text{tex}=\text{g/km}$)	2,400	2,200	2,200	2,200	4,400
ガラス含有量 (wt %)	81.3	79.7	81.7	81.0	81.7
引張り強さ (kg/mm^2)	122	141	133	157	153
引張り弾性率 (")	5,340	5,220	5,020	5,290	5,160
曲げ強さ (")	142	143	163	169	168
曲げ弾性率 (")	4,710	4,720	5,150	5,270	5,080
圧縮強さ (")	64.4	68.7	74.7	88.5	80.3

樹脂：オルソフタル酸系ポリエステル 100 部，触媒：BPO ベースト 2 部

とも呼ばれる)が付着されるが、ロービング系基材(ロービング、チョップ、チョップマット、ロービングクロス)とヤーン系基材(ガラスクロス)ではサイジング剤の内容が大幅に異なる。

ロービング系のサイジング剤はフィラメントを集束してストランド形態に保持する集束成分(バインダー)、樹脂との接着性を向上させる接着成分(カップリング剤)、取扱工程での繊維の損傷を防ぐ潤滑成分、および帯電防止剤などから構成される。

ヤーン系のサイジング剤は燃糸および織布工程での繊維の損傷防止に重点が置かれるため、潤滑成分が主体である。これは樹脂との親和性に乏しいため、織布後の脱油工程で除去し、最後にカップリング剤のみを付着させる。

チョップマットには、マット製造時に2次バインダーを添加し、切断されたチョップを結合し、マットの形態を保持する。

重量にして約1%しか付着していないサイジング剤は、ガラス繊維の成形作業性や成形品外觀・性能などの特性を大きく左右し、その配合はガラス繊維メーカーの重要なノウハウである。

3. FRP 用ガラス繊維基材

わが国における FRP 出荷量推移を表1に示したが、浴槽・浄化槽・高置水槽・冷却塔・温水器などの住宅機器、舟艇および耐食機器など水まわり商品の多いのが日本の FRP 市場の特徴である。

FRP には製品形状、生産数量、要求機能に応じた各種の成形方法があり、日本における成形法を大別するとハンドレイアップ法 50%、スプレーアップ法 10%、プレス成形法 20%、連続パネル成形法 10%、FW 法 5%、残りがその他の成形法となる³⁾。

以下に各成形法に用いられるガラス繊維基材について述べる。

3.1 ロービング

ガラス繊維のなかでは価格も安く、もっとも広範囲に使われる基材である。成形法によって要求性能も違い、繊維径、フィラメント集束本数、バインダータイプが大幅に異なる。また、どの成形法においても、ロービングには作業性と成形品性能から、まったく相反する機能が要求される。

(1) スプレーアップ成形用

ハンドレイアップ法の積層工程を機械化したもので、ロービングを切断しながら、樹脂とともに型表面に吹き付けたのち、ローラーで含浸・脱泡する。

ロービングには切断性、分散性、含浸性、脱泡性、型なじみ性、および静電気の少ないことが要求される。しかも、スプレーガン、製品形状と要求性能、使用樹脂、作業によって、ロービングに要求される機能の重点が異なるため、汎用性に乏しい分野である。

静電気や切断性からはクロム系処理剤が適するため従来は主として使われたが、公害問題への懸念からシラン系へ移行している。

ストランド形態としては $10\mu\text{m}$ -200 本集束がおもに

使われ、吹付け速度も 500 m/min 程度まで高速化しているの、作業性からは集束性のよいタイプが好まれる。

(2) ブリフォーム用

ハンドレイアップ法やスプレーアップ法の抱える諸課題を解決する成形手段として注目されているがレジンインジェクション法で、月産数百個の生産に適し、すでに水タンク、冷却塔、小型舟艇、事務機ハウジング、浴室ハーフユニットなどに応用され、さらに各種の製品に幅広く採用されようとしている。

対象商品としては形状変化の大きい深物成形品が多いため、ブリフォームの採用が不可欠となる。

ブリフォームとは、製品に近い形状をしたスクリーン上に、ロービングを 50 mm の長さに切断しながら均一に吸引させ、同時に形状保持のためのバインダーも吹き付け、加熱してバインダーを硬化させたのち、スクリーンから取りはずすことによってできあがる。

製品形状が比較的大きく、しかもブリフォームの厚みは薄く、wet through のよいことが必要とされるが、成形品の性能や外観も考慮して、10 μm -200 本集束のロービングが使われる。

ブリフォーム用ロービングとしては、本質的にスプレーアップ用と同等の機能が要求され、共用も可能である。ヘルメットなど昔からの小物ブリフォーム・マッチトダイ成形品は製品形状も単純であり、充填剤添加量も少なく、表面への繊維の浮出しをきらい、強度も必要なことから 10 μm -100 本集束のソフトタイプが使われている。

(3) SMC 成形用

SMC 法は生産性が高く、自動化も可能なところから多量生産手段として活用されており、さらにリブ・ボスの成形や接合金具のインサートも可能など設計の自由度も高く、成形品外観、寸法精度、作業環境も良好である。

SMC 法の主用途が米国は自動車部品であるのに対して、日本は浴槽、防水パン（浴室フロア）、水タンク、浄化槽など水まわりの住宅器材である。

ロービングは SMC 製造時に 25 mm に切断、散布され、高粘度のコンパウンドを含浸し、プレス成形時には金型内で高圧流動されるため、基本的には集束性の強いハードタイプのロービングが望ましい。

ロービングの硬さは通常、曲げ剛性で表わされ、感触上の硬さを意味する。

硬さを左右するのはストランド形態（繊維径と集束本

数）とバインダー（タイプと付着量）である。

バインダーは、スチレンに対する溶解性から不溶性、半不溶性、溶性に大別される。わが国では外観や耐水・耐煮沸性の必要な着色 SMC が主体であるため、ほとんどが溶性タイプのバインダーである。

不溶性タイプは SMC シート中でもストランドの集束性が維持され、プレス成形時の流動性は優れるものの、成形品のガラスパターンが目立ち、耐水性も低下するため、自動車部品のように形状が複雑で、塗装される成形品に使用される。

SMC 製造作業性からはストランドが太く、集束性の強いハードタイプのロービングほど切断性や初期含浸性（wet through）にすぐれる。とくに初期含浸法は充填剤添加量、SMC の単重や生産性、プレス成形品の外観など、その及ぼすところはきわめて大きい。

プレス成形性からも、当然のことながらハードタイプの流動性のよいタイプが望ましく、成形品の欠陥が少なくなり修正率や廃棄率が減少するばかりか、成形加圧力も低減できる。ハードタイプは流動時に配向しやすい傾向もあるが、プレス成形時のチャージパターンの工夫により解消することが多い。

ガラス繊維が成形品の耐煮沸性に影響を与えるのは微小ふくれの発生であり、ストランド内外面の微量のエアや湿気に起因する。ソフトタイプバインダーほど wet out も向上するのでふくれも少なくなるが、wet through を阻害するほどソフトタイプにすると大きなふくれが発生する。ソフトタイプはプレス成形時の流動性が悪いいため、局部的にガラス繊維が多くなり、その部分にふくれが発生することもある。

ストランド形態が細くなると、wet out が向上してふくれは少なくなるが、wet through まで低下すると耐水・耐煮沸性は悪くなる。ストランドを太くするにも、繊維径を大きくすることは wet out が向上してよい結果をまねくが、集束本数を多くすると wet out が低下してふくれの発生が多くなる。

成形品の強度は、流動距離の短いときには（たとえば、小さな平板など）、ストランドの細いほど、集束性の弱いほど引張り強さや曲げ強さは向上し、衝撃値は低下する傾向にある（表 3 参照）。しかし、浴槽程度の成形品になると、ストランド形態やバインダータイプと強度の間には明確な関係が見受けられず、むしろ製品形状やコンパウンド配合のほうのはるかに大きな影響を及ぼす。

成形品の色が原色に近いときやコンパウンドの収縮率

表3 小さな平板 (400 mm ϕ) での強度

集束本数 (繊維径=13 μ m)	バインダーのタイプ				
	ハ ー ド (549)			ソ フ ト (550)	
	400 本	200 本	133 本	400 本	133 本
引張り強さ (kg/mm ²)	7.5	8.2	10.4	8.5	10.0
曲げ強さ (")	15.6	16.0	16.7	16.9	20.0
曲げ弾性率 (")	900	850	910	920	940
圧縮強さ (")	23.5	22.9	24.4	22.5	23.2
アイゾット衝撃強さ (kg $\cdot$ cm/cm ²)	77.5	77.3	69.8	69.9	69.2

ガラス含有量: 30 wt%, 充填剤: 炭酸カルシウム 100 部

が大きいときには色むら状,あるいは凹凸状のガラスパターンが現われやすいので,ストランドの細いもの,あるいはソフトバインダータイプを用いる。

以上のように, SMC 用ロービングにも作業性・成形性と製品性能からまったく相反する機能を要求されるが,繊維形態とバインダータイプの組合せによって,各種の成形品に適したロービングが早くから確立されている。汎用タイプとしては 13 μ m-200 本集束の溶性ハードタイプが活用されているが,わが国の特徴である浄化槽,浴槽などの大型深物成形品には 13 μ m-400 本集束の溶性ハードタイプが好評である。

自動車部品用には不溶性バインダーが,パネルタンク用としては半不溶性バインダーが適する。最近話題となっている高強度 SMC 用ロービングとしては,樹脂との接着性を改良した溶性バインダーのソフトタイプが適する。これらの繊維形態は 13 μ m-200 本集束である。

一般的には 2,300~2,400 tex のロービングが使われるが,切断速度は 100 m/min 以下が望ましいため,使用本数が多くなる場合には 4,600~4,800 tex のロービングを用いる。

(4) FW 成形用

FW 法は連続したガラス繊維を用い,ガラス含有量も高いので構造用鋼にまさる強度も可能となるばかりか,巻き角度の調節によって構造に任意の強度方向性を与えられ,宇宙開発機器にも採用されている。

一般的用途としては小~中口径パイプが電気絶縁部材,水産関係,耐食用に,タンクが耐食用あるいは食品用として利用されている。レジンコンクリートを心材とし,内外面を FW 成形したサンドイッチ複合管も農業用水管,下水管,ケーブル埋設管として使用され,日本の FW 成形品の過半数を占めるに至っている。

FW 成形においては,各フィラメントが等しく荷重を負担するには引き揃え性 (even tension) が,外観,強度,生産性からは含浸性 (quick wet) が,高速での連続成形にはけば立ちの少ないこと (no fuss) が要求されるので,繊維径が太く,集束本数や合糸本数の少ないロービングが適する。小~中口径パイプには 13 μ m-800 本集束のストランドを 7~8 本合糸した 2,200~2,400 tex のロービングが使われるが,大口径パイプには 17 μ m あるいは 23.5 μ m,集束本数 2,000 本あるいは 4,000 本のダイレクトロービングが適し,当社の C プロセス法によるロービングの最適用途といえる。

(5) 引抜き成形用

断面形状の一定した製品を自動的に連続成形する引抜き成形法はガラス含有量も比較的高く,一方向に高い強度をもつ製品ができる。

現在は農業用資材,電気絶縁部材,水産関係,レジャー用品などに使用されているが,今後は日本においても,断面形状の複雑な大型製品にも採用されると思われる。

引抜き成形においては FW 法と同様に連続繊維として使われるので,同タイプのロービングが適用できる。しかし,FW 成形のように巻付け張力によるマンドレルからの面圧が働かないので,ロービング番手が大きいと含浸性が低下するばかりか表面に凹凸が出やすく,しかもガラス繊維の多い部分と少ない部分ができて反りが発生しやすいので,一般には 1,100 tex あるいは 2,200 tex のダイレクトロービングが適する。

ロービングと直角方向にも強度をもたせるために,チョップマットを併用したり,FW 法と併用することも行なわれている。

表4 ロービングクロス積層板の機械的性質

ロービングクロス		WR570B-100CS		WR570C-100CY	
原 織		13 μm 合糸ロービング		17 μm ダイレクトロービング	
ガラス含有量	(wt%)	50.6	(48.8~51.6)	53.9	(52.9~54.9)
引張り強さ	(kg/mm ²)	25.0	(24.3~26.0)	32.0	(30.9~33.2)
曲げ強さ	(")	38.9	(36.8~41.0)	48.7	(47.1~50.0)
曲げ弾性率	(")	1.580	(1.510~1.660)	1.540	(1.510~1.580)
アイゾット衝撃値	(kg·cm/cm ²)	129	(119 ~146)	189	(172 ~214)
層間剪断強さ (ショートビーム法)	(kg/mm ²)	2.64	(2.44~2.72)	3.74	(3.23~4.19)

3.2 チョップトストランドマット

ハンドレイアップ成形用の代表的な基材で、積層厚み当りのコストがもっとも安い。マットの単重は450あるいは600 g/m² が標準であるが、大物成形用には900 g/m² のマットも使われる。

マットとしてはストランドの均一分散性、樹脂の含浸性、型なじみなどが要求される。2次バインダーが強いと含浸性や型なじみが悪くなり、弱い場合には脱泡時にストランドが移動したり、樹脂含浸後のマットを型へ移動する際にマットが切断する。

厳しい耐煮沸性の要求される浴槽などを生産性よく成形するために、fast wet タイプのマットも実用化されている。

3.3 ロービングクロス

ロービングを織布した570~600 g/m² あるいは800~860 g/m² の厚手の平織クロスで、ハンドレイアップ成形品のなかでも強度の必要な舟艇用などにマットと併用して用いられる。含浸性と型なじみが要求され、ダイレクトロービングを原織とするタイプも利用されている。

ロービングクロスを用いると層間剪断強度が低いため、圧縮強度や疲労強度が低下する欠点もあったが、いまでは表面処理剤の改良によって、その欠点も克服され成形品の性能も著しく向上した。

ロービングクロス用原織による積層板機械的性質の差異を表4に示す。ダイレクトロービングを用いると含浸性の向上により、ガラス含有量も高くなる傾向にある。

3.4 ガラスクロス

ヤーンを織布した単重200~300 g/m² の薄手のクロスで、一般的には平織クロスが使われるが、一方向織、朱子織などもある。m² 当りの基材コストも高く、1層あたり積層厚みも薄いので、補強材としてはコストアップになるばかりか加工工数も増大するので、特殊な高級FRP あるいは表面平滑性の必要な場所などに使われるにすぎない。

表1には含まれていないが、ガラスクロス FRP の大きな用途として IC 用のエポキシ積層板と釣竿がある。

3.5 チョップトストランド

ストランドを3, 6, 13 mm に切断したもので、6 mm がもっとも多く、10 μm -400 本集束あるいは13 μm -800 本集束のストランドを用い、BMC 用に使われる。

樹脂との混練後に流動成形されるので、一般には集束性の強いストランドが適するが、電気的用途には集束性の弱いほうが樹脂との相容性がよく電気的特性が向上する。

参 考 文 献

- 1) 強化プラスチック技術協会：強化プラスチックハンドブック，改訂版，日刊工業新聞社（1975），p.8.
- 2) 田部井清：工業材料，28，10（1980），103.
- 3) 田部井清：実践 FRP 改訂版，産業資材新聞社，（1980），p.42.