

射出成形法を用いた炭素繊維織物／フェノール複合材料の力学特性

日大生産工(院) ○山下 記正

日大生産工 邊 吾一

1. 緒言

一般に、フェノール樹脂は機械的特性が高く、耐熱性、電気絶縁性、耐酸性に優れるという特性から砥石、ブレーキライニング、塗料、電気材料、ゴム配合剤、木材用接着剤などに用いられる。また、フェノール樹脂は、組成中に炭素基を多量に含み燃焼時に炭化するため、難燃性、低発煙性にも優れることから船や列車、飛行機の構造部材で使用される複合材料の母材として最適であり、レゾール型フェノール樹脂（以下、レゾール樹脂）は寸法の大きな成形に適している。しかし、このフェノール樹脂は熱硬化性樹脂であり、高い粘性の液体であることから、成形時の取り扱いや強化繊維への含浸を容易にする目的で水または有機溶剤によってその粘性を低下させなければならない。さらにレゾール樹脂は硬化反応の1つである縮合重合反応により水が発生し、これらの溶剤や縮合水が硬化時に蒸発し、ボイドとなって母材中に留まるため、緻密なマトリックスが得られないという問題がある。この結果、レゾール樹脂を使用した複合材料の強度は、このボイドのために大きく変化する。このため、例えレゾール樹脂の価格が安くてもレゾール樹脂が複合材料の母材としてエポキシ樹脂や不飽和ポリエステル樹脂（以下、UP）のように広く使用されなかった主要な理由である。したがって、硬化時のボイドの発生を抑える種々の検討が行われている。一方で、フェノール樹脂を逆に発砲させ、その中にガラスロービング材を入れて引き抜き成形した材料の力学及び断熱特性も報告されている¹⁾。

そこで熱硬化性のレゾール樹脂ではなく、粉末のノボラック型フェノール樹脂（以下、ノボラック樹脂）を硬化剤と共に加熱溶解して金型に射出し、熱硬化させるという射出成形法を用いて成形すれば、ボイドが生じないため、より緻密なマトリックスが可能となる。ところが、この方法で複合材料を成形する場合は、マトリックスと強化繊維と予備混合し、同時に射出するため短繊維となり、長繊維による強度と剛性の強化機構は望めない。

著者等はガラス繊維織物材（アミラスフロー）を用いて、フェノール複合材料の成形に成功し、その成果を既に公表²⁾した。本研究では、ガラス繊維以外の炭素繊維強化材を利用した射出成形技術確立し、最大の特徴であるフェノール樹脂の難燃性を活

かして、マトリックスの緻密化を実現させて、十分な構造強度を有するフェノール CFRP を成形し、その引張特性を求めた結果について報告する。

2. 射出成形方法の概要

2.1. 構成材料

母材は、①従来の粉末状ノボラック樹脂（ノボラック樹脂 93%，製品番号 BNP-5428，昭和高分子株式会社製）とヘキサテトラミン（以下ヘキサミン）7wt%，②分子量集約型の粉末状ノボラック樹脂（高分子型ノボラック樹脂 PAPS-PN4，低分子型ノボラック樹脂 PAPS-PN4，混合比は PN4:PN2=72wt%:18wt%及び 69wt%:21wt%，旭有機材工業株式会社製）とヘキサミン 10wt%の2仕様とし、約 10MPa で圧縮して円柱状の固体とし、それを砕きペレットとして使用した。

強化材には、①炭素繊維のロービングクロス材（使用繊維は T700S-12000，織組織は平織り，製品番号 CK6252CL，東レ株式会社製），②炭素繊維の2軸ステッチ材（使用繊維は東レ株式会社製 T700SC-12000-F0E，0° 基材目付けは 300g/m²，90° 基材目付けは 300g/m²，基材幅は 100cm，ステッチ糸はポリエステル不織布，福井ファイバーテック株式会社製）を使用し、金型（210×70mm）内にロービングクロス材 6 枚，2 軸ステッチ材 4 枚をそれぞれ対称積層になるように重ねて成形に用いた。

2.2. 射出成形方法

フェノール樹脂の射出成形は Fig.1 に示す射出成形機を用い、ペレット状にしたノボラック樹脂と硬化剤であるヘキサミンを成形機のシリンダー内で混練可塑性化し、溶解した樹脂と硬化剤を高圧で金型に射出し、金型内で熱硬化させるという手法で行なった。本研究では、長繊維の形態による複合材料の成形を確立するために、RTM 成形法の考えを導入し、Fig.2 に示す金型内にあらかじめ長繊維の炭素繊維を配置しておき、そこに硬化剤を混練し、溶解したノボラック樹脂を射出する手法を用いた。射出条件を Table 1 に示す。ノボラック樹脂は室温固体であり、シリンダー内の温度 80℃で溶解し、飴状の液体となるが、この時点ではヘキサミンとの硬化反応は起こらない。金型内の温度 150℃で、ヘキサミンが分解反応を起こし、フェノール樹脂と硬化反応することで、樹

Mechanical properties of carbon fabric / phenolic composites with injection
Norimasa YAMASHITA and Goichi BEN

脂の温度が150℃以上となる。文献3)に厚さ3.33mmの場合の成形時間は約4分と示されているが、本成形品の厚さは3mmで、周辺で折り返しがあるので、成形時間は5分とした。また、酸化縮合を示すフェノール樹脂中の未反応基をなくすために、室温から150℃まで0.5時間で加熱し、150℃で1時間保持し、0.5時間で室温まで温度を下げるポストキュアを行った。

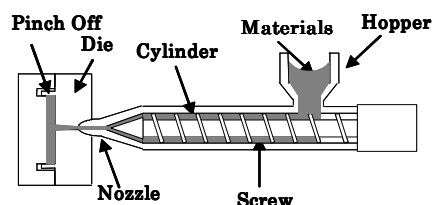


Fig.1 Schematic view of injection molding

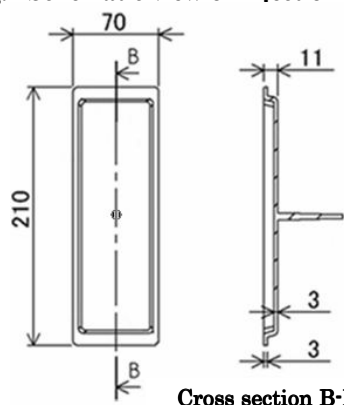


Fig.2 Dimension of the molding

Table 1 Injection molding conditions

Cylinder Temperature [°C]	80
Die Temperature [°C]	150
Closing force of the die [kN]	343
Injection rate [mm ³ /s]	4520
Injection Speed [mm/s]	43.8
Screw Revolution [rpm]	100
Cure Time [min]	5

3. レゾールコーティング

3.1. コーティング方法

ノボラック樹脂は、加熱溶融して金型に射出するときに粘度が高く、直接強化材に射出するため、型締め時のピンチオフ機構により、繊維がよれやすくなる。そのため、強化材の炭素繊維間の拘束力を向上させ、成形時の繊維のよれを抑制する目的で、強化材に母材と同じフェノール樹脂であるレゾール樹脂を塗布し、硬化させる前処理(以下、レゾールコーティング)を行うことにより、成形時の繊維のよれが抑制され、難燃性を損なわずに強度の向上が期待できる。

レゾールコーティングの硬化時の時間と温度の関係を Fig.3 に示す。2 種類の炭素繊維強化材に、ア

セトンで希釈(アセトン 60wt%, レゾール樹脂 40wt%)したレゾール樹脂を塗布し、高温硬化炉を用い100℃、10 分でアセトンの乾燥を行い、更に130℃まで加熱を行い、90 分かけて130℃から180℃まで加熱し、180℃、30 分でレゾール樹脂を熱硬化させる。アセトンで希釈することにより繊維を表面にレゾール樹脂を薄くコーティングすることができ、乾燥工程を入れることでレゾール樹脂に含まれる水分を揮発させる。さらに硬化工程に時間をかけることで、レゾール硬化反応時のボイドを抑えることが可能となる。この手法を用いることにより、ボイドを生じさせることなく、繊維表面に薄くコーティングされたレゾール樹脂が熱硬化し、強化材の交差部分や繊維束内で繊維間の接着的効果をもたらす。

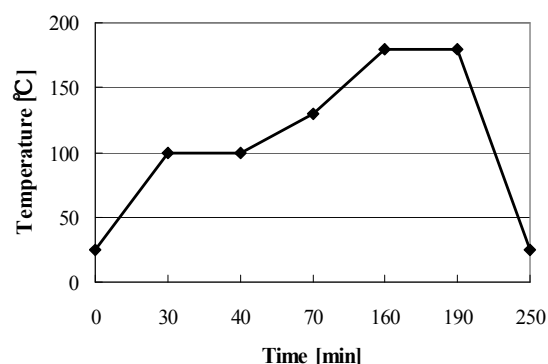


Fig.3 Heating cycle of the coating

3.2. コーティング成形品の様相

ロービングクロス材を用いたレゾールコーティング有無の成形品を Fig.4～5 に示す。



Fig.4 Surface of specimen with resole coating



Fig.5 Surface of specimen without resole coating

レゾールコーティングを施した Fig.4 の成形品では、樹脂の射出に対する繊維の拘束力の増加で、射出口付近での繊維のよれや型締め時のピンチオフ機構による影響による繊維のよれが Fig.5 の成形品に対して少なくなっていることが確認できる。また、レ

ゾールコーティング無しの成形品では、繊維のよれが繊維間の隙間をふさいだため、端部では樹脂の含浸が見られなかった。この現象は、レゾールコーティング有無の 2 軸ステッチ材を用いた成形品においても同様の結果が見られた。

4. 引張試験

4.1. 試験方法

成形品の評価として、室温で静的引張試験を行った。試験片は成形品から射出口を避けて左右から 2 つを精密切断機で切り出し、 $3 \times 20 \times 180\text{mm}$ 、標点間距離 100mm の短冊状として、引張り速度 1mm/min で引張試験を行った。フェノール CFRP の特性を通常の CFRP と比較するために、リポキシ樹脂(変性エポキシ, 昭和高分子製)を用いた CFRP の成形を行なった。その際、リポキシ CFRP の強化材は 2 軸ステッチ材(レゾールコーティングなし)をフェノール CFRP と同じく 4 枚とし、加熱圧縮真空引き法で作製した。ロービングクロス材を使用した 2 種類のフェノール CFRP の繊維体積含有率は約 38% (引張方向は 19%)、2 軸ステッチ材を使用した 2 種類のフェノール CFRP とリポキシ CFRP の繊維体積含有率は約 54% (引張り方向は 27%) であった。

4.2. 試験結果

強化材であるロービングクロス材にはレゾールコーティングを行い、従来のノボラック樹脂と分子サイズの変更を行ったノボラック樹脂の 2 種類の試験片各 5 本の平均値、最大値と最小値を Table 2 に示す。従来のノボラック樹脂を用いた試験片の強度は、最大値と最小値の差が大きく、破壊様相では繊維破断は見られなかった(Fig.6)。この理由として、繊維内部まで樹脂が含浸していないため(Fig.8)、繊維に荷重が十分に伝わらず、繊維破断に至らなかったと考えられる。そのため、対策としてノボラック樹脂の分子サイズの変更を行った。結果、繊維内部まで樹脂が含浸していることが確認できた(Fig.9)。また、試験片の強度の最大値と最小値の差は小さくなり、平均値は約 17% 向上した。破壊様相では従来の樹脂を用いた試験片の破壊様相と同様に試験片の繊維破断は見られなかった(Fig.7)。この理由として、試験片側面の破壊様相から層間応力が厚さ方向に生じ、層間剥離が発生したため、繊維破断に至らなかったと考えられる(Fig.10)。

Table 2 Results of Tensile test

Room temperature	Tensile strength [MPa]		
	Ave	Max	Min
Conventional resin	523	549	472
New resin	614	626	605



Fig.6 Fracture surfaces of conventional resin



Fig.7 Fracture surfaces of a new resin

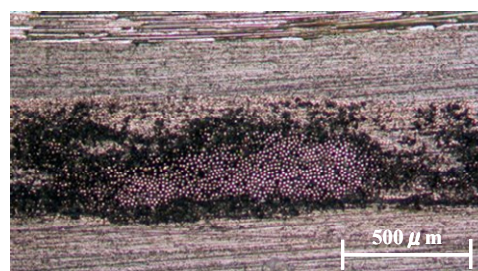


Fig.8 Cross section of specimen of conventional resin

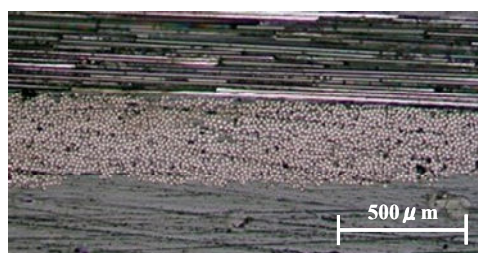


Fig.9 Cross section of specimen of a new resin



Fig.10 Side view of a new resin

次に 2 軸ステッチ材を使用した 3 種類の試験片各 5 本の平均値、最大値、最小値を Table 3 に示す。

従来のノボラック樹脂を用いた試験片の強度は、最大値と最小値の差が大きく、破壊様相では繊維破断と共に層間破壊が見られた (Fig.11)。この理由として、繊維内部まで樹脂が含浸していないためと考えられる (Fig.14)。そのため、対策としてロービングクロス材の成形品と同様にノボラック樹脂の分子サイズの変更を行った。結果、繊維内部まで樹脂が含浸していることが確認でき (Fig.15)、試験片の強度は、最大

値と最小値の差が小さくなり、平均値は約 13%向上した。しかし、分子サイズの変更を行ったフェノール CFRP とリポキシ CFRP の比較では、破壊様相、成形品断面に違いは見られなかったが、3 種類の試験片の破断ひずみや強度に大きな差が見られ(Fig.17)、分子サイズの変更を行ったフェノール CFRP とリポキシ CFRP の比較では、破断ひずみで約 24%、強度で約 38%の差が確認できた。破壊後の炭素繊維に樹脂が付着おらず、0 度方向の繊維が樹脂から剥がれた(Fig.16)。この理由として、繊維と樹脂の界面での接着強度が影響し、破壊直前に樹脂から繊維が剥がれたため、フェノール樹脂が試験片の破断ひずみや強度がリポキシ CFRP に比べ大きく低下したと考えられる。今後、炭素繊維とフェノール樹脂の界面での接着強度を向上させるため、繊維と樹脂の界面での接着強度に大きく影響する強化材の表面処理を検討する。

Table 3 Results of Tensile test

Room temperature	Tensile strength (MPa)		
	Ave	MAX	MIN
Conventional resin	491	516	466
New resin	548	555	545
Ripoxy	745	777	685



Fig.11 Side view of conventional resin



Fig.12 Fracture surfaces of a new resin



Fig.13 Fracture surfaces of ripoxy

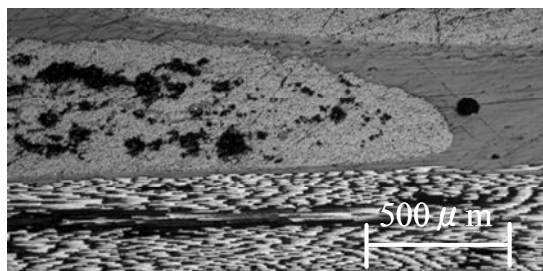


Fig.14 Cross section of specimen of conventional resin

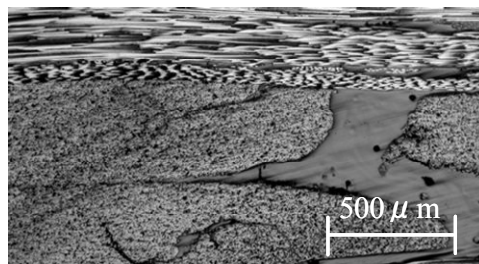


Fig.15 Cross section of specimen of a new resin

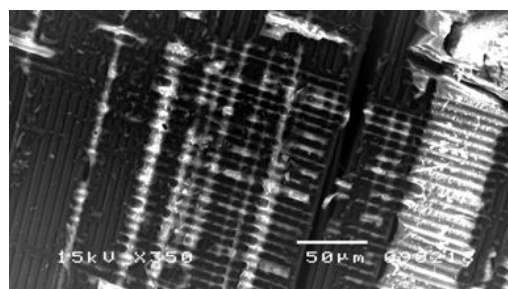


Fig.16 Fracture surfaces of 90° stratum of a new resin

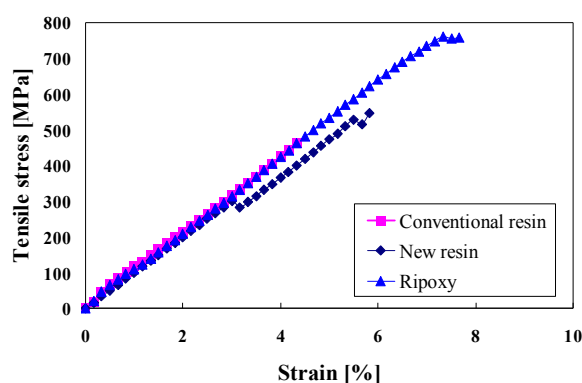


Fig.17 Bending stress vs. strain for three specimens under room temperature

5. 結言

レゾールコーティングを行うことにより、プリフォームの拘束力が向上し、繊維のよれを抑制することに成功した。また、ノボラック樹脂の分子サイズの変更を行うことにより、強化材への含浸性について良好な結果が得られた。

参考文献

- 1)G.Ben, A.Shoji, "Pultrusion techniques and evaluations of sandwich beam using phenolic foam composites", Advanced Composites, Vol.14, No.3, pp277-288 (2005)
- 2)G.Ben, S.Kimura, N.Yamashita, T.Tanno and S.Gotoh, "Mechanical property of glass fabric / phenolic FRP with injection molding", Vol.58 No.5, (2009), pp.396-401
- 3)S.Murayama, "Phenolic resin", p.270, Nikkankougyou Shinnbunsha Co., (1970).