

射出成形法による炭素繊維織物材/フェノール複合材料の開発と引張特性評価

日大生産工(院) ○藤崎 博万 日大・生産工 邊 吾一

日大・生産工 坂田 憲泰

1. 緒言

フェノール樹脂は耐熱性、耐火性、低発煙性という優れた特性を有しているため、鉄道車両や飛行機の構造部材に使用する複合材料の母材として最適である。しかし、レゾール型フェノール樹脂（以下、レゾール樹脂）は、高い粘性の液体であり、成形時の取り扱いを容易にする目的で水または有機溶剤によって粘度調整を行わなければならない。さらに硬化反応の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。

そこで液体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が、従来の射出成形法ではマトリックスと強化繊維を予備混合し、同時に射出するため短繊維となり強度と剛性の強化機構は望めない。

本研究では、高強度、高剛性の炭素繊維強化材を用いた射出成形技術を確立し、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. 射出成形の概要

2.1. 構成材料

樹脂には、①従来の粉末状フェノール樹脂（昭和電工(株)製ノボラック樹脂93wt%；以下、従来型）と硬化剤であるヘキサテトラミン（以下、ヘキサミン）7wt%、②分子量集約型の粉末状フェノール樹脂（旭有機材工業(株)製高分子型ノボラック樹脂、低分子型ノボラック樹脂、混合比は72wt%：22wt%；以下、分子量集約型）と硬化剤であるヘキサミン10wt%を用いた。それぞれ約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、クロス材（東レ(株)製CK6244C），を使用し、金型（210×70mm）内にロービングクロス材12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. 成形法

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、金型内にあらかじめ長繊維の炭素繊維織物を配置しておき、そこにノボラック樹脂とヘキサミンをシリ

ダー内で混練可逆化し、溶解したノボラック樹脂とヘキサミンを射出し金型内で硬化させる手法を用いた。ノボラック樹脂は室温で固体であり、シリンダー内温度80℃で溶解し、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、ノボラック樹脂と硬化反応を示す。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¹⁾。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2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。

3. レゾールコーティング

3.1 コーティング法

ノボラック樹脂は、加熱溶解して金型に射出するときに粘度が高く、また直接強化材に射出することと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が、炭素繊維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する前処理（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、難燃性を損わずに強度の向上が期待できる。従って、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、高温硬化炉を用いて、レゾール樹脂を硬化させた。アセトンで希釈することにより繊維表面にレゾール樹脂を薄くコーティングでき、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ことができる。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られ、繊維間の接着的効果が期待できる。

3.2 コーティング成形品の様相

ロービングクロス材のレゾールコーティング有無の成形品をFig.1, Fig.2を示す。

レゾールコーティングをしていないFig.1の成形品では、射出と型締め時のピンチオフ機構より射出口付近に繊維のよれが確認できたが、レゾールコーティングをしているFig.2の成形品では、繊維の拘束力が増したため繊維のよれが減少していることが確認できた。



Fig.1 Surface of specimen without resole coating



Fig.2 Surface of specimen with resole coating

4.1 試験方法

成形品の評価として、静的引張試験を行った。試験片は、3×20×180mm、標点間距離100mmの短冊状を成形品から射出口を避けて左右から2本を精密切断機で切り出し、引張り速度1mm/minで試験を行った。また、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(昭和電工(株)製 R-802)を用いたCFRPを加熱圧縮真空引き法で作製した(以下、リポキシ)。リポキシの強化材はフェノールCFRPと同じく12枚とし、CFRPの繊維体積含有率は約42%(引張り方向だけは21%)であった。

4.2 試験結果

静的引張試験結果をTable 1に示す。また、試験後の破壊様相をFig.3～Fig.5に、試験片断面の拡大図をFig.7, Fig.8にそれぞれ示す。分子量集約型の引張強度は680MPaとなり従来型の628MPaと比べ約8%向上した。しかし、リポキシの引張強度941MPaと比較すると分子量集約型は約38%低下する結果であった。また、リポキシでは繊維破断したが、従来型と分子量集約型は共に繊維破断しなかった。これは従来型では繊維内部まで樹脂が含浸していないため、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。一方、分子量集約型は、繊維内部まで樹脂が含浸していることが確認できたが、破壊様相をSEMで観察を行った結果、繊維が樹脂から剥がれていることが確認できた(Fig.8)。そのため、繊維と樹脂の界面での接着強度が低下し、破壊直前に繊維から樹脂が剥がれたため、リポキシに比べ引張強度が低下し、繊維破断に至らなかったと考えられる。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、炭素繊維の表面処理を検討する。

Table 1 Results of tensile test

	Tensile strength		Young's modulus	
	Ave. [MPa]	Coefficient of variation[%]	Ave. [MPa]	Coefficient of variation[%]
Conventional	628	10.3	42.6	1.98
Molecular intensive	680	0.707	44.0	5.16
Ripoxy	941	7.60	56.2	8.32



Fig.3 Side view of conventional



Fig.4 Side view of molecular intensive



Fig.5 Side view of ripoxy

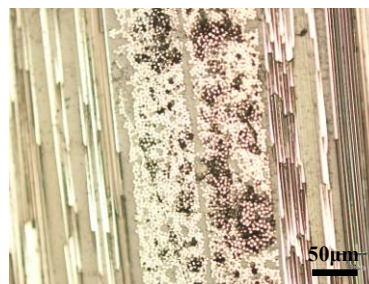


Fig.6 Cross section of specimen of conventional



Fig.7 Cross section of specimen of molecular intensive-1

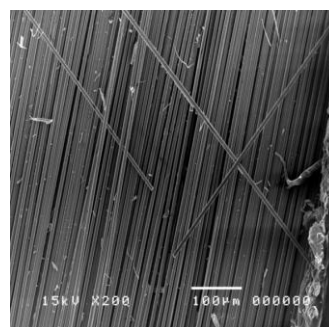


Fig.8 Fracture surfaces of molecular intensive

5. 結言

1) 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。

2) 分子量集約型を用いることにより、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) 村山新一, “フェノール樹脂”, 日刊工業新聞社, (1970), pp.270