

プリフォームを用いた射出成形法によるフェノール複合材料の開発と引張特性

日大生産工(院) 丹野 寿一 日大生産工 邊 吾一
材料プロセス研 後藤 卒士民

1. 緒言

フェノール FRP は耐熱性に優れ、難燃性、低発煙性に優れることから、車両、航空、建築関連の構造に用いられる可能性が大きいと考えられる。しかし、現在のフェノール FRP は成形作業性の面から、大量の水分を含んだレゾール型の液状フェノール樹脂（以下、レゾール）を用いて成形する機会が多いため、成形時に体積の 20%以上の空洞、水分子を有する。したがってマトリックスの緻密さという点において、材料としての強度は非常に不安定なものといえる。そこでマトリックスの面からみると、ノボラック型フェノール（以下、ノボラック）樹脂を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した方が、水を用いないため、より緻密なものができると思われる。ところが、この方法ではマトリックスと強化繊維（主にガラス繊維）と予備混合し、同時に射出するため、繊維破損により長繊維の形態による強化機構は望めない。

本研究では、この両者の問題点を解決すべく長繊維強化材を利用した射出成形技術を確立し、最大の特徴である難燃性を損なわずに、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ガラス繊維複合材料を成形し、その引張特性を求めた結果について報告する。

2. 実験方法の概要

フェノール樹脂の射出成形は一般に図1に示すような射出成形機を用い、ペレット状のノボラックを硬化剤であるヘキサメチレンテトラミン（以下、ヘキサミン）とシリンダ内で混練可塑化し、溶解した樹脂を高圧で金型に射出し、金型で熱硬化させるという手法で行われる。

本研究では、シリンダ内でのスクリーによる繊維破損を防ぎ、長繊維の形態による強化を確立

するため、RTM 成形法の考え方を導入し、図2に示す金型内にあらかじめガラス繊維を配置しておき、そこに硬化剤、添加剤と混練して、溶解したノボラックを射出するという手法を検討した。射出条件は表1に示した。¹⁾

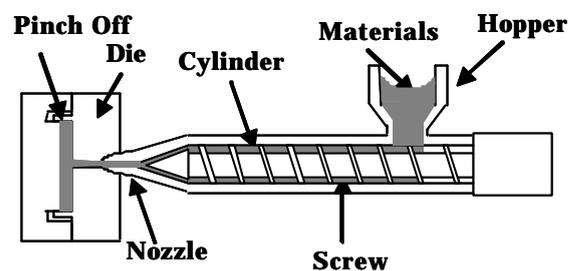


図1 射出成形機の概要図

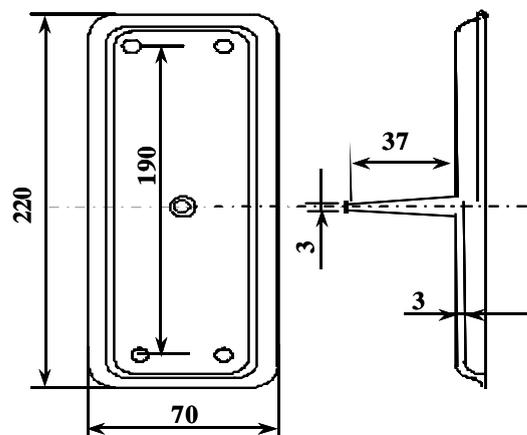


図2 金型の形状と寸法

表1 射出条件

Cylinder Temperature []	80
Die Temperature []	150
Injection Speed [mm/s]	4.2
Cur Time [min]	5
Number of sheets [sheets]	6
Screw Revolution [rpm]	100

Development and tensile property of phenolic composite by injection molding with preform.

Toshiichi TANNO, Goichi BEN and Sotomi GOTOH

3. 構成材料

ガラス繊維の形態は樹脂の浸透性に優れているコンティニュアストランドマット（以下、マット材）を用いた。写真を図3に示す。母材には粉末状のノボラックとヘキサミン、粘度低下のためにD-Sorbitol（以下、D-ソル）又はステアリン酸亜鉛を添加し、約200MPaで圧縮しペレット状にしたものを使用した。²⁾D-ソルの添加量について検討するために回転式粘度測定器を用いて、ノボラック単体とそれに対して1・2・4wt%のD-ソルを添加したものを、温度上昇させて粘度を測定した。その結果を図4に示す。金型温度である150においてD-ソルの添加量4wt%のときに、48.6%の粘度低下が見られた。



図3 コンティニュアストランドマット

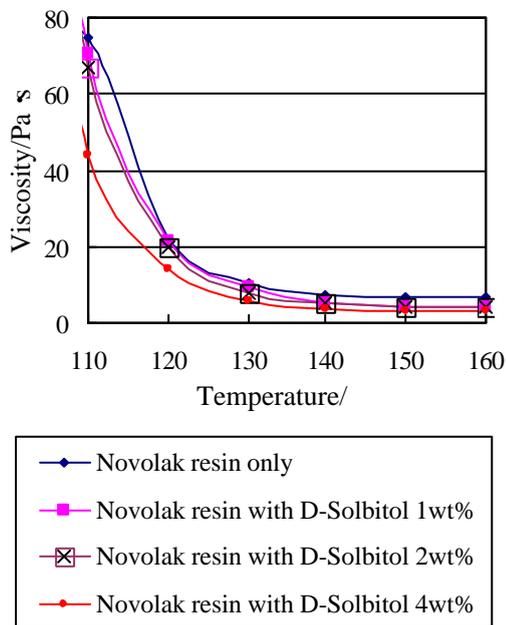


図4 粘度 - 温度曲線

ペレットは次の3種類を用意した。各成分の割合は重量%を示す。

- A: ノボラック93% + ヘキサミン7%
- B: (ノボラック93% + ヘキサミン7%) に対してステアリン酸亜鉛10%
- C: (ノボラック93% + ヘキサミン7%) に対してD-ソル4%

C: (ノボラック93% + ヘキサミン7%) に対してD-ソル4%

4. 引張試験

成形品の評価として静的引張試験を行った。引張試験片の形状、寸法を図5に示す。試験片は成形品から射出口を避けるかたちで左右2つを精密切断機で切り出し、両端にGFRP製のタブを接着して製作した。引張試験条件を表2に示す。

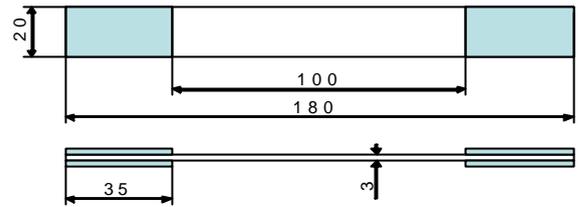


図5 試験片寸法 [単位:mm]

表2 引張試験条件

Control mode	Stroke
Loading rate	0.5mm/min
Sampling interval	1sec
Test temperature	Room temp.

4.1 結果

引張試験の結果を表3に示した。成形品Bは成形品Aと比較して引張強度、弾性率がともに低下した。逆に成形品Cは成形品Aと比較して引張強度、弾性率がともに向上した。これは、D-ソルを添加したことにより樹脂粘度が低下し、強化繊維への含浸性が向上したためと思われる。図6に、それぞれの成形品の応力 - ひずみ曲線を示し、また、弾性域を40MPa付近とした。

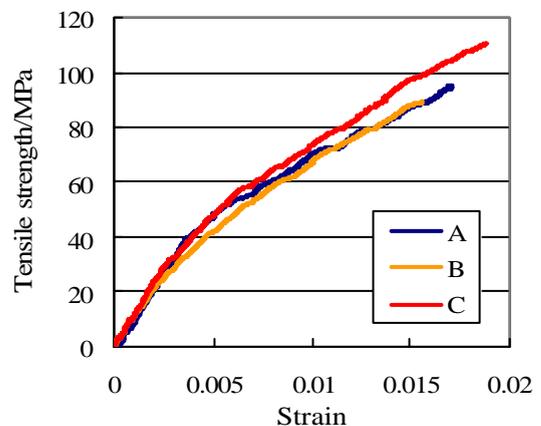


図6 応力 - ひずみ曲線

表 3 引張試験結果

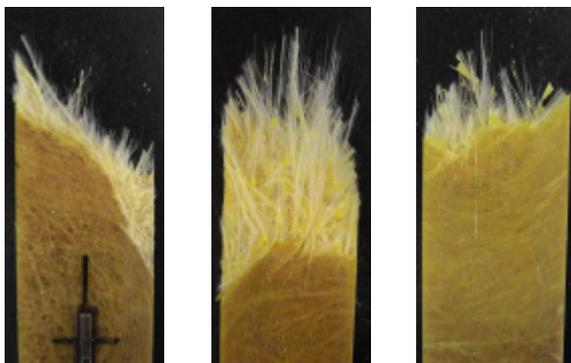
Type	Vf [%]	Tensile Strength [MPa]	Young's Modulus [GPa]
A	26.7	94.5	11.5
B	27.5	87.3	11.1
C	26.0	106.7	11.7

4.2 破断面観察

引張試験後の破断面の写真を図 7 に示す。成形品 A は引張方向の斜めで破断している。これは樹脂の溶融粘度が高いためにマット材によれが生じてしまい、よれに添って破断したものと考えられる。

成形品 B は他成形品と比較して、引張方向に垂直で破断しているが、強化繊維が樹脂から引き抜けが多く見られる。これは、成形機と樹脂との間の摩擦低減のために使用したステアリン酸亜鉛を添加したことによって、樹脂粘度は低下したが、さらにマトリックスと強化繊維との界面強度を低下させたためと思われる。

成形品 C は、引張方向に垂直で破断して、繊維の引き抜けが少なかった。D-ソルを添加したことにより、樹脂粘度が低下し強化繊維への含浸性が向上した。



A B C

図 7 試験後の破断様相

5. 織物材への発展

成形品の強度を向上させるために、マット材より強化の望める織物材にも成形を試みた。ペレットにはタイプ A のペレットを用いて成形し、プリフォームの違いによる成形品の外観と引張特性を比較した。

5.1 織物材の種類

ガラス繊維織物には、次の 3 種類を用いた。各

織物材の写真を、図 8 に示す。

- : ステッチング入り織物
1200 g/m² (-45° 0° 45° 各 400 g/m²)
- : ステッチング入り織物
800 g/m² (0° 90° 各 400 g/m²)
- : スダレクロス
720 g/m² (0° 540 g/m², 90° 180 g/m²)



(a)



(b)



(c)

図 8 各織物材の写真

5.2 成形品の評価

射出条件は、表 1 に示した条件で行った。各成形品の繊維体積含有率を揃えるために、織物はプリフォームを 3 枚、織物 は 4 枚、スダレ織物は 4 枚それぞれ積層して成形した。各織物を使用した成形品を図 9 に示す。

成形品 ではガラス繊維の形状がマット材に比べて浸透しづらいと思われる、射出口側に樹脂リッチ層ができています。成形品 は、織物のステッチ間隔が織物 と比べると広いので、樹脂の浸透がし易くなった。しかし、ステッチ間隔が広いので織物材がよれやすい形態になり、射出口付近に大きく孔が開いたような繊維のよれが生じた。成形品 は射出口面、裏面ともに樹脂がよく浸透して、繊維のよれも見られなかった。

5.3 引張試験

成形品 の試験結果を、先のプリフォームにマット材を用いた成形品 (成形品 A) の試験結果も同時に図 10 と表 4 に示す。マット材を用いている成形品 A と比べ、織物材を使用した成形品、ともに引張強度、弾性率が向上した。成形品 は 80MPa 付近から非線形となり破断している。これは、射出口面にできた樹脂リッチ層から

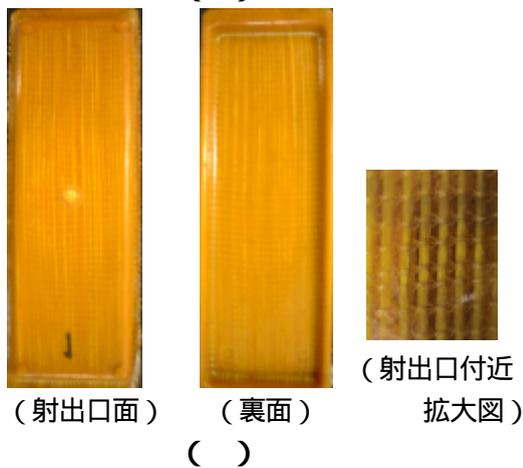
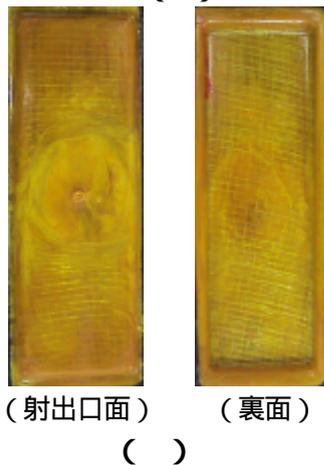
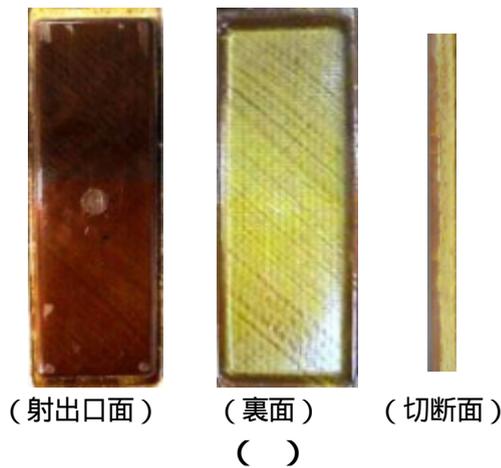


図9 織物材を使用した成形品

破壊し始めたと思われる。また、成形品は、図11の破断図から、繊維の引き抜けが見られた。このことから、今後樹脂がよく含浸すれば、強度、弾性率ともにさらに向上することは考えられる。

6. 結言

今回はノボラック型フェノールを用いて、RTMを行うことで、水を多く含まないフェノールFRPが作成できた。ノボラックとヘキサミンにD-ソルを添加することにより、粘度の低下が図れ、D-ソ

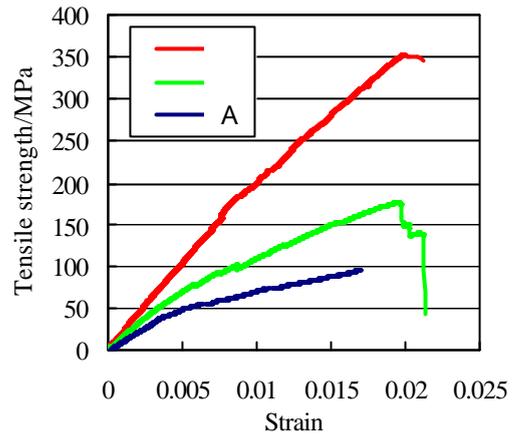


図10 プリフォームの違いによる引張特性

表4 引張試験結果

Type	Vf [%]	Tensile Strength [MPa]	Young's Modulus [GPa]
A	26.7	95	11.5
	38.4	201	15.2
	27.6	352	20.4

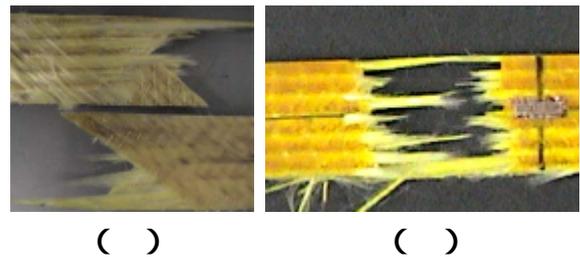


図11 試験後の破断図

ルを添加していない成形品と比較して、D-ソルを添加した成形品は、強化繊維への含浸性がより向上したため、引張強度と弾性率を向上させることができた。今後、粘度低下を図ることができたD-ソル添加樹脂を、スダレクロスにも試していく。さらに、引抜成形への応用も検討していく。

7. 参考文献

- 1) 真鍋賢史, プリフォームを用いた射出成形法による構造用フェノールFRPの開発, 日本大学大学院生産工学研究科平成15年度修士論文概要集, (2003), pp.1-105~1-108
- 2) 松本明博, フェノール樹脂の合成?硬化?強靱化および応用, アイピーシー, (2000), pp.190~191
- 3) 丹野寿一, 遠吾一, 後藤卒士民, プリフォームと射出成形法によるフェノール複合材料の開発と引張特性, 日本複合材料学会2005年度研究発表講演会予稿集, (2005), pp.13~14