

射出成形法によるガラス繊維織物／フェノール複合材料の引張特性

日大生産工（院） ○木村 心哉 日大生産工 邊 吾一，高橋 進
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）を用いて成形する場合が多いことと、レゾールの縮合反応による水分が気化することによって、成形後に体積の20%程度の空洞を有する場合がある。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結果を与える。そこでマトリックスの面からみると、熱可塑性の粉末フェノール（以下、ノボラック）樹脂を加熱溶融して金型に射出し、熱硬化させるという射出成形法を用いて成形すれば、水を用いないため、より緻密なマトリックスができる。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。

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（以下、プリフォーム）を利用し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長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。

ノボラックは、加熱溶融して金型に射出するときに粘度が高く、また、直接プリフォームに射出するため、樹脂が含浸しづらく繊維がよれ¹⁾やすい。そのため、プリフォーム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、プリフォームにレゾールを塗布する前処理（以下、レゾールコーティング）の検討を行った。

また、FRPの母材として多用されている不飽和ポリエステル樹脂（以下、UP）を用いたFRP成形品の引張特性を比較することによって、ノボラックを用いたフェノールFRPの達成度を検討した。

2. 実験方法の概要

2.1 成形法

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と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）をシリンダ内で混練可塑化し、溶融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われた。

本研究では、長繊維の形態による強化を確立するために、RTM成形法の考え方を導入し、Fig.2に示す金型内にあらかじめ長繊維のガラス繊維織物を配置しておき、そこに硬

化剤を混練し、熔融したノボラックを射出する手法を用いたが、射出条件を Table 1 に示した。

Table 1 Injection molding conditions

Cylinder Temperature (°C)	80
Die Temperature (°C)	150
Injection Speed (mm/s)	4.2
Cure Time (min)	5
Screw Revolution (rpm)	100

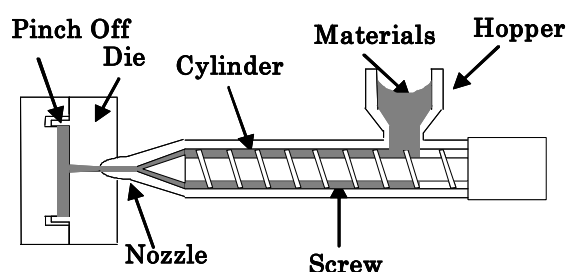


Fig.1 Schematic view of injection molding

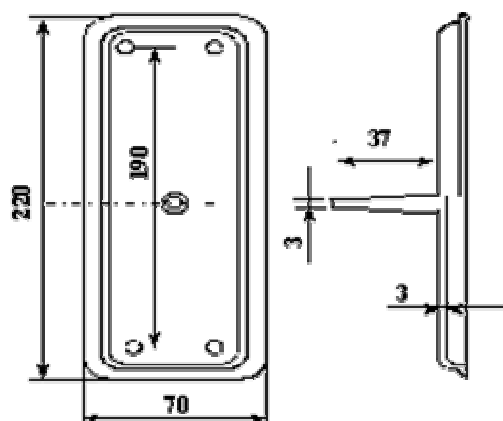


Fig.2 Shape and sizes of metal

2.2 構成材料

母材には、粉末状のノボラック（93wt%）とヘキサミン（7wt%）を攪拌して、約 200MPa の圧力で圧縮して円柱状の固体とし、それを砕いて Fig.3 に示すペレットとして使用した。

プリフォームには、Fig.4 に示すアミラスフロー（以下、アミラス）を用いた。これは

RTM 成形やインフュージョン成形に用いられる汎用ガラス繊維強化材で、0° と 90° 方向のロービングをステッチにより固定し、ロービングの選定とステッチボンディング加工を工夫することで樹脂流動性に優れる基材である。それを 2 枚（1 枚の厚さ約 1.2mm）積層して成形に用いた。



Fig.3 Pellet



Fig.4 Amirus flow

2.3 レゾールコーティング

プリフォームのガラス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、プリフォームに母材と同じフェノール類であるレゾールを塗布する前処理（以下、レゾールコーティング）を考案した。これに

より難燃性を損なわずに強度の向上が見込め、通常では拘束力が弱く使用することのできない織物材への応用が期待できる。

レゾールコーティング時間と温度の関係を Fig.5 に示す。プリフォームのアミラスに、アセトンで希釈（アセトン 90wt%,レゾール 10wt%）したレゾールを塗布し、高温硬化炉を用い 120℃、10 分の乾燥を行い、更に、60 分かけて 120℃から 180℃まで加熱し、レゾールを熱硬化させる。この手法を用いることにより、気泡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が熱硬化し、ロービングの交差やステッチ部分で接着剂的効果をもたらす。

レゾールコーティングを行っていないプリフォームも使用し、レゾールコーティングの効果を検討した。

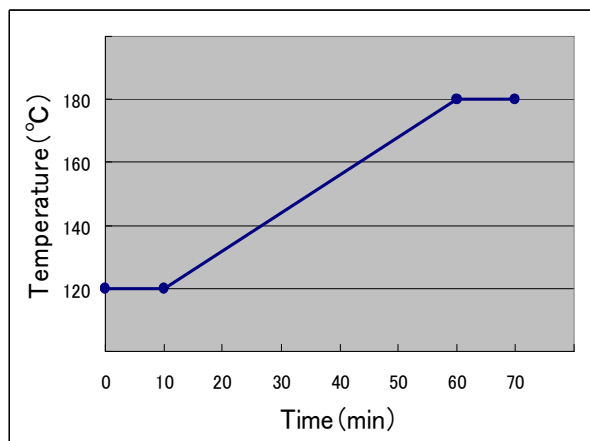


Fig.5 Resole coating time

3. 実験結果

3.1 成形品の様相

レゾールコーティングを行っていないプリフォームを用いた成形品（以下、成形品 A）を Fig.6 に、レゾールコーティングプリフォームを用いた成形品（以下、成形品 B）を Fig.7 に示す。

成形品 A, B 共に、樹脂の浸透性に関しては成形品両面、端部までしっかりと浸透している良好な結果が得られた。

両者を比較すると、やはりレゾールコーティングを施すことにより繊維の拘束力が増している成形品 B の方が、射出口付近での、また、型締め時のピンチオフ機構による影響で発生する繊維のよれが少ないことが確認できた。

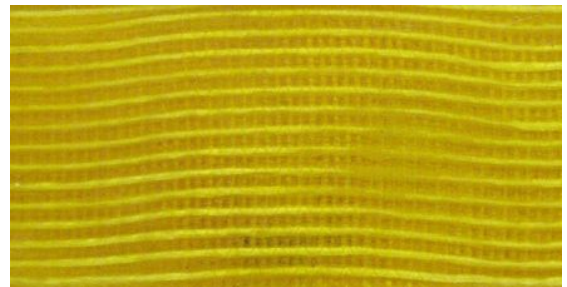


Fig.6 Out surface of composite A

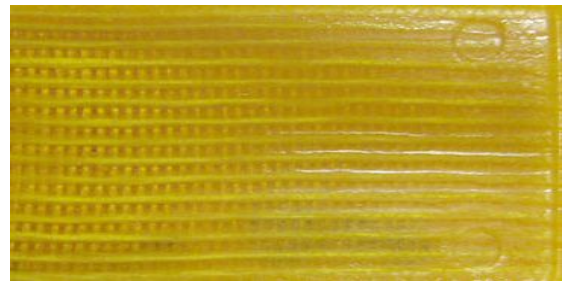


Fig.7 Out surface of composite B

3.2 静的引張試験

成形品の評価として、室温、100℃、200℃における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、3×20×180mm、標点間距離 100mm の短冊状にした。Table 2 に示す条件で引張試験を行った。さらに、試験後に試験片の樹脂部を燃焼させて残ったガラス繊維の重量を測定して繊維体積含有率を求めた。その際にガラス繊維の密度として 2.5 g/cm³ を用いた。

フェノール FRP の特性を通常の FRP と比較するために、UP を用いた FRP との比較を行った。なお、強化材はアミラス（レゾールコーティングなし）2 枚とし、ホットプレス真空引き法で作製した。

Table 2 Tensile test conditions

Control mode	Stroke
Loading rate	1mm/min
Sampling interval	0.1sec

3.3 試験結果

静的引張試験結果を Fig.8 に示す。また、成形品 A, B 各試験片の破断様相を Fig.9, 10 に示すが、3 種とも繊維体積含有率は約 25%と、ほぼ同じ値を示した。

UP FRP の 200℃での引張強度は、樹脂が強度を保つことができず測定不能であった。

成形品 B は室温、100℃、200℃の条件で、成形品 A より高い値を示し、UP FRP と室温では同じ強度を示したが、100℃では引張試験において成形品 B は大きな優位性を示した。成形品 A は、室温で成形品 B と UP FRP より若干低い値を示したが、これは破断様相を見てわかる通り試験片が斜めに破断しているため、プリフォームのよれによる影響と考える。

プリフォームにレゾールコーティングを行うことにより、引張強度が向上することが確認できた。

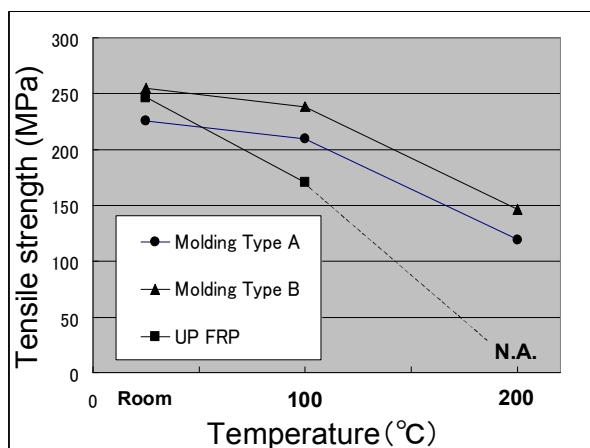


Fig.8 Results of tensile test



Fig.9 Fracture Surfaces (A)



Fig.10 Fracture Surfaces (B)

4. 結言

プリフォームにアミラスを用いることにより、本成形法で問題になる射出口付近での繊維のよれ、樹脂の浸透性について良好な結果が得られた。

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、高温特性を損なうことなく引張強度を向上させることに成功した。

今後は、レゾールコーティングを用い、汎用性の高い強化材への応用や、繊維枚数を増やし、更なる強度向上を目指し、曲げ試験などでも評価を行っていきたい。

5. 参考文献

- 1) 邊吾一, 木村心哉, 後藤卒土民: 日本複合材料学会 2006 年度研究発表講演会予稿集 P.55-56 (2006 年, 6 月)

6. 謝辞

有益なご助言を頂いた、昭和高分子 (株) 橘良信氏, 真清武氏に感謝します。