

射出成形法によるガラス繊維織物／フェノール樹脂からなる FRP の引張特性に関する研究

邊 吾一（機械工学科） 後藤卒土民（材料プロセス研究所）

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、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複合材料を成形し、その力学特性を求めた結果について報告する。

ノボラックは、加熱溶解して金型に射出するとき粘度が高く、また、直接強化材に射出するため、樹脂が含浸しづらく繊維がよれやすい。そのため、強化材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、強化材にレゾールを塗布する前処理の検討を行った。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 成形品と本フェノール複合材料の力学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結果についても報告する。

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、熔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複合材料の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

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 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。

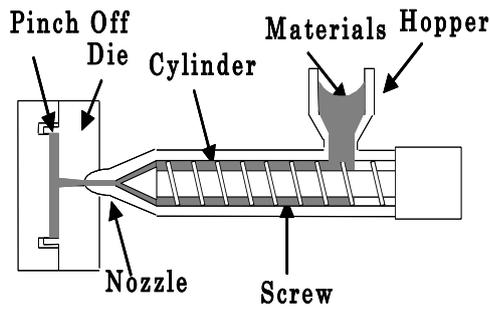


Fig.1 Schematic view of injection

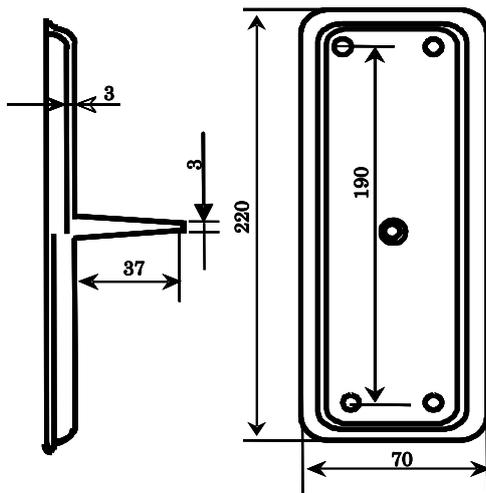


Fig.2 Shape and sizes of metal

強化材には、Fig.4 に示すガラス繊維のアミラスフロー(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た基材である。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

強化材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、強化材に母材と同じフェノール樹脂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。強化材のアミラスに、アセトンで希釈²⁾(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°C 、10 分の乾燥を行い、更に、50 分かけて 120°C から 180°C まで加熱し、レゾールを熱硬化させる。

アセトンで希釈することにより繊維表面にレゾール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発泡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、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強化材も使用し、その効果を検討した。

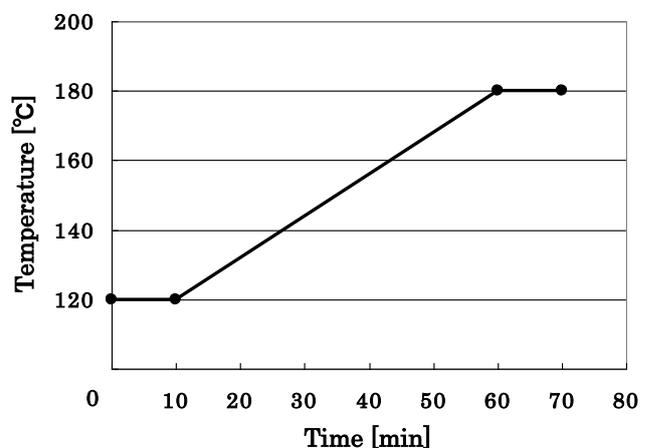


Fig.5 Resole coating time

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強化材を用いた成形品(以下、

成形品 A)を Fig.6 に、レゾールコーティング強化材を用いた成形品(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。

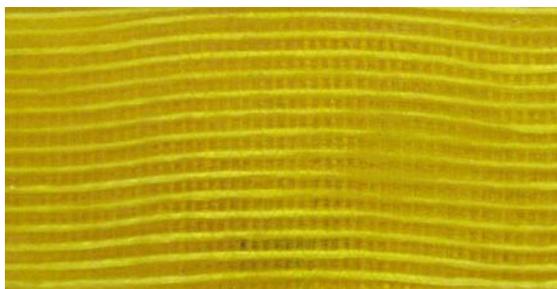


Fig.6 Out surface of without coating

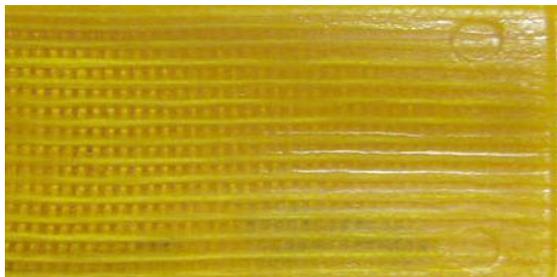


Fig.7 Out surface of with coating

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
Test temperature	Room,100,200℃

3.3 静的引張試験結果 各成形品の試験片5本の平均値からなる、静的引張試験結果を Fig.8 に示す。また、成形品 A, B の各破断様相を 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 より高い値を示した。一方、成形品 B は UP FRP と室温で同じ強度を示したが、100℃では引張試験において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、強化材のよれによる影響と考えられる。強化材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。

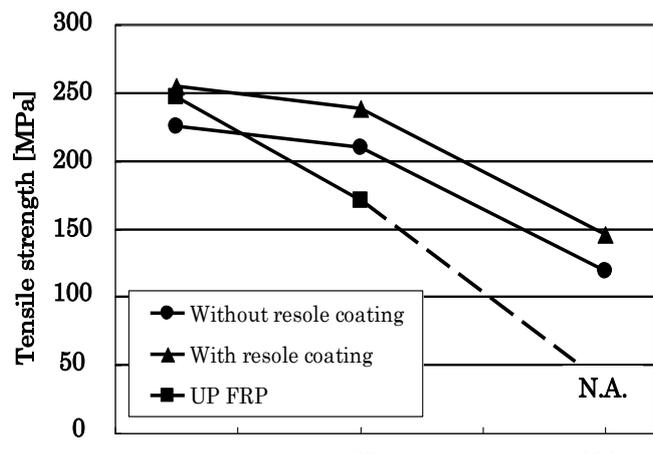


Fig.8 Results of tensile test



Fig.9 Fracture surfaces of without coating



Fig.10 Fracture surfaces of with coating

3.4 三点曲げ試験 静的引張試験に加え、比較的簡単な装置、準備で試験が可能な、三点曲げ試験で成形品の評価を行った。JIS 7017 に準拠して実施し、成形品 A, B, UP FRP の 3 種類を室温で評価した。

3.5 三点曲げ試験結果 各成形品の試験片 5 本の平均値からなる、三点曲げ試験結果を Table 3 に、また、曲げ応力-ひずみ曲線を Fig.11 に示す。引張試験同様に成形品 B は、成形品 A よりも曲げ強度、弾性率が向上している。また、UP FRP と比べても高い曲げ強度、弾性率を示した。

成形品 B と UP FRP の破壊様相を Fig.12, 13 に示す。成形品 A, B 共に試験片下の引張側から破壊しているのに対し、UP FRP は試験片上の圧縮側から破壊している。UP に比べ、フェノール樹脂は圧縮強度が高いため、その影響で破壊モードに違いが生じ、引張試験では同等だった強度が、曲げ試験において成形品 B が上回る結果になったと考える。

Table 3 Results of 3-point bending test

	Bending modulus [GPa]	Bending strength [MPa]
Without resole coating	14.1	495
With resole coating	14.8	556
UP FRP	13.5	527

4. 結 言

強化材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、強化材の拘束力が向上し、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。

三点曲げ試験において、UP FRP より高い曲げ強度、弾性率が得られた。

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、繊維枚数を増やし強度の向上を検討する。

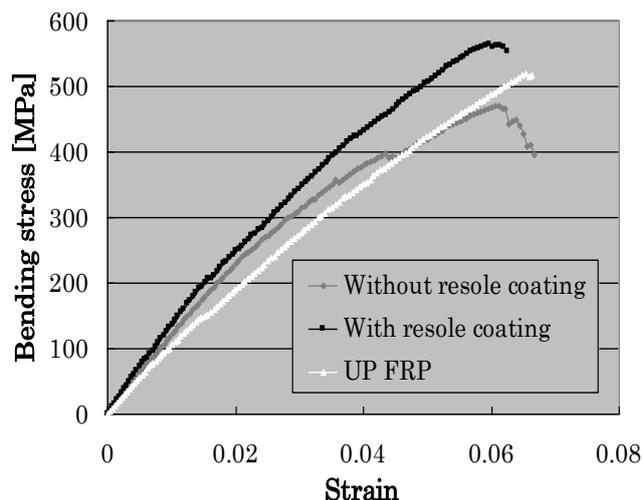


Fig.11 Bending stress-strain curve



Fig.12 Fracture surfaces of with coating

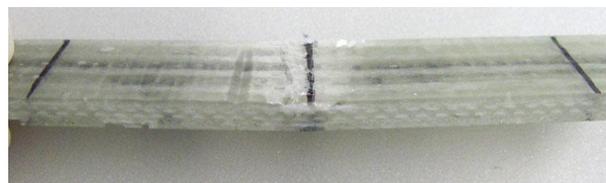


Fig.13 Fracture surfaces of UP FRP

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, (2006), 55-56.
- 2) 木村心哉, 邊吾一, 高橋進, 後藤卒土民: 日本機械学会 第 15 回機械材料・材料加工技術講演会講演論文集, (2007), 271-272.