

引拔成形法によるフェノール複合材料の開発

日大生産工(院) ○森 悠介 日大生産工 邊 吾一
日大生産工 平林 明子

1 まえがき

フェノール樹脂は、難燃性、低発煙性に優れており、機械的特性やコストの面からもバランスの取れた材料であり繊維強化プラスチック(FRP)の母材として利用すれば、火災時においても安全性の高い構造材料となることが期待される。本研究では母材にノボラック型フェノール樹脂(以下、ノボラック樹脂)を用いて、グリーンコンポジットの成形技術¹⁾を参考に押出成形機のカロスヘッドダイを応用した引拔成形の手法を開発した。

本報告では、成形したフェノール GFRP を高温下で静的引張試験を行い機械的特性の評価をし、さらに比較のため、GFRP の母材として汎用的に用いられている不飽和ポリエステル樹脂(以下、UP)を用いた成形品について試験した結果について報告する。

2 成形法

2.1 供試材料

実験に使用した樹脂は、粉末状ノボラック型フェノール樹脂(昭和電工(株)製 BNP-5428) 93wt%と硬化剤であるヘキサテトラミン 7wt%を使用した。強化繊維には、ガラスロービング(日東紡(株)製 RS 110 QL-520)を使用した。比較用の UP にはディーエイチ・マテリアル(株)製のサンドーマ 8010を使用した。

2.2 硬化条件

ノボラック樹脂は熱可塑樹脂と熱硬化性樹脂の二つの性質を合わせ持つ樹脂である。実験に使用するノボラック樹脂の融点は 80℃ であり、120℃ 以上に加熱することにより、ヘキサミンとの反応が進み、三次元架橋(網目状構造)し硬化に至る。本研究ではこの樹脂の性質に着目し、クロスヘッドダイ内部で樹脂を繊維に含浸させ、プリプレグ状の一方方向材を成形する引拔含浸行程(一次成形)、その後の 120℃ 以上の加熱による硬化行程(二次成形)に分け、成形を実施した。二次成形では一次成形品をそのまま金型内に引き込み硬化させる引拔成形法と、中間材料としての利用を検討するためホットプレスをを用いた加熱圧縮成形法により試験片の作製を実施した。

2.3 一次成形

一般的な引拔成形法では、強化材としてガラス連続繊維を用い、含浸槽で樹脂を含浸させ、引抜きながら金型で加熱硬化する。しかし、本研究で用いるノボラック樹脂は常温で固体のため、この成形法の適用が困難である。本研究で使用した引拔成形の含浸機構の概略図を Fig.1 に示す。成形手順としては、押出機によりペレット状の樹脂を溶融させ、押出機の先のクロスヘッドダイに供給させる。そこでガラス繊維に溶融した樹脂を含浸させる。クロスヘッドダイ内で樹脂が硬化すると、連続的な成形が困難となる。そこで本研究では、クロスヘッド温度は硬化剤であるヘキサテトラミンが化学反応(架橋反応)を起こさない 110℃ に設定した。

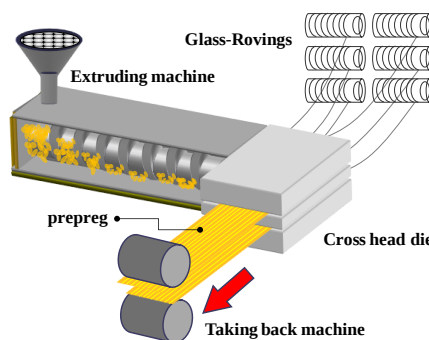


Fig.1 Schematic view of pultrusion molding

2.4 二次成形

2.4.1 引拔成形法

クロスヘッドダイ内部でプリプレグ状に樹脂を含浸させたガラス繊維をそのまま 130℃ に加熱したテーパの設けられた予備成形金型(入口部:幅 40mm, 高さ 2mm, 出口部:幅 15mm, 高さ 2mm)を通す。金型断面積は徐々に減少するため、余剰な樹脂は後方に流動する。後方への樹脂流動は、型内における樹脂圧力を高め、含浸を促進する。続けて 150℃ に加熱した金型(幅 15mm, 高さ 2mm, 長さ 150mm)内に引き込み硬化させ、引き取り機を用いて 100mm/min で引き取り、引拔材(以下、引拔成形品)を作製した。比較用の UP については一般的な引拔成

Development of Phenolic Composite Using Pultrusion Molding

Yusuke MORI, Goichi BEN, and Akiko HIRABAYASHI

形と同様に樹脂槽で繊維に樹脂を含浸させ、同じく 150℃に加熱した金型内に引き込み、200mm/min で引き取り、試験片を製作した（以下、UP GFRP）。繊維体積含有率（以下、 V_f ）は引抜成形品、UP GFRP 共に 46%とした。

2.4.2 加熱圧縮成形法

一次成形により作製した一方向プリプレグテープ（幅 40mm, 厚さ 0.3mm）を 290mm の長さに切断し、金型（幅 300mm, 厚さ 2mm, 長さ 300mm）内に積層し、150℃ の加熱圧縮機に挿入した。この温度下で 5MPa で 10 分間加圧し、板材（以下、加熱圧縮成形品）を作製した。加熱圧縮成形品の V_f は 46%とした。

3 成形品評価

3.1 断面観察

試作した成形品の断面の様子を光学顕微鏡により観察した結果を Fig.2 に示す。引抜成形品は内部に部分的にボイドが観察された。この原因にはノボラック樹脂の硬化反応の際に発生するアンモニアが加圧不足により成形品内部に残ってしまったことが影響していると考えられる。加熱圧縮成形品については、ボイドは観察されず、ガラス繊維への含浸状態も良好であった。

3.2 静的引張試験

3.2.1 試験条件

本開発のフェノール GFRP の引張特性を評価するために、JIS K 7165 に準拠して引張試験による引張強度、弾性率の測定を行った。試験片形状は 15×2×250mm の短冊状に標点間距離 150mm になるようエポキシ GFRP 製のタブを接着し、試験片本数は各 5 本、試験速度は 1mm/min とし、試験温度は 25℃, 100℃, 150℃, 200℃ で実施した。

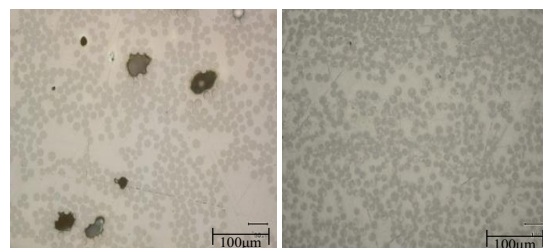
3.2.2 試験結果

各試験温度中の静的引張試験結果を Fig.3 に示す。引張強度及び引張弾性率においては、引抜成形品、加熱圧縮成形品ともに同等の結果を示した。引張強度は 25℃, 100℃においては UP GFRP はフェノール複合材料より高い値を示した。これは、本実験においては、UP そのものの強度がフェノール樹脂より高いため、UP GFRP の方が高い強度を示したと考えられる。150℃, 200℃においては、UP GFRP の引張強度は 25℃ に対して 150℃ では 65.3%, 150℃ では 36.2%の保持率を示した。一方、フェノール GFRP の引張強度は 25℃ に対して 150℃ では 83.3%, 150℃ では 78.2%の保持率を示し、フェノール GFRP は UP GFRP より高い耐熱性を示した。弾性率においては、25℃, 100℃, 150℃, 200℃ において全て、フェノール GFRP は UP GFRP より高い値を示した。

4 結言

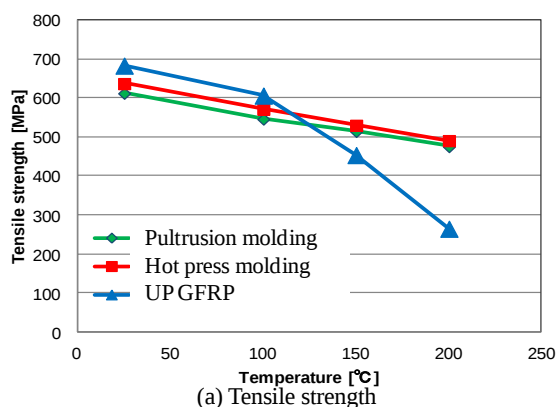
引抜成形法を応用し、母材にノボラック樹脂を用いた連続繊維フェノール FRP を成形し、機械的特性の評価を行った。以下に結言を示す。

- 1) ノボラック樹脂を母材としたガラス連続繊維を強化材とする一方向プリプレグを成形し、それを用いて GFRP の成形が可能であることを証明した。
- 2) 静的引張試験において、フェノール複合材料は UP GFRP と比較し、高温下においても高い引張強度・弾性率を示した。

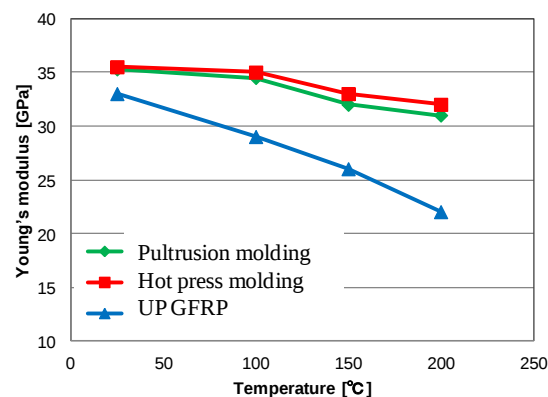


(a)Pultrusion molding (b)Hot press molding

Fig.2 Cross section of specimen



(a) Tensile strength



(b) Young's modulus

Fig.3 Comparison of tensile properties under various temperatures

「参考文献」

- 1) 邊 吾一, 松田匠, 上野雄太, 引抜成形法によるケナフ繊維グリーンコンポジットの開発と機械的特性, 日本複合材料学会誌, Vol. 36 No. 2, (2010), 41-47