

引抜成形法による難燃性フェノール複合材料の開発

日本大学生産工 (院) ○原 哲也 日大生産工 邊 吾一
日大生産工 平林 明子

1 緒言

フェノール樹脂は、難燃性、耐熱性、低発煙性に優れており、難燃材として建築物や鉄道、航空機への応用が期待されている。しかし、常温で液体のレゾール型フェノール樹脂は硬化時に縮合重合反応を起こし、発生した水が気泡として内部に残るという欠点がある。そこで、過去の研究で森らは緻密なマトリックスを得るために常温で粉末状の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、押出成形機と先端に取り付けたクロスヘッドダイを応用し、引抜く手法の引抜成形法により中間基材の開発（一次成形）と、中間基材を硬化させ（二次成形）長繊維のフェノールGFRPの成形を行った¹⁾。

しかしながら、ノボラック樹脂は粘度が高く、繊維への含浸性が劣る。そこで本研究では、含浸工程である一次成形において、ボルトによる開繊を行い中間基材の樹脂の含浸性の向上を図った。また、アセトンによりノボラック樹脂を溶解させ、低粘度の溶剤（フェノール/アセトン）を用い繊維への樹脂の含浸性、Vf（繊維体積含有率）の向上について検討した結果を報告する。

2 成形法

2.1 構成材料

樹脂は昭和電工（株）製のノボラック型フェノール樹脂（93wt%）と硬化剤ヘキサメチレンテトラミン（7wt%）を、繊維は日東紡績（株）製のロービング（RS120 QL520）を、アセトンは関東化学（株）アセトン純度1級（アセトン99%）を使用した。

2.2 クロスヘッドダイを用いた一次成形

一次成形である中間基材の成形には、先述の押出機と引取機、新たにボルトを用いた開繊機構（Fig.1）を用いた。一次成形の概要を Fig.2 に示す。押出機のシリンダー内に樹脂の原料を投入し、融点の80℃で溶融させる。溶融したノボラック樹脂は、スクリーにより110℃（含浸部のクロスヘッドダイ温度は、粘度（約80Pa・S¹⁾）が低くかつ硬化しない温度）に加熱されたクロスヘッドダイに押出される。

開繊したガラス繊維が、樹脂で満たされたクロスヘッドダイを通り含浸し、プリプレグ状の中間基材を引取機で引取る。成形品（上）は樹脂の含浸性に優れており、Vfは約35%となった。成形した中間基材を Fig.3 に示す。



Fig.1 Opening device for fiber

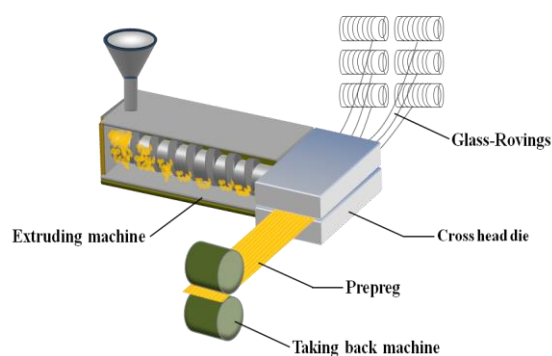


Fig.2 Outline of the first molding

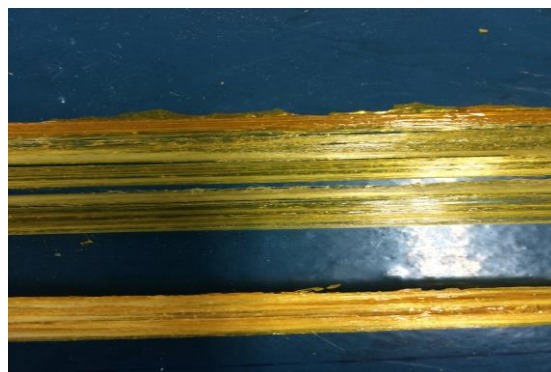


Fig.3 Phenolic composite at the first molding

(Upper : with opening device , Lower : without opening device)

2.3 ノボラック樹脂の溶解を用いた一次成形

2.3.1 ノボラック樹脂とアセトン

様々な有機溶媒からアセトンを選んだ理由として、ノボラック樹脂に含まれる硬化剤ヘキサメチレンテトラミンがアセトンに極微溶²⁾であり、硬化時の阻害を防止するためである。

ノボラック樹脂とアセトンを、それぞれ500gずつ混合すると1時間程度で溶解する。その後、36時間乾燥させるとアセトン含有量が約30%程度までに減少する。この時の粘度が約2Pa・sでレゾール樹脂の粘度(1~10Pa・s)³⁾とほぼ同等である。自然乾燥時のアセトン割合をFig.4に、それぞれのアセトン割合に対する粘度をTable1に示す。

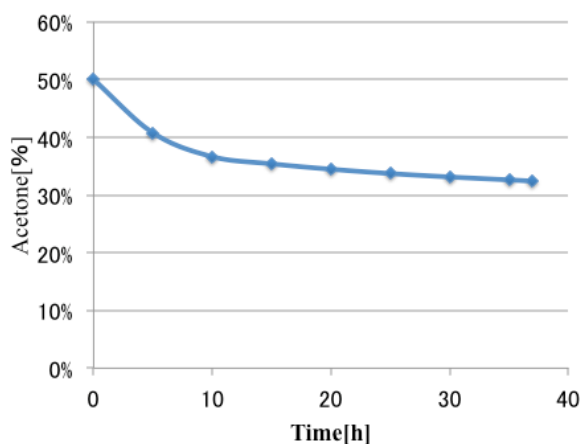


Fig.4 Rate of drying time and acetone

Table 1 Viscosity for acetone ratio

Acetone [%]	Viscosity[Pa・s]
50	0.040
45	0.11
40	0.30
35	0.94
30	2.2

2.3.2 溶液を用いた一次成形

樹脂は先述したアセトン含有量約30%の溶液を用いた。成形法として従来の引抜成形に用いられる樹脂槽を用いて中間基材を成形した。樹脂槽には繊維を樹脂層に引込み含浸させ引取機の圧着によって余剰な樹脂を取り除いた。成形の工程をFig.5に示す。



Fig.5 Molding process

2.3 中間基材の乾燥時間の検討

真空乾燥機を用いて硬化温度110℃以下の温度100,90,80,70℃で真空乾燥させ、30分ごとに計測した。その結果をFig.6に示す。60分以降は、どの試験片も大きな重量変化が見受けられなかった。100℃90分では硬化反応が見られたため100℃60分での真空乾燥が最適である。乾燥後の成形品のVfは約65%となった。

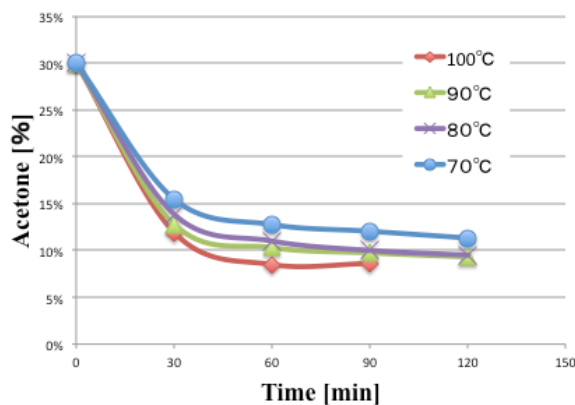


Fig.6 Examination of drying time

3 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樹脂FRPの中間基材を成形した。結言を示す。

1) クロスヘッドダイを用いた一次成形ではボルトによって繊維束を開く事によって薄く幅の広い、含浸性の高い中間基材を開発した。

2) アセトンでノボラック樹脂を溶解した溶液での一次成形では、ノボラック樹脂を溶融するための押出機や、含浸工程でのクロスヘッドダイを用いずに、Vf約65%の中間基材を開発した。

参考文献

- 1) 森 悠介:第55回構造強度に関する講演会講演集,(2013)
- 2) キシダ科学株式会社 ヘキサテトラミン 安全データシート

<http://www.kishida.co.jp/product/catalog/msds/id/6170/code/000-36735j.pdf> (2014/10/24 アクセス)

- 3) 瀬戸 正二:フェノール樹脂 Phenolic Resins (1982),pp.