

引抜成形法を用いたノボラック型フェノール CFRP の開発

日大生産工(院) ○原 哲也 日大生産工 邊 吾一
日大生産工 平山 紀夫 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、機械的特性やコストの面からもバランスのとれた材料であり、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難燃性の高い構造材料となることが期待できる。そのため、建築物や鉄道、航空機など高い安全性が要求される構造部材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(以下、レゾール)は通常、溶剤等で粘度調整し、硬化時に縮合重合反応を起すため、気泡が母材に残り緻密なマトリックスが得られないという欠点がある。そこで、著者らは過去の研究¹⁾で緻密なマトリックスを得るために硬化時に水が発生しない常温で固体のノボラック型フェノール樹脂(以下、ノボラック)と炭素繊維織物を強化材に用いた射出成形技術確立させた。また、成形コストに優れ、引抜方向に高い強度、剛性が得られる引抜成形法により、ガラスの連続繊維によるノボラック GFRP を開発したその際、熔融温度の違いにより架橋構造を取らないことに着目し、押出成形機と先端に取り付けたクロスヘッドダイ内でガラスロービングに含浸させ、プリプレグの開発(一次成形)と、プリプレグを引抜あるいは加熱圧縮成形により硬化(二次成形)させた連続繊維によるノボラック GFRP の成形を行った²⁾。

本研究では引抜成形を応用し、比強度、比剛性に優れる炭素繊維を強化材としたノボラック CFRP の開発を検討した。しかし、ノボラックを押出機で樹脂溶融させた場合、樹脂粘度が $80\text{Pa}\cdot\text{s}$ と高く、含浸性に優れた高 Vf な成形品が望めない。そこで、一次成形として押出機を用いず、ノボラックをアセトンで

溶解させた PA 溶液(Phenol Acetone 溶液)を用い、成形時の粘度を下げ、繊維体積含有率(以下、Vf) 40%で未硬化のプリプレグを開発した。さらに二次成形として、この CFRP のプリプレグを用いて、加熱圧縮法(ホットプレス)により一方向強化ノボラック CFRP の板材を成形した。また、CFRP の母材としてレゾールを用いた成形品を作製し、曲げ試験により機械的特性を比較評価した結果について報告する。

2. 成形法

2.1 溶液含浸法によるプリプレグシートの成形

ノボラック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であり、二次成形における硬化の阻害をしないことから、溶剤にはアセトンを用いた。樹脂は昭和電工(株)製のノボラックと硬化剤ヘキサメチレンテトラミンの混合樹脂を使用し、溶剤としてアセトンを使用した。繊維は東レ(株)製のカーボンロービング(T300-12000)を使用した。

アセトン含有量を約 30wt%に調整し、アセトンを沸点以下の 50°C に加熱し、硬化剤を含んだノボラックとアセトンが分離しないよう樹脂槽内で攪拌しながら、樹脂槽にカーボンロービング 17 本を引込み含浸させた (Fig. 1)。この時の PA 溶液粘度が常温で約 $400\text{mPa}\cdot\text{s}$ である。また、引取速度を $40\text{mm}/\text{min}$ と $160\text{mm}/\text{min}$ の 2 通りの成形を行う。含浸距離は樹脂槽内距離 110mm で一定とした。含浸工程後、真空乾燥機にて 100°C 、1 時間にて乾燥を行った。乾燥後の PA 溶液のアセトン含有量は $2.3\text{wt}\%$ にまで減少し、幅 25mm 、厚さ 1mm 、Vf は約 40%のプリプレグとなった。成形条件を Table 1 に、引抜直後のプリプ

Development of Novolak type phenol CFRP with plustrusion molding

Tetsuya HARA, Goichi BEN, Norio HIRAYAMA and Akiko HIRABAYASHI

レグを Fig.2 に示す。

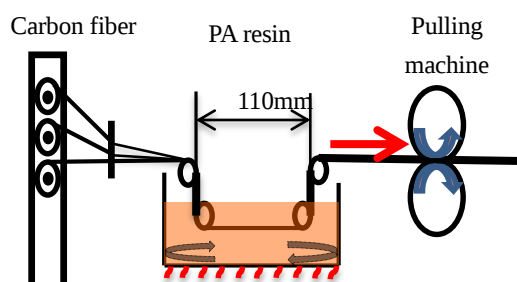


Fig.1 Pultrusion molding

Table 1 Pultrusion molding conditions

Carbon fiber	17
Acetone content [%]	30
Temperature [°C]	50
Viscosity [mPa · s]	400
Mixing speed [rpm]	100
Pulling speed [mm/min]	40 or 160
Drying temperature [°C]	100
Drying time [min]	60
Acetone content (drying) [%]	2.3
Thickness [mm]	1
Width [mm]	25
Vf [%]	40



Fig.2 Novolac prepreg (40mm/min)

2. 2 加熱圧縮法

一次成形により作製したプリプレグを 200mm の長さに切断し、金型（長 200mm、幅 73mm 厚さ 2mm）内に V_f が 50% となるよう 160 本分（プリプレグ約 9.5 枚）を充填し、150°C に加熱されたホットプレスに、ただちに 5MPa で 10 分間加圧することでノボラック CFRP 板材を作製した。レゾール CFRP 板材は、ノボラックと同様に一次成形を行い 100°C / 1 時間で乾燥させ、同金型に積層後、気泡が発生しないよう常温のホットプレスにて加圧し 10MPa を維持したまま

160°C まで昇温、さらに 10 分間保持した。成形条件を Table 2 に、成形概略図を Fig.3 に示す。

Table 2 Hot press conditions

	Novolak	Resole
Carbon fiber	160	
Pressure [MPa]	5	10
Heat-up time [min]	-	20.5
Curing time [min]	10	10
Curing Temperature [°C]	150	160
Vf(%)	50	

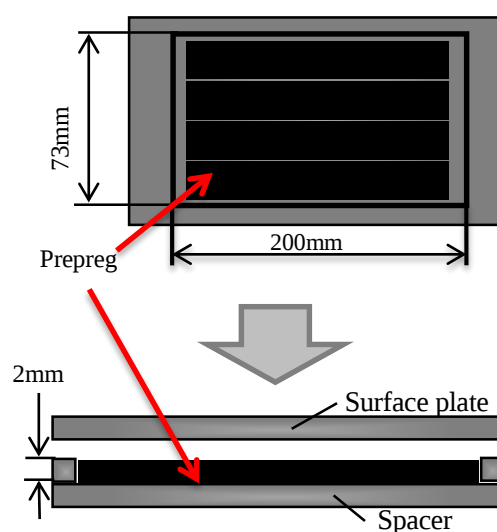


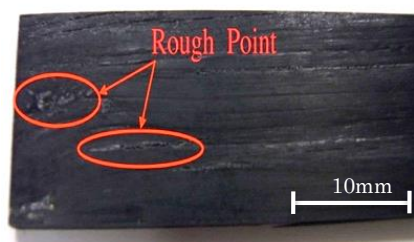
Fig.3 Arrangement of prepreg for Hot press

3. 成形品評価

3. 1 表面観察と断面観察

各々の表面観察を Fig.4 に示す。表面観察においてノボラック CFRP（160mm/min, 40mm/min）は良好な表面平滑性が観察された。一方、レゾール CFRP の表面にはヒケや微小なボイドが見られ、硬化時に縮合水が発生したためと考えられる。

断面観察においてレゾール CFRP、ノボラック CFRP（40mm/min）、ノボラック CFRP（160mm/min）の順に、繊維束の分散が良いことが確認できた。CFRP（160mm/min）については樹脂リッチ層が観察され、成形速度が速いため、繊維に張力がかかり繊維の結束が強かったため分散が悪いと考えられる。



Resole CFRP (40mm/min)

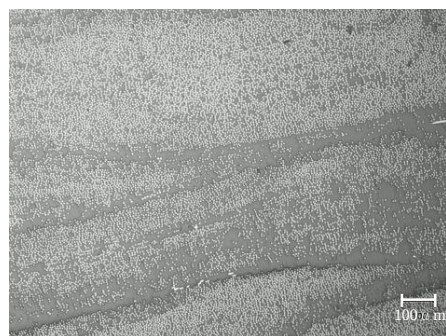


Novolak CFRP (160mm/min)

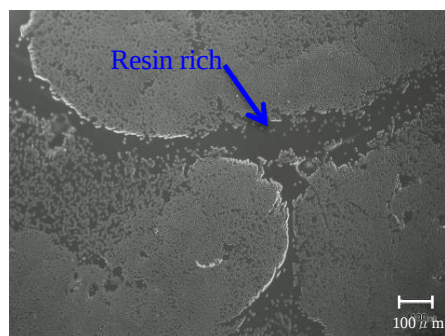


Novolak CFRP (40mm/min)

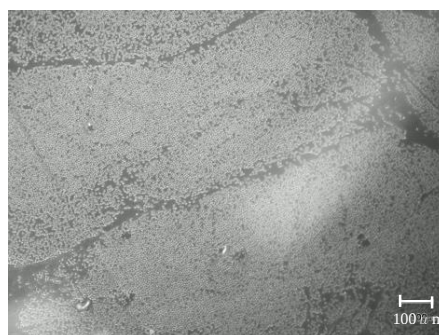
Fig.4 Surface photographs



Resole CFRP (40mm/min)



Novolak CFRP (160mm/min)



Novolak CFRP (40mm/min)

Fig.5 Cross-sectional observation

3.3 静的曲げ試験

本開発のノボラック CFRP の曲げ特性を評価するために、三点曲げ試験による曲げ強度、弾性率の測定を行った。試験片形状は 15×2×100 mm の短冊状とし標点間距離 80 mm, 試験片本数は各 3 本, 試験速度は 5 mm/min とした。比較のためにレゾール CFRP も同様に代表試験した。代表的な応力-ひずみ線図を Fig.6 に示す。また曲げ試験結果を Table 3 に示す。強度, 弾性率, 破断ひずみ, いずれもノボラック CFRP は, レゾール CFRP より高い値を示した。要因として, ノボラック CFRP にはボイドもなく表面平滑性に優れていたためと考えられる。また, ノボラック CFRP では 40 mm/min が 160 mm/min より強度, 弾性率, 破断ひずみ, いずれも上回る結果となった。要因として, 160 mm/min の成形品は繊維束内部に含浸に至らず, 繊維束周りに樹脂リッチ層ができた事が影響したと考えられる。

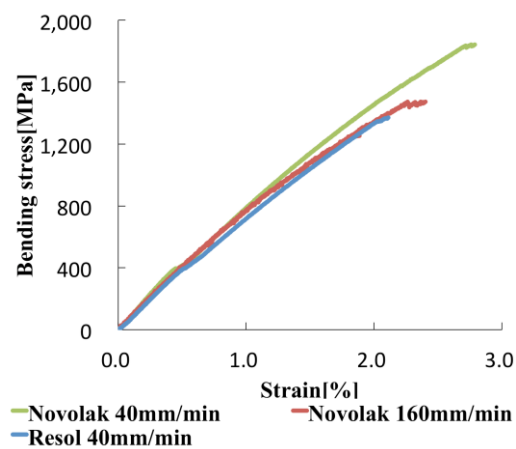


Fig.6 Bending stress-strain curves

Table 3 Results of Bending test

	Resole	Novolak	Novolak
	CRFP	CFRP	CFRP
	40mm/min	160mm/min	40mm/min
Tensile strength (MPa)	1396	1539	1818
Young's modulus (GPa)	80	92	105
Fracture strain (%)	2.3	2.5	2.7
Density (g/cm ³)	1.48	1.5	1.5

3. 4 UL-94 燃焼試験

UL-94 燃焼試験とはプラスチック製品の燃焼試験方法で、燃えにくさを示す規格である。試験片形状は15×1×2mmの短冊状で行った。試験方法は試験片を10秒間接炎し、試験片の残炎が消えたらさらに10秒接炎する。また①1回目と2回目の残炎時間の合計、②試験片5本の合計燃焼時間、③2回目の残炎時間＋無炎時間の合計時間、④試験片が支持クランプまで燃えたか、⑤試験片が炎を上げながら熔融物を滴下しなかったかの以上5項目を観察し評価する。試験結果よりレゾール、ノボラックCFRPは難燃性が認められ、またV-1の評価であり、主に電気機器関連部品等に応用できると考える。判定基準表をTable.4に試験結果の詳細をTable.5に示す。

Table 4 Classification table

Evaluation	Category		
	V-0	V-1	V-2
Burning time of the test piece(s)	～10	～30	～30
Five pieces of total burning time (s)	～50	～250	～250
burning＋Smokeless time (s)	～30	～60	～60
Pillar of fire	×	×	×
Drips	×	×	○

Table 5 Result

Evaluation	Category	
	V-1	
	Resole	Novolak
Burning time of the test piece(s)	17	17
Five pieces of total burning time (s)	69	68
burning＋Smokeless time(s)	19	19
Pillar of fire	×	×
Drips	×	×

4. 結言

1) ノボラックをアセトンで溶解したPA溶液法により、樹脂を一方向炭素繊維に連続的に含浸させ、一定寸法のプリプレグの連続成形が可能である。

2) 表面観察により、ノボラックCFRPの良好な表面平滑性を確認した。また、160 mm/minのノボラックCFRPに樹脂リッチ層が観察された。

3) 三点曲げ試験において、ノボラックCFRPは高い強度、弾性率、破断ひずみを示した。また、曲げ特性においてノボラックCFRPはレゾールCFRPより優位性を示す結果となった。

4) UL-94 燃焼試験において難燃性が確認でき、またV-1評価で高い難燃性を示した。

参考文献

- 1) 邊 吾一，藤崎博万，山下記正，射出成形法を用いた炭素繊維織物／フェノール複合材料の開発と引特性評価，JCCM-1 講演論文集，2010，pp. 591-594
- 2) 森 悠介，邊 吾一，平林 明子，引抜成形法による難燃性フェノール複合材料の開発と力学特性評価，第55回構造強度に関する講演会議集（2013）