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力学特性評価

Evaluation for Mechanical Properties of Carbon Fabric / Phenolic Composites with Injection Molding

○学 山下 記正 (日大・院) 正 邊 吾一 (日大)

Norimasa YAMASHITA, Graduate student of Nihon University, 1-2-1, Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba
Goich BEN, Nihon University

Keywords: Phenol composites, Novolak, Carbon Fabric, Injection Molding, Relole coating.

1. 緒言

フェノール樹脂には耐熱性、耐火性、低発煙性という優れた特性から船や列車、飛行機の構造部材で使用される複合材料の母材として最適である。しかし、レゾール型フェノール樹脂（以下、レゾール樹脂）は、高い粘性の液体であることから、成形時の取り扱いを容易にする目的で水または有機溶剤によって粘度調整を行わなければならない。さらにレゾール樹脂は硬化反応の1つである縮合重合反応により水が発生し、これらの溶剤や縮合水が硬化時に蒸発し、ボイドとなって母材中に留まるため、緻密なマトリックスが得られないという問題がある。

そこで液体のレゾール樹脂ではなく、粉末のノボラック型フェノール樹脂（以下、ノボラック樹脂）を硬化剤と共に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、ボイドが生じないため、より緻密なマトリックスが可能となる。ところが、この方法で複合材料を成形する場合は、マトリックスと強化繊維と予備混合し、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。

著者等はガラス繊維織物材（アミラスフロー）を用いて、フェノール複合材料の成形に成功し、その成果を既に公表¹⁾した。本研究では、ガラス繊維以外の炭素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活かして、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CFRPを成形し、その引張特性を求めた結果について報告する。

2. 射出成形の概要

2.1. 構成材料

母材には、①従来の粉末状フェノール樹脂（ノボラック樹脂 93%、昭和高分子株式会社製）とヘキサテトラミン（以下ヘキサミン）7wt%、と、②分子量集約型の粉末状フェノール樹脂（高分子型ノボラック樹脂 73wt%、低分子型ノボラック樹脂 18wt%、旭有機材工業株式会社製）とヘキサミン 9wt%、をそれぞれ用い、約 10MPa で圧縮して円柱状の固体とし、それを碎きペレットとして使用した。

強化材には、炭素繊維のロービングクロス材（使用繊維は

T700S-12000、繊維組織は平織り、製品番号 CK6252CL、東レ株式会社製）を使用し、金型（210×70mm）内にロービングクロス材 6枚を重ねて成形に用いた。

2.2. 成形法

本研究では、長繊維の形態による複合材料の成形を確立するために、RTM 成形法の考えを導入し、金型内にあらかじめ長繊維の炭素繊維織物を配置しておき、そこに硬化剤と混練し、溶解したノボラック樹脂を射出する手法を使用した。ノボラック樹脂は室温で固体であり、シリンダー内の温度 80℃で溶解し、この時点ではヘキサミンとの硬化反応は起こらない。金型内の温度 150℃で、ヘキサミンが分解反応を起こし、フェノール樹脂と硬化反応を示す。その結果、樹脂の温度は 150℃以上となる。文献2)を参考にし、本成形品の厚さは 3mm で、周辺で折り返しがあるので、成形時間は 5 分とした。また、酸化縮合を示すフェノール樹脂中の未反応基をなくすために、室温から 150℃まで 0.5 時間で加熱し、150℃で 2 時間保持し、0.5 時間で室温まで温度を下げるポストキュアを行った。

3. レゾールコーティング

3.1. コーティング法

ノボラック樹脂は、加熱溶解して金型に射出するときに粘度が高く、直接強化材に射出するため、さらに型締め時のピンチオフ機構により、繊維がよれやすくなる。本研究の強化材（炭素繊維）に母材と同じフェノール樹脂であるレゾール樹脂を塗布する前処理（以下、レゾールコーティング）を行うことにより、成形時の繊維のよれが抑制され、難燃性を損なわずに強度の向上が期待できる。

強化材に、アセトンで希釈（アセトン 60wt%、レゾール樹脂 40wt%）したレゾール樹脂を塗布し、高温硬化炉を用いて、レゾール樹脂を硬化させた。アセトンで希釈することにより繊維を表面にレゾール樹脂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樹脂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ボイドを抑えることが可能となる。この方法を用いることにより、ボイド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

ゾール樹脂が熱硬化し、強化材の交差で繊維間の接着的效果をもたらし、また、レゾールコーティングを行っていない強化材でフェノール CFRP も形成し、両者を比較することで、レゾールコーティングの効果を示す。

3.2. コーティング成形品の様相

レゾールコーティング有り (with resole coating) のロービングクロス材を用いた成形品を Fig.1 に、レゾールコーティング無し (without resole coating) のロービングクロス材を用いた成形品を Fig.2 に示す。

Fig.1 Surface of specimen with resole coating

Fig.2 Surface of specimen without resole coating

両者を比較すると、レゾールコーティングを施すことにより、樹脂の射出に対する繊維の拘束力が増した Fig.1 の方が、射出口付近で、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。また、Fig.2 の方では、繊維のよれが繊維間の隙間をふさいだため、端部では樹脂の含浸が見られなかった。

4. 引張試験

4.1 試験方法

成形品の評価として、室温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 の短冊状として、引張り速度毎分 1mm、データのサンプリング間隔は 0.1 秒で引張試験を行った。2 種類のフェノール FRP の繊維体積含有率は約 38% (ただし、引張方向は 19%) を示した。

4.2 試験結果

強化材にはレゾールコーティングを行い、従来の樹脂と分子サイズの変更を行った樹脂の2種類の試験片各5本の平均値、最大値と最小値について、室温の結果を Table 1 に示す。また、試験後の破壊様相を Fig.3, Fig.4 試験片断面を Fig.5, Fig.6 に示す。従来の樹脂を用いた試験片の強度は、最大値と最小値の差が大きく、破壊様相 Fig.3 では繊維破断は見られなかった。この理由として、Fig.5 から繊維内部まで樹脂が含浸していないため、繊維に荷重が十分に伝わらず、繊維破断に至らなかったと考えられる。この対策として、ノボラック樹脂の分子サイズの変更を行い、Fig.6 から

繊維内部まで樹脂が含浸していることが確認でき、また、試験片の強度は、最大値と最小値の差が小さく、平均値は約 17% の向上した。しかし、破壊様相 Fig.6 では、従来の樹脂を用いた試験片の破壊様相と同様に繊維破断は見られなかった。この理由として、Fig.7 から層間剥離が確認でき、炭素繊維とフェノール樹脂の界面での接着状態が影響し、繊維に荷重が十分に伝わらず、繊維破断に至らなかったと考えられ、今後、強化材の表面処理を検討する。

Table 1 Results of Tensile test

Room temperature	Tensile strength [MPa]		
	Ave	Max	Min
Conventional resin	523	549	472
New resin	614	626	605

Fig.3 Fracture surfaces of conventional resin

Fig.4 Fracture surfaces of a new resin

Fig.5 Cross section of specimen of conventional resin

Fig.6 Cross section of specimen of a new resin

5. 結言

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、繊維のよれを抑制することに成功した。また、ノボラック樹脂の分子サイズの変更を行うことにより、強化材への含浸性について良好な結果が得られた。

参考文献

- 1) 邊 吾一・木村心哉・山下記正・丹野寿一・後藤卒土民, 射出成形法を用いたガラス繊維織物/フェノール複合材料の力学特性, 日本材料学会誌「材料」, Vol.58 No.5, (2009), pp.396-401
- 2) 村山新一, “フェノール樹脂”, 日刊工業新聞社, (1970), pp.270