フェノールフォーム複合材料の引抜成形法の開発[†]

邊 吾^{*} 莊 司 明 子^{**}

Development of Pultrusion Techniques of Phenolic Foam Composite

by

Goichi BEN^{*} and Akiko SHOJI^{**}

Phenolic resin has originally advantages of heat proof, fire retardant and less smoke during burning and these advantages are suitable properties in the construction field. In this paper, we present a development of pultrusion technique of phenolic foam composite materials composed of phenolic resin foam as matrix and roving glass fibers as a reinforcement in order to apply this composite to materials in the field of construction. A pultrusion technique can produce composites having the same cross section and optional length, and it is very useful because the volume and arrangement of fibers in the cross section of composite can be almost kept constant. In the case of molding phenolic foam composites, it is important to control the foaming time, and the foaming time can be controlled by a certain environmental temperature under cooling and heating. Furthermore it is also important to feed constant resin, and we develop the original feeder machine.

Next, this paper also shows mechanical strengths of the phenolic foam composite comparing with those of the candidate materials in the construction. As a result, the phenolic foam composite shows a possibility of application in the field of construction like natural woods. Additionally, measurement results of the thermal conductivity and flammability of phenolic foam composite are also shown.

Key words : Pultrusion, Phenolic resin, Phenolic foam, Glass fiber, Mechanical strength, Thermal conductivity, Flammability

1 緒 言

複合材料は多種多様な分野への応用開発が行われており、その一つとして更なる軽量化を図るために樹脂の発泡体を用いる研究が行われている。本研究は母材としてフェノール樹脂を採用し、その発泡体とガラス繊維による複合材料の引抜成形法¹⁾を開発する。フェノール樹脂は、耐熱性、難燃性、低発煙性といった特性を持ち、これらの利点は建築用構造材料として最適である。また、このフェノールフォーム複合材料はフォーム材の利点もあわせ持ち、軽量が衝撃吸収、断熱性に優れ、熱・炎に強い新素材として、軽量性、安全性の求められる車両、船舶、航空機などの構造材分野、さらには発泡の膨張機能に着目した宇宙構造分野への応用も期待できる。しかし、フェノール樹脂は、不飽和ポリエステルなどと比較して粘度が高くガラス繊維への含浸性に劣り、反応時に水蒸気を発生するといった問題があるので、熱可塑性ではあるがノボラック型フェノール樹脂を用いて短繊維FRPの小さな部品は、射出成形法によって製造されている。本研究では、フェノールフォーム複合材料を成形するため、引抜成形法による連続的な成形技術の開発を目的とする。母材が発泡剤を含んだ熱硬化性のフェノール樹脂であることから、引抜法で、断面形状が大きく、連続繊維を用いたFRTPの成形が可能であり、硬化時に水蒸気によるボイドの発生も気にせずとすむと考えられる。

本研究で示すフェノールフォーム複合材料は、木材のように釘での接合も可能な材料であり、成形品の機械的強度および釘引抜抵抗強度について報告する。また、熱特性として、熱伝導率測定および燃焼特性試験の結果についても示す。

2 成形法の概要

成形法は、通常の引抜成形法²⁾を基礎とし、発泡体を母材とする成形技術の開発を行った。したがって、引抜方向に対して一定の断面形状を有し、任意の長さの成形部材を得ることが可能となる。本研究で試作した成形機をFig. 1に示す。成形手順としては、フェノール樹脂の

Fig. 1. Pultrusion facilities.

[†] 原稿受理 平成 14 年 10 月 28 日 Received Oct. 28, 2002

^{*} 正 会 員 日本大学生産工学部機械工学科 〒275-8575 習志野市泉町, College of Industrial Tech., Nihon Univ., Iuzumi-cho, Narashino, 275-8575

^{**} 日本大学大学院生産工学研究科機械工学専攻 〒275-8575 習志野市泉町, College of Industrial Tech., Nihon Univ., Iuzumi-cho, Narashino, 275-8575

定量かつ連続的な供給を確保しつつ、発泡が開始する前にガラス繊維へ含浸させ、ダイ（金型）内部で十分に発泡し、速やかに硬化させなければならず、これら過程においての成形条件の検討を必要とする。

3 樹脂の発泡硬化特性

3・1 発泡原理

本研究において最も注意すべき点は、フェノール樹脂の発泡・硬化過程であり、引抜成形に適した発泡状態の制御を行うための条件を検討した。本研究では、レゾール型フェノール樹脂（昭和高分子製 FOL-800）を使用し、発泡方法は物理的発泡を採用した。発泡プロセスとしては、フェノール樹脂に発泡剤として塩化メチレンを混合し、かく拌する。つぎに硬化剤（昭和高分子製 FOH-801）を混合・かく拌することにより化学反応（架橋反応）が起こり、硬化が開始し、粘度の上昇と同時に、発生した反応熱で樹脂温度も上昇する。樹脂温度が内添させた発泡剤の沸点 39.8℃に達することで発泡剤が気化し、発泡が開始する。その間、硬化反応も進み、やがて発泡と硬化が終了し、フェノールフォームが形成される。

3・2 発泡・硬化特性

樹脂の発泡開始時間はガラス繊維への含浸を考慮して遅らせ、かつ発泡倍率を低下させずに速やかに発泡・硬化することが理想である。発泡剤の沸点到達までの時間を変えることで発泡開始を遅らせることが可能である。そこで、フェノール樹脂単体の初期温度条件による発泡・硬化特性を調べた。実験はフェノール樹脂 100g に対して発泡剤 11g、硬化剤 22g を容器中央部に熱電対ワイヤー（銅-コンスタンタン）を接着した 500ml のポリビーカーに採り、2500rpm のかく拌機で 25 秒かく拌した後、ポータブルマルチ温度計を使用し発泡剤の沸点 (39.8℃) に達するまでの時間を測定した。測定結果より発泡開始時間および発泡時間、完全硬化後のフェノールフォームの発泡倍率を Table I に示す。発泡倍率は液状樹脂の体積を 1 とし、測定した発泡体の体積との比率を計算した。

Table I より初期温度が低いほど発泡開始時間は遅くなるが、特に初期温度 15℃の場合、発泡倍率も低下し発泡時間、発泡時間ともに長くなってしまっている。これは初期温度が低い場合、フェノール樹脂の温度上昇が緩やかなため、発泡開始前に硬化反応が進み、樹脂の粘度が高くなり気泡の成長を阻害³⁾してしまったためである。

3・3 環境温度による発泡・硬化特性の変化

前節の結果をふまえ、低い初期温度においても、発泡

開始後の発泡を短時間で終了させるためにフェノール樹脂の加熱実験を行った。実験は温度測定実験と同じ状況で行い、樹脂の初期温度は 15℃および 20℃とし、加熱は樹脂の発泡開始温度に達した時点で 60℃の浴槽に入れる方法で行った。なお、浴槽による加熱は、発泡終了まで行うものとした。Fig. 2 に 60℃の加熱実験におけるフェノール樹脂の温度変化を示す。加熱開始直後、樹脂温度が急激に上昇し、反応が促進される。Fig. 2 の黒ぬりの結果から、発泡から完全硬化までの時間は減少し、発泡倍率が増加した。このように、発泡開始とともに環境温度を上昇させることにより、発泡倍率を維持しつつ発泡が開始するまでの時間（ポットライフ）を伸ばすことが可能となり、引抜成形法に適した条件が特定された。

4 連続引抜成形過程

4・1 定量吐出装置

連続成形をおこなうにあたり、成形品を均質に生産するために樹脂の定量吐出装置を設計試作した。その原理を Fig. 3 に示す。この吐出装置は、RIM 成形の原理を応用し、硬化剤および事前に発泡剤を内添したフェノール樹脂を別々に保持、室温以上の任意の温度で保温することが可能である。そして、両タンクからモータポンプを制御し各々を任意の比率で汲み上げ、吐出直前にミキシングヘッド内で混合かく拌する仕組みになっている。ミキシングヘッドは、Fig. 4 に示すように、タービュラントミキサーとスタティックミキサーを併用して、静的かく拌でも発泡状態を向上させている。これにより、定量的に吐出された樹脂はポットライフを経て、ダイ内部

Fig. 2. Relation between time and foaming temperature (under 20℃ and 60℃).

Fig. 3. Reaction injection system.

Table I. Results of foaming process.

Initial temperature [°C]	Time till foaming start [sec]	Foaming time [sec]	Expansion ratio
15	212.5	137.4	13.3
20	109.4	90.6	17.4
25	58.3	91.7	17.9

Fig. 4. Mixing head.

で連続的に発泡を開始する。前述のフェノール樹脂の発泡・硬化条件から、発泡剤、硬化剤の樹脂に対する割合はそれぞれ 11% 20% で混合し、供給するように設定する。

4・2 含浸過程

ガラス繊維による強化を効果的に発生させるためには繊維が樹脂に十分に含浸される必要がある。先に述べた実験から、十分なポットライフを得るには定量吐出装置内の樹脂温度を 20℃ に保てばよい。また、フェノール樹脂は粘度が高く、吐出した樹脂をただガラスロービングに流しかけただけでは、含浸しない。また一般的な含浸槽を使用した場合、溜まった樹脂が発泡してしまい、成形できなくなる可能性が高い。そこで、Fig. 5 に示すようなサイジング型を使用した。サイジング型は、プリフォームガイドとダイの間に設置し、繊維を通す内壁に溝を設け、ミキシングヘッドから吐出された樹脂が回りこんで含浸する仕組みになっている。さらに、数種類のガラスロービングを使用して試作成形を行った結果、バルキーロービングの含浸度合いが良好であった。バルキーロービングはダイレクトロービングをエアガンで散らばせたもので、かさ高さがあり、自重によって下方にか

Fig. 5. Sizing mold.

たより、未含浸となるダイレクトロービングと比較して、樹脂が繊維間に入り込みやすいと考えられる。

4・3 吐出量の選定

つぎに、発泡倍率を考慮した適切な樹脂の吐出量についての検討を行った。理想的には、成形品の目標比重、強度、剛性を設定し、それにあわせた吐出量の決定とすべきだが、含浸過程において繊維への十分な含浸に適した吐出量を考慮する必要がある。実験的に最適な値を検討した。また、含浸には十分でも吐出量が多すぎると Fig. 6 に示すように、成形品の成形長さに対して密度不均一な材料となる。これは、余分な樹脂がダイ内での発泡により引抜方向とは逆に流動するためと考えられる。この場合は、引抜速度を早くすることで密度一定となると予想されるが、吐出量を選定するため、引抜速度は一定とし、10cm/min の場合について検討した。実験は、繊維体積含有率 $V_f = 6\%$ として、吐出量を変化させ試作を行った。

Fig. 7 は、成形品の密度と理論発泡倍率との関係を示している。理論発泡倍率とは、吐出した樹脂の体積と金型体積より算出し、吐出量の逆数となる。結果より、 $V_f = 6\%$ でかつ、バルキーロービングを使用した場合では、Fig. 7 に薄墨で示す範囲すなわち、成形品密度が 0.4g/cm^3 程度となるよう樹脂を供給することで密度が安定して成形できることが明らかになった。この範囲より吐出量が少ないと、成形品にガラス繊維の未含浸部が発生し、成形が不可能となる。ここで、成形するフェノールフォーム複合材料の断面積を $52 \times 32\text{mm}$ とした場合、

Fig. 6. Density distribution of molding direction.

Fig. 7. Relation of density and expansion ratio.

フェノール樹脂の吐出量は一分間に $30 \sim 40\text{cm}^3$ として成形を行うこととした。

4・4 ダイ温度設定

Fig. 2 に示される温度変化と同様な温度分布を引抜成形機のカイ内で再現できれば、ポットライフ内の含浸、十分な発泡、すみやかな硬化が可能となる。そこで、カイの前半部4ヶ所のパイプに水 (22°C 程度) を循環させてカイ温度を下げ、後半部にヒーターを設置して 60°C に設定し、カイ内壁の温度測定を行った。結果を Fig. 8 に示す。Fig. 2 と Fig. 8 を比較するとカイ内で、温度サポートをおこなった場合と同様の環境が再現できた。

次に、実際の成形時に、カイ内部で樹脂がどのように発泡しているかを確認するため、成形品の表面付近と中心部のガラス繊維に熱電対を固定し、成形時の樹脂温度の変化を測定した結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 において引抜方向の長さ $30 \sim 50\text{cm}$ の実線部がヒーター設置部分、 $0 \sim 60\text{cm}$ の $\times$ で現した線がカイを示している。結果より、ヒーター設置部で特に表面の樹脂温度が急上昇し、発泡開始温度である 40°C に達していることがわかった。また、中心部では、樹脂の架橋反応熱により冷却パイプ部でも徐々に温度上昇している。しかし、いずれもヒーター設置部で発泡開始温度に達していることが確認でき、カイの温度制御が環境温度として作用し、意図したとおりの発泡・硬化が行われていることが確認できた。

Fig. 8. Temperature distribution of die.

Fig. 9. Temperature change during molding.

5 成形品評価

5・1 断面観察

これまでに述べた成形法により、試作の段階ではあるが、巨視的に見てほぼ均質のフェノールフォーム複合材料を連続的に成形することが可能となった。成形品断面の様子を Fig. 10 に示す。試作した成形品の断面を目視で観察した結果、繊維束は全体に散布しており、発泡も全体に広がっており、金型断面形状どおりに成形されている。ガラス繊維への含浸状態は良好といえるが、若干、ロービング一本一本の繊維束の中心部に未発泡部分が確認できる。そこで、成形品断面の様子を、高倍率レンズによって観察した。200 倍のレンズで観察した結果を Fig. 11 に示す。左図は、内部の未発泡部分を示し、右図はロービング同士の間を撮影した結果である。この結果より、部分的に発泡状態の違いが観察されたが、この原因は、強化繊維として一本のロービングの結束が強いバルキーロービングを使用したため、中心部では繊維同士の間隔が狭くなり発泡し難いものと考えられる。また、ロービング同士の間では、繊維の間隔がロービング内部よりは広いので、発泡しやすいと考えられる。このように、発泡セルの状態が部分的に異なることがわかった。今後は、かさ高さ異なるバルキーロービングを使用して、さらに成形品の均質化を図りたい。

5・2 機械的強度試験

現段階における成形品の力学的特性を評価し、今後の成形方針をたてるため、 $V_f = 6\%$ における成形品の圧縮試験および曲げ試験を行った。試験片形状は、圧縮試験は $32 \times 52 \times 100\text{mm}$ 、曲げ試験は $32 \times 52 \times 512\text{mm}$ 、支点間距離は 448mm として行った。試験機は、オートグラフ (最大試験力 250kN) を使用し、試験方法は JIS Z 2101 木材の試験方法に準拠して行った。その結果と

Fig. 10. Observation of a cross section.

Fig. 11. Observation of a cross section ($\times 200$).

天然木材（杉）との比較を、Table II および Table III に示す。＊は、建築基準法施行令 95 条に定める基準材料の強度を示す。また、釘引抜抵抗強度試験の結果について、杉との比較を Table IV に示す。Table II より、フェノールフォーム単体の場合と比較してフェノールフォーム複合材の圧縮強度は密度が若干大きくなるだけで、4 倍近い強度が得られた。また、弾性率については 10 倍近い値が得られ、ガラス繊維補強の効果が現れている。また、側面方向の圧縮強度と、断面方向の圧縮強度との比が杉とほぼ等しく、バルキーローピングによる成形品は、杉と同様な異方性を有していることがわかる。成形品の圧縮および曲げ強度は、杉の圧縮、曲げ強度には劣るものの、試作段階としては良好の値が得られた。しかし、一般に発泡体の機械的強度は密度の影響が大きく、また発泡セルの状態にも左右⁴⁾される。したがって、より均質な発泡の実現し、繊維量を増加および繊維束を分散させることで強度の改善が可能と考えられる。また、バルキーローピングは含浸性には優れているが、強度の面ではダイレクトローピングに劣ると考えられるため、両者を組み合わせれば、強度は向上すると期待できる。

つぎに建築構造材として木材と同様に用いる場合に必要となる特性の一つである釘引抜抵抗強度については、杉の

強度に近い値が得られた。これはガラス繊維にバルキーローピングを使用したことによる効果が大いと考えられる。釘引抜抵抗強度についてもガラス繊維束の分散、および繊維量の増加によって、さらに向上すると考えられる。

5・3 熱伝導率測定試験

フェノールフォーム複合材料の断熱性能として、熱伝導率の測定を行った。今回の試験のために準備した試験体は、引抜成形による 200mm の長さのフェノールフォーム複合材料 (Vf = 6%) をフェノール樹脂により接着し、板状 (200 × 200mm) で、厚さは 31.7mm とし、150℃で 2 時間のポストキュアを行った。試験には、熱伝導率測定装置を使用した。

Table V に測定結果を示す。試験片密度は、接着に使用した樹脂も含めた値であり、引抜による成形品の密度を括弧内に示す。また、比較として JIS A 9511 より抜粋した断熱用フェノールフォーム単体およびウレタンフォームの熱伝導率を示す。断熱材の発泡倍率は、記載されていないため、推定値である。熱伝導率は、小さいほど断熱性能が高いことを示し、一般に発泡倍率が高い (密度が低い) ほど、断熱性能は高くなる。Table V より断熱材として使用されている発泡体と比較して密度は約 10 倍だが、熱伝導率は 2 ～ 3 倍程度であり、フェノールフォーム複合材料の断熱性能は十分に高いといえる。

5・4 耐燃焼性試験

次にフェノールフォーム複合材料の耐燃焼性試験として、発熱性試験を行った。試験方法の概要としては、輻射電気ヒーターから試験体の表面に 50kW/m² の輻射熱を照射し、同時に電気スパークを作用する。この時の試験体からの排気ガスを採取し、排気温度、発熱量、発熱速度等を計測する。試験体は、側面と裏面をアルミニウム箔で包んで、さらに裏面に無機繊維を充填してから、試験体ホルダーに押し込むものとする。試験装置は、燃焼分析システム・コーンカロリメータを使用した。試験片は、熱伝導率測定と同様のものと、その表面に銅板 (板厚 0.4mm) を接着したものを準備した。試験は、成形品のみで 10 分間、銅板表面については、10 分間の試験で燃焼がほとんど見られなかったため、そのまま延長して 20 分間の試験を行った。試験体の構成および燃焼試験結果を Table VI に示す。Table VI において、銅板表面の試験体の結果は、20 分間の試験によって測定した値である。また、それぞれの試験体について、試験開始から 10 分間の総発熱量 (THR)、最大発熱速度 (HRR)、煙

Table II. Compressive strength.

	Density [g/cm ³]	Compressive strength [MPa]		L direction		
				Specific strength [m]	Compression modulus [MPa]	Specific modulus [m]
Phenolic foam	0.4	3.89		992	138	3.5E+04
Phenolic foam composite	0.42	F _L	F _T	3484	1362	3.3E+05
		14.3	0.67			
Cedar	0.33	27.4	0.68	8485	7355	2.2E+06
		18.0 *	—			

Table III. Bending strength.

	Density [g/cm ³]	Bending strength [MPa]	Specific strength [m]	Bending modulus [MPa]	Specific modulus [m]
Phenolic foam composite	0.42	18.95	4405	2015	4.7E+05
Cedar	0.33	63.74	19709	7355	2.3E+06
		22.2 *			

Table IV. Screw withdraw resistance.

		Phenolic foam composite [Vf=6%]	Cedar
Density [g/cm ³]		0.42	0.33
Screw withdraw resistance [N/mm]	T _L	2.31	4.76
	T _T	4.89	5.86

Table V. Thermal conductivity.

	Density [g/cm ³]	Expansion ratio	Thermal conductivity [W/mK]
Phenolic foam composite	0.476 (0.437)	4.4	0.0668
Phenolic foam	0.045	30?	0.032
Urethane foam	0.045	30?	0.024

Table VI. Flammability.

		Phenolic foam composite	Steel surface+ Composite core
Size	[mm]	100×100	100×100
Thickness	[mm]	31.5	0.4+31.6
Mass	[g]	132.48	157.3
Vf	[%]	6	6 (core)
Total heat released	[MJ/m ²]	20.56	0.89 (20 min)
Rate of heat release(max)	[kW/m ²]	76.22	6.05 (20min)
Rate of heat release(av.)	[kW/m ²]	35.01	0.77 (20min)
Mass loss rate	[g/s·m ²]	2.581	1.023 (20min)
Crack (penetration)		nothing	nothing (20min)

温度 (Smoke Temp), 質量 (Mass), 煙濃度 (Ext Coeff) の時間的な変化を Fig. 12 および Fig. 13 に示す. 発熱速度とは, 単位時間の発熱量の変化であり, 発熱速度が継続して高くなる場合, 火災を展開させる恐れがある. また, Fig. 12, 13 において, 煙濃度については, わかりやすくするため 10 倍の値でプロットしている.

結果は, フェノールフォーム複合材料のみの場合については, 試験開始 40 秒で発生した煙 (ガス) に着火したため, その時の最大発熱速度と, 煙濃度が急激に上昇している. 発熱速度は, 瞬間的に上昇しただけであったが, その後も燃焼を続けたため, 裏面に達するき裂はないものの, 総発熱量および平均発熱速度は大きくなった.

Fig. 12. Flammability of phenolic foam composite.

Fig. 13. Flammability of phenolic foam composite with steel surface.

一方, 鋼板を表面に配置したものは, 鋼板がふたのような役割を果たし, 表面からのガス発生を抑え, 燃焼はほとんどせず, ホルダーと鋼板の隙間から発生したガスにろうそく程度の火がついた状態となり, やがてその火も消化してしまった. 結果として総発熱量は, 0.89MJ/m²と非常に低い値となった. 以上より, 難燃性能を向上させるためには, 表面のガス発生をいかに押さえるかが重要であると考えられる.

6 結 言

フェノールフォーム複合材料の引抜成形法を開発するため, フェノール樹脂の発泡・硬化実験の結果をもとに, ダイの温度分布を変化させ, 含浸領域と発泡・硬化領域に分割することが有効であること, また, 樹脂の連続的な供給システムを導入し, パルキーローピングを使用することでサイジング型での連続成形が可能であることを示した. さらに, 断面形状 52×32mm において Vf = 6% における適正な樹脂吐出量を検討し, 成形品密度が 0.4g/cm³ 程度で安定して成形できることを報告した.

成形品の力学的評価については, Vf = 6% の試作成形品による圧縮試験および曲げ試験等を行った結果, 天然木材の強度には若干劣るものの, 建築用構造材料としての可能性を示した. 今後は, より効率的な含浸方法を検討し, 繊維量, およびガラス繊維束の分散を考慮して, より高品質な材料の成形法について, 検討したい.

次に, フェノールフォーム複合材料の熱伝導率については, 0.0668W/mK であり, 断熱性能が高いといえる. フェノールフォーム複合材料の耐燃焼性能試験より, 燃焼の原因は, 樹脂から発生するガスに着火するためであり, 表面からのガス流出をいかに防ぐかが決め手であると考えられる. また, 水酸化アルミ, クレイなどの添加剤を加えるなど, 難燃性能の向上を図ることを今後の課題としたい.

一緒に実験を行った日本大学大学院生滝本朋彦さん (現在, 日本ゼオン㈱) に多大な御助力をいただき, また ㈱ヴァンテックの小沢延行さんには, 引抜成形法に関するご助言をいただいたことに感謝するとともに, 実験資材の便宜をはかっていただいた昭和高分子フェノール樹脂研究所, 日東紡 FRP 研究所の皆様にお礼申し上げます.

参 考 文 献

- 1) 邊 吾一, 青木義男, 滝本朋彦, 莊司明子, 第 31 回 FRP シンポジウム講演論文集, 61 (2002).
- 2) プラスチック成形加工 cv 学会編, “先端成形加工技術”, p.345 (1999) シグマ出版.
- 3) プラスチック成形加工学会編, “先端成型加工技術”, p.213 (1999) シグマ出版.
- 4) 竹内 雍, “多孔質体の性質とその応用技術”, p.382 (1999) フジテクノシステム.