

# フェノール樹脂の耐熱性について

池田 健・古田 敏康・酒巻 正守

On the Insulation Effect of Phenolic Resin

by

Ken IKEDA, Toshiyasu FURUTA and Masamori SAKAMAKI

**Abstract:** Sometimes insulation coatings are used in the rocket engine or body. As the requirement of such insulation coating, the coating material must have good ablation effect and the coating must be surely bonded to the metal during the heating from the surface, some phenolic resin, have a good ablation effect, However, in the case when the phenolic resin is used as a coating the process of curing is troublesome and the bonding to the metal is not so good. On the other hand, some epoxy resins have a good bonding property, but its ablation effect is not better than some phenol resins. On such a point of view, the epoxy resin which has a good bonding property was mixed with the powder of the phenolic resin, which is crushed after proper curing. Such epoxy resin with the powder of phenolic resin was coated to the thin stainless steel which was used as a test specimen. The coated surface was heated by a torch. The result of experiment shows that the coating of the epoxy resin mixed with powder of phenol resin has a good heat-insulation effect.

## 概 要

ロケットのエンジンやボディには、しばしば耐熱塗料が用いられる。このようなコーティングに対する要求としては、アブレーション効果のよいことと同時に、加熱中にも母材の金属などに対して接着性のよいことである。フェノール樹脂のあるものはよいアブレーション効果をもっている。しかし、フェノール樹脂をコーティングとして用いるときは熱処理が面倒であるし、金属への接着性もあまりよくないことがある。一方エポキシ樹脂はよい接着性をもっているが、アブレーション効果は前者ほどよくないことがある。このような見地から、接着性のよいエポキシ樹脂に適当な熱処理をほどこしたフェノール樹脂の粉末を混ぜた。このような材料を薄いステンレス板に塗布してこれを試験片として用いた。塗布面はトーチ・バーナーで加熱する。実験結果はこのようにフェノール樹脂粉末を混入させたエポキシ樹脂がよい耐熱性のあることを示した。なおこの報告にはフェノール樹脂自体の実験も付け加えている。

## 1. ま え が き

フェノール樹脂は Bakeland が約 50 年前に、その工業化に成功して以来その歴史は古く、その間多くの研究者の努力がなされ早くから発達したプラスチックであるが、最近は他のプラスチックの発達に比してその発展はそれほどはなやかではないように思われる。

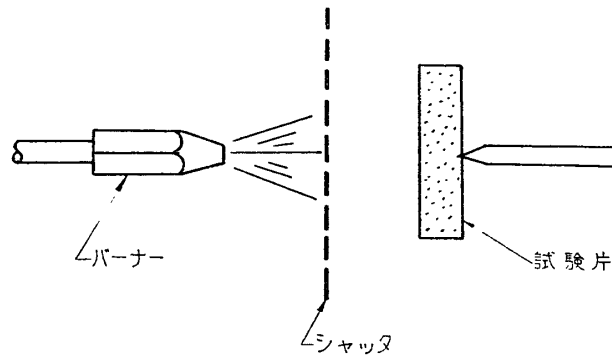
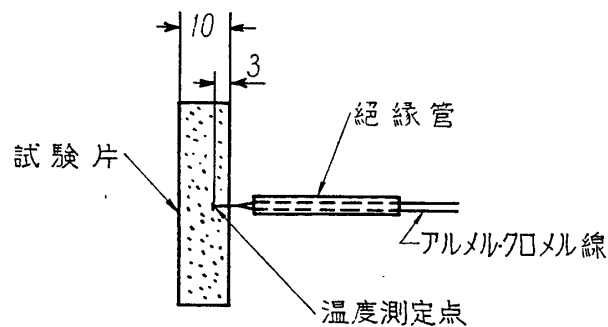
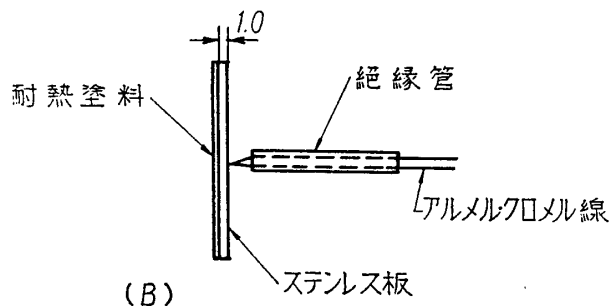


Fig. 1



(A)



(B)

Fig. 2

しかし、その種類と性質の多様性のためにたくみに利用すれば、特種目的の用途には捨てがたいものがある。特に最近、宇宙工学においてそのアブレーション性能が注目されてきた。ここでとり上げるフェノール樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒドをアルカリ触媒で反応させたレゾールと呼ばれる種類に属するもので、これに充填材として木屑、アスベスト、シリガラス、ナイロンなどを用いて加圧、加熱して成型したものについて、宇宙工学の立場で重要視されるアブレーション性能を調べ、その充填材の影響をみるのが第1の目的である。

なお、このレゾール系フェノール樹脂は、アルコール、アセトンなどに可溶かつ流動的であるが、加熱するとさらに付加反応と縮合反応が進む、その際  $H_2O$  ガスを出す、これが  $150^{\circ}C \sim 180^{\circ}C$  の温度で不溶不融の固体となる。この状態になるまでに縮合反応があり、 $H_2O$  が放出されるので加熱とともに適当な加圧をしないと成型品の内部に気泡または亀裂が生ずる。この加圧がこの種の加工をやや面倒なものとしている。したがって、ロケットの外面な

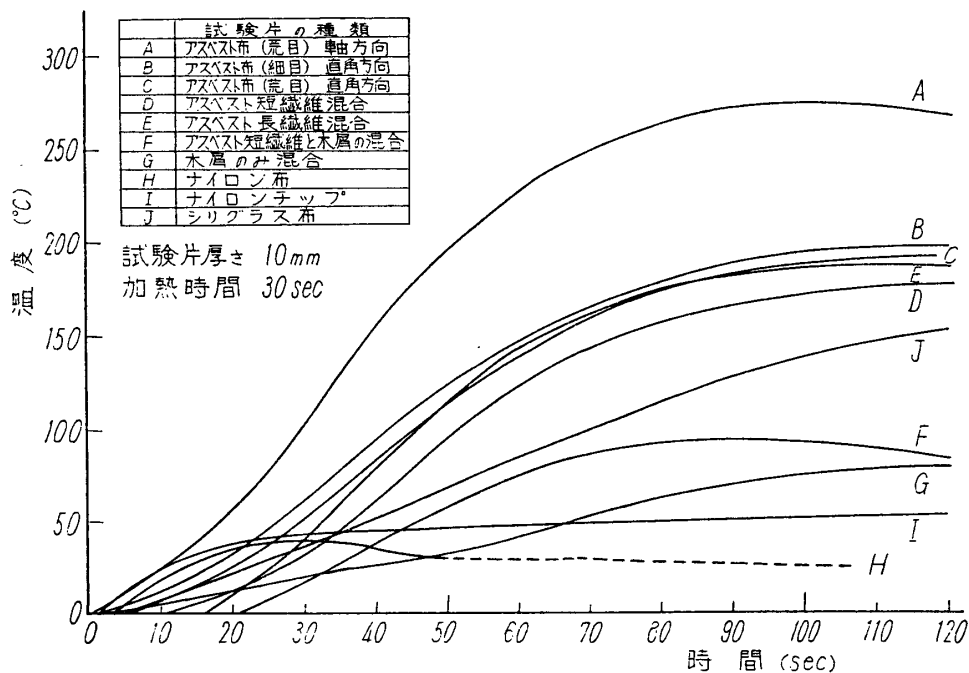


Fig. 3

どに薄い耐熱塗料としてこの種のフェノール樹脂を用いたい場合には、特別な工夫を要することになる。ここで考えられるのは、一度上述のように固化したこの種のフェノール樹脂は、粉碎可能となるのでこれを粉末としたものを塗布可能で接着性のよい他のプラスチックと混合して、これを母材表面に塗布することである。ここではエポキシ樹脂に各種フェノール樹脂粉末を混合して塗布したものにつき、その耐熱性(アブレーション性能)を調べてみた。これが本報告の第2目的である。

## 2. フェノール樹脂のアブレーション効果について

レゾール系フェノール樹脂は、上述のように加熱成型された後、約180°C以上の温度を受けるとさらに縮合反応が生じ多量のホルムアルデヒド( $\text{CH}_2\text{O}$ )や、 $\text{H}_2\text{O}$ などのガスを放出する。これが主としてアブレーション冷却の作用をなすと思われる。しかし、さらに約300°C以上になると(加熱表面に近い部分)は炭化(charring)を生じその部分からもCOや $\text{CO}_2$ のガスが放出され、これらもアブレーション作用を助けているものとされている。一般にアブレーション材として望まれる条件は、冷却作用の大きいことほかに加熱の際に亀裂を生じないこと、または表面に泡が生じないことなどが望まれるが、レゾール系フェノール樹脂自体そのような欠点が少なく、さらに適当な充填材を用いれば成型材自体の強度を増すとともに上記の欠点をなくし、ときにはアブレーション作用を増加することも期待できる。

また、本研究で耐熱塗料として、母材との接着性のよいエポキシ樹脂にフェノール樹脂粉末を混合したのも、上記の理由によるのである。

## 3. 試験装置および試験片

試験法としては、われわれがすでに紹介したトーチバーナー法を用いた。燃焼ガスとしてはアセチレン-酸素を用いトーチと供試体表面の距離は約50mm、その点におけるガス温度

第1表 フェノール樹脂系耐熱材の重量減少率

試験片種類	記号	減少率 (%)
アスベスト布 (荒目) 軸方向	A	12.9
アスベスト布 (細目) 直角方向	B	7.7
アスベスト布 (荒目) 直角方向	C	10.2
アスベスト短繊維混合	D	8.0
アスベスト長繊維混合	E	10.0
アスベスト短繊維と木屑の混合	F	14.2
木屑のみの混合	G	18.5
ナイロン布	H	12.1
ナイロンチップ	I	15.1
シリガラス	J	6.9

は約 2,500°C, アブレーション作用のないときの熱伝達率は約 0.1 kcal/m<sup>2</sup> sec °C である。トーチと供試体との間にはシャッターを設け, これを開くと同時に供試体の応答温度を熱電対でオッシログラフに導き, これをペン書き記録させた(第1図)。供試体の寸法と温度測定点は以下に述べる(第2図)。

#### A) フェノール樹脂の耐熱性に対する充填材の影響の実験

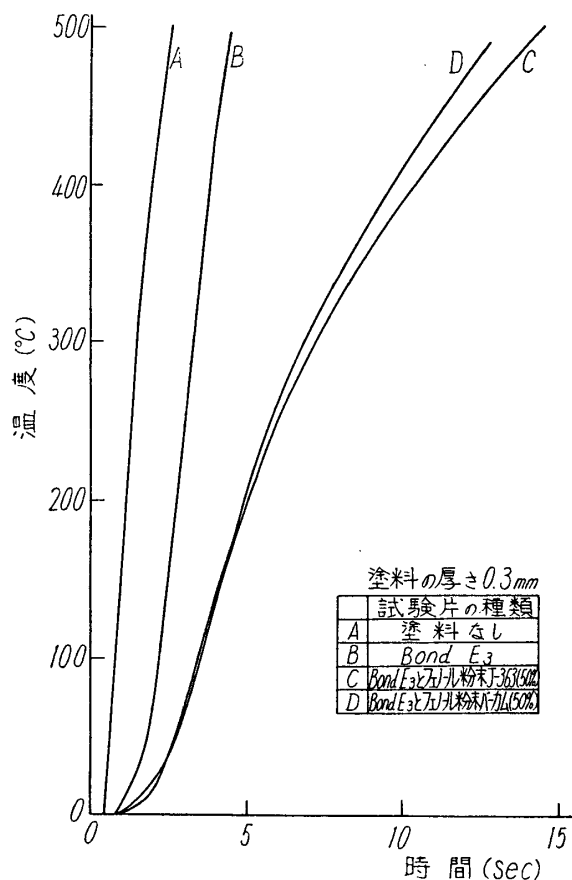


Fig. 4-1

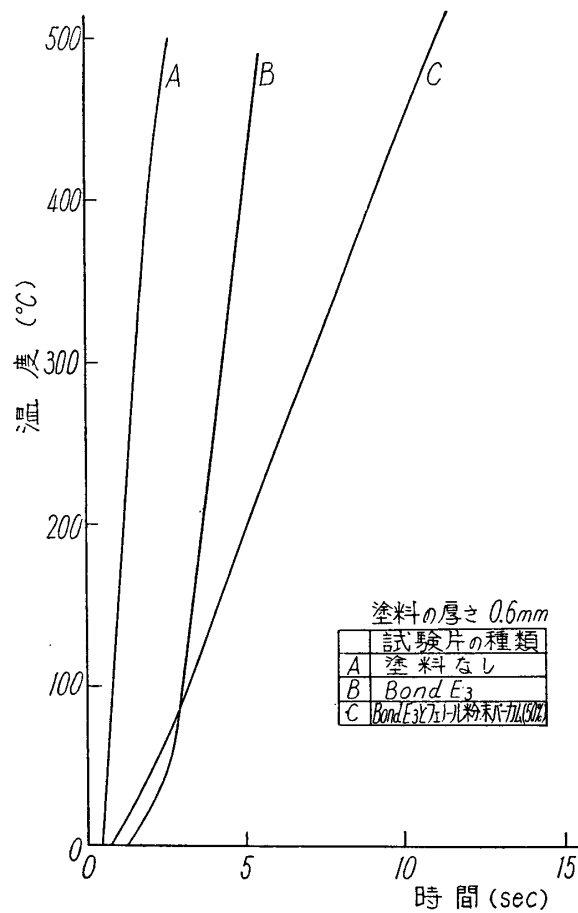


Fig. 4-2

この場合の供試体の厚さは 10 mm で、受熱面から深さ 7 mm すなわち裏面から深さ 3 mm のところに熱電対の接点を埋め込み、各場合のその点の温度応答を比較した。

#### B) 耐熱塗料に対するフェノール樹脂粉末混合の影響の実験

この場合は厚さ 1.0 mm のステンレス (18/8) の表面に塗料をぬらない場合、塗料をぬった場合はエポキシ樹脂 (ボンド E<sub>3</sub>) のみの場合とこれにフェノール樹脂粉末を加えた場合を、それぞれ塗料の厚さを変えて実験した。温度はステンレス板に熱電対の接点を溶接して測定したが、薄い金属板であるから温度はステンレス板の厚さの範囲内では一様とみなすことができよう。

### 4. 実験結果

A) フェノール樹脂の耐熱性に対する充填材の影響についての実験結果は第3図に示す。加熱時間はいずれも 30 秒で打切っている。その後は余熱で温まると、表面および裏面からの冷却作用とで各場合の挙動が異なっている。実験した範囲では木屑の混合の場合とシリガラス布の充填の効果がよく、アスベスト布はあまりよくない。ナイロンを充填材とした場合は、加熱時間を過ぎてからの温度上昇が少ないことと、温度の立上りが比較的早いがある温度以上には上がらない傾向がある。試験後に重量減少率を測定したのが第1表であるが、

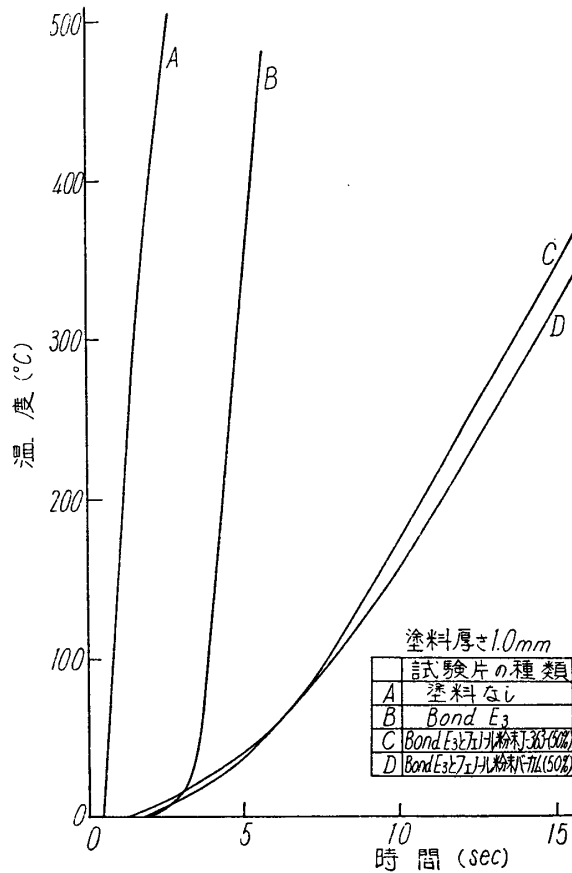


Fig. 4-3

重量減少率の大きいほどアブレーション効果があるようにも思われるが、シリガラス布を用いた場合は、重量減少率が少ないにもかかわらず温度特性がよいという結果を得ている。また、温度立上りまで時間が長いものが後での温度立上りの傾斜が大きいもの、およびその逆の現象も見られるなど、複雑な様相も見受けられる。この点については、今後アブレーションの機構自体にもっと考察を深めないと、じゅうぶん理解できない点であろう。

B) 耐熱塗料に対するフェノール樹脂粉末混合の影響についての実験結果は、第4-1図、4-2 および第4-3図にそれぞれ塗料の厚さを変えて測定してある。耐熱塗料の効果は塗料のない場合に比して、顕著であることおよびフェノール樹脂粉末混合の効果もかなりあることがじゅうぶん認められる。

### 5. あとがき

以上われわれの行なった研究の一端を報告したが、アブレーション現象の本質の理解を深めるためには、さらに数多くの実験を重ねる必要がある。しかし、われわれの行なった実験手段によって一応フェノール樹脂に対する充填材の影響などの実用的見地にたった優劣の比較はじゅうぶんできると思われる。また、耐熱塗料に対するフェノール樹脂粉末の混合比を変化させた場合の研究は、今後の実験の結果をまって発表する予定である。

1965年6月5日 航空力学部