

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-262818

(P2005-262818A)

(43) 公開日 平成17年9月29日(2005.9.29)

(51) Int.Cl.⁷

B29B 15/08
D03D 1/00
D03D 15/00
// B29K 101:00

F I

B29B 15/08
 D03D 1/00
 D03D 15/00
 B29K 101:00

テーマコード (参考)

4F072
 4L048

A
 D

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-82650 (P2004-82650)
 (22) 出願日 平成16年3月22日 (2004.3.22)

(71) 出願人 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
 (74) 代理人 100091384
 弁理士 伴 俊光
 (72) 発明者 堀部 郁夫
 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
 東レ株式会社愛媛工場内
 (72) 発明者 和田原 英輔
 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
 東レ株式会社愛媛工場内
 (72) 発明者 木原 弘樹
 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
 東レ株式会社愛媛工場内

最終頁に続く

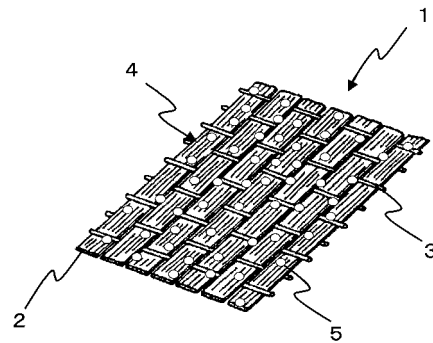
(54) 【発明の名称】 強化繊維基材、プリフォームおよび強化繊維基材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 形態安定性などの取り扱い性に優れるだけでなく、高い力学的特性の複合材料が得られ、マトリックス樹脂の含浸性にも優れる強化繊維基材、プリフォームおよび強化繊維基材の製造方法に提供する。

【解決手段】 マトリックス樹脂を含浸して成形された複合材に用いる強化繊維基材であって、強化繊維基材は、少なくとも、連続した強化繊維糸条を一方向に並行するように引き揃えた強化繊維糸条群から構成され、少なくとも片方の表面に樹脂材料が間隙を有した形態で2~15重量%付着しているとともに、基材が周期的な凹凸を有することを特徴とする強化繊維基材、それを用いたプリフォーム、およびその強化繊維基材の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

強化繊維基材にマトリックス樹脂を含浸して成形された複合材料に用いる強化繊維基材であって、前記強化繊維基材は、少なくとも、連続した強化繊維糸条を一方向に並行するように引き揃えた強化繊維糸条群から構成され、かつ、少なくとも片方の表面に樹脂材料が間隙を有した形態で 2 ～ 15 重量% 付着しているとともに、前記強化繊維基材が周期的な凹凸を有することを特徴とする強化繊維基材。

【請求項 2】

強化繊維基材の周期的な凹凸の凹部が強化繊維基材の平面方向に連続していることを特徴とする、請求項 1 記載の強化繊維基材。

10

【請求項 3】

樹脂材料が、周期的な凹凸を有するとともに、この周期的な凹凸の凹部が強化繊維基材の平面方向に連続していることを特徴とする、請求項 1 記載の強化繊維基材。

【請求項 4】

強化繊維基材が、強化繊維糸条群と、連続した補助繊維糸条を強化繊維糸条群と交差する方向に延在したよこ方向補助繊維糸条群から構成されている一方向性のシートであることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の強化繊維基材。

【請求項 5】

一方向性のシートが織物であることを特徴とする、請求項 4 記載の強化繊維基材。

【請求項 6】

強化繊維基材が、強化繊維糸条群と、強化繊維糸条と並行する方向に延在するたて方向補助繊維糸条群を有し、かつ、基材の両側によこ方向補助繊維糸条群が配され、それを構成する補助繊維糸条とたて方向補助繊維糸条群を構成する補助繊維糸条とから織組織が構成されている一方向ノンクrimp織物であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の強化繊維基材。

20

【請求項 7】

よこ方向補助繊維糸条の単糸直径が 10 ～ 100 μm で、かつ、撚り数が 50 ターン/m 以下であることを特徴とする、請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載の強化繊維基材。

【請求項 8】

強化繊維基材における強化繊維糸条の糸幅が 2 ～ 10 mm であることを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の強化繊維基材。

30

【請求項 9】

基材の凸部の厚みから求められる強化繊維の体積率 (V_f) が 35 ～ 55 % であることを特徴とする、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の強化繊維基材。

【請求項 10】

樹脂材料によって形成される凹凸面の最大高さ (R_z) が 2 ～ 100 μm であることを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の強化繊維基材。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の強化繊維基材が少なくとも 2 層以上積層され、かつ、前記強化繊維基材同士が前記樹脂材料により少なくとも部分的に接着されて一体化されていることを特徴とするプリフォーム。

40

【請求項 12】

強化繊維糸条を用いて布帛を形成し、該布帛に樹脂材料を接着した後あるいは接着させながら、表面に凹凸パターンを有するローラで、樹脂材料接着布帛の表面を加圧することを特徴とする、強化繊維基材の製造方法。

【請求項 13】

強化繊維糸条を用いて布帛を形成し、該布帛に樹脂材料を接着した後あるいは接着させながら、表面に凹凸パターンを有する凹凸シートを樹脂材料接着布帛と引き揃えて、平滑なローラにて加圧することを特徴とする、強化繊維基材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維強化プラスチック（以下、FRPと言うこともある。）からなる複合材料ならびにそれを成形するのに適した強化繊維基材、プリフォームおよび強化繊維基材の製造方法に関する。より詳しくは、後述するRTMやVaRTMにより高品質の複合材料を製造するにあたり、高い繊維体積含有率（Vf）にもかかわらず、マトリックス樹脂の含浸が良好で、例えば航空機の翼や胴体などの構造体に適する優れた力学的特性（特にCAI）を発現せしめる強化繊維基材、プリフォームおよび強化繊維基材の製造方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

従来より、航空機構造部材などの高品質が要求される複合材料の製造方法として、強化繊維基材にあらかじめマトリックス樹脂を含浸させたプリプレグを用い、これを型に積層した上でバッグフィルムで覆い、オートクレーブ（加熱加圧炉）内で加熱、加圧し、樹脂を硬化させるオートクレーブ成形法が多用されている。この成形法は、複合材料においてもボイドの発生が少なく、均質であるとともに高品質であることから好ましく使用されている。

【0003】

しかし、近年成形および材料コストの低減を図るべくオートクレーブを使用せずに、上型と下型の間に形成されたキャビティにドライ状態の強化繊維基材をセットし、クリアランス内を真空減圧し液状のマトリックス樹脂の注入を行うResin Transfer Molding process（以下、RTMと記す。）や、成形型上にドライ状態の強化繊維基材を積層し、バッグフィルムで覆いバッグ内を真空にした後、マトリックス樹脂を注入するいわゆる減圧注入成形法（Vacuum assisted Resin Transfer Molding process、以下、VaRTMと記す。）などの注入成形法が航空機構造部材に適用されてきつつある。

20

【0004】

上記RTMなどにおいては、複合材料の生産性には優れるが、ドライ状態の強化繊維基材に樹脂を含浸させる必要があることから低粘度樹脂が用いられ、プリプレグに用いられる高粘度樹脂に比べ力学的特性に劣るといった問題があった。

【0005】

30

かかる問題に対し、特許文献1、2、非特許文献1、2などには、強化繊維基材を積層したプリフォームの層間に間隙を有する熱可塑性樹脂層を配置する技術や、エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂粒子とを配合した樹脂を織物上に塗布する技術により、RTMなどによって得られる複合材料の力学的特性（耐層間剥離性や層間破壊靱性など）を向上させる技術が提案されている。

【0006】

しかしながら、上記提案では、力学的特性を向上させるために配置した熱可塑性樹脂層、または、エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂粒子とを配合した樹脂などにより、マトリックス樹脂の含浸性が大幅に低下するといった問題が生じ、本来の目的である高い生産性を得ることができずにいた。すなわち、力学的特性とマトリックス樹脂の含浸性を両立できる強化繊維基材、プリフォームは上記提案では達成されておらず、かかる課題を両立できる技術が望まれていた。

40

【特許文献1】国際公開特許WO00-61363号公報（請求項1）

【特許文献2】国際公開特許WO03-04758号公報（請求項1）

【非特許文献1】Journal of Advanced Materials, Volume 32, No.3, July 2000, P27-34

【非特許文献2】Composites part A, Volume 32, 2001, P721-729

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

本発明の目的は、上述した従来技術の問題点を解決すること、すなわち、形態安定性などの取り扱い性に優れるだけでなく、高い力学的特性（特にCompression After Impact、以下、CAIと呼ぶ。）の複合材料が得られ、マトリックス樹脂の含浸性にも優れる強化繊維基材、プリフォームおよび強化繊維基材の製造方法に提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本発明に係る強化繊維基材は、強化繊維基材にマトリックス樹脂を含浸して成形された複合材に用いる強化繊維基材であって、前記強化繊維基材は、少なくとも、連続した強化繊維糸条を一方向に並行するように引き揃えた強化繊維糸条群から構成され、かつ、少なくとも片方の表面に樹脂材料が間隙を有した形態で2～15重量%付着しているとともに、前記強化繊維基材が周期的な凹凸を有することを特徴とするものからなる。

【0009】

また、本発明のプリフォームは、このような強化繊維基材が、2層以上積層されたものであり、かつ、前記強化繊維基材同士が前記樹脂材料により少なくとも部分的に接着されて一体化されていることを特徴とするものである。

【0010】

また、本発明の強化繊維基材の製造方法は、強化繊維糸条を用いて布帛を形成し、該布帛に樹脂材料を接着した後あるいは接着させながら、表面に凹凸パターンを有するローラで、樹脂材料接着布帛の表面を加圧することを特徴とする方法からなる。

【0011】

あるいは、本発明の強化繊維基材の製造方法は、強化繊維糸条を用いて布帛を形成し、該布帛に樹脂材料を接着した後あるいは接着させながら、表面に凹凸パターンを有する凹凸シートを樹脂材料接着布帛と引き揃えて、平滑なローラにて加圧することを特徴とする方法からなる。

【発明の効果】

【0012】

本発明に係る強化繊維基材によれば、少なくとも強化繊維基材表面に樹脂材料が間隙を有した状態で2～20重量%付着しているとともに周期的な凹凸を有するため、この強化繊維基材の積層体を用いてRTMやVARTMにより複合材料を成形する際に、取り扱い性が良好で樹脂含浸性が優れるとともに高い力学的特性（特にCAI）が得られる。

【0013】

また、本発明に係るプリフォームによれば、前記強化繊維基材同士が前記樹脂材料により少なくとも部分的に接着されて一体化しているため、取り扱い性に優れ、複合材料の優れた生産性を達成できる。

【0014】

さらに、本発明に係る強化繊維基材の製造方法によれば、前記強化繊維基材の要件を満たすように表面に凹凸パターンを有するローラや、凹凸パターンを有する凹凸シートを樹脂材料接着布帛と引き揃えて、平滑なローラにて加圧することにより製造するため、取り扱い性に優れ、高い力学的特性（特にCAI）の複合材料が得られ、かつ、良好なマトリックス樹脂の含浸性を達成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下に、まず本発明に係る強化繊維基材の望ましい実施の形態を、図面を参照して説明する。

図1は、本発明の一実施態様に係る強化繊維基材の斜視図である。また、図2は、図1の強化繊維基材における強化繊維糸条の長手方向に並行する方向の強化繊維糸条に沿った断面の模式図である。

【0016】

図1において、本発明の強化繊維基材1は、長手方向に並行に配向されたたて糸となる

強化繊維糸条 2 に対し、直交方向に、よこ糸 3 が強化繊維糸条 2 の 1 本毎に交互に上下に配列された一方向性織物 4 からなる布帛であって、かつ、該布帛の少なくとも片方の表面の全面に樹脂材料 5 が間隙を有した形態で付着している。さらに、図 2 に示すように強化繊維基材 1 は、この基材 1 の平面方向に周期的な凹部 6 と凸部 7 を有している。さらに、この凸部 7 および凹部 6 は強化繊維糸条 2 と樹脂材料 5 により構成されている。また、この強化繊維基材 1 の周期的な凹凸は、図 3 に示すように凹凸部の凹部 6 に樹脂材料が存在しない形態であっても構わない。

【0017】

そして、樹脂材料は布帛表面に付着しており、強化繊維基材を積層してプリフォームを得る際に基材同士の接着性を発現する。これにより、布帛における強化繊維糸条の目づれを防ぎ、基材の形態安定性に優れるようになる。 10

【0018】

また、力学的特性の面からは、少なくとも布帛の表面に樹脂材料が接着していないと、複数枚が積層されて形成される疑似等方積層構成を有する複合材料の衝撃付与後の圧縮特性 (CAI) に劣る。かかる CAI は複合材料が航空機の構造部材 (特に一次構造部材) として用いられる場合、非常に重要視される力学的特性であり、複合材料を構造部材に適用するに際し、高い CAI を有している必要性が高いものである。

【0019】

本発明で用いる樹脂材料は、強化繊維基材を積層して得られる複合材料において、クラックストッパーの役目および複合材料の残留応力を緩和する役目を果たす。特に、複合材料が衝撃を受けた際に基材層間の損傷抑制の役目を果たし、優れた力学的特性 (特に CAI) 、すなわち高靱性化効果をもたらす。 20

【0020】

高靱性化効果に加え、少なくとも布帛の表面に樹脂材料が接着していると、基材を積層した場合に、布帛表面に付着している樹脂材料がスペーサとなって、隣接する基材の間にスペースを形成する。これを樹脂材料によるスペーサ効果と呼称するが、このスペーサ効果は、マトリックス樹脂が積層された基材に注入するされ複合材料が成形される際、マトリックス樹脂の流路形成の役目を果たす。これにより、マトリックス樹脂の基材への含浸が容易になるだけでなく、その含浸速度も速くなり、複合材料の優れた生産性をもたらす。 30

【0021】

このスペーサ効果は、樹脂材料の高靱性化効果を複合材料の基材層間に集中して発現させる役目も果たす。その結果、より一層高い高靱性化効果がもたらされる。これを樹脂材料による層間強化効果と呼称する。

【0022】

樹脂材料による高靱性化効果、スペーサ効果、層間強化効果は、樹脂材料が基材表面に偏在している、特に樹脂材料が実質的に布帛の表面にのみ存在していると、より一層高いレベルで発揮される。

【0023】

樹脂材料は、基材単層においては、片側表面に偏在して接着していてもよいし、両側の表面に偏在して接着していてもよい。より低コストに基材を製造する場合は、前者が好ましい。基材の表裏の使い分けをしたくない場合は、後者が好ましい。 40

【0024】

基材が多層の場合においては、その積層体の中央層に位置する基材のみに両面に接着し、それ以外の各層は片面のみ接着しておく、積層体の各層間に樹脂材料が配置できるため、本発明の好ましい態様の一つといえる。

【0025】

また、樹脂材料は空隙部を有した状態で接着されている。つまり、点状、線状または不連続線状である。点状に付着させるためには、粉体を強化繊維基材表面に散布し、熱融着させるとよい。また、線状または不連続線状に付着させるためには、不織布や織物などの 50

連続繊維からなる布帛を一旦作製した後、強化繊維基材表面に貼り合わせ熱融着させること良い。このようにすることにより、プリフォーム作製において適度な接着性を有するとともに、複合材料の成形時には強化繊維基材の厚み方向への樹脂の含浸を阻害することがない。

【0026】

また、この樹脂材料は周期的な凹凸を有している。すなわち、周期的な凹凸を有していることから、強化繊維基材を積層した際に隣接する層間の少なくとも樹脂材料が付着した基材表面には、規則的にマトリックス樹脂の流路となる凹部を確保することができるので、安定して樹脂含浸させることができる。これにより、マトリックス樹脂が拡散しにくい層間の面内方向においてもマトリックス樹脂の拡散速度を速くすることができ、短時間に樹脂含浸が可能となる。なお、ここでいう周期的な凹凸とは、図4～図7に示すようないずれの形態、つまり、凸部が図4に示す丸形、図5に示す角形、図6に示す菱形、図7に示す亀甲形のいずれの形態であっても構わない。ここで、図4に示す強化繊維基材10においては、周期的な凹凸は、丸形の凸部11と凸部11間の凹部12から形成されている。また、図5に示す強化繊維基材20においては、周期的な凹凸は、角形の凸部21と凸部21間の凹部22から形成されている。また、図6に示す強化繊維基材30においては、周期的な凹凸は、菱形の凸部31と凸部31間の凹部32から形成されている。さらに、図7に強化繊維基材40においては、周期的な凹凸は、亀甲形の凸部41と凸部41間の凹部42から形成されている。

10

【0027】

そして、凹凸の凹部が連続していると、マトリックス樹脂の流路の連続性が確保されるので、より一層短時間にマトリックス樹脂の含浸が可能になるとともに未含浸部分がより発生しにくいことから好ましい。

20

【0028】

なお、この基材表面の凹凸はあまり大きくなりすぎると、層間における樹脂の流動性は向上するものの、凹凸面に接して配置される隣接する強化繊維基材の強化繊維が屈曲し、複合材料における力学的特性が低下する場合がある。一方、樹脂材料が薄すぎると樹脂の流動性が低下することから所望のCAIが得られない。かかる観点から強化繊維基材における凹凸面の最大高さ(Rz)は2～100μmであることが好ましい。より好ましくは、5～70μm、さらに好ましくは、8～50μmである。なお、ここでいう凹凸面の最大高さ(Rz)は、レーザ変位計を用いた3次元形状測定器(例えば、シグマ光機社製3次元形状測定システムEMS98-3D)などの非接触変位計を用いることによって測定することができる。

30

【0029】

また、凹部の溝幅は、あまり大きくなりすぎると層間における樹脂の流動性は向上するものの、凹凸面に接して配置される隣接する強化繊維基材の強化繊維が屈曲し、複合材料における力学的特性が低下する場合がある。一方、溝幅が小さくなりすぎると樹脂の流動性が低下する。かかる観点から凹部の溝幅は、0.2～1mmが好ましい。より好ましくは0.3～0.5mmである。

【0030】

また、溝のピッチは、3～30mmが好ましい。3mm未満であると、樹脂流路の数が増え樹脂含浸はしやすくなるものの、層間におけるマトリックス樹脂量が多くなり、複合材料のVfが低下してしまう。一方、30mmより大きいと溝のピッチが大きくなり過ぎ樹脂の含浸性が低下する。このため溝のピッチは、3～30mmが好ましい。

40

【0031】

強化繊維基材は少なくとも強化繊維基材の片側の表面に樹脂材料が2～15重量%付着している。より好ましくは6～14重量%、さらに好ましくは8～13重量%である。樹脂材料を上記範囲で有していることにより、基材の一層高い形態安定性がもたらされる。さらに、基材を積層する際に、基材同士のタック性(粘着性)、基材の適度なコシがもたらされる。その結果、形態安定に優れ、積層が容易かつ自動化が可能な強化繊維基材を得

50

ることができる。かかる特性は、2重量%未満では発現しにくい。

【0032】

この強化繊維基材表面に付着している樹脂材料は、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂またはそれらの混合物である。プリフォームとしての接着性のみが要求される場合においては、熱硬化性樹脂あるいは熱可塑性樹脂をそれぞれ単独で用いてもよいが、CAIなどの耐衝撃性が要求される場合においては、靱性の優れた熱可塑性樹脂と低粘度化しやすく強化繊維基材への接着が容易な熱硬化性樹脂との混合物を用いると、適度の靱性を有しながら強化繊維シートへの適度な接着性を有することから好ましい。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂などである。熱可塑性樹脂としては、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボナート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアラミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリエチレン、ポリプロピレン、酢酸セルロース、酪酸セルロースなどである。 10

【0033】

本発明に用いる強化繊維基材を構成する強化繊維糸条としては、炭素繊維やガラス繊維、アラミド繊維やPBO（ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール）繊維などの高強度、高弾性率繊維である。なかでも、炭素繊維は、これらの繊維の中でもより高強度、高弾性率であることから、優れた力学的特性の複合材料が得られることからより好ましい。さらに好ましくは、引張強さが4500MPa以上で、かつ、引張弾性率が250GPa 20以上の炭素繊維であると、より優れたコンポジット特性が得られる。

【0034】

また、強化繊維布帛の形態としては、強化繊維糸条を一方向に配列させたいわゆるトウシートや強化繊維糸条を一方向または二方向に配列させた一方向性織物や二方向性織物などである。ここで、トウシートにおいては基材への樹脂含浸性を向上させるためにストランド間に適度の隙間を確保するように強化繊維を配列すると良い。なかでも、たて糸に強化繊維糸条を用いよこ糸に細い補助糸を用いた一方向性織物は、強化繊維糸条の真直性が大きいことから優れたコンポジット特性が得られるとともにたて糸とよこ糸の交錯により並行する強化繊維間に空隙部が形成され、基材厚み方向への適度な樹脂パスを形成することができることから好ましい。 30

【0035】

なかでも、複合材料が航空機などの構造部材に使用される一方向性ノンクリンプ織物が好ましい。かかる一方向性ノンクリンプ織物については、例えば特許第3279049号公報、特開2003-82117号公報に詳しく記載されている。

【0036】

また、一方向性織物や一方向性ノンクリンプ織物におけるよこ方向補助糸としては、繊維度が50～500デシテックスの細い繊維が好ましい。繊維度が小さいと、よこ糸が存在することによるたて糸のクリンプを極力小さくすることができ好ましい。なかでもよこ方向補助糸の単糸直径が10～100μmで撚り数が50ターン/m以下であれば、強化繊維織物を製造する際に強化繊維糸条に作用する張力によって交錯しているよこ方向補助糸が 40押さえつけられ、よこ方向補助糸の単糸が一直線状に並び表面凹凸小さくできることから好ましい。

【0037】

糸の種類としては、並行する補強繊維糸を一体に保持するためのものであることから特に限定されず、炭素繊維やガラス繊維などの無機繊維、ポリアラミド繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などの有機繊維が使用できる。

【0038】

また、強化繊維布帛における強化繊維糸条の糸幅は、2～10mmであることが好ましい。これは、強化繊維糸条束の断面形状は楕円状であり、互いに並行に配列する強化繊維糸条束間が強化繊維基材の厚み方向へのマトリックス樹脂の流路となり、糸幅が大きいと 50

強化繊維糸束間のピッチが大きくなり、基材厚み方向への樹脂流路の数が少なくなることでマトリックス樹脂の含浸性が低下する。また、糸幅が小さいと強化繊維糸束間のピッチが小さくなり、基材厚み方向への樹脂流路の数が増えるので、マトリックス樹脂の含浸性は向上するものの楕円形状の強化繊維束が小さな周期で配列することから隣接する層の強化繊維のうねりが大きくなり力学的特性が低下する。このため、強化繊維布帛における強化繊維糸束の糸幅は、2～10mmであることが好ましい。より好ましくは、4～8mmである。

【0039】

また、強化繊維基材の凸部の厚みから求められる強化繊維の体積率 V_f は、35～55%であることが好ましい。より好ましくは、38～53%、特に好ましくは40～53%である。なお、ここでいう強化繊維基材の厚みとは、JIS R7602（炭素繊維織物の試験方法）に従って測定される厚みのことであり、50kPaに圧力を20秒間かけたときの厚みを5箇所測定し、その平均値で表されるものである。

【0040】

強化繊維の体積率 V_f が35%未満であると、特に真空圧によりマトリックス樹脂を含浸させるVARTMでは、大気圧以上の圧力がかからないため、基材の嵩、すなわち強化繊維の体積率 V_f を所望の範囲に制御できず、得られる複合材料の強化繊維体積含有率 V_f も力学的特性に適する50～65%に制御することができないだけでなく、所望の厚みの複合材料を得ることができない。さらには、得られる複合材料中での基材層がうねり、得られる複合材料の力学的特性、特に圧縮強度を著しく低下させる。係る問題は積層構成に関しては、基材層の積層構成が斜行の場合には、成形に関しては、雄型もしくは雌型の一方のみ成形型を用い、もう一方に柔軟なバック材を用いる場合に特に顕在化する。すなわち力学的特性に優れ軽量化効果を高く発現する複合材料は得られない。

【0041】

一方、強化繊維の体積率 V_f が55%を越えると、VARTMの場合においては、密に充填されすぎた強化繊維がマトリックス樹脂の流れを阻害する結果、含浸性が悪くなり、未含浸部分（ボイド）を有する複合材料しか得られない。

【0042】

かかる強化繊維の体積率 V_f を35～55%の範囲に制御することにより、得られる複合材料における強化繊維体積含有率 V_f および寸法を、所望の範囲に厳密に制御し、高い力学的特性を発現することが可能となるのである。

【0043】

なお、本発明での強化繊維基材の凸部の厚み（JIS R7602）から算出される強化繊維体積率 V_f とは、次式で求めた値をいう（単位は%）。なお、ここで用いた記号は下記に準ずる。ここで、測定に供する基材は、製造した後、少なくとも24時間経過し、スプリングバック量が実質的に飽和したものをを用いる。

$$V_f = W / (\rho \times T_f \times 10) \quad (\%)$$

W：強化繊維基材1m²当たりの強化繊維の重量（g/m²）

ρ ：強化繊維の密度（g/cm³）

T_f：JIS R7602に沿って測定した強化繊維基材の厚さ（mm）

【0044】

本発明に係るプリフォームは、強化繊維基材が、2層以上積層されたものであり、かつ、前記強化繊維基材同士が前記樹脂材料により少なくとも部分的に接着されて一体化しているものである。係る接着が強化繊維基材の全面に及んでいると、プリフォームの取り扱い性が劣ったり、マトリックス樹脂の含浸性を阻害することがある。かかる接着は、複数の積層された強化繊維基材が一体化したプリフォームとして運搬などの取り扱いができればよく、基材同士が部分的に接着しているものが好ましい態様といえる。

【0045】

本発明に係る強化繊維基材の製造方法は、強化繊維糸束を用いて布帛を形成し、樹脂材料を接着した後あるいは接着させながら表面に凹凸パターンを有するローラで強化繊維基

材表面を加圧するものである。また、本発明の他の製造方法は、強化繊維糸条を用いて布帛を形成し、樹脂材料を接着した後あるいは接着させながら表面に凹凸パターンを有する凹凸シートを強化繊維布帛と引き揃えて平滑なローラにて加圧するものである。

【0046】

より具体的に説明すると、多数本の強化繊維糸条をクリールスタンドなどに仕掛けたボビンから引き出し、製織工程などを経て強化繊維布帛を形成する。その後、この強化繊維布帛に固体状の樹脂材料を塗布または貼り合わせた後樹脂材料を溶融させ接着する。この場合の樹脂材料は、粉体あるいは不織布、織物、編物などの布帛を用いることができる。そして、この強化繊維基材に樹脂材料を接着した後あるいは接着させながら表面に周期的な凹凸パターンを有するローラで強化繊維基材表面を加圧することにより、ローラ表面の凹凸が強化繊維基材表面に接着された樹脂材料に転写され、強化繊維基材の表面に周期的な凹凸を設けた強化繊維基材を得ることができる。また、この表面に周期的な凹凸を有するローラの代わりに表面に凹凸パターンを有する凹凸シートを強化繊維布帛と引き揃えて平滑なローラにて加圧することによっても同様に強化繊維基材の表面に周期的な凹凸を設けた強化繊維基材を得ることができる。

10

【0047】

なお、表面に凹凸パターンを有する凹凸シートは、フィルム、不織布、マットなどの表面にエンボス加工を行ったものや、周期的な凹凸を有する強化繊維布帛にフッ素樹脂などの優れた離型性を有する樹脂を含浸させたシートなどである。

【実施例】

20

【0048】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。実施例および比較例に用いる原材料は下記の通りである。

・強化繊維糸条：PAN系炭素繊維、フィラメント数：24, 000本、繊維度：1, 030tex、引張強度：5830MPa、引張弾性率：294GPa。

・ガラス繊維糸条：ECE225 1/0 1.0Z、繊維度：22.5tex、バインダー”DP”（日東紡社製）。

・ポリアミド66繊維糸条：繊維度：1.7tex、フィラメント数：7本。

・樹脂材料：ポリエーテルスルホン樹脂（住友化学工業（株）製”スミカエクスル”5003P）60重量%（主成分）と次のエポキシ樹脂組成物40重量%（副成分）とを2軸押出機にて溶融混練したものを冷凍粉碎したもの。平均粒子径 D_{50} （（株）セイシン企業製LMS-24で測定） $115\mu\text{m}$ 、ガラス転位点 92°C 。

30

エポキシ樹脂組成物—ジャパンエポキシレジン（株）製”エピコート”806を21重量部、日本化薬（株）製NC-3000を12.5重量部、および、日産化学工業（株）製TEPIC-Pを4重量部を、 100°C で均一になるまで攪拌したもの。

・マトリックス樹脂：次の主液100重量部に次の硬化液を39重量部加え、 80°C にて均一攪拌したエポキシ樹脂組成物。 80°C におけるE型粘度計による粘度： $55\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 180°C で2時間硬化後のガラス転位点： 197°C 、曲げ弾性率： 3.3GPa 。

・主液：エポキシとして、Vantico（株）製”アラルダイト”MY-721を40重量部、ジャパンエポキシレジン（株）製”エピコート”825を35重量部、日本化薬（株）製GANを15重量部、およびジャパンエポキシレジン（株）製”エピコート”630を10重量部、 70°C で1時間攪拌して均一溶解させたもの。

40

・硬化液：ポリアミンとして、ジャパンエポキシレジン（株）製”エピキュア”Wを70重量部、三井化学ファイン（株）製3, 3’ジアミノジフェニルスルホン（株）製”スミキュア”Sを10重量部、 100°C で1時間攪拌して均一にした後 70°C に降温し、硬化促進剤として宇部興産（株）製t-ブチルカテコール、2重量部をさらに 70°C で30分間攪拌して均一溶解させたもの。

【0049】

実施例1

図8は、本発明の実施例1の強化繊維基材の態様を示す斜視模式図である。強化繊維糸

50

条のたて糸51、ガラス繊維糸条をたて補助糸条52、ポリアミド66繊維糸条をよこ補助糸条53として、たて糸51とたて補助糸条52とを交互に1本おきに配列し、よこ補助糸条53と平織組織に製織して、たて補助糸条52よこ補助糸条53とを交錯させ、強化繊維糸条51を一体に保持した布帛54である一方向性ノンクリンプ織物（織物A）を得た。織物Aは、布帛厚み0.2mm、強化繊維目付193g/m²、たて糸（たて補助糸条）密度1.8本/cmであった。

【0050】

かかる織物Aの上に、粒子状の樹脂材料55を、エンボスローラとドクターブレードにて計量しながら自由落下させた。この際、自重で落下している粒子は、振動ネットを通過し均一に布帛の片表面に塗布した。粒子状の粒子材料塗布量は、後述の基材Aの14重量%となるようにした。さらに、遠赤外線ヒータにて180～200℃に加熱しながら、表面に周期的な凹凸を有する離型処理をした金属ニップローラ（エンボスローラ）にて加圧して、粒子状の樹脂材料を織物Aに接着し、その後自然冷却して巻き取り、強化繊維基材50である基材Aを得た。なお、エンボスローラにおける凸の形状は図4に示したものと同一円形状であり、円の中心径：9mm、凸部の中心間距離が10mm、溝幅が0.5mm、溝部の深さは40μmであった。

10

【0051】

得られた基材Aは、基材厚み0.234mm、基材Aの凸部の厚みから求められる強化繊維体積率V_{ff}は46%、基材目付236g/m²、凸部の中心間距離：Pは10mm、溝幅：wは0.45mm、最大高さ（R_z）は、40μmであった。

20

【0052】

得られた基材Aを、[−45°/0°/+45°/90°]積層構成に積層し、この積層構成を3回繰り返したものを2組用意し、それを90°層を向き合わせて鏡面对称積層になるように貼り合わせた。かかる積層体を平面型に配置し、シーラントとバッグ材（ポリアミドフィルム）にて密閉して、減圧吸引口を設けたキャビティを形成した。減圧吸引口から真空ポンプによってキャビティ内を真空に減圧し、賦形型を60℃に温調した。この状態で2時間保持し、室温に冷却してから吸引を停止して取り出しプリフォームAを得た。そして、このプリフォームAを、平面状の成形型（アルミニウム製）に配置し、プリフォーム上に樹脂拡散媒体（金属製メッシュ）を配置して、シーラントとバッグ材にて、密閉して樹脂注入口と減圧吸引口を設けたキャビティを形成した。減圧吸引口から真空ポンプによってキャビティ内を真空に減圧し、成形型およびプリフォームを60℃に温調した。次いで、事前に調合・真空脱泡したマトリックス樹脂を60℃に保ちながら、樹脂注入口から大気圧を利用して注入した。マトリックス樹脂が減圧吸引口に到達した時に注入口を閉じて注入を停止した。それ以降は、減圧吸引口から減圧を続けながら180℃で2時間保持し、マトリックス樹脂を硬化させ、複合材料Aを得た。複合材料Aは、強化繊維の体積率V_fが55%で、どこにもピンホールやボイドが見あたらず、樹脂含浸は良好であった。また、樹脂含浸時における樹脂の含浸時間も同時に測定した。なお、樹脂の含浸時間は、後述の比較例との比較のため、本実施例でかかった時間を100とした指数で相対評価した。

30

【0053】

さらに、得られた複合材料Aを用いて、SACMA SRM 2R-94に準拠して23℃におけるCAIを測定した。なお、衝撃は5.44kg（12ポンド）の錘を落下させて6.67kJ/m（270in・lb）の落錘衝撃エネルギーとした。

40

【0054】

比較例1

比較例1として、樹脂材料を用いなかった他は実施例1と同じようにして一方向性ノンクリンプ織物をそのまま用いることで強化繊維基材Bを得た。得られた基材Bにおいては、樹脂材料が付着していないことから基材表面の周期的な凹凸は存在しなかった。また、得られた基材Bは、基材厚み0.201mm、基材Bの凸部の厚みから求められる強化繊維体積率V_{ff}は54%、基材目付193g/m²、最大高さ（R_z）は、150μmで

50

あった。さらに、実施例 1 と同じようにしてプリフォーム B を作製するとともに樹脂含浸を行い、複合材料 B を得た。得られた複合材料 B は、マトリックス樹脂のゲル化時間を経過してもプリフォーム全体に樹脂含浸させるまでには至らず、樹脂が未含浸の複合材料となってしまった。このため、CAI の評価は行うことができなかった。

【0055】

比較例 2

比較例 2 として、エンボスローラを用いずに、表面が平滑な金属ニップローラを用いた他は実施例 1 と同様にして強化繊維基材 C を得た。得られた基材 C は、表面平滑な金属ロールで加圧しながらニップしたことから基材表面に周期的な凹凸が存在しなかった。なお、得られた基材 C は、基材厚み 0.225 mm、基材 A の凸部の厚みから求められる強化繊維体積率 V_{ff} は 48%、基材目付 236 g/m²、最大高さ (Rz) は、14 μm であった。さらに、実施例 1 と同様にしてプリフォーム C を作製するとともにマトリックス樹脂の含浸を行い複合材料 C を作製した。得られた複合材料 C は、強化繊維の体積率 V_f は 56% で、樹脂含浸は良好であったものの樹脂含浸に要する時間が実施例 1 の 1.45 倍要した。これら実施例 1、比較例 1、2 の結果を表 1 に示す。

【0056】

【表 1】

	実施例1 (基材A)	比較例1 (基材B)	比較例2 (基材C)
布帛表面の樹脂材料 有無	○ 有(片面)	× 無	○ 有(片面)
樹脂材料の周期的な 凹凸の有無	○	—	×
樹脂材料の付着量	14重量%	0重量%	14重量%
基材の形態安定性、 タック性	○	×	○
基材の強化繊維体積率 V_{ff} (厚み)	46% (0.234mm)	54% (0.201mm)	48% (0.225mm)
最大高さ (Rz)	40 μm	150 μm	14 μm
複合材料の強化繊維 体積率 V_f	55%	61%	56%
マトリックス樹脂の 含浸性	○ 100	× 含浸せず	○ 145
力学的特性 (CAI)	250MPa	133MPa	252MPa

【0057】

表 1 から明らかなように、実施例 1 の基材 A、比較例 2 の基材 C は、織物上に接着した樹脂材料により、織物の目ずれ、蛇行などが生じない形態安定性を有し、また、これらをプリフォーム化する際に優れたタック性を発現した。樹脂含浸性については、基材 A は、基材 B (含浸せず)、基材 C に比べ、短時間にマトリックス樹脂を含浸させることができた。以上の結果から、本発明の効果は明白である。

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明によれば、取り扱い性に優れるだけでなく、マトリックス樹脂の含浸性に優れる基材およびプリフォームおよびそれからなる複合材料を得ることができる。このようにし

て得られた複合材料は、航空機、自動車などの構造部材をはじめ幅広い分野に適用できるが、特に航空機構造部材に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】本発明の一実施態様に係る強化繊維基材の斜視図である。

【図2】図1の強化繊維基材の強化繊維糸条に沿って切断した凹凸部の部分拡大断面図である。

【図3】本発明の別の実施態様に係る強化繊維基材の強化繊維糸条に沿って切断した凹凸部の部分拡大断面図である。

【図4】本発明における樹脂材料の表面凹凸の一態様を示す平面模式図である。

10

【図5】本発明における樹脂材料の表面凹凸の別の態様を示す平面模式図である。

【図6】本発明における樹脂材料の表面凹凸のさらに別の態様を示す平面模式図である。

【図7】本発明における樹脂材料の表面凹凸のさらに別の態様を示す平面模式図である。

【図8】本発明の実施例1の強化繊維基材の態様を示す斜視図である。

【符号の説明】

【0060】

1 強化繊維基材

2 強化繊維（たて糸）

3 よこ糸

4 強化繊維布帛

20

5 樹脂材料

6 強化繊維基材表面の凹部

7 強化繊維基材表面の凸部

10、20、30、40 強化繊維基材

11、21、31、41 強化繊維基材表面の凸部

12、22、32、42 強化繊維基材表面の凹部

50 強化繊維基材

51 強化繊維

52 たて補助糸条

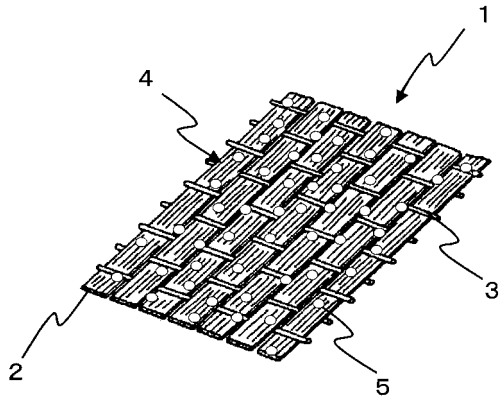
53 よこ補助糸条

30

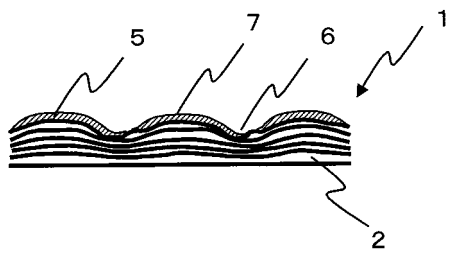
54 強化繊維布帛

55 樹脂材料

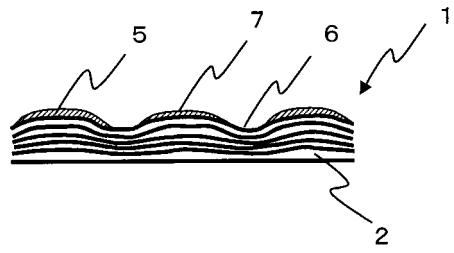
【図 1】



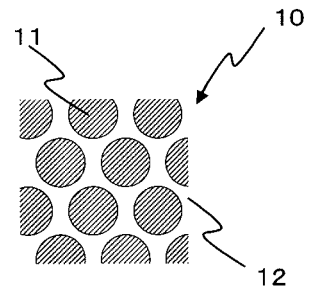
【図 2】



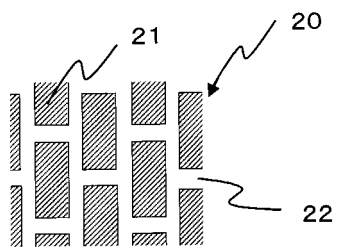
【図 3】



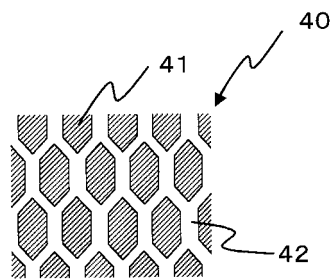
【図 4】



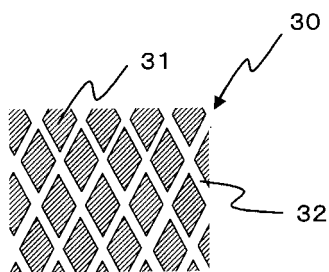
【図 5】



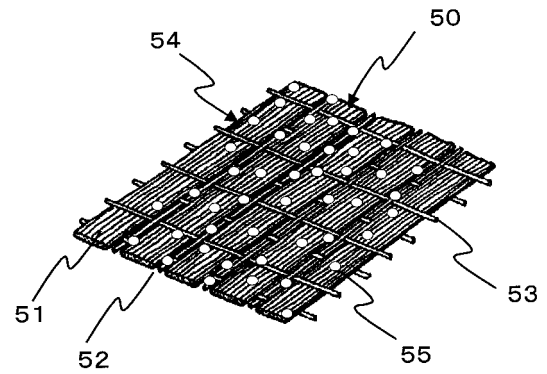
【図 7】



【図 6】



【図 8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AA08 AB02 AB06 AB09 AB10 AB15 AB22 AB26
AB34 AC06 AG02 AG03 AG16 AL02 AL09
4L048 AA03 AA06 AA24 AA32 AA34 AB07 AB12 BA01 BA02 BC01
BC06 CA01 CA15 DA41 EB00 EB02 EB05