

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5966969号
(P5966969)

(45) 発行日 平成28年8月10日(2016.8.10)

(24) 登録日 平成28年7月15日(2016.7.15)

(51) Int.Cl.

F 1

C 0 8 J 5/24 (2006.01)
B 2 9 B 11/16 (2006.01)**C 0 8 J** 5/24 C F C
B 2 9 B 11/16

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2013-35430 (P2013-35430)
(22) 出願日 平成25年2月26日(2013.2.26)
(65) 公開番号 特開2014-162858 (P2014-162858A)
(43) 公開日 平成26年9月8日(2014.9.8)
審査請求日 平成27年5月11日(2015.5.11)(73) 特許権者 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(72) 発明者 坂本 海峰
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

審査官 北澤 健一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリプレグの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素繊維二方向クロス、および平均粒径が $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であるカーボンブラックを含有したマトリックス樹脂からなるクロスプリプレグの製造方法であって、目付が $170 \sim 800 \text{ g/m}^2$ である炭素繊維二方向クロスを、エポキシ樹脂成分 100 質量部に対して、 $0.05 \sim 1.0$ 質量部のカーボンブラックを含有するエポキシ樹脂組成物で、含浸温度を $70 \sim 90$ 、プレスロールによる線圧を $5 \sim 200 \text{ kg/m}$ として含浸させることによって、プリプレグ中のマトリックス樹脂の質量含有率を $30 \sim 50$ 質量%とするに際して、該プリプレグ表面の樹脂層の厚みを $0.1 \sim 0.7 \text{ mm}$ とすることを特徴とする、プリプレグの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スポーツ用途、航空宇宙用途、一般産業用途にて使用されるプリプレグに関し、特に外観品位が良好な繊維強化複合材料を提供することができる、炭素繊維を二方向に配したクロスを用いたプリプレグおよびその製造方法に関するものである。また、かかるクロスプリプレグから得られる繊維強化複合材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

高性能複合材料の原料としては、一般的に、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維等の

強化繊維とエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂等のマトリックス樹脂から構成されるプリプレグが使用されている。

【 0 0 0 3 】

かかるプリプレグの成形方法としては、オートクレーブ法、真空バック成形法、プレス成形法、内圧成形法等が挙げられる。例えば、オートクレーブ法は、繊維強化複合材料（以下、FRPと記載することがあり、炭素繊維強化複合材料をCFRPと記載することがある）を製造する際に、一般的に使用される方法であるが、成形型の上にプリプレグを積層し、耐熱フィルム等で全体を覆った後、オートクレーブに入れてフィルム内部を真空に引きながら、外部を加圧・加熱して硬化させる。オートクレーブ法は、大掛かりな装置を使用し、加圧・加熱するため、成形コストがかかるが、得られるFRPの成形品の品質が良く、引張強度を始めとした機械特性が高いことが利点である。また、真空バック成形法は、積層したプリプレグをバッグ材で覆い、内部を真空引きしながら、加熱硬化させる。外部から圧力をかけないため、FRP内にボイドが発生しやすいといった問題点があるが、オートクレーブ法に比べて、成形コストがかからないといった利点がある。

10

【 0 0 0 4 】

これらの手法を用いてプリプレグを成形するが、プリプレグはその構造から表面に粘性（タック）があり、プリプレグを積層する際に層間や型面との間にエアーを噛み込み易い。成形時にこの気泡や、樹脂に溶存する空気が原因となって、内部ボイドが発生する。さらに、強化繊維織物を使用した二方向クロスプリプレグは、強化繊維織物の織目に起因する凹凸により、最外層が成形型に密着しにくいいため、凹凸部分で樹脂の流れ不良が発生し、一方向プリプレグに比べ、成形品表面にピンホールが発生しやすい。クロスプリプレグは、大型成形物用途などで広く用いられるだけでなく、成形表面の綺麗な織目模様を利用した意匠性材料としてもニーズが高く、成形性の改善が望まれている。

20

【 0 0 0 5 】

一般的に、前記のような成形品表面のピンホールの発生は、成形方法や成形条件などに大きく依存することが知られており、従来は成形方法や成形条件を最適化することにより、ピンホールを減少させる努力がなされてきた。しかし、成形条件の最適化により良好な成形品が得られる場合でも、その最適条件の幅は非常に狭いため、熟練技術者に依存するところが多く、安定して生産することが難しいのが現状である。

【 0 0 0 6 】

ピンホールを抑制する手法として、特許文献1には、プリプレグの代替として強化繊維と熱硬化性樹脂のフィルムを用いる方法が開示されている。この方法では、成形時に強化繊維と樹脂フィルムを積層した後加熱することで、樹脂フィルムの樹脂を強化繊維に含浸させると同時に成形させるので、プリプレグ層内・層間のエアーを成形型外に排出し易く、成形体内のボイドや表面に発生するピンホールを低減している。

30

【 0 0 0 7 】

また、特許文献2には、発泡ビーズを含有する未含浸プリプレグを用いた、真空バッグ成形によるCFRPの製造方法が提案されている。未含浸プリプレグとは、強化繊維からなる基材の片面に熱硬化性樹脂フィルムを貼り合わせて、熱硬化性樹脂の一部を基材の一部に含浸させたプリプレグ、または熱硬化性樹脂フィルムの両面に基材を貼り合わせて、熱硬化性樹脂の一部を基材の一部に含浸させたプリプレグである。特許文献2の未含浸プリプレグに含有する発泡ビーズは、未含浸プリプレグ成形時の加熱により発泡・膨張し、成形品内のボイド、およびピンホールの発生を抑制することができる。そのため、従来の未含浸プリプレグを用いた成形品と比べて、ボイド、およびピンホールの発生は低減している。

40

【 0 0 0 8 】

これらの方法を用いることによって、外部から加圧を行うオートクレーブ成形を行わなくても、ある程度はボイドの発生が低減できるが、成形品の形状が複雑な場合などでは樹脂を含浸させる際にムラが生じるため、ボイドやピンホールを完全に抑制することは難しい。また、いずれの方法においても樹脂を繊維強化材に含浸させるのに時間がかかり、従

50

来のプリプレグと比較して成形時間が長くなるという問題がある。

【0009】

炭素繊維と同系色の粒子としては、カーボンブラックやカーボンナノチューブが挙げられるが、熱硬化性樹脂にカーボンブラックを混入する技術は、以前より知られており、例えば、特許文献3には、熱硬化性樹脂にカーボンブラックを含有させ、遮光性を向上させた繊維強化複合材料が提案されている。しかしながら、遮光性を上げるために、カーボンブラックを樹脂中に5～40質量%含有させており、さらに、成形体表面の樹脂量の制御を行わないため、クロスプリプレグの意匠性が考慮されていない。また、得られる成形体の力学特性に関しても考慮されていない。さらに、特許文献4にも、熱硬化性樹脂にカーボンブラックを含有させ、遮光性を向上させた繊維強化複合材料が提案されているが、炭素繊維織物の目付が 20 g/m^2 と小さいものを対象としており、カーボンブラックを樹脂中に10～40質量%含有させ、成形体表面の樹脂量の制御を考慮していないために、クロスプリプレグの意匠性を生かす用途には不適當であった。

10

【0010】

また、特許文献5には、炭素繊維目付が $7\sim 150\text{ g/m}^2$ であり、熱硬化性樹脂に対して、カーボンブラックを0.5～15質量%含有するプリプレグを用いて遮光性を向上させる方法が開示されているが、炭素繊維目付が 150 g/m^2 以下の一方向プリプレグに限定されており、やはりクロスプリプレグの意匠性を生かす用途には適用できない。

【0011】

さらに、特許文献6には、粒径が $1\sim 30\text{ nm}$ のカーボンブラックを、熱硬化性樹脂に対して、0.1～2質量%配合させることによって、遮光性を向上させる方法が開示されているが、特許文献5と同様に、クロスプリプレグの意匠性やボイドの改良方法については考慮されていない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2007-099966号公報

【特許文献2】特開2004-059872号公報

【特許文献3】特許第2526833号明細書

【特許文献4】特開2004-4231号公報

30

【特許文献5】特公平6-68594号公報

【特許文献6】特開2011-195723号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の課題は、カーボンブラックを含有したエポキシ樹脂組成物を含有してなるプリプレグを、オートクレーブ成形や真空バク成形を用いて成形した際に、得られる繊維強化複合材料の強度低下がなく、発生するピンホールを目立たなくさせることである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

40

本発明者らは、意匠性改善として成形品表面に現れるピンホールを目立ち難くさせるため、熱硬化性樹脂に炭素繊維と同系色の粒子を事前に分散させることに着目し本発明に至った。すなわち、前記課題を達成するための本発明は、以下構成からなる。

【0017】

本発明のプリプレグの製造方法は、目付が $170\sim 800\text{ g/m}^2$ である炭素繊維二方向クロス、平均粒径が $0.01\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ であるカーボンブラックが樹脂組成物中のエポキシ樹脂成分を100質量部としたときに、 $0.05\sim 1.0$ 質量部含有するエポキシ樹脂組成物で、含浸温度を $70\sim 90$ 、プレスロールによる線圧を $5\sim 200\text{ kg/m}$ として含浸させることによって、プリプレグ中のマトリックス樹脂の質量含有率を $30\sim 50$ 質量%とするに際して、該クロスプリプレグ表面の樹脂層の厚みを $0.1\sim 0.7$

50

mmとすることを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明では、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂組成物にカーボンブラックを含有させ、かつプリプレグ表面の樹脂層の厚みを規定することで、成形時にマトリックス樹脂がフローしても、ピンホールを目立たなくさせることができる。また、得られるCFRPの表面の繊維組織を確認することができる意匠性に優れた成形体を得ることができ、その成形体の力学特性も優れたものである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明に用いられる強化繊維は、炭素繊維である。本発明に用いられる炭素繊維としては、ピッチ系、ポリアクリロニトリル系などの炭素繊維が用いられるが、引張強さが高いポリアクリロニトリル系炭素繊維の使用が好ましい。

【0020】

本発明に用いられる二方向クロスは、平織、朱子織、綾織など、いずれの繊維組織の織物であっても良いが、特に、意匠性・賦形性に優れた綾織の使用が好ましい。

【0021】

本発明のクロスプリプレグは、繊維目付が $170 \sim 800 \text{ g/m}^2$ が必要である。さらに $190 \sim 700 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。繊維目付を 800 g/m^2 以下とすることにより、賦型性に優れたクロスプリプレグが得られる。また、繊維目付を 170 g/m^2 以上とすることにより、強化繊維織物の目隙や、強化繊維織物の長手方向に繊維が動くことによる目曲がりを抑制することができる。また、 170 g/m^2 以上の繊維目付を有する強化繊維織物は、成形時の積層枚数が低減できることから、成形コストの低減効果、成形工程における作業の効率化にも寄与することが出来る。

【0022】

本発明のプリプレグ中のマトリックス樹脂の質量含有率は、 $30 \sim 50$ 質量%が必要である。さらに、 $40 \sim 45$ 質量%であることが好ましい。樹脂の質量含有率が 30 質量%以上とすることにより、プリプレグ表面に樹脂層を残すことができ、成形した際に樹脂を表面に均一に存在させやすくなる。また、樹脂の質量含有率を 50 質量%以下とすることにより、プリプレグの製造工程における樹脂のはみ出し量を抑えられるため、安定した目付を有し、力学特性が優れたクロスプリプレグが得られる。また、表面の樹脂量をコントロールすることができるため、意匠性に優れた成形体を得られる。

【0023】

本発明のクロスプリプレグに用いられるマトリックス樹脂は、エポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂成分と硬化剤成分、その他からなるが、樹脂成分の具体例としては、ポリオールから得られるグリシジルエーテル、活性水素を複数個有するアミンより得られるグリシジリアミン、ポリカルボン酸より得られるグリシジリエステルや、分子内に複数の2重結合を有する化合物を酸化して得られるポリエポキシド等が挙げられる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジリアミノフェノール、テトラグリシジルキシレンジアミンのようなグリシジリアミン型エポキシ樹脂等あるいはこれらの組み合わせが好適に用いられる。

【0024】

硬化剤成分としては、エポキシ基と反応し得る活性基を有する化合物であれば用いることができる。例えば、アミン系硬化剤として、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、m-キシリレンジアミンのような脂肪族アミン類、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジエチルジフェニルメタン、ジアミノジエチルジフェニルスルホンなどの芳香族アミン類、ベン

10

20

30

40

50

ジルジメチルアミン、テトラメチルグアニジン、2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノールなどの第3アミン類、また、ジシアンジアミドのような塩基性活性水素化合物や、アジピン酸ジヒドラジドなどの有機酸ジヒドラジド、2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、などのイミダゾール類が挙げられる。本発明においては、比較的低温で硬化し、かつ保存安定性が良好なことから、硬化剤としてアミン系硬化剤である塩基性活性水素化合物の使用が好ましい。中でもジシアンジアミドの使用が好ましい。

【0025】

本発明においては、エポキシ樹脂組成物の硬化性を高めるために、これら硬化剤に、適当な硬化促進剤を組み合わせる用いることができる。具体的には、硬化剤であるジシアンジアミドなどのアミン系硬化剤に硬化促進剤として尿素誘導体やイミダゾール誘導体を組み合わせる例が挙げられる。本発明においては、硬化促進剤として尿素誘導体からなる尿素系硬化促進剤を併用することが好ましい。中でも尿素系硬化促進剤として3 - フェニル - 1, 1ジメチルウレア、3 - (3, 4 - ジクロロフェニル) - 1, 1 - ジメチルウレア (DCMU)、1, 1' - 4 (メチル - m - フェニレン) ビス (3, 3' ジメチルウレア) などが好ましく用いられ、その中でも、硬化性が高いことから、分子内にウレア基を2個有する化合物、例えば1, 1' - 4 (メチル - m - フェニレン) ビス (3, 3' ジメチルウレア) が好ましく用いられる。

【0026】

一般的に、硬化性が高くなるに従い、エポキシ樹脂組成物の室温安定性は低くなる。本発明においては、室温での取扱性と成形時の硬化性を両立させるため、前記硬化剤を樹脂成分100質量部に対して3 ~ 8質量部、硬化促進剤を0.5 ~ 5質量部の範囲で加えることが好ましい。また、本発明のエポキシ樹脂組成物にはその粘度特性やプリプレグの取り扱い性の適正化、また極性の高いものに関しては、接着性を改善する効果が期待できるため、熱可塑性樹脂を配合して使用することも好ましい。

【0027】

かかる熱可塑性樹脂としては、主鎖に、炭素 - 炭素結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、尿素結合、チオエーテル結合、スルホン結合、イミダゾール結合、カルボニル結合から選ばれる結合を有する熱可塑性樹脂が好ましく使用される。これら熱可塑性樹脂の中でも、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリアラミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリベンズイミダゾール、ポリビニルホルマール、ポリメチルメタクリレート、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のような熱可塑性樹脂がより好ましく使用される。ポリエーテルスルホン、ポリビニルホルマールは炭素繊維との接着性の向上、および層間剪断強度、圧縮強度の向上に効果があることから、特に好ましく使用される。

【0028】

かかる熱可塑性樹脂の配合量は、樹脂成分100質量部に対して、1 ~ 10質量部配合するのが好ましい。前記部数を配合することによって、成形時にプリプレグが扱いやすくなると共に、得られる成形体の力学特性を高めることができる。本発明の熱硬化性樹脂に配合する粒子としては、強化繊維と同系の色の粒子としてカーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレンが挙げられるが、カーボンブラックは、クロスプリプレグの凹凸部を埋めるだけでなく、使用する樹脂の物性の低下が抑制でき、安価で取扱性が良いことから、カーボンブラックを使用することが必須である。

【0029】

本発明のエポキシ樹脂組成物に配合する、強化繊維である炭素繊維と同系の色の粒子であるカーボンブラックの、レーザー回折法によって求めた粒度分布における積算値50%での粒径である平均粒径は、0.01 ~ 1.0 μm であることが必要で、0.02 ~ 0.7 μm であることが好ましい。平均粒径を0.01 μm 以上とすることによってピンホールを目立ち難くさせることができ、1.0 μm 以下にすることによって、プリプレグ表面

の平滑性を保ち、かつ力学特性の低下を抑制することができる。

【0030】

さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物に配合する粒子であるカーボンブラックの含有量は、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂成分100質量部に対して0.05～1.0質量部であることが必要である。0.05質量部以上とすることによって得られるCFRPのピンホールを目立ち難くさせることができ、1.0質量部以下にすることによって、CFRP表面の意匠性が維持できる。本発明における意匠性とは、ピンホールが目立たない、かつ、カーボンブラックを含有しても、炭素繊維二方向クロスの織目が明確に判別できることをいう。さらに、CFRPの力学特性の低下も見られない。

【0031】

上記エポキシ樹脂組成物と粒子を混練し、公知の方法を用いて製造した樹脂フィルムは、本発明のクロスプリプレグ用フィルムとして好適である。

【0032】

本発明のクロスプリプレグは、粒子を含有するエポキシ樹脂組成物からなる樹脂フィルムを繊維強化材に含浸させることで得られる。樹脂フィルムは、取り扱い性向上のため、繊維強化材の両面から含浸させることが好まれるが、少なくとも片面のみに含浸させればよい。また、本発明の繊維強化材は、エポキシ樹脂組成物が含浸した樹脂含浸層および樹脂が含浸していない未含浸層を有していてもよい。

【0033】

本発明のCFRPは、前記クロスプリプレグを硬化することで得られる。クロスプリプレグを成形・硬化する方法は特に限定しないが、従来公知のオートクレーブ法や、真空バック成形法などを用いることができる。

【0034】

本発明のクロスプリプレグは、CFRP表面に発生するピンホールを目立ち難くさせるために、プリプレグ表面の樹脂層の厚みを0.1～0.7mmにすることが必要で、特に0.2～0.6mmにすることが好ましい。

【0035】

本発明で規定するプリプレグ表面の樹脂層の厚みは、プリプレグをその幅方向に5点サンプリングして、レーザー顕微鏡でプリプレグの断面を測定する。幅方向の5点は、プリプレグの中央部と両端から10cm、25cm離れた点を中央として幅6cmをサンプリングする。また樹脂層の厚みは上記6cmの範囲において炭素繊維織物の縦糸上の最少の樹脂層厚みを2点測定した合計10点の平均値で定義される。

【0036】

プリプレグ表面の樹脂層の厚みを0.1mm以上とすることによって、成形時に樹脂がフローしても、ピンホールを目立ち難くさせることができる。また、0.7mm以下にすることによって、得られるCFRPの内部のボイドを抑制することができる。プリプレグ表面の樹脂層の厚みを制御する方法は、前記の樹脂の質量含有率の範囲を規定したクロスプリプレグにおいて、例えばプリプレグ内部まで樹脂を含浸させないために、含浸温度を70～90℃、プレスロールによる線圧を5～200kg/m好ましくは、10～100kg/mの範囲の中で制御することで、前記範囲に調整することができる。

【0037】

また、本発明のクロスプリプレグは、成形品を製造するときに何枚積層してもよいが、少なくとも最外層に1層配することが好ましい。最外層に1層配することにより該繊維強化複合材料の表面のピンホール数が1m²あたり1個以下となり、該繊維強化複合材料の表層の織組織が目視可能となる。

【0038】

本発明の繊維強化複合材料における表面のピンホールは、0.3m×0.3mの成形品を成形し、そのパネル表面に存在する目視可能なボイド数で定義される。この際、成形時の昇温速度を1.5～2.5℃/分の範囲に調整するとよい。

【0039】

10

20

30

40

50

本発明のプリプレグを用いると、繊維強化複合材料の成形時に樹脂が過度に流れ、表面にピンホールが発生することや、層間のエアが抜け切らず、ボイドが発生するといった問題を改善できるので好ましい。かかる方法によって得られたCFRPは、従来のクロスプリプレグでは避けられなかったピンホールを目立ち難くさせると同時に意匠性を確保することができる。

【実施例】

【0040】

以下、実施例により本発明を詳細に記述する。

【0041】

（実施例1）

熱媒設定温度100℃で、ビスフェノールA型エポキシ樹脂jER828（三菱化学社製）を30質量部、jER1001（三菱化学社製）を35質量部、jER154（三菱化学社製）を35質量部、熱可塑性樹脂としてビニレックK（JNC株式会社製）を3質量部、硬化剤としてDICY-7T（三菱化学社製）を3.5質量部、硬化促進剤としてオミキュア24（PTIジャパン株式会社製）を3質量部配合した樹脂組成を樹脂組成Iとし、これに表1に示す質量部数のカーボンブラックE-V9333（レジノカラー工業株式会社製）を添加して、カーボンブラック配合エポキシ樹脂組成物を調製した。用いたカーボンブラックの平均粒径は0.02μmであり、含有量はエポキシ樹脂組成物の0.2質量部となるよう調整した。前記エポキシ樹脂組成物を使用し、リバースロールコーター法にて、樹脂目付が217g/m²になるように離型紙の片面に樹脂を塗工した。

【0042】

前記のように得られた樹脂フィルムを、東レ社製T700SC-12K-60E炭素繊維（強度4.9GPa、弾性率230GPa）を用いて、目付650g/m²の2/2綾織りの二方向クロスに、70℃に加熱したプレスロールにて両面から圧力をかけることにより、樹脂を含浸させ、クロスプリプレグを作製した。樹脂フィルムを両面から含浸させる際、表面に樹脂層の厚みが平均で0.5mmであるように含浸速度、温度、含浸圧力を調整した。

【0043】

前記クロスプリプレグを、0.3m×0.3mの正方形にカットし、4枚を同一方向になるように積層し、オートクレーブ中で、130℃の温度、3.0kg/cm²の圧力下で、60分間硬化した。得られたCFRPの表面を目視で確認し、ピンホールの個数を数えたところ、表面にピンホールが0個であることを確認した。

【0044】

また、織模様の評価には、5人の審査員に判定してもらい、4人以上が、織物の織模様が明確に目視で確認でき、良好と認めた場合、2人以上が良好と認めた場合、良好と認めた人が0人だった場合を×として評価した。得られたCFRPは全員の判定で良好とされ、×の評価であることを確認した。前記CFRPを使用し、力学特性を評価したところ、参考例のカーボンブラックを配合していない樹脂を使用した積層板と同等の圧縮強度、層間剪断強度であることを確認した。

【0045】

（実施例2）

実施例1で用いた炭素繊維二方向クロス、樹脂組成を使用し、配合するカーボンブラックをエポキシ樹脂成分100質量部に対して0.05質量部となるように調整したクロスプリプレグを作製した。その際、プリプレグ表面の樹脂層の厚みが0.6mmとなるように製造条件を調節した。

【0046】

得られたクロスプリプレグを実施例1と同じ方法で積層し、成形体を得た。得られたCFRPの表面を目視で確認し、ピンホールの個数を数えたところ、表面にピンホールが0個であることを確認した。また、織模様の評価は、×評価であることを確認した。前記CFRPを使用し、力学特性を評価したところ、参考例と同等であることを確認した。

【 0 0 4 7 】

(実施例 3)

実施例 1 で用いた炭素繊維二方向クロス、樹脂組成を使用し、配合するカーボンブラックをエポキシ樹脂成分 1 0 0 質量部に対して 1 . 0 質量部を含んだクロスプリプレグを作製した。その際、プリプレグ表面の樹脂層の厚みは 0 . 5 m m となるように製造条件を調節した。

【 0 0 4 8 】

得られたクロスプリプレグを実施例 1 と同方法で積層し、成形体を得た。得られた C F R P の表面を目視で確認し、ピンホールの個数を数えたところ、表面にピンホールが 0 個であることを確認した。また、織模様の評価は、評価であることを確認した。前記 C F R P を使用し、力学特性を評価したところ、参考例と同等であることを確認した。

10

【 0 0 4 9 】

(比較例 1)

実施例 1 で用いた炭素繊維二方向クロス、樹脂組成を使用し、配合するカーボンブラックを樹脂成分 1 0 0 質量部に対して 1 0 質量部含んだクロスプリプレグを作製した。その際、プリプレグ表面の樹脂層の厚みが 0 . 6 m m となるように製造条件を調整した。

【 0 0 5 0 】

得られたクロスプリプレグを実施例 1 と同様に積層し、成形体を得た。得られた C F R P の表面を目視で確認し、ピンホールの個数を数えたところ、表面にピンホールが 0 個であることを確認した。しかし、織模様の評価は、×評価であることを確認した。前記 C F R P を使用し、力学特性を評価したところ、参考例に比べて、圧縮強度、層間剪断強度が低下することを確認した。

20

【 0 0 5 1 】

(比較例 2)

実施例 1 で用いた炭素繊維二方向クロス、樹脂組成を使用し、配合するカーボンブラックをエポキシ樹脂成分 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 質量部含んだクロスプリプレグを作製した。その際、プリプレグ表面の樹脂層の厚みが 0 . 5 m m となるように製造条件を調整した。

【 0 0 5 2 】

得られたクロスプリプレグを実施例 1 と同様に積層し、成形体を得た。得られた C F R P の表面を目視で確認し、ピンホールの個数を数えたところ、表面にピンホールが 1 7 個あることを確認した。織模様の評価は、評価であることを確認した。前記 C F R P を使用し、力学特性を評価したところ、参考例と同等の圧縮強度、層間剪断強度であることを確認した。

30

【 0 0 5 3 】

(実施例 4)

実施例 1 で用いた樹脂組成を使用し、カーボンブラックの粒子の含有量を 0 . 2 質量部としたカーボンブラック配合エポキシ樹脂組成物を調製した。このエポキシ樹脂組成物を使用し、クロスプリプレグ中のマトリックス樹脂の質量含有率が 3 0 質量 % になるように、リバースロールコーター法にて、離型紙の片面に樹脂を塗工した。前記のように得られた樹脂フィルムを、実施例 1 で用いた方法でクロスプリプレグを作製した。得られるクロスプリプレグの表面の樹脂層の厚みを 0 . 2 m m となるように製造条件を設定した。

40

【 0 0 5 4 】

得られたクロスプリプレグを実施例 1 と同様に積層し、成形体を得た。得られた C F R P の表面を目視で確認し、ピンホールの個数を数えたところ、表面にピンホールが 0 個であることを確認した。また、織模様の評価は、評価であることを確認した。前記 C F R P を使用し、力学特性を評価したところ、参考例と同等の圧縮強度、層間剪断強度であることを確認した。

【 0 0 5 5 】

50

(実施例 5)

実施例 1 で用いた樹脂組成を使用し、カーボンブラックの粒子の含有量を 0.2 質量部としたカーボンブラック配合エポキシ樹脂組成物を調製した。この樹脂を使用し、クロスプリプレグ中のマトリックス樹脂の質量含有率が 45 質量% になるように、リバースロールコーター法にて、離型紙の片面に樹脂を塗工した。前記のように得られた樹脂フィルムを用い、実施例 1 で用いた方法でクロスプリプレグを作製した。その際、得られるクロスプリプレグの表面の樹脂層の厚みを 0.4 mm となるように製造条件を設定した。得られたクロスプリプレグを実施例 1 と同様に積層し、成形体を得た。

【0056】

得られた CFRP の表面を目視で確認し、ピンホールの個数を数えたところ、表面にピンホールが 0 個であることを確認した。また、織模様の評価は、評価であることを確認した。前記 CFRP を使用し、力学特性を評価したところ、参考例と同等の圧縮強度、層間剪断強度であることを確認した。

【0057】

(比較例 3)

実施例 1 で用いた樹脂組成を使用し、カーボンブラックの粒子の含有量を 0.2 質量部としたカーボンブラック配合エポキシ樹脂組成物を調製した。この樹脂を使用し、クロスプリプレグ中のマトリックス樹脂の質量含有率が 20 質量% になるように、リバースロールコーター法にて、離型紙の片面に樹脂を塗工した。前記のように得られた樹脂フィルムを、実施例 1 と同様の方法でクロスプリプレグを作製した。その際、得られるクロスプリプレグの表面の樹脂層の厚みを 0.1 mm となるように製造条件を設定した。得られたクロスプリプレグを実施例 1 と同様の方法で積層し、成形体を得た。

【0058】

得られた CFRP の表面を目視で確認し、ピンホールの個数を数えたところ、表面にピンホールが 20 個であることを確認した。また、織模様の評価は、評価であることを確認した。前記 CFRP を使用し、力学特性を評価したところ、参考例より低い物性であることを確認した。

【0059】

(比較例 4)

実施例 1 で用いた樹脂組成を使用し、カーボンブラックの粒子の含有量を 0.2 質量部としたカーボンブラック配合エポキシ樹脂組成物を調製した。この樹脂を使用し、クロスプリプレグ中のマトリックス樹脂の質量含有率が 60 質量% になるように、リバースロールコーター法にて、離型紙の片面に樹脂を塗工した。

【0060】

前記のように得られた樹脂フィルムを、実施例 1 と同様にクロスプリプレグを作製した。その際、得られるクロスプリプレグの表面の樹脂層の厚みを 1.2 mm となるように製造条件を設定した。

得られたクロスプリプレグを実施例 1 と同様に積層し、成形体を得た。

【0061】

得られた CFRP の表面を目視で確認し、ピンホールの個数を数えたところ、表面にピンホールが 0 個であることを確認した。しかし、織模様の評価は、評価であることを確認した。前記 CFRP を使用し、力学特性を評価したところ、樹脂含有率が高いこともあって、参考例に比べて、圧縮強度、層間剪断強度が低下することを確認した。

【0062】

(実施例 6)

炭素繊維として強度 3.5 GPa、弾性率 230 GPa の東レ社製 T300B-3K-40B を用い、炭素繊維二方向クロスで目付が 198 g/m² のものを作製し、実施例 1 と同様に作製したプリプレグを得た。その際、得られるクロスプリプレグの表面の樹脂層の厚みを 0.4 mm となるように製造条件を設定した。

【0063】

得られたクロスプリプレグを実施例 1 のように積層し、成形体を得た。得られた C F R P の表面を目視で確認し、ピンホールを数えたところ、表面にピンホールが 0 個であることを確認した。また、織模様の評価は、評価であることを確認した。前記 C F R P を使用し、力学特性を評価したところ、参考例と同等の圧縮強度、層間剪断強度であることを確認した。

【 0 0 6 4 】

(実施例 7)

炭素繊維二方向クロス目付が 400 g/m^2 のものを使用し、実施例 1 と同様に作製したプリプレグを得た。その際、得られるクロスプリプレグの表面の樹脂層の厚みを 0.5 mm となるように製造条件を設定した。得られたクロスプリプレグを実施例 1 と同様に積層し、成形体を得た。

【 0 0 6 5 】

得られた C F R P の表面を目視で確認し、ピンホールを数えたところ、表面にピンホールが 0 個であることを確認した。また、織模様の評価は、評価であることを確認した。前記 C F R P を使用し、力学特性を評価したところ、参考例と同等の圧縮強度、層間剪断強度であることを確認した。

【 0 0 6 6 】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 3	比較例 4	参考例
炭素繊維強化織物	CF品種	T700SC	T700SC	T700SC	T700SC	T700SC	T700SC	T700SC	T300B-	T300B-	T700SC	T700SC	T700SC
	織組織	12K-60E	12K-60E	12K-60E	12K-60E	12K-60E	12K-60E	12K-60E	3K-40B	3K-50B	12K-60E	12K-60E	12K-60E
	CF目付 [g/m ²]	2/2綾	2/2綾	2/2綾	2/2綾	2/2綾	2/2綾	2/2綾	平	2/2綾	2/2綾	2/2綾	2/2綾
樹脂目付		650	650	650	650	650	650	650	198	400	650	650	650
樹脂目付		217	217	217	217	217	217	217	78	157	217	217	217
樹脂目付		1084	1084	1084	1084	1084	1084	1084	354	715	1084	1084	1084
樹脂質量含有率 [%]		40	40	40	40	40	30	45	44	40	20	60	40
樹脂組成		I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
カーボンブラック	種類	E-V9333	E-V9333	E-V9333	E-V9333	E-V9333	E-V9333	E-V9333	E-V9333	E-V9333	E-V9333	E-V9333	-
	粒子径 [μm]	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
	配合量 [質量部]	0.2	0.05	1.0	10.0	0.01	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0
表面樹脂層厚み		0.5	0.6	0.5	0.6	0.5	0.2	0.4	0.4	0.5	0.1	1.2	0.5
CFRP表面観察	ヒンホール数 [個]	0	0	0	0	17	0	0	0	0	20	0	0
	織模様有無	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	△	○
力学特性	圧縮強度 [MPa]	620	632	607	392	605	630	610	704	599	484	380	635
	ILSS [MPa]	51.6	52.8	50.8	43.5	50.7	52.1	51.0	64.6	60.5	49.4	41.5	51.9

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-105109(JP,A)
国際公開第2012/133096(WO,A1)
特開平11-035794(JP,A)
特開2012-025892(JP,A)
特開2001-179844(JP,A)
特開2004-323755(JP,A)
特開2007-099966(JP,A)
特開2011-195723(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29B	11/16
B29B	15/08 - 15/14
C08J	5/04 - 5/10
C08J	5/24
C08K	3/00 - 13/08
C08L	1/00 - 101/14
B29D	9/00
B32B	1/00 - 43/00