

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4544656号  
(P4544656)

(45) 発行日 平成22年9月15日(2010.9.15)

(24) 登録日 平成22年7月9日(2010.7.9)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 5/24 (2006.01)

C O 8 J 5/24 C F C

C O 8 K 5/21 (2006.01)

C O 8 K 5/21

C O 8 K 5/31 (2006.01)

C O 8 K 5/31

C O 8 L 63/00 (2006.01)

C O 8 L 63/00 C

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-184158  
 (22) 出願日 平成10年6月30日(1998.6.30)  
 (65) 公開番号 特開2000-17090(P2000-17090A)  
 (43) 公開日 平成12年1月18日(2000.1.18)  
 審査請求日 平成17年5月19日(2005.5.19)  
 審判番号 不服2007-27841(P2007-27841/J1)  
 審判請求日 平成19年10月11日(2007.10.11)

(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 近藤 晴彦  
 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 岸 肇  
 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

合議体

審判長 小林 均

審判官 藤本 保

審判官 大島 祥吾

(54) 【発明の名称】 プリブレグおよび繊維強化複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも次の構成要素〔A〕、〔B〕、〔C〕、〔D〕、〔E〕を、構成要素〔A〕100重量部に対し、構成要素〔B〕を3～5重量部、構成要素〔D〕を5～15重量部の割合で含むエポキシ樹脂組成物が、単繊維の断面形状が実質的に真円状である補強繊維に含浸されてなることを特徴とするプリブレグ。

〔A〕：エポキシ樹脂配合物100重量部に対して、テトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂が60重量部以上配合されるエポキシ樹脂配合物

〔B〕：粒子状ジシアンジアミド

〔C〕：ウレア化合物

〔D〕：ジアミノジフェニルスルホン

〔E〕：熱可塑性樹脂

【請求項2】

前記構成要素〔A〕において、テトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂の配合量がエポキシ樹脂配合物100重量部に対して60～97重量部であり、さらに構成要素〔A〕には、テトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂が3～40重量部配合されている請求項1に記載のプリブレグ。

【請求項3】

前記テトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂が、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂から選

ばれる少なくとも一種のエポキシ樹脂である請求項 2 に記載のプリプレグ。

【請求項 4】

前記エポキシ樹脂組成物には、無機粒子が含まれる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項 5】

構成要素 [ A ] 1 0 0 重量部に対し、構成要素 [ E ] を 5 ~ 1 2 重量部含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプリプレグを積層し、1 0 0 ~ 1 4 0 で加熱することにより硬化して成形されてなる繊維強化複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた強度特性、耐熱性、耐環境性を有した繊維強化複合材料を製造するに当たって好適なプリプレグ、および該プリプレグを積層および加熱により硬化して成形されてなる、特に航空機用構造材料に好ましく適用できる繊維強化複合材料に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

比強度、比弾性率に優れる炭素繊維を補強繊維に、該炭素繊維と濡れ性、接着性が良好なエポキシ樹脂をマトリクス樹脂に使用する炭素繊維強化複合材料は、優れた力学特性を有することから、航空・宇宙分野、スポーツ・レジャー分野、土木・建築分野などにおいて広汎な用途に使用されており、これら用途に要求される特性を付与するため、これまでに多様なエポキシ樹脂組成物が創案されており、炭素繊維と組み合わせることにより数々の有用なプリプレグ、中間素材、複合材料が製造されている。なかでも航空機用途においては、構造材料として使用する複合材料に高いレベルの性能を要求する場合が多い。

【0 0 0 3】

繊維強化複合材料を、航空機の構造材料に適用するに当たっては、強度特性においては特に圧縮強度を高めることを考慮すべきであり、また同時に耐熱性、耐環境性、耐衝撃性などの特性も高める必要がある。このための手段として、まず補強繊維においては、圧縮強度や引張強度の高い補強繊維を使用することが必要であり、一方マトリクス樹脂においては、マトリクス樹脂自体に高い剛性をもたせるとともに適度な靱性も確保することが必要である。さらには補強繊維とマトリクス樹脂との接着性をできる限り高くすることにより、それら素材の特性を協同せしめることで、圧縮強度などの強度特性をはじめ、耐熱性、耐環境性、耐衝撃性などの特性が効果的に発現されるようにすることが必要である。

【0 0 0 4】

テトラグリシジル型エポキシ樹脂と、硬化剤としてジアミノジフェニルスルフォンをマトリクス樹脂としたプリプレグは、炭素繊維とマトリクス樹脂とが高い接着性を発現することから、従来より航空機構造材料を製造する際に常用されてきた。ところが、かかる樹脂組成物は、プリプレグを硬化せしめて成形品にするときの加熱に要する温度が約 1 8 0 と高く、多量のエネルギーを加熱に要してしまうため、航空機用構造材料に適用できるような高い強度特性を有する繊維強化複合材料が成形後に得られる一方で、成形品を製造する際には、従来より大幅な省エネルギー化が実現できるプリプレグが強く望まれている。

【0 0 0 5】

補強繊維については、その単繊維の断面形状が、真円状、楕円状、卵状、空豆状、三つ葉状などさまざまなものがあるなかで、断面形状が実質的に真円状のものが、使用する樹脂の量を最少化でき、かつ、負荷荷重応力を分散させる効果も現れることから強度特性の面で好ましいが、繊維の所謂アンカー効果を低減させてしまうため、繊維とマトリクス樹脂との接着性が低下し、結果として強度特性の良好な複合材料が得られないという問題があった。

10

20

30

40

50

## 【0006】

これら相反する効果を両立させ、できるだけ強度特性の高い複合材料を得ようとしている例として、特開平8-81572号公報に、繊維方向に対して直角な断面に炭素繊維の単繊維同志が緻密に充填されたプリプレグを製造するために、単繊維の断面形状がほぼ真円状の炭素繊維と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂をジアミノジフェニルスルホンで変性した変性エポキシ樹脂に、硬化剤としてジシアンジアミド、さらに硬化触媒としてジクロロフェニルウレアを使用したマトリクス樹脂とからなるプリプレグが開示されているが、かかるプリプレグから製造された複合材料は、樹脂が乾燥している状態では炭素繊維とマトリクス樹脂との間に発現される接着性は充分に高く、複合材料の強度特性も良好であるが、一旦樹脂が吸湿すると接着性が発現されなくなり、このとき荷重をかけると、炭素繊維とマトリクス樹脂との界面領域における剥離が生じ、複合材料が損壊するという問題があり、強度特性と耐候性の双方が要求される航空機用構造材料には適用が困難であった。

10

## 【0007】

発明者らは、断面形状が実質的に真円状である補強繊維と、該補強繊維と強固に接着するエポキシ樹脂組成物よりなるプリプレグから、従来より大幅に低い消費エネルギーで繊維強化複合材料が成形されて得られ、またこの繊維強化複合材料が、高度な強度特性、耐熱性、耐環境性が要求される航空機用構造材料にも問題なく適用できることを見出し、本発明に至った。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、断面形状が実質的に真円状である補強繊維を使用し、湿熱環境においても、補強繊維とマトリクス樹脂との高い接着性が保持でき、従来より低い消費エネルギーで成形品の製造ができ、また成形されて得られた繊維強化複合材料が、特に航空機用構造材料に強く所望される高度な強度特性、耐熱性、耐環境性を発現し得るプリプレグを提供することを目的とする。

20

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するため、本発明のプリプレグは次の構成を有する。すなわち、少なくとも次の構成要素[A]、[B]、[C]、[D]、[E]を、構成要素[A]100重量部に対し、構成要素[B]を3～5重量部、構成要素[D]を5～15重量部の割合で含むエポキシ樹脂組成物が、単繊維の断面形状が実質的に真円状である補強繊維に含浸されてなることを特徴とするプリプレグである。

30

## 【0010】

[A]：エポキシ樹脂配合物100重量部に対して、テトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂が60重量部以上配合されるエポキシ樹脂配合物

[B]：粒子状ジシアンジアミド

[C]：ウレア化合物

[D]：ジアミノジフェニルスルホン

[E]：熱可塑性樹脂

また、前記課題を解決するため、本発明の繊維強化複合材料は次の構成を有する。すなわち、前記プリプレグを積層し、100～140℃で加熱することにより硬化して成形されてなる繊維強化複合材料である。

40

## 【0011】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

## 【0012】

本発明は、航空機用構造材料に代表される大スケールの材料を製作するに当たって好適に用い得るプリプレグと該プリプレグが成形されてなる繊維強化複合材料に関するものである。

## 【0013】

50

成形後に得られる複合材料の強度特性を極力高め、航空機用構造材料に要求されるような高度の特性を賦与するために、本発明のプリプレグには単繊維の断面形状が実質的に真円状である補強繊維を使用することが必要である。かかる補強繊維の単繊維断面の直径については、 $5 \sim 9 \mu\text{m}$ が良く、より好ましくは $6 \sim 8 \mu\text{m}$ が良い。断面の直径が $5 \mu\text{m}$ 未満であると、硬化剤微粒子が補強繊維中に進入し難くなるため、マトリクス樹脂との接着性が低下し、 $9 \mu\text{m}$ を超えると、補強繊維とマトリクス樹脂との総接触面積が小さくなり、両者間の接着性が低下してしまう。なお、ここでいう断面形状が実質的に真円状であるとは、通常、断面形状に外接する円の半径 $R$ と内接する円の半径 $r$ との比 $R/r$ が $1 \sim 1.1$ であることを意味する。

#### 【0014】

またその補強繊維は、その樹脂含浸ストランド引張強度（以下、引張強度と称する）が $4 \text{ GPa}$ 以上のものが好ましい。引張強度が $4 \text{ GPa}$ 未満では、得られる複合材料の強度特性が不十分となり、航空機用構造材料などへの適用が困難になる場合がある。ただし前記補強繊維は、その引張強度が最大 $10 \text{ GPa}$ 程度あれば本発明の効果を奏するに充分であることが多い。また、前記補強繊維は、エポキシ樹脂との接着性と強度特性の観点から炭素繊維が好ましいが、その他炭化ケイ素繊維や、ガラス繊維、アラミド繊維、ホウ素繊維、高強度ポリエチレン繊維などでも、これらの混織系でも良い。また補強繊維による成形材料としてはそれぞれを単独の繊維として混織したもののも好適に使用できる。

#### 【0015】

本発明における構成要素[A]の主成分としては、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂やグリシジリアミン型エポキシ樹脂などのグリシジル型エポキシ樹脂の内、後者のグリシジリアミン型エポキシ樹脂が、補強繊維との接着性を向上させる観点から有効であり、なかでも、モノマー1分子に相当する繰返し単位（以下、繰返し単位と称する）内に2個のグリシジリアミノ基が存在するグリシジリアミン型エポキシ樹脂、すなわち、テトラグリシジリアミン型エポキシ樹脂がより効果的である。繰返し単位内に存在するグリシジリアミノ基が1個のものは、補強繊維とマトリクス樹脂との接着性に劣る傾向にあり、繰返し単位内に存在するグリシジリアミノ基が3個以上のものは、マトリクス樹脂の靱性が劣るため、結果として高い耐衝撃性を有した複合材料が得られない。

#### 【0016】

テトラグリシジリアミン型エポキシ樹脂としては、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジリアミノフェニルジイソプロピルベンゼンなど、またはこれらの混合物が挙げられるが、なかでもテトラグリシジリアミノジフェニルメタンは、補強繊維とマトリクス樹脂との接着性を高める効果が顕著であり、得られる複合材料の強度特性、耐熱性、耐環境性を向上させることから、好ましく用いることができる。

#### 【0017】

かかる樹脂の配合量は、エポキシ樹脂配合物100重量部に対して、60重量部以上配合されていることが必要であり、好ましくは70重量部以上、より好ましくは80重量部以上が良い。配合量が60重量部未満であると、得られる複合材料を水中に浸した際などに、補強繊維とマトリクス樹脂との界面領域に水分が浸入してしまうと、その界面領域における接着力を保持できなくなり、複合材料の強度特性を損ねることになる。なお、後述するテトラグリシジリアミン型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂を構成要素[A]に配合して含む場合には、構成要素[A]におけるテトラグリシジリアミン型エポキシ樹脂の配合量は97重量部以下とする。

#### 【0018】

また前記構成要素[A]には、前記テトラグリシジリアミン型エポキシ樹脂と共に、次のようなテトラグリシジリアミン型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂が必要に応じて配合される。

#### 【0019】

すなわち、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ビスフェノールAを前駆体とするエポキシ

10

20

30

40

50

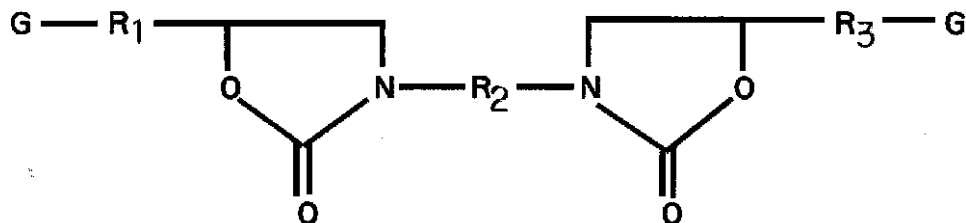
樹脂)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(ビスフェノールFを前駆体とするエポキシ樹脂)、ビスフェノールS型エポキシ樹脂(ビスフェノールSを前駆体とするエポキシ樹脂)などのビスフェノール型エポキシ樹脂や、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(クレゾールノボラックを前駆体とするエポキシ樹脂)、フェノールノボラック型エポキシ樹脂(フェノールノボラックを前駆体とするエポキシ樹脂)などのノボラック型エポキシ樹脂、その他、テトラグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(テトラフェノールを前駆体とするエポキシ樹脂)、トリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(トリフェノールを前駆体とするエポキシ樹脂)、レゾルシノール型エポキシ樹脂(レゾルシノールを前駆体とするエポキシ樹脂)、ナフタレン型エポキシ樹脂(ジヒドロキシナフタレンを前駆体とするエポキシ樹脂)、ピフェニル型エポキシ樹脂(ジヒドロキシピフェニルを前駆体とするエポキシ樹脂)、フルオレン型エポキシ樹脂(ビスヒドロキシフルオレンを前駆体とするエポキシ樹脂)、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(ジシクロペンタジエンとフェノールの縮合物からなるエポキシ樹脂)、オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂など、またはこれらの混合物である。

【0020】

ここで、オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂は一般に次の構造化学式で表される。

【0021】

【化1】



ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は酸素を含み得る炭化水素基であって、 $R_1$ と $R_3$ については同一であっても異なっても良く、また炭化水素基中にビスフェノール基(  $-O-Ph-CR_2-Ph-O-CH_2CH(OH)CH_2-$  ;  $Ph=C_6H_4$ 、 $R=CH_3$ または $H$ )を含むものが一般的である。

【0022】

オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂は、特開平5-43655号公報に示される方法によって、3級アミン、4級アンモニウム塩、ホスホニウム化合物、リチウム化合物等の触媒存在下で、イソシアネート化合物とエポキシ化合物を反応させることにより得ることができる。イソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなど、またはこれらの混合物が挙げられ、またエポキシ化合物としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテルなど、またはこれらの混合物が挙げられる。

【0023】

前記テトラグリシジリアミン型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂の中で、ビスフェノール型エポキシ樹脂は、補強繊維との接着性を高いまま保持しつつ、樹脂の靱性を改善するため好ましく、またノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、得られる複合材料の耐熱性、耐環境性を保持しながらプリプレグのタックを適度に抑制する効果があるためテトラグリシジリアミン型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂として、特に好ましく用いられる。

【0024】

さらにまたテトラグリシジリアミン型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂として、前記した、オキサゾリドン環を有するエポキシ樹脂を用いると、補強繊維との接着性がさらに高ま

10

20

30

40

50

り、圧縮強度などの強度特性、耐熱性、耐環境性がより優れた繊維強化複合材料を得ることができ好ましい。

【0025】

なおこれらテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂が、前記構成要素 [A] に配合される量はできる限り少ない方が良く、エポキシ樹脂配合物 100 重量部に対して、3 ~ 40 重量部、好ましくは 3 ~ 30 重量部が良く、より好ましくは 3 ~ 20 重量部が良い。

【0026】

本発明における構成要素 [B] は、粒子状ジシアンジアミド（以下、DICY と称する）である。本発明においては、後述する構成要素 [D] のジアミノジフェニルスルホン（以下、DDS と称する）を、硬化剤として DICY と特定の配合量で併用することで、補強繊維とマトリクス樹脂とがより強固に接着するようになる。すなわち、エポキシ樹脂配合物 100 重量部に対して、DICY を 3 ~ 5 重量部、DDS を 5 ~ 15 重量部配合したエポキシ樹脂組成物からなる本発明のプリプレグは、補強繊維との間に顕著な接着効果を発現することによって圧縮強度などの強度特性、耐熱性、耐環境性がより優れた繊維強化複合材料を得ることができる。

10

【0027】

DICY は、アミン系硬化剤に属する微粒子状の化合物であり、低温領域ではバルクに相当するエポキシ樹脂組成物に難溶であるが、100 以上になると溶解し、エポキシ樹脂との反応が開始する。このため、DICY を硬化剤に使用したエポキシ樹脂組成物やプリプレグは、特に貯蔵安定性が良好である。

20

【0028】

DICY 粒子の平均粒子径は 1 ~ 15  $\mu\text{m}$  が良く、より好ましくは 3 ~ 13  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは 5 ~ 10  $\mu\text{m}$  が良い。DICY 粒子の平均粒子径が 1  $\mu\text{m}$  未満であると、DICY のエポキシ樹脂組成物への溶解が促進され過ぎ、室温付近の温度でも、硬化反応が進行してしまうことがあり、エポキシ樹脂組成物やプリプレグの貯蔵安定性が損なわれてまい、また DICY 粒子の平均粒子径が 15  $\mu\text{m}$  より大きいと、プリプレグを製造する際に、補強繊維に加圧、加熱しながら樹脂と共に粒子を含浸せしめても、補強繊維束中に DICY が進入しにくくなることで補強繊維とマトリクス樹脂との接着性が十分に発現されなくなり、成形後に圧縮強度などの強度特性に優れた複合材料を得ることができない。

30

【0030】

DDS とは、芳香族アミン系硬化剤に属する微粒子状化合物であり、芳香環上のアミノ基の置換位置により、構造異性体が存在する。本発明においては、いずれの異性体も使用することができるが、異性体の種類を変えることにより、マトリクス樹脂、および得られる複合材料の特性を制御することができる。例えば、4、4' - DDS では特に耐熱性が優れたものとなり、3、3' - DDS は特に剛性が優れたものになる。DDS の平均粒子径は、DICY と同様な理由により、1 ~ 15  $\mu\text{m}$  が良く、より好ましくは 5 ~ 13  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは 8 ~ 13  $\mu\text{m}$  が良い。

【0031】

本発明における構成要素 [C] は、ウレア化合物である。ウレア化合物を硬化促進剤として使用すると、貯蔵安定性と、補強繊維との接着性の両特性に優れたエポキシ樹脂組成物を得ることができる。ここに硬化促進剤として、ウレア化合物の代わりに、3 級アミン化合物を用いると、エポキシ樹脂組成物やプリプレグの貯蔵安定性が損なわれ、イミダゾール化合物を用いると、補強繊維とマトリクス樹脂との接着性が低下する傾向がある。

40

【0032】

ウレア化合物としては、3 - フェニル - 1、1 - ジメチルウレア、3 - (3 - クロロフェニル) - 1、1、- ジメチルウレア（以下、DCMU と称する）、3 - (3、4 - ジクロロフェニル) - 1、1 - ジメチルウレア（以下、HDI Z と称する）など、またはこれらの混合物が挙げられる。またウレア化合物の、エポキシ樹脂配合物 100 重量部に対する配合量は、2 ~ 10 重量部が良く、より好ましくは 3 ~ 8 重量部、さらに好ましくは 4 ~

50

6重量部が良い。ウレア化合物の配合量が2重量部未満であると、補強繊維とマトリクス樹脂との接着性が低下する傾向にあり、10重量部を超えると、硬化促進作用が過度となってしまう、エポキシ樹脂組成物やプリプレグの貯蔵安定性が損なわれてしまう。

【0033】

さらに本発明によるエポキシ樹脂組成物には、プリプレグにおける、樹脂が未硬化の状態におけるレオロジー特性の制御、マトリクス樹脂の剛性や靱性の向上、タックの制御、補強繊維とマトリクス樹脂との接着性向上などの改良効果をもたせるために、前述した成分のほか、次に述べる熱可塑性樹脂、エラストマー、無機粒子を改良剤として配合することが好ましい。

【0034】

熱可塑性樹脂としては、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリーレンオキシド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヒドロキシエーテル、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルホルマール、ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリプロピレン、ポリベンズイミダゾール、ポリメタクリル酸メチルなどが挙げられる。

【0035】

これら熱可塑性樹脂は、各々単独で配合することも、また複数種を同時に配合することもできるが、中でもポリアミド樹脂は、マトリクス樹脂の靱性を改善し、得られる複合材料の耐衝撃性を向上させるため好ましく、ポリイミド樹脂およびポリエーテルスルホン樹脂は、マトリクス樹脂の剛性を高く保持したまま、補強繊維とマトリクス樹脂との接着性を強固にし、得られる複合材料の圧縮強度を大きく向上させるため、特に好ましく用いられる。

【0036】

またこれら熱可塑性樹脂の配合量は、エポキシ樹脂配合物100重量部に対して、5～20重量部が良く、より好ましくは5～15重量部、さらに好ましくは5～12重量部が良い。5重量部未満では、前記した改良効果が十分に発揮されず、20重量部を超えると耐熱性が損なわれてしまう。

【0037】

またエラストマーについては、液体状のものでも、固体状のものでも良いが、後者の方がマトリクス樹脂の剛性を保持する観点から、好ましく用いられる。固体状のエラストマーであるアクリロニトリル-ブタジエンゴムは、エポキシ樹脂との相溶性に優れることから好ましく用いられる。かかるエラストマーが、アミノ基やカルボキシル基などの、エポキシ基と反応する官能基を有するものであると、マトリクス樹脂の剛性を向上させるため、より好ましい。エラストマーの具体例としては、前記アクリロニトリル-ブタジエンゴムの他、ウレタンゴム、スチレン-ブタジエンゴムなど、またはこれらの混成物が挙げられる。またエラストマーの配合量としては、エポキシ樹脂配合物100重量部に対して、1～5重量部が良く、より好ましくは2～3重量部が良い。1重量部未満では、前記した改良効果が十分に発揮されず、5重量部を超えるとマトリクス樹脂の剛性が損なわれてしまう。

【0038】

なおエラストマーには、特殊な形態を有したものとして、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ウレタンゴム、スチレン-ブタジエンゴムなど、またはこれらの混成物よりなるコア成分と、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなど、またはこれらの混合物よりなるシェル(コア成分の表面被覆)成分より構成される、コア/シェル型のエラストマーが、エポキシ樹脂組成物中への分散性が良好なことから好ましく用いられる。特に前記ゴムの架橋物よりなるエラストマーをコア成分に、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルなど

10

20

30

40

50

、またはこれらの混合物をシェル成分に用いたコアノシェル型エラストマーは、マトリクス樹脂の剛性を顕著に高めることから、特に好ましく用いられる。

【0039】

さらにまた無機粒子としては、アルミナ、カーボンブラック、カオリンクレー、グラファイト、ケイ酸アルミニウム、酸化スズ、酸化チタン、三酸化アンチモン、三酸化モリブデン、シリカ、ジルコニア、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、スメクタイト、セリサイト、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、フェライト、マイカ、モンモリロナイト、硫化モリブデンなど、またはこれらの混合物が挙げられる。なかでもシリカ粒子は、エポキシ樹脂組成物に所謂チキソトロピー性を効果的に付与するため好ましい。またシリカ粒子には、二酸化ケイ素を基本骨格とし、粒子の表面がシラノール基で覆われている親水性タイプのもものと、シラノール基の水素がアルキル基、シリル基等で置換されている疎水性タイプのものであるが、後者の方がマトリクス樹脂に耐水性などの耐環境性を付与し得る観点から好ましく用いられる。

10

【0040】

これら無機粒子の配合量は、エポキシ樹脂配合物100重量部に対して、2～10重合部が良く、より好ましくは2～7重量部が良い。2重量部未満では、樹脂の剛性を高める効果が十分に発揮されず、10重量部を超えるとプリプレグのドレープが損なわれてしまう。

【0041】

本発明によるエポキシ樹脂組成物をマトリクス樹脂として用いることにより、通常は、マトリクス樹脂との接着性に劣る、断面形状が真円状の補強繊維を用いても、マトリクス樹脂との間に高い接着性を発現することができる。また単繊維の断面形状が真円状の補強繊維を使用することによって、ボイドの発生など、望ましくない現象を排除でき、補強繊維分率を可能な限り高め得る一方で、局部への応力集中も緩和できることから、圧縮強度などの強度特性に優れた、高品位かつ大スケールの複合材料を得ることができる。また、その接着性は複合材料を長時間水中に浸漬した状態でも十分に強固なままに保持される。

20

【0042】

本発明のプリプレグは、前記エポキシ樹脂組成物を先ず加熱して溶融せしめて後、樹脂が未硬化の間に離型紙上に均一に塗布して樹脂フィルムを作製し、その樹脂フィルムで補強繊維を両面から挟み込み、次いで樹脂を加圧、加熱しながら含浸させる方法などによって製造される。このときの補強繊維の形態や配列については、一方向に引き揃えられた長繊維、織物、組み紐、トウ、ニット、マットなどから、使用する部位や用途に応じて自由に選択することができる。またこのときの加熱温度については90～150℃が好ましい。加熱温度が、90℃未満であると、補強繊維への樹脂の含浸が不完全になり、プリプレグのタックが過多になり取り扱い性が悪くなる。また150℃を超えると、補強繊維への樹脂の含浸は完全となるが、含浸の最中に樹脂の硬化反応が進行してしまうため、プリプレグのドレープが損なわれてしまう。またプリプレグにおける補強繊維分率は、50～80重量%が好ましい。補強繊維分率が50重量%未満であると、得られる複合材料において、圧縮強度などの強度特性が不足気味となり、また80重量%を超えると補強繊維単系同志が擦れ合うことによって繊維が疲労し、耐久性の良好な複合材料が得られない。

30

40

【0043】

こうして得られたプリプレグは、室温での貯蔵安定性に優れており、室温下で1週間程度放置しても、タックやドレープの経時による変化は僅かであり、極めて取り扱いが容易である。

【0044】

プリプレグから複合材料を製造する方法には、繊維の方向を少しずつ変えて、疑似的に等方性を持たせるようにして積層し、その後加熱することにより硬化せしめる方法が好ましく採用される。ここでの加熱温度は、100～140℃が好ましい。加熱温度が100℃未満であると、マトリクス樹脂の硬化反応が不完全となり、得られる複合材料の耐熱性、耐環境性が不足気味となり、140℃を超えると、成形温度から室温まで冷却したときの

50



熱収縮が無視できなくなり、この熱収縮を起こした箇所が複合材料における欠陥部位となり、局部に過大な応力が集中することの多い、航空機の主翼、尾翼、胴体などの1次構造材料や、前輪ドア、方向舵、スポイラなどに代表される、大スケールの構造材料に複合材料を適用した場合、耐破壊性に劣ったものとなってしまう好ましくない。また成形時の加熱に要するエネルギーも増大してしまうため、好ましくない。

#### 【0045】

本発明における各材料の評価方法は、次の各項に示すとおりである。

##### (1) DIC Y、DDS 粒子の平均粒子径の測定

DIC Y、DDS 粒子を室温で真空乾燥して、含有水分率を0.2重量%以下とした後、粒度計を用いて粒子の平均粒子径を測定する。後述する実施例では粒度計として、レーザー回折式粒度計(島津製作所(株)製 S A L D - 2 0 0 A 型)を用い、粒子を球体と想定して、その直径を平均粒子径として求めた。

10

#### 【0046】

##### (2) 補強繊維の物性評価

補強繊維を繊維方向に垂直な方向から切断した後、その断面を走査型電子顕微鏡で拡大して写真撮影し、観察される断面形状に外接する半径Rの円と内接する半径rの円を描き、それら半径の比、 $R/r$ を断面の変形度とし、外接円の半径と内接円の半径の和、 $R+r$ を断面の直径とする。

#### 【0047】

後述する実施例では、走査型電子顕微鏡として日立製作所(株)製 S - 4 0 0 0 型を用い、倍率1万倍、加速電圧15kVの条件下で、単繊維断面の拡大写真を得た。

20

#### 【0048】

さらに引張強度については、J I S R 7 6 0 1 に準拠して測定する。

#### 【0049】

#### 【実施例】

以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

#### 【0050】

##### (実施例1)

次に示す(1)~(3)の手順で、エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、炭素繊維強化複合材料を製造し、(4)に示す測定法で複合材料の圧縮強度を測定した。

30

#### 【0051】

##### (1) エポキシ樹脂組成物の調整

下記原料をニーダーを用いて混練し、エポキシ樹脂組成物を調整した。

#### 【0052】

テトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂	8 0 重量部
--------------------	---------

(住友化学(株)製 E L M 4 3 4 )	
-------------------------	--

ビスフェノールA型エポキシ樹脂	2 0 重量部
-----------------	---------

(東都化成(株)製 Y D - 1 2 8 )	
-------------------------	--

D I C Y	4 重量部
---------	-------

4 , 4 ' - D D S	8 重量部
-----------------	-------

40

D C M U	5 重量部
---------	-------

P E S (ポリエーテルスルホン)	5 重量部
--------------------	-------

(住友化学(株)製 V i c t r e x (登録商標)グレード5003P)	
--	--

ここで、次の方法で測定して、この樹脂組成物の吸湿時の剛性値として1040MPaを得た。

#### 【0053】

まず、この樹脂組成物より、厚さ2mmの樹脂板をオープンを用いて加熱硬化法により作成する。次にこれを長さ55mm、幅10mmの大きさに切り出し、次いで100の沸騰水に約20時間浸漬した後、沸騰水より取り出し、動的粘弾性法により82における樹脂板の剛性率を測定し、吸湿時の樹脂の剛性率とする。なお、ここでは動的粘弾性法

50

による測定装置として、レオメトリック社製 A R E S を使用した。

【 0 0 5 4 】

( 2 ) プリプレグの製造

補強材として、東レ株式会社製炭素繊維「トレカ」(登録商標) T 7 0 0 S (単繊維断面の変形度: 1 . 0 5、単繊維断面の直径: 7  $\mu$  m、引張強度: 4 . 9 G P a ) を用い、一方向に引き揃えた炭素繊維を、予め離型紙に塗布しておいたエポキシ樹脂フィルムで繊維を挟み込むようにして両面から覆い、加圧、加熱して樹脂を含浸せしめながらシート状プリプレグを製造した。

【 0 0 5 5 】

また、このとき 1 0 0 における樹脂組成物の粘度は約 1 5 P a  $\cdot$  s であり、得られたプリプレグのタックとドレープは良好であった。

10

【 0 0 5 6 】

( 3 ) 炭素繊維強化複合材料の製造

シート状プリプレグを、6層構成になるよう一方向に積層した後、オートクレーブ内で、圧力 0 . 2 9 4 P a、温度 1 3 5 の条件下、1 2 0 分間徐々に硬化せしめて炭素繊維強化複合材料を製造した。

【 0 0 5 7 】

( 4 ) 複合材料の圧縮強度の測定

得られた複合材料から J I S K 7 0 7 6 の A 法試験片の形状および寸法で試験片を切り出し、続いてこの試験片を 7 1 に調節した温水に 1 4 日間浸漬した後、この試験片を取り出し、雰囲気温度 8 2 に調節した恒温槽内で 0 ° 圧縮強度を測定し、その値として 1 2 4 0 M P a を得た。

20

【 0 0 5 8 】

この実施例 1 で得られた複合材料は、航空機の構造材料に適用できる基準(上(4))に示す測定法で複合材料の 0 ° 圧縮強度 > 1 0 0 0 M P a ) を満たしていた。

【 0 0 5 9 】

比較例 1 ~ 5 については、実施例 1 の手順に準じて、エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、炭素繊維強化複合材料を製造し、得られた複合材料を評価した。

【 0 0 6 0 】

実施例、比較例の結果を下表 1 に示す。

30

【 0 0 6 2 】

【表 1】

			実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
マトリクス樹脂組成	エポキシ樹脂配合物	ELM434	80	—	—	80	50	50
		ELM100	—	80	—	—	50	—
		MT0163	—	—	70	—	—	—
		YD-128	20	20	30	20	—	50
	硬化剤	DICY	4	4	4	4	4	4
		4,4'-DDS	8	—	—	—	—	—
	硬化促進剤	DCMU	5	5	5	—	5	5
		HD1Z	—	—	—	5	—	—
	改良剤	PEI	—	—	9	—	10	5
		PES	5	10	—	10	—	—
プリプレグ	マトリクス樹脂剛性率(MPa)(吸湿時)		1040	990	980	1060	1010	990
	製造条件	圧力(MPa)	0.294	0.294	0.294	0.294	0.294	0.294
		温度(℃)	120	135	135	135	135	135
		時間(min)	90	120	120	120	120	120
複合材料圧縮強度(MPa)			1240	680	730	760	790	780

注) 表中数値は、エポキシ樹脂配合物 100 重量部に対する重量部数を示す。

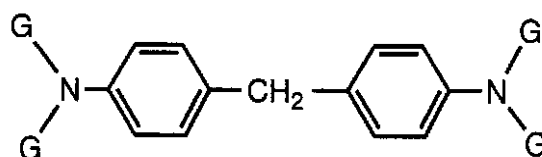
【0063】

なお、表1において、アルファベットで略記した化合物は、それぞれ次に示す名称、化学構造式のものである。

【0064】

ELM434：テトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂（住友化学（株）製）

【化2】



ELM100：グリシジルアミン型エポキシ樹脂（住友化学（株）製）

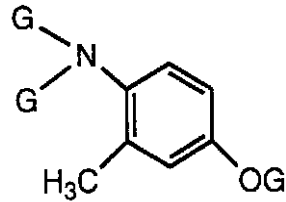
【化3】

10

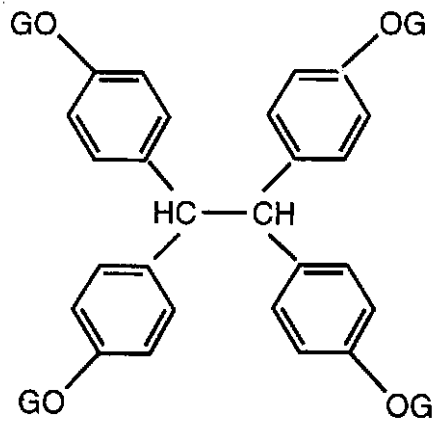
20

30

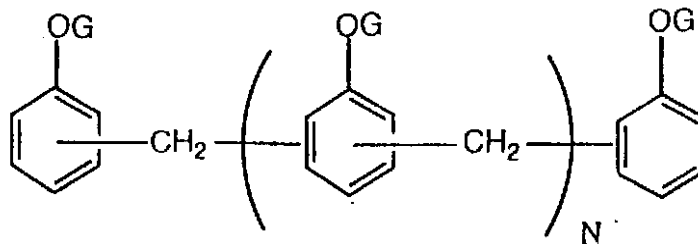
40



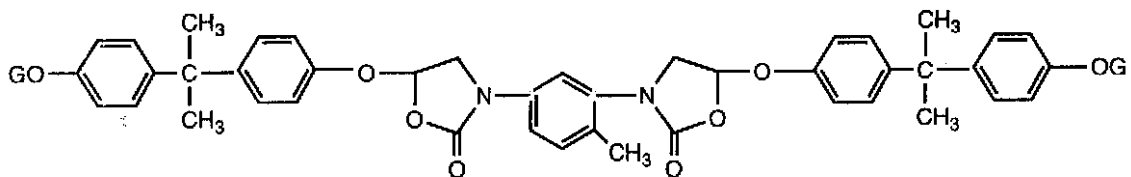
MT0163 : テトラグリシジルエーテル型エポキシ樹脂 (チバ (株) 製)  
【化4】



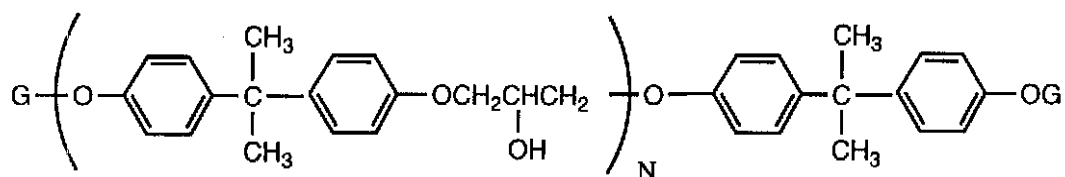
Ep-154 : フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ樹脂 (株) 製)  
【化5】



XAC4152 : オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂 (旭チバ (株) 製)  
【化6】



YD-128 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (東都化成 (株) 製)  
【化7】



注) 上記化学構造式中、Gはグリシジル基(次式)を示す。

【0065】

【化8】

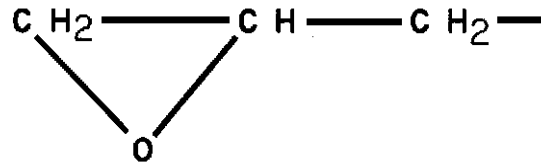
10

20

30

40

50



D I C Y : ジシアンジアミド

4、4' - D D S : 4、4' - ジアミノジフェニルスルホン

D C M U : 3 - ( 3 - クロロフェニル ) - 1、1、 - ジメチルウレア

H D I Z : ヘプタデシルイミダゾール

P E I : ポリエーテルイミド

( ジェネラル・エレクトリック ( 株 ) 製 U l t e m ( 登録商標 ) グレード 1 0 0 0 )

P E S : ポリエーテルスルホン

( 住友化学 ( 株 ) 製 V i c t r e x グレード 5 0 0 3 P )

また、各実施例、比較例における D I C Y 粒子の平均粒子径は 7 μ m、また、実施例 6 における 4、4' - D D S 微粒子の平均粒子径は 1 0 μ m である。

【 0 0 6 6 】

【 発明の効果 】

本発明のプリプレグは、単繊維の断面形状が実質的に真円状の補強繊維とマトリクス樹脂との接着が従来になく強固なプリプレグであり、これが成形されて得られる繊維強化複合材料は、高い強度特性と共に、優れた耐熱性、耐環境性、耐久性を発現することで、特に航空機用構造材料に好適に使用することができる。

10

20