(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6569215号
(P6569215)
(45)発行日　令和1年9月4日(2019.9.4)　(24)登録日　令和1年8月16日(2019.8.16)

(51)Int.Cl.　F I
C08G 59/32 (2006.01)　C08G 59/32
C08J 5/24 (2006.01)　C08J 5/24　CFC

請求項の数 7　(全 22 頁)

(21)出願番号　特願2014-250533(P2014-250533)
(22)出願日　平成26年12月11日(2014.12.11)
(65)公開番号　特開2016-113470(P2016-113470A)
(43)公開日　平成28年6月23日(2016.6.23)
審査請求日　平成29年12月7日(2017.12.7)

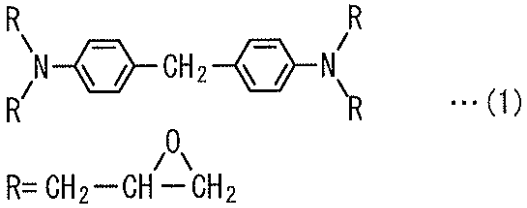
(73)特許権者　000005326
本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目１番１号
(73)特許権者　592029256
福井県
福井県福井市大手３丁目１７番１号
(74)代理人　100077665
弁理士　千葉　剛宏
(74)代理人　100116676
弁理士　宮寺　利幸
(74)代理人　100149261
弁理士　大内　秀治
(74)代理人　100136548
弁理士　仲宗根　康晴

最終頁に続く

(54)【発明の名称】マトリックス材

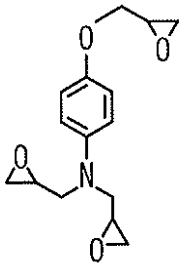
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
第１エポキシ樹脂及び第２エポキシ樹脂の両方又は前記第１エポキシ樹脂のみと、第３エポキシ樹脂とを含むマトリックス樹脂を含有する、炭素繊維強化複合材料用のマトリックス材であって、
前記第１エポキシ樹脂は、１分子中に４個のエポキシ基を有し、エポキシ当量が１０６である多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂からなり、
前記第２エポキシ樹脂は、１分子中に３個のエポキシ基を有し、エポキシ当量が９２であるｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂、又は、１分子中に２個のエポキシ基を有し、エポキシ当量が１７７であるテトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の少なくともいずれか一方からなり、
前記第３エポキシ樹脂は、１分子中に２個のエポキシ基を有し、且つ重量平均分子量が８０００であるビスフェノールＡ型エポキシ樹脂からなり、
前記マトリックス樹脂の下記の式（Ａ）で求められる平均エポキシ当量が１０９～１６２であることを特徴とするマトリックス材。
マトリックス樹脂の平均エポキシ当量＝１００／［（第１エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／１０６）＋（ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／９２）＋（テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／１７７）＋（第３エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／４０００）］　…（Ａ）
【請求項２】

請求項１記載のマトリックス材において、
第１エポキシ樹脂の添加割合が２０～７０ｐｈｒであり、第２エポキシ樹脂の添加割合が２０～７５ｐｈｒであり、第３エポキシ樹脂の添加割合が５～２０ｐｈｒであるマトリックス樹脂を含有することを特徴とするマトリックス材。
【請求項３】
請求項１又は２記載のマトリックス材において、
前記多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂が下記の構造式（１）で示され、
前記ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂が下記の構造式（２）で示され、
前記テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂が構造式（３）で示され、
前記ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂が下記の構造式（４）で示されるものであり、
前記多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂と、前記ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂及び前記テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の少なくともいずれか一方とを混合した混合エポキシ樹脂を８０～９５ｐｈｒ含み、
前記ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂を２０～５ｐｈｒ含むマトリックス樹脂を含有することを特徴とするマトリックス材。
【化１】



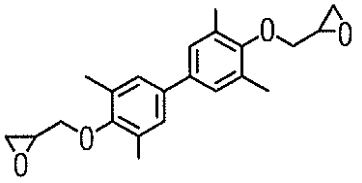
…(1)

【化２】



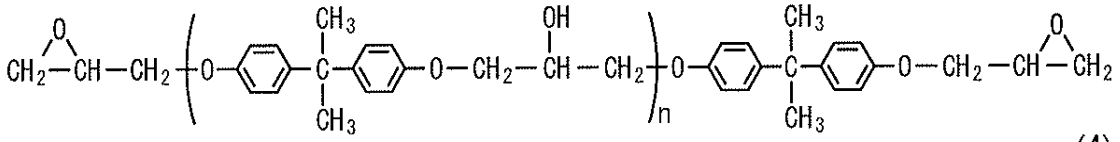
…(2)

【化３】



…(3)

【化４】



…(4)

ただし、式（４）におけるｎは繰り返し数を意味する。

【請求項４】

請求項３記載のマトリックス材において、

前記混合エポキシ樹脂は、前記多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂を２０～７０ｐｈｒ、前記ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂及び前記テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の少なくともいずれか一方を７５～２０ｐｈｒ含むマトリックス樹脂を含有することを特徴とするマトリックス材。

【請求項５】

請求項１～４のいずれか１項に記載のマトリックス材において、

前記マトリックス樹脂１００重量部に対して、４１～６６重量部の硬化剤が添加されることを特徴とするマトリックス材。

【請求項６】

請求項１～５のいずれか１項に記載のマトリックス材において、

５０℃での複素粘度が２００～４８０Ｐａ・ｓであることを特徴とするマトリックス材。

【請求項７】

請求項１～６のいずれか１項に記載のマトリックス材において、

炭素繊維に対するマイクロドロップレット法による接着強度が７７～９４ＭＰａであることを特徴とするマトリックス材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、炭素繊維強化複合材料用のマトリックス材に関する。

【背景技術】

【０００２】

炭素繊維強化複合材料（ＣＦＲＰ）からなる構造体は、軽量で機械強度に優れるため、幅広い分野で利用されている。このような構造体は、一般的に、ＣＦＲＰのプリプレグを経由して作製される。すなわち、先ず、互いに平行となるように配向させた複数の炭素繊維の束（ＵＤ材）や、縦横に炭素繊維を織り込んだクロス材等からなるシート状の炭素繊維にマトリックス材を含浸させることで、シート状のプリプレグを形成する。このプリプレグを複数積層して加熱・加圧成形し、マトリックス材を硬化させることで、ＣＦＲＰからなる構造体を得ることができる。なお、マトリックス材としては、強度や耐熱性等の観点から、エポキシ樹脂を樹脂成分（マトリックス樹脂）として含むものが好適に用いられる。

【０００３】

エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とするマトリックス材に炭素繊維を含浸させてプリプレグを形成する場合、例えば、特許文献１記載の製造方法を採用することができる。すなわち、先ず、２枚の離型紙の少なくとも一方に、加熱により軟化させたマトリックス材を塗布することで、該離型紙上にマトリックス材の樹脂フィルムを形成する。そして、軟化させた状態の樹脂フィルムを、炭素繊維に接触させるように離型紙同士の間に挟んで加圧する。これによって、炭素繊維にマトリックス材を含浸させることができ、プリプレグが得られる。

【０００４】
このプリプレグから、強度等の特性に優れた構造体を得るためには、過不足ない量のマトリックス材を炭素繊維の内部まで十分に含浸させてプリプレグを良好に形成する必要がある。そこで、マトリックス材の含浸性を向上させるために、マトリックス材の軟化時の粘度（以下、単に粘度ともいう）を低くすることが考えられる。しかしながら、マトリックス材の粘度が過度に低いと、炭素繊維からマトリックス材が流出し易くなるため、プリプレグ中のマトリックス材が不足してしまう懸念がある。また、粘度が低いことにより、マトリックス材が他の部材等に張り付き易くなるため、プリプレグの取り扱い性が低下してしまう懸念もある。
【０００５】
これらを回避するべくマトリックス材の粘度を上昇させ過ぎると含浸性が低下する。このため、結局、マトリックス材（マトリックス樹脂）の含浸性の向上と流出の抑制とを両立させて、十分な量のマトリックス材が炭素繊維に十分に含浸した良好なプリプレグを得ることは困難である。
【０００６】
そこで、上記の特許文献１には、マトリックス材の含浸性の向上と流出の抑制との両立を図るべく、マトリックス材の粘度を含浸時よりも含浸後で高くすることが提案されている。具体的には、特許文献１記載の製造方法では、マトリックス樹脂と、ラジカル重合性不飽和化合物と、加熱によりラジカルを発生する重合開始剤とを含むマトリックス材を用いてプリプレグを製造する。すなわち、先ず、熱処理前の粘度が低く含浸性が高い状態のマトリックス材に炭素繊維を含浸させる。その後、熱処理を行って、ラジカル重合性不飽和化合物の重合体を形成することで、含浸後のマトリックス材の粘度を上昇させる。これによって、マトリックス材の流出が抑制され、且つ取り扱い性を向上させたプリプレグを得るとのことである。
【０００７】
ところで、上記の炭素繊維のうち、特にＵＤ材を含むプリプレグないし構造体は、繊維方向の強度に比して、繊維方向に直交する方向の強度が小さくなる。また、上記ＵＤ材及びクロス材から形成されたプリプレグを複数積層してなる構造体では、各層同士の間の強度、ひいては積層方向の強度が上記繊維方向の強度に比して小さくなる。このように、ＣＦＲＰからなる構造体では、特定方向の強度が相対的に小さくなり、強度特性に異方性がある。しかしながら、この構造体を、例えば、航空機部材として用いる場合、特に優れた強度特性等を備えることが求められる。従って、構造体の上記の特定方向の強度についても十分に向上させる必要がある。
【０００８】
そこで、炭素繊維とマトリックス材との界面の接着性を高めることで、構造体の異方性による強度低下を抑制して、上記の特定方向を含めた構造体全体の強度を向上させることが考えられる。この観点から、特許文献２、３に示す方法が提案されている。
【０００９】
すなわち、特許文献２記載の技術では、第１化合物と第２化合物とを特定の比率で含む混合物からなるサイジング剤を炭素繊維束の表面に塗布する表面処理工程を行っている。具体的には、この表面処理工程では、第１化合物及び第２化合物を有機溶媒又は水に溶解させてサイジング剤溶液を得て、該サイジング剤溶液中に炭素繊維束を浸漬した後、該有機溶媒等を乾燥除去している。第１化合物は、水酸基及び／又はカルボキシル基と、１級アミノ基及び／又は２級アミノ基を有する物質であり、第２化合物は、エポキシ基を有する物質である。
【００１０】
また、特許文献３には、炭素繊維の表面をビニルエステル樹脂等からなるサイジング剤で表面処理するとともに、マトリックス材を不飽和マトリックス樹脂とエポキシ樹脂との混合型とすることが示されている。この炭素繊維の表面処理工程では、表面酸化処理を行った炭素繊維の表面に対して、液没ローラ等を介してサイジング剤を含浸させている。な

お、不飽和マトリックス材としては、ビニルエステル樹脂等が挙げられ、エポキシ樹脂としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂等が挙げられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１１】

【特許文献１】特開平９－２０８８３８号公報

【特許文献２】特開２０１１－２１４２０９号公報

【特許文献３】特開２００６－２４９３９５号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

上記の通り、特許文献１記載の製造方法では、熱処理を行った後のマトリックス材の粘度を上昇させることで、マトリックス材の流出が抑制されたプリプレグを得ている。このため、プリプレグの製造工程のうち、熱処理を行う前の工程において、マトリックス材の流出を抑制すること等については一切考慮されていない。すなわち、例えば、離型紙上に樹脂フィルムを形成する工程や、離型紙同士の間に炭素繊維を挟んで加圧する工程等では、熱処理前の粘度が低いマトリックス材を取り扱う必要がある。

【００１３】

従って、このように粘度が低く、離型紙上で拡展し易いマトリックス材を離型紙上に塗布しても、所望の厚さ（樹脂量）の樹脂フィルムを形成することができない懸念がある。また、離型紙上に樹脂フィルムを形成しても、該樹脂フィルムの粘度が低く、離型紙上から流出し易いため、樹脂フィルムの厚さ（樹脂量）を維持することが容易ではない。さらに、一般的に、樹脂フィルムが形成された離型紙は巻き取りロール等に巻き取られるが、この際、粘度が低い樹脂フィルムが離型紙同士の間に張り付き易くなっているため、離型紙の取り扱いが困難となる。

【００１４】

そして、マトリックス材を含浸させるべく、炭素繊維を樹脂フィルムに接触させるように、離型紙同士の間に挟んで加圧する際にも、炭素繊維から粘度の低いマトリックス材が流出してしまい易い。

【００１５】

その結果、特許文献１記載の製造方法を用いても、プリプレグ中のマトリックス樹脂が不足することを十分に回避できない懸念がある。

【００１６】

また、上記の通り、特許文献１記載の製造方法では、プリプレグを形成するべくマトリックス材に硬化を生じさせている。このため、プリプレグを加熱・加圧成形して構造体を形成する際の成形性が低下してしまうことや、強度を十分に向上させた構造体を得ることが困難になってしまう懸念もある。

【００１７】

次に、炭素繊維は、その表面がサイジング剤によって被覆された状態で市販されている。このような市販品に対し、特許文献２、３記載の方法のようにサイジング剤を塗布する場合、表面処理工程や、サイジング剤用の樹脂がさらに必要となる。従って、ＣＦＲＰの構造体を得るための工程が煩雑になることや、コストが増大することが懸念される。また、サイジング剤用の樹脂がマトリックス材中に混入してしまうと、マトリックス樹脂の硬化阻害等が生じて構造体の強度を十分に向上させることが困難になることが考えられる。

【００１８】

特に、特許文献２の表面処理工程では、サイジング剤を有機溶媒等に溶解して炭素繊維に塗布するため、サイジング剤溶液中から有機溶媒等を完全に乾燥除去することは容易ではない。有機溶媒等が残存してしまった場合も、マトリックス樹脂の硬化阻害等が生じ易くなり、構造体の強度や耐熱性が低下してしまうことが懸念される。

【００１９】

さらに、特許文献３では、上記の通り、エポキシ樹脂と、エポキシ樹脂以外の樹脂（ビニルエステル樹脂等）との混合物からマトリックス材が構成されている。このように異なる種類の樹脂を複数混合すると、樹脂同士が良好な相溶性を示さないことや、複数の樹脂の間で成形収縮率がばらつくこと等が考えられる。従って、構造体にひび割れ等が生じ易くなり、構造体の強度等を十分に向上させることが困難になる懸念がある。

【００２０】

本発明は上記した問題を解決するためになされたもので、容易且つ良好にプリプレグを形成すること、及び簡便且つ低コストに炭素繊維との接着性を高めることが可能であり、炭素繊維強化複合材料からなる構造体の強度特性等を効果的に向上させることが可能なマトリックス材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００２１】

前記目的を達成するために、本発明は、第１エポキシ樹脂及び第２エポキシ樹脂の両方又は前記第１エポキシ樹脂のみと、第３エポキシ樹脂とを含むマトリックス樹脂を含有する、炭素繊維強化複合材料用のマトリックス材であって、前記第１エポキシ樹脂は、１分子中に４個のエポキシ基を有し、エポキシ当量が１０６である多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂からなり、前記第２エポキシ樹脂は、１分子中に３個のエポキシ基を有し、エポキシ当量が９２であるｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂、又は、１分子中に２個のエポキシ基を有し、エポキシ当量が１７７であるテトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の少なくともいずれか一方からなり、前記第３エポキシ樹脂は、１分子中に２個のエポキシ基を有し、且つ重量平均分子量が８０００であるビスフェノールＡ型エポキシ樹脂からなり、前記マトリックス樹脂の下記の式（Ａ）で求められる平均エポキシ当量が１０９～１６２であることを特徴とする。

マトリックス樹脂の平均エポキシ当量＝１００／［（第１エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／１０６）＋（ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／９２）＋（テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／１７７）＋（第３エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／４０００）］　…（Ａ）

【００２２】

本発明に係るマトリックス材中、第１エポキシ樹脂及び第２エポキシ樹脂は、一般的なエポキシ樹脂に比して、エポキシ基同士の間の主鎖骨格の分子量が小さく且つ芳香族環の含有率が大きいエポキシ樹脂からなる。つまり、第１エポキシ樹脂及び第２エポキシ樹脂の分子が剛直であるため、マトリックス材の硬化後の強度を高めることができる。

【００２３】

また、このような第１エポキシ樹脂等を含むことで、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量を効果的に小さくすることができる。すなわち、このマトリックス材は、炭素繊維の表面において化学結合を形成するためのエポキシ基を多く含むため、炭素繊維との接着強度を良好に高めることができる。

【００２４】

また、第３エポキシ樹脂は、上記の通り、重量平均分子量が８０００であり、比較的分子量が大きいエポキシ樹脂からなる。このため、第３エポキシ樹脂を含むことで、マトリックス材の軟化時の粘度（以下、単に粘度ともいう）が、過度に低下することを効果的に回避でき、該粘度が適切な範囲となるように容易に調整することができる。

【００２５】

本願発明に係るマトリックス材では、これらの第１エポキシ樹脂及び第２エポキシ樹脂の両方又は第１エポキシ樹脂のみと、第３エポキシ樹脂とを、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量が１０９～１６２となるように含む。

【００２６】

なお、本明細書において、「エポキシ当量」は、エポキシ樹脂の分子量を、該エポキシ樹脂１分子に含まれるエポキシ基の数で除することで算出される値である。つまり、マトリックス樹脂では、エポキシ当量（平均エポキシ当量）が小さくなるにつれて、単位重量

あたりのエポキシ樹脂に含まれるエポキシ基の数が多くなり、該エポキシ樹脂の粘度が低下する傾向にある。

【００２７】

従って、平均エポキシ当量を上記の範囲に設定することで、マトリックス材の粘度を適切な範囲に調整することができる。すなわち、このように粘度が調整されたマトリックス材では、樹脂フィルム、プリプレグ、炭素繊維強化複合材料（ＣＦＲＰ）からなる構造体等を形成するべくマトリックス材を取り扱う全ての工程において、好適な粘度を示す。

【００２８】

具体的には、樹脂フィルムを形成する工程においては、離型紙上に軟化させたマトリックス材を塗布することで、所望の厚さ（樹脂量）の樹脂フィルムを容易に形成できる。また、樹脂フィルムが離型紙上から流出することを抑制でき、樹脂フィルムの厚さ（樹脂量）を容易に維持することができる。

【００２９】

さらに、樹脂フィルムが他部材等に過剰に張り付いてしまうことを回避できるため、例えば、離型紙を巻き取りロール等に巻き取る際にも、樹脂フィルムが離型紙に張り付いてしまうことを抑制できる。つまり、離型紙の取り扱い性を向上させることができる。

【００３０】

また、プリプレグを形成する工程においても、炭素繊維を樹脂フィルムと接触させた状態で離型紙同士の間に挟んで加圧する際に、マトリックス材を炭素繊維の内部まで十分に含浸させることができる。また、含浸させたマトリックス材が炭素繊維から流出することを抑制できる。

【００３１】

その結果、過不足ない量のマトリックス材を炭素繊維の内部まで十分に含浸させて良好にプリプレグを形成することができる。また、マトリックス材が他の部材等に過剰に張り付くことを回避できるため、プリプレグの取り扱い性を向上させることができる。

【００３２】

さらに、このプリプレグを加熱・加圧成形して構造体を形成する工程においても、プリプレグを精度よく成形することができ、構造体を容易且つ効率的に得ることが可能になる。また、上記の通り、過不足ない量のマトリックス材を十分に含浸させた良好なプリプレグから構造体を得ることができるため、該構造体の強度特性等を効果的に向上させることができる。

【００３３】

ここで、上記の通り、炭素繊維の表面において化学結合を形成するためのエポキシ基を多く含むマトリックス材では、炭素繊維との接着強度を高めることができる。しかしながら、エポキシ当量を大きくし過ぎると、エポキシ樹脂の粘度が上昇して、炭素繊維の表面に対するエポキシ樹脂の濡れ性が低下する傾向にある。これによって、炭素繊維の表面とエポキシ樹脂との接触面積が減少すると、互いの接着強度を高めることが困難になってしまう。従って、マトリックス材と炭素繊維との接着性を良好に高めるためには、単位重量あたりのエポキシ基数と、マトリックス材の粘度とを適切に均衡させる必要がある。

【００３４】

本願発明に係るマトリックス材では、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量を上記の範囲とすることで、単位重量あたりのエポキシ基数と、マトリックス材の粘度との均衡も適切に図ることが可能になっている。

【００３５】

すなわち、炭素繊維の表面とマトリックス材との接触面積を増大させつつ、互いの界面にエポキシ基による化学結合を良好に形成することができる。その結果、炭素繊維とマトリックス材との界面の接着強度を一層良好に高めることができる。

【００３６】

また、エポキシ樹脂中のエポキシ基数が多いほど、エポキシ樹脂の硬化強度を高めることができる一方で、靱性は低下してしまう。このマトリックス材では、マトリックス樹脂

の平均エポキシ当量が上記の範囲に調整されているため、マトリックス材の硬化強度と靱性（耐衝撃性）との均衡についても適切に図ることができる。

【００３７】

これらの結果、マトリックス材及び炭素繊維から形成されるＣＦＲＰの構造体について、異方性による特定方向の強度低下を抑制しつつ、該構造体全体の強度を効果的に向上させることが可能になる。また、耐熱性や耐衝撃性等の特性にも優れた構造体を得ることができる。

【００３８】

さらに、このマトリックス材では、炭素繊維の表面に新たにサイジング剤を設けることなく、上記のように特性に優れた構造体を得ることができる。従って、構造体を得るための工程が煩雑になることや、コストが増大することを抑制できる。

【００３９】

また、上記の通り、マトリックス樹脂はエポキシ樹脂のみから構成され、エポキシ樹脂以外の樹脂（他種類の樹脂）を含まない。このため、複数種類の樹脂が混合された場合のように、複数の樹脂の間で成形収縮率がばらつくことや、樹脂同士が良好に相溶しないこと等を回避することができる。その結果、樹脂の硬化阻害、構造体のひび割れ等を抑制することができ、該構造体の強度や耐熱性を良好に向上させることができる。

【００４０】

以上から、本願発明に係るマトリックス材では、容易且つ良好にプリプレグを得ること、及び簡便且つ低コストに炭素繊維との接着性を高めることができる。従って、良好なプリプレグを高精度に成形して構造体を作製することができるため、該構造体の強度、耐熱性、耐衝撃性等を十分に向上させることが可能になる。その結果、航空機部材として好適に用いることが可能な構造体を得ることができる。すなわち、信頼性の高い航空機部材を供給することが可能になる。

【００４１】

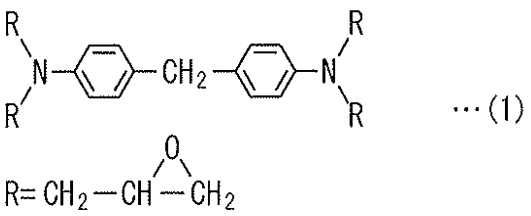
上記のマトリックス材において、第１エポキシ樹脂の添加割合が２０～７０ｐｈｒであり、第２エポキシ樹脂の添加割合が２０～７５ｐｈｒであり、第３エポキシ樹脂の添加割合が５～２０ｐｈｒであるマトリックス樹脂を含有することが好ましい。この場合、第１エポキシ樹脂～第３エポキシ樹脂を混練した後のマトリックス樹脂の平均エポキシ当量が１０９～１６２となるように容易に調整して、上記の特性を示すマトリックス材を得ることができる。

【００４２】

また、上記のマトリックス材において、前記多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂が下記の構造式（１）で示され、前記ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂が下記の構造式（２）で示され、前記テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂が構造式（３）で示され、前記ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂が下記の構造式（４）で示されるものであり、前記多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂と、前記ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂及び前記テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の少なくともいずれか一方とを混合した混合エポキシ樹脂を８０～９５ｐｈｒ含み、前記ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂を２０～５ｐｈｒ含むマトリックス樹脂を含有することが好ましい。

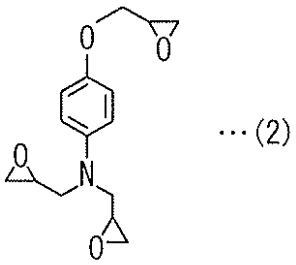
【００４３】

【化１】



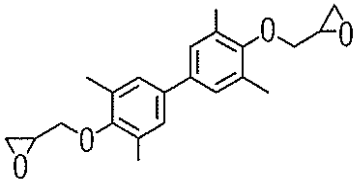
…(1)

【００４４】
【化２】



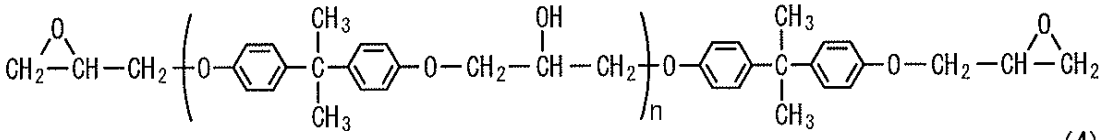
…(2)

【００４５】
【化３】



…(3)

【００４６】
【化４】



…(4)

ただし、式（４）におけるｎは繰り返し数を意味する。

【００４７】
ここで、ｐｈｒ（per hundred resin）は、マトリックス樹脂（エポキシ樹脂）の全重量を１００としたときの重量の割合を示す。

【００４８】
構造式（１）～（３）で示すエポキシ樹脂は、エポキシ基同士の間の主鎖骨格の分子量が小さく且つ芳香族環の含有率が大きい。このため、マトリックス材の硬化後の強度を高めること、及びマトリックス材と炭素繊維との接着強度を高めることができる。また、構造式（４）で示すエポキシ樹脂は、比較的容易に分子量を大きくすることができるため、マトリックス材の粘度を上記の適切な範囲に容易に調整することができる。

【００４９】
さらに、このマトリックス樹脂では、上記の第３エポキシ樹脂の含有量を５ｐｈｒ以上とすることで、粘度が過度に低下することを回避でき、２０ｐｈｒ以下とすることで、粘度が過度に上昇することを回避できる。すなわち、この第３エポキシ樹脂の含有量を２０～５ｐｈｒとすることで、マトリックス材の粘度を上記の適切な範囲に容易に調整することが可能になる。

【００５０】
この際、残部のマトリックス樹脂である、構造式（１）で示す第１エポキシ樹脂と、構造式（２）及び構造式（３）の少なくともいずれか一方で示す第２エポキシ樹脂とを混合した混合エポキシ樹脂の含有量が８０～９５ｐｈｒとなる。最終的に得られる構造体の用途等に応じて、上記の範囲内で混合エポキシ樹脂の割合を調整することで、マトリックス材と炭素繊維との界面の接着強度を良好に高めることができる。また、マトリックス材の

粘度や靱性等の特性についても、硬化強度との均衡を図りつつ、適切に向上させることができる。

【００５１】

上記の混合エポキシ樹脂では、前記多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂を２０～７０ｐｈｒ、前記ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂及び前記テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の少なくともいずれか一方を７５～２０ｐｈｒとすることが一層好ましい。

【００５２】

上記のマトリックス材において、前記マトリックス樹脂１００重量部に対して、４１～６６重量部の硬化剤をさらに含有することが好ましい。この場合、前記マトリックス材を効果的に硬化させることができ、一層良好な強度特性等を有する構造体を効率良く得ることが可能になる。

【００５３】

上記のマトリックス材は、５０℃での複素粘度が２００～４８０Ｐａ・ｓであることが好ましい。すなわち、マトリックス材を軟化させて取り扱う際の一般的な温度である５０℃において、マトリックス材の複素粘度が上記の範囲となるように調整することが好ましい。この場合、マトリックス材の含浸性の向上と流出の抑制との両立を良好に図ることができる。すなわち、樹脂フィルム、プリプレグ、構造体等を形成するべくマトリックス材を取り扱う全ての工程において好適な粘度を示すマトリックス材を効果的に得ることができる。

【００５４】

上記のマトリックス材において、炭素繊維に対するマイクロドロップレット法による接着強度が７７～９４ＭＰａであることが好ましい。この場合、構造体の異方性によって相対的に低下し易い特定方向の強度についても十分に高めることができ、航空機部材としても好適に用いることが可能な特性を備える構造体を得ることができる。

【００５５】

ここで、マイクロドロップレット法による接着強度は、例えば、特開平８－３３４４５５号公報に記載されているマイクロドロップレット法による複合材の界面特性評価方法によって測定することができる。つまり、１本の炭素繊維に付着して硬化したマトリックス材を剪断の力で引き抜くのに必要な力から算出される。

【００５６】

なお、このように、マイクロドロップレット法を用いることで、構造体の異方性によって相対的に低下し易い上記の特定方向の強度についても、容易且つ効率的に評価することができる。すなわち、例えば、該構造体について、直接上記の特定方向、すなわち、炭素繊維の繊維方向に直交する方向や、積層方向の強度を評価する場合、実際に構造体を作製する工程が必要となる。しかしながら、マイクロドロップレット法を用いる場合、上記の通り、１本の炭素繊維にマトリックス材を塗布して硬化させることで測定試料を作製することができる。従って、プリプレグないし構造体を作製する必要がない分、短時間且つ簡便に評価を行うことができる。

【発明の効果】

【００５７】

本発明のマトリックス材中のマトリックス樹脂は、第１エポキシ樹脂と第２エポキシ樹脂の両方又は第１エポキシ樹脂のみと、第３エポキシ樹脂とを含み、平均エポキシ当量が１０９～１６２となるように調整されている。これによって、マトリックス材の粘度を適切な範囲とすることができ、マトリックス材の含浸性の向上と流出の抑制との両立を図ることができる。その結果、過不足ない量のマトリックス材を炭素繊維の内部まで十分に含浸させて良好なプリプレグを作製することができる。ひいては、このプリプレグから得られる構造体の強度等の特性を効果的に向上させることができる。

【００５８】

また、この構造体では、炭素繊維とマトリックス材との界面の接着強度を十分に向上さ

せて、異方性による強度低下を抑制することができるとともに、耐熱性や耐衝撃性等を兼ね備えることができる。この際、炭素繊維の表面に新たにサイジング剤を設ける必要や、マトリックス樹脂としてエポキシ樹脂以外の樹脂を複数混合して用いる必要がない。従って、良好な強度特性を備え、航空機部材としても好適に用いることが可能な構造体を低コスト且つ簡便に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【００５９】

【図１】実施例１～７及び比較例１のマトリックス材における、エポキシ樹脂及び硬化剤の配合比率と、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量と、５０℃での複素粘度（Ｐａ・ｓ）と、炭素繊維Ａに対するマイクロドロップレット法による接着強度（剪断強度τ）との関係を示す図表である。

【図２】実施例８～１６及び比較例２のマトリックス材における、エポキシ樹脂及び硬化剤の配合比率と、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量と、５０℃での複素粘度（Ｐａ・ｓ）と、炭素繊維Ｂに対する剪断強度τとの関係を示す図表である。

【図３】比較例３のマトリックス材における、エポキシ樹脂及び硬化剤の配合比率と、エポキシ当量と、５０℃での複素粘度（Ｐａ・ｓ）と、炭素繊維Ａ、Ｂに対する剪断強度τとの関係を表す図表である。

【発明を実施するための形態】

【００６０】

以下、本発明に係るマトリックス材につき好適な実施形態を挙げ、添付の図面を参照して詳細に説明する。

【００６１】

本実施形態に係るマトリックス材は、硬化剤が添加されたマトリックス樹脂からなり、炭素繊維強化複合材料（carbon-fiber-reinforced plastic；ＣＦＲＰ）に用いられる。すなわち、先ず、このマトリックス材に炭素繊維を含浸させることでプリプレグを作製する。このプリプレグを複数積層して加熱・加圧成形する。これによって、マトリックス材を硬化させることで、ＣＦＲＰの構造体を得ることができる。

【００６２】

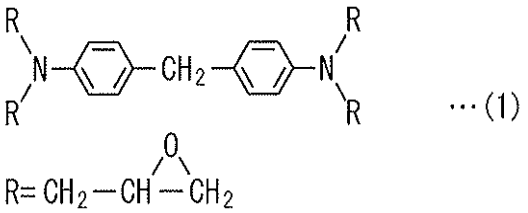
マトリックス材は、上記したようにマトリックス樹脂を樹脂成分として含む。本実施形態において、マトリックス樹脂は、エポキシ樹脂のみからなり、第１エポキシ樹脂及び第２エポキシ樹脂の両方又は第１エポキシ樹脂のみと、第３エポキシ樹脂とを含む。すなわち、第１エポキシ樹脂と第３エポキシ樹脂とを必須の成分とする。また、マトリックス樹脂の後述する平均エポキシ当量は１０９～１６２である。

【００６３】

第１エポキシ樹脂は、１分子中に４個のエポキシ基を含む多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂からなり、例えば、構造式（１）で示すテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンを好適に採用することができる。この種のエポキシ樹脂としては、商品名「アラルダイトＭＹ７２１」（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）等の市販品を使用することができる。

【００６４】

【化５】



【００６５】

第１エポキシ樹脂は、一般的なエポキシ樹脂に比して、エポキシ基同士の間の主鎖骨格

の分子量が小さく且つ芳香族環の含有率が大きい。すなわち、第１エポキシ樹脂は、比較的、分子が剛直であり且つエポキシ当量が小さいため、優れた硬化強度を示す。

【００６６】

マトリックス樹脂に含まれるエポキシ樹脂は、下記に挙げる第２エポキシ樹脂をさらに含んでもよい。この場合、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量を容易且つ効果的に調整して上記の範囲とすることができる。なお、第２エポキシ樹脂も第１エポキシ樹脂と同様に優れた硬化強度を示す分子構造を有する。

【００６７】

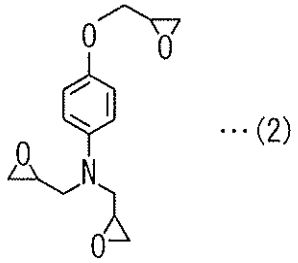
第２エポキシ樹脂は、１分子中に３個のエポキシ基を含むｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂及び１分子中に２個のエポキシ基を含むテトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の少なくともいずれか一方からなる。

【００６８】

ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、構造式（２）で示す、Ｎ，Ｎ－ビス（オキシラニルメチル）－４－（オキシラニルメトキシ）アニリンを好適に採用することができる。この場合、商品名「ｊＥＲ６３０」（三菱化学社製）等の市販品を使用することができる。

【００６９】

【化６】



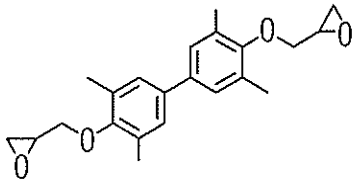
…(2)

【００７０】

また、テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂としては、例えば、構造式（３）で示す、３，３'，５，５'－テトラメチル－４，４－ビス（グリシジルオキシ）－１，１'－ビフェニルを好適に採用することができる。この場合、商品名「ＹＸ４０００」（三菱化学社製）等の市販品を使用することができる。

【００７１】

【化７】



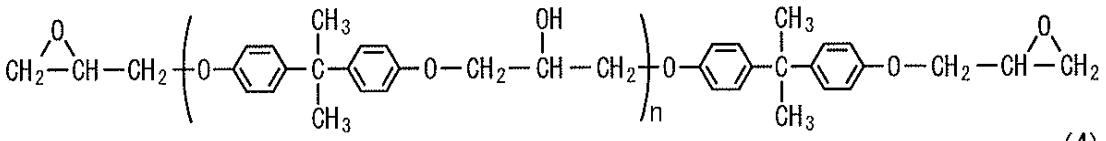
…(3)

【００７２】

第３エポキシ樹脂は、１分子（高分子）中に２個のエポキシ基を有し、重量平均分子量が８０００であるビスフェノールＡ型エポキシ樹脂からなる。例えば、構造式（４）で示す４，４'－イソプロピリデンジフェノールと１－クロロ－２，３－エポキシプロパンの重縮合物を好適に採用することができる。この場合、商品名「ｊＥＲ１００６ＦＳ」（三菱化学社製）等の市販品を使用することができる。

【００７３】

【化８】



…(4)

ただし、式（４）におけるｎは繰り返し数を意味する。

【００７４】

第３エポキシ樹脂は、上記の通り、重量平均分子量が８０００であり、比較的分子量が大きいエポキシ樹脂からなる。このため、第３エポキシ樹脂の含有量を調整することで、マトリックス材の軟化時の粘度（以下、単に粘度ともいう）が、過度に低下することを効果的に回避して、適切な範囲となるように容易に調整できる。

【００７５】

本願発明に係るマトリックス材では、上記の第１エポキシ樹脂及び第２エポキシ樹脂の両方又は第１エポキシ樹脂のみと、第３エポキシ樹脂とを、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量が１０９～１６２となるように含む。

【００７６】

このマトリックス樹脂（エポキシ樹脂）における平均エポキシ当量は、具体的には、下記の式（Ａ）に従って算出することができる。

マトリックス樹脂の平均エポキシ当量＝１００／［（第１エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／１０６）＋（ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／９２）＋（テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／１７７）＋（第３エポキシ樹脂の重量％［ｐｈｒ］／１０００）］　…（Ａ）

【００７７】

マトリックス樹脂が第１エポキシ樹脂と第３エポキシ樹脂からなる場合、ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂の重量％及びテトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂の重量％はいずれも０である。従って、この場合、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量は、第１エポキシ樹脂及び第３エポキシ樹脂の各々のエポキシ当量と重量％から算出される。

【００７８】

第１エポキシ樹脂のエポキシ当量は、多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂の分子量を４で除した値である。第３エポキシ樹脂のエポキシ当量は、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂の分子量を２で除した値である。重量％は、マトリックス樹脂の全重量を１００％としたときの重量割合、換言すれば、ｐｈｒ（＝per hundred resin）である。すなわち、エポキシ当量（平均エポキシ当量）が小さくなるにつれて、単位重量あたりのエポキシ樹脂（マトリックス樹脂）に含まれるエポキシ基の個数が多くなり、エポキシ樹脂の粘度は低下する傾向にある。

【００７９】

平均エポキシ当量の計算の一例につき、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（第１エポキシ樹脂・エポキシ当量＝１０６）を３０ｐｈｒ、Ｎ，Ｎ－ビス（オキシラニルメチル）－４－（オキシラニルメトキシ）アニリン（第２エポキシ樹脂・エポキシ当量＝９２）を３０ｐｈｒ、３，３'，５，５'－テトラメチル－４，４－ビス（グリシジルオキシ）－１，１'－ビフェニル（第２エポキシ樹脂・エポキシ当量＝１７７）を３０ｐｈｒ、４，４'－イソプロピリデンジフェノールと１－クロロ－２，３－エポキシプロパンの重縮合物（第３エポキシ樹脂・エポキシ当量＝１０００）を１０ｐｈｒ含むマトリックス樹脂である場合を例に挙げて説明する。

【００８０】

すなわち、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量は、式（Ａ）に基づき、以下のようにして求められる。

マトリックス樹脂の平均エポキシ当量

＝１００／［（３０／１０６）＋（３０／９２）＋（３０／１７７）＋（１０／１０００）］
１２７

【００８１】
本実施形態においては、第１エポキシ樹脂、第２エポキシ樹脂、第３エポキシ樹脂のそれぞれについて、種類や配合を調整することで、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量を１０９～１６２の範囲内に設定している。これによって、マトリックス材の粘度を適切な範囲に調整することができる。すなわち、このように粘度が調整されたマトリックス材では、樹脂フィルム、プリプレグ、炭素繊維強化複合材料（ＣＦＲＰ）からなる構造体等を形成するべくマトリックス材を取り扱う全ての工程において、好適な粘度を示す。

【００８２】
具体的には、樹脂フィルムを形成する工程においては、離型紙上に軟化させたマトリックス材を塗布することで、所望の厚さ（樹脂量）の樹脂フィルムを容易に形成できる。また、樹脂フィルムが離型紙上から流出することを抑制でき、樹脂フィルムの厚さ（樹脂量）を容易に維持することができる。

【００８３】
さらに、樹脂フィルムが他部材等に過剰に張り付いてしまうことを回避できるため、例えば、離型紙を巻き取りロール等に巻き取る際にも、樹脂フィルムが離型紙に張り付いてしまうことを抑制できる。つまり、離型紙の取り扱い性を向上させることができる。

【００８４】
また、プリプレグを形成する工程においても、炭素繊維を樹脂フィルムと接触させた状態で離型紙同士の間に挟んで加圧する際に、マトリックス材を炭素繊維の内部まで十分に含浸させることができる。また、含浸させたマトリックス材が炭素繊維から流出することを抑制できる。

【００８５】
その結果、過不足ない量のマトリックス材を炭素繊維の内部まで十分に含浸させて良好にプリプレグを形成することができる。また、マトリックス材が他の部材等に過剰に張り付くことを回避できるため、プリプレグの取り扱い性を向上させることができる。

【００８６】
さらに、このプリプレグを加熱・加圧成形して構造体を形成する工程においても、プリプレグを精度よく成形することができ、構造体を容易且つ効率的に得ることが可能になる。また、上記の通り、過不足ない量のマトリックス材を十分に含浸させた良好なプリプレグから構造体を得ることができるため、該構造体の強度特性等を効果的に向上させることができる。

【００８７】
ここで、上記の通り、炭素繊維の表面において化学結合を形成するためのエポキシ基を多く含むマトリックス材では、炭素繊維との接着強度を高めることができる。しかしながら、エポキシ当量を大きくし過ぎると、エポキシ樹脂の粘度が上昇して、炭素繊維の表面に対するエポキシ樹脂の濡れ性が低下する傾向にある。これによって、炭素繊維の表面とエポキシ樹脂との接触面積が減少すると、互いの接着強度を高めることが困難になってしまう。従って、マトリックス材と炭素繊維との接着性を良好に高めるためには、単位重量あたりのエポキシ基数と、マトリックス材の粘度とを適切に均衡させる必要がある。

【００８８】
本願発明に係るマトリックス材では、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量を上記の範囲とすることで、単位重量あたりのエポキシ基数と、マトリックス材の粘度との均衡も適切に図ることが可能になっている。

【００８９】
すなわち、炭素繊維の表面とマトリックス材との接触面積を増大させつつ、互いの界面にエポキシ基による化学結合を良好に形成することができる。その結果、炭素繊維とマトリックス材との界面の接着強度を一層良好に高めることができる。

【００９０】
また、エポキシ樹脂中のエポキシ基数が多いほど、エポキシ樹脂の硬化強度を高めることができる一方で、靱性は低下してしまう。このマトリックス材では、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量が上記の範囲に調整されているため、マトリックス材の硬化強度と靱性（耐衝撃性）との均衡についても適切に図ることができる。
【００９１】
これらの結果、マトリックス材及び炭素繊維から形成されるＣＦＲＰの構造体について、異方性による特定方向の強度低下を抑制しつつ、該構造体全体の強度を効果的に向上させることが可能になる。また、耐熱性や耐衝撃性等の特性にも優れた構造体を得ることができる。
【００９２】
さらに、このマトリックス材では、炭素繊維の表面に新たにサイジング剤を設けることなく、上記のように特性に優れた構造体を得ることができる。従って、構造体を得るための工程が煩雑になることや、コストが増大することを抑制できる。
【００９３】
また、上記の通り、マトリックス樹脂はエポキシ樹脂のみから構成され、エポキシ樹脂以外の樹脂（他種類の樹脂）を含まない。このため、複数種類の樹脂が混合された場合のように、複数の樹脂の間で成形収縮率がばらつくことや、樹脂同士が良好に相溶しないこと等を回避することができる。その結果、樹脂の硬化阻害、構造体のひび割れ等を抑制することができ、該構造体の強度や耐熱性を良好に向上させることができる。
【００９４】
このマトリックス材では、第１エポキシ樹脂の添加割合を２０～７０ｐｈｒとし、第２エポキシ樹脂の添加割合を２０～７５ｐｈｒとし、第３エポキシ樹脂の添加割合を５～２０ｐｈｒとすることが好ましい。これによって、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量が１０９～１６２となるように容易に調整することが可能になる。
【００９５】
すなわち、マトリックス材の粘度を上記の適切な範囲に容易に調整することができ、容易且つ良好にプリプレグを得ることが可能になる。また、エポキシ基の数が過剰となること、すなわち、マトリックス材の架橋密度が過剰に高くなることを抑制して、マトリックス材の脆化を抑制できる。また、エポキシ基の数を十分に増大させて、炭素繊維とマトリックス材との接着強度を良好に向上させることができる。このため、優れた強度特性と靱性とを兼ね備えた構造体を得ることができる。
【００９６】
本実施形態に係るマトリックス材において、例えば、第１エポキシ樹脂が構造式（１）で示すエポキシ樹脂であり、第２エポキシ樹脂が構造式（２）又は構造式（３）の少なくともいずれか一方で示すエポキシ樹脂であり、第３エポキシ樹脂が構造式（４）で示すエポキシ樹脂であるときには、第１エポキシ樹脂と第２エポキシ樹脂とを混合した混合エポキシ樹脂の割合を８０～９５ｐｈｒとし、第３エポキシ樹脂の割合を２０～５ｐｈｒとすることが好ましい。
【００９７】
このマトリックス材では、第３エポキシ樹脂の含有量を５ｐｈｒ以上とすることで、粘度が過度に低下することを回避でき、２０ｐｈｒ以下とすることで、粘度が過度に上昇することを回避できる。すなわち、第３エポキシ樹脂の含有量を２０～５ｐｈｒとすることで、マトリックス材の粘度を上記の適切な範囲に容易に調整することが可能になる。
【００９８】
この際、残部の混合エポキシ樹脂の含有量は、８０～９５ｐｈｒとなる。この範囲内で、混合エポキシ樹脂の割合を調整することで、マトリックス材と炭素繊維との界面の接着強度を良好に高めることができる。また、マトリックス材の粘度や靱性等の特性についても、硬化強度との均衡を図りつつ、適切に向上させることができる。この混合エポキシ樹脂としては、第１エポキシ樹脂の含有量を２０～７０ｐｈｒ、第２エポキシ樹脂の含有量

を７５～２０ｐｈｒとすることが一層好ましい。

【００９９】

上記の割合で、第１エポキシ樹脂及び第２エポキシ樹脂の両方又は第１エポキシ樹脂のみと、第３エポキシ樹脂とを含有することで、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量を容易に１０９～１６２の範囲内とすることができる。その結果、マトリックス材の粘度を上記の適切な範囲に容易に調整することができる。この粘度の適切な範囲としては、マトリックス材の５０℃での複素粘度が２００～４８０Ｐａ・ｓであることが好適な例として挙げられる。

【０１００】

すなわち、マトリックス材を軟化させて取り扱う際の一般的な温度である５０℃において、マトリックス材の複素粘度が上記の範囲となるように調整することが好ましい。この場合、マトリックス材の含浸性の向上と流出の抑制との両立を良好に図ることができる。すなわち、樹脂フィルム、プリプレグ、構造体等を形成するべくマトリックス材を取り扱う全ての工程において好適な粘度を示すマトリックス材を得ることができる。

【０１０１】

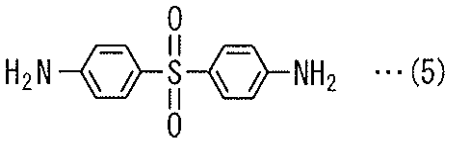
また、炭素繊維の表面にエッチング処理等が施されることによって、該炭素繊維の表面に凹凸形状が設けられる場合がある。この場合、上記の通りマトリックス材の粘度を調整することによって、該炭素繊維の凹凸形状内にマトリックス材を効果的に良好に進入させることが可能になる。これによって、炭素繊維の表面とマトリックス材との接触面積を拡大することができるとともに、互いの間にアンカー効果を生じさせることができ、上記の接着強度を一層高くすることができる。

【０１０２】

マトリックス材に含まれる硬化剤は、エポキシ樹脂を硬化させることができるものであればよく、例えば、芳香族ポリアミン等を用いることができる。好適には、構造式（５）で示す４，４－ジアミノジフェニルスルフォンを採用することができる。この場合、商品名「Ａｒａｄｕｒ９７６－１」（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）等の市販品を使用することができる。

【０１０３】

【化９】



…(5)

【０１０４】

なお、上記「アラルダイト」、「ｊＥＲ」、「Ａｒａｄｕｒ」はともに登録商標である。

【０１０５】

また、マトリックス樹脂に対する硬化剤の添加割合は、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量に応じて設定されればよいが、マトリックス樹脂を１００重量部とするとき、硬化剤が４１～６６重量部となることが好ましい。硬化剤を４１重量部以上とすることで、マトリックス材を十分に硬化させることができる。また、硬化剤を６６重量部以下とすることで、余剰となった硬化剤によって想定外の副反応が生じることを抑制できる。すなわち、硬化剤の添加割合を上記の通り設定することで、一層良好な強度特性等を有する構造体を効率良く得ることが可能になる。

【０１０６】

以上のように構成されるマトリックス材から得られるＣＦＲＰの構造体を、例えば、航空機部材等の用途として用いる場合、炭素繊維としては、低密度、高強度、高弾性率等の特徴から、ＰＡＮ系のものが好適に用いられる。ＰＡＮ系炭素繊維は、ＰＡＮ（ポリアク

リロニトリル）繊維を高温で炭化して得られるものである。また、この炭素繊維の特性として、好ましくは、引張強度；２０００～７０００ＭＰａ、引張弾性率；２００～１０００ＧＰａ、密度；１．５～２．５ｇ／ｃｍ^{3}である。

【０１０７】

このような炭素繊維に対する、マトリックス材のマイクロドロップレット法による接着強度は、７７～９４ＭＰａであることが好ましい。この範囲内であれば、硬化後のマトリックス材が十分な強度を有するため、構造体を種々の用途に活用することができる。すなわち、上記の接着強度を７７ＭＰａよりも大きくすることで、マトリックス材と繊維との接着性を十分に高めることができ、互いの界面で破壊が生じることを効果的に回避できる。一方、上記の接着強度が９４ＭＰａ以内であれば、マトリックス材の架橋密度が過剰に高くなるほど、エポキシ基の数を増大させる必要がないため、構造体の靱性が低下すること等を抑制できる。

【０１０８】

ここで、マイクロドロップレット法による接着強度は、例えば、特開平８－３３４４５５号公報に記載されているマイクロドロップレット法による複合材の界面特性評価方法によって測定することができる。

【０１０９】

つまり、先ず、一定長さの炭素繊維の両端をホルダに固着した後、溶融状態のマトリックス材を該炭素繊維に付着させてマイクロドロップレットを形成する。

【０１１０】

次に、上記のホルダを加熱炉等に入れ、マイクロドロップレットを硬化させた後、炭素繊維の移動のみを許容し、マイクロドロップレットの移動を阻止するブレードを炭素繊維上に配設する。そして、ブレード又はホルダのいずれか一方を固定した状態で、他方を移動させ、該ブレードによりマイクロドロップレットが炭素繊維から剥離するまで荷重を加える。この際にマイクロドロップレットに作用する最大荷重を測定し、この値を測定前のマイクロドロップレットと炭素繊維との接触面積で除することで、接着強度（剪断強度）が算出される。

【０１１１】

以上から、本願発明に係るマトリックス材では、容易且つ良好にプリプレグを得ること、及び簡便且つ低コストに炭素繊維との接着性を高めることができる。従って、良好なプリプレグを高精度に成形して構造体を作製することができるため、該構造体の強度、耐熱性、耐衝撃性等を十分に向上させることが可能になる。その結果、航空機部材として好適に用いることが可能な構造体を得ることができる。すなわち、信頼性の高い航空機部材を供給することが可能になる。

【０１１２】

なお、本発明は、上記した実施形態に特に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々の変形が可能である。

【実施例】

【０１１３】

［実施例１～７、比較例１］

第１エポキシ樹脂を構成する多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂としてハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製のアラルダイトＭＹ７２１（以下、ＭＹ７２１ともいう）を採用した。第２エポキシ樹脂を構成するｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂としてｊＥＲ６３０を採用し、テトラメチルビフェノール型固形エポキシ樹脂としてＹＸ４０００（いずれも三菱化学社製）を採用した。第３エポキシ樹脂を構成するビスフェノールＡ型エポキシ樹脂として三菱化学社製のｊＥＲ１００６ＦＳを採用した。硬化剤として、Ａｒａｄｕｒ９７６－１（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）を採用した。

【０１１４】

これらの第１エポキシ樹脂（ＭＹ７２１）及び第２エポキシ樹脂（ｊＥＲ６３０及び／又はＹＸ４０００）の両方又は該第１エポキシ樹脂のみと、第３エポキシ樹脂（ｊＥＲ１

００６ＦＳ）とからなるエポキシ樹脂に、上記の硬化剤を添加して実施例に係るマトリックス材を作製した。具体的には、ＭＹ７２１、ｊＥＲ６３０、ＹＸ４０００、ｊＥＲ１００６ＦＳ、硬化剤それぞれの配合比率を図１に示す範囲で変化させて実施例１～７のマトリックス材を作製した。

【０１１５】

また、第１エポキシ樹脂（ＭＹ７２１）及び第２エポキシ樹脂（ｊＥＲ６３０）と、硬化剤とを図１に示す割合で添加して作製され、第３エポキシ樹脂（ｊＥＲ１００６ＦＳ）を含まない比較例１のマトリックス材を作製した。

【０１１６】

ＭＹ７２１、ｊＥＲ６３０、ＹＸ４０００、ｊＥＲ１００６ＦＳそれぞれのエポキシ当量は、１０６、９２、１７７、１０００である。これらのエポキシ当量と、図１に示すＭＹ７２１、ｊＥＲ６３０、ＹＸ４０００、ｊＥＲ１００６ＦＳの配合比率とに基づいて、実施例１～７及び比較例１のマトリックス樹脂の平均エポキシ当量をそれぞれ算出した。

【０１１７】

これらの実施例１～７及び比較例１のマトリックス材それぞれについて、５０℃での複素粘度η^*（Ｐａ・ｓ）を測定し、図１に併せて示した。この測定は、商品名「Ｐｈｙｓｉｃａ　ＭＣＲ３０１」（Ａｎｔｏｎ　Ｐａａｒ社製）を用いて行った。測定条件は、周波数１Ｈｚ、振り角γ１０％（３６ｄｅｇ）、昇温速度３℃／分である。

【０１１８】

さらに、炭素繊維に、商品名「Ｔ８００ＳＣ」（東レ社製）を採用して炭素繊維Ａとした。なお、炭素繊維Ａの特性としては、繊維径が５．５μｍ、引張強度が５８８０ＭＰａ、引張弾性率が２９４ＧＰａとなっている。

【０１１９】

そして、実施例１～７のマトリックス材それぞれについて、炭素繊維Ａとの界面の接着強度（剪断強度τ）をマイクロドロップレット法によって測定した。この測定は、複合材料界面特性評価装置ＨＭ４１０（東栄産業株式会社製）を用いて行った。具体的には、先ず、１本の炭素繊維Ａの両端を粘着テープによってホルダに固着する。この炭素繊維Ａの表面に、スパチュラ等によって溶融状態のマトリックス材を付着させてマイクロドロップレットを形成する。

【０１２０】

次に、ホルダを加熱炉に入れ、空気中、１８０℃、２時間の条件で、マイクロドロップレットを硬化させた。その後、炭素繊維Ａ上に配設したブレードと、ホルダとを０．１ｍｍ／分の速さで相対的に移動させることで、該ブレードによって、マイクロドロップレットに引張荷重を加えた。これによって、マイクロドロップレットが炭素繊維Ａから剥離するのに必要な最大引張荷重Ｆ（Ｎ）を求め、Ｆ／（πＤＬ）に基づいて剪断強度τ（ＭＰａ）を算出した。ここで、Ｄは、炭素繊維Ａの直径（ｍ）であり、Ｌは、マイクロドロップレットの繊維接着長さ（ｍ）である。

【０１２１】

上記の測定を６回行って平均値を求め、該平均値から標準偏差を引いた値を剪断強度τとした。この剪断強度τによって、炭素繊維Ａとマトリックス材との界面の接着強度の評価を行った。

【０１２２】

実施例１～７のマトリックス材のそれぞれについて、上記の通り剪断強度τを求め、図１に併せて示した。

【０１２３】

［実施例８～１６、比較例２］

実施例１～７及び比較例１と同様に、ＭＹ７２１、ｊＥＲ６３０、ＹＸ４０００、ｊＥＲ１００６ＦＳ、硬化剤のそれぞれの配合比率を図２に示す範囲で変化させて実施例８～１６及び比較例２のマトリックス材を作製した。実施例８～１６及び比較例２のマトリックス材のそれぞれについても、実施例１～７及び比較例１と同様に平均エポキシ当量を算

出し、５０℃での複素粘度η*（Ｐａ・ｓ）を測定した。

【０１２４】

また、炭素繊維に、商品名「ＩＭＳ６０」（東邦テナックス社製）を採用して炭素繊維Ｂとした。なお、炭素繊維Ｂの特性としては、繊維径が５．５μｍ、引張強度が５８００ＭＰａ、引張弾性率が２９０ＧＰａとなっている。そして、実施例８～１６のマトリックス材のそれぞれについて、炭素繊維Ｂとの界面の接着強度（剪断強度τ）をマイクロドロップレット法によって上記と同様に測定した。

【０１２５】

実施例８～１６及び比較例２のマトリックス材のそれぞれのエポキシ当量、５０℃での複素粘度η*と、実施例８～１６の剪断強度τについても、図２に併せて示した。

【０１２６】

［比較例３］

一般的なエポキシ樹脂として、商品名「ｊＥＲ８２８」（三菱化学社製）を採用し、上記の硬化剤を添加して比較例３のマトリックス材とした。

【０１２７】

この比較例３のマトリックス材についても同様に、５０℃での複素粘度η*と炭素繊維Ａ、Ｂのそれぞれとの界面の接着強度（剪断強度τ）をマイクロドロップレット法によって測定した。その結果を図３にそれぞれ示す。なお、ｊＥＲ８２８のエポキシ当量は１９０である。また、比較例３のマトリックス樹脂１００重量部に対する硬化剤の添加割合を３３重量部とした。

【０１２８】

図１より、実施例１～７のマトリックス材では、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量が１０９～１６２の範囲内であり、５０℃での複素粘度η*が２００～４８０Ｐａ・ｓの範囲内であった。これに対して、第３エポキシ樹脂を含まない比較例１のマトリックス材では、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量が９９であり、５０℃での複素粘度η*が３２Ｐａ・ｓであった。

【０１２９】

炭素繊維Ａに対する剪断強度τは、実施例１～７のマトリックス材のうち、実施例１のマトリックス材において最大となった。すなわち、ＭＹ７２１、ｊＥＲ６３０、ＹＸ４０００、ｊＥＲ１００６ＦＳのそれぞれの配合比率が、４０、４０、０、２０であり、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量が１２０であるとき、剪断強度τの値が９４ＭＰａとなった。

【０１３０】

また、炭素繊維Ａに対する剪断強度τは、実施例５のマトリックス材において最小となった。すなわち、ＭＹ７２１、ｊＥＲ６３０、ＹＸ４０００、ｊＥＲ１００６ＦＳのそれぞれの配合比率が、３０、１０、５０、１０であり、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量が１４６のとき、剪断強度τの値が８０ＭＰａとなった。

【０１３１】

図３より、第３エポキシ樹脂を含まない比較例３のマトリックス材では、５０℃での複素粘度η*が１２Ｐａ・ｓであった。また、炭素繊維Ａに対する比較例３のマトリックス材の剪断強度τは５５ＭＰａであった。

【０１３２】

図２より、実施例８～１６のマトリックス材では、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量が１０９～１６２の範囲内であり、５０℃での複素粘度η*が２００～４８０Ｐａ・ｓの範囲内であった。これに対して、第３エポキシ樹脂を含まない比較例２のマトリックス材では、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量が１０７であり、５０℃での複素粘度η*が６６Ｐａ・ｓであった。

【０１３３】

炭素繊維Ｂに対する剪断強度τは、実施例８～１６のマトリックス材のうち、実施例８のマトリックス材において最大となった。すなわち、ＭＹ７２１、ｊＥＲ６３０、ＹＸ４

０００、ｊＥＲ１００６ＦＳのそれぞれの配合比率が、６０、２０、５、１５であり、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量が１２１であるとき、剪断強度τの値が９４ＭＰａとなった。

【０１３４】

また、炭素繊維Ｂに対する剪断強度τは、実施例１６のマトリックス材において最小となった。すなわち、ＭＹ７２１、ｊＥＲ６３０、ＹＸ４０００、ｊＥＲ１００６ＦＳのそれぞれの配合比率が、２０、０、７５、５であり、マトリックス樹脂の平均エポキシ当量が１６２のとき、剪断強度τの値が７７ＭＰａとなった。

【０１３５】

図３より、炭素繊維Ｂに対する比較例３のマトリックス材の剪断強度τは４９ＭＰａであった。

【０１３６】

すなわち、第３エポキシ樹脂を含む実施例１～１６のマトリックス材では、第３エポキシ樹脂を含まない比較例１～３のマトリックス材に比して、粘度が、過度に低下することが効果的に回避され、且つ適切な範囲に調整されていることが確認された。

【０１３７】

また、実施例１～１６のマトリックス材はいずれも、一般的なエポキシ樹脂からなる比較例３のマトリックス材よりも剪断強度τが大きいことが確認された。

【０１３８】

さらに、実施例１～１６のマトリックス材は、第１エポキシ樹脂の添加割合が２０～７０ｐｈｒであり、第２エポキシ樹脂の添加割合が２０～７５ｐｈｒであり、第３エポキシ樹脂の添加割合が５～２０ｐｈｒであった。また、第１エポキシ樹脂と第２エポキシ樹脂とを混合した混合エポキシ樹脂を８０～９５ｐｈｒ含み、第３エポキシ樹脂を２０～５ｐｈｒ含み、マトリックス樹脂１００重量部に対して、４１～６６重量部の硬化剤が添加されている。

【０１３９】

従って、上記の条件を満たすマトリックス材では、一般的なエポキシ樹脂からなるマトリックス材よりも粘度を好適な範囲とすることができ、且つ炭素繊維の界面との接着強度を高めることができる。具体的には、実施例１～１６のマトリックス材では、剪断強度τが７７～９４ＭＰａであり、一般的なエポキシ樹脂からなるマトリックス材の剪断強度τの１．６～１．９倍に高められている。

【０１４０】

このように適切に粘度が調整され且つ剪断強度τが高められたマトリックス材から、良好なプリプレグを得て、最終的にＣＦＲＰの構造体を作製することで、該構造体全体の強度特性等を効果的に向上させることができる。その結果、航空機部材として適用可能な優れた特性を備える構造体を得ることができる。

【図１】

FIG.1

	第1ｴﾎﾟｷｼ樹脂	第2ｴﾎﾟｷｼ樹脂		第3ｴﾎﾟｷｼ樹脂	硬化剤	ﾏﾄﾘｯｸｽ樹脂の	複素粘度	剪断強度
	MY721 (phr)	jER630 (phr)	YX4000 (phr)	jER1006FS (phr)	(重量部)	平均ｴﾎﾟｷｼ当量	η^* (Pa·s)	τ (MPa)
実施例1	40	40	0	20	66	120	220	94
実施例2	30	50	10	10	62	112	220	86
実施例3	45	30	20	5	58	115	280	90
実施例4	30	30	30	10	55	127	410	86
実施例5	30	10	50	10	48	146	210	80
実施例6	30	15	50	5	49	136	205	83
実施例7	70	10	15	5	57	116	480	86
比較例1	50	50	0	0	64	99	32	

【図２】

FIG.2

	第1ｴﾎﾟｷｼ樹脂	第2ｴﾎﾟｷｼ樹脂		第3ｴﾎﾟｷｼ樹脂	硬化剤	ﾏﾄﾘｯｸｽ樹脂の	複素粘度	剪断強度
	MY721 (phr)	jER630 (phr)	YX4000 (phr)	jER1006FS (phr)	(重量部)	平均ｴﾎﾟｷｼ当量	η^* (Pa·s)	τ (MPa)
実施例8	60	20	5	15	61	121	210	94
実施例9	70	10	10	10	58	120	230	87
実施例10	70	15	10	5	59	113	440	89
実施例11	25	40	30	5	56	118	210	90
実施例12	30	50	15	5	61	109	200	92
実施例13	30	40	10	20	63	126	250	90
実施例14	30	10	50	10	48	146	200	81
実施例15	20	10	60	10	45	155	210	81
実施例16	20	0	75	5	41	162	200	77
比較例2	70	24	6	0	60	107	66	

【図３】

FIG.3

比較例3	JER828 (phr)	硬化剤 (重量部)	ｴﾎﾟｷｼ当量	複素粘度 η^* (Pa·s)	剪断強度 τ (MPa)
炭素繊維A	100	33	190	12	55
炭素繊維B	100	33	190	12	49

フロントページの続き

(74)代理人 100136641
弁理士 坂井 志郎
(72)発明者 吉田 州一郎
埼玉県和光市中央１丁目４番１号 株式会社本田技術研究所内
(72)発明者 近藤 慶一
福井県福井市川合鷲塚町６１字北稲田１０ 福井県工業技術センター内

審査官 大久保 智之

(56)参考文献 国際公開第２０１４／０６９５５０（WO，Ａ１）
国際公開第２００３／０４０２０６（WO，Ａ１）
特開昭６２－１２７３１７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ５９