



(10) 申请公布号 CN 116096543 A

(43) 申请公布日 2023.05.09

(21) 申请号 202180058815.3

(22) 申请日 2021.07.15

(30) 优先权数据

2020-129103 2020.07.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.01.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/026545 2021.07.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/024773 JA 2022.02.03

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本国东京都板桥区坂下三丁目35番  
58号

(72) 发明人 村中泰之 人见一迅 西川大介

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 朱丹

(51) Int.Cl.

B29B 11/16 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

片状模塑料和成形品的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种片状模塑料的制造方法,其特征在于,在将树脂组合物浸渗于碳纤维集聚体的浸渗工序前,具有上述碳纤维集聚体的膨松度的测量工序。在该片状模塑料的制造方法中,不依赖于碳纤维含有率,可得到碳纤维的浸渗性优异的片状模塑料,因此可以适合用于汽车构件、铁道车辆构件、航空航天器构件、船舶构件、住宅设备构件、运动构件、轻型车辆构件、建筑土木构件、OA设备等的外装、结构体等。

1. 一种片状模塑料的制造方法,其特征在于,在将树脂组合物浸渗于碳纤维集聚体的浸渗工序前,具有所述碳纤维集聚体的膨松度的测量工序。

2. 根据权利要求1所述的片状模塑料的制造方法,其中,所述碳纤维集聚体的膨松度的测量是利用激光位移计来进行的。

3. 根据权利要求1或2所述的片状模塑料的制造方法,其中,所述片状模塑料的碳纤维含量为30质量%~65质量%以上。

4. 一种成形品的制造方法,其将通过权利要求1~3中任一项所述的制造方法得到的片状模塑料成形而得到所述成形品。

## 片状模塑料和成形品的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及片状模塑料和成形品的制造方法。

### 背景技术

[0002] 利用纤维增强材料对热固性树脂进行增强而得的所谓FRP在工业部件、住宅设备构件、汽车构件等多方面被使用。此外,将碳纤维作为纤维增强材料对环氧树脂、不饱和聚酯树脂等热固性树脂进行强化而得的纤维增强树脂复合材料的虽然轻量但耐热性、机械强度优异的特征备受关注,在各种结构体用途中的利用正在扩大。另外,关于纤维增强材料,由于使用不连续纤维,所以与连续纤维相比,成形形状的应用范围宽,端材也能够再利用,能够进行不同原材料构件嵌入等,生产率、设计应用范围宽,因此广泛使用片状模塑料(以下,有时简记为“SMC”)。

[0003] 以提高由这样的SMC得到的成形品的外观、强度为目的,研究了SMC的成形性、浸渗性的改良(例如,参照专利文献1。)。然而,关于该SMC的制造方法,虽然树脂对碳纤维的浸渗性提高,但并没有使纤维在宽度方向上均匀地分散,在碳纤维的分散程度产生偏差的情况下,存在SMC的宽度方向上的均匀浸渗性变得不充分的问题。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2020-2334号公报

### 发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 本发明所要解决的课题在于提供一种不依赖于碳纤维含有率而碳纤维的浸渗性优异的SMC的制造方法。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本发明人等发现,在将树脂组合物浸渗于碳纤维集聚体的浸渗工序前具有上述碳纤维集聚体的膨松度(日文:嵩高さ)的测量工序的SMC的制造方法能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0011] 即,涉及一种SMC的制造方法,其在将树脂组合物浸渗于碳纤维集聚体的浸渗工序前,具有上述碳纤维集聚体的膨松度的测量工序。

[0012] 发明效果

[0013] 由本发明得到的SMC及其成形品由于碳纤维的浸渗性等优异,因而可以适合用于汽车构件、铁道车辆构件、航空航天器构件、船舶构件、住宅设备构件、运动构件、轻型车辆构件、建筑土木构件、OA设备等的外装、结构体等。

### 附图说明

[0014] 图1是表示本发明的一实施方式中的SMC的制造工序的示意图。

## 具体实施方式

[0015] 本发明的SMC的制造方法在将树脂组合物浸渗于碳纤维集聚体的浸渗工序前具有上述碳纤维集聚体的膨松度的测量工序。

[0016] 需要说明的是,在本发明中,碳纤维集聚体意指由散布于浸渗工序前的树脂组合物涂布面的碳纤维形成的集聚体。

[0017] 作为SMC的通常的制造方法,可举出如下方法:将树脂组合物以成为均匀的厚度的方式涂布于上下设置的载体膜(涂布工序),将纤维增强材料散布于一个树脂组合物涂布面(添加工序),用上述上下设置的载体膜上的树脂组合物夹着,接下来,使整体通过浸渗辊之间,施加压力而使树脂组合物浸渗于纤维增强材料(浸渗工序),卷绕成卷状或曲折地折叠,由于本发明的SMC的制造方法在浸渗工序前具有上述碳纤维集聚体的膨松度的测量工序,所以能够控制对于所散布的碳纤维的质量测量而言困难的SMC的宽度方向上的碳纤维量的均匀性。由此,在SMC的宽度方向上,浸渗工序的压力也整体地分散,能够确保均匀的浸渗性。

[0018] 上述测量工序中的碳纤维集聚体的膨松度的测量例如可举出基于激光位移计、接触式的辊、加热的方法等,从能够实现非接触且装置的小型化的方面出发,优选利用激光位移计的方法。

[0019] 在生产线上设置激光位移计,在浸渗工序前测定SMC的宽度方向上的碳纤维集聚体的膨松度,当在宽度方向上的膨松度之差(初始膨松度差)较大时,对该膨松度进行修正,由此能够有效地得到在SMC的宽度方向具有均匀的浸渗性和均匀的厚度的SMC。

[0020] 从浸渗性和SMC的厚度的均匀性更加提高的方面出发,修正后的膨松度差(修正后膨松度差)优选调整为小于3.5mm。

[0021] 膨松度的修正例如可以通过金属或塑料制的梳、旋转式的辊等来进行。

[0022] 根据图1,对SMC的制造工序和SMC片8'的流程进行说明。将由卷出装置19a拉出的10~50 $\mu$ m的厚度的热塑性树脂膜作为下部载体膜12a载置于输送带20上,在该下部载体膜上,利用具备刮刀等的树脂涂布装置21a将树脂组合物22a涂敷成规定的厚度。

[0023] 关于树脂组合物22a的涂布宽度,为了不从下部载体膜12a的两侧溢出,以位于比载体膜的宽度更靠内侧30~60mm左右的位置的方式进行涂布。需要说明的是,在输送带20的内侧适当配置有输送带的引导辊。

[0024] 作为下部载体膜12a的材质,可以是通常使用的聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜等热塑性树脂膜,也可以是组合了尼龙膜-聚丙烯、聚乙烯等的多层膜。优选使用聚丙烯膜。

[0025] 树脂组合物22a是在以环氧树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂等热固性树脂为主成分的物质中适当混合填充剂、热塑性树脂粉末等增稠剂、固化用催化剂、内部脱模剂、低收缩化剂、着色剂等而成的糊状物。

[0026] 另一方面,关于浸渗树脂组合物22a的碳纤维,例如通过粗纱23将多束原丝24送入到切断装置25中,制成1/16~1.5英寸左右的碳纤维的切断片24a,并以均匀分散的方式散布在树脂组合物22a上,得到碳纤维集聚体。

[0027] 利用测量装置26测定该碳纤维集聚体的膨松度,在上述初始膨松度差 $H_0$ 为3.5mm以上的情况下,优选利用上述梳等调整至小于3.5mm。

[0028] 此外,将由卷出装置19b拉出的10~50 $\mu$ m的厚度的聚乙烯膜等热塑性树脂膜作为

上部载体膜12b,在该上部载体膜上,利用具备刮刀等的树脂涂布装置21b将与上述树脂组合物22a同样的树脂组合物22b涂敷成规定的厚度,以接触于碳纤维的切断片24a上的方式进行配置。在该情况下,关于树脂组合物22b的涂布宽度,为了不从上部载体膜12b的两侧溢出,也以位于靠内侧30~60mm左右的位置的方式进行涂布。

[0029] 这样,得到成为下部载体膜12a/树脂组合物22a/碳纤维的切断片24a/树脂组合物22b/上部载体膜12b的层构成的SMC片8'。

[0030] 作为除两载体膜12a、12b以外的部分的厚度,优选为2.5~10mm,优选将其如图1所示地送至后续工序的浸渗装置13,通过由各种表面槽形状的多个浸渗辊构成的13辊,以碳纤维的切断片24a充分润湿的方式,浸渗树脂组合物22a,并且进行脱泡,进一步使表面平整,由此制成10mm以下的SMC片8'。

[0031] 本发明中的SMC片的厚度与上述碳纤维聚集体的膨松度同样地设为利用激光位移计测定的值。

[0032] 作为上述树脂组合物中的树脂,例如可举出环氧树脂、乙烯基酯树脂、乙烯基氨基甲酸酯树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、呋喃树脂等热固性树脂,从成形后的强度等机械物性的方面出发,更优选环氧树脂、乙烯基酯树脂和乙烯基氨基甲酸酯树脂。需要说明的是,这些树脂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0033] 上述树脂组合物中,作为树脂以外的成分,例如可以含有稀释剂、固化剂、固化促进剂、阻聚剂、填充剂、低收缩剂、热塑性树脂粒子、脱模剂、增稠剂、减稠剂、颜料、抗氧化剂、增塑剂、阻燃剂、抗菌剂、紫外线稳定剂、保存稳定剂、增强材料、光固化剂等。

[0034] 作为上述填充剂,有无机化合物、有机化合物,并可以用于调整成形品的强度、弹性模量、冲击强度、疲劳耐久性等物性。

[0035] 作为上述无机化合物,例如可举出碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、云母、滑石、高岭土、粘土、硅藻土、石棉、重晶石、氧化钡、二氧化硅、硅砂、白云石、石灰石、石膏、铝微粉、中空球囊、氧化铝、玻璃粉、氢氧化铝、寒水石、氧化锆、三氧化铋、氧化钛、二氧化钼、铁粉等。

[0036] 作为上述有机化合物,有纤维素、几丁质等天然多糖类粉末、合成树脂粉末等,作为合成树脂粉末,可以使用由硬质树脂、软质橡胶、弹性体或聚合物(共聚物)等构成的有机物的粉体、具有核壳型等多层结构的粒子。具体而言,可举出包含丁二烯橡胶和/或丙烯酸系橡胶、氨基甲酸酯橡胶、硅橡胶等的粒子、聚酰亚胺树脂粉末、氟树脂粉末、酚醛树脂粉末等。这些填充剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0037] 作为上述脱模剂,例如可举出硬脂酸锌、硬脂酸钙、石蜡、聚乙烯蜡、巴西棕榈蜡、氟系化合物等。优选地可举出氟化合物、石蜡。这些脱模剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0038] 作为上述增稠剂,例如可举出氧化镁、氢氧化镁、氧化钙、氢氧化钙等金属氧化物、金属氢氧化物等、丙烯酸类树脂系微粒等,可以根据本发明的纤维增强成形材料的处理性适当选择。这些增稠剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0039] 上述树脂组合物可以通过使用通常的混合机、密炼机、行星式混合机、辊磨机、捏合机、挤出机等混合机将上述各成分混合、分散而得到。

[0040] 上述碳纤维例如使用切割成2.5~50mm的长度的纤维,从成形时的模具内流动性、成形品的外观和机械物性更加提高的方面出发,更优选切割成5~40mm的纤维。

[0041] 作为上述碳纤维,可以使用聚丙烯腈系、沥青系、人造丝系等各种碳纤维,这些之中,从容易得到高强度的碳纤维的方面出发,优选聚丙烯腈系的碳纤维。

[0042] 另外,从树脂浸渗性和成形品的机械物性更加提高的方面出发,作为上述碳纤维使用的纤维束的单丝数优选为1,000~60,000。

[0043] 从所得到的成形品的机械物性更加提高的方面出发,本发明的SMC的成分中的上述碳纤维含有率优选为30~65质量%的范围,更优选为35~60质量%的范围。在碳纤维含有率过低的情况下,无法得到高强度的成形品,在纤维增强材料含有率过高的情况下,树脂对碳纤维的浸渗性不充分,成形品产生膨胀,有可能无法得到高强度的成形品。

[0044] 另外,本发明的SMC中的上述碳纤维优选在纤维方向为无规的状态下浸渗于树脂。

[0045] 本发明的成形品的制造方法是将通过上述制造方法得到的SMC成形的方法,从生产率优异的方面和设计多样性优异的观点出发,作为其成形方法,优选加热压缩成形。

[0046] 作为上述加热压缩成形,例如可使用如下的制造方法:计量规定量的上述SMC,投入到预先加热至110~180℃的模具中,用压缩成形机进行合模,对成形材料赋型,保持0.1~30MPa的成形压力,由此使成形材料固化,然后取出成形品,得到成形品。作为具体的成形条件,优选在模具内以模具温度120~160℃、每1mm成形品的厚度保持1~5分钟、并保持1~20MPa的成形压力的成形条件,从生产率更加提高的方面出发,更优选以模具温度140~160℃、每1mm成形品的厚度保持1~3分钟、并保持1~20MPa的成形压力的成形条件。

[0047] 本发明的SMC的生产率、成形性等优异,所得到的成形品可以适合用于汽车构件、铁道车辆构件、航空航天器构件、船舶构件、住宅设备构件、运动构件、轻型车辆构件、建筑土木构件、OA设备等的壳体等。

[0048] 实施例

[0049] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0050] (合成例1)

[0051] 在设置有温度计、氮导入管、搅拌机的2L烧瓶中,投入环氧树脂(DIC株式会社制“EPICLON 850”,双酚A型环氧树脂,环氧当量188)667质量份、96.9质量份的双酚A和2-甲基咪唑0.38质量份,升温至120℃使其反应3小时,测定环氧当量。确认到环氧当量如设定那样地成为283后,冷却至60℃附近后,投入甲基丙烯酸228质量份和叔丁基对苯二酚0.29质量份,在将氮与空气以1比1混合而成的气体流通下,升温至90℃。向其中加入2-甲基咪唑0.23质量份,升温至110℃反应10小时时,酸值变为6以下,因此结束反应。冷却至60℃附近后,从反应容器中取出,得到羟值206mgKOH/g的乙烯基酯(A-1)。

[0052] (实施例1)

[0053] 在使合成1中得到的乙烯基酯树脂(A-1)52.1质量份溶解于甲基丙烯酸苯氧基乙酯35.0质量份而得的树脂溶液中,混合多异氰酸酯(Mitsui Chemicals&SKC Polyurethanes公司制“COSMONATE LL”,芳香族多异氰酸酯)22.0质量份、及聚合引发剂(KAYAKU AKZO株式会社制“Kayacarbon AIC-75”,有机过氧化物)1.2质量份和阻聚剂(对苯醌)0.035质量份,得到树脂组合物(A'-1)。

[0054] [SMC的制作]

[0055] 将上述得到的树脂组合物(A'-1)以涂布量成为平均1200g/m<sup>2</sup>的方式涂布在聚乙烯与聚丙烯的层压膜上,在其之上,对于将碳纤维粗纱(东丽株式会社制“T700SC-12000-

50C”)切割成12.5mm而得的碳纤维(以下,简记为纤维增强材料(E-1。),以无纤维方向性且厚度均匀的方式用分散辊拍打碳纤维并使其从空中均匀地落下,将碳纤维含有率调整为40质量%。在此,分散辊使用如下装置:在轴的两端安装圆盘,沿着圆盘的外周以等间隔安装8根 $\phi$ 5mm的圆棒,利用切割后的纤维与分散辊的圆棒碰撞的冲击使纤维分散。经分散辊分散的纤维落下至层压膜上,从切割装置出来时利用激光位移计测定初始膨松度,算出宽度方向上的膨松度之差,之后立即调整设置于线路上的梳的高度,调整膨松度之差。刚调整膨松度之差后用涂布有树脂组合物(A'-1)的膜夹着,在表1的条件下使树脂浸渗于碳纤维后,在40℃中静置20小时,得到SMC。该SMC的单位面积重量为 $2\text{kg}/\text{m}^2$ 。

[0056] [SMC的浸渗性评价]

[0057] 从SMC的截面方向,在与表面的平行线和与背面的平行线之间的中线部,将SMC一分为二,使内部露出。接下来,每30cm任意取出30个存在于露出的内部表面的碳纤维束,进行质量测定,算出平均值。将其在5处的部分重复,测定浸渗后纤维质量。将该浸渗后纤维质量与未浸渗纤维质量进行比较,根据以下基准评价浸渗性。关于未浸渗纤维质量,测定切割成12.5mm的1000根碳纤维的质量,并取其平均值。需要说明的是,在质量的测定中,使用分析用电子天平GR-202(A&D公司制,称量单位0.01mg)。

[0058] 5:浸渗后纤维质量与未浸渗纤维质量相比增加40%以上

[0059] 4:浸渗后纤维质量与未浸渗纤维质量相比增加20%以上且小于40%

[0060] 3:浸渗后纤维质量与未浸渗纤维质量相比增加10%以上且小于20%

[0061] 2:浸渗后纤维质量与未浸渗纤维质量相比增加3%以上且小于10%

[0062] 1:浸渗后纤维质量与未浸渗纤维质量相比,增加量小于3%,或者SMC片端部的仅树脂的流出为30mm以上

[0063] [成形品的制作]

[0064] 将上述得到的SMC(1)在模具温度140℃、加压时间5分钟、加压力10MPa的成形条件下以相对于30cm见方模具的投影面积为75%的加料率的方式进行加压成形,得到板厚2mm的成形品(1)。

[0065] [成形品的浸渗性评价]

[0066] 使用数字显微镜VHX-5000(KEYENCE公司制),以放大倍率50倍的方式观察上述中得到的成形品(1)的截面,根据以下基准评价浸渗性。需要说明的是,观察中,对任意的一个方向和其垂直方向这2个方向的截面(300mm长度的2个方向合计)进行观察。

[0067] 5未浸渗部为2个以下

[0068] 4未浸渗部为3~4个以下

[0069] 3未浸渗部为5个

[0070] 2未浸渗部为6~10个

[0071] 1未浸渗部为11个以上

[0072] (实施例2~4和比较例1~2)

[0073] 除了分散辊转速(丝路的变更)以外,与实施例1同样地操作,得到SMC(2)~(4)和成形品(2)~(4),进行各评价。

[0074] (比较例1)

[0075] 不测定碳纤维集聚体的膨松度,不修正膨松度之差,除此以外,与实施例1同样地

操作,得到SMC(R1)和成形品(R1),进行各评价。

[0076] (比较例2)

[0077] 不测定碳纤维集聚体的膨松度,不修正膨松度之差,除此以外,与实施例2同样地操作,得到SMC(R2)和成形品(R2),进行各评价。

[0078] [表1]

表 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2
碳纤维集聚体的 初始膨松度差 $H_0$ (mm)	4	8	16	21	未测定	未测定
碳纤维集聚体的 修正后膨松度差 $H_1$ (mm)	2.5	2.5	2.5	3	未修正	未修正
SMC的厚度 (mm)	2	2	2	2	5	6
SMC的宽度方向浸渗性	3	5	5	4	1	1
成形品的浸渗性	5	5	5	5	2	2

[0079] [0080] 确认了通过实施例1~4的本发明的制造方法得到的SMC的宽度方向浸渗性优异,另外成形品的浸渗性也优异。

[0081] 另一方面,比较例1和2是不经过碳纤维集聚体的膨松度的测量工序而得到的SMC的例子,确认到浸渗性不充分。

[0082] 附图标记说明

[0083] 7 SMC片卷

[0084] 8、9、10、11平面辊

[0085] 8' SMC片

[0086] 12载体膜

[0087] 13浸渗辊

[0088] 19卷出装置

[0089] 20输送带

[0090] 21树脂涂布装置

[0091] 22树脂糊

[0092] 23粗纱

[0093] 24原丝

[0094] 25切断装置

[0095] 26测量装置

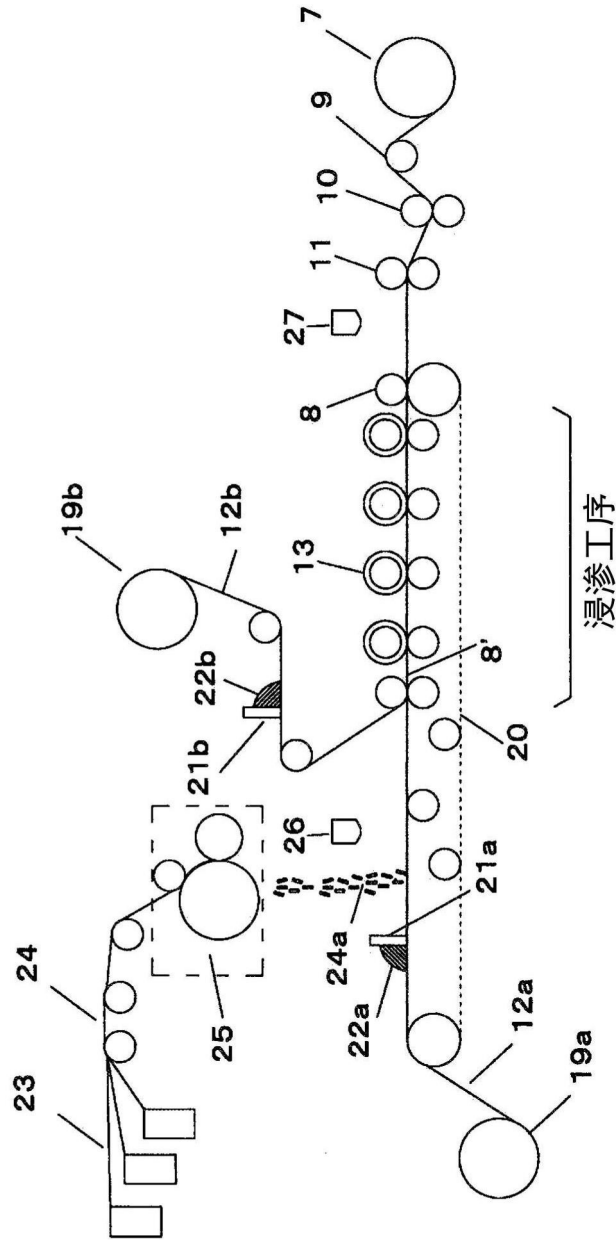


图1