

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3894035号
(P3894035)

(45) 発行日 平成19年3月14日(2007.3.14)

(24) 登録日 平成18年12月22日(2006.12.22)

(51) Int. Cl.

F I

C08J 5/04 (2006.01)
D03D 1/00 (2006.01)
D03D 15/12 (2006.01)
D06M 15/53 (2006.01)
D06M 15/55 (2006.01)

C O 8 J 5/04 C E Z
 D O 3 D 1/00 A
 D O 3 D 15/12 Z
 D O 6 M 15/53
 D O 6 M 15/55

請求項の数 13 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-126065 (P2002-126065)
 (22) 出願日 平成14年4月26日(2002.4.26)
 (65) 公開番号 特開2003-82117 (P2003-82117A)
 (43) 公開日 平成15年3月19日(2003.3.19)
 審査請求日 平成17年4月1日(2005.4.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-203263 (P2001-203263)
 (32) 優先日 平成13年7月4日(2001.7.4)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(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 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 西村 明
 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 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

審査官 中川 淳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素繊維強化基材、それからなるプリフォームおよび複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

連続した炭素繊維を用いてなる一方向性織物である布帛と、主成分としてポリエーテルスルホン、副成分としてエポキシ樹脂を含む接着樹脂とからなる炭素繊維強化基材であって、用いる炭素繊維の引張弾性率が210GPa以上600GPa未満、かつ破壊歪エネルギーが40MJ/m³以上80MJ/m³以下であり、前記接着樹脂が布帛100重量部に対して1～20重量部の範囲内で、布帛の表面に偏在して点在または不連続状で布帛に接着しており、基材の通気性が10～200cm³/cm²・secの範囲内であって、エポキシ樹脂をマトリックス樹脂として注入成形により含浸して複合材料とされるために用いられることを特徴とする炭素繊維強化基材。

【請求項2】

前記接着樹脂が布帛100重量部に対して1～10重量部の範囲内で布帛に接着していることを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維強化基材。

【請求項3】

前記炭素繊維は、引張弾性率が280を超え500GPa未満であり、かつ破壊歪エネルギーが53MJ/m³以上80MJ/m³以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の炭素繊維強化基材。

【請求項4】

目付が50～500g/m²の範囲内で、かつ厚みが0.1～0.8mmの範囲内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炭素繊維強化基材。

【請求項 5】

前記接着樹脂が布帛の表面に点在し、その点の直径が1 mm以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の炭素繊維強化基材。

【請求項 6】

前記接着樹脂の平均厚さが5～250 μm以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の炭素繊維強化基材。

【請求項 7】

前記接着樹脂は、その融点または流動開始温度が50～150 の範囲内であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の炭素繊維強化基材。

【請求項 8】

ポリエーテルスルホンが前記接着樹脂の70～100重量%の範囲内で含まれることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の炭素繊維強化基材。

【請求項 9】

前記接着樹脂よりも融点または流動開始温度が高く、布帛との接着機能を有さず、かつポリアミドを主成分とする粒子状熱可塑性樹脂が、前記接着樹脂で接着されて、布帛100重量部に対して1～10重量部の範囲内で存在していることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の炭素繊維強化基材。

【請求項 10】

前記接着樹脂の融点もしくは流動開始温度において溶解しないまたは流動しないとともに、布帛との接着機能を有さず、かつポリアミドを主成分とする粒子状熱可塑性樹脂が、前記接着樹脂で接着されて、布帛100重量部に対して1～10重量部の範囲内で存在していることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の炭素繊維強化基材。

【請求項 11】

前記粒子状熱可塑性樹脂は、その平均粒子直径が1～500 μmの範囲内であることを特徴とする請求項9または10に記載の炭素繊維強化基材。

【請求項 12】

請求項1～11のいずれかに記載の炭素繊維強化基材が、2層以上積層されてなるプリフォームであって、炭素繊維強化基材同士が、前記接着樹脂により接着して一体化していることを特徴とするプリフォーム。

【請求項 13】

請求項12に記載のプリフォームに、エポキシ樹脂がマトリックス樹脂として含浸してなることを特徴とする複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭素繊維を強化繊維とするプリフォームおよびそれからなる力学特性に優れた複合材料が生産性良く得られると共に、優れた取り扱い性を有する炭素繊維強化基材、プリフォームおよび複合材料に関するものである。

【0002】

より詳しくは、例えば航空機や自動車等の構造部材で強く要求される衝撃付与後の圧縮強度または湿熱処理後の高温圧縮強度等の力学特性に優れ、かつ樹脂の含浸性が良好で複合材料を生産性よく得られるだけでなく、基材のコシ、形態安定性、賦型性、積層する際のタック性等に優れた取り扱い性を有する炭素繊維強化基材、それを積層してなるプリフォーム、およびプリフォームに樹脂を含浸してなる複合材料に関するものである。

【0003】

【従来の技術】

従来より、炭素繊維を強化繊維とした複合材料は、優れた力学特性、軽量化等の要求特性を満たすことから主に航空、宇宙、スポーツ用途に用いられてきた。

これらの代表的な製造方法としては、オートクレーブ成形法が知られている。かかる成形法では、一方向に引きそろえられた炭素繊維シートに炭素繊維にマトリックス樹脂を予め

10

20

30

40

50

含浸させたプリプレグを、成型型に積み重ねてオートクレーブにて加熱・加圧して複合材料を成形する。ここで用いる基材としてのプリプレグは、それを用いると極めて信頼性の高い複合材料が得られる利点があるが、コシが強すぎて賦形しにくいこと、製造に高いコストがかかること、生産性が低いことに問題があった。

【0004】

一方、複合材料の生産性に優れる成形法としては、例えばレジン・トランスファー・モールドイング成形法(RTM)等の注入成形が挙げられる。かかるRTMでは、マトリックス樹脂が予備含浸されていない(ドライな)炭素繊維からなる基材を複雑な成型型の中に配置して、液状(低粘度)のマトリックス樹脂を注入することにより炭素繊維中にマトリックス樹脂を含浸させて複合材料を成形する。

10

【0005】

ところがこの注入成形は、複合材料の生産性には優れるが、用いる基材(例えばドライな織物等)が目ズレし易い(形態不安定)、基材にコシがなさすぎるため容易に折れ曲がる、積層した時に基材同士を接着できない(タック性がない)等の基材の取り扱い性に関する問題があった。この他にも、マトリックス樹脂が低粘度である必要があるため、例えばプリプレグに用いられる高粘度のものに比べて力学特性が低い等の問題等があり、これらの諸問題により炭素繊維本来の特性を十分発現できずに、複合材料の力学特性を損なう問題を引き起こしていた。

【0006】

上記問題に対し、例えば米国特許第5,071,711号明細書等では、強化繊維布帛に熱可塑ライクな樹脂を布帛に付与し、基材としてのドライな織物の取り扱い性の向上、注入成形に用いるプリフォーム形態安定化に関する技術が提案されている。

20

【0007】

また、James C. SeferisらはJournal of Advanced Materials, Volume32, No.3, July 2000, P27-34, Composites part A, Volume32, 2001, P721-729等で、エポキシ樹脂とエラストマー粒子またはポリアミド6とを配合した樹脂を織物上に塗布することにより、注入成形によって得られるCFRPの力学特性(MoDel, IIの層間破壊靱性等)が向上することを報告している。

【0008】

しかしながら、以上の提案では、基材の取り扱い性は向上するものの、力学特性は向上しない、または向上が不十分なものであった。つまり、例えば航空機の一次構造部材に要求されるレベルの極めて高い力学特性は、織物等に樹脂を塗布するだけで達成できず、使用する炭素繊維自体が必要な特性を有していない場合には、かかる複合材料もまた必要な力学特性(特に衝撃付与後の圧縮強度)を発現できないのである。

30

【0009】

また、以上の提案で記載されている注入成形では、単に一方向に配列した炭素繊維シートは、ドライな状態では繊維配向を維持したまま取り扱いできないため、二方向性織物を用いている。しかしながら、例えば航空機の一次構造部材においては、非常に高い力学特性(特に、衝撃付与後の圧縮強度、湿熱処理後の高温圧縮強度)が要求される。二方向性織物では、炭素繊維を二方向に織組織するため、それぞれ一方向における強化繊維量は本質的に半分となること、たて糸とよこ糸とがほぼ同じ織度であるため、たて糸とよこ糸の交錯点では炭素繊維の大きな屈曲(クリンプ)が発生することにより、一方向に炭素繊維を配列したプリプレグの半分レベルの力学特性しか発現しなかった。

40

【0010】

すなわち、用いる炭素繊維に必要な特性や、それを用いる布帛形態が、高い力学特性を発現するために特に重要な要因であるにも関わらず、そのことに関する記載は上記提案では全く開示されておらず、本発明の課題を満たす技術が渴望されていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる従来技術の問題点の解決を目的とするものであり、具体的には含浸性

50

が良好で、衝撃付与後または湿熱処理後の圧縮強度等の力学特性に優れる複合材料を生産性良く得られるだけでなく、基材のコシ、形態安定性、賦型性、タック性等に優れた取り扱い性を有する炭素繊維強化基材、それからなるプリフォームおよび複合材料を提供せんとするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。すなわち、本発明の炭素繊維強化基材は、連続した炭素繊維を用いてなる一方向性織物である布帛と、主成分としてポリエーテルスルホン、副成分としてエポキシ樹脂を含む接着樹脂とからなる炭素繊維強化基材であって、用いる炭素繊維の引張弾性率が 210 GPa 以上 600 GPa 未満、かつ破壊歪エネルギーが 40 MJ/m^3 以上 80 MJ/m^3 以下であり、前記接着樹脂が布帛100重量部に対して1～20重量部の範囲内で、布帛の表面に偏在して点在または不連続状で布帛に接着しており、基材の通気性が $10\sim200\text{ cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{sec}$ の範囲内であって、エポキシ樹脂をマトリックス樹脂として注入成形により含浸して複合材料とされるために用いられることを特徴とする。

10

【0013】

また、本発明のプリフォームは、かかる炭素繊維強化基材が、2層以上積層され、それぞれの炭素繊維強化基材同士が前記接着樹脂により接着されていることを特徴とする。

【0014】

更に、本発明の複合材料は、かかるプリフォームにエポキシ樹脂がマトリックス樹脂として含浸されてなることを特徴とする。

20

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の炭素繊維強化基材は、少なくとも、連続した炭素繊維を用いてなる一方向性織物である布帛と、主成分としてポリエーテルスルホン、副成分としてエポキシ樹脂を含む接着樹脂とからなる炭素繊維強化基材であって、用いる炭素繊維の引張弾性率が 210 GPa 以上 600 GPa 未満かつ破壊歪エネルギーが 40 MJ/m^3 以上 80 MJ/m^3 以下であり、前記接着樹脂が布帛100重量部に対して1～20重量部の範囲内で、布帛の表面に偏在して点在または不連続状で布帛に接着しているものである。

【0016】

本発明の構成要素の布帛は、連続した炭素繊維を用いてなる。ここで連続した炭素繊維とは、布帛の中において炭素繊維が実質的に連続であることを指す。

30

【0017】

本発明に用いる炭素繊維としては、引張弾性率が 210 GPa 以上 600 GPa 未満かつ破壊歪エネルギーが 40 MJ/m^3 以上 80 MJ/m^3 以下である。より好ましい引張弾性率は 250 を超え 600 GPa 未満、更に好ましくは 280 を超え 500 GPa 未満、とりわけ 290 を超え 400 GPa 未満であるのが好ましい。かかる引張弾性率が 210 GPa 未満であると、複合材料の力学特性が充分でなく、炭素繊維を用いる意味が希薄になってしまう。上記の引張弾性率は、JIS R 7601に準拠して測定される値を指し、単位は GPa である。

40

【0018】

また、特に衝撃付与後の常温圧縮強度 (Compression After Impact、以下CAIと記す)等の優れた力学特性を得るには、より好ましい破壊歪エネルギーは 45 MJ/m^3 以上、更に好ましくは 53 MJ/m^3 以上、とりわけ 56 MJ/m^3 以上であるのが好ましい。なお、破壊歪エネルギーは高ければ高いほどよいが、 80 MJ/m^3 以下であるのが一般的である。かかる破壊歪エネルギーが 40 MJ/m^3 未満であると、衝撃を受けた場合に炭素繊維が容易に破断してしまうため、特に一方向性の布帛にて疑似等方積層構成を有する複合材料において、CAIに著しく劣り、力学特性に優れる複合材料を得ることができない。つまり、本発明のような高い破壊歪エネルギーを有する炭素繊維である場合に限り、衝撃を受けた場合に炭素繊維が容易には破断せずに連続繊維の状態を保てるために、

50

優れた力学特性（特にCAI）を達成できるのである。なお、かかるCAIは、輸送機器（特に航空機）の構造（特に一次構造）部材として用いる場合に非常に重視される力学特性であり、複合材料の用途が前記用途である場合はその必要性は一層高いと言える。

【0019】

上記の破壊歪エネルギー（W）は、JIS R 7601に準拠して測定された引張強度（ σ ）、引張弾性率（E）としたとき、 $(W) = (\sigma)^2 / 2 \times (E)$ で定義される値を指し、単位はMJ/m³（10⁶ × J/m³）である。

【0020】

本発明に用いる接着樹脂は、上述したとおり、主成分としてポリエーテルスルホン、副成分としてエポキシ樹脂を含み、布帛100重量部に対して1～20重量部の範囲内で、より好ましくは1～10重量部の範囲内で布帛に接着している。かかる接着樹脂は、布帛の表面に偏在して接着している。すなわち、本発明において偏在とは、接着樹脂の70体積%以上、好ましくは80体積%以上、更に好ましくは90体積%以上が表面に存在している状態のことを言う。上記範囲内で接着樹脂が布帛に接着していると、炭素繊維強化基材を積層してプリフォームを得る際の基材同士のタック性（接着性）が付与できる。更に、布帛に適度なコシが生じさせるだけでなく、布帛である一方向性織物において目ズレを防止する等の布帛の形態安定効果をも発現し、取り扱い性に優れた炭素繊維強化基材が得られる。

【0021】

また、この他にも本発明の最大の特徴として、接着樹脂が、炭素繊維強化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になること、成形時の残留応力を緩和すること等により、特に衝撃を受けた時に炭素繊維強化基材の層間の損傷を抑制でき、優れた力学特性（特にCAI、引張強度、圧縮強度）を達成できるという効果（高靱性化効果）を発現する。本発明は、かかる接着樹脂による高靱性化効果が、上記の破壊歪エネルギーを有する炭素繊維と組み合わせて使用してこそ発現されることを見出したものである。すなわち、前記した炭素繊維を用いない場合は、接着樹脂による高靱性化効果は無視できるレベルに低いものとなるし、逆に前記した炭素繊維を用いても、接着樹脂が接着していないとその高靱性化効果は本質的に発現しない。

【0022】

更に、上記高靱性化効果以外にも、特に布帛の表面に接着樹脂が偏在して接着していると、布帛を積層した場合にそれがスペーサーとなって布帛間にスペースを確保できる効果（スペーサー効果）により、特に後述のマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂を用いて注入成形に供した際には、そこがエポキシ樹脂の流路となり、含浸が容易になるだけでなく、その速度も速くなり複合材料の生産性にも優れる。それだけでなく、上記高靱性化効果が複合材料の基材層間に集中して発現するため、より一層高くその効果を発現する（層間強化効果）といった予想外の効果をも発現する場合がある。

【0023】

かかる効果の面から、かかる接着樹脂は、実質的に布帛の表面に偏在して接着しているのである。この場合、布帛である一方向性織物においては、布帛片面に偏在して接着していてもよいし、布帛の両面に偏在して接着していてもよいが、より低コストに接着樹脂を接着する場合は前者が好ましく、布帛の表裏の使い分けをしたくない場合は後者が好ましい。

【0024】

本発明においては、接着樹脂が実質的にドライな布帛の表面に偏在して接着しており、表面以外には存在していない処に特徴を有しているものであるが、例えば特公平6-94515号公報、特開平5-337936号公報等に記載されている技術のように、オートクレーブ成形法を前提としているプリプレグの表面に微粒子や織物を配置している技術とは明らかに異なるものである。すなわち、生産性高く複合材料を得るという本発明の課題は、オートクレーブ成形法では達成が困難である。また、基材のコシ、賦型性に関する取り扱い性については、上記従来技術によるプリプレグでは解決できているとはいえない。

更には、プリプレグには既に粘着性を有したマトリックス樹脂（本発明ではエポキシ樹脂を使用）が含浸されているため、その上に粒子等を配置、接着することは容易であるが、本発明のドライで粘着性を有していない布帛上に粒子等を配置するためは、全く新しい技術思想が必要である。本発明と上述のプリプレグに関する技術は、一見似ているようにみえるが、それらの課題を解決したより高度な技術といえる。

【 0 0 2 5 】

本発明の内容をより具体的に図面を参照して説明する。

【 0 0 2 6 】

図 1 は、参考例である炭素繊維強化基材 1 1 の一態様を示す平面模式図である。図 1 において、1 2、1 3 はいずれも連続した炭素繊維の単糸が複数本集束してなるたて糸束とよこ糸束であり、平織組織の布帛（二方向性織物）にされている。1 4 は、接着樹脂であり、上記布帛表面に散点状に点在して接着されて、炭素繊維強化基材 1 1 を形成している。

10

【 0 0 2 7 】

図 2 は、図 1 とは異なり、本発明の炭素繊維強化基材 2 1 の一態様を示す平面模式図である。この態様では、炭素繊維を用いてなるたて糸束 2 2 を用いる点と接着樹脂 2 4 を用いる点は図 1 のものと同じであるが、補助よこ糸束 2 3 として、たて糸束に用いる炭素繊維よりも細い補助繊維を用いる点、および接着樹脂 2 4 が不連続状に存在している点が異なっている。したがって、この布帛はいわゆる一方向性織物である。

【 0 0 2 8 】

20

図 3 は、参考例である炭素繊維強化基材 3 1 の一態様を示す断面模式図である。この態様のものにおいても、炭素繊維を用いてなるたて糸束 3 2 およびよこ糸束 3 3 から構成される布帛（二方向性織物）に、接着樹脂 3 4 が表面に偏在して接着している。

【 0 0 2 9 】

図 4 は、図 3 とは異なり、本発明の炭素繊維強化基材 4 1 の一態様を示す断面模式図である。この態様のものにおいても、炭素繊維を用いてなるたて糸束 4 2 と、補助繊維を用いてなる補助よこ糸 4 3 とから構成される布帛（一方向性織物）に、接着樹脂 4 4 が表面に偏在している。

【 0 0 3 0 】

ここで、接着樹脂 1 4 は、図 1 に示すように布帛の表面に点在して接着していてもよいし、図 2 に示すように接着樹脂 2 4 が不連続状に布帛表面を覆うように接着していてもよい。ここで、例えばフィルム状のように全面的に布帛を覆って接着している場合、後述のマトリックス樹脂としてのエポキシ樹脂の含浸（特に積層面の垂直方向）を著しく妨げるため好ましくない。また、接着樹脂 が吸水し易い場合、フィルム状以外の形態でもフィラメント状や不織布状のように連続的である場合には、湿熱処理により接着樹脂 を経由して広範囲に吸水の影響が及んでしまうため好ましくない。かかる観点から、接着樹脂 は点状または不連続状に接着している必要がある。特に、図 1 に示すように布帛の表面に点在して接着している場合、その点の平均直径（楕円形の場合は平均短径）は小さければ小さいほど均一に布帛表面に分散させることが可能となるため、1 mm 以下、より好ましくは 250 μ m 以下、更に好ましくは 50 μ m 以下である。

30

40

【 0 0 3 1 】

また、接着樹脂 が布帛の表面に偏在して接着した炭素繊維強化基材を積層する場合、隣り合う炭素繊維強化基材に接着樹脂 の凹凸が大きく、それが転写すると、炭素繊維が屈曲して常温圧縮強度（Compression Strength、以下 C S と記す）や湿熱処理後の高温圧縮強度（Compression at Hot/Wet、以下 C H W と記す）等、複合材料の圧縮特性を特に損なう場合がある。一方、接着樹脂 が少な過ぎると本発明の効果が発現しない。かかる観点から、布帛上の接着樹脂 の平均厚さは 5 ~ 250 μ m の範囲内であるのが好ましい。より好ましくは 10 ~ 100 μ m、更に好ましくは 15 ~ 60 μ m の範囲内である。

【 0 0 3 2 】

本発明に用いる接着樹脂 の付着量は、布帛 100 重量部に対して 1 ~ 20 重量部の範囲

50

内である。より好ましい付着量は1～10重量部、更に好ましくは3～7重量部、とりわけ4～6重量部の範囲内であるのが好ましい。接着樹脂が1重量部未満であると炭素繊維強化基材のコシ、形態安定性、賦型性、積層する際のタック性等の取り扱い性に劣り、力学特性の向上効果も小さいため本発明の課題を解決できない。また、20重量部を超えると、力学特性、特にCHWに優れる複合材料が得られなかったり、複合材料の炭素繊維配合率が低くなり過ぎるだけでなく、複合材料を得る際に炭素繊維強化基材またはプリフォームへのマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂の含浸を妨げる場合がある。また、特に上限値が10重量部であると、複合材料の層間を狭く、かつ平滑にできるため、CHWやCSの圧縮特性を更に高く発現するので好ましい。

【0033】

布帛の形態は、連続した炭素繊維から構成される一方向性織物である。特に輸送機器の構造部材として用いる場合には、一方向性織物、二方向性織物、一方向性シートまたは多軸シート（特にステッチ接合したもの）であることが多いが、中でも、航空機の一次構造部材では、非常に高い力学特性（特に、CAI、CHW）が要求されるため、二方向性織物では炭素繊維を二方向に織組織すること、たて糸束とよこ糸束との交錯点での炭素繊維のクリンプが大きくなること、図3に示すように接着樹脂がたて糸束と32とよこ糸束33との交錯点の間に存在しない場合があることにより、要求に耐え得る力学特性が発現しにくい。つまり、かかる問題が確実に解消できる点で、本発明で使用する布帛としては、一方向性織物とするのである。更に、マトリックス樹脂の含浸の面を考慮すると、一方向性織物では、ストランド間に補助よこ糸束の交絡による小さいクリンプが形成されており、かかるクリンプはマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂の含浸流路となり、格段に含浸性を向上させる効果を奏し、本発明における最適な布帛といえる。

【0034】

かかる一方向性織物をより具体的に説明する。図5は、本発明で用いる一方向性織物の一態様を示す斜視図である。一方向性織物51は、一方向に互いに平行に配列された炭素繊維を用いてなるたて糸束52と、それと直交する補助繊維を用いてなる補助よこ糸束53とが、互いに交錯して平織組織をなしたものである。

【0035】

かかる一方向性織物において、たて糸束52は5千本～50千本（より好ましくは10千本～25千本）の範囲内のフィラメントを有するものが好ましい。別の視点からは、たて糸束52は300～5000texの範囲内であるものが好ましい。かかる範囲より小さいと、織物での交錯点が多すぎ、クリンプが大きくなるだけでなくその数も多くなり、力学特性に劣る場合がある。一方、かかる範囲より大きいと、織物での交錯点が多すぎ、形態安定性に劣る場合がある。

【0036】

また、補助よこ糸束53を構成する補助繊維は、たて糸束52と補助よこ糸束53との交錯点でのたて糸束52の屈曲（クリンプ）を小さくして本発明の炭素繊維の特性を最大限に発現させるために、たて糸束52に用いる炭素繊維の織度の1/5以下、より好ましくは1/10以下であるのが好ましい。その具体的な織度は、用いる炭素繊維および補助繊維の種類、織物目付により異なるが、例えば炭素繊維として800texのものをを用いて200g/m²の織物とする場合、補助繊維の好ましい織度は10～100tex、より好ましくは20～50texの範囲内である。かかる補助よこ糸23の織密度は、布帛の形態安定、クリンプの影響の最小限化のため、0.3～6本/cmの範囲内であるのが好ましく、より好ましくは1～4本/cmの範囲内である。

【0037】

また、補助繊維の種類は任意のものが使用できるが、布帛密度の安定性の面から成形時の加熱等により収縮しにくいものが好ましく、例えば炭素繊維やガラス繊維や、アラミド、ポリアミド（特にPOY）、PBO、PVA、PE等の有機繊維等を単独または組み合わせて使用することができ、これらは合糸加工、撚加工、ウーリ加工、倦縮加工等の二次加工がされたものでもよい。更に、たて糸束や補助よこ糸束は、織組織を固定するために

10

20

30

40

50

、接着機能を有する成分と組み合わせることもできる。かかる接着機能を有する成分としては、例えば、ナイロンやポリエステル等の熱可塑性樹脂、エポキシや不飽和ポリエステルやフェノール等の熱硬化性樹脂等を用いることができる。また、その形態としては繊維状、粒子状、エマルジョン状、ディスパージョン状等の任意の形態でたて糸束や補助よこ糸束と組み合わせることができる。その中でも繊維状のものを補助繊維と撚加工、カバーリング加工して、補助よこ糸束として用いると、織組織の固定効果が高いため好ましい。

【0038】

本発明に用いる一方向性織物としては、図5に示した平織組織以外にも綾織組織や朱子織組織も含まれるが、図6に示すノンクリンプ構造も含まれる。図6は、本発明の一方向性織物の一態様を示す斜視図である。一方向性織物61は、炭素繊維を用いてなるたて糸束62と平行に配列された補助繊維を用いてなる補助たて糸束64と、それと直交する補助繊維を用いてなる補助よこ糸束63群とが、互いに交錯してたて糸束62が一体に保持された構造（ノンクリンプ構造）の織物である。かかるノンクリンプ構造によると、平織組織よりも更にクリンプを小さくできるため、本発明の炭素繊維の特性を更に高く発現させることができる。また、樹脂含浸の面からも、補助繊維の存在により含浸流路は確保されており、非常に優れた含浸性を発現する。

10

【0039】

かかる布帛は、炭素繊維強化基材またはプリフォームへのマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂の含浸の面や、力学特性の面から、その目付は $50 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $100 \sim 350 \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $150 \sim 250 \text{ g/m}^2$ の範囲内である。また、その厚みは $0.1 \sim 0.8 \text{ mm}$ 、より好ましくは $0.15 \sim 0.7 \text{ mm}$ 、更に好ましくは $0.2 \sim 0.6 \text{ mm}$ の範囲内であるのが好ましい。

20

【0040】

かかる布帛は、樹脂の含浸性の面から、その通気性は $10 \sim 200 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の範囲内である。より好ましくは $12 \sim 120 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 、更に好ましくは $15 \sim 100 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ の範囲内であるのが好ましい。かかる通気性が $10 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 未満であると樹脂の含浸性に劣ることを意味するため好ましくない。また、通気性が $200 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ を越えると含浸性には優れるが、逆に布帛の隙間が大きくなりすぎ、複合材料にした場合に樹脂リッチ部分を多く形成することによる力学特性の低下、サーマルクラックの発生等が起こるため好ましくない。なお、かかる通気性とは、JIS L 1096 A法（フラジュール形法）に従い測定した空気の通過量を指し、本発明では大栄科学精器製作所製AP-360を用いて測定した。

30

【0041】

また、本発明では接着樹脂を布帛に塗布するため、その脱落を最小限に抑え、かつ炭素繊維自体の特性を最大限に発現させるため、布帛のカバーファクターは90%以上であるのが好ましい。より好ましくは97%以上、更に好ましくは99%以上である。かかるカバーファクターとは、平面状にした布帛をその垂線方向から見て、 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ の単位面積における布帛中の炭素繊維（場合によっては補助糸やステッチ糸や結節糸等）が存在しない（カバーできていない）開口部分の百分率を指し、カバーファクター（%）＝開口部分の合計面積（ mm^2 ）／ 10000 により算出される。本発明では、かかる測定を任意の箇所ですななくとも5回行い、その平均値を用いた。かかる開口部分に関しては、CCDカメラやスキャナー等により光学的に取り込まれた画像を元に画像処理を行い、合計面積を算出する。

40

【0042】

この様な形態を呈する布帛としては、炭素繊維束が4mm以上、好ましくは5mm以上、より好ましくは6mm以上の幅を有した扁平状で布帛化された扁平炭素繊維布帛を挙げることができ、本発明で用いる最も好ましい布帛であるといえる。かかる扁平炭素繊維布帛は更に、圧縮気体、ローラー、圧子等を用いた各種手段による開織処理を施すと織物厚みを小さく（複合材料の炭素繊維配合率を高く）することができるため、かかる布帛を用

50

いるのがとりわけ好ましい。特に布帛が織物である扁平炭素繊維織物に関しては、例えば特許第2955145号公報、特開平11-1840号公報等により詳しい記載がある。なお、用いる炭素繊維は、マトリックス樹脂の含浸の面や力学特性の発現率の面から、実質的に無燃のものであるのが好ましい。

【0043】

本発明に用いる、主成分としてポリエーテルスルホン、副成分としてエポキシ樹脂を含む接着樹脂は、その融点または流動開始温度が、炭素繊維強化基材を積層する際のタック発現のための加工温度の面から50～150の範囲内であるのが好ましい。より好ましくは70～140、更に好ましくは90～120の範囲内である。ここで融点とは、示差走査熱量計(DSC)から計測される樹脂の溶解温度を指し、DSCにて融点を示す樹脂はその融点を基準とする。融点を示さない樹脂は、粘弾性測定(島津製フローテスターCFT500D、昇温速度1.5/分)から計測される流動開始温度を基準とする。

10

【0044】

本発明において接着樹脂の23、50%RHの吸水率は3重量%以下であるのが好ましい。より好ましくは2.2重量%以下、更に好ましくは1.8重量%以下、とりわけ1.4重量%以下であるのが好ましい。平衡吸水率が3重量%を超えると、力学特性(特にCHW)に優れる複合材料が得られない場合がある。かかる吸水率とは、ASTM D570に準拠して測定される値を指す。

【0045】

本発明で使用する接着樹脂は、炭素繊維強化基材の取り扱い性を向上させ、それを用いて得られる複合材料の力学特性を向上させるため、ポリエーテルスルホンを主成分として含む。

20

【0046】

接着樹脂の主成分であるポリエーテルスルホンは、その配合量が70～100重量%の範囲内であることが好ましい。より好ましくは75～97重量%、更に好ましくは80～95重量%の範囲内である。かかる配合量が70重量%未満であると本発明の課題である力学特性に優れた複合材料を得にくいため好ましくない。ここで、布帛への接着性や接着加工性が劣るため、接着樹脂には副成分として粘着付与剤、可塑剤としてエポキシ樹脂を配合する。

30

【0047】

本発明に用いる炭素繊維強化基材は、接着樹脂(より好ましくはマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂)よりも融点もしくは流動開始温度が高く、布帛との接着機能を有さず、かつポリアミドを主成分とする粒子状熱可塑性樹脂が、接着樹脂で接着されて、更に布帛に布帛100重量部に対して1～10重量部の範囲内で存在しているものであると、本発明の課題である力学特性(特にCAI、CHW)をより一層高く発現できるため好ましい。かかる粒子状熱可塑性樹脂の好ましい融点または流動開始温度としては150以上、より好ましくは180以上、更に好ましくは210以上である。

【0048】

別の視点からは、本発明で用いるポリアミドを主成分とする粒子状熱可塑性樹脂は、接着樹脂の融点もしくは流動開始温度において、融解しないまたは流動しないものであればよく、融点も流動開始温度を有さないもの(融解または流動よりも先に分解が生じるもの)でもよい。

40

【0049】

上記のようなポリアミドを主成分とする粒子状熱可塑性樹脂が、接着樹脂で接着されて存在していることにより、接着樹脂よりも更に優れた高靱性化効果や層間強化効果を発現し、炭素繊維強化基材を積層して得られる複合材料の力学特性(特にCAI)を著しく高くすることができる。本発明で用いる粒子状熱可塑性樹脂が接着樹脂だけの場合よりも前記効果を高く発現し得る理由は、接着樹脂よりも高い融点もしくは流動開始温度を有する点、または接着樹脂が融解もしくは流動する温度で溶解も流動もしない点が挙げられるが

50

、それ以外にも、既に布帛との接着機能を有する接着樹脂が存在していることにより、靱性が高いが布帛との接着機能が発現しない樹脂、または基材の取り扱い性を損なうような樹脂をも使用することができ、粒子状熱可塑性樹脂の種類および形態について、その選択の幅が接着樹脂よりも格段に広くできる点も挙げられる。つまり、比較的低温で接着性を発現し、かつ力学特性を少なくとも低下させない（好ましくは力学特性を向上させる）接着樹脂で接着して、力学特性を一層高く発現させる粒子状熱可塑性樹脂を、ドライな布帛に存在させることにより本発明の効果を一層高く発現できるのである。すなわち、特定の粒子状熱可塑性樹脂の存在によると、接着樹脂より格段に優れた本発明の効果が発現するのである。

【 0 0 5 0 】

10

かかるポリアミドを主成分とする粒子状熱可塑性樹脂は、上記効果の発現を効率的に発現するために、接着樹脂で接着されて、実質的に布帛の表面に偏在して存在する。

【 0 0 5 1 】

本発明において、ポリアミドを主成分とする粒子状熱可塑性樹脂の付着量は、布帛 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 1 0 重量部の範囲内であるのが好ましい。より好ましい付着量は布帛 1 0 0 重量部に対して 2 ~ 9 重量部、更に好ましくは 3 ~ 7 重量部、とりわけ 4 ~ 6 重量部の範囲内であるのが好ましい。粒子状熱可塑性樹脂の付着量が 1 重量部未満であると最大のメリットである力学特性の向上効果も小さいため好ましくない。また、1 0 重量部を超えると、特に湿熱処理後の C H W に優れる複合材料が得られなかったり、複合材料の炭素繊維配合率が低くなり過ぎるだけでなく、複合材料を得る際に炭素繊維強化基材へのマトリックス樹脂である後述のマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂の含浸を妨げる場合がある。

20

【 0 0 5 2 】

このポリアミドを主成分とする粒子状熱可塑性樹脂を設ける意味を、より具体的に図面を参照して説明する。図 7 は、参考例である炭素繊維強化基材 7 1 の一態様を示す断面模式図である。図 7 に示すように、この態様のものは、炭素繊維を用いてなるたて糸束 7 2 およびよこ糸束 7 3 により布帛（二方向性織物）が構成されている点では上記図 3 の態様のものと同じであるが、接着樹脂 7 4 の他に更に粒子状熱可塑性樹脂 7 5 が布帛表面に偏在して接着している点が異なっている。

【 0 0 5 3 】

30

図 8 は、図 7 とは異なり、本発明の炭素繊維基材 8 1 の一態様を示す断面模式図である。図 8 に示すように、この態様のものは、炭素繊維を用いてなるたて糸束 8 2 と、補助繊維を用いてなる補助よこ糸束 8 3 とにより布帛（一方向性織物）が構成されている点で、上記図 4 の態様と同じものであるが、接着樹脂 8 4 の他に更に粒子状熱可塑性樹脂 8 5 が布帛表面に偏在して接着している点が異なっている。

【 0 0 5 4 】

かかるポリアミドを主成分とする粒子状熱可塑性樹脂は、接着樹脂により布帛に接着されている。つまり、粒子状熱可塑性樹脂は、接着樹脂と一体化した状態で布帛に接着している。このような接着形態をとることにより、粒子状熱可塑性樹脂を確実に布帛の表面に存在させることができる。また、粒子状熱可塑性樹脂自体で布帛に接着しようとする、接着樹脂を接着させる温度より高い温度にすることが必要となるが、接着樹脂で接着させることにより、より低い温度での接着が可能となるため製造効率の面からも好ましい。また、粒子状熱可塑性樹脂が接着機能を有する必要がなくなるため、粒子状熱可塑性樹脂の種類および形態の選択の幅が広くなり、より力学特性を高く発現するものを選択することができるようになる。ここで、一体化とは、それぞれが分離していない状態を指し、例えば、接着樹脂と粒子状熱可塑性樹脂とを各々単独で混合（ドライブレンド）したものは、それぞれが分離しているため一体化しているとはいわない。

40

【 0 0 5 5 】

ポリアミドを主成分とする粒子状熱可塑性樹脂が、接着樹脂と一体化して接着している場合は、粒子状熱可塑性樹脂と接着樹脂とが実質的に相溶しないものであると、接着樹脂

50

と粒子状熱可塑性樹脂との化学的反応性が最小限に抑制されることにより、接着樹脂と粒子状熱可塑性樹脂とを溶融状態で混合して一体化する場合にも高粘度化を極力抑制することができる。また、粒子状熱可塑性樹脂の種類および形態の選択に制約を受けにくくなるため、その選択の幅が広がり、得られる複合材料の力学特性（特にC A I）をより一層向上させることもできるメリットもある。かかる視点からは、粒子状熱可塑性樹脂は接着樹脂に実質的に相溶しないものが好ましい。

【0056】

上述のように、接着樹脂と粒子状熱可塑性樹脂とが一体化している場合、粒子状熱可塑性樹脂の表面の少なくとも一部分（好ましくは表面積の50%以上、更に好ましくは90%以上）が接着樹脂にて被覆されて一体化している形態のものが好ましい。かかる形態で接着樹脂で接着することにより、それぞれを単純に混合したもの（一体化していないもの）に較べて、より確実に粒子状熱可塑性樹脂を布帛に存在させることができる。

10

【0057】

ここで、接着樹脂と粒子状熱可塑性樹脂とを一体化する方法としては、両者を予め溶融混合して所望の形態にしてもよいし、両者が溶解する溶媒を用いて混合して脱溶媒して所望の形態にしてもよいが、作業環境の面から溶融混合が好ましい。溶融混合する場合は、単軸または2軸押出機、パンバリミキサー、ニーダー、3本ロール等から適切な装置を選択して使用することができる。

【0058】

ポリアミドを主成分とする粒子状熱可塑性樹脂の形態は、ミクロ的な均一性の面、力学特性の向上効果の面、吸水の抑制の面から粒子状（好ましくは球状）としている。

20

【0059】

ポリアミドを主成分とする粒子状熱可塑性樹脂は、均一に布帛表面に分散させるために、その平均粒子直径が1～500μmの範囲内、より好ましくは1～150μm、更に好ましくは3～100μmの範囲内であるのが好ましい。1μm未満であると布帛を構成する炭素繊維の間に入り込むものが多くなり、表面に存在する粒子の量がばらつく。また、150μmを超えると、粒子直径が大きくなるので、所定の粒子散布重量に対して、存在させる粒子の数が少なくなり、均一な散布が困難な場合がある。なお、平均粒子直径はレーザー回折・散乱法にて測定したD₅₀とし、本測定はセイシン企業製LMS-24にて行った。

30

【0060】

ポリアミドを主成分とする粒子状熱可塑性樹脂の23、50RHの吸水率は2.5重量%以下であるのが好ましい。より好ましくは1.8重量%以下、更に好ましくは1.5重量%以下、とりわけ1.1重量%以下であるのが好ましい。かかる吸水率が2.5重量%を超えると、力学特性（特にCHW）に優れる複合材料が得られない場合がある。かかる吸水率とは、ASTM D 570に順って測定される値を指す。

【0061】

かかるポリアミドを主成分とする粒子状熱可塑性樹脂は、接着樹脂よりも融点または流動開始温度が高く、布帛との接着機能を有しないか、接着樹脂の融点もしくは流動開始温度において溶解しないまたは流動しないものであって、布帛との接着機能を有さず、靱性の高い熱可塑性樹脂が求められることから、ポリアミドを用いる。それにより上記の効果を容易に発現することができる。

40

【0062】

ポリアミドとしては、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド12、ポリアミド610、ポリアミド612、イソフタル酸やテレフタル酸やパラキシレンジアミンやメタキシレンジアミン等の芳香族のジカルボン酸またはジアミン、ジメチルビス（p-アミノシクロヘキシル）メタン等の脂環式のジカルボン酸またはジアミンから選ばれる少なくとも1種の成分からなるホモポリアミドまたは共重合ポリアミドであるのが好ましい。本発明で用い得る粒子状熱可塑性樹脂に適するポリアミドの市販品としては、例えば、東洋紡製透明ナイロンT-714EやT-714HやT-600、ダイセル・ヒュルス製トロガミ

50

ド T 5 0 0 0 や C X 7 3 2 3、E M S - C H E M I E 製グリルアミド T R 5 5、T R 9 0、東レ製 S P 5 0 0 (粒子状)、クラレ製ジェネスタ等が挙げられるが、これに制限されるものではない。これらポリアミドの D S C により測定されるガラス転移点は 1 0 0 以上、好ましくは 1 2 5 以上、更に好ましくは 1 5 0 以上であると、複合材料の成形時に対する耐熱性が充分であり、上述の粒子状熱可塑性樹脂を用いる効果 (特に C A I) を一層高めることができるため好ましい。但し、例えばポリアミド 1 2 は、ガラス転移点が 1 0 0 未満だが高い C A I の向上効果を発現する。すなわち、融点を有するポリアミドに関しては、ガラス転移点は 3 0 ~ 2 8 0 の範囲内であるのが好ましい。

【 0 0 6 3 】

本発明のプリフォームは、かかる炭素繊維強化基材が 2 層以上積層され、それぞれの炭素繊維強化基材同士が上述の接着樹脂により接着して一体化しているものである。ここでいう接着しているとは、全面的に接着していると逆に取り扱い性が劣ったり、マトリックス樹脂の含浸を阻害することがあるため、一体化する程度に少なくとも部分的に接着しているのが好ましい。ここで、炭素繊維強化基材としては、布帛に接着樹脂または粒子状熱可塑性樹脂の存在量が異なるものを積層してもよい。特に雄型と雌型とを用いる R T M や、雄型または雌型のいずれか一方と、バッグ材とにより形成されるキャビティを減圧し、大気圧との差圧を利用して樹脂注入する真空圧成形に用いるプリフォームの場合、積極的に存在量が異なるものを用い、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂の流路を確保かつ制御することは本発明の好ましい態様の一つだといえる。

【 0 0 6 4 】

このことをより具体的に図面を参照して説明する。図 9 は、本発明のプリフォーム 9 1 の好ましい一態様を示す断面模式図である。図 9 において、連続した炭素繊維を用いてなる布帛 9 2 は、接着樹脂 9 3 および 粒子状熱可塑性樹脂 9 4 がその表面に偏在して存在している状態で図 9 では 4 層に積層されており、接着樹脂 9 3 により布帛 9 2 同士が接着されてプリフォーム 9 1 を形成している。かかる形態で接着されていることにより、ドライなプリフォームの嵩高さを最小限に抑制して一体化することができ、その取り扱い性にも優れるものにすることができる。

【 0 0 6 5 】

本発明の複合材料は、図 9 のプリフォーム 9 1 に、マトリックス樹脂として接着樹脂 9 3 と異なる エポキシ樹脂 1 0 2 が含浸したものである。なお、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂は含浸した後に固化 (硬化または重合) して複合材料となる。

【 0 0 6 6 】

このことをより具体的に図面を参照して説明する。図 1 0 は、本発明の複合材料 1 0 1 の好ましい一態様を示す断面模式図である。図 1 0 において、連続した炭素繊維を用いてなる図 9 の布帛 9 2、接着樹脂 9 3、粒子状熱可塑性樹脂 9 4 からなるプリフォーム 9 1 の隙間に、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂 1 0 2 が含浸し、更に硬化または重合することにより固化して複合材料 1 0 1 を形成している。

【 0 0 6 7 】

かかる エポキシ樹脂 1 0 2 は、マトリックス樹脂として用いられるものであれば特に限定されないが、その成形性、力学特性の面から、更にエラストマーやゴム成分、硬化剤、硬化促進剤、触媒等を添加して使用することができる。注入成形に供するマトリックス樹脂は、注入温度では液状である必要があるため、かかる特性を有する エポキシ樹脂が本発明では用いられる。特に、例えば航空機の一次構造部材で要求される非常に高い力学特性 (特に、C A I、C H W) を達成するために、エポキシ樹脂を用いる。

【 0 0 6 8 】

ここで、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂と接着樹脂とは、その役割がそれぞれ異なることから、少なくとも一部でも異なるものを用いる。すなわち、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂は含浸性に優れ (注入温度で樹脂粘度が低く、ゲル化時間が長い)、かつ力学特性に優れるものを、接着樹脂は布帛の取り扱い性を向上し、かつ高い力学特性を付与するものをそれぞれ選択して使用するべきである。もちろん、接着樹脂とマトリックス

10

20

30

40

50

ス樹脂であるエポキシ樹脂とが、その一部に同一成分を使用することに何ら制限はなく、両者の相性の面からは好ましい形態といえる。

【0069】

かかるマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂102を後述の注入成形にてプリフォーム91に含浸する際に、マトリックス樹脂はその粘度が低いと含浸が容易なため、成形サイクルを短くできるため好ましい。より具体的には注入温度において400 mPa・s以下、より好ましくは200 mPa・s以下の粘度である。また、注入温度は100 以下であると設備が簡易なものにできるため好ましい。

【0070】

かかる複合材料は、注入成形(RTM、RFI、RIM、真空圧成形等)にて成形される。より好ましい成形方法としては、生産性の高い注入成形が挙げられ、中でもRTM(例えば、雄型および雌型により形成したキャビティ中に樹脂を加圧して注入する成形法。好ましくは、キャビティを減圧して樹脂注入する。)、真空圧成形(例えば、雄型または雌型のいずれか一方とフィルム等のバッグ材(例えば、ナイロンフィルム、シリコンラバー等)により形成したキャビティを減圧し、大気圧との差圧にて樹脂注入する成形法。好ましくは、キャビティ内のプリフォームに樹脂拡散媒体(メディア)を配置して樹脂含浸を促進し、成形後に複合材料からメディアを分離する。)がより成形コストの面から好ましく用いられる。

【0071】

本発明の複合材料の用途として特に限定はないが、優れた力学特性(特にCAI、CHW)を有しているため、特に航空機、自動車、船舶等の輸送機器における一次構造部材、二次構造部材、外装部材、内装部材もしくはそれらの部品の内に用いられると、その効果を最大限に発現することができるため好ましい。

【0072】

図11は航空機111の一次構造部材を示す概略斜視図である。図において、主翼112、床支持桁113、胴体114、垂直尾翼115、水平尾翼116等の各構造部材に本発明の炭素繊維強化基材からなるプリフォームを成形した複合材料を使用すると、優れた力学特性(特にCAI、CHW)を発現するだけでなく、高い生産性で製造できるため、これら航空機の一次構造部材は本発明の複合材料の特に好ましい用途といえる。

【0073】

図12、図13は、それぞれ本発明の構造要素121、131としての実施例を示す概略斜視図である。従来はスキン材122、132、桁材123、133、リブ材124、134を別々に成形し、これをリベットや接着剤にて接合していたが、本発明の複合材料によれば、スキン材と桁材やリブ材とを一体成形することが可能となり、成形コストを大幅に低減することができる。

【0074】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明する。なお、原料は以下のものを使用した。

【0075】

炭素繊維束A：PAN系、フィラメント数24千本、1000 tex、引張強度5830 MPa、引張弾性率294 GPa、破壊歪エネルギー58 MJ/m³。

【0076】

炭素繊維束B：PAN系、フィラメント数12千本、800 tex、引張強度4900 MPa、引張弾性率235 GPa、破壊歪エネルギー52 MJ/m³。

【0077】

炭素繊維束C：PAN系、フィラメント数6千本、396 tex、引張強度3530 MPa、引張弾性率235 GPa、破壊歪エネルギー27 MJ/m³。

【0078】

ガラス繊維束：ECE225 1/0 1Z、22.5 tex、バインダータイプ”D

10

20

30

40

50

P”（日東紡製）。

【0079】

接着樹脂A：ポリエーテルスルホン樹脂（住友化学工業製スミカエクスル5003Pの微粉碎品）60重量％とエポキシ樹脂（日本化薬製AK-601）40重量％とを2軸押出機にて熔融混練して相溶させた樹脂組成物〔ガラス転移点75 〕

接着樹脂B：エポキシ樹脂〔ジャパンエポキシレジン社製エピコート1004AF、流動開始温度100 〕

接着樹脂C：エポキシ樹脂〔3M社製PT500〕

粒子状熱可塑性樹脂：ポリアミド樹脂（EMS昭和電工社製グリルアミドTR55、ガラス転移点=162 ）90重量％と、エポキシ樹脂および硬化剤10重量％とをポリマーアロイ化（IPN化）した球状粒子。レーザー回折・散乱法による平均粒子径（ D_{50} ）が $13\mu\text{m}$ 。

【0080】

マトリックス樹脂：予め70 に加熱した次の主液100重量部に硬化液を32重量部加え、均一になるまで攪拌した液状エポキシ樹脂組成物〔70 におけるE型粘度計による粘度が $250\text{mPa}\cdot\text{s}$ 〕。

【0081】

主液：エポキシ樹脂として、Vantico社製”アラルダイト”MY-721を30重量部、ジャパンエポキシレジン製”エピコート”825を20重量部、日本化薬製AK-601を20重量部、大日本インキ化学工業製”エピクロン”HP-7200Lを30重量部、および硬化促進剤としてp-トルエンスルホン酸-n-プロピル1.4重量部をそれぞれ計り取り、100 において均一になるまで攪拌したもの。

【0082】

硬化液：芳香族ポリアミンとして、ジャパンエポキシレジン製”エピキュア”Wを18.1重量部、三井化学ファイン製3,3'-ジアミノジフェニルスルホン（7.2重量部、住友化学工業製”スミキュア”Sを7.2重量部をそれぞれ計り取り、90 において均一になるまで攪拌したもの。

【0083】

（実施例1）

接着樹脂Aを冷凍粉碎して、粒子状にした（ D_{50} が $124\mu\text{m}$ ）。

【0084】

実質的に連続した炭素繊維束Aをたて糸とし、ガラス繊維束を補助よこ糸として一方向性織物A（平織、織物厚み0.33mm、炭素繊維目付 $295\text{g}/\text{m}^2$ 、たて糸密度2.8本/cm、よこ糸密度3本/cm）を製織した。かかる一方向性織物Aは、たて糸である炭素繊維束の幅が3.5mm、幅と厚みの比が10以上であり、扁平状の織物であった（製織前の炭素繊維束Aは5.8mm幅、0.15mm厚）。

【0085】

かかる一方向性織物A上に粒子状の接着樹脂Aを、エンボスロールとドクターブレードにて計量しながら自然落下させ、振動ネットを介して均一に分散させながら、織物100重量部に10重量部を塗布した。更に、遠赤外線ヒーターにて180～200 に加熱しながら、離型処理を施した金属ニップローラーにて加圧して、粒子状の接着樹脂Aを一方向性織物Aに接着し、冷却して巻き取って炭素繊維強化基材Aを得た。なお、本実施例では、製織工程から冷却工程まで、織機とオンラインで連続して行った。なお、かかる炭素繊維強化基材Aの通気性は $23.7\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{sec}$ 、カバーファクターは99%であった。

【0086】

（参考例1）

接着樹脂Bを50重量部と、粒子状熱可塑性樹脂50重量部とを、ニーダーを用いて170 にて熔融混練した後に冷凍粉碎して、両者が一体化した粒子（ D_{50} が $38\mu\text{m}$ ）。粒子状熱可塑性樹脂は、接着樹脂Bの流動開始温度では融解も流動もせず、両者は相溶して

10

20

30

40

50

いないもの)を得た。

【0087】

次に、実施例1で製織した一方向性織物A上に前記粒子を、ノードソン社製トリボIIガンにて帯電させながら圧縮空気にて均一分散させながら、織物100重量部に14重量部を塗布した。更に、ホットプレスローラーにて140～160℃に加熱しながら、前記の一体化した粒子を一方向性織物Aに接着し、冷却して巻き取りって炭素繊維強化基材Bを得た。なお、本実施例では、製織工程と塗布・接着・冷却工程とは、オフラインで不連続に行った。なお、粒子は、実施例1よりも更に均一に一方向性織物A上に分散しており、本参考例1の塗布、接着方法は、実施例1の方法より一層優れていた。

【0088】

(実施例2)

使用する織物を、実質的に連続した炭素繊維束Aをたて糸とし、ガラス繊維束に低融点ナイロン系(東レ(株)製エルダー6tex)をカバリング加工した補助よこ糸として一方向性織物C(平織、織物厚み0.26mm、炭素繊維目付193g/m²、たて糸密度1.8本/cm、よこ糸密度3本/cm)を用い、織物100重量部に14重量部を塗布した以外は実施例1と同様にして炭素繊維強化基材Cを得た。なお、一方向性織物Cは、たて糸である炭素繊維束の幅が5.5mm、幅と厚みの比が20以上であり、一方向性織物Aよりも更に扁平状の織物であった。通気性は72.0cm³/cm²・sec、カバーファクターは93%であった。

【0089】

(参考例2)

使用する織物を、実質的に連続した炭素繊維束Bをたて糸およびよこ糸として製織した二方向性織物D(平織、織物厚み0.19mm、炭素繊維目付193g/m²、たて糸密度1.21本/cm、よこ糸密度1.21本/cm)に、粒子状の接着樹脂Aを織物100重量部に5重量部を塗布した以外は、実施例1と同様にして炭素繊維強化基材Dを得た。なお、通気性は15.6cm³/cm²・sec、カバーファクターは99%であった。

【0090】

(実施例3、参考例3)

炭素繊維強化基材A、Bを長さ340mm、幅340mmにカットし、積層構成が[-45°/0°/+45°/90°]を二回繰り返したものを2組用意し、それを90°層を向かい合わせて対称積層になるように貼り合わせた。かかる積層したものを、それぞれ平面型に配置し、シーラントとバッグ材(ポリアミドフィルム)にて減圧吸引口を設けて密閉して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吸引して、真空中に減圧し、賦形型を80℃に温調した。かかる状態で1時間保持し、室温に冷却してから吸引を中止して、疑似等方プリフォームA(実施例3)、B(参考例3)のそれぞれを得た。

【0091】

(実施例4、参考例4)

炭素繊維強化基材C、Dを用いて、実施例3、参考例3と同様の積層構成を三回繰り返したものを2組用意し、対称積層になるよう貼り合わせた。かかる積層したものを賦形型を用いてプレス機で130℃で150kPaの圧力を加えて5分保持し、引き続き加圧したまま室温に冷却してから放圧し、疑似等方プリフォームC(実施例4)、D(参考例4)を得た。

【0092】

(実施例5、参考例5、実施例6)

炭素繊維基材A、Bは積層構成が[0°]を4層、炭素繊維強化基材Cは6層貼り合わせた以外は、実施例3、参考例3と同様にして一方向プリフォームA(実施例5)、B(参考例5)、C(実施例6)を得た。

【0093】

(実施例7～10、参考例6～8)

10

20

30

40

50

疑似等方プリフォーム A ~ D および一方向プリフォーム A ~ C を、それぞれ 80 の成形型に配置し、プリフォーム上に樹脂拡散媒体(34メッシュ金網)を配置して、シーラントとバッグ材(ポリアミドフィルム)にて樹脂注入口と減圧吸引口を設けて密閉してキャピティを形成した。減圧吸引口から真空ポンプによってキャピティ内を吸引して真空中に減圧し、成形型および各プリフォームを 80 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 80 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樹脂注入口を閉じて、樹脂注入を停止した。それ以降は、減圧吸引口から真空ポンプにより減圧を続けながら 180 で 2 時間保持して、各プリフォームに含浸したマトリックス樹脂を硬化させ、疑似等方平板 A (実施例 7)、B (参考例 6)、C (実施例 8)、D (参考例 7) および一方向平板 A (実施例 9)、B (参考例 8)、C (実施例 10) を得た。

10

【0094】

かかる疑似等方平板 A ~ D の炭素繊維含有率(Vf)はそれぞれ 54、56、55、53 体積%、かかる一方向平板 A ~ C の Vf はそれぞれ 55、56、56 体積%であった。かかる複合材料は、どこにもピンホールやボイドが見当たらず、良好な成形が行われていることが実証された。

【0095】

得られた疑似等方平板 A ~ D を、長 152 mm × 幅 102 mm に切り出し、クーポンを得た。そのクーポンの中心に 5.44 kg (12 ポンド) の錘を落下させて 6.67 kJ / m (1500 in · lb / in) の落錘衝撃を与えた後、常温圧縮強度(CAI)を測定した。

20

【0096】

また、得られた一方向平板 A ~ C から、SACMA SRM 1R - 94 に準拠したクーポンを得た。そのクーポンを 70 の温水中に 14 日間浸漬し(湿熱処理)、直ちに高温(82 ± 0 °)圧縮強度(CHW)を測定した。また、一方向平板 A、C については、湿熱処理をせずに常温にて 0 ° 圧縮強度(CS)を測定した。

【0097】

更に、一方向平板 A ~ C から、SACMA SRM 4R - 94 に準拠して室温 0 ° 引張強度(TS)を測定した。

【0098】

(比較例 1)

接着樹脂 A を接着しない以外は実施例 1 と同様にして一方向性織物 A をそのまま炭素繊維強化基材 E として用いた。

30

【0099】

(比較例 2)

実質的に連続した炭素繊維束 C をたて糸とし、ガラス繊維束を補助よこ糸として一方向性織物 F (平織、織物厚み 0.2 mm、炭素繊維目付 193 g / m²、たて糸密度 4.8 7 本 / cm、よこ糸密度 3 本 / cm) に、接着樹脂 C を織物 100 重量部に 5 重量部を塗布した以外は、実施例 1 と同様にして炭素繊維強化基材 F を得た。

【0100】

(比較例 3)

炭素繊維強化基材 E、F を用いる以外はそれぞれ炭素繊維強化基材 A、C と同様にして疑似等方プリフォーム E、F および一方向プリフォーム E、F を得た。

40

【0101】

(比較例 4)

疑似等方プリフォーム E、F および一方向プリフォーム E、F を用いる以外は実施例 8 と同様にして疑似等方平板 E、F および一方向平板 E、F を成形し、測定に供した。かかる疑似等方平板 F の Vf はそれぞれ 59、56 体積%、一方向平板 E、F の厚みは Vf はそれぞれ 60、56 体積%であった。

【0102】

50

以上の結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 3 】

【表 1】

	炭素繊維 の特性	第 1 の樹脂	第 2 の樹脂	基材の 取扱性	C A I	CHW	C S	T S
炭素繊維強化基材 A	294GPa 58MJ/m ³	1 0 重量部	なし	○	248MPa (36ksi)	972MPa (141ksi)	1428MPa (207ksi)	2766MPa (401ksi)
炭素繊維強化基材 B	294GPa 58MJ/m ³	7 重量部	7 重量部	○	276MPa (40ksi)	1028MPa (149ksi)	—	2808MPa (407ksi)
炭素繊維強化基材 C	294GPa 58MJ/m ³	1 4 重量部	なし	○	282MPa (41ksi)	952MPa (138ksi)	1421MPa (206ksi)	2966MPa (430ksi)
炭素繊維強化基材 D	235GPa 53MJ/m ³	5 重量部	なし	○	232MPa (34ksi)	—	—	—
炭素繊維強化基材 E	294GPa 58MJ/m ³	なし	なし	×	165MPa (24ksi)	1041MPa (151ksi)	—	2738MPa (397ksi)
炭素繊維強化基材 F	235GPa 27MJ/m ³	5 重量部	なし	○	109MPa (16ksi)	996MPa (144ksi)	—	—

【 0 1 0 4 】

10

20

30

40

50

表 1 から明らかなように、炭素繊維強化基材 A ~ D および F は、織物上に接着した接着樹脂により、プリプレグより弱く扱い易い基材のコシ、織物の目ズレ・蛇行等が生じない形態安定性、持ち運び性、賦形性等の取り扱い性に非常に優れた。また、プリフォーム化する際に優れたタック性を発現し、積層した炭素繊維強化基材が剥がれない（バラバラにならない）強固にバルク化されたプリフォームを得ることができた。一方、接着樹脂が接着していない炭素繊維強化基材 E は、その取り扱い性に劣るだけでなく、タック性がないため、各層がバラバラになり、バルク化されたプリフォームを得ることができなかった。

【 0 1 0 5 】

力学特性の面からは、本発明の炭素繊維を用いた炭素繊維強化基材 A ~ D は、接着樹脂を接着していない炭素繊維強化基材 E に較べて C A I は著しく向上しているにも関わらず、C H W、T S は同等またはそれ以上を発現している。一方、炭素繊維強化基材 F は、本発明の炭素繊維を用いていないため、接着樹脂を用いているにも関わらず特に C A I に著しく劣り、構造部材等の高い力学特性が要求される用途には不適であった。即ち、本発明は、布帛に用いる炭素繊維と、それに接着させる樹脂とが組み合わさった時にのみ高い力学特性を発現するものである。

【 0 1 0 6 】

【発明の効果】

本発明によれば、マトリックス樹脂の含浸性が良好で、特に衝撃付与後または湿熱処理後の圧縮強度等の力学特性に優れる複合材料を生産性よく得られるだけでなく、基材のコシ、形態安定性、賦型性、積層する際のタック性等の優れた取扱い性を有する炭素繊維強化基材、それを積層してなるプリフォームおよびプリフォームにマトリックス樹脂を含浸してなる複合材料が得られる。

【 0 1 0 7 】

このようにして得られた複合材料は、航空機、自動車、船舶等の輸送機器における構造部材、内層部材または外層部材などの各部材をはじめ、幅広い分野に適するが、特に航空機の構造部材に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】参考例である炭素繊維強化基材の一態様を示す平面模式図である。

【図 2】本発明の炭素繊維強化基材の一態様を示す平面模式図である。

【図 3】参考例である炭素繊維強化基材の一態様を示す断面模式図である。

【図 4】本発明の炭素繊維強化基材の一態様を示す断面模式図である。

【図 5】本発明の一方向性織物の一態様を示す斜視図である。

【図 6】本発明の一方向性織物の一態様を示す斜視図である。

【図 7】参考例である炭素繊維強化基材の一態様を示す断面模式図である。

【図 8】本発明の炭素繊維強化基材の一態様を示す断面模式図である。

【図 9】本発明のプリフォームの好ましい一態様を示す断面模式図である。

【図 10】本発明の複合材料の好ましい一態様を示す断面模式図である。

【図 11】航空機の一次構造部材を示す概略斜視図である。

【図 12】本発明の構造要素としての実施例を示す概略斜視図である。

【図 13】本発明の構造要素としての別の実施例を示す概略斜視図である。

【符号の説明】

1 1、2 1、3 1、4 1、7 1、8 1：炭素繊維強化基材

1 2、2 2、3 2、4 2、5 2、6 2、7 2、8 2：炭素繊維を用いてなるたて糸束

1 3、3 3、7 3：炭素繊維を用いてなるよこ糸束

1 4、2 4、3 4、4 4、7 4、8 4、9 3、1 0 3：接着樹脂

2 3、4 3、5 3、6 3、8 3：補助繊維を用いてなる補助よこ糸束

5 1、6 1：一方向性織物

6 4：補助繊維を用いてなる補助たて糸束

7 5、8 5、9 4、1 0 4：粒子状熱可塑性樹脂

9 1：プリフォーム

10

20

30

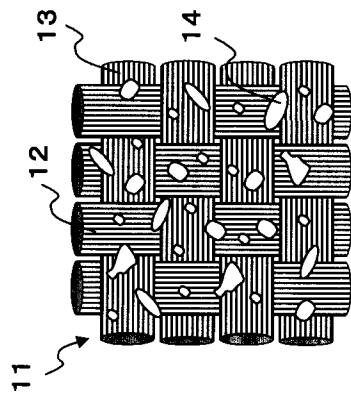
40

50

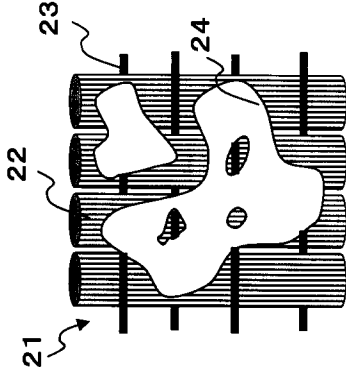
- 9 2、1 0 2 : 連続した炭素繊維を用いてなる布帛
 1 0 1 : 複合材料
 1 0 5 : マトリックス樹脂 (エポキシ樹脂)
 1 1 1 : 航空機
 1 1 2 : 主翼
 1 1 3 : 床支持桁
 1 1 4 : 胴体
 1 1 5 : 垂直尾翼
 1 1 6 : 水平尾翼
 1 2 1、1 3 1 : 構造要素
 1 2 2、1 3 2 : スキン材
 1 2 3、1 3 3 : 桁材
 1 2 4、1 3 4 : リブ材

10

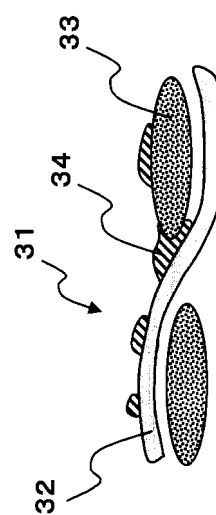
【図 1】



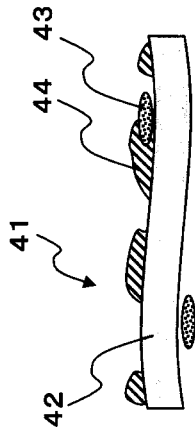
【図 2】



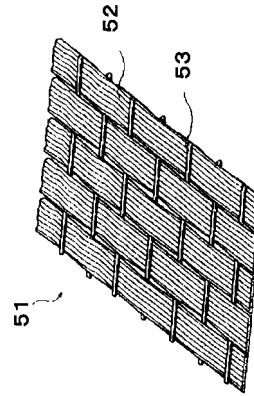
【図 3】



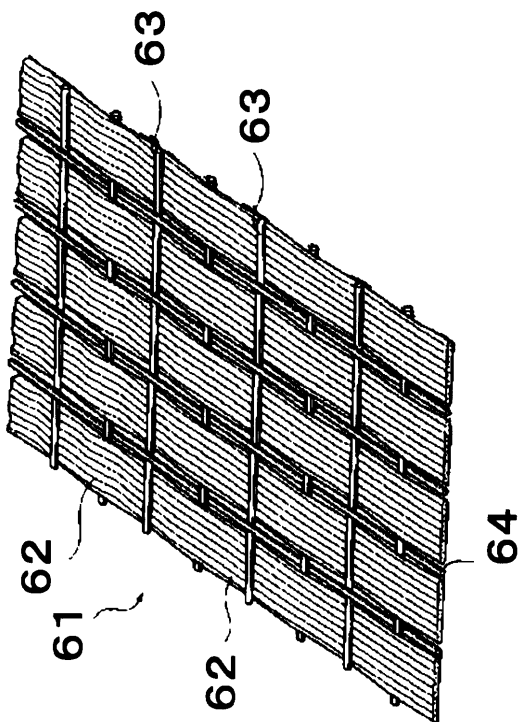
【 図 4 】



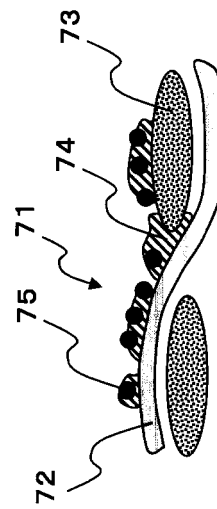
【 図 5 】



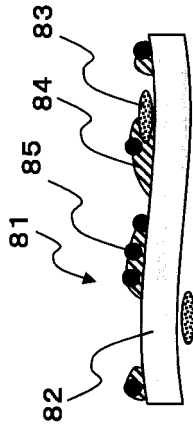
【 図 6 】



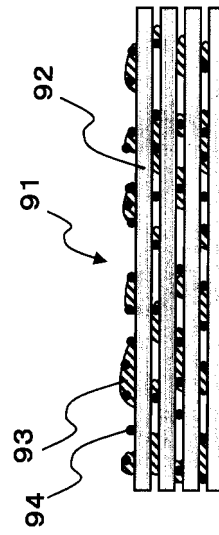
【 図 7 】



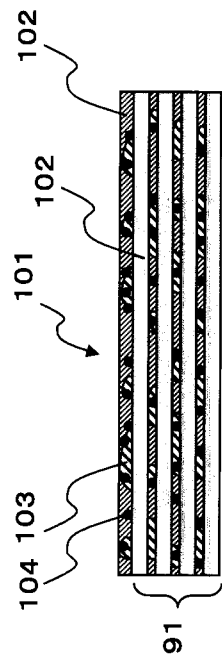
【 図 8 】



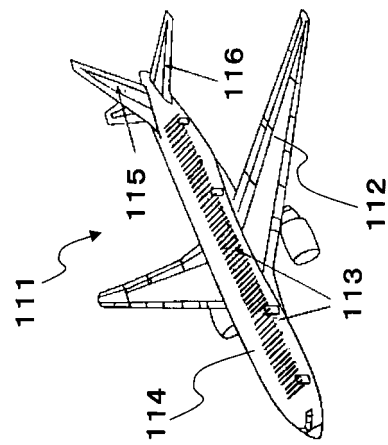
【 図 9 】



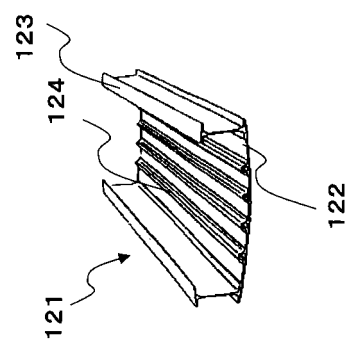
【 図 10 】



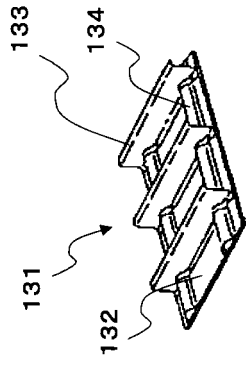
【 図 11 】



【 図 12 】



【図 13】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
D 0 6 M 15/59 (2006.01)		D 0 6 M 15/59
D 0 6 M 15/63 (2006.01)		D 0 6 M 15/63
D 0 6 M 17/08 (2006.01)		D 0 6 M 17/08

(56) 参考文献 特開平 0 8 - 3 2 3 7 4 8 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 7 7 3 3 3 (J P , A)
特開平 0 8 - 3 3 7 6 6 6 (J P , A)
特開平 0 8 - 3 0 0 5 2 6 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08J 5/04-5/10