(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2008-302498
(P2008-302498A)
(43)公開日　平成20年12月18日(2008.12.18)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
B29C 39/10	(2006.01)	B29C 39/10		4F072
B29C 39/24	(2006.01)	B29C 39/24		4F204
B29C 39/42	(2006.01)	B29C 39/42		
C08J 5/24	(2006.01)	C08J 5/24	CFG	
B29K 79/00	(2006.01)	B29K 79:00		

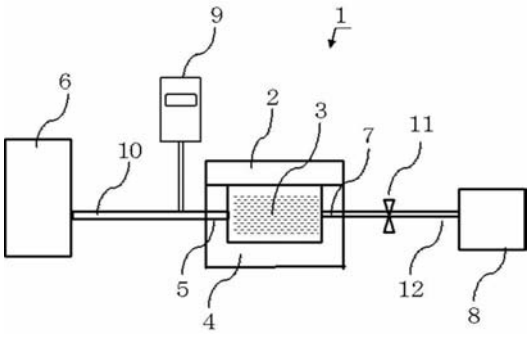
審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 9 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2007-148731 (P2007-148731)
(22)出願日　平成19年6月5日 (2007.6.5)

(71)出願人　391059399
株式会社アイ．エス．テイ
滋賀県大津市一里山５丁目１３番１３号
(72)発明者　濱　信幸
滋賀県大津市一里山５丁目１３番１３号
株式会社アイ．エス．テイ内
(72)発明者　桝田　剛
滋賀県大津市一里山５丁目１３番１３号
株式会社アイ．エス．テイ内
(72)発明者　池永　環
滋賀県大津市一里山５丁目１３番１３号
株式会社アイ．エス．テイ内
(72)発明者　森内　幸司
滋賀県大津市一里山５丁目１３番１３号
株式会社アイ．エス．テイ内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂トランスファー成形法及び複合材料

(57)【要約】
【課題】下型に敷設した繊維強化材上に上型を重ねた後、キャビティ内を減圧しながら、樹脂を上型と下型が形成するキャビティ内に注入して繊維強化材に含浸させ、次いで硬化させる樹脂トランスファー成型法において、硬化後に未含浸部やボイド等のない厚さの均一な成型品が得られる樹脂トランスファー成型法を提供することにある。
【解決手段】キャビティ内に１８０度Ｃ以上で溶融させたマトリックス樹脂である熱硬化性イミドオリゴマー樹脂を、繊維強化材に含浸して樹脂注入圧力が上昇しだすまでは、６０ｃｃ／分以上２５０ｃｃ／分以下の速度で注入する。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
下型に敷設した繊維強化材上に上型を重ねた後、キャビティ内を減圧しながら、マトリックス樹脂を上型と下型が形成するキャビティ内に注入して繊維強化材に含浸させ、次いで硬化させる複合材料の樹脂トランスファー成型法において、前記キャビティ内に、１８０度Ｃ以上の温度で溶融させたマトリックス樹脂を、繊維強化材に含浸して樹脂注入圧力が３５０ｋＰａになるまでは、６０ｃｃ／分以上２５０ｃｃ／分以下の速度で注入することを特徴とする樹脂トランスファー成型法。
【請求項２】
前記キャビティ内の圧力は、０．１ｋＰａ以上１０ｋＰａ以下である請求項１に記載の樹脂トランスファー成型法。
【請求項３】
注入時の前記マトリックス樹脂の粘度は、１０Ｐａ・ｓ以下である請求項１又は２に記載の樹脂トランスファー成型法。
【請求項４】
前記マトリックス樹脂は、熱硬化性イミドオリゴマー樹脂である請求項１～３のいずれかに記載の樹脂トランスファー成型法。
【請求項５】
請求項１～３のいずれかに記載の樹脂トランスファー成型法により成型した複合材料。
【請求項６】
請求項４に記載の樹脂トランスファー成型法により成型したポリイミド複合材料。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、複合材料の樹脂トランスファー（ＲＴＭ）成型法に関し、詳しくは、下型に敷設した繊維強化材上に上型を重ねた後、キャビティ内を減圧しながら、マトリックス樹脂を上型と下型が形成するキャビティ内に注入して繊維強化材に含浸させ、次いで硬化させる樹脂トランスファー成型法において、前記キャビティ内に１８０度Ｃ以上で溶融させたマトリックス樹脂である熱硬化性イミドオリゴマー樹脂を、繊維強化材に含浸して樹脂注入圧力が３５０ｋＰａになるまでは、６０ｃｃ／分以上２５０ｃｃ／分以下の速度で注入することを特徴とする樹脂トランスファー成型法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ＲＴＭ成型法は、長繊維や短繊維からなる繊維強化材を、成型品形状に賦形したプリフォームあるいはシート状で、上型と下型からなる金型内部に配置し、金型を型締め又はプレスした後、金型内を減圧して、樹脂注入口からマトリックス樹脂を注入して繊維強化材に含浸させ、加熱硬化の後、金型を開いて脱型する成型方法である。いわゆるプリプレグが不要で、オートクレーブ法やハンドレイアップ法に比べて、生産性が高く、両面の仕上がりの良い、品質の優れた成型品が得られるという特徴がある。
【０００３】
従来、樹脂の繊維強化材への拡散速度を高めて注入時間を短縮する方法として、型に溝を形成する方法、樹脂流動基材（メディア）を用いる方法、溝加工や貫通穴加工をしたコア材を用いる方法がある。これらの方法はいずれも、樹脂の流路を確保することにより樹脂の拡散速度を向上させ、樹脂の注入に要する時間を短縮するものである。例えば、特許文献１には、溝を形成した型と樹脂流動基材を用いる方法が記載されている。溝を形成した型上に、繊維強化材、コア材、繊維強化材を順に積層し、更に樹脂流動基材を重ね、積層した材料と樹脂流動基材とをバギングフィルムで覆って内部を減圧した後、溝と樹脂流動基材とから樹脂を注入することによりサンドイッチ積層板を製造するものである。しかしこの方法でも、樹脂の流動性が十分でない場合がある。

【０００４】
また、例えば、特許文献２に記載されたような樹脂流動基材を用いる方法は、次のような問題がある。樹脂流動基材は網状のシートで、型に敷設した繊維強化材に重ねて配置して使用されるが、製造後に軽量化のため取り除かれ廃棄される。従って、樹脂流動基材を用いる方法は、製造後に樹脂流動基材を取り除く必要があり、樹脂流動基材を再利用できないことから成型品の製造コストが高く、またそれ自体が廃棄物となる問題がある。更に、これらの方法により得られた成型品の表面には、型に形成した溝や樹脂流動基材の凹凸を転写した樹脂の突起物が形成される。ピールクロスを用いることにより、樹脂の突起物をある程度除去することは可能であるが、より製造コストの高いものとなる上、意匠性の高い平滑な表面とすることは困難である。

【０００５】
更に、例えば、特許文献３に記載されたような溝や貫通孔を形成したコア材を用いる方法は、樹脂流動基材や溝を形成した型等を必要とせず、比較的低コストでサンドイッチ積層板を製造することができる。しかしながら、樹脂の繊維強化材に対する均一な含浸性や、樹脂の流動性は必ずしも十分ではなく、一段の改良が望まれていた。

【特許文献１】特開２００１－６２９３２号公報
【特許文献２】特表２０００－５０１６５９号公報
【特許文献３】特開２００２－８６５７９号公報

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
ＲＴＭ成型法において、一般に、減圧下で樹脂を注入すると、樹脂が繊維強化材に含浸するに従い、上型と下型の間に作られたキャビティ内の真空度は均一にならずに、排気口から離れるにつれ真空度が低下する。そして、排気口から最も遠く位置する樹脂注入口付近と排気口付近の真空度が異なり、硬化後の成型物の厚みが異なったものとなる。即ち、排気口付近は成型品の厚みが薄く、樹脂注入口付近は成型品の厚みが厚い成型品となる傾向がある。あるいは、樹脂未含浸部分が発生したり、内部にボイドが発生した成型品となる。本発明の目的は、硬化後に未含浸部やボイド等のない厚さの均一な成型品が得られる樹脂トランスファー成型法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明の樹脂トランスファー成型法は、下型に敷設した繊維強化材上に上型を重ねた後、キャビティ内を減圧しながら、マトリックス樹脂を上型と下型が形成するキャビティ内に注入して繊維強化材に含浸させ、次いで硬化させる樹脂トランスファー成型法において、０．１ｋＰａ以上１０ｋＰａ以下の圧力の減圧下にある前記キャビティ内に１８０度Ｃ以上で溶融させた１０Ｐａ・ｓ以下である低粘度の熱硬化性イミドオリゴマー樹脂を、繊維強化材に含浸して樹脂注入圧力が３５０ｋＰａになるまでは、６０ｃｃ／分以上２５０ｃｃ／分以下の高速で注入することを特徴とする樹脂トランスファー成型法である。

【発明の効果】
【０００８】
本発明によれば、工業的に有利なＲＴＭ成型法が提供され、ボイドが少なく、両面の仕上がりがよく、かつ厚さが均一な成型品が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】
【０００９】
本発明は、樹脂トランスファー（ＲＴＭ）成型法に関し、詳しくは、下型に敷設した繊維強化材上に上型を重ねた後、キャビティ内を減圧しながら、樹脂を上型と下型が形成するキャビティ内に注入して繊維強化材に含浸させ、次いで硬化させる樹脂トランスファー成型法において、前記キャビティ内に１８０度Ｃ以上で溶融させたマトリックス樹脂である熱硬化性イミドオリゴマー樹脂を、繊維強化材に含浸して樹脂注入圧力が３５０ｋＰａになるまでは、６０ｃｃ／分以上２５０ｃｃ／分以下の速度で注入することを特徴とする

樹脂トランスファー成型法であり、硬化後に未含浸部やボイド等のない厚さの均一な成型品が得られる樹脂トランスファー成型法である。

【００１０】

図１に、本発明を適用した樹脂トランスファー成型装置を示す。図１において、ＲＴＭ成型装置は、上型２、繊維強化材３及び下型４からなる成型型１と、樹脂注入口５からマトリックス樹脂を注入するための樹脂注入装置６と、樹脂注入口とは他端にある排気口７からキャビティ内を排気するための排気装置８を備える。また、樹脂注入口５と樹脂注入装置６は、樹脂注入口５の近傍に取り付けた圧力検出器９を備えた樹脂注入管１０で、排気口７と排気装置８は、開閉弁１１を備えた排気管１２でそれぞれ連結されている。なお、樹脂注入圧力は、大気圧を０としたときのゲージ圧である。また、排気口７は、樹脂排気口でもある。

【００１１】

本発明において用いられる型としては、特に制限はないが、剛性の高い金属の金型が用いられる。樹脂の流動性を良くするために、型に溝加工をしてもよい。型には、公知の離型剤を用いて離型処理した後、繊維強化材を敷設・積層しても良い。また、成型品を取り出す際の離型性を高める目的で、繊維強化材上にはピールクロス等を重ねても良い。

【００１２】

本発明において用いられる繊維強化材としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、金属繊維等の、通常の繊維強化材に用いる材料が使用できる。中でも、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維が好ましい。繊維強化材の形態としては特に制限されず、織物又は不織布等が利用できる。織物としては、強化繊維フィラメントの束（強化繊維ストランド）を使用した織物を挙げることができ、例えば、経糸と緯糸に強化繊維ストランドを使用した平織物、綾織物、朱子織物等、あるいは一軸織物、多軸織物等を挙げることができる。織物を形成する強化繊維ストランドは、繊維径４～８μｍのモノフィラメントを一束あたり５００～２４，０００本とすることが好ましい。なお、一軸織物とは、互いに平行に並んだ強化繊維ストランドをナイロン糸、ガラス繊維糸等で編んだ織物をいう。多軸織物とは、互いに平行に並んだ強化繊維ストランドを、角度を変えて積層してナイロン糸、ガラス繊維糸等で編んだ織物をいう。

【００１３】

繊維強化材として織物を使用する場合には、複数の織物を互いに角度を変えて積層してもよい。繊維強化材は、それ自体が強化繊維の配向が面対称のものを用いるか、あるいは複数の繊維強化材を、強化繊維の配向が面対称となるように組み合わせて積重し使用するのが好ましい。面対称の繊維強化材あるいは積重して面対称とした繊維強化材を用いることにより、積層板とした際に表面板の反りを防止できる。織物の厚さは、積層板の用途により適宜選択するものであり、特に制限はないが、通常０．２～５．０ｍｍ程度とすることが好ましい。繊維強化材の目付は、使用する繊維強化材により異なるが、炭素繊維の場合には２５０～５，０００ｇ／ｍ^{2}程度が好ましく、３００～２，０００ｇ／ｍ^{2}程度がより好ましい。

【００１４】

型締めは、樹脂注入圧力に耐えることができればとくに限定されるものではない。例えば、空気圧、油圧、ボルト、クランプなどが挙げられる。

【００１５】

本発明において、キャビティ内の圧力は、０．１ｋＰａ以上１０ｋＰａ以下に減圧しておくことが好ましい。

【００１６】

本発明において用いる好ましい樹脂は、熱硬化型イミドオリゴマー樹脂である。熱硬化型イミドオリゴマー樹脂とは、分子量が５,０００以下のイミドオリゴマーで、１８０度Ｃ以上で溶融し、３００度Ｃよりも高い温度で熱硬化してポリイミドとなる樹脂である。

【００１７】

熱硬化型イミドオリゴマー樹脂は、１８０度Ｃ以上の温度で溶融させ注入する。このと

き、熱硬化型イミドオリゴマー樹脂の粘度は、１０Ｐａ・ｓ以下であることが好ましい。繊維によく含浸させるためには、１Ｐａ・ｓ未満の低粘度であることがより好ましく、このような樹脂として、例えば、宇部興産製「ＰＥＴＩ－３３０」やＩＳＴ製「Ｓｋｙｂｏｎｄ８０００」などがある。

【００１８】

熱硬化型イミドオリゴマー樹脂は、１８０度Ｃ以上で溶融させると、分子量が低いオリゴマーであるため、自分自身の蒸気圧が無視できなくなる。１８０度Ｃ以上の温度における樹脂自分自身の蒸気圧によって、複合材料に未含浸部やボイドを発生させてしまう。また、減圧状態のキャビティ内に樹脂が入ると、さらに樹脂（先端部）の蒸気圧は上がるうえ、低速で樹脂を注入すると、真空圧によって樹脂が繊維強化材内を先周りして、さらに未含浸部やボイドを発生させる。したがって、繊維強化材に含浸して樹脂注入圧力が３５０ｋＰａになるまで、より好ましくは、２７５ｋＰａになるまで、さらに好ましくは、２００ｋＰａになるまでは、樹脂が繊維強化材内を先回りしないように、樹脂を高速注入することが好ましい。６０ｃｃ／分以上２５０ｃｃ／分以下で注入すると未含浸部やボイドのない複合材料を得ることができ好ましい。７５ｃｃ／分以上２５０ｃｃ／分以下であることがより好ましく、１２０ｃｃ／分以上２５０ｃｃ／分以下であることがさらに好ましい。２５０ｃｃ／分よりも速いと、強化繊維材が押され型内で片寄ってしまい好ましくない。

【００１９】

繊維強化材を敷設、積層したキャビティ内の空隙に、樹脂をさらに含浸させるために、樹脂が排気口７から出てきたら、開閉弁１１を閉じて、圧力をかけることが好ましい。その後、成型型を熱硬化型イミドオリゴマー樹脂の硬化温度まで昇温させ、大きさにもよるが通常数時間かけて焼成し、冷却後に成型型を開いて取り出すことにより外観が良好で寸法精度の高い複合材料を得ることができる。以下、実施例により本発明を詳述する。各実施例及び比較例で作製した複合材料の諸物性は、下記の測定方法で測定した。

（１）厚み測定

ミツトヨ製のシックネスゲージＮｏ．２１１９－５０（最小目盛１μｍ）を用いて、端部から１０ｍｍを基準として以降１５ｍｍ間隔で一方向に１０点、縦横に合計１００点の厚み測定を行なった。全ての測定点で小数点以下２桁まで測定し、平均厚み及び標準偏差を算出した。

（２）超音波探傷

日立製作所製の超音波探傷装置ＡＴ７０００Ｅを用いて、水槽内にサンプルパネルを浸漬させた、測定プローブ５ＭＨｚ　１インチ、測定ゲインを２７ｄＢ、測定ピッチ１ｍｍで測定した。

【実施例１】

【００２０】

下型に４００度Ｃ１時間で脱サイジング処理した繊維強化材商標名＃４２３４（テキスタイル・プロダクツ製炭素繊維織物、８枚朱子織、平均目付３７６ｇ／ｍ^2、厚み０．６０ｍｍ）を９枚敷設・積層し、上型を重ねた成型型を、熱プレス機にかけ、２４０度Ｃに保持した。次に、樹脂注入装置と樹脂注入口を、圧力検出器を備えた樹脂注入管で連結し、一方、排気口と排気装置を、開閉弁を備えた排気管で連結し、排気装置を用いて１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×４．６０ｍｍ厚のキャビティ内を２．７ｋＰａまで排気した。次に、ＩＳＴ製熱硬化型イミドオリゴマー樹脂“Ｓｋｙｂｏｎｄ８０００”を２４０度Ｃで溶融させ、樹脂注入装置を用いて、粘度が約０．５Ｐａ・ｓ～１．０Ｐａ・ｓにあるマトリックス樹脂を繊維に含浸して樹脂注入圧力が２００ｋＰａになるまでは、２００ｃｃ／分の高速で注入した。排気口から樹脂が排出されたら、排気管に取り付けてある開閉弁を閉じ、その後、圧力が１．４ＭＰａとなるまで樹脂を注入した。その後、１度Ｃ／分の速度で３３５度Ｃまで昇温し、３３５度Ｃで４時間かけて焼成し、冷却後、成型型を開いて複合材料を取り出した。該複合材料の外観は良好であった。また厚みは、４．４０ｍｍ、標準偏差０．０２ｍｍであった。また、超音波探傷の結果では図２示すように超音波探傷装置

ＡＴ７０００Ｅから得られた写真の観察では、この複合材料内部には欠陥が無いことがわかった。同条件で４回の試作を行なったが、全ての試作品に欠陥が無く良好な複合材料を作製することができた。

【実施例２】

【００２１】

実施例１において、繊維強化材を＃４２３４に代えて、＃４２４５（テキスタイル・プロダクツ製炭素繊維織物、８枚朱子織、平均目付３７４ｇ／ｍ^2、厚み０．６０ｍｍ）に代えた以外は、実施例１と同様にして複合材料を作製した。該複合材料の外観は良好で、平均厚み４．４０ｍｍ、標準偏差０．０２ｍｍであった。超音波探傷の結果も実施例１と同様に良好であった。同条件で４回の試作を行なったが、全ての試作品に欠陥が無く良好な複合材料を作製することができた。

【００２２】

（比較例１）

実施例１において、樹脂の注入速度を２００ｃｃ／分に代えて、５ｃｃ／分にした以外は、実施例１と同様にして複合材料を作製した。しかしながら、該複合材料は、超音波探傷結果の図３で示すとおり、内部は樹脂の未充填部の欠陥があり不良品であった。

【００２３】

（比較例２）

実施例１において、樹脂の注入速度を２００ｃｃ／分に代えて、３０ｃｃ／分にした以外は、実施例１と同様にして複合材料を作製した。しかしながら、該複合材料は、超音波探傷結果の図４で示すとおり、中央部にふくれの欠陥があり不良品であった。

【産業上の利用可能性】

【００２４】

本発明の樹脂トランスファー成型法を用いれば、従来のオートクレーブ法やハンドレイアップ法と比較して、工業的に有利なだけでなく、樹脂の硬化後に未含浸部やボイド等がなく、厚さが均一で平滑な仕上がりの意匠性の高い成型品を得ることができる。また、本発明の樹脂トランスファー成形法を用いて成形した複合材料は、航空機、自動車産業、スポーツ用品、遊具、あるいはボンベなどの液化ガス容器、建築材料、レドーム材などに有効に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【００２５】

【図１】樹脂トランスファー成型装置の概略図である。

【図２】実施例１で成形した複合材料の超音波探傷観察の写真である。

【図３】比較例１で成形した複合材料の超音波探傷観察の写真である。

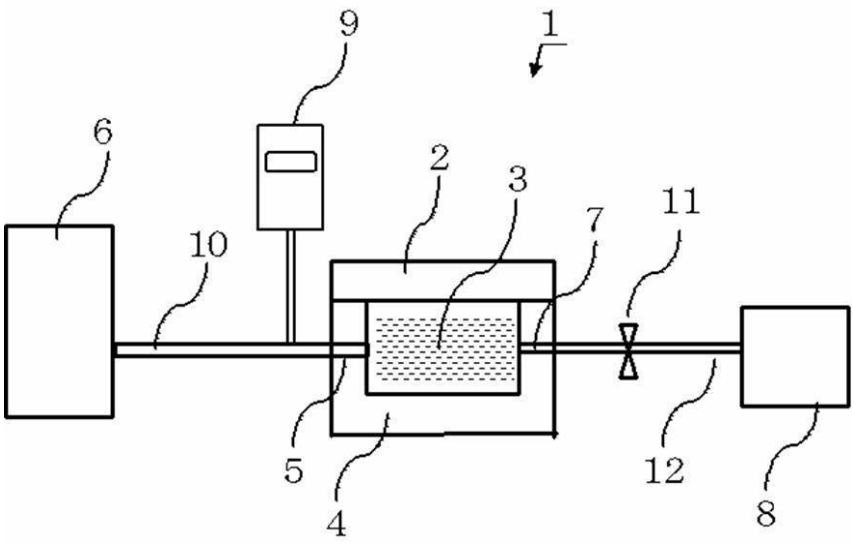
【図４】比較例２で成形した複合材料の超音波探傷観察の写真である。

【符号の説明】

【００２６】

１　成型型
２　上型
３　繊維強化材
４　下型
５　樹脂注入口
６　樹脂注入装置
７　排気口（樹脂排気口）
８　排気装置
９　圧力検出器
１０　樹脂注入管
１１　開閉弁
１２　排気管

【図１】



【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｂ２９Ｋ 105/08	*(2006.01)*	Ｂ２９Ｋ	105:08	
Ｂ２９Ｌ 31/10	*(2006.01)*	Ｂ２９Ｌ	31:10	
Ｂ２９Ｌ 31/30	*(2006.01)*	Ｂ２９Ｌ	31:30	
Ｂ２９Ｌ 31/52	*(2006.01)*	Ｂ２９Ｌ	31:52	

Ｆターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB10 AB28 AC05 AD45 AG03 AG16 AH04 AH12
AH21 AH36 AJ35 AJ36 AJ37 AK05 AK15 AL02 AL04 AL09
AL17
4F204 AA40 AC03 AC05 AD16 AD20 AG03 AH17 AH31 AH46 AH55
AH59 AM28 AM32 AP02 AP10 AR02 AR06 AR14 AR17 EA03
EA08 EB01 EB12 EE03 EE06 EE07 EE21 EF01 EF27 EF30
EF48 EK09 EK10 EK13 EK15 EK17 EK19 EK23 EK24