

(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2006-274110

(P2006-274110A)

(43) 公開日 平成18年10月12日(2006.10.12)

| | | |
|-----------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| CO8J 5/04 (2006.01) | CO8J 5/04 CER | 4FO72 |
| CO8J 5/24 (2006.01) | CO8J 5/24 CEZ | |
| COL 101/00 (2006.01) | COL 101:00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 22 頁)

| | | | |
|-----------|----------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2005-97275 (P2005-97275) | (71) 出願人 | 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 |
| (22) 出願日 | 平成17年3月30日 (2005.3.30) | (72) 発明者 | 釜江 俊也 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 | 澤岡 電治 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 | 小紫 秀人 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 | 本田 史郎 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 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリプレグおよび繊維強化複合材料

(57) 【要約】

【課題】

軽量であり、強度や弾性率などの機械特性が優れ、かつ、耐衝撃性が優れる繊維強化複合材料を提供する。また、軽量であり、強度や弾性率などの機械特性が優れ、なおかつ、耐衝撃性が優れる繊維強化複合材料を製造可能なプリプレグを提供する。

【解決手段】

強化繊維とマトリックス樹脂とを含み、マトリックス樹脂の一部、もしくは、全部が、23 で測定される引張弾性率が0.001~1GPaの範囲内であり、かつ、23 で測定される引張破断伸度が30%以上である熱硬化性樹脂組成物の硬化物である繊維強化複合材料。

また、23 で測定される引張弾性率が0.001~1GPaの範囲内であり、かつ、23 で測定される引張破断伸度が30%以上である熱硬化性樹脂組成物を、強化繊維に含浸してなるプリプレグ。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

強化繊維とマトリックス樹脂とを含み、マトリックス樹脂の一部、もしくは、全部が、23 で測定される引張弾性率が 0.001 ~ 1 GPa の範囲内であり、かつ、23 で測定される引張破断伸度が 30 % 以上である熱硬化性樹脂組成物の硬化物である繊維強化複合材料。

【請求項 2】

強化繊維が、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の繊維強化複合材料。

【請求項 3】

強化繊維の体積含有率が、30 ~ 80 % の範囲内であることを特徴とする請求項 1、2 のいずれかに記載の繊維強化複合材料。

【請求項 4】

熱硬化性樹脂組成物の硬化物の理論架橋点間分子量が、400 ~ 1600 g/mol 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繊維強化複合材料。

【請求項 5】

熱硬化性樹脂組成物が、官能基当量 300 ~ 1000 g/mol の範囲内である樹脂成分を含み、該樹脂成分を主成分とすることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の繊維強化複合材料。

【請求項 6】

熱硬化性樹脂組成物が、1 分子内に含まれる芳香環の数が 2 ~ 6 の範囲内である樹脂成分を含み、該樹脂成分を主成分とすることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の繊維強化複合材料。

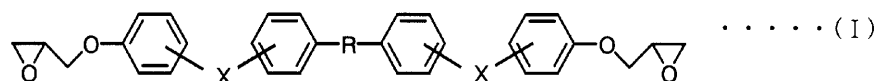
【請求項 7】

熱硬化性樹脂組成物が、エポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の繊維強化複合材料。

【請求項 8】

熱硬化性樹脂組成物が、下記式 (I) で示すことができるエポキシ樹脂から選ばれる少なくとも 1 種のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の繊維強化複合材料。

【化 1】



但し、Xは炭素数 1 ~ 6 の脂肪族鎖、また、Rは炭素原子を 6 個以上含む脂肪族鎖を示す。

【請求項 9】

23 で測定される 0 ° 引張強度が 600 MPa 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 記載の繊維強化複合材料。

【請求項 10】

23 で測定される 0 ° 引張弾性率が 40 GPa 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 記載の繊維強化複合材料。

【請求項 11】

23 で測定される引張弾性率が 0.001 ~ 1 GPa の範囲内であり、かつ、23 で測定される引張破断伸度が 30 % 以上である熱硬化性樹脂組成物を、強化繊維に含浸してなるプリプレグ。

【請求項 12】

強化繊維が、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 11 記載のプリプレグ。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

強化繊維の体積含有率が、30～80%の範囲内であることを特徴とする請求項11、12のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項14】

熱硬化性樹脂組成物の硬化物の理論架橋点間分子量が、400～1600g/molの範囲内であることを特徴とする請求項11～13のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項15】

熱硬化性樹脂組成物が、官能基当量300～1000g/molの範囲内である樹脂成分を含み、該樹脂成分を主成分とすることを特徴とする請求項11～14のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項16】

熱硬化性樹脂組成物が、1分子内に含まれる芳香環の数が2～6の範囲内である樹脂成分を含み、該樹脂成分を主成分とすることを特徴とする請求項11～15のいずれかに記載のプリプレグ。

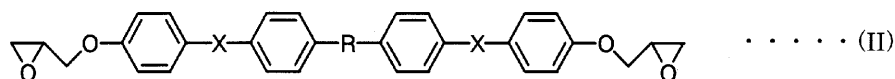
【請求項17】

熱硬化性樹脂組成物が、エポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項11～16のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項18】

熱硬化性樹脂組成物が、下記式(I)で示すことができるエポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項17に記載のプリプレグ。

【化2】



但し、Xは1,1-ジメチルメチレン鎖であり、Rは数平均分子量366g/molの脂肪族鎖。エポキシ当量は450g/mol、分子内に含まれる芳香環の数は4個である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、軽量であり、強度や弾性率などの機械特性が優れ、なおかつ、耐衝撃性が優れる繊維強化複合材料に関するものである。また、軽量であり、強度や弾性率などの機械特性が優れ、なおかつ、耐衝撃性が優れる繊維強化複合材料を得ることができるプリプレグに関するものである。

【背景技術】

【0002】

ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、ポロン繊維などの強化繊維と、マトリックス樹脂とからなる繊維強化複合材料は、軽量であり、強度や弾性率などの機械特性が優れるため、航空宇宙用途、スポーツ用品用途、自動車用途などに広く用いられている。

【0003】

マトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂のいずれも用いることができるが、比較的低温での成形が可能であるという利点を有することから、熱硬化性樹脂が用いられることが多い。熱硬化性樹脂の具体例としては、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。

【0004】

ところが、熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂として用いる場合、熱硬化性樹脂の靱性が不十分であることを反映して、繊維強化複合材料の耐衝撃性が不十分であるという問題がある。例えば、熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とする繊維強化複合材料に小石等がぶつかった場合に、繊維強化複合材料の耐衝撃性が不十分であるために、小石等が比較的容易に貫通してしまうという問題があった。

【0005】

10

20

30

40

50

かかる問題に対し、従来から、繊維強化複合材料の強化繊維層と強化繊維層との間、すなわち、層間に熱可塑性樹脂からなる繊維、フィルムを配置し、繊維強化複合材料の耐衝撃性の向上が図られてきた。

【0006】

繊維を配置する方法としては、ポリアミド等からなる繊維を、炭素繊維を強化繊維として用いた繊維強化複合材料の層間に配置することにより、繊維強化複合材料の耐衝撃性が向上することが提案されている（例えば、特許文献1～6）。

【0007】

また、フィルムを配置する方法としては、ポリアミド等からなるフィルムを、炭素繊維を強化繊維として用いた繊維強化複合材料の層間に配置することにより、繊維強化複合材料の耐衝撃性が向上することが提案されている（例えば、特許文献7、8）。 10

【0008】

しかしながら、これらの方法では、繊維体積含有率などの指標で示される、繊維強化複合材料における強化繊維の含有率が低下する。ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、ポロン繊維などの、マトリックス樹脂と比較して弾性率が十分に大きな強化繊維を用いる場合、繊維強化複合材料の繊維方向の弾性率は、強化繊維の弾性率と、強化繊維の含有率との積に、概ね比例することが知られている。したがって、強化繊維の含有率が低下するこれらの方法では、繊維強化複合材料の大きな利点である、高弾性率であるという特徴が損なわれてしまう。

【0009】

このように、高弾性率であるという特徴を損なうことなく、繊維強化複合材料の耐衝撃性を向上する技術は、これまで見出されていなかった。 20

【特許文献1】特許第3137671号公報

【特許文献2】特許第3137733号公報

【特許文献3】特許第3238719号公報

【特許文献4】特開平5-329838号公報

【特許文献5】特開平6-25917号公報

【特許文献6】特開平6-49709号公報

【特許文献7】米国特許第4604319号公報

【特許文献8】特許第1869504号公報 30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、かかる従来技術の背景に鑑み、弾性率を低下させることなく、繊維強化複合材料の耐衝撃性を向上する技術を提供せんとするものである。

【0011】

本発明者らは、マトリックス樹脂として用いる熱硬化性樹脂自身の耐衝撃性を大幅に向上させることにより、繊維強化複合材料の耐衝撃性を向上させることを考えた。この方法では、層間に熱可塑性樹脂からなる繊維、フィルムを配置する方法とは異なり、強化繊維の含有率の低下がないため、弾性率を低下させないと考えられる。そして、衝撃が加わった際に、マトリックス樹脂として用いる熱硬化性樹脂の硬化物が、容易に変形しつつ、衝撃エネルギーを吸収すれば良いと考え、種々の熱硬化性樹脂を鋭意検討した。この結果、引張弾性率が適度に小さく、かつ、引張破断伸度が十分に大きい特定の熱硬化性樹脂を用いることにより、繊維強化複合材料の耐衝撃性を飛躍的に向上できることを見出した。 40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、上記課題を解決するため、次のような手段を採用するものである。すなわち、本発明の繊維強化複合材料は、強化繊維とマトリックス樹脂とからなり、マトリックス樹脂の一部、もしくは、全部が、23で測定される引張弾性率が0.001～1GPaの範囲内であり、かつ、23で測定される引張破断伸度が30%以上である熱硬化性樹 50

脂組成物の硬化物からなることを特徴とする。

【0013】

また、本発明のプリプレグは、23 で測定される引張弾性率が0.001~1GPaの範囲内であり、かつ、23 で測定される引張破断伸度が30%以上である熱硬化性樹脂組成物を、強化繊維に含浸することを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明の繊維強化複合材料は、軽量であり、強度や弾性率などの機械特性が優れ、なおかつ、耐衝撃性を有しており、航空宇宙用途、スポーツ用品用途、自動車用途などに有用に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の繊維強化複合材料は、弾性率を低下させることなく、繊維強化複合材料の耐衝撃性を向上するために、強化繊維とマトリックス樹脂とを含み、マトリックス樹脂の一部、もしくは、全部が、23 で測定される引張弾性率が0.001~1GPaの範囲内であり、かつ、23 で測定される引張破断伸度が30%以上である熱硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする。なお、本発明において、特に記載がない限り、弾性率とは引張弾性率を表すものとする。

【0016】

本発明における強化繊維としては、種々の繊維を用いることができるが、高強度の繊維強化複合材料が得られることから、強化繊維の引張強度が1500MPa以上であることが好ましく、3500MPa以上であることが好ましく、さらには4500MPa以上であることが好ましい。また、高弾性率の繊維強化複合材料が得られることから、強化繊維の引張弾性率が100GPa以上であることが好ましく、200GPa以上であることがより好ましく、さらには250GPa以上であることが好ましい。強化繊維の具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維などが挙げられる。なかでも、軽量でありながら、高強度、高弾性率であるという優れた特性を有するため、炭素繊維が好ましく用いられる。

【0017】

本発明における強化繊維としては、短繊維、長繊維のいずれも用いることができる。機械特性を重視する場合には、強度、弾性率が優れた繊維強化複合材料が得られることから、10cm以上の長さの強化繊維を用いることが好ましい。一方、成形性を重視する場合には、10cm以下の長さの強化繊維を用いることが好ましい。

【0018】

また、本発明における強化繊維の含有率は、繊維体積含有率が、30~80%の範囲内であることが好ましく、40~80%の範囲内であることがより好ましい。強化繊維として、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維などの高弾性率繊維を用いる場合、繊維強化複合材料の繊維方向の弾性率は、強化繊維自体の弾性率と、強化繊維の含有率との積に概ね比例することが知られている。このため、繊維体積含有率が40%未満であると、得られる繊維強化複合材料の弾性率が不足する場合があります、好ましくない。一方、繊維体積含有率が80%より大きいと、強化繊維同士が接触、擦過することにより強度が低下する場合があります、好ましくない。なお、ここでの繊維体積含有率は、ASTM D 3171-99に準拠して求める。

【0019】

本発明における熱硬化性樹脂とは、反応により架橋構造を形成し、硬化する樹脂のことを指す。熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。

本発明における熱硬化性樹脂組成物としては、繊維強化複合材料の耐衝撃性を飛躍的に向上できることから、23 での引張弾性率が0.001~1GPaの範囲内であり、かつ、23 での引張破断伸度が30%以上である熱硬化性樹脂組成物の硬化物を用いるこ

10

20

30

40

50

とが必要である。また、23 での引張弾性率が $0.01 \sim 0.8 \text{ GPa}$ の範囲内であり、かつ、23 での引張破断伸度が 40 % 以上である熱硬化性樹脂組成物の硬化物を用いることが好ましく、さらには、23 での引張弾性率が $0.02 \sim 0.6 \text{ GPa}$ の範囲内であり、かつ、23 での引張破断伸度が 50 % 以上である熱硬化性樹脂組成物の硬化物を用いることが好ましい。引張弾性率が 1 GPa より大きいと、熱硬化性樹脂組成物の硬化物に変形しにくく、衝撃負荷速度が速い場合などに破損しやすく、耐衝撃性が不十分である場合があり、好ましくない。一方、引張弾性率が 0.001 GPa より小さいと、熱硬化性樹脂組成物の硬化物に変形することによる衝撃吸収エネルギーが小さく、耐衝撃性が不十分である場合があり、好ましくない。また、引張破断伸度が 30 % より小さいと、熱硬化性樹脂組成物の硬化物が衝撃負荷時に破損しやすく、耐衝撃性が不十分である場合があり、好ましくない。

【0020】

なお、引張弾性率、引張破断伸度を測定するための熱硬化性樹脂組成物の硬化板は、次のように作製する。厚み 2 mm のキャピティーを有するモールドに、熱硬化性樹脂組成物を流し込み、オープン内で所定の硬化条件で硬化させ、樹脂板を作製する。ここで、所定の硬化条件とは、繊維強化複合材料を成形する際の硬化条件と同等のものを指す。なお、熱硬化性樹脂組成物の入手方法は、熱硬化性樹脂組成物の各成分を所定の配合量で混合して調整しても良いし、プリプレグが入手可能な場合は、プリプレグから熱硬化性樹脂組成物を取り出しても良い。

【0021】

次に、熱硬化性樹脂組成物の硬化板から、JIS K 7113 - 1995 の小型 1 (1/2) 号試験片を作製し、JIS K 7113 - 1995 に準拠して引張弾性率、引張破断伸度を測定する。測定には、インストロン社製の 4201 号型テンシロン、または、同等の装置を用いる。クロスヘッドスピードは 1.0 mm/min とし、測定温度は 23 とする。歪み - 応力曲線における歪みが 0.1 % から 0.3 % の間での傾きから引張弾性率を求める。また、破断した際の歪をゲージにより測定し、引張破断伸度を求める。

【0022】

熱硬化性樹脂組成物の硬化物の引張弾性率が適度に小さく、かつ、引張破断伸度が十分に大きいために、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の理論架橋点間分子量 が、 $400 \sim 1600 \text{ g/mol}$ の範囲内であることが好ましく、 $500 \sim 1600 \text{ g/mol}$ の範囲内であることがより好ましく、さらには、 $600 \sim 1600 \text{ g/mol}$ の範囲内であることが好ましい。

【0023】

ここで、理論架橋点間分子量 とは、全樹脂硬化物の重量 w を全樹脂硬化物を持つ架橋点の数 c で除した値であり、樹脂硬化物の架橋密度と反比例の関係にある。また、理論架橋点間分子量 は、樹脂硬化物の伸度と概ね正の相関があり、樹脂弾性率と概ね負の相関がある。理論架橋点間分子量 が 400 g/mol よりも小さいと、樹脂硬化物の架橋密度が大きくなりすぎるため、樹脂硬化物の引張破断伸度が小さくなり、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性が不十分である場合があり、好ましくない。理論架橋点間分子量 が 1600 g/mol よりも大きいと、樹脂硬化物の弾性率が小さくなり、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性が不十分である場合があり、好ましくない。

【0024】

かかる理論架橋点間分子量 の求め方を、エポキシ樹脂組成物を例として以下に述べる。

【0025】

まず、エポキシ樹脂組成物中に、 k 種 (k は整数) のエポキシ樹脂成分が含まれる場合、このうち i 番目 (i は $1 \sim k$ の整数) のエポキシ樹脂成分の配合量を a_i (単位: g) とする。また、エポキシ樹脂組成物中に、 l 種 (l は整数) の硬化剤成分が含まれる場合、このうち j 番目 (j は $1 \sim l$ の整数) の硬化剤の配合量を b_j (単位: g) とすると、全樹脂硬化物の重量 W (単位: g) は式 (1) で求められる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

【 数 1 】

$$W = \sum_{i=1}^k a_i + \sum_{j=1}^l b_j \quad \cdots \cdots (1)$$

【 0 0 2 7 】

i 番目のエポキシ樹脂成分のエポキシ当量を E_i (単位: g / m o l)、i 番目のエポキシ樹脂成分 1 分子が持つエポキシ基の数を x_i とする。また、j 番目の硬化剤成分の活性水素当量を H_j (単位: g / m o l)、j 番目の硬化剤成分 1 分子が持つ活性水素の数を y_j とする。全樹脂硬化物に含まれる架橋点の数 c (単位: m o l) は、エポキシ樹脂と硬化剤との配合比が、化学量論量の場合、硬化剤が過剰の場合、および、エポキシ樹脂が過剰の場合で求め方が異なる。どの求め方を採用するかは、式 (2) により求められる、エポキシ樹脂と硬化剤との配合比を表す配合比指数 により決定する。

10

【 0 0 2 8 】

【 数 2 】

$$\beta = \sum_{j=1}^l \frac{b_j}{H_j} \bigg/ \sum_{i=1}^k \frac{a_i}{E_i} \quad \cdots \cdots (2)$$

【 0 0 2 9 】

ここで、 $\beta = 1$ である場合は、エポキシ樹脂と硬化剤との配合比が化学量論量であり、架橋点の数 c は式 (3) により求められる。この架橋点の数 c は、反応し得る全てのエポキシ基と全ての硬化剤の活性水素とが反応することによって生じる架橋点の数を表す。

20

【 0 0 3 0 】

【 数 3 】

$$c = \sum_{i=1}^k \left\{ \frac{a_i}{E_i \times x_i} \times (x_i - 2) \right\} + \sum_{j=1}^l \left\{ \frac{b_j}{H_j \times y_j} \times (y_j - 2) \right\} \quad \cdots \cdots (3)$$

【 0 0 3 1 】

また、 $\beta > 1$ の場合は、硬化剤が化学量論量よりも過剰であり、架橋点の数 c は式 (4) により求められる。

30

【 0 0 3 2 】

【 数 4 】

$$c = \sum_{i=1}^k \left\{ \frac{a_i}{E_i \times x_i} \times (x_i - 2) \right\} + \frac{1}{\beta} \times \sum_{j=1}^l \left\{ \frac{b_j}{H_j \times y_j} \times (y_j - 2) \right\} \quad \cdots \cdots (4)$$

【 0 0 3 3 】

また、 $\beta < 1$ の場合は、エポキシ樹脂が化学量論量よりも過剰であり、架橋点の数 c は式 (5) により求められる。

40

【 0 0 3 4 】

【 数 5 】

$$c = \beta \times \sum_{i=1}^k \left\{ \frac{a_i}{E_i \times x_i} \times (x_i - 2) \right\} + \sum_{j=1}^l \left\{ \frac{b_j}{H_j \times y_j} \times (y_j - 2) \right\} \quad \cdots \cdots (5)$$

【 0 0 3 5 】

ここで、 $E_i \times x_i$ 、および $H_j \times y_j$ はそれぞれ i 番目のエポキシ樹脂成分の平均分子量、および j 番目の硬化剤成分の平均分子量を表す。また、 $(x_i - 2)$ は、i 番目の

50

エポキシ樹脂成分 1 分子中の全てのエポキシ基が硬化剤の活性水素と反応し、架橋構造に取り込まれることによって生じる架橋点の数を表す。また、 $(y_j - 2)$ は j 番目の硬化剤 1 分子中の全ての活性水素がエポキシ基と反応し、架橋構造に取り込まれることによって生じる架橋点の数を表す。例えば、 i 番目のエポキシ樹脂成分が 4 官能エポキシ樹脂の場合、1 分子は 4 個のエポキシ基を持ち、生じる架橋点の数は $4 - 2$ の 2 個となる。また、 j 番目の硬化剤成分が 1 分子当たり 2 個の活性水素を持つ場合、生じる架橋点の数は $2 - 2$ の 0 個となる。なお、ジシアンジアミドは 7 官能とし、生じる架橋点の数は $7 - 2$ の 5 個であるとして扱う。

【0036】

上述した式により求められた W 、 c を用い、架橋点間分子量 は式 (6) により求められる。 10

【0037】

【数 6】

$$\alpha = \frac{W}{c} \dots\dots (6)$$

【0038】

ここで、例として、エポキシ樹脂 1 (エポキシ基：3 個、エポキシ当量：98 g / eq) 90 g、エポキシ樹脂 2 (エポキシ基：2 個、エポキシ当量：135 g / eq) 10 g、および硬化剤 1 (活性水素：4 個、活性水素当量：45 g / eq) 44.7 g からなる 20
エポキシ樹脂組成物の樹脂硬化物について、理論架橋点間分子量 を求めている。まず、全樹脂硬化物の重量 W は式 (1) より 144.7 g である。また、式 (2) より求められる α は 1 であるので、全樹脂硬化物が有する架橋点の数 c は式 (3) により、0.803 mol と求められる。したがって、樹脂硬化物の理論架橋点間分子量 は式 (6) により、180 g / mol と求められる。

【0039】

熱硬化性樹脂組成物の硬化物の引張弾性率が適度に小さく、かつ、引張破断伸度が十分に大きいためには、熱硬化性樹脂組成物が、官能基当量 300 ~ 1000 g / mol の範囲内である熱硬化性樹脂を主成分とすることが好ましく、官能基当量 400 ~ 1000 g / mol の範囲内である熱硬化性樹脂を主成分とすることがより好ましい。官能基当量が 300 g / mol より小さい熱硬化性樹脂が主成分であると、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の架橋密度が大きくなりすぎるため、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の引張破断伸度が小さくなり、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性が不十分である場合がある。官能基当量が 1000 g / mol よりも大きい熱硬化性樹脂が主成分であると、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の架橋密度が小さくなりすぎるため、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の引張弾性率が小さくなり、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性が不十分である場合があり、好ましくない。ここで、主成分とは、熱硬化性樹脂組成物における全樹脂成分中の 60 wt % 以上を占めることを指し、80 wt % 以上を占めることが好ましい。 30

【0040】

ここで、樹脂成分の官能基当量とは、硬化可能な官能基 1 mol あたりの当量であり、樹脂成分の平均分子量を 1 分子中の硬化可能な官能基の数で除して求められる。エポキシ樹脂における官能基当量は、エポキシ当量に相当し、エポキシ樹脂の平均分子量を 1 分子中のエポキシ基の数で除して求められる。 40

【0041】

熱硬化性樹脂組成物の硬化物の引張弾性率が適度に小さいために、熱硬化性樹脂組成物が、1 分子内に含まれる芳香環の数が 2 ~ 6 の範囲内である熱硬化性樹脂を主成分とすることが好ましい。芳香環の数が 2 より少ない熱硬化性樹脂が主成分であると、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の引張弾性率が小さくなりすぎ、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性が不十分である場合があり、好ましくない。また、芳香環の数が 6 より多い熱硬化性樹脂が主成分であると、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の引張弾性率が大きくなりすぎ、得られ 50

る繊維強化複合材料の耐衝撃性が不十分である場合があり、好ましくない。ここで、主成分とは、熱硬化性樹脂組成物における全樹脂成分中の60wt%以上を占めることを指し、80wt%以上を占めることが好ましい。

【0042】

本発明における熱硬化性樹脂としては、耐熱性、機械特性とのバランスが特に優れることから、エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

【0043】

熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂を主成分として用いることが好ましい。ここで、主成分とは、熱硬化性樹脂組成物における全樹脂成分中の60wt%以上を占めることを指し、80wt%以上占めることが好ましい。

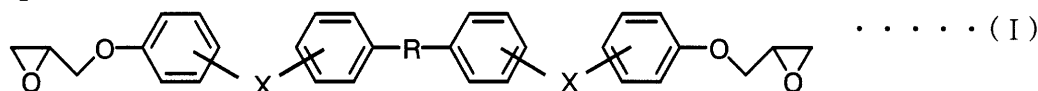
10

【0044】

なかでも、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の引張弾性率が適度に小さく、かつ、引張破断伸度が十分に大きいためには、下記式(I)で示すことができるエポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂を含むことが好ましい。

【0045】

【化1】



但し、Xは炭素数1～6の脂肪族鎖、また、Rは炭素原子を6個以上含む脂肪族鎖を示す。

20

【0046】

本発明のエポキシ樹脂において、化学式(I)で示されるエポキシ樹脂以外に、次のエポキシ樹脂を用いることもできる。

【0047】

まず、ポリオールより誘導されるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、複数活性水素を有するアミンより誘導されるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸より誘導されるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、分子内に複数の2重結合を有する化合物を酸化して得られるエポキシ樹脂などが挙げられる。

30

【0048】

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールA、ヘキサヒドロビスフェノールA、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、レゾルシノール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラメチルピフェニル、1,6-ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、トリス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、テトラキス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ひまし油などのポリオールとエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジルエーテルが好適に用いられる。

40

【0049】

グリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、m-キシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、アニリン、トリイジン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンなどをエピクロロヒドリンと反応させて得られるグリシジルアミンが好適に用いられる。

【0050】

さらに、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノールなどのアミノフェノール類の水酸基とアミノ基の両方をエピクロロヒドリンと反応させて得られるエポキシ樹脂も好適に用いられる。

50

【0051】

グリシジルエステル型エポキシ樹脂としては、フタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ダイマー酸などをエピクロロヒドリンと反応させて得られるグリシジルエステルが好適に用いられる。

【0052】

分子内に複数の2重結合を有する化合物を酸化して得られるエポキシ樹脂としては、分子内にエポキシシクロヘキサン環を有するエポキシ樹脂が挙げられる。さらにこのエポキシ樹脂としては、エポキシ化大豆油等も挙げられる。

【0053】

これら以外にもトリグリシジルイソシアヌレートのようなエポキシ樹脂などが好適に用いられる。

【0054】

さらに上記に挙げたエポキシ樹脂を原料として合成されるエポキシ樹脂、たとえば、ビスフェノールAジグリシジルエーテルとトリレンジイソシアネートからオキサゾリドン環生成反応により合成されるエポキシ樹脂なども好適に用いられる。

【0055】

本発明で用いられるマトリックス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、硬化剤と組み合わせ用いられる。硬化剤としては、エポキシ樹脂のエポキシ基と反応する活性基を有する化合物であれば良く、具体的には、ポリアミン、酸無水物、フェノール類およびメルカプタンなどが挙げられる。また、エポキシ樹脂の単独重合の開始剤である、3級アミンやイミダゾール類などの塩基性化合物、あるいは3フッ化ホウ素のアミン錯体などの酸性化合物などを用いることもできる。

【0056】

また、本発明で用いられるマトリックス樹脂は、その他の成分として、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトンなどの熱可塑性樹脂、微粉末状のシリカなどの無機微粒子およびエラストマーなどを混合して改質することも可能である。

【0057】

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、トルエン、キシレン等の溶媒を実質的に含まないことが好ましい。これらの溶媒が熱硬化性樹脂組成物に含まれると、繊維強化複合材料にボイドが生じ、繊維強化複合材料の強度が大幅に低下する場合がある。ここで、溶媒を実質的に含まないとは、全熱硬化性樹脂組成物中における溶媒が占める割合が1wt%以下、好ましくは0.5wt%以下であることを指す。また、全熱硬化性樹脂組成物中における溶媒が占める割合は、次に示す方法で測定することができる。すなわち、直径が5cmのアルミ製カップに、厚みが1mmになるように熱硬化性樹脂組成物を流し込む。次に、100にセットしたオープン中に30分間放置する。オープンに放置前の熱硬化性樹脂組成物の重量に対する、オープン中に放置したときの重量の減少量との比から、熱硬化性樹脂組成物中における溶媒が占める割合を算出する。

【0058】

次に、本発明のプリプレグについて説明する。

【0059】

本発明におけるプリプレグとは、熱硬化性樹脂組成物を強化繊維に含浸した、シート状の中間基材のことを意味する。

【0060】

本発明のプリプレグに用いる強化繊維としては、種々の繊維を用いることができるが、高強度の繊維強化複合材料が得られることから、強化繊維の引張強度が1500MPa以上であることが好ましく、3500MPa以上であることがより好ましく、さらには4500MPa以上であることが好ましい。また、高弾性率の繊維強化複合材料が得られるこ

10

20

30

40

50

とから、強化繊維の引張弾性率が100GPa以上であることが好ましく、200GPa以上であることがより好ましく、さらには250GPa以上であることが好ましい。強化繊維の具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維などが挙げられる。なかでも、軽量でありながら、高強度、高弾性率であるという優れた特性を有するため、炭素繊維が好ましく用いられる。

【0061】

本発明のプリプレグに用いる強化繊維の形態としては、強化繊維を一方向に並べた形態、織物形態、編み物形態であっても良いし、不織布、マットなどの強化繊維がランダムに配置された形態でも良い。なかでも、高強度、高弾性率の繊維強化複合材料が得られることから、強化繊維を一方向に並べた形態を有することが好ましい。

10

【0062】

本発明のプリプレグにおける単位面積当たりの繊維重量は、 $40 \sim 250 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $50 \sim 200 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。単位面積あたりの繊維重量が 40 g/m^2 より小さいと、プリプレグの形状保持性が低下し取り扱いにくくなる場合がある。また、単位面積あたりの繊維重量が 250 g/m^2 より大きいと、プリプレグ内部の繊維アライメントが乱れやすく、高性能な繊維強化複合材料が得られない場合がある。

【0063】

本発明のプリプレグに用いるマトリックス樹脂としては、上記してきた繊維強化複合材料に用いるマトリックス樹脂をそのまま用いることができる。

20

【0064】

次に、本発明の繊維強化複合材料の製造法について説明する。

【0065】

本発明のプリプレグを用いて繊維強化複合材料を製造する場合、例えば以下の要領で行われる。プリプレグを裁断して得たパターンを積層後、積層物に圧力を付与しながら、熱硬化性樹脂を加熱硬化することにより、繊維強化複合材料を得る。熱、圧力を付与する方法としては、プレス成形、オートクレーブ成形、真空圧成形、シートワインディング法、内圧成形法が好ましく用いられる。

【0066】

また、プリプレグを用いずに繊維強化複合材料を製造する場合、従来知られている繊維強化複合材料のいずれの製造法をも用いることができる。

30

【0067】

例えば、シート・モールディング・コンパウンド(SMC)を用いる場合、次のような手順で製造することができる。まず、プレス装置にSMCを積層する。次に、加熱、加圧しながら硬化させ、繊維強化複合材料を製造する。

【0068】

例えば、レジン・トランスファー・モールディング(RTM)法を用いる場合、次のような手順で製造することができる。まず、型内に織物形態、編み物形態などの強化繊維を配置する。型を閉じ、液状の熱硬化性樹脂組成物を強化繊維に含浸させた後、硬化させ、繊維強化複合材料を製造する。

40

【0069】

本発明の繊維強化複合材料は、マトリックス樹脂の一部、もしくは、全部が、23で測定される引張弾性率が $0.001 \sim 1 \text{ GPa}$ の範囲内であり、かつ、23で測定される引張破断伸度が30%以上である熱硬化性樹脂組成物の硬化物であることが必要である。ここで、一部、もしくは、全部とは、全マトリックス樹脂中の5wt%以上を占める熱硬化性樹脂組成物が占めることを指す。ただし、全マトリックス樹脂中の15wt%以上を占める熱硬化性樹脂組成物が占めることが好ましく、35wt%以上を占める熱硬化性樹脂組成物が占めることがより好ましい。また、繊維強化複合材料において、かかる熱硬化性樹脂組成物の配置の仕方に特に制限はないが、繊維強化複合材料の厚さ方向の特定箇所に集中して配置する、あるいは、面方向の特定箇所に集中して配置するといった方法が可

50

能である。

【0070】

本発明の繊維強化複合材料は、部材の軽量化が可能であるために、繊維方向の引張強度、すなわち、 0° 引張強度が600MPa以上であることが好ましく、1800MPa以上であることがより好ましく、さらには2400MPa以上であることが好ましい。

また、本発明の繊維強化複合材料は、部材の軽量化が可能であるために、繊維方向の引張弾性率、すなわち、 0° 引張弾性率が40GPa以上であることが好ましく、120GPa以上であることがより好ましく、さらには160GPa以上であることが好ましい。

【0071】

ここで、 0° 引張強度、 0° 引張弾性率は、ASTM D 3039-93に準拠して測定する。測定にはインストロン社製の4208型テンシロン、または、同等の装置を用いる。クロスヘッドスピードは1.27mm/minとし、測定温度を23とする。歪み-応力曲線における歪みが0.1%から0.6%の間での傾きから 0° 引張弾性率を求める。

【0072】

本発明の繊維強化複合材料は、軽量であり、強度や弾性率などの機械特性が優れ、かつ、耐衝撃性が優れるため、航空機宇宙用途、スポーツ用品用途、自動車用途などに広く用いることができる。

【実施例】

【0073】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。実施例および比較例で用いた材料は以下のとおりである。

強化繊維、強化繊維織物

本発明の強化繊維には以下の2種類を、強化繊維織物には以下の1種類を用いた。

・炭素繊維 “トレカ” T800H：

登録商標、東レ（株）製、フィラメント数 12,000本、

引張強度 5490MPa、引張弾性率 294GPa

・アラミド繊維 “ケブラー” 49：

登録商標、東レ・デュポン（株）製、フィラメント数 768本、

引張強度 3000MPa、引張弾性率 112GPa・炭素繊維織物 CO6343B

品番、東レ（株）製

“トレカ” T300使用、平織、 198 g/m^2 目付け

熱硬化性樹脂組成物

本発明の熱硬化性樹脂組成物の成分として、以下の樹脂成分、硬化剤、硬化促進剤、熱可塑性樹脂を用いた。

（樹脂成分）

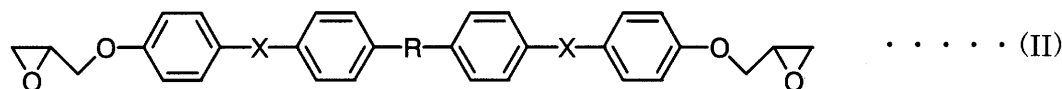
・EXA-4850-150：

品番、大日本インキ（株）製

化学式（II）で表されるエポキシ樹脂

【0074】

【化2】



但し、Xは1,1-ジメチルメチレン鎖であり、Rは数平均分子量366g/molの脂肪族鎖。エポキシ当量は450g/mol、分子内に含まれる芳香環の数は4個である。

【0075】

・“エピクロン” TSR-601：

10

20

30

40

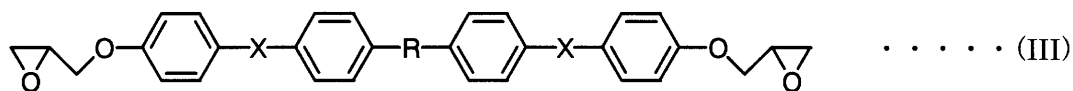
50

登録商標、大日本インキ（株）製

化学式（Ⅲ）で表されるエポキシ樹脂

【0076】

【化3】



但し、Xは1, 1-ジメチルメチレン鎖であり、Rは数平均分子量416 g/molの脂肪族鎖（具体的には、アクリロニトリルブタジエン鎖）。エポキシ当量は475 g/mol、分子内に含まれる芳香環の数は4個である。

10

【0077】

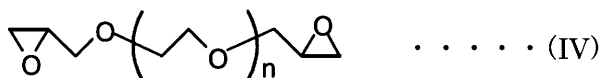
・ “デナコール” EX-841 :

登録商標、ナガセケムテックス（株）製

化学式（Ⅳ）で表されるエポキシ樹脂

【0078】

【化4】



20

但し、nは13。エポキシ当量は372 g/mol、分子内に含まれる芳香環の数は0個である。

【0079】

・ “エピコート” 828 :

登録商標、ジャパンエポキシレジン（株）製

ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量が189 g/mol、分子内に含まれる芳香環の数が2.2個。

・ “エピコート” 1004 :

30

登録商標、ジャパンエポキシレジン（株）製

ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量が925 g/mol、分子内に含まれる芳香環の数が1.2個。

・ “エリシス” GE-20

登録商標、PTIジャパン（株）製

ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エポキシ当量が135 g/mol、分子内に含まれる芳香環の数が0個。

（硬化剤）

・ Dicy 7 :

品番、ジャパンエポキシレジン（株）製

40

ジシアジアミド

（硬化促進剤）

・ DCMU 99 :

品番、保土谷化学（株）製

3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア

（熱可塑性樹脂）

・ “マツモトマイクロスフェア” M :

登録商標、松本油脂（株）製

ポリメチルメタクリレート

次に、熱硬化性樹脂組成物の調整、熱硬化性樹脂組成物の硬化板の作製、繊維強化複合

50

材料の製造、各種物性の測定法を以下に示す。

1. プリブレグ用樹脂組成物の調整

表1、表2に示す配合比で、プリブレグ用樹脂組成物を、次の手順で調整した。各成分の混合にはニーダーを用いた。なお、表中の数値は、重量部を示す。

(1) 樹脂成分をニーダーに投入し、40 で30分間混合した。

(2) 熱可塑性樹脂をニーダーに投入し、170 まで昇温後、170 で60分間混合した。

(3) 60 まで降温後、硬化剤、硬化促進剤をニーダーに投入し、60 で30分間混合した。

2. R T M用樹脂組成物の調整

表4に示す配合比で、各成分をポリエチレン製ディスポカップに投入し、スパチュラを用いて混合し、R T M用樹脂組成物を調整した。なお、表中の数値は、重量部を示す。

3. プリブレグ用樹脂組成物の硬化板の作製

次の手順でプリブレグ用樹脂組成物の硬化板を作製した。

【0080】

(1) プリブレグ用樹脂組成物を80 に加熱し、真空ポンプを直結したセパラルフラスコ内で約20分間脱泡した。

(2) 12cm×20cm×2mm(厚み)のキャビティを有するモールドにプリブレグ用樹脂組成物を流し込んだ。

【0081】

(3) モールドをオープン内にセットし、135 2時間加熱して硬化させた。

【0082】

(4) 冷却後、モールドからプリブレグ用樹脂組成物の硬化板を取り外した。

4. R T M用樹脂組成物の硬化板の作製

次の手順でR T M用樹脂組成物の硬化板を作製した。

(1) R T M用樹脂組成物を40 に加熱し、真空ポンプを直結したセパラルフラスコ内で約5分間脱泡した。

(2) 12cm×20cm×2mm(厚み)のキャビティを有するモールドにR T M用樹脂組成物を流し込んだ。

【0083】

(3) モールドをオープン内にセットし、100 2時間加熱して硬化させた。

【0084】

(4) 冷却後、モールドからR T M用樹脂組成物の硬化板を取り外した。

5. プリブレグ/オートクレーブ法による繊維強化複合材料の作製

プリブレグ用樹脂組成物を、リバースロールコーターを用いて離型紙上に塗布して樹脂フィルムを作製した。一方向に引き揃えた強化繊維の両側面に樹脂フィルムを重ね、加熱加圧(130 、0.4MPa)することにより、プリブレグ用樹脂組成物を強化繊維に含浸させ、プリブレグを作製した。プリブレグの単位面積当たりの繊維重量を125g/m²、繊維体積含有率を65%とした。

【0085】

次に、一辺30cmの正方形となるようにカットしたプリブレグを、繊維方向、すなわち0°方向に10ply積層し、ステンレス製ツール板上でナイロンフィルムを用いてバギングした後、オートクレーブを用いて加熱加圧(135 、0.6MPa、2時間)することにより、プリブレグ用樹脂組成物を硬化させ、引張試験用の繊維強化複合材料を作製した。

【0086】

また、一辺30cmの正方形となるようにカットしたプリブレグを、0°方向に3ply、90°方向に4ply、0°方向に3ply積層し、ステンレス製ツール板上でナイロンフィルムを用いてバギングした後、オートクレーブを用いて加熱加圧(135 、0.6MPa、2時間)することにより、プリブレグ用樹脂組成物を硬化させ、衝撃貫通試

10

20

30

40

50

験用の繊維強化複合材料を作製した。

6. R T M法による繊維強化複合材料の作製

各辺が経系、緯系のいずれかと平行な1辺30cmの正方形となるようカットした炭素繊維織物C O 6 3 4 3 B、1 0 p l yを型に積層し、その上にピールプライと樹脂配分媒体であるポリエステル製のネットを積層した。次に、ナイロン製フィルムを用いてバギングし、真空ポンプを用いて[大気圧 - 0.1] (M P a) に減圧した後、型を100に保持し、R T M用樹脂組成物を注入した。R T M用樹脂組成物が型内に流入してから5分後に注入を終了し、R T M用樹脂組成物が型内に流入してから2時間に脱型し、引張試験用、衝撃貫通試験用の繊維強化複合材料を作製した。

7. 樹脂組成物の硬化物の引張試験

上記の方法で得た樹脂組成物の硬化板から、J I S K 7 1 1 3 - 1 9 9 5の小型1 (1 / 2) 号試験片を作製し、J I S K 7 1 1 3 - 1 9 9 5に準拠して、引張強度、引張弾性率、引張破断伸度を測定した。測定装置はインストロン社製の4 2 0 1型テンシロンを用いた。ここで、クロスヘッドスピードは1.0mm/min、測定温度を23とした。表1～4に結果を示した。

【0087】

8. 繊維強化複合材料の繊維体積含有率測定

繊維体積含有率は、A S T M D 3 1 7 1 - 9 9に準拠して求めた。表1～4に結果を示した。

【0088】

9. 繊維強化複合材料の0°引張試験

上記の方法で得た繊維強化複合材料から、幅12.7mm、長さ229mmの試験片を、0°方向と長さ方向が同じになるように作製し、A S T M D 3 0 3 9 - 9 3に準拠して、0°引張強度、0°引張弾性率を測定した。測定装置はインストロン社製の4 2 0 8型テンシロンを用いた。ここで、クロスヘッドスピードは1.27mm/minとし、測定温度を23とした。歪み-応力曲線における歪みが0.1%から0.3%の間での傾きから0°引張弾性率を求める。表1～4に結果を示した。

10. 繊維強化複合材料の衝撃貫通試験

上記の方法で得た繊維強化複合材料から、幅100mm、長さ150mmの試験片を、0°方向と長さ方向が同じになるように作製し、重量2.5kg、直径12.5mmの落錘を所定の初期高さから落下させた際の、繊維強化複合材料の損傷具合を目視により観察し、繊維強化複合材料の耐衝撃貫通性を調べた。測定装置はインストロン社製のダイナタップ8 2 5 0型を用い、落錘の初期高さは10cm、20cm、30cmの3種類とした。落錘が繊維強化複合材料を貫通した場合をx、貫通しなかった場合を○として、表1～4に結果を示した。

(実施例1)

表1に示すエポキシ樹脂組成物を用いプリプレグを作製し、各種測定を行った。実施例1のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ基間が適度に長く、かつ、適度な剛直性を有するエポキシ樹脂であるE X A - 4 8 5 0 - 1 5 0を主成分とする。理論架橋点間分子量は639g/molであり適度に大きい。測定の結果、23での熱硬化性樹脂組成物の硬化物の引張弾性率が0.22GPaと適度に小さく、23での熱硬化性樹脂組成物の硬化物の引張破断伸度が71%と十分に大きかった。炭素繊維を強化繊維とする繊維強化複合材料の0°引張強度が2330Mpa、0°引張弾性率が175GPaと十分に大きく、さらには、耐衝撃性試験の結果も極めて良好であった。

(実施例2)

実施例1のエポキシ樹脂を用い、アラミド繊維を強化繊維とするプリプレグを作製し、各種測定を行った。測定の結果、繊維強化複合材料の0°引張強度が1130Mpa、0°引張弾性率が99GPaと比較的大きく、さらには、耐衝撃性試験の結果も極めて良好であった。

(実施例3)

10

20

30

40

50

表 1 に示すエポキシ樹脂組成物を用いプリプレグを作製し、各種測定を行った。実施例 3 のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ基間が適度に長く、かつ、適度な剛直性を有するエポキシ樹脂である E X A - 4 8 5 0 - 1 5 0 を 9 0 重量部含み、主成分とするが、加えて、エポキシ基間が短いエポキシ樹脂である“エピコート” 8 2 8 を 1 0 重量部含む。理論架橋点間分子量は 5 7 7 g / m o l であり、実施例 1 よりも小さい。測定の結果、2 3 での熱硬化性樹脂組成物の硬化物の引張弾性率が 0 . 4 5 G P a と適度に小さく、2 3 での熱硬化性樹脂組成物の硬化物の引張破断伸度が 5 3 % と比較的大きかった。炭素繊維を強化繊維とする繊維強化複合材料の 0 ° 引張強度が 2 3 8 0 M P a 、0 ° 引張弾性率が 1 7 5 G P a と十分に大きく、さらには、耐衝撃性試験の結果も比較的良好であった。

(実施例 4)

10

表 1 に示すエポキシ樹脂組成物を用いプリプレグを作製し、各種測定を行った。実施例 4 のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ基間が適度に長く、かつ、適度な剛直性を有するエポキシ樹脂である E X A - 4 8 5 0 - 1 5 0 を 7 0 重量部含み、主成分とするが、加えて、エポキシ基間が短いエポキシ樹脂である“エピコート” 8 2 8 を 3 0 重量部含む。理論架橋点間分子量は 4 5 9 g / m o l であり、実施例 1 、2 よりも小さい。測定の結果、2 3 での熱硬化性樹脂組成物の引張弾性率が 0 . 9 9 G P a と適度に小さく、2 3 での熱硬化性樹脂組成物の引張破断伸度が 3 5 % とやや大きかった。炭素繊維を強化繊維とする繊維強化複合材料の 0 ° 引張強度が 2 4 3 0 M P a 、0 ° 引張弾性率が 1 7 8 G P a と十分に大きく、さらには、耐衝撃性試験の結果もやや良好であった。

(実施例 5)

20

表 1 に示すエポキシ樹脂組成物を用いプリプレグを作製し、各種測定を行った。実施例 5 のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ基間が適度に長く、かつ、適度な剛直性を有するエポキシ樹脂である E X A - 4 8 5 0 - 1 5 0 を 9 0 重量部含み、主成分とするが、加えて、エポキシ基間が適度に長いものの、過度に剛直な骨格を有するエポキシ樹脂である“エピコート” 1 0 0 4 を 1 0 重量部含む。理論架橋点間分子量は 6 8 9 g / m o l であり適度に大きい。測定の結果、2 3 での熱硬化性樹脂組成物の引張弾性率が 0 . 3 8 G P a と適度に小さく、2 3 での熱硬化性樹脂組成物の引張破断伸度が 6 0 % と比較的大きかった。炭素繊維を強化繊維とする繊維強化複合材料の 0 ° 引張強度が 2 3 1 0 M P a 、0 ° 引張弾性率が 1 7 5 G P a と十分に大きく、さらには、耐衝撃性試験の結果も比較的良好であった。

30

(実施例 6)

表 1 に示すエポキシ樹脂組成物を用いプリプレグを作製し、各種測定を行った。実施例 6 のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ基間が適度に長く、かつ、適度な剛直性を有するエポキシ樹脂である E X A - 4 8 5 0 - 1 5 0 を 7 0 重量部含み、主成分とするが、加えて、エポキシ基間が適度に長いものの、過度に剛直な骨格を有するエポキシ樹脂である“エピコート” 1 0 0 4 を 3 0 重量部含む。理論架橋点間分子量は 7 4 7 g / m o l であり適度に大きい。測定の結果、2 3 での熱硬化性樹脂組成物の引張弾性率が 0 . 7 8 G P a と適度に小さく、2 3 での熱硬化性樹脂組成物の硬化物の引張破断伸度が 4 2 % と比較的大きかった。炭素繊維を強化繊維とする繊維強化複合材料の 0 ° 引張強度が 2 3 9 0 M P a 、0 ° 引張弾性率が 1 7 8 G P a と十分に大きく、さらには、耐衝撃性試験の結果も比較的良好であった。

40

(実施例 7)

表 2 に示すエポキシ樹脂組成物を用いプリプレグを作製し、各種測定を行った。実施例 7 のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ基間が適度に長く、かつ、適度な剛直性を有するエポキシ樹脂である“エピクロン” T S R - 6 0 1 を含む。理論架橋点間分子量は 6 8 9 g / m o l であり適度に大きい。測定の結果、2 3 での熱硬化性樹脂組成物の引張弾性率が 0 . 0 4 0 G P a と適度に小さく、2 3 での熱硬化性樹脂組成物の引張破断伸度が 5 5 % と十分に大きかった。炭素繊維を強化繊維とする繊維強化複合材料の 0 ° 引張強度が 2 2 6 0 M P a 、0 ° 引張弾性率が 1 7 0 G P a と十分に大きく、さらには、耐衝撃性試験の結果も比較的良好であった。

50

(実施例 8)

表 2 に示すエポキシ樹脂組成物を用いプリプレグを作製し、各種測定を行った。実施例 8 のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ基間が適度に長いものの、過度に柔軟な骨格を有するエポキシ樹脂である“デナコール”EX-841を含む。理論架橋点間分子量は 542 g/mol であり適度に大きい。測定の結果、23 での熱硬化性樹脂組成物の引張弾性率が 0.015 GPa と適度に小さく、23 での熱硬化性樹脂組成物の引張破断伸度が 40% と十分に大きかった。炭素繊維を強化繊維とする繊維強化複合材料の 0° 引張強度が 2020 MPa 、 0° 引張弾性率が 165 GPa と十分に大きく、さらには、耐衝撃性試験の結果もやや良好であった。

(比較例 1)

表 2 に示すエポキシ樹脂組成物を用いプリプレグを作製し、各種測定を行った。比較例 1 のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ基間が短いエポキシ樹脂である“エピコート”828を含む。理論架橋点間分子量は 283 g/mol であり小さい。測定の結果、23 での熱硬化性樹脂組成物の引張弾性率が 3.3 GPa と過度に大きく、23 での熱硬化性樹脂組成物の引張破断伸度が 6% と小さかった。炭素繊維を強化繊維とする繊維強化複合材料の 0° 引張強度が 2550 MPa 、 0° 引張弾性率が 180 GPa と十分に大きいものの、耐衝撃性試験の結果は優れなかった。

(比較例 2)

表 2 に示すエポキシ樹脂組成物を用いプリプレグを作製し、各種測定を行った。比較例 2 のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ基間が短いエポキシ樹脂である“エピコート”828を 50 重量部含み、加えて、エポキシ基間が適度に長いものの、過度に柔軟な骨格を有する“エピコート”1004を 50 重量部含む。理論架橋点間分子量は 459 g/mol であり適度に大きい。測定の結果、23 での熱硬化性樹脂組成物の引張弾性率が 3.1 GPa と過度に大きく、23 での熱硬化性樹脂組成物の引張破断伸度が 8% と小さかった。炭素繊維を強化繊維とする繊維強化複合材料の 0° 引張強度が 2600 MPa 、 0° 引張弾性率が 179 GPa と十分に大きいものの、耐衝撃性試験の結果は優れなかった。

(比較例 3)

表 2 に示すエポキシ樹脂組成物を用いプリプレグを作製し、各種測定を行った。比較例 3 のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ基間が短いエポキシ樹脂である“エピコート”828を 50 重量部含み、加えて、エポキシ基間が短く、過度に柔軟な骨格を有する“エリス”GE 20を 50 重量部含む。理論架橋点間分子量は 169 g/mol であり小さい。測定の結果、23 での樹脂引張弾性率が 1.2 GPa と過度に大きく、23 での樹脂破断伸度が 15% と小さかった。炭素繊維を強化繊維とする繊維強化複合材料の 0° 引張強度が 2530 MPa 、 0° 引張弾性率が 177 GPa と十分に大きいものの、耐衝撃性試験の結果は優れなかった。

【0089】

10

20

30

【表 1】

表 1

| 実施例 1 | | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 |
|---|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| プリブレグ 用樹脂組成 (重量部) | EXA-4850-150 | 100 | 100 | 70 | 90 | 70 |
| | “エビクロン” TSR-601 | — | — | — | — | — |
| | “デナコール” EX-841 | — | — | — | — | — |
| | “エビコート” 828 | — | 10 | 30 | — | — |
| | “エビコート” 1004 | — | — | — | 10 | 30 |
| | “エリシス” GE-20 | — | — | — | — | — |
| 理論架橋点間分子量 α | 硬化剤 | 2.7 | 2.7 | 3.8 | 2.5 | 2.3 |
| | 促進剤 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | 熱可塑性樹脂 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | “マツモトマイクロスフェア” M | | | | | |
| 全樹脂成分中の官能基当量が 300~1000 g/mol である樹脂成分の占める比率 | | 639 | 639 | 459 | 689 | 747 |
| 全樹脂成分中の 1 分子内に含まれる芳香環の数が 2~6 個である樹脂成分の占める比率 | | 100 | 100 | 70 | 100 | 100 |
| 樹脂組成物の硬化物物性 | 23℃での引張弾性率 | 0.22 | 0.22 | 0.99 | 0.38 | 0.78 |
| | 23℃での引張破断伸度 | 71 | 71 | 35 | 60 | 42 |
| 繊維強化複合材料の製造方法 | | プリブレグ | プリブレグ | プリブレグ | プリブレグ | プリブレグ |
| 強化繊維の種類 | | 炭素繊維 | アラミド繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 |
| 強化繊維の体積含有率 | | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 |
| 繊維強化複合材料物性 | 0° 引張強度 | 2330 MPa | 1130 MPa | 2430 MPa | 2310 MPa | 2390 MPa |
| | 0° 引張弾性率 | 175 GPa | 99 GPa | 178 GPa | 175 GPa | 178 GPa |
| | 初期高さ 10 cm | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 初期高さ 20 cm | ○ | ○ | × | ○ | ○ |
| 衝撃貫通試験 | | ○ | ○ | × | ○ | × |
| 初期高さ 30 cm | | ○ | ○ | × | ○ | × |

【表 2】

表 2

| | | 実施例 7 | 実施例 8 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | |
|--|---------------------|----------|-------|-------|-------|-------|---|
| プリプレグ用 樹脂組成 (重量部) | EXA-4850-150 | — | — | — | — | — | |
| | “エピクロン” TSR-601 | 100 | — | — | — | — | |
| | “デナコール” EX-841 | — | 100 | — | — | — | |
| | “エピコート” 828 | — | — | 100 | 50 | 50 | |
| | “エピコート” 1004 | — | — | — | 50 | — | |
| | “エリシス” GE-20 | — | — | — | — | 50 | |
| 硬化剤 | Dicy7 | 2.5 | 3.2 | 6.3 | 3.8 | 7.6 | |
| 促進剤 | DCMU99 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | |
| 熱可塑性樹脂 | “マツモトマイクロスフェア” M | 5 | 5 | 10 | 5 | 10 | |
| 理論架橋点間分子量 α | | g/mol | | | | | |
| 全樹脂成分中の官能基当量が300～100 0 g/molである樹脂成分の占める比率 | | % | 689 | 542 | 283 | 459 | |
| 全樹脂成分中の1分子内に含まれる芳香環の 数が2～6個である樹脂成分の占める比率 | | % | 100 | 100 | 0 | 50 | |
| 樹脂組成物の 硬化物物性 | 23℃での引張弾性率 | GPa | 0.040 | 0.015 | 3.3 | 3.1 | |
| | 23℃での引張破断伸度 | % | 55 | 40 | 6 | 8 | |
| 繊維強化複合材料の製造方法 | | プリプレグ | プリプレグ | プリプレグ | プリプレグ | プリプレグ | |
| 強化繊維の種類 | | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | 炭素繊維 | |
| 強化繊維の体積含有率 | | % | 65 | 65 | 65 | 65 | |
| 繊維強化複合 材料物性 | 0° 引張強度 | MPa | 2260 | 2020 | 2550 | 2530 | |
| | 0° 引張弾性率 | GPa | 170 | 165 | 180 | 177 | |
| | 衝撃貫通試験 | 初期高さ10cm | ○ | ○ | × | × | × |
| | | 初期高さ20cm | ○ | × | × | × | × |
| 初期高さ30cm | | × | × | × | × | × | |

【0091】

(実施例9)

表3に示すように実施例1のプリプレグと、比較例2のプリプレグとの2種類のプリプレグを用い、繊維強化複合材料を作製し、各種測定を行った。引張測定用には、比較例2のプリプレグを0°方向に3ply、実施例1のプリプレグを0°方向に4ply、比較例2のプリプレグを0°方向に3ply積層したものをを用いた。耐衝撃試験用には、比較例2のプリプレグを0°方向に3ply、実施例1のプリプレグを90°方向に4ply、比較例2のプリプレグを0°方向に3ply積層したものをを用いた。測定の結果、炭素

10

20

30

40

50

繊維を強化繊維とする繊維強化複合材料の0°引張強度が2620MPa、0°引張弾性率が180GPaと十分に大きく、さらには、耐衝撃性試験の結果が極めて良好であることがわかった。

(実施例10)

表3に示すように実施例1のプリプレグを、実施例7のプリプレグに変更した以外は、実施例9と同様の方法で各種測定を行った。測定の結果、炭素繊維を強化繊維とする繊維強化複合材料の0°引張強度が2530MPa、0°引張弾性率が178GPaと十分に大きく、さらには、耐衝撃性試験の結果が比較的良好であることがわかった。

【0092】

【表3】

表3

| | | 実施例9 | 実施例10 |
|---|-------------|---|---|
| プリプレグ1 | | 実施例1の プリプレグ | 実施例7の プリプレグ |
| プリプレグ2 | | 比較例2の プリプレグ | 比較例2の プリプレグ |
| 積層構成 | | プリプレグ2 3ply /プリプレグ1 4ply /プリプレグ2 3ply | プリプレグ2 3ply /プリプレグ1 4ply /プリプレグ2 3ply |
| 理論架橋点間分子量 α | | 639 | 689 |
| 全樹脂成分中の官能基当量が300~1000g/molである樹脂成分の占める比率 | | 100 | 100 |
| 全樹脂成分中の1分子内に含まれる芳香環の数が2~6個である樹脂成分の占める比率 | | 100 | 50 |
| 樹脂組成物の硬化物物性 | 23℃での引張弾性率 | 0.22 | 0.040 |
| | 23℃での引張破断伸度 | 71 | 55 |
| 繊維強化複合材料の製造方法 | | プリプレグ | プリプレグ |
| 強化繊維の種類 | | 炭素繊維 | 炭素繊維 |
| 強化繊維の体積含有率 | | 65 | 65 |
| 繊維強化複合材料物性 | 0°引張強度 | 2620 | 2530 |
| | 0°引張弾性率 | 180 | 178 |
| | 初期高さ10cm | ○ | ○ |
| | 初期高さ20cm | ○ | ○ |
| 衝撃貫通試験 | | ○ | × |
| 初期高さ30cm | | ○ | × |

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

(実施例 1 1)

表 4 に示すエポキシ樹脂組成物を用い、R T M法により繊維強化複合材料を作製し、各種測定を行った。実施例 1 1 のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ基間が適度に長く、かつ、適度な剛直性を有するエポキシ樹脂である E X A - 4 8 5 0 - 1 5 0 を含む。理論架橋点間分子量は 1 0 1 5 g / m o l であり適度に大きい。測定の結果、2 3 での熱硬化性樹脂組成物の硬化物の引張弾性率が 0 . 0 6 3 G P a と適度に小さく、2 3 での熱硬化性樹脂組成物の引張破断伸度が 8 2 % と十分に大きかった。炭素繊維を強化繊維とする繊維強化複合材料の 0 ° 引張強度が 7 8 0 M P a 、0 ° 引張弾性率が 6 1 G P a と十分に大きく、さらには、耐衝撃性試験の結果も極めて良好であった。

10

(比較例 4)

表 4 に示すエポキシ樹脂組成物を用い、R T M法により繊維強化複合材料を作製し、各種測定を行った。比較例 4 のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ基間が短いエポキシ樹脂である“エピコート” 8 2 8 を含む。理論架橋点間分子量は 4 9 4 g / m o l であり適度に大きい。測定の結果、2 3 での熱硬化性樹脂組成物の引張弾性率が 2 . 6 G P a と過度に大きく、2 3 での熱硬化性樹脂組成物の引張破断伸度が 8 % と小さかった。炭素繊維を強化繊維とする繊維強化複合材料の 0 ° 引張強度が 7 9 0 M P a 、0 ° 引張弾性率が 6 3 G P a と十分に大きいものの、耐衝撃性試験の結果は優れなかった。

【 0 0 9 4 】

【 表 4 】

20

表 4

| | | | 実施例 1 1 | 比較例 4 | |
|---|---------------|-----------------------|---------|-----------|-------|
| R T M用 樹脂組成 (重量部) | 樹脂 成分 | E X A 4 8 5 0 - 1 5 0 | 1 0 0 | — | |
| | | “エピコート” 8 2 8 | — | 1 0 0 | |
| | 硬化剤 | “ジェファーマン” D - 2 3 0 | 1 2 . 9 | 3 0 . 7 | |
| 理論架橋点間分子量 α | | g / m o l | 1 0 1 5 | 4 9 4 | |
| 全樹脂成分中の官能基当量が 3 0 0 ~ 1 0 0 0 g / m o l である樹脂成分の占める比率 | | % | 1 0 0 | 0 | |
| 全樹脂成分中の 1 分子内に含まれる芳香環の数が 2 ~ 6 個である樹脂成分の占める比率 | | % | 1 0 0 | 1 0 0 | |
| 樹脂組成物の 硬化物物性 | 2 3 ℃での引張弾性率 | | G P a | 0 . 0 6 3 | 2 . 6 |
| | 2 3 ℃での引張破断伸度 | | % | 8 2 | 8 |
| 繊維強化複合材料の製造方法 | | | R T M | R T M | |
| 強化繊維の種類 | | | 炭素繊維 | 炭素繊維 | |
| 強化繊維の体積含有率 | | % | 5 5 | 5 5 | |
| 繊維強化複合 材料物性 | 0 ° 引張強度 | | M P a | 7 8 0 | 7 9 0 |
| | 0 ° 引張弾性率 | | G P a | 6 1 | 6 3 |
| | 衝撃貫通試験 | 初期高さ 1 0 c m | | ○ | × |
| | | 初期高さ 2 0 c m | | ○ | × |
| | | 初期高さ 3 0 c m | | ○ | × |

30

40

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 9 5 】

本発明の繊維強化複合材料は、軽量であり、強度や弾性率などの機械特性が優れ、かつ、耐衝撃性が優れるため、航空機宇宙用途、スポーツ用品用途、自動車用途などに広く用いることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F072 AA02 AA04 AA07 AA09 AB02 AB06 AB08 AB09 AB10 AB34
AD08 AD13 AD32 AD38 AG03 AH04 AH25 AJ04 AK02 AK05
AK06 AL02 AL04