

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3935531号

(P3935531)

(45) 発行日 平成19年6月27日(2007.6.27)

(24) 登録日 平成19年3月30日(2007.3.30)

(51) Int.Cl.

F I

B29C 70/10 (2006.01)

B29C 67/14 X

B29B 11/16 (2006.01)

B29B 11/16

C08J 5/06 (2006.01)

C08J 5/06 C E Z

C08J 7/00 (2006.01)

C08J 7/00 3 O 1

B29K 101/10 (2006.01)

B29K 101:10

請求項の数 3 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-223297
 (22) 出願日 平成8年8月7日(1996.8.7)
 (65) 公開番号 特開平10-44252
 (43) 公開日 平成10年2月17日(1998.2.17)
 審査請求日 平成15年1月14日(2003.1.14)

(73) 特許権者 000003090
 東邦テナックス株式会社
 東京都文京区本郷二丁目38番16号
 (74) 代理人 100099678
 弁理士 三原 秀子
 (72) 発明者 木村 智
 静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234番
 地 東邦レーヨン株式会社 研究所内
 (72) 発明者 梅元 禎孝
 静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234番
 地 東邦レーヨン株式会社 研究所内
 (72) 発明者 安藤 正人
 静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234番
 地 東邦レーヨン株式会社 研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合材料成形用中間体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

引張弾性率1000～4000kgf/mm²、引張伸度10%以上のポリアクリロニトリル系耐炎化長繊維が一方に引き揃えられた連続繊維群に、オートクレーブ成形（成形温度130℃、成形時間2時間、成形圧5kgf/cm²）により作製した厚さ2mmの樹脂板を、ASTM D-790試験法に準拠し、3点曲げ試験にて評価した際の熱硬化物の曲げ伸度が3%以上である熱硬化性樹脂を含浸してなる複合材料成形用中間体。

【請求項2】

複合材料成形用中間体の樹脂含有率が20～60重量%である請求項1記載の複合材料成形用中間体。

【請求項3】

ポリアクリロニトリル系耐炎化長繊維がアクリロニトリル系酸化性雰囲気中200～400℃の温度で酸化処理して得られた繊維である請求項1又は2記載の複合材料成形用中間体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、複合材料成形用中間体に関するものである。更に詳しくは、従来のガラス繊維、アラミド繊維強化複合材料より低い弾性率と高い可撓性（曲げ破断歪）を有する成形物を得るための複合材料成形用中間体を提供するものである。

【0002】

本発明の複合材料成型用中間体を用いた複合材料は上記の特性とともに、高い耐熱性を有し、耐衝撃性や振動吸収性を要求される材料として利用できる。

【0003】

【従来の技術】

複合材料は、母材（マトリックス）と強化材との2種以上の材料を組み合わせることにより、母材より優れた性能を持つ材料が得られるために、種々の分野で構造材料として開発・実用化されている。特に繊維強化複合材料は、母材の特性である軽量性と、繊維強化による高い機械特性のため実用化が進んでいる。

【0004】

高弾性率の複合材料を得るために、高弾性率の繊維である炭素繊維を用いた炭素繊維強化複合材料が実用化されている。

【0005】

炭素繊維強化複合材料より低い弾性率の構造材料としては、ガラス繊維或いはアラミド繊維を用いたガラス繊維強化複合材料或いはアラミド繊維強化複合材料が使われている。

【0006】

しかし、これらのガラス繊維複合材料或いはアラミド繊維強化複合材料は、成形時の形状安定性を有するものの、未だ可撓性が低く、低弾性率且つ高い可撓性を目的とした構造材料には適していない。

【0007】

低弾性率、高可撓性を有する複合材料として、低引張弾性率で、且つ高伸度特性を有する他の有機繊維、例えばポリエステル繊維や天然繊維を用いた有機繊維強化複合材料があるが、これらの有機繊維は複合材料の強化繊維としては熱安定性や母材との接着性が悪い。

【0008】

比較的弾性率の低い複合材料として、特開昭62-99139号にアクリロニトリル系耐炎化繊維の不織布を用いてシート状に成形するものが開示されているが、このシート状物は短繊維を用いたもので、構造材料としての用途が限定される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

複合材料として、低弾性率領域（400～2000 kgf/mm²）で可撓性を有し、且つ耐熱性の良好な材料を容易に得る複合材料成型用中間体を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

これらの問題点を解決するため、本発明者等は鋭意研究の結果、本発明に至った。即ち、本発明は、引張弾性率1000～4000 kgf/mm²、引張伸度10%以上のポリアクリロニトリル系耐炎化長繊維が一方に引き揃えられた連続繊維群に、オートクレーブ成形（成形温度130℃、成形時間2時間、成形圧5 kgf/cm²）により作製した厚さ2 mmの樹脂板を、ASTM D-790試験法に準拠し、3点曲げ試験にて評価した際の熱硬化物の曲げ伸度が3%以上である熱硬化性樹脂を含浸してなる複合材料成型用中間体、いわゆるプリプレグである。

【0011】

この強化材は一方に引き揃えられた連続繊維群からなる。この中間体のマトリックス樹脂はオートクレーブ成形（成形温度130℃、成形時間2時間、成形圧5 kgf/cm²）により作製した厚さ2 mmの樹脂板を、ASTM D-790試験法に準拠し、3点曲げ試験にて評価した際の熱硬化物の曲げ伸度が3%以上の熱硬化性樹脂が用いられ、該樹脂の含有率は20～60重量%が適当である。

【0012】

本発明の中間体より得られた成形物は、低弾性率領域（400～2000 kgf/mm²）で高い可撓性を有し、且つ母材として汎用されているエポキシ樹脂組成物の硬化温度（50

10

20

30

40

50

～180℃)に対応可能な耐熱性を有する。

【0013】

単に低弾性率を得る目的であれば、従来の高弾性率の炭素繊維を用いても、複合材料成形の際、繊維の配向角度を変えることによって、低弾性率化は可能であるが、角度を変えて弾性率を調整した場合、繊維方向のねじり剛性が高くなり、材料設計上新たな問題が生ずる。

【0014】

本発明によれば、繊維自体の弾性率が低いためこのような問題は生じない。

【0015】

また、繊維強化樹脂複合材料の場合、高い伸度の樹脂成分と低伸度高強度の補強繊維材との組合せによって、樹脂を補強するのが通例であるが、本発明では、樹脂よりむしろ繊維の伸度が高く、且つ長繊維との組合せによって、従来になかった高い曲げ破断歪みを有する複合材料が得られる。

10

【0016】

本発明に用いられるポリアクリロニトリル系耐炎化長繊維は、ポリアクリロニトリル系繊維を出発原料とし、既知の方法で得ることが出来る。ポリアクリロニトリル系繊維としては、アクリロニトリルを少なくとも90重量%以上含む重合体よりなる、強度が5～8 g/d、初期ヤング率が90～110 g/dのものが使用される。このようなポリアクリロニトリル系繊維は炭素繊維製造の前駆体として通常使用されている。

【0017】

20

該ポリアクリロニトリル系耐炎化長繊維は、上記のポリアクリロニトリル系繊維を、通常、200～400℃の酸化性雰囲気中にて適度なテンションを掛けた状態で酸化処理することにより得られる。

【0018】

その耐炎化繊維の引張弾性率は1000～4000 kgf/mm²、引張伸度は10%以上のものが適用される。好ましくは1000～3000 kgf/mm²である。尚、引張弾性率は、該繊維の引張歪が0.4～0.6%の範囲において測定した値である。

【0019】

引張弾性率が4000 kgf/mm²より高い領域では、得られる複合材料の弾性率が高くなり、目的とする低弾性率領域の材料が得られない。逆に、引張弾性率が1000 kgf/mm²未満の場合、耐熱性が低下し、複合材料成形用中間体には適さない。また、引張強度は30 kgf/mm²以上のものが好ましい。

30

【0020】

前記、耐炎化長繊維の複合材料成形用中間体を構成する母材（マトリックス樹脂）である熱硬化性樹脂のオートクレーブ成形（成形温度130℃、成形時間2時間、成形圧5 kgf/cm²）により作製した厚さ2 mmの樹脂板を、ASTM D-790試験法に準拠し、3点曲げ試験にて評価した際の熱硬化物の曲げ伸度は、3%以上であることが必要である。このような熱硬化性樹脂を前記アクリロニトリル系耐炎化長繊維と組み合わせることによって、該耐炎化長繊維の伸度が反映され、複合材料自身が十分な可撓性を保持するものとなる。

40

【0021】

樹脂硬化物の曲げ伸度は、ASTM D-790試験法に準拠して樹脂成形板の3点曲げ試験を行い、樹脂成形板が破壊する時の伸度を測定したものである。

【0022】

熱硬化性樹脂は前記条件を満たせば特に限定されるものではないが、代表的樹脂として、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂が挙げられる。

【0023】

本発明における樹脂としては、強化材との接着性、取扱面、靱性及び耐熱性等から特にエポキシ樹脂が適している。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、

50

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールエポキシ型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等である。また、必要に応じて、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、アルキド変性エポキシ樹脂等を併用することもできる。使用樹脂は、取扱性、複合材料物性のバランスに応じて2種以上を混合して用いることができる。

【0024】

エポキシ樹脂の硬化剤としては、複合材料中間体の貯蔵安定性の面から50℃以上で硬化剤として働くものが好ましい。例えば、アミン系硬化剤として、ジシアンジアミド（1-シアノグアニジン）、メチルグアニジン、エチルグアニジン、プロピルグアニジン、ブチルグアニジン、ジメチルグアニジン、トリメチルグアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トリイルグアニジン、2、3-グアニルウレア、ベンゾイルジシアンジアミド、2、6-キシレニルビグアニド、フェニルビグアニド等のグアニジン系化合物が挙げられる。また、例えば、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタン酸ジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、p-オキシ安息香酸ジヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、ダイマー酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド等の多価カルボン酸ポリヒドラジド系化合物が挙げられる。これらアミン系硬化剤は、必要特性に応じて一種もしくは二種以上を混合して用いることができる。

【0025】

特に、貯蔵安定性、複合材料物性の点では、ジシアンジアミド、アジピン酸ジヒドラジドが好ましい。

【0026】

耐熱性、強靱性、速乾性、貯蔵安定性等の所望に応じて他種硬化剤を併用することもでき、例えば、耐熱性の点では三フッ化ホウ素アミン錯体、ジアミノジフェニルスルフォン、速乾性の点ではアミンイミド等が挙げられる。

【0027】

これら硬化剤の配合量は、硬化物の物性、貯蔵安定性等の必要特性に応じて適宜調整されるが、通常は熱硬化性樹脂成分100重量部に対して0.1～40部、好ましくは0.2～30重量部が適当である。

【0028】

硬化促進剤としては、イミダゾール誘導体及びその塩類、アミンアダクト化合物、尿素化合物が挙げられる。これら硬化促進剤の添加量は、樹脂成分100重量部に対して0.1～10重量部が用いられるが好ましくは0.1～5重量部が用いられる。

【0029】

これらより構成される樹脂の最低溶融粘度は、強化繊維に充分樹脂を含浸せしめ、また成形状態の良好な複合材料を得るために、0.1～200poiseが好ましい。更に、必要に応じて無機、有機充填剤が適宜用いられる。複合材料成形用中間体には、前記、熱硬化性樹脂をポリアクリロニトリル系耐炎化長繊維に、樹脂含有率20～60重量%で含浸されることが好ましい。

【0030】

樹脂含有率が20重量%未満の場合、樹脂が耐炎化長繊維に十分に含浸されず、複合材料成形物内部にボイドが発生する。また、樹脂含有率が60wt%より高い場合、耐炎化長繊維の高伸度性能が十分に発揮されず、複合材料自身の可撓性が低下する。

【0031】

本発明において、樹脂組成物を一方向に引き揃えた強化繊維に含浸させ、成形用中間体を得る場合は、ホットメルト法や溶剤法等の既知のプリプレグ製造技術を用いて作製することが可能である。また、該複合材料成形用中間体を用いて複合材料を成形する際

10

20

30

40

50

の成形温度は、60～180℃が好適である。

【0032】

【発明の効果】

本発明の複合材料成形用中間体は、ポリアクリロニトリル系耐炎化長繊維及び熱硬化性樹脂から構成されており、成形時の熱安定性に優れた材料である。この材料を用いて作製した成形品は、400～2000 kgf/mm²の比較的低い曲げ弾性率領域で、曲げ破断歪5%以上の優れた可撓性を有する複合材料を与えることができる。

【0033】

【実施例】

実施例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエピコート1002（油化シェルエポキシ社製）を30重量部、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としてエピコート154（油化シェルエポキシ社製）60重量部、ウレタン変性エポキシ樹脂としてEPU-6（旭電化工業社製）10重量部、それに硬化剤としてジシアンジアミド（DICY）を5重量部、硬化促進剤として3-（3、4-ジクロルフェニル）-1、1-ジメチル尿素（DMU）5重量部からなるエポキシ樹脂組成物をロ-ルミルを使用して調製した。このエポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ伸度を測定するため、オートクレーブ成形（成形温度130℃、成形時間2時間、成形圧5 kgf/cm²）により、厚さ約2 mmの樹脂板を作製し、この樹脂板を試験片にカットした。ASTM D-790試験法に準拠し、試験片を3点曲げ試験にて評価したところ、曲げ伸度は5.0%であった。上記エポキシ樹脂組成物を離型紙上にコーティングしてレジンフィルムを作製し、これをポリアクリロニトリル系耐炎化繊維（引張強度33 kgf/mm²、引張弾性率1600 kgf/mm²、伸度16%）の一方向引き揃え連続繊維群に含浸させ、樹脂重量含有率40 wt%、繊維目付150 g/m²の複合材料成形用中間体を作製した。この複合材料成形用中間体を繊維方向に揃えて10プライ積層し、成形温度130℃、成形時間2時間、成形圧5 kgf/cm²の条件でオートクレーブ成形し、厚さ2 mmの成形板を作製した。得られた成形板の成形状態はそり等の変形や内部ボイド等のない良好なものであった。この成形板を試験片にカットし、ASTM D-790試験法に準拠した平板の3点曲げ試験を行い、曲げ強度、曲げ弾性率、曲げ破断歪を測定した。その測定結果を第1表に示すが、本複合材料の繊維方向の物性は、曲げ弾性率が875 kgf/mm²、曲げ破断歪が8.9%を示した。

【0034】

比較例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエピコート1002（油化シェルエポキシ社製）を20重量部、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としてエピコート154（油化シェルエポキシ社製）80重量部、それに硬化剤として、硬化剤ジシアンジアミド（DICY）を5重量部、硬化促進剤として3-（3、4-ジクロルフェニル）-1、1-ジメチル尿素（DMU）5重量部からなるエポキシ樹脂組成物をロ-ルミルを使用して調製した。このエポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ伸度は2.7%であった。実施例1と同様に、樹脂重量含有率40 wt%、繊維目付150 g/m²の複合材料成形用中間体を作製し、平板を成形した後、三点曲げ試験を行った。複合材料平板の繊維方向の物性は、曲げ弾性率が900 kgf/mm²、曲げ破断歪が5.0%を示した。尚、成形物に変形等は認められず、成形状態は良好であった。

【0035】

比較例2

実施例1と同じエポキシ樹脂組成物を使用し、これとポリエステル繊維（引張強度50 kgf/mm²、引張弾性率500 kgf/mm²、伸度50%）との組み合わせにより、樹脂重量含有率40 wt%、繊維目付150 g/m²の複合材料成形用中間体を作製した。この複合材料成形用中間体を実施例1と同様な方法にて成形したが、エポキシ樹脂とポリエステル繊維との接着性が悪く、また、繊維の熱安定性に起因する成形板の変形が発生し、複合材料平板特性が測定できなかった。

【0036】

比較例 3

実施例 1 と同じエポキシ樹脂組成物を使用し、これとガラス繊維（引張強度 350 kgf/mm^2 、引張弾性率 7400 kgf/mm^2 ）との組み合わせにより、樹脂重量含有率 $40 \text{ wt} \%$ 、繊維目付 150 g/m^2 の複合材料成形用中間体を作製した。これを実施例 1 と同様に成形し、三点曲げ試験を行った。複合材料平板の繊維方向の物性は、曲げ弾性率が 4000 kgf/mm^2 、曲げ破断歪が 3.9% を示した。尚、成形物に変形等は認められず、成形状態は良好であった。

【0037】

比較例 4

実施例 1 と同様に、エポキシ樹脂組成物及びエポキシ樹脂組成物を離型紙上にコーティングして作製されたレジンフィルムを作製した。これとアラミド繊維（引張強度 300 kgf/mm^2 、引張弾性率 7300 kgf/mm^2 ）との組み合わせにより、樹脂重量含有率 $40 \text{ wt} \%$ 、繊維目付 150 g/m^2 の複合材料成形用中間体を作製した。これを実施例 1 と同様に成形し、三点曲げ試験を行った。複合材料平板の繊維方向の物性は、曲げ弾性率が 4000 kgf/mm^2 、曲げ破断歪が 2.4% を示した。尚、成形物に変形等は認められず、成形状態は良好であった。

【0038】

【表 1】

サンプル		実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
繊維特性	使用繊維		耐炎化繊維			
	引張強度	kgf/mm ²	33	50	350	300
	引張弾性率	kgf/mm ²	1600	500	7400	7800
	伸度	%	16.0	50	4.8	3.9
	比重		1.36	1.38	2.54	1.44
樹脂特性	最低溶融粘度	Poise	10	12	←	←
	曲げ強度	kgf/mm ²	12.0	12.1	←	←
	曲げ弾性率	kgf/mm ²	313	320	←	←
	曲げ伸度	%	5.0	2.7	←	←
	繊維目付	g/m ²	150	←	←	←
複合材特性	樹脂含有率	重量 %	40	←	←	←
	成形状態	接合性	良	良	良	良
		ソリ(変形)	無	有	無	無
	0°曲げ強度	kgf/mm ²	20	20	120	70
	0°曲げ弾性率	kgf/mm ²	875	900	4000	4000
	0°曲げ破断歪	%	8.9	5.0	3.9	2.4

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 K 105/10 (2006.01) B 2 9 K 105:10
B 2 9 K 233/20 (2006.01) B 2 9 K 233:20

審査官 一宮 里枝

(56)参考文献 特開平05-310892 (JP, A)
特開平08-188968 (JP, A)
特開昭53-081571 (JP, A)
特開平05-064847 (JP, A)
特開昭49-197437 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 70/00-70/88

B29C 71/04

B29B 7/00-15/14

C08J 5/04-5/10

C08J 5/24

C08J 7/00- 7/02

C08J 7/12- 7/18