

(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2009-51112

(P2009-51112A)

(43) 公開日 平成21年3月12日(2009.3.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 9 C 43/52 (2006.01)	B 2 9 C 43/52	4 F 2 0 4
B 2 9 C 43/18 (2006.01)	B 2 9 C 43/18	
B 2 9 C 43/20 (2006.01)	B 2 9 C 43/20	
B 2 9 L 9/00 (2006.01)	B 2 9 L 9:00	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2007-220783 (P2007-220783)	(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19年8月28日 (2007.8.28)	(72) 発明者	唐木 琢也 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	森山 匡洋 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	長山 和樹 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 東レ株式会社東京事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ドレーブ成形方法

(57) 【要約】

【課題】 プリプレグ積層体を曲げることにより、横断面に少なくとも一つ以上の屈曲部を有する柱状の部材を所望の型に賦形したのちに加熱硬化させるドレーブ成形方法において、大型の部材を良質に成形するドレーブ成形条件を簡易に特定できる手段を提供する。

【解決手段】 平板状に積層したプリプレグ積層体を、所望の型上で横断面に少なくとも一つ以上の屈曲部を有する柱状に賦形したのちに加熱硬化させるドレーブ成形方法であって、積層に要する間の熱履歴を与えた、プリプレグに使用しているマトリックス樹脂の粘度を測定し、該マトリックス樹脂の粘度が100 Pa・s以上1000 Pa・s以下となる温度を特定し、該温度にてプリプレグ積層体を賦形することを特徴とするドレーブ成形方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平板状に積層したプリプレグ積層体を、所望の型上で横断面に少なくとも一つ以上の屈曲部を有する柱状に賦形したのちに加熱硬化させるドレーブ成形方法であって、積層に要する間の熱履歴を与えた、プリプレグに使用しているマトリックス樹脂の粘度を測定し、該マトリックス樹脂の粘度が $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下となる温度を特定し、該温度にてプリプレグ積層体を賦形することを特徴とするドレーブ成形方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、大型で長尺の部材の成形に好ましく用いられる、平板状に積層したプリプレグ積層体を、所望の型上で横断面に少なくとも一つ以上の屈曲部を有する柱状に賦形したのちに加熱硬化させるドレーブ成形方法に関する。

【背景技術】

【0002】

繊維強化複合材料（以下、FRPと略することもある）は比強度、比剛性に優れることから航空宇宙産業から一般産業用途特まで幅広く用いられている。特に補強繊維に炭素繊維を用いた炭素繊維強化複合材料（以下、CFRPと略することもある）は、特に軽量で強度、剛性に優れることから民間航空機に代表されるように航空産業に広く用いられ、近年特に主翼や胴体など大型で長尺の部材にも用いられている。

【0003】

長尺で横断面が屈曲部を有する大型部材の成形方法としてはプリプレグを一枚ずつ型に沿わせて積層し成形するハンドレイアップ方や、未硬化状態のプリプレグを積層し、得られた積層体を金型などに置き、全体をバグフィルムで覆い全体を加熱または室温で真空脱気して成形を行い金型などの形状に賦形したのちに加熱硬化させる真空脱気ドレーブ成形法（以下単にドレーブ成形と略することもある）が取られている。前者のハンドレイアップ法では、糸乱れの無い均一な厚みを有する成形体を得られるが、積層に時間がかかりコストアップの要因となっている。一方、後者のドレーブ成形法では、積層に時間がかからずコストアップの要因の一つは解消されるが、ドレーブ成形時にシワが発生し、積層体を所定の形状に賦形する事が困難であるか、賦形したとしても得られた積層体はシワや糸乱れが生じ良質な積層体とならないことが多かった。

【0004】

このような問題に対して、特許文献1ではドレーブ成形する際に、平面から角度が40度以下の平面近くにまで目標最終柱状形態を展開した形の積層用治具を用い、その上にプリプレグを積層した後に賦形する方法が開示されている。この方法を用いると、ある程度の大きさの部材を成形する際にはシワや糸乱れない良質な部材を得ることが可能であった。

【0005】

しかしながら、航空機の主翼や胴体に代表されるように、さらに部材が大型化するにつれて、積層にかかる時間が飛躍的にかかるようになってきている。例えば航空機の主翼の桁などは長さ十数メートルに及ぶこともあり、このような大型の部材ではプリプレグのカットから積層までで数日間かかることもある。この場合、成形現場での温度や湿度の微妙な変化により、プリプレグの物性が微妙に経時変化することがあり、シワや糸乱れない良質な部材を得るためには、カットから積層にかかる日数に最適な賦形温度や賦形速度などの条件を詰めなければならず、結局トライアンドエラーを繰り返さざるを得ない。部材が大型であるために、この条件出しにかかる材料費や労力、コストは膨大なものになっているのが現状である。

【0006】

このようにドレーブ成形方法は大型の部材を得るに有効な成形方法であるものの、その最適な条件を、実物を実際に成形する方法以外に特定できる方法が望まれて久しかったの

10

20

30

40

50

である。

【特許文献1】特開平6-71742号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記課題を解決すること、すなわち、プリプレグ積層体を曲げることにより、横断面に少なくとも一つ以上の屈曲部を有する柱状の部材を所望の型に賦形したのちに加熱硬化させるドレーブ成形方法であって、そのドレーブ成形の条件を簡易に特定できる成形方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のドレーブ成形方法は上記目的を達成するために次の構成を有する。すなわち、平板状に積層したプリプレグ積層体を、所望の型上で横断面に少なくとも一つ以上の屈曲部を有する柱状に賦形したのちに加熱硬化させるドレーブ成形方法であって、積層に要する間の熱履歴を与えた、をプリプレグに使用しているマトリックス樹脂の粘度を測定し、該マトリックス樹脂の粘度が100Pa・s以上1000Pa・s以下となる温度を特定し、該温度にてプリプレグ積層体を賦形することを特徴とするドレーブ成形方法である。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、航空機の主翼や胴体など大型で長尺の部材をドレーブ成形によって得るにあたり、その条件を簡易に得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明は、平板状に積層したプリプレグ積層体を、所望の型上で横断面に少なくとも一つ以上の屈曲部を有する柱状に賦形したのちに加熱硬化させるドレーブ成形方法に適用するものである。本発明に用いるプリプレグとは、一般に先進複合材料として用いられている強化繊維に樹脂を含浸した状態のものを言う。強化繊維は特に限定されないが、強度と剛性に優れる炭素繊維（以下CFと略することもある）が好ましく用いられる。また樹脂も特に限定されないが、エポキシ樹脂は部材に必要な力学特性とプリプレグの製造工程で必要とされる粘度やタックとのバランスが良く好ましく用いられる。また、プリプレグの表面に微粒子を含有した樹脂の層がさらに存在していると、プリプレグを積層硬化した後に層間に微粒子が存在する層が形成され、耐衝撃性などの硬化がさらに付与されより好ましい。

【0011】

プリプレグの形態としては高性能な特性が要求される分野に置いては強化繊維を一方に引き揃えたいいわゆるUD(Uni Directional)プリプレグが好ましいが、用途によっては強化繊維が織物状であるプリプレグの使用も可能である。

【0012】

本発明において、プリプレグは平板状に積層したのち、所望の型上で横断面に少なくとも一つ以上の屈曲部を有する柱状に賦形される。UDプリプレグを用いる場合のプリプレグ積層体の積層構成は、擬似等方をはじめとする様々な積層構成を取りうる。また、織物プリプレグを用いる場合のプリプレグ積層体においても積層構成は特に限定されない。用途によっては、UDプリプレグと織物プリプレグを規則的あるいは不規則に積層したプリプレグ積層体を使用しても良い。UDプリプレグを用いて積層するに際して、“はり”等の長尺物の長手方向に配列させた0度層の厚み5mm以下に対して少なくとも1層の10度から90度、好ましくは30度以上90度以下の角度に配列させた繊維層を存在させる積層構成が、所望の型上で屈曲部を有する柱状に賦形する時に0度層の繊維間広がりを抑制するために好ましい。

【0013】

プリプレグ積層体の厚みは3以上100mm以下さらには5以上50mm以下の範囲が

10

20

30

40

50

、部材としての剛性や強度を容易に確保することができて好ましい。

【0014】

ドレーブ成形は、様々な横断面の形状に適用可能であるが、具体的にはL字形、U字形、I形、扇形、半楕円形、Z形等があげられ、L字形、U字形、I形は特に頻繁に用いられる。また、これらを組み合わせた形状も好ましく用いられ、例えば、図5のように平板と2つのL字形柱体を組み合わせた形状、図6のように2枚の平板と2つのU形柱体を組み合わせた形状、図7のように平板とZ形柱体とU形柱体とを組み合わせた形状などがあげられる。いずれも組み合わせる平板および柱状体のうちどれか一つの柱状体の横断面に少なくとも一つ以上の屈曲部を有している。

【0015】

ドレーブ成形においては、平板状に積層したプリプレグ積層体を、所望の型上で屈曲部を有する形状に賦形するために必要な圧力源としては、閉ざされた系の中に空気を除くことによる真空圧、外部からの期待による加圧、また液体の重力および外部からの加圧の併用などが考えられる。液体を加熱しておけば加熱下での加圧となる。これらの中で、最も簡便に行える成形方法として加熱下における真空脱気法があげられる。

【0016】

真空脱気法にてドレーブ成形する場合、以下の方法で行うことが好ましい。図2により説明すると、まず、治具7を箱4底面の中央におき、プリプレグ積層体8を治具7の上に載せ、箱4を含めた全体をバッグフィルム9で覆い、箱4の壁にバッグフィルム9の端を装着して、箱4内の空気を抜く形で積層体を治具7に賦形する（賦形後の状態が図4である）。この箱全体をオープンなどの中に入れ、加熱すると賦形時に積層したプリプレグ間の滑りが良好になりシワができにくくなり好ましい。このとき、箱4の壁の高さを、治具上に載せたプリプレグ積層体の高さの半部以上の高さにすると、プリプレグ積層体にシワが発生しにくくなるため好ましい。

【0017】

そして発明者らは、このドレーブ成形における平板状に積層したプリプレグ積層体を、所望の型上で横断面に少なくとも一つ以上の屈曲部を有する柱状に賦形する賦形条件について検討するに当たり、プリプレグ積層体のマトリックス樹脂が特定の粘度範囲となる温度条件で賦形を行うことが有効であろうとの仮説の下、賦形に供されるプリプレグ積層体のマトリックス樹脂の粘度の経時変化をも考慮し鋭意検討したところ、良質な成形体を得られる条件を見出したものである。すなわち、積層に要する間の熱履歴を与えた、プリプレグに使用しているマトリックス樹脂の粘度を測定し、その樹脂粘度が $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であれば、例えば賦形速度などのその他のドレーブ成形条件の微妙な変更によらずに良質な成形体を得られることを見出したのである。この理由についてはまだ完全には解明されていないが、樹脂の粘度が $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である場合、プリプレグとプリプレグとの間のすべりが適度に生じるため、賦形時にシワがよりによく良質な成形体を得られる物と考えられる。樹脂の粘度は低いほどプリプレグとプリプレグとの間のすべりが生じやすいので賦形時にシワがよりよく、 $700\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下が特に好ましいが、あまりに低すぎると樹脂がフローしてプリプレグから流れ出てしまうため $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることが必要である。また、 $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ を超える粘度であると、プリプレグとプリプレグとの間のすべりが十分に生じないため、賦形時にシワがよってしまい良質な成形体を得られにくくなってしまふ。なお、樹脂の粘度が $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下となる温度の特定方法は、レオメトリックス社製DSR-200または同等の性能を有する測定機器により、シェア速度 10 rad/秒 の条件下で、 25 mm 直径の2枚のディスクプレートを用い、ディスクプレート間隔 1.0 mm にて、 40 から 80 まで 2 /分の昇温速度で温度を上昇させながら、各温度での粘度を測定することによって、樹脂の粘度が上述した範囲におさまる温度を特定する。

【実施例】

【0018】

以下の実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。

(実施例 1)

a. 粒子の作製

4, 4' - ジアミノ - 3, 3' ジメチルジシクロヘキシルメタンを含有するポリアミド (エムザベルケ社製 “グリルアミド (登録商標、以下同じ)” - TR55) 90 重量部、エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製 “jER (登録商標、以下同じ)” 828) 8 重量部および硬化剤 (富士化成工業 (株) 製 “トーマイド (登録商標、以下同じ)” #296) 2 重量部をクロロホルム 300 重量部とメタノール 100 重量部の混合溶媒中に添加して均一溶液を得た。次に該溶液を塗装用のスプレーガンを用いて霧状にして、よく攪拌した 3000 重量部の n - ヘキサンの壁面に向かって吹き付けて溶質を析出させた。析出した固体を濾別し、n - ヘキサンでよく洗浄した後、100 24 時間の真空乾燥を行い透明ポリアミドの粒子を得た。

10

b. 樹脂組成物の調整

下記原料を混練しエポキシ樹脂組成物を得て、これを一次樹脂とした。まず、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンとビスフェノール A 型エポキシ樹脂の混合物にポリエーテルスルホンを加熱溶解し、70 まで冷却後、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホンを分散させた。

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (ELM434、住友化学工業 (株) 製) 85.0 部

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製、“jER (登録商標)” 828) 15.0 部

20

ポリエーテルスルホン (PES5003P、住友化学工業 (株) 製) 12.3 部

3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン (和歌山精化 (株) 製) 36.0 部

c. プリプレグの作製

(b) で調整した一次樹脂をリバースロールコーターを用いて離型紙上に塗布量が 45.1 g/m² になるよう塗布して一次樹脂フィルムを作製した。

【0019】

次に、一方向に引き揃えた炭素繊維 (“トレカ” (登録商標) T800S - 24K - 40B (東レ (株) 製) を両側から、前記の一次樹脂フィルムで挟み、加熱加圧して樹脂を含浸させた。さらにその両側に a で作製した粒子を 6 g/m² 散布し、離型紙で挟んだ後に加熱加圧した。このようにして、炭素繊維目付 190 g/m²、炭素繊維含有量 55.6% のプリプレグを得た。

30

d. 樹脂の粘度カーブの測定

(b) で調整した一次樹脂を、レオメトリックス社製 DSR - 200 または同等の性能を有する測定機器により、シア速度 10 rad/秒の条件下で、25 mm 直径の 2 枚のディスクプレートを用い、ディスクプレート間隔 1.0 mm にて、40 から 80 まで 2 / 分の昇温速度で温度を上昇させながら、各温度での粘度を測定した。同様の樹脂を室温で放置し 15 日後、30 日後に同様の測定をした。得られた粘度カーブを図 1 に示す。

図 1 より、測定温度範囲内で、各サンプル樹脂の粘度が 1000 Pa · s 以下となる温度は以下の通りであった。なお、いずれのサンプルも、80 での粘度は、100 pa · s 以上であった。

40

室温放置 0 日の樹脂サンプル 59 以上

室温放置 15 日の樹脂サンプル 65 以上

室温放置 30 日の樹脂サンプル 71 以上

e. プリプレグのカットと積層

(c) で作製したプリプレグを、長手方向を 0 度とし、0 度材として幅 5 cm、長さ 50 cm に 8 枚カットした。同様に長手方向を 0 度とし、45 度材、45 度材、90 度材をそれぞれやはり幅 5 cm、長さ 50 cm にそれぞれ 8 枚カットした。これら計 32 枚のプリプレグを [45 / 90 / - 45 / 0] 4 s (s は鏡面对称を示す) の積層構成に積層した。

50

f . ドレープ成形

(e) で積層した積層体を図 2 に示すように型にのせた。図 2 はこのドレープ成形装置について、治具の長手方向に対して垂直な断面図であり、図 3 は治具の長手方向の断面図である。ドレープ成型用のステンレス製の箱 4 の壁に穴をあけ、箱内の空気を抜きやすくするため穴全体を不織布 5 で壁の内側から多い、耐熱テープ 6 で不織布を打ち壁に貼り付けた。治具 7 を箱の壁に対して均等な間隔に置きそこを両面テープで固定した後、プリプレグ積層体 8 を治具上に置いた。プリプレグ積層体の位置は治具に対して均等な間隔とした。プリプレグ積層体のバッグフィルム 9 側にピールブライ 10 をのせた。プリプレグ積層体基材体の上面の高さは箱 4 の高さと同じとした。箱 4 の上から全体を袋状のバッグフィルム 9 で覆い、フィルムの端を両面テープ 11 にて箱の壁外側に空気が漏れないように貼り付けた。箱の穴の空いてある部分をパイプ 12 で溶接し、その先端を耐圧ゴム管 13 で接続し耐圧ゴム管を介して真空ポンプ 14 につないだ。そこで、バッグフィルムがプリプレグ積層体の近くまで来るよう箱内の空気を真空ポンプにて抜いた(この状態が図 2 である)。そのままの状態を箱全体を 65 度に加熱された乾燥器内に 1 時間加熱後、再び箱内の空気を真空ポンプにて抜きドレープ成型を行った。このとき真空ポンプのリークバルブを調整して 20 分間で真空圧がかかるように徐々に真空をひいていった。プリプレグ積層体が治具の形状に沿うまで、空気を抜き続け、ドレープ成型が終了した状態が図 5 である。乾燥器から箱を取り出し、真空状態を解除して室温まで冷却した。この賦形されたプリプレグ積層体を治具から取り出し、シート材を取り除いた後、賦形されたプリプレグ積層体を再度治具上にのせ、通常のオートクレープ成型方を用い、0.6 MPa の圧力した、180 度 2 時間の硬化条件にて成型体を作製した。できあがった成形板を長手方向に対し垂直にダイヤモンドカッターで切断し、シワの有無を観察したところ、シワは見られなかった。

10

20

(実施例 2 ~ 4、比較例 1 ~ 3)

積層にかける日数とドレープ成型の温度を表 1 に示すとおりに変更した以外は全て実施例 1 と同様にしてドレープ成型を行った。えられた成形品をやはり実施例 1 と同様にダイヤモンドカッターで切断し、シワの有無を確認した。結果を表 1 に示す。

得られた結果を表 1 に示す。表 1 から分かるように、プリプレグの積層にかける日数に関わらず、粘度が 1000 Pa · s 以下となる場合はシワは発生しなかった。一方で、比較例 1, 2 から分かる通り粘度が 1000 Pa · s を超える場合は、プリプレグの積層にかける日数に関わらずシワが発生し良質な成形品を得ることができなかった。

30

【 0 0 2 0 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
Aging(日数)	0	15	0	30	0	15	30
樹脂粘度が 1000Pa・s以下となる温度	59°C以上	65°C以上	59°C以上	71°C以上	59°C以上	65°C以上	71°C以上
賦形温度(°C)	65	71	60	80	50	60	60
賦形温度での樹脂粘度(Pa・s)	505	500	921	320	2900	1920	3900
硬化板中のシワの有無	無し	無し	無し	無し	あり	あり	あり

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】実施例1に記載の樹脂の室温放置0日、15日後、30日後の粘度カーブを示す図である。

【図2】本発明のドレーブ成形法に使用する成形装置の治具の長手方向に対して垂直な断面図である。

【図3】本発明のドレーブ成形法に使用する成形装置の治具の長手方向の断面図である。

【図4】本発明のドレーブ成形法により賦形後の治具の長手方向に対して垂直な断面図である。

【図5】本発明のドレーブ成形法により得られた柱状体を組み合わせた成形体の断面形状の1例を示す図である。

10

20

30

40

50

【図6】本発明のドレープ成形法により得られた柱状体を組み合わせた成形体の断面形状の別の1例を示す図である。

【図7】本発明のドレープ成形法により得られた柱状体を組み合わせた成形体の断面形状の別の1例を示す図である。

【符号の説明】

【0022】

- 1 室温放置0日の樹脂の粘度カーブ
- 2 室温放置15日後の樹脂の粘度カーブ
- 3 室温放置30日後の樹脂の粘度カーブ
- 4 ドレープ成型用のステンレス製の箱
- 5 不織布
- 6 耐熱テープ
- 7 治具
- 8 プリプレグ積層体
- 9 バッグフィルム
- 10 ピールプライ
- 11 両面テープ
- 12 パイプ
- 13 耐圧ゴム管
- 14 真空ポンプ
- 15 平板
- 16 L形柱体
- 17 凹形柱体
- 18 Z形柱体

10

20

【図1】

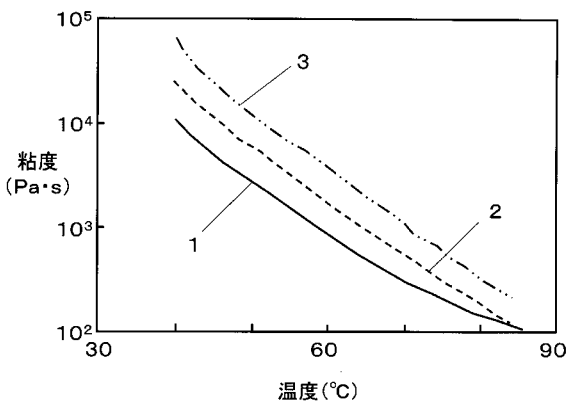


図1

【図2】

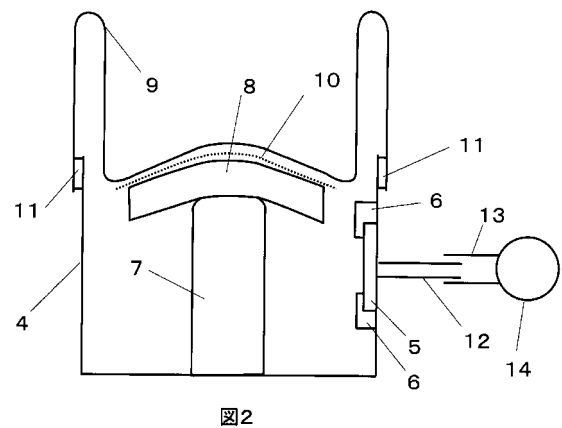


図2

【 図 3 】

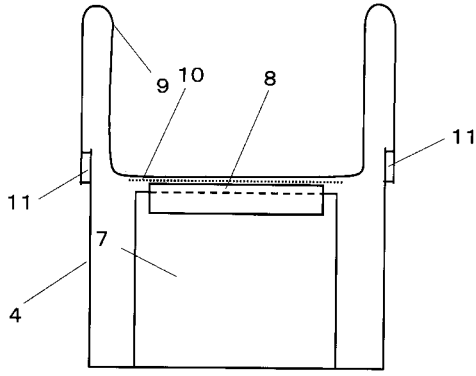


図3

【 図 4 】

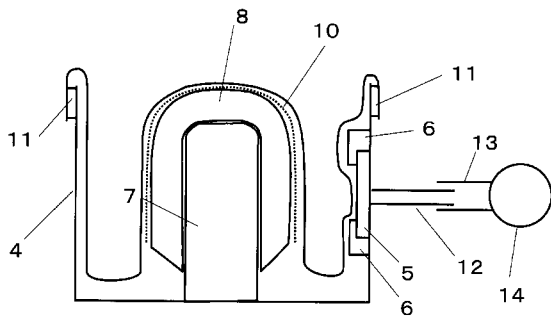


図4

【 図 7 】

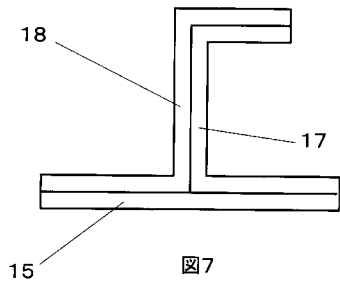


図7

【 図 5 】

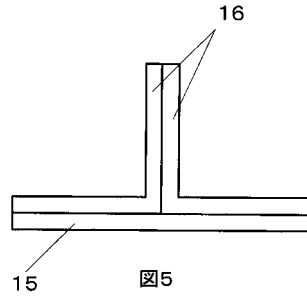


図5

【 図 6 】

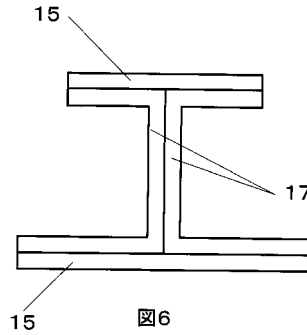


図6

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F204 AA29 AA39 AC03 AC05 AD16 AD20 AD36 AG03 AH31 AM28
FA01 FA13 FB01 FB20 FB24 FG02 FG09 FN11 FN12 FN15
FN17 FQ01 FQ15 FQ37