

(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2009-155509

(P2009-155509A)

(43) 公開日 平成21年7月16日 (2009.7.16)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 23/06 (2006.01)		C O 8 L 23/06	4 F 2 O 1
C O 8 K 7/06 (2006.01)		C O 8 K 7/06	4 J O O 2
B 2 9 B 13/02 (2006.01)		B 2 9 B 13/02	
B 2 9 K 23/00 (2006.01)		B 2 9 K 23/00	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2007-336222 (P2007-336222)	(71) 出願人	000226677
(22) 出願日	平成19年12月27日 (2007.12.27)		日信工業株式会社
			長野県上田市国分840番地
		(71) 出願人	591060980
			岡山県
			岡山県岡山市北区内山下2丁目4番6号
		(74) 代理人	100090387
			弁理士 布施 行夫
		(74) 代理人	100090398
			弁理士 大淵 美千栄
		(72) 発明者	野口 徹
			長野県上田市国分840番地 日信工業株式会社内

最終頁に続く

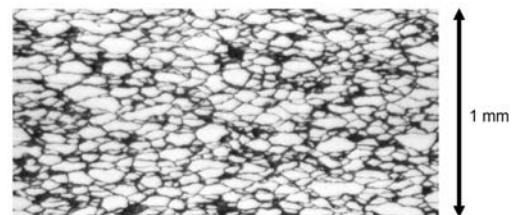
(54) 【発明の名称】 炭素繊維複合材料の製造方法及び炭素繊維複合材料

(57) 【要約】

【課題】カーボンナノファイバーを用いた炭素繊維複合材料の製造方法及び炭素繊維複合材料を提供する。

【解決手段】本発明の炭素繊維複合材料の製造方法は、粒子状の超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーとを混合し、第1の温度に設定した金型内に充填し予備加圧して超高分子量ポリエチレンにカーボンナノファイバーを付着させる工程 (a) と、予備加圧した超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーを第2の温度に設定した金型内で加圧して成形して炭素繊維複合材料を得る工程 (b) と、を含む。第1の温度は、超高分子量ポリエチレンの融解温度以上流動開始温度未満である。第2の温度は、超高分子量ポリエチレンの流動開始温度以上熱劣化開始温度未満である。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒子状の超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーとを混合し、第 1 の温度に設定した金型内に充填し予備加圧して超高分子量ポリエチレンにカーボンナノファイバーを付着させる工程 (a) と、

予備加圧した超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーを第 2 の温度に設定した金型内で加圧して成形して炭素繊維複合材料を得る工程 (b) と、
を含み、

前記第 1 の温度は、前記超高分子量ポリエチレンの融解温度以上流動開始温度未満であって、

前記第 2 の温度は、前記超高分子量ポリエチレンの流動開始温度以上熱劣化開始温度未満である、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記工程 (a) を複数回繰り返す、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 において、

前記第 1 の温度は、130 以上 180 未満であって、

前記第 2 の温度は、180 以上 230 以下である、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれかにおいて、

前記第 1 の温度は、130 以上 160 以下である、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれかにおいて、

前記工程 (b) は、真空状態で成形する、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれかにおいて、

前記カーボンナノファイバーは、平均直径が 0.5 ないし 500 nm であって、

前記超高分子量ポリエチレン 100 重量部に対して前記カーボンナノファイバーを 1 重量部以上 15 重量部未満含む、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 のいずれかにおいて、

前記超高分子量ポリエチレンの平均粒径は 10 ~ 200 μm である、炭素繊維複合材料の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ないし 7 のいずれかの製造方法で得られた炭素繊維複合材料であって、

超高分子量ポリエチレン 100 重量部に対してカーボンナノファイバー 1 重量部以上 15 重量部未満含む、かつ、パルス法 NMR を用いてハーンエコー法によって観測核 ^1H 、 ^{15}O で測定した、特性緩和時間 ($T_2' / \text{H} / ^{15}\text{O}$) が 800 μs 以上 1300 μs 未満である、炭素繊維複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノファイバーを用いた炭素繊維複合材料の製造方法及び炭素繊維複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、カーボンナノファイバーはマトリックスに分散させにくいフィラーであった。本発明者等が先に提案した炭素繊維複合材料の製造方法によれば、エラストマーとカーボンナノファイバーを混練し、剪断力によって凝集性の強いカーボンナノファイバーを均

10

20

30

40

50

ーに分散させることができた（例えば、特許文献１）。より具体的には、エラストマーとカーボンナノファイバーとを混合すると、粘性を有するエラストマーがカーボンナノファイバーの相互に侵入し、かつ、エラストマーの特定の部分が化学的相互作用によってカーボンナノファイバーの活性の高い部分と結合し、この状態で、分子長が適度に長く、分子運動性の高い（弾性を有する）エラストマーとカーボンナノファイバーとの混合物に強い剪断力が作用すると、エラストマーの変形に伴ってカーボンナノファイバーも移動し、さらに剪断後の弾性によるエラストマーの復元力によって、凝集していたカーボンナノファイバーが分離されて、エラストマー中に分散していた。このように、マトリックスへのカーボンナノファイバーの分散性を向上させることで、高価なカーボンナノファイバーを効率よく複合材料のフィラーとして用いることができるようになった。

10

【０００３】

また、本発明者等が先に提案した熱可塑性樹脂をマトリックスとした炭素繊維複合材料の製造方法によれば、これまで困難とされていた熱可塑性樹脂マトリックスに対するカーボンナノファイバーの分散性を改善することができた（例えば、特許文献２参照）。

【０００４】

超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭＷＰＥ）やポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）などは、医療分野、特に生体関節に置換して用いられる人工関節の部材に採用されている（例えば、特許文献３参照）。人工関節としては、膝関節、股関節、肘関節、指関節などが十分に機能しなくなった場合に置換して用いられている。人工関節は、繰返し摩擦や荷重を受けるため、超高分子量ポリエチレンにおいては接触面における耐摩耗性の要求が高かった。

20

【特許文献１】特開２００５－９７５２５号公報

【特許文献２】特開２００５－３３６２３５号公報

【特許文献３】特開２００２－３０１０９３号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明の目的は、カーボンナノファイバーを用いた炭素繊維複合材料の製造方法及び炭素繊維複合材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

【０００６】

本発明にかかる炭素繊維複合材料の製造方法は、

粒子状の超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーとを混合し、第１の温度に設定した金型内に充填し予備加圧して超高分子量ポリエチレンにカーボンナノファイバーを付着させる工程（ａ）と、

予備加圧した超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーを第２の温度に設定した金型内で加圧して成形して炭素繊維複合材料を得る工程（ｂ）と、
を含み、

前記第１の温度は、前記超高分子量ポリエチレンの融解温度以上流動開始温度未満であって、

40

前記第２の温度は、前記超高分子量ポリエチレンの流動開始温度以上熱劣化開始温度未満であることを特徴とする。

【０００７】

本発明にかかる炭素繊維複合材料の製造方法の工程（ａ）によれば、超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーとを混合し、第１の温度で予備加圧することで超高分子量ポリエチレン粒子の表面付近を融解させて周りのカーボンナノファイバーの空隙に侵入させ、超高分子量ポリエチレンにカーボンナノファイバーを付着させることができる。さらに、本発明にかかる炭素繊維複合材料の製造方法の工程（ｂ）によれば、第２の温度で加圧して成形することで炭素繊維複合材料内のエアを除いてボイドを減少させ、寸法精度も向上することができる。本発明にかかる炭素繊維複合材料の製造方法によれば、工程（

50

a) で超高分子量ポリエチレンの粒子の周りを覆うようにカーボンナノファイバーが配置するので、工程 (b) で微小サイズの超高分子量ポリエチレンの系を囲うようにカーボンナノファイバーが存在した炭素繊維複合材料を成形することができる。また、本発明にかかる炭素繊維複合材料の製造方法によれば、超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーを用いた炭素繊維複合材料を容易に成形することができる。

【0008】

本発明にかかる炭素繊維複合材料の製造方法において、
前記工程 (a) を複数回繰り返すことができる。

【0009】

本発明にかかる炭素繊維複合材料の製造方法において、
前記第1の温度は、130 以上180 未満であって、
前記第2の温度は、180 以上230 以下であることができる。

10

【0010】

本発明にかかる炭素繊維複合材料の製造方法において、
前記第1の温度は、130 以上160 以下であることができる。

【0011】

本発明にかかる炭素繊維複合材料の製造方法において、
前記工程 (b) は、真空状態で成形することができる。

【0012】

本発明にかかる炭素繊維複合材料の製造方法において、
前記カーボンナノファイバーは、平均直径が0.5ないし500nmであって、
前記超高分子量ポリエチレン100重量部に対して前記カーボンナノファイバーを1重量部以上15重量部未満含むことができる。

20

【0013】

本発明にかかる炭素繊維複合材料の製造方法において、
前記超高分子量ポリエチレンの平均粒径は10~200μmであることができる。

【0014】

本発明にかかる炭素繊維複合材料の製造方法で得られた炭素繊維複合材料であって、
超高分子量ポリエチレン100重量部に対してカーボンナノファイバー1重量部以上15重量部未満含み、かつ、パルス法NMRを用いてハーンエコー法によって観測核¹H、
150 で測定した、特性緩和時間 (T₂^ρ/150) が800μ秒以上1300μ秒未満であることができる。

30

【0015】

本発明にかかる炭素繊維複合材料によれば、微小サイズの超高分子量ポリエチレンの系を囲うようにカーボンナノファイバーが配置されている。また、炭素繊維複合材料によれば、超高分子量ポリエチレン単体よりも耐熱性や剛性を向上することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

【0017】

本発明の一実施形態にかかる炭素繊維複合材料の製造方法は、粒子状の超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーとを混合し、第1の温度に設定した金型内に充填し予備加圧して超高分子量ポリエチレンにカーボンナノファイバーを付着させる工程 (a) と、予備加圧した超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーを第2の温度に設定した金型内で加圧して成形して炭素繊維複合材料を得る工程 (b) と、を含み、前記第1の温度は、前記超高分子量ポリエチレンの融解温度以上流動開始温度未満であって、前記第2の温度は、前記超高分子量ポリエチレンの流動開始温度以上熱劣化開始温度未満であることを特徴とする。

40

【0018】

本発明の一実施形態にかかる炭素繊維複合材料は、超高分子量ポリエチレン100重量

50

部に対してカーボンナノファイバー 1 重量部以上 15 重量部未満含み、かつ、パルス法 NMR を用いてハーンエコー法によって観測核 ^1H 、 ^{15}O で測定した、特性緩和時間 (T_2 、 $^1\text{H}/^{15}\text{O}$) が 800 μ 秒以上 1300 μ 秒未満であることができる。

【0019】

(I) 超高分子量ポリエチレン

超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) は、市販されている粒子状の超高分子量ポリエチレン樹脂であって、粘度法で測定した平均分子量が好ましくは 100 万 g/mol ~ 800 万 g/mol 、さらに好ましくは 300 万 g/mol ~ 800 万 g/mol である。超高分子量ポリエチレンの平均粒径は、10 ~ 200 μm であることが好ましい。超高分子量ポリエチレンは、融解温度 (融点) が 130 ~ 135 であり、超高分子量ポリエチレンの粒子同士が融着し始める流動開始温度が 180 以上であり、超高分子量ポリエチレンが熱分解し始める熱劣化開始温度 (熱分解温度) が 230 以上であることが好ましい。市販されている超高分子量ポリエチレンとしては、例えば、三井化学工業のハイゼックスミリオン、旭化成工業のサンテック、Ticona 社の HOSTALRN.GUR、ハーキュルス (HIFLAX.100) などがある。

10

【0020】

(II) カーボンナノファイバー

カーボンナノファイバーは、平均直径が 0.5 ないし 500 nm であることが好ましく、炭素繊維複合材料の強度を向上させるためには 0.5 ないし 160 nm であることがさらに好ましい。さらに、カーボンナノファイバーは、ストレート繊維状であっても、湾曲繊維状であってもよい。カーボンナノファイバーの配合量は、特に限定されず、用途に応じて設定できるが、超高分子量ポリエチレン 100 重量部 (phr) に対してカーボンナノファイバー 1 重量部 (phr) 以上 15 重量部未満 (phr) が成形性の点で好ましい。

20

【0021】

カーボンナノファイバーとしては、例えば、いわゆるカーボンナノチューブなどが例示できる。カーボンナノチューブは、炭素六角網面のグラフェンシートが円筒状に閉じた単層構造あるいはこれらの円筒構造が入れ子状に配置された多層構造を有する。すなわち、カーボンナノチューブは、単層構造のみから構成されていても多層構造のみから構成されていても良く、単層構造と多層構造が混在していてもかまわない。また、部分的にカーボンナノチューブの構造を有する炭素材料も使用することができる。なお、カーボンナノチューブという名称の他にグラファイトフィブリルナノチューブといった名称で称されることもある。

30

【0022】

単層カーボンナノチューブもしくは多層カーボンナノチューブは、アーク放電法、レーザーアブレーション法、気相成長法などによって望ましいサイズに製造される。アーク放電法は、大気圧よりもやや低い圧力のアルゴンや水素雰囲気下で、炭素棒でできた電極材料の間にアーク放電を行うことで、陰極に堆積した多層カーボンナノチューブを得る方法である。また、単層カーボンナノチューブは、前記炭素棒中にニッケル/コバルトなどの触媒を混ぜてアーク放電を行い、処理容器の内側面に付着するすすから得られる。レーザーアブレーション法は、希ガス (例えばアルゴン) 中で、ターゲットであるニッケル/コバルトなどの触媒を混ぜた炭素表面に、YAG レーザーの強いパルスレーザー光を照射することによって炭素表面を溶融・蒸発させて、単層カーボンナノチューブを得る方法である。気相成長法は、ベンゼンやトルエン等の炭化水素を気相で熱分解し、カーボンナノチューブを合成するもので、より具体的には、流動触媒法やゼオライト担持触媒法などが例示できる。

40

【0023】

カーボンナノファイバーは、超高分子量ポリエチレンと混合される前に、あらかじめ表面処理、例えば、イオン注入処理、スパッタエッチング処理、プラズマ処理などを行うことによって、超高分子量ポリエチレンとの接着性やぬれ性を改善することができる。

【0024】

50

(I I I) 炭素繊維複合材料の製造方法

本実施の形態にかかる炭素繊維複合材料の製造方法は、粒子状の超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーとを混合し、第 1 の温度に設定した金型内に充填し予備加圧して超高分子量ポリエチレンにカーボンナノファイバーを付着させる工程 (a) と、予備加圧した超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーを第 2 の温度に設定した金型内で加圧して成形して炭素繊維複合材料を得る工程 (b) と、を含み、前記第 1 の温度は、前記超高分子量ポリエチレンの融解温度以上流動開始温度未満であって、前記第 2 の温度は、前記超高分子量ポリエチレンの流動開始温度以上熱劣化開始温度未満である。

【 0 0 2 5 】

工程 (a) の粒子状の超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーとの混合は、カーボンナノファイバーが炭素繊維複合材料の一部に偏在することを防止することができるため高速攪拌が好ましく、このような高速攪拌に用いられる攪拌機としては、一般に 2 種類以上の粒子状の物質を混合するミキサやブレンダーを用いることができる。このような混合操作は、超高分子量ポリエチレンの融解温度未満で行なうことがカーボンナノファイバーの偏在を防止するために好ましい。このようにして得られた粉体状の混合物は、例えば平均粒径が 1 0 ~ 2 0 0 μm の超高分子量ポリエチレンの粒子を、例えば平均直径が 0 . 5 ないし 5 0 0 nm のカーボンナノファイバーが囲むように存在することができる。そして、例えば攪拌操作によって得られた粉体状の混合物を、第 1 の温度に設定した金型内に充填し予備加圧することで超高分子量ポリエチレン粒子の表面付近を融解させて周りのカーボンナノファイバーの空隙に侵入させ、超高分子量ポリエチレンにカーボンナノファイバーを付着させることができる。金型の第 1 の温度は、超高分子量ポリエチレンの融解温度以上流動開始温度未満であって、例えば 1 3 0 以上 1 8 0 未満であることが好ましい。第 1 の温度で予備加圧しても超高分子量ポリエチレンの粒子同士は融着しないので、予備加圧後もカーボンナノファイバーが付着した超高分子量ポリエチレンは粉体状であるが、予備加圧によって超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーとは濡れて超高分子量ポリエチレンの表面にカーボンナノファイバーが埋め込まれる。

【 0 0 2 6 】

工程 (a) を複数回繰り返すことができる。すなわち、超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーとを混合して予備加圧した後、さらに混合と予備加圧を繰り返すことができる。このように工程 (a) を繰り返して実施することで、カーボンナノファイバーの配合量を増やしても工程 (b) で炭素繊維複合材料の成形が可能になる。例えば、1 回目の工程 (a) で超高分子量ポリエチレンに付着しなかったカーボンナノファイバーがたくさんあると、工程 (b) で一体化した炭素繊維複合材料に成形できないことがある。そのため、例えば、カーボンナノファイバーの配合量を増やして 1 回目の工程 (a) では超高分子量ポリエチレンに付着しなかったカーボンナノファイバーが残ってしまう場合、2 回目以降の工程 (a) を実施することでその残ったカーボンナノファイバーが超高分子量ポリエチレンに付着でき、工程 (b) において炭素繊維複合材料が成形できる。また、例えば、1 回目の工程 (a) では超高分子量ポリエチレンに十分に濡れていなかったカーボンナノファイバーがあった場合、2 回目以降の工程 (a) を実施することで十分に濡れることができる。このように、複数回の工程 (a) を実施することで超高分子量ポリエチレンの表面に緻密にカーボンナノファイバーを付着させることができる。

【 0 0 2 7 】

工程 (b) は、予備加圧した超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーを第 2 の温度に設定した金型内で加圧して成形して一体化した炭素繊維複合材料を得ることができる。工程 (b) の成形は、例えばプレス成形法などによって所望の形状例えばシート状に成形した炭素繊維複合材料を得ることができる。工程 (b) における金型の第 2 の温度は、超高分子量ポリエチレンの流動開始温度以上熱劣化開始温度未満であって、例えば 1 8 0 以上 2 3 0 以下であることが好ましい。第 2 の温度の金型内で超高分子量ポリエチレンは流動開始温度以上に昇温されると流動が可能となり、加圧されることで他の粒子と結合すると共に所望の形状に成形することができる。工程 (b) は、例えば真空状態で

成形することが好ましく、少なくとも金型内を真空状態にしてプレス成形することで炭素繊維複合材料内のポイドを減少させ、成形品としての寸法精度を向上させることができる。

【0028】

(I V) 炭素繊維複合材料

炭素繊維複合材料について説明する。

炭素繊維複合材料は、超高分子量ポリエチレンの微小系例えば原料時の超高分子量ポリエチレンの粒子と同じくらい小さい系を取り囲むようにカーボンナノファイバーが配置され、多数のケージセルレーションを構成している。前記製造方法によって得られた炭素繊維複合材料は、例えば、超高分子量ポリエチレン100重量部に対してカーボンナノファイバー1重量部以上15重量部未満含み、かつ、パルス法NMRを用いてハーンエコー法によって観測核 ^1H 、150で測定した、特性緩和時間(T_2' H / 150)が800 μ 秒以上1300 μ 秒未満であることができる。

10

【0029】

ハーンエコー法による特性緩和時間(T_2' H)は、超高分子量ポリエチレンの分子運動性を示す尺度であって、多成分系の平均的緩和時間を表す。したがって、特性緩和時間(T_2' H)は、ハーンエコー法によって検出された複数の緩和時間の平均値であり、

$$1/T_2' H = f_a/T_2 a + f_b/T_2 b + f_c/T_2 c \cdots$$

と表すことができる。カーボンナノファイバーを用いた炭素繊維複合材料は、150におけるハーンエコー法による特性緩和時間(T_2' H / 150)が小さくなる。なお、 T_2' Hにおける「H」は、ハーンエコー法で測定したことを示している。

20

【実施例】

【0030】

以下、本発明の実施例について述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 超高分子量ポリエチレンの熱機械分析装置(TMA)による測定

超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)は、三井化学社製ハイゼックスミリオンの粒子状の超高分子量ポリエチレン樹脂であって、粘度法で測定した平均分子量が550万g/molを用いた。粒子状の超高分子量ポリエチレンを融着防止のため石英板(0.5g)で挟み、厚さ約1mmのシート状に圧縮成形し、熱機械分析装置(TMA)によって実質荷重+0.5gで圧縮し、温度変化に対する熱変形量(μm)を測定した。測定装置は、SII社製TMA/SS6100を用いた。測定結果は、図1に示す。

30

図1の測定結果によれば、本実施例で用いられた超高分子量ポリエチレンは、点Aにおいて膨張率が大きくなり、点Bにおいてさらに急激に膨張率が大きくなり、点Cにおいてほぼ膨張しなくなり、点Dにおいて急激な収縮を開始した。これらの結果から、点Aが約60のガラス転移点、点Bが約130の融解温度、点Cが160の膨張停止温度、点Dが180の流動開始温度であることがわかった。なお、点Bについては、示差走査熱量分析(DSC)によって融解温度を確認した。

【0031】

(2) 実施例1~4及び比較例1~3の炭素繊維複合材料サンプルの作製

工程(a)：

まず、ミキサーに、表1に示す所定量の超高分子量ポリエチレン(100重量部(phr))と、カーボンナノファイバーと、を投入し、高速攪拌して混合後、粉体状の混合物をミキサーから取り出した。

40

そして、粉体状の混合物を、150に加熱された金型内に充填し、3分間100kgf/cm²で予備加圧した。なお、超高分子量ポリエチレン100重量部(phr)に対してカーボンナノファイバーが5重量部(phr)を超えると工程(b)の成形が難しくなったため、実施例2, 3及び比較例3においては、予備加圧した粉末状の混合物に対しさらに高速攪拌と予備加圧を2回繰返し行なった。

工程(b)：

予備加圧された粉末状の混合物を220に加熱された金型内に充填し、3分間加圧して

50

プレス成形し、それぞれ厚さ 1 mm のシート状の炭素繊維複合材料に成形した。

また、比較例 1 は超高分子量ポリエチレン単体を 220 の金型内で 3 分間 100 kgf / cm² でプレス成形し、比較例 2 は超高分子量ポリエチレンとカーボンナノファイバーを高速攪拌した後、220 の金型内で 3 分間プレス成形し、それぞれ厚さ 1 mm のシート状に成形した。

なお、カーボンナノファイバーを 15 重量部含む比較例 3 の粉末状の混合物は工程 (b) において炭素繊維複合材料のサンプルが成形できなかった。

表 1 において、原料の超高分子量ポリエチレンの「UHMWPE」は粘度法で測定した平均分子量が約 550 万 g / mol の三井化学社製ハイゼックスミリオン、「気相成長炭素繊維」は平均直径約 87 nm で平均長さ約 10 μm の気相成長法で製造したマルチウォールカーボンナノチューブであり、CNT 13 は I L J I N 社製の平均直径が 13 nm のマルチウォールカーボンナノチューブ (CVD 法) である。

図 2 は、実施例 2 の炭素繊維複合材料の断面の光学顕微鏡写真である。図 2 において、黒色のカーボンナノファイバーに囲われた白色の超高分子量ポリエチレンの微小セルが全体に多数形成されていることが観察できた。

【0032】

(3) パルス法 NMR を用いた測定

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1、2 の炭素繊維複合材料サンプルについて、パルス法 NMR を用いてハーンエコー法による測定を行った。この測定は、日本電子 (株) 製「JMN-MU25」を用いて行った。測定は、観測核が ¹H、150、共鳴周波数が 25 MHz、90° パルス幅が 2 μsec の条件で行い、ハーンエコー法のパルスシーケンス (90° x - P i - 180° y) にて、減衰曲線を測定し、炭素繊維複合材料サンプルの 150 における特性緩和時間 (T2' H) を測定した。測定結果を表 1 に示す。

さらに、比較例 1 の超高分子量ポリエチレン単体におけるパルス法 NMR を用いてハーンエコー法によって同様に測定した特性緩和時間 (T2' H_{pe} / 150) に対して、実施例 1 ~ 4 の炭素繊維複合材料の特性緩和時間 (T2' H / 150) が低下した割合 ((T2' H_{pe} - T2' H) / T2' H_{pe}) をカーボンナノファイバー 1 重量部当たりで計算した。例えば実施例 1 の場合、(1300 μsec - 1250 μsec) / 1300 μsec / 1 phr × 100 = 3.8% と計算した。計算結果を表 1 の「T2' H 低下率」に示す。なお、原料の粒子状の超高分子量ポリエチレンの特性緩和時間 (T2' H) は 1390 μsec であった。

また、パルス法 NMR を用いてソリッドエコー法による測定を行った。この測定は、日本電子 (株) 製「JMN-MU25」を用いて行った。測定は、観測核が ¹H、150、共鳴周波数が 25 MHz、90° パルス幅が 2 μsec の条件で行い、ソリッドエコー法のパルスシーケンス (90° x - P i - 90° y) にて、減衰曲線を測定し、炭素繊維複合材料サンプルの 150 における特性緩和時間 (T2' S) を検出した。測定結果を表 1 に示す。なお、ハーンエコー法で測定した特性緩和時間 (T2' H) と区別するため、ソリッドエコー法で測定した特性緩和時間は T2' S とした。

さらに、比較例 1 の超高分子量ポリエチレン単体におけるパルス法 NMR を用いてソリッドエコー法によって同様に測定した特性緩和時間 (T2' S_{pe} / 150) に対して、実施例 1 ~ 4 の炭素繊維複合材料の特性緩和時間 (T2' S / 150) が低下した割合 ((T2' S_{pe} - T2' S) / T2' S_{pe}) をカーボンナノファイバー 1 重量部当たりで計算した。例えば実施例 1 の場合、(1110 μsec - 1000 μsec) / 1110 μsec / 1 phr × 100 = 9.9% と計算した。計算結果を表 1 の「T2' S 低下率」に示す。

【0033】

(4) 動的粘弾性試験

炭素繊維複合材料サンプルを短冊形 (40 × 1 × 5 (巾) mm) に切り出した試験片について、S I I 社製の動的粘弾性試験機 DMS 6100 を用いて、チャック間距離 20 mm、測定温度 -100 ~ 300、動的ひずみ ±0.05%、周波数 10 Hz で J I S K

10

20

30

40

50

6 3 9 4 に基づいて動的粘弾性試験を行い動的弾性率（ E' 、単位はMPa）を測定した。測定温度が30 と200 における動的弾性率（ E' ）の測定結果を表1に示す。

【0034】

（5）引張強さ（TB）及び破断伸び（EB）の測定

炭素繊維複合材料サンプルを1A形のダンベル形状に切り出した試験片について、東洋精機社製の引張試験機を用いて、 23 ± 2 、引張速度500mm/minでJIS K 6251に基づいて引張試験を行い引張強さ（MPa）及び破断伸び（%）を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0035】

（6）変形開始温度の測定

厚さ約1mmの炭素繊維複合材料サンプルを熱機械分析装置（TMA）によって無負荷で寸法変化を測定した。そして、融解による大きな変形を開始する温度を、変形開始温度とした。測定装置は、SII社製TMA/SS6100を用いた。その結果を表1に示す。なお、表1において、（測定温度範囲不明）-100 ～300 で大きな変形が見られなかった場合を「無し」と記載した。

10

【0036】

（7）熱劣化開始温度（熱分解温度）の測定

炭素繊維複合材料サンプルについて、熱重量分析（TG）法によって昇温速度20 /minで昇温しながら重量変化を測定したとき、熱分解によって重量が減少し始める温度を熱劣化開始温度として得た。測定装置は、SII社製TG/DTA6300を用いた。その結果を表1に示す。

20

【0037】

【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
			100	100	100	100	100	100	100
炭素繊維複合材料の配合	UHMWPE	phr	1	5	10	0	0	5	15
	気相成長炭素繊維	phr	0	0	0	5	0	0	0
	CNT13	phr	1390	1390	1390	1390	1390	1390	1390
パルスNMR法を用いた測定結果	UHMWPE原料のT2'H(150°C)	μ sec	1250	1200	1100	950	1300	1280	-
	T2'H(150°C)	μ sec	3.8	1.5	1.5	5.4	-	0.3	-
	T2'H低下率(150°C)	%	1000	690	360	60	1110	880	-
	T2'S(150°C)	μ sec	9.9	7.6	6.8	18.9	-	4.1	-
	T2'S低下率(150°C)	%	1100	1300	1600	1500	960	1000	-
動的粘弾性試験	E'(30°C)	MPa	6	9	16	14	3.8	4.5	-
	E'(200°C)	MPa	42	37	30	41	51	23	-
	引張強さ(TB)	MPa	310	260	200	120	350	170	-
引張試験	破断伸び(EB)	%	134	133	133	133	134	134	-
	融解温度	°C	200	無し	無し	無し	180	175	-
	変形開始温度	°C	375	397	422	388	326	325	-
示差走査熱量分析(DSC)	熱分解温度	°C							
熱機械分析(TMA)	熱分解温度	°C							
熱重量測定(TG)	熱分解温度	°C							

表 1 から、本発明の実施例 1 ~ 4 によれば、以下のことが確認された。すなわち、本発

10

20

30

40

50

明の実施例 1 ~ 4 の炭素繊維複合材料は、比較例 1、2 に比べて特性緩和時間 ($T_2' H / 150$) が短く、 $950 \mu\text{秒} \sim 1250 \mu\text{秒}$ であった。また、本発明の実施例 1 ~ 4 の炭素繊維複合材料は、比較例 1 ~ 2 に比べて特に高温 (200) における動的粘弾性率 (E') が向上したため、耐摩耗性も向上したと推測できた。実施例 1 ~ 4 の炭素繊維複合材料においては、変形開始温度が 200 以上の温度であり、高い耐熱性を示すことがわかった。このように耐熱性が向上したことで、耐摩耗性も向上することが推測できた。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図 1】熱機械分析装置 (TMA) によって測定した温度変化 - 熱変形量を示すグラフである。 10

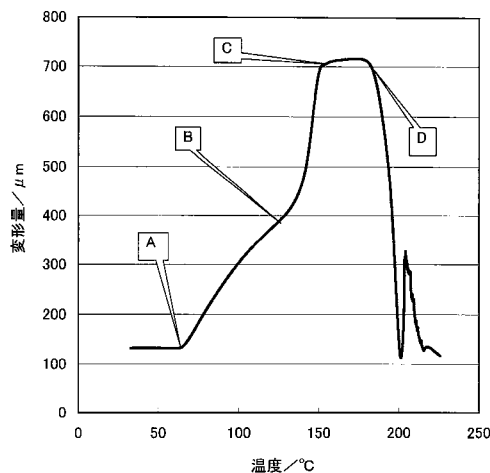
【図 2】実施例 2 の炭素繊維複合材料の断面の光学顕微鏡写真である。

【符号の説明】

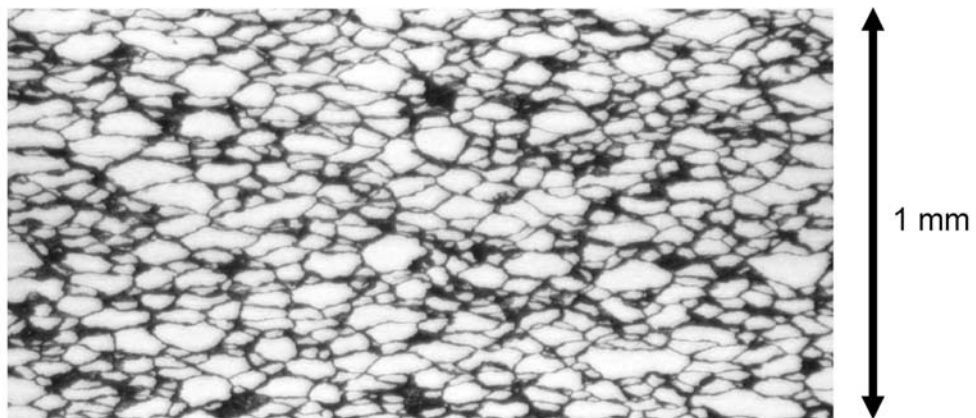
【0039】

- A ガラス転移点
- B 融解温度
- C 膨張停止温度
- D 流動開始温度

【図 1】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 曲尾 章

長野県上田市国分 8 4 0 番地 日信工業株式会社内

(72)発明者 岩路 仁

岡山県岡山市芳賀 5 3 0 1 番地 岡山県工業技術センター内

(72)発明者 浦部 匡史

岡山県岡山市芳賀 5 3 0 1 番地 岡山県工業技術センター内

(72)発明者 永田 員也

岡山県岡山市芳賀 5 3 0 1 番地 岡山県工業技術センター内

F ターム(参考) 4F201 AA04C AB18B AB25A AR06 BA04 BC01 BC02 BC03 BC12 BC37

BD02 BN01 BQ50

4J002 BB031 DA016 FA046 FD016