

(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2019-209509

(P2019-209509A)

(43) 公開日 令和1年12月12日(2019.12.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B29B 11/16 (2006.01)	B29B 11/16	4F072
B29C 45/00 (2006.01)	B29C 45/00	4F205
B29C 70/10 (2006.01)	B29C 70/10	4F206
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00	4J002
C08K 7/14 (2006.01)	C08K 7/14	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-104973 (P2018-104973)
 (22) 出願日 平成30年5月31日 (2018.5.31)

(71) 出願人 000232243
 日本電気硝子株式会社
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
 (72) 発明者 西田 晋作
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
 気硝子株式会社内
 (72) 発明者 藤田 直樹
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
 気硝子株式会社内

Fターム(参考) 4F072 AA02 AA08 AB03 AB09 AB15
 AB33 AD44 AG05 AH04 AH23
 AK02 AK15 AL02 AL11
 4F205 AA29 AB11 AB17 AB19 AB25
 HA12 HA22 HA34 HA35 HB01
 HC20 HF02 HK22 HK31

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維強化樹脂

(57) 【要約】

【課題】機械的特性に優れ、かつ成形加工性を保持した繊維強化樹脂を提供する。

【解決手段】熱可塑性樹脂とガラス繊維とナノセルロースを含有する繊維強化樹脂であって、ガラス繊維が異形断面を有することを特徴とする繊維強化樹脂。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

熱可塑性樹脂とガラス繊維とナノセルロースを含有する繊維強化樹脂であって、ガラス繊維が異形断面を有することを特徴とする繊維強化樹脂。

【請求項 2】

前記ガラス繊維の断面における長径を A、短径を B とした場合に、断面形状の扁平比 (A/B) が $1.1 \sim 10$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の繊維強化樹脂。

【請求項 3】

質量%で、ガラス繊維 $10 \sim 60\%$ 、ナノセルロース $0.1 \sim 15\%$ 未満を含有することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の繊維強化樹脂。

10

【請求項 4】

ガラス繊維に対するナノセルロースの質量比が $0.002 \sim 1.5$ であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の繊維強化樹脂。

【請求項 5】

ガラス繊維がチョップドストランドであることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の繊維強化樹脂。

【請求項 6】

ナノセルロースの平均直径が $3 \sim 100 \text{ nm}$ であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の繊維強化樹脂。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の繊維強化樹脂からなることを特徴とする、繊維強化樹脂部品。

20

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の繊維強化樹脂を射出成形することを特徴とする、繊維強化樹脂部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、繊維強化樹脂に関する。

【背景技術】

30

【0002】

繊維強化樹脂は、ガラス繊維やカーボン繊維、アルミナ繊維、アラミド繊維などの繊維材料を樹脂に配合した複合材料である。このような樹脂は軽量で機械的特性、成形加工性に優れているため、自動車や航空機といった輸送機器や、各種電気製品の電子部材において、金属の代替品として利用されている。

【0003】

これまで、繊維材料のなかでも比較的安価なガラス繊維が、繊維強化樹脂用材料として広く利用されてきた。特に近年は、繊維強化樹脂部品の更なる高性能化に対応するため、ガラス繊維含有繊維強化樹脂において、引張強度や曲げ強度などの機械的特性を向上させる様々な方法が検討されている。

40

【0004】

ガラス繊維含有繊維強化樹脂の機械的特性を向上させる方法として、ガラス繊維を多く含有させる方法、ガラス繊維長を調整する方法などが検討されてきた。例えば、特許文献 1 には、ポリテトラメチレンアジパミド $20 \sim 90$ 重量%と、平均繊維長が $1 \sim 20 \text{ mm}$ のガラス繊維 $10 \sim 80$ 重量%を混合した組成物を成形して得られる成形物で、成形物中のガラス繊維長さが平均で $0.05 \sim 0.6 \text{ mm}$ かつ、ガラス繊維長さの標準偏差が $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ であることを特徴とするポリアミド樹脂成形物が開示されている。

【0005】

また、特許文献 2 には、スチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれた 1 種以上の熱可塑性樹脂 (A) $99.5 \sim 70$ 重量%と液晶性

50

樹脂(B)0.5~30重量%とからなる樹脂組成物100重量部及びガラス繊維5~300重量部からなる繊維強化樹脂組成物であり、該組成物中の繊維長分布0.1~1mmの範囲のものが60%以上である繊維強化樹脂組成物が開示されている。

【0006】

さらに、特許文献3には、ポリカーボネート樹脂(A)35~49重量%及びガラス繊維(B)65~51質量%を含有する樹脂組成物であって、該樹脂組成物中のガラス繊維の重量平均長さが260μm以上であり、該樹脂組成物を成形してなる厚さ4mmの試験片を用いて、ISO 178に基づき測定した曲げ強度が240MPa以上であり、かつ、曲げ弾性率が14GPa以上である、ガラス繊維強化ポリカーボネート樹脂組成物が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特公平8-22947号公報

【特許文献2】特開2000-159958公報

【特許文献3】特開2016-79355号公報

【0008】

ところで、上述した特許文献のような熱可塑性樹脂を用いた繊維強化樹脂部品は、射出成形することにより所望の形状に加工されることが多い。一般に、繊維強化樹脂中に含有されるガラス繊維の量が増加すると、繊維強化樹脂の機械的特性は向上するが、成形時の流動性は低下することが多い。このような流動性の低い繊維強化樹脂は、より大きな力で射出成形する必要があるため、射出ノズルの詰まりが生じやすいなど、成形加工性の低下が問題となっていた。そのため、成形加工性を損なうことなく、繊維強化樹脂部品の高性能化へ対応できる機械的特性を有する繊維強化樹脂が望まれていた。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は上記課題に鑑みて成されたものであり、成形加工性を損なうことなく、機械的特性を向上させた繊維強化樹脂を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

30

【0010】

本発明の繊維強化樹脂は、熱可塑性樹脂とガラス繊維とナノセルロースを含有する繊維強化樹脂であって、ガラス繊維が異形断面を有することを特徴とする。

【0011】

上記構成からなる繊維強化樹脂は、異形断面を有するガラス繊維を含有している。このような異形断面を有するガラス繊維は、円形断面を有するガラス繊維と比べ、樹脂との混練及び射出成形時に流れ方向に配向しやすいため、流動抵抗が小さくなる。その結果、ガラス繊維量が多くなっても流動性が低下しにくくなるため、繊維強化樹脂の成形加工性を維持することができる。また、流動抵抗が小さくなることで、ガラス繊維の破断が生じにくくなり、ガラス繊維が初期の繊維長を保持しやすくなる。結果として、ガラス繊維による繊維強化樹脂の補強効果が向上し、機械的特性を向上させることができる。

40

【0012】

さらに、上記構成からなる繊維強化樹脂は、ガラス繊維に加えてナノセルロースを含有している。ナノセルロースは高いアスペクト比を有しており、互いに絡まり合うことでネットワークを形成し、機械的特性を向上させる働きがある。結果として、所望の機械的特性を得るために必要なガラス繊維の含有量を低減させることができるため、繊維強化樹脂の流動性が低下しにくくなり、成形加工性を向上させることができる。また、本発明では異形断面を有するガラス繊維を用いているため、円形断面を有するガラス繊維を導入した場合に比べて、ガラス繊維と樹脂及びナノセルロースの界面の面積が大きくなり、ガラス繊維及びナノセルロースによる補強効果をより効率的に得ることができる。このように、

50

異形断面を有するガラス繊維とナノセルロースの両方を含有させることで、互いの補強効果を高め合うことができ、機械的特性と成形加工性を両立させることができる。

【0013】

本発明の繊維強化樹脂は、ガラス繊維の断面における長径をA、短径をBとした場合に、断面形状の扁平比(A/B)が1.1~10であることが好ましい。このようにすれば、樹脂との混練及び射出成形時に流れ方向に配向しやすくなり、成形加工性をより向上させることができる。

【0014】

本発明の繊維強化樹脂は、質量%で、ガラス繊維10~60%、ナノセルロース0.1~15%未満を含有することが好ましい。

10

【0015】

本発明の繊維強化樹脂において、ガラス繊維に対するナノセルロースの質量比が0.002~1.5であることが好ましい。

【0016】

本発明の繊維強化樹脂において、ガラス繊維が、チョップドストランドであることが好ましい。

【0017】

本発明の繊維強化樹脂において、ナノセルロースの平均直径が3~100nmであることが好ましい。

【0018】

本発明の繊維強化樹脂部品は、上記の繊維強化樹脂からなることを特徴とする。

20

【0019】

本発明の繊維強化樹脂部品の製造方法は、上記繊維強化樹脂を射出成形することを特徴とする。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、成形加工性を損なうことなく、機械的特性を向上させた繊維強化樹脂を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に何ら限定されるものではない。

30

【0022】

(熱可塑性樹脂)

本発明の熱可塑性樹脂は、一般に市場で入手できるものであれば特に限定されないが、特に耐熱性が求められる繊維強化樹脂部品を製造する場合は、耐熱性の高い熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

【0023】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリアリレート系樹脂、熱可塑性ポリイミド等が挙げられる。また、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)、等のフッ素系樹脂を用いることもできる。

40

【0024】

また、上記の熱可塑性樹脂はいずれも、単独または2種以上を混合して使用してもよい。

50

【0025】

(ガラス繊維)

ガラス繊維は熱可塑性樹脂に機械的特性、寸法安定性、成形加工性を付与する重要な材料である。ガラス繊維は安価に入手することが可能であり、また、任意の集束剤を塗布することで、様々な熱可塑性樹脂と混合させやすい。

【0026】

本発明におけるガラス繊維は、異形断面を有している。特に、断面における長径をA、短径をBとした場合に、断面形状の扁平比(A/B)が1.1~10であることが好ましく、2~8が好ましく、3~7がより好ましい。断面形状の扁平比が低すぎると、ガラス繊維が熱可塑性樹脂との混練及び射出成形時に流れ方向に配向しにくくなり、流動抵抗が大きくなるため、成形加工性が低下する。また、ガラス繊維と熱可塑性樹脂の界面の面積が小さくなり、ガラス繊維による補強効果が小さくなるため、所望の機械的特性が得にくくなる。一方、断面形状の扁平比が高すぎると、ガラス繊維が容易に破断してしまい、所望の機械的特性が得にくくなる。なお、このような扁平比を有する断面を有する異形断面とは、通常、長円形、もしくは扁平形の断面形状を示すものである。なお、ガラス繊維の全てが異形断面を有していることが好ましいが、ガラス繊維の一部が円形断面を有していても良い。具体的には、含有されるガラス繊維のうち、異形断面を有する繊維の割合が80%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、95%以上であることが特に好ましい。

10

【0027】

本発明におけるガラス繊維は、異形断面の真円相当直径が5~30 μm である事が好ましく、7~25 μm がより好ましく、10~25 μm が特に好ましい。尚、真円相当直径とは、ガラス繊維の異形断面の面積と等しい面積を有する真円の直径を意味している。ガラス繊維の真円相当直径が小さすぎると、ガラス繊維が容易に破断してしまい、所望の機械的特性が得にくくなる。一方、ガラス繊維の真円相当直径が大きすぎると、ガラス繊維と熱可塑性樹脂の接触面積が小さくなり、ガラス繊維による補強効果が小さくなるため、所望の機械的特性が得にくくなる。

20

【0028】

ガラス繊維の長さは、1~20mmが好ましく、1~11mmがより好ましく、1~10mmが特に好ましい。ガラス繊維が長すぎると、ガラス繊維の流動性が悪化するため、熱可塑性樹脂中にガラス繊維が偏在しやすくなる。また、ガラス繊維が短すぎると、所望の機械的特性が得にくくなる。

30

【0029】

繊維強化樹脂中におけるガラス繊維の含有量は、質量%で10~60%であり、11~55%が好ましく、15~50%がより好ましい。ガラス繊維の含有量が少なすぎると、曲げ強度、引張強度等の機械的特性が低下する。一方、含有量が多すぎると、成形加工性が低下する。

【0030】

本発明におけるガラス繊維は、チョップドストランドであることが好ましい。ここで、チョップドストランドとは、上記ガラス繊維を束ね合わせ、所定の長さに切断されたものを意味する。チョップドストランドは高いアスペクト比を有するため、曲げ強度、引張強度等の機械的特性を向上させる観点で好ましい。チョップドストランドの長さは、1~20mmが好ましく、1~11mmがより好ましく、1~10mmが特に好ましい。

40

【0031】

(ナノセルロース)

本発明におけるナノセルロースは、セルロースナノファイバー、セルロースマイクロフィブリル、セルロースマイクロフィブリル束、マイクロフィブリル化セルロース等の名称で一般に呼称されるものであり、セルロース分子から構成されるナノ構造体を含む繊維材料を包含的に意味する。これらは一般に3nm~100nmの直径を有し、その繊維長により、セルロースナノファイバー(繊維長5 μm ~)、セルロースナノウィスカー(繊維長10

50

0 ~ 500 nm)、セルロースナノクリスタル(繊維長100 ~ 500 nm)等に分類される。特に、セルロースナノファイバーは高いアスペクト比を有するため、繊維が互いに絡まり合い、繊維強化樹脂の機械的特性を向上させることができる。なお、これらのナノセルロースは、単独または2種以上を混合して使用してもよい。

【0032】

本発明におけるナノセルロースは、パルプなどの植物原料を解繊することで得ることができる。解繊方法は、強せん断混練機やボールミル粉碎機などの解繊機を用いて行う機械的解繊、TEMPO触媒酸化等を用いた化学的な解繊、または両者を組み合わせた解繊のいずれかが好ましい。例えば、機械的解繊を用いると、繊維直径の大きなナノセルロースが得やすくなる。また、化学的解繊を用いると、繊維直径が小さく、繊維長が短いナノセルロースを得やすくなる。

10

【0033】

このように、解繊方法により得られるナノセルロースの形状が異なるため、所望の機械的特性が得られる最適な方法を選択し、ナノセルロースを作製することが好ましい。

【0034】

また、ナノセルロースを熱可塑性樹脂中に均一に分散させるという観点では、平均直径や長さのばらつきが小さいことが好ましい。樹脂中で変性パルプを解繊しながら分散させる方法では、解繊が不十分な状態となり熱可塑性樹脂中に偏在する可能性がある。そのため、あらかじめ解繊された状態のナノセルロースを原料として用いることが好ましい。このようにすることで、ナノセルロースが熱可塑性樹脂中に偏在することを防ぐことができる。

20

【0035】

繊維強化樹脂中におけるナノセルロースの含有量は、質量%で、0.1 ~ 15%未満であり、0.2 ~ 12%が好ましく、0.3 ~ 10%がより好ましい。ナノセルロースの含有量が少なすぎると、引張強度などの機械的特性を向上させにくくなる。一方、含有量が多すぎると、繊維強化樹脂の流動性が低下し、射出成形における成形加工性が低下する。具体的には、射出成形にかかる時間の増加や、射出ノズルの詰まりなどが生じうる。なお、繊維強化樹脂部品の耐衝撃強度を高める観点からは、ナノセルロースの含有量が少ないことが好ましい。具体的には、4%以下が好ましく、3%以下が特に好ましい。

30

【0036】

ナノセルロースの平均直径は3 ~ 100 nmであることが好ましく、5 ~ 90 nmがより好ましく、11 ~ 80 nmが特に好ましい。このような平均直径であれば、熱可塑性樹脂と接触するナノセルロースの比表面積が大きくなり、機械的特性を向上させることができる。また、ナノセルロースの長さは0.1 μm以上が好ましく、1 μm以上がより好ましく、3 μm以上がさらに好ましく、5 μm以上が特に好ましい。このような値にすることで、機械的特性を向上させることができる。

【0037】

ナノセルロースのアスペクト比は、50以上が好ましく、100以上がより好ましく、500以上が特に好ましい。ナノセルロースのアスペクト比が小さすぎると、樹脂組成物の機械的特性を向上させる効果が小さくなる。

40

【0038】

なお、本発明のナノセルロースは、必要に応じて表面を化学修飾したものであってもよい。例えば、アルキル基、アシル基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、アリールオキシ基、シリル基、カルボキシ基等の官能基で修飾されたナノセルロースを用いることができる。

【0039】

ガラス繊維に対するナノセルロースの質量比(ナノセルロース/ガラス繊維)は、0.002 ~ 1.5が好ましく、0.05 ~ 1.5がより好ましく、0.1 ~ 0.9がさらに好ましく、0.1 ~ 0.8が特に好ましい。ガラス繊維に対するナノセルロースの質量比が低すぎると、繊維強化樹脂の機械的特性の向上が小さくなる。一方、質量比が高すぎる

50

と、繊維強化樹脂の成形加工性が低下する。なお、繊維強化樹脂部品の耐衝撃強度を高める観点からは、ガラス繊維に対するナノセルロースの質量比が低いことが好ましい。この場合は、0.002~0.6が好ましく、0.005~0.5がより好ましく、0.01~0.4が特に好ましい。

【実施例】

【0040】

以下に、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0041】

表1、2は、本発明の実施例(No.1~4、9、10、13)及び比較例(No.5~8、11、12、14)を示している。

10

【0042】

【表1】

		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
混合割合 [質量%]	ポリアミド樹脂	77.5	77.5	75.0	70.6	77.5	75.0	70.6	65
	ガラス繊維	20	20	20	20	20	20	20	20
	ナノセルロース	2.5	2.5	5.0	9.4	2.5	5.0	9.4	15
扁平比		4	7	4	4	1	1	1	1
ナノセルロース/ガラス繊維		0.125	0.125	0.250	0.470	0.125	0.250	0.470	0.750
引張強度 [MPa]		162	169	169	183	154	161	174	177
曲げ強度 [MPa]		237	249	239	246	226	228	234	240
アイゾット衝撃強度 加工ノッチ [J/m]		56	61	53	51	51	48	46	44
アイゾット衝撃強度 成形ノッチ [J/m]		90	98	89	86	82	81	78	75
成形加工性		○	○	○	○	○	○	○	×

20

30

【表 2】

		No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14
混合割合 [質量%]	ポリアミド樹脂	68.75	67.5	68.75	67.5	58.75	58.75
	ガラス繊維	30	30	30	30	40	40
	ナノセルロース	1.25	2.5	1.25	2.5	1.25	1.25
扁平比		4	4	1	1	4	1
ナノセルロース/ガラス繊維		0.042	0.083	0.042	0.083	0.031	0.031
引張強度 [MPa]		202	205	192	195	225	214
曲げ強度 [MPa]		289	291	275	277	308	293
アイゾット衝撃強度 加工ノッチ [J/m]		110	106	100	96	143	130
アイゾット衝撃強度 成形ノッチ [J/m]		108	99	98	90	186	169
成形加工性		○	○	○	○	○	○

10

20

【0043】

(試料の作製)

試料の作製にあたり以下の原料を用いた。熱可塑性樹脂には、ポリアミド樹脂 PA-6 (DSM社製 Novamid 1013J) を用いた。ガラス繊維には、扁平比が 4~7 の異形断面を有するガラスチョップドストランドと、円形断面を有するガラスチョップドストランドを用いた。ナノセルロースには、ピンフィス (スギノマシン社 WMa-10010) を凍結乾燥することによって作製したナノセルロースの粉体を用いた。なお、ピンフィスはナノセルロースが水中に分散したものである。そのため、ナノセルロースを粉末化する際に、水分による凝集を防ぐため、水を t-ブタノールに置換したのち、凍結乾燥を行った。

30

【0044】

試料は以下のように作製した。まず、ポリアミド樹脂とガラス繊維を一軸混練機 (住友重機械工業社製)、ポリアミド樹脂とナノセルロース粉体を二軸混練機 (東芝機械社製) で分けて混練し、棒状に成形した後、得られた棒状成形物を一定間隔で切断することにより、ポリアミド樹脂とガラス繊維からなるペレットと、ポリアミド樹脂とナノセルロース粉体からなるペレットをそれぞれ作製した。その後、表に記載の各試料の調合比になるように、2種類のペレット及び追加のポリアミド樹脂を秤量し、混合した後、射出成形機 (住友重機械工業社製) で所望の板状形状に成形した。

40

【0045】

(物性の評価)

作製した試験試料について、引張強度、曲げ強度及びアイゾット衝撃強度を測定した。なお、引張強度は、ASTM D-638 (Type-1) に準じ、曲げ強度は ASTM D790、アイゾット衝撃強度は ASTM D-256 に準じて測定した。

【0046】

また、成形加工性の評価は、射出成形機で繊維強化樹脂を同じ条件で成形した際の流動性 (成形時間) から判断した。比較例 No. 14 の成形時間を基準とし、成形時間が No. 14 と同等もしくは早い場合を「○」、明らかに遅くなった場合を「×」と判定した。実施例及び比較例で得られた評価結果を表 1、2 に示す。

50

【0047】

表 1、2 から明らかなように、扁平比の高いガラス繊維を用いた実施例（No. 1～4、9、10、13）は、同量のガラス繊維及びナノセルロースを含有する比較例（No. 5～7、11、12、14）と比べ、引張強度、曲げ強度、アイゾット衝撃強度の機械的特性において高い値を示した。さらに、いずれの実施例も成形加工性が「○」であった。
【0048】

なお、ナノセルロースを 15 質量%含有する比較例 No. 8 は、引っ張り強度及び曲げ強度について比較的優れていたものの、成形時間が比較例 No. 14 より明らかに遅くなり、成形加工性が「×」であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 1/02 (2006.01)		C 0 8 L 1/02	
B 2 9 K 105/12 (2006.01)		B 2 9 K 105:12	

Fターム(参考) 4F206 AB25 JA07

4J002 AA011 AB012 BB021 BB111 BC021 BD151 BG031 CB001 CF061 CF071
CF161 CG001 CH071 CH091 CL001 CM041 CN011 CN021 CN031 DL006
FA046 FD016