

(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2015-71663

(P2015-71663A)

(43) 公開日 平成27年4月16日(2015.4.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 8/12 (2006.01)	C O 8 F 8/12	4 F O 7 2
C O 8 F 20/44 (2006.01)	C O 8 F 20/44	4 J 1 0 0
D O 6 M 15/564 (2006.01)	D O 6 M 15/564	4 L O 3 3
C O 8 J 5/24 (2006.01)	C O 8 J 5/24 C F C	
D O 6 M 101/40 (2006.01)	D O 6 M 101:40	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁)		

(21) 出願番号	特願2013-207036 (P2013-207036)	(71) 出願人	000006035
(22) 出願日	平成25年10月2日 (2013.10.2)		三菱レイヨン株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
		(72) 発明者	渡辺 賢一
			愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
			菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
		(72) 発明者	若林 巧己
			愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
			菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
		F ターム (参考)	4F072 AA04 AA07 AB10 AB22 AC05
			AD23 AG03 AL02 AL17
			4J100 AG04Q AJ02Q AJ08Q AL03Q AM02P
			AM15Q AM19Q AM21Q BA03Q CA01
			CA04 CA31 HA08 HB33 HB35
			HE01 HE05 JA11
			4L033 AA09 AB01 AC11 AC12 CA50

(54) 【発明の名称】 フィラメントワインディング用炭素繊維束

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、従来技術の課題を解決するためになされたものであり、その具体的内容は、F W法、とくにW e t 方式を採用するF W法により得られるC F R P 製圧力容器を軽量化するためにC F R P 層を薄肉としても十分な強度が確保され、軽量化を実現できる炭素繊維束、およびその炭素繊維束を用いた耐圧性に優れたC F R P 製圧力容器を提供することにある。

【解決手段】 二酸化炭素を主成分とする超臨界流体又は亜臨界流体中に水を添加して、アクリロニトリル系重合体を加熱処理することで、アクリルアミド及び／又はアクリル酸重合体を得る製造方法であり、前記アクリロニトリル系重合体が完全にアクリルアミド及び／又はアクリル酸重合体に変換されることが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化炭素を主成分とする超臨界流体又は亜臨界流体中に水を添加して、アクリロニトリル系重合体を加熱処理することで、アクリルアミド及び／又はアクリル酸重合体を得る製造方法。

【請求項 2】

アクリロニトリル系重合体が完全にアクリルアミド及び／又はアクリル酸重合体に変換される、請求項 1 に記載のアクリルアミド及び／又はアクリル酸重合体の製造方法。

【請求項 3】

アクリロニトリル系重合体のニトリル基に対して等モル以上の水を添加する、請求項 1 又は 2 に記載のアクリルアミド及び／又はアクリル酸重合体の製造方法。

10

【請求項 4】

処理温度が 150℃以上 300℃以下である、請求項 1 又は 2 に記載のアクリルアミド及び／又はアクリル酸重合体の製造方法。

【請求項 5】

処理圧力が 2 MPa 以上 20 MPa 以下である、請求項 1 又は 2 に記載のアクリルアミド及び／又はアクリル酸重合体の製造方法。

【請求項 6】

処理時間が 60 分以下である、請求項 1 又は 2 に記載のアクリルアミド及び／又はアクリル酸重合体の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィラメントワインディング用炭素繊維束に関する。具体的には、炭素繊維強化樹脂製圧力容器に十分な強度を与え得る炭素繊維束に関する。

【背景技術】

【0002】

繊維強化複合材料の一つに、炭素繊維からなる強化材とマトリクス樹脂とにより形成される炭素繊維強化複合材料がある。このマトリクス樹脂としては、エポキシ樹脂や、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂などの種々の樹脂が使用され、中でもエポキシ樹脂が広く使われている。

30

【0003】

一方、この炭素繊維は、再生セルロース、ポリアクリロニトリル、ピッチ等を出発原料として得られ、その化学組成の約 90% 以上が炭素からなる繊維が使用されている。このような炭素繊維は、例えば高強度炭素繊維や高弾性炭素繊維等に区分され、軽量で比強度および比弾性率において優れ、しかも耐熱性や耐薬品性にも優れていることから、広範囲にわたる用途の繊維強化複合材料に使用されている。

【0004】

上記のような、マトリクス樹脂と炭素繊維からなる炭素繊維強化複合材料は、マトリクス樹脂を薄く塗布した離型紙上に炭素繊維を一方向に並べて配置したり、製織した炭素繊維を配置して樹脂を含浸させるプリプレグ法、樹脂浴中に炭素繊維を浸し、通過させるディッピング法等により得ることができる。炭素繊維強化複合材料の多くは、プリプレグ法により得られている。

40

【0005】

炭素繊維を強化材とする炭素繊維強化複合材料は、軽量でかつ強度および弾性率などに優れているため、スポーツ・レジャー用品の構成部品や車輛・航空宇宙用機材、エネルギー・土木建築用の産業資材等の材料として幅広い分野にわたってその用途開発が進められており、強化剤としての炭素繊維における高条件化の要望はますます高まってきている。特に車輛・航空宇宙用途における構造材料や産業資材として適用される炭素繊維は、高強度化・高弾性率化の方向で開発が進められてきている。これらの炭素繊維を使用して、構

50

造材料や産業資材として適用される炭素繊維強化複合材料は、炭素繊維強化複合材料の繊維長手方向の引張強度を高いレベルで保有することが要求されている。

【0006】

各種産業において様々な用途に利用される圧力容器は、近年、その利用範囲がますます広がっている。その利用例としては、天然ガスを燃料とする自動車に搭載するCNGタンクや燃料電池車に搭載されるCHGタンクが挙げられ、いずれも圧縮された状態のガスが封入、貯蔵される。

【0007】

例えば、前記天然ガスを燃料とする自動車は、NO_xやSO_xの排出量が少なく、低公害車として注目されるが、一方で、ガソリンや軽油を燃料とする自動車と比べたときにエンジン

10

【0008】

は基本的に同一であるために、燃料の収容重量をガソリンや軽油と同一とするには燃料タンクが必然的に大型化し、且つ安全性を考慮して肉厚となり、結果として車両重量の増加につながり、航続距離、貨物積載量及び定員数が減少することになる。

【0009】

この種のFRP製圧力容器は、通常、いわゆるフィラメントワインディング法（以後、FW法）により、製造される。その一例を挙げると、円筒状の金属製ライナーや樹脂製ライナーに、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を含浸させた連続強化繊維束を巻き付ける処理（以後、巻回工程、巻回処理）を行い、繊維強化未硬化樹脂巻回物（以後、硬化前巻回物）を得る。その後、前記硬化前巻回物を加熱処理（前記熱硬化性樹脂を硬化）することにより、前記ライナーを内殻とし、前記FRPを外殻とする構成のFRP製圧力容器を製造する。また、強化繊維への樹脂の付与方法としては、FRP製圧力容器製造工程（FW工程）の中で、樹脂含浸処理と巻回処理を連続して行う方法（ウェット方式、Wet方式）や、あらかじめ強化繊維に樹脂を含浸せしめたトウプレグ（トウプリプレグとも言われる）を用いて巻回処理を行う方法（以後、トウプレグ方式）が一般的である。

20

【0010】

FRPは、金属に比べて軽量であり、さらには内圧に耐え得るに十分な強度、弾性率をも兼ね備えているため、前記FRP製圧力容器は、金属からなる従来の圧力容器と強度を同一としたときに、前記ライナーの肉厚の多くがFRPに代替されることによって、圧力容器全体の軽量化を達成できる。

30

【0011】

圧力容器においては、その直胴部は容器の径方向の内圧を受けるため、FRP製圧力容器の設計に際しては、その耐圧性を確保するために、直胴部は強化繊維を周方向に巻き付ける構成、いわゆるフープ層が設けられるが、このフープ層を構成するFRP層の繊維堆積含有率（V_f）を高くすると同時にV_fを均質にすることや、或いはボイドを低減してりして、前記FRPの繊維軸方向の引張り強度を安定に発現させることが、FRP製圧力容器の耐圧性を高めるために有効であることがわかっている。

40

【0012】

ところが、FRP製圧力容器は、同じFW法により製造しても強化繊維の強度発現性が一定しない場合がある。特に、上記Wet方式で製造される場合、タッチロール方式で付与される樹脂の量（以後、樹脂ピックアップ量）が一定になりにくい場合がある、あるいは前記ボイドの発生を防止するために、前記樹脂ピックアップ量を多く設定することもあり、結果としてFRP層のV_fの低下やその不均一化の原因となりやすい。高速で行われる場合、その影響はより顕著となる。

【0013】

上記のような理由から、実際には、FRP製圧力容器の強度、耐久性を確保するために、前記フープ層の層数を増やす構成が採用されることもあり、結果として軽量化が達成で

50

きないだけでなく、製造コストが増大するなどの課題があった。

【0014】

FW成型用の炭素繊維束としては、例えば特許文献1には、フィラメント数が3000～80000本、単繊維フィラメント直径が3～6 μm であり、強度が特定の範囲で、特定の深さの溝を有する炭素繊維を圧力容器等の成型材料に適用することにより、炭素繊維強化複合材料中における炭素繊維の強度発現率を高めることが開示されている。熱硬化性樹脂を含浸させて金属あるいは樹脂製のマンドレルに巻き付けた際に、炭素繊維の拡がり幅が、単繊維フィラメント1本あたり0.1～10 μm の間隔で拡がる良好な拡がり性を有する炭素繊維が開示されている。フィラメント数が12000本の場合、拡がり間隔は1200 μm ～12000 μm となり、樹脂含浸時に過剰に拡がりすぎることにより、樹脂を過剰にピックアップする可能性がある。請求の範囲において、樹脂の体積含有率が30～50%となっており、高Vfが好ましい圧力容器としては樹脂の体積含有率が大きく、結果として強度発現性が良好なVfを有するコンポジットを得られない課題が残る。

10

【0015】

特許文献2には、サイジング剤が付着された炭素繊維束であって、5m/分の速度にて200gfまたは2kgf（2000gf）の張力下にてロール掛けした後の緊張時ストランド幅と走行時のストランド幅との比である緊張広がり変動率との数値が100～160%であることが開示されている。緊張下において、トウ幅が開織することにより、樹脂含有量が過剰になる懸念および開織性が均一ではない場合には、樹脂ピックアップ量にバラつきが生じ、所望のVfを有するコンポジットが得られない可能性が生じる。

20

【0016】

特許文献3には、樹脂を含浸していない状態での扁平率（炭素繊維束の幅と厚さの比）が40～90であること、およびドレープ値（炭素繊維束のやわらかさ）が50～100mmであることが開示されている。この炭素繊維束では、樹脂が含浸されていない状態での炭素繊維束が扁平で柔軟であることが記載されている。この技術では、樹脂含浸時のトウ幅の変化が不明であることと、柔軟であるために樹脂含浸時および巻きつけ時にトウ形態が変形しやすく、これに伴い所望のVfを有するコンポジットが得られない可能性が生じる。

【0017】

特許文献4には、フィラメント数が15000～60000、単糸織度が0.25～0.8dtexである炭素繊維束を解舒する際のトウ幅の変動率がCV値で10%以下であり、かつ解舒時の糸幅の平均値に対して75%未満の糸幅を有する部分が5個/1000m以下であるとの開示がなされている。現在では、フィラメント数が15,000以下の炭素繊維束もFWには使用される可能性があり、本技術では15,000以上でしか適用されないため炭素繊維束の用途拡張性に課題が残る。フィラメント数に加え、トウ幅の制限もあるためこの範囲内にて適応される技術である。

30

【0018】

特許文献5には、サイジング剤を付与した際の乾燥工程にて、糸のドレープ性を示す数値であるK値が10cm以上となるような無撚炭素繊維束であって、開織性の優れた技術が開示されている。しかし、サイジング剤の乾燥工程において開織性を優先させることにより、樹脂含浸時に過剰に拡がりすぎることにより、樹脂を過剰にピックアップする可能性があり、結果として強度発現性が良好なVfを有するコンポジットを得られない課題が残る。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0019】

【特許文献1】特開2002-69754号公報

【特許文献2】特開2003-336129号公報

【特許文献3】特開2011-252264号公報

【特許文献4】特開2012-154000号公報

50

【特許文献5】特開平4-24264号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

本発明は、かかる課題を解決するためになされたものであり、その具体的内容は、FW法、とくにWet方式を採用するFW法により得られるCFRP製圧力容器を軽量化するためにCFRP層を薄肉としても十分な強度が確保され、軽量化を実現できる炭素繊維束、およびその炭素繊維束を用いた耐圧性に優れたCFRP製圧力容器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明は、前記課題を解決するために以下の手段を採用する。
すなわち、以下の条件(1)を満たすサイジング剤が塗布された複数本の炭素繊維からなる炭素繊維束である。

条件(1)：以下「測定方法(1)」にて測定した剥離最大荷重が0.5N～5Nの範囲であること

測定方法(1)

(手順1) 表面温度が150℃のホットプレートに、厚さ20μm、幅100mm×長さ60mmのアルミニウム薄膜を1枚のせ、長さ方向の半分の片側部分にサイジング剤液を、一滴あたり40mg滴下できるピペットにて、全体に30滴分滴下し、全体に塗布する。もう1枚の前記アルミニウム薄膜と同じ厚さ及び同じ大きさのアルミニウム薄膜を重ね合わせて、その上に0.5kg分の平板状の錘を載せて5分間加熱し張り合わせる。

(手順2) 加熱後、アルミニウム薄膜の温度を室温とし、サイジング剤で張り合わされていないそれぞれの部分を、折りたたんで15mm長さとし、2つのつかみ部分とする。

(手順4) 前記2つのつかみ部分を、5mm/minの速度にて、引張り試験を実施する。

(手順5) 15mm引っ張った時点で荷重負荷を停止。15mm間にて最大荷重を読み取る。

【発明の効果】

【0022】

本発明の炭素繊維束は、FW成型時に樹脂含浸時にトウ幅が変動せずかつ樹脂を過剰に含浸することなく巻きつけられることから、フープ層を構成するFRP層の繊維堆積含有率(Vf)を高くすると同時にVfを均質にすることや、或いはボイドを低減してりして、前記FRPの繊維軸方向の引張り強度を安定に発現させることから、FRP製圧力容器の耐圧性を高度にすることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】測定方法(1)の引張り試験の概念図である。

【図2】測定方法(3)の沈み込み試験の概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明の炭素繊維束は、FW成型時に樹脂含浸時にトウ幅が変動せずかつ樹脂を過剰に含浸することなく巻きつけられることから、フープ層を構成するFRP層の繊維堆積含有率(Vf)を高くすると同時にVfを均質にすることや、或いはボイドを低減してりして、前記FRPの繊維軸方向の引張り強度を安定に発現させることから、FRP製圧力容器の耐圧性を高度にすることが可能となる。

【0025】

(前駆体繊維束およびその製造方法)

本発明の炭素繊維束を得る出発原料としては特に制限はないが、機械的条件発現の観点で、アクリロニトリル系前駆体繊維をより得られるものが好ましい。本発明に用いるアク

10

20

30

40

50

リロニトリル系重合体は96質量%以上のアクリロニトリルと数種の共重合可能なモノマーより得られるものである。アクリロニトリル以外の共重合成分としては例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等のアクリル酸誘導体、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体、酢酸ビニルなどが適する。これらは単独でも組合せでも良い。好ましい共重合体は、一つ以上のカルボキシル基有するモノマーを必須成分として共重合させたアクリロニトリル系重合体である。

【0026】

モノマーの混合物を共重合する適当な方法は、例えば水溶液におけるレドックス重合または不均一系における懸濁重合および分散剤を使用した乳化重合、その他どのような重合方法であってもよく、これら重合方法の相違によって本発明が制約されるものではない。本発明のアクリル系前駆体繊維は、上述のアクリロニトリル系重合体をジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の有機溶剤に溶解して紡糸原液を調整するのが好ましい。これら有機溶剤は、金属成分を含まないため、得られる炭素繊維束の金属成分の含有量を下げることができる。紡糸原液の固形分濃度は、20%以上が好ましく、より好ましくは21%以上である。固形分濃度が高い方が、緻密な構造を有する凝固糸を作製することができるからである。紡糸方法は、湿式紡糸、乾湿紡糸いずれでもよいが、より生産性の高い紡糸方法としては、湿式紡糸である。また湿式紡糸は、乾湿式紡糸に比べ緻密な構造を有する凝固糸を形成し難い方式であるが、凝固液条件や凝固束の延伸条件を調整することにより、高い緻密性を有する繊維束とすることが可能である。湿式紡糸は、調温した有機溶剤と水の混合溶液を満たした凝固液中に吐出孔が多数配置された紡糸口金を浸漬させ、調製した紡糸原液をこの紡糸口金から凝固液中に吐出し凝固させ、その凝固糸を引き取るものである。

【0027】

次いで引き取られた凝固糸は、洗浄・延伸に供される。洗浄方法は脱溶剤出来ればいかなる方法でもよい。また、延伸は、洗浄の前でも後でもどちらでも良く、両者を組み合わせること、あるいは同時に行うこともできる。たとえば、50℃から100℃の範囲の温度に設定された多段洗浄・延伸槽にて、洗浄延伸を行う。ここで、洗浄・延伸槽の段数は特に制限はないが、～10段程度が適当である。延伸倍率は、1.5倍から3.8倍の範囲が好ましい。1.5倍未満では延伸不足であり、所望のフィブリル配向度を確保できない。一方、5倍を超える延伸を行うと、フィブリル構造自体の破断が生じ、非常に疎な構造形態よりなる前駆体繊維束となってしまう。より好ましい延伸倍率は2.0～3.8倍である。

【0028】

また、溶剤を含んだ凝固糸を空気中にて延伸処理を実施することもできる。さらに、引き取った凝固糸を洗浄する前に、凝固液よりも溶剤濃度が低く、温度の高い前延伸槽にて、延伸をすることにより、緻密なフィブリル構造を形成させることができる。空気中での延伸は、1.0倍から1.3倍の範囲が緻密な構造形成をするためには好ましい。1.3倍を超える場合は、延伸過多となり、延伸によるボイド形成が顕著となり、最終的に得られる前駆体繊維束の緻密性を低下させる原因となる。より好ましい範囲は1.0倍から1.2倍である。

【0029】

前記延伸槽にて凝固糸を延伸する際、前記延伸槽の温度は40～80℃の範囲が好ましい。温度が40℃未満では、延伸性が確保できず無理な延伸となり、均一なフィブリル構造形成ができない。一方、80℃を超えると熱による可塑化作用が大きくなりすぎること、糸条表面での脱溶剤が急速に進み延伸が不均一なものとなることなどから、前駆体繊維束として品質が悪くなる。より好ましい温度は、50～75℃である。また、延伸槽の濃度は30～60質量%が好ましい。これは30質量%未満では安定な延伸性が確保できず、60質量%を超えると可塑化効果が大きくなりすぎ安定な延伸性が損なわれる。より好適な濃度は、35～55%である。この延伸槽での延伸倍率は1.5～3.8倍が好まし

い。1. 5倍未満では延伸不足であり、所望のフィブリル構造を形成させることができない。一方、3. 8倍を超える延伸を行うと、フィブリル構造自体の破断が生じ、非常に疎な構造形態よりなる前駆体繊維束となってしまう。より好ましい延伸倍率は2. 0～3. 6倍である。

【0030】

また、洗浄後、溶剤分の無い膨潤状態にある工程繊維束を熱水中で延伸することで繊維の配向を更に高めることも可能であり、若干の緩和を入れることで前工程での延伸の歪みを取ることも可能である。好ましくは、熱水中で、0. 97倍から1. 6倍の延伸を行う。1. 6倍を超える場合は無理な延伸による構造破壊が生じ、焼成工程での欠陥点形成の原因となる。好ましい延伸範囲は、0. 97から1. 3倍である。より好ましくは、0. 97から1. 15倍である。

【0031】

次に、シリコン系化合物を主成分とする油剤を0. 8～1. 6質量%となるよう付着処理を行い、乾燥緻密化する。乾燥緻密化は公知の乾燥法により乾燥、緻密化させれば良く、特に制限はない。好ましくは、複数の加熱ロールを通過させる方法であり、乾燥緻密化後のアクリル繊維束は、必要に応じて130～200℃の加圧スチームや乾熱熱媒中、あるいは加熱ロール間や加熱板上で1. 8～7. 0倍延伸して、更なる配向の向上と緻密化を行った後に巻き取ってアクリル前駆体繊維束を得る。加圧スチームを用いる場合、スチームによる可塑化により、安定な延伸を付与することができることからより好適な延伸方法である。

【0032】

凝固糸は、最終的にトータルで9から16倍の延伸処理を施される。トータル延伸倍率が9倍未満の場合、延伸不足であり、繊維軸方向に配向された構造が十分発達しておらず、高い機械的条件を発現する炭素繊維束が得られない。トータル延伸倍率が16倍を超える場合、フィブリル構造の破壊が生じてしまうために、高い機械的条件を発現する炭素繊維束が得られない。

【0033】

上記のようにして得られたアクリル前駆体繊維束に集束性を付与し、かつそのトウ幅を均一なものとする 것을 目的に、交絡処理を行うことができる。交絡処理を行う方法としては、偏平矩形断面の糸道と該偏平矩形断面の長辺方向に所定の間隔をおいて糸道内に開口する複数のエア噴出孔とを有するエア交絡付与装置によって所望のトウ幅と集束性とを付与する方法や円形断面の糸道と該円形断面の糸道内に開口するエア噴出孔とを有するエア交絡付与装置を用いる方法が選択できる。本発明においては、繊維束のねじれや撚りが混入を防止しやすい点で、偏平矩形断面の糸道と該偏平矩形断面の長辺方向に所定の間隔をおいて糸道内に開口する複数のエア噴出孔とを有するエア交絡付与装置によって所望のトウ幅と集束性とを付与する方法がより好ましい。

【0034】

上記偏平矩形断面の糸道形状は、トウのトータルの繊維度によってその寸法は異なるが、偏平矩形断面の短辺である高さ方向は1～5mm、好ましくは2～4mmである。この高さが小さい、すなわちトウの厚みが規制されると、エアの流れによってフィラメントが十分に動くことが出来ず、交絡が不足しがちである。また、逆にこの寸法が大きいと、長辺寸法との関係にも依るもののトウの厚みが大きくなるため絡合が不十分になりがちである。偏平矩形の断面形状を有する糸道であって、該糸道に前記偏平矩形断面形状の長辺方向に所定の間隔をおいて複数配されてなるエア噴出孔を有する交絡付与装置とは、例えば図1に示す構造を有している。

【0035】

長辺の寸法に対しては、トウの総繊維度とトウ幅の制御の点から好適な範囲が存在する。この好適な範囲を示す数値とは、トウの総繊維度 D ($dTex$) と偏平断面の長辺寸法 L (mm) との比 D/L の値であり、その値が2, 000～12, 000であることが好ましい。この際のエア噴出孔の各孔口径は0. 3～1. 2mmであることが好ましく、0. 5

～1.0 mmがより好ましい。さらに、そのエア噴出口の配列は、等ピッチで0.8～1.6 mmの範囲で配列するのが、均一な交絡を得るには好ましい。糸道の長さ、すなわち交絡付与装置の長さは、10～40 mmとすることが好ましい。この長さが40 mm以上であると、その理由は定かでないがそれぞれの糸道の両端部において噴射エアの流れの乱れに起因すると考えられるトウの乱れ、バタツキが発生し、交絡が不均一になりやすくなる。

【0036】

上記のようにして得られたアクリル前駆体繊維束から、本発明の炭素繊維は次のようにして製造することができる。アクリル前駆体繊維束を220～260℃の熱風循環型の耐炭化炉に30～100分間通過せしめて耐炭化糸密度1.335～1.360 g/cm³の耐炭化糸を得る。ここで－7.0～2%の伸長操作を施す。耐炭化反応には、熱による環化反応と酸素による酸化反応があり、この2つの反応をバランスさせること重要である。この2つの反応をバランスさせるためには、耐炭化処理時間は30～100分が好適である。30分未満の場合、酸化反応が十分に生じていない部分が単繊維の内側に存在し、単繊維の断面方向で大きな構造斑が生じやすくなり、その結果、得られる炭素繊維は不均一な構造を有するものとなってしまう、高い機械的条件を発現させることができなくなる。一方、100分を超える場合は、単繊維の表面に近い部分により多くの酸素が存在するようになり、その後の高温での熱処理により過剰の酸素が消失する反応が生じ、欠陥点を形成するために高強度が得られない。より好ましい耐炭化処理時間は、40～80分である。

(炭素繊維の製造方法)

耐炭化糸密度が1.335 g/cm³未満の場合、耐炭化が不十分となり、その後の高温での熱処理により分解反応が生じ、欠陥点を形成するために高強度が得られない。耐炭化糸密度が1.360 g/cm³を超える場合、繊維の酸素含有量が増えるために、その後の高温での熱処理により過剰の酸素が消失する反応が生じ、欠陥点を形成するために高強度が得られない。より好ましい耐炭化糸密度の範囲は、1.340～1.355 g/cm³である。耐炭化処理における適度の伸張は、繊維を形成しているフィブリル構造の配向を維持し、かつ向上させるために必要である。－6.0%未満の伸張では、フィブリル構造の配向が維持できず、炭素繊維の構造形成における繊維軸での配向が十分でなく、優れた機械的条件発現ができない。一方、2.0%を超える伸張では、フィブリル構造自体の破断が生じ、その後の炭素繊維の構造形成を損ない、また破断点が欠陥点となり、高強度の炭素繊維を得ることができない。より好ましい伸張率は、－5.0%～0%である。

【0037】

次に耐炭化繊維を窒素などの不活性雰囲気中300～800℃の温度勾配を有する第一炭素化炉にて2～7%の伸長を加えながら通過させる。好適な処理温度は300から800℃で、直線的な勾配で処理する。耐炭化工程の温度を考えると開始温度は300℃以上が好ましい。最高温度が800℃を超えると、工程糸が非常に脆くなり、次の工程への移行がし難くなる。より好適な温度範囲は、300～750℃である。温度勾配については特に制限はないが、直線的な勾配を設定するのが好ましい。2%未満の伸張では、フィブリル構造の配向が維持できず、炭素繊維の構造形成における繊維軸での配向が十分でなく、優れた機械的条件発現ができない。一方、7%を超える伸張では、フィブリル構造自体の破断が生じ、その後の炭素繊維の構造形成を損ない、また破断点が欠陥点となり、高強度の炭素繊維を得ることができない。より好ましい伸張率は3～5%である。好適な処理時間は0.7～3.0分である。0.7分未満の処理では、急激な温度上昇に伴う激しい分解反応が生じ、高強度の炭素繊維を得ることができない。3.0分を超えると、工程前期の可塑化の影響が発生し、結晶の配向度が低下する傾向が生じ、その結果得られる炭素繊維の機械的条件が損なわれる。より好適な処理時間は、0.9～2.0分である。

【0038】

更に窒素などの不活性雰囲気中1000～1600℃の温度勾配を有する第二炭素化炉にて緊張下で熱処理を行って炭素繊維とする。温度の設定は、炭素繊維の所望弾性率によ

り設定する。高機械条件を有する炭素繊維を得るためには、炭素化処理の最高温度は低いほうがよく、また処理時間を長くすることにより弾性率を高くすることができるため、その結果最高温度を下げるができる。更に、処理時間を長くすることにより、温度勾配を緩やかに設定することが可能となり、欠陥点形成を抑制するのに効果がある。第二炭素化炉は、第一炭素化炉の温度設定にもよるが1000℃以上であればよい。好ましくは1050℃以上である。温度勾配については特に制限はないが、直線的な勾配を設定するのが好ましい。処理時間は、0.7分から3.0分が好適である。より好ましくは、0.9から2.0分である。本熱処理において、工程繊維は大きな収縮を伴うために、緊張下で熱処理をすることが重要である。伸張は、-6.0%から0.0%が好適である。-6.0%未満では結晶の繊維軸方向での配向が悪く、十分な条件が得られない。一方、0.0%を超える場合では、これまで形成されてきた構造そのものの破壊が生じ、欠陥点形成が顕著となり、強度の大幅な低下が生じる。より好適な伸張は、-5.0%から-1.0%の範囲である。

10

（炭素繊維の表面処理）

次に炭素繊維束は、表面酸化処理に供される。表面処理方法としては、公知の方法、即ち、電解酸化、薬剤酸化及び空気酸化などによる酸化処理が挙げられいずれでも良いが、工業的に広く実施されている電解酸化において、安定な表面酸化処理が可能であり、より好適である。また、本発明で好適とする酸素含有官能基量（O1S/C1S）を、後述する範囲に制御するためには、電解酸化処理を用いて、電気量を変えて行うのが最も簡便な方法である。

20

この場合、同一電気量であっても、用いる電解液及びその電解質濃度によって、酸素含有官能基量（O1S/C1S）は変化するが、電解液としては酸性、アルカリ性の何れも採用できる。酸性の電解液に溶存させる電解質の具体例としては、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸、酢酸、酪酸などの有機酸、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウムなどの塩が挙げられる。中でも強酸性を示す硫酸、硝酸が好ましく、硝酸アンモニウム等が使用できる。アルカリ性の電解液に溶存させる電解質の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化物、アンモニア、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどの無機塩類、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウムなどの有機塩類、さらにこれらのカリウム塩、バリウム塩又は他の金属塩、及びアンモニウム塩、水酸化テトラエチルアンモニウム又はヒドラジンなどの有機化合物が挙げられるが、樹脂の硬化障害を防止する観点から、アルカリ金属を含まない炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、水酸化テトラアルキルアンモニウム類が好ましく使用できる。電解質濃度としては0.1～20質量%、電気量1～200クーロン/gの範囲であれば、本発明で好適とする酸素含有官能基量（O1S/C1S）を、後述する範囲に制御することができる。

30

【0039】

電解酸化処理の後には、炭素繊維表面の電解質ならびに、電解酸化処理によって付着した不純物を除去するための洗浄処理を行い、引き続き炭素繊維束を乾燥させる。乾燥方法は、ロール乾燥、熱風乾燥および輻射熱乾燥など公知のいずれの技術も採用できるが、本発明においては特に乾燥温度を500℃以下、より好ましくは120℃から450℃、さらに好ましくは140～400℃で乾燥させる。500℃より高い温度の場合、炭素繊維の最表面に導入した官能基が熱分解により消失しやすいため、500℃以下であることが好ましい。

40

（炭素繊維のサイジング処理）

次に本発明の炭素繊維はサイジング処理に供される。サイジング剤は、有機溶剤に溶解させたものや、乳化剤などで水に分散させたエマルジョン液を、炭素繊維束に付与し、これを乾燥することによって行うことができる。なお、炭素繊維の表面へのサイジング剤の付着量の調節は、サイジング剤液の濃度調整や絞り量調整によって行なうことができる。炭素繊維束へのサイジング剤液の含浸方法は、炭素繊維束を等間隔に並列に配置しシート状にしてサイジング剤液に浸漬させる方法を用いることが生産性の観点から好ましい。

【0040】

50

並列に配置する各炭素繊維束間の間隔や本数については本発明においては特に制限されず、装置の幅に合わせて適宜選択することができる。

【0041】

また、乾燥処理は、熱風、熱板、加熱ローラー、各種赤外線ヒーターなどを利用して行うことができるが、加熱ローラーを用いるほう方法が、目的の扁平率を有する炭素繊維束が得られ易いため好ましい。加熱ローラーの温度は、100～240℃の範囲であれば十分であり、好ましくは120～180℃である。処理時間は、炭素繊維束の加熱ローラーへの接触長さや加熱ローラーの本数によって、適宜変更することができ、温度と処理時間を調節することで目的の扁平率を有する炭素繊維束を得ることができる。

【0042】

本発明の炭素繊維束へのサイジング剤の付着率は特に限定されないが、取り扱い性の観点から、0.05～5.0質量%が好ましい。

【0043】

本サイジング剤の付着率が0.05質量%以上であれば、炭素繊維表面全体を本サイジング剤で覆いつくすことができる。

【0044】

また、それにより炭素繊維強化複合材料を製造する際に本炭素繊維束とマトリクス樹脂を混合させたときに、前述した界面樹脂層による靱性等の機能発現性が低下することを抑制できる。また、本サイジング剤の付着率が5.0質量%以下であれば、炭素繊維表面に本サイジング剤が多く堆積しすぎて本炭素繊維束が硬くなることで、本炭素繊維束の取り扱い性が低下することを抑制できる。また、炭素繊維強化複合材料において、マトリクス樹脂から界面樹脂層を介して炭素繊維に伝わる応力の伝達に不具合が生じて機械的特性が低下することを抑制できる。

【0045】

付着量は、JIS R 7601<3-(8)>記載の、サイジング剤付着率の手法(2-ブタノン抽出法、硫酸洗浄法、熱分解法)に則って計測することが可能となる。

(サイジング剤)

本発明の炭素繊維束に使用するサイジング剤は、後述する剥離力を満たすものであれば、特に限定されない。均一に炭素繊維に含浸することのできる水溶液状態、あるいはエマルジョン状態で付与し、水を乾燥除去することが好ましい。また、サイジング剤の樹脂の主成分としては、エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂など、あるいはこれらを二種以上組合せて用いてもよい。また、水分散液または水溶液に、あらかじめ乾燥工程の温度にて主成分と反応する成分を混合してもよい。

(剥離最大荷重)

本発明の炭素繊維束は、収束性を強めるために以下「測定方法(1)」により計測される剥離最大荷重が0.5N～5Nの範囲の値を有するサイジング剤が塗布されている。測定方法(1)は、以下の通り。

【0046】

(手順1) 表面温度が150℃のホットプレートに、厚さ20μm、幅100mm×長さ60mmのアルミニウム薄膜を1枚のせ、長さ方向の半分の片側部分にサイジング剤液を、一滴あたり40mg滴下できるピペットにて、全体に30滴分滴下し、全体に塗布する。もう1枚の前記アルミニウム薄膜と同じ厚さ及び同じ大きさのアルミニウム薄膜を重ね合わせて、その上に0.5kg分の平板状の錘を載せて5分間加熱し張り合わせる。

【0047】

(手順2) 加熱後、アルミニウム薄膜の温度を室温とし、サイジング剤で張り合わされていないそれぞれの部分を、折りたたんで15mm長さとし、2つのつかみ部分とする

。

【0048】

(手順4) 前記2つのつかみ部分を、5mm/minの速度にて、引張り試験を実施する。

【0049】

(手順5) 15mm引っ張った時点で荷重負荷を停止。15mm間にて最大荷重を読み取る。

【0050】

測定方法(1)により測定された剥離力は、炭素繊維束内における炭素繊維単繊維(1本)同士を密着させる指標となる。剥離力は、0.5N~5Nであることが好ましく、10
0.5N~4.0Nであることがさらに好ましい。剥離力は、0.5Nより小さいであると、炭素繊維単繊維(1本)同士の密着力が不足し、FW時の樹脂含浸時に炭素繊維束に乱れが生じる可能性がある。剥離力が5Nより大きい場合は、炭素繊維単繊維(1本)同士が過度に密着するために、ドレープ性や含浸性が悪化する懸念が生じる。

(トウ幅変動率)

本発明の炭素繊維束は、FW成型時にトウ幅の変化が生じることがないように、以下「測定方法(2)」により計測されるトウ幅の変化率が-0.5~1.0%の範囲におさまることが必要である。

【0051】

測定方法(2)は、以下の通り。

20

【0052】

(手順1) 長さ25mmの炭素繊維束を65℃の樹脂浴の液面に平面状に落とす。

【0053】

(手順2) 0分(スタート時)の炭素繊維束のトウ幅(mm)を測定する

(手順3) 5分後の炭素繊維束の最大トウ幅(mm)を測定

(手順4) (5分後のトウ幅/0分時のトウ幅)*100にてトウ幅変化率を算出する。

【0054】

トウ幅の変化率は、-0.5%で縮むこと、および、1.0%程度の拡幅であればFW時のピックアップレジコン変動に影響を及ぼさない。トウ幅の変化率は、0%で全く変化
30 無いことがさらには好ましい。

[エポキシ樹脂組成物(A)]

JER828(三菱化学(株)製)/XN-1045(ナガセケムテックス(株)製)
/BYK-A506(ビッケミー・ジャパン(株)製)=100/80/1(質量部)

(炭素繊維束の繊維軸に垂直方向からの樹脂含浸速度)

本発明の炭素繊維束はまた同時に、以下に記載「測定方法(3)」で測定する、繊維軸に垂直方向からの樹脂含浸速度が0.01~0.05mg/minである必要がある。炭素繊維束の繊維軸の垂直方向からの樹脂含浸速度が0.01mg/min未満の場合、樹脂含浸不良が発生しやすくなる。0.05mg/minよりも大きい場合は、樹脂を過剰
40 に包含しレジコンが増大してしまう傾向がある。炭素繊維束の繊維軸の垂直方向からの樹脂含浸速度は、好ましくは0.01~0.05mg/minであり、さらに好ましくは0.02~0.03mg/min以上である。

【0055】

測定方法(3)は、以下の通り。

【0056】

(手順1) 炭素繊維束を約500mm長に切り取る

(手順2) 炭素繊維束の片端部を固定し水平に配置し、別の片端部を1kgの錘に結びつけて、ぶら下げる

(手順3) マイクロピペットを用いて、樹脂(温度25℃)を2μl(2.4mg)吸い上

50

げて、手順 2 の炭素繊維束の水平部に樹脂を滴下する。

【0057】

(手順4) 樹脂が炭素繊維束内に沈み込む(樹脂が炭素繊維束内に含浸・取り込まれて樹脂の光沢が消失する)時間を計測する

【実施例】

【0058】

以下、本発明の炭素繊維の具体的な構成を実施例に基づいて説明するが、これは本発明を限定するものではない。

(FW成型)

FW装置を用いる。タッチロール方式にて、前述したサイジング剤液(1-1)にてサイジング剤塗布を行った炭素繊維束に上記エポキシ樹脂(A)を含浸させ、続けて連続的に内径160mm、胴部長さ550mm、厚さ2mmの口金を有するアルミ製中空容器に巻きつけた。巻きつけるパターンとしては、最内層にフープ層を4層分配置。その次にヘリカル層として巻きつけ角度15°にて2層、巻きつけ角度45°にて2層、巻きつけ角度15°にて2層積層した。その後、130℃で2時間加熱して硬化させた後、圧力容器破壊試験に供した。

(圧力容器破壊試験)

硬化後の圧力容器口金に高圧チューブをつなぎ、圧力容器内に水を注入し内圧を負荷させた。破壊時の圧力を圧力容器破壊圧(タンクバースト圧：TB圧)とした。

(実施例1)

<炭素繊維へのサイジング剤塗布工程>

サイジング剤液(1)の調整

ミキサー(特殊機化工業(株)製、製品名：ハイビスディスパーミックス、ホモミキサー仕様：型式3D-5型)を用い、後述の手順で、転相乳化することでサイジング剤を調製した。以下に示す脱イオン水以外の3つの成分を、120℃にてプラネタリーミキサーとホモミキサーで、各成分が完全に溶解するまで混練、混合した。その後、60℃に調温し、脱イオン水を少量ずつ滴下して転相点を通じた後、滴下する水量を増加した。最終的にサイジング剤濃度40質量%のサイジング剤液(1)を得た。

・JER828(三菱化学製) 36質量%

・プルロニック型界面活性剤(商品名：「アデカプルロニックF-88」、(株)ADEKA製) 4質量%。

・水(脱イオン水) 60質量%

サイジング剤液(1-1)の調整

サイジング剤液(1)にUWS-145(三洋化成工業(株)製、固形分濃度35%)を混合した後、希釈濃度が5.4質量%となるように水で希釈し、「サイジング剤液(1-1)」を得た。

【0059】

サイジング剤液(1-1)のサイジング剤剥離荷重を測定した。その結果を表1に示す。

(サイジング剤の付与)

サイジング剤を塗布していない炭素繊維束パイロフィルTR50S(三菱レイヨン(株)：フィラメント数12000本、繊維径7μm)を、サイジング剤液(1-1)を満たしてあるフリーローラーを有する浸漬槽内に浸漬させた後、温度140℃の雰囲気下で1分間の乾燥処理を施してからポビンに巻き取った。

【0060】

サイジング剤の付着量は、JIS R 7601<3-(8)>記載の熱分解法により計測した。サイジング剤未処理の炭素繊維束に対する、このサイジング剤の付着率は、2.0質量%であった。

【0061】

また、トウ幅変動率、炭素繊維束の繊維軸に垂直方向からの樹脂含浸速度を測定した。

その結果を表 1 に示す。

(実施例 2)

サイジング剤として、以下のサイジング剤 (2) を用いた以外は、実施例 1 と全く同様の手法にて炭素繊維束を得て、T B 圧評価を実施した。結果を表 1 に示す。

<サイジング剤 (2)>

以下のサイジング剤 (2) を合成した。

【0062】

1000 ml セパラブルフラスコに、ポリエチレングリコール (PEG 600 : 製) を 240 g、および Bis A 型エポキシ樹脂 (JER 1001 : ジャパンエポキシレジン製) を 382.4 g 仕込み、80℃に加温。PEG 600 が完全に融解した時点、トリレンジイソシアネート (TDI : 製) の滴下を開始。全量 69.7 g を 2 時間かけて滴下。イソシアネート滴定により、イソシアネートが存在しなくなるまで加温した。イソシアネートが存在しない時点にて、反応を終了した。この反応物をサイジング剤 (2) とする。

【0063】

サイジング剤 (2) は、重量平均分子量 : 10000、粘度 : 500 P (@ 60℃)、エポキシ当量 : 1700 g / eq の特性を有する化合物であった。

【0064】

以下に示す脱イオン水以外の 2 つの成分を、120℃にてプラネタリーミキサーとホモミキサーで、各成分が完全に溶解するまで混練、混合した。その後、60℃に調温し、脱イオン水を少量ずつ滴下して転相点を通過した後、滴下する水量を増加した。最終的にサイジング剤濃度 40 質量%のサイジング剤液 (2) を得た。5.4 質量%となるように水で希釈して、炭素繊維束に含浸させた

・サイジング剤 (2) 36 質量%

・プルロニック型界面活性剤 (商品名 : 「アデカプルロニック F-88」、(株) ADEKA 製)。4 質量%

・水 (脱イオン水) 60 質量%

<イソシアネート滴定>

(1) サンプル (計測される化合物) に、0.05 N のジー n - ブチルアミン - クロロベンゼン溶液を加えて溶解させる。

【0065】

(2) の溶液にブロムフェノールブルー指示薬を加える。

【0066】

(3) に 0.1 N 塩酸 - エタノール溶液を加えて溶液の色が、青紫色から黄色に変化した時点を終点として、滴定を行う。

【0067】

(4) イソシアネート基の量 (mol / g) = (B - A) × { (0.1 × F) / 1000 } × 1 / W

A : ブランクを中和するのに要した 0.1 N 塩酸 - エタノール溶液の量 (ml)

B : サンプルを中和するのに要した 0.1 N 塩酸 - エタノール溶液の量 (ml)

F : 0.1 N 塩酸 - エタノール溶液のファクター

W : 採取したサンプルの量 (g)

(実施例 3)

サイジング剤として、以下のサイジング液 (3) を用いた以外は、実施例 1 と全く同様の手法にて炭素繊維束を得て、T B 圧評価を実施した。結果を表 1 に示す。

<サイジング剤 (3)>

ハイドラン N 320 (DIC (株) 製、固形分濃度 28%) を用い、濃度が 4.0 質量%となるように水で希釈した。この希釈液に、アジピン酸ジヒドラジド (ADH : 東京化成製) をハイドラン N 320 が 1 mol に対して、ADH が 0.6 mol となるように混合した。これをサイジング液 (3) とする。このサイジング液 (3) を炭素繊維束に含浸させた。

10

20

30

40

50

(実施例 4)

サイジング剤を塗布していない炭素繊維束パイロフィルMR 60H（三菱レイヨン（株）：フィラメント数24000本、繊維径5.0 μm）を、サイジング剤の水分散液を満たしてあるフリーローラーを有する浸漬槽内に浸漬させた後、温度140℃の雰囲気下で1分間の乾燥処理を施してからボビンに巻き取った。

実施例1と同様の手法にて、TB圧評価を実施した。結果を表1に示す。

(実施例 5)

炭素繊維にパイロフィルMR 60Hを使用した以外は、実施例2と同様の手法にて炭素繊維束を得て、各評価を実施した。結果を表1に示す。

(実施例 6)

炭素繊維にパイロフィルMR 60Hを使用した以外は、実施例3と全く同様の手法にて炭素繊維束を得て、同様の手法にて、各評価を実施した。結果を表1に示す。

(比較例 1)

<炭素繊維へのサイジング剤塗布工程>

ミキサー（特殊機化工業（株）製、製品名：ハイビスディスパーミックス、ホモミキサー仕様：型式3D-5型）を用い、後述の手順で、転相乳化することでサイジング剤を調製した。以下に示す脱イオン水以外の3つの成分を、室温にて、脱イオン水を少量ずつ滴下して転相点を通じた後、滴下する水量を増加した。最終的にサイジング剤濃度40質量%のサイジング剤液（4）を得た。希釈濃度が5.4質量%となるように水で希釈して、炭素繊維束に含浸させた。

- ・JER 828（三菱化学製） 36質量%
- ・プルロニック型界面活性剤（商品名：「アデカプルロニックF-88」、（株）ADEKA製）。 4質量%
- ・水（脱イオン水） 60質量%

サイジング剤を塗布していない炭素繊維束パイロフィルTR 50S（三菱レイヨン（株）：フィラメント数12000本、繊維径7 μm）を、サイジング剤の水分散液を満たしてあるフリーローラーを有する浸漬槽内に浸漬させた後、温度140℃の雰囲気下で1分間の乾燥処理を施してからボビンに巻き取った。

【0068】

実施例1と全く同様の手法にて、各評価を実施した。結果を表1に示す。

(比較例 2)

サイジング剤として、サイジング剤（5）を使用した以外は、実施例（1）と同様の手法にて炭素繊維束を得て、TB圧評価を実施した。結果を表1に示す。

【0069】

サイジング（5）の調整

ミキサー（特殊機化工業（株）製、製品名：ハイビスディスパーミックス、ホモミキサー仕様：型式3D-5型）を用い、後述の手順で、転相乳化することでサイジング剤を調製した。以下に示す脱イオン水以外の3つの成分を、120℃にてプラネタリーミキサーとホモミキサーで、各成分が完全に溶解するまで混練、混合した。その後、60℃に調温し、脱イオン水を少量ずつ滴下して転相点を通じた後、滴下する水量を増加した。最終的にサイジング剤濃度40質量%のサイジング剤液（4）を得た。希釈濃度が5.4質量%となるように水で希釈して、炭素繊維束に含浸させた

- ・JER 828（三菱化学製） 20質量%
- ・JER 1001（三菱化学製） 16質量%
- ・プルロニック型界面活性剤（商品名：「アデカプルロニックF-88」、（株）ADEKA製） 4質量%
- ・水（脱イオン水） 60質量%

(比較例 3)

炭素繊維にパイロフィルMR 60Hを用いた以外は、比較例1と全く同様の手法にて炭素繊維束を得て、各評価を実施した。結果を表1に示す。

(比較例 4)

炭素繊維にパイロフィルMR60Hを用いた以外は、比較例 2 と全く同様の手法にて炭素繊維束を得て、各評価を実施した。結果を表 1 に示す。

【0070】

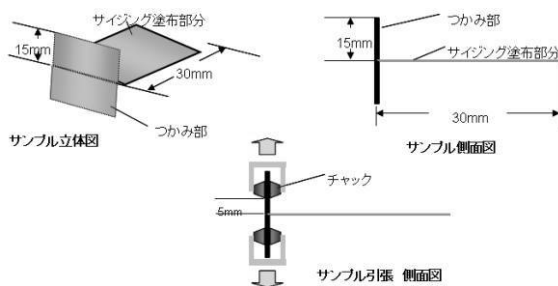
【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
炭素繊維	TR50S	TR50S	TR50S	MR60H	MR60H
サイジング剤	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)
剥離荷重(N)	3.8	1.8	2.2	3.6	1.9
トウ幅変動率(%)	-0.1	0	0.1	-0.2	0
樹脂含浸速度 (g/min)	0.04	0.04	0.02	0.04	0.03
TB 圧(MPa)	84	82	80	104	100

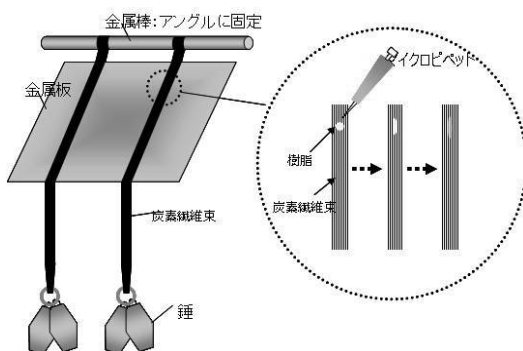
10

	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
炭素繊維	MR60H	TR50S	TR50S	MR60H	MR60H
サイジング剤	(3)	(4)	(5)	(4)	(5)
剥離荷重(N)	2.0	0.1	0.2	0.1	0.2
トウ幅変動率(%)	0.1	1.2	0.9	1.1	1.0
樹脂含浸速度 (g/min)	0.03	0.2	0.1	0.2	0.1
TB 圧(MPa)	98	60	58	72	75

【図 1】



【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成27年1月14日(2015.1.14)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

サイジング剤が付着した複数本の炭素繊維からなる炭素繊維束であって、前記サイジング剤が以下の測定方法（1）にて測定した剥離最大荷重が0.5 N以上5 N以下である炭素繊維束。

測定方法（1）

（手順1） 表面温度が150℃のホットプレートに、厚さ20μm、幅100mm×長さ60mmのアルミニウム薄膜を1枚のせ、長さ方向の半分の片側部分にサイジング剤液を、一滴あたり40mg滴下できるピペットにて、全体に30滴分滴下し、全体に塗布する。もう1枚の前記アルミニウム薄膜と同じ厚さ及び同じ大きさのアルミニウム薄膜を重ね合わせて、その上に0.5kg分の平板状の錘を載せて5分間加熱し張り合わせる。

（手順2） 加熱後、アルミニウム薄膜の温度を室温とし、サイジング剤で張り合わされていないそれぞれの部分を、折りたたんで15mm長さとし、2つのつかみ部分とする。

（手順4） 前記2つのつかみ部分を、5mm/minの速度にて、引張り試験を実施する。

（手順5） 15mm引っ張った時点で荷重負荷を停止。15mm間にて最大荷重を読み取る。

【請求項 2】

以下の測定方法（2）にて計測するトウ幅変化率が-0.5%以上1.0%以下であって、以下の測定方法（3）で測定する、繊維軸に垂直方向からの樹脂含浸速度が0.01mg/分以上0.05mg/分以下である炭素繊維束。

測定方法（2）

（手順1） 長さ25mmの炭素繊維束を65℃の樹脂浴の液面に平面状に落とす。

（手順2） 0分（スタート時）の炭素繊維束のトウ幅（mm）を測定する。

（手順3） 5分後の炭素繊維束の最大トウ幅（mm）を測定する。

（手順4） $(5分後のトウ幅 / 0分時のトウ幅) \times 100$ にてトウ幅変化率を算出する。

測定方法（3）

（手順1） 炭素繊維束を約500mmに切り取る。

（手順2） 炭素繊維束の片端部を固定し水平に配置し、別の片端部を1kgの錘に結びつけて、ぶら下げる。

（手順3） マイクロピペットを用いて、樹脂（温度25℃）を2μl（2.4mg）吸い上げて、手順2の炭素繊維束の水平部に樹脂を滴下する。

（手順4） 樹脂が炭素繊維束内に沈み込む（樹脂が炭素繊維束内に含浸・取り込まれて樹脂の光沢が消失する）時間を計測する。

【請求項 3】

請求項1または2記載の炭素繊維束に熱硬化性樹脂を含浸させて成型するフィラメントワインディング成型物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

測定方法（1）により測定された剥離力は、炭素繊維束内における炭素繊維単繊維（1本）同士を密着させる指標となる。剥離力は、0.5 N以上5 N以下であることが好ましく、1.0 N以上4.0 N以下であることがさらに好ましい。剥離力は、0.5 Nより小さいであると、炭素繊維単繊維（1本）同士の密着力が不足し、FW時の樹脂含浸時に炭素繊維束に乱れが生じる可能性がある。剥離力が5 Nより大きい場合は、炭素繊維単繊維

(1本)同士が過度に密着するために、ドレープ性や含浸性が悪化する懸念が生じる。

(トウ幅変動率)

本発明の炭素繊維束は、FW成型時にトウ幅の変化が生じることがないように、以下「測定方法(2)」により計測されるトウ幅の変化率が -0.5% 以上 1.0% 以下の範囲におさまることが必要である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

トウ幅の変化率は、 -0.5% で縮むこと、および、 1.0% 程度の拡幅であればFW時のピックアップレジコン変動に影響を及ぼさない。トウ幅の変化率は、 0% で全く変化無いことがさらには好ましい。

[エポキシ樹脂組成物(A)]

JER828(三菱化学(株)製)／XN-1045(ナガセケムテックス(株)製)／BYK-A506(ビュッケーミー・ジャパン(株)製)＝100／80／1(質量部)

(炭素繊維束の繊維軸に垂直方向からの樹脂含浸速度)

本発明の炭素繊維束はまた同時に、以下に記載「測定方法(3)」で測定する、繊維軸に垂直方向からの樹脂含浸速度が 0.01 mg/min 以上 0.05 mg/min 以下である必要がある。炭素繊維束の繊維軸の垂直方向からの樹脂含浸速度が 0.01 mg/min 未満の場合、樹脂含浸不良が発生しやすくなる。 0.05 mg/min よりも大きい場合は、樹脂を過剰に包含しレジコンが増大してしまう傾向がある。炭素繊維束の繊維軸の垂直方向からの樹脂含浸速度は、好ましくは 0.01 mg/min 以上 0.05 mg/min 以下であり、さらに好ましくは 0.02 mg/min 以上 0.03 mg/min 以下である。