



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111032748 B

(45) 授权公告日 2023.07.21

(21) 申请号 201880056859.0

(72) 发明人 吉冈太阳 龟田恒德 秦珠子

(22) 申请日 2018.08.30

浅沼章宗 福冈宣彦

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111032748 A

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(43) 申请公布日 2020.04.17

专利代理人 曾祯 段承恩

(30) 优先权数据

2017-170648 2017.09.05 JP

(51) Int.CI.

C08J 5/04 (2006.01)

B29K 101/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.03.02

(56) 对比文件

US 2017226674 A1, 2017.08.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/032195 2018.08.30

Narendra Reddy等. "Structure and properties of ultrafine silk fibers produced by Theriodopteryx ephemeraeformis". 《Journal of Materials Science》. 2010, (第45期), 第6617-6622页.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/049771 JA 2019.03.14

审查员 李鑫宇

(73) 专利权人 国立研究开发法人农业・食品产业技术综合研究机构

地址 日本茨城县

权利要求书1页 说明书13页 附图1页

专利权人 兴和株式会社

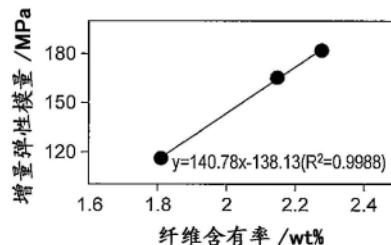
(54) 发明名称

纤维增强复合材料及其制造方法

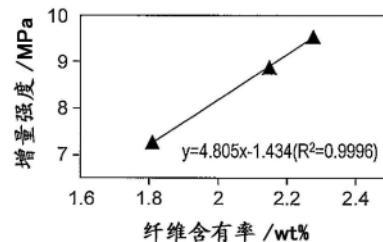
(57) 摘要

本发明开发并提供除高强度、高弹性模量以外还具有“拉伸”的性质的纤维增强复合材料。另外，由此解决了以往纤维增强复合材料中的脆性、剥离的问题点。提供包含蓑蛾虫丝作为增强纤维的纤维增强复合材料。

A



B



1. 纤维增强复合材料,包含高分子基质和增强纤维,所述增强纤维包含在一个或多个方向配置的1m以上的蓑蛾虫丝。
2. 根据权利要求1所述的纤维增强复合材料,进一步包含除蓑蛾虫丝以外的有机纤维、无机纤维、或它们的组合。
3. 根据权利要求1或2所述的纤维增强复合材料,包含全部或一部分由蓑蛾虫丝构成的机织物或编织物。
4. 根据权利要求1所述的纤维增强复合材料,所述高分子基质是胶、淀粉、琼脂、或它们的组合。
5. 根据权利要求1所述的纤维增强复合材料,所述高分子基质是树脂、淀粉、琼脂、或它们的组合。
6. 根据权利要求1所述的纤维增强复合材料,蓑蛾虫丝在纤维增强复合材料中的质量分率为0.5质量%～50质量%。

纤维增强复合材料及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含有蓑蛾虫丝作为增强纤维的纤维增强复合材料、及其制造方法。

背景技术

[0002] 将增强纤维与母材复合而成的纤维增强复合材料是如碳纤维增强塑料(CFRP: Carbon Fiber-Reinforced Plastics)、玻璃纤维增强塑料(GFRP: Glass Fiber-Reinforced Plastics)所代表那样的轻量且具有高强度和弹性模量的材料。这样高的强度和弹性模量很大程度是基于碳纤维、玻璃纤维、聚芳酰胺纤维等增强纤维的力学性质。例如已知对于强度除以原材料的质量而得的比强度,碳纤维具有铁的约10倍的力学特性(非专利文献1)。由于这样的力学性质,纤维增强复合材料作为替代金属的材料在遍及体育休闲用品、汽车、住宅、建筑物、飞机各种各样的领域中被利用。

[0003] 但是,纤维增强复合材料中使用的以往的增强纤维都具有被称为“无拉伸”的共同性质。增强纤维的该性质成为纤维增强复合材料的“脆性”、增强纤维与母材的界面中的“剥离”的主要原因。特别是母材越具有柔软的性质,在纤维增强复合材料内与增强纤维的剥离就越是深刻的问题。

[0004] 于是,通过在纤维增强复合材料中使用高强度和高弹性模量、并且具有拉伸的性质的纤维作为新一代增强纤维,来尝试解决该问题。例如韧性非常高、且具有拉伸的性质的蜘蛛来源的丝(本说明书中经常表述为“蜘蛛丝”)现在作为增强纤维受到瞩目(非专利文献2)。

[0005] 但是,将蜘蛛丝实际作为增强纤维使用的情况下,实施上应该解决的方面也很多。例如蜘蛛由于大量饲养、从蜘蛛采集大量的丝困难,因而蜘蛛丝不能量产,存在生产成本高的问题。现在正在尝试通过利用基因重组技术在大肠菌或蚕中生产蜘蛛丝来解决该问题(专利文献1和非专利文献3)。然而,由于生产蜘蛛丝所使用的大肠菌或蚕是基因重组体,因此仅能够在具有规定设备的设施内培养或饲养,要大量生产就需要大规模的生产设施,而且存在维持管理的负担大的新问题。另外,在大肠菌内表达的蜘蛛丝蛋白质是液状的,因此需要使其转换成纤维的工序,但现阶段没有发现使天然纤维的力学特性再现的纤维化转换工序。另外,也存在工序数变多、生产成本增高的问题。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1: WO2012/165477

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1: 平松徹, よくわかる炭素繊維コンポジット入門, 日刊工業新聞社 2015, 第一章.

[0011] 非专利文献2: Mathijssen D., 2016, Reinforced Plastics, 60:38-44.

[0012] 非专利文献3: Kuwana Y, et al., 2014, PLoS One, DOI:10.1371/journal.pone.0105325

发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 本发明的课题是开发并提供具有高强度、高弹性模量、并且具有以往纤维增强复合材料中的“拉伸”的性质的纤维增强复合材料。由此目的在于解决以往纤维增强复合材料中的脆性、剥离的问题点。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 为了解决上述课题,本发明者们着眼于蓑蛾虫(Basket worm, alias "bag worm")吐丝出的丝(本说明书中经常表述为“蓑蛾虫丝”)。已知蓑蛾虫是属于鳞翅目(Lepidoptera)蓑蛾科(Psychidae)的蛾的幼虫的总称,通常潜伏在将叶片、枝片用丝捆束而成的纺锤形或圆筒形的巢(Bag nest)中,摄食时也连巢等移动,全幼虫期与巢共同生活。

[0017] 该蓑蛾虫丝均衡地兼具强度和拉伸,具有比蚕丝、蜘蛛丝力学上更优异的特性。例如,关于弹性模量,茶大蓑蛾(Eumeta minuscula)的蓑蛾虫丝达到蚕丝的3.5倍、还有棒络新妇(Nephila clavata)的蜘蛛丝的2.5倍(大崎茂芳,2002,纖維学会誌(纖維と工業),58:74-78;Gosline J.M. et al., 1999, J. Exp. Biol. 202, 3295-3303)。另外,本发明者们弄清楚了大蓑蛾(Eumeta japonica)的蓑蛾虫丝在与蚕丝、大腹园蛛来源的蜘蛛丝比较时也具有同样的力学特性(日本特愿2017-110003)。例如弹性模量是蚕丝的约5倍,另外是蜘蛛丝的3倍以上。另外,断裂强度是蚕丝的3倍以上,另外是蜘蛛丝的约2倍,并且断裂伸长率是蚕丝的1.3倍以上,另外是与蜘蛛丝几乎匹敌的值。特别是弄清楚了韧性是蚕丝的4倍以上,另外达到蜘蛛丝的1.7倍以上,在天然纤维中也显示了最高水平的韧性。

[0018] 饲养管理面蓑蛾虫也具有比蚕优异的点。例如蚕原则上仅以属于桑属(Morus)的种、例如鸡桑(M. bombycina)、桑(M. alba)、和鲁桑(M. Ihou)等的生叶为食物,因此饲养地域、饲养时期受到桑叶的供应地、桑的开叶期影响。而蓑蛾虫是多食性的,对叶饵的特异性低,许多种类可以以各种各样的树种的叶作为食物。因此容易取得叶饵,不挑选饲养地域。另外,根据种类有的常绿树的叶也能作叶饵,因而与落叶树的桑不同,能够全年供应叶饵。而且蓑蛾虫与蚕相比身材小,因而饲养空间与蚕同等以下就足够,大量饲养也容易。因此,与蚕相比能够大幅抑制饲养成本。

[0019] 另外,在生产性方面蓑蛾虫也具有比蚕优异的点。例如蚕仅在结茧时大量吐丝,结茧是全部幼虫同时期进行。因而存在采丝时期重叠、劳动期集中的问题。另一方面,蓑蛾虫整个幼虫期在结巢时、移动时反复进行吐丝。因而具有能够通过人工地调节采丝时期来分散劳动期的优点。另外还具有蓑蛾虫丝也能够从野生型的蓑蛾虫直接采集,无须像生产蜘蛛丝那样制作基因重组体、维持管理的优点。

[0020] 弄清楚了实际上在增强纤维的纤维中使用了蓑蛾虫丝增强复合材料的弹性模量比高分子基质单独体时提高了10倍以上。另外在使用长纤维的蓑蛾虫丝的情况下,能够显著改善作为碳纤维增强塑料(CFRP:Carbon Fiber-Reinforced Plastics)、玻璃纤维增强塑料(GFRP:Glass Fiber-Reinforced Plastics)的解决课题的低断裂伸长率的问题。

[0021] 本发明基于上述研究结果提供以下发明。

[0022] (1) 纤维增强复合材料用增强纤维,包含蓑蛾虫丝。

[0023] (2) 纤维增强复合材料,包含高分子基质和增强纤维,所述增强纤维包含蓑蛾虫丝。

- [0024] (3) 根据(2)所述的纤维增强复合材料,包含含有1mm以上小于1m的短纤维的蓑蛾虫丝。
- [0025] (4) 根据(3)所述的纤维增强复合材料,包含蓑蛾虫丝的绢丝(spun silk)。
- [0026] (5) 根据(2)或(4)所述的纤维增强复合材料,包含由1m以上的长纤维构成的蓑蛾虫丝。
- [0027] (6) 根据(2)~(5)中任一项所述的纤维增强复合材料,进一步包含除蓑蛾虫丝以外的有机纤维、无机纤维、或它们的组合作为增强纤维。
- [0028] (7) 根据(2)~(6)中任一项所述的纤维增强复合材料,包含在一个或多个方向配置的蓑蛾虫丝。
- [0029] (8) 根据(7)所述的纤维增强复合材料,包含全部或一部分由蓑蛾虫丝构成的机织物或编织物。
- [0030] (9) 根据(2)~(8)中任一项所述的纤维增强复合材料,所述高分子基质是树脂、胶、淀粉、琼脂、或它们的组合。
- [0031] (10) 根据(2)~(9)中任一项所述的纤维增强复合材料,蓑蛾虫丝在纤维增强复合材料中的质量分率为0.5质量%~50质量%。
- [0032] (11) 纤维增强复合材料的制造方法,包括使增强纤维与高分子基质接触的接触工序,所述增强纤维包含蓑蛾虫丝。
- [0033] (12) 根据(11)所述的制造方法,包括利用模具将增强纤维和/或高分子基质成型成所希望的形状的成型工序,和使高分子基质的聚合反应促进和/或完成的固化工序。
- [0034] (13) 根据(12)所述的制造方法,进一步包括从模具中取出完成了的纤维增强复合材料的脱模工序。
- [0035] 本说明书包含作为本申请的优先权基础的日本专利申请号2017-170648号的公开内容。
- [0036] 发明的效果
- [0037] 通过本发明的纤维增强复合材料,能够提供具有高强度、高弹性模量、具有以往的CFRP、GFRP没有的“拉伸”的性质的纤维增强复合材料。

附图说明

- [0038] 图1:是显示BSF纤维含量与弹性模量或强度的关系的图。分别显示(A) BSF纤维含有率与增量弹性模量的关系、和(B) BSF纤维含有率与增量强度的关系。
- [0039] 图2:是显示蓑蛾虫丝的热分解评价试验结果的图。 N_2 flow显示氮气置换气氛下、Air flow显示大气气氛下。

具体实施方式

- [0040] 1. 增强纤维
- [0041] 1-1. 概要
- [0042] 本发明的第1方式是增强纤维。本发明的增强纤维是纤维增强复合材料用增强纤维,其特征在于包含蓑蛾虫丝。通过本发明的增强纤维,能够将高强度和高弹性模量、以及拉伸的特性赋予纤维增强复合材料。

[0043] 1-2. 定义

[0044] 本说明书中频繁使用的术语如下定义。

[0045] 所谓“纤维增强复合材料”，是指两种以上不同的原材料、即增强纤维与母材不互相融合而以分离的状态组合成一体的材料。

[0046] 在本说明书中所谓“增强纤维”，是指纤维增强复合材料中的纤维基材。一般来说增强纤维是给纤维增强复合材料赋予强度的增强材，但本说明书中是指给纤维增强复合材料赋予强度、弹性模量和拉伸中的至少一种以上的增强材。

[0047] 在本说明书中所谓“母材”，也称为“基质”，是指纤维增强复合材料中的支撑基材。母材在纤维增强复合材料中通常是被赋予强度的一方。但是，本说明书的增强纤维不仅增强纤维自身成为增强材，而且母材也能够作为填充增强纤维间的填充材而成为给增强纤维赋予强度的增强材。即本发明的纤维增强复合材料中，各构成原材料互相增强各自的优点、和/或相互弥补缺点。由此，能够获得具有原本的原材料没有的新特性的纤维增强复合材料。

[0048] 在本说明书中所谓“高分子基质”，是指包含有机高分子和/或无机高分子的母材。

[0049] 本说明书中所谓“丝”，是指昆虫的幼虫、成虫出于结巢、移动、固定、结茧、捕食等目的而吐丝的蛋白质制的丝。本说明书的丝包括单纤维、吐丝纤维、绢丝、和聚集纤维。

[0050] 本说明书中所谓“单纤维”，是构成丝的最小单元的长丝(单丝)，是指从后述的吐丝纤维中除去丝胶蛋白蛋白质等覆盖成分而得的丝心蛋白蛋白质等纤维成分。单纤维原则上不以天然状态存在，通过对吐丝纤维进行煮练处理而获得。

[0051] 本说明书中所谓“吐丝纤维”，是指昆虫吐丝出来的状态的丝。例如蓑蛾虫的吐丝纤维由两条单纤维一组通过覆盖成分粘结而成的双丝构成。

[0052] 本说明书中所谓“绢丝”，是指将后述的短纤维的丝纺纱而得的绢丝(spun silk)。

[0053] 本说明书中所谓“聚集纤维”，是由多个丝纤维束构成的纤维，也被称为复丝。本说明书的聚集纤维由单纤维、吐丝纤维、绢丝、或它们的组合构成。本说明书的聚集纤维包含如仅蓑蛾虫丝那样仅由同一生物种来源的丝构成的，也包含如蓑蛾虫丝和蚕丝那样由来源的不同的多种丝构成的混合纤维。此外，不限制于蓑蛾虫丝等来源的生物种。另外，聚集纤维不仅包含加捻纤维，也包含无捻纤维。

[0054] 此外，在本说明书中简写成丝的情况下，只要没有特别说明就是指蓑蛾虫丝。

[0055] 所谓“蓑蛾虫”，如前所述是指属于鳞翅目(Lepidoptera)蓑蛾科(Psychidae)的蛾的幼虫的总称。蓑蛾科的蛾在世界中分布，任何幼虫(蓑蛾虫)均在整个全幼虫期用自己吐丝出来的丝连缀叶片、枝片等天然原材料，在将这些缠绕而成的巢中生活。巢是能够包裹全身的袋状，形成纺锤形、圆筒形、圆锥形等形态。蓑蛾虫通常潜伏在该巢中，在摄食时、移动时也常常与巢一起行动，化蛹原则上也在巢中进行。

[0056] 本说明书中所谓“蓑蛾虫丝”，是指蓑蛾虫吐丝出来的丝。

[0057] 1-3. 构成

[0058] 本发明的增强纤维包含蓑蛾虫丝。不限制作为本发明的增强纤维使用的蓑蛾虫丝所来源的蓑蛾的种类。例如、蓑蛾科存在小蓑蛾属(Acanthopsyche)、Anatolopsyche、Bacotia、Bambalina、Canephora、Chalioides、Dahlica、Diplodoma、窠蓑蛾属(Eumeta)、Eumasia、Kozhantshikovia、Mahasena、Nipponopsyche、Paranarychia、Proutia、Psyche、

Pteroma、Siederia、Striglocyrbasia、Taleporia、Theriodopteryx、Trigonodoma等属,可以是属于任一属的种。作为蓑蛾的种类的具体例,可以列举大蓑蛾(*Eumeta japonica*)、茶大蓑蛾(*Eumeta minuscula*)、和芝蓑蛾(*Nipponopsyche fuscescens*)。另外,关于幼虫(蓑蛾虫)的虫龄,从初龄到终龄均可成为对象。另外,也不限制雌雄。然而,出于获得更粗、更长的蓑蛾虫丝的目的,优选大型的蓑蛾虫。例如,在蓑蛾科内越大型种越优选。因此,从获得更长、更粗的蓑蛾虫丝的观点考虑,大蓑蛾和茶大蓑蛾是作为本发明中使用的蓑蛾虫优选的种。并且,对于同种内越终龄幼虫越优选,进一步优选更为大型的雌性。

[0059] 蓑蛾虫丝中存在脚手架丝和巢丝,作为增强纤维使用的蓑蛾虫丝可以是它们的任一种,也可以是二者的混合物。所谓“脚手架丝”,是蓑蛾虫在移动前吐丝出来的丝,具有作为用于防止在移动时从枝、叶等落下的脚手架的功能。所谓“巢丝”,是构成巢的丝,为了连缀叶片、枝片,还为了将作为居住区的巢内壁制成舒适的环境而被吐丝。一般来说脚手架丝比巢丝更粗,力学方面也更强韧,因而更优选作为增强纤维。

[0060] 不限制作为增强纤维使用的蓑蛾虫丝的长度。例如可以列举短纤维(短纤维丝)、长纤维(长纤维丝)、或它们的组合。

[0061] 本说明书中所谓“短纤维”,是指长轴的长度为1.0mm以上且小于1m、1.5mm以上且小于80cm、2mm以上且小于60cm、2.5mm以上且小于50cm、3mm以上且小于40cm、3.5mm以上且小于30cm、4mm以上且小于20cm、4.5mm以上且小于10cm、以及5.0mm以上且小于5cm的丝。例如脚手架丝、巢丝的片段。使用短纤维丝作为增强纤维的情况下,短纤维丝可以作为将它纺成的绢丝使用,也可以配置成将各个短纤维丝分散在纤维增强复合材料中而使用,另外还可以使用它们的组合。

[0062] 本说明书中所谓“长纤维”,是指纤维长为1m以上、2m以上、优选3m以上、更优选4m以上、5m以上、6m以上、7m以上、8m以上、9m以上、或10m以上的丝。长纤维丝只要纤维长为上述长度以上即可,可以是单纤维、如吐丝纤维这样的长丝、如绢丝这样的绒头丝、或它们的组合的任一种。长纤维丝的纤维长的上限没有特别限制。对于绒头丝,其长度可以通过纺织而无限制伸长。另一方面,对于长丝,纤维长相当于蓑蛾虫能够连续吐丝出来的丝的长轴的长度。例如为1.5km以下、1km以下、900m以下、800m以下、700m以下、600m以下、500m以下、400m以下、300m以下、200m以下、或100m以下。但是由于蓑蛾虫特有的生态,通过现有的技术目前为止还不能由蓑蛾虫丝获得1m以上的长丝。对于蚕,结茧通过连续吐丝进行,因而只要将茧煮练后缫丝,就能够比较容易地获得长丝的长纤维丝。但是,蓑蛾虫在作为幼虫期的居住区的巢中直接化蛹,因而不像蚕那样在化蛹前进行结茧行动。另外,蓑蛾虫的巢原则上是从初龄时开始伴随着成长增设的,因而巢中混有新旧的丝。除此之外,在蓑蛾虫的巢的长轴的一端,存在露出蓑蛾虫的一部分头部和胸部而用于进行移动、摄食的开口部,在另一端也存在用于排泄粪等的排泄孔。即通常存在两个孔,因而丝在巢内片段化,变得不连续。这样蓑蛾虫的巢自身由比较短的丝相互缠绕而构成,因而通过通常的方法不能从巢中获得长丝的长纤维丝。蓑蛾虫的脚手架丝虽然比较连续地吐丝,但由于是移动用的挂足点而吐丝成之字型,另外其移动也取决于虫,因而丝复杂地相互缠绕,即使能够回收,也难以缫丝。但是,本发明者们通过在具有特定宽度的线状路上配置蓑蛾虫,从而开发出使蓑蛾虫以与线状路基本并行的状态吐丝出脚手架丝的方法,成功稳定地量产出长纤维的蓑蛾虫丝(日本特愿2017-110003)。

[0063] 使用长纤维丝的情况下,不限定蓑蛾虫丝的取向。通过将由长丝、绒头丝构成的多个纤维束配置在一个方向、或两个以上的多个方向上,能够将蓑蛾虫丝制成细绳状、片状、或立体结构状。

[0064] 作为将蓑蛾虫丝的纤维束配置在一个方向上的例子,可以列举直线地备齐平面配置的情况(UD材)、一边使蓑蛾虫丝的纤维束形成连续的环(线径, course),一边将其系泊在相邻的纤维束的环上,把纵向的环(棱纹, wale)系绑形成平面(片 sheet)而得的编织物(针织物, knit)等。编织物其结构上质地本身具有伸缩性。但是,作为以往主要的增强纤维的碳纤维、玻璃纤维如果弯曲成环状就会破损,因而难以制成编织物。另一方面,蓑蛾虫丝由于纤维的柔软性而易于制作机织物。通过将蓑蛾虫丝的编织物用于增强纤维,除了丝本身的“拉伸”的力学特性以外,还加上了编织物的伸缩性,从而获得以往的增强纤维复合材料没有的优异性质。

[0065] 作为将蓑蛾虫丝的纤维束配置在两个方向上的例子,可以列举机织物、编结带(組物)等纺织物。所谓机织物,是使纵丝和横丝交差形成平面(片)而得的。机织物可以是纵丝与横丝互相正交的平织、或互相斜向交差的斜纹织的任一种。所谓编结带,将多个纤维组合制成细绳状或带状而得的,包含编结绳(組紐)、织绳(織紐)、滚条(編紐)等。作为一具体例,例如编结绳是将多个纤维沿着金属芯(芯棒, mandrel)编成圆筒形状,形成细绳状结构(编结绳)而得的。

[0066] 另外,可以列举将蓑蛾虫丝的纤维束无归地配置在三个方向以上而形成平面(片)而得的无纺布。

[0067] 本发明的增强纤维可以仅由蓑蛾虫丝构成,也可以在不妨碍本发明的效果的范围内,进一步包含不同的一种以上的其它增强纤维。其它增强纤维可以列举除蓑蛾虫丝以外的有机纤维或无机纤维。有机纤维可以列举以纤维素为主成分的棉、麻等植物性天然纤维、由蚕等家蚕或作为大蚕蛾科(Saturniidae)的蛾的幼虫的野蚕等昆虫得到的丝和蜘蛛丝等动物性天然纤维、以及聚芳酰胺、聚酰胺(包含尼龙)、聚酯、聚乙烯、丙烯酸、人造丝等合成纤维。无机纤维可以列举碳纤维、玻璃纤维、金属纤维(不锈钢、钛、铜、铝、镍、铁、钨、钼等)、以及非晶体纤维(陶瓷纤维、岩棉等)。通过将蓑蛾虫丝与其它增强纤维组合,能够获得由增强纤维彼此之间带来的协同效果。例如作为CFRP的增强纤维的碳纤维、作为GFRP的增强纤维的玻璃纤维被夸耀极其高的强度和弹性模量,但由于没有拉伸的性质而韧性低并脆。另一方面,蓑蛾虫丝也具有高强度和弹性模量,但不及碳纤维、玻璃纤维。但是,蓑蛾虫丝具有碳纤维、玻璃纤维没有的拉伸的性质。于是,通过将蓑蛾虫丝与碳纤维和/或玻璃纤维组合,作为增强纤维能够发挥二者的长处、且相互弥补缺点。通过使用组合了蓑蛾虫丝与碳纤维和/或玻璃纤维的增强纤维,能够制造强度和弹性模量极高、且具有拉伸的性质的纤维增强复合材料。

[0068] 在本发明的增强纤维除蓑蛾虫丝以外,包含其它不同的增强纤维的情况下,在纤维增强复合材料中使用时的增强纤维中的蓑蛾虫丝的含有率没有限定。可以为1%以上、3%以上、5%以上、8%以上、10%以上、15%以上、20%以上、25%以上、30%以上、35%以上、40%以上、45%以上、50%以上、55%以上、60%以上、65%以上、70%以上、75%以上、80%以上、85%以上、90%以上、92%以上、95%以上、97%以上、98%以上、或99%以上的含有率。

[0069] 增强纤维除蓑蛾虫丝以外也包含其它增强纤维、且其它增强纤维也使用长纤维丝的情况下,对于其它增强纤维的取向等,原则上可以与上述蓑蛾虫丝的取向相同。因此,省略其具体说明。

[0070] 2纤维增强复合材料

[0071] 2-1. 概要

[0072] 本发明的第2方式是纤维增强复合材料。本发明的纤维增强复合材料的特征在于,使用第1方式所记载的纤维增强复合材料用增强纤维、即包含蓑蛾虫丝的增强纤维作为纤维基材。根据本发明,能够提供具有高强度、高弹性模量、并且具有以往的CFRP、GFRP没有的拉伸的特性的纤维增强复合材料。

[0073] 2-2. 构成

[0074] 2-2-1. 构成成分

[0075] 本发明的纤维增强复合材料包含高分子基质和包含蓑蛾虫丝的增强纤维作为必要的构成成分。

[0076] (高分子基质)

[0077] 高分子基质是指由有机高分子和/或无机高分子构成的母材,本发明的纤维增强复合材料中使用的高分子基质是有机高分子和无机高分子中的任一者,或包含二者。在此所说的有机高分子包含天然高分子和合成高分子。

[0078] 天然高分子是在自然界中存在的高分子,例如蛋白质、多糖类、天然树脂。作为蛋白质的具体例,可以列举胶(包含胶原蛋白、明胶)。另外,作为多糖类的具体例,可以列举淀粉、纤维素、甘露聚糖、琼脂等。此外,作为天然树脂的具体例,可以列举漆料、松香、胶乳(天然橡胶)、紫胶等。

[0079] 合成高分子是将单体通过缩聚反应、加聚反应连结而得的高分子,例如可以列举合成树脂、合成橡胶等。

[0080] 合成树脂也被称为塑料。在本发明的纤维增强复合材料中作为高分子基质使用的合成树脂可以是热固性树脂、热塑性树脂、或它们的组合中的任一者。热固性树脂可以列举环氧树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、酚醛树脂等。另外,热塑性树脂可以列举聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、甲基丙烯酸树脂、氟树脂、聚碳酸酯、聚氨酯、芳香族聚醚酮树脂、聚苯硫醚树脂等。

[0081] 合成橡胶可以列举丁二烯橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、异戊橡胶、乙丙橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、丙烯酸橡胶、氟橡胶、氨基甲酸酯橡胶等。

[0082] (增强纤维)

[0083] 本发明的纤维增强复合材料中使用的增强纤维是包含上述第1方式所记载的增强纤维、即蓑蛾虫丝的增强纤维。对于该增强纤维的具体构成,在第1方式中进行了详述,因此省略此处的说明。

[0084] (成分比)

[0085] 本发明的纤维增强复合材料中的增强纤维与高分子基质的配合比率没有限定。通常根据作为目标增强纤维的特性的高强度、高弹性模量、拉伸等,以能够赋予作为母材的高分子基质的比率配合。本发明的纤维增强复合材料中,除高强度、高弹性模量以外,优选能够对高分子基质赋予作为蓑蛾虫丝的特性的拉伸的配合比率。具体而言,蓑蛾虫丝相对于

纤维增强复合材料的总干燥质量的质量分为0.5质量%～50质量%、0.8质量%～40质量%、1质量%～35质量%、1.5质量%～30质量%、2质量%～28质量%、或者3质量%～25质量%。

[0086] 2-2-2.结构

[0087] 本发明的纤维增强复合材料的结构、即纤维增强复合材料中的增强纤维与高分子基质的配置没有特别限定。例如可以列举短纤维的增强纤维分散于高分子基质内和/或表面的状态、高分子基质层与增强纤维层层叠而一体化而成的状态、使液状的高分子基质含浸于片状的增强纤维而得的预浸料、还有以增强纤维的取向不同的方式将多个预浸料等层叠、作为结构物进行一体化的状态等。此外，预浸料是纤维增强复合材料的中间材料，但本说明书中也包含在纤维增强复合材料中。

[0088] 2-3.效果

[0089] 本发明的纤维增强复合材料通过包含蓑蛾虫丝作为增强纤维，从而能够提供显示出作为以往的纤维增强复合材料的CFRP、GFRP没有的拉伸的特性的纤维增强复合材料。

[0090] 2-4.用途

[0091] 本发明的纤维增强复合材料能够在以往的纤维增强复合材料的用途为代表的各种各样的领域中利用。例如可以列举体育休闲(高尔夫球杆、球拍、钓竿、汽车部件等)、住宅(浴池、净化池等)、土木建筑(耐震加固材、轻质建材、墙壁、地板加固材、桁架结构材等)、运输器械(汽车、船、飞机、直升飞机、高压氢罐等)、工业机器材料(外罩、家电部件、印刷电路板、风力发电叶片等)、宇宙相关(火箭、人工卫星等)。特别是本发明的纤维增强复合材料具有以往的纤维增强复合材料没有呈现的拉伸的特性，因此除了强度、弹性模量以外，也适合需要拉伸的材料领域中使用。

[0092] 另外，在使用的增强纤维仅为蓑蛾虫丝、或蓑蛾虫丝与其它丝，高分子基质为胶原蛋白、明胶等天然有机高分子的情况下，成为生物体亲和性高的纤维增强复合材料。所以，也能够作为组织再生基材、血管再生基材等在医疗领域中利用。

[0093] 3.纤维增强复合材料制造方法

[0094] 3-1.概要

[0095] 本发明的第3方式是纤维增强复合材料的制造方法。本发明的方法是第2方式所记载的纤维增强复合材料的制造和/或成型方法。根据本发明的制造方法，能够容易地制造和成型包含蓑蛾虫丝的纤维增强复合材料。

[0096] 3-2.方法

[0097] 本发明的纤维增强复合材料的制造方法除在增强纤维中使用蓑蛾虫丝以外，基本制法依据以往的纤维增强复合体的制造方法。例如在将长纤维蓑蛾虫丝作为增强纤维使用的情况下，通常能够直接利用CFRP、GFRP中使用的制造方法。对于制造方法，已知各种各样的方法，可以根据用途、形状等目的选择适当的方法。

[0098] 例如预浸料的制造方法可以使适当的高分子基质含浸在包含蓑蛾虫丝的增强纤维的机织物、编织物、或无纺布中。在高分子基质是热固性树脂的情况下，成为聚合未完成的半固化预浸料。另一方面，在高分子基质是热塑性树脂、胶原蛋白等天然高分子的情况下，为聚合完成了的固化预浸料。

[0099] 另外，作为主要的成型法，可以列举长丝缠绕(Filament winding)成型法、片材缠

绕(Sheet winding)成型法、压制成型法、高压釜成型法、RTM(树脂传递模塑,Resin Transfer Molding)成型法、VaRTM(真孔树脂传递模塑,Vacuum Resin Transfer Molding)成型法、SMC(片状模塑料,Sheet Molding Compound)成型法、真空袋(Vacuum bag)成型法、手糊(Hand lay-up)成型法、以及纤维铺放(Fiber placement)成型法等。

[0100] “长丝缠绕成型法”是备齐1~几十根丝束(1000根~几万根的长丝的束),一边含浸高分子基质一边缠绕在旋转的模具(芯棒)上,通过固化后脱芯的成型法应用于管状制品的成型的方法。“片材缠绕成型法”与长丝缠绕成型法基本工序相同,是代替丝束将预浸料缠绕在芯棒上,固化后脱芯的成型法。“压制成型法”是将化合物、预浸料投入到模具中进行加压和加热而成型的方法。“高压釜成型法”是将预浸料在模具中层叠后,用袋子覆盖,真空除去在高压釜内存在的空气、挥发性物质,进行加压和加热成型的方法。“RTM成型法”也称为树脂注入成型法,是将熔融的热固性树脂在低压下导入在模具中配置有增强纤维的预成形坯的密闭体系中,加热固化后脱模的方法。“VaRTM成型法”是RTM法的一种,是将层叠有增强纤维的密闭体系真空化,导入热固性树脂,加热固化后脱模的方法。“SMC成型法”是将由增强纤维和高分子基质构成的片状材料层叠而成型的方法。“真空袋成型法”是通过将用密闭的膜密封的层叠物制成真空而通过大气压来压缩成型的方法。“手糊成型法”是将预浸料通过手工作业层叠于成型模具中固化成型的方法。并且,“纤维铺放成型法”是将加工成带状的预浸料、含浸有高分子基质的丝束层叠于各种各样的三维形状的模具中固化成型的方法。这些成型法的具体方法均是在纤维增强复合材料的领域中公知的方法,可以以它们作为参考。

[0101] 在将短纤维蓑蛾虫丝作为增强纤维使用的情况下,基本操作也可以与以往的纤维增强复合材料的制造方法同样进行。例如可以列举将短纤维蓑蛾虫丝分散在熔融了的高分子基质中,使二者接触后,将该混合物导入到所希望的模具中固化、成型的方法。也可以为将短纤维的增强纤维分散在高分子基质表面后,通过加热压合使其一体化,制成由高分子基质层和增强纤维层构成的结构物。

[0102] 3-3. 制造工序

[0103] 本发明的纤维增强复合材料的制造方法的制造工序包括接触工序作为必要工序,根据需要包括成型工序、固化工序、以及脱模工序。以下,对各工序进行具体说明。

[0104] (1) 接触工序

[0105] 所谓“接触工序”,是使增强纤维与高分子基质接触的工序。只要是两成分能够直接接触,接触方法就没有特别限定。可以将增强纤维分散、浸渍、或含浸在溶解了的液状高分子基质中,也可以像SMC成型法那样将增强纤维的纤维束或片夹在高分子基质的片间。

[0106] 前述预浸料是使高分子基质含浸在由增强纤维构成的片材中而成的,其工序仅由接触工序构成。

[0107] (2) 成型工序

[0108] “成型工序”是指将作为纤维增强复合材料的构成成分的增强纤维和/或高分子基质成型成所希望的形状的工序。本工序是选择工序,根据各种制法实行。

[0109] 本工序中,利用金属模具等模具,与该模具吻合进行成型。也可以根据需要将增强纤维、预浸料层叠而成型。成型工序和前述接触工序的顺序根据制法而不同,没有限定。例如前述长丝缠绕成型法、片材缠绕成型法、压制成型法、高压釜成型法、手糊成型法、纤维铺

放成型法等在接触工序后进行成型工序。另一方面,RTM成型法、VaRTM成型法由于是用金属模具将增强纤维的预成形坯成型后将高分子基质导入到模具内,因而在成型工序后进行接触工序。可以根据各自的制法进行。

[0110] (3) 固化工序

[0111] “固化工序”是指在上述工序后使高分子基质的聚合反应促进和/或完成的工序。通过本工序,高分子基质固化,纤维增强复合材料完成。固化工序可以包括加热步骤和/或冷却步骤。

[0112] “加热步骤”是通过加热高分子基质来促进和/或完成聚合反应的步骤。在高分子基质使用热固性树脂的情况下实行。另一方面,在高分子基质为热塑性树脂、天然高分子的情况下,由于通过加热聚合被解除反而软化或溶解,因而本步骤可以相当于上述接触工序、成型工序。

[0113] 加热温度没有特别限定。根据使用的高分子基质的种类而不同,通常可以在20℃～250℃、23℃～200℃、25℃～180℃、27℃～150℃、或30℃～120℃的范围进行。另外加热时间与加热温度相关,一般温度越低时间越长,越高就越短。通常可以在0.5小时～48小时、1小时～42小时、1.5小时～36小时、2小时～30小时、2.5小时～24小时、或3小时～18小时的范围进行。

[0114] “冷却步骤”是将加热了的高分子基质冷却、或通过冷却使其固化的步骤。在高分子基质使用热固性树脂的情况下,在将通过加热步骤完成了热固化反应的纤维增强复合材料冷却时实行。另外,在高分子基质中使用热塑性树脂、天然高分子的情况下,通过冷却促进和/或完成聚合反应,通过高分子基质的固化而纤维增强复合材料完成。

[0115] 冷却温度也没有限定。根据使用的高分子基质的种类而不同,通常可以在260℃以下、200℃以下、180℃以下、150℃以下、120℃以下、100℃以下、90℃以下、80℃以下、70℃以下、60℃以下、50℃以下、40℃以下、35℃以下、30℃以下、27℃以下、25℃以下、23℃以下、20℃以下、18℃以下、15℃以下、或10℃以下进行。下限温度没有特别限定,通常可以在4℃、0℃、-10℃、-15℃、或-20℃左右。另外冷却时间可以在0.1小时～1小时、0.2小时～0.9小时、0.3小时～0.8小时、0.4小时～0.7小时、或0.5小时～0.6小时的范围进行。

[0116] (4) 脱模工序

[0117] “脱模工序”是将上述固化工序后的纤维增强复合材料从模具中取出的工序。具体而言,本工序中,从在成型工序时使用的金属模具、芯棒中取出完成了的纤维增强复合材料。脱模方法可以按照该领域公知的方法。

[0118] 实施例

[0119] <实施例1:以蓑蛾虫丝为增强纤维的纤维增强复合材料的制造(1)>

[0120] (目的)

[0121] 制作包含蓑蛾虫丝作为增强纤维的纤维增强复合材料,验证其物性。

[0122] (方法)

[0123] 增强纤维使用蓑蛾虫丝的长纤维束,高分子基质使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(ethylene-vinylacetate copolymer:EVA)树脂。

[0124] 蓑蛾虫丝的长纤维束依据日本特愿2017-110003的说明书中记载的方法制备。蓑蛾虫使用在茨城县筑波市内的果园采集的大蓑蛾的终龄幼虫。将日本特愿2017-110003

的说明书的实施例1中记载的近似方形的金属罐作为蓑蛾虫丝的长纤维生产装置使用。在相当于该金属罐侧面的板状构件的上方,具有线状路面朝向上方的宽度为1.7mm、周长为1.1m的闭环状的线状路。在该线状路上配置蓑蛾虫,确认蓑蛾虫一边在线状路上吐丝一边围绕线状路旋转后,直接放置于室温。2天后,将蓑蛾虫从装置中回收,用剥离器剥离层叠在上述线状路上的蓑蛾虫丝,回收达到全长约150m的蓑蛾虫丝捆束成周长为1.1m的环状的、由150根以上单纤维构成的长纤维束。接着,将该长纤维束用0.05mol/L的沸腾碳酸钠水溶液煮练2分钟。用纯水洗涤后,将风干而得的物质作为增强纤维使用。

[0125] EVA树脂使用热风枪用粘接树脂(太洋电器产业(株))。作为模具的代用,制作用0.5mm厚的硅橡胶片制作的长35mm、宽10mm的型板,将EVA树脂配置在型板内后,在1~2MPa下加压压制制作2块EVA树脂片。接着,在EVA树脂片间夹入制备的蓑蛾虫丝的长纤维束(bag worm silk fiber:BSF)、或作为对照用的碳纤维(carbon fiber:CF)作为增强纤维,用加热到100℃的两块热板在1~2MPa下加压压制后,冷却,获得由蓑蛾虫丝的长纤维束(BSF)与EVA树脂构成的纤维增强复合材料(BSF/EVA复合材料)和由碳纤维(CF)与EVA树脂构成的纤维增强复合材料(CF/EVA复合材料)。同时作为阴性对照用,也制作不包含增强纤维地仅将2块片加压压制而得的EVA树脂单独体。

[0126] 由得到的片材,沿着增强纤维切成试验片供于后述的力学试验。另外,计算出该试验片的增强纤维相对于总质量的质量分率作为纤维含有率(质量%:wt%)。

[0127] (结果)

[0128] 将BSF/EVA复合材料和EVA树脂的力学试验结果(n=3)示于表1。

[0129] 表1

		纤维含有率 (wt%)	弹性模量 (MPa)	最大强度 (MPa)	应变 (%)	增量弹性模量 (MPa)	增量强度 (MPa)
[0130]	EVA 树脂单独体	1	-	19.0	2.4	163.8	-
		2	-	32.7	3.1	233.0	-
		3	-	32.6	2.5	756.7	-
	BSF/EVA 复合材料	1	2.28	200.9	11.9	43.6	181.9
		2	2.15	198.6	11.9	33.3	165.9
		3	1.81	148.9	9.7	33.3	116.3
							7.3

[0131] 在表1中,“弹性模量”意味着初期弹性模量。这相当于在拉伸样品时满足力与变形量成比例的关系、即胡克定律的变形区域中的比例常数,作为应力应变曲线的初期坡度的斜率给出。一般数值越大,相对于拉伸应力的变形越小,越意味着更硬的性质。另外,“最大强度”是指直到到达断裂之前的最大应力。一般数值越大,越意味着耐受更强的应力。并且,“应变”是指断裂伸长率,这是指样品到达断裂的拉伸。一般数值越大,越意味着更良好地伸长。“增量弹性模量”和“增量强度”表示树脂单独体与纤维复合体中的弹性模量和最大强度的差分。

[0132] 对于弹性模量和最大强度,BSF/EVA复合材料中与EVA树脂单独体的情况相比,可观察到显著增加。这提示了BSF/EVA复合材料比EVA树脂单独体的情况更硬、并且更强。另外,将增量弹性模量(A)与增量强度(B)相对于纤维含有率的值制图后,如图1所示,可确认每种情况均随着纤维含有率的增加具有高相关性地线性增加。由这些结果可确认通过使用

蓑蛾虫丝作为增强纤维,能够对EVA树脂赋予硬度(高弹性模量)和强度(高强度)。

[0133] 并且,BSF/EVA复合材料的应变(断裂伸长率)测定三次全部的值超过30% (表1)。这些结果提示了通过使用蓑蛾虫丝作为纤维增强复合材料的增强纤维,能够显著地改善以往的碳纤维、玻璃纤维作为增强纤维时的问题点即低断裂伸长率的问题。

[0134] 由以上结果可以清楚蓑蛾虫丝以仅仅约2wt%左右的纤维含有率就能够有效地提高高分子基质的强度、弹性模量、以及断裂伸长率等力学特性,另外,通过改变它的纤维含有率,能够控制对力学特性的贡献。

[0135] <实施例2:以蓑蛾虫丝为增强纤维的纤维增强复合材料的制造(2)>

[0136] (目的)

[0137] 将蓑蛾虫丝作为增强纤维,使用与实施例1不同的高分子基质制作纤维增强复合材料,验证其物性。

[0138] (方法)

[0139] 实施例1中使用的EVA树脂是能延伸几倍的软质树脂。于是,本实施例中,使用比EVA树脂拉伸小、断裂伸长率仅为约5%的作为硬质树脂的聚苯乙烯树脂(PS树脂)(荣研化学株式会社)作为高分子基质制备纤维增强复合材料(BSF/PS复合材料),通过与实施例1同样的方法验证其力学特性。

[0140] 基本条件按照实施例1的方法。然而,加压压制条件为150℃下10MPa~12MPa。

[0141] (结果)

[0142] 将BSF/PS复合材料和PS树脂单独体的力学试验结果示于表2。

[0143] 表2

	纤维含有率 (wt%)	最大强度 (MPa)	应变 (%)
PS 树脂单独体	-	26.1	5.2
BSF/PS 复合材料	1.1	25.8	33.8

[0145] 根据表2,PS树脂单独体中仅为5.2%的应变(断裂伸长率)在复合有蓑蛾虫丝的纤维束的BSF/PS复合材料中提高到33.8%。该结果表明,纤维增强复合材料中使用的高分子基质即使是比蓑蛾虫丝显示更低断裂伸长率的硬质树脂,也能够赋予蓑蛾虫丝具有的高断裂伸长率的特性。

[0146] <实施例3:以蓑蛾虫丝的短纤维为增强纤维的纤维增强复合材料的制造>

[0147] (目的)

[0148] 验证以蓑蛾虫丝的短纤维为增强纤维时的纤维增强复合材料的物性。

[0149] (方法)

[0150] 使用蓑蛾虫丝的短纤维作为增强纤维,另外高分子基质使用聚乙烯醇(polyvinyl alcohol:PVA)(ウエハラ化学)。

[0151] 将蓑蛾虫丝的单纤维以长轴为约5mm的长度切断,并短纤维化。其后,使短纤维在PVA水溶液中分散,在载玻片上成型,获得作为BSF/PVA复合材料的膜。纤维含有率为蓑蛾虫丝的短纤维相对于膜的总干重的质量分率。由膜切成细长状的试验片,供于以后的力学试验。

[0152] (结果)

[0153] 纤维含有率为3.74wt%的BSF/PVA复合材料的弹性模量是184.1MPa,与PVA树脂单独(弹性模量14.1MPa)相比,可观察到10倍以上的提高。该结果提示了即使在蓑蛾虫丝是短纤维的情况下,也能够对纤维增强复合材料赋予非常高的弹性模量。

[0154] <实施例4:蓑蛾虫丝的热分解评价试验>

[0155] (目的)

[0156] 纤维增强复合材料的制造中,为了解除或促进高分子基质的聚合,可以包括加热处理。例如高分子基质为热塑性树脂的情况下,通过加热树脂被解除聚合,因而软化或溶解,相反地在热固性树脂的情况下,通过加热树脂被促进聚合,因而固化。任一情况下,在纤维增强复合材料的制造中,增强纤维均与高分子基质一起曝露在高温下。由于蓑蛾虫丝是蛋白质,因而超过耐性温度加热的情况下,有可能纤维自身发生改性、分解等,从而不能达到发明的效果。于是,调查蓑蛾虫丝中的热耐性温度。

[0157] (方法)

[0158] 将蓑蛾虫丝在130℃~300℃的各温度下处理1小时,其后,通过热重量分析(TGA)测定评价由热分解导致的质量损失率(%)。实验在但其置换气氛下(N_2 flow)和大气气氛下(Air flow)进行。

[0159] (结果)

[0160] 结果示于图2。在氮气置换气氛下,即使以260℃处理1小时,由热导致质量损失也为10%以下。这提示了如果蓑蛾虫丝为260℃以下,就几乎可以无视热分解的影响,同时即使加热到260℃,也能够制造本发明的增强纤维复合材料。

[0161] 本说明书中引用的全部出版物、专利和专利申请均直接通过引用而纳入本说明书中。

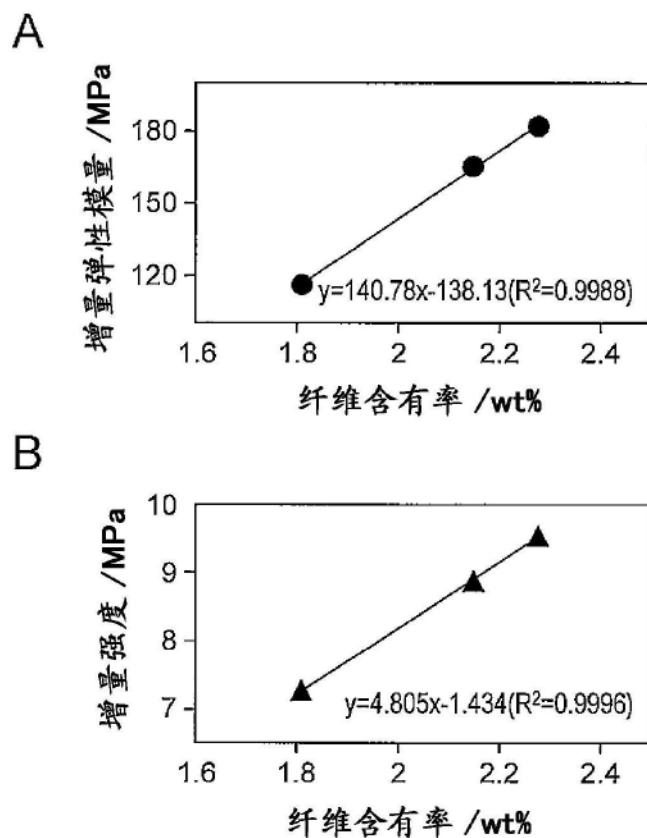


图1

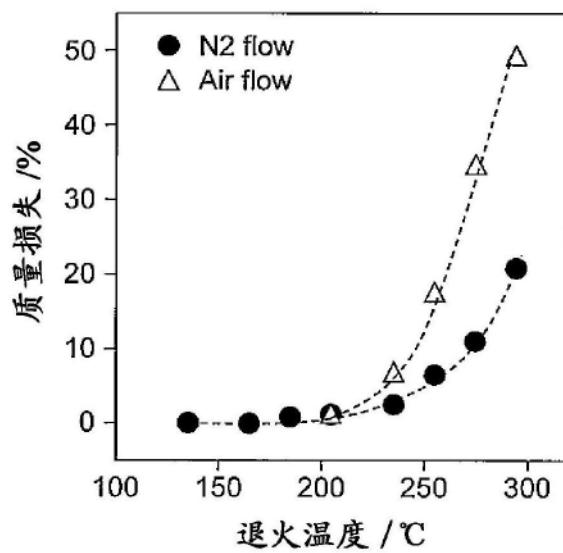


图2