

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5935299号
(P5935299)

(45) 発行日 平成28年6月15日(2016.6.15)

(24) 登録日 平成28年5月20日(2016.5.20)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 5/04 (2006.01)

C O 8 J 5/04 C E R

C O 8 J 5/04 C E Z

請求項の数 12 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2011-250287 (P2011-250287)
 (22) 出願日 平成23年11月16日(2011.11.16)
 (65) 公開番号 特開2013-104033 (P2013-104033A)
 (43) 公開日 平成25年5月30日(2013.5.30)
 審査請求日 平成26年10月21日(2014.10.21)

(73) 特許権者 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
 (72) 発明者 堀口 智之
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社 滋賀事業場内
 (72) 発明者 下山 悟
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社 滋賀事業場内
 (72) 発明者 梶原 健太郎
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社 滋賀事業場内

審査官 佐藤 玲奈

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維強化複合材料および繊維強化複合材料の製造方法。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素繊維と樹脂とからなる繊維強化複合材料であって、炭素繊維はけん縮数が2.0～20.0/25mmであるけん縮を有し、かつ、炭素繊維同士が交絡しており、繊維体積含有率が30～80%である繊維強化複合材料。

【請求項 2】

炭素繊維がポリアクリロニトリル系炭素繊維である請求項1に記載の繊維強化複合材料。

【請求項 3】

炭素繊維のけん縮率が5.0～20.0%である請求項1 または2に記載の繊維強化複合材料。

【請求項 4】

樹脂が熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の繊維強化複合材料。

【請求項 5】

炭素繊維が不連続繊維である請求項1～4のいずれかに記載の繊維強化複合材料。

【請求項 6】

けん縮数が2.0～20.0/25mmであるけん縮を有する炭素繊維が交絡した強化繊維シートに樹脂を含浸し、炭素繊維の体積含有率を30～80%とすることを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 7】

該強化繊維シートが、けん縮を有する炭素繊維前駆体繊維を交絡し、ついで、圧縮処理した後、焼成することで製造されるものである請求項6に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 8】

炭素繊維がポリアクリロニトリル系炭素繊維である請求項6または7に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 9】

該強化繊維シートの見かけ密度が $0.5 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ である請求項6～8のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 10】

該強化繊維シートの空隙率が、樹脂体積含有率の $0.8 \sim 1.5$ 倍である請求項6～9のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 11】

炭素繊維が不連続繊維である請求項6～10のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 12】

該圧縮処理を $100 \sim 400$ で行う請求項7に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、強化繊維と樹脂とからなる繊維強化複合材料、および繊維強化複合材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

強化繊維とマトリックス樹脂とからなる繊維強化複合材料は、比強度、比弾性率が高く、力学特性に優れること、耐候性、耐薬品性などの高機能特性を有することなどから航空機等の他、一般産業用途においても注目され、その需要は年々高まりつつある。

【0003】

繊維強化複合材料としては、強化繊維としてノンクリンプ連続繊維を使用して一方向配列繊維シートを作成し、これと樹脂とからプリプレグを作成したものが知られている（たとえば、特許文献1）。一方向に繊維を配列すると繊維を高密度に充填することができることから、高い繊維体積含有率の複合材料とすることができ、優れた力学物性となる。さらに、必要とする力学物性を高精度に設計することが可能であり、しかも力学物性のバラツキが小さい等の特徴を有することから航空機等に広く活用されている。

【0004】

ただし、繊維強化材料は、一般に繊維が配向した方向にのみ強度を発現することが知られており、複合材料シート1枚として見ると、繊維が一方向に配列していることは繊維配向方向にのみ強い強度を発揮する面内異方性を示す材料となる。従って、機械的物性の等方性を確保するために、繊維軸方向、それと直角方向、斜め方向等、シートを複数枚積層する等の対応がなされている。そのため、コスト高になり、成形品が高厚みになりやすい他、連続繊維である所以3次元形状等の複雑な形状を形成することは難しく、主として平面形状に近い部材に限られている。

【0005】

そこで、連続繊維とは異なり $15 \sim 45 \text{ mm}$ 程度の繊維長を有する、樹脂と強化繊維とからなるチョップドストランドプリプレグが知られている（たとえば、特許文献2）。かかるプリプレグは、繊維束がランダムな方向に向いていることから、複合材料シートを積層することなく擬似等方性を示す材料とすることができる。

【0006】

しかし、樹脂が含浸された剛直な繊維束がランダムに配向しているため、繊維束を高密度に充填することができず、高い繊維体積含有率の複合材料を得ることが困難である。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

一方、樹脂を含浸した繊維強化複合材料用途ではないが、交絡した炭素繊維不織布を得る方法が、ナトリウム - 硫黄電池用電極基材用途で知られている。剛直な強化繊維を交絡させることは困難であるため、たとえば、ポリアクリロニトリル系炭素繊維の前駆体であるポリアクリロニトリル耐炎系を交絡させた後に焼成することで、交絡した炭素繊維不織布を得ることができる（たとえば特許文献 3）。

【 0 0 0 8 】

また一方、クッション材やマット等に用いられる不織布のクッション性や嵩だか性を付与するため、あるいは繊維を交絡させるために繊維にけん縮を付与する方法が採用されてきた。

10

【 0 0 0 9 】

これら電池用電極基材等は炭素繊維の導電特性に着目したものであり、強度は重要視されていない。繊維強化複合材料用の強化繊維として用いる場合、けん縮は機械的ダメージを与え、炭素繊維の性能低下を招くものとして避けられており（たとえば、特許文献 4）、繊維強化複合材料用途においては、交絡と併せて強度低下の原因となるので、積極的に使用されないのが通常であった。

【 0 0 1 0 】

なお、特許文献 5 には耐炎化繊維の前駆体であるアクリル繊維の状態でけん縮を付与した後、特に張力をかけることなく耐炎化处理し、さらに焼成して炭素繊維とする技術が開示され、用途の一例として当該繊維を強化繊維として用いることの記載がある。

20

【 0 0 1 1 】

しかし、具体的な用途を考える上では繊維をどのような構造体に形成して用いるかが重要であるところ、当該炭素繊維が交絡した不織布に樹脂を含浸させた複合材料についての具体的記載はなく、主に各種電極基材に好適に用いられるとの記載があるのみである。また、擬似等方性や高い繊維体積含有率についての記載はない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 4 - 2 7 7 9 5 5 号公報

【 特許文献 2 】 国際公開第 2 0 0 7 / 0 2 0 9 1 0 号パンフレット

30

【 特許文献 3 】 特開平 1 1 - 3 5 0 2 5 8 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 1 1 - 6 8 3 3 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 4 - 2 7 0 0 9 5 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

上述のとおり、樹脂と強化繊維からなるチョップドストランドプリプレグ（例えば、特許文献 2）は繊維がランダムに配向するため擬似等方性を有し、繊維が剛直であるため高い強度を有するものの、その繊維のランダム配向と剛直性に起因して高い繊維体積含有率の複合材料を得ることが困難であった。さらに、剛直な繊維束同士は位置が変動し易いため、成型過程において、繊維の分布ムラ、配向ムラが生じやすく、力学物性の低下や強度バラツキが生じる場合があることを本発明者らは見出した。

40

【 0 0 1 4 】

本発明の課題は、擬似等方性と高い繊維体積含有率を両立し、さらに力学物性のバラツキを少なくする繊維強化複合材料を創出することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 5 】

本発明は、上記課題を解決するため、以下の構成を有する。すなわち、本発明の繊維強化複合材料は、強化繊維と樹脂とからなる繊維強化複合材料であって、強化繊維はけん縮を有し、かつ、交絡しており、繊維体積含有率が 3 0 ~ 8 0 % であるものである。また、

50

本発明の繊維強化複合材料の製造方法は、けん縮を有する強化繊維が交絡した見かけ密度 $0.5 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ の強化繊維シートに樹脂を含浸し、強化繊維の体積含有率を $30 \sim 80\%$ とすることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明により、高い繊維体積含有率のシートでありながら、シート1枚で擬似等方性を両立することができる。また、成型過程において、繊維の分布ムラ、配向ムラを防ぎ、力学物性のバラツキを減じることができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明という強化繊維とは、JIS R 7601 (1999) により測定される引張弾性率が 20 GPa 以上の繊維をいう。引張弾性率が 20 GPa 以上であれば、繊維強化複合材料の力学特性が高く、高剛性、高強度が要求される部材の軽量化材料に好ましく適用することができる。上限は特に限定されないが、引張弾性率が 600 GPa 以下とすると、コストが比較的抑制でき、強化繊維の低伸度による繊維折損の頻度も抑えられるため、本発明の範囲の繊維体積分率を達成することが容易となる点で好ましい。より好ましくは $50 \sim 500 \text{ GPa}$ の範囲内であり、さらに好ましくは $150 \sim 400 \text{ GPa}$ の範囲内である。

【0018】

上記範囲にある強化繊維の例としては、アルミニウム、鉄、マグネシウム、チタンおよびこれらとの合金などの金属繊維や、SiCを主成分とする繊維、ガラス繊維、ホウ素繊維、アルミナ繊維、石英繊維、ポリアクリロニトリル（以下、PANと略す）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、活性炭素繊維などの無機繊維や、アラミド繊維、ポリブチレンテレフタレート繊維、超高分子量ポリエチレン繊維、ポリパラフェニレンベンツビスオキサゾール繊維、ポリアリレート繊維などの有機繊維や、ニッケルや銅をガラス繊維や炭素繊維などの表面にコーティングした金属被覆繊維等が挙げられる。これらのうち、引張弾性率の高い炭素繊維に好ましく、中でも弾性率が低い前駆体繊維から弾性率が高い強化繊維に非可逆的に変化するプロセスを有する点で、PAN系の炭素繊維がさらに好ましく適用できる。

【0019】

本発明の強化繊維は、けん縮を有するものである。本発明というけん縮とは、スパイラル状、ジグザグ状、Ω状等の屈曲、挫屈、湾曲形状を指し、繊維配向は巨視的には一方向へ向いている場合でも、 1 cm 以下の微視的範囲では、左右や厚み方向等に向いている形状となる。メルトブロー法やスパンボンド法で得られる不織布で観察されるような、大きな湾曲上のうねりは好ましくない。 1 cm 以下の微視的範囲において、少なくとも1つ以上の屈曲、挫屈、湾曲形状が観察されることが好ましい。

【0020】

上述のとおり、従来、クッション材やマット等に用いられる不織布のクッション性や嵩高性を付与するため、あるいは繊維を交絡させるために繊維にけん縮を付与する方法が採用されてきた。一方、繊維強化複合材料用途においては、屈曲部による機械的ダメージにより物性が低下するとの知見から、けん縮は強度低下の原因となるので、積極的に使用されないものであり、なるべくストレートなまま炭素繊維を使うことが常識とされている（たとえば、特許文献4）。

【0021】

しかし、本発明者らは、複合材料において強化繊維がけん縮を有すると、積層することなく1枚のシートで擬似等方性材料を得ることができるという新たな効果を発揮することを見出した。けん縮の形状としては、波状やコイル状などあり、特に限定されるものではないが、特に、けん縮の山/谷が比較的鋭利に屈曲し微視的部分で直線状となっているジグザグ形状が、複合材料としてより高い強度が得られる点で好ましい。これは、けん縮形状が微視的にランダムに配向していることに起因していると考えられる。これにより、樹

10

20

30

40

50

脂が含浸された剛直な繊維束をランダムに配向させて擬似等方性を発現させる方法と比較して（例えば、特許文献２）、繊維の嵩高性を抑制することができる。

【００２２】

ここで擬似等方性とは、巨視的に見て面内の引張強度、引張弾性率が等方性を有することをいう。特に本発明においては、積層しない１枚のシートにおける１５°きざみの引張強度と引張弾性率のCV値（標準偏差／測定値）が１５％以下であることが好ましく、１０％以下であることがより好ましく、５％以下のものがさらに好ましい。

【００２３】

けん縮系におけるけん縮数は、JIS L 1015 8.12.1（2010）によって測定することができ、一般に２～５０／２５mmである。しかしながら、擬似等方性の効果を期待してけん縮を付与した例はない。本発明においては、上述した擬似等方性を得ながら、強度低下を抑制するため、特に２．０～２０．０／２５mmが好ましく、４．０～８．０／２５mmがより好ましい。２０．０／２５mm以下であればより強度低下を抑制することができ、特に８．０／２５mm以下であればその抑制効果が顕著である。一方、２．０／２５mm以上であれば擬似等方性に優れる基材とすることができ、特に４．０／２５mm以上であるとその効果が顕著である。

【００２４】

また、けん縮率は、JIS L 1015 8.12.2（2010）によって測定することができ、一般に１～３０％である。本発明においては、繊維の破断を抑制する点で５．０％以上が好ましく、１０．０％以上がさらに好ましい。また、弾性率が優れる点で、２０．０％以下が好ましく、１５．０％以下がさらに好ましい。

【００２５】

本発明の強化繊維は交絡してなるものである。交絡してなるとは、繊維同士が絡まっている状態にあることをいい、一般に弾性率が高く伸度の低い繊維は屈曲できないため交絡が困難となる。たとえば後述するように、弾性率が低く伸度が高い繊維の状態で交絡させ、ついで、なんらかの手段で繊維を高弾性率化する方法等によって、強化繊維が交絡した構造とすることができる。強化繊維が交絡することによって強化繊維構造体自体の形態安定性が向上し、取り扱い性に優れる効果を奏する。また、複合材料を成型する際には、繊維の素抜けが少なくなつて複合材料の強度斑が減少し、また、成型時に生じやすい繊維の分布斑を抑制できる等、力学物性のばらつきを抑制する効果を奏する。

【００２６】

本発明では、強化繊維の繊維長は特に限定されず、連続繊維であっても不連続繊維であっても良い。連続繊維はカット工程が不要な点で好ましい態様であり、一方、不連続繊維は繊維がよりランダムに分散して擬似等方性が得られやすくなり、また、成型性や大量生産によるコスト低減が可能な点で好ましい態様である。本願発明では、本発明の効果である擬似等方性がより優れる点、従来は不連続繊維で高い繊維体積含有率の基材を製造することが困難であり本発明の効果がより発揮できる点、で不連続繊維であることが好ましい。不連続繊維の場合の繊維長としては、けん縮が付与できる程度の長さという点で、３mm以上が好ましく、３０mm以上がより好ましい。さらに、強度が優れる点で６０mm以上であることが好ましい。上限は特に限定されないが、擬似等方性に加え、不連続繊維としての取り扱い性に優れる点で２００mm以下が好ましく、１００mm以下がより好ましい。

【００２７】

強化繊維は樹脂との接着性を高めるために表面処理がなされていることが好ましい。たとえば、電解処理等による繊維表面酸化やシランカップリング剤処理などがあげられる。また、サイジング材が付与されていても良い。サイジング材としては、たとえば、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の

一種または二種以上を、溶液、エマルジョン、サスペンション等にしたものが例示できる。

【0028】

本発明で用いる樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、メラミン、フェノール、ポリイミドなどの熱硬化性樹脂や、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエステルなどの熱可塑性樹脂等を挙げることができる。本発明では成形が容易でコスト的に有利であり、また、成型時の粘度が高くなり繊維の流動性が改善できる点で熱可塑性樹脂が好ましい。

【0029】

本発明の複合材料は、上述した強化繊維と樹脂からなり、強化繊維の体積含有率は30～80%である。体積含有率が30%以上、好ましくは40%以上であると、高い引張強度、引張弾性率を発揮することができる。また、80%以下、好ましくは70%、より好ましくは60%以下であると、繊維の破断を抑制し、強化繊維の物性をより高く発揮でき、比強度に優れる材料とすることができる。

【0030】

上述のように、擬似等方性に優れる繊維がランダムに配向した基材は、剛直な繊維の体積により嵩高くなるため、高い繊維体積含有率と両立させることが困難であった。しかし、例えば後述する本発明の製造方法のように、剛直繊維とする前の可撓性のある繊維の状態で高見かけ密度のシートとしておくことで、樹脂を含浸させて高い繊維体積含有率の複合材料を得ることができる。また、これにより、これまで達成できなかった、擬似等方性と高い体積含有率を両立することができる。さらには、機械的ダメージによる強度低下を懸念して避けられていたけん縮繊維を使用した複合材料でありながら、けん縮がない繊維よりも繊維の破断を抑制しつつ高い体積含有率とすることが可能となったことで、むしろ高い物性を得ることができる。

【0031】

本発明の繊維強化複合材料は、擬似等方性に優れているため積層枚数を極小化することができる。例えば、シート2枚以下でも十分な等方性と強度を得ることができ、特に、積層せずにシート1枚とすることは、本発明の効果をより顕著に発揮できる点で好ましい態様である。これにより、成型コストの抑制や、層間強度低下の抑制等の効果を発揮することができる。

【0032】

次に、本発明の繊維強化複合材料の製造方法を説明する。

【0033】

強化繊維にけん縮を付与する方法としては、機械けん縮による形状付与や、芯鞘構造が偏芯タイプ、サイドバイサイド等の複合繊維、仮撚加工糸等の熱処理による形状付与等があげられる。

【0034】

機械けん縮による形状付与とは、直線状の繊維に対し押し込み式クリンパー等のけん縮付与装置によってけん縮を付与する方法や、2枚以上のギヤの間に繊維を導入して形状付与する方法等があり、ライン速度の周速差・熱・加圧によってけん縮数、けん縮率を制御することができる。

【0035】

熱処理による形状付与とは、融点の異なる2つ以上の樹脂からなる複合繊維に、熱を加え、熱収縮率により繊維を3次元にけん縮させる方法がある。複合繊維の断面は、芯鞘構造の偏芯タイプ、左右成分の融点異なるサイドバイサイドタイプが挙げられる。

【0036】

本発明では、上述のように強度と擬似等方性の両立を図るために、微視部分で直線状の繊維であることが好ましく、これを容易に得ることができる点で機械けん縮が好ましく採用できる。

【0037】

10

20

30

40

50

また、本発明においては、強化繊維が交絡していることを特徴とする。強化繊維のうち、破断伸度が2～5%程度の繊維、例えばアラミド繊維や超高分子量ポリエチレン繊維、ポリパラフェニレンベンツビスオキサゾール繊維等の有機繊維やガラス繊維は、ニードルパンチやウォータージェットパンチ等の交絡装置によって強化繊維同士を交絡することができる。一方、破断伸度が0.5～2%程度の繊維、例えば炭素繊維等の無機繊維の場合、交絡装置によって繊維が破断するか、あるいは大きな湾曲による粗い交絡しか得ることができない。しかし、PAN系炭素繊維の場合、炭化前の耐炎系であれば破断伸度を10%以上とすることができ、上述した交絡装置によってより緻密に交絡することができる。従って、先に交絡したPAN系耐炎系を製造し、次いで焼成することにより、交絡したPAN系炭素繊維を得ることができる。炭素繊維は有機繊維より高強度高弾性率である点で好ましい態様であり、またPAN系耐炎系は破断伸度が高いため緻密な交絡が可能であるため、PAN系耐炎系を用いたPAN系炭素繊維を得る方法は、本発明の好ましい製造方法である。

10

【0038】

なお、PAN系耐炎系を製造するためのPANの耐炎化は、通常、空気を4～25mol%以上含む雰囲気中で、延伸比を0.8～1.2、処理時間を10～100分、温度を150～350の範囲で行うことができる。PAN系耐炎系の比重が1.3～1.38の範囲となるように設定することが好ましい。

【0039】

強化繊維シートは、見かけ密度0.5～1.5g/cm³とすることが好ましい。交絡する前に圧縮処理することもできるが、圧縮処理前の方が見かけ密度が小さく繊維間摩擦が小さいため、交絡処理による繊維の移動が潤滑に行うことができる点で好ましい。通常、交絡装置で得られたシートの見かけ密度は0.01～0.05g/cm³程度であるため、本発明の範囲とするためにカレンダーやプレス機を用いて圧縮処理を行うことが好ましい。この場合、強化繊維の種類や圧縮率、圧縮条件によっては破断する可能性があるため、破断状況を確認しながら、温度や圧力、圧縮速度を制御することが好ましい。無機繊維の場合、特に破断する可能性が高くなるので、上述のように、例えばPAN系耐炎系の状態で圧縮処理することが好ましい。

20

【0040】

なお、見かけ密度は目的の繊維体積含有率を考慮して設定することが好ましい。言い換えると、見かけ密度から導かれる空隙率は、全体から繊維体積含有率を除いた樹脂体積含有率を考慮して設定することが好ましい。少なくともシートの空隙率が目標とする樹脂体積含有率の1.50倍以下とすることが好ましく、1.20倍以下とすることがより好ましい。1.50倍以下とすることで、元の空隙に樹脂を大部分含浸することができ、含浸時の圧縮を抑制することで、繊維の破断を抑制することができる。一方、強化繊維シートの見かけ密度が小さすぎる場合、樹脂は空隙を大きく超えて含浸することができず、目標とする繊維体積含有率を得ることが困難になる。そのため、空隙率は樹脂体積含有率の0.80倍以上が好ましい。

30

【0041】

次に、得られた強化繊維不織布に樹脂を含浸する。含浸方法は、採用する成型方法に適した方法を適宜採用することができる。

40

【実施例】

【0042】

実施例中の物性値は以下の方法で測定した。

【0043】

A. 引張強度、CV値

JIS K 7161～7164(1994)に記載の方法に準じて、試料面内で0°、15°、30°、45°、60°、75°、90°のそれぞれの方向にタイプ1B A形小型試験片を作成して引張破壊応力を測定した。全ての方向の引張破壊応力の平均を引張強度とした。また、強度の得られた各引張破壊応力の平均値から、CV値を求めた。

50

【 0 0 4 4 】

B . けん縮数

J I S L 1 0 1 5 8 . 1 2 . 1 (2 0 1 0) に基づいて測定した。すなわち、25 mm 当たりのけん縮数を求め、20 回の平均値を少数点以下 1 けたに丸めた。なお、けん縮数は、山と谷を全部数え、2 で除して求めた。

【 0 0 4 5 】

C . けん縮率

J I S L 1 0 1 5 8 . 1 2 . 2 (2 0 1 0) に基づいて測定し、下式によりけん縮率 (%) を算出し、20 回の平均値を少数点以下 1 けたに丸めた。

【 0 0 4 6 】

けん縮率 = (b - a) / b × 1 0 0

a : 初荷重 (0 . 1 8 m N × テックス数) をかけたときの長さ (m m)

b : 4 . 4 1 m N × テックス数の荷重をかけたときの長さ (m m)

D . 炭素繊維不織布の見かけ密度

J I S L 1 9 1 3 6 . 1 (厚さ (A 法)) に準じて、20 c m × 20 c m の試験片を 5 枚採取し、(株) 大栄科学精機製作所製の全自動圧縮弾性・厚さ測定器 (型式 : C E H - 4 0 0) を用い、圧力 0 . 5 k P a の加圧下で 1 0 秒後における各試験片の厚さを 1 0 箇所測り、その平均値を厚さとした。この厚さと長さ (2 0 c m × 2 0 c m) 、重量から、見かけ密度を少数第 3 位四捨五入して求めた。得られた 5 枚の見かけ密度の平均値を、シートの見かけ密度とした。

【 0 0 4 7 】

E . 空隙率

下式により、四捨五入により少数以下 1 けたに丸めた。

【 0 0 4 8 】

空隙率 (%) = { (炭素繊維の真密度) - (炭素繊維不織布の見掛け密度) } ÷ (炭素繊維の真密度) × 1 0 0

ここで、炭素繊維の真密度は 1 . 7 8 を用いた。

【 0 0 4 9 】

実施例 1

アクリロニトリル (A N) 9 9 . 4 モル % とメタクリル酸 0 . 6 モル % からなる共重合体を用いて、乾湿式紡糸方法により単繊維デニール 1 d 、フィラメント数 1 2 , 0 0 0 の A N 系繊維束を得た。得られた P A N 系繊維束を 2 4 0 ~ 2 8 0 の温度の空气中で、延伸比 1 . 0 5 で加熱し、P A N 系耐炎系 (密度 1 . 3 8 g / c m ³) とした。

【 0 0 5 0 】

次に、P A N 系耐炎系を押し込み式クリンパーによりけん縮糸とした。得られたジグザグ形状のけん縮糸のけん縮数は 7 . 1 / 2 5 m m 、けん縮率は 1 2 . 7 % であった。この耐炎糸を数平均繊維長 7 6 m m に切断した後、カード、クロスラッパーを用いてウェブシートとし、ついでニードルパンチにて交絡させて見かけ密度 0 . 1 0 g / c m ³ (空隙率 9 4 . 4 %) の P A N 系耐炎系不織布とした。

【 0 0 5 1 】

得られた P A N 系耐炎系不織布は、200 に加熱したプレス機で圧縮し、見かけ密度 0 . 7 1 g / c m ³ とした (空隙率 6 0 . 1 %) 。

【 0 0 5 2 】

次いで窒素雰囲気中 1 5 0 0 の温度まで昇温して焼成し、0 . 1 N の炭酸水素アンモニウム水溶液中で、炭素繊維 1 g あたり 1 0 0 クーロンの電解処理を行って P A N 系炭素繊維不織布を得た。

【 0 0 5 3 】

この P A N 系炭素繊維不織布に密度が 1 . 1 4 g / c m ³ のナイロン 6 を熔融含浸して、繊維体積含有率 (V f) 4 0 % (樹脂体積含有率 6 0 % 、空隙率は樹脂体積含有率の 1 . 0 0 倍) の繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の評価結果は表のとおり

10

20

30

40

50

りであり、積層することなく高い擬似等方性が得られることがわかった。

【 0 0 5 4 】

実施例 2

けん縮数を 1 2 . 5 / 2 5 m m とした以外は実施例 1 と同様に処理した。得られた結果は表のとおりであり、実施例 1 と比較して C V 値が若干良くなったもののそれほど顕著な効果を示さなかったが、強度は低下した。

【 0 0 5 5 】

実施例 3

けん縮数を 3 . 0 / 2 5 m m とした以外は実施例 1 と同様に処理した。得られた結果は表のとおりであり、実施例 1 と比較して強度が若干良くなったものの、C V 値が大きく低下した。

10

【 0 0 5 6 】

実施例 4

プレス圧力を変えて炭素繊維不織布の見かけ密度 0 . 5 0 g / c m ³ (空隙率 7 1 . 9 %) とし、繊維体積含有率 (V f) を 3 0 % (樹脂体積含有率 7 0 % 、空隙率は樹脂体積含有率の 1 . 0 3 倍) とした以外は実施例 1 と同様に処理した。得られた結果は表のとおりであり、C V 値は変化がなく、引張強度も V f 低下に対応して低下した。

【 0 0 5 7 】

実施例 5

プレス圧力を変えて炭素繊維不織布の見かけ密度 0 . 2 5 g / c m ³ (空隙率 8 6 . 0 %) とし、繊維体積含有率 (V f) を 4 0 % (樹脂体積含有率 6 0 %) とした以外は実施例 1 と同様に処理した。空隙率は樹脂体積含有率の 1 . 4 3 倍であった。得られた結果は表のとおりであり、実施例 1 と比較して若干強度が低下した。

20

【 0 0 5 8 】

実施例 6

プレス圧力を変えて炭素繊維不織布の見かけ密度 0 . 1 3 g / c m ³ (空隙率 9 2 . 7 %) とし、繊維体積含有率 (V f) を 4 0 % (樹脂体積含有率 6 0 %) とした以外は実施例 1 と同様に処理した。空隙率は樹脂体積含有率の 1 . 5 4 倍であった。得られた結果は表のとおりであり、実施例 1 や実施例 5 と比較して、さらに強度が低下した。

【 0 0 5 9 】

比較例 1 ~ 3

実施例 1 において、P A N 系耐炎系をけん縮と切断をすることなく、そのまま連続的に焼成し、P A N 系炭素繊維を得た。ついで、5 1 m m に切断してけん縮のない炭素繊維不連続繊維とした後、カード、クロスラッパを用いて見かけ密度 0 . 1 1 g / c m ³ (空隙率 9 3 . 8 %) のウェブシートとした。ついで、実施例 1 と同様に密度が 1 . 1 4 g / c m ³ のナイロン 6 を溶融合浸して、繊維体積含有率 (V f) 2 0 、3 0 、4 0 % の繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の評価結果は表のとおりであり、積層しない場合、強い面内異方性を示した。また、V f が 2 0 ~ 4 0 % に変化しているにもかかわらず、強度増加への寄与は実施例と比較して小さいことがわかった。

30

【 0 0 6 0 】

比較例 4

繊維体積含有率 (V f) を 2 0 % とした以外は実施例 6 と同様に処理し、繊維強化複合材料を得た。空隙率は樹脂体積含有率の 1 . 1 6 倍であった。得られた結果は表のとおりであり、V f の低下に伴い実施例 6 よりも強度は低下し、さらに、けん縮のない繊維で作製した比較例 1 よりも強度は低下した。

40

【 0 0 6 1 】

比較例 5

実施例 1 で得たウェブシートを、ニードルパンチによる交絡を行わずにプレス工程を行ったところ、繊維同士がずれて素抜けが生じる等の形態安定性に問題があり、搬送することが困難であった。

50

【 0 0 6 2 】

比較例 6

アクリロニトリル (A N) 9 9 . 4 モル % とメタクリル酸 0 . 6 モル % からなる共重合体を用いて、乾湿式紡糸方法により単繊維デニール 1 d、フィラメント数 1 2 , 0 0 0 の A N 系繊維束を得た。得られた P A N 系繊維束を 2 4 0 ~ 2 8 0 の温度の空气中で、延伸比 1 . 0 5 で加熱し、P A N 系耐炎系 (密度 $1 . 3 8 \text{ g} / \text{cm}^3$) とした。

【 0 0 6 3 】

次に、P A N 系耐炎系を数平均繊維長 5 mm に切断した後、抄造法にてウェブシートとし、ついでウォータージェットパンチにて交絡させて見かけ密度 $0 . 1 2 \text{ g} / \text{cm}^3$ (空隙率 9 4 . 4 %) の P A N 系耐炎系不織布とした。

10

【 0 0 6 4 】

得られた P A N 系耐炎系不織布は、2 0 0 に加熱したプレス機で圧縮し、見かけ密度 $0 . 7 1 \text{ g} / \text{cm}^3$ とした (空隙率 6 0 . 1 %) 。

【 0 0 6 5 】

次いで窒素雰囲気中 1 5 0 0 の温度まで昇温して焼成し、0 . 1 N の炭酸水素アンモニウム水溶液中で、炭素繊維 1 g あたり 1 0 0 クーロンの電解処理を行って P A N 系炭素繊維不織布を得た。

【 0 0 6 6 】

この P A N 系炭素繊維不織布に密度が $1 . 1 4 \text{ g} / \text{cm}^3$ のナイロン 6 を溶融合浸して、繊維体積含有率 (V f) 4 0 % (樹脂体積含有率 6 0 % 、空隙率は樹脂体積含有率の 1 . 0 0 倍) の繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の評価結果は表のとおりであり、実施例 1 と比較すると擬似等方性に劣る結果となった。

20

【 0 0 6 7 】

【表 1】

	交絡	捲縮			Vf	CV	引張強度
		有無	捲縮数	捲縮率	%		MPa
実施例 1	有	有	7.1	12.7	40	3.6	398
実施例 2	有	有	12.5	13.0	40	3.2	368
実施例 3	有	有	3.0	7.5	40	9.5	405
実施例 4	有	有	7.1	12.7	30	3.6	323
実施例 5	有	有	7.1	12.7	40	3.6	377
実施例 6	有	有	7.1	12.7	40	3.6	329
比較例 1	無	無	0.0	0.0	20	63.8	258
比較例 2	無	無	0.0	0.0	30	63.2	285
比較例 3	無	無	0.0	0.0	40	64.1	290
比較例 4	有	有	7.1	12.7	20	3.6	250
比較例 5	有	無	0.0	0.0	40	12.2	256

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 1 - 3 2 0 7 3 7 (J P , A)
特開昭 5 6 - 0 8 0 4 2 5 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 7 3 0 5 1 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 3 9 1 6 3 (J P , A)
国際公開第 9 7 / 0 3 7 0 7 0 (W O , A 1)
特開 2 0 0 6 - 0 0 2 2 9 4 (J P , A)
特開平 0 4 - 0 0 2 8 8 2 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 1 7 4 1 1 (J P , A)
特開昭 5 9 - 0 9 4 6 5 7 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 7 0 0 9 5 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 3 0 8 0 9 8 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 2 1 3 0 3 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 0 8 4 9 0 (J P , A)
特表 2 0 0 7 - 5 1 2 4 4 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 7 / 1 2 6 1 3 3 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 1 4 8 2 9 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 2 9 B	1 1 / 1 6		
B 2 9 B	1 5 / 0 8	-	B 2 9 B 1 5 / 1 4
C 0 8 J	5 / 0 4	-	C 0 8 J 5 / 1 0
C 0 8 J	5 / 2 4		