

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年5月27日(27.05.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/100859 A1

(51) 国際特許分類:

D06M 10/02 (2006.01) *D06M 11/74* (2006.01)

府大阪市浪速区桜川4丁目4番26号 ニ
ッタ株式会社内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/043412

(22) 国際出願日: 2020年11月20日(20.11.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-210011 2019年11月20日(20.11.2019) JP
PCT/JP2020/042901 2020年11月18日(18.11.2020) JP

(71) 出願人: ニ ッ タ 株 式 会 社 (**NITTA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5560022 大阪府大阪市浪速区桜川4丁目4番26号 Osaka (JP).

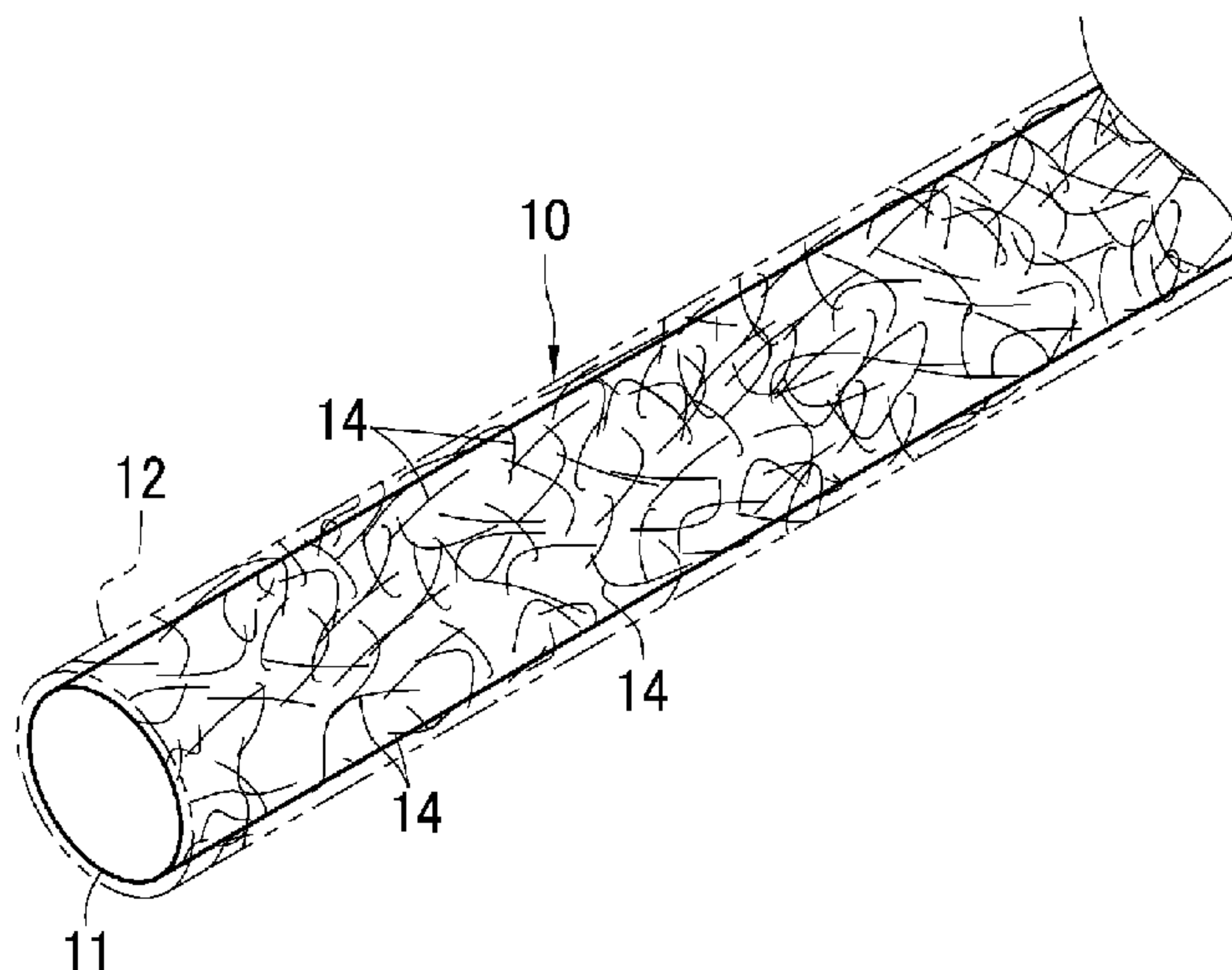
(72) 発明者: 小 向 拓 治 (**KOMUKAI Takuji**);
〒5560022 大阪府大阪市浪速区桜川4丁目
4番26号 ニッタ株式会社内 Osaka (JP).
鬼塚 麻季 (**ONIZUKA Maki**); 〒5560022 大阪

(74) 代理人: 特許業務法人ドライト国際特許事
務所(**DORAIT IP LAW FIRM**); 〒1600023 東京
都新宿区西新宿六丁目15番1号 ラ・ト
ウール新宿411号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 複合素材及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention provides: a composite material which has further enhanced characteristics due to carbon nanotubes adhered to fibers; and a method for producing this composite material. With respect to a composite material 10 according to the present invention, a structure 12 which is composed of a plurality of carbon nanotubes 14 is formed on the surfaces of fibers 11 that constitute the composite material 10. Each carbon nanotube 14 has a curved shape. The carbon nanotubes 14 adhere, in various postures, to the surfaces of the fibers 11, said surfaces being curved surfaces; and the structure 12 is formed of much more carbon nanotubes 14 since spaces between the carbon nanotubes 14 and the surfaces of the fibers 11 and spaces (gaps) among the adhering carbon nanotubes 14 are filled with other carbon nanotubes 14.

[続葉有]

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 繊維に付着したカーボンナノチューブに由来して特性をより高めることができる複合素材及びその製造方法を提供する。複合素材 10 は、それを構成する繊維 11 の表面に複数のカーボンナノチューブ 14 で構成された構造体 12 が形成されている。カーボンナノチューブ 14 は、曲がった形状のものである。カーボンナノチューブ 14 は、曲面である繊維 11 の表面に対して様々な姿勢で付着し、またカーボンナノチューブ 14 と繊維 11 の表面との間や付着したカーボンナノチューブ 14 同士の間等に形成された空間 (間隙) に他のカーボンナノチューブ 14 が入り込むことにより、より多くのカーボンナノチューブ 14 で構造体 12 が形成されている。

明 細 書

発明の名称：複合素材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、複合素材及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 繊維と、その繊維の表面に付着した複数のカーボンナノチューブ（以下、CNTと称する）で構成された構造体を有する複合素材が提案されている（例えば、特許文献1）。複合素材の構造体は、複数のCNTが互いに接続されたネットワーク構造を形成しているとともに、繊維の表面に付着している。こうした複合素材を強化繊維として樹脂を強化した繊維強化成形体は、繊維を含むことにより樹脂単体よりも高い強度や剛性が得られるとともに、CNTに由来して、電気導電性、熱伝導性、機械的特性が向上する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-76198号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記のような繊維強化成形体の用途は、様々な分野に拡大しており、繊維強化成形体に対する要求は、より一層高いものとなってきている。一方で、直径が小さい繊維では、CNTに由来した機械的特性等の向上効果が得られやすいが、直径が大きい繊維では、CNTに由来した機械的特性等の向上効果が得られにくいため、CNTに由来した特性をより高めることが望まれている。

[0005] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、繊維に付着したCNTに由来して特性をより高めることができる複合素材及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の複合素材は、繊維と、複数のカーボンナノチューブで構成され、前記カーボンナノチューブ同士が直接接触したネットワーク構造を形成するとともに、前記繊維の表面に付着する前記カーボンナノチューブが前記繊維の表面に直接付着した構造体とを備え、前記カーボンナノチューブは、屈曲部を有する曲がった形状としたものである。

[0007] 本発明の複合素材の製造方法は、屈曲部を有する曲がった形状の複数のカーボンナノチューブが分散された分散液に超音波振動を印加する超音波工程と、前記超音波振動が印加されている前記分散液に連続した繊維を浸漬し、前記繊維に前記複数のカーボンナノチューブを付着させて、前記繊維の表面に構造体を形成する付着工程とを有するものである。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、繊維に付着しているカーボンナノチューブが屈曲部を有する曲がった形状であるため、繊維に付着しているカーボンナノチューブの本数がより多くなり、カーボンナノチューブに由来する特性をより高めることができる。

[0009] 本発明によれば、不織布の繊維のごとく編み込まれたような構造で、屈曲部を有する曲がった形状のカーボンナノチューブを繊維の表面に付着させて複合素材が製造されるので、繊維に付着するカーボンナノチューブの本数をより多くすることができ、カーボンナノチューブに由来する特性をより高めた複合素材を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]第1実施形態に係る複合素材の構成を示す説明図である。

[図2]複合素材を単糸としたマルチフィラメントを示す説明図である。

[図3]繊維の表面におけるCNTの付着状態を模式的に示す説明図である。

[図4]繊維にCNTを付着する付着装置の構成を示す説明図である。

[図5]ガイドローラ上で開繊された状態の繊維束を示す説明図である。

[図6]分散液中における繊維の通過位置を示す説明図である。

[図7]材料CNTの曲がった状態の一例を示すSEM写真である。

[図8]第2実施形態に係る固定樹脂部を設けた複合素材の構成を示す説明図である。

[図9]カーボンナノチューブが固定樹脂部で固定された状態を示す説明図である。

[図10]複合素材を用いた平ベルトの例を示す斜視図である。

[図11]複合素材を用いたVベルトの例を示す斜視図である。

[図12]複合素材を用いたタイミングベルトの例を示す斜視図である。

[図13]ガラス繊維を用いた場合のフラグメンテーション法により測定された切断繊維長さを示すグラフである。

[図14]ガラス繊維に形成された構造体を示すSEM写真である。

発明を実施するための形態

[0011] [第1実施形態]

[複合素材]

図1において、複合素材10は、繊維11と、この繊維11の表面に形成された構造体12とを含む。構造体12は、複数のカーボンナノチューブ（以下、CNTと称する）14が絡み合ったものである。この複合素材10は、例えば構造体12に樹脂等を含浸させた繊維（以下、樹脂含浸繊維と称する）としたり、マルチフィラメントを構成する単糸や繊維強化成形体の強化繊維に用いられったりする。複合素材10、及びこのような複合素材10を用いて作製される樹脂含浸繊維、マルチフィラメントや繊維強化成形体等（以下、これらを二次製品と称する）は、繊維11の表面に構造体12を有することにより、機械的特性等が向上する。すなわち、繊維11の表面に付着したCNT14に由来して機械的特性等が向上する。

[0012] 図2に複合素材10を用いたマルチフィラメント15の一例を示すように、マルチフィラメント15は、複数本の複合素材10と、マトリックス樹脂16とを有する。図2では、6本の複合素材10から構成されるマルチフィラメント15を描いてあるが、複合素材10の本数は、特に限定されず、例えば数千本から数十万本でマルチフィラメント15を構成することもできる。

。また、複数本の複合素材 10 を撚り合わせて 1 本のマルチフィラメント 15 とすることができる。

[0013] マトリックス樹脂 16 としては、例えばポリウレタン等の樹脂や合成ゴムなどのエラストマーを用いることができる。マトリックス樹脂 16 は、複合素材 10 の間に介在して複合素材 10 を互いに結合する。このマトリックス樹脂は、各々の複合素材 10 の構造体 12 にまで含浸して硬化している。

[0014] 繊維 11 は、特に限定されず、ナイロン、ポリエステル、ビニロン、アクリル等の樹脂繊維やガラス繊維、鉱物繊維が挙げられる。また、繊維 11 の直径についても、特に限定されず、直径が $5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内のものを好ましく用いることができ、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内のものをより好ましく用いることができる。繊維 11 は、長尺なものが用いられ、その長さは、 50m 以上が好ましく、より好ましくは 100m 以上 100000m 以下の範囲内、さらに好ましくは 100m 以上 10000m 以下の範囲内である。なお、例えば構造体 12 の形成後に繊維 11 が短く切断されてもかまわない。

[0015] 構造体 12 を構成する CNT 14 は、繊維 11 の表面のほぼ全体で均等に分散して絡み合うことで、複数の CNT 14 が互いに絡み合った状態で接続されたネットワーク構造を形成する。ここでいう接続とは、物理的な接続（単なる接触）と化学的な接続とを含む。CNT 14 同士は、それらの間に界面活性剤などの分散剤や接着剤等の介在物が存在することなく、CNT 14 同士が直接に接触する直接接触である。

[0016] 図 3 に模式的に示すように、構造体 12 を構成する一部の CNT 14 は、繊維 11 の表面に直接付着して固定されている。これにより、繊維 11 の表面に構造体 12 が直接付着している。CNT 14 が繊維 11 の表面に直接付着するとは、CNT 14 との表面との間に界面活性剤等の分散剤や接着剤等が介在することなく、CNT 14 が繊維 11 に直接に付着していることであり、その付着(固定)はファンデルワールス力による結合によるものである。構造体 12 を構成する一部の CNT 14 が繊維 11 の表面に直接付着してい

ることにより、分散剤や接着剤等が介在せずに、直接に繊維 1 1 の表面に構造体 1 2 が接触する直接接触した状態になっている。

[0017] CNT 1 4 としては、曲がった形状のものが用いられる。これにより、構造体 1 2 を構成する CNT 1 4 には、繊維 1 1 の表面に直接接触せず、他の CNT 1 4 と絡むことで繊維 1 1 に固定されているものもある。さらに、繊維 1 1 の表面に直接付着するとともに他の CNT 1 4 と絡むことで繊維 1 1 に固定されているものもある。以下では、これら繊維 1 1 への CNT 1 4 の固定をまとめて繊維 1 1 への付着と称して説明する。なお、CNT 1 4 が絡むまたは絡み合う状態には、CNT 1 4 の一部が他の CNT 1 4 に押え付けられている状態を含む。

[0018] 構造体 1 2 を構成する CNT 1 4 は、上記のように繊維 1 1 の表面に直接付着する他に、繊維 1 1 の表面に直接接触していないが他の CNT 1 4 と絡み合うこと等で繊維 1 1 に固定されるものがある。このため、この例の構造体 1 2 は、従来の複合素材の構造体のように繊維の表面に直接付着した CNT 1 4 だけで構成されるよりも多くの CNT 1 4 で構成される。すなわち、繊維 1 1 へ CNT 1 4 が付着する本数が従来のものよりも多く、構造体 1 2 の厚さも従来のものよりも大きい。

[0019] 上記のように、複数の CNT 1 4 が互いの表面に介在物無しで互いに接続されて構造体 1 2 を構成しているので、複合素材 1 0 は、CNT 由来の電気導電性、熱伝導性の性能を発揮する。また、CNT 1 4 が繊維 1 1 の表面に介在物無しで付着しているので、構造体 1 2 を構成する CNT 1 4 は、繊維 1 1 の表面から剥離し難く、複合素材 1 0 及びそれを含む二次製品は、その機械的強度が向上する。しかも、構造体 1 2 の厚さが大きいため、上記の機械的強度がより向上される。このため、直径が大きな繊維 1 1 であっても、機械的強度が向上した複合素材 1 0 及び二次製品が得られる。なお、以下では、二次製品として繊維強化成形体の場合について説明するが、樹脂含浸繊維や、マルチフィラメントの場合についても同様である。

[0020] 例えば繊維強化成形体では、構造体 1 2 が形成された複数の複合素材 1 0

で構成される繊維束にマトリックス樹脂が含浸し硬化している。この繊維強化成形体のマトリックス樹脂は、構造体 1 2 に含浸して硬化するので、各複合素材 1 0 の構造体 1 2 が繊維 1 1 の表面とともにマトリックス樹脂に固定される。これにより、各繊維 1 1 がマトリックス樹脂に強固に接着した状態になり、複合素材 1 0 とマトリックス樹脂との剥離強度が向上する。また、このようなマトリックス樹脂との接着が複合素材 1 0 の全体にわたることで、繊維強化成形体の全体で繊維強化の効果が得られる。

[0021] 繊維強化成形体内の各繊維 1 1 の周囲には、上記のように構造体 1 2 を構成する CNT 1 4 にマトリックス樹脂が含浸して硬化することで形成される領域（以下、複合領域という）がある。構造体 1 2 には、その表面から浮き上がっている CNT 1 4 があるため、複合領域における CNT 1 4 の濃度（密度）は、複合素材 1 0 から離れるにしたがって低くなっている。このような複合領域では、CNT 1 4 とマトリックス樹脂とが複合化することによって、CNT 1 4 に由来する高い強度と柔軟性を有する。また、このような複合領域により、応力集中を緩和する効果、複合素材 1 0 の変位を抑制する拘束効果、外部からの機械的エネルギーを効率的に吸収する効果等が得られる。

[0022] 例えば、繊維 1 1 間で振動等のエネルギーが伝搬する場合には、その伝搬する振動のエネルギーがそれぞれの繊維 1 1 の周囲の複合領域の摩擦によって吸収されて減衰する。この結果、繊維強化成形体の例えば振動減衰特性（制振性）が向上する。また、繊維強化成形体に外力が与えられて、その内部に変位が生じた時には、繊維強化成形体内部の繊維 1 1 に変位が生じる。繊維 1 1 の変位により、複合領域の構造体 1 2 に伸びが生じ、その CNT 1 4 のネットワーク構造により、拘束効果が得られる。これにより、CNT 1 4 の特性が発揮されて繊維強化成形体の弾性率が高められる。

[0023] 繊維強化成形体の CNT 1 4 に由来する特性は、上記のような複合領域の性質や、複合領域による効果等により発現する。構造体 1 2 は、上述のように繊維 1 1 への CNT 1 4 の付着本数を多くし、CNT 1 4 が不織布の繊維

のごとく編み込まれた構造であるので、構造体 1 2 のような構造体が形成されていない複合素材に比べて、繊維強化成形体の CNT に由来する特性が高い。

[0024] 複数の複合素材 1 0 にそれぞれ形成された構造体 1 2 は、互いに独立した構造であり、一の複合素材 1 0 の構造体 1 2 と他の複合素材 1 0 の構造体 1 2 は、同じ CNT 1 4 を共有していない。すなわち、一の繊維 1 1 に設けられた構造体 1 2 に含まれる CNT 1 4 は、他の繊維 1 1 に設けられた構造体 1 2 に含まれない。

[0025] 例えば、構造体 1 2 を構成する CNT 1 4 の表面にサイジング剤（図示省略）が固着している。このサイジング剤は、反応硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、あるいは熱可塑性樹脂の硬化物、あるいは未硬化物からなる。サイジング剤は、サイジング処理を施して形成される。

[0026] サイジング剤は、CNT 1 4 の表面を覆っており、CNT 1 4 同士が接触している接触部では、その接触部を包み覆う包含部を形成している。この包含部により、CNT 1 4 同士が接触している状態をより強固なものとし、構造体 1 2 をより崩壊し難くしている。包含部では、サイジング剤は、接触している CNT 1 4 同士の間に入り込まない状態で各 CNT 1 4 に固着しているため、接触部における CNT 1 4 同士が直接接触している。

[0027] また、構造体 1 2 では、複数本の CNT 1 4 によって、それらが囲む空隙部（メッシュ）を形成するが、構造体 1 2 内へのマトリックス樹脂の含浸を妨げないために、サイジング剤は、その空隙部を閉塞しないようにすることが好ましい。空隙部を閉塞しないようにするために、サイジング剤は、その体積が構造体 1 2 の CNT 1 4 の体積に対して 30% 以下とすることが好ましい。なお、上記サイジング剤は、CNT 1 4 の表面に形成されたものであり、構造体 1 2 の内部に入り込んで繊維 1 1 に CNT 1 4 を固定する後述の固定樹脂部とは異なるものである。また、構造体 1 2 に対してサイジング剤を付与してなくてもよい。

[0028] 上記のように、繊維 1 1 に付着した CNT 1 4 は、曲がった形状である。

このCNT 14の曲がった形状は、CNT 14のグラファイト構造中の五員環と七員環等の存在により屈曲した部位（屈曲部）を有することによるものであり、SEMによる観察でCNT 14が湾曲している、折れ曲がっている等と評価できる形状である。例えば、CNT 14の曲がった形状は、CNT 14の後述する利用範囲の平均の長さあたりに少なくとも1カ所以上に屈曲部があることをいう。このような曲がった形状のCNT 14は、それが長い場合でも、曲面である繊維11の表面に対して様々な姿勢で付着する。また、曲がった形状のCNT 14は、それが付着した繊維11の表面との間や付着したCNT 14同士の間空間（間隙）が形成されやすく、その空間に他のCNT 14が入り込む。このため、曲がった形状のCNT 14を用いることにより、直線性が高い形状のCNTを用いた場合に比べて、繊維11に対するCNT 14の付着本数（構造体12を形成するCNT 14の本数）が大きくなる。

[0029] CNT 14の長さは、0.1 μm 以上10 μm 以下の範囲内であることが好ましい。CNT 14は、その長さが0.1 μm 以上であれば、CNT 14同士が絡まり合って直接接触ないしは直接接続された構造体12をより確実に形成することができるとともに、前述のように他のCNT 14が入り込む空間をより確実に形成することができる。またCNT 14の長さが10 μm 以下であれば、CNT 14が繊維11間にまたがって付着するようなことがない。すなわち、上述のように、一の繊維11に設けられた構造体12に含まれるCNT 14が他の繊維11に設けられた構造体12に含まれるようなことがない。

[0030] CNT 14の長さは、より好ましくは0.2 μm 以上5 μm 以下の範囲内である。CNT 14の長さが0.2 μm 以上であれば、CNT 14の付着本数を増やして構造体12を厚くすることができ、5 μm 以下であれば、CNT 14を繊維11に付着させる際に、CNT 14が凝集し難く、より均等に分散しやすくなる。この結果、CNT 14がより均一に繊維11に付着する。

[0031] なお、繊維 1 1 に付着する CNT として、直線性の高い CNT が混在することや、上記のような長さの範囲外の CNT が混在することを排除するものではない。混在があっても、例えば、CNT 1 4 で形成される空間に直線性の高い CNT が入り込むことにより、繊維 1 1 に対する CNT の付着本数を多くすることができる。

[0032] CNT 1 4 は、平均直径が 1 nm 以上 15 nm 以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 3 nm 以上 10 nm 以下の範囲内である。CNT 1 4 は、その直径が 15 nm 以下であれば、柔軟性に富み、繊維 1 1 の表面に沿って付着しやすく、また他の CNT 1 4 と絡んで繊維 1 1 に固定されやすく、さらには構造体 1 2 の形成がより確実になる。また、10 nm 以下であれば、構造体 1 2 を構成する CNT 1 4 同士の結合が強固となる。なお、CNT 1 4 の直径は、透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) 写真を用いて測定した値とする。CNT 1 4 は、単層、多層を問わないが、好ましくは多層のものである。

[0033] 上記のように CNT 1 4 を曲がった形状とすることで、直線性の高い CNT を用いた場合と比べて、繊維 1 1 への CNT 1 4 の付着本数を多くすることができ、構造体 1 2 の厚さを大きくできるとともに、CNT 1 4 が不織布の繊維のごとく編み込まれたような構造体 1 2 が構成される。この結果、機械的強度がより高くなることはもちろんとして、二次製品に外力が与えられて、繊維 1 1 が変位する場合の構造体 1 2 による拘束効果が大きく、弾性率がより高められる。また、繊維 1 1 の周囲の複合領域による機械的エネルギーの吸収効果も大きくなり、二次製品の振動減衰特性がより高められる。

[0034] 二次製品の向上される機械的強度のひとつとして、繰り返し曲げに対する耐久性の向上が挙げられる。上述のように、繊維 1 1 の表面に CNT 1 4 が付着した複合素材 1 0 を用いた繊維強化成形体では、構造体 1 2 が介在することによる剥離強度の向上の効果及び複合領域による機械的エネルギーの吸収効果により、繰り返し曲げに対する耐久性が高められると考えられる。この剥離強度の向上及び機械的エネルギーの吸収効果が、繊維 1 1 の表面に付

着するCNT 14の本数が増加することにもない、より高められることによって繰り返し曲げに対する耐久性がより高くなる。このような特性を有する複合素材10は、荷重が繰り返し与えられるコイルバネや板バネ等のバネ材料等として好適であり、複合素材10を含む二次製品をコイルバネや板バネ等の各種バネに適用することができる。

[0035] また、複合素材10を用いた二次製品、例えば繊維強化成形体では、構造体12にマトリックス樹脂が含浸して硬化した複合領域同士が互いに固着することで繊維11同士を架橋する架橋構造が生じる。含浸したマトリックス樹脂が硬化した複合領域は、硬化したマトリックス樹脂単体よりも硬度が高くなるとともに、弾性限界が大きいすなわち高弾性である。また、複合領域は、マトリックス樹脂よりも耐摩耗性が高い。このような複合領域同士の結合によって、複合素材10同士の結合が強固なものとなり、複合素材10を用いた繊維強化成形体の繰り返し曲げに対する耐久性が向上する。架橋構造は、構造体12同士が接触する程度に複合素材10間の距離が近接している場合に形成されるため、構造体12の厚さが大きいほど、架橋を多くする上で有利である。また、複合素材10を織物状にした場合やマルチフィラメントのように束ねた場合には、複合領域同士が互いに固着した架橋部分が多くなり、架橋構造による効果が大きくなる。

[0036] 構造体12の各部の厚さ（繊維11の径方向の長さ）は、例えば繊維11の表面の構造体12の一部をセロハンテープ等に接着して剥離し、繊維11の表面に残った構造体12の断面をSEM等で計測することで取得できる。繊維11の繊維軸方向に沿った所定長さの測定範囲をほぼ均等に網羅するように、測定範囲の10カ所で構造体12の厚さをそれぞれ測定したものの平均を構造体12の厚さとする。測定範囲の長さは、例えば、上述のCNT 14の長さの範囲の上限の5倍の長さとする。繊維11に対するCNT 14の付着本数は、構造体12の厚さで評価することができる。

[0037] 上記のように得られる構造体12の厚さ（平均）は、10nm以上300nm以下の範囲内、好ましくは15nm以上200nm以下の範囲内、より

好ましくは50nm以上200nm以下の範囲内である。構造体12の厚さが200nm以下であれば、繊維11間の樹脂の含浸性がより良好である。

[0038] [複合素材の製造方法]

次に、複合素材10の製造について説明する。この例では、複数の繊維11からなる繊維束20（図4参照）を用いて複合素材10を製造する場合について説明するが、繊維束20に代えて繊維11単体を用いて、同様に複合素材10を製造することができる。

[0039] 繊維束20を構成する繊維11は、実質的に互いに絡まり合うことなく各繊維11の繊維軸方向が揃っている。繊維軸方向は、繊維11の軸の方向（延びた方向）である。この例では、繊維束20は、複数の繊維11から構成されている。繊維束20を構成する繊維11の本数は、特に限定されないが、例えば100本以上1000万本以下の範囲内とすることができる。

[0040] 繊維束20中における繊維11の絡まり合いは、繊維11の乱れの程度によって評価することができる。例えば、走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）により繊維束20を一定倍率で観察して、観察される範囲（繊維束20の所定長さの範囲）における、所定の本数（例えば10本）の繊維11の長さを測定する。この測定結果から得られる所定本数の繊維11についての長さのばらつき、最大値と最小値との差、標準偏差に基づいて、繊維11の乱れの程度を評価することができる。また、繊維11が実質的に絡まり合っていないことは、例えば、JIS L1013：2010「化学繊維フィラメント糸試験方法」の交絡度測定方法に準じて交絡度を測定して判断することもできる。測定された交絡度が小さいほど、繊維束20における繊維11同士の絡まり合いは少ないことになる。

[0041] 繊維11同士が実質的に互いに絡まり合っていない、あるいは絡まり合いが少ない繊維束20は、繊維11を均一に開繊しやすい。これにより、各繊維11にCNT14を均一に付着させやすく、また繊維束20に樹脂が均一に含浸し、複合素材10のそれぞれが強度に寄与する。

[0042] 繊維束20の各繊維11のそれぞれにCNT14を付着させて構造体12

を形成するには、CNT 14 が単離分散したCNT単離分散液（以下、単に分散液と称する）中に繊維束20を浸漬し、分散液に機械的エネルギーを付与する。単離分散とは、CNT 14 が1本ずつ物理的に分離して絡み合わずに分散媒中に分散している状態をいい、2以上のCNT 14 が束状に集合した集合物の割合が10%以下である状態をさす。ここで集合物の割合が10%以上であると、分散媒中でのCNT 14 の凝集が促進され、CNT 14 の繊維11に対する付着が阻害される。

[0043] 図4に一例を示すように、付着装置21は、CNT付着槽22、ガイドローラ23～26、超音波発生器27、繊維束20を一定の速度で走行させる走行機構（図示省略）等で構成される。CNT付着槽22内には、分散液28が収容される。超音波発生器27は、CNT付着槽22の下側よりCNT付着槽22内の分散液28に超音波を照射する。

[0044] 付着装置21には、構造体12が形成されていない長尺（例えば100m程度）の繊維束20が連続的に供給される。供給される繊維束20は、ガイドローラ23～26に順番に巻き掛けられ、走行機構により一定の速さで走行する。付着装置21には、各繊維11にサイジング剤が付着していない繊維束20が供給される。なお、ここでいうサイジング剤は、繊維11の絡み等を防止するために繊維11の表面に付着しているものであって、上述のサイジング剤、固定樹脂部とは異なるものである。

[0045] 繊維束20は、開繊された状態でガイドローラ23～26にそれぞれ巻き掛けられている。ガイドローラ23～26に巻き掛けられた繊維束20は、適度な張力が作用することで繊維11が絡まり合うおそれが低減される。繊維束20のガイドローラ24～26に対する巻き掛けは、より小さい巻掛け角（90°以下）とすることが好ましい。

[0046] ガイドローラ23～26は、いずれも平ローラである。図5に示すように、ガイドローラ23のローラ長（軸方向の長さ）L1は、開繊された繊維束20の幅WLよりも十分に大きくしてある。ガイドローラ24～26についても、ガイドローラ23と同様であり、それらのローラ長は、開繊された繊

繊維束 20 の幅 W_L よりも十分に大きくしてある。例えば、ガイドローラ 23 ～ 26 は、全て同じサイズである。開織された繊維束 20 は、厚み方向（ガイドローラの径方向）に複数本の繊維 11 が並ぶ。

[0047] ガイドローラ 23 ～ 26 のうちのガイドローラ 24、25 は、CNT 付着槽 22 内に配置されている。これにより、ガイドローラ 24、25 間では、繊維束 20 は、分散液 28 中を一定の深さで直線的に走行する。

[0048] 繊維束 20 の走行速度は、0.5 m/分以上 10000 m/分以下の範囲内とすることが好ましい。繊維束 20 の走行速度が高いほど、生産性を向上させることができ、走行速度が低いほど、CNT 14 の均一付着に有効であり、また繊維 11 同士の絡み合いの抑制に効果的である。また、繊維 11 同士の絡み合いが少ないほど繊維 11 に対する CNT 14 の付着の均一性を高めることができる。繊維束 20 の走行速度が 100 m/分以下であれば、繊維 11 同士の絡み合いがより効果的に抑制されるとともに、CNT 14 の付着の均一性をより高くできる。また、繊維束 20 の走行速度は、5 m/分以上 50 m/分以下の範囲内とすることがより好ましい。

[0049] 超音波発生器 27 は、機械的エネルギーとしての超音波振動を分散液 28 に印加する。これにより、分散液 28 中において、CNT 14 が分散した分散状態と凝集した凝集状態とが交互に変化する可逆的反応状態を作り出す。この可逆的反応状態にある分散液 28 中に繊維束 20 を通過させると、分散状態から凝集状態に移行する際に、各繊維 11 に CNT 14 がファンデルワールス力により付着する。CNT 14 に対する繊維 11 の質量は、10 万倍以上と大きく、付着した CNT 14 が脱離するためのエネルギーは、超音波振動によるエネルギーより大きくなる。このため、繊維 11 に一度付着した CNT 14 は、付着後の超音波振動によっても繊維 11 から剥がれない。なお、CNT 14 同士では、いずれも質量が極めて小さいため、超音波振動によって分散状態と凝集状態とに交互に変化する。

[0050] 分散状態から凝集状態への移行が繰り返し行われることで、各繊維 11 に多くの CNT 14 がそれぞれ付着して構造体 12 が形成される。上述のよう

に、CNT 14として曲がった形状のものを用いることにより、CNT 14とそれが付着した繊維11の表面との間や付着したCNT 14同士の間等に形成された空間に他のCNT 14が入り込むことで、より多くのCNT 14が繊維11に付着し、構造体12が形成される。

[0051] 分散液28に印加する超音波振動の周波数は、40kHz以上950kHz以下であることが好ましい。周波数が40kHz以上であれば、繊維束20中の繊維11同士の絡まり合いが抑制される。また、周波数が950kHz以下であれば、繊維11にCNT 14が良好に付着する。繊維11の絡み合いをより低減するためには、超音波振動の周波数は、100kHz以上が好ましく、130kHz以上がより好ましい。また、超音波振動の周波数は、430kHz以下がより好ましい。

[0052] また、繊維11に付着するCNT 14の本数は、CNT 14の分散状態から凝集状態への移行回数が65000回となることで、繊維11に対するCNT 14の付着の均一性を確保しながら、ほぼ最大となることを発明者らは見出した。なお、付着本数の最大値は、分散液28のCNT濃度によって変化し、分散液28のCNT濃度が高いほど大きくなる。ただし、分散液28のCNT濃度が、超音波振動を印加しているときに、CNT 17が分散状態をとり得ないほどの高濃度になると、繊維11に対するCNT 17の付着が行えなくなる。

[0053] このため、繊維束20が分散液28中を走行している期間の長さ、すなわちガイドローラ24、25の間を走行している時間（以下、浸漬時間という）が、分散液28に印加する超音波振動の周期の65000倍またはそれ以上となるように、繊維束20の走行速度、繊維束20が分散液28中を走行する距離（ガイドローラ24、25の間隔）、分散液28に印加する超音波振動の周波数を決めることが好ましい。すなわち、超音波振動の周波数を f_s （Hz）、浸漬時間を T_s （秒）としたときに、「 $T_s \geq 65000 / f_s$ 」を満たすようにすることが好ましい。例えば、超音波振動の周波数が130kHz、繊維束20が分散液28中を走行する距離が0.1mであれば

、繊維束 20 の走行速度を 12 m / 分以下とすればよい。また、繊維束 20 を複数回に分けて分散液 28 に浸漬する場合でも、合計した浸漬時間が超音波振動の周期の 65000 倍またはそれ以上とすれば CNT 14 の付着本数をほぼ最大にできる。

[0054] 図 6 に模式的に示すように、超音波発生器 27 から印加される超音波振動によって CNT 付着槽 22 内の分散液 28 には、音圧（振幅）の分布が定まった定在波が生じる。この付着装置 21 では、分散液 28 中において、超音波振動の定在波の節すなわち音圧が極小となる深さを繊維束 20 が走行するように、ガイドローラ 24、25 の深さ方向の位置が調整されている。したがって、繊維束 20 が分散液 28 中を走行する分散液 28 の液面からの深さは、その深さを D 、分散液 28 中に生じる超音波振動の定在波の波長を λ 、 n を 1 以上の整数としたときに、「 $D = n \cdot (\lambda / 2)$ 」を満たすように決められている。なお、定在波の波長 λ は、分散液 28 中の音速、超音波発生器 27 から印加される超音波振動の周波数に基づいて求めることができる。

[0055] 上記のように、分散液 28 中を走行する繊維束 20 の深さを調整することにより、音圧による繊維 11 の振動を抑制して、糸たるみによる糸乱れを防ぐことができ、繊維 11 同士あるいは各繊維 11 の表面に付着している CNT 14 同士の擦れを抑えて、厚さの大きい構造体 12 を形成することができる。繊維 11 の径が大きいほど、定在波による振動の影響が大きいため、繊維束 20 が分散液 28 中を走行する深さの条件を満たすことで、繊維 11 の振動抑制の効果が顕著に得られる。また、繊維 11 に定在波の音圧による繊維軸方向への伸びが発生しづらく、繊維軸方向への繊維 11 の塑性変形を防止できる。なお、繊維束 20 が分散液 28 中を走行する深さは、定在波の節から多少ずれてもよく、その場合には $n \cdot \lambda / 2 - \lambda / 8$ 以上 $n \cdot \lambda / 2 + \lambda / 8$ 以下の範囲内（ $n \cdot \lambda / 2 - \lambda / 8 \leq D \leq n \cdot \lambda / 2 + \lambda / 8$ ）とすることが好ましい。これにより、繊維 11 の糸たるみによる糸乱れを許容できる範囲とすることができる。

[0056] 繊維束 20 は、分散液 28 中から引き出された後に乾燥される。乾燥され

た繊維束 20 に対してサイジング処理および乾燥を順次に行うことで、サイジング剤が構造体 12 に付与される。サイジング処理は、一般的な方法により行うことができる。

[0057] サイジング剤は、特に限定されず、上述のように種々の反応硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂を用いることができる。例えば、熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂（ユリア樹脂）、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、熱硬化性ポリイミド、反応性基を有する樹脂等が挙げられる。また、熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリロニトリル/スチレン（AS）樹脂、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン（ABS）樹脂、メタクリル樹脂（PMMA 等）、塩化ビニル等の汎用樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、超高分子量ポリエチレン、ポリカーボネート等のエンジニアリングプラスチック、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、液晶ポリマー、ポリテトラフロロエチレン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリイミド等のスーパーエンジニアリングプラスチックを挙げることができる。サイジング処理では、サイジング剤となる樹脂を溶解した溶液を用いることが好ましく、その溶液を繊維束 20 に塗布する等して、サイジング剤を構造体 12 の CNT 14 に付着させるのがよい。

[0058] [分散液]

複合素材 10 に CNT 14 を付着させる際に用いる分散液 28 は、例えば長尺の CNT（以下、材料 CNT と称する）を分散媒に加え、ホモジナイザーや、せん断力、超音波分散機などにより、材料 CNT を切断して所望とする長さの CNT 14 とするとともに、CNT 14 の分散の均一化を図ることで調製される。

[0059] 分散媒としては、水、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類やトルエン、アセトン、テトラヒドロフラン（THF）、メチルエチルケトン（MEK）、ヘキサン、ノルマルヘキサン、エチルエ

ーテル、キシレン、酢酸メチル、酢酸エチルなどの有機溶媒及びこれらの任意の割合の混合液を用いることができる。分散液 28 は、分散剤、接着剤を含有しない。

[0060] 上述のように曲がった形状の CNT 14 の元となる材料 CNT は、曲がった形状のものである。このような材料 CNT は、個々の材料 CNT の直径が揃っているものが好ましい。材料 CNT の一例を図 7 の SEM 写真に示す。材料 CNT は、切断によって生成される各 CNT の長さが大きくても、CNT を単離分散することができるものが好ましい。これにより、上述のような長さの条件を満たす CNT 14 を単離分散した分散液 28 が容易に得られる。

[0061] この例の複合素材 10 では、上述のように、CNT 14 として曲がった形状のものを付着させているので、CNT 14 とそれが付着した繊維 11 の表面との間や付着した CNT 14 同士の間等に形成された空間に他の CNT 14 が入り込む。これにより、より多くの CNT 14 が繊維 11 に付着する。また、強固に CNT 14 が繊維 11 に付着して構造体 12 が形成されるので、繊維 11 から CNT 14 がより剥離し難い。そして、このような複合素材 10 を用いて作製される繊維強化成形体は、CNT 由来の特性がより高くなっている。

[0062] 上記のように複合素材 10 を用いて作製した二次製品は、従来の複合素材を用いた二次製品に比べて振動減衰特性（制振性）、弾性率の変化特性等の機械的特性が向上する。弾性率の変化特性については、繊維強化成形体への衝突速度の増加に対して繊維強化成形体の弾性率の増大が抑制される。

[0063] 分散液 28 の CNT 14 の濃度は、0.003 wt % 以上 3 wt % 以下の範囲内であることが好ましい。分散液 28 の CNT 14 の濃度は、より好ましくは 0.005 wt % 以上 0.5 wt % 以下である。

[0064] 上記実施形態では、繊維の表面への CNT の固定は、繊維と CNT とのファンデルワールス力による結合によるものであるが、これに加えて繊維の表面への CNT の固定を補強する結着部を設けてもよい。結着部は、例えば繊維

維とこれに直接付着（接触）したCNTとの各表面（周面）の間に形成される隙間に入り込んだ状態で硬化したエポキシ樹脂である。エポキシ樹脂は、例えばトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン（MIBK）、ブタノール、酢酸エチルまたは酢酸ブチル等の溶媒に溶解して溶液とし、これに構造体が形成された繊維を含む繊維束を浸漬した後、加熱する。これにより、繊維とCNTの各表面の間に形成される隙間に未硬化のエポキシ樹脂を入り込ませて硬化させる。

[0065] なお、結着部の形成にあたっては、結着部の材料であるエポキシ樹脂の溶液をエマルジョン化して用いてもよい。例えば、エポキシ樹脂を溶媒に溶解した溶液中に、ノニオン系乳化剤等の乳化剤を加えることによって、エマルジョン化することができる。結着部としては、エポキシ樹脂の他、例えばフェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ポリイミド樹脂等であってもよい。また、シランカップリング剤や無機系の接着剤を結着部として用いることもできる。

[0066] [第2実施形態]

第2実施形態の複合素材は、構造体を構成する複数のCNTの一部を繊維の表面に部分的に固定する複数の固定樹脂部を有するものである。第2実施形態の複合素材は、サイジング剤に代えて固定樹脂部が設けられている他は、第1実施形態の複合素材と同じであるから、実質的に同じ部材には同一の符号を付して、その詳細な説明を省略する。

[0067] 図8において、複合素材10Aは、構造体12を構成する複数のCNT14の一部を繊維11の表面に部分的に固定する複数の固定樹脂部38が設けられている。複合素材10Aは、樹脂含浸繊維とされたり、マルチフィラメントを構成する単糸や繊維強化成形体の強化繊維に用いられったりする。

[0068] 固定樹脂部38は、構造体12の表面から繊維11の表面に達した粒状に樹脂が硬化したものである。固定樹脂部38は、その底部が付着した繊維11の表面に固着するとともに、底部より上の部分で覆っている構造体12のCNT14に固着している。このように、固定樹脂部38は、繊維11の表

面とCNT 14の一部との双方に固着することで、CNT 14を繊維11に固定する。

[0069] 固定樹脂部38は、上述のように、構造体12を構成する複数のCNT 14の一部を部分的に繊維11の表面に固定するものであり、繊維11の表面に点在するように設けられ、その箇所毎で構造体12のCNT 14を固定している。このように点在して設けられた固定樹脂部38は、その上部が構造体12の表面に露出しており、構造体12の表面にも点在して観察される。

[0070] 図9に模式的に示すように、固定樹脂部38は、繊維11の径方向（構造体12の厚み方向）において、構造体12の表面から繊維11の表面に達する範囲に形成され、繊維11の表面に固着するとともに、その内部に含まれるCNT 14の部分に固着している。

[0071] 構造体12のCNT 14は、繊維11の表面に付着している部分、他のCNT 14に重なった部分や挟まれた部分が固定樹脂部38に固着しているものがある。また、CNT 14には、その端部や中央部が固定樹脂部38に固着しているものもある。このように、固定樹脂部38に固着しているCNT 14は、その固定樹脂部38によって繊維11に強く固定される。CNT 14の固定樹脂部38で覆われていない部分は、上述のように繊維11の表面にファンデルワールス力で付着しているので、固定樹脂部38で固着されている部分に比べて弱い力の作用で繊維11の表面から離れて浮き上がり、また繊維11の表面上を移動することができる。また、構造体12の表面では、CNT 14の固定樹脂部38で固定されていない部分が構造体12の表面から離れて浮き上がる可以自由な状態である。

[0072] 上記のように、構造体12のCNT 14を固定樹脂部38で固定することにより、固定樹脂部38で構造体12のCNT 14を固定しない場合に比べて、構造体12の部分的な脱落が抑制される。これにより、繊維強化成形体のCNTに由来する特性がより高められる。固定樹脂部38のCNT 14は繊維11の表面に拘束されていることにより、繊維11からの電流を流すことが容易となるため、繊維強化成形体の導電性向上に寄与することができる。

。

[0073] なお、固定樹脂部 38 によって、構造体 12 を構成する CNT 14 の全てを繊維 11 に固定してもよいが、一部の CNT 14 が固定されれば十分である。すなわち、構造体 12 を構成する CNT 14 の少なくとも一部を固定樹脂部 38 で固定すればよい。CNT 14 は、不織布状の構造を有する構造体 12 として膜を形成しているため、構造体 12 を構成する CNT 14 の少なくとも一部が固定されていれば性能を発揮できる。

[0074] 固定樹脂部 38 は、平面視した構造体 12 の表面（外周面）における $5\mu\text{m}$ 四方当たりの個数である個数割合 N が、27 個以上 130 個以下の範囲内であることが好ましい。また、平面視した構造体 12 の表面において、固定樹脂部 38 の面積割合 S が 6% 以上 45% 以下の範囲内であることが好ましく、面積割合 S が 7% 以上 30% 以下の範囲内であることがより好ましい。面積割合 S は、平面視した構造体 12 の表面において、構造体 12 の表面積に対する、複数の固定樹脂部 38 が構造体 12 の表面を覆う面積の割合であり、所定の範囲の構造体 12 の表面積 S_2 、所定の範囲内の各固定樹脂部 38 が構造体 12 の表面を覆う面積を S_1 として、「 $S = S_1 / S_2 \times 100$ (%)」で求められる。平面視は、繊維 11 の繊維軸方向と直交する方向から構造体 12 の周面を平面的に観察する。

[0075] なお、構造体 12 の厚みが繊維 11 の半径に比べて十分に小さいので、構造体 12 の表面を繊維 11 の表面とみなすことができ、また各々の固定樹脂部 38 について固定樹脂部 38 が構造体 12 の表面を覆う面積と繊維 11 の表面を覆う面積とがほぼ同じとみなすことができる。したがって、上記個数割合 N 及び面積割合 S は、平面視した繊維 11 の表面（外周面）における $5\mu\text{m}$ 四方当たりの固定樹脂部 38 の個数である個数割合、平面視した繊維 11 の表面において繊維 11 の表面積に対する固定樹脂部 38 が繊維 11 の表面を覆う面積の割合とみなすことができる。

[0076] 実際に、個数割合 N を計数し、また面積割合 S を求める際には、例えば SEM 写真を用いて繊維 11 の周面に形成されている構造体 12 を平面的に観

察する。そして、SEM写真内の構造体12の平面的な観察像上に $5\mu\text{m}$ 四方の観察枠を設定し、その観察枠内の固定樹脂部38の個数を計数し、その個数を個数割合Nとする。同様に、観察枠内に観察される各固定樹脂部38の面積をそれぞれ求め、これらの各固定樹脂部38の面積の総和を面積S1、観察枠の面積を表面積S2として面積割合Sを算出することができる。なお、観察枠Gは、その重心を繊維11の径方向の中心と一致させて設定するのがよい。

[0077] 個数割合N、面積割合Sを大きくすると、繊維11の表面にCNT14を確実に固定でき、構造体12の部分的な脱落が低減できる。また、個数割合N、面積割合Sを小さくすると、固定樹脂部38によって固定されていないCNT14の部分が多くなり、CNT14の自由度、ひいては構造体12の自由度が高められる。

[0078] 上記の個数割合Nが27個以上あるいは面積割合Sが6%以上であれば、固定樹脂部38によって、CNT14を繊維11に確実に固定でき、構造体12の部分的な脱落の低減効果が確実に得られ、繊維強化成形体のCNTに由来する特性がより高められる。また、個数割合Nが130個以下あるいは面積割合Sが45%以下であれば、全体が固定樹脂部38で覆われてしまうCNT14を十分に少なくすることができる。これにより、繊維強化成形体のCNTに由来する特性、特にCNT14の一部が構造体12の表面から浮き上がっていることに基づく効果が確実に得られる。個数割合N、面積割合Sは、同時に、上記範囲内とすることが好ましい。

[0079] 後述するように、一定の条件下では、個数割合Nに対して面積割合Sをほぼ比例して増減でき、個数割合N及び面積割合Sが同時に上記条件を満たすようにすることができる。なお、上記面積割合Sを満たす場合、平面視した構造体12の表面における $5\mu\text{m}$ 四方内の固定樹脂部38の面積の合計は、 $1.5\mu\text{m}^2 \sim 11.25\mu\text{m}^2$ の範囲内となる。

[0080] また、構造体12の表面における固定樹脂部38の1個当たりの実質的な面積は、 $0.03\mu\text{m}^2$ 以上 $1.12\mu\text{m}^2$ 以下の範囲内とすることが好まし

い。固定樹脂部 38 の個々の面積が $0.03 \mu\text{m}^2$ 以上であれば、CNT 14 を繊維 11 の表面に確実に固定する固着力が得られる。この場合も、構造体 12 の部分的な脱落の低減効果が確実に得られる。固定樹脂部 38 の個々の面積が $1.12 \mu\text{m}^2$ 以下であれば、CNT 14 の十分な自由度が得られる。

[0081] 固定樹脂部 38 の平面視による面積割合 S、個数割合 N や、固定樹脂部 38 の個々の実質的な面積は、画像解析ソフトウェア（例えば、Winroof2015（三谷商事株式会社製））を用いて求めることができる。

[0082] 上記のように、曲がった形状の CNT 14 で構成される構造体 12 を含む複合素材 10A から作製される繊維強化成形体等は、CNT 14 に由来して特性が従来のもものよりも向上する。

[0083] 複合素材 10A を用いた繊維強化成形体の弾性率は、複合領域による繊維 11 の変位を抑制する拘束効果により高められる。また、繊維強化成形体は、繊維間の複合領域による拘束効果により、繊維強化成形体への衝突速度の増加に対して繊維強化成形体の弾性率の増大が抑制される。この結果、弾性率の速度依存性が小さくなる。さらには、固定樹脂部 38 によって層間剥離亀裂の進展抵抗をより大きくできる。

[0084] 上記複合素材 10A の製造工程は、構造体 12 の表面にサイジング剤を付着させるサイジング処理に代えて、固定樹脂部 38 を形成する固定樹脂付与処理を行う他は、第 1 実施形態と同じである。すなわち、分散液 28（図 2 参照）中から引き出された後に乾燥された繊維束 20 に対して固定樹脂付与処理を行うことで、固定樹脂部 38 を形成する。固定樹脂付与処理は、固定樹脂部 38 となる材料やその形態に応じた処理とすることができる。

[0085] 固定樹脂付与処理の好ましい手法として、分散媒に固定樹脂部 38 となる未硬化の樹脂（ポリマー）を液滴状に分散させたエマルジョンタイプの処理液を用いるものが挙げられる。この手法では、各繊維 11 に構造体 12 が形成された繊維束 20 を開繊して処理液に接触させて繊維束 20 に樹脂を付着させる付着処理と、付着処理後に分散媒を蒸発させるとともに樹脂を硬化させて固定樹脂部 38 とする硬化処理を順次に行う。

[0086] 処理液中における樹脂は、硬化する性質を持つ樹脂、すなわち硬化性樹脂を用いる。硬化性樹脂としては、熱硬化性樹脂、反応硬化性樹脂等のいずれでもよい。なお、硬化性樹脂の硬化により得られた硬化樹脂は、熱可塑性樹脂であってもよい。具体的には、エポキシ樹脂やウレタン樹脂、ウレア樹脂、ポリイミド樹脂、酢酸ビニル、アクリル樹脂、オレフィン樹脂、塩化ビニル、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ゴム系、シリコン系樹脂や無機系接着剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0087] なお、固定樹脂部 38 は、マトリックス樹脂との親和性が高いものが好ましい。このため、固定樹脂部 38 とマトリックス樹脂とが、例えば極性樹脂同士の組み合わせや非極性樹脂同士の組み合わせとなることが好ましい。

[0088] 処理液の分散媒としては、例えば、水、エタノール、アセトン、MEK、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、トルエンおよびキシレンなどが挙げられる。これらの分散媒は、1 種類を単独で、あるいは2 種類以上を併用して用いることができる。分散媒としては、取り扱い性および安全性の面から水が好適である。希釈後における処理液中の樹脂の濃度は、目的とする固定樹脂部 38 の付着量（複合素材 10A に対する固定樹脂部 38 の質量の割合（wt %））となるように適宜調整する。乾燥処理後の繊維 11 の表面における固定樹脂部 38 の付着量は、0.1 wt % 以上 5.0 wt % 以下の範囲内が好ましく、より好ましくは 0.3 wt % 以上 3.0 wt % 以下の範囲内である。

[0089] 処理液中における樹脂の粒子径は、0.05 μm 以上 1 μm 以下の範囲内であることが好ましく、0.1 μm 以上 0.4 μm 以下の範囲内であることがより好ましい。処理液中における樹脂の粒子径は、レーザー解析法により求めることができる。処理液中における樹脂の粒子径が 0.05 μm 以上であれば、CNT 14 を繊維 11 の表面に確実に固定でき、1 μm 以下であれば、構造体 12 を構成する CNT 14 同士の間には樹脂が確実に入り込むことができ、樹脂で CNT 14 が覆われることを確実に防止できる。また、0.1 μm 以上であれば不織布状の構造体 12 を固定するのに十分な樹脂サイズ

であり、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下であれば構造体12の部分固定が可能となる。

[0090] 粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $0.4\ \mu\text{m}$ 以下の範囲の樹脂を含有するエマルジョンタイプの処理液を用いた場合、それぞれの面積が $0.03\ \mu\text{m}^2$ 以上 $1.12\ \mu\text{m}^2$ 以下の範囲内の固定樹脂部38を形成することができる。硬化処理後の固定樹脂部38の付着量が 0.1 質量%～ 5.0 質量%程度となるように調整した処理液を用いる場合、個数割合Nを27個以上130個以下の範囲内とすることができる。

[0091] 処理液を用いた付着処理の手法は、特に限定されず、例えばローラ浸漬法、ローラ接触法、スプレー法等が挙げられる。また、硬化処理の手法は、特に限定されず、例えば熱風、熱板、加熱ローラ、各種赤外線ヒーター等を用いることができる。

[0092] 図10に上記複合素材10を用いた製品の例としての平ベルト40を示す。この平ベルト40は、例えば動力伝達ベルト等として利用されるものである。平ベルト40は、内部ゴム層41の両面にそれぞれ補強布42、表面ゴム層43を積層し、内部ゴム層41にコード心線45を埋設した構造を有する。

[0093] 内部ゴム層41は、例えば、ニトリルゴム、カルボキシル化ニトリルゴム、水素添加ニトリルゴム、クロロプレンゴム、クロロスルフォン化ポリエチレン、ポリブタジエンゴム、天然ゴム、EPM、EPDM、ウレタンゴム、アクリルゴム等で形成されている。補強布42は、平ベルト40の耐久性を向上するために設けられており、例えばポリエステル繊維、ナイロン繊維、アラミド繊維、ガラス繊維、炭素繊維、綿などの織布や編布等が用いられる。表面ゴム層43は、平ベルト40と搬送物や動力伝達装置との間で所定の摩擦力を得るために設けられ、例えばニトリルゴム、カルボキシル化ニトリルゴム、水素添加ニトリルゴム、クロロプレンゴム、クロロスルフォン化ポリエチレン、ポリブタジエンゴム、天然ゴム、EPM、EPDM、ウレタンゴム、アクリルゴム、シリコンゴム等で形成されている。

[0094] コード心線45としては、構造体12にまで含浸して硬化したマトリック

ス樹脂 16 によって複合素材 10 同士が互いに結合した上述のマルチフィラメント 15 が用いられている。コード心線 45 は、そのマルチフィラメント 15 の繊維軸方向と平ベルト 40 の長手方向（平ベルト 40 の走行方向、矢印 X 方向）が一致している。また、コード心線 45 は、平ベルト 40 の長手方向と直交する幅方向に所定のピッチで配列されている。コード心線 45 として、撚ったマルチフィラメントを用いる場合には、ベルトの斜行抑制のために、S 撚りのものと Z 撚りのものとを交互に配列するのが好ましい。このように、平ベルト 40 は、複合素材 10 を用いたマルチフィラメントをコード心線 45 としているため、引っ張りや圧縮に対する伸びが小さく、また繰り返し曲げに対する耐久性が高い。

[0095] 上記では平ベルトの例について説明しているが、各種のベルトのコード心線として複合素材を用いることができ、特に複合素材は、タイミングベルトに代表される歯付ベルトや V ベルト、V リブドベルト等の伝動ベルトのコード心線として好適である。図 11 に示す例は、V ベルト 50 のコード心線 45 としてマルチフィラメント 15 を用いたものであり、図 12 に示す例は、タイミングベルト 60 のコード心線 45 としてマルチフィラメント 15 を用いたものである。図 11 の V ベルト 50 は、下布 51、底ゴム層 52、接着ゴム層 53、背ゴム層 54、上布層 55 を積層し、接着ゴム層 53 にコード心線 45 を埋設した構造を有する。また、図 12 のタイミングベルト 60 は、ベルト本体部 61 a と複数の歯部 61 b とからなるゴム層 61 と、ゴム層 61 の歯部 61 b 側の表面を覆う歯布 62 とを有し、ベルト本体部 61 a にコード心線 45 を埋設した構造を有する。

[0096] 図 13 は、CNT の付着の有無の違いによるガラス繊維とマトリックス樹脂との界面接着強度を評価した結果を示している。この評価では、繊維 11 としてガラス繊維を用いた CNT 複合繊維を軟性エポキシ樹脂中に埋設した試験片 A と、ガラス繊維（原糸）を軟性エポキシ樹脂中に埋設した試験片 B とをそれぞれ複数作製し、フラグメンテーション法により評価した。

[0097] 試験片 A については、上述と同様な手順により、超音波を照射した分散液

28中にガラス繊維（原糸）を通して、そのガラス繊維に対して十分にまた均一にCNT14を付着させて、その表面に構造体12を形成した繊維11とした。なお、サイジング剤や結着部は付与しなかった。試験片Aは、表面に構造体12を形成した1本のガラス繊維を取り出し、そのガラス繊維を軟性エポキシ樹脂中に埋設することで作製した。ガラス繊維（原糸）の直径は約16 μ mであった。試験片Aに用いたガラス繊維の表面に形成された構造体12を観察したSEM写真を図14に示す。

[0098] 試験片Bについては、CNTを付着させていない1本のガラス繊維（原糸）を軟性エポキシ樹脂中に埋設することで作製した。なお、試験片Bの作製条件は、CNTがガラス繊維に付着していない他は、試験片Aと同じとした。

[0099] 各試験片A及び各試験片Bのそれぞれについて、ガラス繊維が切断されなくなるまで引張り荷重を加えてから、試験片中の一定長におけるガラス繊維の各切断片の長さを個々の試験片について測定し、各試験片について、切断片の長さの平均（切断繊維長さ）を求めた。

[0100] 上記のようにしてフラグメンテーション法により測定された試験片A、Bの切断繊維長さを図13に示してある。試験片AすなわちCNT14をガラス繊維に付着させたものは、試験片Bすなわちガラス繊維にCNTを付着させていないものに比べて、切断繊維長さが短くなっており、ガラス繊維とマトリックス樹脂との界面接着強度が高いことがわかる。試験片A、Bでは、ガラス繊維が10 μ m以上の直径のため界面での応力集中が顕著となるが、試験片Aでは、CNT14がガラス繊維の表面に存在することで、界面における樹脂弾性率が向上し、応力集中を緩和することによって界面接着強度が向上していると考えられる。

符号の説明

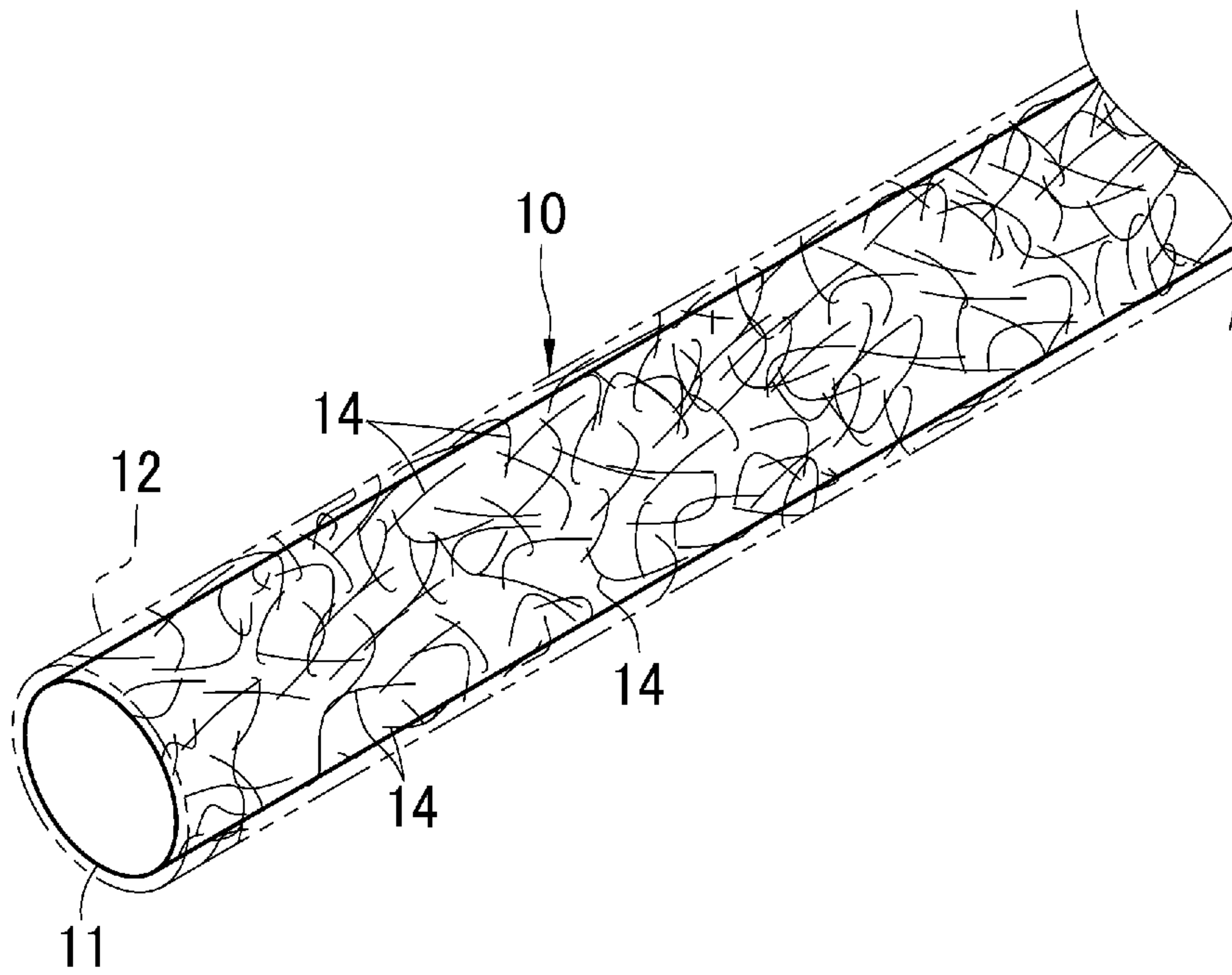
[0101] 10、10A 複合素材
11 繊維
12 構造体

- 1 4 カーボンナノチューブ
- 2 0 繊維束
- 3 8 固定樹脂部

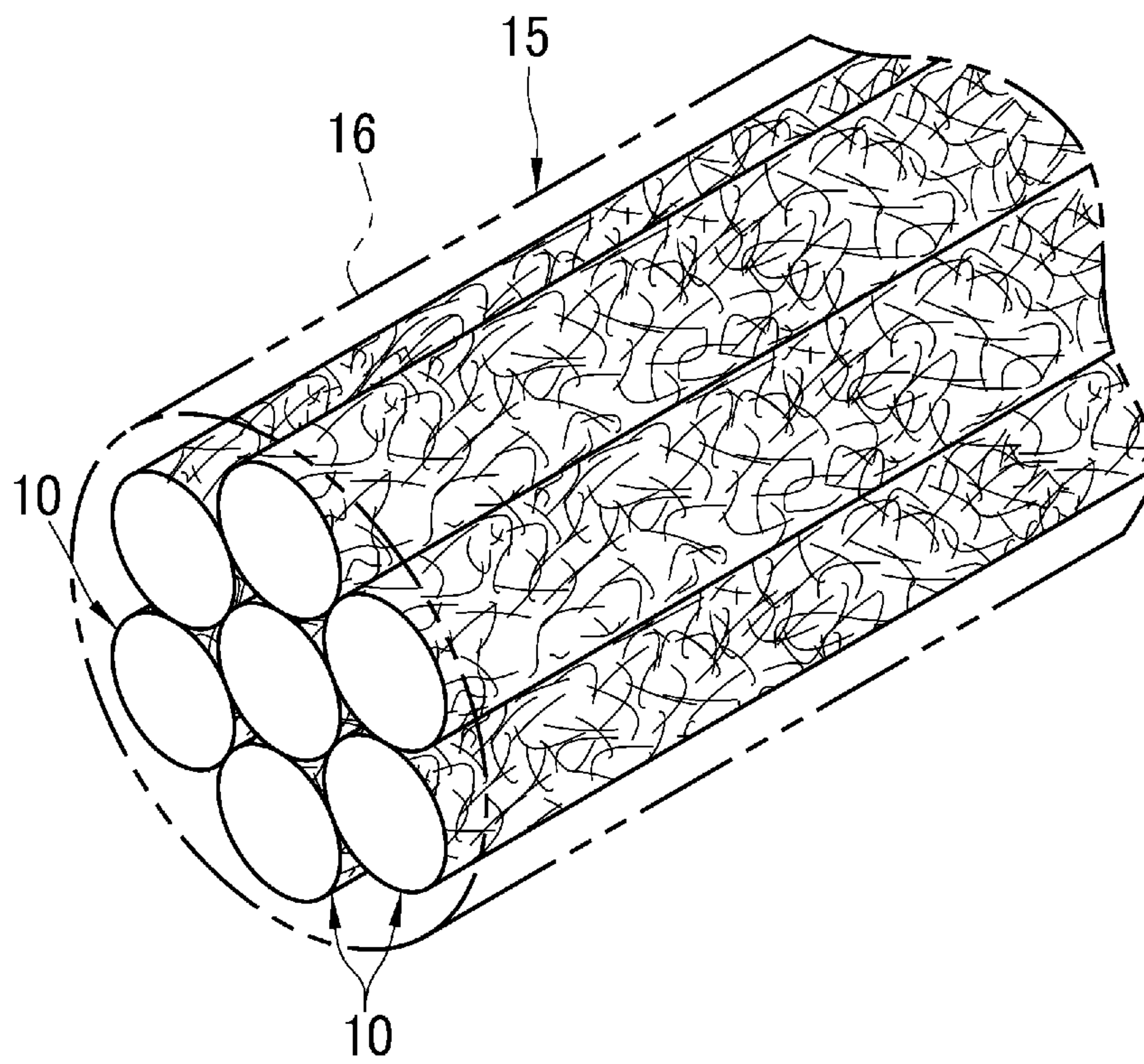
請求の範囲

- [請求項1] 繊維と、
複数のカーボンナノチューブで構成され、前記カーボンナノチューブ同士が直接接触したネットワーク構造を形成するとともに、前記繊維の表面に付着する前記カーボンナノチューブが前記繊維の表面に直接付着した構造体と
を備え、
前記カーボンナノチューブは、屈曲部を有する曲がった形状であることを特徴とする複合素材。
- [請求項2] 前記構造体は、厚さが10nm以上300nm以下の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の複合素材。
- [請求項3] 前記繊維は、直径が5 μ m以上100 μ m以下の範囲内であることを特徴とする請求項1または2に記載の複合素材。
- [請求項4] 屈曲部を有する曲がった形状の複数のカーボンナノチューブが分散された分散液に超音波振動を印加する超音波工程と、
前記超音波振動が印加されている前記分散液に繊維を浸漬し、前記繊維に前記複数のカーボンナノチューブを付着させて、前記繊維の表面に構造体を形成する付着工程と
を有することを特徴とする複合素材の製造方法。
- [請求項5] 前記付着工程は、長尺の前記繊維を前記分散液中で走行させ、前記繊維が走行する前記分散液の液面からの深さをD、前記超音波工程によって前記分散液中に生じる前記超音波振動の定在波の波長を λ とし、 n を1以上の整数としたときに、 $n \cdot \lambda / 2 - \lambda / 8 \leq D \leq n \cdot \lambda / 2 + \lambda / 8$ を満たすことを特徴とする請求項4に記載の複合素材の製造方法。
- [請求項6] 前記超音波工程は、前記超音波振動の周波数が40kHz以上950kHz以下の範囲内であることを特徴とする請求項4または5に記載の複合素材の製造方法。

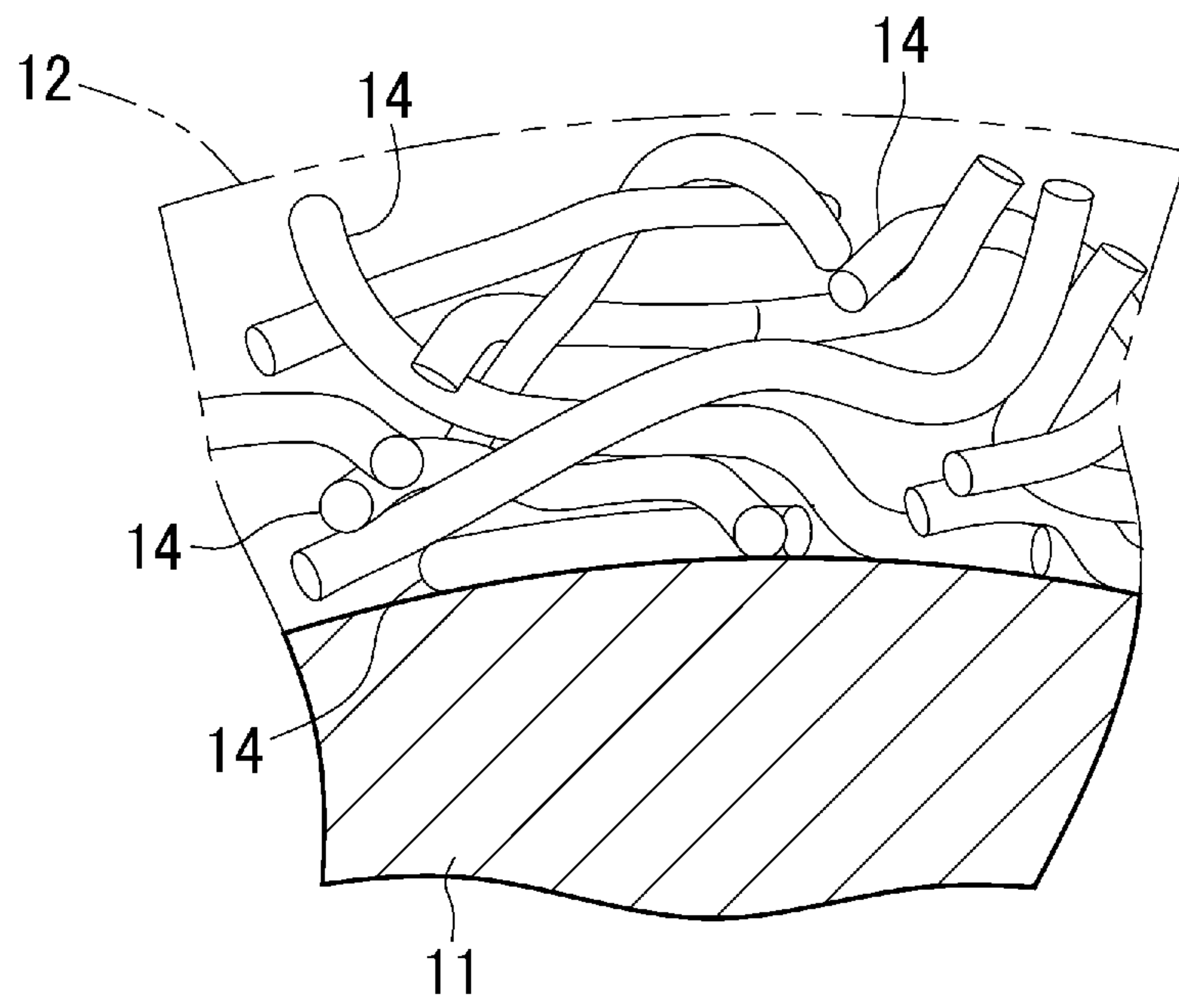
[図1]



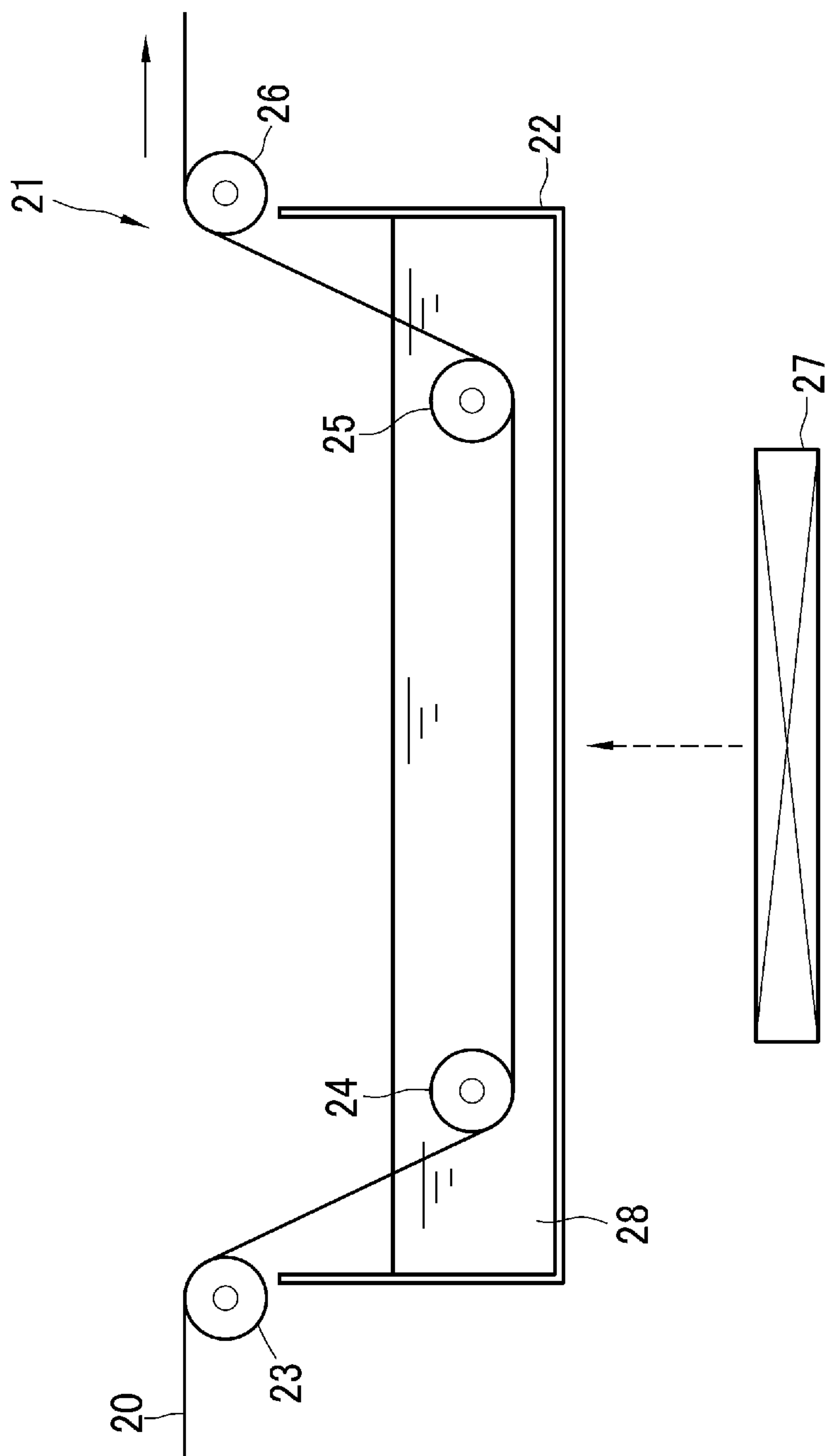
[図2]



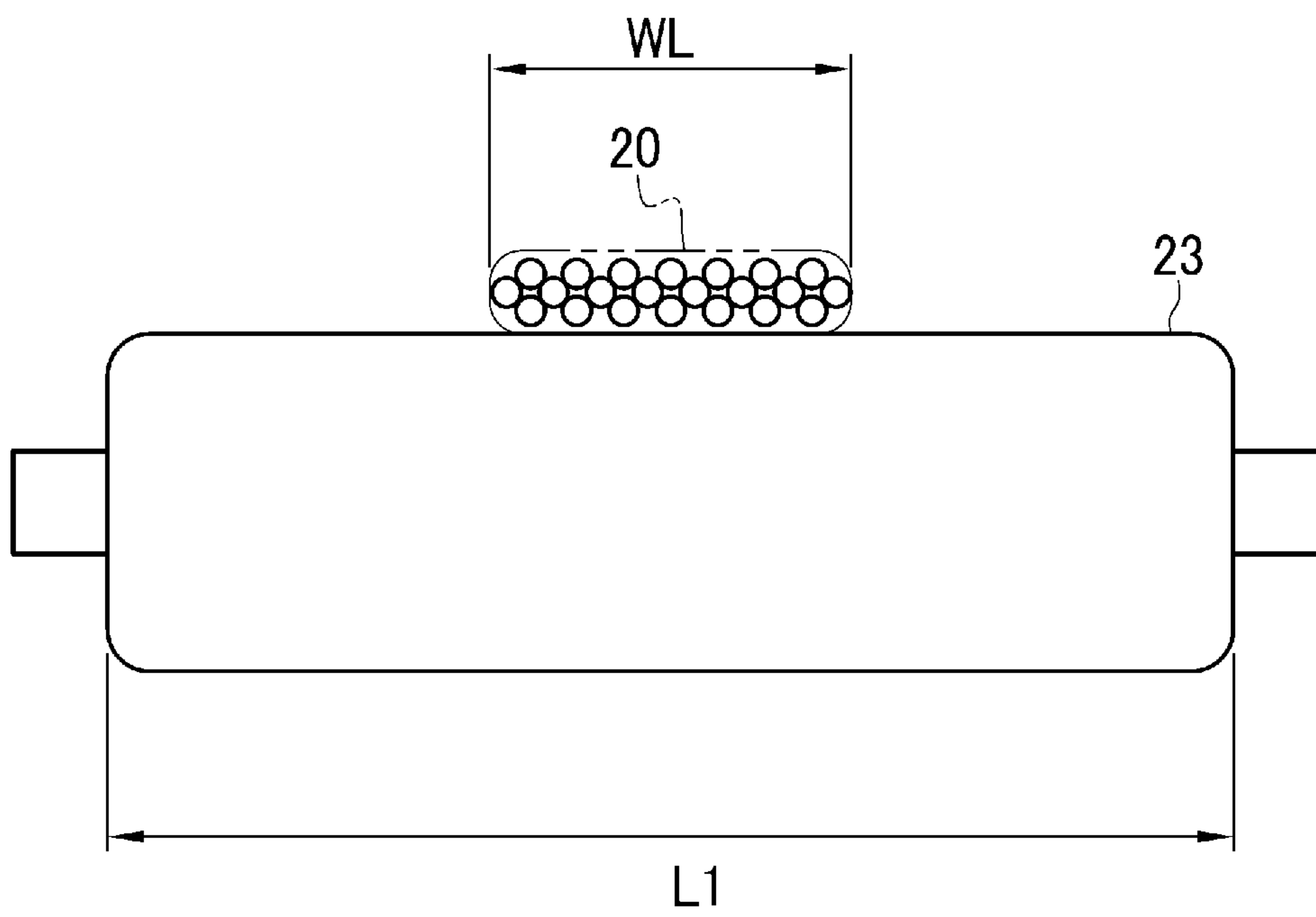
[図3]



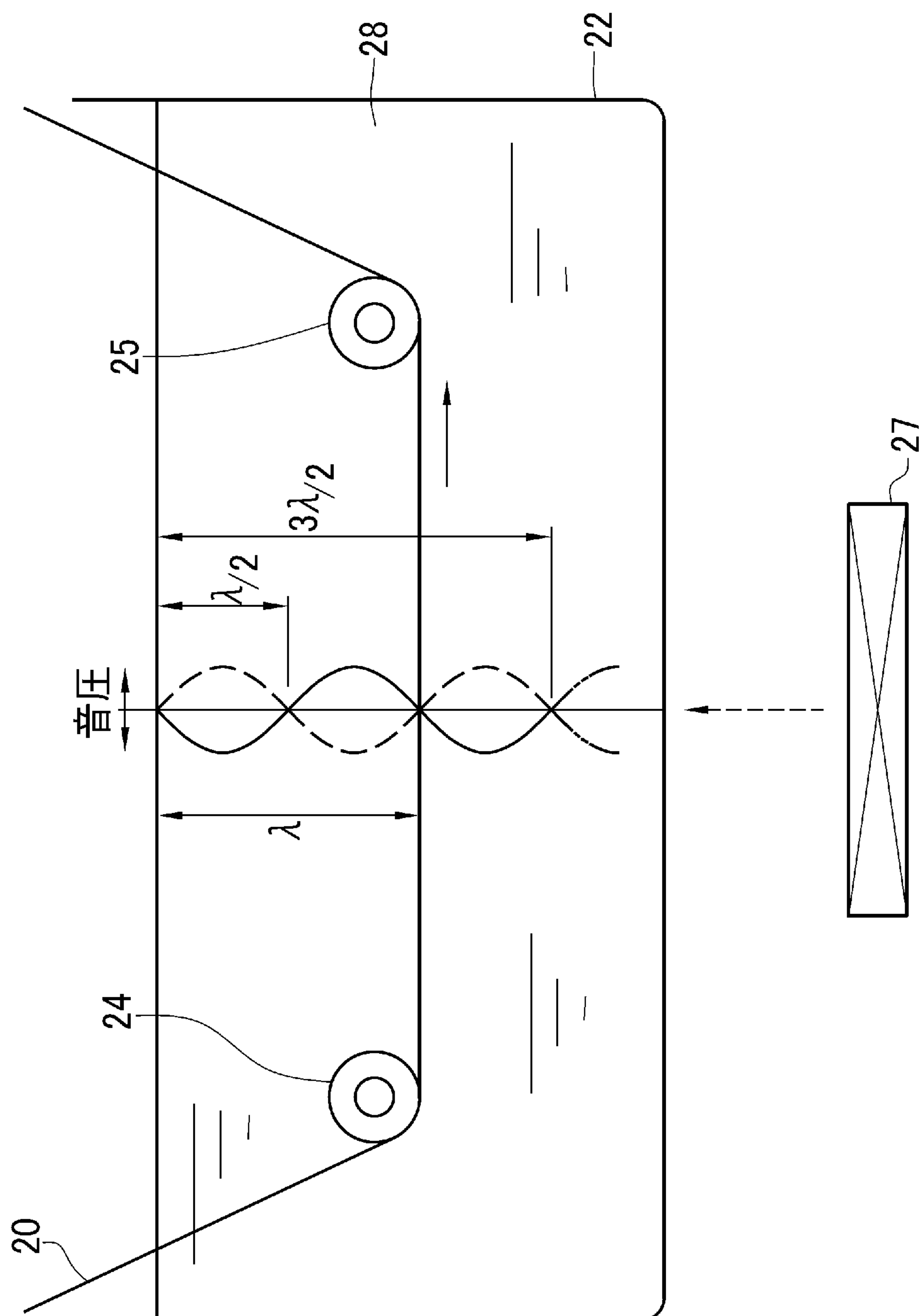
[図4]



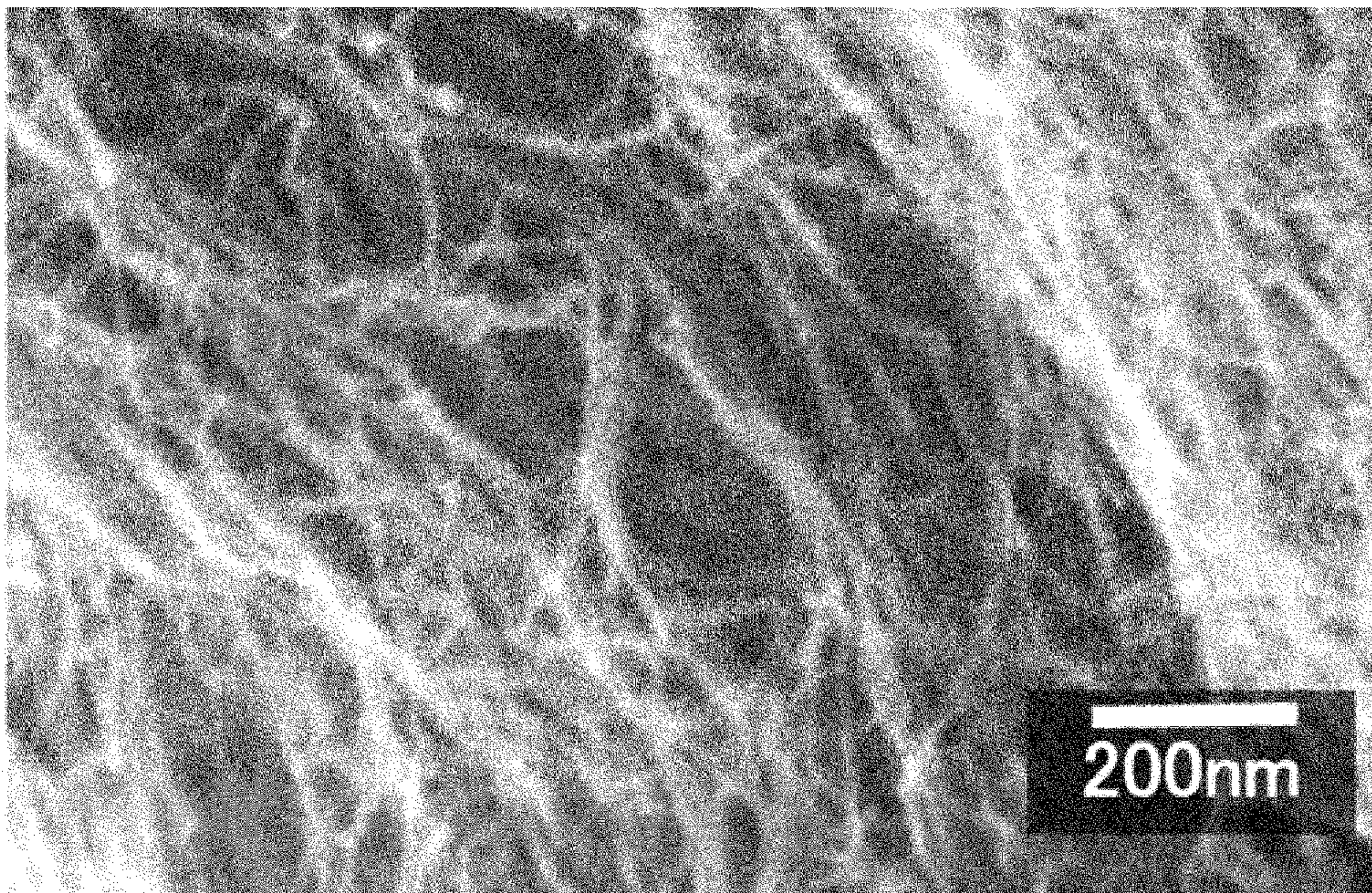
[図5]



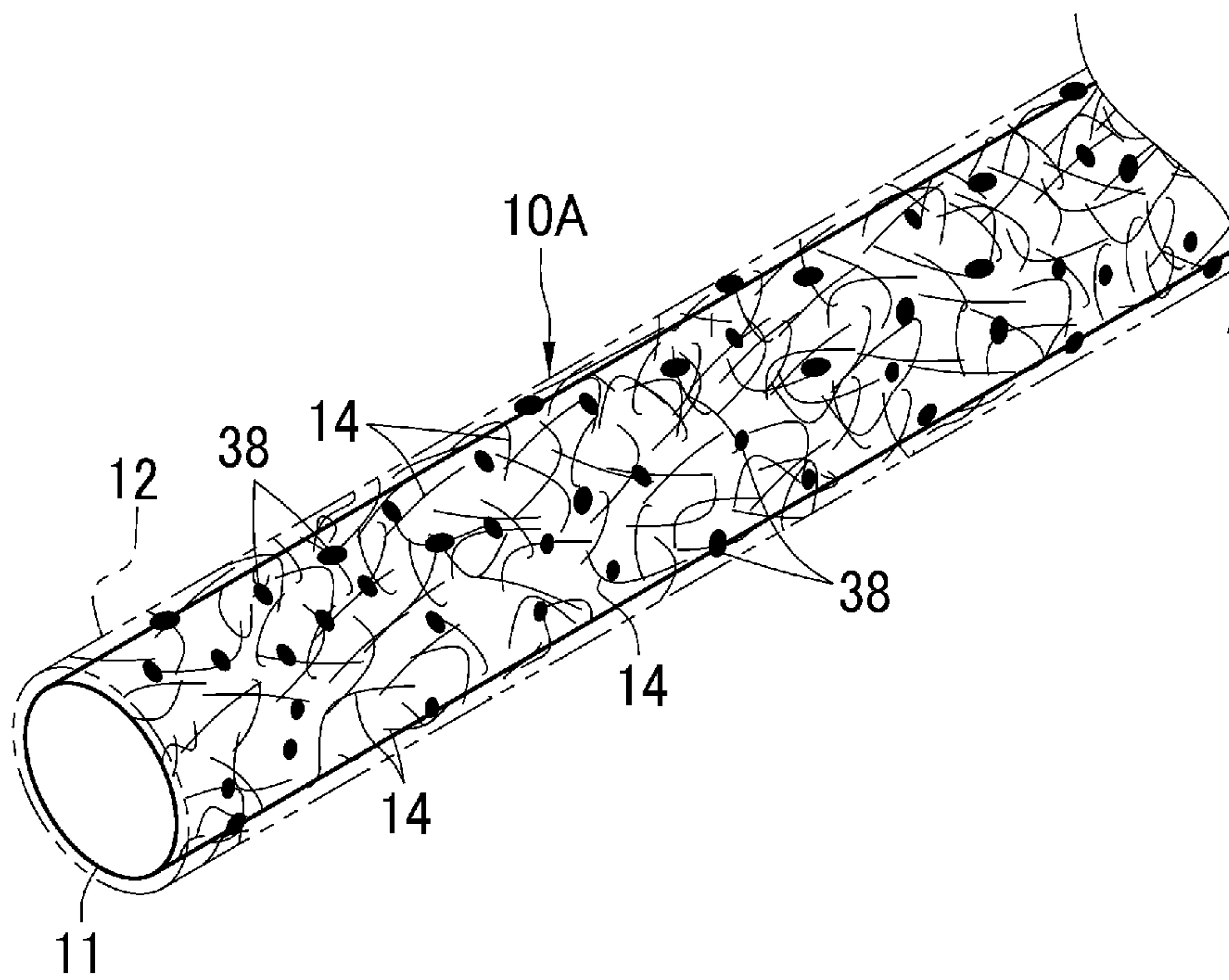
[図6]



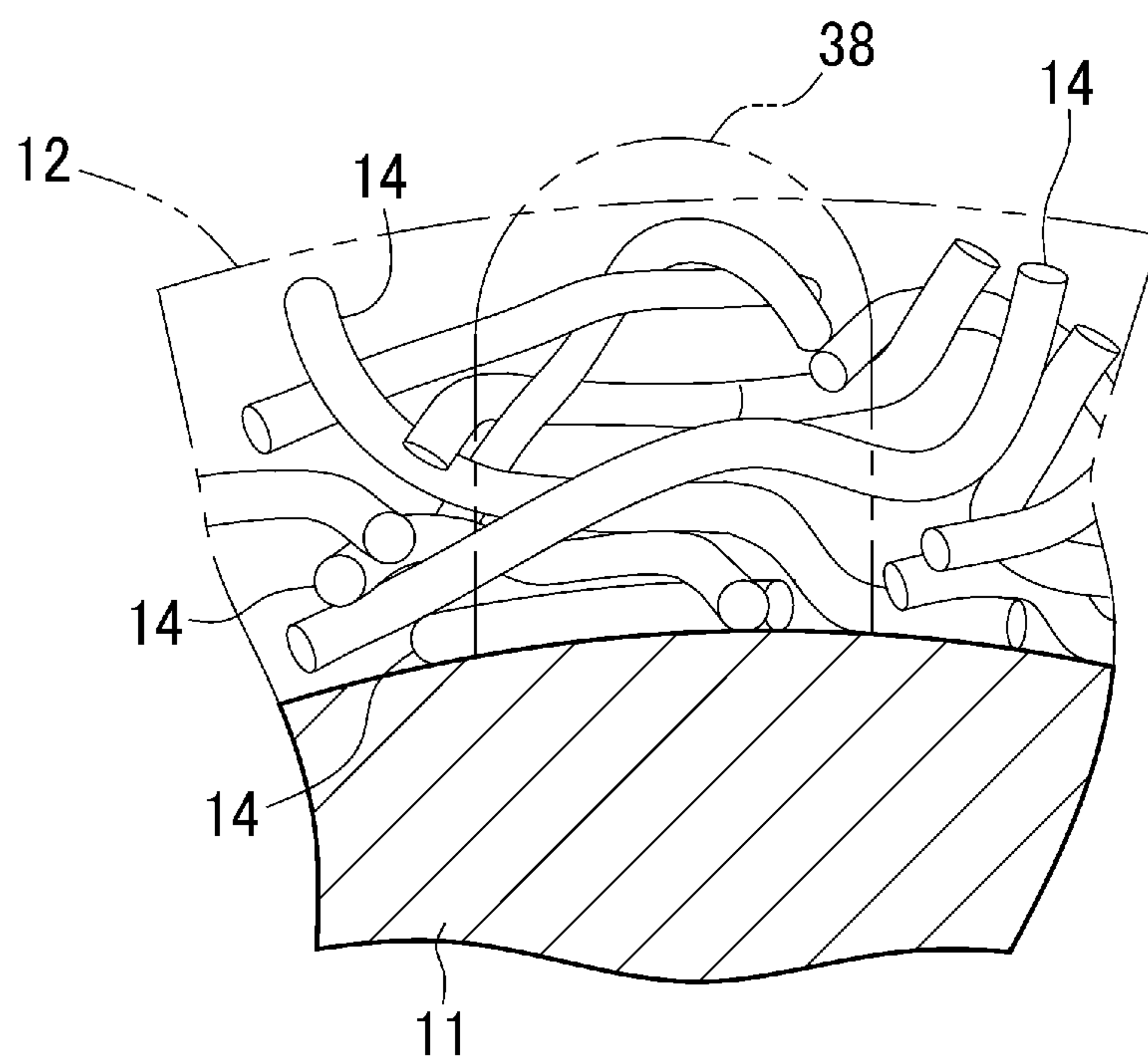
[図7]



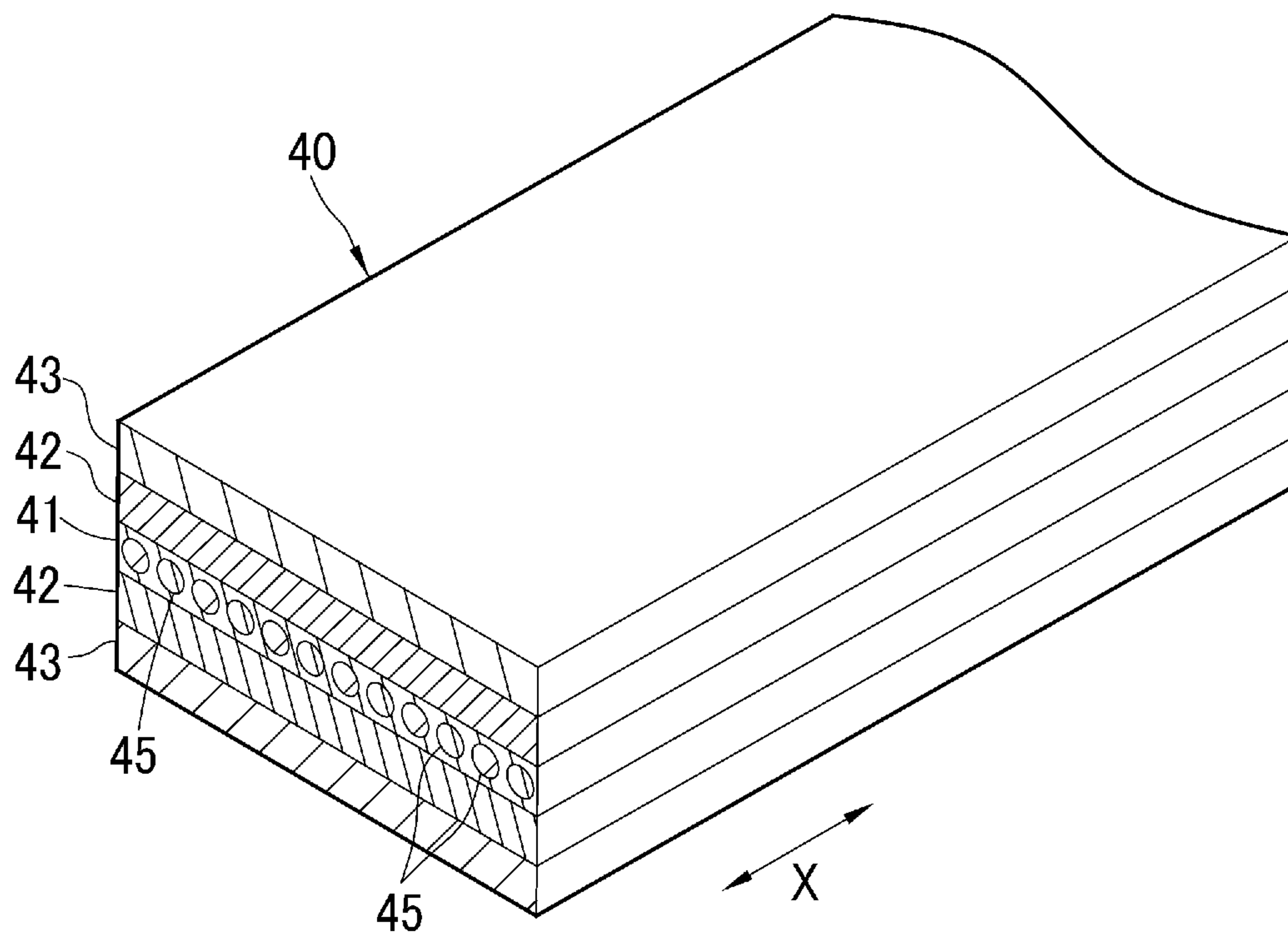
[図8]



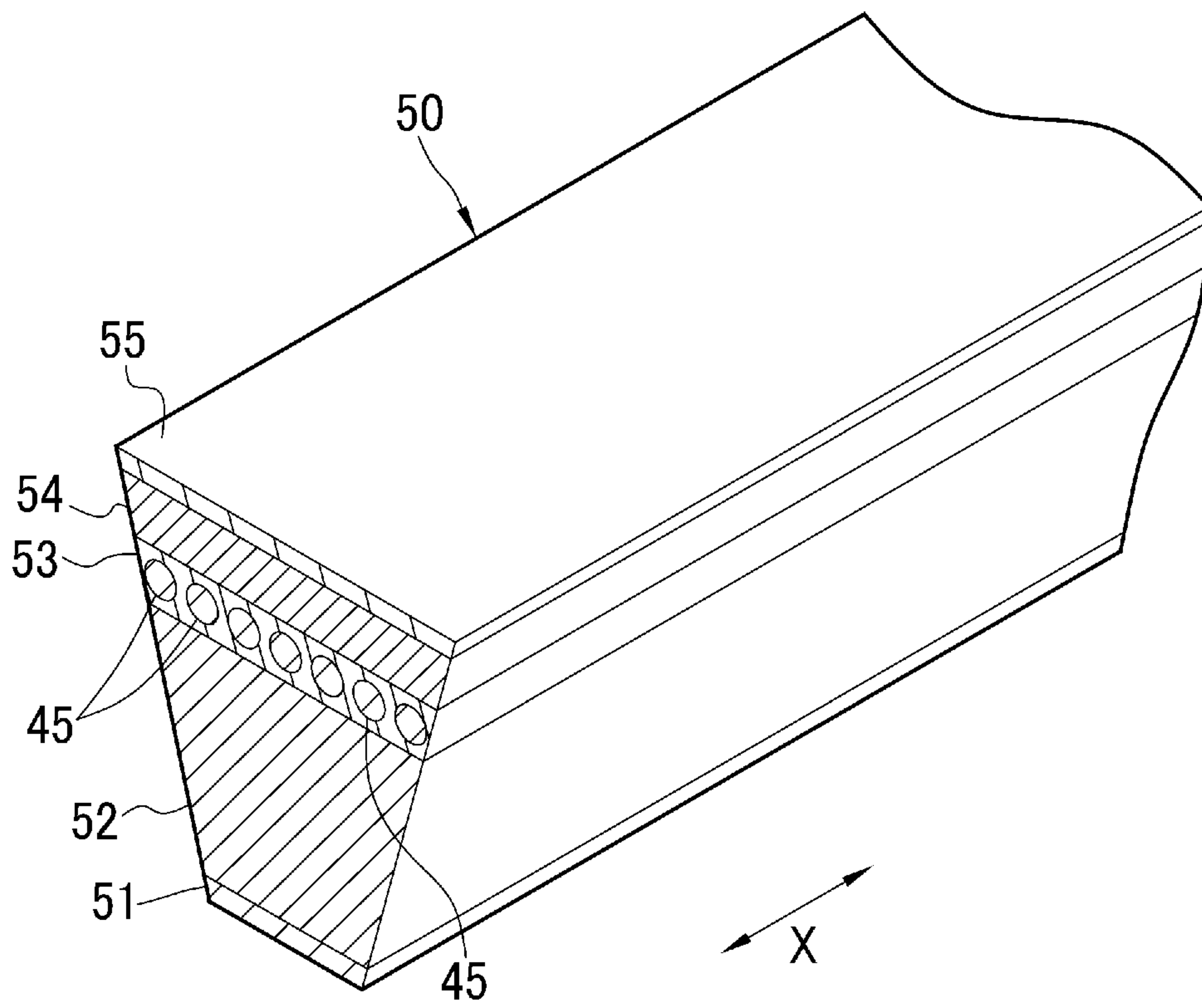
[図9]



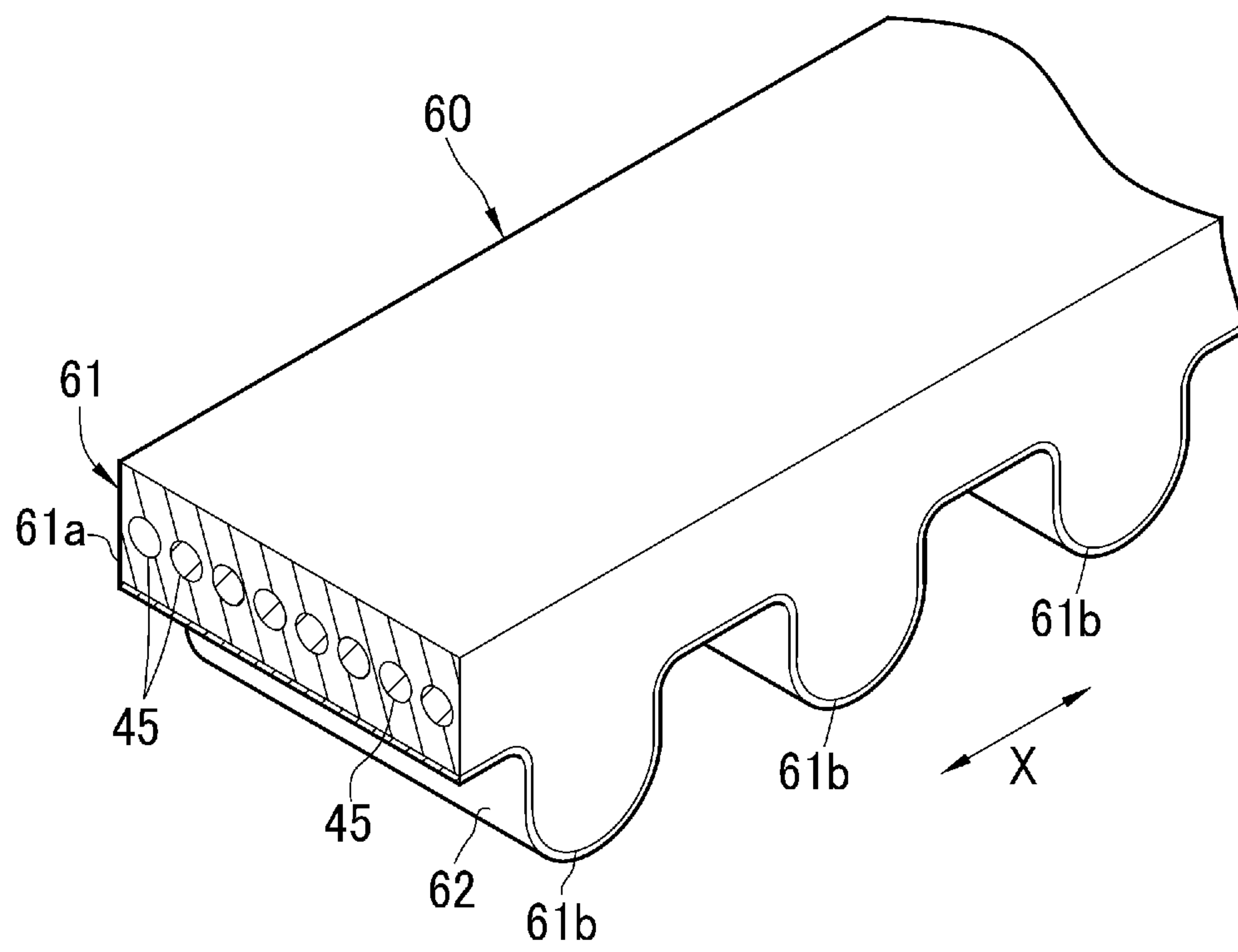
[図10]



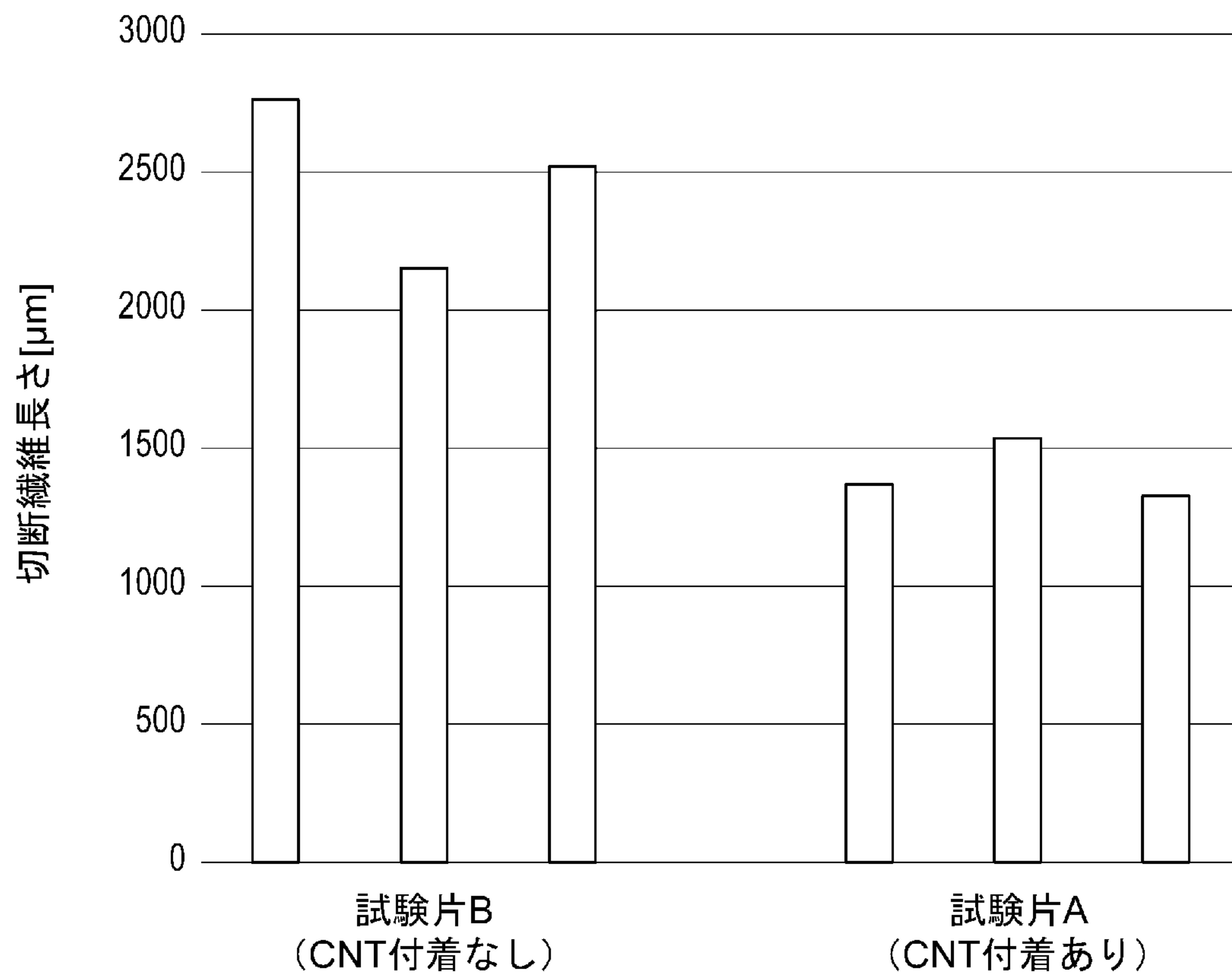
[図11]



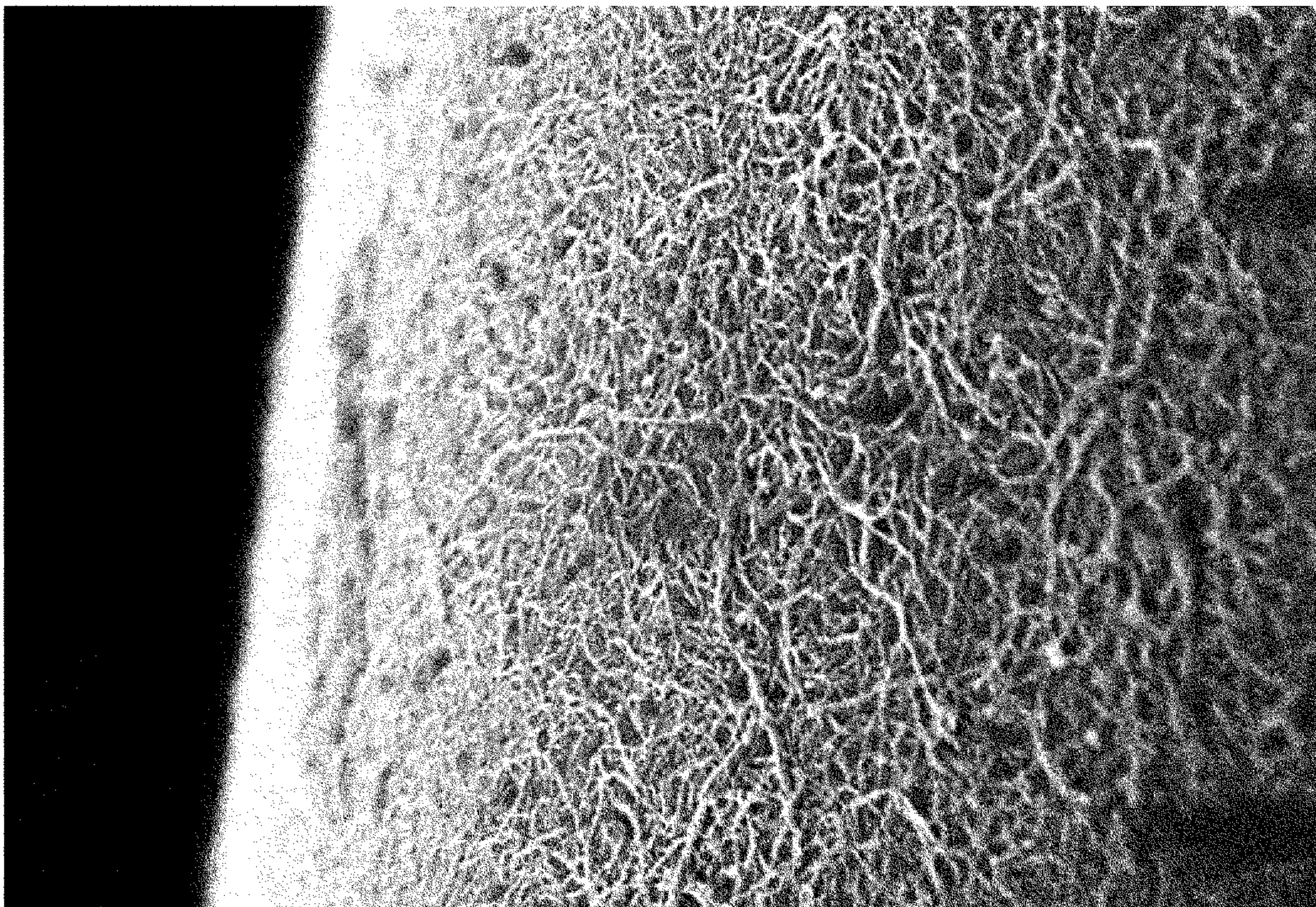
[図12]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/043412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER D06M 10/02 (2006.01) i; D06M 11/74 (2006.01) i FI: D06M11/74; D06M10/02 A According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) D06M10/00-11/84; D06M16/00; D06M19/00-23/18 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-194165 A (NITTA CORP.) 17 November 2016 (2016-11-17) claims, paragraphs [0019]-[0037], drawings	1-6
Y	JP 2008-201626 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 September 2008 (2008-09-04) claims, paragraph [0006]	1-6
Y	US 2018/0230634 A1 (REDDY, Konreddy Venkat) 16 August 2018 (2018-08-16) claims, paragraphs [0002], [0014], [0038]-[0042], fig. 4	5-6
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 January 2021 (07.01.2021)		Date of mailing of the international search report 19 January 2021 (19.01.2021)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/043412

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-194165 A	17 Nov. 2016	US 2018/0119332 A1 claims, fig.s WO 2016/159122 A1 EP 3279394 A1 TW 201702292 A CN 107429477 A KR 10-2017-0131391 A (Family: none)	
JP 2008-201626 A	04 Sep. 2008		
US 2018/0230634 A1	16 Aug. 2018	WO 2017/025867 A1 EP 3332058 A1	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/043412
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） D06M 10/02(2006.01)i; D06M 11/74(2006.01)i FI: D06M11/74; D06M10/02 A		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） D06M10/00-11/84; D06M16/00; D06M19/00-23/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 2 1 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 2 1 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 2 1 年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2016-194165 A（ニッタ株式会社）17.11.2016（2016 - 11 - 17） 特許請求の範囲、 [0019] - [0037]、図面	1-6
Y	JP 2008-201626 A（東レ株式会社）04.09.2008（2008 - 09 - 04） 特許請求の範囲、 [0006]	1-6
Y	US 2018/0230634 A1（REDDY, Konreddy Venkat）16.08.2018（2018 - 08 - 16） Claims, [0002], [0014], [0038]-[0042], Fig.4	5-6
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日 07.01.2021	国際調査報告の発送日 19.01.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 相田 元 4S 3647 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-194165	A	17.11.2016	US 2018/0119332 A1 Claims, Fig.s	
				WO 2016/159122 A1	
				EP 3279394 A1	
				TW 201702292 A	
				CN 107429477 A	
				KR 10-2017-0131391 A	

JP	2008-201626	A	04.09.2008	(ファミリーなし)	

US	2018/0230634	A1	16.08.2018	WO 2017/025867 A1	
				EP 3332058 A1	
