

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6549814号  
(P6549814)

(45) 発行日 令和1年7月24日(2019.7.24)

(24) 登録日 令和1年7月5日(2019.7.5)

(51) Int.Cl. F 1  
D O 1 F 9/22 (2006.01) D O 1 F 9/22

請求項の数 2 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2019-523142 (P2019-523142)	(73) 特許権者	000003001
(86) (22) 出願日	平成30年11月22日 (2018.11.22)		帝人株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/043220		大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
審査請求日	平成31年4月26日 (2019.4.26)	(73) 特許権者	518210373
(31) 優先権主張番号	特願2017-231749 (P2017-231749)		テイジン・カーボン・ヨーロッパ・ゲーエムベーハー
(32) 優先日	平成29年12月1日 (2017.12.1)		ドイツ国 デー-42103 ブッペルタル, カジノシュトラーセ 19-21
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100169085
(31) 優先権主張番号	特願2018-207301 (P2018-207301)		弁理士 為山 太郎
(32) 優先日	平成30年11月2日 (2018.11.2)	(72) 発明者	吉田 周平
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内
早期審査対象出願			
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素繊維束、ブリブレグ、繊維強化複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリロニトリル系前駆体繊維束を耐炭化し、繊維密度  $1.34 \sim 1.38 \text{ g/cm}^3$  の耐炭化繊維を得る耐炭化工程と、

不活性雰囲気中、耐炭化繊維を第一炭素化炉で炭素化処理した後、更に不活性雰囲気中、第二炭素化炉で、 $160 \sim 300 \text{ mg/dtex}$  の張力を付与しながら炭素化処理する炭素化工程を有し、

前記炭素化工程の温度勾配を  $300 \sim 600 \text{ /min}$  とし、耐炭化繊維に与える積算熱量を  $80 \sim 105 \text{ J} \cdot \text{h/g}$  とする炭素繊維の製造方法。

【請求項 2】

アクリロニトリル系前駆体繊維束が、単繊維直径が  $10 \sim 14 \mu\text{m}$  の前駆体繊維束である、請求項 1 に記載の炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、航空機用等の複合材料に好適に使用される炭素繊維と、それを用いたブリブレグおよび繊維強化複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素繊維は、比強度・比弾性率に優れ、軽量であるため、熱硬化性及び熱可塑性樹脂の

強化繊維として、従来のスポーツ・一般産業用途だけでなく、航空・宇宙用途、自動車用途など、幅広い用途に利用されている。近年、炭素繊維を強化繊維とし、マトリクス樹脂と一体化させて得られる炭素繊維強化複合材料の優位性はますます高まり、特に自動車、航空・宇宙用途において、繊維強化複合材料の性能の向上に対する要求が高い。

#### 【0003】

これらの複合材料は、例えば、強化繊維にマトリクス樹脂が含浸された中間製品であるプリプレグから、加熱・加圧といった成形・加工工程を経て成形される。炭素繊維とマトリクス樹脂との複合化において、高性能化を追求するためには、炭素繊維そのものの自体の強度や弾性率等の機械的物性の向上が必要不可欠であり、炭素繊維の機械的物性を向上させる検討が行われてきた。

10

#### 【0004】

しかし、炭素繊維自身の機械的物性を向上させても、繊維強化複合材料としては設計上期待される物性と実際に測定される物性との間に差があり、複合材料とした場合に炭素繊維の物性発現率が十分ではないという問題がある。

#### 【0005】

複合材料に対する炭素繊維の物性発現率を向上させるために、これまで種々の検討がなされてきた。例えば、特許文献1では、炭素繊維束の形態を扁平とし成形時の開繊性を向上させることで、均質な成形体とし炭素繊維の強度発現率を高める方法が開示されている。また、特許文献2では、炭素繊維とマトリクス樹脂との接着性を高めるための表面処理の処理ムラを低減することで、炭素繊維の強度発現率を高める方法が提案されている。

20

#### 【0006】

しかし、これらの方法を用いても、炭素繊維の強度発現率はまだまだ満足できるものではなかった。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0007】

【特許文献1】特開2002-294568号公報

【特許文献2】特開2015-209605号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

30

#### 【0008】

本発明の目的は、複合材料とした際の強度発現率に優れ、機械特性に優れた複合材料を与える炭素繊維を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

上記目的を達成する本発明は、下式(1)および(2)を同時に満たす炭素繊維である。

$$L_c / d \quad 3 \quad \cdots \quad (1)$$

$$TS \times d \times L_c > 6.0 \times 10^5 \quad \cdots \quad (2)$$

$L_c$ : X線結晶子サイズ( )

40

$d$ : 単繊維直径(  $\mu\text{m}$  )

$TS$ : スtrand引張強度(MPa)

本発明においては、さらに下式(3)を満たす炭素繊維であることが好ましい。

$$TS \times d \times TM > 9.5 \times 10^6 \quad \cdots \quad (3)$$

$TS$ : スtrand引張強度(MPa)

$d$ : 単繊維直径(  $\mu\text{m}$  )

$TM$ : スtrand引張弾性率(GPa)

本発明は、上記炭素繊維にマトリクス樹脂を含浸させてなるプリプレグおよび、繊維強化複合材料を包含する。

#### 【発明の効果】

50

## 【 0 0 1 0 】

本発明の炭素繊維を複合材料に用いると、炭素繊維の強度発現率と機械特性に優れた繊維強化複合材料が得られる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 1 】

本発明の炭素繊維は、下式（１）および（２）を同時に満たす炭素繊維である。

$$Lc/d \quad 3 \quad \cdots \quad (1)$$

$$TS \times d \times Lc > 6.0 \times 10^5 \quad \cdots \quad (2)$$

Lc：X線結晶子サイズ（ $\mu m$ ）

d：単繊維直径（ $\mu m$ ）

TS：ストランド引張強度（MPa）

炭素繊維が式（１）、（２）をともに満たすことで、炭素繊維の強度発現率に優れた繊維強化複合材料が得られる。本発明において、Lc/dは3未満であることが好ましい。

## 【 0 0 1 2 】

本発明においては、さらに下式（３）を満たす炭素繊維であることが好ましい。

$$TS \times d \times TM > 9.5 \times 10^6 \quad \cdots \quad (3)$$

TS：ストランド引張強度（MPa）

d：単繊維直径（ $\mu m$ ）

TM：ストランド引張弾性率（GPa）

炭素繊維が式（３）も満たすことで、炭素繊維の強度発現率により優れた繊維強化複合材料が得られる。

## 【 0 0 1 3 】

本発明において、炭素繊維の単繊維径は4.5～10 $\mu m$ が好ましく、6～9 $\mu m$ がより好ましく、6.5～8 $\mu m$ がより好ましい。炭素繊維の単繊維径は、前駆体繊維の繊維径を調整することで、所望の値とすることができる。得られる複合材料の性能の観点から、炭素繊維のストランド引張強度は4700MPa以上であることが好ましく、4800～10000MPaがより好ましく、5000MPa以上であることが特に好ましい。炭素繊維ストランドの引張弾性率は200GPa以上であることが好ましく、230～450GPaであることがより好ましい。また、X線結晶子サイズは18～22であることが好ましく、19～21がより好ましい。X線結晶配向度は、75%以上であることが好ましく、80～90%がより好ましく、81%を超えることが特に好ましい。比重は1.7g/cm<sup>3</sup>以上であることが好ましく、1.72～1.78g/cm<sup>3</sup>であることがより好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

上記のような本発明の炭素繊維は、複合材料にした際の強度発現率に優れるため、本発明の炭素繊維を繊維強化複合材料の強化繊維として用いると、機械特性に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。

## 【 0 0 1 5 】

本発明の別の態様は、本発明の炭素繊維にマトリクス樹脂を含浸させてなるプリプレグである。また、本発明のさらなる態様は、本発明の炭素繊維とマトリクス樹脂からなる繊維強化複合材料繊維強化複合材料である。

## 【 0 0 1 6 】

本発明のさらなる態様は、上記のような本発明の炭素繊維の製造方法である。すなわち、本発明の炭素繊維の製造方法は、アクリロニトリル系前駆体繊維束を耐炎化し耐炎化繊維を得る耐炎化工程と、不活性雰囲気中、耐炎化繊維を第一炭素化炉で炭素化处理した後、更に不活性雰囲気中、第二炭素化炉で、160～300mg/dtexの張力を付与しながら炭素化处理する炭素化工程を有し、炭素化工程の温度勾配を300～600/minとし、耐炎化繊維に与える積算熱量を80～105J・h/gとする炭素繊維の製造方法である。

## 【 0 0 1 7 】

10

20

30

40

50

本発明で用いるアクリロニトリル系前駆体繊維束は、単繊維直径が $10 \sim 14 \mu\text{m}$ の前駆体繊維束であることが好ましい。前駆体繊維束の単繊維直径をこの範囲にすると、得られる炭素繊維の単繊維径を $4.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲とすることができ、式(1)および式(2)を満たす炭素繊維が得やすくなる。前駆体繊維の繊維径が小さすぎると、得られる炭素繊維の単繊維径が小さくなり、式(1)を満たす炭素繊維が得にくくなり、複合材料の0°引張強度発現率(0TS発現率)が低くなる傾向がある。前駆体繊維の繊維径が大きすぎると、得られる炭素繊維の引張強度が低くなったり、炭素化工程での繊維切断が増え炭素繊維が製造しにくくなったりする傾向がある。

#### 【0018】

アクリロニトリル系前駆体繊維束の繊維度(総繊維度)は、 $1000 \sim 10000 \text{ tex}$ であることが好ましく、 $1500 \sim 5000 \text{ tex}$ であることがより好ましい。アクリロニトリル系前駆体繊維束のフィラメント数は $1000 \sim 100000$ 本であることが好ましく、 $5000 \sim 50000$ 本であることがより好ましく、 $10000 \sim 40000$ 本であることが特に好ましい。

#### 【0019】

耐炭化工程では、得られる耐炭化繊維の繊維密度が $1.34 \sim 1.38 \text{ g/cm}^3$ となるまで耐炭化処理を行う。耐炭化繊維の繊維密度をこの範囲とすることで、引張強度に優れた、すなわちTSの値の大きな炭素繊維を製造することができる。耐炭化繊維の繊維密度が低すぎると、炭素化工程での繊維切断が増え炭素繊維が製造しにくくなる傾向がある。一方、耐炭化繊維の繊維密度を高くしすぎると、得られる炭素繊維の引張強度が低くなる傾向がある。

#### 【0020】

本発明において、第一炭素化炉の温度は、炭素化工程全体を通じて所定の温度勾配および積算熱量となるように設定する以外には特に制限はないが、その最高温度が $550 \sim 700$ の範囲であることが好ましく、 $620$ 以上であることがより好ましい。また第一炭素化炉の最低温度(入口温度)は $300 \sim 500$ の範囲であることが好ましく、 $300 \sim 450$ の範囲であることがより好ましい。第一炭素化炉の滞留時間は特に制限されるものではないが、1分以上であることが好ましく、 $2 \sim 20$ 分であることがより好ましい。

#### 【0021】

本発明において、第二炭素化炉では $160 \sim 300 \text{ mg/dtex}$ の張力を付与しながら炭素化処理を行う。第二炭素化炉での張力は、 $180 \sim 250 \text{ mg/dtex}$ の範囲であることがより好ましい。第二炭素化炉での張力をこの範囲とすることで、得られる炭素繊維の構造を調整し、炭素繊維の結晶配向度を適切な範囲とし、引張強度に優れた炭素繊維を製造することができる。第二炭素化炉での張力が低すぎると、結晶配向度が低くなり、炭素繊維の引張強度が低くなりやすい傾向があり、式(2)を満たす炭素繊維を得にくくなる傾向がある。一方、第二炭素化炉での張力が高すぎると、第二炭素化工程での繊維切断が増え炭素繊維が製造しにくくなる傾向がある。

#### 【0022】

本発明において、第二炭素化炉の温度は、炭素化工程全体を通じて所定の温度勾配および積算熱量となるように設定する以外には特に制限はないが、その最低温度(入口温度)が $550 \sim 700$ の範囲であることが好ましく、 $600 \sim 650$ の範囲であることがより好ましい。最低温度がこの範囲にあると、炭素繊維の結晶構造を適切な範囲としやすく、また引張強度に優れた炭素繊維を製造しやすくなる。最低温度が高すぎると、得られる炭素繊維の結晶子サイズが大きくなりやすく、式(1)を満たす炭素繊維が得にくい傾向がある。第二炭素化炉の最低温度は、第一炭素化炉の最高温度以上の温度であることが好ましい。また、第二炭素化炉の最高温度は $1400 \sim 1750$ の範囲であることが好ましく、 $1500 \sim 1700$ の範囲であることがより好ましい。最高温度がこの範囲にあると、炭素繊維の結晶構造を適切な範囲としやすく、また引張強度と引張弾性率のバランスに優れた炭素繊維を製造しやすくなる。最高温度が高すぎる場合は、炭素繊維の結晶

10

20

30

40

50

構造が発達し、結晶子サイズが大きくなりやすい傾向があり、式(1)を満たす炭素繊維が得にくくなる傾向がある。一方、最高温度が低すぎる場合は、炭素繊維の結晶が十分発達しない傾向があり、式(2)を満たす炭素繊維が得にくい傾向がある。第二炭素化炉の滞留時間は特に制限されるものではないが、2分以上であることが好ましく、2.5～10分であることがより好ましい。

#### 【0023】

本発明では、第一炭素化炉での炭素化处理と、第二炭素化炉での炭素化处理を合わせた全炭素化工程を通じての温度勾配を $300 \sim 600 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、 $300 \sim 450 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とすることがより好ましい。全炭素化工程を通じての温度勾配をこの範囲とすることで、得られる炭素繊維の結晶構造を適切に調整することができ、引張強度と結晶子サイズのバランスに優れた炭素繊維を得ることができる。全炭素化工程を通じての温度勾配が低すぎると、炭素繊維のグラファイト結晶が発達しにくい傾向があり、結晶子サイズが小さくなりやすく、式(2)を満たす炭素繊維が得られにくい傾向がある。一方、全炭素化工程を通じての温度勾配が大きすぎる場合は、炭素化工程での繊維切断が増え炭素繊維が製造しにくくなる傾向があり、また得られる炭素繊維の引張強度が低下しやすい傾向があり、式(2)を満たす炭素繊維が得にくくなる傾向がある。

#### 【0024】

本発明において、全炭素化工程を通じての温度勾配とは、第一炭素化炉の最低温度(入口温度)から第二炭素化炉の最高温度に至るまでの平均温度勾配を言い、第二炭素化炉の最高温度と第一炭素化炉の最低温度の温度差を、第二炭素化炉の最高温度に至るまでの炭素化炉内の実質的な滞留時間で除したものである。炭素化炉内の実質的な滞留時間とは、炭素化炉内において被処理繊維(耐炭化繊維)が加熱を受けている時間であり、第一炭素化炉から第二炭素化炉への搬送時間など、被処理繊維が炭素化炉外にある時間は含めない。

#### 【0025】

また、本発明では、第一炭素化炉での炭素化处理と、第二炭素化炉での炭素化处理を合わせた全炭素化工程を通じて耐炭化繊維に与える積算熱量を $80 \sim 105 \text{ J} \cdot \text{h}/\text{g}$ とする。全炭素化工程を通じての積算熱量は $90 \sim 105 \text{ J} \cdot \text{h}/\text{g}$ とすることが好ましく、 $100 \sim 105 \text{ J} \cdot \text{h}/\text{g}$ とすることがより好ましい。全炭素化工程を通じての積算熱量をこの範囲とすることで、得られる炭素繊維の結晶構造を適切に調整することができ、結晶子サイズと、引張強度、引張弾性率のバランスに優れた炭素繊維を得ることができる。全炭素化工程を通じての積算熱量が低すぎると、炭素繊維のグラファイト結晶が発達しにくい傾向があり、結晶子サイズが小さくなりやすく、式(1)および式(2)を満たす炭素繊維が得られにくい傾向がある。一方、全炭素化工程を通じての積算熱量が大きすぎる場合は、得られる炭素繊維の結晶子サイズが大きくなりすぎる傾向があり、式(1)を満たす炭素繊維が得にくくなる傾向がある。

#### 【0026】

耐炭化繊維に与えた積算熱量は、熱処理される耐炭化繊維(被処理繊維)の温度を実測することでより正確に求めることができるが、走行する被処理繊維の温度の測定は技術的に難しい。そのため、本発明において被処理繊維に与えた熱量および積算熱量は、炭素化炉内における被処理繊維の温度を、炭素化炉温度と同じとみなし、炭素化炉温度 $T[\text{K}]$ と炭素化炉の滞留時間 $t[\text{h}]$ 、および耐炭化繊維の比熱容量 $C_p[\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}]$ を用いて、下式により求めた値である。なお、耐炭化繊維の比熱容量は、例えば、JIS K7123に従って、示差操作熱量計(DSC)を用いて測定することができる。

$$\cdot \text{加熱気体が繊維前駆体に与える熱量} [\text{J}/\text{g}] = T \times C_p$$

$$\cdot \text{繊維前駆体に与えた積算熱量} [\text{J} \cdot \text{h}/\text{g}] = T \times t \times C_p$$

$T$  : 加熱気体の温度  $[\text{K}]$

$t$  : 炉滞留時間  $[\text{h}]$

$C_p$  : 耐炭化繊維の比熱容量  $[\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}]$

上記のような本発明の炭素繊維の製造方法を用いることで、複合材料とした際の強度発

10

20

30

40

50

現率に優れる本発明の炭素繊維を製造することができる。本発明の炭素繊維の製造方法によって得られる炭素繊維は、複合材料にした際の強度発現率に優れるため、繊維強化複合材料の強化繊維として用いると、機械特性に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。

#### 【0027】

本発明の炭素繊維は、より詳しくは、例えば、以下の方法により製造することができる。

#### 【0028】

##### <前駆体繊維>

炭素繊維の製造方法に用いる前駆体繊維は、アクリロニトリルを90質量%以上、好ましくは95質量%以上含有し、その他の単量体を10質量%以下含有する単量体を単独又は共重合した紡糸溶液を紡糸して製造する、アクリル系前駆体繊維が好ましい。その他の単量体としてはイタコン酸、(メタ)アクリル酸エステル等が例示される。紡糸後の原料繊維を、水洗、乾燥、延伸、オイリング処理することにより、前駆体繊維が得られる。このとき、トータル延伸倍率が5～15倍になるようスチーム延伸することが好ましい。

#### 【0029】

本発明において用いる前駆体繊維は、単繊維直径が14 μm以下の前駆体繊維であることが好ましく、より好ましくは13 μm以下である。単繊維直径の下限は、特に制限はないが8 μm以上であることが好ましく、10 μm以上であることがより好ましく、11 μm以上であることが特に好ましい。前駆体繊維束のフィラメント数は1,000～100,000であることが好ましく、5,000～50,000であることがより好ましい。前駆体繊維束の織度は、好ましくは1,000～10,000 texである。

#### 【0030】

##### <耐炎化処理>

得られた前駆体繊維は、200～260、延伸比0.80～1.20で耐炎化処理前に予備熱処理(予備耐炎化処理)されることが好ましい。予備耐炎化処理された前駆体繊維は、引き続き加熱空気中200～260で耐炎化処理される。耐炎化処理は、一般的に、延伸倍率0.85～1.15の範囲で処理されるが、高強度・高弾性率の炭素繊維を得るためには、0.90以上がより好ましい。この耐炎化処理は、前駆体繊維を繊維密度1.34～1.38 g/cm<sup>3</sup>の酸化された繊維となるまで行うことが好ましい。

#### 【0031】

##### <第一炭素化処理>

上記耐炎化繊維は、従来の公知の方法を採用して炭素化することができる。例えば、窒素雰囲気下300～800の第一炭素化炉で徐々に温度を高めると共に、耐炎化繊維の張力を制御して1段目の第一炭素化をすることが好ましい。

#### 【0032】

本発明において、第一炭素化炉の最高温度は550～700であることが好ましく、620以上であることがより好ましい。また第一炭素化炉の最低温度(入口温度)は300～500の範囲であることが好ましく、300～450の範囲であることがより好ましい。第一炭素化炉の滞留時間は特に制限されるものではないが、1分以上であることが好ましく、2～20分であることがより好ましい。

#### 【0033】

##### <第二炭素化処理>

より炭素化を進め且つグラファイト化(炭素の高結晶化)を進める為に、窒素等の不活性ガス雰囲気下500～1800の第二炭素化炉で徐々に温度を高めると共に、張力を制御して焼成することが好ましい。

#### 【0034】

なお、各炭素化炉において、炉の入り口付近から徐々に温度変化させると、表面欠陥、内部欠陥を抑制しやすく好ましい。上記第一炭素化処理～第二炭素化工程は、張力をコントロールすると共に、必要に応じて、複数の炉で所定の物性となるように処理を行って

も良い。

【0035】

本発明において、第二炭素化炉の入り口温度は、550～700 であることが好ましく、600～650 であることがより好ましい。また、第二炭素化炉の最高温度は1400～1750 であることが好ましく、1500～1700 であることがより好ましい。第二炭素化炉での滞留時間は、2.5分以上であることが好ましく、2.5～10分であることがより好ましい。

【0036】

本発明において、第二炭素化炉では160～300 mg / d t e x の張力を付与しながら炭素化処理を行う。第二炭素化炉での張力は、180～250 mg / d t e x の範囲であることがより好ましい。

10

【0037】

本発明において、第一炭素化炉での炭素化処理と、第二炭素化炉での炭素化処理を合わせた全炭素化工程を通じての温度勾配は300～600 / minとする。300～450 / minとすることがより好ましい。また、第一炭素化炉での炭素化処理と、第二炭素化炉での炭素化処理を合わせた全炭素化工程を通じての耐炭化繊維に与える積算熱量は80～105 J・h / gであり、90～105 J・h / gとすることが好ましく、100～105 J・h / gとすることがより好ましい。

【0038】

<表面酸化処理>

20

上記炭素繊維束は、電解液中、好ましくは処理電気量10～250 C / g、より好ましくは20～200 C / gで表面酸化処理を施す。処理電気量が大きい方が、炭素繊維の表面酸素濃度比O / Cが大きく、炭素繊維とマトリックス樹脂間での接着性が向上する傾向があるが、処理電気量が大きすぎる場合は、炭素繊維表面に欠陥が発生する場合がある。電解液としては、硝酸、硫酸等の無機酸、硫酸アンモニウム等の無機酸塩などの水溶液を使用できるが、安全性や取扱性の面から硫酸アンモニウム水溶液がより好ましい。電解液の温度は20～50 が好ましい。電解液の濃度は0.5～2.0 Nが好ましく、0.7～1.5 Nがより好ましい。

【0039】

<サイジング処理>

30

表面処理された炭素繊維束は、サイジング液に通され、サイズ剤が付与される。サイジング液におけるサイズ剤の濃度は、10～25 質量%が好ましく、サイズ剤の付着量は、0.4～1.7 質量%が好ましい。炭素繊維束に付与されるサイズ剤は、特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリイミド樹脂やその変性物が挙げられる。なお、複合材料のマトリックス樹脂に応じ、適したサイズ剤を適宜選択することができる。また、このサイズ剤は二種類以上を組み合わせることも可能である。サイズ剤付与処理は、通常、乳化剤等を用いて得られる水系エマルジョン中に炭素繊維束を浸漬するエマルジョン法が用いられる。また、炭素繊維の取扱性や、耐擦過性、耐毛羽性、含浸性を向上させるため、分散剤、界面活性剤等の補助成分をサイズ剤に添加しても良い。

40

【0040】

<乾燥処理>

サイジング処理後の炭素繊維束は、サイジング処理時の分散媒であった水等を蒸散させるため乾燥処理が施され、複合材料製造用炭素繊維束が得られる。乾燥にはエアドライヤーを用いることが好ましい。乾燥温度は特に限定されるものではないが、汎用的な水系エマルジョンの場合は通常100～180 に設定される。また、本発明においては、乾燥工程の後、200 以上の熱処理工程を経ることも可能である。

【0041】

このようにして本発明の炭素繊維を得ることができる。上記のような本発明の炭素繊維

50

の製造方法で得られた炭素繊維は、複合材料にした際の強度発現率に優れるため、繊維強化複合材料の強化繊維として用いると、機械特性に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。

【0042】

本発明のもう一つの形態であるプリプレグは、上記の本発明の炭素繊維にマトリクス樹脂を含浸させることで得られる。また、本発明のさらなる形態である繊維強化複合材料は、上記の本発明の炭素繊維を用い、マトリックス樹脂と組み合わせ、例えば、オートクレーブ成形、プレス成形、樹脂トランスファー成形、フィラメントワインディング成形、射出成形など、公知の手段・方法により得られる。

【0043】

プリプレグおよび繊維強化複合材料とする場合、炭素繊維は、繊維束として用いてもよく、複数の繊維束をシート状に加工したシート状強化繊維材料として用いることもできる。シート状の材料とは、繊維を一方向にシート状に引き揃えたもの、繊維材料を織編物や不織布等の布帛に成形したもの、多軸織物等が挙げられる。繊維は連続繊維として用いてもよく、不連続繊維としてもよい。また、シート状に引き揃えた炭素繊維を複数枚、繊維配向が同一方向に、または、配向方向が異なるよう角度を変えて積層した積層基材を用いてもよい。積層基材を用いる場合、積層された各シート同士は、バインダー樹脂やステッチ糸などで結合されていてもよい。また、積層された各シート間に樹脂粒子や不織布などのインターリーフ材が配置されていてもよい。

【0044】

本発明の炭素繊維をシート状強化繊維材料として用いる場合、その目付としては  $25 \sim 10000 \text{ g/m}^2$  とすることが好ましい。

【0045】

マトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂が用いられる。熱硬化性マトリックス樹脂の具体例として、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、シアン酸エステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、フェノキシ樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、マレイミド樹脂とシアン酸エステル樹脂の予備重合樹脂、ビスマレイミド樹脂、アセチレン末端を有するポリイミド樹脂及びポリイソイミド樹脂、ナジック酸末端を有するポリイミド樹脂等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上の混合物として用いることもできる。中でも、耐熱性、弾性率、耐薬品性に優れたエポキシ樹脂やビニルエステル樹脂が、特に好ましい。これらの熱硬化性樹脂には、硬化剤、硬化促進剤以外に、通常用いられる着色剤や各種添加剤等が含まれていてもよい。

【0046】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、芳香族ポリエステル、芳香族ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリアリーレンオキシド、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリーレート、ポリアクリロニトリル、ポリベンズイミダゾール、ポリスチレン等が挙げられる。これらの樹脂は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

【0047】

プリプレグおよび繊維強化複合材料中の炭素繊維の含有量としては、 $10 \sim 90$  体積%の範囲であることが好ましく、 $15 \sim 60$  体積%の範囲であることがより好ましい。

【0048】

本発明の炭素繊維を樹脂と一体化し、プリプレグなどの繊維基材に樹脂が含浸した中間材料や、繊維強化複合材料とする場合、上記のように、繊維基材の形態や、用いる樹脂の種別、成形方法などは、特に制限されるものではないが、本発明の炭素繊維を用いると、比較的繊維基材に樹脂の含浸しにくい、繊維が一方向に引き揃えられた形態や、粘度の高い樹脂を用いる場合、また、プレス成形、樹脂トランスファー成形、フィラメントワイン

10

20

30

40

50



ディング成形などの比較的低い圧力下で成形を行う成形法を用いる場合でも、繊維基材に樹脂が含侵しやすいため、高い強度発現率と優れた機械特性を有する複合材料を得ることができる。したがって、本発明の炭素繊維は、このような条件で樹脂と一体化し、プリプレグなどの繊維基材に樹脂が含侵した中間材料や、繊維強化複合材料とする場合に特に優れた効果を発揮する。

#### 【0049】

本発明の炭素繊維をプリプレグおよび繊維強化複合材料とする場合、炭素繊維を、繊維が引き揃えられた形態、すなわち、繊維束や、繊維を一方向に引き揃えたシート状基材、織編物、多軸織物、シート状に引き揃えた炭素繊維を複数枚積層した積層基材などとして用いると、本発明の炭素繊維の優れた効果を得やすいため好ましい。特に、繊維を一方向に引き揃えたシート状基材、シート状に引き揃えた炭素繊維を複数枚積層した積層基材として用いることが好ましい。

10

#### 【0050】

本発明の炭素繊維と組み合わせるマトリクス樹脂は、含侵温度での樹脂粘度が $0.1 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ であることが好ましく、 $1 \sim 30 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ であることがより好ましい。本発明の炭素繊維は、含侵温度での樹脂粘度が $10 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ を超える場合に、特に優れた効果を発揮する。

#### 【0051】

本発明の炭素繊維を樹脂と一体化して繊維強化複合材料を製造する場合、本発明の炭素繊維からなる繊維基材に樹脂を含侵させた本発明のプリプレグを経てもよいし、プリプレグを経ず、本発明の炭素繊維に成形工程で直接樹脂を含侵させてもよい。

20

#### 【0052】

本発明の炭素繊維からなる繊維基材に樹脂を含侵させた本発明のプリプレグについて、以下により詳しく説明する。

#### 【0053】

本発明のプリプレグは、本発明の炭素繊維からなる繊維基材と、炭素繊維に含浸されたマトリクス樹脂組成物と、から成る。

#### 【0054】

本発明のプリプレグは、繊維基材の一部又は全体にマトリクス樹脂組成物が含浸されたプリプレグである。プリプレグ全体におけるマトリクス樹脂組成物の含有率は、プリプレグの全質量を基準として、 $15 \sim 60$ 質量%であることが好ましい。樹脂含有率が少なすぎる場合、得られる繊維強化複合材料に空隙などが発生し、機械物性を低下させる場合がある。樹脂含有率が多すぎる場合、強化繊維による補強効果が不十分となり、実質的に質量対比機械物性が低いものになる場合がある。プリプレグの樹脂含有率は、 $20 \sim 55$ 質量%であることが好ましく、 $25 \sim 50$ 質量%であることがより好ましい。

30

#### 【0055】

本発明のプリプレグに用いる繊維基材としては、炭素繊維を、連続繊維束またはシート状に形成した炭素繊維シートとして用いることが好ましい。炭素繊維シートとしては、例えば、多数本の炭素繊維を一方向に引き揃えたシートや、平織や綾織などの二方向織物、多軸織物、不織布、マット、ニット、組紐、炭素繊維を抄紙した紙を挙げることができる。これらの中でも、炭素繊維を、連続繊維束や、連続繊維としてシート状に形成した一方向引揃えシートや二方向織物、多軸織物基材を用いると、より機械物性に優れた繊維強化複合材料が得られるため好ましい。繊維基材の厚さは、 $0.01 \sim 3 \text{ mm}$ が好ましく、 $0.1 \sim 1.5 \text{ mm}$ がより好ましい。

40

#### 【0056】

マトリックス樹脂としては、上述の熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂を用いることができる。耐熱性の観点から熱硬化性樹脂を用いることが好ましく、中でも機械特性の観点から、エポキシ樹脂やビニルエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂を用いることがより好ましく、エポキシ樹脂を用いることが特に好ましい。これらの熱硬化性樹脂には、硬化剤、硬化促進剤以外に、通常用いられる着色剤や各種添加剤等が含まれていてもよい。

50

## 【0057】

マトリクス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、従来公知のエポキシ樹脂を用いることができる。中でも芳香族基を含有するエポキシ樹脂が好ましく、グリシジルアミン構造、グリシジルーエテル構造のいずれかを含有するエポキシ樹脂が好ましい。また、脂環族エポキシ樹脂も好適に用いることができる。

## 【0058】

グリシジルアミン構造を含有するエポキシ樹脂としては、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルジアミノジフェニルーエテルの各種異性体などの4官能エポキシ樹脂、N,N,O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、N,N,O-トリグリシジル-m-アミノフェノール、N,N,O-トリグリシジル-3-メチル-4-アミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾールの各種異性体などの3官能エポキシ樹脂が例示される。

10

## 【0059】

グリシジルーエテル構造を含有するエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が例示される。

## 【0060】

また、これらのエポキシ樹脂は、必要に応じて、芳香族環構造などに、非反応性置換基を有していても良い。非反応性置換基としては、メチル、エチル、イソプロピルなどのアルキル基やフェニルなどの芳香族基やアルコキシル基、アラルキル基、塩素や臭素などの如くハロゲン基などが例示される。

20

## 【0061】

これらのエポキシ樹脂の中でも、得られる複合材料の機械特性の観点から、3官能以上の多官能エポキシ樹脂を用いるエポキシ樹脂の全量に対して50wt%以上用いることが好ましい。多官能エポキシ樹脂としては、4官能のエポキシ樹脂を用いることがより好ましく、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルジアミノジフェニルーエテルの各種異性体などのグリシジルアミン構造を含有する4官能エポキシ樹脂を用いることがさらに好ましく、テトラグリシジル-3,4'-ジアミノジフェニルーエテルを用いることが特に好ましい。多官能エポキシ樹脂として、テトラグリシジル-3,4'-ジアミノジフェニルーエテルを用いる場合、3官能以上の多官能エポキシ樹脂の全量に対して50wt%以上用いることが好ましい。

30

## 【0062】

3官能以上の多官能エポキシ樹脂を用いる場合、3官能以上の多官能エポキシ樹脂と、2官能以下のエポキシ樹脂との質量比は、5:5~9:1であることが好ましく、6:4~8:2であることがより好ましい。この比率で配合することにより、架橋密度が高く、機械特性に優れた複合材料を得ることができる。

## 【0063】

マトリクス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、必要に応じて硬化剤を添加する。エポキシ樹脂に用いられる硬化剤としては、ジシアンジアミド、芳香族アミン系硬化剤の各種異性体、イミダゾール化合物などが挙げられる。硬化性や硬化後の物性が優れる点から、アミド系の硬化剤であるジシアンジアミド(DICY)やイミダゾール化合物が好ましい。また、更に高い耐熱性を得るために芳香族アミン系硬化剤を用いることが好ましい。芳香族アミン系硬化剤としては、ジアミノジフェニルスルフォン(DDS)や、ジアミノジフェニルメタン(DDM)を単独あるいは、混合物として使用することもできるが、耐熱性を付与する点でDDSの誘導体が好ましい。

40

## 【0064】

ジアミノジフェニルスルフォン(DDS)の具体例としては、和歌山精化工業株式会社製の4,4'-DDSや東京化成工業株式会社の4,4'-DDS、3,3'-DDS等が挙げられる。

## 【0065】

50

ジシアンジアミド (DICY) の具体例としては、三菱化学株式会社製の j E R キュアー DICY 7、DICY 15 等が挙げられる。また、DICY を用いる場合には、ウレア系の硬化剤と併用することがより好ましい。DICY はエポキシ樹脂への溶解性がそれほど高くないため、十分に溶解させるためには 160 以上の高温に加熱する必要があるが、ウレア系の硬化剤と併用することにより溶解温度を下げる可以降低。

【0066】

ウレア系の硬化剤としては、例えば、フェニルジメチルウレア (PDMU)、トルエンビスジメチルウレア (TBDMU)、ジクロロフェニルジメチルウレア (DCMU) 等が挙げられる。

【0067】

イミダゾール化合物の例としては、2 - フェニル - 4 , 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - ベンジル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2 - パラトルイル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2 - メタトルイル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2 - メタトルイル - 4 , 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール、2 - パラトルイル - 4 , 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール等の、1 H - イミダゾールの 5 位の水素をヒドロキシメチル基であり、かつ、2 位の水素をフェニル基又はトルイル基で置換したイミダゾール化合物が挙げられる。このうち、2 - フェニル - 4 , 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2 - パラトルイル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2 - メタトルイル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2 - メタトルイル - 4 , 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール、2 - パラトルイル - 4 , 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾールがより好ましい。

【0068】

また、1 - ( 2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル ) - 2 - メチルイミダゾールや、グリシジルエーテル型の熱硬化性樹脂と 2 - メチルイミダゾールを反応させて得られるアダクト化合物が挙げられる。中でもアリールグリシジルエーテル型の熱硬化性樹脂と 2 - メチルイミダゾールとを反応させて得られるアダクト化合物は、熱硬化性樹脂組成物の硬化物の物性を優れたものとする可以降低ので好ましい。

【0069】

熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の使用量は、硬化剤・硬化促進剤の有無と添加量、エポキシ樹脂との化学反応量論及び組成物の硬化速度などを考慮して、適宜調整する。硬化剤として芳香族アミン系硬化剤を用いる場合、プリプレグに含まれるエポキシ樹脂 100 質量部に対して、硬化剤を 30 ~ 100 質量部配合することが好ましく、30 ~ 70 質量部配合することがより好ましい。硬化剤として、DICY 及びウレア系硬化剤 (PDMU、TBDMU、DCMU 等) を併用する場合、それらの使用量は、エポキシ樹脂 100 質量部に対して、DICY が 1 ~ 15 質量部、ウレア系硬化剤が 1 ~ 10 質量部 (ただし、DICY とウレア系硬化剤の合計量が 2 ~ 20 質量部である。) であることが好ましい。硬化剤として、イミダゾール化合物を使用する場合、熱硬化性樹脂 100 質量部に対して、イミダゾール化合物が 2 ~ 30 質量部であることが好ましく、3 ~ 15 質量部であることが好ましい。

【0070】

マトリクス樹脂として熱硬化性樹脂を用いる場合、熱硬化性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂を含有していてもよい。熱可塑性樹脂は、得られる複合材料の耐衝撃性を向上させたり、樹脂組成物に適切な粘度を与えたりする効果がある。マトリクス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート等のエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂が挙げられる。これらは、単独で用いても、2 種以上を併用しても良い。GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定される重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 8000 ~ 40000 の範囲のポリエーテルスルホン、ポリスルホンが特に好ましい。

## 【0071】

樹脂組成物に含まれる熱可塑性樹脂の量は、用いる熱硬化性樹脂の種類に応じて異なり、樹脂組成物の粘度が適切な値になるように適宜調節すればよい。マトリクス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の含有量は、エポキシ樹脂100質量部に対して、5～90質量部が好ましく、10～50質量部がより好ましく、15～40質量部がさらに好ましく、20質量部以上であることが特に好ましい。エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の含有量が高い方が、耐衝撃性に優れた複合材料を得ることができるが、含有量が高すぎる場合、粘度が著しく高くなり、プリプレグの取扱性が著しく悪化する場合がある。

## 【0072】

10

可溶性熱可塑性樹脂の形態は、特に限定されないが、粒子状であることが好ましい。粒子状の可溶性熱可塑性樹脂は、樹脂組成物中に均一に配合することができる。また、得られるプリプレグの成形性が高い。可溶性熱可塑性樹脂の平均粒子径は、1～50μmであることが好ましく、3～30μmであることが特に好ましい。粒子径が小さすぎる場合、樹脂組成物の粘度が著しく増粘し、樹脂組成物に十分な量の可溶性熱可塑性樹脂を添加することが困難となる場合がある。粒子径が大きすぎる場合、樹脂組成物をシート状に加工する際、均質な厚みのシートが得られ難くなる場合がある。また、樹脂への溶解速度が遅くなり、得られる繊維強化複合材料が不均一となる場合がある。

## 【0073】

20

また、熱可塑性樹脂としては、マトリクス樹脂に溶解しない不溶性熱可塑性樹脂を用いることもできる。マトリクス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルニトリル、ポリベンジイミダゾール等が挙げられる。これらの中でも、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミドは、靱性及び耐熱性が高いため好ましい。ポリアミドやポリイミドは、靱性向上効果が特に優れている。

## 【0074】

30

特に、非晶性ポリイミドや、ナイロン6（登録商標）（カプロラクタムの開環重縮合反応により得られるポリアミド）、ナイロン12（ラウリルラクタムの開環重縮合反応により得られるポリアミド）、ナイロン1010（セバシン酸と1,10-デカンジアミンとの共重反応により得られるポリアミド）、非晶性のナイロン（透明ナイロンとも呼ばれ、ポリマーの結晶化が起こらないか、ポリマーの結晶化速度が極めて遅いナイロン）のようなポリアミドを使用することにより、得られる繊維強化複合材料の耐熱性を特に向上させることができる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。また、これらの共重合体を用いることもできる。

## 【0075】

40

不溶性熱可塑性樹脂としては耐熱性の観点から、融点が150以上であることが好ましく、さらに好ましくは、170以上、さらに好ましく180以上であることが好ましい。

## 【0076】

本発明において、不溶性熱可塑性樹脂の形態は、特に限定されないが、粒子状であることが好ましく、真球度が80%以上であることがより好ましい。球状の熱可塑性樹脂粒子は、樹脂組成物中に均一に配合することができる。また、得られるプリプレグの成形性が高い。樹脂粒子の平均粒子径は、1～50μmであることが好ましく、3～30μmであることが特に好ましい。粒子径が小さすぎる場合、樹脂組成物の粘度が著しく増粘する場合があり、樹脂組成物に十分な量の樹脂粒子を添加することが困難となる場合がある。粒子径が大きすぎる場合、エポキシ樹脂組成物をシート状に加工する際、均質な厚みのシートが得られ難くなる場合がある。

## 【0077】

50

樹脂組成物に添加する樹脂粒子は、必要に応じて熱処理を加えることが好ましい。熱処理を行うことで、樹脂粒子を均質化することができる。かかる熱処理を行った樹脂粒子を用いることで、層間靱性にすぐれた繊維強化複合材料を得ることができる。かかる熱処理は、液体や気体などの流体中で行われることが好ましく、気体中で行われることがより好ましい。流体中で熱処理を行うことで、樹脂粒子の表面全体を均等に熱処理することができる。

#### 【0078】

気体中で熱処理を行う場合は、用いる気体は特に制限はなく、例えば、空気、酸素、オゾン、二酸化窒素などの酸化性気体、一酸化炭素、一酸化窒素などの還元性気体、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性気体を用いることができる。熱処理温度は、用いる熱可塑性樹脂粒子に応じて、適宜調節することができ、用いる樹脂粒子の融点以上の温度であることが好ましく、より好ましくは100～800、更に好ましくは250～600である。

10

#### 【0079】

加熱処理の方法としては、樹脂粒子を、処理温度まで加熱された流体中に分散噴霧することが好ましい。樹脂粒子を流体中に分散噴霧することにより、樹脂粒子全体を均一に熱処理することができる。流体中に樹脂を分散噴霧する場合、流体の流量（気体である場合は風量）は、 $0.1 \sim 10 \text{ m}^3 / \text{min}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ m}^3 / \text{min}$ であることがより好ましい。また、分散噴霧する樹脂の供給量は、加熱流体  $1 \text{ m}^3$  に対して  $1 \sim 100 \text{ g} / \text{min}$  とすることが好ましい。

20

#### 【0080】

マトリクス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、不溶性熱可塑性樹脂の含有量は、エポキシ樹脂100質量部に対して、5～60質量部であることが好ましく、15～50質量部であることがより好ましく、20～40質量部であることが特に好ましい。不溶性熱可塑性樹脂の含有量が高い方が、耐衝撃性に優れた複合材料を得やすいが、含有量が高すぎる場合、強化繊維層内への含浸性や、得られるプリプレグのドレープ性を低下させる場合がある。本発明の炭素繊維は、比較的繊維基材に樹脂の含浸しにくい、粘度の高い樹脂でも繊維基材に樹脂が含浸しやすいため、本発明の炭素繊維を繊維基材として用いることで、熱可塑性樹脂を比較的多く含む樹脂組成物をマトリクス樹脂として用いることができ、優れた機械特性を有する複合材料を得ることができる。

30

#### 【0081】

なお、本発明において可溶性熱可塑性樹脂とは、繊維強化複合材料を成形する温度又はそれ以下の温度において、熱硬化性樹脂に一部又は全部が溶解し得る熱可塑性樹脂である。マトリクス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂に一部が溶解するとは、エポキシ樹脂100質量部に対して、平均粒子径が  $10 \sim 50 \mu\text{m}$  の熱可塑性樹脂10質量部を混合して190で1時間攪拌した際に粒子が消失するか、粒子の大きさが10%以上変化することを意味する。一方、不溶性樹脂とは、繊維強化複合材料を成形する温度又はそれ以下の温度において、熱硬化性樹脂に実質的に溶解しない樹脂をいう。即ち、マトリクス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂100質量部に対して、平均粒子径が  $20 \sim 50 \mu\text{m}$  の樹脂粒子10質量部を混合して190で1時間攪拌した際に、粒子の大きさが10%以上変化しない樹脂粒子をいう。なお、マトリクス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、繊維強化複合材料を成形する温度は100～190であることが一般的である。また、粒子径は、顕微鏡によって目視で測定され、平均粒子径とは、無作為に選択した100個の粒子の粒子径の平均値を意味する。

40

#### 【0082】

可溶性熱可塑性樹脂と不溶性熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で用いてもよいが、可溶性熱可塑性樹脂と不溶性熱可塑性樹脂を組み合わせ使用することが好ましい。マトリクス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、可溶性熱可塑性樹脂と不溶性熱可塑性樹脂を合わせた熱可塑性樹脂の含有量は、エポキシ樹脂100質量部に対して、10～150質量部であることが好ましく、20～100質量部であることがより好ましく、30～80質量

50

部であることがさらに好ましく、40質量部以上であることが特に好ましい。熱可塑性樹脂の含有量が高い方が、耐衝撃性に優れた複合材料を得やすいが、含有量が高すぎる場合、強化繊維層内への含浸性や、得られるプリプレグのドレープ性などを低下させる場合がある。本発明の炭素繊維は、比較的繊維基材に樹脂の含浸しにくい、粘度の高い樹脂でも繊維基材に樹脂が含浸しやすいため、本発明の炭素繊維を繊維基材として用いることで、熱可塑性樹脂を比較的多く含む樹脂組成物をマトリクス樹脂として用いることができ、優れた機械特性を有する複合材料を得ることができる。

#### 【0083】

本発明において、熱硬化性樹脂組成物は、増粘粒子を含有していてもよい。熱硬化性樹脂内に分散する増粘粒子は、加熱により熱硬化性樹脂内で膨潤するため、加熱硬化時に樹脂組成物の適切な粘度を維持し、成形時の樹脂の流出を抑制することができる。

10

#### 【0084】

マトリクス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、増粘粒子としては、単独又は複数の不飽和化合物と架橋性モノマーとを共重合して得られる粒子が例示される。特に限定されないが、アクリル酸エステル系化合物、メタクリル酸エステル系化合物、ビニル化合物の少なくとも1種を単量体単位とする樹脂を含むことが望ましい。

#### 【0085】

増粘粒子に用いるアクリル酸エステル系化合物とは、アクリル酸エステル構造を有する化合物とその誘導体をいい、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートが挙げられる。

20

#### 【0086】

増粘粒子に用いるメタクリル酸エステル化合物とは、メタクリル酸エステル構造を有する化合物とその誘導体をいい、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートが挙げられる。

#### 【0087】

増粘粒子に用いるビニル化合物とは、重合可能なビニル構造を有する化合物をいい、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン及びこれらの芳香環がアルキル基やハロゲン原子等の種々の官能基で置換された化合物が挙げられる。

30

#### 【0088】

また、増粘粒子は、メタクリル酸エステル系化合物、アクリル酸エステル系化合物、ビニル系化合物の1種又は2種以上の重合単位からなる重合体であってもよく、構造の異なる2種以上の樹脂を混合した樹脂であってもよい。さらに、

(i) アクリル酸エステル系化合物又はメタクリル酸エステル系化合物、ジエン系化合物の少なくとも1種からなる重合体と、

(ii) アクリル酸エステル系化合物又はメタクリル酸エステル系化合物とラジカル重合性不飽和カルボン酸とからなる重合体と、に、

(iii) 金属イオンを添加することでイオン架橋させた複合樹脂であってもよい。

40

#### 【0089】

増粘粒子としては、メタクリル酸エステル系化合物、アクリル酸エステル系化合物及びビニル系化合物から成る群から選択される1種又は2種以上の重合単位からなる重合体が好ましく、メタクリル酸アルキル重合体がより好ましい。

#### 【0090】

増粘粒子としては、平均重合度が4,000~40,000であることが好ましい。増粘粒子としては、ゼフィアックF325やゼフィアックF320(いずれもアイカ工業(株))のような、コアシェル構造を有さないメタクリル酸アルキル重合体からなる市販品を用いることも好ましい。なお、コアシェル構造を有するメタクリル酸アルキル重合体は、シェル構造に起因して熱硬化性樹脂組成物中において膨潤し難く、粘度を上昇させる効

50

果が低いため好ましくない。

【0091】

増粘粒子の粒径等については特に限定されないが、平均粒子径が $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 8 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。増粘粒子の含有量は、エポキシ樹脂100質量部に対して2～20質量部であることが好ましく、3～18質量部であることがより好ましく、4～15質量部であることが特に好ましい。

【0092】

熱硬化性樹脂組成物には、導電性添加材や難燃剤、無機系充填剤、内部離型剤が配合されてもよい。導電性添加材としては、ポリアセチレン粒子、ポリアニリン粒子、ポリピロール粒子、ポリチオフェン粒子、ポリイソチアナフテン粒子及びポリエチレンジオキシチオフェン粒子等の導電性ポリマー粒子、カーボン粒子、炭素繊維粒子、金属粒子、無機材料又は有機材料から成るコア材を導電性物質で被覆した添加材が例示される。導電性添加材の形状は球状もしくは、フィラー状、もしくはその混合でもよい。

10

【0093】

難燃剤としては、リン系難燃剤が例示される。リン系難燃剤としては、分子中にリン原子を含むものであれば特に限定されず、例えば、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、ホスファゼン化合物、ポリリン酸塩などの有機リン化合物や赤リンが挙げられる。

【0094】

無機系充填材としては、例えば、ホウ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸ケイ素、窒化ケイ素、チタン酸カリウム、塩基性硫酸マグネシウム、酸化亜鉛、グラファイト、硫酸カルシウム、ホウ酸マグネシウム、酸化マグネシウム、ケイ酸塩鉱物が挙げられる。特に、ケイ酸塩鉱物を用いることが好ましい。ケイ酸塩鉱物の市販品としては、THIXOTROPIC AGENT DT 5039（ハンツマン・ジャパン株式会社 製）が挙げられる。

20

【0095】

内部離型剤としては、例えば、金属石鹸類、ポリエチレンワックスやカルバナワックス等の植物ワックス、脂肪酸エステル系離型剤、シリコンオイル、動物ワックス、フッ素系非イオン界面活性剤を挙げることができる。これら内部離型剤の配合量は、前記エポキシ樹脂100質量部に対して、 $0.1 \sim 5$ 質量部であることが好ましく、 $0.2 \sim 2$ 質量部であることがさらに好ましい。この範囲内においては、金型からの離型効果が好適に発揮される。

30

【0096】

内部離型剤の市販品としては、“MOLD WIZ（登録商標）”INT1846（AXEL PLASTICS RESEARCH LABORATORIES INC. 製）、Licowax S、Licowax P、Licowax OP、Licowax PE190、Licowax PED（クラリアントジャパン社製）、ステアシルステアレート（SL-900A；理研ビタミン（株）製）が挙げられる。

【0097】

本発明に用いる樹脂組成物は、80における樹脂粘度が、 $1 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ であることが好ましく、 $10 \sim 800 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ であることがより好ましく、 $100 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ であることがより好ましい。また、120における樹脂粘度が $0.1 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ であることが好ましく、 $1 \sim 80 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ であることがより好ましく、 $10 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ であることが特に好ましい。樹脂粘度がこの範囲であると、優れた靱性、耐衝撃性を有する複合材料を得ることができる。樹脂粘度が低すぎる場合、プリプレグから樹脂が流出し易くなる。一方、樹脂粘度が高すぎる場合、プリプレグに未含浸部分が生じ易くなる。その結果、得られる繊維強化複合材料においてポイド等が形成され易くなる。

40

【0098】

樹脂組成物を硬化させて得られる硬化樹脂は、ガラス転移温度が $150$ 以上であることが好ましく、 $170 \sim 400$ であることがより好ましい。 $150$ 未満である場合

50

は耐熱性が不十分である。その結果、得られる繊維強化複合材料においてボイド等が形成され易くなる。

【0099】

本発明に用いる熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂と、必要に応じて、硬化剤、熱可塑性樹脂やその他の成分と、を混合することにより製造できる。これらの混合の順序は問わないが、硬化剤を無添加の状態で、熱硬化性樹脂と他の成分（少なくとも熱硬化性樹脂に溶解させる成分）とを温度60以上で10分間以上混練して樹脂組成物を作製するのが好ましい。マトリクス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、上記混練温度は70～150であることがより好ましく、90～140であることがさらに好ましく、100～130であることが特に好ましい。また、混練時間は30分以上であることがより好ましい。混練温度が高すぎる場合、部分的に硬化反応が進行して強化繊維基材層内への含浸性が低下したり、得られる樹脂組成物及びそれを用いて製造されるプリプレグの保存安定性が低下したりする場合がある。混練温度が低すぎる場合、樹脂組成物の粘度が高く、実質的に混合が困難となる場合がある。

10

【0100】

混合機械装置としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な例としては、ロールミル、プラネタリーミキサー、ニーダー、エクストルuder、パンバリーミキサー、攪拌翼を備えた混合容器、横型混合槽などが挙げられる。各成分の混合は、大気中又は不活性ガス雰囲気下で行うことができる。大気中で混合が行われる場合は、温度、湿度が管理された雰囲気が好ましい。特に限定されるものではないが、例えば、30以下の一定温度に管理された温度や、相対湿度50%RH以下の低湿度雰囲気中で混合することが好ましい。

20

【0101】

本発明において、プリプレグの製造方法は、特に制限がなく、従来公知のいかなる方法も採用できる。具体的には、ホットメルト法や溶剤法が好適に採用できる。

【0102】

ホットメルト法は、離型紙の上に、樹脂組成物を薄いフィルム状に塗布して樹脂組成物フィルムを形成し、強化繊維基材に該樹脂組成物フィルムを積層して加圧下で加熱することにより樹脂組成物を強化繊維基材層内に含浸させる方法である。

【0103】

樹脂組成物を樹脂組成物フィルムにする方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知のいずれの方法を用いることもできる。具体的には、ダイ押し出し、アプリケーション、リバースロールコーター、コンマコーターなどを用いて、離型紙やフィルムなどの支持体上に樹脂組成物を流延、キャストをすることにより樹脂組成物フィルムを得ることができる。フィルムを製造する際の樹脂温度は、樹脂組成物の組成や粘度に応じて適宜決定する。具体的には、前述のエポキシ樹脂組成物の製造方法における混合温度と同じ温度条件が好適に用いられる。樹脂組成物の強化繊維基材層内への含浸は1回で行っても良いし、複数回に分けて行っても良い。

30

【0104】

溶剤法は、樹脂組成物を適当な溶媒を用いてワニス状にし、このワニスを強化繊維基材層内に含浸させる方法である。

40

【0105】

本発明のプリプレグは、これらの従来法の中でも、溶剤を用いないホットメルト法により好適に製造することができる。

【0106】

マトリクス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、樹脂組成物フィルムをホットメルト法で強化繊維基材層内に含浸させる場合の含浸温度は、50～140の範囲が好ましい。含浸温度が低すぎる場合、エポキシ樹脂の粘度が高く、強化繊維基材層内へ十分に含浸しない場合がある。含浸温度が高すぎる場合、エポキシ樹脂組成物の硬化反応が進行し、得られるプリプレグの保存安定性が低下したり、ドレープ性が低下したりする場合がある

50



。含浸温度は、60～135 がより好ましく、70～130 が特に好ましい。

【0107】

エポキシ樹脂組成物フィルムをホットメルト法で強化繊維基材層内に含浸させる際の含浸圧力は、その樹脂組成物の粘度・樹脂フローなどを勘案し、適宜決定する。具体的な含浸圧力は、1～50 (kN/cm) であり、2～30 (kN/cm) であることが好ましい。

【0108】

本発明のプリプレグを成形硬化させることにより、繊維強化複合材料を得ることができる。本発明のプリプレグを用いて、繊維強化複合材料を製造する方法としては、オートクレーブ成形やプレス成形等の公知の成形法が挙げられる。

10

【0109】

本発明のプリプレグから繊維強化複合材料を製造する方法としては、オートクレーブ成形法が好ましく用いられる。オートクレーブ成形法は、金型の下型にプリプレグ及びフィルムバッグを順次敷設し、プリプレグを下型とフィルムバッグとの間に密封し、下型とフィルムバッグとにより形成される空間を真空にするとともに、オートクレーブ成形装置で、加熱と加圧をする成形方法である。成形時の条件は、昇温速度を1～50 /分とし、0.2～0.7 MPa、130～180 で10～150分間、加熱及び加圧することが好ましい。

【0110】

また、本発明のプリプレグを用いて繊維強化複合材料の製造する方法としては、プレス成形法も好ましく用いられる。プレス成形法による繊維強化複合材料の製造は、本発明のプリプレグ又は本発明のプリプレグを積層して形成したプリフォームを、金型を用いて加熱加圧することにより行う。金型は、予め硬化温度に加熱しておくことが好ましい。

20

【0111】

プレス成形時の金型の温度は、150～210 が好ましい。成形温度が150 以上であれば、十分に硬化反応を起こすことができ、高い生産性で繊維強化複合材料を得ることができる。また、成形温度が210 以下であれば、樹脂粘度が低くなり過ぎることがなく、金型内における樹脂の過剰な流動を抑えることができる。その結果、金型からの樹脂の流出や繊維の蛇行を抑制できるため、高品質の繊維強化複合材料が得られる。

【0112】

成形時の圧力は、0.05～2 MPaである。圧力が0.05 MPa以上であれば、樹脂の適度な流動が得られ、外観不良やボイドの発生を防ぐことができる。また、プリプレグが十分に金型に密着するため、良好な外観の繊維強化複合材料を製造することができる。圧力が2 MPa以下であれば、樹脂を必要以上に流動させることがないため、得られる繊維強化複合材料の外観不良が生じ難い。また、金型に必要以上の負荷をかけることがないため、金型の変形等が生じ難い。成形時間は0.5～8時間が好ましい。

30

【0113】

また、本発明のさらなる形態である繊維強化複合材料は、上記の本発明のプリプレグを用いて製造する以外にも、本発明の炭素繊維を用い、例えば、樹脂トランスファー成形 (RTM法)、フィラメントワインディング成形、射出成形など、プリプレグを使用しない公知の手段・方法により製造することもできる。

40

【0114】

本発明の繊維強化複合材料を製造する方法としては、複雑形状の繊維強化複合材料を効率よく得られるという観点から、RTM法を用いることも好ましい。ここで、RTM法とは型内に配置した強化繊維基材に液状のマトリクス樹脂組成物を含浸させ繊維強化複合材料を得る方法を意味する。

【0115】

本発明において、RTM法に用いる型は、剛性材料からなるクローズドモールドを用いてもよく、剛性材料のオープンモールドと可撓性のフィルム (バッグ) を用いることも可能である。後者の場合、強化繊維基材は、剛性材料のオープンモールドと可撓性フィルム

50

の間に設置することができる。剛性材料としては、スチールやアルミニウムなどの金属、繊維強化プラスチック（FRP）、木材、石膏など既存の各種のものが用いられる。可撓性のフィルムの材料には、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、フッ素樹脂、シリコン樹脂などが用いられる。

#### 【0116】

R T M法において、剛性材料のクローズドモールドを用いる場合は、加圧して型締めし、マトリクス樹脂組成物を加圧して注入することが通常行われる。このとき、注入口とは別に吸引口を設け、真空ポンプに接続して吸引することも可能である。吸引を行い、特別な加圧手段を用いることなく大気圧のみでマトリクス樹脂組成物を注入することも可能である。この方法は、複数の吸引口を設けることにより大型の部材を製造することができるため、好適に用いることができる。

10

#### 【0117】

R T M法において、剛性材料のオープンモールドと可撓性フィルムを用いる場合は、吸引を行い、特別な加圧手段を用いることなく大気圧のみでマトリクス樹脂を注入してもよい。大気圧のみでの注入で良好な含浸を実現するためには、樹脂拡散媒体を用いることが有効である。さらに、強化繊維基材の設置に先立って、剛性材料の表面にゲルコートを塗布することが好ましく行われる。

#### 【0118】

R T M法において、マトリクス樹脂として熱硬化性樹脂を用いる場合、強化繊維基材に熱硬化性樹脂組成物を含浸した後、加熱硬化が行われる。加熱硬化時の型温は、通常、熱硬化性樹脂組成物の注入時における型温より高い温度が選ばれる。マトリクス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、加熱硬化時の型温は80～200℃であることが好ましい。加熱硬化の時間は1分～20時間が好ましい。加熱硬化が完了した後、脱型して繊維強化複合材料を取り出す。その後、得られた繊維強化複合材料をより高い温度で加熱して後硬化を行ってもよい。後硬化の温度は150～200℃が好ましく、時間は1分～4時間が好ましい。

20

#### 【0119】

樹脂組成物をR T M法で強化繊維基材に含浸させる際の含浸圧力は、その樹脂組成物の粘度・樹脂フローなどを勘案し、適宜決定する。

#### 【0120】

具体的な含浸圧力は、0.001～10MPaであり、0.01～1MPaであることが好ましい。R T M法を用いて繊維強化複合材料を得る場合、樹脂組成物の粘度は、100Pa・sにおける粘度が、5000mPa・s未満であることが好ましく、1～1000mPa・sであることがより好ましい。

30

#### 【0121】

このような本発明で得られた繊維強化複合材料は、樹脂の含浸が十分に行われ、高い強度発現率と優れた機械特性を有する複合材料となり、スポーツ用途、レジャー用途、一般産業用途、航空・宇宙用途、自動車用途など、様々な用途に広く適用できるものとなる。

#### 【実施例】

#### 【0122】

以下の実施例及び比較例に記載した条件により、炭素繊維を作製した。各炭素繊維の諸物性値を、以下の方法により測定した。

40

#### 【0123】

<耐炎化繊維の比熱容量>

J I S K 7 1 2 3に従って、示差操作熱量計（D S C）を用いて測定した。

#### 【0124】

<炭素繊維の樹脂含浸ストランド強度、弾性率の測定方法>

J I S R 7 6 0 8（I S O 1 0 6 1 8）に規定された方法により測定した。

#### 【0125】

<炭素繊維の短繊維直径の測定方法>

50

J I S R 7 6 0 7 に規定された方法により測定した。なお、J I S R 7 6 0 7 は、I S O 1 1 5 6 7 に対応する日本工業規格である。

#### 【 0 1 2 6 】

< 炭素繊維の比重の測定方法 >

炭素繊維の比重（密度）は、J I S R 7 6 0 3 ( I S O 1 0 1 1 9 ) に規定された方法により測定した。

#### 【 0 1 2 7 】

< 結晶子サイズ、配向度 >

X 線回折装置：リガク社製 R I N T 2 0 0 0 を使用し、透過法により面指数 ( 0 0 2 ) の回折ピークの半値幅 から、下式 ( 4 )

結晶子サイズ  $L_c (nm) = 0.9 / \cos \cdot \cdot \cdot (4)$

：X 線の波長、：半値幅、：回折角

を用いて、結晶子サイズ  $L_c$  を算出した。また、この回折ピーク角度を円周方向にスキャンして得られる二つのピークの半値幅  $H_{1/2}$  及び  $H'_{1/2}$  (強度分布に由来) から下式 ( 5 )

結晶配向度 (%) =  $100 \times [360 - (H_{1/2} - H'_{1/2})] / 360 \cdot \cdot \cdot (5)$

$H_{1/2}$  及び  $H'_{1/2}$  : 半値幅

を用いて結晶配向度を算出した。

#### 【 0 1 2 8 】

< C F 毛羽品位の評価方法 >

炭素繊維束を、125 g の重りを乗せたウレタンシートの間を50フィート/分の速度で2分間走行させ、ウレタンシートに溜まった炭素繊維量を測定した。ウレタンシートにたまった炭素繊維量が  $40 \mu g / ft$  以下の場合、毛羽品位が良好 ( O ) であると判断した。ウレタンシートにたまった炭素繊維量が  $40 \mu g / ft$  を超え、 $60 \mu g / ft$  以下の場合をやや不良 ( )、 $60 \mu g / ft$  を超えるもしくは炭素繊維が得られなかった場合を、不良 ( x ) とした。

#### 【 0 1 2 9 】

< 複合材料 0 ° 引張試験 >

< 樹脂組成物 >

〔成分〕

(エポキシ樹脂)

・ M Y 0 6 0 0 : グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製アララルダイト M Y 0 6 0 0 ( 商品名 )  $\cdot \cdot \cdot 35$  重量部

・ E P 6 0 4 : グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン社製 E P 6 0 4 ( 商品名 )  $\cdot \cdot \cdot 30$  重量部

・ E P 8 2 8 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン社製 E P 8 2 8 ( 商品名 )  $\cdot \cdot \cdot 15$  重量部

・ E P U - 6 : ウレタン変性エポキシ樹脂、アデカ社製 E P U - 6 ( 商品名 )  $\cdot \cdot \cdot 20$  重量部

・ 芳香族アミン系硬化剤 : 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルスルホン ( 和歌山精化工業製セイカキュア S ( 商品名 ) )  $\cdot \cdot \cdot 40$  重量部

・ ポリエーテルスルホン : 住友化学工業 ( 株 ) 製 P E S - 5 0 0 3 P ( 商品名 )  $\cdot \cdot \cdot 35$  重量部

・ ポリアミド樹脂粒子 : エムスケミー・ジャパン社製グリルアミド T R - 5 5 ( 商品名 )  $\cdot \cdot \cdot 20$  重量部

< 樹脂組成物の調整 >

エポキシ樹脂にポリエーテルスルホンを添加し、120 で60分間、プラネタリーミキサーを用いて攪拌しポリエーテルスルホンをエポキシ樹脂に完全溶解させた。樹脂温度を80 以下に冷ました後、ポリアミド樹脂粒子および硬化剤を添加し、ロールミルを用いて混練して、エポキシ樹脂組成物を調製した。

10

20

30

40

50

## 【0130】

## &lt; プリプレグの製造 &gt;

調製したエポキシ樹脂組成物を、フィルムコーターを用いてそれぞれ離型紙上に塗布して、 $50 \text{ g/m}^2$ の樹脂フィルムを、2枚作製した。次に、炭素繊維束を一方向に配列させた炭素繊維シートに、上記作製した樹脂フィルムをシート両面にそれぞれ1枚重ねた。加熱、加圧することにより、樹脂を炭素繊維シートに含浸させ、炭素繊維の目付が $190 \text{ g/m}^2$ で、マトリクス樹脂の質量分率が35.0%の一方向プリプレグを作製した。

## 【0131】

## &lt; 0°引張特性 (0TS) &gt;

作製した一方向プリプレグを、成型後の厚みが1mmになるように積層した後、180°で硬化させ、繊維強化複合材料を得た。これをASTM D 303に準拠し、室温で引張試験を行った。このときの強度を0°引張強度とし、下式(6)に基づいて強度発現率(0TS発現率)を求めた。また、併せて0°引張弾性率(0TM)の測定を行った。

$$0TS \text{ 発現率} = 0TS \div (TS \times V_f) \cdots (6)$$

0TS：0°引張強度(MPa)

TS：ストランド引張強度(MPa)

$V_f$ ：繊維強化複合材料中の炭素繊維の体積含有率

0TS発現率は、88%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。また、0TMは、155GPa以上であることが好ましく、160GPa以上であることがより好ましい。

## 【0132】

## &lt; 面内せん断応力 (IPSS) &gt;

作製した一方向プリプレグ8枚を、繊維の方向が、 $[+45^\circ/-45^\circ/-45^\circ/+45^\circ/+45^\circ/-45^\circ/-45^\circ/+45^\circ]$ となるように積層した後、180°で硬化させ、炭素繊維の体積含有率が60%であるコンポジットを得た。これを、JIS K 7079に記載の $\pm 45^\circ$ 方向引張法に従って、面内せん断応力(IPSS)を測定した。IPSSは75MPaを超えることが好ましく、80MPa以上がより好ましい。

## 【0133】

## [ 実施例 1 ]

前駆体繊維として単繊維繊維度1.2dtex、フィラメント数24000のポリアクリロニトリル繊維(総繊維度3067tex)を、空气中240°で、繊維密度 $1.35 \text{ g/cm}^3$ になるまで耐炎化処理を行い、単繊維直径 $11.3 \mu\text{m}$ の耐炎化繊維を得た。次いで窒素ガス雰囲気下、最高温度600°の第1炭素化炉において、第1炭素化処理を行い、単繊維直径 $8.5 \mu\text{m}$ の第1炭素化繊維を得た。得られた第1炭素化繊維を、さらに、窒素雰囲気下、入口温度600°、最高温度1580°の第2炭素化炉において、160秒間第2炭素化処理を行い、単繊維直径 $6.8 \mu\text{m}$ の炭素繊維を得た。これを硫酸アンモニウム水液中で20C/gの電気量で電解酸化により表面処理した後、エポキシ系樹脂にてサイジング処理を施した。この炭素繊維の物性を表1に示した。

## 【0134】

## [ 実施例 2 ]

第1炭素化炉の最高温度を640°に、第2炭素化炉の最高温度を1670°に変更した以外は実施例1と同様にして炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の物性を表1に示した。

## 【0135】

## [ 比較例 1 ]

前駆体繊維として単繊維繊維度0.64dtexのポリアクリロニトリル繊維(総繊維度1707tex)を用い、第2炭素化炉の最高温度を1470°に変更した以外は実施例1と同様にして炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の物性を表1に示した。得られた炭素繊維は式(1)(2)の値をどちらも満たしておらず、本発明の要件を満たさない炭素繊維であった。比較例2の炭素繊維を用いてプリプレグを作成し、複合材料の0°引張強度を

測定した。しかし、比較例 1 の炭素繊維は、式 ( 1 ) ( 2 ) の値を満たしていない為、0 ° 引張強度に対する炭素繊維の強度発現率は 8 1 . 3 % と低いものであった。

【 0 1 3 6 】

【 表 1 】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
前駆体繊維 単繊維織度	denier	1.15	1.15	0.64
第 1 炭素化炉 最高温度	℃	600	640	640
第 2 炭素化炉 入口温度	℃	600	600	600
第 2 炭素化炉 最高温度	℃	1580	1670	1470
第 2 炭素化炉 滞留時間	min.	2.7	2.7	2.2
ストランド引張強度 (TS)	MPa	5100	5000	6000
ストランド引張弾性率 (TM)	GPa	277	280	290
X線結晶子サイズ (Lc)	Å	19.4	19.8	18.1
X線結晶面間隔	Å	3.537	3.536	3.53
X線結晶配向度	%	81.5	81.8	81.9
比重	g/cm <sup>3</sup>	1.76	1.74	1.78
繊維径	μm	6.8	6.8	4.8
式 ( 1 ) L c / d		2.9	2.9	3.8
式 ( 2 ) TS*d*Lc	×10 <sup>5</sup>	6.7	6.7	5.2
式 ( 3 ) TS*d*TM	×10 <sup>6</sup>	9.6	9.5	8.4
複合材料 OTS発現率	%	89.0	91.7	81.3

【 0 1 3 7 】

[ 実施例 3 ]

前駆体繊維として単繊維織度 1 . 2 d t e x、単繊維直径 1 1 . 7 μ m、フィラメント数 2 4 0 0 0 のポリアクリロニトリル繊維 ( 総織度 3 0 6 7 t e x ) を用いた。前駆体繊維を、空气中 2 4 0 ° で、繊維密度 1 . 3 5 g / c m <sup>3</sup> になるまで耐炭化処理を行い、単繊維直径 1 1 . 3 μ m の耐炭化繊維を得た。得られた耐炭化繊維の比熱容量は、0 . 9 0 4 J / g · K であった。

【 0 1 3 8 】

次いで窒素ガス雰囲気下、最高温度 6 4 0 ° の第一炭素化炉において、第一炭素化処理を行い、単繊維直径 8 . 5 μ m の第一炭素化繊維を得た。得られた第一炭素化繊維を、さらに、窒素雰囲気下、入口温度 6 0 0 °、最高温度 1 5 8 0 ° の第二炭素化炉において、1 8 8 m g / d t e x の張力を付与しながら 1 6 0 秒 ( 2 . 7 分 ) 間第二炭素化処理を行い、単繊維直径 6 . 8 μ m の炭素繊維を得た。第一炭素化処理および第二炭素化処理を通して、温度勾配は 3 6 5 ° / m i n とし、1 0 1 J · h / g の積算熱量を繊維に与えた。

【 0 1 3 9 】

得られた炭素繊維を硫酸アンモニウム水液中で 2 0 C / g の電気量で電解酸化により表面処理した後、エポキシ系樹脂にてサイジング処理を施した。この炭素繊維の物性を表 2 に示した。

【 0 1 4 0 】

得られた炭素繊維は式 ( 1 ) および式 ( 2 ) の値を満たし、毛羽の少ない品位に優れた炭素繊維であった。得られた炭素繊維を用いて複合材料物性を評価した。

【 0 1 4 1 】

実施例 3 で得られた炭素繊維を用いた複合材料は、0 T S 発現率が 8 9 . 5 % と高く、また、0 T M は 1 6 0 G P a と高く、I P S S も 8 0 M P a を超える機械物性に優れた複合材料であった。

【 0 1 4 2 】

[ 実施例 4 ]

第二炭素化炉での張力を 2 0 0 m g / d t e x に変更し、また、第二炭素化炉の最高温

度を1650 とし、第一炭素化処理および第二炭素化処理を通しての温度勾配を391 /min、積算熱量を102 J・h/gに変更した以外は、実施例3と同様にして炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の物性を表2に示した。

【0143】

得られた炭素繊維は式(1)および式(2)の値を満たし、毛羽の少ない品位に優れた炭素繊維であった。得られた炭素繊維を用いて複合材料物性を評価した。

【0144】

実施例4で得られた炭素繊維を用いた複合材料は、OTS発現率が91.9%と非常に高く、また、OTMは160 GPaを超え、IPSSも75 MPaを超える機械物性に優れた複合材料であった。

【0145】

[実施例5]

フィラメント数を12000本(総繊維度1533 tex)に変更した以外は、実施例3と同様のポリアクリロニトリル繊維を用いた。第一炭素化炉の最高温度を600 に変更し、また、第二炭素化炉の最高温度を1650 とし、第一炭素化処理および第二炭素化処理を通しての温度勾配を389 /min、積算熱量を102 J・h/gに変更した以外は、実施例3と同様にして炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の物性を表2に示した。

【0146】

得られた炭素繊維は式(1)および式(2)の値を満たし、毛羽の少ない品位に優れた炭素繊維であった。得られた炭素繊維を用いて複合材料物性を評価した。

【0147】

実施例5で得られた炭素繊維を用いた複合材料は、OTS発現率が90.2%と非常に高く、また、OTMが160 GPaを超え、IPSSは75 MPaを超える機械物性に優れた複合材料であった。

【0148】

[実施例6]

フィラメント数を48000本(総繊維度6133 tex)に変更した以外は、実施例3と同様のポリアクリロニトリル繊維を用いた。第一炭素化炉の最高温度を600 に変更し、また、第二炭素化炉での張力を172 mg/dtexにし、第二炭素化炉の最高温度を1650 とし、第一炭素化処理および第二炭素化処理を通しての温度勾配を389 /min、積算熱量を102 J・h/gに変更した以外は、実施例3と同様にして炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の物性を表2に示した。

【0149】

得られた炭素繊維は式(1)および式(2)の値を満たし、毛羽の少ない品位に優れた炭素繊維であった。得られた炭素繊維を用いて複合材料物性を評価した。

【0150】

実施例6で得られた炭素繊維を用いた複合材料は、OTS発現率が91.2%と非常に高く、また、OTMは160 GPaを超え、IPSSも75 MPaを超える機械物性に優れた複合材料であった。

【0151】

[実施例7]

単繊維直径を13.6 μmに変更した以外は、実施例3と同様のポリアクリロニトリル繊維(総繊維度4000 tex)を用いた。第一炭素化炉の最高温度を600 に変更し、また、第二炭素化炉での張力を183 mg/dtexにし、第二炭素化炉の最高温度を1650 とし、第一炭素化処理および第二炭素化処理を通しての温度勾配を389 /min、積算熱量を102 J・h/gに変更した以外は、実施例3と同様にして炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の物性を表2に示した。

【0152】

得られた炭素繊維は式(1)および式(2)の値を満たし、毛羽の少ない品位に優れた炭素繊維であった。得られた炭素繊維を用いて複合材料物性を評価した。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 5 3 】

実施例 7 で得られた炭素繊維を用いた複合材料は、0 T S 発現率が 9 0 . 5 % と非常に高く、また、0 T M は 1 6 0 G P a と高く、I P S S も 7 5 M P a を超える機械物性に優れた複合材料であった。

## 【 0 1 5 4 】

以上のように、本発明の炭素繊維の製造方法を用いて得られた炭素繊維は、いずれも式 ( 1 ) および式 ( 2 ) の値を満たす本発明の炭素繊維であり、毛羽の少ない品位に優れた炭素繊維であった。このようにして得られた本発明の炭素繊維は、いずれも 0 T S 発現率が高く、本発明の炭素繊維を用いた複合材料は、0 T M、I P S S とともに高い値を示す機械物性に優れた複合材料であった。

## 【 0 1 5 5 】

【表 2】

		実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
前駆体繊維束繊維度	tex	3067	3067	1533	6133	4000
前駆体繊維 単繊維直径	μm	11.7	11.7	11.7	11.7	13.6
フィラメント数	本	24000	24000	12000	48000	24000
耐炭化繊維 比重	g/cm <sup>3</sup>	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
第 1 炭素化炉 最高温度	℃	640	640	600	600	600
第 2 炭素化炉 入口温度	℃	600	600	600	600	600
第 2 炭素化炉 最高温度	℃	1580	1650	1650	1650	1650
第 2 炭素化炉 滞留時間	min.	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
第 2 炭素化炉 張力	mg/dtex	188	200	188	172	183
炭素化工程 熱量積算値	J・h/g	101	102	102	102	102
炭素化工程 温度勾配	℃/min	365	391	389	389	389
炭素繊維束繊維度	tex	1600	1600	800	3200	2080
ストランド引張強度 (T S)	MPa	5200	5000	5200	4900	4800
ストランド引張弾性率 (T M)	GPa	277	279	280	280	277
X線結晶子サイズ (Lc)	Å	19.3	19.7	19.7	19.7	19.6
X線結晶配向度	%	81.5	81.8	81.9	81.8	81.5
比重	g/cm <sup>3</sup>	1.76	1.74	1.74	1.74	1.73
繊維径	μm	6.8	6.8	6.8	6.8	8.0
式 ( 1 ) L c/d	-	2.8	2.9	2.9	2.9	2.5
式 ( 2 ) TS*d*Lc	×10 <sup>5</sup>	6.8	6.7	7.0	6.6	7.5
式 ( 3 ) TS*d*TM	×10 <sup>6</sup>	9.8	9.5	9.9	9.3	10.6
CF毛羽品位	-	○	○	○	○	○
複合材料 0TS発現率	%	89.5	91.9	90.2	91.2	90.5
複合材料 0TM	GPa	160	162	162	161	160
複合材料 IPSS	MPa	82	78	78	76	76

## 【 0 1 5 6 】

## 〔 比較例 2 〕

第一炭素化炉の最高温度を 6 0 0 に変更し、また、第二炭素化炉での張力を本発明の条件を満たさない 1 5 3 m g / d t e x とし、第二炭素化炉の最高温度を 1 3 7 0 とし、第一炭素化処理および第二炭素化処理を通しての温度勾配を本発明の条件を満たさない 2 8 6 / m i n に、積算熱量を 9 7 J・h/g に変更した以外は、実施例 3 と同様にし

て炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の物性を表3に示した。

【0157】

本発明の炭素繊維の製造方法の条件を満たさない比較例2で得られた炭素繊維は式(2)の値を満たさない炭素繊維であった。得られた炭素繊維を用いて複合材料物性を評価した。

【0158】

式(2)の値を満たさない比較例2で得られた炭素繊維を用いた複合材料は、0 T Mが1 5 3 G P aと低い、機械物性に劣る複合材料であった。

【0159】

[比較例3]

単繊維直径を8.8  $\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例3と同様のポリアクリロニトリル繊維(総繊度1707 tex)を用いた。第二炭素化炉での張力を193 mg/dtexにし、第二炭素化炉の最高温度を1470、第二炭素化炉の滞留時間を130秒(2.2分)とし、第一炭素化处理および第二炭素化处理を通しての温度勾配を395 /min、積算熱量を本発明の条件を満たさない74 J·h/gに変更した以外は、実施例3と同様にして炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の物性を表3に示した。

【0160】

本発明の炭素繊維の製造方法の条件を満たさない比較例3で得られた炭素繊維は式(1)、式(2)のどちらの値も満たさない炭素繊維であった。得られた炭素繊維を用いて複合材料物性を評価した。

【0161】

式(1)および式(2)の値を満たさない比較例3で得られた炭素繊維は、0 T S発現率が81.3%と非常に低い炭素繊維であった。

【0162】

[比較例4]

第一炭素化炉の最高温度を600に変更し、また、第二炭素化炉での張力を183 mg/dtexとし、第二炭素化炉の最高温度を1850とし、第一炭素化处理および第二炭素化处理を通しての温度勾配を463 /minに、積算熱量を本発明の条件を満たさない108 J·h/gに変更した以外は、実施例3と同様にして炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の物性を表3に示した。

【0163】

本発明の炭素繊維の製造方法の積算熱量の条件を満たさない比較例4で得られた炭素繊維は式(1)の値を満たさない炭素繊維であった。得られた炭素繊維を用いて複合材料物性を評価した。

【0164】

式(1)の値を満たさない比較例4で得られた炭素繊維は、0 T S発現率が85.0%と非常に低い炭素繊維であった。

【0165】

[比較例5]

単繊維直径を13.6  $\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例3と同様のポリアクリロニトリル繊維(総繊度4000 tex)を用いた。第一炭素化炉の最高温度を600に変更し、また、第二炭素化炉での張力を185 mg/dtexにし、第二炭素化炉の最高温度を1850とし、第一炭素化处理および第二炭素化处理を通しての温度勾配を463 /min、積算熱量を本発明の条件を満たさない108 J·h/gに変更した以外は、実施例3と同様にして炭素繊維の製造を試みた。しかし、本発明の炭素繊維の製造方法の積算熱量の条件を満たさない比較例5では、炭素化工程での繊維切断多く、製造が安定せず、炭素繊維を得ることができなかった。

【0166】

10

20

30

40



【表 3】

		比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
前駆体繊維束繊維度	tex	3067	1707	3067	4000
前駆体繊維 単繊維直径	μm	11.7	8.8	11.7	13.6
フィラメント数	本	24000	24000	24000	24000
耐炭化繊維 比重	g/cm <sup>3</sup>	1.35	1.35	1.35	1.35
第 1 炭素化炉 最高温度	℃	600	640	600	600
第 2 炭素化炉 入口温度	℃	600	600	600	600
第 2 炭素化炉 最高温度	℃	1370	1470	1850	1850
第 2 炭素化炉 滞留時間	min.	2.7	2.2	2.7	2.7
第 2 炭素化炉 張力	mg/dtex	153	193	183	185
炭素化工程 熱量積算値	J・h/g	97	74	108	108
炭素化工程 温度勾配	℃/min	286	395	463	463
炭素繊維束繊維度	tex	1630	830	1585	2050
ストランド引張強度 (TS)	MPa	5100	6000	5000	-
ストランド引張弾性率 (TM)	GPa	265	290	285	-
X線結晶子サイズ (Lc)	Å	17.1	18.1	22.0	-
X線結晶配向度	%	80.6	81.9	83.5	-
比重	g/cm <sup>3</sup>	1.81	1.78	1.72	-
繊維径	μm	6.8	4.8	6.7	-
式 (1) Lc/d	-	2.5	3.8	3.3	-
式 (2) TS*d*Lc	×10 <sup>5</sup>	5.9	5.2	7.4	-
式 (3) TS*d*TM	×10 <sup>6</sup>	9.2	8.4	9.5	-
CF毛羽品位	-	○	○	○	×
複合材料 OTS発現率	%	89.2	81.3	85.0	-
複合材料 OTM	GPa	153	165	164	-
複合材料 IPSS	MPa	78	81	69	-

## 【0167】

## [ 比較例 6 ]

第一炭素化炉の最高温度を 600 に変更し、また、第二炭素化炉での張力を本発明の条件を満たさない 281 mg / dtex にし、第二炭素化炉の最高温度を 1650 とし、第一炭素化処理および第二炭素化処理を通しての温度勾配を 389 / min、積算熱量を 102 J・h / g に変更した以外は、実施例 3 と同様にして炭素繊維の製造を試みた。しかし、本発明の炭素繊維の製造方法の第二炭素化張力の条件を満たさない比較例 6 では、炭素化工程での繊維切断多く、製造が安定せず、炭素繊維を得ることができなかった。

## 【0168】

## [ 比較例 7 ]

第二炭素化炉での張力を本発明の条件を満たさない 94 mg / dtex にし、第二炭素化炉の最高温度を 1650 とし、第一炭素化処理および第二炭素化処理を通しての温度勾配を 389 / min、積算熱量を 102 J・h / g に変更した以外は、実施例 3 と同様にして炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の物性を表 4 に示した。

## 【0169】

本発明の炭素繊維の製造方法の条件を満たさない比較例 8 で得られた炭素繊維は式 (2) の値を満たさない炭素繊維であった。得られた炭素繊維を用いて複合材料物性を評価し

た。

【0170】

式(2)の値を満たさない比較例7で得られた炭素繊維を用いた複合材料は、IPSSが75MPaと低い、機械物性に劣る複合材料であった。

【0171】

[比較例8]

第二炭素化炉での張力を200mg/dtexにし、第二炭素化炉の入口温度を1000に、最高温度を1650とし、第一炭素化処理および第二炭素化処理を通しての温度勾配を本発明の条件を満たさない241/minに、積算熱量を110J・h/gに変更した以外は、実施例3と同様にして炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の物性を表4

10

【0172】

本発明の炭素繊維の製造方法の条件を満たさない比較例8で得られた炭素繊維は式(1)の値を満たさない炭素繊維であった。得られた炭素繊維を用いて複合材料物性を評価した。

【0173】

式(1)の値を満たさない比較例8で得られた炭素繊維を用いた複合材料は、IPSSが70MPaと低い、機械物性に劣る複合材料であった。

【0174】

[比較例9]

実施例3と同じ前駆体繊維を、空气中240で、繊維密度1.32g/cm<sup>3</sup>になるまで耐炭化処理を行い、耐炭化繊維を得た。第一炭素化炉の最高温度を600に変更し、また、第二炭素化炉での張力を193mg/dtexにし、第二炭素化炉の最高温度を1650とし、第一炭素化処理および第二炭素化処理を通しての温度勾配を389/min、積算熱量を102J・h/gに変更した以外は、実施例3と同様にして炭素繊維の製造を試みた。しかし、耐炭化処理を繊維密度1.32g/cm<sup>3</sup>になるまでしか行わなかった比較例9では、炭素化工程での繊維切断多く、製造が安定せず、炭素繊維を得ることができなかった。

20

【0175】

[比較例10]

実施例3と同じ前駆体繊維を、空气中240で、繊維密度1.39g/cm<sup>3</sup>になるまで耐炭化処理を行い、耐炭化繊維を得た。第一炭素化炉の最高温度を600に変更し、また、第二炭素化炉での張力を191mg/dtexにし、第二炭素化炉の最高温度を1650とし、第一炭素化処理および第二炭素化処理を通しての温度勾配を389/min、積算熱量を102J・h/gに変更した以外は、実施例3と同様にして炭素繊維を得た。得られた炭素繊維の物性を表4に示した。

30

【0176】

耐炭化処理を繊維密度が1.39g/cm<sup>3</sup>になるまで行った比較例10で得られた炭素繊維は式(2)の値を満たさない炭素繊維であった。得られた炭素繊維を用いて複合材料物性を評価した。

40

【0177】

式(2)の値を満たさない比較例10で得られた炭素繊維を用いた複合材料は、IPSSが75MPaと低い、機械物性に劣る複合材料であった。

【0178】

【表 4】

		比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
前駆体繊維束織度	tex	3067	3067	3067	3067	3067
前駆体繊維 単繊維直径	μm	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7
フィラメント数	本	24000	24000	24000	24000	24000
耐炭化繊維 比重	g/cm <sup>3</sup>	1.35	1.35	1.35	1.32	1.39
第 1 炭素化炉 最高温度	℃	600	600	640	600	600
第 2 炭素化炉 入口温度	℃	600	600	1000	600	600
第 2 炭素化炉 最高温度	℃	1650	1650	1650	1650	1650
第 2 炭素化炉 滞留時間	min.	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
第 2 炭素化炉 張力	mg/dtex	281	94	200	193	191
炭素化工程 熱量積算値	J・h/g	102	102	110	102	102
炭素化工程 温度勾配	℃/min	389	389	241	389	389
炭素繊維束織度	tex	1600	1600	1600	1580	1620
ストランド引張強度 (TS)	MPa	-	4450	4600	-	4300
ストランド引張弾性率 (TM)	GPa	-	273	278	-	275
X線結晶子サイズ (Lc)	Å	-	19.6	21.3	-	19.6
X線結晶配向度	%	-	81.2	81.4	-	81.8
比重	g/cm <sup>3</sup>	-	1.74	1.72	-	1.71
繊維径	μm	-	6.8	6.9	-	6.9
式 (1) Lc/d	-	-	2.9	3.1	-	2.8
式 (2) TS*d*Lc	×10 <sup>5</sup>	-	5.9	6.8	-	5.8
式 (3) TS*d*TM	×10 <sup>6</sup>	-	8.3	8.8	-	8.2
CF毛羽品位	-	×	○	△	×	○
複合材料 OTS発現率	%	-	91.2	90.5	-	90.2
複合材料 OTM	GPa	-	158	160	-	159
複合材料 IPSS	MPa	-	75	70	-	75

【0179】

[ 実施例 8 ~ 10、12 ]

実施例 3 で得られた炭素繊維と下記の樹脂を表 5 に記載する割合混合したエポキシ樹脂組成物を用いてプリプレグを作成した。

【0180】

表 5 に記載する割合で、エポキシ樹脂にポリエーテルスルホンを用いて 60 分間、プラネタリーミキサーを用いて攪拌しポリエーテルスルホンをエポキシ樹脂に完全溶解させた。その後、80℃まで降温し、硬化剤およびエポキシ樹脂不溶熱可塑性樹脂粒子を添加して 30 分間混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂の 80℃および 120℃での粘度を表 5 に記載した。

【0181】

リバースロールコーターを用いて、離型紙上に、得られたエポキシ樹脂組成物を塗布して 50 g/m<sup>2</sup> 目付の樹脂フィルムを 2 枚作製した。次に、単位面積当たりの繊維質量が 190 g/m<sup>2</sup> となるように実施例 3 で得られた炭素繊維を一方向に整列させてシート状の繊維強化基材層を作製した。この繊維強化基材層の両面に樹脂フィルムを積重し、表 5 に記載の含浸温度と、圧力 0.2 MPa の条件で加熱加圧して、炭素繊維含有率が 65 質量%の一方向プリプレグを作製した。

【0182】

【 表 5 】

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
炭素繊維		実施例 3	実施例 3	実施例 3	実施例 3	実施例 3	実施例 7
樹脂成分	jER828	wt%	38	36	35	-	-
	EX201	wt%	-	-	-	8	8
	jER604	wt%	25	25	24	27	-
	MY0600	wt%	-	-	-	31	15
	34TGDDDE	wt%	-	-	-	-	26
	PES	wt%	8	10	12	18	15
	44DDS	wt%	22	21	21	22	22
	PA12	wt%	7	-	-	10	14
	PA1010	wt%	-	8	8	-	-
樹脂粘度(80℃)		Pa・sec	18	39	62	41	381
樹脂粘度(120℃)		Pa・sec	1.6	4.5	2.9	24.3	33.3
含浸温度		℃	120	125	130	125	135
吸水率		%	1.8	2.2	2.5	3.9	2.6
Glc		J/m <sup>2</sup>	379	395	417	472	476

【 0 1 8 3 】

&lt; 樹脂組成物 &gt;

(エポキシ樹脂)

- ・ j E R 8 2 8 : 、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、三菱化学株式会社製 j E R 8 2 8 (商品名)、(2 官能基)
- ・ E X 2 0 1 : グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ナガセケムテックス株式会社製 E X - 2 0 1 (商品名)、(2 官能基)
- ・ j E R 6 0 4 : グリシジルアミン型エポキシ樹脂、三菱化学株式会社製 j E R 6 0 4 (商品名)、(4 官能基)
- ・ M Y 0 6 0 0 : グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ハンツマン・アドバンスト・マテリ

10

20

30

40

50

アルズ社製アララルダイトMY0600(商品名)

・3,4'-TGDD:テトラグリシジル-3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(下記の方法で合成)

(3,4'-TGDDの合成)

温度計、滴下漏斗、冷却管および攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、エピクロロヒドリン1146.2g(12.0mol)を仕込み、窒素パージを行いながら温度を70

まで上げて、これにエタノール1000gに溶解させた3,4'-ジアミノジフェニルエーテル200.2g(1.0mol)を4時間かけて滴下した。さらに6時間攪拌し、付加反応を完結させ、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル)-3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを得た。続いて、フラスコ内温度を25に下げてから、これに48%NaOH水溶液480.0g(6.0mol)を2時間で滴下してさらに1時間攪拌した。環化反応が終わってからエタノールを留去して、400gのトルエンで抽出を行い5%食塩水で2回洗浄を行った。有機層からトルエンとエピクロロヒドリンを減圧下で除くと、褐色の粘性液体が361.7g(収率85.2%)得られた。主生成物である3,4'-TGDDの純度は、84%(HPLC面積%)であった。

(硬化剤)

・4,4'-DDS:芳香族アミン系硬化剤、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、和歌山精化工業株式会社製セイカキュアS(商品名)

(エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂)

・PES:ポリエーテルスルホン、住友化学工業株式会社製PES-5003P(商品名)、平均粒子径20μm

(エポキシ樹脂不溶熱可塑性樹脂粒子)

・PA12:ポリアミド12樹脂粒子(VESTSINT2158、平均粒子径20μm、ダイセル・エポニック株式会社製)

・PA1010:ポリアミド1010樹脂粒子(VESTSINT9158、平均粒子径20μm、ダイセル・エポニック株式会社製)

[実施例11]

実施例3で得られた炭素繊維と上記の樹脂を表5に記載する割合混合したエポキシ樹脂組成物を用いてプリプレグを作成した。

【0184】

表5に記載する割合で、エポキシ樹脂にポリエーテルスルホンの半量を120で60分間、プラネタリーミキサーを用いて攪拌しポリエーテルスルホンをエポキシ樹脂に溶解させた。その後、80まで降温し、残り半量のポリエーテルスルホン、硬化剤およびエポキシ樹脂不溶熱可塑性樹脂粒子を添加して30分間混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂の80でおよび120での粘度を表5に記載した。

【0185】

得られたエポキシ樹脂組成物を用いて実施例9と同様にして一方向プリプレグを作製した。

【0186】

[実施例13]

実施例7で得られた炭素繊維を用いた以外は実施例12と同様にして一方向プリプレグを作製した。

【0187】

実施例8~13で得られた一方向プリプレグの吸水率および層間破壊靱性(GIc)を以下の方法で評価した。本発明の炭素繊維を用いた実施例8~13のプリプレグは、用いたエポキシ樹脂組成物の粘度にかかわらず、いずれも吸水率が低く、エポキシ樹脂組成物が炭素繊維機材に十分に含浸したプリプレグであった。また、いずれの例も十分に優れた層間破壊靱性を有する炭素繊維複合材料を与えた。

【0188】

特に、不溶熱可塑性樹脂粒子を10質量%以上含むエポキシ樹脂組成物を用いた実施例11～13では、含浸時の樹脂粘度が10 Pa・secを超える高粘度のエポキシ樹脂組成物であったにもかかわらず、本発明の炭素繊維を用いたため比較的低い含浸温度でも樹脂が十分に含浸し、450 J/m<sup>2</sup>を超える大変優れた層間破壊靱性を有する炭素繊維複合材料が得られた。

#### 【0189】

##### < 吸水率 >

繊維基材への樹脂の含浸性をプリプレグの吸水率により評価した。得られたプリプレグの吸水率が低い方が樹脂の含浸性が高い。

#### 【0190】

得られたプリプレグを一辺が100 mmの正方形にカットし、質量( $W_1$ )を測定した。その後、デシケーター中で、プリプレグを水中に沈めた。デシケーター内を、10 kPa以下に減圧し、プリプレグ内部の空気と水を置換させた。プリプレグを水中から取り出し、表面の水を拭き取り、プリプレグの質量( $W_2$ )を測定した。これらの測定値から下記式を用いて吸水率を算出した。吸水率は5%以下であることが好ましい。

#### 【0191】

$$\text{吸水率}(\%) = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$$

$W_1$  : プリプレグの質量(g)

$W_2$  : 吸水後のプリプレグの質量(g)

##### < 層間破壊靱性モードI (G I c) >

一方向プリプレグを一辺が360 mmの正方形にカットした後、積層し、0°方向に10層積層した積層体を2つ作製した。初期クラックを発生させるために、離型シートを2つの積層体の間に挟み、両者を組み合わせ、積層構成[0]<sub>20</sub>のプリプレグ積層体を得た。通常真空オートクレーブ成形法を用い、0.59 MPaの圧力下、180°の条件で2時間成形した。得られた成形物(繊維強化複合材料)を幅12.7 mm × 長さ304.8 mmの寸法に切断し、層間破壊靱性モードI (G I c)の試験片を得た。

#### 【0192】

G I cの試験方法として、双片持ちはり層間破壊靱性試験法(D C B法)を用い、離型シートの先端から12.7 mmの予亀裂(初期クラック)を発生させた後に、さらに亀裂を進展させる試験を行った。予亀裂の先端から、亀裂進展長さが12.7 mmに到達した時点で試験を終了させた。試験片引張試験機のクロスヘッドスピードは12.7 mm/分とし、 $n = 5$ で測定を行った。

#### 【0193】

亀裂進展長さは顕微鏡を用いて試験片の両端面から測定し、荷重、及び亀裂開口変位を計測することにより、積分法にてG I cを算出した。

#### 【0194】

##### [ 比較例 1 1 ]

比較例3で得られた炭素繊維を用いた以外は、実施例8と同様にしてプリプレグを作成した。比較例11で得られたプリプレグは、同じエポキシ樹脂組成物を同様の条件で含浸させたにもかかわらず、本発明の炭素繊維を用いた実施例8と比較して吸水率が高く、樹脂が十分に含浸していないプリプレグであった。また、層間破壊靱性も、実施例8と比較して低く、不十分なものであった。

#### 【0195】

##### [ 比較例 1 2 ]

比較例3で得られた炭素繊維を用いた以外は、実施例10と同様にしてプリプレグを作成した。比較例12で得られたプリプレグは、同じエポキシ樹脂組成物を同様の条件で含浸させたにもかかわらず、本発明の炭素繊維を用いた実施例10と比較して吸水率がとても高く、樹脂が十分に含浸していないプリプレグであった。また、層間破壊靱性も、実施例10と比較して低く、不十分なものであった。

## 【 0 1 9 6 】

## [ 比較例 1 3 ]

比較例 3 で得られた炭素繊維を用いた以外は、実施例 1 2 と同様にしてプリプレグを作成した。比較例 1 3 で得られたプリプレグは、同じエポキシ樹脂組成物を同様の条件で含侵させたにもかかわらず、本発明の炭素繊維を用いた実施例 1 2 と比較して吸水率が非常に高く、樹脂が十分に含侵していないプリプレグであった。

## 【 0 1 9 7 】

樹脂の含侵性を高めるため、含侵条件を、含侵温度 1 5 0 、圧力 0 . 2 M P a の条件に変更し加熱加圧して、改めて一方向プリプレグを試みた。その結果、吸水率 4 . 5 % のプリプレグを得ることはできたものの、含侵温度が高すぎたため、得られたプリプレグは

10

ドレープ性の低い取り扱い性の悪いプリプレグであった。また、含侵温度 1 5 0 の条件で得られたプリプレグを用いた複合材料の層間破壊靱性は、 $507 \text{ J/m}^2$  と同じ樹脂組成物を用いた実施例 1 2 と比べ  $100 \text{ J/m}^2$  以上も低いものであった。

## 【 0 1 9 8 】

## 【表 6】

			比較例11	比較例12	比較例13
炭素繊維			比較例 3	比較例 3	比較例 3
樹脂成分	jER828	wt%	38	35	-
	EX201	wt%	-	-	8
	jER604	wt%	25	24	-
	MY0600	wt%	-	-	15
	34TGDDE	wt%	-	-	26
	PES	wt%	8	12	15
	44DDS	wt%	22	21	22
	PA12	wt%	7	-	14
	PA1010	wt%	-	8	-
樹脂粘度(80℃)			Pa・sec	62	381
樹脂粘度(120℃)			Pa・sec	2.9	33.3
含浸温度			℃	120	130
吸水率			%	5.5	8.5
GIc			J/m <sup>2</sup>	365	383
					-

20

30

## 【要約】

本発明の目的は、複合材料とした際の強度発現率に優れた炭素繊維を提供することにある。

40

かかる課題を解決する本発明は、下式 ( 1 ) および ( 2 ) を同時に満たす炭素繊維である。

$$Lc / d \quad 3 \quad \cdots \quad ( 1 )$$

$$TS \times d \times Lc > 6.0 \times 10^5 \quad \cdots \quad ( 2 )$$

Lc : X線結晶子サイズ ( )

d : 単繊維直径 (  $\mu\text{m}$  )

TS : ストランド引張強度 ( MPa )

---

フロントページの続き

- (72)発明者 吉川 秀和  
大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内
- (72)発明者 中村 陽輔  
大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内
- (72)発明者 河本 紘典  
大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内
- (72)発明者 鈴木 貴也  
大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内
- (72)発明者 金子 徹  
大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内

審査官 斎藤 克也

- (56)参考文献 国際公開第97/45576(WO,A1)  
特開2002-327339(JP,A)  
特開2008-202207(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
D01F 9/08 - 9/32