

(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
2019年12月19日(19.12.2019)



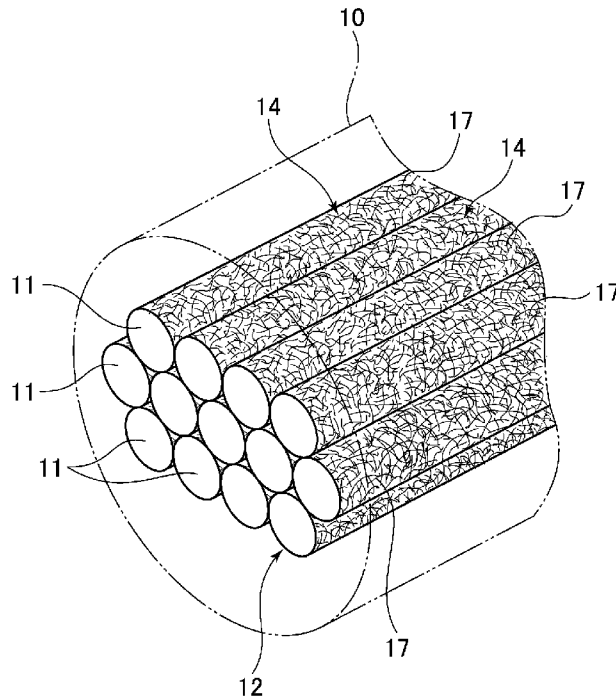
(10) 国際公開番号

WO 2019/240094 A1

- (51) 国際特許分類:
D06M 11/74 (2006.01) *C01B 32/174* (2017.01)
C01B 32/05 (2017.01) *C01B 32/176* (2017.01)
C01B 32/168 (2017.01) *C08J 5/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/022976
- (22) 国際出願日: 2019年6月10日(10.06.2019)
- (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 2018-111473 2018年6月11日(11.06.2018) JP
 特願 2018-178137 2018年9月21日(21.09.2018) JP
 特願 2019-059510 2019年3月26日(26.03.2019) 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). 輝平 広美 (TERUHIRA Hiromi); 〒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).
- (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

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL, PREPREG, CARBON FIBER REINFORCED MOLDED PRODUCT, AND METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 複合素材、プリプレグ、炭素繊維強化成形体及び複合素材の製造方法



(57) Abstract: Provided are a composite material, a prepreg, a carbon fiber reinforced molded product, and a method for producing a composite material, wherein characteristics derived from carbon nanotubes adhered to a carbon fiber can be improved. A composite material 10 has a structure 14 in which a plurality of carbon nanotubes 17 are formed on the surfaces of respective carbon fibers 11 constituting a carbon fiber bundle 12. The carbon nanotubes 17 have a bent shape.



WO 2019/240094 A1

都新宿区西新宿六丁目15番1号ラ・トゥール新宿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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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))

The carbon nanotubes 17 are adhered in various orientations to the surface of the curved carbon fiber 11, and other carbon nanotubes are inserted into spaces (gaps) formed between the carbon nanotubes 17 and the surface of the carbon fiber 11 or between the adhered carbon nanotubes 17.

(57) 要約: 炭素繊維に付着した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複合素材、プリプレグ、炭素繊維強化成形体及び複合素材の製造方法を提供する。複合素材10は、それを構成する炭素繊維束12の各炭素繊維11の表面に複数のカーボンナノチューブ17で構成された構造体14が形成されている。カーボンナノチューブ17は、曲がった形状のものである。カーボンナノチューブ17は、曲面である炭素繊維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17と炭素繊維11の表面との間や付着したカーボンナノチューブ17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17で構造体14が形成されている。

明 細 書

発明の名称：

複合素材、プリプレグ、炭素繊維強化成形体及び複合素材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、複合素材、プリプレグ、炭素繊維強化成形体及び複合素材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維と、その炭素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、炭素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炭素繊維強化成形体は、炭素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] 炭素繊維強化成形体は、航空機、自動車、一般産業、スポーツ用品など、様々な分野に用途が拡大している。こうした炭素繊維強化成形体においては、機械的特性等に対する要求は、より一層高いものとなってきている。このため、炭素繊維の表面に複数のCNTが付着した複合素材においても、CNTに由来する特性をより高めることができるものが望まれている。

[0005] 本発明は、炭素繊維に付着したCNTに由来する特性をより高めることができる複合素材、これを用いたプリプレグ、炭素繊維強化成形体及び複合素

材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、炭素繊維と、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、前記炭素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炭素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複数の連続した炭素繊維を有する炭素繊維束を開織して浸漬し、前記炭素繊維に前記複数のカーボンナノチューブを付着させて、前記炭素繊維のそれぞれ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。
- [0008] 本発明のプリプレグは、複数の連続した前記炭素繊維により炭素繊維束が形成され、前記炭素繊維束の前記炭素繊維のそれぞれに前記構造体が形成された上記の複合素材と、前記複合素材に含浸した状態のマトリックス樹脂とを含むものである。
- [0009] 本発明の炭素繊維強化成形体は、複数の連続した前記炭素繊維により炭素繊維束が形成され、前記炭素繊維束の前記炭素繊維のそれぞれに前記構造体が形成された上記の複合素材と、前記複合素材に含浸した状態で硬化しているマトリックス樹脂とを含むものである。
- [0010] 本発明の炭素繊維強化成形体は、複数の連続した前記炭素繊維により炭素繊維束が形成され、前記炭素繊維束の前記炭素繊維のそれぞれに前記構造体が形成された上記の複合素材と、前記複合素材に含浸した状態で硬化しているマトリックス樹脂とを含み、長さ100mm、幅15mm、厚さ1.8mmの板状で幅方向が前記炭素繊維の繊維軸方向に一致する試験片として、JIS K 7074 : 1988に準拠した3点曲げ試験で5mm/分の試験速度で測定される曲げ弾性率に対して、同一の条件で試験速度を1000m

m/秒にして測定される曲げ弾性率の増加率が2%以下である。

[0011] 本発明の炭素繊維強化成形体は、複数の連続した前記炭素繊維により炭素繊維束が形成され、前記炭素繊維束の前記炭素繊維のそれぞれに前記構造体が形成された上記の複合素材と、前記複合素材に含浸した状態で硬化しているマトリックス樹脂とを含み、長さ200mm、幅15mm、厚さ1.8mmの板状で長手方向が前記炭素繊維の繊維軸方向に一致する試験片として、長手方向の一端の長さ50mmの範囲を挟持して水平に固定された前記試験片の他端を押し下げてから解放した後に測定される前記試験片の他端の変位量から得られる振幅の対数減衰率が0.029%以上である。

[0012] 本発明の炭素繊維強化成形体は、複数の連続した前記炭素繊維により炭素繊維束が形成され、前記炭素繊維束の前記炭素繊維のそれぞれに前記構造体が形成された上記の複合素材と、前記複合素材に含浸した状態で硬化しているマトリックス樹脂とを含み、長さ20mm以上、幅15mm、厚さ1.8mmの板状で幅方向が前記炭素繊維の繊維軸方向に一致する試験片として、前記試験片の長手方向に20mmだけ離して配置された一对の支点で前記試験片を下側から支持した状態で、上方からの前記試験片の押圧と押圧の解除とを繰り返す片振りの3点曲げ疲労試験を行ったときに、応力振幅が1100MPa以上1300MPa以下の範囲内であるときの押圧時の荷重が0となるまでの押圧の繰り返し数が92000回以上1000000回以下の範囲内である。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、炭素繊維束の炭素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、炭素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。

[0014] 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炭素繊維束の炭素繊維の表面に付着させて複合素材が製造されるので、炭素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

- [0015] [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]炭素繊維にCNTを付着する付着装置の構成を示す説明図である。
- [図3]ガイドローラ上で開繊された状態の炭素繊維束を示す説明図である。
- [図4]プリプレグの構成を模式的に示す説明図である。
- [図5]炭素繊維強化成形体を模式的に示す説明図である。
- [図6]第2実施形態に係る複合素材の構成を示す説明図である。
- [図7]構造体とマトリックス樹脂とが複合化した複合領域を示す説明図である。
- [図8]構造体の表面における固定樹脂部を示す説明図である。
- [図9]構造体の表面における固定樹脂部を示すSEM写真である。
- [図10]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11]平面視した状態で構造体の表面に設定された観察枠を示す説明図である。
- [図12]実施例に用いた材料CNTのバンドル形状を示すSEM写真である。
- [図13]実施例に用いた材料CNTの曲がった状態を示すSEM写真である。
- [図14]1cmの長さの範囲での炭素繊維へのCNTの付着状態を示すSEM写真である。
- [図15]10cmの長さの範囲での炭素繊維へのCNTの付着状態を示すSEM写真である。
- [図16]1mの長さの範囲での炭素繊維へのCNTの付着状態を示すSEM写真である。
- [図17]振動減衰特性の評価に用いた試験片を示す斜視図である。
- [図18]試験片の振動減衰特性の測定に用いた装置を示す説明図である。
- [図19]試験片の変位量の時間変化の例を示すグラフである。

- [図20]対数減衰率の違いを示すグラフである。
- [図21]試験片の曲げ弾性率の測定に用いた装置を示す斜視図である。
- [図22]曲げ疲労特性の評価に用いた試験片を示す斜視図である。
- [図23]曲げ疲労特性の測定に用いた装置を示す斜視図である。
- [図24]試験片の試験時における曲げ状態を示す説明図である。
- [図25]繰返し数と応力振幅の関係を示すグラフである。
- [図26]構造体の表面上の固定樹脂部を測定した状態を示す説明図である。
- [図27]90°曲げ試験に用いた試験片を示す斜視図である。
- [図28]90°曲げ試験装置の概略を示す斜視図である。
- [図29]固定樹脂部の個数割合と面積割合との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] [第1実施形態]

[複合素材]

図1において、複合素材10は、複数の連続した炭素繊維11をまとめた炭素繊維束12を含む。各炭素繊維11の表面には、それぞれ構造体14が形成されており、構造体14の表面にサイジング剤(図示省略)が付着している。

[0017] 炭素繊維束12を構成する炭素繊維11は、実質的に互いに絡まり合うことなく各炭素繊維11の繊維軸方向が揃っている。繊維軸方向は、炭素繊維11の軸の方向(延びた方向)である。この例では、炭素繊維束12は、1万2千本の炭素繊維11から構成されている。炭素繊維束12を構成する炭素繊維11の本数は、特に限定されないが、例えば1万以上10万本以下の範囲内とすることができる。なお、図1では、図示の便宜上、十数本のみの炭素繊維11を描いてある。

[0018] 炭素繊維束12中における炭素繊維11の絡まり合いは、炭素繊維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)により炭素繊維束12を一定倍率で観察して、観察される範囲(炭素繊維束12の所定長さの範囲)における、

所定の本数（例えば10本）の炭素繊維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炭素繊維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、炭素繊維11の乱れの程度を評価することができる。また、炭素繊維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、炭素繊維束12における炭素繊維11同士の絡まり合いは少ないことになる。

[0019] 炭素繊維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炭素繊維束12は、炭素繊維11を均一に開繊しやすい。これにより、各炭素繊維11にCNT17を均一に付着させやすく、またプリプレグを製造する際に、炭素繊維束12に樹脂が均一に含浸し、炭素繊維11のそれぞれが強度に寄与する。

[0020] 炭素繊維11は、特に限定されず、ポリアクリルニトリル、レーヨン、ピッチなどの石油、石炭、コールタール由来の有機繊維の焼成によって得られるPAN系、ピッチ系のもの、木材や植物繊維由来の有機繊維の焼成によって得られるもの等を用いることができる。また、炭素繊維11の直径についても、特に限定されず、直径が約5 μ m以上20 μ m以下の範囲内のものを好ましく用いることができ、5 μ m以上10 μ 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。炭素繊維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10000m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、プリプレグ、炭素繊維強化成形体としたときに、炭素繊維11が短く切断されていてもかまわない。

[0021] 上述のように炭素繊維11の表面には、構造体14が形成されている。構造体14は、複数のカーボンナノチューブ（以下、CNTと称する）17が絡み合ったものである。構造体14を構成するCNT17は、炭素繊維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CNT17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 17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 17同士が直接に接触する直接接触である。

[0022] 構造体 14 を構成する一部の CNT 17 は、炭素繊維 11 の表面に直接付着して固定されている。これにより、炭素繊維 11 の表面に構造体 14 が直接付着している。CNT 17 が炭素繊維 11 の表面に直接付着するとは、CNT 17 と炭素繊維 11 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 17 が炭素繊維 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 14 を構成する一部の CNT 17 が炭素繊維 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、直接に炭素繊維 11 の表面に構造体 14 が接触する直接接触した状態になっている。

[0023] また、構造体 14 を構成する CNT 17 には、炭素繊維 11 の表面に直接接触せず、他の CNT 17 と絡むことで炭素繊維 11 に固定されているものもある。さらに、炭素繊維 11 の表面に直接付着するとともに他の CNT 17 と絡むことで炭素繊維 11 に固定されているものもある。以下では、これら炭素繊維 11 への CNT 17 の固定をまとめて炭素繊維 11 への付着と称して説明する。なお、CNT 17 が絡むまた絡み合う状態には、CNT 17 の一部が他の CNT 17 に押え付けられている状態を含む。

[0024] 構造体 14 を構成する CNT 17 は、上記のように炭素繊維 11 の表面に直接付着する他に、炭素繊維 11 の表面に直接接触していないが他の CNT 17 と絡み合うこと等で炭素繊維 11 に固定されるものがある。このため、この例の構造体 14 は、従来の複合素材の構造体のように炭素繊維の表面に直接付着した CNT だけで構成されるよりも多くの CNT 17 で構成される。すなわち、炭素繊維 11 へ CNT 17 が付着する本数が従来のものよりも多くなっている。

[0025] 上記のように、複数の CNT 17 が互いの表面に介在物無しで互いに接続

されて構造体14を構成しているので、複合素材10は、CNT由来の電気導電性、熱伝導性の性能を発揮する。また、CNT17が炭素繊維11の表面に介在物無しで付着しているので、構造体14を構成するCNT17は、炭素繊維11の表面から剥離し難く、複合素材10及びそれを含む炭素繊維強化成形体は、その機械的強度が向上する。

[0026] 後述するように炭素繊維強化成形体では、構造体14が形成された複数の炭素繊維11で構成される炭素繊維束12にマトリックス樹脂が含浸し硬化している。構造体14にマトリックス樹脂が含浸するので、各炭素繊維11の構造体14が炭素繊維11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、各炭素繊維11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10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10の全体にわたることで、炭素繊維強化成形体の全体で繊維強化の効果が得られる。

[0027] また、炭素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、炭素繊維強化成形体内部の炭素繊維11に変位が生じる。炭素繊維11の変位により、構造体14に伸びが生じ、そのCNT17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の特性が発揮されて炭素繊維強化成形体の弾性率が高められる。

[0028] さらには、炭素繊維強化成形体内の各炭素繊維11の周囲には、構造体14を構成するCNT17にマトリックス樹脂が含浸して硬化した領域（以下、複合領域という）が形成されている。この複合領域は、外部からの機械的エネルギーを効率的に吸収する。すなわち、炭素繊維11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炭素繊維11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、炭素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。

[0029] 複数の炭素繊維11にそれぞれ形成された構造体14は、互いに独立した構造であり、一の炭素繊維11の構造体14と他の炭素繊維11の構造体14は、同じCNT17を共有していない。すなわち、一の炭素繊維11に設

けられた構造体14に含まれるCNT17は、他の炭素繊維11に設けられた構造体14に含まれない。

[0030] サイジング剤は、例えば構造体14の表面を覆うようにCNT17に固定されている。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。なお、ここでのサイジング剤は、構造体14の表層に形成されたものであり、構造体14の内部に入り込んで炭素繊維11にCNT17を固定する後述の固定樹脂部とは異なるものである。以下の説明では、サイジング剤を構造体14の表層に形成する処理を第1サイジング処理、第1サイジング処理によって構造体14の表層に付着するサイジング剤を第1サイジング剤とそれぞれ称するとともに、固定樹脂部（第2サイジング剤）を形成するサイジング処理を第2サイジング処理と称する。

[0031] 炭素繊維11に付着したCNT17は、曲がった形状である。このCNT17の曲がった形状は、CNT17のグラファイト構造中に炭素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CNT17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、CNT17の曲がった形状は、CNT17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CNT17は、それが長い場合でも、曲面である炭素繊維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CNT17は、それが付着した炭素繊維11の表面との間や付着したCNT17同士の間隙に空間（間隙）が形成されやすく、その空間に他のCNT17が入り込む。このため、曲がった形状のCNT17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、炭素繊維11に対するCNT17の付着本数（構造体14を形成するCNT17の本数）が大きくなる。

[0032] CNT17の長さは、0.1 μ m以上10 μ m以下の範囲内であることが好ましい。CNT17は、その長さが0.1 μ m以上であれば、CNT17

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14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CNT17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CNT17の長さが10 μ m以下であれば、CNT17が炭素繊維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、一の炭素繊維11に設けられた構造体14に含まれるCNT17が他の炭素繊維11に設けられた構造体14に含まれるようなことがない。

[0033] CNT17の長さは、より好ましくは0.2 μ m以上5 μ m以下の範囲内である。CNT17の長さが0.2 μ m以上であれば、CNT17の付着本数を増やして構造体14を厚くすることができ、5 μ m以下であれば、CNT17を炭素繊維11に付着させる際に、CNT17が凝集し難く、より均等に分散しやすくなる。この結果、CNT17がより均一に炭素繊維11に付着する。

[0034] なお、炭素繊維11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、CNT17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、炭素繊維11に対するCNTの付着本数を多くすることができる。

[0035] CNT17は、平均直径が1nm以上15nm以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは3nm以上10nm以下の範囲内である。CNT17は、その直径が15nm以下であれば、柔軟性に富み、炭素繊維11の表面に沿って付着しやすく、また他のCNT17と絡んで炭素繊維11に固定されやすく、さらには構造体14の形成がより確実になる。また、10nm以下であれば、構造体14を構成するCNT17同士の結合が強固となる。なお、CNT17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。CNT17は、単層、多層を問わないが、好ましくは多層のものである。

[0036] 上記のようにCNT17を曲がった形状とすることで、直線性の高いCNT

Tを用いた場合と比べて、炭素繊維11へのCNT17の付着本数を多くすることができ、構造体14の厚さを大きくできるとともに、CNT17が不織布の繊維のごとく編み込まれたような構造体14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、炭素繊維強化成形体に外力が与えられて、炭素繊維11が変位する場合の構造体14による拘束効果が大きく、弾性率がより高められる。また、炭素繊維11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、炭素繊維強化成形体の振動減衰特性がより高められる。

[0037] 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、炭素繊維11の表面にCNT17が付着した複合素材10を用いた炭素繊維強化成形体では、構造体14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、炭素繊維11の表面に付着するCNT17の本数が増加することにともない、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を含む炭素繊維強化成形体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。

[0038] 複合素材10を含む炭素繊維強化成形体は、詳細を後述する3点曲げ疲労試験で、応力振幅が1100MPa以上1300MPa以下の範囲内であるときに押圧時の荷重が0となるまでの押圧の繰り返し数が92000回以上1000000回以下の範囲内となることが好ましい。

[0039] 炭素繊維11に対するCNT17の付着本数は、構造体14の厚さ（炭素繊維11の径方向の長さ）で評価することができる。構造体14の各部の厚さは、例えば炭素繊維11の表面の構造体14の一部をセロハンテープ等に接着して剥離し、炭素繊維11の表面に残った構造体14の断面をSEM等で計測することで取得できる。炭素繊維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14の厚さをそれぞれ測定したものの平均を構造体14の厚さとする。測定範囲の長さは、例えば、上述のCNT17の長さの範囲の上限の5倍の長さとする。

[0040] 上記のように得られる構造体14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14の厚さが200nm以下であれば、炭素繊維11間の樹脂の含浸性がより良好である。

[0041] また、炭素繊維11の単位重量あたりの付着しているCNT17の重量である重量比を用いて、炭素繊維11に対するCNT17の付着状態を評価することができる。所定の長さの炭素繊維11のみの重量（以下、CF重量という）を W_a 、その炭素繊維11に付着しているCNT17の重量（以下、CNT重量という）を W_b としたときに、重量比 R は、「 $R = W_b / (W_a + W_b)$ 」で得られる。なお、CF重量 W_a 、CNT重量 W_b の計測については、詳細を後述する。

[0042] CNT17は、炭素繊維11に均一に付着していることが好ましく、炭素繊維11の表面を覆うように付着していることが好ましい。炭素繊維11に対するCNT17の均一性を含む付着状態は、SEMにより観察し、得られた画像を目視により評価することができる。

[0043] また、上述の重量比を用いて、炭素繊維11に対するCNT17の付着の均一性を評価することができる。重量比 R は、0.0005以上0.01以下であることが好ましい。

重量比 R が0.0005以上であれば、炭素繊維強化成形体としたときに、上記のような構造体14による大きな拘束効果、複合領域での機械的エネルギーの大きな吸収効果を確実に得ることができ、CNT由来の特性が向上される。重量比 R が0.01以下であれば、構造体14へのマトリックス樹脂の樹脂含浸が確実になされる。また、重量比 R が0.001以上0.01以

下であることがより好ましい。重量比Rが0.001以上であれば、ほぼ全ての炭素繊維11間にて構造体14（CNT17）がより確実に機能する。重量比Rが0.01以下であれば、構造体14へのマトリックス樹脂の樹脂含浸が確実になされ、また炭素繊維強化成形体におけるマトリックス樹脂の比率が低い場合であっても構造体14がより確実に機能する。さらに、重量比Rが0.001以上0.005以下であることがさらに好ましい。0.005以下であれば炭素繊維強化成形体におけるマトリックス樹脂の比率が低い場合であっても構造体14がより確実に機能する。

[0044] 1本の炭素繊維11の長さ1mの範囲（以下、評価範囲と称する）内に設定される10点の測定部位の各重量比Rの標準偏差sが0.0005以下であることが好ましく、0.0002以下であることがより好ましい。また、標準偏差sの重量比Rの平均に対する割合は、40%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましい。10点の測定部位は、評価範囲をほぼ均等に網羅するように設定することが好ましい。標準偏差sは、炭素繊維11に付着したCNT17の付着本数（付着量）、構造体14の厚さのばらつきの指標となりばらつきが小さいほど小さな値となる。したがって、この標準偏差sが小さいほど望ましい。CNT17の付着本数、構造体14の厚さのばらつきは、複合素材10及びそれを用いた炭素繊維強化成形体のCNTに由来の特性の違いとして現われる。標準偏差sが0.0005以下であれば、複合素材10及び炭素繊維強化成形体のCNTに由来の特性をより確実に発揮でき、0.0002以下であれば、CNTに由来の特性を十分かつ確実に発揮できる。なお、標準偏差sは、式（1）によって求められる。式（1）中の値nは、測定部位の数（この例ではn=10）、値R_iは、測定部位の重量比であり、値R_aは重量比の平均である。

[0045] [数1]

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (R_i - R_a)^2} \quad \dots (1)$$

[0046] [複合素材の製造方法]

炭素繊維束 12 の各炭素繊維 11 のそれぞれに CNT 17 を付着させて構造体 14 を形成するには、CNT 17 が単離分散した CNT 単離分散液（以下、単に分散液と称する）中に炭素繊維束 12 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 17 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 17 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 17 の凝集が促進され、CNT 17 の炭素繊維 11 に対する付着が阻害される。

[0047] 図 2 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、炭素繊維束 12 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。

[0048] 付着装置 21 には、長尺（例えば 100 m 程度）の炭素繊維束 12 が連続的に供給される。供給される炭素繊維束 12 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、各炭素繊維 11 にサイジング剤が付着していない炭素繊維束 12 が供給される。なお、ここでいうサイジング剤は、炭素繊維 11 の絡み等を防止するために炭素繊維 11 の表面に付着しているものであって、第 1 サイジング剤、固定樹脂部とは異なるものである。

[0049] 炭素繊維束 12 は、開織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 に巻き掛けられた炭素繊維束 12 は、適度な張力が作用することで炭素繊維 11 が絡まり合うおそれが低減される。炭素繊維束 12 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。

[0050] ガイドローラ 23～26 は、いずれも平ローラである。図 3 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、開織された炭素繊維束 12 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、開織され

た炭素繊維束12の幅WL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り、ローラ長L1が100mm、ローラの直径（外径）が50mmである。開織された炭素繊維束12は、厚み方向（ガイドローラの径方向）に複数本の炭素繊維11が並ぶ。

[0051] 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、炭素繊維束12は、分散液28中を一定の深さで直線的に走行する。炭素繊維束12の走行速度は、0.5m/分以上100m/分以下の範囲内とすることが好ましい。炭素繊維束12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、CNT17の均一付着に有効であり、また炭素繊維11同士の絡み合いの抑制に効果的である。また、炭素繊維11同士の絡み合いが少ないほど炭素繊維11に対するCNT17の付着の均一性を高めることができる。炭素繊維束12の走行速度が100m/分以下であれば、炭素繊維11同士の絡み合いがより効果的に抑制されるとともに、CNT17の付着の均一性をより高くできる。また、炭素繊維束12の走行速度は、5m/分以上50m/分以下の範囲内とすることがより好ましい。

[0052] 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、CNT17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中に炭素繊維束12を通過させると、分散状態から凝集状態に移行する際に、各炭素繊維11にCNT17がファンデルワールス力により付着する。CNT17に対する炭素繊維11の質量は、10万倍以上と大きく、付着したCNT17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、炭素繊維11に一度付着したCNT17は、付着後の超音波振動によっても炭素繊維11から剥がれない。なお、CNT17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。

- [0053] 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、各炭素繊維 11 に多くの CNT 17 がそれぞれ付着して構造体 14 が形成される。上述のように、CNT 17 として曲がった形状のものを用いることにより、CNT 17 とそれが付着した炭素繊維 11 の表面との間や付着した CNT 17 同士の間等に形成された空間に他の CNT 17 が入り込むことで、より多くの CNT 17 が炭素繊維 11 に付着し、構造体 14 が形成される。
- [0054] 分散液 28 に印加する超音波振動の周波数は、40 kHz 以上 950 kHz 以下であることが好ましい。周波数が 40 kHz 以上であれば、炭素繊維束 12 中の炭素繊維 11 同士の絡まり合いが抑制される。また、周波数が 950 kHz 以下であれば、炭素繊維 11 に CNT 17 が良好に付着する。炭素繊維 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、100 kHz 以上が好ましく、130 kHz 以上がより好ましい。また、超音波振動の周波数は、430 kHz 以下がより好ましい。
- [0055] また、炭素繊維 11 に付着する CNT 17 の本数は、CNT 17 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、炭素繊維 11 に対する CNT 17 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。
- [0056] このため、炭素繊維束 12 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、炭素繊維束 12 の走行速度、炭素繊維束 12 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定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 130 kHz、炭素繊維束 12 が分散液 28 中を走行する距離が 0.1 m であれば、炭素繊維束 12 の走行速度を 12 m/分以下とすればよ

い。また、炭素繊維束12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CNT17の付着本数をほぼ最大にできる。

[0057] 炭素繊維束12は、分散液28中から引き出された後に乾燥される。乾燥された炭素繊維束12に対して第1サイジング処理および乾燥を順次に行うことで、第1サイジング剤が構造体14に付与される。第1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。

[0058] 第1サイジング剤は、特に限定されず、種々の熱硬化性樹脂、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。

[0059] [分散液]

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CNT17とするとともに、CNT17の分散の均一化を図ることで調製される。

[0060] 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。

[0061] 上述のように曲がった形状のCNT17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、製造手法や条件等により、個々の材料CNTが互いに絡み合ったいわゆるタングルとして製造されるものと、個々の材料CNTが互いに実質的に絡み合っていないあるいは絡み合いの程度が小さいいわゆるバンドルとして製造されるものがあるが、後者のものが好ましい。

[0062] バンドルの材料CNTは、実質的に絡み合っていない、あるいは絡み合いの程度が小さいため、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、上述のような長さの条件を満たすCNT17を単離分散した分散液28が得られる。これに対して、タングルの材料CNTでは、切断によって生成される各CNTの長さをかなり小さくしなければ、CNTを単離分散した分散液を得ることができないため、構造体を形成する上でCNTが短くなり過ぎる傾向がある。

[0063] この例の複合素材10では、上述のように、CNT17として曲がった形状のものを付着させているので、CNT17とそれが付着した炭素繊維11の表面との間や付着したCNT17同士の間等に形成された空間に他のCNT17が入り込む。これにより、より多くのCNT17が炭素繊維11に付着する。また、強固にCNT17が炭素繊維11に付着して構造体14が形成されるので、炭素繊維11からCNT17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炭素繊維強化成形体は、CNT由来の特性がより高くなっている。

[0064] 上記のように複合素材10を用いて作製した炭素繊維強化成形体は、従来の複合素材を用いた炭素繊維強化成形体に比べて振動減衰特性（制振性）、弾性率の変化特性が向上する。弾性率の変化特性については、炭素繊維強化成形体への衝突速度の増加に対して炭素繊維強化成形体の弾性率の増大が抑制される。

[0065] 分散液28のCNT17の濃度は、0.003wt%以上0.3wt%以

下の範囲内であることが好ましい。分散液 28 の CNT 17 の濃度は、より好ましくは 0.005 wt % 以上 0.2 wt % 以下である。

[0066] [プリプレグ]

図 4 において、プリプレグ 31 は、炭素繊維束 12 の構造体 14 が形成された炭素繊維 11 と、この炭素繊維束 12 に含浸された未硬化のマトリックス樹脂 32 とで構成される。プリプレグ 31 は、開織された複合素材 10 にマトリックス樹脂 32 を含浸し、厚み方向に炭素繊維 11 が複数本並んだ帯状に形成される。複合素材 10 は、炭素繊維束 12 における炭素繊維 11 同士の絡み合いが実質的に存在しないものであるため、プリプレグ 31 を製造する際に、炭素繊維 11 を均一に広げやすい。プリプレグ 31 の各炭素繊維 11 の繊維軸方向は、いずれも同一方向（図 4 の紙面垂直方向）に揃っている。プリプレグ 31 は、幅方向（開織した方向）に複数の開織した複合素材 10 を並べて形成することで、幅広のものとすることができる。

[0067] マトリックス樹脂 32 は、特に限定されず、種々の熱硬化性樹脂、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、熱硬化性ポリアミド、シアネートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビニルエステル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、ポリ塩化ビニル、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）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、フェノキシ樹脂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、ポリエーテルケトンケトン、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、ポリア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。

[0068] [炭素繊維強化成形体]

プリプレグ31を加圧しながらマトリックス樹脂32を加熱硬化することで炭素繊維強化成形体が作製される。複数枚のプリプレグ31を積層した積層体を加圧及び加熱することで、積層体を一体化した炭素繊維強化成形体とすることもできる。この場合、積層体における炭素繊維11の繊維軸方向は、プリプレグ31に相当する層ごとに任意の方向とすることができる。図5に示す炭素繊維強化成形体34では、プリプレグ31に相当する複数の層34aにおいて、炭素繊維11の繊維軸方向が上下の層34aで互いに直交するように形成されている。加熱及び加圧する手法は、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バグging成形法、シートワインディング法、フィラメントワインディング法および内圧成形法等を用いることができる。マトリックス樹脂32の体積含有率は、10～40%が好ましく、15～33%がより好ましい。マトリックス樹脂32は、弾性率が2～5GPa程度であることが好ましい。

[0069] 上記実施形態では、炭素繊維の表面へのCNTの固定は、炭素繊維と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、これに加えて炭素繊維の表面へのCNTの固定を補強する結着部を設けてもよい。結着部は、例えば炭素繊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、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炭素繊維を含む炭素繊維束を浸漬した後、加熱する。これにより、炭素繊維と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盛り込ませて硬化させる。

[0070] 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

エノール樹脂、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接着部として用いることも出来る。

[0071] CNTを炭素繊維の表面に部分的に固定してもよい。この構成では、硬化した固定樹脂部が炭素繊維の表面に点在し、構造体を形成する一部のCNTが固定樹脂部によって炭素繊維の表面に固定される。炭素繊維の表面における固定樹脂部が覆う炭素繊維の表面の比率が7%以上30%以下の範囲内であることが好ましい。このように点在する固定樹脂部によって一部のCNTを固定した複合素材は、CNTの効果を十分に発揮でき、その複合素材を用いた炭素繊維強化成形体の層間剥離亀裂の進展抵抗をより大きくできる。

[0072] 上記固定樹脂部は、例えば、粒子径が0.05~1 μ mの液滴状の樹脂（第2サイジング剤）を含むエマルジョンタイプの処理液の塗布等と樹脂の硬化で形成できる。粒子径は、レーザ解析法により求めることができる。樹脂としては、例えば反応性樹脂が挙げられる。反応性樹脂は、カルボキシル基との反応性が高い官能基を有する樹脂であり、具体的にはオキサゾリン基を有する樹脂である。反応性樹脂エマルジョンとしては、例えばエポクロス（株）日本触媒製）が挙げられる。このエポクロスは、反応性樹脂の濃度が40質量%程度である。

[0073] [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の一部を炭素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。以下に詳細を説明する他は、第1実施形態と同様であり、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。

[0074] [複合素材]

図6において、複合素材10Aは、複数の連続した炭素繊維11をまとめた炭素繊維束12を含む。各炭素繊維11の表面には、それぞれ構造体14が形成されている。各構造体14は、複数のカーボンナノチューブ（以下、CNTと称する）17で構成される。また、複合素材10Aは、構造体14

を構成する複数のCNT 17の一部を炭素繊維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、典型的には炭素繊維強化成形体に用いられる。

[0075] この例においても、CNT 17として、曲がった形状のものを用いることによって、直線性の高いCNTを用いた場合と比べて、炭素繊維11へのCNT 17の付着本数を多くすることができる。これにより、構造体14は、多くのCNT 17が絡み合い、厚さが大きく、CNT 17が不織布の繊維のごとく編み込まれた構造を有する。炭素繊維11は、第1実施形態と同様である。

[0076] 上記のような複合素材10Aから作製される炭素繊維強化成形体は、図7に示すよう、炭素繊維11の周囲に、マトリックス樹脂32が構造体14に含浸して硬化した複合領域40が形成される。また、構造体14には、その表面から浮き上がっているCNT 17があるため、複合領域40におけるCNT 17の濃度（密度）は、炭素繊維11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40では、CNT 17とマトリックス樹脂32とが複合化することによって、CNT 17に由来する高い強度と柔軟性を有する。また、複合領域40は、応力集中を緩和する効果、炭素繊維11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ある。

[0077] 炭素繊維強化成形体のCNT 17に由来する特性は、上記のような複合領域40の性質や、複合領域40による効果等により発現する。構造体14は、上述のように炭素繊維11へのCNT 17の付着本数を多くし、CNT 17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14のような構造体が形成されていない複合素材に比べて、炭素繊維強化成形体のCNTに由来する特性が高い。

[0078] CNT 17の好ましい形状、長さ、平均直径、層構造等については、第1実施形態と同様である。また、炭素繊維11の単位重量あたりの付着しているCNT 17の重量である上述の重量比Rの好ましい範囲、重量比Rの標準

偏差 s の好ましい範囲についても、第 1 実施形態と同様である。なお、重量比 R の測定においては、炭素繊維束 12 から固定樹脂部 38 を除去したものをを用いてもよく、除去しないものをを用いてもよい。

[0079] 図 8 に示すように、炭素繊維 11 には、複数の固定樹脂部 38 が設けられている。この固定樹脂部 38 は、構造体 14 の表面から炭素繊維 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炭素繊維 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 14 の CNT 17 に固着している。このように、固定樹脂部 38 は、炭素繊維 11 の表面と CNT 17 の一部分との双方に固着することで、CNT 17 を炭素繊維 11 に固定する。

[0080] 固定樹脂部 38 は、上述のように、構造体 14 を構成する複数の CNT 17 の一部を部分的に炭素繊維 11 の表面に固定するものであり、炭素繊維 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 14 の CNT 17 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 14 の表面に露出しており、構造体 14 の表面にも点在して観察される。構造体 14 及び固定樹脂部 38 が形成された炭素繊維 11 の SEM 写真を図 9 に示す。この SEM 写真上で、点在する黒色の円盤状の領域がそれぞれ固定樹脂部 38 である。

[0081] 図 10 に模式的に示すように、固定樹脂部 38 は、炭素繊維 11 の径方向（構造体 14 の厚み方向）において、構造体 14 の表面から炭素繊維 11 の表面に達する範囲に形成され、炭素繊維 11 の表面に固着するとともに、その内部に含まれる CNT 17 の部分に固着している。

[0082] 構造体 14 の CNT 17 は、炭素繊維 11 の表面に付着している部分、他の CNT 17 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 17 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 17 は、その固定樹脂部 38 によって炭素繊維 11 に強く固定される。CNT 17 の固定樹脂部 38 で覆われていない部分は、上述のように炭素繊維

維 1 1 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 3 8 で固着されている部分に比べて弱い力の作用で炭素繊維 1 1 の表面から離れて浮き上がり、また炭素繊維 1 1 の表面上を移動することができる。また、構造体 1 4 の表面では、CNT 1 7 の固定樹脂部 3 8 で固定されていない部分が構造体 1 4 の表面から離れて浮き上がるることができる自由な状態である。

[0083] 上記のように、構造体 1 4 の CNT 1 7 を固定樹脂部 3 8 で固定することにより、固定樹脂部 3 8 で構造体 1 4 の CNT 1 7 を固定しない場合に比べて、構造体 1 4 の部分的な脱落が抑制される。これにより、炭素繊維強化成形体の CNT に由来する特性がより高められる。固定樹脂部 3 8 の CNT 1 7 は炭素繊維 1 1 の表面に拘束されていることにより、炭素繊維 1 1 からの電流を流すことが容易となるため、炭素繊維強化成形体の導電性向上に寄与することができる。

[0084] なお、固定樹脂部 3 8 によって、構造体 1 4 を構成する CNT 1 7 の全てを炭素繊維 1 1 に固定してもよいが、一部の CNT 1 7 が固定されれば十分である。すなわち、構造体 1 4 を構成する CNT 1 7 の少なくとも一部を固定樹脂部 3 8 で固定すればよい。CNT 1 7 は、不織布状の構造を有する構造体 1 4 として膜を形成しているため、構造体 1 4 を構成する CNT 1 7 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。

[0085] 固定樹脂部 3 8 は、平面視した構造体 1 4 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 1 4 の表面において、固定樹脂部 3 8 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い。面積割合 S は、平面視した構造体 1 4 の表面において、構造体 1 4 の表面積に対する、複数の固定樹脂部 3 8 が構造体 1 4 の表面を覆う面積の割合であり、所定の範囲の構造体 1 4 の表面積 S_2 、所定の範囲内の各固定樹脂部 3 8 が構造体 1 4 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、炭素繊維 1 1 の繊維軸方向と直交す

る方向から構造体 14 の周面を平面的に観察する。

[0086] なお、構造体 14 の厚みが炭素繊維 11 の半径に比べて十分に小さいので、構造体 14 の表面を炭素繊維 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 14 の表面を覆う面積と炭素繊維 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、平面視した炭素繊維 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、平面視した炭素繊維 11 の表面において炭素繊維 11 の表面積に対する固定樹脂部 38 が炭素繊維 11 の表面を覆う面積の割合とみなすことができる。

[0087] 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、図 11 に示すように、SEM 写真 P を用いて炭素繊維 11 の周面に形成されている構造体 14 を平面的に観察する。そして、SEM 写真 P 内の構造体 14 の平面的な観察像上に $5\ \mu\text{m}$ 四方の観察枠 G を設定し、その観察枠 G 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 G 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 G 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、その重心を炭素繊維 11 の径方向の中心と一致させて設定するのがよい。

[0088] 個数割合 N、面積割合 S を大きくすると、炭素繊維 11 の表面に CNT 17 を確実に固定でき、構造体 14 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 CNT 17 の部分が多くなり、CNT 17 の自由度、ひいては構造体 14 の自由度が高められる。

[0089] 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、CNT 17 を炭素繊維 11 に確実に固定でき、構造体 14 の部分的な脱落の低減効果が確実に得られ、炭素繊維強化成形体の 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CNT17を十分に少なくすることができる。これにより、炭素繊維強化成形体のCNTに由来する特性、特にCNT17の一部が構造体14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。

[0090] 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14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。

[0091] また、構造体14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、CNT17を炭素繊維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14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、CNT17の十分な自由度が得られる。

[0092] 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。

[0093] 上記のように、曲がった形状のCNT17で構成される構造体14を含む複合素材10Aから作製される炭素繊維強化成形体は、CNT17に由来した特性が従来のものよりも向上する。CNT17に由来し、向上する特性としては、具体的には、炭素繊維強化成形体の電気導電性、熱伝導性、層間剥離強度（層間破壊靱性）、弾性率、弾性率の速度依存性（変化特性）、振動減衰特性、繰り返し曲げ疲労特性、衝撃に対する損傷の低減効果、圧縮強度等が挙げられる。そして、構造体14に複数の固定樹脂部38を設けることにより、上述のように構造体14の部分的な脱落が抑制され、また粘性の高いマトリックス樹脂などとの複合化等の工程などにおいても炭素繊維11の

表面から構造体 14 が剥離しないため、上記の炭素繊維強化成形体の特性がより向上したものとなる。

[0094] なお、上記のように、固定樹脂部 38 を設けることにより、粘性の高いマトリックス樹脂 32 との複合化の工程を用いる場合や、炭素繊維にマトリックス樹脂を含浸させて金型に引き込んで所定の断面形状に成形してからマトリックス樹脂を硬化させる引抜成形(Pultrusion)のような成形手法を用いる場合でも、構造体 14 の炭素繊維 11 の表面からの剥離・脱落が防止される。このため、固定樹脂部 38 を設けることは、炭素繊維強化成形体の特性を向上させることができるのと同時に、複合化や成形手法等の工程の適用範囲を広げ、またマトリックス樹脂 32 として利用可能な樹脂の種類を多くするうえでも有用である。

[0095] 構造体 14 は、複数の CNT 17 が互いの表面に介在物無しで互いに接続されているので、複合素材 10A は、CNT 由来の電気導電性、熱伝導性の性能を発揮する。構造体 14 が、より多くの CNT 17 で構成されて、電気抵抗、熱抵抗がさらに低減されるため、複合素材 10A は、より高い電気導電性、熱伝導性が得られる。

[0096] 上述のように、複合領域 40 が有する高い強度と柔軟性や、複合領域 40 での応力緩和等によって、複合素材 10A を用いた炭素繊維強化成形体の層間剥離強度が向上し、また層間剥離の進展が抑制される。すなわち、炭素繊維強化成形体は、剥離亀裂進展開始及び亀裂進展中の開口モード（モード I）層間破壊靱性が向上し、層間破壊靱性値 GIC、GIR が高くなる。

[0097] 複合素材 10A を用いた炭素繊維強化成形体の弾性率は、複合領域 40 による炭素繊維 11 の変位を抑制する拘束効果により高められる。また、炭素繊維強化成形体は、炭素繊維間の複合領域 40 による拘束効果により、炭素繊維強化成形体への衝突速度の増加に対して炭素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。

[0098] 複合素材 10A を用いた炭素繊維強化成形体の振動減衰特性（制振性）は、炭素繊維 11 間で伝搬する振動等のエネルギーが複合領域 40 の摩擦によ

って吸収されて減衰することにより向上する。複合素材 10A を用いた炭素繊維強化成形体の繰り返し曲げ疲労特性は、構造体 14 が介在することによる層間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等によって向上する。

[0099] また、複合素材 10A を用いた炭素繊維強化成形体は、圧縮強度が向上する。すなわち、炭素繊維強化成形体は、圧縮された際に微小座屈が生じにくい。これは、従来の CNT が炭素繊維に付着していない炭素繊維強化成形体では、炭素繊維とマトリックス樹脂との間の弾性率の差が大きいため、それらの界面に応力集中が生じ、その界面で破断が生じる。これに対して、複合素材 10A を用いた炭素繊維強化成形体では、複合領域 40 により、炭素繊維 11 とマトリックス樹脂 32 との間の弾性率の差が緩和され、終局的には炭素繊維 11 間のマトリックス樹脂 32 に破断が生じる。この結果、圧縮強度が向上する。

[0100] さらに、複合素材 10A を用いた炭素繊維強化成形体は、反発力が向上すなわち反発係数が向上する。これは、炭素繊維間の複合領域 40 による拘束効果による。

[0101] [複合素材の製造方法]

上記複合素材 10A の製造工程は、構造体 14 の表面に第 1 サイジング剤を付着させる第 1 サイジング処理に代えて、固定樹脂部 38 を形成する第 2 サイジング処理を行なう他は、第 1 実施形態と同じである。すなわち、炭素繊維束 12 は、分散液 28 (図 2 参照) 中から引き出された後に乾燥された炭素繊維束 12 に対して第 2 サイジング処理を行うことで、固定樹脂部 38 を形成する。第 2 サイジング処理は、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。

[0102] 第 2 サイジング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 (以下、サイジング液という) を用いるものが挙げられる。この手法では、サイジング液に、開織した炭素繊維束 12 (炭素繊維 11) を接触させ

て炭素繊維束 1 2 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 3 8 とする硬化処理を順次に行なう。

[0103] サイジング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。また、カルボキシル基との反応性が高い官能基、具体的にはオキサゾリン基を有する反応性樹脂も好適である。このような反応性樹脂は、CNT 1 7 の表面基や炭素繊維 1 1 の表面基との化学反応により、共有結合等の強い結合形態をとるため、一般的な分子間力（ファンデルワールス力）や水素結合といった結合形態よりも、強固に CNT 1 7 を炭素繊維 1 1 の表面に固定できる。反応性樹脂のエマルジョンとして、例えばエポクロス（株式会社日本触媒製）が挙げられる。このエポクロスは、反応性樹脂の濃度が 4 0 質量%程度である。

[0104] なお、固定樹脂部 3 8 は、マトリックス樹脂 3 2 との親和性が高いものが好ましい。このため、固定樹脂部 3 8 とマトリックス樹脂 3 2 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。

[0105] サイジング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。希釈後におけるサイジング液中の樹脂の濃度は、目的とする固定樹脂部 3 8 の付着量（複合素材 1 0 A に対する固定樹脂部 3 8 の質量の割合（質量%）

)となるように適宜調整する。乾燥処理後の炭素繊維11の表面における固定樹脂部38の付着量は、0.1質量%以上5.0質量%以下の範囲内が好ましく、より好ましくは0.3質量%以上3.0質量%以下の範囲内である。

[0106] サイジング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。サイジング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。サイジング液中における樹脂の粒子径が0.05 μm 以上であれば、CNT17を炭素繊維11の表面に確実に固定でき、1 μm 以下であれば、構造体14を構成するCNT17同士の間には樹脂が確実に入り込むことができ、樹脂でCNT17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14を固定するのに十分な樹脂サイズであり、0.4 μm 以下であれば構造体14の部分固定が可能となる。

[0107] 粒子径が0.1 μm 以上0.4 μm 以下の範囲の樹脂を含有するエマルジョンタイプのサイジング液を用いた場合、それぞれの面積が0.03 μm^2 以上1.12 μm^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サイジング液を用いる場合、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。

[0108] サイジング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。

[0109] [プリプレグ、炭素繊維強化成形体]

この例におけるプリプレグ31 (図5参照) は、炭素繊維束12の構造体14及び固定樹脂部18が形成された炭素繊維11と、この炭素繊維束12に含浸された未硬化のマトリックス樹脂19とで構成される。また、このプ

リプレグ31を加圧しながらマトリックス樹脂32を加熱硬化することで炭素繊維強化成形体が作製される。この例におけるプリプレグ31及び炭素繊維強化成形体およびその作製手法は、各炭素繊維11に固定樹脂部38が形成されている他は、第1実施形態のものと同様である。

実施例

- [0110] 複合素材10、10Aからプリプレグ31を経て、後述する実施例で用いる炭素繊維強化成形体（試験片）を作製し、炭素繊維強化成形体の特性を評価した。複合素材10、10Aは、上記手順により作製した。また、作製した複合素材10の炭素繊維11に対するCNT17の付着の均一性を評価した。
- [0111] 複合素材10、10Aを作製する際に用いた分散液28は、上述のように曲がった形状を有するバンドルの材料CNTを用いて調製した。図12及び図13に分散液28の調製に用いた材料CNTのSEM写真を示す。この材料CNTは、多層であり、直径が3nm以上10nm以下の範囲であった。材料CNTは、硫酸と硝酸の3：1混酸を用いて洗浄して触媒残渣を除去した後、濾過乾燥した。分散液28の分散媒としてのアセトンに材料CNTを加え、超音波ホモジナイザーを用いて材料CNTを切断し、CNT17とした。分散液28中のCNT17の長さは、0.2μm以上5μm以下であった。また、分散液28中のCNT17は、曲がった形状と評価できるものであった。
- [0112] 分散液28のCNT17の濃度は、実施例1でCNT17を付着させた炭素繊維束12を作製した際、及び実施例2、4～7の炭素繊維強化成形体に用いた複合素材10、10Aを作製した際には0.12wt% (=1200wtppm)とし、実施例3の炭素繊維強化成形体に用いた複合素材10を作製した際には0.015wt% (=150wtppm)とした。いずれの分散液28にも分散剤や接着剤を添加しなかった。
- [0113] 炭素繊維束12としては、T700SC-12000（東レ株式会社製）を用いた。この炭素繊維束12には、12000本の炭素繊維11が含まれ

ている。炭素繊維 11 の直径は $7\ \mu\text{m}$ 程度であり、長さは $100\ \text{m}$ 程度である。なお、炭素繊維束 12 は、CNT 17 の付着に先立って、炭素繊維 11 の表面から炭素繊維 11 の絡み等を防止するためのサイジング剤を除去した。

[0114] 炭素繊維束 12 を開織した状態でガイドローラ 23 ~ 26 に巻き掛け、CNT 付着槽 22 内の分散液 28 中を走行させた。炭素繊維束 12 の走行速度は、 $1\ \text{m}/\text{分}$ とし、分散液 28 には、超音波発生器 27 により周波数が $200\ \text{kHz}$ の超音波振動を与えた。なお、ガイドローラ 24、25 の間を走行している浸漬時間は、 6.25 秒であった。この浸漬時間は、分散液 28 に与える超音波振動の 1250000 周期分である。

[0115] 複合素材 10 の作製では、分散液 28 から引き出された炭素繊維束 12 を乾燥させた後に、第 1 サイジング剤としてエポキシ樹脂を用いて第 1 サイジング処理を施し、構造体 14 の表面に第 1 サイジング剤を付着させた。第 1 サイジング処理を施した炭素繊維束 12 を乾燥させて複合素材 10 を得た。

[0116] 複合素材 10 から炭素繊維強化成形体を作製する際には、プリプレグ 31 は、上記のように作製した複合素材 10 を開織し、開織した状態でマトリックス樹脂 32 としてのエポキシ樹脂を含浸することによって作製した。このプリプレグ 31 におけるマトリックス樹脂 32 の体積含有率は、 30% であった。また、プリプレグ 31 における複合素材 10 の目付量は、 $180\ \text{g}/\text{m}^2$ とした。プリプレグ 31 には、その厚み方向に $10 \sim 16$ 本の炭素繊維 11 があつた。さらに、プリプレグ 31 を積層した積層体を加圧しながら加熱することで炭素繊維強化成形体を作製した。加圧及び加熱にはオートクレーブ（ダンデライオン、株式会社羽生田鉄工所製）を用いた。なお、作製した炭素繊維強化成形体の詳細については後述する。

[0117] 複合素材 10A における固定樹脂部 38 の形成及び複合素材 10A からの炭素繊維強化成形体の作製の詳細については後述する。

[0118] また、後述する比較例用として第 1 比較用プリプレグと第 2 比較用プリプレグとを作製した。第 1 比較用プリプレグは、各炭素繊維に CNT を付着さ

せていない炭素繊維束を用いたプリプレグである。また、第2比較用プリプレグは、各炭素繊維に直線性の高いCNTを付着させて構造体を形成した炭素繊維束を用いたプリプレグである。比較例では、第1比較用プリプレグまたは第2比較用プリプレグを用いて炭素繊維強化成形体を作製した。

[0119] 第1比較用プリプレグ及び第2比較用プリプレグは、CNTの付着の有無及びCNTの形状以外の条件は、上記実施例用のプリプレグ31と同じである。なお、第2比較用プリプレグに用いた複合素材を作製した際の分散液のCNTの濃度は、0.12wt%とした。また、第1比較用プリプレグ、第2比較用プリプレグを用いた炭素繊維強化成形体の作製条件は、プリプレグが異なる他は、各実施例のプリプレグを用いた炭素繊維強化成形体と同じとした。

[0120] なお、上記直線性の高いCNTの元となる材料CNTは、熱CVD法を用いてシリコン基板上にアルミニウム、鉄からなる触媒膜を成膜し、CNTの成長のための触媒金属を微粒子化し、加熱雰囲気中で炭化水素ガスを触媒金属に接触させることによって、高い直線性を持ってバンドル状に作製されたものである。なお、この手法は、例えば特開2007-126311号公報に詳細が記載されている。この材料CNTは、多層であり直径が10nm以上30nm以下であった。炭素繊維に付着させる際に用いた分散液中の直線性の高いCNTの長さは、1 μ m以上5 μ m以下であった。

[0121] <実施例1>

(均一性の評価)

A. SEM観察

第1サイジング処理及び乾燥後の炭素繊維束12の一部を切り出し、第1サイジング剤を除去してから、炭素繊維11を取得した。取得した各炭素繊維11に複数のCNT17が均一に分散して付着していることをSEM観察して確認した。

[0122] 1本目の炭素繊維11については、繊維軸方向に沿って、長さ1cmの範囲をほぼ均等に網羅するように10ヶ所について観察した。この1本目の炭

素繊維 11 の表面の SEM 写真を図 14 (A) ~ 図 14 (J) に示す。また、2 本目の炭素繊維 11 については、繊維軸方向に沿って長さ 10 cm の範囲をほぼ均等に網羅するように 10ヶ所について観察した。2 本目の炭素繊維 11 の表面の SEM 写真を図 15 (A) ~ 図 15 (J) に示す。さらに、3 本目の炭素繊維 11 については、繊維軸方向に沿って長さ 1 m の範囲をほぼ均等に網羅するように 10ヶ所について観察した。3 本目の炭素繊維 11 の表面の SEM 写真を図 16 (A) ~ 図 16 (J) に示す。

[0123] 図 14 ~ 図 16 に示される各 SEM 写真から、炭素繊維束 12 の炭素繊維 11 には、その繊維軸方向の狭い範囲 (局所的) でも、また広い範囲でも均一に CNT 17 が付着していることが確認された。また、直線的な CNT を炭素繊維に付着させた場合よりも、多くの CNT 17 が付着していることが確認できた。

[0124] B. 重量比

次に重量比 R による均一性の評価を行った。第 1 サイジング処理後の炭素繊維束 12 の長さ 1 m の評価範囲をほぼ均等に網羅するように 10ヶ所の測定部位を設定した。10ヶ所の測定部位は、評価範囲の両端とその間の 8カ所とし、各測定部位のそれぞれについて 3 mm (約 2 mg) 程度にそれぞれ炭素繊維束 12 (12000本の炭素繊維 11) を切り出して測定試料 A1 ~ A10とした。測定試料 A1 ~ A10のそれぞれについて下記のようにして重量比 R を求めた。

[0125] (1) CNT 17 の分散媒となる液 (以下、測定液という) に測定試料を投入する。測定液としてはアセトンに分散剤を入れたものを用いた。

(2) 測定試料を投入する前の測定液の重量と測定試料を含む測定液の重量との差分を計測し、これを測定試料の重量、すなわち炭素繊維 11 の CF 重量 W_a とその炭素繊維 11 に付着している CNT 17 の CNT 重量 W_b との和 ($W_a + W_b$) とする。

(3) 測定試料を含む測定液に超音波振動を与えて、炭素繊維 11 からそれに付着している CNT 17 を完全に分離し、CNT 17 を測定液中に分散す

る。

(4) 吸光光度計を用いて、CNT 17が分散している測定液の吸光度（透過率）を測定する。吸光光度計による測定結果と、予め作成しておいた検量線とから測定液中のCNT 17の濃度（以下、CNT濃度という）を求める。CNT濃度をC、測定液の重量をW1、この測定液に含まれるCNT 17の重量W2としたときに、「 $C = W2 / (W1 + W2)$ 」で与えられる重量パーセント濃度である。

(5) 得られたこのCNT濃度と測定試料を投入する前の測定液の重量とから測定液中のCNT 17の重量（Wb）を求める。

(6) (2)で求めたCF重量WaとCNT重量Wbの和（Wa+Wb）と、CNT 17の重量（Wb）とから、重量比R（= $Wb / (Wa + Wb)$ ）を算出する。

[0126] 上記吸光度の測定では、分光光度計（SolidSpec-3700、株式会社島津製作所製）を用い、測定波長を500nmとした。また、測定の際には、測定液を石英製のセルに収容した。さらに、分散剤以外の不純物を含まない分散媒の吸光度をリファレンスとして測定し、CNT 17の濃度は、CNT 17が分散している測定液の吸光度とリファレンスとの差分を用いて求めた。なお、上記では、サイジング剤が付着した炭素繊維束12を用いたが、サイジング剤を除去した炭素繊維束12から取得した測定試料を用いて重量比Rを求めてもよい。

[0127] 測定試料A1～A10についての測定結果及び重量比Rと、重量比Rの平均及び標準偏差sとを表1に示す。表1では、測定試料を投入する前の測定液の重量を「液重量（投入前）」の欄に、CF重量WaとCNT重量Wbの和を「CNT+CF重量」の欄にそれぞれ示す。測定試料A1～A10の重量比Rは、0.001以上0.005以下の範囲内であった。また、測定試料A1～A10についての重量比Rの平均は、約0.0012、標準偏差sは、0.0002以下であった。また、標準偏差sの重量比Rの平均に対する割合は、12%以下であった。これらの結果からも炭素繊維束12の炭素

繊維 1 1 には、その繊維軸方向に均一に CNT 1 7 が付着していることが確認された。

[0128] [表1]

測定試料	透過率 [%]	吸光度	CNT濃度 [10 ⁻⁴ -wt%]	液重量 (投入前) [g]	CNT重量 (Wb)[g]	CNT+CF重量 (Wa+Wb)[g]	重量比 (Wb/(Wa+Wb))
A1	90.295	0.044336298	0.638422030	4.2135	0.000002690	0.0019	0.00141578485
A2	91.167	0.040162336	0.520179494	4.2495	0.000002211	0.0018	0.00122805709
A3	91.726	0.037507545	0.444972942	4.0671	0.000001810	0.0018	0.00100541636
A4	89.890	0.046288620	0.693728600	4.0555	0.000002813	0.0023	0.00122322449
A5	91.470	0.038721321	0.479357533	4.3895	0.000002104	0.0021	0.00100197138
A6	88.817	0.051503900	0.841470261	4.2045	0.000003538	0.0029	0.00121998680
A7	89.675	0.047328615	0.723190217	4.4050	0.000003186	0.0025	0.00127426116
A8	88.962	0.050795462	0.821401191	4.6700	0.000003836	0.0027	0.00142071984
A9	89.951	0.045994004	0.685382554	4.2826	0.000002935	0.0026	0.00112893051
A10	90.489	0.043404211	0.612017314	4.0714	0.000002492	0.0021	0.00118655585
						平均	0.00121049083
						標準偏差	0.00013554715

[0129] <実施例 2、3>

(振動減衰特性の評価)

実施例2として、図17に示すように、炭素繊維強化成形体として板状の試験片41を作製し振動減衰特性(制振性)を評価した。実施例2の試験片41は、幅D41を15mm、長さL41を200mm厚さt41を1.8mmとした。試験片41の作製では、200mm×15mmの長方形に切断した16枚のプリプレグ31を積層し、加圧しながら145℃で1時間加熱してマトリックス樹脂32を硬化させた。各プリプレグ31は、長手方向が炭素繊維11の繊維軸方向と一致するように切断した。したがって、試験片41は、その長手方向に全ての炭素繊維11の繊維軸方向(図中矢印A方向)が一致している。

[0130] 図18に示すように、試験片41の長手方向の一端を支持台43に挟持して、試験片41が水平な姿勢となるように固定した。この時に挟持する長さL43は50mmとした。試験片41の他端を、鉛直方向(矢印B方向)に約5mm押し下げてから、解放することで、試験片41の他端を上下方向に振動させた。試験片41の他端の変位量を、コントローラー44を介して電源45に接続されたレーザー変位計46により測定した。レーザー変位計46としては、LK-G5000V/LK-H0850(株式会社キーエンス製)を用いた。レーザー変位計46で測定した変位量をコンピュータ47に収集した。

[0131] 図19に、測定される変位量の変化の例を示す。図19のグラフは、横軸が時間、縦軸が試験片41の他端の変位量(振幅)であって、試験片41の振動の振幅が時間の経過にともなって減少していることが示されている。測定した変位量を用い、試験片41の最大振幅(正ピーク)から10点の振動減衰率を平均化して、振動の対数減衰率 δ を求めた。

[0132] 実施例2では、5枚の試験片41を作製してサンプルB1~B5とし、これらについて、上記のように変位量を測定して、対数減衰率 δ を求めた。また、実施例3では、5枚の試験片41を作製してサンプルB6~B10とし、これらについて、上記のように変位量を測定して、対数減衰率 δ を求めた

。実施例3の試験片41は、上述のように複合素材10を作製する際の分散液28の濃度を実施例2のものより低くしたものである。実施例2、3の各サンプルの対数減衰率 δ と、対数減衰率 δ の実施例ごとの平均を表2に示す。

[0133] [表2]

	サンプル No.	対数減衰率	平均
実施例2	B1	0.0379	0.0381
	B2	0.0382	
	B3	0.0383	
	B4	0.0381	
	B5	0.0382	
実施例3	B6	0.0294	0.0292
	B7	0.0294	
	B8	0.0296	
	B9	0.0284	
	B10	0.0291	
比較例1	B11	0.0221	0.0242
	B12	0.0231	
	B13	0.0255	
	B14	0.0247	
	B15	0.0258	
比較例2	B16	0.0296	0.0290
	B17	0.0300	
	B18	0.0268	
	B19	0.0295	
	B20	0.0289	

[0134] 比較例1として、第1比較用プリプレグを用いた炭素繊維強化成形体である試験片（サンプルB11～B15）を作製した。また、比較例2として、第2比較用プリプレグを用いた炭素繊維強化成形体である試験片（サンプルB16～B20）を作製した。比較例2の炭素繊維に形成されていた構造体の厚さは約20nm、1mの範囲の重量比Rは0.001～0.0015の

範囲であった。サンプルB11～B20についても、実施例2、3と同様にして、それらの変位量を測定し、対数減衰率 δ を求めた。サンプルB11～B20の対数減衰率 δ 及び対数減衰率 δ の比較例ごとの平均を表2に示す。

[0135] 図20には、実施例2、3、比較例1、2の各対数減衰率 δ の平均のグラフを示す。表2及び図20のグラフからわかるように、実施例2、3及び比較例2は、炭素繊維にCNTを付着させていない比較例1よりも対数減衰率 δ が大きく、振動減衰特性が高い（制振性が高い）ことがわかる。実施例2と比較例2とは、分散液のCNTの濃度が同じであるが、曲がった形状のCNTを用いた実施例2は、直線性の高いCNTを用いた比較例2よりも対数減衰率 δ が大きく、振動減衰特性が高いことがわかる。さらに、実施例3では、実施例2に比べて、分散液のCNTの濃度が低いが、それでもなお比較例2とほぼ同等またはそれ以上の振動減衰特性が得られている。これらの結果から、直線性の高いCNTを炭素繊維に付着させるよりも、炭素繊維11に対する曲がった形状のCNT17の付着本数が多く、CNT由来の特性としての制振性がより高くなることが確認できる。また、実施例2、3は、ばらつきが小さいことが分かる。この結果から、炭素繊維強化成形体の設計が容易になるとことがわかる。

[0136] <実施例4>

（曲げ弾性率の変化特性）

実施例4では、図21に示すように、炭素繊維強化成形体として板状の試験片51を作製して曲げ弾性率の変化特性を評価した。試験片51は、長さL51を100mm、幅D51を15mm、厚さt51を1.8mmとした。試験片51の作製では、100mm×15mmの長方形に切断した16枚のプリプレグ31を積層し、加圧しながら145℃で1時間加熱してマトリックス樹脂32を硬化させた。試験片51は、実施例2の試験片41と同様に、その長手方向に全ての炭素繊維11の繊維軸方向（図中矢印A方向）が一致している。

[0137] 試験片51の曲げ弾性率の変化特性は、圧子の移動速度が低速と高速の2

種類の3点曲げ試験（以下、低速3点曲げ試験と高速3点曲げ試験という）の各測定結果から得られる試験片51の弾性率の差から評価した。

[0138] 低速3点曲げ試験は、オートグラフAGS-X（株式会社島津製作所製）を用いて、JIS K 7074：1988「炭素繊維強化プラスチックの曲げ試験方法」に準拠して行った。すなわち、図21に示されるように、試験片51の長手方向に沿って離して配置された2本の一对の支点54で試験片51を支持し、ロードセル55で荷重を測定しつつ、圧子56を試験片51の中央に垂直降下させ、その際の荷重の変化を測定した。一对の支点54の支点間距離Xは、80mmとし、試験速度（クロスヘッド速度）は、 $8.30 \times 10^{-2} \text{ mm/秒}$ （=5mm/分）とした。低速3点曲げ試験の測定結果から試験片51の曲げ弾性率（以下、低速時曲げ弾性率）を求めた。

[0139] 高速3点曲げ試験では、試験速度を1000mm/秒とした他は、低速3点曲げ試験と同様な条件で行い、試験片51の曲げ弾性率（以下、高速時曲げ弾性率）を求めた。この高速3点曲げ試験は、高速衝撃試験機EHF-22H-20L（株式会社島津製作所製）を用いて、JIS K 7074：1988に準拠して行った。

[0140] 低速3点曲げ試験及び高速3点曲げ試験では、試験片51が破壊されるため、それぞれの試験で異なる試験片51を用いて測定した。低速3点曲げ試験では、測定結果のばらつきが小さいため、同一ロットのプリプレグ31から作製された複数枚の試験片51について得られた低速時曲げ弾性率の平均を評価に用いた。高速3点曲げ試験では、4枚の試験片51を作製してサンプルC1～C4とし、それぞれについて高速時曲げ弾性率を求めた。低速時曲げ弾性率（平均）と各サンプルC1～C4の高速時曲げ弾性率とを表3に示す。表3では、低速時曲げ弾性率を「低速」の欄に、高速時曲げ弾性率を「高速」の欄にそれぞれ示す。また、「曲げ弾性率」の「変化率」の欄には、低速時曲げ弾性率に対して高速時曲げ弾性率の増加した割合を示す変化率（増加率）を示す。なお、表3中に示される厚さ及び幅は、サンプルC1～C4を実際に測定した厚さ及び幅の平均である。

[0141] [表3]

	サンプル No.	厚さ [mm] (平均)	幅 [mm] (平均)	曲げ弾性率		
				低速[GPa]	高速[GPa]	変化率[%]
実施例4	C1	1.81	15.34	117.9	118.0	0.1
	C2	1.81	15.33		121.2	2.8
	C3	1.80	15.33		119.8	1.6
	C4	1.81	15.26		120.4	2.1
比較例3	C5	1.81	15.36	110.2	117.0	6.2
	C6	1.81	15.29		117.6	6.7
	C7	1.81	15.39		121.9	10.7
	C8	1.81	15.38		118.4	7.5
	C9	1.81	15.40		120.5	9.4
	C10	1.80	15.38		121.5	10.2
	C11	1.81	15.36		121.8	10.6
	C12	1.80	15.32		121.7	10.4
	C13	1.80	15.34		118.7	7.7
	C14	1.80	15.26		119.1	8.1
比較例4	C15	1.79	15.38	115.0	117.2	1.9
	C16	1.79	15.35		119.5	3.9
	C17	1.79	15.36		119.9	4.3
	C18	1.79	15.32		118.4	3.0
	C19	1.79	15.34		119.1	3.5
	C20	1.80	15.36		117.2	2.0
	C21	1.80	15.35		118.9	3.4
	C22	1.79	15.45		115.6	0.5
	C23	1.80	15.36		117.5	2.2
	C24	1.79	15.41		118.9	3.4

[0142] また、試験片51の低速時曲げ弾性率と高速時曲げ弾性率の各平均を表4に示す。表4には、低速時曲げ弾性率を基準（100）としたときの高速時曲げ弾性率の相対値と、サンプルC1～C4の曲げ弾性率の変化率の標準偏差をあわせて示す。

[0143]

[表4]

	平均曲げ弾性率 [GPa] (絶対値)		平均曲げ弾性率 (相対値)		変化率の 標準偏差
	低速	高速	低速	高速	
実施例4	117.9	119.9	100	101.7	0.99
比較例3	110.2	119.8	100	108.7	1.62
比較例4	115	118.2	100	102.8	1.08

[0144] 比較例3として第1比較用プリプレグを用いた炭素繊維強化成形体である試験片を作製し、比較例4として第2比較用プリプレグを用いた炭素繊維強化成形体である試験片を作製した。実施例4と同様に、比較例3、4についても、同一ロットのプリプレグ31から作製した複数枚の試験片を用いて測定した低速時曲げ弾性率の平均を評価に用いた。また、高速3点曲げ試験では、比較例3、4のそれぞれについて10点の試験片をサンプルとして作製し、比較例3のサンプルC5～C14と、比較例4のサンプルC15～C24とのそれぞれについて高速時曲げ弾性率を求めた。これらの結果を表3に示す。また、実施例4と同様に、比較例3、4についての、低速時曲げ弾性率と高速時曲げ弾性率の各平均と低速時曲げ弾性率を基準(100)としたときの高速時曲げ弾性率の相対値と、サンプルの曲げ弾性率の変化率の標準偏差をあわせて示す。

[0145] 表3、表4より、比較例3に比べて比較例4、実施例4の曲げ弾性率の変化率が小さいことが分かる。このことは、CNTが炭素繊維に付着することによって、曲げ速度の増加に対する炭素繊維強化成形体の曲げ弾性率の増加を抑制する作用があることが分かる。また、比較例4に比べて実施例4の曲げ弾性率の変化が小さいことが分かる。これは、比較例4に比べて実施例4では炭素繊維11の表面に付着しているCNT17の付着本数が多くなったことにより、曲げ速度の増加にともなう弾性率の増加を抑制する効果が高くなったものと推測される。また、比較例3、比較例4に比べて、実施例4の

曲げ弾性率の変化率についての標準偏差が小さく、曲げ弾性率の変化特性のばらつきが少ないことがわかる。

[0146] <実施例5>

(疲労特性の評価)

実施例5として、図22に示すように、炭素繊維強化成形体として板状の試験片61を作製し、3点曲げ疲労試験を行って曲げ疲労特性を評価した。実施例5の試験片61は、幅D61を15mm、長さL61を20mm以上、厚さt61を1.8mmとした。試験片61の作製では、長方形(L61×D61)に切断した16枚のプリプレグ31を積層し、加圧しながら145℃で1時間加熱してマトリックス樹脂32を硬化させた。各プリプレグ31は、長手方向が炭素繊維11の繊維軸方向と一致するように切断した。したがって、試験片61は、その長手方向に全ての炭素繊維11の繊維軸方向(図中矢印A方向)が一致している。

[0147] 3点曲げ疲労試験は、試験装置としてサーボパルスEHF-LB-5kN(株式会社島津製作所製)を用いて行った。図23に示すように、試験片61を、その長手方向に沿って離して配置された一对の支点64で試験片61が下側から支持されるように試験装置にセットし、ロードセル65で荷重を測定しつつ、一对の支点64の中央(各支点64から等距離の位置)上方に配置された圧子66で試験片61を下方に押圧するようにした。一对の支点64の支点間距離X1は、20mmとした。

[0148] 図24に示すように、圧子66を試験片61に接触させた位置から圧子66を垂直降下させて試験片61を下方に撓むように変形させ、荷重が所定の値(応力振幅)になった時点で、荷重が「0」となる位置まで圧子66を上昇させて押圧を解除し、その後に再び圧子66を垂直降下させる動作を繰り返した。圧子66の上下動の周波数は、10Hzとした。このように、片振りによる3点曲げ疲労試験を行い、圧子66が垂直降下したときの荷重が「0」となるまでの繰り返し数を計数した。実施例5では、4枚の試験片61を作製して、応力振幅を変えて繰り返し数を計数した。実施例5の結果を図25

に示す。

[0149] 応力振幅が1333MPaであるときの繰返し数は67763回であった。また、応力振幅を1189MPa、1243MPa、1172MPaとしたときの繰返し数は、順に372573回、92107回、1000000回であった。すなわち、複合素材10を含む炭素繊維強化成形体の試験片61は、応力振幅が1100MPa以上1300MPa以下の範囲内としたときの繰返し数が92000回以上1000000回以下の範囲内であった。

[0150] 比較例5として、第1比較用プリプレグを用いて炭素繊維強化成形体を作製し、この第1比較用プリプレグを用いた炭素繊維強化成形体である3枚の試験片について、上記3点曲げ疲労試験を行って曲げ疲労特性を評価した。比較例5の試験片は、実施例5の試験片61と同じ手順、同じサイズで作製したものであり、16枚の比較用プリプレグを積層し、加圧しながら加熱してマトリックス樹脂を硬化させた。比較例5の3点曲げ疲労試験の条件は、実施例5と同じとした。比較例5の試験片の3点曲げ疲労試験の結果を図25に示す。

[0151] 図25のグラフからわかるように、応力振幅が同じである場合、実施例5の試験片61は、炭素繊維にCNTを付着させていない比較例5の試験片よりも繰返し数が大きく、疲労寿命が長いことが分かる。

[0152] <実施例6、7>

複合素材10Aからプリプレグ31を経て、実施例6で用いる炭素繊維強化成形体（試験片）を作製し、試験片に90°曲げ試験を行なった。

[0153] 複合素材10Aの作製では、上述のように分散液28から引き出してから乾燥した炭素繊維束12に第2サイジング処理を施して、固定樹脂部38を形成した。第2サイジング処理では、上述のエポクロス（株式会社日本触媒製）を純水で希釈したものをサイジング液として用いた。サイジング液は、乾燥後の固定樹脂部38の付着量が1.5質量%程度になるように、純水で希釈した。このサイジング液中には、粒子径0.1μm~0.4μm程度の

液滴状の反応性樹脂が含まれていた。また、硬化処理では、約80℃のホットプレート上で炭素繊維束12を加熱して、硬化処理を行なった。

[0154] 上記のように固定樹脂部38を形成した複合素材10Aの構造体14の表面のSEM写真を図26に示す。このSEM写真を画像解析ソフトウェア(Winroof 2015(三谷商事株式会社製))で解析して、上述のように面積割合S、個数割合Nを求めた。すなわち、図26に示されるように、構造体14の表面に5 μ m四方の観察枠(白色の矩形の枠)を設定し、この観察枠内に存在する固定樹脂部38の数(個数割合N)及び固定樹脂部38の面積割合Sを求めた。個数割合Nは、117個、面積割合Sは32.1%であった。ことに、観察枠内に存在する固定樹脂部38の個々の面積は、0.03 μ m²以上1.12 μ m²の範囲であった。

[0155] 上記のように作製した複合素材10Aを開繊し、開繊した状態でマトリックス樹脂32としてのエポキシ樹脂を含浸することによってプリプレグ31を作製した。プリプレグ31におけるマトリックス樹脂32の体積含有率は、30%であった。また、プリプレグ31における複合素材10の目付量は、180g/m²とした。プリプレグ31には、その厚み方向に10~16本の炭素繊維11があった。

[0156] 上記プリプレグ31を幅15mm、長さ100mmに切断したものを16層に積層した積層体を加圧しながら加熱することで、図27に示すように、実施例6の6枚の試験片(炭素繊維強化成形体)71を作製した。試験片71は、幅D71が15mm、長さL71が100mm、厚さt71が1.8mmであった。この作製の際の加圧及び加熱にはオートクレーブ(ダンデライオン、株式会社羽生田鉄工所製)を用い、加圧しながら145℃で1時間加熱してマトリックス樹脂32を硬化させた。試験片71は、その幅方向に全ての炭素繊維11の繊維軸方向(図中矢印A方向)を一致させた。

[0157] 90°曲げ試験により、試験片71の曲げ強さを測定した。この90°曲げ試験では、試験装置としてオートグラフAGS-X-5kN(株式会社島津製作所製)を用い、JIS K 7074に準拠して行った。すなわち、

図28に示すように、試験片71を、その長手方向に沿って20mm (=X2)だけ離して配置された一对の支点74で試験片71が下側から支持されるように試験装置にセットし、ロードセル(図示省略)で荷重を測定しつつ、一对の支点74の中央上方に配置された圧子76で試験片71を下方に押圧し、試験片71を90°に屈曲させた。

[0158] また、実施例7として、炭素繊維11にCNT17の構造体14を形成したが、固定樹脂部38に代えて、構造体14の表面全体を硬化した樹脂で覆った炭素繊維束からプリプレグ31を作製し、このプリプレグ31から6枚の試験片(炭素繊維強化成形体)を作製した。すなわち、実施例7の試験片は、第1サイジング処理によって第1サイジング剤を構造体14に付与した炭素繊維11を用いて作製した炭素繊維強化成形体である。この実施例7の試験片の他の作製条件は、実施例6の試験片71と同じとした。実施例7の6枚の試験片について、試験片71と同様に曲げ強さを測定した。

[0159] 実施例6, 7の各6枚の試験片のそれぞれについて、測定された曲げ強さと、曲げ強さの平均とを表5に示す。

[0160] [表5]

	仕様	曲げ強さ [Mpa]	曲げ強さ平均値 [Mpa]
実施例6	<ul style="list-style-type: none"> ・構造体あり ・固定樹脂部あり 	114.6	112.9
		110.2	
		112.1	
		114.4	
		120.8	
		105.2	
実施例7	<ul style="list-style-type: none"> ・構造体あり ・構造体表面を樹脂で被覆 	91.0	91.1
		89.5	
		94.4	
		91.5	
		87.9	
		92.5	
比較例6	<ul style="list-style-type: none"> ・構造体(CNT)なし 	85.4	81.9
		84.2	
		83.4	
		81.3	
		79.5	
		77.8	

[0161] また、比較例6として、第1比較用プリプレグから試験片（炭素繊維強化成形体）を作製した。比較例6の試験片の他の作製条件は、実施例6の試験片71と同じとした。比較例6のそれぞれ6枚の試験片について、実施例6の試験片71と同様に曲げ強さを測定した。比較例6の測定結果を表5に示す。

[0162] 表5からわかるように、実施例6、7のように、炭素繊維11の表面に構造体14を設けることにより、炭素繊維強化成形体の曲げ強度が向上し、実施例6のように、構造体14を点在する複数の固定樹脂部38で固定することで、炭素繊維強化成形体の曲げ強度がさらに向上することがわかる。

[0163] [実施例8]

固定樹脂部38の個数割合Nと面積割合Sとの傾向を調べるため、炭素繊維11に対する固定樹脂部38の付着量が異なる11種類の試料を作製した。炭素繊維束及びそれに対する処理条件等は、サイジング液の希釈率以外は、実施例6の場合と同様とした。得られた各試料について、5 μ m四方の観察枠を設定して、個数割合Nと面積割合Sを調べた。

[0164] 図29に、各試料についての、個数割合Nと面積割合Sとの関係を示す。個数割合Nが27個以下130個以下の範囲である場合に、面積割合Sが6%以上45%以下となることが分かり、個数割合Nに対して面積割合Sがほぼ比例することがわかる。

符号の説明

- [0165] 10 複合素材
11 炭素繊維
12 炭素繊維束
14 構造体
17 カーボンナノチューブ
34 炭素繊維強化成形体
38 固定樹脂部

請求の範囲

- [請求項1] 炭素繊維と、
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、前記炭素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炭素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] 一部の前記カーボンナノチューブを部分的に前記炭素繊維の表面に固定する複数の固定樹脂部を備え、
平面視した前記構造体の表面における、前記構造体の表面を覆う前記複数の固定樹脂部の面積の割合が6%以上45%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] 平面視した前記構造体の表面における、5 μ m四方当たりの前記固定樹脂部の個数が27個以上130個以下の範囲内であることを特徴とする請求項2に記載の複合素材。
- [請求項4] 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ないし3のいずれか1項に記載の複合素材。
- [請求項5] 前記カーボンナノチューブは、長さが0.1 μ m以上10 μ m以下の範囲内であり、かつ直径が1nm以上15nm以下の範囲内であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の複合素材。
- [請求項6] 前記炭素繊維における当該炭素繊維の重量に対する当該炭素繊維に付着している前記カーボンナノチューブの重量の比である重量比が0.0005以上0.01以下の範囲内であることを特徴とする請求項

1ないし5のいずれか1項に記載の複合素材。

[請求項7] 前記炭素繊維の長さ1mの範囲における前記重量比の標準偏差が0.0005以下の範囲内であることを特徴とする請求項6に記載の複合素材。

[請求項8] 複数の連続した前記炭素繊維により炭素繊維束が形成され、前記炭素繊維束の前記炭素繊維のそれぞれに前記構造体が形成されていることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の複合素材。

[請求項9] 前記複数の炭素繊維にそれぞれ形成された前記構造体は、互いに独立した構造であり、一の前記炭素繊維の前記構造体と他の前記炭素繊維の前記構造体は、同じ前記カーボンナノチューブを共有しないことを特徴とする請求項8に記載の複合素材。

[請求項10] 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複数の連続した炭素繊維を有する炭素繊維束を開織して浸漬し、前記炭素繊維に前記複数のカーボンナノチューブを付着させて、前記炭素繊維のそれぞれ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11] 前記付着工程の後に、開織された前記炭素繊維束を未硬化の樹脂を分散媒に分散させた処理液に接触させてから、前記炭素繊維束から前記分散媒を蒸発させるとともに前記樹脂を硬化させて、前記構造体の一部の前記カーボンナノチューブを部分的に前記炭素繊維の表面に固定する複数の固定樹脂部を形成する固定樹脂部形成工程を有することを特徴とする請求項10に記載の複合素材の製造方法。

[請求項12] 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10または11

に記載の複合素材の製造方法。

[請求項13] 前記超音波振動の周波数を f_s 、前記カーボンナノチューブを付着させる前記炭素繊維束の部分が前記分散液に浸漬されている浸漬時間を T_s 秒としたときに、「 $T_s \geq 65000 / f_s$ 」を満たすことを特徴とする請求項10ないし12のいずれか1項に記載の複合素材の製造方法。

[請求項14] 請求項8または9に記載の複合素材と、
前記複合素材に含浸した状態のマトリックス樹脂と
を含むことを特徴とするプリプレグ。

[請求項15] 請求項8または9に記載の複合素材と、
前記複合素材に含浸した状態で硬化しているマトリックス樹脂と
を含むことを特徴とする炭素繊維強化成形体。

[請求項16] 請求項8または9に記載の複合素材と、
前記複合素材に含浸した状態で硬化しているマトリックス樹脂と
を含み、
長さ100mm、幅15mm、厚さ1.8mmの板状で幅方向が前記炭素繊維の繊維軸方向に一致する試験片として、JIS K 7074：1988に準拠した3点曲げ試験で5mm/分の試験速度で測定される曲げ弾性率に対して、同一の条件で試験速度を1000mm/秒にして測定される曲げ弾性率の増加率が2%以下であることを特徴とする炭素繊維強化成形体。

[請求項17] 請求項8または9に記載の複合素材と、
前記複合素材に含浸した状態で硬化しているマトリックス樹脂と
を含み、
長さ200mm、幅15mm、厚さ1.8mmの板状で長手方向が前記炭素繊維の繊維軸方向に一致する試験片として、長手方向の一端の長さ50mmの範囲を挾持して水平に固定された前記試験片の他端を押し下げてから解放した後に測定される前記試験片の他端の変位量

から得られる振幅の対数減衰率が0.029%以上であることを特徴とする炭素繊維強化成形体。

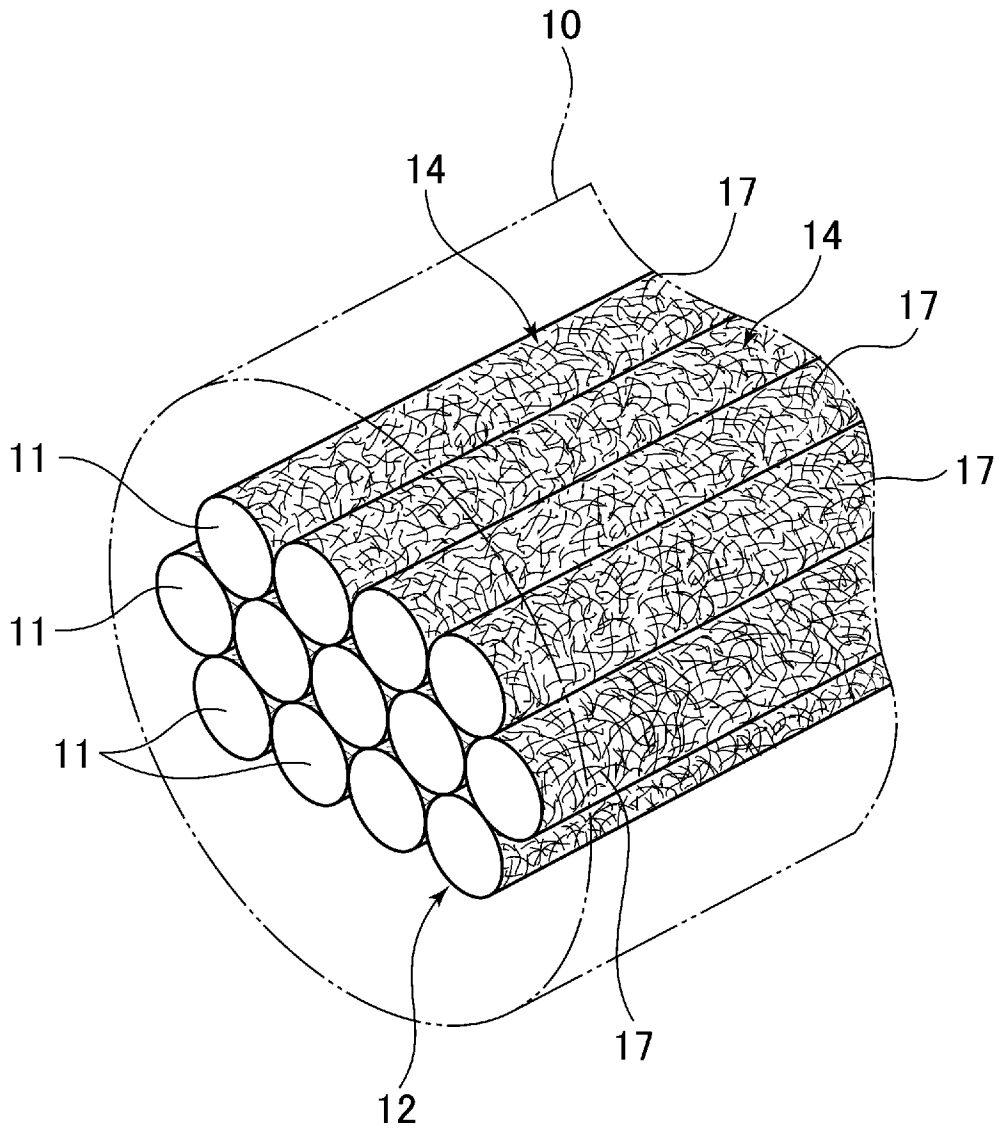
[請求項18]

請求項8または9に記載の複合素材と、

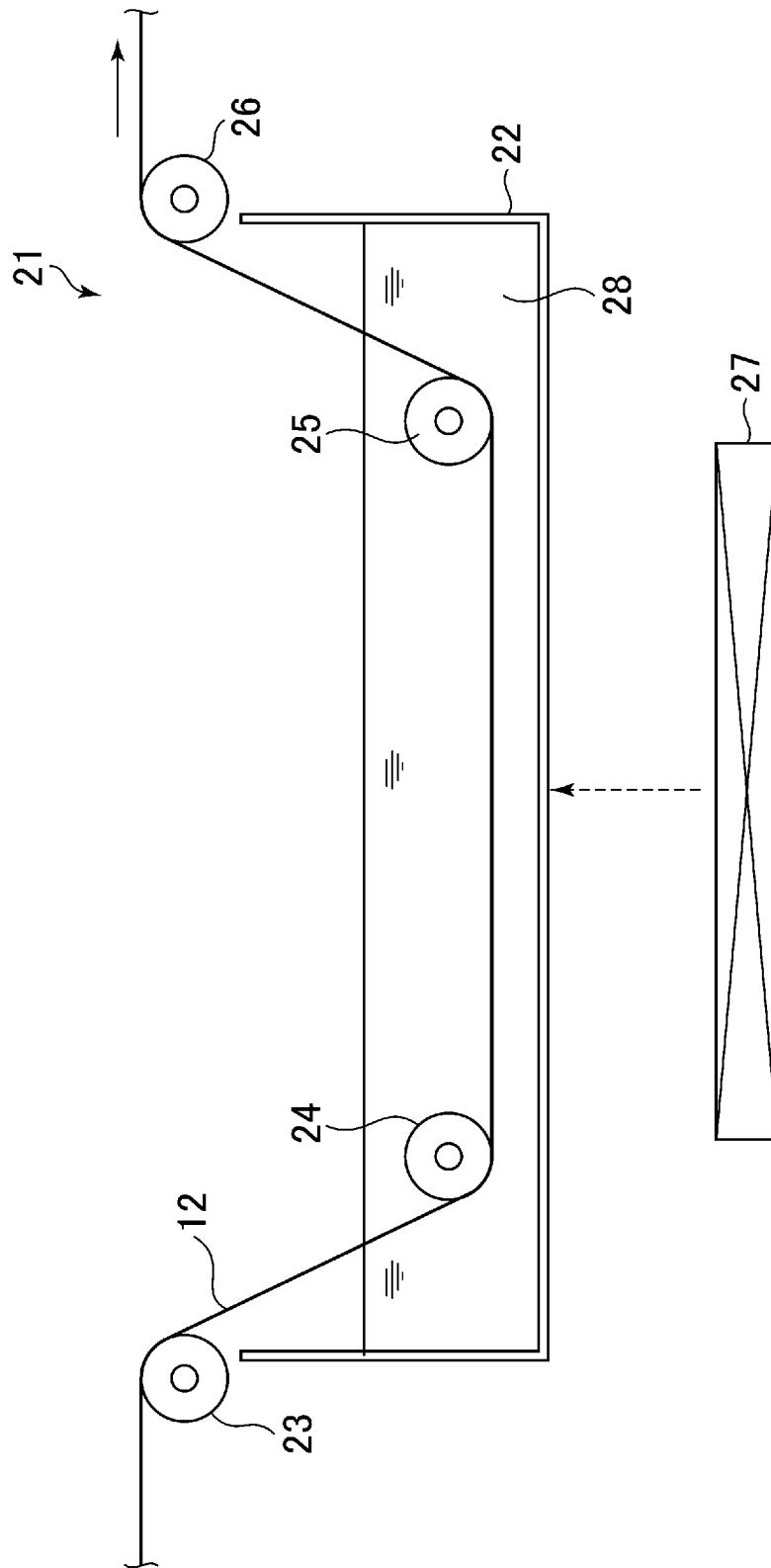
前記複合素材に含浸した状態で硬化しているマトリックス樹脂とを含み、

長さ20mm以上、幅15mm、厚さ1.8mmの板状で幅方向が前記炭素繊維の繊維軸方向に一致する試験片として、前記試験片の長手方向に20mmだけ離して配置された一对の支点で前記試験片を下側から支持した状態で、上方からの前記試験片の押圧と押圧の解除とを繰り返す片振りの3点曲げ疲労試験を行ったときに、応力振幅が1100MPa以上1300MPa以下の範囲内であるときの押圧時の荷重が0となるまでの押圧の繰り返し数が92000回以上100000回以下の範囲内であることを特徴とする炭素繊維強化成形体。

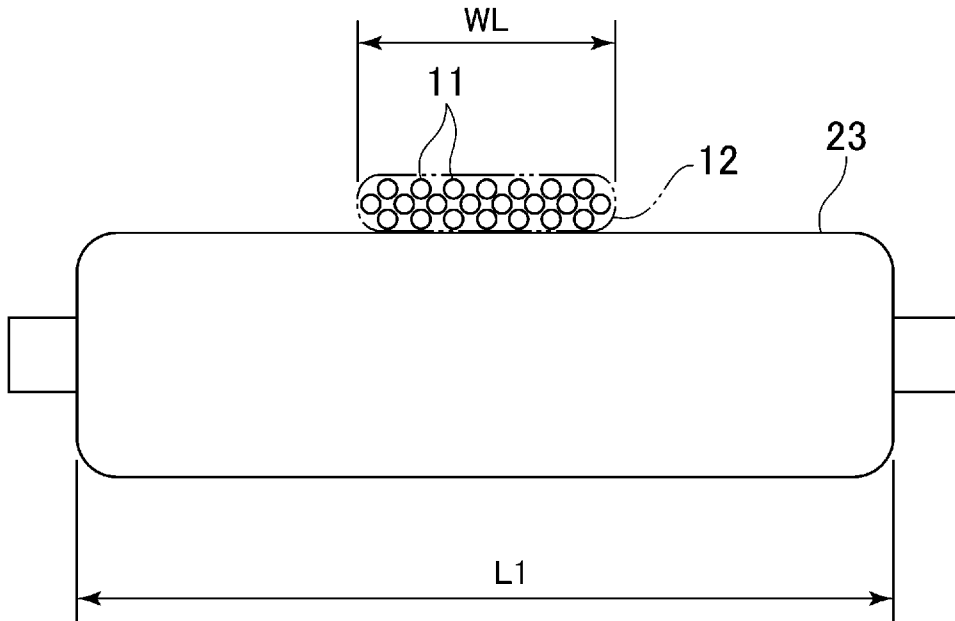
[図1]



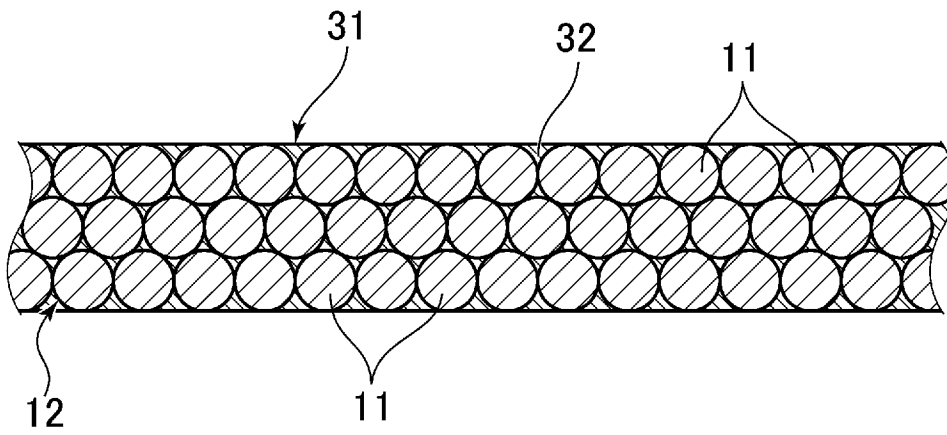
[図2]



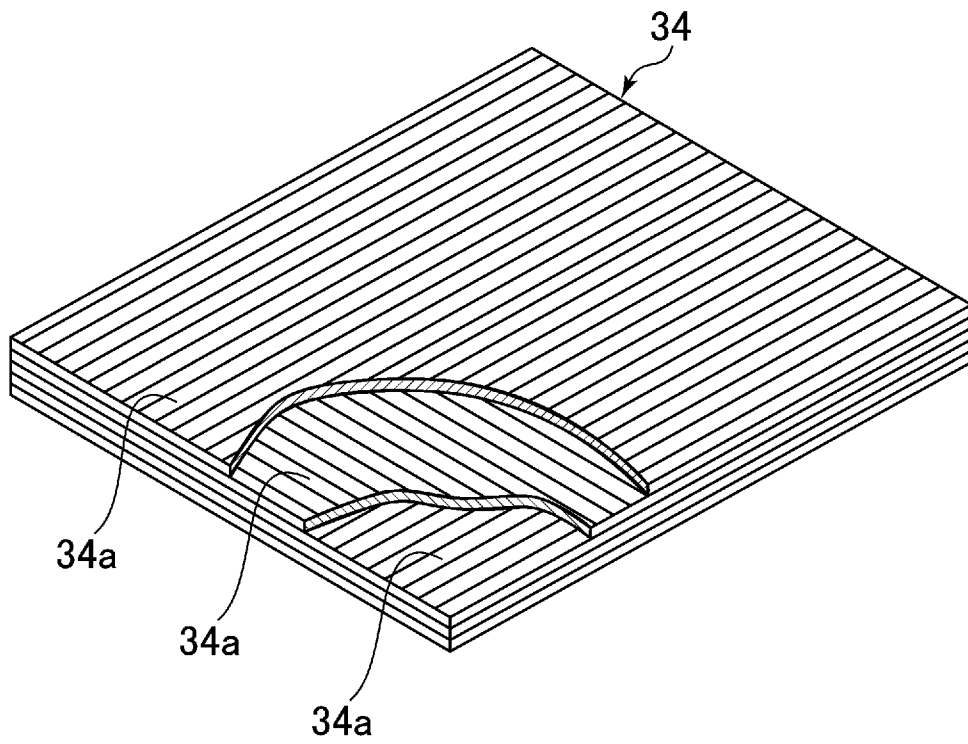
[図3]



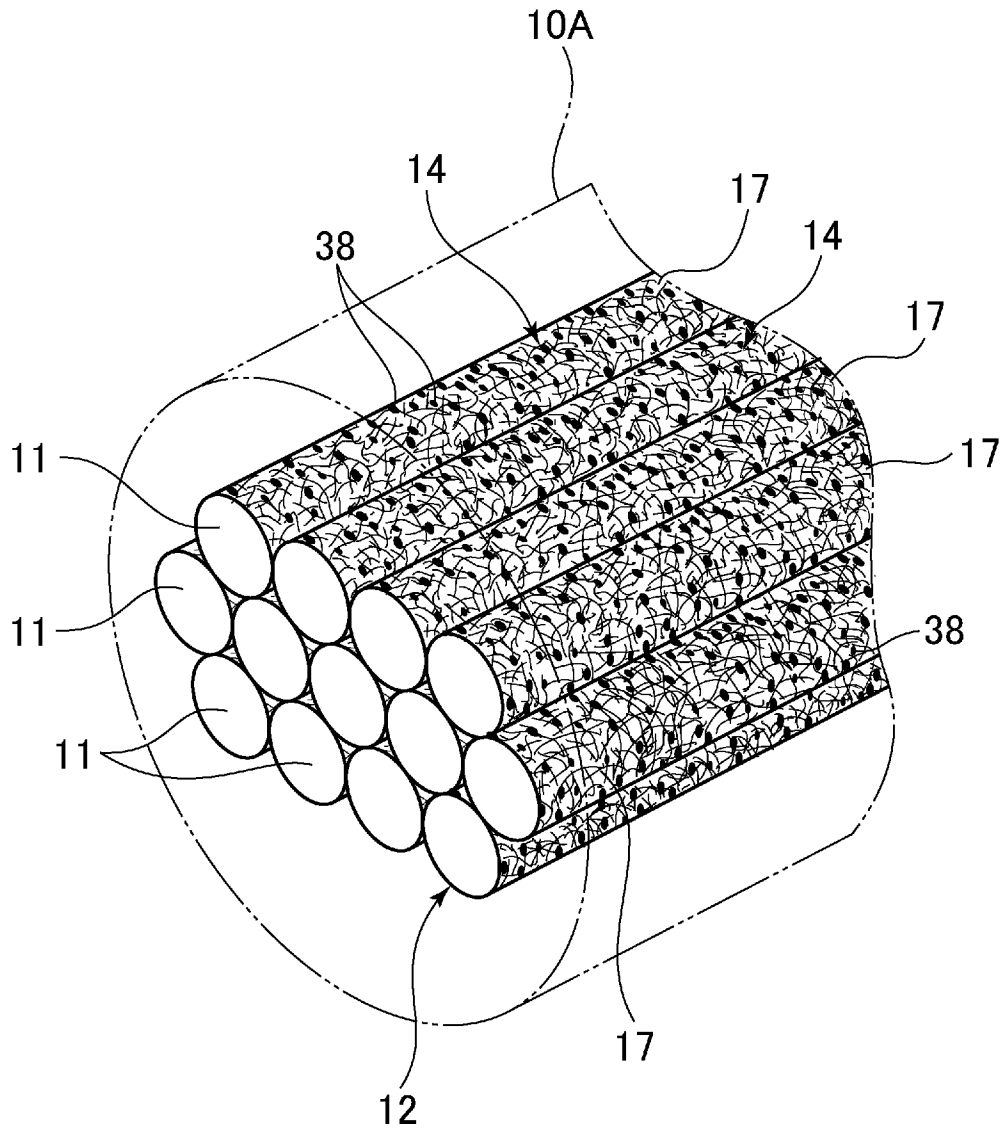
[図4]



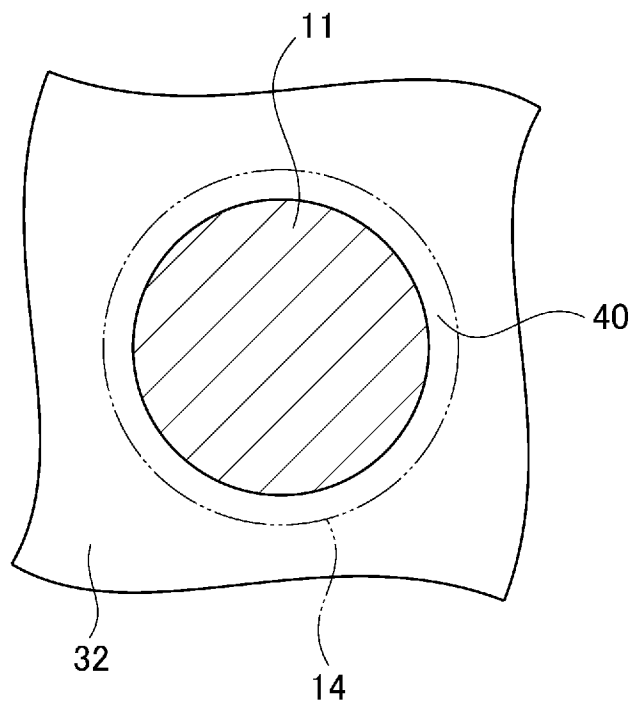
[図5]



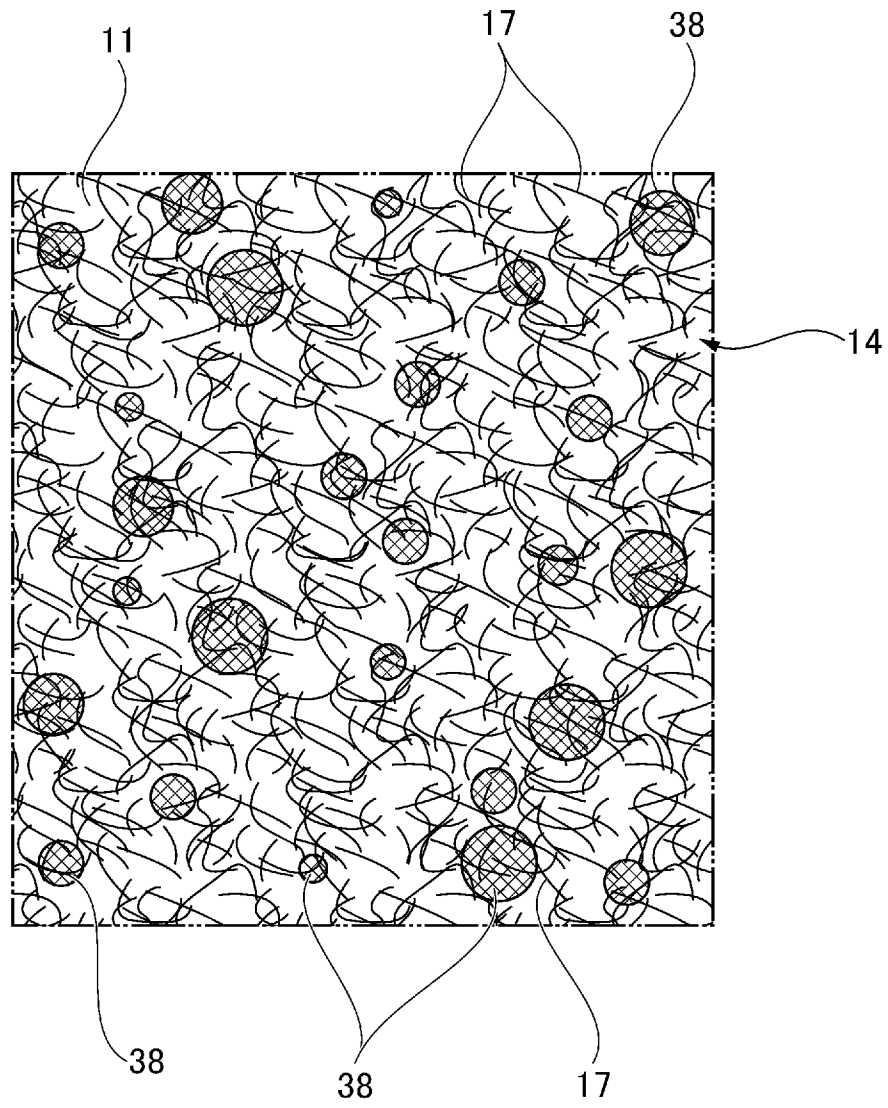
[図6]



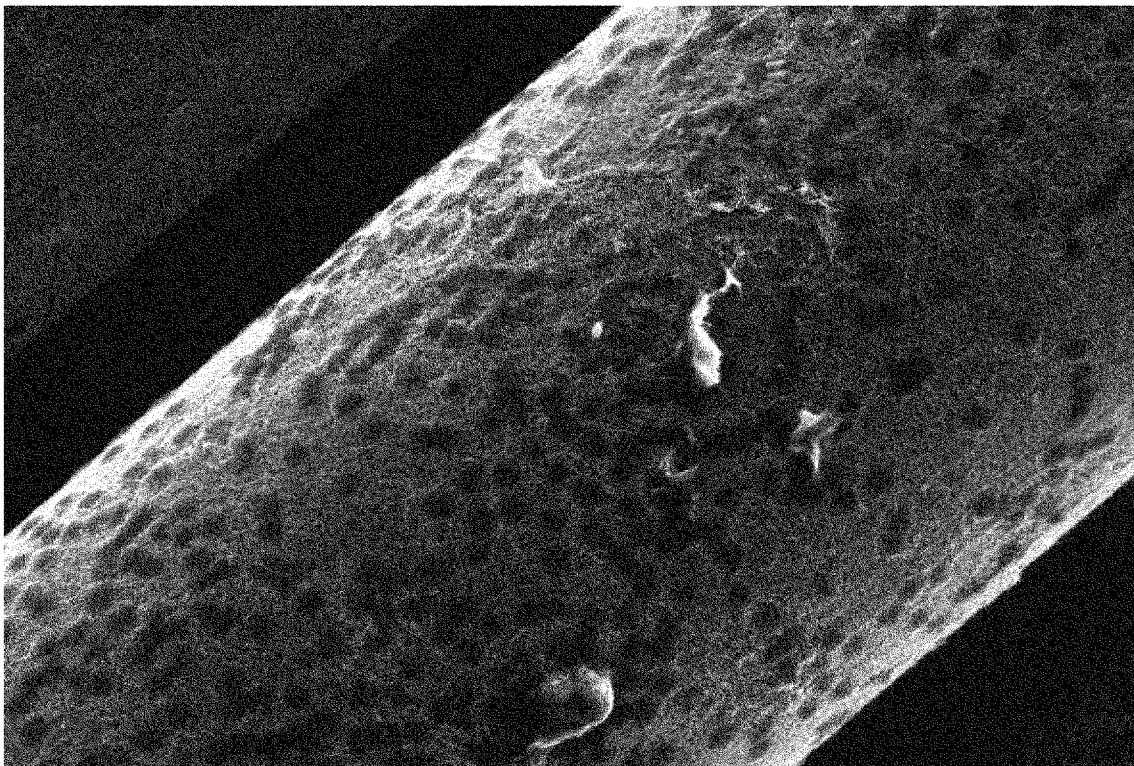
[図7]



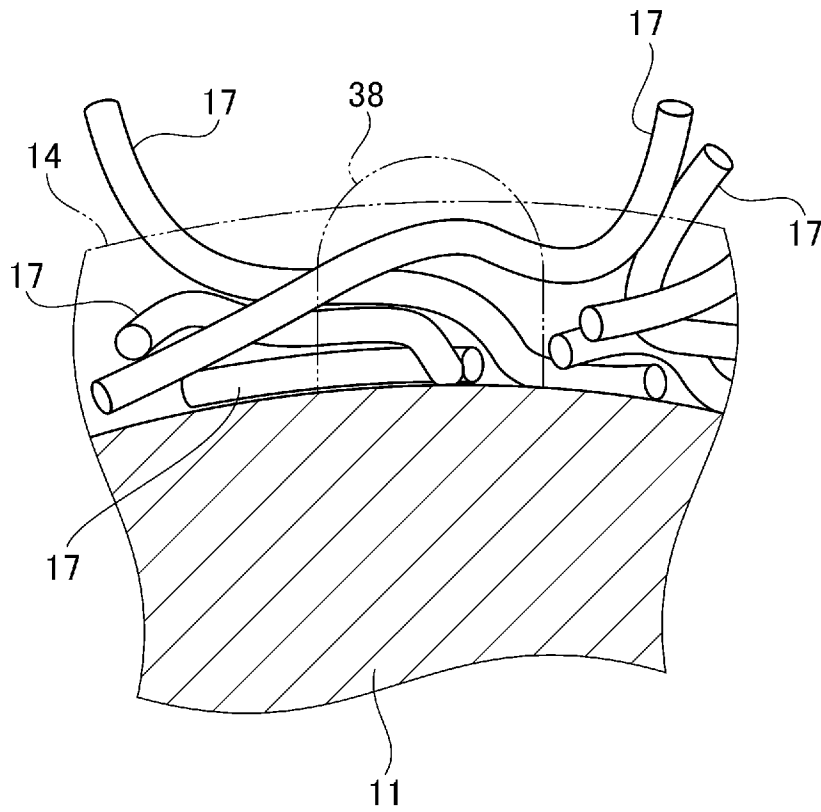
[図8]



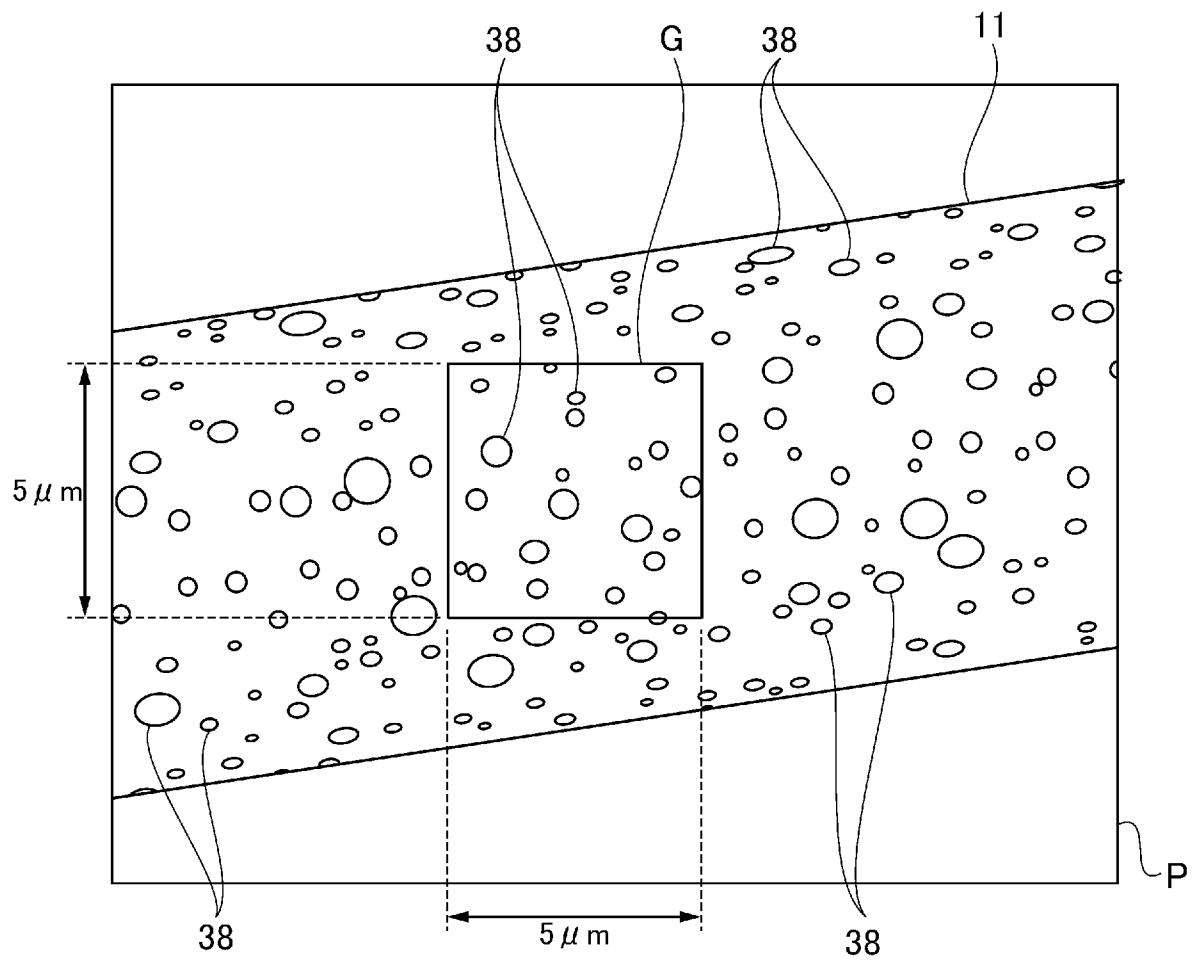
[図9]



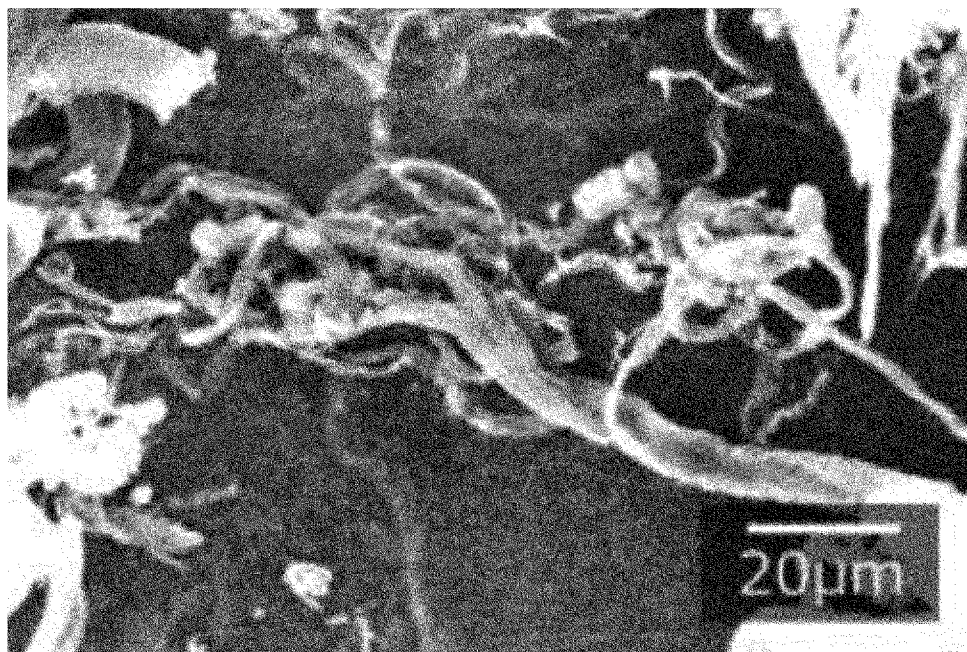
[図10]



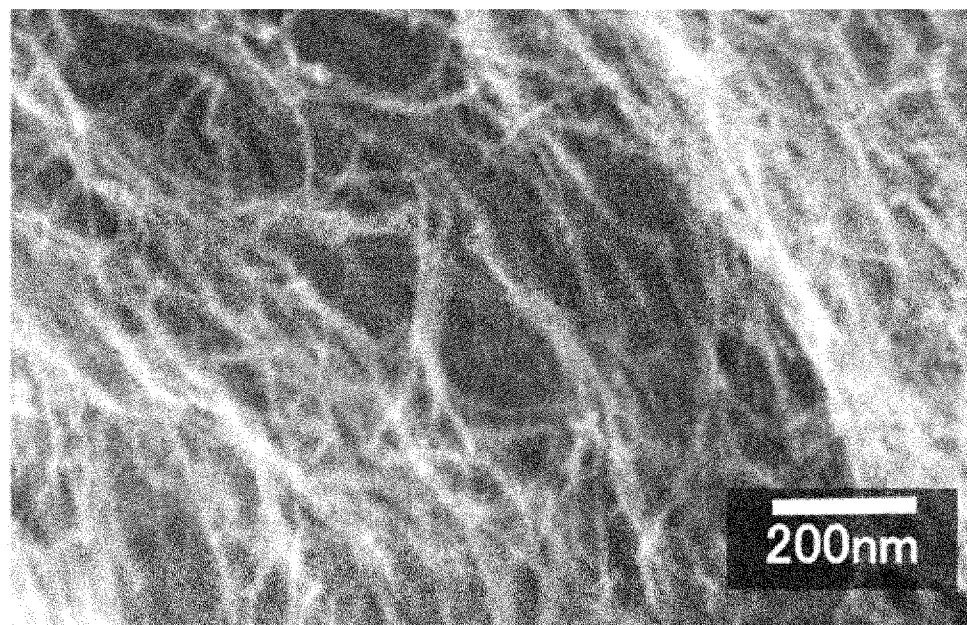
[図11]



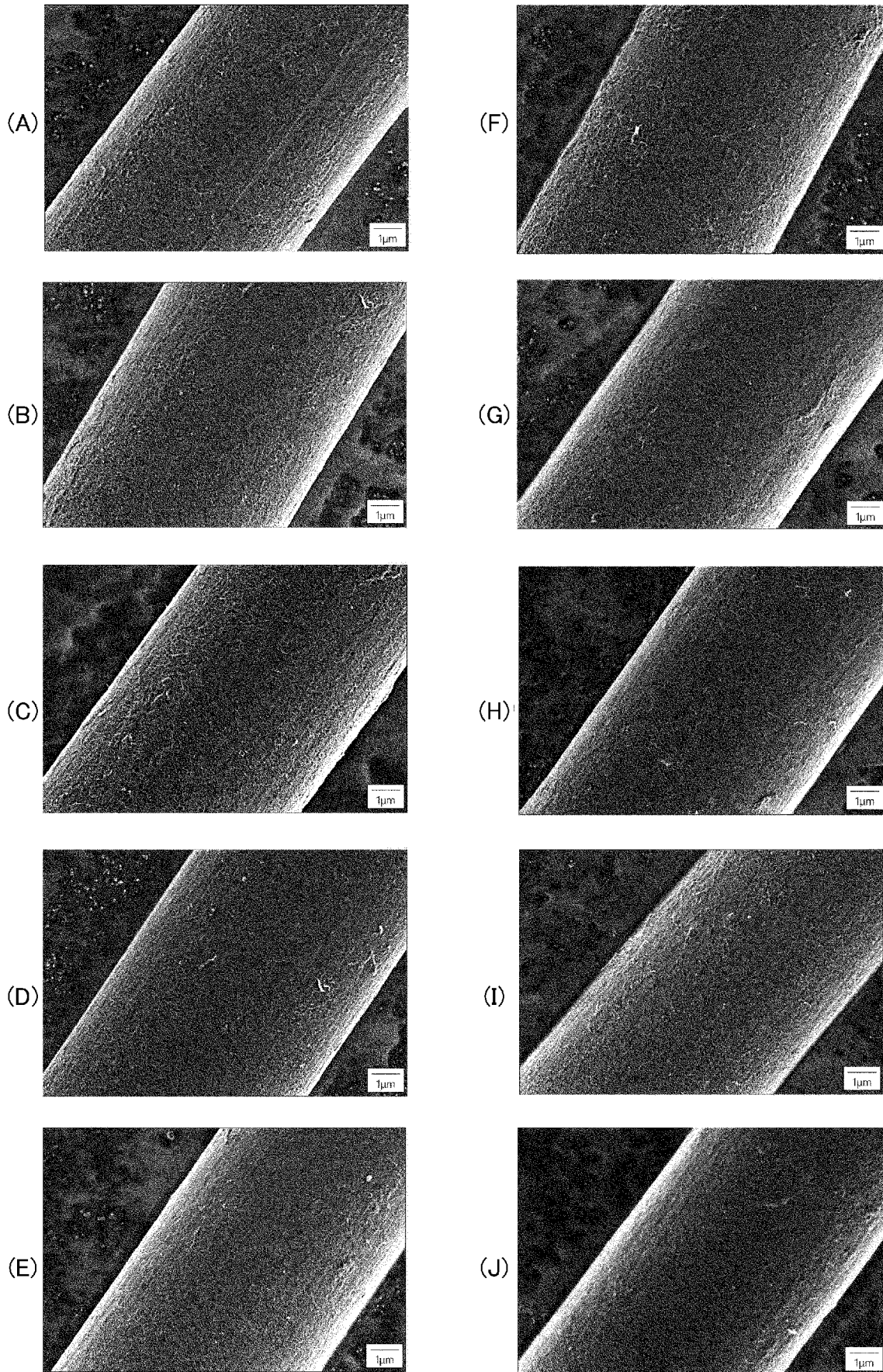
[図12]



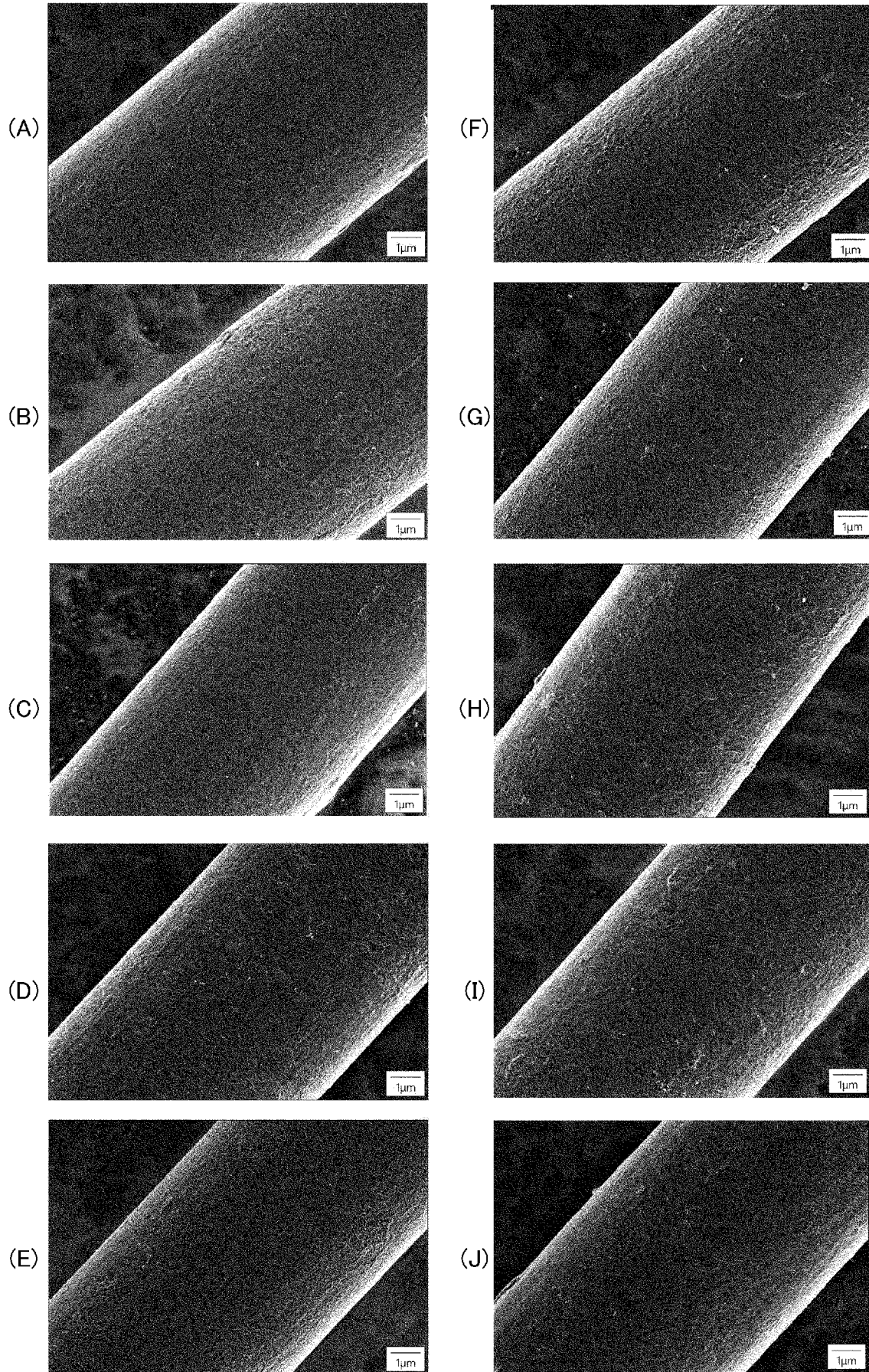
[図13]



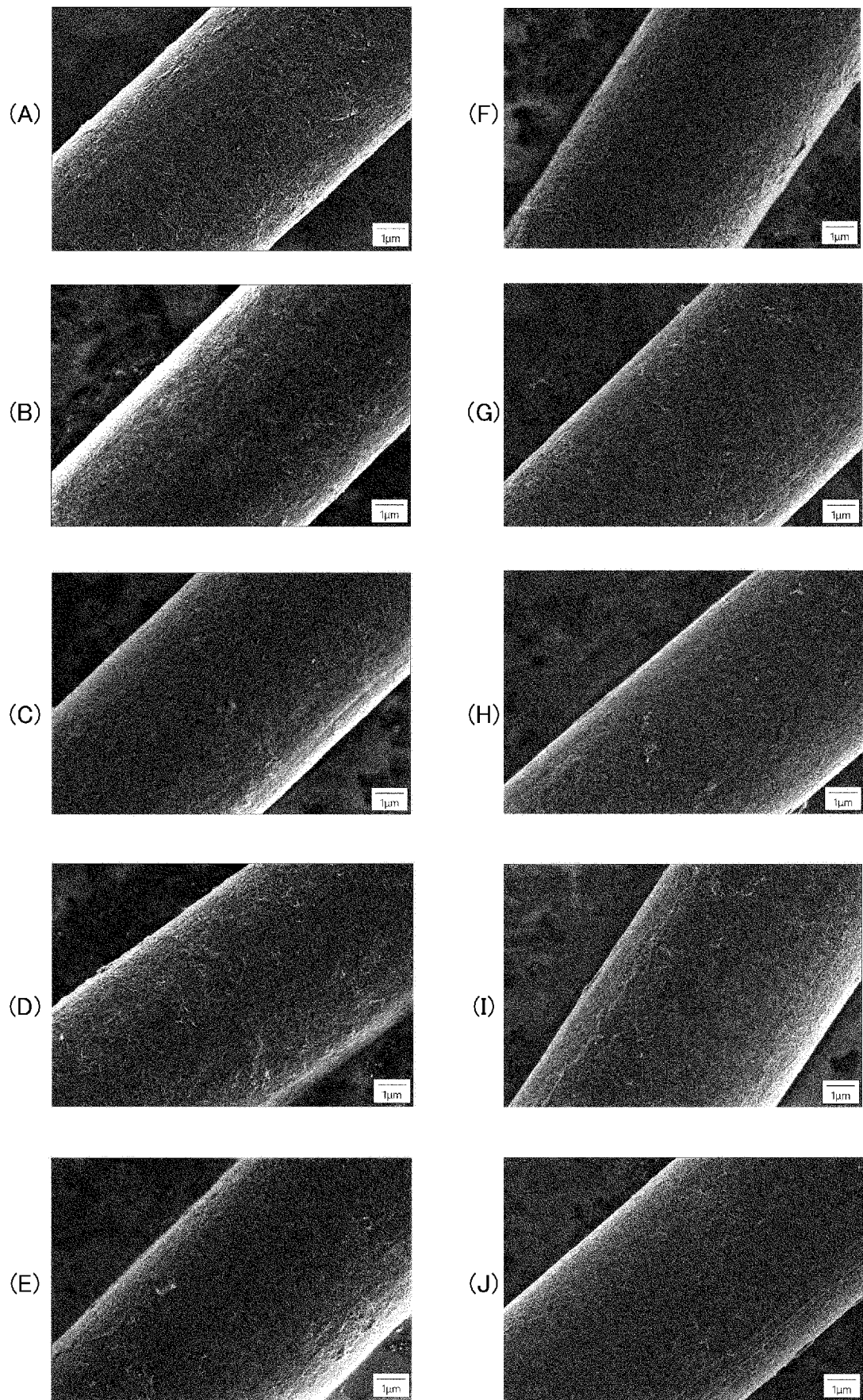
[図14]



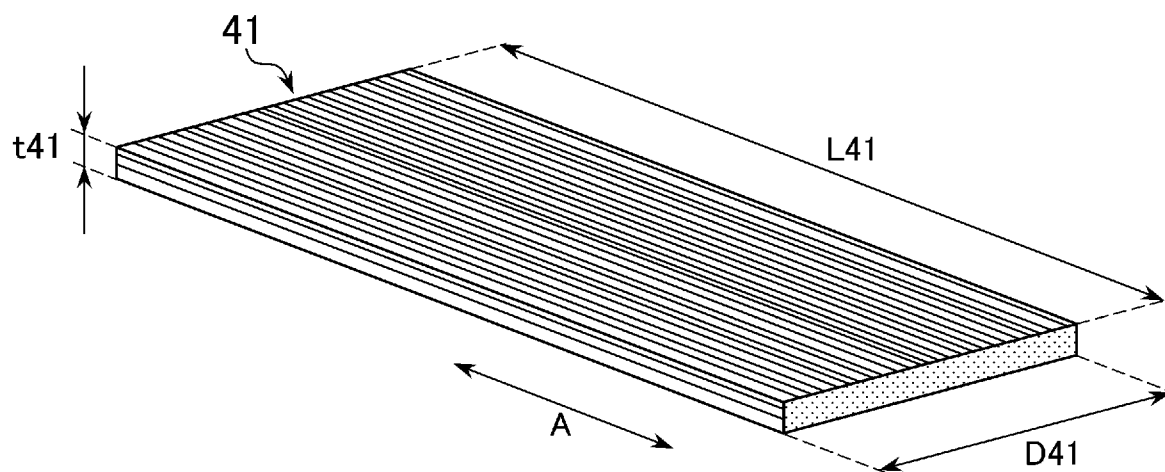
[図15]



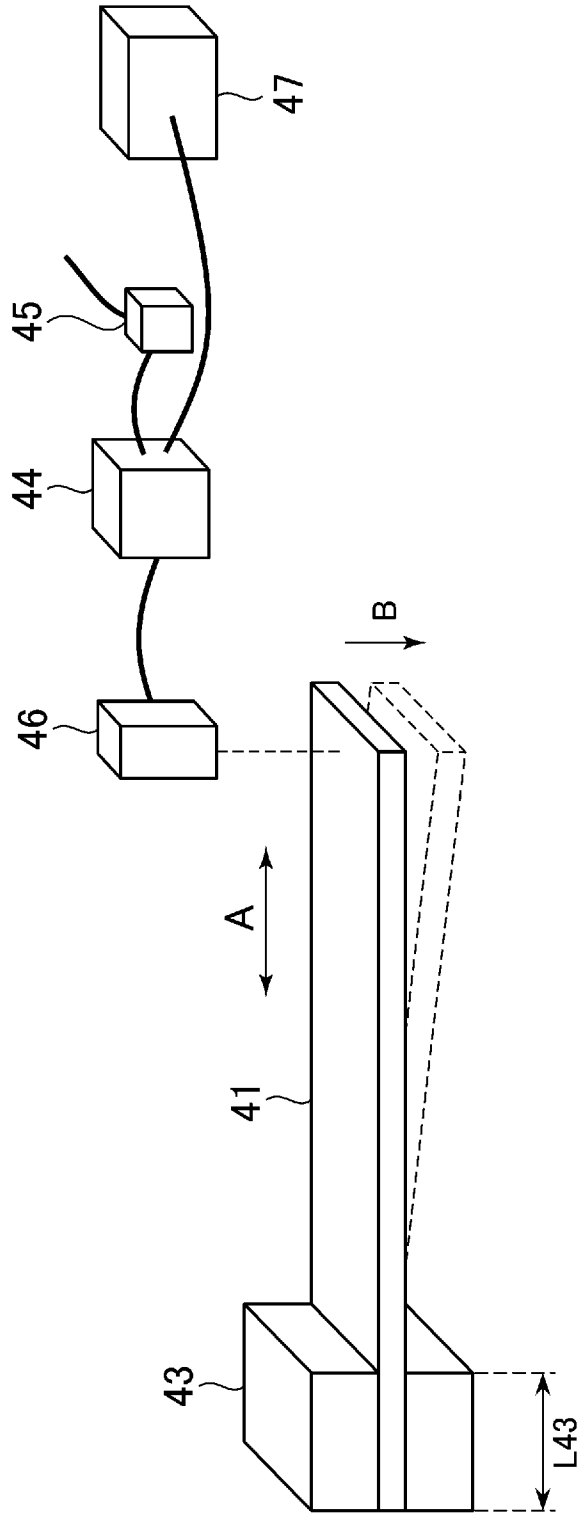
[図16]



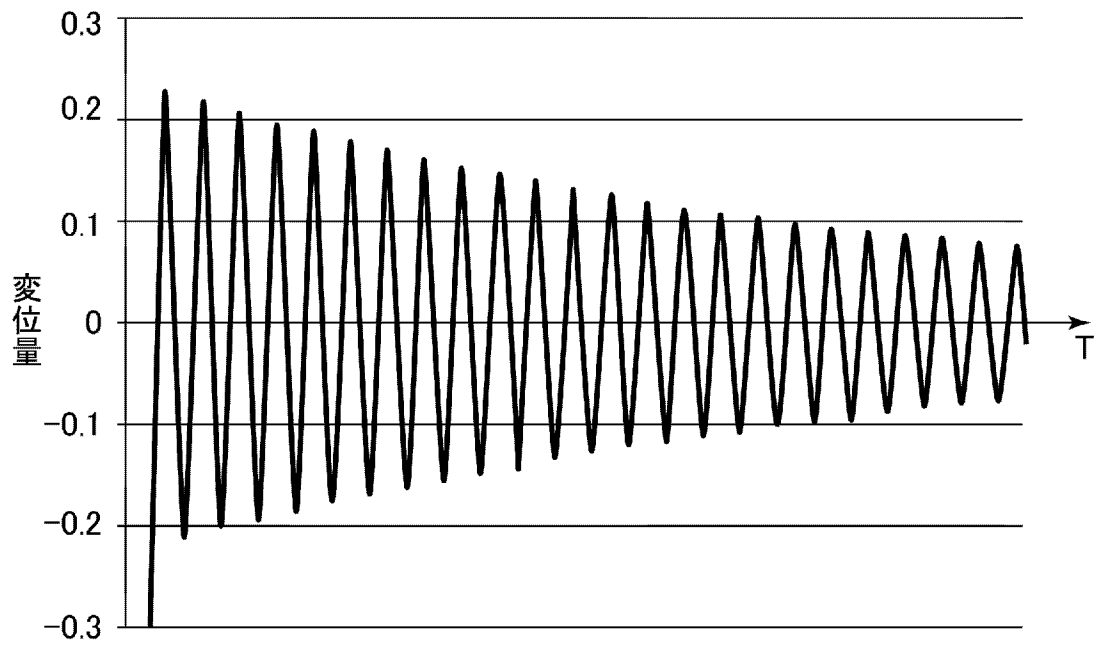
[図17]



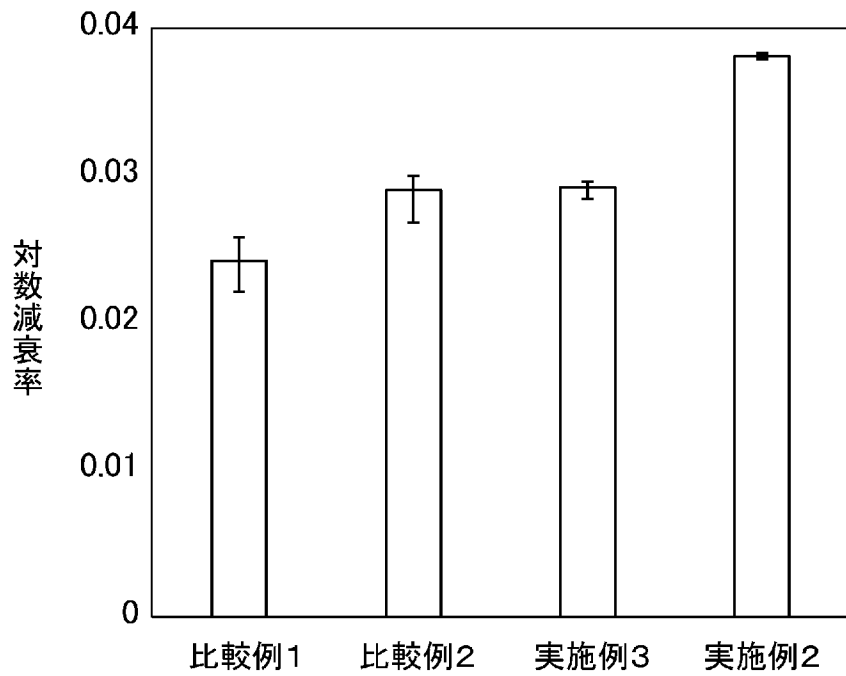
[図18]



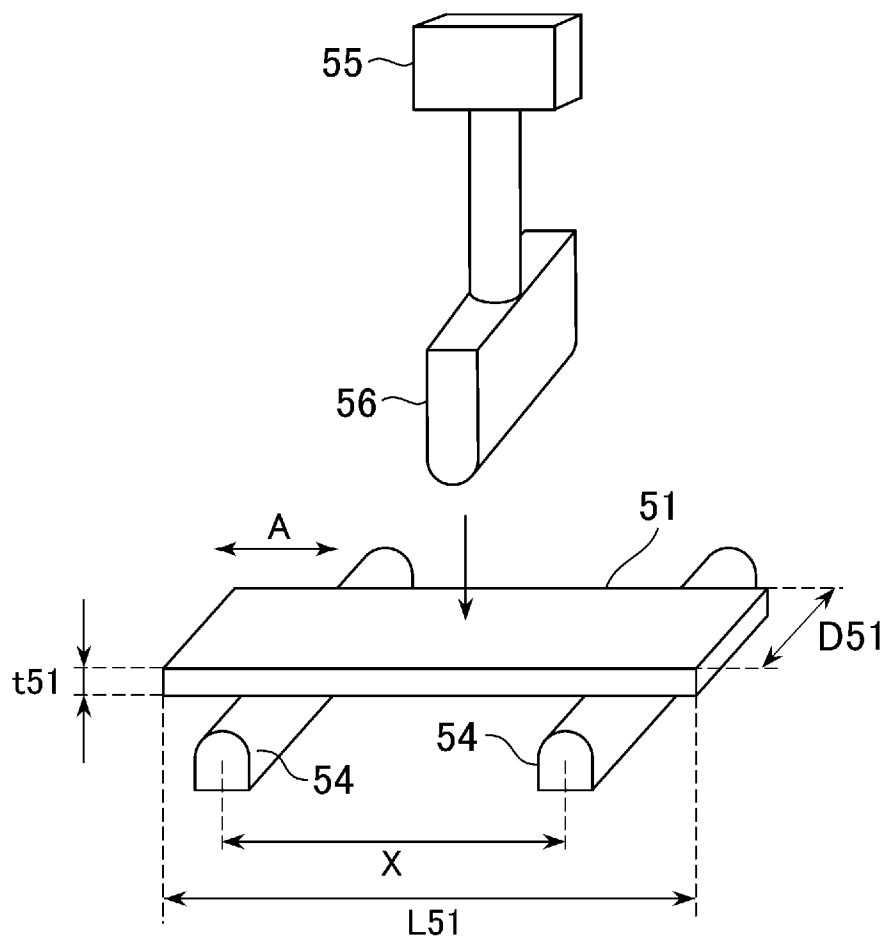
[図19]



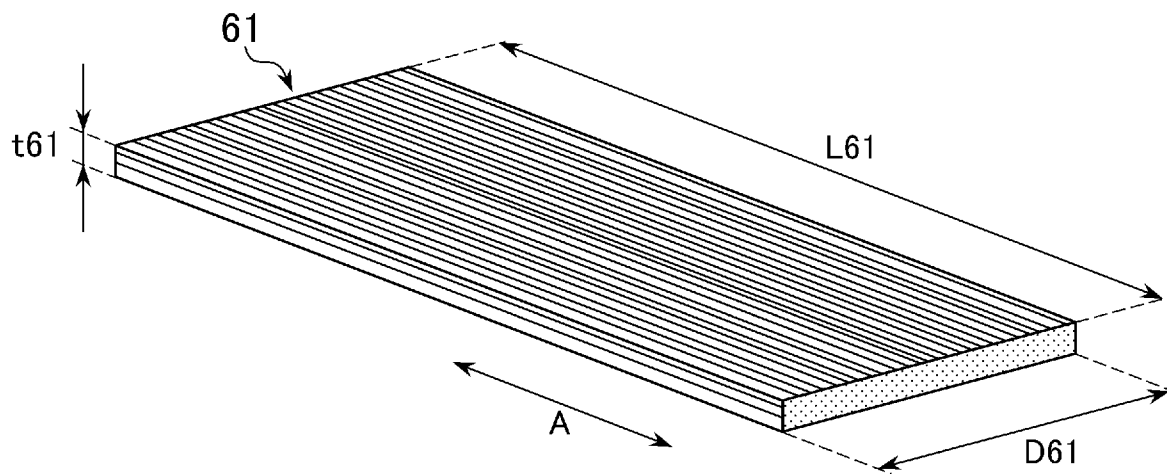
[図20]



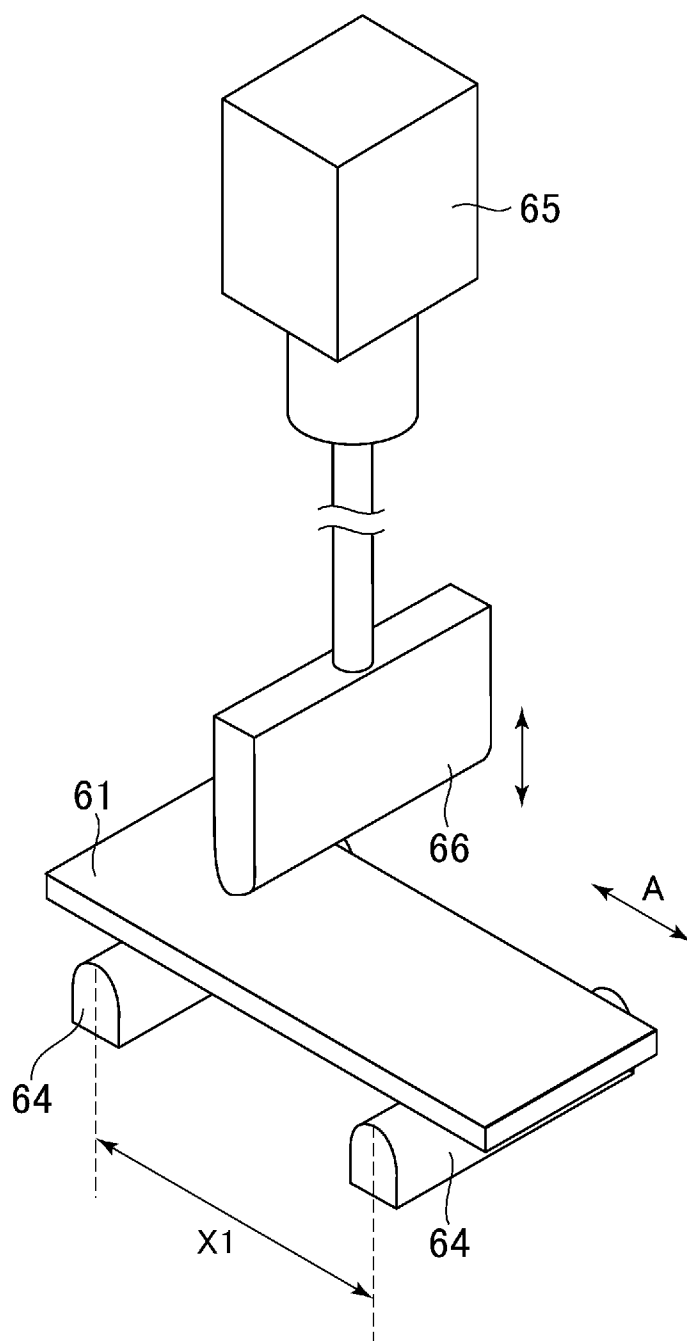
[図21]



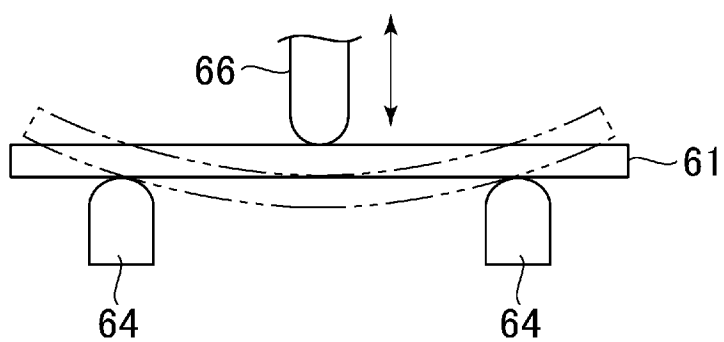
[図22]



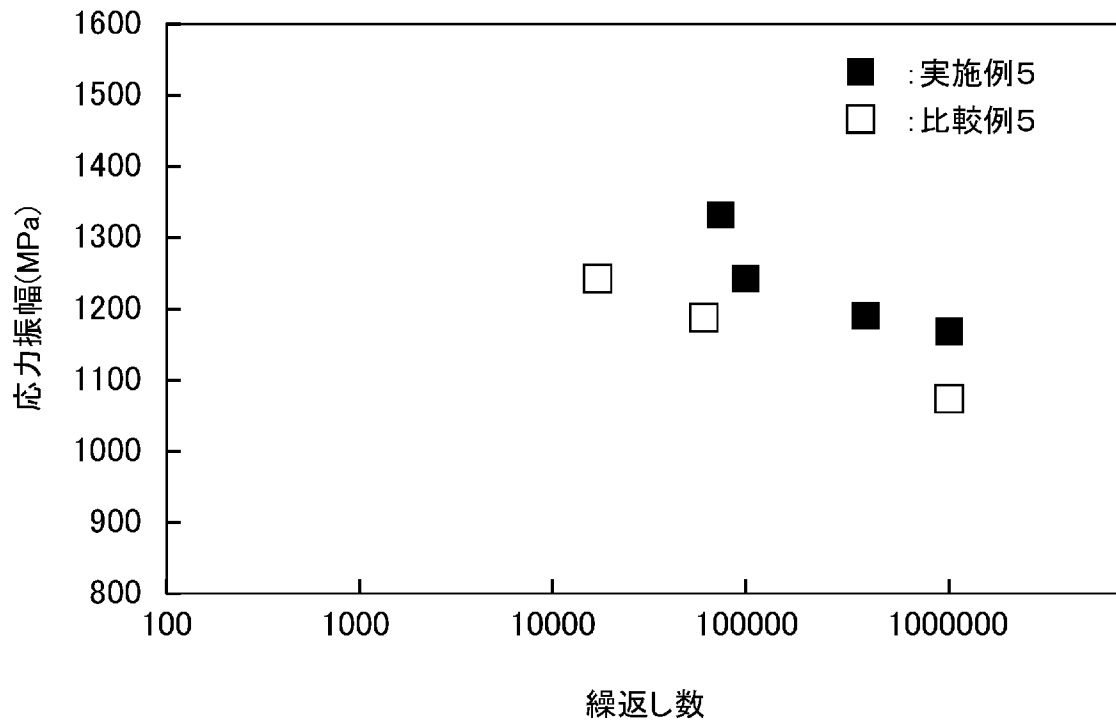
[図23]



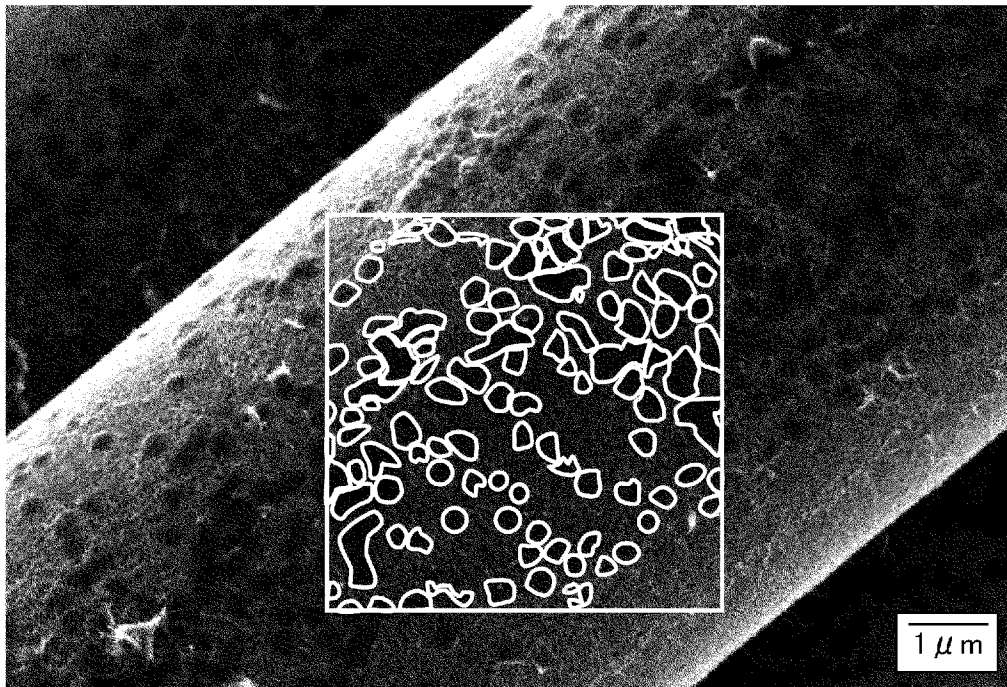
[図24]



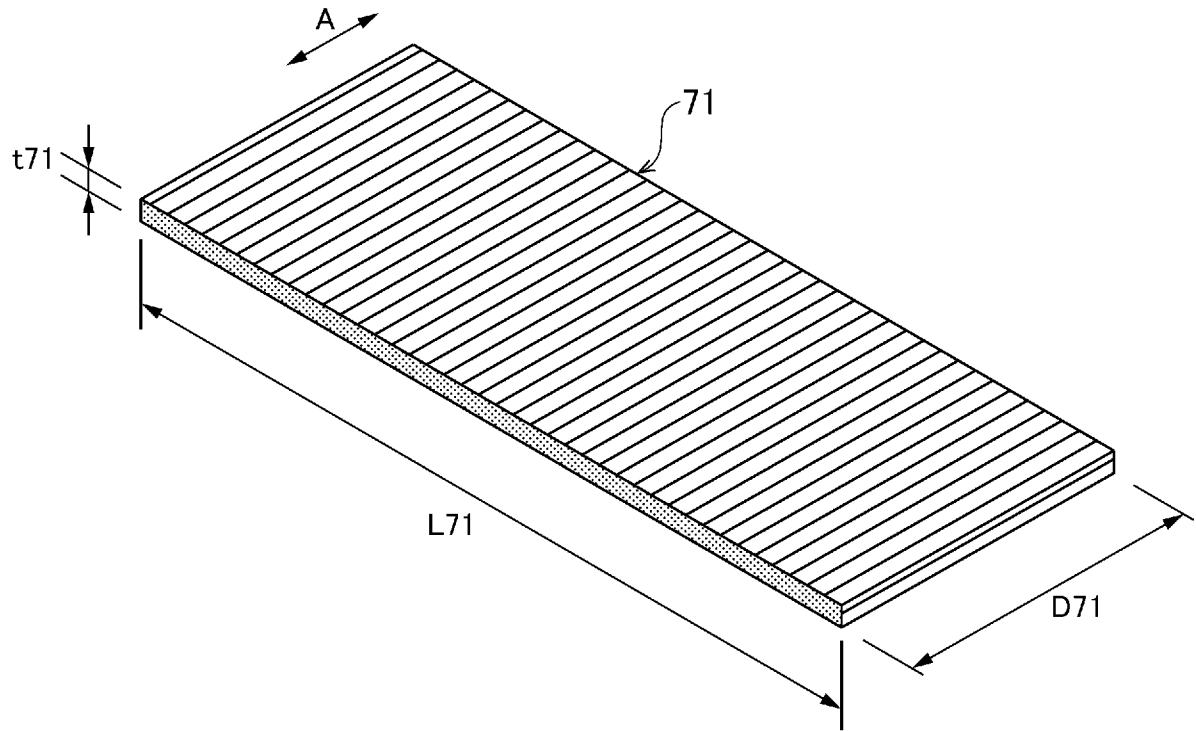
[図25]



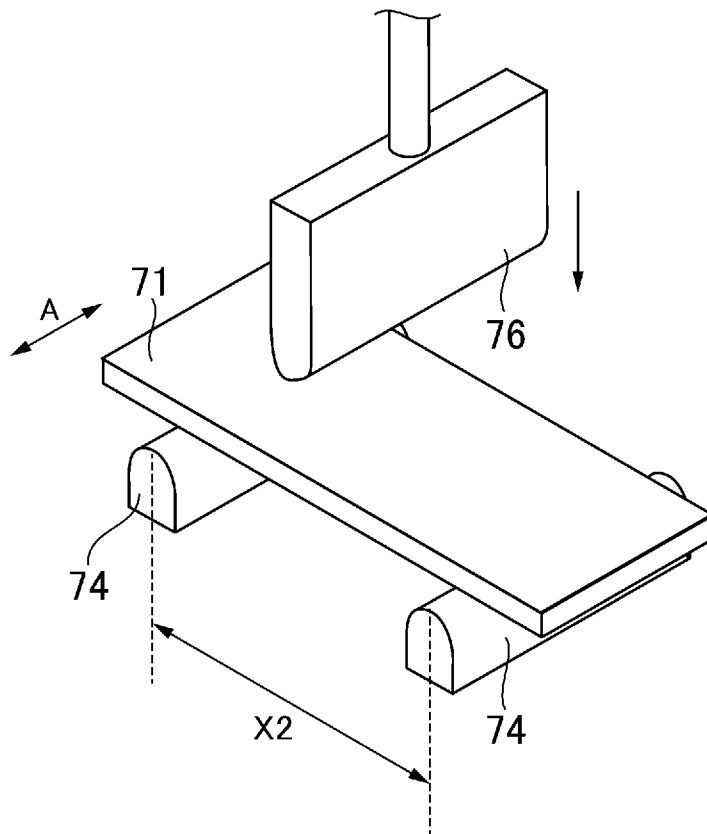
[図26]



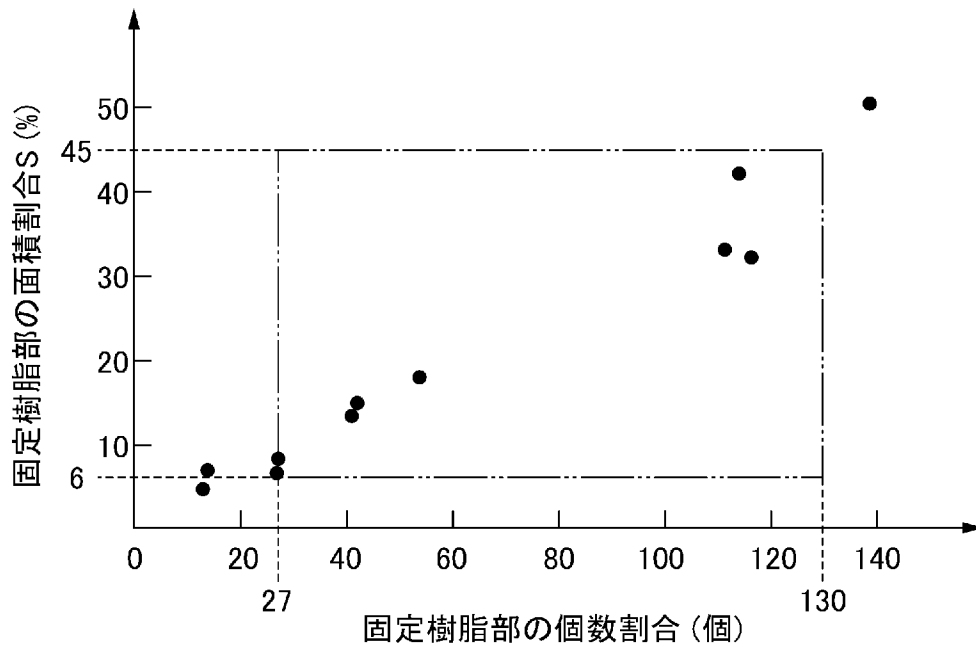
[図27]



[図28]



[図29]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/022976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. D06M11/74 (2006.01) i, C01B32/05 (2017.01) i, C01B32/168 (2017.01) i,
C01B32/174 (2017.01) i, C01B32/176 (2017.01) i, C08J5/04 (2006.01) i

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)

Int.Cl. D06M11/74, C01B32/05, C01B32/168, C01B32/174, C01B32/176,
C08J5/04

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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, claims 1-4, paragraph [0028] & US 2018/0119332 A1 (claims 1-4) & WO 2016/159122 A1 & EP 3279394 A1 & TW 201702292 A & CN 107429477 A & KR 10-2017-0131391 A	1-18
Y	JP 2008-201626 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 September 2008, claim 1, paragraph [0006] (Family: none)	1-18

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

“I” 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 August 2019 (07.08.2019)

Date of mailing of the international search report
20 August 2019 (20.08.2019)

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

International application No.

PCT/JP2019/022976

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-190969 A (NITTA CORP.) 10 November 2016, claim 1, paragraph [0041] & US 2018/0112047 A1 (claim 1, paragraph [0055]) & WO 2016/159121 A1 & EP 3279255 A1 & TW 201708097 A & CN 107429016 A & KR 10-2017-0133335 A	1-18
Y	JP 2016-84547 A (NITTA CORP.) 19 May 2016, claims 1, 5, paragraph [0023] & US 2017/0314188 A1 (claims 1, 5, paragraph [0033]) & WO 2016/063809 A1 & EP 3211131 A1 & KR 10-2017-0074927 A & CN 107075788 A	6, 7
P, A	WO 2019/65535 A1 (NITTA CORP.) 04 April 2019, entire text & JP 2019-60050 A	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int.Cl. D06M11/74(2006.01)i, C01B32/05(2017.01)i, C01B32/168(2017.01)i, C01B32/174(2017.01)i, C01B32/176(2017.01)i, C08J5/04(2006.01)i			
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 (IPC))			
Int.Cl. D06M11/74, C01B32/05, C01B32/168, C01B32/174, C01B32/176, C08J5/04			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019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) 2016.11.17, 請求項1-4, [0028] & US 2018/0119332 A1 (claim 1-4) & WO 2016/159122 A1 & EP 3279394 A1 & TW 201702292 A & CN 107429477 A & KR 10-2017-0131391 A	1-18	
Y	JP 2008-201626 A (東レ株式会社) 2008.09.04, 請求項1, [0006] (ファミリーなし)	1-18	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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矛盾するものではなく、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 07.08.2019		国際調査報告の発送日 20.08.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 川口 裕美子	4S 9829
		電話番号 03-3581-1101 内線	3474

C (続き) . 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 2016-190969 A (ニッタ株式会社) 2016. 11. 10, 請求項 1, [0041] & US 2018/0112047 A1 (claim 1, [0055]) & WO 2016/159121 A1 & EP 3279255 A1 & TW 201708097 A & CN 107429016 A & KR 10-2017-0133335 A	1-18
Y	JP 2016-84547 A (ニッタ株式会社) 2016. 05. 19, 請求項 1, 5, [0023] & US 2017/0314188 A1 (claim 1, 5, [0033]) & WO 2016/063809 A1 & EP 3211131 A1 & KR 10-2017-0074927 A & CN 107075788 A	6, 7
P, A	WO 2019/65535 A1 (ニッタ株式会社) 2019. 04. 04, 全文 & JP 2019-60050 A	1-18