

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-224411

(P2013-224411A)

(43) 公開日 平成25年10月31日(2013.10.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 5/04 (2006.01)	C08J 5/04 CER	4F072
	C08J 5/04 CEZ	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2013-49945 (P2013-49945)</p> <p>(22) 出願日 平成25年3月13日 (2013.3.13)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2012-63165 (P2012-63165)</p> <p>(32) 優先日 平成24年3月21日 (2012.3.21)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p>	<p>(71) 出願人 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号</p> <p>(72) 発明者 下山 悟 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内</p> <p>(72) 発明者 堀口 智之 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内</p> <p>(72) 発明者 梶原 健太郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内</p> <p>Fターム(参考) 4F072 AA02 AA08 AA09 AB10 AB14 AB29 AB34 AC02 AD44 AH04 AL02</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 繊維強化複合材料

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、低コストで高強度を両立する繊維強化複合材料を創出することにある。

【解決手段】本発明の繊維強化複合材料は、強化繊維と樹脂とからなる繊維強化複合材料であって、繊維長51～200mmの強化繊維が繊維体積含有率30～60%含まれてなることを特徴とするものである。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

強化繊維と樹脂とからなる繊維強化複合材料であって、繊維長 51 ~ 200 mm の強化繊維が繊維体積含有率 30 ~ 60 % 含まれてなることを特徴とする繊維強化複合材料。

【請求項 2】

強化繊維を構成する基材の見かけ密度が 0.500 ~ 1.100 g / cm³ である請求項 1 に記載の繊維強化複合材料。

【請求項 3】

繊維強化複合材料の厚みから、樹脂を除いた後の厚みを除した比が 0.70 ~ 1.30 である請求項 1 または 2 に記載の繊維強化複合材料。

10

【請求項 4】

強化繊維が炭素繊維である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の繊維強化複合材料。

【請求項 5】

樹脂が熱可塑性樹脂である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の繊維強化複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維強化複合材料にかかるものであり、より詳細には、熱可塑性や熱硬化性の樹脂と強化繊維とからなる繊維強化複合材料に関する。

【背景技術】

20

【0002】

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

【0003】

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

30

【0004】

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

【0005】

40

そこで、連続繊維とは異なり 5 ~ 50 mm 程度の繊維長を有する、樹脂と強化繊維からなるチョップドストランドプリプレグ（例えば、特許文献 2）が知られている。かかるプリプレグからなる複合材料シートは、繊維束がランダムな方向に向いていることから、複合材料シートを積層することなく擬似等方性を示す材料とすることができ、しかし、繊維束がランダムに配向しているものの、単繊維状態でランダムに配向しているものではないため、繊維の分布ムラ、配向ムラが生じやすく、強度バラツキが生じる場合がある。

【0006】

また、単繊維状態でランダムに配向させる技術として、湿式抄紙（例えば、特許文献 3）が知られている。かかる抄紙からなるシートは、単繊維がランダムな方向に向いていることから、繊維の分布ムラ、配向ムラが少なく、さらにコストを抑えることができる。し

50

かし、請求項1に記載のとおり、繊維長が5～50mmのものの重量割合が60wt%以上である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2004-277955号公報

【特許文献2】特開平9-155862号公報

【特許文献3】特開2011-21303号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述したように、特許文献2や特許文献3のような方法で強化繊維をランダムに配向させたシートでは低コスト化は可能であるが、高強度の複合材料を得ることが困難であった。そこで、本発明の課題は、低コストで高強度を両立する繊維強化複合材料を創出することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

ここで発明者らは、上述の複合材料においては、繊維長が50mm以下であることに着目し、繊維長をコントロールすることで、高強度を達成できるのではないかと考えた。そして、鋭意努力した結果、以下の発明に想到したものである。

【0010】

本発明は、上記課題を解決するため、以下の構成を有する。すなわち、本発明の繊維強化複合材料は、強化繊維と樹脂とからなる繊維強化複合材料であって、繊維長51～200mmの強化繊維が繊維体積含有率30～60%含まれてなることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、比較的繊維長が長い強化繊維を高体積含有率で複合させることにより、繊維強化複合材料の低コストと高力学物性を両立することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

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

【0013】

本発明の強化繊維は、51～200mmの繊維長を有するものである。本発明で言う繊維長とは、繊維強化複合材料の一部を切り出して樹脂を除去することで得た炭素繊維シートから、無作為に炭素繊維を400本抽出し、光学顕微鏡もしくは走査型電子顕微鏡にてその長さを10μm単位まで繊維長を測定し、その平均により求めた繊維の長さのことである。

【0014】

強化繊維の繊維長としては、複合材料とした際の引張強度や対衝撃性などの力学物性が向上するため長いことが好ましいが、強化繊維を短繊維とし、ランダムに配向することで長繊維では得られない擬似等方性が得られ、低コスト化することができる。ここで擬似等方性とは、巨視的に見て面内の引張強度、引張弾性率が等方性を有することをいう。

10

20

30

40

50

【0015】

本発明の強化繊維の繊維長は、複合材料とした際に良好な強度が得られる点で繊維長は51mm以上が好ましく、不連続繊維としての取り扱い性に優れ、繊維のランダム配向を制御しやすいことから繊維長が200mm以下が好ましい。このような繊維長の強化繊維を高体積含有率で樹脂と複合化することで、擬似等方性と複合材料の強度をバランスさせることができ、本発明の効果である低コストと高力学物性を達成することができる。複合材料の強度を向上できることから、繊維長は70mm以上であることがより好ましく、100mm以上であることがさらに好ましい。また、繊維配向方向の制御が容易となることから、繊維長は160mm以下であることがより好ましく、140mm以下であることがさらに好ましい。

10

【0016】

なお、強化繊維は、繊維の分布ムラや配向ムラを抑制するため、繊維束の状態よりも単繊維状態で配向させることが好ましい。

【0017】

また、強化繊維がスパイラル状、ジグザグ状、状等の屈曲、挫屈、湾曲形状などの捲縮を有すると、カードの通過を向上でき強化繊維の乾式不織布の作成が容易になることから好ましい。

【0018】

本発明の繊維強化複合材料において、強化繊維の繊維体積含有率は30～60%である。体積含有率が30%以上、好ましくは40%以上であると、高い引張強度、引張弾性率を発揮することができる。また、60%以下、好ましくは50%以下であると、繊維の破断を抑制し、強化繊維の物性をより高く発揮でき、比強度に優れた材料とすることができる。

20

【0019】

本発明の強化繊維基材の見かけ密度は0.500～1.100g/cm³とすることが好ましい。見掛け密度を0.500g/cm³以上にすると高い強度が得られやすい点で好ましく、1.100g/cm³以下にすると炭素繊維同士の接触が少なく、炭素繊維が破断しにくいことから、比強度が優れた材料を得られやすい点で好ましい。

【0020】

一般に炭素繊維がランダムに配向したシートは、炭素繊維の剛性により嵩高性を有し、単純に炭素繊維を堆積させてシート化した場合は本発明の見かけ密度とすることは困難である。上述のように、炭素繊維の体積含有率を30～60%とするために嵩高い炭素繊維シートに対して強引に樹脂を含浸すると、気泡残留による欠点の発生や炭素繊維の破断が起こったり、高圧プレス機が必要となる等、種々の問題が発生する。

30

【0021】

一方、後述する本願発明の製造方法によって、炭素繊維シートの見かけ密度を本発明の範囲とすることで、このような問題を抑制することが可能になる。

【0022】

なお、本発明の繊維強化複合材料における炭素繊維シートの見かけ密度は、炭素繊維と樹脂からなる繊維強化複合材料から、樹脂を除いて測定した値か、または、樹脂を含浸する直前の炭素繊維シートをそのまま測定した値のいずれかを用いることができ、少なくとも一方が本発明の範囲であればよい。

40

【0023】

樹脂を除く手段としては特に限定されず、樹脂を溶解・分解することができる溶液で処理する方法、JIS K 7075(1991)に記載される方法等を適用することができる。

【0024】

複合材料から樹脂を除いた後の、あるいは樹脂を含浸する前の強化繊維基材の見かけ密度は、JIS L 1913 6.1(厚さ(A法))に準じて、5cm×5cmの試験片を10枚採取し、(株)大栄科学精機製作所製の全自動圧縮弾性・厚さ測定器(型式:C

50

E H - 4 0 0) を用いて、圧力 0 . 5 k P a の加圧下で 1 0 秒後における各試験片の厚さを測り、その平均値を厚さとして求めた後、この厚さと長さ (5 c m × 5 c m) 、重量から、少数第 3 位四捨五入して求めることができる。これにより得られた見かけ密度を、本発明でいう強化繊維基材の見かけ密度とした。

【 0 0 2 5 】

一般に炭素繊維強化複合材料をスタンパブルシートとして用いる場合、樹脂を除くと炭素繊維シートはいわゆるスプリングバックによって樹脂含浸前の厚みに回復する性質がある。スプリングバックが大きい場合、意図しない変形が起こりやすくなること、厚さが不均一となりやすくなること、等の問題があるため好ましくない。本発明では、炭素繊維シートの見かけ密度を本発明の範囲とすることで、このスプリングバックを抑制できるという効果を得ることができる。見かけ密度は、目的とする繊維強化複合材料の繊維体積含有率に応じて調整するため、単純に高密度であれば良いというものではなく、見かけ密度は目的の繊維体積含有率を考慮して設定することが好ましい。言い換えると、見かけ密度から導かれる空隙率は、全体から繊維体積含有率を除いた樹脂体積含有率を考慮して設定することが好ましい。

10

【 0 0 2 6 】

少なくともシートの空隙率は、目標とする樹脂体積含有率の 1 . 5 0 倍以下とすることが好ましく、1 . 2 0 倍以下とすることがより好ましい。1 . 5 0 倍以下とすることで、元の空隙に樹脂を大部分含浸することができ、含浸時の圧縮を抑制することで、繊維の破断を抑制することができる。一方、強化繊維シートの空隙率が小さすぎる場合、シートの空隙以外の箇所にも多量の樹脂を含浸することは難しいため、目標とする繊維体積含有率を得ることが困難になる。そのため、空隙率は目標とする樹脂体積含有率の 0 . 8 0 倍以上が好ましい。

20

なお、空隙率は、以下の式から求めることができる。

【 0 0 2 7 】

$$\text{空隙率 (\%)} = (1 - \text{炭素繊維不織布の見掛け密度} / \text{炭素繊維の真密度}) \times 1 0 0$$

また、炭素繊維シートのスプリングバックを小さくするため、繊維強化複合材料の厚みから、樹脂を除いた後の厚みを除した比が 0 . 7 0 ~ 1 . 3 0 であることが好ましく、0 . 8 0 以上がより好ましく、0 . 9 0 以上がさらに好ましい。また、1 . 2 0 以下がより好ましく、1 . 1 0 以下がさらに好ましい。

30

【 0 0 2 8 】

本発明の繊維強化複合材料に用いることができる強化繊維は、特に限定されるものではなく、アルミニウム、鉄、マグネシウム、チタンおよびこれらとの合金などの金属繊維や、S i C を主成分とする繊維、ガラス繊維、ホウ素繊維、アルミナ繊維、石英繊維、ポリアクリロニトリル (以下、P A N と略す) 系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、活性炭素繊維などの無機繊維や、アラミド繊維、ポリブチレンテレフタレート繊維、超高分子量ポリエチレン繊維、ポリパラフェニレンベンツピスオキサゾール繊維、ポリアリレート繊維などの有機繊維や、ニッケルや銅をガラス繊維や炭素繊維などの表面にコーティングした金属被覆繊維等が挙げられる。繊維体積含有率が高くなると強化繊維複合材料が重くなるため、これらの繊維のうち、軽量で引張弾性率の高い炭素繊維を用いることは比強度の高い強化繊維複合材料が得られるため好ましく、中でも弾性率が低い前駆体繊維から弾性率が高い強化繊維に非可逆的に変化するプロセスを有する点で、P A N 系の炭素繊維がさらに好ましく適用できる。

40

【 0 0 2 9 】

また、本発明で用いる樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、メラミン、フェノール、ポリイミドなどの熱硬化性樹脂や、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエステルなどの熱可塑性樹脂等を挙げることができる。一般に、熱可塑性繊維を用いて繊維体積含有率の高い強化繊維複合材料を得るためには、高圧力のプレスで強化繊維基材を圧縮する必要がある。そのため、強化繊維が高弾性率である程、破断しやすく、比強度の高い強化繊維複合材料を得ること

50

は難しくなる傾向にある。本発明では、見掛け密度が $0.500 \sim 1.000 \text{ g/cm}^3$ と高密度の強化繊維基材を用いるため、プレスによる基材の圧縮は低圧力で行うことができ、強化繊維の破断を抑制することが容易になる。そのため、成形が容易となるためコスト的に有利となるという効果を奏する。また、熱可塑性樹脂は成型時の粘度が熱硬化性樹脂と比較して高くなるため成型が困難となる傾向があるが、本願発明では熱可塑性樹脂でも容易に成型できるため、熱可塑性樹脂を用いることは本願発明の好ましい態様である。また、熱可塑性樹脂の場合、繊維の流動性が改善できる場合もある。強化繊維に炭素繊維を用いる場合、含浸性や炭素繊維と樹脂の接着性に優れる点で、熱可塑性樹脂の中でもポリアミドが特に好ましい。

【0030】

次に、本発明の繊維強化複合材料を得るための好ましい製造方法について、PAN系の炭素繊維を使用した例を記載する。

【0031】

アクリル系共重合体としては、アクリロニトリル90重量%、好ましくは95重量%以上からなるアクリル系共重合体を使用することができる。アクリロニトリルと共重合するモノマーとしては、アクリル酸、イタコン酸等の有機酸、若しくはそれらの有機酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、またはアリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸等の有機酸、若しくはそれら有機酸の金属塩等が挙げられる。

【0032】

アクリル共重合体は、乳化重合、塊状重合あるいは溶液重合等の公知の方法によって重合することができ、紡糸原液は、ジメチルアセチアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、硝酸あるいはロダンソーダ水溶液等により調製することができる。なお、紡糸原液中のアクリロニトリル共重合体の濃度は、好ましくは13~25重量%、より好ましくは15~20重量%である。アクリロニトリル共重合体の濃度が13重量%未満の場合は、乾湿式紡糸法により得られる繊維の表面に、フィブリルに起因する凹凸の発生が顕在化し、得られる炭素繊維の強度特性が低下することがある。

【0033】

次に、この紡糸原液を口金から一旦空気中に押し出し、溶媒と水から成る凝固浴中に紡出する乾湿式紡糸法により紡糸後、水洗、浴延伸する。ここで構成単繊維間での接着を有効に抑止するために、例えば、アミノ変性シリコーンを必須成分としたシリコーン系油剤等を付与することが好ましい。その後、乾燥緻密化し必要に応じて加圧スチーム等の熱媒中で延伸することによりアクリル系前駆体繊維を得る。

【0034】

このようにして得られたアクリル系前駆体繊維を、200~300の空気雰囲気中で、必要に応じて延伸しながら加熱することにより耐炭化繊維を得る。

【0035】

得られた耐炭化繊維は、51~200mmの短繊維とし、スクリーン法やピッカーローター法などのエアレイ法によりシート化する方法や、捲縮付与を行った後に短繊維とし、カード、クロスラッパーを通過させてシート化する方法などの方法で耐炭化繊維構造体を作製し、これを熱プレスにより緻密化した後に焼成することで、見掛け密度が $0.500 \sim 1.100 \text{ g/cm}^3$ の炭素繊維基材が得られる。また、シート化後にニードルパンチを行うことで耐炭化繊維構造体の形態安定性を向上させることができる。

【0036】

なお、特開2004-300601号公報に記載のように、耐炭化処理前に短繊維とした場合は、耐炭化処理時と炭化焼成時の2段階で繊維の収縮が発生するため、所望の繊維長にコントロールすることが難しいため、耐炭化繊維とした後に短繊維化することが好ましい。

【0037】

このようにして得られる炭素繊維基材は、繊維強化複合材料の厚みから、樹脂を除いた

10

20

30

40

50

後の厚みを除した比が0.70～1.30の特徴を有する。

【0038】

次に、耐炎化繊維構造体の作製例として、捲縮付与を行い、カード、クロスラッパによりシート化する方法について詳細に説明する。

【0039】

耐炎化繊維への捲縮の付与は、座屈を利用した機械的押し込み加工法を用いることができる。耐炎化繊維の捲縮数は5～15個/インチ、捲縮率は5～20%が好ましい。

【0040】

次いで、捲縮を付与した耐炎化繊維をカットし、繊維長51mm～200mmの短繊維とする。これを、カードやクロスラッパ、ランダムウエバーを用いて作製したウェブを用いて、ニードルパンチ法により、目付は、200～1600g/m²の耐炎化繊維不織布を製造する。ニードルパンチの本数は、後述の表面処理時の寸法安定性を向上し、耐炎化繊維の損傷を抑制するため、100本～2000本/cm²とすることが好ましく、100～1500本/cm²とすることがより好ましく、100～1000本とすることがさらに好ましい。

10

【0041】

得られた耐炎化繊維不織布は、例えばカレンダーやプレス機を用いて130～250でプレスし緻密化を行う。この場合、圧縮率、圧縮条件によっては耐炎化繊維が破断する可能性があるため、破断状況を確認しながら、温度や圧力、圧縮速度を制御することが好ましい。炭素繊維は曲げ方向の力に対し弱いので、炭素繊維化後に同様の方法で緻密化することは困難であることから、見かけ密度が0.500～1.100g/cm³の炭素繊維基材を得るため、熱プレスにより、耐炎化繊維不織布の見かけ密度を0.60～1.20g/cm³にすることが好ましい。

20

【0042】

続いてこれを焼成し、炭素繊維化する。まず、耐炎化繊維不織布を600～1000の窒素雰囲気中で焼成して前炭化不織布とする。次いで、1200～1900の窒素雰囲気中で焼成することにより、炭素繊維からなる不織布（炭素繊維基材）が得られる。

【0043】

この後、樹脂との接着性を高めるために表面処理を行うことが好ましい。たとえば、電解処理等による繊維表面酸化やシランカップリング剤処理などがあげられる。また、サイジング材が付与されていても良い。サイジング材としては、たとえば、エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂などの一種または二種以上を、溶液、エマルジョン、サスペンション等にしたものが例示できる。

30

【0044】

また、炭素繊維基材の表面処理工程が電解酸化による処理であることは好ましい態様の一つである。電解酸化処理で用いる電解質に特に制限はないが、硫酸、硝酸、塩酸、炭酸、硝酸アンモニウム、硝酸水素アンモニウム、リン酸2水素アンモニウム、リン酸水素2アンモニウムなどの酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウムなどの水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等の無機塩、マレイン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、安息香酸ナトリウム等の有機塩、または、アンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどのアルカリを単独または2種類以上の混合物を用いることができる。

40

【0045】

電解液の濃度は、処理効率が損われない範囲であればよく、0.1～2mol/リットル程度で行うことができる。

【0046】

電解槽での酸化電気量は被表面処理炭素繊維の炭化度に合わせて最適化することが好ま

50

しく、複数の電解槽で電解処理を行うことが好ましい。また、マトリックス樹脂との接着性改善効果が得られ、繊維の過剰な酸化による炭素繊維の強度低下を抑制できる点で、総電気量は5～1000クーロン/g（炭素繊維トウ1g当たりのクーロン数）であることが好ましく、10～500クーロン/gの範囲にすることがさらに好ましい。

【0047】

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

【実施例】

【0048】

実施例中の物性値は以下の方法で測定した。

10

【0049】

A．数平均繊維長

複合材料から樹脂を除き、炭素繊維シートとする。ついで、炭素繊維を無作為に400本抽出し（抽出中に破断した繊維を除く）、光学顕微鏡もしくは走査型電子顕微鏡にてその長さを10μm単位まで測定し繊維長とし、下式により数平均繊維長を得た。

【0050】

数平均繊維長 (Ln) = (Li) / 400

Li : 測定した繊維長 (i = 1, 2, 3, … 400)

B．繊維体積含有率 (Vf)

JIS K 7075 (1991) により測定した。

20

【0051】

C．強化繊維基材の厚み、見かけ密度

JIS L 1913 6.1 (厚さ (A法)) に準じて、5cm × 5cm の試験片を10枚採取し、(株)大栄科学精機製作所製の全自動圧縮弾性・厚さ測定器 (型式: CEH-400) を用い、圧力0.5kPaの加圧下で10秒後における各試験片の厚さを測り、その平均値を厚さとした。この厚さと長さ (5cm × 5cm)、重量から、見かけ密度を少数第3位四捨五入して求め、シートの見かけ密度とした。

【0052】

D．繊維強化複合材料の樹脂を除いた後の厚み比

5cm × 5cm の繊維強化複合材料の試験片を10枚採取し、厚みを外側マイクロメーターを用いて測定して、その平均値を繊維強化複合材料の厚み (厚みA) とした。また、この試験片をJIS K 7075 (1991) に準じて、繊維強化複合材料から樹脂を除去し、JIS L 1913 6.1 (厚さ (A法)) に準じて厚さを測定し、10枚の平均値を樹脂を除いた後の厚み (厚みB) とした。

30

繊維強化複合材料の樹脂を除いた後の厚み比を以下の式から算出した。

【0053】

繊維強化複合材料の樹脂を除いた後の厚み比 = 厚みB / 厚みA

E．引張強度、CV値

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

40

【0054】

製造例1 (耐炎化繊維の作製)

アクリロニトリル (AN) 99.4モル%とメタクリル酸0.6モル%からなる共重合体を用いて、乾湿式紡糸方法により単繊維デニール1d、フィラメント数12,000のAN系繊維束を得た。得られたPAN系繊維束を240～280の温度の空气中で、延伸比1.05で加熱し、PAN系耐炎化繊維 (密度1.38g/cm³) とした。

【0055】

製造例2 (耐炎化短繊維の作製1)

50

製造例 1 で作製した P A N 系耐炎化繊維を押し込み式クリンパーによりけん縮系とした。得られたジグザグ形状のけん縮系のけん縮数は $7.1 / 25 \text{ mm}$ 、けん縮率は 12.7% であった。この耐炎系を数平均繊維長 76 mm に切断した。

【0056】

製造例 3 (耐炎化短繊維の作製 2)

製造例 1 で作製した P A N 系耐炎化繊維を押し込み式クリンパーによりけん縮系とした。得られたジグザグ形状のけん縮系のけん縮数は $7.1 / 25 \text{ mm}$ 、けん縮率は 12.7% であった。この耐炎系を数平均繊維長 120 mm に切断した。

【0057】

製造例 4 (耐炎化短繊維の作製 3)

製造例 1 で作製した P A N 系耐炎化繊維を押し込み式クリンパーによりけん縮系とした。得られたジグザグ形状のけん縮系のけん縮数は $7.1 / 25 \text{ mm}$ 、けん縮率は 12.7% であった。この耐炎系を数平均繊維長 170 mm に切断した。

【0058】

製造例 5 (耐炎化短繊維の作製 4)

製造例 1 で作製した P A N 系耐炎化繊維を押し込み式クリンパーによりけん縮系とした。得られたジグザグ形状のけん縮系のけん縮数は $7.1 / 25 \text{ mm}$ 、けん縮率は 12.7% であった。この耐炎系を数平均繊維長 30 mm に切断した。

【0059】

製造例 6 (炭素短繊維の作製)

製造例 1 で作製した P A N 系耐炎化繊維を窒素雰囲気中 1500 の温度まで昇温して焼成し、 0.1 N の炭酸水素アンモニウム水溶液中で、炭素繊維 1 g あたり 100 クーロンの電解処理を行って P A N 系炭素繊維とし、これをギロチン式定寸カッター - 機で数平均繊維長 10.1 mm に切断した。

【0060】

製造例 7 (炭素短繊維の作製 2)

繊維長を変えた以外は製造例 6 と同様に行い、ギロチン式定寸カッター - 機で数平均繊維長 76.0 mm に切断した。

【0061】

実施例 1

製造例 2 で作製した耐炎化短繊維をカード、クロスラッパを用いてウェブシートとし、ついでニードルパンチにて交絡させて見かけ密度 0.062 g/cm^3 の P A N 系耐炎系不織布とした。

【0062】

得られた P A N 系耐炎系不織布は、 200 に加熱したプレス機で圧縮し、見かけ密度 0.575 g/cm^3 とした。

【0063】

次いで窒素雰囲気中 1500 の温度まで昇温して焼成し、 0.1 N の炭酸水素アンモニウム水溶液中で、炭素繊維 1 g あたり 100 クーロンの電解処理を行って P A N 系炭素繊維不織布を得た。

【0064】

この P A N 系炭素繊維不織布に密度が 1.14 g/cm^3 のナイロン 6 を溶融含浸して、繊維体積含有率 (Vf) 40% の繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の評価結果は表 1 のとおりであり、樹脂除去後の厚み比が大きく、厚み回復が大きかったが高強度かつ積層することなく高い擬似等方性が得られることがわかった。

【0065】

実施例 2

実施例 1 で作製した P A N 系耐炎系不織布を用いて、 200 に加熱したプレス機で圧縮し、見かけ密度 0.629 g/cm^3 とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、繊維体積含有率 (Vf) 40% の繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の評価

10

20

30

40

50

結果は表1のとおりであり、実施例1に比べて樹脂除去後の厚み比が小さく、厚み回復を抑制することができた。

【0066】

実施例3

実施例1で作製したPAN系耐炎系不織布を用いて、200に加熱したプレス機で圧縮し、見かけ密度 0.733 g/cm^3 とした以外は実施例1と同様の操作を行い、繊維体積含有率(Vf)40%の繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の評価結果は表1のとおりであり、基材の見かけ密度を高くすることで樹脂除去後の厚み比が非常に小さく、厚み変化がほぼなかった。

【0067】

比較例1

製造例5で作製した耐炎化短繊維を用いた以外は、実施例1と同様に行いPAN系耐炎系不織布とした。

【0068】

得られたPAN系耐炎系不織布は、200に加熱したプレス機で圧縮し、見かけ密度 0.713 g/cm^3 とした。

【0069】

次いで実施例1と同様に焼成と電解処理を行ってPAN系炭素繊維不織布を得た。

【0070】

このPAN系炭素繊維不織布に密度が 1.14 g/cm^3 のナイロン6を溶融合浸して、繊維体積含有率(Vf)40%の繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の評価結果は表1のとおりであり、繊維長を短くしたことで実施例1~3に比べて引張強度が低下した。

【0071】

実施例4

製造例3で作製した耐炎化短繊維を用いた以外は、実施例1と同様に行いPAN系耐炎系不織布とした。

【0072】

得られたPAN系耐炎系不織布は、200に加熱したプレス機で圧縮し、見かけ密度 0.726 g/cm^3 とした。

【0073】

次いで実施例1と同様に焼成と電解処理を行ってPAN系炭素繊維不織布を得た。

【0074】

このPAN系炭素繊維不織布に密度が 1.14 g/cm^3 のナイロン6を溶融合浸して、繊維体積含有率(Vf)40%の繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の評価結果は表1のとおりであり、実施例1~3に比べ繊維長を長くすることで、高強度の複合材料が得られた。

【0075】

実施例5

製造例4で作製した耐炎化短繊維を用いた以外は、実施例1と同様に行いPAN系耐炎系不織布とした。

【0076】

得られたPAN系耐炎系不織布は、200に加熱したプレス機で圧縮し、見かけ密度 0.741 g/cm^3 とした。

【0077】

次いで実施例1と同様に焼成と電解処理を行ってPAN系炭素繊維不織布を得た。

【0078】

このPAN系炭素繊維不織布に密度が 1.14 g/cm^3 のナイロン6を溶融合浸して、繊維体積含有率(Vf)40%の繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の評価結果は表1のとおりであり、擬似等方性がやや低下したが、さらに高強度の複合材

10

20

30

40

50

料が得られた。

【0079】

比較例2

製造例6で作製した炭素短繊維を用い、これを水に分散させて、製紙用の湿式解繊装置によって、炭素繊維の湿式不織布を作製した。これに、バインダーの水分散剤を固形分で3%付着するようにスプレーした後、乾燥させた。この湿式不織布を3枚積層して、実施例1と同様に密度が 1.14 g/cm^3 のナイロン6を溶融合浸して、繊維体積含有率(Vf)40%の繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の評価結果は表1のとおりであり、引張強度が劣るものであった。

【0080】

比較例3

製造例7で作製した炭素短繊維を用い、これを水に分散させて、製紙用の湿式解繊装置によって、炭素繊維の湿式不織布を作製したが、繊維長が長いため水への分散が悪く、均一性が著しく低い不織布となった。これに、バインダーの水分散剤を固形分で3%付着するようにスプレーした後、乾燥させた。この湿式不織布を3枚積層して、実施例1と同様に密度が 1.14 g/cm^3 のナイロン6を溶融合浸して、繊維体積含有率(Vf)40%の繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の評価結果は表1のとおりであり、引張強度、引張強度CVが劣るものであった。複合材料中のナイロン6を酸で溶出し、炭素繊維を取り出したところ、炭素繊維が折れて繊維長が50mm以下になっていた。

【0081】

【表1】

【表1】

	繊維長	Vf	基材の見かけ密度	樹脂除去後	引張強度	引張強度
	mm	%	g/cm^3	厚み比	MPa	CV
実施例1	58.1	40	0.454	1.42	377	3.8
実施例2	58.1	40	0.568	1.12	390	3.6
実施例3	58.1	40	0.651	1.03	398	3.6
実施例4	98.6	40	0.647	1.06	441	6.1
実施例5	139.2	40	0.661	1.03	506	9.8
比較例1	25.5	40	0.638	1.05	335	3.5
比較例2	4.8	40	0.027	-	253	5.9
比較例3	38.3	40	0.018	-	289	21.9

10

20

30