

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6064564号
(P6064564)

(45) 発行日 平成29年1月25日(2017.1.25)

(24) 登録日 平成29年1月6日(2017.1.6)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8J	5/18	(2006.01)	CO8J 5/18
CO8J	5/04	(2006.01)	CO8J 5/04 C E S
CO8K	7/06	(2006.01)	CO8K 7/06
CO8L	23/12	(2006.01)	CO8L 23/12
CO8L	23/26	(2006.01)	CO8L 23/26

請求項の数 8 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2012-267950 (P2012-267950)
 (22) 出願日 平成24年12月7日(2012.12.7)
 (65) 公開番号 特開2013-163805 (P2013-163805A)
 (43) 公開日 平成25年8月22日(2013.8.22)
 審査請求日 平成27年10月1日(2015.10.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-1810 (P2012-1810)
 (32) 優先日 平成24年1月10日(2012.1.10)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(出願人による申告)平成23年度 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 「サステナブルハイパーコンジット技術の開発」、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 村松 秀隆
 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
 東レ株式会社愛媛工場内
 (72) 発明者 平野 啓之
 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
 東レ株式会社愛媛工場内

審査官 安積 高靖

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよびその成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量平均繊維長1.5mm~20mmの炭素繊維と、ポリプロピレンおよび酸変性ポリプロピレンからなるマトリックス樹脂とを含む炭素繊維強化ポリプロピレンシートであって、炭素繊維が単繊維状に分散しており、かつ炭素繊維とマトリックス樹脂の界面せん断強度が5.50~10.5MPaである炭素繊維強化ポリプロピレンシート。

【請求項2】

マトリックス樹脂中に、酸変性ポリプロピレンを0.1~5質量%を含む請求項1に記載の炭素繊維強化ポリプロピレンシート。

【請求項3】

炭素繊維強化ポリプロピレンシートに含まれる炭素繊維のうち、繊維長5mmを超える炭素繊維が20質量%以上75質量%以下、繊維長2mm未満の炭素繊維が1.0質量%以上25質量%以下である請求項1または2に記載の炭素繊維強化ポリプロピレンシート。

【請求項4】

炭素繊維強化ポリプロピレンシートに含まれる炭素繊維のうち、繊維長5mmを超える炭素繊維が50質量%以上70質量%以下、繊維長2mm未満の炭素繊維が1.0質量%以上10質量%以下である請求項1または2に記載の炭素繊維強化ポリプロピレンシート。

【請求項5】

前記炭素繊維の配向角度度数分布において、本明細書中で定義される30°刻みの相対度数の最大値が0.25以下、相対度数の最小値が0.090以上である請求項1～4のいずれかに記載の炭素繊維強化ポリプロピレンシート。

【請求項6】

炭素繊維の体積含有率が10～40%である請求項1～5のいずれかに記載の炭素繊維強化ポリプロピレンシート。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の炭素繊維強化ポリプロピレンシートを成形して得られる成形品。

【請求項8】

成形品中の本明細書中で定義されるボイド率が3%以下である請求項7に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよびその成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素繊維強化プラスチック（以下、CFRP：Carbon Fiber Reinforced Plastic）は、軽量で優れた機械特性を有するため、ゴルフシャフト、釣竿、ラケット等のスポーツ材料や、航空機用途で高い実績を上げており、近年では、風車ブレード、圧力容器、建築補強材料などの産業分野でも適用が進んでいる。また、電気自動車の開発が活発化し、軽量化の要求が高まっている自動車用途では、特に注目を集めている。

【0003】

従来CFRPは、高い力学特性への要求からエポキシ樹脂等の熱硬化樹脂が主流であった。しかし、近年では加工サイクルが早く生産性に優れる熱可塑性樹脂を用いたCFRPも活発に研究されている。特に軽量かつ安価で、耐水性および耐薬品性にも優れるポリプロピレンをマトリックス樹脂に用いたCFRP（以下熱可塑CFRP）は、産業用途への幅広い適用が期待されている。

【0004】

熱可塑CFRPは、一般に射出成形用のコンパウンドペレット形状や、スタンピング成形用のシート形状などを取る。特に、不連続繊維を使用した熱可塑CFRPシートは、生産性および賦形性に優れ、産業用途を中心に注目される材料形態である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

特許文献1では、特定の繊維長分布を有する不連続の強化繊維からなるシートに熱可塑性樹脂を含浸させたシート状材料が開示されている。また、特許文献2では、ランダム配向したチョップドストランドに熱可塑性樹脂を含浸させたシート状材料が開示されている。これら文献で示された熱可塑CFRPシートを用いた成形品は、優れた力学特性を示す。

【0006】

特許文献3では、不連続の炭素繊維と熱可塑性樹脂の接着性を高め、力学特性と耐衝撃性を両立させたプレス成形向け材料が開示されている。

【特許文献1】特開2010-235779号公報

【特許文献2】国際公開第2007/020910号

【特許文献3】特開2008-169344号公報

【特許文献4】特開2010-150358号公報

【特許文献5】特開2002-3616号公報

【非特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

【非特許文献 1】Chiang W.Y. And Huang C.Y., Composites Polymer,4(1991),251.

【非特許文献 2】Drzal, L.T., Mater. Sci. Eng. A126(1990), 289

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

特許文献 1 や特許文献 2 に記載された熱可塑 CFRP シートをを用いた成形品は、脆性的な破壊挙動を示し、耐衝撃性の向上が望まれている。

【 0 0 0 9 】

特許文献 3 に記載されたプレス成形向け材料も、耐衝撃性は充分といえない。

10

【 0 0 1 0 】

本発明の課題は、優れた耐衝撃性と力学特性のバランスに優れた不連続炭素繊維強化ポリプロピレンシートを提供することにある。具体的には、本発明の課題は、高い力学特性を有しながら、高い耐衝撃性を併せ持つ不連続炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよびその成形品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

上記課題を解決するために本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートは次の構成を有する。すなわち、

質量平均繊維長 1 . 5 mm ~ 2 0 mm の炭素繊維と、ポリプロピレンおよび酸変性ポリプロピレンからなるマトリックス樹脂とを含む炭素繊維強化ポリプロピレンシートであって、炭素繊維が単繊維状に分散しており、かつ炭素繊維とマトリックス樹脂の界面せん断強度が 5 . 5 0 ~ 1 0 . 5 MP a である炭素繊維強化ポリプロピレンシート、である。

20

【 0 0 1 2 】

また、本発明の成形品は次の構成を有する。すなわち、

上記炭素繊維強化ポリプロピレンシートを成形して得られる成形品、である。

【 0 0 1 3 】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートは、マトリックス樹脂中に、酸変性ポリプロピレンを 0 . 1 ~ 5 質量% を含むことが好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートは、炭素繊維強化ポリプロピレンシートに含まれる炭素繊維のうち、繊維長 5 mm を超える炭素繊維が 2 0 質量% 以上 7 5 質量% 以下、繊維長 2 mm 未満の炭素繊維が 1 . 0 質量% 以上 2 5 質量% 以下であることが好ましい。

30

【 0 0 1 5 】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートは、炭素繊維強化ポリプロピレンシートに含まれる炭素繊維のうち、繊維長 5 mm を超える炭素繊維が 5 0 質量% 以上 7 0 質量% 以下、繊維長 2 mm 未満の炭素繊維が 1 . 0 質量% 以上 1 0 質量% 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートは、前記炭素繊維の二次元配向角度度数分布において、本明細書中で定義される 3 0 ° 刻みの相対度数の最大値が 0 . 2 5 以下、相対度数の最小値が 0 . 0 9 0 以上であることが好ましい。

40

【 0 0 1 7 】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートは、炭素繊維の体積含有率が 1 0 ~ 4 0 % であることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明の成形品は、成形品中の本明細書中で定義されるボイド率が 3 % 以下であることが好ましい。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 9 】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートは、炭素繊維の繊維長と、炭素繊維とポリプロピレン界面の接着性を特定の範囲とすることで、繊維の引き抜けに伴うエネルギー吸収が大きくなり、高い力学特性を示しながら、非常に優れた耐衝撃性を示すという従来知られていなかった特徴を有する。この炭素繊維強化ポリプロピレンシートを用いた成形品は、電気・電子機器の筐体または自動車の衝撃吸収部材に好適に用いられる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートは、質量平均繊維長 1 . 5 m m ~ 2 0 m m の炭素繊維とポリプロピレンおよび酸変性ポリプロピレンからなる炭素繊維強化ポリプロピレンシートであって、炭素繊維が単繊維状に分散しており、かつ炭素繊維とマトリックス樹脂の界面せん断強度が 5 . 5 0 ~ 1 0 . 5 M P a である。これらの条件を満たすことで、力学特性と耐衝撃性の両方に優れた成形品のための炭素繊維強化ポリプロピレンシートを創出した。

10

【 0 0 2 1 】

不連続繊維で強化した C F R P では、炭素繊維とマトリックス樹脂の接着を向上させることで、力学特性と耐衝撃性を向上させる技術が一般的であった（特許文献 3、4、5、非特許文献 1）。

【 0 0 2 2 】

しかしながら、一定の繊維長を有する不連続繊維においては、特定の範囲の界面接着性を付与することで、繊維の引き抜けに伴うエネルギー吸収が大きくなり、高い力学特性を示しながら、非常に優れた耐衝撃性能を示すことが本発明者らによって明らかとなった。一方で、繊維長を長くしすぎると、複雑形状への賦形性が低下するばかりでなく、繊維の屈曲や絡まりにより力学特性も低下する。本発明は、繊維長および界面せん断強度が特定された炭素繊維強化ポリプロピレンシートが、高い賦形性を維持しながら、力学特性と耐衝撃性を両立することを見出すことにより、想達したものである。

20

【 0 0 2 3 】

ここで本発明に記載の力学特性とは、弾性率や強度、破断ひずみなど静的な力学試験から得られる材料の物性値のことを指し、動的な力学試験から得られる耐衝撃性と区別される。

30

【 0 0 2 4 】

以下、更に詳しく本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよびその成形品について説明する。

【 0 0 2 5 】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートは、質量平均繊維長を 1 . 5 m m 以上 2 0 m m 以下とする必要がある。ここで、質量平均繊維長とは、炭素繊維の質量を 1 0 0 % としたときの、質量平均での繊維長を表す。これにより、質量平均繊維長は炭素繊維強化ポリプロピレンシートに含まれる炭素繊維の繊維長の平均を表すことができる。質量平均繊維長 (L_w) は、次式で表される。

$$L_w = \frac{\sum (L_i \times W_i)}{\sum W_i}$$

40

・ L_i : 測定した繊維長 ($i = 1, 2, 3, \dots, 400$) (単位: m m)

・ W_i : 繊維長 L_i の炭素繊維の質量分率 ($i = 1, 2, 3, \dots, 400$) (単位: 質量%)

【 0 0 2 6 】

炭素繊維の質量平均繊維長が 1 . 5 m m 未満では、炭素繊維の補強効果が低く、十分な力学特性が得られず、また、炭素繊維とマトリックス樹脂界面の面積が小さいため、耐衝撃性が低下する。質量平均繊維長が 2 0 m m を超える場合、積層工程ないし成形工程で厚み膨張が大きくなり取扱い性が損なわれる。さらに、炭素繊維の分散性が低いために束状となり、成形品にボイドを含む。また繊維が屈曲する、絡まるなどの要因により、成形品の力学特性および耐衝撃性が低下する場合がある。

50

【0027】

また、本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートに含まれる炭素繊維のうち、繊維長5mmを超える炭素繊維が20質量%以上75質量%以下であり、繊維長2mm未満の炭素繊維が1.0質量%以上25質量%以下であることが好ましい。繊維長5mmを超える炭素繊維を20質量%以上含むことで、力学特性と耐衝撃性のバランスに優れたシートが得られる。また、75質量%以下であれば、厚み方向の膨張が抑えられ、生産性の向上とポイド低減が達成できる。繊維長が2mm未満の炭素繊維を1.0質量%以上含むと、賦形時の流動性が改善される。また、25質量%以下であれば、力学特性と耐衝撃性のバランスに優れる。ここでの炭素繊維の質量割合は、炭素繊維を100%としたときの、質量平均での繊維長の割合を表す。

10

【0028】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートに含まれる炭素繊維のうち、好ましくは繊維長5mmを超える炭素繊維が50質量%以上70質量%以下であり、繊維長2mm未満の炭素繊維が1.0質量%以上10質量%以下である。繊維長分布がこの範囲となることで、力学特性と耐衝撃性により優れる。

【0029】

炭素繊維の繊維長の測定方法としては特に制限は無いが、例えば、炭素繊維ポリプロピレンシートの表面を顕微鏡観察し炭素繊維の繊維長を計測する方法や、または炭素繊維ポリプロピレンシートのマトリックス樹脂のみを溶解する溶剤を用いて溶解させ、残った炭素繊維を濾別して顕微鏡観察により測定する方法(溶解法)がある。マトリックス樹脂を溶解する溶剤がない場合には、炭素繊維が酸化減量しない温度範囲においてマトリックス樹脂のみを焼き飛ばし、炭素繊維を分別して顕微鏡観察により測定する方法(焼き飛ばし法)などがある。測定は炭素繊維を無作為に400本選び出し、その長さを1 μ m単位まで光学顕微鏡にて測定し、繊維長とその割合を測定することができる。

20

【0030】

また、本発明で用いられる炭素繊維をあらかじめカットして用いる場合、カット長は炭素繊維ポリプロピレンシートの質量平均繊維長を考慮し、適宜選択される。カット方法としては、カートリッジカッターを用いる方法やギロチンカッターを用いる方法などが挙げられるが、特に制限は無く、寸法制度、作業性、生産性を考慮し、適宜選択される。

【0031】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートにおける炭素繊維は、単繊維状に分散していることが重要である。単繊維状に分散している場合、近接する複数の炭素繊維単糸が、その長さ方向に互いに並行でないまたは接触していない状態を言う。近接する複数の炭素繊維単糸が、互いに並行でありかつ接触している場合、それらは束状である。束状の炭素繊維が多数存在する場合、炭素繊維とマトリックス樹脂界面の面積が減少することにより、力学特性および耐衝撃性が低下する。また、マトリックス樹脂の含浸効率が低下してポイドが発生し、力学特性が低下する。

30

【0032】

炭素繊維の分散状態については、実質的に繊維分散率で評価する。繊維分散率とは、炭素繊維単繊維(a)と該炭素繊維単繊維(a)と接触する炭素繊維単繊維(b)とで形成される二次元接触角度を、0°から90°までの鋭角側で計測した際に、1°以上である該炭素繊維単繊維(b)の数割合である。

40

【0033】

本発明において単繊維状に分散しているとは、この繊維分散率が90%以上であることを示す。単繊維状に分散していないと、すなわち、炭素繊維分散率が90%未満の場合、束状の炭素繊維が多数存在し、炭素繊維とマトリックス樹脂界面の面積が減少することにより、力学特性および耐衝撃性が低下する。また、マトリックス樹脂の含浸効率が低下してポイドが発生し、力学特性が低下する。より好ましい炭素繊維の分散状態としては、繊維分散率が96%以上である。

【0034】

50

ここで、繊維分散率を求めるのに用いる炭素繊維の二次元接触角度は、次の方法で算出する。無作為に100本の炭素繊維単繊維(a)を選び出し、該炭素繊維単繊維(a)と接触する炭素繊維単繊維(b)すべてについて、二次元接触角度を計測する。接触角度は0°から90°までの鋭角側で計測し、二次元接触角度を計測した炭素繊維単繊維(b)の総数から接触角度が1°未満である炭素繊維単繊維(b)の割合を算出する。

【0035】

また、炭素繊維の二次元接触角度を測定する部分としては、特に制限はないが、成形品端部を避け、できるだけ中央近辺で、さらにボス、リブ、および成形品の厚み変化がない部分を用いて測定することが好ましい。

【0036】

具体的に炭素繊維ポリプロピレンシートから炭素繊維の二次元接触角度を測定する方法に制限はないが、例えば、炭素繊維ポリプロピレンシートの表面から炭素繊維を観察する方法が例示できる。この場合炭素繊維強化ポリプロピレンシート表面を研磨して繊維を露出させると、より炭素繊維を観察しやすくなるため好ましい。また、炭素繊維強化ポリプロピレンシートに透過光を利用して炭素繊維の配向を観察する方法が例示できる。この場合炭素繊維強化ポリプロピレンシートを薄くスライスすると、より炭素繊維を観察しやすくなるため好ましい。さらに、炭素繊維強化ポリプロピレンシートをX線CT透過観察して炭素繊維の配向画像を撮影する方法も例示できる。X線透過性の高い炭素繊維の場合には、炭素繊維にトレーサ用の繊維を混合しておく、あるいは炭素繊維にトレーサ用の薬剤を塗布しておく、より炭素繊維を観察しやすくなるため好ましい。

【0037】

炭素繊維を単繊維状に分散させる手法に特に制限は無く、例えば、乾式や湿式などの抄紙法や、乾式吹き付け法などで不織布状の炭素繊維基材を得る方法が挙げられる。また、この炭素繊維基材に、有機繊維、有機化合物や無機化合物が混合されていたり、炭素繊維同士が他の成分で目留めされていたり、炭素繊維がマトリックス樹脂成分と接着されていたりしてもよい。

【0038】

炭素繊維の分散を高めるために、乾式法では、開繊バーを設ける方法やさらに開繊バーを振動させる方法、さらにカードの目をファインにする方法や、カードの回転速度を調整する方法などが例示できる。湿式法でも、炭素繊維を分散させる際の攪拌機の回転数を高くする方法、一度に投入する炭素繊維量を減少させる方法、分散液を移送させる際に渦流を抑制する方法などが例示できる。また平面的に配置するために、乾式法では、炭素繊維を集積する際に静電気をを用いる方法、整流化したエアを用いる方法、コンベアの引取速度を調整する方法などが例示できる。湿式法でも、超音波などで分散した炭素繊維の再凝集を防止する方法、濾過速度を調整する方法などが例示できる。これらの方法は、特に限定されるものではなく、炭素繊維基材の状態を確認しながら、その他の製造条件を制御することでも達成できる。

【0039】

本発明の炭素繊維ポリプロピレンシートは、力学特性の等方性の観点から、炭素繊維の二次元配向角度度数分布における30°刻みの相対度数の最大値が0.25以下であり、配向角度度数分布における30°刻みの相対度数の最小値は0.090以上であることが好ましい。炭素繊維の二次元配向角度度数分布における30°刻みの相対度数とは、成形品表面の炭素繊維の二次元配向角度分布を表す指標である。

【0040】

本発明において、炭素繊維の二次元配向角度度数分布における30°刻みの相対度数の最大値および最小値は、次の方法で算出する。無作為に400本の炭素繊維を選び出し、角度の基準とする基準直線を任意に1本設定し、基準直線に対する選び出した炭素繊維の配向方向のなす角度(以下、二次元配向角度 θ_i と略す。)を全て測定する。二次元配向角度 θ_i は、基準直線に対して反時計回りの方向の角度を測定した、0°以上180°未満の角度のこととする。400本の炭素繊維のある基準線からの二次元配向角度 θ_i を用

10

20

30

40

50

いて、30°刻みの炭素繊維の二次元配向角度相対度数分布を作成し、その最大値および最小値を、炭素繊維の二次元配向角度度数分布における30°刻みの相対度数の最大値および最小値とした。

【0041】

無作為に選び出す炭素繊維本数を400本以上とすれば、炭素繊維の二次元配向角度度数分布における30°刻みの相対度数の最大値および最小値は、ほぼ変化がなくなる。また、炭素繊維の二次元配向角度度数分布における30°刻みの相対度数の最大値および最小値を測定する部分に特に制限はないが、成形品端部を避け、できるだけ中央近辺で、さらにボス、リップ、および成形品の厚み変化がない部分を用いて測定することが好ましい。炭素繊維の二次元配向角度度数分布における30°刻みの相対度数の最大値および最小値が0.17であると、炭素繊維強化ポリプロピレンシートの炭素繊維が完全にランダム配置していることを意味する。

10

【0042】

具体的に炭素繊維ポリプロピレンシートから二次元配向角度を測定する方法は、例えば、炭素繊維ポリプロピレンシートの表面から炭素繊維の配向を観察する方法が例示できる。この場合炭素繊維強化ポリプロピレンシート表面を研磨して繊維を露出させることで、より炭素繊維を観察しやすくなるため好ましい。また、炭素繊維強化ポリプロピレンシートに透過光を利用して炭素繊維の配向を観察する方法が例示できる。この場合炭素繊維強化ポリプロピレンシートを薄くスライスすることで、より炭素繊維を観察しやすくなるため好ましい。さらに、炭素繊維強化ポリプロピレンシートをX線CT透過観察して炭素繊維の配向画像を撮影する方法も例示できる。X線透過性の高い炭素繊維の場合には、炭素繊維にトレーサ用の繊維を混合しておく、あるいは炭素繊維にトレーサ用の薬剤を塗布しておく、より炭素繊維を観察しやすくなるため好ましい。

20

【0043】

また、上記方法で測定が困難な場合には、炭素繊維の構造を崩さないようにマトリックス樹脂を除去した後に炭素繊維の配向を観察する方法が例示できる。例えば、炭素繊維強化ポリプロピレンシートを2枚のステンレス製メッシュに挟み、炭素繊維強化ポリプロピレンシートが動かないようにネジなどで固定してからマトリックス樹脂成分を焼き飛ばし、得られる炭素繊維基材を光学顕微鏡または電子顕微鏡で観察して測定することができる。

30

【0044】

本発明で用いられる炭素繊維は、ポリアクリロニトリル(以下、PAN)系繊維、ピッチおよびレーヨン等を原料とすることができるが、特にアクリロニトリルを主成分としたPAN系繊維から製造された炭素繊維、いわゆるPAN系炭素繊維が工業的な生産性に優れ、かつ力学特性にも優れている。PAN系繊維は、耐炎化反応を促進するモノマー成分が通常共重合されており、かかるモノマー成分としては、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、あるい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、およびそれらのアルカリ金属塩等を挙げることができる。紡糸方法は、湿式紡糸法や乾湿式紡糸法を適用することが好ましい。

40

【0045】

PAN系炭素繊維は、アクリロニトリルを主成分として重合して得られたPAN系繊維を200~400の空気雰囲気中で加熱して酸化繊維に転換する耐炎化工程と、窒素、ヘリウムおよびアルゴン等の不活性雰囲気中でさらに高温で加熱して炭化する炭化工程を経ることで得られる(耐炎化工程と炭化工程をあわせて焼成工程と呼ぶことがある。)。本発明では、炭化する温度としては1,200~2,200を採用することが好ましい。

【0046】

また、本発明で用いられる炭素繊維は、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂および界面活性剤からなる群から選択された少なくとも1種の集

50

束剤が付着されたものであってもよい。このように、炭素繊維に集束剤を付着させることにより、炭素繊維束の取り扱い性が優れ、特に束カット時における毛羽立ちを抑えることができる。

【0047】

集束剤を炭素繊維に付与するに際しては、集束剤をその溶媒に溶解した溶液またはその分散媒に分散した分散液、いわゆるサイジング液に浸漬して後乾燥して行うことができる。炭素繊維における単繊維間の集束剤付着量のムラを押さえるためには、束状の炭素繊維が拡幅された状態の炭素繊維トウを、サイジング液に浸漬することが好ましい。

【0048】

炭素繊維に付着させる集束剤の付着量は、炭素繊維に対して0.1～5質量%であることが好ましく、より好ましくは、0.5～3質量%である。この範囲に収めることで、カット時のプロセス性と繊維束のドレープ性のバランスに優れた炭素繊維束が得られる。

【0049】

さらに、本発明の効果を損なわない範囲であれば、アルミニウム、黄銅およびステンレスなどの金属繊維や、ガラス繊維、シリコンカーバイドやシリコンナイトライドなどからなる無機繊維や、アラミド、PBO、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、アクリル、ナイロンおよびポリエチレンなどからなる有機繊維などと、上記の炭素繊維とを併用してもよい。

【0050】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートにおける、炭素繊維とマトリックス樹脂の接着性は界面せん断強度（以下、IFSS）で表され、接着性が高い場合、IFSSは高い値を示す。力学特性と耐衝撃性を両立させるために、IFSSは5.50MPa以上、10.5MPa以下であることが重要である。IFSSが5.50MPa未満の場合、力学特性が不足する。また、IFSSが10.5MPaを超える場合、脆性的な破壊挙動を示し、耐衝撃性が不足する。

【0051】

以下、IFSSの評価詳細について説明する。評価にあたっては非特許文献2を参考にした。炭素繊維束より、長さ20cmの単繊維1本を取り出す。続いて厚み150μmのポリプロピレンフィルムを20×20cm角の大きさに2枚作製し、前記取り出した単繊維を1枚目のポリプロピレンフィルム上に直線状に配置する。もう1枚のポリプロピレンフィルムを、前記単繊維を挟むように重ねて配置し、200で3分間、0.5MPaの圧力で加圧プレスし、単繊維がポリプロピレンに埋め込まれたサンプルを作製する。得られたサンプルを切り出し、短繊維が中央に埋め込まれた長さ70mmの試験片を得る。前記と同様にして試験片を10ピース作製する。

【0052】

この試験片を通常の引張試験治具を用いて、試験長25mmに設定し、歪速度0.5mm/minで引張試験を行う。単繊維の破断がもはや起こらなくなった時の、単繊維の全ての断片の長さを透過型顕微鏡で測定し、それを平均することにより平均破断繊維長 l_c を得る。IFSS()は下式より求める。

$$= (f \cdot d) / (2 \cdot l_c)$$

$$l_c = (4 / 3) \cdot l$$

・ f : IFSS (界面せん断強度) (単位: MPa)

・ l : 上記の平均破断繊維長 (単位: μm)

・ f : 単繊維の引張強さ (単位: MPa)

・ d : 炭素繊維単繊維の直径である (単位: μm)

【0053】

f は、炭素繊維の引張強度分布がワイブル分布に従うとして次の方法により求める。即ち、ポリプロピレンに埋め込まずに単繊維のみの引張試験を用い、試料長がそれぞれ5mm、25mm、50mmで得られた平均引張強度から最小2乗法により、試料長と平均引張強度との関係式を求め、試料長 l_c の時の平均引張強度を算出する。

10

20

30

40

50

【0054】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートに用いられるマトリックス樹脂はポリプロピレンおよび酸変性ポリプロピレンからなる。ポリプロピレンとしては、いわゆる未変性のポリプロピレンであれば特に制限は無く、ホモタイプポリプロピレンに限らず、ポリプロピレンにポリエチレンや他のポリオレフィンがブロック共重合されたブロックタイプポリプロピレンも本発明に使用される。

【0055】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートは界面接着性の観点から、マトリックス樹脂中の酸変性ポリプロピレンの含有率は0.1質量%以上5質量%以下であることが好ましい。酸変性ポリプロピレン含有率が0.1質量%以上であると、力学特性に優れる。また、酸変性ポリプロピレンの含有率が5質量%以下であると、脆性的な破壊挙動を示すことはなく、耐衝撃性に優れる。

10

【0056】

酸変性ポリプロピレンとしては特に制限は無く、例えばアクリル酸変性ポリプロピレンおよび無水マレイン酸変性ポリプロピレン等が挙げられる。

【0057】

酸変性ポリプロピレンの市販品を例に挙げると、アクリル酸変性ポリプロピレンの市販品としては、POLYBOND 1001、POLYBOND 1002 (CROMPTON社製)等が挙げられる。また、無水マレイン酸変性ポリプロピレンの市販品としては、無水マレイン酸変性ポリプロピレンQE510 (三井化学(株)製)等が挙げられる。

20

【0058】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートは、繊維体積含有率(V_f)が10~40%であることが好ましく、さらに好ましくは20~30%である。この範囲内に調節することで、ボイドが少なく、力学特性と耐衝撃性のバランスに優れたシートが得られる。また、この範囲では繊維の強度利用率に優れ、価格見合いの軽量化効果にも優れる。

【0059】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートは、その用途に応じて、更に、マイカ、タルク、カオリン、セリサイト、ベントナイト、ゾノトライト、セピオライト、スメクタイト、モンモリロナイト、ワラストナイト、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アンチモン、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸亜カルシウム、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウムウイスカおよび高分子化合物などの充填材、金属系、金属酸化物系、カーボンブラックおよびグラファイト粉末などの導電性付与材、臭素化樹脂などのハロゲン系難燃剤、三酸化アンチモンや五酸化アンチモンなどのアンチモン系難燃剤、ポリリン酸アンモニウム、芳香族ホスフェートおよび赤燐などのリン系難燃剤、有ホウ酸金属塩、カルボン酸金属塩および芳香族スルホンイミド金属塩などの有機酸金属塩系難燃剤、硼酸亜鉛、亜鉛、酸化亜鉛およびジルコニウム化合物などの無機系難燃剤、シアヌル酸、イソシアヌル酸、メラミン、メラミンシアヌレート、メラミンホスフェートおよび窒素化グアニジンなどの窒素系難燃剤、PTFEなどのフッ素系難燃剤、ポリオルガノシロキサンなどのシリコン系難燃剤、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物系難燃剤、またその他の難燃剤、酸化カドミウム、酸化亜鉛、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化スズおよび酸化チタンなどの難燃助剤、顔料、染料、滑剤、離型剤、相溶化剤、分散剤、マイカ、タルクおよびカオリンなどの結晶核剤、リン酸エステルなどの可塑剤、熱安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、流動性改質剤、発泡剤、抗菌剤、制振剤、防臭剤、摺動性改質剤、およびポリエーテルエステルアミドなどの帯電防止剤等を添加しても良い。

30

40

【0060】

本発明の炭素繊維強化ポリプロピレンシートを成形して成形品を得る。

【0061】

50

本発明における成形品のボイド率は、力学特性の観点から、好ましくは3%以下である。成形品のボイド率は、次の方法により測定する。成形品の一部を切り出し、JIS K 7112 (1999)の5に記載のA法(水中置換法)に従い、成形品の密度(ρ_c)を測定する。この成形品の密度(ρ_c)およびマトリックス樹脂の密度(ρ_r)を用いて、次式により成形品のボイド率(V_v)を求める。

$$V_v = (1 - \rho_c / \rho_r) \times 100 \text{ (単位: 体積\%)}$$

【0062】

成形品のボイド率(V_v)を測定する部分としては、特に制限はないが、成形品端部を避け、できるだけ中央近辺で、さらにボス、リブ、および成形品の厚み変化がない部分を用いて測定することが好ましい。

10

【0063】

成形方法について特に制限は無いが、プレス成形が好ましい。また、プレス成形の種類は得られる成形品に応じ選択が可能である。ここで、プレス成形とは、加工機械および型、工具その他成形用の治具や副資材等を用いて、炭素繊維ポリプロピレンシートの積層体に曲げ、せん断、圧縮等の変形を与えて成形品を得る方法であるが、その成形形態として絞り、深絞り、フランジ、コールゲート、エッジカーリング、型打ちなどが例示される。また、プレス成形の方法としては、各種存在するプレス成形の方法のなかでも、大型の航空機などの成形品部材を作製する際によく使用されるオートクレーブ法や、工程が比較的簡便である金型プレス法が好ましく挙げられるが、設備や成形工程でのエネルギー使用量、使用する成形用の治具や副資材等の簡略化、成形圧力、温度の自由度の観点から、金属製の型を用いて成形をおこなう金型プレス法を用いることがより好ましい。

20

【0064】

金型プレス法には、炭素繊維強化ポリプロピレンシートを型内に予め配置しておき、型締とともに加圧、加熱をおこない、次いで型締をおこなったまま、金型の冷却により該炭素繊維強化ポリプロピレンシートの冷却をおこない成形品を得るホットプレス法や、予め該炭素繊維強化ポリプロピレンシートを、マトリックス樹脂の熔融温度以上に、遠赤外線ヒーター、加熱板、高温オープン、誘電加熱などに例示される加熱装置で加熱し、マトリックス樹脂を熔融、軟化させた状態で、前記成形型の下面となる型の上に配置し、次いで型を閉じて型締を行い、その後加圧冷却する方法であるスタンピング成形を採用することができる。プレス成形方法については、特に制限はないが、成形サイクルを早めて生産性を高める観点からは、スタンピング成形であることが好ましい。

30

【0065】

プレス金型での加圧については特に制限されることはないが、炭素繊維強化ポリプロピレンシートを良好に賦形させる観点からは、加圧力は1MPa以上であることが好ましい。より好ましくは3MPa以上である。加圧力の上限については特に制限はないが、成形時の炭素繊維の折損を抑える観点からは100MPa以下であることが好ましい範囲である。

【0066】

予熱した炭素繊維ポリプロピレンシートの積層体を十分に冷却させる観点から、金型の表面温度をマトリックス樹脂の融点または軟化点以下とすることが好ましい。また脱型を早めて成形サイクルを短くする観点からは、金型温度をマトリックス樹脂の融点または軟化点よりも30以上低くすることが好ましい。より好ましくは50以上低くすることである。

40

【0067】

本発明の成形品の用途としては、例えば、パソコン、ディスプレイ、OA機器、携帯電話、携帯情報端末、ファクシミリ、コンパクトディスク、ポータブルMD、携帯用ラジオカセット、PDA(電子手帳などの携帯情報端末)、ビデオカメラ、デジタルビデオカメラ、光学機器、オーディオ、エアコン、照明機器、娯楽用品、玩具用品、その他家電製品などの筐体、トレイ、シャーシ、内装部材、またはそのケースなどの電気、電子機器部品、支柱、パネル、補強材などの土木、建材用部品、各種メンバ、各種フレーム、各種ヒン

50

ジ、各種アーム、各種車軸、各種車輪用軸受、各種ビーム、プロペラシャフト、ホイール、ギアボックスなどの、サスペンション、アクセル、またはステアリング部品、フード、ルーフ、ドア、フェンダ、トランクリッド、サイドパネル、リアエンドパネル、アッパーバックパネル、フロントボディー、アンダーボディー、各種ピラー、各種メンバ、各種フレーム、各種ビーム、各種サポート、各種レール、各種ヒンジなどの、外板、またはボディー部品、バンパー、バンパービーム、モール、アンダーカバー、エンジンカバー、整流板、スポイラー、カウルルーバー、エアロパーツなど外装部品、インストルメントパネル、シートフレーム、ドアトリム、ピラートリム、ハンドル、各種モジュールなどの内装部品、またはモーター部品、CNGタンク、ガソリンタンク、燃料ポンプ、エアインテーク、インテークマニホールド、キャブレターメインボディー、キャブレタースパーサー、各種配管、各種バルブなどの燃料系、排気系、または吸気系部品などの自動車、二輪車用構造部品、その他、オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクター、ICレギュレーター、ライトディヤード用ポテンショメーターベース、エンジン冷却水ジョイント、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、ディストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、バッテリートレイ、ATブラケット、ヘッドランプサポート、ペダルハウジング、プロテクター、ホーンターミナル、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ノイズシールド、スペアタイヤカバー、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、スカッフプレート、フェイスチャー、などの自動車、二輪車用部品、航空機用部品であるランディングギアポッド、ウィングレット、スポイラー、エッジ、ラダー、エレベーター、フェイリング、リブなどが挙げられる。力学特性の観点より、電気、電子機器用の筐体、土木、建材用のパネル、自動車用の構造部品、航空機用の部品に好ましく用いられる。とりわけ、力学特性および耐衝撃性の観点より、自動車、二輪車用構造部品に好ましく用いられる。

【実施例】

【0068】

[炭素繊維(A)]

A-1: PAN系炭素繊維

炭素繊維束A-1は、下記のようにして製造した。

【0069】

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繊維度1.1d tex、フィラメント数24,000のアクリル系繊維束を得た。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、耐炎化繊維に転換した。次いで、昇温速度を200/minとし、窒素雰囲気中300~900の温度領域で10%の延伸を行った後、1,300の温度まで昇温し焼成し、炭素繊維束を得た。この炭素繊維束に硫酸を電解質とした水溶液で、炭素繊維1gあたり3クーロンの電解表面処理を行い、さらに浸漬法によりサイジング剤を付与し、120の温度の加熱空气中で乾燥しPAN系炭素繊維束を得た。炭素繊維束A-1の物性を下記に示す。

総フィラメント数: 24,000本

単繊維直径: 7μm

単位長さ当たりの質量: 0.8g/m

比重: 1.8g/cm³

引張強度: 4.2GPa

引張弾性率: 230GPa

O/C: 0.10

サイジング剤種類: ポリオキシエチレンオレイルエーテル

サイジング剤付着量: 1.5質量%。

【 0 0 7 0 】

[マトリックス樹脂に用いる樹脂 (B)]

B - 1 : 未変性ポリプロピレン

プライムポリマー (株) 製、 “ プライムポリプロ ” (登録商標) J 1 0 6 M G

B - 2 : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン

三井化学 (株) 製、 “ アドマー ” (登録商標) Q E 8 0 0

B - 3 : 無水マレイン酸変性ポリプロピレン

三井化学 (株) 製、 “ アドマー ” (登録商標) Q E 5 1 0

【 0 0 7 1 】

[バインダー (C)]

C - 1 : シグマ アルドリッチ ジャパン (株) 製 Poly(ethylene glycol)bis (3-aminopropyl)terminated

数平均分子量 1 , 5 0 0

全アミン価 7 5 m g K O H / g

【 0 0 7 2 】

(参考例 1)

配合率を、全体 1 0 0 質量% に対し、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (B - 2) を 0 . 1 質量%、未変性ポリプロピレン (B - 1) を 9 9 . 9 質量% となるように配合し、次の条件で溶融混練してマトリックス樹脂を得た。溶融混練に関しては、(株) 日本製鋼所製二軸押出機 T E X ・ 3 0 型を用い、バレル温度 2 2 0 、スクリュウ直径 3 0 m m 、回転数 1 5 0 r p m となるように設定し、混練した。

【 0 0 7 3 】

(参考例 2)

参考例 1 で作製したマトリックス樹脂を所定量、ステンレス製の板上に配置し、その上からもう一枚のステンレス製板を重ね、板間には 0 . 1 0 m m のスペーサーを入れた。プレス温度は 2 2 0 とし、圧力を 1 M P a として 5 分間保持し、厚さ 0 . 1 0 m m x 2 0 0 m m x 2 0 0 m m のフィルム状に加工し樹脂シートを得た。

【 0 0 7 4 】

(参考例 3)

配合率を、全体 1 0 0 質量% に対し、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (B - 2) を 3 質量%、未変性ポリプロピレン (B - 1) を 9 7 質量% とした以外は、参考例 1 と同様にして、混練してマトリックス樹脂を得た。

【 0 0 7 5 】

(参考例 4)

参考例 3 で作製したマトリックス樹脂を用いた以外は参考例 2 と同様にして、樹脂シートを得た。

【 0 0 7 6 】

(参考例 5)

配合率を、全体 1 0 0 質量% に対し、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (B - 2) を 5 質量%、未変性ポリプロピレン (B - 1) を 9 5 質量% とした以外は、参考例 1 と同様にして、混練してマトリックス樹脂を得た。

【 0 0 7 7 】

(参考例 6)

参考例 5 で作製したマトリックス樹脂を用いた以外は参考例 2 と同様にして、樹脂シートを得た。

【 0 0 7 8 】

(参考例 7)

未変性ポリプロピレン (B - 1) をマトリックス樹脂として用いた以外は参考例 2 と同様にして、樹脂シートを得た。

【 0 0 7 9 】

10

20

30

40

50

(参考例 8)

配合率を、全体 100 質量%に対し、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (B - 2) を 10 質量%、未変性ポリプロピレン樹脂 (B - 1) を 90 質量%とした以外は、参考例 1 と同様にして、混練してマトリックス樹脂を得た。

【0080】

(参考例 9)

参考例 8 で作製したマトリックス樹脂を用いた以外は参考例 2 と同様にして、樹脂シートを得た。

【0081】

(参考例 10)

無水マレイン酸変性ポリプロピレン (B - 3) をマトリックス樹脂として用いた以外は参考例 2 と同様にして、樹脂シートを得た。

【0082】

(参考例 11)

配合率を、全体 100 質量%に対し、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (B - 2) を 1 質量%、未変性ポリプロピレン (B - 1) を 99 質量%とした以外は、参考例 1 と同様にして、混練してマトリックス樹脂を得た。

【0083】

(参考例 12)

参考例 11 で作製したマトリックス樹脂を用いた以外は参考例 2 と同様にして、樹脂シートを得た。

【0084】

[評価・測定方法]

各実施例で得られる評価基準は次の通りである。

【0085】

(1) 炭素繊維強化ポリプロピレンシートに含まれる炭素繊維の質量平均繊維長 (L_w) の測定

成形品の一部を切り出し、マトリックス樹脂を溶解させる溶媒によりマトリックス樹脂を十分溶解させた後、ろ過などの公知の操作により炭素繊維と分離した。マトリックス樹脂を溶解させる溶媒がない場合は、成形品の一部を切り出し、500 の温度で 30 分間加熱し、マトリックス樹脂を焼飛ばして炭素繊維を分離した。分離した炭素繊維を、無作為に 400 本抽出し、光学顕微鏡もしくは操作型電子顕微鏡にてその長さを 1 μm 単位まで測定し、繊維長とし、次式により質量平均繊維長 (L_w) を求めた。

$$L_w = (L_i \times W_i)$$

・ L_i : 測定した繊維長 ($i = 1, 2, 3, \dots, 400$) (単位: mm)

・ W_i : 繊維長 L_i の炭素繊維の質量分率 ($i = 1, 2, 3, \dots, 400$) (単位: 質量%)

【0086】

さらに、2 mm 未満、2 mm 以上 5 mm 未満、5 mm 以上の炭素繊維の度数をカウントし、質量分率をかけることにより、繊維長の質量分布を評価した。

【0087】

(2) 繊維分散率の算出

炭素繊維強化ポリプロピレンシートの一部を切り出し、切り出した試験片をエポキシ樹脂中に包埋し、炭素繊維強化ポリプロピレンシートの表面を、表面から 100 μm の深さまで研磨し観察用試験片を作製する。

【0088】

炭素繊維強化ポリプロピレンシートの観察用試験片を光学顕微鏡にて観察し、無作為に 100 本の炭素繊維単繊維 (a) を選び出し、該炭素繊維単繊維 (a) と接触する炭素繊維単繊維 (b) すべてについて、二次元接触角度を計測する。二次元接触角度を、0° から 90° までの鋭角側で計測し、二次元接触角度を計測した炭素繊維単繊維の総数から、

10

20

30

40

50

二次元接触角度が 1° 未満である炭素繊維単繊維の割合を算出した。

$$P = n / N \times 100 \text{ (単位: \%)}$$

- ・ P : 繊維分散率
- ・ n : 接触角度が 1° 未満である炭素繊維単繊維数
- ・ N : 接触角度を計測した炭素繊維単繊維の総数

【0089】

繊維分散率 (P) をもとに以下の基準で判定した。 A、 B が合格であり、 C が不合格である。

- A : 繊維分散率が 96 % 以上
- B : 繊維分散率が 90 % 以上 96 % 未満
- C : 繊維分散率が 90 % 未満

10

【0090】

(3) I F S S の評価

評価詳細については非特許文献 2 を参考にした。炭素繊維束より長さ 20 cm の単繊維 1 本を取り出した。参考例で作製した樹脂フィルムを 2 枚用意し、前記取り出した単繊維を 1 枚目の樹脂フィルム上に直線状に配置した。もう 1 枚の樹脂フィルムを、前記単繊維を挟むように重ねて配置し、200 で 3 分間、0.5 MPa の圧力で加圧プレスし、単繊維が樹脂に埋め込まれたサンプルを作製した。得られたサンプルを切り出し、単繊維が中央に埋没した厚さ 0.2 mm、幅 10 mm、長さ 70 mm の試験片を得た。上記と同様にして試験片を 10 ピース作製した。

20

【0091】

この試験片を通常の引張試験治具を用いて、試験長 25 mm に設定し、歪速度 0.5 mm / min で引張試験を行った。単繊維の破断がもはや起こらなくなった時の、単繊維の全ての断片の長さを透過型顕微鏡で測定し、それを平均することにより平均破断繊維長 l を得た。

【0092】

I F S S () を下式より求めた。

$$= (f \cdot d) / (2 \cdot l_c)$$

$$l_c = (4 / 3) \cdot l$$

- ・ f : I F S S (界面せん断強度) (単位 : MPa)
- ・ l : 上記の平均破断繊維長 (単位 : μm)
- ・ f : 単繊維の引張強さ (単位 : MPa)
- ・ d : 炭素繊維単繊維の直径である (単位 : μm)

30

【0093】

f は、炭素繊維の引張強度分布がワイブル分布に従うとして次の方法により求めた。即ち、(メタ)アクリル系重合体を付着させる前の単繊維を用い、試料長がそれぞれ 5 mm、25 mm、50 mm における単繊維の引張り強度を J I S R 7606 に基づいて求めた。具体的には、炭素繊維束をほぼ 4 等分し、4 つの束から順番に単繊維を 100 本サンプリングした。このとき、束全体からできるだけまんべんなくサンプリングした。サンプリングした単繊維は、穴あき台紙に接着剤を用いて固定した。単繊維を固定した台紙を引張り試験機に取り付け、歪速度 1 mm / min、試料数 100 で引張り試験を行った。得られた平均引張り強度から最小 2 乗法により、試料長と平均引張り強度との関係式を求め、試料長 l_c の時の平均引張り強度を算出した。

40

【0094】

(4) 配向角度分布の評価方法

炭素繊維強化ポリプロピレンシートの一部を切り出し、切り出した試験片をエポキシ樹脂中に包埋し、炭素繊維強化ポリプロピレンシートの表面を、表面から 100 μm の深さまで研磨し観察用試験片を作製する。

【0095】

炭素繊維強化ポリプロピレンシートの観察用試験片を光学顕微鏡にて観察し、無作為に

50

400本の炭素繊維を選び出す。次に、角度の基準とする基準直線を任意に1本設定し、基準直線に対する選び出した炭素繊維の配向方向のなす角度（以下、配向角度 θ_i と略す。）を全て測定する。配向角度 θ_i は、基準直線に対して反時計回りの方向の角度を測定した、 0° 以上 180° 未満の角度のこととする。この配向角度 θ_i の 30° 刻みの相対度数は、次式により求める。

- ・ θ_i : 測定した配向角度 ($i = 1, 2, \dots, 400$)
- ・ $N_{0 \sim 30} : 0$ 配向角度 $\theta_i < 30$ の炭素繊維の本数 ($i = 1, 2, \dots, 400$)
- ・ $N_{30 \sim 60} : 30$ 配向角度 $\theta_i < 60$ の炭素繊維の本数 ($i = 1, 2, \dots, 400$)
- ・ $N_{60 \sim 90} : 60$ 配向角度 $\theta_i < 90$ の炭素繊維の本数 ($i = 1, 2, \dots, 400$)
- ・ $N_{90 \sim 120} : 90$ 配向角度 $\theta_i < 120$ の炭素繊維の本数 ($i = 1, 2, \dots, 400$)
- ・ $N_{120 \sim 150} : 120$ 配向角度 $\theta_i < 150$ の炭素繊維の本数 ($i = 1, 2, \dots, 400$)
- ・ $N_{150 \sim 180} : 150$ 配向角度 $\theta_i < 180$ の炭素繊維の本数 ($i = 1, 2, \dots, 400$)
- ・ 相対度数の最大値 = $\text{MAX}(N_{0 \sim 30}, N_{30 \sim 60}, N_{60 \sim 90}, N_{90 \sim 120}, N_{120 \sim 150}, N_{150 \sim 180}) / 400$
- ・ 相対度数の最小値 = $\text{MIN}(N_{0 \sim 30}, N_{30 \sim 60}, N_{60 \sim 90}, N_{90 \sim 120}, N_{120 \sim 150}, N_{150 \sim 180}) / 400$

【0096】

また、炭素繊維強化ポリプロピレンシートの配向角度分布の測定用試験片としては、炭素繊維強化ポリプロピレンシートあるいは成形品の端部を避け、できるだけ中央近辺で、ボス、リブ、および成形品の厚み変化がない部分を用いた。

【0097】

繊維のランダム配向性の指標として、炭素繊維強化ポリプロピレンシートあるいは成形品の配向角度分布の相対度数の最大値を測定し、以下の基準で評価した。Aが最も優れ、B, Cの順でこれに続く。

A : 相対度数の最大値が 0.17 以上 0.22 未満である。

B : 相対度数の最大値が 0.22 以上 0.25 未満である。

C : 相対度数の最大値が 0.25 以上である。

【0098】

また、繊維のランダム配向性の指標として、炭素繊維強化ポリプロピレンシートの配向角度分布の相対度数の最小値を測定し、以下の基準で評価した。Aが最も優れ、B, Cの順でこれに続く。

A : 相対度数の最小値が 0.12 以上 0.17 以下である。

B : 相対度数の最小値が 0.090 以上 0.12 未満である。

C : 相対度数の最小値が 0.090 未満である。

【0099】

(5) 炭素繊維の質量含有率の測定方法

成形品から $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の試験片を切り出し、石英ガラス容器に投入する。この容器を 60° の温度で24時間真空乾燥し、デシケータ内で室温まで冷却後、試験片と石英ガラス容器の合計質量 W_1 (g)、および石英ガラス容器の質量 W_0 (g)を秤量する。容器に試験片を入れた状態で、空气中、 500° の温度で30分加熱し、マトリックス樹脂を焼き飛ばした後、窒素雰囲気中で室温まで冷却し、炭素繊維と石英ガラス容器の合計質量 W_2 (g)を秤量する。

【0100】

以上の処理を経て、成形品の炭素繊維の質量含有率 (W_f) を、次式により求める。

$$W_f = 100 \times (W_2 - W_0) / (W_1 - W_0) \quad (\text{単位: 質量\%})$$

【0101】

測定数は $n = 5$ とし、平均値を炭素繊維の質量含有率 (W_f) とした。

【0102】

(6) 成形品の密度測定方法

成形品の密度 (ρ_c) は、JIS K 7112 (1999) の5に記載のA法 (水中置換法) に従い測定した。成形品から $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の試験片を切り出し、 60°C の温度で24時間真空乾燥し、デシケータ内で室温まで冷却したものを試験片とした。浸漬液には、エタノールを用いた。測定数は $n = 5$ とし、平均値を成形品の密度 (ρ_c) とした。

【0103】

(7) 成形品の炭素繊維の体積含有率およびポイド率の評価方法

10

(4) で測定した成形品の炭素繊維の質量含有率 (W_f) と、(5) で測定した成形品の密度 (ρ_c) を用いて、成形品の炭素繊維の体積含有率 (V_f)、マトリックス樹脂の体積含有率 (V_r)、およびポイド率 (V_v) を次式により求める。

$$V_f = W_f \times \rho_c / \rho_f \quad (\text{単位: 体積\%})$$

$$V_r = (100 - W_f) \times \rho_c / \rho_r \quad (\text{単位: 体積\%})$$

$$V_v = 100 - (V_f + V_r) \quad (\text{単位: 体積\%})$$

・ ρ_c : 成形品の密度 (単位: g/m^3)

・ ρ_f : 炭素繊維の密度 (単位: g/m^3)

・ ρ_r : マトリックス樹脂の密度 (単位: g/m^3)

・ W_f : 成形品の炭素繊維の質量含有率 (単位: 質量%)

20

【0104】

成形品のポイド率 (V_v) をもとに以下の基準で判定した。Aが最も優れ、B, Cの順でこれに続く。

A: ポイド率が3%未満

B: ポイド率が3%以上10%未満

C: ポイド率が10%以上

【0105】

(8) 成形品の曲げ強度の評価

ASTM D-790の規格に従い、成形品の曲げ強度の評価を行った。

【0106】

30

実施例または比較例により得られた成形品から、それぞれ、長さ $80 \pm 1\text{ mm}$ 、幅 $2.5 \pm 0.2\text{ mm}$ の曲げ試験片を、任意の方向を 0° 方向とした場合に、 0° 、 $+45^\circ$ 、 -45° 、 90° 方向の4方向について切り出して試験片を作製した。それぞれの方向について測定数は $n = 5$ とし、全ての測定値 ($n = 20$) の平均値を曲げ強度とした。

【0107】

試験機として“インストロン” (登録商標) 万能試験機4201型 (インストロン社製) を用い、3点曲げ試験治具 (圧子直径 10 mm 、支点直径 10 mm) を用いて支持スパンを 51.2 mm に設定し、クロスヘッド速度 $1.37\text{ mm}/\text{min}$ で曲げ強度を測定した。試験片の水分率 0.1 質量%以下、雰囲気温度 23°C 、および湿度 50 質量%の条件下において、試験を行った。

40

【0108】

評価は成形品の曲げ強度をもとに、以下の基準で判定した。

【0109】

CF体積含有率に応じて、それぞれ判定基準を設けた。

【0110】

$V_f = 10\%$ の成形品の曲げ強度をもとに以下の基準で判定し、D以下を不合格とした。

A: 曲げ強度 250 MPa 以上

B: 曲げ強度 200 MPa 以上 250 MPa 未満

C: 曲げ強度 150 MPa 以上 200 MPa 未満

50

D : 曲げ強度 1 0 0 M P a 以上 1 5 0 M P a 未満

E : 曲げ強度 1 0 0 M P a 未満

【 0 1 1 1 】

$V_f = 20\%$ の成形品の曲げ強度をもとに以下の基準で判定し、D 以下を不合格とした

。

A : 曲げ強度 3 0 0 M P a 以上

B : 曲げ強度 2 5 0 M P a 以上 3 0 0 M P a 未満

C : 曲げ強度 2 0 0 M P a 以上 2 5 0 M P a 未満

D : 曲げ強度 1 5 0 M P a 以上 2 0 0 M P a 未満

E : 曲げ強度 1 5 0 M P a 未満

10

【 0 1 1 2 】

$V_f = 30\%$ の成形品の曲げ強度をもとに以下の基準で判定し、D 以下を不合格とした

。

A : 曲げ強度 3 5 0 M P a 以上

B : 曲げ強度 3 0 0 M P a 以上 3 5 0 M P a 未満

C : 曲げ強度 2 5 0 M P a 以上 3 0 0 M P a 未満

D : 曲げ強度 2 0 0 M P a 以上 2 5 0 M P a 未満

E : 曲げ強度 2 0 0 M P a 未満

【 0 1 1 3 】

$V_f = 40\%$ の成形品の曲げ強度をもとに以下の基準で判定し、D 以下を不合格とした

20

。

A : 曲げ強度 3 5 0 M P a 以上

B : 曲げ強度 3 0 0 M P a 以上 3 5 0 M P a 未満

C : 曲げ強度 2 5 0 M P a 以上 3 0 0 M P a 未満

D : 曲げ強度 2 0 0 M P a 以上 2 5 0 M P a 未満

E : 曲げ強度 2 0 0 M P a 未満

【 0 1 1 4 】

(9) 曲げ強度の変動係数判定

曲げ強度 (σ_b) およびその標準偏差 (s_b) を用いて、曲げ強度の変動係数 (CV_b) は次式により求める。

30

$$CV_b = s_b / \sigma_b \times 100 \text{ (単位: \%)}$$

【 0 1 1 5 】

曲げ強度の変動係数 (CV_b) をもとに以下の基準で判定した。A が最も優れ、B, C の順でこれに続く。

A : 曲げ強度の変動係数が 4 % 未満

B : 曲げ強度の変動係数が 4 % 以上 1 0 % 未満

C : 曲げ強度の変動係数が 1 0 % 以上

【 0 1 1 6 】

(1 0) 成形品の I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) の評価

A S T M D 2 5 6 規格に従い、成形品の I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) の評価を行った。

40

【 0 1 1 7 】

実施例または比較例により得られた成形品から、それぞれ、長さ 62 ± 1 mm、幅 12.7 ± 0.15 mm、ノッチ角度 $22.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 、 0.25 ± 0.05 R の I z o d 衝撃強度試験片を、任意の方向を 0° 方向とした場合に、 0° 、 $+45^\circ$ 、 -45° 、 90° 方向の 4 方向について切り出して試験片を作製した。それぞれの方向について測定数は $n = 5$ とし、全ての測定値 ($n = 20$) の平均値を I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) とした。試験片の水分率 0.1 質量% 以下、雰囲気温度 23 、および湿度 50 質量% の条件下において、試験を行った。

【 0 1 1 8 】

50

C F 体積含有率に応じて、それぞれ判定基準を設けた。

【 0 1 1 9 】

$V_f = 10\%$ の成形品の I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) をもとに以下の基準で判定し、D 以下を不合格とした。

- A : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 4 0 0 J / m 以上
- B : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 3 0 0 J / m 以上 4 0 0 J / m 未満
- C : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 2 0 0 J / m 以上 3 0 0 J / m 未満
- D : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 1 0 0 J / m 以上 2 0 0 J / m 未満
- E : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 1 0 0 J / m 未満

【 0 1 2 0 】

$V_f = 20\%$ の成形品の I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) をもとに以下の基準で判定し、D 以下を不合格とした。

- A : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 4 0 0 J / m 以上
- B : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 3 0 0 J / m 以上 4 0 0 J / m 未満
- C : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 2 0 0 J / m 以上 3 0 0 J / m 未満
- D : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 1 0 0 J / m 以上 2 0 0 J / m 未満
- E : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 1 0 0 J / m 未満

【 0 1 2 1 】

$V_f = 30\%$ の成形品の I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) をもとに以下の基準で判定し、D 以下を不合格とした。

- A : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 6 0 0 J / m 以上
- B : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 5 0 0 J / m 以上 6 0 0 J / m 未満
- C : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 4 0 0 J / m 以上 5 0 0 J / m 未満
- D : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 3 0 0 J / m 以上 4 0 0 J / m 未満
- E : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 3 0 0 J / m 未満

【 0 1 2 2 】

$V_f = 40\%$ の成形品の I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) をもとに以下の基準で判定し、D 以下を不合格とした。

- A : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 6 0 0 J / m 以上
- B : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 5 0 0 J / m 以上 6 0 0 J / m 未満
- C : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 4 0 0 J / m 以上 5 0 0 J / m 未満
- D : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 3 0 0 J / m 以上 4 0 0 J / m 未満
- E : I z o d 衝撃強度 (ノッチ有) 3 0 0 J / m 未満

【 0 1 2 3 】

(1 1) I z o d 衝撃強度の変動係数判定

I z o d 衝撃強度 (E) およびその標準偏差 (s_e) を用いて、I z o d 強度の変動係数 (CV_i) は次式により求める。

$$CV_i = s_e / E \times 100 \text{ (単位: \%)}$$

I z o d 衝撃強度の変動係数 (CV_i) をもとに以下の基準で判定した。A が最も優れ、B , C の順でこれに続く。

- A : I z o d 衝撃強度の変動係数が 4 % 未満
- B : I z o d 衝撃強度の変動係数が 4 % 以上 1 0 % 未満
- C : I z o d 衝撃強度の変動係数が 1 0 % 以上

【 0 1 2 4 】

(実施例 1)

内径 3 0 0 m m の円筒形容器に、界面活性剤 (ナカライテスク (株) 製、ポリエチレングリコールラウリルエーテル) を 8 g 投入し、合わせて 8 リットルになるよう円筒容器に水道水を注ぎ、0 . 1 質量 % の界面活性剤水溶液を得た。その中に、カートリッジカッターで長さ 6 m m にカットした炭素繊維 (A - 1) を 6 . 8 7 g 投入し、一軸の攪拌機で 1 0 分間攪拌した。炭素繊維が十分に分散したことを確認した後、攪拌機の回転により同心

10

20

30

40

50

円状に配向した繊維を、繊維配向がランダムになるよう金属メッシュをトップに備える攪拌棒を水溶液中で3回ほど上下させた。脱水処理を行い、140の温度で10分間乾燥させて炭素繊維の抄造物を得た。抄造物は、直径300mmの円、目付けは100g/m²であった。

【0125】

次に、得られた炭素繊維の抄造物の上下面に、参考例4で調整した樹脂シートを各1枚ずつ、計2枚重ね合わせサンドイッチ状としたものを、ステンレス製のツール板にセットして、プレス温度220、圧力5MPaで5分間プレス加工して、炭素繊維強化ポリプロピレンシートを得た。前記樹脂シートを、炭素繊維の体積含有率が20%となるように調整した。また、シート状の成形材料の厚みは、0.27mmのスペーサーを用いることにより0.27mmに調整した。

10

【0126】

得られた炭素繊維強化ポリプロピレンシートを、200mm×200mmにカットし、これを12枚積層したものを、プレス用平板金型(200mm×200mm)にセットして、プレス温度220、圧力5MPa、5分間プレス機でプレス成形後、プレス機でプレスした状態のまま、25の室温になるまで自然冷却して成形品を得た。この際、成形品の厚みは、3.2mmのスペーサーを用いることにより、3.2mmに調整した。得られた成形品を所定サイズに切り出し、評価に供した。

【0127】

(実施例2)

実施例1において、参考例4で調整した樹脂シートの代わりに参考例2で調整した樹脂シートを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよび成形品を得て、評価に供した。

20

【0128】

(実施例3)

実施例1において、参考例4で調整した樹脂シートの代わりに参考例6で調整した樹脂シートを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよび成形品を得て、評価に供した。

【0129】

(実施例4)

実施例1において、炭素繊維(A-1)を長さ6mmにカットするのに代わり、長さ5.5mmにカットしたこと以外は、実施例1と同様にして炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよび成形品を得て、評価に供した。

30

【0130】

(実施例5)

実施例1において、炭素繊維(A-1)を長さ6mmにカットするのに代わり、長さ5mmにカットしたこと以外は、実施例1と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよび成形品を得て、評価に供した。

【0131】

(実施例6)

実施例1において、炭素繊維(A-1)を長さ6mmにカットするのに代わり、長さ2mmにカットしたこと以外は、実施例1と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよび成形品を得て、評価に供した。

40

【0132】

(実施例7)

実施例1において、炭素繊維(A-1)を長さ6mmにカットするのに代わり、長さ20mmにカットしたこと以外は、実施例1と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよび成形品を得て、評価に供した。

【0133】

(実施例8)

50

実施例 1 において、樹脂シートを、炭素繊維の体積含有率が 10% となるよう調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよび成形品を得て、評価に供した。

【0134】

(実施例 9)

実施例 1 において、樹脂シートを、炭素繊維の体積含有率が 30% となるよう調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよび成形品を得て、評価に供した。

【0135】

(実施例 10)

実施例 1 において、樹脂シートを、炭素繊維の体積含有率が 40% となるよう調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよび成形品を得て、評価に供した。

【0136】

(実施例 11)

実施例 1 において、カットした炭素繊維 (A-1) を投入した界面活性剤水溶液を一軸の攪拌機で 10 分間攪拌した後、そのまま脱水し処理することで、炭素繊維が同心円状に配向した抄造物を得たこと以外は、実施例 1 と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよび成形品を得た。

【0137】

(実施例 12)

実施例 1 において、炭素繊維強化ポリプロピレンシートを、圧力 5 MPa でプレス成形する代わりに、圧力 0.8 MPa でプレス成形したこと以外は、実施例 1 と同様にして、成形品を得た。

【0138】

(実施例 13)

実施例 1 において、0.1 質量% の界面活性剤水溶液を 8 リットル用いる代わりに、6 リットル用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートと成形品を得て、評価に供した。

【0139】

(実施例 14)

実施例 1 において、参考例 4 で調整した樹脂シートの代わりに参考例 12 で調整した樹脂シートを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよび成形品を得て、評価に供した。

【0140】

(実施例 15)

実施例 2 において、炭素繊維 (A-1) を長さ 6 mm にカットするのに代わり、長さ 5.5 mm にカットしたこと以外は、実施例 2 と同様にして炭素繊維強化ポリプロピレンシートおよび成形品を得て、評価に供した。

【0141】

(実施例 16)

実施例 2 において、0.1 質量% の界面活性剤水溶液を 8 リットル用いる代わりに、6 リットル用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートと成形品を得て、評価に供した。

【0142】

(比較例 1)

実施例 1 において、参考例 2 で調整した樹脂シートの代わりに参考例 7 で調整した樹脂シートを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートと成形品を得て、評価に供した。

【0143】

10

20

30

40

50

(比較例2)

実施例1において、参考例2で調整した樹脂シートの代わりに参考例9で調整した樹脂シートを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートと成形品を得て、評価に供した。

【0144】

(比較例3)

実施例1において、炭素繊維(A-1)を長さ6mmにカットするのに代わり、長さ1.3mmにカットしたこと以外は、実施例1と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートと成形品を得て、評価に供した。

【0145】

(比較例4)

実施例1において、炭素繊維(A-1)を長さ6mmにカットするのに代わり、長さ30mmにカットしたこと以外は、実施例1と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートと成形品を得て、評価に供した。

【0146】

(比較例5)

実施例1において、0.1質量%の界面活性剤水溶液を8リットル用いる代わりに、5リットル用いたこと以外は、実施例1と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートと成形品を得て、評価に供した。

【0147】

(比較例6)

内径200mmの円筒形容器に、界面活性剤(ナカライテスク(株)製、ポリエチレングリコールラウリルエーテル)を5g投入し、合わせて5リットルになるよう円筒容器に水道水を注ぎ、0.1質量%の界面活性剤水溶液を得た。その中に、カートリッジカッターで長さ6mmにカットした炭素繊維(A-1)を19g投入し、一軸の攪拌機で10分間攪拌した。炭素繊維が十分に分散したことを確認した後、繊維配向がランダムになるよう界面活性剤水溶液を上下方向に2、3度混ぜ、脱水処理を行い、140の温度で10分間乾燥させて炭素繊維の抄造物を得た。抄造物は、直径200mmの円形、目付けは600g/m²であった。また、このときの炭素繊維の抄造物の質量 W_1' (g)を測定しておく。

【0148】

次に、上記により作製された炭素繊維の抄造物を、予め5質量%溶液に調整された(C-1)のエマルジョン50ccの入った液槽に1分間浸漬させた。炭素繊維の抄造物を液槽から取り出し、脱水処理を行い、さらに140の温度で10分間乾燥させた。また、このときの炭素繊維の抄造物の質量 W_2' (g)を測定しておき、(C-1)の添加量 W_3' (g)を、式($W_2' - W_1'$)で算出したところ、0.8gであった。

【0149】

次に、得られた炭素繊維の抄造物の上下面に、参考例10で調整した樹脂シートを各1枚ずつ、計2枚重ね合わせサンドイッチ状としたものを、ステンレス製のツール板にセットして、プレス温度220、圧力5MPaで5分間プレス加工して、炭素繊維強化ポリプロピレンシートを得た。前記樹脂シートを、炭素繊維の体積含有率が30%となるように調整した。また、シート状の成形材料の厚みは、1.1mmのスペーサーを用いることにより1.1mmに調整した。

【0150】

得られた炭素繊維強化ポリプロピレンシートを、150mm×150mmにカットし、これを3枚積層したものを、プレス用平板金型(150mm×150mm)にセットして、プレス温度220、圧力5MPa、5分間プレス機でプレス成形後、プレス機でプレスした状態のまま、25の室温になるまで自然冷却して成形品を得た。この際、成形品の厚みは、3.2mmのスペーサーを用いることにより、3.2mmに調整した。得られた成形品を所定サイズに切り出し、評価に供した。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 1 】

(比較例 7)

実施例 1 において、参考例 4 で調整した樹脂シートの代わりに参考例 1 0 で調整した樹脂シートを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートと成形品を得て、評価に供した。

【 0 1 5 2 】

(比較例 8)

実施例 7 において、参考例 4 で調整した樹脂シートの代わりに参考例 1 0 で調整した樹脂シートを用いたこと以外は、実施例 7 と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートと成形品を得て、評価に供した。

10

【 0 1 5 3 】

(比較例 9)

実施例 6 において、参考例 4 で調整した樹脂シートの代わりに参考例 1 0 で調整した樹脂シートを用いたこと以外は、実施例 6 と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートと成形品を得て、評価に供した。

【 0 1 5 4 】

(比較例 1 0)

実施例 2 において、炭素繊維 (A - 1) を長さ 6 m m にカットするのに代わり、長さ 1 . 3 m m にカットしたこと以外は、実施例 2 と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートと成形品を得て、評価に供した。

20

【 0 1 5 5 】

(比較例 1 1)

実施例 3 において、炭素繊維 (A - 1) を長さ 6 m m にカットするのに代わり、長さ 1 . 3 m m にカットしたこと以外は、実施例 3 と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートと成形品を得て、評価に供した。

【 0 1 5 6 】

(比較例 1 2)

実施例 2 において、0 . 1 質量 % の界面活性剤水溶液を 8 リットル用いる代わりに、5 リットル用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートと成形品を得て、評価に供した。

30

【 0 1 5 7 】

(比較例 1 3)

実施例 3 において、0 . 1 質量 % の界面活性剤水溶液を 8 リットル用いる代わりに、5 リットル用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして、炭素繊維強化ポリプロピレンシートと成形品を得て、評価に供した。

【 0 1 5 8 】

実施例 1 から 1 6 および比較例 1 から 1 3 の各特性を、表 1 ~ 表 3 にまとめて示した。

【 0 1 5 9 】

表 1

水準		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
質量平均繊維長	mm	4.9	4.9	4.9	4.7	4.3	1.6	18	5.2
	%	97	97	97	97	97	98	92	98
繊維分散率	判定	A	A	A	A	A	A	B	A
界面せん断強度 (IFSS)	Mpa	8.20	6.20	10.5	8.20	8.20	8.20	8.20	8.20
酸変性PP添加量	質量%	3	0.1	5	3	3	3	3	3
繊維長の重量分布	<2mm	3.9	3.9	3.9	12	28	80	0.20	2.1
	5mm<	64	64	64	43	18	13	80	64
配向角分布	相対度数の最大値	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.22	0.18
	相対度数の最小値	A	A	A	A	A	A	B	A
C F 体積含有率	判定	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.11	0.15
	判定	A	A	A	A	A	A	B	A
ポイド率	体積%	20	20	20	20	20	20	20	10
	判定 (ポイド率)	1	1	1	1	1	0.4	6	0.3
機械物性	判定 (ポイド率)	A	A	A	A	A	A	B	A
	曲げ強度	252	218	280	230	211	202	249	210
判定 (曲げ強度)	判定 (曲げ強度)	B	C	B	C	C	C	C	B
	CV _b	1.8	1.7	2.0	2.1	1.8	1.6	4.3	2.1
判定 (CV _b)	判定 (CV _b)	A	A	A	A	A	A	B	A
	Izod衝撃強度	360	533	260	312	289	220	380	280
判定	判定	B	A	C	C	C	C	B	C
	CV _i	3.1	3.0	3.2	2.9	3.0	2.6	5.2	3.1
判定 (CV _i)	判定 (CV _i)	A	A	A	A	A	A	B	A

表 2

水準		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
質量平均繊維長	mm	3.6	1.8	4.9	4.9	4.9	4.9	4.7	4.9
	%	94	91	97	97	91	97	97	91
繊維分散率	判定	B	B	A	A	B	A	A	B
	界面せん断強度 (IFSS)	8.20	8.20	8.20	8.20	8.20	7.00	6.20	6.20
酸変性PP添加量	質量%	3	3	3	3	3	1	0.1	0.1
	<2mm	24	82	3.9	3.9	3.9	4.2	14	3.0
繊維長の重量分布	5mm<	26	0	64	64	64	69	46	65
	相対度数の最大値	0.18	0.18	0.27	0.18	0.23	0.18	0.18	0.23
配向角分布	判定	A	A	C	A	B	A	A	B
	相対度数の最小値	0.15	0.15	0.080	0.15	0.13	0.15	0.15	0.11
C F 体積含有率	判定	A	A	C	A	A	A	A	B
	体積%	31	40	20	20	20	20	20	20
ポイド率	判定 (ポイド率)	1	5	1	5	1	1	1	1
	体積%	A	B	A	B	A	A	A	A
機械物性	曲げ強度	320	325	233	211	210	235	210	203
	判定 (曲げ強度)	B	B	C	C	C	C	C	C
Izod衝撃強度	CV _b	2.0	3.8	11	4.0	2.4	1.8	2.1	3.8
	判定 (CV _b)	A	A	C	B	A	A	A	A
判定 (CV _i)	Izod	410	401	332	298	320	430	390	480
	判定	C	C	B	C	B	A	B	A
判定 (CV _i)	CV _i	2.8	4.9	18	4.4	3.5	1.2	2.9	3.9
	判定	A	B	C	B	A	A	A	A

【表3】

表3

水準		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
質量平均繊維長	mm	4.9	4.9	1.1	25	4.9	3.6	4.9	18	1.6	1.1	1.1	4.9	4.9
	%	97	97	99	78	85	62	97	92	98	99	99	85	85
繊維分散率	判定	A	A	A	C	C	C	A	B	A	A	A	C	C
界面せん断強度 (IFSS)	Mpa	5.20	13.3	8.20	8.20	8.20	16.6	16.6	16.6	16.6	6.20	10.5	6.20	10.5
酸変性PP添加量	質量%	0	10	3	3	3	100	100	100	100	0.1	5	0.1	5
繊維長の重量分布	<2mm	3.9	3.9	100	0.20	3.9	24	3.9	0.20	80	100	100	3.2	4.3
	5mm<	64	64	0	98	64	26	64	80	13	0	0	65	63
配向角分布	相対度数の最大値	0.18	0.18	0.18	0.24	0.28	0.30	0.18	0.22	0.18	0.18	0.18	0.28	0.28
	判定	A	A	A	B	C	C	A	B	A	A	A	C	C
CF体積含有率	相対度数の最小値	0.15	0.15	0.15	0.12	0.070	0.050	0.15	0.11	0.15	0.15	0.15	0.070	0.070
	判定	A	A	A	A	C	C	A	B	A	A	A	C	C
ボイド率	CF体積含有率	20	20	20	20	20	30	20	20	20	20	20	20	20
	判定 (ボイド率)	1	1	0.2	20	1	1	1	6	0.4	0.2	0.2	1	1
機械物性	曲げ強度	140	305	180	180	190	245	302	298	230	163	192	170	195
	判定 (曲げ強度)	E	A	D	D	D	D	A	B	C	D	D	D	D
Izod衝撃強度	CV _b	1.9	2.2	0.80	4.5	12	17	2.2	2.2	2.2	0.80	0.70	12	14
	判定 (CV _b)	A	A	A	B	C	C	A	A	A	A	A	C	C
判定 (CV _i)	Izod衝撃強度	520	132	140	240	310	310	128	130	120	130	160	380	180
	判定	A	D	D	B	B	D	D	D	D	D	D	B	D
判定 (CV _i)	CV _i	3.2	2.1	2.1	6.0	14	21	3.2	2.8	3.3	1.4	1.4	14	19
	判定 (CV _i)	A	A	A	B	C	C	A	A	A	A	A	C	C

表1～表3から、下記のことが明らかである。

【0163】

実施例1, 2, 3, 14は、曲げ強度とI z o d 衝撃強度のバランスに優れる。その中でも、実施例1は曲げ強度、I z o dのバランスにより優れる成形品を得た。また、実施例2, 14はI z o d 衝撃強度がより優れる成形品、実施例3は曲げ強度がより優れる成形品を得た。

【0164】

実施例1は実施例4, 5, 6と比較し、実施例2は実施例15と比較し、より曲げ強度とI z o d 衝撃強度のバランスに優れることが分かる。このことは、繊維長の質量分布で、繊維長2mm未満の質量割合が低く、5mm以上の質量割合が高いことによる。

10

【0165】

実施例1は実施例7と比較し、より曲げ強度とI z o d 衝撃強度のバランスに優れることが分かる。実施例7は、繊維長2mm未満の質量割合が特に低く、5mm以上の質量割合が特に高いため、過熱時の体積膨張が大きく成形品内のポイド率が大きくなった。結果、曲げ強度およびI z o d 衝撃強度の低下を招いた。

【0166】

実施例1, 8, 9, 10は、 V_f によらずどの水準も曲げ強度とI z o d 衝撃強度のバランスに優れる。しかし、実施例8は V_f が10%であるため、曲げ強度とI z o d 衝撃強度の絶対値は低く、用途が限定される。また、実施例10はその V_f に対し、得られる曲げ強度とI z o d 衝撃強度の絶対値が低く、用途が限定される。

20

【0167】

実施例1は実施例11と比較して、曲げ強度およびI z o d 衝撃強度の変動係数が小さいことが分かる。このことは、炭素繊維の配向角の相対度数が0.90以上0.25以下であることによる。実施例1は、炭素繊維の配向角がランダムであることから、成形品より試験片を切り出す位置によらず、曲げ強度およびI z o d 強度がほぼ一定となった。

【0168】

実施例1は実施例12と比較して、曲げ強度とI z o d 衝撃強度のバランスに優れることが分かる。このことは、成形品中のポイド率が低いことによる。破断時の起点となるポイドが少ないことから、曲げ強度およびI z o d 衝撃強度の高い成形品を得た。

【0169】

実施例1は、実施例13や比較例5と比較し、曲げ強度とI z o d 衝撃強度のバランスに優れることが分かる。このことは、炭素繊維の繊維分散率が高いことによる。成形品内に炭素繊維が単繊維状に分散されることで、炭素繊維とポリプロピレンの界面面積が広く、優れたI z o d 衝撃強度が得られた。

30

【0170】

実施例2は実施例15と比較し、曲げ強度とI z o d 衝撃強度のバランスにより優れることが分かる。このことは、繊維長の質量分布で、繊維長2mm未満の質量割合が低く、5mm以上の質量割合が高いことによる。

【0171】

実施例2は実施例16と比較し、曲げ強度とI z o d 衝撃強度のバランスにより優れることが分かる。このことは、炭素繊維の繊維分散率が高いことによる。成形品内に炭素繊維が単繊維状に分散されることで、炭素繊維とポリプロピレンの界面面積が広く、I z o d 衝撃強度に優れる成形品を得た。

40

【0172】

実施例1, 2, 3, 14は、比較例1, 2, 7と比較し、曲げ強度とI z o d 衝撃強度のバランスに優れることが分かる。このことは、IFSSが高すぎず低すぎず適切な値であることによる。比較例1は、IFSSが5.20MPaと低いため、耐衝撃性は高いが、曲げ強度が著しく低い成形品が得られた。比較例2はIFSSが13.3MPa、比較例7はIFSSが16.6MPaと高いため、曲げ強度は高いが、I z o d 衝撃強度が低い成形品が得られた。

50

【 0 1 7 3 】

実施例 1 , 実施例 4 ~ 7 は比較例 3 , 4 と比較し、曲げ強度と I z o d 衝撃強度のバランスに優れることが分かる。このことは、炭素繊維による補強効果を保ちつつ、賦形性を損なわない範囲の質量平均繊維長を有することにより、高い曲げ強度と高い I z o d 衝撃強度を有したものである。比較例 3 は、炭素繊維の質量平均繊維長が短いため十分な補強効果を得られず、曲げ強度および I z o d 衝撃強度が低下した。また、比較例 4 は、質量平均繊維長が長いため、過熱時の体積膨張が大きく成形品内のポイド率大きくなった。結果、曲げ強度および I z o d 衝撃強度の低下を招いた。

【 0 1 7 4 】

実施例 1 は比較例 6 と比較して、曲げ強度と I z o d 衝撃強度のバランスに優れることが分かる。このことは、比較例 6 は成形品中の炭素繊維が束状であり、I F S S が 1 6 . 6 M P a と高い値であることによる。

10

【 0 1 7 5 】

実施例 7 は、比較例 8 と比較し、曲げ強度と I z o d 衝撃強度のバランスに優れることが分かる。比較例 8 は I F S S が 1 6 . 6 M P a と高いため、曲げ強度は高いが、I z o d 衝撃強度が低い成形品を得た。

【 0 1 7 6 】

実施例 6 は、比較例 9 と比較し、曲げ強度と I z o d 衝撃強度のバランスに優れることが分かる。比較例 9 は I F S S が 1 6 . 6 M P a と高いため、曲げ強度は高いが、I z o d 衝撃強度が低い成形品を得た。

20

【 0 1 7 7 】

実施例 1 , 2 , 3 , 1 4 は、比較例 3 , 1 0 , 1 1 と比較し、曲げ強度と I z o d 衝撃強度のバランスに優れることが分かる。これは、質量平均繊維長が適切な値であることによる。比較例 3 , 1 0 , 1 1 は、1 . 1 0 m m と短いために、十分な繊維補強効果が得られず、曲げ強度および I z o d 衝撃強度が低い成形品を得た。

【 0 1 7 8 】

実施例 2 は比較例 1 2 と比較し、実施例 3 は比較例 1 3 と比較し、曲げ強度と I z o d 衝撃強度のバランスに優れることが分かる。このことは、炭素繊維の繊維分散率が高いことによる。成形品内に炭素繊維が単繊維状に分散されることで、炭素繊維とポリプロピレンの界面面積が広く、優れた I z o d 衝撃強度が低い成形品を得た。

30

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 7 9 】

本発明の炭素繊維ポリプロピレンシートは、強度と耐衝撃性を両立する優れた成形品を得るために好適である。さらに、炭素繊維が二次元的に等方に配向されているため面方向の補強効果に優れ、力学特性にばらつきが少ないため、この炭素繊維ポリプロピレンシートを用いた成形品は、電気・電子機器、ロボット、二輪車、自動車、航空機の部材、部品および筐体など幅広い産業分野に適用できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2007/097436(WO, A1)
特開2010-150359(JP, A)
特開2011-178937(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/18
C08J 5/04 - 5/10、5/24
B29B 11/16、15/08 - 15/14
C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/14