

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4164572号
(P4164572)

(45) 発行日 平成20年10月15日(2008.10.15)

(24) 登録日 平成20年8月8日(2008.8.8)

(51) Int.Cl. F I
B 2 9 B 11/16 (2006.01) B 2 9 B 11/16
 B 2 9 K 307/04 (2006.01) B 2 9 K 307:04

請求項の数 10 (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2003-188106 (P2003-188106) (22) 出願日 平成15年6月30日 (2003. 6. 30) (65) 公開番号 特開2005-22141 (P2005-22141A) (43) 公開日 平成17年1月27日 (2005. 1. 27) 審査請求日 平成18年4月19日 (2006. 4. 19)</p>	<p>(73) 特許権者 504180239 国立大学法人信州大学 長野県松本市旭三丁目1番1号 (74) 代理人 100077621 弁理士 綿貫 隆夫 (74) 代理人 100092819 弁理士 堀米 和春 (72) 発明者 荒井 政大 長野県長野市若里4-17-1 信州大学 工学部内 (72) 発明者 遠藤 守信 長野県須坂市北原町615 審査官 堀 洋樹</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合材料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂材料中に長繊維束が配列されたプリプレグシートが複数枚積層された複合材料において、

前記プリプレグシート間に気相成長法による炭素繊維が添加されてなる複合材料。

【請求項2】

前記長繊維の配向方向が異なる前記プリプレグシート間に前記気相成長法による炭素繊維が添加されてなる請求項1記載の複合材料。

【請求項3】

前記気相成長法による炭素繊維の添加密度が2～20g/m²であることを特徴とする請求項1または2記載の複合材料。 10

【請求項4】

前記積層体を加圧加熱してなる請求項1、2または3記載の複合材料。

【請求項5】

前記添加された気相成長法による炭素繊維の向きが、隣接するシート間でアランダムに配向して、両シート間を接合していることを特徴とする請求項4記載の複合材料。

【請求項6】

樹脂材料中に長繊維束が配列されたプリプレグシートの表面に、気相成長法による炭素繊維を添加する工程と、

該気相成長法による炭素繊維が添加されたプリプレグシートを含む複数枚のプリプレグシ 20

ートを積層する工程と、
該積層体を圧縮成形する工程を含むことを特徴とする複合材料の製造方法。

【請求項 7】

前記気相成長法による炭素繊維を、アルコール等の揮発性液体に分散し、プリプレグシート表面に塗布することを特徴とする請求項 6 記載の複合材料の製造方法。

【請求項 8】

塗布後、前記揮発性液体を揮発させることを特徴とする請求項 7 記載の複合材料の製造方法。

【請求項 9】

気相成長法による炭素繊維を接着性樹脂中に混合した複合シートを作成しておき、これを積層時にプリプレグシート間に挟み込むようにすることで、プリプレグシートの表面に、気相成長法による炭素繊維を添加することを特徴とする請求項 6 記載の複合材料の製造方法。

10

【請求項 10】

圧縮成形した積層体を加圧加熱する工程を含むことを特徴とする請求項 6 ~ 9 いずれか 1 項記載の複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は層間強度を向上させることができる複合材料およびその製造方法に関する。

20

【0002】

【従来技術】

樹脂材料中に、カーボンやガラスの長繊維束（ストランド）を補強体として配列させた強化樹脂複合体が知られている。これらは、一方向に配向した長繊維束に樹脂を塗布、含浸させてシート状に形成したプリプレグシートを、所要複数枚積層し、加圧、加熱して一体化したものである。通常は、長繊維が同一方向に並んだプリプレグシートを複数枚積層した積層体を複数準備し、これら積層体を長繊維の方向がある角度で交差するようにさらに複数積層し、これを加圧加熱（焼成）して一体化するようにしている。このようにすることで、縦横方向に強度を増大させることができる。

しかし、上記複合材料では、一般的に、シートに垂直な方向には補強材が入っていないので、各シート間の接着強度は十分なものではない。そこで、気相成長法による炭素繊維（以下 CNT；カーボンナノチューブということがある）を樹脂材料中に予め均一に混入させ、この樹脂材料を長繊維束に塗布、含浸して層間剪断強度を高めるようにしたのも知られている（例えば特開平 7 - 4 1 5 6 4）。

30

【0003】

【特許文献 1】

特開平 7 - 4 1 5 6 4

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記 CNT を混入した従来強化樹脂複合体は、CNT を添加することにより全体的に強度を向上させ得ると言えるが、CNT 添加量の割りには期待したほどの強度の向上は望めなかった。

40

また、CNT は高価であるという課題がある。

そこで、本発明は上記課題を解決すべくなされたもので、その目的とするところは、CNT の添加量を少なくしても強度を得ることができると共に、コストの低減化が可能な複合材料およびその製造方法を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る複合材料は、樹脂材料中に長繊維束が配列されたプリプレグシートが複数枚積層された複合材料において、前記プリプレグシート間に気相成長法による炭素繊維が添

50

加されてなることを特徴としている。

気相成長法による炭素繊維（CNT）は、例えば昭和電工製V G C Fを用いることができ、直径が数十nm～数百nmで、アスペクト比が数十～数百の非常に細い繊維状物質である。

プリプレグシート間（の界面）にCNTを添加することでCNTの配合量を減じることができ、コストの低減化が図れる。

【0006】

複合材料の全体的な強度は長繊維が担っている。発明者による検討では、隣接するプリプレグシート間で剥離現象が生じ、これが全体的な強度を低下させていることがわかった。さらに詳細に検討すると、一般的に、複合材料には、長繊維に対して直角方向に、直接の引き剥がし力が作用するという事は少なく、長繊維に対して平行な方向、あるいは曲げ方向に力が作用することが多い。このような力が作用することは、プリプレグシート間に剪断力が作用することを意味する。

10

【0007】

プリプレグシート中には長繊維が整然と並んでおり、樹脂により密に接着されているので、プリプレグシート内においては剪断力が作用したとしてもこれら長繊維が強度部材として作用し、プリプレグシート内においては破断等が容易に生じない。したがって、プリプレグシート内に、さらなる強度部材としてCNTを混入させてもそれ程意味がない。このことが従来、CNTを添加してもそれ程強度を向上させ得ない原因であったと考えられる。むしろ、CNTは長繊維のような直接的な強度部材として作用するものではないと考えられる。

20

【0008】

上記のように、複合材料には一般的に、プリプレグシート間に剪断力が作用するのである。

ところで、隣接するプリプレグシート間には繊維等の補強材が存在せず、樹脂が存在しているのみであり、この樹脂の一部に小さな傷があったとすると、この部位に剪断力が加わることによって、傷が伸長し、これによってプリプレグシート間に剥離現象が生じると考えられる。

【0009】

本発明では上記のように、このプリプレグシート間にCNTを添加（配合）している。加圧成形前においては、添加されたCNTは両シート間に単に層状をなして存在しているが、このプリプレグシート積層体を加圧、加熱して焼成し、複合材料に形成すると、このCNTが両プリプレグシートの樹脂層に食い込み、CNTの配向方向がアトランダム（シート界面に対して傾斜するCNT成分が多い）となって両シート間をブリッジすることによって、上記剪断力に抗することができ、両シート間の剥離を効果的に防止できるのである。

30

すなわち、直接的な強度部材の役目は長繊維が担い、一方CNTはこの長繊維が存在しないシート間の強度（剪断力に抗する強度）を補填する役目を担っていて、この長繊維とCNTとが協同して全体的な強度向上に寄与しているのである。

【0010】

なお、長繊維は、PAN系、ピッチ系などのカーボン繊維が好ましいが、これに限定されず、ガラス繊維、その他の長繊維を用いることができる。

40

また、樹脂材料は、各種エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂を好適に用いることができる。あるいは樹脂材料として、PEEK等の熱可塑性樹脂を用いてもよい。

【0011】

なお、CNTは、全てのプリプレグシート間に添加してもよいが、例えば1層置きにするとか、任意のプリプレグシート間に添加することもできる。

特に、長繊維の配向方向が異なるプリプレグシート間の界面にCNTを添加するとすると好適である。長繊維の配向方向が異なるプリプレグシート間では剪断力が複雑な方向

50

に作用すると考えられ、特に剥離が生じやすいからである。

【0012】

前記界面におけるCNTの添加密度は2～20g/m²の範囲になるように、一層好適には、5～10g/m²の範囲になるように調整すると好適である。添加密度が2g/m²よりも少ないと剥離防止効果が少なくなり、20g/m²より多くしても、逆に層間靱性値は低下する。

上記プリプレグの積層体を加圧加熱して、熱硬化させることによって複合材料として完成される。

複合材料の強度は、上記積層体を焼成して初めて発現するが、上記では便宜上プリプレグシートの表現で説明した。

なお、市場に流通する製品としては、焼成した複合材料としてばかりでなく、焼成前のプリプレグシートの積層体としても流通する（請求項1～3）。

【0013】

また、本発明に係る複合材料の製造方法は、樹脂材料中に長繊維束が配列されたプリプレグシートの表面に、気相成長法による炭素繊維（CNT）を添加する工程と、該CNTが添加されたプリプレグシートを含む複数枚のプリプレグシートを積層する工程と、該積層体を圧縮成形する工程を含むことを特徴とする。

圧縮成形は、積層体の形状を保持するために行うもので、真空中で圧縮成形するのが好ましい。

プリプレグシートは例えばトレカプリプレグなど、市販品を用いることができる。なお、樹脂材料中に適当な添加剤を添加することを妨げるものではない。

また、CNTも例えば昭和電工製VGC Fなどの市販品を用いることができる。

【0014】

CNTの添加は、CNTをそのままプリプレグシートの表面に均一に散布して行うことができる。この場合、プリプレグシートが半乾きのときにCNTを散布するようにすると好適である。

あるいは、CNTを静電気によりプリプレグシート表面に付着させるようにしてもよい。

あるいはまた、CNTを接着性樹脂中に混合した複合シート（厚さは例えば10～20μm）を前もって作成しておき、これを積層時にプリプレグシート間に挟み込むようにしてもよい。

【0015】

また、CNTを、アルコール等の揮発性液体に分散した後、プリプレグシート表面に塗布するようにすると均一に添加できて好適である。なお、CNTを揮発性液体に良好に分散させるためには、CNTを揮発性液体中に浸漬した後、超音波エネルギーを付加して分散させるようにすると好適である。

また、揮発性液体を用いることにより、塗布後、揮発性液体を揮発させることにより、CNTのみをプリプレグシート表面上に残すことができ、焼成後のシート間に余計なものが存在せず、余計なものが存在することによる強度低下を防止しうる。

上記積層体を加圧加熱することで複合材料として完成できる。

【0016】

【実施例】

試験片の作成：

東レプリプレグ（トレカ、T700S / 2500）を20枚（20ply）積層し、この積層体12a（図1）表面に、昭和電工VGC F（登録商標）14を約10g/m²の密度となるように塗布し、この積層体12aの表面に（同じ）20plyの別のプリプレグ積層体12bをカーボンファイバー（長繊維）16の向きが直交するように積層し、この積層体を常法により加圧、加熱して複合材料10の試験サンプルを得た。なお、VGC F 14は、少量のエチルアルコールを加えてペースト状にした後、これを積層体12aの表面に均一に塗布した。塗布後、室温にて乾燥させエチルアルコールを揮発させることで、積層体12a表面にVGC F 14を均一に添加するようにした。

10

20

30

40

50

比較サンプルとして、上記複合材料 10 とは、両積層体の間に V G C F を添加しない点でのみ異なる通常の複合材料を作成した。

両サンプルの積層体界面にあらかじめ小さな傷 18 を形成し、この両サンプルのモード II 層間破壊試験（両端 2 点支持で中央部に直角方向から力を加え、剥離が進行し始めるまでの臨界荷重（靱性値）を測定する）を行い、靱性値を計測した。

その結果、比較サンプルでは 1509 J/m^2 であったのが、試験サンプルでは 2209 J/m^2 という高い値が得られ、積層体 12 a、12 b の層間に V G C F 14 を添加することによって、強度（靱性）が約 50% も向上することが確認された。

【0017】

【参考例】

参考のため、V G C F（登録商標）をプリプレグシートの樹脂剤中全体に均一に混入させた場合の強度（曲げ強度）を計測したところ、V G C F を添加しないものに比して、V G C F を 5 wt% 添加したもので約 15%、V G C F を 10 wt% 添加したもので約 25% 向上したが、全体的な強度（曲げ強度）としてはそれ程顕著には向上していない。これは、全体的な強度は長繊維が担い、V G C F（CNT）は全体的な強度にはそれ程寄与し得ないことを意味する。

【0018】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、プリプレグシート間に CNT を添加することで、層間に作用する剪断力に対する抗力を増大でき、強度（靱性）を向上させることができる。また、CNT の配合量を減じることができ、コストの低減化が図れる。

特に、長繊維の配向方向が異なるプリプレグシート間に CNT を添加することにより、層間の剥離を効果的に防止することができる。

本発明に係る複合材料は、航空宇宙分野、自動車分野等の高機能、高強度の構造材料が要求される分野への適用、応用が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】試験サンプルの模式的な断面図である。

【符号の説明】

10 複合材料

12 a、12 b プリプレグシート

14 V G C F（登録商標）


16 カーボンファイバー（長繊維）

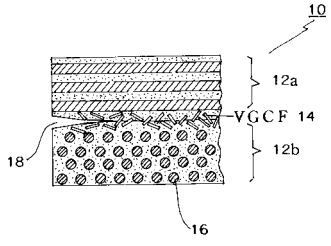
18 傷

10

20

30

【 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-041564(JP,A)
特開昭61-070014(JP,A)
特公平04-030972(JP,B2)
特開昭63-013737(JP,A)
特開平08-259713(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29B 11/16;15/08-15/14

C08J 5/04-5/10;5/24