

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5395385号  
(P5395385)

(45) 発行日 平成26年1月22日(2014.1.22)

(24) 登録日 平成25年10月25日(2013.10.25)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>C08J</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C08J	7/00	305
<b>B29C</b>	<b>71/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B29C	71/04	
<b>C08J</b>	<b>5/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C08J	5/06	CFG
<b>B29K</b>	<b>105/06</b>	<b>(2006.01)</b>	B29K	105/06	

請求項の数 6 (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-223815 (P2008-223815)</p> <p>(22) 出願日 平成20年9月1日(2008.9.1)</p> <p>(65) 公開番号 特開2010-58286 (P2010-58286A)</p> <p>(43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)</p> <p>審査請求日 平成23年8月24日(2011.8.24)</p> <p>特許法第30条第1項適用 平成20年3月26日~28日 社団法人日本金属学会主催の「2008年春期(第142回)大会」において文書をもって発表</p>	<p>(73) 特許権者 000125369 学校法人東海大学 東京都渋谷区富ヶ谷2丁目28番4号</p> <p>(74) 代理人 110001070 特許業務法人SSINPAT</p> <p>(74) 代理人 100103218 弁理士 牧村 浩次</p> <p>(74) 代理人 100115392 弁理士 八本 佳子</p> <p>(72) 発明者 西 義武 神奈川県平塚市北金目1117 東海大学内</p> <p>(72) 発明者 武井 廣明 神奈川県平塚市北金目1117 東海大学内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法および炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

加速電圧が100~300keVの範囲で、炭素繊維および熱可塑性樹脂に電子線を照射することを特徴とする炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法。

【請求項2】

前記照射の後に、電子線が照射された炭素繊維および熱可塑性樹脂を加熱複合化することを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法。

【請求項3】

前記照射における電子線照射線量が、0.1~0.9MGyの範囲であることを特徴とする請求項2に記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法。

【請求項4】

前記照射の前に、炭素繊維および熱可塑性樹脂を加熱複合化することを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法。

【請求項5】

前記照射における電子線照射線量が、0.1~0.5MGyの範囲であることを特徴とする請求項4に記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法。

【請求項6】

請求項1~5のいずれかに記載の製造方法により得られることを特徴とする炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体。

【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法および炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

繊維強化複合材料として、炭素繊維と樹脂とからなる炭素繊維強化樹脂が知られている。炭素繊維強化樹脂は、機械的強度が高いことから、航空、宇宙、スポーツ用品分野、一般産業用途、土木、建築、輸送用機器分野など、広い分野での応用が可能な材料として、開発が進んでいる。

10

## 【0003】

炭素繊維強化樹脂として、炭素繊維と熱可塑性樹脂とからなる炭素繊維強化熱可塑性樹脂が知られている。炭素繊維強化熱可塑性樹脂は、樹脂として熱硬化性樹脂を用いた場合と比べ、成形性が良好であり、大量生産に好適であるため、繊維強化複合材料の一つとして有用である。

## 【0004】

しかしながら、従来の炭素繊維強化熱可塑性樹脂においては、炭素繊維が一般に熱可塑性樹脂に対するぬれ性（含浸性）が乏しいため、炭素繊維と熱可塑性樹脂との接着性不良が起こり、十分な物性向上が図れなかった。

## 【0005】

炭素繊維の熱可塑性樹脂に対するぬれ性を改良した、炭素繊維強化熱可塑性樹脂としては、例えば特定の結晶サイズ、炭素と酸素との原子数比（O/C）、および平均短繊維直径を有する炭素繊維を用いた、炭素繊維強化熱可塑性樹脂が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、1価または2価の金属元素の総含有量およびサイズ剤付着量が特定の範囲にある、炭素繊維チョップドストランドを用いた、炭素繊維強化熱可塑性樹脂が提案されている（例えば、特許文献2参照）。さらに、改質した熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維強化熱可塑性樹脂が提案されている（例えば、特許文献3参照）。

20

## 【0006】

上記特許文献1～3に開示された発明は、炭素繊維の外形（炭素繊維の結晶サイズ、平均短繊維直径等）や、炭素繊維または熱可塑性樹脂の組成を規定することにより、炭素繊維の熱可塑性樹脂に対するぬれ性を改良するものであるが、未だ炭素繊維強化熱可塑性樹脂の機械的強度は充分ではなかった。

30

【特許文献1】特開2003-128799号公報

【特許文献2】特開2004-244531号公報

【特許文献3】特開2005-325248号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、機械的強度に優れた炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体および該成型体の製造方法を提供することを目的とする。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは上記課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の加速電圧の範囲で炭素繊維および熱可塑性樹脂に電子線を照射することにより、機械的強度に優れた炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体が見出され、本発明を完成させた。

## 【0009】

すなわち、本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法は、加速電圧が100～300keVの範囲で、炭素繊維および熱可塑性樹脂に電子線を照射することを特徴とする。

50

## 【0010】

炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法としては、前記照射の後に、電子線が照射された炭素繊維および熱可塑性樹脂を加熱複合化してもよく、前記照射における電子線照射線量が、0.1～0.9MGyの範囲であることが好ましい。

## 【0011】

炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法としては、前記照射の前に、炭素繊維および熱可塑性樹脂を加熱複合化してもよく、前記照射における電子線照射線量が、0.1～0.5MGyの範囲であることが好ましい。

## 【0012】

また、本発明には、上記製造方法により得られる炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体が含まれる。

10

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法により得られる、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体は、炭素繊維および熱可塑性樹脂の両方に電子線を照射することのない、従来の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体と比べ、機械的強度に優れる。

## 【0014】

また、本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法により得られる、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体は、航空機、宇宙ロケット、自動車、輸送機器、スポーツ用品、土木建築用品等の各種産業分野における製品や機械部品等として用いることができる。

20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0015】

次に本発明について具体的に説明する。

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法は、加速電圧が100～300keVの範囲で、炭素繊維および熱可塑性樹脂に電子線を照射することを特徴とする。本発明においては、熱可塑性樹脂や炭素繊維の放射線損傷や、X線の発生を防ぐため、また加熱による熱可塑性樹脂や炭素繊維の変形や融解を防ぐため、加速電圧が100～300keV、好ましくは120～200keV、より好ましくは150～180keVの範囲で電子線照射を行う。

## 【0016】

30

前記電子線の照射時間は通常0.2～5.0秒であり、電子線照射時の温度は通常室温～50の範囲である。

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法では、炭素繊維および熱可塑性樹脂の双方に電子線を照射することを特徴とし、本発明の製造方法により得られる、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体は、機械的強度に優れる。この理由は明らかではないが、本発明者らは炭素繊維および熱可塑性樹脂の双方に電子線を照射することにより、炭素繊維の熱可塑性樹脂に対するぬれ性および炭素繊維および熱可塑性樹脂間の界面接着性が向上し、機械的強度に優れると推定した。

## 【0017】

(炭素繊維)

40

本発明に用いる炭素繊維としては特に限定はないが、例えばアクリル系繊維、あるいはピッチやレーヨン等を原料にして製造した繊維から、炭化工程を経て製造された炭素繊維が用いられる。前記炭素繊維は、例えばアクリロニトリルを主成分にしたアクリル系繊維を加熱酸化し、さらに不活性雰囲気中で炭化する方法で製造される。また、本発明に用いる炭素繊維としては、アクリル系繊維から製造される炭素繊維が工業的な生産性に優れ、かつ力学的特性にも優れており好ましい。前記アクリル系繊維としては耐炎化反応を促進するモノマー成分を含むものであれば特に限定されず、前記モノマー成分としては例えばイタコン酸、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、あるいはアシルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、およびそれらのアルカリ金属塩等が挙げられ

50

る。なお、原料繊維の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が特に限定されない。

【0018】

本発明に用いる炭素繊維は、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤等のカップリング剤、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂等の収束剤で表面処理されていてもよい。

【0019】

本発明に用いる炭素繊維としては、1～25mm程度の長さに切断した短繊維をばらばらにして、あるいはそれらを集めた例えばトウ（多数のフィラメントを揃えた束）の形状で使用してもよく、また長繊維ないし連続繊維を幅方向に引き揃えた形状で使用してもよく、更にそれらを織物、編物、不織布の形状に変えてから使用してもよい。

10

【0020】

また、上記炭素繊維は、一種単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

本発明に用いる炭素繊維の量は、本発明の製造方法により得られる炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体中に占める炭素繊維の割合が10～90体積%、好ましくは、20～65体積%（ただし、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体を100体積%とする）の範囲となる量であることが好ましい。前記範囲では、本発明の製造方法により得られる炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体が熱可塑性樹脂の有する柔軟性を保持しつつ、高い機械的強度を有するため好ましい。

【0021】

20

（熱可塑性樹脂）

本発明に用いられる熱可塑性樹脂としては特に限定はなく、汎用樹脂、耐熱性樹脂、エンジニアリング樹脂等様々な熱可塑性樹脂を用いることができる。

【0022】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂としては例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル等のポリ（メタ）アクリル酸エステル、アクリルニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリルニトリル・スチレン共重合体等のビニル系重合体；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン61、ナイロン6T、ナイロン9T等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド等の縮合系重合体；ポリアセタール；ポリフェニレンオキサイド；ポリフェニレンサルファイド；ポリエーテルスルホン等が挙げられる。

30

【0023】

中でも、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルスルホンが機械的強度、耐熱性、加工性などの点で好ましい。

【0024】

また、上記熱可塑性樹脂は一種単独で用いてもよく、二種以上をブレンドして用いてもよい。

40

本発明に用いる熱可塑性樹脂の量は、本発明の製造方法により得られる炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体中に占める熱可塑性樹脂の割合が10～90体積%、好ましくは35～80体積%（ただし、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体を100体積%とする）の範囲となる量であることが好ましい。前記範囲では、本発明の製造方法により得られる炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体が熱可塑性樹脂の有する柔軟性を保持しつつ、高い機械的強度を有するため好ましい。

【0025】

熱可塑性樹脂の形状としては、フィルムまたはシート状であることが、電子線の均一な照射の観点から好ましい。

50

(添加剤)

本発明においては、上記炭素繊維、熱可塑性樹脂以外の成分として、各種添加剤が含まれていてもよい。

【0026】

添加剤としては、例えば、充填材、難燃剤、難燃助剤、顔料、染料、滑剤、離型剤、相溶化剤、分散剤、結晶核剤、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、導電性付与剤、帯電防止剤、剛性付与剤等の任意の添加剤を使用することができる。

【0027】

離型剤としては、例えばポリビニルアルコール(PVA)やワックスが使用できる。

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体において、添加剤が含まれる場合には、通常上記熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.1~50重量部、好ましくは0.5~30重量部含有される。

【0028】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法では、通常炭素繊維と熱可塑性樹脂とを加熱複合化等により一体化する。一体化は、炭素繊維と熱可塑性樹脂とに電子線を照射する前に行っても、電子線を照射した後に行ってもよい。

【0029】

なお、炭素繊維と熱可塑性樹脂とを一体化するには、通常加熱複合化により行うことができる。加熱複合化とは、炭素繊維と熱可塑性樹脂とを加熱加圧下で一体化することを意味する。加熱複合化の方法としては、炭素繊維を熱可塑性樹脂のフィルムで挟み込み、加熱加圧下で一体化する方法が挙げられる。また、加熱複合化の条件としては特に限定されないが、好ましくは不活性ガス雰囲気中、熱可塑性樹脂の軟化する温度、あるいは融点以上の温度で、4~3000kPaの印加圧力下で、0.02~2分保持することにより、加熱複合化を行うことができる。

【0030】

本発明の製造方法は、通常炭素繊維および熱可塑性樹脂を加熱複合化するが、本発明の製造方法は、加熱複合化を電子線を照射する前に行う態様と、照射した後に行う態様の二つの態様に大きく分けることができる。以下、それぞれの態様を説明する。

【0031】

(第一の態様)

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法における第一の態様は、加速電圧が100~300keVの範囲で、炭素繊維および熱可塑性樹脂に電子線を照射する炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法において、前記照射の後、電子線が照射された炭素繊維および熱可塑性樹脂を加熱複合化することを特徴とする。

【0032】

第一の態様では、前記照射における電子線照射線量が、0.1~0.9MGyの範囲であることが好ましく、0.2~0.8MGyの範囲であることがより好ましい。

電子線照射線量が上記範囲にあると、得られる炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の引張強度や曲げ強度さらには衝撃強度等の機械的な物性が、従来の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体と比べて向上するため好ましい。

【0033】

第一の態様の具体例としては、加速電圧が100~300keVの範囲で、炭素繊維および熱可塑性樹脂に電子線を照射する炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法において、前記照射が炭素繊維を熱可塑性樹脂で挟み込んだ積層体に行われ、電子線照射後の積層体を、加熱複合化する方法が挙げられる。図2(a)に前記第一の態様の具体例の概念図を示す。なお、図2においてEBは電子線を、CFは炭素繊維を意味する。

【0034】

なお、炭素繊維を熱可塑性樹脂で挟み込んだ積層体は、例えばフィルムまたはシート状の熱可塑性樹脂上に、炭素繊維の短繊維を平面的に配置、炭素繊維の長繊維(フィラメン

10

20

30

40

50

ト)を引き揃えて平面的に配置、あるいは炭素繊維の織物、編物または不織布を配置し、該炭素繊維上に別のフィルムまたはシート状の熱可塑性樹脂を配置することにより得られる。

#### 【0035】

第一の態様では前述のように、電子線の照射の後に、電子線が照射された炭素繊維および熱可塑性樹脂を加熱複合化する。すなわち、電子線を照射する前には、炭素繊維と熱可塑性樹脂とは加熱複合化されておらず、例えば、炭素繊維と熱可塑性樹脂とが別々に存在していてもよく、前述の積層体として存在していてもよい。炭素繊維と熱可塑性樹脂とが別々に存在する場合には、電子線の照射は、炭素繊維と熱可塑性樹脂とで、異なる電子線照射装置を用いてもよく、同一の電子線照射装置を用いて、順次電子線の照射を行ってもよく、同時に行ってもよい。

10

#### 【0036】

図1に本発明に使用可能な電子線照射装置の一例を示す。該電子線照射装置は、マルチ電子銃7を備えた真空室2と、その下部に炭素繊維および熱可塑性樹脂が供給される筐体1とが設置され、真空室2と筐体1とが接するように構成されている。筐体1の内部は、窒素ガスのような不活性ガス雰囲気中に保たれ、駆動ロール3および従動ロール4に懸架されたコンベヤ5が配置されている。該コンベヤ5の上を試料6が搬送される。前記真空室2内には、カソードとなるマルチ電子銃7が配置され、真空室2の下部でかつ筐体1と接する箇所にアノードとなる窓8がチタン膜によって形成され配置されている。真空室2内のマルチ電子銃7から、筐体1中の試料6に向かって電子線が窓8を通して照射されるので、筐体1の内部がプロセス領域9を構成している。

20

#### 【0037】

なお、前記試料6とは、電子線が照射される対象であり、具体的には前述の炭素繊維を熱可塑性樹脂で挟み込んだ積層体、炭素繊維および熱可塑性樹脂が挙げられる。

また試料6として積層体を用いる場合には、積層体の厚さが増すと、一般に電子線が内部まで十分に進入しないため、積層体の厚さが100~270 $\mu$ mであることが好ましい。なお、炭素繊維強化樹脂成型体として厚みのある成型体を製造する場合には、上記範囲の厚さを有する積層体を複数準備して、各積層体に電子線照射を行った後に、それらを積層し一体化することが好ましい。

#### 【0038】

ここで電子線照射量D(MGy)は、I(Irradiation current(mA))、S(Conveyor speed(m/min.))、n(Number of Irradiation)との間の関係式(下記式1)から算出される。

30

#### 【0039】

$$D = 0.216 \times (I / S) \times n \quad (\text{式1})$$

なお、加速電圧(V)が170keVで、厚さ25 $\mu$ mのナイロン-6フィルム、および直径6 $\mu$ mの炭素繊維を用いたときに、電子線は100~270 $\mu$ mの深さへと侵入するので、電子線の進入深さを考慮して、使用素材の密度や厚さ、照射環境等を適宜制御することが必要になる。

#### 【0040】

前記加熱複合化を行う際に用いる装置としては、電子線が照射された炭素繊維および熱可塑性樹脂を加熱および加圧することができれば特に限定は無く、例えば図3に示す加熱加圧装置が用いられる。

40

#### 【0041】

図3に示す加熱加圧装置は、二つの加熱器25の間に、成型容器28が設置され、成型容器28には、容器内部の雰囲気を非酸化状態に保つために不活性ガス、例えば窒素、アルゴン、アルゴン水素混合ガスを供給するための吸気口26および排気口27が設けられている。成型容器28の内部には、加圧器24が配置されており、保温板23で挟み込まれた、炭素繊維21および熱可塑性樹脂22を加圧することができる。なお、第一の態様においては前記炭素繊維21および熱可塑性樹脂22は、電子線が照射された炭素繊維

50

および熱可塑性樹脂であるが、後述する第二の態様においては、電子線が照射される前の炭素繊維および熱可塑性樹脂が用いられる。

【0042】

なお、加熱複合化を行う際に用いる装置としては、図3に示す加熱加圧装置以外にも、例えば、加熱した状態にある、炭素繊維および熱可塑性樹脂からなる積層体を、一對のローラー間に通過させることにより一体化する機能を有する装置等も用いることができる。

【0043】

なお、第一の態様において加熱複合化は、炭素繊維および熱可塑性樹脂に電子線を照射した後に行われるが、電子線照射後、長時間放置すると、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の機械的強度の向上効果が低下する。このため、電子線照射後すみやかに炭素繊維と熱可塑性樹脂とを加熱複合化することが好ましく、具体的には電子線照射後10分以内に炭素繊維と熱可塑性樹脂とを加熱複合化することが好ましい。

10

【0044】

(第二の態様)

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法における第二の態様は、加速電圧が100~300keVの範囲で、炭素繊維および熱可塑性樹脂に電子線を照射する炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法において、前記照射の前に、炭素繊維および熱可塑性樹脂を加熱複合化することを特徴とする。

【0045】

第二の態様では、前記照射における電子線照射線量が、0.1~0.5MGyの範囲であることが好ましく、0.2~0.4MGyの範囲であることがより好ましい。

20

電子線照射線量が上記範囲にあると、得られる炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の引張強度や曲げ強度、さらには衝撃強度等の機械的な物性が、従来の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体と比べて向上するため好ましい。

【0046】

第二の態様の具体例としては、加速電圧が100~300keVの範囲で、炭素繊維および熱可塑性樹脂に電子線を照射する炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法において、前記照射が炭素繊維を熱可塑性樹脂で挟み込んだ積層体を、加熱複合化することにより得られる複合体に行われる方法が挙げられる。図2(b)に前記第二の態様の具体例の概念図を示す。

30

【0047】

なお、炭素繊維を熱可塑性樹脂で挟み込んだ積層体は、上述の第一の態様で記載した積層体と同様のものを用いることができる。

また、第二の態様においては、積層体を加熱複合化することにより複合体を得るが、加熱複合化を行う際に用いる装置としては、炭素繊維および熱可塑性樹脂を加熱および加圧することができれば特に限定は無く、例えば上述の第一の態様で記載した図3に示す加熱加圧装置が用いられる。

【0048】

第二の態様では前述のように、複合体に電子線の照射を行うが、電子線の照射に用いる電子線照射装置としては、特に限定は無く、例えば上述の第一の態様で記載した図1に示す電子線照射装置等を用いることができる。なお、第二の態様においては、試料6として、前記複合体が用いられる。

40

【0049】

第二の態様には、炭素繊維および熱可塑性樹脂を加熱複合化することにより得られる複合体を用いるが、複合体としては、上述の積層体を加熱複合化することにより得られる複合体以外に、熱可塑性樹脂と炭素繊維(好ましくは短繊維)とを混合し、射出成型や押出成型法により所望の形状に成型された成型品を複合体として用いてもよい。

【0050】

なお、複合体の厚さが増すと、一般に電子線が内部まで十分に進入しないため、複合体の厚さが100~270μmであることが好ましい。なお、炭素繊維強化樹脂成型体とし

50

て厚みのある成形体を製造する場合には、上記範囲の厚さを有する複合体を複数用いて、電子線照射を行った後に、それらを積層することが好ましい。

【0051】

なお、上述の炭素繊維熱可塑性樹脂成型体の製造方法においては、一体化した複合体に真空成型や圧空成型等の様々な二次成形を加えてもよい。

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体は、上述の炭素繊維強化熱可塑性樹脂の製造方法により得ることができる。本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体は、機械的強度に優れる。このため本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体は、航空機、宇宙ロケット、自動車、輸送機器、スポーツ用品、土木建築用品等の各種産業分野における製品や機械部品等として用いることができる。

10

【実施例】

【0052】

次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

〔実施例1〕

ポリアミドフィルム(ナイロン-6、ユニチカ製 EMBLEM ON、厚さ25 $\mu$ m、幅15.0mm、長さ30.0mm)と、一方向性の炭素繊維束(以下、炭素繊維とも記す)(東レ製 T-800HB、直径6 $\mu$ m、長さ40.0mm、本数12000本、厚さ約115 $\mu$ m、表面にサイジング剤処理がなされている)とを準備した。

【0053】

2枚のポリアミドフィルムの間炭素繊維を挟み込み積層体を得た。次いで図3に記載した加熱加圧装置を用いて、温度230、印加圧力4.4kPa、時間2分、雰囲気Ar-H<sub>2</sub>ガスの条件で積層体をプレスすることにより加熱複合化を行い、ポリアミド層/炭素繊維層/ポリアミド層からなる3層を一体化した。この加熱複合化の際に、炭素繊維間にポリアミド樹脂が混入し、長さ23.8mm、幅10.2mm、厚さ150 $\mu$ m、体積36.4mm<sup>3</sup>のフィルム状の複合体を得た。この時、両端からはみ出した不要な炭素繊維部分を切除した。この複合体の炭素繊維含有量は、23.3体積%であった。

20

【0054】

次いで、複合体を図1に示した電子線照射装置にセットし、室温、窒素ガス雰囲気中(1013hPa)で電子線を照射し、フィルム状の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体(1-1)を得た。照射条件は、Acceleration voltage(加速電圧)が170keV、Irradiation currentがI=2mA、Conveyor speedがS=10m/min、真空室の真空度が3 $\times$ 10<sup>-4</sup>Pa以下、Ti箔窓の厚さが15 $\mu$ m、窓から試料までの距離が10mm、試料にかかる電圧が約130keVで、1回当たりの照射量は、43.2kGyで、1回当たりの照射時間は0.23秒であった。照射回数は7回で、照射時間は1.61秒、照射量は0.30MGyで行った。

30

【0055】

前記炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体(1-1)の引張試験を、JIS K7073に準拠して行った。すなわち、インストロン引張試験機(型番3367)を用い、厚さ150 $\mu$ m、幅10.2mm、長さ23.8mm、炭素繊維含有率23.3体積%の短冊形の試験片を用い、下記式より引張強度を算出し、引張応力と伸び歪との関係を図4に示す。

40

【0056】

$$= F / S$$

( :引張強度(MPa)、F:引張荷重(N)、S:試験片の断面積(m<sup>2</sup>))

また、前述と同様の方法で、厚さ249 $\mu$ m、幅1.93mm、長さ24.0mm、重さ0.01g、炭素繊維含有率43.6体積%のフィルム状の複合体を得た。複合体に電子線を照射し、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体(1-2)を得た。電子線照射は、同様の装置を用い、電子線の照射条件を、照射回数10回、照射時間2.3秒、照射線量0.43MGyとして行った。なお、加熱複合化工程で、試験片中に、僅かな空隙が入った為に、予定した厚さよりも厚くなった。

50



## 【 0 0 5 7 】

前記炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体 ( 1 - 2 ) の曲げ試験を、 J I S K 7 0 7 4 に準拠して行った。すなわち、 3 点曲げ試験機を用い、厚さ 2 4 9  $\mu\text{m}$ 、幅 1 . 9 3 mm、長さ 2 4 . 0 mm、重さ 0 . 0 1 g、炭素繊維含有率 4 3 . 6 体積% の試験片を用いて、支点間距離 9 . 5 mm の条件で曲げ試験を行い、下記式に従って曲げ強度を算出し、曲げ応力と曲げ歪との関係を図 5 に示した。

## 【 0 0 5 8 】

$$= 3 P L / ( 2 b h^2 )$$

( : 曲げ強度 ( M P a )、 P : 曲げ荷重 ( N )、 L : ゲージ間距離 ( m )、 b : 試験片の幅 ( m )、 h : スパン間距離 ( m ) )

10

## 〔 実施例 2 〕

実施例 1 と同様のポリアミドフィルムと、炭素繊維とを準備した。

## 【 0 0 5 9 】

2 枚のポリアミドフィルムの間に炭素繊維を挟み込み積層体を得た。

次いで、積層体を図 1 に示した電子線照射装置にセットし、室温、窒素ガス雰囲気中 ( 1 0 1 3 h P a ) で電子線を照射した。照射条件は、Acceleration voltage ( 加速電圧 ) が 1 7 0 k e V、Irradiation current が  $I = 2 \text{ m A}$ 、Conveyor speed が  $S = 1 0 \text{ m / min}$ 、真空室の真空度が  $3 \times 1 0^{-4} \text{ P a}$  以下、 T i 箔窓の厚さが 1 5  $\mu\text{m}$ 、窓から試料までの距離が 1 0 mm、試料にかかる電圧が約 1 3 0 k e V で、1 回当たりの照射量は、 4 3 . 2 k G y で、1 回当たりの照射時間は 0 . 2 3 秒であった。照射回数は 1 0 回で、照射時間は 2 . 3 秒、照射量は 0 . 4 3 2 M G y で行った。

20

## 【 0 0 6 0 】

次いで図 3 に記載した加熱加圧装置を用いて、温度 2 3 0 、印加圧力 4 . 4 k P a、時間 2 分、雰囲気 A r - H<sub>2</sub> ガスの条件で電子線照射後の積層体をプレスすることにより加熱複合化を行い、ポリアミド層 / 炭素繊維層 / ポリアミド層からなる 3 層が強固に一体化した、長さ 2 3 . 8 mm、幅 1 0 . 2 mm、厚さ 1 5 0  $\mu\text{m}$ 、体積 3 6 . 4  $\text{mm}^3$  のフィルム状の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体 ( 2 - 1 ) を得た。この時、両端からはみ出した不要な炭素繊維部分を切除した。この炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体 ( 2 - 1 ) の炭素繊維含有量は、 2 3 . 3 体積% であった。

30

## 【 0 0 6 1 】

実施例 1 と同様に炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体 ( 2 - 1 ) の引張試験を、 J I S K 7 0 7 3 に準拠して行った。

また、前述と同様の方法で、積層体に電子線を照射し、加熱複合化を行うことにより、厚さ 2 4 9  $\mu\text{m}$ 、幅 1 . 9 3 mm、長さ 2 4 . 0 mm、重さ 0 . 0 1 g、炭素繊維含有率 4 3 . 6 体積% の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体 ( 2 - 2 ) を得た。電子線照射は、同様の装置を用い、電子線の照射条件を、照射回数 1 0 回、照射時間 2 . 3 秒、照射線量 0 . 4 3 M G y として行った。

## 【 0 0 6 2 】

実施例 1 と同様に、前記炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体 ( 2 - 2 ) の曲げ試験を、 J I S K 7 0 7 4 に準拠して行った。

40

結果を図 6、7 に示す。

## 【 0 0 6 3 】

## 〔 比較例 1 〕

実施例 1 と同様のフィルム状の積層体から、電子線を照射することなく試験片を作成し、 J I S K 7 0 7 3 に準拠した引張試験、および J I S K 7 0 7 4 に準拠した曲げ試験を行った。

## 【 0 0 6 4 】

結果を図 4 ~ 7 に示す。

比較例 1 および実施例 1、2 より、電子線の照射を行わなかった場合 ( 比較例 1 ) と比べ、電子線を照射することにより得た炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体 ( 実施例 1、2 )

50

は、高い引張強度および高い曲げ弾性率を有することが分かった。

【0065】

〔比較例2〕

実施例1と同様のポリアミドフィルムと、炭素繊維とを準備した。

炭素繊維に電子線を照射した。照射条件は、Acceleration voltage (加速電圧) が 170 keV、Irradiation current が  $I = 2 \text{ mA}$ 、Conveyor speed が  $S = 10 \text{ m/min}$ 、真空室の真空度が  $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  以下、Ti 箔窓の厚さが  $15 \mu\text{m}$ 、窓から試料までの距離が  $10 \text{ mm}$ 、試料にかかる電圧が約  $130 \text{ keV}$  で、1回当たりの照射量は、 $43.2 \text{ kGy}$  で、1回当たりの照射時間は  $0.23$  秒であった。照射回数は7回で、照射時間は  $1.6$  秒、照射量は  $0.302 \text{ MGy}$  で行った。

10

【0066】

2枚のポリアミドフィルムの上に電子線照射後の炭素繊維を挟み込み積層体を得た。次いで図3に記載した加熱加圧装置を用いて、温度  $230$ 、印加圧力  $4.4 \text{ kPa}$ 、時間2分、雰囲気  $\text{Ar} - \text{H}_2$  ガスの条件で積層体をプレスすることにより加熱複合化を行い、ポリアミド層/炭素繊維層/ポリアミド層からなる3層が強固に一体化した、厚さ  $150 \mu\text{m}$ 、幅  $10.2 \text{ mm}$ 、長さ  $23.8 \text{ mm}$ 、炭素繊維含有率  $23.3$  体積%のフィルム状の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体 (c2-1) を得た。同様の方法で、厚さ  $249 \mu\text{m}$ 、幅  $1.93 \text{ mm}$ 、長さ  $24.0 \text{ mm}$ 、重さ  $0.01 \text{ g}$ 、炭素繊維含有率  $43.6$  体積%のフィルム状の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体 (c2-2) を得た。この時、両端からはみ出した不要な炭素繊維部分を切除した。

20

【0067】

実施例1と同様に炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体 (c2-1) の引張試験を、JIS K7073 に準拠して行った。

実施例1と同様に、前記炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体 (c2-2) の曲げ試験を、JIS K7074 に準拠して行った。

【0068】

結果を図4~7に示す。

比較例2のように、炭素繊維にのみ電子線照射を行い、熱可塑性樹脂には電子線の照射を行わずに得た、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体は、実施例1および実施例2で得た炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体と比べて引張強度および曲げ弾性率が劣っていた。

30

【0069】

〔比較例3、実施例3、4、5、参考例1〕

実施例1において、電子線照射回数を0 (比較例3)、3 (実施例3)、7 (実施例4)、10 (実施例5)、15 (参考例1) 回、照射線量を0 (比較例3)、 $0.130$  (実施例3)、 $0.302$  (実施例4)、 $0.432$  (実施例5)、 $0.648$  (参考例1)  $\text{MGy}$ 、照射時間を0 (比較例3)、 $0.69$  (実施例3)、 $1.61$  (実施例4)、 $2.30$  (実施例5)、 $3.45$  (参考例1) 秒へと変えた以外は、実施例1と同様に行い、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体を得た。

【0070】

実施例1と同様に炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体から試験片を作成し、JIS K7073 に準拠した引張試験を行い、引張強度と電子線照射量と関係を図8 (実線) に示した。

40

【0071】

〔実施例6、7、8、9、10〕

実施例2において、電子線照射回数を3 (実施例6)、7 (実施例7)、10 (実施例8)、15 (実施例9)、20 (実施例10) 回、照射線量を  $0.130$  (実施例6)、 $0.302$  (実施例7)、 $0.432$  (実施例8)、 $0.648$  (実施例9)、 $0.864$  (実施例10)  $\text{MGy}$ 、照射時間を  $0.69$  (実施例6)、 $1.61$  (実施例7)、 $2.30$  (実施例8)、 $3.45$  (実施例9)、 $4.60$  (実施例10) 秒へと変えた以外は、実施例2と同様に行い、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体を得た。

50

## 【 0 0 7 2 】

実施例 2 と同様に炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体から試験片を作成し、J I S K 7 0 7 3 に準拠した引張試験を行い、引張強度と電子線照射量と関係を図 8 (点線) に示した。

## 【 0 0 7 3 】

## 〔 実施例 1 1 〕

実施例 1 と同様の炭素繊維束を用い、炭素繊維束 (本数 1 2 , 0 0 0 本) のうち 2 , 0 0 0 本分を数えて取り除き、1 0 , 0 0 0 本へと調整し、炭素繊維含有量が 4 5 . 5 体積 % へと変えた以外は実施例 1 と同様に行い炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体を得た。

## 【 0 0 7 4 】

実施例 1 と同様に炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体から試験片を作成し、J I S K 7 0 7 3 に準拠した引張試験を行い、結果を図 9 に示した。

なお、試験片の形状は炭素繊維含有率 4 5 . 5 体積 % : 炭素繊維本数 1 0 , 0 0 0 本、厚さ 3 2 3 μ m、幅 4 . 5 5 m m、長さ 3 0 . 5 m m であった。

## 【 0 0 7 5 】

## 〔 比較例 4 〕

実施例 1 1 において、電子線照射を行わなかった以外は実施例 1 1 と同様にして、炭素繊維含有率 4 5 . 5 体積 % の試験片を作成し、J I S K 7 0 7 3 に準拠した引張試験を行い、結果を図 9 に示した。

## 【 0 0 7 6 】

比較例 4 および実施例 1 1 より、電子線の照射を行わなかった場合と比べ、電子線を照射することにより得た炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体は、高い引張強度を有することが分かった。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 7 7 】

【 図 1 】 電子線照射装置の一例を示す概略図である。

【 図 2 】 炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の製造方法の第一の態様の具体例を示す概念図 ( a ) および第二の態様の具体例を示す概念図である。

【 図 3 】 熱可塑性樹脂と炭素繊維とを加熱複合化するための、加熱加圧装置の一例を示す概略図である。

【 図 4 】 実施例 1、比較例 1、2 の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体における引張応力と伸び歪みとの関係を示す図である。

【 図 5 】 実施例 1、比較例 1、2 の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体における曲げ応力と曲げ歪みとの関係を示す図である。

【 図 6 】 実施例 2、比較例 1、2 の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体における引張応力と伸び歪みとの関係を示す図である。

【 図 7 】 実施例 2、比較例 1、2 の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体における曲げ応力と曲げ歪みとの関係を示す図である。

【 図 8 】 実施例 3 ~ 1 0、比較例 3、および参考例 1 の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の引張応力と電子線照射量との関係を示す図である。

【 図 9 】 実施例 1 1 および比較例 4 の炭素繊維強化熱可塑性樹脂成型体の引張応力と伸び歪みとの関係を示す図である。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 7 8 】

- 1 . . . 筐体
- 2 . . . 真空室
- 3 . . . 駆動ロール
- 4 . . . 従動ロール
- 5 . . . コンベヤ
- 6 . . . 試料

10

20

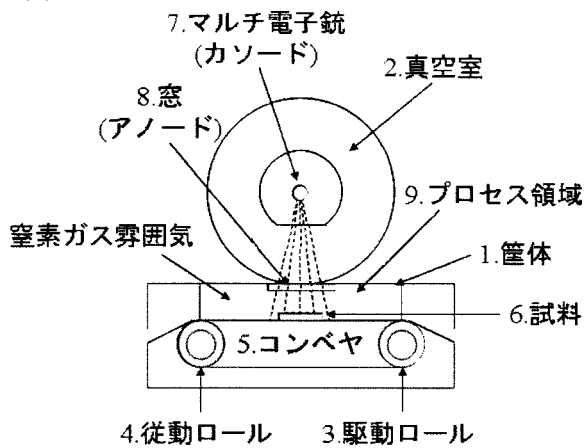
30

40

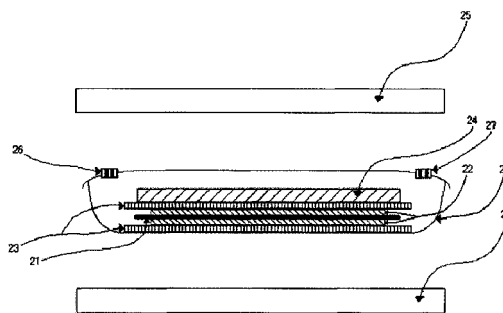
50

- 7・・・マルチ電子銃（カソード）
- 8・・・窓（アノード）
- 9・・・プロセス領域
- 21・・・炭素繊維
- 22・・・熱可塑性樹脂
- 23・・・保温板
- 24・・・加圧器
- 25・・・加熱器
- 26・・・吸気口
- 27・・・排気口
- 28・・・成型容器

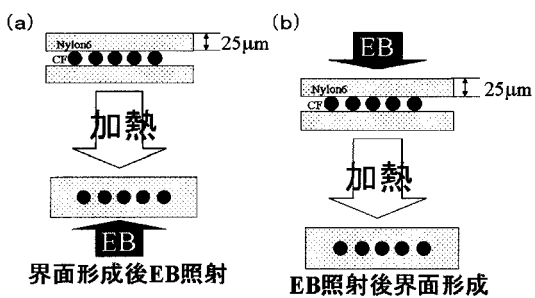
【図1】



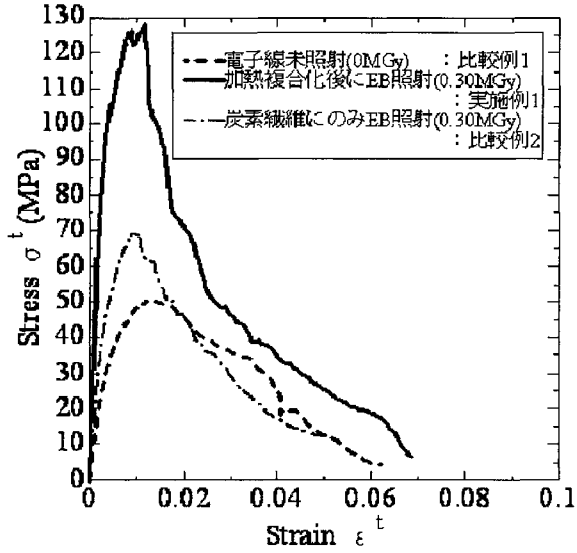
【図3】



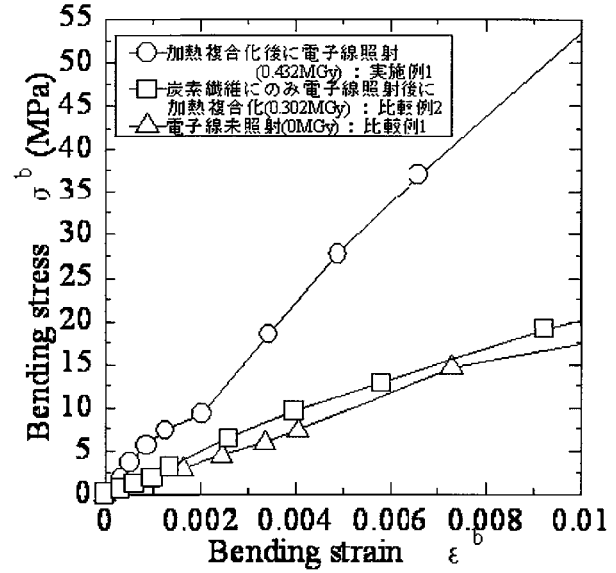
【図2】



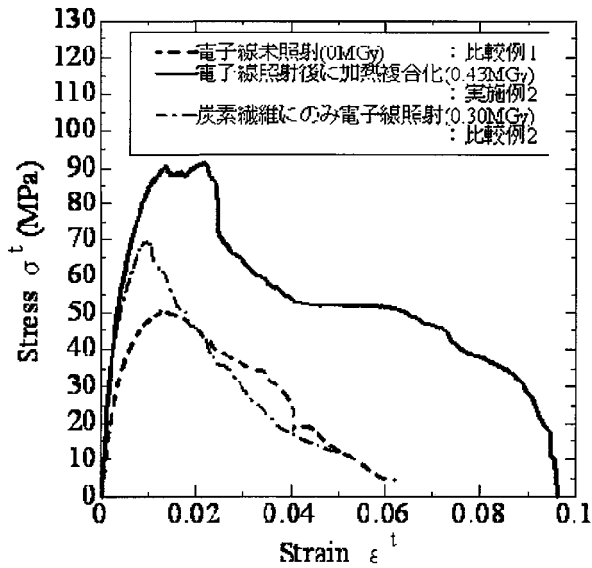
【図4】



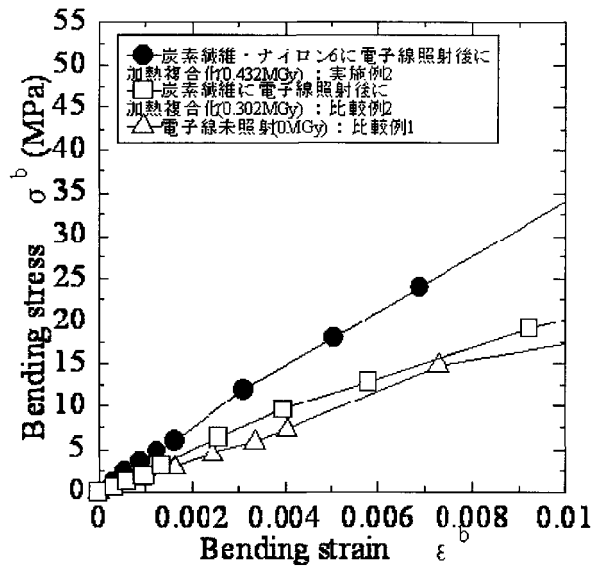
【図5】



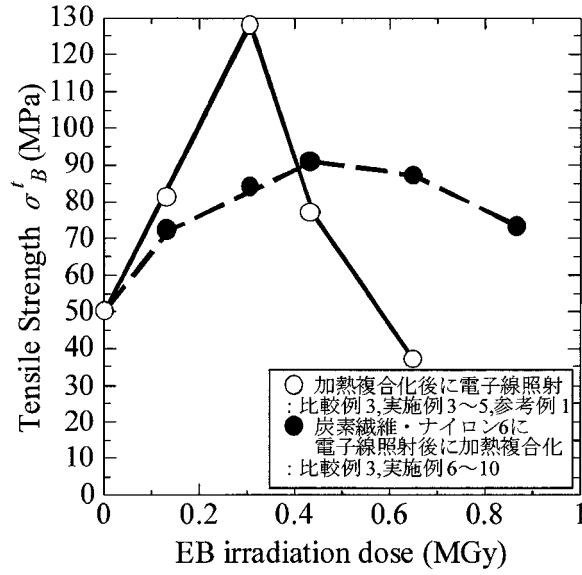
【図6】



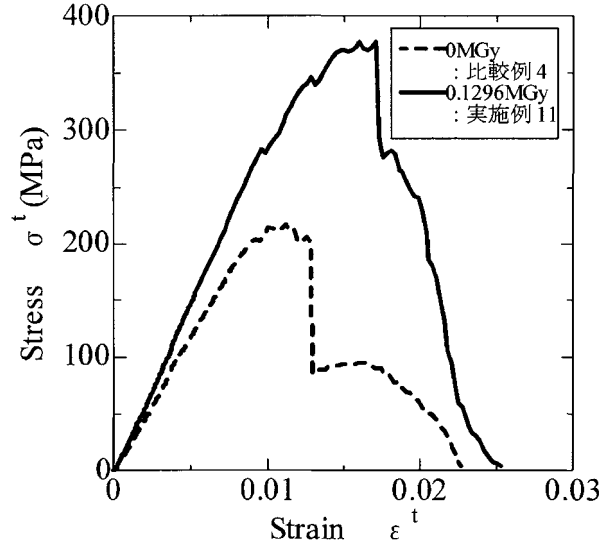
【図7】



【 図 8 】



【 図 9 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 高田 啓介  
神奈川県平塚市北金目1117 東海大学内
- (72)発明者 末永 竜一  
神奈川県平塚市北金目1117 東海大学内
- (72)発明者 岩田 圭祐  
神奈川県平塚市北金目1117 東海大学内

審査官 芦原 ゆりか

- (56)参考文献 特開2004-123913(JP,A)  
国際公開第2008/026505(WO,A1)  
特開2006-225453(JP,A)  
特開昭48-075895(JP,A)  
特開昭49-075896(JP,A)  
特開2002-371461(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00-28  
C08J 5/00-24  
C08J 7/00-02, 7/12-18  
B29C 71/04  
B29B 11/16  
B29B 15/08-14