

明 細 書

発明の名称：炭素繊維チョップドストランド及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、短炭素繊維強化熱可塑性樹脂の製造原料として重要な炭素繊維チョップドストランド及びその製造方法に関する。更に詳述すれば、本発明は、流動性が高い炭素繊維チョップドストランド及びその製造方法に関する。本炭素繊維チョップドストランドは、炭素繊維を含有する樹脂ペレットや、炭素繊維を含有する樹脂成型物等を製造する際に、押出機のホッパーから計量器に円滑に供給される。

背景技術

[0002] 従来、熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂として製造される短炭素繊維強化熱可塑性樹脂（以下「CFRTP」と記す）は、高性能なエンジニアリング材料として注目されており、その需要が急激に増加している。このCFRTPは、射出成形により製造できるので、生産性が高い。且つ、従来の未強化の熱可塑性樹脂や短ガラス繊維強化熱可塑性樹脂と比較して、機械特性、摺動特性、電気特性、寸法安定性などに優れる。

通常、このCFRTPを製造する方法としては、以下に記載する方法がある。

[0003] （１） 先ず、3～10mmに切断され、サイズ剤で集束された炭素繊維フィラメント束（所謂炭素繊維チョップドストランド）、或いは1mm以下に粉砕された、所謂炭素繊維ミルドファイバーを、熱可塑性樹脂のペレット又はパウダーと共に押出機に供給し、押出機でこれらを溶融混練してペレット化する。その後、得られたペレットを用いて、射出成形機或いは押出成形機でCFRTPを製造する。

[0004] （２） 炭素繊維チョップドストランドと熱可塑性樹脂のペレット又はパウダーとを押出成形機に投入し、直接CFRTPを製造する。

[0005] 一方、押出機に炭素繊維チョップドストランドと熱可塑性樹脂とを供給し

てペレットを製造する方法として、主に次の２通りの方法が採用されている。

（１）炭素繊維チョップドストランドと熱可塑性樹脂をドライブレンドし、その混合物を押出機に供給する方法（ドライブレンド法）。

（２）熱可塑性樹脂を押出機の出方向の後端側に供給し、一方、供給した熱可塑性樹脂が溶融している押出機の出方向中間部分に炭素繊維チョップドストランドを供給する方法（サイドフィード法）。

[0006] 広く知られているように、CFRTPの各種特性は、炭素繊維の繊維長に関連する。繊維長が極めて短いミルドファイバーを用いると、成形されるCFRTP中の繊維長は極めて短いので、このCFRTPの有する各種特性は炭素繊維チョップドストランドを用いるCFRTPと比較して劣る。

[0007] CFRTP中の繊維長を長く保たせるため、カット長と同じ繊維長を有する長繊維ペレットを用いてCFRTPを製造する場合がある。この場合は、得られるCFRTPの繊維配向制御が難しい。従って、量産をする必要がある、安価なCFRTPの製造には、この長繊維ペレットを用いる製造方法は不向きである。上記理由で、一般的には、炭素繊維チョップドストランドがCFRTPの製造に用いられる。

[0008] CFRTPを製造する際に炭素繊維チョップドストランドの流動性が低い場合は、炭素繊維チョップドストランドを押出機に安定に供給し難くなる問題がある。

[0009] ドライブレンド法においては、使用する炭素繊維チョップドストランドの流動性が低い場合、押出機や射出成形機のホッパー内で炭素繊維チョップドストランドは流下し難い問題がある。その結果、ホッパー下部に設けられている計量器が定量的に押出機の出方向スクリーンに供給する炭素繊維チョップドストランド量が不安定になる。上記理由で、均一な組成のCFRTPを定常的に得ることが困難になる。更に、製造効率が低下する。

[0010] 一方、サイドフィード法においても、同様に、炭素繊維チョップドストランドの流動性が低い場合、炭素繊維チョップドストランドが押出機の出方向

クリューに定量的に供給されなくなる。更に、極端な場合は、炭素繊維チョップドストランドの供給自体が不可能となる場合がある。

[0011] これらの理由で、工業的に大量に使用される炭素繊維チョップドストランドは、流動性が高い性質を有することが要求される。この要求に応えるため、炭素繊維ストランドに集束性の高いサイズ剤を付与する方法や、サイズ剤を多く付与する方法が採用されている。更に、ストランドをカットして得られる炭素繊維チョップドストランドに、別のサイズ剤を添加して米粒状に成形することが行われている。

[0012] しかし、上記サイズ剤の添加量が多いチョップドストランドを加工温度の高い耐熱性熱可塑性樹脂に配合してCFRTPを製造する場合、その製造時に、サイズ剤の熱分解に起因するガスが発生する。このガスは、得られるCFRTPの外観不良や、ウェルド強さの低下などの問題も生じる原因になる（例えば、特許文献1、2参照）。さらには、サイズ剤の熱分解は、CFRTPの物性低下の要因になりやすい。

[0013] また更に、炭素繊維に添加する多量のサイズ剤の影響で、押出機中において、チョップドストランドと熱可塑性樹脂とを溶融混練する際に、炭素繊維の分散性が低下する場合がある。この場合は、得られるペレット中の炭素繊維の分散性は不十分である。このペレットを用いてCFRTPを製造する場合は、得られるCFRTP中に十分に分散されていない繊維の束が存在することになる。この繊維の束は応力集中源になり、CFRTPの機械特性（特に引っ張り強度）が低下する。

[0014] 一方、チョップドストランドを大量生産するためには、チョップドストランドを構成する単系数を増加させることが有効である。従来、30000本以上の単系数からなるチョップドストランドは知られている。このチョップドストランドは、その形態が扁平に形成されている。形態を扁平にすることにより、CFRTP中において、炭素繊維が単糸状態で分散し易くなり、炭素繊維が束状に集合することが避けられる。

[0015] しかし扁平な形態のチョップドストランドは、表面積が大きいので、チョ

ップドストランド同士の接触面積が大きくなる。その結果、チョップドストランドの流動性が低下し、このチョップドストランドを押出機に供給する場合、計量器への供給不良や押出機への供給不良を生じる。

[0016] さらに、前記供給不良に基因し、チョップドストランドが押出機内で滞留する時間が長くなる。この場合は、チョップドストランドは押出機のスクリーによる剪断を多く受け、炭素繊維が折れる。その結果、繊維長が短くなり、得られるCFRTPの機械特性が低下する。

[0017] 上述する通り、炭素繊維チョップドストランドにおいて、炭素繊維の分散性や、得られるCFRTPの物性を低下させること無く、チョップドストランドの流動性を高め、この流動性を高めることにより、大量のチョップドストランドを押出機のホッパーから押出機の出スクリーに安定な状態で供給することは、従来から困難なことである。

特許文献1：特開2003-165849号公報

特許文献2：特開2004-149725号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0018] 本発明者は、上記問題を解決するために種々検討した。その結果、単糸が30000本以上集束される炭素繊維ストランドに、撚り数が0.5～50個/mの撚りを形成した後、1～10質量%のサイズ剤を付与して集束し、その後所定形状に切断して得られるチョップドストランドは、CFRTP中において、予想に反して、分散性が高いことを見出した。更に、このチョップドストランドは、扁平ではないので、流動性が高く、ホッパー内において円滑に流下することを見出した。

[0019] 本発明は上記発見に基づき完成するに至った。従って、本発明の目的は、大量生産に適する大型梱包を可能とし、更にホッパーから押出機に安定供給でき、押出機の混練操作においては炭素繊維の良好な分散性を示す、炭素繊維チョップドストランド、及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0020] 本発明の上記目的は、下記の本発明の各態様によって達成される。
- [0021] [1] 30,000～120,000本の炭素繊維からなる単糸と、前記単糸を集束する1～10質量%のサイズ剤とからなる炭素繊維チョップドストランドであって、その断面の長径(Dmax)と短径(Dmin)の比(Dmax/Dmin)が1.0～1.8であり、繊維方向に沿う長さ(L)が3～10mmであり、その安息角が10～30度である炭素繊維チョップドストランド。
- [0022] [2] チョップドストランドの繊維方向に沿う長さ(L)とチョップドストランドの短径(Dmin)との比(L/Dmin)が4以下である[1]に記載の炭素繊維チョップドストランド。
- [0023] [3] サイズ剤がポリアミド樹脂である[1]に記載の炭素繊維チョップドストランド。
- [0024] [4] 単糸数が30,000～120,000本の撚りのない炭素繊維ストランドに0.5～50個/mの撚りを与える工程と、前記撚りを与えた炭素繊維ストランドをサイズ剤浴に導入した後乾燥することにより1～10質量%のサイズ剤を付与して炭素繊維ストランドを集束させる工程と、前記集束させた炭素繊維ストランドを所定長さに切断する工程と、を有することを特徴とする[1]に記載の炭素繊維チョップドストランドの製造方法。
- [0025] [5] サイズ剤がポリアミド樹脂であり、サイズ剤浴のサイズ剤濃度が0.5～30質量%である[4]に記載の炭素繊維チョップドストランドの製造方法。
- [0026] [6] 30,000～120,000本の炭素繊維単糸と、前記単糸を集束する1～10質量%のサイズ剤とからなる炭素繊維チョップドストランドであって、その断面の長径(Dmax)と短径(Dmin)の比(Dmax/Dmin)が1.0～1.8であり、チョップドストランドの繊維方向に沿う長さ(L)が3～10mmであり、その安息角が10～30度である炭素繊維チョップドストランドの集合体であって、前記集合体に含まれる炭素繊維チョップドストランドの束残存率が70%以上である炭素繊維チョップドストランドの集合体。

[0027] 〔 7 〕 30,000～120,000本の炭素繊維単糸と、前記単糸を集束する1～10質量%のサイズ剤とからなる炭素繊維チョップドストランドであって、その断面の長径(Dmax)と短径(Dmin)の比(Dmax/Dmin)が1.0～1.8であり、チョップドストランドの繊維方向に沿う長さ(L)が3～10mmであり、その安息角が10～30度である炭素繊維チョップドストランドと、前記炭素繊維チョップドストランドを梱包するフレキシブルコンテナバックと、からなる梱包体であって、梱包体に含まれる炭素繊維チョップドストランドの束残存率が70%以上である炭素繊維チョップドストランドの梱包体。

[0028] 〔 8 〕 押出機を用いて製造する、熱可塑性樹脂と前記熱可塑性樹脂に分散する炭素繊維とからなるペレットの製造方法であって、30,000～120,000本の炭素繊維からなる単糸と、前記単糸を集束する1～10質量%のサイズ剤とからなる炭素繊維チョップドストランドであって、その断面の長径(Dmax)と短径(Dmin)の比(Dmax/Dmin)が1.0～1.8であり、繊維方向に沿う長さ(L)が3～10mmであり、その安息角が10～30度である炭素繊維チョップドストランドを、フレキシブルコンテナバックから直接押出機のホッパーに投入して、押出機中で前記炭素繊維チョップドストランドと樹脂とを混練りすることを特徴とするペレットの製造方法。

発明の効果

[0029] 本発明の炭素繊維チョップドストランドは、30,000～120,000本の炭素繊維ストランドに所定量のサイズ剤を含浸させた炭素繊維ストランドを原材料として用いている。このストランドは、0.5～50個/mの撚りを有するので、これを裁断して得られる本炭素繊維チョップドストランドは集束性に優れ、断面形状が扁平になり難い。その結果、本炭素繊維チョップドストランドは、流動性に優れる。

[0030] 従って、押出機のホッパーに本炭素繊維チョップドストランドを投入する場合、ホッパー内でのストランドの流下が円滑に行われ、押出機の計量器に安定に供給される。その結果、押出機の押出スクリーンにチョップドストラ

ンドを安定供給できる。

- [0031] 本炭素繊維チョップドストランドは、上述のように押出機に安定供給することができるので、押出機を通過する時間のバラツキが起きがたい。その結果、押出スクリュ部における滞留時間を短縮できる。上記理由で、押出スクリュ部におけるストランドの混練りの際の切断が少ない。その結果、長い繊維を分散する成形材料が得られる。上記理由で、この成形材料を使用して成型物を製造する場合、機械特性の優れた成形物が得られる。

発明を実施するための最良の形態

- [0032] 本発明の炭素繊維チョップドストランドは、以下の方法によって製造される。

- [0033] 本炭素繊維チョップドストランドの製造原料の炭素繊維は、撚りを与えることが可能なフィラメント状の炭素繊維である。

ポリアクリロニトリル（PAN）系、レーヨン系、ピッチ系等の各炭素繊維（黒鉛繊維を含む）や、これらの繊維表面に金属皮膜をコーティングした炭素繊維等が使用できる。

炭素繊維の単糸直径は $3 \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

- [0034] これらの炭素繊維は既知の方法で製造され、通常ストランドの形態で供給される。ストランドを構成する単糸の本数としては $30,000 \sim 120,000$ 本が好ましく、 $40,000 \sim 110,000$ 本がより好ましく、 $50,000 \sim 100,000$ 本が特に好ましい。

- [0035] 現状の炭素繊維の製造方法においては、その製造コストは、ストランドを構成する単糸本数と、単糸の直径に依存する。従って、単糸本数が $30,000$ 本未満のストランドは、使用可能であるが、製造コストが高くなる。さらに、廉価を要求されるCFRTPの強化材としては、経済的に成立し難い。

- [0036] 単糸本数が $120,000$ 本を超えるストランドは、サイズ剤を付与する際に、サイズ剤がストランドの中まで浸透し難い。その結果、ストランドの

集束性が悪化し易くなる。更に、チョップドストランドを裁断する時に、ストランドが繊維軸方向に沿って割れやすくなる。さらに、樹脂とチョップドストランドとを熔融混練して製造するペレットや、CFRTPの内部に分散する炭素繊維の均一分散性が低下する傾向を示すため、好ましくない。

- [0037] 単系の単位長さ当たりの質量は、 $0.8 \sim 8.0 \text{ g/m}$ が適当である。
- [0038] 上記炭素繊維ストランドは、次いで $0.5 \sim 50 \text{ 個/m}$ の撚りが与えられる。撚り数が 0.5 個/m 未満の場合は、得られるチョップドストランドの断面形状が扁平になる。即ち、チョップドストランドの断面の長径 ($D_{\max}$) と短径 ($D_{\min}$) との比の値 ($D_{\max}/D_{\min}$) が 1.8 を超える値を有する、扁平な形状の炭素繊維チョップドストランドになる。その結果、チョップドストランドの流動性が低下する。
- [0039] 撚り数が 50 個/m を超える場合は、繊維束内部にサイズ剤が含浸し難くなる。その結果、ストランドをカットしたときに、サイズ剤が含浸されていない内部の炭素繊維が外部に放出される。この炭素繊維は外部で綿状の毛羽の塊を形成し、チョップドストランドの流動性を低下させる。
- [0040] $0.5 \sim 50 \text{ 個/m}$ の撚りを有する炭素繊維ストランドは、予め酸化繊維束等のプリカーサー（炭素繊維前駆体）に撚りを与えた後、前記撚りを与えたプリカーサーを通常の方法によって焼成して炭素化する方法によっても製造できる。
- [0041] 通常、撚りは、プリカーサーを炭素化した後に与えることが好ましい。炭素化後に炭素繊維ストランドに撚りを与える場合には、無撚りの炭素繊維ストランドにサイズ剤を付与した後に撚りを与えてもよい。また、サイズ剤を付与せずに撚りを与えた後、サイズ剤を付与しても良い。一般的には、撚りを与えた後にサイズ剤を付与することが好ましい。
- [0042] 本発明において用いられるサイズ剤としては、各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂が好ましい。例えば、エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、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、

ポリスチルピリジン樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、エポキシ変性ウレタン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂又はこれらの変性樹脂が挙げられる。更に、これら樹脂の混合物が使用される。これらの内でも、エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂が好ましく、特にポリアミド樹脂が汎用性、容易な取扱性、高機能性の点で好ましい。ポリアミド樹脂の中でも、可溶性ナイロン樹脂である 8 ナイロン（商標）が特に好ましい。

[0043] 炭素繊維ストランドに付与されるサイズ剤量は、炭素繊維ストランドとサイズ剤との合計質量を基準として、合計質量の 1 ～ 10 質量%であり、3 ～ 8 質量%が好ましく、4 ～ 7 質量%がより好ましい。

[0044] サイズ剤量が 1 質量%未満の場合は、得られる炭素繊維チョップドストランドの集束性が低くなり、輸送や取扱中にストランド割れが生じやすい。

[0045] サイズ剤量が 10 質量%を超える場合は、溶融樹脂と混練してペレットや CFRTP を製造する際に、これらに分散する炭素繊維の分散性が悪くなる。その結果、得られるペレット等の機械特性が低下する。また、混練の際に発生する熱分解ガス量が多くなり、得られる CFRTP が劣化する。さらに、ストランドの裁断時に裁断し難くなるため、得られるチョップドストランドの切断面が扁平になりやすい。即ち、円形に近い形状になり難く、この場合は流動性が低下するため、好ましくない。

[0046] サイズ剤は、通常溶剤に溶解した溶液又は分散液の形態で、炭素繊維ストランドに付与する。溶剤としては、サイズ剤の種類に応じて、水；エチルアルコール、メチルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；トルエン、キシレン等の芳香族類；ジクロロメタン、N - メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、などが選択される。更に、これら溶剤の混合系も適宜選択して用いられる。サイズ剤溶液またはサイズ剤分散液のサイズ剤濃度は 0.5 ～ 30 質量%が好ましい。

- [0047] サイズ剤を炭素繊維ストランドに付与する方法としては、サイズ剤溶液に炭素繊維ストランドを浸漬する方法、スプレインゾルを用いてサイズ剤溶液を噴霧する方法等の公知の方法が採用される。
- [0048] サイズ剤を付与された炭素繊維ストランドは、次いで、公知の方法により乾燥される。乾燥は、例えば、空気乾燥機等の内部にストランドを通過させることにより行われる。乾燥温度は、 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ が好ましい。この様にして、乾燥させることにより、撚りの付与とサイズ剤の集束作用で、炭素繊維ストランドは自然に、繊維軸方向に直交する断面形状が円形に近づき、その断面の長径 (D_{max}) と短径 (D_{min}) の比 ($D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$) が $1.0 \sim 1.8$ の範囲に入るようになる。
- [0049] なお、上記乾燥に際しては、溝付きローラを用いて、サイズ剤が付与された炭素繊維ストランドの断面の成形を行っても良い。ローラの溝の断面形状は、U字状が好ましい。
- [0050] 上記のようにして製造される炭素繊維ストランドは、次いで $3 \sim 10 \text{ mm}$ 、好ましくは $5 \sim 8 \text{ mm}$ に切断され、本発明の炭素繊維チョップドストランドが得られる。本発明の炭素繊維チョップドストランドの平均直径は、集束した単糸数により異なるが、通常 $1 \sim 10 \text{ mm}$ である。
- [0051] 本発明の炭素繊維チョップドストランドは、その繊維軸方向に直交する断面における長径 (D_{max}) と短径 (D_{min}) との比 ($D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$) が $1.0 \sim 1.8$ で、好ましくは $1.0 \sim 1.6$ である。この比が 1.8 を超える場合は、ストランド同士の接触面積が多くなり、ストランドの流動性が低下するため好ましくない。
- [0052] 本発明のチョップドストランドの繊維長 (L) は $3 \sim 10 \text{ mm}$ であり、 $5 \sim 8 \text{ mm}$ であることがより好ましい。チョップドストランドの繊維長が 10 mm を超える場合は、ストランド同士の接触面積が多くなり、流動性が低下するため好ましくない。一方、チョップドストランドの繊維長が 3 mm に満たない場合は、繊維強化複合材料とした場合の補強効果が十分得られないため好ましくない。

- [0053] チョップドストランドの繊維長（L）とチョップドストランドの短径（Dmin）との比（ L/D_{min} ）は、4以下が好ましく、3以下がより好ましい。この比が4を超える場合は、ストランド同士の接触面積が多くなり、流動性が低下する場合がある。
- [0054] 炭素繊維チョップドストランドの流動性は、その安息角によって評価される。安息角は後述の方法により測定される。安息角の値が小さいほど、流動性が良いと評価される。流動性の良いと評価されるチョップドストランドの安息角は、30度以下で、25度以下であることがより好ましい。安息角が30度を超える場合は、ホッパー内のチョップドストランドを押出機へ供給する際のストランドの流下の安定性が低下するため、好ましくない。安息角が10度未満である場合は、流動性が高すぎ、かえって取り扱いが困難になるため、好ましくない。
- [0055] 炭素繊維チョップドストランドの嵩密度は、一定体積（1 L）当りのチョップドストランドの質量で表される。炭素繊維チョップドストランドの嵩密度は、200 g/L以上が好ましく、250 g/Lがより好ましく、300 g/L以上が特に好ましい。嵩密度の上限は、通常700 g/L程度である。
- [0056] 一般的に、嵩密度が150 g/L以下の場合は、チョップドストランド1箇にかかる重力よりも、チョップドストランド同士の表面における摩擦抵抗が大きくなる。その結果、ホッパー内で、チョップドストランドが流下できない部分が発生する。
- [0057] フリーファイバー発生率を測定することにより、チョップドストランドの形態維持安定性が評価できる。フリーファイバー発生率は3%以下が望ましい。フリーファイバー発生率が5%以上の場合は、輸送中やホッパーから押出機にチョップドストランドを供給している際に、チョップドストランドの形態が維持できず、開繊する。その結果、綿状の塊が生成し、チョップドストランドの流動性の低下を引き起こす。
- フリーファイバー発生率は、以下の方法により求めた。

[0058] 500mlのビーカーに、ビーカーの上方30cmの高さから、ビーカー内に炭素繊維チョップドストランドを落とした。炭素繊維チョップドストランドがビーカー上端を超えて積重なり、ビーカーの上端から落下するまで、炭素繊維チョップドストランドをビーカーに供給した。その後、ガラス棒をビーカーの上端に沿って移動させ、ビーカーの上端面から上方に突出している炭素繊維チョップドストランドを除去した。その後、ビーカー内の炭素繊維チョップドストランドの質量(W1 g)を測定した。

[0059] 次に、この炭素繊維チョップドストランドを2000mlのメスシリンダーに移し、密閉した。メスシリンダーの軸を中心として、25rpmで20分間回転させた。メスシリンダーの回転を停止し、炭素繊維チョップドストランドを篩(3メッシュ)に移した。炭素繊維チョップドストランドが篩の目から落下しなくなるまで前後左右に篩を動かして、炭素繊維チョップドストランドを篩い分けした。篩に残ったフリーファイバーを採取し、その質量(W2 g)を測定した。フリーファイバー発生率を次の式を用いて算出した。

$$\text{フリーファイバー発生率(\%)} = (W2 / W1) \times 100$$

本発明のチョップドストランドは、多数のチョップドストランドの集合体の状態でフレキシブルコンテナバック等に梱包され、ペレットの製造工程に供される。この場合、集合体、もしくは梱包体を構成するチョップドストランドは、より少ない本数のチョップドストランドに割れずに、元の本数のチョップドストランドのままで安定に存在することが好ましい。

[0060] ストランド割れの程度は、後述する束残存率で示される。束残存率は50%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。束残存率が50%より低い場合は、ストランド同士の接触面積が増えるため、チョップドストランドの流動性が低下し、好ましくない。

[0061] チョップドストランドの梱包方法は、公知の方法を用いることができるが、中でもフレキシブルコンテナバックを用いる方法が好ましい。フレキシブルコンテナバックは、粉末状物や粒状物を保管、運搬するために用いる袋状

の包材である。フレキシブルコンテナバッグは市販のものを適宜使用できる。フレキシブルコンテナバッグは、その下部が開閉可能なタイプのものが好ましい。このフレキシブルコンテナバッグは、ホッパーへのチョップドストランドの投入操作が容易になる。

以上の方法を用いることで、本発明の炭素繊維チョップドストランドを得ることができる。

実施例

[0062] 以下、実施例によって、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

[0063] (硫酸分解法)

サイズ剤の定量は、以下に記載する、所謂硫酸分解法によって行なった。

200mlのコニカルビーカー中に、炭素繊維チョップドストランド2g(W1)を入れ、精秤した。濃硫酸100mlを加え、時計皿で蓋をし、約200℃で1時間加熱してサイズ剤を熱分解した。冷却後、ビーカー中に過酸化水素水溶液を、溶液が透明になるまで、少量ずつ加えた。その後、予め精秤したガラスフィルター(W2)を用いて炭素繊維を濾別した。濾別した炭素繊維を約1000mlの水で洗浄した後、炭素繊維の入ったガラスフィルターを110±3℃で2時間乾燥した。乾燥後の炭素繊維の入ったガラスフィルターの質量(W3)を精秤した。

[0064] 次式によって、サイズ剤付着量を求めた。

$$\text{サイズ剤付着量 (質量\%)} = (W1 - (W3 - W2)) \times 100 / W1$$

(束残存率)

チョップドストランドを1g測り取った。測り取ったチョップドストランドの個数と、割れる前の構成本数を保っているチョップドストランドの個数とを計測した。得られた計測値を用いて、構成本数を保っているチョップドストランドの比率を算出した。

[0065] (嵩密度)

2Lのメスシリンダーに、300gのチョップドストランドを充填し、軽く

衝撃を与え続けた。充填したチョップドストランドの体積に変化が無くなったときの体積を測定した。この体積とチョップドストランドの質量とを用いて嵩密度を算出した。

[0066] (安息角の測定方法)

40gの炭素繊維チョップドストランドを、下部の口径が18mmの漏斗に充填し、このチョップドストランドを100mmの高さから床面に自由落下させた。床面に降り積もったチョップドストランドの高さ(h)と、落下範囲の半径(r)とを計測した。床面とチョップドストランドの山の斜面のなす角度(安息角 θ)を、下記式

$$\tan \theta = h / r$$

を用いて算出した。

[0067] 実施例1～6及び比較例1～4

撚りが無い、単系数48, 000本のPAN系炭素繊維ストランド〔東邦テナックス(株) テナックスSTS40-48K〕に連続的に撚りを与え、それぞれ表1に記載の撚り数の炭素繊維ストランドを得た。これらの撚りを与えた炭素繊維ストランドを、連続的に4m/分の処理速度でサイズ剤浴に導入して、サイズ剤を含浸させた。サイズ剤は、可溶性8ナイロン樹脂〔DIC(株)製 ラッカマイド5003〕のメタノール溶液であった。この際、サイズ剤溶液の濃度を調整して、炭素繊維ストランドのサイズ剤量を表1に示す値に調節した。この操作により、炭素繊維ストランドは、集束処理が施された。

[0068] 溝の断面の形状が矩形(幅3mm深さ2mm)の溝付きローラーを通した後、ストランドを空気乾燥器(140℃)に送り、炭素繊維ストランドを乾燥させた。ストランドは、溝付きローラーを通すことにより、断面が略円形に維持された。その後、乾燥させた炭素繊維ストランドを6mmの長さにカットして、炭素繊維チョップドストランドを得た。先に述べた方法によって、これらの炭素繊維チョップドストランドの安息角、嵩密度を測定した。次に、得られた炭素繊維チョップドストランド200Kgを、下部が開閉可能なフレキシブルコンテナバッグに梱包した。その後、フレキシブルコンテナ

バッグに梱包した炭素繊維チョップドストランドの束残存率を測定した。これらの結果を表1に示した。

[0069] 実施例7

撚りがない、単糸数12, 000本のPAN系炭素繊維ストランド〔東邦テナックス(株) テナックスSTS40-12K〕を3本合わせて、単糸数36, 000本の炭素繊維ストランドを得、次いでこのストランドに撚りを与えた以外は、実施例1と同様に操作して炭素繊維チョップドストランドを得た。その結果を表1に示す。

[0070] 実施例8

撚りがない、単糸数48, 000本のPAN系炭素繊維ストランド〔東邦テナックス(株) テナックスSTS40-48K〕を2本合わせて、単糸数96, 000本の炭素繊維ストランドを得、次いでこのストランドに撚りを与えた以外は、実施例1と同様に操作して炭素繊維チョップドストランドを得た。その結果を表1に示す。

[0071] 実施例9

撚りがない、単糸数24, 000本のPAN系炭素繊維ストランド〔東邦テナックス(株) テナックスSTS40-24K〕を5本合わせて、単糸数120, 000本の炭素繊維ストランドを得、次いでこのストランドに撚りを与えた以外は、実施例1と同様にして炭素繊維チョップドストランドを得た。その結果を表1に示す。

[0072] 比較例5

撚りがない、単糸数12, 000本のPAN系炭素繊維ストランド〔東邦テナックス(株) テナックスSTS40-12K〕を用いて実施例1と同様に連続的に撚りを与えて炭素繊維チョップドストランドを得た。その結果を表1に示す。

[0073] 比較例6

炭素繊維として撚りがない単糸数24, 000本のPAN系炭素繊維ストランド〔東邦テナックス(株) テナックスSTS40-24K〕に撚りを与えた以外は実施例1と同様に操作して炭素繊維チョップドストランドの製造を行った。

しかし、単糸数が少ないため安息角が32度と、高くなった。

[0074] 比較例7

炭素繊維として撚りがない単糸数48,000本のPAN系炭素繊維ストラ
ンド〔東邦テナックス(株) テナックスSTS40-48K〕を5本合わせて、単糸数
240,000本の炭素繊維ストランドを得、次いでこのストランドに撚り
を与えた以外は実施例1と同様に操作して炭素繊維チョップドストランドの
製造を行った。しかし、単糸数が多すぎ、サイズ付与工程、ストランドの切
断工程が不安定となり、目的とする性状を有するチョップドストランドを得
ることができなかった。

[0075]

[表1]

表 1

	フィラメント数	撚り数 (個/m)	サイズ 付着	Dmin (mm)	Dmax (mm)	Dmax/Dmin	L/Dmin	束残存 率	嵩密度 (g/l)	安息角
実施例 1	48000	3	5.0%	1.97	2.18	1.11	3.05	83.3%	458	25°
実施例 2	48000	6	4.8%	2.00	2.14	1.07	3.00	71.4%	438	28°
実施例 3	48000	1	5.4%	1.88	2.73	1.45	3.19	74.2%	461	29°
実施例 4	48000	30	4.6%	1.62	1.98	1.22	3.70	70.2%	375	30°
実施例 5	48000	3	3.0%	1.83	2.45	1.34	3.28	75.0%	464	27°
実施例 6	48000	3	9.0%	2.03	2.09	1.03	2.96	98.0%	480	28°
実施例 7	36000	3	5.1%	1.63	1.84	1.13	3.68	92.0%	447	28°
実施例 8	96000	3	5.1%	3.70	4.04	1.09	1.62	71.4%	288	29°
実施例 9	120000	3	5.0%	4.50	7.56	1.68	1.33	70.3%	210	30°
比較例 1	48000	0	4.3%	1.68	3.31	1.97	3.57	58.8%	462	34°
比較例 2	48000	100	4.2%	1.34	2.47	1.84	4.48	57.2%	100	45°
比較例 3	48000	3	0.5%	1.33	2.62	1.97	4.51	43.6%	95	53°
比較例 4	48000	3	14.2%	1.53	2.34	1.53	3.92	100.0%	570	36°
比較例 5	12000	3	6.0%	0.95	1.12	1.18	6.32	100.0%	430	32°
比較例 6	24000	3	5.8%	1.34	1.55	1.16	4.48	96.3%	442	32°
比較例 7	240000	3	工程が不安定となり、製品を得られなかった。							
実施例 10	48000	3	7.0%	1.85	2.45	1.40	3.24	73.0%	405	28°
実施例 11	48000	3	3.0%	1.83	2.45	1.34	3.28	77.0%	385	29°

[0076] 実施例 10

ウレタン変性エポキシ樹脂（（株）ADEKA社製商品名アデカレジエPU-4-75X）のアセトン溶液をサイズ剤として用いた以外は、実施例 1 と同様に操作して、炭素繊維チョップドストランドを製造した。その結果を表 1 に示した。

[0077] 実施例 11

ポリウレタン樹脂（バイエル（株）社製商品名デイスパコールU-54）の水分散溶液をサイズ剤として用いた以外は、実施例 1 と同様に操作して、炭素繊維チョップドストランドを製造した。その結果を表 1 に示した。

[0078] 実施例 12 ～ 22

実施例 1 ～ 11 で得られた炭素繊維チョップドストランド 200Kg を、下部が開閉可能なフレキシブルコンテナバッグにそれぞれ梱包し、ペレット製造工程に供した。即ち、梱包体をクレーンで吊り上げ、フレキシブルコンテナバッグの下部を開閉操作して、押し出し機のホッパーに、一度にホッパーが充満する量の炭素繊維チョップドストランドを供給した。

実施例 1 ～ 11 で得られた炭素繊維チョップドストランドは、いずれも安息角が 30 度以下と低く、流動性に優れていた。この理由で、ホッパー内の大量の炭素繊維チョップドストランドは、毛羽詰まりを起こすことなく、安定にホッパーから計量器に供給された。

[0079] 比較例 8 ～ 13

比較例 1 ～ 6 で得られた炭素繊維チョップドストランド

200Kg を、実施例 12 と同様に操作して、下部が開閉可能なフレキシブルコンテナバッグにそれぞれ梱包し、ペレット製造工程に供した。

[0080] 比較例 8

比較例 1 で得られた炭素繊維チョップドストランドは、炭素繊維を加撚していないため、 D_{max}/D_{min} の値（＝ 1.97）が大きかった。即ち、チョップドストランドの断面は比較的扁平になったので、チョップドストランド同士の接触面積が大きくなった。その結果、チョップドストランドの安息角は 34 度になり、チョップドストランドの流動性は低かった。ホッパー内で毛羽詰

まりが起こり、チョップドストランドを安定に計量器に供給することができなかった。

[0081] 比較例 9

比較例 2 で得られた炭素繊維チョップドストランドは、撚り数が 100 個/m と多すぎたので、ストランド内部までサイズ剤が浸透しなかった。その理由で、ストランドが集束し難いものであった。即ち、 D_{max}/D_{min} の値 (= 1.84) が大きくなり、更に束残存率が低くなった。安息角は 45 度で、チョップドストランドの流動性は低かった。その結果、ホッパー内で毛羽詰まりが起こり、チョップドストランドを安定に計量器に供給することができなかった。

[0082] 比較例 10

比較例 3 で得られた炭素繊維チョップドストランドは、サイズ剤の付着量が 0.5 質量% と低かったため、繊維が十分集束していなかった。即ち、 D_{max}/D_{min} の値 (= 1.97) が大きくなり、束残存率が低くなった。安息角は 53 度で、流動性は低かった。その結果、ホッパー内で毛羽詰まりが起こり、チョップドストランドを安定に計量器に供給することができなかった。

[0083] 比較例 11

比較例 4 で得られた炭素繊維チョップドストランドは、サイズ付着量が 14.2% と多かったので、チョップドストランド表面は滑らかでは無かった。即ち、安息角は 36 度で、流動性は低かった。ホッパー内で毛羽詰まりが起こり、チョップドストランドを安定に計量器に供給できなかった。

押出機における樹脂と炭素繊維チョップドストランドとの混練においては、樹脂への炭素繊維チョップドストランドの分散性が悪く、その結果良質なペレットは得られなかった。

[0084] 比較例 12

比較例 5 で得られた炭素繊維チョップドストランドは、用いた炭素繊維の単糸数が 12,000 本で、少なかった。従って、得られたチョップドストランドの径は小さくなった。その結果、繊維長 (L) と短径 (D_{min}) の比が 6

． 32と大きくなった。即ち、接触面積が増加したため、得られる安息角は30度を越え、チョップドストランドの流動性が低下した。ホッパー内で毛羽詰まりが起こり、チョップドストランドを安定に計量器に供給することができなかった。

[0085] 比較例 13

比較例6で得られた炭素繊維チョップドストランドは、用いた炭素繊維の単糸数が24,000本で、少なかった。従って、得られたチョップドストランドの径は小さくなった。その結果、繊維長(L)と短径(Dmin)の比が4.48と大きくなった。即ち、接触面積が増加したため、安息角が32度と大きくなり、チョップドストランドの流動性が低下した。その結果、ホッパー内で毛羽詰まりが起こり、チョップドストランドを安定に計量器に供給することができなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 30,000～120,000本の炭素繊維からなる単糸と、前記単糸を集束する1～10質量%のサイズ剤とからなる炭素繊維チョップドストランドであって、その断面の長径(Dmax)と短径(Dmin)の比(Dmax/Dmin)が1.0～1.8であり、繊維方向に沿う長さ(L)が3～10mmであり、その安息角が10～30度である炭素繊維チョップドストランド。
- [請求項2] チョップドストランドの繊維方向に沿う長さ(L)とチョップドストランドの短径(Dmin)との比(L/Dmin)が4以下である請求項1に記載の炭素繊維チョップドストランド。
- [請求項3] サイズ剤がポリアミド樹脂である請求の範囲第1項に記載の炭素繊維チョップドストランド。
- [請求項4] 単糸数が30,000～120,000本の撚りのない炭素繊維ストランドに0.5～50個/mの撚りを与える工程と、前記撚りを与えた炭素繊維ストランドをサイズ剤浴に導入した後乾燥することにより1～10質量%のサイズ剤を付与して炭素繊維ストランドを集束させる工程と、前記集束させた炭素繊維ストランドを所定長さに切断する工程と、を有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の炭素繊維チョップドストランドの製造方法。
- [請求項5] サイズ剤がポリアミド樹脂であり、サイズ剤浴のサイズ剤濃度が0.5～30質量%である請求の範囲第4項に記載の炭素繊維チョップドストランドの製造方法。
- [請求項6] 30,000～120,000本の炭素繊維単糸と、前記単糸を集束する1～10質量%のサイズ剤とからなる炭素繊維チョップドストランドであって、その断面の長径(Dmax)と短径(Dmin)の比(Dmax/Dmin)が1.0～1.8であり、チョップドストランドの繊維方向に沿う長さ(L)が3～10mmであり、その安息角が10～30度である炭素繊維チョップドストランドの集合体であって、前記集合体

まれる炭素繊維チョップドストランドの束残存率が70%以上である炭素繊維チョップドストランドの集合体。

[請求項7] 30,000～120,000本の炭素繊維単糸と、前記単糸を集束する1～10質量%のサイズ剤とからなる炭素繊維チョップドストランドであって、その断面の長径(Dmax)と短径(Dmin)の比(Dmax/Dmin)が1.0～1.8であり、チョップドストランドの繊維方向に沿う長さ(L)が3～10mmであり、その安息角が10～30度である炭素繊維チョップドストランドと、前記炭素繊維チョップドストランドを梱包するフレキシブルコンテナバックと、からなる梱包体であって、梱包体に含まれる炭素繊維チョップドストランドの束残存率が70%以上である炭素繊維チョップドストランドの梱包体。

[請求項8] 押出機を用いて製造する、熱可塑性樹脂と前記熱可塑性樹脂に分散する炭素繊維とからなるペレットの製造方法であって、30,000～120,000本の炭素繊維からなる単糸と、前記単糸を集束する1～10質量%のサイズ剤とからなる炭素繊維チョップドストランドであって、その断面の長径(Dmax)と短径(Dmin)の比(Dmax/Dmin)が1.0～1.8であり、繊維方向に沿う長さ(L)が3～10mmであり、その安息角が10～30度である炭素繊維チョップドストランドを、フレキシブルコンテナバックから直接押出機のホッパーに投入して、押出機中で前記炭素繊維チョップドストランドと樹脂とを混練りすることを特徴とするペレットの製造方法。