



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201437447 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：103102577

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 24 日

(51)Int. Cl. : *D01F9/12 (2006.01)* *D01F9/22 (2006.01)*

(30)優先權：2013/01/25 日本 2013-011882  
2013/01/25 日本 2013-011884  
2013/01/25 日本 2013-011885

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)  
日本

(72)發明人：渡邊潤 WATANABE, JUN (JP)；田中文彥 TANAKA, FUMIHIKO (JP)；奧田治  
己 OKUDA, HARUKI (JP)；沖嶋勇紀 OKISHIMA, YUUKI (JP)；林田賢吾  
HAYASHIDA, KENGO (JP)；伊勢昌史 ISE, MASAFUMI (JP)；市川智子  
ICHIKAWA, TOMOKO (JP)；村木直樹 MURAKI, NAOKI (JP)

(74)代理人：丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 100 頁

(54)名稱

塗布上漿劑的碳纖維束、碳纖維束之製造方法及預浸漬物

(57)摘要

本發明係一種塗布上漿劑的碳纖維束，其係以含脂肪族環氧基化合物(C)及芳香族環氧基化合物(D)的上漿劑塗布碳纖維束的塗布上漿劑的碳纖維束，前述碳纖維束所含的碳纖維於使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維表觀應力為 15.3GPa 之時，纖維斷裂數為 2.0 個/mm 以上，且單纖維表觀應力為 12.2GPa 之時，纖維斷裂數為 1.7 個/mm 以下。又，本發明之其他態樣係含有該塗布上漿劑的碳纖維束、及環氧基化合物(A)與芳香族胺硬化劑(B)的預浸漬物。本發明係提供一種塗布上漿劑的碳纖維束，其係用以製造優異拉伸彈性率、表現有孔板拉伸強度的碳纖維複合材料之預浸漬物、及其原料。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201437447 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：103102577

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 24 日

(51)Int. Cl. : *D01F9/12 (2006.01)* *D01F9/22 (2006.01)*

(30)優先權：2013/01/25 日本 2013-011882  
2013/01/25 日本 2013-011884  
2013/01/25 日本 2013-011885

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)  
日本

(72)發明人：渡邊潤 WATANABE, JUN (JP)；田中文彥 TANAKA, FUMIHIKO (JP)；奧田治  
己 OKUDA, HARUKI (JP)；沖嶋勇紀 OKISHIMA, YUUKI (JP)；林田賢吾  
HAYASHIDA, KENGO (JP)；伊勢昌史 ISE, MASAFUMI (JP)；市川智子  
ICHIKAWA, TOMOKO (JP)；村木直樹 MURAKI, NAOKI (JP)

(74)代理人：丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 100 頁

(54)名稱

塗布上漿劑的碳纖維束、碳纖維束之製造方法及預浸漬物

(57)摘要

本發明係一種塗布上漿劑的碳纖維束，其係以含脂肪族環氧基化合物(C)及芳香族環氧基化合物(D)的上漿劑塗布碳纖維束的塗布上漿劑的碳纖維束，前述碳纖維束所含的碳纖維於使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維表觀應力為 15.3GPa 之時，纖維斷裂數為 2.0 個/mm 以上，且單纖維表觀應力為 12.2GPa 之時，纖維斷裂數為 1.7 個/mm 以下。又，本發明之其他態樣係含有該塗布上漿劑的碳纖維束、及環氧基化合物(A)與芳香族胺硬化劑(B)的預浸漬物。本發明係提供一種塗布上漿劑的碳纖維束，其係用以製造優異拉伸彈性率、表現有孔板拉伸強度的碳纖維複合材料之預浸漬物、及其原料。

## 發明摘要

※ 申請案號：

103102517

※ 申請日：

100.1.14

※IPC 分類：

D01F 9/12 (2006.01)

D01F 9/22 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

塗布上漿劑的碳纖維束、碳纖維束之製造方法及預浸漬物

## 【中文】

本發明係一種塗布上漿劑的碳纖維束，其係以含脂肪族環氧基化合物(C)及芳香族環氧基化合物(D)的上漿劑塗布碳纖維束的塗布上漿劑的碳纖維束，前述碳纖維束所含的碳纖維於使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維表觀應力為15.3GPa之時，纖維斷裂數為2.0個/mm以上，且單纖維表觀應力為12.2GPa之時，纖維斷裂數為1.7個/mm以下。又，本發明之其他態樣係含有該塗布上漿劑的碳纖維束、及環氧基化合物(A)與芳香族胺硬化劑(B)的預浸漬物。本發明係提供一種塗布上漿劑的碳纖維束，其係用以製造優異拉伸彈性率、表現有孔板拉伸強度的碳纖維複合材料之預浸漬物、及其原料。

## 【英文】

無。

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

塗布上漿劑的碳纖維束、碳纖維束之製造方法及預浸漬物

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於一種被塗布上漿劑的碳纖維束(以下，稱為塗布上漿劑的碳纖維束)及預浸漬物。更詳言之，本發明係關於具有良好物性的碳纖維強化複合材料所獲得之塗布上漿劑的碳纖維束、及預浸漬物。

## 【先前技術】

【0002】碳纖維因其高比強度及比彈性率，作為纖維強化複合材料之強化纖維而用於航空機用途，對於航空機的輕量化有貢獻。近年來，適用碳纖維的構件的擴大與對碳纖維之大型構件的適用之流動正持續加速。為了航空機的輕量化，就碳纖維之特性而言，使支配碳纖維強化複合材料之剛性的碳纖維之拉伸彈性率提升係最有效果的，正冀求於作為碳纖維強化複合材料之拉伸・壓縮強度或有孔板拉伸・壓縮強度的提升等之廣泛物性平衡為優異者。其中，碳纖維強化複合材料用於航空機用途的情形，因大多將擬等方向性材料(*quasi-isotropic material*)穿孔而與緊固件一起使用，有孔板拉伸強度亦較一方向之碳纖維強化複合材料的拉伸強度更為重要。

【0003】因有許多要素會影響有孔板拉伸強度，儘管其強度表現的機制不明確的部分雖多，但關於碳纖維對於有孔板拉伸強度的影響，一般認為有孔板拉伸強度係

與碳纖維的股線強度成比例。其中，股線強度係指以作為調查強化纖維的碳纖維強度潛力的簡便方法所使用者，表示使特定環氧樹脂浸漬而獲得的簡易的一方向之碳纖維強化複合材料之拉伸強度(以下，稱為一方向複合材料強度)。

【0004】又，使碳纖維強化複合材料之有孔板拉伸強度提升的目的下，有檢討碳纖維特性的例子(專利文獻1及2)。專利文獻1已揭示使碳纖維表面形態或對碳纖維之表面處理條件變化，而使碳纖維強化複合材料之有孔板拉伸強度提升的嘗試。專利文獻2雖已揭示控制碳纖維之擴展性與其表面的濕潤性而提高碳纖維強化複合材料之有孔板拉伸強度的思想，但該有孔板拉伸強度結果為低的程度。

【0005】又近年來，為了使碳纖維之拉伸彈性率不依靠碳化步驟的最高溫度的控制而提升，以高延伸張力而安定地燒成下進行的技術多少已被提議(專利文獻3、4及5)。專利文獻3已揭示於碳纖維之製造所使用的聚丙烯腈系聚合物具有特定分子量分布時，於通常的條件範圍下，可獲得股線強度及彈性率高的碳纖維。專利文獻4及5因著眼於碳纖維之拉伸彈性率，未能控制碳纖維之單纖維強度，又因提高預備碳化纖維束之燒成步驟中的延伸張力，未能避免品質的降低，故有孔板拉伸強度係低程度的。

【0006】專利文獻6已提議於抗焰化步驟及前碳化步驟，將碳纖維之先驅耐纖維束作成高延伸下圖謀股線彈

性率的提升的技術。然而，該技術係碳化前之延伸，對於碳纖維之構造的影響為小，且並非控制碳纖維之單纖維強度者。

【0007】專利文獻7及8已提議，於消除製絲步驟中的油劑所致的仿接著之目的，對先驅物纖維施加干擾的技術。然而，並非可兼具提高股線強度與股線彈性率的程度。

【0008】又，已提議為了使碳纖維之單纖維強度提升，控制碳纖維之單纖維直徑為小而使表面缺陷的存在機率(existence probability)降低的技術(專利文獻9)。依據該技術，儘管股線強度及彈性率高，但於碳化步驟，會誘發單纖維間之構造偏差與伴隨此的單纖維強度偏差。又，於碳化步驟誘發起毛的發生或斷線，亦未避免操作性的降低或獲得的碳纖維束的品質的降低。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻1]日本特開2010-047865號公報

[專利文獻2]日本特開2010-111957號公報

[專利文獻3]日本特開2008-248219號公報

[專利文獻4]日本特開2008-308776號公報

[專利文獻5]日本特開2008-308777號公報

[專利文獻6]日本特開2004-316052號公報

[專利文獻7]日本特開平11-12874號公報

[專利文獻8]日本特開2009-114578號公報

[專利文獻9]日本特開平11-241230號公報

### 【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0010】本發明者們發現，組合具有優異拉伸彈性率的碳纖維、及使表現極高的有孔板拉伸強度的特定基質樹脂的情形，即使提高碳纖維之股線強度，獲得的碳纖維強化複合材料之有孔板拉伸強度(以下，亦縮寫為OHT)並未提升，爲了獲得具有更高有孔板拉伸強度的碳纖維強化複合材料，得到有必要使用與歷來相異途徑的結論。本發明係提供含有具優異拉伸彈性率的碳纖維，且可製作具有高有孔板拉伸強度的碳纖維強化複合材料的預浸漬物、及使用於此之塗布上漿劑的碳纖維束爲目的。

【0011】又，本發明之另外的目的係提供兼具高股線強度與高股線彈性率，且品質優異的碳纖維束。

[解決課題之手段]

【0012】本發明者們進行碳纖維強化複合材料之基質樹脂、界面、纖維形態等各種檢討的結果，發現藉由控制歷來清楚無法測定的碳纖維之高強度(短量規長度(short gauge length))區域的單纖維強度分布下，可使碳纖維強化複合材料之有孔板拉伸強度提升，遂而達成本發明。又，就另一手段而言，發現控制碳纖維束之長量規長度(long gauge length)區域之束強度下可使碳纖維強化複合材料之有孔板拉伸強度提升。

【0013】本發明具有下列構成。

(I)一種塗布上漿劑的碳纖維束，其係含脂肪族環氧

基化合物(C)及芳香族環氧基化合物(D)的上漿劑被塗布於碳纖維束之塗布上漿劑的碳纖維束，其中前述碳纖維束所含的碳纖維於使用單纖維複合材之斷片化(fragmentation)法來測定時，單纖維表觀應力(apparent stress)為15.3GPa時之纖維斷裂數為2.0個/mm以上，且單纖維表觀應力為12.2GPa時之纖維斷裂數為1.7個/mm以下。

(II)一種塗布上漿劑的碳纖維束，其係上漿劑被塗布於碳纖維束上之塗布上漿劑的碳纖維束，其中前述碳纖維束所含的碳纖維於使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維表觀應力為15.3GPa時之纖維斷裂數為2.0個/mm以上，且單纖維表觀應力為12.2GPa時之纖維斷裂數為1.3個/mm以下。

(III)一種塗布上漿劑的碳纖維束，其係上漿劑被塗布於碳纖維束上之塗布上漿劑的碳纖維束，平均撕裂可能距離為300~710mm，股線強度為5900MPa以上，股線彈性率為320GPa以上，單纖維斷裂數為0.5~3個/m，且實質上無扭轉(twistless)之塗布上漿劑的碳纖維束。

(IV)一種碳纖維束之製造方法，其係藉由於包含聚丙烯腈聚合物的先驅物纖維束上施予抗焰化步驟、預備碳化步驟、及碳化步驟，而獲得碳纖維束的碳纖維束之製造方法，其中前述碳化步驟係將藉由前述預備碳化所獲得的預備碳化纖維束，於惰性環境中1200~2000℃之溫度範圍、且碳化步驟之張力滿足下式的範圍下實施的步驟，

$9.8 \leq \text{碳化步驟之張力 (mN/dtex)} \leq -0.0225 \times (\text{預備碳化纖維束支平均撕裂可能距離 (mm)}) + 23.5$

前述預備碳化纖維束係實質上無扭轉，且前述預備碳化纖維束之平均撕裂可能距離為150～620mm。

【0014】本發明之塗布上漿劑的碳纖維束較佳係將塗布上漿劑之前述碳纖維的表面，藉由X射線光電子分光法以光電子脫出角度 $15^\circ$ 下測定時獲得的C1s內殼光譜之(a)結合能284.6eV的成分之高度，與(b)結合能286.1eV之成分之高度的比率(a)/(b)係0.50～0.90。

[發明之效果]

【0015】依據本發明，可獲得具有優異拉伸彈性率，且可製作表現有孔板拉伸強度的碳纖維強化複合材料之塗布上漿劑的碳纖維束、以及預浸漬物。本發明之預浸漬物係所謂將其硬化而獲得的碳纖維複合材料之拉伸彈性率及有孔板拉伸強度的物性為良好且高的平衡，因此，對於航空機之輕量化有很大貢獻，可改善航空機之燃料消費率。

【0016】又，依據本發明之碳纖維束之製造方法，可提供兼具高股線強度與高股線彈性率，且品質優異的碳纖維束。

【圖式簡單說明】

【0017】

第1圖係呈現撕裂可能距離之測定方法的圖。

第2圖係呈現依據本發明之實施之形態之使用塗布上漿劑的碳纖維束的單纖維複合材之斷片化試驗結果之

一例的圖。

### 【實施方式】

[實施發明之形態]

【0018】本發明之塗布上漿劑的碳纖維束係於碳纖維束上塗布含有脂肪族環氧基化合物(C)及芳香族環氧基化合物(D)的上漿劑之塗布上漿劑的碳纖維束，前述碳纖維束所含的碳纖維於使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維表觀應力為15.3GPa時之纖維斷裂數為2.0個/mm以上，且單纖維表觀應力為12.2GPa時之纖維斷裂數為1.7個/mm以下之塗布上漿劑的碳纖維束。

【0019】通常，股線強度係假定複合材料全體負荷的荷重僅碳纖維負擔而被預測。因纖維每截面積的碳纖維強度係6~7GPa以下，故此強度以上之區域中的碳纖維單纖維之斷裂概率與碳纖維強化複合材料強度之關係從來未被討論。然而，本發明者們，於欲提高碳纖維強化複合材料之OHT的情形，於與特定基質樹脂之組合，發現高強度區域之單纖維強度分布對OHT有強烈影響。

【0020】如此，就評價碳纖維之單纖維強度分布的手法而言，歷來，單纖維強度試驗係一般性的。然而，單纖維強度試驗於夾頭部使用氰酸酯系接著劑或環氧系接著劑包埋單纖維而夾持的緣故，應力施加於接著劑內之纖維而於接著劑內可能有纖維斷裂。即，本發明者們發現，單纖維強度試驗係欲進行由接著劑抽出單纖維的試驗，且於單纖維強度試驗，於橫跨樹脂內數mm的纖維的應力被負荷。換言之，於單纖維強度試驗，夾頭間之距

離即使小於 5mm，實質上測試長度變長，尤其，夾頭間距離越短時，實際測試長度與夾頭間距離有乖離，無法評價短量規長度區域之單纖維強度分布。

【0021】爲了處理如此問題，本發明者們發現藉由單纖維複合材之斷片化試驗來評價單纖維強度分布的手法。而且，本發明者們的檢討結果，因爲由單纖維複合材之斷片化試驗、與測試長度 25mm 之單纖維強度試驗所計算的單纖維強度分布之結果爲良好地一致，得知斷片化試驗作爲單纖維強度分布之評價法爲優異的。再者，得知適當地選擇單纖維複合材所使用的基質樹脂，若使單纖維-基質樹脂界面之接著強度爲某程度以上，測試長度至 1mm 左右的短量規長度，可高精度的評價強度分布。又，迄今尙無對如此高強度-短量規長度區域之精密強度分布作評論。

【0022】其中，單纖維複合材之斷片化法係指將碳纖維之單纖維埋入樹脂的複合材(單纖維複合材)中，一邊逐步賦予變形，一邊計數於各變形的纖維斷裂數的方法。據此，可調查碳纖維之單纖維強度分布。又，後述關於使用斷片化法的測定的細節。又，爲了由纖維斷裂時之單纖維複合材變形正確地計算單纖維強度，有必要考慮單纖維複合材變形與纖維變形之差、及各纖維變形中之單纖維之彈性率。然而，碳纖維之彈性率係有變形越高而可見其增加的彈性率之非線形性，纖維斷裂時之正確纖維應力並非單純的計算可求得。

【0023】因此，於評價碳纖維之單纖維強度分布時，

將單纖維表觀應力取代正確的纖維應力來作為評價尺度者係簡便的。其中，單纖維表觀應力係表示單纖維複合材變形與碳纖維之單纖維彈性率之積。發生纖維斷裂時，為了表示纖維應力隨著遠離纖維斷裂部而回復的舉動，而單纖維複合材變形與纖維變形有差異發生的部分。因此，即使單纖維複合材變形增加，最大之纖維應力幾乎未增加。據此，單纖維複合材變形與最大之纖維應力發生差異。然而，纖維斷裂數至1.0個/mm時單纖維表觀應力與最大之纖維應力之差往往為極小的。儘管隨著纖維斷裂數進一步增加而其差會擴大，但單纖維表觀應力與最大之纖維應力有相關。據此，作為簡便手法，使用單纖維表觀應力於評價尺度係妥當的。

【0024】本發明之塗布上漿劑的碳纖維束係將含有的碳纖維使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維表觀應力為12.2GPa時，纖維斷裂數為1.7個/mm以下，較佳為1.5個/mm以下，更佳為1.3個/mm以下，最佳為1.0個/mm以下。

【0025】就此程度之應力下的碳纖維之斷裂之要因而言，碳纖維之單纖維強度為主要的。本發明者們，為了提升OHT，碳纖維之單纖維強度，發現尤其短纖維長中的單纖維强度高者為重要的。即，該纖維斷裂數超過1.7個/mm的情形，由於碳纖維之單纖維強度不足而OHT降低的緣故，該纖維斷裂數為1.7個/mm以下者為宜。再者，該纖維斷裂數為1.3個/mm以下時，碳纖維之單纖維強度為充分地高，未限於特定樹脂而OHT提升的緣故，為更

佳。

【0026】又，塗布上漿劑的碳纖維束係將含有的碳纖維使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維表觀應力為10.0GPa時，纖維斷裂數係0.8個/mm以下為較佳，更佳為0.7個/mm以下，更佳為0.5個/mm以下。該纖維斷裂數超過0.8個/mm的情形，由於碳纖維之單纖維強度之不足而OHT降低。該纖維斷裂數為0.8個/mm以下的情形，因碳纖維之單纖維强度高，OHT試驗時於碳纖維複合材料圓孔周邊的廣範圍可抑制纖維斷裂，且OHT變高。

【0027】又，塗布上漿劑的碳纖維束係將含有的碳纖維使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維表觀應力為6.8GPa時，纖維斷裂數係0.3個/mm以下為較佳，更佳為0.2個/mm以下，又較佳為0.1個/mm以下。該纖維斷裂數成為0.3個/mm附近的纖維應力過低時，變得容易誘發碳纖維強化複合材料中之斷裂纖維對鄰接纖維之應力集中。因此，將該纖維斷裂數作成0.3個/mm以下，可維持高OHT。

【0028】塗布上漿劑的碳纖維束係將含有的碳纖維使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維複合材變形為3.6%時，纖維斷裂數係1.7個/mm以下為較佳，更佳為1.5個/mm以下，又較佳為1.0個/mm以下。該纖維斷裂數超過1.7個/mm的情形，由於碳纖維之單纖維強度的不足，OHT會降低，該纖維斷裂數越少，表示碳纖維的單纖維強度高的緣故而為較佳。通常，因一方向之碳纖維強化複合材料之斷裂伸度為2%以下，其伸度以上之碳纖

維斷裂概率與複合材料強度之關係向來從未被評論，本發明者們亦明瞭了於欲提高OHT的情形，與特定樹脂之組合下，高伸度區域之碳纖維斷裂概率對於OHT有強烈影響。

【0029】再者，塗布上漿劑的碳纖維束係將含有的碳纖維使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維複合材變形為2.0%時，纖維斷裂數係0.1個/mm以下為較佳，更佳為0.08個/mm以下，又較佳為0.06個/mm以下。纖維斷裂數成為0.1個/mm附近的纖維應力過低時，因容易引起複合材料中之斷裂纖維對鄰接纖維之應力集中，該纖維斷裂數作成0.1個/mm以下可維持高的OHT。

【0030】又，本發明之塗布上漿劑的碳纖維束係將含有的碳纖維使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維表觀應力為15.3GPa時，纖維斷裂數為2.0個/mm以上，較佳為2.5個/mm以上，更佳為3.0個/mm以上。如此高的應力下的碳纖維之斷裂要因係與單纖維表觀應力為12.2GPa時者不同，一般認為纖維/樹脂界面之界面剪斷強度為主要的原因。除了以斷片化法調查碳纖維之單纖維強度以外，亦可調查纖維/樹脂界面之界面剪斷強度。此時，可好好地使用雖然缺乏正確性但簡便的凱利-泰森(Kelly-Tyson)模型。可謂斷片化法中的飽和纖維斷裂數越多則界面剪斷強度越高。基本上因界面剪斷強度越高則一方向之碳纖維強化複合材料強度越高，亦可提高OHT。該纖維斷裂數小於2.0個/mm的情形，由於碳纖維與基質樹脂之界面接著的降低，纖維斷裂數增加時，纖

維無法負擔應力而OHT會降低。碳纖維之單纖維彈性率降低的情形，負荷單纖維表觀應力至15.3GPa前，單纖維複合材雖有崩壞，但纖維斷裂數飽和的情形，可以其斷裂數來代用。其中，飽和係指單纖維複合材變形增加1%時，纖維斷裂數之增加成爲0.2個/mm。

【0031】塗布上漿劑的碳纖維束係將含有的碳纖維使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維複合材變形成爲4.5%時，纖維斷裂數係2.0個/mm以上爲較佳，更佳爲3.0個/mm以上。即使單纖維複合材變形爲4.5%，纖維斷裂數大多不會飽和，但實質上評價於此變形之纖維斷裂數時，評價界面接著之高度係充分的。該纖維斷裂數爲2.0個/mm以上的情形，由於界面接著的降低而斷裂增加時，斷裂部附近的纖維變的容易負擔纖維應力，可維持高的OHT。

【0032】如以上的說明，本發明者們得知，若使用斷片化法，可調查碳纖維之單纖維強度分布與纖維/樹脂界面之界面剪斷強度兩者。而且，使用斷片化法來測定塗布上漿劑的碳纖維束的結果，發現使用低應力下斷裂數爲少，高應力下斷裂數爲多的塗布上漿劑的碳纖維束的情形，可獲得具有高OHT的碳纖維強化複合材料。

【0033】本發明之一個態樣係碳纖維束塗布上漿劑之塗布上漿劑的碳纖維束，前述碳纖維束中所含的碳纖維於使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維表觀應力爲15.3GPa時，纖維斷裂數爲2.0個/mm以上，且單纖維表觀應力爲12.2GPa時，纖維斷裂數爲1.3個/mm以下之

塗布上漿劑的碳纖維束。

【0034】塗布上漿劑的碳纖維束之股線強度係5.9GPa以上為較佳，更佳為6.4GPa以上，更佳為6.8GPa以上，更佳為7.0GPa以上，更佳為7.2GPa以上，又較佳為7.5GPa以上。又，碳纖維之股線彈性率係320GPa以上為較佳，更佳為340GPa以上，又較佳為350GPa以上。將斷片化法中的碳纖維變形變換為纖維應力的情形，股線彈性率係必要的，本質上即使高的纖維應力，纖維斷裂為少者係重要的，股線彈性率小於320GPa時，OHT有降低。於本發明，碳纖維之股線拉伸強度與彈性率係可依據JIS-R-7608(2004)之樹脂浸漬股線試驗法，依據下列順序而求得。即，就樹脂處方而言，使用“CELLOXIDE(註冊商標)”2021P(Daicel化學工業公司製)/3氟化硼單乙胺(東京化成工業(股)製)/丙酮=100/3/4(質量份)，就硬化條件而言，使用常壓、130℃、30分鐘。測定碳纖維束之股線10根，其平均值作成股線拉伸強度及股線彈性率。測定股線彈性率之際之變形範圍係作成0.45～0.85%。

【0035】塗布上漿劑的碳纖維束所含的碳纖維之單纖維彈性率係320GPa以上為較佳，更佳為340GPa以上，又較佳為350GPa以上。於斷片化法，為了評價單纖維強度，因以高的單纖維複合材變形，纖維斷裂少，即使高纖維應力亦纖維斷裂少係重要的，故將單纖維複合材變形變換為纖維應力。於將斷片化法中的碳纖維變形變換為纖維應力的情形，碳纖維之股線彈性率或單纖維彈性率為必要的，此處係使用單纖維彈性率。單纖維彈性率越

高，即使複合材料單纖維複合材變形亦可負荷高纖維應力。因為與基質樹脂特性之關係，單纖維彈性率小於320GPa時，有時OHT會降低。

【0036】於本發明，碳纖維之單纖維彈性率可基於JIS-R-7606(2000)而求得。即，於單纖維拉伸試驗，因於夾頭在碳纖維與夾頭部之接著劑之間發生滑動，故無法測定正確的單纖維彈性率，因尺規長越長則誤差變小，故將尺規長作成50mm。測定單纖維彈性率之際之變形範圍係由變形0%至斷裂的全範圍。

【0037】本發明之塗布上漿劑的碳纖維束係於碳纖維束中塗布至少含脂肪族環氧基化合物(C)及芳香族環氧基化合物(D)的上漿劑。

【0038】就環氧基化合物而言，塗布僅包含芳香族環氧基化合物(D)，而不含脂肪族環氧基化合物(C)的上漿劑的碳纖維，係有所謂上漿劑與基質樹脂之反應性低，且長期保管預浸漬物之情形之物性變化小的優點。又，亦有所謂可形成剛直的界面層的優點。然而，芳香族環氧基化合物(D)由於其化合物之剛直度，與脂肪族環氧基化合物(C)比較時，碳纖維與基質樹脂之接著性稍差。

【0039】又，塗布僅包含脂肪族環氧基化合物(C)作為環氧基化合物的上漿劑的碳纖維被確認與基質樹脂之接著性高。其機制雖不確定，但一般認為脂肪族環氧基化合物(C)由於柔軟骨架及自由度高的構造，碳纖維表面之羧基及羥基之官能基與脂肪族環氧基化合物形成強的相互作用者係可能的。然而，脂肪族環氧基化合物(C)係藉

由與碳纖維表面之相互作用而表現高接著性的一方，與基質樹脂中之硬化劑所代表的具有官能基的化合物之反應性高，於預浸漬物之狀態下長期間保管時，藉由基質樹脂與上漿劑之相互作用而界面層之構造變化，有由其預浸漬物所獲得的碳纖維強化複合材料之物性降低的課題。

【0040】混合脂肪族環氧基化合物(C)與芳香族環氧基化合物(D)的情形，可見更高極性之脂肪族環氧基化合物(C)大多偏在於碳纖維側，碳纖維與相反側之上漿劑層之最外層容易有極性低的芳香族環氧基化合物(D)偏在的現象。就此上漿劑層之傾斜構造之結果而言，脂肪族環氧基化合物(C)於碳纖維附近與碳纖維具有強的相互作用，可提高碳纖維與基質樹脂之接著性。又，大多存在於外層的芳香族環氧基化合物(D)於使用塗布上漿劑的碳纖維束來製造預浸漬物的情形，負責將脂肪族環氧基化合物(C)由基質樹脂遮斷的任務。據此，因脂肪族環氧基化合物(C)與基質樹脂中之反應性高的成分之反應被抑制，長期保管時之安定性被表現。

【0041】上漿劑含有脂肪族環氧基化合物(C)及芳香族環氧基化合物(D)。脂肪族環氧基化合物(C)相對於塗布的上漿劑全量，含有35~65質量%為較佳。含35質量%以上時，接著性提升。又，含量為65質量%以下時，使用獲得的上漿劑塗布纖維而製作的預浸漬物於長期保管的情形，獲得的碳纖維強化複合材料之物性亦成為良好。脂肪族環氧基化合物(C)之含量係38質量%以上為較佳

，40質量%以上為更佳。又，60質量%以下為更佳，55質量%以上為又更佳。

【0042】芳香族環氧基化合物(D)相對於上漿劑全量，含35~60質量%為較佳。含35質量%以上之芳香族環氧基化合物(D)時，可高高地維持上漿劑外層中之芳香族化合物之組成，故預浸漬物之長期保管時，由於反應性高的脂肪族環氧基化合物與基質樹脂中之反應性化合物之反應而可抑制物性降低。含量為60質量%以下時，可表現上述的上漿劑中之傾斜構造，且可維持接著性者為較佳。芳香族環氧基化合物(D)之含量係37質量%以上為更佳，39質量%以上為又更佳。又，55質量%以下為更佳，45質量%以上為又更佳。

【0043】脂肪族環氧基化合物(C)與芳香族環氧基化合物(D)之質量比(C)/(D)係52/48~80/20為較佳。(C)/(D)為52/48以上時，存在於碳纖維表面的脂肪族環氧基化合物(C)之比率變大，碳纖維與基質樹脂之接著性提升。此結果，因獲得的碳纖維強化樹脂之拉伸強度等之複合材物性變高而較佳。又，於80/20以下，反應性高的脂肪族環氧基化合物存在於碳纖維表面的量變少，因可抑制與基質樹脂之反應性而較佳。(C)/(D)之質量比係55/45以上為更佳，60/40以上為又更佳。又，75/35以下為更佳，73/37以下為又更佳。

【0044】塗布上漿劑的碳纖維束係藉由X射線光電子分光法，於光電子脫出角度 $15^\circ$ 測定上漿劑表面的 $C_{1s}$ 內殼光譜之(a)歸屬於 $CH_x$ 、C-C、C=C的結合能(284.6eV)

之成分之高度(cps)與(b)歸屬於C-O的結合能(286.1eV)之成分之高度(cps)之比率(a)/(b)，係0.50~0.90者較佳。(a)/(b)之比率，更佳為0.55以上，又較佳為0.57以上。又，(a)/(b)之比率，較佳為0.80以下，更佳為0.74以下。所謂(a)/(b)之比率大係表示上漿劑表面上來自芳香族的化合物多，而來自脂肪族酯之化合物少。此(a)/(b)之比率落入上述特定範圍的塗布上漿劑的碳纖維束係與基質樹脂之接著性優異，且使用此塗布上漿劑的碳纖維束於預浸漬物之情形，將預浸漬物長期保管之情形之物性降低為少的。

**【0045】**X射線光電子分光法係指於超高真空中對試料照射X射線，由試料表面放出的光電子之運動能以稱為能量分析器的裝置加以測定的分析手法。藉由調查由此試料表面放出的光電子之運動能，由入射至試料的X射線之能量值換算的結合能係獨特地求得。自其結合能與光電子強度，可解析存在於試料最表面(~nm)的元素種類與濃度、其化學狀態。

**【0046】**於本發明，上漿劑塗布纖維之上漿劑表面之前述(a)/(b)的高峰比係藉由X射線光電子分光法，依據下列順序而求得。將塗布上漿劑的碳纖維束切成20mm，於銅製之試料支持台上擴展而並排後，使用AlK $\alpha_{1,2}$ 作為X射線源，於試料室中保持於 $1 \times 10^{-8}$ 托並進行測定。就測定時之伴隨帶電的波峰的補正而言，首先將C $_{1s}$ 之主峰的結合能值合併為286.1eV。此時，藉由C $_{1s}$ 之波峰面積於282~296eV之範圍劃出直線的基線而求得。又，將於C $_{1s}$

波峰求得面積的 282~296eV 之直線基線定義為光電子強度之原點(零點)，各自求得 (b) 歸屬於 C-O 成分的結合能 286.1eV 之波峰高度 (cps：每單位時間之光電子強度) 與 (a) 歸屬於 CH<sub>x</sub>、C-C、C=C 的結合能 284.6eV 之成分之高度 (cps)，可算出 (a)/(b)。

【0047】又，藉由 X 射線光電子分光法於光電子脫出角度 15° 測定上漿劑塗布纖維之上漿劑之內層時，C<sub>1s</sub> 內殼光譜之 (a') 歸屬於 CH<sub>x</sub>、C-C、C=C 的結合能 (284.6eV) 之成分之高度 (cps) 與 (b') 歸屬於 C-O 的結合能 (286.1eV) 之成分之高度 (cps) 的比率 (a')/(b') 係 0.45~1.0 為較佳。為了測定上漿劑之內層，上漿劑塗布碳纖維以丙酮溶媒作超音波洗淨 1~10 分鐘後，以蒸餾水沖洗，將附著於碳纖維的殘存上漿劑控制於 0.10±0.05 質量% 之範圍後，可以上述方法來測定。

【0048】上漿劑之附著量相對於碳纖維 100 質量份，係 0.1~3.0 質量份之範圍為較佳，更佳為 0.2~3.0 質量份之範圍。上漿劑之附著量為該範圍時，可使表現高 OHT。

【0049】上漿劑之附著量係可藉由採取 2±0.5g 之上漿劑塗布碳纖維，於氮氣環境中 450℃ 進行加熱處理 15 分鐘時之該加熱處理前後之質量變化量，與加熱處理前之上漿劑塗布碳纖維之質量加以比較而求得。

【0050】脂肪族環氧基化合物 (C) 之附著量係相對於碳纖維 100 質量份，0.05~2.0 質量份之範圍為較佳，更佳為 0.2~2.0 質量份之範圍。又較佳為 0.3~1.0 質量份。脂肪族環氧基化合物 (C) 之附著量為 0.05 質量份以上時，因

脂肪族環氧基化合物(C)於碳纖維表面而塗布上漿劑的碳纖維束與基質樹脂之接著性提升為較佳。

【0051】脂肪族環氧基化合物(C)係不含芳香環的環氧基化合物。因具有自由度高的柔軟骨架，而可能與碳纖維具有強的相互作用。

【0052】脂肪族環氧基化合物(C)係分子內具有1個以上之環氧基的環氧基化合物。據此，可形成碳纖維與上漿劑中之環氧基的強固鍵結。分子內之環氧基係2個以上為較佳，3個以上為更佳。為分子內具有2個以上之環氧基的環氧基化合物時，即使1個環氧基與碳纖維表面之含氧官能基形成共價鍵的情形，殘餘的環氧基可與基質樹脂形成共價鍵或氫鍵，故接著性進一步提升而較佳。環氧基之數目的上限並未特別限定，但由接著性之觀點，10個為充分的。

【0053】脂肪族環氧基化合物(C)係具有合計3個以上且2種以上之官能基的環氧基化合物為較佳，具有合計4個以上且2種以上之官能基的環氧基化合物為更佳。就環氧基化合物具有的環氧基以外之官能基而言，選自羥基、醯胺基、醯亞胺基、胺基甲酸酯基、脲基、磺醯基及磺酸基者為較佳。分子內具有3個以上之環氧基或其他官能基的環氧基化合物時，即使1個之環氧基與碳纖維表面之含氧官能基形成共價鍵的情形，殘餘2個以上之環氧基或其他官能基可與基質樹脂形成共價鍵或氫鍵，接著性進一步提升。含環氧基的官能基之數目上限並未特別限定，但由接著性之觀點，10個為充分的。

【0054】脂肪族環氧基化合物(C)之環氧基當量係小於360g/mol為較佳，更佳為小於270g/mol，又較佳為小於180g/mol。環氧基當量小於360g/mol時，以高密度與碳纖維之相互作用被形成，碳纖維與基質樹脂之接著性進一步提升。環氧基當量之下限並未特別限定，但若為90g/mol以上，由接著性之觀點為充分的。

【0055】就脂肪族環氧基化合物(C)之具體例而言，例如，可列舉由多元醇衍生的縮水甘油醚型環氧基化合物、由具有複數活性氫的胺衍生的縮水甘油基胺型環氧基化合物、由多羧酸衍生的縮水甘油基酯型環氧基化合物、及將分子內具有複數的雙鍵的化合物氧化而得的環氧基化合物。

【0056】就縮水甘油醚型環氧基化合物而言，例如，可列舉經由表氯醇(epichlorohydrin)與多元醇之反應所獲得的縮水甘油醚型環氧基化合物。又，就縮水甘油醚型環氧基化合物而言，可例示藉由乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、聚丙二醇、三亞甲基二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、聚丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷二甲醇、氫化雙酚A、氫化雙酚F、甘油、二甘油、聚甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、及阿拉伯糖醇，與表氯醇之反應而獲得的環氧基化合物。又，就此縮水甘油醚型環氧基化合物而言，亦可例示具有二環戊二烯骨架的縮水甘油醚型環氧基化合物。

【0057】就縮水甘油基胺型環氧基化合物而言，例如，可列舉藉由1,3-雙(胺基甲基)環己烷與表氯醇之反應而獲得的環氧基化合物。

【0058】就縮水甘油基酯型環氧基化合物而言，例如，可列舉使二聚物酸與表氯醇反應而獲得的環氧基化合物。

【0059】就使分子內具有複數個雙鍵的化合物氧化而獲得的環氧基化合物而言，例如，可列舉分子內具有環氧基環己烷環的環氧基化合物。再者，就此環氧基化合物而言，可列舉環氧基化大豆油。

【0060】就脂肪族環氧基化合物(C)而言，除了此等環氧基化合物以外，亦可列舉三縮水甘油基異三聚氰酸酯之類的環氧基化合物。

【0061】就除了環氧基外還具有羥基的化合物而言，例如，可列舉山梨糖醇型聚縮水甘油醚及甘油型聚縮水甘油醚等。具體而言，可列舉”DENACOL(註冊商標)”EX-611、EX-612、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-421、EX-313、EX-314及EX-321(Nagase ChemteX股份有限公司製)等。

【0062】就除了環氧基還具有醯胺基的化合物而言，例如，可列舉醯胺變性環氧基化合物等。醯胺變性環氧基係可藉由脂肪族二羧酸醯胺之羧基與具有2個以上之環氧基的環氧基化合物之環氧基反應而獲得。

【0063】就除了環氧基還具有胺基甲酸酯基的化合物而言，例如，可列舉胺基甲酸酯變性環氧基化合物。具

體而言，可列舉”ADEKA Resin(註冊商標)”EPU-78-13S、EPU-6、EPU-11、EPU-15、EPU-16A、EPU-16N、EPU-17T-6、EPU-1348及EPU-1395(ADEKA股份有限公司製)等。又，藉由使聚環氧乙烷單烷基醚之末端羥基，與相對其羥基量為反應當量的多價異氰酸酯反應，接著藉由使獲得的反應生成物之異氰酸酯殘基與多價環氧基化合物內之羥基反應，而可獲得。其中，就使用的多價異氰酸酯而言，可列舉六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮(isophorone)二異氰酸酯、降莖烷二異氰酸酯等。

【0064】就除了環氧基還具有脲基的化合物而言，可列舉脲變性環氧基化合物等。脲變性環氧基係可藉由使脂肪族二羧酸脲之羧基與具有2個以上之環氧基的環氧基化合物之環氧基反應而獲得。

【0065】就脂肪族環氧基化合物(C)而言，上述中由高接著性之觀點，藉由選自乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、聚丙二醇、三亞甲基二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、聚丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷二甲醇、甘油、二甘油、聚甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、及阿拉伯糖醇的多元醇、與表氯醇之反應而獲得的縮水甘油醚型環氧基化合物為更佳。聚甘油聚縮水甘油醚為又更佳。

【0066】芳香族環氧基化合物(D)係分子內具有1個以上之芳香環的環氧基化合物。就芳香環而言，可為僅由

碳而成的芳香環烴，含氮或氧等雜原子的呋喃、噻吩、吡咯、咪唑等之雜芳香環亦無妨。又，芳香環為萘、蒽等之多環式芳香環亦無妨。於含有塗布上漿劑的碳纖維束與基質樹脂的纖維強化複合材料，碳纖維附近之所謂的界面層係受到碳纖維或上漿劑之影響，有具有與基質樹脂相異的特性的情形。環氧基化合物係具有1個以上之芳香環時，剛直的界面層會形成，碳纖維與基質樹脂之間之應力傳達能力會提升，纖維強化複合材料之 $0^\circ$ 拉伸強度等之力學特性會提升。又，藉由因芳香環的疏水性提升，與脂肪族環氧基化合物相比，與碳纖維之相互作用弱，且覆蓋脂肪族環氧基化合物，上漿劑層可存於外層。據此，使用塗布上漿劑的碳纖維束於預浸漬物之情形，可抑制長期間保管之情形之經時變化而為較佳。具有2個以上之芳香環時，因芳香環所致的長期安定性提升而較佳。芳香環之數目上限並未特別限制，但若10個則由力學特性及與基質樹脂之反應之抑制的觀點為充分的。

**【0067】** 芳香族環氧基化合物(D)之環氧基係分子內有2個以上為較佳，3個以上為更佳。又，10個以下為較佳。

**【0068】** 芳香族環氧基化合物(D)係分子內具有合計3個以上且2種以上之官能基的環氧基化合物為較佳，具有合計4個以上且具有2種以上之官能基的環氧基化合物為更佳。就環氧基化合物具有的環氧基以外之官能基而言，選自羥基、醯胺基、醯亞胺基、胺基甲酸酯基、脲基

、磺醯基、及磺酸基者為較佳。分子內具有3個以上之環氧基或其他官能基的環氧基化合物時，即使1個之環氧基與碳纖維表面之含氧官能基形成共價鍵的情形，剩餘2個以上之環氧基或其他之官能基可與基質樹脂形成共價鍵或氫鍵，接著性進一步提升。含環氧基之官能基之數目的上限並未特別限定，但由接著性之觀點，10個為充分的。

【0069】芳香族環氧基化合物(D)之環氧基當量係小於360g/mol為較佳，更佳為小於270g/mol，又較佳為小於180g/mol。環氧基當量小於360g/mol時，以高密度形成共價鍵，碳纖維與基質樹脂之接著性進一步提升。環氧基當量之下限並未特別限制，若為90g/mol以上，由接著性之觀點為充分的。

【0070】就芳香族環氧基化合物(D)之具體例而言，例如，可列舉由多元醇衍生的縮水甘油醚型環氧基化合物、由具有複數活性氫的胺衍生的縮水甘油基胺型環氧基化合物、由多羧酸衍生的縮水甘油基酯型環氧基化合物、及將分子內具有複數個雙鍵的化合物氧化而獲得的環氧基化合物。

【0071】就縮水甘油醚型環氧基化合物而言，例如，可列舉經由雙酚A、雙酚F、雙酚AD、雙酚S、四溴雙酚A、酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆、氫醌、間苯二酚、4,4'-二羥基-3,3',5,5'-四甲基聯苯、1,6-二羥基萘、9,9-雙(4-羥基苯基)蒽、參(p-羥基苯基)甲烷、及肆(p-羥基苯基)乙烷，與表氯醇之反應而獲得的環氧基化合物。又，就

縮水甘油醚型環氧基而言，亦可例示具有聯苯基芳烷基骨架的環氧基化合物。

【0072】就縮水甘油基胺型環氧基化合物而言，例如，可列舉N,N-二縮水甘油基苯胺、N,N-二縮水甘油基-o-甲苯胺。又，可列舉藉由間苯二甲胺、間苯二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷及9,9-雙(4-胺基苯基)蒽，與表氯醇之反應而獲得的環氧基化合物。再者，例如，可列舉將m-胺基酚、p-胺基酚、及4-胺基-3-甲基酚之胺基酚類之羥基與胺基兩者與表氯醇反應而獲得的環氧基化合物。

【0073】就縮水甘油基酯型環氧基化合物而言，例如，可列舉使酞酸、對酞酸、六氫酞酸與表氯醇反應而獲得的環氧基化合物。

【0074】就芳香族環氧基化合物(D)而言，除了此等環氧基化合物以外，亦可為將上述舉例的環氧基化合物作為原料而合成的環氧基化合物，例如，可列舉藉由雙酚A二縮水甘油醚與伸甲苯基二異氰酸酯之噁唑啉酮環生成反應所合成的環氧基化合物。

【0075】就除了環氧基還具有醯胺基的化合物而言，例如，可列舉縮水甘油基苯甲醯胺、醯胺改質環氧基化合物等。醯胺改質環氧基化合物可藉由使含有芳香環的二羧酸醯胺之羧基與具有2個以上之環氧基的環氧基化合物之環氧基反應而獲得。

【0076】就除了環氧基還具有醯亞胺基的化合物而言，例如，可列舉縮水甘油基酞醯亞胺等。具體而言，可列舉”DENACOL(註冊商標)”EX-731(Nagase ChemteX股

份有限公司製)等。

【0077】就除了環氧基還具有胺基甲酸酯基的化合物而言，可列舉使聚環氧乙烷單烷基醚之末端羥基與含有相對於其羥基量的反應當量之芳香環的多價異氰酸酯反應，接著藉由使獲得的反應生成物之異氰酸酯殘基與多價環氧基化合物內之羥基反應而獲得的環氧基化合物。其中，就使用的多價異氰酸酯而言，可列舉2,4-伸甲苯基二異氰酸酯、間苯二異氰酸酯、對苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、三苯基甲烷三異氰酸酯及聯苯基-2,4,4'-三異氰酸酯等。

【0078】就除了環氧基還具有脲基的化合物而言，例如，可列舉脲變性環氧基化合物等。脲變性環氧基化合物係可藉由使二羧酸脲之羧基與含有具有2個以上之環氧基的芳香環的環氧基化合物之環氧基反應而獲得。

【0079】就除了環氧基還具有磺醯基的化合物而言，例如，可列舉雙酚S型環氧等。

【0080】就除了環氧基還具有磺酸基的化合物而言，例如，可列舉p-甲苯磺酸縮水甘油基及3-硝基苯磺酸縮水甘油基等。

【0081】由將預浸漬物長期保管時之安定性、接著性之觀點，芳香族環氧基化合物(D)為酚酚醛清漆型環氧基化合物、甲酚酚醛清漆型環氧基化合物、四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷、雙酚A型環氧基化合物或雙酚F型環氧基化合物較佳，雙酚A型環氧基化合物或雙酚F型環氧基化合物為更佳。

【0082】再者，上漿劑中可含有1種類以上之脂肪族環氧基化合物(C)與芳香族環氧基化合物(D)以外之成分。提高碳纖維與上漿劑之接著性的促進劑，對於塗布上漿劑的碳纖維束可賦予收束性或柔軟性，提高處理性、耐摩擦性及耐起毛性，且使基質樹脂之浸漬性提升。又，以上漿劑之安定性作為目的，可添加分散劑及界面活性劑等之輔助成分。

【0083】塗布於碳纖維的上漿劑之環氧基當量係350~550g/mol為較佳。環氧基當量為550g/mol以下時，因塗布上漿劑的碳纖維與基質樹脂之接著性提升而較佳。又，環氧基當量為350g/mol以上時，於預浸漬物使用該塗布上漿劑的碳纖維束的情形，因可抑制用於預浸漬物的樹脂成分與上漿劑之反應，長期保管預浸漬物的情形，獲得的碳纖維強化複合材料之物性亦成為良好而較佳。塗布碳纖維的上漿劑之環氧基當量係將上漿劑塗布纖維浸漬於N,N-二甲基甲醯胺所代表的溶媒中，進行超音波洗淨而自纖維溶出後，以鹽酸使環氧基開環，可以酸鹼滴定而求得。環氧基當量係360g/mol以上為更佳，380g/mol以上為又更佳。又，530g/mol以下為更佳，500g/mol以下為又更佳。又，塗布碳纖維的上漿劑之環氧基當量可藉由塗布使用的上漿劑之環氧基當量及塗布後之乾燥中的熱經歷等，可加以控制。

【0084】由上漿劑塗布纖維溶出的脂肪族環氧基化合物(C)係相對於塗布上漿劑的碳纖維束100質量份，0.3質量份以下為較佳。將該溶出量作成0.3質量份以下時，本

發明之塗布上漿劑的碳纖維束與熱硬化性樹脂一起使用而作為預浸漬物的情形，因可控制熱硬化性樹脂之樹脂成分與上漿劑的反應，將預浸漬物長期保管的情形，獲得的碳纖維強化複合材料之物性亦成為良好而較佳。溶出量係0.1質量份以下為更佳，0.05質量份以下為又更佳。由上漿劑塗布纖維溶出的脂肪族環氧基化合物(C)之溶出量係以下列順序求得。

【0085】將塗布上漿劑的碳纖維束0.1g浸漬於乙腈與氯仿以體積比9比1混合的溶液10ml，進行超音波洗淨20分鐘下使自纖維溶出上漿劑後，採取5ml試料溶液並於氮中餾除溶媒，再添加上述之乙腈與氯仿之混合溶液至成為0.2ml而為一定體積，作成25倍之濃縮液。此溶液使用水與乙腈之混合液作為移動相的液體層析，而將脂肪族環氧基化合物(C)之波峰與此波峰以外之波峰分離，以蒸發光散射偵測器(Evaporative Light Scattering Detector, ELSD)檢測。而且，藉由使用事先準備之濃度已知的脂肪族環氧基化合物(C)之溶液之波峰面積作成校正線，將其作為基準而將脂肪族環氧基化合物(C)之濃度定量化，求出相對於塗布上漿劑的碳纖維束100質量份之脂肪族環氧基化合物(C)之溶出量。

【0086】就碳纖維而言，藉由X射線光電子分光法所測定的纖維表面之氧(O)與碳(C)之原子數比的表面氧濃度(O/C)係0.05~0.50之範圍內者為較佳，更佳為0.06~0.30之範圍內，又較佳為0.07~0.25之範圍內。藉由表面氧濃度(O/C)為0.05以上，確保碳纖維表面之含氧官能基

，可獲得與基質樹脂之強固接著。又，藉由表面氧濃度(O/C)為0.50以下，抑制氧化所致的碳纖維本身的單纖維強度的降低，即，可控制依據單纖維複合材之斷片化法之單纖維表觀應力為12.2GPa時之纖維斷裂數為1.7個/mm以下。碳纖維之表面氧濃度可藉由後述之氧化處理等，亦可加以調整。

【0087】碳纖維之表面氧濃度係藉由X射線光電子分光法，依據下列順序而求得者。將以溶劑去除附著於碳纖維表面的雜質等的碳纖維切成20mm，於銅製之試料支持台上擴展而並列後，使用AlK $\alpha_{1,2}$ 作為X射線源，於試料室中保持於 $1 \times 10^{-8}$ 托來測定。就測定時之伴隨帶電的波峰的補正值而言，首先將C $1s$ 之主峰(峰頂)之結合能值合併為284.6eV。C $1s$ 波峰面積於282~296eV之範圍劃出直線的基線而求得，O $1s$ 波峰面積係於528~540eV之範圍劃出直線之基線而求得。表面氧濃度O/C係藉由將上述O $1s$ 波峰面積之比除以裝置固有之感度補正值而以算出的原子數比表示。就X射線光電子分光法裝置而言，使用Ulvac-Phi(股)製ESCA-1600的情形，上述裝置固有之感度補正值係2.33。

【0088】碳纖維束係碳纖維之單纖維被收束而成為纖維束者。其單纖維之根數係3000~48000根為較佳，更佳為10000~20000根。

【0089】塗布上漿劑的碳纖維束之總纖維度係400~3000tex為較佳。又，碳纖維之纖維絲數係較佳為10000~30000根。

【0090】塗布上漿劑的碳纖維束中所含的碳纖維之單纖維直徑係 $4.5\mu\text{m}$ 以下為較佳，更佳為 $3.0\mu\text{m}$ 以下。該單纖維直徑係 $4.5\mu\text{m}$ 以下的情形，可使表面缺陷的存在機率降低的緣故，單纖維強度提高的同時，碳纖維之表面積比增加下與基質樹脂之接著性提升，碳纖維強化複合材料中之應力傳達亦成為均一的緣故，結果為OHT變高。惟，碳纖維之單纖維直徑到大的程度，基質樹脂變的容易浸漬於單纖維間，結果亦可提高OHT，單纖維直徑係 $2.0\mu\text{m}$ 以上為較佳。達成前述單纖維直徑的手段係若可達成前述數值範圍時，則哪一種方法皆可採用，但調整後述之聚丙烯腈先驅物纖維之纖度下可加以控制。

【0091】塗布上漿劑的碳纖維束係平均撕裂可能距離為 $300\sim 710\text{mm}$ 者較佳。其中，平均撕裂可能距離係表示碳纖維束中的碳纖維之纏繞程度的指標。

【0092】撕裂可能距離之測定方法示於第1圖。將纖維束1切成 $1160\text{mm}$ 的長度，其一端2以成為不能動的方式用黏著帶固定於水平台上(將此點稱為固定點A)。未固定該纖維束者之一端3以手指分成2份，使其一者緊張的狀態下以黏著帶固定於台上成為不能動的方式(將此點稱為固定點B)。分割成2的纖維束之一端的另一者，以固定點A作為支點使鬆弛不發生的方式沿著台上移動，離固定點B之直線距離為 $500\text{mm}$ 之位置4使靜止，以黏著帶使固定於台上而不動(此點稱為固定點C)。固定點A、B、C所包圍的區域以目視觀察，發現離固定點A最遠的交纏點5，投影於固定點A與固定點B連結的直線上的距離以最低

刻度為 1mm 的規尺來讀取，撕裂可能距離為 6。重複此測定 30 次，將測定值之算術平均值作為平均撕裂可能距離。於本測定方法，離固定點 A 最遠的交纏點係離固定點 A 之直線距離最遠，且無鬆弛的 3 根以上的單纖維交纏的點。

【0093】施加碳纖維束均一地交纏越強，平均撕裂可能距離越短，未施加交纏或交纏不均一的情形，平均撕裂可能距離變大。施加碳纖維束均一地交纏越強的情形，由於數  $m$  級數的長量規長度之碳纖維束強度變大，可提高 OHT。因此，平均撕裂可能距離小者為較佳。藉由塗布上漿劑的碳纖維束之平均撕裂可能距離為 710mm 以下，將預浸漬物加工為碳纖維強化複合材料之際，賦予高張力而可提高纖維排列。又，作成碳纖維強化複合材料之際，碳纖維強化複合材料中之應力傳達成為更均一的緣故，可提高 OHT。然而，塗布上漿劑的碳纖維束之平均撕裂可能距離小於 300mm 的情形，纖維排列亂，於  $0^\circ$  方向積層的纖維變的難以應力集中，而有使 OHT 降低的情形。平均撕裂可能距離係更佳為 300~600mm。塗布上漿劑的碳纖維束之平均撕裂可能距離係如後述，藉由控制預備碳化纖維束之時點中的平均撕裂可能距離，可加以控制。

【0094】塗布上漿劑的碳纖維束之束強度，一般而言可由單纖維平均強度與顯示其強度分布的威布爾 (Weibull) 形狀係數來計算，威布爾形狀係數越大則束強度越高。碳纖維之威布爾形狀係數係 3~8 左右。惟，有

強的交纏的情形，即使碳纖維之單纖維強度分布相同，可大幅提高束強度。藉由縮小塗布上漿劑的碳纖維束之平均撕裂可能距離，不變更單纖維強度分布，可使束強度表現為相當於威布爾形狀係數為20以上之時。

【0095】塗布上漿劑的碳纖維束係除了平均撕裂可能距離為前述範圍，且撕裂可能距離之800mm以上的比率為15%以下較佳。藉由該比率變小，可進一步擴大前述效果。其中，該距離之800mm以上的比率係如前述之撕裂可能距離之測定進行30次之際，30次測定之內，撕裂可能距離為800mm以上的次數之比率。

撕裂可能距離800mm以上之比率(%)=撕裂可能距離800mm以上之次數/30×100。

【0096】該距離之800mm以上之比率為15%以上的情形，碳纖維束之交纏狀態不會被控制，變成單纖維間之應力傳達能力低的部分存於碳纖維束內，當於碳化步驟受到高的延伸張力時，有引起品質降低的情形。

【0097】塗布上漿劑的碳纖維束係測試長度10m之碳纖維束之束強度為1.9~4.0GPa較佳，更佳為2.2~4.0GPa，又較佳為2.6~4.0GPa。若測試長度10m之碳纖維束之束強度為1.9GPa以上，對碳纖維強化複合材料加工之際，賦予高張力而提高纖維排列的同時，藉由單纖維間之應力傳達優異，可提高OHT。惟，測試長度10m之碳纖維束之束強度係4.0GPa為工業的上限。大幅控制碳纖維束之測試長度依存性係數的程度下可提高碳纖維束之束強度。

【0098】本發明之一個態樣係碳纖維束上塗布上漿劑的塗布上漿劑的碳纖維束，平均撕裂可能距離為300～710mm，股線強度為5900MPa以上，股線彈性率為320GPa以上，單纖維斷裂數為0.5～3個/m，實質上無扭轉之塗布上漿劑的碳纖維束。其中，實質上無扭轉係意指例如即使扭轉存在，纖維束每1m為1轉以下。

【0099】單纖維斷裂數係碳纖維束每1m之單纖維斷裂數(個/m)。塗布上漿劑的碳纖維束之單纖維斷裂數係越少越佳，但較佳為0.5～2個/m。將單纖維斷裂數作成上述範圍內時，複合材中之單纖維之應力負擔成為均一而有孔板拉伸強度提高的同時，可提高高階加工時之步驟通過性。若依據後述之製造方法，儘管預備碳化步驟中設定高的張力，由於交纏而各自之單纖維均一地負擔應力，故纖維斷裂變少。

【0100】其次，說明碳纖維束之製造方法。首先，準備包含聚丙烯腈聚合物的先驅物纖維，藉由對該先驅物纖維施予抗焰化步驟、預備碳化步驟、及碳化步驟，獲得碳纖維束。

【0101】就適合使用於本發明之上漿劑塗布碳纖維之製造用之先驅物纖維的聚丙烯腈聚合物而言，重量平均分子量係50萬～111萬為較佳，70萬～90萬為更佳。如重量平均分子量小於50萬，使用具有一般範圍之重量平均分子量的聚丙烯腈聚合物作為碳纖維用的情形，因纖維軸方向之分子彼此間的連接減少，由於分子鏈末端之影響，於獲得的碳纖維，成為容易引起高強度區域中的單

纖維強度的降低。又，聚丙烯腈聚合物之重量平均分子量為高者較佳，但如超過111萬的高分子量之聚丙烯腈聚合物，作為聚合物溶液而加以紡絲時，產生將聚合物濃度設定為低的必要，其結果，於獲得的碳纖維中形成孔洞，變得容易引起於高強度區域中碳纖維之單纖維強度的降低。聚丙烯腈聚合物之重量平均分子量可藉由變更聚合時之單體、起始劑及鏈轉移劑等之量而加以控制。具體而言，藉由提高聚合開始時之單體濃度、降低起始劑濃度、減少鏈轉移劑之濃度，可提高重量平均分子量。聚丙烯腈聚合物之重量平均分子量與極限黏度係1對1之關係，極限黏度4.0，以重量平均分子量可換算為111萬。又，於本發明，聚丙烯腈聚合物係指至少丙烯腈單位成為聚合物骨架之主構成單位者。其中，主構成單位係指該單位佔聚合物骨架之90~100mol%。

**【0102】**適合的聚丙烯腈聚合物之多分散度 $M_z/M_w$ 係1.4~2.4。 $M_z/M_w$ 意指大的程度的高分子量側含有相異分子量的成分。 $M_z/M_w$ 小於1.4，亦或 $M_z/M_w$ 大於2.4時，變得容易於高強度區域引起碳纖維之單纖維強度的降低。

**【0103】**聚丙烯腈聚合物由製絲性提升之觀點及更有效率進行抗焰化處理的觀點等，含有共聚成分者為較佳。一般而言，共聚成分之量少時，有抗焰化反應變的不均一的情形。又，共聚成分之量越多時，共聚成分本身熱分解而有碳纖維之缺陷被辨識的情形。就較佳共聚成分之量而言，為0.1~0.8質量%。就共聚成

分而言，由前述觀點，可例示具有一個以上之羧基或醯胺基者。由所謂防止耐熱性的降低的目的，少量使用抗熔化促進效果高的單體為較佳，相較於具有醯胺基，使用具有羧基的共聚成分者為較佳。又，含有的醯胺基與羧基之數目係2個以上較1個為更佳。由此觀點，丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、檸康酸、乙基丙烯酸(ethacrylic acid)、順丁烯二酸及中康酸(mesaconic acid)為較佳，衣康酸、順丁烯二酸及中康酸為更佳，衣康酸為最佳。

【0104】就製造聚丙烯腈聚合物的聚合方法而言，可選擇周知之聚合方法。

【0105】聚丙烯腈先驅物纖維之製造方法係包含藉由乾濕式紡絲法使紡絲溶液自紡絲蓋口吐出至凝固浴的紡絲步驟、將該紡絲步驟獲得的纖維於水浴中洗淨的水洗步驟、將該水洗步驟獲得的纖維於水浴中延伸的水浴延伸步驟、將該水浴延伸步驟獲得的纖維加以乾燥熱處理的乾燥熱處理步驟。因應必要，可進一步包含將該乾燥熱處理步驟獲得的纖維加以蒸氣延伸的蒸氣延伸步驟。

【0106】前述紡絲溶液係將前述聚丙烯腈聚合物溶解於二甲基亞砷、二甲基甲醯胺及二甲基乙醯胺等之為聚丙烯腈聚合物可溶的溶媒中者。聚丙烯腈聚合物之濃度係作成10~18質量%之紡絲溶液為較佳。該紡絲溶液之濃度小於10質量%時，碳纖維中形成孔洞而成為容易引起於高強度區域之碳纖維之單纖維強度的降低。又，該紡絲溶液之濃度大於18質量%時，為了紡絲性，有需要

減少該聚合物之重量平均分子量的情形。

【0107】前述凝固浴係含有作為紡絲溶液之溶媒所使用的二甲基亞砷、二甲基甲醯胺及二甲基乙醯胺等之溶媒、與所謂的凝固促進成分為較佳。就凝固促進成分而言，可使用不將前述聚丙烯腈聚合物溶解，且與用於紡絲溶液的溶媒有相溶性者。具體而言，使用水作為凝固促進成分者為較佳。

【0108】於水洗步驟，使用包含溫度20～90℃之複數個階段的水洗浴來水洗者為較佳。又，水浴延伸步驟中的延伸倍率係1.3～5倍為較佳，更佳為2～4倍。水浴延伸步驟之後，由防止單纖維彼此之接著的目的，對絲條賦予包含矽氧烷等的油劑為較佳。該矽氧烷油劑係使用經變性的矽氧烷為較佳，使用含有耐熱性高的胺基變性矽氧烷為較佳。

【0109】因應必要於進行的蒸氣延伸步驟，加壓蒸氣中，延伸至少3倍以上，更佳為4倍以上，又較佳為5倍以上為宜。

【0110】聚丙烯腈先驅物纖維係調整纖度成為0.60dtex以下為較佳，更佳為0.41dtex以下，又較佳為0.26dtex以下。該纖度係可藉由調整前述紡絲溶液之吐出量與紡絲速度來控制。

【0111】其次，將如此獲得的聚丙烯腈先驅物纖維供給於抗焰化步驟，獲得抗焰化纖維。抗焰化步驟係於不產生失控反應的範圍內儘可能高的溫度下進行者為較佳，具體而言，於200～300℃之空氣中進行為較佳。抗焰

化步驟之處理時間較佳可於10~100分鐘之範圍內適宜選擇。處理時間係由使獲得的碳纖維之力學的物性向上的目的下，設定獲得的抗焰化纖維之比重成爲1.3~1.4之範圍者爲較佳。

【0112】將藉由前述抗焰化步驟所獲得的抗焰化纖維供給於預備碳化步驟，獲得預備碳化纖維。於預備碳化步驟，將抗焰化纖維於惰性環境中、最高溫度500~1200℃，熱處理至比重成爲1.5~1.8爲較佳。

【0113】將藉由前述預備碳化步驟所獲得的預備碳化纖維供給於碳化步驟，獲得碳纖維。於碳化步驟，預備碳化纖維於惰性環境中，加熱至1200~2000℃。由提升獲得的碳纖維之股線彈性率的觀點，碳化步驟之溫度爲高者較佳，但過高時，有高強度區域之強度降低的情形，考慮兩者來設定者爲宜。更佳的溫度範圍係1200~1800℃，又更佳的溫度範圍係1200~1600℃。

【0114】本發明之一個態樣係一種碳纖維束之製造方法，其係於前述碳化步驟，於碳化步驟之張力滿足下式的範圍下來實施碳化步驟，

$$4.9 \leq \text{碳化張力 (mN/dtex)} \leq -0.0225 \times (\text{預備碳化纖維束之平均撕裂可能距離 (mm)}) + 23.5 \quad (1)$$

前述預備碳化纖維束係實質上無扭轉，且預備碳化纖維束之平均撕裂可能距離爲150~620mm。其中，實質上無扭轉係意指例如即使扭轉存在，纖維束每1m爲1轉以下。

【0115】又，於前述碳化步驟，碳化步驟之張力係於

滿足下式範圍下實施碳化步驟，

$$9.8 \leq \text{碳化步驟之張力 (mN/dtex)} \leq -0.0225 \times (\text{預備碳化纖維束之平均撕裂可能距離 (mm)}) + 23.5 \quad (2)$$

前述預備碳化纖維束係實質上無扭轉，且前述預備碳化纖維束之平均撕裂可能距離係150~620mm為較佳。

【0116】已知越提高碳化步驟中的最高溫度，碳纖維內部之微晶大小越增大，可提高碳纖維束之股線彈性率。然而，已知藉由提高碳化步驟之最高溫度，獲得的碳纖維束之拉伸強度或接著強度會降低。本發明中，藉由控制預備碳化纖維束之交纏狀態，即使未提高碳化步驟之最高溫度，提高碳化步驟之張力下，可提高獲得的碳纖維束之股線彈性率。碳纖維內部之微晶大小係較佳為1.2nm以上2.5nm以下，更佳為1.2nm以上2.5nm以下。微晶大小小於1.2nm的情形，有股線彈性率降低的情形。微晶大小超過2.5nm的情形，有股線強度降低的情形。股線強度或股線彈性率的降低有引起OHT降低的情形的緣故，微晶大小控制於上述範圍者為較佳。微晶大小係主要可藉由碳化處理溫度來控制。再者，微晶大小與股線彈性率之關係滿足下式為較佳。

$$50 \times \text{微晶大小 (nm)} + 200 \leq \text{股線彈性率} \leq 50 \times \text{微晶大小 (nm)} + 300$$

滿足該關係式時，碳纖維束之股線彈性率與單纖維強度平衡性可為優異。為了滿足該關係式，將預備碳化纖維束之撕裂可能距離控制於本發明之範圍，而控制碳化張力下可加以達成。

【0117】碳化步驟之張力(碳化張力)係將碳化爐出側處所測定的張力(mN)除以聚丙烯腈先驅物纖維之絕乾時之纖度(dtex)的值來表示。該張力較4.9mN/dtex低時，無法提高碳纖維之微晶配向，因不會表現高股線彈性率，而使OHT降低。將該張力設定為較9.8mN/dtex高的情形，纖維排列成爲良好，且因形成單纖維間之應力傳達爲優良的狀態，未依存於短量規長度之單纖維強度而可使OHT提升的緣故，而爲較佳。又，該張力由提高獲得的碳纖維之股線彈性率的觀點，高者爲較佳，但過高時，因有步驟通過性、或品質降低的情形，設定爲滿足式(2)的範圍者爲較佳。式(2)之右邊之一次係數-0.0225之所示意義係伴隨平均撕裂可能距離之增加下可設定之該張力之下降梯度，定數項23.5係將平均撕裂可能距離設定爲短至極限的情形之該張力。

【0118】碳化步驟中的預備碳化纖維束之撕裂可能距離係表示纖維束之交纏狀態的指標。預備碳化纖維束之撕裂可能距離可與前述之碳化纖維束之撕裂可能距離同樣地求得。

【0119】歷來，就交纏狀態之評價手法而言，一般使用吊勾降落法(hook drop method)。由吊勾降落法所致之纖維束之交纏度(CF值)係如JIS L1013(2010年)規定，將供給於測定的纖維束固定於垂下裝置之上部，纖維束下端垂吊著錘，垂直懸掛試料，離試料上部固定端1cm下，分割成2纖維束的方式，將直徑0.6mm之表面，流暢地完成插入重量10g之吊勾，而測定其降下距離。

【0120】於本發明發現，就交纏度之指標而言，並非藉由歷來之吊勾降落法所求得的交纏度(CF值)，而是使用平均撕裂可能距離，將該距離作成於特定之範圍下，避免碳纖維高強度區域之強度降低的同時，可表現碳化步驟中的高延伸張力。爲了於碳化步驟掛上高的延伸張力，有必要作成單纖維間之應力傳達能力爲高的纖維束狀態，因此，形成單纖維彼此之微細的交纏網路係重要的。歷來之吊勾降落法係對於使用吊勾的「點」之評價，撕裂可能距離係看束全體的「面」之評價，由於此不同點，認爲可適當地規定用以表現碳化步驟中的高延伸張力之狀態。

【0121】碳化步驟中的預備碳化纖維束之撕裂可能距離係越短則交纏度越高，且單纖維間之應力傳達能力爲提高，可提高碳化步驟中的延伸張力，但該距離小於150mm的情形，碳纖維束之失排爲大的，且因碳纖維束成爲未對齊的狀態，結果爲有孔板拉伸強度降低。撕裂可能距離超過620mm的情形，由於交纏弱，於碳化步驟，於某一定概率下斷裂的單纖維分之應力未斷裂，成爲其他單纖維負擔，誘發單纖維間之構造偏差與伴隨其之強度偏差，成爲無法控制碳纖維之短量規長度區域之單纖維強度分布，結果爲OHT降低。預備碳化纖維束之撕裂可能距離係150~500mm爲更佳。

【0122】又，撕裂距離之偏差爲小者較佳。該距離800mm以上之比率爲15%以下爲較佳，更佳爲該比率爲10%以下。其中，該距離之800mm以上之比率係將撕裂可

能距離之測定進行30次之際，於30次之測定內，撕裂可能距離為800mm以上的次數的比率。該距離800mm以上之比率為15%以上的情形，不會控制交纏狀態，成為單纖維間之應力傳達能力之低的部分存在於束內，於碳化步驟掛上高延伸張力時，引起品質降低的情形，同時誘發單纖維間之構造偏差與伴隨此之強度偏差，變成無法控制碳纖維之短量規長度區域之單纖維強度分布，結果為OHT降低。該距離之800mm以上的比率，基於前述撕裂可能距離之測定進行30次，由下述式算出。

撕裂可能距離800mm以上之比率(%)=撕裂可能距離800mm以上之頻率/30×100。

**【0123】**達成前述預備碳化纖維束之平均撕裂可能距離的手段，若可達成前述數值範圍，則哪一種方法皆可採用，但較佳使用對纖維束之流體的交纏處理。其中，於聚丙烯腈先驅物纖維束之製造步驟、抗焰化步驟、預備碳化步驟之任一者，纖維束彼此之動摩擦係數為0.3～0.6之狀態下進行流體交纏處理者為較佳。因該動摩擦係數越高，縮小撕裂可能距離而較佳，更佳為該動摩擦係數為0.4～0.6，又較佳為該動摩擦係數為0.5～0.6。該動摩擦係數可藉由後述方法來測定，又，可依形成纖維束的單纖維之表面形態、斷面形狀、賦予纖維束的油劑之種類加以控制。

**【0124】**進行流體交纏處理的步驟係若該動摩擦係數為0.3～0.6，以聚丙烯腈先驅物纖維束之製造步驟、抗焰化步驟、預備碳化步驟之任一者之步驟來進行，但以纖

維之伸度高的聚丙烯腈先驅物纖維束之製造步驟來進行為較佳，於對聚丙烯腈先驅物纖維束賦予步驟油劑之前來進行者為又更佳。於聚丙烯腈先驅物纖維束之製造步驟之任一者的情形來進行流體交纏處理時，流體交纏處理後之聚丙烯腈先驅物纖維束之平均撕裂可能距離係100～500mm為較佳，更佳為100～400mm，又較佳為100～300mm。該距離小於100mm的情形，因束內之單纖維密度提高，於抗焰化步驟未至束內部抗焰化時即產生燒斑，誘發單纖維間之構造偏差或強度偏差，結果為有有孔板拉伸強度降低的情形。該距離超過500mm的情形，於碳化步驟施加高延伸張力時，有引起品質降低或斷線的情形。

【0125】就流體交纏處理所使用的流體而言，可使用氣體，亦可使用液體，但因空氣或氮便宜而較佳。於流體交纏處理，流體係使用噴嘴吹向纖維束為較佳，吹出流體的噴嘴形狀並未特別限定，但使用具有2～8處噴出孔者為較佳。噴出口之配置並未特別限定，但纖維束長度方向與流體吹出方向所形成的角成爲 $88^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 之範圍的方式，配置偶數個噴出孔包圍纖維束，各個噴出孔以2孔為1組的方式配置為對向位置者為較佳。此外之流體交纏處理時之纖維束張力、流體之吐出壓等之條件適宜調整成撕裂可能距離為適當者為宜。

【0126】流體交纏處理係將張力作成 $2\sim 5\text{mN/dtex}$ -纖維束之狀態，且將流體之吐出壓力設定為 $0.2\sim 0.4\text{MPa-G}$ 者較佳。又，更佳為該張力為 $2\sim 3\text{mN/dtex}$ -纖維束，且

該吐出壓力為0.25～0.35MPa-G。又，流體交纏處理時之纖維束係實質上無扭轉者為宜。其中，實質上無扭轉係意指例如即使扭轉存在，纖維束每1m為1轉以下。

【0127】流體交纏處理時之張力較5mN/dtex-纖維束高時，由於單纖維之旋回運動被抑制，亦有抑制交纏形成的情形。另一方面，使流體交纏處理時之張力小於2mN/dtex-纖維束時，構成纖維束的單纖維之回旋運動被促進而變得容易形成交纏，纖維束與噴嘴接觸而發生絲受損或損傷，據此而有引起品質惡化或股線強度降低的情形。又，纖維束之回旋運動變過度時，纖維束長度方向之交纏形成變的不均，有發生交纏度低的部分的情形。流體交纏處理時之壓力較0.4MPa-G高時，由於流體而發生絲受損或損傷，據此而有引起品質惡化或股線強度降低的情形。另一方面，流體交纏處理時之壓力較0.2MPa-G低時，單纖維之回旋運動被抑制而有抑制交纏形成的情形。考慮前述事項之平衡來設定流體交纏處理時之纖維束之張力與流體之吐出壓力為宜。

【0128】流體交纏處理時之構成纖維束的單纖維之根數係12000根以下為較佳，更佳為6000根以下。若構成纖維束的單纖維之根數越多，則單纖維之交纏形成變容易，纖維束內未賦予交纏的部分亦被形成，有成為交纏形成不均一的情形。對聚丙烯腈先驅物纖維束進行流體交纏處理的情形，流體交纏處理後，將2絲條以上之聚丙烯腈先驅物纖維束加以合絲，亦可調整為作為最終製品所必要的纖維絲數。

【0129】爲了使與基質樹脂之接著性提升，獲得的碳纖維束被施予氧化處理，並導入含氧官能基者爲較佳。就氧化處理方法而言，使用氣相氧化、液相氧化及液相電解氧化。由所謂生產性高、可均一處理的觀點，較佳使用液相電解氧化。

【0130】就液相電解氧化所使用的電解液而言，可列舉酸性電解液及鹼性電解液。由接著性之觀點，於鹼性電解液中將碳纖維束以液相電解氧化後，塗布上漿劑爲更佳。

【0131】就酸性電解液而言，例如，可列舉硫酸、硝酸、鹽酸、磷酸、硼酸、及碳酸等之無機酸；乙酸、丁酸、草酸、丙烯酸、及順丁烯二酸等之有機酸；或硫酸銨或硫酸氫銨等之鹽。其中，較佳使用顯示強酸性的硫酸與硝酸。

【0132】就鹼性電解液而言，具體而言可列舉氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鎂、氫氧化鈣及氫氧化鋇等之氫氧化物之水溶液；碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋇及碳酸銨等之碳酸鹽之水溶液；碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鎂、碳酸氫鈣、碳酸氫鋇及碳酸氫銨等之碳酸氫鹽之水溶液；氨、氫氧化四烷基銨及胼之水溶液等。其中，由所謂不含引起基質樹脂之硬化阻礙的鹼金屬的觀點，較佳使用碳酸銨及碳酸氫銨之水溶液、或者顯示強鹼性的氫氧化四烷基銨之水溶液。

【0133】電解液之濃度係0.01~5莫耳/升之範圍內爲較佳，更佳爲0.1~1莫耳/升之範圍內。電解液之濃度爲

0.01莫耳/升以上時，電解處理電壓會下降，運轉成本成爲有利的。另一方面，電解液之濃度爲5莫耳/升以下時，由安全性之觀點成爲有利的。

【0134】電解液之溫度係10~100℃之範圍內爲較佳，更佳爲10~40℃之範圍內。電解液之溫度爲10℃以上時，電解處理之效率會提升，於運轉成本成爲有利的。另一方面，電解液之溫度爲100℃以下時，由安全性之觀點成爲有利。

【0135】液相電解氧化中的電氣量，配合碳纖維之碳化度而最適化者爲較佳，對高彈性率之碳纖維施加處理的情形，更大電氣量爲必要的。

【0136】液相電解氧化中的電流密度係電解處理液中之碳纖維之表面積每1m<sup>2</sup>爲1.5~1000安倍/m<sup>2</sup>之範圍內爲較佳，更佳爲3~500安倍/m<sup>2</sup>之範圍內。電流密度爲1.5安倍/m<sup>2</sup>以上時，電解處理之效率提升，運轉成本變有利。另一方面，電流密度爲1000安倍/m<sup>2</sup>以下時，由安全性之觀點成爲有利的。

【0137】又，電解處理中採用的電解電氣量之總量係碳纖維每1g爲3~300庫倫/g爲較佳。電解電氣量之總量小於3庫倫/g時，於碳纖維表面無法賦予充分的官能基的情形，藉由單纖維複合材之斷片化法，單纖維表觀應力爲15.3GPa時，纖維斷裂數成爲小於2.0個/mm。另一方面，電解電氣量之總量超過300庫倫/g時，使碳纖維單纖維表面之缺陷擴大，藉由單纖維複合材之斷片化法，單纖維表觀應力爲12.2GPa時之纖維斷裂數有超過1.7個/mm

的情形。

【0138】電解處理之後，將碳纖維水洗及乾燥為較佳。就洗淨方法而言，例如，可使用浸漬法(dip method)與噴霧法(spray method)。其中，由所謂洗淨為容易的觀點，使用浸漬法為較佳，再者，碳纖維以超音波一邊震盪一邊使用浸漬法者為較佳態樣。又，乾燥溫度過高時，因存在於碳纖維之最表面的官能基容易經由熱分解而消失，於儘可能低的溫度下乾燥為所欲的。具體而言，乾燥溫度係較佳為250℃以下，又較佳為210℃以下加以乾燥者為較佳。

【0139】本發明之預浸漬物係含本發明之塗布上漿劑的碳纖維束及熱硬化性樹脂的預浸漬物。該熱硬化性樹脂係含有環氧基化合物(A)與芳香族胺硬化劑(B)。本發明之塗布上漿劑的碳纖維束係與含有環氧基化合物(A)與芳香族胺硬化劑(B)的熱硬化性樹脂之組合而表現高OHT。

【0140】就環氧樹脂所使用的環氧基化合物(A)而言，並未特別限定，可由雙酚型環氧基化合物、胺型環氧基化合物、酚酚醛清漆型環氧基化合物、甲酚酚醛清漆型環氧基化合物、間苯二酚型環氧基化合物、縮水甘油基苯胺型環氧基化合物、酚芳烷基型環氧基化合物、萘酚芳烷基型環氧基化合物、二環戊二烯型環氧基化合物、具有聯苯基骨架的環氧基化合物、異氰酸酯變性環氧基化合物、四苯基乙烷型環氧基化合物、三苯基甲烷型環氧基化合物等中選擇1種以上來使用。

【0141】其中，雙酚型環氧基化合物係指雙酚化合物之2個酚性羥基經縮水甘油基化者，可列舉雙酚A型環氧基化合物、雙酚F型環氧基化合物、雙酚AD型環氧基化合物、雙酚S型環氧基化合物、或此等之鹵素取代體、烷基取代體、氫化品等。又，未限於單體，亦可適當使用具有複數個重複單元的高分子聚合物。

【0142】就雙酚A型環氧基化合物之市售品而言，可列舉“jER(註冊商標)”825、828、834、1001、1002、1003、1003F、1004、1004AF、1005F、1006FS、1007、1009、1010(以上，三菱化學(股)製)等。就溴化雙酚A型環氧基化合物而言，可列舉“jER(註冊商標)”505、5050、5051、5054、5057(以上，三菱化學(股)製)等。就氫化雙酚A型環氧基化合物之市售品而言，可列舉ST5080、ST4000D、ST4100D、ST5100(以上，新日鐵化學(股)製)等。

【0143】就雙酚F型環氧基化合物之市售品而言，可列舉“jER(註冊商標)”806、807、4002P、4004P、4007P、4009P、4010P(以上，三菱化學(股)製)、“EPICLON(註冊商標)”830、835(以上，DIC(股)製)、“EPOTOHTO(註冊商標)”YDF2001、YDF2004(以上，新日鐵化學(股)製)等。就四甲基雙酚F型環氧基化合物而言，可列舉YSLV-80XY(新日鐵化學(股)製)等。

【0144】就雙酚S型環氧基化合物而言，可列舉“EPICLON(註冊商標)”EXA-154(DIC(股)製)等。

【0145】又，就胺型環氧基化合物而言，例如，可列舉四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷、三縮水甘油基胺基

酚、三縮水甘油基胺基甲酚、四縮水甘油基苯二甲胺、或此等之鹵素、炔醇取代體、氫化品等。

【0146】就四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷之市售品而言，可列舉“Sumiepoxy(註冊商標)”ELM434(住友化學(股)製)、YH434L(新日鐵化學(股)製)、“jER(註冊商標)”604(三菱化學(股)製)、“Araldite(註冊商標)”MY720、MY721、MY725(以上，Huntsman Advanced Materials(股)製)等。就三縮水甘油基胺基酚或三縮水甘油基胺基甲酚之市售品而言，可列舉“Sumiepoxy(註冊商標)”ELM100、ELM120(以上，住友化學(股)製)、“Araldite(註冊商標)”MY0500、MY0510、MY0600、MY0610(以上，Huntsman Advanced Materials(股)製)、“jER(註冊商標)”630(三菱化學(股)製)等。就四縮水甘油基苯二甲胺及其氫化品之市售品而言，可列舉TETRAD-X、TETRAD-C(以上，三菱GAS化學(股)製)等。

【0147】就酚酚醛清漆型環氧基化合物之市售品而言，可列舉“jER(註冊商標)”152、154(以上，三菱化學(股)製)、“EPICLON(註冊商標)”N-740、N-770、N-775(以上，DIC(股)製)等。

【0148】就甲酚酚醛清漆型環氧基化合物之市售品而言，可列舉“EPICLON(註冊商標)”N-660、N-665、N-670、N-673、N-695(以上，DIC(股)製)、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-104S(以上，日本化藥(股)製)等。

【0149】就間苯二酚型環氧基化合物之市售品而言，可列舉“DENACOL(註冊商標)”EX-201(Nagase ChemteX(

股)製)等。

【0150】就縮水甘油基苯胺型環氧基化合物之市售品而言，可列舉GAN或GOT(以上，日本化藥(股)製)等。

【0151】就具有聯苯基骨架的環氧基化合物之市售品而言，可列舉“jER(註冊商標)”YX4000H、YX4000、YL6616(以上，三菱化學(股)製)、NC-3000(日本化藥(股)製)等。

【0152】就二環戊二烯型環氧基化合物之市售品而言，可列舉“EPICLON(註冊商標)”HP7200L、“EPICLON(註冊商標)”HP7200、“EPICLON(註冊商標)”HP7200H、“EPICLON(註冊商標)”HP7200HH(以上，大日本INK化學工業(股)製)、XD-1000-L、XD-1000-2L(以上，日本化藥(股)製)、“Tactix(註冊商標)”556(Huntsman Advanced Materials(股)製)等。

【0153】就異氰酸酯變性環氧基化合物之市售品而言，可列舉具有嘔唑啉酮環的XAC4151、AER4152(旭化成EPOXY(股)製)或ACR1348(ADEKA(股)製)等。

【0154】就四苯基乙烷型環氧基化合物之市售品而言，可列舉為肆(縮水甘油氧基苯基)乙烷型環氧基化合物的“jER(註冊商標)”1031(三菱化學(股)製)等。

【0155】就三苯基甲烷型環氧基化合物之市售品而言，可列舉“Tactix(註冊商標)”742(Huntsman Advanced Materials(股)製)等。

【0156】尤其是為環氧基化合物(A)之多官能的縮水甘油基胺型環氧基化合物，與本發明之塗布上漿劑的碳

纖維束組合來使用時，因可使碳纖維強化複合材料之OHT大幅提升而較佳。其理由雖未必清楚，但一般認為使用該環氧基化合物時，碳纖維之高強度區域的強度分布成爲對OHT有強烈影響。

【0157】就多官能之縮水甘油基胺型環氧基化合物而言，例如，可列舉四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷、三縮水甘油基胺基酚及三縮水甘油基胺基甲酚、N,N-二縮水甘油基苯胺、N,N-二縮水甘油基-o-甲苯胺、N,N-二縮水甘油基-4-苯氧基苯胺、N,N-二縮水甘油基-4-(4-甲基苯氧基)苯胺、N,N-二縮水甘油基-4-(4-三級丁基苯氧基)苯胺及N,N-二縮水甘油基-4-(4-苯氧基苯氧基)苯胺等。此等之化合物於大多情形，於苯氧基苯胺衍生物附加表氯醇，藉由鹼化合物加以環化而獲得。因伴隨分子量之增加而黏度增加，由處理性之觀點，使用N,N-二縮水甘油基-4-苯氧基苯胺爲特佳。

【0158】就苯氧基苯胺衍生物而言，具體而言，可列舉4-苯氧基苯胺、4-(4-甲基苯氧基)苯胺、4-(3-甲基苯氧基)苯胺、4-(2-甲基苯氧基)苯胺、4-(4-乙基苯氧基)苯胺、4-(3-乙基苯氧基)苯胺、4-(2-乙基苯氧基)苯胺、4-(4-丙基苯氧基)苯胺、4-(4-三級丁基苯氧基)苯胺、4-(4-環己基苯氧基)苯胺、4-(3-環己基苯氧基)苯胺、4-(2-環己基苯氧基)苯胺、4-(4-甲氧基苯氧基)苯胺、4-(3-甲氧基苯氧基)苯胺、4-(2-甲氧基苯氧基)苯胺、4-(3-苯氧基苯氧基)苯胺、4-(4-苯氧基苯氧基)苯胺、4-[4-(三氟甲基)苯氧基]苯胺、4-[3-(三氟甲基)苯氧基]苯胺、4-[2-(三氟

甲基)苯氧基]苯胺、4-(2-萘氧基苯氧基)苯胺、4-(1-萘氧基苯氧基)苯胺、4-[(1,1'-聯苯基-4-基)氧基]苯胺、4-(4-硝基苯氧基)苯胺、4-(3-硝基苯氧基)苯胺、4-(2-硝基苯氧基)苯胺、3-硝基-4-胺基苯基苯基醚、2-硝基-4-(4-硝基苯氧基)苯胺、4-(2,4-二硝基苯氧基)苯胺、3-硝基-4-苯氧基苯胺、4-(2-氯苯氧基)苯胺、4-(3-氯苯氧基)苯胺、4-(4-氯苯氧基)苯胺、4-(2,4-二氯苯氧基)苯胺、3-氯-4-(4-氯苯氧基)苯胺、及4-(4-氯-3-甲苯氧基)苯胺等。

【0159】就四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷之市售品而言，例如，可使用“Sumiepoxyl(註冊商標)”ELM434(住友化學(股)製)、YH434L(東都化成(股)製)、“Araldite(註冊商標)”MY720、MY721、MY725(Huntsman Advanced Materials(股)製)、及“jER(註冊商標)604”(三菱化學(股)製)等。就三縮水甘油基胺基酚及三縮水甘油基胺基甲酚而言，例如，可使用“Sumiepoxyl(註冊商標)”ELM100(住友化學(股)製)、“Araldite(註冊商標)”MY500、MY0510、“Araldite(註冊商標)”MY0600、MY610(以上，Huntsman Advanced Materials(股)製)、及“jER(註冊商標)”630(三菱化學(股)製)等。

【0160】就多官能之縮水甘油基胺型環氧基化合物而言，具有至少1個上述中之縮水甘油基胺骨架，且具有3官能以上之環氧基的芳香族環氧基化合物(A1)為較佳。

【0161】多官能之縮水甘油基胺型芳香族環氧基化合物(A1)之比率係於環氧基化合物(A)中含有30~100質量%為較佳，更佳比率係50質量%以上。縮水甘油基胺型環

氧基化合物之比率為30質量%時，因碳纖維強化複合材料之OHT提升而較佳。

【0162】就芳香族胺硬化劑(B)而言，只要作為環氧樹脂硬化劑使用的芳香族胺類即可，並未特別限定，具體而言，可使用3,3'-二胺基二苯基砒(3,3'-DDS)、4,4'-二胺基二苯基砒(4,4'-DDS)、二胺基二苯基甲烷(DDM)、3,3'-二異丙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二-三級丁基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二乙基-5,5'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二異丙基-5,5'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二-三級丁基-5,5'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二異丙基-5,5'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二-三級丁基-5,5'-二乙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四異丙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二-三級丁基-5,5'-二異丙基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四-三級丁基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基醚(DADPE)、雙苯胺、苄基二甲基苯胺、2-(二甲基胺基甲基)酚(DMP-10)、2,4,6-參(二甲基胺基甲基)酚(DMP-30)、2,4,6-參(二甲基胺基甲基)酚之2-乙基己酸酯等。此等可單獨使用，亦可混合2種以上使用。

【0163】就本發明之上漿劑塗布碳纖維所使用的上漿劑與芳香族胺硬化劑(B)之組合而言，下列所示組合為較佳。混合上漿劑與芳香族胺硬化劑(B)使上漿劑與芳香族胺硬化劑(B)之胺當量與環氧基當量之比率的胺當量/環氧基當量成為0.9，於溫度25℃、濕度60%之環境下保管

20日的情形，該混合物之玻璃轉移點之上升為 $25^{\circ}\text{C}$ 以下者為較佳。以玻璃轉移點之上升為 $25^{\circ}\text{C}$ 以下，作成預浸漬物時，上漿劑外層與基質樹脂中之反應被抑制，將預浸漬物長期間保管後因碳纖維強化複合材料之OHT降低被抑制而較佳。又玻璃轉移點之上升為 $15^{\circ}\text{C}$ 以下者更佳， $10^{\circ}\text{C}$ 以下者為又更佳。又，玻璃轉移可由示差掃描熱量分析(DSC)而求得。

【0164】又，芳香族胺硬化劑(B)之總量相對於全環氧樹脂成分之環氧基1當量，含活性氫基成爲 $0.6\sim 1.2$ 當量之範圍的量者為較佳，更佳為含成爲 $0.7\sim 0.9$ 當量之範圍的量。其中，活性氫基係意指能夠與環氧基反應的官能基。活性氫基小於 $0.6$ 當量的情形，硬化物之反應率、耐熱性、彈性率不足，又，碳纖維強化複合材料之玻璃轉移溫度或OHT有不足的情形。又，活性氫基超過 $1.2$ 當量的情形，硬化物之反應率、玻璃轉移溫度、彈性率為充分，但因塑性變形能力不足，有碳纖維強化複合材料之耐衝擊性不足的情形。

【0165】爲了調整韌性或流動性，於本發明之預浸漬物含有熱塑性樹脂為較佳。由耐熱性之觀點，含有選自聚砜、聚醚砜、聚醚醯亞胺、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚苯醚、苯氧基樹脂及聚烯烴之至少1種為更佳。又，可使於本發明之預浸漬物中含熱塑性樹脂之寡聚物。又，亦可於本發明之預浸漬物中配合彈性體、填充劑及其他添加劑。又，熱塑性樹脂係含於構成預浸漬物的環氧樹脂為宜。就熱塑性樹脂而言，可於環氧樹脂

中配合可溶性之熱塑性樹脂、或橡膠粒子及熱塑性樹脂粒子等之有機粒子等。就於環氧樹脂作為可溶性之熱塑性樹脂而言，較佳可使用具有可期待樹脂與碳纖維之接著性改善效果的氫鍵性之官能基的熱塑性樹脂。

【0166】就可溶於環氧樹脂，具有氫鍵性官能基的熱塑性樹脂而言，可使用具有醇性羥基的熱塑性樹脂、具有醯胺鍵的熱塑性樹脂或具有磺醯基的熱塑性樹脂。

【0167】就具有醇性羥基的熱塑性樹脂而言，可列舉聚乙烯甲醛或聚乙烯丁縮醛等之聚乙烯乙縮醛樹脂、聚乙烯醇、苯氧基樹脂，又，就具有醯胺鍵的熱塑性樹脂而言，可列舉聚醯胺、聚醯亞胺、聚乙烯吡咯啉酮，再者，就具有磺醯基的熱塑性樹脂而言，可列舉聚砒。聚醯胺、聚醯亞胺及聚砒係於主鏈可列舉醚鍵、羰基等之官能基。聚醯胺可於醯胺基之氮原子上具有取代基。

【0168】例示可溶於環氧樹脂且具有氫鍵性官能基的熱塑性樹脂之市售品時，就聚乙烯乙縮醛樹脂而言，可列舉DENKA丁縮醛(電氣化學工業(股)製)、“Vinylec(註冊商標)”(Chisso(股)製)，就苯氧基樹脂而言，可列舉“UCAR(註冊商標)”PKHP(Union Carbide(股)製)，就聚醯胺樹脂而言，可列舉“Macromelt(註冊商標)”(Henkel白水(股)製)、“AMILAN(註冊商標)”(Toray(股)製)，就聚醯亞胺而言，可列舉“ULTEM(註冊商標)”(SABIC Innovative Plastics Japan合同公司製)、“Matrimid(註冊商標)”5218(CIBA(股)製)，就聚砒而言，可列舉“SUMIKAEXCEL(註冊商標)”(住友化學(股)製)、“UDEL(註冊商標)”、

RADEL(註冊商標)”(以上，SOLVAY Advanced Polymers(股)製)，就聚乙烯吡咯啉酮而言，可列舉“Luviskol(註冊商標)”(BASF Japan(股)製)。

【0169】又，丙烯酸樹脂與環氧樹脂之相溶性高，適合用於增黏等之流動性調整。例示丙烯酸樹脂之市售品時，可列舉“DIANAL(註冊商標)”BR系列(三菱Rayon(股)製)、“Matsumoto Microsphere(註冊商標)”M，M100，M500(松本油脂製藥(股)製)、“Nanostrength(註冊商標)”E40F、M22N、M52N(ARKEMA(股)製)等。

【0170】尤其，由可提高OHT，且使本發明之塗布上漿劑的碳纖維束之特性發揮最大限度發揮，聚醚砜或聚醚醯亞胺為較佳。就聚醚砜而言，可使用“SUMIKAEXCEL”(註冊商標)3600P、“SUMIKAEXCEL”(註冊商標)5003P、“SUMIKAEXCEL”(註冊商標)5200P、“SUMIKAEXCEL”(註冊商標，以上，住友化學工業(股)製)7200P、“Virantage”(註冊商標)PESU VW-10200、“Virantage”(註冊商標)PESU VW-10700(註冊商標，以上，SOLVAY Advanced Polymers(股)製)、“Ultrason”(註冊商標)2020SR(BASF(股)製)，就聚醚醯亞胺而言，可使用“ULTEM”(註冊商標)1000、“ULTEM”(註冊商標)1010、“ULTEM”(註冊商標)1040(以上，SABIC Innovative Plastics Japan合同公司製)等。

【0171】熱塑性樹脂係尤其對以浸漬性作為中心的預浸漬物製作步驟無影響的方式，均一地溶解於環氧樹脂組成物中，或以粒子之形態作微分散者為較佳。

【0172】又，熱塑性樹脂之摻合量於能使熱塑性樹脂溶解於環氧樹脂組成物的情形，相對於環氧樹脂100質量份，6~40質量份為較佳，更佳為6~25質量份。另一方面，使熱塑性樹脂分散於環氧樹脂組成物中來使用的情形，相對於環氧樹脂100質量份，係10~40質量份為較佳，更佳為15~30質量份。熱塑性樹脂小於足該摻合量，或是超出時，有OHT降低的情形。

【0173】其次，說明本發明之預浸漬物之較佳製造方法。本發明之預浸漬物係將基質樹脂浸漬於塗布上漿劑的碳纖維束(塗布上漿劑的碳纖維束)者。預浸漬物，例如，可藉由下列方法製造：將基質樹脂溶解於甲基乙基酮或甲醇等之溶媒而低黏度化，而使浸漬的濕潤法、或藉由加熱而將基質樹脂低黏度化，而使浸漬的熱熔融法等之方法。

【0174】濕潤法係將塗布上漿劑的碳纖維束浸漬於含基質樹脂的液體後，拉出、使用烘箱等而使溶媒蒸發，而獲得預浸漬物。

【0175】又，熱熔融法係使藉由加熱而低黏度化的基質樹脂浸漬於直接塗布上漿劑的碳纖維束的方法，或者首先製作一旦將基質樹脂塗布於離型紙等上的薄膜，接著由塗布上漿劑的碳纖維束之兩側或單側重疊該薄膜，加熱加壓而使基質樹脂浸漬於塗布上漿劑的碳纖維束的方法，可製造預浸漬物。熱熔融法因於預浸漬物中無殘留的溶媒而為較佳手段。

【0176】使用本發明之預浸漬物來成形碳纖維強化複

合材料時，將預浸漬物積層後，可使用一邊對積層物賦予壓力一邊使基質樹脂加熱硬化的方法等。本發明之預浸漬物係以航空機構件、太空船構件、汽車構件及船舶構件為首，較佳使用於高爾夫球桿或釣竿等之運動用途及其他一般產業用途。

【0177】本說明書記載之各種物性值之測定方法係如下所示。

(A)塗布上漿劑的碳纖維束之上漿劑表面之藉由X射線光電子分光法的測定

上漿劑塗布纖維之上漿劑表面之前述(a)、(b)之高峰比係藉由X射線光電子分光法，依據下列順序而求得。將塗布上漿劑的碳纖維束切成20mm，於銅製之試料支持台上擴展而並列後，使用 $AlK\alpha_{1,2}$ 作為X射線源，於試料室中保持於 $1 \times 10^{-8}$ 托來進行測定。伴隨測定時之帶電的波峰之補正，首先將 $C_{1s}$ 之主波峰的結合能值合併為286.1eV。此時， $C_{1s}$ 之波峰面積係藉由於282~296eV之範圍畫出直線基線而求得。又，將於 $C_{1s}$ 波峰求得面積的282~296eV之直線基線定義為光電子強度之原點(零點)，求得(b)歸屬於C-O成分的結合能286.1eV之波峰高度(cps：每單位時間之光電子強度)與(a)歸屬於 $CH_x$ 、C-C、C=C的結合能284.6eV之成分之高度(cps)，算出兩者之波峰之高度比(a)/(b)。

【0178】又，(a)之波峰較(b)大的情形，將 $C_{1s}$ 之主波峰的結合能值合併為286.1的情形， $C_{1s}$ 之波峰未落入282~296eV之範圍。於此情形，將 $C_{1s}$ 之主波峰的結合能值

於 284.6eV 合併後，以上述手法算出(a)/(b)。

**【0179】(B)碳纖維束之股線拉伸強度與股線彈性率**

碳纖維束之股線拉伸強度與股線彈性率係依據 JIS-R-7608(2004)之樹脂浸漬股線試驗法，依據下列順序而求得。就使用的樹脂而言，使用“CELLOXIDE(註冊商標)”2021P(Daicel化學工業公司製)/3氟化硼單乙胺(東京化成工業(股)製)/丙酮=100/3/4(質量份)，就硬化條件而言，使用常壓、溫度 125℃、時間 30分鐘。測定碳纖維束之股線 10根，其平均值作為股線拉伸強度及股線彈性率。

**【0180】(C)碳纖維之表面氧濃度(O/C)**

碳纖維之表面氧濃度(O/C)係依據下列順序，藉由 X射線光電子分光法而求得。首先，將使用溶媒而去除附著於表面的雜質的碳纖維切成約 20mm，於銅製之試料支持台上擴展。其次，將試料支持台設於試料室內，將試料室中保持於  $1 \times 10^{-8}$  托。接著，使用  $AlK\alpha_{1,2}$  作為 X射線源，將光電子脫出角度作成 90°來進行測定。又，作為伴隨測定時之帶電的波峰之補正值之  $C_{1s}$  之主波峰(波峰頂)之結合能值於 286.1eV 合併。 $C_{1s}$  波峰面積係於 282~296eV 之範圍畫出直線之基線而求得。又， $O_{1s}$  波峰面積係於 528~540eV 之範圍畫出直線之基線而求得。其中，表面氧濃度係由上述之  $O_{1s}$  波峰面積與  $C_{1s}$  波峰面積之比，使用裝置固有之感度補正值，作為原子數比而算出者。就 X射線光電子分光法裝置而言，使用 Ulvac-Phi(股)製 ESCA-1600，上述裝置固有之感度補正值為 2.33。

**【0181】(D)斷片化法**

藉由斷片化法之纖維斷裂數的測定係以下列之(i)~(v)之順序進行。

**(i)樹脂之調整**

將雙酚A型環氧樹脂化合物“EPOTOHTOYD-128”(新日鐵化學(股)製)190質量份與二伸乙基三胺(和光純藥工業(股)製)20.7質量份置入容器中而以刮勺攪拌，使用自動真空脫泡裝置來脫泡。

**【0182】(ii)碳纖維單纖維之採樣及對鑄模之固定**

將20cm左右長度之碳纖維束大約分成4等分，由4束依序採樣單纖維。此時，儘可能由整束全面地採樣。其次，於穿孔的支架兩端以雙面膠帶黏貼，對採樣的單纖維賦予一定張力的狀態下將單纖維固定於穿孔支架。其次，準備貼附聚酯薄膜“Lumirror(註冊商標)”(Toray(股)製)的玻璃板，將用以調整試驗片之厚度2mm厚之間隔物固定於薄膜上。於此間隔物上設置固定單纖維的穿孔支架，再者於其上面，同樣地將貼附薄膜的玻璃板以薄膜貼附面朝下設置。此時，爲了控制纖維之埋入深度，將厚度70 $\mu$ m左右的膠帶貼附於薄膜兩端。

**【0183】(iii)由樹脂之注模至硬化**

於上述(ii)之順序之鑄模內(間隔物與薄膜包圍的空間)流入以上述(i)之順序調整的樹脂。將流入樹脂的鑄模，使用預先升溫至50 $^{\circ}$ C的烘箱而加熱5小時後，以降溫速度2.5 $^{\circ}$ C/分鐘降溫至30 $^{\circ}$ C之溫度。之後，脫模，切斷，獲得2cm $\times$ 7.5cm $\times$ 0.2cm之試驗片。此時，以單纖維位於試

驗片寬的中央0.5cm寬內的方式，將試驗片切斷。

**【0184】** (iv)纖維埋入深度測定

對以上述(iii)之順序獲得的試驗片，使用雷射拉曼光譜儀(日本分光NRS-3000)之雷射與532nm凹口濾波器進行纖維埋入深度的測定。首先，對單纖維表面照射雷射，使雷射束徑成爲最小的方式調整台座高度，此時之高度作爲A( $\mu\text{m}$ )。其次對試驗片表面照射雷射，使雷射束徑成爲最小的方式調整台座高度，此時之高度作爲B( $\mu\text{m}$ )。纖維之埋入深度d( $\mu\text{m}$ )係使用上述雷射而測定的樹脂之折射率1.732，以下列式計算。

$$d=(A-B)\times 1.732$$

(v)4點彎曲試驗

對上述(iii)之順序所獲得的試驗片，使用外側壓頭50mm間隔、內側壓頭20mm間隔之夾具，以4點彎曲來負荷拉伸變形。逐步地每0.1%賦予變形，藉由偏光顯微鏡來觀察試驗片，測定試驗片長度方向之中心部10mm之範圍之單纖維之斷裂數。測定的斷裂數除以10的值作爲纖維斷裂數(個/mm)。又，使用自試驗片之中心向寬度方向離約5mm的位置上貼附的變形尺規而測定變形 $\varepsilon$ (%)。最終的單纖維複合材之變形 $\varepsilon_c$ 係考慮變形尺規之尺規因子 $\kappa$ 、以上述(iv)之順序測定的纖維埋入深度d( $\mu\text{m}$ )、殘留變形0.14(%)而以下列式計算。

$$\varepsilon_c=\varepsilon\times(2/\kappa)\times(1000-d)/1000-0.14$$

又，試驗之n數作成30。

**【0185】** (E)碳纖維之單纖維彈性率

碳纖維之單纖維彈性率係基於 JIS R7606(2000年)，如下列方式求得。即，首先，將 20cm 左右的碳纖維束大約分成 4 等分，由 4 個束依序採樣單絲而於束全體儘可能全面地採樣。採樣的單絲係使用接著劑固定於穿孔支架。將固定單絲的支架裝置於拉伸試驗機，以尺規長 50mm、應變率 2mm/分鐘、試料數 20 進行拉伸試驗。彈性率係以下列式定義。

彈性率 = (獲得的強力) / (單纖維之截面積 × 獲得的伸度)

單纖維之截面積係於測定的纖維束，將每單位長度的質量 (g/m) 除以密度 (g/m<sup>3</sup>)，再除以纖維絲數而求得。密度係將 o-二氯乙烯作為比重液，以阿基米德法測定。

#### 【0186】(F)有孔板拉伸強度

依據 ASTM D5766(Open-hole Tensile Strength of Polymer Matrix Composite Laminates)來進行。

##### a. 試驗條件

- 室溫條件 (RTD) : 69°F (20.6°C) ± 5°F
- 低溫條件 (LTD) : -75°F (-59.4°C) ± 5°F

##### b. 積層構成

16ply(45/90/-45/0)<sub>2s</sub>

##### c. 成形條件

將預浸漬物切成指定大小，使成為如上述 b 之構成的方式積層後，獲得的積層物以真空袋膜 (bagging film) 被覆，一邊將積層物內脫氣，一邊使用高壓釜以升溫速度 1.5°C / 分鐘升溫至 180°C，於壓力 6 氣壓下歷經 2 小時而使

硬化，獲得擬等方向性強化材(碳纖維複合材料)。

d.樣品大小

尺寸：長度308mm×寬度38.1mm×厚度4.5mm。

【0187】(G)撕裂可能距離

撕裂可能距離之測定方法示於第1圖。將纖維束1切成1160mm之長度，其一端2以黏著帶使不能動的方式固定於水平台上(將此點稱為固定點A)。該纖維束之未固定的一端3以手指分割為2，使其一者為緊張的狀態下以黏著帶使不能動的方式固定於台上(將此點稱為固定點B)。將2分的纖維束之一端的另一者，使固定點A作為支點，沿著台上移動而使不發生鬆弛，離固定點B之直線距離為500mm的位置4使靜止，以黏著帶使不能動的方式固定於台上(此點稱為固定點C)。固定點A、B、C所包圍的區域以目視觀察，發現離固定點A最遠的交纏點5，投影於固定點A與固定點B連結的直線上的距離以最低刻度1mm之規尺來讀取，作為撕裂可能距離6。重複此測定30次，將測定值之算術平均值作為平均撕裂可能距離。於本測定方法，離固定點A最遠的交纏點係指離固定點A之直線距離最遠，且未鬆弛的3根以上之單纖維為交纏的點。

【0188】(H)藉由吊勾降落法之交纏度(CF值)

藉由吊勾降落法之纖維束之交纏度係基於JIS L1013(2010年)，如以下方式求得。即，供給於測定的纖維束以卡夾固定於垂下裝置之上部，纖維束下端以卡夾垂掛50g之錘，使試料垂直。離試料上部固定端1cm下，

將纖維束分割為2的方式，於直徑0.6mm之表面平順地插入最後重量10g之吊勾，測定50次之此下降距離，藉由其算術平均值以下式算出。

交纏度(CF值)=1000/吊勾降下距離之50次算術平均值(mm)。

#### 【0189】(I)動摩擦係數

聚丙烯腈先驅物纖維束彼此之動摩擦係數之測定係如以下方式求得。於直徑150mm之圓筒，使纖維束與圓筒之軸成爲平行的方式，將聚丙烯腈先驅物纖維束連續捲繞，由同一試料而成的其他纖維束，於圓筒之中央，掛上使與先前之纖維束之接觸角成爲180°的方式。掛於圓筒的纖維束之一端吊掛1500g(W)之吊錘，以絲速2.3m/分鐘使纖維束行走，測定纖維束之另一端之張力(T)，藉由下式求得纖維束彼此之動摩擦係數。

動摩擦係數 $\mu=(T-W)/(T+W)$ 。

#### 【0190】(J)單纖維斷裂數

碳纖維束之單纖維斷裂數係如以下方式求得。觀測碳纖維束3.8m，全部計數外部可見的單纖維斷裂數。將總計數數除以3.8，算出每1m之斷裂數。測定係進行6次，將6次之平均值定義爲單纖維斷裂數(個/m)。

#### 【0191】(K)碳纖維束之測試長度10m中的束強度

測試長度10m之束強度係以下列順序測定。將1組之驅動輓設定於該輓之頂點間距離成爲10m的方式。將供給測定的纖維束掛於兩驅動輓，單一方之驅動輓停止的同時，使另一方之驅動輓以70mm/分鐘回轉，進行拉伸

試驗。拉伸試驗中之纖維束之張力以拉力計測定，將至斷絲為止之間之最高張力作爲束強度。將10次測定之算術平均值作爲10m之束強度。又，驅動輓上以纖維束不會滑動的方式來適當地選擇接觸角、輓材質。

**【0192】(L)碳纖維束之微晶大小 $L_c$**

整理排列供給測定的碳纖維，藉由使用膠棉(collodion)·醇溶液來固定，準備長度4cm、1邊之長度爲1mm之四稜柱之測定試料。於準備的測定試料，使用廣角X射線繞射裝置，藉由下列條件來進行測定。

- X射線源：CuK $\alpha$ 線(管電壓40kV、管電流30mA)
- 檢測器：測角器+單光儀+閃爍計數計
- 掃描範圍： $2\theta=10\sim 40^\circ$
- 掃描模式：步進掃描、步進單位 $0.02^\circ$ 、計數時間2秒。

**【0193】**於獲得的繞射樣式，於 $2\theta=25\sim 26^\circ$ 附近出現的波峰，求得半值寬，由此值，藉由下列謝樂(Scherrer)之式而算出微晶大小。

**【0194】**微晶大小(nm)= $K\lambda/\beta_0\cos\theta_B$

惟，

K：1.0、 $\lambda$ ：0.15418nm(X射線之波長)

$\beta_0$ ： $(\beta_E^2-\beta_1^2)^{1/2}$

$\beta_E$ ：表觀的半值寬(測定值)rad、 $\beta_1$ ： $1.046\times 10^{-2}$ rad

$\theta_B$ ：Bragg之繞射角。

**【0195】**進行3次上述測定，將其算術平均作爲其碳纖維之微晶大小。又，於後述之實施例及比較例，使用島津製作所製XRD-6100作爲上述廣角X射線繞射裝置。

[實施例]

【0196】其次，藉由實施例以具體說明本發明，但本發明並未受限於此等實施例。

【0197】各實施例及各比較例所使用的材料及成分係如下述所示。

· (C)成分：C-1～C-3

C-1：“DENACOL(註冊商標)”EX-810(Nagase ChemteX(股)製)

乙二醇之二縮水甘油醚

環氧基當量：113g/mol、環氧基數：2

C-2：“DENACOL(註冊商標)”EX-611(Nagase ChemteX(股)製)

山梨糖醇聚縮水甘油醚

環氧基當量：167g/mol、環氧基數：4

羥基數：2

C-3：“DENACOL(註冊商標)”EX-521(Nagase ChemteX(股)製)

聚甘油聚縮水甘油醚

環氧基當量：183g/mol、環氧基數：3以上。

【0198】· (D)成分：D-1～D-3

D-1：“jER(註冊商標)”828(三菱化學(股)製)

雙酚A之二縮水甘油醚

環氧基當量：189g/mol、環氧基數：2

D-2：“jER(註冊商標)”1001(三菱化學(股)製)

雙酚A之二縮水甘油醚

環氧基當量：475g/mol、環氧基數：2

D-3：“jER(註冊商標)”807(三菱化學(股)製)

雙酚F之二縮水甘油醚

環氧基當量：167g/mol、環氧基數：2。

【0199】·(A)成分：A-1～A-3

A-1：“Sumiepoxy(註冊商標)”ELM434(住友化學(股)製)

四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷

環氧基當量：120g/mol

A-2：“jER(註冊商標)”828(三菱化學(股)製)

雙酚A之二縮水甘油醚

環氧基當量：189g/mol

A-3：GAN(日本化藥(股)製)

N-二縮水甘油基苯胺

·(B)成分：

“Seika(註冊商標)”S(4,4'-二胺基二苯基砜、和歌山精化(股)製)

·熱塑性樹脂

“SUMIKAEXCEL(註冊商標)”5003P(住友化學(股)製)聚醚砜。

【0200】(實施例1～16、比較例1～26)

本實施例係包含下列之第I步驟：製作成爲原料的碳纖維的步驟、第II步驟：進行碳纖維之表面處理的步驟、第III步驟：使上漿劑附著於碳纖維的步驟及第IV步驟：製作預浸漬物。

## 【0201】· 第I步驟

將包含丙烯酸腈 99.5mol%與衣康酸 0.5mol%的單體混合物，以二甲基亞砷作為溶媒，2,2'-偶氮雙異丁腈作為起始劑，藉由溶液聚合法而使聚合，製造重量平均分子量 70萬、 $M_z/M_w$ 為 1.8之聚丙烯腈共聚物。對經製造的聚丙烯腈聚合物，吹入氨氣使成為 pH8.5，調整聚合物濃度成為 15質量%，而獲得紡絲溶液。獲得的紡絲溶液，於 40℃，使用直徑 0.15mm、孔數 6,000之紡絲蓋口，一旦吐出至空氣中，使通過約 4mm之空間後，經由導入控制於 3℃之包含 35%二甲基亞砷之水溶液的凝固浴的乾濕式紡絲法而獲得凝固絲條。將此凝固絲條藉由常法加以水洗後，於 2槽之溫水浴中，進行 3.5倍之延伸。接著，對此水浴延伸後之纖維束，賦予胺基變性矽氧烷系矽氧烷油劑，使用 160℃之加熱輥，進行乾燥緻密化處理。接著，將 2絲條合絲，作成單纖維根數 12000根後，藉由於加壓蒸氣中作 3.7倍延伸，將製絲全延伸倍率作成 13倍，之後進行交纏處理而獲得單纖維纖維度 0.7dtex、單纖維根數 12000根之聚丙烯腈先驅物纖維。其中，交纏處理係纖維束長度方向與流體之吹出方向所成的角為 90°，且包圍纖維束的方式配置 8個噴出孔，使用各個噴出孔為 2孔成為 1組的方式成對向位置配置的流體吹出噴嘴，使用空氣作為流體，調節纖維束之張力為 3mN/dtex之狀態，且設定流體之吐出壓力為 0.35MPa來進行。其次，於溫度 240~260℃之空氣中，一邊以延伸比 1延伸一邊作抗焰化處理，獲得比重 1.35~1.36之抗焰化纖維束。將獲得的抗焰

化纖維束，於溫度300～800℃之氮氣環境中，一邊以延伸比1.15延伸一邊進行預備碳化處理，而獲得預備碳化纖維束。將獲得的預備碳化纖維束，於氮氣環境中，以最高溫度1500℃、5.5mN/dtex之張力下進行碳化處理，獲得碳纖維。將其作為碳纖維A。

【0202】除了不進行聚丙烯腈先驅物纖維之交纏處理以外，與碳纖維A同樣地進行而獲得碳纖維。將其作為碳纖維B。

【0203】溶液聚合時調整起始劑之量或投入的時機，獲得聚丙烯腈共聚合物之重量平均分子量40萬、 $M_z/M_w$ 為3.5、聚合物濃度為19%之紡絲溶液，使用此以外，與碳纖維A同樣地進行而獲得碳纖維。將其作為碳纖維C。

【0204】除了不進行聚丙烯腈先驅物纖維之交纏處理以外，與碳纖維C同樣地獲得碳纖維。將此作為碳纖維D。

【0205】上述碳纖維A～D以外，亦可使用市售的”TORAYCA(註冊商標)”T800S-24k-10E、”TORAYCA(註冊商標)”T700S-24k-50E(Toray(股)製)、”Hextow(註冊商標)”IM-10(Hexcel公司製)、”Hextow(註冊商標)”IM-9(Hexcel公司製)、”TENAX(註冊商標)”IM600(東邦TENAX公司製)來進行解析。

#### 【0206】· 第II步驟

將第I步驟獲得的碳纖維，以濃度0.1莫耳/l之碳酸氫銨水溶液作為電解液，每碳纖維1g以電氣量為80庫倫作電解表面處理。將施予此電解表面處理的碳纖維水洗，

於 150°C 之溫度之加熱空氣中加以乾燥，獲得表面處理的碳纖維。將此表面處理作為表面處理 A。此時之表面氧濃度 O/C 為 0.15。

【0207】將第 I 步驟獲得的碳纖維，以濃度 0.1 莫耳/l 之碳酸氫銨水溶液作電解液，每碳纖維 1g 以電氣量為 500 庫倫作電解表面處理。接著水洗施予此電解表面處理的碳纖維，於 150°C 之溫度之加熱空氣中加以乾燥，獲得表面處理的碳纖維。將此表面處理作為表面處理 B。此時之表面氧濃度 O/C 係 0.22。

【0208】將第 I 步驟獲得的碳纖維，以濃度 0.1 莫耳/l 之硫酸水溶液作為電解液，每碳纖維 1g 以電氣量為 80 庫倫作電解表面處理。接著水洗施予此電解表面處理的碳纖維，於 150°C 之溫度之加熱空氣中加以乾燥，獲得表面處理的碳纖維。將此表面處理作為表面處理 C。此時之表面氧濃度 O/C 係 0.20。

【0209】將第 I 步驟獲得的碳纖維，以濃度 0.1 莫耳/l 之硝酸水溶液作為電解液，每碳纖維 1g 以電氣量為 80 庫倫作電解表面處理。接著水洗施予此電解表面處理的碳纖維，於 150°C 之溫度之加熱空氣中加以乾燥，獲得表面處理的碳纖維。將此表面處理作為表面處理 D。此時之表面氧濃度 O/C 係 0.14。

【0210】未表面處理第 I 步驟獲得的碳纖維時，便宜上稱為表面處理 E。此時之表面氧濃度 O/C 係 0.02。

【0211】· 第 III 步驟

調合含有作為 (D) 成分之 10 質量份的 D-1 與 10 質量份

的 D-2，20 質量份的雙酚 A 之 EO2 莫耳加成物 2 莫耳與順丁烯二酸 1.5 莫耳及癸二酸 0.5 莫耳之縮合物及 10 質量份之作爲乳化劑之聚氧乙炔 (70 莫耳) 苯乙烯化 (5 莫耳) 異丙苯基酚的水分散乳劑後，混合 50 質量份之作爲 (C) 成分之 C-3 而調合上漿劑液。此上漿劑藉由浸漬法，塗布於第 II 步驟獲得的經表面處理的碳纖維後，於 210℃ 之溫度作 75 秒熱處理，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。上漿劑之附著量相對於經表面處理的碳纖維 100 質量份，調整成 1.0 質量份。將此作爲上漿劑 A。上漿劑表面以光電子脫出角度 15° 藉由 X 射線光電子分光法所測定的 C<sub>1s</sub> 內殼光譜之 (a) 歸屬於 CH<sub>x</sub>、C-C、C=C 的結合能 (284.6 eV) 之成分之高度 (cps) 與 (b) 歸屬於 C-O 的結合能 (286.1 eV) 之成分之高度 (cps) 之比率 (a)/(b) 係 0.67。

【0212】除了上漿劑之附著量，相對於經表面處理的碳纖維 100 質量份，調整爲 0.2 質量份以外，與上漿劑 A 同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。將此作爲上漿劑 B。比率 (a)/(b) 係 0.67。

【0213】除了上漿劑之附著量，相對於經表面處理的碳纖維 100 質量份，調整爲 2.0 質量份以外，與上漿劑 A 同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。將此作爲上漿劑 C。比率 (a)/(b) 係 0.67。

【0214】第 II 步驟所獲得的表面處理的碳纖維上未塗布上漿劑者，便宜上稱爲上漿劑 D。

【0215】除了將 D-1、D-2 成分、雙酚 A 之 EO2 莫耳加成物 2 莫耳與順丁烯二酸 1.5 莫耳及癸二酸 0.5 莫耳之縮合物

、C-3成分由10：10：20：50變更爲22.5：22.5：45：0以外，與上漿劑A同樣地進行。將其稱爲上漿劑E。該比率(a)/(b)係0.99。

【0216】除了將D-1成分、D-2成分、雙酚A之EO2莫耳加成物2莫耳與順丁烯二酸1.5莫耳、癸二酸0.5莫耳之縮合物、C-1成分、C-3成分、乳化劑之量由10質量份：10質量份：20質量份：0：50質量份：10質量份變更爲0：0：0：50質量份：50質量份：0以外，與上漿劑A同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。將其作爲上漿劑F。比率(a)/(b)係0.26。

【0217】除了將D-2成分變更爲D-3成分以外，與上漿劑A同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。將其作爲上漿劑G。比率(a)/(b)係0.63。

【0218】除了將D-1成分、D-2成分、雙酚A之EO2莫耳加成物2莫耳與順丁烯二酸1.5莫耳及癸二酸0.5莫耳之縮合物、C-1成分、C-3成分、乳化劑之量由0：0：0：50質量份：50質量份：0變更爲20質量份：0：20質量份：25質量份：25質量份：10質量份以外，與上漿劑E同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。將其作爲上漿劑H。比率(a)/(b)係0.60。

【0219】除了將C-1成分變更爲C-2成分以外，與上漿劑H同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。將其作爲上漿劑I。該比率(a)/(b)係0.62。

【0220】接著，如前述，實施塗布上漿劑的碳纖維束之股線強度試驗、單纖維彈性率試驗。又，作爲假定使

用條件的加速試驗，將塗布上漿劑的碳纖維束於溫度70℃、濕度95%保管3日後，實施塗布上漿劑的碳纖維束之斷片化試驗。結果整理於表1。

**【0221】·第IV步驟**

於混煉裝置中，摻合作為(A)成分之(A-1)35質量份與(A-2)35質量份及(A-3)30質量份、及作為熱塑性樹脂之14質量份之”SUMIKAEXCEL(註冊商標)”5003P而溶解後，再添加40質量份之為(B)成分的4,4'-二胺基二苯基砒而混煉，製作碳纖維強化複合材料用之環氧樹脂組成物。將其作為樹脂組成物A。

**【0222】**除了將SUMIKAEXCEL5003P之摻含量由10質量份變更為5質量份以外，與樹脂組成物A同樣地獲得樹脂組成物。將其作為樹脂組成物B。

**【0223】**除了將(A-1)：(A-2)：(A-3)：(B)=50質量份：50質量份：0：40質量份與組成比變更以外，與樹脂組成物A同樣地獲得樹脂組成物。將其作為樹脂組成物C。

**【0224】**將獲得的樹脂組成物，使用刮刀塗布機而以樹脂每單位面積質量 $52\text{g}/\text{m}^2$ 塗布於離型紙上，製作樹脂薄膜。將此樹脂薄膜重疊於整理為一方向的塗布上漿劑的碳纖維束(每單位面積質量 $190\text{g}/\text{m}^2$ )之兩側，使用加熱輥，於溫度100℃、氣壓1氣壓下一邊加熱加壓一邊使樹脂組成物浸漬於塗布上漿劑的碳纖維束，獲得預浸漬物。假設實際之使用條件，將預浸漬物於溫度25℃、濕度60%保管20日後，將複合材料成形而實施OHT試驗。其結果示於表2。

【0225】於步驟 I ~ III，如表 1 所示製造的塗布上漿劑的碳纖維束之評價結果示於表 1，實施例 1(碳纖維 A)、比較例 2(碳纖維 C)、比較例 3(碳纖維 D)之斷片化試驗結果示於第 2 圖。又，組合表 1 所示的塗布上漿劑的碳纖維束與基質樹脂來製造的預浸漬物之評價結果示於表 2。由表 1 與表 2 來判斷時，得知股線強度越高，單纖維表觀應力為 6.8 GPa 時之纖維斷裂數有越少的傾向。又，得知單纖維表觀應力 12.2 GPa 之時之纖維斷裂數越少，尤其低溫試驗時之 OHT 有越高的傾向。於市售的預浸漬物之中，即使 OHT(室溫條件)之目錄值之最大的“Hexply(註冊商標)”IM-10/M91，為 600 MPa(=88 ksi)左右，由此所使用的“Hexrow(註冊商標)”IM-10 之斷片化試驗結果來考慮時，為妥當的 OHT。

【0226】[表 1]

	碳素纖維	表面處理	Sz	斷片化法、纖維斷裂數							股線強度 GPa	單纖維 彈性率 GPa	平均撕裂可能距離	
				ε			σ						預備碳化 纖維束 mm	碳纖維束 mm
				2.0% 個/m	3.6% 個/m	4.5% 個/m	6.8GPa 個/m	12.2GPa 個/m	15.3GPa 個/m					
實施例1	A	A	A	0.2	1.5	2.1	0.2	1.5	2.1	2.1	6.4	342	610	700
比較例1	B	A	A	0.1	2.0	2.1	0.1	2.0	2.1	2.1	6.8	342	835	900
比較例2	C	A	A	0.1	2.0	2.6	0.1	2.0	2.6	2.6	7.3	342	620	710
比較例3	D	A	A	0.2	2.0	2.3	0.2	2.0	2.3	2.3	6.8	342	870	930
比較例4	A	B	A	0.05	2.1	2.5	0.05	2.1	2.5	2.5	5.4	342	610	700
實施例2	A	C	A	0.1	1.5	2.3	0.1	1.5	2.3	2.3	6.3	342	610	700
實施例3	A	D	A	0.05	1.4	2.3	0.05	1.4	2.3	2.3	6.5	342	610	700
比較例5	A	E	A	0.05	0.4	0.7	0.05	0.4	0.7	0.7	6.3	342	610	700
實施例4	A	A	B	0.2	1.6	2.2	0.2	1.6	2.2	2.2	6.4	342	610	700
實施例5	A	A	C	0.2	1.5	2.2	0.2	1.5	2.2	2.2	6.4	342	610	700
比較例6	A	A	D	0.2	0.8	0.9	0.2	0.8	0.9	0.9	6.5	342	610	700
比較例7	A	A	E	0.2	1.3	1.4	0.2	1.3	1.4	1.4	6.5	342	610	700
比較例8	A	A	F	0.2	1.7	1.9	0.2	1.7	1.9	1.9	6.5	342	610	700
實施例6	A	A	G	0.1	1.5	2.2	0.1	1.5	2.2	2.2	6.6	342	610	700
實施例7	A	A	H	0.1	1.4	2.1	0.1	1.4	2.1	2.1	6.6	342	610	700
實施例8	A	A	I	0.1	1.5	2.2	0.1	1.5	2.2	2.2	6.5	342	610	700
比較例9	T800S	-	-	0.05	1.5	2.2	0.1	1.8	2.3	2.3	5.9	309	970	1020
比較例10	T700S	-	-	0.1	1.2	1.4	0.3	1.4	~1.4	~1.4	5.2	245	1000	1080
比較例11	IM-9	-	-	0.1	1.6	1.9	0.1	1.6	1.9	1.9	6.1	341	900	960
比較例12	IM-10	-	-	0.02	2.0	2.2	0.02	2.0	2.2	2.2	7.0	355	900	950
比較例13	IM600	-	-	0.04	1.2	1.7	0.1	1.6	1.7	1.7	5.6	305	990	1040

【0227】[表 2]

	塗布上漿劑 的碳纖維	樹脂組成物	OHT	
			RTD	LTD
			MPa	MPa
實施例9	實施例1	A	720	728
比較例14	比較例1	A	658	643
比較例15	比較例2	A	674	643
比較例16	比較例3	A	635	627
比較例17	比較例4	A	612	565
實施例10	實施例4	A	689	651
實施例11	實施例5	A	697	697
比較例18	比較例6	A	674	635
比較例19	比較例7	A	627	627
比較例20	比較例8	A	658	620
實施例12	實施例6	A	713	707
實施例13	實施例7	A	713	707
實施例14	實施例8	A	713	707
實施例15	實施例1	B	648	655
比較例21	比較例1	B	593	574
比較例22	比較例2	B	627	598
比較例23	比較例3	B	591	586
實施例16	實施例1	C	655	663
比較例24	比較例1	C	599	583
比較例25	比較例2	C	620	591
比較例26	比較例3	C	584	579

【0228】[實施例 17]

將由丙烯酸腈 99.4mol% 與衣康酸 0.6mol% 而成的單體混合物，以二甲基亞碲作為溶媒，以 2,2'-偶氮雙異丁腈作為起始劑，藉由溶液聚合法而使聚合，來製造聚丙烯腈共聚合物。於製造的聚丙烯腈聚合物中，吹入氨氣使至成為 pH9.0，以衣康酸中和，同時將銨基導入聚丙烯腈共聚合物，獲得極限黏度為 3.4 (重量平均分子量為 90 萬) 的紡絲溶液。將獲得的紡絲溶液，於 30°C，使用直徑 0.10mm、孔數 6,000 之紡絲蓋口，一旦吐出至空氣中，使通過約 4mm 之空間後，藉由導入控制於 0°C 的包含 35% 二甲基亞碲之水溶液的凝固浴的乾濕式紡絲法，獲得凝固

絲條。將此凝固絲條，藉由常法加以水洗後，於4槽之溫水浴中，由第1浴各升溫 $10^{\circ}\text{C}$ 而使於第4浴之溫度為 $95^{\circ}\text{C}$ 。又此時總延伸倍率成爲2.5倍。接著，對此水浴延伸後之纖維束，賦予胺基變性矽氧烷系矽氧烷油劑，使用 $160^{\circ}\text{C}$ 之加熱輥，進行乾燥緻密化處理，將2絲條合絲，作成單纖維根數12000根後，經由加壓蒸氣中延伸3.7倍，將製絲全延伸倍率作成13倍，之後進行交纏處理而獲得單纖維纖度 $0.41\text{dtex}$ 、單纖維根數12000根之聚丙烯腈先驅物纖維。其中，交纏處理係指纖維束長度方向與流體吹出方向所成的角爲 $90^{\circ}$ ，且包圍纖維束的方式配置8個噴出孔，使用配置各個噴出孔以2孔成爲1組的方式對向位置的流體吹出噴嘴，使用空氣作爲流體，調節纖維束之張力爲 $3\text{mN/dtex}$ 之狀態，且設定流體之吐出壓力爲 $0.35\text{MPa}$ 來進行。其次，於溫度 $250\sim 280^{\circ}\text{C}$ 之空氣中，以延伸比1.00一邊延伸一邊抗焰化處理，獲得比重 $1.36\text{g/cm}^3$ 之抗焰化纖維束。將獲得的抗焰化纖維束，於溫度 $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ 之氮氣環境中，以延伸比1.10一邊延伸一邊進行預備碳化處理，獲得預備碳化纖維束。獲得的預備碳化纖維束於氮氣環境中，以最高溫度 $1500^{\circ}\text{C}$ 、 $9.8\text{mN/dtex}$ 之張力下進行碳化處理，獲得碳纖維。

【0229】將獲得的碳纖維，以濃度0.1莫耳/升之碳酸氫銨水溶液作爲電解液，每碳纖維1g以電氣量爲80庫倫作電解表面處理。將施予此電解表面處理的碳纖維水洗，於 $150^{\circ}\text{C}$ 之溫度之加熱空氣中加以乾燥，獲得表面處理的碳纖維。

【0230】接著，調合包含“jER(註冊商標)”828(三菱化學(股)製)10質量份、“jER(註冊商標)”1001(三菱化學(股)製)10質量份、雙酚A之EO2莫耳加成物2莫耳與順丁烯二酸1.5莫耳及癸二酸0.5莫耳之縮合物20質量份及作為乳化劑之聚氧乙烯(70莫耳)苯乙烯化(5莫耳)異丙苯基酚10質量份的水分散乳劑後，混合“DENACOL(註冊商標)”EX-521(Nagase ChemteX(股)製)50質量份而調合上漿劑液。此上漿劑藉由浸漬法塗布於表面處理的碳纖維後，於210℃之溫度作75秒熱處理，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。調整上漿劑之附著量相對於表面處理的碳纖維100質量份，成為1.0質量份。獲得的塗布上漿劑的碳纖維束之特性、OHT試驗結果整理於表3。

【0231】[實施例18]

除了調整紡絲溶液之吐出量使聚丙烯腈先驅物纖維之單纖維纖度成0.26dtex以外，與實施例17同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的塗布上漿劑的碳纖維束之特性、OHT試驗結果整理於表3。

【0232】[實施例19]

除了調整紡絲溶液之吐出量使聚丙烯腈先驅物纖維之單纖維纖度成為0.14dtex以外，與實施例17同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的塗布上漿劑的碳纖維束之特性、OHT試驗結果整理於表3。

【0233】[實施例20]

除了調整紡絲溶液之吐出量使聚丙烯腈先驅物纖維之單纖維纖度成為0.60dtex以外，與實施例17同樣地，獲

得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的塗布上漿劑的碳纖維束之特性、OHT試驗結果整理於表3。

【0234】[實施例21]

將丙烯酸腈 99.5mol%與衣康酸 0.5mol%而成的單體混合物，以二甲基亞砷作為溶媒，以2,2'-偶氮雙異丁腈作為起始劑，藉由溶液聚合法使聚合，製造重量平均分子量70萬、 $M_z/M_w$ 為1.8之聚丙烯腈共聚物。於製造的聚丙烯腈聚合物中，吹入氨氣使成為pH8.5，調整聚合物濃度成為15質量%，獲得紡絲溶液。將獲得的紡絲溶液，於40℃，使用直徑0.15mm、孔數6,000之紡絲蓋口，一旦吐出至空氣中，使通過約4mm之空間後，藉由導入控制於3℃的含有35%二甲基亞砷之水溶液的凝固浴的乾濕式紡絲法，而獲得凝固絲條。將此凝固絲條藉由常法加以水洗後，於2槽之溫水浴中進行3.5倍之延伸。接著，對此水浴延伸後之纖維束，賦予胺基變性矽氧烷系矽氧烷油劑，使用160℃之加熱輥，進行乾燥緻密化處理。接著，將2絲條合絲，作成單纖維根數12000根後，藉由於加壓蒸氣中作3.7倍延伸，將製絲全延伸倍率作13倍，之後進行交纏處理，獲得單纖維纖度0.70dtex、單纖維根數12000根之聚丙烯腈先驅物纖維。其中，交纏處理係纖維束長度方向與流體之吹出方向所成的角為90°，且包圍纖維束的方式配置8個噴出孔，使用各個噴出孔為2孔成為1組的方式成對向位置配置的流體吹出噴嘴，使用空氣作為流體，調節纖維束之張力為3mN/dtex之狀態，且將流體之吐出壓力設定為0.35MPa來進行。其次，於溫度240

~ 260°C 之空氣中，於延伸比 1 一邊延伸一邊作抗焰化處理，獲得比重 1.35~1.36 之抗焰化纖維束。將獲得的抗焰化纖維束，於溫度 300~800°C 之氮氣環境中，以延伸比 1.15 一邊延伸一邊進行預備碳化處理，獲得預備碳化纖維束。將獲得的預備碳化纖維束，於氮氣環境中，於最高溫度 1500°C、5.5mN/dtex 之張力下進行碳化處理，獲得碳纖維。

【0235】將獲得的碳纖維，以濃度 0.1 莫耳/升之碳酸氫銨水溶液作為電解液，每碳纖維 1g 以電氣量為 80 庫倫作電解表面處理。將施予此電解表面處理的碳纖維水洗，於 150°C 之溫度之加熱空氣中加以乾燥，獲得表面處理的碳纖維。

【0236】接著，調合含有 (A) 成分 20 質量份、雙酚 A 之 EO2 莫耳加成物 2 莫耳與順丁烯二酸 1.5 莫耳及癸二酸 0.5 莫耳之縮合物 20 質量份及作為乳化劑之聚氧乙烯 (70 莫耳) 苯乙烯化 (5 莫耳) 異丙苯基酚 10 質量份的水分散乳劑後，混合 (B) 成分 50 質量份而調合上漿劑液。將此上漿劑藉由浸漬法塗布於表面處理的碳纖維後，於 210°C 之溫度作 75 秒熱處理，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。上漿劑之附著量相對於表面處理的碳纖維 100 質量份，調整成為 1.0 質量份。獲得的塗布上漿劑的碳纖維束之特性、OHT 試驗結果整理於表 3。

【0237】[實施例 22]

調整紡絲溶液之吐出量使聚丙烯腈先驅物纖維之單纖維纖度成為 0.62dtex 以外，與實施例 21 同樣地，獲得塗

布上漿劑的碳纖維束。獲得的塗布上漿劑的碳纖維束之特性、OHT試驗結果整理於表3。

**【0238】** [比較例 27]

於上漿劑，除了“jER(註冊商標)”828(三菱化學(股)製)、“jER(註冊商標)”1001(三菱化學(股)製)、雙酚A之EO2莫耳加成物2莫耳與順丁烯二酸1.5莫耳及癸二酸0.5莫耳之縮合物、“DENACOL(註冊商標)”EX-521(Nagase ChemteX(股)製)之量由10質量份：10質量份：20質量份：50質量份變更爲22.5質量份：22.5質量份：45質量份：0以外，與實施例17同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的塗布上漿劑的碳纖維束之特性、OHT試驗結果整理於表3。

**【0239】** [比較例 28]

除了調整紡絲溶液之吐出量使聚丙烯腈先驅物纖維之單纖維纖度成爲0.14dtex以外，與比較例27同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的塗布上漿劑的碳纖維束之特性、OHT試驗結果整理於表3。

**【0240】** [比較例 29]

於聚丙烯腈先驅物纖維之製造步驟，除了不進行交纏處理以外，與實施例19同樣地獲得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的塗布上漿劑的碳纖維束之特性、OHT試驗結果整理於表3。

**【0241】** [比較例 30]

於聚丙烯腈先驅物纖維之製造步驟，除了不進行交纏處理以外，與實施例19同樣地，獲得塗布上漿劑的碳

纖維束。獲得的塗布上漿劑的碳纖維束之特性、OHT試驗結果整理於表3。

**【0242】 [比較例 31]**

使用市售的“Torayca(註冊商標)”T800S(Toray公司製)來進行解析。碳纖維束之特性整理於表3。

**【0243】 [比較例 32]**

使用市售的“TENAX(註冊商標)”IM600(東邦TENAX公司製)來進行解析。碳纖維束之特性整理於表3。

**【0244】**由表3來判斷時得知，股線強度越高，單纖維表觀應力為10.0GPa之時之纖維斷裂數有越少的傾向。又，得知單纖維表觀應力12.2GPa之時之纖維斷裂數越少時，尤其低溫試驗中之OHT有越高的傾向。於市售的預浸漬物之中，即使OHT(室溫條件)之目錄值之最大的“Hexply(註冊商標)”IM-10/M91，為600MPa(=88ksi)左右。

【0245】[表 3]

	交纏處理	斷裂可能距離		單纖維徑 μm	上漿劑 (a)/(b)	斷片化法、纖維斷裂數			股線 強度 GPa	單纖維 彈性率 GPa	OHT	
		預備碳化 纖維束 mm	破纖維束 mm			σ					MPa	LTD
						10.0GPa 個/m	12.2GPa 個/m	15.3GPa 個/m				
實施例17	有	590	670	3.7	-	0.5	1.1	2.1	7.6	358	731	722
實施例18	有	550	640	2.9	0.64	0.4	1.0	2.7	7.7	358	741	735
實施例19	有	535	620	2.2	0.64	0.3	0.8	3.3	7.1	358	748	740
實施例20	有	630	710	4.5	0.64	0.9	1.3	2.0	7.1	358	710	678
實施例21	有	670	750	5.4	0.64	1.0	1.6	2.1	6.4	342	668	631
實施例22	有	660	740	4.8	0.64	0.9	1.5	2.1	6.9	342	673	639
比較例27	有	590	670	3.7	1.01	0.3	0.8	1.4	7.6	358	652	643
比較例28	有	550	630	2.2	1.01	0.2	0.5	1.2	7.1	358	657	649
比較例29	無	960	1010	3.7	0.64	1.2	2.0	2.8	7.3	358	612	573
比較例30	無	920	980	2.2	0.64	1.0	1.8	3.4	6.8	358	637	604
比較例31 (T800S)	-	970	1020	5.4	-	1.3	1.8	2.3	6.0	309	-	-
比較例32 (IM600)	-	990	1040	5.0	-	1.0	1.6	1.7	5.6	305	-	-

## 【0246】[實施例 23]

將由丙烯腈 99.5mol%與衣康酸 0.5mol%而成的單體混合物，以二甲基亞砷作為溶媒，以 2,2'-偶氮雙異丁腈作為起始劑，藉由溶液聚合法使聚合，製造聚丙烯腈共聚合物。對製造的聚丙烯腈聚合物吹入氨氣至成為 pH8.5，以衣康酸中和，將銨基導入聚丙烯腈共聚合物，獲得紡絲原液。將獲得的紡絲原液，於 40℃，使用直徑 0.15mm、孔數 6,000 之紡絲蓋口，一旦吐出至空氣中，使通過約 4mm 之空間後，藉由導入包含控制於 3℃ 的 35% 二甲基亞砷之水溶液的凝固浴的乾濕式紡絲法而獲得凝固絲條。將此凝固絲條，藉由常法加以水洗後，於 2 槽之溫水浴中，進行 3.5 倍之延伸。接著，對此水浴延伸後之纖維束，使用空氣作為流體，於表 4 記載之條件下進行流體交纏處理後，賦予胺基變性矽氧烷系矽氧烷油劑，使用 160℃ 之加熱輥，進行乾燥緻密化處理，接著，於加壓蒸氣中藉由 3.7 倍延伸，將製絲全延伸倍率作成 13 倍，獲得單纖維纖維度 0.7dtex、單纖維根數 6000 根之聚丙烯腈先驅物纖維束。其次，將獲得的丙烯酸纖維 2 根合絲，作成單纖維根數 12000 根，於溫度 240~260℃ 之空氣中，以延伸比 1 一邊延伸一邊作抗焰化處理，獲得比重 1.35~1.36 之抗焰化纖維束。將獲得的抗焰化纖維束，於溫度 300~800℃ 之氮氣環境中，以延伸比 1.15 一邊延伸一邊進行預備碳化處理，獲得預備碳化纖維束。將獲得的預備碳化纖維束，於氮氣環境中，以最高溫度 1500℃，於表 5 記載之張力下進行碳化處理，獲得碳纖維。將獲得的碳纖維，以濃

度 0.1 莫耳/l 之硫酸水溶液作為電解液，作電解表面處理，水洗，於 150°C 乾燥後，賦予上漿劑，獲得良好品質且實質上無扭轉之塗布上漿劑的碳纖維束。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表 4、5。

**【0247】 [實施例 24]**

除了將碳化處理中的碳化張力變更為 14.7 mN/dtex 以外，與實施例 23 同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的碳纖維束之單纖維斷裂數少且品質良好，股線彈性率提升為 364 GPa。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表 4、5。

**【0248】 [實施例 25]**

除了將碳化處理中的碳化張力變更為 18.6 mN/dtex 以外，與實施例 23 同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的碳纖維束之單纖維斷裂數少且品質良好，股線彈性率提升為 378 GPa。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表 4、5。

**【0249】 [比較例 33]**

除了未進行聚丙烯腈先驅物纖維之流體交纏處理以外，與實施例 23 同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的碳纖維束之單纖維斷裂數增加而品質大幅降低，股線強度下降至 5500 MPa。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表 4、5。

**【0250】 [比較例 34]**

將由丙烯腈 99.5 mol% 與衣康酸 0.5 mol% 而成的單體混合物，以二甲基亞砷作為溶媒，以 2,2'-偶氮雙異丁腈

作為起始劑，藉由溶液聚合法而使聚合，製造聚丙烯腈共聚合物。對製造的聚丙烯腈聚合物吹入氨氣至成為pH8.5，以衣康酸中和，同時將銨基導入聚丙烯腈共聚合物，獲得紡絲原液。將獲得的紡絲原液，於40℃、使用直徑0.15mm、孔數6000之紡絲蓋口，一旦吐出至空氣中，使通過約4mm之空間後，藉由導入包含控制於3℃的35%二甲基亞砷之水溶液的凝固浴的乾濕式紡絲法，獲得凝固絲條。將此凝固絲條，藉由常法加以水洗後，於2槽之溫水浴中，進行3.5倍之延伸後，賦予胺基變性矽氧烷系矽氧烷油劑，使用160℃之加熱輥，進行乾燥緻密化處理，其次，藉由加壓蒸氣中作3.7倍延伸，將製絲全延伸倍率作13倍，獲得單纖維纖度0.7dtex、單纖維根數6000根之聚丙烯腈先驅物纖維束。接著，對此聚丙烯腈先驅物纖維束，使用空氣作為流體，以表4記載之條件，進行流體交纏處理後，將12000根合絲，與實施例23同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的碳纖維束之單纖維斷裂數增加而品質大幅降低，股線強度下降至5850MPa。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表4、5。

#### 【0251】[比較例35]

除了將碳化處理中的碳化張力變更為14.7mN/dtex以外，與比較例34同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束，但碳化步驟中常常發生斷線，無法獲得良好的品質之碳纖維束。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表4、5。

#### 【0252】[實施例26]

將由丙烯腈 99.5mol%與衣康酸 0.5mol%而成的單體混合物，以二甲基亞砷作為溶媒，將2,2'-偶氮雙異丁腈作為起始劑，藉由溶液聚合法而使聚合，製造聚丙烯腈共聚物。對製造的聚丙烯腈共聚物吹入氨氣至成為pH8.5，以衣康酸中和，同時將銨基導入聚丙烯腈共聚物，獲得紡絲原液。將獲得的紡絲原液，於40℃，使用直徑0.15mm、孔數6000之紡絲蓋口，一旦吐出至空氣中，使通過約4mm之空間後，藉由導入包含控制於3℃的35%二甲基亞砷之水溶液的凝固浴的乾濕式紡絲法而獲得凝固絲條。將此凝固絲條，藉由常法加以水洗後，於2槽之溫水浴中，進行3.5倍之延伸後，賦予胺基變性矽氧烷系矽氧烷油劑，使用160℃之加熱輥，進行乾燥緻密化處理，其次，於加壓蒸氣中藉由3.7倍延伸，將製絲全延伸倍率作成13倍，獲得單纖維纖度0.7dtex、單纖維根數6000根之聚丙烯腈先驅物纖維束。其次，將獲得的丙烯酸纖維於溫度240~260℃之空氣中，以延伸比1一邊延伸一邊作抗熔處理，獲得比重1.35~1.36之抗熔纖維束。將獲得的抗熔纖維束，於溫度300~800℃之氮氣環境中，以延伸比1.15一邊延伸一邊進行預備碳化處理，使用空氣作為流體，以表4記載之條件進行流體交纏處理後，合絲為12000根，獲得預備碳化纖維束。將獲得的預備碳化纖維束，於氮氣環境中，於最高溫度1500℃以表4記載之張力進行碳化處理，獲得碳纖維。獲得的碳纖維，將濃度0.1莫耳/l之硫酸水溶液作為電解液而電解表面處理，水洗、於150℃乾燥後，賦予上漿劑，獲得良好品質且

實質上無扭轉之塗布上漿劑的碳纖維束。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表4、5。

**【0253】[實施例27]**

除了將碳化處理中的碳化張力變更爲14.7mN/dtex以外，與實施例26同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的碳纖維束之單纖維斷裂數少且品質良好，股線彈性率提升爲365GPa。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表4、5。

**【0254】[比較例36]**

除了將碳化處理中的碳化張力變更爲18.6mN/dtex以外，與實施例27同樣地獲得塗布上漿劑的碳纖維束，但碳化步驟中斷線經常發生，無法獲得良好品質之碳纖維束。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表4、5。

**【0255】[比較例37]**

除了將碳化處理中的碳化溫度變更爲2300℃以外，與實施例23同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的碳纖維束之單纖維斷裂數少，且品質爲良好，股線彈性率提升爲377GPa，但股線強度降低至4560MPa。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表4、5。

**【0256】[實施例28]**

使用空氣作爲流體，以表4記載之條件進行流體交纏處理，除了變更碳化處理中的碳化張力爲19.1mN/dtex以外，與實施例23同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的碳纖維束之單纖維斷裂數有若干增加而品質稍降

低，股線彈性率提升至384GPa，但股線強度為5900MPa稍稍降低。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表4、5。

**【0257】[實施例29]**

使用空氣作為流體，以表4記載之條件進行流體交纏處理，除了將碳化處理中的碳化張力變更為19.5mN/dtex以外，與實施例23同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的碳纖維束之單纖維斷裂數有若干增加而品質稍稍降低，股線彈性率提升至386GPa，但股線強度為5900MPa稍稍降低。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表4、5。

**【0258】[實施例30]**

除了將流體交纏處理時之纖維絲數變更為12000根以外，與實施例23同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的碳纖維束之單纖維斷裂數為若干增加。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表4、5。

**【0259】[實施例31]**

除了將碳化處理中的碳化張力變更為11.8mN/dtex以外，與實施例28同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束。獲得的碳纖維束之單纖維斷裂數係若干增加，股線彈性率提升至351GPa。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表4、5。

**【0260】[比較例38]**

除了將流體交纏處理時之纖維絲數變更為24000根以外，與實施例30同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束

。獲得的碳纖維束之單纖維斷裂數增加而品質大幅降低，股線強度降低為5700MPa。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表4、5。

**【0261】[比較例39]**

除了將碳化處理中的碳化張力變更為11.8mN/dtex以外，與比較例38同樣地，獲得塗布上漿劑的碳纖維束，於碳化步驟經常發生斷線，無法獲得良好的品質之碳纖維束。製造條件、獲得的碳纖維束之特性等整理於表4、5。

【0262】[表 4]

	步驟	交纏處理				先驅物纖維束		預備碳化纖維束		CF值
		動摩擦係數	張力 mN/dtex	壓力 MPa-G	纖維絲數 根	平均斷裂 可能距離 mm	平均斷裂 可能距離 mm	800mm 以上比率 %		
實施例23	水浴延伸 (賦予油劑前)	0.51	2	0.35	6000	140	210	0	10.0	
實施例24	水浴延伸 (賦予油劑前)	0.51	2	0.35	6000	140	210	0	10.0	
實施例25	水浴延伸 (賦予油劑前)	0.51	2	0.35	6000	140	210	0	10.0	
比較例33	-	-	-	-	-	710	770	73	10.0	
比較例34	先驅物纖維束 (賦予油劑後)	0.2	2	0.35	6000	550	640	60	10.0	
比較例35	先驅物纖維束 (賦予油劑後)	0.2	2	0.35	6000	550	640	60	10.0	
實施例26	預備碳化纖維束	0.37	2	0.35	6000	750	370	0	11.0	
實施例27	預備碳化纖維束	0.37	2	0.35	6000	750	370	0	11.0	
比較例36	預備碳化纖維束	0.37	2	0.35	6000	750	370	0	11	
比較例37	水浴延伸 (賦予油劑前)	0.51	2	0.35	6000	140	210	0	10	
實施例28	水浴延伸 (賦予油劑前)	0.51	0.5	0.35	6000	120	170	3	10	
實施例29	水浴延伸 (賦予油劑前)	0.51	2	1	6000	110	160	3	11	
實施例30	水浴延伸 (賦予油劑前)	0.51	2	0.35	12000	380	440	17	11	
實施例31	水浴延伸 (賦予油劑前)	0.51	2	0.35	12000	380	440	17	11	
比較例38	水浴延伸 (賦予油劑前)	0.51	2	0.35	24000	560	630	60	10	
比較例39	水浴延伸 (賦予油劑前)	0.51	2	0.35	24000	560	630	60	10	

【0263】[表 5]

	碳化溫度	碳化張力	平均斷裂 可能距離	800mm 以上比率	CF值	股線 強度	股線 彈性率	單纖維 斷裂數	10m束強度	微晶大小	OHT RTD
	°C	mN/dtex	mm	%	CF值	GPa	GPa	個/m	GPa	nm	MPa
實施例23	1500	9.8	320	0	8	6.3	342	1	3.5	1.9	635
實施例24	1500	14.7	320	0	8	6.2	364	1	3.5	1.9	630
實施例25	1500	18.6	320	0	8	6.3	378	1.5	3.5	1.9	635
比較例33	1500	9.8	850	77	7	5.5	341	35	1.7	1.9	530
比較例34	1500	9.8	730	57	8	5.9	342	30	1.8	1.9	570
比較例35	1500	14.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例26	1500	9.8	450	3	8	6.2	343	1	3.0	1.9	620
實施例27	1500	14.7	450	3	8	6.2	365	1.5	3.0	1.9	615
比較例36	1500	18.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例37	2300	9.8	320	0	7	4.6	377	1.5	0.8	3.7	450
實施例28	1500	19.1	310	3	8	5.9	384	3	3.6	1.9	620
實施例29	1500	19.5	300	7	8	5.9	386	3	3.6	1.9	625
實施例30	1500	9.8	510	17	8	6.2	341	3	2.5	1.9	600
實施例31	1500	11.8	510	17	8	6.2	351	3	2.5	1.9	605
比較例38	1500	9.8	710	77	7	5.7	342	30	1.8	1.9	560
比較例39	1500	11.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[產業上之可利用性]

【0264】使用本發明之預浸漬物時，將其硬化而獲得的所謂的碳纖維複合材料之拉伸彈性率或有孔板拉伸強度的物性之平衡性良好而高。因此，對於航空機之輕量化有大幅貢獻，可改善航空機之燃料消費率。

【符號說明】

【0265】

- 1 纖維束
- 2 固定點 A
- 3 固定點 B
- 4 固定點 C
- 5 交纏點
- 6 撕裂可能距離

## 申請專利範圍

1. 一種塗布上漿劑的碳纖維束，其係於碳纖維束塗布包含脂肪族環氧基化合物(C)及芳香族環氧基化合物(D)的上漿劑之塗布上漿劑的碳纖維束，

前述碳纖維束所含的碳纖維於使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維表觀應力為15.3GPa之時，纖維斷裂數為2.0個/mm以上，且單纖維表觀應力為12.2GPa之時，纖維斷裂數為1.7個/mm以下。

2. 如請求項1之塗布上漿劑的碳纖維束，其中單纖維表觀應力為12.2GPa之時，該纖維斷裂數為1.3個/mm以下。
3. 如請求項1或2之塗布上漿劑的碳纖維束，其中單纖維表觀應力為12.2GPa之時，該纖維斷裂數為1.0個/mm以下。
4. 如請求項1至3中任一項之塗布上漿劑的碳纖維束，其中該碳纖維束所含的碳纖維於使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維表觀應力為10.0GPa之時，纖維斷裂數為0.8個/mm以下。
5. 如請求項1至4中任一項之塗布上漿劑的碳纖維束，其中將塗布該碳纖維的上漿劑表面，藉由X射線光電子分光法，以光電子脫出角度 $15^\circ$ 測定時所獲得的C1s內殼光譜之(a)結合能284.6eV之成分之高度、與(b)結合能286.1eV之成分之高度之比率(a)/(b)係0.50~0.90。
6. 如請求項1至5中任一項之塗布上漿劑的碳纖維束，其平均撕裂可能距離為300~710mm，且實質上無扭轉。
7. 如請求項6之塗布上漿劑的碳纖維束，其進行該碳纖維

束之撕裂可能距離之測定之際，撕裂可能距離為800mm以上之比率係15%以下。

8. 一種塗布上漿劑的碳纖維束，其係於碳纖維束塗布上漿劑的塗布上漿劑的碳纖維束，該碳纖維束所含的碳纖維於使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維表觀應力為15.3GPa之時，纖維斷裂數為2.0個/mm以上，且單纖維表觀應力為12.2GPa之時，纖維斷裂數為1.3個/mm以下。
9. 如請求項8之塗布上漿劑的碳纖維束，其中該碳纖維束所含的碳纖維於使用單纖維複合材之斷片化法來測定時，單纖維表觀應力為10.0GPa之時，纖維斷裂數為0.8個/mm以下。
10. 如請求項8或9之塗布上漿劑的碳纖維束，其於塗布該碳纖維的上漿劑表面，藉由X射線光電子分光法，於光電子脫出角度 $15^\circ$ 測定之時所獲得的C1s內殼光譜之(a)結合能284.6eV之成分之高度、與(b)結合能286.1eV之成分之高度之比率(a)/(b)係0.50~0.90。
11. 一種塗布上漿劑的碳纖維束，其係於碳纖維束塗布上漿劑之塗布上漿劑的碳纖維束，其平均撕裂可能距離為300~710mm，股線強度為5900MPa以上，股線彈性率為320GPa以上，單纖維斷裂數為0.5~3個/m，且實質上無扭轉。
12. 如請求項11之塗布上漿劑的碳纖維束，其進行該碳纖維束之撕裂可能距離之測定之際，撕裂可能距離為800mm以上之比率係15%以下。

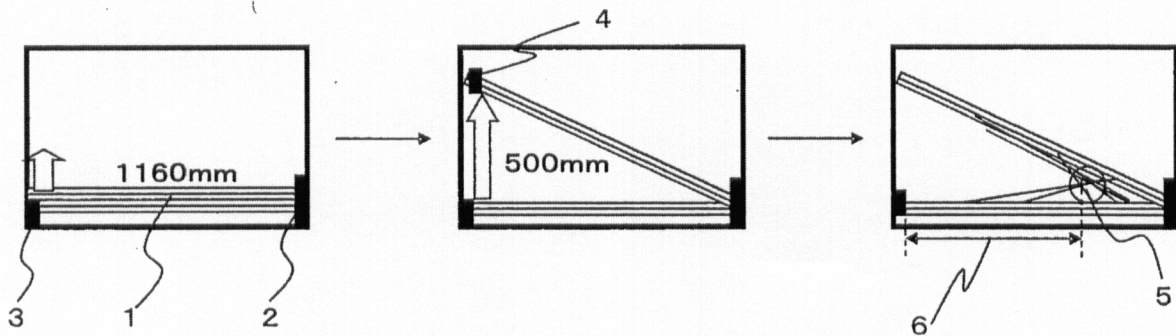
13. 一種碳纖維束之製造方法，其係對包含聚丙烯腈聚合物的先驅物纖維束，施予抗焰化步驟、預備碳化步驟、及碳化步驟，而獲得碳纖維束的碳纖維束之製造方法，該碳化步驟係將藉由前述預備碳化所獲得的預備碳化纖維束，於惰性環境中 $1200 \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍、且碳化步驟之張力滿足下式範圍下實施的步驟，

$$9.8 \leq \text{碳化步驟之張力 (mN/dtex)} \leq -0.0225 \times (\text{預備碳化纖維束之平均撕裂可能距離 (mm)}) + 23.5$$

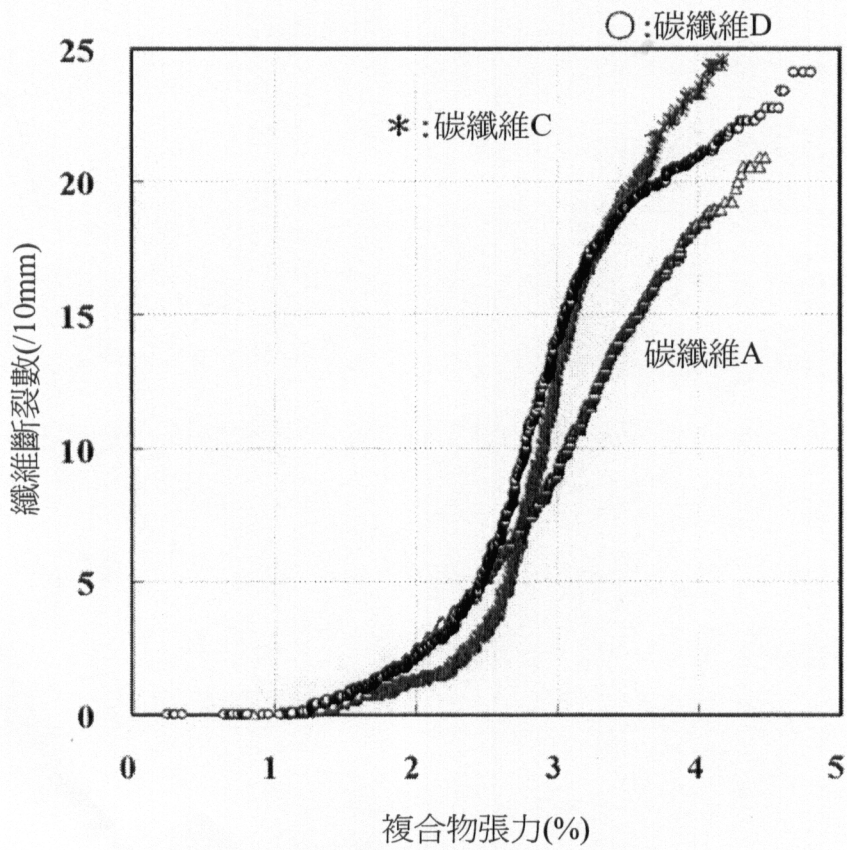
前述預備碳化纖維束係實質上無扭轉，且前述預備碳化纖維束之平均撕裂可能距離為 $150 \sim 620 \text{ mm}$ 。

14. 一種預浸漬物，其係含有如請求項1至12中任一項之塗布上漿劑的碳纖維束、及含有環氧基化合物(A)與芳香族胺硬化劑(B)的熱硬化性樹脂。

圖式



第1圖



第2圖