(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-137614
(P2017-137614A)
(43)公開日　平成29年8月10日(2017.8.10)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
D01F 9/22	***(2006.01)***	D01F 9/22		4L037

審査請求 未請求　請求項の数 7　OL　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2017-980(P2017-980)
(22)出願日　平成29年1月6日(2017.1.6)
(31)優先権主張番号　特願2016-14035(P2016-14035)
(32)優先日　平成28年1月28日(2016.1.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　松本　直浩
愛媛県伊予郡松前町大字筒井１５１５番地
東レ株式会社愛媛工場内
(72)発明者　渡邊　潤
愛媛県伊予郡松前町大字筒井１５１５番地
東レ株式会社愛媛工場内
(72)発明者　田中　文彦
愛媛県伊予郡松前町大字筒井１５１５番地
東レ株式会社愛媛工場内

Fターム(参考)　4L037 AT05 CS03 FA01 FA08 FA09 PA53 PA65 PC11 PC13 PF27 PF57 PS11 UA09

(54)【発明の名称】炭素繊維束およびその製造方法

(57)【要約】
【課題】優れた引張強度を有する高性能炭素繊維複合材料を得ることができる炭素繊維束、ならびにその製造方法を提供すること。
【解決手段】単繊維直径ｄと単繊維ループ法で評価される破断直前のループ幅Ｗの比ｄ／ＷとストランドＥとの積Ｅ×ｄ／Ｗが所定値以上であるか、結晶配向度が所定範囲であり、破断面の亀裂進展部凹凸度Ｒａが所定の範囲である炭素繊維で構成される、所定値以上のストランド強度を有する炭素繊維束である。かかる炭素繊維束の好適な製造方法は、所定の延伸倍率の予備炭素化工程を有することである。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
樹脂含浸ストランド引張試験における引張弾性率Ｅが２４０～４４０ＧＰａであり、かつ単繊維直径ｄと単繊維ループ法で評価される破断直前のループ幅Ｗの比ｄ／Ｗと引張弾性率Ｅとの積Ｅ×ｄ／Ｗが１５．５ＧＰａ以上である炭素繊維束。
【請求項２】
単繊維２０本に対して評価したＥ×ｄ／Ｗのワイブルプロットにおけるワイブル形状係数ｍが１２以上である、請求項１に記載の炭素繊維束。
【請求項３】
単繊維直径が４．５μｍ以上である、請求項１または２記載の炭素繊維束。
【請求項４】
比重が１．８１～１．８５である、請求項１～３のいずれかに記載の炭素繊維束。
【請求項５】
結晶配向度が８１～９３％であり、かつ破断面の亀裂進展部凹凸度Ｒａが３０ｎｍ以上である炭素繊維で構成される、樹脂含浸ストランド引張試験における引張強度が７．６ＧＰａ以上の炭素繊維束。
【請求項６】
結晶配向度が８１～９３％であり、かつ破断面の亀裂進展部凹凸度Ｒａが３０ｎｍ以上である炭素繊維で構成され、樹脂含浸ストランド引張試験における引張強度が７．６ＧＰａ以上である、請求項１～４のいずれかに記載の炭素繊維束。
【請求項７】
ポリアクリロニトリル系炭素繊維前駆体繊維束を、赤外スペクトルにおける１３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１４５３ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比が０．９８～１．１０の範囲となるまで８～２５分間耐炎化する第１耐炎化工程を行い、さらに、赤外スペクトルにおける１３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１４５３ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比が０．７０～０．７５の範囲、かつ、赤外スペクトルにおける１３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１２５４ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比が０．５０～０．６５の範囲となるまで５～１４分間耐炎化する第２耐炎化工程と、該耐炎化工程で得たれた繊維束を最高温度５００～１０００℃の不活性雰囲気中で延伸倍率を１．１６～１．２５として予備炭素化する予備炭素化工程と、該予備炭素化工程で得られた繊維束を最高温度１０００～３０００℃の不活性雰囲気中で炭素化する炭素化工程と、該炭素化工程で得られた繊維束を電解表面処理して炭素繊維束を得る炭素繊維束の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、炭素繊維複合材料用の炭素繊維束、ならびにその製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
環境問題に対する意識の高まりから、複合材料が注目を浴びている。炭素繊維は、複合材料用の強化繊維として、その用途が各種方面に拡がり、更なる高性能化が強く求められている。炭素繊維の樹脂含浸ストランド引張試験における引張強度（単に、ストランド強度とも略記する。）を高めることは、圧力容器などの部材軽量化に寄与するため、ストランド強度をさらに高めることが重要な課題となっている。
【０００３】
炭素繊維のような脆性材料においては、グリフィスの式に従って炭素繊維の欠陥サイズを小さくするか、炭素繊維の破壊靱性値を高めることで炭素繊維のストランド強度を高めることができる。特に炭素繊維の破壊靱性値の改善は、炭素繊維の欠陥サイズの状態に依存せずに炭素繊維のストランド強度を高めることができる点で有効である（特許文献１）。さらに、炭素繊維の破壊靱性値の改善は、それを用いて得られる炭素繊維複合材料の引

張強度を効率的に高めることができるという点でも有効である。
【０００４】
これまで、炭素繊維のストランド強度と樹脂含浸ストランド引張試験における引張弾性率（単に、ストランド弾性率とも略記する。）を向上させる方法として、耐炎化工程において温度の異なる複数の炉を用いることにより耐炎化温度を高温化する方法や、複数個の炉から構成される耐炎化炉において、各炉を通過した炭素繊維前駆体繊維をその密度に応じて伸長させる方法が提案されている（特許文献２～５）。また、耐炎化工程の温度制御領域数を２～３にして領域間の温度差を付けた温度制御を行う方法が提案されている（特許文献６）。
【０００５】
さらに、単繊維の圧縮強度を調べるに際し、炭素繊維単繊維のループ法が用いられてきた（特許文献７、８）。特許文献８では低ストランド弾性率の炭素繊維を用いて高い圧縮破壊歪みを得ており、また、特許文献７ではイオン注入技術を用いて炭素繊維の圧縮強度を高めているものの、炭素繊維のストランド強度を十分に高めることができるものではなかった。
【０００６】
炭素繊維複合材料の引張弾性率および有孔板引張強度を向上させるために、炭素繊維の短試長領域の単繊維強度分布を制御する手法が知られている（特許文献９、１０）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】国際公開第９７／４５５７６号
【特許文献２】特開昭５８－１６３７２９号公報
【特許文献３】特開平６－２９４０２０号公報
【特許文献４】特開昭６２－２５７４２２号公報
【特許文献５】特開２０１３－２３７７８号公報
【特許文献６】特開２０１２－８２５４１号公報
【特許文献７】特開平９－１７０１７０号公報
【特許文献８】特開２０１４－１８５４０２号公報
【特許文献９】特開２０１４－１５９５６４号公報
【特許文献１０】特開２０１４－１５９６６４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
炭素繊維の破壊靱性値を高めることは重要であり、破壊靱性値を高めるには本質的に炭素繊維の微細構造制御が重要である。特許文献１の提案は、シリコーン油剤、単繊維繊度および内外構造差を制御し、表面欠陥制御あるいは微細構造分布制御による物性改善を図るのみであって、微細構造そのものの改善を図ったものではなかった。
【０００９】
特許文献２の提案は、耐炎化工程の温度制御領域数を２～３にして、各領域でなるべく高温で処理しようとしているが、その処理時間には４４～６０分もの時間を要している。特許文献３の提案は、耐炎化工程の温度制御領域数を２～３にし、高温の領域での熱処理時間を長くすることにより短時間での耐炎化を行うものであるため、高温での耐炎化時間が長いものであった。特許文献４の提案は、耐炎化炉での伸長程度を複数段設定する、または耐炎化時間短縮のために３～６個の炉を必要とするものであるが、満足できる炭素繊維の微細構造制御には至っていない。特許文献５の提案は、耐炎化工程途中での繊維比重を１．２７以上としてから２８０～４００℃で１０～１２０秒熱処理するものであるが、ごく終盤のみを高温化するだけでは満足できる炭素繊維の微細構造制御には至っていない。特許文献６の提案は、第１耐炎化炉後の耐炎糸比重を１．２７以上に制御するものであって、満足できる微細構造制御には至っていない。

【００１０】
特許文献７、８の提案は炭素繊維のストランド強度を高めようとするものではないし、実際にループ形状から判断される炭素繊維のストランド強度が高いものでもない。
【００１１】
特許文献９の提案は、炭素繊維の短試長領域の単繊維強度分布を制御して有孔板引張強度を向上させているものの、炭素繊維複合材料の引張強度との両立という面では改善の余地を残しているものであった。特許文献１０の提案は、炭素繊維の単繊維直径を小さくすることで欠陥を減少させて炭素繊維の短試長領域の単繊維強度分布を制御しており、炭素繊維複合材料の引張弾性率および有孔板引張強度を効率的に向上させるためには、改善の余地を残しているものであった。
【００１２】
本発明は、かかる課題を解決すべく、引張強度の高い炭素繊維複合材料を得ることができる炭素繊維（炭素繊維束）、およびその製造方法を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１３】
本発明者らは、単繊維直径ｄと単繊維ループ法で評価される破断直前のループ幅Ｗの比ｄ／Ｗとストランド弾性率Ｅとの積Ｅ×ｄ／Ｗが高まるときに、炭素繊維束の樹脂含浸ストランド（以下、単にストランドと略記することもある。）引張試験によるストランド強度が高い傾向にあるだけでなく、得られる炭素繊維複合材料の０°引張強度を効果的に高めることができることを見出した。
【００１４】
上記の目的を達成するため、本発明の炭素繊維束は、次の特徴を有するものである。
【００１５】
すなわち、樹脂含浸ストランド引張試験における引張弾性率Ｅが２４０～４４０ＧＰａであり、かつ単繊維直径ｄと単繊維ループ法で評価される破断直前のループ幅Ｗの比ｄ／Ｗと引張弾性率Ｅとの積Ｅ×ｄ／Ｗが１５．５ＧＰａ以上である炭素繊維束である。
【００１６】
また、本発明の好ましい態様として、単繊維２０本に対して評価したＥ×ｄ／Ｗのワイブルプロットにおけるワイブル形状係数ｍが１２以上であること、単繊維直径が４．５μｍ以上であること、または比重が１．８１～１．８５であること、が挙げられる。
【００１７】
また、本発明の別の態様は、炭素繊維の結晶配向度が８１～９３％であり、かつ破断面の亀裂進展部凹凸度Ｒａが３０ｎｍ以上である、樹脂含浸ストランド引張試験における引張強度が７．６ＧＰａ以上の炭素繊維束である。
【００１８】
かかる炭素繊維束は、ポリアクリロニトリル系炭素繊維前駆体繊維束を、赤外スペクトルにおける１３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１４５３ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比が０．９８～１．１０の範囲となるまで８～２５分間耐炎化する第１耐炎化工程を行い、さらに、赤外スペクトルにおける１３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１４５３ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比が０．７０～０．７５の範囲、かつ、赤外スペクトルにおける１３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１２５４ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比が０．５０～０．６５の範囲となるまで５～１４分間耐炎化する第２耐炎化工程と、該耐炎化工程で得たれた繊維束を最高温度５００～１０００℃の不活性雰囲気中で延伸倍率を１．１６～１．２５として予備炭素化する予備炭素化工程と、該予備炭素化工程で得られた繊維束を最高温度１０００～３０００℃の不活性雰囲気中で炭素化する炭素化工程と、該炭素化工程で得られた繊維束を電解表面処理して炭素繊維束を得る製造方法を経ることで好適に得られる。
【発明の効果】
【００１９】
本発明によれば、優れた引張強度を発現する、高性能な炭素繊維強化複合材料を得ることができる炭素繊維束が得られる。

【図面の簡単な説明】
【００２０】
【図１】亀裂進展部凹凸度の測定部を示す図である。
【００２１】
１　炭素繊維単繊維破断面
２　切片化領域
３　破断起点
４　破断面中心
【発明を実施するための形態】
【００２２】
本発明において、単繊維直径ｄと単繊維ループ法で評価される破断直前のループ幅Ｗの比ｄ／Ｗとストランド弾性率Ｅとの積Ｅ×ｄ／Ｗは１５．５ＧＰａ以上であり、好ましくは１６．２ＧＰａ以上、より好ましくは１７．０ＧＰａ以上である。単繊維ループ法とは、単繊維をループ状に変形させることで単繊維に与えた歪みと単繊維破断や座屈などの破壊挙動との関係を調べる手法である。単繊維をループ状に変形させると、単繊維の内側には圧縮歪み、外側には引張歪みが与えられる。引張破壊の前に圧縮座屈が起こることから、単繊維ループ法は、従来は炭素繊維の単繊維圧縮強度の試験方法として用いられることが多かった。引張破壊時点の引張歪みを評価することで、炭素繊維の到達可能引張強度とも言える値を評価できる。すなわち、ｄ／Ｗは引張歪みに比例する値であり、この値とストランド弾性率Ｅ（詳細は後述する）との積は、単繊維の引張強度に相当する値であると言える。単に炭素繊維のストランド強度を高めても炭素繊維複合材料の引張強度は高まらないことがあるが、かかるＥ×ｄ／Ｗを高めることで効果的に炭素繊維複合材料の引張強度を高めることができる。かかるＥ×ｄ／Ｗの上限に特に制約はないが、１９．０ＧＰａをＥ×ｄ／Ｗの上限とすれば十分である。なお、かかるパラメーターは、後述する本発明の炭素繊維束の製造方法を用いることにより制御することができる。
【００２３】
なお、特許文献２に記載の炭素繊維において、破断直前の曲率半径を本発明のＷに換算すると以下のことが言える。すなわち、破断直前の曲率半径をＷ／２と仮定すれば、炭素繊維のストランド弾性率が１４２～２５２ＧＰａにおいてＥ×ｄ／Ｗが最大で１４．１ＧＰａとなる。特許文献２に記載の従来の炭素繊維のＥ×ｄ／Ｗの値は、このレベルであると推定できる。
【００２４】
本発明において、ストランド弾性率は２４０～４４０ＧＰａであり、好ましくは２８０～４００ＧＰａであり、より好ましくは３１０～４００ＧＰａである。ストランド弾性率が２４０～４４０ＧＰａであれば、引張弾性率と引張強度のバランスに優れるために好ましい。ストランド弾性率は、後述する＜炭素繊維のストランド引張試験＞に記載の方法により求めることができる。このとき、歪み範囲を０．１～０．６％とする。炭素繊維束のストランド弾性率は、主に炭素繊維束の製造工程におけるいずれかの熱処理過程で繊維束に張力を付与するか、炭素化温度を変えることにより制御できる。
【００２５】
本発明において、単繊維２０本に対して評価したＥ×ｄ／Ｗの値のワイブルプロットにおけるワイブル形状係数ｍが１２以上であることが好ましい。ワイブルプロットは、強度分布を評価するために広く用いられる手法であり、ワイブル形状係数ｍにより分布の広がりを知ることができる。本発明においてワイブルプロットはＥ×ｄ／Ｗの値の小さいものから１、・・、ｉ、・・、２０のように番号をふり、縦軸をｌｎ（－ｌｎ（１－（ｉ－０．５）／２０））、横軸をｌｎ（Ｅ×ｄ／Ｗ）として描く。ここでｌｎは自然対数を意味する。かかるプロットを最小自乗法により直線近似した際に、その傾きとしてワイブル形状係数ｍが得られる。ワイブル形状係数ｍが大きいほど強度分布は狭く、小さいほど強度分布が広いことを意味する。通常の炭素繊維の場合、単繊維引張試験により評価した引張強度のワイブル形状係数ｍは５付近の値をとることが多い。これは大きな欠陥のサイズ分

布に由来すると解釈されている。一方、詳しい理由は必ずしも明確ではないが、本発明の炭素繊維の場合、Ｅ×ｄ／Ｗのワイブル形状係数ｍは５付近よりも有意に大きいことを見出した。また炭素繊維の欠陥が多い場合、ワイブルプロットが屈曲することでｍの値が小さくなることが分かった。ワイブル形状係数ｍが１２以上であれば、炭素繊維の欠陥が十分に少なく好ましい。

本発明において、炭素繊維束の単繊維直径は４．５μｍ以上であることが好ましく、より好ましくは４．５～６．０μｍであり、さらに好ましくは４．５～５．３μｍである。単繊維直径が小さいほど欠陥が減少する傾向となるが、単繊維直径が４．５μｍ以上の場合、ストランド強度が安定的となるため好ましい。単繊維直径は、炭素繊維束の単位長さ当たりの質量と比重から計算できる。本発明において、炭素繊維束の比重は１．８１～１．８５であることが好ましく、より好ましくは１．８２～１．８５である。炭素繊維束の比重が１．８１～１．８５の場合、炭素繊維の内部構造が十分に緻密であることを表し、結果としてストランド強度を高めることができる。

【００２６】

本発明において、炭素繊維束を構成する炭素繊維の結晶配向度が好ましくは８１～９３％であるとよく、好ましくは８３～９１％である。結晶配向度が本範囲内となれば炭素繊維束のストランド弾性率が上述の範囲となり、ストランド強度とのバランスに優れるために好ましい。炭素繊維束の結晶配向度は後述する広角Ｘ線回折測定で評価することができる。炭素繊維束の結晶配向度は、主に熱処理過程で炭素繊維束に張力を付与するか、炭素化温度を高温化することで高めることができる。

【００２７】

本発明において、炭素繊維束を構成する炭素繊維の炭素繊維破断面の亀裂進展部凹凸度Ｒａは３０ｎｍ以上であるとよく、好ましくは３２ｎｍ以上である。炭素繊維破断面の亀裂進展部凹凸度Ｒａの評価方法の詳細は後述するが、炭素繊維単繊維の引張破断後の破断面を薄片化して透過型電子顕微鏡により亀裂進展部を観察することで評価する。炭素繊維破断面の亀裂進展部凹凸度Ｒａは、炭素繊維単繊維が破断する際に欠陥（初期亀裂）先端から亀裂が進展していく経路の複雑さを示しており、亀裂進展経路が複雑である（Ｒａが高い）ほど、亀裂が進展するときに多くの応力を必要とする（高いストランド強度を発現する）ことを意味している。かかる亀裂進展部凹凸度Ｒａが３０ｎｍ以上であれば、欠陥サイズが同等の場合においてもストランド強度を十分高めることができ好ましい。耐炎化繊維束の赤外スペクトルの値を特定の範囲に制御するように耐炎化温度を制御することや予備炭素化工程の延伸倍率を高めることで、亀裂進展部凹凸度は高められる。

【００２８】

次に、本発明の炭素繊維束を得るのに好適な炭素繊維前駆体繊維束および炭素繊維束の製造方法について述べる。

【００２９】

炭素繊維前駆体繊維束の製造に供する原料としてはポリアクリロニトリル系重合体を用いることが好ましい。なお、本発明においてポリアクリロニトリル系重合体とは、少なくともアクリロニトリルが重合体骨格の主構成成分となっているものを言う。主構成成分とは、通常、重合体骨格の９０～１００モル％を占める構成成分のことを言う。

【００３０】

炭素繊維前駆体繊維束の製造において、ポリアクリロニトリル系重合体は、製糸性向上の観点および、耐炎化処理を効率よく行う観点等から、共重合成分を含むことが好ましい。

【００３１】

共重合成分として使用可能な単量体としては、耐炎化を促進する観点から、カルボン酸基またはアミド基を１種以上含有する単量体が好ましく用いられる。例えば、カルボン酸基を含有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびそれらのアルカリ金属塩、およびアンモニウム塩等が挙げられる。また、アミド基を含有する単量体としては、アクリルアミド等が挙げられる。

【００３２】
炭素繊維前駆体繊維束の製造において、ポリアクリロニトリル系重合体の製造方法としては、公知の重合方法の中から選択することができる。
【００３３】
炭素繊維前駆体繊維束を製造するにあたり、製糸方法は乾湿式紡糸法および湿式紡糸法のいずれを用いてもよいが、得られる炭素繊維束のストランド強度に有利な乾湿式紡糸法を用いるのが好ましい。製糸工程は、乾湿式紡糸法により紡糸口金から凝固浴に紡糸原液を吐出させ紡糸する紡糸工程と、該紡糸工程で得られた繊維を水浴中で洗浄する水洗工程と、該水洗工程で得られた繊維を水浴中で延伸する水浴延伸工程と、該水浴延伸工程で得られた繊維を乾燥熱処理する乾燥熱処理工程からなり、必要に応じて、該乾燥熱処理工程で得られた繊維をスチーム延伸するスチーム延伸工程を含むことが好ましい。なお、各工程の順序を適宜入れ替えることも可能である。紡糸原液は、前記したポリアクリロニトリル系重合体を、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドなどのポリアクリロニトリルが可溶な溶媒に溶解したものである。
【００３４】
前記凝固浴には、紡糸原液の溶媒として用いたジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドなどの溶媒と、いわゆる凝固促進成分を含ませることが好ましい。凝固促進成分としては、前記ポリアクリロニトリル系重合体を溶解せず、かつ紡糸溶液に用いる溶媒と相溶性があるものを使用することができる。具体的には、凝固促進成分として水を使用することが好ましい。
【００３５】
前記水洗工程における水洗浴としては、温度が３０～９８℃の複数段からなる水洗浴を用いることが好ましい。
【００３６】
また、水浴延伸工程における延伸倍率は、２～６倍であることが好ましい。
【００３７】
水浴延伸工程の後、単繊維同士の接着を防止する目的から、糸条にシリコーン等からなる油剤を付与することが好ましい。かかるシリコーン油剤は、変性されたシリコーンを用いることが好ましく、耐熱性の高いアミノ変性シリコーンを含有するものを用いることが好ましい。
【００３８】
乾燥熱処理工程は、公知の方法を利用することができる。例えば、乾燥温度は１００～２００℃が例示される。
【００３９】
前記した水洗工程、水浴延伸工程、油剤付与工程、乾燥熱処理工程の後、必要に応じ、スチーム延伸を行うことにより、本発明の炭素繊維束を得るのに好適な炭素繊維前駆体繊維束が得られる。スチーム延伸は、加圧スチーム中において、延伸倍率は２～６倍であることが好ましい。
【００４０】
炭素繊維束を製造する方法において、炭素繊維前駆体繊維束を耐炎化工程、予備炭素化工程、および炭素化工程に供することにより、炭素繊維束を得る。炭素繊維の単繊維ループ法で評価されるＥ×ｄ／Ｗを高めるためには、特に炭素繊維前駆体繊維束を耐炎化工程に供する際に、得られた耐炎化繊維が、赤外スペクトルにおける１３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１４５３ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比が０．７０～０．７５の範囲、かつ、赤外スペクトルの１３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１２５４ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比が０．５０～０．６５の範囲になるように制御するのがよい。赤外スペクトルにおける１４５３ｃｍ$^{-1}$のピークはアルケン由来であり、耐炎化の進行とともに減少していく。１３７０ｃｍ$^{-1}$のピークと１２５４ｃｍ$^{-1}$のピークは耐炎化構造（それぞれナフチリジン環および水素化ナフチリジン環構造と考えられる。）に由来するピークであり、耐炎化の進行とともに増加していく。得られた耐炎化繊維の比重が１．３５の場合に、１３

７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１４５３ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比が、０．６３～０．６９程度であることが好ましい。耐炎化工程においては、ポリアクリロニトリルに由来するピークをなるべく減少させて炭化収率を高めるようにすることが一般的であるが、本発明ではあえて多くのアルケンを残すように、耐炎化工程の条件を設定する。このような構造を有する耐炎化繊維を予備炭素化工程に供することにより、得られる炭素繊維束の単繊維ループ法で評価されるＥ×ｄ／Ｗを高める効果があると考えられる。さらに、１３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１２５４ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比が０．５０～０．６５となるように耐炎化条件を設定するのが重要である。１２５４ｃｍ$^{-1}$のピークは耐炎化が不十分な部分で多く見られ、この構造が多いと、得られる炭素繊維の単繊維ループ法で評価されるＥ×ｄ／Ｗを低下させると考えられる。かかるピーク強度比は耐炎化の進行とともに減少していき、特に初期の減少が大きいが、耐炎化条件次第では、時間を増やしてもかかるピーク強度比が０．６５以下とならないこともある。

【００４１】

この２つのピーク強度比を目的の範囲内で両立させるためには、基本的には、炭素繊維前駆体繊維束を構成するポリアクリロニトリル系重合体に含まれる共重合成分の量が少ないこと、炭素繊維前駆体繊維束の結晶配向度が高いこと、炭素繊維前駆体繊維束の繊度を小さくすること、および耐炎化温度を後半に高くすることに主に注目して条件設定すればよい。赤外スペクトルにおける１３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１４５３ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比が０．９８～１．１０の範囲となるまで熱処理し（第１耐炎化工程）、続いて、第１耐炎化工程よりも高い温度で、赤外スペクトルにおける１３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１４５３ｃｍ$^{-1}$のピーク強度の比を０．７０～０．７５の範囲、かつ、赤外スペクトルにおける１３７０ｃｍ$^{-1}$のピーク強度に対する１２５４ｃｍ$^{-1}$ピーク強度の比が０．５０～０．６５の範囲となるまで耐炎化時間を５～１４分、好ましくは５～１０分として熱処理（第２耐炎化工程）するのがよい。第２耐炎化工程の耐炎化時間を短くするためには耐炎化温度を高く調整すればよいが、適切な耐炎化温度はポリアクリロニトリル前駆体繊維束の特性に依存する。炭素繊維束中心温度が好ましくは２８０～３１０℃、より好ましくは２８０～３００℃、さらに好ましくは２８５～２９５℃になるようにすることが、上述の赤外スペクトルの範囲に制御するために好ましい。耐炎化温度は一定である必要はなく、多段階の温度設定でも構わない。得られる炭素繊維の単繊維ループ法で評価されるＥ×ｄ／Ｗを高めるためには、耐炎化温度は高く、耐炎化時間を短くすることが好ましい。第１耐炎化工程は、耐炎化時間が好ましくは８～２５分、より好ましくは８～１５分で、上述の範囲となるような耐炎化温度で耐炎化することが好ましい。

【００４２】

ここで述べる耐炎化時間とは耐炎化炉内に繊維束が滞留している時間を意味し、耐炎化繊維束とは、耐炎化工程後、予備炭素化工程前の繊維束を意味する。また、ここで述べるピーク強度とは、耐炎化繊維を少量サンプリングして赤外スペクトルを測定して得られたスペクトルをベースライン補正した後の各波長における吸光度のことであり、特にピーク分割などは行わない。また、試料の濃度は０．６７質量％となるようにＫＢｒで希釈して測定する。このように、耐炎化条件設定を変更するたびに赤外スペクトルを測定して、後述の好ましい製造方法にしたがって条件検討すればよい。耐炎化繊維の赤外スペクトルピーク強度比を適切に制御することで、得られる炭素繊維の単繊維ループ法で評価されるＥ×ｄ／Ｗを制御することができる。

【００４３】

本発明において、耐炎化工程とは、炭素繊維前駆体繊維束を酸素雰囲気濃度で２００～３００℃で熱処理することを言う。

【００４４】

耐炎化工程のトータルの処理時間は、好ましくは１３～２０分の範囲で適宜選択することができる。また、得られる炭素繊維束の単繊維ループ法で評価されるＥ×ｄ／Ｗを向上させる目的から、得られる耐炎化繊維束の比重が好ましくは１．２８～１．３２、より好ましくは１．３０～１．３２の範囲となるように耐炎化の処理時間を設定する。より好ま

しい耐炎化工程の処理時間は耐炎化温度に依存する。耐炎化繊維束の比重は１．２８以上なければ炭素繊維束のストランド強度が低下することがある。耐炎化繊維束の比重が１．３２以下であれば単繊維ループ法で評価されるＥ×ｄ／Ｗを高めることができる。耐炎化繊維束の比重は耐炎化工程の処理時間と耐炎化温度により制御する。また、第１耐炎化工程から第２耐炎化工程に切り替えるタイミングは、繊維束の比重が１．２１～１．２３の範囲とすることが好ましい。この際も前記赤外スペクトル強度比の範囲を満たすことを優先して耐炎化工程の条件を制御する。これらの耐炎化の処理時間や耐炎化温度の好ましい範囲は炭素繊維前駆体繊維束の特性やポリアクリロニトリル系重合体の共重合組成によって変化する。

【００４５】

耐炎化工程において、炭素繊維前駆体繊維束の比重が１．２２以上であって、かつ、２２０℃以上で熱処理される間に繊維に与えられる熱量の積算値を、好ましくは５０～１５０Ｊ・ｈ／ｇ、より好ましくは７０～１００Ｊ・ｈ／ｇとするのがよい。耐炎化工程後半に与えられる熱量の積算値をかかる範囲に調整することで、得られる炭素繊維の単繊維ループ法で評価されるＥ×ｄ／Ｗを高めやすい。熱量の積算値は、耐炎化温度Ｔ（Ｋ）と耐炎化炉の滞留時間ｔ（ｈ）、およびポリアクリルニトリル系前駆体繊維束の熱容量１．５０７Ｊ／ｇ・℃を用いて、下式により求めた値である。

熱量の積算値（Ｊ・ｈ／ｇ）＝Ｔ×ｔ×１．５０７

ここで耐炎化工程に温度条件が複数ある場合には、各温度での滞留時間から熱量を計算して、積算すればよい。

【００４６】

耐炎化工程で得られた繊維束を予備炭素化する予備炭素化工程においては、得られた耐炎化繊維を、不活性雰囲気中、最高温度５００～１０００℃において、比重が１．５～１．８になるまで熱処理することが好ましい。予備炭素化工程の延伸倍率は１．１６～１．２５であるのがよく、好ましくは１．１７～１．２０である。かかる温度領域では、延伸処理による繊維の欠陥が生じにくく、予備炭素化工程の延伸倍率が１．１６以上であれば繊維内部の分子間の炭素化初期構造の形成反応を促進し、緻密な繊維構造を形成することができるため、結果として炭素繊維束のストランド強度を高めることができる。予備炭素化工程の延伸倍率が１．２５以上であると予備炭素化繊維束に高い張力がかかるため糸切れを起こす場合があるため、１．２５以下と設定するのが好ましい。

【００４７】

予備炭素化された繊維束を不活性雰囲気中、最高温度１０００～３０００℃において炭素化する。炭素化工程の最高温度は、得られる炭素繊維のストランド弾性率を高める観点からは、高い方が好ましいが、高すぎると高強度領域の強度が低下する場合があり、両者を勘案して設定するのがよい。より好ましい最高温度は１２００～２０００℃であり、さらに好ましくは、１２００～１６００℃である。

【００４８】

以上のようにして得られた炭素繊維束は、酸化処理が施されることが好ましく、酸素含有官能基が導入される。本発明の電解表面処理については、気相酸化、液相酸化および液相電解酸化が用いられるが、生産性が高く、均一処理ができるという観点から、液相電解酸化が好ましく用いられる。本発明において、液相電解酸化の方法については特に制約はなく、公知の方法で行えばよい。

【００４９】

かかる電解処理の後、得られた炭素繊維束に集束性を付与するため、サイジング処理をすることもできる。サイジング剤には、複合材料に使用されるマトリックス樹脂の種類に応じて、マトリックス樹脂との相溶性の良いサイジング剤を適宜選択することができる。

【００５０】

本発明において用いられる各種物性値の測定方法は、次のとおりである。

＜単繊維ループ試験＞

長さ約１０ｃｍの単繊維をスライドガラス上に置き、中央部にグリセリンを１～２滴た

らして単繊維両端部を繊維周方向に軽くねじることで単繊維中央部にループを作り、その上にカバーガラスを置く。これを顕微鏡のステージに設置し、トータル倍率が１００倍、フレームレートが１５フレーム／秒の条件で動画撮影を開始する。ループが視野から外れないようにステージを都度調節しながら、ループさせた繊維の両端を指でスライドガラス方向に押しつけつつ逆方向に一定速度で引っ張ることで、単繊維が破断するまで歪をかける。コマ送りにより破断直前のフレームを特定し、画像解析により破断直前のループの横幅Ｗを測定する。繊維直径ｄをＷで除してｄ／Ｗを算出する。試験のｎ数は２０とし、ｄ／Ｗの平均値にストランド弾性率をかけ算することによりＥ×ｄ／Ｗを求める。

【００５１】

＜亀裂進展部凹凸度Ｒａの測定＞

炭素繊維単繊維を、穴あき台紙に接着剤を用いて固定する。単繊維を固定した台紙を引張試験機に取り付け、ゲージ長５０ｍｍ、歪速度２ｍｍ／分で繊維軸方向に引張破断し、図１に示すように得られた破断面に対し亀裂に添って破断起点部と断面中心を結ぶ線上を、フォーカスドイオンビーム（例えば、ＳＭＩ３２００ＳＥ、ＳＩＩＮＴ製）を用いてy方向（繊維軸方向）に対して水平に厚さ５０ｎｍで切片化する。得られた切片をz方向（繊維軸垂直方向であり切片に対して垂直方向）から透過電子顕微鏡（例えば、ＪＥＭ－ＡＲＭ２００Ｆ、ＪＥＯＬ製）を用いて観察することで、破断面の断面画像を取得する。得られた断面画像に対して画像解析ソフト「ＩｍａｇｅＪ」を用いて二値化処理により試料部分を抽出する。１μｍの範囲で約１０００画素の断面プロファイルを抽出し、得られたプロットと最小二乗直線の差をとることにより傾斜を補正してえられたデータf(x)を用いて、次式により破断面の二次元算術平均粗さを求め、３箇所で測定した平均値を亀裂進展部凹凸度Ｒａとする。

・算術平均粗さ（ｎｍ）＝　１／１０００×Σ｜ｆ（ｘ）｜

ただし、測定する視野の選択は、欠陥などによる不安定破壊が生じた部位を裂けるため、データｆ（ｘ）において幅２００ｎｍで高さ３００ｎｍを超える凹凸が含まれる視野は除外する。

【００５２】

＜炭素繊維の結晶配向度＞

測定に供する炭素繊維束を引き揃え、コロジオン・アルコール溶液を用いて固めることにより、長さ４ｃｍ、１辺の長さが１ｍｍの四角柱の測定試料を用意する。用意された測定試料について、広角Ｘ線回折装置を用いて、次の条件により測定を行う。

・Ｘ線源：ＣｕＫα線（管電圧４０ｋＶ、管電流３０ｍＡ）

・検出器：ゴニオメーター＋モノクロメーター＋シンチレーションカウンター

２θ＝２５～２６°付近に現れるピークを円周方向にスキャンして得られる回折強度分布の半価幅Ｈ（°）から次式を用いて求める。

・結晶配向度（％）＝［（１８０－Ｈ）／１８０］×１００

上記広角Ｘ線回折装置として、例えば島津製作所製ＸＲＤ－６１００を用いることができる。

【００５３】

＜炭素繊維のストランド引張試験＞

炭素繊維の樹脂含浸ストランド引張弾性率（ストランド弾性率Ｅ）、引張強度は、ＪＩＳ　Ｒ７６０８（２００８）「樹脂含浸ストランド試験法」に従って求める。ストランド弾性率Ｅは歪み範囲０．１～０．６％の範囲で測定する。なお、試験片は、次の樹脂組成物を炭素繊維束に含浸し、１３０℃の温度で３５分間熱処理の硬化条件により作製する。

【００５４】

［樹脂組成］

・３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシ－シクロヘキサン－カルボキシレート（１００質量部）

・３フッ化ホウ素モノエチルアミン（３質量部）

・アセトン（４質量部）。

【００５５】
また、ストランドの測定本数は６本とし、測定結果の算術平均値をその炭素繊維のストランド弾性率およびストランド強度とする。なお、後述の実施例および比較例においては、上記の３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシ－シクロヘキサン－カルボキシレートとして、ユニオンカーバイド（株）製、“ＢＡＫＥＬＩＴＥ（登録商標）”ＥＲＬ－４２２１を用いた。ひずみは伸び計を用いて測定する。
【００５６】
＜炭素繊維の単繊維直径＞
測定する多数本の炭素フィラメントからなる炭素繊維束について、単位長さ当たりの質量A_f（ｇ／ｍ）および比重B_f（ｇ／ｃｍ^3）を求める。求めたA_fおよびB_fの値ならびに測定する炭素繊維束のフィラメント数をC_fから、炭素繊維の単繊維直径（μｍ）を、下記式で算出する。
【００５７】
炭素繊維の単繊維直径（μｍ）＝（（A_f／B_f／C_f）／π）$^{(1/2)}$×２×１０^3。
【００５８】
＜炭素繊維の比重測定＞
測定する繊維束について、１ｍサンプリングし、比重液をｏ－ジクロロエチレンとしてアルキメデス法で測定する。試料数は３で測定を行う。
【００５９】
＜赤外スペクトルの強度比＞
測定に供する耐炎化繊維を、凍結粉砕後に２ｍｇを精秤して採取し、それをＫＢｒ３００ｍｇと良く混合して、成形用治具に入れ、プレス機を用いて４０ＭＰａで２分間加圧することで測定用錠剤を作製する。この錠剤をフーリエ変換赤外分光光度計にセットし、１０００～２０００ｃｍ$^{-1}$の範囲でスペクトルを測定する。なお、バックグラウンド補正は、１７００～２０００ｃｍ$^{-1}$の範囲における最小値が０になるようにその最小値を各強度から差し引くことで行う。なお、上記フーリエ変換赤外分光光度計として、パーキンエルマー製Ｐａｒａｇｏｎ１０００を用いた。
【００６０】
＜炭素繊維複合材料の０°引張強度＞
ＪＩＳ　Ｋ７０１７（１９９９）に記載されているとおり、一方向繊維強化複合材料の繊維方向を軸方向として、その軸方向を０°軸、軸直交方向を９０°軸と定め、作製後２４時間以内の一方向プリプレグを所定の大きさにカットし、これを一方向に６枚積層した後、真空バッグ法により、オートクレーブを用いて、温度１８０℃、圧力６ｋｇ／ｃｍ^2、２時間で硬化させ、一方向強化材（炭素繊維複合材料）を得る。この一方向強化材を幅１２．７ｍｍ、長さ２３０ｍｍにカットし、両端に１．２ｍｍ、長さ５０ｍｍのガラス繊維強化プラスチック製のタブを接着し試験片を得る。このようにして得られた試験片について、インストロン社製万能試験機を用いてクロスヘッドスピード１．２７ｍｍ／分で引張試験を行い、０°引張強度を求める。
【実施例】
【００６１】
（実施例１～５および比較例１～４）
アクリロニトリル９９．０質量％とイタコン酸１．０質量％からなる共重合体を、ジメチルスルホキシドを溶媒として溶液重合法により重合させ、ポリアクリロニトリル系共重合体を含む紡糸溶液を得た。得られた紡糸溶液を、紡糸口金から一旦空気中に吐出し、ジメチルスルホキシドの水溶液からなる凝固浴に導入する乾湿式紡糸法により凝固糸条を得た。
【００６２】
この凝固糸条を、常法により水洗した後、２槽の温水浴中で、３．５倍の延伸を行った。続いて、この水浴延伸後の繊維束に対して、アミノ変性シリコーン系シリコーン油剤を

付与し、１６０℃の加熱ローラーを用いて、乾燥緻密化処理を行った。単繊維本数１２０００本としてから、加圧スチーム中で３．７倍延伸することにより、製糸全延伸倍率を１３倍とし、その後交絡処理を行って、結晶配向度９３％、単繊維本数１２０００本の炭素繊維前駆体繊維束を得た。炭素繊維前駆体繊維束の単繊維繊度は０．７ｄｔｅｘであった。

【００６３】

次に、第１耐炎化工程を耐炎化温度２５０℃、耐炎化時間１１分の条件を用いて、第２耐炎化工程を耐炎化温度２８０℃、耐炎化時間６分の条件を用いて、空気雰囲気のオーブン中で炭素繊維前駆体繊維束を延伸比１で延伸しながら耐炎化処理し、表１に示す耐炎化繊維束を得た。

【００６４】

ここで、表１において、「第１炉」において耐炎化する工程が第１耐炎化工程に該当し、「第２炉」において耐炎化する工程が第２耐炎化工程に該当する。なお、本発明において第１耐炎化工程および第２耐炎化工程を行う耐炎化炉数に制限は無い。

【００６５】

得られた耐炎化繊維束を、最高温度８００℃の窒素雰囲気中において、表１に示す延伸比で延伸しながら予備炭素化処理を行い、予備炭素化繊維束を得た。得られた予備炭素化繊維束を、窒素雰囲気中において、最高温度１５００℃、表１に示す延伸比で延伸しながら炭素化処理を行った。得られた炭素繊維束に表面処理およびサイジング剤塗布処理を行って最終的な炭素繊維束としたものの物性を表１に示す。

【００６６】

比較例４においては、予備炭素化繊維束の延伸比が高く糸切れしてしまい、炭素繊維束を得られなかった。

【００６７】

表１から読み取れるとおり、実施例１～５ではストランド強度が７．６ＧＰａ以上の炭素繊維束が得られ、比較例１～４はストランド強度が７．６ＧＰａ以上の炭素繊維束が得られなかった。

【００６８】

（比較例５）

第１耐炎化工程を耐炎化温度２５０℃、耐炎化時間１４．４分の条件を用いて、第２耐炎化工程を耐炎化温度２７０℃、耐炎化時間２０．５分の条件を用いて、空気雰囲気のオーブン中で炭素繊維前駆体繊維束を延伸比１で延伸しながら耐炎化処理して表１の耐炎化繊維束を得る以外は実施例１と同様に行って炭素繊維束を得た。最終的な炭素繊維束としたものの物性を表１に示す。

【００６９】

表１から読み取れるとおり、比較例５ではストランド強度が７．６ＧＰａ以上の炭素繊維束が得られなかった。

【００７０】

（比較例６）

炭素繊維前駆体繊維束の単繊維繊度を０．５ｄｔｅｘとし、第１耐炎化工程を耐炎化温度２５０℃、耐炎化時間１２．５分の条件を用いて、第２耐炎化工程を耐炎化温度２９０℃、耐炎化時間１１．５分の条件を用いて、空気雰囲気のオーブン中で炭素繊維前駆体繊維束を延伸比１で延伸しながら耐炎化処理して表１の耐炎化繊維束を得る以外は実施例１と同様に行って炭素繊維束を得た。

【００７１】

さらに、得られた炭素繊維束を用いた炭素繊維複合材料の特性を評価するため、実施例１および比較例６の炭素繊維束について以下の手順で炭素繊維複合材料評価を実施した。まず、混練装置で、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン“スミエポキシ（登録商標）”ＥＬＭ４３４（住友化学（株）製）を３５質量部、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル“ｊＥＲ（登録商標）”８２８（三菱化学（株）製）を３５質量部、Ｎ－ジグリ

シジルアニリンＧＡＮ（日本化薬（株）製）を３０質量部、および、１４質量部の“スミカエクセル（登録商標）”５００３Ｐを混練して溶解した後、さらに４，４’－ジアミノジフェニルスルホンを４０質量部加えて混練し、炭素繊維強化複合材料用のエポキシ樹脂組成物を作製した。得られたエポキシ樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて樹脂目付５２ｇ／ｍ^{2}で離型紙上にコーティングし、樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムを、一方向に引き揃えた炭素繊維束（目付１９０ｇ／ｍ^2）の両側に重ね合せて、ヒートロールを用い、温度１００℃、１気圧で加熱加圧しながらエポキシ樹脂組成物を炭素繊維束に含浸させプリプレグを得た。

【００７２】

かかるプリプレグを用いて炭素繊維複合材料を作製し、０°引張強度を評価した。表１から読み取れるとおり、実施例１および比較例６において、炭素繊維束のストランド強度は７．６ＧＰａで同等であったものの、炭素繊維複合材料０°引張強度は、比較例６に比べて実施例１が優れていた。

【００７３】

（比較例７）

第１耐炎化工程を耐炎化温度２４０℃、耐炎化時間８２分の条件を用いて、第２耐炎化工程を耐炎化温度２５０℃、耐炎化時間８５分の条件を用いて、空気雰囲気のオーブン中で炭素繊維前駆体繊維束を延伸比１で延伸しながら耐炎化処理して表１の耐炎化繊維束を得る以外は実施例１と同様に行って炭素繊維束を得た。最終的な炭素繊維束としたものの物性を表１に示す。

【００７４】

表１から読み取れるとおり、比較例７ではストランド強度が７．６ＧＰａ以上の炭素繊維束が得られなかった。

【００７５】

（参考例）

市販されている炭素繊維である、東レ株式会社製“トレカ（登録商標）”Ｔ１１００Ｇ（ストランド強度：６．６ＧＰａ、ストランド弾性率：３２４ＧＰａ）の結晶配向度、および亀裂進展部凹凸度を評価したところ、それぞれ８４％、２９ｎｍであった。

【００７６】

【表１】

【表1】

	第1炉耐炎化後	第2炉耐炎化後		予備炭素化延伸比	炭素化延伸比	炭素繊維束									炭素繊維複合材料
	1453/1370cm^{-1}	1453/1370cm^{-1}	1254/1370cm^{-1}			E×d/W	E×d／Wのワイブル形状係数m	単繊維直径	比重	ストランド強度	ストランド弾性率	結晶配向度	亀裂進展部凹凸度Ra	0°引張強度
	–	–	–	–	–	GPa	–	μm	–	GPa	GPa	%	nm	GPa
比較例1	1.04	0.70	0.61	0.90	0.98	13.3	17.1	5.8	1.80	6.6	290	82	19	–
比較例2	1.04	0.70	0.61	1.00	0.98	14.8	11.0	5.6	1.81	7.2	320	84	–	–
比較例3	1.04	0.70	0.61	1.09	0.98	15.3	10.8	5.4	1.81	7.3	329	84	–	–
実施例1	1.04	0.70	0.61	1.17	0.98	16.1	24.3	5.1	1.82	7.6	338	85	32	4.5
実施例2	1.04	0.70	0.61	1.18	0.98	16.9	16.8	5.0	1.83	7.7	343	85	–	–
実施例3	1.04	0.70	0.61	1.20	0.96	17.9	12.5	5.0	1.83	8.4	325	85	35	–
比較例4	1.04	0.70	0.61	1.30	予備炭素化で破断してCFとならなかった									
実施例4	1.04	0.70	0.61	1.19	0.96	17.0	13.6	5.1	1.82	8.0	311	83	–	–
実施例5	1.04	0.70	0.61	1.16	0.96	15.5	31.4	5.1	1.82	7.6	315	84	–	–
比較例5	0.97	0.62	0.59	1.17	0.98	14.0	11.0	5.3	1.79	6.9	335	85	–	–
比較例6	1.01	0.58	0.58	1.17	0.98	13.3	9.3	4.3	1.80	7.6	339	85	–	3.9
比較例7	0.68	0.50	0.56	1.17	0.98	–	–	5.5	1.75	5.5	314	84	18	–

【００７７】

なお、表中の「予備炭素化延伸比」「炭素化延伸比」は、それぞれ、予備炭素化工程の延伸倍率、炭素化工程の延伸倍率を意味する。

【図１】

【図1】

