

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第5区分

【発行日】平成29年1月26日(2017.1.26)

【公開番号】特開2013-122105(P2013-122105A)

【公開日】平成25年6月20日(2013.6.20)

【年通号数】公開・登録公報2013-032

【出願番号】特願2012-268032(P2012-268032)

【国際特許分類】

D 01 F 8/00 (2006.01)

D 01 F 6/00 (2006.01)

【F I】

D 01 F 8/00

D 01 F 6/00 B

【誤訳訂正書】

【提出日】平成28年12月8日(2016.12.8)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

中空纖維であつて、

複数のナノ構造(54)と一又は複数の第1ポリマーとを有し、前記ナノ構造(54)が中空纖維の長手軸に沿って整列しているナノチューブである、第1コア部分(45)と、

第1コア部分(45)と接触し、第1コア部分(45)によって取り囲まれる一又は複数の中空の第2コア部分(47)と、

を含む内体積部分(44)、並びに

一又は複数の第2ポリマーを有し、内体積部分(44)に接触して内体積部分(44)を完全に取り囲む外体積部分(80)

を備えており、

内体積部分(44)の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つが、外体積部分(80)の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つより高い、中空纖維。

【請求項2】

一又は複数の第1ポリマーと一又は複数の第2ポリマーは、それぞれ、ポリアクリロニトリル(PAN)、ピッチ、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、ビスコース、セルロース、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリビニルアルコール(PVA)、又はこれらの組み合わせを含むポリマーを含む、請求項1に記載の中空纖維。

【請求項3】

内部体積部分(44)におけるより高い引張係数及び強度から、外部体積部分(80)におけるより低い引張係数及び強度まで変化する勾配性質を有しており、それにより纖維/マトリックス界面におけるミクロ破壊の形成に対する耐性が向上している、請求項1又は2に記載の中空纖維。

【請求項4】

一又は複数の中空の第2コア部分(47)が、ある長さの中空纖維を通って延在する单一の中空の第2コア部分の構成(90)を含む、請求項1ないし3のいずれか一項に記載の中空纖維。

【請求項 5】

中空纖維であって、

複数のナノ構造（54）と一又は複数の第1ポリマーとを有する第1コア部分（45）と、

第1コア部分（45）と接触し、第1コア部分（45）によって取り囲まれ、ある長さの中空纖維を通って延在する海島型構成を形成する、複数の第2コア部分（47）と、を含む内体積部分（44）、並びに

一又は複数の第2ポリマーを有し、内体積部分（44）に接触して内体積部分（44）を完全に取り囲む外体積部分（80）

を備えており、

内体積部分（44）の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つが、外体積部分（80）の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つより高い、中空纖維。

【請求項 6】

纖維ノマトリックス界面におけるミクロ破壊の形成に対する耐性が向上した中空纖維の作製方法であって、

第1溶媒（112）に、複数のナノ構造（54）と、一又は複数の第1ポリマーと、ナノ構造及び一又は複数の第1ポリマーから分離可能な逃散性ポリマーとを混合することにより、内体積部分混合物（114）を形成すること、

第2溶媒（116）に、一又は複数の第2ポリマーを混合することにより、外体積部分混合物（118）を形成すること、

内体積部分混合物と外体積部分混合物とを紡糸し、内体積部分混合物から逃散性ポリマーを抽出することにより、前駆体纖維（31）を形成すること、

前駆体纖維（31）を加熱することにより、前駆体纖維を酸化させ且つ前駆体纖維の分子結合構造を変えること、並びに

中空纖維を獲得することであって、中空纖維が、

ナノ構造と、中空纖維の長手軸に平行に方向づけられている一又は複数の第1ポリマーとを含む第1コア部分（45）を有する内体積部分（44）であって、さらに、第1コア部分（45）と接触し、且つ第1コア部分によって取り囲まれる一又は複数の中空の第2コア部分（47）を有する内体積部分（44）と、

一又は複数の第2ポリマーを有し、内体積部分（44）に接触して内体積部分（44）を完全に取り囲む外体積部分（80）と
を備えていること
を含み、

内体積部分（44）の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つが、外体積部分（80）の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つより高い、中空纖維の作製方法。

【請求項 7】

一又は複数の第1ポリマーと、一又は複数の第2ポリマーが、それぞれ、ポリアクリロニトリル（PAN）、ピッチ、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ビスコース、セルロース、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリビニルアルコール（PVA）、又はこれらの組み合わせを含むポリマーを含む、請求項6に記載の中空纖維の作製方法。

【請求項 8】

第1溶媒（112）及び第2溶媒（116）が、それぞれ、ジメチルアセトアミド（DMAc）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルスルホン（DMSO₂）、炭酸エチレン、炭酸プロピレン（PPC）、クロロアセトニトリル、リン酸ジメチル（DDVP）、又は無水酢酸（Ac₂O）を含む溶媒からなる、請求項6又は7に記載の中空纖維の作製方法。

【請求項 9】

逃散性ポリマー（28）が、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリ乳酸、ポリスチレン、ポリエステル、或いは、水溶性コポリエステル樹脂、コポリマー、ターポリマー、又はこれらの混合物を含む

、請求項 6 ないし 8 のいずれか一項に記載の中空纖維の作製方法。

【請求項 10】

一又は複数の中空の第 2 コア部分(47)が、中空纖維のある長さを通って延在する单一の中空の第 2 コア部分の構成(90)、或いは、中空纖維のある長さを通って延在し海島型構成を形成する複数の中空の第 2 コア部分(47)の構成を含む、請求項 6 ないし 9 のいずれか一項に記載の中空纖維の作製方法。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】勾配性質を有する中空纖維とその作製方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、概してナノ構造補強材を有する中空纖維に関し、具体的には、航空機及び他の構造体のための複合構造に使用されるコアナノ構造補強材及び勾配特性を有するコアシェル中空炭素纖維に関する。

【背景技術】

【0002】

纖維強化樹脂材料、すなわち一般知られている「複合」材料は、高い強度重量比、耐食性、及び他の好ましい特性により、航空機、宇宙船、回転翼機、船、自動車、トラック、及び他のビークルの製造に使用される場合を含めて、様々な構造体及びコンポーネントに使用されている。特に、航空機の建造において、航空機の胴体、翼、尾部、外板パネル、及び他の構成部品を形成するために、複合構造及び構成部品が使用されることが増えてきている。

【0003】

従来の複合材料は、一般的に、織物構造及び／又は非織構造の、ガラス纖維、炭素纖維、又はポリアミド纖維の「プライ」を含んでいる。このような纖維プライは、未硬化のマトリックス材（例えば、エポキシ樹脂）と一緒にそれらを積層することにより、複合部品に製造することができる。次いで、加熱及び／又は加圧により積層を硬化させて、最終品を形成することができる。

【0004】

複合部品中の纖維材料により、纖維の方向に比較的高い強度が付与される。しかしながら、耐衝撃性は、通常、硬化したマトリックスの特性によって決定する。高い弾性及び強度を有する炭素纖維では、マトリックスと纖維の剛性が一致しないとき、纖維とマトリックスの界面に問題が生じる場合がある。現在使用されている高度から中程度の弾性を有する纖維より、高い弾性及び強度を有する既知の複合材料が存在する。しかしながら、このような既知の複合材料は、纖維とマトリックスとの間の界面特性が低下すると、その影響を受け易いことが分かっており、従ってこのようなハイパー纖維から享受できる利益は限定されている。加えて、纖維の大きさを変更するか、又は複数の異なるマトリックス化学的性質を使用する、既知の方法が存在する。しかしながら、このような既知の方法は、良好な纖維特性を提供しつつ、纖維とマトリックスとの間の界面特性の低下の影響を受け易いという点を克服できない。さらに、このような既知の方法は、複合材料の重量を増加させ、複合材料の製造及び生産コストを増加させうる。

【0005】

さらに、複合材料の耐衝撃性及び破壊韌性を向上させる別の方法は、複合材料にカーボンナノ構造のようなナノ構造を追加することにより、複合材料の構造特性を強化することである。カーボンナノチューブは、極めて小さな柱体（10ナノメートルのオーダー（すなわち、 1×10^{-8} メートル））を形成する規則的に並んだ純粋なカーボンの分子であ

る。カーボンナノチューブは、並はずれた強度を示し、通常の炭素繊維の30倍の強度を有し、且つ同等の重量の鋼の100倍の強度を有しうる。

【0006】

カーボンナノチューブ補強材のような、ナノ構造の補強材を有する既知の複合材料が存在する。しかしながら、このような既知の複合材料は、樹脂中にカーボンナノチューブを懸濁したものなので、隣接する繊維プライ間ではナノチューブの方向がランダムになる。さらに、たとえ少量でもカーボンナノチューブが液状の樹脂に添加されると、その粘度が劇的に上昇する結果、加工性が低下する。さらに、航空宇宙分野の複合材料、及び他の複合材料に使用される従来製造されている炭素繊維は、繊維のコアにアモルファス微細構造を、繊維の外側部分に黒鉛構造をそれぞれ有していることにより、繊維の外側部分から得られる大きな強度及び剛性を有している。

【0007】

さらに、重量の増加は燃料使用の増大、ひいてはコスト高につながるため、複合構造及び部品の全重量の低減は、航空機、宇宙船、及び他のビークルにとって望ましい。したがって、軽量の構造及び部品の製造を可能にする複合繊維材料は、有利であり、望ましい。

【0008】

したがって、当技術分野では、既知の材料及び方法を凌駕する利点を提供する、複合材料への使用にさらに適合させた特性を有する改良された繊維と、そのような繊維の作製方法とが必要とされている。

【発明の概要】

【0009】

複合材料への使用にさらに適合された特性を有する改良繊維と、その作製方法とに対する需要が満たされる。後述で詳細に説明するように、さらに適合させた特性を有する改良繊維、及びそのような繊維の作製方法の実施形態は、既知の材料及び方法を上回る大きな利点を提供する。

【0010】

本発明の一実施形態では、中空繊維が提供される。この中空繊維は、内体積部分を含んでいる。この内体積部分は、複数のナノ構造と一又は複数の第1ポリマーとを有する第1コア部分を含む。ナノ構造は、一又は複数の第1ポリマーを、中空繊維の長手軸に平行な方向方向付けるための方向テンプレートとして働く。内体積部分は、さらに、一又は複数の中空の第2コア部分を含み、第1コア部分が、一又は複数の中空の第2コア部分に接触してこの部分を取り囲む。中空繊維は、さらに、一又は複数の第2ポリマーを有する外体積部分を含み、この外体積部分は内体積部分に接触して内体積部分を完全に取り囲む。内体積部分の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つは、外体積部分の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つより高い。

【0011】

本発明の別の実施形態では、中空繊維が提供される。この中空繊維は、内部コア部分を含んでいる。内部コア部分は、複数のカーボンナノチューブと複数の第1ポリマーとを有する第1コア部分を含む。カーボンナノチューブは、複数の第1ポリマーを、中空繊維の長手軸に平行な方向に方向付けるための方向テンプレートとして働く。内部コア部分は、さらに、中空繊維のある長さを通って延びる、单一の中空の第2コア部分の構成を含み、第1コア部分がこの中空の第2コア部分に接触して中空の第2コア部分を取り囲む。中空繊維は、さらに、一又は複数の第2ポリマーを有する外部ケーシング部分を含み、この外部ケーシング部分は内部コア部分に接触して内部コア部分を完全に取り囲む。内部コア部分の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つは、外部ケーシング部分の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つより高い。

【0012】

本発明の別の実施形態では、中空繊維が提供される。この中空繊維は、内部コア部分を含んでいる。内部コア部分は、複数のカーボンナノチューブと複数の第1ポリマーとを有する第1コア部分を含む。カーボンナノチューブは、複数の第1ポリマーを、中空繊維の

長手軸に平行な方向に方向づけるための方向テンプレートとして働く。内部コア部分は、さらに、中空纖維のある長さを通って延びて「海島型(island-in-a-sea)」のような構成を形成する、複数個の中空の第2コア部分の構成を含み、第1コア部分が中空の第2コア部分に接触して第2コア部分を取り囲む。中空纖維は、さらに、一又は複数の第2ポリマーを有する外部ケーシング部分を含み、この外部ケーシング部分は内部コア部分に接触して内部コア部分を完全に取り囲む。内部コア部分の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つは、外部ケーシング部分の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つより高い。

【0013】

本発明の別の実施形態では、複合部品が提供される。この複合部品は、複数の中空の炭素系纖維を含む。少なくとも一つの中空炭素系纖維は、内体積部分を含んでいる。この内体積部分は、複数のナノ構造と一又は複数の第1ポリマーとを有する第1コア部分を含む。ナノ構造は、一又は複数の第1ポリマーを、纖維の長手軸に平行な方向に方向付けるための方向テンプレートとして働く。内体積部分は、さらに、一又は複数の中空の第2コア部分を含み、第1コア部分が、一又は複数の中空の第2コア部分に接触して一又は複数の中空の第2コア部分を取り囲む。少なくとも一つの中空炭素系纖維は、さらに、一又は複数の第2ポリマーを有する外体積部分を含み、この外体積部分は内体積部分に接触して内体積部分を完全に取り囲む。内体積部分の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つは、外体積部分の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つより高い。複合部品は、さらに、硬化されて複数の中空炭素系纖維となる樹脂マトリックスを含む。

【0014】

本発明の別の実施形態では、纖維とマトリックスとの界面におけるミクロ破壊の形成に対する耐性が向上した中空纖維の作製方法が提供される。この方法は、第1溶媒に、複数のナノ構造と、一又は複数の第1ポリマーと、複数のナノ構造及び一又は複数の第1ポリマーから分離可能な逃散性ポリマーとを混合することにより、内体積部分混合物を形成することを含む。方法は、さらに、第2溶媒に、一又は複数の第2ポリマーを混合することにより、外体積部分混合物を形成することを含む。方法は、さらに、内体積部分混合物と外体積混合物とを紡糸し、内体積部分混合物から逃散性ポリマーを抽出することにより前駆体纖維を成形することを含む。方法は、さらに、前駆体纖維を加熱することにより、前駆体纖維を酸化させ、且つ前駆体纖維の分子結合構造を変えることを含む。方法は、さらに、中空纖維を獲得することを含む。中空纖維は、ナノ構造と、中空纖維の長手軸に平行に方向付けられている一又は複数の第1ポリマーとを含む第1コア部分を有する内体積部分を含む。内体積部分は、さらに、一又は複数の中空の第2コア部分を含み、第1コア部分が、一又は複数の中空の第2コア部分に接触して一又は複数の中空の第2コア部分を取り囲む。中空纖維は、さらに、一又は複数の第2ポリマーを有する外体積部分を含み、この外体積部分は内体積部分に接触して内体積部分を完全に取り囲む。内体積部分の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つは、外体積部分の引張係数及び強度のうちの少なくとも一つより高く、それにより、中空纖維の、纖維とマトリックスとの界面における微細構造の形成に対する耐性が向上する。

【0015】

上述のフィーチャ、機能および利点は、本発明のさまざまな実施形態において独立して達成可能であるか、又は他の実施形態において組み合わせができる。これらの実施形態について、後述の説明及び添付図面を参照してさらに詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0016】

本発明は、好適且つ例示的な実施形態を示す添付図面と併せて、以下の詳細な説明を参照することでよりよく理解されるが、これらの図面は必ずしも正確な縮尺で描かれているわけではない。

【0017】

【図1】Aは、本発明の中空纖維の一実施形態の概略透視図である。Bは、図1Aの中空

繊維の線 1 B - 1 B における断面図である。C は、図 1 A の中空纖維に変換される前の、逃散性ポリマーコア部分を有する前駆体纖維の断面図である。

【図 2】A は、本発明の中空纖維の別の実施形態の概略透視図である。B は、図 2 A の中空纖維の線 2 B - 2 B における断面図である。C は、図 2 A の中空纖維に変換される前の、逃散性ポリマーコア部分を有する前駆体纖維の断面図である。

【図 3】本発明の中空纖維の一実施形態のプロック図である。

【図 4】本発明の中空纖維の別の実施形態のプロック図である。

【図 5】本発明の中空纖維の別の実施形態のプロック図である。

【図 6】本発明の中空纖維の一実施形態を有する複合部品の一実施形態のプロック図である。

【図 7】本発明の中空纖維の一又は複数の有利な実施形態を有する複合部品を取り込んでいる例示的な航空機の斜視図である。

【図 8】本発明の方法の例示的な一実施形態の概略図である。

【図 9】本発明の方法の実施形態に使用出来る紡糸技術及び紡糸装置の例示的実施形態のプロック図である。

【図 10】本発明の方法の例示的な一実施形態のフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以降、添付図面を参照して本発明の実施形態についてさらに詳細に説明するが、添付図面にはすべての実施形態が示されているわけではない。実際には、複数の異なる実施形態が提供され、これらの実施形態は、本明細書で説明した実施形態に限定されるものではない。そうではなく、これらの実施形態は、この開示内容が徹底的且つ完全であり、当業者に本発明の範囲が十分に伝わるように提示されている。

【0019】

ここで添付図面を参照する。図 1 A ~ 1 C に示すように、本発明の一実施形態においては、中空纖維 3 0 が提供される。図 1 A は、本発明の中空纖維 3 0 の一実施形態の概略透視図である。図 1 B は、図 1 A の中空纖維 3 0 の線 1 B - 1 B における断面図である。図 1 C は、図 1 A の中空纖維 3 0 へと変換される前の、逃散性ポリマーコア部分 2 8 を有する前駆体纖維 3 1 の断面図である。

【0020】

図 2 A は、本発明の中空纖維 3 0 の別の実施形態の概略透視図である。図 2 B は、図 2 A の中空纖維 3 0 の線 2 B - 2 B における断面図である。図 2 C は、図 2 A の中空纖維 3 0 へと変換される前の、逃散性ポリマーコア部分 2 8 を有する前駆体纖維 3 1 の断面図である。

【0021】

図 3 は、本発明の中空纖維 3 0 の一実施形態のプロック図である。図 4 は、本発明の中空纖維 3 0 の別の実施形態のプロック図である。

【0022】

本明細書で使用する「纖維」という用語は、特に断らない限り、有限の長さを有する纖維（例えば既知のステープルファイバ）と、実質的な連続構造物（例えばフィラメント）とを両方含む。図 1 A に示すように、中空纖維 3 0 は、中空纖維 3 0 のある長さ 3 3 にわたる長手軸 3 2 を有している。中空纖維 3 0 は、好ましくは連続性であり、好ましくは中実ではなく中空部構造 3 4 を有している（図 1 参照）。図 1 A に示すように、中空纖維 3 0 は、好ましくは、円筒状又は管状の構成 3 6 か、又は別の適切な構成を有している。中空纖維 3 0 は、好ましくは、中空炭素纖維 3 8（図 4 参照）、中空黒鉛纖維 4 2（図 4 参照）のような中空炭素系纖維 4 0（図 4 参照）、又は別の適切な中空纖維からなる。

【実施例】

【0023】

図 1 B 及び 2 B に示すように、中空纖維 3 0 は、内部コア部分 4 6 の形態の内体積部分 4 4（図 4 も参照）を含む。内体積部分 4 4 は、第 1 外径（d 1）4 8 を有している。第

1外径(d1)48は、好ましくは、約2マイクロメートル～約50マイクロメートルの長さ、さらに好ましくは約4マイクロメートル～約10マイクロメートルの長さ、又は最も好ましくは約4マイクロメートル～7マイクロメートルの長さ、或いは別の適切な長さを有することができる。図1Bに示すように、内体積部分44は、さらに、内部本体部分50と、内部本体部分50を取り囲む外壁部分52とを含んでいる。

【0024】

図1B及び2Bに示すように、内体積部分44は、さらに、第1コア部分45を含む(図3～4も参照)。第1コア部分45は、一又は複数のナノ構造54、或いは複数のナノ構造54を含む(図3～4参照)。図4に示すように、ナノ構造54は、好ましくは、炭素ナノ構造56、ナノチューブ58、カーボンナノチューブ60、ハロイサイトナノチューブ62、窒化ホウ素ナノチューブ64、又は前駆体ポリマーのテンプレート化を助ける別の適切なナノ構造を含むことができる。好ましくは、ナノ構造54はナノチューブ58であり、さらに好ましくは、ナノ構造54はカーボンナノチューブ60である。使用可能なナノチューブ58(例えば、カーボンナノチューブ60)は、単一壁、二重壁、又は多重壁の構造を含みうる。単一壁のカーボンナノチューブは、任意の既知の方法、例えば、高温による気相合成、高圧一酸化炭素、炭素含有供給原料及び金属触媒粒子を使用した触媒蒸着、レーザアブレーション、アーク法、又は単一壁カーボンナノチューブを合成するための他のいずれかの方法により作製することができる。合成により得られた単一壁カーボンナノチューブは、通常、単一壁カーボンナノチューブ粉末の形態であり、この粉末は、ジメチルアセトアミド(DMA)、ジメチルホルムアミド(DMF)、又は別の適切な流体のような液体中の分散又は懸濁として供給される。内体積部分44は、一定の割合のナノ構造含有量(例えば、ナノチューブ含有量)を含むことができ、この割合は、好ましくは約0.01重量%～約10重量%、さらに好ましくは約0.01重量%～約5重量%、及び最も好ましくは約0.1重量%～約1重量%の量である。ナノチューブ58は、好ましくは、中空纖維30の長手軸32(図1A参照)にほぼ整列している。

【0025】

図3～4に示すように、内体積部分44の第1コア部分45は、さらに、一又は複数の第1ポリマー66を含む。図4に示すように、第1ポリマー66は、好ましくはポリマー、例えば、ポリアクリロニトリル(PAN)68、ピッヂ70、ポリフェニレンサルファイド(PPS)72、ビスコース67、セルロース69、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)71、ポリビニルアルコール(PVA)73、それらの組み合わせ、或いは別の適切なポリマーを含む。

【0026】

本明細書で使用する「ポリアルクロニトリル(PAN)ポリマー」という用語には、少なくとも約85重量%のアクリロニトリル単位を含むポリマーが含まれる(当技術分野では一般にアクリル又はポリアクリロニトリルポリマーとして知られる)。本明細書で使用するこの用語には、85重量%未満のアクリロニトリル単位を有するポリマーも含まれる。このようなポリマーには、一般に約35重量%～約85重量%のアクリロニトリル単位を含むポリマーとして定義され、典型的に塩化ビニル又は塩化ビニリデンと共に重合されるアクリル系ポリマーが含まれる。好ましくは、ポリアクリロニトリルポリマーは、少なくとも85重量%のポリアクリロニトリル単位を有する。当技術分野において、炭素及び黒鉛纖維の適切な前駆体として既知の他のポリマー、例えばポリビニルアルコール、芳香族ポリアミド、又はポリ(アセチレン)は、溶融紡糸による押出成形可能である限り、適切といえる。

【0027】

例示的な溶融加工処理可能なポリアクリロニトリルは、米国特許第5602222号、同5618901号、及び同5902530号に記載されている。このようなポリマーは、例えば、BP Chemicals Inc.からBARTEXアクリルポリマー(BARTEXは、オハイオ州クリーブランドのBP Chemicals Inc.の登録商標である)として市販されている。

【 0 0 2 8 】

溶融加工処理可能 / 紡糸可能な P A N は、炭素纖維の成形に極めて良好な前駆体であるため特に好ましい。加えて、溶融加工処理可能な P A N は、融点が約 1 8 5 (摂氏) であり、適切な耐熱性を呈する。ポリアクリロニトリル纖維は、良好な引張強度及び抵抗力も呈する。加えて、ポリアクリロニトリル纖維は、ポリアクリロニトリルの耐水性及び耐薬品性が優れていることにより、逃散性成分の溶解に使用可能な溶媒の範囲が広がるため、抽出手段として溶解を用いるこのような実施形態において特に有利である。

【 0 0 2 9 】

本明細書の目的のために、「ピッチ」とは、室温では固体に見えて、主に芳香族炭化水素とアルキル置換芳香族炭化水素との混合物を含む任意の数の高粘度液体のいずれかの名称である。ピッチは、石油製品又は植物から作製可能である。石油由来のピッチはビチューメンとも呼ばれ、植物由来のピッチは樹脂としても知られている。好ましくは、ピッチポリマーはメソフェーズピッチを含む。加熱されると、ピッチ材料は等方性の塊を形成する。加熱を続けると、球体が形成され始める。この球体は、異方性液晶の性質を有している。このような球体は成長及び合体を続け、密度の高い連続的な異方性フェーズが形成される。このフェーズは「メソフェーズ」と呼ばれている。このように、メソフェーズは、等方性ピッチと、もっと高温で得られる半成コーケスとの間の中間的フェーズ、又は液晶区域である。本明細書に開示される特定の実施形態に適したメソフェーズピッチは、天然ピッチから抽出することができる。例えば、メソフェーズピッチは、米国特許第 5 0 3 2 2 5 0 号、同第 4 2 7 7 3 2 4 号、同第 4 2 0 8 2 6 7 号に記載のメソゲンを含有する等方性ピッチから溶媒抽出することができる。これらの特許文献には、等方性ピッチを処理することによりメソフェーズピッチを獲得するためのプロセスも記載されている。等方性ピッチは光学的に規則的な結晶に整列していない分子を含み、メソゲンはメソフェーズ形成材料又はメソフェーズ前駆体である。

【 0 0 3 0 】

他の代替え的実施形態では、溶融紡糸可能な P A N をポリフェニレンサルファイドで置換することができる。ポリフェニレンサルファイド (P P S) は、任意の数の望ましい特性を呈するので、重要な高温ポリマーと考えられる。例えば、ポリフェニレンサルファイドは、熱、酸、及びアルカリと、カビと、色あせと、経時変化と、日光と、摩耗とに対して望みどおりの耐性を呈する。代替え的な一実施形態では、連続的な炭素ナノ纖維は、少なくとも 8 5 % ~ 約 9 9 % のサルファイドリンケージが二つの芳香族環に直接付着している長鎖合成ポリサルファイドを含む。特定の実施形態では、ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物で P A N を置換することができる。例えば、樹脂組成物は少なくとも 7 0 モル % の p - フェニレンサルファイド単位 (例えば、7 0 モル % ~ 1 0 0 モル % 、又は 8 0 モル % ~ 9 0 モル %) を含みうる。このような組成物では、差分又は残りの 3 0 % には、1 ~ 1 2 の炭素原子を有するアルキル又はアルコキシ基、フェニル基、及びニトロ基の任意の組み合わせが含まれる。種々の実施形態では、樹脂組成物は、金属水酸化物及び / 又は酸化鉄も含みうる。適切な樹脂組成物は米国特許第 5 0 2 1 4 9 7 号に記載されている。

【 0 0 3 1 】

ナノ構造 5 4 、例えばナノチューブ 5 8 、カーボンナノチューブ 6 0 、又は他の適切なナノ構造は、一又は複数の第 1 ポリマー 6 6 、特に、第 1 ポリマー 6 6 のポリマー鎖を、中空纖維 3 0 の長手軸 3 2 の方向 (D) 7 8 (図 1 A 参照) に平行又はほぼ平行な方向 7 6 (図 3 参照) に方向付ける又は方向を合わせるための、方向テンプレート 7 4 (図 3 参照) として働く。さらに、カーボンナノチューブ 6 0 は、一又は複数のポリマー 6 6 を、中空纖維 3 0 の長手軸 3 2 に平行又はほぼ平行な方向 7 6 に方向付ける方向テンプレートして働くことができる。特に、ナノチューブ 5 8 、カーボンナノチューブ 6 0 、又は他の適切なナノ構造といったナノ構造 5 4 を、例えば内部コア部分 4 6 の形態で、中空纖維 3 0 の内体積部分 4 4 に追加することにより、P A N 分子が方向付けされて、P A N のみを含む既知の纖維から得られる剛性及び強度より高い剛性及び強度が得られる。さらに、ナノチューブ 5 8 、カーボンナノチューブ 6 0 、又は他の適切なナノ構造といったナノ構造

54は、ポリマー結晶化の核化剤として働くことができる。すなわち、ナノチューブ58、カーボンナノチューブ60、又は他の適切なナノ構造といったナノ構造54のテンプレート効果又は方向付け効果により、纖維のコア部分にアモルファス微細構造を有する既知の纖維と比較して、整列した結晶微小構造が得られる。

【0032】

図1A～1Bと、図2A～2Bに示すように、内体積部分44の第1コア部分45は、さらに、一又は複数の中空の第2コア部分47を含む。第1コア部分45は、好ましくは、一又は複数の中空の第2コア部分47と接触して同部分を、好ましくは完全に、取り囲む。一実施形態では、図1A～1Bに示すように、中空の第2コア部分47は、中空纖維30のある長さ33（図1A参照）を通じて延びる单一の中空の第2コア部分の構成49を含む。好ましくは、中空の第2コア部分を一つだけ含む構成49は、中空纖維30の中央部分51に延びる。

【0033】

別の実施形態では、図2A～2Bに示すように、中空の第2コア部分47は、各々が中空纖維30のある長さ33（図2A参照）を通じて延びる、複数個の中空の第2コア部分47の構成53からなる。好ましくは、中空の第2コア部分を複数個含む構成53は、「海島型（islands-in-a-sea）」の構成55の形態である（図2A参照）。

【0034】

一又は複数の、中空の第2コア部分47は、好ましくは、前駆体纖維31（図1C及び2C参照）の中空纖維30への変換中に逃散性ポリマー29が抽出される又は消失するときに形成される。本明細書において使用される「逃散性ポリマー」という用語は、纖維作製プロセスの、紡糸後の複数の時点のいずれか一つにおいて、多成分纖維又は前駆体纖維から抽出可能な化合物を指している。一般に、多成分纖維は、二つ以上の重合物質から形成されており、一緒に押出成形されて、中空纖維の全長にわって延びる切れ目のない連続ポリマーとなる。

【0035】

図1Cは、図1Aの中空纖維30へと変換される前の、逃散性ポリマーコア部分28を有する前駆体纖維31の断面図である。図2Cは、図2Aの中空纖維30へと変換される前の、逃散性ポリマーコア部分28を有する前駆体纖維31の断面図である。図2Cに示す「海島型」の構成55において、逃散性ポリマー29は複数の島57に相当し、第1ポリマー66は海に相当する。別の実施形態（図示しない）では、第1ポリマー66は複数の固相の島であり、逃散性ポリマー29は海である。逃散性ポリマー29からなる島57の直径は、約20ナノメートル～1000ナノメートル、又は50ナノメートル～950ナノメートル、又は100ナノメートル～900ナノメートル、又は250ナノメートル～600ナノメートルの長さであるか、或いは別の適切な長さを有している。種々の実施形態では、逃散性ポリマー29に対する第1ポリマー66（例えばPAN）の重量割合は、約20/80～約80/20とすることができる。別の構成では、「海島型」の構成55は、島対海の比によって特徴付けられてもよい。島対海の比は、20/80～80/20とすることができます。好ましい一実施形態では、島対海の比は、40/60～50/50である。

【0036】

例えば、逃散性ポリマーは水溶性ポリマーとすることができる、これには、例えば限定されないが、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリ乳酸、又は水溶性のコポリエステル樹脂、コポリマー、ターポリマー、及びこれらの混合物、或いはポリスチレン又はポリエステルといった有機溶媒抽出可能ポリマーが含まれる。特定の実施形態では、逃散性ポリマーは、紡糸後、ポリマー成分（例えばPAN）を炭化させるための加熱処理の前に、適切な溶媒を使用して多成分纖維から抽出することができる。別の構成では、逃散性成分は、一般にPANポリマーの炭化に関連するような熱処理により分解するポリマーとすることができます。次いで、分解物は、一般的には非有利物質

による拡散によって多成分纖維から抽出又は除去される。

【0037】

一般的には、第1ポリマー-66及び第2ポリマー-110、例えば溶融紡糸可能なPAN及び逃散性ポリマー-29は、互いに不適合なものが選ばれる。種々の成分は、例えば逃散性ポリマーは（溶媒抽出プロセスを用いて除去された場合）溶媒中において可溶であるなど、好ましくは適切な溶解特性を有するが、不溶性ポリマーは、好ましくは、不利益なしで逃散性ポリマーの抽出に耐えることができる。加えて、複合纖維の成分間の付着／不適合のバランスは、極めて有益であると考えられる。成分は、有利には互いに十分に付着して、事前に抽出された多成分纖維に、必要に応じて、認知されうる成分の分離を生じさせずに従来の纖維加工（例えば、巻き、撚り、織り、編み、又はカーディング）を施すことを可能にする。逆に、ポリマーは、好ましくは、成分間の付着が十分に弱いことにより抽出プロセスの間の分解が容易に行われるのに十分に不適合である。

【0038】

図1A～1Bと図2A～2Bに示すように、中空纖維30は、さらに、好ましくは外部ケーシング部分82（図4参照）の形態の、外体積部分80を含む。図1B及び2Bに示すように、外体積部分80は、第2外径（d2）84を含んでいる。中空纖維30の外体積部分80の第2外径（d2）84は、所望の必要にを満たすように、又は所望の特性を提供するように、変更することができる。例えば、第2外径（d2）84は、好ましくは、約2マイクロメートル～約50マイクロメートルの長さ、さらに好ましくは約5マイクロメートル～約10マイクロメートルの長さ、又は最も好ましくは約5マイクロメートル～7マイクロメートルの長さ、或いは別の適切な長さを有することができる。

【0039】

図1B及び2Bに示すように、中空纖維30の外体積部分80は、さらに、内壁部分86と、外表面90を有する外壁部分88を含む。図1B及び2Bにさらに示すように、外体積部分80は、さらに、内壁部分86と外壁部分88との間に形成された本体部分29有する。図1A及び2Aに示すように、外体積部分80は、好ましくは、内体積部分44に接触してこの部分を取り囲む。好ましくは、外体積部分80は、内体積部分44を円筒状に取り囲む。図3に示すように、好ましくは、内体積部分44の引張係数94及び強度95のうちの少なくとも一方は、外体積部分80、具体的には外体積部分80の外表面90の引張係数96及び強度97の少なくとも一方より高い。好ましくは、中空纖維30は、好ましくは内体積部分44より高い引張係数94及び／又は強度95から、好ましくは外体積部分80（具体的には外体積部分80の外表面90）より低い引張係数96及び／又は強度97まで変化する勾配性質98（図4参照）を有する。これにより、中空纖維30において、図4に示すように、中空纖維30の外体積部分80の外表面90と、中空纖維30に硬化又は連結された樹脂マトリックス108との間の纖維／マトリックス界面106におけるミクロ破壊の形成104に対する耐性102が向上する。

【0040】

図3～4に示すように、中空纖維30の外体積部分80は、さらに、一又は複数の第2ポリマー-110を含む。図4に示すように、第2ポリマー-110は、好ましくはポリマー、例えば、ポリアクリロニトリル（PAN）68、ピッチ70、ポリフェニレンサルファイド（PPS）72、ビスコース67、セルロース69、ポリ塩化ビニリデン（PVD）71、ポリビニルアルコール（PVA）73、それらの組み合わせ、或いは別の適切なポリマーを含む。第1ポリマー-66及び第2ポリマー-110の各々は、同一又は同じポリマーを含む。別の構成では、第1ポリマー-66及び第2ポリマー-110の各々は、同じ、例えば同一のポリマー又はポリマーファミリー由來の異なるポリマーを含むことができる。

【0041】

図5に示すように、好ましくは中空炭素纖維38の形態の、中空纖維30が提供される。図5は、中空炭素纖維38の形態の中空纖維30の別の実施形態のプロック図である。図5に示すように、中空炭素纖維38のような中空纖維30は、内部コア部分46を含ん

でいる。内部コア部分 4 6 は、第 1 外径 (d 1) 4 8 を有する第 1 コア部分 4 5 と、複数のカーボンナノチューブ 6 0 と、複数の第 1 ポリマー 6 6 を含む。カーボンナノチューブ 6 0 は、中空炭素纖維 3 8 のような中空纖維 3 0 の長手軸 3 2 に平行又はほぼ平行な方向 7 6 に第 1 ポリマー 6 6 を方向付けるための方向テンプレート 7 4 として機能する。さらに、カーボンナノチューブ 6 0 は、中空炭素纖維 3 8 のような中空纖維 3 0 の長手軸 3 2 に平行又はほぼ平行な方向 7 6 に第 1 ポリマー 6 6 を方向付けるための方向テンプレート 7 4 として機能することができる。内部コア部分 4 6 は、さらに、一又は複数の中空の第 2 コア部分 4 7 を含む。一実施形態では、中空の第 2 コア部分 4 7 は、中空纖維 3 0 のある長さ 3 3 (図 1 A 参照) を通って延びる、单一の中空の第 2 コア部分の構成 4 9 を含む。好ましくは、单一の中空の第 2 コア部分の構成 4 9 は、中空纖維 3 0 の中央部分 5 1 に延びる。別の実施形態では、中空の第 2 コア部分 4 7 は、各々が中空纖維 3 0 のある長さ 3 3 (図 2 A 参照) を通って延びる複数個の中空の第 2 コア部分 4 7 の構成 5 3 を含む。好ましくは、中空の第 2 コア部分を複数個含む構成 5 3 は、「海島型」の構成 5 5 の形態である。第 1 コア部分 4 5 は、好ましくは、一又は複数の中空の第 2 コア部分 4 7 と接触して、同部分を好ましくは完全に取り囲む。

【 0 0 4 2 】

図 5 に示すように、中空炭素纖維 3 8 のような中空纖維 3 0 は、さらに、第 2 外径 (d 2) 8 4 (図 1 B 参照) を有し、一又は複数のポリマー 1 1 0 を有する外部ケーシング部分 8 2 を含む。好ましくは、外部ケーシング部分 8 2 は、内部コア部分 4 6 と接触して、好ましくは円筒状に、この部分を完全に取り囲む。図 5 に示すように、好ましくは、内体積部分 4 6 の引張係数 9 4 及び強度 9 5 のうちの少なくとも一方は、外部ケーシング部分 8 2 、具体的には外部ケーシング部分 8 2 の外壁部分 8 8 の外表面 9 0 の引張係数 9 6 及び強度 9 7 の少なくとも一方より高い。第 1 ポリマー 6 6 及び第 2 ポリマー 1 1 0 の各々は、同一又は同じポリマーを含む。別の構成では、第 1 ポリマー 6 6 及び第 2 ポリマー 1 1 0 の各々は、同じポリマーファミリー由来の異なるポリマーを含むことができる。第 1 ポリマー 6 6 及び第 2 ポリマー 1 1 0 の各々は、上述のようなポリマー、例えば、ポリアクリロニトリル (P A N) 6 8 、ピッチ 7 0 、ポリフェニレンサルファイド (P P S) 7 2 、ビスコース 6 7 、セルロース 6 9 、ポリ塩化ビニリデン (P V D C) 7 1 、ポリビニルアルコール (P V A) 7 3 、それらの組み合わせ、或いは別の適切なポリマーを含む。図 5 に示すように、好ましくは、中空炭素纖維 3 8 のような中空纖維 3 0 は、好ましくは内部コア部分 4 6 より高い引張係数 9 4 及び / 又は強度 9 5 から、好ましくは外部ケーシング部分 8 2 、具体的には外部ケーシング部分 8 2 の外壁部分 8 8 の外表面 9 0 より低い引張係数 9 6 及び / 又は強度 9 7 まで変化する勾配性質 9 8 を有する。これにより、好ましくは、中空炭素纖維 3 8 のような中空纖維 3 0 の、中空炭素纖維 3 8 のような中空纖維 3 0 と樹脂マトリックス 1 0 8 との間の纖維 / マトリックス界面 1 0 6 におけるミクロ破壊の形成 1 0 4 に対する耐性 1 0 2 が向上する。

【 0 0 4 3 】

図 6 に示すように、本発明の別の実施形態では、複合部品 1 0 0 が提供される。図 6 は、好ましくは複数の中空炭素系纖維 4 0 の形態の、複数の中空纖維 3 0 を含む複合部品 1 0 0 の一実施形態のブロック図である。中空炭素系纖維の少なくとも一つ 4 0 a は、第 1 外径 (d 1) 4 8 (図 1 B 参照) を有し、複数のナノ構造 5 4 と一又は複数の第 1 ポリマー 6 6 を有する内体積部分 4 4 を含む。ナノ構造 5 4 は、中空炭素系纖維の少なくとも一つ 4 0 a の長手軸 3 2 に平行又はほぼ平行な方向 7 6 に一又は複数の第 1 ポリマー 6 6 を方向付けるための方向テンプレート 7 4 として機能する。さらに、ナノ構造 5 4 は、中空炭素系纖維の少なくとも一つ 4 0 a の長手軸 3 2 に平行又はほぼ平行な方向 7 6 に一又は複数の第 1 ポリマー 6 6 を方向付けるための方向テンプレート 7 4 として機能することができる。図 6 に示すように、少なくとも一つの中空炭素系纖維 4 0 a は、さらに、第 2 外径 (d 2) 8 4 (図 1 B 参照) を有し、一又は複数の第 2 ポリマー 1 1 0 を有する外体積部分 8 0 を含む。外体積部分 8 0 は、好ましくは、内体積部分 4 4 に接触してこの部分を完全に取り囲む。図 6 に示すように、好ましくは、内体積部分 4 4 の引張係数 9 4 及び

強度 95 のうちの少なくとも一方は、外部体積部分 80、具体的には外体積部分 80 の外壁部分 88 の外表面 90 の引張係数 96 及び強度 97 の少なくとも一方より高い。

【0044】

図 6 に示すように、複合部品 100 は、さらに、複数の中空炭素系纖維 40 へと硬化され、且つ少なくとも一つの中空炭素系纖維 40a へと硬化される樹脂マトリックス 108 を含む。第 1 ポリマー 66 及び第 2 ポリマー 110 の各々は、同一又は同じポリマーを含む。別の構成では、第 1 ポリマー 66 及び第 2 ポリマー 110 の各々は、同じポリマーファミリー由来の異なるポリマーを含むことができる。第 1 ポリマー 66 及び第 2 ポリマー 110 の各々は、図 4 に示して上述したようなポリマー、例えば、ポリアクリロニトリル (PAN) 68、ピッチ 70、ポリフェニレンサルファイド (PPS) 72、ビスコース 67、セルロース 69、ポリ塩化ビニリデン (PVDC) 71、ポリビニルアルコール (PVA) 73、それらの組み合わせ、或いは別の適切なポリマーを含む。図 4 に示すように、ナノ構造 54 は、好ましくは、炭素ナノ構造 56、ナノチューブ 58、カーボンナノチューブ 60、ハロイサイトナノチューブ 62、窒化ホウ素ナノチューブ 64、又は前駆体ポリマーのテンプレート化を助ける別の適切なナノ構造を含むことができる。少なくとも一つの中空炭素系纖維 40a は、好ましくは、内体積部分 44 の引張係数 94 及び / 又は強度 95 から、外体積部分、具体的には外体積部分 80 の外壁部分 88 の外表面 90 の引張係数 96 及び / 又は強度 97 まで変化する勾配性質 98 を有する。これにより、好ましくは、少なくとも一つの中空炭素系纖維 40a の、少なくとも一つの中空炭素系纖維 40a と樹脂マトリックス 108 との間の纖維 / マトリックス界面 106 におけるミクロ破壊の形成 104 に対する耐性 102 が向上する。

【0045】

図 7 は、本発明の中空纖維 30 (図 1A ~ 6 参照) の一又は複数の有利な実施形態を有する複合部品 100 (図 5 も参照) を取り込んでいる例示的な航空機 10 の斜視図である。図 7 に示すように、航空機 10 は、胴体又は本体 12、機首 14、コクピット 16、胴体又は本体 12 に動作可能に結合された翼 18、一又は複数の推進ユニット 20、尾部垂直安定板 22、及び一又は複数の尾部水平安定板 24 を含む。図 7 に示す航空機 10 は、概ね代表的な民間旅客機であるが、複合部品、例えば、一又は複数の中空纖維 30 (図 1A ~ 6) を有する翼 18 に用いられる複合部品 100 は、他の種類の航空機にも利用することができる。具体的には、本発明の実施形態の教示は、他の旅客機、貨物航空機、軍用機、回転翼機、及び他の種類の航空機又は航空ビークル、並びに航空宇宙ビークル、衛星、宇宙打上ビークル、ロケット、及び他の航空宇宙ビークルに適用することができる。また、本発明によるアセンブリ、方法、及びシステムの実施形態が、ポート及び他の船舶、列車、自動車、トラック、バス、又は他の適切な運搬車など、他の輸送車に利用可能であることが理解されるであろう。さらに、本発明によるアセンブリ、方法、及びシステムの実施形態が、中空纖維 30 の一又は複数を有する種々の複合構造に利用可能であることが理解されるであろう。

【0046】

本発明の別の実施形態では、図 8 ~ 10 に示すように、纖維 / マトリックス界面 106 (図 8 参照) におけるミクロ破壊の形成 104 (図 8 参照) に対する耐性 102 (図 8 参照) を向上させた中空纖維 30 (図 1A ~ 6、及び 8 参照) の作製方法 200 が提供される。図 8 は、本発明の方法 200 の例示的な一実施形態の概略図である。図 9 は、本発明の方法 200 の実施形態に使用可能な紡糸技術 120 及び紡糸装置 122 の例示的実施形態のブロック図である。図 10 は、本発明の方法 200 の例示的な一実施形態のフロー図である。

【0047】

図 8 及び 10 に示すように、方法 200 は、第 1 の溶媒 112 (図 8 参照) 中に、複数のナノ構造 54 (図 8 参照) と、一又は複数の第 1 ポリマー 66 (図 8 参照) と、ナノ構造 54 及び一又は複数の第 1 ポリマー 66 から分解可能な逃散性ポリマー 29 とを混合することにより、内体積部分混合物 114 (図 8 参照) を形成するステップ 202 を含む。

図4に示すように、ナノ構造54は、好ましくは、炭素ナノ構造56、ナノチューブ58、カーボンナノチューブ60、ハロイサイトナノチューブ62、窒化ホウ素ナノチューブ64、又は前駆体ポリマーのテンプレート化を助ける別の適切なナノ構造を含むことができる。逃散性ポリマー29は、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリ乳酸、ポリスチレン、又は水溶性コボリエスティル樹脂、コポリマー、ターポリマー、又はこれらの混合物、或いは別の適切なポリマーといったポリマーを含むことができる。カーボンナノチューブ60のようなナノ構造54は、内体積部分混合物114の約0.01重量%～約10重量%の量を占めることができる。カーボンナノチューブのようなナノ構造は、機械的及び/又は化学的手段(例えば、分散剤又は界面活性剤)により内体積部分混合物114内に分散させることができる。

【0048】

図8及び10に示すように、方法200は、さらに、第2の溶媒116(図8参照)中に、一又は複数の第2ポリマー110(図8参照)を混合することにより、外体積部分混合物118(図8参照)を形成するステップ204を含む。第1ポリマー66及び第2ポリマー110の各々は、同一又は同じポリマーを含む。別の構成では、第1ポリマー66及び第2ポリマー110の各々は、同じポリマーファミリー由来の異なるポリマーを含むことができる。第1ポリマー66及び第2ポリマー110の各々は、図4に示して上述したようなポリマー、例えば、ポリアクリロニトリル(PAN)68、ピッチ70、ポリフェニレンサルファイド(PPS)72、ビスコース67、セルロース69、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)71、ポリビニルアルコール(PVA)73、それらの組み合わせ、或いは別の適切なポリマーを含む。

【0049】

第1溶媒112及び第2溶媒116の各々は、同一又は同じ溶媒とすることができます。別の構成では、第1溶媒112及び第2溶媒116の各々は、異なる溶媒とすることができます。第1溶媒112及び第2溶媒116の各々は、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルスルホン(DMSO₂)、炭酸エチレン、炭酸プロピレン(PPC)、クロロアセトニトリル、リン酸ジメチル(DDVP)、無水酢酸(Ac₂O)、又は別の適切な溶媒のような溶媒とすることができます。

【0050】

図8～10に示すように、方法200は、さらに、内体積部分混合物114と外体積部分混合物118とを紡糸し、内体積部分混合物114から逃散性ポリマー29を抽出することにより、中空の前駆体纖維31を形成するステップ206を含む。紡糸には、既知の紡糸装置122(図9参照)を使用した既知の紡糸技術120(図9参照)が含まれる。例えば、図9に示すように、紡糸技術120には、溶液紡糸装置126を使用した溶液紡糸124、ゲル紡糸装置130を使用したゲル紡糸128、溶融紡糸装置134を使用した溶融紡糸132、湿式紡糸装置138を使用した湿式紡糸136、電気紡糸装置142を使用した電気紡糸140、乾式紡糸装置146を使用した乾式紡糸144、押出成形紡糸装置150を使用した押出成形紡糸148、及びこれらの組み合わせ、又は別の適切な紡糸プロセスが含まれる。

【0051】

図8～10に示すように、方法200は、さらに、前駆体纖維31を加熱して前駆体纖維31を酸化させ152、且つ前駆体纖維31の分子結合構造154を変化させるステップ208を含む。例えば、前駆体纖維31は、酸化した前駆体纖維31を約600～約3000に加熱されることにより炭化する。

【0052】

内体積部分混合物114及び外体積部分混合物118は、押し出されて、スピナックアセンブリに供給される。このスピナックアセンブリは、ナノスケールの寸法を有する纖維を生産し、このナノ構造(例えばカーボンナノチューブ)を第1ポリマー66(例えばPAN)と概ね整列させることができる。種々の実施形態では、溶融紡糸可能なPAN

から分解可能な逃散性ポリマー29が、個別の押出成形機に供給される。内体積部分混合物114及び外体積部分混合物118と、逃散性ポリマー29とは、別々に押出されて、スピンパックアセンブリに供給される。このスピンパックアセンブリは、ナノスケールの寸法を有する多成分纖維を「海島型」の構成55に生産し、このナノ構造（例えばカーボンナノチューブ）を第1ポリマー66（例えばPAN）と概ね整列させることができる。「海島型」の構成が製造されている場合、種々の方法は、多成分纖維から逃散性ポリマー29を抽出してPAN纖維を形成することを含む。このような纖維は、PAN纖維を十分に加熱することにより酸化される。酸化は、PAN纖維を約300℃に加熱することを伴う。PANポリマーは、当業者であれば分かるように、はしご構造から安定なリング構造へと変化する。連続する炭素纖維であって、この炭素纖維と概ね整列したナノ構造（例えばカーボンナノチューブ）によって強化された連続する炭素纖維を形成するために、酸化させたPAN纖維を炭化させる。炭化は、酸化した纖維を約600℃～約3000℃の温度に過熱することからなる。

【0053】

PANポリマー／カーボンナノチューブ混合物と逃散性ポリマーとを含む多成分連続フィラメント纖維を作製して、本発明によるナノスケールの寸法を有する纖維を提供するための押出成形パラメータは、希望の特性によって決定される。しかしながら、通常は、多成分纖維を形成するためには、少なくとも二つのポリマー（例えば、PAN／カーボンナノチューブ混合物及び逃散性ポリマー）を別々に押出成形し、ポリマーをスピナレットプレートに導入するポリマー分散システムに供給する。ポリマーは個別の経路を辿って纖維スピナレットに達し、スピナレットホール内で混合される。スピナレットは、押出成形（extrudant）が所望の全体的な纖維断面（例えば、円形、三葉状など）を有するように構成される。このようなプロセスは、例えばHillsによる米国特許第5162074号に記載されている。

【0054】

図8及び10に示すように、方法200は、さらに、第1外径（d1）48（図1B参照）を有し、且つナノ構造54と、中空纖維30の長手軸32に平行な方向76に方向づけられている一又は複数の第1ポリマー66とを有する第1コア部分45を有する内体積部分44を含む中空纖維30を獲得するステップ210を含む。内体積部分44は、さらに、一又は複数の中空の第2コア部分47を含む。第1コア部分45は、好ましくは、一又は複数の中空の第2コア部分47と接触して、好ましくは完全に、同部分を取り囲む。中空纖維30は、さらに、第2外径（d2）84（図1B参照）を有し、一又は複数の第2ポリマー110を有している外体積部分80を含む。外体積部分80は、好ましくは、内体積部分44に接触してこの部分を完全に取り囲む。図8に示すように、好ましくは、内体積部分44の引張係数94及び強度95のうちの少なくとも一方（すなわち、引張係数及び／又は強度）は、外部体積部分80、具体的には外体積部分80の外壁部分88の外表面90の引張係数96及び強度97の少なくとも一方（すなわち、引張係数及び／又は強度）より高い。これにより、好ましくは、中空纖維30の、中空纖維30と樹脂マトリックス108との間の纖維／マトリックス界面106におけるミクロ破壊の形成104に対する耐性102が向上する。中空纖維30は、好ましくは、中空炭素纖維38（図3参照）、中空黒鉛纖維42（図3参照）のような中空炭素系纖維40（図3参照）、又は別の適切な中空纖維からなる。

【0055】

図10に示すように、方法200は、さらに、樹脂マトリックス108を複数の中空纖維30へと硬化させて複合部品100（図6～7参照）を形成するステップ212を随意で含む。

【0056】

本明細書に開示される方法200の種々の実施形態では、第1ポリマー66及び第2ポリマー110は、典型的には、いずれの成分も劣化せずに概ね同じ温度で共通の毛細管により成分を紡糸できるポリマー通過量で、第1及び第2ポリマー66、110それぞれが

紡糸されるような溶融温度を有するものが選択される。ダイを用いた押出形成の後、得られた細い流体のストランド、又はフィラメントは、ある程度の距離にわたって溶融状態を保った後、流体媒体に取り囲まれて冷却されることにより固化され、ストランドにより冷硬及びエアプローされる。固化されたフィラメントは、ゴデット又は他の巻き取り表面上に巻き取ることができる。連続フィラメントの場合、ストランドは、巻き取りゴデットの速度に比例して薄い流体の流れをドローダウンするゴデットに巻き取られる。

【0057】

連続フィラメント纖維は、さらに、ステープルファイバへと処理される。ステープルファイバの処理において、大量（例えば1,000ストランド～100,000ストランド）の連続フィラメントは、従来技術において既知であるように、押出成形後にまとめられて、さらなる処理に使用されるトウを形成することができる。このようなトウの使用も、連続フィラメントの応用例において同様に既知である。纖維処理を補助するために、従来技術で既知であるように、随意で仕上げ方法を適用してもよい。このような仕上げ方法は、抽出及び様々な熱処理といった下流プロセスに干渉しないように選択することができる。

【0058】

特定の実施形態によれば、カーボンナノチューブを用いた強化纖維の生産において紡糸の間に受ける幾何学的制約により、分子整列の強化が達成される。このような制約は、好ましくは、大きな直径の纖維を生産するときに実現されるものより大きい。加えて、紡糸技術のスピナレット及び紡糸装置は、フィラメントの直径及び／又は壁厚の調節が可能であるように設計されてもよい。したがって、すべての範囲の特性が達成可能である。

【0059】

ミクロ及びナノサイズの纖維を経済的に生産できるポリマー分散技術は、スピナック部品を製造するためのプリント回路基板テクノロジーに類似の技術を使用することができる。この場合、このような精密な部品を使用することにより、スピナックにおいて利用可能な極度に小さな面積にポリマーを正確に分散させることができる。このようなスピナックにより、ミクロ及びナノサイズの纖維の経済的及び実用的生産が可能になる。このようなスピナックは、フロリダ州ウェストメルボルンのHills, Inc.により供給されている。

【0060】

好ましくは、開示される実施形態による、内部に概ね整列したカーボンナノチューブを含むナノスケールのフィーチャ構造を有する連続炭素纖維は、纖維／フィラメント断面内部にナノスケールのフィーチャ（特に、「海島型」形式のナノスケールの纖維）を生成することが可能なレベルの精度を提供する分散システムを有するスピナックを使用することにより製造される。好ましくは、このようなスピナックの精密な分散システムにより受ける幾何学的制約により、カーボンナノチューブは纖維の長手軸に沿って整列する。具体的には、スピナックの選択により生じる幾何学的制約により、PAN及びカーボンナノチューブが、纖維の長手方向に沿って互いの内部において概ね整列する。例えば、PANは、ハニカム状の断面を有するPAN前駆体の断面の概ね全体にわたって纖維の長手方向に整列するカーボンナノチューブに沿って概ね方向付けられる。同様に、カーボンナノチューブは、纖維の長手方向にハニカム状の断面を有するナノスケールフィーチャ含む連続炭素纖維の断面の概ね全体と概ね整列している。

【0061】

したがって、ここに開示される、結果として得られるカーボンナノチューブにより強化されたPAN中空纖維は、有利には構造的炭素纖維に黒鉛化される。このようなカーボンナノチューブにより強化されたPAN纖維は、改善された特性を提供するナノチューブ寸法を含むことができる。PAN前駆体により、逃散性ポリマーが存在する場合、酸化及び炭化の前に、又は酸化及び炭化の間に逃散性ポリマーは除去されて、中空炭素纖維が生成される。

【0062】

種々の代替え的実施形態によれば、溶融紡糸可能なPANは、ピッチ（好ましくはメソフェーズピッチ）又はポリフェニレンサルファイド（PPS）のような他のポリマーで置換することができる。このような一実施形態では、カーボンナノチューブは、その軟化温度又は軟化温度をやや上回る温度の溶融ピッチに混ぜることができる。次いで、このブレンド物は、軟化温度を約20～約30上回ることがある押出成形温度まで加熱され、本明細書に記載したように、ピッチ繊維は溶融紡糸により押出成形される。カーボンナノチューブを有するこのピッチ系繊維は、次いで酸化された後、炭化される。

【0063】

中空繊維30及び方法200の開示される実施形態により、内部コア部分46及び外部ケーシング部分82が共に同じポリマー材料（好ましくは、ポリアクリロニトリル（PAN）68（図4参照））から作製されているコアシェル中空繊維が提供される。新規のフィーチャは、内部コア部分46において、PAN68がナノチューブ58、カーボンナノチューブ60（図4参照）、又は別のナノ構造といったナノ構造54を含むことである。ナノチューブ58、カーボンナノチューブ60（図4参照）、又は別のナノ構造といったナノ構造54は、PANのみを有する既知の繊維より剛性及び強度が高くなるようにPAN68の分子を方向付ける方向テンプレート74（図4参照）として働く。

【0064】

さらに、ナノチューブ58、カーボンナノチューブ60（図4参照）、又は他のナノ構造といったナノ構造54のテンプレート効果又は方向付け効果により、繊維のコア部分にアモルファス微細構造を有する既知の繊維と比較して、整列した結晶微小構造が得られる。加えて、中空繊維30及び方法200の開示される実施形態により、軽量化と、強度及び剛性の向上を同時に達成しながら殆ど又は全くコストに影響を与えないコアシェル中空繊維が提供される。内部コア部分46のような内体積部分44にナノ構造54を使用することにより、一又は複数の第1ポリマー66のポリマー鎖が整列し、中空繊維30の内体積部分44の剛性が向上し、外体積部分80の外壁部分88の外表面90の剛性が相対的に低下する。したがって、繊維/マトリックス界面106において樹脂マトリックス108の剛性と中空繊維30の剛性との間に不一致があったとしても、それは最小化又は排除される。中空繊維30及び方法200の開示される実施形態により、機能的勾配を有し、好ましくは、内体積部分44の引張係数94及び/又は強度95から、外体積部分80、具体的には中空繊維30の外体積部分80の外壁部分88の外表面90の引張係数96及び/又は強度97へと変化する勾配性質98を有するコアシェルナノ繊維が提供される。

【0065】

この効果は、コアシェル紡糸と、中空繊維30の内体積部分44内のナノ構造54によるテンプレート方向とを組合わせることにより達成される。したがって、繊維/マトリックス界面106の、引張係数、引張強度、剛性といった特性及び他の特性が、繊維/マトリックス界面106において向上する。これにより、中空繊維30の、中空繊維30と樹脂マトリックス108との間の繊維/マトリックス界面106におけるミクロ破壊の形成104に対する耐性が向上する。

【0066】

中空繊維30及び方法200の開示される実施形態によって、機能的勾配を有する中空炭素繊維38が提供される。この中空炭素繊維38では、中空繊維30の外体積部分80が内体積部分44とは異なる特性を有し、内体積部分は中空繊維30の全長に亘って連続して空洞である大きな領域も含んでいる。中空繊維30の内部コア部分45の一又は複数の中空の第2コア部分47によって中空繊維30の中央に一又は複数の中空部分が導入されることにより、性能を維持しながら軽量化が達成される。中空部分は、局在する島部分とすることができます、又は繊維の全長に亘ることができます。

【0067】

中空繊維30及び方法200の開示される実施形態は、一実施形態において、外部ケーシング部分82-第1コア部分45-中空の第2コア部分47からなる構成を提供し、別の実施形態においては、外部ケーシング部分82と「海島型」の構成55を有するコア部

分を提供する。両方の実施形態における外部ケーシング部分 8 2 は、好ましくは無充填ポリマーである。第 1 コア部分 4 5 は、外部ケーシング部分 8 2 を含むポリマーと同一又は異なる一又は複数のポリマーを含むことができ、さらに、ポリマーを中空纖維 3 0 の長さ方向に沿って整列させることにより機械特性を増強させ、中空纖維を黒鉛化させたときにケーシング又はシースより極めて高い黒鉛構造を形成するように働くナノ構造（例えば炭素ナノ構造）を含むことができる。中空の第 2 コア部分 4 7 は、前駆体纖維 3 1 が炭素に変換される間に消失して中空の中央部を残す逃散性ポリマー 2 9 から形成される。「海島型」の構成 5 5 では、島の部分は中空の第 2 コア部分 4 7 からなり、海の部分は、前駆体纖維 3 1 が炭素に変換される間に島部分が消失して中空の第 2 コア部分 4 7 が残るような第 1 コア部分 4 5 の材料からなる。内部コア部分及び外部ケーシング又はシース部分が共に塩基性材料（例えばポリアクリロニトリル（PAN））から作製されているコアシェル中空纖維が製造される。重要な違いは、内部コア部分の PAN が、カーボンナノチューブのようなナノ構造を含有していることである。カーボンナノチューブのようなナノ構造は、PAN のみの場合より高い剛性及び強度を有する高度な黒鉛構造を提供する PAN 分子のテンプレートとして機能する。さらに、カーボンナノチューブのようなナノ構造のこのようなテンプレート効果又は方向効果により、整列した黒鉛微細構造が得られる。

【 0 0 6 8 】

本発明の一態様によれば、複数のカーボンナノチューブと複数の第 1 ポリマーとを有する第 1 コア部分を含む内部コア部分であって、カーボンナノチューブが、複数の第 1 ポリマーを、中空纖維の長手軸に平行な方向に方向付けるための方向テンプレートとして働く内部コア部分；中空纖維のある長さを通じて延びる、单一の中空の第 2 コア部分の構成であって、第 1 コア部分が中空の第 2 コア部分に接触してこれを取り囲む構成；並びに、一又は複数の第 2 ポリマーを有する外部ケーシング部分であて、内部コア部分に接触してこれを完全に取り囲み、ここで内部コア部分の引張係数及び強度の少なくとも一方が、外部ケーシング部分の引張係数及び強度の少なくとも一方より高い、外部ケーシング部分を備えた中空纖維が提供される。有利には、複数の第 1 ポリマー及び複数の第 2 ポリマーの各々はポリアクリロニトリル（PAN）を含み、中空纖維は中空炭素纖維又は中空炭素系纖維を含む。

【 0 0 6 9 】

本発明の一態様によれば、複数のカーボンナノチューブと複数の第 1 ポリマーとを有する第 1 コア部分を含む内部コア部分であって、カーボンナノチューブが、複数の第 1 ポリマーを、中空纖維の長手軸に平行な方向に方向付けるための方向テンプレートとして働く内部コア部分；中空纖維のある長さを通じて延びて「海島型」の構成を形成する、複数個の中空の第 2 コア部分の構成であって、第 1 コア部分が中空の第 2 コア部分に接触してこれを取り囲む構成；並びに、一又は複数の第 2 ポリマーを有する外部ケーシング部分であって、内部コア部分に接触してこれを完全に取り囲み、ここで、内部コア部分の引張係数及び強度の少なくとも一方より高い、外部ケーシング部分を備えた中空纖維が提供される。有利には、複数の第 1 ポリマー及び複数の第 2 ポリマーの各々はポリアクリロニトリル（PAN）を含み、中空纖維は中空炭素纖維又は中空炭素系纖維を含む。

【 0 0 7 0 】

本発明の一態様によれば、複数の中空炭素系纖維を含む複合部品が提供され、ここで少なくとも一つの中空炭素系纖維は、複数のナノ構造と一又は複数の第 1 ポリマーとを有する第 1 コア部分を含む内部コア部分であって、ナノ構造が、一又は複数の第 1 ポリマーを、中空炭素系纖維の長手軸に平行な方向に方向付けるための方向テンプレートとして働く内部コア部分；一又は複数の中空の第 2 コア部分であって、第 1 コア部分と接触して第 1 コア部分によって取り囲まれる一又は複数の中空の第 2 コア部分；一又は複数の第 2 ポリマーを有する外体積部分であって、内体積部分に接触してこれを完全に取り囲み、ここで内体積部分の引張係数及び強度の少なくとも一方が、外体積部分の引張係数及び強度の少なくとも一方より高い、外体積部分；並びに、複数の中空炭素系纖維へと硬化された樹脂

マトリックスを備えている。有利には、第1ポリマー及び第2ポリマーの各々は、ポリアクリロニトリル(P A N)、ピッチ、ポリフェニレンサルファイド(P P S)、ビスコース、セルロース、ポリ塩化ビニリデン(P V D C)、ポリビニルアルコール(P V A)、又はこれらの組み合わせを含むポリマーを含む。有利には、ナノ構造は、炭素ナノ構造、ナノチューブ、カーボンナノチューブ、ハロサイトナノチューブ、又は窒化ホウ素ナノチューブを含む。有利には、一又は複数の中空の第2コア部分は、中空炭素系纖維のある長さを通って延在する、单一の中空の第2コア部分の構成を含む。有利には、一又は複数の中空の第2コア部分は、中空炭素系纖維の全長にわたって延び、「海島型」の構成を形成する、複数個の中空の第2コア部分の構成を含む。

【0071】

本発明の一態様によれば、複数のナノ構造(54)と、一又は複数の第1ポリマーと、一又は複数の中空の第2コア部分(47)とを有する第1コア部分(45)を含む内体積部分(44)であって、第1コア部分(45)が、一又は複数の中空の第2コア部分(47)と接触してこの部分を取り囲む内体積部分(44)、並びに、一又は複数の第2ポリマーを有する外体積部分(80)であって、内体積部分(44)と接触してこの部分を完全に取り囲む外体積部分(80)を含む中空纖維が提供される。この中空纖維において、内体積部分(44)の引張係数及び強度の少なくとも一方は、外体積部分(80)の引張係数及び強度の少なくとも一方より高い。有利には、中空纖維は中空炭素纖維又は中空炭素系纖維を含む。有利には、ナノ構造は、炭素ナノ構造、ナノチューブ、カーボンナノチューブ、ハロサイトナノチューブ、又は窒化ホウ素ナノチューブを含む。

【0072】

上述の説明及び関連する図面に示した教示の利点を有するこのような発明に関連する当業者であれば、本開示内容の多数の変形例および他の実施形態が想起されよう。本明細書に記載した実施形態は、例示を意図したものであって、限定的又は排他的であることを意図していない。本明細書では特定の用語を使用しているが、それらは、一般的及び説明的な意味でのみ使用されているのであって、限定を目的として使用されているのではない。

【符号の説明】

【0073】

- 1 0 航空機
- 1 2 脳体又は本体
- 1 4 機首
- 1 6 コクピット
- 1 8 翼
- 2 0 推進ユニット
- 2 2 尾部垂直安定板
- 2 4 尾部水平安定板
- 2 8 逃散性ポリマーコア部分
- 2 9 逃散性ポリマー
- 3 0 中空纖維
- 3 1 前駆体纖維
- 3 2 中空纖維の長手軸
- 3 3 中空纖維のある長さ
- 3 4 中空部構造
- 3 6 円筒状又は管状の構成
- 4 4 内体積部分
- 4 5 第1コア部分
- 4 6 内部コア部分
- 4 7 中空の第2コア部分
- 4 8 第1外径
- 4 9 中空の第2コア部分を一つだけ含む構成

5 0 内部本体部分
5 1 中空纖維の中央部分
5 2 外壁部分
5 3 中空の第2コア部分を複数個含む構成
5 5 「海島型」の構成
5 7 島部分
7 8 中空纖維の長手軸の方向
8 0 外体積部分
8 2 外部ケーシング部分
8 4 第2外径
8 6 内壁部分
8 8 外壁部分
9 0 外表面
1 0 0 複合部品