

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

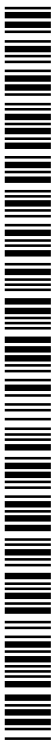
(43) 国際公開日
2015年9月11日(11.09.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/133514 A1

- (51) 国際特許分類:
D01F 9/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056329
- (22) 国際出願日: 2015年3月4日(04.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-043652 2014年3月6日(06.03.2014) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 渡邊潤(WATANABE, Jun); 〒7913193 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 Ehime (JP). 田中文彦(TANAKA, Fumihiko); 〒7913193 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 Ehime (JP). 山下喬昭(YAMASHITA, Takaaki); 〒7913193 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 Ehime (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2015/133514 A1

(54) Title: CARBON FIBRES, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 炭素繊維およびその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide carbon fibres which achieve a high elongation percentage and a high strand elastic modulus while being lightweight. Accordingly, these carbon fibres are configured such that: the void content in a cross section of the fibres in the axial direction, said cross section including the long axis of a cross section of the fibres in the radial direction, is at least 0.3% by area, but not more than 5.0% by area; the average aspect ratio of the voids is at least 2.0, but not more than 50; and the average width of the voids in the cross section of the fibres in the radial direction is at least 3 nm, but not more than 100 nm.

(57) 要約: 軽量でありながら高い伸度とストランド弾性率を達成する炭素繊維を提供するため、本発明は以下の構成を有する。すなわち、繊維径方向の断面の長軸を含む繊維軸方向の断面におけるボイド含有率が0.3面積%以上5.0面積%以下、ボイドの平均アスペクト比が2.0以上50以下であり、繊維径方向の断面におけるボイドの平均幅が3nm以上100nm以下である炭素繊維である。

明 細 書

発明の名称：炭素繊維およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材および船舶部材をはじめとして、ゴルフシャフトや釣竿等のスポーツ用途およびその他一般産業用途に好適に用いられる炭素繊維およびその製造方法に関するものである。より詳しくは、本発明は炭素繊維内部に特定のボイドを有し、軽量でありながら高い伸度とストランド弾性率を有する炭素繊維およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維は、炭素元素を主成分とする故の低い比重を有するという特徴に加え、高い比強度および比弾性率を有するため、複合材料用補強繊維として、従来からのスポーツ用途や航空・宇宙用途に加え、自動車や土木・建築、圧力容器および風車ブレードなどの一般産業用途にも幅広く展開されつつあり、更なる高性能化と低コスト化両立の要請が高い。特に樹脂含浸ストランド（以下、単にストランドと述べる）弾性率を中心とした機械的特性を向上させるとともに、重量を少しでも減らすためにより比重の小さい炭素繊維が求められている。

[0003] 最も広く利用されているポリアクリロニトリル系炭素繊維は、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維を200～300℃の酸化性雰囲気下で耐炎化繊維へ転換する耐炎化工程、300～3000℃の不活性雰囲気下で炭素化する炭素化工程を経て工業的に製造される。炭素繊維の比重を低減させるためには、黒鉛結晶子の面間隔を広げる方法や結晶子以外の部分の構造の比重を低下させる方法が考えられる。

[0004] 特許文献1および2では、炭素繊維の芯部に単一の中空部を有することで見かけ比重を低く制御した技術が提案されている。

[0005] また、通常、炭素繊維は、その製造工程において多数のボイドを繊維内部

に含む。このボイドの量や大きさは炭素繊維及び炭素繊維ストランドの強度や弾性率等の機械的特性を決する重要な要因である。そのため、炭素繊維の物性向上を図る上では、炭素繊維内部のボイドの量や大きさを制御することが重要である。

[0006] 特許文献3では、炭素化工程において特定の温度範囲で繊維にかかる張力を制御することで、炭素繊維内部に有するボイドの量を制御してストランド強度およびストランド弾性率の向上を図った技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平3-241014号公報
特許文献2：特開2006-283226号公報
特許文献3：特開2010-229573号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1および2において提案された技術では、炭素繊維の見かけ比重は低く制御されているものの、単一の中空部を有していることでそれ自体が欠陥として作用するため、ストランド強度およびストランド弾性率は十分なものではなかった。

[0009] また、特許文献3において提案された技術では、ストランド強度およびストランド弾性率は高いレベルであるものの炭素繊維内部のボイド量を極めて少なくすることを目的としており、炭素繊維の軽量化の面では十分なものではなかった。

[0010] したがって、軽量でありながら高い機械的特性を有する炭素繊維およびその製造方法はなかった。

[0011] 本発明は、軽量でありながら高い伸度とストランド弾性率を達成する炭素繊維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

[0012] 本発明者らは、紡糸工程での凝固工程の凝固張力を特定の範囲に制御することで、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維内部に有するボイドを特定の量や大きさに制御することができ、耐炎化工程、炭素化工程を経た後に製造される炭素繊維においても、同様にボイドの量や大きさを特定の範囲に制御することができることを見出した。そして、ボイドの量や大きさを特定の範囲に制御することにより、軽量でありながら高い伸度とストランド弾性率を達成する炭素繊維を得ることができることを見出した。

[0013] 上記目的を達成する本発明は次の構成を有する。すなわち、
繊維径方向の断面の長軸を含む繊維軸方向の断面におけるボイド含有率が0.3面積%以上5.0面積%以下、ボイドの平均アスペクト比が2.0以上50以下であり、繊維径方向の断面におけるボイドの平均幅が3nm以上100nm以下である炭素繊維である。

[0014] また、前記炭素繊維の製造方法であって、ポリアクリロニトリル系紡糸溶液を凝固工程を経て紡糸してポリアクリロニトリル系前駆体繊維を得る紡糸工程と、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維を200～300℃の酸化性雰囲気下で耐炎化処理して耐炎化繊維を得る耐炎化工程と、耐炎化繊維を500～1200℃の不活性雰囲気下で予備炭素化処理して予備炭素化繊維を得る予備炭素化工程と、予備炭素化繊維を1200～3000℃の不活性雰囲気下で炭素化処理して炭素繊維を得る炭素化工程を有し、紡糸工程での凝固工程の凝固張力が1.0mN/dtex以上2.5mN/dtex以下である炭素繊維の製造方法である。

発明の効果

[0015] 本発明の炭素繊維は、軽量でありながら高い伸度とストランド弾性率を有する。

[0016] また、本発明の炭素繊維の製造方法により、紡糸工程での凝固工程の凝固張力を特定の範囲に制御することで、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維内部に有するボイドを特定の量や大きさに制御することができ、耐炎化工程、炭素化工程を経た後に製造される炭素繊維においても、同様にボイドの量や

大きさを特定の範囲に制御することができるため、軽量でありながら高い伸度とストランド弾性率を達成する炭素繊維を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]炭素繊維の繊維径方向のTEM像を示す図である。

[図2]炭素繊維の繊維軸方向のTEM像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の炭素繊維は、高性能炭素繊維内部に特定形状のボイドを含有させることで機械的特性の低下を抑制しつつ、比重を低下させることができるものである。

[0019] 炭素繊維内部に含まれる特定形状のボイドについて説明する。

[0020] 本発明において、炭素繊維内部に含まれるボイドは、繊維径方向の断面における平均幅が3nm以上100nm以下であり、好ましくは3nm以上50nm以下であり、より好ましくは3nm以上30nm以下である。なお、本発明において、繊維径方向とは炭素繊維の繊維径の方向を、繊維軸方向とは炭素繊維の繊維軸の方向を表す。繊維径方向と繊維軸方向は互いに直交する。炭素繊維内部に含まれるボイドの繊維径方向の断面における平均幅が3nmよりも小さい場合は、炭素繊維の比重に影響を及ぼしうる大きさのボイドが炭素繊維内部にほとんど存在しない可能性が高いことを意味し、すなわち比重を低下させることができなくなる。一方、炭素繊維内部に含まれるボイドの繊維径方向の断面における平均幅が100nmよりも大きい場合は、繊維破断の起点となる欠陥となりうる大きさのボイドが多数存在する可能性が高いため、炭素繊維のストランド弾性率や伸度が大幅に低下する。

[0021] 炭素繊維内部に含まれるボイドの繊維径方向の断面における平均幅は、以下のようにして求める。まず、炭素繊維の繊維軸と垂直方向に、集束イオンビーム(FIB)により厚さ100nmの薄片を作製し、炭素繊維の繊維径方向の断面に対して透過型電子顕微鏡(TEM)により1万倍で観察する。観察像で白い部分をボイドとし、ボイドの端から端の中で最も長くなる部分の長さをボイドの繊維径方向の断面における幅とし、測定した全ボイドの算

術平均値をボイドの繊維径方向の断面における平均幅とする。なお、測定は炭素繊維の繊維径方向の断面全体に渡って行い、3断面行う。

[0022] 本発明において、炭素繊維内部に含まれるボイドは、繊維径方向の断面の長軸を含む繊維軸方向の断面における平均アスペクト比が2.0以上5.0以下であり、好ましくは4.0以上5.0以下、より好ましくは1.0以上5.0以下である。前記繊維軸方向の断面におけるボイドの平均アスペクト比が2.0よりも小さい場合、ボイドに応力集中しやすくなるため、炭素繊維のストランド弾性率や伸度が大幅に低下する。一方、前記繊維軸方向の断面におけるボイドの平均アスペクト比が大きいほど応力集中を抑制でき好ましいが、アスペクト比が5.0を超える辺りで効果が飽和する。

[0023] 前記繊維軸方向の断面におけるボイドの平均アスペクト比は、以下のようにして求める。まず、炭素繊維の繊維軸方向に、炭素繊維の繊維径方向の断面の長軸を含むように集束イオンビーム(FIB)により厚さ100nmの薄片を作製し、炭素繊維の繊維軸方向の断面に対して透過型電子顕微鏡(TEM)により1万倍で観察する。ここで、炭素繊維表面から表面まで最も長い距離の直線を炭素繊維の繊維径方向の断面の長軸とする。なお、本発明において、「炭素繊維表面から表面まで」とは、炭素繊維の繊維径方向の断面の外周上のある一点から外周上の他の一点までを表す。観察像で白い部分をボイドとし、ボイドの端から端の中で最も長くなる部分の長さについて、繊維軸と垂直方向の長さをボイドの径方向の幅、繊維軸方向の長さをボイドの繊維軸方向の長さとする。さらに、ボイドの繊維径方向の幅をボイドの繊維軸方向の長さで除した値をそのボイドのアスペクト比とし、測定した全ボイドのアスペクト比の算術平均値をボイドの平均アスペクト比とする。なお、測定は炭素繊維の繊維軸方向に対して2.1 μ mの長さを全面に渡って行い、3断面行う。

[0024] 本発明において、繊維径方向の断面の長軸を含む繊維軸方向の断面におけるボイド含有率は0.3面積%以上5.0面積%以下であり、好ましくは0.3面積%以上3.0面積%以下であり、より好ましくは0.3面積%以上

2. 0面積%以下である。前記繊維軸方向の断面におけるボイド含有率が0.3面積%以下の場合、ボイドが炭素繊維内部にほとんど存在しないことを意味し、すなわち比重を低下させることができなくなる。一方、前記繊維軸方向の断面におけるボイド含有率が5.0面積%以上の場合、空隙部分の体積が非常に大きくなるため炭素繊維内部に弱い構造を形成し、炭素繊維のストランド弾性率や伸度が大幅に低下する。

[0025] 前記繊維軸方向の断面におけるボイド含有率は、以下のようにして求める。まず、炭素繊維の繊維軸方向に、炭素繊維の繊維径方向の断面の長軸を含むように集束イオンビーム（FIB）により厚さ100nmの薄片を作製し、炭素繊維の繊維軸方向の断面に対して透過型電子顕微鏡（TEM）により1万倍で観察する。ここで、炭素繊維表面から表面までの最も長い距離の直線を炭素繊維の繊維径方向の断面の長軸とする。観察像で白い部分をボイドとし、ボイドの端から端の中で最も長くなる部分の長さについて、繊維軸と垂直方向の長さをボイドの径方向の幅、繊維軸方向の長さをボイドの繊維軸方向の長さとする。ボイドの形状を楕円とし、ボイド含有率を下記式で算出する。なお、測定は炭素繊維の繊維軸方向に対して2.1μmの長さを全面に渡って行い、3断面行う。

$$\text{ボイド含有率 (面積\%)} = \sum \{ (\text{各ボイドの径方向の幅} (\mu\text{m}) / 2 \times (\text{各ボイドの繊維軸方向の長さ} (\mu\text{m}) / 2 \times \pi) / \{ \text{炭素繊維径} (\mu\text{m}) \times 2.1 (\mu\text{m}) \}$$

本発明において、繊維径方向の断面上のボイド数の80%以上は、繊維径方向の断面における長軸の midpoint から2.0μm以内の距離に含まれることが好ましい。通常炭素繊維は、繊維表層から中心方向にかけて弾性率分布を有するため、より表層に応力が集中することが知られている。繊維径方向の断面上のボイド数の80%以上が繊維径方向の断面における長軸の midpoint から2.0μm以内の距離に含まれる場合、ボイドに応力が集中しにくくなるため欠陥として作用せず、炭素繊維のストランド弾性率や伸度は高いレベルを発現する。したがって、繊維径方向の断面における長軸の midpoint から2.0μm

以内の領域のボイドの密度は、 $2.0\ \mu\text{m}$ より遠い領域のボイドの密度より高い。なお、ボイドの密度は、ボイド数／領域の面積で算出される。ここで、繊維径方向の断面において幅 $1\ \text{nm}$ 未満のボイドは、ボイドの密度の計算には用いないものとする。また、繊維径方向の断面の形状は、繊維径方向の断面における長軸の中点を中心とした半径 $2.0\ \mu\text{m}$ の円全体を内部に含むことのできる形状である。さらに、ボイドへの応力集中を抑制するためには繊維径方向の断面上のボイド数の 80% 以上は、繊維径方向の断面における長軸の中点から $1.8\ \mu\text{m}$ 以内の距離に含まれることがより好ましい。

[0026] 繊維径方向の断面上のボイドの、繊維径方向の断面における長軸の中点からの距離は、以下のようにして求める。まず、炭素繊維の繊維軸と垂直方向に、集束イオンビーム（FIB）により厚さ $100\ \text{nm}$ の薄片を作製し、炭素繊維の繊維径方向の断面に対して透過型電子顕微鏡（TEM）により1万倍で観察する。ここで、炭素繊維表面から表面に対して最も長い距離の直線を長軸とし、その直線を2等分する点を長軸の中点とする。観察像で白い部分をボイドとし、前記炭素繊維の繊維径方向の断面における長軸の中点からボイドまでの直線を引いたときに、最も短く引かれた直線の長さを、そのボイドの繊維径方向の断面における長軸の中点からの距離とする。なお、測定は炭素繊維の繊維径方向の断面全体に渡って行い、3断面行う。

[0027] 本発明において、炭素繊維は、単繊維の繊維径方向の断面の形状が断面の外周上に凹部を有さない略円形または略楕円形であることが好ましい。単繊維の繊維径方向の断面の形状が外周部に凹部を有さない略円形または略楕円形の場合には、ボイドの量や大きさを特定の範囲に制御しやすくなり、炭素繊維強化複合材料にしたときに機械的特性が低下しにくくなる。なお、凹部とは、深さ $0.5\ \mu\text{m}$ 以上の凹みのことである。ここで、凹みとは、繊維径方向の断面の外周上のある点において引いた接線が、断面の外側を通過して他の外周上の点と接する場合、すなわち、断面の外側を通過して、断面の外周と2点以上で接する接線を引くことができる場合に、その接線と繊維径方向の断面の外周で囲まれた領域を指す。また、深さとは、繊維径方向の断面の外

周であり、かつ凹みの外周である点から、凹みの外周である接線までの距離のうち、最大のものを表す。

[0028] 本発明において、炭素繊維は、ストランド弾性率が220GPa以上400GPa以下であり、好ましくは250GPa以上380GPaであり、より好ましくは280GPa以上350GPaである。ストランド弾性率が220GPa以上400GPa以下であれば、炭素繊維強化複合材料としたときに高い機械的特性を発現することができる。

[0029] ストランド弾性率は、JIS-R-7608(2004)に記載の樹脂含浸ストランド試験法に準拠し、次の手順に従い求めることができる。すなわち、樹脂処方としては、“セロキサイド(登録商標)”2021P(ダイセル化学工業社製)／3フッ化ホウ素モノエチルアミン(東京化成工業(株)製)／アセトン＝10／3／4(質量部)を用い、硬化条件としては、常圧、130℃、30分を用いる。炭素繊維のストランド10本を測定し、その平均値をストランド弾性率とする。通常、ストランド弾性率は歪みにより変化するが、歪み範囲は0.45～0.85%として評価する。

[0030] 本発明において、炭素繊維は、伸度1.7%以上2.7%以下であり、好ましくは1.8%以上2.5%以下であり、より好ましくは1.9%以上2.3%以下である。伸度が1.7%よりも小さいと、繊維の強度が大幅に低下し、炭素繊維強化複合材料としたときに十分な機械的特性を得られない。一方で、伸度が2.5%よりも大きいと、炭素繊維強化複合材料としたときに樹脂の破壊が支配的となるため炭素繊維の高い機械的特性を生かすことができず、結果として炭素繊維強化複合材料としたときに十分な機械的特性を得られない。

[0031] 伸度は、ストランド弾性率と同様の方法を用いて評価を行い、炭素繊維のストランド10本を測定し、最大荷重時の伸度の平均値を用いる。

[0032] 次に、本発明の炭素繊維の製造方法を説明する。

[0033] 炭素繊維のボイド量や大きさを制御するためには、炭素繊維前駆体繊維の時点でのボイドを制御する必要がある。焼成では一定サイズ以上のボイドを

制御するのは困難であり、比重を明瞭に低下させるまでには至らない。炭素繊維前駆体繊維のボイドの制御は、ポリアクリロニトリル（以下、PANと称する場合がある）系重合体溶液を凝固させる、すなわち該重合体と溶媒を相分離させるときの相分離単位の制御により達成される。通常、炭素繊維前駆体を製造する場合には、該相分離単位を小さく制御し、乾燥工程で溶媒（溶媒は水に置換されることが多い）を除去する際に溶媒を閉じ込めていた空間を潰してボイドを含まないようにする。そのため、凝固時の相分離単位を制御することが、均一に制御されたボイドを炭素繊維中に埋め込むためには好ましい。そして、凝固時の相分離単位を制御するためには、凝固の進行中に延伸することで相分離状態を変化させることが必要である。

[0034] 本発明において、凝固価を30～40gとすることが好ましく、33～40gとすることがより好ましい。本発明において凝固価とは、紡糸に用いる溶媒50mlに対して紡糸に用いる重合体を1質量%溶解した溶液に凝固浴液を徐々に滴下し、沈殿生成を開始して溶液が透明から白濁に変化する凝固浴液量（g）と定義する。試験において温度は25℃に調整する。凝固浴液そのものを滴下すると希釈されすぎて白濁が薄く、白濁開始点の判定が困難になることがあるので、凝固浴液中の凝固促進成分のみを滴下して求めた白濁点から、その必要凝固促進分量を含む凝固浴液量に換算して凝固価とすることができる。両者の値が異なった場合は、後者を凝固価とする。凝固価は、重合体の分子量や共重合組成、重合体溶液の濃度、溶媒種類および凝固促進成分種類、溶媒濃度によっても変わり、紡糸条件に合わせてそれぞれ測定する必要があるが、特に凝固浴における溶媒の種類および溶媒濃度によって制御することが好ましい。溶媒濃度が高まるほど、凝固促進成分が減少するので凝固価が高まる。凝固価が30g未満であると凝固の進行が早すぎてボイドの前駆体を形成させることが困難となり、凝固価が40gを超えると凝固が遅くなりすぎて炭素繊維の物性を低下させる。本発明において好ましい凝固価の範囲に制御することで、主に炭素繊維のボイドの繊維径方向の幅と量を制御することができる。凝固価は、共重合成分や凝固促進成分とも関

係するが、共重合成分を含まないPANを各種の溶媒に溶解し、水を凝固促進成分として調べると一般的な傾向としてジメチルアセトアミド<ジメチルホルムアミド<ジメチルスルホキシド<塩化亜鉛水溶液<チオ硫酸ナトリウム水溶液の順に凝固促進分量を多く必要とする。共重合成分等によっても値は変化するが、AN100%、Mw32万のPANを用い、各種溶媒に溶解して、水を凝固促進成分とした場合、各種溶媒による凝固価はそれぞれ、ジメチルアセトアミド4g、ジメチルスルホキシド5g、塩化亜鉛水溶液（60質量%水溶液）10g、チオ硫酸ナトリウム水溶液（54質量%水溶液）20gと異なる値を示す。特に、ジメチルアセトアミドは、より少ない凝固促進分量でも同様な凝固状態の凝固糸を形成できるため、凝固促進分量を減らすことができる利点があり、好ましく用いられる。ジメチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミドを溶媒として用いた場合には、凝固浴の溶媒濃度は60~80質量%の範囲が好ましく、より好ましくは65~75質量%の範囲である。

[0035] 本発明において、凝固浴温度を0~45℃とすることが好ましい。凝固浴温度は溶媒の凝固浴中への拡散速度および凝固促進成分の紡糸溶液への拡散速度に影響を与え、その結果、凝固浴温度が低いほど緻密な凝固糸となり、高強度な炭素繊維が得られ、また、本発明では凝固価の測定自体は一定温度であるが、あえて変更して測定すると温度が高いほど凝固価は高くなるため、そのバランスで適宜設定すればよい。凝固浴温度は、より好ましくは5~40℃であり、更に好ましくは15~35℃である。

[0036] また、好ましくはPAN溶液が凝固浴に浸った後0.1~0.5秒後に凝固糸に機械的に張力を付与することであり、PAN溶液が半凝固状態で延伸が可能となる。張力を付与する方法を例示すると、下向きに吐出したPAN溶液を、凝固浴中ガイドを介して凝固糸走行方向を上向きに変更する際に凝固糸とガイドでの摩擦力を利用する方法がある。そのため、凝固糸に機械的に張力を付与するタイミングを制御するためには、凝固浴中ガイドの液面からの深さを制御することで達成できる。かかる時間が0.1~0.5秒であ

れば、適度に凝固が進んだ状態で張力が付与されるため、ボイドの繊維径方向の幅と量を制御することができる。かかる時間が0.1秒よりも短いと、すなわち凝固が遅くなりすぎて粗大なボイドを形成し、炭素繊維の物性を低下させる。かかる時間が0.5秒よりも長いと、すなわち凝固の進行が早すぎてボイドの前駆体を形成させることが困難となるので、該範囲に糸条に張力を付与するまでの時間は該範囲に設定するのがよい。

[0037] 凝固時の相分離単位を制御するためには、凝固張力を制御することが好ましい。凝固張力とは、凝固工程中の凝固浴出箇所での張力を2回測定し、その平均値を意味する。張力は、張力計により走行する糸条を挟み込んで荷重を測定し、その荷重を測定箇所の工程糸条の織度 ($d t e x$) で割って求めることができる。凝固張力は $1.0 mN / d t e x$ 以上 $2.5 mN / d t e x$ 以下であり、より好ましくは $1.5 mN / d t e x$ 以上 $2.5 mN / d t e x$ 以下であり、さらに好ましくは $1.8 mN / d t e x$ 以上 $2.2 mN / d t e x$ 以下である。 $1.0 mN / d t e x$ よりも小さいと、炭素繊維のボイドのアスペクト比を高めることができない。一方で、 $2.5 mN / d t e x$ よりも大きいと、炭素繊維のボイドのアスペクト比を高める効果は飽和するにもかかわらず、ストランド弾性率や伸度が低下する。凝固張力は、適宜、凝固系の走行方向変更角度、凝固浴中ガイドとの接触面積、凝固浴中ガイド表面処理による摩擦係数制御などにより設定することができる。

[0038] 本発明において、炭素繊維内部に含まれるボイドの繊維径方向の断面における長軸の中心からの距離を制御するためには、前述の凝固状態を示す凝固価と凝固張力を付与するまでの時間と凝固張力をそのバランスで適宜設定すればよく、前述の範囲内で設定するのが好ましい。繊維外側の凝固が進行し、繊維内側の凝固が完全に進行していない状態で高いレベルの凝固張力を付与することにより、炭素繊維内部に含まれるボイドの位置を制御することができる。

[0039] 以下、本発明の炭素繊維の機械的特性を満足させる方法について記載する。

- [0040] 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（以下、ANと称する場合がある）が重合体骨格の主構成成分となっているものをいい、主構成成分とは、通常、重合体骨格の85～100mol%を占めることを言う。
- [0041] 本発明で、炭素繊維の製造で好適に用いられる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。一般に、共重合成分の量が少ないと耐炎化反応が不均一となり、また、共重合成分の量が多いとそれ自体の部位が熱分解して炭素繊維の欠陥として認識される場合がある。好ましい共重合成分の量としては、0.1～0.5質量%である。共重合成分としては、前記観点からカルボキシル基またはアミド基を一つ以上有するものが好ましく例示される。耐熱性の低下を防止するという目的からは、耐炎化促進効果の高いモノマーを少量用いることが好ましく、アミド基よりもカルボキシル基を有する共重合成分を用いることが好ましい。また、含有されるアミド基とカルボキシル基の数は、1つよりも2つ以上であることがより好ましく、その観点からは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、エタクリル酸、マレイン酸およびメサコン酸が好ましく、イタコン酸、マレイン酸およびメサコン酸がより好ましく、中でも、イタコン酸が最も好ましい。
- [0042] 本発明で好適に用いられるポリアクリロニトリル系重合体を製造する重合方法としては、公知の重合方法を選択することができる。本発明の炭素繊維の製造で好適に用いられる紡糸溶液は、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系重合体が可溶性溶媒に溶解したものである。
- [0043] 本発明の炭素繊維の製造で好適に用いられるポリアクリロニトリル系前駆体繊維の製造方法は、乾湿式紡糸法により紡糸口金から吐出させ紡糸する凝固工程と、該凝固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からなる。なお、本発明において、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維を製造する前記一連の工程を、紡糸工程と称する。

[0044] 水洗工程における水浴温度は20～100℃の複数段からなる水洗浴を用い水洗することが好ましい。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。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。かかるシリコン油剤は、変性されたシリコ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ンを含有するものを用いることが好ましい。

[0045] 前記した水洗工程、水浴延伸工程、油剤付与工程、公知の方法で行われた乾燥熱処理工程の後、スチーム延伸を行うことにより、炭素繊維の製造で好適に用いられるポリアクリロニトリル系前駆体繊維が得られる。本発明において、スチーム延伸は、加圧スチーム中において、少なくとも2倍以上延伸するのがよい。

[0046] 本発明の炭素繊維を好適に製造する方法において、前記したポリアクリロニトリル系前駆体繊維を耐炎化、予備炭素化、炭素化して、炭素繊維を得る。

[0047] 本発明において、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維の耐炎化は暴走反応を生じない範囲でできるだけ高い温度で行うことが好ましく、具体的には200～300℃の空気中において行うことが好ましい。本発明において、耐炎化工程の処理時間は、好適には10～100分の範囲で適宜選択することができるが、得られる炭素繊維の力学的物性を向上させる目的から、得られる耐炎化繊維の比重が1.3～1.4の範囲となるように設定することが好ましい。

[0048] 前記耐炎化に引き続いて、予備炭素化を行う。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500～1200℃に

において、比重 1.5～1.8 になるまで熱処理し、予備炭素化繊維を得ることが好ましい。

[0049] 前記予備炭素化に引き続いて、炭素化を行う。本発明では、炭素化工程において、得られた予備炭素化繊維を不活性雰囲気中、最高温度 1200～3000℃において製造し、炭素繊維を得ることが好ましい。

[0050] 炭素化工程の温度は、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ます、両者を勘案して設定するのが良い。より好ましい温度範囲は 1200～1800℃であり、さらに好ましい温度範囲は、1200～1600℃である。

[0051] 炭素化工程の後に、得られた炭素繊維の表面改質のため、電解処理を施すこともできる。電解処理は公知の手法で行うことが好ましい。具体的には、電解処理に用いられる電解液には、硫酸、硝酸および塩酸等の酸性溶液や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、炭酸アンモニウムおよび重炭酸アンモニウムのようなアルカリまたはそれらの塩を水溶液として使用することができる。ここで、電解処理に要する電気量は、適用する炭素繊維の炭素化度に依じて適宜選択することができる。かかる電解処理により、得られる複合材料において炭素繊維とマトリックスとの接着性が適正化でき、接着が強すぎることによる複合材料のブリトルな破壊や、繊維方向の引張強度が低下する問題、繊維方向における引張強度は高いものの、樹脂との接着性に劣り、非繊維方向における強度特性が発現しないというような問題が解消され、得られる複合材料において、繊維方向と非繊維方向の両方向にバランスのとれた強度特性が発現されるようになる。

[0052] かかる電解処理の後、得られた炭素繊維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。サイジング処理は公知の手法で行うことが好ましい。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。

[0053] 本明細書に記載の各種物性値の測定方法は以下の通りである。

[0054] <ボイド評価>

炭素繊維内部に含まれるボイドの繊維径方向の断面における平均幅は、以下のようにして求める。まず、炭素繊維の繊維軸と垂直方向に、集束イオンビーム（FIB）により厚さ100nmの薄片を作製し、炭素繊維の繊維径方向の断面に対して透過型電子顕微鏡（TEM）により1万倍で観察し、TEM観察像に対して次の（イ）～（ハ）の手順で画像処理を行う。

（イ）1万倍で観察したTEM観察像をさらに34倍拡大し、JTrim（ジェイ・トリム）を用いて適用の強さを50としてノイズ処理を行う。

（ロ）JTrim（ジェイ・トリム）を用いて、（イ）で得られた画像に対してノーマライズ処理を行う。

（ハ）JTrim（ジェイ・トリム）を用いて、（ロ）で得られた画像に対して境界の閾値を130～160として2値化処理を行う。

[0055] 上記（イ）～（ハ）の画像処理で得られた画像の白い部分をボイドとし、画像処理ソフトImageJ（イメージ・ジェイ）を用いて各ボイドの端から端の中で最も長くなる部分の長さを測定して各ボイドの繊維径方向の幅とし、測定した全ボイドの算術平均値をボイドの繊維径方向の断面における平均幅とする。各ボイドの端から端の中で最も長くなる部分の長さの決定は目視で行い、連続して3回評価した結果の最も長くなる部分の長さを用いる。なお、測定する炭素繊維の単繊維のサンプリングは炭素繊維から無作為に行う。測定は炭素繊維の繊維径方向の断面全体に渡って行い、3断面行う。また、幅1nm未満のボイドは平均幅の計算には用いないものとする。

[0056] 繊維径方向の断面の長軸を含む繊維軸方向の断面におけるボイドの平均アスペクト比は、以下のようにして求める。まず、炭素繊維の繊維軸方向に、炭素繊維の繊維径方向の断面の長軸を含むように集束イオンビーム（FIB）により厚さ100nmの薄片を作製し、炭素繊維の繊維軸方向の断面に対して透過型電子顕微鏡（TEM）により1万倍で観察し、上記の（イ）～（

ハ) の手順で画像処理を行う。上記 (イ) ~ (ハ) の画像処理で得られた画像の白い部分をボイドとし、画像処理ソフト Image J (イメージ・ジェイ) を用いて測定を行う。

[0057] ここで、サンプリングした炭素繊維の繊維軸方向と垂直方向の表面から表面に対して最も長い距離の直線を炭素繊維の繊維径方向の断面の長軸とする。長軸の決定は目視で行い、連続して3回評価した結果の最も長い距離の直線とする。ボイドの端から端の中で最も長くなる部分の長さについて、繊維軸と垂直方向の長さをボイドの径方向の幅、繊維軸方向の長さをボイドの繊維軸方向の長さとする。ボイドの端から端の中で最も長くなる部分の長さの決定は目視で行い、連続して3回評価した結果の最も長くなる部分の長さを用いる。さらに、ボイドの繊維径方向の幅をボイドの繊維軸方向の長さで除した値を、そのボイドのアスペクト比とし、測定した全ボイドの算術平均値をボイドの平均アスペクト比とする。なお、測定する炭素繊維の単繊維のサンプリングは炭素繊維から無作為に行う。測定は炭素繊維の繊維軸方向に対して2.1 μm の長さ全面に渡って行き、3断面行う。また、ボイドの径方向の幅、もしくはボイドの繊維軸方向の長さが1 nm未満の場合は平均アスペクト比の計算には用いないものとする。

[0058] 炭素繊維内部のボイド含有率は、以下のようにして求める。まず、炭素繊維の繊維軸方向に、炭素繊維の繊維径方向の断面の長軸を含むように集束イオンビーム (FIB) により厚さ100 nmの薄片を作製し、炭素繊維の繊維軸方向の断面に対して透過型電子顕微鏡 (TEM) により1万倍で観察し、上記の (イ) ~ (ハ) の手順で画像処理を行う。上記 (イ) ~ (ハ) の画像処理で得られた画像の白い部分をボイドとし、画像処理ソフト Image J (イメージ・ジェイ) を用いて測定を行う。ここで、サンプリングした炭素繊維の繊維軸方向と垂直方向の表面から表面に対して最も長い距離の直線を炭素繊維の繊維径方向の断面の長軸とする。長軸の決定は目視で行い、連続して3回評価した結果の最も長い距離の直線を用いる。ボイドの端から端の中で最も長くなる部分の長さについて、繊維軸と垂直方向の長さをボイド

の径方向の幅、繊維軸方向の長さをボイドの繊維軸方向の長さとする。ボイドの端から端の中で最も長くなる部分の長さの決定は目視で行い、連続して3回評価した結果の最も長くなる部分の長さを用いる。ボイドの形状を楕円とし、ボイド含有率を下記式で算出する。なお、測定する炭素繊維の単繊維のサンプリングは炭素繊維から無作為に行う。測定は炭素繊維の繊維軸方向に対して2.1 μm の長さ全面に渡って行き、3断面行う。

$$\text{ボイド含有率 (面積\%)} = \frac{\sum \{ (\text{各ボイドの径方向の幅} (\mu\text{m})) / 2 \times (\text{各ボイドの繊維軸方向の長さ} (\mu\text{m})) / 2 \times \pi \}}{\{ \text{炭素繊維径} (\mu\text{m}) \times 2.1 (\mu\text{m}) \}}$$

炭素繊維内部に含まれるボイドの繊維径方向の断面における長軸の midpoint からの距離は、以下のようにして求める。まず、炭素繊維の繊維軸と垂直方向に、集束イオンビーム (FIB) により厚さ100 nmの薄片を作製し、炭素繊維の繊維径方向の断面に対して透過型電子顕微鏡 (TEM) により1万倍で観察し、上記の (イ) ~ (ハ) の手順で画像処理を行う。上記 (イ) ~ (ハ) の画像処理で得られた画像の白い部分をボイドとし、画像処理ソフト ImageJ (イメージ・ジェイ) を用いて測定を行う。

[0059] ここで、サンプリングした炭素繊維の繊維軸方向と垂直方向の表面から表面に対して最も長い距離の直線を長軸とし、その直線を2等分する点を長軸の midpoint とする。長軸の決定は目視で行い、連続して3回評価した結果の最も長い距離の直線を用いる。炭素繊維の繊維径方向の断面における長軸の midpoint から炭素繊維内部に含まれるボイドまでの直線を引いたときに、最も短く引かれた直線の長さを、炭素繊維内部に含まれるボイドの繊維径方向の断面における長軸の midpoint からの距離とする。なお、測定する炭素繊維の単繊維のサンプリングは炭素繊維から無作為に行う。測定は炭素繊維の繊維径方向の断面全体に渡って行き、3断面行う。

[0060] ボイド評価に用いた透過型電子顕微鏡 (TEM) の条件は以下の通りである。

・装置：日立製H-9000UHR

- ・加速電圧：300kV
- ・観察倍率：1万倍

＜炭素繊維の断面形状＞

炭素繊維の繊維軸と垂直方向に、集束イオンビーム（FIB）により厚さ100nmの薄片を作製し、炭素繊維の繊維径方向の断面に対して透過型電子顕微鏡（TEM）により1万倍で観察し、TEM観察像に対して断面形状を決定する。炭素繊維の繊維軸方向と垂直方向の表面から表面に対して最も長い距離の直線を長軸、長軸の midpoint と外周上の2点を通り長軸に直交する線分を短軸とする。断面の外周上に凹部を有さず、かつ式（1）を満たす断面を略円形とし、断面の外周上に凹部を有さず、かつ式（2）を満たす断面を略楕円形とする。なお、凹部とは、深さ0.5μm以上の凹みのことである。ここで、凹みとは、繊維径方向の断面の外周上のある点において引いた接線が、断面の外側を通過して他の外周上の点と接する場合、すなわち、断面の外側を通過して、断面の外周と2点以上で接する接線を引くことができる場合に、その接線と繊維径方向の断面の外周で囲まれた領域を指す。また、深さとは、繊維径方向の断面の外周であり、かつ凹みの外周である点から、凹みの外周である接線までの距離のうち、最大のものを表す。

$$1.00 \leq \text{長軸} / \text{短軸} < 1.03 \quad \dots (1)$$

$$1.03 \leq \text{長軸} / \text{短軸} \leq 1.70 \quad \dots (2)$$

なお、透過型電子顕微鏡（TEM）の条件は以下の通りである。

- ・装置：日立製H-9000UHR
- ・加速電圧：300kV
- ・観察倍率：1万倍

＜炭素繊維のストランド弾性率と伸度＞

炭素繊維のストランド弾性率と伸度は、JIS-R-7608（2004）の樹脂含浸ストランド試験法に準拠し、次の手順に従い求める。樹脂処方としては、“セロキサイド（登録商標）”2021P（ダイセル化学工業社製）／3フッ化ホウ素モノエチルアミン（東京化成工業（株）製）／アセト

ン = 100 / 3 / 4 (質量部) を用い、硬化条件としては、常圧、温度 125℃、時間 30 分を用いる。炭素繊維のストランド 10 本を測定し、その平均値をストランド弾性率および伸度とする。

[0061] <炭素繊維の繊維径>

測定する炭素繊維について、単位長さあたりの質量 (g/m) を密度 (g/m³) で除して、さらにフィラメント数で除して求められる単繊維断面積から、断面形状が真円と仮定して求める。

[0062] <比重測定>

測定する繊維について、1 m サンプルングし、比重液を α -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。

[0063] <凝固張力>

凝固工程中の凝固浴出箇所では張力を 2 回測定し、その平均値を意味する。張力は、張力計により走行する糸条を挟み込んで荷重を測定し、その荷重を測定箇所の工程糸条の織度 (d t e x) で割って求める。

実施例

[0064] [実施例 1]

アクリロニトリル 99.5 mol% とイタコン酸 0.5 mol% からなる共重合体を、ジメチルスルホキシドを溶媒とし、重合開始剤を用い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製造した。製造されたポリアクリロニトリル系重合体に、アンモニアガスを用いてイタコン酸を中和しつつ、アンモニウム基をポリアクリロニトリル系共重合体に導入し、極限粘度が 3.4 である紡糸溶液を得た。

[0065] 得られた紡糸溶液を紡糸口金から一旦空気中に吐出し、25℃ にコントロールした 70% 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とした。このときの凝固価は 36 g、凝固浴液面から凝固浴中の折り返しガイドまでの距離を 10 cm にして糸条が凝固浴中の折り返しガイドに接触するまでの時間は 0.25 秒、凝固浴を出たあとの糸条の凝固張力は 2.0 mN / d t e x であった。この凝固糸条を、常法に

より水洗した後、4槽の温水浴中で第1浴から10℃ずつ昇温して、第4浴の温度を95℃とした。またこのときトータルの延伸倍率は2.5倍とした。続いて、この水浴延伸後の繊維に対して、アミノ変性シリコン系シリコン油剤を付与し、160℃の加熱ローラーを用いて、乾燥緻密化処理を行い、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、単繊維繊度0.7 dtexのポリアクリロニトリル系前駆体繊維を得た。次に、得られたポリアクリロニトリル系前駆体繊維を温度250~280℃の空気中において、延伸比1.00で延伸しながら耐炎化処理し、耐炎化繊維を得た。得られた耐炎化繊維を、温度300~800℃の窒素雰囲気中において、延伸比1.10で延伸しながら予備炭素化処理を行い、予備炭素化繊維を得た。得られた予備炭素化繊維を、窒素雰囲気中において、最高温度1500℃で炭素化処理を行った。引き続き硫酸水溶液を電解液として電解表面処理し、水洗、乾燥した後、サイジング剤を付与し、炭素繊維を得た。

[0066] 凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の中心から2.0 μm以内のボイド比率、長軸の中心から1.8 μm以内のボイド比率、炭素繊維物性を表1にまとめた。なお、表1に記載したボイドに関する各項目はN=3の各視野における平均値を示したものであり、各項目の値はそれぞれ、ボイドの平均幅：12、15、18 nm、平均アスペクト比：30、35、25、含有率：1.3、1.5、1.6%、長軸の中心から2.0 μm以内のボイド比率：93、90、87%であった。（なお、以降の実施例、比較例においても、表1に記載したボイドに関する各項目はN=3の各視野における平均値を示したものである。）また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0067] [実施例2]

凝固浴を出たあとの糸条の凝固張力が2.4 mN/dtexになるように、凝固浴中ガイドの表面を処理して摩擦係数を制御した以外は実施例1と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイド

の平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の中心から $2.0 \mu\text{m}$ 以内のボイド比率、長軸の中心から $1.8 \mu\text{m}$ 以内のボイド比率、炭素繊維物性を表 1 にまとめた。また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0068] [実施例 3]

凝固浴を出たあとの糸条の凝固張力が $1.2 \text{mN}/\text{d t e x}$ になるように、凝固浴中ガイドの表面を処理して摩擦係数を制御した以外は実施例 1 と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の中心から $2.0 \mu\text{m}$ 以内のボイド比率、長軸の中心から $1.8 \mu\text{m}$ 以内のボイド比率、炭素繊維物性を表 1 にまとめた。また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0069] [実施例 4]

凝固浴を出たあとの糸条の凝固張力が $1.0 \text{mN}/\text{d t e x}$ になるように、凝固浴中ガイドの表面を処理して摩擦係数を制御した以外は実施例 1 と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の中心から $2.0 \mu\text{m}$ 以内のボイド比率、長軸の中心から $1.8 \mu\text{m}$ 以内のボイド比率、炭素繊維物性を表 1 にまとめた。また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0070] [比較例 1]

凝固浴を出たあとの糸条の凝固張力が $0.8 \text{mN}/\text{d t e x}$ になるように、凝固浴中ガイドの表面を処理して摩擦係数を制御した以外は実施例 1 と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の中心から $2.0 \mu\text{m}$ 以内のボイド比率、長軸の中心から $1.8 \mu\text{m}$ 以内のボイド比率、炭素繊維物性を表 1 にまとめた。また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0071] [比較例 2]

凝固浴を出たあとの糸条の凝固張力が $2.7 \text{mN}/\text{d t e x}$ になるように、凝固浴中ガイドの表面を処理して摩擦係数を制御した以外は、実施例 1 と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイ

ドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の中心から $2.0\mu\text{m}$ 以内のボイド比率、長軸の中心から $1.8\mu\text{m}$ 以内のボイド比率、炭素繊維物性を表1にまとめた。また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0072] [実施例5]

凝固価が 40g になるように 25°C にコントロールしたジメチルスルホキシドの水溶液濃度を 75% にした以外は、実施例1と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の中心から $2.0\mu\text{m}$ 以内のボイド比率、長軸の中心から $1.8\mu\text{m}$ 以内のボイド比率、炭素繊維物性を表1にまとめた。また、炭素繊維の断面形状は略円形であった。

[0073] [比較例3]

凝固価が 50g になるように 25°C にコントロールしたジメチルスルホキシドの水溶液濃度を 81% にした以外は、実施例1と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の中心から $2.0\mu\text{m}$ 以内のボイド比率、長軸の中心から $1.8\mu\text{m}$ 以内のボイド比率、炭素繊維物性を表1にまとめた。また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0074] [比較例4]

凝固価が 25g になるように 25°C にコントロールしたジメチルスルホキシドの水溶液濃度を 40% にした以外は、実施例1と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の中心から $2.0\mu\text{m}$ 以内のボイド比率、長軸の中心から $1.8\mu\text{m}$ 以内のボイド比率、炭素繊維物性を表1にまとめた。高いストランド弾性率と高い伸度を達成するものの、炭素繊維内部のボイド含有率は低く、軽量化の面で十分でなかった。また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0075] [実施例6]

凝固浴液面から凝固浴中の折り返しガイドまでの距離を 4cm にして糸条

が凝固浴中の折り返しガイドに接触するまでの時間を0.10秒にした以外は、実施例1と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の midpoint から2.0 μm 以内のボイド比率、長軸の midpoint から1.8 μm 以内のボイド比率、炭素繊維物性を表1にまとめた。また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0076] [比較例5]

凝固浴液面から凝固浴中の折り返しガイドまでの距離を2cmにして糸条が凝固浴中の折り返しガイドに接触するまでの時間を0.05秒にした以外は、実施例1と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の midpoint から2.0 μm 以内のボイド比率、長軸の midpoint から1.8 μm 以内のボイド比率、炭素繊維物性を表1にまとめた。また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0077] [実施例7]

凝固浴液面から凝固浴中の折り返しガイドまでの距離を16cmにして糸条が凝固浴中の折り返しガイドに接触するまでの時間を0.40秒にした以外は、実施例1と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の midpoint から2.0 μm 以内のボイド比率、長軸の midpoint から1.8 μm 以内のボイド比率、炭素繊維物性を表1にまとめた。また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0078] [比較例6]

凝固浴液面から凝固浴中の折り返しガイドまでの距離を24cmにして糸条が凝固浴中の折り返しガイドに接触するまでの時間を0.60秒にした以外は、実施例1と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の midpoint から2.0 μm 以内のボイド比率、長軸の midpoint から1.8 μm 以内のボイド比率

、炭素繊維物性を表1にまとめた。高いストランド弾性率と高い伸度を達成するものの、炭素繊維内部のボイド含有率は低く、軽量化の面で十分でなかった。また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0079] [実施例8]

ポリアクリロニトリル系前駆体繊維の単繊維繊度が1.0 d t e xになるように紡糸溶液の吐出量を調整した以外は実施例1と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の中心から2.0 μ m以内のボイド比率、長軸の中心から1.8 μ m以内のボイド比率、炭素繊維物性を表1にまとめた。実施例1~7と比較して繊維径が大きくなったため炭素繊維の内外に存在する弾性率差によりストランド弾性率は低下したが、軽量化と炭素繊維物性を両立したものであった。また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0080] [実施例9]

ポリアクリロニトリル系前駆体繊維の単繊維繊度が1.0 d t e xになるように紡糸溶液の吐出量を調整した以外は実施例4と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の中心から2.0 μ m以内のボイド比率、長軸の中心から1.8 μ m以内のボイド比率、炭素繊維物性を表1にまとめた。実施例1~7と比較して繊維径が大きくなったため炭素繊維の内外に存在する弾性率差によりストランド弾性率は低下したが、軽量化と炭素繊維物性を両立したものであった。また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0081] [比較例7]

ポリアクリロニトリル系前駆体繊維の単繊維繊度が1.0 d t e xになるように紡糸溶液の吐出量を調整した以外は比較例1と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の中心から2.0 μ m以内のボイド比率、長軸の中心から1.8 μ m以内のボイド比率、炭素繊維物性を表1にまとめた。また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0082] [比較例 8]

ポリアクリロニトリル系前駆体繊維の単繊維繊度が 1.0 d t e x になるように紡糸溶液の吐出量を調整した以外は比較例 2 と同様にして炭素繊維を得た。凝固条件、得られた炭素繊維内部に有するボイドの平均幅、平均アスペクト比、含有率、長軸の中心から 2.0 μ m 以内のボイド比率、長軸の中心から 1.8 μ m 以内のボイド比率、炭素繊維物性を表 1 にまとめた。また、炭素繊維の断面形状は略楕円形であった。

[0083]

[表1]

【表1】

	凝固条件				ポイド				炭素繊維物性			
	凝固価 g	張力付与 までの時間 秒	凝固張力 mN/dtex	平均幅 nm	平均 アスペクト 比	含有率 面積%	ポイド比率*		繊維径 μm	比重	ストランド弾性率 GPa	伸度 %
							2.0 μm 以内	1.8 μm 以内				
実施例1	36	0.25	2.0	15	30	1.5	90	88	5.4	1.76	325	2.0
実施例2	36	0.25	2.4	13	45	1.6	85	81	5.4	1.76	326	1.9
実施例3	36	0.25	1.2	14	5.0	1.4	88	82	5.4	1.75	312	2.0
実施例4	36	0.25	1.0	15	3.0	1.4	82	77	5.4	1.75	304	1.9
比較例1	36	0.25	0.8	13	1.2	1.4	85	81	5.4	1.75	284	1.6
比較例2	36	0.25	2.7	14	52	1.6	83	78	5.4	1.76	326	1.6
実施例5	40	0.25	2.0	25	31	3.0	82	80	5.4	1.73	320	1.9
比較例3	50	0.25	2.0	40	29	7.0	81	78	5.4	1.70	307	1.5
比較例4	25	0.25	2.0	8	30	0.2	82	80	5.4	1.80	329	1.9
実施例6	36	0.10	2.0	80	27	3.2	70	62	5.4	1.73	319	1.7
比較例5	36	0.05	2.0	120	25	5.0	50	41	5.4	1.72	313	1.2
実施例7	36	0.40	2.0	3	33	0.5	91	86	5.4	1.80	328	2.1
比較例6	36	0.60	2.0	2	35	0.3	91	90	5.4	1.80	329	2.1
実施例8	36	0.25	2.0	14	30	1.4	92	90	6.9	1.75	295	2.1
実施例9	36	0.25	1.0	15	4.0	1.5	87	86	6.9	1.76	274	2.0
比較例7	36	0.25	0.6	13	1.2	1.5	90	89	6.9	1.76	256	1.6
比較例8	32	0.25	2.7	14	51	1.6	88	86	6.9	1.76	293	1.3

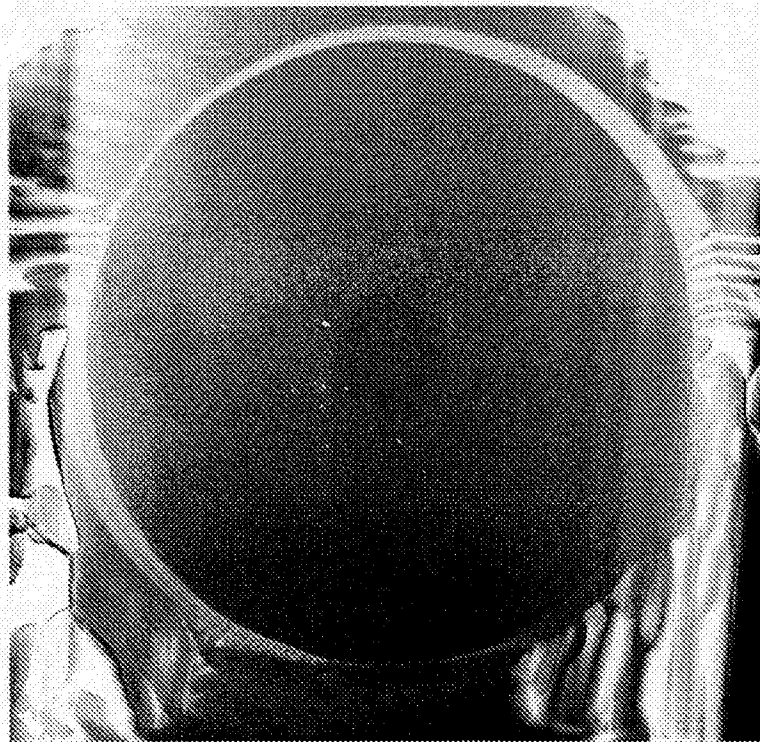
* : 長軸の中心から2.0 μm以内のポイド比率、および長軸の中心から1.8 μm以内のポイド比率を表す。

請求の範囲

- [請求項1] 繊維径方向の断面の長軸を含む繊維軸方向の断面におけるポイド含有率が0.3面積%以上5.0面積%以下、ポイドの平均アスペクト比が2.0以上5.0以下であり、繊維径方向の断面におけるポイドの平均幅が3nm以上100nm以下である炭素繊維。
- [請求項2] ポイドの平均アスペクト比が10以上50以下である請求項1記載の炭素繊維。
- [請求項3] ポイド含有率が0.3面積%以上2.0面積%以下である請求項1または2記載の炭素繊維。
- [請求項4] 繊維径方向の断面において、繊維径方向の断面における長軸の midpoint から2.0 μ m以内の距離に前記断面上のポイド数の80%以上のポイドを含む請求項1～3いずれか記載の炭素繊維。
- [請求項5] スtrand弾性率220GPa以上400GPa以下、伸度1.7%以上2.7%以下である請求項1～4いずれか記載の炭素繊維。
- [請求項6] 請求項1～5いずれか記載の炭素繊維の製造方法であって、ポリアクリロニトリル系紡糸溶液を凝固工程を経て紡糸してポリアクリロニトリル系前駆体繊維を得る紡糸工程と、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維を200～300 $^{\circ}$ Cの酸化性雰囲気下で耐炎化処理して耐炎化繊維を得る耐炎化工程と、耐炎化繊維を500～1200 $^{\circ}$ Cの不活性雰囲気下で予備炭素化処理して予備炭素化繊維を得る予備炭素化工程と、予備炭素化繊維を1200～3000 $^{\circ}$ Cの不活性雰囲気下で炭素化処理して炭素繊維を得る炭素化工程を有し、紡糸工程での凝固工程の凝固張力が1.0mN/dtex以上2.5mN/dtex以下であることを特徴とする炭素繊維の製造方法。

[図1]

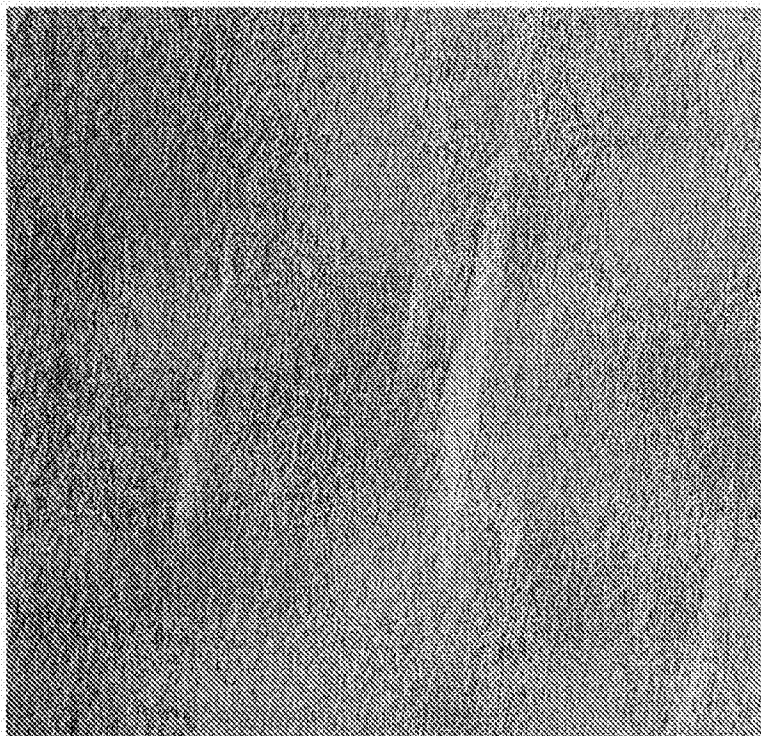
【図1】



500 nm

[図2]

【図2】



100 nm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER D01F9/22(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) D01F9/08-9/32, D01F6/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-49524 A (Toray Industries, Inc.), 20 February 2001 (20.02.2001), example 3 (Family: none)	1-6
A	JP 2010-255159 A (Toray Industries, Inc.), 11 November 2010 (11.11.2010), example 15 (Family: none)	1-6
A	JP 2004-76208 A (Toray Industries, Inc.), 11 March 2004 (11.03.2004), example 1 (Family: none)	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 May 2015 (26.05.15)		Date of mailing of the international search report 02 June 2015 (02.06.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. D01F9/22(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. D01F9/08-9/32, D01F6/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-49524 A（東レ株式会社）2001.02.20, 実施例3（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2010-255159 A（東レ株式会社）2010.11.11, 実施例15（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2004-76208 A（東レ株式会社）2004.03.11, 実施例1（ファミリーなし）	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 26.05.2015	国際調査報告の発送日 02.06.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 齋藤 克也 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 9344