

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034212**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.01.17

(21) Номер заявки
201691515

(22) Дата подачи заявки
2015.02.13

(51) Int. Cl. **C08J 9/00** (2006.01)
B29B 15/08 (2006.01)
C01B 31/00 (2006.01)
D01F 6/54 (2006.01)
D01F 9/14 (2006.01)
D01F 9/22 (2006.01)

(54) **ПОРИСТЫЙ УГЛЕРОДИСТЫЙ МАТЕРИАЛ, КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ, АРМИРОВАННЫЙ УГЛЕРОДИСТЫМ МАТЕРИАЛОМ, ПРЕДШЕСТВЕННИК ПОРИСТОГО УГЛЕРОДИСТОГО МАТЕРИАЛА, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕДШЕСТВЕННИКА ПОРИСТОГО УГЛЕРОДИСТОГО МАТЕРИАЛА И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДИСТОГО МАТЕРИАЛА**

(31) **2014-034901**

(32) **2014.02.26**

(33) **JP**

(43) **2017.02.28**

(86) **PCT/JP2015/053972**

(87) **WO 2015/129488 2015.09.03**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ТОРЭЙ ИНДАСТРИЗ, ИНК. (JP)

(72) Изобретатель:
**Михара Такааки, Танака Кентаро,
Такеути Косаку, Хоригути Томоюки
(JP)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) JP-A-2011228086
JP-A-5195324
JP-A-398624
JP-A-201299363
JP-A-274615
JP-A-200444074
WO-A1-2009084390

(57) Предлагается углеродистый материал, имеющий непрерывную пористую структуру, ориентированную по оси растяжения, который можно использовать в качестве структурного материала, превосходного по межфазной адгезии, и способ его получения. Проблема, описанная выше, может быть решена с помощью пористого углеродистого материала, имеющего непрерывную пористую структуру, по меньшей мере, в его части, в котором непрерывная пористая структура имеет степень ориентации, измеренную с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения или метода компьютерной рентгеновской томографии, равную 1,10 или больше.

B1

034212

034212

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к пористому углеродистому материалу, который может использоваться в качестве структурного материала, превосходного по межфазной адгезии, к композитному материалу, армированному углеродистым материалом, к предшественнику пористого углеродистого материала, к способу получения предшественника пористого углеродистого материала, и к способу получения пористого углеродистого материала.

Уровень техники

Углеродистые материалы представляют собой основные материалы, используемые в различных применениях, с точки зрения высокой химической стабильности и высокой термостойкости, высокой электропроводности и высокой прочности, высокой технологичности, высокой биологической совместимости, и тому подобное. Обычные углеродистые материалы включают угольную сажу с высокой электропроводностью, углеродные нанотрубки, фуллерен и графен. Однако поскольку они имеют форму частиц, и эти частицы не соединены друг с другом, например, даже когда они объединяются в композицию со смолой в качестве наполнителей, воздействие улучшения прочности является ограниченным. И поскольку инфильтрация смолы в пустоты в наполнителе является ограниченной, так что в наполнителе остаются пустоты, воздействие улучшения прочности является ограниченным в случае формирования композитного материала. Также, в частности, углеродное волокно, которое представляет собой пример углеродистых материалов иных, чем те, которые описаны выше, используется в различных применениях с сосредоточением на структурном материале, с точки зрения его характеристик, например, прочности, модуля упругости, химической и термической стабильности, высокой электропроводности, малой плотностью по сравнению с металлом, и тому подобное. Кроме того, в случае использования в качестве структурного материала, он часто используется посредством объединения в композицию с термоусадочной или термопластичной смолой. Однако сродство между поверхностью углеродного волокна и смолой является низким, и поскольку уменьшается прочность композитного материала из-за отслаивания, осуществляют различные исследования с сосредоточением на поверхностной обработке углеродного волокна. Например, в патентном документе 1 описан способ придания пористости поверхности углеродного волокна посредством активирующей обработки.

Однако с использованием только лишь поверхностной обработки углеродного волокна, имеющего диаметр примерно несколько мкм, та поверхность, которая может вносить вклад в улучшение адгезивной силы, присутствует только на поверхности углеродного волокна, на которую воздействует обработка, и удельная площадь поверхности реально является малой, и по этой причине, граница раздела для контакта смолы с углеродным волокном является малой и имеется предел улучшения прочности при отслаивании. По этой причине, исследуется улучшение прочности при отслаивании посредством придания закорявающего воздействия смолы в дополнение к приданию пористости не только поверхности, но также и всему углеродному волокну, для увеличения удельной поверхности, тем самым увеличивая границу раздела контакта между смолой и углеродным волокном.

Например, пример введения непрерывной пористой структуры в сам углеродистый материал посредством смешивания термоусадочной смолы с термопластичной смолой, отверждения термоусадочной смолы, а затем осуществления карбонизации после удаления термопластичной смолы показан в Патентном документе 2. Также, в Патентном документе 3 описывается способ получения пористого углеродного волокна посредством прядения сочетания несовместимых полимеров друг с другом, с последующим растяжением.

Документы предыдущего уровня техники

Патентные документы:

Патентный документ 1: JP-A-61-282430.

Патентный документ 2: JP-A-2004-259593.

Патентный документ 3: JP-A-2-160924.

Сущность изобретения

Проблемы, которые должно решать изобретение

Относительно активированного углеродного волокна, описанного в патентном документе 1, поскольку поры формируются однонаправленно от поверхности углеродистого материала в его внутреннюю часть во время процесса активации, на поверхности волокна формируется бесконечное количество нерегулярностей, так что площадь границы раздела, где смола вступает в контакт с углеродным волокном, резко увеличивается. Однако поскольку нерегулярности действуют в качестве дефектов на прочность на растяжение, сложно поддерживать такую прочность волокна, которая требуется от углеродного волокна в качестве структурного материала. Также, Патентный документ 1 описывает технологию, относящуюся к углеродистому материалу, имеющему совместно-непрерывную структуру, полученную посредством объединения термоусадочной смолы с термопластичной смолой с формированием совместно-непрерывной структуры, а затем осуществления карбонизации, но, поскольку термоусадочная смола имеет низкую молекулярную массу, прядомость является плохой, так что формирование волокна является невозможным. Кроме того, даже если получается длинный и тонкий волокнистый углеродистый материал, поскольку растяжение не осуществляется, совместно-непрерывная структура находится в неориен-

тированном состоянии в качестве углеродистого материала, так что та прочность, которая требуется от углеродистого материала в качестве структурного материала, не может быть получена. Кроме того, патентный документ 2 описывает технологию получения пористого углеродного волокна посредством объединения несовместимых полимеров друг с другом. Однако в соответствии с объединением несовместимых полимеров друг с другом, даже когда прядильный раствор, образующий островковую структуру, растягивается длинным и тонким, только углеродные волокна с водоотталкивающим эффектом получают в случае, когда смола, которая устраняется при карбонизации, присутствует в малом количестве, или получается большое количество тонких и коротких углеродных волокон, в случае, когда смола, которая устраняется при карбонизации, присутствует в большом количестве. По этой причине, невозможно получить сплошное углеродное волокно, у которого площадь поверхности, которая может вносить вклад в улучшение межфазной адгезии, значительно увеличивается. Настоящее изобретение предлагает пористый углеродистый материал, который является превосходным по прочности и межфазной адгезии к смоле матрицы, посредством формирования непрерывной пористой структуры, по меньшей мере, в части пористого углеродистого материала, в котором непрерывная пористая структура является ориентированной в определенном конкретном направлении.

Средства решения проблемы

Для решения рассмотренной выше проблемы, пористый углеродистый материал по настоящему изобретению представляет собой пористый углеродистый материал, имеющий непрерывную пористую структуру, по меньшей мере, в его части, в которой непрерывная пористая структура имеет степень ориентации, измеренную с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения или метода компьютерной рентгеновской томографии, равную 1,10 или больше.

Композитный материал, армированный углеродистым материалом по настоящему изобретению, представляет собой композитный материал, армированный углеродистым материалом, который получают посредством объединения в композицию пористого углеродистого материала по настоящему изобретению со смолой.

Способ получения предшественника пористого углеродистого материала по настоящему изобретению представляет собой способ получения предшественника пористого углеродистого материала, включающий:

стадию 1: стадию, на которой карбонизируемая смола и устраняемая смола приводятся в состояние совместимой смеси с получением смеси смол;

стадию 2: стадию, на которой смесь смол, полученная на стадии 1, формируется и подвергается воздействию разделения фаз, с получением при этом материала предшественника, имеющего совместно-непрерывную структуру разделения фаз; и

стадию 3: стадию, на которой материал предшественник, полученный на стадии 2, подвергается воздействию растяжения.

Способ получения пористого углеродистого материала по настоящему изобретению представляет собой способ получения пористого углеродистого материала, включающий стадию, на которой предшественник пористого углеродистого материала, полученный с помощью способа получения предшественника пористого углеродистого материала по настоящему изобретению, карбонизируется, и устраняемая смола удаляется из него.

Вариант осуществления способа получения пористого углеродистого материала по настоящему изобретению представляет собой способ получения пористого углеродистого материала, включающий:

стадию 1: стадию, на которой карбонизируемая смола и устраняемая смола приводятся в состояние совместимой смеси с получением смеси смол;

стадию 2: стадию, на которой смесь смол, полученная на стадии 1, формируется и подвергается воздействию разделения фаз, с получением при этом материала предшественника, имеющего совместно-непрерывную структуру разделения фаз;

стадию 3: стадию, на которой материал предшественник, полученный на стадии 2, подвергается воздействию растяжения; и

стадию 5': стадию обработки карбонизации, на которой предшественник пористого углеродистого материала, полученный на стадии 3, карбонизируется, и устраняемая смола удаляется из него.

В дополнение к этому, вариант осуществления способа получения пористого углеродистого материала по настоящему изобретению представляет собой способ получения пористого углеродистого материала, включающий:

стадию 1: стадию, на которой карбонизируемая смола и устраняемая смола приводятся в состояние совместимой смеси с получением смеси смол;

стадию 2: стадию, на которой смесь смол, полученная на стадии 1, формируется и подвергается воздействию разделения фаз, с получением при этом материала предшественника, имеющего совместно-непрерывную структуру разделения фаз;

стадию 3: стадию, на которой материал предшественник, полученный на стадии 2, подвергается воздействию растяжения с получением предшественника пористого углеродистого материала;

стадию 4: стадию, на которой устраняемая смола удаляется из предшественника пористого углерод-

дистого материала, полученного на стадии 3; и

стадию 5: стадию обработки карбонизации, на которой предшественник пористого углеродистого материала из которого удалена устраняемая смола, полученного на стадии 4, карбонизируется.

Предшественник пористого углеродистого материала по настоящему изобретению представляет собой предшественник пористого углеродистого материала, имеющий совместно-непрерывную структуру разделения фаз, по меньшей мере, в его части, при этом совместно-непрерывная структура разделения фаз имеет степень ориентации, измеренную с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения или метода компьютерной рентгеновской томографии, равную 1,10 или больше.

Преимущества изобретения

В соответствии с настоящим изобретением, может быть получен пористый углеродистый материал, который является превосходным по прочности и межфазной адгезии к смоле матрицы, посредством формирования непрерывной пористой структуры, по меньшей мере, в части пористого углеродистого материала, в котором непрерывная пористая структура является ориентированной в определенном конкретном направлении.

Краткое описание чертежей

Чертеж представляет собой сделанную с помощью сканирующего электронного микроскопа фотографию продольного сечения пористого углеродного волокна по настоящему изобретению, полученного в примере 1.

Способ осуществления изобретения

Пористый углеродистый материал.

Является важным то, что пористый углеродистый материал (далее в настоящем документе иногда просто упоминается как "материал") по настоящему изобретению имел непрерывную пористую структуру, по меньшей мере, в его части. Непрерывная пористая структура, как упоминается в настоящем документе, означает, что когда продольное сечение или поперечное сечение пористого углеродистого материала по настоящему изобретению или поверхность измельченного пористого углеродистого материала наблюдается с помощью сканирующего электронного микроскопа на вторичных электронах (далее в настоящем документе упоминается как SEM), подтверждается состояние, в котором поры являются непрерывными в трех измерениях, и что когда наблюдение осуществляется посредством наклона образца, состояние, в котором поры наблюдаются сходным образом, также подтверждается. Наклон образца означает, что во время наблюдения с помощью электронного микроскопа, пыль, такая как мелкий песок, или характерная конкретная часть образца определяется в качестве мишени, и столик наклоняется таким образом, что мишень помещается в центр изображения. Угол наклона является достаточным, если состояние, в котором поры являются непрерывными, подтверждается, и он является достаточным, когда столик может быть наклонен под углом приблизительно 20°. Поскольку в материале формируется непрерывная пористая структура, как описано выше, можно значительно увеличить площадь поверхности, по сравнению с углеродистым материалом, имеющим такой же объем. Например, в случае формирования композитного материала, поскольку площадь, где смола матрицы вступает в контакт с углеродистым материалом, резко возрастает, можно резко повысить прочность композитного материала, когда прочность межфазной адгезии является одинаковой. Также, в непрерывной пористой структуре по настоящему изобретению, хотя поры формируются в трех измерениях, поскольку дефекты (нерегулярности), которые действуют в качестве исходных точек разрушения, являются очень редкими на поверхности части разветвленной структуры, составляющей пору, может быть получен материал, имеющий высокую прочность. Кроме того, поскольку разветвленные части, формирующие непрерывную пористую структуру, соединены друг с другом, материал в целом образует единую структуру, и когда напряжение прикладывается только к некоторой части от части разветвленной структуры, можно быстро распределить напряжение по соседним разветвленным частям и принять нагрузку напряжения материалом в целом, так что материал имеет очень большую стойкость к разрушению. Иметь непрерывную пористую структуру, по меньшей мере, в его части означает, что когда осуществляют наблюдение поверхности или поперечного сечения материала с помощью SEM, обнаруживается непрерывная пористая структура в части образца, используемого для наблюдения. При наблюдении непрерывной пористой структуры, увеличение фотографирования с помощью SEM произвольным образом устанавливается при величине, при которой одна сторона пикселя имеет размер от 0,1 до 100 нм, и когда непрерывная пористая структура наблюдается при любом из увеличений фотографирования, требуется, чтобы наблюдалась непрерывная пористая структура. Минимальный размер изображения при наблюдении за один раз составляет 640 пикселей по горизонтали с 480 пикселей по вертикали.

Также является важным для пористого углеродистого материала по настоящему изобретению, чтобы степень ориентации непрерывной пористой структуры, измеренная с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения или метода компьютерной рентгеновской томографии, составляет 1,10 или больше. Относительно степени ориентации, измеренной с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, когда осуществляют измерение с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, пик рассеяния получается при угле, соответствующем структурному периоду непрерывной пористой структуры, но если пик рассеяния не получается, состоя-

ние, при котором появляется пик рассеяния, задается посредством соответствующего регулирования длины камеры. В соответствии с принципом метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, измерение становится возможным посредством уменьшения длины камеры в случае, когда структурный период непрерывной пористой структуры является малым, или посредством увеличения длины камеры в случае, когда он является большим. Однако в случае, когда длина камеры устанавливается большой, поскольку интенсивность рассеянного рентгеновского излучения уменьшается, можно измерять непрерывную пористую структуру, имеющую большой структурный период, с использованием синхротронного излучения в качестве источника рентгеновского излучения.

Кроме того, степень ориентации непрерывной пористой структуры, как упоминается в настоящем изобретении, обозначает величину, которая получается с помощью осуществления измерения с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения или метода компьютерной рентгеновской томографии, при этом соответствующим образом вращая образец и измеряя его при угле, при котором степень ориентации, вычисленная посредством способа, описанного ниже, является максимальной. В частности, в случае измельченного образца, это показывает данные, полученные посредством измерения с помощью соответствующего конструирования, с тем, чтобы получить данные рассеяния только от пористого углеродистого материала, например, измерение осуществляется посредством наклеивания образца на пленку или чего-либо подобного, для чего заранее подтверждается отсутствие влияния на картину рассеяния, или посредством наклеивания образца на кончик держателя образца в форме стержня.

Также, относительно картины рассеяния с помощью метода компьютерной рентгеновской томографии по настоящему изобретению, в случае, когда присутствует большая структура, которая не может наблюдаться с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, трехмерная структура пористого углеродистого материала наблюдается непосредственно, и полученное трехмерное изображение подвергается преобразованию Фурье с получением двумерных данных измерений. Относительно двумерных данных измерений, полученных таким образом, с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения или метода компьютерной рентгеновской томографии, после вычисления натурального логарифма их интенсивности, определяется средняя освещенность I_{ave} изображения в целом. Затем, определяется радиус-вектор посредством определения центральной точки источника света, которая измеряется отдельно, в качестве источника, определяется интенсивность рассеяния в направлении радиус-вектора, осуществляя при этом сканирование от $\varphi=0^\circ$ до 360° шагами по 1° в направлении по окружности, и для каждого угла в направлении по окружности, определяется набор точек $r(x,\varphi)$, где освещенность на радиус-векторе составляет I_{ave} в положении, где получают интенсивность рассеяния, без влияния тени, вызываемой поглотителем пучка. Здесь, x представляет собой расстояние от источника вдоль радиус-вектора. Фигура, полученная посредством построения графика из этих точек, подвергается эллиптической аппроксимации с использованием метода наименьших квадратов с получением малой оси и большой оси эллипсиса, определяя, тем самым, отношение большая ось/малая ось в качестве степени ориентации.

Когда степень ориентации непрерывной пористой структуры составляет 1,10 или больше, поскольку формируется состояние, в котором непрерывная пористая структура является достаточно ориентированной, можно повысить прочность относительно пористого углеродистого материала, так что можно достичь прочности, необходимой для структурного материала. Является предпочтительным повышение степени ориентации непрерывной пористой структуры, поскольку это показывает, что получается сильно ориентированный пористый углеродистый материал. Степень ориентации предпочтительно составляет 1,30 или больше, более предпочтительно, 1,50 или больше, а еще более предпочтительно, 2,00 или больше.

Затем, обозначая угол рассеяния, соответствующий части эквивалентной большой оси эллипсиса, и угол рассеяния, соответствующий части, эквивалентной малой оси, как θ_l и θ_s , соответственно, получают структурный период L , соответствующий каждому из его направлений, с помощью формулы, показанной ниже. В этом случае, направление малой оси соответствует направлению оси растяжения, и она соответствует длине части разветвленной структуры и части пор, ориентированных параллельно оси растяжения.

Направление большой оси:

$$\text{Формула 1} \\ L = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_l}$$

Направление малой оси:

$$\text{Формула 2} \\ L = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_s}$$

Структурный период в направлении большой оси в непрерывной пористой структуре, сформированной в пористом углеродистом материале по настоящему изобретению, предпочтительно составляет от

5 нм до 5 мкм. Когда структурный период уменьшается, поскольку уменьшается толщина части разветвленной структуры, так что увеличивается площадь поверхности на единицу объема, можно увеличить прочность адгезии в случае формирования композитного материала. Также, когда структурный период увеличивается, поскольку поры, сформированные в непрерывной пористой структуре, увеличиваются и из-за уменьшения перепада давления, облегчается проникновение смолы и становится возможным быстрое дегазирование композита. С этих точек зрения, структурный период в направлении большой оси более предпочтительно составляет от 30 нм до 2 мкм, а еще более предпочтительно, находится в диапазоне от 50 нм до 1 мкм.

Структурный период в направлении малой оси в непрерывной пористой структуре, сформированной в пористом углеродистом материале по настоящему изобретению, предпочтительно составляет от 10 нм до 20 мкм. В частности, когда структурный период в направлении малой оси увеличивается, поскольку часть пор, формирующая непрерывную пористую структуру, имеет длинную и тонкую форму, так же как и разветвленная часть, жидкая смола, которая вероятно должна заполнять непрерывную пористую структуру посредством капиллярных явлений, происходящих в основном между разветвленными частями во время импрегнирования смолы, так что после отверждения может предпочтительно получаться композитный материал, имеющий в себе меньше пузырьков. С этих точек зрения, структурный период в направлении малой оси, более предпочтительно, составляет от 50 нм до 20 мкм, а еще более предпочтительно, находится в диапазоне от 100 нм до 10 мкм. Пористый углеродистый материал по настоящему изобретению предпочтительно имеет прочность на растяжение 50 МПа или больше. Является предпочтительным увеличение прочности на растяжение, поскольку можно сформировать прочный композитный материал в качестве структурного материала. Таким образом, его прочность на растяжение, более предпочтительно, составляет 100 МПа или больше, а еще более предпочтительно, 200 МПа или больше. В частности, в случае, когда пористый углеродистый материал по настоящему изобретению имеет волокнистую форму, аспектное отношение, вычисленное как длина волокна/диаметр волокна, предпочтительно составляет 2 или больше. Является предпочтительным, чтобы аспектное отношение составляло 2 или больше, поскольку тогда пористое углеродное волокно по настоящему изобретению демонстрирует достаточную прочность, улучшая воздействие в качестве наполнителя в случае формирования композитного материала. Также, в частности, в случае, когда пористое углеродное волокно по настоящему изобретению используется в качестве так называемого короткого волокна, является предпочтительным, чтобы аспектное отношение составляло 1000 или меньше, поскольку неотвержденная смола и пористое углеродное волокно по настоящему изобретению диспергируются в достаточной степени для получения возможности для приготовления однородного композитного материала. Пористый углеродистый материал по настоящему изобретению предпочтительно имеет плотный слой, в котором поры по существу не обнаруживаются при наблюдении под увеличением с помощью сканирующего электронного микроскопа на вторичных электронах, по меньшей мере, на части его поверхности. Термин "поры по существу не обнаруживаются", как используется в настоящем документе, относится к состоянию, в котором поры не наблюдаются в области, в которой длина каждой ее стороны составляет утроенный диаметр поры или больше, и которая формируется в части, имеющей непрерывную пористую структуру, при наблюдении под увеличением, при котором размер пикселя устанавливается таким образом, чтобы он находился в диапазоне $1 \text{ нм} \pm 10\%$. Например, это показывает, что когда диаметр поры, сформированной в части, имеющей непрерывную пористую структуру, составляет 100 нм, присутствует часть, в которой поры не наблюдаются в прямоугольной области, имеющей длину каждой стороны 300 нм или больше. Из-за присутствия такого плотного слоя, формируется материал превосходный по электропроводности и теплопроводности, так что может осуществляться предотвращение появления статического заряда посредством электрической разрядки во время использования и может эффективно обмениваться тепло от нагревательного элемента или охлаждающего элемента посредством увеличения теплопроводности.

Также, в частности, в случае, когда пористый углеродистый материал по настоящему изобретению имеет волокнистую форму, он предпочтительно имеет плотный слой, в котором поры по существу не обнаруживаются при наблюдении под увеличением с помощью сканирующего электронного микроскопа на вторичных электронах, по меньшей мере, на части поверхности волокна. Благодаря присутствию такого плотного слоя, формируется материал превосходный по электропроводности и теплопроводности, так что может осуществляться предотвращение появления статического заряда во время использования, посредством электрической разрядки, и может эффективно обмениваться тепло от нагревательного элемента или охлаждающего элемента посредством увеличения теплопроводности. С этой точки зрения, является предпочтительным, чтобы поверхность волокна, у пористого углеродного волокна была покрыта плотным слоем.

Относительно пористого углеродистого материала по настоящему изобретению, его форма может выбираться произвольным образом. Конкретные примеры его формы включают волокно, пленку, объемный материал и частицы.

Также, в случае, когда пористый углеродистый материал по настоящему изобретению имеет волокнистую форму, форма поперечного сечения волокна не является как-либо ограниченной и может выбираться произвольным образом в зависимости от применения. Форма поперечного сечения волокна пред-

почтительно представляет собой многодолевое поперечное сечение, иллюстрируемое круговым поперечным сечением, треугольным поперечным сечением или чем-либо подобным, полым поперечным сечением или чем-либо подобным. Среди них, более предпочтительный вариант осуществления представляет собой волокно, имеющее круглое поперечное сечение, поскольку распределение интенсивности в поперечном сечении является однородным и эта структура является прочной по отношению к разрушению.

Также является предпочтительным вариант осуществления, в котором химический агент, такой как масляный агент и клеящий агент, придается пористому углеродному волокну, описанному выше. Масляный агент является предпочтительным, поскольку он уменьшает истирание, связанное с трением, когда пористое углеродное волокно по настоящему изобретению проходит через ткацкую машину, вязальную машину или что-либо подобное, и это также предотвращает прилипание к оборудованию и отклонение от направляющих из-за зарядки с увеличением свойства прохождения в процессе, так что можно производить конечный продукт с низкими затратами. Также, клеящий агент является предпочтительным, поскольку он повышает межфазную адгезию на единицу площади между поверхностью пористого углеродного волокна и смолой матрицы с получением материала, имеющего особенно высокую прочность при отслаивании.

Также, пористое углеродное волокно по настоящему изобретению может находиться в аморфном состоянии или в состоянии, в котором происходит графитизация. Случай аморфного состояния представляет собой предпочтительный вариант осуществления, поскольку общая плоскость углерода ориентируется произвольным образом, так что прочность на разрыв при механической деформации является высокой. Аморфное состояние, как упоминается в настоящем документе, означает состояние, в котором не присутствует четкий пик, имеющий ширину на половинной высоте 3° или меньше, в диапазоне углов дифракции от 20 до 30° , когда пористое углеродное волокно по настоящему изобретению подвергается воздействию измерений дифракции рентгеновского излучения. Также, состояние, в котором происходит графитизация, представляет собой предпочтительный вариант осуществления, поскольку оно является превосходным по теплопроводности и электропроводности, благодаря высокой доле кристаллической части, так что оно демонстрирует предпочтительные физические свойства в частности, как материал батареи. Состояние, в котором происходит графитизация как упоминается в настоящем документе, означает состояние, в котором степень графитизации, определяемая по пику дифракции, соответствующему $d(002)$, составляет $0,1$ или больше, когда пористое углеродное волокно по настоящему изобретению подвергается воздействию измерения дифракции рентгеновского излучения.

Также, относительно пористого углеродного волокна по настоящему изобретению, его диаметр предпочтительно находится в диапазоне от 100 до 10 мм. Диаметр 100 нм или больше является предпочтительным, поскольку обеспечивается достаточная удельная площадь поверхности и манипуляции являются простыми. Также, предпочтительным является диаметр 10 мм или меньше, поскольку получается достаточная стойкость к изгибу и предотвращается разрушение волокна во время манипуляций, так что может производиться стабильный продукт. С точки зрения, изложенной выше, диаметр волокна предпочтительно находится в диапазоне от 100 до 1 мм, а более предпочтительно, в диапазоне от 1 до 500 мкм.

Также, пористое углеродное волокно по настоящему изобретению может иметь различные произвольные формы, например, текстиля, вязания или плетения, в виде длинного волокна. В случае текстиля, поскольку наблюдается ориентация интенсивности, соответствующая направлению плетения текстиля, предпочтительным вариантом осуществления является формирование композитного материала посредством ламинирования листов текстиля с помощью способа выкладки вручную или чего-либо подобного. Вязание или плетение также представляет собой предпочтительный вариант осуществления, поскольку вязание или плетение представляет собой структуру, формируемую без резки длинных волокон, так что композитный материал может быть получен без вреда для механической прочности пористого углеродного волокна, имеющего непрерывную пористую структуру по настоящему изобретению.

Кроме того, в случае, когда пористый углеродистый материал по настоящему изобретению, в частности, имеет пленкообразную форму, его толщина предпочтительно находится в диапазоне от 20 нм до 10 мм, поскольку обеспечиваются однородность и стойкость к изгибу и предотвращается разрушение, так что имеется тенденция к получению стабильной структуры. Толщина пленки предпочтительно находится в диапазоне от 20 нм до 1 мм, а более предпочтительно, в диапазоне от 20 нм до 500 мкм.

Кроме того, в случае, когда пористый углеродистый материал по настоящему изобретению, в частности, имеет форму частиц, диаметр его частиц находится предпочтительно в диапазоне от 20 нм до 10 мм. Когда диаметр частиц уменьшается, поскольку площадь поверхности увеличивается, увеличивается адгезия к смоле, а также, в частности, в случае композита с термопластичной смолой, может предпочтительно осуществляться однородное перемешивание с помощью замесочной машины или чего-либо подобного. Также, когда увеличивается размер частиц, предпочтительно улучшается возможность манипуляций с пористым углеродистым материалом. Кроме того, в случае, когда пористый углеродистый материал по настоящему изобретению, в частности, имеет форму объемного материала, он может представлять собой единый пористый углеродистый материал или его сочетание с пористым углеродистым мате-

риалом, имеющим другую форму. Способ получения пористого углеродистого материала Пористый углеродистый материал по настоящему изобретению может быть получен, например, с помощью стадии, на которой карбонируемая смола и устранимая смола приводятся в состояние совместимой смеси с получением смеси смол (стадия 1), стадии, на которой смесь смол в состоянии совместимой смеси формируется и подвергается воздействию разделения фаз (стадия 2), и стадии растяжения (стадия 3), с получением предшественника пористого углеродистого материала, а затем посредством карбонизации предшественника пористого углеродистого материала. В настоящем описании, "предшественник пористого углеродистого материала" представляет собой термин, который, в частности, обозначает материал предшественник, который находится непосредственно перед воздействием карбонизации для конечного получения пористого углеродистого материала. А именно, предшественник пористого углеродистого материала представляет собой материал предшественник, который может преобразовываться в пористый углеродистый материал только лишь посредством осуществления обработки карбонизации. В случае, когда получение пористого углеродистого материала включает одну или несколько других стадий, включая термическую обработку и обработку для придания тугоплавкости, которые будут описаны далее, в дополнение к стадии 1 - стадии 3, перед стадией пиролиза, термин означает материал предшественник, который подвергается воздействию таких других стадий. Также, в настоящем описании, термин "материал предшественник" представляет собой общий термин для каждого из материалов на соответствующих стадиях перед карбонизацией в способе получения пористого углеродистого материала в соответствии с настоящим изобретением.

Стадия 1.

Стадия 1 представляет собой стадию, на которой карбонируемая смола и устранимая смола приводятся в состояние совместимой смеси с получением смеси смол.

Карбонируемая смола, как упоминается в настоящем документе, представляет собой смолу, которая карбонируется при пиролизе и остается в виде углеродистого материала, и можно использовать как термопластичную смолу, так и термоусадочную смолу. В случае термопластичной смолы, является предпочтительным выбрать смолу, которая может подвергаться воздействию обработки для придания тугоплавкости с помощью простого способа, например, нагрева или облучения излучением высокой энергии. В случае термоусадочной смолы, имеется множество случаев, когда обработка для придания тугоплавкости не является необходимой, и термоусадочная смола также включается в качестве пригодного для использования материала. Примеры термопластичной смолы включают полифениленоксид, поливиниловый спирт, полиакрилонитрил, фенольную смолу и полностью ароматический сложный полиэфир. Примеры термоусадочной смолы включают смолу на основе ненасыщенного сложного полиэфира, алкидную смолу, меламиновую смолу, мочевиновую смолу, полиимидную смолу, диаллилфталатную смолу, лигниновую смолу и уретановую смолу. Смолы могут использоваться по отдельности или в состоянии их смеси. Смешивание термопластичных смол друг с другом или смешивание термоусадочных смол друг с другом также представляет собой предпочтительный вариант осуществления с точки зрения обработки формования.

Молекулярная масса карбонируемой смолы предпочтительно составляет 10000 или больше в терминах средневзвешенной молекулярной массы. Карбонируемая смола, имеющая молекулярную массу 10000 или больше, имеет достаточную вязкость в ходе формования или растяжения, так что можно стабильно получать материал предшественник. Хотя верхний предел ее средневзвешенной молекулярной массы не является как-либо ограниченным, он предпочтительно составляет 1000000 или меньше с точки зрения формуемости и простоты экструзии смолы. Среди прочего, предпочтительный вариант осуществления представляет собой использование термопластичной смолы с точки зрения выхода карбонизации, формуемости, растяжимости и экономической выгоды. Прежде всего, можно использовать, соответствующим образом, полифениленоксид, поливиниловый спирт, полиакрилонитрил и полностью ароматический сложный полиэфир, а более предпочтительный вариант осуществления представляет собой использование полиакрилонитрила, для которого можно легко повысить степень ориентации непрерывной пористой структуры посредством растяжения. Устранимая смола, как упоминается в настоящем документе, представляет собой смолу, которая может быть удалена на любой из стадий после стадии 3, которая будет описана позднее, до обработки карбонизации. Удаление устранимой смолы может осуществляться одновременно с обработкой для придания тугоплавкости или термической обработкой, которая будет описана позже, или с обработкой карбонизации, или, отдельно от них, может быть предусмотрена стадия удаления устранимой смолы (стадия 4). Способ удаления устранимой смолы не является как-либо ограниченным, и можно использовать соответствующим образом способ, в котором устранимая смола удаляется химически, например, посредством осуществления деполимеризации с использованием химикалия, способ, в котором устранимая смола растворяется для удаления посредством добавления растворителя, который может растворять устранимую смолу, способ, в котором смесь смол нагревается для понижения молекулярной массы устранимой смолы посредством термического разложения, тем самым, удаляя устранимую смолу, или что-либо подобное. Эти технологии можно использовать по отдельности или в их сочетании.

В случае использования сочетания, эти технологии могут осуществляться одновременно или осу-

ществляться по отдельности. В качестве способа, в котором смола удаляется химически, предпочтительным является способ, в котором смола гидролизуется с использованием кислоты или щелочи, с точки зрения экономической выгоды и возможности манипуляций. Примеры смол, которые склонны к гидролизу под действием кислоты или щелочи, включают сложный полиэфир, поликарбонат и полиамид. Соответствующий пример способа, в котором удаляемая смола удаляется посредством добавления растворителя, который может растворять удаляемую смолу, включает способ, в котором растворитель непрерывно подается в карбонизируемую смолу, и удаляемая смола перемешивается, тем самым растворяя и удаляя удаляемую смолу, и способ, в котором растворитель и смолы смешиваются загрузочно для растворения и удаления удаляемой смолы.

Конкретные примеры удаляемой смолы, пригодной для использования в способе удаления посредством добавления растворителя, включают полиолефин, такой как полиэтилен, полипропилен и полистирол, акриловую смолу, метакриловую смолу, поливинилпирролидон, алифатический сложный полиэфир и поликарбонат. Среди них, аморфная смола является предпочтительной с точки зрения растворимости в растворителе, и ее примеры включают полистирол, метакриловую смолу и поликарбонат. Примеры способа, в котором понижается молекулярная масса удаляемой смолы посредством термического разложения и она тем самым удаляется, включают способ, в котором карбонизируемая смола и удаляемая смола, которые смешиваются, нагреваются загрузочно для термического разложения удаляемой смолы, и способ, в котором карбонизируемая смола и удаляемая смола, которые непрерывно перемешиваются, непрерывно подаются в источник нагрева и нагреваются для термического разложения удаляемой смолы. Из этих смол, удаляемая смола предпочтительно представляет собой смолу, которая удаляется при термическом разложении, когда предшественник пористого углеродистого материала карбонизируется. Является предпочтительным, чтобы удаляемая смола представляла собой термопластичную смолу, которая не подвергается большим химическим изменениям, когда карбонизируемая смола подвергается воздействию обработки для придания тугоплавкости, которая будет описана позже, и которая обеспечивает выход карбонизации меньше чем 10% после пиролиза. Конкретные примеры такой удаляемой смолы включают полиолефин, такой как полиэтилен, полипропилен и полистирол, акриловую смолу, метакриловую смолу, полиацеталь, поливинилпирролидон, алифатический сложный полиэфир, ароматический сложный полиэфир, алифатический полиамид и поликарбонат. Эти смолы можно использовать по отдельности или в состоянии их смеси. На стадии 1, карбонизируемая смола и удаляемая смола приводятся в состояние совместимой смеси с получением смеси смол (полимерного сплава). Термин "приводить в состояние совместимой смеси", как упоминается в настоящем документе, означает состояние, в котором структура разделения фаз между карбонизируемой смолой и удаляемой смолой не наблюдается в оптическом микроскопе, оно получается посредством соответствующего выбора условий относительно температуры и/или растворителя.

Карбонизируемая смола и удаляемая смола могут приводиться в состояние совместимой смеси посредством смешивания только лишь смол друг с другом или посредством дополнительного добавления к ним растворителя. Примеры системы, в которой множество смол приводятся в состояние совместимой смеси, включают систему, которая показывает фазовую диаграмму типа с верхним пределом критической температуры раствора (UCST), в которой смолы находятся в состоянии разделения фаз при низкой температуре, но образуют одну фазу при высокой температуре, и систему, которая, наоборот, показывает фазовую диаграмму типа с нижним пределом критической температуры раствора (LCST), в которой смолы находятся в состоянии разделения фаз при высоких температурах, но образуют одну фазу при низкой температуре. Кроме того, в частности, в случае системы, в которой, по меньшей мере, одна смола из карбонизируемой смолы и удаляемой смолы растворяется в растворителе, пригодным для использования примером является то, что разделение фаз, которое будет описано позже, вызывается инфильтрацией не-растворителя.

Растворитель, который должен добавляться, не является как-либо ограниченным, и предпочтительным является растворитель, для которого абсолютная величина разницы между его параметром растворимости (величиной SP) и средним значением величин SP карбонизируемой смолы и удаляемой смолы, которые используют в качестве показателя растворимости, составляет 5,0 или меньше. Поскольку известно, что, чем меньше абсолютное значение разницы со средним значением величин SP, тем выше растворимость, то является предпочтительным, чтобы эта разница была равна нулю. Также, чем выше абсолютное значение разницы со средним значением величин SP, тем ниже растворимость, так что труднее получить состояние совместимой смеси для карбонизируемой смолы и удаляемой смолы. С учетом этого, абсолютное значение разницы со средним значением величин SP предпочтительно составляет 3,0 или меньше, а наиболее предпочтительно, 2,0 или меньше.

Конкретные примеры сочетания карбонизируемая смола/удаляемая смола, которое должно приводиться в состояние совместимой смеси, в случае, когда система не содержит растворителя, включают полифениленоксид/полистирол, сополимер полифениленоксид/стирол-акрилонитрил, полностью ароматический сложный полиэфир/полиэтилентерефталат, полностью ароматический сложный полиэфир/полиэтиленнафталат и полностью ароматический сложный полиэфир/поликарбонат. Конкретные примеры сочетания, в случае, когда система содержит растворитель, включают полиакрилонит-

рил/поливиниловый спирт, полиакрилонитрил/поливинилфенол, полиакрилонитрил/поливинилпирролидон, полиакрилонитрил/полимолочную кислоту, сополимер поливиниловый спирт/винилацетат-виниловый спирт, поливиниловый спирт/полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт/полипропиленгликоль и поливиниловый спирт/крахмал.

Способ смешивания карбонизируемой смолы с устранимой смолой не является как-либо ограниченным, и можно использоваться различные известные технологии смешивания постольку, поскольку является возможным однородное смешивание. Их конкретные примеры включают роторный смеситель, имеющий лопасти мешалки, и замешивающий экструдер со шнеками.

Также, предпочтительный вариант осуществления представляет собой то, что температура (температура смешивания), при которой карбонизируемая смола и устранимая смола смешиваются вместе, устанавливается не ниже чем температура, при которой размягчаются как карбонизируемая смола, так и устранимая смола. В качестве температуры, при которой размягчаются смолы, можно соответствующим образом выбрать либо температуру плавления карбонизируемой смолы или устранимой смолы, в случае, когда смола представляет собой кристаллический полимер, либо их температуру стеклования, в случае, когда смола представляет собой аморфную смолу. Посредством установления температуры смешивания при температуре не ниже чем температура, при которой размягчаются как карбонизируемая смола, так и устранимая смола, вязкость обеих смол может быть понижена, так что становится возможным более эффективное перемешивание и смешивание. Нет какого-либо верхнего предела для температуры смешивания, и температура предпочтительно составляет 400°C или ниже, с точки зрения предотвращения ухудшения смолы из-за термического разложения, при этом получается предшественник пористого углеродистого материала, который имеет превосходное качество.

Также, на стадии 1, является предпочтительным, чтобы от 10 до 90 мас.% карбонизируемой смолы смешивалось с 90-10 мас.% устранимой смолы. Случай, когда пропорция карбонизируемой смолы и устранимой смолы находится в диапазоне, описанном выше, является предпочтительным, поскольку можно произвольным образом конструировать оптимальный размер пор и оптимальную пористость. Пропорция карбонизируемой смолы, равная 10 мас.% или больше, является предпочтительной, поскольку можно не только создавать карбонизированный материал, который сохраняет механическую прочность, но также и повышается выход. Также, пропорция карбонизированного материала 90 мас.% или меньше является предпочтительной, поскольку устранимая смола может эффективно образовывать пустоты.

Отношение смешивания между карбонизируемой смолой и устранимой смолой может выбираться произвольным образом в диапазоне, описанном ниже, принимая при этом во внимание совместимость каждого материала. В частности, поскольку совместимость между смолами, как правило, становится хуже, когда отношение между ними достигает 1:1, в случае, когда система, имеющая не слишком высокую совместимость, выбирается в качестве исходных материалов, предпочтительный вариант осуществления представляет собой вариант, в котором совместимость улучшается посредством приготовления смеси близкой к так называемой парциальной композиции посредством увеличения или уменьшения количества карбонизируемой смолы.

Также предпочтительным вариантом осуществления является, что добавляется растворитель, когда карбонизируемая смола и устранимая смола смешиваются. Добавление растворителя не только понижает вязкость карбонизируемой смолы и устранимой смолы для облегчения формования, но также делает легким приведение карбонизируемой смолы и устранимой смолы в состояние совместимой смеси. Растворитель, как упоминается в настоящем документе, также не является как-либо ограниченным, и можно использовать любой растворитель, который является жидким при обычной температуре и в котором, по меньшей мере, одна смола из карбонизируемой смолы и устранимой смолы является растворимой или набухаемой. Растворитель, в котором растворяются как карбонизируемая смола, так и устранимая смола, является более предпочтительным вариантом осуществления, поскольку может быть улучшена совместимость между смолами.

Является предпочтительным, чтобы количество растворителя, который должен добавляться, составляло 20 мас.% или больше по отношению к общей массе карбонизируемой смолы и устранимой смолы, с точки зрения улучшения совместимости между карбонизируемой смолой и устранимой смолой и понижения их вязкости для улучшения текучести, улучшая тем самым формуемость. С другой стороны, с точки зрения уменьшения стоимости извлечения и повторного использования растворителя и обеспечения прядомости, его добавляемое количество предпочтительно составляет 90 мас.% или меньше по отношению к общей массе карбонизируемой смолы и устранимой смолы.

Стадия 2.

Стадия 2 представляет собой стадию, на которой смесь смол, которые приводятся в состояние совместимой смеси на стадии 1, формуется и подвергается воздействию разделению фаз, с получением при этом материала предшественника, имеющего совместно-непрерывную структуру разделения фаз. Термин "совместно-непрерывная структура разделения фаз", как упоминается в настоящем документе, показывает состояние, в котором фазы, в которых карбонизируемая смола и устранимая смола, составляющие смесь смол, занимают 50 мас.% или больше, соответственно, подвергаются разделению фаз последова-

тельно по отношению друг к другу.

Способ формования смеси смол, которая приводится в состояние совместимой смеси, не является как-либо ограниченным, и способ формования, который согласуется со способом разделения фаз, который будет описан позже, может выбираться соответствующим образом. В случае, когда смесь смол представляет собой сочетание термopластичных смол, может осуществляться формование в расплаве после нагрева до температуры не ниже чем температура размягчения смол. Также, в случае, когда смесь смол содержит растворитель, может осуществляться формование с использованием раствора. В частности, в случае получения волокнистого материала предшественника, может соответствующим образом выбираться сухое прядение, сухое-влажное прядение, влажное прядение или что-либо подобное.

Формование в расплаве представляет собой способ, в котором смесь смол, которая нагревается и плавится (в состоянии текучести), экструдруется из фильеры с использованием замесочного экструдера или чего-либо подобного и отбирается во время охлаждения с формованием, и отличается тем, что скорость способа выше, чем формование с использованием раствора, и что оно является превосходным по производительности. Кроме того, поскольку не происходит улетучивания растворителя, стоимость мер безопасности в способе понижается, так что предпочтительно является возможным производство при низких затратах.

Из видов формования с использованием раствора, в частности, прядение из раствора представляет собой способ, в котором прядильный раствор, содержащий смесь смол и растворитель, приготовленный заранее, взвешивается и экструдруется из фильеры для преобразования в волокна и можно точно контролировать состояние разделения фаз. В частности, сухое-влажное прядение или влажное прядение с использованием коагуляционной ванны является более предпочтительным вариантом осуществления, поскольку оно может точно контролировать состояние разделения фаз волокна предшественника с помощью соответствующего объединения термически индуцируемого разделения фаз, разделения фаз, индуцируемого не растворителем, и тому подобное.

Способ осуществления разделения фаз смеси карбонизируемой смолы и удаляемой смолы на стадии 2 не является как-либо ограниченным. Примеры способа разделения фаз включают способ термически индуцируемого разделения фаз, при котором разделение фаз индуцируется изменением температуры, и способ разделения фаз, индуцируемого не растворителем, при котором разделение фаз индуцируется посредством добавления не растворителя.

Эти способы разделения фаз могут использоваться по отдельности или в их сочетании. Конкретные способы в случае использования сочетания включают, например, способ, в котором смесь проходит через коагуляционную ванну для воздействия на нее разделения фаз, индуцируемого не растворителем, а затем нагревается, чтобы вызвать термически индуцируемое разделение фаз, способ, в котором разделение фаз, индуцируемое не растворителем, и термически индуцируемое разделение фаз вызываются одновременно посредством контроля температуры коагуляционной ванны, и способ, в котором материал, высвобождаемый из фильеры, охлаждается, чтобы вызвать термически индуцируемое разделение фаз, а затем приводится в контакт с не растворителем.

Стадия 3.

Стадия 3 представляет собой стадию, на которой материал предшественник, имеющий совместно-непрерывную структуру разделения фаз, который приготавливают посредством формования смеси смол и воздействия на него разделения фаз на стадии 2, растягивается. Эта стадия делает возможным ориентирование совместно-непрерывной структуры разделения фаз, сформированной на стадии 2, и таким образом, может быть получен материал предшественник пористого углеродистого материала (предшественник пористого углеродистого материала), в котором совместно-непрерывная структура разделения фаз является сильно ориентированной.

То есть, предшественник пористого углеродистого материала по настоящему изобретению представляет собой предшественник пористого углеродистого материала, имеющий совместно-непрерывную структуру разделения фаз, по меньшей мере, в его части, в котором совместно-непрерывная структура разделения фаз имеет степень ориентации, измеренную с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения или метода компьютерной рентгеновской томографии, равную 1,10 или больше.

Степень ориентации совместно-непрерывной структуры разделения фаз, как упоминается в настоящем изобретении, может определяться таким же способом как непрерывная пористая структура, как упоминается в настоящем изобретении. Для получения пористого углеродистого материала, имеющего степень ориентации непрерывной пористой структуры равную 1,10 или больше, необходимо, чтобы степень ориентации совместно-непрерывной структуры разделения фаз предшественника пористого углеродистого материала составляла 1,10 или больше. Является предпочтительным, чтобы степень ориентации структуры совместно-непрерывной разделения фаз являлась высокой, поскольку может быть получен пористый углеродистый материал, имеющий сильно развитую ориентацию. Степень ориентации совместно-непрерывной структуры разделения фаз более предпочтительно составляет 1,30 или больше, еще более предпочтительно, 1,50 или больше, и еще более предпочтительно, 2,00 или больше.

Структурный период L совместно-непрерывной структуры разделения фаз, как упоминается в настоящем изобретении, может определяться как направление малой оси и направление большой оси, со-

ответственно, таким же способом, как и структурный период L непрерывной пористой структуры, как упоминается в настоящем изобретении. Также, подобно структурному периоду L непрерывной пористой структуры, как упоминается в настоящем изобретении, структурный период в направлении большой оси в совместно-непрерывной структуре разделения фаз, сформированной в предшественнике пористого углеродистого материала по настоящему изобретению, предпочтительно составляет от 5 нм до 5 мкм, более предпочтительно, от 30 нм до 2 мкм, а еще более предпочтительно, находится в диапазоне от 50 нм до 1 мкм.

Структурный период в направлении малой оси в структуре совместно-непрерывного разделения фаз, сформированной в предшественнике пористого углеродистого материала по настоящему изобретению, предпочтительно составляет до 10 нм до 20 мкм, более предпочтительно, от 50 нм до 20 мкм, а еще более предпочтительно, находится в диапазоне от 100 до 10 мкм, подобно структурному периоду в направлении малой оси в непрерывной пористой структуре, сформированной в пористом углеродистом материале по настоящему изобретению.

Можно осуществлять растяжения посредством соответствующего использования повсеместно известных средств. Типичный пример растяжения включает способ растяжения между валками, имеющими различные скорости. Примеры этого способа включают способ растяжения, в котором сами валки нагреваются, и способ, в котором материал предшественник нагревается и растягивается посредством создания нагревателя контактного типа или неконтактного типа, теплой воды или ванны с растворителем, оборудования для нагрева с помощью водяного пара, оборудования для лазерного нагрева или чего-либо подобного между валками. Также, в качестве других способов растяжения, в частности, в случае получения пленкообразного пористого углеродистого материала, пригодным для использования является способ прессования смеси смол между валками, способ двухосного растяжения с использованием аппарата для придания извитости или чего-либо подобного.

Температура нагрева предпочтительно не меньше чем температура стеклования карбонизируемой смолы и/или устранимой смолы, с точки зрения обеспечения молекулярной подвижности и плавного осуществления растяжения. Также, более предпочтительным вариантом осуществления является нагрев при температуре не меньше чем более высокая температура из температур стеклования карбонизируемой смолы и устранимой смолы, поскольку как карбонизируемая смола, так и устранимая смола могут растягиваться плавно. Верхний предел температуры нагрева не устанавливается конкретно, и в случае, когда карбонизируемая смола или устранимая смола представляет собой кристаллический полимер, она предпочтительно не выше чем его температура плавления. В случае, когда карбонизируемая смола или устранимая смола представляет собой аморфный полимер, температура нагрева предпочтительно составляет 300°C или меньше, с точки зрения предотвращения реакции карбонизации.

Также растяжение может осуществляться за один раз до состояния вблизи предельного отношения растяжения, при котором происходит разрыв. Для получения более высокого ориентированного материала, растяжение предпочтительно осуществляют в несколько приемов с множеством проходов. Полимерная цепь часто состоит из смеси компонента, который релаксирует за короткое время, и компонента, который релаксирует за более продолжительное время, и является также предпочтительным, чтобы компонент, который релаксирует за короткое время, растягивался предварительно с высоким отношением растяжения. Высокое отношение растяжения, как упоминается в настоящем документе, показывает, что получается S-S кривая материала до растяжения и отношение растяжения устанавливается в диапазоне не меньше чем 90% от отношения растяжения, вычисленного из степени удлинения точки вторичного разрыва после области удлинения с низким напряжением. Материал, растянутый при отношении растяжения не меньше чем 90% от отношения растяжения, вычисленного из степени удлинения точки вторичного разрыва, представляет собой однородный материал без разброса по толщине и неоднородных нерегулярностей и является превосходным по качеству. Относительно растяжения, которое осуществляется впоследствии, отношение растяжения предпочтительно определяется из соображений степени ориентации, прочности, степени удлинения конечного пористого углеродистого материала, и отношение растяжения меньше чем 2-кратное, устанавливается как ориентир, и растяжение при этом отношении растяжения повторяется множество раз для получения стабильного предшественника пористого углеродистого материала, в котором совместно-непрерывная структура разделения фаз является сильно ориентированной, в то же время, предотвращая разрыв.

То есть, способ получения предшественника пористого углеродистого материала по настоящему изобретению представляет собой способ получения предшественника пористого углеродистого материала, включающий:

стадию 1: стадию, на которой карбонизируемая смола и устранимая смола приводятся в состояние совместимой смеси с получением смеси смол;

стадию 2: стадию, на которой смесь смол, полученная на стадии 1, формуется и подвергается воздействию разделения фаз, с получением при этом материала предшественника, имеющего совместно-непрерывную структуру разделения фаз; и

стадию 3: стадию, на которой материал предшественник, полученный на стадии 2, подвергается воздействию растяжения.

Стадия термической обработки.

Материал предшественник, который подвергается воздействию растяжения на стадии 3, предпочтительно дополнительно подвергается воздействию стадии термической обработки. Термическая обработка подавляет усадку, возникающую в результате релаксации полимерной цепи, ориентированной посредством растяжения, так что материал предшественник может подвергаться воздействию карбонизации, поддерживая при этом состояние сильной ориентации.

Относительно конкретного способа термической обработки, можно использовать повсеместно известные средства и в случае загрузочного осуществления термической обработки, предпочтительным является способ, при котором смотанный материал нагревается с помощью печи или чего-либо подобного. Также, в случае непрерывного осуществления термической обработки, предпочтительно также используют способ, в котором поверхность самого валка нагревается, и способ, в котором термическую обработку осуществляют посредством создания нагревателя контактного типа или неконтактного типа, теплой воды или ванны с растворителем, оборудования для нагрева с помощью водяного пара, оборудования для лазерного нагрева или чего-либо подобного между валками.

Температура нагрева при термической обработке предпочтительно не меньше чем температура стеклования карбонизируемой смолы и/или удаляемой смолы, с точки зрения обеспечения молекулярной подвижности и осуществления плавной релаксации полимерной цепи, и в частности, в случае, когда карбонизируемая смола и/или удаляемая смола представляет собой кристаллический полимер, с точки зрения индуцирования кристаллизации для значительного улучшения стабильности размеров. Также, более предпочтительный вариант осуществления представляет собой нагрев при температуре не меньше чем более высокая температура из температур стеклования карбонизируемой смолы и удаляемой смолы, поскольку обеспечивается молекулярная подвижность каждой карбонизируемой смолы и удаляемой смолы и может осуществляться плавная релаксация полимерной цепи.

Верхний предел температуры нагрева при термической обработке не устанавливается конкретно, и в случае, когда карбонизируемая смола или удаляемая смола представляет собой кристаллический полимер, она предпочтительно не больше чем его температура плавления. В случае, когда карбонизируемая смола или удаляемая смола представляет собой аморфный полимер, температура нагрева предпочтительно составляет 300°C или меньше с точки зрения предотвращения реакции карбонизации.

Поскольку термическая обработка предназначена для кристаллизации или релаксации ориентированного состояния молекулярной цепи, предотвращая тем самым макроскопическую усадку, является предпочтительным, чтобы материал во время термической обработки был ограниченным, так что его длина изменяется только в диапазоне от 0,8 до 1,2 от начальной длины. Ограничение длины означает, что подавляется изменение размеров при термической обработке. В частности, термическая обработка осуществляется в состоянии, например, намотки на металлический валик, фиксирования на металлической раме или контроля распределения скоростей валков. В материале, подвергающемся воздействию термической обработки, можно предотвращать макроскопическую усадку посредством частичной релаксации ориентации и посредством предоставления возможности для осуществления кристаллизации в случае, когда смесь смол содержит кристаллический полимер. Является предпочтительным, чтобы ограничение длины составляло 0,8 или больше по отношению к начальной длине, поскольку большая релаксация соответствует только макроскопическим молекулярным цепям в то же время, сводя к минимуму релаксацию структуры, в которой состояние разделения фаз является ориентированным. Является предпочтительным, чтобы ограничение длины составляло 1,2 или меньше по отношению к начальной длине, поскольку релаксация осуществляется в основном в микроскопических молекулярных цепях, в то же время, поддерживая в высшей степени ориентированное состояние разделения фаз, не вызывая его релаксации.

Стадия удаления удаляемой смолы (стадия 4).

В случае, когда удаление удаляемой смолы не осуществляется на стадии обработки карбонизации (стадия 5), которая будет описана позже, необходимо предусмотреть стадию удаления удаляемой смолы (стадия 4) после стадии 3 и перед стадией обработки карбонизации (стадия 5). Способ удаления удаляемой смолы не является как-либо ограниченным, и он может представлять собой любой способ способный химически разлагать или растворять удаляемую смолу. В частности, пригодным для использования является способ, в котором удаляемая смола химически разлагается и ее молекулярная масса понижается с использованием кислоты, щелочи или фермента для удаления, способ, в котором удаляемая смола деполимеризуется с использованием излучения, такого как электронный пучок, гамма-излучение, ультрафиолетовое излучение и инфракрасное излучение, для удаления, или что-либо подобное.

Также, в частности, в случае, когда удаляемая смола может удаляться при термическом разложении, удаляемая смола может удаляться посредством термического разложения и газификации одновременно со стадией обработки карбонизации или стадии обработки для придания тугоплавкости, которая будет описана позже, или стадии термической обработки. Кроме того, отдельно может быть предусмотрена стадия, на которой предварительно осуществляется термическая обработка при такой температуре, что удаляется, по меньшей мере, 80% масс удаляемой смолы.

С точки зрения уменьшения количества стадий для повышения производительности, пригодным

для использования является способ, в котором устраняемая смола термически разлагается и газифицируется для удаления одновременно с карбонизацией или приданием тугоплавкости на стадии обработки карбонизации или стадии обработки для придания тугоплавкости. В настоящем изобретении, в случае, когда осуществляется удаление устраняемой смолы на стадии перед обработкой карбонизации, в то же самое время, например, на стадии обработки для придания тугоплавкости, на стадии термической обработки, или на чем-либо подобном, без предусмотрения специальной стадии, эта стадия рассматривается как стадия удаления устраняемой смолы.

Стадия обработки для придания тугоплавкости.

Является предпочтительным, чтобы материал предшественник, который растягивается на стадии 3 и подвергается, по желанию, воздействию стадии термической обработки, подвергался бы воздействию стадии обработки для придания тугоплавкости перед тем, как он подвергается воздействию стадии обработки карбонизации. Способ обработки для придания тугоплавкости не является как-либо ограниченным, и можно использовать известные способы. Конкретные примеры способа включают способ, при котором материал предшественник нагревается в присутствии кислорода, чтобы вызвать окислительную поперечную сшивку, способ, в котором материал предшественник облучается излучением высокой энергии, таким как электронный пучок и гамма-излучение, для формирования поперечно сшитой структуры, способ, при котором вещество, имеющее химически активную группу, вводится или подмешивается для формирования поперечно сшитой структуры, и способ простого нагрева. Среди них, предпочтительным является способ, в котором материал предшественник нагревается в присутствии кислорода, чтобы вызвать окислительную поперечную сшивку, поскольку способ является простым и можно понизить стоимость производства. Эти технологии могут использоваться по отдельности или в их сочетании, и эти технологии могут использоваться одновременно или раздельно.

Температура нагрева в способе, при котором материал предшественник нагревается в присутствии кислорода, чтобы вызвать окислительную поперечную сшивку, предпочтительно составляет температуру 150°C или больше, с точки зрения предоставления возможности для эффективного осуществления реакции поперечной сшивки. Также, она предпочтительно представляет собой температуру 350°C или меньше, с точки зрения предотвращения деградации выхода, вызываемой потерями массы из-за термической деградации карбонизируемой смолы, ее горения или чего-либо подобного.

Время стадии обработки для придания тугоплавкости предпочтительно составляет период времени, за который в достаточной степени осуществляется обработка для придания тугоплавкости материалу предшественнику, или больше. Материал предшественник, в котором в достаточной степени осуществляется обработка для придания тугоплавкости, является предпочтительным, поскольку он является превосходным как по выходу карбонизации, так и по прочности. Чтобы дать возможность для осуществления в достаточной степени реакции придания тугоплавкости, время обработки для придания тугоплавкости предпочтительно составляет 10 мин или больше, а более предпочтительно, 30 мин или больше. Также, верхний предел времени обработки для придания тугоплавкости не является как-либо ограниченным, и предпочтительно он составляет 300 мин или меньше, с точки зрения получения пористого углеродистого материала при уменьшенном времени прохождения стадии и при низкой стоимости.

Также, концентрация кислорода во время стадии обработки для придания тугоплавкости не является как-либо ограниченной, и предпочтительный вариант осуществления представляет собой подачу газа, имеющего концентрацию кислорода 18% или больше, поскольку можно уменьшить стоимость производства. Способ подачи газа не является как-либо ограниченным, и можно рассмотреть, например, способ, в котором воздух подается как есть в нагревательное устройство, и способ, в котором чистый кислород подается в нагревательное устройство с использованием бомбы или чего-либо подобного.

Примеры способа, в котором материал предшественника облучается излучением высокой энергии, таким как электронный пучок и гамма-излучение, для формирования поперечно сшитой структуры, включают способ, в котором карбонизируемая смола облучается электронным пучком или гамма-излучением с использованием коммерчески доступного генератора электронного пучка или генератора гамма-излучения, чтобы вызвать поперечную сшивку. Нижний предел интенсивности облучения предпочтительно составляет 1 кГр или больше, с точки зрения эффективного введения поперечно сшитой структуры посредством облучения. Также, интенсивность облучения предпочтительно составляет 1000 кГр или меньше, с точки зрения предотвращения уменьшения прочности материала из-за уменьшения молекулярной массы в связи с разрезанием главной цепи.

Примеры способа, в котором вещество, имеющее химически активную группу, вводится или подмешивается для формирования поперечно сшитой структуры, включают способ, в котором низкомолекулярное соединение, имеющее химически активную группу, вводится в смесь смол, с последующим нагревом или облучением излучением высокой энергии, чтобы сделать возможным осуществление реакции поперечной сшивки, и способ, в котором низкомолекулярное соединение, имеющее химически активную группу, подмешивается заранее, с последующим нагревом или облучением излучением высокой энергии, чтобы сделать возможным осуществление реакции поперечной сшивки.

Стадия обработки карбонизации (стадия 5).

Пористый углеродистый материал по настоящему изобретению может быть получен посредством

конечного воздействия на предшественник пористого углеродистого материала, который получен посредством воздействия стадии 1-3, и, по желанию, стадии термической обработки, стадии обработки для придания тугоплавкости, стадии удаления устранимой смолы (стадия 4), и тому подобное, воздействия стадии обработки карбонизации (стадия 5).

Способ обработки карбонизации не является как-либо ограниченным, и можно использовать любой известный способ. Обычно обработку карбонизации предпочтительно осуществляют посредством пиролиза. Для карбонизации в достаточной степени материала предшественника является предпочтительным, чтобы пиролиз осуществлялся посредством нагрева материала предшественника в атмосфере инертного газа при 600°C или больше. Инертный газ, как упоминается в настоящем документе, означает газ, который является химически инертным во время нагрева. Конкретные примеры инертного газа включают гелий, неон, азот, аргон, криптон, ксенон и диоксид углерода. Среди них, использование азота или аргона представляет собой предпочтительный вариант осуществления с точки зрения стоимости.

Также, скорость потока инертного газа может представлять собой любую величину, которая может в достаточной степени уменьшить концентрацию кислорода в нагревательном устройстве, и является предпочтительным выбирать соответствующим образом оптимальное значение в соответствии с размером нагревательного устройства, количеством подающихся исходных материалов, температурой нагрева, и тому подобное. Верхний предел скорости потока также не является как-либо ограниченным, и является предпочтительным соответствующим образом устанавливать его в соответствии с распределением температуры или конструкцией нагревательного устройства, с точки зрения экономической выгоды и уменьшения разности температур в нагревательном устройстве.

Верхний предел температуры нагрева не является ограниченным, и он предпочтительно составляет 3000°C или меньше, с точки зрения экономической выгоды, поскольку предоставляется возможность для осуществления в достаточной степени карбонизации и не требуется специальной обработки для обораживания.

Также, в случае, когда удаление устранимой смолы осуществляется одновременно со стадией обработки карбонизации (стадия 5'), является предпочтительным подавать предшественник пористого углеродистого материала в нагревательное устройство. В этом случае, предпочтительно также предусматривать соответствующим образом систему выпуска для предотвращения загрязнения нагревательного устройства газом, генерируемым при разложении устранимой смолы. Также, температура нагрева в этом случае предпочтительно устанавливается при температуре, при которой разлагается устранимая смола, или выше, поскольку можно предотвратить неполное удаление устранимой смолы и сделать возможным осуществление образования пор.

На стадии обработки карбонизации, нагрев может осуществляться посредством непрерывного способа на стадии, или он может осуществляться с помощью загрузочного способа, при котором определенное количество предшественника пористого углеродистого материала нагревается коллективно. Относительно способа нагрева в случае непрерывного осуществления обработки карбонизации, предпочтительным является способ, при котором материал непрерывно подается в нагревательное устройство, поддерживаемое при постоянной температуре, и высвобождается из него, с использованием валков, конвейера или чего-либо подобного, поскольку можно увеличить производительность.

С другой стороны, в случае, когда в нагревательном устройстве осуществляется загрузочный способ, нижние пределы скорости повышения температуры и скорости понижения температуры не являются как-либо ограниченными. Скорость 1°C/мин или больше является предпочтительной, поскольку период времени, необходимый для повышения температуры и понижения температуры, может быть сокращен для повышения производительности. Также, верхний предел скорости повышения температуры и скорости понижения температуры не являются как-либо ограниченными, и предпочтительной является скорость, которая ниже, чем предел стойкости к термическому шоку у материала, составляющего нагревательное устройство.

То есть, один из вариантов осуществления способа получения пористого углеродистого материала по настоящему изобретению представляет собой способ получения пористого углеродистого материала, способ включает:

стадию 1: стадию, на которой карбонизируемая смола и устранимая смола приводятся в состояние совместимой смеси с получением смеси смол;

стадию 2: стадию, на которой смесь смол, полученная на стадии 1, формируется и подвергается воздействию разделения фаз, с получением при этом материала предшественника, имеющего совместно-непрерывную структуру разделения фаз;

стадию 3: стадию, на которой материал предшественник, полученный на стадии 2, подвергается воздействию растяжения с получением предшественника пористого углеродистого материала; и

стадию 5': стадию обработки карбонизации, в которой предшественник пористого углеродистого материала, полученный на стадии 3, карбонизируется, и из него удаляется устранимая смола.

Другой вариант осуществления способа получения пористого углеродистого материала по настоящему изобретению представляет собой способ получения пористого углеродистого материала, способ включает:

стадию 1: стадию, на которой карбонизируемая смола и устранимая смола приводятся в состояние совместимой смеси с получением смеси смол;

стадию 2: стадию, на которой смесь смол, полученная на стадии 1, формируется и подвергается воздействию разделения фаз, с получением при этом материала предшественника, имеющего совместно-непрерывную структуру разделения фаз;

стадию 3: стадию, на которой материал предшественник, полученный на стадии 2, подвергается воздействию растяжения с получением предшественника пористого углеродистого материала;

стадию 4: стадию, на которой устранимая смола удаляется из предшественника пористого углеродистого материала, полученного на стадии 3; и

стадию 5: стадию обработки карбонизации, на которой предшественник пористого углеродистого материала из которого удалена устранимая смола, полученного на стадии 4, карбонизируется.

Примеры

Предпочтительные примеры по настоящему изобретению описываются ниже, но примеры, описанные ниже, не должны рассматриваться в качестве ограничения настоящего изобретения.

Способ оценки.

Метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения или метод компьютерной рентгеновской томографии.

Степень ориентации непрерывной пористой структуры или совместно-непрерывной структуры разделения фаз.

Пористый углеродистый материал или предшественник пористого углеродистого материала заключаются между пластинками для образца, и положения линейного источника $\text{CuK}\alpha$, образца и двухмерного детектора регулируются таким образом, что получается информация об углах рассеяния меньше чем 10 градусов из источника рентгеновского излучения, полученного из линейного источника $\text{CuK}\alpha$. Относительно данных двухмерных измерений, полученных из двухмерного детектора, после вычисления натурального логарифма его интенсивности, определяют среднюю освещенность I_{ave} изображения в целом. Затем, определяют радиус-вектор посредством определения центральной точки источника света, которая измеряется отдельно в качестве источника, интенсивность рассеяния в направлении радиус вектор определяется при сканировании от $\varphi=0^\circ$ до 360° шагами по 1° в направлении по окружности. Затем, для каждого угла в направлении по окружности, получают набор $r(x, \varphi)$ точек, где определяют интенсивность на радиус-векторе в положении, где интенсивность рассеяния получают без влияния тени, вызванной ограничителем пучка, пересекается первый раз с I_{ave} . Здесь x представляет собой расстояние от источника вдоль радиус вектора. Фигуру $r(x, \varphi)$, полученную посредством построения графика из точек, подвергают воздействию эллиптической аппроксимации с использованием метода наименьших квадратов, с получением малой оси a и большой оси b эллипсиса, определяя при этом отношение большая ось a /малая ось b как степень ориентации непрерывной пористой структуры или совместно-непрерывной структуры разделения фаз. Также, в случае, когда пористый углеродистый материал или предшественник пористого углеродистого материала имеет волокнистую форму и происходит полное отражение рентгеновского излучения, эллиптическую аппроксимацию осуществляют посредством исключения $r(x, \varphi)$ в диапазоне $\pm 5^\circ$ от центра полосы, вызываемой полным отражением, таким образом, чтобы удалить влияние полного отражения.

Кроме того, в случае, когда непрерывная пористая структура или совместно-непрерывная структура разделения фаз является настолько большой, что распределение интенсивности рассеяния не может быть получено с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, данные трехмерных измерений пористого углеродистого материала или предшественника пористого углеродистого материала получают посредством метода компьютерной рентгеновской томографии. Относительно получаемых данных трехмерных измерений, формируют изображения численных срезов с тем, чтобы они представляли собой направление ортогональное к оси растяжения. Множество изображений полученных численных срезов подвергают воздействию преобразования Фурье с получением двухмерных данных рассеяния. Эти двухмерные данные рассеяния суммируют с получением данных рассеяния, сходных с данными метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, и, используя данные рассеяния в виде двухмерных данных измерений, осуществляют эллиптическую аппроксимацию. Получают малую ось и большую ось полученного эллипсиса, и отношение большая ось/малая ось определяют как степень ориентации непрерывной пористой структуры или совместно-непрерывной структуры разделения фаз.

Структурный период непрерывной пористой структуры или совместно-непрерывной структуры разделения фаз.

Из половинной длины расстояния, соответствующего большой оси или малой оси эллипсиса, полученного посредством измерения степени ориентации непрерывной пористой структуры или совместно-непрерывной структуры разделения фаз, описанной выше, вычисляют угол рассеяния в виде обратной функции от тангенса, который вычисляют с использованием расстояния от образца до измерительного устройства как L . Обозначая угол рассеяния направления большой оси и угол рассеяния направления малой оси как θ_L и θ_S , соответственно, получают структурный период L , соответствующий каждому из

их направлений с помощью формулы, показанной ниже. В этом случае, направление малой оси соответствует направлению оси растяжения.

Направление большой оси:

$$\text{Формула 3}$$

$$L = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_L}$$

Направление малой оси:

$$\text{Формула 4}$$

$$L = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_S}$$

Прочность.

Относительно полученного образца, максимальная прочность на разрыв получается при длине образца 5 мм и при скорости растяжения 5 мм/мин, и прочность вычисляется посредством деления значения, полученного таким образом, на начальную площадь поперечного сечения образца перпендикулярную оси исследования на растяжение.

Пример 1.

В разборную колбу загружают 70 г полиакрилонитрила (Mw: 150000), производится Polysciences, Inc., 70 г поливинилпирролидона (Mw: 40000), производится Sigma-Aldrich Co., и 400 г диметилсульфоксида (DMSO), производится Wakenyaku Co. Ltd., в качестве растворителя. Смесь нагревают при 150°C в течение 3 ч при перемешивании и нагреве с обратным холодильником с приготовлением однородного и прозрачного раствора. Концентрации полиакрилонитрила и поливинилпирролидона в растворе составляют 13 мас.%, соответственно. Полученный в результате концентрированный прядильный раствор, имеющий концентрацию полимера 26%, охлаждается до 25°C, затем его высвобождают при скорости 3 мл/мин из фильеры с одним отверстием, имеющей диаметр отверстия 0,6 мм, с введением в коагуляционную ванну с чистой водой, поддерживаемую при 25°C, затем отбирают при скорости 5 м/мин и собирают в резервуаре с получением исходного волокна. При указанной выше операции, воздушный зазор устанавливается при 5 мм, и длина погружения в коагуляционной ванне составляет 5 см. Полученное исходное волокно является полупрозрачным и подвергается воздействию разделения фаз. Полученное исходное волокно сушат в течение 1 ч в циркуляционной сушильной машине, поддерживаемой при 25°C, для удаления воды, присутствующей на его поверхности, а затем подвергают воздействию вакуумной сушки при 25°C в течение 5 ч с получением высушенного исходного волокна. Полученное высушенное волокно вводят при скорости волокна 5 м/мин, пропускают через неконтактный щелевой нагреватель, поддерживаемый при 90°C, и наматывают при скорости 30 м/мин с получением протянутого волокна, имеющего отношение растяжения 6,0.

Затем протянутое волокно вводят в электрическую печь, поддерживаемую при 250°C, и нагревают без натяжения в атмосфере кислорода в течение 1 ч для осуществления обработки для придания тугоплавкости. Протянутое волокно, которое подвергается воздействию обработки для придания тугоплавкости, изменяет цвет на черный, с получением при этом предшественника пористого углеродистого материала, в котором осуществлено придание тугоплавкости.

Степень ориентации совместно-непрерывной структуры разделения фаз полученного предшественника пористого углеродистого материала составляет 4,05.

Полученный предшественник пористого углеродистого материала подвергается воздействию обработки карбонизации при условиях скорости потока азота 1000 мл/мин, скорости повышения температуры 10°C/мин, с достижением температуры 1500°C и времени удерживания 1 мин с получением пористого углеродного волокна.

Степень ориентации непрерывно пористой структуры полученного пористого углеродного волокна составляет 2,25. Также, структурный период в направлении большой оси составляет 49,8 нм, структурный период в направлении малой оси составляет 112 нм и однородная непрерывная пористая структура формируется в центральной части волокна. Кроме того, прочность волокна составляет 250 МПа. Полученные результаты показаны в табл. 1. Кроме того, сделанная с помощью сканирующего электронного микроскопа фотография продольного сечения пористого углеродного волокна, полученного с помощью этого примера, показана на фиг. 1.

Пример 2.

Предшественник пористого углеродистого материала и пористое углеродистое волокно получают таким же способом, как в примере 1, за исключением того, что полученное высушенное волокно вводят при скорости волокна 5 м/мин, пропускают через неконтактный щелевой нагреватель, поддерживаемый при 90°C, и наматывают при скорости 25 м/мин с получением протянутого волокна, имеющего отношение растяжения 5,0. Степень ориентации совместно-непрерывной структуры разделения фаз полученного предшественника пористого углеродистого материала составляет 3,80.

Степень ориентации непрерывно пористой структуры полученного пористого углеродного волокна составляет 1,81. Также, структурный период в направлении большой оси составляет 48,9 нм, струк-

турный период в направлении малой оси составляет 88,5 нм и однородная непрерывная пористая структура формируется в центральной части волокна. Кроме того, прочность волокна составляет 190 МПа. Полученные результаты показаны в табл. 1.

Пример 3.

Предшественник пористого углеродистого материала и пористое углеродное волокно получают таким же способом, как в примере 1, за исключением того, что полученное высушенное волокно вводят при скорости волокна 5 м/мин, пропускают через неконтактный щелевой нагреватель, поддерживаемый при 90°C, и наматывают при скорости 20 м/мин с получением протянутого волокна, имеющего отношение растяжения 4,0. Степень ориентации совместно-непрерывной структуры разделения фаз полученного предшественника пористого углеродистого материала составляет 3,15.

Степень ориентации непрерывной пористой структуры полученного пористого углеродного волокна составляет 1,49. Также, структурный период в направлении большой оси составляет 49,8 нм, структурный период в направлении малой оси составляет 74,2 нм и однородная непрерывная пористая структура формируется в центральной части волокна. Кроме того, прочность волокна составляет 150 МПа. Полученные результаты показаны в табл. 1.

Пример 4.

Предшественник пористого углеродистого материала и пористое углеродное волокно получают таким же способом, как в примере 1, за исключением того, что полученное высушенное волокно вводят при скорости волокна 5 м/мин, пропускают через неконтактный щелевой нагреватель, поддерживаемый при 90°C, и наматывают при скорости 15 м/мин с получением протянутого волокна, имеющего отношение растяжения 3,0. Степень ориентации совместно-непрерывной структуры разделения фаз полученного предшественника пористого углеродистого материала составляет 2,81.

Степень ориентации непрерывной пористой структуры полученного пористого углеродного волокна составляет 1,25. Также, структурный период в направлении большой оси составляет 49,0 нм, структурный период в направлении малой оси составляет 61,2 нм и однородная непрерывная пористая структура формируется в центральной части волокна. Кроме того, прочность волокна составляет 110 МПа. Полученные результаты показаны в табл. 1.

Пример 5.

Предшественник пористого углеродистого материала и пористое углеродное волокно получают таким же способом, как в примере 1, за исключением того, что полученное высушенное волокно вводят при скорости волокна 5 м/мин, пропускают через неконтактный щелевой нагреватель, поддерживаемый при 90°C, и наматывают при скорости 10 м/мин с получением протянутого волокна, имеющего отношение растяжения 2,0. Степень ориентации совместно-непрерывной структуры разделения фаз полученного предшественника пористого углеродистого материала составляет 1,87.

Степень ориентации непрерывной пористой структуры полученного пористого углеродного волокна составляет 1,12. Также, структурный период в направлении большой оси составляет 51,9 нм, структурный период в направлении малой оси составляет 58,1 нм и однородная непрерывная пористая структура формируется в центральной части волокна. Кроме того, прочность волокна составляет 80 МПа. Полученные результаты показаны в табл. 1.

Сравнительный пример 1.

К 100 г 50 мас.% метанольного раствора фенолрезол (сорт: PL2211), производится Gunei Chemical Industry Co., Ltd., добавляют 30 г полиметилметакрилата (PMMA), производится Wako Pure Chemical Industries, Ltd., и 100 г ацетона, и смесь перемешивают для растворения PMMA. Приготовленный раствор выливают в чашку, изготовленную из политетрафторэтилена, и сушат при комнатной температуре в течение 3 дней. Его дополнительно сушат в вакуумной печи при 23°C в течение 2 дней для удаления растворителя, а затем температуру печи устанавливают при 40°C, с последующей сушкой в течение 2 дней для полного удаления растворителя. Полученный в результате янтарный твердый образец формуют с использованием формовочной машины с 37-Т прессом при давлении формования 10 кг силы/см² и при температуре 180°C в течение 10 мин с формированием плоской пластины с размерами длина×ширина×высота = 50×50×5 мм. Образец промывают при перемешивании в ацетоне в течение 2 дней для полного удаления компонента PMMA. Затем, образец нагревают в силиконитной печи при повышении температуры до 600°C при скорости повышения температуры 2°C/мин в потоке азота 1 л/мин и выдерживают при этой температуре в течение 1 ч для осуществления пиролиза с получением образца (пористого материала).

Хотя полученный образец демонстрирует непрерывную пористую структуру, степень ориентации непрерывной пористой структуры составляет 1,02, и однородная непрерывная пористая структура формируется в центральной части образца. Также, прочность плоской пластины составляет 40 МПа. Полученные результаты показаны в табл. 1.

Сравнительный пример 2.

Пытаются получить исходное волокно посредством высвобождения раствора, приготовленного в Сравнительном примере 1, при скорости 3 мл/мин из фильеры с одним отверстием, имеющий диаметр отверстия 0,6 мм для введения в коагуляционную ванну с чистой водой, поддерживаемую при 25°C, за-

тем его отбирают при скорости 5 м/мин и собирают в резервуаре. Однако прядомость является очень плохой и невозможно получить стабильное волокно.

Сравнительный пример 3.

Предшественник пористого углеродистого материала и пористое углеродное волокно получают таким же способом, как в примере 1, за исключением того, что полученное высушенное волокно подвергают воздействию обработки карбонизации без осуществления растяжения. Степень ориентации непрерывной пористой структуры полученного пористого углеродного волокна составляет 1,01, и однородная непрерывная пористая структура формируется в центральной части волокна. Кроме того, прочность волокна составляет 60 МПа. Полученные результаты показаны в табл. 1.

Пример 6.

В разборную колбу загружают 70 г полиакрилонитрила (Mw: 150000), производится Polysciences, Inc., 70 г поливинилпирролидона (Mw: 40000), производится Sigma-Aldrich Co., и 400 г диметилсульфоксида (DMSO), производится Wakenyaku Co. Ltd., в качестве растворителя. Смесь нагревают при 150°C в течение 3 ч при перемешивании и нагреве с обратным холодильником с получением однородного и прозрачного раствора. В растворе концентрации полиакрилонитрила и поливинилпирролидона составляют 13 мас.%, соответственно.

Полученный в результате раствор выливают на пленку из полиэтилентерефталата, с последующим пропусканием через водяную ванну, чтобы индуцировать разделение фаз, и сушкой на воздухе, с получением при этом высушенной пленки. Затем, только высушенная пленка отслаивается с пленки из полиэтилентерефталата, и высушенная пленка растягивается с помощью машины для растяжения для пленки, снабженной аппаратом для придания извитости, с увеличением размера в 3,0 раза в одном направлении, поддерживая при этом температуру высушенной пленки при 80°C. Высушенная пленка после растяжения вводится в электрическую печь, поддерживаемую при 250°C, и нагревается без натяжения в атмосфере кислорода в течение 1 ч для осуществления обработки для придания тугоплавкости, с получением при этом предшественника пористого углеродистого материала, который изменяет свой цвет на черный.

Полученный предшественник пористого углеродистого материала подвергают воздействию обработки карбонизации при условиях скорости потока азота 1000 мл/мин, скорости повышения температуры 10°C/мин, с достижением температуры 1500°C и времени удерживания 1 мин, с получением пористой углеродистой пленки.

Степень ориентации непрерывной пористой структуры полученной пористой углеродистой пленки составляет 2,04. Также, структурный период в направлении большой оси составляет 51,4 нм, структурный период в направлении малой оси составляет 104,8 нм и однородная непрерывная пористая структура формируется в центральной части пленки. Полученные результаты показаны в табл. 1.

Пример 7.

Предшественник пористого углеродистого материала и пористую углеродную пленку получают таким же способом, как в примере 6, за исключением того, что отношение растяжения составляет 4,0.

Степень ориентации непрерывной пористой структуры полученной пористой углеродистой пленки составляет 2,43. Также, структурный период в направлении большой оси составляет 4 5,5 нм, структурный период в направлении малой оси составляет 110,6 нм и однородная непрерывная пористая структура формируется в центральной части пленки. Полученные результаты показаны в табл. 1.

Пример 8.

Пористое углеродистое волокно, полученные в примере 1, разрезают на отрезки длиной 5 мм или меньше, измельчают с использованием шаровой мельницы и просеивают с помощью сетчатого фильтра из проволоки 40 меш, собирая вещество, прошедшее через фильтр, с получением при этом пористого углеродистого материала, имеющего форму частиц.

Средний диаметр частиц для полученных пористых углеродистых частиц составляет 30 мкм. Также, отбирают одну из пористых углеродистых частиц и измеряют степень ориентации ее непрерывной пористой структуры, и, как обнаружено, она составляет 2,24. Кроме того, структурный период в направлении большой оси составляет 49,3 нм, структурный период в направлении малой оси составляет 110,4 нм и однородная непрерывная пористая структура формируется в центральной части частиц. Полученные результаты показаны в табл. 1.

Таблица 1

Пункты	Ед.	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Сравн. пример 1	Сравн. пример 2	Сравн. пример 3	Пример 6	Пример 7	Пример 8
Карбонизируемая смола	--	PAN	PAN	PAN	PAN	PAN	фенол-резол	фенол-резол	PAN	PAN	PAN	PAN
Устраняемая смола	--	PVP	PVP	PVP	PVP	PVP	PMMA	PMMA	PVP	PVP	PVP	PVP
Карбонизируемая смола/устраняемая смола	% масс	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	63/37	63/37	50/50	50/50	50/50	50/50
Способ формования	--	Прядение	Прядение	Прядение	Прядение	Прядение	Налив и формование прессованным	Прядение	Прядение	Налив	Налив	Прядение и измельчение
Форма	--	Волокно	Волокно	Волокно	Волокно	Волокно	Плоская пластина	Волокно	Волокно	Пленка	Пленка	Частицы
Отбор образцов	--	Возможен	Возможен	Возможен	Возможен	Возможен	Возможен	Невозможен	Возможен	Возможен	Возможен	Возможен
Отношение растяжения	--	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0	--	--	--	3,0	4,0	6,0
Степень ориентации непрерывной пористой структуры	--	2,25	1,81	1,49	1,25	1,12	1,02	--	1,01	2,04	2,43	2,24
Структурный период в направлении большой оси непрерывной пористой структуры	нм	49,8	48,9	49,8	49,0	51,9	103	--	58,2	51,4	45,5	49,3
Структурный период в направлении малой оси непрерывной пористой структуры	нм	112	88,5	74,2	61,2	58,1	105	--	58,8	104,8	110,6	110,4
Прочность пористого углеродистого материала	МПа	250	190	150	110	80	40	--	60	--	--	--

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Пористый углеродистый материал, имеющий непрерывную пористую структуру, в которой непрерывная пористая структура имеет степень ориентации, измеренную с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения или метода компьютерной рентгеновской томографии, равную 1,10 или больше.

2. Пористый углеродистый материал по п.1, где структурный период в направлении большой оси составляет от 5 нм до 5 мкм и структурный период в направлении малой оси составляет от 10 нм до 20 мкм.

3. Пористый углеродистый материал по п.1 или 2, имеющий плотный слой по меньшей мере на части его поверхности, где плотный слой представляет собой плотный слой, в котором поры, по существу, не обнаруживаются при наблюдении под увеличением с помощью сканирующего электронного микроскопа на вторичных электронах по меньшей мере на части его поверхности.

4. Композитный материал, армированный углеродистым материалом, который получают посредством объединения в композицию пористого углеродистого материала по любому из пп.1-3 со смолой.

5. Пористый углеродистый материал по любому из пп.1-3, который находится в форме волокна.

6. Пористый углеродистый материал по любому из пп.1-3, который находится в форме пленки.

7. Пористый углеродистый материал по любому из пп.1-3, который находится в форме частиц.

8. Пористый углеродистый материал по п.5, где аспектное отношение, вычисленное как длина волокна/диаметр волокна, составляет 2 или больше.

9. Предшественник пористого углеродистого материала, имеющий совместно-непрерывную структуру разделения фаз, в которой совместно-непрерывная структура разделения фаз имеет степень ориен-

тации, измеренную с помощью метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения или метода компьютерной рентгеновской томографии, равную 1,10 или больше.

10. Способ получения предшественника пористого углеродистого материала по п.9, включающий стадию 1: стадию, на которой карбонизируемая смола и устранимая смола приводятся в состояние совместимой смеси с получением смеси смол,

где карбонизируемая смола представляет собой смолу, которая карбонизируется при пиролизе и остается в виде углеродистого материала, и может быть как термопластичной смолой, так и термоусадочной смолой,

где устранимая смола представляет собой смолу, которая может быть удалена на любой из стадий после стадии 3, и выбирается из группы, включающей полиолефин, такой как полиэтилен, полипропилен и полистирол, акриловую смолу, метакриловую смолу, поливинилпирролидон, алифатический сложный полиэфир и поликарбонат,

где состояние совместимой смеси означает состояние, в котором структура разделения фаз между карбонизируемой смолой и устранимой смолой не наблюдается в оптическом микроскопе;

стадию 2: стадию, на которой смесь смол, полученная на стадии 1, формируется и подвергается воздействию разделения фаз, с получением при этом материала предшественника, имеющего совместно-непрерывную структуру разделения фаз, которая показывает состояние, в котором фазы, в которых карбонизируемая смола и устранимая смола, составляющие смесь смол, занимают 50 мас.% или больше, где разделение фаз индуцировано изменением температуры и/или введением соединения, не являющегося растворителем; и

стадию 3: стадию, на которой материал предшественник, полученный на стадии 2, подвергается воздействию растяжения.

11. Способ получения предшественника пористого углеродистого материала по п.10, где на стадии 1 от 10 до 90 мас.% карбонизируемой смолы и от 90 до 10 мас.% устранимой смолы приводятся в состояние совместимой смеси.

12. Способ получения предшественника пористого углеродистого материала по п.10 или 11, где на стадии 3 растяжение осуществляется множеством раз.

13. Способ получения предшественника пористого углеродистого материала по любому из пп.10-12, дополнительно включающий стадию удаления устранимой смолы после стадии 3.

14. Способ получения пористого углеродистого материала по любому из пп.1-8, включающий стадию 1: стадию, на которой карбонизируемая смола и устранимая смола приводятся в состояние совместимой смеси с получением смеси смол,

где карбонизируемая смола представляет собой смолу, которая карбонизируется при пиролизе и остается в виде углеродистого материала, и может быть как термопластичной смолой, так и термоусадочной смолой,

где устранимая смола представляет собой смолу, которая может быть удалена на любой из стадий после стадии 3, и выбирается из группы, включающей полиолефин, такой как полиэтилен, полипропилен и полистирол, акриловую смолу, метакриловую смолу, поливинилпирролидон, алифатический сложный полиэфир и поликарбонат,

где состояние совместимой смеси означает состояние, в котором структура разделения фаз между карбонизируемой смолой и устранимой смолой не наблюдается в оптическом микроскопе;

стадию 2: стадию, на которой смесь смол, полученная на стадии 1, формируется и подвергается воздействию разделения фаз, с получением при этом материала предшественника, имеющего совместно-непрерывную структуру разделения фаз, которая показывает состояние, в котором фазы, в которых карбонизируемая смола и устранимая смола, составляющие смесь смол, занимают 50 мас.% или больше, где разделение фаз индуцировано изменением температуры и/или введением соединения не являющегося растворителем;

стадию 3: стадию, на которой материал предшественник, полученный на стадии 2, подвергается воздействию растяжения с получением предшественника пористого углеродистого материала; и

стадию 5': стадию обработки карбонизации, в которой предшественник пористого углеродистого материала, полученный на стадии 3, карбонизируется и устранимая смола удаляется из него.

15. Способ получения пористого углеродистого материала по любому из пп.1-8, включающий стадию 1: стадию, на которой карбонизируемая смола и устранимая смола приводятся в состояние совместимой смеси с получением смеси смол,

где карбонизируемая смола представляет собой смолу, которая карбонизируется при пиролизе и остается в виде углеродистого материала, и может быть как термопластичной смолой, так и термоусадочной смолой,

где устранимая смола представляет собой смолу, которая может быть удалена на любой из стадий после стадии 3, и выбирается из группы, включающей полиолефин, такой как полиэтилен, полипропилен и полистирол, акриловую смолу, метакриловую смолу, поливинилпирролидон, алифатический сложный полиэфир и поликарбонат,

где состояние совместимой смеси означает состояние, в котором структура разделения фаз между

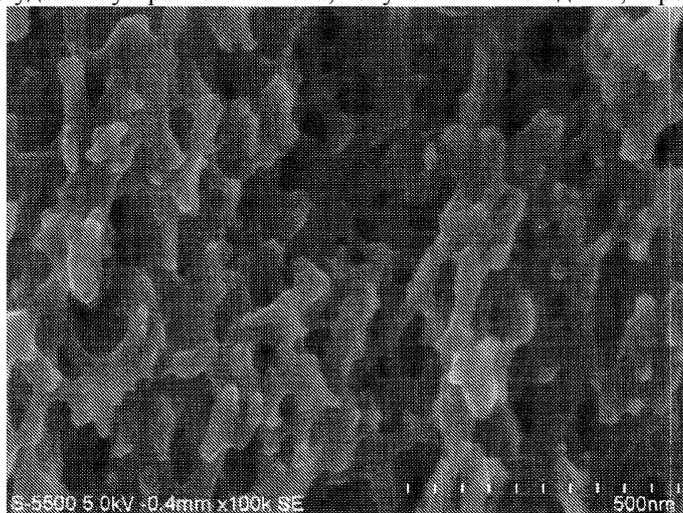
карбонизируемой смолой и удаляемой смолой не наблюдается в оптическом микроскопе;

стадию 2: стадию, на которой смесь смол, полученная на стадии 1, формируется и подвергается воздействию разделения фаз с получением при этом материала предшественника, имеющего совместно-непрерывную структуру разделения фаз, которая показывает состояние, в котором фазы, в которых карбонизируемая смола и удаляемая смола, составляющие смесь смол, занимают 50 мас.% или больше, где разделение фаз индуцировано изменением температуры и/или введением соединения не являющегося растворителем;

стадию 3: стадию, на которой материал предшественник, полученный на стадии 2, подвергается воздействию растяжения с получением предшественника пористого углеродистого материала;

стадию 4: стадию, на которой удаляемая смола удаляется из предшественника пористого углеродистого материала, полученного на стадии 3; и

стадию 5: стадию обработки карбонизации, на которой предшественник пористого углеродистого материала, из которого удалена удаляемая смола, полученный на стадии 4, карбонизируется.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
