



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월01일
 (11) 등록번호 10-1446375
 (24) 등록일자 2014년09월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 33/20 (2006.01) *C08J 3/09* (2006.01)
D01F 6/18 (2006.01) *D01F 9/22* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7013582
 (22) 출원일자(국제) 2007년12월19일
 심사청구일자 2012년11월05일
 (85) 번역문제출일자 2010년06월18일
 (65) 공개번호 10-2010-0105617
 (43) 공개일자 2010년09월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/074375
 (87) 국제공개번호 WO 2009/078099
 국제공개일자 2009년06월25일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2007321085 A*
 EP01717252 A1
 JP09143824 A
 JP2007063526 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도레이 카부시카가이샤
 일본 103 도쿄도 주오구 니혼바시 무로마찌 2쥬메 1방 1고
 (72) 발명자
스도, 마사후미
 일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키초 오아자 츠즈이 1515반지 도레이 카부시카가이샤 에히메고쥬 내
가와카미, 다이스케
 일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키초 오아자 츠즈이 1515반지 도레이 카부시카가이샤 에히메고쥬 내
이시다, 도미히로
 일본 7913193 에히메켄 이요군 마사키초 오아자 츠즈이 1515반지 도레이 카부시카가이샤 에히메고쥬 내
 (74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 **내염 폴리머를 함유하는 분산체, 내염 섬유 및 탄소 섬유**

(57) 요약

(과제) 본 발명은, 구금으로부터의 토출시에 있어서의 내염 폴리머의 부형 안정성 및 세정 공정에 있어서의 부형물의 물리적인 안정성을 향상시킬 수 있는 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 제공한다. (해결 수단) 본 발명의 분산체는, 내염 폴리머가 유기 용제 중에 분산되어 있는 분산체로서, 그 단위 단면적당 수중 인장 강도가 1.0MPa 이상 6.5MPa 이하인 것을 특징으로 하는 내염 폴리머를 함유하는 분산체이고, 내염 폴리머는 바람직하게는 유기 용매 중 산, 산 무수물 또는 산 염화물의 적어도 1종류의 존재 하에 아크릴로니트릴계 폴리머를 가열 처리함으로써 얻을 수 있는 것이고, 그리고 바람직한 유기 용제는 극성 유기 용제이다.

특허청구의 범위

청구항 1

내염 폴리머가 유기 용제 중에 분산되어 있는 분산체이며,

내염 폴리머를 함유하는 분산체를 연신하고, 이 필름을 25℃ 내지 30℃에서 수중에서 응고시키고, 100 μ m 내지 150 μ m의 두께로 절단하고, 시료 길이 부위가 10mm가 되도록 잡고, 인장 시험기를 이용하여 수중에서 20mm/분의 속도로 필름의 인장 강도를 측정하고, 인장 강도 값을 인장 시험 방향에 수직인 면의 단면적으로 나누어 얻어지는, 상기 내염 폴리머의 단위 단면적당 수중 인장 강도가 1.0MPa 이상 6.5MPa 이하이고,

상기 유기 용제가 극성 유기 용제이고,

상기 내염 폴리머가 전구체 폴리머인 아크릴로니트릴계 폴리머를 가열 처리함으로써 얻어지는 것이고,

상기 내염 폴리머가, 상기 아크릴로니트릴계 폴리머가 극성 유기 용제에 분산되어 있는 분산체를 적어도 산, 산 무수물 또는 산 염화물의 존재 하에서 가열 처리함으로써 얻어지는 것이고,

상기 분산체를 가열 처리하여 내염화할 때에는 산화제와 환화제를 이용하는 것을 특징으로 하는, 내염 폴리머를 함유하는 분산체.

청구항 2

제1항에 있어서, 산, 산 무수물 또는 산 염화물의 총 첨가량이 상기 아크릴로니트릴계 폴리머 10.0중량부에 대하여 0.05중량부 내지 7.0중량부의 범위 내인, 내염 폴리머를 함유하는 분산체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 산이 카르복실산인, 내염 폴리머를 함유하는 분산체.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 카르복실산이 모노카르복실산 또는 디카르복실산인, 내염 폴리머를 함유하는 분산체.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 모노카르복실산이 벤조산, 히드록시벤조산, 메틸벤조산 또는 아미노벤조산인, 내염 폴리머를 함유하는 분산체.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 디카르복실산이 프탈산, 이소프탈산 또는 테레프탈산인, 내염 폴리머를 함유하는 분산체.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 산이 술폰산인, 내염 폴리머를 함유하는 분산체.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 술폰산이 아미노술폰산인, 내염 폴리머를 함유하는 분산체.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 아미노술폰산이 타우린 또는 술포닐산인, 내염 폴리머를 함유하는 분산체.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 극성 유기 용제의 비유전율이 2 이상인, 내염 폴리머를 함유하는 분산체.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 분산체의 가열 처리의 내염화는 사용하는 용제의 비점 이하에서 반응 시간 30분

이상인, 내염 폴리머를 함유하는 분산체.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 부형(賦形)하여 이루어지는 내염 섬유.

청구항 13

제12항에 기재된 내염 섬유를 탄화하여 이루어지는 탄소 섬유.

청구항 14

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 내염 폴리머를 함유하는 분산체 및 그것을 부형(賦形)하여 이루어지는 내염 섬유와 그 내염 섬유를 탄화하여 얻어지는 탄소 섬유에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 내염 섬유는 내열성과 난연성이 뛰어난 점으로부터, 예를 들면 용접 작업 등에서 비산하는 고열의 철분이나 용접 불꽃 등으로부터 인체를 보호하는 스펀더 시트나, 나아가 항공기 등의 방염 단열재 등에서 폭넓게 이용되어 이들 분야에서의 내염 섬유의 수요는 증가하고 있다.

[0003] 또한, 내염 섬유는 탄소 섬유를 얻기 위한 중간 원료로서도 중요하다. 탄소 섬유는 뛰어난 역학적 특성, 화학적 제 특성 및 경량성 등에 의해, 각종 용도, 예를 들면 항공기나 로켓 등의 항공·우주용 항공 재료나, 테니스 라켓, 골프 샤프트 및 낚싯대 등의 스포츠 용품 등에 폭넓게 사용되고, 또한 선박이나 자동차 등의 운수 기계 용도 분야 등에도 사용되려고 하고 있다. 또한, 최근에는 탄소 섬유의 높은 도전성이나 방열성으로부터, 휴대 전화나 퍼스널 컴퓨터의 케이스 등의 전자 기기 부품이나 연료 전지의 전극 용도에의 응용이 강하게 요구되고 있다.

[0004] 탄소 섬유는 일반적으로 내염 섬유를 질소 등의 불활성 가스 중에서 고온 가열하여 탄화 처리함으로써 얻어진다. 또한, 종래의 내염 섬유는, 예를 들면 폴리아크릴로니트릴(PAN)계 내염 섬유이면, PAN계 전구체 섬유를 공기 중 200 내지 300℃의 고온에서 내염화 반응(PAN의 환화 반응+산화 반응)시킴으로써 얻어진다. 이 내염화 반응은 발열 반응이고, 그리고 섬유 형태, 즉 고상 상태의 반응이다. 그 때문에 온도 제어를 위해서는 장시간 처리할 필요가 있고, 내염화를 원하는 시간 내에 종료시키기 위해서는 PAN계 전구체 섬유의 단섬유 점도를 특정 값 이하의 세섬도로 한정할 필요가 있다. 이와 같이 현재 알려져 있는 내염화 프로세스는 충분히 효율적인 프로세스라고는 말하기 어렵다.

[0005] 상기한 기술적 과제를 해결하는 하나의 방법으로서 용매에 의한 용액화가 검토되어 왔다.

[0006] 예를 들면, 아크릴로니트릴계 중합체 분말을 불활성 분위기 중에서 밀도가 1.20g/cm³ 이상이 될 때까지 가열 처리한 후, 그것을 용제에 용해하여 섬유화시키고, 얻어진 섬유상물을 열처리한다고 하는 기술이 제안되어 있다(특허문헌 1 참조). 그러나, 이 제안은 내염화 반응이 진행되어 있지 않은 아크릴로니트릴계 중합체 분말을 사용하고 있기 때문에, 용액의 경시적 점도 변화가 커서 실 파손이 다발하기 쉽다고 하는 과제가 있었다. 또한, 용제로서 일반적인 유기 폴리머를 분해시키기 쉬운 황산이나 질산 등의 강산성의 용매를 사용하고 있기 때문에, 내부식성이 있는 특수한 재질의 장치를 이용할 필요가 있는 등, 비용적으로도 현실적이지는 않았다.

[0007] 또한, 가열 처리한 아크릴로니트릴계 중합체 분말과 가열 처리하지 않은 아크릴로니트릴계 중합체 분말을 혼합하여, 마찬가지로 산성 용매 중에 용해하는 방법이 제안되어 있지만(특허문헌 2 참조), 전술한 장치에의 내부식성 부여나 용액의 불안정성에 대한 과제가 해결되지 않은 채였다.

[0008] 또한, 폴리아크릴로니트릴의 디메틸포름아미드 용액을 가열 처리하여 폴리아크릴로니트릴을 환화 구조를 수반하는 폴리머로 전환시키는 방법이 제안되어 있지만(비특허문헌 1 참조), 이 제안에서는 폴리머 농도가 0.5%로 희박 용액이고 점성이 너무 낮기 때문에, 실질적으로 섬유 등으로의 부형이나 성형은 어렵고, 그 농도를 높이

려고 하면 폴리머가 석출하여 용액으로서 사용할 수 없었다.

[0009] 또한, 폴리아크릴로니트릴을 1급 아민으로 변성한 용액이 개시되어 있지만(비특허문헌 2 참조), 이 용액은 내염화가 진행되어 있지 않은 폴리아크릴로니트릴 자체에 친수성을 부여한 것으로서, 내염 폴리머 함유 용액과는 기술 사상이 완전히 다른 것이다.

[0010] 본 발명자들은 폴리아크릴로니트릴을 극성 용매 중에서 구핵제 및 산화제를 이용하여 반응시킴으로써 실이나 필름으로 부형할 수 있는 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 얻는 것에 성공하여 이미 제안하고 있다(특허문헌 3 참조).

[0011] 이 방법에 따라 얻어지는 내염품의 생산성을 더 향상시키기 위한 하나의 수단으로서, 부형체의 생산 공정에 있어서의 안정성, 특히 실 형상으로 부형하는 응고 부위 및 실 중에 남아 있는 약품이나 용제를 제거하는 세정 부위로 이루어지는 응고 공정에서의 생산 안정성의 향상이 기대되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 특허 공고 소63-14093호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공고 소62-57723호 공보
- (특허문헌 0003) 국제 공개 제05/080448호 팸플릿

비특허문헌

- [0013] (비특허문헌 0001) 「폴리머·사이언스(USSR)」(Polym. Sci. USSR), 1968년, 제10권, p.1537
- (비특허문헌 0002) 「저널·오브·폴리머·사이언스, 파트 A:폴리머·케미스트리」(J. Polym. Sci. Part A:Polym. Chem.), 1990년, 제28권, p.1623

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은, 상기 과제를 감안하여, 구급으로부터의 토출시에 있어서의 내염 폴리머의 부형 안정성 및 세정 공정에 있어서의 부형물의 물리적인 안정성을 향상시킬 수 있는 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 상기한 과제를 해결하기 위해서 다음 수단을 채용하는 것이다. 즉, 내염 폴리머를 함유하는 분산체는 내염 폴리머가 유기 용제 중에 분산되어 있는 분산체로서, 그 내염 폴리머의 수중에서의 단면적당 인장강도가 1.0MPa 이상 6.5MPa 이하인 것을 특징으로 하는, 내염 폴리머를 함유하는 분산체이다.

[0016] 본 발명의 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 바람직한 양태에 의하면, 상기한 유기 용제는 극성 유기 용제이다.

[0017] 본 발명의 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 바람직한 양태에 의하면, 상기한 내염 폴리머는 아크릴로니트릴계 폴리머를 가열 처리함으로써 얻어지는 것이다. 그 가열 처리에서는, 아크릴로니트릴계 폴리머가 극성 유기 용제에 분산되어 있는 분산체를 가열 처리할 때에 적어도 산, 산 무수물 또는 산 염화물 중 1종류를 첨가하는 것이 바람직하고, 그들 산, 산 무수물 및 산 염화물의 총 첨가량은 아크릴로니트릴계 폴리머 10.0중량부에 대하여 0.05중량부 내지 7.0중량부의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명의 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 바람직한 양태에 의하면, 상기한 산은 카르복실산 또는 술폰산이고, 카르복실산으로서는 벤조산, 히드록시벤조산, 메틸벤조산 및 아미노벤조산 등의 모노카르복실산이나 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산 등의 디카르복실산 등을 들 수 있다. 또한, 술폰산으로서는 메탄술폰산이나

톨루엔술폰산, 타우린, 술폰닐산, 오르타닐산 등의 아미노술폰산을 들 수 있다.

[0019] 본 발명에 있어서는, 상기한 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 부형하여 내염 섬유로 할 수 있고, 또한 그 내염 섬유를 탄화하여 탄소 섬유를 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면, 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 부형할 때에 토출구로부터의 이탈이 현저하게 양호한, 내염 폴리머를 함유하는 분산체가 얻어진다. 이 내염 폴리머를 함유하는 분산체는, 특히 실 형상으로 부형할 때에는 토출 구금 부위의 이탈이 양호해지기 때문에, 토출 구금 부위에서의 단섬유 파손이나 접촉을 억제하는 것이 가능하게 된다. 또한, 응고시의 물리적인 강도가 높은 부형물이 얻어지기 때문에, 부형물 중에 잔존하고 있는 분산매 등을 제거하는 공정, 즉 세정하는 과정에서 부형물이 파손되는 것이 대폭 삭감되기 때문에 공정 속도를 향상시킬 수 있다. 이러한 효과는 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 실 형상으로 부형할 때에는 매우 현저하게 나타나고, 특히 습식 방사법에서 그 억제 효과는 크다.

[0021] 또한, 본 발명의 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 습식 방사하여 얻어진 내염 섬유를 탄화하여 얻어지는 탄소 섬유의 물리적인 강도도 향상된다. 또한, 본 발명의 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 구금 이탈의 양호함으로부터, 구금 구멍 밀도를 높일 수 있어, 공간 절약화가 도모되기 때문에 생산 효율이 향상된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 내염 폴리머가 유기 용제 중에 분산되어 있는 본 발명의 내염 폴리머를 함유하는 분산체에 있어서, 그 내염 폴리머의 단위 단면적당 수중 인장 강도는 1.0MPa 이상 6.5MPa 이하인 것이 중요하다.

[0023] 본 발명에 있어서 단위 단면적당 수중 인장 강도란, 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 필름상으로 연신한 후에 그것을 수중에서 응고시킨 것을 소정의 크기로 절단하고, 그것에 대해 인장 시험기로 수중에서의 인장 강도를 측정하고, 그 값을 인장 방향에 수직인 면의 단면적으로 나눈 것이다.

[0024] 수중 인장 강도의 측정 방법의 상세사항은 다음과 같다. 즉, 40℃의 온도로 보온한 내염 폴리머를 함유하는 분산체 약 5g을, 40℃의 온도에서 충분히 건조시킨 유리관의 한 번에 중심선 상으로부터 좌우로 3cm 정도의 넓이로 캐스팅하여, 베이커식 어플리케이터로 일정한 두께가 되도록 도포하였다. 이것을 즉시 25℃ 내지 30℃의 온도로 온도 조절한 물로 채운 20cm×20cm×10cm의 용기 안에 필름면을 위로 하여 가만히 투입하였다. 1분간 정치한 후, 25℃ 내지 30℃의 온도로 온도 조절한 물을 필름에 직접 닿지 않도록 용기에 매분 200mL의 속도로 흘러 넣으면서 1시간 방치하였다. 계속해서, 필름을 면도칼의 외날로 7mm×15mm의 크기로 절단하여 필름 단편으로 하였다. 그 필름 단편을 유리관으로부터 천천히 벗기고, 수중에서 두께를 10점 측정하고, 그 평균값을 필름 두께로 하였다. 이 필름 두께가 100μm 내지 150μm인 필름 단편을 인장 시험기에 시료 길이 부위가 10mm가 되도록 잡고, 수중에서 인장 속도 20mm/분으로 인장 속도를 측정하였다. 측정 수는 n=25로 하고, 얻어진 값의 평균값을 인장 방향에 대하여 수직 방향의 단면적으로 나눈 값을 단면적당 수중 인장 강도로 하였다. 인장 시험기로서 인스트롱사제 모델 1125를 이용하였다.

[0025] 이 단위 단면적당 수중 인장 강도의 값을, 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 응고 경도의 지표로서 규정하고, 이 값이 1.0MPa 이상 6.5MPa 이하인 내염 폴리머를 부형하면 부형물의 공정 안정성이 향상되며, 특히 실 형상으로 부형할 때에 응고속 중에서의 응고 공정 및 분산매를 제거하는 세정 공정에서의 단섬유 파손이 억제되어, 뛰어난 품질의 내염 섬유가 얻어지는 것이다. 또한, 이 내염 섬유를 통상의 방법으로 탄화하면, 다른 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 유도되는 탄소 섬유와 비교하여 물리적인 강도가 뛰어난 탄소 섬유를 얻을 수 있는 것이다.

[0026] 본 발명에 있어서, 단위 단면적당 수중 인장 강도는, 상기 범위 중에서도 2.0MPa 이상 6.5MPa 이하인 경우에는, 건조 공정 등에서 섬유 간의 융착이 억제된다. 또한, 단위 단면적당 수중 인장 강도가 3.0MPa 이상 6.5MPa 이하인 경우에는, 방사 공정 및 건조 공정에서 연신 배율을 높임으로써 섬유의 배향성을 향상시키는 것이 현저하게 용이해진다.

[0027] 본 발명에 있어서, 내염 폴리머란 내염성이 있는 폴리머이고, 또한 내염 폴리머를 함유하는 분산체란 내염 폴리머가 성분으로서 유기 용제 중에 분산되어 있는 분산체이다. 여기서, 분산체는 점성 유체이고, 부형이나 성형할 때에 유동성을 가지는 것이면 되고, 상온에서 유동성을 가지는 것은 물론, 특정 온도에서 유동성이 없는 고체나 겔상물이어도 가열이나 전단력에 의해 가공 온도 부근에서 유동성을 가지는 것 모두를 포함한다.

- [0028] 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 가공시의 구급에 있어서의 배면압이 낮을수록 용이하게 토출할 수 있지만, 그 한편으로 점성이 너무 낮으면 목적인 부형 형상이 되기 어려워지는 경우가 있다. 그 때문에, 가공 온도에서 B형 점도계로 측정되는, 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 용액 점도는 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 이상 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 $2.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 이상 $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 이하이다.
- [0029] 본 발명의 내염 폴리머를 함유하는 분산체에 있어서, 내염 폴리머의 함유율은 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 전량에 대하여 5중량부 이상 또한 45중량부 이하인 것이 바람직하다. 내염 폴리머의 함유율이 5중량부보다 낮아지면, 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 부형시에 성형품에 구멍이 뚫리는 등 품위가 저하하는 경우가 있고, 한편 함유율이 45중량부보다 많아지면, 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 유동성이 저하하여 부형이 어려워지는 경우가 있기 때문이다. 내염 폴리머의 함유율은 더 바람직하게는 6중량부 이상 또한 30중량부 이하이다.
- [0030] 본 발명에서는 유기 용제로서 극성 유기 용제가 바람직하게 이용된다. 본 발명에서 바람직하게 이용되는 극성 유기 용제는 상온 하에서 LCR 미터에 의해 측정되는 비유전율이 2 이상인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 10 이상인 것이다. 비유전율이 이와 같은 값이면, 내염 폴리머를 더 안정적으로 분산하는 것이 가능하고, 또한 응고 과정에서의 분산매 추출이 용이하여 취급이 쉽다. 비유전율이 너무 작으면, 응고 과정에서 수계 응고욕을 이용하는 경우에 분산매의 추출이 어려워진다. 또한, 비유전율의 상한은 특별히 없지만, 너무나 지나치게 크면 내염 폴리머를 안정적으로 분산하는 것이 어려워지기도 하기 때문에, 비유전율이 80 이하인 극성 유기 용제를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명에서 바람직하게 이용되는 극성 유기 용제로서는, 예를 들면 디메틸설폭시드(DMSO), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 술폴란, 디메틸이미다졸리디온, 에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜 등을 들 수 있다. 극성 유기 용제로서는 DMSO, NMP, DMF 및 DMAc가 더 바람직하고, 이들 중에서도 염에 대한 용해성이 높은 점으로부터 특히 DMSO와 DMF가 바람직하게 이용된다. 이들 극성 유기 용제는 1종만 이용하여도 되고 2종 이상 혼합하여 이용하여도 된다.
- [0032] 유기 용제의 함유율은 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 전량에 대하여 45중량부 이상 또한 95중량부 이하인 것이 바람직하다. 유기 용제의 함유율이 45중량부보다 낮아지면, 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 분산 안정성이 현저하게 저하되어 유동성을 잃는 경우가 있고, 한편 유기 용제의 함유율이 95중량부를 넘으면, 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 점도가 낮아져서 부형 자체가 어려워지는 경우가 있기 때문이다.
- [0033] 또한, 본 발명에 있어서 내염이란 「방염」이라는 용어와 실질적으로 동의이고, 「난연」이라는 용어의 의미를 포함하여 사용된다. 구체적으로 내염이란 연소가 계속되기 어려운, 즉 타기 어려운 성질을 나타내는 총칭이다. 내염 성능의 구체적 평가 수단으로서, 예를 들면, JIS Z 2150(1966)에는 얇은 재료의 방염 시험 방법(45° 머커 버너법)에 대하여 기재되어 있다. 평가할 시료(두께 5mm 미만의 보드, 플레이트, 시트, 필름, 두꺼운 천 등)를 버너로 특정 시간 가열하고, 착화 후의 잔염 시간이나 탄화 길이 등을 평가함으로써 판정할 수 있다. 잔염 시간은 짧은 쪽이, 탄화 길이도 짧은 쪽이 내염(방염) 성능이 우수하다고 판정된다. 또한 섬유제품의 경우, JIS L 1091(1977)에 섬유의 연소 시험 방법이 기재되어 있다. 이 방법으로 시험한 후에 탄화면적이나 잔염 시간을 측정함으로써, 마찬가지로 하여 내염 성능을 판정할 수 있다.
- [0034] 본 발명에 있어서, 내염 폴리머나 내염 성형품의 형상·형태는 다종 다양하여, 내염 성능의 정도도 매우 고도이고 전혀 착화하지 않는 내염성을 갖는 것부터 착화 후에 연소가 어느 정도 계속하는 것까지 광범위하게 걸쳐 있지만, 본 발명에서는 후술하는 실시예에 나타나는 구체적인 평가 방법에 의해 내염 성능이 정한 수준 이상으로 인정되는 것이 대상이 된다. 구체적으로는, 후술하는 내염성의 평가법에서 내염 성능이 우수한 혹은 양호한 것이 바람직하다. 특히, 내염 폴리머의 단계에서는, 단리의 조건에 따라 폴리머의 형상·형태가 변화하여 내염성으로서의 성질에 있어 상당한 불균형을 포함하기 쉽기 때문에, 일정한 형상으로 성형시킨 후에 평가하는 방법을 채택한다.
- [0035] 내염 폴리머를 성형하여 이루어지는 내염 섬유 등의 내염 성형품도, 마찬가지로 후술하는 실시예에 나타나는 구체적인 내염성의 평가 수단으로써 측정할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 있어서의 아크릴로니트릴계 폴리머를 전구체로 하는 내염 폴리머는, 섬유상의 아크릴로니트릴계 폴리머를 공기 중에서 가열하여 얻어지는 내염 폴리머와 화학적으로 유사한 구조를 갖는다. 쌍방의 내염 폴리머의 구조는 완전하게는 명확하게 되어 있지 않지만, 아크릴로니트릴계 내염 섬유를 해석한 문헌(저널·오브·폴리머·사이언스, 파트 A:폴리머·케미스트리·에디션)(J. Polym. Sci. Part A:Polym. Chem. Ed.), 1986년, 제24권, p.3101)에 기재되는 바와 같이, 니트릴기의 환화 반응 혹은 산화 반응에 의해 생기는 나프틸

리딘환, 아크리돈환 및 수소화 나프틸리딘환 구조를 가지는 것으로 생각된다. 유기 용제에 분산되어 있는 내염 폴리머는 미반응의 니트릴기가 잔존하여도 내염성을 해치지 않는 한 지장은 없고, 또한 분자 간에 미량 가교 결합이 생기는 일이 있어도 용해성을 해치지 않는 한은 지장이 없다. 이와 같은 관점으로부터 내염 폴리머의 전구체인 아크릴로니트릴계 폴리머는 직쇄상이어도, 분지화되어 있어도 상관없다. 또한, 아크릴레이트나 메타크릴레이트나 비닐 화합물 등의 다른 공중합 성분을 랜덤하게 혹은 블록으로서 골격에 포함하는 것이어도 된다.

[0037] 내염 폴리머의 분자량은 성형 방법에 따른 점성을 가지는 분자량으로 하면 되는데, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정되는 전구체 폴리머의 질량 평균 분자량(Mw)은 1000 내지 1000000인 것이 바람직하다. 전구체 폴리머의 질량 평균 분자량이 1000보다 낮은 경우, 내염화에 걸리는 시간은 단축할 수 있지만, 내염 폴리머 간의 수소 결합 등의 분자 간 상호 작용이 약해지기 때문에, 부형한 성형품에 충분한 강도를 달성하기는 어려워진다. 한편, 전구체 폴리머의 질량 분자량이 1000000을 넘으면, 내염화에 걸리는 시간이 길어지기 때문에 생산 비용이 높아지거나 내염 폴리머 간의 수소 결합 등에 의한 분자 상호 작용이 너무 강해지기 때문에, 냉각시에 겔화하여 부형 온도에서 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 유동성을 얻기 어려워지는 경우가 있다. 전구체 폴리머의 질량 평균 분자량은 더 바람직하게는 10000 내지 500000이고, 더욱 바람직하게는 20000 내지 300000이다.

[0038] 내염 폴리머의 화학적 구조는, 그 용액을 핵자기 공명 장치(NMR)에 의해 ^{13}C 를 측정하여, 150 내지 200ppm의 범위 내에 시그널을 가지는 것이 바람직하고, 또한 적외 분광 측정(IR)에 의해 1600cm^{-1} 부근에 최대의 흡수 피크를 가지는 것이 바람직하다. 양 측정법에서 해당 범위에 피크를 가지는 경우, 특히 높은 내염성을 가지는 내염 폴리머라고 할 수 있다.

[0039] 본 발명에 있어서 내염 폴리머는 전구체인 아크릴로니트릴계 폴리머의 고체 단일체 혹은 유기 용제에 분산한 상태의 폴리머 중 어느 하나를 가열 처리하는 것이어도 상관없다. 내염 폴리머의 고체는 극성 용매에 대하여 친화성이 낮아 분산되기 어려운 경우가 있으므로 후자의 방법이 바람직하다.

[0040] 전구체인 아크릴로니트릴계 폴리머의 분산체를 가열 처리하여 내염화하는 경우에는, 내염화가 진행되는 한, 그 온도, 시간, 장치의 조건 및 방법은 특별히 한정되지 않는다. 가열 방법도 특별히 한정되지 않고, 재킷식 열매 순환, 팬틀 히터, 오일 베스, 또는 이머전 히터로 대표되는 공업적으로 시판되고 있는 가열 장치 중 어느 하나를 이용하여도 상관없다. 단, 고온에서 내염화를 행할 때에 용제의 돌비 및 발화나 인화의 위험성이 높아지기 때문에 사용하는 용제의 비점 이하에서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 반응 시간은, 내염화 반응이 발열 반응이므로, 단시간의 반응은 제열이 어려워져서 폭주 반응에 이르는 경우가 있기 때문에 30분 이상으로 조정하는 것이 바람직하다. 한편, 장시간에 걸쳐 내염화를 행하면 단위 시간당 생산량이 저하하여 비생산적이기 때문에, 반응 시간은 24시간 이내가 바람직하고, 더 바람직하게는 1시간 이상 12시간 이하이다.

[0041] 본 발명에 있어서, 전구체인 아크릴로니트릴계 폴리머의 분산체를 가열 처리하여 내염화할 때에는, 산화제와 환화제를 이용함으로써 160°C 의 온도 이하의 저온에서 반응을 진행시킬 수 있어 이것이 바람직한 양태이다.

[0042] 본 발명에 있어서의 산화제란, 반응에 의해 전구체 폴리머로부터 수소 원자를 뽑아내는 작용 혹은 산소 원자를 공여하는 작용을 가지는 화합물을 말하는 것으로서, 구체적인 산화제로서는 안전성이나 반응성으로부터 니트로계 화합물이나 퀴논계 화합물 등을 들 수 있다.

[0043] 니트로계 화합물로서는, 반응시의 열 안정성으로부터 방향족환을 가지는 모노니트로 화합물이 더 바람직하고, 예를 들면 니트로벤젠, o, m, p-니트로톨루엔, o, m, p-니트로페놀, 니트로크실렌 및 니트로 나프탈렌 등을 들 수 있고, 니트로벤젠과 o, m, p-니트로톨루엔이 특히 바람직하게 이용된다. 또한, 퀴논계 화합물로서는, 예를 들면 1,4-벤조퀴논, 클로라닐, 브로마닐, 클로로-1,4-벤조퀴논, 디클로로-1,4-벤조퀴논, 브로모-1,4-벤조퀴논, 디브로모-1,4-벤조퀴논, 테트라플루오르-1,4-벤조퀴논, 2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논, 오르소벤조퀴논, 오르소클로라닐 및 오르소브로마닐 등을 들 수 있고, 1,4-벤조퀴논, 클로라닐, 디클로로-1,4-벤조퀴논 및 2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논이 특히 바람직하게 이용된다.

[0044] 이들 산화제의 첨가량은 특별히 한정되지 않지만, 전구체 폴리머 10.0중량부에 대하여 0.01 내지 20.0중량부가 바람직하고, 더 바람직하게는 0.1 내지 10.0중량부이다. 이와 같은 산화제는 1종만으로 이용하여도 되고, 2종 이상 혼합하여 이용하여도 된다.

[0045] 본 발명에 있어서의 환화제란, 전구체 폴리머를 결합의 생성에 의해 비환상 골격 부위를 환상 구조로 유도하는 화합물을 말하는 것으로서, 구체적인 환화제로서는, 예를 들면 아민계 화합물, 구아니딘계 화합물, 알코올

계 화합물, 아미노알콜계 화합물, 카르복실산계 화합물, 티올계 화합물, 아미딘계 화합물 등의 유기계 구핵제, 금속 알콕시드 화합물, 금속 아미드 화합물, 금속 이미드 화합물, 금속 수소화물, 금속 수산화물, 금속 탄산염 및 카르복실산 금속염 등을 들 수 있다. 환화 효율의 높이 및 시약의 안정성의 관점으로부터 아민계 화합물, 구아니딘 화합물, 아미노알콜 화합물, 금속 알콕시드 화합물 및 금속 이미드 화합물이 바람직하게 이용된다. 그 중에서도 내염 폴리머의 분산성의 관점으로부터 아미노알콜계 화합물이 특히 바람직하게 이용된다.

[0046] 아민계 화합물로서는 아민 골격을 가지는 것이면 어느 것이어도 되지만, 예를 들면 암모니아, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 알릴아민, 펜틸아민, 옥틸아민, 도데실아민, 아닐린, 벤질아민, 톨루이딘, 에틸렌디아민, 프로판디아민, 시클로헥산디아민, 데카메틸렌디아민, 3,5-피리딘디아민, N,N-디메틸에틸렌디아민, N,N-디에틸에틸렌디아민, 3,5-디메틸벤젠 2,4-디아민, 및 1,12-도데칸디아민 등을 들 수 있다.

[0047] 구아니딘계 화합물로서는 구아니딘 구조를 가지는 것이면 어느 것이어도 되지만, 예를 들면 구아니딘탄산염, 구아니딘티오시아네이트, 구아니딘아세트산염, 구아니딘인산염, 구아니딘염산염, 구아니딘질산염, 구아니딘황산염, 메틸구아니딘, 에틸구아니딘, 디메틸구아니딘, 아미노구아니딘, 페닐구아니딘, 나프틸구아니딘, 니트로구아니딘, 니트로소구아니딘, 아세틸구아니딘, 시아노구아니딘, 및 구아닐우레아 등을 들 수 있고, 특히 바람직하게 이용되는 것은 구아니딘탄산염, 구아니딘아세트산염 및 구아니딘인산염이다.

[0048] 아미노알콜계 화합물로서는 예를 들면 모노에탄올아민과 디에탄올아민 등을 들 수 있고, 프로판올아민 금속 알콕시드 화합물로서는 예를 들면 칼륨tert-부톡시드, 나트륨tert-부톡시드, 칼륨메톡시드, 나트륨메톡시드, 칼륨에톡시드, 나트륨에톡시드, 칼륨이소프로폭시드, 나트륨이소프로폭시드, 칼륨이소부톡시드, 나트륨이소부톡시드, 나트륨페녹시드 등을 들 수 있고, 특히 바람직하게 이용되는 것은 칼륨tert-부톡시드와 나트륨tert-부톡시드이다.

[0049] 금속 이미드 화합물로서는, 예를 들면 칼륨프탈이미드나 나트륨프탈이미드 등을 들 수 있고, 그 중에서도 칼륨프탈이미드가 바람직하게 이용된다.

[0050] 이들 환화제의 첨가량은 특별히 한정되지 않지만, 전구체 폴리머 10.0중량부에 대하여 0.01 내지 50.0중량부가 바람직하고, 더 바람직하게는 0.1 내지 20.0중량부이고, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 10.0중량부이다.

[0051] 본 발명에 있어서, 단위 단면적당 수중 인장 강도가 1.0MPa 이상 6.5MPa 이하인 것을 특징으로 하는 내염 폴리머를 얻기 위해서는, 아크릴로니트릴계 폴리머의 분산체를 가열 처리할 때에 산을 첨가하는 것이 바람직하다. 산은, 가열 처리 전에 첨가하여도, 가열 처리 중에 첨가하여도 상관없다.

[0052] 여기서 말하는 산이란, 양성자의 수수에 의해 산이라고 정의되는 산과, 전자의 수수에 의해 산이라고 정의되는 산 중 어느 쪽으로 정의되는 것이어도 된다. 또한, 그들 중 2 종류 이상을 혼합하여 이용하여도 된다.

[0053] 구체적으로 양성자의 수수에 의해 산이라고 정의되는 산으로서, 예를 들면 염산, 질산, 황산, 인산 및 브롬화수소산과 같은 무기산이나, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 발레르산, 카프로산, 에난트산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 마르가르산, 스테아르산, 올레산, 리놀레산, 리놀렌산, 아라키돈산, 벤조산, 메틸벤조산, 프탈산, 무수프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 살리실산, 풀식자산, 피루브산, 락트산, 말산, 시트르산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 푸마르산, 말레산, 아코니트산, 글루타르산, 아디프산, 페물로일, 히드록시벤조산, 호모살리실산, 피로카테킨산, 레조르실산, 겐티진산, 바닐산, 이소바닐산, 오르세닐산, 아사론산, 만델산, 프탈론산, 벤질산, 플로레트산, 트로파산 및 쿠마르산과 같은 카르복실산이나, 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 에탄술폰산, 타우린, 프로판술폰산, 히드록시프로판술폰산, 벤젠술폰산, 토실산, 캄포술폰산, 오르타닐산, 메타닐산, 술파닐산 및 나프탈렌술폰산, 아미노나프탈렌술폰산과 같은 술폰산 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0054] 여기서 말하는 카르복실산 및 술폰산이란, 각각 카르복시기, 술폰산기를 가지는 화합물의 총칭으로, 분자 내에 다른 관능기, 예를 들면 히드록시기나 아미노기 등을 가지고 있어도 된다.

[0055] 또한 전자의 수수에 의해 정의되는 산으로서, 예를 들면 염화알루미늄, 염화아연, 염화철, 은 트리플레이트, 시안화철 및 염화구리 등의 루이스산을 들 수 있다.

[0056] 이들 중, 대량으로 또한 저렴하게 입수 가능한 점이나 금속을 포함하지 않는 점에서 환경 부하가 적고, 보다 대규모에서의 취급성이 뛰어난 점에서 카르복실산 혹은 술폰산을 이용하는 것이 바람직하다. 카르복실산 중에서는, 반응에 사용하는 극성 용매에의 용해성이 높고, 비점이 높고, 반응 온도를 높게 설정할 수 있는 카르복실산, 구체적으로는 벤조산, 히드록시벤조산, 메틸벤조산 및 아미노벤조산 등의 모노카르복실산, 프탈산,

이소프탈산 및 테레프탈산 등의 디카르복실산이 바람직하게 이용된다.

- [0057] 이들 중에서도 디카르복실산인 프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산이 바람직하고, 방사 공정에서의 실 파손은 더욱 격감되어 공정 안정성이 향상된다. 이는 산 1 분자 내에 카르복시기 2개 존재함으로써 내염 폴리머 간의 가교가 일어나고, 내염 폴리머끼리의 뒤엉킴에 의한 상호 작용이 커지기 때문이라고 생각된다.
- [0058] 술폰산은, 분자량이 적은 메탄술폰산의 비점이 167℃이므로, 어느 화합물을 선택하여도 반응 온도를 높게 설정할 수 있기 때문에, 술폰산기를 가지는 화합물이면 모두 바람직하게 이용된다. 그러나, 아미노기를 분자 내에 가지는 술폰산인 아미노술폰산은, 환화제의 구핵 능력을 저해하지 않고, 내염 폴리머의 응고 경도를 향상시킬 수 있기 때문에 더욱 바람직하다. 즉, 아미노술폰산을 이용하면 환화제의 첨가량을 삭감하는 효과도 있고, 원료 및 폐기물을 삭감할 수 있는 것이다. 그 중에서도, 공업적인 입수의 용이함으로부터, 타우린 및 술폰산염을 특히 바람직하게 예시할 수 있다.
- [0059] 본 발명에서는 상기한 산과 마찬가지로 산 무수물 및 산 염화물도 바람직하게 이용할 수 있다. 여기서 말하는 산 무수물이란, 화학 사전(도쿄화학 동인판)에서 정의되어 있는 카르복실산의 카르복시기 2개로부터 1 분자의 물이 없어져서 2개의 아실기가 산소 원자를 공유하는 형태의 화합물을 가리킨다. 구체적인 산 무수물로서는, 예를 들면 아디프산 무수물, 무수 숙신산, 락트산 무수물, 시트르산 무수물, 타르타르산 무수물, 핵산 산 무수물, 벤조산 무수물 및 무수프탈산을 바람직하게 들 수 있다.
- [0060] 또한 산 염화물이란, 화학 사전(도쿄화학 동인판)에서 정의되어 있는 카르복실산의 카르복시기에 포함되는 히드록시기를 염소로 치환한 화합물을 가리킨다. 구체적인 산 염화물로서는, 예를 들면 염화아세트, 염화프로피오닐, 염화피발로일, 염화부타노일, 염화벤조일, 염화아니솔, 염화나프토일 및 프탈로일디클로라이드를 바람직하게 들 수 있다.
- [0061] 아크릴로니트릴계 폴리머인 전구체 폴리머를 함유하는 분산체에 첨가되는 산, 산 무수물 및 산 염화물의 양이 적을 때에는 분명한 효과를 보기 어렵다. 또한, 그 한편으로 다량으로 산 등을 첨가하면 내염화 반응의 진행이 늦어지거나 전구체 폴리머가 석출하는 경우가 있기 때문에, 산, 산 무수물 및 산 염화물의 총 첨가량은 전구체 폴리머 10.0중량부에 대하여 0.05중량부 내지 7.0중량부의 범위 내인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.1중량부 내지 5.0중량부의 범위 내이다.
- [0062] 구체적으로, 예를 들면, 전구체 폴리머로서 아크릴로니트릴계 폴리머를 이용하고, 산으로서 디카르복실산을 이용하는 경우의 산의 첨가량은, 아크릴로니트릴계 폴리머 10.0중량부에 대하여 0.05중량부 내지 5.0중량부의 범위 내인 것이 바람직하다. 산의 첨가량이 50중량부를 넘으면, 내염 폴리머를 포함한 분산체의 분산 안정성이 저하되어 유동성을 잃기 쉬워지는 경우가 있기 때문이다. 산의 첨가량은 더욱 바람직하게는 0.1중량부 내지 2.0중량부의 범위 내이다.
- [0063] 본 발명에 있어서, 부형된 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 분산매를 제거하는 방법에 특별히 제한은 없고, 예를 들면 가열이나 감압에 의해 부형된 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 분산매를 증발시키는 방법이나, 응고액 중에 부형된 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 담그고, 분산매를 응고액 중에 추출하는 방법 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 제어가 간편하고 프로세스의 생산성이 높은, 분산매를 응고액 중에 추출하는 방법이 바람직하다.
- [0064] 응고액으로서, 내염 폴리머의 빈용매로서, 분산매와 상용하는 액체가 바람직하게 이용된다. 본 발명에서는 응고액으로서 수계 응고액을 이용하는 것이 바람직하고, 추출되는 분산매의 회수를 용이하게 하기 위해서는, 물과, 내염 폴리머를 함유하는 분산체에서 이용되는 분산매와 동종의 용매의 혼합계 응고액을 이용하는 것이 바람직하다. 이들 응고액에는 내염 폴리머를 함유하는 분산체에서 이용되는 분산매 이외의 용매가 혼합되어 있어도 되지만, 용매 회수의 관점에서는, 물과, 내염 폴리머를 함유하는 분산체에서 이용되는 분산매와 동종의 용매만으로 응고액을 구성하는 것이 바람직하다. 또한, 응고액에 있어서의 물과 용매의 혼합비는 바람직하게는 1:9 내지 9:1이고, 더 바람직하게는 2:8 내지 8:2이고, 더욱 바람직하게는 3:7 내지 7:3이다. 이와 같은 혼합비로 함으로써 응고 속도를 제어하는 것도 가능해지고, 용도에 따른 특성을 응고액에 의해 컨트롤할 수 있게도 된다. 또한, 응고액에는 분산매의 추출을 용이하게 하는 화합물로서의 무기염, pH 조정제, 공정 처리제 및 분산체의 반응 촉진제 등이 포함되어 있어도 된다.
- [0065] 본 발명에 있어서, 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 섬유로 부형하는 방법으로서 습식 방사법, 건습식 방사법, 건식 방사법, 플래시 방사법, 일렉트로 스피닝 방사법, 스펀본드법, 펠트 블로우법 및 원심력 방사법 등의 방법을 채택할 수 있다. 그 중에서도 습식 방사법과 건습식 방사법은 생산성이 높아 본 발명에서 바람

직하게 적용된다. 특히, 습식 방사법은, 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 부형 직후에 분산매가 제거되기 시작하기 때문에, 생산성이 높고, 또한 부형 직후의 섬유 강도가 낮아도 저속도로 섬유를 주행시킬 수 있어 취급이 쉽다. 여기서 말하는 습식 방사법이란, 복수의 구멍이 뚫린 구멍까지 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 계량·여과 등의 후에 도입한 후, 내염 폴리머를 함유하는 분산체에 가해지는 압력에 의해 구멍 구멍으로부터 토출하여 부형하고, 즉시 응고액에 의해 응고하는 방법이다. 또한 건습식 방사란, 구멍 구멍으로부터 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 토출하여 부형하고, 기상 중에서 주행시킨 후, 응고액에 의해 응고하는 방법이다.

[0066] 여기서 이용되는 구멍의 재료로서는 SUS, 금 및 백금 등을 적당히 사용할 수 있다. 또한, 내염 폴리머를 함유하는 분산체가 구멍 구멍에 유입하기 전에, 무기 섬유의 소결 필터 혹은 합성 섬유, 예를 들면 폴리에스테르 섬유나 폴리아미드 섬유로 이루어지는 직물, 편물 및 부직포 등을 필터로서 이용하여 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 여과 혹은 분산시키는 것이, 얻어지는 내염 섬유의 집합체에 있어서 단섬유 단면적의 불균형이 저감되는 면으로부터 바람직한 양태이다.

[0067] 구멍 구멍 직경은 바람직하게는 직경 0.01 내지 0.5mm의 범위의 것을, 그리고 구멍 길이는 바람직하게는 0.01 내지 1mm의 임의의 범위의 것을 사용할 수 있다. 또한, 구멍 구멍 수는 바람직하게는 10 내지 1000000의 범위까지 임의의 것으로 할 수 있다. 구멍 배열은 지그재그 배열 등 임의로 할 수 있고, 섬유 분리가 쉽게 미리 분할하여 두어도 된다.

[0068] 습식 방사를 행할 때의 응고 공정은 2개 이상의 응고욕을 조합함으로써 이루어지는 것이 바람직하다. 제1욕에서는 내염 폴리머를 실 형상으로 형성하는 것을 주 목적으로 하고, 제2욕 이후에서는 응고한 실 중에 잔존하는 시약이나 분산매를 제거하는 것, 즉 세정을 주 목적으로 하여 구성함으로써 응고욕 전체를 콤팩트하게 할 수 있는 것이다.

[0069] 응고액의 온도는, 제1욕에서는 응고액의 응고점 이상, 비점 이하의 임의의 온도가 가능하고, 내염 폴리머의 응고성이나 공정 통과성에 맞춰 적당히 조정할 수 있다.

[0070] 응고사의 구조를 치밀한 것으로 하기 위해서, 응고액의 온도는 20℃ 이상 40℃ 이하의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 세정을 주 목적으로 하는 제2욕 이후도 응고액의 응고점 이상, 비점 이하의 임의의 온도가 가능하지만, 응고액에 물을 이용하는 경우에는 응고액의 온도는 60℃ 이상 85℃ 이하의 범위인 것이 바람직하다. 이와 같은 응고액의 온도로 함으로써 제1욕에서 형성된 실 중에 잔존하는 시약이나 분산매가 효율적으로 추출된다. 또한, 응고액 중의 빈용매의 농도는 응고 공정을 거침에 따라 증가하는 것이 바람직하다.

[0071] 수세, 연신된 후의 수팽윤 상태의 섬유사조에 후술하는 바와 같은 유제를 부여하는 것이 바람직하다. 유제의 부여 방법으로서 유제를 섬유사조 내부까지 균일하게 부여할 수 있는 것을 감안하여 적당히 선택하여 사용하면 되지만, 구체적으로는 섬유사조의 유제욕 중의 침지, 주행 섬유사조에의 분무 및 적하 등의 수단이 채택된다. 여기서 부여될 때의 유제의 농도는 0.01 내지 20중량%의 범위로 하는 것이 바람직하다. 여기서 유제란, 예를 들면 실리콘 등의 주 유제 성분과 그것을 희석하는 희석제 성분으로 이루어지는 것이고, 유제 농도란 주 유제 성분의 유제 전체에 대한 함유 비율이다.

[0072] 유제 성분의 부착량은 섬유사조의 건조 중량에 대한 순분의 비율이 0.1 내지 5중량%의 범위인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.3 내지 3중량%의 범위이고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2중량%의 범위이다. 유제 성분의 부착량이 너무 적으면 단섬유끼리의 융착이 생기고, 또한 너무 많으면 소성시에 연소 얼룩이 됨으로써, 얻어지는 탄소 섬유의 인장 강도가 저하되는 경우가 있다.

[0073] 섬유사조의 건조 방법으로서, 건조 가열된 복수의 롤러에 섬유사조를 직접 접촉시키는 방법이나, 섬유사조에 열풍이나 수증기를 보내는 방법이나, 적외선이나 고주파수의 전자파를 섬유사조에 조사하는 방법이나, 감압 상태로 하는 방법등을 적당히 선택하여 조합할 수 있다. 통상, 열풍을 보내는 경우, 섬유사조의 주행 방향에 병행류 혹은 직교류시킴으로써 행할 수 있다. 복사 가열 방식의 적외선은 원적외선, 중적외선 및 근적외선을 이용할 수 있고, 마이크로파를 조사하는 것도 선택할 수 있다. 건조 온도는 50 내지 450℃ 정도의 범위에서 임의로 취할 수 있지만, 일반적으로 저온의 경우에는 장시간을 필요로 하고, 고온의 경우에는 단시간에 건조시킬 수 있다.

[0074] 본 발명에서 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 부형 성형하여 얻어지는 섬유 등의 성형체에는 많은 공극이 내포되어 있는 경우가 있다. 많은 경우, 성형체의 역학적인 강도는 더욱 증가시키는 것이 바람직하다. 이 역학적 강도를 향상시키는 수단으로서 상기와 같이 하여 얻어진 성형품을 열 처리함으로써 공극을 막는 소결·

소성 공정을 거치는 것이 바람직하다.

- [0075] 상기 공정에 있어서 온도 프로파일이나 공정 통과 속도 등의 조건은 소재에 의존하지만, 바람직하게는 성형품의 연화점 온도보다 50℃ 낮은 온도 이상의 온도로 열처리되고, 더 바람직하게는 연화점 이상으로 처리된다. 연화점 온도-50℃ 미만의 처리 온도에서는 성형품이 내포하는 공극을 막기는 어렵다. 또한 온도에 특별히 상한은 없지만, 성형품이 연화하여 형상을 유지하기 어려운 경우에는, 처리 온도를 여러 단계로 나누어 상승시키거나 연속적으로 상승시키는 것이 바람직하다.
- [0076] 또한, 그 연화점을 가소제에 의해 저하시키면, 열 분해 반응을 억제하면서 소결·소성할 수 있다. 가소제의 성분은 미리 내염 폴리머를 함유하는 분산체 중에 포함되어 있어도 되지만, 내염 폴리머를 함유하는 분산매의 회수 등의 관점으로부터, 응고 공정 내지 소결·소성 공정의 사이에서 부여되는 것이 바람직하다. 가소제는 연화점을 저하시키는 것이면 특별히 제한은 없지만, 성형품에의 균일 부여나 분산체에의 분산 등의 관점으로부터 액체인 것이 바람직하다. 그 중에서도 환경 친화적이고 안전성이 높은 물을 이용하는 것이 바람직하고, 사조에의 부착성을 향상시키기 위해서 계면활성제를 포함한 물을 사용하는 것이 더욱 바람직한 양태이다.
- [0077] 본 발명에 있어서 섬유 등의 성형체를 소결·소성체로 할 때의 열 처리에서는, 성형품의 화학 구조가 변화되어도 상관없다. 예를 들면, 내염 폴리머가 축합계 고분자 화합물인 경우, 진공 분위기 하에서의 고상 중합에 의해 그 분자량이 증대하거나 아크리돈 골격이나 피리미딘 골격을 가지도록 하는 내염 폴리머의 경우에는, 그것이 흑연 구조로 변화하기도 한다. 이들 변화는, 일단 열 처리에 의해 성형품이 포함한 공극이 감소한 후 생길 수 있다. 이와 같이 함으로써, 공극이 적은, 역학 특성이 뛰어난 소결·소성체를 얻을 수 있다.
- [0078] 또한, 본 발명에 있어서 성형품을 소결·소성품으로 할 때의 열 처리에서는, 성형품의 화학 구조 변화를 수반하지 않아도 상관없다. 예를 들면, 졸-겔 전이법에 의해 얻어진 실리카나 이산화티타늄과 같은 경우에는, 적절한 온도에서 열 처리함으로써 실질적으로 입자 간 공극이 막히는 것만으로 적절한 소결·소성품이 된다.
- [0079] 또한, 소성·소결시의 열 처리 공정에서는 성형품에 연신이나 압축 등의 변형을 주어도 된다. 이들 변형에 의해, 얻어지는 소성·소결품의 형태가 더 바람직한 것이 되고, 또한 그 역학적 특성이나 그 외 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0080] 본 발명에 있어서, 부형 성형된 내염 섬유는 멀티 필라멘트 등의 섬유 집합체의 형태를 띠고 있어도 된다. 본 발명에 있어서, 내염 섬유 집합체를 불활성 분위기에서 고온 열 처리, 이른바 탄화 처리함으로써 탄소 섬유 집합체를 얻을 수 있다. 탄소 섬유 집합체는 상기 본 발명의 내염 섬유 집합체를 불활성 분위기 중 최고 온도를 바람직하게는 300℃ 이상, 2000℃ 미만의 범위의 온도로 하여 열 처리함으로써 얻을 수 있다. 더 바람직하게는 최고 온도의 아래쪽은 800℃ 이상, 1000℃ 이상, 1200℃ 이상의 순으로 바람직하고, 최고 온도의 위쪽은 1800℃ 이하도 사용할 수 있다. 또한 얻어진 탄소 섬유 집합체를 추가로 불활성 분위기 중에서 바람직하게는 2000 내지 3000℃의 온도로 더 가열함으로써, 흑연 구조가 발달한 탄소 섬유 집합체로 할 수도 있다.
- [0081] 얻어진 탄소 섬유 집합체의 강도는 100MPa 이상, 200MPa 이상, 300MPa 이상의 순으로 바람직하고, 또한 강도의 위쪽은 10000MPa 이하, 8000MPa 이하, 6000MPa 이하의 순으로 적당하다. 강도가 너무 낮으면, 보강 섬유로서 사용할 수 없는 경우가 있다. 강도는 높으면 높을수록 바람직하지만, 1000MPa이면 본 발명의 목적으로서 충분한 경우가 많다.
- [0082] 또한, 탄소 섬유 집합체를 구성하는 단섬유의 섬유 직경은 1nm 내지 7×10^4 nm인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 10 내지 5×10^4 nm이고, 더욱 바람직하게는 50 내지 10^4 nm이다. 섬유 직경이 1nm 미만이면 섬유가 접하기 쉬운 경우가 있고, 7×10^4 nm를 넘으면 오히려 결함이 발생하기 쉬운 경향이 있다.
- [0083] 또한, 본 발명에서 얻어지는 탄소 섬유 집합체의 비중은 1.3 내지 2.4인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 1.6 내지 2.1이고, 더욱 바람직하게는 1.6 내지 1.75이다. 비중이 1.3 미만이면 섬유가 접하기 쉬운 경우가 있고, 비중이 2.4를 넘으면 오히려 결함이 발생하기 쉬운 경향이 있다. 비중은 액 침지법이나 부침법에 의해 측정할 수 있다. 여기서, 탄소 섬유 단섬유는 중공 섬유처럼 중공부를 포함하는 것이어도 된다. 이 경우, 중공부는 연속이어도 비연속이어도 된다.
- [0084] 얻어진 탄소 섬유 집합체는 그 표면 개질을 위해서 전해 처리할 수 있다. 전해 처리에 이용되는 전해액에는, 황산, 질산 및 염산 등의 산성 용액이나, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 테트라에틸암모늄히드록시드와 같은 알칼리 또는 그들의 염을 수용액으로서 사용할 수 있다. 여기서, 전해 처리에 필요로 하는 전기량은 적용하

는 탄소 섬유에 따라 적당히 선택할 수 있다.

- [0085] 전해 처리에 의해, 얻어지는 복합 재료에 있어서 탄소 섬유 재료와 매트릭스의 접착성을 적정화할 수 있고, 접착이 너무 강한 것에 의한 복합 재료의 취성 파괴나, 섬유 길이 방향의 인장 강도가 저하하는 문제나, 섬유의 길이 방향으로의 인장 강도는 높지만, 수지와의 접착성이 떨어지고, 섬유의 횡방향으로의 강도 특성이 발현하지 않는다고 하는 문제가 해소되어, 얻어지는 복합 재료에 있어서 균형 잡힌 강도 특성이 발현되게 된다.
- [0086] 그 후, 얻어지는 탄소 섬유 집합체에 집속성을 부여하기 위해서 사이징제를 부여할 수도 있다. 사이징제에는 사용하는 수지의 종류에 따라 수지와의 상용성이 좋은 사이징제를 적당히 선택할 수 있다.
- [0087] 구체적으로, 내염 폴리머로부터 내염 섬유 집합체를 경유하여 탄소 섬유 집합체를 얻는 경우에는, 내염 폴리머 함유 용액을 방사하여 내염 섬유 집합체로 한 후에 탄화 처리까지 권취 공정을 넣지 않고 연속적으로 행하고, 표면 처리 및 사이징제 부여 공정을 더 포함하여 연속한 하나의 프로세스로 제조할 수 있다.
- [0088] 저비용화의 관점으로부터 내염 폴리머로부터 탄소 섬유 집합체까지 하나의 프로세스로 연속적으로 제조하는 방법을 채택할 수 있다.
- [0089] <실시예>
- [0090] 다음에, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 각 실시예에 있어서의 각 물성값 및 특성은 하기의 방법에 의해 측정된 것이다.
- [0091] <수중에서의 단위 단면적당 인장 강도>
- [0092] 40℃의 온도로 보온한 내염 폴리머 분산체 약 5g을, 40℃의 온도에서 충분히 건조시킨 유리판의 한 변에 중심선 상에서 좌우에 3cm 정도의 넓이로 캐스팅하여, 베이커식 어플리케이션으로 일정한 두께가 되도록 도포하였다. 이것을 즉시 25℃의 온도 내지 30℃의 온도로 온도 조절한 물로 채운 20cm×20cm×10cm의 용기 안에 필름면을 위로 하여 가만히 투입하였다. 1분간 정지한 후, 25℃의 온도 내지 30℃의 온도로 온도 조절한 물을 필름에 직접 닿지 않도록 용기에 매분 200mL의 속도로 흘러 넣으면서 1시간 방치하였다. 계속해서, 필름을 면도칼의 외날로 7mm×15mm의 크기로 절단하였다. 이 필름 단편을 유리판으로부터 천천히 벗기고, 수중에서 두께를 10점 측정하고, 그 평균값을 필름 두께로 하였다. 이 필름 두께가 100 μ m 내지 150 μ m인 필름 단편을 인장 시험기에 시료 길이 부위가 10mm가 되도록 잡고, 수중에서 인장 속도 20mm/분으로 인장 속도를 측정하였다. 측정 수는 n=25로 하고, 얻어진 값의 평균값을 인장 방향에 대하여 수직 방향의 단면적으로 나눈 값을 단면적당 수중 인장 강도로 하였다. 인장 시험기로서 인스트롱사제 모델 1125를 이용하였다.
- [0093] <세정시의 실 파손 평가-I>
- [0094] 30℃의 온도로 온도 조절한 내염 폴리머 분산체를, 30℃의 온도로 온도 조절한 디메틸설폭시드 55중량부와 물 45중량부로 이루어지는 용고육 중에, 소결 필터를 통과시킨 후, 0.05mm의 구멍 직경을 1000홀 가지는 구멍으로부터 매분 10cc의 속도로 토출하면서 1.3m/분의 속도로 권취한 섬유사조를, 건조시키지 않고 즉시 70℃의 온도로 온도 조절한 수욕 중에서 매분 1.7m/분의 속도로 3시간 권취한 후에, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유를 여과하여 모아서 120℃의 온도에서 2시간 건조시킨 후의 질량이 0mg 이상 15mg 미만인 경우를 우수 ◎로 하고, 15mg 이상 50mg 미만인 경우를 양호 ○로 하고, 50mg 이상인 경우를 불량 ×로서 평가하였다.
- [0095] <세정시의 실 파손 평가-II>
- [0096] 30℃의 온도로 온도 조절한 내염 폴리머 분산체를, 30℃의 온도로 온도 조절한 디메틸설폭시드 55중량부와 물 45중량부로 이루어지는 용고육 중에, 소결 필터를 통과시킨 후, 0.05mm의 구멍 직경을 1000홀 가지는 구멍으로부터 매분 10cc의 속도로 토출하면서 3.0m/분의 속도로 권취한 섬유사조를, 건조시키지 않고 즉시 70℃의 온도로 온도 조절한 수욕 중에서 매분 6.0m/분의 속도로 3시간 권취한 후에, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유를 여과하여 모아서 120℃의 온도에서 2시간 건조시킨 후의 질량이 0mg 이상 15mg 미만인 경우를 우수 ◎로 하고, 15mg 이상 50mg 미만인 경우를 양호 ○로 하고, 50mg 이상인 경우를 불량 ×로서 평가하였다.
- [0097] <내염 폴리머의 단리와 농도 측정>
- [0098] 내염 폴리머를 함유하는 분산체를 칭량하여 약 4g을 500ml의 수중에 넣고, 이것을 비등시켰다. 일단 고형물을 꺼내고, 재차 500ml의 수중에 넣어 이것을 비등시켰다. 남은 고형분을 알루미늄 팬에 두고, 120℃ 온도의

오븐에서 1시간 건조하여 내염 폴리머를 단리하였다. 단리한 고휘분을 칭량하여 원래의 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 중량과의 비를 계산하여 농도를 구하였다.

- [0099] <내염 폴리머의 NMR 측정>
- [0100] 내염 폴리머의 NMR 스펙트럼을 측정 핵 주파수 67.9MHz, 스펙트럼 폭 15015kHz, 실온에서 기지의 용매의 스펙트럼을 내부 표준으로 하여 측정하였다. 장치에는 닛폰텐시주식회사제 GX-270을 이용하였다.
- [0101] <IR(적외 분광 광도계) 측정>
- [0102] 내염 폴리머를 고온 열수 중에서 탈용매한 후에, 동결 분쇄한 것 2mg과 적외구광용 KBr 300mg을 유발에서 분쇄 혼합한 것을 정제 성형기로 가공한 정제를 이용하고, FT-IR 측정기(시마즈제작소제)를 이용하여 측정하였다.
- [0103] <섬유의 비중 측정>
- [0104] 전자 천칭을 부속한 액침법에 의한 자동 비중 측정 장치를 자체 제작하고, JIS Z 8807(1976)에 따라 측정을 행하였다. 액에는 에탄올을 이용하고, 그 안에 시료를 투입하여 측정하였다. 미리 투입 전에 에탄올을 이용하여 별도 욕에서 시료를 충분히 적시고, 거품 제거 조작을 실시하였다.
- [0105] <섬유의 내염성의 평가법>
- [0106] 1500개의 단섬유로 이루어지는 다발상의 섬유 집합체를 이용하여, 시료 길이를 30cm로 하고 JIS L 1091(1977)에 준하여 높이 160mm, 내경 20mm의 머커 버너의 불꽃으로 10초간 가열하고, 잔염 시간 및 탄화 길이를 구하고, 그들 값으로부터 다음 기준으로 내염성을 평가한다.
- [0107] [내염성 우수]:잔염 시간이 10초 이하, 또한 탄화 길이가 5cm이하,
- [0108] [내염성 양호]:잔염 시간이 10초 이하, 또한 탄화 길이가 10cm 이하,
- [0109] [내염성 있음]:잔염 시간이 10초 이하, 또한 탄화 길이가 15cm 이하,
- [0110] [불량]:잔염 시간이 10초를 넘거나 혹은 탄화 길이가 15cm를 넘는다.
- [0111] 측정 수는 n=5로 하고, 가장 해당 수가 많았던 상태를 그 시료의 내염성으로 한다. 평가가 정해지지 않는 경우에는 n=5의 평가를 더 추가하고, 평가가 정해질 때까지 반복 측정한다.
- [0112] <단섬유의 인장 강도, 인장 탄성률 및 인장 신도>
- [0113] 모두에 대하여 JIS L1013(1999)에 따라 인장 시험을 행한다. 표면이 매끄럽고 광택이 있는 종이 조각에, 5mm 폭마다 25mm 길이의 단섬유를 1개씩, 시료 길이가 약 20mm가 되도록 양단을 접착제로 느슨하게 붙인 상태로 고착한다. 시료를 섬유 인장 시험기의 손잡이에 부착하고, 상부의 손잡이 근처에서 종이 조각을 절단하고, 시료 길이 20mm, 인장 속도 20mm/분으로 측정한다. 측정 수는 n=50으로 하고, 평균값을 인장 강도, 인장 탄성률 및 인장 신도로 한다. 실시예에서는 섬유 인장 시험기로서 인스트롱사제 모델 1125를 이용하였다.
- [0114] (실시예 1)
- [0115] 전구체 폴리머로서 아크릴로니트릴 호모폴리머 10.0중량부와 환화제로서 모노에탄올아민 3.5중량부와 산화제로서 오르소니트로톨루엔 8.0중량부와 산으로서 벤조산 3.0중량부를 유기 용제인 디메틸술폭시드 75.5중량부에 분산한 분산체를, 150℃의 온도에서 8시간 교반한 후에 30℃의 온도까지 냉각하여 디메틸술폭시드 중에 내염 폴리머가 분산한 분산체를 얻었다. 얻어진 내염 폴리머를 함유하는 분산체의, 상기한 <수중에서의 단위 단면적당 인장 강도>의 방법으로 작성한 필름의 평균 두께는 141 μ m이고, 그 단면적당 인장 강도는 3.15MPa였다. 또한, 얻어진 내염 폴리머를 함유하는 분산체의 내염 폴리머의 농도는 12.1중량%이고, 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 단리한 내염 폴리머에 대하여 13C-NMR로 해석한 결과, 160 내지 180ppm에는 명확하게 전구체 폴리머인 폴리아크릴로니트릴이나 유기 용제, 변성제에서는 확인되지 않는 내염 폴리머에 유래하는 피크가 존재하였다. 또한 IR로 해석한 결과, 1600cm⁻¹에 명확한 피크가 존재하였다.
- [0116] 이 내염 폴리머를 함유하는 분산체를, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-I>의 방법으로 방사하여 평가한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유는 전혀 없어 0mg이고 평가는 우수 ◎였다. 또한, 구금 부위에서의 단섬유 파손이나 눈 막힘도 전혀 없었다. 다음에, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-II>의 방법으로 방사하여 평가한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유는 10mg으로서 평가는 우수 ◎였다. 그 후, 아미

노실리콘 유제를 부여한 후에, 열풍 순환로 중 220℃의 온도에서 3분간 건조하였다. 건조사의 비중은 1.30이고 건조사의 신도는 3.0%였다. 또한, 열풍 순환로 중 300℃의 온도에서 1.5배로 연신과 동시에 3분간 열 처리하여 내염 섬유 다발을 얻었다. 얻어진 내염 섬유 다발에 있어서의 단섬유의 섬유도는 1.0dtex이고, 강도는 2.3g/dtex이고, 신도는 18%였다. 또한 내염성을 평가한 결과, 연소하지 않고 적열하여 탄화 길이 1cm로 우수한 내염성을 가지고 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 내염 폴리머로부터 얻어진 내염 섬유 다발을 질소 분위기 중 300 내지 800℃의 온도에서 예비 탄화하고, 이어서 질소 분위기 중 1400℃의 온도에서 탄화 처리하여 탄소 섬유 다발을 얻었다. 얻어진 탄소 섬유 다발의 강도는 3600MPa이고, 탄성률은 230GPa이고, 비중은 1.78이었다.

[0117] (실시예 2)

[0118] 산으로서 파라히드록시벤조산 3.0중량부를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 실험을 행하였다. 얻어진 내염 폴리머를 함유하는 분산체의, 상기한 <수중에서의 단위 단면적당 인장 강도>의 방법으로 작성한 필름의 평균 두께는 141 μ m이고, 그 단면적당 인장 강도는 2.86MPa였다. 그동안 구금 부위에서의 단섬유 파손이나 눈 막힘은 전혀 없었다. 또한, 내염 폴리머를 함유하는 분산체에서의 내염 폴리머의 농도는 12.2중량%이고, 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 단리한 내염 폴리머에 대하여 13C-NMR로 해석한 결과, 160 내지 180ppm에는 명확하게 전구체 폴리머인 폴리아크릴로니트릴이나, 변성제에서는 확인되지 않는 내염 폴리머에 유래하는 피크가 존재하였다. 또한 IR로 해석한 결과, 1600 cm^{-1} 에 명확한 피크가 존재하였다. 이 내염 폴리머를 함유하는 분산체를, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-I>의 방법으로 방사한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유의 건조 질량은 0mg으로 평가는 우수 ◎였다. 다음에, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-II>의 방법으로 방사하여 평가한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유는 16mg으로 평가는 양호 ○였다. 이로부터 얻어진 건조사의 비중은 1.30이고, 건조사의 신도는 3.1%였다. 또한 내염 섬유의 다발 강도는 2.3g/detx이고, 신도는 17.5%였다. 이 섬유의 내염성을 평가한 결과, 연소하지 않고 적열하여 탄화 길이 1.5cm로 우수한 내염성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한, 탄소 섬유 다발의 강도는 3200MPa이고, 탄성률은 220GPa이고, 비중은 1.74였다.

[0119] (실시예 3)

[0120] 환화제로서 모노에탄올아민 2.5중량부, 산화제로서 오르소니트로톨루엔 7.0중량부, 산으로서 파라히드록시벤조산 3.0중량부, 및 유기 용제로서 디메틸술폰 77.5중량부를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 실험을 행하였다. 얻어진 내염 폴리머를 함유하는 분산체의, 상기한 <수중에서의 단위 단면적당 인장 강도>의 방법으로 작성한 필름의 평균 두께는 130 μ m이고, 그 단면적당 인장 강도는 2.4MPa였다. 그동안 구금 부위에서의 단섬유 파손이나 눈 막힘은 전혀 없었다. 또한, 내염 폴리머를 함유하는 분산체에서의 내염 폴리머의 농도는 12.1중량%이고, 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 단리한 내염 폴리머에 대하여 13C-NMR로 해석한 결과, 160 내지 180ppm에는 명확하게 전구체 폴리머인 폴리아크릴로니트릴이나 유기 용제, 변성제에서는 확인되지 않는 내염 폴리머에 유래하는 피크가 존재하였다. 또한 IR로 해석한 결과, 1600 cm^{-1} 에 명확한 피크가 존재하였다. 이 내염 폴리머를 함유하는 분산체를, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-I>의 방법으로 방사한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유의 건조 질량은 2mg으로 평가는 우수 ◎였다. 다음에, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-II>의 방법으로 방사하여 평가한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유는 26mg으로 평가는 양호 ○였다. 이로부터 얻어진 건조사의 비중은 1.31이고, 건조사의 신도는 3.0%였다. 또한 내염 섬유의 다발 강도는 2.2g/detx이고, 신도는 18.0%였다. 이 섬유의 내염성을 평가한 결과, 연소하지 않고 적열하여 탄화 길이 1.0cm로 우수한 내염성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한, 탄소 섬유 다발의 강도는 3250MPa이고, 탄성률은 235GPa이고, 비중은 1.75였다.

[0121] (실시예 4)

[0122] 산으로서 벤젠술포산을 5.0중량부 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 실험을 행하였다. 얻어진 내염 폴리머를 함유하는 분산체의, 상기한 <수중에서의 단위 단면적당 인장 강도>의 방법으로 작성한 필름의 평균 두께는 124 μ m이고, 단면적당 인장 강도는 1.19MPa였다. 또한, 내염 폴리머의 분산체에서의 내염 폴리머의 농도는 12.1중량%이고, 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 단리한 내염 폴리머에 대하여 13C-NMR로 해석한 결과, 160 내지 180ppm에는 명확하게 전구체 폴리머인 폴리아크릴로니트릴이나 유기 용제, 변성제에서는 확인되지 않는 내염 폴리머에 유래하는 피크가 존재하였다. 또한 IR로 해석한 결과, 1600 cm^{-1} 에 명확한 피크가 존재하였다. 이 내염 폴리머를 함유하는 분산체를, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-I>의 방법으로 방사한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유의 건조 질량은 18mg으로 평가는 양호 ○였다. 다음에,

상기한 <세정시의 실 파손 평가-II>의 방법으로 방사하여 평가한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유는 45mg으로 평가는 양호 ○였다. 이로부터 얻어지는 건조사의 비중은 1.32이고, 건조사의 신도는 2.8%였다. 또한 내염 섬유 다발 강도는 2.0g/detx이고, 신도는 17.5%였다. 이 섬유의 내염성을 평가한 결과, 연소하지 않고 적열하여 탄화 길이 1.0cm로 우수한 내염성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한, 탄소 섬유 다발의 강도는 3300MPa이고, 탄성률은 235GPa이고, 비중은 1.74였다.

[0123] (실시예 5)

[0124] 산으로서 테레프탈산을 0.75중량부 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 실험을 행하였다. 얻어진 내염 폴리머를 함유하는 분산체의, 상기한 <수중에서의 단위 단면적당 인장 강도>의 방법으로 작성한 필름의 평균 두께는 137 μ m이고, 단면적당 인장 강도는 5.03MPa였다. 또한, 내염 폴리머의 분산체에서의 내염 폴리머의 농도는 12.1중량%이고, 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 단리한 내염 폴리머에 대하여 13C-NMR로 해석한 결과, 160 내지 180ppm에는 명확하게 전구체 폴리머인 폴리아크릴로니트릴이나 유기 용제, 변성제에서는 확인되지 않는 내염 폴리머에 유래하는 피크가 존재하였다. 또한 IR로 해석한 결과, 1600 cm^{-1} 에 명확한 피크가 존재하였다. 이 내염 폴리머를 함유하는 분산체를, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-I> 및 <세정시의 실 파손 평가-II>의 방법으로 방사한 결과, 어느 방법에서나 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유의 건조 질량은 0mg으로 모두 평가는 우수 ◎였다. 이로부터 얻어지는 건조사의 비중은 1.34이고, 건조사의 신도는 3.0%였다. 또한 내염 섬유의 다발 강도는 2.5g/detx이고, 신도는 16.0%였다. 이 섬유의 내염성을 평가한 결과, 연소하지 않고 적열하여 탄화 길이 1.0cm로 우수한 내염성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한, 탄소 섬유 다발의 강도는 3800MPa이고, 탄성률은 240GPa이고, 비중은 1.76이었다.

[0125] (실시예 6)

[0126] 산으로서 아디프산을 0.75중량부 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 행하였다. 얻어진 내염 폴리머를 함유하는 분산체의, 상기한 <수중에서의 단위 단면적당 인장 강도>의 방법으로 작성한 필름의 평균 두께는 125 μ m이고, 단면적당 인장 강도는 3.19MPa였다. 또한, 내염 폴리머의 분산체에서의 내염 폴리머의 농도는 12.2중량%이고, 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 단리한 내염 폴리머에 대하여 13C-NMR로 해석한 결과, 160 내지 180ppm에는 명확하게 전구체 폴리머인 폴리아크릴로니트릴이나 유기 용제, 변성제에서는 확인되지 않는 내염 폴리머에 유래하는 피크가 존재하였다. 또한 IR로 해석한 결과, 1600 cm^{-1} 에 명확한 피크가 존재하였다. 이 내염 폴리머를 함유하는 분산체를, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-I>의 방법으로 방사한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유의 건조 질량은 0mg으로 평가는 우수 ◎였다. 다음에, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-II>의 방법으로 방사하여 평가한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유는 8mg으로 평가는 우수 ◎였다. 이로부터 얻어지는 탄소 섬유 다발의 강도는 3210MPa이고, 탄성률은 220GPa이고, 비중은 1.78이었다.

[0127] (실시예 7)

[0128] 산을 첨가하지 않고, 산 무수물로서 무수프탈산을 2.0중량부 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 행하였다. 얻어진 내염 폴리머를 함유하는 분산체의, 상기한 <수중에서의 단위 단면적당 인장 강도>의 방법으로 작성한 필름의 평균 두께는 136 μ m이고, 단면적당 인장 강도는 2.09MPa였다. 또한, 내염 폴리머의 분산체에서의 내염 폴리머의 농도는 12.1중량%이고, 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 단리한 내염 폴리머에 대하여 13C-NMR로 해석한 결과, 160 내지 180ppm에는 명확하게 전구체 폴리머인 폴리아크릴로니트릴이나 유기 용제, 변성제에서는 확인되지 않는 내염 폴리머에 유래하는 피크가 존재하였다. 또한 IR로 해석한 결과, 1600 cm^{-1} 에 명확한 피크가 존재하였다. 이 내염 폴리머를 함유하는 분산체를, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-I>의 방법으로 방사한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유의 건조 질량은 2mg으로 평가는 우수 ◎였다. 다음에, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-II>의 방법으로 방사하여 평가한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유는 16mg으로 평가는 양호 ○였다. 이로부터 얻어지는 탄소 섬유 다발의 강도는 3200MPa이고, 탄성률은 230GPa이고, 비중은 1.71이었다.

[0129] (실시예 8)

[0130] 산을 첨가하지 않고, 산 염화물로서 염화벤조일을 3.0중량부 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 행하였다. 얻어진 내염 폴리머를 함유하는 분산체의, 상기한 <수중에서의 단위 단면적당 인장 강도>의 방법으로 작성한 필름의 평균 두께는 140 μ m이고, 단면적당 인장 강도는 2.79MPa였다. 또한, 내염 폴리머의 분산체에서의 내염 폴리머의 농도는 12.3중량%이고, 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 단리한 내염 폴리

머에 대하여 13C-NMR로 해석한 결과, 160 내지 180ppm에는 명확하게 전구체 폴리머인 폴리아크릴로니트릴이나 유기 용제, 변성제에서는 확인되지 않는 내염 폴리머에 유래하는 피크가 존재하였다. 또한 IR로 해석한 결과, 1600cm⁻¹에 명확한 피크가 존재하였다. 이 내염 폴리머를 함유하는 분산체를, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-I>의 방법으로 방사한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유의 건조 질량은 3mg으로 평가는 우수 ◎였다. 다음에, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-II>의 방법으로 방사하여 평가한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유는 18mg으로 평가는 양호 ○였다. 이로부터 얻어지는 탄소 섬유 다발의 강도는 3150MPa이고, 탄성률은 210GPa이고, 비중은 1.73이었다.

[0131] (실시예 9)

[0132] 산으로서 타우린을 0.1중량부 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 행하였다. 얻어진 내염 폴리머를 함유하는 분산체의, 상기한 <수중에서의 단위 단면적당 인장 강도>의 방법으로 작성한 필름의 평균 두께는 125μm이고, 단면적당 인장 강도는 4.93MPa였다. 또한, 내염 폴리머의 분산체에서의 내염 폴리머의 농도는 12.4중량%이고, 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 단리한 내염 폴리머에 대하여 13C-NMR로 해석한 결과, 160 내지 180ppm에는 명확하게 전구체 폴리머인 폴리아크릴로니트릴이나 유기 용제, 변성제에서는 확인되지 않는 내염 폴리머에 유래하는 피크가 존재하였다. 또한 IR로 해석한 결과, 1600cm⁻¹에 명확한 피크가 존재하였다. 이 내염 폴리머를 함유하는 분산체를, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-I>의 방법으로 방사한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유의 건조 질량은 0mg으로 모두 평가는 우수 ◎였다. 다음에, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-II>의 방법으로 방사하여 평가한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유는 4mg으로 평가는 우수 ◎였다. 그 후, 아미노실리콘 유제를 부여한 후에 열풍 순환로 중 220℃의 온도에서 4분간 건조하였다. 건조사의 비중은 1.32이고 신도는 3.1%였다. 또한, 열풍 순환로 중 300℃의 온도에서 1.5배로 연신과 동시에 3분간 열 처리하여 내염 섬유 다발을 얻었다. 얻어진 내염 섬유 다발에서의 단섬유의 섬도는 1.0dtex이고, 강도는 2.4g/dtex이고, 신도는 15%였다. 또한, 내염성을 평가한 결과, 연소하지 않고 적열하여 탄화 길이 1cm로 우수한 내염성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한, 이것을 실시예 1과 동일한 방법으로 탄화한 결과 얻어지는 탄소 섬유 다발의 강도는 3330MPa이고, 탄성률은 298GPa이고, 비중은 1.78이었다.

[0133] (실시예 10)

[0134] 산으로서 술파닐산을 0.5중량부 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 행하였다. 얻어진 내염 폴리머를 함유하는 분산체의, 상기한 <수중에서의 단위 단면적당 인장 강도>의 방법으로 작성한 필름의 평균 두께는 127μm이고, 단면적당 인장 강도는 5.08MPa였다. 또한, 내염 폴리머의 분산체에서의 내염 폴리머의 농도는 12.6중량%이고, 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 단리한 내염 폴리머에 대하여 13C-NMR로 해석한 결과, 160 내지 180ppm에는 명확하게 전구체 폴리머인 폴리아크릴로니트릴이나 유기 용제, 변성제에서는 확인되지 않는 내염 폴리머에 유래하는 피크가 존재하였다. 또한 IR로 해석한 결과, 1600cm⁻¹에 명확한 피크가 존재하였다. 이 내염 폴리머를 함유하는 분산체를, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-I>의 방법으로 방사한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유의 건조 질량은 0mg으로 모두 평가는 우수 ◎였다. 다음에, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-II>의 방법으로 방사하여 평가한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유는 0mg으로 평가는 우수 ◎였다. 또한, 이로부터 얻어지는 건조사의 비중은 1.30이고, 건조사의 신도는 3.2%였다. 또한 내염 섬유의 다발 강도는 2.5g/detx이고, 신도는 18.0%였다. 이 섬유의 내염성을 평가한 결과, 연소하지 않고 적열하여 탄화 길이 1.0cm로 우수한 내염성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한, 탄소 섬유 다발의 강도는 3520MPa이고, 탄성률은 267GPa이고, 비중은 1.77이었다.

[0135] (실시예 11)

[0136] 산으로서 모노에탄올아민을 0.2중량부, 산화제로서 니트로벤젠을 1.5중량부, 산으로서 타우린을 0.3중량부 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 행하였다. 얻어진 내염 폴리머를 함유하는 분산체의, 상기한 <수중에서의 단위 단면적당 인장 강도>의 방법으로 작성한 필름의 평균 두께는 125μm이고, 단면적당 인장 강도는 5.91MPa였다. 또한, 내염 폴리머의 분산체에서의 내염 폴리머의 농도는 12.3중량%이고, 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 단리한 내염 폴리머에 대하여 IR로 해석한 결과, 1600cm⁻¹에 명확한 피크가 존재하였다. 이 내염 폴리머를 함유하는 분산체를, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-I>의 방법으로 방사한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유의 건조 질량은 0mg으로 평가는 우수 ◎였다. 다음에, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-II>의 방법으로 방사하여 평가한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유는

0mg으로 평가는 우수 ㉠였다. 또한, 이로부터 얻어지는 건조사의 비중은 1.32이고, 건조사의 신도는 3.0%였다. 또한 내염 함유의 다발 강도는 2.3g/detx이고, 신도는 19.0%였다. 이 함유의 내염성을 평가한 결과, 연소하지 않고 적열하여 탄화 길이 3.0cm로 우수한 내염성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한, 탄소 함유 다발의 강도는 3100MPa이고, 탄성률은 240GPa이고, 비중은 1.79였다.

[0137] (실시예 12)

[0138] 환화제로서 모노에탄올아민을 2.5중량부, 산화제로서 오르소니트로페놀을 1.2중량부, 산으로서 타우린을 0.2중량부 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 행하였다. 얻어진 내염 폴리머를 함유하는 분산체의, 상기한 <수중에서의 단위 단면적당 인장 강도>의 방법으로 작성한 필름의 평균 두께는 135 μ m이고, 단면적당 인장 강도는 4.00MPa였다. 또한, 내염 폴리머의 분산체에서의 내염 폴리머의 농도는 12.2중량%이고, 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 단리한 내염 폴리머에 대하여 IR로 해석한 결과, 1600 cm^{-1} 에 명확한 피크가 존재하였다. 이 내염 폴리머를 함유하는 분산체를, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-I>의 방법으로 방사한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유의 건조 질량은 1mg으로 평가는 우수 ㉠였다. 다음에, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-II>의 방법으로 방사하여 평가한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유는 5mg으로 평가는 우수 ㉠였다. 또한, 이로부터 얻어진 건조사의 비중은 1.31이고, 건조사의 신도는 3.1%였다. 또한 내염 함유의 다발 강도는 2.2g/detx이고, 신도는 19.0%였다. 이 함유의 내염성을 평가한 결과, 연소하지 않고 적열하여 탄화 길이 4.0cm로 우수한 내염성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한, 탄소 함유 다발의 강도는 3020MPa이고, 탄성률은 250GPa이고, 비중은 1.78이었다.

[0139] (실시예 13)

[0140] 산으로서 프탈산 0.75중량부를 이용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 실험을 행하였다. 얻어진 내염 폴리머를 함유하는 분산체의, 상기한 <수중에서의 단위 단면적당 인장 강도>의 방법으로 작성한 필름의 평균 두께는 145 μ m이고, 그 단면적당 인장 강도는 4.96MPa였다. 그동안 구금 부위에서의 단섬유 파손이나 눈막힘은 전혀 없었다. 또한, 내염 폴리머를 함유하는 분산체에서의 내염 폴리머의 농도는 12.4중량%이고, 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 단리한 내염 폴리머에 대하여 13C-NMR로 해석한 결과, 160 내지 180ppm에는 명확하게 전구체 폴리머인 폴리알킬로니트릴이나, 변성제에서는 확인되지 않는 내염 폴리머에 유래하는 피크가 존재하였다. 또한 IR로 해석한 결과, 1600 cm^{-1} 에 명확한 피크가 존재하였다. 이 내염 폴리머를 함유하는 분산체를, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-I>의 방법으로 방사한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유의 건조 질량은 1mg으로 평가는 우수 ㉠였다. 다음에, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-II>의 방법으로 방사하여 평가한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유는 3mg으로 평가는 우수 ㉠였다. 이로부터 얻어지는 건조사의 비중은 1.30이고, 건조사의 신도는 3.0%였다. 또한 내염 함유의 다발 강도는 2.2g/detx이고, 신도는 18.5%였다. 이 함유의 내염성을 평가한 결과, 연소하지 않고 적열하여 탄화 길이 1.5cm로 우수한 내염성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한, 탄소 함유 다발의 강도는 3250MPa이고, 탄성률은 235GPa이고, 비중은 1.76이었다.

[0141] (비교예 1)

[0142] 전구체 폴리머로서 아크릴로니트릴 호모폴리머 10중량부와 환화제로서 모노에탄올아민 3.5중량부와 산화제로서 오르소니트로톨루엔 8.0중량부를 유기 용제인 디메틸술폭시드 74.0중량부에 용해시킨 용액을 150 $^{\circ}$ C의 온도에서 8시간 건조한 후에 30 $^{\circ}$ C의 온도까지 냉각하여 내염 폴리머가 분산한 분산체를 얻었다. 얻어진 내염 폴리머를 함유하는 분산체의, 상기한 <수중에서의 단위 단면적당 인장 강도>의 방법으로 작성한 필름의 평균 두께는 143 μ m이고, 단면적당 인장 강도는 0.3MPa였다. 또한, 내염 폴리머의 분산체에서의 내염 폴리머의 농도는 12.1중량%이고, 내염 폴리머를 함유하는 분산체로부터 단리한 내염 폴리머에 대하여 13C-NMR로 해석한 결과, 160 내지 180ppm에는 명확하게 전구체 폴리머인 폴리알킬로니트릴이나 유기 용제, 변성제에서는 확인되지 않는 내염 폴리머에 유래하는 피크가 존재하였다. 또한 IR로 해석한 결과, 1600 cm^{-1} 에 명확한 피크가 존재하였다. 이 내염 폴리머를 함유하는 분산체를, 상기한 <세정시의 실 파손 평가-I>의 방법으로 방사한 결과, 수욕 중에 부유 혹은 침전하고 있는 단섬유의 건조 질량은 68mg으로 평가는 불량 \times 였다. 이로부터 얻어지는 건조사의 비중은 1.28이고, 건조사의 신도는 2.1%였다. 또한 내염 함유의 다발 강도는 1.4g/detx이고, 신도는 13.0%였다. 이 함유의 내염성을 평가한 결과, 연소하지 않고 적열하여 탄화 길이 1.5cm로 우수한 내염성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 또한, 탄소 함유 다발의 강도는 1500MPa이고, 탄성률은 145GPa이고, 비중은 1.72였다.

[0143]

이와 같이 산, 산 무수물 및 산 염화물의 어느 것도 존재하지 않는 조건 하에서 아크릴로니트릴계 폴리머가 극성 용매에 분산된 분산체를 가열 처리한 경우에도 아크릴로니트릴계 폴리머에 충분한 내염성을 부여할 수 있지만, 산, 산 무수물 및 산 염화물의 어느 것도 존재하지 않는 조건 하에서 처리한 것은 내염 폴리머를 실험상으로 부형할 때에 충분한 강도를 얻을 수 없고, 공정에서 실 파손이 다발하여 얻어지는 내염사나 탄소 섬유 물성이 현저하게 저하하는 것이 분명하다.

표 1

내염 폴리머 특성	내염 폴리머 종류	내염 폴리머 분산액	실시예													비교예
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
전구체 폴리머	아크릴로니트릴-코-모노머	부수	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
용기 용제	디메틸술포시드	부수	75.5	75.5	77.5	75.5	75.5	75.5	75.5	75.5	75.5	75.5	75.5	75.5	75.5	74.0
형상제	모노에틸올아민	부수	3.5	3.5	2.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
산화제	오르소니트론블루엔	부수	8.0	8.0	7.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	니트로벤젠	부수	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	오르소니트론블	부수	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
산	벤조산	부수	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(모노카르복실산)	퍼라하이드록시벤조산	부수	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
산	포탈산	부수	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(다카르복실산)	피레포탈산	부수	-	-	-	-	-	0.75	-	-	-	-	-	-	-	-
	아디프산	부수	-	-	-	-	-	-	0.75	-	-	-	-	-	-	-
산(술포산)	벤젠술포산	부수	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
산	티우린	부수	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(아미노술포산)	올파닐산	부수	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
산 무수물	무수포탈산	부수	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
산 염화물	염화벤조일	부수	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
필들의 평균 두께		μm	141	141	130	124	137	125	135	140	128	127	125	135	145	143
단면적 인장 강도		MPa	3.15	2.88	2.46	1.19	5.03	3.19	2.09	2.79	4.53	5.08	5.31	4.09	4.95	0.30
내염 폴리머의 농도		%	12.1	12.2	12.1	12.1	12.1	12.2	12.1	12.3	12.4	12.6	12.3	12.2	12.4	12.1
130-NMR	180 내지 180ppm의 피크	유/무	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유
IR	1800cm ⁻¹ 피크	유/무	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유
세정시의 실 파손 평가 1		◎/○/×	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
세정시의 실 파손 평가 2		◎/○/×	◎	○	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	×
전조시의 비중			1.30	1.30	1.31	1.32	1.34	-	-	-	1.32	1.30	1.32	1.31	1.30	1.28
전조시의 인장 강도		%	3.0	3.1	3.0	2.8	3.0	-	-	-	3.1	3.2	3.0	3.1	3.0	2.1
내염 전유 다발 강도		gf/dtex	2.3	2.2	2.2	2.0	2.5	-	-	-	2.4	2.5	2.3	2.2	2.2	1.4
내염 전유 다발 강도		%	18	17.5	18.0	17.5	16.0	-	-	-	1	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5
내염 전유 다발 강도	탄화 길이	cm	1	1.5	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-	1.0	3.0	4.0	1.3	1.5
탄소 강도		MPa	3800	3200	3250	3300	3800	3210	3200	3150	3300	3500	3100	3020	3250	1500
탄소 강도		GPa	230	220	235	235	240	220	230	210	248	247	240	250	235	145
탄소 강도			1.78	1.74	1.79	1.74	1.76	1.78	1.71	1.73	1.78	1.77	1.79	1.78	1.76	1.72

[0144]

<산업상의 이용가능성>

[0145]

본 발명의 내염 폴리머를 함유하는 분산체는 그것을 부형할 때에 토출구로부터의 이탈이 현저하게 양호하다. 이와 같이 본 발명의 내염 폴리머를 함유하는 분산체는 특히 실험상으로 부형할 때에는 토출 구금 부위의 이탈이 양호해지기 때문에, 토출 구금 부위에서의 단점유 파손이나 접촉을 억제하는 것이 가능해지고, 또한 응고시의 물리적인 강도가 높은 부형물이 얻어지기 때문에, 부형물 중에 잔존하고 있는 분산매 등을 제거하는 공정, 즉 세정하는 과정에서 부형물이 파손되는 경우가 대폭 삭감되기 때문에 공정 속도를 향상시킬 수 있어 유용하다.

[0146]