

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5720783号  
(P5720783)

(45) 発行日 平成27年5月20日(2015.5.20)

(24) 登録日 平成27年4月3日(2015.4.3)

(51) Int.Cl. F 1  
**DO 1 F 9/22 (2006.01)** DO 1 F 9/22

請求項の数 9 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2013-522035 (P2013-522035)	(73) 特許権者	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成25年4月18日(2013.4.18)	(74) 代理人	100123788 弁理士 官崎 昭夫
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/061536	(74) 代理人	100127454 弁理士 緒方 雅昭
(87) 国際公開番号	W02013/157613	(72) 発明者	桐山 孝之 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
(87) 国際公開日	平成25年10月24日(2013.10.24)	(72) 発明者	杉浦 直樹 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
審査請求日	平成25年5月13日(2013.5.13)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-94550 (P2012-94550)		
(32) 優先日	平成24年4月18日(2012.4.18)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素繊維束および炭素繊維束の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素繊維束の単繊維繊度が0.8 d t e x 以上2.5 d t e x 以下であり、結節強度が298 N / m m <sup>2</sup> 以上である炭素繊維束。

【請求項2】

炭素繊維束の結節強度が345 N / m m <sup>2</sup> 以上である請求項1に記載の炭素繊維束。

【請求項3】

炭素繊維束の単繊維繊度が1.2 d t e x 以上1.6 d t e x 以下、結節強度が380 N / m m <sup>2</sup> 以上である請求項1に記載の炭素繊維束。

【請求項4】

単繊維本数が6,000本以上50,000本以下である請求項1~3のいずれか一項に記載の炭素繊維束。

【請求項5】

単繊維本数が23,000本以上38,000本以下である請求項4に記載の炭素繊維束。

【請求項6】

アクリロニトリル単位96~99モル%とメタクリル酸ヒドロキシアルキル単位1~4モル%のポリアクリロニトリル系共重合体からなる単繊維繊度が1.7 d t e x 以上5.0 d t e x 以下のポリアクリロニトリル系前駆体繊維束、および/または、熱流束型示差走査熱量計を用いて、30、0.10 M P a 基準の流量で100 m l / 分の空気気流中

、昇温速度 10 /分で測定した 30 以上 450 以下の等速昇温発熱曲線が以下の (A) および (B) の条件を満たす単繊維繊維度が 1.7 d t e x 以上 5.0 d t e x 以下のポリアクリロニトリル系前駆体繊維束を、220 ~ 300 の温度範囲内で昇温する酸化性雰囲気下で、70 分以上 150 分以下熱処理する熱処理工程を有する、結節強度が 298 N / m m <sup>2</sup> 以上である炭素繊維束の製造方法：

(A) 等速昇温発熱曲線の 230 以上 260 以下の発熱速度を積分して求めた熱量 J a が 140 k J / k g 以上 200 k J / k g 以下、

(B) 260 以上 290 以下の発熱速度を積分して求めた熱量 J b が 600 k J / k g 以上 1000 k J / k g 以下。

【請求項 7】

10

前記熱処理工程における熱処理時間 T 1 が、以下の (C) の条件を満たす請求項 6 に記載の炭素繊維束の製造方法：

(C) 45 x ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束の単繊維繊維度 ( d t e x ) 熱処理時間 T 1 ( 分 ) 45 x ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束の単繊維繊維度 ( d t e x ) - 60。

【請求項 8】

前記熱処理工程において、前記ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束の伸長率を - 5 % 以上 5 % 以下とする請求項 7 に記載の炭素繊維束の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の炭素繊維束を含有する樹脂系複合材料。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素繊維束とその製造方法、ならびに炭素繊維束を用いた複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

アクリロニトリルが主成分となる重合物を原料とするポリアクリロニトリル系繊維から炭素繊維を製造する方法は広く知られており、まず、空気または他の酸化性ガス雰囲気中にて、200 ~ 300 で耐炎化して耐炎化繊維となし、次いでこれを窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中にて 800 ~ 2,000 で炭化して製造される。また、さらに 2000 以上の不活性ガス雰囲気中で黒鉛化を行ない、弾性率が一段と高い黒鉛繊維を製造することも行なわれる。

30

【0003】

炭素繊維束の結節強度は、炭素繊維の構造影響を特に大きく受ける特性のひとつである。しかしながら、炭素繊維束の引張強度とは相関しないことが知られている。たとえば特許文献 1 には、市販されている 4 種の炭素繊維の結節強度が記載されていて、その炭素繊維のストランド引張強度のカタログデータをまとめて表 1 に示す。

【0004】

【表 1】

40

表 1

CF品種	密度	目付け	ストランド強度	ストランド弾性率	結節強度
	g/cm <sup>3</sup>	g/m	MPa	Gpa	N/mm <sup>2</sup>
T300B-12K-50B	1.76	0.8	3,530	230	270
T700G-12K-31E	1.8	0.8	4,900	240	750
M30S-18K-50C	1.73	0.75	5,490	294	720
T800H-12K-40B	1.81	0.44	5,490	294	280

50

## 【 0 0 0 5 】

上表から明らかなように、結節強度はストランド強度、弾性率によらない特性値であることが明確に示されている。

## 【 0 0 0 6 】

さらに、特許文献 2 に記載されているとおり、紡糸条件が異なる前駆体繊維を用いて、同じ焼成条件で製造された炭素繊維束の結節強度は、引張強度が大きく異なっていない場合でさえも、大きく数値が異なっている。

また、同じ前駆体繊維束を用い、異なる焼成条件で得た炭素繊維束の結節強度はやはり大きく異なったものとなる。これは、結節強度が炭素繊維束の構造に依存する特性であることに由来するもので、炭素繊維の構造が、前駆体繊維の構造に影響されるだけではなく、有機繊維である前駆体繊維から無機繊維である炭素繊維へと大きく構造が変化する中で、焼成条件特に耐炎化条件によっても、異なった構造が形成されることが原因と考えられる。耐炎化工程は、熱によるアクリロニトリルポリマーの環化反応と酸素による酸化反応およびポリマー特に共重合成成分の分解ガス化反応が生じている反応であり、その内、酸化反応はフィラメントの外表面から酸素が内部に拡散していくことが必要な反応であることから、単繊維の断面方向での反応斑が生じやすい反応となっている。また、この酸化反応は発熱反応で、環化反応や分解反応を促進するものでもあり、その結果、より断面方向の構造斑が生じやすい。この耐炎化工程の特徴から、表 1 に示されるように単繊維繊維度が 0.8 d t e x 未満の炭素繊維束では高い結節強度を有するものが工業化されているものの、前駆体繊維の繊維径が大きいものほど、均一な構造を有する炭素繊維が製造し難くなり、さらに高性能な炭素繊維を得るために、耐炎化工程での処理時間を大幅に長くする必要性が生じ、低コスト化と生産性向上の観点から大きな障害となっていた。

## 【 0 0 0 7 】

また、前駆体繊維の構造は、原料であるポリアクリロニトリル系重合物の組成に大きく影響されるものでもある。さらに、ポリアクリロニトリル系重合物の改質ポリマーやポリアクリロニトリル系ではない重合物を原料として用いた場合は、得られる炭素繊維の構造が異なり、その結果結節強度は大きく異なるものとなる。特許文献 3 および特許文献 4 には、ピッチ系炭素繊維の結節強度が記載されている。さらに、ピッチ系炭素繊維は、結節強度はアクリロニトリル系炭素繊維に比べかなり低いことが述べられ、その対策として原料ピッチの改質が行われているとの趣旨が記載されている。実際に記載されている値を単位換算後まとめたものを表 2 に示した。

## 【 0 0 0 8 】

## 【表 2】

表 2

炭素繊維	直径	ストランド強度	ストランド弾性率	結節強度	
	$\mu\text{m}$	MPa	GPa	gf/3k	$\text{N}/\text{mm}^2$
特開平03-14625 (1500°C炭素化处理)	8.2	2793	227	220	14
	7.4	3577	250	900	69
	7.5	3753	211	3100	230
特開平03-14624 (1550°C炭素化处理)	10	3724	245	4600	192
HM-60	10	2940	588	54	2
P25W	11	1343	154	1100	38
P55S	11	1666	372	123	4

## 【 0 0 0 9 】

このように、結節強度は炭素繊維の構造に大きく影響される特性であり、前駆体繊維の原料、製造条件、さらに焼成工程の条件に大きく依存するものといえる。

## 【 0 0 1 0 】

特許文献 5 には高品質、高性能な炭素繊維を効率よく製造し提供する目的で、特定の重合性不飽和カルボン酸アルキルエステルを 1 ~ 10 %、および、特定の重合性不飽和カル

ボン酸を0.25～5%共重合してなる共重合体より構成され、かつ、260で5分間、さらに280で5分間、空气中、常圧にて耐炎化した後の、二次イオン質量分析(SIMS)により求めた単糸内外層酸素濃度比率が6以下であるか、内層のH/Cが0.03以下であるポリアクリロニトリル系前駆体繊維束を焼成してなる、ストランド強度が389kgf/mm<sup>2</sup>以上である炭素繊維が提案されている。実施例にはアクリロニトリル92.5%、イタコン酸1.5%、メタクリル酸ノルマルブチル6%よりなる共重合体より製造された、2.0デニールのポリアクリロニトリル系前駆体繊維束を用いて、この繊維を空气中で240～260において30分間で耐炎化し、窒素気流中1,300まで加熱処理して炭素繊維を得て、ストランド強度501kgf/mm<sup>2</sup>、ストランド弾性率26tonf/mm<sup>2</sup>の炭素繊維束が提案されている。これはアクリロニトリル比率を大幅に下げることにより、耐炎化反応性を低下させて、比較的単繊維の繊維度が大きいものでも、短時間の耐炎化時間で、比較的引張強度の高い炭素繊維の製造に成功している。

10

## 【0011】

特許文献6には、ポリアクリロニトリル系重合物を前駆体とする耐炎ポリマーを紡糸し、単繊維繊維度が2デシテックス以上であるような耐炎繊維束を得た後、この耐炎繊維束を炭化処理することにより、効率的に太繊維度の炭素繊維束を製造する技術が提案されている。

## 【0012】

特許文献7には、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維を、溶媒A、特定の有機求核試薬Bおよびポリアクリロニトリル系前駆体繊維に対する酸化作用を有する有機窒素化合物Cを含む液中で熱処理して耐炎化を行う耐炎化繊維の製造方法が記載されている。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0013】

【特許文献1】特開2002-201569号公報

【特許文献2】特開2010-285710号公報

【特許文献3】特開平03-14624号公報

【特許文献4】特開平03-14625号公報

【特許文献5】特開平09-31758号公報

【特許文献6】特開2008-202207号公報

【特許文献7】特開2004-300600号公報

30

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0014】

しかしながら、特許文献5では、アクリロニトリル比率が92.5%と低いために、耐炎化処理でのラダー構造形成は十分ではなく、炭素化処理で分解、ガス化が生じ、炭素繊維の緻密な構造の形成を阻害してしまっている。さらに、耐炎化処理時間が10分と短いために、この分解ガス化の反応が急激に生じるために、より疎密度の斑が生じてしまう。その結果、十分な結節強度を有する炭素繊維を製造することが非常に難しくなっている。

40

## 【0015】

また、特許文献6に開示される、耐炎ポリマーを紡糸して得られる前駆体繊維である耐炎繊維の構造は、ポリアクリロニトリル系重合物を紡糸後、耐炎化処理を施した耐炎繊維に比べて、緻密な構造を有するものとはならず、比較的ピッチ系の前駆体繊維に近いものとなってしまう。その結果、得られる炭素繊維の結節強度は低いものとなってしまう。

## 【0016】

さらに、特許文献7に開示される方法について、本発明者らが追試を行ったところ、耐炎化繊維の強度は低いものしか得られなかった。また、高温の液中で熱処理を行うため、安全面でも問題があり、連続生産する場合、耐炎化時間によっては、設備が非常に大きくなったり、生産性を低下しなければならなくなり、工業化に適するものではない。また、

50

ポビンに巻いた状態でバッチ処理を行う場合は、ポビンの内外層で耐炎化の斑が発生し、得られる炭素繊維の結節強度は低いものになってしまう。

【0017】

また、合成繊維の分野において生産量を増大する手段として、単繊維数を増加させたり、単繊維1本1本の太さを太くしたりして繊維束を太くし、口金1個あたりの吐出量を増加させる方法が知られている。このように繊維束を太くすれば、生産量が増大する一方で、設備費の増加は最低限に抑えられるため、同時にコストダウンにも繋がることから、ポリエステルやナイロンなどの主要な産業用繊維において広く用いられている（特許文献6参照）。

【0018】

しかし、アクリルニトリルを主成分とする前駆体を用いて焼成する工程において、単繊維織度を大きくすることは、反応に必要な酸素の単繊維内部への侵入を阻害するため、構造形成が非常に為され難く、炭素繊維の機械的強度発現性と単繊維織度が太いことを両立させることは難しいとされてきた。さらに、繊維径が大きく、かつ結節強度が高い炭素繊維を、低コストで得る技術はこれまでなかった。そのために、炭素繊維を樹脂と含浸させる工程や成型加工工程などでの取り扱いに耐えうる、繊維径の大きな炭素繊維を市場に供給することができていなかった。

【0019】

本発明は、単繊維織度が大きくても結節強度が高く、取扱い性、加工性に優れた炭素繊維束を提供することを目的とする。また、本発明は、このような炭素繊維束を用いた複合材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0020】

前記課題は、以下の本発明の態様(1)～(9)によって解決される。

【0021】

(1)炭素繊維束の単繊維織度が0.8d tex以上2.5d tex以下であり、結節強度が298N/mm<sup>2</sup>以上である炭素繊維束。

【0022】

(2)炭素繊維束の結節強度が345N/mm<sup>2</sup>以上である(1)に記載の炭素繊維束。

【0023】

(3)炭素繊維束の単繊維織度が1.2d tex以上1.6d tex以下、結節強度が380N/mm<sup>2</sup>以上である(1)に記載の炭素繊維束。

【0024】

(4)単繊維本数が6,000本以上50,000本以下である(1)～(3)のいずれかに記載の炭素繊維束。

【0025】

(5)単繊維本数が23,000本以上38,000本以下である(4)に記載の炭素繊維束。

【0026】

(6)アクリロニトリル単位96～99モル%とメタクリル酸ヒドロキシアルキル単位1～4モル%のポリアクリロニトリル系共重合体からなる単繊維織度が1.7d tex以上5.0d tex以下のポリアクリロニトリル系前駆体繊維束、および/または、熱流束型示差走査熱量計を用いて、30、0.10MPa基準の流量で100ml/分の空気気流中、昇温速度10 /分で測定した30 以上450 以下の等速昇温発熱曲線が以下の(A)および(B)の条件を満たす単繊維織度が1.7d tex以上5.0d tex以下のポリアクリロニトリル系前駆体繊維束を、220～300 の温度範囲内で昇温する酸化性雰囲気下で、70分以上150分以下熱処理する熱処理工程を有する、結節強度が298N/mm<sup>2</sup>以上である炭素繊維束の製造方法：

(A)等速昇温発熱曲線の230 以上260 以下の発熱速度を積分して求めた熱量J

10

20

30

40

50

aが $140\text{ kJ/kg}$ 以上 $200\text{ kJ/kg}$ 以下、  
 (B)  $260$  以上 $290$  以下の発熱速度を積分して求めた熱量  $J_b$ が $600\text{ kJ/kg}$ 以上 $1000\text{ kJ/kg}$ 以下。

【0027】

(7) 前記熱処理工程における熱処理時間  $T_1$ が、以下(C)の条件を満たす(6)に記載の炭素繊維束の製造方法：

(C)  $45 \times$  ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束の単繊維織度 (d t e x) 熱処理時間  $T_1$  (分)  $45 \times$  ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束の単繊維織度 (d t e x) -  $60$ 。

【0028】

(8) 前記熱処理工程において、前記ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束の伸長率を $-5\%$ 以上 $5\%$ 以下とする(7)に記載の炭素繊維束の製造方法。

【0029】

(9) (1) ~ (5) のいずれかに記載の炭素繊維束を含有する樹脂系複合材料。

【発明の効果】

【0030】

本発明によれば、単繊維織度が大きくても、結節強度が高く、取り扱い性、加工性に優れた炭素繊維束が提供される。また、本発明によれば、このような炭素繊維束を用いた複合材料が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0031】

本発明の一態様によれば、炭素繊維束の単繊維織度が $0.8\text{ d t e x}$ 以上 $2.5\text{ d t e x}$ 以下である炭素繊維束であり、結節強度が $298\text{ N/mm}^2$ 以上である炭素繊維束が提供される。

【0032】

本発明の別の態様によれば、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束を、 $220 \sim 300$ の温度範囲内で昇温する酸化性雰囲気下で、 $50$ 分以上 $150$ 分以下熱処理する熱処理工程(耐炎化工程)を有する、結節強度が $298\text{ N/mm}^2$ 以上である炭素繊維束の製造方法が提供される。この製造方法は上記炭素繊維束を製造するために好適である。ここで、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束として、以下に示す  $i$  のポリアクリロニトリル系前駆体繊維束および  $i i$  のポリアクリロニトリル系前駆体繊維束からなる群から選ばれる一種もしくは複数種のポリアクリロニトリル系前駆体繊維束を用いることができる。或る一種類の前駆体繊維束が、 $i$  および  $i i$  の両方に該当してもよく、あるいは  $i$  および  $i i$  のいずれか一方のみに該当してもよい。

【0033】

$i$ ) アクリロニトリル単位 $96\text{ mol}\%$ 以上 $99\text{ mol}\%$ 以下とメタクリル酸ヒドロキシアルキル単位 $1\text{ mol}\%$ 以上 $4\text{ mol}\%$ 以下のポリアクリロニトリル系共重合体からなるポリアクリロニトリル系前駆体繊維束。ただし、その単繊維織度は $1.7\text{ d t e x}$ 以上 $5.0\text{ d t e x}$ 以下である。

【0034】

$i i$ ) 熱流束型示差走査熱量計を用いて、 $100\text{ ml/分}$  ( $30$ 、 $0.10\text{ MPa}$  基準の流量)の空気気流中、昇温速度 $10$  /分で測定した $30$  以上 $450$  以下の等速昇温発熱曲線が、以下の(A)および(B)の両方の条件を満たす、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束。ただし、その単繊維織度は $1.7\text{ d t e x}$ 以上 $5.0\text{ d t e x}$ 以下である：

(A) 等速昇温発熱曲線の $230$  以上 $260$  以下の発熱速度を積分して求めた熱量  $J_a$ が $140\text{ kJ/kg}$ 以上 $200\text{ kJ/kg}$ 以下、

(B)  $260$  以上 $290$  以下の発熱速度を積分して求めた熱量  $J_b$ が $600\text{ kJ/kg}$ 以上 $1000\text{ kJ/kg}$ 以下。

【0035】

10

20

30

40

50

本発明に関して、「ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束」とは、アクリロニトリルが主成分となる重合体からなる炭素繊維用の繊維束である。その重合体を構成するモノマー単位中のアクリロニトリル単位の比率は、例えば、94モル%以上、さらには96モル%以上とされる。以下、詳細に本発明を説明する。

**【0036】**

本発明の炭素繊維束の原料であるポリアクリロニトリル系前駆体繊維束の原料として用いることができるポリアクリロニトリル系重合体としては、ポリアクリロニトリル単体重合体若しくは共重合体、またはその混合物がある。

**【0037】**

ポリアクリロニトリル系重合体としては、耐炎化反応が内部まで速やかに進行するものが好ましく、メタクリル酸ヒドロキシアルキル単位を共重合するポリアクリロニトリル単体重合体（アクリロニトリル単位と、アクリロニトリル単位以外の1種類のみ単量体との共重合体）；若しくはポリアクリロニトリル系前駆体繊維束としたときに、熱流束型示差走査熱量計を用いて、30、0.10MPa基準の流量で100ml/分の空気気流中、昇温速度10/分で測定した30以上450以下の等速昇温発熱曲線が以下の（A）（B）の条件を満たすポリアクリロニトリル系共重合体が好ましい。

（A）等速昇温発熱曲線の230以上260以下の発熱速度を積分して求めた熱量 $J_a$ が140kJ/kg以上200kJ/kg以下

（B）260以上290以下の発熱速度を積分して求めた熱量 $J_b$ が600kJ/kg以上1000kJ/kg以下。

**【0038】**

ポリアクリロニトリル系共重合体中のメタクリル酸ヒドロキシアルキル単位の含有量は、1~4モル%が好ましい。メタクリル酸ヒドロキシアルキル単位のカルボン酸エステル基は、250以上の高温で熱分解してカルボン酸基になる。共重合体中のメタクリル酸ヒドロキシアルキル単位の含有量が1モル%以上であれば、耐炎化工程においてメタクリル酸ヒドロキシアルキル単位のカルボン酸エステル基がカルボン酸基となった際に、耐炎化反応を促進する十分な効果が容易に得られる。一方、4モル%以下であれば、耐炎化反応の暴走を容易に抑制できる。さらに耐炎化工程でのヒドロキシアルキル基の脱離に伴う炭素化収率の低下を抑えることが容易である。

**【0039】**

メタクリル酸ヒドロキシアルキル単位の含有量の下限は、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束（以下適宜「前駆体繊維束」という）の緻密性確保の観点から1.2モル%以上が好ましく、より高性能な炭素繊維が得られるという点で1.5モル%以上がより好ましい。また、メタクリル酸ヒドロキシアルキル単位の含有量の上限は、耐炎化工程での暴走反応を抑制する点から4.0モル%以下が好ましく、炭素化収率の低下を抑制するという点で3.0モル%以下がより好ましい。

**【0040】**

メタクリル酸ヒドロキシアルキル単位の原料となるメタクリル酸ヒドロキシアルキルとしては、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸モノグリセリル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリルが挙げられる。さらには、これらのメタクリル酸ヒドロキシアルキルを併用しても良い。

**【0041】**

メタクリル酸2-ヒドロキシエチルは、耐炎化工程においてヒドロキシエチル基の脱離温度が240以上であること、酸素透過性の向上に十分な嵩高さを有していること、ヒドロキシエチル基が脱離したときの質量の減少が少ないこと、工業的に入手しやすいことなどの点で、本発明で用いる共重合体の構成成分として好適である。

**【0042】**

ポリアクリロニトリル系共重合体は、アクリロニトリル単位とメタクリル酸ヒドロキシアルキル単位を含有することが好ましいが、必要に応じて他のモノマー単位を含有しても

10

20

30

40

50

よい。あるいは、ポリアクリロニトリル系共重合体が、アクリロニトリル単位とメタクリル酸ヒドロキシアルキル単位からなっているてもよい。メタクリル酸ヒドロキシアルキル単位に替えて、例えば、アクリル酸ヒドロキシアルキル単位を用いることができる。

【0043】

他のモノマーとしては、アクリロニトリルと共重合可能なビニル系モノマーが好ましい。具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸等の酸類及びそれらの塩類、マレイン酸イミド、フェニルマレイミド、(メタ)アクリルアミド、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0044】

ポリアクリロニトリル系共重合体における他のモノマー単位の含有量は、アクリロニトリル単位やメタクリル酸ヒドロキシアルキル単位の含有量を考慮して、3.0モル%以下が好ましい。

【0045】

本発明の炭素繊維束の原料であるポリアクリロニトリル系前駆体繊維束の原料として用いることができるポリアクリロニトリル系重合体を得るための重合方法としては、例えば水溶液中におけるレドックス重合、不均一系における懸濁重合、分散剤を使用した乳化重合等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0046】

一般に、炭素繊維束用ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束は、ポリアクリロニトリル系重合体を溶剤に溶解して得た重合体濃度15~30質量%の紡糸原液を、溶剤濃度30~70質量%の水溶液からなる温度20~50の凝固浴中に吐出して凝固糸を得、この凝固糸を延伸することによって製造する。以下紡糸方法を説明する。

【0047】

<紡糸原液の調製>

上述の重合体を溶剤に公知の方法で溶解して、紡糸原液とする。溶剤としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤や、塩化亜鉛、チオシアン酸ナトリウムなどの無機化合物の水溶液を用いることができる。前駆体繊維中に金属を含有せず、また、工程が簡略化される点で有機溶剤が好ましく、その中でも前駆体繊維束の緻密性が高いという点で、ジメチルアセトアミドを用いることが好ましい。

30

【0048】

<凝固>

紡糸原液は、緻密な凝固糸を得るため、また、適正な粘度、流動性を有するように、ある程度以上の重合体濃度を有することが好ましい。紡糸原液における重合体の濃度は、15~30質量%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは18~25質量%の範囲である。凝固浴液は、一般に紡糸原液と同じ溶剤の水溶液が用いられる。この際、水が重合体の貧溶媒として機能する。

40

本発明で得られる炭素繊維束のポリアクリロニトリル系前駆体繊維束の紡糸方法としては、公知の方法を採用でき、具体的には湿式紡糸法、乾湿式紡糸法、乾式紡糸法などが挙げられる。これらの中でも生産性の観点から湿式紡糸法が好ましく用いられる。

【0049】

上記紡糸原液を、紡糸口金を介して凝固浴中に吐出して紡糸することで、凝固糸を得ることができる。凝固浴条件は、炭素繊維用前駆体繊維に必要な緻密構造を得ること、高生産性を可能にする凝固性を確保するのに重要である。凝固浴条件としては、溶剤濃度30質量%以上70質量%以下かつ、温度20以上50以下が好ましい。凝固浴条件がこの範囲内であれば、適正な凝固速度を保ちながら緻密な前駆体繊維束を得ることが出来る

50

。また、後述する前駆体繊維束の単繊維の真円度は、紡糸工程における凝固工程において制御することが可能である。

【0050】

凝固浴中の溶剤濃度が70質量%以下であれば、凝固浴中に吐出された紡糸原液の表面における溶剤と水との交換速度が、紡糸原液中への水の拡散速度を上回り、緻密な前駆体繊維を容易に得ることが出来、更に、前駆体繊維束の単糸間の接着を容易に抑制することができる。特に、単繊維繊維度および総繊維度がともに大きい前駆体繊維束を紡糸する際には、単糸間の接着をさらに抑制する点から、濃度は67質量%以下が好ましい。また、凝固浴溶剤濃度が30質量%以上であれば、凝固浴中に吐出された紡糸原液の表面における溶剤と水との交換速度が、紡糸原液中への水の拡散速度を著しく上回ることを容易に抑制す

10

【0051】

一方、凝固浴温度については、50以下であれば、凝固浴中に吐出された紡糸原液の表面における溶剤と水との交換速度が、紡糸原液中への水の拡散速度を著しく上回ることを容易に抑制することができ、凝固系の急激な収縮が起こらない範囲で、緻密な前駆体繊維を容易に得ることが出来る。また、20以上であれば、凝固浴中に吐出された紡糸原液の表面における溶剤と水との交換速度と、紡糸原液中への水の拡散速度が適正に保たれ

20

【0052】

本発明におけるポリアクリロニトリル系前駆体繊維束の単繊維繊維度は1.7d tex以上5.0d tex以下であることが好ましい。1.7d tex以上であれば、生産性良く、目的の結節強度の炭素繊維束を製造することが容易である。一方、前駆体繊維束の単繊維繊維度が5.0d tex以下であれば、耐炭化工程において断面二重構造が顕著とならず、均一な品質の炭素繊維束を容易に安定に生産できる。前駆体繊維束の単繊維繊維度は1.8d tex以上が好ましく、2.4d tex以上がさらに好ましい。また単繊維繊維度は4.0d tex以下が好ましく、3.2d tex以下がさらに好ましい。

30

【0053】

本発明の製造方法において、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束の単繊維繊維度を1.7d tex以上5.0d tex以下とすることにより、単繊維繊維度が0.8d tex以上2.5d tex以下の炭素繊維束を得ることができる。

【0054】

本発明において、炭素繊維前駆体繊維束および炭素繊維束は6,000本以上50,000本以下であることが好ましい。炭素繊維束が50,000本以下であれば、焼成工程で生じる単繊維の断面方向の構造において単繊維同士間の不均一性を少なくしやすく、十分な機械的性能が得られやすい。また、6,000本以上であれば、生産性が確保しやすくなる。炭素繊維束の本数12,000本以上36,000本以下であることが好ましく、23,000本以上38,000以下がより好ましい。また、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束の単繊維繊維度が3.1d texを超える場合は、総繊維度として110,000d texを超えないことが単繊維同士間の断面方向の構造不均一性を少なくする点で好ましい。

40

【0055】

次に、本発明の炭素繊維の製造方法を説明する。まずポリアクリロニトリル系前駆体繊維束は、酸化性雰囲気下において、220以上300以下の温度で耐炭化処理されて、耐炭化繊維束とされる。なお、本発明において、「酸化性雰囲気下」とは、二酸化窒素

50

、二酸化硫黄、酸素等の酸化性物質を含有する空气中を意味する。

【0056】

耐炎化処理時間は、50～150分間であることが好ましい。耐炎化処理時間が50分間以上であれば、前駆体繊維束を構成する単繊維内部への酸素の拡散を充分に行うことが容易である。酸素の拡散の点から70分以上がさらに好ましい。また、耐炎化処理時間が150分間以下であれば、炭素繊維束の製造工程において耐炎化処理工程が生産性を損なう原因となることなく、効率よく炭素繊維束を製造することが容易である。耐炎化時間は130分以下が好ましく、100分以下がさらに好ましい。

【0057】

さらに、耐炎化時間は、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束の織度に影響を受けるため、単繊維内部まで酸素を拡散させ、単繊維の内部まで耐炎化を行い、結節強度を高めるためには、以下(C)の条件を満たす熱処理時間T1であることが好ましい：

(c) 45×ポリアクリロニトリル前駆体繊維の単繊維織度(dtex) 熱処理時間T1(分) 45×ポリアクリロニトリル前駆体繊維の単繊維織度(dtex) - 60。

【0058】

本発明では、耐炎化処理の開始から耐炎化工程が終わるまでの過程において、ポリアクリロニトリル系繊維の伸張率が-5%以上5%以下であれば、炭素繊維の品位、特にストランド強度が低下することがなく、十分な強度が発現しやすくなる。またこの時の伸張率が-5%以上5%以下であれば、糸切れ等が発生することなく、安定して耐炎化繊維の生産を行うことが容易である。織度が太いときの、結節強度発現性の観点から、前記伸張率は0%以上が好ましく、3%以上がさらに好ましい。

【0059】

耐炎化処理によって得られる耐炎化繊維束の密度は、1.34～1.43g/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。1.34g/cm<sup>3</sup>以上であれば、炭素繊維束の収率を低下させること無く炭素繊維を製造することが容易である。一般的に、耐炎化繊維の密度が高いほど得られる炭素繊維束の収率は向上するが、炭素繊維の性能は低下することが知られており、耐炎化繊維束の密度が1.43g/cm<sup>3</sup>以下であれば、炭素繊維の性能低下を抑えつつ、得られる炭素繊維束の収率を向上することが容易である。得られる炭素繊維の性能保持と収率向上の観点から、耐炎化繊維束の密度は、1.34～1.38g/cm<sup>3</sup>がより好ましい。

【0060】

伸長率は、耐炎化処理を受ける区間において、繊維がその区間に導入される速度をA、耐炎化処理を受けた繊維がその区間から導出される速度をBとしたとき、下式(1)：

$$\text{伸長率}(\%) = (A - B) / A \times 100 \cdots \text{式}(1)$$

により計算される。

【0061】

<等速昇温発熱曲線の熱量J<sub>a</sub>、J<sub>b</sub>>

本発明において、ポリアクリロニトリル系前駆体繊維束は、熱流束型示差走査熱量計を用いて100ml/分(基準：30、0.10MPa)の空気気流中、昇温速度10/分で測定したときの30以上450以下の等速昇温発熱曲線が以下の条件を満たすものが好ましい。

【0062】

[条件]：

(A)等速昇温発熱曲線の230以上260以下の発熱速度を積分して求めた熱量J<sub>a</sub>が140kJ/kg以上200kJ/kg以下、かつ、

(B)等速昇温発熱曲線の260以上290以下の発熱速度を積分して求めた熱量J<sub>b</sub>が600kJ/kg以上1000kJ/kg以下。

上述の等速昇温発熱曲線は、前駆体繊維束中で耐炎化反応が進行する時に発生する熱量を示している。

【0063】

10

20

30

40

50

なお、炭素繊維を製造する際、前駆体繊維束から耐炭化繊維束を得る耐炭化工程では、その初期の処理温度は、耐炭化反応が開始される温度以上の温度、かつ、前駆体繊維束が溶融しない温度以下の温度、の範囲内に設定される。一方、耐炭化反応がある程度進行すれば、耐炭化処理を効率良く行うために、より高い処理温度に設定することができる。一般的には、220 から300 の温度域で前駆体繊維束を耐炭化処理するため、本発明者等は、260 を中心としてこの温度領域を耐炭化工程前半と耐炭化工程後半の2つの温度領域に分けて、230 以上260 以下の発熱量を熱量J aとし、260 以上290 以下の発熱量を熱量J bとし、それぞれの温度領域の発熱量と最終的に得られる炭素繊維束の品質及び性能を比較した。

【0064】

その結果、熱量J a及び熱量J bが上記の範囲にある場合に、耐炭化反応と酸素拡散がバランス良く行われ、高速耐炭化処理において耐炭化繊維の断面二重構造が抑制され、高品質かつ性能発現性が良好な炭素繊維束が効率良く得られ、単繊維織度の大きい前駆体繊維束を均一に耐炭化処理出来ることがわかった。なお実際の炭素繊維束を製造する際の耐炭化処理温度に関しては、使用する設備や処理時間の影響を受ける為、耐炭化処理時の温度設定は、220～300 の範囲内で昇温させ、前駆体繊維を耐炭化処理するために最適な温度設定とすれば良い。

【0065】

即ち、熱量J aが140 kJ/kg以上のポリアクリロニトリル前駆体繊維であれば、耐炭化工程前半において適度に耐炭化反応が進行し、前駆体繊維束を熱によって溶融させることなく工程を通過させやすくなる。また、J aが200 kJ/kg以下のポリアクリロニトリル前駆体繊維であれば、耐炭化工程前半において、耐炭化反応が一気に進行することなく、単繊維織度の大きい前駆体繊維束においても均一に耐炭化処理しやすくなる。熱量J aは、生産性の観点から150 kJ/kg以上がより好ましく、一方、単繊維織度の大きい前駆体繊維束をより均一に耐炭化処理する観点から190 kJ/kg以下がより好ましく、180 kJ/kg以下が特に好ましい。

【0066】

一方、熱量J bが600 kJ/kg以上のポリアクリロニトリル前駆体繊維であれば、耐炭化工程において生産性を損なうことなく目標とする耐炭化繊維の密度まで前駆体繊維束を耐炭化処理しやすくなる。また、1,000 kJ/kg以下のポリアクリロニトリル前駆体繊維であれば、耐炭化工程において、耐炭化反応が緩やかに進行するため、単繊維織度の大きい前駆体繊維束を均一に耐炭化処理しやすくなり、断面二重構造の形成を抑制しやすくなる。熱量J bは、生産性向上の観点から620 kJ/kg以上が好ましく、更なる生産性向上の観点から640 kJ/kg以上がより好ましい。また、単繊維織度の大きい前駆体繊維束をより均一に耐炭化処理する観点から900 kJ/kg以下が好ましい。

【0067】

以上のことから熱量J aを耐炭化工程前半における耐炭化反応性の指標とすることができ、熱量J bを耐炭化工程後半における耐炭化反応性の指標とすることができ、なお、熱量J a及び熱量J bは、あくまで前駆体繊維束の耐炭化反応性の指標とすることができるものであって、実際の耐炭化工程に適用する処理温度領域は、熱量J aや熱量J bの温度領域(即ち、230～260 や260～290 )を含んでいても良いし、含んでいなくても良く、用いる前駆体繊維束や使用する設備、処理時間に応じて、220～300 の範囲で適宜調節することができる。

【0068】

また、等速昇温発熱曲線の230 以上260 以下の発熱速度を積分して求めた熱量J aが140 kJ/kg以上200 kJ/kg以下、及び、260 以上290 以下の発熱速度を積分して求めた熱量J bが600 kJ/kg以上1000 kJ/kg以下になる耐炭化系は内外構造差が小さく、また、その耐炭化系を焼成すると、単繊維として、均質な炭素繊維が容易に得られる。均質な炭素繊維はあらゆる方向からのひずみを生じる応

10

20

30

40

50

力に対して、高強度を有すると考えられる。このあらゆる方向からの複雑な応力場での強度について、炭素繊維束を結節したものの引張破断応力により評価することができ、結節強度が  $298 \text{ N/mm}^2$  以上である炭素繊維を製造することができる。さらに、単繊維強度を大きくした時にもこれらの条件を満足すれば物性低下を小さくできる。

【0069】

耐炎化工程から得られた繊維束を炭素化して炭素繊維束を得ることができる。耐炎化処理後、炭素化処理前に、得られた耐炎化繊維束を不活性ガス中、最高温度が  $550$  以上  $800$  以下の温度で処理する前炭素化処理を行うこともできる。

【0070】

得られた耐炎化繊維束を不活性ガス中、 $800$  以上  $2,000$  以下の温度で炭素化処理することによって炭素繊維束を製造することができる。さらにこの炭素繊維を不活性ガス中、 $2,500$  以上  $2,800$  以下程度の高温で処理することによって、黒鉛繊維を製造することもできる。温度の設定は、炭素繊維の所望の機械的物性により設定する。高強度を有する炭素繊維を得るためには、炭素化処理の最高温度は低いほうがよく、また処理時間を長くすることにより弾性率を高くすることができるため、その結果最高温度を下げるることができる。更に、処理時間を長くすることにより、温度勾配を緩やかに設定することが可能となり、欠陥点形成を抑制するのに効果がある。炭素化炉は、炭素化炉の温度設定にもよるが  $1,000$  以上であればよい。好ましくは  $1050$  以上である。温度勾配については特に制限はないが、直線的な勾配を設定するのが好ましい。

【0071】

本発明の炭素繊維束を用いて複合材料を製造する場合、サイジング処理工程の前に、表面処理が行われても良い。例えば、電解液中で電解酸化処理を施したり、気相または液相での酸化処理を施したりすることによって、複合材料における炭素繊維とマトリックス樹脂との親和性や接着性を向上させることが好ましい。

【0072】

サイジング処理液中のサイジング剤の主成分としては、エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂などが挙げられ、特に限定されない。

【0073】

サイジング処理液中のサイジング剤の含有量は特に限定されず、 $0.2 \sim 20$  質量%が好ましく、より好ましくは  $3 \sim 10$  質量%である。サイジング処理液中のサイジング剤の含有量を  $0.2$  質量%以上とすることで、炭素繊維に所望する機能を十分に付与することが容易である。また、サイジング処理液中のサイジング剤の含有量を  $20$  質量%以下とすることで、サイジング剤の付着量が好ましいものとなり、後工程である複合材料を製造する際の炭素繊維束中へのマトリックス樹脂の含浸性が容易に良好となる。

【0074】

サイジング処理液に用いる溶媒または分散媒は特に限定されないが、取り扱い性および安全性の面から、水を用いることが好ましい。

【0075】

炭素繊維束  $100$  質量%に対するサイジング剤の付着量は、 $0.3 \sim 5$  質量%であることが好ましく、 $0.4 \sim 3$  質量%がより好ましい。サイジング剤の付着量を  $0.3$  質量%以上とすることで、炭素繊維束に所望する機能を十分に付与することが容易となる。また、サイジング剤の付着量を  $3$  質量%以下とすることで、後工程である複合材料を製造する際の炭素繊維束中へのマトリックス樹脂の含浸性が容易に良好となる。

【0076】

サイジング処理後の乾燥処理では、サイジング処理液の溶媒または分散媒を乾燥除去する。その際の条件は、 $120 \sim 300$  の温度で、 $10$  秒  $\sim$   $10$  分間の範囲が好適であり

10

20

30

40

50

、より好適には150～250の温度で、30秒～4分間の範囲である。乾燥温度を120以上とすることで、溶媒を十分に除去することが容易にできる。また、乾燥温度を300以下とすることで、サイジング処理された炭素繊維束の品質を維持することが容易にできる。

【0077】

乾燥処理の方法は特に限定されず、例えば、蒸気を熱源とするホットロールに炭素繊維束を接触させて乾燥させる方法や、熱風が循環している装置内で炭素繊維束を乾燥させる方法を挙げることができる。

【0078】

本発明の炭素繊維束は、単繊維織度0.8～2.5d texであることが好ましい。平均単繊維織度が0.8～2.5d texの範囲であると、炭素繊維束を構成する単繊維の1本1本の曲げ剛性が高くなり、炭素繊維束としても曲げ剛性の高い炭素繊維束となる。また、酸素透過性が低下する問題や、欠陥の存在確率が増加してしまい、炭素繊維の強度が低下してしまう問題も起こらないので好ましい。

【0079】

更に、本発明において、炭素繊維束を結節したものの引張破断荷重を繊維束の断面積(=単位長さ当たりの質量÷密度)で除した結節強度が298N/mm<sup>2</sup>以上であることが重要である。より好ましくは400N/mm<sup>2</sup>以上、更に好ましくは450N/mm<sup>2</sup>以上であることが望ましい。結節強度は、繊維軸方向以外の繊維束の機械的な性能を反映させる指標となりうるものであり、特に繊維軸に垂直な方向の性能を簡易的に評価することができる。複合材料においては、擬似等方積層により材料を形成することが多く、複雑な応力場を形成する。その際、繊維軸方向の引張、圧縮応力の他に、繊維軸方向の応力も発生している。さらに、衝撃試験のような比較的高速なひずみを付与した場合、材料内部の発生応力状態はかなり複雑であり、繊維軸方向と異なる方向の強度が重要となる。したがって、結節強度が298N/mm<sup>2</sup>未満では、擬似等方材料において十分な機械的性能が発現しない。

【0080】

また、本発明の炭素繊維束の単繊維の断面形状は特に限定はなく、円形状、楕円形状、空豆形状のいずれでも良い。ここで、本発明において単繊維の断面形状を表す指標として真円度を採用する。真円度は下記式(2)にて求められる値であって、S及びLはそれぞれ、単繊維の繊維軸に垂直な断面をSEM観察し画像解析することにより得られる、単繊維の断面積及び周長である。

$$\text{真円度} = 4 \frac{S}{L^2} \cdots (2)$$

【0081】

真円の真円度は1.00であり、真円から形状が離れるに従いこの数値は小さくなる。したがって、楕円形状、空豆形状の真円度は1.00よりも小さく、例えば楕円形状においては、その長径と短径の比率が高くなれば数値はより小さくなる。また、前駆体繊維束の単繊維の断面形状は、おおよそ炭素繊維束の単繊維の断面形状と一致することから、前駆体繊維由来の形態と考えることができる。単繊維の断面形状決定に大きな影響を及ぼす製造工程として凝固過程がある。凝固浴液の溶剤濃度が高い場合は、凝固速度は比較的遅いため、真円度が大きく、構造が緻密な前駆体繊維束を得ることができる。一方、凝固浴液の溶剤濃度が低い場合は、凝固速度は比較的速いため、真円度が小さく、構造が疎な前駆体繊維束を得る。一般に前駆体繊維束の構造が緻密な場合、炭素繊維束は高強度のものが得られやすい。

【0082】

耐炭化工程においては、真円度が大きい場合、前駆体繊維束としての収束性が高く、束として構成する単繊維間に酸素導入量が斑が生じ、さらにまた耐炭化反応に伴う発熱が一部に蓄熱し、局部的に高い温度となる部分が生じる傾向がある。また、それぞれの単繊維において、中心部への酸素拡散が不足する傾向が強くなり、耐炭化反応が十分に進行しにくい。これらの結果、炭素化工程での単糸破断や毛羽発生が多くなり、工程通過性が悪く

10

20

30

40

50

、得られる炭素繊維束の強度や外観品位の低下が生じる傾向がある。したがって、真円度の大きい前駆体繊維束の焼成においては、耐炎化工程の処理時間を長くするなどの工夫をすることが望まれる。樹脂との複合材料の性能発現の観点からは、真円度の小さい炭素繊維束は単繊維間の空隙が大きくなり、その結果、樹脂の含浸性はより優れたものとしてとすることができる。したがって、樹脂との複合化が容易で、より性能の高い複合材料を得ることができる。一方、真円度の大きい炭素繊維は、形状の回転対称性が高いことから、同じ織度を有する炭素繊維の比較において、断面２次モーメントの最小の剛性値がもっとも大きくなり、単繊維としての直進性がより高いものとなっている。その結果、強度発現性に優れたものとなる。

#### 【 0 0 8 3 】

10

以上のように、炭素繊維の製造し易さ、性能発現性、成型加工性への断面形状の影響には、プラス面、マイナス面がある。したがって、目的とする複合材料の性状や性能により、前駆体繊維の断面形状を選択することができる。好ましい炭素繊維束の単繊維の断面形状は、真円度 0.70 以上 0.99 以下である。真円度が 0.70 以上であれば、前駆体繊維束の緻密性が得られやすく、高強度の炭素繊維束を得られ易くなる傾向が強い。0.99 以下であれば、耐炎化工程での繊維束内部、さらには単繊維内部への酸素拡散性を十分なレベルにしやすい。より好ましい真円度の範囲は、0.79 以上 0.97 以下である。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 8 4 】

20

以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなんら限定されるものではない。

#### 【 0 0 8 5 】

##### < 前駆体繊維束の等速昇温発熱曲線 >

前駆体繊維束の等速昇温発熱曲線は、熱流束型示差走査熱量計により、以下のようにして測定した。まず、前駆体繊維束を 4.0 mm の長さに切断し、4.0 mg を精秤して、エスアイアイ社製の密封試料容器 Ag 製 50  $\mu$ l (商品名: P/N SSC000E030) 中に詰め、エスアイアイ社製メッシュカバー Cu 製 (商品名: P/N 50-037) (450 / 15 分間、空気中で熱処理済) で蓋をした。次いで、熱流束型示差走査熱量計: エスアイアイ社製 DSC/220 (商品名) を用いて、10 / 分の昇温速度、エアー供給量 100 ml/min (エアー供給量の基準: 30、0.10 MPa) の条件で、室温 (30) から 450 まで測定した。得られた等速昇温発熱曲線の 230 以上 260 以下の発熱量を熱量 J<sub>a</sub> とし、260 以上 290 以下の発熱量を熱量 J<sub>b</sub> とした。

30

#### 【 0 0 8 6 】

##### < 炭素繊維束の結節強度の測定 >

結節強度の測定は以下のように実施した。

150 mm 長の炭素繊維束の両端に長さ 25 mm の掴み部を取り付け試験体とする。試験体の作製の際、 $0.1 \times 10^{-3}$  N/デニールの荷重を掛けて炭素繊維束の引き揃えを行う。この試験体に結び目を 1 つほぼ中央部に形成し、引張時のクロスヘッド速度は 100 mm/min で実施し、その最大荷重値を測定する。次いで、この最大荷重値を炭素繊維束の断面積で除した値を結節強度とする。試験数は 12 本で実施し、最小と最大値を取り除き、10 本の平均値を結節強度の測定値とした。

40

#### 【 0 0 8 7 】

##### < スtrand強度及びstrand弾性率の測定 >

strand強度及びstrand弾性率は、ASTM D4018の方法に準拠してエポキシ樹脂含浸strandの引張物性を測定した。

#### 【 0 0 8 8 】

##### < 炭素繊維束の真円度 >

##### ( 1 ) サンプルの作製

50

長さ5 cmに切断した炭素繊維束をエポキシ樹脂（エポマウント主剤：エポマウント硬化剤 = 100 : 9（質量比））に包埋し、2 cmに切断して横断面を露出させ、鏡面処理した。

#### 【0089】

##### （2）観察面のエッチング処理

更に、繊維の外形を明瞭にするために、サンプルの横断面を次の方法でエッチング処理した。

- ・使用装置：日本電子（株）JP - 170（商品名） プラズマエッチング装置、
- ・処理条件：（雰囲気ガス：Ar / O<sub>2</sub> = 75 / 25（体積比）、プラズマ出力：50 W、真空度：約120 Pa、処理時間：5 min。）。

10

#### 【0090】

##### （3）SEM観察

前記（1）及び（2）により得られたサンプルの横断面を、SEM（PHILIPS FEI - XL20（商品名））を用いて観察し、画面上に5個以上の繊維断面が写っている写真を任意に5枚撮影した。

#### 【0091】

##### 炭素繊維束の単繊維の真円度測定

画像解析ソフトウェア（日本ローパー（株）製、製品名：Image - Pro PLUS）を用いて繊維断面の外形をトレースし、周長Lおよび面積Sを計測した。各サンプルについて5枚の写真から任意に20個、ただし、1枚の写真から3個以上の繊維断面を選んで計測し、LおよびSの平均値を求め、次式：

20

$$\text{真円度} = (4 S) / L^2$$

により真円度を算出した。

#### 【0092】

##### （実施例1）

アクリロニトリル、メタクリル酸2 - ヒドロキシエチル、過硫酸アンモニウム - 亜硫酸水素アンモニウムおよび硫酸鉄の存在下、水系懸濁重合により共重合し、アクリロニトリル単位 / メタクリル酸2 - ヒドロキシエチル単位 = 98 . 5 / 1 . 5（モル%）からなるアクリロニトリル系共重合体を得た。このアクリロニトリル系共重合体をジメチルアセトアミドに溶解し、21質量%の紡糸原液を調製した。孔数24, 000、孔直径60 μmの紡糸口金（紡糸ノズル）を通して、濃度45質量%、温度35 のジメチルアセトアミド水溶液からなる凝固浴中に紡糸原液を吐出させ、紡糸口金面からの吐出線速度の0 . 32倍の速度で引き取ることで繊維束（膨潤糸条）を得た。ついで、この繊維束を水洗と同時に5 . 4倍に延伸し、さらにアミノ変性シリコン / ポリオキシエチレン（6）ラウリルエーテル = 91 / 9（質量比）の油剤組成物が1 . 5質量%の濃度で水中に分散した油剤処理液からなる第一油浴槽に導き、油剤処理液を繊維束に付与し、ガイドで一旦絞った後、引き続き第一油浴槽と同じ組成・濃度からなる第二油浴槽に導き、再度油剤処理液を繊維束に付与した。再度油剤処理液を付与した繊維束は加熱ロールを用いて乾燥し、回転速度を所定の条件に調節した加熱ロール間で1 . 34倍に乾熱延伸をした。この時の膨潤糸条からの全延伸倍率は7 . 4倍であった。その後、タッチロールにて繊維束に水を付与することで水分率を調整し、単繊維織度2 . 5 d t e xの前駆体繊維束を得た。

30

40

#### 【0093】

上記の前駆体繊維束を、220 ~ 260 の温度分布の下、70分間、伸長率5 . 0%で耐炎化処理を施し、密度1 . 35 g / cm<sup>3</sup>の耐炎化繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束を、さらに、窒素雰囲気下700、3%の伸長率で1 . 1分間前炭素化処理し、続いて窒素雰囲気中1, 300、- 4 . 0%の伸長率で1 . 0分間炭素化処理して炭素繊維束を得た。その後、炭素繊維束に電解酸化方式による表面処理を施し、その後、サイジング剤を付与した。使用したサイジング剤は、主剤として、ジャパンエポキシレジン（株）製「エピコート828（商品名）」を80質量部、乳化剤として旭電化（株）製「ブルニックF88（商品名）」20質量部を混合し、転相乳化により調製した水分散液であ

50

る。このサイジング剤を炭素繊維束に対し1質量%付着させ、乾燥処理を経た後に炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度4.4 GPa、ストランド弾性率233 GPaであった。また、炭素繊維の単繊維繊維度1.27 d t e x、真円度0.82であり、結節強度は417 N/mm<sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J aは170 kJ/kgであり、熱量J bは725 kJ/kgであった。

【0094】

(実施例2)

アクリロニトリル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、過硫酸アンモニウム-亜硫酸水素アンモニウムおよび硫酸鉄の存在下、水系懸濁重合により共重合し、アクリロニトリル単位/メタクリル酸2-ヒドロキシエチル単位=98.0/2.0(モル%)にした以外は実施例1と同様にして炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度4.3 GPa、ストランド弾性率233 GPaであった。また、炭素繊維の単繊維繊維度1.26 d t e x、真円度0.82であり、結節強度は410 N/mm<sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J aは168 kJ/kgであり、熱量J bは722 kJ/kgであった。

10

【0095】

(実施例3)

凝固浴濃度(ジメチルアセトアミドの濃度)45質量%、凝固浴温度25とした以外は実施例2と同様にして炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度4.2 GPa、ストランド弾性率232 GPaであった。また、炭素繊維の単繊維繊維度1.27 d t e x、真円度0.79であり、結節強度は420 N/mm<sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J aは175 kJ/kgであり、熱量J bは740 kJ/kgであった。

20

【0096】

(実施例4)

凝固浴濃度50質量%、凝固浴温度35とした以外は実施例2と同様にして炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度4.3 GPa、ストランド弾性率232 GPaであった。また、炭素繊維の単繊維繊維度1.27 d t e x、真円度0.86であり、結節強度は420 N/mm<sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J aは170 kJ/kgであり、熱量J bは725 kJ/kgであった。

30

【0097】

(実施例5)

凝固浴濃度50質量%、凝固浴温度40とした以外は実施例2と同様にして炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度4.2 GPa、ストランド弾性率233 GPaであった。また、炭素繊維の単繊維繊維度1.26 d t e x、真円度0.88であり、結節強度は422 N/mm<sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J aは172 kJ/kgであり、熱量J bは727 kJ/kgであった。

40

【0098】

(実施例6)

凝固浴濃度60質量%、凝固浴温度45とした以外は実施例1と同様にして炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度4.2 GPa、ストランド弾性率233 GPaであった。また、炭素繊維の単繊維繊維度1.27 d t e x、真円度0.93であり、結節強度は450 N/mm<sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J aは168 kJ/kgであり、熱量J bは722 kJ/kgであった。

【0099】

(実施例7)

50

凝固浴濃度 6.7 質量%、凝固浴温度 35 として以外は実施例 1 と同様にして炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度 4.2 GPa、ストランド弾性率 233 GPa であった。また、炭素繊維の単繊維織度 1.26 d t e x、真円度 0.95 であり、結節強度は 490 N/mm<sup>2</sup> であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量 J a は 163 kJ/kg であり、熱量 J b は 710 kJ/kg であった。

【0100】

(実施例 8)

アクリロニトリル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、過硫酸アンモニウム - 亜硫酸水素アンモニウムおよび硫酸鉄の存在下、水系懸濁重合により共重合し、アクリロニトリル単位 / メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル単位 = 97.5 / 2.5 (モル%)、凝固浴濃度 6.7 質量%、凝固浴温度 45 として以外は実施例 1 と同様にして炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度 4.2 GPa、ストランド弾性率 233 GPa であった。また、炭素繊維の単繊維織度 1.26 d t e x、真円度 0.98 であり、結節強度は 510 N/mm<sup>2</sup> であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量 J a は 159 kJ/kg であり、熱量 J b は 698 kJ/kg であった。

【0101】

(実施例 9)

孔数 36, 000、孔直径 60 μm の紡糸口金 (紡糸ノズル) を通して、濃度 4.5 質量%、温度 35 のジメチルアセトアミド水溶液からなる凝固浴中に紡糸原液を吐出させ、紡糸口金面からの吐出線速度の 0.45 倍の速度で引き取ることで繊維束 (膨潤糸条) を得た以外は実施例 1 と同じ方法で前駆体繊維束を得た。耐炎化伸張率を -4% として以外は、実施例 1 と同様の方法で炭素繊維を製造した。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度 4.8 GPa、ストランド弾性率 235 GPa であった。また、炭素繊維の単繊維織度 1.04 d t e x、真円度 0.82 であり、結節強度は 480 N/mm<sup>2</sup> であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量 J a は 190 kJ/kg であり、熱量 J b は 745 kJ/kg であった。

【0102】

(実施例 10)

孔数 24, 000、孔直径 60 μm の紡糸口金 (紡糸ノズル) を通して、濃度 4.5 質量%、温度 35 のジメチルアセトアミド水溶液からなる凝固浴中に紡糸原液を吐出させ、紡糸口金面からの吐出線速度の 0.40 倍の速度で引き取ることで繊維束 (膨潤糸条) を得た以外は実施例 1 と同じ方法で前駆体繊維束を得た。耐炎化伸張率 -2.0% として以外は、実施例 1 と同様の方法で炭素繊維を製造した。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度 4.7 GPa、ストランド弾性率 235 GPa であった。また、炭素繊維の単繊維織度 0.95 d t e x、真円度 0.82 であり、結節強度は 460 N/mm<sup>2</sup> であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量 J a は 185 kJ/kg であり、熱量 J b は 740 kJ/kg であった。

【0103】

(実施例 11)

濃度 4.5 質量%、温度 35 のジメチルアセトアミド水溶液からなる凝固浴中に紡糸原液を吐出させ、紡糸原液の吐出線速度の 0.35 倍の速度で引き取ることで繊維束 (膨潤糸条) を得た。ついで、この繊維束に対して水洗と同時に 5.3 倍の延伸を行い、さらにアミノ変性シリコン / ポリオキシエチレン (6) ラウリルエーテル = 91 / 9 (質量比) の油剤組成物が、1.5 質量% の濃度で水中に分散した油剤処理液からなる第一油浴槽に導き油剤処理液を繊維束に付与し、ガイドで一旦絞った後、引き続き第一油浴槽と同じ組成・濃度からなる第二油浴槽に導き、再度油剤処理液を繊維束に付与した。この繊維束を加熱ロールを用いて乾燥し、回転速度を所定の条件に調節した加熱ロール間で 1.7 倍に乾熱延伸をした。この時の膨潤糸条からの全延伸倍率は 9.0 倍であった。これら以外

10

20

30

40

50

は実施例 1 と同様の方法で、単繊維織度 2 . 3 d t e x の前駆体繊維束を得た。

【 0 1 0 4 】

上記の前駆体繊維束を、耐炎化伸張率を 1 . 0 % とした以外は実施例 1 と同様の方法で炭素繊維を製造した。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度 5 . 0 G P a、ストランド弾性率 2 3 5 G P a であった。また、炭素繊維の単繊維織度 1 . 1 2 d t e x、真円度 0 . 8 5 であり、結節強度は 4 9 0 N / m m <sup>2</sup> であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量 J a は 1 7 5 k J / k g であり、熱量 J b は 7 3 0 k J / k g であった。

【 0 1 0 5 】

( 実施例 1 2 )

孔数 1 5 , 0 0 0、孔直径 6 0 μ m の紡糸口金 ( 紡糸ノズル ) を通して、濃度 4 5 質量 %、温度 3 5 のジメチルアセトアミド水溶液からなる凝固浴中に紡糸原液を吐出させ、紡糸口金面からの吐出線速度の 0 . 2 3 倍の速度で引き取ることで繊維束 ( 膨潤糸条 ) を得たこと以外は実施例 1 と同様にして単繊維織度 3 . 5 d t e x の前駆体繊維束を得た。

【 0 1 0 6 】

上記の前駆体繊維束を、2 2 0 ~ 2 6 0 の温度分布の下、伸張率 5 % で 1 2 0 分間耐炎化処理を施し、耐炎化繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束を、さらに、窒素雰囲気下 7 0 0 、 3 . 0 % の伸長率で 1 . 2 分間前炭素化処理し、続いて窒素雰囲気中 1 , 3 5 0 、 - 4 . 0 % の伸長率で 1 . 2 分間炭素化処理した。これら以外は実施例 1 と同様にして炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度 4 . 0 P a、ストランド弾性率 2 3 5 G P a であった。また、炭素繊維の単繊維織度 1 . 6 9 d t e x、真円度 0 . 8 4 であり、結節強度は 3 6 0 N / m m <sup>2</sup> であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量 J a は 1 5 0 k J / k g であり、熱量 J b は 6 9 0 k J / k g であった。

【 0 1 0 7 】

( 実施例 1 3 )

孔数 1 2 , 0 0 0、孔直径 6 0 μ m の紡糸口金 ( 紡糸ノズル ) を通して、濃度 4 5 質量 %、温度 3 5 のジメチルアセトアミド水溶液からなる凝固浴中に紡糸原液を吐出させ、紡糸口金面からの吐出線速度の 0 . 1 8 倍の速度で引き取ることで実施例 1 と同様にして単繊維織度 4 . 5 d t e x の前駆体繊維束を得た。

【 0 1 0 8 】

上記の前駆体繊維束を、2 2 0 ~ 2 6 0 の温度分布の下、伸張率 5 % で 1 5 0 分間耐炎化処理を施し、耐炎化繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束を、さらに、窒素雰囲気下 7 0 0 、 3 . 0 % の伸長率で 1 . 8 分間前炭素化処理し、続いて窒素雰囲気中 1 , 3 0 0 、 - 4 . 0 % の伸長率で 1 . 6 分間炭素化処理した。これら以外は実施例 1 と同様にして炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度 3 . 0 G P a、ストランド弾性率 2 3 0 G P a であった。また、炭素繊維の単繊維織度 2 . 4 3 d t e x、真円度 0 . 8 3 であり、結節強度は 3 4 5 N / m m <sup>2</sup> であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量 J a は 1 3 5 k J / k g であり、熱量 J b は 6 6 0 k J / k g であった。

【 0 1 0 9 】

( 実施例 1 4 )

耐炎化処理時間 5 0 分とした以外は実施例 1 と同様の方法で炭素繊維を製造した。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度 4 . 0 G P a、ストランド弾性率 2 3 5 G P a であった。また、炭素繊維の単繊維織度 1 . 2 7 d t e x、真円度 0 . 8 2 であり、結節強度は 3 9 0 N / m m <sup>2</sup> であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量 J a は 1 7 0 k J / k g であり、熱量 J b は 7 2 5 k J / k g であった。

【 0 1 1 0 】

( 実施例 1 5 )

10

20

30

40

50

耐炎化処理時間120分とした以外は実施例1と同様の方法で炭素繊維を製造した。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度5.2 GPa、ストランド弾性率235 GPaであった。また、炭素繊維の単繊維織度1.27 d tex、真円度0.82であり、結節強度は480 N/mm<sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J<sub>a</sub>は170 kJ/kgであり、熱量J<sub>b</sub>は725 kJ/kgであった。

【0111】

(実施例16)

耐炎化処理時間150分とした以外は実施例1と同様の方法で炭素繊維を製造した。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度5.2 GPa、ストランド弾性率235 GPaであった。また、炭素繊維の単繊維織度1.27 d tex、真円度0.82であり、結節強度は500 N/mm<sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J<sub>a</sub>は170 kJ/kgであり、熱量J<sub>b</sub>は725 kJ/kgであった。

【0112】

(実施例17)

孔数40,000、孔直径60 μmの紡糸口金(紡糸ノズル)を通して、濃度45質量%、温度35のジメチルアセトアミド水溶液からなる凝固浴中に紡糸原液を吐出させ、紡糸口金面からの吐出線速度の0.32倍の速度で引き取ることで繊維束(膨潤糸条)を得た以外は実施例1と同様にして炭素繊維束を製造した。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度3.9 GPa、ストランド弾性率225 GPaであった。また、炭素繊維の単繊維織度1.27 d tex、真円度0.82であり、結節強度は298 N/mm<sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J<sub>a</sub>は170 kJ/kgであり、熱量J<sub>b</sub>は725 kJ/kgであった。

【0113】

(実施例18)

アクリロニトリル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、過硫酸アンモニウム-亜硫酸水素アンモニウムおよび硫酸鉄の存在下、水系懸濁重合により共重合し、アクリロニトリル単位/アクリル酸2-ヒドロキシエチル単位=98.5/1.5(モル%)にした以外は実施例1と同様にして炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度4.2 GPa、ストランド弾性率233 GPaであった。また、炭素繊維の単繊維織度1.26 d tex、真円度0.85であり、結節強度は415 N/mm<sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J<sub>a</sub>は198 kJ/kgであり、熱量J<sub>b</sub>は850 kJ/kgであった。

【0114】

(比較例1)

アクリロニトリル、アクリルアミド、及びメタクリル酸を、過硫酸アンモニウム-亜硫酸水素アンモニウムおよび硫酸鉄の存在下、水系懸濁重合により共重合し、アクリロニトリル単位/アクリルアミド単位/メタクリル酸単位=96/3/1(モル%)からなるアクリロニトリル系共重合体を得た。このアクリロニトリル系共重合体をジメチルアセトアミドに溶解し、21質量%の紡糸原液を調製した。孔数24,000、孔直径60 μmの紡糸口金(紡糸ノズル)を通して、濃度60質量%、温度35のジメチルアセトアミド水溶液からなる凝固浴中に紡糸原液を吐出させ、紡糸口金面からの吐出線速度の0.32倍の速度で引き取ることで繊維束(膨潤糸条)を得た。ついで、この繊維束を水洗と同時に5.4倍に延伸し、さらにアミノ変性シリコン/ポリオキシエチレン(6)ラウリルエーテル=91/9(質量比)の油剤組成物が、1.5質量%の濃度で水中に分散した油剤処理液からなる第一油浴槽に導き油剤処理液を繊維束に付与し、ガイドで一旦絞った後、引き続き第一油浴槽と同じ組成・濃度からなる第二油浴槽に導き、再度油剤処理液を繊維束に付与した。再度油剤処理液を付与した繊維束を加熱ロールを用いて乾燥し、回転速度を所定の条件に調節した加熱ロール間で1.3倍に乾熱延伸をした。この時の膨潤糸条

10

20

30

40

50

からの全延伸倍率は7.3倍であった。その後、タッチロールにて繊維束に水を付与することで水分率を調整し、単繊維織度2.5 d t e xの前駆体繊維束を得た。

【0115】

上記の前駆体繊維束を、220～260の温度分布の下、伸張率2.0%で180分間耐炎化処理を施し、耐炎化繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束を、さらに、窒素雰囲気下700、3.0%の伸長率で2.2分間前炭素化処理し、続いて窒素雰囲気中1,300、-4.0%の伸長率で2.0分間炭素化処理した。これら以外は実施例1と同様にして炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度3.8 G P a、ストランド弾性率231 G P aであった。また、炭素繊維の単繊維織度1.37 d t e x、真円度0.85であり、結節強度は297 N / m m <sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J aは190 k J / k gであり、熱量J bは1151 k J / k gであった。

10

【0116】

(比較例2)

耐炎化処理時間を120分、耐炎化伸張率を5.0%とした以外は比較例1と同様の方法で炭素繊維を製造した。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度3.2 G P a、ストランド弾性率230 G P aであった。また、炭素繊維の単繊維織度1.37 d t e x、真円度0.85であり、結節強度は275 N / m m <sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J aは190 k J / k gであり、熱量J bは1151 k J / k gであった。

20

【0117】

(比較例3)

耐炎化処理時間を60分、耐炎化伸張率を5.0%とした以外は比較例1と同様の方法で炭素繊維を製造した。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度3.0 G P a、ストランド弾性率225 G P aであった。また、炭素繊維の単繊維織度1.40 d t e x、真円度0.85であり、結節強度は259 N / m m <sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J aは190 k J / k gであり、熱量J bは1151 k J / k gであった。

【0118】

(比較例4)

耐炎化処理時間を30分とした以外は実施例1と同様の方法で炭素繊維を製造した。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度3.0 G P a、ストランド弾性率235 G P aであった。また、炭素繊維の単繊維織度1.27 d t e x、真円度0.82であり、結節強度は290 N / m m <sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J aは170 k J / k gであり、熱量J bは725 k J / k gであった。

30

【0119】

(比較例5)

アクリロニトリル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、過硫酸アンモニウム-亜硫酸水素アンモニウムおよび硫酸鉄の存在下、水系懸濁重合により共重合し、アクリロニトリル単位/メタクリル酸2-ヒドロキシエチル単位=95.0/5.0(モル%)にした。それ以外は実施例1と同様にして炭素繊維束を製造した。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度3.0 G P a、ストランド弾性率229 G P aであった。また、炭素繊維の単繊維織度1.21 d t e x、真円度0.85であり、結節強度は275 N / m m <sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J aは139 k J / k gであり、熱量J bは650 k J / k gであった。

40

【0120】

(比較例6)

孔数12,000、孔直径60 μ mの紡糸口金(紡糸ノズル)を通して、濃度45質量%、温度35のジメチルアセトアミド水溶液からなる凝固浴中に紡糸原液を吐出させ、

50

紡糸口金面からの吐出線速度の0.15倍の速度で引き取ること以外は実施例1と同様にして単繊維織度5.5 d t e xの前駆体繊維束を得た。

【0121】

上記の前駆体繊維束を、220～260の温度分布の下、伸張率5.0%で150分間耐炭化処理を施し、耐炭化繊維束を得た。得られた耐炭化繊維束を、さらに、窒素雰囲気下700、3.0%の伸長率で1.8分間前炭素化処理し、続いて窒素雰囲気中1,300、-4.0%の伸長率で1.6分間炭素化処理した。これら以外は実施例1と同様にして炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度2.5 G P a、ストランド弾性率225 G P aであった。また、炭素繊維の単繊維織度2.78 d t e x、真円度0.82であり、結節強度は250 N / m m <sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J aは130 k J / k gであり、熱量J bは650 k J / k gであった。

10

【0122】

(参考例1)

耐炭化処理時間180分とした以外は実施例1と同様の方法で炭素繊維を製造した。得られた炭素繊維束のストランド物性を測定したところ、ストランド強度5.3 G P a、ストランド弾性率238 G P aであった。また、炭素繊維の単繊維織度1.27 d t e x、真円度0.82であり、結節強度は510 N / m m <sup>2</sup>であった。更に、熱流束型示差走査熱量測定より求められる熱量J aは170 k J / k gであり、熱量J bは725 k J / k gであった。

20

【0123】

耐炭化時間を長くすると、結節強度は高くできるが、耐炭化時間が長いため、生産性が実施例に比較して低下してしまう。

【0124】

実施例および比較例の試験条件および得られた炭素繊維束の物性を表3および4に示した。

【 33 】

表3

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
前駆体繊維織度 (dtex)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.8	2.0	2.3	3.5	4.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
前駆体繊維束の本数	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000	36,000	24,000	24,000	15,000	12,000	24,000	24,000	24,000	40,000	24,000
アクリロニトリル (mol%)	98.5	98.0	98	98	98	98.5	98.5	97.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98.5
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル (mol%)	1.5	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	1.5	2.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-
アクリル酸2-ヒドロキシエチル (mol%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5
アクリルアミド (mol%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
メタクリル酸 (mol%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
凝固浴濃度(質量%)	45	45	45	50	50	60	67	67	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
凝固浴温度(°C)	35	35	25	35	40	45	35	45	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
耐炎化時間(分)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	120	150	50	120	150	70	70
耐炎化伸張率 (%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	-4.0	-2.0	1.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
炭素繊維束の目付(g/m)	3.04	3.03	3.04	3.04	3.03	3.04	3.03	3.02	3.73	2.27	2.68	2.54	2.91	3.05	3.05	3.05	5.07	3.03
炭素繊維束の密度(g/cm³)	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.82	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81
真円度	0.82	0.82	0.79	0.86	0.88	0.93	0.95	0.98	0.82	0.82	0.85	0.84	0.83	0.82	0.82	0.82	0.82	0.85
炭素繊維単繊維織度(dtex)	1.27	1.26	1.27	1.27	1.26	1.27	1.26	1.26	1.04	0.95	1.12	1.69	2.43	1.27	1.27	1.27	1.27	1.26
結節強度(N/mm²)	417	410	420	420	422	450	490	510	480	460	490	360	345	390	480	500	298	415
ストランド強度 (GPa)	4.4	4.3	4.2	4.3	4.2	4.2	4.2	4.2	4.8	4.7	5.0	4.0	3.0	4.0	5.2	5.2	3.9	4.2
ストランド弾性率 (GPa)	233	233	232	232	233	233	233	233	235	235	235	235	230	235	235	235	225	233
熱流束型示差走査熱量計Ja (kJ/kg)	170	168	175	170	172	168	163	159	190	185	175	150	135	170	170	170	170	198
熱流束型示差走査熱量計Jb (kJ/kg)	725	722	740	725	727	722	710	698	745	740	730	690	660	725	725	725	725	850

【表4】

表4

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	参考例 1
前駆体繊維織度(dtex)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5.5	2.5
前駆体繊維束の本数	24,000	24,000	24,000	24,000	24,000	12,000	24,000
アクリロニトリル(mol%)	96.0	96.0	96.0	98.5	95.0	98.5	98.5
メタクリル酸2-ヒドロキシ エチル(mol%)	-	-	-	1.5	5.0	1.5	1.5
アクリルアミド(mol%)	3.0	3.0	3.0	-	-	-	-
メタクリル酸(mol%)	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-
凝固浴濃度(質量%)	60	60	60	45	45	45	45
凝固浴温度(°C)	35	35	35	35	35	35	35
耐炎化時間(分)	180	120	60	30	70	150	180
耐炎化伸張率(%)	2.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
炭素繊維束の目付(g/m)	3.29	3.29	3.35	3.05	2.9	3.34	3.05
炭素繊維束の密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.82	1.82	1.82	1.81	1.81	1.81	1.81
真円度	0.85	0.85	0.85	0.82	0.85	0.82	0.82
炭素繊維単繊維織度(dtex)	1.37	1.37	1.40	1.27	1.21	2.78	1.27
結節強度(N/mm <sup>2</sup> )	297	275	259	290	275	250	510
ストランド強度(GPa)	3.8	3.2	3.0	3.0	3.0	2.5	5.3
ストランド弾性率(GPa)	231	230	225	235	229	225	238
熱流束型示差走査熱量計 Ja(kJ/kg)	190	190	190	170	139	130	170
熱流束型示差走査熱量計 Jb(kJ/kg)	1151	1151	1151	725	650	650	725

10

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 畑 昌宏

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

審査官 斎藤 克也

(56)参考文献 特開2011-046942(JP,A)

国際公開第2010/143681(WO,A1)

特開2010-285710(JP,A)

国際公開第2012/050171(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F 9/08 - 9/32