

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5515957号
(P5515957)

(45) 発行日 平成26年6月11日(2014.6.11)

(24) 登録日 平成26年4月11日(2014.4.11)

(51) Int.Cl.

F 1

D O 1 F 9/14 (2006.01)
D O 1 F 9/22 (2006.01)D O 1 F 9/14
D O 1 F 9/22

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2010-77074 (P2010-77074)
 (22) 出願日 平成22年3月30日 (2010.3.30)
 (65) 公開番号 特開2010-255168 (P2010-255168A)
 (43) 公開日 平成22年11月11日 (2010.11.11)
 審査請求日 平成25年2月13日 (2013.2.13)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-85793 (P2009-85793)
 (32) 優先日 平成21年3月31日 (2009.3.31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 廣瀬 孝光
 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
 東レ株式会社愛媛工場内
 (72) 発明者 渡辺 大樹
 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
 東レ株式会社愛媛工場内
 (72) 発明者 加藤 公康
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

審査官 宮崎 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭素繊維の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1の前駆体繊維束の端部と、第2の前駆体繊維束の端部とを、熱伝導率が3W/(m·K)以上700W/(m·K)以下であり、フィラメント数が3000本以上で、かつドレープ値が2cm以上15cm以下で、扁平度が20以上の炭素繊維束である第3の繊維束を介して連結してフィラメント数が3000本以上の炭素繊維を製造する方法であって、第1の前駆体繊維束の端部と、第2の前駆体繊維束の端部とを、第3の繊維束を介して連結するに際して、第1の前駆体繊維束と第3の繊維束との重ね合わせ部、および第3の繊維束と第2の前駆体繊維束との重ね合わせ部に、繊維束の幅方向に直列に複数の流体噴射孔の列が開口され、前記流体噴射孔の列が繊維束方向に間隔をあけ2列以上に配置された少なくとも1組の交絡処理手段により加圧流体を噴射して、第1の前駆体繊維束と第3の繊維束、および第3の繊維束と第2の前駆体繊維束の単繊維を互いに絡み合わせ、繊維束の幅方向に複数の部分絡合をもつ接合部を備えた糸繋ぎ接合部を形成させることを特徴とする、炭素繊維の製造方法。

【請求項 2】

第3の繊維束の繊度が、第1および第2の前駆体繊維束の繊度に対して、0.2倍以上3.0倍以下の間にある、請求項1に記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 3】

第1の前駆体繊維束と第3の繊維束の連結部、および第2の前駆体繊維束と第3の繊維束の連結部は、連結される繊維束同士を引き揃え、重ねあわせた状態で加圧流体を噴射して

交絡することにより形成される糸繫ぎ接合部であり、第1の前駆体纖維束と第2の前駆体纖維束の間に第3の纖維束を挟んだその糸繫ぎ接合部の常温雰囲気中の引張強さが20g/tex以上である、請求項1または2に記載の炭素纖維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、簡単な方法で糸繫ぎ接合部の蓄熱を低減し、焼成工程において糸繫ぎ接合部が蓄熱により破断することなく、高温を維持した状態で工程通過可能な糸繫ぎ接合部、およびその糸繫ぎ接合部を用いて纖維束を接合する連続的な炭素纖維の製造方法に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

一般に、炭素纖維の製造工程において、炭素纖維製造の前駆体纖維束は、ボビンなどに巻き上げられた形態、あるいは箱の中に折り畳み積層された形態によって焼成工程に供給されている。従って、これらの前駆体纖維束を連続的に焼成し、炭素纖維に転換していくためには、ボビンに巻き上げられた形態、あるいは箱体内に収容されている前駆体纖維束の始端部を、何らかの手段で焼成工程を通過中の前駆体纖維束の終端部に接合する必要がある。

【0003】

この、前駆体纖維束の末端部同士を接合し、前駆体纖維束を連続的に炭素纖維の製造工程に供給して操業性を向上させる手段として、炭素纖維の前駆体纖維束の末端部同士を加圧流体により交絡させて接合する方法が知られている（特許文献1参照）。

20

【0004】

この方法により炭素纖維の前駆体纖維束の末端部同士を接合させることは可能であるが、形成された糸繫ぎ接合部では纖維束密度が高くなるため、耐炎化工程で前駆体纖維束自身の発熱により酸化反応が過度に進み、糸繫ぎ接合部が焼損してしまうという問題がある。蓄熱による糸繫ぎ接合部の糸切れを防止するためには、耐炎化炉工程の温度をその前駆体纖維束の糸切れする温度よりも低くさせなければならない。すなわち、耐炎化工程での熱処理温度を下げる分、生産速度も下げる必要があるため、連続化を図っても生産性向上には結びつきにくい。

30

【0005】

これらの対策として、例えば、前駆体纖維束と、接続媒体として非発熱性の耐炎化糸と接合させる方法が講じられてきた（特許文献2参照。）。しかしながら、この方法においても、蓄熱量を低減させる効果はあるものの、除熱が十分でないため前駆体纖維束密度が高くなる接合部では、依然として蓄熱などによる糸切れなどが発生しやすい。従って、糸繫ぎ接合部が耐炎化工程を通過する際には、耐炎化温度を低下し、低下した熱量を補うために生産速度を下げなければならなかった。また、耐炎化糸とポリアクリロニトリル系前駆体纖維束は、纖維束の捌け具合が異なるため、ポリアクリロニトリル系前駆体纖維束と耐炎化糸が十分に混纖しにくく、均一に交絡するという点で十分とは言いきれない。そのため、両者の纖維束同士が工程中の張力にて破断してしまい、生産効率を十分に改善できるものではなかった。

40

【0006】

他にも、加圧流体により形成される交絡接合ではなく、末端部同士を分割し、編み込んで接合する方法も講じられているが（特許文献3参照。）、この場合、各接合部の結束強度がバラツキつくため、結束強度の弱い接続部には応力が集中し、結束強度の弱い接合部から順に破断してしまうという問題があった。

【0007】

また、前駆体纖維束の末端を予め密度1.30g/cm³以上の耐炎化纖維とし、その末端部同士を絡合一体化させてなる接合部を有する炭素纖維製造用のアクリル系纖維が提案されている（特許文献4参照）。この場合、接合部の蓄熱による糸切れに関しては改善

50

される傾向があるものの、前駆体纖維束の末端を耐炎化纖維とするのに専用の設備を必要とするため、同様に生産性の良い方法とは言いきれない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平6-206667号公報

【特許文献2】特開平10-226918号公報

【特許文献3】特開2007-46177号公報

【特許文献4】特開2000-144534号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

そこで本発明の目的は、上述した問題点に鑑み、簡単な方法で糸繫ぎ接合部の蓄熱を低減し、焼成工程において糸繫ぎ接合部が蓄熱により破断することなく、高温を維持した状態で工程通過可能な糸繫ぎ接合部、およびその糸繫ぎ接合部を用いて纖維束を接合する連続的な炭素纖維の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、上記目的を達成せんとするものであって、本発明は、第1の前駆体纖維束の端部と、第2の前駆体纖維束の端部とを、熱伝導率が3W/(m·K)以上700W/(m·K)以下であり、フィラメント数が3000本以上で、かつドレープ値が2cm以上15cm以下で、扁平度が20以上の炭素纖維束である第3の纖維束を介して連結してフィラメント数が3000本以上の炭素纖維を製造する方法であって、第1の前駆体纖維束の端部と、第2の前駆体纖維束の端部とを、第3の纖維束を介して連結するに際して、第1の前駆体纖維束と第3の纖維束との重ね合わせ部、および第3の纖維束と第2の前駆体纖維束との重ね合わせ部に、纖維束の幅方向に直列に複数の流体噴射孔の列が開口され、前記流体噴射孔の列が纖維束方向に間隔をあけ2列以上に配置された少なくとも1組の交絡処理手段により加圧流体を噴射して、第1の前駆体纖維束と第3の纖維束、および第3の纖維束と第2の前駆体纖維束の単纖維を互いに絡み合わせ、纖維束の幅方向に複数の部分絡合をもつ接合部を備えた糸繫ぎ接合部を形成させることを特徴とするものである。

20

【0011】

また、第3の纖維束の纖度が、第1および第2の前駆体纖維束の纖度に対して、0.2倍以上3.0倍以下の間にあることが好ましい。

【0012】

さらに、第1の前駆体纖維束と第3の纖維束の連結部、および第2の前駆体纖維束と第3の纖維束の連結部は、連結される纖維束同士を引き揃え、重ねあわせた状態で加圧流体を噴射して交絡することにより形成される糸繫ぎ接合部であり、第1の前駆体纖維束と第2の前駆体纖維束の間に第3の纖維束を挟んだその糸繫ぎ接合部の常温雰囲気中での引張強さが20g/tex以上であることが好ましく、各々の接合部が複数の絡合部からなっているものであることが好ましい。ここで、引張強さの断面積は、第1または第2の前駆体纖維束を基準としたものである。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明の炭素纖維の製造方法によれば、焼成工程において、糸条からの発熱を除熱する高い効果を有しているため、蓄熱による破断がなく、さらには高い交絡を有すため張力による破断を抑制することが出来る。これにより、焼成工程における耐炎化炉内温度を低下させることなく接合部を最終工程である巻き取り工程まで通過させることができるために、高い生産条件を維持しつつ連続的に炭素纖維を製造することが可能となり、生産効率を大幅に向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

50

【0015】

【図1】第1の前駆体纖維束と第3の纖維束、第3の纖維束と第2の前駆体纖維束をそれぞれ1箇所ずつ接合させた、本発明の糸繫ぎ接合部を例示する全体の概略側面図である。

【図2】第1の前駆体纖維束と第3の纖維束、第3の纖維束と第2の前駆体纖維束をそれぞれ3箇所ずつ接合させた、本発明の他の糸繫ぎ接合部を例示する全体の概略側面図である。

【図3】本発明の糸繫ぎ接合部概略平面図の一例である。

【図4】本発明で用いるドレープ値の測定方法を示す概略側面図である。

【図5】本発明に用いる糸繫ぎ装置の噴射孔の配列の一例示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0016】

まず、本発明にかかる炭素纖維製造工程の一実施形態について説明する。炭素纖維を製造する前駆体纖維束として、ポリアクリロニトリル系纖維束やピッチ系纖維束、さらにはセルロース系の纖維束などを好適に用いることができるが、高い強度を発現しやすいため、ポリアクリロニトリル系纖維束であることが好ましい。この、前駆体纖維束を製造する工程の速度と焼成工程の速度は通常大幅に異なるため、前駆体纖維束はボビンに巻き上げられるか、もしくは箱体内に折りたたみ積層されて収容され、その後焼成工程に供給されることが一般的に用いられる。本発明にてこの前駆体纖維束のフィラメント数は3000本以上である。3000本未満では、纖維束が細いため第3の纖維束との間での有効な交絡を作成することが困難となり、工程中の高い張力により破断しやすいだけでなく、本発明での高い除熱効果を用いなくても耐炎化炉内を通過させる熱風にて十分除熱されることが多く、本発明に記載の技術を適用する必要性が低い。フィラメント数は高ければ高い方がより本発明の高い除熱効果による高温の耐炎化炉での通過性を活かせるため好ましいが、余り太くし過ぎると前駆体纖維束との交絡部が太くなり過ぎ、工程を通過中に隣接糸条間での混纖等の不具合を生じる可能性もあり好ましくないため、100000本以下であることが好ましい。

20

【0017】

以下、焼成工程を通過している前駆体纖維束を第1の前駆体纖維束、次に焼成工程を通過させようとする前駆体纖維束を第2の前駆体纖維束とし、各纖維束がボビンに巻き上げられた形態で供給される場合の例について説明する。特に第1の前駆体纖維束と第2の前駆体纖維束を区別する必要がない場合は、単に前駆体纖維束と表記する。

30

【0018】

ボビンに巻き上げられた前駆体纖維束は、ボビンから引き出された後、焼成工程における耐炎化炉内にて耐炎化処理される。この耐炎化処理においては、第1の前駆体纖維束が酸化性雰囲気下に通常200～300の温度で加熱処理され、耐炎化糸へと転換される。得られた耐炎化糸は、続いて炭化炉内で炭化処理され炭素纖維が得られる。この炭素纖維には、必要に応じて表面改質処理やサイジング剤付与等の表面処理が施され、巻取工程で巻き取られて炭素纖維の製品とされる。ボビンに巻き取られた第1の前駆体纖維束が端部付近にくると、この第1の前駆体纖維束の終端部に、次のボビンとして巻き取られている第2の前駆体纖維束の始端部が接合される。すなわち、前駆体纖維束の端部同士が接合され、接合された第2の前駆体纖維束が続けて焼成されることで連続的に炭素纖維が製造される。

40

【0019】

本発明は、上記の耐炎化工程通過中の糸繫ぎ接合部の蓄熱による糸切れ、さらには耐炎化工程だけでなくさらに高張力となることのある炭化工程を通過中の糸繫ぎ接合部の破断を防止するものであり、具体的には、第1の前駆体纖維束と第2の前駆体纖維束を、炭素纖維束からなる第3の纖維束を介して接合されてなる炭素纖維の製造方法である。

【0020】

図1は、第1の前駆体纖維束と第2の前駆体纖維束を、第3の纖維束を介して、1組の交絡処理手段により接合させた本発明の糸繫ぎ接合部を例示説明する概略側面図である。

50

【0021】

また、図2は、複数の位置で接合した場合の糸繫ぎ接合部を例示する概略側面図である。図2の例においては、第1の前駆体纖維束1と第3の纖維束3、さらには第3の纖維束と第2の前駆体纖維束2間をそれぞれ3力所ずつ交絡処理した場合を示している。

【0022】

図1及び図2に示すように、第1の前駆体纖維束1と第2の前駆体纖維束2の間に第3の纖維束3を挟んでいるが、この第3の纖維束3として熱伝導率が3W/(m·K)以上700W/(m·K)以下であり、フィラメント数が300以上で、そのドレープ値が2cm以上15cm以下、さらには扁平度が20以上である炭素纖維束を用い、本発明の糸繫ぎ接合部を形成することができる。この場合、例えば、第1の前駆体纖維束1の終端部と、第3の纖維束3とを重ね合わせ、あるいは、第3の纖維束3と第2の前駆体纖維束2の始端部とを重ね合わせて、交絡処理設備に設置する。このとき、第3の纖維束には炭素纖維が用いられる。以降、特に断わらずに、第3の纖維束を単に炭素纖維束と表記することがある。

10

【0023】

前駆体纖維束と炭素纖維束の接合部において、前記第1の前駆体纖維束1と第3の纖維束3、第3の纖維束3と前記第2の前駆体纖維束2とを互いに絡み合わせた各部分に上記糸繫ぎ接合部Aが形成される。図1は、それぞれ1力所の接合部であり、接合部の数は多ければ多いほど接合部全体の引張強さが安定する方向になるが、同時に複数の結合部を作成しようとすると設備が大型化するため設備面でのコストアップしてしまう。1力所の接合部を作成する設備を複数回処理することでもなし得るが作業性回数が増えてしまうため、2力所、あるいは図2に示すような3力所、または4力所程度が好ましい。また、前記第1の前駆体纖維束と第3の前駆体纖維束、および第3の纖維束と第2の前駆体纖維束とを互いに絡み合わせた接合部において、接続媒体である第3の纖維束の端部4、第1の前駆体纖維束の端部5及び第2の前駆体纖維束の端部6は、接合部端部から1cm~5cm程度のところでカットすることが好ましい。前駆体纖維束は、耐炎化炉での熱処理により縮むことがあり、交絡部のほどけを防止するために1cm程度は残してカットすることが好ましい。しかし、5cmより多く残すと、隣接糸条への混纖等のトラブルを引き起こす可能性があるため好ましくない。

20

【0024】

30

第3の纖維束は、熱伝導率が3W/(m·K)以上700W/(m·K)以下であり、フィラメント数が300以上である炭素纖維束であって、そのドレープ値が2cm以上で15cm以下であり、さらには後述する扁平度が20以上であることが重要である。

【0025】

第3の纖維束のフィラメント数は、交絡結合する前駆体纖維束のフィラメント数に合わせて適宜選択することが出来るが、300未満の場合、前駆体纖維束との交絡が十分に為されず工程中の張力にて破断することがある。このフィラメント数を増加させると、耐炎化炉内で前駆体纖維束から発生する反応熱を効率的に除熱することも出来るが、余り太くし過ぎると前駆体纖維束との交絡部が太くなり過ぎ、工程を通過中に隣接糸条間での混纖等の不具合を生じる可能性もあり好ましくないため、100000本以下であることが好ましい。

40

【0026】

第3の纖維束の熱伝導率が3W/(m·K)未満の炭素纖維束であると、耐炎化時に糸繫ぎ接合部に発生する熱を十分に散逸できない、つまり除熱効果が低いため蓄熱による破断を引き起こすこととなる。また700W/(m·K)を越えると、纖維束の弾性率が高すぎて糸繫ぎ部分が良好に形成されないし、高い除熱の効果を相殺してしまう。熱伝導率は、7W/(m·K)以上50W/(m·K)以下であることが更に好ましい。

【0027】

ここでいう熱伝導率は、以下に示す纖維束の熱拡散率、密度、比熱より、式(1)により算出したものである。

50

$$= C p$$

(1)

: 热伝導率($W/(m \cdot K)$): 热拡散率(m^2/s) 以下の文献に示される光交流法に従い算出した。

【0028】

T.Yamane, S.Katayama, M.Todoki and I.Hatta : J.Appl.Phys., 80 (1996) 4385.

: 密度(kg/m^3) 被測定物の空気中での重さ W_1 (kg)、および、当該被測定物を密度 ρ_L の液体に沈めた際の液中での重さ W_2 (kg)に基づき、次ぎに示す式(102)により算出した。

$$= W_1 \times \rho_L / (W_1 - W_2) \quad (2)$$

C_p : 比熱($J/(kg \cdot K)$) JIS R1672を参考に、DSC(示差走査熱量計)で測定温度が25で測定した値である。DSCは、Perkin-Elmer社製DSC-7程度の機能を有するものであれば充分であり、標準資料としてサファイア(-A1203)、アルミニウム容器を用いることも出来る。

なお、纖維束の熱拡散率、比熱は、それぞれ $n = 2$ 、密度は $n = 6$ で測定した平均値を用いる。 20

【0029】

また、第3の纖維束のドレープ値が15cmを越えると糸束が硬くなりすぎるため、エアなどの流体交絡処理時に糸束が捌けにくくなり、第1前駆体纖維束及び第2前駆体纖維束との交絡が均一にかからなくなる。このため、ドレープ値の好ましい範囲は10cm以下、更に好ましい範囲は8cm以下である。ドレープ値とは、糸束の硬さを表したものであり、その値が小さいほど柔らかく、形態保持性が小さいとも言える。このドレープ値の下限は、2cmである。すなわち、捌けやすく、比較的柔らかい糸束である程交絡がかかり易いが、2cm未満では、柔らかすぎて取り扱いが困難となる。また、糸束がさばけやすいため、前駆体纖維束との接合時に、除熱に有効な各単糸が切れやすく、工程張力に耐えるための引張強度も低下するため2cm以上とすることが好ましい。ドレープ値をコントロールする手段として色々あるが、代表的には、その第3の纖維束に付与されるサイジング付着量で好適にコントロールすることが出来、サイジング付着量を上げればドレープ値は高くなり、下げれば低くなるので、所望の値に調整することが可能である。 30

【0030】

ここでいうドレープ値について、図4を用いて説明する。図4は、本発明で用いるドレープ値の測定方法を示す概略側面図である。(a)で示すように、約50cmにカットされた纖維束を、温度23、湿度60%の雰囲気下で重りを0.0375g/cmに張力でぶら下げ、30分以上放置する。それを30cmの長さに切断し、その一端部を四角柱の上面に片持支持の状態で垂れ下がらないよう床面と平行になるよう固定する。このとき、纖維束が、四角柱の側面に対して直角になるように、かつ、四角柱の側面から、纖維束の先端までの長さが25cmになるように平板で添えて固定する。その後、平板だけを素早く取り除き、重力によって垂れ下がった纖維束の先端と四角柱の側面とがなす最も近い距離 X (cm)を測定する。このとき、平板を取り外して纖維束が垂れ始めた1秒後の距離 X (cm)をドレープ値とする。 40

【0031】

また、第1の前駆体纖維束と第3の纖維束との重ね合わせ部、および第2の前駆体纖維束と第3の纖維束との重ね合わせ部に関して、より流体交絡処理を均一にさせるために、この第3の纖維束は、扁平度が20以上のものであることが重要である。扁平度が20未満であると、糸束が細いため、流体交絡処理時の捌け方が不均一になり易くなり、糸繫ぎ 50

接合部の引張強さの低下や糸切れ温度の低下に繋がる。また、扁平度の上限は、200程度であり、200を越えると糸束が広くなりすぎるために第1の前駆体纖維束及び第2の前駆体纖維束との交絡に斑が発生し易く、繋ぎ接合部の引張強さの低下につながる。

【0032】

ここでいう扁平度とは、以下に示す炭素纖維束の幅Wと炭素纖維束の厚みTからW/Tで求めることが出来る。ここで、炭素纖維束の幅Wとは、第3の纖維束を静置した状態で測定した値であり、炭素纖維束の幅を定規にて直接測定したものである。

【0033】

また、接続纖維束の厚みT (mm) は、接続纖維束を形成している多数本のフィラメントにおける各フィラメントの単糸纖度Y (g/m)、密度 (kg/m³)、接続纖維束を形成しているフィラメントの数F、および、接続纖維束の幅W (mm) に基づき、次ぎに示す式(3)および式(4)から算出される値である。

$$D \text{ (mm)} = \frac{(4 \times Y \times 10^3 / (\times))^{1/2}}{T \text{ (mm)}} \quad (3)$$

$$T \text{ (mm)} = F \times D^2 / W \quad (4)$$

第3の纖維束の纖度は、第1の前駆体纖維束や第2の前駆体纖維束の纖度に対して、0.2倍以上3.0倍以下の間にあることが好ましい。0.2倍未満では、第1の前駆体纖維束及び第2の前駆体纖維束部分に第3の纖維束と絡合しない交絡不良部が発生し易くなるため好ましくない。また、3.0倍を越えると、今度は第3の纖維束に交絡不良が発生し易くなるため好ましくない。第3の纖維束の纖度は、第1前駆体纖維束及び第2前駆体纖維束の纖度に対して、0.3倍~1.2倍がより好ましく、0.4~0.8倍がさらに好ましい。第1の前駆体纖維束と第2の前駆体纖維束の纖度は同一の場合だけでなく異なる場合でも、上記範囲を守ることで生産性良く連続的に生産可能である。

【0034】

本発明では、上記の前駆体纖維束の製造方法で得られた糸繋ぎ接合部を有する炭素纖維の前駆体纖維束を焼成することにより炭素纖維とすることができる。

【0035】

また、前駆体纖維束と炭素纖維束間の接合部の常温雰囲気中の引張強さは、20g/tex以上であることが好ましい。ここで言う常温とは、前駆体纖維束と炭素纖維束を接合する作業雰囲気、つまり外気温程度をさし、具体的には20~30であり、この温度領域の全ての温度で接合部の引張強さ20g/tex以上であることが好ましい。なお、本発明においては5程度から50の温度領域の全ての温度で接合部の引張強さ20g/tex以上であればより好ましい。かかる温度領域のいずれかの温度において20g/tex未満となった場合には、接合部が耐炎化等の各工程での張力に耐えられず破断するトラブルが発生することがあり好ましくない。この接合部の引張強さが高い方が工程上の通過性の観点では好ましいが、引張強さを上げるため交絡を強くしようとすると、逆に前駆体纖維束、さらには炭素纖維束の各単糸が破断してしまうため上げきらなことがある。50g/tex程度も有れば十分であることが多い。

【0036】

ここでいう引張強さとは、次のように測定して得られる値と定義する。ORIENTE C社製(型式: RTC-1225A)程度の能力を有する引っ張り試験機を用い、前駆体纖維束と炭素纖維束を接合した両端部間の引張強力を引張速度100mm/分で測定したときの最大値を、第1の前駆体纖維束または第2の前駆体纖維束の内、破断した側の纖維束の纖度(tex)で割り、引張強さとする。同一の太さ、フィラメント数の前駆体纖維束間を第3の纖維束にて連結する場合は、第1の前駆体纖維束および第2の前駆体纖維束とも同一の値となり本発明の範囲を満たす必要がある。また、第1の前駆体纖維束および第2の前駆体纖維束のフィラメント数等が異なる、つまり太さの異なる前駆体纖維束を、特定の第3の纖維束で連結する場合、第1の前駆体纖維束と第3の纖維束、さらには第3の纖維束と第2の前駆体纖維束間の接合部とも本発明の範囲に有ることが必要となる。

【0037】

本発明で用いる第3の纖維束である炭素纖維束は、熱伝導率が3W/(m·K)以上

10

20

30

40

50

0.0 W / (m · K) 以下であり、フィラメント数が 3000 本以上で、かつドレープ値が 2 cm 以上 15 cm 以下で、扁平度が 20 以上であることをすべて満たすことで本発明の優れた効果を発揮するものである。熱伝導率が 3 W / (m · K) 以上 700 W / (m · K) 以下であり、フィラメント数が 3000 本以上である炭素纖維束は、前駆体纖維束の単纖維数や焼成条件による炭化または黒鉛化の度合を調整して得ることができる。次に、ドレープ値が 2 cm 以上 15 cm 以下で、扁平度が 20 以上とする好ましい製造方法の一例を以下に示す。前駆体纖維束として、ポリアクリロニトリルを原料として紡糸したポリアクリロニトリル纖維束を一旦ボビン等に巻き上げたものを用い、かかるポリアクリロニトリル纖維束をボビンから引き出し、空気中 230 ~ 280 で耐炎化処理を行い、次いで最高温度 1900 以下に管理された炭化炉にて炭化して炭素纖維束とする。必要に応じて、得られた炭素纖維束を最高温度 1900 ~ 2600 に加熱し黒鉛化纖維束とすることも可能である。このようにして得られた炭素纖維束ないしは黒鉛化纖維束を、1.5 ~ 6.0 g / tex、好ましくは 2.0 ~ 5.5 g / tex の張力下でサイジング剤を付与した後、100 ~ 150 程度に管理されたホットロールに押し付けて扁平化させつつ乾燥させて巻き取ることで、ドレープ値が 2 cm 以上 15 cm 以下で、扁平度が 20 以上の炭素纖維束が得られる。なお、付与するサイジング剤は、特に限定せずに用いることができ、ドレープ値を前記範囲に調節するために、その付着量や付着方法、さらには乾燥温度を適宜選択すればよい。

【0038】

本発明では、前述の特性を有する炭素纖維束を接続媒体として介することで耐炎化炉での発熱を効率的に除熱し、生産性を大幅に改善するという優れた効果を奏するが、さらに本発明の優れた効果をより高めるため、前駆体纖維束と炭素纖維束間を接合するのに以下の方法を用いる とよい。すなわち、本発明で使用する前駆体纖維束の連結には、纖維束の幅方向に直列に複数の流体噴射孔の列が開口され、前記流体噴射孔の列が纖維束方向に間隔をあけ 2 列以上に配置された少なくとも 1 組の交絡処理手段により加圧流体を噴射して、前記接合部を作成し、その接合部の束方向に複数の絡合部分をもつもの とするとよい。好ましい噴射孔の配列の一例を図 5 に示す。図 5 では、噴射孔として 2 列の場合を示している。前記流体噴射孔の列が直列に単数では、前記絡合部が複数になり難く、その部分が蓄熱切れし易くなる。単数の場合、図 5 に示す孔の列が 1 つとなる場合である。孔の数は特に決まらないが、その都度、前駆体纖維束の纖度によって調整することができる。また、前記流体噴射孔の列が 1 列では、図 3 の X に示す放熱部が十分に取りにくくなり、接合部が蓄熱し糸切れし易くなるため好ましくない。しかし孔の列が多くなると加圧流体の使用量が多くなり、特別な装置を必要とすることもあり、2 列有れば十分であることが多い。

【0039】

この、加圧流体を噴射して得られる連結部の形態を図 3 を用いて説明する。

【0040】

図 3 は本発明の糸繋ぎ接合部の概略平面図の一例であり、本発明の糸繋ぎ接合部 A では、前駆体纖維束と炭素纖維束の両端部同士を重ね合わせて形成される糸繋ぎ絡合部 A において、両纖維束が開纖され、熱を外部に放出させることができる放熱部 B と、その放熱部 B の両端部に存在し、高い引張強度を発現するため纖維束の幅方向に複数の部分絡合 D をもつ絡合部 C を備えている。つまり、1 組の加圧流体噴射手段を用いることで、1 つの放熱部 B と 2 つの絡合部を有する形態となる。ここで、前駆体纖維束と炭素纖維束が放熱部 B を有する形態をとると、前駆体纖維束から発生する反応熱が炭素纖維束と単糸同士でふれあうこととなり炭素纖維による優れた除熱効果を活かせるだけでなく、通常耐炎化工程にて前駆体纖維束からの発熱を除熱する目的でも吹き込まれる熱風が通り易く、交絡部に存在する前駆体纖維束から発生する反応熱も含めて効率的に除熱することができるものと考えられる。ここで、絡合束数とは、この部分絡合 D の 1 列あたりの束総数をいい、例えば図 3 での絡合束数は、4 束となる。絡合束数は、2 束以上が好ましく、さらに好ましくは 3 束以上である。通常、絡合束数の上限値としては、エア交絡処理設備の性能及び

10

20

30

40

50

纖維束のトータルフィラメント数から 10 束程度である。絡合束は 1 束であると纖維束密度が高くなるため、耐炎化工程で前駆体纖維束自身の発熱により酸化反応が急激に起こり、糸繫ぎ接合部が焼損し易くなるため好ましくない。すなわち、糸繫ぎ絡合部は、絡合束数を多くして、1 束当たりのフィラメント数を小さくすることにより、糸繫ぎ接合部の引張強さを損なわずに、前駆体纖維束自身の発熱をさらに効率的に除熱することが可能となる。本発明では、上記の前駆体纖維束の製造方法で得られた糸繫ぎ接合部を有する炭素纖維の前駆体纖維束を焼成することにより炭素纖維とすることができる。

【実施例】

【0041】

以下、実施例をあげて本発明の効果を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。 10

【0042】

本発明の実施例では、先に炭素纖維の製造工程の一実施形態として説明した焼成製造工程を用いて、糸繫ぎ接合部を走行させた。

【0043】

耐炎化炉の条件は、炉内風速が前駆体纖維束の走行方向に対して鉛直方向に 1.0 m / 秒になるように流し、工程中の走行糸条に加える張力は 1.5 g / t e x となるように調整した。そして、この耐炎化炉における接合部の通過可能な上限温度を測定した。また、炭化工程の通過状況は、接合部を有さない耐炎化炉を通過可能な温度から耐炎化炉内の温度斑や測定器の誤差を考慮して 10 低下させた温度を基本的に設定して耐炎化処理し、さらには続く炭化工程での通過状況を測定した。 20

【0044】

また、本発明の実施例において前駆体纖維束は、単纖維纖度が 1.1 d t e x である実質的に撚りの無いフィラメント数が 24,000 本のポリアクリロニトリル系前駆体纖維束を使用した各実施例、比較例について、結果を表 1 にまとめた。

【0045】

(実施例 1)

第 1 の前駆体纖維束の端部と第 2 の前駆体纖維束の端部に、それぞれフィラメント数 48,000 本、24,000 本、12,000 本の第 3 の纖維束である炭素纖維束を重ね合わせ、3 種類の接合サンプルを作成した。このとき、2 列に配設された交絡処理手段を用い、第 1 の前駆体纖維束ないしは第 2 の前駆体前駆体と第 3 の纖維束である炭素纖維束を合わせたうえで 9.0 % の弛緩量を付与した後、0.4 MPa の圧縮空気を 2 秒間噴射した。これにより、形成された図 3 で示した形態の結合部 A が図 2 に示す様に 3 個ずつ作成した。 30

【0046】

その結果、表 1 に示すとおり、接続部がない連続原糸の参考例と比較して、各サンプルとも耐炎化炉通過可能な温度が 0 ~ 1 低下する程度で、接合部が耐炎化炉を通過可能な温度低下幅は小さかった。また、(イ)から(ハ)の各接続部を耐炎化炉以降の各工程に走行させたが、耐炎化工程だけでなく、炭化工程も含めて、最終的にワインダーでボビンに巻き上げるまで蓄熱や工程中の張力による糸切れも見られず、生産条件を変更せずに糸繫ぎが可能となり、生産効率を大幅に向上することが出来た。 40

【0047】

(実施例 2、3)

実施例 2 では、第 3 の纖維束である炭素纖維束を表 1 に示したものに変更し、実施例 3 では接合数を 1 とした以外は、実施例 1 と同様に実施した。その結果、耐炎化炉が通過可能な温度は参考例と比較して 3 ~ 4 低下し、炭化工程でも張力による若干の糸切れが見られたが、十分に生産対応可能なレベルであった。

【0048】

(実施例 4、5)

第 3 の纖維束である炭素纖維束を表 1 に示したものに変更し、実施例 1 と同様に実施し 50

た。結果、耐炎化炉が通過可能な温度は参考例と比べてそれぞれ 5 低下し、炭化工程でも糸切れが見られたが、生産対応可能なレベルであった。

【0049】

(実施例6)

使用する交絡処理手段として、1列に流体噴射孔が配設されたものを用いたこと以外は、実施例1と同様に実施した。第1の前駆体纖維束と第3の纖維束、さらには第3の纖維束と第2の前駆体纖維束のそれぞれの結合部(図3の結合部Aに該当)を目視観察すると、それぞれの纖維束を構成する単糸間の均一な交絡は見られたが、図3に示す部分交絡Dはハッキリとは観察されず、ほぼその中央部にておおよそ2分割されている程度であった。得られた結合部の耐炎化炉が通過可能な温度は参考例比7 低下し、炭化工程通過率が10 低下も、生産対応可能なレベルであった。

【0050】

(比較例1)

第1の前駆体纖維束および第2の前駆体纖維束であるフィラメント数24000本の前駆体纖維束の端部同士を、第3の纖維束である炭素纖維束を使用しないで、実施例1と同様の糸繋ぎ条件で接合した。結果、接合部の形態、引張強さ、接合数、部分絡合数は実施例1とほぼ同等なものであったが、接合部が前駆体纖維束同士であるために、耐炎化炉内での除熱が十分に行われず、耐炎化炉内で接合部が蓄熱・損傷しやすくなつた結果、耐炎化通過可能な上限温度が250 となり、プランク及び実施例と比較して大幅に低下した。この接合部は、耐炎化炉は糸切れも見られず通過したが、炭化炉では接合部での糸切れが見られ、再度炉を通糸させる必要があり、作業負荷が大きくかかった。

【0051】

(比較例2)

第3の纖維束である炭素纖維束を表1に示したものに変更し、実施例1と同じ糸繋ぎ条件で接合して測定した。その結果、第3の纖維束が硬すぎて拡がらないために、第1の前駆体纖維束ないしは第2の前駆体纖維束と十分な交絡が得られないため、接合部の引っ張り強度も低く、前駆体纖維束の発熱を効率的に除熱することが出来なくなつた。第3の纖維束のドレープ値が20cmと高く、つまり纖維束が硬いため、前駆体纖維束と糸繋ぎ纖維束が均一に接合しないため、引張強さも低く、接合部が蓄熱・損傷しやすくなり、耐炎化通過可能な上限温度も大幅に低く247 となつた。その結果、耐炎化工程を通過可能な温度は、実施例1のみならず、第3の纖維束を用いない比較例1よりも低くなつてしまい、耐炎化炉に吹き込む熱風の温度よりも低下した。そのままの温度では耐炎化炉でも糸切れ発生するため、設定温度を落とさざるを得なくなつた。結果として不足する熱処理量を補うため、炉全体の速度を落とす、つまり生産性を落とさざるを得なくなつた。以降の比較例も含めて、耐炎化炉を通過可能な上限温度が250 よりも下回るものについては、耐炎化炉を通過させるために、各例での耐炎化炉を通過可能な上限温度から10 低下させた温度にて、温度低下分、速度を低下して炭化工程含めて以降の工程を通過させた。しかし、接合部の引っ張り強さが低いこのサンプルでは、炭化工程での通過時も前駆体纖維束と炭素纖維束間の交絡がほどけた様な形態で糸条が破断する状態が多数みられ、さらに生産性が低いものであった。

【0052】

(比較例3)

第3の纖維束である炭素纖維束を表1に示したものに変更し、実施例と同じ糸繋ぎ条件で接合し、同じ条件で測定した。その結果、第3の纖維束が捌け過ぎて取り扱い性が著しく悪化し、繋ぎ作業に要する時間が大幅増加してしまつた。出来上がつた糸繋ぎ部の形態は、炭素纖維束の単糸切れが多数見られたものの概ね良好であり、耐炎化通過可能な上限温度も252 と低下の程度は小さかった。実施例1と同じ耐炎化炉への吹き込み温度で熱処理した際の糸切れは見られなかつたが、単糸切れの影響で引張強度が大きく低下したため、炭化工程に連続して通したさいに糸条の破断が多発し通過率が低い結果となつた。

【0053】

10

20

30

40

50

(比較例 4)

第3の纖維束である炭素纖維束を表1に示したものに変更し、実施例と同じ糸繋ぎ条件で接合し、同じ条件で測定した。結果、比較例2同様に糸繋ぎ用纖維束が拡がりにくく、前駆体纖維束と糸繋ぎ纖維束の接合が不均一となつたためと推定するが、耐炎化雰囲気中での接合部にかかる張力が不均一となり、耐炎化通過可能な上限温度も低下し、耐炎化炉の吹き込み温度と速度を落としたものの、低い引張強度の影響で炭化工程通過率が低かつた。

【0054】

(比較例 5)

第3の纖維束として、耐炎化工程を通過した連続纖維（耐炎化糸）を用いたこと以外は、実施例1と同じ条件で接合した。耐炎化糸の熱伝導率が $1\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であった。その結果、熱伝導率が低すぎるために、耐炎化雰囲気中での接合部の放熱が不十分なため、蓄熱による糸切れが発生しやすく、前駆体纖維束と耐炎化纖維束の集束性の差と推定するが、交絡部分の不均一な状態が確認され、耐炎化通過可能な温度は245と低く、炭化工程通過率も低かつた。

【0055】

(比較例 6)

第3の纖維束として、炭素化時の温度を高めて熱伝導率が $800\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ のものを用いた以外は、実施例と同じ糸繋ぎ条件で接合し、同じ条件で測定した。結果、糸が硬く脆いため、噴射した流体により第3の纖維束の各単糸の切断が多く、工程を通過させうる接合部を作成することが出来なかつた。

【0056】

(比較例 7)

フィラメント数が1000本の第3の纖維束と、単纖維纖度が 1.1 dtex である、実質的に燃りの無いフィラメント数が3000本の第1の前駆体纖維束及び第2の前駆体纖維束を接合した以外は、実施例と同じ糸繋ぎ条件で接合し、同じ条件で測定した。結果、第3の纖維束が細すぎるために、第1の前駆体纖維束及び第2の前駆体纖維束とほとんど接合しないため、引張強さが著しく低く、引張強さや、耐炎化工程での通過可能な上限温度等も測定不可能であつた。

【0057】

(比較例 8)

フィラメント数が3000本の第3の纖維束と、単纖維纖度が 1.1 dtex である、実質的に燃りの無いフィラメント数が1000本の第1の前駆体纖維束及び第2の前駆体纖維束を接合した以外は、実施例と同じ糸繋ぎ条件で接合し、同じ条件で測定した。結果、前駆体纖維束が細すぎるために、第3の纖維束と第1の前駆体纖維束及び第2の前駆体纖維束とほとんど接合しないため、引張強さが著しく低く、比較例7と同様に各評価は測定不可能であつた。

【0058】

上記の実施例及び比較例から、本発明にかかる前駆体纖維束の接続方法は、連続的炭素纖維を生産性良く工業的に製造する上で、特にその耐炎化処理に対して、極めて効果的であることが判る。

【0059】

10

20

30

40

【表1】

	第1,2の前躯体繊維			第3の繊維束			接合部			耐炎化工程	
	74ラミット数	トーレー値	熱伝導率	扁平度	織度比	引張強さ	接合数	部分絡合数	上限温度	通炉状況	
参考例	24000	48000	8	10	52	1.24	35	4	4	260	◎
実施例1	(1) 24000	48000	8	10	52	1.24	35	4	4	259	◎
	(2) 24000	24000	8	10	62	0.62	35	4	4	260	◎
	(3) 24000	12000	7	10	70	0.30	26	4	4	259	◎
実施例2	24000	24000	8	7	63	0.38	33	4	3	257	○
実施例3	24000	48000	8	10	52	1.24	24	1	3	256	○
実施例4	24000	120000	8	10	48	3.09	35	4	5	255	○
実施例5	24000	6000	8	10	72	0.15	20	4	5	255	○
実施例6	24000	24000	8	10	62	0.62	20	4	2	253	○
比較例1	24000	第3の繊維束:使用しない(前躯体同士)			31	4	3	250	△		
比較例2	24000	24000	20	10	69	0.62	13	4	2	247	△
比較例3	24000	24000	1	10	62	0.62	14	4	3	255	△
比較例4	24000	24000	13	10	14	0.62	15	4	3	247	×
比較例5	24000	24000	9	1	86	0.83	18	4	3	245	×
比較例6	24000	24000	13	800	86	0.62					
比較例7	3000	1000	8	10	48	0.21					
比較例8	1000	3000	8	12	63	1.86					

【符号の説明】

【0060】

A : 糸繋ぎ接合部

B : 放熱部

C : 絡合部

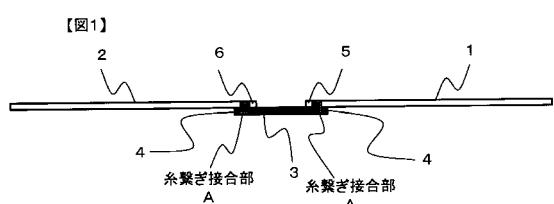
D : 部分絡合

X : 放熱部の繊維束方向の長さ

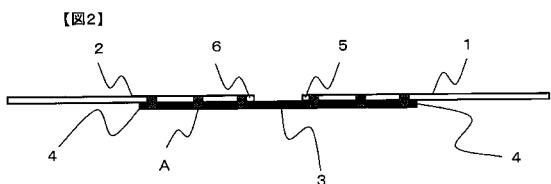
Y : 部分絡合の繊維束方向の長さ

- 1 : 第1の前駆体纖維束
- 2 : 第2の前駆体纖維束
- 3 : 第3の纖維束（糸繫ぎ用の接続媒体である炭素纖維束）
- 4 : 第3の纖維束の端部
- 5 : 第1の前駆体纖維束の端部
- 6 : 第2の前駆体纖維束の端部

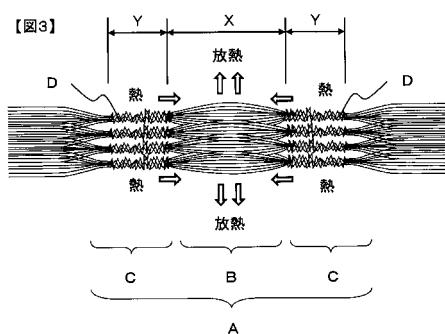
【図1】



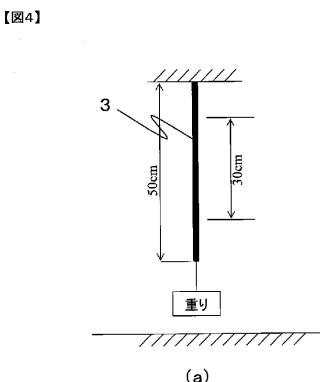
【図2】



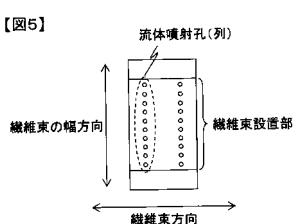
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-226918(JP,A)
特開昭54-055624(JP,A)
特開2003-321160(JP,A)
特開昭58-046122(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F9/08-9/32