

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6885109号  
(P6885109)

(45) 発行日 令和3年6月9日(2021.6.9)

(24) 登録日 令和3年5月17日(2021.5.17)

(51) Int.Cl. F 1  
 DO 1 F 9/12 (2006.01) DO 1 F 9/12  
 DO 1 F 9/22 (2006.01) DO 1 F 9/22

請求項の数 2 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2017-39013 (P2017-39013)  
 (22) 出願日 平成29年3月2日(2017.3.2)  
 (65) 公開番号 特開2018-145541 (P2018-145541A)  
 (43) 公開日 平成30年9月20日(2018.9.20)  
 審査請求日 令和1年11月20日(2019.11.20)

(73) 特許権者 000006035  
 三菱ケミカル株式会社  
 東京都千代田区丸の内1-1-1  
 (72) 発明者 中尾 洋之  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三  
 菱レイヨン株式会社内

審査官 大▲わき▼ 弘子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素繊維束及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の工程(A)~(C)を含む、炭素繊維束の製造方法。

(A) 繊維軸に垂直な断面を走査型電子顕微鏡により観察し、該繊維の周長Lおよび面積Sを計測し、 $(4 S) / L^2$ として求めた断面形状の真円度が0.7以上0.9以下であり、単繊維繊維度が4 d t e x以上である炭素繊維前駆体アクリル繊維からなる炭素繊維前駆体アクリル繊維束を酸化性雰囲気下にて200~300の温度範囲内で加熱処理して、密度 $1.23 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上 $1.26 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下の予備耐炎化繊維からなる予備耐炎化繊維束とする。

(B) 前記予備耐炎化繊維束を、表面温度250~300の1以上の加熱ロールからなる加熱ロール群を用いて、加熱ロール群の全延伸倍率を1~1.15倍、全加熱ロールに対する接触時間の合計を10~180秒間の範囲で加熱処理して、繊維密度 $1.35 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上 $1.43 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下の耐炎化繊維からなる耐炎化繊維束とする。

(C) 前記耐炎化繊維束を、不活雰囲気下にて800以上2000以下の温度範囲で、 $0.05 \text{ cN} / \text{d t e x}$ 以上の張力を維持して炭素化処理して、密度 $1.7 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上 $2 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下、単繊維繊維度2.4 d t e x以上7 d t e x以下の炭素繊維からなる炭素繊維束とする。

【請求項2】

前記工程(B)において、下記(a)~(c)を満足する、請求項1に記載の炭素繊維束の製造方法。

10

20

(a) 前記加熱ロール群の最後の加熱ロールの表面温度が280～300 である。  
 (b) 前記加熱ロール群を構成する各加熱ロールと前記予備耐炎化繊維束との接触時間が5～60秒である。

(c) 前記耐炎化繊維束を構成する耐炎化繊維の断面積に対する、断面二重構造の黒化していない内層面積の比率が20%以下であり、その変動係数CVが10%以下である。

但し、耐炎化繊維の断面積と断面二重構造の内層面積は、以下の方法により求める。面積を求める方法：耐炎化繊維束を室温硬化型エポキシ樹脂に包埋硬化して繊維軸に垂直に切断した端面を鏡面研磨し、落射蛍光顕微鏡にて観察して繊維束を構成する単繊維の断面の面積およびその単繊維の黒化していない内層の面積をそれぞれ求める。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素繊維束及び炭素繊維束の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、炭素繊維前駆体アクリル繊維束（以下、「PAN系前駆体繊維束」と称することがある）は、次のような工程を経て炭素繊維束に変換される。まず、耐炎化工程によりPAN系前駆体繊維束を200～300 の酸化性雰囲気中で耐炎化熱処理し、得られた耐炎化繊維束を、炭素化工程において300 以上の不活性雰囲気中で炭素化して、炭素繊維束を得る。

20

【0003】

耐炎化工程および炭素化工程は、炭素繊維の性能および生産性を左右する重要な工程である。耐炎化工程では、PAN系前駆体繊維を構成する高分子鎖を酸化させると共に高分子鎖に結合したニトリル基を環化させることにより、引き続く炭素化工程を通過しう程度に熱的に安定な構造を有する繊維に転換させることができる。そして、炭素化工程では、更に高温の不活性雰囲気中でグラファイト結晶の構造形成を促進させることによって、高い強度及び弾性率を有する炭素繊維を得ることができる。

【0004】

最近特に注目されているのが金属よりも高強度で且つ軽い炭素繊維束を熱硬化性樹脂と複合化させた炭素繊維強化樹脂CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastics)である。複合化させた材料でも金属と同等以上の強度を有し密度が小さい為、航空用途や自動車用途で利用されている。しかし、熱硬化させる時間が必要となる上、成形した後は形が変わらないため、近年では熱可塑性樹脂をマトリクスとする炭素繊維強化熱可塑性樹脂CFRTP(Carbon Fiber Reinforced Thermoplastics)に対する需要が高まっている。

30

【0005】

熱硬化性樹脂をマトリクスとする場合、硬化前の樹脂組成物を炭素繊維束に含浸させるため含浸性に対しては比較的、問題視されていなかった。しかし、熱可塑性樹脂の粘度は非常に高いため含浸しにくい。炭素繊維と樹脂との含浸性については、単繊維繊維度が大きい炭素繊維のほうが単繊維間の隙間が大きくなるという観点から有利であるが、単繊維繊維度が大きくなると耐炎化工程においてそれぞれの単繊維内への酸素の拡散が追いつかず繊維の表面層のみが耐炎化された断面二重構造を形成するようになる。このような構造を有する耐炎化繊維は炭素化工程で糸切れなどのトラブルを発生しやすく、安定にかつ十分な性能を有する炭素繊維を製造することは困難である。これらの問題を解決するため、例えば、特許文献1は、ポリアクリロニトリル系ポリマーを前駆体とする耐炎ポリマーを紡糸して、耐炎化処理の際の焼け斑を抑制し、総繊維度が大きいにも拘わらず単繊維間の交絡が少なく、広がり性に優れ、更に生産性にも優れた炭素繊維束を得る技術を提案している。

40

特許文献2には、耐炎化の進行状況が均一で単繊維間の融着が防止された耐炎化繊維束を生産性良く提供する技術が開示されている。

特許文献3には、高温加熱体への接触により効率よく耐炎化繊維束を提供出来る技術が

50

開示されている。

特許文献4には、高速焼成において耐炎化繊維の断面二重構造が抑制され、高品質な炭素繊維束を効率良く生産することが出来る技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-202207号公報

【特許文献2】特開2012-255235号公報

【特許文献3】WO2014/54196

【特許文献4】WO2012/50171

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら上記の各特許文献に記載の発明は以下の課題を有するものであった。

特許文献1の技術では、繊維束を耐炎化する工程そのものは短縮されるものの、ポリマーを耐炎化処理するという工程が必要であるため、炭素繊維の製造工程全体は短縮されなかった。

特許文献2に記載された技術では、耐炎化の進行状況が均一な耐炎化繊維が得られる一方、単繊維織度の大きな炭素繊維前駆体繊維については内部まで耐炎化されず、耐炎化処理工程の後工程である前炭素化工程及び又は炭素化工程において重合体の急激な分解反応が起こる可能性がある。

20

特許文献3に記載された技術では、比較的短時間の耐炎化処理で耐炎化繊維束を得ることができる一方、加熱体接触の予備酸化として酸化性雰囲気による熱処理を行う必要があるため、単繊維織度の大きい炭素繊維前駆体繊維の場合は予備酸化の時点で断面二重構造が顕著なものになってしまうという問題があった。また加熱体の温度が高すぎるため、得られた耐炎化繊維束を炭素化処理する毛羽が多く発生し、炭素繊維束の製造に適した耐炎化繊維束の製造方法とは言い難いものであった。

特許文献4に記載された技術では、単繊維織度の大きい炭素繊維前駆体繊維束の場合、長大な時間を掛けて熱処理を施しても繊維内部への酸素の拡散が追いつかず表面層のみが耐炎化され、内部まで耐炎化反応が進行せず断面二重構造が顕著になるという問題があった。

30

【0008】

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討を行い、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、単繊維織度が大きくても、経済的な耐炎化熱処理条件で処理して高品質な炭素繊維束を得ることができる炭素繊維束の製造方法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】

【0009】

本発明は以下の態様を有する。

[1] 下記(1)~(3)を満足する炭素繊維からなる炭素繊維束。

40

(1) 炭素繊維の繊維軸に垂直な断面を走査型電子顕微鏡により観察し、該炭素繊維の周長 $L$ および面積 $S$ を計測し、 $(4S)/L^2$ として求めた断面形状の真円度が0.7以上0.9以下である。

(2) 密度が $1.7\text{ g/cm}^3$ 以上 $2\text{ g/cm}^3$ 以下である。

(3) 単繊維織度が $2.4\text{ d tex}$ 以上 $7\text{ d tex}$ 以下である。

【0010】

[2] 下記の測定方法で測定した含浸深さが $0.12\text{ mm}$ 以上である、[1]に記載の炭素繊維束。

<測定方法>

1) 200にて熔融粘度 $300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ となる $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ の正方形、厚さ

50

120  $\mu\text{m}$ のポリプロピレンフィルムを表面温度が200 になるようにホットステージで加熱した、100 mm x 100 mmの正方形、厚さ5 mm鉄板上に置き溶融させる。

- 2) 総繊維度が24,000 d t e x以上となるように調整した炭素繊維束を前記の溶融したポリプロピレンフィルムの上に幅50 mmとなるよう均一に広げて置き、予め200 に加熱した50 mm x 50 mmの正方形、厚さ5 mmの鉄板を載せて直ぐに、0.2 MP aで60秒間圧縮して、試料を取り出して冷却する。
- 3) 作成した試料を樹脂に包埋し、切断研磨して、光学顕微鏡にて、ポリプロピレンが炭素繊維束に含浸した厚みとして含浸深さを測定する。

【0011】

10

[3] スtrand引張強度が3.5 GP a以上である、[1]又は[2]に記載の炭素繊維束。

[4] スtrand引張弾性率が240 GP a以上である、[1]又は[2]に記載の炭素繊維束。

【0012】

[5] 下記の工程(A)~(C)を含む、炭素繊維束の製造方法。

(A) 繊維軸に垂直な断面を走査型電子顕微鏡により観察し、該繊維の周長Lおよび面積Sを計測し、 $(4S)/L^2$ として求めた断面形状の真円度が0.7以上0.9以下であり、単繊維繊維度が4 d t e x以上である炭素繊維前駆体アクリル繊維からなる炭素繊維前駆体アクリル繊維束を酸化性雰囲気下にて200 ~ 300 の温度範囲内で加熱処理して、密度1.23 g / c m<sup>3</sup>以上1.26 g / c m<sup>3</sup>以下の予備耐炎化繊維からなる予備耐炎化繊維束とする。

20

(B) 前記予備耐炎化繊維束を、表面温度250 ~ 300 の1以上の加熱ロールからなる加熱ロール群を用いて、加熱ロール群の全延伸倍率を1 ~ 1.15倍、全加熱ロールに対する接触時間の合計を10 ~ 180秒間の範囲で加熱処理して、繊維密度1.35 g / c m<sup>3</sup>以上1.43 g / c m<sup>3</sup>以下の耐炎化繊維からなる耐炎化繊維束とする。

(C) 前記耐炎化繊維束を、不活雰囲気下にて800 以上2000 以下の温度範囲で、0.05 c N / d t e x以上の張力を維持して炭素化処理して、密度1.7 g / c m<sup>3</sup>以上2 g / c m<sup>3</sup>以下、単繊維繊維度2.4 d t e x以上7 d t e x以下の炭素繊維からなる炭素繊維束とする。

30

【0013】

[6] 前記工程(B)において、下記(a)~(c)を満足する、[5]に記載の炭素繊維束の製造方法。

(a) 前記加熱ロール群の最後の加熱ロールの表面温度が280 ~ 300 である。

(b) 前記加熱ロール群を構成する各加熱ロールと前記予備耐炎化繊維束との接触時間が5 ~ 60秒である。

(c) 前記耐炎化繊維束を構成する耐炎化繊維の断面積に対する、断面二重構造の黒化していない内層面積の比率が20%以下であり、その変動係数CVが10%以下である。

40

但し、耐炎化繊維の断面積と断面二重構造の内層面積は、以下の方法により求める。  
面積を求める方法：耐炎化繊維束を室温硬化型エポキシ樹脂に包埋硬化して繊維軸に垂直に切断した端面を鏡面研磨し、落射蛍光顕微鏡にて観察して繊維束を構成する単繊維の断面の面積およびその単繊維の黒化していない内層の面積をそれぞれ求める。

【発明の効果】

【0014】

本発明によると、単繊維繊維度が大きくても単繊維の内部まで均一に耐炎化された耐炎化繊維が炭素化工程で分解することなく炭素化されるので、樹脂含浸性に優れた高品質な炭素繊維からなる炭素繊維束を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

50

## 【 0 0 1 5 】

【図 1】耐炎化繊維の断面二重構造を表す概略図である。

【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 6 】

以下に本発明の詳細な説明を示す。

(炭素繊維前駆体アクリル繊維束)

本発明の炭素繊維束の製造に用いるPAN系前駆体繊維束の紡糸原液に用いるポリアクリロニトリル系重合体には、アクリロニトリル単位が90重量%以上、好ましくは96%重量以上を含むものが良い。

紡糸原液に用いるポリアクリロニトリル系重合体には、共重合成分、分子量分布、立体規則性などに制約は無く、炭素繊維となすための耐炎化処理を促進させるために、共重合成分として耐炎化促進作用を有する単量体を0.1~5モル%共重合させるのが良い。耐炎化促進成分としては、ヒドロキシアルキル基、カルボキシ基、アミド基を一つ以上有するものが好ましく用いられる。また耐炎化促進作用が高くなるほど、短時間で耐炎化処理でき、生産性を高めることが出来ることから耐炎化促進成分の共重合量を多くすることが望ましい。しかし一方で、該共重合量が多くなるほど、発熱速度が大きくなり暴走反応の危険が生じることがあるため、5モル%を超えない範囲とすることが望ましく、0.5~3モル%がより好ましく、1~3モル%とすることがさらに好ましい。

耐炎化促進作用を有する単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、エタクリル酸、マレイン酸、メサコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、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などが好ましく用いられる。焼成工程での耐炎化促進や溶媒に対する溶解性の向上の観点から、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどがより好ましく用いられる。

紡糸原液に用いるポリアクリロニトリル系重合体を製造するには、溶液重合、懸濁重合等公知の重合方法の何れでも用いることが出来る。溶液重合を採用する場合、使用する溶媒としては、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)などのポリアクリロニトリル系重合体が可溶性な溶媒を用いる。中でもポリアクリロニトリル系重合体の溶解性の観点から、DMAcがより好ましく用いられる。

## 【 0 0 1 7 】

(紡糸)

本発明に用いる炭素繊維前駆体アクリル繊維束の製造には、前記した紡糸原液を、湿式紡糸法または乾湿式紡糸法により口金から紡出し、凝固浴に導入して繊維を凝固せしめる。工業的な観点では、生産性に優れた湿式紡糸法が好ましい。

前記凝固浴には、紡糸原液に用いられる用材を含む水溶液が好適に使用され、含まれる溶剤の濃度を調節して、凝固系の空隙率を少なくするように設定する。使用する溶剤によって異なるが、例えばDMAcを使用する場合は、DMAcの濃度は50~80重量%、好ましくは60~75重量%である。また凝固浴の温度は低い方が好ましく、通常50以下、さらに好ましくは40以下である。凝固浴の温度を低くすればより緻密な凝固系を得ることが出来るが、温度を下げすぎると凝固系の引取速度が低下し生産性が低下するので、適切な範囲に設定することが望ましい。

上記で得られた凝固系を洗浄、延伸工程において洗浄及び延伸する。なお、洗浄と延伸の順番については、洗浄を先に行っても良く、また同時に行っても良い。洗浄の方法としては、特に制限はないが、一般的に用いられている、水中、特に温水中に浸漬する方法がよい。

## 【 0 0 1 8 】

延伸の方法としては、水中または温水中に浸漬して延伸する方法、熱板または加熱ローラー等を用いた乾熱延伸法、また熱風が循環している箱型炉内での延伸でも良く、これら

10

20

30

40

50

に限定されるものではない。経済的な観点から、温水中で行うことが好ましい。また延伸倍率は、1～8倍とすることが好ましい。ただし、後に二次延伸を行う場合、その延伸倍率を考慮して設定することが好ましい。

#### 【0019】

本発明に用いる炭素繊維前駆体アクリル繊維束の製造方法では、油剤付与工程において上記で得られた洗浄及び延伸後の糸条を、シリコン系油剤が入った油浴槽に導いて、糸条にシリコン系油剤を付与する。油剤としては、シリコン化合物を含有するシリコン系油剤を使用する。かかるシリコン油剤はジメチルシリコンオイルや有機変性シリコンオイルを用いることが好ましく、耐熱性の高いアミノ変性シリコンオイルがより好ましい。通常は、油浴槽液としてシリコン化合物とノニオン系乳化剤とを混合し、乳

10

#### 【0020】

更に、本発明に用いる炭素繊維前駆体アクリル繊維束の製造方法では、乾燥緻密化において上記で得られたシリコン系油剤を付与した糸条を乾燥緻密化することが好ましい。乾燥緻密化の方法としては、熱板や加熱ローラーに接触させることにより行うことが一般的に用いられており、加熱ローラーによる乾燥が好ましく用いられる。乾燥温度が高いほど、シリコン油剤の架橋反応が促進され、また生産性の観点からも好ましいので、アクリル繊維の単繊維間の融着が生じない範囲で高く設定できる。具体的には150以上が好ましく、180以上であればさらに好ましい。また乾燥時間は上記糸条が十分乾燥する時間をとることが好ましい。

20

必要に応じて、上記で得られた乾燥緻密化後の糸条を二次延伸することもできる。二次延伸の方法としては、乾熱延伸、スチーム延伸等が挙げられる。

#### 【0021】

本発明に用いる炭素繊維前駆体アクリル繊維束の単繊維織度は2.4d tex以上が好ましく、4d tex以上がさらに好ましい。また単繊維織度は10d tex以下が好ましく、8tex以下がさらに好ましい。PAN系前駆体繊維束のフィラメント数としては、好ましくは1,000～100,000、より好ましくは3,000～30,000であるのが良い。PAN系前駆体繊維束の単繊維織度が4d tex以上であれば、PAN系前駆体繊維束内部において単繊維同士がからみ合い難く、得られた炭素繊維束の広がり性を保持でき、良好な樹脂含浸性を得ることが出来る。一方、PAN系前駆体繊維束の単繊維織度が10d 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安定に生産できる。

30

#### 【0022】

本発明に用いる炭素繊維前駆体アクリル繊維束の単繊維の断面形状は、真円度が0.9以下であることが好ましい。また断面形状はキドニー型であることが好ましい。断面形状が真円度0.9以下のキドニー型であれば、耐炭化処理時に前駆体繊維束を構成する単繊維内部への酸素拡散が不足することなく、耐炭化反応が十分に進行する。その結果、炭素化工程での毛羽が抑えられ、工程通過性が良好で、得られる炭素繊維束の強度や弾性率を適正に維持できる。しかし、断面形状が異形化し過ぎると、得られた炭素繊維も同様に異形化するため圧縮成形時に変形しやすくなり、樹脂の含浸が困難となり含浸深さが低下する。そのため、PAN系前駆体繊維束及び炭素繊維束を構成する単繊維の真円度は、0.7以上が好ましく、0.75以上がより好ましく、0.8以上が更に好ましい。

40

前記構造を有する、本発明に用いる前駆体繊維束の単繊維の断面形状は、繊維の内部から表面までの距離が短くなるために単繊維織度をある程度大きくしても均一に耐炭化処理することが可能で高性能の炭素繊維束が得られやすい。

#### 【0023】

本発明において真円度は以下に記載する測定方法1により求められる。

<測定方法1>

PAN系前駆体繊維束の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により得られた画像から、キ

50

ドナー断面の周長 $L$ および面積 $S$ を計測して、式(1)により真円度を算出する。

$$\text{真円度} = (4S) / L^2 \cdots (1)$$

繊維の断面形状の解析は、1枚当たり50～70本の単繊維の断面が撮影された画像20枚を用いて行なう。単繊維1000～1400本の断面形状を解析して、それぞれの単繊維の真円度を求め、その平均値を繊維束の真円度とした。

#### 【0024】

(耐炎化)

耐炎化工程では、酸化性雰囲気下で炭素繊維前駆体アクリル繊維束を熱処理するが、この際、炭素繊維前駆体アクリル繊維束は酸化されて発熱する。この反応熱が繊維束内部に蓄熱して繊維束が溶融したり発火したりしないような条件で処理する必要がある。耐炎化処理の方式としては、雰囲気加熱方式と加熱体接触方式がある。

10

#### 【0025】

(雰囲気加熱方式による耐炎化処理)

雰囲気加熱方式においては、伝熱効率が低く、反応熱が繊維束内部に蓄熱しやすいため、比較的低温で長時間の酸化処理を行なう必要がある。長時間の酸化処理を行なうため均一に処理を行なうことができる利点がある。

#### 【0026】

(加熱体接触方式による耐炎化処理)

加熱体接触方式においては、伝熱効率が高く、ごく短時間で繊維束内部まで耐炎化反応が進行し、比較的高温かつ短時間で酸化処理を行なうことができる。しかし、短時間で酸化処理を行なうため耐炎化斑が大きくなるという欠点がある。また加熱体の接触温度に耐えうる耐熱性を有するまでに予備酸化として、炭素繊維前駆体アクリル繊維を酸化性雰囲気による熱処理を行うことが好ましい。

20

耐炎化反応の進行度を示す一つの指標として耐炎化繊維の密度が用いられる。耐炎化繊維の密度が高くなるほど発熱反応は低減し、また、耐熱性も向上する。

単繊維繊維度が大きく、樹脂含浸性に優れた高品質な炭素繊維束を製造するためには、雰囲気加熱方式と加熱体接触方式のそれぞれの方式の利点を最大限に活用できるように組み合わせることが好ましい。

加熱体接触方式で短時間処理するには、PAN系前駆体繊維束及び密度が低い耐炎化繊維束の耐熱性は十分でないため、PAN系前駆体繊維束を密度が $1.23 \sim 1.26 \text{ g/cm}^3$ になるまで、酸化性雰囲気中 $200 \sim 250$ で加熱して、予備耐炎化繊維束とする。ついで、該予備耐炎化繊維束を表面温度が $250 \sim 300$ の加熱体表面に $10 \sim 120$ 秒接触させ加熱し、耐炎化繊維束を得ることが好ましい。

30

#### 【0027】

(投入密度)

耐炎化工程への前駆体繊維束を並べて投入する場合の投入密度は、高いほど生産性の面では好ましいが、大きくなると後述する雰囲気加熱処理中に発熱反応により繊維束の温度が高くなり分解反応が急激に起こり、繊維束が切断するため、前駆体繊維束を並べた幅当たりの繊維度で表して $1500 \sim 5000 \text{ dtex/mm}$ が好ましく、 $2000 \sim 4000 \text{ dtex/mm}$ がより好ましい。

40

#### 【0028】

(雰囲気加熱装置)

雰囲気加熱方式で耐炎化処理を行なう装置としては、加熱した酸化性ガスを循環させる方式の熱風循環炉が好適に採用できる。通常、熱風循環炉では、炉に入った繊維束を一旦炉の外部に出した後、炉の外部に配設された折り返しロールによって折り返して炉に繰り返し通過させる方法が採られる。

そのため、雰囲気加熱方式において設備を大型化し生産性を向上させると、それに比例した設備投資及びユーティリティコストがかかるが、後述する加熱体接触方式と比較すると単位時間当たりの生産量を大きくできるため、比較的処理時間が長くても炭素繊維の製造コストは高くない。

50

酸化性雰囲気には、空気、酸素、二酸化窒素など公知の酸化性雰囲気を採用できるが、経済性の面から空気が好ましい。

加熱体接触方式による耐炎化処理前の雰囲気加熱方式による予備耐炎化処理においては、可能な限り低温短時間で熱処理を行い、後の加熱体接触にて耐炎化反応を進行させることが好ましい。

雰囲気加熱した後の繊維束の繊維の密度は、好ましくは  $1.23 \sim 1.26 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは  $1.25 \sim 1.26 \text{ g/cm}^3$  になるまで  $25 \sim 40$  分加熱するのが良い。雰囲気加熱した後の耐炎化繊維束の密度が  $1.26 \text{ g/cm}^3$  より高いと、加熱体接触による耐炎化の進行が進みにくく、繊維の内部まで耐炎化反応が進行しにくい。また繊維束の密度が  $1.23 \text{ g/cm}^3$  より低いと、加熱体接触時に焼け斑が発生しやすくなる。

10

#### 【0029】

(加熱体接触装置)

加熱体接触方式で耐炎化処理を行なう装置としては、連続処理が可能で温度調整が容易である加熱ロールが好適に採用できる。通常、加熱ロールでは、加熱ロールの表面に接触して加熱された繊維束が加熱ロール表面温度よりも低い温度の雰囲気中を通過して冷却され、次の加熱ロール表面で加熱され、さらに次の加熱ロールに進むまでに冷却されるといった繰り返し加熱方法が採られる。

加熱ロールの直径としては、好ましくは  $0.4 \sim 2 \text{ m}$ 、より好ましくは  $0.6 \sim 1.6 \text{ m}$  である。

20

直径が小さいと加熱ロールの本数が多くなり、加熱・冷却を繰り返す回数が多くなるため、ユーティリティコストの面から好ましくない。直径が大きいと加熱ロールの質量に対する加熱体として有効な表面積が小さくなるため、設備が大型化し経済性の面から好ましくない。

前記の加熱ロール間の雰囲気については、空気、酸素、二酸化窒素など公知の酸化性雰囲気を採用できるが、経済性の面から空気が好ましい。また、加熱体表面で加熱された繊維束は、加熱体表面で加熱された後、加熱体表面の温度より低い温度の酸化性の雰囲気により冷却されるため、加熱体の表面温度は、雰囲気加熱方式の場合の雰囲気温度に比較して高い温度にすることができる。そのため、加熱体から離れた繊維束の周りの雰囲気温度は、加熱体表面温度より  $100$  以上低くすることが好ましい。

30

#### 【0030】

(加熱体表面温度)

加熱体の表面温度が高いほど耐炎化反応速度は速くなり、短時間で処理が可能になるが、高すぎると分解反応が激しく起こるため糸切れ等が起こりやすくなる。雰囲気加熱して得られた予備耐炎化繊維束を最初に接触させる加熱体の表面温度は、 $250 \sim 300$  であることが好ましい。最初の加熱体の表面温度が  $300$  よりも高いと繊維束の耐熱性が不十分であり繊維束内に融着が発生し毛羽が発生するため、品質上好ましくない。雰囲気加熱した繊維束を最後に接触させる加熱体の表面温度は、 $280 \sim 300$  であることが好ましい。最後の加熱体の表面温度が  $300$  よりも高温で処理することもできるが、高温加熱体接触時の毛羽が増加したりや炭素繊維の物性が低下したりする可能性がある。

40

#### 【0031】

(加熱体表面接触時間)

加熱体表面への接触時間の総合計時間が短いほど生産性の面からは好ましいが、短すぎると加熱体の表面温度を高くしなければならず、分解反応が激しく起こるため糸切れ等が起こりやすくなり好ましくない。加熱体への接触時間の合計は、 $10 \sim 180$  秒であることが好ましく、 $60 \sim 120$  秒であることがより好ましい。加熱体への接触時間の合計が  $180$  秒よりも長い加熱体は大型となるため設備費が大きくなり好ましくない。

雰囲気加熱方式で予備耐炎化した予備耐炎化繊維の密度が小さいと最初に接触する加熱体の表面温度をあまり高くできないため、比較的長い時間の処理が必要になる。また、雰囲気加熱方式で予備耐炎化した予備耐炎化繊維の密度が大きいと最初に接触する加熱体の

50

表面温度を高くできるため、比較的短い時間で処理が可能になる。

加熱体として加熱ロールを使用する場合は、個々の加熱ロールへの接触時間は、5～60秒であることが好ましく、5～20秒であることがより好ましい。個々の加熱ロールへの接触時間が5秒よりも短いと加熱ロールの本数が多くなり、設備投資費が大きくなり好ましくない。また、1つの加熱ロールへの接触時間が60秒よりも長くするためにはその加熱ロールの大きさが大きくなり、設備費が大きくなり好ましくない。

(加熱体接触方式による耐炭化時の延伸率)

加熱ロール群での延伸率は1～1.15倍となることが好ましく、より好ましくは1.01～1.15倍となることが好ましい。加熱中に延伸することにより高分子鎖の運動性が低下し、短時間で激しく進む環化反応を遅らせることができ、酸化反応とのバランスを最適化することができる。伸張を掛けない状態で加熱体に接触させると、繊維束内の環化反応に対して酸化反応が不十分な状態となり、炭素化時の毛羽の発生や物性低下の原因となる。

10

【0032】

(加熱体接触時の張力)

加熱体接触時には、加熱ロールに接触する入側の繊維束張力を $T_{in}$ 、加熱ロール出側の繊維束張力を $T_{out}$ とすると、繊維束の張力バランスが $T_{in} = T_{out}$ を常に満たすことが望ましい。

上記条件を満たしていない場合、加熱ロール接触時に張力が緩和された状態となり、繊維束内の環化反応と酸化反応のバランスを保つことが出来ず、繊維束内の環化反応に対して酸化反応が不十分な状態となり、炭素化時の毛羽の発生や物性低下の原因となる。

20

(加熱体接触方式による耐炭化した繊維の密度)

加熱体に接触させた後の繊維束の繊維の密度としては、好ましくは $1.35 \sim 1.43 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $1.38 \sim 1.40 \text{ g/cm}^3$ になるまで加熱するのが良い。加熱体接触後の耐炭化繊維束の密度が高くなると、焼成斑の面からは好ましくなるが、生産性の面からは好ましくない。

【0033】

(断面二重構造の内層面積)

耐炭化繊維束の単繊維の断面積と、断面二重構造の黒化されていない内層の面積は、図2によって定義される値である。耐炭化繊維の断面積に対する断面二重構造の内層面積の比率は20%以下であることが好ましく、その変動係数 $CV$ は10%以下であることが好ましい。耐炭化繊維の断面を蛍光顕微鏡により観察すると、耐炭化反応が進行した部分は黒く観察され、耐炭化反応が未進行の部分は白く観察され、白と黒のコントラストをもった断面二重(スキン-コア)構造が観察される。前記の耐炭化繊維の断面積に対する断面二重構造の内層面積の比率が20%以下であれば、単繊維織度の大きい耐炭化繊維束であっても、耐炭化処理工程の後工程である前炭素化工程及び又は炭素化工程において重合体の分解反応に伴う急激なガス発生が抑えられ、その結果として、前炭素化工程及び又は炭素化工程において単繊維の切断が少なくなり、得られる炭素化繊維束は毛羽が少なくなる。

30

前記変動係数 $CV$ が小さいということは、耐炭化繊維束を構成耐炭化処理工程の後工程である前炭素化工程及び又は炭素化工程において重合体の分解反応に伴う急激なガス発生が抑えられ各単繊維の半径方向への耐炭化反応が、均一に進行していることを示している。耐炭化反応が不十分な単繊維が耐炭化繊維束中に存在すると、その単繊維が前炭素化工程及び又は炭素化工程で切断し、繊維束中に存在する毛羽となる。変動係数 $CV$ が10%以下であれば、後の前炭素化工程及び炭素化工程における工程通過性に優れ、得られる炭素繊維束は毛羽が少なくなる。

40

また、本発明の炭素繊維束は耐炭化繊維を以下のような工程で前炭素化処理および炭素化処理して製造することが好ましい。

【0034】

(前炭素化処理)

50

前炭素化処理では、耐炭化処理されたPAN系前駆体繊維束（耐炭化繊維束）を第1の炭素化炉に投入して前炭素化処理する。第1の炭素化炉内には、温度が300～800の不活性雰囲気となっており、耐炭化繊維束は該不活性雰囲気中を走行する間に前炭素化処理される。前炭素化処理時間としては、炭素繊維の生産性及び炭素繊維の強度発現性の観点から0.6～3分であることが好ましい。なお、第1の炭素化炉内の不活性雰囲気の流れは、走行する繊維束に対して平行方向でも、垂直方向でもよく、特に限定されない。不活性雰囲気としては、窒素、アルゴン、ヘリウムなど公知の不活性雰囲気を採用できるが、経済性の面から窒素が望ましい。また、繊維束の張力が0.05cN/dtex以上となるように保持して処理することで高分子鎖が伸長された構造を保ったまま前炭素化され、高品質な炭素繊維を得ることが出来る。

10

## 【0035】

(炭素化処理)

炭素化処理では、前炭素化処理された耐炭化繊維束（前炭素化繊維束）を第2の炭素化炉に投入して炭素化処理する。第2の炭素化炉内には、最高温度が1000～2500の不活性雰囲気となっており、前炭素化処理された繊維束は該不活性雰囲気中を走行する間に炭素化処理される。炭素化処理時間としては、炭素繊維の生産性及び炭素繊維の強度発現性の観点から0.6～3分であることが好ましい。なお、第2の炭素化炉内の不活性雰囲気の流れは、走行する被処理繊維に対して平行方向でも、垂直方向でもよく、特に限定されない。不活性雰囲気としては、先に例示した公知の不活性雰囲気の中から選択して用いることができるが、経済性の面から窒素が望ましい。また、繊維束の張力が0.05cN/dtex以上となるように保持して処理することで高分子鎖が伸長された構造を保ったまま炭素化され、高品質な炭素繊維を得ることが出来る。

20

## 【0036】

(表面処理)

本発明の炭素繊維は、上述のようにして得られた炭素繊維を、電解液を用いた電解酸化表面処理することが好ましい。電解質としては、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸、炭酸などの無機酸、酢酸酪酸、シュウ酸、マレイン酸等の有機酸およびこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩等の単独または2種以上の混合物を用いることができる。炭素化後の炭素繊維表面には焼成過程で焼結付着したタール成分が付着あるいはグラファイト結晶間のミクロポイドに沈積しており、電解液槽に浸漬し表面処理を行うことにより、炭素繊維表面から脱落する。ここで、電解酸化処理に要する電気量は、適用する炭素繊維束より適宜選択することができる。かかる電解酸化処理により、複合材料における炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性を適正化でき、優れた強度特性が発現されるようになる。表面処理の後、得られる炭素繊維に集束性を付与するため、サイジング処理をすることもできる。サイジング剤には、複合材料のマトリックス樹脂との相溶性の良いサイジング剤を、使用するマトリックス樹脂の種類に応じて適宜選択することができる。

30

## 【0037】

(炭素繊維束)

本発明の製造方法により、単繊維繊維度が2dtex以上5dtex以下、単繊維の繊維軸に垂直な断面の形状の真円度0.7以上0.9以下、単繊維の平均密度が1.7g/cm<sup>3</sup>以上2.0g/cm<sup>3</sup>以下の炭素繊維からなる炭素繊維束が得られる。本発明では、PAN系前駆体繊維束を構成する単繊維の断面形状と、炭素繊維束を構成する単繊維の断面形状とは一定程度に相似しているが、PAN系前駆体繊維の真円度は、耐炭化工程および炭素化工程により変化する。

40

本発明の炭素繊維束は、単繊維の繊維度が大きくなっても、真円度が0.7より大きい円に近い断面形状の炭素繊維束より、ストランド強度は高い数値を維持できる。また、単繊維を密に詰めることが出来るため、プリプレグ中での繊維含有率が向上し、複合材料の力学特性を向上させることが可能となる。また真円度が0.7より小さい断面形状の単繊維からなる炭素繊維束と比較して、繊維束の横圧縮時の変形が少なく良好な樹脂含浸性（大きな含浸深さ）を有する。

50

## 【 0 0 3 8 】

( 成 形 )

こうして得られた炭素繊維束は、熱硬化樹脂または熱可塑性樹脂を含浸させ、プリプレグ化したのち複合材料に成形することもできる。また、織物などのプリフォームとした後、ハンドレイアップ法、ブルトルージョン法、レジントランスファーモールドイング法などにより複合材料に成形することもできる。また、フィラメントワインディング法や、チョップドファイバーやミルドファイバー化した後、射出成形することにより複合材料に成形することができる。

## 【 0 0 3 9 】

本発明の炭素繊維束は熱可塑性樹脂の含浸が容易で、含浸深さが120 μm以上である。単繊維の断面が大きく繊維束が横圧縮による変形を起こしにくい特徴を有するため、粘度が高く含浸しにくい熱可塑性樹脂の含浸もごく短時間で進行する。熱可塑性樹脂の含浸し易さの指標である含浸深さは下記方法で求められる。

1) 200 にて熔融粘度300 Pa・sとなる50 mm×50 mmの正方形、厚さ120 μmのポリプロピレンフィルムを表面温度が200 になるようにホットステージで加熱した、100 mm×100 mmの正方形、厚さ5 mm鉄板上に置き熔融させる。

2) 総繊維度が24,000 d t e x 以上になるように調整した炭素繊維束を前記の熔融したPPフィルムの上に幅50 mmとなるよう均一に広げて置き、予め200 に加熱した50 mm×50 mmの正方形、厚さ5 mmの鉄板を載せて直ぐに0.2 MPaで60秒間圧縮して、試料を取り出して冷却する。

3) 作成した試料を樹脂に包埋し、切断研磨して、光学顕微鏡にて、ポリプロピレンが炭素繊維束に含浸した厚みとして含浸深さを測定する。

## 【 実 施 例 】

## 【 0 0 4 0 】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。本実施例においては、各種特性を次のようにして測定した。

< P A N系前駆体繊維束及び炭素繊維束の総繊維度の測定 >

P A N系前駆体繊維束及び炭素繊維束の総繊維度は、J I S R 7605に準拠して測定した。

< P A N系前駆体繊維束及び炭素繊維束の単繊維繊維度の測定 >

単繊維繊維度とは、繊維1本の10000 m当りの質量(g)である。連続した繊維束から長さ1 mの繊維束を2本切り出し、各々の質量(g)を測定し、各々の質量を繊維束のフィラメント数(すなわち口金の孔数)で除した後、10000倍して得られた2つの値の平均値を「単繊維繊維度」とした。

< P A N系前駆体繊維束及び炭素繊維束の真円度の測定 >

P A N系前駆体繊維束及び炭素繊維束の真円度は下記測定方法にて求めた。

繊維束サンプルの断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により得られた画像から、キドニー断面の周長Lおよび面積Sを計測し、式(1)により真円度を算出した。

$$\text{真円度} = (4 S) / L^2 \cdots (1)$$

繊維の断面形状の解析は、1枚当たり50~70本の単繊維の断面が撮影された画像20枚を用いて行ない、単繊維1000~1400本の断面形状を解析して、それぞれの単繊維の真円度を求め、繊維束の真円度はその平均値で表した。

## 【 0 0 4 1 】

< 耐炎化繊維及び炭素繊維の密度の測定 >

耐炎化繊維及び炭素繊維の密度は、J I S R 7603に準拠して測定した。

< 耐炎化工程への投入密度の測定 >

耐炎化工程への投入密度は、下記式より求めた。

耐炎化工程への投入密度(d t e x / m m) = 投入した前駆体繊維束の総繊維度 / 前駆体繊維束の全体の幅

## 【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

50

< 耐炭化繊維束の断面二重構造 >

耐炭化繊維束の断面二重構造は下記方法にて解析した。

1) 耐炭化繊維束を長さ10cmに切断し、透明な室温硬化型のエポキシ樹脂を含浸させ、直径5mm程度の円柱状に成形し、室温で硬化させた。硬化後のサンプルを繊維軸方向に垂直に切断した端面を#200の水研磨サンドペーパーで粗研磨した後、#400、#600、#1200の水研磨サンドペーパーで細研磨した。更に鏡面研磨用バフとアルミナ懸濁液を用いて、サンプル端面を鏡面に仕上げた。

2) 鏡面研磨後のサンプルを落射蛍光顕微鏡にセットして、縦横1mm間隔で移動して16~50の画像を得た。一つの画像には50~70本の単繊維断面が現れるように落射蛍光顕微鏡の拡大倍率を調整し撮影した。得られた画像の画像解析を行ない、繊維束を構成する単繊維の断面の面積 $S$ および黒化していない内層(非黒化層)の面積 $S'$ を求めた後、 $S'/S$ として断面二重構造の内層面積比率を求めた。断面形状の解析は、1枚当たり50~70本の繊維の断面が撮影された画像を20枚用いて行なった。単繊維1000~1400本の断面形状を測定した。また、それぞれの $S'/S$ の変動係数 $CV$ を求めた。

【0043】

< 炭素化収率 >

炭素化収率は、PAN系前駆体繊維束の目付と得られた炭素繊維束の目付から、耐炭化工程、前炭素化工程、炭素化工程の伸長率を考慮して算出した。

< 樹脂含浸ストランド特性 >

炭素繊維束のストランド強度及びストランド弾性率は、JIS-R-7608に記載された試験法に準拠して測定した。

【0044】

< 樹脂含浸深さ >

炭素繊維束の含浸深さは以下の測定方法で求めた。

1) 200にて溶解粘度300Pa・sとなる50mm×50mmの正方形、厚さ120 $\mu$ mのポリプロピレンフィルムを表面温度が200になるようにホットステージで加熱した、100mm×100mmの正方形、厚さ5mm鉄板上に置き溶解させた。

2) 総繊度24,000dtex以上となるように調整した炭素繊維束を前記の溶解したPPフィルムの上に幅50mmとなるよう均一に広げて置き、予め200に加熱した50mm×50mmの正方形、厚さ5mmの鉄板を載せて直ぐに0.2MPaで60秒間圧縮して、試料を取り出して冷却した。

3) 作成した試料を樹脂に包埋し、切断研磨して、光学顕微鏡にて、ポリプロピレンが炭素繊維束に含浸した厚みを測定した。

【0045】

「実施例1」

アクリロニトリル単位98.7%、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルからなるアクリロニトリル系重合体(カルボン酸基の量は $7.0 \times 10^{-5}$ 当量、極限粘度 $[\eta]$ は1.7)を、ポリアクリロニトリル系重合体の総固形分濃度が21.2重量%となるようDMACに溶解し、炭素繊維前駆体アクリル繊維の紡糸原液を得た。次いで、温度38、濃度68%のDMAC水溶液(凝固浴)に孔数3000の紡糸口金から吐出して湿式紡糸法により、凝固糸とした。ついで、凝固糸を60から98の温水中で脱溶媒しながら、7倍に延伸した。延伸糸をアミノシリコン系油剤1%水溶液中に浸漬した後、180の加熱ローラーにて乾燥緻密化し、炭素繊維前駆体アクリル繊維を得た。このPAN系前駆体繊維束の単繊維繊度は、4.0dtex、フィラメント数は3000、総繊度は12000dtex、繊維の密度は $1.18 \text{ g/cm}^3$ 、繊維の断面形状は真円度0.85のキドニー形状であった。

得られたPAN系前駆体繊維束を空气中240~250で $1.0 \text{ cN/dtex}$ の緊張下に40分間加熱し密度 $1.26 \text{ g/cm}^3$ の予備耐炭化繊維束に転換した。

さらに、それぞれ順に280/280/280/300/300/300の表面温度である直径が60cmである加熱ロール6本に、2本目と3本目の間で2.5%延伸させ

10

20

30

40

50

、次いで4本目と5本目の間で2.5%延伸させ、合計5%の延伸を掛けて順次接触させ、密度 $1.39\text{ g/cm}^3$ 、耐炎化繊維の断面積に対する黒化していない内層面積の比率が18%、その変動係数CVが8%の耐炎化繊維束に転換した。各加熱ロールへの接触時間は、20秒であり、加熱ロール全体での処理時間は、120秒であった。また、加熱ロール周りの雰囲気温度は、120以下であった。各加熱ロールの入側の張力 $T_{in}$ と出側の張力 $T_{out}$ をそれぞれ測定したところ、全てのロールにおいて $T_{in} = T_{out}$ となった。

この耐炎化繊維束を窒素雰囲気中、最高温度が700で張力が $0.1\text{ cN/dtex}$ の緊張下に1分間加熱し前炭素化繊維束とした。この炭素化処理での400~500での昇温速度は200/分であった。

10

得られた前炭素化繊維束を窒素雰囲気中、最高温度が1350で $0.1\text{ cN/dtex}$ の緊張下に1分間加熱し炭素繊維束とした。この炭素化処理での1000~1200での昇温速度は400/分であった。

得られた炭素繊維束を表面処理後、サイジング剤を付与した。耐炎化工程から炭素化工程の伸長率は、-3.8%であった。この前駆体繊維束の単繊維織度は、 $2.42\text{ dtex}$ 、フィラメント数は3000、総織度 $7260\text{ dtex}$ 、繊維密度は $1.79\text{ g/cm}^3$ 、断面形状は真円度0.85のキドニー形状であった。

この炭素繊維束の樹脂含浸ストランド特性を測定すると弾性率 $245\text{ GPa}$ 、強度 $3.8\text{ GPa}$ であった。炭素化収率は57.9%であった。また含浸深さは $0.12\text{ mm}$ であった。

20

【0046】

「実施例2~4」

炭素繊維前駆体繊維の実施例2~4、比較例1~5については、表1で示した処理条件にて耐炎化熱処理を行った。得られた耐炎化繊維束を実施例1と同じ条件で前炭素化処理、炭素化処理、表面処理、サイジング処理を行い、炭素繊維束とした。その結果を表2に示す。

実施例2~4で得られた炭素繊維の断面形状は真円度0.7以上0.9以下、密度 $1.7\text{ g/cm}^3$ 以上密度 $2.0\text{ g/cm}^3$ 以下、単繊維織度 $2.4\text{ dtex}$ 以上 $7.0\text{ dtex}$ 以下のキドニー型であり、ストランド引張弾性率は $240\text{ GPa}$ 以上、ストランド引張強度は $3.5\text{ GPa}$ 以上を示した。また含浸深さは $0.12\text{ mm}$ 以上と、良好な樹脂含浸性を示した。また炭素化収率は57%以上を示した。

30

【0047】

「比較例1」

比較例1で得られた炭素繊維の断面形状は真円度0.67、単繊維織度 $2.4\text{ dtex}$ の多葉型断面であったが、ストランド引張強度とストランド引張弾性率は実施例1と比較すると低い値を示した。また含浸深さは実施例と比較すると低下した。これは含浸深さの測定における圧縮時に炭素繊維束が変形してしまい炭素繊維間に存在する空間が狭くなり、ポリプロピレンの流れに対する抵抗が増大したためである。

【0048】

「比較例2」

比較例1で得られた炭素繊維の断面形状は真円度0.94、単繊維織度 $2.36\text{ dtex}$ の丸型断面であったが、ストランド引張強度とストランド引張弾性率は実施例1と比較すると低い値を示した。また含浸深さは実施例と比較すると低下した。これは実施例1と比較すると、丸断面ではキドニー型に比べ耐炎化繊維の断面積に対する黒化していない内層面積の比率が大きく、内部まで耐炎化されていないため、炭素化工程で分解反応が発生し、単繊維織度が低下したためである。

40

【0049】

「比較例3」

比較例1で得られた炭素繊維の断面形状は真円度0.83、単繊維織度 $2.38\text{ dtex}$ のキドニー型断面であったが、ストランド引張強度とストランド引張弾性率は実施例1

50

と比較すると低い値を示した。また樹脂への含浸率は実施例と比較すると低下した。これは実施例1と比較すると、雰囲気加熱による耐炭化処理のみでは、ロール加熱処理方式で処理した耐炭化繊維に比べ耐炭化繊維の断面積に対する黒化していない内層面積の比率が大きく、内部まで耐炭化されていないため、炭素化工程で分解反応が発生し、単繊維織度が低下したためである。

【 0 0 5 0 】

「比較例 4」

実施例 2 と同じく真円度 0.83、単繊維織度 8.0 dtex、総織度 12000 dtex の炭素繊維前駆体繊維を用い、雰囲気加熱方式のみで 300 分の耐炭化処理を行い炭素化を行ったが、炭素化工程で分解反応が起き、炭素化工程を通過しなかった。これは実施例 2 と比較すると、雰囲気加熱による耐炭化処理のみでは、ロール加熱処理方式で処理した耐炭化繊維に比べ耐炭化繊維の断面積に対する黒化していない内層面積の比率が大きく、内部まで耐炭化されていないため、炭素化工程で分解反応が発生したためである。

10

【 0 0 5 1 】

「比較例 5」

比較例 5 で得られた炭素繊維の断面形状は真円度 0.83、単繊維織度 1.38 dtex のキドニー型断面であったが、炭素化収率と樹脂含浸率は実施例 1 と比較すると低い値を示した。これは実施例 1 と比較すると、単繊維織度が小さく、表面積も小さいためである。

20

【 0 0 5 2 】

【表 1】

	炭素繊維前駆体アクリル繊維束			雰囲気加熱条件			加熱体接触条件			耐炭化繊維束		
	真円度	単繊維織度	総織度	時間	密度	温度	合計時間	温度	延伸率	密度	黒化していない内層面積の比率	CV値
	-	[dtex]	[dtex]	[min]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[°C]	[s]	[°C]	[%]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]	[%]
実施例1	0.86	4.0	12000	40	1.26	240~250	120	280~300	5	1.39	18	8
実施例2	0.83	8.0	12000	50	1.26	240~250	120	300	5	1.38	19	10
実施例3	0.85	4.0	12000	40	1.26	240~250	120	280~300	10	1.39	16	7
実施例4	0.85	4.0	12000	40	1.26	240~250	120	280~300	15	1.39	13	6
比較例1	0.68	4.0	12000	40	1.26	240~250	120	280~300	5	1.40	11	4
比較例2	0.94	4.0	12000	40	1.26	240~250	120	280~300	5	1.39	23	10
比較例3	0.83	4.0	12000	150	1.40	240~250	-	-	-	1.40	30	30
比較例4	0.83	8.0	12000	300	1.41	240~250	-	-	-	1.41	37	37
比較例5	0.83	2.5	30000	25	1.26	240~250	120	280~300	5	1.40	15	9

30

【表 2】

	炭素繊維束							
	真円度	密度	単繊維織度	総織度	含浸深さ	炭素化収率	ストランド弾性率	ストランド強度
	-	[g/cm <sup>3</sup> ]	[dtex]	[dtex]	[mm]	[%]	[GPa]	[GPa]
実施例1	0.85	1.79	2.42	7260	0.12	57.9	245	3.8
実施例2	0.83	1.78	4.78	7350	0.12	57.4	240	3.6
実施例3	0.84	1.80	2.40	7200	0.12	57.5	243	3.8
実施例4	0.84	1.80	2.40	7200	0.12	57.4	241	3.6
比較例1	0.67	1.79	2.40	7200	0.06	57.7	222	2.0
比較例2	0.94	1.79	2.36	7260	0.08	56.7	236	3.6
比較例3	0.83	1.79	2.38	7140	0.08	56.5	221	3.1
比較例4	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例5	0.83	1.79	1.38	16560	0.04	52.4	253	4.2

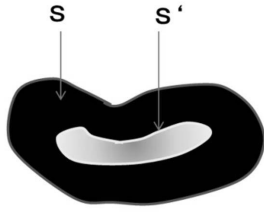
40

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 3 】

本発明により、樹脂含浸性に優れた高品質な炭素繊維束を得ることが可能となり、熱可塑性樹脂をマトリクスとする炭素繊維強化熱可塑性樹脂を高速かつ安定的に供給できる。

【図1】



繊維束を構成する単繊維の断面の面積S  
非黒化層の面積S'

---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2013/157613(WO, A1)  
国際公開第2013/157612(WO, A1)  
国際公開第2012/050171(WO, A1)  
特開2014-074242(JP, A)  
国際公開第2013/015210(WO, A1)  
国際公開第2014/054196(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F9/08-9/32、

B29B11/16; 15/08-15/14; C08J5/04-5/10; 5/24