

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6664401号  
(P6664401)

(45) 発行日 令和2年3月13日(2020.3.13)

(24) 登録日 令和2年2月20日(2020.2.20)

(51) Int.Cl.

F 1

D O 1 F 9/22 (2006.01)  
D O 1 F 6/18 (2006.01)D O 1 F 9/22  
D O 1 F 6/18

E

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2017-534649 (P2017-534649)  
 (86) (22) 出願日 平成27年12月28日 (2015.12.28)  
 (65) 公表番号 特表2018-500480 (P2018-500480A)  
 (43) 公表日 平成30年1月11日 (2018.1.11)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2015/067639  
 (87) 國際公開番号 WO2016/109414  
 (87) 國際公開日 平成28年7月7日 (2016.7.7)  
 審査請求日 平成30年12月25日 (2018.12.25)  
 (31) 優先権主張番号 62/097,391  
 (32) 優先日 平成26年12月29日 (2014.12.29)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

(73) 特許権者 516100285  
サイテック インダストリーズ インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国 ニュージャージー 07  
424, ウッドランド パーク, ガレット マウンテン プラザ 5  
(74) 代理人 110002077  
園田・小林特許業務法人  
(72) 発明者 ティラー, トマス ビー.  
アメリカ合衆国 サウスカロライナ 29  
615, グリーンビル, ラピッド リバー トレイル 113  
審査官 斎藤 克也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリアクリロニトリル纖維の高密度化

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

炭素纖維を製造するための方法であって、  
 凝固槽でアクリルポリマーを紡糸し、それにより複数の単一フィラメントのアクリル纖維を形成すること；  
 アクリル纖維を二より多い槽で延伸することであって、第一及び第二の槽の温度が、第二の槽から出るアクリル纖維の膨潤により測定されるような纖維ネットワーク密度が第一の槽から出るアクリル纖維の纖維ネットワーク密度よりも低いか又はそれに等しいように設定され、かつアクリル纖維の伸張が最終槽で緩和される、延伸すること；並びに  
 アクリル纖維を安定化し、続いて炭化させること  
 を含む方法。

## 【請求項 2】

炭素纖維を製造するための方法であって、  
 (a) 凝固槽でアクリルポリマーを紡糸し、それにより複数の単一フィラメントのアクリル纖維を形成すること；  
 (b) 4つの加熱槽を通してアクリル纖維を延伸することであって、槽の温度は第一から第四の槽へと増加し、第一の槽の温度が70～80の範囲であり、第二の槽の温度が75～85の範囲であり、第三の槽の温度が85～95の範囲であり、かつ第四の温度が90～100であり、槽における纖維の延伸又は伸張比が、第一の槽において1.0～2.0であり、第二の槽において1.0～2.0であり、第三の槽において1

10

20

. 5 ~ 4 . 0 であり、第四の槽において 0 . 9 5 ~ 1 . 2 0 である、延伸すること；  
 (c) 第四の槽から出るアクリル纖維を酸化して、酸化纖維を形成すること；並びに  
 (d) 酸化纖維を炭化させること  
 を含む方法。

【請求項 3】

槽における纖維の延伸又は伸張比が、第一の槽において 1 . 0 ~ 1 . 2 5 であり、第二の槽において 1 . 0 ~ 1 . 2 5 であり、第三の槽において 1 . 2 5 ~ 2 . 0 であり、第四の槽において 0 . 9 0 ~ 1 . 0 である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

(c) における酸化が、 2 2 0 ~ 2 8 5 の温度範囲内の空气中で実施され；かつ  
 (d) における炭化が、 3 5 0 ~ 6 5 0 及びその後 8 0 0 ~ 1 3 0 0 の温度範囲  
 内の窒素中で実施される

請求項 2 又は 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本出願は、 2 0 1 4 年 1 2 月 2 9 日に出願された継続中の米国出願番号第 6 2 / 0 9 7 , 3 9 1 号の利益を請求する。

【0 0 0 2】

本開示は、一般的に、ポリアクリロニトリル纖維のネットワーク密度の増加又は多孔性の減少の方法に関する。より具体的には、本開示は、改善された引張強度及び引張係数を有する炭素纖維に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

高い強度や剛性、高い耐薬品性、及び低熱膨張のような望ましい特性のため、炭素纖維は、幅広い用途で使用されてきた。例えば、炭素纖維は、高い強度と高い剛性を組み合わせるが、同等の特性の金属成分よりも著しく軽い重量を有する構造部品に形成され得る。炭素纖維は、航空宇宙応用のための複合材料における構造部品としてますます使用されている。特に、炭素纖維が樹脂又はセラミックマトリックスにおける強化材として機能する中で、複合材料は開発されてきた。

【0 0 0 4】

航空宇宙産業及び自動車産業の厳しい要求に応えるためには、高い引張強度（約 1 , 0 0 0 k s i 以上）と高い弾性率（約 5 0 M s i 以上）との両方を有し、且つ表面の傷又は内部欠陥がない、新しい炭素纖維を継続的に開発する必要がある。それぞれより高い引張強度及び弾性率を有する炭素纖維は、低強度の炭素纖維より少ない量で使用することができ、所与の炭素纖維強化複合部品に対して同じ全強度を達成することができる。結果として、炭素纖維を含有する複合部品はより軽い。構造重量の減少は、そのような複合部品を組み込んでいる航空機又は自動車の燃料効率及び／又は積載能力を増大させるため、航空宇宙産業及び自動車産業にとって重要である。

【0 0 0 5】

アクリロニトリルからの炭素纖維は、一般的に 6 つの製造工程又は段階により生成される。アクリロニトリルモノマーは、別のコモノマー（例えば、メチルアクリレート又はメチルメタクリレート）と混合し、従来の懸濁液又は溶液の重合方法で混合物を触媒と反応させてポリアクリロニトリル（PAN）ポリマー溶液（紡糸「ドープ」）を形成することにより、最初に重合される。6 8 % の炭素を含有する PAN は、現在最も広く使用される炭素纖維のための前駆体である。

【0 0 0 6】

一度重合されると、複数の異なる方法のうちの一つを使用して、PAN ドープは前駆体（アクリル）纖維中に紡糸される。一方法（乾式紡糸）において、加熱されたドープは、紡糸口金の小さな穴を通して、溶媒がエバボレートする加熱された不活性ガスの搭又は加

10

20

30

40

50

圧室に送り込まれ（濾過され）、固体纖維をもたらす。

【0007】

別の方法（湿式紡糸）において、加熱されたポリマー溶液（「紡糸ドープ」）は、紡糸口金の小さな穴を通して、紡糸ドープが凝固して纖維に固まる凝固槽に送り込まれる。湿式紡糸は、更に、紡糸口金が凝固槽に浸されている湿式ジェット紡糸；凝固槽に接触する前に、ポリマージェットが紡糸口金を出て小さな空隙（典型的には2~10mm）を通り抜ける、空隙又は乾式ジェット紡糸；及びドープが流体溶液からゲルネットワークへの相変化に熱的に誘導されるゲル紡糸のマイナーな方法の一つに分けられ得る。乾式及び湿式紡糸の両方の方法において、纖維は続いて洗浄され、一連の一又は複数の槽を通して伸張される。

10

【0008】

前駆体纖維が紡糸されて伸張された後で、炭化される前に、纖維は化学変化し、それらの直鎖状分子配列がより熱的に安定した分子はしご型構造に変換する必要がある。これは、空气中で纖維を約30~120分間、約華氏390~590度（約200~300）に加熱することにより達成される。これにより、纖維は空気から酸素分子を拾い上げ、それらの原子結合パターンを再配列させる。酸素化又は安定化は、一連の加熱された加圧室を通して纖維を延伸するか又は熱ローラー上で纖維を通過させる等の様々なプロセスによって行うことができる。

【0009】

酸素化後、安定化された前駆体纖維は、酸素を含まないガス混合物で満たされた一又は二の炉内で数分間約華氏1800~5500度（約1000~3000）の温度に加熱される。纖維は加熱されると、水蒸気、シアン化水素、アンモニア、一酸化炭素、二酸化炭素、水素及び窒素のような様々なガスの形態で非炭素原子を失い始める。非炭素原子が放出されると、残りの炭素原子は、纖維の長軸に平行に整列した密に結合した炭素結晶を形成する。

20

【0010】

得られた炭素纖維は、複合材料に使用されるエポキシ及び他の材料と十分に結合しない表面を有する。纖維により良い結合特性を与えるために、それらの表面はわずかに酸化される。酸素原子の表面への添加は、より良い化学的結合特性を提供し、また、より良い機械的結合特性のために弱く結合した微結晶質を除去する。

30

【0011】

一旦酸化されると、炭素纖維は、巻き取り又は織りの間の損傷からそれらを保護するために被覆（「サイズ決め」）される。纖維に適用されるサイジング材料は、典型的には、複合材料を形成するために使用されるエポキシと適合するように選択される。典型的なサイジング材料は、エポキシ、ポリエステル、ナイロン、ウレタン等を含む。

【0012】

炭素纖維の高弾性は、高結晶化度及び纖維方向における高度な結晶子の配列によりもたらされるが、炭素纖維の強度は主に纖維の欠点及び結晶形態に影響される。より大きい、より良く整列されたグラファイト構造を展開するための熱処理温度の上昇はヤング係数を改善することができ、欠陥を除去することは纖維強度を改善する可能性があると考えられている。

40

【0013】

紡糸過程の間、凝固槽の後及び各洗浄又は延伸槽の後に膨潤測定を行うことにより、アクリル纖維前駆体ネットワーク密度を推定することができる。膨潤試験方法は、湿った纖維試料を採取し、試料を脱イオン水で洗浄し、試料を遠心分離して表面液体を除去し、次いで洗浄し遠心分離した試料の重量（W<sub>a</sub>）を測定することを含む。次いで、試料を空気循環オーブン中で乾燥させ、次いで再度計量して乾燥纖維重量（W<sub>f</sub>）を測定する。次いで、膨潤程度は以下の式を使用して計算される。

$$\text{膨潤程度（%）} = (W_a - W_f) \times (100 / W_f)$$

纖維サンプルの膨潤値が低いほど、典型的には、より低い多孔性又は纖維ネットワーク密

50

度の増加を示す。

【0014】

纖維が凝固槽から洗浄槽及び延伸槽を通して進行するにつれて、上で測定した纖維膨潤値が必ずしも減少するとは限らないことが観察されている。大抵の場合、纖維膨潤測定値は、後の槽で減少し始める前に、第一の洗浄／延伸槽で増加する傾向がある。これは、凝固槽出口での纖維ネットワーク密度と比較した、第一の洗浄／延伸槽における纖維ネットワーク密度の減少を示す。この密度の低下は、最終炭素纖維製品の引張強度に悪影響を及ぼし得る点で、纖維の潜在的な欠陥である。

【0015】

槽の延伸温度を可能な限り高く保つことによって、延伸した前駆体纖維を高密度化する試みがなされてきた。延伸槽の数は2以上で、80から100の槽の最高温度が使用されてきた。より高温の延伸槽温度は、前駆体纖維の延伸及び溶媒除去の促進に有益であるが、纖維の粘着による損傷をもたらす可能性がある。さらに、高密度化を達成するためのこのような技術は、纖維構造を高密度化する傾向があり、結果として、安定化段階中の纖維への酸素透過性が低くなり、その結果、引張強度が低下する。

10

【発明の概要】

【0016】

本書で提供されるものは、製造方法における紡糸段階中のPAN纖維前駆体の引張強度を改善するための方法である。本発明の方法によれば、前駆体纖維は各洗浄槽に入るにつれて密度が高くなる。この進歩的な高密度化の手法は、改善された炭素纖維の特性のために纖維ネットワークの密度及び構造の注意深い制御の必要性が要求される全てのPAN前駆体槽延伸／洗浄方法に有用である。

20

【0017】

一実施態様において、炭素纖維の製造方法は、アクリルポリマーを紡糸し、それにより単一フィラメントのアクリル纖維を形成すること；アクリル纖維が一又は複数の槽で伸張されて最終槽で緩和される、アクリル纖維を二以上の槽で延伸すること；及びアクリル纖維を安定化し、続いて炭化させることを含む。

【0018】

更に、方法は、アクリル纖維が最終槽で伸張される炭化アクリル纖維の引張係数よりも高い、炭化アクリル纖維の引張係数を提供する。

30

【0019】

方法は、第一の槽から出る際のアクリル纖維の膨潤により測定されるような纖維密度が、凝固槽から出る際のアクリル纖維の膨潤により測定されるような纖維密度よりも低いか又はそれに等しいように、第一の槽の温度を設定する工程を更に含む。

【0020】

別の実施態様において、アクリルポリマーを紡糸し、それにより単一フィラメントのアクリル纖維を形成すること；アクリル纖維を二以上の槽に延伸し、二以上の槽の温度が、一の槽から出る際のアクリル纖維の膨潤により測定されるような纖維ネットワークの密度が先の槽から纖維が出る際のアクリル纖維の膨潤により測定されるような密度よりも低いか又はそれに等しいような温度であること；及びアクリル纖維を安定化し、続いて炭化させることを含む、炭素纖維を製造するための方法が提供される。

40

【0021】

この方法により、炭化アクリル纖維の引張強度は、槽の温度を可能な限り高く設定することによって又は等しい増分で槽の温度を上昇させることによって又は先の槽からの纖維膨潤における増加をもたらす槽の温度で製造された炭化アクリル纖維の引張強度よりも高い。

【0022】

方法は、最終槽でアクリル纖維の伸張を緩和する工程を更に含み得る。

【図面の簡単な説明】

【0023】

50

【図1】例示的な紡糸加工ラインの説明図である。

【図2】比較のための槽及び本発明の槽を通した前駆体纖維の膨潤百分率を説明するグラフ。

【図3】本発明により作製された前駆体纖維の引張強度をコントロール前駆体纖維及び緩和段階で製造された前駆体纖維と比較する図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本明細書では、炭素纖維の製造における紡糸段階の間に改善された引張強度を有する炭素纖維を製造するための方法が提供される。従来の紡糸工程において、アクリル纖維は一又は複数の槽で洗浄され、溶媒を除去し、各槽を出る際に伸張される。本発明は、それ 10 の連続する槽を出る際の前駆体纖維のネットワーク密度及び多孔性を説明する膨潤曲線を考慮する。

【0025】

本発明によれば、アクリルポリマーは凝固槽で紡糸され、それにより、単一フィラメントのアクリル纖維を形成する。次いで、アクリル纖維が一又は複数の槽で伸張されて最終槽で緩和されることで、アクリル纖維は、二以上の槽で延伸される。次いで、アクリル纖維は安定化され、続いて炭化されて、炭素纖維を形成する。最終槽でアクリル纖維を緩和することにより、これらの炭化アクリル纖維のヤングの引張係数は、最終槽でアクリル纖維が伸張されたこれらの炭化アクリル纖維の引張係数よりも高い。

【0026】

本発明による方法の更なる実施態様において、第一の槽の温度は、第一の槽から出る際のアクリル纖維の膨潤の程度が最終槽から出る際のアクリル纖維の膨潤の程度よりも低いか又はそれに等しいように設定される。

【0027】

別の実施態様において、本発明は、炭素纖維製造工程の紡糸段階中に炭素纖維を製造するための方法を提供する。この方法によれば、アクリルポリマーは凝固槽で紡糸され、それにより、単一フィラメントのアクリル纖維を形成する。第一の槽の温度が、第一の槽から出る際のアクリル纖維の膨潤の程度が凝固槽から出る際のアクリル纖維の膨潤の程度よりも低いか又はそれに等しい二以上の槽で、アクリル纖維は、次いで延伸される。後に続く槽の温度はまた、得られる纖維の膨潤が先の槽からの纖維の膨潤よりも低いか又はそれに等しいように選択される。次いで、アクリル纖維は安定化され、続いて炭化されて、炭素纖維を製造する。この方法によって作製された炭化アクリル纖維は、槽の温度を可能な限り高く設定することによって、又は槽の温度を等しく上昇させることによって製造される炭化アクリル纖維よりも高い引張強度を有することが発見された。この方法の更なる実施態様において、アクリル纖維の伸張は、最終槽で緩和される。

【0028】

纖維の膨張は、60の槽温度を使用した場合、第一の槽において典型的には約5から20単位増加する。このネットワーク密度の低下は、高い引張強度の炭素纖維を得るために必要であると考えられている緻密で線維性の構造に対して破壊的であると考えられている。全ての延伸槽中の槽温度を操作することにより、各槽に入る纖維を維持する又はその密度を高めることができ、それによって中間延伸槽中の密度の低下の潜在的な欠点を回避できることが判明した。これは、溶媒除去又は伸張なしでなされる。この「進歩的な高密度化」の延伸手法は、同一の最終纖維ネットワーク密度をもたらすが、中間延伸槽中の密度の低下に不必要的潜在的な有害物はもたらさない。

【0029】

PANポリマーの合成

PANポリマーは、懸濁液重合又は溶液重合により作製され得る。溶液重合において、アクリロニトリル(AN)モノマーは、溶媒、及び一又は複数のコモノマーと混合され、溶液を形成する。次いで、溶液は室温を超える温度(すなわち25を超える温度)、例えば約40から約85に加熱される。加熱後、開始剤が溶液に添加され、重合反応が

10

20

30

40

50

開始する。重合が完了すると、未反応のANモノマーは（例えば高真空中の脱気により）取り除かれ、得られるPANポリマー溶液は冷却される。この段階で、PANポリマーは、紡糸の準備が整っている溶液又はドープ形態にある。

【0030】

溶液重合に適した溶媒は、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)及びジメチルアセトアミド(DMAc)を含む。

【0031】

PANポリマーはまた、懸濁液重合によっても作製され得る。紡糸ドープを調製するために、得られるPANは、溶媒、例えば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)、エチレンカーボネート(EC)、塩化亜鉛(ZnCl<sub>2</sub>) / 水及びチオシアン酸ナトリウム(NaSCN) / 水に溶解され得る。

10

【0032】

PANポリマーの合成に適したコモノマーは、メタクリル酸(MAA)、アクリル酸(AA)、イタコン酸(ITA)を含むビニルベースの酸、ビニルベースのエステル（例えばメタクリレート(MA)、メチルメタクリレート(MMA)、酢酸ビニル(VA)、酢酸エチル(EE)、酢酸ブチル(BA)、エチルメタクリレート(EMA)）、並びにその他ビニル誘導体（例えばビニルイミダゾール(VIM)、アクリルアミド(AAm)、及びジアセトンアクリルアミド(DAAm)）の一つ又は複数である。

【0033】

20

PAN重合は、アゾベースの化合物（例えばアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビスシアノ吉草酸(ACVA)、及び2、2'-アゾビス-(2、4-ジメチル)バレロニトリル(ABVN)等）の開始剤（若しくは触媒）又は有機過酸化物（例えば過酸化ジラウロイル(LPO)、過酸化ジtert-ブチル(TBPO)、ジイソプロピルピルペルオキシジカーボネート(IPP)等）により開始され得る。

【0034】

好ましい実施態様によれば、PAN重合は以下の処方に基づいて（重量% (w t %)）なされる：成分の総重量に基づき、>90%ANモノマー；<5%コモノマー；<1%開始剤；及び5重量%から28重量%、好ましくは15重量%から25重量%の最終PANポリマーを含有する溶液を形成するのに十分な量の溶媒。

30

【0035】

PAN白色纖維を作製するために、PANポリマー溶液（即ち紡糸「ドープ」）は、真空中により気泡を除去した後、従来の湿式紡糸及び/又は空隙紡糸を施される。紡糸「ドープ」は、溶液の総重量に対して、約5重量%から約28重量%、好ましくは約15重量%から約25重量%のポリマー濃度を有する。湿式紡糸において、ドープは、ポリマーに関して、紡糸口金（金属製）の孔を通して、液体凝固槽へ濾過され押し出され、フィラメントを形成する。紡糸口金孔は、PAN纖維（例えば3K炭素纖維について3,000の孔）の所望のフィラメント総数を決定する。空隙紡糸において、1から50mm、好ましくは2から15mmの垂直空隙は、紡糸口金と凝固槽との間に提供される。この紡糸方法において、ポリマー溶液は濾過され、紡糸口金から空気中に押し出され、次いで押し出されたフィラメントが凝固槽で凝固する。この方法で使用される凝固液体は、溶媒と非溶媒の混合物である。水又はアルコールが典型的には非溶媒として使用される。溶媒と非溶媒の比及び槽温度が、凝固における押し出された新生のフィラメントの凝固速度を調整するのに使用される。

40

【0036】

次いで、紡糸されたフィラメントは、纖維直径を制御する第一の段階として、一以上の洗浄槽を通してローラーによって凝固槽から引き出され、過剰の溶媒を除去し、熱い（例えば40から100）水槽中で伸張され、フィラメントに対する分子配向に影響を及ぼす。次いで、伸張されたフィラメントは、例えば乾燥ロール上で乾燥される。乾燥ロールは、フィラメントがロールからロールへと連続的に通過し、ロール上でフィラメントの

50

伸張又は緩和を提供するのに十分な張力下で直列及び蛇行状に配置された複数の回転可能なロールから構成され得る。少なくともいくつかのロールは、内部に又はロールを通じて循環する加圧蒸気、又はロール内部の電気加熱要素によって加熱される。下流の工程でフィラメントが互いに粘着するのを防ぐために、乾燥の前に伸張された纖維に仕上げ油を塗布することができる。

#### 【0037】

標準的な第一の延伸槽温度のプロファイル（第一の槽では 60 、次いで後に続くそれぞれの槽では 10 ずつ上昇する）は、最小限の欠陥で纖維を伸張するのに適している。しかしながら、このような槽温度の使用は、第一及び第二の延伸槽における（膨潤の増加による）ネットワーク密度の低下を生じさせる。この密度の低下は欠陥の一種であり、得られた炭素纖維について高い引張強度が必要とされる場合は望ましくない。10

#### 【0038】

ネットワーク密度におけるこの低下を克服するために、槽の温度を修正することにより、膨潤程度が減少し、（槽を通して）進歩的に高密度化されたアクリル前駆体纖維が得られることが発見された。この膨潤の減少は、纖維のマイクロ及びナノスケールの欠陥を減少させると考えられている。驚くべきことに、得られた炭素は、標準的な延伸槽温度を使用して製造された炭素纖維よりも高い引張強度を有するが、同一のヤング係数を保持する。。

#### 【0039】

標準的な第一の延伸槽とは異なる第一の延伸槽を有することに加えて、纖維のヤング係数は、最終槽から出る纖維の伸張の緩和により増加され得ることが発見された。典型的には、アクリル纖維の長さは、各槽を出た後に伸張される。最終槽から出た纖維の伸張を緩和することにより、纖維の引張係数は増加する。20

#### 【0040】

纖維直径を制御する第二の工程として、超伸張が第一の纖維の延伸に続く。この超伸張法は、約 100 から約 185 、好ましくは約 135 から約 175 の温度の、纖維のガラス転移温度を超えてなされる。このような伸張は、フィラメントにおける分子及び結晶性ドメインを更に順応させる。超伸張された纖維は、約 0.4 から約 1.5 デニール、好ましくは約 0.5 ~ 1.0 デニールの直径を有し得る。

#### 【0041】

加工条件（紡糸溶液及び凝固槽の組成物、槽の総数、伸張、温度並びにフィラメント速度）は相互に関連があり、所望の構造及びデニールのフィラメントを提供する。超伸張の工程に続いて、纖維フィラメントが一又は複数の熱ロール状を通過し、次いでボビンに巻き取ることができる。30

#### 【0042】

PAN 白色アクリル纖維を炭素纖維に転換するために、PAN 纖維は酸化又は炭化を施される。酸化段階中、PAN 纖維は、引張下で、加熱された空気が供給される一又は複数の特殊化したオーブンを通じて供給される。酸化オーブンの温度は、200 から 300 、好ましくは 220 から 285 の範囲であり得る。酸化工程は、空気からの酸素分子を PAN 纖維と組み合わせ、ポリマー鎖を生じさせて架橋を開始し、それにより纖維密度を  $1.3 \text{ g/cm}^3$  から  $1.4 \text{ g/cm}^3$  に増加させる。酸化工程において、纖維に適用される引張は、一般的に 0.8 から 1.35 、好ましくは 1.0 から 1.2 の伸張比で延伸したか又は沈んだ纖維を制御することになっている。伸張比が 1 である場合、伸張はない。伸張比が 1 より大きい場合、適用される引張は纖維を伸張させる。このような酸化された PAN 纖維は、不溶解性のはしご状芳香族分子構造を有し、炭化処理の準備が整っている。40

#### 【0043】

炭化は、一又は複数の特別に設計された炉内の不活性（酸素なし）の大気中で生じる。好ましい実施態様において、酸化された纖維は、不活性ガス（例えば窒素）に曝露されると同時に、約 300 から約 900 、好ましくは約 350 から約 750 の加熱温度50

に纖維を曝す事前炭化された炉を通り抜け、不活性ガスに曝露されると同時に、約 700 から約 1650 、好ましくは約 800 から約 1450 のより高い温度に加熱された炉に纖維を通過させることによる炭化が続く。纖維の引張は、事前炭化及び炭化工程にわたって添加されるべきである。事前炭化において、適用される纖維引張は、0.9 から 1.2 、好ましくは 1.0 から 1.15 の範囲内となる伸張を制御するのに十分である。炭化において、使用される伸張は十分であり、0.9 から 1.05 の伸張比を提供する。炭化は炭素分子の結晶化をもたらし、最終的には 90 パーセントを超える炭素含有量を有する最終炭素纖維を製造する。

#### 【 0044 】

マトリックス樹脂と炭素纖維との間の接着は、炭素纖維強化ポリマー複合材料において重要な基準である。このように、酸化及び炭化後、炭素纖維の製造中に表面処理がなされ、この接着を強化し得る。

#### 【 0045 】

表面処理は、重炭酸アンモニウム又は次亜塩素酸ナトリウムのような電解質を含有する電解槽を通して炭化纖維を引っ張ることを含み得る。電解槽の化学物質は、纖維の表面をエッティング又は粗面化し、それによって界面纖維 / マトリックス結合及び反応性化学基の添加に利用可能な表面積を増加させる。

#### 【 0046 】

次に、サイズコーティング、例えばエポキシベースのコーティングが纖維上に適用されている炭素纖維にサイジングを施してもよい。サイジングは、纖維を液体コーティング材料を含有するサイズ槽に通すことによって行われ得る。サイジングは、処理中並びに炭素纖維を乾燥した布地及びプリプレグのような中間形態への加工中に炭素纖維を保護する。サイジングはまた、毛羽立ちを低減し、加工性を改善し、纖維とマトリックス樹脂との間の界面せん断強度を増加させるために、個々のトウにフィラメントと一緒に保持する。

#### 【 0047 】

サイジング後、被覆された炭素纖維を乾燥させ、次いでボビンに巻き取る。

#### 【 0048 】

上記の P A N ポリマーから製造される炭素纖維は、以下の機械的特性 : 700 K s i ( 4826 M P a ) より大きい引張強度及び A S T M D 4018 試験法毎 40 M s i ( 275 G P a ) より大きい引張開始係数を有する。

#### 【 0049 】

上記の P A N ポリマー及びそれから製造される炭素纖維の利点及び特性は、以下の実施例で更に説明される。

#### 【 実施例 】

#### 【 0050 】

##### 実施例 1 紡糸のためのドープの合成

P A N ポリマーを、表 1 に示される P A N 重合の製剤によって調製した。

表 1 - P A N 重合のための製剤

成分	製剤 1	製剤 2	製剤 3
アクリロニトリル ( A N )	99.30	99.00	98.00
イタコン酸 ( I T A )	0.70	1.00	—
メタクリル酸 ( M A A )	—	—	2.0

#### 【 0051 】

アゾ - ビスイソブチロニトリル ( A I B N ) を開始剤 / 触媒として、 D M S O を溶媒として使用した。重合中、以下の一連の工程を行った。

a ) D M S O を D M S O 保存タンクから反応器へ、次いで A N を A N 保存タンクから反応器へ、メーターを介して供給する；

b ) 反応器を窒素でバージする；

10

20

30

40

50

- c ) 反応器を予熱し、コモノマーを室温 ( 25 ) を上回る温度で反応器に添加する ;  
 d ) 溶液を加熱し、次いで開始剤 / 触媒を 40 ~ 85 の所望の温度点で添加する ;  
 e ) 8 ~ 24 時間、60 ~ 80 の温度で重合を開始する ;  
 f ) 40 ~ 50 の温度に冷却し、ポリマー溶液を排出する。

#### 【 0052 】

重合後、分子量及び製造された P A N ポリマーの P D I を測定し、結果を 14 に示す。

表 2 - ポリマー分子量及び分布 - 典型的な範囲

	製剤 1
M <sub>n</sub> g / モル	50 ~ 90
M <sub>w</sub> g / モル	130 ~ 170
M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	1.5 ~ 2.5
M <sub>z</sub>	210 ~ 260

10

#### 【 0053 】

ゲル浸透クロマトグラフィー ( G P C ) を使用して得られた P A N ポリマーを、それらの分子量及び多分散性指数 ( P D I ) に関して分析した。低角度及び直角光散乱検出器並びに R I 検出器を有する V i s c o t e k G P C m a x / S E C クロマトグラフィーシステムを使用した。絶対重量平均分子量 ( M<sub>w</sub> ) 及びその分配決定に関して、 V i s c o t e k O M N I S E C V e r s i o n 4.06 ソフトウェアを使用してデータを回収し、分析した。

20

#### 【 0054 】

製剤から製造される全ての P A N ポリマーは、およそ 1.5 から 2.5 の P D I ( M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> ) を有する P A N ポリマーを生成した。

#### 【 0055 】

##### 実施例 2 - P A N 前駆体纖維の製作

図 1 に示されるように、ドープ [ 1 ] は、複数の毛細管を有する紡糸口金 [ 3 ] を通して排出される前に、典型的にはフィルター [ 2 ] を通して押し出され、ゲル又はその他夾雑物を捕捉する。 P A N ドープは、紡糸口金及び凝固槽液面を分離する周囲空気又は他のガスの空間に、濾過及び計量された P A N ドープの連続流として、各紡糸口金毛管を出る。この空隙 [ 4 ] は、典型的には 2 ~ 10 mm の範囲であり、 P A N ドープの温度は、凝固槽の温度とは分離して制御及び操作されることになる。凝固槽 [ 5 ] は溶媒及び非溶媒で構成される液体槽であり、それにより、 P A N の凝固速度及び得られる纖維構造が制御されるように、濃度及び温度が操作され、制御される。凝固した纖維は凝固槽を出て、一又は複数の加熱された液体洗浄槽 [ 7 ] 及び加熱された伸張槽 [ 9 ] に入る。被動ロール [ 6 ] は、洗浄及び伸張の様々な段階で纖維速度を制御するため及び所望に応じて纖維に伸張又は緩和を加えるために使用される。洗浄及び伸張槽は、凝固した纖維からの溶媒を水で置換しながら同時に纖維を伸張及び配向することを可能にする。洗浄及び伸張槽を出た後、纖維は、典型的にはその後の処理工程における纖維の損傷及び纖維の粘着を最小限にするために適用された紡糸仕上げを有する [ 8 ] 。紡糸仕上げが適用された後、トウは乾燥され、緩和され、加熱されたロール上の空隙構造が崩壊する [ 10 ] 。乾燥後及び巻き取り前に、追加の伸張、緩和及び紡糸仕上げ塗布工程が可能である [ 11 ] 。

30

#### 【 0056 】

実施例 1 に記載される処方 1 から製造される P A N ポリマーを使用して、 138  $\mu$ m 紡糸口金を用いた空隙紡糸法により、炭素纖維前駆体 ( 又は白色纖維 ) を形成した。

40

#### 【 0057 】

##### 比較 / コントロール

処方 1 から製造される P A N ポリマーを、凝固槽中でアクリル纖維に紡糸した。次いで

50

繊維を一連の四つの槽を通して延伸した。槽の温度、繊維の伸張及び膨潤の百分率を下の表3に示す。

【0058】

進歩的な高密度化

処方1から製造されるPANポリマーを、凝固槽中でアクリル繊維に紡糸した。次いで繊維を一連の四つの槽を通して延伸した。槽の温度、繊維の伸張及び膨潤の百分率を下の表3に示す。

表3-紡糸中の膨潤コントロール対進歩的な高密度化

種類		凝固槽	槽1	槽2	槽3	槽4
緩和なしのコントロール	温度 (°C)	—	60	70	80	90
	伸張	—	洗浄	洗浄	洗浄	1.5～3.5回
	膨潤 (%)	87	101	92	83	76
緩和ありのコントロール	温度 (°C)	—	65	80	90	90
	伸張	—	洗浄	洗浄	1.5～3.5回	緩和
	膨潤 (%)	—	—	—	—	—
緩和ありの進歩的な高密度化	温度 (°C)	—	75	80	90	95
	伸張	—	洗浄	洗浄	1.5～3.5回	緩和
	膨潤 (%)	89	83	88	82	75

【0059】

炭素繊維の引張強度のデータは、本願の進歩的な高密度化の手法が有効であることを示している。各工程について三つの実験を行った。図2は、標準的な条件及び進歩的な高密度化延伸槽の条件での第一の延伸の様々な段階の繊維に関する膨潤曲線を示す。コントロールにより作製された繊維に関する平均引張強度は712ksiであった。反対に、本願の進歩的高密度化技術により作製された繊維に関する平均引張強度は744ksiであり、約30ksiの炭素繊維引張強度における平均増加が得られた。図3は、同一治験中に作製されたWFに関する炭素繊維引張強度の比較を示す。図3の進歩的な高密度化は、「より熱い第一の延伸及び緩和」と称する。

【0060】

第一の延伸槽の温度は、第一から第四の槽を通して増加があるような温度に設定すべきである。第一の槽の温度は、70～80℃、好ましくは75℃であるべきである。第二の槽は、75～85℃、好ましくは80℃であるべきである。第三の槽は85～95℃、好ましくは90℃、第四の槽は90～100℃、好ましくは92～95℃であるべきである。以下の表は、槽の温度と好ましい伸張分配をまとめた。

表4-好ましい槽の温度及び伸張の分配

槽4	好ましい槽の温度	最も好ましい槽の温度	好ましい延伸比率	最も好ましい延伸比率
1	70～80℃	75℃	1.0～2.0	1.0～1.25
2	75～85℃	80℃	1.0～2.0	1.0～1.25
3	85～95℃	90℃	1.5～4.0	1.25～2.0
4	90～100℃	92～95℃	0.95～1.20	0.90～1.0

【0061】

10

20

30

40

50

白色前駆体纖維の特性を以下のように決定する。

【0062】

多孔度測定

空隙紡糸に関して、凝固槽から出る纖維試料を-60で凍結乾燥させ、凍結乾燥させた試料を、多孔性及び多孔質構造分析に関して水銀ポロシメーターにより試験した。

表5-纖維密度の結果

試料ID	OX纖維生成(g/m)	OX纖維密度(g/cm <sup>3</sup> )	CF纖維生成(g/m)	CF纖維密度(g/cm <sup>3</sup> )	サイジング%
緩和なしのコントロール	-	1.341	0.113	1.810	0.88
緩和ありのコントロール	0.220	1.351	0.111	1.808	0.87
緩和ありの進歩的な高密度化	0.223	1.350	0.111	1.812	0.88

10

20

【0063】

処方1に基づくPANポリマーは良好な紡糸能力を有することを発見した。

【0064】

白色纖維の炭素纖維への転換

白色纖維前駆体を220~285の温度範囲の空気中で酸化させ、350~650の温度範囲(事前炭化)、次いで800~1300の温度範囲の窒素中で炭化させた。

【0065】

得られる炭素纖維の引張強度及び引張係数を決定し、表6に示す。

表6-炭化及び炭素纖維の特性

30

纖維	コントロール	進歩的な延伸
酸化温度(°C)	220~285	220~285
前炭化温度(°C)	350~650	350~650
炭化温度(°C)	800~1300	800~1300
纖維引張強度(ksi)	712 (4909 MPa)	744 (5129 MPa)
纖維引張係数(ksi)	41.9 (289 MPa)	43.0 (296 MPa)
纖維密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.809	1.822

40

【0066】

炭素纖維の引張強度及び開始係数をASTM D4018で決定した。炭素纖維を初めにエポキシ樹脂槽に含浸させ、次いで硬化した。硬化した炭素纖維の撚糸を、その引張強度及び係数に関して、0.5インチ/分のクロスヘッド速度下でMTSで試験した。纖維密度をASTM D3800で液浸法により決定した。

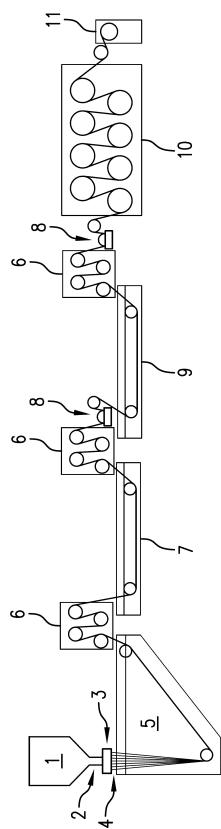
【0067】

本発明は好ましい実施態様を参照して記載されたが、本発明の範囲から逸脱することな

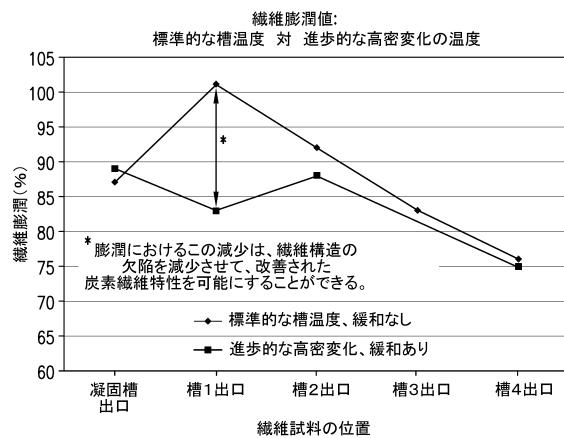
50

く、様々な変更がなされ、等価物がその要素に置き換えられ得ることが、当業者には理解されるであろう。更に、本発明の本質的な範囲から逸脱することなく、本発明の教示に対する特定の状況又は材料に適合させるために、多くの変更がなされ得る。したがって、本発明は、本発明を実施するために考えられる最良の形態として開示された特定の実施態様に限定されるものではなく、添付の特許請求の範囲に含まれる全ての実施態様を含むものとする。

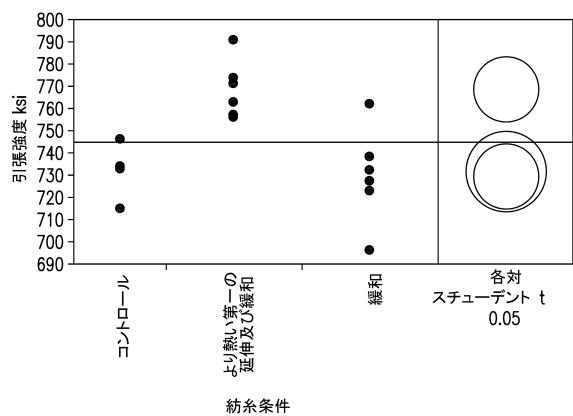
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特公平06-015722(JP, B2)  
特開昭58-214519(JP, A)  
特開2010-285710(JP, A)  
国際公開第2010/143681(WO, A1)  
特開昭49-057118(JP, A)  
国際公開第97/045576(WO, A1)  
特開2008-308776(JP, A)  
中国特許出願公開第102766989(CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D 0 1 F	6 / 1 8		
D 0 1 F	9 / 0 8	-	9 / 3 2