

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4924714号
(P4924714)

(45) 発行日 平成24年4月25日 (2012. 4. 25)

(24) 登録日 平成24年2月17日 (2012. 2. 17)

(51) Int. Cl.	F 1
DO 1 F 6/18 (2006. 01)	DO 1 F 6/18 E
DO 1 F 9/22 (2006. 01)	DO 1 F 9/22

請求項の数 10 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2009-516784 (P2009-516784)	(73) 特許権者	000003159
(86) (22) 出願日	平成21年4月10日 (2009. 4. 10)		東レ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/057332		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02009/125832	(72) 発明者	田中 文彦
(87) 国際公開日	平成21年10月15日 (2009. 10. 15)		愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
審査請求日	平成23年12月6日 (2011. 12. 6)		東レ株式会社愛媛工場内
(31) 優先権主張番号	特願2008-103207 (P2008-103207)	(72) 発明者	遠藤 真
(32) 優先日	平成20年4月11日 (2008. 4. 11)		愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東レ株式会社愛媛工場内
早期審査対象出願		(72) 発明者	川上 大輔
			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
		審査官	斎藤 克也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素繊維前駆体繊維および炭素繊維とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維の重量平均分子量 $M_w (F)$ が 20 万～70 万であり、多分散度 $M_z (F) / M_w (F)$ ($M_z (F)$ は、繊維の Z 平均分子量を表す) が 2～5 である炭素繊維前駆体繊維。

【請求項 2】

単繊維引張強度のワイブル形状係数 $m (P)$ が 11 以上である請求項 1 に記載の炭素繊維前駆体繊維。

【請求項 3】

85～90% の配向度を有する請求項 1 または 2 に記載の炭素繊維前駆体繊維。

【請求項 4】

重量平均分子量 $M_w (P)$ が 20 万～70 万であり、多分散度 $M_z (P) / M_w (P)$ ($M_z (P)$ は、紡糸溶液における重合体の Z 平均分子量を表す) が 2.7～6 であるポリアクリロニトリル系重合体が、濃度 5 重量%以上 30 重量%未満で溶媒に溶解されてなる紡糸溶液を紡糸して膨潤糸を得、その膨潤糸を前延伸し、乾燥熱処理して請求項 1 に記載の炭素繊維前駆体繊維を得る炭素繊維前駆体繊維の製造方法。

【請求項 5】

前記乾燥熱処理後に 1.1～6 倍の乾熱延伸を行う請求項 4 に記載の炭素繊維前駆体繊維の製造方法。

【請求項 6】

前記紡糸溶液を濾過精度 3～15 μm のフィルターで濾過した後に紡糸する請求項 4 に記

載の炭素繊維前駆体繊維の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の炭素繊維前駆体繊維を、200～300℃の温度の空气中において延伸比 0.8～3 で延伸しながら耐炭化工程と、耐炭化工程で得られた繊維を、300～800℃の温度の不活性雰囲気中において延伸比 1～1.3 で延伸しながら予備炭化する予備炭化工程と、予備炭化工程で得られた繊維を 1,000～3,000℃の温度の不活性雰囲気中において延伸比 0.96～1.05 で延伸しながら炭化する炭化工程を順次経て炭素繊維を得る炭素繊維の製造方法。

【請求項 8】

前記耐炭化工程において、延伸張力を 0.1～0.25 g/dtex、延伸比を 1.3～3 として、耐炭化工程で得られた繊維が 78～85% の配向度を有するようにする、請求項 7 に記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 9】

結晶子サイズ (L_c (nm))、ラマン分光法で測定される炭素繊維表面のパラメーター (I_D/I_G 、 I_V/I_G 、 ν_G (cm⁻¹)) が、以下の式 (1)～(4) を満たす炭素繊維。

$$1.5 \leq L_c \leq 2.6 \quad \dots (1)$$

$$0.5 \leq I_D/I_G \leq 1 \quad \dots (2)$$

$$0.4 \leq I_V/I_G \leq 0.8 \quad \dots (3)$$

$$1605 \leq \nu_G + 17(I_V/I_G) \leq 1610 \quad \dots (4) \quad 20$$

【請求項 10】

ストランド引張強度 TS が 6～9 GPa であって、 L_c およびストランド引張弾性率 (YM (GPa)) が次の式 (5) を満たすとともに、単繊維引張強度のワイブル形状係数 m が 6 以上である請求項 9 に記載の炭素繊維。

$$50L_c + 210 \leq YM \leq 50L_c + 270 \quad \dots (5)$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素繊維の製造工程における通過安定性に優れる高品位な炭素繊維前駆体繊維とその製造方法、およびその炭素繊維前駆体繊維を用いた高性能・高品位な炭素繊維とその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

炭素繊維は、他の繊維に比べて高い比強度および比弾性率を有するため、複合材料用補強繊維として、従来からのスポーツ用途や航空・宇宙用途に加え、自動車や土木・建築、圧力容器および風車ブレードなどの一般産業用途にも幅広く展開されつつあり、更なる生産性の向上と高性能化両立の要請が高い。

【0003】

炭素繊維の中で、最も広く利用されているポリアクリロニトリル（以下、PAN と略記することがある）系炭素繊維は、その前駆体となる PAN 系重合体からなる紡糸溶液を湿式紡糸、乾式紡糸または乾湿式紡糸して炭素繊維前駆体繊維（以下、前駆体繊維と略記することもある）を得た後、それを 200～400℃の温度の酸化性雰囲気下で加熱して耐炭化繊維へ転換し、少なくとも 1000℃の温度の不活性雰囲気下で加熱して炭素化することによって工業的に製造されている。

【0004】

高性能な炭素繊維を得るためには、先述の各製造工程において、繊維束の張力を高く、あるいは高い延伸倍率（延伸比と記す場合もある）に設定することがよく行われるが、延伸倍率または張力が高い程、毛羽発生や糸切れを起こすことが多い。毛羽や糸切れが発生すると品位・品質が低下し、更には脱落した毛羽や切れた糸がローラーに巻き付いたり、炉内に堆積したりして後続の繊維束を損傷させやすいため、安定生産するためには高性能

10

20

30

40

50

な炭素繊維を得るために足りる高い延伸倍率に設定することができず、トレードオフの関係の中で妥協的な延伸倍率で製造を実施せざるを得ないという問題がある。特に、耐炎化工程においては、耐炎化反応の進行に合わせて、延伸プロフィールを割り振り、延伸の安定化を図る技術が提案されている（特許文献1および特許文献2参照）。しかしながら、これら特許文献は、前述したような妥協的な延伸倍率を選択することを提示したのみであり、抜本的に耐炎化工程で高い延伸倍率を設定できる技術は開示しておらず、かかる文献の開示に基づき、前述したような妥協的な延伸倍率を選択して製造を実施しても、十分に糸切れを減らすことはできなかった。

【0005】

一方、PAN系炭素繊維の生産性向上検討は、炭素繊維前駆体繊維の製糸、耐炎化あるいは炭素化のいずれの観点からも行われている。中でも前駆体繊維の生産性向上に関する従来技術には、次に示す問題があった。すなわち、前駆体繊維を得る際の製糸においては、口金孔数とPAN系重合体溶液の特性にともなう凝固糸を引き取る限界速度とその凝固構造に係る限界延伸倍率（限界延伸比と記す場合もある）によって生産性が制約を受ける（以下、凝固糸を引き取る限界速度を示す性質を可紡性と記述する）。具体的には、多数の単繊維からなる炭素繊維前駆体繊維を得るに際し、紡糸速度と延伸倍率の積で決まる最終的な製糸速度がどれほど高められるかで、生産性を左右する条件を決定せざるを得ない。すなわち、生産性を向上させるために紡糸速度を上げると延伸性低下が起こるため生産工程が不安定化しやすく、一方、紡糸速度を下げると生産工程は安定化するものの生産性は低下することから、生産性の向上と生産工程の安定化の両立が困難であるという問題があった。

【0006】

かかる問題について、紡糸方法が可紡性に大きな影響を与えることが知られているので、紡糸方法別に説明する。

【0007】

湿式紡糸法では、紡糸溶液を凝固浴内にある口金孔から凝固浴に吐出させるので、紡糸溶液が口金孔から吐出された直後から凝固が進行する。そのため、引き取り速度の高速化に従って実質の紡糸ドラフト率が高くなる。紡糸ドラフトが高まると、口金面で糸切れが発生するため、引き取り速度を高めるには限界がある。

【0008】

これに対し、乾湿式紡糸法では、紡糸溶液が一旦空气中（エアギャップ）に吐出されてから凝固浴中に導かれるので、糸はエアギャップで張力が低い状態で大部分延伸される。そのため、実質的な凝固浴内の紡糸ドラフトが小さくなり、可紡性が高くなることが知られている。例えば、紡糸溶液の重合体濃度を制御することにより、紡糸溶液の粘度を下げ、濾過操作における操作性を良好にし、凝固浴中での繊維の引取速度と紡糸口金からの紡糸原液の吐出速度の比である紡糸ドラフト率を向上させる技術が提案されている（特許文献3参照）。この提案によれば、紡糸ドラフト率が10と向上効果が認められるが、紡糸口金の孔径を大きくすることにより紡糸ドラフト率を高めているに過ぎない。つまり、紡糸口金の孔径を広げることにより吐出線速度は遅くなり、紡糸ドラフト率は高まるが、これのみでは可紡性は向上しないので、前駆体繊維の生産性を向上させることはできない。

【0009】

また、高粘度の紡糸溶液を用い、特定のエアギャップを設けることによって紡糸ドラフト率を5～50に設定する技術が提案されているが（特許文献4参照）、この提案は、衣料用アクリル繊維に関するものであり、繊維束を形成する実質的な単繊維の数が36と少ないため、数千から数十万という多数の単繊維からなる繊維束を焼成する炭素繊維用としては不適である。

【0010】

すなわち、従来知られているいずれの方法でも、生産性向上の効果は限定的である。したがって、多数の単繊維からなる繊維束であっても可紡性と限界延伸倍率の両方を高めることができ、さらには、高い延伸倍率の耐炎化条件を用いた場合においても品質・品位、

10

20

30

40

50

更には生産の安定性を低下させる毛羽や糸切れの発生を抑制することができる、炭素繊維の生産性向上技術が求められている。

【0011】

炭素繊維として毛羽が少ないことはプリプレグ化工程やコンポジット化工程における工程安定性だけでなく、毛羽などに起因する繊維のうねりを低減できるので、かかる炭素繊維を用いて成形した成形体のコンポジット圧縮強度の発現率が高いというメリットがある。圧縮強度はコンポジット設計における重要な材料設計指標なので毛羽の少ない炭素繊維を実現する意義は大きい。

【0012】

このような毛羽を発生させる原因は、炭素網面の構造欠陥であることが一因であると考えられる。かかる炭素網面の構造欠陥はラマンスペクトルで評価することが原理的には可能と考えられる。従来、炭素繊維をラマンスペクトルで評価した検討例は多い（特許文献5、6参照）が、結晶構造に関する検討が多く、構造欠陥を議論したものはなかった。また、これらの文献に開示の技術では、かかる評価に基づいて炭素繊維の結晶構造を制御しているのみで、構造欠陥の制御はされていなかった。そのため、物性の平均値は向上する技術は開示されているものの、物性のばらつきを向上する技術については、開示はなかった。

【0013】

また、毛羽を発生させる原因を炭素繊維束に着目して考察する。毛羽は弱糸が破断してできるため、強度ばらつきの大きさが毛羽の数と関係する。炭素繊維の強度のばらつきはワイブルパラメーター（ワイブル形状係数および尺度母数）で示されることが多いが、ストランド物性値が同じでワイブル形状係数が異なる炭素繊維を用いて複合材料とした場合、その物性値のばらつきがわずかに改善されるものはあっても、その物性の平均値が顕著に向上した例は知られていない。例えば、単繊維引張強度分布をワイブル形状係数で規定した炭素繊維が提案されている（特許文献7、8参照）。特許文献7では、黒鉛化工程で発生する毛羽を抑制するために、黒鉛化処理前のストランド引張弾性率が305 GPaの炭素繊維単繊維引張強度分布を狭く（ワイブル形状係数を5～6）なるように制御している。かかる技術によるとストランド引張弾性率を向上させると脆性的な破壊形態となり、応力集中が起りやすくなるので物性が欠陥の影響を受けやすくなり、ワイブル形状係数が低下する。また、特許文献8では、フィラメントワインディング加工に適した開繊性に優れた炭素繊維が提案されている。繊維断面形状、表面形態を適正化しており、大量の集束剤なしに加工工程通過性が改善されており、これを実現するためにワイブル形状係数が4～6に制御することが重要と述べている。しかしながら、弾性率は270 GPa以下であり、高弾性率と狭い単繊維強度ばらつきの両立はできていなかった。

【特許文献1】特開昭62-257422号公報

【特許文献2】特開昭58-186614号公報

【特許文献3】特開昭64-77618号公報

【特許文献4】特開平11-107034号公報

【特許文献5】特開平3-180514号公報

【特許文献6】特開平9-170170号公報

【特許文献7】特開平4-222229号公報

【特許文献8】特開2002-266173号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記問題点を解決し、生産性を損なうことなく毛羽の少ない高品位な炭素繊維用前駆体繊維を製造する方法を提供することを目的とする。また、高い張力あるいは延伸倍率の焼成条件下においても毛羽や糸切れを抑制し、生産性を損なうことなく高品位・高品質な炭素繊維を製造することができる炭素繊維前駆体繊維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】

【0015】

上記の目的を達成するため、本発明の炭素繊維前駆体繊維は、次の構成を有する。すなわち、繊維の重量平均分子量 $M_w(F)$ が20万～70万であり、多分散度 $M_z(F)/M_w(F)$ ($M_z(F)$ は、繊維のZ平均分子量を表す)が2～5である炭素繊維前駆体繊維である。

【0016】

また、上記の目的を達成するため、本発明の炭素繊維前駆体繊維の製造方法は、次の構成を有する。すなわち、重量平均分子量 $M_w(P)$ が20万～70万であり、多分散度 $M_z(P)/M_w(P)$ ($M_z(P)$ は、紡糸溶液における重合体のZ平均分子量を表す)が2.7～6であるポリアクリロニトリル系重合体が、濃度5重量%以上30重量%未満で溶媒に溶解されてなる紡糸溶液を紡糸して膨潤糸を得、その膨潤糸を前延伸し、乾燥熱処理して上記した炭素繊維前駆体繊維を得る炭素繊維前駆体繊維の製造方法である。

【0017】

さらに、上記の目的を達成するために、本発明の炭素繊維の製造方法は、次の構成を有する。すなわち、上記した炭素繊維前駆体繊維を、200～300℃の温度の空气中において延伸比0.8～3で延伸しながら耐炎化する耐炎化工程と、耐炎化工程で得られた繊維を、300～800℃の温度の不活性雰囲気中において延伸比1～1.3で延伸しながら予備炭化する予備炭化工程と、予備炭化工程で得られた繊維を1,000～3,000℃の温度の不活性雰囲気中において延伸比0.96～1.05で延伸しながら炭化する炭化工程を順次経て炭素繊維を得る炭素繊維の製造方法である。

また、上記した目的を達成するため、本発明の炭素繊維は、次の構成を有する。すなわち、結晶子サイズ($L_c(nm)$)、ラマン分光法で測定される炭素繊維表面のパラメーター(I_D/I_G 、 I_V/I_G 、 $\nu_G(cm^{-1})$)が、以下の式(1)～(4)を満たす炭素繊維である。

$$1.5 \leq L_c \leq 2.6 \quad \dots (1)$$

$$0.5 \leq I_D/I_G \leq 1 \quad \dots (2)$$

$$0.4 \leq I_V/I_G \leq 0.8 \quad \dots (3)$$

$$1605 \leq \nu_G + 17(I_V/I_G) \leq 1610 \quad \dots (4)$$

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、生産性を損なうことなく毛羽の少ない高品位な炭素繊維用前駆体繊維を製造することができる。また、高い張力あるいは延伸倍率の焼成条件下においても毛羽や糸切れを抑制し、生産性を損なうことなく高品位・高品質な炭素繊維を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明者らは、特定の分子量分布を有するPAN系重合体を用いることによって優れた可紡性を与える炭素繊維前駆体繊維の製造技術を既に提案している(特願2007-269822号)。前記製造技術の検討をさらに進め、紡糸溶液におけるPAN系重合体の分子量分布に対して、前駆体繊維の分子量分布の変化を少なくすることが、耐炎化工程における優れた生産安定性を有することを見出し、本発明に到達した。

【0020】

なお、本発明では、重量平均分子量を M_w 、Z平均分子量を M_z 、Z+1平均分子量を M_{z+1} 、数平均分子量を M_n と略記し、繊維を構成する全PAN系重合体について言うときには添え字(F)を、紡糸溶液における全PAN系重合体について言うときには、添え字(P)を、付けて区別する。

【0021】

本発明の前駆体繊維は、重量平均分子量 $M_w(F)$ が20万～70万、好ましくは30万～50万であるPAN系重合体からなる。 $M_w(F)$ が20万未満の低分子量のPAN

系重合体からなる場合、前駆体繊維の強度が低下して耐炎化工程で毛羽が発生しやすくなる。また、 $M_w(F)$ が 70 万を越えるような高分子量の PAN 系重合体からなる場合、紡糸溶液における重合体の重量平均分子量 $M_w(P)$ が 70 万を越えるように設定する必要がある。その場合、分子鎖同士の絡み合いが増加して延伸しにくくなるので伸びきり鎖長が小さくなり本発明の効果が得られない。 $M_w(F)$ は $M_w(P)$ と同じか低下するが、紡糸工程の条件によって制御することができる。これについては、詳しくは後述する。

【0022】

また本発明の前駆体繊維は、前駆体繊維を構成する PAN 系重合体の多分散度 $M_z(F)/M_w(F)$ (M_z は、繊維の Z 平均分子量を表す) が 2 ~ 5 であり、好ましくは、2 . 5 ~ 5 であり、より好ましくは、3 ~ 5 であり、さらに好ましくは 3 . 5 ~ 5 である。

10

【0023】

本発明では、繊維の重量平均分子量 $M_w(F)$ 、Z 平均分子量 $M_z(F)$ および数平均分子量 $M_n(F)$ 、ならびに紡糸における PAN 系重合体の重量平均分子量 $M_w(P)$ 、Z 平均分子量 $M_z(P)$ 、 $Z+1$ 平均分子量 $M_{z+1}(P)$ および数平均分子量 $M_n(P)$ は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法 (以下、GPC 法と略記することがある) で測定され、ポリスチレン換算値として示される。なお、繊維、PAN 系重合体に関わらず、多分散度 M_z/M_w は次の意味を有する。すなわち、数平均分子量 M_n は、高分子化合物に含まれる低分子量物の寄与を敏感に反映する。これに対して、 M_w は、高分子量物の寄与を反映し、 M_z は高分子量物の寄与をさらに敏感に反映し、 M_{z+1} は、高分子量物の寄与を M_z よりさらに敏感に反映する。そのため、分子量分布 M_w/M_n や多分散度 M_z/M_w および M_{z+1}/M_w を用いることにより分子量分布の広がりの様相を評価することができる。 M_w/M_n が 1 であるとき単分散であり、大きくなるにつれて分子量分布が低分子量側を中心にブロードになることを示す。一方、 M_z/M_w は大きくなるにつれて、分子量分布が高分子量側を中心にブロードになることを示す。特に、 M_{z+1}/M_w は、 M_w の大きく異なる 2 種のポリマーを混合しているような場合には、顕著に大きくなる。

20

【0024】

上記のように、 M_w/M_n と M_z/M_w の示す分子量分布の様相は異なるため、 M_w/M_n が大きい場合でも、 M_z/M_w が同様に大きくなるとは限らない。

【0025】

本発明では、 M_w が 20 万 ~ 70 万を通常の分子量、 M_w が 80 万 ~ 1500 万を超高分子量と定義する。

30

【0026】

本発明の前駆体繊維を用いることにより、耐炎化工程における毛羽の発生が抑制されるという効果が得られる機構については現段階では特定できてはいないが、次のように推定している。高強度かつ高弾性率である PAN 系繊維は、ポリエチレン繊維に代表されるような他の有機繊維と同様に、超高分子量の PAN 系重合体を高度に延伸することで PAN 系繊維中に PAN 系重合体分子の伸びきり鎖を形成させ、PAN 系繊維中の非晶部分や分子鎖末端を減少させるという手段により製造することが原理的には可能であろうことは従来から知られている。しかしながら、上記原理を有効に働かせるためには PAN 系重合体の溶液中の PAN 系重合体の絡み合いを少なくなる方向に制御する必要がある、そのために PAN 系重合体の濃度を下げることが必要となる。PAN 系重合体の濃度を下げると、溶媒の回収工程が煩雑となることから、生産性が低下する。また、PAN 系繊維を多数の単繊維からなる繊維束の形態で耐炎化しようとするとき単繊維間の強度のばらつきによりわずかな割合で単繊維が破断し、毛羽が発生する。一方、超高分子量の PAN 系重合体は通常の分子量の PAN 系重合体より延伸等により変形した分子が元の形に戻るまでの時間、いわゆる緩和時間が長いため、PAN 系重合体溶液中に、超高分子量 PAN 系重合体をわずかに含むことで超高分子量 PAN 系重合体が優先的に延伸され、いわゆる伸びきり鎖を形成する。得られた超高分子量 PAN 系重合体をわずかに含む PAN 系繊維を延伸した前駆体繊維では、前駆体繊維に引張応力が負荷された際に、前駆体繊維中の高強度かつ高弾

40

50

性率である超高分子量のPAN系重合体分子の伸びきり鎖があたかもフィラーであるかのように作用し、配向した通常のPAN系重合体（前記フィラーに対するマトリックス）が破断しかけた場合に、次の（A）～（C）のような理由で破壊靱性値が上がるため、繊維束内に破断伸度の低い単繊維がなくなり耐炎化工程での毛羽の発生が減少したのではないかと考えている。（A）超高分子量PAN系重合体の伸びきり鎖を迂回して破壊の進展が起る、（B）超高分子量PAN系重合体の伸びきり鎖が応力を負担し、破壊エネルギーを負担する、および（C）超高分子量PAN系重合体の分子の引き抜けが起る。

【0027】

M_z（F）／M_w（F）を上記のように制御するための方法について説明する。本発明では、重量平均分子量M_w（P）が20万～70万、好ましくは30万～50万であるPAN系重合体が溶媒に溶解してなるPAN系重合体溶液を紡糸溶液として用いる。M_w（P）が20万未満の低分子量のPAN系重合体溶液を用いた場合、前駆体繊維製造中には分子量が上がることはないため、M_w（F）が20万未満となり、炭素繊維の生産性の良い前駆体繊維が得られない。すなわち、M_w（P）が20万未満の低分子量のPAN系重合体溶液を用いた場合、得られる前駆体繊維の強度が低下して耐炎化工程で毛羽が発生しやすくなるためである。また、M_w（P）は高い方が好ましいが、M_w（P）が70万を超えるような高分子量のPAN系重合体では絡み合いが多くなるので延伸により分子鎖が伸びきらない場合がある。なお、伸びきり鎖長を大きくするだけであれば、重合体濃度を下げて準希薄溶液として絡み合いを減らして延伸することにより請求項1に規定の炭素繊維前駆体繊維を得ることは可能であるが、本発明のもう一つの目的である前駆体繊維の高生産性を達成できない。ここで、M_w（P）は、PAN系重合体の重合時の単量体、重合開始剤および連鎖移動剤などの量を変えることにより制御できる。

【0028】

紡糸溶液中のPAN系重合体の多分散度M_z（P）／M_w（P）は2.7～6、好ましくは3～5.8、より好ましくは3.2～5.5であることが好ましい。M_z（P）／M_w（P）が2.7未満では、後述する歪み硬化が弱くPAN系重合体の紡糸口金からの吐出安定性向上が不足する。一方、M_z（P）／M_w（P）が6を越えると絡み合いが大きくなりすぎて、紡糸口金からの吐出が困難となる。PAN系重合体溶液中のより分子量の高い成分は、紡糸工程において優先的に配向し、延伸張力などの応力を負担する。その応力が分子鎖の結合エネルギーを越えると分子鎖の破断が起り、分子鎖の破断がPAN系重合体溶液中のより分子量の高い成分で優先的に起るため、高分子量側の分子量分布ピークが減少しやすい。従って、M_z／M_wは紡糸工程において、小さくなることがあっても大きくなることはなく、前駆体繊維のM_z（F）／M_w（F）以上に設定する必要がある。これらのことから、本発明において規定するPAN系重合体の溶液を用いることによって、初めて工業的に成立するレベルのスケールで本発明の前駆体繊維を製造することが可能となった。

【0029】

また紡糸溶液中のPAN系重合体のM_{z+1}（P）が300万～1000万であり、多分散度M_{z+1}（P）／M_w（P）は6～25であることを両立することが好ましい。M_{z+1}（P）はより好ましくは400万～900万であり、更に好ましくは500万～850万である。また、M_{z+1}（P）／M_w（P）は、より好ましくは7～17であり、更に好ましくは10～15である。

【0030】

M_{z+1}（P）／M_w（P）は、M_z（P）／M_w（P）より更に高分子量物に強く反映される指標であり、紡糸工程で分子量が高い成分が破断した場合でも分子量の高い成分として前駆体繊維中に残存することができることが多い。M_{z+1}（P）が300万～1000万の範囲であれば、M_{z+1}（P）／M_w（P）が6以上において、十分な歪み硬化が生じPAN系重合体を含む紡糸溶液の吐出安定性向上の効果が十分である（歪み硬化については後述する）。また、M_{z+1}（P）／M_w（P）が過度に大きい場合には、後述する歪み硬化が強すぎて、PAN系重合体を含む紡糸溶液の吐出安定性向上の効果が不

足ることがある。 $M_{z+1}(P)$ が 300 万～1000 万の範囲であれば、 $M_{z+1}(P)/M_w(P)$ が、25 以下において、PAN系重合体を含む紡糸溶液の十分な吐出安定性が達成できる。また、 $M_{z+1}(P)/M_w(P)$ は 6～25 の範囲において、 M_{z+1} が 300 万未満では、得られた前駆体繊維の強度が不足する場合があります、 $M_{z+1}(P)$ が 1000 万より大きいと PAN系重合体を含む紡糸溶液を紡糸口金から吐出することが困難となる場合がある。

【0031】

また、前記分子量の分布においては、 $M_w(P)$ の 5 倍以上の分子量成分の含有率が 1～4 % である PAN系重合体を用いるのが好ましい。 $M_w(P)$ の 5 倍以上の含有率分子量が 1 % 未満では、後述する歪み硬化が弱く PAN系重合体を含む紡糸溶液の紡糸口金からの吐出安定性向上度が不足する場合があります、4 % を超える場合には、後述する歪み硬化が強すぎて、PAN系重合体の吐出安定性向上度が不足する場合がある。かかる観点から、 $M_w(P)$ の 5 倍以上の分子量の含有率は 1.2～3.8 % であることがより好ましく、1.5～3.6 % であることがさらに好ましい。 $M_w(P)$ の 5 倍以上の分子量成分の含有率は、GPC 法により測定されるポリスチレン換算分子量の対数と、屈折率差によって描く分子量分布曲線から得ることができ、分子量分布全体の積分値に対するポリスチレン換算分子量の 5 倍以上の分子量であるピーク面積の積分値が占める割合で定義される。屈折率差は、単位時間あたりに溶出された分子の重量にほぼ対応するため、ピーク面積の積分値が重量混合率にほぼ対応する。

【0032】

上記したような PAN系重合体を用いることにより、生産性の向上と安定化の両立を達成できる炭素繊維前駆体繊維を製造することができるメカニズムは、必ずしも解明しきれた訳ではないが、次のように推定している。すなわち、本発明の炭素繊維前駆体繊維の製造方法において、紡糸口金孔からの吐出直後で超高分子量の PAN系重合体を含む PAN系重合体の溶液が伸長変形し、細化する際に、超高分子量の PAN系重合体と低分子量の PAN系重合体が絡み合い、主として超高分子量の PAN系重合体の絡み合う間の分子鎖が緊張することで伸長粘度の急激な増大、いわゆる歪み硬化、が起きる。このような紡糸口金孔からの吐出直後の PAN系重合体の溶液の細化に伴い細化部分の伸長粘度が高くなり、流動安定化するため紡糸速度を高めることができる。本発明において用いる PAN系重合体の溶液では、比較的分子量の PAN系重合体は分子鎖の流動性が高いため配向しにくい、超高分子量の PAN系重合体の配向効果を発現するため、本発明の炭素繊維前駆体繊維の製造方法を用いることにより数 10 倍以上の顕著な可紡性の向上効果が得られる。

【0033】

また、 $M_w(P)/M_n(P)$ が小さいほど、得られた炭素繊維前駆体繊維を焼成して得られる炭素繊維において、構造欠陥の原因となりやすい分子鎖末端を重量当たり多く含む低分子成分の含有量が少なくなる。かかる観点から、 $M_w(P)/M_n(P)$ は小さいほど好ましく、 $M_z(P)/M_w(P)$ よりも $M_w(P)/M_n(P)$ が小さいことが好ましい。すなわち、分子量分布が高分子量側、低分子量側の両側にブロードであっても、紡糸口金孔からの PAN系重合体の溶液の吐出安定性の低下は少ないが、得られた炭素繊維前駆体繊維を焼成して得られる炭素繊維における構造欠陥の生成を抑制する観点から低分子量側はなるべくシャープである（すなわち低分子量の PAN系重合体の含有量が少ない）ことが好ましく、 $M_z(P)/M_w(P)$ が $M_w(P)/M_n(P)$ に対して、1.5 倍以上であることがより好ましく、更には 1.8 倍以上であることが好ましい。本発明者らの検討によると、水系懸濁、溶液法などのラジカル重合によるポリアクリロニトリル系重合体の製造を行うと、高分子の分子量分布は低分子量側に裾を引くため、通常は、 $M_w(P)/M_n(P)$ が $M_z(P)/M_w(P)$ よりも大きくなる。そのため、本発明の炭素繊維前駆体繊維の製造方法において用いる前述した分子量分布を有する PAN系重合体の溶液を得るためには、重合開始剤の種類と割合や逐次添加などを工夫して特殊な条件で重合を行う方法、または、一般的なラジカル重合を用いて重合した異なる分子量分布を

有するPAN系重合体を2種以上配合して得る方法を採用することができる。これらの方法の内、後者の異なる分子量分布を有するPAN系重合体を配合する方法が簡便である。この場合、配合する種類は、少ないほど簡便であり、吐出安定性の観点から2種で十分なことが多い。

【0034】

配合する重合体のMwは、Mwの大きいPAN系重合体をA成分とし、Mwの小さいPAN系重合体をB成分とすると、A成分のMwは好ましくは80万～1500万であり、より好ましくは100万～500万であり、B成分のMwは15万～70万であることが好ましい。A成分とB成分のMwの差が大きいほど、配合された重合体の M_z/M_w および M_{z+1}/M_w が大きくなる傾向があるため好ましいが、A成分のMwが1500万より大きいときはA成分の生産性は低下する場合があります、B成分のMwが15万未満のときは前駆体繊維の強度が不足する場合があります。

10

【0035】

具体的には、A成分とB成分の重量平均分子量の比は、2～45であることが好ましく、20～45であることがより好ましい。

【0036】

また、A成分とB成分の配合時の重量比は、0.003～0.3であることが好ましく、0.005～0.2であることがより好ましく、0.01～0.1であることが更に好ましい。A成分とB成分の配合時の重量比が0.003未満では、歪み硬化が不足することがあり、また0.3より大きいときは重合体溶液の紡糸口金からの吐出時の粘度が上がりすぎて吐出が困難となることがある。A成分とB成分の重量平均分子量の比やA成分とB成分の配合時の重量比は、GPCにより測定される。すなわち、GPCで得た分子量分布のピークをショルダーやピーク部分で分割し、A・B成分それぞれのピークのMwおよびピークの面積比を算出することにより測定される。

20

【0037】

A成分とB成分の重合体を配合する場合、以下の(D)～(G)のような方法を採用することができる。すなわち、(D)両重合体を混合してから溶媒で希釈する方法、(E)重合体それぞれを溶媒に希釈したもの同士を混合する方法、(F)高分子量物であるA成分を溶媒に希釈した後にB成分を混合溶解する方法、および、(G)高分子量物であるA成分を溶媒に希釈したものとB成分の原料である単量体を混合して該単量体を溶液重合することにより混合する方法、である。これらの方法において用いる、混合方法としては、以下の方法が好ましく採用できる。混合槽で攪拌する方法やギャポンなどで定量してスタティックミキサーで混合する方法、二軸押出機を用いる方法である。高分子量物を均一に溶解させる観点から、高分子量物であるA成分を初めに溶解する方法が好ましい。特に、炭素繊維前駆体製造用とする場合には、高分子量物であるA成分の溶解状態が極めて重要であり、わずかであっても未溶解物が存在していた場合には異物となり、フィルター濾材に濾過されるか、濾過させないほど小さいときには炭素繊維内部にボイドを形成することがある。

30

【0038】

上記(F)および(G)の方法において、具体的には、A成分の溶媒に対する重合体濃度を好ましくは0.1～5重量%になるようにした後、B成分を混合する、あるいは、B成分の原料単量体を混合して重合する。上記のA成分の重合体濃度は、より好ましくは0.3～3重量%であり、さらに好ましくは0.5～2重量%である。ここで、A成分の溶媒に対する重合体濃度は、A成分と溶媒のみからなる溶液を仮想したときの、その溶液中におけるA成分の重合体濃度と定義する。上記のA成分の重合体濃度は、より具体的には、重合体分子の集合状態として、重合体分子がわずかに重なり合った準希薄溶液の濃度とすることが好ましい。B成分を混合する、あるいは、B成分を構成する単量体を混合して重合する際に、混合状態が均一となりやすいため、A成分の重合体濃度は、孤立鎖の状態となる希薄溶液の濃度とすることが更に好ましい態様である。希薄溶液となる濃度は、重合体の分子量と溶媒に対する重合体の溶解性によって決まる分子内排除体積によって決ま

40

50

るとみられるため、一概には決められないが、本発明においては概ね前記範囲にすることが好ましい。上記の重合体濃度が5重量%を超える場合は、A成分の未溶解物が存在することがあり、0.1重量%未満の場合は、分子量にもよるが希薄溶液となっているため効果が飽和していることが多い。

【0039】

本発明では、上記のように、A成分の溶媒に対する重合体濃度を好ましくは0.1～5重量%になるようにした後、それにB成分を混合溶解する方法でもかまわない。工程省略の観点から、高分子量物を溶媒に希釈したものとB成分の原料単量体を混合して単量体を溶液重合することにより混合する方法を採用する方が好ましい。

【0040】

A成分の溶媒に対する重合体濃度を0.1～5重量%になるようにする方法としては、希釈による方法でも重合による方法でも構わない。希釈する場合は、均一に希釈できるまで攪拌することが重要であり、希釈温度としては50～120℃が好ましく、希釈時間は希釈温度や希釈前濃度によって適宜設定すればよい。希釈温度が50℃未満の場合は、希釈に時間がかかることがあり、120℃を超える場合は、A成分が変質する恐れがある。また、重合体分子の重なり合いを減らし、均一に混合する観点から、前記のA成分の製造から前記のB成分の混合開始、あるいは、B成分の原料単量体の重合開始までの間、A成分の溶媒に対する重合体濃度を0.1～5重量%の範囲に制御することが好ましい。具体的には、A成分を溶液重合により製造する際に、溶媒に対する重合体濃度が5重量%以下で重合を停止させ、それにB成分を混合する、あるいは、B成分の原料単量体を混合しその単量体を重合する方法を採用することが好ましい。通常、溶媒に対して仕込む単量体の割合が少ないと、溶液重合により高分子量物を製造することは困難なことが多い。このような問題を解決するためには、通常仕込み単量体の割合を多くするが、上記のA成分の重合体濃度が5重量%以下の段階では、未反応単量体が系に多く残存していることになる。未反応単量体を揮発除去してから、B成分を系に追加混合してもかまわないが、工程省略の観点からその未反応単量体を用いてB成分を溶液重合することが好ましい。

【0041】

本発明で好適に用いられるA成分は、PANと相溶性を有するものが望ましく、相溶性の観点からPAN系重合体であることが好ましい。A成分の組成は、全単量体中のAN濃度が好ましくは93～100モル%、より好ましくは98～100モル%である。ANと共重合可能な単量体を7モル%以下共重合させてもよい。このとき、連鎖移動定数がANより小さい共重合成分を用いる場合は、共重合成分の量をなるべく減らすことが好ましい。

【0042】

ANと共重合可能な単量体として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびそれらアルカリ金属塩、アンモニウム塩および低級アルキルエステル類、アクリルアミドおよびその誘導体、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸およびそれらの塩類またはアルキルエステル類などを用いることができる。

【0043】

本発明において、A成分であるPAN系重合体を製造するための重合方法として、溶液重合法、懸濁重合法および乳化重合法などを選択することができる。ANや共重合成分を均一に重合する目的から、溶液重合法を用いることが好ましい。溶液重合法を用いて重合する場合、例えば、塩化亜鉛水溶液、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドなどPANが可溶な溶媒が好適に用いられる。必要とするMwを得にくい場合は、連鎖移動定数の小さい溶媒を用いた重合法、すなわち、塩化亜鉛水溶液による溶液重合法、あるいは水による懸濁重合法が好適に用いられる。

【0044】

本発明で好適に用いられるB成分において、それを構成するAN比率は、好ましくは93～100モル%であり、より好ましくは98～100モル%である。ANと共重合可能な単量体を7モル%以下なら共重合させてもよいが、共重合成分が多くなるほど耐炎化

工程で共重合成分が熱分解し、分子鎖断裂が顕著となって、炭素繊維の引張強度が低下する。

【0045】

ANと共重合可能な単量体として、耐炎化を促進する化合物を用いることができる。例えば、このような化合物として、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびそれらアルカリ金属塩、アンモニウム塩および低級アルキルエステル類、アクリルアミドおよびその誘導体、アシルスルホン酸、メタリルスルホン酸およびそれらの塩類またはアルキルエステル類などを用いることができる。

【0046】

本発明におけるB成分の重合方法としては、溶液重合法、懸濁重合法および乳化重合法などから選択することができ、ANや共重合成分を均一に重合する目的から、溶液重合法を用いることが好ましい。溶液重合法を用いて重合する場合、例えば、塩化亜鉛水溶液、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドなどPANが可溶性の溶媒が好適に用いられる。中でも、PANの溶解性が高いので、溶液重合法の溶液はジメチルスルホキシドを用いることが好ましい。これらの重合に用いる原料は、全て濾過精度1 μm 以下のフィルター濾材を通した後に用いることが好ましい。

【0047】

前記したPAN系重合体を、PAN系重合体を可溶性ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドなどの有機溶媒あるいは、塩化亜鉛水溶液やロダンソーダ水溶液など、無機塩の水溶液である無機塩溶媒に溶解し、紡糸溶液とする。溶液重合を用いる場合、重合工程で得られたPAN系重合体を脱溶媒、分離し、紡糸溶媒に再溶解する工程が不要となるため、重合溶媒と紡糸溶媒を同じものにすることが好ましい。

【0048】

紡糸溶液におけるPAN系重合体の重合体濃度は、溶媒によって重合体濃度と粘度の関係が大きく変化することから、一概にはいえないが、5～30重量%の範囲であることが好ましい。有機溶媒の場合は、14～25重量%であることがより好ましく、18～23重量%であることが最も好ましい。無機塩溶媒の場合は、5～18重量%の範囲であることが好ましい。かかる重合体濃度が5重量%未満では溶媒使用量が多くなり経済的でなく、凝固時に繊維内部にボイドが生じて繊維物性を低下させることがある。一方、重合体濃度が30重量%を超えると粘度が上昇し、紡糸が困難となる傾向を示す。紡糸溶液の重合体濃度は、使用する溶媒の量により調整することができる。

【0049】

本発明において重合体濃度とは、PAN系重合体の溶液中に含まれるPAN系重合体の重量%である。具体的には、PAN系重合体の溶液を計量した後、PAN系重合体を溶解せずかつPAN系重合体溶液に用いる溶媒と相溶性のあるものに、計量したPAN系重合体溶液を脱溶媒させた後、PAN系重合体を計量する。重合体濃度は、脱溶媒後のPAN系重合体の重量を、脱溶媒する前のPAN系重合体の溶液の重量で割ることにより算出する。

【0050】

45℃の温度におけるPAN系重合体溶液の粘度は、15～200 Pa $\cdot$ sの範囲であることが好ましく、より好ましくは20～100 Pa $\cdot$ sの範囲であることがより好ましく、25～60 Pa $\cdot$ sの範囲であることが最も好ましい。溶液粘度が15 Pa $\cdot$ s未満では、紡糸糸条が毛管破断しやすくなるため、可紡性が低下する傾向を示す。また、溶液粘度は200 Pa $\cdot$ sを超えるとゲル化し易くなり、フィルター濾材が閉塞しやすくなる傾向を示す。紡糸溶液の粘度は、 $M_w(P)$ と重合体濃度、溶媒種類などにより制御することができる。

【0051】

本発明において45℃の温度におけるPAN系重合体溶液の粘度は、B型粘度計により測定することができる。具体的には、ビーカーに入れたPAN系重合体溶液を、45℃の

10

20

30

40

50

温度に温度調節された温水浴に浸して調温した後、B型粘度計で粘度を測定する。B型粘度計として、例えば、(株)東京計器製B8L型粘度計を用い、ローターNo.4にて、PAN系重合体溶液の粘度が0~100 Pa・sの範囲はローター回転数6 r. p. m.、100~1000 Pa・sの範囲はローター回転数0.6 r. p. m.で測定する。

【0052】

本発明において、紡糸溶液を紡糸するに先立ち、紡糸溶液をフィルター濾材に通し、重合体原料および各工程において混入・生成した不純物を除去することが好ましい。フィルター濾材の濾過精度は3~15 μmが好ましく、5~15 μmがより好ましく、5~10 μmがさらに好ましい。本発明において、フィルター濾材の濾過精度とは、フィルター濾材を通過する間に95%を捕集することができる球粒子の粒子径(直径)で定義する。そのため、フィルター濾過精度はその開孔径と関係し、開孔径を狭くすることで濾過精度を高めることが一般的である。しかしながら、濾過精度が高いほど紡糸溶液が受ける剪断速度は大きくなり、 $M_z(F)/M_w(F)$ を低下させる傾向があるため、本発明では、濾過精度を下げるのが好ましい。ただし、かかる濾過精度が15 μmより大きいと、得られる紡糸溶液中の異物が増大し、焼成延伸工程における延伸時に毛羽を発生させる場合がある。一方、濾過精度が3 μmよりも小さいと異物だけでなく、紡糸溶液中に含まれる超高分子量成分を選択的に濾過し、 $M_z(F)/M_w(F)$ を低下させる場合がある。

10

【0053】

本発明では、前記した紡糸溶液を、乾式、湿式、または乾湿式紡糸法で紡糸することにより、炭素繊維前駆体繊維を製造することができる。中でも乾湿式紡糸法は、本発明におけるPAN系重合体の特性を発揮させるため、好ましく用いられる。乾湿式紡糸法および湿式紡糸法のいずれでも公知の方法に従って紡糸すればよい。ただし、設定する条件によっては超高分子量成分を中心とした分子鎖の切断が起こることがあるため、超高分子量成分を含有する前駆体繊維を製造する際に、注意すべき点を述べる。

20

【0054】

紡糸に用いる口金孔径は、0.04 mm~0.4 mmであることが好ましく、0.1~0.15 mmであることがより好ましい。口金孔径が0.04 mmより小さい場合、口金吐出時に剪断応力がかかり、分子間の絡み合いを失うだけでなく、極端な場合、分子鎖の切断を起こすため、 $M_z(F)/M_w(F)$ を低下させる場合がある。また、一方、口金孔径が0.4 mmを超えると1.5 d t e x以下の単繊維織度の繊維を得るためには過剰な延伸が必要となる。このような処理を行うと、分子鎖の切断が生じ、 $M_z(F)/M_w(F)$ を低下させる場合がある。

30

【0055】

乾湿式紡糸法においては、紡糸溶液の紡糸ドラフト率は2.5~15の範囲であることが好ましい。紡糸ドラフト率は、好ましくは5~15の範囲であり、さらに好ましくは10~15の範囲である。

【0056】

ここで紡糸ドラフト率とは、紡糸糸条が紡糸口金を離れて最初に接触する駆動源を持ったローラーの表面速度(凝固糸の引き取り速度)を、紡糸口金孔内の紡糸溶液の線速度(吐出線速度)で割った値をいう。すなわち、紡糸ドラフト率は次式で表されるものである。

40

・紡糸ドラフト率 = (凝固糸の引き取り速度) / (吐出線速度)

この吐出線速度とは、単位時間あたりに吐出される紡糸溶液の体積を口金孔面積で割った値をいう。したがって、吐出線速度は、紡糸溶液の吐出量と紡糸口金の孔径で決まる。紡糸溶液は、紡糸口金孔を出た後空中で大きく変形し、その後凝固浴に接して次第に凝固して凝固糸条となる。凝固糸条よりも未凝固である紡糸溶液の方が伸び易いので、紡糸溶液の変形の大部分は空中で起こる。上記の紡糸ドラフト率を高めることにより、繊維を細径化することが容易になり、それ以降の製糸工程の延伸倍率を低く設定できる。紡糸溶液の状態で延伸すると、溶媒によりPAN系重合体の絡み合いが弱まり、それ以降の製糸工

50

程での延伸に比べて小さな張力で延伸でき、分子鎖の切断が起こりにくいので好ましい。紡糸ドラフト率が2.5未満では、それ以降の紡糸工程の延伸倍率を高く設定せざるを得ないことが多い。また、 $M_z(F)/M_w(F)$ の低下を抑制するために紡糸ドラフトは1.5以下で十分である。

【0057】

本発明において、凝固浴には、PAN系重合体溶液の溶媒として用いたジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドなどの溶剤と、凝固促進成分を含ませることが好ましい。凝固促進成分としては、前記のPAN系重合体を溶解せず、かつPAN系重合体溶液に用いた溶媒と相溶性があるものが好ましく、具体的には、水を使用することが好ましい。凝固浴条件は、乾湿式紡糸あるいは、湿式紡糸それぞれに適した公知の条件を設定することができる。

10

【0058】

PAN系重合体溶液を凝固浴中で凝固して糸条を形成し（以後、膨潤糸と記載）、駆動源を持ったローラーで引き取る。本発明で用いるPAN系重合体の特性を発揮させるためにその膨潤糸の引き取り速度は、20～500m/分であることが好ましい。その引き取り速度が20m/分未満では生産性が落ち、また引き取り速度が500m/分を超えると必然的にフィルター濾材や口金孔内を紡糸溶液が通過する際に剪断応力が大きくなり、 $M_z(F)/M_w(F)$ を低下させる場合がある。

【0059】

引き取られた膨潤糸を、引き続き前延伸し、乾燥熱処理して、炭素繊維前駆体繊維が得られる。必要に応じて、乾燥熱処理の後に、後延伸しても良い。

20

【0060】

本発明において前延伸とは、凝固浴引取ローラーの出から乾燥熱処理までに延伸すること（工程）を指す。前延伸は、空気中または温水浴中で行うのが一般的である。通常、凝固後の糸条に残存する溶媒を水洗工程により除去した後に、浴中または空気中で延伸を行なう。なお、凝固後の糸条を直接浴中延伸したあとに水洗してもよい。また、後延伸は省略してもよいし、後延伸を行う場合には乾熱延伸であっても加熱媒体中での延伸であっても良く、それらの組み合わせでもよいが、通常、加熱媒体中で行うのが一般的である。

【0061】

本発明では、前延伸や後延伸での張力を制御することにより、 $M_z(F)/M_w(F)$ を前記範囲とする炭素繊維前駆体繊維を得ることができる。

30

【0062】

前延伸する際には、張力を1.5～3mN/dtex、好ましくは1.8～2.8mN/dtex、より好ましくは2～2.8mN/dtexとするのがよい。前延伸での張力が3mN/dtexよりも大きくなると、均一な延伸ができなくなり、分子配向の均一性が保てなくなることがある。また、分子鎖の切断が起こり、 $M_z(F)/M_w(F)$ を低下させることが多い。従来知見では、分子配向させるために延伸倍率を上げていたが、本発明では、製糸工程全体の張力を下げることが重要である。しかし、前延伸での延伸張力が1.5mN/dtexよりも小さくなると、得られる前駆体繊維の分子配向が不十分となり、得られる炭素繊維のストランド引張弾性率が低下することがある。

40

【0063】

前延伸での張力は延伸温度と延伸倍率によって制御できるが、PAN系重合体の種類によって変わる。特に、PAN系重合体の M_z が大きいと張力が大きくなるため、延伸倍率を落とすか延伸温度を上げることが好ましい。なお、前延伸での張力とは、前延伸工程中の糸条進行に対するローラー直前で張力を測定し、その測定値の中で最大の張力を意味する。乾湿式紡糸で複数の延伸浴中で前延伸を行う場合、最大延伸張力発現箇所は、最後部の浴であることが多い。一方、湿式紡糸の場合は、凝固浴出の引取ローラー付近であることが多い。張力は、糸条の荷重を繊度で除して求める。荷重は張力計により走行する糸条を挟み込んで測定する。繊度(dtex)は、測定箇所の工程糸条を定長乾燥させた後、一定の長さの糸条重量を測定して求める。

50

【0064】

前延伸での延伸温度は、好ましくは60～95℃、より好ましくは65～85℃、更に好ましくは65～75℃である。張力を下げる観点から延伸温度は高い程好ましいが、95℃よりも高い場合、単繊維間で接着が発生し、品位が低下することがある。一方、60℃よりも低い場合、延伸性が悪くなり生産性が低下することがある。前延伸を複数の延伸浴中で行う場合、延伸温度とは、その中で最大浴槽温度を指す。

【0065】

前延伸での延伸倍率とは、前延伸工程の最終ローラー回転速度を凝固浴出の引取ローラー回転速度で割った値である。前延伸での延伸倍率は、1～5倍であることが好ましく、1～3倍であることがより好ましい。延伸張力を下げるためには延伸倍率が小さい方がよいが、延伸倍率が1倍未満であると分子配向緩和が生じ、強度、耐熱性ともに劣った製品になることが多い。一方、延伸倍率が5を超えると、製糸工程での寸法安定性の悪化や、単繊維間接着が起り、製糸性が低下する。焼成工程においても、毛羽が発生し、物性低下を招きやすい。

【0066】

上記した前延伸工程の後、単繊維同士の接着を防止する目的から、前延伸された糸条にシリコン化合物等からなる油剤を付与することが好ましい。シリコン油剤を用いる場合、耐熱性の高いアミノ変性シリコン等の変性シリコンを含有するものを用いることが好ましい。

【0067】

前延伸された糸条は次に乾燥熱処理されることが好ましい。乾燥熱処理での最高温度は160～200℃であることが好ましく、165～198℃であることがより好ましく、175～195℃であることが更に好ましい。乾燥熱処理での処理時間は10秒から200秒が好ましい結果を与える。乾燥熱処理での最高温度が160℃を下回ると、得られる炭素繊維前駆体繊維の緻密性が不十分となり、本発明の効果が得にくくなる場合がある。また、乾燥熱処理での最高温度が200℃を超えると、単繊維間の融着が顕著となり、炭素繊維とした場合に、得られる炭素繊維の引張強度が低下することがある。乾燥熱処理において、糸条の収縮に合わせるため延伸倍率を1以下としても構わない。また、乾燥熱処理と同時に延伸（以下、乾熱延伸と記述することがある）を行うことも工程簡略化の観点から好ましいものである。なお、本発明においては、後述する加熱媒体中で行う後延伸と、ここで述べている乾熱延伸とは、別の工程として扱う。乾熱延伸での張力は1.8～10 mN/dtexであることが好ましい。乾熱延伸でのローラー表面温度は、好ましくは140～200℃である。かかる張力と温度を上記の範囲に調整することにより、 $M_z(F)/M_w(F)$ が低下することなく本発明の前駆体繊維を得られる。乾熱延伸での延伸倍率は好ましくは1.1～6倍、より好ましくは2～6倍である。かかる延伸倍率が1.1倍未満では前駆体繊維の強度が不足することがある。一方、かかる延伸倍率が6倍を超えると $M_z(F)/M_w(F)$ が低下することが多い。

【0068】

生産性の向上や結晶配向度の向上を目的として、乾燥熱処理された糸条を加熱媒体中で後延伸して炭素繊維前駆体繊維を得ることも可能である。後延伸を行う場合に適用する加熱媒体としては、加圧水蒸気あるいは過熱水蒸気が生産安定性や低コスト化に有利なため好適に用いられる。後延伸を適用する場合、後延伸時の張力は1.8～6 mN/dtexであることが好ましく、3～6 mN/dtexであることがより好ましく、4～5.8 mN/dtexであることが更に好ましい。後延伸での張力が6 mN/dtexよりも大きくなると、分子鎖の切断が起り、 $M_z(F)/M_w(F)$ が低下することが多い。後延伸での張力を1.8 mN/dtexよりも小さくするためには、延伸倍率を下げるか、もしくは温度を上げる（加圧水蒸気を加熱媒体として用いる場合、その圧力を上げる）手法があるが、前者は生産性を損ない、後者は溶断による延伸切れが発生しやすい。加圧水蒸気を加熱媒体として用いる場合、後延伸での張力は、延伸倍率と加圧水蒸気圧によって制御できるが、PAN系重合体の種類によって変わるので、適宜調整することが好ましい。

後延伸での張力は、延伸チューブなどの延伸ゾーンから出た直後の走行する糸条を張力計により挟み込んで荷重を測定し、荷重を測定箇所の織度で割って求めることができる。後延伸での延伸倍率は1.1～10倍であることが好ましく、1.1～6倍であることがより好ましく、1.1～3倍であることがさらに好ましい。加熱媒体として加圧水蒸気を用いて後延伸を行う場合、用いる加圧水蒸気の水蒸気圧は0.1～0.7MPaが好ましく、0.1～0.5MPaがより好ましく、0.2～0.4MPaがさらに好ましい。なお、延伸工程が増えれば増えるほど、 $M_z(F)/M_w(F)$ が低下する可能性が高まるため、かかる後延伸工程は適用しないことが好ましい。後延伸工程を適用しない場合には、生産性を高めるために先に述べた乾熱延伸を行うことが好ましい。

【0069】

前延伸および乾熱延伸と後延伸の全体に亘る延伸倍率、(以下、トータル延伸倍率と記載する)は高いほど、 $M_z(F)/M_w(F)$ を低下させることが多いが、得られる炭素繊維の力学物性を高める目的からは高めた方が好ましく、両者のバランスから好ましくは1～15倍、より好ましくは2～13倍、更に好ましくは3～5倍とする。

【0070】

このようにして得られた前駆体繊維の単繊維織度は、好ましくは0.1～1.2dtex、より好ましくは0.2～1.0dtex、さらに好ましくは0.3～0.8dtexである。前駆体繊維の単繊維織度が小さすぎると、ローラーやガイドとの接触による糸切れ発生などにより、製糸工程および焼成工程のプロセス安定性が低下することがある。一方、単繊維織度が大きすぎると、耐炎化後の各単繊維における内外構造差が大きくなり、続く炭化工程でのプロセス性低下や、炭素繊維の引張強度および引張弾性率の低下を招くことがある。なお、本発明における単繊維織度(dtex)とは、単繊維10,000mあたりの重量(g)である。

【0071】

本発明において、得られる前駆体繊維の結晶配向度は、85～90%であることが好ましく、より好ましくは85～88%である。結晶配向度が85%を下回ると、得られる炭素繊維の引張弾性率が低下することがある。一方、結晶配向度が90%を越えると、耐炎化工程において延伸倍率を高くできず、毛羽が発生することがある。ただし、前駆体繊維の $M_z(F)/M_w(F)$ を制御することで、本発明以外の前駆体繊維と比べ、同等の結晶配向度でも耐炎化工程での毛羽の発生を抑制できる。

【0072】

また、本発明の前駆体繊維の単繊維引張強度のワイブル形状係数 $m(P)$ は11以上であることが好ましい。ワイブル形状係数は単繊維引張強度のばらつきを示すものであり、高いほど炭素繊維製造工程での毛羽を抑制できるので好ましい。ワイブル形状係数は、好ましくは13以上であり、20以下が工業的な限界である。従来、前駆体繊維の単糸伸度のばらつきが小さいことを規定した出願はあったが、ばらつきの大小よりも、単繊維強度分布形状が重要であることが分かった。従来の手法で得られる前駆体繊維は、ワイブル形状係数が、11以上となるものはなかった。また、かかるワイブル形状係数が高い前駆体繊維を用いると、その前駆体繊維を使用した焼成工程の途中糸のワイブル形状係数が高くなる傾向を示し、最終製品である炭素繊維においてもワイブル形状係数が高いものが得られることを見出した。そのため、前駆体繊維のワイブル形状係数を高めることで焼成工程安定性に優れ、物性ばらつきを低減した炭素繊維が得られる。

【0073】

単繊維引張強度は、JIS R7606(2000年)に基づいて、炭素繊維の場合と同様にして求める。まず、20cmの長さの前駆体繊維の束をそれぞれの単繊維の本数が前駆体繊維の束の $25 \pm 5\%$ となるように4分割し、分割した4つの束それぞれから単繊維を無作為に100サンプリングする。サンプリングした単繊維は、穴あき台紙に接着剤を用いて固定する。単繊維を固定した台紙を引張試験機に取り付け、試長25mm、引張速度5mm/分、条件で引張試験をおこなう。繊維の断面積は、後述する方法で測定される織度および密度より平均断面積を算出する。このようにして求めた単繊維引張強度を1

10

20

30

40

50

n強度と破壊確率Fの関数 $1/(1-F)$ の二重対数とでワイブルプロットしてその傾きからワイブル形状係数を算出する。

【0074】

得られる炭素繊維前駆体繊維は、通常、連続繊維（フィラメント）の形状である。また、その繊維束1糸条を構成するフィラメント（単繊維）の本数は、好ましくは1,000～3,000,000本、より好ましくは12,000～3,000,000本、さらに好ましくは24,000～2,500,000本、最も好ましくは24,000～2,000,000本である。本発明で得られる炭素繊維前駆体繊維は、延伸性が高いので単繊維織度を小さくできる。したがって、所望の総織度の繊維束を得るために1糸条あたりの単繊維の本数を増やすことがある。ただし、1糸条あたりの単繊維の本数は、生産性の向上の目的からは多い方が好ましいが、多すぎると、束内部まで均一に耐炎化処理できないことがある。単繊維織度と単繊維の本数は目的に応じて適宜調整される。

10

【0075】

次に、本発明の炭素繊維の製造方法について説明する。

【0076】

本発明の炭素繊維の製造方法は、前記のような炭素繊維前駆体繊維を、200～300℃の温度の空气中において延伸比0.8～3.0で延伸しながら耐炎化する耐炎化工程と、耐炎化工程で得られた繊維を、300～800℃の温度の不活性雰囲気中において延伸比1～1.3で延伸しながら予備炭化する予備炭化工程と、予備炭化工程で得られた繊維を1,000～3,000℃の温度の不活性雰囲気中において延伸比0.96～1.05で延伸しながら炭化する炭化工程を順次経て処理することで、炭素繊維を製造するものである。

20

【0077】

本発明の炭素繊維の製造方法において、耐炎化とは、酸素を4～25mol%以上含む雰囲気中において、200～300℃で熱処理することで、炭素繊維前駆体繊維を部分的に環化・酸化し耐熱性を高める工程をいう。通常、製糸工程と耐炎化工程以降は非連続であるが、製糸工程と耐炎化工程の一部もしくは全てを連続して行っても構わない。

【0078】

耐炎化する際の延伸比は、0.8～3、好ましくは1.3～3、より好ましくは1.4～2である。耐炎化する際の延伸比が0.8を下回ると、耐炎化繊維中のPAN系重合体の部分環化構造の配向度が不十分となり、最終的に得られる炭素繊維の引張弾性率が低下する。また、耐炎化する際の延伸比が3を超えると、毛羽や糸切れ発生により、生産の安定性が低下する。本発明の前駆体繊維を用いることで大幅に耐炎化工程の延伸比を向上できるため、生産性が向上する。また、耐炎化工程における延伸張力は0.1～0.25g/dtexとすることが好ましい。耐炎化工程における延伸張力が0.1g/dtex未満のときは、耐炎化繊維中のPAN系重合体の部分環化構造の配向度を向上することが困難であり、0.25g/dtexを越えるときは、耐炎化工程での毛羽が発生しやすくなる。本発明の前駆体繊維は、耐炎化工程での延伸張力を上げずに延伸倍率を高められる構造を有しており、生産性向上に適している。

30

【0079】

また、本発明の耐炎化繊維中のPAN系重合体の部分環化構造の結晶配向度は、78～85%とすることが好ましく、より好ましくは80～85%である。これらは、上述の延伸比および／または張力の条件を設定することにより達成される。すなわち、延伸比および／または張力を高めることでかかる結晶配向度を高めることができる。かかる結晶配向度が78%を下回ると、得られる炭素繊維の引張弾性率が低下することがある。一方、結晶配向度が85%を越えると、耐炎化工程において高延伸倍率を設定すると毛羽を発生させることがあり、生産性が低下することがある。

40

【0080】

耐炎化の処理時間は、10～100分の範囲で適宜選択することができるが、続く予備炭化工程の生産の安定性、および、炭素繊維の力学物性向上の目的から、得られる耐炎化

50

繊維の比重が1.3～1.38の範囲となるように設定することが好ましい。

【0081】

耐炎化工程において、糸条を加熱する手段は、電気ヒーターやスチーム等で加熱した空気の中に前駆体繊維を通過させるテントや赤外線加熱装置のような非接触式と、プレート式ヒーターやドラム式ヒーター等のような接触式のいずれもが用いられる。熱伝達効率を向上するために、加熱の少なくとも一部を接触式加熱方式とすることが好ましく、加熱の全部を接触式加熱方式とすることがより好ましい。予備炭化、および、炭化は、不活性雰囲気中に行なわれるが、用いられる不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴン、および、キセノンなどが用いられる。経済的な観点からは、窒素が好ましく用いられる。

【0082】

また、本発明の炭素繊維について説明する。

【0083】

本発明の炭素繊維は、結晶子サイズ (L_c (nm))、ラマン分光法で測定される炭素繊維表面のパラメーター (I_D/I_G 、 I_V/I_G 、 ν_G (cm^{-1})) が、以下の式 (1)～(4) を満たす炭素繊維である。

$$1.5 \leq L_c \leq 2.6 \quad \dots (1)$$

$$0.5 \leq I_D/I_G \leq 1 \quad \dots (2)$$

$$0.4 \leq I_V/I_G \leq 0.8 \quad \dots (3)$$

$$1605 \leq \nu_G + 17(I_V/I_G) \leq 1610 \quad \dots (4)$$

まず、本発明で用いる各種特性について説明する。

【0084】

炭素繊維は、無数の黒鉛結晶子から構成された多結晶体である。炭素繊維製造時の炭化処理の最高温度 (以下、炭化温度と略記することがある) を上げると炭素繊維中の炭素網面の再配列が生じ、結晶子サイズの増大と結晶の配向が進むため、炭素繊維の引張弾性率が上がる。つまり、他の条件が一定の下、炭化温度を上げれば、結晶子サイズ L_c と引張弾性率 YM はいずれも上昇するという関係がある。

【0085】

次に、ラマン分光法で測定されるパラメーターについて説明する。ラマン分光法は炭素材料の構造欠陥に対して非常に敏感な測定法である。ラマン分光法で測定されるスペクトルを二次関数を用いたカーブフィッティングによって 1360 cm^{-1} 付近、 1480 cm^{-1} 付近、 1600 cm^{-1} 付近の3種のピークに分割する。3種のピークはそれぞれ、Dバンド (1360 cm^{-1} 付近)、DバンドとGバンドの谷 (1480 cm^{-1} 付近：本発明においては谷もピークと呼ぶ)、Gバンド (1600 cm^{-1} 付近) と呼ばれ、それぞれのピーク強度を I_D 、 I_V 、 I_G と記述する。Dバンドは黒鉛構造の乱れを反映するもの、 1480 cm^{-1} 付近のピークも同様に黒鉛構造の乱れを反映するもの、Gバンドは黒鉛結晶構造の振動モードそのものを反映するものである。これらを元に検討を行う場合、ピーク強度比を採って、通常、検討がなされることが多い。 I_D/I_G および I_V/I_G は、結晶子サイズ (L_c) と相関が高く、結晶子サイズの増大とともに I_G が大きくなり、 I_D 、 I_V が小さくなる。さらにパラメーターの意味の詳細を述べる。 I_D/I_G は、黒鉛構造のほとんど見られない耐炎糸では2程度であり、炭化温度 500°C から 900°C にかけて1付近まで低下し、その後は、炭化温度に対して若干鈍感になるものの、炭化温度の増加に対して単調減少の傾向となる。また、 I_V/I_G は、炭化温度の増加に対して複雑な挙動を示すが、炭化温度が 1200°C 付近から 1700°C 付近にかけて、0.8から0.4へ減少する傾向を示す。すなわち、式 (1)～(3) は炭化温度が $1200 \sim 1700^\circ\text{C}$ 程度で炭化処理したことを示している。 L_c は、炭化温度が 100°C 高まると 1.5 nm 程度高まる。次にGバンドのピーク波数 ν_G (cm^{-1}) について述べる。Gバンドのピーク波数は黒鉛結晶面の広がりに伴う、 π 電子共役構造との相関性が高いと考えられており、炭化温度が $1200 \sim 1700^\circ\text{C}$ の領域においては炭化温度が高いほどピーク波数は高まる傾向にある。炭化温度が 100°C 高まると ν_G は 3 cm^{-1} 程度高まる。すなわち、従来の炭素繊維においては、炭化温度が 1200°C から高まるにし

10

20

30

40

50

たがって、 I_V / I_G が減少すると同時に v_G が増加し、ここで、本発明の炭素繊維は、現象として I_V / I_G が同じ値のとき、 v_G が高いほど炭素繊維の品位が向上することが本発明のための検討により判明した。 I_V / I_G が同じ値で、 v_G が高いということは、前記理解を基にすると、結晶子サイズは同等にも関わらず、 π 電子共役構造が発達していることを表していると考えられる。一方、炭素繊維の品位が向上することは炭素繊維中の構造欠陥が低減していることに対応すると考えられることから、本発明の炭素繊維は、従来の炭素繊維と比較して I_V / I_G の値に対して v_G が高く、このような（結晶子サイズの割に π 電子共役構造が発達している）性質を持つが故に、炭素繊維の品位が向上したものと推定される。先に記載したとおり、 I_V / I_G の値は炭化温度の増加に対して減少する傾向を示し、 v_G は炭化温度の増加に伴い高まる傾向をもつことから、これらは逆相関の関係にある。そこで、これらのいずれかに適当な係数をかけた上で和を取ることで、その炭素繊維の有する結晶子サイズと π 電子共役構造の関係を示す指標となる値が得られると考えている。かかる本発明の炭素繊維の構造の特徴を示すものを実験式として表現したものが式（４）である。従来の炭素繊維を式（４）の形で表現すると $1600 \leq v_G + 17(I_V / I_G) \leq 1604$ となる。すなわち、本発明の炭素繊維は、式（１）～（３）で示される炭化温度で製造され、かつ、式（４）の関係を満たす構造を有するものである。かかるパラメーターが1605を下回るとき、得られる炭素繊維の品位は従来の炭素繊維と同等の品位しか得られないし、一方、かかるパラメーターが1610を上回っても構わないが、工業的にはその程度が上限である。より好ましくは、かかるパラメーターが1607以上である。本発明で得られた前駆体繊維を用いることによりかかるパラメーターを範囲内に制御することができ、炭素繊維の品位を高めることができる。

【0086】

次に、炭素繊維の単繊維引張強度のワイブル形状係数 m について説明する。 m は欠陥に対する敏感性を示す指標となる特性であり、高いほど鈍感であることを意味している。金属材料であれば20前後、弾性率が高い材料になると欠陥先端部分に応力集中が起りやすくなり、従来の炭素繊維束では5前後である。炭素繊維の中でも、弾性率が41GPa程度のピッチ系低弾性率の炭素繊維は m が7.9程度であり、弾性率が940GPa程度のピッチ系高弾性率炭素繊維は m が4.2程度であり、弾性率が高いほど m は小さい。また、欠陥サイズやその数密度を示す特性でもあり、それらが均一であるほど m が大きくなる。例えば、欠陥を多く含有し、炭素繊維の長さ方向でも、どこの単繊維をとりだしても低強度のレベルで一定に破断するものに関しても m は大きくなる。炭素繊維の引張強度は、その破壊靱性値と欠陥サイズ、欠陥形状に大きく左右される。高強度の炭素繊維は、欠陥が小さくて少ないため単繊維間で欠陥サイズ・形状は様となりにくい。そのため、 m は相対的に大きくなる傾向となる。なお、本発明の炭素繊維は繊維束として形成されているのが一般的であり、後述するようにその繊維束からサンプリングして単繊維引張試験を行なう。

【0087】

本発明の炭素繊維は、 L_c が1.8～2.6の範囲において、以下の式を満たす。

$$50L_c + 210 \leq YM \leq 50L_c + 270 \quad \dots (5)$$

従来使用されている炭素繊維は、一般的には、 L_c が1.8～2.6の範囲において、 $50L_c + 150 \leq YM < 50L_c + 210$ の関係となるが、従来の炭素繊維前駆体繊維を用い、 L_c が1.8～2.6の範囲において、 $50L_c + 210 \leq YM \leq 50L_c + 270$ となる炭素繊維が得られる程度に結晶の配向を進めるためには、焼成工程の熱処理を高張力下で行う必要がある。しかし、このような高張力下で熱処理を行うと、毛羽が発生し、頻繁にローラーへの毛羽の巻付きを除去する必要があった。また、炭素繊維の欠陥サイズや欠陥数密度の分布が大きくなり、 m が小さくなっていた。これに対し、本発明で得られる炭素繊維前駆体繊維は分子鎖のつながりが長く、均質なので、炭化処理をより高張力で行える均質な予備炭化処理繊維を得ることができるようになり、本発明の炭素繊維を製造できるようになったものである。

【0088】

本発明の炭素繊維は、後述する方法で測定される m が6以上であり、好ましくは6.1以上であり、より好ましくは7以上である。 m が6未満の場合には、複合材料として使用するに際し、毛羽が増加する。 m は高いほど好ましいが、10以上とすることは困難である。 m を高めるためには、均質で単繊維間ばらつきが少ない前駆体繊維を用いることが重要である。更には、炭素繊維を製造する際の焼成工程の各工程を経た繊維のワイブル形状係数 m が低下しないように焼成各工程で毛羽を発生させない程度に、限界延伸比に対し余裕を持った延伸比を設定することが重要である。ワイブル形状係数 m が低下しないように延伸比を低く設定すると必要とするYMが得られないことがあり、前駆体繊維の分子鎖のつながりを長くして、焼成工程の破断までの延伸比を高く設定できるようにする必要がある。

10

【0089】

単繊維引張強度は、JIS R7606（2000年）に基づいて、以下の通りにして求める。まず、20cmの長さの炭素繊維の束をそれぞれの単繊維の本数が前駆体繊維の束の $25 \pm 5\%$ となるように4分割し、分割した4つの束それぞれから単繊維を無作為に100サンプリングする。サンプリングした単繊維は、穴あき台紙に接着剤を用いて固定する。単繊維を固定した台紙を引張試験機に取り付け、側面の紙を切り、試長25mm、引張速度1mm/分で引張試験をおこなう。サンプリング、台紙への固定、試験機への取り付けなど全ての工程において引張試験前に単繊維を破断させてしまうことがあるので、弱糸が選択的に除去されるのを避けるために、破断した場合にはそのバッチをやり直す。繊維の断面積は、後述する方法で測定される繊維および密度より平均断面積を算出する。このようにして求めた単繊維引張強度を強度の対数と破壊確率 F の関数 $1/(1-F)$ の二重対数とでワイブルプロットしてその傾きからワイブル形状係数を算出する。

20

【0090】

本発明の第2ワイブル形状係数 m'' は破壊確率 F が0.3～1の範囲での直線近似により求められるワイブル形状係数と定義する。第2ワイブル形状係数 m'' は5.7以上であることが好ましい。前述した m はワイブルプロットから1直線近似して求めるものであるが、炭素繊維のワイブルプロットは屈曲することも多く見られる。該屈曲点より低強度側の材料は欠陥を多く含有し、ワイブル形状係数が大きいことが多く、該屈曲点より高強度側の材料はワイブル形状係数が小さいことが多い。複合材料としての破断状況を観察すると単繊維の破断により破断点付近で応力集中が発生して隣接単繊維の破断誘発を発生させやすいものの、1本の単繊維の破断がきっかけで複合材料全体の破断と至ることはなく、単繊維の破断が全単繊維のうちの10～30%程度の本数で起きたときに複合材料としての破断が起こることが多い。そのため、該屈曲点より低強度側のワイブル形状係数は複合材料強度に影響を与えにくいことがあり、該屈曲点より高強度側のワイブル形状係数が重要であることが多い。該屈曲点は破壊確率 F が0.1～0.6程度で変動するものであるが、0.3～1の範囲でワイブル形状係数を求めてもその値に大差なく、技術的意義を誤ることはない。 m'' は m と同様の考え方で制御することができ、該屈曲点より低強度側のワイブル形状係数を大きくする、すなわち、均一かつ大きなサイズの欠陥を有するようにすることで m'' を高くすることができる。 m'' を5.7以上とすることは、欠陥の起因となることを極力少なくした均質であり、分子鎖のつながりの大きな前駆体繊維を用いることで達成される。 m'' が5.7未満であると、得られるCFRPにおいて引張強度の変動係数(CV値)が大きくなることがある。

30

40

【0091】

本発明では、単繊維引張試験の1直線近似したワイブルプロットの相関係数の二乗を R^2 と定義する。本発明の R^2 が好ましくは0.98～1であり、より好ましくは0.99～1である。1-F (F :破壊確率)をx軸に、S (負荷する応力の積)をy軸にとってプロットすると、Sの最大値が一方向CFRPの引張強度と相関が高い。Sのプロットは上に凸の変曲点が一つの曲線となることが理想であるが、屈曲度が高い場合は変曲点が複数ある曲線となり、平均単繊維引張強度の割にSの最大値が小さく、有効に力学的特性を発揮することができないことが多い。このSは、破断した単繊維の分の応力を他の単繊維

50

が均質に負担することを想定しており、破断した単繊維周辺の応力集中が起こるため、複合材料特性を直接示すものではないが、 S は間接的に複合材料の特性を示す一つの指標として有効である。かかる R^2 は、ワイブルプロットの屈曲度を示し、その相関係数が小さいほどワイブルプロットが屈曲している。かかる R^2 が0.98未満であると一方向複合材料の力学的特性を満足させるためには炭素繊維の力学的特性の平均値を向上させる必要がある傾向にある。かかる相関係数の二乗 R^2 は炭素繊維に分布している欠陥とは別の大きな欠陥を低減することにより1に近づけることができる。その大きな欠陥は、前駆体繊維製造時の融着や原料重合体溶液中に含まれる異物、工程通過時の汚れなどで形成され、それらを低減することが好ましい。なお、単繊維引張試験における破断面の破壊の起点を電子顕微鏡で観察して、その大きさから判断するマイクロ欠陥やマクロ欠陥は、単繊維引張強度の高強度と低強度に分類できるわけではなく、相関係数の二乗 R^2 との関係は低い。

10

【0092】

また、本発明の炭素繊維は、そのストランド引張強度 TS が6~9 GPaである。従来の炭素繊維は、結晶子サイズと引張弾性率が式(5)を満たし、 m が6以上である場合、その TS は6 GPa未満である。複合材料の引張強度および耐衝撃強度向上を目的として該炭素繊維が使用されても、構造材の軽量化において顕著な効果を得るに至っていない。現在のこの分野における要望を満足させるには、 TS は、6 GPa以上であることが好ましく、6.5 GPa以上がより好ましく、7 GPa以上が更に好ましい。

【0093】

本発明の炭素繊維の結晶子サイズ L_c は1.5~2.6 nmである。炭素繊維の L_c が、1.5未満である場合、引張強度が低く、1.8 nm未満である場合、結晶性が低く、 YM が低く、2.6 nmを超える場合には、圧縮強度が低く、いずれも構造部材として引張弾性率と圧縮強度のバランスが悪いことがある。よりバランスさせるために L_c は、好ましくは1.8~2.6 nmであり、より好ましくは2~2.4 nmである。炭素繊維の L_c は、炭化温度により制御でき、炭化温度を高めると L_c は大きくなる。

20

【0094】

本発明の炭素繊維は、その平均単繊維径が、2~7 μm であることが好ましく、更に好ましくは5~7 μm である。平均単繊維径が小さいほど平均引張強度のポテンシャルは高いが、5 μm より小さいと、体積に対して表面積が大きいので繊維化後の工程で欠陥が生成しやすく、ワイブル形状係数が悪化しやすくなることがある。また、平均単繊維径が7 μm より大きいと、単繊維内部の耐炭化処理が不十分となるため、 YM が向上しにくいことがある。

30

【0095】

また、本発明の炭素繊維は繊維束を構成する単繊維の本数が12000~48000本であることが好ましく、更に好ましくは24000~48000本である。単繊維の本数が少ないとイオン注入やプラズマ処理などの高次加工処理を均一に行いやすい効果はあるものの、大型構造材料として使用する場合には、使用する糸条数が増え、生産効率が低下することがある。単繊維の本数は12000本以上あれば、十分な生産効率を得られることが多い。また、単繊維の本数が48000本を超えると焼成工程で不均一な処理となり、 m が小さくなることがある。

40

【0096】

さらに本発明の炭素繊維の製造方法について説明する。上述したような方法で、耐炭化繊維が製造され、さらに以下に述べるような方法で、かかる耐炭化繊維を焼成することにより、炭素繊維を製造することができる。

【0097】

予備炭化の温度は、300~800℃が好ましい。なお、予備炭化における昇温速度は、500℃/分以下に設定されることが好ましい。

【0098】

予備炭化を行う際の延伸比は、1~1.3、好ましくは1.1~1.3、より好ましくは1.1~1.2とする。予備炭化を行う際の延伸比が1を下回ると、得られる予備炭化

50

繊維の配向度が不十分となり、炭素繊維のストランド引張弾性率が低下する。また、予備炭化を行う際の延伸比が1.3を超えると、毛羽発生や糸切れ発生により、プロセス性が低下する。

【0099】

炭化の温度は、1,000～2,000℃、好ましくは1,200～1,800℃、より好ましくは1,300～1,600℃とする。一般に炭化温度が高いほど、ストランド引張弾性率は高まるものの、引張強度は1,500℃付近で極大となるため、両者のバランスを勘案して、炭化の温度を設定する。

【0100】

炭化を行う際の延伸比は、0.96～1.05、好ましくは0.97～1.05、より好ましくは0.98～1.03とする。炭化を行う際の延伸比が0.96を下回ると、得られる炭素繊維の配向度や緻密性が不十分となり、ストランド引張弾性率が低下する。また、炭化を行う際の延伸比が1.05を超えると、毛羽発生や糸切れ発生により、プロセス性が低下する。

10

【0101】

得られた炭素繊維はその表面改質のため、電解処理することができる。電解処理に用いられる電解液には、硫酸、硝酸および塩酸等の酸性溶液や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、炭酸アンモニウムおよび重炭酸アンモニウムのようなアルカリまたはそれらの塩を水溶液として使用することができる。ここで、電解処理に要する電気量は、適用する炭素繊維の炭化度に応じて適宜選択することができる。

20

【0102】

電解処理により、得られる繊維強化複合材料において炭素繊維マトリックスとの接着性が適正化することができる。具体的には、接着が強すぎて複合材料の脆性的な破壊が起こる問題や、繊維方向の引張強度が低下する問題や、繊維方向における引張強度は高いものの樹脂との接着性に劣り、非繊維方向における強度特性が発現しないという問題が解消される。電解処理により得られる繊維強化複合材料において、繊維方向と非繊維方向の両方向にバランスのとれた強度特性が発現されるようになる。

【0103】

電解処理の後、炭素繊維に集束性を付与するため、サイジング処理を施すこともできる。サイジング剤には、使用する樹脂の種類に応じて、マトリックス樹脂等との相溶性の良いサイジング剤を適宜選択することができる。

30

【0104】

本発明により得られる炭素繊維は、種々の成形法に供することができる。例えば、プリプレグとしてオートクレーブ成形する、織物などのプリフォームとしてレジントランスファーモールドディングで成形する、およびフィラメントワインディングで成形するなどが例示される。これらの成形品はさらに、航空機部材、圧力容器部材、自動車部材、釣り竿およびゴルフシャフトなどのスポーツ部材として好適に用いられる。

【実施例】

【0105】

40

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。本実施例で用いた各種特性の測定方法を次に説明する。

<各種分子量： M_{z+1} 、 M_z 、 M_w 、 M_n >

測定しようとする重合体が濃度0.1重量%でジメチルホルムアミド（0.01N-臭化リチウム添加）に溶解した検体溶液を作製する。前駆体繊維について測定する場合には、前駆体繊維を溶媒に溶解して前記検体溶液とする必要があるが、前駆体繊維は高度に配向し、緻密であるほど溶解しにくく、溶解時間が長いほど、また、溶解温度が高いほど低分子量に測定される傾向にあるので、前駆体繊維を微粉碎して、40℃に制御された溶媒中においてスターラーで攪拌しながら1日溶解する。得られた検体溶液について、GPC装置を用いて、次の条件で測定したGPC曲線から分子量の分布曲線を求め、 M_{z+1} 、

50

M_z、M_w、M_nを算出する。

- ・カラム : 極性有機溶媒系GPC用カラム
- ・流速 : 0.5 ml/min
- ・温度 : 75℃
- ・試料濾過 : メンブレンフィルター (0.45 μmカット)
- ・注入量 : 200 μl
- ・検出器 : 示差屈折率検出器

M_wは、分子量が異なる分子量既知の単分散ポリスチレンを少なくとも6種類用いて、溶出時間—分子量の検量線を作成し、その検量線上において、該当する溶出時間に対応するポリスチレン換算の分子量を読み取ることにより求める。

10

【0106】

本実施例では、GPC装置として(株)島津製作所製CLASS-LC2010を、カラムとして東ソー(株)製TSK-GEL-α-M(×2)+東ソー(株)製TSK-guard Column αを、ジメチルホルムアミドおよび臭化リチウムとして和光純薬工業(株)製を、メンブレンフィルターとしてミリポアコーポレーション製0.45 μm-FHLP FILTERを、示差屈折率検出器として(株)島津製作所製RID-10AVを、検量線作成用の単分散ポリスチレンとして、分子量184,000、427,000、791,000および1,300,000、1,810,000、4,210,000のものを、それぞれ用いた。

<紡糸溶液の粘度>

20

B型粘度計として(株)東京計器製B8L型粘度計を用い、ローターNo.4を使用し、紡糸溶液粘度が0~100 Pa・sの範囲は、ローター回転数6 r.p.m.で、また粘度が100~1000 Pa・sの範囲は、ローター回転数0.6 r.p.m.で、いずれも45℃の温度における紡糸溶液の粘度を測定した。

<前駆体繊維および耐炎化繊維の結晶配向度>

繊維軸方向の配向度は、次のように測定した。繊維束を40mm長に切断して、20mgを精秤して採取し、試料繊維軸が正確に平行になるようにそろえた後、試料調整用治具を用いて幅1mmの厚さが均一な試料繊維束に整えた。薄いコロジオン液を含浸させて形態が崩れないように固定した後、広角X線回折測定試料台に固定した。X線源として、Niフィルターで単色化されたCuのKα線を用い、2θ=17°付近に観察される回折の最高強度を含む子午線方向のプロファイルの広がり半価幅(H°)から、次式を用いて結晶配向度(%)を求めた。

30

【0107】

$$\text{結晶配向度}(\%) = [(180 - H) / 180] \times 100$$

なお、上記広角X線回折装置として、島津製作所製XRD-6100を用いた。

<前駆体繊維の単繊維織度>

単繊維の本数6,000の繊維を1巻き1m金枠に10回巻いた後、その重量を測定し、10,000m当たりの重量を算出することにより求めた。

<限界耐炎化延伸倍率>

得られた前駆体繊維を、雰囲気温度を240℃一定に保たれ、炉長7.5mである横型熱風循環炉に導入した。炉の前後には前駆体繊維を送り出し、引き取るローラーが配置されており、引き取るローラー速度を2.5m/分に保持したまま、送り出しローラー速度を変えて延伸倍率を測定した。ローラー速度は延伸比0.1ずつ変化させ、各速度で速度変更9分後から3分間毛羽の個数を数えた。毛羽が10個/m以上となるか、10本以上の繊維が部分的に糸切れするか、繊維束全体が糸切れするかのいずれかを限界耐炎化倍率を超えたとし、その0.1延伸比手前を限界耐炎化延伸倍率とした。

40

【0108】

<炭素繊維束の引張強度および弾性率>

JIS R7608(2007年)「樹脂含浸ストランド試験法」に従って求める。測定する炭素繊維の樹脂含浸ストランドは、3、4-エポキシクロヘキシルメチルー3、

50

4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート（100重量部）／3フッ化ホウ素モノエチルアミン（3重量部）／アセトン（4重量部）を、炭素繊維または黒鉛化繊維に含浸させ、130℃の温度で30分硬化させて作製する。また、炭素繊維のストランドの測定本数は6本とし、各測定結果の平均値を引張強度とする。本実施例では、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートとして、ユニオンカーバイド（株）製“ベークライト”（登録商標）ERL4221を用いた。

＜炭素繊維束の引張強度および弾性率＞

JIS R7608（2007年）「樹脂含浸ストランド試験法」に従って求める。測定する炭素繊維の樹脂含浸ストランドは、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート（100重量部）／3フッ化ホウ素モノエチルアミン（3重量部）／アセトン（4重量部）を、炭素繊維または黒鉛化繊維に含浸させ、130℃の温度で30分硬化させて作製する。また、炭素繊維のストランドの測定本数は6本とし、各測定結果の平均値を引張強度とする。本実施例では、3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートとして、ユニオンカーバイド（株）製“ベークライト”（登録商標）ERL4221を用いた。

＜炭素繊維の単繊維引張強度のワイブル形状係数 m 、 m' 、相関係数の二乗 R^2 ＞

炭素繊維の単繊維引張強度は、JIS R7606（2000年）に基づいて、以下の通りにして求めた。まず、20cmの長さの前駆体繊維の束をそれぞれの単繊維の本数が前駆体繊維の束の $25 \pm 5\%$ となるように4分割し、分割した4つの束それぞれから単繊維を無作為に100サンプリングした。サンプリングした単繊維は、穴あき台紙に接着剤を用いて固定した。単繊維を固定した台紙を引張試験機に取り付け、試長25mm、引張速度5mm／分、条件で引張試験をおこなった。ワイブル形状係数は以下の式の定義を基に求めた。

【0109】

$$\ln \ln \{1 / (1 - F)\} = m \ln \sigma + C$$

F は、破壊確率であり、対称試料累積分布法により求めた。、 σ は単繊維引張強度（MPa）、 m はワイブル形状係数、 C は定数である。 $\ln \ln \{1 / (1 - F)\}$ と $\ln \sigma$ でワイブルプロットし、これを1次近似した傾きから m を求めた。そのときの相関係数が R である。また、 F が0.3～1の範囲において $\ln \ln \{1 / (1 - F)\}$ と $\ln \sigma$ を1次近似した傾きから m' を求めた。

【0110】

単繊維の断面積は、JIS R7607（2000年）に基づいて、測定する繊維束について、単位長さ当たりの重量（g／m）を密度（g／m³）で除して、さらに単繊維の本数で除して単繊維断面積を求めた。

【0111】

＜前駆体繊維の単繊維引張強度のワイブル形状係数 $m(P)$ ＞

引張速度を5mm／分とした以外は炭素繊維と同様の方法で行った。

【0112】

＜炭素繊維の結晶子サイズ＞

測定に供する炭素繊維を引き揃え、コロジオン・アルコール溶液を用いて固めることにより、長さ4cm、1辺の長さが1mmの四角柱の測定試料を用意する。用意された測定試料について、広角X線回折装置を用いて、次の条件により測定を行った。

【0113】

- ・ X線源：CuK α 線（管電圧40kV、管電流30mA）
- ・ 検出器：ゴニオメーター＋モノクロメーター＋シンチレーションカウンター
- ・ 走査範囲： $2\theta = 10 \sim 40^\circ$
- ・ 走査モード：ステップスキャン、ステップ単位 0.02° 、計数時間2秒。

【0114】

得られた回折パターンにおいて、 $2\theta = 25 \sim 26^\circ$ 付近に現れるピークについて、半値幅を求め、この値から、次のシェラー（Scherrer）の式により結晶サイズを算

10

20

30

40

50

出した。

【0115】

結晶子サイズ (nm) = $K \lambda / \beta_0 \cos \theta_B$

但し、

K : 1.0、 λ : 0.15418 nm (X線の波長)

β_0 : $(\beta_E^2 - \beta_1^2)^{1/2}$

β_E : 見かけの半値幅 (測定値) rad、 β_1 : 1.046×10^{-2} rad

θ_B : Braggの回析角。

【0116】

なお、上記広角X線回折装置として、島津製作所製XRD-6100を用いた。

10

【0117】

<前駆体繊維および炭素繊維の平均単繊維径>

測定する前駆体繊維束あるいは、炭素繊維束について、単位長さ当たりの重量 A_f (g/m) および比重 B_f (g/cm³) を求める。測定する繊維束の単繊維の本数を C_f とし、繊維の平均単繊維径 (μ m) を、下記式で算出した。なお、比重はアルキメデス法で行い、比重液は、炭素繊維の測定時はオージクロロベンゼン、前駆体繊維の測定時はエタノールを用いて行った。

【0118】

繊維の平均単繊維径 (μ m)

= $((A_f / B_f / C_f) / \pi)^{(1/2)} \times 2 \times 10^3$

20

<炭素繊維のラマン分光法>

測定装置および、測定条件は以下のとおりで行った。

測定装置：JobinYvon製RamanorT-64000マイクロプローブ (顕微モード)

対物レンズ：100倍

ビーム径：1 μ m

レーザー種類：Ar⁺ (励起波長は514.5 nm)

レーザーパワー：1 mW

構成：640 mm Triple Monochromator

回折格子：600 gr/mm (Spectrograph製)

分散：Single、21 A/mm

30

スリット：100 μ m

検出器：CCD (JobinYvon製1024×256)

測定は、CF表面にレーザー光を集光し、偏光面は繊維軸と一致させた。各試料につき異なる単繊維を用いて $n = 6$ の測定を行った。スペクトル比較や解析はそれらの平均を用いた。ラマンスペクトルは、900～2000 cm⁻¹ の間で直線近似によりベースライン補正を行った結果である。各ラマンバンド強度の算出は、1360、1480、1600 cm⁻¹ の前後40データ点を対象に、二次関数を用いた最小二乗近似により極大点および極小点を見積もった。波数軸は低圧水銀灯の輝線である546.1 nmの発光線が1122.7 cm⁻¹ に相当するように校正した。

[比較例1]

40

AN100重量部、イタコン酸1重量部、ラジカル開始剤としてAIBN0.4重量部、および連鎖移動剤としてオクチルメルカプタン0.1重量部をジメチルスルホキシド370重量部に均一に溶解し、それを還流管と攪拌翼を備えた反応容器に入れた。反応容器内の空間部を酸素濃度が1000 ppmまで窒素置換した後、攪拌しながら下記の条件 (重合条件Aと呼ぶ。) による熱処理を行い、溶液重合法により重合して、PAN系重合体溶液を得た。

(1) 30℃から60℃へ昇温 (昇温速度10℃/時間)

(2) 60℃の温度で4時間保持

(3) 60℃から80℃へ昇温 (昇温速度10℃/時間)

(4) 80℃の温度で6時間保持

50

得られたPAN系重合体溶液を、重合体濃度が20重量%となるように調製した後、アンモニアガスをpHが8.5になるまで吹き込むことにより、イタコン酸を中和しつつ、アンモニウム基を重合体に導入し、紡糸溶液を得た。得られた紡糸溶液におけるPAN系重合体は、Mwが40万であり、 M_z/M_w が1.8、 M_{z+1}/M_w が3.0であり、紡糸溶液の粘度が50 Pa・sであった。得られた紡糸溶液を、濾過精度10 μmのフィルター通過後、40℃の温度で、孔数3,000、口金孔径0.12 mmの紡糸口金を用い、一旦空气中に吐出し、約2 mmの空間を通過させた後、3℃の温度にコントロールした20重量%ジメチルスルホキシドの水溶液からなる凝固浴に導入する乾湿式紡糸法により紡糸ドラフト率4の条件で紡糸し膨潤糸とした。得られた膨潤糸を水洗した後、張力を2.2 mN/dtexとして浴中で前延伸を行った。浴温度は65℃であり、延伸倍率は2.7倍であった。前延伸した糸条にアミノ変性シリコン系シリコン油剤を付与し、165℃の温度に加熱したローラーを用いて30秒間乾燥熱処理を行った後、後張力を5.3 mN/dtexとして、加圧水蒸気中で後延伸を行って炭素繊維前駆体繊維を得た。後延伸工程の加圧水蒸気圧は0.4 MPaに設定し、延伸倍率は5.2倍とした。得られた前駆体繊維のワイブル形状係数m(P)は10であり、単繊維強度の変動係数(CV)は12%であり、単繊維伸度の変動係数(CV)は7%であった。

10

[比較例2]

紡糸ドラフト率を5に、後延伸方法をスチームから乾熱に変え、後延伸倍率を3.0倍に変更した以外は実施例1と同様にして炭素繊維前駆体繊維を得た。

[実施例1]

20

AN100重量部、イタコン酸1重量部、およびジメチルスルホキシド130重量部を混合し、それを還流管と攪拌翼を備えた反応容器に入れた。反応容器内の空間部を酸素濃度が100 ppmまで窒素置換した後、ラジカル開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.002重量部を投入し、攪拌しながら下記の条件(重合条件Bと呼ぶ。)の熱処理を行った。

- ・ 65℃の温度で2時間保持
- ・ 65℃から30℃へ降温(降温速度120℃/時間)

次に、その反応容器中に、ジメチルスルホキシド240重量部、ラジカル開始剤としてAIBN0.4重量部、および連鎖移動剤としてオクチルメルカプタン0.1重量部を計量導入した後、さらに攪拌しながら比較例1における重合条件Aによる熱処理を行い、残存する未反応単量体を溶液重合法により重合してPAN系重合体溶液を得た。

30

【0119】

得られたPAN系重合体溶液を用いて重合体濃度が20重量%となるように調製した後、アンモニアガスをpHが8.5になるまで吹き込むことにより、イタコン酸を中和しつつアンモニウム基をPAN系重合体に導入し、紡糸溶液を得た。得られた紡糸溶液におけるPAN系重合体は、Mwが48万、 M_z/M_w が5.7、 M_{z+1}/M_w が14であり、紡糸溶液の粘度は45 Pa・sであった。紡糸溶液を上記のようにして得た紡糸溶液に変更した以外は比較例1と同様にして紡糸を行った。得られた前駆体繊維の品位は優れており、紡糸工程も安定してサンプリングできた。前駆体繊維の M_z/M_w は紡糸溶液と比較して低下したが、比較例1と比較して高い値を保持しており、限界耐炎化延伸倍率が高まった。

40

[実施例2]

紡糸ドラフト率を12に、後延伸方法をスチームから乾熱に変え、後延伸倍率を1.1倍に変更した以外は実施例1と同様にして紡糸を行った。得られた前駆体繊維の品位は優れており、紡糸工程も非常に安定してサンプリングできた。後延伸倍率を低下させることで、前駆体繊維の M_z/M_w は紡糸溶液のそれと比較してわずかに低下する程度に留まり、限界耐炎化延伸倍率が高かった。

[実施例3]

乾燥後の延伸倍率を2.0倍に変更した以外は実施例2と同様にして紡糸を行った。得られた前駆体繊維の品位は優れており、紡糸工程も非常に安定してサンプリングできた。

50

前駆体繊維の M_z/M_w は実施例2より低下したが、それでもなお高い値を保持しており、限界耐炎化延伸倍率が高かった。

[実施例4]

1回目のAIBNの投入量を0.001重量部に変更したこと、反応容器内の空間部を酸素濃度が1000ppmまで窒素置換したこと、重合条件Aを以下の重合条件Cに変更した以外は、実施例1と同様にして紡糸溶液を得た。

(1) 70℃の温度で4時間保持

(2) 70℃から30℃へ降温（降温速度120℃/時間）

得られた紡糸溶液におけるPAN系重合体は、 M_w が34万、 M_z/M_w が2.7、 M_{z+1}/M_w が7.2であり、紡糸溶液の粘度は40Pa・sであった。紡糸溶液を上記のようにして得た紡糸溶液に変更した以外は比較例1と同様にして紡糸を行った。得られた前駆体繊維の品位は優れており、紡糸工程も安定してサンプリングできた。前駆体繊維の M_z/M_w は紡糸溶液のそれと比較してわずかに低下したが、比較例1と比較して高い値を保持しており、限界耐炎化延伸倍率が高まった。得られた前駆体繊維のワイブル形状係数 $m(P)$ は13であり、単繊維強度のばらつき(CV)は9%であり、単繊維伸度のばらつき(CV)は7%であった。

[実施例5]

1回目のAIBNの投入量を0.002重量部に変更したこと、重合条件Cにおいて保持時間を1.5時間にした以外は、実施例4と同様にして紡糸溶液を得た。得られた紡糸溶液におけるPAN系重合体は、 M_w を32万、 M_z/M_w を3.4、 M_{z+1}/M_w を12であり、紡糸溶液の粘度は35Pa・sであった。紡糸溶液を上記のようにして得た紡糸溶液に変更した以外は比較例1と同様にして紡糸を行った。得られた前駆体繊維の品位は優れており、紡糸工程も安定してサンプリングできた。前駆体繊維の M_z/M_w は紡糸溶液のそれと比較してわずかに低下したが、比較例1と比較して高い値を保持しており、限界耐炎化延伸倍率が高まった。

[実施例6]

AN100重量部、イタコン酸1重量部、およびジメチルスルホキシド360重量部を混合し、それを還流管と攪拌翼を備えた反応容器に入れた。反応容器内の空間部を酸素濃度が100ppmまで窒素置換した後、重合開始剤としてAIBN0.003重量部を投入し、攪拌しながら下記の条件の熱処理を行った。

(1) 60℃の温度で3.5時間保持

次に、その反応容器中に、ジメチルスルホキシド10重量部、重合開始剤としてAIBN0.4重量部、および連鎖移動剤としてオクチルメルカプタン0.1重量部を計量導入した後、さらに攪拌しながら下記の条件の熱処理を行い、残存する未反応単量体を溶液重合法により重合してPAN系重合体溶液を得た。

(2) 60℃の温度で4時間保持

(3) 60℃から80℃へ昇温（昇温速度10℃/時間）

(4) 80℃の温度で6時間保持

得られたPAN系重合体溶液を、重合体濃度が20重量%となるように調製した後、アンモニアガスをpHが8.5になるまで吹き込むことにより、イタコン酸を中和しつつ、アンモニウム基を重合体に導入し、紡糸溶液を得た。

【0120】

得られた紡糸溶液におけるPAN系重合体は、 M_w が40万、 M_z/M_w が5.2、 M_{z+1}/M_w が10、紡糸溶液の粘度は55Pa・sであった。紡糸溶液を上記のようにして得た紡糸溶液に変更した以外は実施例1と同様にして紡糸を行った。得られた前駆体繊維の品位は優れており、紡糸工程も非常に安定してサンプリングできた。前駆体繊維の M_z/M_w は紡糸溶液のそれと比較してわずかに低下したが、高い値を保持しており、限界耐炎化延伸倍率が高まった。

[比較例3]

AN100重量部、イタコン酸1重量部、およびラジカル開始剤としてAIBN0.2

10

20

30

40

50

重量部をジメチルスルホキシド 460 重量部に均一に溶解し、それを還流管と攪拌翼を備えた反応容器に入れた。反応容器内の空間部を酸素濃度が 1000 ppm まで窒素置換した後、攪拌しながら前記の重合条件 A の熱処理を行い、溶液重合法により重合して、PAN 系重合体溶液を得た。得られた PAN 系重合体溶液を、重合体濃度が 15 重量%となるように調製した後、アンモニアガスを pH が 8.5 になるまで吹き込むことにより、イタコン酸を中和しつつ、アンモニウム基を重合体に導入し、紡糸溶液を得た。得られた紡糸溶液における PAN 系重合体は、Mw が 65 万、 M_z/M_w が 1.8、 M_{z+1}/M_w が 3.0 であり、紡糸溶液の粘度は 95 Pa・s であった。紡糸溶液を上記のようにして得た紡糸溶液に変更した以外は比較例 1 と同様にして紡糸を行った。前駆体繊維の M_z/M_w は紡糸溶液のそれと変化なく、限界耐炎化延伸倍率は低かった。

10

[比較例 4]

紡糸溶液を比較例 3 で得た紡糸溶液に変更した以外は実施例 2 と同様にして紡糸を行った。前駆体繊維の M_z/M_w は低いため、限界耐炎化延伸倍率は実施例 2 や 6 より低かった。

【0121】

上記実施例および比較例での実験条件や、得られた前駆体繊維の特性などをまとめて、表 1 に示す。

[実施例 8]

AN 100 重量部、イタコン酸 1 重量部、およびジメチルスルホキシド 230 重量部を混合し、それを還流管と攪拌翼を備えた反応容器に入れた。反応容器内の空間部を酸素濃度が 1000 ppm まで窒素置換した後、重合開始剤として AIBN 0.002 重量部および連鎖移動剤としてオクチルメルカプタン 0.01 重量部を投入し、攪拌しながら下記の条件の熱処理を行った。

20

(1) 65℃の温度で 1 時間保持

(2) 65℃から 30℃へ降温 (降温速度 120℃/時間)

次に、その反応容器中に、ジメチルスルホキシド 10 重量部、重合開始剤として AIBN 0.4 重量部、および連鎖移動剤としてオクチルメルカプタン 0.3 重量部を計量導入した後、さらに攪拌しながら比較例 1 における重合条件 A による熱処理を行い、残存する未反応単量体を溶液重合法により重合して PAN 系重合体溶液を得た。

【0122】

30

得られた PAN 系重合体溶液を用いて重合体濃度が 27 重量%となるように調製した後、アンモニアガスを pH が 8.5 になるまで吹き込むことにより、イタコン酸を中和しつつアンモニウム基を PAN 系重合体に導入し、紡糸溶液を得た。得られた紡糸溶液における PAN 系重合体は、Mw が 20 万、 M_z/M_w が 3.3、 M_{z+1}/M_w が 1.4 であり、紡糸溶液の粘度は 95 Pa・s であった。紡糸溶液を上記のようにして得た紡糸溶液に変更して、紡糸温度を 80℃に設定して、製糸条件を表 1 に示すようにした以外は比較例 1 と同様にして紡糸を行った。得られた前駆体繊維の品位は優れており、限界耐炎化延伸倍率が高かった。

[実施例 9]

AN 100 重量部、イタコン酸 1 重量部、およびジメチルスルホキシド 130 重量部を混合し、それを還流管と攪拌翼を備えた反応容器に入れた。反応容器内の空間部を酸素濃度が 100 ppm まで窒素置換した後、ラジカル開始剤として 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.002 重量部を投入し、攪拌しながら下記の条件の熱処理を行った。

40

(1) 65℃の温度で 5 時間保持

・ 65℃から 30℃へ降温 (降温速度 120℃/時間)

次に、その反応容器中に、ジメチルスルホキシド 610 重量部、ラジカル開始剤として AIBN 0.2 重量部、および連鎖移動剤としてオクチルメルカプタン 0.01 重量部を計量導入した後、さらに攪拌しながら比較例 1 における重合条件 A による熱処理を行い、残存する未反応単量体を溶液重合法により重合して PAN 系重合体溶液を得た。

50

【0123】

得られたPAN系重合体溶液を用いて重合体濃度が10重量%となるように調製した後、アンモニアガスをpHが8.5になるまで吹き込むことにより、イタコン酸を中和しつつアンモニウム基をPAN系重合体に導入し、紡糸溶液を得た。得られた紡糸溶液におけるPAN系重合体は、Mwが59万、 M_z/M_w が5.2、 M_{z+1}/M_w が14であり、紡糸溶液の粘度は10Pa・sであった。紡糸溶液を上記のようにして得た紡糸溶液に変更して、紡糸温度を20℃に設定して、製糸条件を表1に示すようにした以外は比較例1と同様にして紡糸を行った。得られた前駆体繊維の品位は優れており、限界耐炎化延伸倍率が高かった。

[比較例5]

実施例1と同じ紡糸溶液を用いた。紡糸溶液を、目開き0.5μmのフィルター通過後、40℃の温度で、孔数6,000、口金孔径0.15mmの紡糸口金を用い、一旦空气中に吐出し、約2mmの空間を通過させた後、3℃の温度にコントロールした20重量%ジメチルスルホキシドの水溶液からなる凝固浴に導入する乾湿式紡糸法により紡糸し凝固糸条とした。また、紡糸ドラフト率4の条件で凝固糸条を得、水洗した後、90℃の温水中で3倍の浴中延伸倍率で延伸し、さらにアミノ変性シリコン系シリコン油剤を付与し、165℃の温度に加熱したローラーを用いて30秒間乾燥を行い、5倍の加圧水蒸気延伸を行い、前駆体繊維を得た。得られた前駆体繊維の品位は優れていたものの、限界耐炎化延伸倍率は比較例と同等であった。

【0124】

上記のようにして得られた表2に示す前駆体繊維を、繊維束を構成する単繊維の本数6,000本のまま、240～260℃の温度の温度分布を有する空气中において延伸比1.0で延伸しながら90分間耐炎化处理し、耐炎化繊維を得た。続いて、得られた耐炎化繊維を300～700℃の温度の温度分布を有する窒素雰囲気中において、延伸比1.2で延伸しながら予備炭化处理を行い、さらに最高温度1500℃の窒素雰囲気中において、延伸比を0.97に設定して炭化处理を行い、連続した炭素繊維を得た。耐炎化工程での延伸比に余裕があったためこのときの焼成工程通過性はいずれも良好であった。

[実施例9～17、比較例6～8]

上記のようにして得られた表2に示す前駆体繊維を、8本合糸し、繊維束を構成する単繊維の本数24,000本とした上で、240～260℃の温度の温度分布を有する空气中において、表2に示す延伸比で延伸しながら90分間耐炎化处理し、耐炎化繊維を得た。続いて、得られた耐炎化繊維を300～700℃の温度の温度分布を有する窒素雰囲気中において、延伸比1.2で延伸しながら予備炭化处理を行い、予備炭化繊維束を得た。得られた予備炭化繊維束を、最高温度1,500℃の窒素雰囲気中において、延伸比を0.96で、予備炭化繊維束の炭化处理を行い連続した炭素繊維を得た。実施例においては、耐炎化工程・予備炭化工程・炭化工程と毛羽がほとんど認められず、生産安定性および品位はいずれも良好であった。比較例においては、耐炎化工程・予備炭化工程・炭化工程と毛羽が発生しており、生産安定性および品位はいずれも良好とはいえず、実施例との差は歴然であった。特に、比較例6および7は限界耐炎化延伸倍率の割に低い延伸倍率から少ないが毛羽が出ており、品位が悪かった。得られた耐炎化繊維の配向度および炭素繊維束のストランド物性を測定した結果を表2に示す。

[実施例18～20、比較例9～11]

炭化处理の最高温度を表3に示すように変更した以外は、実施例17または比較例6と同様にして炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維束の評価結果を表3に示す。

【0125】

【表 1】

	紡糸溶液					紡糸条件				前駆体繊維特性					
	Mw(P)	Mz(P)/ Mw(P)	M _{z+1} (P)/ Mw(P)	粘度 (Pa・s)	重合体 濃度 (%)	紡糸 ドラフト (倍)	乾燥後 延伸倍率 (倍)	延伸 方法	全延伸 倍率 (倍)	Mw(F)	Mz(F)/ Mw(F)	配向度 (%)	織度 (dtex)	限界 耐炎化 延伸倍率 (倍)	ワグル 形状係数 m(P)
比較例 1	40	1.8	3.0	50	20	3	5.2	スチーム	13.8	28	1.6	93	0.7	1.2	10
比較例 2	40	1.8	3.0	50	20	5	3.0	乾熱	8.3	28	1.7	86	0.7	1.8	10
実施例 1	48	5.7	14	45	20	3	5.2	スチーム	13.8	35	2.0	93	0.7	1.3	11
実施例 2	48	5.7	14	45	20	12	1.1	乾熱	2.7	37	4.0	86	1.0	3.0	15
実施例 3	48	5.7	14	45	20	12	2.0	乾熱	3.5	36	3.5	87	0.7	2.4	15
実施例 4	34	2.7	7.2	40	20	3	5.2	スチーム	13.8	32	2.5	93	0.7	1.3	13
実施例 5	32	3.4	12	35	20	3	5.2	スチーム	13.8	31	3.3	93	0.7	1.3	14
実施例 6	40	5.2	10	55	20	12	1.1	乾熱	2.7	35	4.2	88	1.0	2.8	16
比較例 3	65	1.8	3.0	95	15	3	5.2	スチーム	13.8	29	1.8	93	0.7	1.2	10
比較例 4	65	1.8	3.0	95	15	12	1.1	乾熱	2.7	41	1.8	86	1.0	1.8	9
実施例 7	20	3.3	14	95	27	10	5.2	乾熱	5.5	20	3.3	90	0.7	1.5	12
実施例 8	59	5.2	14	10	10	24	1.1	乾熱	2.7	50	4.5	86	1.0	3.4	13
比較例 5	48	5.7	14	45	20	3	5.2	スチーム	13.8	34	1.9	93	0.7	1.2	10

【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	使用した 前駆体繊維	耐炎化 延伸倍率	耐炎系 配向度(%)	炭素繊維	
				強度(GPa)	弾性率(GPa)
実施例 9	実施例 1	1.15	86	6.3	335
実施例 10	実施例 4	1.15	86	6.5	335
実施例 11	実施例 5	1.15	86	6.8	335
比較例 6	比較例 1	1.15	86	6.0	335
実施例 12	実施例 2	1.2	78	6.0	325
実施例 13	実施例 2	1.4	80	6.7	330
実施例 14	実施例 2	1.6	83	7.2	335
実施例 15	実施例 3	1.2	78	6.5	325
実施例 16	実施例 3	1.4	80	7.0	330
実施例 17	実施例 3	1.6	83	7.5	335
比較例 7	比較例 2	1.2	78	5.4	325
比較例 8	比較例 2	1.4	80	5.8	330

10

【 0 1 2 7 】

20

【表 3】

	炭化温度 (°C)	強度 (GPa)	弾性率 (GPa)	L _c (nm)	ラマン分光法				ワイブルプロット		
					I _D /I _G	I _D /I _G	ν_G	ν_G +17I _D /I _G	m	m'	R ²
実施例 18	1300	7.8	290	1.8	0.886	0.754	1592.4	1605	7.3	6.7	0.95
実施例 19	1400	7.6	310	1.9	0.858	0.678	1595.9	1607	7.2	6.7	0.97
実施例 17	1500	7.5	335	2.1	0.835	0.547	1599.0	1608	7.0	6.7	0.99
実施例 20	1650	7.4	350	2.3	0.806	0.432	1598.1	1605	6.4	5.2	0.96
実施例 10	1500	6.5	335	2.1	0.834	0.547	1596.1	1605	6.3	6.0	0.98
比較例 9	1300	6.2	290	1.8	0.885	0.775	1588.4	1602	4.3	4.0	0.98
比較例 10	1400	6.2	310	1.9	0.867	0.693	1591.5	1603	4.2	3.8	0.98
比較例 6	1500	6.0	335	2.1	0.837	0.550	1595.0	1604	3.8	3.6	0.99
比較例 11	1650	5.5	350	2.3	0.809	0.440	1596.7	1604	3.6	3.3	0.97
比較例 5	1500	6.5	335	2.1	0.834	0.548	1595.1	1604	6.0	5.7	0.98

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-275717 (JP, A)
特開2002-161114 (JP, A)
特開平04-222229 (JP, A)
特開2002-371437 (JP, A)
特開2002-371438 (JP, A)
国際公開第2008/047745 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F 6/18

D01F 9/22