

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5691366号
(P5691366)

(45) 発行日 平成27年4月1日(2015.4.1)

(24) 登録日 平成27年2月13日(2015.2.13)

(51) Int.Cl.

F I

DO 1 F 9/22 (2006.01)

DO 1 F 9/22

DO 1 F 6/18 (2006.01)

DO 1 F 6/18

E

請求項の数 8 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2010-228247 (P2010-228247)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成22年10月8日 (2010.10.8)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2012-82541 (P2012-82541A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成24年4月26日 (2012.4.26)	(72) 発明者	渡邊 史宜
審査請求日	平成25年9月3日 (2013.9.3)		愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
		(72) 発明者	東レ株式会社愛媛工場内
		(72) 発明者	伊勢 昌史
			愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
		(72) 発明者	東レ株式会社愛媛工場内
			沖嶋 勇紀
			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	家城 雅美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素繊維の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維を空气中で熱処理する耐炎化工程が220 以上の温度で連続的に複数段で行なわれ、それぞれの段における熱処理温度が前段で熱処理されたポリアクリロニトリル繊維の減量開始温度よりも20 以上低い温度であり、かつポリアクリロニトリル系繊維に対して与えられる熱量の積算値が100 J・h / g ~ 500 J・h / gであることを特徴とする炭素繊維の製造方法。

【請求項 2】

炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維を空气中で熱処理する耐炎化工程が220 以上の温度で連続的に1段行なわれ、その際の熱処理温度がポリアクリロニトリル系繊維の減量開始温度よりも20 以上低い温度であり、かつポリアクリロニトリル系繊維に対して与えられる熱量の積算値が100 J・h / g ~ 700 J・h / gであることを特徴とする炭素繊維の製造方法。

【請求項 3】

それぞれの段における熱処理時間が、後段の熱処理時間が前段の熱処理時間と同じもしくは短く、かつ、第1段目の耐炎化工程で熱処理されたポリアクリロニトリル繊維の比重が、1.32 g / cc以下である請求項1記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 4】

炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維が、極限粘度1.0 ~ 10.0の範囲にあるポリアクリロニトリル系重合体からなることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載

10

20

の炭素繊維の製造方法。

【請求項 5】

炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維が、極限粘度 $1.0 \sim 5.0$ の範囲にあり、 Z 平均分子量 M_z と重量平均分子量 M_w との比で示される多分散度 M_z / M_w が $2.7 \sim 10.0$ であるポリアクリロニトリル系重合体からなることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 6】

炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維が、ポリアクリロニトリル系重合体を湿式紡糸法または乾湿式紡糸法により、紡糸口金から吐出させ紡糸する紡糸工程と、該紡糸工程で得られた繊維を乾燥熱処理する乾燥熱処理工程と、該乾燥熱処理工程で得られた繊維をスチーム延伸するスチーム延伸工程を経て製造された繊維であることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の炭素繊維の製造方法。

10

【請求項 7】

請求項 6 に記載の炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維を空気中で熱処理する耐炭化工程と、該耐炭化工程で得られた繊維を $300 \sim 800$ の温度の不活性雰囲気中において予備炭化する予備炭化工程と、該予備炭化工程で得られた繊維を $1,000 \sim 2,000$ の温度の不活性雰囲気中において炭化する炭化工程とからなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 8】

炭化工程における張力を $4.0 \text{ mN / dTex} \sim 35.0 \text{ mN / dTex}$ で炭化処理する請求項 7 記載の炭素繊維の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた引張弾性率と優れた引張強度を同時に満足する高性能炭素繊維を、生産性良く製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

炭素繊維は、環境問題の高まりから複合材料の強化繊維として、益々その用途が各種方面に広がり、重要性が高まっていると共に、更なる高性能化が強く求められている。炭素繊維については、従来は、引張特性など単一の特性向上要求が中心であり、その要求に応じて炭素繊維の諸特性の向上が図られてきた。しかしながら、近年は、炭素繊維について、複数の特性を同時にかつ高いレベルで満足することが求められている。特に、航空機の構造部材のように、いろいろな方向からの応力を受ける部位に適用される炭素繊維においては、引張弾性率と引張強度を同時に向上させることが、さらなる軽量化を達成するための重要な課題となっている。

30

【0003】

最も広く利用されているポリアクリロニトリル系炭素繊維は、炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維（炭素繊維用前駆体）を、 $200 \sim 300$ の温度の酸化性雰囲気下で熱処理して耐炭化繊維へと転換する耐炭化工程と、 $300 \sim 3000$ の温度の不活性雰囲気下で熱処理して炭素化する炭化工程を経て、工業的に製造される。この際、一般的に炭素繊維の引張弾性率は炭化工程における最高温度を高くするほど、得られる炭素繊維の引張弾性率を高くできることが知られている。しかしながら、炭化工程の最高温度を上げることは、黒鉛結晶の成長を促進し、得られる炭素繊維の引張強度を低下させてしまう。すなわち、同一の炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維（炭素繊維用前駆体）を用いて炭化温度の調整を行う限り、炭素繊維の引張弾性率と引張強度はトレードオフの関係にあり、どちらかの特性が犠牲になることが不可避である。そのため、引張強度を必要とする用途においては、炭化温度の制御以外の手段で引張弾性率を高める技術が求められている。

40

【0004】

50

また、産業用途では、性能と同時に低コストであることも強く要求されており、炭素繊維製造工程の中では、特に処理時間の長い耐炭化工程の生産性を向上することが必要である。

【0005】

これまで、耐炭化での工程時間を短縮する方法として、温度の異なる複数の炉を用いることにより耐炭化温度を高温化する方法や、耐炭化での工程時間を短縮とさらには炭素繊維の引張強度と弾性率を向上させる方法として、複数の炉から構成される耐炭化炉において、各炉を通過した炭素繊維前駆体繊維の密度に併せて伸長させる方法が提案されている（特許文献1～3参照。）。10

【0006】

しかしながら、特許文献1の提案では、耐炭化工程の温度制御領域を2～3にして、各領域でなるべく高温で処理しようとしているが、その処理時間は44～60分を要している。また、特許文献2の提案では、同様に耐炭化工程の温度制御領域を2～3にし、高温の領域での熱処理時間をより長くすることにより短時間での耐炭化を行なっているが、各領域の滞留時間を長くする手法では、連続的な耐炭化処理ができず、連続的に処理を行なうためには、対中時間を任意に変えることができる装置構成とする必要がある。また、特許文献3の提案では、耐炭化炉での伸長程度を複数段設定することや、耐炭化時間短縮のために3～6個の炉を要するなど、装置の巨大化と装置機構の複雑化をまねき、さらには耐炭系の総伸長度が50%程度と非常に高く、品位の低下の問題がある。20

【0007】

これら従来の技術は、特に耐炭化の工程時間短縮を目的としており、得られた炭素繊維の性能は十分高いものではない。以上のように、炭素繊維の性能および品質を損なうことなく生産性に優れた耐炭化の方法は、従来技術では不十分である。20

【0008】

また別に、熱媒粒子中で耐炭化処理し、耐炭化時の発熱を積極的に除熱することにより短時間で耐炭化を完了させる方法が提案されている（特許文献4参照。）。しかしながら、この提案では、繊維に付着した熱媒粒子を除去するための設備が必要であり、さらには熱媒粒子が不純物として炭素繊維の欠陥となるため、十分な強度が得られていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開昭58-163729号公報

【特許文献2】特開平6-294020号公報

【特許文献3】特開昭62-257422号公報

【特許文献4】特開平3-33220号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

そこで本発明の目的は、優れた引張強度と優れた引張弾性率を同時に満足する高性能炭素繊維を、生産性およびプロセス性を損なうことなく製造する方法を提供することにある。40

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、上記目的を達成せんとするものであり、本発明の炭素繊維の製造方法は以下に示すものである。

【0012】

本発明の炭素繊維の製造方法は、炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維を空气中で熱処理する耐炭化工程が220以上の温度で連続的に複数段で行なわれ、それぞれの段における熱処理温度が前段で熱処理されたポリアクリロニトリル繊維の減量開始温度よりも20以上低い温度であり、かつポリアクリロニトリル系繊維に対して与えられる熱量の50

積算値が $100 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以上 $500 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以下であることを特徴とする炭素繊維の製造方法である。

【0013】

また、本発明の炭素繊維の製造方法は、炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維を空气中で熱処理する耐炎化工程が 220 以上の温度で連続的に1段行なわれ、その際の熱処理温度がポリアクリロニトリル系繊維の減量開始温度よりも 20 以上低い温度であり、かつポリアクリロニトリル系繊維に対して与えられる熱量の積算値が $100 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以上 $700 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以下であることを特徴とする炭素繊維の製造方法である。

10

【0014】

本発明の炭素繊維の製造方法の好ましい態様によれば、前記の炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維を空气中で熱処理する工程が複数段で行なわれる際、それぞれの段における熱処理時間が、後段の熱処理時間が前段の熱処理時間と同じもしくは短く、かつ、第1段目の耐炎化工程で熱処理されたポリアクリロニトリル繊維の比重が、 $1.32 \text{ g} / \text{cc}$ 以下である。

【0015】

本発明の炭素繊維の製造方法の好ましい態様によれば、前記の炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維は、極限粘度が $1.0 \sim 10.0$ の範囲にあるポリアクリロニトリル系重

20

【0016】

本発明の炭素繊維の製造方法の好ましい態様によれば、前記の炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維は、極限粘度が $1.0 \sim 5.0$ の範囲にあり、Z平均分子量 M_z と重量平均分子量 M_w との比で示される多分散度 M_z / M_w が $2.7 \sim 10.0$ であるポリアクリロニトリル系重合体からなるものである。

【0017】

本発明の炭素繊維の製造方法の好ましい態様によれば、前記の炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維は、ポリアクリロニトリル系重合体を湿式紡糸法または乾湿式紡糸法により、紡糸口金から吐出させ紡糸する紡糸工程と、該紡糸工程で得られた繊維を乾燥熱処理する乾燥熱処理工程と、該乾燥熱処理工程で得られた繊維をスチーム延伸するスチーム延伸工程を経て製造された繊維である。

30

【0018】

本発明の炭素繊維の製造方法の好ましい態様によれば、前記の炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維を空气中で熱処理する耐炎化工程と、該耐炎化工程で得られた繊維を $300 \sim 800$ の温度の不活性雰囲気中において予備炭化する予備炭化工程と、該予備炭化工程で得られた繊維を $1,000 \sim 2,000$ の温度の不活性雰囲気中において炭化する炭化工程とからなるものである。

【0019】

本発明の炭素繊維の製造方法の好ましい態様によれば、前記の炭化工程における張力を $4.0 \text{ mN} / \text{dTex} \sim 35.0 \text{ mN} / \text{dTex}$ で炭化処理することである。

40

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、引張強度および引張弾性率を両立した炭素繊維を、生産性およびプロセス性を損なうことなく製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明者らは、引張強度と引張弾性率を両立できる高性能炭素繊維を製造するのに好適な耐炎系を、生産性およびプロセス性を損なうことなく製造する課題に対して、耐炎化工

50

程での温度と時間を制御することによりポリアクリロニトリル系繊維に対して与える熱量の積算値を小さくすることにより、安定的に高い引張強度を発現する炭素繊維が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0022】

本発明の炭素繊維の製造方法は、炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維が空气中220以上の温度で熱処理される際に与えられる熱量の積算値を、100J・h/g以上800J・h/g以下とするものである。

【0023】

すなわち本発明において、炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維を空气中で熱処理する際に与えられる熱量の積算値は、100J・h/g以上800J・h/g以下であり、好ましくは120J・h/g以上750J・h/g以下であり、更に好ましくは150J・h/g以上700J・h/g以下である。熱量の積算値が100J・h/g未満では、その後の予備炭化工程で糸切れが発生し炭素繊維として得ることができず、また、熱量の積算値が800J・h/gを上回ると、得られる炭素繊維の引張強度が高まらない。

【0024】

熱量の積算値は、熱処理されるポリアクリロニトリル繊維の温度を実測することにより正確に求めることができるが、走行するポリアクリロニトリル繊維の温度の測定は技術的に難しい。また、耐炎化温度に設定したオープンにポリアクリロニトリル繊維の糸束を導入し、該繊維糸束の温度を実測すると、通常の耐炎化時間(数十分)に対して十分短い時間でオープン内雰囲気温度と糸束温度が一致した。従って、ここでいうところの熱量の積算値は、耐炎化炉内のポリアクリロニトリル繊維の温度は、耐炎化温度と同じとみなし、耐炎化温度 T (K)と耐炎化炉の滞留時間 t (h)、およびポリアクリロニトリル繊維の比熱容量 $1.507\text{ J/g} \cdot$ を用いて、下式により求めた値である。

$$\cdot \text{熱量の積算値 (J} \cdot \text{h/g)} = T \times t \times 1.507$$

T : 炉耐炎化温度 (K)

t : 炉滞留時間 (h)。

【0025】

ここで耐炎化が1炉以上の耐炎化炉を用いて行なうことができ、1炉毎に温度と滞留時間が異なる場合は、下式となる。

$$\cdot \text{熱量の積算値 (J} \cdot \text{h/g)} = (T_1 \times t_1 + \dots + T_n \times t_n) \times 1.507$$

T_1 : 第1炉耐炎化温度 (K)

t_1 : 第1炉滞留時間 (h)

T_n : 第 n 炉耐炎化温度 (K)

t_n : 第 n 炉滞留時間 (h)。

【0026】

また、耐炎化炉が個別に分かれておらず、温度の異なる領域(段やセクション)に区切られている場合は、下式となる。

$$\cdot \text{熱量の積算値 (J} \cdot \text{h/g)} = (T_{1s} \times t_{1s} + \dots + T_{ns} \times t_{ns}) \times 1.507$$

T_{1s} : 第1領域耐炎化温度 (K)

t_{1s} : 第1領域炉滞留時間 (h)

T_{ns} : 第 n 領域耐炎化温度 (K)

t_{ns} : 第 n 領域滞留時間 (h)。

【0027】

さらに、炉内の温度が一定でない場合においては、下式となる。

$$\cdot \text{熱量の積算値 (J} \cdot \text{h/g)} = \sum (T_{nk} \times \Delta t_{nk}) \times 1.507$$

T_{nk} : 第 n 炉の位置 k における耐炎化温度 (K)

Δt_{nk} : 第 n 炉の位置 k の炉滞留時間 (h)。

【0028】

耐炎化炉の構成が1炉のみである場合、ポリアクリロニトリル系繊維を空气中で熱処理

する際に与えられる熱量の積算値は、 $100 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以上 $700 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $120 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以上 $650 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以下であり、更に好ましくは $150 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以上 $600 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以下である。

【0029】

また、耐炎化炉が複数炉である場合、もしくは複数の温度の異なる領域で構成される場合は、熱量の積算値は $100 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以上 $500 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $120 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以上 $450 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以下であり、更に好ましくは $150 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以上 $400 \text{ J} \cdot \text{h} / \text{g}$ 以下である。

【0030】

本発明において、耐炎化工程でポリアクリロニトリル系繊維に与えられる熱量の積算値が炭素繊維の強度に影響を与える理由は明確ではないが、一定以下の熱量のみを与えることにより、揮発分の生成が抑制され、炭素繊維の強度に影響を与えるボイドや欠陥の生成を抑えることができると考える。

【0031】

本発明において、耐炎化温度の下限は、 220 以上であり、好ましくは 225 以上であり、さらに好ましくは 230 以上である。耐炎化温度が 220 未満では、反応速度が非常に遅く、生産性を損なうだけでなく実質的にポリアクリロニトリル系繊維に与えられる熱量が過大になる。

【0032】

また、耐炎化温度の上限は、耐炎化炉で熱処理される前駆体繊維の熱重量分析測定より得られる重量減少開始温度よりも 20 以上低い温度が好ましく、より好ましくは 25 以下であり、更に好ましくは 30 以下である。耐炎化温度が 20 未満の場合は、揮発成分の多量生成によるボイドの発生や、糸痛みによる欠陥の生成により高強度な炭素繊維が得られず、場合によっては蓄熱が激しいことによる糸切れが生じることがある。ここで言うところの前駆体繊維とは、耐炎化炉が1炉である場合は、原料ポリアクリロニトリル系繊維のことであり、耐炎化炉が複数炉あるいは複数の温度の異なる領域で構成される場合は、その直前の炉または領域で耐炎化された耐炎化途中糸の繊維のことである。温度の異なる領域とは、糸束の進行方向に対して水平に炉内が分割された段状のそれぞれの段が異なる温度となっている場合や、糸束の進行方向に対して垂直方向に温度の異なるヒーターが配されており、それぞれのヒーターセクションが異なる温度となっている場合を示す。

【0033】

耐炎化に用いられる耐炎化炉が複数炉あるいは複数の温度の異なる領域（段やセクション）で構成される場合、それぞれの段における熱処理時間が、後段の熱処理時間が前段の熱処理時間と同じかもしくは短いことが好ましい。後段の熱処理時間が前段の熱処理時間よりも長い場合で、さらに耐炎化で与えられる熱量を前述の範囲内にしようとする場合では、前段での熱処理が足りないことにより後段での熱処理時に糸切れが生じ、また、後段での熱処理ができる程度まで前段での熱処理をおこなうと、耐炎化で与えられる熱量が大きくなり、得られる炭素繊維の引張強度向上の効果が小さくなる。

【0034】

また、1炉目あるいは最初の温度領域で熱処理されたポリアクリロニトリル系繊維の比重は、 $1.32 \text{ g} / \text{cc}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1.31 \text{ g} / \text{cc}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.30 \text{ g} / \text{cc}$ 以下である。この比重が $1.31 \text{ g} / \text{cc}$ を超えると、耐炎化の熱で糸切れが発生しない温度範囲で耐炎化を行う場合、耐炎化工程にかかる時間が長時間化するほか、耐炎化で与えられる熱量が大きくなり、得られる炭素繊維の引張強度向上の効果が小さくなる。

【0035】

本発明における炭素繊維製造用のポリアクリロニトリル系重合体は、少なくともアクリロニトリルが $95 \text{ mol} \%$ 以上からなることが好ましく、製糸性の向上や耐炎化促進の目的から $5 \text{ mol} \%$ を超えない範囲で共重合成分を共重合させてもよい。

【0036】

共重合量は、好ましくは3mol%以下であり、より好ましくは1mol%以下であり、更に好ましくは0.5mol%以下である。耐炎化反応を、速やかに進める目的から、少なくとも0.1mol%以上の耐炎化促進成分を共重合成分として共重合させることが好ましい態様である。

【0037】

上記の共重合成分である耐炎化促進成分の具体例としては、例えば、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、アクリルアミドおよびメタクリルアミド等が挙げられる。湿熱下融点 T_m の低下を防止するという目的からは、耐炎化促進効果の高いモノマーを少量用いることが好ましく、アミド基よりもカルボキシル基を有する耐炎化促進成分が好ましく用いられる。

10

【0038】

また、耐炎化促進成分に含有されるアミド基とカルボキシル基の数は、1つよりも2つ以上であることが好ましく、その観点からは、共重合成分である耐炎化促進成分としては、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、マレイン酸およびメサコン酸が好ましく、イタコン酸、マレイン酸およびメサコン酸がより好ましく、中でも、イタコン酸が最も好ましく用いられる。

【0039】

本発明で用いられる炭素繊維製造用のポリアクリロニトリル系重合体は、溶液重合、懸濁重合および乳化重合など公知の重合方式により得ることができるが、製糸延伸時の安定性を高める目的からは、溶液重合を用いることが好ましい。溶液重合は、重合開始から終了まで、また、紡糸原液となり紡糸に供する段階まで、ポリアクリロニトリルを単離する必要がなく、ポリアクリロニトリル溶液の状態における溶媒中のポリアクリロニトリル分子鎖の絡み合い状態が均一となることから、他の重合方法に比べて好ましい。

20

【0040】

本発明における炭素繊維製造用ポリアクリロニトリルは、ラジカル重合やアニオン重合など公知の重合方法により得ることができるが、工業的な観点からはラジカル重合を用いることが好ましい。

【0041】

本発明で用いられるポリアクリロニトリル系重合体の要件としては、次の(a)と(b)のいずれかを満たすものであることが好ましい。

30

(a) ポリアクリロニトリル系重合体A：極限粘度が1.0～10.0

(b) ポリアクリロニトリル系重合体B：極限粘度が1.0～5.0を満たし、かつZ平均分子量 M_z と重量平均分子量 M_w との比で示される多分散度 M_z/M_w が、2.7～10.0であり、好ましくは1.5～6.0である。

【0042】

上記の極限粘度が1.0を下回ると、得られる炭素繊維の引張弾性率や引張強度が高まらないことがある。また、極限粘度が10.0を上回ると、紡糸原液としたときのゲル化が顕著となり、紡糸することが困難となることがある。

【0043】

本発明において、前記した極限粘度は、重合時のモノマー、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することができる。

40

【0044】

上記の(b)ポリアクリロニトリル系重合体Bにおいては、極限粘度は、1.0～5.0を満たし、かつZ平均分子量 M_z と重量平均分子量 M_w との比で示される多分散度 M_z/M_w が2.7～10.0であるポリアクリロニトリル系重合体を用いることができる。(b)ポリアクリロニトリル系重合体Bの極限粘度のより好ましい範囲は1.2～4.5であり、さらに好ましくは1.5～3.5である。多分散度 M_z/M_w は、その数値が大きくなるほど分子量分布が高分子量側を中心としてブロードになることを示している。このような特徴から、ポリアクリロニトリル系重合体Bは、ポリアクリロニトリル系重合体

50

Aと比較して低極限粘度においても製糸性が安定しているが、ポリアクリロニトリル系重合体Bの極限粘度が1.0を下回ると、ポリアクリロニトリル重合体Aと同様に、得られる炭素繊維の引張弾性率や引張強度が高まらない。また、ポリアクリロニトリル系重合体Bの極限粘度が5.0を上回ると紡糸原液としたときのゲル化が顕著となり、紡糸することが困難となることがある。多分散度 M_z / M_w は、好ましくは2.7~8.0であり、さらに好ましくは3.0~6.0である。多分散度 M_z / M_w が2.7未満では口金からの吐出が安定せず、10.0を上回ると紡糸が困難となることがある。上記範囲の多分散度 M_z / M_w を満たす手法としては、分解温度の異なる複数の重合開始剤を用いる方法、開始剤を逐次添加する方法、および分子量の異なる2種類以上のポリアクリロニトリル系重合体を混合する方法が挙げられる。

10

【0045】

本発明の炭素繊維の製造方法に用いられるポリアクリロニトリル系重合体溶液において、重合体濃度はポリアクリロニトリル系重合体Aでは好ましくは10~18重量%であり、より好ましくは11~17重量%であり、さらに好ましくは12~16重量%である。また、ポリアクリロニトリル系重合体Bでは、重合体濃度は好ましくは15~25重量%であり、より好ましくは17~23重量%であり、さらに好ましくは18~22重量%である。

【0046】

重合体濃度は高いほど、重合および製糸における設備効率が高くなり好ましいが、ポリアクリロニトリル系重合体Aでは18重量%を超えると、ポリアクリロニトリル系重合体Bでは25重量%を超えると、いずれも紡糸原液のゲル化が顕著となり、安定した紡糸が困難となることがある。また、重合体濃度が、ポリアクリロニトリル系重合体Aでは10重量%を下回ると、ポリアクリロニトリル系重合体Bでは15重量%を下回ると、いずれも得られる炭素繊維の圧縮強度や引張強度が高まらないことがある。また、この重合体濃度は、ポリアクリロニトリル系重合体に対する溶媒の割合により調整することができる。

20

【0047】

本発明で用いられる炭素繊維製造用のポリアクリロニトリル系重合体溶液に用いられる溶媒は、ポリアクリロニトリルを溶解できるものであり、例えば、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ポリアクリロニトリルを好ましく例示することができる。中でも、溶解性の観点から、ジメチルスルホキシドが好ましく用いられる。ポリアクリロニトリル系重合体の重合に溶液重合を用いる場合、重合に用いられる溶媒と紡糸に用いられる溶媒とを同じ溶媒にしておくと、得られたポリアクリロニトリル系重合体を分離し再溶解する工程が不要となる。

30

【0048】

次に、本発明の炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維（炭素繊維前駆体）の製造方法について、具体的に説明する。

【0049】

本発明において、炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維は、前記したように、本発明で用いられるポリアクリロニトリル系重合体溶液（紡糸原液）を湿式紡糸法または乾湿式紡糸法により、紡糸口金から吐出させ紡糸した後、紡糸工程で得られた繊維を乾燥熱処理し、次いで乾燥熱処理工程で得られた繊維をスチーム延伸することにより製造することができる。

40

【0050】

本発明では、高強度な炭素繊維を得るため、かかる紡糸原液を紡糸する前に目開き1 μ m以下のフィルターに通し、重合原料および各工程において混入した不純物を除去することが好ましい。

【0051】

紡糸原液は、湿式紡糸法または乾湿式紡糸法により紡糸口金から吐出され、凝固浴に導入されて凝固され、炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維（炭素繊維前駆体）を形成する。得られる炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維の緻密性を高め、また、得られる炭

50

素繊維の力学物性を高める目的からは、紡糸原液を凝固浴に直接吐出する湿式紡糸法よりも、紡糸原液を、一旦、空気中に吐出した後、凝固浴中に導入する乾湿式紡糸法を用いることが好ましい。

【 0 0 5 2 】

本発明において、紡糸工程において用いられる凝固浴には、紡糸原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媒と、いわゆる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、ポリアクリロニトリル系重合体を溶解せず、かつ、紡糸原液に用いられる溶媒と相溶性があるものを使用することができる。具体的には、凝固促進成分として水を使用することが好ましい。

10

【 0 0 5 3 】

次に、紡糸口金から紡糸された多数本のフィラメントからなる繊維束を凝固浴中に導入して各フィラメントを凝固させた後、水洗工程、浴中延伸工程、油剤付与工程、乾燥熱処理工程およびスチーム延伸工程を経て、炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維が得られる。

【 0 0 5 4 】

本発明においては、凝固浴から導出された繊維束を、水洗工程を省略して、直接浴中延伸工程に導入しても良く、溶媒を水洗工程において除去した後に浴中延伸工程に導入しても良い。浴中延伸は、通常、30～98の温度に維持された単一または複数の延伸浴中に行うことができる。延伸倍率は、好ましくは1～5倍であり、より好ましくは2～4倍である。

20

【 0 0 5 5 】

浴中延伸工程の後、単繊維同士の接着を防止する目的から、繊維束にシリコーン等からなる油剤を付与することが好ましい。シリコーン油剤としては、変性されたシリコーンを用いることが好ましい。このようなシリコーン油剤として、耐熱性の高いアミノ変性シリコーンを含有する油剤を用いることができる。

【 0 0 5 6 】

乾燥熱処理の温度は、160～200であることが好ましく、より好ましくは165～198であり、さらに好ましくは175～195である。乾燥熱処理の温度が160を下回ると、得られる炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維の緻密性が不十分となり、本発明の効果が得られにくくなる場合がある。また、乾燥熱処理の温度が200を超えると、単繊維間の融着が顕著となり、得られる炭素繊維の引張強度が低下することがある。

30

【 0 0 5 7 】

乾燥熱処理は、繊維束を加熱されたローラーに接触させて行っても、加熱された雰囲気中を走行させて行っても良いが、乾燥効率と云う観点からは、加熱されたローラーに接触させ行うことが好ましい。

【 0 0 5 8 】

スチーム延伸は、加圧スチーム中において、繊維束を好ましくは3倍以上、より好ましくは4倍以上、更に好ましくは5倍以上延伸することにより行われる。水洗工程、浴中延伸工程およびスチーム延伸工程の全体に亘る延伸倍率（トータル延伸倍率）は、得られる炭素繊維の力学物性を高める目的から、8～15倍であることが好ましい。トータル延伸倍率は、より好ましくは10乃至14.5倍であり、更に好ましくは11乃至14倍である。トータル延伸倍率が8倍を下回ると、得られる炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維の配向度が低下し、続く炭素繊維を製造するための焼成工程において、高い延伸性が得られないことがある。また、トータル延伸倍率が15倍を超えると、延伸中におけるフィラメント切れが顕著となり、得られる炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維および炭素繊維の品位が低下する傾向がある。

40

【 0 0 5 9 】

本発明において、炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維の単繊維繊度は、0.3～1

50

．3 d t e xであることが好ましい。単繊維繊維度が0．3 d t e xを下回ると、製糸工程における可紡性低下により操作性が低下したり、吐出孔数当たりの生産性が低下し、コストアップが顕著となることがある。一方、単繊維繊維度が1．3 d t e xを超えると、得られる耐炭化繊維束を形成している各フィラメントにおける内外構造差が顕著となり、得られる炭素繊維の引張強度とストランド引張弾性率が低下することがある。

【0060】

炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維の繊維束を形成するフィラメントの本数は、好ましくは1,000～3,000,000本であり、より好ましくは6,000～3,000,000本であり、更に好ましくは12,000～2,500,000本であり、最も好ましくは24,000～2,000,000である。フィラメントの本数は、生産性の向上の目的からは、1,000以上で多い方が好ましいが、3,000,000を超えると炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維束の内部まで均一に耐炭化処理できないことがある。

10

【0061】

次に、本発明の炭素繊維の製造方法について説明する。耐炭化における温度と時間に関しては、前述の炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維を空气中で熱処理する際に与えられる熱量の積算値を満たす必要があり、耐炭化した後、好ましくは300～800の温度の不活性雰囲気中において予備炭化し、好ましくは1,000～2,000の温度の不活性雰囲気中において炭化することにより、炭素繊維を製造することができる。

【0062】

耐炭化する際の延伸比は、0.80～1.30であることが好ましく、より好ましくは0.90乃至1.20であり、さらに好ましくは0.85乃至1.10である。延伸比が0.80を下回ると、得られる耐炭化繊維の配向度が不十分となり、また、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。また、延伸比が1.30を超えると、毛羽発生と糸切れ発生により、プロセス性が低下することがある。また、耐炭化に続く予備炭化のプロセス性および得られる炭素繊維の力学物性向上の目的から、得られる耐炭化繊維の比重が1.3～1.45の範囲となるように設定することが好ましい。

20

【0063】

予備炭化および炭化は、不活性雰囲気中で行なわれるが、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、経済的な観点からは、窒素が好ましく用いられる。

30

【0064】

予備炭化の温度は、300～800であることが好ましく、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。

【0065】

予備炭化を行う際の延伸比は、1.00～1.30であることが好ましく、より好ましくは1.10～1.30であり、さらに好ましくは1.10～1.20である。延伸比が1.00を下回ると、得られる予備炭化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ことがある。また、延伸比が1.30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ことがある。

40

【0066】

炭化の温度は、1,000～2,000であることが好ましく、より好ましくは1,200～1,950であり、さらに好ましくは1,300～1,850である。炭化の最高温度が高いほど、ストランド引張弾性率は高まるものの、黒鉛化が進行し、結晶サイズが高まり、その結果、引張強度の低下が生じることがあるので、両者のバランスを勘案して、炭化の温度を設定する。

【0067】

炭化を行う際の張力は、4.0～35.0 mN / d T e xであることが好ましく、より好ましくは7.0～33.0であり、さらに好ましくは7.5～31.0である。張力が4.0 mN / d T e x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、

50

ストランド引張弾性率が低下することがある。また、張力が 35.0 mN/dTex 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ことがある。ここで、炭化工程における張力とは、炭化炉出側のロールで測定した張力 (mN) を炭素繊維用ポリアクリロニトリル系繊維の絶乾時の繊維度 (dTex) で割った値で示すものとする。

【0068】

得られた炭素繊維は、その表面を改質するために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としては、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の水溶液を使用することができる。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。

10

【0069】

かかる電解処理により、複合材料の製造において、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性を適正化することができ、接着が強すぎることによる複合材料のブリトルな破壊や、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云うような問題が解消され、得られる複合材料において、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。

【0070】

このような電解処理の後、得られた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ができる。サイジング剤としては、複合材料に使用されるマトリックス樹脂の種類に応じて、マトリックス樹脂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。

20

【0071】

本発明により得られる炭素繊維は、高い引張強度および高いストランド引張弾性率を有する。従って、本発明により得られる炭素繊維は、プリプレグを用いたオートクレーブ成形法、織物などのプリフォームを用いたレジントランスファーマーモルディング成形法、およびフィラメントワインディング成形法などの種々の成形法に適用可能であり、これらの成形法を用いた、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の成形に、好適に用いられる。

30

【0072】

本発明において用いられる各種物性値の測定方法は、次のとおりである。

【0073】

< TG測定による重量減少開始温度 >

重量減少開始温度は、ブルカー A X S 社製 TG2010 を用い、昇温速度 $50^\circ \text{C}/\text{分}$ 、 $25 \sim 600^\circ \text{C}$ の間、窒素ガス $100 \text{ ml}/\text{分}$ 条件下で測定した。また、測定試料は、耐炭化繊維 10.0 mg を用いた。得られたチャートは、重量減少開始温度の少し手前から低い勾配で減少し、徐々に勾配を高め、その後、勾配は徐々に低くなった。このチャートにおいて、重量減少が始まる前の平坦部と、急激な重量減少部に見られる変曲点とに、それぞれ接線を引き、それら接線の交点から重量減少開始温度を求めた。

40

【0074】

< 極限粘度 >

120°C の温度で2時間熱処理し乾燥したポリアクリロニトリル系重合体 150 mg を、 60°C の温度において、 50 ml のチオシアン酸ナトリウム 0.1 mol/l リットル添加ジメチルホルムアミドに溶解する。得られた溶液について、 25°C の温度においてオストワルド粘度計を用いて標線間の落下時間を $1/100$ 秒の精度で測定する。測定した落下時間を t (秒) とする。同様に、ポリアクリロニトリル系重合体を溶解していないチオシアン酸ナトリウム 0.1 mol/l リットル添加ジメチルホルムアミドについても測定し、その落下時間を t_0 (秒) とする。次式を用いて、極限粘度 $[\eta]$ を算出する。

$$[\eta] = \{ (1 + 1.32 \times \eta_{sp})^{(1/2)} - 1 \} / 0.198$$

50

$$\eta_{sp} = (t / t_0) - 1$$

上記の測定を3回行い、その算術平均を、そのポリアクリロニトリル系重合体の極限粘度 $[\eta]$ とする。なお、後述の実施例および比較例においては、上記のチオシアン酸ナトリウムおよびジメチルホルムアミドは、いずれも和光純薬社製特級を用いた。

【0075】

<平均分子量：Z平均分子量 M_z 、重量平均分子量 M_w >

測定しようとするポリアクリロニトリル系重合体をその濃度が0.1重量%となるように、ジメチルホルムアミド(0.01N-臭化リチウム添加)に溶解し、検体溶液を得る。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、Z平均分子量 M_z 、重量平均分子量 M_w を算出した。測定は3

10

- ・カラム：極性有機溶媒系GPC用カラム
- ・流速：0.5ml/min
- ・温度：70
- ・試料濾過：メンブレンフィルター(0.45 μ mカット)
- ・注入量：200 μ l
- ・検出器：示差屈折率検出器。

【0076】

平均分子量は、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種以上用いて、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とることにより求めた。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($\times 2$)を、ジメチルホルムアミド及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 μ -FHLPFILTER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、TSKスタンダードポリスチレンF-20(M_w :184000)、F-40(M_w :427000)、F-80(M_w :791000)、F-128(M_w :1300000)、F-288(M_w :2110000およびF-450(M_w :4240000)をそれぞれ用いた。

20

【0077】

<炭素繊維のストランド引張弾性率および引張強度>

炭素繊維のストランド引張弾性率および引張強度は、JIS R7601(1986)「樹脂含浸ストランド試験法」に従って求める。なお、試験片は、次の樹脂組成物を炭素繊維に含浸し、130の温度で35分間熱処理の硬化条件により作製した。

30

【0078】

[樹脂組成]

- ・3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシ-シクロヘキサン-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)

40

また、ストランドの測定本数は6本とし、各測定結果の算術平均値をその炭素繊維のストランド引張弾性率および引張強度とする。なお、後述の実施例および比較例においては、上記の3、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3、4-エポキシ-シクロヘキサン-カルボキシレートとして、ユニオンカーバイド(株)製、“BAKELITE”(登録商標)ERL-4221を用いた。

【0079】

<比重測定>

1.0~3.0gの繊維を採取し、120で2時間絶乾する。次に絶乾質量A(g)を測定した後、メタノールに含浸させ十分脱泡してから、溶媒浴中の繊維質量B(g)を測定し、繊維比重=(A $\times$ ρ)/(A-B)により繊維比重を求めた。

50

【実施例】

【0080】

(実施例1)

アクリロニトリル99.5mol%とイタコン酸0.5mol%からなるポリアクリロニトリル系共重合体を、ジメチルスルホキシドを溶媒とし、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNと称す。)を重合開始剤として用い、窒素雰囲気下で溶液重合法により重合を行ない、極限粘度が2.68のポリアクリロニトリル系重合体溶液(紡糸原液)を得た。

【0081】

得られた紡糸原液を、40℃の温度で、直径0.12mm、孔数3,000の紡糸口金を用い、一旦空気中に吐出し、約4mmの空間を通過させた後、30℃の温度にコントロールされた30%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凝固糸条とした。このようにして得られた凝固糸条を、常法により水洗した後、水浴延伸工程を独立した2槽の温水槽を用い、それぞれの温水槽に対して、予備延伸の最高温度、予備延伸後の最高温度を設定することにより、2.4倍の延伸を行い、水浴延伸糸を得た。得られた水浴延伸糸に、さらにアミノ変性シリコン系シリコン油剤を付与した後、160℃の温度の加熱ローラーを用いて、水浴延伸糸に乾燥緻密化処理を行った。得られた乾燥緻密化糸を、加圧スチーム中で5倍延伸することにより製糸全延伸倍率を12倍とし、単繊維繊度0.7dtex、単繊維本数3,000本のポリアクリロニトリル系繊維を得た。得られたポリアクリロニトリル系繊維の窒素中でのTG測定による重量減少開始温度は、315℃であった。

【0082】

次に、得られたポリアクリロニトリル系繊維を4本合糸し、単繊維本数12,000本とし、2炉で構成された耐炭化炉を用い、第1炉を250℃の温度とし、第2炉を290℃、第2炉での熱処理時間を第1炉での熱処理時間より短くして耐炭化を行なった。その際、第1炉で熱処理したポリアクリロニトリル繊維の比重は1.27g/ccであり、ポリアクリロニトリル系繊維に対して与えられる熱量の積算値は、330J・h/gであった。第1炉を出た直後の耐炭化途中糸の重量減少開始温度は、333℃であった。得られた耐炭化繊維束を、温度300℃～800℃の窒素雰囲気中において、延伸張力1.4mN/dtexで延伸しながら予備炭化処理を行ない、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、張力を14mN/dtexとして予備炭化繊維束の炭化処理を行い炭素繊維束を得た。得られた炭素繊維のストランド物性を測定したところ、引張強度が7.3GPaであり、引張弾性率は350GPaであった。結果を表1に示す。

【0083】

(実施例2)

実施例1の耐炭化で、耐炭化糸の比重が1.33g/ccになるまで第1炉で熱処理したこと以外は、実施例1と同様に耐炭化を行った。このときにポリアクリロニトリル系繊維に対して与えられる熱量の積算値は490J・h/gであった。予備炭化工程以降は、実施例1と同様にして炭素繊維の製造を行ったところ、得られた炭素繊維のストランド物性は、引張強度が6.5GPaであり、引張弾性率は350GPaであった。結果を表1に示す。

【0084】

(実施例3)

実施例1と同じポリアクリロニトリル系繊維を用いて、第1炉を250℃の温度とし、第2炉を270℃の温度とし、第3炉を285℃とし、第2炉での熱処理時間を第1炉での熱処理時間より短くして耐炭化処理を行なった。その際、第1炉で熱処理したポリアクリロニトリル繊維の比重は1.27g/ccであり、ポリアクリロニトリル繊維に対して与えられる熱量の積算値は、190J・h/gであった。予備炭化工程以降は、実施例1と同様にして炭素繊維の製造を行ったところ、得られた炭素繊維のストランド物性は、引

張強度が 6.9 GPa であり、引張弾性率は 350 GPa であった。結果を表 1 に示す。

【0085】

(実施例 4)

実施例 1 の炭化温度を 1800 としたこと以外は、実施例 1 と同様にして炭素繊維の製造を行なった。得られた炭素繊維のストランド物性は、引張強度が 6.7 GPa であり、引張弾性率は 390 GPa であった。結果を表 1 に示す。

【0086】

(実施例 5)

実施例 1 と同じポリアクリロニトリル系繊維を用いて、1 炉のみで構成された耐炎化炉を用いて 260 の温度で耐炎化処理を行なった。この耐炎化工程におけるポリアクリロニトリル繊維に対して与えられる熱量の積算値は、450 J・h/g であった。予備炭化工程以降は、実施例 1 と同様にして炭素繊維の製造を行なったところ、得られた炭素繊維のストランド物性は、引張強度が 6.9 GPa であり、引張弾性率は 350 GPa であった。結果を表 1 に示す。

【0087】

(実施例 6)

実施例 1 と同じポリアクリロニトリル系繊維を用いて、1 炉のみで構成された耐炎化炉を用いて 250 の温度で耐炎化処理を行なった。この耐炎化工程におけるポリアクリロニトリル繊維に対して与えられる熱量の積算値は、690 J・h/g であった。予備炭化工程以降は、実施例 1 と同様にして炭素繊維の製造を行なったところ、得られた炭素繊維のストランド物性は、引張強度が 6.6 GPa であり、引張弾性率は 350 GPa であった。結果を表 1 に示す。

【0088】

(実施例 7)

アクリロニトリル 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、重量開始剤として 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBN と称す。)0.001 重量部を添加した後、窒素雰囲気下 70 の温度で 4 時間重合を行ない、重合体溶液を得た。次に、得られた重合体溶液中に、ジメチルスルホキシド 240 重量部、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 0.1 重量部を添加し、60 の温度で 4 時間保持した後に、80 の温度で 6 時間保持し、ポリアクリルニトリル系重合体溶液(紡糸原液)を得た。得られたポリアクリルニトリル系重合体溶液(紡糸原液)の極限粘度は 2.0 であり、多分散度 M_z / M_w は 3.0 であった。

【0089】

得られた紡糸原液を用いて、実施例 1 と同様にして製糸を行ない、ポリアクリロニトリル系繊維を得た。得られたポリアクリロニトリル系繊維の窒素中での TG 測定による重量減少開始温度は、310 であった。

【0090】

次に、得られたポリアクリロニトリル系繊維を 4 本合系し、単繊維本数 12,000 本とし、2 炉で構成された耐炎化炉を用い、第 1 炉の温度を 250 とし、第 2 炉の温度を 270 とし、第 2 炉での熱処理時間を第 1 炉での熱処理時間より短くして耐炎化処理を行なった。その際、第 1 炉で熱処理したポリアクリロニトリル繊維の比重は 1.27 g/cc であり、ポリアクリロニトリル繊維に対して与えられる熱量の積算値は、470 J・h/g であった。また、第 1 炉を出た直後の耐炎化途中系の重量減少開始温度は 330 であった。予備炭化工程以降は、実施例 1 と同様にして炭素繊維の製造を行なったところ、得られた炭素繊維のストランド物性は、引張強度が 7.1 GPa であり、引張弾性率は 350 GPa であった。結果を表 1 に示す。

【0091】

(実施例 8)

アクリロニトリル 99.5 mol% とイタコン酸 0.5 mol% からなるポリアクリロ

10

20

30

40

50

ニトリル系共重合体を、ジメチルスルホキシドを溶媒とし、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（以下、AIBNと称す。）を重合開始剤として、窒素雰囲気下で溶液重合法により重合を行ない、極限粘度が1.8のポリアクリロニトリル系重合体溶液（紡糸原液）を得た。得られた紡糸原液を用い、実施例1と同様にして製糸を行い、ポリアクリロニトリル系繊維を得た。得られたポリアクリロニトリル系繊維の窒素中でのTG測定による重量減少開始温度は、310であった。耐炭化工程以降は、実施例6と同様にして炭素繊維の製造を行なったところ、第1炉で熱処理したポリアクリロニトリル繊維の比重は1.29g/ccであり、得られた炭素繊維のストランド物性は、引張強度が7.4GPaであり、引張弾性率は350GPaであった。結果を表1に示す。

【0092】

10

（実施例9）

実施例8と同じポリアクリロニトリル系重合体溶液（紡糸原液）を用いて、単繊維織度を0.4dtexとしたこと以外は、実施例7と同様にして炭素繊維を製造した。第1炉で熱処理したポリアクリロニトリル繊維の比重は1.29g/ccであり、得られた炭素繊維のストランド物性は、引張強度が8.3GPaであり、引張弾性率は360GPaであった。結果を表1に示す。

【0093】

（実施例10）

実施例8と同じポリアクリロニトリル系重合体溶液（紡糸原液）を用いて、単繊維織度を1.1dtexとしたこと以外は、実施例7と同様にして炭素繊維を製造した。第1炉で熱処理したポリアクリロニトリル繊維の比重は1.28g/ccであり、得られた炭素繊維のストランド物性は、引張強度が6.4GPaであり、引張弾性率は320GPaであった。結果を表1に示す。

20

【0094】

（実施例11）

実施例8の炭化温度を1800としたこと以外は、実施例8と同様にして炭素繊維を製造した。得られた炭素繊維のストランド物性は、引張強度が6.3GPaであり、引張弾性率は390GPaであった。結果を表1に示す。

【0095】

（比較例1）

30

実施例1と同じポリアクリロニトリル系繊維を用いて、1炉のみで構成された耐炭化炉を用いて215の温度で、耐炭化工程におけるポリアクリロニトリル繊維に対して与えられる熱量の積算値を3900J・h/gの下で、耐炭化処理を行なった。予備炭化工程以降は、実施例1と同様にして炭素繊維の製造を行なったところ、得られた炭素繊維のストランド物性は、引張弾性率は350GPaであったものの引張強度が5.5GPaと低い値であった。結果を表1に示す。

【0096】

（比較例2）

比較例1の耐炭化工程において、ポリアクリロニトリル系繊維に対して与えられる熱量の積算値を500J・h/gの下で行なったところ、予備炭化工程で糸切れし、炭素繊維を得ることができなかった。

40

【0097】

（比較例3）

実施例1の耐炭化処理を第1炉の温度を240とし、第2炉の温度を250とし、第2炉での熱処理時間を第1炉での熱処理時間より短くしておこなった。その際、第1炉で熱処理したポリアクリロニトリル繊維の比重は1.29g/ccであり、ポリアクリロニトリル系繊維に対して与えられる熱量の積算値を920J・h/gの下で行なった。予備炭化工程以降は、実施例1と同様にして炭素繊維の製造を行なったところ、得られた炭素繊維のストランド物性は、引張弾性率は350GPaであったものの引張強度が5.9GPaと低い値であった。結果を表1に示す。

50

【 0 0 9 8 】

(比較例 4)

実施例 1 の耐炎化処理において、第 2 炉での熱処理時間を第 1 炉での熱処理時間より短くしたが、第 2 炉の温度を 3 2 0 で行なったところ、第 1 炉で熱処理したポリアクリロニトリル繊維の比重は 1 . 2 7 g / c c であり、ポリアクリロニトリル系繊維に対して与えられる熱量の積算値は 2 9 0 J ・ h / g であったが、得られた耐炎系に糸切れが多数あり品位が低下した。予備炭化工程以降は、実施例 1 と同様にして炭素繊維の製造を行なったところ、得られた炭素繊維のストランド物性は、引張弾性率は 3 5 0 G P a であったものの引張強度が 6 . 3 G P a と低い値であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 9 】

10

(比較例 5)

実施例 1 の耐炎化処理において、第 2 炉での熱処理時間を第 1 炉での熱処理時間より短くしつつ炉内滞留時間を長時間化して耐炎化をおこなった。その際、第 1 炉で熱処理したポリアクリロニトリル繊維の比重は 1 . 3 3 g / c c であり、ポリアクリロニトリル系繊維に対して与えられる熱量の積算値を 9 6 0 J ・ h / g として耐炎化処理を行なった。予備炭化工程以降は、実施例 1 と同様にして炭素繊維の製造を行なった。得られた炭素繊維のストランド物性は、引張弾性率は 3 5 0 G P a であったものの引張強度が 6 . 1 G P a と低い値であった。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 0 】

(比較例 6)

20

実施例 5 の耐炎化を 3 0 0 の温度で行ったところ、耐炎化途中において糸切れが頻発し、安定して耐炎系を得ることができなかった。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 1 】

【表 1】

【表 1】

	単繊維織度 dtex	耐炭化温度			熱量 J・h/g	炭化温度 °C	炭化張力 mN/dTex	強度 GPa	弾性率 GPa
		第1炉 °C	第2炉 °C	第3炉 °C					
実施例1	0.7	250	290	—	330	1500	14	7.3	350
実施例2	0.7	250	290	—	490	1500	14	6.5	350
実施例3	0.7	250	270	285	190	1500	14	6.9	350
実施例4	0.7	250	290	—	330	1800	14	6.7	390
実施例5	0.7	260	—	—	450	1500	14	6.9	350
実施例6	0.7	250	—	—	690	1500	14	6.6	350
実施例7	0.7	250	270	—	470	1500	14	7.1	350
実施例8	0.7	250	270	—	470	1500	14	7.4	350
実施例9	0.4	250	270	—	470	1500	14	8.3	360
実施例10	1.1	250	270	—	470	1500	14	6.4	320
実施例11	0.7	250	270	—	470	1800	14	6.3	390
比較例1	0.7	215	—	—	3900	1500	14	5.5	350
比較例2	0.7	215	—	—	500	—	—	—	—
比較例3	0.7	240	250	—	920	1500	14	5.9	350
比較例4	0.7	250	320	—	290	1500	14	6.3	350
比較例5	0.7	250	290	—	960	1500	14	6.1	350
比較例6	0.7	300	—	—	—	—	—	—	—

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-104604(JP,A)
特開2009-079343(JP,A)
特開2008-308776(JP,A)
特開2006-152457(JP,A)
特開昭62-257424(JP,A)
特開2009-256833(JP,A)
特開2009-242962(JP,A)
特開2010-100970(JP,A)
高久 明, 他, アクリル繊維の熱安定化処理による密度変化, 繊維学会誌, 日本, 1982年,
Vol.38, No.9, 398~404ページ

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
D01F1/00-6/96
D01F9/00-9/32