

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 125**

51 Int. Cl.:

D01F 9/22

(2006.01)

D02J 1/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08847691 .6**

96 Fecha de presentación: **27.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2208812**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2010**

54 Título: **Hebra de fibra de carbono y proceso para su producción**

30 Prioridad:
06.11.2007 JP 2007288169

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.07.2012

73 Titular/es:
**TOHO TENAX CO., LTD.
2-1, KASUMIGASEKI 3-CHOME
CHIYODA-KU, TOKYO 100-0013, JP**

72 Inventor/es:
**YOSHIKAWA, Hidekazu;
OYAMA, Taro y
KIMURA, Hiroshi**

74 Agente/Representante:
Tomas Gil, Tesifonte Enrique

ES 2 385 125 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Hebra de fibra de carbono y proceso para su producción

5 CAMPO TÉCNICO

[0001] La presente invención se refiere a una hebra de fibra de carbono como una unión de 20.000 o más fibras individuales y a un proceso de fabricación de ésta. La hebra de fibra de carbono tiene la característica de que la hebra es resistente a separación en una pluralidad de hebras durante la abertura de la fibra.

10 NIVEL DE LA TÉCNICA

[0002] Las fibras de carbono son producidas generalmente por un proceso bien conocido donde fibras en bruto (fibras precursoras) tales como poliacrilonitrilo (PAN) se oxidan y se carbonizan para dar fibras de carbono. Las fibras de carbono así obtenidas tienen propiedades excelentes tales como resistencia alta y módulo de elasticidad alta.

[0003] Materiales compuestos (por ejemplo, plástico reforzado de fibra de carbono (CFRP)) producidos usando fibras de carbono han sido usados para cada vez más aplicaciones. Por ejemplo, en los campos de deporte/tiempo libre, aeroespacial y automóviles, (1) rendimiento mejorado (mejora en la resistencia y elasticidad) y (2) reducción de peso (reducción de peso de fibras y reducción de un contenido de fibra) han sido requeridos en un material compuesto. Para cumplir estos requisitos, se han necesitado fibras de carbono que puedan dar un material compuesto que muestra propiedades físicas mejoradas por combinación de fibras de carbono y una resina (material matricial).

[0004] Para suministrar un material compuesto de alto rendimiento, las propiedades físicas del material matricial son importantes. Mejorar las propiedades de superficie, resistencia y un módulo elástico de fibras de carbono es también importante. Generalmente, es importante combinar un material matricial y fibras de carbono con una superficie de fibra de carbono que muestra adhesividad alta y dispersar adecuadamente de manera uniforme las fibras de carbono en el material matricial. Así, un material compuesto de rendimiento más alto puede ser proporcionado.

[0005] Ha habido investigaciones para pliegue de superficie, propiedades de superficie, resistencia y un módulo elástico de fibras de carbono (por ejemplo, ver referencias de patente nº 1 a 4 o JP 2003-306836 A).

[0006] En la producción de fibras de carbono, una hilera con más agujeros de hilatura es más adecuada para la producción a gran escala. No obstante, una hebra de fibra precursor producido por hilatura de una hilera con 20.000 o más agujeros de hilatura tiene tendencia a abertura de fibra mayor, si no se hace nada. Por lo tanto, cuando una hebra de fibra de carbono es producido usando tal hebra de fibra precursora como materia prima, abertura de fibra procede excesivamente durante la oxidación y los pasos de carbonización descritos más adelante para proporcionar una hebra de fibra de carbono que muestra unas propiedades físicas inconsistentes.

[0007] Cuando una gran cantidad de un agente de encolado se añade para controlar una extensión de abertura de fibra, particularmente en el paso de carbonización, allí se generan una gran cantidad de impurezas derivadas del agente de encolado, dando lugar a una hebra de fibra de carbono altamente desigual, de manera que no se puede proporcionar una hebra de fibra de carbono con resistencia alta y un alto módulo elástico.

[0008] Para evitar los problemas anteriores, se ha propuesto un proceso para producir una hebra precursora que consiste en 20.000 o más fibras individuales por unión a una pluralidad de hilado de hebras precursoras usando una hilera con un número relativamente más pequeño de agujeros de hilatura.

[0009] Un ejemplo se piensa de producción de una hebra de fibra de carbono como un haz de 24.000 fibras individuales. Generalmente, una hebra precursora que consiste en 3000 a 12.000 fibras individuales se puede proporcionar usando una hilera. De dos a ocho de las hebras precursoras se pueden recoger en una hebra precursora que consiste en 24.000 fibras individuales, que pueden ser luego oxidadas y carbonizadas para dar una hebra de fibra de carbono que consiste en 24.000 fibras individuales. Alternativamente, cada una de las hebras precursoras puede ser directamente oxidada y luego, las hebras individuales se pueden recoger durante la carbonización posterior para dar una hebra de fibra de carbono que consiste en 24.000 fibras individuales. Alternativamente, cada una de las hebras precursoras puede ser oxidada directamente y luego carbonizada antes de recogida de las hebras individuales para dar una hebra de fibra de carbono que consiste en 24.000 fibras individuales.

[0010] No obstante, cuando un material compuesto es producido usando hebras de fibra de carbono preparadas como se ha descrito anteriormente, abertura de fibra de las hebras de fibra de carbono recogidas para impregnación con resina sustancialmente causa separación de estas en las hebras originales, lo que se denomina separación de hebra.

[0011] Ya que cada fibra de carbono que constituye una hebra recogida no está preparado de una única hilera, sus propiedades tales como resistencia tienden a variar significativamente.

[0012] Como se ha descrito anteriormente, en una hebra de fibra de carbono que consiste en 20.000 o más fibras individuales preparadas por recogida de una pluralidad de hebras, separación de hebra tiende a ocurrir durante la abertura de fibra y propiedades físicas de cada fibra de carbono que constituye una hebra son incompatibles. Además, ya que propiedades físicas de cada fibra de carbono que constituye una hebra son incompatibles, una resistencia de hebra y un módulo de tensión de hebra de la fibra de carbono son generalmente bajos.

[0013] Generalmente, para producir un material compuesto, una hebra de fibra de carbono se abre la fibra adecuadamente y luego, uniformemente se impregna con una resina matricial. Cuando la separación de hebra ocurre durante la abertura de fibra de la hebra de fibra de carbono, impregnación con la resina se vuelve desigual, conduciendo a deterioro de propiedades físicas del material compuesto obtenido. Por lo tanto, la característica requerida para una hebra de fibra de carbono adecuado para fabricación de un material compuesto es abertura de fibra adecuada sin causar separación de hebra.

Referencia de patente n° 1: solicitud de patente japonesa no examinada publicada n° 1998-25627 (Reivindicaciones).

Referencia de patente n° 2: solicitud de patente japonesa no examinada publicada n° 2006-183173 (Reivindicaciones).

Referencia de patente n° 3: solicitud de patente japonesa no examinada publicada n° 2005-133274 (Reivindicaciones).

Referencia de patente n° 4: solicitud de patente japonesa no examinada publicada n° 2002-327339 (Reivindicaciones).

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

PROBLEMA TÉCNICO

[0014] Los inventores han realizado intensamente una investigación para la resolución de los problemas anteriores. Finalmente, hemos encontrado que una hebra de fibra de carbono que se abre fácilmente mientras es resistente a separación de hebra se puede proporcionar por entrelazado de una hebra de fibra precursor preparado usando hileras con 20.000 o más agujeros de hilatura por una hilera bajo condiciones predeterminadas seguido de oxidación predeterminada, carbonización y oxidación de superficie. Como resultado de la investigación anterior, la presente invención se ha conseguido.

[0015] Un objetivo de la presente invención es proporcionar una hebra de fibra de carbono en el que los problemas anteriores se resuelven y un proceso de producción para ello.

SOLUCIÓN TÉCNICA

[0016] La presente invención que puede conseguir el objetivo anterior tiene los siguientes aspectos.

[0017] [1] Una hebra de fibra de carbono comprendiendo un haz de 20.000 a 30.000 fibras de carbono, en el que como medida por microscopía de sonda de rastreo, una distancia entre pliegues en la superficie de dicha fibra de carbono es 100 a 119 nm, una profundidad de pliegue en la superficie es 23 a 30 nm, un diámetro de fibra medio es 4,5 a 6,5 μm , un área de superficie específica es 0,6 a 0,8 m^2/g y una densidad es 1,76 g/cm^3 o más, donde dicha hebra de carbono tiene una resistencia a la tracción de hebra de 5650 MPa o más y un módulo de tensión de hebra de 300 GPa o más; una hebra enrollado con una tensión de 9,8N tiene una anchura de hebra de 5,5 mm o más; y ninguna quebradura de hebra se observa en un método de evaluación de separación de hebra donde una tensión de 9,8N se aplica a una hebra de fibra de carbono en ejecución.

[0018] [2] Un proceso para producir la hebra de fibra de carbono como se describe en [1], comprendiendo paso de una hebra de hilo solidificado preparado por hilatura de una solución madre de hilatura usando una hilera con 20.000 a 30.000 agujeros de hilatura a través de una boquilla de entrelazado a una presión de soplado de aire comprimido de 20 a 60 kPa como presión manométrica para proporcionar una hebra de fibra precursor con un grado de entrelazamiento de 3 a 3,5; luego oxidación de dicho hebra de fibra precursor en aire caliente a 200 a 280 °C para proporcionar una hebra de fibra oxidada; realizando primero carbonización por primera extensión de dicho hebra de fibra oxidado con una proporción de extensión de 1,03 a 1,06 a una temperatura de 300 a 900 °C en una atmósfera de gas inerte y luego segunda extensión con una proporción de extensión de 0,9 a 1,01, luego, realizando segunda carbonización a una temperatura de 1360 a 2100 °C en una atmósfera de gas inerte; y luego, oxidación de la superficie de la hebra de fibra de carbono obtenido después de dicha carbonización, por oxidación electrolítica con

una cantidad eléctrica de 20 a 100 C por 1 g de las fibras de carbono en una solución acuosa de una sal de ácido inorgánico.

[3] El proceso para producir una hebra de fibra de carbono como se describe en [2], donde dicha solución madre de hilatura es una solución acuosa de cloruro de zinc o una solución de un polímero acrílico en un solvente orgánico.

EFFECTO VENTAJOSO

[0019] La hebra de fibra de carbono de la presente invención es producido usando una hebra precursora derivado de una única hilera, de modo que es resistente a separación de hebra durante abertura de fibra a pesar del hecho de que esta consiste en 20.000 o más fibras individuales. Por lo tanto, en la producción de un material compuesto, la hebra puede abrirse en gran medida para ser impregnada con una resina. Como resultado, un material compuesto con propiedades físicas buenas puede ser preparado. Además, ya que cada única fibra en la hebra de fibra de carbono es preparada usando una única hilera, variación en propiedades físicas es pequeña entre las fibras individuales. Así, una resistencia a la tracción de hebra y un módulo de tensión de hebra de la hebra de fibra de carbono son superiores a aquellos para una hebra de fibra de carbono convencional que consiste en 20.000 o más fibras individuales preparadas por recogida de una pluralidad de hebras.

[0020] Las fibras de carbono que constituyen la hebra de fibra de carbono tienen una distancia de inter-superficie-pliegue, una profundidad y un área de superficie específica dentro de rangos predeterminados, y, por lo tanto, muestra buena adhesividad a una resina matricial.

[0021] El proceso para producir una hebra de fibra de carbono de la presente invención es conveniente para una producción a gran escala porque una hebra de fibra precursor puede ser formado usando una hilera con 20.000 o más agujeros de hilatura.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0022]

FIG. 1 es una vista en corte transversal esquemática parcial que ilustra un ejemplo de una fibra de carbono que constituye una hebra de fibra de carbono de la presente invención.

FIG. 2 es una vista conceptual que ilustra un ejemplo de una boquilla de entrelazado usada en un proceso para producir una hebra de fibra de carbono de la presente invención.

FIG. 3 es un gráfico que muestra cambio de un módulo elástico en las fibras oxidadas PAN para aumento de temperatura durante la primera extensión en el primer paso de carbonización.

FIG. 4 es un gráfico que muestra cambio de un tamaño de cristalita en las fibras oxidadas para aumento de temperatura durante la primera extensión en el primer paso de carbonización.

FIG. 5 es un gráfico que muestra cambio en una densidad de la primera fibra extendida para aumento de temperatura durante la segunda extensión en el primer paso de carbonización.

FIG. 6 es un gráfico que muestra cambio en una densidad de la primera fibra para aumento de temperatura durante la primera extensión en el segundo paso de carbonización.

FIG. 7 es un gráfico que muestra cambio en un tamaño de cristalita en la primera fibra carbonizada para aumento de temperatura durante la primera extensión en el segundo paso de carbonización.

FIG. 8 es un gráfico que muestra cambio en una densidad de la primera fibra estirada para aumento de temperatura durante la segunda extensión en el segundo paso de carbonización.

EXPLICACIÓN DE REFERENCIA

[0023] Los símbolos tienen los siguientes significados; 2: fibra de carbono, 4: valor máximo en una forma de onda, 6: depresión en una forma de onda, a: distancia de intervalo máximo (distancia entre pliegues), b: diferencia en la altura entre un valor máximo y una depresión (profundidad de pliegue), 12: boquilla de entrelazado, 14: fibra precursora, 16: entrada de aire comprimido, 18: aire comprimido y 20: corriente de aire.

MEJOR MODO PARA LA REALIZACIÓN DE LA INVENCION

[0024] Se detallará la presente invención.

[0025] Una hebra de fibra de carbono de la presente invención consiste en un haz de 20.000 a 30.000, preferiblemente 20.000 a 26.000 fibras individuales (fibras de carbono).

[0026] Una resistencia a la tracción de hebra de esta fibra de carbono es 5650 MPa o más, preferiblemente 5680 MPa o más. Aunque hay no un límite superior preferible, el límite superior es generalmente aproximadamente 5700 MPa. Un módulo de tensión de hebra de esta fibra de carbono es 300 GPa o más, preferiblemente 308 a 370 GPa. Aquí, a veces en la especificación, una resistencia a la tracción de hebra de una fibra de carbono es simplemente llamada "resistencia", y un módulo de tensión de hebra de una fibra de carbono es simplemente llamado "módulo elástico".

[0027] Este hebra de fibra de carbono tiene una anchura de hebra de 5,5 mm o más, preferiblemente de 6 a 10 mm, más preferiblemente de 6 a 8 mm como determinado por un método de medición de anchura de hebra descrito más adelante. Además, en este hebra de fibra de carbono, ninguna quebradura de hebra se observa en un método de evaluación de separación de hebra descrito más adelante.

[0028] En las superficies de las fibras de carbono (fibras individuales) constituyendo una hebra de fibra de carbono de la presente invención, se ha formado una pluralidad de pliegues en la misma dirección como una dirección de eje de fibra.

[0029] Un área de superficie específica de una fibra de carbono como determinada por el método de medición descrito más adelante es 0,6 a 0,8 m²/g.

[0030] Una densidad de una fibra de carbono es 1,76 g/cm³ o más, preferiblemente 1,76 a 1,80 g/cm³.

[0031] Un diámetro medio de una fibra de carbono es 4,5 a 6,5 μm, preferiblemente 5,0 a 6,0 μm.

[0032] La FIG. 1 es una vista en corte transversal esquemática parcial que ilustra un ejemplo de una fibra de carbono que constituye una hebra de fibra de carbono de la presente invención. La Fig. 1 muestra una sección transversal de una fibra de carbono tomada en un plano perpendicular a un eje de fibra de carbono. La superficie de una fibra de carbono 2 de este ejemplo tiene un pliegue formado por fluctuación en un diámetro de fibra de carbono a lo largo de la dirección circunferencial de la fibra. En FIG. 1; "4" indica un valor máximo con un diámetro más grande. Luego, "6" es una depresión con un diámetro más pequeño.

[0033] Luego, "a" indica una distancia de intervalo máximo (distancia de pliegue). Luego, "b" indica una diferencia en la altura entre un valor máximo y una depresión (profundidad de pliegue). Una distancia de pliegue "a" y una profundidad de pliegue "b" se pueden medir por microscopía de sonda de rastreo. Observación microscópica de sonda de rastreo de la superficie de una fibra de carbono indica una distancia de pliegue "a" = 100 a 119 nm y una profundidad de pliegue de superficie "b" = 23 a 30 nm.

[0034] Una hebra de fibra de carbono de la presente invención puede ser preparado, por ejemplo, por el siguiente método.

Solución madre de hilatura

[0035] Una materia prima para producir una hebra de fibra de carbono de la presente invención es una solución madre de hilatura para producir una fibra precursora. Una solución madre de hilatura puede ser cualquier solución madre de hilatura conocida para producir una fibra de carbono sin ninguna restricción. Entre estas, preferida es una solución madre de hilatura para producir una fibra de carbono acrílica. Específicamente, preferida es una solución madre de hilatura preparada por homopolimerización de un monómero de acrilonitrilo o copolimerización de monómero de acrilonitrilo en 90 % en peso o más, preferiblemente 95 % en peso o más con otros monómeros. Ejemplos de otro monómero que se copolimeriza con acrilonitrilo incluyen ácido acrílico, metil acrilato, ácido itacónico, metacrilato metílico y acrilamida.

[0036] Una solución madre de hilatura es preferiblemente una solución acuosa de cloruro de zinc o una solución 5 a 20% en peso del polímero de acrilonitrilo anterior en un solvente orgánico tal como dimetilformamida (DMF) y N,N-dimetilacetamida (DMAc).

Hilatura

[0037] Una solución madre de hilatura se expulsa de una hilera con 20.000 a 30.000, preferiblemente 20,000 a 26000 agujeros de hilatura por hilera. Una solución madre de hilatura expulsada de un agujero de hilatura puede ser solidificada por, por ejemplo, hilatura en mojado, hilatura seco-mojado y hilatura seca. Hilatura en mojado es un método donde la solución madre de hilatura expulsada de una hilera se suministra directamente en un baño de solidificación lleno de un líquido de solidificación (una mezcla de un solvente usado en producción de una solución madre de hilatura y agua) enfriado a una temperatura baja. Hilatura seco-mojado es un método donde primero, una

solución madre de hilatura se expulsa de una hilera al aire, pasa a través de un espacio de aproximadamente 3 a 5 mm y se suministra luego a un baño de solidificación.

[0038] Por hilatura en mojado, un pliegue fino es espontáneamente formado en la superficie de la fibra de carbono obtenida finalmente. En cuanto al tamaño del pliegue, la distancia de pliegue "a" es 100 a 119 nm y la profundidad de pliegue de superficie "b" es aproximadamente 23 a 30 nm. La presencia de tal pliegue puede llevar a adhesividad mejorada de una fibra de carbono a una resina en producción de un material compuesto. Un método de hilatura es, por lo tanto, hilatura preferiblemente en mojado. Aquí, el agujero de hilatura generalmente tiene una forma circular perfecta. En la hilatura seca, un pliegue puede ser formado, por ejemplo, modificando la forma del agujero de hilatura o ajustando las condiciones de hilatura.

[0039] Luego, las fibras solidificadas acrílicas son apropiadamente sometidas a tratamiento común tal como lavado con agua, secado y resistencia.

[0040] En el paso de hilatura anterior, es preferible añadir un aceite a una fibra acrílica o similar para mejorar resistencia al calor y/o hilatura estable. El aceite es preferiblemente un aceite conocido como una combinación de un aceite permeable con un grupo hidrofílico y un aceite de silicona.

Entrelazado

[0041] En el paso de hilatura, enredo (entrelazamiento) ocurre entre varios hilos de fibra precursores que constituyen una hebra de fibra precursor o adhesión temporal ocurre debido a lubricación. Además, abertura excesiva de fibra puede ocurrir. Esto lleva a generación de enredos y rotura de una fibra precursora. Para evitar estos problemas, entrelazado se lleva a cabo. Entrelazado parcialmente desenreda un hebra, alcanzando entrelazamiento apropiado antes de abertura de fibra.

[0042] Entrelazado se lleva a cabo dejando una hebra de fibra precursor pasar a través de una boquilla de entrelazado, por ejemplo, mostrado en FIG. 2.

[0043] En FIG. 2; "12" es una boquilla de entrelazado. Una hebra de fibra precursor 14 pasa a través del interior de un cuerpo cilíndrico principal 12a que constituye la boquilla de entrelazado 12. La boquilla de entrelazado 12 tiene una pluralidad de (tres en esta figura) entradas de aire comprimido 16 penetrando en el cuerpo cilíndrico principal 12a. Aire comprimido 18 se suministra en el cuerpo cilíndrico principal 12a a través de las entradas de aire comprimido 16. El aire comprimido suministrado genera corriente de aire 20 en el cuerpo cilíndrico principal 12a. Una presión de soplado de aire comprimido se mantiene a 20 a 60 kPa como presión manométrica.

[0044] Cuando la presión de soplado de aire comprimido es inferior a 20 kPa, entrelazamiento entre fibras precursoras en la hebra de fibra precursor generado durante el paso de hilatura se elimina y la hebra de fibra precursor la fibra se abre.

[0045] Cuando una presión interna es 20 a 60 kPa, abertura de fibra y entrelazamiento ocurren en un grado apropiado, dando como resultado mejora en la convergencia de una hebra de fibra precursor.

[0046] Un presión de soplado de aire comprimido superior a 60 kPa conduce a entrelazamiento excesivo en una hebra de fibra precursor, dando como resultado daño a las fibras precursoras y finalmente deterioro en la resistencia de hebra. En este entrelazado, una presión de soplado de aire comprimido se ajusta dentro del intervalo apropiado descrito arriba (20 a 60 kPa como presión manométrica), para conseguir abertura de fibra apropiada y entrelazamiento en una hebra sin un daño en fibras.

Oxidación

[0047] Las fibras precursoras así entrelazadas son luego oxidadas en el aire caliente a 200 a 280 °C. La oxidación causa, cuando una fibra precursora es una fibra acrílica, una reacción de ciclación intra-molecular, dando como resultado aumento en una cantidad de unión de oxígeno. Como resultado, las fibras precursoras se hacen resistentes a la fusión y retardantes de llamas para proporcionar fibras acrílicas oxidadas (OPF).

[0048] En la oxidación, extensión se hace generalmente con una proporción de extensión de 0,85 a 1,30. Para suministrar una fibra de carbono con resistencia alta y un alto módulo elástico, una proporción de extensión es preferiblemente 0,95 o más. La oxidación anterior proporciona fibras oxidadas con una densidad de 1,3 a 1,5 g/cm³.

Primera carbonización

[0049] En el primer paso de carbonización de este proceso para producir fibras de carbono, las fibras oxidadas experimentan, en una atmósfera inerte, la primera extensión con una proporción de extensión de 1,03 a 1,06 mientras se calientan dentro de un intervalo de temperatura de 300 a 900 °C. Luego, las primeras fibras oxidadas extendidas experimentan la segunda extensión con una proporción de extensión de 0,9 a 1,01 en el intervalo de

temperatura de 300 a 900 °C en una atmósfera inerte para dar primeras fibras carbonizadas con una densidad de fibra de 1,50 a 1,70 g/cm³.

Primera extensión en el primer paso de carbonización

5 [0050] En el primer paso de carbonización, las fibras oxidadas son gradualmente calentadas de una temperatura baja de 300 °C a una temperatura alta (900 °C) en el intervalo de temperatura anterior. En este paso, un módulo elástico, una densidad, un tamaño de cristalita y similares se describe en (1) a (3) de debajo varían.

10 [0051] En la primera extensión en el primer paso de carbonización, las fibras oxidadas fueron calentadas y cuando la fibra oxidada está en el intervalo siguiente, extensión se lleva a cabo con una proporción de extensión de 1,03 a 1,06 en total:

15 al (1) el intervalo desde el punto donde un módulo elástico de las fibras oxidadas se reduce a un valor mínimo punto donde este aumenta a 9,8 GPa;

(2) el intervalo al punto donde una densidad de las fibras alcanza 1,5 g/cm³; y

20 (3) el intervalo al punto donde un tamaño de cristalita de las fibras alcanza 1,45 nm como determinado por medición de rayos X de gran angular (ángulo de difracción: 26 °).

El intervalo de temperatura desde el punto donde un módulo elástico de las fibras oxidadas se reduce a un valor mínimo al punto donde un módulo elástico aumenta a 9,8 GPa se indica como "β" en la FIG. 3.

25 [0052] Por la resistencia (1,03 a 1,06 pliegues) dentro de la escala desde el punto donde un módulo elástico de las fibras oxidadas se reduce a un valor mínimo al punto donde un módulo elástico aumenta a 9,8 GPa, una parte con un bajo módulo elástico en la fibra oxidada es eficazmente extendida mientras rotura de hebra es evitada, para dar primeras fibras extendidas altamente orientadas y densas.

30 [0053] Mientras tanto, si la extensión se inicia con una proporción de 1,03 o más antes un módulo elástico de las fibras oxidadas se reduce a un valor mínimo (el intervalo de "α"), aumenta la rotura de hebra, llevando indeseablemente a deterioro significativo en la resistencia de las primeras fibras extendidas obtenidas.

35 [0054] Si un módulo elástico de las fibras se reduce a un valor mínimo y luego la extensión se inicia con una proporción de extensión de 1,03 en el intervalo el módulo elástico alcanza 9,8 GPa (el intervalo "γ"), las fibras tienen un alto módulo elástico, llevando a resistencia forzada. Como resultado, defectos y vacíos en las fibras aumentan, de modo que la resistencia se vuelve inefectiva. Así, la primer extensión se lleva a cabo en el intervalo de módulo elástico anterior.

40 [0055] Realizando la extensión (una proporción de 1,03 a 1,06) en el intervalo al punto donde una densidad de las fibras oxidadas alcanza 1,5 g/cm³, orientación se puede mejorar mientras formación de vacíos preventivos, dando como resultado primeras fibras extendidas de alta calidad.

45 [0056] En cambio, si la primera extensión se realiza con una proporción de 1,03 o más en el intervalo donde una densidad es más de 1,5 g/cm³, vacíos son aumentados debido a extensión forzosa, de forma desfavorable, llevando a un defecto estructural y a una baja densidad en las fibras de carbono obtenidas finalmente. Así, la primer extensión se lleva a cabo en el intervalo de densidad anterior.

50 [0057] Si una proporción de extensión durante la primera extensión es inferior a 1,03, la resistencia es demasiado inefectiva para dar fibras de carbono de resistencia alta. Si la proporción de extensión es más de 1,06, rotura de hebras ocurre y así fibras de carbono de alta-calidad/ alta-resistencia no pueden ser obtenidas.

Segunda extensión en el primer paso de carbonización

55 [0058] En la segunda extensión en la primera carbonización, extensión se lleva a cabo con una proporción de extensión de 0,9 a 1,01, bajo aumento de temperatura, dentro de (1) el intervalo donde una densidad de fibra después de la primera extensión continúa para aumentar durante la segunda extensión y (2) el intervalo donde como se muestra en FIG. 4, un tamaño de cristalita de las fibras después de la primera extensión como determinado por medición de rayos X de gran angular (ángulo de difracción: 26 °) es 1,45 nm o menos.

60 [0059] Durante la segunda extensión en el primer paso de carbonización, están las condiciones donde una densidad de fibra no aumenta mientras una temperatura de carbonización aumenta, las condiciones donde esta continúa para aumentar y las condiciones donde esta aumenta y luego se reduce, como se muestra en la FIG. 5.

65 [0060] Entre estas condiciones, bajo las condiciones en las que una densidad de las fibras después de la primera extensión continúa para aumentar durante la segunda extensión, extensión se puede llevar a cabo con una

proporción de extensión de 0,9 a 1,01 para prevenir anular formación y finalmente para proporcionar fibras de carbono densas. Las condiciones en las que la densidad continúa para aumentar se pueden conseguir controlando la condición de temperatura de la carbonización.

[0061] En cambio, si la segunda extensión se lleva a cabo en el periodo donde una densidad de fibra se reduce, formación de vacío en las fibras de carbono se acelera, de modo que fibras de carbono densas no puede ser proporcionadas. Si la segunda extensión implica el periodo donde una densidad de fibra no es cambiada, la segunda extensión no puede ser eficaz en la mejora de densidad y así, finalmente, fibras de carbono de resistencia alta no pueden ser proporcionadas. La segunda extensión es, por lo tanto, llevada a cabo en el intervalo donde una densidad de fibra continúa para aumentar.

[0062] Además, la extensión se lleva a cabo con una proporción de extensión de 0,9 a 1,01 en el intervalo donde un tamaño de cristalita de las fibras después de la primera extensión es 1,45 nm o menos como determinado por medición de rayos X de gran angular (ángulo de difracción: 26 °). Por esta extensión, densificación ocurre sin crecimiento del cristal y formación de vacío se evita para finalmente proporcionar fibras de carbono con densidad mejorada.

[0063] Si la segunda extensión se lleva a cabo en el intervalo donde un tamaño de cristalita es más de 1,45 nm, vacíos aumentan en las fibras obtenidas. Además, rotura de hilo causa deterioro en la calidad de fibra y, así, fibras de carbono de resistencia alta no pueden ser proporcionadas. Por lo tanto, la segunda extensión se lleva a cabo en el intervalo de tamaño de cristalita anterior.

[0064] Si una proporción de extensión es inferior a 0,9 en la segunda extensión, un grado de orientación de las primeras fibras carbonizadas es significativamente deteriorado como determinado por medición de rayos X de gran angular (ángulo de difracción 26 °) y, así, fibras de carbono de resistencia alta no pueden ser obtenidas. Si una proporción de extensión es más de 1,01, rotura de hilo ocurre, de modo que fibras de carbono de alta calidad y de resistencia alta no pueden ser obtenidas. Por lo tanto, una proporción de extensión está preferiblemente en el intervalo de 0,9 a 1,01 durante la segunda extensión.

[0065] Para suministrar fibras de carbono de resistencia alta, las primeras fibras carbonizadas preferiblemente tienen un grado de orientación de 76,0% o más como se determina por medición de rayos X de gran angular (ángulo de difracción: 26 °).

[0066] Si el grado de orientación es inferior a 76,0%, fibras de carbono de resistencia alta no pueden ser proporcionadas. Para la realización del grado de orientación de 76,0% o más, una proporción de extensión en el paso de hacer las fibras oxidadas debe ser 0,95 o más, y como se ha descrito anteriormente, el primer paso de carbonización debe ser llevado a cabo bajo las condiciones predeterminadas anteriormente descritas.

[0067] En el primer paso de carbonización, las fibras oxidadas experimentan la primera extensión y la segunda extensión para proporcionar las primeras fibras carbonizadas. En el primer paso de carbonización, carbonización se puede llevar a cabo en una serie de procesos o separadamente usando un horno o dos o más hornos.

Segunda carbonización

[0068] En la segunda carbonización, las primeras fibras carbonizadas obtenidas son extendidas bajo una atmósfera inerte dentro de un intervalo de temperatura superior a 900 °C a 2.100 °C, preferiblemente 1.360 a 2.100 °C para proporcionar fibras de segunda carbonización. Este paso puede ser, si es necesario, dividido en un primer y un segundo paso de extensión.

[0069] Para hacer que las fibras de carbono preparadas tengan un módulo elástico requerido, un tercer paso de carbonización puede llevarse a cabo, si es necesario, después de la segunda extensión en el segundo paso de carbonización para la calefacción de las fibras de carbono. Además, el segundo paso de carbonización y la calefacción durante el post-proceso se pueden realizar en una serie de pasos o separadamente usando un horno o dos o más hornos.

Primera extensión en el segundo paso de carbonización

[0070] En la primera extensión en el segundo paso de carbonización, las primeras fibras carbonizadas obtenidas arriba son calentadas gradualmente de 1360 °C a una entrada del horno hacia 2100 °C a una salida.

[0071] En este paso, las fibras se extienden en el intervalo cumpliendo las siguientes condiciones durante el aumento de temperatura. Una proporción de extensión es apropiadamente determinada en el intervalo cumpliendo las siguientes condiciones. Una proporción de extensión está generalmente en el intervalo de 0,95 a 1,05.

[0072]

(1) el intervalo donde una densidad de las fibras continúa para aumentar,

(2) el intervalo donde un contenido de nitrógeno en las fibras se mantiene a 10 % en peso o más, y

(3) el intervalo donde un tamaño de cristalita de las fibras es 1,47 nm o menos como determinado por medición de rayos X de gran angular (ángulo de difracción: 26 °).

Figuras 6 y 7 muestran, como ejemplo, cambio en una densidad y un tamaño de cristalita para las primeras fibras carbonizadas procesadas, en la primera extensión en el segundo paso de carbonización. El intervalo de la condición de extensión es también mostrado.

[0073] En la primera extensión en el segundo paso de carbonización, una tensión de fibra ("F", en MPa) varía, dependiendo de un área de sección transversal de fibra ("S", en mm²) después del primer paso de carbonización y, por lo tanto, en la presente invención, una tensión de fibra ("B", en mN) se usa como un factor de tensión.

[0074] En la presente invención, la tensión de fibra está en el intervalo cumpliendo la siguiente fórmula:

$$1.24 > B > 0.46$$

donde

$$B = F \times S,$$

$$S = \pi D^2/4,$$

y

D es un diámetro de la primera fibra carbonizada (mm).

[0075] El área de sección transversal de fibra se calcula por el siguiente método. Primero, tal y como se define en JIS-R-7601, un diámetro de fibra se mide con un número de repetición n = 20, usando un microscopio micrométrico. Luego, un promedio de los valores medidos del diámetro de fibra es calculado. Usando el diámetro medio de la fibra, un área de un círculo perfecto es calculado. El área calculada de un círculo perfecto se define como un área de fibra de sección transversal.

Segunda extensión en la segunda carbonización

[0076] Las primeras fibras extendidas obtenidas por el método anterior experimentan la segunda extensión descrita más adelante.

[0077] En esta segunda extensión, las primeras fibras extendidas son extendidas, durante aumento de temperatura, en el intervalo donde una densidad no cambia o donde la densidad se reduce. Una proporción de extensión está generalmente en el intervalo de 0,98 a 1,02.

[0078] Fig. 8 muestra, como ejemplo, cambio en una densidad de las primeras fibras extendidas en la segunda extensión y el intervalo de condición de la extensión.

[0079] En la segunda extensión en el segundo paso de carbonización, una tensión ("H", en MPa) de las fibras también varía, dependiendo de un área de sección transversal de fibra ("S", en mm²) después del primer paso de carbonización.

En la presente invención, un factor de tensión se usa como una tensión de fibra ("E", en mN). Esta tensión de fibra está en el intervalo cumpliendo la siguiente fórmula:

$$2.80 > E > 0.23$$

donde

$$E = H \times S,$$

$$S = \pi D^2/4,$$

y

5 D es un diámetro de la primera fibra carbonizada (mm).

[0080] Un diámetro de la segunda fibra carbonizada es preferiblemente 4 a 7 μm , más preferiblemente 4,5 a 6,5 μm .

Oxidación de superficie

10 [0081] Las segundas fibras carbonizadas anteriores experimentan oxidación de superficie. La oxidación de superficie se lleva a cabo en un gas o una fase líquida. Fase líquida de oxidación es preferible a la luz de la conveniencia en la gestión de proceso y mejora de productividad. Entre procesos de fase líquida, electrólisis que usa una solución electrolítica es preferible a la luz de seguridad y estabilidad de un líquido. Ejemplos preferibles de un electrolito usado en la solución electrolítica incluyen sales de ácido inorgánicas tal como sulfato amónico y nitrato de amonio. Una cantidad eléctrica requerida para la electrólisis es preferiblemente 20 a 100 culombio (C) por 1 g de fibras de carbono. Si es menos que 20 C/g, el tratamiento de superficie se vuelve insuficiente. En tal caso, una profundidad de pliegue de superficie es inferior a 23 nm y un área de superficie específica es inferior a 0,6 m²/g, de modo que el estado de superficie definido no se puede conseguir en la presente invención.

20 Si es más de 100 C/g, resistencia de fibra es reducida.

Encolado

25 [0082] Las fibras después de la oxidación de superficie son luego, si es necesario, encoladas. El encolado se puede llevar a cabo por un método conocido. Un agente de encolado puede ser apropiadamente seleccionado de agentes de encolado conocidos, dependiendo de una aplicación. Es preferible aplicar uniformemente el agente de encolado a las fibras y luego secarlas. Ejemplos del agente de encolado incluyen agentes de encolado conocidos tales como compuestos epoxídicos y compuestos de uretano.

Enrollamiento

30 [0083] Las fibras después del encolado opcional como apropiado se enrollan normalmente. El enrollamiento se puede llevar a cabo por un método conocido. Generalmente, fibras de carbono son enrolladas en, por ejemplo, una bobina bajo una tensión de 9,8 a 29,4 N, y empaquetadas.

35 [0084] Las fibras de carbono producidas por el método anterior tienen un pliegue en la superficie de fibra, de modo que cuando se combinan con un material matricial para proporcionar un material compuesto, muestran adhesividad buena al material matricial y actúan como un buen material de refuerzo para el material compuesto. Estas fibras de carbono mejoran en una extensión de hebra impregnada con resina, un módulo elástico de hebra impregnada con resina y una densidad mientras tiene pequeños enredos y rotura de hilo.

40

EJEMPLOS

45 [0085] Se describirá además específicamente la presente invención con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos. Las condiciones de tratamiento y los métodos de evaluación para las propiedades físicas de fibras precursoras, fibras oxidadas y fibras de carbono en ejemplos y ejemplos comparativos son de la siguiente manera.

Densidad

50 [0086] Una densidad para cada fibra fue determinada por el método de Arquímedes. Una fibra de muestra fue desgasificada en la acetona antes de medición de una densidad.

Tamaño de cristalita y grado de orientación en medición de rayos X de gran angular (ángulo de difracción: 17 ° o 26 °)

55 [0087] Un difractómetro de rayos X (Rigaku Corporation, RINT1200L) y un ordenador (Hitachi, Ltd., 2050/32) se usaron para obtener un patrón de difracción. Tamaños de cristalita a un ángulo de difracción de 17 ° y 26 ° fueron determinados de un patrón de difracción. Un grado de orientación fue determinado a partir de anchura media.

Grado de entrelazamiento de una hebra

60 [0088] Una hebra para medir un grado de entrelazamiento fue preparada y cortada para proporcionar cinco piezas de muestras de hebra de un metro. Un extremo de la muestra fue sujetado mientras el otro extremo de la muestra fue suspendido. Un dispositivo que fue un peso de 20 g con un gancho fue enganchado en la muestra y el peso se dejó caer naturalmente a la izquierda. La posición en la muestra en la que el dispositivo de sujeción fue enganchado

65

fue 5 cm por debajo del extremo superior de la muestra suspendida y en el centro en la dirección de anchura de la muestra. Una distancia de caída de peso ("A" cm) fue medida y un grado de entrelazamiento para cada muestra fue calculado usando la siguiente ecuación.

- 5 [0089] Grado de entrelazamiento para cada muestra = 100 cm/A cm . Con el número de medición $n = 5$, un grado de entrelazamiento para cada muestra fue determinado, y un promedio de los valores medidos fue calculado como un grado de entrelazamiento de la hebra.

Módulo elástico de una única fibra en las primeras fibras extendidas en el primer paso de carbonización

- 10 [0090] Un módulo elástico de una única fibra en las primeras fibras extendidas del primer paso de carbonización fue determinado conforme al método definido en JIS R 7606(2000).

Resistencia a la tracción de hebra y módulo de tensión de hebra de fibras de carbono

- 15 [0091] Resistencia a la tracción de hebra y un módulo de tensión de hebra fue determinado para las segundas fibras carbonizadas conforme al método definido en JIS R 7601.

Método para determinar la forma de las fibras de carbono

- 20 [0092] Una profundidad de pliegue en la superficie de la fibra de carbono (una diferencia en la altura entre un valor máximo y una depresión) se puede expresar por una aspereza superficial cuadrada media. Una fibra de carbono para medición fue colocada en un disco de acero inoxidable para medición, y la muestra fue sujeta por ambos extremos en el disco, para preparar una muestra de medición. La edición fue realizada para la muestra en el modo de contacto intermitente usando un microscopio de sonda de rastreo (DI Company, SPM NanoscopeIII). Los datos así obtenidos fueron sometidos a corrección de curva cuadrática usando un paquete de software, para determinar una aspereza superficial cuadrada media de la fibra de carbono.
- 25

- 30 [0093] Una distancia de pliegue en la superficie de fibra de carbono (distancia de intervalo máximo) fue medida usando el mismo microscopio de sonda de rastreo. La medición fue realizada para un área cuadrada de $2 \mu\text{m}$ en la superficie de la muestra de fibra de carbono y el número de pliegues fue contado de la imagen de forma obtenida. La medición fue repetida cinco veces para determinar el número de pliegues y un promedio de los valores fue calculado. Una distancia de pliegue fue calculado del promedio del número de pliegue así obtenido.

Área de superficie específica de fibras de carbono

- 35 [0094] Usando un aparato de medición de área de superficie específica [Yuasa Ionics Inc.; un aparato de medición de adsorción de gas automático completo AUTOSORB-1], un área de superficie específica de las fibras de carbono fue determinada. Un gramo de las fibras de carbono fue tomado e insertado en el aparato de medición. Usando gas de kriptón, medición fue realizada como de costumbre, para obtener un área de superficie específica.
- 40

Método de evaluación para separación de hebra en una hebra de fibra de carbono

- 45 [0095] Tres barras de acero inoxidable (primero a terceras barras) con un diámetro de 15 mm (aspereza superficial: 150 recuento) fueron colocadas en paralelo, separadas entre sí por una distancia de 5 cm. Una hebra de fibra de carbono fue colocado en las tres barras de acero inoxidable en forma de zig-zag. Mientras una tensión de 9,8 N fue aplicada al hebra de fibra de carbono, la hebra de fibra de carbono fue deslizado desde la primera barra hacia la tercera barra a 5 m/min. La hebra deslizando sobre la tercera barra fue observado durante 5 min, durante los cuales la presencia de separación de hebra, que, es separación de la hebra en una pluralidad de sub-hebras, fue evaluada.
- 50

Método de evaluación para una anchura de hebra de fibra de carbono

- 55 [0096] Una anchura de hebra de fibra de carbono fue evaluada por el siguiente método. Una hebra de carbono fue enrollado en la bobina con una tensión de 9,8 N. Una anchura de la hebra en la bobina fue medida. Una anchura de hebra fue medida cinco veces ($n = 5$) a intervalos de un metro en la dirección de longitud de la hebra enrollada, y un promedio de estos valores medidos fue definido como una anchura de hebra.

Método de evaluación para fibra seca después impregnación con resina

- 60 [0097] Una resistencia a la tracción de hebra y un módulo elástico de tensión de hebra fueron medidos conforme al método definido en JIS R 7601 y, luego, una sección separada de la muestra usada en la prueba anterior fue observada por SEM (microscopio electrónico de barrido). Una superficie de fibra sin una resina fue considerada como fibra seca.
- 65

Método de evaluación para estabilidad de proceso de la oxidación

[0098] En cuanto a estabilidad de proceso de la oxidación, el caso donde la frecuencia de rotura de hebra durante la oxidación fue una/24 horas o más fue considerado como estabilidad de proceso baja. El caso con la frecuencia inferior a 1/24 horas fue considerado como estabilidad de proceso alta.

Ejemplo 1

[0099] Una solución madre de hilatura fue expulsada a través de una hilera con 24.000 agujeros por hilera en un 25% en peso de solución acuosa de cloruro de zinc (líquido de solidificación). Así, un hilo solidificado fue preparado de manera continua. La solución de hilatura de materia prima fue un copolímero obtenido a partir de 95% en peso de acrilonitrilo / 4% en peso de metil acrilato / 1% en peso de ácido itacónico disuelto en la solución acuosa de cloruro de zinc en 7% en peso.

[0100] Este hilo solidificado fue, como de costumbre, lavado con agua, lubricado, secado y extendido, y luego pasado a través de una boquilla de entrelazado a una presión de salida de aire comprimido de 50 kPa como presión manométrica. Así, se proporcionó una hebra de fibra precursora con un grado de entrelazamiento de 3,5 que consiste en 24.000 fibras precursoras acrílicas con un diámetro de fibra de 9,0 μm .

[0101] Este hebra de fibra fue suministrado en un horno de oxidación de aire caliente circulante con una temperatura de entrada (temperatura mínima) de 230°C y una temperatura de salida (temperatura máxima) de 250 °C mientras fue oxidado en el aire caliente con una proporción de extensión de 1,05. Este horno de oxidación tuvo un gradiente de temperatura en el que una temperatura gradualmente aumentó de una entrada hacia una salida. Así, una hebra de fibra acrílica oxidado con una densidad de fibra de 1,36 g/cm³ y un grado de entrelazamiento de 5 fue preparado. En este paso de oxidación, estabilidad de proceso fue alta y no hay perturbaciones tales como formación de enredos y retorcimiento de fibra alrededor de un rollo.

[0102] Después, la hebra de fibra oxidado fue suministrado en un primer horno de carbonización donde una temperatura fue aumentada gradualmente de una temperatura de entrada (temperatura mínima) de 300 °C a una temperatura de salida (temperatura máxima) de 800 °C para la realización de la primera carbonización. La carbonatación consiste en la primera extensión y la segunda extensión en una atmósfera inerte.

[0103] La primera extensión fue realizada con una proporción de extensión de 1,05 en el intervalo β con un módulo elástico de fibra continuando para aumentar como se muestra en la FIG. 3. Las primeras fibras extendidas después de esta primera extensión tienen un único módulo elástico de fibra de 8,8 GPa, una densidad de 1,40 g/cm³ y un tamaño de cristalita de 1,20 nm y rotura de hilo no se observó.

[0104] Luego, las primeras fibras extendidas fueron sometidas a la segunda extensión en el primer paso de carbonización. La segunda extensión fue realizada en el intervalo con una densidad continuando para aumentar y un tamaño de cristalita siendo 1,45 nm o menos (FIG. 4, 5). Una proporción de extensión fue 1,00. Este segunda extensión proporcionó primeras fibras carbonizadas con una densidad de 1,53 g/cm³, un grado de orientación de 77,1%, un diámetro de fibra de 6,8 μm y un área de sección transversal de fibra de 3,63 $\times 10^{-5}$ a mm². En la primera fibra carbonizada, rotura de hilo no se observó.

[0105] Posteriormente, las primeras fibras carbonizadas fueron sometidas a la primera extensión y la segunda extensión bajo las condiciones descritas abajo, usando un segundo horno de carbonización. El interior del segundo horno de carbonización fue una atmósfera inerte y una temperatura de entrada (temperatura mínima) fue 800°C y una temperatura de salida (temperatura máxima) fue 1500 °C. En el interior del horno de carbonización, una temperatura fue aumentada gradualmente en un gradiente desde la entrada a la salida.

[0106] Primero, las primeras fibras carbonizadas fueron extendidas bajo las condiciones de una tensión de fibra de 28,1 MPa, una tensión de fibra de 1,020 mN en el periodo en el que una densidad y un tamaño de cristalita estuvieron en los intervalos de la primera extensión mostrada en las figuras 6 y 7, para proporcionar primeras fibras extendidas. Es decir, como se muestra en la FIG. 7, la extensión fue realizada en el periodo que mientras una temperatura subió, una densidad aumentó y alcanzó el valor máximo de 1,9 g/cm³. Además, como se muestra en la FIG. 6, extensión fue realizada en el periodo que mientras una temperatura subió, un tamaño de cristalita primero disminuyó y luego empezó a aumentar a 1,47 nm.

[0107] Después, las primeras fibras extendidas fueron sometidas a la segunda extensión en el segundo paso de carbonización. La extensión fue realizada bajo las condiciones de una tensión de fibra de 33,7 MPa y una tensión de fibra de 1,223 mN dentro del intervalo para una densidad de las segundas condiciones de extensión mostradas en la FIG. 8, para proporcionar fibras de segunda carbonización.

[0108] Luego, las fibras de segunda carbonización fueron tratadas en la superficie con una cantidad eléctrica de 30 C por 1 g de fibras de carbono, usando una solución acuosa de sulfato amónico como solución electrolítica.

[0109] Posteriormente, por un método conocido, un agente de encolado (una resina epoxi) fue añadida en 1,0 % en peso mientras convertido a un contenido sólido y el producto fue secado. Como resultado, se proporcionan fibras de carbono con una densidad de $1,77 \text{ g/cm}^3$, un diámetro de fibra de $5,1 \mu\text{m}$, una resistencia a la tracción de hebra de 5,780 MPa y un módulo de tensión de hebra de 319 GPa.

[0110] En la superficie de fibra, pliegues se observaron y se proporcionó una hebra de fibra de carbono con propiedades físicas satisfactorias tales como una distancia de pliegue de 115 nm, una profundidad de pliegue de 24 nm y un área de superficie específica de $0,65 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta hebra fue evaluada para una anchura de hebra y separación de hebra.

[0111] Los resultados anteriores se muestran en tablas 1 a 3.

Ejemplo comparativo 1

[0112] Dos hileras con 12.000 agujeros por hilera fueron colocadas en paralelo. A estas dos hileras se suministró la solución madre de hilatura usada en el ejemplo 1 para eyectar la solución de hilatura en un líquido de solidificación (una solución acuosa de cloruro de zinc) para solidificación. Así, dos hebras de hilo solidificado cada uno de los cuales consistía en 12.000 filamentos fueron obtenidos. Después, estas hebras de hilo solidificados fueron procesados por el procedimiento incluyendo lavado con agua y los pasos posteriores como se describe en el ejemplo 1, para proporcionar dos hebras de fibra precursores acrílicos. Estas dos hebras fueron procesadas como se describe en el ejemplo 1, excepto que fueron combinadas en una hebra durante la segunda carbonización.

[0113] Los resultados se muestran en la tabla 1. La hebra de fibra de carbono así obtenido fue evaluada para separación de hebra y separación de hebra fue observada.

Ejemplo comparativo 2

[0114] Tratamiento fue realizado como se describe en el ejemplo comparativo 1, excepto que dos hebras de fibra precursoras acrílicas fueron combinadas en una hebra antes de la primera carbonización, para proporcionar una hebra de fibra de carbono. Los resultados se muestran en la tabla 1. La hebra de fibra de carbono así obtenida fue evaluada para separación de hebra y separación de hebra fue observada.

Ejemplo comparativo 3

[0115] Ocho hileras con 3000 agujeros por hilera fueron colocadas. A estas ocho hileras se suministró la solución madre de hilatura usada en el ejemplo 1 para eyectar la solución en un líquido de solidificación (una solución acuosa de cloruro de zinc) para solidificación. Así, ocho hebras de hilo solidificadas cada una de los cuales consistía en 3000 filamentos fueron obtenidos. Después, estas hebras de hilo solidificado fueron procesadas por el procedimiento incluyendo lavado con agua y los pasos posteriores como se describe en el ejemplo 1, para proporcionar ocho hebras de fibra precursoras acrílicas. Estas ocho hebras fueron procesadas como se describe en el ejemplo 1, excepto que fueron combinadas en una hebra durante la segunda carbonización.

[0116] Los resultados se muestran en la tabla 1. La hebra de fibra de carbono así obtenida fue evaluada para separación de hebra y separación de hebra fue observada.

Ejemplo 2

[0117] Tratamiento fue realizado como se describe en el ejemplo 1, excepto que en el entrelazado, una presión de soplado de aire comprimido de la boquilla de entrelazado fue 30 kPa como presión manométrica.

[0118] Como resultado, todos de un grado de entrelazamiento de la hebra de fibra precursora, un grado de entrelazamiento de la hebra de fibra oxidada y estabilidad del paso de oxidación fueron satisfactorios como se muestra en la tabla 2.

[0119] Las fibras de carbono obtenidas tuvieron una densidad de $1,77 \text{ g/cm}^3$, un diámetro de fibra de $5,1 \mu\text{m}$, una resistencia a la tracción de hebra de 5,795 MPa y un módulo de tensión de hebra de 319 GPa como se muestra en la tabla 3. En la superficie de fibra, pliegues se observaron y se proporcionó una hebra de fibra de carbono con propiedades físicas satisfactorias tales como una distancia de pliegue de 114 nm, una profundidad de pliegue de 24 nm y un área de superficie específica de $0,64 \text{ m}^2/\text{g}$. En esta hebra de fibra de carbono, separación de hebra no fue observada.

Ejemplo comparativo 4

[0120] Tratamiento fue realizado como se describe en el ejemplo 1, excepto que la hebra de fibra precursor no era interentrelazado.

[0121] Como se muestra en la tabla 2, la hebra de fibra precursor tuvo un grado de entrelazamiento de 2 y la hebra de fibra oxidado tuvo un grado de entrelazamiento de 4 y el paso de oxidación fue inestable.

5 Ejemplo comparativo 5

10 [0122] Tratamiento fue realizado como se describe en el ejemplo 1, excepto que en el entrelazado de la hebra de fibra precursor obtenido en el ejemplo 1, una presión de soplado de aire comprimido de la boquilla de entrelazado fue 10 kPa como presión manométrica. Como se muestra en la tabla 2, la hebra de fibra precursor tuvo un grado de entrelazamiento de 2 y la hebra de fibra oxidado tuvo un grado de entrelazamiento de 4. En el paso de oxidación, en la hebra la fibra fue excesivamente abierta, y el paso de oxidación fue inestable.

Ejemplo comparativo 6

15 [0123] Tratamiento fue realizado como se describe en el ejemplo 1, excepto que en el entrelazado de la hebra de fibra precursor obtenido en el ejemplo 1, una presión de soplado de aire comprimido de la boquilla de entrelazado fue 70 kPa como presión manométrica. Como se muestra en la tabla 2, la hebra de fibra precursor tuvo un grado de entrelazamiento de 5 y la hebra de fibra oxidada tuvo un grado de entrelazamiento de 10, y las fibras de carbono obtenidas tuvieron resistencia baja.

20 Ejemplo 3

25 [0124] Tratamiento fue realizado como se describe en el ejemplo 1, excepto que la temperatura máxima en la segunda carbonización para las primeras fibras carbonizadas obtenidas en el ejemplo 1 fue 1700 °C y una cantidad eléctrica por 1 g de fibras de carbono en la oxidación de superficie de las segundas fibras carbonizadas fue 80 C.

[0125] Los resultados se muestran en la tabla 3.

30 Ejemplo 4

[0126] Tratamiento fue realizado como se describe en el ejemplo 1, excepto que la temperatura máxima en la segunda carbonización para las primeras fibras carbonizadas obtenidas en el ejemplo 1 fue 1.400 °C y una cantidad eléctrica por 1 g de fibras de carbono en la oxidación de superficie de las segundas fibras carbonizadas fue 25 C. Los resultados se muestran en la tabla 3.

35 Ejemplo comparativo 7

[0127] Tratamiento fue realizado como se describe en el ejemplo 1, excepto que una cantidad eléctrica por 1 g de fibras de carbono en la oxidación de superficie de las segundas fibras carbonizadas fue 15 C.

40 [0128] Los resultados se muestran en la tabla 3. La hebra fue defectuosa en todos de una resistencia de fibra de carbono (CF), una profundidad de pliegue en la superficie de fibra de carbono y un área de superficie específica y, así, una hebra de fibra de carbono con propiedades físicas satisfactorias no se obtuvo.

45 Ejemplo comparativo 8

[0129] Tratamiento fue realizado como se describe en el ejemplo 1, excepto que la temperatura máxima en la segunda carbonización para las primeras fibras carbonizadas obtenidas en el ejemplo 1 fue 1.350 °C y una cantidad eléctrica por 1 g de fibras de carbono en la oxidación de superficie de las segundas fibras carbonizadas fue 25 C.

50 [0130] Los resultados se muestran en la tabla 3. La hebra fue defectuosa en todos de un módulo elástico de CF, una distancia de pliegue en la superficie de fibra de carbono y una profundidad de pliegue en la superficie y, así, una hebra de fibra de carbono con propiedades físicas satisfactorias no se obtuvo.

55 Ejemplo comparativo 9

[0131] Tratamiento fue realizado como se describe en el ejemplo 1, excepto que la extensión en la primera carbonización consistió en la primera extensión solo.

60 [0132] Los resultados se muestran en la tabla 3. La hebra tuvo una extensión de CF insuficiente y una hebra de fibra de carbono con propiedades físicas satisfactorias no se obtuvo.

Ejemplo comparativo 10

[0133] Tratamiento fue conducido como se describe en el ejemplo 1, excepto que la extensión en la primera carbonización consistió de la segunda extensión solo. Los resultados se muestran en la tabla 3. La hebra tuvo una extensión de CF insuficiente y una hebra de fibra de carbono con propiedades físicas satisfactorias no se obtuvo.

5 [0134] [Tabla 1]

Tabla 1

	Número de filamento (número de hilera)	Presión de entrelazado (kPa)	Lugar de la combinación de hebra	Anchura de hebra	Número de separación de hebra	Estabilidad del paso de oxidación
Ejemplo 1	24.000H (una)	50	-	6 mm	0	Alta
Ejemplo 2	24.000H (una)	30	-	7 mm	0	Alta
Ejemplo 3	24.000H (una)	50	-	6 mm	0	Alta
Ejemplo 4	24.000H (una)	50	-	6 mm	0	Alta
Ejemplo comparativo 1	12.000H (dos)	50	Durante carbonización	7 mm	1	Alta
Ejemplo comparativo 2	12.000H (dos)	50	Antes de carbonización	7 mm	1	Alta
Ejemplo comparativo 3	3.000H (ocho)	50	Durante carbonización	8 mm	2	Alta
Ejemplo comparativo 4	24.000H (una)	0	-	7,5 mm	0	Baja
Ejemplo comparativo 5	24.000H (una)	10	-	7,5 mm	0	Baja
Ejemplo comparativo 6	24.000H (una)	70	-	5 mm	0	Alta
Ejemplo comparativo 7	24.000H (una)	50	-	6 mm	0	Alta

[0135] [Tabla 2]

10

Tabla 2

	Entrelazado	Presión de entrelazado (kPa)	Grado de entrelazamiento de una hebra de fibra precursor	Estabilidad del paso de oxidación	Grado de entrelazamiento de fibras oxidadas	Anchura de hebra	Fibra seca después de impregnación con resina
Ejemplo 1	Hecho	50	3,5	Alta	6	6 mm	No observado
Ejemplo 2	Hecho	30	3	Alta	5	7 mm	No observado
Ejemplo 3	Hecho	50	3,5	Alta	6	7 mm	No observado
Ejemplo 4	Hecho	50	3,5	Alta	6	7 mm	No observado
Ejemplo comparativo 4	No hecho	0	2	Baja	4	7,5 mm	No observado
Ejemplo comparativo 5	Hecho	10	2	Baja	4	7,5 mm	No observado
Ejemplo comparativo 6	Hecho	70	5	Alta	10	5 mm	Observado

[0136] [Tabla 3]

Tabla 3

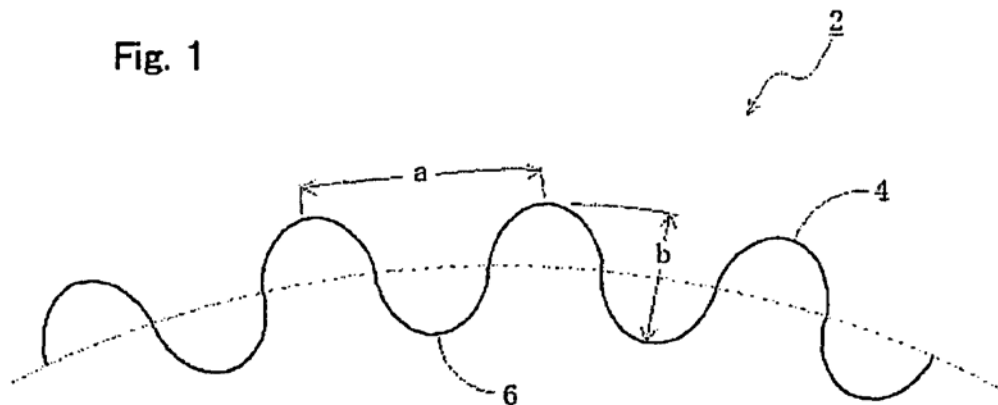
	Extensión en la primera carbonización	Control de tensión en la segunda carbonización	Temperatura máxima en la segunda carbonización (°C)	Tratamiento de superficie (C/g)	Resistencia de CF (MPa)	Módulo elástico de CF (GPa)	Densidad de CF(g/cm ³)	Distancia de pliegue (nm SPM)	Profundidad de pliegue (nm SPM)	Área de superficie específica (m ² /g)
Ejemplo 1	Primera + segunda	Segunda	1500	30	5780	319	1,77	115	24	0,65
Ejemplo 2	Primera + segunda	Segunda	1500	30	5795	319	1,77	114	24	0,64
Ejemplo 3	Primera + segunda	Segunda	1700	80	5680	338	1,76	117	26	0,7
Ejemplo 4	Primera + segunda	Segunda	1400	25	5830	309	1,78	110	23	0,63
Ejemplo comparativo 7	Primera + segunda	Segunda	1500	15	5530	319	1,77	100	19	0,59
Ejemplo comparativo 8	Primera + segunda	Segunda	1350	25	6070	294	1,8	93	18	0,61
Ejemplo comparativo 9	Primera solo	Segunda	1500	30	5480	319	1,77	113	25	0,64
Ejemplo comparativo 10	Segunda solo	Segunda	1500	30	5390	317	1,76	114	23	0,62

REIVINDICACIONES

1. Hebra de fibra de carbono que comprende un haz de 20.000 a 30.000 fibras de carbono, cada una de las cuales tiene en su superficie, una pluralidad de pliegues paralelos a la dirección del eje de fibra de la fibra de carbono y en las cuales como medido por microscopía de sonda de barrido, una distancia entre pliegues en la superficie de dicha fibra de carbono es de 100 a 119 nm, una profundidad de pliegue en la superficie es de 23 a 30 nm, un diámetro de fibra medio es de 4,5 a 6,5 μm , un área de superficie específica es de 0,6 a 0,8 m^2/g y una densidad es de 1,76 g/cm^3 o más, donde dicha hebra de fibra de carbono tiene una resistencia a la tracción de hebra de 5650 MPa o más y un módulo de tensión de hebra de 300 GPa o más; una hebra enrollada con una tensión de 9,8 N tiene una anchura de hebra de 5,5 mm o más; y no se observa ninguna quebradura de hebra en un método de evaluación de separación de hebra donde una tensión de 9,8 N se aplica a una hebra de fibra de carbono en ejecución.
2. Proceso para la producción de la hebra de fibra de carbono según la reivindicación 1, comprendiendo pasar una hebra de hilo solidificado preparada por hilatura de una solución madre de hilatura usando una hilera con 20.000 a 30.000 agujeros de hilatura a través de una boquilla de entrelazado a una presión de soplado de aire comprimido de 20 a 60 kPa como presión manométrica para proporcionar una hebra de fibra precursora con un grado de entrelazamiento de 3 a 3,5; luego oxidar dicha hebra de fibra precursora en aire caliente a 200 a 280 °C para proporcionar una hebra de fibra oxidada; realizar una primera carbonización extendiendo primero dicha hebra de fibra oxidada con una proporción de extensión de 1,03 a 1,06 a una temperatura de 300 a 900 °C en una atmósfera de gas inerte y luego una segunda extensión con una proporción de extensión de 0,9 a 1,01; luego, realizar una segunda carbonización a una temperatura de 1.360 a 2.100 °C en una atmósfera de gas inerte; y, luego, oxidar la superficie de la hebra de fibra de carbono obtenida después de dicha carbonización, por oxidación electrolítica con una cantidad eléctrica de 20 a 100 C por 1 g de las fibras de carbono en una solución acuosa de una sal de ácido inorgánico.
3. Proceso para la producción de una hebra de fibra de carbono según la reivindicación 2, donde dicha solución madre de hilatura es una solución acuosa de cloruro de zinc o una solución de un polímero acrílico en un solvente orgánico.

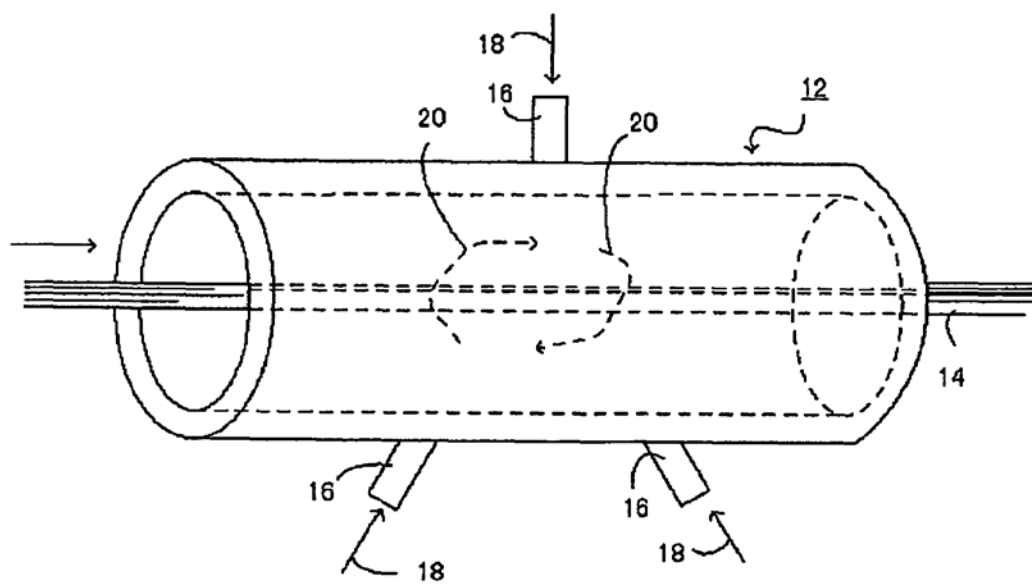
[Fig. 1]

Fig. 1



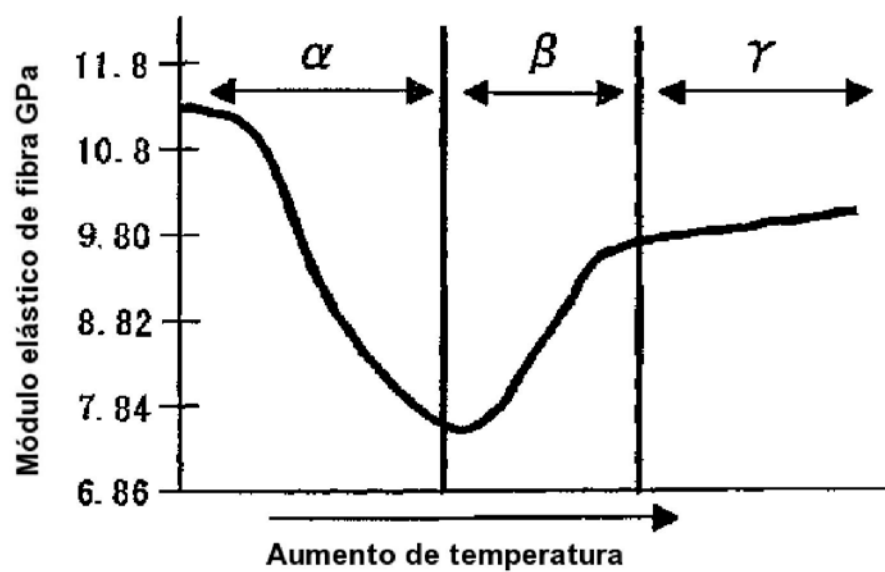
[Fig. 2]

Fig. 2

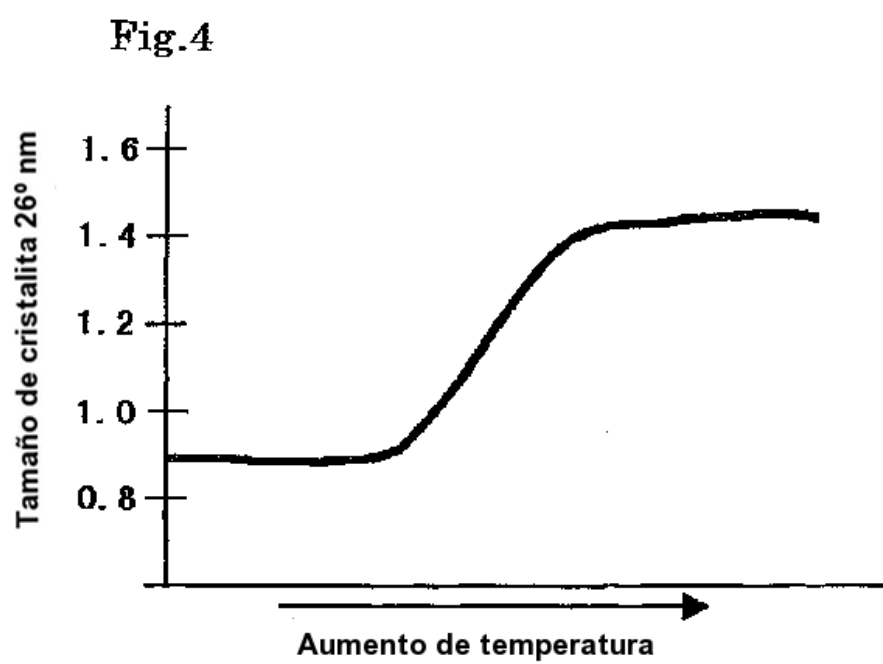


[Fig. 3]

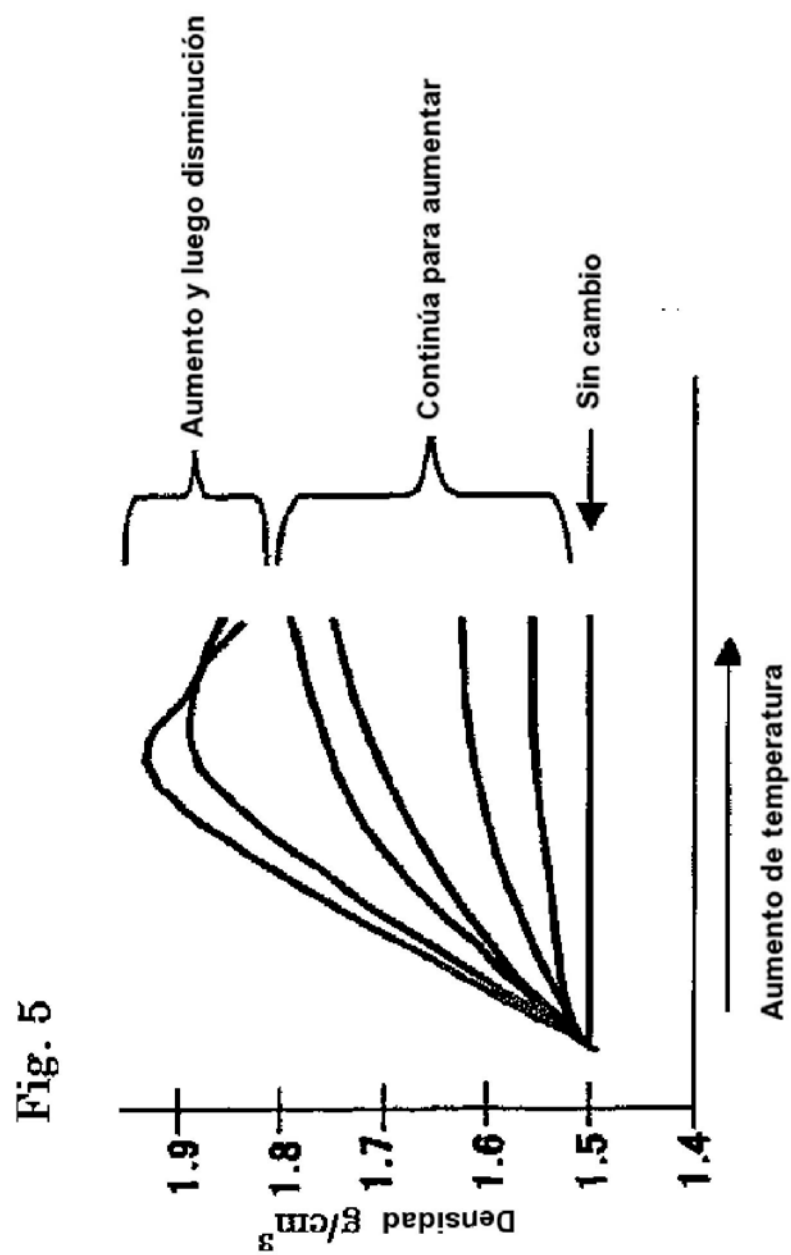
Fig. 3



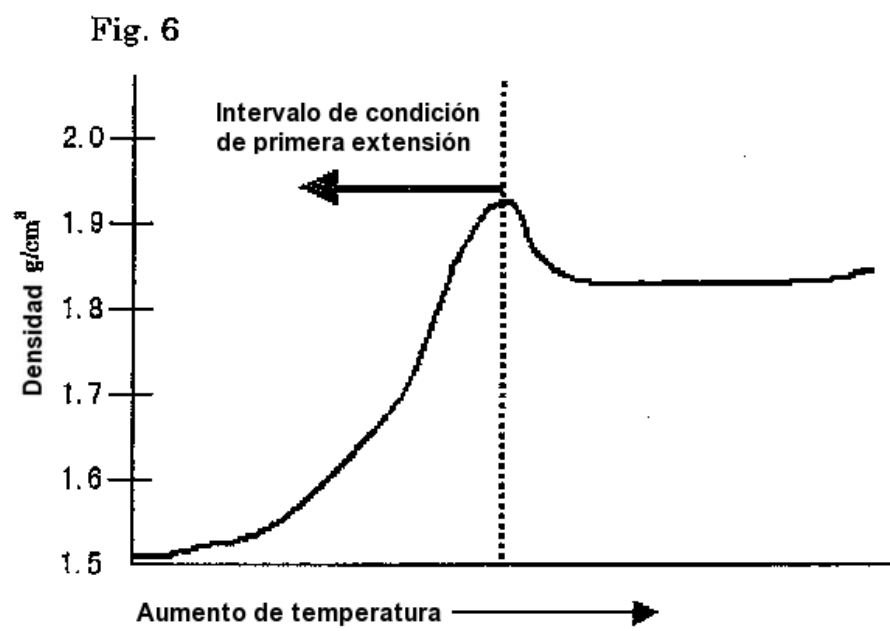
[Fig. 4]



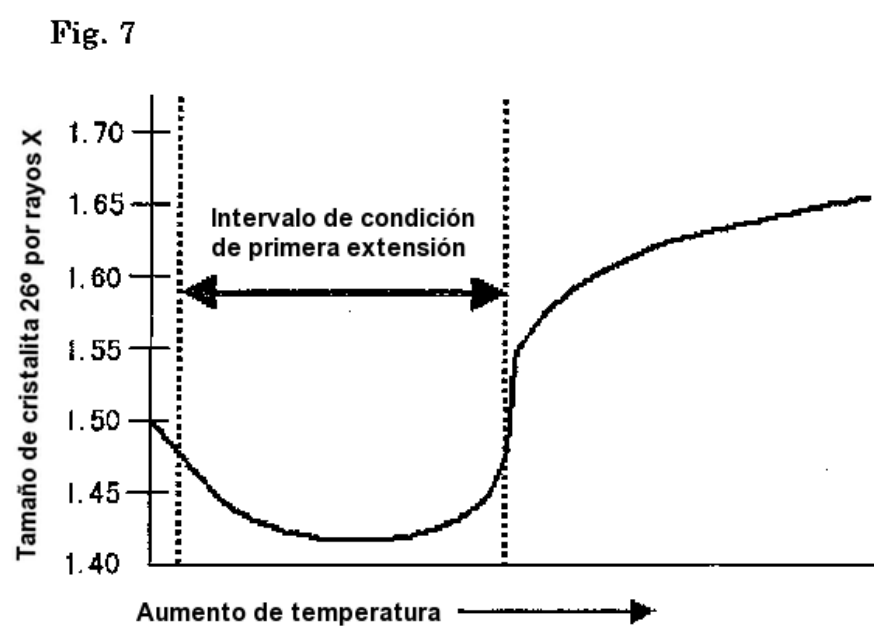
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]

