

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 649**

51 Int. Cl.:

D01F 6/18 (2006.01)

D01F 9/22 (2006.01)

D01F 6/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2010** **E 10786211 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015** **EP 2441865**

54 Título: **Hilo hinchado de acrilonitrilo para fibra de carbono, haz de fibras de precursor, haz de fibras resistente al fuego, haz de fibras de carbono y métodos de producción de los mismos**

30 Prioridad:

10.06.2009 JP 2009139337

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.04.2015

73 Titular/es:

**mitsubishi rayon co., ltd. (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8253, JP**

72 Inventor/es:

**hashimoto, hiroschi;
sugiura, naoki;
fujii, yasuyuki;
matsumura, hirosaki;
okuya, takahiro;
ooki, isao;
hata, masahiro;
wakabayashi, kouki;
kogame, akiyoshi;
sumiya, kazunori y
hatayama, akito**

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 534 649 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

Hilo hinchado de acrilonitrilo para fibra de carbono, haz de fibras de precursor, haz de fibras resistente al fuego, haz de fibras de carbono y métodos de producción de los mismos

5

Campo de la técnica

La presente invención se refiere a un haz de fibras de carbono que tiene unas características mecánicas excelentes y que puede usarse para obtener un plástico reforzado con fibra de alta calidad y de alto rendimiento, en particular para su uso en aviones, uso industrial, etc., y la invención se refiere a una fibra hinchada, a un haz de fibras de precursor y a un haz de fibras de carbono estabilizadas para su uso en la producción de los mismos.

10

Antecedentes de la técnica

Con el fin de mejorar las características mecánicas de los productos moldeados a base de resina, se ha usado comúnmente una resina en combinación con una fibra que sirve como un material de refuerzo. En particular, un material de moldeado compuesto formado por una fibra de carbono que tiene una resistencia específica y una elasticidad específica excelentes en combinación con una resina de alto rendimiento desarrolla unas características mecánicas extremadamente altas. Debido a esto, un material de moldeado de este tipo se ha usado de buen grado como un material de construcción para aviones, cuerpos que se mueven a alta velocidad, etc. Además, existe una demanda para desarrollar un material que sea más fuerte y que tenga una rigidez más elevada así como que tenga una resistencia específica y una rigidez específica excelentes. Dadas estas circunstancias, se desea mejorar adicionalmente el rendimiento de la fibra de carbono, tal como una resistencia y un módulo de elasticidad mejorados.

15

Lo que se requiere con el fin de producir una fibra de carbono de alto rendimiento de este tipo incluye obtener un haz de fibras de precursor de acrilonitrilo para una fibra de carbono que tenga una resistencia excelente y carbonizar el haz de fibras de precursor bajo unas condiciones óptimas. En particular, se ha realizado una investigación para densificar una estructura de haz de fibras de precursor, eliminar por completo los puntos a partir de los cuales se inician los puntos de defecto y encontrar unas condiciones de carbonización bajo las cuales raramente se formen defectos. Por ejemplo, la literatura de patente 1 propone un método de estiramiento de una fibra coagulada que aún contiene un disolvente en un baño de estiramiento con contenido en disolvente, mejorando de ese modo la uniformidad en cuanto a la estructura y orientación, con el fin de obtener un haz de fibras de precursor mediante un método de hilatura en seco - en húmedo. El estiramiento de una fibra coagulada en un baño que contiene un disolvente es un método que se conoce comúnmente como una técnica de estiramiento con disolvente que posibilita un proceso de estiramiento estable mediante el uso de plastificación con disolvente. Por consiguiente, este método se considera como una técnica extremadamente excelente para obtener una fibra que tiene una alta uniformidad en cuanto a la estructura y orientación. No obstante, si se estira un haz de fibras que se encuentra en un estado hinchado debido a la presencia de un disolvente, el disolvente en el interior de un filamento se exprime con rapidez del filamento de forma simultánea con el estiramiento. La estructura resultante del filamento tiende a ser menos densa y, de este modo, no puede obtenerse un filamento deseado que tenga una estructura densa. Como resultado, ha sido difícil obtener un haz de fibras de carbono que tenga una alta resistencia.

20

Además, la literatura de patente 2, que presta atención a los poros finos distribuidos en una fibra coagulada, propone una técnica para obtener una fibra de precursor en la que se desarrolla una resistencia excelente mediante densificación en seco de una fibra coagulada que tiene una estructura de alta densidad. La distribución de poros finos, que se obtiene mediante un método de introducción a presión con mercurio, refleja el estado a granel desde la capa superficial hasta el interior del filamento. Este es un método extremadamente excelente para evaluar la densidad global de una estructura de fibra. A partir del haz de fibras de precursor que tiene por lo menos una densidad de un cierto nivel como un todo, puede obtenerse una fibra de carbono muy resistente en la que se evita la formación de defectos. No obstante, la observación de las fracturas en la fibra de carbono muestra que las fracturas se han originado desde cerca de la capa superficial a una relación extremadamente alta. Esto quiere decir que se encuentra presente un defecto cerca de la capa superficial. Dicho de otra forma, esta técnica es insuficiente para fabricar un haz de fibras de precursor que tenga una densidad excelente cerca de la capa superficial.

25

La literatura de patente 3 propone un método para fabricar un haz de fibras de precursor a base de acrilonitrilo que no solo tiene una densidad en conjunto alta sino que también tiene una densidad superficial extremadamente alta. Además, la literatura de patente 4 propone, teniendo en cuenta que un agente de aceite de acabado entra en la porción de capa superficial de una fibra e inhibe la densificación, una técnica para evitar la permeación de un agente de aceite de acabado al centrarse en huecos microscópicos de la porción de capa superficial. No obstante, tanto una técnica para evitar la entrada de un agente de aceite de acabado como una técnica para evitar la formación de defectos son difíciles de poner en uso práctico, debido a que se requieren unas etapas muy complicadas. Por lo tanto, en las técnicas que se han analizado en lo que antecede, el efecto de evitar de forma estable la entrada de un agente de aceite de acabado en la porción de capa superficial es insuficiente y el efecto de refuerzo de una fibra de carbono aún se encuentra lejos de un nivel suficiente.

30

El documento EP 1 016 740 A1 se refiere a una fibra de precursor a base de acrilonitrilo para la formación de una fibra de carbono que se obtiene mediante hilatura de un copolímero a base de acrilonitrilo para formar un filamento

35

coagulado, y tratamiento del filamento coagulado. El documento EP 1 016 740 A1 también se refiere a un proceso para preparar una fibra de precursor a base de acrilonitrilo para la formación de una fibra de carbono.

El documento US 5 436 275 A se refiere a una fibra de polímero de acrilonitrilo porosa que tiene una estructura porosa que se obtiene mediante hilatura en húmedo de un polímero de acrilonitrilo, que a continuación se somete a un tratamiento térmico en húmedo y a continuación de lo anterior se somete a un tratamiento de reticulación.

Lista de citas

Literatura de patente

Literatura de patente 1: JP05-5224A
Literatura de patente 2: JP04-91230A
Literatura de patente 3: JP06-15722B
Literatura de patente 4: JP11-124744A

Sumario de la invención

Problema técnico

Un objeto de la presente invención es la provisión de un haz de fibras de carbono para obtener un plástico reforzado con fibra que tiene unas características mecánicas elevadas.

Solución al problema

Los inventores de la presente invención realizaron una investigación a la vista de alcanzar el objeto que se ha mencionado en lo que antecede. Estos aclararon las formas apropiadas y las propiedades de una fibra hinchada de acrilonitrilo para una fibra de carbono y un haz de fibras de precursor; al mismo tiempo, encontraron que una fibra hinchada que tiene una estructura interior densa y capaz de evitar la permeación de un agente de aceite de acabado cerca de una capa superficial puede obtenerse mediante la optimización de las condiciones de coagulación y las condiciones de estiramiento para una fibra hilada.

El objeto que se ha mencionado en lo que antecede puede alcanzarse mediante las siguientes invenciones.

Un primer aspecto de la invención se dirige a una fibra hinchada de acrilonitrilo para una fibra de carbono que tiene unas aberturas de 10 nm o más de anchura en la dirección circunferencial de la fibra hinchada con una relación en el intervalo de 0,3 aberturas / μm^2 o más y de 2 aberturas / μm^2 o menos sobre la superficie de la fibra hinchada, en la que la fibra hinchada no se trata con un agente de aceite de acabado.

Un segundo aspecto de la invención se dirige a un método de producción de una fibra hinchada, que incluye

[1] una etapa de preparación de una masa hilable a una temperatura de 50 °C o más y de 70 °C o menos mediante la disolución de un copolímero a base de acrilonitrilo, que se obtiene mediante copolimerización de acrilonitrilo en una cantidad de un 96,0 % en masa o más y de un 99,7 % en masa o menos y un hidrocarburo insaturado que tiene por lo menos un grupo carboxilo o un grupo éster en una cantidad de un 0,3 % en masa o más y de un 4,0 % en masa o menos, como componentes esenciales, en un disolvente orgánico en una concentración en el intervalo de un 20 % en masa o más y de un 25 % en masa o menos,

[2] una etapa de obtención de un haz de fibras coaguladas que contiene el disolvente orgánico mediante eyección de la masa hilable a partir de orificios de eyección al aire mediante el uso de un método de hilatura en seco - en húmedo, seguido por coagulación en un baño de coagulación que está constituido por una solución acuosa que contiene un disolvente orgánico en una concentración de un 78,0 % en masa o más y de un 82,0 % en masa o menos, a una temperatura de -5 °C o más y de 20 °C o menos,

[3] una etapa de estiramiento del haz de fibras coaguladas al aire con una relación en el intervalo de 1,0 vez o más y de 1,25 veces o menos, seguido por estiramiento adicional en una solución acuosa caliente que contiene un disolvente orgánico, en el que una relación de estiramiento total en ambos procesos de estiramiento es de 2,6 veces o más y de 4,0 veces o menos, y

[4] una etapa de retirar posteriormente el disolvente con agua caliente y estiramiento adicional en agua caliente con una relación de 0,98 veces o más y de 2,0 veces o menos.

Un tercer aspecto de la invención se dirige a un haz de fibras de precursor para una fibra de carbono que está formada por un copolímero de acrilonitrilo, que se obtiene mediante copolimerización de acrilonitrilo en una cantidad de un 96,0 % en masa o más y de un 99,7 % en masa o menos y un hidrocarburo insaturado que tiene por lo menos un grupo carboxilo o un grupo éster en una cantidad de un 0,3 % en masa o más y de un 4,0 % en masa o menos, como componentes esenciales, y que tiene un contenido de silicio de 1700 ppm o más y de 5000 ppm o menos cuando el haz de fibras se trata con un agente de aceite de acabado que contiene compuestos de silicona como componentes principales, en el que el contenido de silicio es de 50 ppm o más y de 300 ppm o menos después de que el agente de aceite de acabado se elimine por lavado con metil etilcetona mediante el uso de un aparato de extracción Soxhlet durante 8 horas.

Un cuarto aspecto de la invención se dirige a un método de producción de un haz de fibras de precursor para una fibra de carbono que incluye aplicar un agente de aceite de acabado que contiene compuestos de silicona como componentes principales a un haz de la fibra hinchada en una cantidad de un 0,8 % en masa o más y de un 1,6 % en masa o menos sobre la base de un 100 % en masa de la fibra hinchada, seguido por secado y, a continuación, estiramiento mediante un método de estiramiento en caliente o mediante un método de estiramiento con vapor de agua con una relación en el intervalo de 1,8 veces o más y de 6,0 veces o menos.

Un quinto aspecto de la invención se dirige a un método de producción de un haz de fibras estabilizadas que incluye alimentar el haz de fibras de precursor a un horno de tipo de circulación de aire caliente para la estabilización a una temperatura de 220 a 260 °C durante 30 minutos o más y 100 minutos o menos, aplicando de ese modo un tratamiento térmico a una tasa de extensión de un 0 % o más y de un 10 % o menos bajo una atmósfera oxidante, satisfaciendo el método las siguientes 4 condiciones:

- (1) la relación de intensidad (B / A) del pico A ($2\theta = 25^\circ$) y el pico B ($2\theta = 17^\circ$) en la dirección de la línea ecuatorial, que se determina mediante una medición de difracción de rayos X de ángulo amplio del haz de fibras, es de 1,3 o más,
- (2) el grado de orientación del pico B es de un 80 % o más,
- (3) el grado de orientación del pico A es de un 79 % o más y
- (4) la densidad es de 1,335 g / cm³ o más y de 1,360 g / cm³ o menos.

Un sexto aspecto de la invención se dirige a un haz de fibras de carbono, en el que la resistencia de un cabo impregnado con una resina epoxídica y que se mide de acuerdo con la norma JIS R 7608 es de 6000 MPa o más, el módulo elástico de cabo que se mide mediante un método de ASTM es de 250 a 380 GPa, la relación del eje mayor y el eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de una fibra individual perpendicular con respecto a la dirección del eje de la fibra es de 1,00 a 1,01, el diámetro de una fibra individual es de 4,0 μm a 6,0 μm y el número de huecos que tienen un diámetro de 2 nm o más y de 15 nm o menos que se encuentran presentes en la sección transversal de una fibra individual perpendicular con respecto a la dirección del eje de la fibra es de 1 o más y de 100 o menos.

Un séptimo aspecto de la invención se dirige a un método de producción de un haz de fibras de carbono que incluye tratar el haz de fibras de precursor con calor bajo una atmósfera oxidante para obtener un haz de fibras estabilizadas que tiene una densidad de 1,335 g / cm³ o más y de 1,355 g / cm³ o menos; a continuación, realizar un calentamiento en un primer horno de carbonización que tiene un gradiente de temperatura de 300 °C o más y de 700 °C o menos bajo una atmósfera inerte a la vez que se extiende la tasa de extensión hasta una tasa de un 2 % o más y de un 7 % o menos durante de 1,0 minuto o más a 3,0 minutos o menos; y realizar posteriormente un tratamiento térmico en por lo menos un horno de carbonización que tiene un gradiente de temperatura desde 1000 °C hasta una temperatura deseada bajo una atmósfera inerte a la vez que se extiende la tasa de extensión hasta una tasa de un -6,0 % o más y de un 2,0 % o menos durante 1,0 minuto o más y 5,0 minutos o menos.

Efectos ventajosos de la invención

La fibra hinchada de la presente invención es capaz de evitar que el aceite de silicona que sirve como componentes principales de un agente de aceite de acabado permee al interior de una porción de capa superficial de una fibra de precursor. El haz de fibras de carbono, que se obtiene al someter el haz de fibras de precursor a una estabilización y a un tratamiento de carbonización, tiene un rendimiento mecánico excelente y puede proporcionar un plástico reforzado con fibra que tiene unas características mecánicas altas.

Descripción de realizaciones

En la presente invención, la fibra coagulada se refiere a una fibra que está experimentando un procesamiento y que se retira de un coagulante y no se ha sometido todavía a un tratamiento de estiramiento. La fibra hinchada se refiere a una fibra que está experimentando un procesamiento y que se obtiene mediante la aplicación de un tratamiento de estiramiento y un tratamiento de lavado a una fibra coagulada, dicho de otra forma, una fibra que está experimentando un procesamiento antes de que se apliquen la unión de agente de aceite de acabado y el tratamiento en seco.

[Fibra hinchada]

La fibra hinchada de acrilonitrilo para una fibra de carbono (a la que se hace referencia en el presente documento, de manera apropiada, como "fibra hinchada") de la presente invención tiene unas aberturas de 10 nm o más de anchura en la dirección circunferencial de una fibra dentro de la relación en el intervalo de 0,3 aberturas / μm² o más y de 2 aberturas / nm² o menos sobre la superficie de una fibra individual antes de que se aplique el tratamiento de acabado con aceite. La fibra hinchada, a la que se aplica un agente de aceite de acabado que contiene compuestos de silicona, se seca y a continuación se somete a una etapa de estiramiento para proporcionar un haz de fibras de precursor. Debido a que la fibra hinchada tiene una superficie de este tipo, la permeación de los componentes de aceite a la porción de capa superficial de fibra hinchada puede evitarse de manera significativa.

Como el polímero que constituye una fibra hinchada, se prefiere un copolímero a base de acrilonitrilo, que contiene una unidad de acrilonitrilo (un 96,0 % en masa o más y un 99,7 % en masa o menos) y una unidad de hidrocarburo insaturado que tiene por lo menos un grupo carboxilo o un grupo éster (un 0,3 % en masa o más y un 4,0 % en masa o menos) como componentes esenciales. Debido a que se ajusta el contenido de unidad de acrilonitrilo para que sea de un 96,0 % en masa o más y de un 99,7 % en masa o menos, puede reducirse la irregularidad estructural de un polímero en escalera que se forma por una reacción de estabilización. En consecuencia, durante el siguiente tratamiento a alta temperatura, puede evitarse una reacción de descomposición para proporcionar una fibra de carbono densa que tiene pocos defectos, que bajan la resistencia. Además, se sabe que el componente de hidrocarburo insaturado que tiene un grupo carboxilo o un grupo éster sirve como un punto de partida de una reacción de estabilización en una etapa de estabilización. Si el contenido del mismo se ajusta para que sea de un 0,3 % en masa o más y de un 4,0 % en masa o menos, puede obtenerse una fibra estabilizada adecuada para obtener una fibra de carbono con un rendimiento alto, que está formada por una estructura de material laminado de grafeno que tiene poca irregularidad estructural y defectos.

La fibra hinchada puede evaluarse en busca de si esta tiene una porción de capa superficial capaz de evitar la permeación de un componente de agente de aceite de acabado mediante la aplicación de una cantidad previamente determinada de un agente de aceite de acabado que contiene unos compuestos a base de silicona previamente determinados, la aplicación de densificación en seco a la misma, la extracción y eliminación por lavado del agente de aceite de acabado con metil etilcetona durante 8 horas, y la cuantificación de los compuestos a base de silicona restantes.

[Evaluación de la permeabilidad de fibra hinchada con agente de aceite de acabado]

La permeabilidad de una fibra hinchada con un agente de aceite de acabado puede evaluarse tal como sigue:

En primer lugar, los siguientes (1) aceite de silicona modificada con amino y (2) un emulsionante se combinan y se someten a un proceso de emulsificación de transferencia de fase para preparar una dispersión acuosa (un agente de aceite de acabado a base de agua para fibras). El agente de aceite de acabado a base de agua para fibras se aplica sobre una fibra hinchada.

(1) Silicona modificada con amino; KF-865 (fabricada por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., de tipo cadena lateral modificada con mono amino, viscosidad cinemática: 110 cSt (25 °C), masa equivalente de amino: 5.000 g / mol): 85 % en masa,

(2) Emulsionante; NIKKOL BL-9EX (fabricado por Nikko Chemicals Co., Ltd., POE (9) lauril éter): 15 % en masa.

Posteriormente, se realiza un proceso de secado mediante un rodillo seco para vaporizar completamente el agua y la fibra hinchada se estira al doble entre rodillos calentados. De esta forma, se obtiene un haz de fibras que contiene silicio en una cantidad de 1700 ppm o más y de 5000 ppm o menos que se determina mediante un aparato de rayos X de fluorescencia. A continuación, el haz de fibras, del cual el agente de aceite de acabado se extrae y se lava con metil etilcetona en un aparato de extracción Soxhlet durante 8 horas, se mide en busca del contenido de silicio mediante el aparato de rayos X de fluorescencia.

Para la fibra hinchada de la presente invención, de manera preferible el contenido de silicio (cantidad residual), después de que se haya extraído y lavado el agente de aceite de acabado, es de 50 ppm o más y de 300 ppm o menos. De manera más preferible, este valor es de 50 ppm o más y de 200 ppm o menos.

El contenido de silicio de más de 300 ppm en el haz de fibras, después de que se haya extraído y lavado el agente de aceite de acabado, quiere decir que la porción de capa superficial, que evita la permeación de un componente de agente de aceite de acabado a la porción de capa superficial, no tiene una densidad suficiente. La fibra de carbono resultante que se obtiene a través de una etapa de carbonización tendrá muchos huecos en la porción de capa superficial. Como resultado, no puede obtenerse una fibra de carbono de alta resistencia deseada. Como contraste, el contenido de silicio de menos de 50 ppm quiere decir que la cantidad de agente de aceite de acabado que permea a la porción de capa superficial de una fibra hinchada es extremadamente baja. Esto se considera debido a que se forma una capa de revestimiento sumamente densa en la porción de capa superficial de una fibra en un baño de coagulación.

Además, de manera más preferible la fibra hinchada de la presente invención tiene un grado de hinchamiento de un 80 % en masa o menos, que se mide de acuerdo con el método, es decir, [2. Método de medición del grado de hinchamiento de fibra hinchada], que se describirá posteriormente. El grado de hinchamiento de más de un 80 % en masa quiere decir que la densidad de la estructura de capa interior de una fibra hinchada disminuye ligeramente. En este caso, incluso si la formación de defectos se evita con éxito en la porción de capa superficial, la posibilidad de formar defectos en una porción de capa interior es alta. Como resultado, no puede obtenerse una fibra de carbono que tiene un rendimiento mecánico alto. Un grado de hinchamiento aún más preferible es de un 75 % en masa o menos.

Además, la densidad de la fibra hinchada también puede evaluarse mediante la medición de una distribución de poros finos en el interior de una fibra. El tamaño de poro fino promedio de la fibra hinchada de la presente invención es de 55 nm o menos y de manera preferible el volumen de poro fino total es de 0,55 ml / g o menos. De manera más preferible, el tamaño de poro fino promedio es de 50 nm o menos y de manera aún más preferible de 45 nm o

menos. Además, de manera más preferible el volumen de poro fino total es de 0,50 ml / g o menos y de manera aún más preferible de 0,45 ml / g o menos. Una fibra hinchada de este tipo no tiene hueco grande alguno en el interior de la fibra y, además, la relación ocupada por los huecos es baja. Por lo tanto, la fibra es densa. Si se forma una capa de revestimiento densa en una superficie de fibra en un baño de coagulación, el tamaño y el volumen de poros finos en el interior de la fibra tienden a aumentar. Para obtener una fibra de carbono de alta resistencia deseada, es preferible satisfacer ambas condiciones en las que la permeación de un agente de aceite de acabado se evita mediante la densificación de la porción de capa superficial de una fibra hinchada, tal como se ha mencionado en lo que antecede, y en las que la fibra hinchada tiene una estructura densa que tiene pocos huecos en el interior de la fibra. Obsérvese que, la distribución de poros finos de una fibra hinchada se mide de acuerdo con el método, es decir, [4. Método de medición de la distribución de poros finos de la fibra hinchada], que se describirá posteriormente.

[Método de producción de fibra hinchada]

La fibra hinchada de la presente invención puede producirse al someter una masa hilable que contiene un copolímero a base de acrilonitrilo y un disolvente orgánico a hilatura en húmedo o hilatura en seco - en húmedo. Los ejemplos del copolímero a base de acrilonitrilo incluyen un copolímero a base de acrilonitrilo que se obtiene mediante copolimerización de acrilonitrilo y un hidrocarburo insaturado que tiene por lo menos un grupo carboxilo o un grupo éster como componentes esenciales. Los ejemplos del hidrocarburo insaturado que tiene por lo menos un grupo carboxilo o un grupo éster incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo y acrilato de etilo. De manera preferible se usa un copolímero de acrilonitrilo que se obtiene mediante copolimerización de uno cualquiera de estos o dos o más compuestos de estos (un 0,3 % en masa o más y un 4,0 % en masa o menos) y acrilonitrilo (un 96,0 % en masa o más y un 99,7 % en masa o menos). De manera más preferible, el contenido de acrilonitrilo es de un 98 % en masa o más.

Se sabe que un hidrocarburo insaturado que tiene un grupo carboxilo o un grupo éster sirve como un punto de partida de una reacción de estabilización en una etapa de estabilización. Si el contenido del mismo es excesivamente bajo, la reacción de estabilización no avanza lo suficiente, interfiriendo con la formación de la estructura de una fibra estabilizada. Como contraste, si el contenido es excesivamente grande, una reacción tiene lugar con rapidez debido a la presencia de muchos puntos de partida de reacción. Como resultado, se forma una forma estructural rugosa y no puede obtenerse una fibra de carbono que tiene un rendimiento alto. Si el contenido se ajusta para que sea de un 0,3 % en masa o más y de un 4,0 % en masa o menos, el punto de partida de la reacción de estabilización y la tasa de la reacción están bien equilibrados y resulta una estructura densa. Además, la formación de una irregularidad estructural, que se volverá un defecto en una etapa de carbonización, puede evitarse. Además, puede causarse una reacción de estabilización en un intervalo de temperaturas relativamente bajo debido a que el sistema de reacción tiene una reactividad moderada. A partir de aspectos tanto económicos como de seguridad, puede llevarse a cabo la estabilización. En consecuencia, puede obtenerse una fibra estabilizada adecuada para obtener una fibra de carbono que está formada por una estructura de material laminado de grafeno que tiene pocas irregularidades estructurales y defectos con un rendimiento alto.

Como el tercer componente, puede usarse un derivado de acril amida tal como acrilamida, metacrilamida, N-metilol acrilamida, N,N-dimetil acrilamida, acetato de vinilo, etc. Como un método apropiado para copolimerizar una mezcla de monómeros, puede usarse cualquier método de polimerización, incluyendo, por ejemplo, polimerización red-ox que se realiza en una solución acuosa, polimerización con suspensión que se realiza en un sistema no homogéneo y polimerización con emulsión usando un agente de dispersión. La diferencia entre los métodos de polimerización no limita la presente invención.

En la etapa de hilatura, en primer lugar, un copolímero a base de acrilonitrilo se disuelve en un disolvente orgánico en una concentración de un 20 a un 25 % en masa para preparar una masa hilable que tiene una temperatura de 50 a 70 °C. De manera preferible, la concentración de sustancia sólida de la masa hilable es de un 20 % en masa o más y de manera más preferible de un 21 % en masa o más. Si la concentración de sustancia sólida se ajusta para que sea de un 20 % o más, la cantidad de disolvente que se desplaza desde el interior de un filamento durante un proceso de coagulación puede reducirse para obtener una fibra coagulada que tiene la densidad requerida. Como contraste, si la concentración de sustancia sólida se ajusta para que sea de un 25 % en masa o menos, puede prepararse una masa hilable que tiene la viscosidad apropiada, con el resultado de que la masa hilable puede expulsarse de manera estable de una boquilla, volviendo la producción más sencilla. En resumen, si la concentración de sustancia sólida se ajusta para que sea de un 20 a un 25 % en masa, puede producirse de manera estable una fibra coagulada que tiene una estructura sumamente densa y uniforme.

Además, si la temperatura de una masa hilable se ajusta para que sea de 50 °C o más, la masa hilable que tiene la viscosidad apropiada puede obtenerse sin reducir la concentración de sustancia sólida. Además, si la temperatura de una masa hilable se ajusta para que sea de 70 °C o menos, la diferencia en cuanto a la temperatura entre la masa hilable y el coagulante puede reducirse. De manera más específica, si la temperatura de una masa hilable es de 50 a 70 °C, puede producirse de manera estable una fibra coagulada que tiene una estructura sumamente densa y uniforme.

El disolvente orgánico no está particularmente limitado; no obstante, de manera más preferible se usa dimetil formamida, dimetil acetamida o dimetil sulfóxido. De manera más preferible, se usa dimetil formamida que tiene una solubilidad excelente para un copolímero a base de acrilonitrilo.

- 5 El método de hilatura puede ser o bien hilatura en húmedo o bien hilatura en seco - en húmedo. De manera más preferible, se emplea una hilatura en seco - en húmedo. Esto es debido a que es sencillo formar una fibra coagulada densa y, en particular, debido a que la densidad de la porción de capa superficial puede potenciarse. En la hilatura en seco - en húmedo, la masa hilable preparada se hila a partir de una tobera de hilatura que tiene numerosos orificios de boquilla dispuestos en la misma al aire y, a continuación, se eyecta en un coagulante cargado con una
10 mezcla de solución de un disolvente orgánico y agua y se controla en cuanto a la temperatura para que se coagule. La fibra coagulada se retira. De manera preferible, el coagulante que se usa en el presente documento tiene una temperatura de -5 a 20 °C y una concentración de un disolvente orgánico de un 78 a un 82 % en masa. Esto es debido a que puede formarse con facilidad una fibra coagulada densa dentro del intervalo y, en particular, debido a que la densidad de la porción de capa superficial puede potenciarse. Un intervalo de temperaturas más preferible de la solución acuosa es de -5 °C a 10 °C y un intervalo de concentración más preferible del disolvente orgánico es de
15 un 78,5 % en masa o más y de un 81,0 % en masa o menos. Si la concentración de disolvente orgánico del coagulante se ajusta para que sea de un 81,0 % en masa o menos, la densidad de la porción de capa superficial puede mantenerse y la permeación de un agente de aceite de acabado a una porción de capa superficial de fibra puede evitarse. Además, si la concentración de disolvente orgánico se ajusta para que sea de un 78,5 % en masa o
20 más, puede evitarse una coagulación rápida de la capa superficial durante un proceso de coagulación, con el resultado de que puede evitarse la formación de una capa de revestimiento. Además, la coagulación avanza de manera relativamente lenta y, por lo tanto, la densidad interior no disminuye. De manera más específica, si la concentración de disolvente orgánico del coagulante se ajusta para que sea de un 78,5 a un 81,0 % en masa, puede obtenerse una fibra coagulada que es densa no solo en la porción de capa superficial sino también en la porción
25 interior de una fibra.

La fibra coagulada se somete a un tratamiento de estiramiento y de lavado. El orden del tratamiento de estiramiento y de lavado no está particularmente limitado. Puede aplicarse estiramiento, seguido por lavado, y pueden realizarse de forma simultánea estiramiento y lavado. Puede emplearse cualquier método de lavado siempre que pueda
30 retirarse un disolvente. En un tratamiento de estiramiento y de lavado particularmente preferible para una fibra coagulada, el estiramiento se realiza en un tanque de pre-estiramiento que contiene un líquido que tiene una concentración de disolvente más baja y una temperatura más alta que un coagulante. Debido a esto, puede formarse una fibra coagulada que tiene una estructura de fibrillas uniforme.

- 35 De forma convencional, el estiramiento de una fibra coagulada en un baño que contiene un disolvente se ha conocido, en general, como una técnica de estiramiento con disolvente, que posibilita un tratamiento de estiramiento estable debido a la plastificación con disolvente, con el resultado de que puede obtenerse una fibra que tiene una alta uniformidad en cuanto a la estructura así como en cuanto a la orientación. No obstante, si un haz de fibras que contiene un disolvente en un estado hinchado se somete a estiramiento, tal cual, no puede obtenerse una formación
40 suficiente de una estructura de fibrillas y una orientación suficiente de la estructura mediante estiramiento. Además, debido a que un agente de aceite de acabado también se exprime con rapidez desde el interior del filamento, el filamento resultante tiende a tener una estructura no densa y, por lo tanto, no puede obtenerse una fibra hinchada que tiene una estructura densa deseada. En la presente invención, la temperatura y la concentración de una masa hilable y un coagulante se ajustan de manera óptima. Sobre la base de esto, si se realiza un tratamiento de
45 estiramiento con disolvente mediante la combinación, de manera óptima, de las condiciones para un tanque de estiramiento con disolvente con una relación de estiramiento, puede formarse una estructura de fibrillas densa.

- Un haz de fibras coaguladas que contiene un disolvente orgánico se estira en primer lugar al aire, se estira posteriormente en un tanque de estiramiento que contiene una solución acuosa caliente que contiene un disolvente orgánico. De manera preferible, la temperatura de la solución acuosa caliente varía desde 40 °C o más hasta 80 °C
50 o menos, si la temperatura se ajusta para que sea de 40 °C o más, puede asegurarse una buena propiedad de estiramiento, volviendo la formación de una estructura de fibrillas uniforme más sencilla. Además, si la temperatura se ajusta para que sea de 80 °C o menos, la retirada del disolvente de la superficie de una fibra avanza de forma moderada sin dar lugar a una acción de plastificación excesiva. Resulta un estiramiento uniforme. Como resultado, se mejora la calidad de la fibra hinchada. Una temperatura más preferible es de 55 °C o más y de 75 °C o menos.
55 Además, de manera preferible la concentración del disolvente orgánico en la solución acuosa caliente que contiene un disolvente orgánico es de un 30 % en masa o más y de un 60 % en masa o menos. En el intervalo de concentración, puede realizarse un tratamiento de estiramiento estable y puede formarse una estructura de fibrillas densa y uniforme en el interior y la capa superficial. Una concentración más preferible es de un 40 % en masa o más
60 y de un 50 % en masa o menos.

- En un método de estiramiento preferible de una fibra coagulada, la relación de estiramiento al aire se ajusta para que sea de 1,0 vez o más y de 1,25 veces o menos, y la suma de las relaciones de estiramiento al aire y en la solución acuosa caliente se ajusta para que sea de 2,6 veces o más y de 4,0 veces o menos. La fibra coagulada
65 tiene una estructura de fibrillas hinchadas que contiene una gran cantidad de disolvente. Si la fibra coagulada que está formada por una estructura de este tipo se estira con una relación de estiramiento de 1,0 vez o más y de 1,25

veces o menos al aire, puede evitarse la formación de una estructura de fibrillas no densa. Además, si la relación de estiramiento se ajusta para que sea de 1,0 vez o más, puede evitarse una contracción no uniforme.

Además, si la suma de las relaciones de estiramiento al aire y en una solución acuosa caliente se ajusta para que sea de 2,6 veces o más, puede aplicarse un estiramiento suficiente y puede formarse una estructura de fibrillas deseada que tiene una orientación en la dirección del eje de la fibra. Además, si la suma de las relaciones de estiramiento se ajusta para que sea de 4,0 veces o menos, un haz de fibras de precursor que tiene una forma estructural densa puede obtenerse sin rotura de la propia estructura de fibrillas. En resumen, puede formarse una estructura de fibrillas densa que tiene una orientación en la dirección del eje de la fibra en el intervalo de 2,6 veces o más y de 4,0 veces o menos. Una suma más preferible de las relaciones de estiramiento es de 2,7 veces o más y de 3,5 veces o menos.

Además, de manera más preferible, el estiramiento se realiza en una solución acuosa caliente que contiene un disolvente orgánico con una relación de estiramiento de 2,5 veces o más. Esto es debido a que el estiramiento puede realizarse sin hundimiento en la estructura debido a que el estiramiento en la solución acuosa caliente que contiene un disolvente orgánico se realiza a una temperatura relativamente alta. Por lo tanto, en lo que respecta a la proporción de una relación de estiramiento entre los estiramientos al aire y en la solución acuosa caliente que contiene un disolvente orgánico, de manera preferible la relación de estiramiento en la solución acuosa caliente que contiene un disolvente orgánico se ajusta para que sea más alta. De manera más preferible, la relación de estiramiento al aire es de 1,0 vez o más y de 1,15 veces o menos.

De esta forma, puede obtenerse una fibra hinchada que tiene una porción de capa superficial densa. Una fibra hinchada densa más preferible se produce mediante el uso de un haz de fibras coaguladas que contiene un disolvente orgánico con un grado de hinchamiento de un 160 % en masa o menos de acuerdo con el método de estiramiento que se ha mencionado en lo que antecede. Esto es debido a que la fibra coagulada tiene una estructura interior densa.

Después del tratamiento de estiramiento, el haz de fibras se lava con agua caliente de 50 °C o más y de 95 °C o menos para retirar el disolvente orgánico. Además, después del lavado, si un haz de fibras que se encuentra en un estado hinchado y que carece de un disolvente se estira en agua caliente, la orientación de la fibra puede potenciarse adicionalmente. Como alternativa, si se realiza ligeramente un tratamiento de relajación, puede eliminarse la distorsión debido al estiramiento. De manera preferible, el estiramiento se realiza con una relación de 0,98 veces o más y de 2,0 veces o menos en agua caliente a una temperatura de 70 a 95 °C. El estiramiento que se realiza con una relación de estiramiento de 0,98 veces o más y de menos de 1,0 vez es un tratamiento de relajación. Eliminar la distorsión, que se produce mediante estiramiento en la etapa previa que se realiza con una relación de estiramiento alta, de un haz de fibras, es efectivo para un estiramiento estable en la etapa de estiramiento posterior. Si el estiramiento se realiza en el intervalo de una relación de estiramiento de 1,0 vez o más y de 2,0 veces o menos, el grado de orientación de la estructura de fibrillas puede mejorarse y la densidad de la capa superficial puede aumentarse. De manera más preferible, el estiramiento se realiza con una relación de 0,99 veces o más y de 1,5 veces o menos.

Puede obtenerse fibra hinchada mediante la aplicación de un tratamiento de estiramiento y un tratamiento de lavado a una fibra coagulada de esta forma.

[Estiramiento con calor]

Una cantidad previamente determinada de agente de aceite de acabado se aplica a una fibra hinchada y se somete a una densificación en seco. El método para la densificación en seco no está particularmente limitado, y el secado y la densificación se realizan de acuerdo con un método en seco conocido. De manera preferible, se usa un método de pasar una fibra hinchada a través de una pluralidad de rodillos calentados. Después de la densificación en seco, el haz de fibras se estira en un vapor de agua presurizado de 130 a 200 °C, en un medio de calor seco de 100 a 200 °C, entre rodillos calentados de 150 a 220 °C o sobre una placa calentada de 150 a 220 °C para mejorar adicionalmente la orientación y para realizar la densificación. A continuación de lo anterior, el haz se enrolla para obtener un haz de fibras de precursor.

[Haz de fibras de precursor]

Un haz de fibras de precursor para una fibra de carbono (al que se hace referencia en el presente documento, de manera apropiada, como "haz de fibras de precursor") de la presente invención está formado por un copolímero de acrilonitrilo que se obtiene mediante copolimerización de acrilonitrilo (un 96,0 % en masa o más y un 99,7 % en masa o menos) y un hidrocarburo insaturado que tiene por lo menos un grupo carboxilo o un grupo éster (un 0,3 % en masa o más y un 4,0 % en masa o menos) como componentes esenciales. El haz de fibras de precursor tiene un contenido de silicio de 1700 ppm o más y de 5000 ppm o menos después de tratarse con un agente de aceite de acabado que contiene compuestos a base de silicona como componentes principales y un contenido de silicio de 50 ppm o más y de 300 ppm o menos después de que el agente de aceite de acabado se elimine por lavado con metil etilcetona mediante el uso de un aparato de extracción Soxhlet durante 8 horas. El contenido de silicio se mide mediante un aparato de rayos X de fluorescencia. Además, el contenido de silicio después de que el agente de aceite de acabado se elimine por lavado es un valor medido sobre la base de la evaluación en la sección anterior

[Evaluación de la permeabilidad de fibra hinchada con agente de aceite de acabado] que se realiza a través de las etapas de aplicación de un agente de aceite de acabado y de lavado del agente de aceite de acabado.

Después del tratamiento con un agente de aceite de acabado, si el contenido de silicio de un haz de fibras de precursor es de 1700 ppm a 5000 ppm o menos, no tiene lugar fusión entre filamentos en una etapa de estabilización; no obstante, la difusión de oxígeno a un filamento se inhibe mediante la presencia de una cantidad excesiva de compuestos de silicona en la capa superficial. En consecuencia, no hay porción alguna en la que una reacción de estabilización no se realice lo suficiente y puede evitarse la aparición de rotura de fibra en una etapa de tratamiento de carbonización que se realiza a una temperatura más alta. Como resultado, se asegura que el haz de fibras pasa de manera estable a través de un proceso de fabricación.

El haz de fibras de precursor de la presente invención tiene un contenido de silicio de 300 ppm o menos después de que un agente de aceite de acabado se extraiga y se elimine por lavado. Un contenido de silicio de más de 300 ppm quiere decir que el aceite de los compuestos a base de silicona permea a una porción de capa superficial y la cantidad de aceite que se encuentra presente en la misma aumenta. Como resultado, el aceite de silicona que se encuentra presente en la porción de capa superficial permanece sin dispersarse en una etapa de estabilización y en una primera media etapa de carbonización (800 °C o menos) de una etapa de carbonización, y se dispersa en una segunda media etapa de carbonización (más de 800 °C). Como resultado, se forman muchos huecos en la porción de capa superficial de la fibra de carbono final. En consecuencia, no puede obtenerse una fibra de carbono de alta resistencia deseada. Como contraste, que el contenido de silicio del haz de fibras sea de 300 ppm o menos después de que un agente de aceite de acabado se extraiga y se elimine por lavado quiere decir que el compuesto de silicio que se aplica a una fibra de precursor permea a la porción de capa superficial y se encuentra presente cerca de la superficie más exterior en la porción de capa superficial de la fibra de precursor. Por lo tanto, debido a que la cantidad de los compuestos de silicio que son difíciles de extraer es baja, los compuestos de silicio se encuentran presentes en la porción de capa superficial más exterior. Si se encuentra presente un estado de este tipo, los compuestos a base de silicona pueden dispersarse a partir de la porción de capa superficial más exterior en una etapa de estabilización y en una etapa de carbonización de una etapa de carbonización, sin formar defectos. Un contenido de silicio más preferible después de que un agente de aceite de acabado se extraiga y se elimine por lavado es de 200 ppm o menos en masa.

En el haz de fibras de precursor, de manera preferible la finura de una fibra individual es de 0,5 dtex o más y de 1,0 dtex o menos; una relación del eje mayor y el eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de una fibra individual es de 1,00 o más y de 1,01 o menos; no se encuentra presente una estructura superficial no uniforme que se extienda en la dirección del eje de la fibra de una fibra individual; la diferencia de altura ($R_p - v$) entre una porción lo más alta y una porción lo más baja es de 30 nm o más y de 100 nm o menos; y una rugosidad promedio de línea central (R_a) es de 3 nm o más y de 10 nm o menos. Si un valor de ($R_p - v$) es de 30 nm o más o un valor de (R_a) es de 3 nm o más, la suavidad de la superficie de un filamento de fibra de precursor no es excesiva. Esto quiere decir que no tiene lugar una pequeña rotura de una fibrilla de capa superficial debido a la baja propiedad de estiramiento en una etapa de hilatura debido a la capa de revestimiento que se forma en una etapa de coagulación. Por lo tanto, puede evitarse la formación de microdefectos. Además, puede evitarse una estabilización no uniforme, que está causada por la inhibición de la difusión de oxígeno a una porción interior de un filamento en una etapa de estabilización debido a la convergencia excesiva de un haz de fibras, que es un conjunto de filamentos. Como contraste, si el valor de ($R_p - v$) se ajusta para que sea de 100 nm o menos o si el valor de (R_a) se ajusta para que sea de 10 nm o menos, puede concebirse que la densidad de una estructura cerca de una capa superficial se ajuste a un nivel suficiente. En resumen, si un filamento tiene una superficie que satisface un valor de ($R_p - v$) de 30 nm o más y de 100 nm o menos y un valor de (R_a) de 3 nm o más y de 10 nm o menos, la estructura del filamento tendrá una densidad suficiente cerca de la capa superficial y una propiedad de estiramiento suficiente. Puede reducirse la probabilidad de la formación de defectos cerca de una capa superficial de una etapa de hilatura a una etapa de carbonización. Como resultado, puede obtenerse un haz de fibras de carbono de alta resistencia.

La estructura superficial no uniforme que se extiende en la dirección del eje de la fibra en el presente documento se refiere a una estructura de arruga que tiene una longitud de 0,6 μm o más y que se encuentra presente casi en paralelo con respecto a la dirección del eje de la fibra. El haz de fibras de acrilonitrilo da lugar a una contracción de volumen por lo general debido a la coagulación y el siguiente tratamiento de estiramiento. Como resultado, una estructura de arruga que se extiende en la dirección del eje de la fibra se forma sobre la superficie. La formación de la estructura de arruga puede evitarse evitando la formación de una capa de revestimiento rígida en una etapa de coagulación, obteniendo de ese modo una contracción de volumen gradual. Además, se sabe que la formación de la estructura de arruga se evita de manera significativa mediante hilatura en seco - en húmedo. De manera preferible, el haz de fibras de precursor no tiene una estructura de arruga tal que tenga una longitud de 0,6 μm o más.

[0046] Una fibra que tiene una relación del eje mayor y el eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de fibra individual de 1,00 a 1,01, es una fibra individual que tiene una sección transversal circular completa o circular casi completa y es excelente en cuanto a la uniformidad estructural cerca de la superficie de fibra. Una relación más preferible del eje mayor y el eje menor (eje mayor / eje menor) es de 1,00 a 1,005.

Una fibra que tiene una finura de una fibra individual dentro del intervalo de 0,5 a 1,0 dtex tiene un diámetro de fibra pequeño. Por lo tanto, puede reducirse el grado de no uniformidad estructural que se desarrolla en la dirección en

sección transversal en una etapa de carbonización. Un intervalo más preferible es de 0,5 a 0,8 dtex.

[Método de producción de un haz de fibras de precursor]

- 5 Un haz de fibras de precursor que contiene silicio en la cantidad previamente determinada que se ha mencionado en lo que antecede puede producirse mediante la aplicación de un agente de aceite de acabado que contiene compuestos de silicona como componentes principales a la fibra hinchada de la presente invención y el secado de esta y, a continuación, mediante la aplicación de un tratamiento de estiramiento de acuerdo con estiramiento en caliente o estiramiento con vapor de agua.

10 El compuesto de silicona que sirve como el componente principal del agente de aceite de acabado no está particularmente limitado; no obstante, teniendo en cuenta la interacción con un copolímero a base de acrilonitrilo, de manera preferible se usa un polidimetil siloxano modificado con amino o un polidimetil siloxano modificado con epoxi. En particular, debido a que la fibra hinchada de la presente invención tiene una porción de capa superficial sumamente densa, teniendo en cuenta la facilidad de recubrimiento de la capa superficial y, además, teniendo en cuenta la dificultad de retirar el agente de aceite de acabado de la capa superficial, se prefiere un polidimetil siloxano modificado con amino.

15 Además, en el caso en el que grupos metilo de una estructura principal de polidimetil siloxano se sustituyen parcialmente con grupos fenilo, un compuesto de este tipo es excelente a la vista de las características de resistencia de calentamiento del compuesto. El polidimetil siloxano modificado con amino lo más preferible tiene una viscosidad cinemática de 50 a 5.000 cSt a 25 °C y una masa equivalente de amino de 1.700 a 15.000 g / mol.

20 El tipo de modificación con un aminoácido no está particularmente limitado; no obstante, se prefieren uno de tipo cadena lateral modificada con mono amino, uno de tipo cadena lateral modificada con diamino y un tipo de modificación de dos extremos. Además, puede usarse una mezcla de estos o una mezcla de una pluralidad de tipos. Si la viscosidad cinemática a 25 °C es de 50 cSt o más, un compuesto de este tipo es no volátil y tiene un peso molecular suficiente. En este caso, la dispersión a partir de una fibra puede evitarse a través de la totalidad de la etapa de estabilización y el agente de aceite de acabado desempeña el papel que se requiere en el proceso, con el resultado de que puede producirse de manera estable una fibra de carbono. Además, si la viscosidad cinemática a 25 °C se ajusta para que sea de 5000 cSt o menos, parte del agente de aceite de acabado se transfiere de un haz de fibras a un rodillo etc. en una etapa de estabilización. Si el agente de aceite de acabado que se transfiere se trata con calor durante un tiempo relativamente prolongado, la viscosidad del mismo aumenta y se vuelve pegajoso, con el resultado de que parte de un haz de fibras se enrolla alrededor de un rodillo. Tal problema tiene lugar con frecuencia. Además, si una masa equivalente de amino se ajusta para que sea de 1.700 g / mol o más, se evita la reactividad al calor de la silicona. Como resultado, puede evitarse la aparición de problemas, es decir, enrollado de parte de un haz de fibras alrededor de un rodillo causado por un agente de aceite de acabado que se transfiere del haz de fibras a un rodillo etc. Si la masa equivalente de amino se ajusta para que sea de 15.000 g / mol o menos, debido a una afinidad suficiente de una fibra de precursor por la silicona, la dispersión a partir de una fibra puede evitarse a través de la totalidad de la etapa de estabilización. En resumen, si la viscosidad cinemática de un agente de aceite de acabado a 25 °C es de 50 a 5.000 cSt y si la masa equivalente de amino cae dentro del intervalo de 1.700 a 15.000 g / mol, un proceso desde la hilatura hasta la estabilización puede realizarse de manera continua y estable durante un tiempo prolongado sin que se dé lugar a problema alguno por que se transfiera un agente de aceite de acabado a un rodillo etc., tal como el enrollado de una fibra alrededor del rodillo y la dispersión brusca del agente de aceite de acabado en una etapa de estabilización.

45 Los ejemplos de polidimetil siloxano modificado con amino del de tipo cadena lateral modificada con mono amino incluyen KF-864, KF-865, KF-868 y KF-8003 (todos son fabricados por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.). Los ejemplos de polidimetil siloxano modificado con amino del de tipo cadena lateral modificada con diamino incluyen KF-859, KF-860, KF-869 y KF-8005 (todos son fabricados por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.). Los ejemplos de polidimetil siloxano modificado con amino del tipo de modificación de dos extremos incluyen Silaplane FM-3311, FM-3221, FM-3325 (todos son fabricados por Chisso Corporation) y KF-8012 (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.).

50 El agente de aceite de acabado está constituido por compuestos tales como un tensioactivo para formar una emulsión acuosa, y un agente de ablandamiento y un agente lubricante para impartir una elaborabilidad excelente. Como el tensioactivo, se usa principalmente un tensioactivo no iónico. Se usan producto de adición de tipo Pluronic y de EO / PO de un alcohol superior. En particular, se prefieren polímeros de bloque de polioxietileno / polioxipropileno, en concreto, NEWPOL PE-78, PE-108 y PE-128 (todos son productos de Sanyo Chemical Industries, Ltd.).

60 Como el agente de ablandamiento y el agente lubricante, se usan un compuesto de éster y un compuesto de uretano. El contenido de compuestos de silicona en un agente de aceite de acabado es de un 30 % en masa a un 90 % en masa. Si el contenido es de un 30 % en masa o más, la fusión se evita lo suficiente en una etapa de estabilización. Además, si el contenido es de un 90 % en masa o menos, una emulsión del agente de aceite de acabado puede estabilizarse con facilidad a un nivel suficiente y puede producirse de manera estable una fibra de precursor. En resumen, si el contenido de los compuestos a base de silicona en un agente de aceite de acabado es de un 30 % en masa a un 90 % en masa, incluso en una fibra de precursor que tiene una superficie densa, como en

la presente invención, la fusión se evitará lo suficiente en una etapa de estabilización, y puede obtenerse una estabilidad en una etapa de unión de agente de aceite de acabado así como un estado de aplicación uniforme. Por lo tanto, el rendimiento de la fibra de carbono resultante puede desarrollarse de manera estable.

5 La cantidad aplicada de un agente de aceite de acabado que contiene compuestos de silicona como componentes principales es de un 0,8 % en masa a un 1,6 % en masa. Después de que se aplique el agente de aceite de acabado, la fibra se somete a una densificación en seco. La densificación en seco no está particularmente limitada y la densificación en seco puede realizarse de acuerdo con un método de secado conocido. De manera preferible, se emplea un método de pasar una fibra a través de una pluralidad de rodillos calentados. Si la cantidad aplicada de agente de aceite de acabado se ajusta para que sea de un 0,8 a un 1,6 % en masa, puede reducirse la fusión de fibras que están causadas por un recubrimiento insuficiente con el agente de aceite de acabado y la irregularidad estructural de una fibra estabilizada que se causa por una difusión insuficiente del oxígeno debido a la aplicación excesiva de un agente de aceite de acabado, con el resultado de que puede producirse una fibra de carbono que tiene una resistencia alta.

15 El haz de fibras después del proceso de densificación en seco se estira, si es necesario, en un vapor de agua presurizado a una temperatura de 130 a 200 °C, en un medio de calor seco, entre rodillos calentados o sobre una placa calentada con una relación de 1,8 a 6,0 veces para mejorar adicionalmente la orientación y para realizar la densificación. De esta forma, se obtiene un haz de fibras de precursor. Una relación de estiramiento más preferible es de 2,4 a 6,0 veces y de manera aún más preferible de 2,6 a 6,0 veces.

[Método de producción de un haz de fibras estabilizadas]

25 Un haz de fibras de precursor se alimenta a un horno de tipo de circulación de aire caliente para la estabilización a una temperatura de 220 a 260 °C durante 30 minutos o más y 100 minutos o menos para aplicar un tratamiento térmico bajo una atmósfera oxidante a una tasa de extensión de un 0 % o más y de un 10 % o menos. De esta forma, puede obtenerse un haz de fibras estabilizadas que tiene una densidad de 1,335 g / cm³ o más y de 1,360 g / cm³ o menos. La reacción de estabilización incluye una reacción de ciclación con calor y una reacción de oxidación con oxígeno. Es importante equilibrar las dos reacciones. Para equilibrar las dos reacciones, de manera preferible la cantidad de tiempo para realizar la estabilización es de 30 minutos o más a 100 minutos o menos. Si el tiempo de reacción es de menos de 30 minutos, se encuentra presente en el interior de la fibra individual una porción de una fibra individual en la que la reacción de oxidación no avanza lo suficiente, con el resultado de que se genera una gran placa estructural en la dirección en sección transversal de la fibra individual. Como resultado, la fibra de carbono obtenida tiene una estructura no uniforme y no puede desarrollar un rendimiento mecánico alto. Como contraste, si el tiempo de reacción supera 100 minutos, una cantidad más grande de oxígeno se encuentra presente cerca de la superficie de una fibra individual. A continuación de lo anterior, en el siguiente tratamiento térmico que se realiza a una temperatura alta, tiene lugar una reacción que consume una cantidad excesiva de oxígeno, lo que da como resultado un defecto. Como resultado, no puede obtenerse una fibra de carbono que tenga una resistencia alta.

40 Un tiempo de estabilización más preferible es de 40 minutos o más y de 80 minutos o menos. Si la densidad de una fibra estabilizada es de menos de 1,335 g / cm³, la estabilización será insuficiente. En el siguiente tratamiento térmico que se realiza a una temperatura alta, tiene lugar una reacción de descomposición que da como resultado la formación de un defecto. Debido a esto, no puede obtenerse una fibra de carbono que tenga una resistencia alta. Si la densidad de una fibra estabilizada supera 1,360 g / cm³, el contenido en oxígeno de la fibra aumenta. En el siguiente tratamiento térmico que se realiza a una temperatura alta, tiene lugar una reacción que consume una cantidad excesiva de oxígeno, dando como resultado la formación de un defecto. Debido a esto, no puede obtenerse una fibra de carbono que tenga una resistencia alta. Un intervalo de densidad más preferible de una fibra estabilizada es de 1,340 g / cm³ o más y de 1,350 g / cm³ o menos.

50 Una extensión apropiada de una fibra que se realiza en un horno para la estabilización se requiere con el fin de mantener y mejorar la orientación de una estructura de fibrillas que constituye la fibra. Si la extensión es de menos de un 0 %, no puede mantenerse la orientación de una estructura de fibrillas; la orientación a lo largo del eje de la fibra no se desarrolla lo suficiente durante la formación de una estructura de fibra de carbono; y no se desarrollará un rendimiento mecánico excelente. Como contraste, si la extensión supera un 10 %, la propia estructura de fibrillas se romperá, con el resultado de que la formación de una estructura de fibra de carbono se verá afectada. Además, debido a que un punto de fractura se vuelve un defecto, no puede obtenerse una fibra de carbono que tenga una resistencia alta. Una tasa de extensión más preferible es de un 3 % o más y de un 8 % o menos.

60 En un método preferible de producción de un haz de fibras estabilizadas, un haz de fibras de precursor se trata con calor bajo la atmósfera oxidante que se ha mencionado en lo que antecede para obtener un haz de fibras estabilizadas que satisface una relación de intensidad (B / A) del pico A ($2\theta = 25^\circ$) y el pico B ($2\theta = 17^\circ$) en la dirección de la línea ecuatorial cuando el haz de fibras se mide mediante rayos X de ángulo amplio: 1,3 o más; un grado de orientación del pico A: 79 % o más; un grado de orientación del pico B: 80 % o más; y una densidad: 1,335 g / cm³ o más y 1,360 g / cm³ o menos.

La estructura cristalina que se obtiene a partir de una reflexión por poliacrilonitrilo (100) en el pico B ($2\theta = 17^\circ$) está íntimamente relacionada con la formación de la estructura de una fibra de carbono. Si el grado de orientación de un cristal y la cristalinidad se bajan una vez durante el proceso para producir una fibra de carbono, será difícil volver a los estados originales, con el resultado de que el desarrollo del rendimiento de la fibra de carbono tenderá a disminuir. El (100) que se usa en el presente documento indica la orientación de un cristal. En particular, una etapa de estabilización es una etapa en la que la estructura de una fibra de precursor cambia de manera significativa y se forma un grupo de cristal de grafito, que es una estructura fundamental de una fibra de carbono. La estructura cristalina que se obtiene a partir de una reflexión por poliacrilonitrilo (100) en el pico B ($2\theta = 17^\circ$) se cambia de manera significativa mediante una etapa de estabilización y el grado de cambios varía de manera significativa dependiendo de las condiciones establecidas del proceso de estabilización. Para obtener una fibra estabilizada que tiene una orientación alta, ha de aplicarse un tratamiento apropiado. Además, el grado de orientación está íntimamente relacionado con la cristalinidad. De manera más específica, la cristalinidad se reduce de manera significativa a medida que se reduce el grado de orientación. A la inversa, es decir, si puede mantenerse una orientación alta, puede obtenerse en consecuencia una fibra muy cristalina. Por esta razón, de manera preferible un haz de fibras estabilizadas tiene una estructura cristalina que satisface una relación de intensidad (B / A) de 1,3 o más, un grado de orientación de pico A de un 79 % o más y un grado de orientación de pico B de un 80 % o más.

El haz de fibras estabilizadas que se ha mencionado en lo que antecede puede obtenerse de manera relativamente sencilla mediante el uso de un haz de fibras de precursor de la presente invención. Además, en una etapa de tratamiento de un haz de fibras de precursor con calor bajo una atmósfera oxidante, de manera preferible las condiciones de estabilización se ajustan con el fin de realizar un tratamiento de extensión por separado bajo por lo menos tres conjuntos de condiciones: una tasa de extensión de un 3,0 % o más y de un 8,0 % o menos con una densidad de fibra en el intervalo de 1,200 g / cm³ o más y de 1,260 g / cm³ o menos; una tasa de extensión a un 0,0 % o más y un 3,0 % o menos con una densidad de fibra en el intervalo de 1,240 g / cm³ o más y de 1,310 g / cm³ o menos; y una tasa de extensión de un -1,0 % o más y de un 2,0 % o menos con una densidad de fibra en el intervalo de 1,300 g / cm³ o más y de 1,360 g / cm³ o menos.

[Fibra de carbono]

A continuación, un haz de fibras estabilizadas se somete a tratamiento térmico durante de 1,0 minuto a 3,0 minutos en un primer horno de carbonización que tiene un gradiente de temperatura de 300 °C o más y de 800 °C o menos bajo una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno a la vez que se extiende la tasa de extensión hasta una tasa de un 2 % o más a un 7 % o menos. Una temperatura de procesamiento preferible es de 300 °C a 800 °C y el haz de fibras estabilizadas se procesa en unas condiciones de gradiente de temperatura lineal. Teniendo en cuenta la temperatura en la etapa previa de la estabilización, de manera preferible la temperatura de iniciación es de 300 °C o más. Si la temperatura más alta supera 800 °C, la fibra se vuelve muy frágil y apenas se transferirá a la siguiente etapa. Un intervalo de temperaturas más adecuado es de 300 a 750 °C. Un intervalo de temperaturas más preferible es de 300 a 700 °C.

El gradiente de temperatura no está particularmente limitado; no obstante de manera preferible se emplea un gradiente lineal. Si la tasa de extensión es de menos de un 2 %, no puede mantenerse la orientación de una estructura de fibrillas y la orientación a lo largo del eje de la fibra en la formación de una estructura de fibra de carbono no será suficiente, con el resultado de que no puede desarrollarse un rendimiento mecánico excelente. Como contraste, si la tasa de extensión supera un 7 %, la propia estructura de fibrillas se romperá, con el resultado de que la formación posterior de la estructura de fibra de carbono se verá afectada. Además, debido a que un punto de fractura se vuelve un defecto, no puede obtenerse una fibra de carbono que tenga una resistencia alta. Una tasa de extensión más preferible es de un 3 % o más y de un 5 % o menos. El tiempo de tratamiento preferible es de 1,0 minuto a 3,0 minutos. Si el tiempo de tratamiento es de menos de 1,0 minuto, la temperatura aumentará de forma brusca, y esto se verá acompañado por una reacción de descomposición severa. Como resultado, no puede obtenerse una fibra de carbono que tenga una resistencia alta. Si el tiempo de tratamiento supera 3,0 minutos, se producirá el efecto de plastificación en la primera mitad de la etapa, con el resultado de que el grado de orientación de un cristal tenderá a disminuir. Como resultado, el rendimiento mecánico de la fibra de carbono resultante se verá afectado. El tiempo de tratamiento más preferible es de 1,2 a 2,5 minutos.

Posteriormente, se realiza un tratamiento térmico bajo tensión en un segundo horno de carbonización que es capaz de establecer un gradiente de temperatura en el intervalo de 1000 a 1600 °C bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno para obtener una fibra de carbono. Además, si es necesario, se realiza adicionalmente un tratamiento térmico bajo una atmósfera inerte bajo tensión en un tercer horno de carbonización que tiene un gradiente de temperatura deseado. La temperatura se ajusta dependiendo del módulo elástico deseado de la fibra de carbono. Para obtener una fibra de carbono que tenga un rendimiento mecánico alto, de manera preferible la temperatura más alta del tratamiento de carbonización es baja. Además, debido a que el módulo elástico puede aumentarse mediante el aumento del tiempo de tratamiento, la temperatura más alta puede bajarse. Además, el gradiente de temperatura puede ajustarse con el fin de aumentar lentamente mediante el aumento del tiempo de tratamiento. Esto es efectivo para evitar la formación de defectos.

La temperatura del segundo horno de carbonización varía dependiendo de la condición de temperatura en el primer horno de carbonización; no obstante, la temperatura es, de manera satisfactoria, de 1000 °C o más y de manera preferible de 1050 °C o más. El gradiente de temperatura no está particularmente limitado; de manera preferible se emplea no obstante un gradiente lineal. De manera preferible, el tiempo de tratamiento es de 1,0 minuto a 5,0 minutos y de manera más preferible de 1,5 minutos a 4,2 minutos. En el tratamiento térmico, el haz de fibras se contrae de manera significativa. Por lo tanto, es importante realizar el tratamiento térmico bajo tensión. De manera preferible, la tasa de extensión es de un -6,0 % a un 2,0 %. Si la tasa de extensión es de menos de un -6,0 %, la orientación de un cristal en la dirección del eje de la fibra será insatisfactoria y no puede obtenerse un rendimiento suficiente. Como contraste, si la tasa de extensión supera un 2,0 %, la propia estructura que se ha formado hasta el momento se romperá y se formarán muchos defectos, con el resultado de que la resistencia se reducirá de manera significativa. Una tasa de extensión más preferible cae dentro del intervalo de un -5,0 % a un 0,5 %.

El haz de fibras de carbono que se obtiene de este modo se somete a un tratamiento de oxidación superficial. Los ejemplos del método de tratamiento superficial incluyen métodos conocidos, es decir, tratamientos de oxidación tales como oxidación electrolítica, oxidación química y oxidación con aire. Puede emplearse uno cualquiera de estos métodos. Un tratamiento de oxidación electrolítica que se usa ampliamente en la industria es el método más preferible debido a que el tratamiento de oxidación superficial puede realizarse de manera estable y el estado de tratamiento superficial puede controlarse mediante la variación de la cantidad de electricidad. En este caso, incluso si la cantidad de electricidad es la misma, el estado de la superficie varía de manera significativa dependiendo del electrolito y la concentración que se emplea del mismo; no obstante, de manera preferible se realiza un tratamiento de oxidación en una solución alcalina acuosa que tiene un pH de más de 7 con una fibra de carbono como un ánodo a la vez que se suministra una cantidad eléctrica de 10 a 200 culombios / g. Los ejemplos de electrolito que se usa de manera preferible incluyen carbonato de amonio, bicarbonato de amonio, hidróxido de calcio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

A continuación, el haz de fibras de carbono se somete a un tratamiento de encolado. El agente de encolado se disuelve en un disolvente orgánico o se dispersa en agua con la ayuda de un emulsionante para preparar una emulsión. La preparación anterior se aplica a un haz de fibras de carbono de acuerdo con un método de inmersión con rodillo, un método de contacto con rodillo, etc. Posteriormente, el haz de fibras de carbono se seca. De esta forma, puede realizarse un tratamiento de encolado. Obsérvese que la cantidad aplicada del agente de encolado que se aplica a la superficie de una fibra de carbono puede controlarse mediante el control de la concentración de la solución de agente de encolado y la cantidad del agente de encolado que se expresa. Además, el secado puede realizarse mediante el uso de por ejemplo, aire caliente, una placa caliente, un rodillo calentado y diversos calentadores por infrarrojos. Posteriormente, el agente de encolado se aplica y se seca y, a continuación, el haz de fibras de carbono se enrolla sobre una bobina.

El método de carbonización que se ha mencionado en lo que antecede se aplica al haz de fibras de precursor y el haz de fibras estabilizadas de la presente invención para obtener un haz de fibras de carbono que tiene un rendimiento mecánico excelente.

En el haz de fibras de carbono de la presente invención, la resistencia de un cabo impregnado con una resina epoxídica y que se mide de acuerdo con la norma JIS R 7608 es de 6000 MPa o más; el módulo elástico de cabo que se mide mediante el método de ASTM es de 250 a 380 GPa; la relación del eje mayor y el eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de una fibra individual perpendicular con respecto a la dirección del eje de la fibra es de 1,00 a 1,01; un diámetro de fibra individual es de 4,0 a 6,0 nm; y el número de huecos que tienen un diámetro de 2 nm o más y de 15 nm o menos y que se encuentran presentes en la sección transversal de una fibra individual en la dirección perpendicular con respecto a la dirección del eje de la fibra es de 1 o más y de 100 o menos. Debido a que el número de huecos es tan bajo como 100 o menos, puede obtenerse un haz de fibras de carbono que tiene una resistencia de cabo extremadamente alta. En particular, en un haz de fibras de carbono que tiene un módulo elástico alto, puede desarrollarse una resistencia de cabo alta. De manera más preferible, el número de huecos es de 50 o menos.

En un haz de fibras de carbono aún más preferible, el diámetro promedio de huecos que satisface un intervalo de diámetro de 2 a 15 nm y que se observan en la sección transversal de una fibra individual perpendicular con respecto a la dirección del eje de la fibra es de 6 nm o menos. El diámetro promedio de 6 nm o menos quiere decir que un agente de aceite de acabado se encontraba presente de manera uniforme sobre un haz de fibras de precursor sin dar lugar a una gran cantidad de permeación local. Al asegurar un diámetro promedio de 6 nm o menos, la resistencia de una fibra de carbono puede desarrollarse de manera estable.

En el haz de fibras de carbono de la presente invención, de manera preferible la suma A (nm²) de las áreas de los huecos que se encuentran presentes en la sección transversal de una fibra individual perpendicular con respecto a la dirección del eje de la fibra es de 2.000 nm² o menos. Además, de manera preferible, en el área desde la superficie de una fibra hasta una profundidad de 150 nm se encuentran presentes unos huecos que se corresponden con un 95 % o más de la suma A (nm²). La presencia de una estructura de este tipo en una fibra individual quiere decir que un agente de aceite de acabado se encuentra presente solo inmediatamente junto a la capa superficial en un haz de fibras de precursor.

En la presente invención, de manera preferible la tenacidad de nudo, que se obtiene al dividir el esfuerzo de rotura a la tracción de un haz de fibras de carbono anudado por el área en sección transversal del haz de fibras (masa y densidad de un haz por unidad de longitud), es de 900 N / mm² o más. De manera más preferible, la tenacidad de nudo es de 1000 N / mm² o más y de manera aún más preferible, de 1100 N / mm² o más. La tenacidad de nudo puede servir como un índice que refleja el rendimiento mecánico de un haz de fibras en una dirección que no sea la dirección del eje de la fibra. En particular, el rendimiento en la dirección perpendicular con respecto al eje de la fibra puede verificarse simplemente mediante la tenacidad de nudo. En el material compuesto, debido a que un material se forma a menudo mediante laminación pseudo-isotrópica, se forma un campo de esfuerzos complicado. En este momento, aparte del esfuerzo de tracción y de compresión en la dirección del eje de la fibra, también se genera un esfuerzo en una dirección que no sea en la dirección del eje de la fibra. Además, si se produce una deformación de velocidad relativamente alta, tal como lo es en una prueba de impacto, el estado del esfuerzo que se genera en el interior del material es sumamente complicado. Por lo tanto, la resistencia en una dirección diferente de la dirección del eje de la fibra se vuelve importante. En consecuencia, si la tenacidad de nudo es de menos de 900 N / mm², no se desarrollará un rendimiento mecánico suficiente en un material pseudo-isotrópico.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá con detalle por medio de ejemplos. Obsérvese que, el rendimiento de las fibras en los ejemplos se mide y se evalúa de acuerdo con el siguiente método.

[1. Medición del grado de hinchamiento de fibra coagulada]

Se toma un haz de fibras que está pasando por una etapa de hilatura. De manera inmediata, el haz de fibras se coloca en una bolsa polietileno sellable y, a continuación, la bolsa se almacena en un refrigerador de 5 °C o menos. El tiempo desde la iniciación del almacenamiento hasta la compleción de la medición del grado de hinchamiento se ajusta para que caiga dentro de 8 horas.

Después de que la pesada de un frasco de pesada que se ha secado previamente, se lleve a cabo mediante una balanza de lectura directa, aproximadamente 3 g de muestra se toman del haz de fibras y se colocan en el frasco de pesada y se miden. La muestra se coloca en un cilindro de deshidratación para una centrifuga de mesa y se coloca en la centrifuga. Después de que se realice un tratamiento centrífugo (deshidratación aproximada) a una tasa de rotación de 3000 rotaciones / minuto durante 10 minutos, la muestra deshidratada se transfiere a un frasco de pesada y se mide. La masa que se mide en el presente documento se considera como masa en húmedo A.

En el caso en el que la muestra aproximadamente deshidratada aún contiene un disolvente, la muestra se lavará lo suficiente con agua y se deshidratará. La muestra aproximadamente deshidratada o la muestra que se ha lavado y deshidratado adicionalmente se transfiere a un frasco de pesada y se seca en una secadora de 105 °C durante 3 horas sin una tapa. El frasco de pesada que tiene la muestra secada en su interior se transfiere a un desecador, se enfría de manera gradual durante de 20 a 30 minutos, y a continuación de lo anterior, se mide la masa del frasco de pesada. La masa que se mide en el presente documento se considera como masa en seco B. El grado de hinchamiento se mide de acuerdo con la siguiente expresión:

El grado de hinchamiento (%) = (A - B) / B x 100 %

[2. Método de medición del grado de hinchamiento de fibra hinchada]

La fibra hinchada que se toma en la etapa de hilatura se usa como una muestra y se mide de la misma forma que el grado de hinchamiento de fibra coagulada.

[3. Observación de la configuración superficial de fibra hinchada]

La fibra hinchada que se toma en la etapa de hilatura se usa como una muestra. El disolvente que está contenido en la fibra hinchada se sustituye con t-butanol y la fibra hinchada se congela con rapidez con nitrógeno líquido. A continuación de lo anterior, la muestra de fibra se mantiene a una temperatura de -30 a -25 °C y se liofiliza bajo una presión reducida de aproximadamente 3 Pa durante 24 horas. La muestra de fibra que se seca de este modo se fija sobre un soporte para muestras para una observación SEM con pasta de carbono y, a continuación, se metaliza por bombardeo atómico platino hasta un espesor de aproximadamente 3 nm con un aparato de metalización por bombardeo atómico. La configuración de la superficie se observa mediante un microscopio electrónico de barrido (nombre de producto: JSM-7400F fabricado por JEOL Ltd.) a un voltaje de aceleración de 3 kV y una ampliación de observación de 50.000 veces.

Los huecos, es decir, las aberturas de la superficie de fibra se miden para determinar la anchura en la dirección circunferencial. Se recuenta el número de huecos que tienen una anchura de más de 10 nm. Las fibras hinchadas de 50 o más se someten a la misma medición. Se obtiene el número total de huecos y el área de observación se mide para obtener el número promedio de huecos por unidad de área (1 μm²) (número promedio de aberturas).

[4. Método de medición de la distribución de poros finos de fibra hinchada]

La fibra hinchada que se toma en la etapa de hilatura se seca de acuerdo con el siguiente método de tratamiento. Para describir esto de manera más específica, una fibra hinchada se fija para que tenga una longitud previamente determinada de tal modo que esta no se deforme debido a la contracción durante el proceso de secado, y a continuación se impregna de forma secuencial en mezclas de solución que contienen agua / t-butanol en una relación de 80 / 20, 50 / 50, 20 / 80, 0 / 100, cada una durante 30 minutos para sustituir el disolvente que está contenido en la fibra hinchada con t-butanol. Posteriormente, la muestra de fibra hinchada se coloca en un matraz y se congela con rapidez en nitrógeno líquido. A continuación de lo anterior, mientras que la temperatura de la muestra se mantiene en el intervalo de -30 a -20 °C, la muestra se liofiliza bajo una presión reducida de 100 Pa o menos durante de 24 a 72 horas.

La muestra del haz de fibra hinchada que se ha liofilizado se corta en piezas de aproximadamente 10 mm de longitud. Se pesan aproximadamente 0,15 g de las piezas de fibra hinchada, y una distribución de poros finos se mide mediante un porosímetro de mercurio (nombre de producto: AutoPore IV fabricado por Shimadzu Corporation) bajo las condiciones de presión atmosférica hasta una presión máxima de 30.000 psia (206,84 MPa). El tamaño de poro fino promedio (nm) se obtiene como un tamaño de poro fino promedio en volumen, que es el tamaño de poro fino ponderado por el volumen de poro fino. Además, el volumen de poro fino total V (ml / g) se obtiene a partir de la cantidad de intrusión de mercurio V_1 (ml / g) que se obtiene a una presión que se corresponde con un tamaño de poro fino de 500 nm y la cantidad de intrusión de mercurio V_2 (ml / g) que se obtiene a una presión que se corresponde con un tamaño de poro fino de 10 nm, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$V = V_2 - V_1$$

[5. Medición de contenido de silicio de un haz de fibras de precursor]

[Aparato de medición]

Espectrómetro de rayos X de fluorescencia: nombre de producto: ZSX100e fabricado por Rigaku Industrial Corp.,
Objetivo: Rh (de tipo con ventana final) 4,0 kW,
Cristal de dispersión: RX4,
Detector: PC (contador proporcional),
Ranura: Convencional,
Diafragma: 10 mm de diámetro,
20: 144,681 grados,
Línea de medición: Si-K α ,
Voltaje de excitación: 50 kV,
Corriente de excitación: 70 mA.

[Método de medición]

Un haz de fibras de precursor se enrolla de manera uniforme alrededor de un tablero de resina acrílica de 20 mm de altura, 40 mm de longitud y 5 mm de anchura, sin dejar espacio, para preparar una muestra de medición y se coloca en el aparato. La intensidad de los rayos X de fluorescencia del silicio se mide mediante un método de análisis con rayos X de fluorescencia convencional. A partir de la intensidad resultante de los rayos X de fluorescencia del silicio del haz de fibras de precursor, el contenido de silicio del haz de fibras se obtiene mediante el uso de una curva de calibración. Los valores de intensidad de las muestras medidas ($n = 10$) se promedian y se usan como un valor de medición.

[6. Medición de estructura superficial no uniforme de fibra de precursor]

Una fibra individual de un haz de fibras de precursor se fija en ambos extremos sobre una placa portamuestras de metal que se aplica a un aparato microscópico de sonda de barrido con pasta de carbono y se mide bajo las siguientes condiciones mediante el microscopio de sonda de barrido. En primer lugar, la imagen de forma de una fibra individual se mide mediante el uso de un microscopio de sonda de barrido. La imagen medida se somete a un análisis de imagen. Diez perfiles en sección transversal en la dirección perpendicular con respecto al eje de la fibra se seleccionan y se miden para obtener la diferencia de altura ($R_p - v$) entre una porción lo más alta y una porción lo más baja de una curva de contorno y la rugosidad promedio de línea central R_a . Diez fibras individuales se someten a medición para obtener un valor promedio.

[Condiciones de medición]

Aparato: estación de sonda SPI4000, SPA400 (unidad fabricada por SII NanoTechnology Inc.,
Modo de barrido: Modo de fuerza dinámica (DFM, *Dynamic force mode*) (medición de imagen de forma),
Sonda: SI-DF-20 fabricada por SII NanoTechnology Inc.,
Rotación: 90° (barrido en la dirección perpendicular con respecto a la dirección del eje de la fibra),
Velocidad de barrido: 1,0 Hz,

Número de píxeles: 512 x 512,

Entorno de medición: Temperatura ambiente, al aire.

Se obtiene una imagen individual por fibra individual de acuerdo con las condiciones anteriores y se analiza mediante un soporte lógico de análisis de imagen (SPIWin) bajo las siguientes condiciones.

5

[Condiciones de análisis de imagen]

La imagen de forma que se obtiene de este modo se somete a [tratamiento plano], [tratamiento de mediana 8] y [corrección de pendiente cúbica]. De esta forma, una imagen superficial curvada se corrige para dar una imagen superficial plana mediante una corrección por ajuste. La imagen superficial plana que se corrige de este modo se analiza para determinar la rugosidad superficial. El perfil de una sección transversal en la dirección perpendicular con respecto al eje de la fibra se mide para obtener la diferencia de altura ($R_p - v$) entre una porción lo más alta y una porción lo más baja de una curva de contorno y para obtener una rugosidad promedio de línea central R_a .

15 [Tratamiento plano]

Este es un tratamiento para eliminar la distorsión y ondulación en la dirección del eje Z, que aparece en unos datos de imagen por elevación, vibración, deformación plástica de un escáner, etc., dicho de otra forma, un tratamiento para eliminar deformaciones de los datos sobre la medición de SPM causadas por un aparato.

20

[Tratamiento de mediana 8]

En una matriz de 3 x 3 alrededor de un punto de datos S que va a tratarse, se realiza un cálculo entre S y de D1 a D8 para sustituir datos de Z de S. De esta forma, se obtiene un efecto de filtro tal como alisado y eliminación de ruido.

25

En el tratamiento de mediana 8, se obtiene un valor medio de los datos de Z de 9 puntos que consisten en S y de D1 a D8 para sustituir S.

30

[Corrección de pendiente cúbica]

35

La corrección de pendiente es una corrección de pendiente mediante la obtención de una superficie curvada a partir de todos los datos de la imagen que va a tratarse mediante una aproximación de mínimos cuadrados, seguido por la realización de un ajuste de una superficie curvada cúbica. Las expresiones (lineal) (cuadrático) y (cúbico) representan las dimensiones de la superficie curvada que va a ajustarse. En la corrección cúbica, se lleva a cabo un ajuste de una superficie curvada cúbica. Debido a la corrección de pendiente cúbica, la curvatura de una fibra a partir de los datos se elimina para obtener una imagen plana.

[7. Medición de la intensidad de difracción de rayos X y grado de orientación de cristal de haz de fibras estabilizadas]

40

Un haz de fibras estabilizadas se corta en unos sitios arbitrarios para obtener unas piezas de fibra que tienen 5 cm de longitud. De estas, se pesan piezas de fibra (12 mg) como piezas de fibra de muestra y se disponen de forma unidireccional de tal modo que las piezas de fibra de muestra se encuentran con precisión en paralelo con respecto al eje de la fibra. De forma más precisa, se prepara un haz de fibras con el fin de satisfacer las condiciones: anchura, que es el tamaño de la fibra en la dirección perpendicular con respecto a la dirección longitudinal: 2 mm; y espesor, que es el tamaño de la fibra en la dirección perpendicular no solo con respecto a la dirección de la anchura sino también con respecto a la dirección longitudinal: uniforme. El haz de fibras se fija mediante la impregnación de ambos extremos del haz de fibras con una solución de acetato de vinilo / metanol, de tal modo que la forma del haz no se perderá. Este se usa como el haz de fibras de muestra que va a someterse a medición.

50

Este se fija sobre un soporte para muestras para la difracción de rayos X de ángulo amplio. La intensidad de difracción en la dirección de la línea ecuatorial se mide mediante un método de transmisión para obtener un perfil de intensidad de difracción (el eje vertical: intensidad de difracción, el eje horizontal: 2θ (unidad: $^\circ$)). A partir del perfil obtenido, se detectan unos valores de pico máximo de intensidad de difracción en la proximidad de $2\theta = 17^\circ$ que se corresponde con una reflexión por poliacrilonitrilo (100) y $2\theta = 25^\circ$ que se corresponde con una reflexión por grafito (002). Cada uno de los valores se considera como la intensidad de pico.

55

Además, el grado de orientación de cristal se obtiene mediante medición del perfil de difracción en cada una de las posiciones de pico de reflexión en la dirección de ángulo azimutal para obtener una anchura de media banda "W" del pico (unidad: $^\circ$) y mediante cálculo de acuerdo con la siguiente expresión.

60

Grado de orientación de cristal (%) = $\{(180 - W) / 180\} \times 100$

El grado de orientación de cristal se mide tomando tres haces de fibras de muestra en la dirección longitudinal del haz de fibras que va a medirse, midiendo un grado de orientación de cristal de cada uno de estos y obteniendo un valor promedio de estos.

65

Obsérvese que, la difracción de rayos X de ángulo amplio se mide mediante un aparato de generación de rayos X de haz de $\text{CuK}\alpha$ (usando un filtro de Ni) fabricado por Rigaku Corporation (nombre comercial: TTR-III, aparato de generación de rayos X de tipo contracátodo rotatorio) que se usa como una fuente de rayos X. Un perfil de

intensidad de difracción se detecta por un contador de centelleo fabricado por Rigaku Corporation. La salida es de 50 kV-300 mA.

[8. Evaluación de las formas en sección transversal de fibra de precursor y fibra de carbono]

La relación del eje mayor y el eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de cada una de las fibras individuales que constituyen un haz de fibras se determina tal como sigue:

Un haz de fibras para su medición se pasa a través de un tubo que está formado por una resina de cloruro de vinilo que tiene un diámetro interior de 1 mm. A continuación, el tubo se corta en la forma de un círculo mediante una cuchilla para preparar muestras. Posteriormente, se permite que la muestra se adhiera a un soporte para muestras de SEM de tal modo que la sección transversal de una fibra esté orientada hacia arriba; se metaliza por bombardeo atómico Au hasta un espesor de aproximadamente 10 nm; y una sección transversal de fibra se observa mediante un microscopio electrónico (nombre de producto: XL20 de tipo de barrido, fabricado por Philips) bajo las siguientes condiciones: un voltaje de aceleración de 7,00 kV y una distancia de desplazamiento de 31 mm, para medir el eje mayor y el eje menor de la sección transversal de la fibra individual.

[9. Evaluación de la propiedad física de cabo de haz de fibras de carbono]

La preparación de una muestra de prueba de cabo de un haz de fibras de carbono impregnado con una resina y la medición de la resistencia de la muestra se realizan de acuerdo con la norma JIS R 7608. No obstante, el módulo elástico se calcula en el intervalo de deformación de acuerdo con las normas ASTM.

[10. Evaluación de los huecos en la sección transversal de haz de fibras de carbono]

Una fibra individual se retira de un haz de fibras de carbono. Para esto, se metaliza por bombardeo atómico platino sobre la superficie de la fibra individual hasta un espesor de 2 a 5 nm mediante el uso de un aparato de metalización por bombardeo atómico y, a continuación, la fibra individual resultante se reviste con carbono hasta un espesor de 100 a 150 nm mediante el uso de un aparato de recubrimiento con carbono. A continuación de lo anterior, se deposita una película de protección de wolframio sobre la fibra individual resultante mediante el uso de un aparato de procesamiento de haz de iones enfocado (nombre de producto: FB-2000A fabricado por Hitachi High-Technologies Corporation) hasta un espesor de aproximadamente 500 nm. Además, se realiza un ataque químico mediante el uso de un haz de iones enfocado a un voltaje de aceleración de 30 kV para obtener una pieza delgada (espesor: de 100 a 150 nm) de fibra que tiene la sección transversal.

La pieza delgada (es decir, una sección transversal de una fibra individual) se observa mediante un microscopio electrónico de transmisión (nombre de producto: H-7600, fabricado por Hitachi High-Technologies Corporation) bajo las siguientes condiciones: un voltaje de aceleración de 100 kV y una ampliación de 150.000 a 200.000 veces.

Además, las porciones vacías, que parecen brillantes en una imagen de TEM, se extraen mediante el uso de un soporte lógico de análisis de imagen (nombre de producto: Image-Pro PLUS, fabricado por Nippon Roper K. K.). De esta forma, el número de huecos "N" se recuenta en la sección transversal general y, de forma simultánea, se mide el área de cada hueco para obtener un diámetro de círculo equivalente "d" (nm). Además, se obtienen la suma "A" (nm²) de las áreas de los huecos y el diámetro de huecos promedio "D" (nm).

Además, la profundidad "T" (nm) de los huecos se obtiene tal como sigue. El área de un hueco se calcula de forma secuencial y acumulativa desde un hueco cerca de la superficie de fibra hacia un hueco que se encuentra presente en la dirección del centro de la fibra. Cuando la suma del área anterior alcanza un 95 % del área "A", la distancia entre la posición del último hueco y la superficie de fibra es "T". Dicho de otra forma, cuando se dibuja un círculo sobre la sección transversal de la fibra individual de tal modo que el área de todos los huecos que se encuentran presentes entre la superficie de fibra y el círculo es de 0,95 A, y cuando el radio del círculo es "r" y el radio de la fibra individual es "R", entonces "T" puede obtenerse de acuerdo con la siguiente expresión:

$$T = R - r.$$

Con respecto a 5 fibras, la medición anterior se lleva a cabo para obtener el valor promedio.

[11. Medición de la tenacidad de nudo de haz de fibras de carbono]

A ambos extremos de un haz de fibras de carbono de 150 mm de longitud, se aplica una porción de agarre de 25 mm de longitud para preparar una muestra de prueba. Al preparar una muestra de prueba, un peso de $0,1 \times 10^{-3}$ N / denier se aplica a unos haces de fibras de carbono dispuestos de forma unidireccional. En la muestra de prueba, se forma un nudo individual virtualmente en el centro. La tensión se realiza a una tasa de cruceta de 100 mm / min.

Un valor de la tenacidad de nudo se obtiene al dividir el esfuerzo de rotura a la tracción por el área en sección transversal (masa y densidad de un haz por unidad de longitud) de un haz de fibras. Se usan doce haces para una prueba. El valor más pequeño y el valor más grande se eliminan y un valor promedio de 10 haces se usa como tenacidad de nudo.

(Ejemplo 1 y ejemplos comparativos 1 a 3)

[Preparación de fibra hinchada y fibra de precursor]

- 5 Se polimerizaron acrilonitrilo y ácido metacrílico de acuerdo con una polimerización suspendida acuosa para obtener un copolímero a base de acrilonitrilo que está formado por una unidad de acrilonitrilo / unidad de ácido metacrílico (98 / 2 % en masa). El polímero resultante se disolvió en dimetil formamida para preparar una masa hilable que tiene una concentración de un 23,5 % en masa.
- 10 La masa hilable se eyectó a partir de una tobera de hilatura que tiene 2000 orificios de eyección de 0,13 mm de diámetro dispuestos en la misma al aire, se pasó a través de un espacio de aproximadamente 4 mm y, a continuación, se eyectó en un coagulante cargado con una solución acuosa que contiene un 79,5 % en masa dimetil formamida y se controló a una temperatura de 15 °C para que se coagulara y para obtener una fibra coagulada. Posteriormente, la fibra coagulada se estiró (de 1,1 a 1,3 veces) al aire y se estiró (de 1,1 a 2,9 veces) en un tanque de estiramiento cargado con una solución acuosa que contiene un 30 % en masa dimetil formamida y se controló a una temperatura de 60 °C. Después del proceso de estiramiento, el haz de fibras en el que se encontraba presente un disolvente se lavó con agua limpia y, a continuación, se estiró (de 1,2 veces a 2,2 veces) en agua caliente de 95 °C.
- 15
- 20 De forma secuencial, se aplicó al haz de fibras un agente de aceite de acabado que contiene siliconas modificadas con amino como componentes principales con el fin de aplicar un 1,1 % en masa, se secó y se densificó. Después de la etapa de secado y de densificación, el haz de fibras se estiró (de 2,2 veces a 3,0 veces) entre rodillos calentados de 180 °C para mejorar adicionalmente la orientación y para realizar la densificación. A continuación de lo anterior, el haz se enrolló para obtener un haz de fibras de precursor. La finura de la fibra de precursor fue de 0,77 dtex. Además, la relación del eje mayor y el eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de una fibra individual fue de 1,005. En este caso, como el agente de aceite de acabado que contiene siliconas modificadas con amino como componentes principales, se usaron los siguientes.
- 25
- 30
 - Silicona modificada con amino; KF-865 (de tipo cadena lateral modificada con mono amino fabricada por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., viscosidad: 110 cSt (25 °C), masa equivalente de amino: 5.000 g / mol, 85 % en masa.
 - Emulsionante; NIKKOL BL-9EX (POE (9) lauril éter, fabricado por Nikko Chemicals Co., Ltd.), 15 % en masa.

[Estabilización, tratamiento de carbonización]

- 35 A continuación, una pluralidad de haces de fibras de precursor se dispusieron en paralelo y se introdujeron en un horno para la estabilización. Se pulverizó aire calentado hasta de 220 °C a 280 °C hacia los haces de fibras de precursor. De esta forma, la estabilización de los haces de fibras de precursor se realizó para obtener haces de fibras estabilizadas que tienen una densidad de 1,342 g / cm³. En este caso, se realizó una extensión de un 5,0 % en el intervalo de densidad de 1,200 g / cm³ a 1,250 g / cm³.
- 40 Además, se realizó una extensión de un 1,5 % en el intervalo de densidad de 1,250 g / cm³ a 1,300 g / cm³. Además, se realizó una extensión de un -0,5 % en el intervalo de densidad de 1,300 g / cm³ a 1,340 g / cm³. La tasa de extensión total se ajustó para que fuera de un 6 % y el tiempo de estabilización se ajustó para que fuera de 70 minutos.
- 45 A continuación, el haz de fibras estabilizadas se alimentó a un primer horno de carbonización que tiene un gradiente de temperatura de 300 a 700 °C en nitrógeno mientras que la tasa de extensión se aumentó en un 4,5 %. El gradiente de temperatura se ajustó para que fuera lineal. El tiempo de tratamiento se ajustó para que fuera de 1,9 minutos.
- 50 Además, se realizó un tratamiento térmico usando un segundo horno de carbonización en el que el gradiente de temperatura se ajustó para que fuera de 1000 a 1250 °C, en una atmósfera de nitrógeno a una tasa de extensión de un -3,8 %. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico usando un tercer horno de carbonización en el que el gradiente de temperatura se ajustó para que fuera de 1250 a 1500 °C, en una atmósfera de nitrógeno a una tasa de extensión de un -0,1 % para obtener un haz de fibras de carbono. La tasa de extensión total de los haces de fibras de carbono a través de los tratamientos en el segundo horno de carbonización y el tercer horno de carbonización se ajustó para que fuera de un -3,9 % y el tiempo de tratamiento se ajustó para que fuera de 3,7 minutos.
- 55

[Tratamiento superficial de fibra de carbono]

- 60 Posteriormente, los haces se alimentaron a una solución de bicarbonato de amonio acuoso al 10 % en masa. La corriente se suministró entre un haz de fibras de carbono que sirve como un ánodo y un contrapolo con el fin de obtener una cantidad de electricidad de 40 culombios por fibra de carbono (1 g) que va a tratarse, se lavó con agua caliente de 90 °C y, a continuación, se secó. A continuación, se aplicó HYDRAN N320 (fabricado por DIC Corporation) en la cantidad de un 0,5 % en masa y se enrolló mediante una bobina para obtener un haz de fibras de carbono. En el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3, la relación del eje mayor y el eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de una fibra de carbono individual fue de 1,005 y el diámetro de la fibra fue de 4,9
- 65

µm.

[Preparación de preimpregnado unidireccional]

- 5 Sobre un papel de liberación de molde recubierto con una resina epoxídica N° 410 (que puede curarse a 180 °C) en la fase B, 156 fibras de carbono del haz liberado de una bobina se dispusieron de forma unidireccional y se pasaron a través de un rodillo de compresión por calor. De esta forma, los haces de fibras de carbono se impregnaron con una resina epoxídica. Una película de protección se laminó sobre los haces de fibras resultantes para preparar preimpregnados dispuestos de forma unidireccional (a los que se hace referencia en el presente documento como
- 10 “preimpregnado UD”) que tienen un contenido de resina de aproximadamente un 33 % en masa, una densidad de fibra de carbono de 125 g / m² y una anchura de 500 mm.

[Moldeo de un tablero de material laminado y evaluación del rendimiento mecánico]

- 15 Un tablero de material laminado se preparó mediante el uso de los preimpregnados UD anteriores y la resistencia a la tracción del tablero de material laminado con un ángulo de 0° se evaluó mediante el método de evaluación de acuerdo con la norma ASTM D3039.
- Las condiciones de estiramiento en la etapa de hilatura se muestran en la tabla 1.

20 [Tabla 1]

Tabla 1

	Condiciones de hilatura							
	Baño de coagulación		Al aire	Tanque de estiramiento (que contiene una solución acuosa caliente de disolvente orgánico)			En agua caliente	Estiramiento con calor
	Temperatura (°C)	Concentración (%)	Relación de estiramiento	Temperatura (°C)	Concentración (%)	Relación de estiramiento	Relación de estiramiento	Relación
Ejemplo 1	15	79,5	1,1	60	30	3,0	1,2	2,6
Ej. compar. 1	15	79,5	1,2	60	30	1,1	2,2	3,0
Ej. compar. 2	15	79,5	1,3	60	30	1,7	1,8	2,2
Ej. compar.	15	79,5	1,3	60	30	2,0	1,5	2,6
Ejemplo 2	10	79,5	1,1	60	30	2,5	1,4	2,6
Ejemplo 3	10	79,5	1,1	60	30	3,0	1,2	2,6
Ejemplo 4	5	79,5	1,1	60	30	3,0	1,2	2,6
Ejemplo 5	0	79,5	1,1	60	30	3,0	1,2	2,6
Ejemplo 6	-5	79,5	1,1	60	30	3,0	1,2	2,6
Ejemplo 7	20	79,5	1,1	60	30	3,0	1,2	2,6
Ejemplo 8	10	78,0	1,1	60	30	3,0	1,2	2,6
Ejemplo 9	10	79,0	1,1	60	30	3,0	1,2	2,6
Ejemplo 10	10	81,0	1,1	60	30	3,0	1,2	2,6
Ejemplo 11	10	79,5	1,1	50	30	3,0	1,2	2,6
Ejemplo 12	10	79,5	1,1	75	30	3,0	1,2	2,6
Ejemplo 13	10	79,5	1,1	60	40	3,0	1,2	2,6
Ejemplo 14	10	79,5	1,1	70	40	3,0	1,2	2,6
Ejemplo 15	10	79,5	1,1	70	60	3,5	1,3	2,8
Ejemplo 16	10	79,5	1,1	60	60	3,5	1,3	2,8
Ej. compar. 4	10	79,5	1,1	60	20	3,0	1,2	2,6
Ej. compar. 5	10	79,5	1,1	35	30	3,0	1,2	2,6
Ej. compar. 6	25	79,5	1,1	60	30	3,0	1,2	2,6
Ej. compar. 7	15	83,0	1,1	60	30	3,0	1,2	2,6
Ej. compar. 8	10	76,0	1,1	60	30	3,0	1,2	2,6
Ej. compar. 9	5	77,0	1,1	60	0	2,0	2,0	1,9
Ejemplo 29	10	78,5	1,1	60	30	3,0	1,2	2,6
Ejemplo 30	10	80,5	1,1	60	30	3,0	1,2	2,6
Ejemplo 31	10	79,5	1,1	60	30	3,0	0,99	3,0

[Evaluación de la fibra]

Se realizaron una medición del grado de hinchamiento de las fibras coaguladas y las fibras hinchadas que se obtienen, una medición de la anchura de abertura superficial de las fibras hinchadas, una medición de los rayos X de ángulo amplio de los haces de fibras de precursor, una evaluación de TMA, una medición de los rayos X de ángulo amplio de la fibra estabilizada, una medición de la resistencia de cabo y el módulo elástico de las fibras de carbono, una observación de los huecos en la sección transversal de las fibras de carbono y una medición de la tenacidad de nudo. Los resultados se muestran en la tabla 2. Se confirmó que una fibra de carbono del ejemplo 1 tiene un rendimiento mecánico alto.

[Tabla 2]

[Tabla 2-1]

Tabla 2-1

	Fibra coagulada		Fibra hinchada				Haz de fibras de precursor		Haz de fibras estabilizadas		
	Grado de hinchamiento	Grado de hinchamiento	Tamaño de poro fino promedio	Poros fino total	Número promedio de poros	Cantidad residual de Si después de la extracción	Configuración superficial de AFM		Medición de difracción de rayos X de ángulo amplio		
							Rp - v (nm)	Ra (nm)	B / A	Grado de orientación (17°)	Grado de orientación (25°)
	% en masa	% en masa	nm	ml / g	poros / μ m ²	ppm					
Ejemplo 1	118	74	40,9	0,4	0,4	254	70	7,2	1,39	81,3	79,7
Ej. compar. 1	118	90	45	0,48	5,5	458	45	5	1,16	77,8	77,5
Ej. compar. 2	118	82	44,1	0,46	5	432	55	6	1,24	77,6	77,9
Ej. compar. 3	118	75	43,2	0,46	3,3	305	65	7	1,33	80,2	79
Ejemplo 2	115	80	40,3	0,43	1,5	142	61	6,7	1,36	80,8	79,4
Ejemplo 3	115	72	38,7	0,41	1,9	137	63	7,1	1,38	81,5	79,8
Ejemplo 4	114	70	36,2	0,4	0,6	137	61	6,6	1,37	81,6	79,8
Ejemplo 5	110	66	35	0,41	0,6	127	56	6,2	1,36	81,6	79,6
Ejemplo 6	100	63	35,1	0,39	0,6	122	51	5,9	1,38	81,7	79,9
Ejemplo 7	140	77	39,1	0,43	1	295	90	9,1	1,35	80,9	79,2
Ejemplo 8	155	96	54,1	0,54	0,3	117	45	4,2	1,37	81,6	79,8
Ejemplo 9	130	84	47,9	0,49	1,8	122	55	6,1	1,36	81,4	79,81
Ejemplo 10	115	71	33,4	0,34	2	142	50	5,2	1,35	80,7	9,5
Ejemplo 11	115	71	36,7	0,4	1,8	117	59	6,7	1,35	81,3	79,7
Ejemplo 12	115	74	40,7	0,4	1,4	127	72	7,9	1,34	81,2	79,7
Ejemplo 13	115	69	38,8	0,39	1,1	112	67	7,6	1,34	81,1	79,3
Ejemplo 14	115	68	38,1	0,4	1,2	117	75	8,2	1,35	81,2	79,4
Ejemplo 15	115	67	39,4	0,42	0,9	122	86	9,3	1,41	82,2	80,2
Ejemplo 16	115	67	38,6	0,41	0,5	112	81	8,6	1,42	82,1	80,3
Ej. compar. 4	115	81	36,6	0,41	4	315	51	5,2	1,28	80	78,8
Ej. compar. 5	115	66	35	0,37	4,8	330	54	5,5	1,25	79,8	78,9
Ej. compar. 6	165	90	45,4	0,44	5,2	447	110	11,6	1,25	79,8	78,5
Ej. compar. 7	110	69	37	0,28	3,1	315	103	10,4	1,27	79,4	78,1
Ej. compar. 8	190	105	69,1	0,63	0,2	40	25	2,5	1,25	79,2	78,2
Ej. compar. 9	170	110	58,1	0,57	0,2	49	32	2,9	1,14	77,4	76,9
Ejemplo 29	140	86	48	0,48	0,7	128	50	4,7	1,36	81,5	79,81
Ejemplo 30	115	71	32,5	0,37	1,8	140	52	5	1,36	81,1	79,6
Ejemplo 31	115	70	37,1	0,39	1,7	130	60	6,9	1,38	81,5	79,8

[Tabla 2-2]

Tabla 2-2

	Haz de fibras de carbono							Resistencia a la tracción de tablero de material laminado a 0°
	Resistencia de cabo	Módulo elástico de cabo	Número de huecos	Diámetro promedio de los huecos	Suma de las áreas	Profundidad de hueco	Resistencia de nudo	(en términos de un 60 % en vol.)
	MPa	GPa	huecos	nm	nm ²	nm	N / mm2	MPa
Ejemplo 1	6790	319	66	5,6	1.800	23	1100	3370
Ej. compar. 1	5300	320	525	6,3	24.400	168	750	2550
Ej. compar. 2	5780	320	284	6,3	8.900	72	800	2800
Ej. compar. 3	6410	320	96	5,6	1.900	65	950	3150
Ejemplo 2	6670	322	55	5	900	33	980	
Ejemplo 3	6880	321	30	4,7	580	25	1080	3500
Ejemplo 4	6570	319	35	5,5	830	40	1030	
Ejemplo 5	6520	320	37	5,5	850	26	1010	
Ejemplo 6	6530	321	33	5,4	820	15	980	
Ejemplo 7	6570	322	90	5,6	1750	30	1020	
Ejemplo 8	6230	320	21	5,1	440	17	1050	3120
Ejemplo 9	6640	321	36	4,8	660	23	1100	3350
Ejemplo 10	6430	322	98	5,1	2.100	55	990	
Ejemplo 11	6920	321	64	5,2	1.500	45	1070	3520
Ejemplo 12	6820	320	13	5,2	310	20	1090	
Ejemplo 13	6950	320	37	4,7	680	15	1120	
Ejemplo 14	7050	321	50	5,3	1.300	31	1120	3600
Ejemplo 15	7110	322	44	5,1	1.100	33	1110	3600
Ejemplo 16	7080	322	29	4,5	590	36	1130	
Ej. compar. 4	5590	319	400	6,3	6.000	59	780	2710
Ej. compar. 5	5850	318	210	6,3	7.500	46	850	2830
Ej. compar. 6	5290	321	480	6,4	23.000	182	760	2540
Ej. compar. 7	5780	320	220	6,4	8.000	161	790	2780
Ej. compar. 8	5700	318	16	5	300	9	860	2800
Ej. compar. 9	5850	319	18	5	480	12	820	
Ejemplo 29	6580	321	26	5,1	500	21	1060	
Ejemplo 30	6620	320	80	5,1	1700	45	1030	
Ejemplo 31	6750	320	28	4,6	560	23	1050	

5

(Ejemplos 2 a 16 y ejemplos comparativos 4 a 9)

Se obtuvieron fibras hinchadas y haces de fibras de precursor de la misma forma que en el ejemplo 1 excepto por que se cambiaron parcialmente las condiciones de la etapa de hilatura. La finura de una fibra de precursor se ajustó para que fuera de 0,77 dtex y la relación del eje mayor y el eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de una fibra individual fue de 1,005. Posteriormente, se produjeron haces de fibras de carbono en las mismas condiciones de carbonización. La relación del eje mayor y el eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de una fibra de carbono individual fue de 1,005 y el diámetro de la fibra fue de 4,9 µm.

10

Las condiciones para la etapa de hilatura se muestran en la tabla 1 y los resultados de evaluación de los haces de fibras individuales se muestran en la tabla 2, de forma colectiva.

15

(Ejemplos 17 a 20)

Se prepararon haces de fibras de carbono en las mismas condiciones que en el ejemplo 14 mediante el uso del haz de fibras de precursor que se obtiene en el ejemplo 14 excepto por que solo se cambiaron las condiciones de tratamiento térmico del segundo y el tercer hornos de carbonización. Las propiedades y condiciones de tratamiento térmico de los haces de fibras de carbono se muestran en la tabla 3.

20

[Tabla 3]

Tabla 3

Haz de fibras de carbono	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20
Condiciones de temperatura del segundo horno de carbonización (°C)	1050-1300	1050-1250	1100-1450	1100-1550
Tasa de extensión en el segundo horno de carbonización (%)	-3,6 %	-3,7 %	-3,5 %	-3,3 %
Condiciones de temperatura del tercer horno de carbonización (°C)	-	1350-1550	1500-1700	1600-1850
Tasa de extensión en el tercer horno de carbonización	-	-0,1 %	0,0 %	0,5 %
Tiempo de tratamiento total en los hornos de carbonización (min)	1,9	3,7	3,7	3,7
Eje mayor / eje menor de la sección transversal	1,005	1,005	1,005	1,005
Diámetro de fibra individual (µm)	5,0	4,9	4,8	4,7
Resistencia de cabo (MPa)	6300	6550	6300	6150
Módulo elástico de cabo (GPa)	260	335	355	375
Número de huecos N (huecos)	56	45	32	24
Diámetro promedio de los huecos (nm)	5,4	5,1	4,5	3,0
Suma de las áreas (nm ²)	1400	990	500	210
Profundidad de hueco (nm)	31	35	28	16
Tenacidad de nudo (N / mm ²)	1190	1150	1010	950

5 (Ejemplos 21 a 25 y ejemplos de referencia 1 y 2)

Un haz de fibras de precursor se obtuvo en las mismas condiciones de hilatura que en el ejemplo 14 excepto por que solo se cambió la finura de una fibra individual. Se prepararon haces de fibras de carbono en las mismas condiciones de carbonización que en el ejemplo 15 mediante el uso del haz de fibras de precursor que se ha obtenido en lo que antecede excepto por que solo se cambiaron las condiciones de tratamiento térmico del segundo y el tercer hornos de carbonización. Las fibras de precursor, las propiedades y condiciones de tratamiento térmico de los haces de fibras de carbono se muestran en la tabla 4.

[Tabla 4]

15

Tabla 4

Haz de fibras de carbono	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo de referencia 1	Ejemplo de referencia 2
Finura de fibra de precursor individual (dtex)	0,52	0,6	0,70	0,9	1,0	0,45	1,1
Condiciones de temperatura del segundo horno de carbonización (°C)	1000-1250	1000-1250	1000-1250	1000-1250	1000-1250	1000-1250	1000-1250
Tasa de extensión en el segundo horno de carbonización (%)	-3,8 %	-3,8 %	-3,8 %	-3,8 %	-3,8 %	-3,8 %	-3,8 %
Condiciones de temperatura del tercer horno de carbonización (°C)	1250-1400	1250-1430	1250-1450	1250-1550	1250-1600	1250-1380	1250-1650
Tasa de extensión en el tercer horno de carbonización (%)	-0,1 %	-0,1 %	-0,1 %	-0,1 %	-0,1 %	-0,1 %	-0,1 %
Tiempo de tratamiento total en los hornos de carbonización (min)	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
Eje mayor / eje menor de la sección transversal	1,005	1,005	1,005	1,005	1,005	1,005	1,005
Resistencia de cabo (MPa)	6350	6700	7250	6700	6200	5700	5750
Módulo elástico de cabo (GPa)	318	320 _j	322	318	317	321	319
Número de huecos N (huecos)	26	21	39	43	68	35	65
Diámetro promedio de los huecos (nm)	5,1	4,7	6,1	4,8	5,6	5,0	4,8
Suma de las áreas (nm ²)	886	510	1200	990	1500	880	1400
Profundidad de hueco (nm)	25	30	39	35	32	22	37
Tenacidad de nudo (N / mm ²)	920	1090	1120	1050	950	760	810

(Ejemplos 26 a 28 y ejemplos de referencia 3 y 4)

- 5 Un haz de fibras de precursor se preparó en las mismas condiciones que en el ejemplo 14 excepto por que se cambiaron los tipos de siliconas modificadas con amino de los agentes de aceite de acabado, y posteriormente se prepararon haces de fibras de carbono. El tipo de siliconas modificadas con amino que se usan y las propiedades de las fibras de precursor y los haces de fibras de carbono se muestran en la tabla 5.

[Tabla 5]

Tabla 5

	Producto N°		Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo 28	Ejemplo de referencia 3	Ejemplo de referencia 4
Silicona modificada con amino	Fabricante		KF-868	KF-860	KF-861	KF-393	KF-8004
			Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.	Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.
	Tipo		Tipo cadena lateral modificada con mono amino	Tipo cadena lateral modificada con diamino	Tipo cadena lateral modificada con diamino	Tipo cadena lateral modificada con diamino	Tipo cadena lateral modificada con diamino
	Viscosidad cinemática	cSt (25 °C)	90	250	3500	70	800
Haz de fibras de precursor	Peso equivalente de amino	g / mol	8800	7600	2000	350	1500
	Cantidad de Si residual después de la extracción	ppm	125	105	100	250	190
	Resistencia de cabo	MPa	6980	7060	7100		
Haz de fibras de carbono	Módulo elástico de cabo	GPa	321	320	321	Fallo de producción, debido a enrollado de la fibra en un horno para la estabilización	Fallo de producción, debido a enrollado de la fibra en un horno para la estabilización
	Número de huecos	huecos	60	45	20		
	Diámetro promedio de los huecos	nm	5,4	5,1	4,2		
	Suma de las áreas	nm ²	1.600	1.100	400		
	Profundidad de hueco	nm	28	19	14		
	Resistencia de nudo	N / m ²	1080	1100	1150		

(Ejemplos 29 a 31)

5 Se obtuvieron fibras hinchadas y haces de fibras de precursor de la misma forma que en el ejemplo 1 excepto por que se cambiaron parcialmente las condiciones de la etapa de hilatura. La finura de las fibras de precursor se ajustó para que fuera de 0,77 dtex. La relación del eje mayor y el eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de una fibra individual fue de 1,005. Posteriormente, se produjeron haces de fibras de carbono en las mismas condiciones de carbonización. La relación del eje mayor y el eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de una fibra de carbono individual fue de 1,005 y el diámetro de la fibra fue de 4,9 μm .
 10 Las condiciones de la etapa de hilatura se muestran en la tabla 1 y los resultados de evaluación de los haces de fibras individuales se muestran en la tabla 2.

Susceptibilidad de aplicación industrial

15 El haz de fibras de carbono de la presente invención puede usarse como un material de construcción para aviones, cuerpos en movimiento a alta velocidad, etc.

REIVINDICACIONES

1. Una fibra hinchada de acrilonitrilo para una fibra de carbono que tiene unas aberturas de 10 nm o más de anchura en la dirección circunferencial de la fibra hinchada con una relación en el intervalo de 0,3 aberturas / μm^2 o más y de 2 aberturas / μm^2 o menos sobre la superficie de la fibra hinchada, y que no se trata con un agente de aceite de acabado.
2. La fibra hinchada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que, en una distribución de poros finos que se mide mediante un método de introducción a presión de mercurio, un tamaño de poro fino promedio es de 55 nm o menos y un volumen de poro fino total es de 0,55 ml / g o menos.
3. La fibra hinchada de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que un polímero que constituye la fibra hinchada es un copolímero a base de acrilonitrilo que contiene una unidad de acrilonitrilo en una cantidad de un 96,0 % en masa o más y de un 99,7 % en masa o menos y una unidad de hidrocarburo insaturado que tiene por lo menos un grupo carboxilo o un grupo éster en una cantidad de un 0,3 % en masa o más y de un 4,0 % en masa o menos como componentes esenciales.
4. Un método de producción de una fibra hinchada, que incluye:
 - [1] una etapa de preparación de una masa hilable a una temperatura de 50 °C o más y de 70 °C o menos mediante la disolución de un copolímero a base de acrilonitrilo, que se obtiene mediante copolimerización de acrilonitrilo en una cantidad de un 96,0 % en masa o más y de un 99,7 % en masa o menos y un hidrocarburo insaturado que tiene por lo menos un grupo carboxilo o un grupo éster en una cantidad de un 0,3 % en masa o más y de un 4,0 % en masa o menos, como componentes esenciales, en un disolvente orgánico en una concentración en el intervalo de un 20 % en masa o más y de un 25 % en masa o menos;
 - [2] una etapa de obtención de un haz de fibras coaguladas que contiene el disolvente orgánico mediante eyección de la masa hilable a partir de orificios de eyección al aire mediante el uso de un método de hilatura en seco - en húmedo, seguido por coagulación en un baño de coagulación que está constituido por una solución acuosa que contiene un disolvente orgánico en una concentración de un 78,0 % en masa o más y de un 82,0 % en masa o menos, a una temperatura de -5 °C o más y de 20 °C o menos;
 - [3] una etapa de estiramiento del haz de fibras coaguladas al aire con una relación en el intervalo de 1,0 vez o más y de 1,25 veces o menos, seguido por estiramiento adicional en una solución acuosa caliente que contiene un disolvente orgánico, siendo una relación de estiramiento total de ambos procesos de estiramiento de 2,6 veces o más y de 4,0 veces o menos, en el que de manera preferible el disolvente orgánico es o bien dimetil formamida o bien dimetil acetamida; y
 - [4] una etapa de retirar posteriormente el disolvente con agua caliente y estiramiento adicional en agua caliente con una relación de 0,98 veces o más y de 2,0 veces o menos.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que una relación de estiramiento en la solución acuosa caliente es de 2,5 veces o más y de 4,0 veces o menos.
6. Un haz de fibras de precursor para una fibra de carbono que está formada por un copolímero de acrilonitrilo, que se obtiene mediante copolimerización de acrilonitrilo en una cantidad de un 96,0 % en masa o más y de un 99,7 % en masa o menos y un hidrocarburo insaturado que tiene por lo menos un grupo carboxilo o un grupo éster en una cantidad de un 0,3 % en masa o más y de un 4,0 % en masa o menos, como componentes esenciales, y que tiene un contenido de silicio de 1700 ppm o más y de 5000 ppm o menos cuando el haz de fibras se trata con un agente de aceite de acabado que contiene compuestos de silicona como componentes principales, en el que el contenido de silicio es de 50 ppm o más y de 300 ppm o menos después de que el agente de aceite de acabado se elimine por lavado con metil etilcetona mediante el uso de un aparato de extracción Soxhlet durante 8 horas.
7. El haz de fibras de precursor de acuerdo con la reivindicación 6, en el que una finura de una fibra individual es de 0,5 dtex o más y de 1,0 dtex o menos; la relación del eje mayor y el eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de una fibra individual es de 1,00 o más y de 1,01 o menos; no se encuentra presente estructura no uniforme superficial alguna que se extienda en la dirección del eje de la fibra de una fibra individual; la diferencia de altura ($R_p - v$) entre una porción lo más alta y una porción lo más baja es de 30 nm o más y de 100 nm o menos; y una rugosidad promedio de línea central (R_a) es de 3 nm o más y de 10 nm o menos.
8. Un método de producción de un haz de fibras de precursor para una fibra de carbono que es un método seleccionado de entre (i) y (ii):
 - (i) un método que incluye la aplicación de un agente de aceite de acabado que contiene compuestos de silicona como componentes principales a un haz de la fibra hinchada que se obtiene mediante cualquiera de los métodos de acuerdo con las reivindicaciones 4 y 5, en una cantidad de un 0,8 % en masa o más y de un 1,6 % en masa o menos sobre la base de un 100 % en masa de la fibra hinchada, seguido por secado y, a continuación, estiramiento mediante un método de estiramiento en caliente o un método de estiramiento con vapor de agua con una relación en el intervalo de 1,8 veces o más y de 6,0 veces o menos;
 - (ii) un método mediante la aplicación de un agente de aceite de acabado que contiene compuestos de silicona como componentes principales a un haz de la fibra hinchada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a

3.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, punto (i), en el que como el compuesto de silicona, se usa un compuesto de silicona modificada con amino que satisface las siguientes condiciones (1) y (2):

- (1) la viscosidad cinemática a 25 °C es de 50 cSt o más y de 5000 cSt o menos, y
- (2) la masa equivalente de amino es de 1.700 g / mol o más y de 15.000 g / mol o menos.

10. Un método de producción de un haz de fibras estabilizadas que incluye alimentar el haz de fibras de precursor que se obtiene mediante el método de acuerdo con la reivindicación 8, (punto ii), o el haz de fibras de precursor de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, a un horno de tipo de circulación de aire caliente para la estabilización a una temperatura de 220 a 260 °C durante 30 minutos o más y 100 minutos o menos, aplicando de ese modo un tratamiento térmico a una tasa de extensión de un 0 % o más y de un 10 % o menos bajo una atmósfera oxidante, y satisfaciendo el método las siguientes condiciones:

- (1) la relación de intensidad (B / A) del pico A ($2\theta = 25^\circ$) y el pico B ($2\theta = 17^\circ$) en la dirección de la línea ecuatorial, que se determina mediante una medición de difracción de rayos X de ángulo amplio del haz de fibras, es de 1,3 o más,
- (2) el grado de orientación del pico B es de un 80 % o más,
- (3) el grado de orientación del pico A es de un 79 % o más, y
- (4) la densidad es de 1,335 g / cm³ o más y de 1,360 g / cm³ o menos.

11. El método de producción del haz de fibras estabilizadas de acuerdo con la reivindicación 10, en el que un tratamiento de extensión se realiza por separado en por lo menos tres conjuntos de condiciones: una tasa de extensión de un 3,0 % o más y de un 8,0 % o menos con una densidad de fibra en el intervalo de 1,200 g / cm³ o más y de 1,260 g / cm³ o menos; una tasa de extensión a un 0,0 % o más y un 3,0 % o menos con una densidad de fibra en el intervalo de 1,240 g / cm³ o más y de 1,310 g / cm³ o menos; y una tasa de extensión de un -1,0 % o más y de un 2,0 % o menos con una densidad de fibra en el intervalo de 1,300 g / cm³ o más y de 1,360 g / cm³ o menos.

12. Un haz de fibras de carbono, en el que una resistencia de un cabo impregnado con una resina epoxídica y que se mide de acuerdo con la norma JIS R 7608 es de 6000 MPa o más; un módulo elástico de cabo que se mide mediante un método de ASTM es de 250 a 380 GPa; la relación del eje mayor y el eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de una fibra individual perpendicular con respecto a la dirección del eje de la fibra es de 1,00 a 1,01; el diámetro de una fibra individual es de 4,0 a 6,0 μm; y el número de huecos que tienen un diámetro de 2 nm o más y de 15 nm o menos que se encuentran presentes en la sección transversal de una fibra individual perpendicular con respecto a la dirección del eje de la fibra es de 1 o más y de 100 o menos.

13. El haz de fibras de carbono de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el diámetro promedio de los huecos es de 6 nm o menos.

14. El haz de fibras de carbono de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que la suma A (nm²) de las áreas de los huecos es de 2.000 nm² o menos.

15. El haz de fibras de carbono de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, en el que unos huecos que se corresponden con un 95 % o más de la suma A (nm²) de las áreas de los huecos, que se encuentran presentes en la sección transversal de una fibra individual perpendicular con respecto a la dirección del eje de la fibra, se encuentran presentes en un área desde la superficie de la fibra hasta una profundidad de 150 nm.

16. El haz de fibras de carbono de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que la fibra de carbono tiene una tenacidad de nudo de 900 N / mm² o más.

17. Un método de producción de un haz de fibras de carbono, que incluye tratar el haz de fibras de precursor de acuerdo con la reivindicación 7, o el haz de fibras de precursor que se obtiene mediante el método de acuerdo con la reivindicación 8, punto (i), o 9, con calor bajo una atmósfera oxidante para obtener un haz de fibras estabilizadas que tiene una densidad de 1,335 g / cm³ o más y de 1,355 g / cm³ o menos; a continuación, realizar un calentamiento en un primer horno de carbonización que tiene un gradiente de temperatura de 300 °C o más y de 700 °C o menos bajo una atmósfera inerte a la vez que se extiende la tasa de extensión hasta una tasa de un 2 % o más y de un 7 % o menos durante de 1,0 minuto o más a 3,0 minutos o menos; y realizar posteriormente un tratamiento térmico en por lo menos un horno de carbonización que tiene un gradiente de temperatura desde 1000 °C hasta una temperatura deseada bajo una atmósfera inerte a la vez que se extiende la tasa de extensión hasta una tasa de un -6,0 % o más y de un 2,0 % o menos durante 1,0 minuto o más y 5,0 minutos o menos.