

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 650**

51 Int. Cl.:

D01F 9/22 (2006.01)

D01F 6/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2010 E 10786212 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015 EP 2441866**

54 Título: **Haz de fibras de carbono que desarrolla un rendimiento mecánico excelente**

30 Prioridad:

10.06.2009 JP 2009139336

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:

**SUGIURA, NAOKI;
OKUYA, TAKAHIRO;
HASHIMOTO, HIROSHI;
OOKI, ISAO;
MATSUMURA, HIROKO;
HATA, MASAHIRO;
WAKABAYASHI, KOUKI y
HATAYAMA, AKITO**

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 534 650 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

Haz de fibras de carbono que desarrolla un rendimiento mecánico excelente

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 se usa en particular para obtener una resina reforzada con fibra usando una resina resistente al calor de alta tenacidad como una matriz para su uso en la construcción de aviones.

10

Antecedentes de la técnica

Convencionalmente, con el fin de mejorar las características mecánicas de 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 moldeo compuesto formado de 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 moldeo 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.

Por ejemplo, la literatura de patente 1 propone un método de estiramiento una fibra coagulada que aún contiene un disolvente en un baño de estirado 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 acrílicas que se usa como un precursor de una fibra de carbono 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 estirado con disolvente que posibilita un proceso de estirado 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 extrae con presión con rapidez del filamento de forma simultánea tras 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.

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 suprime la formación de puntos de defecto. 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 punto defectuoso 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.

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 una solución de aceite entra en la porción de capa superficial de una fibra e inhibe la densificación, una técnica para suprimir la permeación de una solución de aceite al centrarse en huecos microscópicos de la porción de capa superficial. No obstante, tanto una técnica para suprimir la entrada de una solución de aceite como una técnica para suprimir la formación de puntos defectuosos 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 suprimir de forma estable la entrada de una solución de aceite 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.

El documento EP 1 837424 A1 se refiere a una fibra de carbono que tiene una distribución de módulos de filamento individual estrecha, a un método de producción de fibra de carbono capaz de producir dicha fibra de carbono y a un agente oleoso para una fibra de precursor de fibra de carbono que se usa en dicho método de producción.

El documento US 6 641 91581 se refiere a un haz de fibras de acrilonitrilo para un precursor de fibra de carbono, y a un proceso para producir un haz de fibras de acrilonitrilo para un precursor de fibra de carbono que comprende las etapas de descargar una solución de alimentación de hilatura de un polímero de acrilonitrilo para preparar una fibra coagulada, estirar la fibra coagulada y, a continuación, tensar la fibra coagulada.

Lista de citas**Literaturas de patente**

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

10 Sumario de la invención**Problema técnico**

- 15 Un objeto de la presente invención es la provisión de un haz de fibras de carbono para obtener una resina reforzada con fibra que tiene unas características mecánicas elevadas.

Solución al problema

- 20 El objeto se logra por la invención que se expone en lo sucesivo.
 La presente invención se dirige a un haz de fibras de carbono formado de fibras de carbono individuales, cada una de las cuales no tiene estructura superficial no uniforme alguna de una longitud de 0,6 μm o más que se extienda en la dirección longitudinal de la fibra individual; que tiene una estructura no uniforme que tiene una diferencia en altura ($R_p - v$) de 5 a 25 nm entre la porción lo más alta y la porción lo más baja de la superficie de la fibra individual y una rugosidad promedio R_a de 2 a 6 nm, y que tiene una relación del eje mayor con respecto al eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de la fibra individual de 1,00 a 1,01, en el que una masa de la fibra individual por unidad de longitud cae dentro del intervalo de 0,030 a 0,042 mg / m, una resistencia de cabo medida de acuerdo con la norma JIS R7601 es de 5900 MPa o más, un módulo de elasticidad de cabo medido mediante el método de ASTM es de 250 a 380 GPa y una tenacidad de nudo es de 900 N / mm^2 o más.
 Obsérvese que la tenacidad de nudo puede obtenerse al dividir el esfuerzo de rotura a la tracción de un haz de
 30 fibras de carbono anudado por el área en sección transversal del haz de fibras (masa y densidad por unidad de longitud).

Efectos ventajosos de la invención

- 35 De acuerdo con el haz de fibras de carbono de la presente invención, es posible proporcionar una resina reforzada con fibra que tiene unas características mecánicas elevadas.

- Además, un haz de fibras de carbono que tiene un rendimiento incluso mejor se obtiene mediante la adquisición de una "energía superficial de la superficie formada por fractura" tal, que esta alcance 30 N / m o más.

- 40 Además, un material compuesto de fibra de carbono que tiene un rendimiento mecánico extremadamente alto puede obtenerse mediante la formación de un haz de fibras de carbono que tiene un valor de ipa de 0,05 a 0,25 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$ que se obtiene mediante un método de medición electroquímica (voltametría cíclica), y en el que la cantidad de un grupo funcional que contiene oxígeno (O1S / C1S) en una superficie de fibra de carbono, que se obtiene por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, se encuentra dentro del intervalo de 0,05 a 0,10.

Descripción de realizaciones

- 50 La estructura superficial no uniforme presente sobre la superficie de una fibra de carbono y que se extiende en la dirección longitudinal de la misma y un agente de encolado unido sobre la superficie desempeñan unos papeles muy importantes en el desarrollo de características mecánicas de un material de resina reforzada con fibra que usa la fibra de carbono como un material de refuerzo. Esto es debido a que la estructura superficial no uniforme y el agente de encolado unido sobre la superficie están implicados directamente en la formación de la fase de interfase entre una fibra de carbono y una resina así como características de las mismas. El rendimiento mecánico del material de resina reforzada con fibra se ve influido por el rendimiento de cada uno de los tres factores constituyentes, es decir, la fibra, la resina de matriz y la fase de interfase. Incluso si solo uno de los tres factores es poco satisfactorio, el material de resina reforzada con fibra no puede desarrollar un rendimiento mecánico excelente.

- (Estructura superficial no uniforme de una fibra individual que se extiende en la dirección longitudinal)

- 60 Una fibra de carbono que se obtiene mediante un método de fabricación general para un haz de fibras de carbono tiene, en general, una estructura superficial no uniforme que se forma casi en paralelo con respecto a la dirección del eje de fibra. La estructura no uniforme tiene una estructura de ondulación que se encuentra casi en paralelo con respecto al eje de fibra y que se extiende en el eje de fibra. La profundidad de la estructura no uniforme es por lo general de aproximadamente 50 nm a varios cientos de nm y la longitud de la misma es por lo general de aproximadamente 0,6 μm a varios μm y, en ocasiones, de varias decenas de μm . Una estructura superficial no

uniforme de este tipo se denomina por lo general como arruga superficial.

El haz de fibras de carbono de la presente invención no tiene una estructura superficial no uniforme que tenga una longitud de 0,6 μm o más y que se extienda en la dirección longitudinal de una fibra individual.

5 Por el contrario, el haz de fibras de carbono de la presente invención tiene una estructura no uniforme que es más pequeña que la estructura no uniforme que se ha mencionado en lo que antecede sobre la superficie de una fibra individual. La profundidad de la estructura superficial no uniforme presente sobre una fibra de carbono individual se define por la diferencia en altura ($R_p - v$) entre la porción lo más alta y la porción lo más baja sobre la superficie de una fibra y la rugosidad promedio R_a , en un intervalo de área rodeado por una longitud de 1,0 μm en la dirección en sentido circunferencial de fibra y una longitud 1,0 μm en la dirección del eje de fibra. La ($R_p - v$) y la R_a pueden obtenerse mediante barrido de la superficie de una fibra individual mediante el uso de un microscopio de fuerza atómica (AFM) de barrido. Se desea que la diferencia en altura ($R_p - v$) sea de 5 a 25 nm y que la rugosidad promedio R_a sea de 2 a 6 nm. Es más preferible que la diferencia en altura ($R_p - v$) sea de 5 a 18 nm y que la R_a sea de 2 a 5 nm.

15 En la presente invención, cada una de las fibras individuales que constituye una fibra de carbono no tiene estructura superficial no uniforme alguna que tenga una longitud de 0,6 μm o más y que se extienda en la dirección longitudinal de la fibra, sobre la superficie de una fibra individual. En la fase de interfase de un material compuesto, el esfuerzo tiende a concentrarse sobre una estructura superficial no uniforme grande de este tipo. Además, la tenacidad a la fractura del tejido de fibra de carbono alrededor de una estructura no uniforme de este tipo es baja. Por consiguiente, en la estructura superficial no uniforme de este tamaño, tiende a originarse un fallo de interfase a partir de un punto cerca de la estructura no uniforme incluso si el nivel de esfuerzo que se aplica a un material compuesto no es muy grande. Como resultado, el rendimiento mecánico del material compuesto disminuye de manera significativa.

25 Una realización más específica de la estructura superficial no uniforme de cada una de las fibras individuales que constituyen un haz de fibras de carbono de la presente invención es tal como sigue.

Por lo general, la superficie de fibra de carbono tiene una estructura no uniforme de una longitud de 0,6 μm o más que se denomina una estructura de arruga, que tiene un conjunto de varias fibrillas como una unidad y que se extiende en la dirección longitudinal de la fibra, y una estructura microscópica no uniforme que es más pequeña que la estructura no uniforme que se denomina una estructura de arruga y que se encuentra presente en cada uno de los propios cuerpos de fibrilla.

30 Por el contrario, sobre la superficie de cada una de las fibras individuales que constituyen un haz de fibras de carbono de la presente invención, no se encuentra presente una estructura no uniforme que tenga una longitud de 0,6 μm o más y que se extienda en la dirección longitudinal de una fibra, sino que solo se encuentra presente una estructura microscópica no uniforme que es más pequeña que la estructura no uniforme y que se encuentra presente en cada uno de los propios cuerpos de fibrilla. Además, una estructura microscópica no uniforme de este tipo tiene una longitud de 300 nm o menos. La estructura no uniforme se define por ($R_p - v$) y R_a tal como se ha mencionado en lo que antecede. Con el fin de ser específicos, la estructura no uniforme es una estructura de ondulación que tiene una diferencia en altura ($R_p - v$) de 5 a 25 nm y una rugosidad promedio R_a de 2 a 6 nm, que se encuentran presentes en un intervalo de área rodeado por una longitud (1,0 μm) en la dirección en sentido circunferencial de fibra de una superficie de fibra individual y una longitud (1,0 μm) en la dirección del eje de fibra. Preferiblemente, ($R_p - v$) es de 5 a 18 nm y R_a es de 2 a 5 nm. La dirección de la estructura microscópica no uniforme no está particularmente limitada y puede ser paralelo o perpendicular con respecto a la dirección del eje de fibra o puede encontrarse presente con un ángulo con la dirección del eje de fibra.

45 (Sección transversal de fibra individual)

Además, la relación del eje mayor y el eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de fibra individual es de 1,00 a 1,01. Esto quiere decir que la fibra individual ha de tener una sección transversal circular completa o circular casi completa. Esto es debido a que si la sección transversal es un círculo completo, la porción cerca de la superficie de fibra tiene una uniformidad estructural excelente, con el resultado de que la concentración de esfuerzo puede reducirse. La relación es preferiblemente de 1,00 a 1,005. Además, por la misma razón, la masa de la fibra individual por unidad de longitud es de 0,030 a 0,042 mg / m. Si la masa de la fibra individual por unidad de longitud (peso de fibra individual por unidad de área) es baja, el diámetro de fibra es pequeño, y la irregularidad estructural a lo largo de la sección transversal es pequeña. Esto quiere decir que el rendimiento mecánico en la dirección perpendicular con respecto al eje de fibra es alto. Por consiguiente, en un material compuesto, la tolerancia al esfuerzo que se aplica en la dirección perpendicular con respecto al eje de fibra se mejora y el rendimiento mecánico de un material compuesto puede potenciarse.

60 (Haz de fibras de carbono)

En la presente invención, para obtener una resina reforzada con fibra que tiene unas características mecánicas excelentes, la resistencia de cabo de un haz de fibras de carbono ha de ser de 5900 MPa o más, que son unos valores que se miden de acuerdo con la norma JIS R7601. La resistencia de cabo de un haz de fibras de carbono es preferiblemente de 6000 MPa o más y más preferiblemente de 6100 MPa o más. Será mejor cuanto más alta sea la resistencia de cabo; no obstante, al tener en cuenta el equilibrio entre la resistencia de cabo y la resistencia a la

compresión de un material compuesto, son suficientes 10000 MPa. Además, en la presente invención, para obtener una resina reforzada con fibra que tiene unas características mecánicas excelentes, el módulo de elasticidad de cabo de un haz de fibras de carbono ha de ser de 250 a 380 GPa, que son unos valores que se miden mediante el método de ASTM. Si el módulo de elasticidad es menor que 250 GPa, el módulo de elasticidad de un haz de fibras de carbono será insuficiente y no pueden desarrollarse unas características mecánicas suficientes. Por el contrario, si el módulo de elasticidad supera los 380 GPa, aumentará el tamaño del cristal de grafito de la superficie y el interior de una fibra de carbono. De acuerdo con esto, la resistencia a lo largo de la sección transversal de la fibra y la resistencia a la compresión en la dirección del eje de fibra disminuyen y el equilibrio de rendimiento entre la tensión y la compresión de un material compuesto no puede mantenerse. Como resultado, no puede obtenerse un material compuesto excelente. Además, la inactivación de la superficie avanza a medida que aumenta el tamaño del cristal de grafito, y la adhesividad con una resina de matriz disminuye. Como resultado, disminuye de manera significativa el rendimiento mecánico tal como la resistencia a la tracción del material compuesto en la dirección de 90°, la resistencia a esfuerzos cortantes entre capas, la resistencia a esfuerzos cortantes en el plano y la resistencia a la compresión a 0°.

Además, en la presente invención, es importante que la tenacidad de nudo, que se obtiene al dividir el esfuerzo de tracción en el instante de la rotura de un haz de fibras de carbono anudado por el área en sección transversal del haz de fibras (masa y densidad por unidad de longitud), sea de 900 N / mm² o más. Más preferiblemente, la tenacidad de nudo es de 1000 N / mm² o más y aún más preferiblemente, de 1100 N / mm² o más. La tenacidad de nudo sirve como un índice que refleja el rendimiento mecánico de un haz de fibras excepto en la dirección del eje de fibra. En particular, el rendimiento en la dirección perpendicular con respecto al eje de fibra puede comprobarse simplemente por 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, además de un esfuerzo de tensión y de compresión en la dirección del eje de fibra, también se genera un esfuerzo en la dirección del eje de fibra. Además, si se aplica una deformación de una velocidad relativamente alta, tal como lo es en una prueba de impacto, se complica de forma considerable el estado del esfuerzo que se genera en el interior del material compuesto y se vuelve importante la resistencia en la dirección que es diferente de la resistencia en la dirección del eje de fibra. Por consiguiente, si la tenacidad de nudo es menor que 900 N / mm², no desarrolla un rendimiento mecánico suficiente en un material pseudo-isotrópico. Por otro lado, si la tenacidad de nudo supera los 3000 N / mm², el grado de orientación en la dirección del eje de fibra ha de reducirse. Por consiguiente, la resistencia de nudo debería controlarse para que fuera de 3000 N / mm² o menos.

Además, en el haz de fibras de carbono de la presente invención, una “energía superficial de la superficie formada por fractura” es preferiblemente de 30 N / m o más. La energía superficial de la superficie formada por fractura se obtiene mediante la formación de un defecto semiesférico que tiene un tamaño previamente determinado mediante un láser sobre la superficie de una fibra individual, y mediante la rotura de la fibra en el sitio defectuoso semiesférico en una prueba de tracción y mediante el cálculo a partir de la resistencia a la rotura de la fibra y el tamaño del defecto semiesférico de acuerdo con la siguiente ecuación de Griffith (1).

$$\sigma = (2E / \pi C)^{1/2} \times (\text{energía superficial de la superficie formada por fractura})^{1/2} \dots (1)$$

En el presente caso, “ σ ” es la resistencia a la rotura; “E” es el módulo de elasticidad ultrasónico de un haz de fibras de carbono; y “C” es el tamaño de un defecto semiesférico. La “energía superficial de la superficie formada por fractura” es más preferiblemente, de 31 N / m o más y aún más preferiblemente de 32 N / m o más.

La energía superficial de la superficie formada por fractura en el presente documento se usa como un índice de resistencia frente a la rotura de una fibra de carbono para representar la resistencia del sustrato. La fibra de carbono es un material que muestra una fractura frágil y la resistencia a la tracción se controla mediante el punto defectuoso. Si las fibras de carbono tienen los mismos puntos defectuosos, la resistencia a la rotura aumenta a medida que aumenta la resistencia del sustrato. Además, una resina de matriz para un material compuesto de alto rendimiento a menudo tiene una alta adhesividad con una fibra de carbono, con el resultado de que disminuye la longitud de fibra crítica, lo que sirve como un índice para la transferencia de esfuerzos. Como resultado, la resistencia en una longitud aún más corta se refleja en la resistencia del material compuesto. Por lo tanto, puede concebirse que la resistencia del sustrato sea un índice importante. Por el contrario, si la energía superficial que se produce mediante rotura supera los 50 N / m, es necesario reducir el grado de orientación en la dirección del eje de fibra. Por consiguiente, la energía superficial que se produce mediante rotura debería ser de 50 N / m o menos.

En la presente invención, el valor de ipa que se obtiene mediante un método de medición electroquímica (voltametría cíclica) es preferiblemente de 0,05 a 0,25 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$. El valor de ipa se ve influido por el número de grupos funcionales que contienen oxígeno de una fibra de carbono, la rugosidad superficial implicada en la formación de una capa doble eléctrica y la estructura de grafito microscópica de una superficie de fibra de carbono. En particular, una fibra de carbono cuya superficie está sometida a ataque químico en gran medida y una fibra de carbono que tiene un compuesto de intercalación que se forma mediante la inserción de un anión entre capas de un cristal de grafito tienen un valor de ipa grande. En el desarrollo de un material compuesto que tiene un rendimiento mecánico excelente, la interfase entre una fibra de carbono y una resina es importante. En particular, se descubre que una fibra de carbono que tiene una superficie en la que se encuentra presente un grupo funcional que contiene

oxígeno apropiado y en la que se forma una capa doble eléctrica pequeña, forma la interfase más apropiada. Si un valor de ipa es de $0,05 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ o más, este indica que la superficie tiene un número suficiente de grupos funcionales que contienen oxígeno, y este muestra una adhesividad suficiente a una interfase. Por el contrario, si un valor de ipa es de $0,25 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ o menos, la superficie no está sometida a ataque químico de manera excesiva y no se forma un compuesto de intercalación. Una superficie de este tipo puede adherirse fuertemente a una resina de matriz, con el resultado de que la superficie puede adherirse lo suficiente a la interfase con una resina. El valor de ipa es más preferiblemente de $0,07$ a $0,20 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ y aún más preferiblemente de $0,10$ a $0,18 \mu\text{A} / \text{cm}^2$.

Además, en la presente invención, se desea que la cantidad de un grupo funcional que contiene oxígeno en una superficie de fibra de carbono (que se obtiene por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) se encuentre dentro del intervalo de $0,05$ a $0,15$. Esto es debido a que es importante tener una adhesividad apropiada con una resina de matriz en la interfase.

Además, en la presente invención, una cantidad de Si medida por espectrometría de emisión de ICP es, de forma deseable, de 200 ppm o menos. Con el fin de fabricar una fibra de carbono de alta resistencia, por lo general una solución de aceite que contiene aceite de silicona se une sobre un haz de fibras de precursor. El aceite de silicona tiene unas propiedades de resistencia térmica extremadamente excelentes y puede impartir unas características de liberación de molde excelentes. Por lo tanto, el aceite de silicona se considera lo más adecuado como una solución de aceite para un haz de precursores de fibra de carbono, que es un haz de múltiples filamentos que se forma mediante el montaje de un gran número de filamentos que tienen, cada uno, un diámetro extremadamente pequeño y sometándose adicionalmente cada uno a un tratamiento de alta temperatura que se realiza a una temperatura de 200 °C o más durante de varias decenas de minutos a varias horas. No obstante, en el tratamiento de carbonización que se realiza después del tratamiento de estabilización, el aceite de silicona se descompone y se dispersa en su mayor parte. En consecuencia, la cantidad de compuesto de silicona que queda sobre la superficie de una fibra de carbono se vuelve extremadamente baja. Además, se ha descubierto que el compuesto de silicona restante, que se encuentra presente cerca de la superficie de una fibra de carbono, contribuye a la formación de huecos. Por lo tanto, si la cantidad de un compuesto de silicona de este tipo se reduce tanto como sea posible, puede fabricarse una fibra de carbono que tiene pocos huecos. Como resultado, puede aumentarse la resistencia de un haz de fibras de carbono. La cantidad de Si más preferible es de 150 ppm o menos y una cantidad de Si aún más preferible es de 100 ppm o menos.

(Haz de fibras de precursor y método de fabricación del mismo)

El material de partida para obtener un haz de fibras de carbono de la presente invención no está particularmente limitado; no obstante, el material de partida que puede obtenerse a partir de una fibra de precursor a base de acrilonitrilo (a la que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento, de manera apropiada, como "fibra de precursor") se prefiere desde el punto de vista del desarrollo del rendimiento mecánico.

El copolímero a base de acrilonitrilo que constituye la fibra de precursor se obtiene a partir de acrilonitrilo (un 96 % en masa o más) y varios tipos de monómeros copolimerizables. Más preferiblemente, la relación de composición de acrilonitrilo es de un 97 % en masa o más. Los ejemplos de componentes de copolímero excepto el acrilonitrilo que se usan de forma apropiada incluyen derivados de ácido acrílico tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilato de metilo y metacrilato de metilo; y derivados de acril amida tales como acril amida, metacril amida, N-metilacrilamida y N, N-dimetil acrilamida y acetato de vinilo. Estos pueden usarse solos o en combinación. Un copolímero preferible es un copolímero a base de acrilonitrilo que se obtiene mediante copolimerización de un monómero que tiene uno o más grupos carboxilo como un componente esencial.

Como un método apropiado para copolimerizar una mezcla de monómeros, puede usarse cualquier método de polimerización, incluyendo, por ejemplo, polimerización por redox que se realiza en una solución acuosa, polimerización por suspensión que se realiza en un sistema no homogéneo y polimerización por emulsión usando un dispersante. La diferencia entre los métodos de polimerización no limita la presente invención. La fibra de precursor se fabrica preferiblemente mediante la disolución del polímero a base de acrilonitrilo que se ha mencionado en lo que antecede en un disolvente orgánico tal como dimetil acetamida, dimetil sulfóxido o dimetil formamida para preparar una masa hilable. Debido a que estos disolventes orgánicos no contienen un componente de metal, el contenido de un componente de metal en el haz de fibras de carbono resultante puede reducirse. La concentración de sustancias sólidas de la masa hilable es preferiblemente de un 20 % en masa o más y más preferiblemente de un 21 % en masa o más.

El método de hilatura puede ser o bien hilatura en húmedo o bien hilatura en seco – en húmedo. Más preferiblemente, se emplea una hilatura en seco – en húmedo. En la hilatura en seco – en húmedo, la masa hilable que se prepara se hila, en primer lugar, a partir de una tobera de hilatura que tiene numerosos orificios de eyección dispuestos en su interior al aire y, a continuación, se introduce en un líquido coagulado cargado con una mezcla en disolución de un disolvente orgánico y agua cuya temperatura se controla de tal modo que la masa hilable se coagulará. La fibra coagulada se extrae, se lava y se estira. Como un método de lavado, puede usarse cualquier método siempre que el disolvente pueda retirarse. Obsérvese que, antes de que se lave la fibra coagulada que se ha extraído, si el estiramiento se realiza en el tanque de pre-estiramiento que contiene un disolvente cuya concentración es más baja que en un líquido coagulado y cuya temperatura es más alta que la del líquido

coagulado, puede formarse una estructura de fibrillas. Cuando se estira una fibra coagulada, la temperatura del tanque de estiramiento preferiblemente cae dentro del intervalo de 40 a 80 °C. Si la temperatura es menor que 40 °C, no puede asegurarse un estirado estable y esto da lugar a que el estiramiento sea malo, con el resultado de que no puede formarse una estructura de fibrillas uniforme. Por el contrario, si la temperatura supera los 80 °C, tiene lugar una acción plastificante excesivamente fuerte por medio de calor, y un disolvente se retira con rapidez de una superficie de fibra y el resultado es un estiramiento no uniforme. Por lo tanto, la calidad del haz de fibras de precursor se deteriora. Una temperatura más preferible es de 50 a 75 °C. Además, la concentración del tanque de estiramiento es preferiblemente de un 30 a un 60 % en masa. Esto es debido a que si la concentración es menor que un 30 % en masa, no puede asegurarse un estirado estable; mientras que, si la concentración se encuentra más allá de un 60 % en masa, se obtiene un efecto de plastificación excesivamente grande y tiene lugar interferencia con un estirado estable. Una concentración más preferible es de 33 a 55 % en masa.

La relación de estiramiento en el tanque de estiramiento es preferiblemente de 2 a 4 veces. Si la relación de estiramiento es menor que dos veces, el estiramiento es insuficiente y no puede formarse una estructura de fibrillas deseada. Por el contrario, si la relación de estiramiento se encuentra más allá de 4 veces, se rompe una estructura de fibrillas en si misma. El resultado es un haz de fibras de precursor que tiene una densidad extremadamente baja. La relación de estiramiento es más preferiblemente de 2,2 a 3,8 veces y aún más preferiblemente, de 2,5 a 3,5 veces.

Además, después del lavado, si un haz de fibras que se procesa en un estado hinchado sin disolvente se estira en agua caliente, el grado de orientación de la fibra puede potenciarse adicionalmente. Si se realiza ligeramente una etapa de relajación, puede eliminarse la distorsión causada mediante estiramiento en la etapa previa. Preferiblemente, con el fin de mejorar el grado de orientación de una fibra mediante el aumento de la relación de estiramiento total, el estiramiento se realiza en agua caliente a una relación de 1,1 a 2,0 veces.

A continuación, una solución de aceite que está compuesta de un compuesto a base de silicona se une con el fin de aplicar de un 0,8 a un 1,6 % en masa y la fibra resultante se somete a una densificación en seco. La densificación en seco no está particularmente limitada siempre que una densificación en seco se realice mediante un método de secado conocido. Preferiblemente, se emplea un método de pasar una fibra a través de una pluralidad de cilindros calentados.

Después de que el proceso de densificación en seco se haya realizado, el haz de fibras acrílicas se estira, si es necesario, en vapor de agua presurizado de 130 a 200 °C, en un medio de calor en seco de 100 a 200 °C, entre unos cilindros calentados de 150 a 220 °C o sobre una placa de calentamiento hasta de 1,8 a 6,0 veces. Después de que se mejore adicionalmente el grado de orientación y se realice la densificación, el haz de fibras se enrolla para obtener un haz de fibras de precursor.

Además, un haz de fibras de carbono de la presente invención puede fabricarse a partir del haz de fibras de precursor que se ha mencionado en lo que antecede tal como sigue. El haz de fibras de precursor se alimenta a un horno para la estabilización que es un tipo de horno que hace que circule aire caliente a una temperatura de 220 a 260 °C durante de 30 a 100 minutos para obtener una fibra estabilizada que tiene una densidad de 1,335 a 1,360 g / cm³. En este momento, se realiza una operación para extender la fibra en de un 0 a un 10 %. La reacción de estabilización consiste en una reacción de ciclación con calor y una reacción de oxidación con oxígeno. Es importante equilibrar las dos reacciones. Con el fin de equilibrar las dos reacciones, el tiempo para realizar el tratamiento de estabilización es preferiblemente de 30 a 100 minutos. Si el tiempo de reacción es menor que 30 minutos, una fibra individual tiene una porción en la que la reacción de oxidación no avanza lo suficiente, en el interior de la fibra, con el resultado de que se genera una gran diversidad estructural a lo largo de la sección transversal de la fibra individual. Como resultado, la fibra de carbono obtenida tiene una estructura que se forma de manera no uniforme y no puede desarrollar un rendimiento mecánico alto. Por el contrario, si el tiempo de reacción supera los 100 minutos, una cantidad más grande de oxígeno se encontrará presente cerca de la superficie de una fibra individual. Después de lo anterior, en el siguiente tratamiento térmico realizado a una temperatura alta, tiene lugar una reacción que consume una cantidad excesiva de oxígeno para formar un punto defectuoso. Debido a esto, no puede obtenerse una resistencia alta. Un tiempo de tratamiento de estabilización más preferible es de 40 a 80 minutos.

En el caso en el que la densidad de una fibra estabilizada sea menor que 1,335 g / cm³, un tratamiento de estabilización es insuficiente. En el siguiente tratamiento térmico realizado a una temperatura alta, tiene lugar una reacción de descomposición para formar un punto defectuoso. Debido a esto, no puede obtenerse 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 realizado a una temperatura alta, tiene lugar una reacción que consume una cantidad excesiva de oxígeno para formar un punto defectuoso. Debido a esto, no puede obtenerse una resistencia alta. Un intervalo de densidad más preferible de una fibra estabilizada es de 1,340 a 1,350 g / cm³.

Se requiere una extensión apropiada de una fibra que se realiza en un horno para la estabilización con el fin de mantener y mejorar el grado de orientación de una estructura de fibrillas que constituyen una fibra. Si la extensión es menor que un 0 %, el grado de orientación de una estructura de fibrillas no puede mantenerse; el grado de orientación a lo largo del eje de fibra no es suficiente para formar una estructura de fibra de carbono; no puede

desarrollarse un rendimiento mecánico excelente. Por el contrario, 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 y el punto de fractura cambiará a un punto defectuoso. Como resultado, no puede obtenerse una fibra de carbono que tiene una resistencia alta. Una tasa de extensión más preferible es de un 3 a un 8 %.

A continuación, una fibra estabilizada se pasa a través de un primer horno de carbonización de una atmósfera inerte tal como nitrógeno que tiene un gradiente de temperatura de 300 a 800 °C, a la vez que se extiende esta en de un 2 a un 7 %. Una temperatura de procesamiento preferible es de 300 a 800 °C y la fibra estabilizada se procesa bajo unas condiciones de gradiente de temperatura lineal. Teniendo en cuenta la temperatura en la etapa de tratamiento de estabilización, la temperatura de iniciación es preferiblemente de 300 °C o más. Si la temperatura lo más alta supera los 800 °C, la fibra que se procesa se vuelve muy frágil y es difícil accionar la siguiente etapa. Un intervalo de temperatura más preferible es de 300 a 750 °C. El gradiente de temperatura no está particularmente limitado; no obstante se emplea preferiblemente un gradiente lineal.

Si la tasa de extensión es menor que 2 %, la orientación de una estructura de fibrillas no puede mantenerse y el grado de orientación a lo largo del eje de 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. Por el contrario, si la tasa de extensión supera un 7 %, se rompe la propia estructura de fibrillas, con el resultado de que la formación de una estructura de fibra de carbono se verá afectada y un punto de fractura cambiará a un punto defectuoso. Como resultado, no puede obtenerse una fibra de carbono que tiene una resistencia alta. Una tasa de extensión más preferible es de un 3 a un 5 %.

En el primer horno de carbonización, un tiempo de tratamiento térmico preferible es de 1,0 a 3,0 minutos. Si el tiempo de tratamiento es menor que 1,0 minuto, la temperatura aumentará abruptamente, y esto se verá acompañado por una reacción de descomposición severa. Como resultado, no puede obtenerse una fibra de carbono que tiene una resistencia alta. Si el tiempo de tratamiento supera los 3,0 minutos, se producirá un efecto de plastificación en la etapa anterior, 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. Un tiempo de tratamiento térmico más preferible es de 1,2 a 2,5 minutos.

Además, la fibra estabilizada se somete a un segundo horno de carbonización que tiene una atmósfera inerte tal como nitrógeno que tiene un gradiente de temperatura de 1000 a 1600 °C y se trata bajo calor bajo tensión para obtener una fibra de carbono. Además, si es necesario, la fibra de carbono se somete opcionalmente a un tercer horno de carbonización que tiene un gradiente de temperatura deseado y se trata con calor en una atmósfera inerte bajo tensión.

La temperatura para el tratamiento de carbonización se determina dependiendo del módulo de elasticidad deseado de una fibra de carbono. Con el fin de obtener una fibra de carbono que tiene una propiedad de resistencia alta, la temperatura lo más alta del tratamiento de carbonización es preferiblemente baja. Además, el módulo de elasticidad puede aumentarse mediante el aumento del tiempo de tratamiento. Como resultado, la temperatura lo más alta puede reducirse. Además, el gradiente de temperatura puede ajustarse para que cambie de forma gradual mediante el aumento del tiempo de tratamiento. Esto es efectivo en la supresión de la formación de puntos defectuosos. La temperatura del segundo horno de carbonización varía dependiendo de la temperatura del primer horno de carbonización; no obstante, la temperatura es aceptable siempre que haya una temperatura de 1000 °C o más y preferiblemente de 1050 °C o más. El gradiente de temperatura no está particularmente limitado; no obstante este se ajusta preferiblemente para que cambie de forma lineal.

En el segundo horno de carbonización, el tiempo de tratamiento térmico es preferiblemente de 1,3 a 5,0 minutos y más preferiblemente de 2,0 a 4,2 minutos. En el tratamiento térmico, la fibra se contrae de manera significativa durante el procesamiento. Por lo tanto, es importante realizar un tratamiento térmico bajo tensión.

Una tasa de extensión es preferiblemente de un -6,0 a un 0,0 %. Si la tasa de extensión es menor que un -6,0 %, la orientación de un cristal en la dirección del eje de fibra no es satisfactoria y no puede obtenerse un rendimiento suficiente. Por el contrario, si la tasa de extensión supera un 0,0 %, la propia estructura formada hasta el momento se rompe y se forman, de manera significativa, puntos defectuosos, con el resultado de que la resistencia se reduce de manera significativa. Más preferiblemente, la tasa de extensión varía de un -5,0 % a un -1,0 %.

A continuación, el haz de fibras de carbono 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. El tratamiento de oxidación electrolítica ampliamente usado a nivel industrial se prefiere debido a que puede realizarse de forma estable un tratamiento de oxidación superficial. Además, para controlar el valor de ipa, que representa un estado de tratamiento superficial preferible en la presente invención, de tal modo que el valor de ipa cae dentro del intervalo que se ha mencionado en lo que antecede, el método más simple es realizar el tratamiento de oxidación electrolítica a la vez que se varía la cantidad eléctrica. En este caso, incluso si la cantidad eléctrica es la misma, el valor de ipa varía de manera significativa dependiendo del electrolito y la concentración del mismo que

se use. En la presente invención, el tratamiento de oxidación electrolítica puede realizarse preferiblemente en una solución alcalina acuosa de $\text{pH} > 7$ con una fibra de carbono como un ánodo a la vez que se suministra una cantidad eléctrica de 10 a 200 culombios / g. Mediante el uso de un tratamiento de oxidación, puede obtenerse el valor de ipa de 0,05 a 0,25 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$. Los ejemplos de electrolito que se usa preferiblemente 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 de la presente invención 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 solución en 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 por rodillo, etc. Posteriormente, el haz de fibras de carbono se seca. De esta forma, puede realizarse un tratamiento de encolado. Obsérvese que la cantidad del agente de encolado unido 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 de aplicación de presión de la misma. Además, el secado puede realizarse mediante el uso de aire caliente, una placa caliente, un rodillo de calentamiento y diversos calentadores de infrarrojos.

La composición de agente de encolado lo más preferible a aplicar a la superficie de la fibra de carbono de la presente invención es una resina epoxídica modificada con uretano, que es un producto de reacción de (a) una resina epoxídica que contiene un grupo hidroxilo (al que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento, de manera apropiada, como un componente (a)), (b) un compuesto de polihidroxilo (al que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento, de manera apropiada, como un componente (b)) y (c) un diisocianato que contiene un anillo aromático (al que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento, de manera apropiada, como un componente (c)). Además, se menciona una mezcla de una resina epoxídica modificada con uretano, que es un producto de reacción que se obtiene mediante la introducción de una cantidad más grande del componente (a) de la que se requiere para un sistema de reacción, y el componente (a) que queda.

Además, se menciona una mezcla de una resina epoxídica modificada con uretano que se obtiene mediante el uso de una resina epoxídica que no tiene grupo hidroxilo alguno (al que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento, de manera apropiada, como el componente (d)) y el componente (d). Así mismo, se menciona una mezcla de una resina epoxídica modificada con uretano, el componente (a) y el componente (d).

Un grupo epoxi tiene una interacción muy fuerte con un grupo funcional que contiene oxígeno presente en una superficie de fibra de carbono y, de este modo, puede permitir fuertemente que un componente de agente de encolado se adhiera a la superficie de fibra de carbono. Además, debido a que está contenida una unidad de unión de uretano, que se produce a partir de un compuesto de polihidroxilo y un diisocianato que contiene un anillo aromático, puede impartirse flexibilidad y una interacción fuerte con una superficie de fibra de carbono debido a la polaridad de una unión de uretano y un anillo aromático. Por consiguiente, la resina epoxídica modificada con uretano que tiene un grupo epoxi y la unidad de unión de uretano anterior es un compuesto que es capaz de unirse fuertemente a una superficie de fibra de carbono y que tiene flexibilidad. Dicho de otra forma, una composición de agente de encolado de este tipo forma una capa de interfase flexible que se adhiere fuertemente a una superficie de fibra de carbono. Por lo tanto, puede mejorarse el rendimiento mecánico del material compuesto que se obtiene al impregnar una fibra de carbono con una resina de matriz e insertar la resina.

El componente (a) no está particularmente limitado, y el número de grupos hidroxilo que están contenidos en el componente (a) no está limitado. Por ejemplo, pueden usarse glicidol, metil glicidol, resina epoxídica F de tipo bisfenol, resina epoxídica A de tipo bisfenol y resina epoxídica de éster glicidílico del ácido oxicarboxílico. Una resina preferible particular es una resina epoxídica de tipo bisfenol. Debido a que estas resinas tienen un anillo aromático, estas interaccionan fuertemente con una superficie de fibra de carbono. Además, a la vista de la resistencia térmica y la rigidez, una resina epoxídica que tiene un anillo aromático se usa a menudo como la resina de matriz en un material compuesto. Esto es debido a que la compatibilidad con una resina de matriz de este tipo es excelente. Como el componente (a), pueden usarse dos o más tipos de resinas epoxídicas.

Además, el componente (b) está constituido preferiblemente por uno cualquiera de entre un producto de adición de bisfenol A con un óxido de alquileo, un compuesto de polihidroxilo alifático y un compuesto de polihidroximonocarboxi o una mezcla de estos. Esto es debido a que estos compuestos pueden ablandar las resinas epoxídicas modificadas con uretano que se han mencionado en lo que antecede. Ejemplos específicos de los mismos incluyen un producto de adición de bisfenol A con de 4 a 14 moles de óxido de etileno, un producto de adición de bisfenol A con de 2 a 14 moles de óxido de propileno, un producto de adición de bisfenol A con copolímero de bloque de óxido de etileno – óxido de propileno, polietilenglicol, trimetilolpropano y ácido dimetilolpropionico.

Además, el componente (c) no está particularmente limitado y un componente preferible particular es tolueno diisocianato o xileno diisocianato.

Además, una resina epoxídica que sirve como el componente (d) no está particularmente limitada. Preferiblemente, se emplea una resina epoxídica que tiene dos o más grupos epoxi en una molécula. Esto es debido a que la superficie de una fibra de carbono interacciona fuertemente con un grupo epoxi y, de este modo, estos compuestos se adhieren fuertemente a la superficie. El tipo de grupo epoxi no está particularmente limitado y puede emplearse

un tipo glicidilo, un grupo epoxi alicíclico, etc. Los ejemplos de resina epoxídica preferible que puede usarse incluyen una resina epoxídica F de tipo bisfenol, una resina epoxídica A de tipo bisfenol, una resina epoxídica de tipo novolak, una resina epoxídica de tipo dicitlopentadieno (serie Epiclon HP-7200: fabricada por DIC Corporation), resina epoxídica de tipo tris(hidroxifenil)metano (Epiccoat 1032H60, 1032S50: fabricada por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.), resina epoxídica de tipo DPP Novolak (Epiccoat 157S65, 157S70: fabricada por Japan Epoxy Resins Co., Ltd.) y resina epoxídica con óxido de alquileno añadido y bisfenol A.

En la fabricación de la mezcla que contiene el componente (d), cuando se hace que reaccionen el componente (a), el componente (b) y el componente (c), el componente (d) puede añadirse de forma simultánea con el componente (a). Como alternativa, después de la compleción de la reacción de uretanización, puede añadirse el componente (d). Como una dispersión de agua que contiene estos compuestos, se menciona HYDRAN N320 (fabricada por DIC).

El haz de fibras de carbono de la presente invención que tiene un módulo de elasticidad de cabo de 250 GPa o más se obtiene a través de un proceso de carbonización que se realiza a una temperatura relativamente alta. Por consiguiente, es beneficioso que la fibra de carbono se obtenga a partir de una fibra de precursor que contenga tan pocas impurezas, tales como un metal, como sea posible. La cantidad de contenido en metal en el haz de fibras de carbono resultante es preferiblemente pequeña. En particular, la cantidad total de componentes de metal incluyendo un metal alcalino, metal alcalinotérreo, zinc, hierro y aluminio es preferiblemente de 50 ppm o menos. Estos metales reaccionan con el carbono, se funden o se vaporizan a una temperatura más allá de 1000 °C, y esto constituye una razón por la cual se forman puntos defectuosos. No puede fabricarse una fibra de carbono sumamente resistente.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá con detalle por medio de ejemplos. Obsérvese que, el rendimiento de un haz de fibras de carbono en los ejemplos se midió y se evaluó de acuerdo con el siguiente método.

< 1. Medición de estructura superficial no uniforme de fibra individual >

La estructura superficial no uniforme puede medirse sobre la base de la forma de la superficie tal como sigue: Varias fibras individuales de un haz de fibras de carbono se colocaron sobre un soporte de muestras y se inmovilizaron en ambos extremos. Además, se aplicó Dotite alrededor de las fibras para preparar una muestra de medición. Un intervalo de 1000 nm en la dirección en sentido circunferencial de una fibra individual se exploró mediante un microscopio de fuerza atómica (SPI3700 / SPA-300 (nombre comercial) fabricado por Seiko Instruments Inc.) usando una viga en voladizo formada de nitruro de silicio, en un modo de AFM a la vez que se deslizaba poco a poco a una distancia de 1000 nm en la dirección del eje de fibra. A partir de la imagen resultante medida, un componente de baja frecuencia se separó de acuerdo con una transformada de Fourier bidimensional y, después de lo anterior, se sometió a una transformación inversa. A partir de la imagen plana resultante de una sección transversal de la cual se eliminó la curvatura de la fibra individual, se seleccionó un intervalo de área rodeado por una longitud de 1,0 μm en la dirección en sentido circunferencial de fibra y una longitud de 1,0 μm en la dirección del eje de fibra y la diferencia en altura entre la porción lo más alta y se leyó la porción lo más baja, y Ra se obtiene mediante la realización de un cálculo de acuerdo con la siguiente expresión (2).

$$Ra = \{ 1 / (Lx \times Ly) \} \cdot \int_0^{Ly} \int_0^{Lx} |f(x, y)| dx dy \quad \dots (2)$$

“ Superficie central ”: Un plano que es paralelo con respecto al plano que tiene una desviación mínima de la altura desde el lugar hasta la superficie real y que divide la superficie real por igual en dos sobre la base del volumen. Dicho de otra forma, la porción que está rodeada por el plano y la superficie real, los volúmenes V1 y V2 que se corresponden con ambas porciones laterales del plano son iguales entre sí.

“ f(x, y) ”: Diferencia en altura entre la superficie real y la superficie central,

“ Lx, Ly ”: Tamaño del plano XY.

Además, cuando se usó un microscopio de fuerza atómica para tomar mediciones, se comprobó la presencia o ausencia de una estructura no uniforme de una longitud de 0,6 μm o más y se midió la longitud de una estructura no uniforme de una longitud de 300 nm o menos.

< 2. Evaluación de una forma en sección transversal de fibra individual >

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

Un haz de fibras de carbono para la medición se pasó a través de un tubo formado de una resina de cloruro de vinilo que tiene un diámetro interior de 1 mm. El tubo se cortó en forma de círculo por medio de una cuchilla para preparar muestras. Posteriormente, se permitió que cada muestra se adhiriera a un soporte de muestras de SEM de tal modo que la sección transversal estuviera orientada hacia arriba; se depositó Au en un espesor de aproximadamente 10 nm mediante metalización por bombardeo atómico; y una sección transversal de fibra se observó mediante un

microscopio electrónico de barrido (nombre de producto: XL20, fabricado por Philips) bajo las siguientes condiciones: un voltaje de aceleración de 7,00 kV y una distancia de migración de 31 mm para medir el eje mayor y el eje menor de la sección transversal de la fibra individual.

5 < 3. Evaluación de propiedades físicas 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 realizaron de acuerdo con la norma JIS R7601. No obstante, el módulo de elasticidad se calculó en el intervalo de deformación de acuerdo con la norma ASTM.

10

< 4. Medición de tenacidad de nudo de haz de fibras de carbono >

La tenacidad de nudo se midió tal como sigue:

15

A ambos extremos de un haz de fibras de carbono de una longitud de 150 mm, se unió una porción de agarre de una longitud de 25 mm para preparar una muestra de prueba. Al preparar la muestra de prueba, se aplicó una carga de $0,1 \times 10^{-3}$ N / denier para disponer, de forma unidireccional, haces de fibras de carbono. En la muestra de prueba, se formó un único nudo casi en el centro. La tensión se realizó a una tasa de cruceta de 100 mm / min. Se usaron doce haces para una prueba. Se eliminaron el valor más pequeño y el valor más grande y se obtuvo el valor promedio de 10 haces y se usó como un valor de medición.

20

< 5. Evaluación de “energía superficial de la superficie formada por fractura” de haz de fibras de carbono >

25

Una fibra de carbono individual se cortó en piezas en la longitud de 20 cm. Se permitió que cada una de las piezas de fibra individual se adhiriera y se inmovilizara sobre una montura para una prueba de tracción para una fibra individual de una longitud de muestra de 10 mm que se muestra en la norma JIS R7606. Se cortó y se retiró una porción adicional extruida a partir de la montura. De esta forma, se prepararon muestras.

30

A continuación, estas muestras que se fijaron a la montura se irradiaron con un láser para obtener un defecto semiesférico. Como un sistema de interfaz de láser, se usó un MicroPoint (energía de impulso de 300 μJ) fabricado por Photonic Instruments Co., Ltd.. Como el microscopio óptico que se requiere para hacer que converja la luz láser, se usó un ECLIPSE LV100 fabricado por Nikon. El tope de apertura del microscopio óptico se ajustó a un mínimo y una lente objetivo se ajustó a 100 veces. Bajo las condiciones, un láser (un impulso) que tiene una longitud de onda de 435 nm, la intensidad del cual se atenuó en un 10 % mediante un atenuador, se aplicó al centro de una muestra en la dirección del eje de fibra y en la dirección perpendicular del eje de fibra para formar un defecto semiesférico.

35

Para evitar una rotura por contracción de una fibra de carbono de muestra, la muestra que se unió a una montura se intercaló adicionalmente mediante películas y el espacio en el interior de las películas se cargó con un líquido viscoso y, a continuación, se sometió a una prueba de tracción. Para dar una descripción más específica, se preparó una película de una anchura de aproximadamente 5 mm y una longitud de aproximadamente 15 mm y se permitió que se adhiriera a la porción superior de ambas superficies de la montura de muestra con un adhesivo y se intercaló con el fin de envolver la muestra incluyendo la montura. El espacio en el interior de la película se cargó con una solución de glicerina acuosa (glicerina : agua = 1 : 2). Una prueba de tracción se realizó a una tasa de tensión de 0,5 mm / min para medir la carga de rotura.

40

45

A continuación, una muestra de un par de piezas, que se dividió en dos piezas en la prueba de tracción, se retiró de la montura, se lavó con cuidado con agua y se secó de forma natural. Posteriormente, una pieza de muestra se inmovilizó sobre un soporte de muestras de SEM con pasta de carbono de tal modo que la fractura se encontrara en una posición orientada hacia arriba para posibilitar la preparación de una muestra para observación de SEM. La superficie de fractura de la muestra obtenida para observación de SEM se observó mediante SEM, es decir, un JSM6060 (voltaje de aceleración: de 10 a 15 kV, aumento: de 10000 a 15000) fabricado por JEOL Ltd.

50

La imagen de SEM obtenida se importó a un ordenador personal y se analizó mediante soporte lógico de análisis de imagen. De esta forma, se midieron el tamaño de un defecto semiesférico y el área en sección transversal de una fibra.

55

A continuación, se representaron gráficamente la resistencia a la rotura (σ) (área en sección transversal de carga de rotura / fibra) y el tamaño de un defecto semiesférico (C). Se obtuvo la pendiente de los datos.

60

$$\sigma = (2E / \pi C)^{1/2} \times (\text{energía superficial de la superficie formada por fractura})^{1/2} \dots (1)$$

De acuerdo con la ecuación (1), la energía superficial de la superficie formada por fractura se obtuvo a partir de la pendiente y el módulo de elasticidad ultrasónico (E) de un haz de fibras de carbono.

< 6. Medición de ipa de haz de fibras de carbono >

Un valor de Ipa se midió mediante el siguiente método.

5 Un electrolito se ajusta a pH 3 con una solución de ácido fosfórico acuosa al 5 % y se burbujeó con nitrógeno para eliminar el efecto de oxígeno disuelto. Una fibra de carbono de muestra se sumergió en el electrolito como uno de los electrodos, mientras que, un electrodo de platino que tiene un área superficial suficiente se usa como el otro electrodo. En el presente documento, como un electrodo de referencia, se empleó un electrodo de Ag / AgCl. Se formó una muestra de una cinta de filamentos continuos de 12000 filamentos que tiene una longitud de 50 mm. El potencial a aplicar entre el electrodo de fibra de carbono y el electrodo de platino varía de -0,2 V a partir de + 0,8 V y la velocidad de barrido del mismo se ajustó para que fuera de 2,0 mV / s. Se trazó una curva de corriente – voltaje mediante un dispositivo de registro X–Y. Después de que el barrido se realizara tres veces o más para obtener una curva estable, un valor de corriente *i* se leyó con un potencial de + 0,4 V aplicado al electrodo de referencia Ag / AgCl que se usó como un potencial de referencia, y se calculó un valor de ipa de acuerdo con la siguiente expresión (3).

$$15 \quad \text{ipa} = 1 (\mu\text{A}) / \text{longitud de muestra (cm)} \times \left\{ 4\pi \times \text{peso por unidad de área (g / cm)} \times \right. \\ \left. \text{número de filamentos / densidad (g / cm}^3\text{)} \right\}^{1/2} \dots (3)$$

20 El área superficial aparente se calculó a partir de la longitud de muestra, la densidad de muestra que se obtiene mediante el método que se describe en la norma JIS R7601 y la masa por unidad de área. El valor de corriente *i* se dividió por el valor obtenido para obtener un valor de ipa. La medición se realizó mediante un analizador de voltametría cíclica de Tipo P–1100 fabricado por Yanagimoto Mfg. Co., Ltd.

< 7. Medición de cantidad de Si de haces de fibras de carbono >

25 Una muestra de un haz de fibras de carbono se colocó en un crisol de platino cuya tara era conocida y se calcificó en un horno de mufla de 600 a 700 °C. La masa de la misma se midió para obtener el contenido en ceniza. Posteriormente, se añadió una cantidad previamente determinada de carbonato de sodio, y la mezcla se fundió mediante un quemador y se disolvió con agua desionizada en un matraz de poli medición de 50 ml. La muestra se midió por espectrometría de emisión de ICP para determinar la cantidad de Si.

(Ejemplos de producción 1 a 7 de haz de fibras de precursor)

Fibra de precursor (1)

35 Un polímero a base de acrilonitrilo que contiene acrilonitrilo (un 98 % en masa) y ácido metacrílico (un 2 % en masa) se disolvió en dimetilformamida para preparar una masa hilable de un 23,5 % en masa. La masa hilable se eyectó a partir de una tobera de hilatura que tiene un diámetro de 0,15 mm con 2000 orificios de eyección dispuestos en su interior de una forma de tipo hilatura en seco – en húmedo. Para dar una explicación más específica, la masa hilable se eyectó al aire, se pasó a través de un espacio de aproximadamente 5 mm y, a continuación, se solidificó en un líquido coagulado cargado con una solución acuosa que contiene dimetil formamida al 79,0 % en masa y se controló a una temperatura de 10 °C para obtener una fibra coagulada. Posteriormente, la fibra coagulada se estiró (1,1 veces) en el aire y se estiró (2,5 veces) en un tanque de estiramiento cargado con una solución acuosa que contiene dimetil formamida al 35 % en masa y se controló a 60 °C. Después del proceso de estirado, el haz de fibras en el que se encontraba presente un disolvente se lavó con agua limpia y, a continuación, se estiró (1,4 veces) en agua caliente a 95 °C. De forma secuencial, se unió al haz de fibras, una solución de aceite que contiene una silicona modificada con amino como un componente principal 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 (2,6 veces) entre unos cilindros calentados para mejorar adicionalmente el grado de orientación y la densificación. Después de lo anterior, el haz se enrolló para obtener un haz de fibras de precursor a base de acrilonitrilo. El denier de la fibra fue de 0,77 dtex.

Fibra de precursor (2)

55 El haz de fibras de precursor (2) se obtuvo bajo las mismas condiciones que en el haz de fibras de precursor (1) excepto por que la relación de estiramiento antes del lavado con agua se ajustó para que fuera de 2,9 veces y la relación de estiramiento en agua caliente después del lavado se ajustó para que fuera de 1,2 veces.

Fibra de precursor (3)

60 El haz de fibras de precursor (3) se obtuvo bajo las mismas condiciones que en el haz de fibras de precursor (2) excepto por que el denier de la fibra de precursor se ajustó para que fuera de 0,67 dtex.

ES 2 534 650 T3

Fibra de precursor (4)

El haz de fibras de precursor (4) se obtuvo bajo las mismas condiciones que en el haz de fibras de precursor (2) excepto por que el denier de la fibra de precursor se ajustó para que fuera de 0,90 dtex.

5

Fibra de precursor (5)

El haz de fibras de precursor (5) se obtuvo bajo las mismas condiciones que en el haz de fibras de precursor (1) excepto por que la relación de estiramiento antes del lavado con agua se ajustó para que fuera de 4,1 veces, la relación de estiramiento en agua caliente después del lavado se ajustó para que fuera de 0,9 veces y el estiramiento que se realizó entre unos cilindros calentados se ajustó para que fuera de 2,4 veces.

10

Fibra de precursor (6)

El haz de fibras de precursor (6) se obtuvo bajo las mismas condiciones que en el haz de fibras de precursor (1) excepto por que la relación de estiramiento antes del lavado con agua se ajustó para que fuera de 1,9 veces y la relación de estiramiento en agua caliente después del lavado se ajustó para que fuera de 2,0 veces.

15

Fibra de precursor (7)

El haz de fibras de precursor (7) se obtuvo bajo las mismas condiciones que en el haz de fibras de precursor (2) excepto por que el denier de la fibra de precursor se ajustó para que fuera de 1,0 dtex.
Las condiciones de fabricación para los haces de fibras de precursor (1) a (7) se muestran en la tabla 1.

20

[Tabla 1]

Fibra de precursor	Condiciones de hilatura											Fibra de precursor
	Baño de coagulación		En el aire		Tanque de estiramiento			Agua caliente		Estiramiento en Calor en seco		Denier
	Temperatura (°C)	Concentración (%)	Relación de estiramiento	Relación de estiramiento	Temperatura (°C)	Concentración (%)	Relación de estiramiento	Relación de estiramiento	Relación de estiramiento	Relación	dtex	
Precursor (1)	10	79,0	1,1	2,5	60	35	1,4	2,6	0,77			
Precursor (2)	10	79,0	1,1	2,9	60	35	1,2	2,6	0,77			
Precursor (3)	10	79,0	1,1	2,9	60	35	1,2	2,6	0,67			
Precursor (4)	10	79,0	1,1	2,9	60	35	1,2	2,6	0,90			
Precursor (5)	10	79,0	1,1	4,1	60	35	0,99	2,4	0,77			
Precursor (6)	10	79,0	1,1	1,9	60	35	2,0	2,4	.77			
Precursor (7)	10	79,0	1,1	2,9	60	35	1,2	2,6	1,00			
Precursor (8)	5	77,0	1,3	2,0	60	0	2,0	1,9	0,77			

(Ejemplos 1 a 7, Ejemplos comparativos 1 a 4)

(Preparación de haz de fibras de carbono)

5 Una pluralidad de haces de fibras de precursor (1), (2), (3), (4), (5), (6) o (7) se dispusieron en paralelo y se introdujeron en un horno para la estabilización. Se pulverizó aire calentado a de 220 a 280 °C hacia los haces de fibras de precursor para realizar un tratamiento de estabilización. De esta forma, se obtuvieron unos haces de fibras estabilizadas que tienen una densidad de 1,345 g / cm³. La tasa de extensión se ajustó para que fuera de un 6 % y el tiempo de tratamiento de estabilización fue de 70 minutos.

10 A continuación, los haces de fibras estabilizadas se pasaron a través de 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 con el fin de cambiar de forma lineal. El tiempo de tratamiento fue de 2,0 minutos.

15 Además, se realizó un tratamiento térmico usando un segundo horno de carbonización que tiene una atmósfera de nitrógeno en la que el gradiente de temperatura de 1000 a 1600 °C podría ajustarse, a las temperaturas previamente determinadas que se muestran en la tabla 2 o la tabla 3. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico usando un tercer horno de carbonización que tiene una atmósfera de nitrógeno en la que el gradiente de temperatura de 1200 a 2400 °C podría ajustarse, a las temperaturas previamente determinadas que se muestran en la tabla 2 o la

20 tabla 3 para obtener haces de fibras de carbono. La tasa de extensión total de los haces de fibras a través de los tratamientos en el segundo horno de carbonización y el tercer horno de carbonización fue de un -4,0 %, y el tiempo de tratamiento en total se ajustó para que fuera de 3,5 minutos. Posteriormente, los haces de fibras se alimentaron a una solución de bicarbonato de amonio acuoso al 10 % en masa. Se suministró corriente entre un haz de fibras de carbono que sirve como un ánodo y un contrapolo con el fin

25 de obtener una cantidad de electricidad de 40 culombios por fibra de carbono (1 g) que va a tratarse. A continuación, los haces de fibras se lavaron con agua caliente a 90 °C y se secaron. A continuación, se unió Hydran N320 (al que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como “agente de encolado 1”) sobre los haces de fibras en la cantidad de un 0,5 % en masa y se enrolló mediante una bobina para obtener un haz de fibras de carbono.

30 (Preparación de preimpregnado unidireccional)

Sobre un papel de liberación de molde revestido con resina epoxídica N° 410 (que puede usarse a 180 °C) [fabricada por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.] en la fase B, se dispusieron en paralelo 156 haces de fibras de carbono liberados de una bobina y se pasaron a través de un rodillo de compresión en caliente. De esta forma, los haces de fibras de carbono se impregnaron con resina epoxídica. Una película protectora se laminó sobre los haces resultantes para preparar un preimpregnado dispuesto de forma unidireccional (al que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como un “preimpregnado de UD”) que tiene un contenido en resina de aproximadamente un 33 % en masa, una masa de fibra de carbono por unidad de área de 125 g / m² y una anchura de 500 mm.

(Moldeo de un tablero de material laminado y evaluación del rendimiento mecánico)

45 Un tablero de material laminado se preparó mediante el uso del preimpregnado de UD 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 fabricación para un haz de fibras de carbono y los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 2 y la tabla 3.

50 Obsérvese que se confirmó que, en cualquiera de los ejemplos, una fibra individual no tiene una estructura superficial no uniforme que tenga una longitud de 0,6 μm o más y que se extienda en la dirección longitudinal de una fibra sino que tiene una estructura no uniforme microscópica que tiene una longitud de 300 nm o menos.

[Tabla 2]

Tabla 2

Haz de fibras de carbono	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Tipo de haz de fibras de precursor	Precursor (1)	Precursor (2)	Precursor (3)	Precursor (4)	Precursor (2)	Precursor (2)	Precursor (2)	Precursor (2)
Condiciones de segundo horno de carbonización (°C)	1250-1300	1250-1300	1250-1300	1250-1300	1050-1250	1100-1301	1200-1500	1050-1250
Condiciones de tercer horno de carbonización (°C)	1350-1550	1350-1550	1350-1550	1350-1550	1250-1450	1300-1501	1550-1800	-
Diferencia en altura (Rp - v) (nm)	12	15	14	16	15	15	15	15
Ra (nm)	3	4	3	4	4	4	4	4
Eje mayor / eje menor de sección transversal	1,005	1,005	1,005	1,005	1,005	1,005	1,005	1,005
Peso por unidad de área de fibra individual (mg / m)	0,035	0,035	0,030	0,041	0,035	0,035	0,035	0,035
Resistencia de cabo (MPa)	6050	6300	6400	6100	6700	6500	6050	6350
Módulo de elasticidad de cabo (GPa)	330	335	345	325	305	325	355	260
Tenacidad de nudo (N / mm ²)	950	1040	1100	1000	1200	1100	910	1250
Energía superficial de la superficie formada por fractura (N / m)	32	33	34	33	35	34	30	36
iPa (µA / cm ²)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,17	0,16	0,09	0,18
O1S / C1S	0,09	0,09	0,09	0,09	0,11	0,1	0,07	0,13
Cantidad de Si (ppm)	150	120	110	130	120	120	125	120
Contenido en metal (ppm)	40	40	40	40	40	40	40	40
Resistencia a la tracción de tablero de material laminado a 0 °C (en términos de 60 % en volumen) MPa	3000	3150	3180	3100	3400	3300	3020	3240

[Tabla 3]

Tabla 3

Haz de fibras de carbono	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Tipo de haz de fibras de precursor	Precursor (5)	Precursor (6)	Precursor (7)	Precursor (6)	Precursor (8)
Condiciones de segundo horno de carbonización (°C)	1250-1300	1250-1300	1250-1300	1200-1500	1250-1300
Condiciones de tercer horno de carbonización (°C)	1350-1550	1350-1550	1350-1550	1550-1800	1350-1550
Diferencia en altura (Rp - v) (nm)	29	13	23	13	8
Ra (nm)	8	3	6	3	2
Eje mayor / eje menor de sección transversal	1,005	1,005	1,005	1,005	1,005
Peso por unidad de área de fibra individual (mg / m)	0,035	0,035	0,045	0,045	0,045
Resistencia de cabo (MPa)	5400	5700	5750	5200	5950
Módulo de elasticidad de cabo (GPa)	330	330	315	355	325
Tenacidad de nudo (N / mm ²)	650	750	850	630	790
Energía superficial de la superficie formada por fractura (N / m)	29	30	30	28	29
iPa (µA / cm ²)	0,18	0,15	0,15	0,09	0,15
O1S / C1S	0,12	0,10	0,09	0,07	0,11
Cantidad de Si (ppm)	300	220	160	210	230
Contenido en metal (ppm)	40	40	40	40	40
Resistencia a la tracción de tablero de material laminado a 0 °C (en términos de 60 % en volumen) MPa	2650	2700	2700	2400	2850

(Ejemplo de producción 8 de haz de fibras de precursor)

Una masa hilable, que se preparó de la misma forma que en el ejemplo de producción 1, se eyectó a partir de una tobera de hilatura que tiene un diámetro de 0,13 mm con 2000 orificios de eyección dispuestos en su interior de una forma de tipo hilatura en seco – en húmedo. Para dar una explicación más específica, la masa hilable se eyectó al aire, se pasó a través de un espacio de aproximadamente 5 mm y, a continuación, se solidificó en un líquido coagulado cargado con una solución acuosa que contiene dimetil formamida al 77,0 % en masa y se controló a una temperatura de 5 °C para obtener una fibra coagulada. Posteriormente, la fibra coagulada se estiró (1,3 veces) en el aire y se estiró (2,0 veces) en un tanque de estiramiento cargado con una solución acuosa controlada a 60 °C. Después del proceso de estirado, el haz de fibras en el que se encontraba presente un disolvente se lavó con agua limpia y, a continuación, se estiró (2,0 veces) en agua caliente a 95 °C. De forma secuencial, al haz de fibras, se unió una solución de aceite que contiene una silicona modificada con amino como un componente principal, con el fin de aplicar un 1,0 % en masa, se secó y se densificó. Después de la etapa de secado y de densificación, el haz de fibras se estiró (1,9 veces) entre unos cilindros calentados para mejorar adicionalmente el grado de orientación y la densificación. Después de lo anterior, el haz se enrolló para obtener el haz de fibras de precursor. El denier de la fibra fue de 0,77 dtex.

(Ejemplo 8)

Un haz de fibras de carbono se preparó bajo las mismas condiciones de carbonización que en el ejemplo 5 excepto por que no se usó el tercer horno de carbonización. Además, un tablero de material laminado se preparó de la misma forma y el rendimiento mecánico se evaluó para obtener los resultados que se muestran en la tabla 2. Obsérvese que se confirmó que la fibra individual no tiene estructura superficial no uniforme alguna que tenga una longitud de 0,6 µm o más y que se extienda en la dirección longitudinal de la fibra y tiene una estructura microscópica no uniforme que tiene una longitud de 300 nm o menos.

(Ejemplos 9 a 11, Ejemplos comparativos 6 a 8)

Se obtuvieron haces de fibras de carbono de la misma forma que en el ejemplo 2 excepto por que se cambiaron las condiciones de carbonización. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 4. Obsérvese que, en uno cualquiera de los ejemplos, se confirmó que la fibra individual no tiene estructura superficial no uniforme alguna que tenga una longitud de 0,6 µm o más y que se extienda en la dirección longitudinal de la fibra y tiene una estructura microscópica no uniforme que tiene una longitud de 300 nm o menos.

[Tabla 4]

Tabla 4

Haz de fibras de carbono	Ejemplo 9	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo 10	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo 11	Ejemplo comparativo 8
Condiciones cambiadas con respecto al ejemplo 2	Tasa de extensión de fibras estabilizadas 8,0 %	Tasa de extensión de fibras estabilizadas 10,5 %	Primera tasa de extensión de fibras carbonadas 6,5 %	Primera tasa de extensión de fibras carbonadas 7,2 %	Segunda, tercera tasa de extensión de fibras carbonadas -5,2 %	Segunda, tercera tasa de extensión de fibras carbonadas -6,5 %
Diferencia en altura (Rp - v) (nm)	13	12	14	13	15	16
Ra (nm)	4	4	4	4	4	4
Eje mayor / eje menor de sección transversal	1,005	1,005	1,005	1,005	1,005	1,005
Peso por unidad de área de fibra individual (mg / m)	0,034	0,033	0,034	0,033	0,035	0,035
Resistencia de cabo (MPa)	6000	5300	5900	5400	6050	5500
Módulo de elasticidad de cabo (GPa)	338	340	336	336	327	310
Energía superficial de la superficie formada por fractura (N / m)	990	700	970	750	990	800
Tenacidad de nudo (N / mm ²)	31	27	30	28	31	30
IPA (µA / cm ²)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
O1S / C1S	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
Cantidad de Si (ppm)	120	120	120	120	120	120
Contenido en metal (ppm)	40	40	40	40	40	40
Resistencia a la tracción de tablero de material laminado a 0 °C (en términos de 60 % en volumen) MPa	3000	2550	2950	2500	2980	2600

(Ejemplos 12 y 13)

5 Se obtuvieron haces de fibras de carbono de la misma forma que en el ejemplo 5 excepto por que se cambiaron las condiciones de tratamiento superficial. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 5. Obsérvese que, en cualquiera de los ejemplos, se confirmó que la fibra individual no tiene estructura superficial no uniforme alguna que tenga una longitud de 0,6 μm o más y que se extienda en la dirección longitudinal de la fibra y tiene una estructura microscópica no uniforme que tiene una longitud de 300 nm o menos.

(Ejemplos 14 a 16)

10 Se obtuvieron haces de fibras de carbono de la misma forma que en el ejemplo 5 excepto por que se cambiaron los tipos y cantidades vinculadas de agentes de encolado. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 5. Obsérvese que en uno cualquiera de los ejemplos, se confirmó que la fibra individual no tiene estructura superficial no uniforme alguna que tenga una longitud de 0,6 μm o más y que se extienda en la dirección longitudinal de la fibra y tiene una estructura microscópica no uniforme que tiene una longitud de 300 nm o menos.

15 Obsérvese que, el agente de encolado 2, el agente de encolado 3 y el agente de encolado 4 se prepararon tal como sigue:

20 (Agente de encolado 2)

Se mezclaron "Epicoat 828" (80 partes en masa) fabricada por Japan Epoxy Resins Co., Ltd. como un agente principal y "Pluronic F88" (20 partes en masa) fabricada por ADEKA Corporation como un emulsionante para obtener una dispersión acuosa mediante emulsión de transferencia de fase.

25 (Agente de encolado 3)

En un matraz, se colocaron poliol (3,2 moles) que consiste en 1,8 moles de un producto de adición de bisfenol A con 8 moles de óxido de propileno, 0,8 moles de trimetilolpropano y 0,6 moles de ácido dimetilolpropionico. Además, se añadieron 0,5 g de 2,6-di(t-butil) 4-metilfenol (BHT) como un inhibidor de reacción y 0,2 g de dilaurato de dibutylestano como un catalizador de reacción y se agitó hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. En el presente documento, si es necesario, se añadió metil etil cetona como un moderador de la viscosidad. A la mezcla disuelta de forma homogénea, se añadió metaxileno diisocianato (3,4 moles) gota a gota y la polimerización de un prepolímero de uretano se realizó a la vez que se agitaba a una temperatura de reacción de 50 °C durante un tiempo de reacción de 2 horas. A continuación, se añadió Epicoat 834 (fabricada por JER) (0,25 moles) y se hizo que reaccionara con un grupo isocianato en un extremo del prepolímero de uretano para obtener una resina de uretano modificada con epoxi.

30

35

Se mezclaron la resina de uretano modificada con epoxi (90 partes en masa) y "Pluronic F88" (10 partes en masa) fabricada por ADEKA Corporation como un emulsionante para preparar una dispersión acuosa.

40 (Agente de encolado 4)

En un matraz, se colocaron polietilenglicol 400 (2,5 moles) y Epicoat 834 (fabricada por JER) (0,7 moles) y se añadieron además 2,6-di(t-butil) 4-metilfenol (BHT) (0,25 g) como un inhibidor de reacción, y dilaurato de dibutylestano (0,1 g) como un catalizador de reacción. La mezcla se agitó hasta que esta se volvió homogénea. En el presente documento, si es necesario, se añadió metil etil cetona como un moderador de la viscosidad. A la mezcla disuelta de forma homogénea, se añadió gota a gota un metaxileno diisocianato (2,7 moles). La reacción se realizó a una temperatura de 40 °C durante 2 horas a la vez que se agitaba para obtener una resina de uretano modificada con epoxi.

45

Se mezclaron la resina de uretano modificada con epoxi (80 partes en masa) y Pluronic F88 (20 partes en masa) fabricada por ADEKA Corporation como un emulsionante para preparar una dispersión acuosa.

50

[Tabla 5]

Tabla 5

Haz de fibras de carbono	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
Condiciones cambiadas con respecto al ejemplo 5	Tratamiento superficial	Tratamiento superficial	Agente de encolado	Agente de encolado	Agente de encolado
	Carbonato de amonio al 8 % 20 culombios / g	Bicarbonato de amonio 200 culombios / g	Agente de encolado 2 (cantidad vinculada, 0,4 % en masa)	Agente de encolado 3 (cantidad vinculada, 0,4 % en masa)	Agente de encolado 4 (cantidad vinculada, 0,4 % en masa)
Resistencia de cabo (MPa)	6.400	6.700	6.700	6.700	6.700
iPa ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)	0,40	0,24	0,17	0,17	0,17
O1S / C1S	0,19	0,16	0,11	0,11	0,11
Resistencia a la tracción de tablero de material laminado a 0 °C (en términos de 60 % en volumen) MPa	3000	3280	3050	3410	3350

Susceptibilidad de aplicación industrial

El haz de fibras de carbono de la presente invención puede usarse como un material de construcción para aviones y cuerpos que se mueven a alta velocidad.

5

REIVINDICACIONES

1. Un haz de fibras de carbono formado de fibra de carbono individual: no teniendo cada fibra de carbono individual estructura superficial no uniforme alguna que tenga una longitud de 0,6 μm o más y que se extienda en la dirección longitudinal de la fibra individual, teniendo cada fibra de carbono individual una estructura no uniforme en la que la diferencia en altura ($R_p - v$) entre una porción lo más alta y una porción lo más baja de la superficie de la fibra individual es de 5 a 25 nm, y en la que una rugosidad promedio R_a es de 2 a 6 nm, y cada una de las cuales tiene una relación de 1,00 a 1,01 de un eje mayor con respecto a un eje menor (eje mayor / eje menor) de una sección transversal de la fibra individual; en el que una masa de la fibra individual por unidad de longitud cae dentro del intervalo de 0,030 a 0,042 mg / m; una resistencia de cabo medida de acuerdo con la norma JIS R7601 es de 5900 MPa o más; un módulo de elasticidad de cabo medido mediante el método de ASTM es de 250 a 380 GPa; y una tenacidad de nudo es de 900 N / mm^2 o más.
2. Un haz de fibras de carbono de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la estructura no uniforme tiene una longitud de 300 nm o menos.
3. El haz de fibras de carbono de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que un defecto semiesférico que tiene un tamaño dentro de un intervalo previamente determinado se forma sobre una superficie de fibra individual mediante un láser, la fibra se rompe en el sitio defectuoso semiesférico mediante una prueba de tracción, y la “energía superficial de la superficie formada por fractura” que se obtiene a partir de la resistencia a la rotura de la fibra y el tamaño del defecto semiesférico de acuerdo con la ecuación de Griffith (1) es de 30 N / m o más, en la que σ es una resistencia a la rotura; E es un módulo de elasticidad ultrasónico de un haz de fibras de carbono; y C es un tamaño de un defecto semiesférico.
- $$\sigma = (2E / \pi C)^{1/2} \times (\text{energía superficial de la superficie formada por fractura})^{1/2} \dots (1)$$
4. El haz de fibras de carbono de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que un valor de ipa que se obtiene mediante un método de medición electroquímica (voltametría cíclica) es de 0,05 a 0,25 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$, y una cantidad de un grupo funcional que contiene oxígeno (O1S / C1S) en una superficie de fibra de carbono que se obtiene por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X cae dentro del intervalo de 0,05 a 0,15.
5. El haz de fibras de carbono de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que una cantidad de Si medida por espectrometría de emisión de ICP es de 200 ppm o menos.
6. El haz de fibras de carbono de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, encolado mediante una composición de agente de encolado que comprende una resina epoxídica modificada con uretano, que es un producto de reacción de (a) una resina epoxídica que tiene un grupo hidroxilo, (b) un compuesto de polihidroxilo y (c) un diisocianato que contiene un anillo aromático, o encolado mediante una composición de agente de encolado que comprende una mezcla de la resina epoxídica modificada con uretano y (a) una resina epoxídica que tiene un grupo hidroxilo y / o (d) una resina epoxídica que no tiene grupo hidroxilo alguno.
7. El haz de fibras de carbono de acuerdo con la reivindicación 6, en el que (a) la resina epoxídica que tiene un grupo hidroxilo es una resina epoxídica de tipo bisfenol.
8. El haz de fibras de carbono de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, en el que (b) el compuesto de polihidroxilo es uno cualquiera de entre un producto de adición de un bisfenol A con un óxido de alquileo, un compuesto de polihidroxilo alifático y un compuesto de polihidroxilo monocarboxilo o una mezcla de los mismos.
9. El haz de fibras de carbono de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que (c) el diisocianato que contiene un anillo aromático es tolueno diisocianato o xileno diisocianato.
10. El haz de fibras de carbono de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que un contenido total de metales incluyendo un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, zinc, hierro y aluminio es de 50 ppm o menos.