



(21) 申请号 202411048641.4

(22) 申请日 2016.02.15

(30) 优先权数据

62/132137 2015.03.12 US

(62) 分案原申请数据

201680015296.1 2016.02.15

(71) 申请人 塞特工业公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 J.D.库克 T.泰勒 G.V.戴希潘德

L.唐 B.D.米斯 S.克劳福德

S.C.赵 B.D.哈蒙 A.托马斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

专利代理师 林毅斌

(51) Int.Cl.

D01F 9/22 (2006.01)

D01F 6/38 (2006.01)

D01D 5/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

中间模量碳纤维的制造

(57) 摘要

本披露涉及中间模量碳纤维的制造。具体地讲,本披露涉及具有高拉伸强度和弹性模量的碳纤维,以及一种用于制造这种碳纤维的方法。该方法包括将聚合物/溶剂溶液进入在78%-85%溶剂范围内的溶剂/水浴中进行纺丝,从而产生致密的纤维结构,并且随后在低于典型的碳化温度的温度下使该聚合物前体纤维碳化以形成碳纤维。

1. 一种生产碳纤维的方法,该方法包括:
  - 形成具有约19%至约24%的聚丙烯腈(PAN)聚合物浓度的聚丙烯腈聚合物溶液;
  - 通过气隙纺丝对所述聚丙烯腈聚合物溶液进行纺丝,其中所述聚丙烯腈聚合物溶液在空气中从喷丝头挤出以形成长丝,随后使所挤出的长丝在凝固浴中凝固,其中所述凝固浴含有以重量计约70%至约85%的二甲亚砷以及以重量计约15%至约30%的水,由此形成碳纤维前体纤维;
  - 通过一个或多个拉延和洗涤浴拉延这些碳纤维前体纤维,其中在拉延这些碳纤维前体纤维的步骤之后,这些碳纤维前体纤维基本上不含溶剂;并且
  - 使这些碳纤维前体纤维稳定化并碳化;
  - 其中所述聚丙烯腈聚合物是由丙烯腈单体与衣康酸和/或甲基丙烯酸作为唯一的共聚单体,在引发剂存在下,在40°C至85°C的温度下聚合得到的共聚物;
  - 所述凝固浴的温度在40°C至85°C的范围;
  - 来自所述凝固浴的碳纤维前体纤维具有从约80%至约120%的溶胀度,约0.01 $\mu$ m至约0.03 $\mu$ m的平均孔径以及约30%至约70%的孔隙率,并且
  - 所述碳纤维前体纤维在从约1100°C至约1500°C的温度下进行碳化。
2. 如权利要求1所述的方法,其中该聚丙烯腈聚合物具有约120,000至约180,000的重均分子量( $M_w$ )。
3. 如权利要求1所述的方法,其中从喷丝头的面到该凝固浴的表面的气隙间距是约2.0至约10.0mm。
4. 如权利要求1所述的方法,其中该一个或多个拉延和洗涤浴的浴温是从约40°C至约100°C。
5. 如权利要求1所述的方法,进一步包括在该拉延步骤中拉伸该碳纤维前体纤维。
6. 如权利要求1所述的方法,进一步包括以约100至约400米/分钟的速度拉延该碳纤维前体纤维。
7. 如权利要求1所述的方法,其中进一步包括在约200°C至约300°C的氧化温度下以约0.80至约1.35的拉伸比在空气中使这些碳纤维前体纤维稳定化。
8. 如权利要求1所述的方法,其中该聚丙烯腈基聚合物具有最高达约4%的共聚物含量以及约96%或更大的丙烯腈含量。
9. 如权利要求1所述的方法,其中在碳化后,该聚丙烯腈基聚合物具有约800ksi或更大的拉伸强度以及约40Msi或更大的弹性模量。
10. 如权利要求1所述的方法,其中
  - 所述凝固浴含有82.3%重量至84.02%重量的二甲亚砷,并且所述凝固浴的温度为4.5°C至8.5°C;以及
  - 来自所述凝固浴的碳纤维前体纤维具有从98%至110%的溶胀度,0.0125 $\mu$ m至0.0145 $\mu$ m的平均孔径以及48.08%至56.01%的孔隙率。
11. 如权利要求1所述的方法,其中所述引发剂为偶氮基化合物或有机过氧化物。

## 中间模量碳纤维的制造

本申请是以下申请的分案申请：申请日2016年2月15日；申请号201680015296.1；发明名称“中间模量碳纤维的制造”。

本专利申请要求于2015年3月12日提交的未决的序列62/132137的优先权，并且以其全文并入本申请。

### 技术领域

[0001] 本披露总体上涉及具有高拉伸强度和弹性模量的碳纤维，以及一种用于制造这种碳纤维的方法。

### 背景技术

[0002] 碳纤维因为其令人希望的特性诸如高强度和刚度、高耐化学性和低热膨胀已被用于各种应用中。例如，碳纤维可以形成为结合高强度和高刚度同时具有比具有等效特性的金属部件显著更轻的重的结构零件。碳纤维正在越来越多地被用于尤其航空航天和汽车应用的复合材料中的结构部件。特别地，已经开发了其中碳纤维充当树脂或陶瓷基质中的增强材料的复合材料。

[0003] 为了满足各种行业特别是航空航天的严格要求，需要持续开发具有高拉伸强度（约800ksi或更大）和高弹性模量（约40Msi或更大）二者并且不具有表面瑕疵或内部缺陷的新碳纤维。相比于较低强度的碳纤维，单独具有较高的拉伸强度和模量的碳纤维可以以更少的量使用，并且对于给定的碳纤维增强的复合零件仍实现相同的总强度。结果是，含有这些碳纤维的复合零件重量更轻。结构重量的降低对于航空航天和汽车行业是重要的，因为这增加了燃料效率和/或结合此类复合零件的飞机或汽车的负荷承载能力。

[0004] 来自丙烯腈的碳纤维通常通过一系列制造步骤或阶段来生产。首先通过以下方式聚合丙烯腈单体：将丙烯腈单体与一种或多种共聚单体（例如，衣康酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸甲酯）混合并且使该混合物与催化剂在常规溶液聚合或悬浮法中反应以形成聚丙烯腈（PAN）聚合物溶液（纺丝“原液（dope）”）。PAN目前是最广泛使用的用于碳纤维的前体。

[0005] 一旦聚合，使用几种不同的方法之一将PAN原液纺成前体（丙烯酸）纤维。在一种方法（干纺丝）中，将加热的原液通过喷丝头的小孔泵送（过滤）到加热的惰性气体的塔或室中，在该塔或室中溶剂蒸发，留下固体纤维。

[0006] 在另一种方法（湿纺丝）中，将加热的聚合物溶液（“纺丝原液”）通过喷丝头的小孔泵送到凝固浴中，在该凝固浴中纺丝原液凝固并且凝固成纤维。湿纺丝可以被进一步分为以下小方法之一：（1）湿喷射纺丝，其中喷丝头被浸没在凝固浴中；（2）气隙或干喷射纺丝，其中聚合物喷射流在与凝固浴接触之前离开喷丝头并且通过小气隙（典型地为2-10mm）；和（3）凝胶纺丝，其中该原液被热诱导至从流体溶液到凝胶网络的相变。在干和湿纺丝两种方法中，随后将纤维洗涤并且通过一系列的一个或多个浴进行拉伸。

[0007] 在纺丝和拉伸前体纤维之后并且在它们被碳化之前，这些纤维需要被化学改变以

将它们线性分子排列转化成更加热稳定的分子梯形结构。这通过将空气中的纤维加热到约200°C-300°C (约390°F-590°F) 持续约30-120分钟来实现。这导致纤维从空气中吸收氧分子并且重新安排其原子键合图案。该氧化或热稳定化步骤可以通过各种方法进行,如通过一系列加热室拉伸纤维或将纤维穿过热辊。

[0008] 氧化后,将稳定化的前体纤维在填充有不含氧的气体混合物的一个或两个炉中加热(碳化)至约1000°C-3000°C (约1800°F-5500°F) 的最高温度持续几分钟。当这些纤维被加热时,它们开始以各种气体如水蒸气、氰化氢、氨、一氧化碳、二氧化碳、氢气和氮气的形式失去其非碳原子。当非碳原子被排出时,剩余的碳原子形成与纤维的长轴平行对齐的紧密结合的碳晶体。

[0009] 所得碳纤维具有不能与复合材料中使用的环氧树脂和其他材料很好地结合的表面。为了给予纤维更好的结合特性,它们的表面被轻微氧化。向表面加入氧原子提供更好的化学键合特性,并且还为了更好的机械结合特性而去除弱结合的微晶。

[0010] 一旦氧化,碳纤维被涂覆(“施胶”),以保护它们在卷绕或编织过程中免受损伤。典型地选择被施用到纤维上的施胶材料以与用于形成复合材料的环氧树脂相容。典型的施胶材料包括环氧树脂、聚酯、尼龙、氨基甲酸乙酯等。

[0011] 碳纤维的高模量来自微晶的高结晶度和在纤维方向上的高度对齐,而碳纤维的高强度主要通过消除纤维中结晶形态的缺陷和发展而实现。据信,增加热处理温度以开发更大且定向的石墨结构可以改进杨氏模量,而去除缺陷具有提高纤维强度的潜力。

[0012] 在现有技术中已经探究了增加拉伸强度和模量的几种方法。例如,总体上已知可以通过增加碳化温度来增加模量。然而,碳化温度的增加导致压缩和剪切强度的降低。其结果是,该方法总体上没有提供用于制备具有改进的弹性模量以及压缩和剪切强度二者的碳纤维的有效手段。

[0013] 其他方法已经专注于在将前体纤维转化为碳纤维的过程之前或期间拉伸前体纤维。以前在现有技术中已经认识到,可以通过在纺丝后步骤、氧化步骤、碳化步骤、或其组合中拉伸纤维来改进碳纤维的模量。然而,传统观点认为,氧化步骤中的拉伸量受到响应于化学反应开始而发展的纤维中的张力水平的限制,如PAN前体纤维的热诱导的环化和/或氧化交联。张力的累积导致纤维在标准氧化条件(例如高于180°C)下在相对低的拉伸下断裂。其结果是,在氧化过程中拉伸PAN纤维的先前尝试通常受限于最大拉伸量或单次连续拉伸。后前体过程中的过度拉伸导致具有较低压缩和剪切强度的较低直径碳纤维。

[0014] 用于提高作为树脂浸渍线的碳纤维的拉伸强度的常规技术已经涉及宏观缺陷的减少,例如用于减少存在于构成碳纤维的单一长丝内的杂质,或用于抑制在单一长丝内形成的大孔隙的产生,并用于减少在单一长丝表面上产生的缺陷。减少内部杂质的尝试包括改进单体或聚合物原液的过滤。通过控制在前体纤维的生产过程中使用的纤维导引器的形状,已经减少了表面缺陷。

[0015] 通过优化凝固浴的条件来使未拉伸纤维致密化也是已知的。该技术通过以下方式得到具有高拉伸强度和模量的碳纤维:将含有95wt%或更多的丙烯腈的特定丙烯腈聚合物溶解在作为溶剂的二甲基甲酰胺中,湿纺丝所得到的原液,拉伸并且洗涤所得到的前体纤维,并且氧化并碳化所洗涤的纤维。然而,当稳定化时,过度致密化倾向于降低到纤维中的氧气渗透性,导致以通过该方法获得的碳纤维的树脂浸渍线表示的拉伸强度降低。

[0016] 因此,对于具有高压缩强度和高弹性模量二者的碳纤维、以及用于制备此类碳纤维的方法存在需要。此外,对于当浸渍树脂时具有高拉伸强度和高弹性模量二者的碳纤维存在需要。

### 发明内容

[0017] 本发明提供了具有改进的强度和模量的碳纤维以及一种可用于制备这些碳纤维的方法。根据本发明的碳纤维前体纤维已经由具有约100,000至约300,000的重均分子量 $M_w$ 以及2.0至3.0的多分散度 $M_w/M_n$ 的聚合物生产,其中 $M_n$ 是该聚合物的数均分子量。优选地,用于生产碳纤维前体纤维的聚合物的多分散度 $M_w/M_n$ 是从2.1至2.6。根据本发明的凝固的碳纤维前体纤维可以具有约30%至约70%的孔隙率范围。

[0018] 本发明进一步提供了一种用于生产碳纤维的方法。根据本发明,在约70%至约85%的溶剂以及约15%至约30%的水的凝固浴浓度的凝固浴中纺丝具有约19%至约24%的聚合物浓度的聚合物溶液,由此形成碳纤维前体纤维。该凝固浴可以具有从约0°C至约10°C的浴温。在一个实施例中,该凝固浴溶剂是二甲亚砜('DMSO')。

[0019] 在一个实施例中,该聚合物是聚丙烯腈基聚合物。在一个实施例中,该聚丙烯腈基聚合物是由丙烯腈与选自衣康酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯及其组合的共聚单体的聚合形成的共聚物。在一个实施例中,该聚合物具有最高达约4%的单体组分的共聚物含量以及约96%或更大的丙烯腈含量。该聚合物可以具有约100,000至约300,000、更优选约120,000至约180,000的重均分子量( $M_w$ )。

[0020] 在一个实施例中,该聚合物溶液通过气隙纺丝进行纺丝。从喷丝头的面到该凝固浴的表面的气隙间距可以是约2mm至约10mm。

[0021] 来自该凝固浴的碳纤维前体纤维具有约0.01 $\mu\text{m}$ 至约0.03 $\mu\text{m}$ 的平均孔径,其中孔隙率为约30%至约70%。来自该凝固浴的碳纤维前体纤维还可以具有从约80%至约120%的溶胀度。

[0022] 然后将纺成的纤维通过一个或多个拉延和洗涤浴拉延以便拉伸并且从纤维中除去溶剂。该一个或多个拉延浴的浴温是从约40°C至约100°C。在一个实施例中,将这些碳纤维前体纤维以约100至约400米/分钟的速度进行纺丝和拉延。这些碳纤维前体纤维在将这些纤维通过这些浴拉延后基本上不含溶剂。通过“基本上不含溶剂”,这些碳纤维前体纤维具有约500ppm或更少的残余溶剂。

[0023] 然后使这些碳纤维前体纤维在从约1100°C至约1500°C的最高温度下稳定化并且碳化。优选地,这些碳纤维前体纤维长丝在约200°C至约300°C的氧化温度下以约0.80至约1.35的拉伸比在空气中稳定化。

### 具体实施方式

[0024] 现在将在下文中更充分地说明本发明。这些发明可以以许多不同的形式体现,并且不应被解释为受限于在此所列出的实施例;相反,提供这些实施例,使得本披露将满足适用的法律要求。相同的数字自始至终表示相同的元素。

[0025] 在一方面,本发明针对具有改进的拉伸强度和弹性模量的碳纤维。在另一方面,本发明针对一种制造这些碳纤维的方法。根据在此描述的方法制备的碳纤维可以具有接近并

超过800ksi的拉伸强度以及接近并超过40Msi的弹性模量。

[0026] 为了生产中间模量(IM)纤维开发的方法是本发明的基础。本发明的方法产生具有约830至约870ksi的拉伸强度以及约43至约44Msi的拉伸模量的拉伸特性的碳纤维。

[0027] 如以下更详细讨论的,根据本发明的碳纤维可以通过以高凝固浓度(约70wt%或更大的溶剂以及最高达约30wt%的水)凝固聚合物原液以形成致密的前体纤维结构来制备。这种致密结构使得能够通过氧化和预碳化实现高拉伸,允许在小于约1400°C的碳化温度而不是约1450°C或更大的典型碳化温度下发展中间模量拉伸特性。因为致密的前体纤维结构允许碳化在较低温度下进行,所以随着表面比在1450°C或更大的较高温度下产生的碳纤维表面的石墨更少,可以提供纤维的改进的表面官能性。在本发明的上下文中,术语“纤维”包括单一长丝或捆扎在一起的多根长丝,也称为“丝束”。丝束或束可以包括从约1,000至50,000根单独的长丝。

[0028] 在本发明的上下文中,术语“前体纤维”是指包含聚合物材料的纤维,该纤维在施加足够的热量时可以被转化为具有按重量计约90%或更大并且特别是约95%或更大的碳含量的碳纤维。该前体纤维可以包括丙烯腈(AN)的均聚物和共聚物二者,并且可以包括共聚物,如丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸(MAA)、甲代烯丙基磺酸钠(SMAS)、衣康酸(ITA)、溴乙烯(VB)、甲基丙烯酸异丁酯(IBMA)、及其组合。

#### 聚合

[0029] PAN聚合物可以通过溶液聚合或悬浮聚合制成。在溶液聚合中,将丙烯腈(AN)单体与溶剂以及一种或多种共聚单体混合以形成溶液。用于溶液聚合的合适的溶剂包括尤其二甲亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基乙酰胺(DMAc)。适用于PAN聚合物合成的共聚单体的实例包括一种或多种乙烯基酸,如甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸(AA)、和衣康酸(ITA);乙烯基酯,如甲基丙烯酸酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 $\beta$ -羟乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸2-乙基己酯、乙酸异丙酯、乙酸乙烯酯(VA)、和丙酸乙烯酯;其他乙烯基衍生物(例如,乙烯基酰胺,如乙烯基咪唑(VIM)、丙烯酰胺(AAm)、和二丙酮丙烯酰胺(DAAm);和乙烯基卤化物,如烯丙基氯、溴乙烯、氯乙烯和偏二氯乙烯);乙烯基化合物的铵盐以及磺酸的钠盐(例如,乙烯基磺酸钠、对苯乙烯磺酸钠(SSS)、甲代烯丙基磺酸钠(SMS)、和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(SAMPS))等。优选地,该共聚单体是衣康酸和/或甲基丙烯酸。然后将溶液加热至高于室温(即大于25°C)的温度,例如加热至约40°C至约85°C的温度。

[0030] 加热后,向该溶液中加入引发剂以引发聚合反应。PAN聚合可以由偶氮基化合物(例如,偶氮-二异丁腈(AIBN)、偶氮二氰基戊酸(ACVA)、和2,2'-偶氮二-(2,4-二甲基)戊腈(ABVN)等)或有机过氧化物(例如,过氧化二月桂酰(LPO)、二叔丁基过氧化物(TBPO)、过氧化二碳酸二异丙酯(IPP)等)的引发剂(或催化剂)引发。一旦聚合完成,将未反应的AN单体汽提去(例如,通过在高真空下脱气),并且将所得PAN聚合物溶液冷却。在这个阶段,PAN聚合物处于准备好用于纺丝的溶液或原液的形式。优选地,通过溶液聚合制备PAN聚合物。

[0031] PAN聚合物也可以通过悬浮聚合制成。为了通过该方法制备纺丝溶液,可以将得到的PAN溶解于溶剂如二甲亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、碳酸亚乙酯(EC)、氯化锌( $ZnCl_2$ )/水和硫氰酸钠( $NaSCN$ )/水中以形成纺丝溶液。

[0032] 根据优选实施例, PAN聚合基于以下配制品(按重量计% (wt%)) 进行: >90%的AN单体; <5%的共聚单体; <1%的引发剂, 基于这些组分的总重量; 以及足够量的溶剂以形成含有16wt%至28wt%、优选19wt%至24wt%的最终PAN聚合物的溶液。

#### 纺丝

[0033] 为了制造PAN前体纤维, 在通过真空除去气泡之后, 使PAN聚合物溶液(即, 纺丝“原液”)经受常规的湿纺丝和/或气隙纺丝。纺丝原液可以具有基于该溶液的总重量按重量计从约16%至约28%、优选从约19wt%至约24wt%的聚合物浓度。在湿纺丝中, 将原液过滤并通过喷丝头(典型地由金属制成)的孔挤入用于聚合物的液体凝固浴中以形成长丝。喷丝头孔决定PAN纤维的希望的长丝支数(例如, 对于3K碳纤维, 3,000个孔)。在气隙纺丝中, 在喷丝头与凝固浴之间提供1至50mm、优选2至10mm的垂直气隙。在这种纺丝方法中, 将聚合物溶液过滤并且在空气中从喷丝头挤出, 并且然后使所挤出的长丝在凝固浴中凝固。优选气隙纺丝。

[0034] 该方法中使用的凝固液是溶剂和非溶剂的混合物。水或醇典型地用作非溶剂。合适的溶剂包括二甲亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、硫氰酸钠和氯化锌。优选二甲亚砜、二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺, 其中尤其优选二甲亚砜。使用溶剂与非溶剂的比率以及浴温来调节在凝固中挤出的新生长丝的凝固速率。

[0035] 凝固条件对前体纤维和碳纤维的结构和拉伸特性可以具有很大的影响。根据本发明, 为了获得具有较小孔隙的致密凝固纤维, 前体纤维以约70wt%溶剂或更高并且最高达约30wt%的水的凝固浴浓度进行凝固。优选地, 凝固浴浓度为约70wt%至约85wt%的溶剂和约15wt%至约30wt%的水。更优选地, 凝固浴浓度为约75wt%至约85wt%的溶剂和约15wt%至约25wt%的水。凝固浴的温度是从约0°C至约10°C。

[0036] 作为控制纤维直径的第一步, 然后将纺成的长丝经由辊通过一个或多个洗涤浴从凝固浴中取出以除去多余的溶剂, 并且在热(例如, 40°C至100°C)水浴中拉伸以赋予长丝分子取向。然后例如在干燥辊上将拉伸的长丝干燥。这些干燥辊可以由串联并且以蛇形构造安排的多个可旋转辊构成, 在其上方长丝从辊到辊并且在足够的张力下顺序地通过, 以便在这些辊上提供长丝拉伸或松弛。至少一些辊由加压蒸汽加热, 该加压蒸汽在内部循环或通过辊或辊内的电加热元件进行循环。在干燥之前, 可以将整理油施用到拉伸的纤维上, 以防止这些长丝在下游过程中相互粘连。

[0037] 将加工条件(包括纺丝溶液和凝固浴的组成、总浴的量、拉伸、温度、和长丝速度)关联以提供具有希望的结构和旦尼尔的长丝。

#### 氧化

[0038] 为了将PAN前体纤维转化为碳纤维, 使PAN前体纤维经受氧化和碳化。在氧化阶段期间, PAN纤维在拉伸下进料通过一个或多个专门的烘箱, 将加热的空气进料到该一个或多个专门的烘箱中。氧化可以在从约200°C至约300°C的烘箱温度下进行。氧化过程将来自空气的氧分子与PAN纤维结合, 并且使聚合物链开始交联, 从而将纤维密度增加到1.3g/cm<sup>3</sup>至1.4g/cm<sup>3</sup>。在氧化过程中, 施加到纤维上的张力总体上控制纤维以0.8至1.35、优选1.0至1.2的拉伸比拉伸或收缩。当拉伸比为1时, 不存在拉伸。并且当拉伸比大于1时, 所施加的张力使纤维被拉伸。这种氧化的PAN纤维具有不可熔的梯形芳香族分子结构, 并且准备好用于碳化处理。

### 碳化

[0039] 碳化发生在一个或多个专门设计的炉内的惰性(无氧)气氛中。在优选的实施例中,碳化可以以两个步骤进行。这里,氧化纤维首先通过预碳化炉,该预碳化炉使该纤维经受从约300°C至约800°C的加热温度同时暴露于惰性气体(例如,氮气)。然后,该预碳化之后是通过使该纤维通过加热至从约700°C至约1500°C的较高温度同时暴露于惰性气体的炉的碳化。最高碳化温度是从1100°C至1500°C。优选地,在整个预碳化和碳化过程中增加纤维张紧。在预碳化中,所施加的纤维张力足以将拉伸比控制在0.9至1.2的范围内。在碳化中,所使用的张力足以提供0.9至1.05的拉伸比。碳化导致碳分子的结晶并且因此产生具有大于90%碳含量的成品碳纤维。

[0040] 在基质树脂与碳纤维之间的粘附性是碳纤维增强的聚合物复合物中的重要标准。由于根据本发明方法生产的前体纤维非常致密,可以在较低温度下进行碳化。这是有利的,因为发生较少的石墨化,导致具有更多与基质树脂反应的表面官能团的碳纤维。

### 表面处理

[0041] 在碳纤维的制造期间,可以在氧化和碳化后进行表面处理,以进一步增强在树脂基质与碳纤维之间的粘附性。表面处理可以包括通过含有电解质(如碳酸氢铵或硫酸)的电解浴牵引碳化的纤维。该电解浴的化学品在纤维表面上添加反应性化学基团,这些反应性化学基团改进界面纤维/基质结合,并且还为了更好的机械结合特性而去除弱结合的微晶。

[0042] 接着,可以使碳纤维经受施胶,其中将上胶涂层(例如,环氧基涂层)施用到纤维上。可以通过将纤维通过含有液体涂覆材料的上胶浴来进行施胶。施胶在处理 and 加工成为中间体形式(如干织物和预浸料)的过程中保护碳纤维。施胶还在单独丝束中将长丝保持在一起以减少绒毛,改善可加工性并且增加纤维与基质树脂之间的界面剪切强度。

[0043] 在施胶之后,将涂覆的碳纤维干燥,并且然后卷绕到绕线管上。

[0044] 已经发现由上述PAN聚合物生产的碳纤维具有以下机械特性:根据ASTM D 4018测试方法的大于700Ksi (4826Mpa)的拉伸强度以及大于38Msi (262GPa)的拉伸初始模量。

[0045] 为了说明本发明的方面提供了以下实例,并且这些实例不应该被解释为限定本发明。除非另外指明,实例中引用的所有弹性模量测量根据ASTM D4018进行。纤维模量值是指在分别为0.1%和0.6%的应变下限与上限之间确定的树脂浸渍丝束线的拉伸弦向模量。此外,根据ASTM D 4018测量拉伸强度。

### 实例-

#### 实例1-用于纺丝的原液的合成

[0046] PAN聚合物根据表1中示出的用于PAN聚合的配制品来制备。DMSO和AIBN分别用于溶液聚合溶剂和催化剂

表1-用于PAN聚合的配制品

组分	配制品 1 (wt %)	配制品 2 (wt %)	配制品 3 (wt %)
丙烯腈 (AN)	99.30	99.00	98.00
衣康酸 (ITA)	0.70	1.00	
甲基丙烯酸 (MAA)			2.00

[0047] 在溶液聚合期间,将DMSO和AN计量加入反应器中。在氮气吹扫下,将共聚单体(ITA或MAA)和AIBN在40°C-85°C的希望的温度下加入反应器中。该反应耗费约8-24小时。反应后,然后将反应物冷却并且排出。通过真空去除气泡后,将聚合物溶液(或纺丝“原液”)泵送以纺丝。

#### 实例2-PAN前体纤维的制造

[0048] 使用由如上表1所描述的配制品1-3生产的PAN聚合物通过气隙纺丝法形成碳纤维前体(或白色纤维),其中气隙间距为2-10mm。对于每次运行如在下表2中指出的改变凝固浴参数。

表2-凝固浴组成和凝固的纤维密度结果

运行	PAN 配制品	白色 纤维ID	喷丝头 毛细管 ( $\mu\text{m}$ )	凝固浴浓度	凝固浴温度	溶胀度 (%)	平均孔径 ( $\mu\text{m}$ )	计算的孔 隙率(%)
				(% DMSO)	( $^{\circ}\text{C}$ )			
1	1	A	150	34.08	5.6	155	0.0672	82.20
2	1	B	150	79.75	8.6	153	0.0653	79.85
3	1	C	150	82.30	4.5	110	0.0125	56.01
4	3	D	150	83.95	8.5	99	0.0144	49.38
5	1	E	138	84.02	8.1	98	0.0145	48.08
6	2	F	138	84.02	8.3	92	0.1250	46.29

[0049] 如下测定白色前体纤维的特性。

#### 孔隙率测定法

[0050] 离开凝固浴的纤维样品在-60°C下冷冻干燥,并且冷冻干燥的样品通过用于孔隙率和多孔结构分析的压汞孔隙率计进行测试。压汞孔隙率测定法通过对浸入汞中的样品施加各种水平的压力来表征材料的孔隙率。它可以测量从500 $\mu\text{m}$ 至35nm范围内的孔径。它是基于物理原理,即在施加足够的压力以迫使其进入之前,非反应性的非润湿液体将不渗透孔。在这种情况下,汞是几乎所有物质的非润湿液体,对大多数固体具有高接触角。汞将不通过毛细管作用渗透孔,并且需要力进入孔隙空间。考虑Washburn方程,进入孔隙空间需要施加与孔开口大小成反比的压力。当汞与具有圆形横截面的孔开口接触时,汞的表面张力沿着接触圆圈作用与圆圈周长相等的长度。这是假设圆柱形孔。基于这一假设,汞抵抗进入孔的力等于 $-\pi D \gamma \cos \theta$ ,其中D是孔径, $\gamma$ 是表面张力,并且 $\theta$ 是接触角。(因为 $\theta > 90^{\circ}$ ,引入负号,这个术语固有地是负的。)该力由于外部施加的压力作用在接触圆圈(孔)的区域上并且表示为 $\pi D^2 P / 4$ ,其中P是所施加的压力。在平衡时,以下方程是成立的:

$$-\pi D \gamma \cos \theta = \frac{\pi D^2 P}{4}$$

[0051] 该方程的简化版本被称为Washburn方程:

$$D = - \frac{4 \gamma \cos \theta}{P}$$

[0052] 基于此,被迫使进入孔(和空隙空间)的汞的体积随着压力的增加而直接增加。通过将施加的压力增加到设定范围内,可以绘制独特的压力-体积曲线。然后容易获得孔径分布。还可以计算与孔径相比的增量和累积孔体积。

[0053] 对于该测量,将具有已知重量的冷冻干燥样品置于具有已知重量的透度计组件中并且密封。使用“粉末”样品瓶来防止纤维进入到杆中。将样品放置到孔隙率计的低压端口

中,其中施加真空以除去空气和残留的水分。然后用汞填充样品池,并且获得0.54psia的压力。此时计算堆密度测量值。然后,使透度计返回到大气压力,并将其移除并放置在高压端口中以完成测试。在高压端口中,样品池被液压流体包围,并且压力逐渐增加到高达60,000psia。在每个压力点,侵入的汞的体积通过膨胀计杆中的汞柱与透度计组件的杆周围的内轴金属片之间的电容变化来测量。一旦达到最终压力,就计算骨架密度。然后产生显示压力-体积曲线和孔径分布的报告。一旦获得了孔径分布数据,就进行几个数据修改来计算最相关并且准确的数据。第一个修改是排除大于5 $\mu\text{m}$ 的孔。基于对于孔径的对数微分侵入体积曲线,超过5 $\mu\text{m}$ 存在特征区域,其解释为长丝间的孔/间距,并且不反映内部孔结构。去除这些测量以便仅获得长丝间的/内部的孔。第二个修改是基于低于5 $\mu\text{m}$ 的侵入体积和1.17g/cc的设定骨架密度重新计算的百分比孔隙率。

#### 溶胀度

[0054] 对于溶胀度,首先将从凝固浴取出的样品以3000rpm离心15分钟,以便从长丝表面除去粘附的液体。然后将所收集的样品浸没在含有去离子水(DIW)的玻璃烧杯/烧瓶中,并“洗涤”最少15分钟。然后用新鲜DIW将该洗涤步骤重复两次以上以确保样品完全凝固并去除溶剂。一旦完成最终洗涤,将样品再次以3,000rpm离心15分钟并称重以得到 $W_a$ (洗涤后)重量。然后将样品放置在110 $^{\circ}\text{C}$ 下的空气循环烘箱中持续3小时。干燥后,将样品从烘箱中取出并置于干燥器中至少10分钟。将干燥的(dried)并且干的(desiccated)样品重新称重,并且最终重量记录为 $W_f$ 。然后使用下式计算溶胀度:

$$\text{溶胀度}(\%) = (W_a - W_f) \times (100/W_f)$$

[0055] 发现基于来自表2的运行4-6的PAN纤维具有良好的结构,这些结构如通过溶胀度测试和压汞孔隙率测定法测量的具有低孔隙率并且没有大孔隙。其结果是,来自这些低孔隙率前体的随后的碳纤维产生了从778至829ksi范围内的拉伸强度。

#### 将白色纤维转化为碳纤维

[0056] 使用多阶段烘箱将由运行1-6生产的碳纤维前体氧化。总拉伸是<10%。烘箱温度是在200 $^{\circ}\text{C}$ -300 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。总停留时间是<150分钟。氧化纤维在多段炉中碳化。低温炉(称为预碳化炉)在300 $^{\circ}\text{C}$ -800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内操作。总拉伸是<10%。高温炉(称为碳化炉)在700 $^{\circ}\text{C}$ -1500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内操作。最高碳化温度是从1100 $^{\circ}\text{C}$ 至1500 $^{\circ}\text{C}$ 。总松弛是<5%。然后对碳化的纤维进行表面处理并且用环氧树脂相容的胶料进行施胶。

[0057] 确定所得碳纤维的拉伸强度和拉伸模量,并且示于表3中。

表3-碳纤维特性

运行	1	2	3	4	5	6
白色纤维 ID	A	B	C	D	E	F
碳纤维拉伸强度 (ksi)	571	689	778	784	829	800
碳纤维拉伸模量 (Msi)	40.6	41.4	41.1	44.1	42.7	42.6
碳纤维密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.795	1.788	1.803	1.824	1.812	1.817

[0058] 根据ASTM D4018和SRM 16测定碳纤维拉伸强度和初始拉伸模量。密度测试是基于ASTM D3800和SRM 15。

[0059] 虽然已经参考优选的实施例描述了本发明,本领域技术人员应当理解的是,在不脱离本发明范围的情况下可以作出不同的改变并且其要素可以由等效物代替。此外,可以做出许多修改以便使具体的情况或材料适应于本发明的传授内容,而不背离其基本范围。因此,本发明旨在不受限于作为进行本发明所考虑的最佳模式而披露的具体实施例,但本发明将包括落入所附权利要求书的范围内的所有实施例。