
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8202305**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze ter vervaardiging van koolstofvezels uit petroleumpek.**
- ⑤1 Int.Cl.³: D01F9/14.
- ⑦1 Aanvrager: The British Petroleum Company p.l.c. te Londen.
- ⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8202305.
- ②2 Ingediend 8 juni 1982.
- ③2 Voorrang vanaf 9 juni 1981.
- ③3 Land van voorrang: Groot-Brittannië (GB).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8117658 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 3 januari 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze ter vervaardiging van koolstofvezels uit petroleumpek.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter vervaardiging van koolvezels uit pek afgeleid van petroleum.

5

De tot nog toe op de markt zijnde koolvezels kunnen worden geklassificeerd in drie categorieën: 1) de klassieke vezels met een treksterkte R en een gemiddelde elasticiteitsmodulus E zodanig, dat R gelijk is aan ongeveer 2100 N/mm^2 en E gelijk is aan ongeveer 220.000 N/mm^2 , 2) de hoge sterktevezels, waarin R gelijk is aan ongeveer 2500 N/mm^2 en E gelijk is aan ongeveer 260.000 N/mm^2 en 3) de vezels met een hoge modulus, waarin R gelijk is aan ongeveer 2000 N/mm^2 en E gelijk is aan ongeveer 400.000 N/mm^2 . Koolvezels worden primair gebruikt bij toepassingen, die vragen om een licht materiaal met goede mechanische eigenschappen. De vezels worden dus gebruikt in de luchtruim-, en aeronatische industrie, in het bijzonder in draagpanelen, frames, luchtophangingen voor satellieten, bladen van de hoofdrotor of staartrotor of overbrengingsassen van heli-copters of tenslotte in strategische raketten. Goede vooruit-zichten voor koolvezels worden ook voorzien in de autoindustrie.

15
20

Koolvezels kunnen tegenwoordig worden vervaardigd hetzij door carbonisering en/of grafitisering van polyacrylonitril (PAN) of door strekken van vezels met meer matige eigenschappen afgeleid van cellulose, koolteren, koolextrakten of petroleumprodukten met een streksnelheid van de orde van 100 % of meer en bij temperatuur van de orde van 2500° C .

25

In beide gevallen is de prijs van de vezels hoog vanwege de kosten van de grondstof, de lage opbrengst aan vezels en de complexe behandelingen die vereist zijn.

30

Goedkopere vezels zijn ook bekend, die, naast de bovengenoemde mechanische eigenschappen, eigenschappen bezitten van chemische inertheid, bestendigheid tegen warmte en elektrische geleidbaarheid. Zij kunnen worden verkregen uit cellulose,

koolpekken, petroleumextrakten of koolextrakten. Deze vezels bezitten treksterktes van de orde van 500-1000 N/mm² en moduli volgens Young van 8000-80.000 N/mm².

Werkwijzen ter vervaardiging van dergelijke vezels worden beschreven in het Brits octrooischrift 1.071.400, dat een werkwijze beschrijft, waarbij men als grondstof een organisch materiaal gebruikt, dat is afgeleid van synthetische organische stoffen (bijvoorbeeld synthetische hoge polymeren zoals polyvinylchloride of polyacrylonitril) door behandeling onder een inerte atmosfeer bij 300-500° C.

De Britse octrooischriften 1.091.890 en 1.208.894 en de Franse octrooischriften 2.052.112, 2.087.413 en 2.067.619 beschrijven dergelijke processen, waarin echter de grondstof tevoren is omgezet om het spinproces te vergemakkelijken en de machanische eigenschappen van de vezels te doen toenemen. Onder dergelijke processen vallen in het bijzonder de opname van zwavel, polymeren zoals polyetheen en polystyreen, weekmakers zoals castorolie of gealkyleerde en gesulfideerde derivaten.

Het Britse octrooischrift 1.208.894, het Franse octrooischrift 2.113.351 en de Franse octrooiaanvraag 7031246 beschrijven werkwijzen, waarbij grondstoffen worden toegepast, die tevoren behandeld zijn met een oplosmiddel, zodat de meest vluchtige produkten zijn geextraheerd alvorens te spinnen. De oplosmiddelen kunnen bijvoorbeeld aceton, hexaan, toluen of chinoline zijn. De Franse octrooiaanvraag 7145893 beschrijft een werkwijze, waarbij het uitgangsmateriaal, dat asphalt, bitumen, een koolpek of teer^{of} een petroleumpek kan zijn, wordt geextrudeerd tot vezels, die dan behandeld worden in de vloeistoffase in een salpeterzuuroplossing. Dergelijke werkwijzen hebben echter het nadeel dat supplementaire behandelingsoperaties vereist zijn in de vloeistoffase en wassing, hetgeen de eindkwaliteit van de vezels kan beïnvloeden.

De Franse octrooien 2178193, 2204571, 2253852 en 2296032 beschrijven werkwijzen ter bereiding van koolvezels uit

een pek, dat gedeeltelijk is omgezet in vloeibaar kristal of in de mesofase toestand. Bij dergelijke werkwijzen behandelt men de pek echter alvorens te spinnen, hetgeen lang en moeilijk te regelen kan zijn.

5 Het Franse octrooischrift 2.392.144 beschrijft ook een werkwijze ter vervaardiging van koolvezels uit petroleumpek, waarbij de verkregen koolvezels mechanische sterktes hebben tussen 300-800 N/mm².

10 Gevonden werd nu een werkwijze, die het mogelijk maakt kool of grafietvezels te vervaardigen onder gebruikmaking van een grondstof afgeleid van petroleumpekken en die betere mechanische eigenschappen bezitten.

De vezels die het resultaat zijn van deze werkwijze worden mede door de uitvinding omvat.

15 Volgens de uitvinding voorziet men dus in een werkwijze ter vervaardiging van kool of grafietvezels uit een pek verkregen uit een stoomgekraakt residu van een petroleumfractie, welke pek een β -harsgehalte heeft van 2-40 gew.%, waarbij men de pek tot vezels spint bij een temperatuur hoger dan het verwekingspunt, de vezel behandelt om hen onsmeltbaar te maken en dan de vezels te onderwerpen aan carbonisering door verhitting, desgewenst gevolgd door grafitisering, gekenmerkt doordat de behandeling om de vezels onsmeltbaar te maken zodanig geregeld wordt, dat het α -harsgehalte van de vezels
20 niet de 30 gew.% overschrijdt.

De petroleumpekken die men gebruikt bij de werkwijze als boven gedefinieerd bevatten bij voorkeur 3-35 % β -harsen.

30 Het verwekingspunt van de harsen die men volgens de uitvinding gebruikt, is bij voorkeur tussen 150-250° C.

Pekbereiding

De pek die gebruikt wordt volgens de uitvinding kan worden bereid volgens een werkwijze, waarbij men een stoomgekraakt residu van een petroleumfractie, in het bijzonder een
35

naftafractie, destilleert totdat de pek een verwekingspunt bereikt tussen 55-90° C, en daarna deze pek veroudert, zodat zij een verwekingspunt bereikt tussen 85-110° C. De verouderings-temperatuur ligt bij voorkeur tussen 350-450° C. De aldus verkregen pek bevat echter nog steeds enkele vluchtige producten, die men het beste kan elimineren, zodat de bewerking van het spinnen wordt vergemakkelijkt evenals de opvolgende behandelingen van de vezels.

Deze pekken bestaan in hoofdzaak uit polygecondenseerde aromatische derivaten met sterk variërende molekulgewichten, waarbij hun aromaatgehalte hoger is dan 96 %. Zij bevatten verschillende harsen, die gedefinieerd kunnen worden door extractie met verschillende oplosmiddelen op de volgende wijze:

- 15 - α -harsen, wat produkten zijn die onoplosbaar zijn in chinoline of in een anthraceenfractie,
- β -harsen, wat produkten zijn onoplosbaar in toluëen of benzeen maar oplosbaar in chinoline of anthraceenolie,
- 20 - γ -harsen, wat produkten zijn onoplosbaar in n-hexaan maar oplosbaar in toluëen of benzeen,
- δ -harsen, wat produkten zijn oplosbaar in n-hexaan, benzeen en toluëen.

Het gedrag van deze verschillende harsen gedurende carbonisering is verschillend. De polycondensatiesnelheid neemt toe bij het gaan van de δ -harsen naar de α -harsen. Het gevolg hiervan is, dat de hoeveelheid koolstof verkregen na behandeling bij hoge temperatuur ook toeneemt wanneer men gaat van de δ -harsen naar de α -harsen.

30 De produkten van deze harsen zijn ook verschillend.
35 Dus de δ -harsen en γ -harsen evenals de ruwe pek geven aanleiding tot de vorming van gegrafitiseerde produkten, terwijl de α - en β -harsen geen gegrafitiseerde produkten vormen. Dit kan worden verklaard door het feit, dat de omzetting van de α - en β -harsen in cokes niet gaat via een anisotrope vloeistof-

fase, terwijl anderzijds de pek en ook de δ - en γ -harsen een vloeistoffase vormen bekend als mesofase, die aanleiding geeft tot de vorming van gefrafitiseerde produkten.

5 De δ - en γ -harsen werken, vanwege hun eigenschappen, als een grondmassa met betrekking tot de α - en β -harsen.

Voor de doeleinden van de uitvinding mag de hoeveelheid β -harsen niet te groot zijn, omdat de thermische behandeling van de vezels bij hoge temperatuur, in het bijzonder hoger dan 2500° C, de vezels niet zou omzetten in een polykristallijne grafietstructuur. Bij een te hoog β -harsgehalte kan ook een scheiding van de fasen optreden, leidende tot een heterogene pek, die moeilijk te spinnen is.

15 De pekken van petroleumorsprong, en in het bijzonder die bereid volgens de werkwijze beschreven in het Franse octrooischrift 2.250.571 kunnen daarom zodanig worden behandeld, dat zij produkten geven die, zoals boven vermeld, een percentage β -harsen bevatten, dat kan variëren van 2-40 % en in het bijzonder 3-35 % en een gehalte aan δ -harsen tussen 10-40 gew.%. De pekken kunnen worden gemodificeerd door een supplementaire thermische behandeling, die hun verwekingspunt volgens Kraemer-Sarnow, bepaald volgens de proefmethode bekend als Normes Francais T 6700 1, doet toenemen, waarbij men een grotere condensatie van de harsen 25 vermijdt. Deze thermische behandeling maakt het mogelijk β -harsen te concentreren in het medium en een deel van de lichte produkten, zoals de δ -harsen, die moeilijkheden kunnen veroorzaken gedurende de hieropvolgende thermische behandelingen, te elimineren.

30 De supplementaire thermische behandeling echter moet zodanig worden uitgevoerd, dat de produkten met een lager molekuulgewicht, die dienen als fluxen en binders voor de harsen, niet volledig worden geelimineerd. De vorming van een makromoleculaire stof, die niet korrekt kan worden versponnen in de gesmolten toestand, wordt dus vermeden. Verder zou de 35

eliminering van een te grote hoeveelheid lichte produkten het verwekingspunt van het te spinnen materiaal aanzienlijk doen toenemen en bijgevolg de spintemperatuur. Te hoge spintemperaturen worden gewenst vermeden, omdat dergelijke temperaturen het risico met zich meebrengen voor een thermische omzetting van de pek, die zou leiden tot vezels met een onregelmatige diameter. Om deze reden is het ξ -harsgehalte bij voorkeur tussen 10-30 gew.%.

De thermische behandeling om een deel van de lichte produkten te verwijderen kan op verschillende wijzen worden uitgevoerd.

Het is mogelijk de bovengenoemde thermische veroudering voort te zetten, totdat een pek is verkregen, die de bovengenoemde verwekingspunten en harsgehalten bevat.

Anderzijds kan de pek worden gestript met een inert gas (bijvoorbeeld stikstof, argon of helium) bij temperaturen lager dan 350° C en bij voorkeur bij een temperatuur lager dan 300° C. Deze behandeling vermijdt de extra vorming van meer sterk geconcentreerde harsen.

Een andere behandeling kan zijn destillatie in vacuo bij een druk minder dan 5-10 mm kwik en bij temperaturen beneden 450° C.

De thermische behandeling elimineert een deel van de lichte produkten, zoals getoond door een vernauwing van de verdelingscurve van de getalsgemiddelde molekuulgewichten (\bar{M}_n) zonder een aanzienlijke toename in het gewichtsgemiddelde molekuulgewicht (\bar{M}_w).

Een thermische behandeling uitgevoerd bij een temperatuur lager dan de kraaktemperatuur van de koolstofachtige produkten heeft ook het voordeel, dat er geen vorming is van nieuwe produkten van lager molekuulgewicht noch enige recondensatie van de molekulen.

De anders verkregen pekken zijn bijzonder geschikt voor het spinnen in een gesmolten toestand, daar zij het bovengenoemde gehalte aan β -harsen en ξ -harsen, KS ver-

wekingspunten tussen 150-250° C en in het bijzonder tussen 180-250° C bezitten.

5 Deze behandelingen kunnen snel worden uitgevoerd in verloop van enkele uren, met opbrengsten aan eindpek van meer dan 75 %.

Het is bij deze trap van de bewerking ook mogelijk de hoeveelheid β -harsen in de beginpek te doen toenemen door een milde veroudering van de grondstof bij temperaturen in het gebied van 380° C.

10 De verkregen pekken hebben een rheologisch gedrag geschikt voor spinnen en het strekken tot vezels. In feite gedragen de pekken zich als een fluidum volgens Newton, waarbij de stroming door de spuitmond uniform en regulair is. Een te grote hoeveelheid β -harsen in de pek zou een colloïdale oplossing van makromolekulen van een hoog molekuulgewicht leveren, die niet spinbaar zou zijn.

20 De behandeling van de petroleumresiduen, als boven gedefinieerd, maakt het ook mogelijk de vorming te voorkomen van α -harsen (die onoplosbaar zijn in chinoline) die een tweede vaste fase kunnen vormen en die, op het moment van strekken, aanleiding kunnen geven tot spanningen aan de afvoer van de spuitmond. Dit kan op zijn beurt de mechanische sterkte doen afnemen van het filament en aanleiding geven tot onregelmatigheden. Het gehalte aan α -harsen kan minder bedragen dan 25 1 % en is bij voorkeur minder dan 0,2 %.

30 Een ander voordeel van het gebruik van deze pekken ter vervaardiging van koolvezels ligt in het feit, dat zij slechts koolstof en waterstof bevatten. Koolteerpekken bevatten ook zwavel, stikstof en zuurstof, die schadelijk zijn voor de kwaliteit van de vezels.

Een andere wijze ter bereiding van pekken geschikt voor de produktie van koolvezels wordt beschreven in de Britse octrooiaanvraag case no. 5189, gelijktijdig ingediend met de onderhavige aanvraag en waarin prioriteit wordt geclaimd 35 van de Britse octrooiaanvraag 8.117.657 ingediend op 9 juni 1981.

Deze methode is een kontinu proces ter behandeling van een stoomkraakresidu van een petroleumfractie zodanig uitgevoerd, dat een pek met KS verwekingspunt van 150-250° C en met het bovengenoemde gehalte aan β -, δ en α -harsen wordt verkregen in twee reaktoren in serie eerder dan de drie trappen van de bovenbeschreven werkwijze.

Een derde wijze ter bereiding van pekken met laag β -harsgehalte geschikt voor de produktie van koolvezels bestaat uit een tweetraps proces, dat eerst een continue destillatie behelst van het stoomkraakresidu om tussen 30-50 gew.% aan lichte produkten te verwijderen. Het hieropvolgende residu met een KS verwekingspunt lager dan 40° C wordt bij de tweede trap verder warmtebehandeld onder verminderde druk, totdat de pek de bovenvermelde kenmerken bereikt.

De aldus verkregen grondstof, die tussen 2-40 % aan β -harsen bevat en bij voorkeur 10-40 δ -harsen en minder dan 1 % α -harsen, wordt dan onderworpen aan behandelingen, die op zichzelf bekend zijn voor de produktie van koolvezels, en bestaan uit filtreren door zandbedden en daarna spinnen van het produkt in de gesmolten toestand, oxyderen van de vezels om hen gedeeltelijk onsmeltbaar te maken, carboniseren van de verkregen vezels en desgewenst grafitisering ervan.

Het spinnen

Het spinnen van de pek wordt uitgevoerd door klassieke methodes, bijvoorbeeld door normaal smeltspinnen, door centrifugaalspinnen, door spinnen onder gelijktijdig gasdoorblazen enz. De spintemperatuur hangt af van de temperatuur, waarop de pek een geschikte viskositeit heeft. Deze temperatuur hangt in het bijzonder af van het verwekingspunt van de pek en de viskositeit ervan; bijvoorbeeld pekken die ongeveer 30 % β -harsen bevatten en een verwekingspunt hebben van 150° C hebben een viskositeit van ongeveer 60 poises bij een spintemperatuur van 250° C, terwijl pekken die 35 % β -harsen bevatten en een verwekingspunt hebben van 180, een viskositeit

hebben van ongeveer 600 poises bij een temperatuur van 280° C.

De vezels worden bij voorkeur gesponnen uit pekken, zoals die welke hierboven zijn gedefinieerd met een snelheid van ongeveer 300 m per minuut tot ongeveer 1800 meter per minuut, bij voorkeur 500-1500 meter per minuut, binnen een viskositeitstrajekt van 60-600 poises.

Wanneer men het produkt in de gesmolten toestand spint, hebben de verkregen vezels een variabele diameter tussen 5-20 μ . Deze diameter kan variëren overeenkomstig de wegtreksnelheid (wat de verhouding is tussen de diameter van de vezel en de diameter van de draad, als deze de spuitmond verlaat) en de voedingssnelheid (die ook afhangt van de viskositeit van het produkt en daarom van de spintemperatuur, de druk en de diameter van de spuitmond). Men kan dus de diameter van de vezel verkleinen door vergroting van de wegtreksnelheid of door afname van de voedingssnelheid. De spintemperatuur moet echter niet te hoog zijn (omdat in een dergelijk geval de viskositeit te laag zou zijn en vloeistofstroming in de vezelcel veroorzaken) noch te laag (omdat in dit geval het produkt te viskeus zou worden en niet geschikt kan worden getrokken).

Onsmeltbaarmaking

De vezels worden dan onderworpen aan behandeling om hen onsmeltbaar te maken, waardoor het mogelijk wordt om hen vervolgens bij hoge temperatuur te behandelen zonder het risico dat de vezels aan elkaar hechten of samensmelten.

De temperatuur waarbij deze behandeling wordt uitgevoerd mag, zoals duidelijk zal zijn, niet de temperatuur overschrijden, waarbij de vezels verweken of vervorming ondergaan.

Gevonden werd, dat deze onsmeltbaarmakingsbehandeling een zeer opmerkelijk effect heeft op de kwaliteit van de geproduceerde kool en grafietvezels, en dat het belangrijk is de onsmeltbaarmakingsbehandeling te regelen om de produktie van α -harsen bij deze trap tot een minimum te beperken.

Wanneer bijvoorbeeld de onsmeltbaarmakingbehandeling een oxydatiebehandeling is uitgevoerd met zuurstof of lucht bij een temperatuur van ongeveer 250°C , worden de pekvezels omgezet in materiaal, dat nagenoeg voor 100% uit α -harsen bestaat (dat wil zeggen materiaal onoplosbaar in chinoline). Dergelijke geoxydeerde vezels kunnen worden omgezet in koolvezels door carbonisatie, maar de vezels hebben slechts een matige treksterkte en elasticiteitsmodulus. Verder kunnen dergelijke geoxydeerde vezels niet worden gegrafitiseerd in de ware betekenis dat een polykristallijne grafitische structuur wordt geproduceerd.

Volgens de uitvinding wordt daarom de onsmeltbaarheidsbehandeling geregeld, zodat de onsmeltbaar gemaakte vezels een α -harsgehalte hebben, dat niet de 30% overschrijdt en bij voorkeur niet de 25 gew.%.

Geschikte behandelingen, die geregeld kunnen worden, zodat de vezels onsmeltbaar worden gemaakt zonder toename van het gehalte aan α -harsen buiten de genoemde hoeveelheden, kunnen worden gekozen uit:

- a) behandeling met een mengsel van NO en O_2 bij een temperatuur van niet meer dan 200°C ,
- b) behandeling met een halogeen in de gasvorm gekombineerd met een behandeling met zuurstof bij een temperatuur van niet meer van 250°C ,
- c) behandeling met SO_2 desgewenst gemengd met O_2 bij een temperatuur van niet meer dan 300°C .

Onsmeltbaarheid kan worden gedefinieerd als een zodanige eigenschap, dat de vezels niet vervormen bij temperaturen tot maximaal de temperatuur, waarbij de carbonisatie begint (bijvoorbeeld 250°C) zodat zij veilig kunnen worden gehanteerd en bewaard voor de carbonisatie. Andere onsmeltbaar-makingsbehandelingen kunnen ook mogelijk zijn, slechts onderworpen aan het vereiste, dat de toename in α -harsgehalte geminiseerd wordt.

Het Brits octrooi 1.307.393 en de Japanse octrooi-

aanvraag J 51105418 openbaren het gebruik van SO_2 , halogenen en NO gemengd met zuurstof om pekvezels onsmeltbaar te maken. Geen van deze publikaties suggereert echter de werkwijze volgens de uitvinding, waarbij de behandeling om de vezels onsmeltbaar te maken, wordt geregeld om de vorming van α -harsen zodanig te beperken, dat het α -harsgehalte van de pekvezels niet meer bedraagt dan 30 %, liefst niet meer dan 25 gew.%.
5

De parameters van de onsmeltbaarmakingsbehandeling, zoals temperatuur, duur, toenamesnelheid van de temperatuur, gasstroomsnelheid en gassamenstelling worden zodanig geregeld dat de vorming van α -harsen wordt beteugeld. De parameters voor een bepaalde peksamenstelling en vezelafmeting kunnen worden gekozen door eenvoudige proefjes uit te voeren en het α -harsgehalte van de onsmeltbaar gemaakt vezels te meten.
10

De onsmeltbaarmakingsbehandeling volgens de uitvinding tast de eigenschappen van de koolvezels geproduceerd uit de pekvezels aan maar heeft een groter effect op de eigenschappen van de grafietvezels. Door geschikte behandelingen, zoals hierboven gedefinieerd, gevolgd door carbonisatie bij 1000° C, werd het mogelijk bevonden koolvezels te produceren met treksterktes R van meer dan 800 N/mm² en tot maximaal tenminste 1900 N/mm² en elasticiteitsmoduli E van meer dan 30.000 N/mm² en tot maximaal tenminste 90.000 N/mm². Verdere toenamen in R en E zijn mogelijk door grafitisering tot gegrafitiseerde vezels met treksterktes R van meer dan 1150 N/mm² en elasticiteitsmoduli E van meer dan 140.000 N/mm².
15
20
25

Carbonisering

De carbonisatie van de onsmeltbaar gemaakte vezels wordt uitgevoerd door verhitting (bijvoorbeeld van 50-2500° C) onder een inerte atmosfeer, bijvoorbeeld een gloeiende stroom stikstof, argon, waterstof of helium. Gedurende de loop van deze behandeling worden de vezels bevrijd van hun lichtste componenten, die meegevoerd worden in de stroom dragergas.
30

Een geschikte carbonisatiebehandeling kan zijn als
35

volgt: tussen 250 en 300° C is er een snelle toename van
temperatuur, die kan zijn tussen 60-300° C per uur; tussen 300
en 500° C is de toenamesnelheid van de temperatuur laag en
ligt bij voorkeur tussen 20-60° C per uur, terwijl tussen 500
5 en 1000° C de toenamesnelheid van de temperatuur zeer snel
is en ligt tussen 300-600° C per uur. De pek wordt omgezet in
een mesofase tussen 300-500° C. De lage snelheid van temperatuur-
toename tussen deze temperaturen begunstigt de orientering van
de kristallieten en verhoogt bijgevolg de mechanische sterkte
10 van de behandelde vezels. Deze behandeling maakt het ook moge-
lijk de opbrengst van de vezels te verbeteren.

Een andere en voorkeurs carbonisatiebehandeling
bestaat uit het uitoefenen van een spanning van 2-100 mg/denier
op de pekvezels en het snel verhitten ervan tot een temperatuur
15 van maximaal 1000° C. De toenamesnelheid van de temperatuur
kan hoog zijn, bijvoorbeeld 100° C per uur of meer, bij voorkeur
300° C per uur. De toenamesnelheid van de temperatuur kan
variëren volgens de aard van de beginpek. Des te hoger het
verwekingspunt van de pek is, des te hoger zal ook de toename-
20 snelheid zijn en bijgevolg des te korter de behandelingsduren.
Bijvoorbeeld kan een pek met een verwekingspunt van ongeveer
180° C gecarboniseerd worden in ongeveer 10 uur.

De stroomsnelheid van dragergas gedurende de car-
bonisatie moet zodanig worden gekozen, dat het mogelijk is
25 de verschillende carbonisatieprodukten weg te voeren met
zodanige snelheid, dat de structuur van de vezels niet ongunstig
wordt beïnvloed. Voor vezels die gecarboniseerd zijn bij 1000°
C is het mogelijk de kleine hoeveelheid waterstof volledig te
eliminieren door een verdere hogere temperatuursbehandeling.

30 Grafitisering wordt, indien vereist, uitgevoerd
door een behandeling bij temperaturen van tenminste wel 2500°
C. De werkwijze wordt gewoonlijk uitgevoerd op een zeer snelle
manier, dat wil zeggen gedurende minder dan 10 minuten en bij
voorkeur onder spanning. De uitvinding wordt geïllustreerd door
35 de volgende voorbeelden.

Voorbeeld I

Men bereidt drie pekken uit een stoomkraakresidu door een tweetrapswerkwijze van continue destillatie bij atmosferische druk gevolgd door een diskontinue destillatie in vacuo. De destillatieomstandigheden en de eigenschappen van de geproduceerde pek zijn weergegeven in de volgende tabel A.

Tabel A

10

pek voor koolvezelvervaardiging

uitgangsmateriaal : stoomkraakresidu

	pek 477	pek 482	pek 489	
15	<u>1) Continue destillatie</u>			
	Bodentemperatuur (° C)	350	350	309
	Pek opbrengst (gew.%)	61	59,3	63,5
	Eigenschappen van de pek $\alpha + \beta$ harsgehalte.	6,63	8,11	0
20	KS verwekingspunt (° C)	< 30	< 30	< 30
	<u>2) Vacuum destillatie (diskontinu)</u>			
	Max. bodentemperatuur (° C)	350	346	350
	Max. toptemperatuur (° C)	300	292	287
25	Vacuo (mmHg)	6-7	2	6
	Pekopbrengst (gew.%)	43,7	44,8	39,75
	Pekopbrengst op stoomkraakresidu	26,5	26,56	25,24
	Eigenschappen van de pek			
30	KS verwekingspunt (° C)	209-213	217-220	197-198
	Viskositeit Cp 250° C	226838	629909	37196
	280° C	13571	41787	3575
35	Harsen $\alpha + \beta$ gew.% ($\alpha < 0,5$ gew.%)	25	31-32	7

δ gew.%	47,97	49,98	67,4
δ gew.%	27	17,75	25,2
Kool SERS	62,14	62,3	57

5

Voorbeeld II

De pek 477 van voorbeeld I wordt gemalen en gezeefd onder toepassing van een zeef met gaatjes van 150 μ m, daarna gesmolten en gefiltreerd alvorens gebracht te worden in een extrusiecilinder. Na ontgassen gedurende 1 uur, wordt getrokken tot vezels door uitoefening van een gasdruk (stikstof om oxydatie te vermijden) bij een temperatuur van 250° C. De pek wordt geextrudeerd door gaatjes met een diameter van 400 μ m gelegen in de bodem van de cilinder en de vezels worden getrokken en gewonden op een trommel, waarvan de windsnelheid variabel is. Op deze wijze wordt een aantal vezels geproduceerd met diameter van 9-40 μ m bij opwindsnelheden van 500-1500 m per minuut.

Een bundel van 5000 pekvezels wordt dan vertikaal geplaatst in een oven en onsmeltbaar gemaakt door behandeling met een gasmengsel van 41,2 % SO₂ en 58,8 % O₂. Men laat de temperatuur geleidelijk stijgen van 20-200° C bij een toename-snelheid van 96° C per uur en de gebruikte hoeveelheden gas zijn 35 l per uur SO₂ en 50 l per uur O₂. Het α -harsgehalte van de onsmeltbaar gemaakte vezels is 0,72 gew.%.
 25

De bundel van 5000 onsmeltbaar gemaakte vezels wordt gecarboniseerd in een stroom stikstof (11 l per uur) en een temperatuurtoenameprofiel van:

tot - 300° C	100° C/uur
300 - 500° C	30° C/uur
500 - 1.000° C	300° C/uur

De vezels worden beproefd op diameter (ϕ), treksterkte R, rek bij breuk ($\Delta L/L_m$) en elasticiteitsmodulus E met de volgende resultaten:

ϕ_m	16,5 micron
----------	-------------

R_m	853 N/mm ²
$\Delta L/L_m$	2,38 %
E_m	38589 N/mm ²

5 ϕ_m , R_m , $\Delta L/L_m$ en E_m slaan op het gemiddelde van 17 vezels;
de maximum treksterkte voor een enkelvoudige vezel is $R = 1239$
N/mm².

Voorbeeld III

10 Men spint pek 482 van voorbeeld I tot vezels als
in voorbeeld II en maakt onsmeltbaar door behandeling met
een mengsel van SO₂ en O₂ tot 190° C en daarna met SO₂ alleen
tot 270° C. De omstandigheden zijn dus:

O₂ - 50 liter/uur van 20° - 190° C

SO₂ - 35 liter/uur van 20° - 270° C

15 Toenamesnelheid - 90° C/uur

Het α -harsgehalte van de onsmeltbaar gemaakte vezels is 1,54
gew.%.
De vezels worden gecarboniseerd en beproefd als in

voorbeeld II met de volgende resultaten:

20 gebaseerd op	$\left[\begin{array}{l} \phi_m \\ R_m \\ \Delta L/L_m \\ E_m \end{array} \right.$	15,9 micron
13 vezels		945 N/mm ²
		1,73 %
		55776 N/mm ²
25	R maximum	1204 N/mm ²

Voorbeeld IV

30 Men spint pek 489 van voorbeeld I tot vezels als
in voorbeeld II en maakt onsmeltbaar onder toepassing van
chloorgas en daarna zuurstof. De volgorde van stappen is:

Laat oventemperatuur stijgen tot 111° C onder een
stroom stikstof,

35 Laat oventemperatuur stijgen van 111° C tot 129° C
in 28 minuten met een stroom van 98 vol.% stikstof en 2 vol.%
chloor (2,3 l/uur chloor),

Laat oventemperatuur stijgen van 129° C tot 144° C
in een stroom stikstof,

Laat oventemperatuur stijgen van 144° C tot 213° C
in drie uur met een stroom van 32 vol.% stikstof en 68 vol.%
5 zuurstof (58 l/uur zuurstof).

Het α -harsgehalte van de onsmeltbaar gemaakte
vezels is 20,4 gew.%.

De vezels worden gecarboniseerd en beproefd als
in voorbeeld II met de volgende resultaten:

10	gebaseerd op 34 vezels	$\left[\begin{array}{l} \phi_m \\ R_m \\ \Delta L/L_m \\ E_m \end{array} \right.$	ϕ_m	10,6 micron
			R_m	939 N/mm ²
			$\Delta L/L_m$	1,85 %
			E_m	50447 N/mm ²
15		R maximum		1396 N/mm ²

Voorbeeld V

Men spint pek 489 van voorbeeld I tot vezels als
in voorbeeld II en maakt onsmeltbaar onder toepassing van een
20 gasmengsel bestaande uit:

NO 2,78 vol.% (2,36 liter/uur)
O₂ 71 vol.% (60,3 liter/uur)
N₂ rest

De temperatuurvariatie is:

25 Handhaven op 16° C gedurende 7,5 uur
Laten toenemen van 20° C tot 120° C met 24° C per
uur.

Het α -harsgehalte van de onsmeltbaar gemaakte
vezels bedraagt minder dan 1 gew.%.

30 De vezels worden gecarboniseerd bij een temperatuur-
toename van 300° C per uur van 20° C tot 1000° C met de volgende
resultaten:

35	gebaseerd op 13 vezels	$\left[\begin{array}{l} \phi_m \\ R_m \\ \Delta L/L_m \end{array} \right.$	ϕ_m	7,4 micron
			R_m	1077 N/mm ²
			$\Delta L/L_m$	1,24 %

E_m	49161 N/mm ²
R maximum	1542 N/mm ²

5 Men herhaalt de bovengenoemde proef, maar nu is de temperatuurvariatie die men gebruikt bij het onsmeltbaar-makingsproces:

Temperatuur houden op 5° C gedurende 9 uur
Temperatuur laten toenemen van 5-120° C met 12° C

10 per uur

De gemiddelde vezeldiameter is 10 μ m.

Het α -harsgehalte van de onsmeltbaar gemaakte vezels is 48 gew.%.
De vezels worden gecarboniseerd als boven en de

15 geproduceerde koolvezels hebben de volgende eigenschappen:

Rm	718 N/mm ²
Em	43850 N/mm ²

20 Deze proef demonstreert dat, wanneer het onsmeltbaar-makingsproces niet geregeld wordt, zodat de produktie van α -harsen wordt beperkt, vezels met inferieure eigenschappen zullen resulteren. De vezels met een harsgehalte van 48 % hebben een lagere treksterkte evenals een lagere elasticiteits-modulus dan de vezels, die minder dan 1 gew.% α -harsen bevatten.

25 Voorbeeld VI

Men spint pek 489 van voorbeeld I tot vezels als in voorbeeld II en maakt onsmeltbaar onder toepassing van een gasmengsel van :

NO	1,5 vol.% (1,28 liter/uur)
O ₂	71 vol.% (60,3 liter/uur)
N ₂	rest

De temperatuurvariatie is:

Houden op 17° C gedurende 7,5 uur,
Laten toenemen van 20° C tot 120° C met 12° C per

35 uur.

Het α -harsgehalte van de onsmeltbaar gemaakte vezel is minder dan 1 gew.%.

De vezels worden gecarboniseerd en beproefd als in voorbeeld V met de volgende resultaten:

5	gebaseerd op 17 vezels	$\left[\begin{array}{l} \phi_m \\ R_m \\ \Delta L/L_m \\ E_m \end{array} \right.$	<p>7,4 micron</p> <p>1231 N/mm²</p> <p>3,1 %</p> <p>65972 N/mm²</p>
10	R maximum		1840 N/mm ²

Voorbeeld VII

Men spint pek 482 van voorbeeld I tot vezels als in voorbeeld II en maakt onsmeltbaar door behandeling met een mengsel van SO₂ en O₂ bij maximaal 200° C en daarna met SO₂ alleen met maximaal 270° C. De omstandigheden zijn dus:

- O₂ - 50 liter/uur van 20° - 200° C
- SO₂ - 35 liter/uur van 20° - 270° C
- Temperatuuroptoesnelheid 96° C/uur

Het α -harsgehalte van de onsmeltbaar gemaakte vezels is minder dan 2 gew.%.

De vezels worden gecarboniseerd en beproefd als in voorbeeld II met de volgende resultaten:

25	$\left[\begin{array}{l} \phi_m \\ R_m \\ \Delta L/L_m \\ E_m \end{array} \right.$	<p>15,9 micron</p> <p>756 N/mm²</p> <p>1,52 %</p> <p>48149 N/mm²</p>
----	--	--

De gecarboniseerde vezels worden dan gefrafitiseerd onder spanning bij 2500° C in stikstof gedurende 10 minuten. De rek bij breuk is 27 %.

Men beproeft 24 gefrafitiseerde vezels en de gemiddelde resultaten zijn:

35	$\left[\begin{array}{l} \phi_m \\ R_m \\ \Delta L/L_m \end{array} \right.$	<p>13,1 micron</p> <p>1152 N/mm</p> <p>0,9 %</p>
----	---	--

E_m

138945 N/mm²

Voorbeeld VIII

5 Men spint pek 489 van voorbeeld I tot vezels als in voorbeeld 2 en maakt onsmeltbaar onder toepassing van een gasmengsel van

NO 1,5 vol.% (1,3 l/u)

O₂ 71 vol.%

N₂ rest

10 Men laat de temperatuur toenemen van 20-120° C met 12° C per uur.

Het α -harsgehalte van de onsmeltbaar gemaakte vezels is 1,5 gew.%.

15 De vezels worden gecarboniseerd onder spanning in een stroom stikstof. Het temperatuurtoenameprofiel is: toename van 20° C tot 1000° C met 300° C per uur handhaving van 1000° C gedurende 5 uur.

De vezels worden beproefd als in voorbeeld II met de volgende resultaten:

20 gebaseerd op
15 fibers

ϕ_m : 8,0 μ m
R_m : 1632 N/mm ²
$\Delta L/L_m$: 3,3 %
E_m : 50175 N/mm ²

25 R maximum : 1879 N/mm²

Voorbeeld IX

30 Men spint pek 489 van voorbeeld I tot vezels als in voorbeeld II en maakt onsmeltbaar onder toepassing van een gasmengsel van:

NO 7,3 vo.% (6,1 l/u)

Lucht 35 vol.%

N₂ rest

35 De temperatuur laat men toenemen van 20-170° C met 96° C per uur.

Het α -harsgehalte van de onsmeltbaar gemaakte vezels is 1 gew.%.

De vezels worden gecarboniseerd onder spanning in een stroom stikstof en een temperatuurtoenameprofiel van
5 toename van 20° C tot 1000° C met 100° C per uur
handhaving op 1000° C gedurende 2 uur.

De vezels worden beproefd als in voorbeeld II met de volgende resultaten:

10 gebaseerd op
16 vezels

ϕ_m	: 7,3 μm
R_m	: 1195 N/mm ²
$\Delta L/L_m$: 1,48 %
E_m	: 88406 N/mm ²

R maximum : 1401 N/mm²

15

Voorbeeld X

Men spint pek 489 van voorbeeld I tot vezels als in voorbeeld II en maakt onsmeltbaar onder toepassing van een gasmengsel van:

20 NO 3 vol.% (2,6 l/u)
O₂ 26 vol.%
N₂ 71 vol.%

Men laat de temperatuur toenemen van 20-120° C met 12° C per uur.

25 Het α -harsgehalte van de onsmeltbaar gemaakte vezels is minder dan 1 gew.%.

De vezels worden gecarboniseerd onder spanning in een stroom stikstof en een temperatuurtoenameprofiel van:
toename van 20-1000° C met 300° C per uur
30 handhaving op 1000° C gedurende 2 uur.

De vezels worden beproefd als in voorbeeld II met de volgende resultaten:

35

ϕ_m	: 9,5 μm
R_m	: 1000 N/mm ²
E_m	: 50.000 N/mm ²

Voorbeelden XI-XIII

De gecarboniseerde vezels uit voorbeeld X worden dan gefrafitiseerd in argon onder spanning bij 2500° C. De vezels worden beproefd met verschillende rekverhoudingen gedurende de behandeling ($\Delta l/l$) met de volgende resultaten:

Voorbeeld	XI	XII	XIII
aantal beproefde vezels	14	37	9
rek van de vezels			
10 $\frac{\Delta l}{l}$ gedurende de behandeling	39	45	54
ϕ_m (μm)	6,5	6,7	5,7
Rm (N/mm^2)	2020	2361	1851
15 Em (N/mm^2)	363030	447880	605870
Rek bij breuk $\frac{\Delta L}{L}$ (%)	0,62	0,55	0,3

20

C O N C L U S I E S.

1. Werkwijze ter vervaardiging van kool- of grafietvezels uit een pek verkregen uit een stoomkraakresidu van een petroleumfractie, welke pek een β -harsgehalte heeft van 2-40 gew.%, waarbij men de pek spint tot vezels bij een
5 temperatuur hoger dan het verwekingspunt, de vezels behandelt om hen onsmeltbaar te maken en daarna onderwerpt aan carbonisering door verhitting, desgewenst gevolgd door grafitisering, met het kenmerk, dat men de behandeling om de vezels onsmeltbaar te maken zodanig regelt, dat het α -harsgehalte van
10 de vezels niet de 30 gew.% overschrijdt.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de onsmelgbaarmakingsbehandeling zodanig regelt, dat het α -harsgehalte van de vezels niet meer bedraagt dan 25 gew.%.

15 3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat men de behandeling om de vezels onsmelbaar te maken, en die regelbaar is om het α -harsgehalte van de vezels te beperken, kiest uit:

a) behandeling met een mengsel van NO en O₂ bij een
20 temperatuur van niet meer dan 200° C,

b) behandeling met een halogeen in de gasvorm gekombineerd met een behandeling met zuurstof bij een temperatuur van niet meer dan 250° C,

c) behandeling met SO₂, desgewenst gemengd met
25 O₂, bij een temperatuur van niet meer dan 300° C.

4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat men de onsmelbaar gemaakte pekvezels carboniseert onder een spanning van 2-100 mg/denier door te verhitten tot maximaal 1000° C met een temperatuurtoenamesnelheid van meer dan 300° C per uur.
30

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk,

dat men de koolvezels grafitiseert door verhitting onder spanning bij een temperatuur van tenminste 2500° C.

5

8202305