



OPIS PATENTOWY

98161 CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
(Polska Rzeczpospolita Ludowa)

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.09.75 (P. 183683)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.04.77

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1979

MKP D01f 7/06
C01b 31/07,
D06c 7/04

Int. Cl.²
D01F 9/22
D01F 9/22
D06C 7/04

Twórcy wynalazku: Hanna Kossobudzka, Kazimierz Skoczkowski, Józef Gonsior

Uprawniony z patentu: Zakłady Elektrod Węglowych 1 Maja, Racibórz (Polska)

Sposób wytwarzania włókien karbonizowanych

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania włókien karbonizowanych z włókien poliakrylonitrylowych.

W znanych sposobach wytwarzania włókien karbonizowanych, proces przekształcenia włóknistych polimerów o zawartości węgla powyżej 90% ma charakter ciągły i przebiega poprzez stadium wstępnej obróbki cieplnej w temperaturze 220—300°C i stadium wysokotemperaturowej obróbki do 1000, 1500 lub 2500°C.

Zachowanie włóknistej struktury w materiale skarbonizowanym zależy przede wszystkim od doboru parametrów i właściwego sposobu prowadzenia wstępnej obróbki cieplnej. Dotychczas proces prowadzi się w temperaturze 220°C, w czasie od 1 godziny (opis patentowy francuski nr 1 539 755) do 44 godzin (opis patentowy francuski nr 1 501 286), pod naprężeniem (opis patentowy St. Zjedn. Amer. nr 3 412 062) lub nawinięte na ramę, jak w opisie patentowym brytyjskim nr 1 110 791, w atmosferze powietrza lub pary wodnej, jak w opisie patentowym francuskim nr 1 502 253.

Proces karbonizacji bywa na ogół niewiele różnicowany i przebiega najczęściej w atmosferze gazu obojętnego, jak argon, azot lub rzadziej redukcyjnego, jak wodór.

Stwierdzono, że wymienione sposoby mają wady, uniemożliwiające przeprowadzenie procesu utleniania niektórych włóknistych polimerów akry-

2 lonitrylowych np. typu „Anilana”. Włókna te wprowadzane bezpośrednio do temperatury 220°C ulegają bardzo gwałtownym zmianom, wskutek czego ich struktura włóknista ulega zniszczeniu. Włókna sklejają się, miękną i kurczą intensywnie, mimo stosowanego obciążenia. Miejscami zrywają się, a nawet ulegają skokowemu.

Wskutek bardzo gwałtownego przebiegu procesu, połączonego z częściowym rozkładem włókien, wydzielają się duże ilości trujących gazów, co grozi szczególnym niebezpieczeństwem przy dużym wypełnieniu komory grzewczej włóknami. Opisane zjawiska można wyeliminować poprzez obniżenie temperatury utleniania.

Z uwagi na to, że w niskich temperaturach całkowite utlenianie włókien trwa bardzo długo, celowe jest zastosowanie stopniowego wzrostu temperatury, lecz w ściśle określonym reżimie oraz odpowiedniego czasu przetrzymania w temperaturze maksymalnej. Niekorzystnie na proces wytwarzania włókien wpływa również zbyt szybki wzrost temperatury oraz nierównomierny rozkład temperatur w komorze grzewczej.

Zgodnie z wynalazkiem proces ma charakter periodyczny, a wstępną obróbkę utleniającą prowadzi się pod naprężeniem, w atmosferze powietrza, w temperaturach 150—220°C, przy czym szybkość wzrostu temperatury do 150°C jest dowolna, natomiast całkowity czas wzrostu temperatury od 150 do 220°C wynosi 28—48 godzin, w tym czas

przetrzymania w temperaturze końcowej kształtuje się w granicach 6—12 godzin. Włókna utlenione poddaje się procesowi karbonizacji w atmosferze ochronnej gazu obojętnego lub redukcyjnego, maksymalnie do temperatury 2500°C.

Zastosowanie ciągłej wymiany powietrza w fazie utleniania wpływa korzystnie na stopień utleniania włókien, a z kolei od zawartości tlenu we włóknach zależą ich własności wytrzymałościowe.

Sposób zgodny z wynalazkiem eliminuje jakiegokolwiek omówione już wyżej niebezpieczeństwa, a dodatkowo stwierdzono, że przetrzymanie w niższych temperaturach powoduje wydłużenie włókien.

Włókna, otrzymane według wynalazku, są giętkie, mają czarny błyszczący kolor; ich średnica wynosi 8—13 mm, zawartość węgla przekracza 90%, a zawartość popiołu kształtuje się w granicach 0,1—2,5%. Powyższe dane zależą od końcowej temperatury obróbki. Również od końcowej temperatury obróbki zależy stopień uporządkowania struktury krystalograficznej oraz wielkość poszczególnych krystalitów.

Włókna znajdują zastosowanie jako wypełniacz wzmacniający dla różnego typu tworzyw np. laminatów. Materiały te z kolei stosuje się w lotnictwie lub przy budowie aparatury chemicznej.

Przykład. Włókna ciągle typu „Anilana” w wiązce o grubości 450 000 den, wytrzymałości włókien elementarnych 3,65 G/TeX, wydłużeniu 46% przeciąga się w pasmach o długości około 13 m przez kolejne wałki grafitowe. Jeden koniec pasma umocowany jest na stałe, drugi obciążony ciężarem około 20 kg. W ten sposób włókna znajdują się w stanie naprężonym i pod obciążeniem. Następnie włókna poddaje się działaniu określonego reżimu temperaturowego.

Począwszy od temperatury 150°C czas przetrzymania w fazie utleniania, w kolejnych temperaturach zwiększonych o 10°C wynosi 6 godzin. Poszczególne pułapy temperatur osiąga się skokowo.

W zakresie temperatur 150°C do 170°C rozpoczyna się bardzo powolny proces utleniania, obser-

wowany zmianą barwy włókien z białej na żółtą. Równocześnie włókna ulegają stopniowemu wydłużeniu. Począwszy od 170°C do 190°C proces przebiega intensywniej — następuje dalsza zmiana barwy włókien.

W temperaturze 190°C włókna osiągają barwę głębokiego brązu. Do tego momentu nie obserwuje się kurczenia włókien w kierunku osi. Istotne jest, aby włókna w całej masie posiadały jednolity stopień utlenienia, gdyż przy dalszym wzroście temperatury niedotlenione włókna mogą ulec zbyt gwałtownej przemianie w zakresie temperatur 200—220°C.

Wzrost temperatury od 190—220°C przebiega w czasie 12 godzin, a sześciogodzinne przetrzymanie w końcowej temperaturze jest wystarczające dla otrzymania produktu całkowicie utlenionego w sposób jednorodny.

W końcowej fazie utleniania włókna nieco się kurczą, jednak dzięki znacznemu wyciągnięciu w początkowej fazie procesu, długość ich nie zmniejsza się. Utlenione włókna uwalnia się od obciążeń i poddaje procesowi karbonizacji bądź w stanie luźnym, bądź pod naprężeniem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania włókien karbonizowanych z włókien poliakrylonitrylowych, polegający na wstępnej obróbce utleniającej, prowadzonej pod naprężeniem w atmosferze powietrza i następnie karbonizacji w atmosferze ochronnej gazu obojętnego lub redukcyjnego, maksymalnie do temperatury 2500°C, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w sposób periodyczny, a wstępną obróbkę utleniającą prowadzi się w temperaturze 150—220°C, przy czym szybkość wzrostu temperatury do 150°C jest dowolna, natomiast całkowity czas wzrostu od 150 do 220°C wynosi 28—48 godzin, w tym czas przetrzymania w temperaturze końcowej kształtuje się w granicach 6—12 godzin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się z zastosowaniem ciągłej wymiany powietrza.