



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101871140 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 27

(21) 申请号 200910138339. 7

(22) 申请日 2009. 04. 24

(71) 申请人 李桂云

地址 678300 云南省保山市龙陵县龙山镇马
路边 28 号

(72) 发明人 李桂云

(51) Int. Cl.

D01F 9/17(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

离子基碳纤维

(57) 摘要

本发明用离子液体 $[C_4MIM]Cl$ 来溶解纤维素制取纤维,用离子纤维在保护气保护下制取碳纤维。用途:作为高性能纤维的一种,碳纤维既有碳材料的固有特性,又兼有纺织纤维的柔软可加工性,是先进复合材料最重要的增强材料。碳纤维已在军事及民用工业的各个领域得到广泛应用,从航天、航空、汽车、电子、机械、化工、轻纺等民用工业到运动器材和休闲用品等。因此,碳纤维被认为是高科技领域中新型工业材料的典型代表,对我国产业结构的调整和传统材料的更新换代也有重要意义,对国防军工和国民经济有举足轻重的影响。

1. 本发明是采用离子液体 $[C_4MIM]c1$ 来溶解纤维素,然后制得纤维丝,先在预氧化炉中预氧化,又在炭化炉中在保护气体 N_2 保护下高温炭化成为碳纤维。

特征在于:

(1) 离子液体阳离子有 4 类:烷基季铵离子,简记为 $[NR_xH_{4-x}]^+$;烷基季磷离子,简记为 $[PR_xH_{4-x}]^+$;1,3-二烷基取代的吡啶离子,简记为 $[RPy]^+$ 。

阴离子,其正离子多为烷基取代的咪唑离子 $[PR'IM]^+$ 。以上几种离子中能溶解纤维素的离子液体,这些离子液体溶解纤维素制取纤维丝,这些离子液体基纤维丝预氧化,炭化后得到的碳纤维。

(2) 纤维素包括竹、木、棉、麻、稻草等的纤维素。

(3) 用水浴加热离子液体来溶解纤维素,这种方法得到的纤维丝再制成的碳纤维。

(4) 用微波加热离子液体来溶解纤维素,这种方法得到的纤维丝再制成的碳纤维。

(5) 先用低温预氧化炉处理离子纤维丝,得到预氧丝,再用炭化炉热处理预氧丝,在 N_2 气保护下,炭化制成的碳纤维。

离子基碳纤维

技术领域

[0001] 本发明是利用离子液体溶解纤维素制成纤维丝,纤维丝在保护气保护下炭化成碳纤维的工艺。碳纤维是纤维状的碳素材料,含碳量在90%以上,它是利用各种有机纤维在惰性气体中,高温状态下炭化而制得,碳纤维具有十份优异的力学性能,是目前已大量生产的高性能纤维中具有最高比强度和最高比模量的纤维。碳纤维既有炭材料的固有特性,又兼有纺织纤维的柔软可加工性,是先进复合材料最重要的增强材料。

技术背景:

[0002] 目前,世界碳纤维材料的主要原料依赖聚丙烯腈(PAN)和石油精制残渣沥青以及煤焦油。但是,随着人们环保意识的增强以及化石资源的逐渐枯竭,碳纤维的供给与需求日趋紧张,为缓解原料短缺而造成碳纤维价格上涨,研究和发展利用木材中的纤维素替代化石资源制备碳纤维意义重大。

发明内容:

[0003] 纤维素基碳纤维主要是通过化学分离出木质材料中的主要成分纤维素,然后再对其进行溶液或熔融纺丝,将得到的纤维丝热处理后炭化成碳纤维。根据纺丝后得到的纤维类型,目前,纤维基碳纤维可以分为黏胶基碳纤维和LYOCELL基碳纤维两种,我的发明是第三种,利用离子液体融解纤维素,在水中拉成纤维丝,干燥后热处理炭化成碳纤维。

[0004] 纤维素是高等植物中最主要的结构材料,是自然界中最丰富的天然有机物,根据科学家的估计,地球上每年通过生物合成可再生纤维素达1000亿吨以上。随着全球环境污染问题日益加剧以及以石油为代表的非再生资源急剧消耗,利用以纤维素和其他天然高分子为代表的可再生资源,成为人类寻求可持续发展道路上的一个指路标。曾经一度被冷落的纤维素研究,之所以再度成为高分子材料领域的一个研究热点,是因为它与合成高分子相比具有自然界中储量和年产量巨大,易降解无污染,易于改性等很多优势。纤维素材料目前已经被广泛用于纺织、造纸、食品、医药和建筑等很多领域,在未来它可能在更多的领域中扮演更重要的角色,甚至成为全世界化学和化工的主要原料。

[0005] 离子液体就是在室温(或稍高于室温的温度)下呈液态的离子体系,或者说,离子液体是仅由离子所组成的液体,离子液体通常是有机盐,属于有机物,可以当作有机溶剂使用。离子液体与传统的有机溶剂、水、超临界流体等相比具有许多优良的性能:(1)有良好的溶解性能;(2)具有较高的离子传导性;(3)较高的热稳定性;(4)较宽的液态温度范围;(5)较高的极性,溶剂化性能;(6)几乎不挥发,不氧化,不燃烧;(7)黏度低,热容大;(8)对水、对空气均稳定;(9)易回收,可循环使用;(10)设备简单,制造容易。

[0006] 要制作碳纤维第一步要把木材中的纤维素制作成纤维丝,为了避免提取纤维素过程,我直接使用了木浆粕(DP),把木浆粕纤维素剪成碎片,在70℃真空烘箱中干燥3个小时,把特定质量的干燥木浆粕纤维素和适量[C₄MIM]CL离子液体置于100ml烧杯中,在水浴中加热到100℃,同时机械搅拌直至纤维素完全溶解再加热一段时间使溶解的总时间为1

小时,烧杯中的物质变成了类似浆糊状的产物,用 5ml 的注射器,去掉注射针吸入浆糊状产物,然后又装上注射针,准备 100ml 蒸馏水,把注射器中的浆糊状产物注入蒸馏水中产生了一条凝胶状线条,除去残留的离子液体,然后把它在真空烘箱中 60℃ 下干燥 8 小时,即得一条离子纤维线。

[0007] 把纤维线在 < 300℃ 低温热处理,再进行洗涤,再用真空烘箱干燥,在 > 800℃ 高温热处理(惰性气体保护)后即得离子基碳纤维。

[0008] 步骤:把纤维线 100g 放在喂丝整经架上的辊子上,经过传动辊,进入小型的外热式预氧化炉中,经过小型预氧化炉处理后,又到收丝机上形成一个预氧丝辊,再经过洗涤、干燥预氧丝辊上的预氧丝又经过牵伸机构进入小型的低温碳化炉中,在保护气体作用下发生碳化转化后又经过牵伸机构牵伸,最后到达收丝机(图 1)。

[0009] 预氧化炉大体分为 3 个板块,一是加热系统,二是送风和排风系统,三是牵伸系统。三者有效组合,构成了一个完整的预氧化炉(图 2)是外热式预氧化炉结构示意图。

[0010] 1、加热系统

[0011] 预氧化温度范围大至在 200℃ -300℃,并要求形成温度梯度,由低温到高温,逐步氧化。要求内炉膛的横向温控精度达到 $\pm 2^\circ\text{C}$,纵向的恒温区应为总炉长的 90% 以上,充分利用内炉膛的有效空间,并使在炉膛内运行的丝束处于同一温度场,可制得氧化程度基本一样的均匀预氧丝。

[0012] 氧向纤维的扩散速率与氧化温度有关。扩散系数为:

$$[0013] \quad 3.0 \times 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{61\text{kcal/mole}}{RT}\right)$$

[0014] 氧化温度 T 愈高,氧向纤维内的扩散速率愈快,结构转化愈大。因此,氧化从低温开始,缓慢氧化;逐步加快氧化速度。如果温度高,氧化太快,纤维皮层很快形成较致密的梯型结构,阻挡氧结构向内扩散速率,容易形成不希望的皮芯结构。所以预氧化炉不仅要使温度场均匀,而且形成所需的温度梯度分布。加热元件多用电炉丝,合理的设计以满足工艺条件的需要,制造出优质预氧丝。

[0015] 2、送风和排风系统

[0016] 送风和排风系统是预氧化炉的重要组成部分,也是实现预氧化反应的必备条件。空气经过滤油除尘后进入炉体系统。送入预氧化炉内空气主要起到 3 个作用:

[0017] (1) 提供预氧化反应所需的氧,是氧源。

[0018] (2) 瞬时带走反应热和热解产物。

[0019] (3) 使炉内温度均匀。

[0020] 3、牵伸系统

[0021] 牵伸贯穿生产碳纤维的全过程。生产纤维原丝过程需要多段牵伸,预氧化过程中也需多段牵伸,碳化过程也要牵伸。实施牵伸用调控两组牵伸辊的速度差,这也是成熟的技术。

[0022] 预氧化后的纤维丝再用水进行洗涤,在真空烘箱干燥 5 分钟,然后把预氧化丝传送入小型低温炭化炉中,低温碳化炉的炉温一般设计在 300 ~ 800℃,在这温区预氧丝结构发生了剧烈变化,约有 30% ~ 40% 的质量(相对于预氧丝)要热解逸走,是结构转化的关键阶段,在 700℃ 左右是碳化转化的敏感温度,预氧丝中结合的 8% ~ 10% 的氧以 CO、CO₂ 和 H₂O 小分子逸走,同时释放出大量的 HCN 和 NH₃。这一阶段是分解区域 I 内发生。700℃ 之后

释放出的主要是 HCN 和 N_2 , 是小的碳环缩聚为大环的产物, 是向乱层石墨结构转化的信息。在使用低温碳化炉时应关注以下几点:

[0023] (1) 温度梯度。一般低温碳化炉的设计温度在 300–800℃, 并且由低到高形成温度梯度, 使热解过程循序渐进, 可控可调, 使其平稳地进行。一般分为 5 ~ 6 个温区, (图 3) 所示, (图 4) 是小型碳纤维生产的低温碳化炉示意图。低温碳化炉的内炉膛可用 4 ~ 8mm 耐热耐蚀的不锈钢板加工而成, 其截面形状为上拱弧形。这种形状不仅可承受高温条件下不变形, 而且上拱弧形可使焦油向两边流动, 阻止焦油直接下滴而污染纤维, 造成断线和影响连续生产。因为焦油滴在纤维上, 必然形成硬棒而断裂, 低温炉的加热元件多采用耐热电炉丝, 可在 1000℃ 以下长期工作, 且加工容易和造价低廉。高温电炉丝可以直接缠绕在绝缘的陶瓷棒上, 然后插入设计好的孔中, 也可以加工成蛇形, 然后放置在设计好的炉瓦孔道中。不论利用哪种加热形式, 电炉丝的选择要与功率相配套, 接点牢固可靠, 接触电阻小, 严防打火现象的出现。

[0024] (2) 非接触迷宫密封装置。由 (图 5) 可知, 与碳化炉配套使用的一对非接触式迷宫密封装置是碳化炉的必备装置, 密封效果直接影响到碳纤维的质量。

[0025] (3) 牵伸机构。与碳化炉配套使用的还有牵伸机构, 如 (图 6) 所示, 由于在低温碳化区, 纤维质量大量热解而使原有的取向发生解取向 (乱向), 导致纤维力学性能降低。为了抑制热解而产生的乱向, 需要靠牵伸机组实施正牵伸, 为实现正牵, 牵伸机组采用 5 辊组, 辊筒组运转平稳, 径跳要小; 表面光滑, 不能有毛刺, 否则会划伤纤维表面, 对于牵伸辊筒最好在其表面喷涂氧化铝、氧化锆等陶瓷材质后再高度抛光, 使其表面没有锐角, 但应有一定的粗糙度, 与纤维之间有一定的摩擦力, 否则在牵伸过程中出现打滑现象。所以, 在牵伸过程中除了按计算给出牵伸倍率外, 还应实际测量真实的牵伸值。在牵伸过程出现打滑现象时, 有的加橡胶压辊实施强制牵伸是不可取的。

[0026] 本文已有的研究证明, 离子液体是优良的纤维素溶剂, 已经具备了成为纤维素加工工业化溶剂的基本潜质, 但是在走向工业化的道路上必须面对一个无法回避的问题, 即离子液体作为溶剂的成本问题。由于离子液体的价格要远高于普通的机溶剂, 因此必须对离子液体进行有效的回收使绝大多数离子液体能够循环使用, 才能够降低再生纤维素产品的生产成本。NMMO 是目前唯一工业化的纤维素非水溶剂, NMMO 原料的价格也相对较高 (与离子液体相近), 因此生产过程中 NMMO 的回收率成了这种生产方法成败的关键, 有人曾经计算过, 当 NMMO 的回收率超过 99% 时, 才能够保证工业化生产的经济性, 这对于离子液体加工纤维素来说同样有指导意义。

[0027] 我使用双水相萃取法回收 $[C_4MIM]Cl$ 离子液体, 将 $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ 加入 $[C_4MIM]Cl$ 离子液体水溶液中经过简单搅拌和静止后, 溶液清晰分成两层, 上层是 $[C_4MIM]Cl$ 的水溶液, 下层则是 K_3PO_4 的水溶液。根据实验中 $[C_4MIM]Cl$, 水和 $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ 的加入量计算可以知道, 如果不加入 K_3PO_4 则 $[C_4MIM]Cl$ 的溶液中的浓度仅仅为 23wt%, 而加入 K_3PO_4 后分液得到的浓缩液 $[C_4MIM]Cl$ 浓度则上升到约 60wt%, 这说明 K_3PO_4 的加入对 $[C_4MIM]Cl$ 离子液体起到了很好富集作用, 另外整个回收过程的回收率也高达 99%, 完全能够满足工业化的要求。

[0028] 双水相萃取的方法能够将凝固浴中离子液体的稀溶液通过简单的操作富集成浓溶液, 此时再将浓缩液通过蒸发或减压蒸馏的办法回收得到 $[C_4MIM]Cl$ 可以节省大量的能源成本。而 K_3PO_4 作为原料在整个过程中没有损耗, 经过简单的晾晒存在于另一个水相中的

K_3PO_4 完全回收,而且相信对整个工艺过程经过优化后,例如调整 K_3PO_4 的加入比例,能够达到更高的回收率。

[0029] 离子液体可以回收使用,具有广阔的市场前景;同时也提升了木材产品的价值,实现了木材产业的高效,高值的奋斗目标。但是由于离子基碳纤维的研究还处在起步阶段,尚有大量的研究工作需要去探索。

[0030] 碳纤维及其制品的应用

[0031] 1、宇航领域在宇航领域,由于其重量轻、刚性、尺寸稳定性和导热性好,高模量碳纤维很早便应用于人造卫星上。碳纤维在宇航上的应用主要在固体火箭发动机壳体和喷管上。近年来,随着无人机的发展,碳纤维广泛使用在无人机的机翼和机身等部位。

[0032] 2、土木建筑领域随着碳纤维成本的降低与复合材料制造技术的发展,土木建筑领域成为碳纤维复合材料应用的新市场。利用碳纤维复合材料棒材替代元钢,利用碳纤维复合材料层板加固或修复桥梁建筑物及利用碳纤维增强混凝土等将会有很大的发展。

[0033] 3、工业领域工业应用对于碳纤维的需求在不断增长。基础设施,油气开采,压力容器,复合材料辊子,航海构件等应用不断开发,使碳纤维在这个领域的应用持续增长。

[0034] 4、交通运输领域在交通领域,碳纤维扩大应用的最大希望在于汽车业。国外的各大主要汽车厂家,均竞相开发碳纤维复合材料(CFRP)化的节能,环保和安全性汽车。

[0035] 5、能源领域目前,电阻率在 10^{-3} – $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 的碳纤维纸属高性能碳纤维纸,通常称为高导电率碳纤维纸,在新能源和电化学领域正在推广应用。

附图说明:

图 1 碳纤维试验流程图

图 2 外热式预氧化炉结构示意图

图 3 低温碳化炉的结构示意图

图 4 小型低温碳化炉

图 5 非接触迷宫密封装置

图 6 五辊牵伸机

图 1 中 1、喂丝整经架 2、传动辊 3、预氧化炉 4、鼓风机 5、炭化炉 6、收丝机

图 2 中 1、离子纤维丝 2、导向辊 3、丝束运行通道 4、废气出口 5、隔热保温材料 6、预热空气管 7、加热器 8、预氧化炉膛 9、预氧丝

图 3 中 1.6 牵伸机构 2.5 非接触式迷宫密封 3、隔热材料 4、废气排出口

图 4 中 1、流焦油槽沟 2、排出废气管

图 5 中 1、碳化炉 2、热处理室 3、加热体 4、密封装置 5、阻流板、6、膨胀室 7、气体喷出部(多孔板)

图 6 五辊牵伸机。

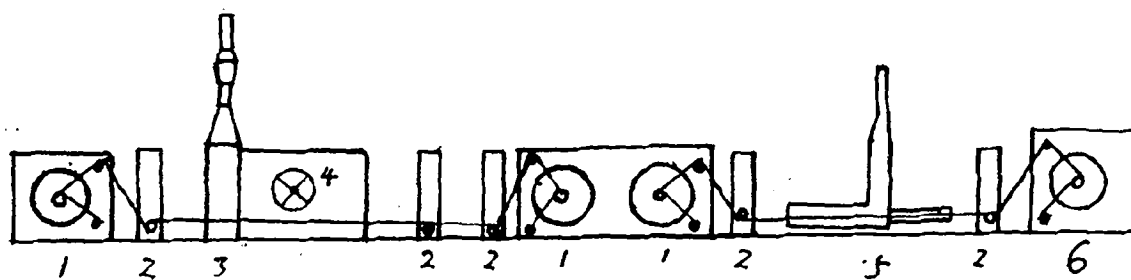


图 1

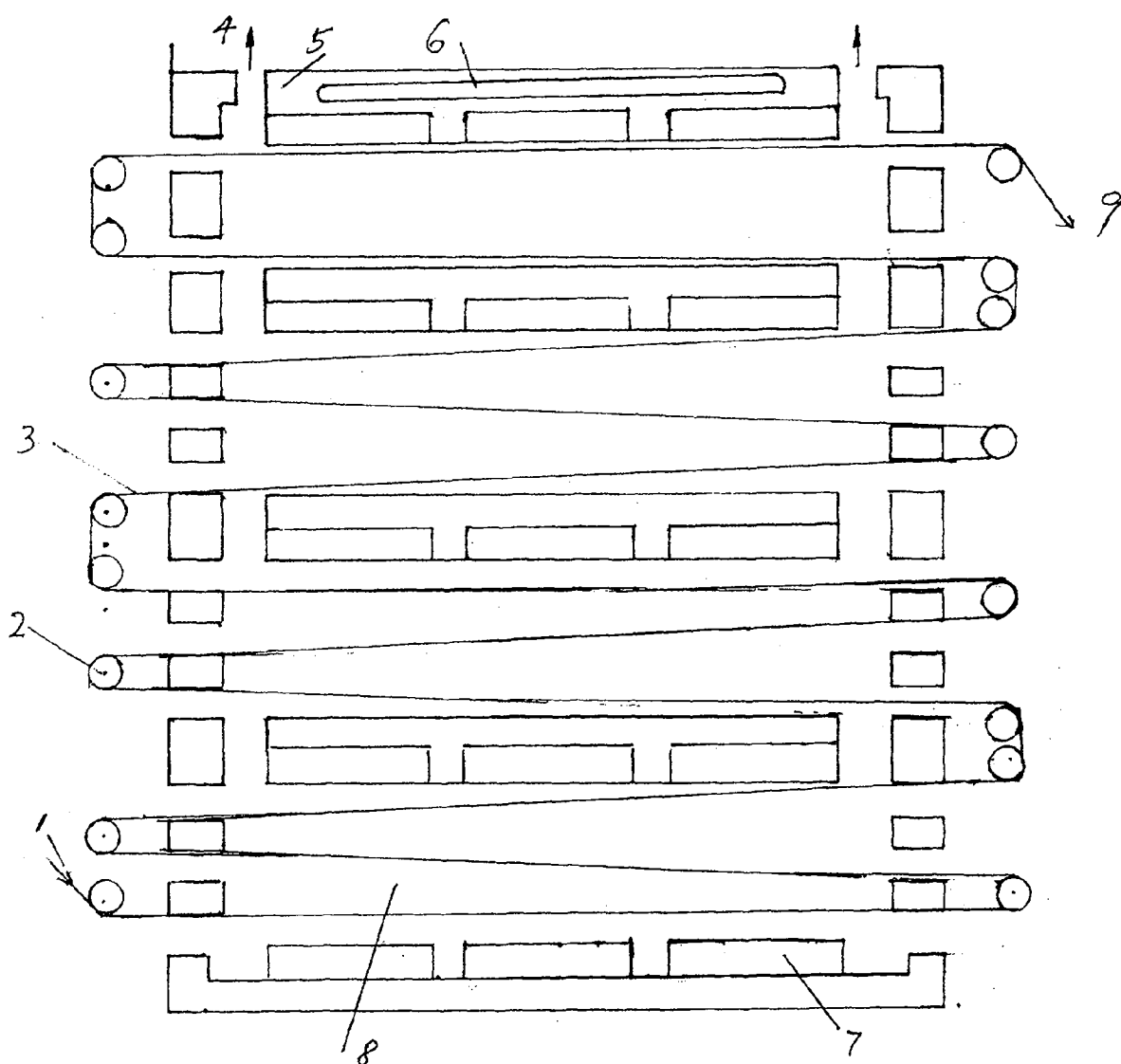


图 2

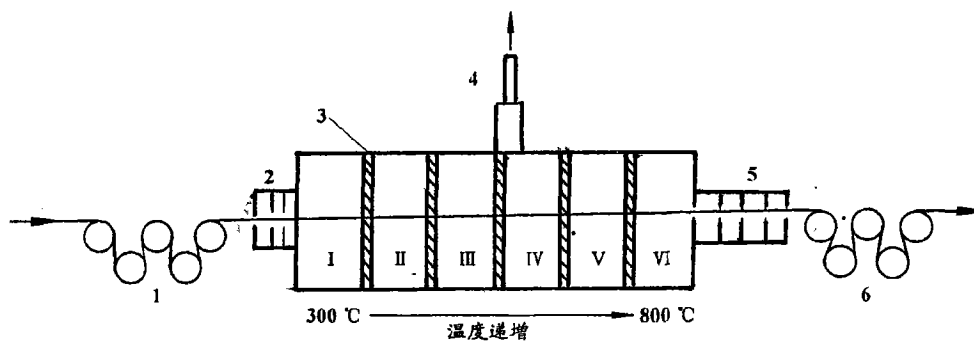


图 3

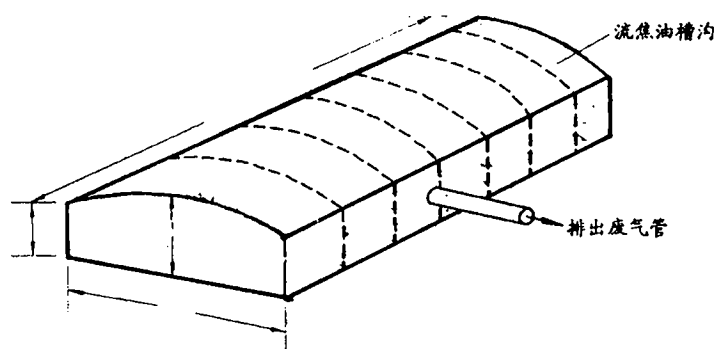


图 4

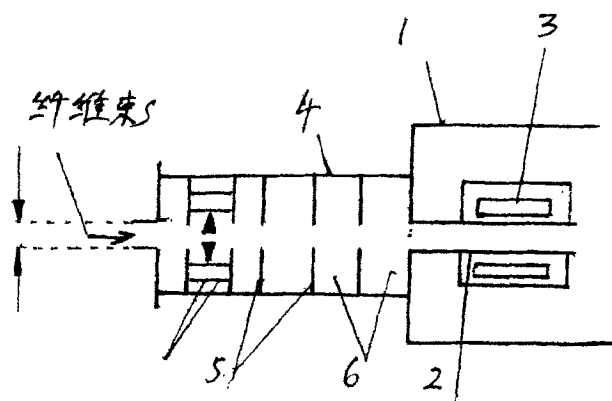


图 5

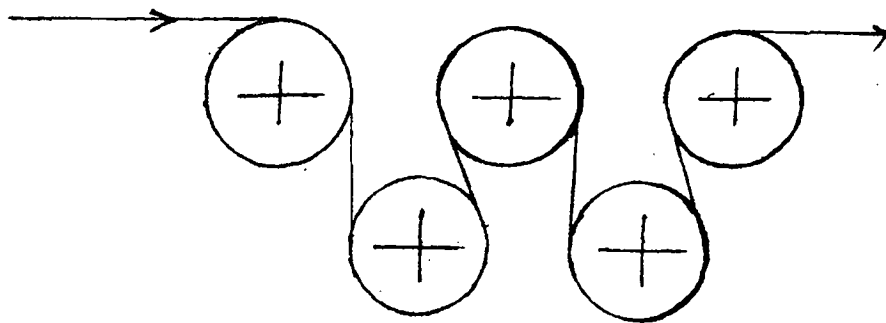


图 6