



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.03.76 (P. 188 193)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.10.77

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1979

Int. Cl.² D01F 9/12

Twórcy wynalazku: Hanna Kossobudzka, Kazimierz Skoczkowski, Leszek Ostaszewski, Leszek Tomalak, Jan Kalinowski, Andrzej Moraczewski, Roman Świerczek, Janina Lukoszek, Tadeusz Kikowski, Zdzisław Grochowski

Uprawniony z patentu: Zakłady Elektrod Węglowych 1 Maja, Racibórz; Centralne Laboratorium Technicznych Wyrobów Włókienniczych, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania igłowanych włókien węglowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania igłowanych włókien węglowych na bazie włókien chemicznych.

Znane sposoby wytwarzania włókien węglowych polegają na igłowaniu włókien naturalnych, syntetycznych i sztucznych jak wełna, włókno celulozowe, poliakrylonitrylowe, a następnie obróbce termicznej, przy czym warunki i parametry obróbki termicznej uzależnione są od rodzaju włókien.

Według patentu polskiego Nr 85 676 zwęglanie włókien celulozowych, korzystnie wiskozowego jedwabiu kordowego prowadzi się ogrzewając je do temperatury 110°C w atmosferze powietrza z szybkością wzrostu temperatury 30°C/godz. W tej temperaturze włókna przetrzymuje się przez 10 godz. Następnie włókna ogrzewa się w atmosferze czystego argonu z szybkością wzrostu temperatury 20°C/godz do temperatury 250°C. Z kolei ogrzewa się włókna w atmosferze czystego argonu do temperatury 400°C z szybkością wzrostu temperatury 10°C/godz i w tej temperaturze przetrzymuje się przez 5 godz. Następnie do reaktora wprowadza się parę wodną i w atmosferze argonu i pary wodnej włókna ogrzewa się z szybkością 50°C/godz do temperatury 1000°C. Po osiągnięciu tej temperatury z reaktora usuwa się parę wodną a włókna przetrzymuje się w temperaturze 1000°C w atmosferze argonu przez 10 godz. Proces kończy chłodzenie włókien w atmosferze argonu do temperatury pokojowej.

Znany jest także sposób obejmujący materiały z włókien poliakrylonitrylowych, zgodnie z którym obróbkę cieplną przynajmniej w jednym etapie prowadzi się pod natężeniem rozciągającym wynoszącym 35—75% wytrzymałości

2

na rozciąganie w danej temperaturze (patent RFN 20 271330) bądź pod naprężeniem ściskającym (patent RFN 2027132), przy czym w pierwszej fazie procesu materiał ogrzewa się ze zróżnicowaną szybkością do 200°C — 50°C/godz., natomiast pomiędzy 200 — 300°C — 12°C/godz.

W drugiej fazie karbonizacji do 650°C — 5°C/godz., a następnie do 1000°C — 15°C/godz. Szybki wzrost temperatury do 200°C powoduje w obecności powietrza gwałtowną reakcję egzotermiczną. Kosztem ciepła reakcji następuje gwałtowny wzrost temperatury włókniny nawet do 500°C; w wyniku tego ma miejsce niekontrolowany proces karbonizacji prowadzący do zniszczenia materiału.

Wyprodukowane filce dzięki zastosowanym naprężeniom ściskającym, mimo małej grubości, mają równomierną gęstość.

Celem wynalazku jest opracowanie uproszczonego sposobu wytwarzania igłowanych włókien węglowych o wysokich wskaźnikach wytrzymałościowych, niskim współczynniku przewodności cieplnej i zwiększonej zawartości popiołu przy równocześnie niskiej utlenialności.

Według wynalazku, sposób wytwarzania igłowanych włókien węglowych obejmuje igłowanie włókien — dając włókninę, następnie wstępną obróbkę utleniającą prowadzoną w atmosferze powietrza, w zakresie temperatur 140°C do 220°C aż do uzyskania skurczu liniowego 12 — 20 % i karbonizację — w atmosferze beztlenowej, w czasie co najmniej 72 godz., maksymalnie do temperatury 2500°C aż do uzyskania skurczu liniowego 28 — 38 %. Skurcz liniowy, zarówno w przypadku wstępnej obróbki utleniającej jak i karbonizacji podany jest w stosunku do włó-

kniny igłowanej przed obróbką termiczną. Włóknina poddawana jest procesowi wstępnej obróbki termicznej i karbonizacji — w stanie luźnym.

Sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie włókien węglowych o dowolnych wymiarach, o masie powierzchniowej 200 — 1400 G/m² i zawartości węgla przekraczającej 95%. Zawartość popiołu we włókninach porównując metody znane i metodą według wynalazku, wzrosła od 0,1 % do 3 %. Popiół zawiera do 2 % Pi i do 1 % Si, Al, Fe. Natomiast utlenialność zmalała od 60 — 90 % do 20%. Współczynnik przewodności cieplnej wynosi 0,05 kcal/m² godz. °C. Tak korzystne parametry decydują o wysokiej jakości otrzymanej zgodnie z wynalazkiem włókniny. Włóknina zachowuje strukturę włóknistą, jest miękka, może być cięta na dowolne kształtki i posiada wytrzymałość na rozerwanie wzdłuż do 12 kG oraz wszerz do 7 kG.

Przykład. Włókninę igłowaną z ciętych włókien poliakrylonitrylowych o grubości włókien elementarnych 3 den, długości cięcia 60 mm, ilości przeigłowań 100/cm², grubości pokładu runa 10 mm pozostającą w stanie luźnym bez obciążeń poddaje się procesowi obróbki termicznej. Obróbkę prowadzi się w dwóch etapach, przy czym I etap prowadzi się w trzech cyklach w atmosferze powietrza.

W pierwszym cyklu szybkość wzrostu temperatury do 140°C jest dowolna, w drugim cyklu od 140 — 200°C szybkość wzrostu temperatury wynosi 2°C/godz., zaś w cyklu trzecim od 200 — 220°C 1,3°C/godz. Całkowity czas utleniania w zakresie temperatur od 200 — 220°C wynosi 15 godz. Włóknina ulega stopniowemu utlenianiu aż do uzyskania barwy równomiernie czarnej. Postępujący pod-

czas utleniania skurcz liniowy jest stopniowy i w końcowej fazie I etapu procesu wynosi 16%.

W II etapie włókninę poddaje się wysokotemperaturowej obróbce cieplnej w atmosferze beztlenowej, zgodnie ze wzrostem temperatury medium grzewczego do 1000°C, przy czym skurcz liniowy włókniny karbonizowanej wynosi 32%.

Włóknina węglowa znalazła zastosowanie jako materiał ognioochronny, filtracyjny dla gorących i korodujących gazów i cieczy, adsorpcyjnych po procesie aktywacji bądź materiał nośny dla katalizatorów. Włókninę węglową stosuje się również jako tworzywo porowate na elektrody do akumulatorów i ogniw.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania igłowanych włókien węglowych polegający na igłowaniu, wstępnej obróbce utleniającej i następnie karbonizacji włókien chemicznych, **znamienny tym**, że włókninę igłowaną poddaje się procesowi wstępnej obróbki utleniającej w stanie luźnym, w atmosferze powietrza, w zakresie temperatur 140°C — 220°C aż do uzyskania skurczu liniowego 12% — 20% po czym poddaje się procesowi karbonizacji — również w stanie luźnym, w atmosferze beztlenowej, w czasie co najmniej 72 godz., maksymalnie do temperatury 2500°C, aż do uzyskania skurczu liniowego 28 — 38%, przy czym skurcz liniowy zarówno w przypadku wstępnej obróbki utleniającej jak i karbonizacji odnosi się do włókniny igłowanej przed obróbką termiczną.