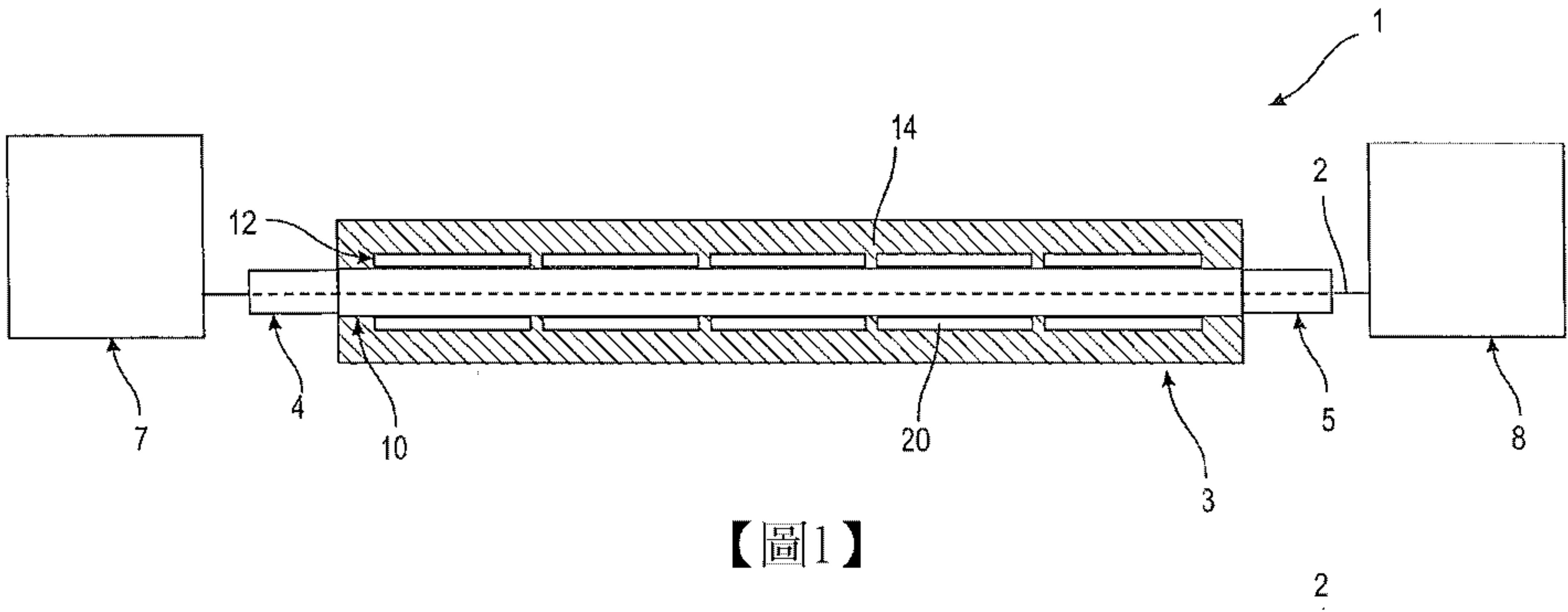




(21)申請案號：108136599 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 09 日
(51)Int. Cl.： D01F9/12 (2006.01) D01F9/32 (2006.01)
(30)優先權：2018/10/10 德國 10 2018 217 354.0
(71)申請人：德商商先創國際股份有限公司 (德國) CENTROTHERM INTERNATIONAL AG
(DE)
德國
(72)發明人：克勞斯 曼紐爾 CLAUSS, MANUEL (DE)；凱勒 安德利斯 KELLER, ANDREAS
(DE)
(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 23 頁

(54)名稱
穩定先質纖維或薄膜以生產碳纖維或薄膜的方法

(57)摘要
本發明揭露一種穩定用於製造碳纖維的先質纖維的方法。該方法具有以下步驟：將該等先質纖維連續地輸入、穿過及排出製程室；在該至少一製程室中設定在該組成方面與該環境空氣不同之預設的製程氣氛，其中該製程氣氛含有至少一具有預設分壓之反應成分及/或催化劑；在該等先質纖維處於該製程室期間，將該等先質纖維加熱至至少一第一溫度並在某個預設時間段內保持該第一溫度。
指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：
1:穩定裝置
2:先質纖維
3:製程單元
4、5:閘單元
7:纖維饋送裝置；單元
8:纖維容置部；單元
10:製程室；真空室
12:加熱單元
14:絕緣裝置、加熱單元
20:加熱板



202022182

【發明摘要】

【中文發明名稱】穩定先質纖維或薄膜以生產碳纖維或薄膜的方法和設備

【中文】本發明揭露一種穩定用於製造碳纖維的先質纖維的方法。該方法具有以下步驟：將該等先質纖維連續地輸入、穿過及排出製程室；在該至少一製程室中設定在該組成方面與該環境空氣不同之預設的製程氣氛，其中該製程氣氛含有至少一具有預設分壓之反應成分及/或催化劑；在該等先質纖維處於該製程室期間，將該等先質纖維加熱至至少一第一溫度並在某個預設時間段內保持該第一溫度。

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1：穩定裝置
- 2：先質纖維
- 3：製程單元
- 4、5：閘單元
- 7：纖維饋送裝置；單元
- 8：纖維容置部；單元
- 10：製程室；真空室
- 12：加熱單元
- 14：絕緣裝置、加熱單元
- 20：加熱板

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 穩定先質纖維或薄膜以生產碳纖維或薄膜的方法和設備

【技術領域】

【0001】 無

【先前技術】

【0002】 眾所周知，自不同的先質材料製造碳纖維或碳薄膜。由於用於纖維以及薄膜之製程大體相同，因此，下文僅對纖維進行詳細闡述。在技術上以多個處理步驟來製造碳纖維。起始材料通常為聚丙烯腈，簡稱 PAN，作為製造碳纖維的替代方案，亦可採用其他先質，特別是木質素、纖維素及聚乙烯。

【0003】 第一處理步驟是將起始材料成型成所謂之先質纖維。隨後在另兩個操作步驟中，在分離之設備區域內將此等先質纖維轉換成碳纖維。第一操作步驟被稱作穩定，而第二操作步驟被稱作碳化。通常在超過 1300°C 的高溫下實施碳化，而引起先質纖維之穩定或交聯的穩定步驟，是在低得多的溫度（通常在 200°C 至 300°C）下進行的。需要採用該步驟來改變先質纖維的分子結構，使得纖維能夠承受碳化期間的熱負荷。

【0004】 通常在具有若干可獨立加熱之區域的循環空氣爐中實施此種穩定，在該循環空氣爐中將先質纖維加熱至 200°C 至 300°C 的溫度，再在大氣壓力下使其與空氣中的氧進行反應。在穩定製程中會產生需要可控地加以排出並處置掉的氣態反應產物，如二氧化

碳、氫氰酸、一氧化碳及氨。此舉會造成複雜且昂貴的廢氣處理。目前，穩定步驟是碳纖維製造過程中成本最高且最耗時的。縮短反應時間的嘗試為明智之舉，但極具挑戰性。

【0005】 就先質材料 PAN 而言，在穩定過程中與環境空氣之氧進行氧化反應。環境空氣之氧進入聚合物的化學結構，並在隨後之碳化步驟中與存在之氫形成水。因此，可控氧化有利於輸入最佳量的氧。氧的過剩可能降低碳纖維的品質，因其使得碳過度氧化。

【0006】 其他已含有氧的先質（如木質素或纖維素）並非一定需要外部饋入之氧來實施穩定，但可透過外部饋入之氧來加速該穩定。在所有穩定情形中，先質之結構皆有所壓實。為促進穩定，亦已知，將反應材料及/或催化劑輸入纖維，此點例如透過如下方式實現：纖維穿過含有此等物質之電解槽。

【0007】 迅速進行穩定在節約性方面較為有利，但在化學方面存在問題。在最壞情形下，纖維結構之表面的強度較大，從而在穩定過程中因形成纖維包層而阻止了氧的納入以及產物氣體的輸出。

【0008】 因而在循環空氣爐中的傳統條件下，縮短停留時間毫無意義。提高製程溫度同樣無法做到，因為涉及 PAN 時的穩定反應為高度放熱，過高的溫度可能造成能量的自發之不可控釋放，進而點燃纖維材料。

【發明內容】

【0009】 有鑒於此，本發明之目的在於克服或者改善先前技術中之上述問題中的一或多個。本發明提出如申請專利範圍第 1 項所述的一種方法。本發明的更多技術方案主要參閱附屬項。

【0010】 特定言之，該穩定製造碳纖維的先質纖維的方法具有以下步驟：將該等先質纖維連續地輸入、穿過及排出製程室、在該至少一製程室中設定在組成方面與環境空氣不同之預設的製程氣氛，其中該製程氣氛含有至少一具有預設分壓之反應成分及/或催化劑，在先質纖維處於該製程室期間，將該等先質纖維加熱至至少一第一溫度並在某個預設時間段內保持該第一溫度。

【0011】 該方法使得能夠在可控且精確定義的製程條件下並且在局部高於先前技術中之常見溫度的溫度條件下實施穩定。為反應成分及/或催化成分配設預設的分壓，如此便能以對該製程有利的方式可控地設置該等成分。經此種製程處理之先質纖維可重複地展現出較高的密度及均勻性，如此，隨後碳化的纖維便具有極佳的強度值。

【0012】 在該方法期間，可將製程室內之壓力保持在環境壓力或者環境壓力與至少 90%、較佳至少 95%之環境壓力之間的某個壓力，如此便降低對製程室相對針對較低的壓力所設計之真空系統的密封要求。

【0013】 在一種實施方式中，透過至少另一中間溫度將該等先質纖維自該第一溫度加熱至該第二溫度，其中在時間上相繼之級間的溫差為至少 5℃，特別是至少 10℃，且其中在某個預設時間段內將先質纖維保持在該至少一中間溫度上。尤佳採用多級式溫度升高。較佳地，該第二溫度高於該第一溫度至少 30℃，較佳至少 40℃。為達到良好的製程效果，較佳分別在至少 10 分鐘，較佳至少 20 分鐘內將該等先質纖維保持在該第一溫度、該第二溫度及至少一可選中間溫度上。

【0014】 針對含有 PAN 纖維之先質纖維而言，該第一溫度應處於 220 至 320℃ 的範圍內，該第二溫度應處於 280 至 400℃ 的範圍內。為達到極佳效果，該第一溫度處於 260 至 320℃ 的範圍內，該第二溫度處於 300 至 380℃ 的範圍內。針對含有 PAN 纖維之先質纖維而言，製程氣氛較佳含有具有 30 至 300 mbar、較佳 50 至 200 mbar 之分壓的氧作為反應成分。此點可在大氣壓力下或輕微的負壓下例如透過純氮與環境空氣（約 78 Vol.-%之氮、約 21 Vol.-%之氧及約 1 Vol.-%之其他氣體，例如氬或其他）或者與純氧之相應的混合來實現。

【0015】 針對基於纖維素及/或木質素而構成之先質纖維而言，第一溫度較佳處於 200-240℃ 的範圍內，第二溫度處於 240-300℃ 的範圍內。在先質纖維含有纖維素的情況下，製程氣氛應為促進纖維素脫水之酸性氣氛。較佳透過分壓來控制製程氣體中之酸性成分以調節脫水。在先質纖維含有具有潛在硬化劑之木質素的情況下，製程氣氛較佳又應為激活木質素中之潛在硬化劑的酸性氣氛。在此，亦可透過分壓來控制製程氣體中之酸性成分以調節激活。

【0016】 針對纖維素及木質素纖維而言，亦可輸入氣相硬化劑，其中該硬化劑在此情形下較佳為反應性的甲醛。在纖維素纖維的情形中，同樣有利地，可對具有目的在於提高纖維之碳量的氣相含硫物質之纖維實施浸漬。

【0017】 為增大機械強度，特別是基於 PAN 及/或木質素及/或纖維素之最終碳纖維的剛度，有利地將氣相含硼化合物輸入纖維。其中，尤佳應用乙硼烷作為硼化試劑。在此過程中，有利地達到 0.1-2%之硼濃度。

【0018】 有利地，亦可用碘來處理由 PAN 及木質素之混合物構成之先質纖維，該等先質纖維增大最終碳纖維之強度且強化其定向。

【0019】 為達到良好的製程效果，在實施該方法期間較佳將該等先質纖維保持在定義之應力下。每 3k 纖維束 0.5 至 10 N 的應力為適宜的應力。

【0020】 為達到良好且均勻的製程效果，在該穩定方法期間較佳連續或間歇地更換該製程氣氛。如此便能確保反應成分及/或催化成分在該製程後仍大體以保持不變的分壓供使用。此外，可將反應產物可控地自製程區域導出。特定而言，該製程區域可持續地被相應的氣流流過。流量與製程室的尺寸以及製程材料的量及類型相關。

【0021】 在一種實施方式中，在該方法期間，將該等先質纖維穿過多個大體平行地延伸之製程室，其中相鄰的製程室在末端上以某種方式透過偏轉單元相連，使得纖維保持在製程氣氛中。

【圖式簡單說明】

【0022】 下面參照圖式對本發明進行詳細說明。圖中：

圖 1 為本發明之穩定裝置的示意性側視圖，其中製程單元作剖面顯示；

圖 2 為圖 1 所示裝置的示意性俯視圖，其中該製程單元亦作剖面顯示；

圖 3 為圖 1 所示裝置之製程單元的示意性橫截面圖；

圖 4 為本發明之穩定裝置之替代實施方式的示意性側視圖；
及

圖 5 為圖 6 之實施方式中之偏轉單元的放大詳圖。

【實施方式】

【0023】說明書中所用之上、下、左及右等術語僅針對圖式中的展示而言，並不構成任何限制，儘管此等術語亦可針對較佳定向而言。下面結合附圖對穩定裝置 1 以及替代方案的基本結構進行詳細說明。附圖中相同或類似的元件用同一元件符號表示。

【0024】圖 1 及 2 中示出用於先質纖維 2 之穩定裝置 1 的基本結構。穩定裝置 1 主要由具有輸入側閘單元 4 及輸出側閘單元 5 的中央製程單元 3、以及纖維饋送裝置 7 及纖維容置部 8 構成。嚴格而言，纖維饋送裝置 7 及纖維容置部 8 並非穩定裝置 1 的組成部分，因其僅設置為對穩定裝置 1 進行纖維饋送以及自穩定裝置進行容置。它們適於連續地輸送先質纖維 2 或者容置經穩定的纖維。如圖 2 中的俯視圖所示，單元 7、8 皆適於在一個平面內彼此平行地輸送或容置多個先質纖維 2。此類單元已為人所知且在市場中揭露過各種相關實施方案，故本文不對此等單元 7、8 進行進一步描述。

【0025】製程單元 3 具有長條形製程室 10、緊鄰該製程室 10、與其相接觸或位於其內部的加熱單元 12，以及包圍製程室 10 及視情況包圍加熱單元 14 的絕緣裝置 14。製程室可實施為具有相應密封性之真空室。其亦可構建為大氣室，其較佳足夠地氣密以防止製程氣體自腔室內部進入環境，以及防止環境空氣進入製程氣氛。製程單元 3 還具有至少一可選構建為真空泵之泵及一氣體饋送裝置，二者以適宜之方式與製程室 10 連接。該泵及氣體饋送裝置未予繪

示，因其結構對本發明不具實質意義。氣體饋送裝置是如此地設計，使其能夠在較佳惰性氣體內部輸送具有包含預設分壓的反應成分及/或催化性成分之製程氣體混合物。若需在大氣壓力或輕微的負壓下實施製程（以防止製程氣氛逸出），則泵大體用於可控地導出製程氣體及所產生的反應產物。在一實施方式中亦可完全不設置泵，並且僅透過出口來控制氣體之導出及氣體之導入。在真空製程的情形中，泵應相應地設計，以便在製程室 10 內設定例如 50 至 300 mBar 之期望的壓力。

【0026】 製程室 10 具有矩形橫截面，此點在圖 3 中尤為明顯。製程室 10 在其縱向末端上與閘單元 4、5 連接，透過該等閘單元能夠連續地將先質纖維 2 送入製程室 10，下文將對此進行詳細說明。真空室 10 由適宜之耐熱材料構成，此種材料較佳能夠承受至少 400°C 高溫。製程室 10 例如具有 2 m 至 6 m 之長度，其中當然亦可採用其他長度。

【0027】 加熱單元 12 具有多個可單獨控制的加熱板 20，其在圖 2 之俯視圖中僅作示意性顯示。如圖 1 及 3 所示，加熱板 20 成對地佈置在製程室 10 上方及下方。其中該等加熱板覆蓋製程室 10 的整個寬度且該等對沿縱向相鄰佈置。從而形成可被不同程度加熱的區。如圖 1 及 2 所示，設有五對加熱板 20，因而產生五個不同的加熱區。加熱板對及其所形成之區的數目可不同於圖示的數目，其中應設有至少兩個區。作為圖示之加熱板 20 的替代方案，亦可採用環繞式加熱箱或者加熱元件之為相關領域通常知識者所瞭解的其他形狀。如前所述，加熱板 20 或其他適宜之加熱元件如此地佈置在製程室 10 內部，使得沿縱向設有相鄰的加熱區。

【0028】 加熱板 20 如此設計，使其在相應的區內，在製程室的寬度上及覆蓋之長度區域上產生大體恆定的製程室 10 溫度。該等加熱板特別是如此設計，使其能夠產生 220 至 400℃ 的溫度。絕緣裝置 14 包圍製程室 10 及加熱單元 12，從而將其與環境熱絕緣，其方式參閱連續爐技術。

【0029】 閘單元 4 及 5 可具有任意結構以具有足夠的密封性，以便在某個製程壓力下大體阻止氣體進入製程室或自該製程室排出。視情況在大氣製程壓力或輕微的負壓下便足以在閘中形成氣幕，以使得環境大氣與製程氣氛分離。

【0030】 圖 4 示出穩定裝置 1 的替代實施方式，該穩定裝置具有三個豎向相疊的製程單元 3、輸入側閘單元 4、輸出側閘單元 5、纖維饋送裝置 7、纖維容置部 8，以及偏轉單元 40 及 41。嚴格而言，纖維饋送裝置 7 及纖維容置部 8 同樣並非穩定裝置 1 的組成部分，因其僅設置為對穩定裝置 1 進行纖維饋送以及自穩定裝置進行容置。它們適於連續地輸送或者容置先質纖維 2。如圖 2 中的俯視圖所示，單元 7、8 皆適於在一個平面內彼此平行地輸送或容置多個先質纖維 2。此類單元已為人所知且在市場中揭露過各種相關實施方案，故本文不對此等單元 7、8 進行進一步描述。

【0031】 在該實施例中設有三個製程單元 3，其結構可與第一實施方式中的豎向相疊方案相同。輸入側閘單元 4 安裝在最下面的製程單元 3 的左側，輸出側閘單元 5 安裝在上製程單元 3 的右側。與第一實施方式一樣，閘單元 4、5 亦可具有大體相同的結構。

【0032】 下製程單元 3 的右端透過偏轉單元 40 真空密封地與中間製程單元 3 的右端連接。中間製程單元 3 的左端又透過偏轉單元

42 真空密封地與上製程單元 3 的左端連接。

【0033】 偏轉單元 40、42 大體結構相同，下文僅對偏轉單元 40 進行詳細說明。偏轉單元 40 具有氣密或真空密封的殼體 45，其具有位於殼體 45 的側壁中的兩個套管 47、48，以及輸送與導引輥 50。殼體 45 具有適宜的形狀及大小，使其可被安裝在兩個上下疊置之製程單元 3 的末端上，以便將該等製程單元連接在一起。在此過程中，使得側壁中的套管 47、48 與製程單元 3 之末端中的相應開口對齊。特定言之，該偏轉單元透過波紋管單元 54 與製程單元 3 的相應末端連接，以便在各單元間建立氣密或真空密封且撓性的連接。該方案尤具優勢，因為製程單元 3 在工作過程中可能升溫並發生熱膨脹。如圖所示之撓性的波紋管連接可避免不同單元間的負荷。作為替代方案，亦可將偏轉單元 40 直接、即剛性地固定在製程單元 3 的末端上。

【0034】 輸送與導引輥 50 彼此錯開地上下疊置，使得先質纖維 2 可穿過其中一個套管 47、環繞輸送與導引輥 50 並自另一套管 48 被引出。在視圖中設有三個輸送與導引輥 50，其中例如上面及下面的輸送與導引輥採用靜止式構建方案，而中間的輸送與導引輥構建為跳動輥，其例如可在水平線中運動，以便調節先質纖維 2 的應力以及/或者吸收輸送過程中的波動。該等輸送與導引輥 50 中的至少一個可與驅動馬達連接，以便在偏轉期間進行有效驅動。驅動馬達可處於真空殼體 45 內或者其外，其中在後一種情形下，應設置驅動軸的真空密封的導引。

【0035】 輸送與導引輥 50 彼此錯開地上下疊置，使得先質纖維 2 可穿過其中一個套管 47、環繞輸送與導引輥 50 並自另一套管 48

被引出。在視圖中設有三個輸送與導引輥 50，其中例如上面及下面的輸送與導引輥採用靜止式構建方案，而中間的輸送與導引輥構建為跳動輥，其例如可在水平線中運動，以便調節先質纖維 2 的應力以及/或者吸收輸送過程中的波動。該等輸送與導引輥 50 中的至少一個可與驅動馬達連接，以便在偏轉期間進行有效驅動。驅動馬達可處於真空殼體 45 內或者其外，其中在後一種情形下，應設置驅動軸的氣密或真空密封的導引。

【0036】 下面結合穩定裝置 1 來對穩定製程進行詳細說明，其中以圖 1 所示裝置為出發點。本文針對各種參數所給出之示例性數值僅起示例性作用，而後再對較佳取值範圍加以定義。首先，將多個彼此平行延伸的先質纖維 2-如 PAN 纖維-自饋送單元 7 經由閘單元 4 導入製程單元 3。隨後，自製程單元 3 將先質纖維 2 經由閘單元 5 輸往容置單元 8 以便對其進行容置。隨後，在製程單元中設定預設的製程氣氛，其在組成方面與環境空氣不同且含有至少一具有預設分壓之反應成分及/或催化劑。在 PAN 纖維之情形中，將氧視為反應成分，並且較佳將在很大程度上而言的（例如含有氮的）惰性氣體混合物中之氧的分壓設定至 5 至 60 mbar。其約相當於壓力為 25 至 300 mbar 之環境空氣。目前特別有利的氧分壓為 10 至 40 mBar。透過氣體饋送對製程室 10 施加相應的製程氣體混合物，再透過泵將製程氣體混合物吸出。透過相應之後處理單元來清潔吸出之空氣，以便分離工作期間所產生的有害氣體，如 CO、CO₂、NH₃ 或 HCN 或者進行無害化處理。

【0037】 此外亦對加熱板 20 進行控制，使其在製程室 10 中，在相應的區內產生恆定的溫度。舉例而言，在左邊第一區內產生 260

°C 的溫度。隨後在相鄰的區內例如產生 320°C、360°C、380°C 及 400°C 的溫度。因此，頭兩個區間的溫度躍變為 60°C，第二與第三區間的溫度躍變為 40°C。最後三個區範圍內的溫度是恆定的。而後，以預設速度導引先質纖維 2 穿過製程單元 3，其中該速度是如此地設定，使得先質纖維 2 在預設的時間內停留在相應的區域內。

【0038】 在相應之加熱區內，將先質纖維 2 迅速加熱至相應溫度並在連續工作期間保持在該溫度水平上。因而在上述實例中，首先在可控的氣氛下在製程室 10 中將先質纖維 2 加熱至 260°C 並保持在該溫度水平上約 20 分鐘，而後再將其加熱至 320°C 並保持在該溫度水平上約 20 分鐘。隨後，將先質纖維 2 加熱至 360°C 並保持在該溫度水平上約 20 分鐘。隨後在 380°C 及 400°C 條件下分別將其處理 20 分鐘。在先質纖維 2 通過製程室 10 中的加熱區期間對其進行穩定。

【0039】 本發明發現，在具有包含預設分壓之反應成分及/或催化成分之可控製程氣氛下可採用高於空氣中的大氣壓力下的溫度，而不會造成先質纖維 2 燃燒或熱受損。如此便能可重複且均勻地製成經穩定的高密度先質纖維 2。

【0040】 本發明發現，至少一逐級溫度升高為有利之舉，其中針對 PAN 纖維而言，第一溫度處於 220 至 320°C 的範圍內，第二溫度處於 280 至 400°C 的範圍內。其中，第二溫度是製程室 10 內的最高溫度，而在第一溫度前亦可設定較低的溫度。較佳地，第一溫度處於 260 至 320°C 的範圍內，第二溫度處於 300 至 400°C 的範圍內，此點遠高於迄今為止使用之先前技術的溫度。較佳地，第二溫度高於第一溫度至少 30°C，較佳至少 40°C。可逐級提高該溫度，其中

相繼之級間的溫差為至少 5°C ，特別是至少 10°C ，且其中在某個預設時間段內將先質纖維保持在至少一中間溫度上。

【0041】 每個溫度級的時間段較佳應為至少 5 分鐘，其中在溫度躍變較小的情況下，該時間段亦可較短。在上述實施方式中，停留時間與相應加熱區的長度及先質纖維 2 的輸送速度相關。各加熱區的長度是給定的，因而透過該輸送速度便能調節停留時間。當然亦可對加熱區進行均勻加熱，以便例如在某個特定溫度下延長停留時間。

【0042】 上述製程描述是以圖 1 所示單獨一個製程單元 3 為出發點。在圖 6 所示具有三個上下相疊之製程單元 3 的實施方式中，流程有所類似，其中例如在每個製程單元 3 中可僅設有一或兩個加熱區，該等加熱區內設定有不同的溫度。偏轉單元不被加熱，因而在自一製程單元 3 過渡至下一製程單元時，先質纖維 2 可能稍有冷卻，但此點並非有害，因其在該時間點前會維持所達到的穩定。但若在此期間之冷卻會造成問題，則亦可對相應之偏轉單元進行相應調溫。

【0043】 因此，在具有製程室之多個級的實施方式中，該二相繼之級的溫度範圍有利地至少部分地相交。舉例而言，根據有利方案，該纖維在等於乃至小於上次排出的溫度下重新進入下一級。

【0044】 圖 6 所示實施方式能夠在所需調節面積較小的情況下，靈活地以多個加熱區進行溫度調節。當然，亦可設置兩個或者三個以上上下相疊的製程單元，而非三個，其中在製程單元 3 的數目為偶數時，先質纖維 2 必須自同一側饋入及引出。

【0045】 可相應地對其他前驅物纖維進行穩定，其中可採用其他

包含預設分壓之反應成分及/或催化成分、其他溫度範圍及停留時間。其他已含有氧的先質（如木質素或纖維素）並非一定需要外部饋入之氧來實施穩定，但可透過外部饋入之氧來加速該穩定。為促進穩定，可將氣相反應材料及/或催化劑可控地直接輸入纖維。針對基於纖維素及/或木質素而構成之先質纖維而言，第一溫度較佳處於 200-240℃ 的範圍內，第二溫度處於 240-300℃ 的範圍內。在先質纖維含有纖維素的情況下，製程氣氛應為促進纖維素脫水之酸性氣氛。較佳透過分壓來控制製程氣體中之酸性成分以調節脫水。在先質纖維含有具有潛在硬化劑之木質素的情況下，製程氣氛較佳又應為激活木質素中之潛在硬化劑的酸性氣氛。在此，亦可透過分壓來控制製程氣體中之酸性成分以調節激活。

【0046】 針對纖維素及木質素纖維而言，亦可輸入氣相硬化劑，其中該硬化劑在此情形下較佳為反應性的甲醛。在纖維素纖維的情形中，同樣有利地，可對具有目的在於提高纖維之碳量的氣相含硫物質之纖維實施浸漬。

【0047】 為增大機械強度，特別是基於 PAN 及/或木質素及/或纖維素之最終碳纖維的剛度，有利地將氣相含硼化合物輸入纖維。其中，尤佳應用乙硼烷作為硼化試劑。在此過程中，有利地達到 0.1-2%之硼濃度。

【0048】 有利地，亦可用碘來處理由 PAN 及木質素之混合物構成之先質纖維，該等先質纖維增大最終碳纖維之強度且強化其定向。

【0049】 上文結合較佳實施方式對本申請進行了詳細說明，具體技術方案不受任何限制。

【符號說明】

【0050】

- 1：穩定裝置
- 2：先質纖維
- 3：製程單元
- 4、5：閘單元
- 7：纖維饋送裝置；單元
- 8：纖維容置部；單元
- 10：製程室；真空室
- 12：加熱單元
- 14：絕緣裝置、加熱單元
- 20：加熱板
- 40、41、42：偏轉單元
- 45：殼體
- 47、48：套管
- 50：輸送與導引輥
- 54：波紋管單元

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種穩定用於製造碳纖維的先質纖維的方法，該方法具有以下步驟：

將所述先質纖維連續地輸入、穿過及排出製程室；

在至少一所述製程室中設定在組成方面與環境空氣不同之預設的製程氣氛，其中所述製程氣氛含有至少一具有預設分壓之反應成分及/或催化劑；

在所述先質纖維處於所述製程室期間，將所述先質纖維加熱至至少第一溫度並在某個預設時間段內保持所述第一溫度。

【請求項2】 如請求項 1 所述的方法，其中將所述製程室的壓力保持在環境壓力或者所述環境壓力與至少 90%、較佳至少 95%之所述環境壓力之間的所述壓力。

【請求項3】 如前述請求項中任一項所述的方法，其中所述方法還包括，在所述先質纖維處於所述製程室期間，將所述先質纖維加熱至至少第二溫度，其中所述第二溫度高於所述第一溫度並在某個預設時間段內保持所述溫度。

【請求項4】 如請求項 3 所述的方法，其中透過至少另一中間溫度將所述先質纖維自所述第一溫度加熱至所述第二溫度，其中在時間上相繼之級間的溫差為至少 5℃，特別是至少 10℃，且其中在某個預設時間段內將所述先質纖維保持在該至少一所述中間溫度上。

【請求項5】 如前述請求項中任一項所述的方法，其中所述第二溫度高於所述第一溫度至少 30℃，較佳至少 40℃。

【請求項6】 如前述請求項中任一項所述的方法，其中分別在至少

10 分鐘，較佳至少 20 分鐘內將所述先質纖維保持在所述第一溫度、所述第二溫度及至少一可選所述中間溫度上。

【請求項7】 如前述請求項中任一項所述的方法，其中所述先質纖維含有 PAN 纖維且所述第一溫度處於 220 至 320°C 的範圍內，所述第二溫度處於 280 至 400°C 的範圍內。

【請求項8】 如申請專利範圍第 7 項所述的方法，其中所述第一溫度處於 260 至 320°C 的範圍內，所述第二溫度處於 300 至 380°C 的範圍內。

【請求項9】 如前述請求項中任一項所述的方法，其中所述先質纖維含有 PAN 纖維，且所述製程氣氛具有包含 5 至 60 mbar、較佳 10 至 40 mbar 之分壓的氧作為反應成分。

【請求項10】 如請求項 1 項至請求項 6 中任一項所述的方法，其中所述先質纖維基於纖維素及/或木質素而構成且所述第一溫度處於 200-240°C 的範圍內，所述第二溫度處於 240-300°C 的範圍內。

【請求項11】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的方法，其中所述先質纖維含有纖維素，且所述製程氣氛為促進纖維素脫水之酸性氣氛。

【請求項12】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的方法，其中所述先質纖維含有纖維素及/或木質素，且所述製程氣氛含有含硫化化合物。

【請求項13】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的方法，其中所述先質纖維含有 PAN 及/或纖維素及/或木質素，且所述製程氣氛含有含硼化合物。

【請求項14】 如請求項 11 至請求項 13 項所述的方法，其中透過

所述分壓來控制製程氣體中之該酸性、含硫或含硼成分以調節所述脫水。

【請求項15】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的方法，其中所述先質纖維含有木質素及潛在硬化劑，且所述製程氣氛為激活木質素中之所述潛在硬化劑的酸性氣氛。

【請求項16】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的方法，其中在由甲醛製成的起硬化作用的氣氛中處理所述先質纖維木質素。

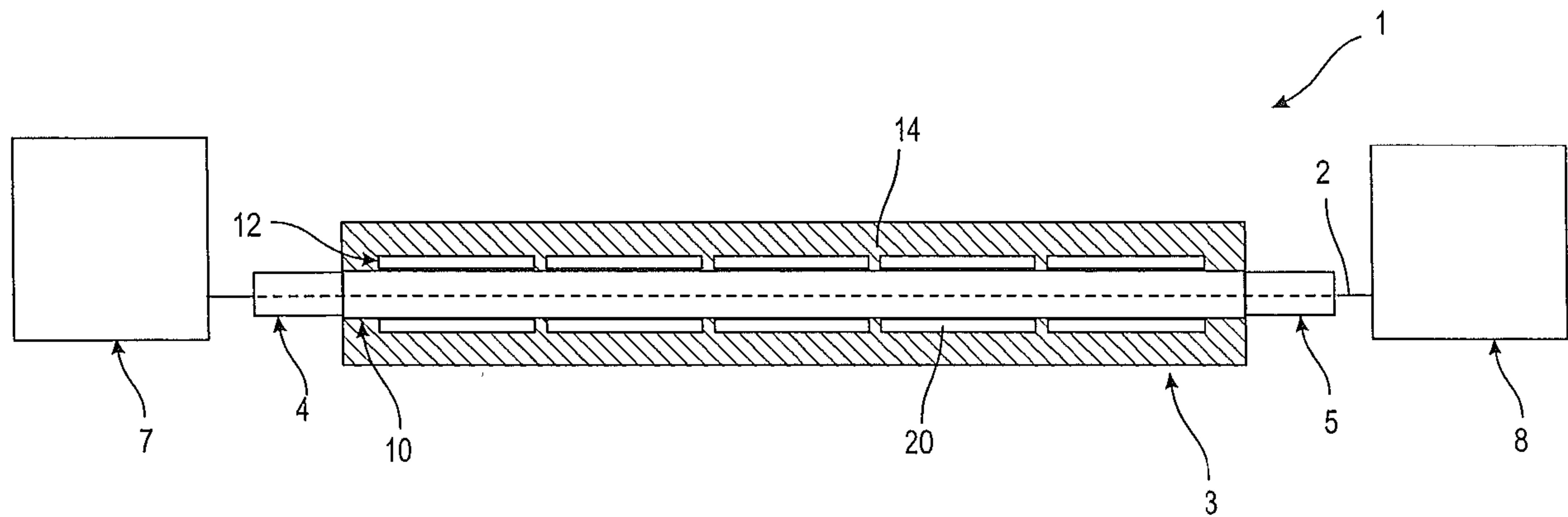
【請求項17】 如請求項 11 至請求項 15 中任一項所述的方法，其中透過所述分壓來控制製程氣體中之該酸性、含硫或含硼成分以調節所述激活。

【請求項18】 如前述請求項中任一項所述的方法，其中在實施所述方法期間將所述先質纖維保持在定義之應力下。

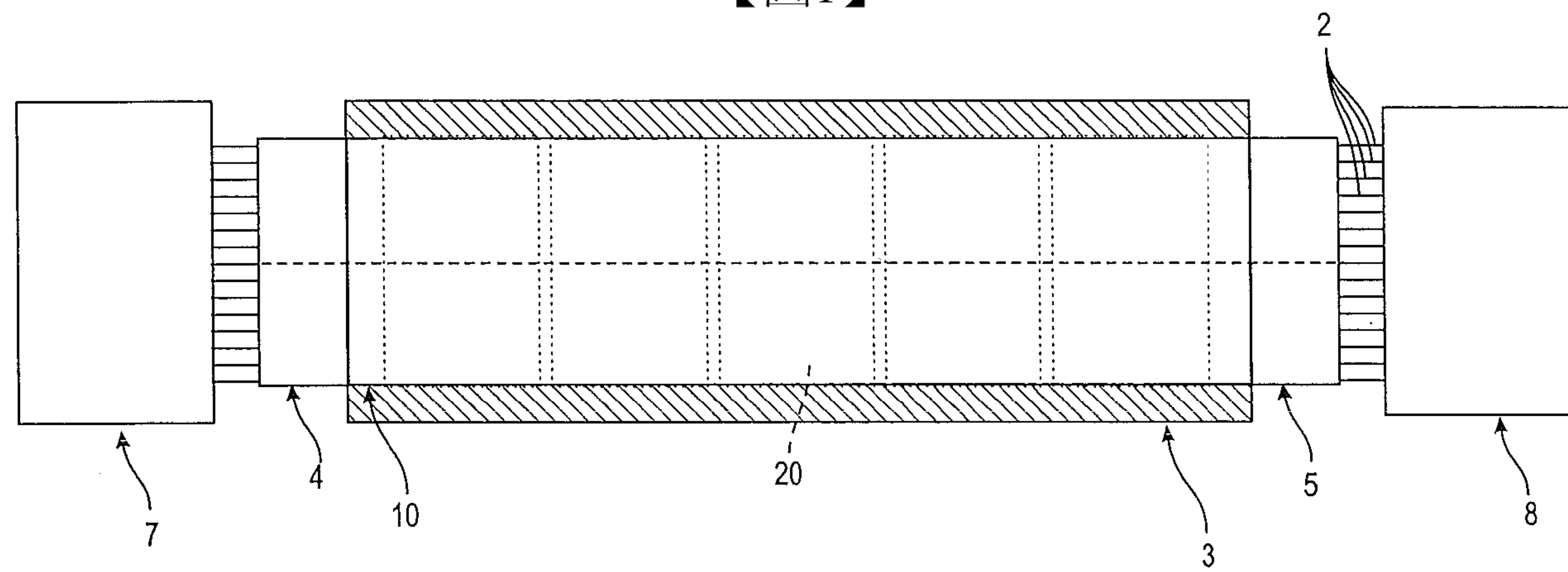
【請求項19】 如前述請求項中任一項所述的方法，其中在所述穩定方法期間連續或間歇地更換所述氣氛。

【請求項20】 如前述請求項中任一項所述的方法，其中將所述先質纖維穿過多個大體平行地延伸之製程室，其中相鄰的所述製程室在末端上以某種方式透過偏轉單元相連，使得所述纖維保持在所述製程氣氛中。

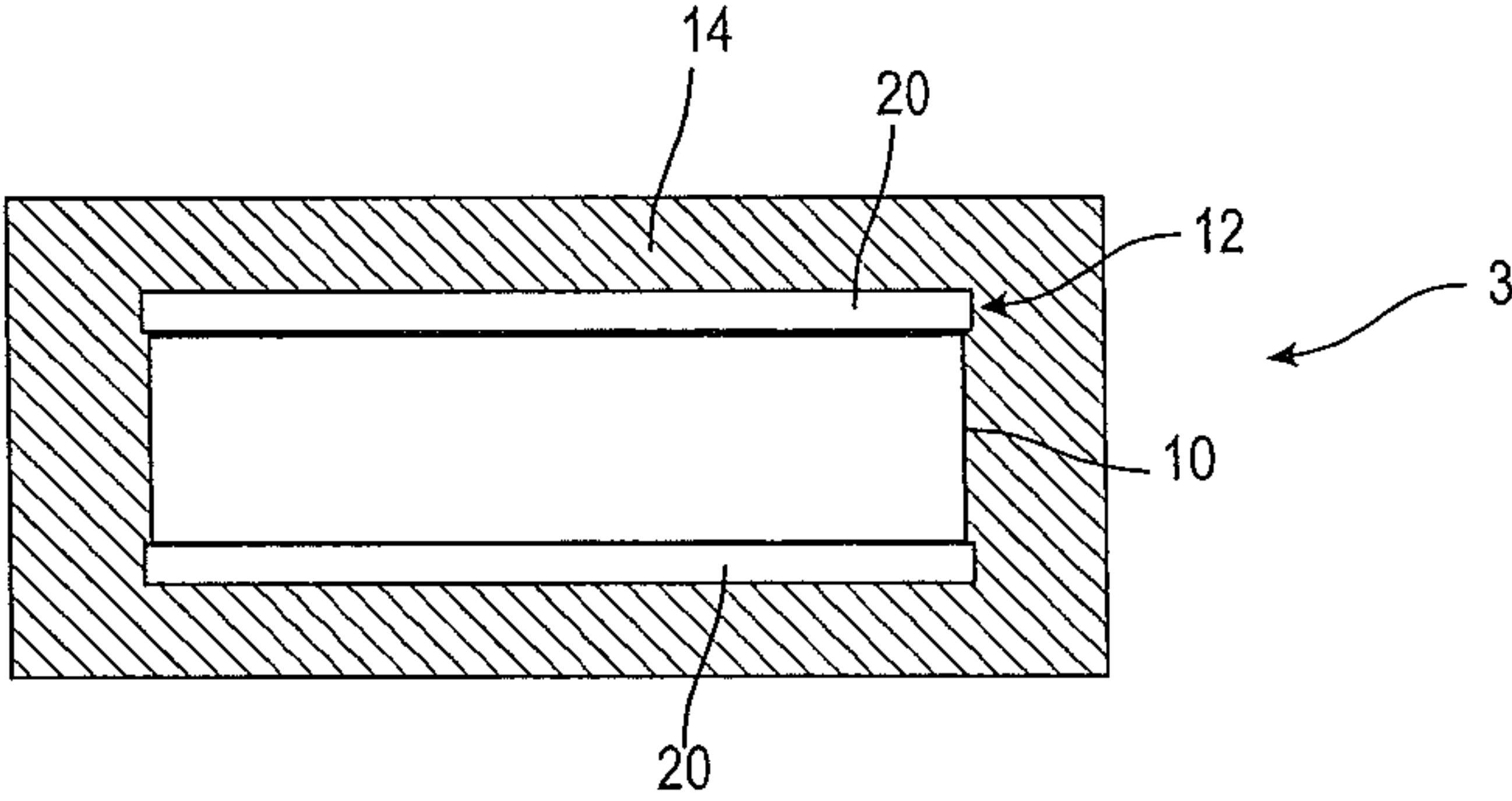
【發明圖式】



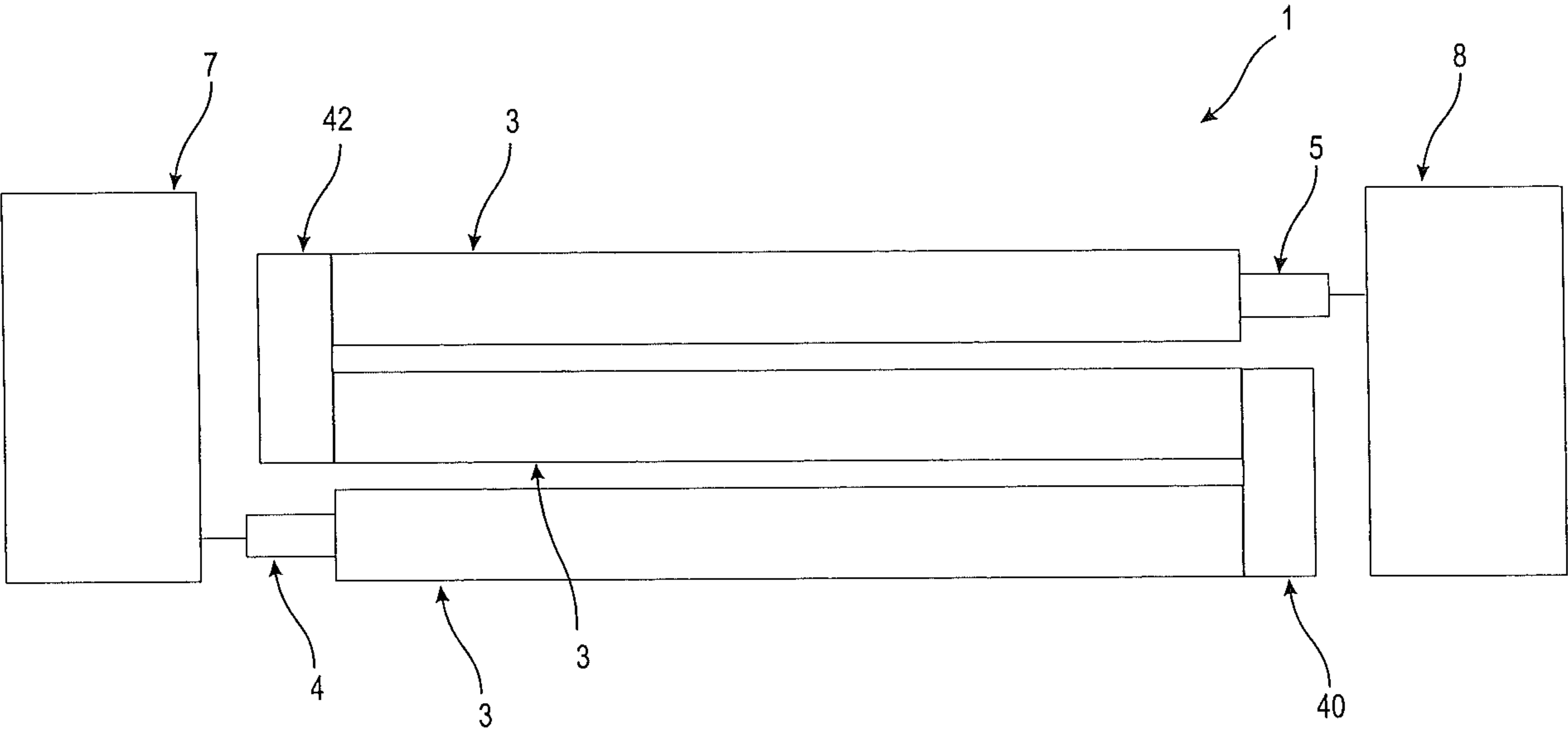
【圖1】



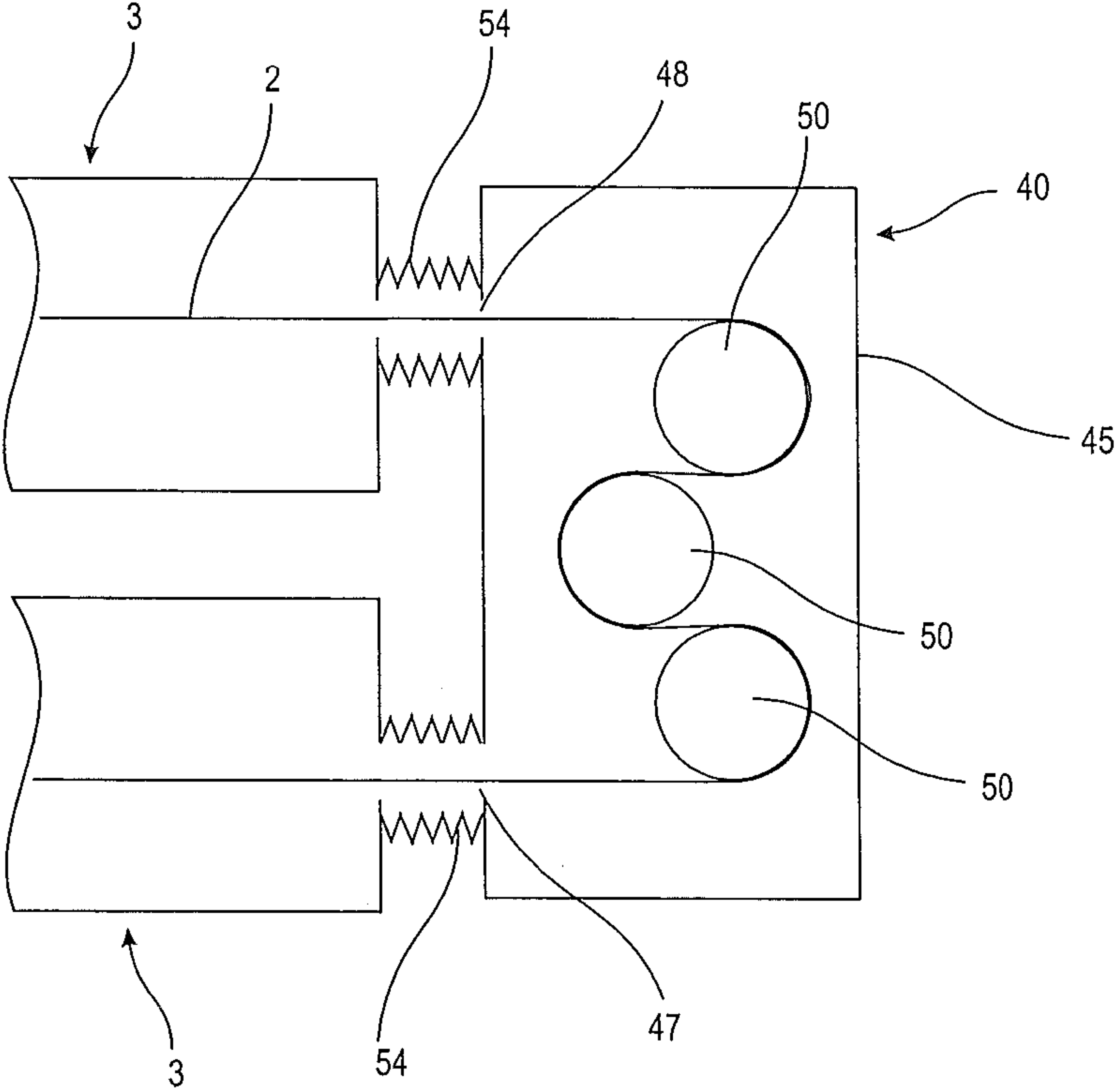
【圖2】



【圖3】



【圖4】



【圖5】



【發明摘要】

【中文發明名稱】穩定先質纖維或薄膜以生產碳纖維或薄膜的方法

【中文】本發明揭露一種穩定用於製造碳纖維的先質纖維的方法。該方法具有以下步驟：將該等先質纖維連續地輸入、穿過及排出製程室；在該至少一製程室中設定在該組成方面與該環境空氣不同之預設的製程氣氛，其中該製程氣氛含有至少一具有預設分壓之反應成分及/或催化劑；在該等先質纖維處於該製程室期間，將該等先質纖維加熱至至少一第一溫度並在某個預設時間段內保持該第一溫度。

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1：穩定裝置
- 2：先質纖維
- 3：製程單元
- 4、5：閘單元
- 7：纖維饋送裝置
- 8：纖維容置部
- 10：製程室
- 12：加熱單元
- 14：絕緣裝置
- 20：加熱板

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 穩定先質纖維或薄膜以生產碳纖維或薄膜的方法

【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種穩定先質纖維或薄膜以生產碳纖維或薄膜的方法。

【先前技術】

【0002】 眾所周知，自不同的先質材料製造碳纖維或碳薄膜。由於用於纖維以及薄膜之製程大體相同，因此，下文僅對纖維進行詳細闡述。在技術上以多個處理步驟來製造碳纖維。起始材料通常為聚丙烯腈，簡稱 PAN，作為製造碳纖維的替代方案，亦可採用其他先質，特別是木質素、纖維素及聚乙烯。

【0003】 第一處理步驟是將起始材料成型成所謂之先質纖維。隨後在另兩個操作步驟中，在分離之設備區域內將此等先質纖維轉換成碳纖維。第一操作步驟被稱作穩定，而第二操作步驟被稱作碳化。通常在超過 1300°C 的高溫下實施碳化，而引起先質纖維之穩定或交聯的穩定步驟，是在低得多的溫度（通常在 200°C 至 300°C）下進行的。需要採用該步驟來改變先質纖維的分子結構，使得纖維能夠承受碳化期間的熱負荷。

【0004】 通常在具有若干可獨立加熱之區域的循環空氣爐中實施此種穩定，在該循環空氣爐中將先質纖維加熱至 200°C 至 300°C 的溫度，再在大氣壓力下使其與空氣中的氧進行反應。在穩定製程中

會產生需要可控地加以排出並處置掉的氣態反應產物，如二氧化碳、氫氰酸、一氧化碳及氨。此舉會造成複雜且昂貴的廢氣處理。目前，穩定步驟是碳纖維製造過程中成本最高且最耗時的。縮短反應時間的嘗試為明智之舉，但極具挑戰性。

【0005】 就先質材料 PAN 而言，在穩定過程中與環境空氣之氧進行氧化反應。環境空氣之氧進入聚合物的化學結構，並在隨後之碳化步驟中與存在之氫形成水。因此，可控氧化有利於輸入最佳量的氧。氧的過剩可能降低碳纖維的品質，因其使得碳過度氧化。

【0006】 其他已含有氧的先質（如木質素或纖維素）並非一定需要外部饋入之氧來實施穩定，但可透過外部饋入之氧來加速該穩定。在所有穩定情形中，先質之結構皆有所壓實。為促進穩定，亦已知，將反應材料及/或催化劑輸入纖維，此點例如透過如下方式實現：纖維穿過含有此等物質之電解槽。

【0007】 迅速進行穩定在節約性方面較為有利，但在化學方面存在問題。在最壞情形下，纖維結構之表面的強度較大，從而在穩定過程中因形成纖維包層而阻止了氧的納入以及產物氣體的輸出。

【0008】 因而在循環空氣爐中的傳統條件下，縮短停留時間毫無意義。提高製程溫度同樣無法做到，因為涉及 PAN 時的穩定反應為高度放熱，過高的溫度可能造成能量的自發之不可控釋放，進而點燃纖維材料。

【發明內容】

【0009】 有鑒於此，本發明之目的在於克服或者改善先前技術中之上述問題中的一或多個。本發明提出如申請專利範圍第 1 項所

述的一種方法。本發明的更多技術方案主要參閱附屬項。

【0010】 特定言之，該穩定製造碳纖維的先質纖維的方法具有以下步驟：將該等先質纖維連續地輸入、穿過及排出製程室、在該至少一製程室中設定在組成方面與環境空氣不同之預設的製程氣氛，其中該製程氣氛含有至少一具有預設分壓之反應成分及/或催化劑，在先質纖維處於該製程室期間，將該等先質纖維加熱至至少一第一溫度並在某個預設時間段內保持該第一溫度。

【0011】 該方法使得能夠在可控且精確定義的製程條件下並且在局部高於先前技術中之常見溫度的溫度條件下實施穩定。為反應成分及/或催化成分配設預設的分壓，如此便能以對該製程有利的方式可控地設置該等成分。經此種製程處理之先質纖維可重複地展現出較高的密度及均勻性，如此，隨後碳化的纖維便具有極佳的強度值。

【0012】 在該方法期間，可將製程室內之壓力保持在環境壓力或者環境壓力與至少 90%、較佳至少 95%之環境壓力之間的某個壓力，如此便降低對製程室相對針對較低的壓力所設計之真空系統的密封要求。

【0013】 在一種實施方式中，透過至少另一中間溫度將該等先質纖維自該第一溫度加熱至該第二溫度，其中在時間上相繼之級間的溫差為至少 5℃，特別是至少 10℃，且其中在某個預設時間段內將先質纖維保持在該至少一中間溫度上。尤佳採用多級式溫度升高。較佳地，該第二溫度高於該第一溫度至少 30℃，較佳至少 40℃。為達到良好的製程效果，較佳分別在至少 10 分鐘，較佳至少 20 分鐘內將該等先質纖維保持在該第一溫度、該第二溫度及至

少一可選中間溫度上。

【0014】 針對含有 PAN 纖維之先質纖維而言，該第一溫度應處於 220 至 320℃ 的範圍內，該第二溫度應處於 280 至 400℃ 的範圍內。為達到極佳效果，該第一溫度處於 260 至 320℃ 的範圍內，該第二溫度處於 300 至 380℃ 的範圍內。針對含有 PAN 纖維之先質纖維而言，製程氣氛較佳含有具有 30 至 300 mbar、較佳 50 至 200 mbar 之分壓的氧作為反應成分。此點可在大氣壓力下或輕微的負壓下例如透過純氮與環境空氣（約 78 Vol.-%之氮、約 21 Vol.-%之氧及約 1 Vol.-%之其他氣體，例如氬或其他）或者與純氧之相應的混合來實現。

【0015】 針對基於纖維素及/或木質素而構成之先質纖維而言，第一溫度較佳處於 200-240℃ 的範圍內，第二溫度處於 240-300℃ 的範圍內。在先質纖維含有纖維素的情況下，製程氣氛應為促進纖維素脫水之酸性氣氛。較佳透過分壓來控制製程氣體中之酸性成分以調節脫水。在先質纖維含有具有潛在硬化劑之木質素的情況下，製程氣氛較佳又應為激活木質素中之潛在硬化劑的酸性氣氛。在此，亦可透過分壓來控制製程氣體中之酸性成分以調節激活。

【0016】 針對纖維素及木質素纖維而言，亦可輸入氣相硬化劑，其中該硬化劑在此情形下較佳為反應性的甲醛。在纖維素纖維的情形中，同樣有利地，可對具有目的在於提高纖維之碳量的氣相含硫物質之纖維實施浸漬。

【0017】 為增大機械強度，特別是基於 PAN 及/或木質素及/或纖維素之最終碳纖維的剛度，有利地將氣相含硼化合物輸入纖維。其中，尤佳應用乙硼烷作為硼化試劑。在此過程中，有利地達到 0.1-

2%之硼濃度。

【0018】 有利地，亦可用碘來處理由 PAN 及木質素之混合物構成之先質纖維，該等先質纖維增大最終碳纖維之強度且強化其定向。

【0019】 為達到良好的製程效果，在實施該方法期間較佳將該等先質纖維保持在定義之應力下。每 3k 纖維束 0.5 至 10 N 的應力為適宜的應力。

【0020】 為達到良好且均勻的製程效果，在該穩定方法期間較佳連續或間歇地更換該製程氣氛。如此便能確保反應成分及/或催化成分在該製程後仍大體以保持不變的分壓供使用。此外，可將反應產物可控地自製程區域導出。特定而言，該製程區域可持續地被相應的氣流流過。流量與製程室的尺寸以及製程材料的量及類型相關。

【0021】 在一種實施方式中，在該方法期間，將該等先質纖維穿過多個大體平行地延伸之製程室，其中相鄰的製程室在末端上以某種方式透過偏轉單元相連，使得纖維保持在製程氣氛中。

【圖式簡單說明】

【0022】 下面參照圖式對本發明進行詳細說明。圖中：

圖 1 為本發明之穩定裝置的示意性側視圖，其中製程單元作剖面顯示；

圖 2 為圖 1 所示裝置的示意性俯視圖，其中該製程單元亦作剖面顯示；

圖 3 為圖 1 所示裝置之製程單元的示意性橫截面圖；

圖 4 為本發明之穩定裝置之替代實施方式的示意性側視圖；

及

圖 5 為圖 4 之實施方式中之偏轉單元的放大詳圖。

【實施方式】

【0023】說明書中所用之上、下、左及右等術語僅針對圖式中的展示而言，並不構成任何限制，儘管此等術語亦可針對較佳定向而言。下面結合附圖對穩定裝置 1 以及替代方案的基本結構進行詳細說明。附圖中相同或類似的元件用同一元件符號表示。

【0024】圖 1 及 2 中示出用於先質纖維 2 之穩定裝置 1 的基本結構。穩定裝置 1 主要由具有輸入側閘單元 4 及輸出側閘單元 5 的中央製程單元 3、以及纖維饋送裝置 7 及纖維容置部 8 構成。嚴格而言，纖維饋送裝置 7 及纖維容置部 8 並非穩定裝置 1 的組成部分，因其僅設置為對穩定裝置 1 進行纖維饋送以及自穩定裝置進行容置。它們適於連續地輸送先質纖維 2 或者容置經穩定的纖維。如圖 2 中的俯視圖所示，單元（纖維饋送裝置 7、纖維容置部 8）皆適於在一個平面內彼此平行地輸送或容置多個先質纖維 2。此類單元已為人所知且在市場中揭露過各種相關實施方案，故本文不對此等單元（纖維饋送裝置 7、纖維容置部 8）進行進一步描述。

【0025】製程單元 3 具有長條形製程室 10、緊鄰該製程室 10、與其相接觸或位於其內部的加熱單元 12，以及包圍製程室 10 及視情況包圍加熱單元 12 的絕緣裝置 14。製程室可實施為具有相應密封性之真空室。其亦可構建為大氣室，其較佳足夠地氣密以防止製程氣體自腔室內部進入環境，以及防止環境空氣進入製程氣氛。製程單元 3 還具有至少一可選構建為真空泵之泵及一氣體饋送裝置，

二者以適宜之方式與製程室 10 連接。該泵及氣體饋送裝置未予繪示，因其結構對本發明不具實質意義。氣體饋送裝置是如此地設計，使其能夠在較佳惰性氣體內部輸送具有包含預設分壓的反應成分及/或催化性成分之製程氣體混合物。若需在大氣壓力或輕微的負壓下實施製程（以防止製程氣氛逸出），則泵大體用於可控地導出製程氣體及所產生的反應產物。在一實施方式中亦可完全不設置泵，並且僅透過出口來控制氣體之導出及氣體之導入。在真空製程的情形中，泵應相應地設計，以便在製程室 10 內設定例如 50 至 300 mBar 之期望的壓力。

【0026】 製程室 10 具有矩形橫截面，此點在圖 3 中尤為明顯。製程室 10 在其縱向末端上與閘單元 4、5 連接，透過該等閘單元能夠連續地將先質纖維 2 送入製程室 10，下文將對此進行詳細說明。真空室（製程室 10）由適宜之耐熱材料構成，此種材料較佳能夠承受至少 400℃ 高溫。製程室 10 例如具有 2 m 至 6 m 之長度，其中當然亦可採用其他長度。

【0027】 加熱單元 12 具有多個可單獨控制的加熱板 20，其在圖 2 之俯視圖中僅作示意性顯示。如圖 1 及 3 所示，加熱板 20 成對地佈置在製程室 10 上方及下方。其中該等加熱板覆蓋製程室 10 的整個寬度且該等對沿縱向相鄰佈置。從而形成可被不同程度加熱的區。如圖 1 及 2 所示，設有五對加熱板 20，因而產生五個不同的加熱區。加熱板對及其所形成之區的數目可不同於圖示的數目，其中應設有至少兩個區。作為圖示之加熱板 20 的替代方案，亦可採用環繞式加熱箱或者加熱元件之為相關領域通常知識者所瞭解的其他形狀。如前所述，加熱板 20 或其他適宜之加熱元件如此地

佈置在製程室 10 內部，使得沿縱向設有相鄰的加熱區。

【0028】 加熱板 20 如此設計，使其在相應的區內，在製程室的寬度上及覆蓋之長度區域上產生大體恆定的製程室 10 溫度。該等加熱板特別是如此設計，使其能夠產生 220 至 400℃ 的溫度。絕緣裝置 14 包圍製程室 10 及加熱單元 12，從而將其與環境熱絕緣，其方式參閱連續爐技術。

【0029】 閘單元 4 及 5 可具有任意結構以具有足夠的密封性，以便在某個製程壓力下大體阻止氣體進入製程室或自該製程室排出。視情況在大氣製程壓力或輕微的負壓下便足以在閘中形成氣幕，以使得環境大氣與製程氣氛分離。

【0030】 圖 4 示出穩定裝置 1 的替代實施方式，該穩定裝置具有三個豎向相疊的製程單元 3、輸入側閘單元 4、輸出側閘單元 5、纖維饋送裝置 7、纖維容置部 8，以及偏轉單元 40 及 42。嚴格而言，纖維饋送裝置 7 及纖維容置部 8 同樣並非穩定裝置 1 的組成部分，因其僅設置為對穩定裝置 1 進行纖維饋送以及自穩定裝置進行容置。它們適於連續地輸送或者容置先質纖維 2。如圖 2 中的俯視圖所示，單元（纖維饋送裝置 7、纖維容置部 8）皆適於在一個平面內彼此平行地輸送或容置多個先質纖維 2。此類單元已為人所知且在市場中揭露過各種相關實施方案，故本文不對此等單元（纖維饋送裝置 7、纖維容置部 8）進行進一步描述。

【0031】 在該實施例中設有三個製程單元 3，其結構可與第一實施方式中的豎向相疊方案相同。輸入側閘單元 4 安裝在最下面的製程單元 3 的左側，輸出側閘單元 5 安裝在上製程單元 3 的右側。與第一實施方式一樣，閘單元 4、5 亦可具有大體相同的結構。

【0032】 下製程單元 3 的右端透過偏轉單元 40 真空密封地與中間製程單元 3 的右端連接。中間製程單元 3 的左端又透過偏轉單元 42 真空密封地與上製程單元 3 的左端連接。

【0033】 偏轉單元 40、42 大體結構相同，下文僅對偏轉單元 40 進行詳細說明。偏轉單元 40 具有氣密或真空密封的殼體 45，其具有位於殼體 45 的側壁中的兩個套管 47、48，以及輸送與導引輥 50。殼體 45 具有適宜的形狀及大小，使其可被安裝在兩個上下疊置之製程單元 3 的末端上，以便將該等製程單元連接在一起。在此過程中，使得側壁中的套管 47、48 與製程單元 3 之末端中的相應開口對齊。特定言之，該偏轉單元透過波紋管單元 54 與製程單元 3 的相應末端連接，以便在各單元間建立氣密或真空密封且撓性的連接。該方案尤具優勢，因為製程單元 3 在工作過程中可能升溫並發生熱膨脹。如圖所示之撓性的波紋管連接可避免不同單元間的負荷。作為替代方案，亦可將偏轉單元 40 直接、即剛性地固定在製程單元 3 的末端上。

【0034】 輸送與導引輥 50 彼此錯開地上下疊置，使得先質纖維 2 可穿過其中一個套管 47、環繞輸送與導引輥 50 並自另一套管 48 被引出。在視圖中設有三個輸送與導引輥 50，其中例如上面及下面的輸送與導引輥採用靜止式構建方案，而中間的輸送與導引輥構建為跳動輥，其例如可在水平線中運動，以便調節先質纖維 2 的應力以及/或者吸收輸送過程中的波動。該等輸送與導引輥 50 中的至少一個可與驅動馬達連接，以便在偏轉期間進行有效驅動。驅動馬達可處於真空殼體 45 內或者其外，其中在後一種情形下，應設置驅動軸的真空密封的導引。

【0035】 輸送與導引輥 50 彼此錯開地上下疊置，使得先質纖維 2 可穿過其中一個套管 47、環繞輸送與導引輥 50 並自另一套管 48 被引出。在視圖中設有三個輸送與導引輥 50，其中例如上面及下面的輸送與導引輥採用靜止式構建方案，而中間的輸送與導引輥構建為跳動輥，其例如可在水平線中運動，以便調節先質纖維 2 的應力以及/或者吸收輸送過程中的波動。該等輸送與導引輥 50 中的至少一個可與驅動馬達連接，以便在偏轉期間進行有效驅動。驅動馬達可處於真空殼體 45 內或者其外，其中在後一種情形下，應設置驅動軸的氣密或真空密封的導引。

【0036】 下面結合穩定裝置 1 來對穩定製程進行詳細說明，其中以圖 1 所示裝置為出發點。本文針對各種參數所給出之示例性數值僅起示例性作用，而後再對較佳取值範圍加以定義。首先，將多個彼此平行延伸的先質纖維 2-如 PAN 纖維-自饋送單元（纖維饋送裝置 7）經由閘單元 4 導入製程單元 3。隨後，自製程單元 3 將先質纖維 2 經由閘單元 5 輸往容置單元（纖維容置部 8）以便對其進行容置。隨後，在製程單元中設定預設的製程氣氛，其在組成方面與環境空氣不同且含有至少一具有預設分壓之反應成分及/或催化劑。在 PAN 纖維之情形中，將氧視為反應成分，並且較佳將在很大程度上而言的（例如含有氮的）惰性氣體混合物中之氧的分壓設定至 5 至 60 mbar。其約相當於壓力為 25 至 300 mbar 之環境空氣。目前特別有利的氧分壓為 10 至 40 mbar。透過氣體饋送對製程室 10 施加相應的製程氣體混合物，再透過泵將製程氣體混合物吸出。透過相應之後處理單元來清潔吸出之空氣，以便分離工作期間所產生的有害氣體，如 CO、CO₂、NH₃ 或 HCN 或者進行無害化

處理。

【0037】 此外亦對加熱板 20 進行控制，使其在製程室 10 中，在相應的區內產生恆定的溫度。舉例而言，在左邊第一區內產生 260℃ 的溫度。隨後在相鄰的區內例如產生 320℃、360℃、380℃ 及 400℃ 的溫度。因此，頭兩個區間的溫度躍變為 60℃，第二與第三區間的溫度躍變為 40℃。最後三個區範圍內的溫度是恆定的。而後，以預設速度導引先質纖維 2 穿過製程單元 3，其中該速度是如此地設定，使得先質纖維 2 在預設的時間內停留在相應的區域內。

【0038】 在相應之加熱區內，將先質纖維 2 迅速加熱至相應溫度並在連續工作期間保持在該溫度水平上。因而在上述實例中，首先在可控的氣氛下在製程室 10 中將先質纖維 2 加熱至 260℃ 並保持在該溫度水平上約 20 分鐘，而後再將其加熱至 320℃ 並保持在該溫度水平上約 20 分鐘。隨後，將先質纖維 2 加熱至 360℃ 並保持在該溫度水平上約 20 分鐘。隨後在 380℃ 及 400℃ 條件下分別將其處理 20 分鐘。在先質纖維 2 通過製程室 10 中的加熱區期間對其進行穩定。

【0039】 本發明發現，在具有包含預設分壓之反應成分及/或催化成分之可控製程氣氛下可採用高於空氣中的大氣壓力下的溫度，而不會造成先質纖維 2 燃燒或熱受損。如此便能可重複且均勻地製成經穩定的高密度先質纖維 2。

【0040】 本發明發現，至少一逐級溫度升高為有利之舉，其中針對 PAN 纖維而言，第一溫度處於 220 至 320℃ 的範圍內，第二溫度處於 280 至 400℃ 的範圍內。其中，第二溫度是製程室 10 內的最高溫度，而在第一溫度前亦可設定較低的溫度。較佳地，第一溫度處

於 260 至 320℃ 的範圍內，第二溫度處於 300 至 400℃ 的範圍內，此點遠高於迄今為止使用之先前技術的溫度。較佳地，第二溫度高於第一溫度至少 30℃，較佳至少 40℃。可逐級提高該溫度，其中相繼之級間的溫差為至少 5℃，特別是至少 10℃，且其中在某個預設時間段內將先質纖維保持在至少一中間溫度上。

【0041】 每個溫度級的時間段較佳應為至少 5 分鐘，其中在溫度躍變較小的情況下，該時間段亦可較短。在上述實施方式中，停留時間與相應加熱區的長度及先質纖維 2 的輸送速度相關。各加熱區的長度是給定的，因而透過該輸送速度便能調節停留時間。當然亦可對加熱區進行均勻加熱，以便例如在某個特定溫度下延長停留時間。

【0042】 上述製程描述是以圖 1 所示單獨一個製程單元 3 為出發點。在圖 6 所示具有三個上下相疊之製程單元 3 的實施方式中，流程有所類似，其中例如在每個製程單元 3 中可僅設有一或兩個加熱區，該等加熱區內設定有不同的溫度。偏轉單元不被加熱，因而在自一製程單元 3 過渡至下一製程單元時，先質纖維 2 可能稍有冷卻，但此點並非有害，因其在該時間點前會維持所達到的穩定。但若在此期間之冷卻會造成問題，則亦可對相應之偏轉單元進行相應調溫。

【0043】 因此，在具有製程室之多個級的實施方式中，該二相繼之級的溫度範圍有利地至少部分地相交。舉例而言，根據有利方案，該纖維在等於乃至小於上次排出的溫度下重新進入下一級。

【0044】 圖 6 所示實施方式能夠在所需調節面積較小的情況下，靈活地以多個加熱區進行溫度調節。當然，亦可設置兩個或者三個

以上上下下相疊的製程單元，而非三個，其中在製程單元 3 的數目為偶數時，先質纖維 2 必須自同一側饋入及引出。

【0045】 可相應地對其他前驅物纖維進行穩定，其中可採用其他包含預設分壓之反應成分及/或催化成分、其他溫度範圍及停留時間。其他已含有氧的先質（如木質素或纖維素）並非一定需要外部饋入之氧來實施穩定，但可透過外部饋入之氧來加速該穩定。為促進穩定，可將氣相反應材料及/或催化劑可控地直接輸入纖維。針對基於纖維素及/或木質素而構成之先質纖維而言，第一溫度較佳處於 200-240℃ 的範圍內，第二溫度處於 240-300℃ 的範圍內。在先質纖維含有纖維素的情況下，製程氣氛應為促進纖維素脫水之酸性氣氛。較佳透過分壓來控制製程氣體中之酸性成分以調節脫水。在先質纖維含有具有潛在硬化劑之木質素的情況下，製程氣氛較佳又應為激活木質素中之潛在硬化劑的酸性氣氛。在此，亦可透過分壓來控制製程氣體中之酸性成分以調節激活。

【0046】 針對纖維素及木質素纖維而言，亦可輸入氣相硬化劑，其中該硬化劑在此情形下較佳為反應性的甲醛。在纖維素纖維的情形中，同樣有利地，可對具有目的在於提高纖維之碳量的氣相含硫物質之纖維實施浸漬。

【0047】 為增大機械強度，特別是基於 PAN 及/或木質素及/或纖維素之最終碳纖維的剛度，有利地將氣相含硼化合物輸入纖維。其中，尤佳應用乙硼烷作為硼化試劑。在此過程中，有利地達到 0.1-2%之硼濃度。

【0048】 有利地，亦可用碘來處理由 PAN 及木質素之混合物構成之先質纖維，該等先質纖維增大最終碳纖維之強度且強化其定向。

【0049】 上文結合較佳實施方式對本申請進行了詳細說明，具體技術方案不受任何限制。

【符號說明】

【0050】

- 1：穩定裝置
- 2：先質纖維
- 3：製程單元
- 4、5：閘單元
- 7：纖維饋送裝置
- 8：纖維容置部
- 10：製程室
- 12：加熱單元
- 14：絕緣裝置
- 20：加熱板
- 40、42：偏轉單元
- 45：殼體
- 47、48：套管
- 50：輸送與導引輥
- 54：波紋管單元

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種穩定用於製造碳纖維的先質纖維的方法，該方法具有以下步驟：

將所述先質纖維連續地輸入、穿過及排出製程室；

在至少一所述製程室中設定在組成方面與環境空氣不同之預設的製程氣氛，其中所述製程氣氛含有至少一具有預設分壓之反應成分及/或催化劑；

在所述先質纖維處於所述製程室期間，將所述先質纖維加熱至至少第一溫度並在某個預設時間段內保持所述第一溫度。

【請求項2】 如請求項 1 所述的方法，其中將所述製程室的壓力保持在環境壓力或者所述環境壓力與至少 90%之所述環境壓力之間的所述壓力。

【請求項3】 如請求項 1 所述的方法，其中所述方法還包括，在所述先質纖維處於所述製程室期間，將所述先質纖維加熱至至少第二溫度，其中所述第二溫度高於所述第一溫度並在某個預設時間段內保持所述第二溫度。

【請求項4】 如請求項 3 所述的方法，其中透過至少另一中間溫度將所述先質纖維自所述第一溫度加熱至所述第二溫度，其中在時間上相繼之級間的溫差為至少 5℃，且其中在某個預設時間段內將所述先質纖維保持在該至少一所述中間溫度上。

【請求項5】 如請求項 3 所述的方法，其中所述第二溫度高於所述第一溫度至少 30℃。

【請求項6】 如請求項 4 所述的方法，其中分別在至少 10 分鐘內將所述先質纖維保持在所述第一溫度、所述第二溫度及至少一可

選所述中間溫度上。

【請求項7】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的方法，其中所述先質纖維含有 PAN 纖維且所述第一溫度處於 220 至 320℃ 的範圍內，所述第二溫度處於 280 至 400℃ 的範圍內。

【請求項8】 如申請專利範圍第 7 項所述的方法，其中所述第一溫度處於 260 至 320℃ 的範圍內，所述第二溫度處於 300 至 380℃ 的範圍內。

【請求項9】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的方法，其中所述先質纖維含有 PAN 纖維，且所述製程氣氛具有包含 5 至 60 mbar 之分壓的氧作為反應成分。

【請求項10】 如請求項 3 項至請求項 6 中任一項所述的方法，其中所述先質纖維基於纖維素及/或木質素而構成且所述第一溫度處於 200-240℃ 的範圍內，所述第二溫度處於 240-300℃ 的範圍內。

【請求項11】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的方法，其中所述先質纖維含有纖維素，且所述製程氣氛為促進纖維素脫水之酸性氣氛。

【請求項12】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的方法，其中所述先質纖維含有纖維素及/或木質素，且所述製程氣氛含有含硫化化合物。

【請求項13】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的方法，其中所述先質纖維含有 PAN 及/或纖維素及/或木質素，且所述製程氣氛含有含硼化合物。

【請求項14】 如請求項 11 所述的方法，其中透過所述分壓來控制製程氣體中之該酸性、含硫或含硼成分以調節所述脫水。

【請求項15】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的方法，其中所述先質纖維含有木質素及潛在硬化劑，且所述製程氣氛為激活木質素中之所述潛在硬化劑的酸性氣氛。

【請求項16】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的方法，其中在由甲醛製成的起硬化作用的氣氛中處理所述先質纖維木質素。

【請求項17】 如請求項 15 所述的方法，其中透過所述分壓來控制製程氣體中之該酸性、含硫或含硼成分以調節所述激活。

【請求項18】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的方法，其中在實施所述方法期間將所述先質纖維保持在定義之應力下。

【請求項19】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的方法，其中在所述方法期間連續或間歇地更換所述製程氣氛。

【請求項20】 如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的方法，其中將所述先質纖維穿過多個大體平行地延伸之製程室，其中相鄰的所述多個大體平行地延伸之製程室在末端上以某種方式透過偏轉單元相連，使得所述纖維保持在所述製程氣氛中。