



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112018012553-9 B1



(22) Data do Depósito: 19/12/2016

(45) Data de Concessão: 06/12/2022

(54) Título: TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DA FASE GASOSA PARA TRATAR FIBRA DE CARBONO CONTÍNUA, E, PROCESSO CONTÍNUO PARA FABRICAR FIBRA DE CARBONO

(51) Int.Cl.: D01F 9/22; D01F 11/12; D06M 101/40.

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2015 US 62/270,656.

(73) Titular(es): CYTEC INDUSTRIES INC..

(72) Inventor(es): SHAO C. CHIU.

(86) Pedido PCT: PCT US2016067574 de 19/12/2016

(87) Publicação PCT: WO 2017/112598 de 29/06/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 19/06/2018

(57) Resumo: TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DA FASE GASOSA PARA TRATAR FIBRA DE CARBONO, E, PROCESSO CONTÍNUO PARA FABRICAR FIBRA DE CARBONO. Um tratamento de superfície da fase gasosa para tratar fibra de carbono incluindo (a) expor uma fibra de carbono a uma atmosfera de oxidação gasosa para formar uma fibra de carbono modificada com uma superfície da fibra oxidada; seguido por (b) expor a superfície da fibra oxidada a uma atmosfera contendo nitrogênio gasoso para formar uma fibra de carbono modificada com uma superfície enriquecida com nitrogênio, em que a superfície enriquecida com nitrogênio apresenta um aumento na razão de nitrogênio da superfície para carbono da superfície (N/C) comparado à superfície da fibra de carbono antes da exposição a (a). Etapas (a) e (b) são realizadas continuamente sem nenhum tratamento de superfície intermediário adicional.

TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DA FASE GASOSA PARA TRATAR FIBRA DE CARBONO CONTÍNUA, E, PROCESSO CONTÍNUO PARA FABRICAR FIBRA DE CARBONO

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] Um processo para tratamento de superfície da fase gasosa é aqui descrito. Em particular, um processo para tratamento contínuo de superfície da fase gasosa para funcionalizar a superfície da fibra de carbono é aqui descrito.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

[002] FIG. 1 é um diagrama de um tratamento de superfície da fase gasosa de acordo com um aspecto da presente descrição.

[003] FIG. 2 é um fluxograma de um processo para fabricar uma fibra de carbono de acordo com um aspecto da presente descrição.

[004] FIG. 3 é um diagrama de um tratamento de superfície da fase gasosa de acordo com um aspecto da presente descrição.

[005] FIG. 4 é um gráfico que mostra as amostras de razão de nitrogênio para carbono de acordo com os Exemplos aqui descritos.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[006] Fibras de carbono foram usadas em uma ampla variedade de aplicações em virtude de suas propriedades desejáveis, tais como, por exemplo, alta resistência e rigidez, resistência química, e baixa expansão térmica. Em um exemplo, fibras de carbono podem ser formadas em uma parte estrutural que combina alta resistência e alta rigidez, tendo ao mesmo tempo um peso que é significativamente menor que um componente de metal tendo propriedades equivalentes. Cada vez mais, fibras de carbono estão sendo usadas como componentes estruturais em materiais compósitos para aplicações aeroespaciais e automotivas entre outras. Em particular, materiais compósitos foram desenvolvidos onde fibras de carbono servem como um material de reforço em uma resina ou matriz cerâmica.

[007] Na produção de um material compósito (isto é, um plástico reforçado com fibra), uma fibra de carbono na forma de uma fibra longa ou uma fibra curta, ou um tecido tricotado ou um tecido não tricotado, é usada em combinação com uma matriz de uma resina sintética. Resinas adequadas para uma matriz como essa são geralmente conhecidas por versados na técnica e incluem resinas termoplásticas, tais como poliacetais, poliamidas, poliésteres, resinas acrílicas, resinas de flúor, resinas de poli(cloreto de vinila), e similares, e resinas de termocura, tais como epóxis, fenólicos, poliimidadas, e similares. Tais materiais compósitos são versáteis e podem ser usados em um material estrutural, um material resistente ao calor, um material eletricamente condutor, ou um material resistente à fricção. Entretanto, foram encontradas dificuldades em que a fibra de carbono tem, no geral, fraca afinidade por uma resina sintética, de maneira tal que quando misturada com uma resina sintética, é difícil obter um material compósito tendo propriedades físicas ou mecânicas satisfatórias. Desta maneira, é prática comum na produção do material compósito pré-tratar a superfície de uma fibra de carbono em um esforço para melhorar a afinidade da fibra de carbono por uma resina sintética.

[008] Tratamento da superfície de fibra de carbono convencional emprega o uso de um método eletroquímico, no qual a fibra de carbono é tratada em um banho de eletrólito. Dependendo do tipo de eletrólito e corrente de eletricidade, as funcionalidades da superfície do tipo contendo oxigênio ou tipo contendo nitrogênio, são formadas. Tratamento da superfície de fibra de carbono convencional exige lavagem e secagem, que resulta em despesa extra devido à instalação e operação do equipamento. Tratamento de superfície da fase gasosa (GPST) não exige as subseqüentes etapas de lavagem e secagem; entretanto, os processos de GPST atualmente conhecidos são limitados ao uso de gás oxidativo, resultando em funcionalidade contendo nitrogênio

insuficiente, que é necessário para a interação entre fibra e certas resinas de matriz de alto desempenho.

[009] Desta maneira, há uma necessidade na técnica de produzir uma fibra de carbono modificada para melhorar a funcionalidade de nitrogênio da superfície da fibra de carbono.

[0010] Acredita-se que os processos aqui descritos são uma resposta para as necessidades experimentadas na técnica.

[0011] Um aspecto da presente descrição se refere a um tratamento de superfície da fase gasosa para tratar fibra de carbono compreendendo: a) expor uma fibra de carbono a uma atmosfera de oxidação gasosa para formar uma fibra de carbono modificada com uma superfície da fibra oxidada; seguido por b) expor a superfície da fibra oxidada a uma atmosfera contendo nitrogênio gasoso para formar uma fibra de carbono modificada com uma superfície enriquecida com nitrogênio, em que a superfície enriquecida com nitrogênio apresenta um aumento na razão nitrogênio da superfície para carbono da superfície (N/C) comparada à superfície da fibra de carbono antes da exposição a (a), em que as etapas (a) e (b) são realizadas continuamente sem nenhum tratamento de superfície interventivo adicional.

[0012] Um outro aspecto da presente descrição se refere a um processo contínuo para fabricar fibra de carbono compreendendo: (i) passar uma fibra de poliacrilonitrila (PAN) contínua através de uma zona de oxidação para formar uma fibra de PAN estabilizada; (ii) passar a fibra de PAN estabilizada através de uma zona de carbonização para formar uma fibra de carbono contínua; (iii) expor a fibra de carbono contínua a uma atmosfera de oxidação gasosa para formar fibra de carbono modificada com uma superfície da fibra oxidada; e (iv) expor a superfície da fibra oxidada a uma atmosfera contendo nitrogênio gasoso para formar uma fibra de carbono modificada com uma superfície enriquecida com nitrogênio, em que a superfície enriquecida com nitrogênio apresenta um aumento na razão de

nitrogênio da superfície para carbono da superfície (N/C) comparado à superfície da fibra de carbono antes da exposição a (iii), em que as etapas (i) a (iv) ou etapas (ii) a (iv) são realizadas continuamente.

[0013] Foi descoberto que o tratamento de superfície da fase gasosa (GPST) para tratar fibra de carbono melhora a propriedade de interface entre a fibra de carbono e matriz resina sem alterar o peso e resistência da fibra. Assim, tratamento de superfície da fase gasosa melhora a adesão interfacial na fabricação de materiais compósitos que utilizam fibras de carbono. É descrito aqui um tratamento de superfície da fase gasosa para tratar fibra de carbono que é um método contínuo sem nenhum tratamento de superfície intermediário adicional para produzir uma fibra de carbono tendo uma superfície modificada que melhora a afinidade para uma matriz resina para produzir um compósito. Nota-se que faixas de valores numéricos descritos em todo o pedido de patente, por exemplo, concentrações, temperaturas, tempos, quantidades, etc., incluem os valores finais especificados e todos os valores, e faixas de valores, entre os valores finais especificados. Também, exemplos de componentes, sistemas, e/ou aparelhos particulares que são providos aqui são exemplos somente e não devem limitar um componente, sistema, e/ou aparelhos ao exemplo particular provido.

[0014] A presente descrição engloba tratamento de superfície da fase gasosa de uma fibra de carbono previamente fabricada, bem como um processo que resulta na produção de uma fibra de carbono e o tratamento de superfície da fase gasosa da mesma.

[0015] De acordo com uma modalidade mostrada na FIG. 1, durante um tratamento de superfície da fase gasosa 100 de uma fibra de carbono 110, a fibra de carbono 110 é exposta a uma atmosfera de oxidação gasosa 112 para formar uma fibra de carbono modificada 114 com uma superfície da fibra oxidada 116. Nessa etapa do tratamento de superfície da fase gasosa, somente a superfície da fibra de carbono é modificada e o interior da fibra não

é modificado. Essa etapa é seguida por exposição da superfície da fibra oxidada 116 a uma atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118 para formar uma fibra de carbono modificada 120 com uma superfície enriquecida com nitrogênio 122. Nessa etapa do tratamento de superfície da fase gasosa, somente a superfície da fibra de carbono é modificada e o interior da fibra não é modificado. A superfície enriquecida com nitrogênio 122 apresenta um aumento na razão de nitrogênio da superfície para carbono da superfície (N/C) comparado à superfície da fibra de carbono 110 antes da exposição à atmosfera de oxidação gasosa 112. Essas etapas são realizadas continuamente sem nenhum tratamento de superfície intermediário adicional.

[0016] O tratamento de superfície da fase gasosa aqui descrito pode ser realizado em aparelhos/sistemas que são conhecidos na técnica comumente empregada no tratamento da superfície das fibras de carbono; entretanto, está no escopo da presente descrição conduzir o tratamento de superfície da fase gasosa em aparelhos/sistemas que são especificamente desenvolvidos para o tratamento aqui descrito. Por exemplo, a exposição da fibra de carbono na atmosfera de oxidação gasosa pode ser feita de qualquer maneira conhecida por uma exposição como esta. A fibra de carbono 110 pode ser exposta à atmosfera de oxidação gasosa 112 em uma câmara 112a, tais como um tubo, tubulação, caixa retangular, ou baú (aqui coletivamente referido como uma “câmara”).

[0017] A atmosfera de oxidação gasosa 112 inclui ozônio e pelo menos um componente gasoso selecionado de ar, oxigênio, óxido de nitrogênio, e uma combinação dos mesmos. Em uma modalidade, a atmosfera de oxidação gasosa 112 inclui ozônio e oxigênio. O ozônio pode ser fabricado por um gerador de ozônio (não mostrado na FIG. 1) e alimentado, juntamente com o pelo menos um componente gasoso, na câmara 112a para expor a fibra de carbono à atmosfera de oxidação gasosa 112. A concentração do ozônio na atmosfera de oxidação gasosa pode variar, entretanto, em uma modalidade, a

atmosfera de oxidação gasosa 112 inclui pelo menos 1.000 ppm de ozônio. Em uma outra modalidade, a atmosfera de oxidação gasosa 112 inclui pelo menos 2000 ppm de ozônio.

[0018] Exposição da fibra de carbono 110 à atmosfera de oxidação gasosa 112 pode ser realizada em qualquer temperatura suficiente para a oxidação da superfície. Em uma modalidade, a exposição da fibra de carbono à atmosfera de oxidação gasosa é realizada a uma temperatura na faixa de cerca de 100 graus Celsius (°C) a cerca de 200°C. Em uma outra modalidade, a exposição da fibra de carbono 110 à atmosfera de oxidação gasosa 112 é realizada a uma temperatura na faixa de cerca de 120°C a cerca de 160°C.

[0019] Exposição da fibra de carbono 110 à atmosfera de oxidação gasosa 112 pode ser realizada por qualquer período de tempo suficiente para obter a oxidação da superfície requerida. Em uma modalidade, a exposição da fibra de carbono 110 à atmosfera de oxidação gasosa 112 é realizada por um período de cerca de 0,5 minutos a cerca de 2 minutos, isto é, a atmosfera de oxidação gasosa 112 é provida na câmara 112a a uma taxa constante e a fibra permanece na câmara 112a em uma quantidade de tempo na faixa de cerca de 0,5 minutos a cerca de 2 minutos.

[0020] Exposição da fibra de carbono 110 à atmosfera de oxidação gasosa 112 forma uma fibra de carbono modificada 114 com uma superfície da fibra oxidada 116. Depois de formar a fibra de carbono modificada 114 tendo uma superfície da fibra oxidada 116, a fibra é passada para uma outra câmara (por exemplo, câmara 118a) e a superfície da fibra oxidada 116 é exposta à atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118. Exposição da superfície da fibra oxidada à atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118 forma uma fibra de carbono modificada 120 com uma superfície enriquecida com nitrogênio 122.

[0021] A atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118 que à qual a superfície da fibra oxidada 116 é exposta pode ser qualquer atmosfera

contendo nitrogênio como essa que é conhecida na técnica. Em uma modalidade, a atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118 inclui um componente gasoso selecionado de amônia, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, e uma combinação dos mesmos. Em uma modalidade, o componente gasoso na atmosfera contendo nitrogênio 118 é amônia. Embora o volume ou concentração do componente gasoso na atmosfera contendo nitrogênio 118 possa variar, em uma modalidade, a atmosfera contendo nitrogênio 118 inclui pelo menos 50% em volume de gás amônia.

[0022] Exposição da superfície da fibra oxidada 116 à atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118 pode ser realizada em qualquer temperatura efetiva para formar uma superfície enriquecida com nitrogênio. Em uma modalidade, a exposição da superfície da fibra oxidada à atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118 é realizada a uma temperatura na faixa de cerca de 100 graus Celsius (°C) a cerca de 200°C. Em uma outra modalidade, a exposição da superfície da fibra oxidada 116 à atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118 é realizada a uma temperatura na faixa de cerca de 120°C a cerca de 160°C.

[0023] Exposição da superfície da fibra oxidada 116 à atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118 pode ser realizada por qualquer período de tempo suficiente para formar a superfície enriquecida com nitrogênio desejada. Em uma modalidade, a exposição da superfície da fibra oxidada 116 à atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118 é realizada por um período de cerca de 0,5 minutos a cerca de 2 minutos, isto é, a atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118 é provida na câmara 118a a uma taxa constante e a fibra permanece na câmara 118a em uma quantidade de tempo na faixa de cerca de 0,5 minutos a cerca de 2 minutos.

[0024] Contempla-se que cada das etapas descritas anteriormente do tratamento de superfície da fase gasosa pode ser realizada na mesma temperatura, ou na mesma faixa de temperatura. Isto é, a exposição da fibra

de carbono 110 à atmosfera de oxidação gasosa 112 e exposição da superfície da fibra oxidada 116 à atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118 pode cada ser realizada a uma temperatura na faixa de cerca de 100°C a cerca de 200°C, ou em uma temperatura na faixa de 120°C a 160°C. Do mesmo modo, contempla-se que as etapas descritas anteriormente são realizadas em diferentes temperaturas, por exemplo, exposição da fibra de carbono 110 à atmosfera de oxidação gasosa 112 pode ser realizada a 100°C, enquanto que a exposição da superfície da fibra oxidada 116 à atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118 pode ser realizada a 160°C. Outras combinações de temperatura são contempladas e estão no escopo da presente descrição.

[0025] Adicionalmente contempla-se que cada das etapas descritas anteriormente do tratamento de superfície da fase gasosa pode ser realizada durante o mesmo período de tempo, ou na mesma faixa de período de tempo. Isto é, exposição da fibra de carbono 110 à atmosfera de oxidação gasosa 112 e exposição da superfície da fibra oxidada 116 à atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118 pode ser cada realizada por um período de 0,5 a 2 minutos. Da mesma maneira, contempla-se que as etapas descritas anteriormente são realizadas por diferentes períodos de tempo. Nota-se que o período de tempo que a fibra gasta na câmara depende do comprimento da câmara. Desta forma, contempla-se que a exposição da fibra de carbono 110 à atmosfera de oxidação gasosa 112 pode ser em um período de tempo que é diferente do período de tempo da exposição da superfície da fibra oxidada 116 à atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118.

[0026] Conforme mostrado na FIG. 1, o tratamento de superfície da fase gasosa pode ser conduzido de maneira tal que existam duas câmaras separadas 112a, 118a. Entretanto, contempla-se que a fibra de carbono pode ser exposta à atmosfera de oxidação gasosa 112 e uma atmosfera contendo nitrogênio gasoso 118 em tubos separados, onde ambos os tubos são colocados em uma única câmara. Uma modalidade como essa é mostrada na

FIG. 3, que é discutida em mais detalhes a seguir. Outras configurações do tratamento de superfície da fase gasosa, embora não mostradas, estão englobadas na presente descrição.

[0027] O tratamento de superfície da fase gasosa aqui descrito resulta em uma fibra de carbono tendo uma superfície enriquecida com nitrogênio (também referida aqui como “uma fibra de carbono modificada com uma superfície enriquecida com nitrogênio”). A superfície enriquecida com nitrogênio apresenta um aumento na razão de nitrogênio da superfície para carbono da superfície (N/C) comparado à superfície da fibra de carbono antes da exposição da atmosfera de oxidação gasosa. A medição da razão de N/C pode ser realizada por métodos conhecidos na técnica, tal como, por exemplo, espectroscopia de fotoelétron de raios-X (XPS). Em uma modalidade, o aumento na razão de N/C é pelo menos 30% conforme medido por XPS.

[0028] Em uma modalidade, a razão de N/C da superfície enriquecida com nitrogênio é na faixa de 0,05 a 0,07 conforme medido por XPS.

[0029] As etapas descritas anteriormente do tratamento da superfície são realizadas continuamente, sem nenhum tratamento de superfície intermediário adicional tanto antes da exposição à atmosfera de oxidação gasosa 112, quanto depois da exposição à atmosfera de oxidação gasosa 112. Em particular, as etapas descritas anteriormente são realizadas continuamente e sem etapas intermediárias depois que uma fibra é carbonizada. Em uma modalidade, a exposição à atmosfera de oxidação gasosa 112 e a exposição à atmosfera contendo nitrogênio gasoso são realizadas imediatamente 118, sem nenhuma etapa intermediária, depois da carbonização de um precursor de fibra de poliacrilonitrila (PAN) estabilizado para produzir a fibra de carbono.

[0030] De acordo com uma modalidade mostrada na FIG. 2, há um processo contínuo 200 para fabricar uma fibra de carbono. O processo inclui, na etapa 210, passar uma fibra de PAN contínua através de uma zona de oxidação para formar uma fibra de PAN estabilizada. Em uma modalidade, a

zona de oxidação inclui um forno que é configurado para incluir a fibra de PAN no ar. O forno usado na zona de oxidação da etapa 210 pode ser mantido em qualquer temperatura. Em uma modalidade, o forno usado na zona de oxidação é mantido em temperatura na faixa de 200°C a 300°C.

[0031] A fibra de PAN estabilizada é passada através de uma zona de carbonização na etapa 220 para formar uma fibra de carbono contínua. A zona de carbonização pode ser estabilizada em qualquer formato adequado conhecido na técnica. Em uma modalidade, a zona de carbonização na etapa 220 inclui uma ou mais muflas. Cada mufla na zona de carbonização inclui uma atmosfera gasosa que inclui pelo menos 99% em volume de um gás inerte, com a atmosfera restante incluindo, por exemplo, umidade do ar ou água traço ou gás de exaustão, como CO. A(s) mufla(s) da zona de carbonização na etapa 220 é/são mantida(s) a uma temperatura na faixa de 300°C a 1.650°C.

[0032] Contempla-se que a zona de carbonização na etapa 220 inclui, em uma modalidade, uma mufla de pré-carbonização e uma mufla de carbonização. Em uma modalidade, a mufla de pré-carbonização é mantida a uma temperatura na faixa de 300°C a 900°C e a mufla de carbonização é mantida a uma temperatura na faixa de 700°C a 1.650°C.

[0033] Na etapa 230, a fibra contínua é exposta a uma atmosfera de oxidação gasosa para formar uma fibra de carbono modificada com uma superfície da fibra oxidada. A superfície da fibra oxidada é exposta a uma atmosfera contendo nitrogênio gasoso para formar uma fibra de carbono modificada com uma superfície enriquecida com nitrogênio na etapa 240. Etapas 230 e 240 são realizadas de acordo com o tratamento da fase gasosa conforme descrito anteriormente.

[0034] Em processo contínuo 200, etapas 210 a 240 são realizadas continuamente e etapas 230 e 240 são realizadas sem nenhum tratamento de superfície intermediário adicional.

[0035] A superfície enriquecida com nitrogênio formada na etapa 240 apresenta um aumento na razão de nitrogênio da superfície para carbono da superfície (N/C) comparado à superfície da fibra de carbono antes da exposição à etapa 230. A medição da razão de N/C pode ser realizada por métodos conhecidos na técnica, tal como, por exemplo, espectroscopia de fotoelétron de raios-X (XPS). Em uma modalidade, o aumento na razão de N/C é pelo menos 30% conforme medido por XPS.

[0036] Em uma modalidade, a razão de N/C da superfície enriquecida com nitrogênio formada na etapa 240 é na faixa de 0,05 a 0,07 conforme medido por XPS.

[0037] Além do exposto anteriormente, a presente descrição engloba, mas não se limita, às seguintes modalidades:

[0038] Modalidade 1. Um tratamento de superfície da fase gasosa para tratar fibra de carbono, compreendendo:

a) expor uma fibra de carbono a uma atmosfera de oxidação gasosa para formar uma fibra de carbono modificada com uma superfície da fibra oxidada; seguido por

b) expor a superfície da fibra oxidada a uma atmosfera contendo nitrogênio gasoso para formar uma fibra de carbono modificada com uma superfície enriquecida com nitrogênio, em que a superfície enriquecida com nitrogênio apresenta um aumento na razão de nitrogênio da superfície para carbono da superfície (N/C) comparado à superfície da fibra de carbono antes da exposição a (a),

em que as etapas (a) e (b) são realizadas continuamente sem nenhum tratamento de superfície intermediário adicional.

[0039] Modalidade 2. O tratamento de superfície da fase gasosa da modalidade 1 em que, o aumento na razão de N/C é pelo menos 30% conforme medido por espectroscopia de fotoelétron de raios-X (XPS).

[0040] Modalidade 3. O tratamento de superfície da fase gasosa da modalidade 1 em que, a razão de N/C da superfície enriquecida com nitrogênio é na faixa de 0,05 a 0,07 conforme medido por espectroscopia de fotoelétron de raios-X (XPS).

[0041] Modalidade 4. O tratamento de superfície da fase gasosa de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, em que as etapas (a) e (b) são realizadas imediatamente, sem nenhuma etapa intermediária, depois da carbonização de um precursor de fibra de poliacrilonitrila (PAN) estabilizado para produzir a dita fibra de carbono.

[0042] Modalidade 5. O tratamento de superfície da fase gasosa de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, em que a atmosfera de oxidação gasosa compreende ozônio e pelo menos um componente gasoso selecionado de: ar, oxigênio, óxido de nitrogênio, e combinação dos mesmos.

[0043] Modalidade 6. O tratamento de superfície da fase gasosa de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, em que a atmosfera de oxidação gasosa compreende pelo menos 1.000 ppm de ozônio.

[0044] Modalidade 7. O tratamento de superfície da fase gasosa de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, em que o gás contendo nitrogênio compreende um componente gasoso selecionado de: amônia, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina e combinação dos mesmos.

[0045] Modalidade 8. O tratamento de superfície da fase gasosa de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, em que a atmosfera contendo nitrogênio gasoso compreende pelo menos 50% em volume de gás amônia.

[0046] Modalidade 9. O tratamento de superfície da fase gasosa de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, em que a etapa (a) é realizada por um período de 0,5 a 2 minutos, e etapa (b) é realizada por um período de 0,5 a 2 minutos.

[0047] Modalidade 10. O tratamento de superfície da fase gasosa de acordo com qualquer uma das modalidades anteriores, em que as etapas (a) e (b) são realizadas a uma temperatura na faixa de cerca de 100°C a cerca de 200°C.

[0048] Modalidade 11. O tratamento de superfície da fase gasosa da modalidade 10, em que as etapas (a) e (b) são realizadas a uma temperatura na faixa de 120°C a 160°C.

[0049] Modalidade 12. Um processo contínuo para fabricar fibra de carbono compreendendo:

passar uma fibra de poliacrilonitrila (PAN) contínua através de uma zona de oxidação para formar uma fibra de PAN estabilizada;

passar a fibra de PAN estabilizada através de uma zona de carbonização para formar uma fibra de carbono contínua;

expor a fibra de carbono contínua a uma atmosfera de oxidação gasosa para formar uma fibra de carbono modificada com uma superfície da fibra oxidada; e

expor a superfície da fibra oxidada a uma atmosfera contendo nitrogênio gasoso para formar uma fibra de carbono modificada com uma superfície enriquecida com nitrogênio, em que a superfície enriquecida com nitrogênio apresenta um aumento na razão de nitrogênio da superfície para carbono da superfície (N/C) comparado à superfície da fibra de carbono antes da exposição a (iv),

em que as etapas (i) a (iv) ou etapas (ii) a (iv) são realizadas continuamente.

[0050] Modalidade 13. O processo contínuo da modalidade 12, em que a razão de N/C da superfície enriquecida com nitrogênio é na faixa de 0,05 a 0,07 conforme medido por espectroscopia de fotoelétron de raios-X (XPS).

[0051] Modalidade 14. O processo contínuo da modalidade 12, em que o aumento na razão de N/C é pelo menos 30%.

[0052] Modalidade 15. O processo contínuo de acordo com qualquer uma das modalidades 12 a 14, em que a atmosfera de oxidação gasosa compreende ozônio e pelo menos um componente gasoso selecionado de: ar, oxigênio, óxido de nitrogênio, e combinação dos mesmos.

[0053] Modalidade 16. O processo contínuo de acordo com qualquer uma das modalidades 12 a 15, em que a atmosfera de oxidação gasosa compreende pelo menos 1.000 ppm de ozônio.

[0054] Modalidade 17. O processo contínuo de acordo com qualquer uma das modalidades 12 a 16, em que o gás contendo nitrogênio compreende um componente gasoso selecionado de: amônia, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina e combinação dos mesmos.

[0055] Modalidade 18. O processo contínuo de acordo com qualquer uma das modalidades 12 a 17, em que a atmosfera contendo nitrogênio gasoso compreende pelo menos 50% em volume de gás amônia.

[0056] Modalidade 19. O processo contínuo de acordo com qualquer uma das modalidades 12 a 19, em que a zona de oxidação em (i) compreende um forno configurado para incluir a fibra no ar.

[0057] Modalidade 20. O processo contínuo da modalidade 19, em que o forno da zona de oxidação é mantido a uma temperatura na faixa de 200°C a 300°C.

[0058] Modalidade 21. O processo contínuo de acordo com qualquer uma das modalidades 12 a 20, em que a zona de carbonização em (ii) compreende uma ou mais muflas, cada incluindo uma atmosfera gasosa compreendendo pelo menos 99% em volume de um gás inerte.

[0059] Modalidade 22. O processo contínuo da modalidade 21, em que uma ou mais muflas da zona de carbonização são mantidas a uma temperatura na faixa de 300°C a 1.650°C.

[0060] Modalidade 23. O processo contínuo da modalidade 21, em que a zona de carbonização em (ii) compreende uma mufla de pré-carbonização mantida em uma temperatura inferior na faixa de 300°C a 900°C e uma mufla de carbonização mantida em uma temperatura superior na faixa de 700°C a 1.650°C.

[0061] Algumas ou todas as modalidades descritas anteriormente são mostradas em um ou mais dos Exemplos providos a seguir.

EXEMPLOS

[0062] Resultados obtidos pelo inventor utilizando o processo aqui descrito inédito demonstra melhorias sobre os processos conhecidos na técnica. Embora os testes particularmente exemplificados tenham utilizado ozônio como a atmosfera de oxidação gasosa e amônia como a atmosfera contendo nitrogênio gasoso, o inventor espera resultados similares a partir das outras atmosferas gasosas aqui descritas.

[0063] Em particular, e conforme demonstrado a seguir, os resultados mostram que o tratamento com ozônio (isto é, exposição da fibra ao ozônio) pode oxidar uma superfície da fibra carbonizada para produzir funcionalidade na superfície de oxigênio. Subsequente tratamento com amônia (isto é, exposição da fibra à amônia) pode introduzir funcionalidade na superfície de nitrogênio. Sem o tratamento com ozônio, o inventor descobriu que o tratamento com amônia somente não foi efetivo.

[0064] O processo inédito de acordo com os Exemplos aqui descritos foi conduzido em fibra de carbono imediatamente depois de sair de uma mufla de carbonização (que é conhecido por um versado na técnica). Os parâmetros e resultados são discutidos a seguir.

Equipamento

[0065] Um tratamento de superfície da fase gasosa 300 foi usado para fazer tratamento da superfície em linha em fibra de carbono na saída da mufla de carbonização conforme mostrado na FIG. 3. Conforme mostrado na FIG.

3, uma fibra carbonizada 302 é alimentada diretamente a partir da mufla de carbonização 310 a um tubo de gás 312 situado em uma câmara 314. A fibra 302 é exposta a ozônio no tubo de gás 312. A câmara 314 foi aquecida a uma temperatura de 150°C. Depois de ser exposta ao ozônio, a fibra 302 foi retornada para um segundo tubo de gás 316 na câmara aquecida 314. No segundo tubo 316, a fibra é exposta ao gás amônia. Cada tubo mostrado na FIG. 3 teve oito (8) pés de comprimento e teve um diâmetro de 1,5 polegada.

[0066] O ozônio foi gerado usando um gerador de ozônio (não mostrado) fabricado por OZOTECH Inc., Modelo OZ2PCS. O gás de alimentação provido ao gerador de ozônio foi oxigênio. O gás amônia foi alimentado no tubo a partir de um cilindro de gás (não mostrado).

Materiais

[0067] Uma fibra de carbono de módulo intermediário (IM) foi feita e usada nos experimentos descritos a seguir. A fiação de polímero de PAN usado para a fibra IM foi polimerizado em sulfóxido de dimetila (DMSO). O polímero teve 1% de ácido itacônico (ITA) e teve um peso molecular médio em peso (M_w) de cerca de 150.000. A fiação de lubrificante teve uma concentração sólida de cerca de 22%. A fiação do precursor de PAN foi realizada por um método de fiação de folga de ar.

[0068] Oxidação da fibra de PAN durante a fabricação da fibra de carbono foi feita em ar dentro de um forno de oxidação ajustado a 210°C a 290°C. Carbonização durante a fabricação da fibra de carbono foi feita em nitrogênio em velocidade da linha de seis (6) pés por minuto (f.p.m.) e a temperatura máxima da mufla de carbonização foi ajustada a 1.300°C.

Procedimento e Resultados

[0069] Amostras de fibra de carbono não calcificadas foram coletadas para análise química da superfície por XPS. A análise de XPS foi feita na Composite Center of the Michigan State University.

A. Comparação entre fibra da amostra não reagida e fibra da amostra tratada com ozônio/amônia

[0070] Testes de química de superfície de quatro (4) amostras foram conduzidos. A primeira amostra (Amostra 1) não foi exposta a uma atmosfera de oxidação gasosa (ozônio) ou uma atmosfera contendo nitrogênio gasoso (amônia).

[0071] A segunda amostra da fibra (Amostra 2) foi exposta ao ozônio somente. Na Amostra 2, a fibra de carbono foi enviada da mufla de carbonização para o tubo de gás preenchido com ozônio contendo oxigênio. O tubo de gás foi colocado em uma câmara aquecida ajustada a uma temperatura de 150°C. A concentração de ozônio no tubo de gás foi a 2.000 ppm. O tempo de residência da fibra no tubo de gás oxidante foi 80 segundos. A fibra não foi subsequentemente exposta à amônia.

[0072] A terceira amostra da fibra (Amostra 3) foi exposta ao ozônio e à amônia. Na Amostra 3, a fibra de carbono foi enviada da mufla de carbonização para o tubo de gás preenchido com ozônio contendo oxigênio. O tubo de gás foi colocado em uma câmara aquecida ajustada a uma temperatura de 150°C. A concentração de ozônio no tubo de gás foi a 2.000 ppm. O tempo de residência da fibra no tubo de gás oxidante foi 80 segundos. A fibra de carbono foi então enviada para um tubo de gás preenchido com amônia. O tubo de amônia gasosa foi colocado em uma câmara aquecida ajustada a uma temperatura de 150°C. O tempo de residência da fibra no tubo de amônia gasosa foi 80 segundos. 100% de amônia foi alimentado do cilindro de gás no tubo de amônia gasosa.

[0073] A quarta amostra da fibra (Amostra 4) foi exposta à amônia somente. Na Amostra 4, a fibra de carbono foi enviada da mufla de carbonização para o tubo de gás preenchido com amônia. O tubo de amônia gasosa foi colocado na câmara aquecida ajustada a uma temperatura de 150°C. O tempo de residência da fibra no tubo de amônia gasosa foi 80

segundos. 100% de amônia foi alimentado a partir do cilindro de gás no tubo de amônia gasosa.

[0074] Tabela 3 a seguir demonstra os dados de química de superfície das amostras de fibra conforme medido por XPS. FIG. 4 é um gráfico que mostra a razão de nitrogênio/carbono (N/C) das amostras. Conforme pode ser visto, a razão de N/C da fibra de carbono exposta tanto ao ozônio quanto à amônia (Amostra 3) é aumentada comparada à razão de N/C da fibra de carbono não exposta a nada (Amostra 1), a amostra exposta ao ozônio somente (Amostra 2), e a amostra exposta à amônia somente (Amostra 4).

Tabela 3- Dados de Química de Superfície como Medidos por XPS

Amostra	Tratamento	Carbono	Nitrogênio	Oxigênio	Silício	N/C
1	Alimentação	85,85	3,72	7,87	2,56	0,043
2	Ozônio somente	78,33	3,41	15,83	2,43	0,044
3	Ozônio e Amônia	77,47	4,61	14,21	2,67	0,060
4	Amônia somente	88,44	3,14	6,62	1,80	0,036

[0075] Tabela 3 e FIG. 4 demonstram que o tratamento com ozônio criou oxigênio da superfície, tratamento com ozônio e amônia criou oxigênio da superfície e nitrogênio da superfície, e o tratamento com amônia em si não alterou a química da superfície da fibra de carbono.

[0076] Embora essa presente descrição tenha sido mostrada e descrita com relação às modalidades detalhadas da mesma, será entendido por versados na técnica que várias mudanças podem ser feitas e equivalentes podem ser substituídos por elementos dos mesmos sem fugir do escopo da presente descrição. Além do mais, modificações podem ser feitas para adaptar uma situação ou material particular aos ensinamentos da presente descrição sem fugir do escopo essencial da mesma. Desta forma, pretende-se que a presente descrição não seja limitada às modalidades particulares descritas na descrição detalhada anterior, mas que a presente descrição inclua todas as modalidades que caem no escopo das reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Tratamento de superfície da fase gasosa para tratar fibra de carbono contínua, caracterizado pelo fato de que compreende:

a) expor uma fibra de carbono contínua a uma atmosfera de oxidação gasosa para formar uma fibra de carbono contínua modificada com uma superfície da fibra oxidada; seguido por

b) expor a superfície da fibra oxidada a uma atmosfera contendo nitrogênio gasoso para formar uma fibra de carbono contínua modificada com uma superfície enriquecida com nitrogênio, em que a atmosfera contendo nitrogênio gasoso compreende pelo menos 50% em volume de gás amônia e a superfície enriquecida com nitrogênio apresenta um aumento na razão de nitrogênio da superfície para carbono da superfície (N/C) comparado à superfície da fibra de carbono contínua antes da exposição a (a), e em que:

as etapas (a) e (b) são realizadas continuamente sem nenhum tratamento de superfície intermediário adicional;

a etapa (a) é realizada por um período de 0,5 a 2 minutos, e etapa (b) é realizada por um período de 0,5 a 2 minutos; e

etapas (a) e (b) são realizadas a uma temperatura na faixa de cerca de 100 °C a cerca de 200 °C.

2. Tratamento de superfície da fase gasosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o aumento na razão de N/C é pelo menos 30% conforme medido por espectroscopia de fotoelétron de raios-X (XPS).

3. Tratamento de superfície da fase gasosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão de N/C da superfície enriquecida com nitrogênio é na faixa de 0,05 a 0,07 conforme medida por espectroscopia de fotoelétron de raios-X (XPS).

4. Tratamento de superfície da fase gasosa de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que as etapas (a) e (b) são realizadas imediatamente, sem nenhuma etapa intermediária, depois da carbonização de um precursor de fibra de poliacrilonitrila (PAN) estabilizado para produzir a dita fibra de carbono contínua.

5. Tratamento de superfície da fase gasosa de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a atmosfera de oxidação gasosa compreende ozônio e pelo menos um componente gasoso selecionado de: ar, oxigênio, óxido de nitrogênio, e combinação dos mesmos.

6. Tratamento de superfície da fase gasosa de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a atmosfera de oxidação gasosa compreende pelo menos 1.000 ppm de ozônio.

7. Tratamento de superfície da fase gasosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as etapas (a) e (b) são realizadas a uma temperatura na faixa de 120 °C a 160 °C.

8. Processo contínuo para fabricar fibra de carbono, caracterizado pelo fato de que compreende:

i. passar uma fibra de poliacrilonitrila (PAN) contínua através de uma zona de oxidação para formar uma fibra de PAN estabilizada;

ii. passar a fibra de PAN estabilizada através de uma zona de carbonização para formar uma fibra de carbono contínua;

iii. expor a fibra de carbono contínua ao tratamento de superfície da fase gasosa como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7,

v. em que as etapas (i) a (iii) ou etapas (ii) a (iii) são realizadas continuamente.

9. Processo contínuo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a zona de oxidação em (ii) compreende um forno configurado para incluir a fibra de PAN contínua em ar.

10. Processo contínuo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o forno da zona de oxidação é mantido a uma temperatura na faixa de 200 °C a 300 °C.

11. Processo contínuo de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizado pelo fato de que a zona de carbonização em (iii) compreende uma ou mais muflas, cada incluindo uma atmosfera gasosa compreendendo pelo menos 99% em volume de um gás inerte.

12. Processo contínuo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que uma ou mais muflas da zona de carbonização são mantidas a uma temperatura na faixa de 300 °C a 1.650 °C.

13. Processo contínuo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a zona de carbonização em (iii) compreende uma mufla de pré-carbonização mantida a uma temperatura inferior na faixa de 300 °C a 900 °C e uma mufla de carbonização mantida a uma temperatura superior na faixa de 700 °C a 1.650 °C.

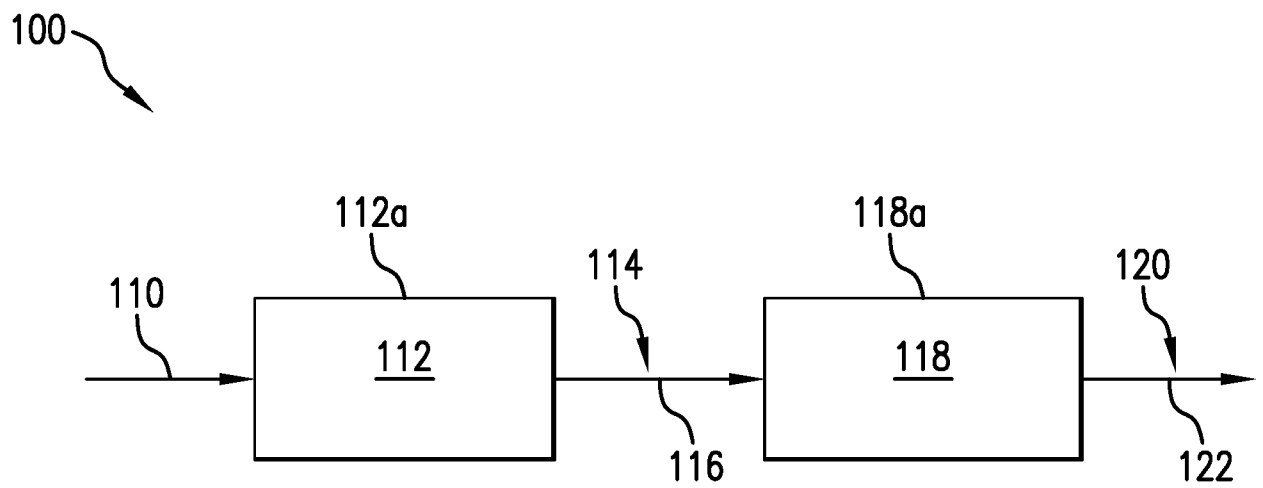


FIG. 1

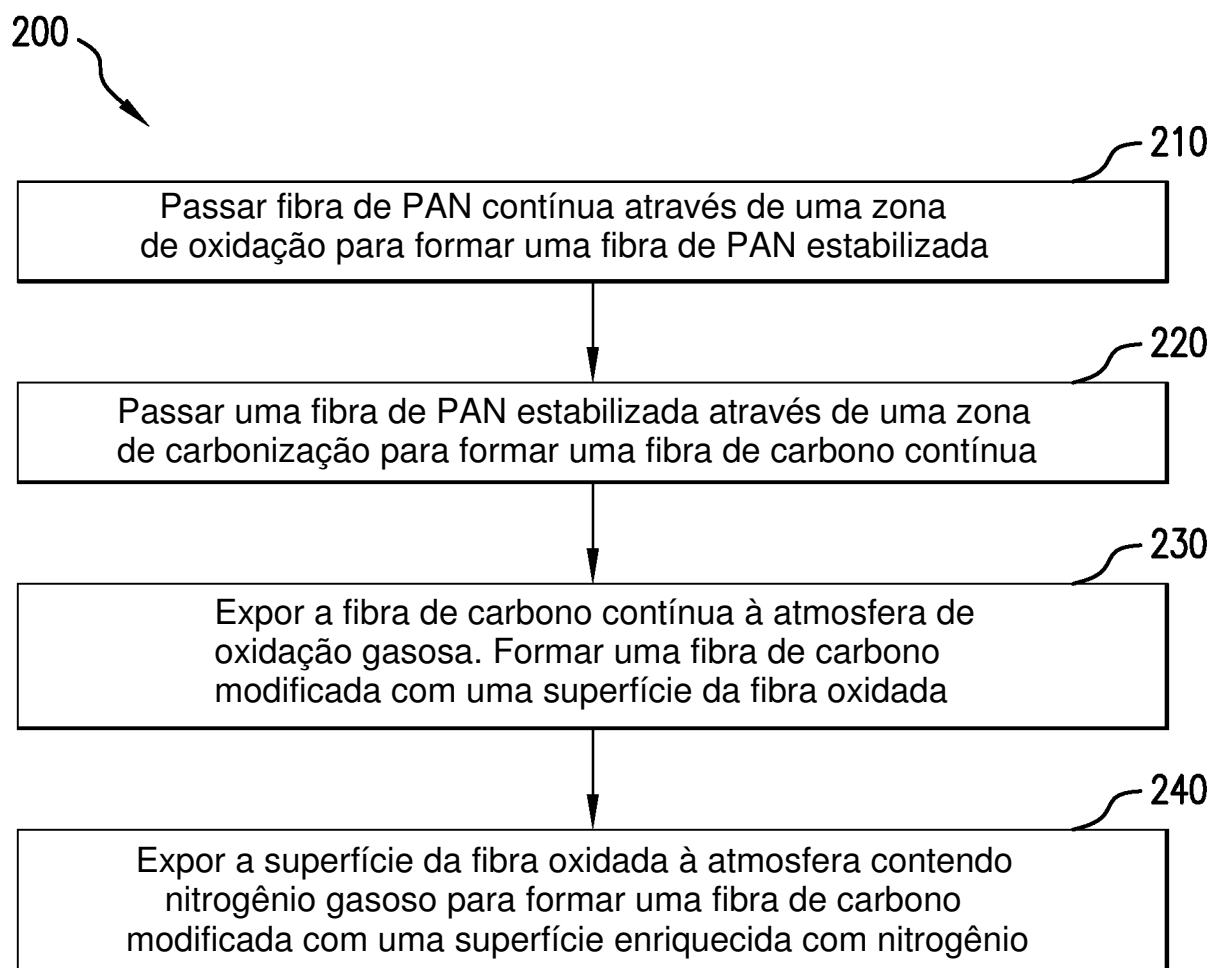


FIG.2

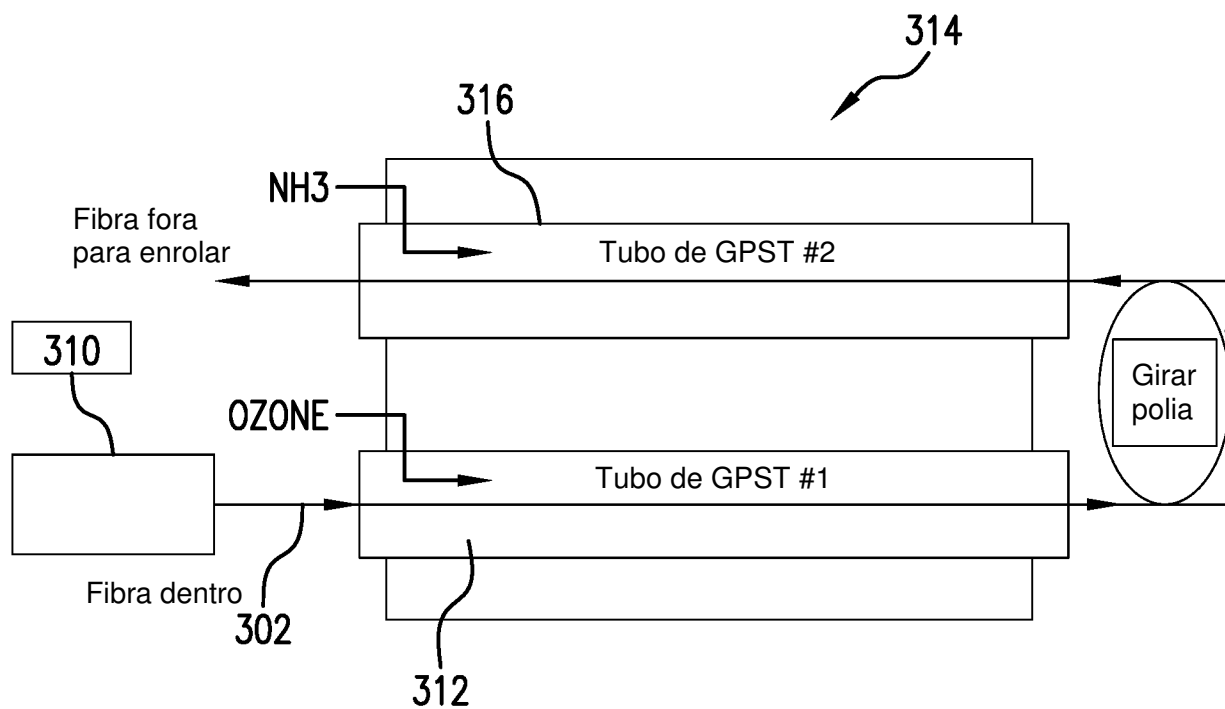


FIG. 3

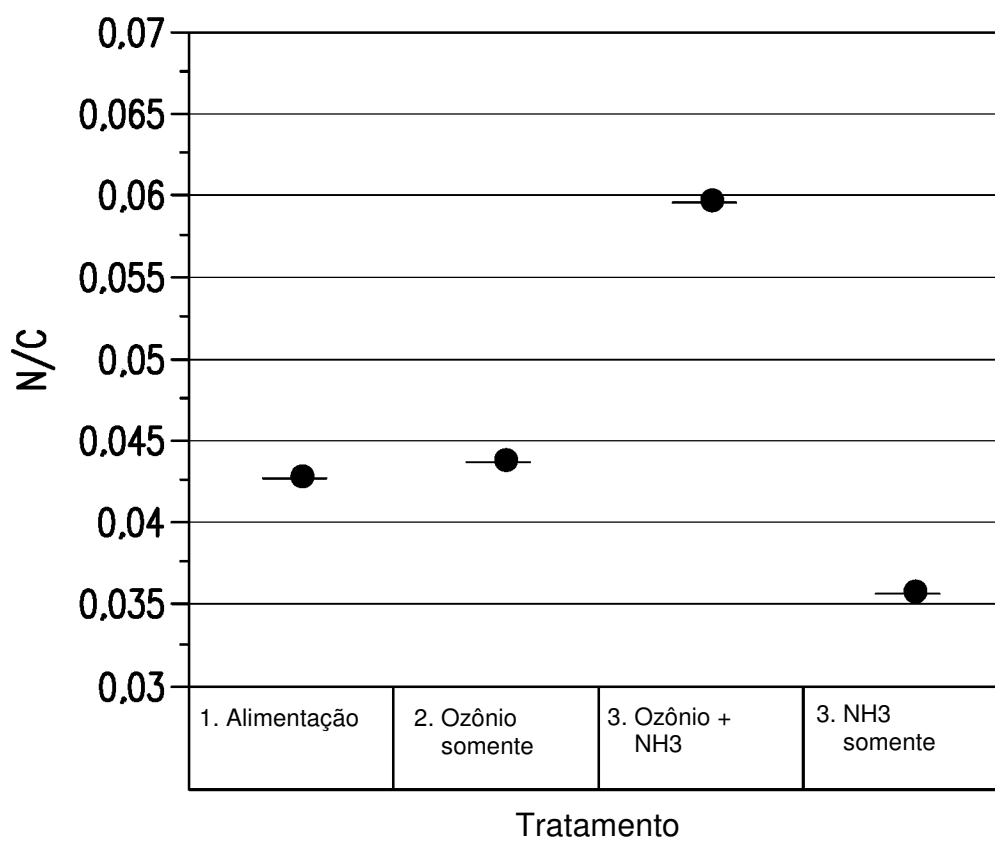


FIG.4