

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143610 B

- (21) Ansøgning nr. 1363/76 (51) Int.Cl.³ D 01 F 9/12
(22) Indleveringsdag 26. mar. 1976
(24) Løbedag 26. mar. 1976
(41) Alm. tilgængelig 28. sep. 1976
(44) Fremlagt 14. sep. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 27. mar. 1975, 562777, US

(71) Ansøger UNION CARBIDE CORPORATION, New York, US.

(72) Opfinder David Arthur Schulz, US.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree.

- (54) Fremgangsmåde til fremstilling
af eventuelt carboniserede beg-
fibre.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af eventuelt carboniserede begfibre, hvilken fremgangsmåde omfatter spinding af en carbonholdig fiber ud fra en ikke-tixotrop carbonholdig beg, der har et mesofaseindhold på fra 40 til 90 vægtprocent, og som under rolige forhold danner en homogen bulk-mesofase med store sammensmeltede områder, opvarmning af den spundne fiber i en oxygenholdig atmosfære til en temperatur på fra 250°C til 500°C i tilstrækkelig lang tid til at gøre den usmeltelig og eventuelt carbonisering af den således frembragte usmeltelige fiber ved opvarmning i en inert atmosfære. - De frembragte oxiderede fibre er velegnede til forarbejdning ved teknikker, såsom vævning eller strikning, til dannelse af et tekstil, som derefter kan varmebehandles til dannelse af et carbon- eller grafittextilstof.

DK 143610 B

Fremstillingen af carbon- og grafitfibre ud fra beg er velkendt indenfor teknikken. For eksempel kendes der fra dansk pat.ans.nr. 4472/73 og tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.350.769 fremgangsmåder til fremstilling af sådanne fibre, ved hvilke fremgangsmåder fibre fremstilles ved spinding af fiber fra begen, varmhærdning af den således dannede fiber ved opvarmning af fiberen i en oxygenholdig atmosfære i tilstrækkelig lang tid til at gøre den ikke-smeltelig og derefter opvarmning af den ikke-smeltelige fiber til en carboniserings- eller grafitiseringsstemperatur i en inert atmosfære. Skønt de på denne måde fremstillede carboniserede eller grafitiserede fibre er kendetegnet ved høj styrke, har de fra spindingen fremkomne oxiderede fibre en meget lav styrke. Af denne grund er det vanskeligt at arbejde med sådanne fibre, og for at undgå brud på fibrene må man være meget omhyggelig ved forarbejdningen af disse fibre inden carbonisering og grafitisering.

Som følge af de spundne og oxiderede fibres lave styrke er det sædvanligt først at carbonisere eller grafitisere disse fibre for at forbedre deres styrke, inden man forsøger at væve eller strikke dem til stof. Skønt de carboniserede og grafitiserede fibre imidlertid har høj styrke, er de også kendetegnet ved høj modulus, hvilket gør dem vanskelige at arbejde med som følge af deres sprødhed.

Ifølge den foreliggende opfindelse har det nu vist sig, at trækbrudstyrken og bearbejdeligheden af fibre spundet af en carbonholdig beg, som delvis er blevet omdannet til væskekrystal- eller såkaldt "mesofase"-tilstand, kan forbedres betydeligt ved en fremgangsmåde af den i indledningen omtalte art, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at den spundne fiber opvarmes i den oxygenholdige atmosfære i tilstrækkelig tid til at oxidere fiberen til et oxygenindhold på fra 17 til 30 vægtprocent.

En udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at den oxygenholdige atmosfære er luft, og at den spundne fiber opvarmes i atmosfæren ved en temperatur på fra 275°C til 390°C. Denne udførelsesform for opfindelsen har sine fordele liggende deri, at atmosfærisk luft er en let tilgængelig oxygenholdig atmosfære, som det er nemt og billigt at anvende, når blot oxydationstemperaturen ligger på fra 275°C til 390°C.

En anden udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at den spundne fiber oxyderes til

et oxygenindhold på fra 18 vægtprocent til 22 vægtprocent. Denne udførelsesform for opfindelsen er særligt fordelagtig derved, at det angivne oxygenindhold i fibrene på fra 18 til 22 vægtprocent i særlig høj grad fremmer den tilstræbte tekniske effekt, nemlig stor trækbrudstyrke og brudforlængelse, jvf. efterfølgende tabel I.

En tredje udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at den carbonholdige fiber, som spindes af den carbonholdige beg, har en diameter på fra 6 micron til 14 micron. Denne udførelsesform for opfindelsen er særligt fordelagtig derved, at fibre med den angivne diameter på fra ca. 6 micron til ca. 14 micron er særligt anvendelige på grund af deres store forarbejdelighed, såsom ved strikning eller vævning.

En fjerde udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at de oxyderede fibre strikkes eller væves til et stof, og at stoffet carboniseres ved opvarmning i en inert atmosfære. Denne udførelsesform for opfindelsen er særligt fordelagtig, eftersom der herved tilvejebringes et materiale, der er velegnet til inkorporering i kompositmaterialer, som derved bibringes udmærkede mekaniske egenskaber i alle retninger.

Skønt fagfolk oprindeligt søgte at begrænse oxidationen af begfibre til det minimalt nødvendige for at varmehærde dem i den tro, at for kraftig oxidation ville reducere styrken af de derfra dannede carboniserede og grafitiserede fibre, har det nu ganske overraskende vist sig, at oxidation til det ovenfor angivne høje niveau ikke blot forøger styrken af den spundne fiber, men også at oxidationen ikke har nogen forringende virkning på styrken af de deraf dannede carboniserede eller grafitiserede fibre.

Som følge af deres større styrke og bearbejdelighed er de kraftigt oxiderede fibre, der er fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, mindre udsatte for brud og beskadigelse under den efterfølgende varme bearbejdning. Dette gør det muligt at forarbejde fibrene ved høje hastigheder ved hjælp af sædvanlige garntransportsystemer, hvor fibrene er udsat for højere spændinger og en mere voldsom behandling, end de mindre oxiderede fibre er i stand til at tåle. Disse fibre kan således transporteres hurtigt gennem øjer, over ruller, gennem ovne og opvikles ved høje hastigheder, medens de mindre oxiderede fibre ikke kan. Yderligere gør den store bearbejdelighed af disse fibre det muligt at anvende dem i tekstilprocesser, såsom vævning eller strikning, hvor krævende operationer med høj hastighed begrænser brugen af de mere skøre,

mindre oxiderede fibre. Det ved disse processer dannede stof kan naturligvis derefter viderebearbejdes til dannelse af carbon- eller grafitstof ved yderligere varmebehandling, hvorved vanskeligheden ved at væve eller strikke stof ud fra fibre, som er blevet gjort stive til en høj modulus ved en sådan varmebehandling, undgås.

Mesofase-begmaterialer er begmaterialer, som helt eller delvis er blevet omdannet til flydende krystal- eller såkaldt "mesofase"-tilstand. Disse begmaterialer indeholder ifølge deres natur stærkt orienterede molekyler, og når disse begmaterialer spindes til fibre, rettes begmolekylerne fortrinsvis ved spindeprocessen langs fiberens længdeakse, således at der dannes en stærkt orienteret fiber.

Mesofase-begmaterialer kan fremstilles ifølge velkendte metoder ved opvarmning af en naturlig eller syntetisk carbonholdig beg med en aromatisk grundstruktur i en inert atmosfære ved en temperatur på over ca. 350°C i tilstrækkelig tid til at frembringe den ønskede mængde mesofase, således som det f.eks. er beskrevet i beskrivelsen til dansk pat.ans.nr. 4472/73 og tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.350.769. Når en sådan beg opvarmes på denne måde under rolige forhold, enten ved konstant temperatur eller ved jævnt stigende temperatur, begynder små uopløselige væskekugler at vise sig i begen, og disse væskekuglers størrelse tiltager efterhånden under opvarmningens forløb. Når disse kugler undersøges ved elektrondiffraktionsteknik og teknik under anvendelse af polariseret lys, ses det, at de består af lag af orienterede molekyler, som er rettet i samme retning. Da størrelsen af disse kugler forøges efterhånden som opvarmningen skrider frem, kommer de i berøring med hinanden og smelter efterhånden sammen med hinanden under dannelse af store masser af ensrettede lag. Som sammensmeltningen skrider frem, dannes områder af ensrettede molekyler, som er meget større end områderne med de oprindelige kugler. Disse områder danner sammen en bulk-mesofase, hvori overgangen fra et orienteret område til et andet undertiden foregår jævnt og kontinuert over jævnt krummende lameller og undertiden over mere skarpt krummede lameller.

Det stærkt orienterede, optisk anisotrope, uopløselige materiale, som dannes ved at behandle begmaterialer på denne måde, har fået betegnelsen "mesofase", og begmaterialer indeholdende sådant materiale kendes som "mesofasebegmaterialer". Når sådanne begmaterialer opvarmes til over deres blødgøringspunkter, er de blandinger af to ikke-blandbare væsker den ene den optisk aniso-

trope, orienterede mesofasedel, og den anden den isotrope ikke-mesofasedel. Betegnelsen "mesofase" er afledt af det græske ord "mesos" eller "mellem" og angiver den pseudokrystallinske natur af dette stærkt orienterede, optisk anisotrope materiale.

For at tilvejebringe de ønskede fibre ud fra denne beg, må den deri indeholdte mesofase imidlertid under rolige forhold danne en homogen bulk-mesofase med store sammensmeltede områder, d.v.s. områder af ensrettede molekyler over 200 micron. Begmaterialer, som danner trådet bulk-mesofase under rolige forhold med små orienterede områder fremfor store sammensmeltede områder, er uegnede.

I lighed hermed er begmaterialer, som ikke danner en homogen bulk-mesofase, uegnede. Sidstnævnte forhold skyldes tilstedeværelsen af ikke-smeltelige, faste stoffer, (som enten er tilstede i den oprindelige beg eller som udvikles ved opvarmning), som indhylles af den sammensmeltende mesofase og bevirker en afbrydelse af homogeniteten og ensartetheden af de sammensmeltede områder og grænserne mellem dem.

Et andet krav er, at begen er ikke-tixotrop under de betingelser, som anvendes ved spindingen af begen til fibre, d.v.s. at den skal udvise newton'ske eller plastiske strømningsforhold, således at strømmingen er ensartet og velkontrolleret. Når sådanne begmaterialer opvarmes til en temperatur, hvor de udviser en viskositet på fra ca. 10 poise til ca. 200 poise, kan ensartede fibre let spindes derudfra. Begmaterialer, som ikke udviser newton'ske eller plastiske strømningsforhold ved spindingstemperaturen, tillader på den anden side ikke, at der spindes ensartede fibre deraf.

Carbonholdige begmaterialer med et mesofaseindhold på fra 40 vægtprocent til 90 vægtprocent kan fremstilles ifølge kendte metoder som tidligere nævnt ved opvarmning af en naturlig eller syntetisk carbonholdig beg med en aromatisk grundstruktur i en inert atmosfære ved en temperatur over ca. 350°C i tilstrækkelig grad til at frembringe den ønskede mesofasemængde. Med en inert atmosfære menes en atmosfære, som ikke reagerer med begen under de anvendte opvarmningsbetingelser, såsom nitrogen, argon, xenon, helium og lignende. 350°C er den mindste temperatur, der normalt kræves for at frembringe mesofase. Temperaturer over ca. 500°C er uønskelige, og varmebehandling ved denne temperatur bør ikke anvendes i over ca. 5 minutter for at undgå omdannelse af begen til koks.

Begens omdannelsesgrad til mesofase kan let bestemmes ved opløselighedsundersøgelser og mikroskopiundersøgelser under anvendelse af polariseret lys. Med undtagelse af visse uopløselige ikke-mesofase bestanddele, som er tilstede i den oprindelige beg, eller som i visse tilfælde udvikles ved opvarmning, er begens ikke-mesofasedel let opløselig i organiske opløsningsmidler, såsom quinolin og pyridin, medens mesofasedelen stort set er uopløselig.⁽¹⁾ Når det drejer sig om begmaterialer, som ikke udvikler uopløselige ikke-mesofase bestanddele ved opvarmning, svarer det uopløselige indhold af den varmebehandlede beg udover det uopløselige indhold af begen, inden der er blevet varmebehandlet, stort set til mesofaseindholdet.⁽²⁾ Når det drejer sig om begmaterialer, som udvikler uopløselige ikke-mesofase bestanddele ved opvarmning, skyldes det uopløselige indhold i den varmebehandlede beg udover det uopløselige indhold af begen, inden den er blevet varmebehandlet, ikke blot omdannelsen af begen til mesofase men repræsenterer også uopløselige ikke-mesofase bestanddele, som dannes sammen med mesofasen under varmebehandlingen. Begmaterialer, som indeholder uopløselige ikke-smeltelige, ikke-mesofase bestanddele (enten i den oprindelige beg eller udviklet ved opvarmning) i tilstrækkelige mængder til at hindre udviklingen af homogen bulk-mesofase, er uegnede til fremstilling af stærkt orienterede, carbonholdige fibre, som er anvendelige til den foreliggende opfindelse, som ovenfor angivet. Generelt er begmaterialer, som indeholder over ca. 2 vægtprocent af sådanne ikke-smeltelige materialer, uegnede. Tilstedeværelsen eller fraværet af sådanne homogene bulk-mesofase-områder ligesom tilstedeværelsen eller fraværet af uopløselige, ikke-smeltelige, ikke-mesofase bestanddele kan iagttages visuelt ved mikroskopisk undersøgelse af begen under anvendelse af polariseret lys (se f.eks. Brooks, J.D. og Taylor, G.H., "The Formation of Some Graphitizing Carbons", Chemistry and Physics of Carbon, bd. 4, Marcel Dekker, Inc., New York, 1968, siderne 243-268, og

(1) Det procentiske indhold af quinolin-uopløselige bestanddele (Q.I.) for en given beg bestemmes ved quinolin-ekstraktion ved 75°C. Det procentiske indhold af pyridin-uopløselige bestanddele (P.I.) bestemmes ved Soxhlet-ekstraktion i kogende pyridin (115°C).

(2) Det uopløselige indhold af den ubehandlede beg er generelt mindre end 1% (undtagen for visse kultjærebegmaterialer) og består hovedsageligt af koks og kønrøg, som findes i den oprindelige beg.

Dubois, J., Agache, C., og White, J.L., "The Carbonaceous Mesophase Formed in the Pyrolysis of Graphitizable Organic Materials", Metallography 3, siderne 337-269, 1970). Mængderne af hver af disse materialer kan også bestemmes visuelt på denne måde.

Carbonholdige begmaterialer med aromatisk grundstruktur og et carbonindhold på fra ca. 92 vægtprocent til ca. 96 vægtprocent og et hydrogenindhold på fra ca. 4 vægtprocent til ca. 8 vægtprocent er generelt anvendelige til fremstilling af mesofasebegmaterialer, som kan anvendes til at fremstille de til den foreliggende fremgangsmåde anvendelige fibre. Andre grundstoffer end carbon og hydrogen, såsom oxygen, svovl og nitrogen, er uønskelige og bør ikke være tilstede i mængder over ca. 4 vægtprocent. Når disse fremmede elementer er tilstede i mængder på fra ca. 0,5 vægtprocent til ca. 4 vægtprocent, har begmaterialerne almindeligvis et carbonindhold på fra ca. 92 til 95 vægtprocent, idet resten er hydrogen.

Jordoliebeg, kultjærebeg og acenaphthylenbeg er foretrukne udgangsmaterialer til fremstilling af mesofasebegmaterialerne, som anvendes til at fremstille de til den foreliggende fremgangsmåde anvendelige fibre. Jordoliebeg kan tilvejebringes fra den termiske eller katalytiske krakning af jordoliefraktioner. Kultjærebeg fås på samme måde ved destruktiv destillation af kul. Begge disse materialer er kommercielt tilgængelige naturlige begmaterialer, hvori mesofase let kan dannes og foretrækkes af denne grund. Acenaphthylenbeg er på den anden side en syntetisk beg, som foretrækkes på grund af dens evne til at frembringe særdeles gode fibre. Acenaphthylenbeg kan fremstilles ved pyrolyse af polymerer af acenaphthylen som beskrevet af Edstrom m.fl. i beskrivelsen til USA patent nr. 3.574.653.

Visse begmaterialer, såsom fluoranthenbeg, polymeriserer meget hurtigt ved opvarmning og undlader at udvikle store sammen-smeltede mesofaseområder og er derfor ikke egnede precursor-materialer. Tilsvarende bør begmaterialer med et højt indhold af ikke-smeltelige, ikke-mesofase bestanddele, som er uopløselige i organiske opløsningsmidler, såsom quinolin eller pyridin, eller som udvikler et højt indhold af uopløselige, ikke-smeltelige, ikke-mesofase bestanddele ved opvarmning, ikke anvendes som udgangsmaterialer, som ovenfor forklaret, da disse begmaterialer ikke er i stand til at udvikle den homogene bulk-mesofase, som er nødvendig for at frembringe stærkt orienterede carbonholdige fibre.

Af denne grund bør begmaterialer med et ikke-smelteligt quinolin-uopløseligt eller pyridin-uopløseligt indhold på over ca. 2 vægtprocent (bestemt som ovenfor beskrevet) ikke anvendes eller bør filtreres for at fjerne dette materiale inden opvarmning for at danne mesofase. Fortrinsvis filtreres disse begmaterialer, når de indeholder over ca. 1 vægtprocent af sådant ikke-smelteligt, ikke-opløseligt materiale. De fleste jordoliebegmaterialer og syntetiske begmaterialer har et lavt ikke-smelteligt, uopløseligt indhold og kan anvendes direkte uden sådan filtrering. De fleste kultjarebegmaterialer har på den anden side et højt indhold af ikke-smeltelige, uopløselige bestanddele og kræver filtrering, inden de kan anvendes.

Da begen opvarmes til en temperatur mellem 350°C og 500°C for at danne mesofase, vil begen naturligvis pyrolysere i et vist omfang, og sammensætningen af begen vil ændres, afhængigt af temperaturen, opvarmningstiden og sammensætningen og strukturen af udgangsmaterialet. Efter opvarmning af en carbonholdig beg i tilstrækkelig tid til at danne et mesofase-indhold på fra 40 vægtprocent til 90 vægtprocent, vil den resulterende beg imidlertid generelt indeholde en carbonmængde på fra ca. 94 til 96 vægtprocent og et hydrogenindhold på fra ca. 4 til 6 vægtprocent. Når sådanne begmaterialer indeholder andre grundstoffer end carbon og hydrogen i mængder på fra ca. 0,5 vægtprocent til ca. 4 vægtprocent, vil mesofasebegen generelt have et carbonindhold på fra ca. 92 til 95 vægtprocent, idet resten er hydrogen.

Efter at den ønskede mesofasebeg er blevet fremstillet, spindes den til fibre ved sædvanlige teknikker, f.eks. ved smelte-spinding, centrifugalspinding, blæsespinding^{*)}, eller på en hvilken som helst anden velkendt måde. For at få ensartede fibre ud fra denne beg, bør begen omrøres umiddelbart inden spinding for at blande de ikke-blandbare mesofasedele og ikke-mesofasedele af begen effektivt.

Temperaturen, hvorved begen spindes, afhænger naturligvis af den temperatur, hvorved begen udviser en passende viskositet, og hvorved den højere smeltende mesofasedel af begen let kan deformeres og orienteres. Eftersom begens blødgøringsstemperatur og dens

*) Ved blæsespinding presses spindematerialet nedad og ud gennem et hul, som er omgivet af en anordning, hvormed der frembringes en kraftig nedadrettet luftstrøm rundt om den fiber, der er under dannelse. Den dannede fiber trækkes nedad af tyngdekraften samtidig med, at den omgivende, nedadrettede luftstrøm frembringer gentagne afbræk af fiberen, således at der fremkommer fibre af forskellig længde, hvad der er fordelagtigt ved anvendelse til en række forskellige formål.

viskositet ved en given temperatur stiger, når begens mesofaseindhold stiger, bør mesofaseindholdet ikke få lov til at stige til et niveau, som hæver begens blødgøringspunkt til et for højt niveau. Af denne grund anvendes begmaterialer med et mesofaseindhold på over 90% ikke. Begmaterialer med et mesofaseindhold på fra 40 vægtprocent til 90 vægtprocent udviser imidlertid generelt en viskositet på fra ca. 10 poise til ca. 200 poise ved temperaturer på fra ca. 310°C til over ca. 450°C og kan let spindes ved sådanne temperaturer. Den anvendte beg har fortrinsvis et mesofaseindhold på fra ca. 45 vægtprocent til ca. 75 vægtprocent, navnlig fra ca. 55 vægtprocent til ca. 75 vægtprocent, og udviser en viskositet på fra ca. 30 poise til ca. 150 poise ved temperaturer på fra ca. 340°C til ca. 440°C. Ved denne viskositet og temperatur kan ensartede fibre med diametre på fra ca. 6 micron til ca. 14 micron let spindes. Sådanne fibre med lille diameter foretrækkes som følge af deres forøgede bearbejdelighed.

Efter at de carbonholdige fibre er blevet spundet, oxideres de til et oxygenindhold på fra 17 vægtprocent til 30 vægtprocent, fortrinsvis fra 18 vægtprocent til 22 vægtprocent, ved opvarmning i en oxygenatmosfære. Den anvendte oxygenatmosfære kan være ren oxygen, nitrogenoxid eller en anden hensigtsmæssig oxiderende atmosfære. Som det mest bekvemme anvendes luft som den oxiderende atmosfære.

Den tid, som er nødvendig for at oxidere fibrene i det ønskede omfang, vil naturligvis variere med sådanne faktorer, som den nærmere bestemte oxiderende atmosfære, den anvendte temperatur, fibrenes diameter, den nærmere bestemte beg, hvorudfra fibrene fremstilles, og denne begs mesofaseindhold. Generelt er opvarmning over 60 minutter imidlertid nødvendig for at give den ønskede oxidationsgrad, sædvanligvis fra ca. 120 minutter til ca. 240 minutter.

Den temperatur, hvorved fibrene oxideres, må naturligvis ikke overstige den temperatur, hvorved fibrene vil blive bløde eller ændre form. Jo højere fiberens mesofaseindhold er, jo højere vil dens blødgøringsstemperatur være og jo højere den temperatur, som kan anvendes for at tilvejebringe oxidation. Ved højere temperaturer kan oxidation naturligvis gennemføres på kortere tid, end det er muligt ved lavere temperaturer. Fibre med et lavere mesofaseindhold kræver på den anden side forholdsvis længere varmebehandling ved noget lavere temperaturer for at frembringe den ønskede oxidationsgrad.

De på denne måde fremstillede oxiderede fibre har en høj grad af fleksibilitet og bearbejdelighed, en brudforlængelse på mindst 5% og en trækbrudstyrke på mindst 2109 kg/cm^2 , sædvanligvis mindst 2461 kg/cm^2 . Disse størrelser gør det muligt let at knytte kontinuerede fiberlængder i en knude, forarbejde dem ved høje hastigheder ved hjælp af sædvanlige garntransportsystemer og let væve eller strikke dem til stof. Sådant stof kan derefter videreforarbejdes til carbon- eller grafitform ved yderligere varmebehandling, hvorved vanskeligheden ved at væve eller strikke stof af fibre, som er blevet gjort stive, til en høj modulus ved en sådan varmebehandling, undgås. Når der fremstilles fibre af stabellængde, kan de anvendes til at fremstille kontinuerede garner ved hjælp af sædvanlig teknik, f.eks. kan konventionel spindeteknik benyttes.

Efter at fibrene er blevet oxideret i det nødvendige omfang og, hvis det ønskes, vævet eller strikket til stof, opvarmes de til en carboniseringstemperatur for at uddrive hydrogen og andre flygtige stoffer. Ved en temperatur på ca. 1000°C fås fibre med et carbonindhold på over ca. 98 vægtprocent. Ved temperaturer over 1500°C er fibrene stort set helt carboniseret. Denne opvarmning gennemføres i en oxygenfri atmosfære, såsom de ovenfor beskrevne inerte atmosfærer, for at hindre yderligere oxidation af fibrene.

Sædvanligvis gennemføres carbonisering ved en temperatur på fra ca. 1000°C til ca. 2500°C , fortrinsvis fra ca. 1400°C til ca. 1700°C . Generelt anvendes opholdstider på ikke over ca. 60 minutter. Skønt længere opvarmningstider kan anvendes med gode resultater, er disse opholdstider uøkonomiske, og i praksis opnås der ingen fordele ved at benytte sådanne lange perioder. For at sikre, at vægttabshastigheden for fibrene ikke bliver så stor, at fiberstrukturen ødelægges, foretrækkes det at opvarme fibrene jævnt til deres endelige carboniseringstemperatur.

Hvis det ønskes, kan de carboniserede fibre opvarmes yderligere i en inert atmosfære som ovenfor beskrevet til en grafitiseringstemperatur beliggende mellem ca. 2500°C og ca. 3300°C , fortrinsvis fra ca. 2800°C til ca. 3000°C . En opholdstid på ca. 1 minut er tilfredsstillende, idet dog både kortere og længere tider kan anvendes, f.eks. fra ca. 1 sekund til ca. 5 minutter eller mere. Opholdstider over 5 minutter er uøkonomiske og unødvendige men kan anvendes, hvis det ønskes.

Nedenstående eksempel er angivet for at belyse opfindelsen, således at fagfolk bedre kan forstå den. Trækbrudstyrker, som nævnes i eksemplerne og beskrivelsen, målttes, med mindre andet er angivet,

på ensrettede fiberepoxykompositter (d.v.s. kompositmaterialer af fibre i en epoxyharpiks) af længden 10 cm. Young's modulus målt på 2,0 cm lange enkelt-fibre, med mindre andet er angivet.

Ved bestemmelse af trækbrudstyrker benyttes et bundt fibre, et såkaldt garn, der omfatter ca. 2000 enkelt-fibre. Hvis et sådant bundt fibre gribes og fastholdes i begge ender og derefter udsættes for en trækraft, vil der meget nemt optræde slip mellem enkelt-fibrene, hvorved målingen bliver meningsløs. For at undgå et sådant slip mellem enkelt-fibrene indstøbes garnet i en epoxyharpiks til dannelse af en fiberepoxykomposit. Den herved fremkomne stavlignende komposit underkastes en trækraft, og den ved brud udøvede trækraft divideres med tværsnitsarealet af de indstøbte fibre. Det skal i den forbindelse bemærkes, at epoxyharpiksens bidrag til trækbrudstyrken er ubetydelig og kan negligeres ved beregning af trækbrudstyrken.

EKSEMPEL 1

En kommerciel jordoliebeg anvendtes til fremstilling af en beg med et mesofaseindhold på ca. 56 vægtprocent. Precursorbegen havde en massefylde på $1,23 \text{ Mg/m}^3$, en blødgøringsstemperatur på 120°C og indeholdt 0,3 vægtprocent quinolin-uopløselige bestanddele (Q.I. bestemtes ved quinolinekstraktion ved 75°C).

Mesofasebegen fremstilledes ved opvarmning af precursor-jordoliebegen til en temperatur på ca. 400°C i ca. 19 timer under strømmende nitrogen. Begen omrørtes til stadighed i løbet af denne tid, og nitrogengas bobledes kontinuerligt gennem begen. Efter opvarmning udviste begen et blødgøringspunkt på 341°C og indeholdt 56,6 vægtprocent pyridin-uopløselige bestanddele, hvilket indikerer, at begen havde et mesofaseindhold på nærværd 56%.

En del af den på denne måde fremstillede beg blev derefter smeltespundet til filamenter med en hastighed på 325 m pr. minut gennem et 240-huls spindehoved (huller med diameteren 0,07 mm) ved en temperatur på 385°C . Filamenterne passerede gennem en nitrogen-atmosfære, da de forlod spindehovedet, og blev optaget på et hjul. En betydelig mængde filamenter med en diameter mellem 9 og 12 micron fremstilledes på denne måde.

En del af de spundne filamenter anbragtes i en netbakke af rustfri ståltråd og opvarmedes i en ovn med tvungen luftkonvektion til en temperatur på 315°C over en periode på 45 minutter. Denne

fremgangsmåde blev gentaget et antal gange med forskellige portioner af de spundne filamenter med undtagelse af, at der anvendtes forskellige holdetider ved 315°C for hver portion for at variere den tid, som hver portion udsattes for den oxiderende atmosfære og det resulterende oxygenindhold i fibrene i hvert parti. Oxygenindholdet, trækbrudstyrken og modulus for de i hvert forsøg dannede fibre bestemtes derefter. Resultaterne af disse undersøgelser er angivet i nedenstående tabel I:

TABEL I

Mekaniske egenskaber af varmehærdede mesofasebegfibre som funktion af oxygenindholdet.

Forsøg nr.	Holde- tid ved 315°C , minut- ter	Sammensætning, %			Trækbrud- styrke, kg/cm^2	Young's modulus, $10^3 \text{ kg}/\text{cm}^2$	Brudfor- længelse, %
		O	C	H			
1	0	8,5	89,4	3,3	--	45,7	--
2	15	13,3	85,0	3,0	1200	56,2	2,1
3	30	14,8	83,3	2,7	1400	49,9	2,8
4	45	15,4	81,2	2,6	1480	46,4	3,2
5	60	16,2	80,2	2,6	1900	36,6	5,2
6	90	17,4	79,4	2,5	2180	46,4	4,7
7	180	18,7	78,3	2,2	2600	44,3	5,6
8	240	20,3	77,3	2,2	2530	50,6	5,0
9	1160	26,3	71,1	1,8	2320	--	--

Prøver fra forsøg nr. 7 og 8 viste sig at være særdeles bearbejdelige og kunne uden vanskelighed væves til et stof. Dette stof kunne carboniseres eller grafitiseres ved yderligere varmebehandling.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af eventuelt carboniserede begfibre, hvilken fremgangsmåde omfatter spinding af en carbonholdig fiber ud fra en ikke-tixotrop carbonholdig beg, der har et mesofaseindhold på fra 40 til 90 vægtprocent, og som under rolige forhold danner en homogen bulk-mesofase med store sammensmeltede områder, opvarmning af den spundne fiber i en oxygenholdig atmosfære til en temperatur på fra 250°C til 500°C i tilstrækkelig lang tid til at gøre den usmeltelig og eventuelt carbonisering af den således frembragte usmeltelige fiber ved opvarmning i en inert atmosfære, k e n d e t e g n e t ved, at den spundne fiber opvarmes i den oxygenholdige atmosfære i tilstrækkelig tid til at oxidere fiberen til et oxygenindhold på fra 17 til 30 vægtprocent.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den oxygenholdige atmosfære er luft, og at den spundne fiber opvarmes i atmosfæren ved en temperatur på fra 275°C til 390°C.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den spundne fiber oxideres til et oxygenindhold på fra 18 vægtprocent til 22 vægtprocent.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, at den carbonholdige fiber, som spindes af den carbonholdige beg, har en diameter på fra 6 micron til 14 micron.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, 2, 3 eller 4, k e n d e t e g n e t ved, at de oxiderede fibre strikkes eller væves til et stof, og at stoffet carboniseres ved opvarmning i en inert atmosfære.

Fremdragne publikationer:

Dansk patentansøgning nr. 4472/73

Britisk patent nr. 1310769

Tysk offentliggørelsesskrift nr. 2350769 (C 01 b 31/07)

USA patenter nr. 3595946, 3629379, 3769144.