

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 89104511.4

⑤① Int. Cl.⁴: **C10C 1/00 , D01F 9/12**

⑳ Anmeldetag: 14.03.89

③① Priorität: 29.06.88 DE 3821866

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.01.90 Patentblatt 90/01

⑤④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: RÜTGERSWERKE
AKTIENGESELLSCHAFT
Mainzer Landstrasse 217
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

⑦② Erfinder: Altfeld, Klaus, Dr.
Helstrasse 3
D-4630 Bochum 7(DE)
Erfinder: Fandrei, Edwin
Bruchstrasse 60
D-4690 Herne 1(DE)
Erfinder: Märrett, Rolf, Dipl.-Ing.
Eichenweg 17
D-4620 Castrop-Rauxel(DE)

⑤⑤ Verfahren zur Herstellung eines anisotropen Pechs für Kohlenstoffasern.

⑤⑦ Anisotropes Pech für die Erzeugung von Kohlenstoffasern wird aus verblasenem Steinkohlenteerpech durch Extraktion mit einem Pechlösemittel und thermischer Behandlung der lösemittelfreien löslichen Fraktion im Vakuum hergestellt.

EP 0 348 599 A2

Verfahren zur Herstellung eines anisotropen Pechs für Kohlenstoffasern

Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung eines hochanisotropen Vorprodukts für Kohlenstoffasern aus Steinkohlenteerpech.

Die Herstellung von Kohlenstoffasern aus Steinkohlenteerpech ist an sich bekannt. Aufgrund der geringeren Rohstoffkosten und der höheren Ausbeuten ist zu erwarten, daß die daraus hergestellten Fasern sich zu niedrigeren Kosten als solche aus Polyacrylnitril herstellen lassen. Aus isotropen Pechen ist es jedoch nicht möglich, hochfeste Kohlenstoffasern wie aus Polyacrylnitril zu erzeugen, die eine Zugfestigkeit von mehr als 2 GPa bei einer Bruchdehnung von mehr als 1 % haben. Hierfür sind nur anisotrope Pecher geeignet. Aus diesem Grunde werden weltweit intensive Forschungsarbeiten zur Entwicklung solcher Pecher durchgeführt.

Ein derartiges Pech hat flüssigkristalline Eigenschaften, insbesondere eine geordnete Anordnung von großen planaren aromatischen Molekülen unter Beibehaltung der Fluidität. Derartige Pecher werden als 'Mesophasenpeche' bezeichnet, wobei neben der überwiegenden anisotropen Phase auch eine isotrope Phase vorhanden sein kann. Die Beurteilung der Anisotropie erfolgt durch Betrachtung der angeschliffenen Pechoberfläche mit dem Polarisationsmikroskop.

Neben der Anisotropie sollte ein zur Herstellung von hochfesten Kohlenstoffasern geeignetes Pech folgende Eigenschaften aufweisen:

- Möglichst niedriger Gehalt an Feststoffpartikeln zur Vermeidung von Fehlstellen in der Faser;
- niedrige Fließtemperatur zur Vermeidung von Polymerisation während der Verarbeitung;
- hoher Kohlenstoffgehalt, Verkokungsrückstand und niedriger Flüchtigengehalt zur Erzielung einer hohen Ausbeute und Vereinfachung der Verspinnung, Stabilisierung und Carbonisierung;
- niedriger Gehalt an in Chinolin unlöslichen Bestandteilen bei hohem Gehalt an in Toluol unlöslichen Bestandteilen (hohe β -Spanne = TI - QI).

Es ist offensichtlich, daß eine gezielte Raffination des Vielstoffgemisches Pech erforderlich ist, um ein derartiges Eigenschaftsprofil zu erreichen.

Die sorgfältige Abtrennung der im Pech vorhandenen Feststoffpartikel ist unabdingbar und gehört zum bekannten Stand der Technik.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die direkte Erzeugung von Mesophasenpechen aus filtrierten Steinkohlenteer- oder Petrolpechen durch thermische Behandlung nur zu mäßigen Ergebnissen führt:

Bei zu kurzer Behandlungszeit ist ein hoher isotroper Anteil vorhanden, wodurch die Ausbeute verringert und die Faserfestigkeit beeinträchtigt wird. Bei weitergehender Behandlung bilden sich aus den hochmolekularen Pechbestandteilen unschmelzbare Partikel, welche die Verspinnung erschweren und die Faserqualität verschlechtern.

Eine Pechfraktionierung mit dem Ziel einer Einengung der Molekulargewichtsverteilung wurde in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben.

Ausgehend von einem Weichpech werden bei dem Verfahren nach der EP 0 17 29 55 A1(1) in einer ersten thermischen Behandlung Mesophasen gebildet und durch eine Extraktion mit einem aromatischen Lösemittel mit anschließender Filtration die gebildeten unlöslichen Pechbestandteile abgeschieden. Das Filtrat wird destillativ aufgearbeitet, um das Lösemittel abzutrennen, und einer zweiten thermischen Behandlung unterworfen, wodurch ein hochanisotropes Pech für die Kohlenstoffaser-Herstellung erzeugt wird, das jedoch einen hohen Fließpunkt und einen hohen Gehalt an Chinolinunlöslichem hat. Die Festigkeitseigenschaften der carbonisierten Faser sind nicht ausreichend.

Ein anderer Weg zur Herstellung von verspinnbarem Mesophasenpech beinhaltet die Pechhydrierung. In dem Verfahren nach der DE 3 33 05 75 C2(2) wird Pech mit einem Hydriermittel, z. B. Tetrahydrochinolin, hydriert und nach Filtration und destillativer Abtrennung des Lösemittels zur Mesophasenerzeugung unter Vakuum thermisch behandelt.

Durch diese Maßnahme wird der Fließpunkt gesenkt und die Festigkeitseigenschaften der bei 1500 °C carbonisierten Faser werden verbessert.

Ein komplexerer Prozeß zur Spinnpecherzeugung wird in der EP 0 24 75 65 A1(3) beschrieben:

Aus Steinkohlenteer werden nach Extraktion mit Xylol Unlösliche abfiltriert. Die lösliche Fraktion wird einer Wärme-Druck-Behandlung unterzogen, zur destillativen Abtrennung von Niedrigmolekularen geflasht und die schwere Phase wird hydriert. Nach destillativer Abtrennung des Hydriermittels erfolgt die Mesophasenerzeugung durch thermische Behandlung.

Nachteilig bei den beiden letzten Verfahren zur Spinnpecherzeugung ist der hohe technische Aufwand durch die für die Pechhydrierung erforderlichen hohen Drücke und Temperaturen. Insbesondere das letzte Verfahren mit zusätzlicher Wärme-Druck-Behandlung, Flashung und Destillation ist aufwendig und kann den

Kostenvorteil, der durch den billigen Rohstoff gegeben ist, wieder aufheben.

Die Eigenschaften der nach den beispielhaft ausgewählten Patenten hergestellten Spinnpeche und carbonisierten Pechfasern sind aus Tabelle 1 ersichtlich:

5

Tabelle 1

		Verfahren nach		
		(1)	(2)	(3)
Spinnpech-Eigenschaften				
Fließpunkt		350	330	316
optische Anisotropie		94	100	90
Toluol-Unlösliche		93,7	85	95,5
Chinolin-Unlösliche		45	45	16
Kohlenstoffaser-Eigenschaften				
Zugfestigkeit		GPa	1,3	2,76
Elastizitätsmodul		GPa	86	196
Carbonisierungs-Endtemperatur		°C	1000	1500
			1000	2,67

Aus dem Stand der Technik ist ersichtlich, daß es bisher nur mit hydrierten Pechen gelungen ist, carbonisierte Pechfasern mit einer Zugfestigkeit von mehr als 2 GPa und einer Bruchdehnung von mehr als 1 % herzustellen.

Es bestand daher die Aufgabe, ein einfacheres Verfahren zur Herstellung eines anisotropen Pechs ohne Hydrierung zu entwickeln, aus dem Fasern gesponnen werden können, die nach der Carbonisierung eine Zugfestigkeit von mehr als 2 GPa bei einer Bruchdehnung von mehr als 1 % haben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Steinkohlenteerpech in einem Temperaturbereich von 330 bis 400 °C 8 bis 12 Stunden mit 1 bis 10·10⁻³ kg/kgPech·h eines sauerstoffhaltigen Gases verblasen und anschließend mit einem Pechlösemittel extrahiert wird, und die lösliche Pechfraktion nach der destillativen Abtrennung des Lösemittels mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 bis 50 K/min unter einem Druck von 0,5 bis 50 mbar bis auf eine Temperatur zwischen 400 und 480 °C erhitzt wird, wobei die Endtemperatur bis zu 50 min gehalten wird.

Das Verblasen von Steinkohlenteerpech mit Luft ist an sich bekannt. Es dient dazu, den Erweichungspunkt und den Verkokungsrückstand zu erhöhen. Das so behandelte Pech wird beispielsweise als Einsatzprodukt für die Pechverkokung in Horizontalkammeröfen verwendet. Es ist auch vorgeschlagen worden, Steinkohlenteerpech zu filtrieren, mit Luft zu verblasen und anschließend zu verspinnen (Fuel, 1981, Vol 60, S. 848-850) Auch hier hat das Verblasen den Zweck, den Erweichungspunkt zu erhöhen, damit die Pechfaser bei der weiteren Behandlung nicht klebt. Außerdem ist das erhaltene Pech isotrop und daher nicht zur Erzeugung hochfester Fasern geeignet.

Unter Steinkohlenteerpech wird der Rückstand aus der destillativen Aufarbeitung von Hochtemperatur-Steinkohlenteer verstanden, vorzugsweise ein Steinkohlenteernormalpech mit einem Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow) von etwa 70 °C. Als Lösemittel können alle Pechlösemittel verwendet werden, die in ihrem Löseverhalten Pyridin, Chinolin oder Anthracenöl entsprechen.

Die Erfindung wird anhand des nachstehenden Beispiels näher erläutert:

Beispiel

In einer beheizten Retorte werden 500 kg Steinkohlenteerpech mit einem Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow) von 70 °C unter Rühren auf 335 °C erhitzt und 10 Stunden mit 6·10⁻³ kg Luft/kgPech·h verblasen, bis die Temperatur auf 393 °C angestiegen ist. Die Luft wird dabei über Rohre, die kurz über dem Retortenboden enden, in das flüssige Pech gedrückt.

Das so verblasene Pech hat folgende Stoffdaten:

5

Fließpunkt	160 °C
Toluol-Unlösliche	52 Gew.-%
Chinolin-Unlösliche	21 Gew.-%
Verkokungsrückstand (Alcan)	68 Gew.-%
Asche (900 °C)	0,2 Gew.-%

10

Das verblasene Pech wird gemahlen und 1 Gew.-Teil Pech in 2 Gew.-Teilen Chinolin bei 180 °C unter Rühren gelöst. Nach etwa 2 Stunden werden die nicht gelösten Bestandteile des Pechs durch Sedimentation von den löslichen Bestandteilen abgetrennt. Die flüssige Phase wird abgesaugt und über ein Sintermetallfilter (Porenweite: 1 µm) gefiltert, um auch feinste Feststoffpartikel abzuscheiden. Das Chinolin wird unter einem Druck von 200 mbar bis zu einer Sumpftemperatur von 300 °C aus der Pech-Lösung abdestilliert.

Die verbleibende Pechfraktion hat folgende Stoffdaten:

15

Fließpunkt		170 °C
Toluol-Unlösliche		46 Gew.-%
Chinolin-Unlösliche	weniger als	1 Gew.-%
Verkokungsrückstand (Alcan)		65 Gew.-%
Asche (900 °C)		Spuren

20

Die Pechfraktion wird unter einem Druck von 5 mbar in 60 Minuten von 250 auf 440 °C erhitzt und die Endtemperatur 20 Minuten lang gehalten.

Das so erzeugte Mesophasenpech hat folgende Eigenschaften:

25

Fließpunkt		320 °C
optische Anisotropie	mehr als	90 Vol.-%
Toluol-Unlösliche		85 Gew.-%
Chinolin-Unlösliche		18 Gew.-%
Verkokungsrückstand (Alcan)		94 Gew.-%
Druckfiltertest (1 µm)		praktisch keine unschelzbaren Partikel vorhanden

30

35

Das Mesophasenpech läßt sich bei 380 °C verspinnen, ohne daß Fadenbrüche auftreten. Die Pechfasern werden bis zu einer Temperatur von 350 °C in Luft stabilisiert und anschließend bis 1200 °C carbonisiert. Die so erhaltenen Kohlenstoffasern sind durch folgende Daten charakterisiert:

40

Durchmesser	9-10 µm
Zugfestigkeit	2,4 GPa
Elastizitätsmodul	210 GPa

45

Die Festigkeitseigenschaften übertreffen die der aus zweifach thermisch behandeltem Pech gewonnenen Fasern (EP 0 17 29 55 A1) und entsprechen etwa denen der aus hydriertem und thermisch behandelten Pechen erzeugten Fasern.

Der Einfluß des Verblasens auf die Pech- und Fasereigenschaften zeigt das folgende Vergleichsbeispiel :

50

Vergleichsbeispiel

Das gleiche Ausgangspech wie im Beispiel wird nach Zudosieren von Filterhilfsmitteln bei 270 °C filtriert. Das Filtrat hat folgende Eigenschaften:

55

Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow)		70 °C
Toluol-Unlösliche		22 Gew.-%
Chinolin-Unlösliche	weniger als	0,1 Gew.-%
Asche		Spuren

5

Das filtrierte Pech wird unter gleichen Bedingungen wie im Beispiel thermisch behandelt. Um eine optische Anisotropie von mindestens 90 Vol.-% zu erhalten, muß die Endtemperatur auf 465 °C und die Haltezeit auf 30 Minuten erhöht werden. Das so erzeugte Mesophasenpech hat folgende Eigenschaften:

10

Fließpunkt	340 °C
optische Anisotropie	90 Vol.-%
Toluol-Unlösliche	88 Gew.-%
Chinolin-Unlösliche	51 Gew.-%
Verkokungsrückstand (Alcan)	95 Gew.-%
Filtertest (1 µm)	0,5 Gew.-% unschmelzbarer Partikel

15

Das Mesophasenpech kann erst bei 405 °C versponnen werden. Es treten häufig Fadenbrüche auf. Die Standzeit der vor den Spinddüsen angeordneten Filterelemente ist gering.

20

Die bis 1200 °C carbonisierten Kohlenstoffasern lassen sich durch folgende typische Eigenschaften charakterisieren:

25

Durchmesser	9-11 µm
Zugfestigkeit	1,6 GPa
Elastizitätsmodul	230 GPa

30

Die Zugfestigkeit entspricht also der aus zweifach thermisch behandelten Pechen. Die Bruchdehnung liegt jedoch unter 1 %.

35

Der Vergleich der Analysendaten zeigt deutlich, daß durch das Verblasen mit Luft als Vorbehandlung des Peches die Mesophasenbildung günstig beeinflusst wird. Das Mesophasenpech nach der Erfindung hat bei höherer Anisotropie überraschenderweise einen geringeren Fließpunkt und einen niedrigeren Gehalt an Chinolin-Unlöslichen. Dadurch wird das Verspinnen vereinfacht und die Festigkeitseigenschaften der carbonisierten Faser erheblich verbessert.

40

Ansprüche

45

1. Verfahren zur Herstellung eines anisotropen Pechs für die Erzeugung von Kohlenstoffasern, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Steinkohlenteerpech in einem Temperaturbereich von 330 bis 400 °C 8 bis 12 Stunden mit 1 bis $10 \cdot 10^{-3}$ kg/kgPech*h eines sauerstoffhaltigen Gases verblasen und anschließend mit einem Pechlösemittel extrahiert wird, und die lösliche Pechfraktion nach der destillativen Abtrennung des Lösemittels mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 bis 50 K/min unter einem Druck von 0,5 bis 50 mbar bis auf eine Temperatur zwischen 400 und 480 °C erhitzt wird, wobei die Endtemperatur bis zu 50 min gehalten wird.

50

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Steinkohlenteerpech ein Rückstand aus der destillativen Aufarbeitung eines Hochtemperaturteeres ist mit einem Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow) von etwa 70 °C.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Pechlösemittel Pyridin, Chinolin oder Anthracenöl verwendet wird.

55

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das sauerstoffhaltige Gas Luft ist.