



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 443 431 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 91102053.5

51 Int. Cl.⁵: D01D 5/253, D01F 9/22

22 Anmeldetag: 14.02.91

30 Priorität: 22.02.90 DE 4005530

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.08.91 Patentblatt 91/35

72 Erfinder: **Fitzer, Erich, Prof.Dr.**
Haydnplatz 5
W-7500 Karlsruhe(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL SE

54 **Kohlenstoff-Hohlfasern.**

57 Die Erfindung betrifft Kohlenstoff-Hohlfasern mit einer Querschnittsfläche in Form eines Rings, der nicht ganz geschlossen ist. Sie werden hergestellt durch Spinnen einer Polyacrylnitril-Schmelze durch

einen Spinnkopf mit C-förmigen Düsenöffnungen, Verstrecken, Oxidieren und Carbonisieren der Fasern. Die Kohlenstoff-Hohlfasern sind zur Herstellung von Hochleistungsverbundwerkstoffen geeignet.

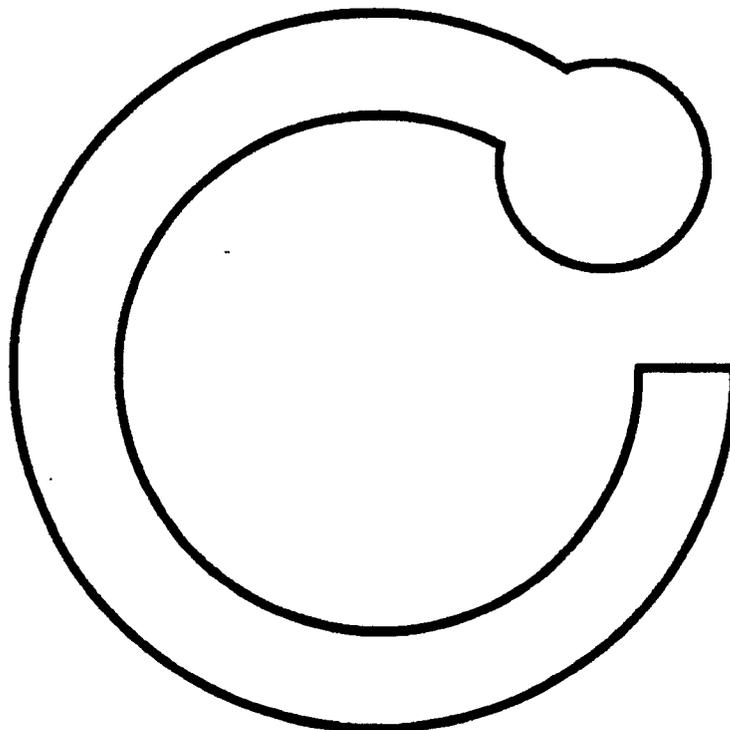


FIG. 1

EP 0 443 431 A2

Die Erfindung betrifft Kohlenstoff-Hohlfasern auf Basis von Polyacrylnitril-Precursorfasern, sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Hochleistungsverbundwerkstoffen.

Kohlenstoff-Hohlfasern auf der Basis von Pechfasern und von Polyacrylnitrilfasern sind bekannt. Die Querschnittsfläche der Fasern hat im allgemeinen die Form eines gleichmäßigen, geschlossenen Rings. Hochleistungsverbundwerkstoffe, die mit derartigen Hohlfasern hergestellt wurden, haben gegenüber solchen auf Basis von kompakten Fasern den Vorteil der besseren Faser/Matrix-Haftung und der höheren Druckfestigkeit, jeweils bezogen auf das Fasergewicht. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Schadenstoleranz solcher Verbundwerkstoffe für manche Anwendungszwecke noch verbesserungsbedürftig ist.

Der Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, Kohlenstoff-Hohlfasern bereitzustellen, die Hochleistungsverbundwerkstoffe mit verbesserter Schadenstoleranz ergeben.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird durch Kohlenstoff-Fasern mit einer Querschnittsfläche in Form eines Rings, der nicht ganz geschlossen ist, wobei die Kohlenstoff-Fasern aus schmelzgesponnenen Polyacrylnitril-Fasern hergestellt wurden.

Die EP-A 232 051 beschreibt Kohlenstoff-Fasern mit einer Querschnittsfläche in Form eines Rings, der nicht ganz geschlossen ist, wobei die Kohlenstoff-Fasern aus Pechfasern hergestellt wurden. Die Ausführungen dieser Druckschrift erwecken den Eindruck, daß aus Polyacrylnitril-Fasern derartig geformte Kohlenstoff-Fasern nicht hergestellt werden können. Die Kohlenstoff-Hohlfasern nach EP-A 232 051 haben einen Durchmesser von mehr als 30 μm . Solche Fasern sind zur Herstellung von Hochleistungsverbundwerkstoffen nicht geeignet, da sie im Verbund nicht eine ausreichend verstärkende Wirkung aufweisen.

Die Ausführungen der EP-A 232 051 sind insoweit richtig, als es nicht möglich ist, nach den dort beschriebenen Verfahren aus üblichen, lösungsgesponnenen Polyacrylnitril-Fasern Kohlenstoff-Fasern mit einer Querschnittsfläche in Form eines nicht ganz geschlossenen Rings herzustellen.

Bei dem bevorzugten Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Hohlfasern geht man also von schmelzgesponnenen Polyacrylnitril-Precursorfasern aus. Solche Fasern sind z.B. in der noch nicht veröffentlichten europäischen Patentanmeldung 89 11 5373.6 sowie in den dort zitierten Druckschriften beschrieben. Das zugrundeliegende Polyacrylnitril besteht vorzugsweise zu mindestens 85 Gew.-% aus Acrylnitril-Einheiten, es kann bis zu 15 Gew.-% Einheiten von üblichen Comonomeren, wie z.B. Methylacrylat, Styrol, Methylmethacrylat oder Itaconsäure enthal-

ten. 100 Gew.-Teile dieses Acrylnitril-Polymeren werden mit 10-30 Gew.-Teilen Wasser, 5-30 Gew.-Teilen Acetonitril oder Nitromethan, sowie ggf. weiteren organischen Flüssigkeiten, z.B. 1-10 Gew.-Teilen eines C₁-C₄-Alkanols vermischt und geschmolzen. Die Schmelze wird durch einen Düsenkopf ausgepreßt, der C-förmige Düsenöffnungen aufweist. Zweckmäßigerweise ist an einem Ende der C-förmigen Düsenöffnung eine räumliche Erweiterung vorgesehen (siehe Figur 1), die als Reservoir für Polyacrylnitril-Schmelze beim anschließenden Verstrecken dient. Die Düsen können einen Durchmesser zwischen 50 und 200 μm aufweisen. Die Extrusion durch den Düsenkopf erfolgt bei etwa 140-190 °C, anschließend werden Wasser und die organischen Flüssigkeiten verdampft und die gesponnenen Fäden werden mindestens um das Fünffache, vorzugsweise um das Acht- bis Zwanzigfache verstreckt. Einzelheiten dieser Verfahrensschritte sind in der europäischen Patentanmeldung 89 11 5373.6 beschrieben.

Die erhaltenen Kohlenstoff-Hohlfasern weisen vorzugsweise einen äußeren Durchmesser von 5 bis 20 μm und eine Wandstärke von 0,5 bis 5 μm auf.

Der Abstand zwischen den Enden des nicht geschlossenen Rings hängt von der Größe des oben beschriebenen Reservoirs sowie von den Verstreckungsbedingungen ab. Der Ring kann entweder ganz offen sein (Figur 2), wobei der Abstand zwischen den Ringenden maximal 2 μm , vorzugsweise 0,1-1 μm beträgt, oder die Ringenden, die abgerundet sind, können sich berühren, so daß die Berührungsstelle eine verminderte Wandstärke aufweist (Figur 3). Im Anschluß an den Streckprozeß werden Polyacrylnitril-Fasern auf übliche Weise bei 200-300 °C oxidiert und bei 1000-2000 °C carbonisiert. Es hat sich gezeigt, daß diese Prozesse wesentlich schneller ablaufen, wenn der Querschnitt der gestreckten Polyacrylnitril-Faser die Form eines offenen Rings aufweist. Während der Oxidation und Carbonisierung verändert die Faser ihre Form nicht wesentlich, d.h., die Form der Querschnittsfläche bleibt erhalten.

Die erfindungsgemäßen Kohlenstoff-Hohlfasern sind hervorragend geeignet zur Herstellung von spezifisch leichten, hochfesten und steifen Verbundwerkstoffen. Dazu werden sie in Form von Rovings nach üblichen Methoden mit duromeren Kunststoffen, wie z.B. Epoxidharzen, Bismaleinimidharzen oder Cyanatharzen, oder mit thermoplastischen Kunststoffen, wie z.B. Polyethersulfonen, Polyetherketonen oder Polyimiden imprägniert. Die Verbundwerkstoffe zeichnen sich durch besonders hohe Beul- und Knickfestigkeit aus und weisen eine höhere Schadenstoleranz auf als vergleichbare Verbundwerkstoffe auf Basis von Kohlenstoff-Hohlfasern mit einer Querschnittsfläche in Form eines

geschlossenen Rings, d.h., der Verbundwerkstoff kann höhere Lasten aufnehmen, ohne daß es zu einer Schädigung kommt. Zahlenmäßig drückt sich das in einer erhöhten Bruchenergie G_{1c} aus.

5

Patentansprüche

1. Kohlenstoff-Fasern mit einer Querschnittsfläche in Form eines Rings, der nicht ganz geschlossen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenstoff-Fasern aus schmelzgesponnenen Polyacrylnitril-Fasern hergestellt wurden. 10
2. Kohlenstoff-Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen äußeren Durchmesser von 5 bis 20 μm aufweisen. 15
3. Kohlenstoff-Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wandstärke des Rings 0,5 bis 5 μm beträgt. 20
4. Kohlenstoff-Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ring offen ist und der Abstand zwischen den Ringenden bis zu 2 μm beträgt. 25
5. Kohlenstoff-Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ring abgerundete Enden aufweist, welche sich berühren, so daß die Brührungsstelle eine verminderte Wandstärke aufweist. 30
6. Verfahren zur Herstellung der Kohlenstoff-Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Schmelze, enthaltend 100 Gew.-Teile eines Acrylnitril-Polymeren, 10-30 Gew.-Teile Wasser und 5-30 Gew.-Teile Acetonitril oder Nitromethan aus einem Spinnkopf mit C-förmigen Düsenöffnungen auspreßt, die Fäden um mindestens das Fünffache verstreckt, und auf übliche Weise stabilisiert und carbonisiert. 35
40
7. Verwendung der Kohlenstoff-Fasern nach Anspruch 1 in Form von Faserbündeln, zusammen mit duroplastischen oder thermoplastischen Kunststoffen, zur Herstellung von spezifisch leichten, hochfesten und steifen Verbundwerkstoffen. 45
50

55

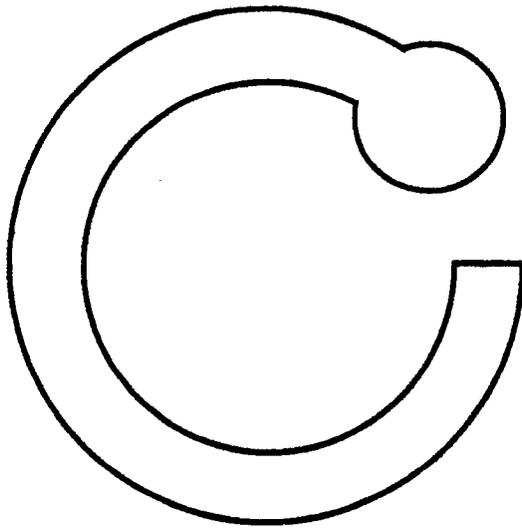


FIG. 1

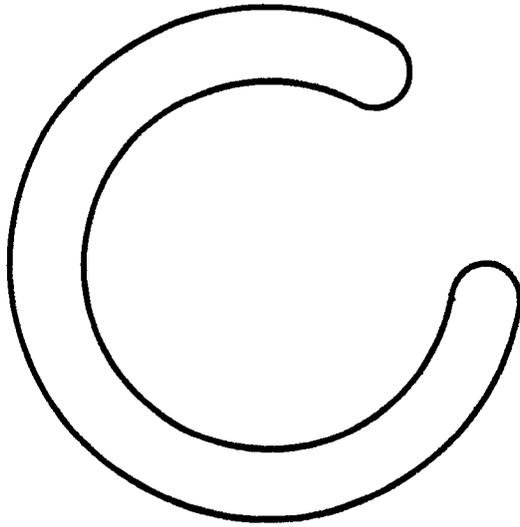


FIG. 2

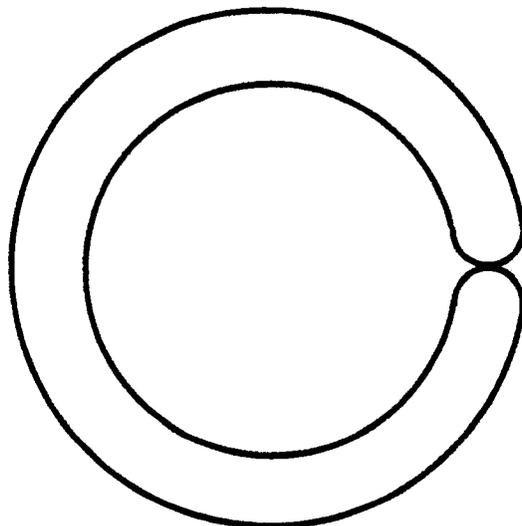


FIG. 3