



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105088421 B

(45)授权公告日 2018.04.06

(21)申请号 201410202279.1

B29C 47/92(2006.01)

(22)申请日 2014.05.14

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105088421 A

US 2001/0051126 A1,2001.12.13,

CN 102417600 A,2012.04.18,

CN 1935928 A,2007.03.28,

(43)申请公布日 2015.11.25

CN 1878602 A,2006.12.13,

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

JP 特开平10-273882 A,1998.10.13,

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

审查员 何婷婷

(72)发明人 傅荣政 姚斌 王芳

(51)Int.Cl.

D01F 9/22(2006.01)

D01F 9/145(2006.01)

D01F 9/16(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

碳纤维粉末的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种碳纤维粉末的制备方法,主要解决现有技术中存在的能量消耗高生产效率低的问题,本发明所采用的碳纤维粉末的制备方法,包括以下步骤:(1)将连续碳纤维与熔融状态下的热塑性树脂经剪切、研磨、混合得到含碳纤维粉末和所述热塑性树脂的混合物;(2)用上述热塑性树脂的良溶剂溶解上述混合物中的热塑性树脂;(3)固液分离得到所述碳纤维粉末的技术方案,较好地解决了该技术问题,可用于碳纤维粉末的工业生产中。

1. 碳纤维粉末的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将连续碳纤维与熔融状态下的热塑性树脂经剪切、研磨、混合得到含碳纤维粉末和所述热塑性树脂的混合物;

(2) 用上述热塑性树脂的良溶剂溶解上述混合物中的热塑性树脂;

(3) 固液分离得到所述碳纤维粉末。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是步骤(1)中的剪切、研磨和混合在双螺杆挤出机中。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是所述的碳纤维选自聚丙烯腈基碳纤维和粘胶基碳纤维中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是所述热塑性树脂选自聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈无规共聚物、苯乙烯-顺丁烯二酸酐无规共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯无规共聚物、聚碳酸酯、聚己内酰胺、聚己二酸己二胺中的任何一种。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是碳纤维粉末中碳纤维的长度为 $10\mu\text{m}\sim 600\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是步骤(1)使用双螺杆挤出机。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征是双螺杆挤出机为啮合型双螺杆挤出机。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征是螺杆长径比为 $32\sim 48$ 。

9. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征是双螺杆挤出机的料筒温度为 $150^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征是所述料筒温度为 $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

碳纤维粉末的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳纤维粉末的制备方法。

背景技术

[0002] 碳纤维粉末因为易于与其它材料混合而应用非常广泛,如与热塑性树脂混合可制备碳纤维增强热塑性树脂注塑料,与热固性树脂(如环氧树脂、氰酸酯树脂、双马树脂等)、固化剂等混合可制备热固性模压料、浇铸料,在金属基碳纤维复合材料、陶瓷基碳纤维复合材料中也广泛使用碳纤维粉末。

[0003] 碳纤维粉末以往的制备方法一般是先在高温下使碳纤维表面的上浆剂分解去除,然后经切断、粉碎、研磨而得到。如日本专利JPH10273882A揭示了一种采用聚丙烯腈基碳纤维制备碳纤维粉末的方法,即先使聚丙烯腈基碳纤维缓慢通过加热到600℃~700℃的烘箱(通过时间根据碳纤维的面密度大小为0.5分钟至8分钟)以除去碳纤维上的上浆剂(否则碳纤维在粉碎时易粘接),然后经切短、粉碎、(多次)研磨得到碳纤维粉末,这种碳纤维粉末的长度一般为3~300 μ 。该方法容易对工作环境造成粉尘污染。

[0004] 美国专利US2001051126A1揭示了一种用泥青基碳纤维制备碳纤维粉末的方法,介相泥青通过熔融纺丝得到泥青纤维,使泥青纤维不熔化,粉碎研磨上述不熔化泥青纤维,然后在惰性气体保护下在1500℃或更高的温度热处理后即得到所需的碳纤维粉末,这种碳纤维粉末断面与纤维轴成一定角度,加上石墨化处理后惰性增加,特别适合于做金属基碳纤维复合材料。

[0005] 可见,上述工艺都需要对碳纤维进行高温处理,因此耗费大量能源;另外,通过粉碎研磨制备碳纤维粉末生产效率也较低,因为要制备符合一定要求的碳纤维粉末往往需要反复研磨多次。所以工业上需要一种更节能生产效率更高的碳纤维粉末制备方法。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是现有技术中存在的能量消耗高生产效率低的问题,提供一种新的碳纤维粉末制备方法,该方法具有能量消耗少生产效率高的特点。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案如下:一种碳纤维粉末的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将连续碳纤维与熔融状态下的热塑性树脂经剪切、研磨、混合得到含碳纤维粉末和所述热塑性树脂的混合物;

[0009] (2) 用上述热塑性树脂的良溶剂溶解上述混合物中的热塑性树脂;

[0010] (3) 固液分离得到所述碳纤维粉末。

[0011] 上述技术方案中,步骤(1)中的剪切、研磨和混合优选在双螺杆挤出机中。

[0012] 上述技术方案中,所述的碳纤维优选自聚丙烯腈基碳纤维、泥青基碳纤维和粘胶基碳纤维中的至少一种。

[0013] 上述技术方案中,所述热塑性树脂优选自聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈无规共聚物、

苯乙烯-顺丁烯二酸酐无规共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯无规共聚物、聚碳酸酯、聚己内酰胺、聚己二酸己二胺中的任何一种。

[0014] 上述技术方案中,所述粉状碳纤维的长度优选为 $10\mu\sim 600\mu$ 。

[0015] 上述技术方案中,所述步骤(1)优选使用双螺杆挤出机。

[0016] 上述技术方案中,所述双螺杆挤出机优选为啮合型双螺杆挤出机。

[0017] 上述技术方案中,所述螺杆长径比优选为 $32\sim 48$ 。

[0018] 上述技术方案中,所述双螺杆挤出机的料筒温度优选为 $150^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$;更优选料筒温度为 $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

[0019] 采用双螺杆挤出机实施本发明时,可以采用如下步骤:

[0020] (a) 连续碳纤维从双螺杆挤出机中部开口引入与从喂料口加入的热塑性树脂在使热塑性树脂处于熔融状态的温度下混合、剪切、磨碎,然后以料条形式挤出经水冷、风干、切粒得到粉状碳纤维热塑性树脂混合物粒料;

[0021] (b) 上述粒料用该热塑性树脂的良溶剂溶解,过滤分离溶剂再经过干燥即得到粉状碳纤维产品。

[0022] 为便于理解,下面更详细地说明各个步骤对原料和设备的要求。

[0023] 聚合物加工方面的专业人士都知道,双螺杆挤出机是一种高效的聚合物混合设备,常用于熔融共混制备塑料合金、无机物填充改性塑料、纤维增强塑料等,由于机械加工技术的进步,现在一台螺杆直径为 60mm 的双螺杆挤出机一小时的产量就很容易达到数百千克。本发明的第(1)步之所以优选双螺杆挤出机实际上正是利用了双螺杆挤出机的剪切、磨碎和混合作用制备了一种碳纤维粉末增强热塑性树脂混合物粒料。基于本发明的目的,本发明对双螺杆挤出机的特别要求是必须采用啮合型双螺杆,双螺杆和料筒的材质最好是表面硬化处理的氮化钢、Cr合金、Cr-Mo合金,双螺杆的旋转方向可以是同向,也可以是反向,但同向旋转双螺杆挤出机采用较多;在双螺杆挤出机的中部留有连续碳纤维引入口,双螺杆挤出机螺杆长度和直径之比在 $32:1\sim 48:1$ 之间;双螺杆挤出机的料筒温度可以控制在 $150^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之间,但更常用的温度范围为 $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$,以可以完全熔化热塑性树脂为准。

[0024] 本发明对使用的热塑性树脂的要求是在常温或略微加热条件下易于溶解于某种溶剂,在双螺杆挤出加工中易于拉条,在过滤分离碳纤维粉末后树脂和溶剂易于回收利用。经过试验我们认为以下聚合物或树脂适合于本发明的要求,可任选一种,它们是:聚苯乙烯(PS)、苯乙烯-丙烯腈无规共聚物(SAN树脂)、苯乙烯-顺丁烯二酸酐无规共聚物(SMA树脂)、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯无规共聚物(MS树脂)、聚碳酸酯(PC)、聚己内酰胺(尼龙6)、聚己二酸己二胺(尼龙66)等。前述热塑性树脂的良溶剂是指这种溶剂可以和热塑性树脂均匀混合形成分子分散的均相体系,从实际应用来说还希望热塑性树脂在这种溶剂中有较大的溶解度。判断溶剂对高聚物(热塑性树脂)溶解能力一般有三个原则即:“极性相近”原则、“内聚能密度或溶解度参数相近”原则、高分子-溶剂相互作用参数 χ_1 小于 $1/2$ 原则(参见《高聚物的结构与性能》科学出版社(1981版)第九章高分子溶液相关内容的详细解释)。热塑性树脂在本发明中起加工介质的作用,但不同的树脂品种和加工条件(加工温度、螺杆转速等)可能对碳纤维粉末的长径比产生影响。为便于生产和提高效率,挤出时混合粒料中碳纤维粉末的质量百分含量一般控制在 $40\%\sim 65\%$ 之间。

[0025] 本发明使用连续形式的碳纤维,碳纤维品种可以是聚丙烯腈基碳纤维、泥青基碳纤维、粘胶基碳纤维。本发明制备的碳纤维粉末平均长度在 $10\mu\sim 600\mu$ 之间,有很好的流动性。

[0026] 本发明第(2)步溶解粉状碳纤维热塑性树脂混合物粒料时可以在一个搅拌釜中进行,必要时可以搅拌或略微加热以促进热塑性树脂溶解,工业上过滤可以采用膜过滤(滤筒、滤袋)、金属筛网(如200目铜网)、滤布过滤,为减少碳纤维粉末上热塑性树脂残留,可用新鲜的溶剂淋洗几次,但一般情况下热塑性树脂残留小于百分之二不会影响碳纤维粉末的使用。过滤除去碳纤维粉末的溶液可经过一定的方式如蒸馏分离热塑性树脂和溶剂,回收的热塑性树脂和溶剂可再用于本发明碳纤维粉末的制备,因此本发明是一种节省资源的方法。

[0027] 本发明也是一种高效的碳纤维粉末制备方法,制备工艺简便、节能和降耗,还可降低工作环境的粉尘污染。尤其使用双螺杆挤出机的工艺很容易放大,如使用较大的双螺杆挤出机很容易达到每小时数百千克甚至上吨的生产效率。

[0028] 下面结合附图说明和具体实施方式对本发明进行详细说明。

附图说明

[0029] 图1为实施例1制得的碳纤维粉末分散形态的显微照片,放大倍数为200倍;

[0030] 图2为实施例1制得的碳纤维粉末聚集形态的显微照片,放大倍数为200倍;

[0031] 图3为实施例2制得的碳纤维粉末分散形态的显微照片,放大倍数为200倍;

[0032] 图4为实施例2制得的碳纤维粉末聚集形态的显微照片,放大倍数为200倍。

具体实施方式

[0033] 具体实施方式中采用的原料:

[0034] 苯乙烯-顺丁烯二酸酐无规共聚物(SMA树脂):上海华雯电子新材料有限公司产,顺丁烯二酸酐质量百分含量为18%, 230°C , 2.16kg 时熔体质量流动速率为 $8.0\text{g}/10\text{min}$ 。

[0035] 双酚A型聚碳酸酯(PC树脂):Sabic塑料公司产, 300°C , 1.2kg 时熔体质量流动速率为 $30\text{g}/10\text{min}$ 。

[0036] 连续碳纤维:西格里集团英国碳纤维公司产,SIGRAFIL C30,50K。

[0037] 实施例1

[0038] 在一螺杆直径 27mm ,长径比 $L/D=36:1$ 的啮合型双螺杆挤出机(德国Leistritz公司Micro27型)上从喂料口至出料口分十段设定料筒温度为 220°C , 230°C , 240°C , 250°C , 255°C , 260°C , 260°C , 260°C , 250°C , 240°C ,在温度达到设定温度并稳定后开启双螺杆主机,使双螺杆的转速为 180rpm ,用失重式喂料机从喂料口以 $4.0\text{kg}/\text{h}$ 的速率连续加入经干燥的SMA树脂,2股50K的连续碳纤维(SIGRAFIL C30)从双螺杆挤出机的中部开口(料筒第5段)引入,挤出料条经水冷、风干、切粒得到碳纤维粉末/SMA树脂的共混粒料。

[0039] 在一玻璃烧杯中称取上述共混粒料 10g 加入 200ml 丁酮使其溶解,用2#玻砂漏斗过滤除去溶剂丁酮,然后把盛有碳纤维粉末的玻砂漏斗放入 100°C 烘箱中干燥2小时,冷却后称量碳纤维粉末质量(扣除玻砂漏斗质量)为 5.29g ,因此上述共混粒料中碳纤维粉末质量百分含量为52.9%,得到的碳纤维粉末的显微照片如图1和图2,碳纤维粉末的平均长度约

300 μ 。

[0040] 实施例2

[0041] 在一螺杆直径27mm,长径比L/D=36:1的啮合型双螺杆挤出机(德国Leistritz公司Micro27型)上从喂料口至出料口分十段设定料筒温度为220 $^{\circ}$ C,230 $^{\circ}$ C,240 $^{\circ}$ C,250 $^{\circ}$ C,255 $^{\circ}$ C,265 $^{\circ}$ C,270 $^{\circ}$ C,270 $^{\circ}$ C,265 $^{\circ}$ C,260 $^{\circ}$ C,在温度达到设定温度并稳定后开启双螺杆主机,使双螺杆的转速为170rpm,用失重式喂料机从喂料口以4.0kg/h的速率连续加入经干燥的PC树脂,3股50K的连续碳纤维(SIGRAFIL C30)从双螺杆挤出机的中部开口(料筒第5段)引入,挤出料条经水冷、风干、切粒得到碳纤维粉末/PC树脂的共混粒料。

[0042] 在一玻璃烧杯中称取上述共混粒料10g加入200ml二氯甲烷使其溶解,用2#玻砂漏斗过滤除去溶剂二氯甲烷,然后把盛有碳纤维粉末的玻砂漏斗放入100 $^{\circ}$ C烘箱中干燥2小时,冷却后称量碳纤维粉末质量(扣除玻砂漏斗质量)为5.84g,因此上述共混粒料中碳纤维粉末质量百分含量为58.4%,得到的碳纤维粉末的显微照片如图3和图4,碳纤维粉末的平均长度约150 μ 。

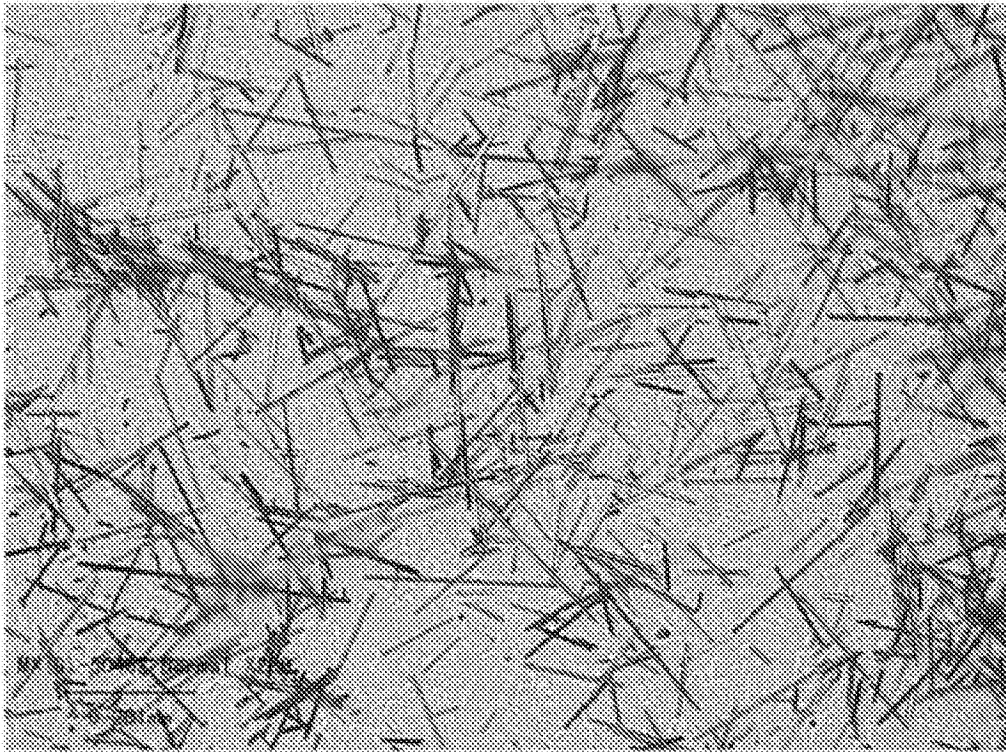


图1

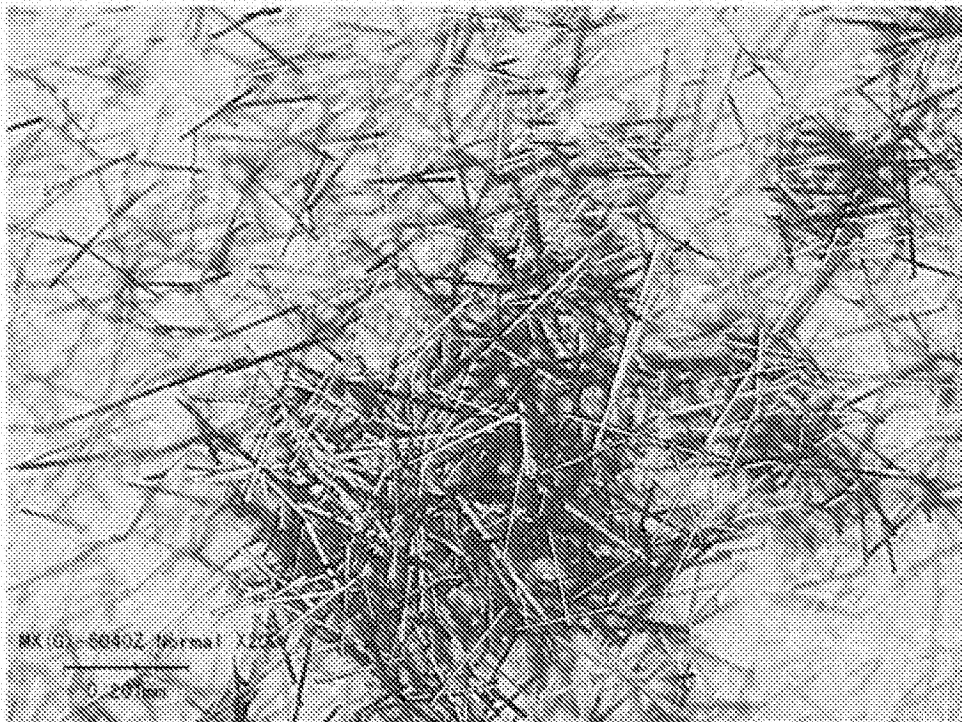


图2

