

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95145700

※申請日期：95.12.7

※IPC 分類：D01F 9/12

一、發明名稱：(中文/英文)

以芯鞘型熔融抽絲製造極微細碳纖維的方法 / MANUFACTURING METHOD FOR ULTRAFINE CARBON FIBER BY USING CORE AND SHEATH CONJUGATE MELT SPINNING

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三芳化學工業股份有限公司 / San Fang Chemical Industry Co., LTD

代表人：(中文/英文) 林孟經 / LIN MUN CHIN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

高雄縣仁武鄉鳳仁路 402 號 / 402, Feng-Jen Road, Jen-Wu Shiang, Kaohsiung Hsien, TAIWAN

國籍：(中文/英文) 中華民國 / TW

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 鄭國光 / CHENG, KUO KUANG

2. 董瑞鵬 / DONG, ZUI PENG

國籍：(中文/英文) 中華民國 / TW

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關極細微的碳纖維與活性碳纖維之製造方法，尤指以聚烯烴(Polyolefin)與含碳的聚合物(polymer)為鞘部及聚烯烴為芯部，利用芯鞘型(Sheath & Core)熔融抽絲方法直接抽絲成含碳前驅物(precursor)的芯鞘型纖維，在有溫度的環境下使芯鞘型纖維穩定化(stabilization)，最後在 N_2 氣體中，於 $600^{\circ}C-1500^{\circ}C$ 下，將穩定化芯鞘型纖維經高溫碳化處理成纖維細度為 $20\sim 800nm$ 之極微細碳纖維。前述所得極微細碳纖維可在 CO_2 、水蒸氣與空氣或其混合氣體中於 $600^{\circ}C-1500^{\circ}C$ 下使其活性化成為極微細活性碳纖維。前述所得極微細碳纖維也可再於Ar氣體中於 $1500^{\circ}C-3000^{\circ}C$ 下高溫石墨化處理得到極微細石墨碳纖維。

【先前技術】

碳纖維以其具有優越的機械特性、尤其以比強度、比彈性模數較高的特徵，正被廣用於航太用途、休閒器材、一般產業用途等方面。然而其性能隨著用途之不同而仍嫌不足，對需具有高強度、微細且質輕、導熱性及導電性良好、可廣泛運用於強化複合材料補強材、儲氫材料、鋰離子電池電極、超高電容器或過濾用途等高性能的微細碳纖維或活性碳纖維之開發的需求亦正日益增加著。

因此，以賦予機能性為目的而以微粒子等的形態混合不同種化合物至碳纖維內部的技術(日本特公昭61-58404號公報、特開平2-251615號公報、特開平4-272236號公報)或使各種樹脂與聚丙烯腈系聚合物混合的技術(日本特開平5-195324號公報、台灣專利公告編號561207)，再於真

空中使固態或氣態的原子或分子離子化並藉由電場加速使注入碳纖維之表層部，對表層構造進行改質的技術（日本特開平 3-180514 號公報）等均有提出專利申請著。

然而，對上述含有微粒子的碳纖維而言，微粒子以雜質異物散佈於單纖內部的全體內而作用著，在製絲及燒成步驟中常造成斷紗等，使成形性降低，成為使拉伸強度等機械特性降低的原因。另外，至於使壓縮強度提升的一種手段，已知降低正構成碳纖維之石墨結晶的尺度並提升石墨結晶間的剪斷強度或橫向強度是有效的，但若混合已含有金屬元素的微粒子時，則由於觸媒石墨化作用反而使結晶成長而亦有不利於壓縮強度的情形。

因此，以不採用微粒子而改質碳纖維之微細構造的目的，將各種樹脂混入聚丙烯腈系聚合物等方法雖被嘗試著，但欲得均勻的構造之碳纖維係困難的且常導致強度之降低。又，將雜質元素離子植入碳纖維並改質表質層之構造的技术，雖被認為有提升碳纖維之基本特性的功效，但需要在真空下的處理且未能製得微細碳纖維，並未達工業規模製造的地步。

又有以氣相生成法製造奈米級碳纖維的技術在台灣專利公告編號 73021 被提及，此種氣相生成法是於高溫時使含碳類氣體於金屬觸媒上熱分解而形成奈米碳纖維，利用此方法製得的奈米碳纖維，可利用極便宜的含碳類氣體原料來生產奈米級架構的極細碳纖維，且可以一種單一步驟的製程製得。此種氣相成長法又可稱為化學氣相沈積法(CVD)，但其製造時間長，產量少，尚需改良製法。

日本群馬大學大谷朝男(Asao Oya)教授發表於日本機能材料 2000 年 4

月號(vol. 20, No. 4, Page 20-26)之極細碳纖維的開發技術，其利用可碳化及熱易分解的聚合物以溶劑混摻成微粒，結合熔融抽絲及碳化的方法以製備極細碳纖維，其方法是以溶劑將可碳化聚合物溶解在溶劑中後再於可包覆於表面的另一聚合物溶液中形成微米大小顆粒，原料需先經過溶劑處理加工，製作過程複雜且易有環境污染問題產生。至於極細碳纖維之製備方面，前述大谷朝男教授在 2000 年發表的聚合物以溶劑混摻熔融抽絲法，係利用混摻可碳化及熱易分解的聚合物，形成微粒再以熔融抽絲及碳化的方法來製備微細碳纖維，藉由溶劑製出小於數微米大小的酚醛聚合物，使包覆於聚乙烯聚合物內，除去溶劑形成酚醛-聚乙烯聚合物微珠。利用小於數微米大小的微珠、聚乙烯以 3:7 之重量比例，以 150°C 熔融混合後經熔融方式抽絲，此纖維使於酸性的環境下穩定化，用氨水中和、去離子水洗及乾燥等，如此而得的穩定化纖維具有數十微米之纖維直徑，最後於 600°C 氮氣下碳化 10 分鐘，此種碳纖維經碳化後將聚乙烯分解而留下一束酚醛樹脂衍生的極細碳纖維，纖維直徑約為 200-250 奈米。此法須用溶劑將聚合物溶解後再使包覆於另一聚合物溶液中，而後除去溶劑形成微米大小顆粒，原料需先經過溶劑處理加工，生產過程複雜且易有環境污染問題。

日本公開特許公報特開 2001-73226 揭示酚醛系極細碳纖維製法，其以酚醛樹脂與聚乙烯於混練溫度 120°C-160°C 下混合一段時間後形成塑膠粒，而後以 120°C-200°C 熔融紡絲成纖維為最佳製法，並於酸性環境 96°C 下浸漬 24 小時後，用氨水中和、去離子水洗及乾燥等，如此而得的穩定化纖維具有數十微米之纖維直徑，最後於氮氣下 600°C 碳化 10 分鐘，留下一束

酚醛樹脂衍生的極細碳纖維。此方式須於酚醛樹脂與聚乙烯混練時需有一段混練時間，例如酚醛樹脂與聚乙烯約 100g 時其混練時間約 50 分鐘。

【發明內容】

為解決上述習知技術之缺點（產量少、生產步驟複雜且使用溶劑、生產時間較長、生產成本較高），經精心研究及檢討，發現以聚烯烴與含碳的聚合物為鞘部及聚烯烴為芯部，利用芯鞘型熔融抽絲方法直接抽絲成含碳前驅物的芯鞘型纖維（參閱第 1 圖），在有溫度的環境下使芯鞘型纖維穩定化，最後在 N_2 中於 $600^\circ C - 1500^\circ C$ 下，將穩定化芯鞘型纖維經高溫碳化處理成纖維直徑為 20 ~ 800 nm 之極微細碳纖維。前述所得極微細碳纖維可在 CO_2 、水蒸氣與空氣或其混合氣體中於 $600^\circ C - 1500^\circ C$ 下使其活性化成為極微細活性碳纖維。前述所得極微細碳纖維也可再於 Ar 氣體中於 $1500^\circ C - 3000^\circ C$ 下高溫石墨化處理得到極微細石墨碳纖維，因此發展出利用芯鞘熔融抽絲方法之更有效率的極微細碳纖維製造技術。

第 1 圖的芯鞘型纖維係以二種及/或以上的聚合物分別由具有芯鞘形噴絲口的芯及鞘經予熔融擠壓出形成芯鞘型纖維，其斷面圖視用於芯/鞘的聚合物量，可為 90 重量% ~ 10 重量% 至 10 重量% ~ 90 重量% 之範圍，斷面圖形狀可為同心圓、偏心圓、三片葉狀等形狀。

前述含碳的聚合物包含聚酚醛 (Phenol-Formaldehyde; PF)、熱塑性聚丙烯腈系聚合物 (Thermoplastic Polyacrylonitrile; TPAN)、熱塑性聚乙烯醇 (Thermoplastic Polyvinyl alcohol; TPVA)、聚氯乙稀 (Polyvinyl chloride; PVC)、中間相瀝青 (mesophase pitch; MP) 等聚合物。

前述聚烯烴，通常可採聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚甲基戊烯或含烯烴之共聚物等聚烯烴類。

一般可供抽絲成酚醛纖維者，係採用數目平均分子量 500~2000 之酚醛樹脂，通常可經濕式紡絲或乾式紡絲而得未硬化的酚醛纖維，但不易以熔融抽絲製得未硬化的酚醛纖維，因熔融抽絲時容易斷絲。未硬化的酚醛纖維而後在例如於鹽酸、磷酸、硫酸等酸性觸媒與例如甲醛、聚甲醛、三口喙口山(trioxane)、四口喙口山(tetraoxane)等醛類之混合水溶液中硬化處理，或使於上述混合水溶液中未硬化的酚醛纖維之外層部分預硬化，接著以諸如氨水、六亞甲基四胺、尿素、氫氧化鉀等鹼性水溶液使中和纖維而得硬化酚醛纖維。通常，上述酸性觸媒、鹼性水溶液、醛類，係各自採用鹽酸、氨水、甲醛。又，硬化酚醛纖維其本身為不溶性，而且含碳率高，可適用作碳纖維用的前驅物纖維。

可用於本發明方法之含碳的聚合物中的聚酚醛樹脂(PF)其數目平均分子量 2000~10000，需與容易熔融抽絲的聚烯烴同時利用芯鞘型熔融抽絲方法直接抽絲成未穩定化的酚醛聚烯烴芯鞘型纖維。

由於單獨以石油系或碳系瀝青、等向性或異向性瀝青進行抽絲時，通常受空氣阻力的影響，欲製得纖維直徑在 $5\mu\text{m}$ 以下的含碳前驅物纖維是較難的。其原因在於瀝青的黏度對溫度相依性較大所致，由噴絲孔吐出的瀝青因急速的細化，即使充分控制抽絲時的冷風溫度，亦大大的影響抽絲原料之瀝青的黏度變異，極容易引起斷紗。因此瀝青系原料係較難如高分子般可予拉伸，常需抽絲成 $5\sim 15\mu\text{m}$ 的低纖度，因此噴絲孔吐出量較小，噴

絲孔背壓亦較一般的高分子為低。因此若有高黏度的雜質時，常容易引起噴絲孔阻塞現象。因此為防範此現象，需去除粗原料的石油系或碳系重油中之高黏度雜質。雖然供作抽絲原料的瀝青在去除雜質固形份後，但仍在蒸餾、中間相瀝青化等的加熱處理或氧化處理等經時變化引起抽絲原料瀝青之高黏度，仍引起噴絲孔阻塞現象而使斷紗。因此，以中間相瀝青為抽絲原料或可解決上述問題點。

適用於本發明方法之含碳的聚合物中的中間相瀝青，可由煤焦油在鎳鉬系觸媒之存在下，吹入氫氣使在 400°C 反應 120 分鐘。對所得的氫化煤焦油以 1 μ m 濾網過濾，去除固形物後在 350°C 蒸餾，可得氫化瀝青。其次在 520°C、17mmHg 熱處理 7 分鐘，而得中間相瀝青。適用於碳纖維用前驅物纖維的中間相瀝青，可採用軟化點為 235~267°C，甲苯不溶物含量為 73.1 重量%以上，異向性量 85~90.1% 的中間相瀝青。

在製備微細碳纖維時，長久以來其製程方面或有以微粒子等的形態混合不同種化合物至碳纖維內部的技術、或有使各種樹脂與聚丙烯腈系聚合物混合的技術，或有植入雜質元素離子於碳纖維並改質表質層之構造的技術，或有氣相生成法製造奈米級碳纖維的技術，或單獨以石油系或碳系瀝青、等向性或異向性瀝青進行抽絲時，較難製得纖維直徑在 5 μ m 以下的含碳前驅物纖維，或以溶劑製備酚醛樹脂與聚乙烯可碳化聚合物微米顆粒，或以酚醛樹脂與聚乙烯混練長時間後以熔融抽絲或乾式抽絲及碳化的方法以製備極細碳纖維，但有產量少、生產步驟複雜且使用溶劑、生產時間較長、生產成本較高等的製程缺點，並不適用。

為此，本發明乃採各種製程的優點，使能以由聚烯烴聚合物與含碳之聚合物為鞘部及聚烯烴聚合物為鞘部，直接用芯鞘型抽絲模式連續抽出含碳前驅物的芯鞘纖維，不用再經溶劑製備或混練長時間的問題。在有溫度環境下使芯鞘纖維穩定化，最後在 N_2 氣體下，於 $600^{\circ}C-1500^{\circ}C$ 下，將穩定化芯鞘纖維經高溫碳化處理將聚烯烴分解而留下含碳前驅物樹脂衍生的直徑為 $20\sim 800nm$ 之極微細碳纖維。

對可供作含碳前驅物之聚合物，有熱塑性聚酚醛、熱塑性聚丙烯腈系聚合物、熱塑性聚乙烯醇、聚氯乙烯、中間相瀝青等視必要予以組合作為鞘材，使此等含碳的聚合物利用芯鞘熔融抽絲方法直接抽成含碳前驅物的芯鞘纖維，於鞘材部份為由含碳聚合物與聚烯烴聚合物利用直接熔融混摻模式，形成原纖維-基質 (fiber-matrix) 形態(參閱第2圖)，含碳的聚合物為原纖維部分(第2圖中的21)，聚烯烴為基質部分(參閱第2圖中的22)。而芯材則由聚烯烴聚合物組成(參閱第2圖中的23)，因其具有容易熔融抽絲而且不容易斷絲之優點，使具支撐芯鞘型纖維的強度，避免芯鞘型纖維提早斷裂。對此芯鞘纖維在有溫度的環境中使芯鞘纖維穩定化，最後在 N_2 惰性氣體下，於 $600-1500^{\circ}C$ 下，將穩定化芯鞘纖維經高溫碳化後將聚烯烴分解而留下含碳的聚合物衍生的極微細碳纖維，若再經 CO_2 、水蒸氣與空氣或其混合氣體環境於 $600-1500^{\circ}C$ 下，則可形成極微細活性碳纖維。

前述芯鞘型熔融抽絲時的鞘材部分對芯材部分之使用量設在20重量%~80重量% 至80重量%~20重量% 範圍內為宜，鞘材部分的含碳聚合物與聚烯烴聚合物之使用重量比例設在1:5至3:2之範圍內為宜。

藉由本發明方法，對由含碳前驅物的聚合物與聚烯烴聚合物組成的鞘材部份及由聚烯烴聚合物組成的芯材部分，直接利用熔融芯鞘型抽絲方式，可製得鞘材部分含有極細碳前驅物的芯鞘型纖維，為製造極細碳纖維的基本材料。

【實施內容】

實施例 1

使用聚酚醛樹脂(Dynea 公司製品, 固體片狀酚醛樹脂, 數目平均分子量 3000)、聚乙烯樹脂(卡達石化公司 (QATAR PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED), Lotrene, 固體粒狀低密度聚乙烯)及聚丙烯樹脂(福聚股份有限公司製品, 福聚烯 Pro-fax PT231, 固體粒狀聚丙烯均聚物)利用芯鞘型熔融抽絲方法, 以芯鞘型噴絲嘴之熔融抽絲溫度設定為 205°C、抽絲速度設定為 400m/min, 原料混合重量比例設定為鞘材部分成分(50 重量%): 聚酚醛 20 重量% + 聚乙烯 30 重量%與芯材部分成分(50 重量%): 聚丙烯 50 重量% 之條件下直接進行芯鞘熔融抽絲, 而後將芯鞘型纖維浸以 18% 甲醛水溶液與 12% 鹽酸水溶液中於 95°C 下使其形成穩定化(交聯)芯鞘型纖維, 用氨水中和、水洗及乾燥等, 最後再行高溫碳化處理, 在 N₂ 氣體下, 於 800°C 進行碳化處理 1 小時後形成極微細碳纖維, 纖維直徑為 100-600 nm。所得的極微細碳纖維之電子顯微鏡照片, 纖維直徑為 100-600nm (參閱第 3 圖)。再於 1000°C 下熱處理時導入水蒸汽, 可製得具有極細微多孔的極微細活性碳纖維。

實施例 2

使用中間相瀝青（三菱瓦斯股份有限公司（Mitsubishi Gas Chemical Co.）製品 AR, 固體粒狀）及聚丙烯（Pro-fax PT231, 固體粒狀）利用芯鞘型熔融抽絲方法，以芯鞘型噴絲嘴之熔融抽絲溫度設定為 310°C、抽絲速度設定為 500m/min，原料混合重量比例設定為鞘材部分成分(60 重量%)：中間相瀝青 25 重量% + 聚丙烯 35 重量% 與芯材部分成分(40 重量%)：聚丙烯 40 重量% 之條件下進行芯鞘型熔融抽絲，芯鞘型纖維再以 60-200°C 條件下進行拉伸穩定化處理，最後再行高溫碳化處理，在 N₂ 氣體下，於 1000°C 碳化形成極微細碳纖維，纖維直徑為 20-400nm。所得的極微細碳纖維之電子顯微鏡照片，纖維直徑為 130nm（參閱第 4 圖）。此極微細碳纖維可再於 Ar 氣體中於 2500°C 下高溫石墨化處理得到極微細石墨碳纖維。

依本發明方法，由於製程步驟簡化，可價格低廉的大量生產極微細碳纖維與極微細活性碳纖維，具有高強度、質輕、導熱性良好及高的導電性，纖維細度可達 20 - 800nm，可廣泛運用於強化複合材料補強材、儲氫材料、鋰離子電池電極及超高電容器等製品，另過濾功能良好，極具有產業上的可利用性。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為本發明方法製得的極微細碳纖維之芯鞘型纖維的斷面示意圖。

第 2 圖為本發明方法製得的極微細碳纖維之芯鞘型纖維中的鞘部份及蕊部份之斷面示意圖。

第3圖為以本發明方法之一實施例製得的極微細碳纖維之電子顯微鏡照片圖。

第4圖為以本發明方法之另一實施例製得的極微細碳纖維之電子顯微鏡照片圖。

【主要元件符號說明】

21 鞘材中的原纖維部分

22 鞘材中的基質部分

23 芯材

五、中文發明摘要：

提供一種極細微的碳纖維與活性碳纖維之製造方法，尤指以聚烯烴 (Polyolefin) 與含碳的聚合物 (polymer) 為鞘部及聚烯烴為芯部，利用芯鞘型 (Sheath & Core) 熔融抽絲方法直接抽絲成含碳前驅物 (precursor) 的芯鞘型纖維，在有溫度的環境下使芯鞘型纖維穩定化 (stabilization)，最後在惰性氣體中，於 600°C-1500 °C 下，將穩定化芯鞘型纖維經高溫碳化處理成纖維直徑為 20~800 nm 之極微細碳纖維，而後也可在 CO₂、水蒸氣與空氣或其混合氣體中於 600°C-1500 °C 下使其活性化成為極微細活性碳纖維。

六、英文發明摘要：

Disclosure is to provide a manufacturing method for ultrafine carbon fiber by using core and sheath conjugate melt spinning, sheath and core type filament of carbon containing precursor can be directly spun by using polyolefin and carbon containing polymer as sheath material and also polyolefin as core material in sheath and core conjugate melt spinning. The sheath and core type filament of carbon containing precursor put under temperature condition to stabilize, finally in the N₂ atmosphere to allow the stabilized sheath and core type filament to undergo high temperature carbonization treatment into ultrafine carbon fiber of diameter 20~800nm. The ultrafine carbon fiber obtained can be activated in the atmosphere of CO₂、steam and air or their mixture under temperature of 600°C-1500°C to get activated ultrafine carbon fiber.

十、申請專利範圍：

1. 一種以芯鞘型熔融抽絲製造極微細碳纖維的方法，其特徵在於將由含聚酚醛、熱塑性聚丙烯腈系聚合物、熱塑性聚乙烯醇、聚氯乙烯、中間相瀝青而成的群體選出的一種以上含碳的聚合物與聚烯烴聚合物作為鞘材部成分，並以聚烯烴聚合物作為蕊材部成分進行芯鞘型熔融抽絲，前述芯鞘型熔融抽絲時的鞘材部分對蕊材部分之使用量設在 20 重量% ~80 重量% 至 80 重量% ~20 重量% 範圍內，所得的芯鞘型纖維經穩定化工程形成穩定化芯鞘型纖維，最後在惰性氣體下 600~1500°C 高溫碳化處理，形成直徑為 20 - 800nm 的極微細碳纖維而成。
2. 如請求項 1 所述的方法，其中該聚烯烴聚合物係自聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚甲基戊烯及含烯烴之共聚物而成的群體選出的一種以上者。
3. 如請求項 1 所述的方法，其中該所得的極微細碳纖維可再經高溫熱處理的同時導入 CO₂、水蒸氣與空氣或其混合氣體而形成極微細活性碳纖維。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

電子顯微鏡照片圖

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：