

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202291202** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2022.07.12

(51) Int. Cl. *D01F 9/12* (2006.01)
C01B 32/00 (2017.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.10.19

(54) **ИЗГОТОВЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С ВЫСОКИМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

(31) 62/916,680; 62/925,672

(32) 2019.10.17; 2019.10.24

(33) US

(86) PCT/CA2020/051403

(87) WO 2021/072559 2021.04.22

(71) Заявитель:
ТЭНГОЛД ИНК. (CA)

(72) Изобретатель:
Чэнь Вэйсин (CA)

(74) Представитель:
Хмара М.В. (RU)

(57) Способ изготовления углеродных волокон, включающий стадии: (a) плавления твердых асфальтенов в герметичном сосуде; (b) формования расплавленных асфальтенов для изготовления сырых волокон; (c) стабилизации сырых волокон; (d) карбонизации стабилизированных сырых волокон; и (e) необязательной графитизации карбонизированных волокон.

A1

202291202

202291202

A1

ИЗГОТОВЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С ВЫСОКИМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

ОБЛАСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0001] Представленное изобретение касается способа изготовления углеродных волокон.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0002] Углеродные волокна (УВ или графитовые волокна) представляют собой нити или филаментные углеродсодержащие материалы диаметром, как правило, около 5–10 мкм и состоят в основном из атомов углерода, по меньшей мере, на 50 масс.%. Углеродные волокна широко используются в аэрокосмической промышленности, гражданском строительстве, военной промышленности, автоспорте и спортивных товарах благодаря своим многочисленным преимуществам, включая высокую жесткость, высокую прочность на растяжение, малый вес, высокую химическую стойкость, устойчивость к высоким температурам и низкое тепловое расширение.

[0003] Углеродные волокна, как правило, изготавливаются с использованием двух основных способов: либо с использованием полиакрилонитрила (ПАН), либо из пека. Пек является продуктом перегонки углеродсодержащих материалов, таких как растения, сырая нефть и уголь. Пек является изотропным, но его можно сделать анизотропным путем термической обработки. Однако наиболее важным материалом в изготовлении углеродного волокна является мезофазный пек благодаря его способности плавить анизотропный мезофазный пек без разрушения нити. Мезофазный пек образует термотропные кристаллы, которые позволяют пеку организовываться и образовывать линейные цепи без использования натяжения.

[0004] Мезофазный пек получают путем полимеризации изотропного пека до более высокой молекулярной массы. Преимущество изготовления углеродных волокон на основе пека по сравнению с углеродными волокнами из ПАН заключается в том, что углеродные волокна на основе пека не требуют постоянного натяжения волокон на всех стадиях обработки.

[0005] Было обнаружено, что углеродные волокна на основе пека имеют более листовидную кристаллическую структуру, в отличие от углеродных волокон на основе ПАН, которые являются более зернистыми. Существует шесть основных стадий изготовления углеродных

волокон из пека: 1) формование из расплава, 2) окисление, 3) карбонизация, 4) графитизация, 5) обработка поверхности и б) шлихтовка.

[0006] Формование из расплава представляет собой способ формирования волокон путем быстрого охлаждения расплава. Благодаря быстрой скорости охлаждения мезофазный пек может стать высокоориентированным. Мезофазный пек можно формовать из расплава, но из-за его характеристик текучести этот процесс трудно выполнить надежно. Вязкость мезофазного пека является более чувствительной к температуре, чем другие материалы, формованные из расплава. Поэтому при создании волокон на основе пека необходимо тщательно контролировать температуру и скорость теплопередачи.

[0007] Окисление используется для поперечного сшивания молекул до точки, где волокна не плавятся или не сливаются вместе. Как правило, его проводят при температуре от 200 °С до 400 °С в течение нескольких часов на воздухе. Данная стадия является чрезвычайно важной, поскольку она позволяет получать волокна, стабильные при высоких температурах карбонизации и графитизации. Без поперечного сшивания, волокна вышли бы из строя на данных стадиях процесса.

[0008] Карбонизация достигается путем нагревания волокон до высоких температур, как правило, от примерно 1000 °С до примерно 2000 °С, в инертной бескислородной атмосфере. На данной стадии из волокон удаляется большая часть примесей (например, водород, кислород, азот), оставляя в основном кристаллический углерод в основном в гексагональных кольцах.

[0009] Графитизация представляет собой процесс обработки волокон при высоких температурах с целью улучшения выравнивания и ориентации кристаллических областей вдоль основных осей волокон. Наличие кристаллических областей, выровненных, сложенных и ориентированных вдоль главной оси волокна, повышает общую прочность и жесткость углеродных волокон. Для получения углеродных волокон с более высоким модулем и более высоким содержанием углерода, графитизацию проводят при более высоких температурах, вплоть до 3000 °С.

[0010] Обработка поверхности может применяться для улучшения адгезии углеродных волокон к связующим матрицам для изготовления композиционных материалов. И, наконец, шлихтовка углеродного волокна включает покрытие обработанной поверхности углеродных

волокон полимерами, для предотвращения разрушения отдельных нитей, улучшения работы с очень тонкими углеродными нитями и обеспечения совместимости с процессом формования.

[0011] Высокая прочность углеродных волокон объясняется шестью основными процессами, описанными выше. Высокий уровень кристаллических областей позволяет волокнам выдерживать большие напряжения. Данные кристаллические области образуются в процессе формования из расплава; кристаллы представляют собой жесткие области, которые не деформируются легко при приложении внешнего напряжения.

[0012] Асфальтены представляют собой молекулярные вещества, содержащиеся в углеродистых материалах, таких как битум или сырая нефть, или уголь, вместе со смолами, ароматическими углеводородами и насыщенными веществами. Асфальтены имеют сложную молекулярную структуру, включающую ароматические мультициклические структуры, окруженные алифатическими цепями и гетероатомами, которые, как правило, нерастворимы в легких n-алканах (таких как n-пентан, nC_5 или n-гептан, nC_7), но растворимы в ароматических растворителях, таких как толуол. Их молекулярные массы, как правило, находятся в диапазоне от 400 ед. до 1500 ед., хотя средние и максимальные значения трудно определить из-за агрегации молекул в растворе. Асфальтены состоят в основном из углерода, водорода, азота, кислорода и серы, а также следовых количеств ванадия, никеля и железа. Соотношение C:H составляет приблизительно 1:1.2, в зависимости от источника асфальтенов.

[0013] Асфальтены являются основным компонентом прекурсоров на основе пека для углеродных волокон. Например, асфальтены составляют более 80 масс.% от общего количества нефтяного пека Ashland 260, который является торговой маркой высококачественного предшественника пека для углеродных волокон.

[0014] Чистые асфальтены представляют собой стеклообразные твердые вещества и могут быть легко измельчены в порошок при температуре окружающей среды. Попыток изготовления углеродных волокон из чистых твердых асфальтенов не предпринималось. Известно получение углеродных волокон из асфальтенов, полученных при переработке тяжелой нефти, при этом жидкофазный поток асфальтенов комнатной температуры, содержащий от примерно 60% до примерно 70% асфальтенов, вводят через фильеру для получения нитей на основе углерода. В случае наличия твердых асфальтенов является необходимой стадия растворения твердофазного потока асфальтенов в растворителе для

получения раствора асфальтенов перед введением содержащей асфальтены жидкой фазы через фильеру для получения нитей на основе углерода. В последнем случае твердофазный поток асфальтенов перед растворением в растворителе содержит от примерно 60% до примерно 90% асфальтенов в расчете на общую массу твердофазного потока асфальтенов, принятую за 100% по массе.

[0015] Также известно использование электроформования для получения из асфальтена волокон микрометрового размера, как сплошных, так и полых; однако дальнейшая обработка для достижения высоких механических свойств не проводилась. Такая обработка является обязательной стадией для достижения углеродными волокнами необходимых механических свойств для изготовления композитных материалов. Кроме того, волокна после электроформования выглядят короткими, изогнутыми, полыми и разветвленными. Данные дефекты не отвечают основным требованиям, предъявляемым к углеродным волокнам для конструктивных применений.

[0016] Указанная дополнительная информация приводится с целью сделать известной информацию, которая, по мнению заявителя, может иметь отношение к представленному изобретению. Никакое допущение не обязательно подразумевается и не должно толковаться как то, что любая из предшествующей информации представляет собой предшествующий уровень техники, противоречащий представленному изобретению.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0017] Представленное изобретение касается способа изготовления углеродных волокон путем формования из расплава твердых асфальтенов, которые предпочтительно могут быть асфальтенами, отбракованными при деасфальтизации исходного битума или сырой нефти с помощью растворителя. Сырье может подвергаться термическому или нетермическому крекингу. Затем сформованные из расплава углеродные волокна обрабатывают для достижения желаемых механических свойств.

[0018] В одном аспекте, изобретение включает способ изготовления углеродных волокон, включающий стадии:

- (а) плавления твердых асфальтенов путем нагревания в герметичном сосуде и повышения давления в сосуде с использованием инертного газа;
- б) введения расплавленных асфальтенов в фильеру для получения сырых волокон;

с) стабилизации сырых волокон жидкостью или газом для предварительной обработки поверхности сырых волокон для избежания возможного сплавления волокон во время последующей термической обработки; и

д) термической обработки поверхностно обработанных сырых волокон.

В некоторых вариантах осуществления, сырое волокно может быть получено с желаемым диаметром волокна путем регулирования скорости вытягивания и диаметра фильеры.

[0019] Варианты осуществления представленного изобретения, в целом направлены на способы изготовления углеродных волокон непосредственно из твердых асфальтенов без необходимости получения жидкого потока, содержащего асфальтены, и подачи жидкого потока в фильеры для получения волокон на основе углерода. В частности, для растворения асфальтенов растворители не требуются.

КОРОТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0020] Дальнейшее подробное описание изобретения, кратко описанное выше, будет следовать со ссылкой на следующие чертежи конкретных вариантов осуществления изобретения. На чертежах изображены только типичные варианты осуществления изобретения, и поэтому их не следует рассматривать как ограничивающие его объем. Чертежи не обязательно соответствуют масштабу, и в некоторых случаях пропорции могли быть преувеличены, чтобы более четко изобразить определенные особенности. На чертежах:

[0021] Фигура 1 представляет собой диаграмму, показывающую взаимосвязь между скоростью намотки катушки и диаметром нити из асфальтенового сырья (называемого сырым волокном), установленную с использованием оборудования для формования из расплава для изготовления нити из асфальтена.

[0022] Фигура 2 представляет собой тепловой поток - температурную диаграмму асфальтенового сырья с термообработкой и без нее при 260 °C в течение 1 часа в азоте.

[0023] Фигура 3 представляет собой диаграмму, демонстрирующую влияние времени выдержки расплава асфальтенов перед введением в фильеры для получения сырого волокна на прочность на растяжение углеродных волокон после стабилизации при 350 °C в течение 2 часов на воздухе и карбонизации при 800 °C в азоте в течение 2 часов.

[0024] Фигура 4 представляет собой диаграмму спектров FTIR-ART (инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье с дополнением в виде нарушенного полного отражения), показывающую нарушенный инфракрасный луч в качестве сигнала интерферограммы после обработки сырых волокон с помощью следующих способов/стадий: Верхний спектр: сырое волокно, полученное из асфальтенов, после вымачивания в 17% азотной кислоте в течение 10 минут, средний спектр: сырое волокно, полученное из асфальтена после вымачивания в 17% азотной кислоте в течение 10 минут и тщательной промывки в деионизированной; нижний спектр: сырое волокно, полученное из асфальтена, без какой-либо обработки.

[0025] Фигура 5 представляет собой диаграмму прочности на разрыв углеродных волокон после процедуры стабилизации и карбонизации, проведенной при 350 °С в течение 2 часов на воздухе и при 800 °С в течение 2 часов в азоте, соответственно. Сырые волокна предварительно обрабатывали при 150 °С в течение различного времени на воздухе перед проведением указанных выше процедур стабилизации и карбонизации.

[0026] Фигура 6 представляет собой диаграмму модуля упругости углеродных волокон после процедуры стабилизации и карбонизации, проведенной при 350 °С в течение 2 часов на воздухе и при 800 °С в течение 2 часов в азоте, соответственно. Сырые волокна предварительно обрабатывали при 150 °С в течение различного времени на воздухе перед проведением указанных выше процедур стабилизации и карбонизации.

[0027] Фигура 7 представляет собой диаграмму прочности на растяжение углеродных волокон после процедуры стабилизации при 350 °С в течение двух часов на воздухе и 1-ой стадии карбонизации при различных температурах в азоте в течение двух часов и 2-ой стадии карбонизации при 800 °С в течение 2 часов в азоте.

[0028] Фигура 8 представляет собой диаграмму прочности при растяжении углеродных волокон после процедуры стабилизации при 350 °С в течение двух часов на воздухе и процедуры карбонизации при различных температурах в течение двух часов в азоте.

[0029] Фигура 9 представляет собой диаграмму прочности на растяжение углеродных волокон после процедуры стабилизации при 350 °С в течение двух часов на воздухе и процедуры карбонизации при различных температурах в азоте в течение двух часов.

[0030] Фигура 10 представляет собой диаграмму модуля упругости углеродных волокон после процедуры стабилизации при 350 °С в течение двух часов на воздухе и процедуры карбонизации при различных температурах в азоте в течение двух часов.

[0031] Фигура 11 представляет собой изображение излома поперечного сечения углеродного волокна после процедуры карбонизации при 800 °С в течение 8 часов.

[0032] Фигура 12 показывает температуру формования из расплава того же асфальтенового сырья, которое было предварительно обработано при различных температурах до 350 °С в течение 2 часов в среде азота перед формованием из расплава в сырое волокно. Обработка повысила температуру формования из расплава для изготовления сырых волокон. Следует отметить, что сырье, использованное в данном исследовании, отличается от сырья, использованного для исследования, показанного на фигуре 2.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[0033] Описание представленного изобретения было представлено в целях иллюстрации и описания, но оно не предназначено быть исчерпывающим или ограничивающим изобретение в раскрытой форме. Специалистам в данной области техники будут очевидны многие модификации и вариации, не выходящие за рамки объема и сущности изобретения. Варианты осуществления были выбраны и описаны для лучшего объяснения принципов изобретения и практического применения, а также для того, чтобы другие специалисты в данной области техники могли понять изобретение для различных вариантов осуществления с различными модификациями, подходящими для конкретного предполагаемого использования. В той степени, в которой приведенное ниже описание относится к конкретному варианту осуществления или конкретному применению изобретения, оно предназначено только для иллюстрации и не ограничивает заявленное изобретение.

[0034] Используемый в данном документе термин «углеродное волокно» касается любой нити или волокна, содержащего по меньшей мере 50% (по массе) элементарного углерода, с диаметром нити или волокна менее 0,1 мм, которым можно управлять для достижения либо более высокой силы, либо напряжения до разрушения. Термин «волокно» может быть заменен как «волокнистая масса».

[0035] Твердые асфальтены для изготовления углеродных волокон должны относиться к твердым осадкам, полученным путем добавления растворителя, такого как n-алкан

(например, н-пентан, nC_5 или н-гептан, nC_7), в битум или сырую нефть. Данный способ известен специалистам в данной области как сольвентная деасфальтизация, он является хорошо известным и не нуждается в дополнительном описании. Указанный способ деасфальтизации может применяться непосредственно к битуму и сырой нефти или после некоторых процессов термической конверсии или крекинга и приводит к образованию твердых асфальтенов, нерастворимых в выбранном растворителе. Асфальтены имеют свойства и состав, описанные выше и хорошо известны специалистам в данной области техники.

[0036] Представленное изобретение касается способа изготовления углеродных волокон с использованием твердых асфальтенов в качестве углеродных прекурсоров. В таблице 1 приведены типичные составы твердых асфальтенов из различных источников. Варианты осуществления раскрытых в данном документе способов могут применяться к асфальтенам из любых источников при условии, что асфальтены находятся в твердой фазе. Предпочтительно, асфальтены не содержат существенного количества твердых частиц с температурой плавления выше, чем примерно $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ или с размером более, чем примерно 1 мкм. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления, для получения углеродных волокон с улучшенными механическими свойствами могут быть предпочтительны прекурсоры асфальтенов, содержащие относительно меньше серы, кислорода, любых металлических частиц и мелких нерасплавленных частиц.

Таблица 1: Химический состав асфальтенов из различных источников

Источник	C	H	N	S
Athabasca (Канада) промышленные нерастворимые вещества C5	82,1	7,9	1,1	5,6
Athabasca нерастворимые вещества C5	82	7,6	1,4	7,6
Athabasca нерастворимые вещества C7	81,5	7,5	1,5	8,1
Cold Lake (Канада) нерастворимые вещества C7	77,9	7,5	1,5	8,2
Maya (Мексика) нерастворимые вещества C7	82,1	7,7	1,4	7,4
Safaniya (Саудовская Аравия) нерастворимые вещества C7	82,4	7,3	1,2	7,7
Venezuelan нерастворимые вещества C7	81,5	7,6	2	5,6

[0037] Углеродные волокна, полученные описанными в данном документе способами, могут достигать высокой прочности. Прочность углеродных волокон очень чувствительна к диаметру углеродных волокон. Диаметр углеродных волокон, полученных описанными в данном документе способами, может быть больше, чем диаметр коммерчески доступных углеродных волокон предшествующего уровня техники, который, как правило, составляет менее 10 мкм и в основном находится в диапазоне от 5 до 7 мкм. В отличие от этого, диаметр углеродных волокон, полученных в данном документе, может находиться в диапазоне от 10 до 16 мкм. Указанные волокна могут быть испытаны для демонстрации влияния термической обработки на механические свойства углеродных волокон, изготовленных с использованием чистых твердых асфальтенов в качестве прекурсоров углерода.

[0038] В некоторых вариантах осуществления, твердые асфальтены добавляются в герметичную камеру, и затем плавятся под давлением в инертной атмосфере. Например, в одном варианте осуществления, асфальтены могут быть расплавлены при температуре примерно 190 °С и подвергнуты давлению от примерно 0 до примерно 1000 кПа, предпочтительно от примерно 200 до примерно 600 кПа, и более предпочтительно примерно 400 кПа с использованием газообразного азота. На дне камеры может быть расположена фильера подходящего размера, например, может использоваться фильера диаметром 150 мкм. Асфальтеновые нити могут быть вытянуты из фильеры и намотаны на вращающуюся катушку, такую как катушка диаметром 20 см. Скорость вращения катушки предпочтительно регулируется. Диаметр асфальтеновой нити или сырого волокна находится в обратной зависимости от скорости вращения катушки, как показано на фигуре 1.

[0039] Соответствующие температура и давление для формования из расплава могут быть изменены в зависимости от температуры и времени пребывания асфальтенов в камере плавления перед формованием в углеродные волокна. В одном варианте осуществления, сыпучие асфальтены могут выдерживаться при температуре примерно 260 °С в течение одного часа в азоте в герметичной камере перед формованием из расплава. При такой длительной термической обработке температурная точка, при которой асфальтены начинают размягчаться, увеличивается с примерно 175 °С до примерно 245 °С, как видно на фигуре 2.

[0040] В одном варианте осуществления, сыпучие асфальтены выдерживались при температуре 350 °С в течение 1, 2 и 3 часов, соответственно, перед формованием из расплава вместе с нулевым контролем. Полученное асфальтеновое волокно подвергали тем же стадиям формования после расплава (стабилизации и карбонизации), которые проводились при 350 °С в течение 2 часов на воздухе и при 800 °С в течение 2 часов в азоте, соответственно. Установлено, что прочность на растяжение углеродных волокон после всех обработок оказалась самой высокой, когда обработка сыпучих асфальтенов при температуре 350 °С проводилась в течение одного часа перед формованием из расплава.

[0041] На фигуре 12 показана температура формования из расплава того же асфальтенового сырья, которое было предварительно обработано при различных температурах до 350 °С в течение 2 часов в среде азота перед формованием из расплава в сырое волокно. Обработка повысила температуру формования из расплава для изготовления сырых волокон. Следует отметить, что сырье, использованное в данном исследовании, отличается от сырья, использованного для исследования, показанного на фигуре 2.

[0042] Сырые волокна, сформованные из расплава, должны быть стабилизированы перед карбонизацией и/или графитизацией, например, путем поверхностной обработки сырых волокон жидкостью или газом. Если процедура стабилизации будет проводиться при температуре выше, чем температура формования расплавленных асфальтенов в сырое волокно, то при нагревании сырого волокна от температуры окружающей среды до температуры стабилизации может произойти сплавление сырых волокон, находящихся физически в контакте друг с другом.

[0043] В некоторых вариантах осуществления, сформованные из расплава сырые волокна могут быть пропитаны жидкостью, которая покрывает или взаимодействует с поверхностью сырых волокон, чтобы предотвратить сплавление между соседними волокнами. Подходящие жидкости включают разбавленную или концентрированную неорганическую кислоту, такую как соляная кислота, азотная кислота или серная кислота; органические кислоты, такие как фитиновая кислота; или растворы неорганических солей, таких как соли калия, такие как нитрат калия, хлорид калия; или производные любого из вышеперечисленных; и/или их смеси. В одном предпочтительном варианте осуществления, сырые волокна могут быть пропитаны

раствором азотной кислоты (17%) в течение 10 минут, чтобы предотвратить сплавление физически контактирующих сырых волокон во время нагревания до температуры, превышающей температуру формования из расплава. Вымачивание в растворе азотной кислоты прикрепляет химические вещества к поверхности сырого волокна, что может предотвратить слияние сырого волокна с соседними волокнами. Вымачивание в растворе азотной кислоты прикрепляет химические вещества к поверхности сырого волокна, что может предотвратить сплавление сырого волокна с соседними волокнами. Когда сырые волокна, пропитанные азотной кислотой, ополаскиваются в воде, покрытые химические вещества удаляются, и сплавление физически прикрепленных сырых волокон может происходить снова при нагревании до температуры выше, чем температура, используемая для формования из расплава.

[0044] В некоторых вариантах осуществления, сырые волокна могут быть стабилизированы или дополнительно стабилизированы по ступенчатой температурной схеме на воздухе. В одном варианте осуществления, сырые волокна могут быть сначала пропитаны 17% азотной кислотой в течение 10 секунд и стабилизированы при 150 °C в течение различных периодов времени до 24 часов на воздухе, предпочтительно по меньшей мере примерно 16 часов, с последующей второй процедурой стабилизации при температуре 350 °C в течение 2 часов. Затем стабилизированные волокна подвергают карбонизации при 800 °C в течение 2 часов. Примерные результаты для различного времени обработки при 150 °C показаны на фигуре 5.

[0045] Стабилизированные сырые волокна могут быть карбонизированы, например, при температурах в диапазоне от примерно 400 °C до примерно 1600°C, предпочтительно в инертной или азотной среде. Стадия карбонизации может происходить в одну стадию или в несколько стадий. Например, может быть подходящей трехстадийная процедура карбонизации с первой низкотемпературной стадией при температурах в диапазоне от 400 °C до 600 °C, среднетемпературной стадией в диапазоне от 600 °C до приблизительно 1200 °C (предпочтительно от 800 °C до 1000 °C) и конечной высокотемпературной стадией в диапазоне от примерно 1200 °C до примерно 1600 °C (предпочтительно примерно 1500 °C). Каждая стадия может длиться от минут до часов, например, каждая стадия может длиться от примерно 1 часа до примерно 2 часов.

[0046] В некоторых вариантах осуществления, результаты которых показаны на фигуре 7, сырые волокна карбонизировали на низкотемпературной стадии и среднетемпературной стадии перед испытанием на растяжение. 1-ю стадию карбонизации проводили при различных температурах от 400 °С до 600 °С в течение 2 часов, а 2-ю стадию карбонизации проводили при 800 °С в течение 2 часов. Наилучшая прочность на растяжение была достигнута, когда 1-я стадия карбонизации проводилась при температуре 500 °С в течение 2 часов. В других вариантах осуществления, результаты которых показаны на фигуре 8, среднетемпературную карбонизацию проводили при температуре от 800 °С до 1000 °С в течение 2 часов, после чего проводили низкотемпературную карбонизацию при 500 °С в течение 2 часов. Наименьшая прочность на растяжение наблюдалась, когда промежуточная карбонизация проводилась при 900 °С в течение 2 часов, а наибольшая прочность на растяжение наблюдалась, когда промежуточная карбонизация проводилась при 800 °С.

[0047] В некоторых вариантах осуществления, результаты которых показаны на фигурах 9 и 10, высокотемпературную карбонизацию проводили при 1500 °С в течение различного периода времени от 2 до 8 часов, с предварительной среднетемпературной стадией и без нее. Наилучшая прочность на растяжение была достигнута при карбонизации при 1500 °С в течение 2 часов, без предварительной среднетемпературной стадии. Увеличение времени процедуры карбонизации при 1500 °С более чем на 2 часа снижает прочность на растяжение. Когда процедура среднетемпературной карбонизации при 800 °С проводилась перед высокотемпературной обработкой при 1500 °С, прочность на растяжение снижалась по сравнению с прочностью на растяжение, полученной, когда высокотемпературная карбонизация проводилась отдельно.

[0048] Снижение прочности, наблюдаемое при карбонизации углеродных волокон полученных из асфальтена при температуре примерно 900 °С, вероятно, вызвано образованием агрегатов металлсодержащих соединений внутри волокна. Как видно на фигуре 11, после проведения процедуры среднетемпературной карбонизации при 800 °С в течение 8 часов, в разрушенных обработанных углеродных волокнах наблюдаются некоторые агрегаты металлсодержащих фаз с химическим составом, приведенным в таблице 2.

Таблица 2 представляет собой перечень химического состава центральных агрегатов, показанных на фигуре 11.

Элементы	C	Al	S	V	Cr	Fe	Ni	Cu
900 °C в течении 8 часов	54,29	0,25	16,16	1,81	2,04	8,98	10,93	5,53

[0049] Обработка сырых волокон может вызвать изменения химического состава углеродных волокон. В одном варианте осуществления, состав углерода, азота, водорода и серы анализировали после различных обработок, и результаты представлены в таблице 3. Как правило, содержание углерода в углеродном волокне увеличивалось с увеличением температуры и времени обработки, тогда как содержание азота, водорода и серы уменьшалось с увеличением температуры и времени обработки.

[0050] Таблица 3 представляет собой перечень химического состава асфальтенов и полученных из асфальтенов углеродных волокон после различных стадий обработки при различных температурах в течение различного времени.

Образец	Углерод	Азот	Водород	Сера
Сыпучие асфальтены	82,7	1,27	7,27	7,59
Сырые волокна	82,7	1,11	8,03	8,07
Окисленное волокно	62,4	2,27	1,84	5,99
Карбонизация при 800 °C – 2 часа	81,5	1,64	0,53	6,23
Карбонизация при 800 °C – 8 часов	73,6	2,7	1,02	6,60
Карбонизация при 1500 °C – 2 часов	94,1	0,31	0,03	1,54
Карбонизация при 1500 °C – 4 часов	101,2	0,58	0	0,83
Карбонизация при 1500 °C – 8 часов	97,0	0,52	0	0,61

[0051] Необязательно, полученные углеродные волокна могут быть графитизированы. Графитизация представляет собой процесс обработки волокон при высоких температурах с целью улучшения выравнивания и ориентации кристаллических областей вдоль основных осей волокна. Наличие кристаллических областей, выровненных, сложенных и ориентированных вдоль главной оси волокна, повышает общую прочность и жесткость углеродных волокон. Для получения углеродных волокон с более высоким модулем и более высоким содержанием углерода, графитизацию проводят при более высоких температурах, вплоть до 3000 °C.

[0052] С учетом приведенного выше описания, ниже представлены некоторые более конкретно описанные аспекты изобретения. Однако данные конкретно перечисленные

аспекты не следует интерпретировать как имеющие какое-либо ограничивающее влияние на любые другие пункты формулы изобретения, содержащие различные или более общие положения, описанные в настоящем документе, или что «конкретные» аспекты ограничиваются каким-либо образом, отличным от неотъемлемых значений буквально используемого в них языка.

[0053] Аспект 1: Способ изготовления углеродных волокон, где указанный способ включает стадии:

- (a) плавление твердых асфальтенов в герметичном сосуде;
- (b) формование расплавленных асфальтенов для изготовления сырых волокон;
- (c) стабилизация сырых волокон в жидкой среде или газообразной среде;
- (d) карбонизация стабилизированных сырых волокон; и
- (e) необязательная графитизация карбонизированных волокон.

[0054] Аспект 2: Способ по пункту 1 где сырое волокно стабилизировано на воздухе или на пару.

[0055] Аспект 3: Способ согласно аспекту 1 или 2, в котором твердые асфальтены плавятся на стадии (a) при температуре от примерно 150 °С до примерно 550 °С в среде, такой как азот, водород или пар, или их смеси.

[0056] Аспект 4: Способ по любому из аспектов 1 – 3, в котором стадия (a) продолжается примерно до 6 часов.

[0057] Аспект 5: Способ согласно аспекту 4, в котором стадия (a) продолжается от 0,5 до 2 часов.

[0058] Аспект 6: Способ по любому из аспектов 1 – 5, в котором на стадии (a) герметичный сосуд подвергается давлению во время нагревания до уровня от нуля до примерно 1000 кПа.

[0059] Аспект 7: Способ по любому из аспектов 1 – 6, в котором стадия формования включает протягивание расплавленных асфальтенов через фильеру для получения сырых волокон и наматывание сырых волокон на вращающуюся катушку.

[0060] Аспект 8: Способ согласно аспекту 7, в котором температуру асфальтенов во время формования регулируют в пределах от примерно 150 °С до примерно 350 °С.

[0061] Аспект 9: Способ согласно аспекту 7 или 8, в котором давление в герметичном сосуде во время формования регулируют в пределах от примерно 100 кПа до примерно 1000 кПа, предпочтительно от примерно 200 кПа до примерно 700 кПа.

[0062] Аспект 10: Способ согласно аспекту 7, 8 или 9, в котором скорость вращения катушки регулируют для достижения скорости вытягивания волокна от 50 до 1000 метров в минуту, предпочтительно от 100 до 300 метров в минуту.

[0063] Аспект 11: Способ по любому из аспектов 7 – 10, в котором диаметр фильеры выбирают в диапазоне от примерно 50 до примерно 300 мкм, предпочтительно от примерно 100 до примерно 200 мкм.

[0064] Аспект 12: Способ по любому из аспектов 1 – 11, в котором диаметр сырых волокон изготавливается до размера от примерно 1 до примерно 15 мкм, предпочтительно от примерно 7 до примерно 10 мкм.

[0065] Аспект 13: Способ по любому из аспектов 1 – 12, в котором сырые волокна стабилизируют путем вымачивания в водном растворе, который покрывает сырые волокна и предотвращает сцепление между соседними сырыми волокнами.

[0066] Аспект 14: Способ согласно аспекту 13, в котором водный раствор содержит соляную кислоту, азотную кислоту, серную кислоту, фитиновую кислоту, нитрат калия, хлорид калия, их производные и/или их смеси.

[0067] Аспект 15: Способ согласно аспекту 13 или 14, в котором водный раствор может быть концентрированным или разбавленным, разбавление может составлять от 1 масс.% до 100 масс.% концентрированного раствора.

[0068] Аспект 16: Способ согласно аспекту 13, 14 или 15, в котором время пропитки составляет от 1 секунды до 100 минут, предпочтительно от 5 секунд до 50 минут.

[0069] Аспект 17: Способ по любому из аспектов 1 – 16, в котором стадия стабилизации включает по меньшей мере одну стадию термообработки при температуре от 100 °С до 400 °С в воздушной или паровой среде.

[0070] Аспект 18: Способ согласно аспекту 17, в котором стадия стабилизации включает по меньшей мере две стадии температурных стадий, например, от 2 до 5 стадий, предпочтительно от 2 до 3 стадий.

[0071] Аспект 19: Способ согласно аспекту 17 или 18, в котором каждая температурная стадия длится от примерно 0,5 часов до примерно 24 часов.

[0072] Аспект 20: Способ по любому из аспектов 1 – 19, в котором стадия карбонизации включает по меньшей мере одну стадию термообработки при температуре от примерно 400 °С до примерно 1600 °С в инертной среде, такой как газообразный азот.

[0073] Аспект 21: Способ согласно аспекту 20, в котором по меньшей мере одна стадия термообработки включает по меньшей мере низкотемпературную стадию и высокотемпературную стадию.

[0074] Аспект 22: Способ согласно аспекту 20 или 21, в котором низкотемпературную стадию проводят при температуре от примерно 400 °С до примерно 600 °С в течение периода от примерно 0,5 до примерно 3 часов.

[0075] Аспект 23: Способ согласно аспекту 21 или 22, который дополнительно включает среднетемпературную стадию, которую проводят при температурах от примерно 700 °С до примерно 900 °С в течение периода от примерно 0,5 до примерно 10 часов, предпочтительно от примерно 1 до примерно 3 часов.

[0076] Аспект 24: Способ по любому из аспектов 21 – 23, в котором высокотемпературную стадию проводят при температуре от примерно 1300 °С до примерно 1600 °С в течение периода от 0,5 до 10 часов.

[0077] Аспект 25: Способ согласно аспекту 20, в котором стадия термообработки включает среднетемпературную стадию без низкотемпературной или высокотемпературной стадии.

[0078] Аспект 26: Способ согласно аспекту 20, в котором стадия термообработки включает высокотемпературную стадию без низкотемпературной или среднетемпературной стадии.

[0079] Аспект 27: Способ по любому из аспектов 1 – 26, в котором диаметр углеродных волокон после окончательной обработки регулируют в диапазоне от примерно 5 до примерно 10 мкм.

[0080] Аспект 28: Способ по любому из аспектов 1 – 27, в котором твердые асфальтены обрабатывают для уменьшения или изменения содержания серы, кислорода, металлических частиц, определенных молекулярных частиц или групп перед формованием из расплава.

[0081] Аспект 29: Способ по любому из аспектов 1 – 28, в котором твердые асфальтены могут быть добавлены с другими химическими веществами или подвергнуты термической обработке для изменения температуры для формования из расплава, изменения химического состава асфальтенов, увеличения содержания мезофазы и/или изменения вязкости расплавленных асфальтенов.

[0082] Аспект 30: Способ по любому из аспектов 1 – 29, модифицированный или дополненный любой стадией, признаком или элементом, описанным в данной спецификации.

[0083] Аспект 31: Углеродное волокно, полученное способом по любому из аспектов 1 – 30.

Термины и их толкование

[0084] Ссылки в описании на «один вариант осуществления», «вариант осуществления» и тому подобное указывают на то, что описанный вариант осуществления может включать в себя конкретный аспект, признак, структуру или характеристику, но не каждый вариант осуществления обязательно включает данный аспект, признак, структуру или характеристику. Кроме того, такие фразы могут, но не обязательно, касаться одного и того же варианта осуществления, упомянутого в других частях описания. Кроме того, когда конкретный аспект, признак, структура или характеристика описываются в связи с вариантом осуществления, специалист в данной области может комбинировать, воздействовать или связывать такой аспект, признак, структуру или характеристику с другими вариантами осуществления, независимо от того, явно ли описано такое соединение или комбинация. Другими словами, любой элемент или признак можно комбинировать с любым другим элементом или признаком в различных вариантах осуществления, за исключением случаев, когда существует очевидная или неотъемлемая несовместимость между ними, или это специально исключено.

[0085] Далее следует отметить, что формула изобретения может быть составлена таким образом, чтобы исключать любой необязательный элемент. Таким образом, данное заявление призвано служить предшествующим основанием для использования исключительной терминологии, такой как «исключительно», «только» и тому подобное, в связи с перечислением элементов формулы изобретения или использованием «отрицательного» ограничения. Термины «предпочтительно», «предпочтительный», «желательный», «необязательно», «может быть» и аналогичные термины используются для обозначения того,

что элемент, условие или стадия, на которые делается ссылка, являются необязательным (не требуются) признаком изобретения.

[0086] Формы единственного числа включают ссылку на множественное число, если контекст явно не требует иного. Термин «и/или» означает любой из элементов, любую комбинацию элементов или все элементы, с которыми ассоциируется этот термин.

[0087] Как будет понятно специалисту в данной области техники, для любых и всех целей, в частности, с точки зрения предоставления письменного описания, все приведенные в данном документе диапазоны также охватывают любые и все возможные поддиапазоны и комбинации их поддиапазонов, а также отдельные значения, составляющие диапазон, в частности целые значения. Указанный диапазон (например, массовые проценты или углеродные группы) включает в себя каждое конкретное значение, целое число, десятичное число или идентичность в пределах диапазона. Любой перечисленный диапазон может быть легко определен достаточно описывающим и позволяющим разбить один и тот же диапазон по крайней мере на равные половины, трети, четверти, пятые или десятые доли. В качестве неограничивающего примера каждый диапазон, обсуждаемый в настоящем документе, может быть легко разбит на нижнюю треть, среднюю треть и верхнюю треть и тому подобное.

[0088] Как также будет понятно специалисту в данной области техники, все формулировки, такие как «до», «по меньшей мере», «больше чем», «меньше чем», «более чем», «или более» и тому подобное, включают указанное число, и такие термины относятся к диапазонам, которые впоследствии могут быть разбиты на поддиапазоны, как обсуждалось выше. Таким же образом, все приведенные в настоящем документе соотношения также включают все подсоотношения, входящие в более широкое соотношение.

Ссылки

Следующие ссылки и любые публикации, упомянутые в них, указывают на уровень квалификации в данной области техники и полностью включены в настоящий документ посредством ссылки, где это разрешено.

[1] Peter Morgan in Carbon Fibers and Their Composites, 1st Edition, CRC Press, Published May 20, 2005, ISBN 9780824709839 - CAT# DK2300, Series: Materials Engineering, page 157.

[2] Methods of making carbon fiber from asphaltenes (US 2014/0175688 A1) filed on Dec. 26, 2012.

- [3] Anand Natarajan¹, Sharath C. Mahavadi, Tirupattur S. Natarajan, Jacob H. Masliyah¹, Zhenghe Xu, Preparation of Solid and Hollow Asphaltene Fibers by Single Step Electrospinning, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, Volume 6(2)(2011)1-5].
- [4] George Bohnert, James Lula, Daniel E. Bowen, Carbonized asphaltene-based carbon-carbon fiber composites, US patent #: US 2013/0040520 A1, Feb. 14, 2013.
- [5] Arash Karimi, Kuangnan Qian, William N. Olmstead, Howard Freund, Cathleen Yung, and Murray R. Gray, Quantitative Evidence for Bridged Structures in Asphaltenes by Thin Film Pyrolysis, *Energy Fuels* 25 (2011) 3581 – 3589
- [6] US Patent No. 9,580,839 “Methods of making carbon fiber from asphaltenes”

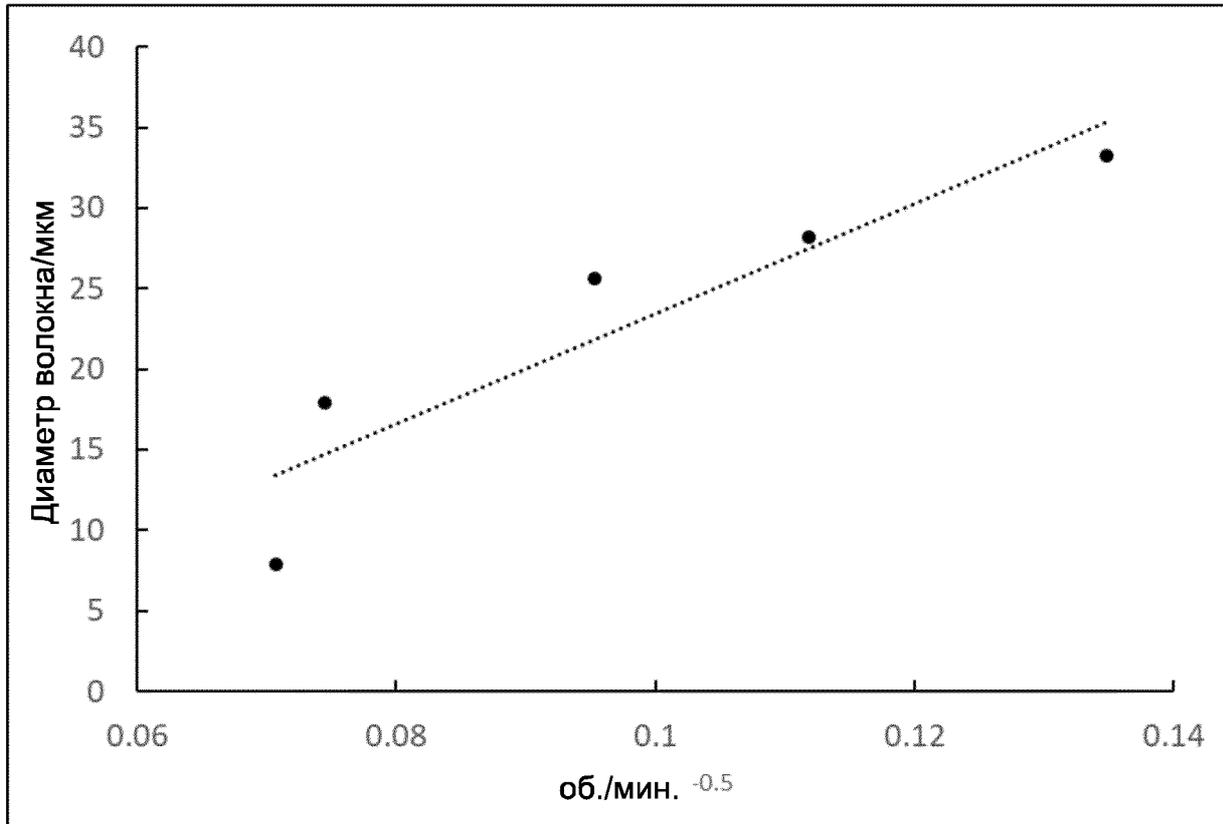
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления углеродных волокон, где указанный способ включает стадии:
 - (a) плавления твердых асфальтенов в герметичном сосуде;
 - (b) формования расплавленных асфальтенов для изготовления сырых волокон;
 - (c) стабилизации сырых волокон в жидкой среде или газообразной среде; и
 - (d) карбонизации стабилизированных сырых волокон.
2. Способ по пункту 1, где сырое волокно стабилизировано на воздухе или на пару.
3. Способ по пункту 1 или 2, в котором твердые асфальтены плавятся на стадии (a) при температуре от примерно 150 °С до примерно 550 °С в среде, такой как азот, водород или пар, или их смеси.
4. Способ по любому из пунктов 1 – 3, в котором стадия (a) продолжается примерно до 6 часов.
5. Способ по пункту 4 в котором стадия (a) продолжается от 0,5 до 2 часов.
6. Способ по любому из пунктов 1 – 5, в котором на стадии (a) герметичный сосуд подвергается давлению во время нагревания до уровня от нуля до примерно 1000 кПа.
7. Способ по любому из пунктов 1 – 6, в котором стадия формования включает протягивание расплавленных асфальтенов через фильеру для получения сырых волокон и наматывание сырых волокон на вращающуюся катушку.
8. Способ по пункту 7, в котором температуру асфальтенов во время формования регулируют в пределах от примерно 150 °С до примерно 350 °С.
9. Способ по пункту 7 или 8, в котором давление в герметичном сосуде во время формования регулируют в пределах от примерно 100 кПа до примерно 1000 кПа, предпочтительно от примерно 200 кПа до примерно 700 кПа.
10. Способ по пункту 7, 8 или 9, в котором скорость вращения катушки регулируют для достижения скорости вытягивания волокна от 50 до 1000 метров в минуту, предпочтительно от 100 до 300 метров в минуту.
11. Способ по любому из пунктов 7 – 10, в котором диаметр фильеры выбирают в диапазоне от примерно 50 до примерно 300 мкм, предпочтительно от примерно 100 до примерно 200 мкм.
12. Способ по любому из пунктов 1 – 11, в котором диаметр сырых волокон изготавливают до размера от примерно 1 до примерно 15 мкм, предпочтительно от примерно 7 до

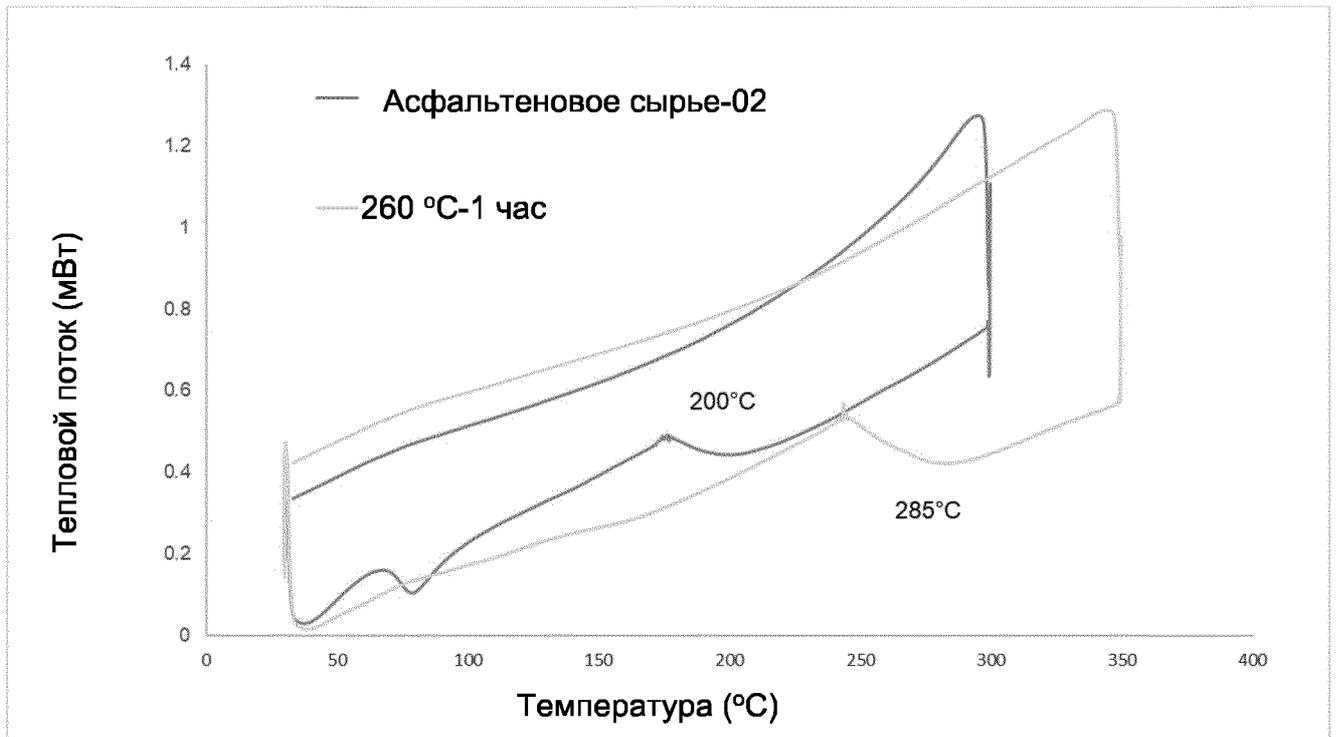
примерно 10 мкм.

13. Способ по любому из пунктов 1-12 в котором сырые волокна стабилизируют путем вымачивания в водном растворе, который покрывает сырые волокна и предотвращает сцепление между соседними сырыми волокнами.
14. Способ по пункту 13, в котором водный раствор содержит соляную кислоту, азотную кислоту, серную кислоту, фитиновую кислоту, нитрат калия, хлорид калия, их производные и/или их смеси.
15. Способ по пункту 13 или 14, в котором водный раствор может быть концентрированным или разбавленным, разбавление может составлять от 1 масс.% до 100 масс.% концентрированного раствора.
16. Способ по пункту 13, 14 или 15, в котором время пропитки составляет от 1 секунды до 100 минут, предпочтительно от 5 секунд до 50 минут.
17. Способ по любому из пунктов 1 – 16, в котором стадия стабилизации включает по меньшей мере одну стадию термообработки при температуре от 100 °С до 400 °С в воздушной или паровой среде.
18. Способ по пункту 17, в котором стадия стабилизации включает по меньшей мере две стадии температурных стадий, например, от 2 до 5 стадий, предпочтительно от 2 до 3 стадий.
19. Способ по пункту 17 или 18, в котором каждая температурная стадия длится от 0,5 часов до 24 часов.
20. Способ по любому из пунктов 1 – 19, в котором стадия карбонизации включает по меньшей мере одну стадию термообработки при температуре от примерно 400 °С до примерно 1600 °С в инертной среде, такой как газообразный азот.
21. Способ по пункту 20, в котором по меньшей мере одна стадия термообработки включает по меньшей мере низкотемпературную стадию и высокотемпературную стадию.
22. Способ по пункту 20 или 21, в котором низкотемпературную стадию проводят при температуре от примерно 400 °С до примерно 600 °С в течение периода от примерно 0,5 до примерно 3 часов.
23. Способ по пункту 21 или 22, который дополнительно включает среднетемпературную стадию, которую проводят при температурах от примерно 700 °С до примерно 900 °С в течение периода от примерно 0,5 до примерно 10 часов, предпочтительно от примерно 1 до примерно 3 часов.

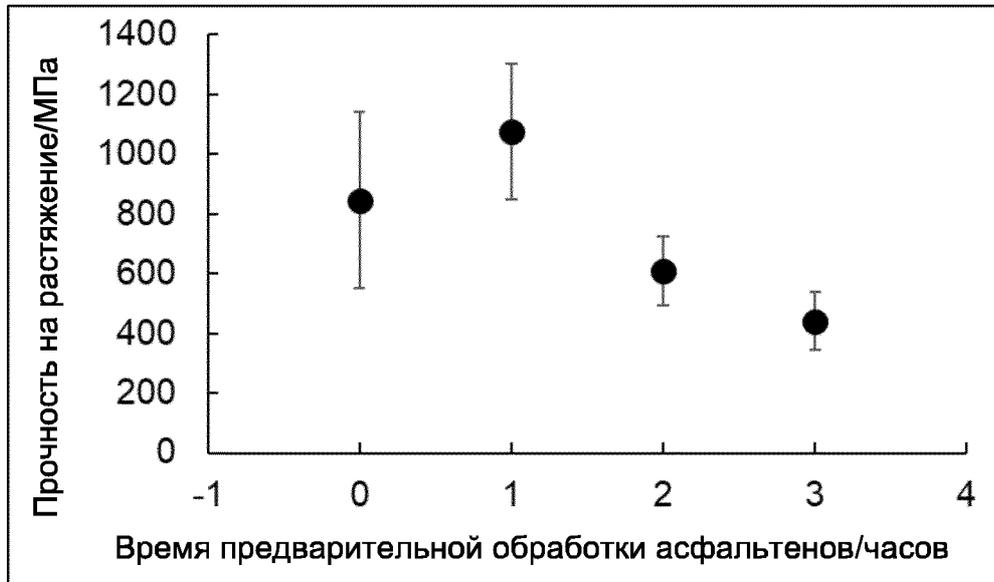
24. Способ по любому из пунктов 21 – 23, в котором высокотемпературную стадию проводят при температуре от примерно 1300 °С до примерно 1600 °С в течение периода от 0,5 до 10 часов.
25. Способ по пункту 20, в котором стадия термообработки включает среднетемпературную стадию без низкотемпературной или высокотемпературной стадии.
26. Способ по пункту 20, в котором стадия термообработки включает высокотемпературную стадию без низкотемпературной или среднетемпературной стадии.
27. Способ по любому из пунктов 1 – 26, в котором диаметр углеродных волокон после окончательной обработки регулируют в диапазоне от примерно 5 до примерно 10 мкм.
28. Способ по любому из пунктов 1 – 27, в котором твердые асфальтены обрабатывают для уменьшения или изменения содержания серы, кислорода, металлических частиц, определенных молекулярных частиц или групп перед формованием из расплава.
29. Способ по любому из пунктов 1 – 28, в котором твердые асфальтены могут быть добавлены с другими химическими веществами или подвергнуты термической обработке для изменения температуры для формования из расплава, изменения химического состава асфальтенов, увеличения содержания мезофазы и/или изменения вязкости расплавленных асфальтенов.
30. Способ по любому из пунктов 1 – 29, включающий дополнительную стадию графитизации карбонизированных волокон.
31. Углеродное волокно, полученное способом по любому из пунктов 1 – 29.



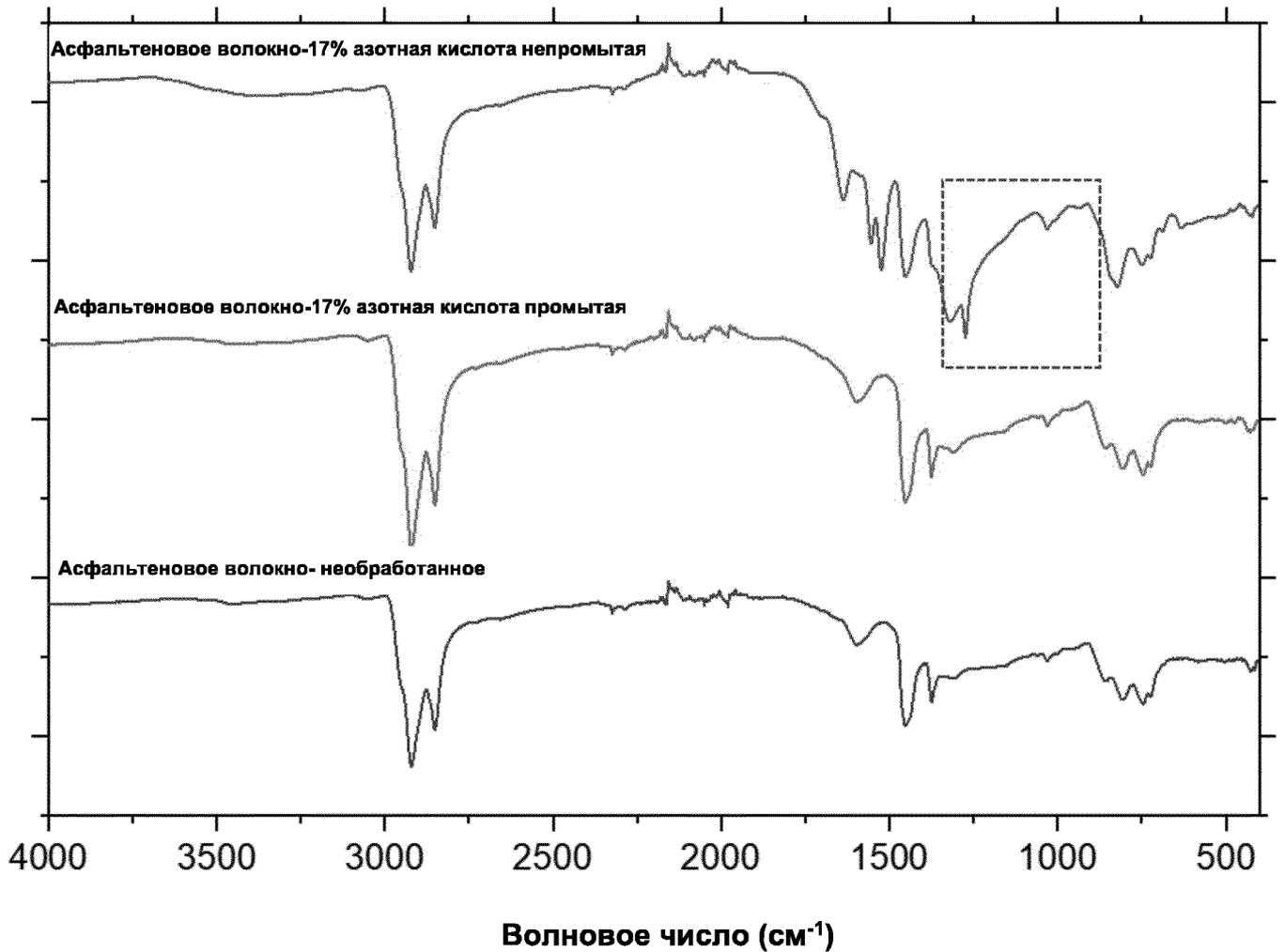
ФИГУРА 1



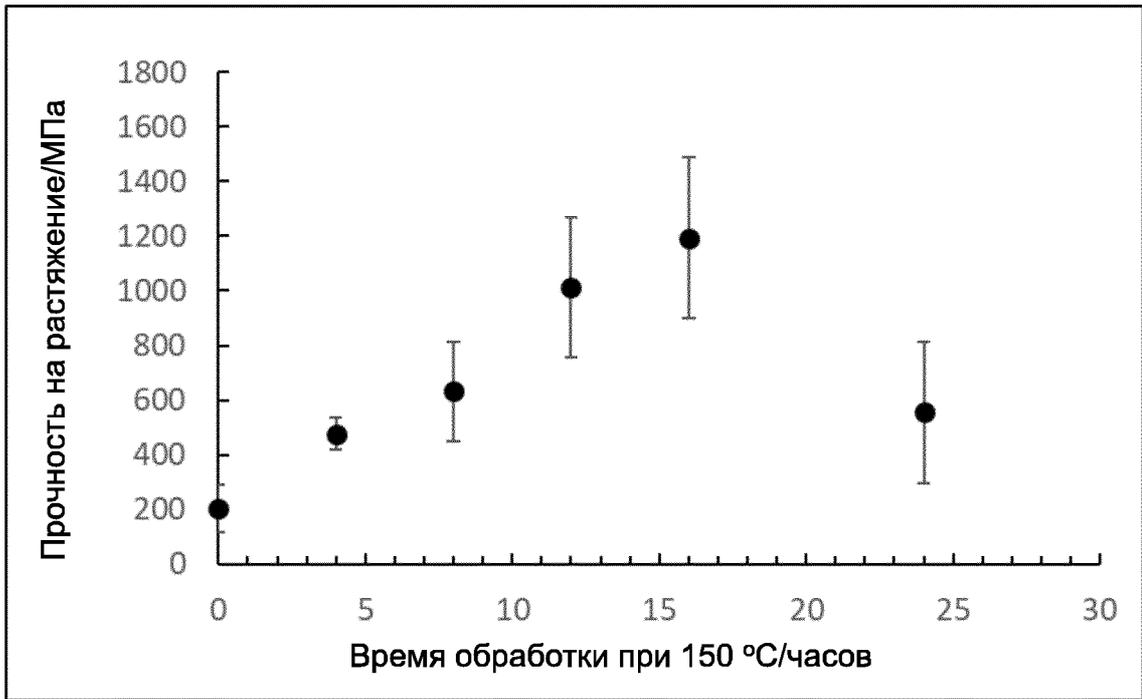
ФИГУРА 2



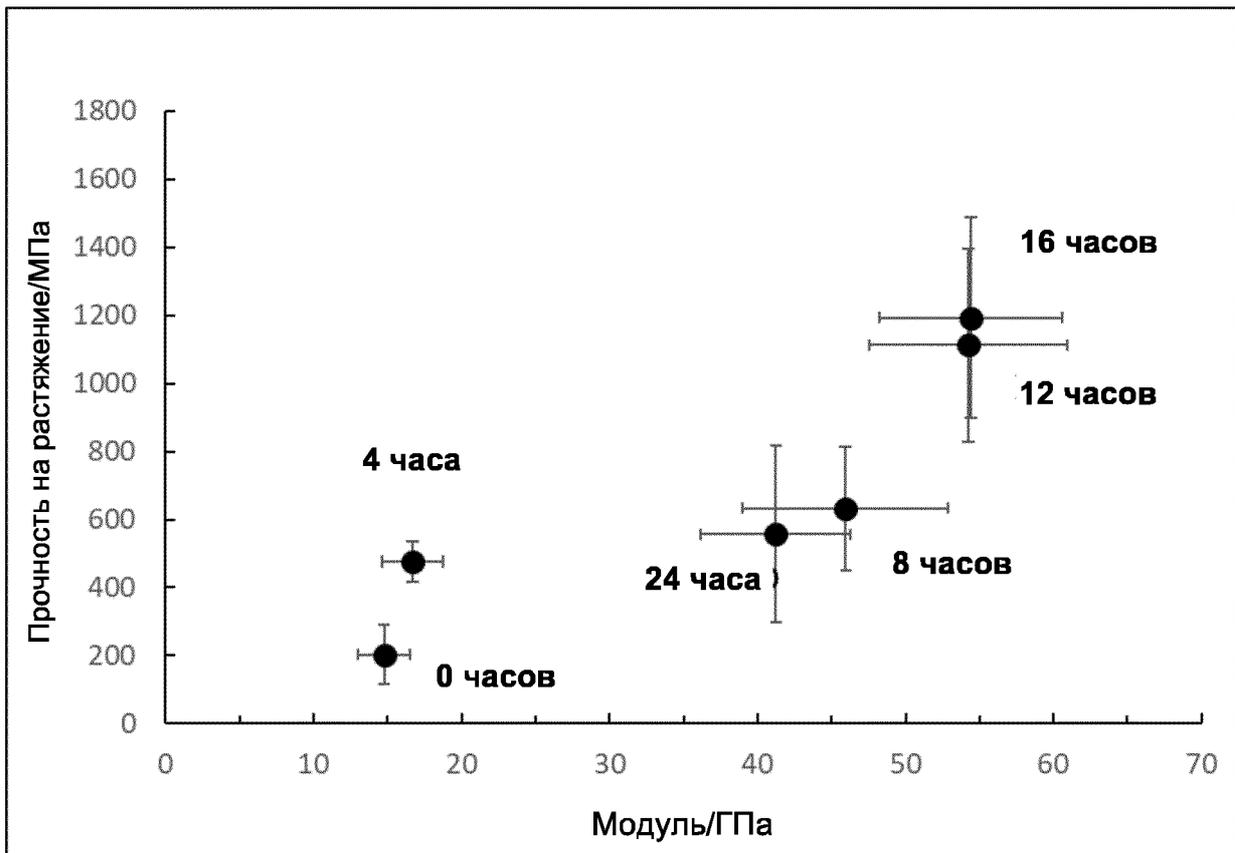
ФИГУРА 3



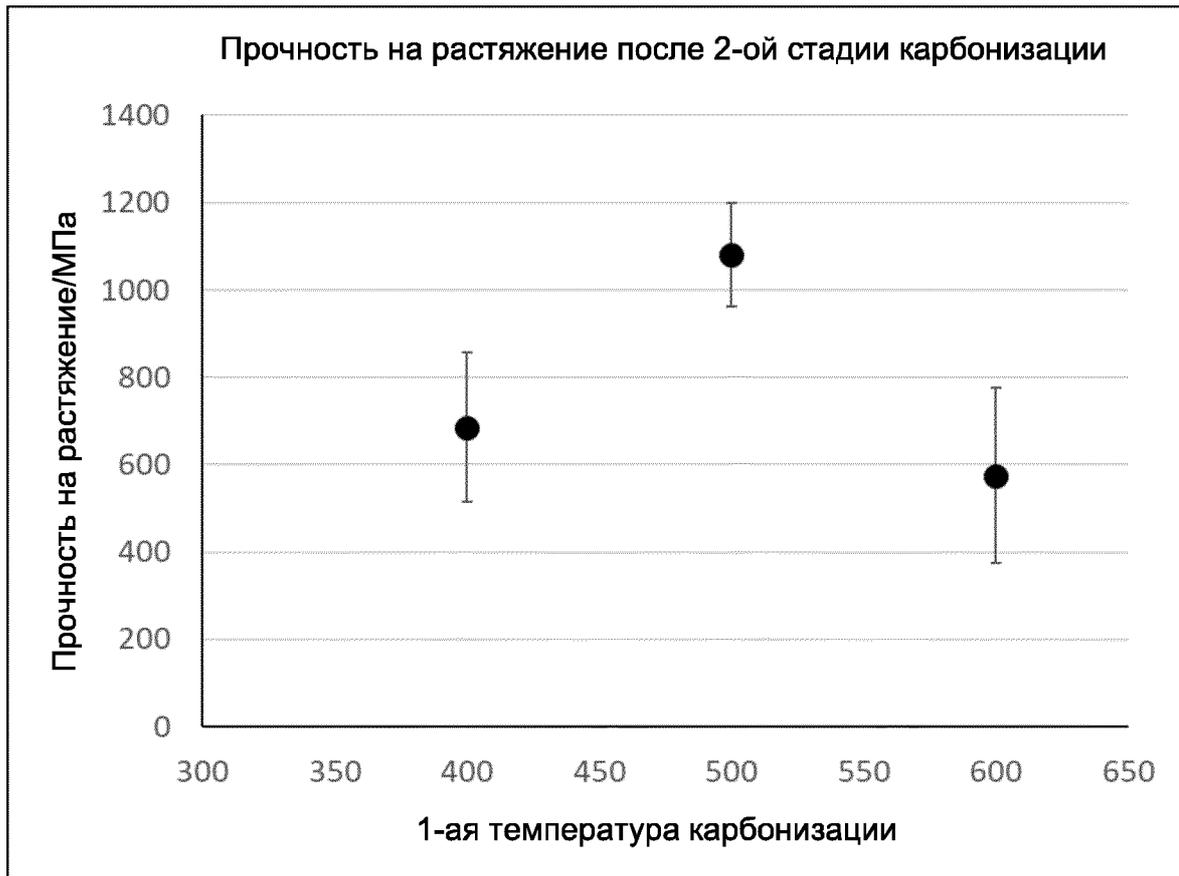
ФИГУРА 4



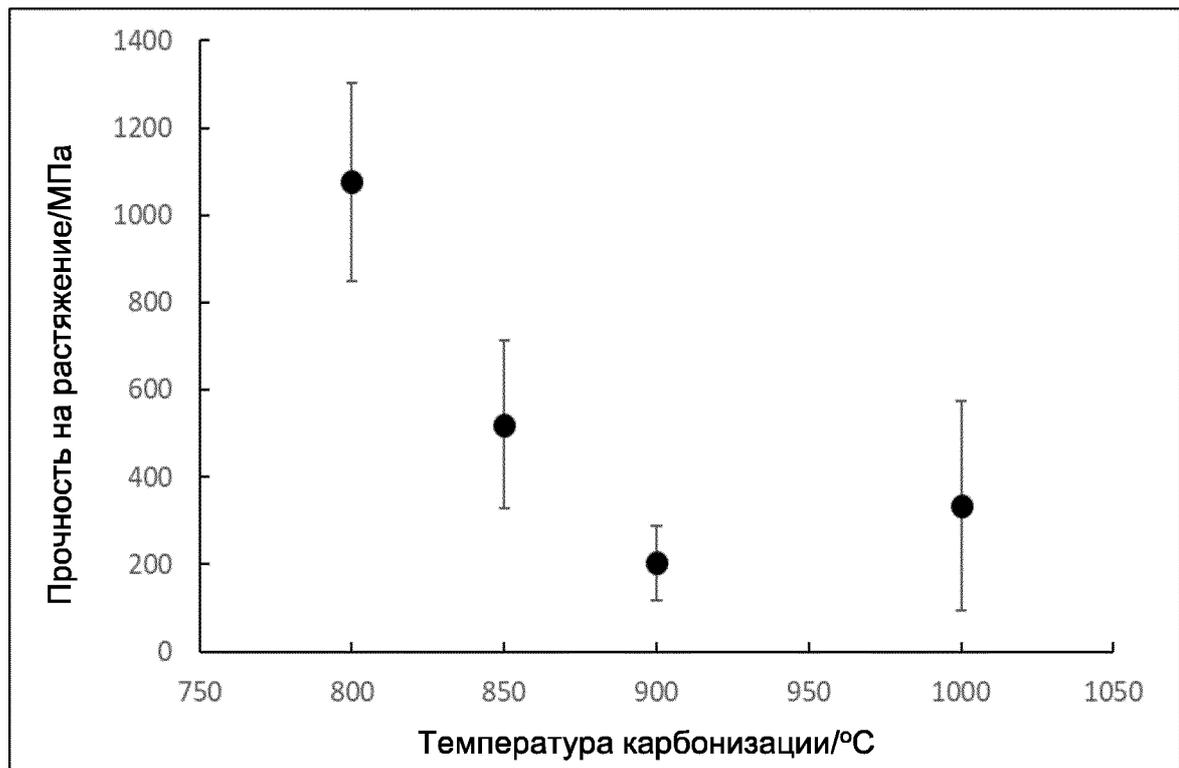
ФИГУРА 5



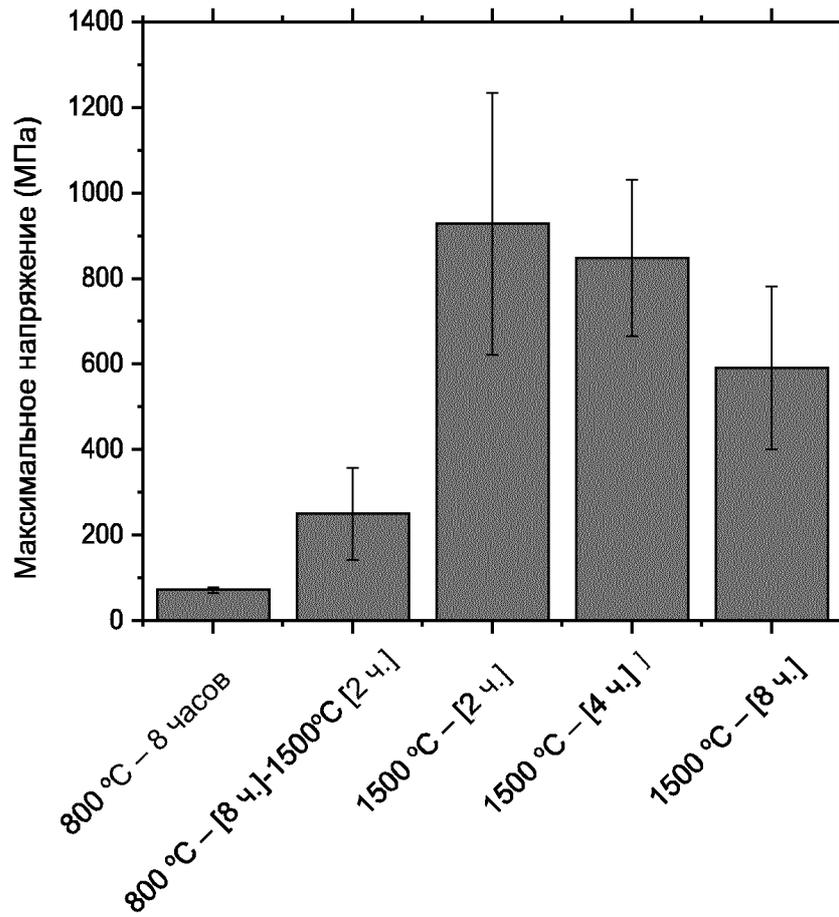
ФИГУРА 6



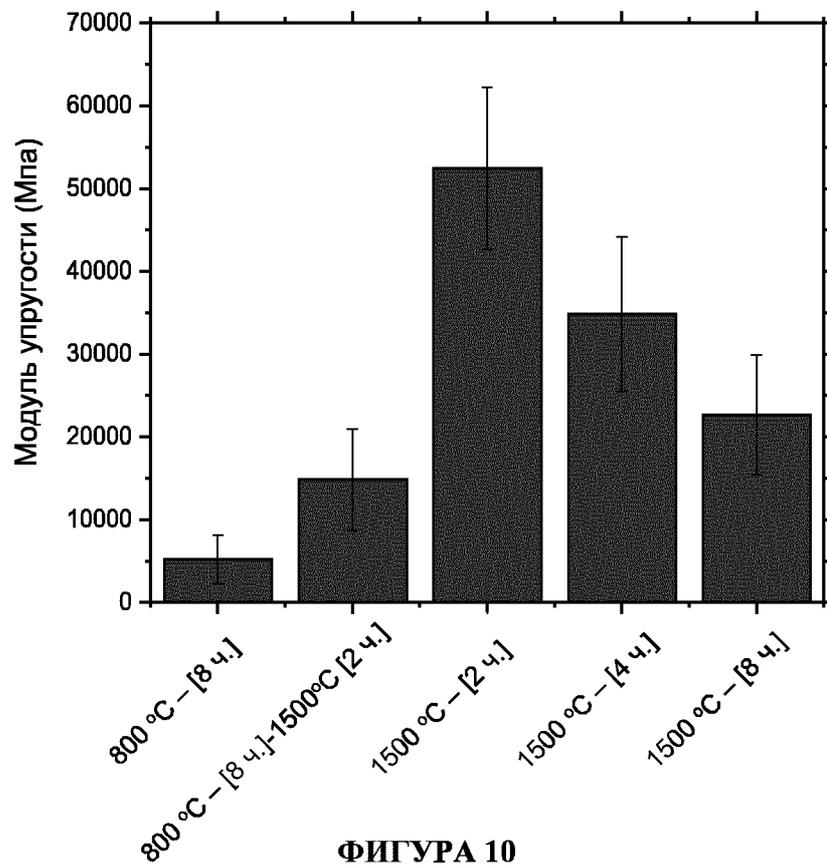
ФИГУРА 7



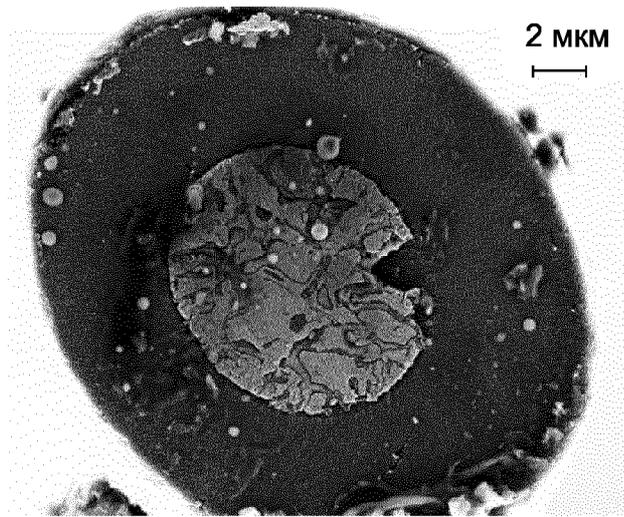
ФИГУРА 8



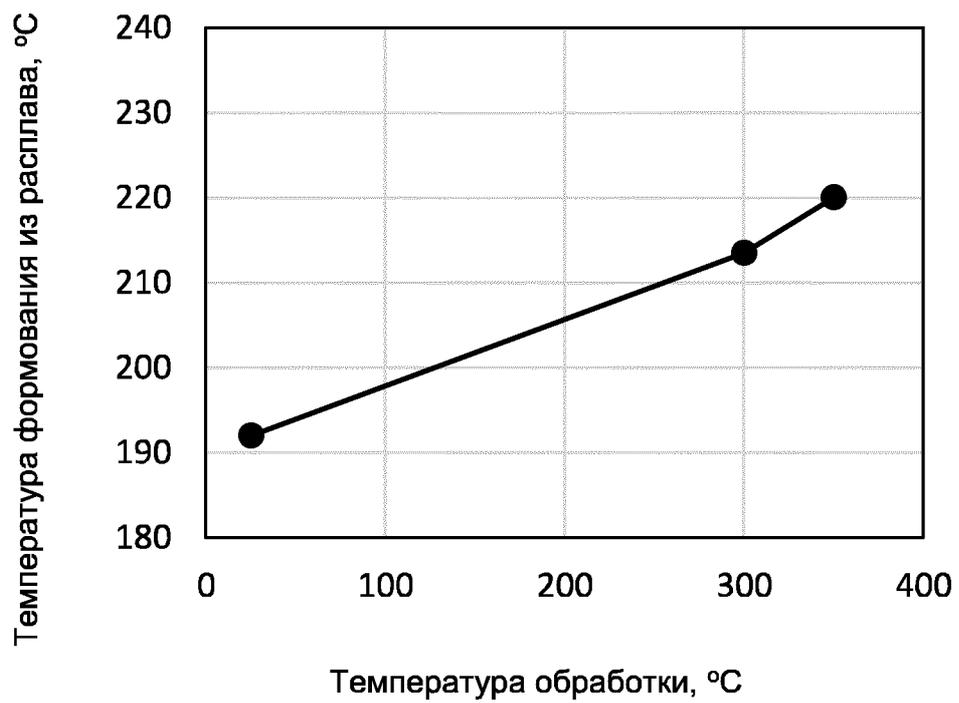
ФИГУРА 9



ФИГУРА 10



ФИГУРА 11



ФИГУРА 12