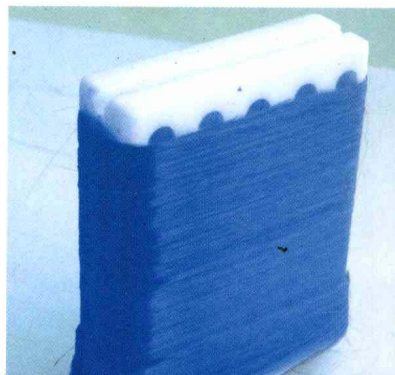


“十一五”国家重点图书出版规划



应用生物技术大系

Comprehensive Series of Applied Biotechnology



木材液化物碳纤维的 制备、结构和性能

马晓军 赵广杰 著

Preparation, Structure and Performance of
Carbon Fibers from Liquefied Wood



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

碳纤维是先进复合材料中最重要的增强材料,是进入 21 世纪的最具诱惑的纤维增强材料。随着化石资源的日益短缺和环境的不断恶化,研究碳纤维化石原料的可替代资源显得非常重要。木材液化物作为化石资源的新型替代品而备受关注。经过国内外研究者近几年的不懈努力,以木材液化物为原料的碳纤维材料取得了重大进展。本书在参阅大量国内外文献和专利的基础上,结合作者几年来生物质碳纤维研究工作的成果,全面介绍和论述了木材液化物纺丝液、原丝及其碳纤维材料的制备工艺和方法、反应机理、微观结构和性能,有助于开拓木材等生物质资源的综合利用和深入开发研究。

本书适合从事木材科学、碳素纤维、林产化工、轻化工程、环境工程及生物质资源综合利用等科研人员、工程技术人员、高校师生以及管理人员阅读与参考。

图书在版编目(CIP)数据

木材液化物碳纤维的制备、结构和性能/马晓军,赵广杰著. —北京:科学出版社, 2008

(应用生物技术大系)

ISBN 978-7-03-022509-2

I. 木… II. ①马… ②赵… III. 木材-碳纤维 IV. TQ351

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 102904 号

责任编辑:李秀伟 / 责任校对:张怡君

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 8 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008 年 8 月第一次印刷 印张:6

印数:1—1 500 字数:135 000

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

作者简介

马晓军 1975年12月生。1998年在西北林学院获木材科学与工程专业学士学位;2001年在西北农林科技大学获木材科学与技术硕士学位;2007年在北京林业大学获木材科学与技术专业博士学位。现任天津科技大学副教授,天津科技大学木材科学与工程系主任,中国林学会木材工业分会理事。主要从事木材物理、生物质复合材料的研究工作。曾参加“十一五”林业科技支撑计划项目、国家自然科学基金、948引进技术项目、天津市自然科学基金等课题的研究工作。在美国 *Wood and Fiber Science*、韩国 *Fibers and Polymers* 等国内外期刊上发表学术论文20余篇,其中被SCI、EI收录6篇。申请国家发明专利5项。曾获教育部主办的“2006年全国博士生学术论坛”优秀论文三等奖2项,中国复合材料学会2007年主办的“首届全国青年复合材料学术论坛”优秀论文一等奖1项。

作者简介

赵广杰 1953年2月生。现任北京林业大学木材学教授,博士生导师,北京林业大学材料学院院长,北京林业大学木材科学与技术带头人,北京林业大学学术委员会委员,北京林业大学学位委员会委员。国务院学位委员会学科评议组成员,中国林学会木材工业学会副主任委员,中国林学会木材科学学会副理事长,中国复合材料学会理事,世界木材工程会议(World Conference on Timber Engineering)组织委员会委员,国家科技进步奖评审委员,国家林业局科技进步奖评审委员,国家自然科学基金评审委员。

主持完成了教育部、林业部重点课题,“九五”、“十五”攻关、948引进技术项目、863计划项目、国家自然科学基金课题等研究10余项。获得国家教委科技进步二等奖1项,北京市科技进步二等奖1项。在德国 *Holzforechung*、美国 *Wood and Fiber Science*、日本《木材学会志》等国内外杂志上发表学术论文70余篇,被SCI、EI、CAB、IPST等收录40余篇。出版专著1部。指导曹金珍博士论文《吸着解吸过程中木材与水分之间相互作用》入选2003年度全国百篇优秀博士学位论文。获得宝钢优秀教师奖1次,北京市优秀教师奖1次,北京林业大学优秀共产党员称号1次、教书三育人优秀教师奖励1次。

前 言

碳纤维材料具有高拉伸强度、高拉伸模量、耐高温、耐腐蚀、低热膨胀、自润滑和生体相容性好等特殊性能,是理想的耐烧蚀、结构和功能性复合材料组元,成为开发各种先进复合材料不可缺少的原料,已广泛用于航天、航空、能源、交通、石油、化工、化肥、农药、纺织机械、建筑材料、环境工程、电子工程、医疗器械、文体器材和劳动保护等领域。目前,世界碳纤维材料的原料主要依赖聚丙烯腈(PAN)和石油精制残渣沥青以及煤焦油。但是,随着人们环保意识的增强以及化石资源的逐渐枯竭,碳纤维的供给与需求的日趋紧张。为缓解原料短缺而造成的碳纤维价格上涨,研究和利用可再生资源替代化石资源制备碳纤维意义重大。

木材资源丰富且可再生,是天然高分子聚合物。自 20 世纪 40 年代以来,以日本、美国为主的发达国家就已开始研究利用木材组分作为制备碳纤维的原料,并且成功制备出木素基碳纤维和纤维素基碳纤维。但是由于木材的难溶性,利用木材组分制备碳纤维的前提需要将纤维素及木质素分离出来,这导致制备工艺复杂,生产成本低,分解过程对环境产生污染,资源浪费严重,而且碳纤维的得率和抗拉强度低,这些制约了木质碳纤维材料的发展。

木材液化技术的出现为木材资源的综合利用提供了新的发展方向。通过液化,固态木材几乎完全被分离成具有一定流动性的活性液态小分子。液化木材不仅实现了木材的全利用,而且已经成为化石资源的可替代原料。目前,木材液化产物主要用于代替部分苯酚合成工业用胶粘剂,产品的附加值较低。为此,我们的研究以可再生的木材为原料,通过系统地研究其苯酚液化物纺丝液的合成工艺、原丝及其碳纤维的制备工艺,成功地制备出了木材苯酚液化物碳纤维;并且对木材苯酚液化物纺丝液及其原丝的形态特征、分子结构转变过程及热

学性能进行了分析和讨论;探讨了不同炭化温度下木材苯酚液化物碳纤维的微结构变化、石墨微晶的形成、石墨化转化程度以及材料的比表面积及孔隙结构与分布情况。由于“十一五”期间,国家将重点扶持以木材为主的林业生物质能源与材料高新技术产业的发展,提高林业资源的综合利用水平和产业附加值。因此,该项研究不但可以实现碳纤维原料的可持续利用,而且降低了碳纤维的生产成本,同时也为其他林业生物质资源的高效利用提供了新途径,这必将在环境保护和资源储备等方面具有十分重要的意义。

本书反映了木质生物质原料制备碳纤维材料的最新研究成果,特别是在木材液化物碳纤维的制备工艺方面独具特色,研究内容新颖,必将促进我国生物质液化物碳纤维的不断发展和深入研究。

我们的研究得到了国家自然科学基金(项目名称“木材苯酚液化生成物碳素纤维化材料的制备” NO. 30471351)、“十一五”科技支撑计划子项目(项目名称“生物质原料制备木材用胶粘剂” NO. 2006BAD01B0905),以及国家林业局 948 引进技术项目(项目名称“木材剩余物溶液化产物制备碳纤维的炭化技术引进” NO. 2008-4-71)的资助。同时得到北京林业大学的曹金珍教授、张求慧副教授和张晓燕副教授的帮助,在此一并表示感谢!

作者

2008. 5

目 录

前言

第一章 绪论	(1)
第一节 碳纤维及其应用.....	(1)
一、引言	(1)
二、碳纤维的发展概况	(1)
三、碳纤维及其制品的应用	(2)
第二节 木质基人造丝碳纤维的研究现状.....	(4)
一、木质基人造丝碳纤维的种类.....	(5)
二、木质基人造丝碳纤维的研究概况	(6)
第三节 木材液化物及制备碳纤维材料构想	(10)
一、木材液化及其产物.....	(10)
二、木材液化产物制备碳纤维材料的技术路线	(11)
第二章 木材液化物碳纤维纺丝液的合成	(14)
第一节 绪言	(14)
第二节 纺丝液合成工艺及其对原丝性能的影响	(15)
一、纺丝液合成工艺	(15)
二、纺丝液合成因素对原丝性能的影响.....	(16)
三、木材液化物纺丝液的最佳合成工艺条件	(23)
第三节 木材液化物纺丝液的红外光谱研究	(24)
第三章 木材液化物碳纤维原丝的纺制及固化	(26)
第一节 绪言	(26)
第二节 纺丝、固化工艺因素对原丝性能的影响.....	(28)
一、收丝辊转速对原丝性能的影响	(28)
二、固化液中盐酸浓度对原丝性能的影响	(29)
三、固化时间对原丝性能的影响	(31)
四、固化升温速率对原丝性能的影响	(32)
第三节 木材液化物碳纤维原丝的最佳制备工艺	(34)
一、正交试验的因素水平及试验方案设计	(34)

二、正交试验结果分析	(35)
三、验证试验结果分析	(38)
第四章 木材液化物碳纤维原丝的结构及热力学性质	(39)
第一节 绪言	(39)
第二节 木材液化物碳纤维原丝的形态特征	(40)
第三节 木材液化物碳纤维原丝的结构研究	(42)
一、固化时间对木材液化物原丝结构的影响	(42)
二、木材液化物、纺丝液、原丝的结构研究	(43)
第四节 木材液化物碳纤维原丝的热力学性质	(46)
一、木材液化物、纺丝液、原丝的 TG 图谱	(46)
二、木材液化物原丝的 DSC 图谱	(49)
三、木材液化物原丝热解反应动力学	(50)
第五章 炭化工艺因素对木材液化物碳纤维性能的影响	(52)
第一节 绪言	(52)
第二节 炭化工艺因素对碳纤维性能的影响	(53)
一、试验方法	(53)
二、炭化温度对碳纤维性能的影响	(53)
三、升温速率对碳纤维性能的影响	(55)
四、炭化时间对碳纤维性能的影响	(57)
五、原丝及其碳纤维性能比较	(58)
第六章 木材液化物碳纤维的微结构及表面性质	(61)
第一节 绪言	(61)
第二节 木材液化物碳纤维的形态特征	(62)
第三节 木材液化物碳纤维的 XRD 研究	(64)
第四节 木材液化物碳纤维的拉曼光谱研究	(69)
一、不同炭化温度木材液化物碳纤维的拉曼光谱分析	(70)
二、不同苯酚/木材值碳纤维的拉曼光谱分析	(73)
第五节 木材液化物碳纤维的比表面积及孔隙分布	(74)
一、炭化温度对碳纤维比表面积的影响	(74)
二、炭化温度对碳纤维孔隙分布的影响	(75)
三、原料对碳纤维比表面积及孔径的影响	(77)
主要参考文献	(78)

第一章 绪 论

第一节 碳纤维及其应用

一、引 言

碳纤维是纤维状的碳素材料,含碳量在 90%以上。它是利用各种有机纤维在惰性气体中、高温状态下炭化而制得。碳纤维具有十分优异的力学性能,是目前已大量生产的高性能纤维中具有最高比强度和最高比模量的纤维,特别是在 2000℃以上的高温惰性环境中,炭材料是唯一强度不下降的物质,是其他主要结构材料(金属及其合金)所无法比拟的。除了优异的力学性能外,碳纤维还兼具其他多种优良性能,如低密度、耐高温、耐腐蚀、耐摩擦、抗疲劳、震动衰减性高、电及热传导性高、热膨胀系数低、X 射线穿透性高,非磁体但有电磁屏蔽性等。

作为高性能纤维的一种,碳纤维既有炭材料的固有特性,又兼有纺织纤维的柔软可加工性,是先进复合材料最重要的增强材料。碳纤维已在军事及民用工业的各个领域得到了广泛应用,从航天、航空、汽车、电子、机械、化工、轻纺等民用工业到运动器材和休闲用品等。因此,碳纤维被认为是高科技领域中新型工业材料的典型代表,为世人所瞩目。碳纤维产业在发达国家支柱产业升级乃至国民经济整体素质提高方面发挥着非常重要的作用,对我国产业结构的调整和传统材料的更新换代也有重要意义,对国防军工和国民经济有举足轻重的影响。

二、碳纤维的发展概况

早在 1850 年英国人 Swon 就用棉、竹等天然纤维制造碳纤维,主要用于灯泡的灯丝,从而成为研制碳纤维的先驱。1879 年以纤维素为前驱体制成的碳纤维最早实现商业化生产。20 世纪 50 年代,随着冷战时代的开始以及航空、航天和军事工业的迅猛发展,材料专家和科技工作者积极寻求具有高比强度、高比模量、耐高温和热膨胀系数小等性能的新材料,使碳纤维及其复合材料的研究引起

各国的极大关注(沈曾民,2003;贺福等,1998)。

1960年,美国联合碳化物公司(UCC)主要研究黏胶丝束和织物用作热腐蚀性气体或液体颗粒过滤器的高温隔热材料和活性碳纤维原料。1963年UCC开始商业化生产并制造出了连续化黏胶碳纤维,1964年该公司将黏胶碳丝经2800℃以上高温热牵伸,于1965年获得高模黏胶基石墨纤维,最早产品型号为Thournel 25,随后出现系列产品;另外,美国Hitco公司也生产黏胶基碳纤维,其牌号命名为HMG系列。20世纪60年代,高性能黏胶基碳纤维主要用于耐烧蚀隔热材料,随后用于结构件的树脂基复合材料的增强体(贺福等,1999;顾伟等,1996)。

1962年,日本炭公司在进藤研究聚丙烯腈纤维炭化工作的基础上,以聚丙烯腈纤维为原料,经预氧化、炭化制成了通用级碳纤维,其装置的规模仅为6 t/年。1964年,英国皇家航空研究所(RAE)的Watt等发现聚丙烯腈纤维在预氧化时施加张力可使碳纤维的力学性能得到明显提高。在此基础上,1969年,英国Courtaulds公司和日本炭公司分别建成了由聚丙烯腈纤维得到高性能碳纤维的工业装置。1970年,日本东丽公司与美国联合碳化物公司交换了原丝生产及炭化技术。东丽公司与东邦人造丝公司于1971年相继参与聚丙烯腈基碳纤维的生产,并形成了一定的生产规模(董雪梅等,2003;Blumberg *et al.*, 2000; Watt,1966)。

与此同时,1965年,日本群馬大学的大谷杉郎研制沥青基碳纤维并获得成功。从此,沥青成为生产碳纤维的新原料,成为目前碳纤维领域中仅次于PAN基的第二大原料路线。大谷杉郎开始用聚氯乙烯(PVC),在惰性气体保护下加热到400℃,然后将所制PVC沥青进行熔融纺丝;之后在空气中加热到260℃:进行不熔化处理,即预氧化,再经炭化等一系列处理后得到沥青基碳纤维。目前,熔纺沥青多用煤焦油沥青、石油沥青或合成沥青。1970年,日本吴羽化学工业公司生产的通用级沥青基碳纤维上市,至今该公司仍在规模化生产。1975年,美国联合碳化物公司开始生产高性能中间相沥青基碳纤维“Thornel-P”,年产量237 t(马运志,2006;张家杰,2005;宋怀河等,1999;李明伟等,1998)。

至此,碳纤维逐渐形成了黏胶基碳纤维、沥青基碳纤维和聚丙烯腈基碳纤维的三大原料体系。除此之外,研究者对以酚醛树脂、木质素、聚乙烯、聚酰胺等为原料的碳纤维也做了较深入的研究,并取得了一些具有价值的成果。

三、碳纤维及其制品的应用

20世纪60年代碳纤维首先用于宇航耐烧蚀材料;1973年用于体育器械,

1975 年用于军用飞机,1978 年用于民航机;80 年代,碳纤维从军用到民用几乎涉及整个工业部门。碳纤维很少直接应用,大多是经深加工后制成中间产物或复合材料使用。碳纤维及其深加工制品中主要产品是 CFRP 和 CFRTP 以及碳纤维纸、碳纤维粒料(马运志,2006;张家杰,2005;黎小平等,2005;赵稼祥,2001,2003;贺福,1995,2004;王茂章等,1984)。

1. 宇航领域

在宇航领域,由于其重量轻、刚性、尺寸稳定性和导热性好,高模量碳纤维很早便应用于人造卫星上。碳纤维在宇航上的应用主要在固体火箭发动机壳体和喷管上。2002 年,在宇航领域中碳纤维的需求量大约是 4000 t,其应用分布:北美为 2500 t,所占比例高达 62.5%;欧洲和亚洲分别为 1260 t 和 240 t,分别占 31.5%和 6%。

2. 土木建筑领域

随着碳纤维成本的降低与复合材料制造技术的发展,土木建筑领域成为碳纤维复合材料应用的新市场。利用碳纤维复合材料棒材替代元钢,利用碳纤维复合材料层板加固或修复桥梁及建筑物及利用碳纤维增强混凝土等将会有很大的发展。目前碳纤维在土木建筑领域的应用主要是:复合材料棒材、纤维增强胶接层板、碳纤维增强混凝土、碳纤维复合材料片等。

3. 工业领域

近几年来,碳纤维在宇航领域中的应用萎缩,在工业应用的市场不断看好。与宇航和体育休闲用品相比,工业应用对于碳纤维的需求在不断增长。基础设施、油气开采、压力容器、复合材料辊子、航海构件等应用不断开发,使碳纤维在这个领域的应用持续增长。欧洲和日本在这方面的开发处于领先地位,因此,用于工业应用碳纤维的需求量欧洲最大,亚洲其次。据报道,制备注射和模压用的粒料消耗的碳纤维高达 2700 t,主要用于生产手机、计算机、办公设施等,在电磁屏蔽和静电消散方面的应用也不断增长。

4. 交通运输领域

在交通领域,碳纤维扩大应用的最大希望在于汽车业。国外的各大主要汽车厂家,均竞相开发碳纤维复合材料(CFRP)化的节能、环保和安全性汽车。新一代的汽车要求大大地降低能耗,最重要的措施之一就是减轻汽车质量,但用一般钢材是不可能实现的,因此采用复合材料是最有效的办法。设计表明,一辆典

型小车的碳纤维用量可以超过 113 kg,在这一领域仅仅为了满足北美的需求,碳纤维的需求量就达现有世界碳纤维总生产能力的 100 倍。因此,碳纤维复合材料用作汽车材料将具有广阔的发展前景。目前,碳纤维复合材料已获得应用或正在研究开发应用的领域主要包括:飞轮、压缩天然气贮罐、燃气透平部件、刹车装置,其他部件如蓄电池、活塞、传动轴、弹翼、大梁等。在载重汽车上使用碳纤维复合材料后,每辆可降低质量 200 kg 左右。

5. 能源领域

目前,电阻率在 $10^{-3} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 的碳纤维纸属高性能碳纤维纸,通常称之为高导电率碳纤维纸,在新能源和电化学领域正在广泛应用。科学家经过多种探索,确认高性能碳纤维纸能满足绿色能源——燃料电池的要求,而且和原炭材料电极相比,还有体积小、质量轻、效率高等优点。现在,用高性能碳纤维纸制作质子交换膜——燃料电池(PEMFC)的气体扩散层电极材料,已经得到各燃料电池制造商的认同,从而得到更快发展。在能源和贮能方面,像在风力发电叶片、飞轮、电池等上的应用也不断扩大。

6. 体育休闲领域

亚洲用于生产体育休闲用品碳纤维的消耗量是世界上最高的。2002 年在体育休闲用品的 4990 t 碳纤维中,亚洲占首位达 3100 t,占 62.2%;其次是北美,为 1120 t,占 22.4%;欧洲最少,为 770 t,占 15.4%。在亚洲,特别是中国(包括台湾省)正越来越多地生产管状复合材料件,像高尔夫球杆和网球拍等,其他还包括箭杆、钓鱼竿、自行车架、船桨、滑雪工具、棒球棒、公路赛车、竞技墙等体育用品。

随着科技的发展,碳纤维的应用领域与日俱增,它们除了广泛应用于航空航天等高技术领域,还可用在文体用品、纺织机械、医疗器械、生物工程、建筑材料、化工机械、运输车辆等方面。此外,在开发不用润滑油的轴承、齿轮、轴瓦、转轴、提升轮等运动频繁、负荷大的零件方面有很好的前景。

第二节 木质基人造丝碳纤维的研究现状

目前木质基人造丝碳纤维主要有三种:纤维素基碳纤维、木素基碳纤维和木质树脂基碳纤维。

一、木质基人造丝碳纤维的种类

(一) 纤维素基碳纤维

纤维素基碳纤维主要是通过化学分离出木质材料中的主要成分纤维素,然后再对其进行溶液或熔融纺丝,将得到的纤丝热处理后炭化成碳纤维。根据纺丝后得到的纤维类型,目前,纤维素基碳纤维可以分为黏胶基碳纤维和 Lyocell 基碳纤维两种。

1. 黏胶基碳纤维

黏胶基碳纤维主要是以纤维素为原料,从中提取出纯净的 α -纤维素,用烧碱、二硫化碳处理,得到橙黄色的纤维素黄原酸钠,再溶解在稀氢氧化钠溶液中,成为黏稠的纺丝原液,称为黏胶,将它经过滤化、熟化、脱色后进行湿法纺丝,其湿法纺丝用的凝固浴由硫酸、硫酸钠和硫酸锌组成,所得纤维素经水洗、脱硫、漂白、干燥后制备成黏胶纤维,然后在 $<300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温热处理,再进行洗涤、干燥,在 $>800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温热处理(惰性气体保护)后即得黏胶基碳纤维,若再在 $<2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 石墨化处理,所得纤维称黏胶基石墨纤维(贺福等,1999;顾伟等,1996;Varshavskii,1994;Kazakov *et al.*,1992)。

2. Lyocell 基碳纤维

Lyocell 基碳纤维是近几年随着 Lyocell 纤维的研究而开发的新型纤维素基碳纤维,它是用杂环的有机溶剂 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物的水溶剂直接溶解纤维素制成纤维素溶液,再经凝固浴析出制成的纤维,由于其制备的纤维具有优异的结构性能,如:全皮层结构、圆形截面、高强度、高结晶度等,而且克服了传统黏胶纤维生产过程污染大、能耗大等缺点,被称为“生态纤维”或“绿色纤维”,再通过黏胶基碳纤维的制备工艺将制得的纤丝炭化成 Lyocell 基碳纤维(彭顺金,2004;Liu *et al.*,2001;Loubinoux *et al.*,1989)。

(二) 木素基碳纤维

木素基碳纤维主要是利用从造纸等行业回收来的纸浆和废木材等,将它们研磨,水洗脱盐提纯后与混合剂和软化剂混溶配成纺丝液,熔融纺丝制成原丝,在水中或蒸气中牵伸、烘干的原丝在 $200\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下预氧化处理,接着在

1200~1400 °C 高温惰性气体保护下进行炭化处理而制成。常用的混合剂包括聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸二甲酯和聚乙烯氧化物等(吴长路, 2002; 贺福等, 1998)。

(三) 木质树脂基碳纤维

木质树脂基碳纤维是近年来随着木质材料液化技术的发展而出现的新型木质人造丝碳纤维, 主要是将木质材料在酸性催化剂存在的条件下液化, 液化产物可以制备成木基酚醛树脂, 这种木基酚醛树脂可在熔融状态下纺制成纤丝, 纤丝经过固化处理后可炭化成碳纤维(Okabe *et al.*, 2005; Yoshida *et al.*, 2005; Tsujimoto, 1984)。

二、木质基人造丝碳纤维的研究概况

(一) 纤维素基碳纤维

1. 黏胶基碳纤维

黏胶基碳纤维是碳纤维研究和应用最早的。20 世纪 50 年代初, 美国帕斯克空军基地最先开始研制黏胶基碳纤维, 最早上市的商品化碳纤维 Thournel 25 就是美国联合碳化物公司(UCC)的黏胶基产品(贺福等, 1999; 顾伟等, 1996; Varshavskii *et al.*, 1994; Kazakov *et al.*, 1992)。由于黏胶基碳纤维的原丝制备属国家机密, 因此国外相关报道较少。我国碳纤维研究工作者在近些年对黏胶基碳纤维的研究取得了非常大的成果, 主要集中在原丝的制备及其性能的提高和后期的表面处理等方面。

王依民等(1996)通过观察和分析黏胶基碳纤维原丝及碳纤维发现, 原丝形态对所得碳纤维有很大影响, 特别是原丝形态结构的均匀性, 如微孔、微裂隙等对碳纤维质量有很大的直接影响。

邓靖平(2004)探讨了工艺条件对黏胶原丝强度、伸长及化学物残留量的影响。实验表明, 适当降低原丝的强度对其柔性指标有显著的影响。采用图像分析仪研究了不同纤度原丝的截面形态, 并对截面面积、周长、圆度、直径进行了定量分析、比较, 同时发现单丝细分特化有利于改善原丝的截面形态。

李新莲等(2004)从原丝、水分、添加剂、升温速率、拉伸条件等多个方面分析了对制备黏胶基碳纤维的碳收率和性能的影响, 结果发现, 黏胶丝的质量对黏胶基碳纤维的强度的影响是至关重要的, 原丝直径不均率值小, 截面形状近似圆

形、纤度小、强度离散系数值小,将易于制得高强度的碳纤维。

韩风等(2001)通过电化学氧化表面处理对黏胶基碳纤维的界面黏结性能进行了研究,结果发现,电化学处理后,碳纤维表面的润湿性大大改善,碳纤维与树脂的黏结程度提高至原来的 140%~160%;研究还发现,不同种类的电解质电化学处理后,对碳纤维表面的润湿性及其拔出强度的影响不同,(NH₄)₂SO₄ 处理的碳纤维的润湿性和拔出强度最好,H₂SO₄ 处理的润湿性较 NaOH 的好,但拔出强度却不如用 NaOH 处理的高。拔出强度越高,其断裂的模式趋向于单剪切断裂,拔出强度降低,其断裂变为多剪切断裂甚至为粉碎性断裂。

黄强等(2002)研究了电化学氧化表面处理对黏胶基碳纤维热稳定性的影响,未经表面处理的碳纤维在复合材料中的最高使用温度大约为 300℃,而表面处理的黏胶基碳纤维在复合材料中的最高使用温度却下降了;房宽峻等(1984)研究了电化学氧化表面处理对黏胶基碳纤维表面分子结构的影响,增加电流密度,可以增加电化学氧化后碳纤维表面羟基、羧基和含氧基团的数量,而羰基的数量却减少。同时对碳纤维微结构的影响研究,电化学氧化可以使碳纤维的微结构均匀化,消除了结构缺陷,并引入大量的 OH、CO、COO、COC 等含氧官能团。

马恒怡等(2003)采用⁶⁰Co γ -射线辐射接枝方法对黏胶基碳纤维进行表面改性,研究发现,环氧/丙酮溶液体系是碳纤维辐射接枝改性的理想溶液,在此溶液中辐射,当吸收剂量大于 0.1 Gy 时,纤维表面的接枝率为 4.2%,复合材料的层间剪切强度(ILSS)提高了 20%以上。在合适的吸收剂量下辐射可提高碳纤维的抗拉强度;接枝后纤维表面粗糙度明显增大,与树脂的机械嵌合作用增强。

2. Lyocell 基碳纤维

最初 Lyocell 纤维的研究和应用几乎均限于服装领域,利用 Lyocell 纤维制备碳纤维的研究目前只有我国的东华大学做过专门研究(Wu *et al.*, 2002; Peng *et al.*, 2003)。东华大学的张慧慧等(2003)研究认为碳纤维用 Lyocell 原丝要求强度高,所以生产碳纤维用 Lyocell 原丝的纤维素原料的聚合度要比较大,但为了提高加工性能,分子质量分布不宜过窄,这样才能生产出高性能的碳纤维用的 Lyocell 原丝。为此,可以考虑在分子质量高、分布窄的原料中混入分子质量中等偏高的纤维素,以利于提高浆液的可纺性及纤维的强度。同时,为了提高 Lyocell 基碳纤维的碳得率及其力学性能,张慧慧等(2004)制备了不同含量炭黑填充的 Lyocell 纤维用作碳纤维原丝。通过 WAXD、TGA、

SEM、强度仪等分析了试样的结构与性能。结果发现,炭黑填充的 Lyocell 纤维仍然具有纤维素 II 晶型的结构,同时还保留了炭黑的特征衍射峰;TGA 表明该纤维热稳定性不变,添加质量分数为 10% 和 30% 炭黑的 Lyocell 纤维在 1000 °C 时的碳得率可分别提高 4.4% 和 17.1%;SEM 显示该纤维表面光滑且截面为圆形,符合优质碳纤维原丝的要求;炭黑填充的 Lyocell 基碳纤维的 WAXD 图谱与一般 Lyocell 基碳纤维图谱不同。选择质量分数为 10% 的炭黑添加量制备出的 Lyocell 基碳纤维,其强度和模量分别比未填充炭黑的 Lyocell 基碳纤维提高 22% 和 42%,已制备出强度和模量分别为 0.8 GPa 和 70 GPa 的含炭黑填充的 Lyocell 基碳纤维。

此外,彭顺金等(2004,2002a,2002b)采用天然高相对分子质量纤维素为原料,制备了高强度、高模量的 Lyocell 纤维,并用此作为碳纤维原丝,成功制得了强度优于黏胶基碳纤维的 Lyocell 基碳纤维。同时,研究发现,高相对分子质量纤维素溶解的静溶胀时间和温度对其溶解有明显的影响;纺丝过程中,大的气隙长度对提高纤维的性能有利;随着凝固浴中 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)的浓度增加,纤维的强度和模量增加,当其在凝固浴中的质量分数达到 10% 时,强度模量最大,浓度继续增加,纤维的力学性能开始下降;拉伸比增加,Lyocell 纤维的强度模量增加,当拉伸比大于 3.0 时,纤维的性能略有下降。彭顺金等(2002a)还运用灰色系统方法对新型纤维素原丝 Lyocell 纤维的性能与碳纤维强度之间的关系进行了关联分析,结果表明:Lyocell 纤维的强度、纤度和断裂强力对碳纤维的强度有很大的影响,而对伸长和模量的影响较小。

(二) 木素基碳纤维

木素基碳纤维最先是由日本群岛大学的大谷教授在昭和四十二年(1967 年)开发出来的。最初使用的木质素都是造纸中得到的硫代木质素(KP 木质素)和木质素磺酸盐(SP 木质素),木质素在制备碳纤维过程中稳定性差。后来出现了新的制备木质素的方法即蒸气爆破法:用高温、高压的饱和蒸气水将木材进行蒸煮后,爆碎木材分离出纤维素、半纤维素从而获得具有稳定的反应活性的木质素单体。Sudo 等(1992)用蒸气爆破法获得桦木木素,以 NaOH 为催化剂对其进行加氢处理后,通过纺丝、硬化及炭化制成抗拉强度最高达到 890 MPa 木素基碳纤维。白石信夫(1986)对蒸气爆破法与利用木质素和苯酚加热后得到具有流动性的苯酚木质素制备的碳纤维进行了比较,苯酚法比蒸气爆破法在制备碳纤维方面更经济、有利。

Kubo 等(1998)通过先去除针叶材醋酸木素(SAL)中的不溶性高分子大基团,并将剩余的醋酸木素部分的挥发性物质在进行热处理后熔融纺丝,纤丝直接进行炭化获得碳纤维。由于在炭化前未对纤丝进行热稳定处理,降低了碳纤维产品的成本。Kadla 等(2002)在研究木素基碳纤维的制备过程中发现,木素与聚乙烯混合后有利于其纺丝,而且可以制备出抗拉强度在 400~550 MPa,弹性模量在 30~60 GPa 之间的碳纤维。但人们同时发现,如果聚乙烯的含量超过 5%,木素与聚乙烯混合物的稳定性较差。

对木素基碳纤维前驱体的化学结构与天然木素的研究发现,两者之间存有很大的区别,主要是先驱体木素中的脂肪族官能团已不存在。在研究木素基碳纤维的过程中,Kubo 和 Kadla 等都发现,碳纤维的抗拉强度和弹性模量随纤丝直径的减小而增加的特性,这也与 PAN 基和沥青基碳纤维的研究结果相同(Kadla *et al.*, 2002; Kubo *et al.*, 1998)。

(三) 木质树脂基碳纤维

木质树脂基碳纤维的研究是近些年才开展起来的,国内未曾有过此方面的报道。最早是日本的 Tsujimoto(1984)于 1984 年将乙酰化木材溶于苯酚,加入固化剂,加热可生成具有较好拉丝性的树脂化溶液,以 100 m/min 的速度拉丝后并以一定速率加热使其硬化,这些纤丝在电加热炉中以 5.5 °C/min 速率加热直至最高为 900 °C,完成炭化,可获得满意的碳纤维。按日本工业标准 JIS-R7601 测定其抗拉强度为 1 GPa,与通用的沥青碳纤维相当。用同样的方法,也可由未经改性的木材制备出抗拉强度达 1.2 GPa 的碳纤维。

为研究木材树脂制备碳纤维,Yoshida 等(2005)以淀粉作为木材的替代模型,用淀粉与苯酚的重量比 1:3 的混合物在硫酸催化剂下于 150 °C 液化 30 min,液化物被加入甲醛后制备成生物质酚醛树脂,该树脂纺丝后浸泡在 HCHO 的酸性溶液中于 95 °C 保持 24 h 使纤维固化,中和、水洗后烘干,在 N₂ 气中 900 °C 炭化 1 h 得到生物质酚醛基碳纤维。研究发现,合成的树脂与商业的树脂在微观结构方面没有区别,但是由于在树脂的制备中加入了 MgO 中和剂而影响了其纺丝性和生成的碳纤维的机械性能。

Okabe 等(2005)用咪唑代替 MgO 与废旧木材用上述方法生成木材酚醛树脂,该树脂被溶解在甲醇中,然后在 105 °C 喷射成几百纳米到 7 μm 的小颗粒,利用“聚合物混合方法”将这些颗粒分散到高浓度聚乙烯的甲苯溶液,然后在 60 °C 蒸馏出甲苯,该混合体在 165~185 °C 的温度条件下熔融纺成纤丝,在 HCHO 的酸溶液中稳定化处理后,在 N₂ 中 1000 °C 炭化 1 h 制备成碳纤维。该