

**CARBON FIBRE AND
GRAPHITE FIBRE**

碳纤维及石墨纤维

贺福 编著



化学工业出版社

CARBON FIBRE AND
GRAPHITE FIBRE

碳纤维及石墨纤维

贺福 编著



化学工业出版社

·北京·

碳纤维和石墨纤维是军民两用新材料，随着需求量的日益增长，已被列为国家化纤行业重点扶持的新产品，成为国内新材料行业研发的热点。本书系统阐述了碳纤维和石墨纤维及其复合材料的性能、生产工艺及应用，主要内容包括碳纤维和石墨纤维工业的概况、聚丙烯腈纤维（原丝）、预氧化工艺及设备、碳化工艺及设备、石墨纤维、碳纤维和石墨纤维的表面处理、碳纤维和石墨纤维上浆剂及其表征方法、碳纤维和石墨纤维的结构、碳纤维和石墨纤维的性质、碳纤维复合材料、碳纤维在航天航空和军事领域中的应用、碳纤维复合材料在工业领域中的应用。

本书可供从事碳纤维和石墨纤维研究和生产的科研人员、技术人员使用，也可供高等院校和科研单位材料科学、材料工程专业师生和科研人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

碳纤维及石墨纤维/贺福编著. —北京: 化学工业出版社, 2010.7

ISBN 978-7-122-08802-4

I. 碳… II. 贺… III. ①碳纤维②石墨纤维
IV. TQ342

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 107062 号

责任编辑: 戴燕红

文字编辑: 丁建华

责任校对: 洪雅姝

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 34 $\frac{3}{4}$ 字数 956 千字 2010 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

前言

材料是人类赖以生存的物质基础，也是国民经济发展的基础产业。随着新技术的发展，对新材料不断提出新要求，这也促进了新材料的发展。这也就是说，市场的需求是新材料发展的驱动力，碳纤维、石墨纤维及其复合材料就是在高新技术驱动下发展起来的新型材料。碳纤维，顾名思义，具有碳石墨材料固有的本征特性又兼备纺织纤维的柔软可加工性，是新一代增强纤维。碳纤维是含碳量在90%以上的无机高分子纤维，其中含碳量高于99%的称石墨纤维。它们与各种基体经复合工艺制得的复合材料性能优异，已广泛用于航天航空和尖端军事工业以及民用领域，成为当今新材料领域中的佼佼者。碳纤维和石墨纤维仍在发展，质量在不断提升，有望使拉伸强度达到10GPa和断裂伸长率达到5%左右，脆性得到改善，韧性得到增加。应用领域进一步拓宽。

目前，我国碳纤维和石墨纤维的研发和产业化处于历史最好时期。但是，聚丙烯腈原丝质量仍是发展历程中的一个瓶颈。因此，本书用相当大的篇幅论述原丝，以供同行们参考。同时，石墨纤维已纳入发展规划，本书也对此作了详尽叙述。本书的另一个特点是对生产碳纤维全过程中的分析测试和性能表征作了详细说明，力求做到可测可控，有助于提高产品质量和稳定生产。换言之，严格质量检控和质量管理是成功的关键之一。碳纤维测试方法国内外都有标准，国标为GB 3362~3366—82《碳纤维检验方法》，日本工业标准为JIS S 7601—1982碳素纤维试验方法；碳纤维和石墨纤维的结构参数测试方法国内外多采用日本的“学振法”（人造石墨的晶格参数和微晶大小的测试方法），限于本书篇幅，不再赘述，如有需要请参阅相关文献。

笔者一生研制碳纤维。在漫长的研究生涯中，直接参加了研制碳纤维的全过程，即聚丙烯腈的聚合、纺丝、预氧化、碳化和表面处理，并取得一定的研究成果及其产业化转化。长期的经验累积和资料的收集，为撰写本书奠定了基础。同时，长期跟踪国内外研究进展和发展动态，也为写作提供了翔实的资料。在写作过程中，力求系统性、理论性和实用性，提高其社会价值。写书的初衷是将作者掌握的信息资料与同行们进行学术交流，以微薄之力为我国碳纤维事业添砖加瓦，使其早日进入世界先进行列，服务于国民经济的发展。

在写书过程中，得到了笔者所在项目组的大力支持，在此表示衷心感谢。同时，得到王茂章、李素花等同志的鼎力协助，谨向他们致谢。

由于本人知识水平有限，书中难免有疏漏或不妥之处，恳求读者指正。

贺 福

2010年3月 于太原

目 录

| | |
|-------------------------------------|----|
| 第 1 章 碳纤维和石墨纤维的发展概况 | 1 |
| 1.1 碳纤维及石墨纤维的发展简史 | 1 |
| 1.1.1 研发碳纤维的先驱者——斯旺和爱迪生 | 1 |
| 1.1.2 聚丙烯腈基碳纤维发明者——进藤昭男 | 1 |
| 1.1.3 从东丽公司碳纤维发展历程看原丝的重要性 | 2 |
| 1.1.4 我国研制 PAN 基碳纤维的历程 | 3 |
| 1.2 当前世界 PAN 基碳纤维的主要生产厂家及产品性能 | 7 |
| 1.2.1 小丝束 PAN 基碳纤维 | 7 |
| 1.2.2 大丝束碳纤维 | 13 |
| 1.3 碳纤维的发展趋势 | 14 |
| 1.4 应用领域 | 15 |
| 参考文献 | 19 |
| | |
| 第 2 章 聚丙烯腈纤维（原丝） | 21 |
| 2.1 聚丙烯腈的晶态及其多重结构 | 21 |
| 2.1.1 聚丙烯腈的晶胞及构象 | 21 |
| 2.1.2 聚丙烯腈的球晶及其多重结构 | 24 |
| 2.1.3 聚丙烯腈的构型 | 27 |
| 2.2 聚合 | 27 |
| 2.2.1 均相溶液自由基聚合原理 | 28 |
| 2.2.2 分子量调节剂 | 34 |
| 2.2.3 共聚单体及其竞聚率 | 35 |
| 2.2.4 聚合方法 | 48 |
| 2.2.5 氧化 | 62 |
| 2.2.6 混批和混合 | 65 |
| 2.2.7 脱单、脱泡 | 65 |
| 2.3 纺丝 | 67 |
| 2.3.1 凝固成纤过程中的相分离 | 69 |
| 2.3.2 凝固过程中的双扩散 | 71 |
| 2.3.3 湿法纺丝 | 75 |
| 2.3.4 干喷湿纺 | 85 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 2.3.5 | 喷丝板 | 94 |
| 2.3.6 | 牵伸与取向 | 100 |
| 2.3.7 | 干燥致密化 | 109 |
| 2.3.8 | 松弛热定型 | 111 |
| 2.3.9 | 陶瓷导丝及其导辊 | 111 |
| 2.3.10 | 纺丝用的定位沟槽辊 | 112 |
| 2.4 | 分析测试及表征(聚合·纺丝·原丝) | 113 |
| 2.4.1 | 用核磁共振测定聚合物的组成及其立构规整度 | 113 |
| 2.4.2 | 用红外光谱法测定共聚物的组成 | 116 |
| 2.4.3 | 特性黏度 $[\eta]$ 的测定方法及其与重均分子量(M_w)的关系 | 118 |
| 2.4.4 | 用渗透压法测定聚合物的数均分子量(M_n)及其分子量分布 | 119 |
| 2.4.5 | 用凝胶渗透色谱(GPC)测定分子量及其分子量分布 | 121 |
| 2.4.6 | 转化率的测定方法 | 123 |
| 2.4.7 | 临界浓度的测定方法 | 123 |
| 2.4.8 | 纺丝液与凝固液之间润湿性的测定方法 | 125 |
| 2.4.9 | 纺丝液黏度斑(黏度CV值)的测定方法 | 125 |
| 2.4.10 | 用TEM观察原纤(fibril)直径——细晶化的源头 | 126 |
| 2.4.11 | 凝固丝条拉伸模量及凝固丝条纤度的测定方法 | 127 |
| 2.4.12 | 用压汞法测定凝固丝条的孔隙率及其平均孔径 | 127 |
| 2.4.13 | 用DSC法测定凝固丝条的孔径尺寸 | 129 |
| 2.4.14 | 密度法测定原丝的孔隙率 | 130 |
| 2.4.15 | 用小角X射线散射测定凝固丝条中的微孔数目 | 131 |
| 2.4.16 | 相分离与膨润度及其测定方法 | 132 |
| 2.4.17 | 水洗后丝条中残留溶剂量测定方法 | 133 |
| 2.4.18 | 用二次离子质谱仪测定原丝中硼(B)的径向分布 | 135 |
| 2.4.19 | 用WAXD测定PAN原丝的结晶取向度 | 135 |
| 2.4.20 | PAN原丝的结晶度和微晶尺寸的测定方法 | 139 |
| 2.4.21 | 用密度法计算非晶区的密度 | 139 |
| 2.4.22 | 用X射线衍射仪(粉末法)测定PAN原丝的晶间距 | 140 |
| 2.4.23 | 用红外二色法测定氨基的总取向 | 141 |
| 2.4.24 | 用染料二色法测定PAN原丝非晶区的取向度 | 142 |
| 2.4.25 | 声速法测定纤维的总取向 | 143 |
| 2.4.26 | 玻璃化温度及其测定方法 | 145 |
| 2.4.27 | 纤维密度与相对密度的测定方法 | 147 |
| 2.4.28 | PAN原丝的致密性测定方法 | 150 |
| 2.4.29 | 失透度及测试方法 | 151 |
| 2.4.30 | 纤度及其CV值的测定方法 | 151 |
| 2.4.31 | 沸水收缩率的测定 | 152 |
| 2.4.32 | 纤维含水量的测定 | 153 |
| 2.4.33 | 单丝直径及其CV值的测定 | 153 |
| 2.4.34 | 单丝形貌 | 153 |
| 2.4.35 | 纤维的光泽度及其测定方法 | 154 |
| 2.4.36 | 用扫描电镜测定湿纺PAN原丝的表面粗糙系数 | 155 |
| 2.4.37 | 评价PAN原丝的最大牵伸率装置 | 155 |

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 参考文献 | 156 |
| 第3章 预氧化工艺与设备 | 159 |
| 3.1 预氧化过程中的变化 | 159 |
| 3.1.1 物理变化 | 160 |
| 3.1.2 化学反应 | 160 |
| 3.1.3 结构转化 | 161 |
| 3.2 预氧化机理 | 161 |
| 3.2.1 结构转化与颜色变化 | 161 |
| 3.2.2 预氧化过程中的主要反应 | 163 |
| 3.3 预氧化过程中的物性变化 | 170 |
| 3.3.1 牵伸与收缩 | 170 |
| 3.3.2 温度和温度梯度 | 172 |
| 3.3.3 纤维强度的下降 | 172 |
| 3.3.4 密度的变化 | 172 |
| 3.4 预氧化过程中的质量控制指标之一（氧的径向分布与均质预氧丝） | 175 |
| 3.5 预氧化设备及其工艺参数 | 177 |
| 3.5.1 概述 | 177 |
| 3.5.2 预氧化炉 | 179 |
| 3.6 头尾衔接技术 | 197 |
| 3.7 预氧丝的质量检测及其相关的测定方法 | 198 |
| 3.7.1 预氧丝中含氧量的测定方法 | 198 |
| 3.7.2 预氧丝含湿量（含水量）的测定方法 | 199 |
| 3.7.3 预氧丝相对密度和密度的测定方法 | 199 |
| 3.7.4 用 XRD 测定芳构化指数 | 200 |
| 3.7.5 用红外光谱测定相对环化度 | 200 |
| 3.7.6 用红外分光法测定预氧丝中残留氰基 | 200 |
| 3.7.7 用 DSC 测定环化度（芳构化指数） | 201 |
| 3.7.8 皮芯结构的测定方法 | 201 |
| 3.7.9 甲酸溶解度 | 202 |
| 3.7.10 用二次离子质谱仪测定纤维中 O、Si、B 的径向分布 | 203 |
| 3.7.11 极限氧指数的测定方法 | 203 |
| 3.7.12 失控氧化温度的测定方法 | 204 |
| 3.7.13 火焰收缩保持率的测定方法 | 205 |
| 3.7.14 预氧化炉内水分的测定方法 | 205 |
| 参考文献 | 205 |
| 第4章 碳化工艺及设备 | 208 |
| 4.1 固相碳化机理 | 208 |
| 4.1.1 聚丙烯腈碳化机理 | 208 |
| 4.1.2 固相碳化的主要反应 | 209 |
| 4.2 孔隙产生规律及其对碳纤维性能的影响 | 212 |
| 4.2.1 孔隙的变化规律及其对碳纤维拉伸强度的影响 | 212 |
| 4.2.2 密度与孔隙率 | 214 |

| | | |
|-------|--------------------------|-----|
| 4.2.3 | 孔隙尺寸和形状对碳纤维拉伸强度的影响 | 215 |
| 4.3 | 碳化过程中结构演变 | 215 |
| 4.3.1 | 皮芯结构 | 215 |
| 4.3.2 | 结构参数的变化 | 216 |
| 4.4 | 低温碳化工艺与设备 | 217 |
| 4.4.1 | 碳化概述 | 217 |
| 4.4.2 | 低温碳化设备 | 219 |
| 4.4.3 | 非接式迷宫密封装置 | 220 |
| 4.4.4 | 焦油的产生及其排除方法 | 223 |
| 4.4.5 | 废气处理 | 226 |
| 4.4.6 | 密封氮气与载气氮气 | 230 |
| 4.4.7 | 牵伸机组及槽辊 | 230 |
| 4.5 | 高温碳化炉 | 230 |
| 4.5.1 | 高温碳化炉的发热体 | 230 |
| 4.5.2 | 设计高温碳化炉的其他几个技术要素 | 232 |
| 4.5.3 | 高温碳化炉的种类 | 234 |
| 4.5.4 | 牵伸 | 237 |
| 4.5.5 | 定位槽辊 | 239 |
| 4.6 | 碳纤维的测定方法 | 241 |
| 4.6.1 | 超声波脉冲法在线测定碳纤维的模量 | 241 |
| 4.6.2 | 用荧光 X 射线法测定碳纤维的硅含量 | 244 |
| 4.6.3 | 用激光拉曼光谱测定碳纤维结晶性的径向分布 | 245 |
| 4.6.4 | 用电子自旋共振 (ESR) 研究碳纤维的结构特征 | 246 |
| 4.6.5 | 用电子能量损失谱测定氮的径向分布 | 248 |
| 4.6.6 | 在线测定丝束宽度的方法与装置 | 249 |
| 4.6.7 | 高温碳化炉的内压测定方法 | 250 |
| | 参考文献 | 250 |

| | | |
|--------------|--------------------------------------|-----|
| 第 5 章 | 石墨纤维 | 252 |
| 5.1 | 石墨化机理 | 252 |
| 5.1.1 | 固相石墨化 | 254 |
| 5.1.2 | 石墨微晶的形状因子 | 255 |
| 5.1.3 | 石墨化敏感温度 | 255 |
| 5.1.4 | 层间距 d_{002} 与 HTT 的关系及其 (002) 晶格图像 | 256 |
| 5.1.5 | 用 HRSEM 观察石墨纤维的结构形貌 | 257 |
| 5.2 | 催化石墨化 | 257 |
| 5.2.1 | 催化石墨化及其效果 | 257 |
| 5.2.2 | 硼及其催化石墨化 | 259 |
| 5.2.3 | 硼的引入途径 | 261 |
| 5.3 | 石墨化炉及种类 | 266 |
| 5.3.1 | 塔姆式电阻炉 | 266 |
| 5.3.2 | 感应石墨化炉 | 273 |
| 5.3.3 | 射频石墨化炉 | 274 |
| 5.3.4 | 等离子体石墨化炉 | 275 |

| | |
|------------------------------------|------------|
| 5.3.5 光能石墨化炉 | 275 |
| 5.4 石墨化度及其评价方法 | 277 |
| 5.4.1 石墨化度 | 277 |
| 5.4.2 磁阻 | 278 |
| 5.4.3 石墨纤维的皮芯结构 | 280 |
| 参考文献 | 280 |
| 第6章 碳纤维和石墨纤维的表面处理 | 282 |
| 6.1 界面传递效率 | 282 |
| 6.1.1 润湿与接触角 | 284 |
| 6.1.2 表面处理与表面能 | 287 |
| 6.2 复合材料的界面 | 289 |
| 6.2.1 界面层的生成原理 | 290 |
| 6.2.2 机械嵌合(锚定效应) | 291 |
| 6.2.3 化学键合 | 293 |
| 6.3 碳纤维的表面处理方法之一——阳极氧化法 | 294 |
| 6.3.1 阳极电解氧化法原理 | 295 |
| 6.3.2 连续直接通电式阳极氧化装置 | 296 |
| 6.3.3 脉冲通电的阳极氧化装置 | 298 |
| 6.3.4 非接触式通电的阳极电解氧化装置 | 300 |
| 6.3.5 阳极氧化的主要工艺参数 | 303 |
| 6.4 臭氧表面处理法 | 312 |
| 6.4.1 臭氧及其主要性质 | 312 |
| 6.4.2 臭氧表面处理方法 | 313 |
| 6.5 表面处理效果的评价方法 | 314 |
| 6.5.1 层间剪切强度的测试方法 | 315 |
| 6.5.2 界面剪切强度的测试方法 | 316 |
| 参考文献 | 317 |
| 第7章 碳纤维和石墨纤维上浆剂及其表征方法 | 319 |
| 7.1 上浆剂 | 319 |
| 7.1.1 上浆剂及其界面性能 | 319 |
| 7.1.2 上浆剂的作用及要求 | 320 |
| 7.2 上浆剂的组成 | 321 |
| 7.2.1 碳纤维的上浆主剂——双酚A环氧树脂 | 321 |
| 7.2.2 双酚A环氧树脂的改性 | 321 |
| 7.2.3 上浆辅剂 | 326 |
| 7.3 乳液型上浆剂的配制方法——转相法 | 331 |
| 7.4 碳纤维的上浆方法 | 332 |
| 7.4.1 上浆装置的扩幅机构 | 332 |
| 7.4.2 具有空气流动场的上浆装置 | 333 |
| 7.4.3 具有吹气狭缝的上浆装置 | 333 |
| 7.4.4 具有循环系统的上浆装置 | 334 |
| 7.5 几种上浆剂的配制 | 334 |

| | | |
|--------|----------------------|-----|
| 7.5.1 | 组合型功能上浆剂 | 334 |
| 7.5.2 | 乳化型上浆剂 | 335 |
| 7.5.3 | 纳米改性型上浆剂 | 335 |
| 7.5.4 | 油溶性上浆剂 | 336 |
| 7.5.5 | 增韧改性的上浆剂 | 337 |
| 7.6 | 上浆的性能指标及其评价方法 | 338 |
| 7.6.1 | 开纤性评价装置 | 338 |
| 7.6.2 | 乳液型上浆剂的粒径测定方法 | 338 |
| 7.6.3 | 上浆剂的时效稳定性的测定方法 | 338 |
| 7.6.4 | 上浆量的测定方法 | 338 |
| 7.6.5 | 毛丝数的测定方法 | 339 |
| 7.6.6 | 摩擦系数的测定方法 | 340 |
| 7.6.7 | 浸润性的评价方法 | 341 |
| 7.6.8 | 悬垂值 D 及其测定方法 | 341 |
| 7.6.9 | 含水率与平衡含水率 | 343 |
| 7.6.10 | 用 Wilhelmy 吊片法测定上浆性能 | 343 |
| | 参考文献 | 344 |

| | | |
|--------------|-----------------------|-----|
| 第 8 章 | 碳纤维和石墨纤维的结构 | 346 |
| 8.1 | 碳的丰度及性质 | 346 |
| 8.2 | 碳原子的杂化轨道及成键原理 | 348 |
| 8.2.1 | SP^3 杂化 | 348 |
| 8.2.2 | SP^2 杂化 | 348 |
| 8.2.3 | SP 杂化 | 349 |
| 8.3 | 碳的结晶结构 | 350 |
| 8.3.1 | 金刚石 | 350 |
| 8.3.2 | 石墨 | 353 |
| 8.3.3 | 卡宾 | 354 |
| 8.4 | 碳的相图和碳的升华 | 356 |
| 8.4.1 | 碳的相图 | 356 |
| 8.4.2 | 碳的升华 | 356 |
| 8.5 | 碳的多种形态结构 | 358 |
| 8.6 | 碳纤维的结构 | 360 |
| 8.6.1 | 碳纤维的皮芯结构 | 360 |
| 8.6.2 | 碳纤维的孔结构 | 361 |
| 8.6.3 | 碳纤维的结构模型 | 364 |
| 8.7 | 测试方法 | 369 |
| 8.7.1 | 用 XRD 测定碳纤维的结构参数 | 369 |
| 8.7.2 | 用电子显微镜研究碳纤维的结构 | 372 |
| 8.7.3 | 用 XRD 测定取向度 | 375 |
| 8.7.4 | 用 ESR 研究碳纤维的微细结构 | 376 |
| 8.7.5 | 用 Raman 光谱研究碳纤维结构的多相性 | 376 |
| 8.8 | 碳纤维和石墨纤维的形态结构与性能 | 382 |
| 8.8.1 | 纒状原纤弯曲度 | 382 |

| | |
|-------------------------------------|------------|
| 8.8.2 碳纤维的结构参数及其性能 | 383 |
| 8.8.3 碳纤维结构的非均质性 | 383 |
| 8.8.4 高强高模型碳纤维 (MJ 系列) | 387 |
| 参考文献 | 389 |
| 第 9 章 碳纤维和石墨纤维的性质 | 392 |
| 9.1 拉伸强度与缺陷 | 393 |
| 9.1.1 格拉菲斯微裂理论 | 394 |
| 9.1.2 缺陷类型 | 396 |
| 9.1.3 碳纤维拉伸强度的分散性及其表征方法 | 397 |
| 9.2 碳纤维和石墨纤维的压缩强度 | 403 |
| 9.2.1 压缩强度 | 403 |
| 9.2.2 碳纤维复合材料的压缩强度 | 406 |
| 9.2.3 测定压缩强度的方法 | 406 |
| 9.3 拉伸模量 | 409 |
| 9.4 热性能 | 412 |
| 9.4.1 热膨胀 | 412 |
| 9.4.2 热导率 | 415 |
| 9.4.3 热容量 | 417 |
| 9.4.4 复合材料的热性能 | 420 |
| 9.4.5 热氧化 | 421 |
| 9.5 碳纤维的电性能 | 422 |
| 9.5.1 导电原理 | 422 |
| 9.5.2 碳纤维的电阻率及其影响因素 | 424 |
| 9.5.3 碳纤维电阻率的测定方法 | 425 |
| 9.6 磁性能 | 426 |
| 9.6.1 磁阻 | 426 |
| 9.6.2 磁化率 | 427 |
| 参考文献 | 428 |
| 第 10 章 碳纤维复合材料 | 431 |
| 10.1 碳纤维增强树脂基复合材料 | 432 |
| 10.1.1 热固性基体树脂 | 432 |
| 10.1.2 成型技术 | 439 |
| 10.1.3 预成型中间物 | 444 |
| 10.1.4 热塑性基体树脂 | 446 |
| 10.2 碳/碳复合材料 | 453 |
| 10.2.1 碳/碳复合材料的制造 | 453 |
| 10.2.2 短切碳纤维制造 C/C 复合材料 | 459 |
| 10.2.3 抗氧化处理 | 460 |
| 10.3 碳纤维增强陶瓷复合材料 | 465 |
| 10.3.1 碳纤维增强碳化硅 (CFRSiC) 复合材料 | 465 |
| 10.3.2 碳纤维增强氮化硅复合材料 | 467 |
| 10.4 碳纤维增强金属基复合材料 | 469 |

| | | |
|---------------|--------------------------|------------|
| 10.4.1 | 两相界面层 | 469 |
| 10.4.2 | 碳纤维表面的防护方法 | 470 |
| 10.4.3 | 碳纤维增强铝基复合材料 (CF/Al) | 473 |
| 10.4.4 | 碳纤维增强铜基复合材料 (CF/Cu) | 474 |
| 10.5 | 碳纤维纸和碳纤维布 | 475 |
| 10.5.1 | 造纸用碳纤维的前处理 | 475 |
| 10.5.2 | 高级碳纤维纸的制造工艺 | 477 |
| 10.5.3 | 碳纤维布 | 480 |
| 10.6 | 碳纤维增强橡胶材料 | 481 |
| 10.6.1 | 碳纤维的选择 | 481 |
| 10.6.2 | RFL 乳液 | 482 |
| | 参考文献 | 482 |
| 第 11 章 | 碳纤维在航天航空和军事领域中的应用 | 485 |
| 11.1 | 在航天及军工领域方面的应用 | 485 |
| 11.1.1 | 航天飞机 | 485 |
| 11.1.2 | 宇宙探测器 | 488 |
| 11.1.3 | 人造卫星 | 489 |
| 11.1.4 | 火箭与导弹 | 491 |
| 11.1.5 | 舰艇方面的应用 | 498 |
| 11.1.6 | 石墨炸弹 | 498 |
| 11.1.7 | 浓缩铀与原子弹 | 500 |
| 11.2 | 在航空和军工领域中的应用 | 502 |
| 11.2.1 | 战斗机 | 502 |
| 11.2.2 | 直升机 | 504 |
| 11.2.3 | 无人飞机 | 505 |
| 11.2.4 | 民航客机及大飞机 | 505 |
| 11.2.5 | 制动刹车材料 | 507 |
| 11.2.6 | 隐身材料与隐身战机 | 509 |
| | 参考文献 | 511 |
| 第 12 章 | 碳纤维复合材料在工业领域中的应用 | 513 |
| 12.1 | 在汽车工业中的应用 | 513 |
| 12.1.1 | 汽车轻量化, 节能降耗 | 513 |
| 12.1.2 | 压缩气罐 (瓶) | 515 |
| 12.2 | 碳纤维复合材料辊筒 | 518 |
| 12.3 | 在新能源领域中的应用 | 519 |
| 12.3.1 | 风力发电 | 519 |
| 12.3.2 | 太阳能发电 | 521 |
| 12.3.3 | 碳纤维复合芯电缆 | 524 |
| 12.3.4 | 海洋油田方面的应用 | 526 |
| 12.3.5 | 核能方面的应用 | 528 |
| 12.4 | 在基础设施和土木建筑方面的应用 | 530 |
| 12.4.1 | 应用形式和性能的匹配 | 531 |

| | |
|------------------------------------|-----|
| 12.4.2 碳纤维复合材料绳索 | 532 |
| 12.5 电热、抗静电和耐热制品 | 534 |
| 12.5.1 电热制品 | 534 |
| 12.5.2 抗静电制品 | 534 |
| 12.5.3 耐热制品 | 535 |
| 12.6 文体休闲器材 | 535 |
| 12.7 碳纤维在医疗器械、生物材料和医疗器材方面的应用 | 537 |
| 12.7.1 医疗器械 | 538 |
| 12.7.2 生物材料 | 538 |
| 12.7.3 医疗器材 | 538 |
| 12.8 碳纤维修复水生态环境 | 539 |
| 12.9 其他方面的应用 | 540 |
| 12.9.1 轨道交通工具 | 540 |
| 12.9.2 机器人部件 | 541 |
| 12.9.3 笔记本电脑 | 541 |
| 12.9.4 宇宙望远镜的构件 | 541 |
| 12.9.5 盘根及密封环 | 541 |
| 12.9.6 音响设备和乐器 | 541 |
| 参考文献 | 543 |

第 1 章

碳纤维和石墨纤维的发展概况

1.1 碳纤维及石墨纤维的发展简史

1.1.1 研发碳纤维的先驱者——斯旺和爱迪生

碳纤维的起源可追溯到 19 世纪 60 年代。1860 年，英国人约琴夫·斯旺（J. Swan）用碳丝制作灯泡的灯丝，早于美国人爱迪生（T. A. Edson）。19 世纪后期，他俩各自独立设计出白炽灯灯泡，如图 1.1 所示。斯旺没能解决灯泡的真空问题，白炽灯没有实用价值。但他是研制碳丝的第一人，同时利用孔口挤压纤维素成纤技术为后来合成纤维的问世起到启迪作用。

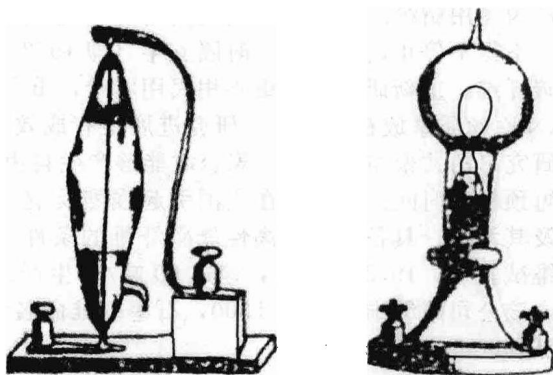


图 1.1 斯旺（1878）和爱迪生（1879）设计出的白炽灯泡

爱迪生不仅解决了碳丝应用于白炽灯灯丝的问题，而且解决了灯泡的真空问题，使其具有实用性。在他申请的专利（US 223898，1880）中写到：卷曲碳丝或薄碳片在通电时起到电阻作用，并密封在高真空度的玻璃容器中，以避免该导体在

空气中因氧化而损坏。1879 年 10 月 21 日，该灯亮了 45h，开创了人类电灯的新纪元，给人类社会带来光明。1882 年 9 月，发电机开始发电，真正开始了电灯时代。爱迪生一生有许多发明，在他 80 岁生日举行的记者会上回答记者提问时，他最满意的是发明了电灯。这也是碳丝第一次得到实际应用。同时，他的系统工程的研究方法给人们留下许多有益的启迪。1910 年，库里奇（Coolidge）发明了拉制钨丝法，取代了碳丝作为灯丝，沿用至今。从此，碳丝的研制工作停止下来，直至 20 世纪 50 年代碳丝的研制又重新出现在材料科学舞台上，但研究目的是解决战略武器的耐高温和耐烧蚀材料。今天的碳纤维已形成一个举足轻重的新型材料体系，已广泛用于航天航空、军事和民用工业领域。而且仍在强劲发展。

1.1.2 聚丙烯腈基碳纤维发明者——进藤昭男

进藤昭男从业于大阪工业技术试验所，在碳研究室从事碳素的崩散现象和崩散碳素胶状

粒子的研究以及反应堆所用碳材料中微量硼的去除。之后，他研究了民用腈纶在一系列热处理过程中物性和结构的变化，即开始研制 PAN 基碳纤维。实验在卧式电炉中进行，内插直径为 10cm、长度为 15cm 的石英管，把切短的 PAN 纤维放入石英管中，进行了大量的条件实验，最后得出结论是 PAN 纤维需经氧化处理才可得到碳纤维，奠定了制取 PAN 基碳纤维的基本工艺流程，即氧化和碳化，一直沿用至今。进藤昭男虽然发明了用 PAN 原丝制造碳纤维的方法，但未制造出性能好的碳纤维。英国人瓦特 (W. Watt) 在预氧化过程中施加张力牵伸打通了制取高性能碳纤维的工艺流程，从此牵伸贯穿于氧化和碳化始终，成为制造碳纤维最重要的工艺参数。现在，牵伸力已细化和量化，在不同热处理过程中施加适量的牵伸力，以满足结构的转化。所以，进藤昭男发明了用 PAN 原丝制造 PAN 基碳纤维的新方法。瓦特打通了制造高性能 PAN 基碳纤维新工艺，使 PAN 基碳纤维成为主流产品。在 1969 年召开的第十次国际碳素会议上确认了 PAN 基碳纤维的地位；在 1971 年召开的第一届伦敦国际碳纤维会议上进一步确认了它的主导地位。从此，产业化规模愈来愈大，质量不断提升，使碳纤维成为五大增强纤维之首。

1.1.3 从东丽公司碳纤维发展历程看原丝的重要性

日本东丽公司无论是碳纤维的质量还是产量都居世界之首。从该公司研发碳纤维历程给人们一个启迪，即原丝是制取高性能碳纤维的前提。换句话说，没有质量好的原丝就不可能生产出好的碳纤维，就不可能占领市场。

东丽公司建于 1926 年，工业生产腈纶始于 1959 年。1959 年正是进藤昭男发明 PAN 基碳纤维的时期，并于 1961 年正式发表有关资料。1962 年，该公司开始研制 PAN 基碳纤维，原丝为民用腈纶。由于采用民用腈纶为原丝生产不出质量较好的碳纤维，没有用户，失去市场，不得不停止这一工作。时隔五年（即 1967 年），该公司看好碳纤维发展前景，又重新研制碳纤维。重新研究碳纤维不用民用腈纶，重点研究适合于制造碳纤维的共聚原丝，把提高 PAN 原丝质量放在第一位，研究进展很有成效。该公司与我方进行技术洽谈时曾提出，他们研究出的共聚组分为 X，聚合时能够产生自由基，在预氧化过程中能够加快预氧化反应和缩短预氧化时间。X 组分在我国引起强烈反响。1969 年，该公司又掌握了预氧化和碳化工艺及其设备，具备了生产高性能碳纤维的条件。1971 年 8 月，在贺滋工厂建成 12 吨/年碳纤维试验线；1973 年 3 月，建成 60 吨/年生产线；1974 年 10 月，生产能力已达到 156 吨/年。该公司碳纤维命名为 T300，石墨纤维命名为 M40。T300 和 M40 现已成为该公司的看家品牌。

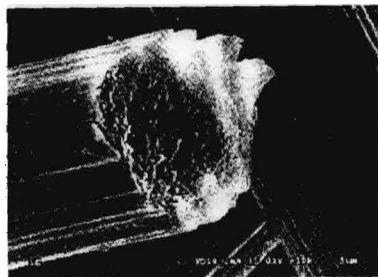
东丽公司从研制出共聚 PAN 原丝到生产出 T300 和 M40 大约用了五年左右时间，改进、完善和提高质量大约用了十年时间，使 T300 和成为世界公认的通用级碳纤维，M40 成为公认的石墨纤维。表 1.1 列出了 T300 和 M40 的质量稳定过程中的数据。在提高质量过程中，单丝截面形貌也由肾形变成为圆形，如图 1.2 所示。圆形的截面形貌也成为当今碳纤维质量指标之一。

表 1.1 T300 和 M40 的性能变迁

| 性能 | | 年代 | 1971 | 1976 | 1980 |
|-----|----------|------|----------|------|------|
| | | T300 | 拉伸强度/GPa | 2.80 | 3.35 |
| | 拉伸模量/GPa | 230 | 230 | 230 | |
| | 断裂伸长率/% | 1.2 | 1.3 | 1.5 | |
| M40 | 拉伸强度/GPa | 2.1 | 2.3 | 2.74 | |
| | 拉伸模量/GPa | 400 | 390 | 392 | |
| | 断裂伸长率/% | 0.5 | 0.6 | 0.7 | |



(a) 1976年的SEM像为肾形



(b) 2006的SEM像为圆形

图 1.2 日本东丽公司 T300 碳纤维截面形貌

市场需求是发展碳纤维的驱动力。1981年，波音公司提出需求高强度、大伸长的碳纤维，以制造大型客机的一次结构材料。1984年，该公司研制成功 T800；1986年研制成功 T1000；1992年，研制成功 M70J。T800H 已是当今制造大飞机（A380 和 B787）的主要增强纤维，T1000 是目前拉伸强度最高、断裂伸长最大的碳纤维；M70J 的拉伸模量高达 690GPa，是目前 PAN 基石墨纤维中最高的。图 1.3 是该公司 T 系列碳纤维和 M 系列石墨纤维的质量提升的时空曲线。由图 1.3 可以看出，T300 在 1971 年命名后，几经质量提升才稳定在目前水平，与表 1.1 列出的数据基本吻合。1986 年研制成功 T1000 后，至今已有 20 余年历史，之后该公司没有更高强度的新产品问世，主要是稳定质量，生产 12K 或 24K 的产品。该公司在实验室已研制出直径 $3.4\mu\text{m}$ 、拉伸强度高达 9.03GPa 的碳纤维，是否批量生产，值得关注。

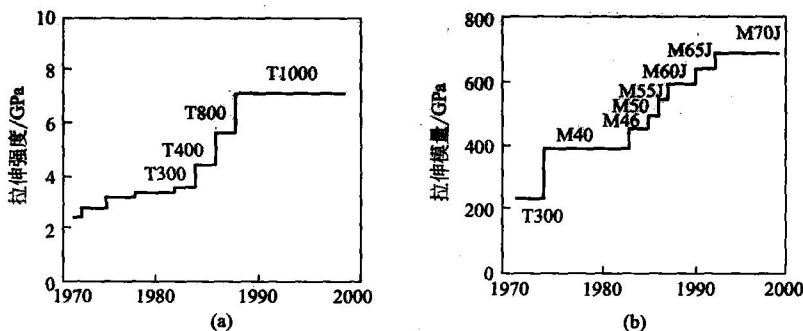


图 1.3 东丽公司高强度型 (a) 和高模型 (b) 质量提升的时空曲线

1.1.4 我国研制 PAN 基碳纤维的历程

我国研制 PAN 基碳纤维始于 20 世纪 60 年代中期，起步并不太晚。在 20 世纪 70 年代初期，在实验室已突破连续化工艺，即连续预氧化和碳化。1974 年 7 月，中国科学院山西煤炭化学研究所开始设计我国第一条碳纤维生产线，并于 1976 年建成。图 1.4 是该中试生产线的工艺流程示意图，有以下几个特点：

- ① 3 台卧式预氧化炉串联排列，丝束运行轨迹为“S”形；
- ② 低温碳化炉与高温碳化炉对接，并在对接口排出废气；
- ③ 采用四氯化碳补强工艺，可使拉伸强度提高 15% 左右；
- ④ 喂入 100 束（1K）纤维，运行速度 40m/h；
- ⑤ 生产出碳纤维的拉伸强度为 2.8GPa，拉伸模量为 250GPa，断裂伸长率 1.5%。

该中试生产线通过国家鉴定和验收后，荣获 1978 年全国科技大会奖。之后，整体搬迁

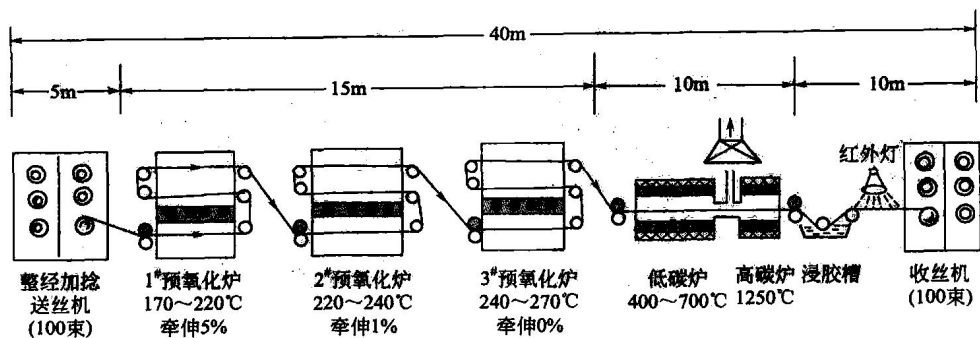


图 1.4 我国第一条碳纤维中试生产线工艺流程示意图

到东北某厂生产碳纤维。之后的研制工作缓慢向前，没有取得突破性进展。为了提高碳纤维的拉伸强度，当时采用补强工艺。实验表明碳纤维的拉伸强度愈低，补强效果愈好。补强可填补表面缺陷，有利于强度的提高。图 1.5 是经补强后的碳纤维 SEM 图像，在其表面生成许多晶须和热解浮碳。这些碳不利于复合材料层间剪切强度的提高。因此，补强工艺已被淘汰。

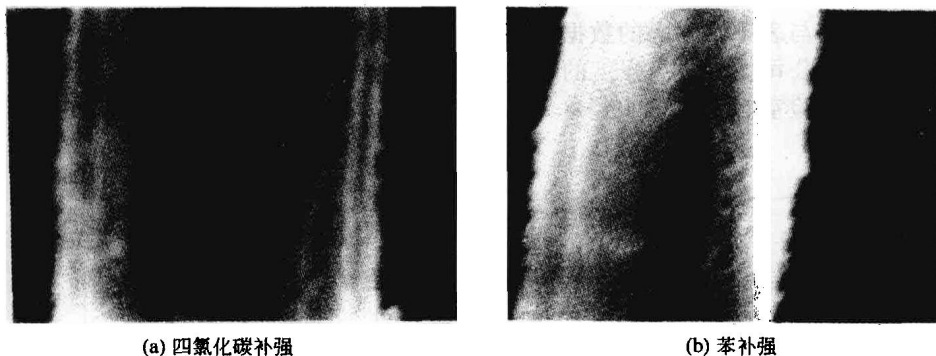


图 1.5 碳纤维经补强后的 SEM 图像

回眸四十多年来的研制 PAN 基碳纤维的历程，我国从无到有，从小到大，取得了许多成绩，并为国家提供了急需的新材料，初步形成了我国碳纤维工业的雏形。但是，我们与国外先进水平相比较，差距很大。差距之一，我国的 PAN 原丝质量没有真正过关。低性能原丝不仅生产不出高质量碳纤维，而且也影响到批量生产。表 1.2 列出 20 世纪 90 年代中期某厂生产的 PAN 原丝的主要性能指标。表中数据是开箱后的 187 锭原丝根据每锭丝筒出厂标签进行分类和统计处理而得。显然，不仅强度低，而且伸长率的分散性太大，很难用同一预氧化条件来氧化处理，不得不分类后分别处理。显然，这样的原丝不可能生产出 T300 级碳纤维，也不具备批量生产的条件。

表 1.2 某厂生产的 187 锭 PAN 原丝的性能统计数据

| 分类序号 | 拉伸强度/ $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ | 伸长率/% | 筒数/个 | 占总数百分数/% |
|------|--------------------------------------|-------|------|----------|
| I | 4.32 | 20.01 | 28 | 14.97 |
| II | 4.30 | 19.33 | 56 | 29.95 |
| III | 4.54 | 18.79 | 62 | 33.16 |
| IV | 4.69 | 12.73 | 41 | 21.93 |
| 平均值 | 4.46 | 17.81 | 187 | 100% |

表 1.3 列出一组碳纤维的数据。由原榆次化纤厂用亚砷一步法生产 1K 的 PAN 原丝，