

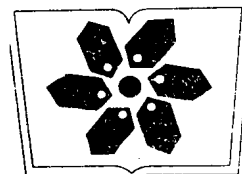
碳纤维 及其复合材料

贺 福 王茂章 著



科学出版社

TB32
H129



中国科学院科学出版基金资助出版

碳纤维及其复合材料

贺福 王茂章 著

2

科学出版社

1997

内 容 简 介

本书主要阐述碳纤维的生产工艺、设备及其复合材料的制造及应用。全书共十章,较详细地论述了聚丙烯腈基碳纤维、沥青基碳纤维、气相生长碳纤维和活性碳纤维,以及碳纤维的表面处理和碳纤维复合材料,最后介绍了几种碳纤维的专用材料及碳纤维复合材料在尖端技术领域和民用工业中的应用。

本书可供从事碳纤维研究和生产的科技人员参考,也可作为大专院校材料科学与工程等专业的师生的教学参考书。

碳纤维及其复合材料

贺 福 王茂章 著

责任编辑 杨家福 童安齐

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1995年2月第一版 开本:787×1092 1/16

1997年9月第二次印刷 印张:20 3/4

印数:1 201-3 200 字数:474 000

ISBN 7-03-004226-3/TB·118

定价: 38.00 元

前 言

碳纤维属于高新技术产品. 它既具有碳素材料的固本性, 又具有金属材料的导电和导热性、陶瓷材料的耐热和耐蚀性、纺织纤维的柔软可编织性, 以及高分子材料的轻质、易加工性能, 是一材多能和一材多用的功能材料和结构材料. 目前, 它已广泛用于航天、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.

碳纤维的问世可追溯到 18 世纪 80 年代. 但是, 真正工业开发则是本世纪 50 年代的事情. 目前, 它已形成三大原料体系, 即聚丙烯腈基、沥青基和粘胶基. 前者不论是质量还是产量, 都占主导地位, 开发应用已有 30 多年的历史; 沥青基碳纤维尚处于工业化阶段, 而粘胶基碳纤维除少数应用于特定领域外, 已逐步被淘汰. 目前, 聚丙烯腈基的课题是研制兼顾强度和模量的高性能碳纤维, 而沥青基则是开发高性能碳纤维的工业流程. 此外, 气相生长纤维还处于实验阶段.

科学出版社曾于 1984 年出版了我们编著的《碳纤维的制造、性质及其应用》一书, 鉴于有关基础理论知识在该书中已有较详尽的叙述, 故本书不再重复. 本书尽量吸收近年来国内外在本专业技术中的精华, 结合我们自己多年来的研究工作, 着重阐述应用基础知识的最新发展及新工艺和新设备, 并介绍一些实用技术.

本书承蒙赵稼祥研究员审阅. 他在学术上有很深的造诣, 是我国著名的材料专家, 对本书的许多章节进行了订正、修改和补充, 特在此表示衷心感谢.

希望通过此书的出版能促进我国碳纤维及其复合材料工业的发展, 为赶超世界先进水平尽我们的微薄之力.

目 录

第一章 碳纤维发展概况	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 发展简史及生产概况	(2)
1.2.1 聚丙烯腈基碳纤维	(2)
1.2.2 沥青基碳纤维	(5)
1.3 产品性能的提高	(6)
1.4 中间基材的发展	(9)
1.4.1 单向预浸品	(10)
1.4.2 织物	(11)
1.4.3 CFSMC 和 CFRTF	(13)
1.4.4 热塑性树脂用中间基材	(14)
1.5 应用领域的拓宽	(15)
1.5.1 碳纤维增强塑料	(16)
1.5.2 碳纤维增强水泥	(19)
1.5.3 碳纤维增强炭	(19)
1.5.4 密封和隔热材料	(20)
参考文献	(21)
第二章 聚丙烯腈基碳纤维	(23)
2.1 结构与性能	(23)
2.1.1 拉伸强度	(23)
2.1.2 杨氏模量	(27)
2.1.3 强度与模量	(30)
2.1.4 断裂伸长	(31)
2.2 高性能原丝	(32)
2.2.1 高纯度	(32)
2.2.2 高强度和高取向度	(34)
2.2.3 细旦化	(35)
2.2.4 粘连与开纤	(36)
2.3 预氧化技术及设备	(38)
2.3.1 预氧化设备	(39)
2.3.2 预氧化工艺参数	(46)
2.3.3 预氧化程度及其测试方法	(48)
2.4 炭化技术与设备	(53)
2.4.1 炭化和石墨化设备	(53)

2.4.2 炭化和石墨化工艺	(57)
参考文献	(60)
第三章 沥青基碳纤维	(62)
3.1 沥青原料的准备	(62)
3.1.1 各种沥青原料的组成及特性	(62)
3.1.2 沥青类有机物的液相炭化	(65)
3.1.3 原料沥青的精制	(69)
3.1.4 通用级沥青碳纤维原料的调制	(71)
3.1.5 高性能沥青碳纤维原料的调制	(72)
3.2 沥青纤维的形成	(76)
3.2.1 长、短丝的熔纺	(76)
3.2.2 形成连续长丝时工艺参数的影响	(77)
3.2.3 物料的脱泡和整流	(81)
3.2.4 纺丝组件和喷丝板结构	(82)
3.2.5 沥青纤维的集束和卷绕	(86)
3.3 沥青纤维的不熔化处理	(88)
3.4 不熔化纤维的炭化和石墨化	(91)
参考文献	(93)
第四章 气相生长碳纤维	(96)
4.1 发展概况	(96)
4.2 生长机理	(97)
4.3 制造方法	(99)
4.3.1 基板法	(99)
4.3.2 流动法	(100)
4.4 纤维的特性	(104)
4.4.1 可石墨化性	(104)
4.4.2 力学性能	(106)
4.4.3 反应性	(107)
4.4.4 导电和传热性	(107)
4.5 应用前景	(108)
参考文献	(111)
第五章 活性炭纤维	(113)
5.1 表面形态与孔结构	(113)
5.2 活化工艺与设备	(116)
5.2.1 活化机理与活化工艺	(116)
5.2.2 活化设备	(118)
5.3 各种原料基活性炭纤维	(119)
5.3.1 粘胶基活性炭纤维	(119)
5.3.2 聚丙烯腈基活性炭纤维	(122)
5.3.3 沥青基活性炭纤维	(126)

5.3.4	酚醛基活性炭纤维	(129)
5.3.5	聚乙烯醇基活性炭纤维	(131)
5.4	应用	(133)
5.4.1	回收溶剂及有机化合物	(133)
5.4.2	空气的净化与除湿	(138)
5.4.3	水的净化	(142)
5.4.4	在电子工业方面的应用	(143)
5.4.5	其它方面的应用	(145)
	参考文献	(148)
第六章	碳纤维的表面处理	(150)
6.1	碳纤维的表面结构与性能	(150)
6.1.1	表面粗糙度	(150)
6.1.2	表面微晶	(151)
6.1.3	表面积和活性表面积	(152)
6.1.4	表面官能团	(153)
6.1.5	表面能	(156)
6.2	碳纤维的表面处理方法	(157)
6.2.1	臭氧氧化法	(158)
6.2.2	阳极电解氧化	(160)
6.2.3	等离子氧化处理	(164)
6.2.4	液相氧化	(165)
6.2.5	电聚合	(165)
6.2.6	其它表面处理方法	(166)
6.3	表面处理与层间剪切强度	(169)
6.3.1	界面和界面接合	(169)
6.3.2	表面处理与层间剪切强度	(169)
6.3.3	用 SEM 观察剪切断裂形貌	(172)
6.3.4	层间剪切强度的测试方法	(173)
	参考文献	(174)
第七章	碳纤维增强复合材料	(175)
7.1	碳纤维增强树脂基复合材料	(175)
7.1.1	碳纤维增强热固性树脂复合材料	(175)
7.1.2	碳纤维增强热塑性树脂复合材料	(192)
7.2	C/C 复合材料	(200)
7.2.1	制造工艺	(200)
7.2.2	C/C 复合材料的性能	(209)
7.3	碳纤维增强金属基复合材料(CFRM)	(213)
7.3.1	CFRM 的制造方法	(213)
7.3.2	主要性能	(218)
7.4	碳纤维增强陶瓷复合材料(CFRC)	(219)
7.4.1	陶瓷的增强	(219)

7.4.2	CFRC 的制造方法	(221)
7.4.3	主要性能	(222)
7.4.4	碳纤维增强水泥复合材料	(223)
7.5	碳纤维增强橡胶复合材料	(224)
	参考文献	(227)
第八章	几种专用碳纤维材料	(229)
8.1	碳纤维盘根(填料)	(229)
8.1.1	密封作用及密封材料	(229)
8.1.2	制造方法	(230)
8.1.3	主要性能	(234)
8.1.4	应用	(240)
8.2	预氧化纤维及其耐燃织物	(244)
8.2.1	燃烧与阻燃	(244)
8.2.2	耐燃织物的制造方法及后处理工艺	(245)
8.2.3	耐燃织物的性能及其用途	(249)
8.2.4	预氧丝毡	(250)
8.3	医用器械及生物材料	(251)
8.3.1	医用器械	(251)
8.3.2	生物材料	(254)
8.4	在文体运动器材方面的应用	(257)
8.4.1	钓竿	(259)
8.4.2	网球拍	(261)
8.4.3	高尔夫球棒与棒头	(263)
8.4.4	羽毛球拍	(265)
8.4.5	其它	(267)
	参考文献	(269)
第九章	碳纤维复合材料在高新技术领域中的应用	(271)
9.1	航天、火箭与导弹	(271)
9.1.1	航天飞机	(271)
9.1.2	火箭与导弹	(272)
9.1.3	人造卫星	(273)
9.1.4	太阳能卫星发电站(SPS)	(275)
9.1.5	太空望远镜	(277)
9.2	航空工业	(277)
9.2.1	军用飞机	(278)
9.2.2	民航客机	(279)
9.2.3	其它	(280)
9.3	其它	(283)
9.3.1	超导纤维	(283)
9.3.2	核燃料加工设备	(285)
9.3.3	其它	(286)

参考文献	(286)
第十章 碳纤维复合材料的一般应用	(288)
10.1 电磁屏蔽材料	(288)
10.1.1 屏蔽原理	(289)
10.1.2 碳纤维屏蔽材料的制法及其性能	(290)
10.1.3 电磁屏蔽材料的应用	(294)
10.2 电极材料	(295)
10.2.1 燃料电池及其它电池电极	(295)
10.2.2 铅酸蓄电池	(298)
10.3 面状发热体和高温隔热材料	(299)
10.3.1 面状发热体	(299)
10.3.2 高温隔热材料	(300)
10.4 交通运输	(303)
10.4.1 汽车工业	(303)
10.4.2 船舶	(305)
10.5 碳纤维绳索及建筑材料	(306)
10.5.1 碳纤维绳索	(306)
10.5.2 建筑材料	(309)
10.6 音响器材	(310)
10.7 其它	(313)
10.7.1 机械及工具	(313)
10.7.2 化学工业	(314)
10.7.3 防静电材料	(315)
10.7.4 其它	(316)
参考文献	(319)

第一章 碳纤维发展概况

1.1 引言

碳纤维及其复合材料具有高比强度,高比模量,耐高温,耐腐蚀,耐疲劳,抗蠕变、导电、传热和热膨胀系数小等一系列优异性能。它们既作为结构材料承载负荷,又可作为功能材料发挥作用。目前几乎没有什么材料具有这样多方面的特性。因此,碳纤维及其复合材料近年来发展十分迅速。

碳纤维是纤维状的炭材料,即其化学组成中碳元素占总质量的90%以上。元素碳根据其原子结合方式的不同,可形成金刚石、石墨、卡宾等结晶态,也可形成非晶态的各种过渡态炭^[1]。碳元素的各种同素异形体根据形态的不同,在空气中于350°C以上的高温中就会不同程度地氧化。在隔绝空气的惰性气氛中(常压下),元素碳在高温时不会熔融,只是在3800K以上的高温时不经液相直接升华^[2]。碳在各种溶剂中不溶解。因此,碳纤维不可能按一般合成纤维那样通过熔融纺丝或使用溶剂进行湿法或干法纺丝来制造。和其它炭材料由有机物经气相、液相或固相等不同途经转化而成一样,碳纤维只能通过高分子有机纤维的固相炭化或低分子烃类的气相热解生长来制取。

为制取碳纤维,人们研究了各种有机纤维,例如纤维素纤维、木质素纤维,以及由聚丙烯腈(PAN)、酚醛、聚酯、聚酰胺、聚乙烯醇(PVA)、聚氯乙烯(PVC)、聚对苯撑、聚苯并咪唑、聚二噁唑等树脂等制成的合成纤维的炭化。同样,将沥青纺丝形成的沥青纤维经不熔炭化后也同样可制得碳纤维。从炭收率、生产技术的难易以及成本等多种因素综合考虑,实际上仅由纤维素纤维、聚丙烯腈纤维和沥青纤维制得的碳纤维已实现了工业化。要从纤维素纤维得到高性能碳纤维,必须在高温条件下进行复杂的应力石墨化,从而成本大大提高。近年来纤维素基碳纤维已逐渐被淘汰。目前世界上生产和销售的碳纤维绝大部分都是聚丙烯腈基碳纤维。尽管通用级沥青基碳纤维在日本已有近20年的生产史,高性能沥青基碳纤维在美国实现工业化也已10多年,然而沥青基碳纤维的真正发展还是在80年代后期。

除此之外,人们还正在研究气相生长碳纤维。这种纤维是低分子烃气体和氢气在高温下与金属铁或其它过渡金属接触时气相热解生长而成。其生产过程简单,不需纺丝、不熔化、炭化等多段工序,在用超微粒子金属作催化剂时可在流化床中连续生成,因此气相生长碳纤维在制造成本上具有很大的潜在优势。另外,这种纤维结构类似石墨单晶,有优良的传热、导电性能,可得到极高模量的产品,用于生产碳纤维短丝极有发展前途^[3](详见第四章)。

由于原料及制法不同,所得碳纤维的性能也不一样。目前,碳纤维的名称和分类都比较混乱,尽管各国也分别提出过一些新的分类或表示方法,但都没有获得统一的认识。

为此，国际标准组织（ISO）在1985年新设ISO/TC61委员会，其中SC13WG6小组正考虑为碳纤维及其织物建立统一的命名和规格标准。当前，各国大多按照习惯对碳纤维进行分类，它们大致可分为以下三类。

(1) 按照原料分类：纤维素基（人造丝基）；聚丙烯腈（PAN）基；沥青基（各向同性、各向异性中间相）。

(2) 按照制造条件和方法分类：碳纤维（800~1600°C）；石墨纤维（2000~3000°C）；氧化纤维^①（预氧丝 200~300°C）；活性碳纤维；气相生长碳纤维。

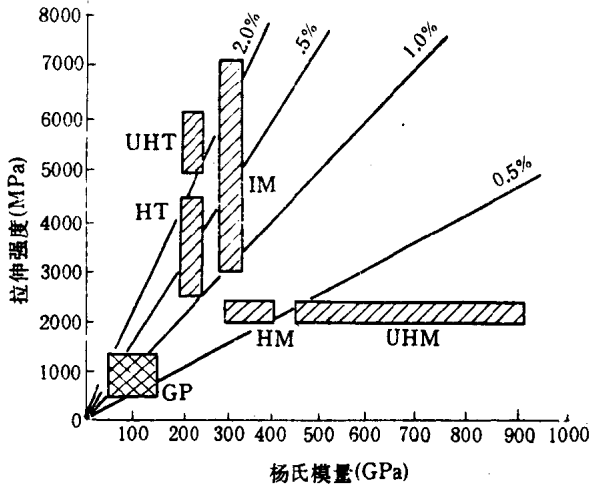


图 1.1 按力学性能分类的碳纤维

(3) 按力学性能分类：通用级（GP）；高性能（HP）；其中包括中强型（MT）、高强型（HT）、超高强型（UHT）、中模型（IM）、高模型（HM）、超高模型（UHM）。

碳纤维在应用时多是作为增强材料而利用其优良的力学性能，因此使用中更多地是按其力学性能分类。一般认为纤维的拉伸强度低于 1400MPa，拉伸模量小于 140GPa，则此种属于通用级碳纤维范畴^[4]。在高性能碳纤维范畴中，对中强、中模、高

强、高模、超高强、超高模等并无严格的区分指标，如图 1.1 所示。

1.2 发展简史及生产概况

100 多年前，美国的爱迪生就从天然竹子和纤维素纤维制成了碳纤维，并将其用作电灯丝。其后由于钨丝的取代，炭丝的研制就没有再继续进行。

为了满足宇宙开发及军用火箭中耐热材料的需求，1950 年美国空军开始对碳纤维进行研究。1959 年美国联合碳化物公司实现了从人造丝制碳纤维的工业生产。1964 年该公司通过应力石墨化等工艺从人造丝制得了较高力学性能的碳纤维。其后由于获得高性能产品的技术复杂，生产成本低，因此除作为烧蚀材料的特种性能产品维持少量生产外，其余没有得到进一步的发展。

1.2.1 聚丙烯腈基碳纤维

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 6t/Y。1964 年英国皇家

^① 氧化纤维一般不列入碳纤维系列，但它们与聚丙烯腈基碳纤维关系密切，并得到开发利用，故本书亦将其列入。

航空研究所 (RAE) 的 W. Watt 等人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, 初期生产规模分别仅为每月 1t 和 50kg.

1972 年日本用碳纤维制成了高性能钓鱼竿, 同年美国也用碳纤维制成了高尔夫球棒. 其后, 用碳纤维制成的网球拍、羽毛球拍也相继上市. 除航天、军工等方面的需求外, 文体用品的开发也促进了碳纤维工业的发展.

70 年代末期, 许多以聚丙烯腈为原料制造碳纤维的厂家为扩大产品销路, 占领国际市场, 在原料供应及碳纤维的产、供、销方面进行交流协作、合资建厂等, 从而促进了聚丙烯腈基碳纤维工业的进一步发展. 80 年代后期各公司则着重发展从原丝到碳纤维中间基材的成龙配套, 尽力扩大生产规模以求得经济规模的生产. 据认为碳纤维生产的经济规模为年产 1000t, 低于此规模经济效益就差^[31]. 因此一些大厂不断扩大生产能力, 从而使世界碳纤维的总生产能力常常大于实际需要. 在这种供过于求的形势下, 一些 70 年代曾经参与过碳纤维生产的厂家或者由于生产规模不大、自身不生产原丝; 或者因为生产技术落后、产品成本过高, 在市场竞争中逐渐被淘汰.

1972 年全世界高性能碳纤维的需要仅 5t, 70 年代后期开始由于航空、航天及文体用品的开发应用, 碳纤维的产量也随之迅速增长. 1980 年全世界 (不包括前苏联、中国及东欧一些国家, 下同), 碳纤维的年产量已超过 1000t. 在此之后一直平均以 15% 的速度增加. 近 10 多年来高性能碳纤维的消耗和价格变化如图 1.2 所示^[5]. 1989 年全世界碳纤维的实际需要量已达 6310t, 1992 年聚丙烯腈基碳纤维的消耗量约为 9×10^3 t^[42].

1989 年日本生产了高性能聚丙烯腈基碳纤维 3783t, 比 1988 年增长 7%, 出口 2399t. 之所以不断增长是因为占世界总需要量 50% 的美国和占 20% 的欧洲在航空、宇宙方面的市场仍在持续增长. 欧美在飞机、宇航等方面所用碳纤维占其总需要量的 50%, 文体用品方面仅占 30%. 日本碳纤维的消费情况恰恰与此相反, 在高尔夫球棒、钓鱼竿、网球拍等文体用品所耗碳纤维占其总用量的 70%, 一般机械部件、办公室自动化仪表等工业方面用量为 27%, 火箭壳体、卫星用结构材料、飞机刹车片等用量仅占 3%. 中国台湾省、韩国等所消耗的碳纤维几乎全部用在文体用品方面^[7].

如图 1.2 所示, 高性能碳纤维的价格近 20 年来随产量的提高明显下降, 这既是经济规模生产的结果, 也是工艺过程改进所取得的成绩. 目前一般高性能碳纤维的价格每公斤在 30~50 美元之间, 韩国生产的高强型中等质量碳纤维甚至比

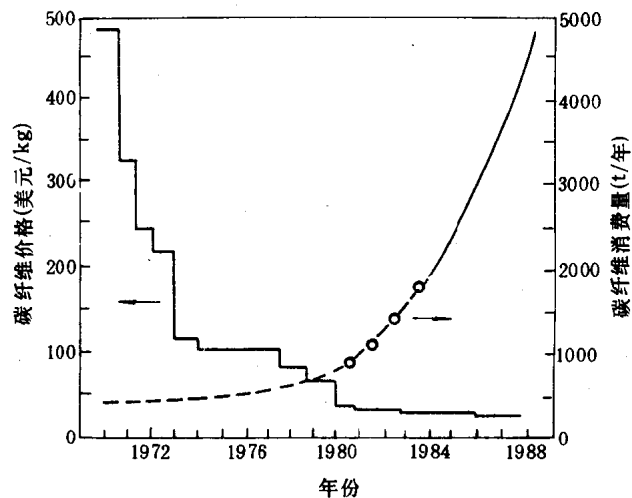


图 1.2 世界碳纤维价格及消费量的变化

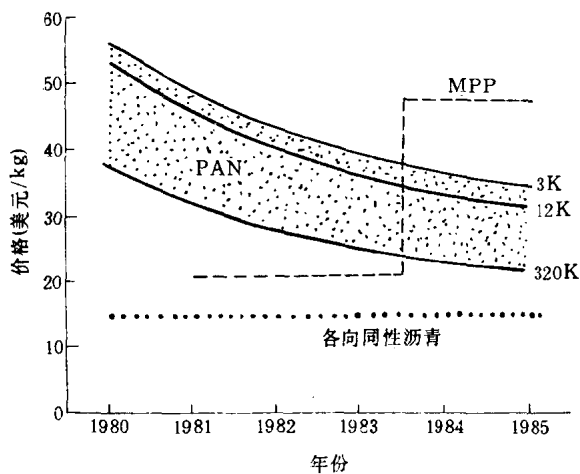


图 1.3 聚丙烯腈基、中间相沥青基和各向同性沥青基碳纤维价格的变化

30 美元还低. 当然, 不同厂家、不同牌号和规格, 特别是丝束中所含单丝数的不同, 价格也不一样. 如图 1.3 所示^[16], 丝束中单丝数愈少, 成本越高, 价格也越贵. 基于这样的原因, 不少国家都在积极开发 50K^① 以上大丝束的生产和应用.

据有关报道, 世界聚丙烯腈基碳纤维的生产能力总计在 1×10^4 t 以上, 1991 年超过 1.2×10^4 t^[6]. 世界主要聚丙烯腈碳纤维企业的生产能力如表 1.1^[6,42]. 从表可看出, 各国在生产碳纤维时其原丝基本上由日本的东丽、东邦人造丝、住友化学和英国的 Courtaulds 公司所提供.

美国唯一能自身提供原丝的生产企业为 Amoco 公司. 鉴于碳纤维在国防工业中的重要地位, 美国国防部决定要尽快以美国自产的原丝代替进口, 要求凡与国防部签约的碳纤维复合材料, 其原丝国产率 1989 年应为 15%, 1991 年达 25%, 1992 年达 50%^[21].

聚丙烯腈基碳纤维工业化已有 20 年的历史, 这方面已具有较丰富的实际生产经验, 有关基础研究工作进行得也较全面. 由于原丝、预氧化和炭化工艺不断改进, 现在已能获得较高力学性能的产品, 它们在复合材料中的力学性能也能相互平衡, 产品的后加工性能也好. 目前在高性能复合材料中, 聚丙烯腈基碳纤维仍占主导地位, 估计今后这一趋势仍将保持下去, 其应用和生产肯定会进一步扩大.

表 1.1 聚丙烯腈基碳纤维生产企业及生产能力

地区	生产企业	工厂所在地	商标名称	生产能力 (t/年)	原丝来源
亚洲	东丽	日本爱媛	Torayca	2250	自产
	东邦人造丝	日本三岛	Besfight	2020	自产
	新旭化成碳纤维	日本富士	Hi-Carbolon	450	自产
	三菱人造丝	日本大竹	Pyrofil	500	自产
	日本炭	日本横滨	Carbolon	60	旭化成公司
	台湾塑料	中国台湾省高雄	Tairyfil	230	Courtaulds-Grafil
	韩国制铁化学	南朝鲜浦项	Kosca	150	Courtaulds-Grafil
中东	AFIKIM Carbon	以色列 Hayarden	Acif	100	Courtaulds-Grafil
美国	Hercules	Bacbus. UT	Magnamite	1750	Sumika-Hercules 东邦人造丝
	BASF Structural Materials	Rockhill. SC	Celion	1485	
	Amoco Performance Products	Greenville. SC	Thornel	1000	自产
	AKZO	Rockwood. TN	Fortafil	360	Du Pont Curtaulds-Grafil
	Courtaulds-Grafil	Sacramento. CA	Grafil	360	
	BPAC	Gardena. CA	Hitex	40	
	Zoltek	Lowell. MA	Pannex	110	
	AVCO			20	

① K 为 1000 根单丝, 50K 即表示每丝束中有单丝 5×10^4 根.

续表 1.1

地区	生产企业	工厂所在地	商标名称	生产能力 t/年	原丝来源
欧洲	Courtaulds-Grafil	Covntry. UK	Grafil	350	自产
	ENKA	oberbruch. Germany	Tenax	350	东邦人造丝
	SOFICAR	Abidos, France	Filkar	300	东丽
	SIGRI	Augsburg. Germany	Sigrafil	25	Cur taulds-Grafil
	R. K. Carbon	Muir of Ord. UK		230	Cur taulds-Grafil

1.2.2 沥青基碳纤维

与聚丙烯腈基碳纤维相比, 沥青基碳纤维发展没有这么迅速. 1963 年日本大谷杉郎就发现聚氯乙烯热解沥青、木质素沥青和煤焦油沥青经过纺丝、不熔化、炭化都可制成碳纤维. 1970 年日本吴羽化学工业公司在大谷杉郎研究工作的基础上建成了每月 10t 规模通用级碳纤维短丝的生产装置. 1976 年美国联合碳化物公司从中间相沥青制得高性能碳纤维, 建成了年产 230t 规模的装置. 然而, 鉴于其技术难度大, 其后基本上再没有新的企业参与开发. 直到 1985 年日本在这方面的研究工作取得新的突破性进展之后, 日本才在钢铁、石油、煤炭、化纤等行业重新掀起了试生产的热潮. 1987 年 9 月日本三菱化成建成年产 500t 高性能沥青碳纤维的装置, 这标志着沥青基碳纤维已处于向工业化过渡的新阶段.

表 1.2 为已建年产 5t 以上装置并能提供试样的沥青基碳纤维生产厂家^[9~11]. 除此之外, 日本还有出光兴产、兴亚、西部和三菱等石油公司从事这方面的开发. 据报道, 美国杜邦公司也在进行试生产研究^[19].

沥青纤维的炭化收率比聚丙烯腈纤维高, 原料沥青价格也远比聚丙烯腈便宜, 在理论上这些差别将使沥青基碳纤维的成本比聚丙烯腈基碳纤维低. 然而, 要制得高性能碳纤维, 原料沥青中的杂质及喹啉不溶物等必须完全脱除, 沥青原料转化为中间相沥青, 这就使沥青基碳纤维的成本大大增加. 实际上目前高性能沥青基碳纤维的成本反而比聚丙烯腈基碳纤维高. 如美国 Amoco 公司模量在 500GPa 以上的碳纤维, 每公斤售价高达 770~2200 美元^[11], 故目前仅限于追求性能而不计成本的极少数如宇航部门等使用. 另外, 沥青基碳纤维抗压强度仍比较低, 如图 1.4 所示, 在同样模量情况下, 聚丙烯腈基碳纤维有更高的压缩强度. 沥青基碳纤维也不容易生产出超高强度产品, 其后加工性能也不如聚丙烯腈基碳纤维. 然而, 高性能沥青基碳纤维系中间相沥青转化而成, 液晶中固有分子的定向排列被保留下来, 故容易制得高模碳纤维, 可在较低热处理温度下得到模量更高的产品. 它还具有优良的传热、导电性能和极低的热膨胀系数, 因

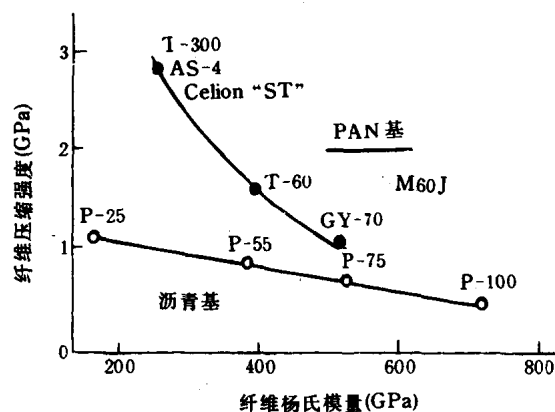


图 1.4 碳纤维压缩强度与原料及模量的关系

此可在必须要求这些特殊性能的军工及航天领域发挥其独特作用。如果改进中间相生产工艺,使其性能、质量不断提高,成本不断降低,其应用领域将进一步扩大。

近年来 600GPa 以上的高模聚丙烯腈基碳纤维相继问世,在相同模量下其抗拉强度比沥青基碳纤维高得多,而且其供给稳定,产品可靠性高,市场也更明确。由于市场竞争激烈,10 年之后的沥青基碳纤维已从 80 年代初的蜂拥而上逐渐进入了淘汰的时代。除三菱化成等已工业化生产的企业仍在继续开发用途、准备继续扩大规模外,一些发展较慢的企业已感到研究和开发投资过大,开发效率差,对今后的发展产生疑虑,有退出这一领域之意。

表 1.2 各国生产和试生产沥青基碳纤维情况

公司名称	原料	产品级别	能力 (t/年)	备注
Amoco Performance Products	中间相石油沥青	高性能长丝	230	
Ashland Petroleum Company	各向同性石油沥青	通用级短丝	140	
Textron Inc.	各向同性石油沥青	通用级短丝	50	1970 年投产
吴羽化学工业	各向同性石油沥青	通用级短丝	900	
昭和-壳牌石油	各向同性石油沥青	通用级短丝	10	
昭和-壳牌石油	中间相石油沥青	高性能长丝	10	
东亚燃料	中间相石油沥青	高性能长丝	12	
日本石油	中间相石油沥青	高性能长丝	5	
ベトカ (鹿岛石油)	中间相石油沥青	高性能长丝	12	1987 年 4 月投产
日本炭	各向同性煤基沥青	通用级短丝	36	
日东纺绩	各向同性煤基沥青	通用级短丝	20	
川崎制铁	各向同性煤基沥青	通用级短丝	12	
トナック	各向同性煤基沥青	通用级短丝	300	1988 年 6 月投产
トナック	中间相煤基沥青	高性能长丝	10	
新日本制铁	中间相煤基沥青	高性能长丝	10	
三菱化成	中间相煤基沥青	高性能长丝	500	1987 年 11 月投产
神戸制钢	中间相煤基沥青	高性能长丝	12~24	

1.3 产品性能的提高

近 20 年来,聚丙烯腈基碳纤维的力学性能有了明显的提高,即使同一牌号的产品,各公司的指标也在逐年提高。以东丽公司为例,70 年代初它生产的高强碳纤维 T-300 拉伸强度仅为 2450MPa,80 年代初已提高到 2940~3140MPa,80 年代中期为 3330~3430MPa,到 1988 年则达 3530MPa。10 多年来,拉伸强度值提高了 44%^[13]。

东邦人造丝公司高强型的 HTA 在 1978 年以前也只有 2500MPa,到 80 年代后期也达到了 3630MPa 以上^[14]。目前 Amoco 公司生产的 Thornel T-300, Hercules 公司的 AS₄, BASF 公司的 Celion G-30-500 都属于这类标准模量级的高强碳纤维。其抗拉模量为 207~235GPa,拉伸强度为 3450~3800MPa,断裂应变约为 1.6%^[15]。目前全世界所使用的高性能碳纤维的 90% 以上都是这类纤维^[16]。其树脂复合材料适宜于在军用和民航飞机的机翼、机身和蒙皮等处作结构材料使用。

80 年代初期一些用户要求具有一定模量的高强度、高应变碳纤维,从而促使高强中模型碳纤维的开发。这类纤维的抗拉模量在 270GPa 以上,而拉伸强度超过 400MPa,断裂应变大于 1.5%。这类纤维与高韧性热固性树脂复合时可大大改善其破坏韧性,更适于飞机、航天飞行器、导弹等的结构材料。属于这类高强中模纤维的有 Hercules 公司的 IM-6, 7, 8, 9 系列, BASF 公司的 Celion G40-600, 700, 800 系列,东邦人造丝公司的 IM-

400, 500, 600, 700 系列和 BPAC 公司的 Hitex46-8, Amoco 公司的 T-650/42 以及东丽公司的 F-40 等. 例如 T-40 和 T-650/42 的抗拉模量均为 290GPa, 但拉伸强度都分别达到了 5670MPa 和 5037MPa. Hercules 公司的 IM-9 在保持抗拉模量为 276GPa 时, 拉伸强度甚至达到了 6900MPa^[15]. 东丽公司继 1984 年开发出拉伸强度比 T-300 高 80%, 达到 5540MPa 的 T800H 之后, 又于 1986 年开发出 T1000 的超高强度产品, T1000 与 T-300 相比, 纤维直径更细, 密度更高, 拉伸强度达 7050MPa, 抗拉模量为 295GPa, 断裂应变高达 2.4%^[13].

1989 年东丽公司又推出新产品——高强、高模 MJ 系列碳纤维. 这类碳纤维既有较高强度, 又仍具有较高模量, 故其断裂应变值也高. 同时, 它还克服了过去高模碳纤维压缩强度较低的缺陷. 例如 M40J 的抗拉模量和原来的高模碳纤维 M40 一样, 为 390GPa, 但拉伸强度却比 M40 的 2700MPa 提高了 63%, 达到 4400MPa, 压缩强度也比 M40 提高了 57%, 达到了 4400MPa, 断裂伸长从 0.7% 提高到 1.1%. MJ 系列中模量最高者为 M65J, 其抗拉模量为 640GPa, 拉伸强度为 3630MPa.

MJ 系列的开发主要是基于碳纤维中微晶取向的最佳化从而得到高模量, 与之同时又使纤维中缺陷降到最少因而具有高强度. 由于控制了微晶大小, 故压缩强度仍比较高. 要达到同一高模量值时, 聚丙烯腈基碳纤维要比沥青基碳纤维的处理温度高数百度, 因此能获得模量高达 590GPa 的聚丙烯腈基碳纤维, 说明其高温技术具有相当水平^[17]. 1989 年秋, 东邦人造丝公司也宣称, 该公司的“ベスファイト 63”的拉伸模量和拉伸强度分别达到 630GPa 和 4000MPa^[9].

过去聚丙烯腈基碳纤维很难制得有一定强度而模量却又低于 200GPa 的高强低模碳纤维. 日本东邦人造丝公司的新产品“ベスファイト LM-16”, 其拉伸强度为 3140MPa, 但拉伸模量却只有 157GPa, 故断裂伸长可达 2.0%, 适合用于高强、高应变复合材料^[18]. 一些公司有代表性碳纤维产品的力学性能值如图 1.5 所示.

沥青基碳纤维方面, 美国联合碳化物公司(现归属 Amoco 公司)较早地推出高模和超高模碳纤维, 在原有 P-55、P-75、P-100 的基础上又新开发了拉伸模量达 830GPa 的 P-120 和 897GPa 的 P-130. 这些都有产品出售, 其实验室制得的 P-140, 模量已达 966GPa, 已接近按石墨单晶计算出的理论模量值 1014GPa^[15]. 这些纤维的拉伸强度都只在 2000MPa 左右. 据报道, 近年来其它一些公司也能制得超高模量沥青基碳纤维. 如三菱化成公司的 K-139 和杜邦公司的 E-130, 其拉伸模量分别达到 784GPa 和 896GPa, 且拉伸强度都在 3000MPa 以上^[19,20]. 目前控制沥青基碳纤维拉伸模量的因素已基本掌握, 已能任意生产模量值为 50~900GPa 的碳纤维. 沥青基碳纤维的拉伸强度在 80 年代后期也得到突破, 高性能产品都能达到 3000MPa 以上, 估计今后 4000~5000MPa 等更高值的产品也会出现^[18].

在提高产品力学性能的同时, 人们利用沥青基碳纤维在纺丝沥青的调制过程中能自由地进行分子设计以及在纤维形成过程中能自由地控制纤维结构的特点, 正在促使沥青基碳纤维朝与聚丙烯腈碳纤维形成差别的方向发展, 从而最大限度地开发其独特性能研究. 例如, 日本兴亚石油和日中贵金属工业公司共同开发了超细碳纤维. 它是将从喷孔出来的沥青用高速气流使之细化, 用这种纤维制得的碳纤维与熔喷法的有同样的特性, 其直径分布范围为 0.005~3 μ m, 平均直径仅 1.5 μ m, 长度为 1~3mm, 稍有卷曲, 改变制

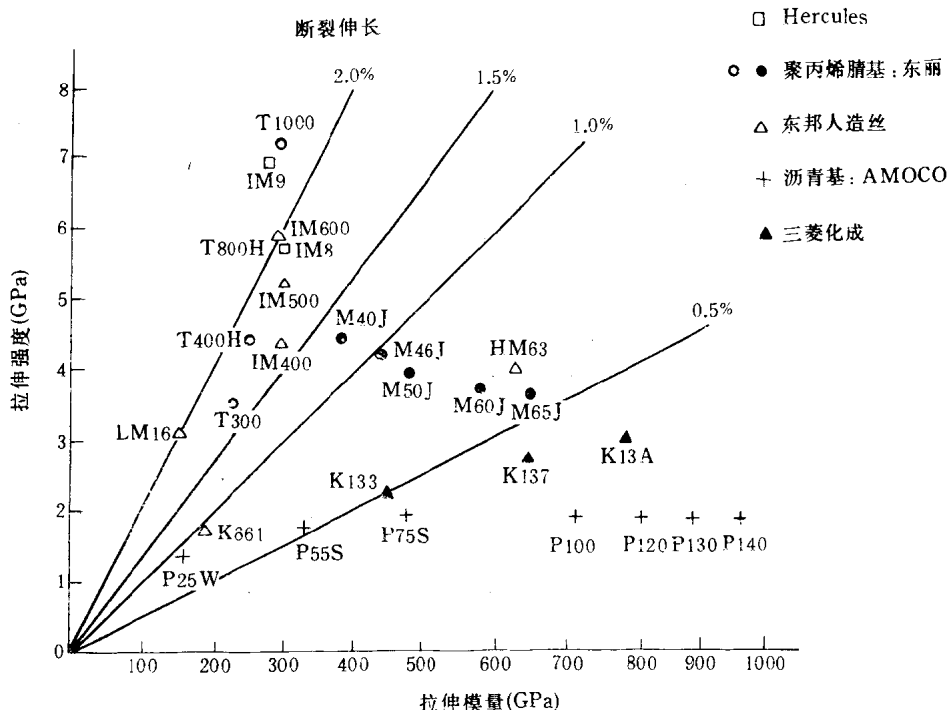


图 1.5 某些公司碳纤维产品的力学性能

造条件可使直径和长度变化。由各向同性沥青制得的碳纤维的拉伸强度平均约为 800MPa，用中间相沥青为原料时则为 1800MPa。另外，通过由各向同性沥青及中间相沥青作原料，用皮芯型复合纺丝喷头形成两种沥青组成的复合纤维后，在不溶化、炭化处理时由于两种沥青炭化时收率及收缩率的差别能制得卷曲状碳纤维。这种卷曲状碳纤维既有碳纤维的基本特性，又具有伸缩性、弹力和柔软性^[40]。

碳纤维在高温氧化性气氛中易被氧化。用环氧树脂或聚酯树脂作基体时，复合材料的热氧化性能取决于耐温较差的基体树脂。然而，耐热型树脂如聚酰亚胺已能在 316°C 条件下长期使用。F-300 在此条件下仅 1h 就氧化失重达 7%。降低纤维中碱金属含量或提高其石墨化度可使碳纤维的抗氧化性能大大提高。经特殊处理的抗氧化 T-300R 在同样条件下仅失重 3%。高强中模碳纤维 T-40 在此条件下失重也只有 1~3%，而特殊处理过的 T-40R 仅为 0.2%。在 375°C 氧化条件下经 1000h T-40 氧化失重达 80%，而 T-40R 则减少到 3%^[13]。T-40R 与 PMR-15 聚酰亚胺耐高温树脂形成的复合材料可在 316~371°C 使用，而一般 T-300 之类的碳纤维仅能在低于 232~260°C 的复合材料中应用^[15]。

碳纤维中微晶的取向度和结晶度愈高，其导热系数愈大，电阻率愈小。碳纤维的模量也是随微晶的取向度的增加而增加。因此高模和超高模碳纤维的导热系数就比较高。标准模量 T-300 之类的聚丙烯腈基碳纤维的导热系数为 20~40W/(m·K)，而高模碳纤维则达 640W/(m·K)，已超过铜的 380W/(m·K)。Thornel p-130X 的导热系数甚至达到 1180W/(m·K)，比铜的约高两倍，但其重量仅为铜的 1/4。其复合材料的导热系数也可达到 400W/(m·K)^[15]。

最后值得指出的是，碳纤维的质量稳定性也极为重要，度量材料质量标准的判据是