

全国“星火计划”丛书

精细化学品系列丛书

碳素材料

下 册

国华 主编

中国物资出版社

精细化学品系列丛书

炭 素 材 料

(下 册)

主 编 杨国华
副主编 王曾辉
高晋生

中 国 物 资 出 版

图书在版编目(CIP)数据

炭素材料/杨国华主编.-北京:中国物资出版社,
1999.10

(精细化学品系列丛书)

ISBN 7-5047-1672-3

I. 炭… II. 杨… III. 炭素材料-基本知识 IV. TQ165

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 29273 号

注:碳、炭两字的使用常混淆不清,本书封面于 1997 年制作,
仍用碳字,目前看来已不确切,待再版时更正,请读者谅解。

中国物资出版社出版发行

(北京市西城区月坛北街 25 号 100834)

全国新华书店经销

北京市白河印刷厂印刷

开本:850×1168mm 1/32 印张:29.25 插页:8 字数:988 千字

1999 年 10 月第 1 版 1999 年 10 月第 1 次印刷

ISBN 7-5047-1672-3/TQ·0054

印数:0001—3000 册

定价:60.00 元(上、下册)

序

经党中央、国务院批准实施的“星火计划”，其目的是把科学技术引向农村，以振兴农村经济，促进农村经济结构的改革，意义深远。

实施“星火计划”的目标之一是，在农村知识青年中培训一批技术骨干和乡镇企业骨干，使之掌握一、二门先进的适用技术或基本的乡镇企业管理知识。为此，亟需出版《“星火计划”丛书》，以保证教学质量。

中国出版工作者协会科技出版工作委员会主动提出愿意组织全国各科技出版社共同协作出版《“星火计划”丛书》，为“星火计划”服务。据此，国家科委决定委托中国出版工作者协会科技出版工作委员会组织出版《全国“星火计划”丛书》，并要求出版物科学性、针对性强，覆盖面广，理论联系实际，文字通俗易懂。

愿《全国“星火计划”丛书》的出版能促进科技的“星火”在广大农村逐渐形成“燎原”之势。同时，我们也希望广大读者对《全国“星火计划”丛书》的不足之处乃至缺点、错误提出批评和建议，以便不断改进提高。

《全国“星火计划”丛书》编委员

1987年4月28日

《精细化学品系列丛书》序言

精细化学品的开发是当今世界化学工业激烈竞争的焦点,也是 21 世纪国家综合实力的重要标志之一。我国已把发展精细化工列为第九个五年计划的战略重点之一,通过优先发展精细化工实现中国化学工业精细化工率从现在的 35% 增长到 50%。为了配合精细化学品的市场开拓,从做好宣传介绍、推广应用和技术服务出发,我们邀请国内百余名专家学者编写一套含 40 分册的《精细化学品系列丛书》,计划在“九五”中期陆续出齐。

《精细化学品系列丛书》是一套具有普及和提高并重,集国内和国外以技术经济为主、技术工艺为辅的信息性知识读物,提供给精细化学品的生产者、经营者、应用者的各级成员以及学校师生阅读,其目的是有助于引导精细化学品的生产、应用和市场开拓;反映国内外精细化学品开发的历史演变,了解过去、反映当前、展望未来、便于借鉴;从技术经济的角度介绍、对比和分析近期重点发展的品类品种,为适应市场供需和应用要求提供依据。

《精细化学品系列丛书》的每本分册均为精细化学品的一个门类,包括传统的精细化学品门类、新领域精细化学品门类和今后将进一步开发的精细化学品门类。每本分册的篇幅为 30~50 万字。每本分册的内容为概述历史沿革、门类的形成、分类的原则和变迁、在国民经济中的地位 and 作用、生产和应用现状;按品类品种阐述生产

技术、应用开发和技术经济概况;展望行业在生产、市场和应用技术等方面的开发前景。

精细化学品不同于通用的基本化工原料,也不同于高分子聚合物材料。品种多、批量小、知识密集度高,更新换代快、专用性和商品性强,而各国对精细化学品的释义和分类也不统一,因此,我们对精细化学品系列丛书的分册选题及其内容恐不能完全适应当前国内市场开拓的要求,而搜集的有关资料,特别是有关技术经济方面的数据资料,残缺不全的情况也是存在的。更由于我们初次尝试编纂出版这样一套分册较多的丛书缺乏经验,如出现缺点和错误,竭诚欢迎读者批评指正。

本系列丛书被选入“星火计划”是值得高兴的事情,愿它能为“星火计划”做出贡献。但是,丛书中的分册在农村开发会受到条件的限制,不能一视同仁。

《精细化学品系列丛书》编委会

前 言

世界炭素工业的历史，有 100 年左右，中国建立炭素工业才 40 余年，历史并不长，但它生气勃勃。

近三十年来，世界上出现了一系列令人瞩目的新型炭材料，如碳纤维、热解炭和热解石墨、各种碳纤维复合材料、生物炭材料、超细石墨等，并迅速进入高新技术领域，传统的炭/石墨材料也升级换代。1985 年又发现以巴基球为代表的富勒烯，它给 21 世纪的材料科学带来无限发展的广阔前景，发现巴基球的三位科学家，由此获得了 1996 年度诺贝尔化学奖。

为了使广大读者对目前的炭素材料状况，有一个比较全面的了解，笔者和几位同事，收集和整理了近期出版的有关资料编著了这本书。在编著中，力求反映炭素材料的最新情况，以便读者在技术创新，炭素产品结构调整和科技进步中能有所参考。

本书由杨国华编著第一章~第九章、第十二章~第十六章和第十九章，孙戈编著第十章，高彭章和石道政编著第十一章，王曾辉编著第十七章，徐志珍编著第十八章。因炭素材料涉及专业面广，笔者水平有限，难免有不当甚至错误之处，望读者能及时给与批评指正，以推动炭素技术的不断进步。

杨国华

1998 年 3 月于上海

目 录

XIII. 碳纤维及其织物

13.1 历史	(1)
13.2 碳纤维的性能	(1)
13.3 碳纤维的种类	(5)
13.3.1 粘胶基碳纤维	(5)
13.3.2 聚丙烯腈基 (PAN 基) 碳纤维	(14)
13.3.3 沥青基碳纤维	(49)
13.3.4 气相生长碳纤维	(61)
13.3.5 活性炭纤维 (参见 XVI 活性炭)	(64)
13.3.6 石墨纤维	(64)
13.4 不同形态的碳纤维织物和制品	(67)
13.4.1 炭布	(67)
13.4.2 碳纤维针织布	(72)
13.4.3 碳纤维多向编织	(73)
13.4.4 炭毡	(75)
13.4.5 石墨毡	(78)
13.4.6 碳纤维纸	(78)

XIV. 碳纤维复合材料

14.1 碳纤维增强树脂复合材料	(83)
14.1.1 碳纤维增强热固性树脂复合材料	(84)
14.1.2 碳纤维增强热塑性树脂复合材料	(105)
14.1.3 碳纤维增强树脂复合材料的应用	(107)
14.2 碳纤维增强炭复合材料	(110)
14.2.1 炭/炭复合材料生产工艺	(110)
14.2.2 炭/炭复合材料的性能	(113)

14.2.3 炭/炭复合材料的应用	(116)
14.3 碳纤维增强水泥复合材料	(122)
14.3.1 短切碳纤维增强水泥复合材料	(122)
14.3.2 碳纤维长丝增强水泥复合材料	(126)
14.3.3 碳纤维增强水泥对电磁干扰有屏蔽作用	(127)
14.4 碳纤维补强陶瓷复合材料	(128)
14.4.1 热压法生产碳纤维补强陶瓷复合材料的工艺和性能 ..	(128)
14.4.2 用 CVI 法生产碳纤维/SiC 复合材料	(130)
14.5 碳纤维增强金属复合材料	(130)
14.6 碳纤维增强橡胶复合材料	(132)
14.7 世界碳纤维发展简况	(132)

XV. 新型特殊炭素材料

15.1 超细石墨材料	(140)
15.1.1 超细石墨的分类和工艺	(142)
15.1.2 超细石墨的质量指标和应用	(143)
15.1.3 超细石墨价格	(145)
15.2 热解炭和热解石墨	(146)
15.2.1 核燃料的热解炭涂层	(148)
15.2.2 热解石墨的生产、性能和应用	(149)
15.3 生物炭材料	(162)
15.3.1 生物炭材料的生物相容性	(162)
15.3.2 炭质人造心脏瓣膜	(164)
15.3.3 炭质人工关节、人工骨	(167)
15.3.4 碳纤维增强炭人工颌骨和颞颌关节	(168)
15.3.5 碳纤维人工韧带和肌腱	(170)
15.3.6 碳纤维人工食管	(172)
15.3.7 碳纤维人工气管	(173)
15.3.8 碳纤维人工肋骨	(175)
15.3.9 俄罗斯的生物炭材料	(176)
15.4 炭膜	(178)

15.4.1 聚丙烯腈基炭膜	(178)
15.4.2 高定向石墨膜	(179)
15.4.3 分子筛炭膜	(183)
15.5 COPNA 树脂	(185)
15.5.1 COPNA 树脂的合成	(185)
15.5.2 COPNA 树脂材料的成型	(187)
15.5.3 COPNA 树脂的优良性能	(187)
15.5.4 COPNA 树脂/石墨注塑成型材料的性能	(188)
15.6 玻璃炭	(189)
15.6.1 玻璃炭的制备	(189)
15.6.2 玻璃炭的性能	(191)
15.6.3 玻璃炭的应用	(192)
15.6.4 多孔玻璃炭	(192)
15.7 纤维素炭	(193)
15.8 塑料成型炭	(193)
15.8.1 电位计(器)中的电阻元件	(194)
15.8.2 音响喇叭炭质振动膜	(195)
15.8.3 声发射仪器校验用塑料成型炭	(196)
15.8.4 电化学仪器和生化测量用微电极	(196)
15.9 石墨陶瓷复合材料	(198)
15.9.1 制备方法	(198)
15.9.2 石墨陶瓷复合材料产品性能	(201)
15.10 功能梯度材料	(203)
15.11 新型色谱填料—石墨化炭黑	(204)
15.11.1 性能	(204)
15.11.2 石墨化炭黑在色谱柱上的应用	(205)
15.12 多孔炭、多孔石墨和泡沫炭	(207)
15.12.1 多孔炭和多孔石墨	(207)
15.12.2 泡沫炭	(211)
15.13 胶体石墨	(213)
15.13.1 制备方法	(213)
15.13.2 性能	(214)

15.13.3 应用	(215)
15.14 氟化石墨	(215)
15.14.1 氟化石墨的合成	(215)
15.14.2 性能和应用	(218)
15.15 炭质凝胶	(220)
15.16 人造金刚石	(224)
15.16.1 低压气相合成金刚石工艺举例	(226)
15.16.2 应用	(228)

XVI . 炭 60 - 巴基球

16.1 巴基球的发现	(232)
16.2 巴基球的生长过程	(233)
16.3 笼形结构的碳簇分子	(233)
16.4 巴基球等富勒烯的制备、分离和提纯	(234)
16.5 富勒烯的潜在应用前景	(236)
16.6 巴基管(炭纳米管)和巴基葱	(239)
16.7 三种单质炭的比较	(240)

XVII . 活性炭

17.1 概论	(243)
17.1.1 活性炭发展沿革	(243)
17.1.2 活性炭的种类	(254)
17.1.3 活性炭的结构和吸附	(256)
17.2 物理法活性炭	(275)
17.2.1 概述	(275)
17.2.2 原料和粘合剂	(276)
17.2.3 成型与造粒	(284)
17.2.4 炭化	(289)
17.2.5 活化	(299)
17.3 化学法活性炭	(316)

17.3.1 化学活化法的机理	(317)
17.3.2 生产工艺	(322)
17.4 活性炭的应用	(336)
17.4.1 概述	(336)
17.4.2 活性炭在气相中的应用	(341)
17.4.3 活性炭在液相中的应用	(353)
17.4.4 活性炭的催化应用	(363)
17.5 活性炭的新发展	(368)
17.5.1 概述	(368)
17.5.2 活性炭纤维	(374)
17.5.3 微球活性炭	(411)
17.5.4 炭分子筛	(427)
17.5.5 多层耙式活化炉	(444)

XVIII. 碳黑

18.1 概论	(449)
18.1.1 发展历史	(449)
18.1.2 碳黑的组成、结构、形态和性质	(450)
18.1.3 碳黑的分类和主要产品规格	(460)
18.2 分论	(472)
18.2.1 碳黑的生成机理及对橡胶的补强	(472)
18.2.2 碳黑的制造工艺	(477)
18.2.3 碳黑的用途	(506)
18.3 发展方向	(507)
18.3.1 碳黑生产能力与产需量	(507)
18.3.2 国内外碳黑价格	(514)
18.3.3 发展动向	(516)

XIX. 分析和试验方法

XIII . 碳纤维及其织物

13.1. 历史

碳纤维是当今杰出的新材料，但它的出现却是 100 年前的事。

1879 年爱迪生发明灯泡，申请了专利。他发明的灯泡，就是用碳纤维做的灯丝，那时候人们还没有掌握拉钨丝的技术。灯丝的温度越高，灯就越亮。用白金做灯丝，白金的熔点是 1773°C ，不够理想。爱迪生发明用竹纤维、棉线以及当时已发明的粘胶丝，进行炭化作灯丝，白炽灯就发明了。1880 年 Sawyer 等用碳氢化合物气体在高温的灯丝上，遇热分解析出热解炭沉积于碳纤维灯丝的表面上，以增加灯丝的强度，这已经是热解炭工艺的雏形了。后来，在 1920 年前后，人们掌握了拉钨丝的技术，钨丝灯泡取代了炭丝灯泡，碳纤维灯丝就消声匿迹了。

第二次世界大战末期，德军用 V-2 火箭空袭伦敦，二次大战结束后，美苏二国在 V-2 火箭的基础上，制订发射人造卫星的计划。航天对材料的要求是重量轻、强度大、模量高、耐高温。而重量轻、耐高温是炭素材料的本性。所以研究内容，就是怎样增大碳纤维的强度和模量。在这个背景下，从五十年代开始，碳纤维又重新受到人们的重视，粉墨登场了。

13.2. 碳纤维的性能

经过短短三十多年的不懈努力，碳纤维已经在力学性能、工业化生产、品种、应用等方面，技术日趋成熟，已经遥遥领先于其它新材料，这已是无可争辩的事实。

(1) 力学性能

作为新型结构材料，要求强度大、模量高、重量轻。现在高性能碳纤维已经全部达到这三条要求。

石墨晶体的密度为 2.266g/cm^3 ，聚丙烯腈基（PAN 基）碳纤维的密度 $<2.0\text{g/cm}^3$ 。沥青基碳纤维的密度 $<2.2\text{g/cm}^3$ ，比轻金属铝的密度 2.7g/cm^3 还小。

高强碳纤维的拉伸强度最高已达到 7GPa （东丽 T1000 牌号），而高模量碳纤维的模量是 966GPa （联合碳化物公司的 P140 牌号），其它新材料的连续长丝，能达到如此高的强度和模量，目前还没有。

宇航领域中作为评价材料优劣的二项指标是比强度和比模量。碳纤维的比强度（强度/密度）和比模量（模量/密度）远远领先于高强度钢、铝合金、芳纶纤维和硼纤维（参见图 13-1）。这就意味着在承受同样负荷的情况下，采用碳纤维时，构件最轻，因此碳纤维在航空航天领域中深受青睐。

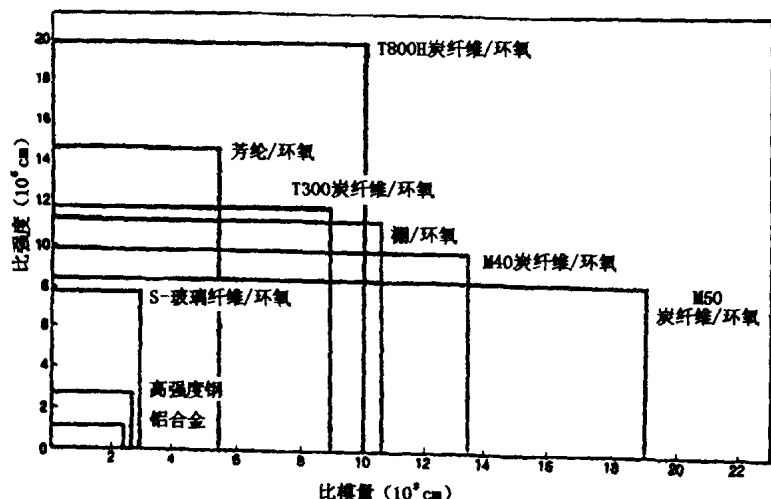


图 13-1 材料的比强度与比模量的比较

采用轻质高模、高强材料，不但是航天、航空工业必须考虑的问题，从节能的角度看，也是所有机械要考虑的问题。1979 年美国福特公司曾试制了一辆试验车，用碳纤维复合材料代替金属部件，取得每辆汽车重量减轻 52% 的效果。由此可见，用新材料碳纤维取代传统材料的节能潜力。

(2) 热膨胀系数

热胀冷缩是材料的固有本性，环境温度昼夜不同，冬夏各异，由此带

来构件尺寸的缩胀，在航天领域中，就碰到这样难题。

卫星在几万公里上空运行，由太阳能电池阵供电，通过卫星天线和地面进行信息传输，宇宙空间是一个奇特的环境。当卫星面向太阳时，卫星天线和电池阵温度可升到 $+121^{\circ}\text{C}$ ，而当卫星运行到背太阳一边时，环境温度一下子降到 -157°C 左右。如此大的温差，采用一般材料做卫星天线和电池阵框架，都会由于热胀冷缩使结构变形，导致信号传输质量下降显著失真，碳纤维的线膨胀系数在 $-1.4 \sim +1.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ （随牌号不同而异）。这就是说用碳纤维做结构件，可以做到0膨胀。即是一个热不胀冷不缩的理想材料。

(3) 抗疲劳性能

抗疲劳性能标志材料的使用寿命，碳纤维复合材料具有很高的抗疲劳性能。在失效循环次数为 10^5 条件下，碳纤维/环氧复合材料允许施加材料弯曲强度90%的应力。而钢只允许施加钢材弯曲强度50%的应力，参见图13-2。

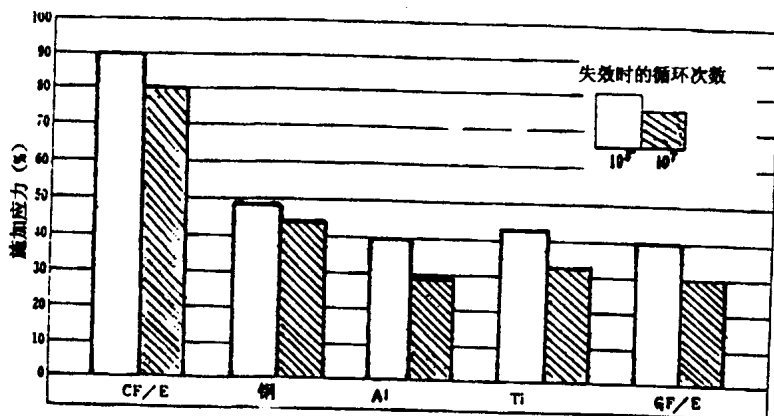


图 13-2 CFRP 的疲劳性能和其他结构材料的比较

施加应力 指施加材料弯曲强度的 %

CF/E 碳纤维/环氧 GF/E 玻璃纤维/环氧

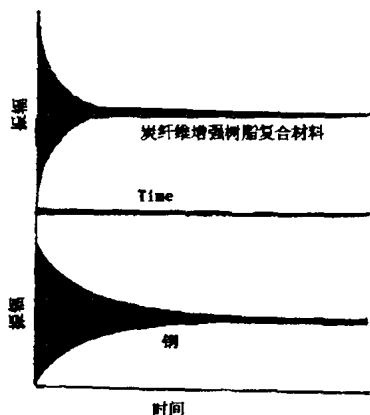


图 13-3 碳纤维和钢的振动阻尼性能

(4) 阻尼性能

碳纤维复合材料振动的阻尼性能比钢好，振动衰减快，采用碳纤维复合材料，有助于降低噪声，参见图 13-3。

(5) 导电性

碳纤维的导电性随牌号不同而异，普通碳纤维炭化温度 $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ ，电阻大一些。高强碳纤维炭化温度 1400°C 左右，电阻相应小一些。而高模碳纤维最终处理温度在 2000°C 以上，石墨的定向程度高，所以电阻小。

表 13-1 各种碳纤维的电阻率 $\Omega\cdot\text{cm}$

类 别	电 阻 率 $\Omega\cdot\text{cm}$
普通碳纤维	$15\sim 5.5\times 10^{-3}$
高强碳纤维	$3\sim 1.6\times 10^{-3}$
高模碳纤维	8×10^{-4}
超高模碳纤维	3×10^{-4}

(6) 热导率

高强碳纤维的热导率为 $5\sim 20\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。

高模碳纤维的热导率为 $100\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。

(7) 耐腐蚀

在酸碱中浸渍 250 天，其直径、拉伸强度、弹性模量和浸渍前相比，基本无变化。参见表 13-2；

表 13-2 高强碳纤维浸渍 250 天前后性能变化

浸渍试剂	碳纤维直径	拉伸强度	模量
	μm	MPa	GPa
浸渍前	8.5	2413	228
50% v/v 盐酸 50℃	8.4	2834	241
50% v/v 硫酸 50℃	8.6	2172	241
50% v/v 硝酸 50℃	9.4	1951	207
50% W/v NaOH 50℃	8.2	1903	248
磷酸 50℃	8.9	1903	248
浓盐酸 室温	7.9	2861	269
浓硫酸 室温	8.4	2351	200
浓硝酸 室温	8.1	2565	234

(8) 生物相容性

碳纤维的生物相容性好、无毒、可制造人工韧带、人工骨和人工关节等。

13.3. 碳纤维的种类

碳纤维为纤维状态的炭，通常由有机纤维炭化而得。根据前驱纤维的不同，可分为粘胶基碳纤维、聚丙烯腈基碳纤维、沥青基碳纤维。也可由烃类气体在催化剂的存在下，气相生成，称气相生成碳纤维。

碳纤维长丝、各种碳纤维织物，包括和玻璃纤维、芳纶纤维混织和短切碳纤维/树脂粒，参见照片 1, 2。

13.3.1 粘胶基碳纤维

粘胶基碳纤维是最早研制成功并进行工业生产的一种碳纤维，以粘胶纤维为原料，经炭化而成。

(1) 原丝

采用一般粘胶长丝制成的碳纤维，拉伸强度不高、截面形状不规则、表面呈锯齿形。而采用作轮胎帘子线的粘胶强力丝为原料，所得的碳纤维呈圆形，性能有了提高。

制造粘胶纤维的原料有木浆和棉浆二种，树种不同木浆成分也不可能一样，这是采用天然原料时不可避免的，最后都会影响制成的碳纤维性能。