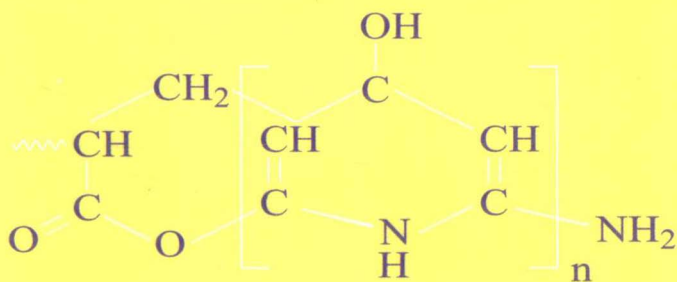



聚丙烯腈基碳纤维

张旺玺 著



聚丙烯腈基碳纤维

张旺奎 著

 东华大学出版社

内容提要

本书主要介绍了聚丙烯腈基碳纤维的制造工艺过程,涉及聚丙烯腈的合成、聚丙烯腈原丝的纺丝、预氧化及炭化等制备、加工过程,以及碳纤维的结构性能与应用等。对碳纤维的制备工艺、结构与性能,以及提高碳纤维性能的方法进行了比较深入的探讨。本书可供高等院校、科研院所、高新技术企业等相关的科技人员在教学、生产、研究开发工作中参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚丙烯腈基碳纤维/张旺玺著. —上海:东华大学出版社,2005.2

ISBN 7-81038-907-6

I. 聚... II. 张... III. 聚丙烯腈纤维:碳纤维
IV. TQ342

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 010615 号

责任编辑 陈 伟

封面设计 海 燕

聚丙烯腈基碳纤维

张旺玺 著

东华大学出版社出版

上海市延安西路 1882 号

邮政编码:200051 电话:(021)62193056

新华书店上海发行所发行 苏州望电印刷有限公司印刷

开本:850×1168 1/32 印张:6.25 字数:162千字

2005年4月第1版 2005年4月第1次印刷

印数:0 001—4 000

ISBN 7-81038-907-6/TS·187

定价:20.00元

前 言

新材料技术是一个国家在科学技术上处于领先地位的重要标志之一,是实现现代化建设的物质基础。相对于传统材料而言,新材料是指那些新近开发或正在开发的、并具有优异性能的材料,新材料对高科技发展具有非常关键的作用。新材料主要有生物材料、智能材料、复合材料及纳米材料等等。而复合材料的最主要形式是纤维增强复合材料,碳纤维又是非常重要的增强纤维之一,现代复合材料之所以被认为是新材料,碳纤维复合材料具有重要的地位。

本书通过聚丙烯腈的合成、纺丝、预氧化及炭化等制备、加工过程比较系统地阐述了聚丙烯腈基碳纤维的制造工艺过程。结合笔者的生产和研究经验,对碳纤维的制备工艺、结构与性能,以及提高碳纤维性能的方法进行了比较深入的探讨,进行了一些思考,得到了一些有益的成果,拿出来与读者共享。本书共分五章,第一章是绪论;第二章是聚丙烯腈的合成;第三章是聚丙烯腈原丝的制备;第四章是聚丙烯腈原丝的预氧化与炭化;第五章是碳纤维的结构性能与应用;第六章是活性碳纤维。本书尽管由我独自完成,但我必须感谢我的博士生导师山东大学李木森教授,以及我的博士后指导教师国家碳纤维工程技术研究中心刘杰教授,是他们在不断地鼓励着我,本书的很多成果也得到了他们的指导和帮助。

由于作者水平有限,书中可能会有不少的错误,恳请各位专家、学者和各位读者批评指正。本书得以出版,得到中原工学院学术专著出版基金资助,在此表示感谢。最后还要对东华大学出版社的领导和编辑表示深情的谢意。

张旺玺

二零零五年三月十六日

序 言

材料是人类赖以生存和发展的物质基础。在现代社会,材料仍然是人类文明和科技进步的重要支柱。作为一种新材料,碳纤维最初主要应用于体育休闲产业。由于碳纤维具有卓越的特性,后来很快就在航空航天、卫星通信、国防军事及其它工业领域得到了广泛的应用。如今,许多高新技术,如隐身技术、导弹技术、航空航天技术的发展对碳纤维性能提出了更高的要求。为此,国内外许多科技工作者及产业人员仍在不断地致力于聚丙烯腈基碳纤维的科学研究工作。在我国,碳纤维工业发展虽然相对滞后,但随着国民经济的快速发展,近几年对碳纤维的研究开发已经取得了令人瞩目的成绩。

作者多年从事聚丙烯腈纤维及聚丙烯腈基碳纤维的生产、科研工作,参与了与碳纤维有关的国家自然科学基金等国家重大项目的研究,在工作中积累了一定经验,取得了一定的研究成果。本书在作者总结所做工作的基础上,针对聚丙烯腈基碳纤维这一特种纤维材料,从聚丙烯腈的合成入手,对聚丙烯腈原丝的制备、纤维的预氧化及炭化等聚丙烯腈基碳纤维的制造工艺过程进行了比较深入的讨论,内容还涉及碳纤维的结构性能与应用,最后简要介绍了活性碳纤维。本书的出版,无疑为碳纤维业者提供了系统的参考文献,我想这也是作者的初衷之一。该书对碳纤维的制备工艺及如何提高碳纤维的性能等方面提出了一些独到的见解,理论结合实际,相信会对从事相关研究的科技人员、大中专学生和研究生等具有较高的参考价值和使用价值。

江建明

2005年3月于上海

目 录

第一章 绪论	1
第二章 聚丙烯腈的合成	12
2.1 聚丙烯腈的溶液聚合	12
2.1.1 主要原料	12
2.1.2 配料计算	14
2.1.3 转化率的测定	15
2.1.4 溶液落球粘度的测定	15
2.1.5 聚合物分子量的测定	16
2.2 溶液聚合反应条件研究	17
2.2.1 溶剂对聚合反应的影响	18
2.2.2 单体浓度及配比对聚合反应的影响	18
2.2.3 引发剂浓度对聚合反应的影响	19
2.2.4 反应温度和时间对聚合反应的影响	20
2.2.5 衣康酸对共聚反应转化率的影响	21
2.2.6 聚合物的红外光谱	23
2.2.7 聚合物的 TG 研究	24
2.3 聚丙烯腈平均分子量的理论推算	25
2.4 高分子量聚丙烯腈的合成	28
2.4.1 混合溶剂中的自由基聚合概况	28
2.4.2 利用正交设计研究聚合反应条件	30
2.4.3 聚合反应条件单因素研究	32
2.4.3.1 反应介质 DMSO/H ₂ O 配比对聚合反应的影响	32
2.4.3.2 衣康酸对聚合反应的影响	35

2.4.3.3	单体浓度对转化率和分子量的影响	35
2.4.3.4	聚合温度对转化率和分子量的影响	36
2.4.3.5	聚合物的形态	37
2.4.4	高分子量聚丙烯腈的性能和应用	38
2.4.4.1	流变性能	38
2.4.4.2	加工性能和应用	38
2.5	共聚反应竞聚率计算和共聚物结构的理论分析	39
2.5.1	引言	39
2.5.2	竞聚率的计算	40
2.5.3	共聚物分子结构与转化率间的关系	42
2.5.4	共聚物序列结构的分析	45
2.5.5	高分子量聚丙烯腈的平均分子量	46
2.6	其它聚合方法	49
2.6.1	反相乳液聚合	49
2.6.2	离子聚合(高立构规整度聚丙烯腈的合成)	50
2.6.3	紫外线辐照聚合	50
2.7	共聚单体对原丝的作用	51
2.7.1	概述	51
2.7.2	丙烯酸甲酯的作用	54
2.7.3	共聚单体对原丝热性能的影响	56
2.7.4	共聚单体对提高碳纤维性能的作用	59
2.7.5	共混对提高碳纤维性能的作用	62
	参考文献	62
第三章	聚丙烯腈原丝的制备	69
3.1	聚丙烯腈原丝的制备工艺	69
3.1.1	聚丙烯腈原丝及其碳纤维的制备工艺概况	69
3.1.2	脱单和脱泡	70
3.1.3	纺丝	71
3.1.3.1	纺丝溶液的流变性	71

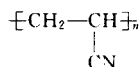
3.1.3.2	初生纤维断面的形成	72
3.1.3.3	不正常的纺丝现象	75
3.1.3.4	喷丝头牵伸比的计算	77
3.1.4	牵伸	78
3.1.5	水洗	82
3.1.6	上油	83
3.1.7	干燥致密化和热定型	84
3.2	不同溶剂制备聚丙烯腈原丝的比较	85
3.3	制备过程中原丝热性能的变化	86
3.4	聚丙烯腈原丝及碳纤维生产公司举例	89
3.4.1	日本东丽公司	89
3.4.2	英国 Acordis 公司	91
3.5	聚丙烯腈原丝的质量控制	93
	参考文献	95
第四章	聚丙烯腈原丝的预氧化与炭化	97
4.1	聚丙烯腈原丝的预氧化	97
4.1.1	概述	97
4.1.2	聚丙烯腈原丝预氧化的机理	99
4.1.3	预氧化程度的判断	105
4.1.4	改善预氧化的方法	109
4.1.5	预氧化工艺过程	111
4.1.5.1	概述	111
4.1.5.2	预氧化阶段断面形态结构的变化	111
4.1.5.3	预氧化过程化学组分的演变	114
4.1.5.4	预氧化过程环化指数的变化	116
4.1.6	预氧化过程表征技术	118
4.1.7	纤维径向结构变化研究	121
4.1.7.1	预氧化时的皮芯结构的测试方法	121
4.1.7.2	纤维径向化学结构的研究	124

4.1.8 预氧化与碳纤维性能间的关系	125
4.2 聚丙烯腈原丝的炭化	127
4.2.1 炭化	127
4.2.2 石墨化	129
4.2.3 碳纤维生产工艺含氟废气治理	129
4.3 提高碳纤维性能的新方法	131
4.3.1 降低碱金属离子的含量	132
4.3.2 原丝的细旦化	134
4.3.3 生产过程环境的洁净化	134
4.3.4 干-湿法纺丝和蒸汽牵伸	135
4.3.5 原丝的化学改性	137
4.3.6 炭化时施加高强度磁场	140
4.3.7 制备高性能碳纤维需要高平均分子量聚丙烯腈	141
4.3.8 降低聚合物的结构缺陷	143
参考文献	145
第五章 碳纤维的结构性能与应用	159
5.1 原丝结构性能与碳纤维强度的关系	159
5.1.1 原丝的力学性能与碳纤维强度的关系	159
5.1.2 国内外原丝及碳纤维结构性能对比	160
5.2 碳纤维的分类	162
5.3 碳纤维的结构	163
5.4 碳纤维的性能	167
5.4.1 商业碳纤维的性能对比	167
5.4.2 碳纤维强度的测试方法	169
5.4.3 碳纤维强度的尺寸效应	169
5.4.3.1 长度效应	169
5.4.3.2 直径效应	170
5.5 预氧丝的应用	171
5.6 碳纤维的应用	172

5.6.1	概论	172
5.6.2	在医疗器械方面的应用	175
5.6.3	在风力发电方面的应用	175
5.6.4	在天然气罐方面的应用	175
5.6.5	在土木建筑方面的应用	176
5.6.6	在环保污水处理方面的应用	177
5.6.7	在机械工业方面的应用	177
5.6.8	在交通运输方面的应用	178
5.6.9	在航空航天方面的应用	178
5.6.10	对聚丙烯腈基碳纤维应用增长趋势的展望	178
	参考文献	180
第六章	活性碳纤维	181
6.1	概述	181
6.2	活性碳纤维的发展过程	182
6.3	聚丙烯腈基活性碳纤维的生产原理	182
6.4	活性碳纤维的结构性能与应用	185
6.5	活性碳纤维发展趋势	187
	参考文献	189

第一章 绪 论

聚丙烯腈(PAN)纤维是由以丙烯腈(AN)为主要链结构单元的聚合物经过纺丝加工而制成的纤维,其基本化学结构式是:



而由 AN 含量占 35%~85%的丙烯腈系共聚物制成的纤维有时也称为改性 PAN 纤维。在国内 PAN 纤维或改性 PAN 纤维商品名为“腈纶”。其中主要以乙烯基氯为共聚单体,主要用于阻燃的改性 PAN 纤维,又常称为“腈氯纶”。PAN 纤维是合成纤维中最主要的品种之一,作为纺织工业的一种重要原料,它具有很多优良性能,如柔软性和保暖性好,具有高膨松性和回弹性,而且具有天然的美感,被誉为“合成羊毛”,在服装领域得到广泛应用。另外,它具有优异的耐光性、耐气候性、耐虫蛀性、耐辐射性、抗微生物降解性,以及较好的染色性等,在产业领域的应用也日益得到推广。

自从 20 世纪 50 年代聚丙烯腈纤维问世以来,特别是 20 世纪 60 年代丙烯氨氧化法生产 AN 成功以后,生产 PAN 纤维的成本大大降低,世界范围内对 PAN 纤维的研究、生产得到迅猛发展,出现多种 PAN 纤维的生产工艺路线。我国 20 世纪 70 年代由兰州石化从英国 Courtaulds 公司引进第一条湿法腈纶生产线,开辟了我国自主生产 PAN 纤维的新天地,以后发展异常迅速。目前,我国几乎拥有所有的世界上生产 PAN 纤维的工艺路线,见表 1-1。有干法、湿法,一步法、二步法等。所用溶剂变化很大,有硫氰酸钠(NaSCN)、硝酸(HNO₃)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)等。PAN 纤维共聚成份也不尽相同,如苯乙烯磺酸钠、丙烯磺酸钠、衣康酸等。可以说所有这

些都是我国 PAN 纤维发展的先天优越条件。可是,从国内 PAN 纤维产品市场来看,现在我国 PAN 纤维品种极为单调,大都是常规 PAN 纤维,如短纤维棉型 1.67dtex,毛型 3.33dtex、6.77dtex,这些常规 PAN 纤维产量占国产 PAN 纤维总产量的 97%以上。PAN 差别化纤维新品种的开发正在受到各生产公司的重视。

表 1-1 国内 PAN 纤维生产工艺路线概况

序号	生产单位	生产能力(t/a)	溶剂	工艺路线
1	兰州石化公司化纤厂	14,000	NaSCN	一步法湿纺
2	上海高桥石化化工二厂	10,000	NaSCN	一步法湿纺
3	大庆化纤厂	5,000	NaSCN	一步法湿纺
4	大庆石化总厂腈纶厂	50,000	NaSCN	二步法湿纺
5	山东淄博大成集团腈纶分公司	10,000	NaSCN	一步法湿纺
6	齐鲁石化公司腈纶厂	50,000	DMF	二步法干纺
7	山西榆次汇隆集团公司	2,800	DMSO	一步法湿纺
8	上海石化总厂腈纶厂	52,000	NaSCN	一步法湿纺
9	抚顺石化公司腈纶厂	30,000	DMF	二步法干纺
10	秦皇岛腈纶厂	30,000	DMF	二步法干纺
11	浙江宁波金甬腈纶厂	30,000	DMF	二步法干纺
12	广东茂名腈纶厂	30,000	DMF	二步法干纺
13	上海金阳腈纶厂	20,000	NaSCN	二步法湿纺
14	安庆石化总厂腈纶厂	50,000	NaSCN	二步法湿纺
15	大庆水东化腈纶厂	30,000	NaSCN	二步法湿纺
16	吉林奇峰有限公司	70,000	DMAc	二步法湿纺
17	吉林石化公司合成树脂厂	100	HNO ₃	一步法湿纺
			DMSO	一步法湿纺 ^a
18	抚顺有机化工厂	4,000	DMF	一步法湿纺
19	威海光威渔具集团公司	—	DMSO	一步法湿纺 ^a
20	安徽蚌埠某公司	—	—	— ^a
21	江苏扬州某化纤公司	—	DMSO	— ^a

a 正在开发或建设中(具体产能不详)

为了叙述方便,本书中特别把用于纺织的称为聚丙烯腈纤维,而把用于制备碳纤维的前驱体聚丙烯腈纤维按国内通俗的名称称为聚丙烯腈原丝。由于不管是聚丙烯腈纤维,还是聚丙烯腈原丝,一般都是由丙烯腈与少量其它单体的共聚物纺丝制得的,书中常常把丙烯腈均聚物和丙烯腈与少量的其它单体的共聚物统称为聚丙烯腈(PAN)。必要时才特别指明,一般情况下不作特别说明。

与一般纺织应用的 PAN 纤维相比,用作碳纤维前驱体的 PAN 原丝只不过是形成最终碳纤维产品的中间产品。因此,不仅希望聚丙烯腈原丝的质量和性能优异,还需要在制备过程中稳定性好,在形成碳纤维的过程中热稳定性好、生产率高,而且生产成本低。高性能 PAN 原丝一直是制备高性能碳纤维的关键,用于制备碳纤维的前驱体的 PAN 聚合物及原丝应具有以下特别的结构与性能:

- 比较高的平均分子量($\sim 10^5$)、合适的分子量分布(2~3)
- 含有理想的共聚单体,共聚单体含量合适(一般为 $\sim 2\text{mol}\%$)
- 含杂尽量少、最少的各层次分子结构缺陷
- 线密度或直径较小(0.5~1.2dtex)、圆形断面
- 比较高的强度、高模量(一般最终碳纤维的模量是原丝的 20 倍)
- 专用的耐热性好、抗粘结性好、分纤性好的上油油剂
- 原丝性能指标变异系数小
- 高结晶度、高取向度,原丝内空隙小而少,结构致密均匀
- 预氧化时具备宽的环化、氧化放热反应区,比较低的环化开始反应温度
- 具有比较高的碳收率($>45\%$)

到目前,人们仍不能直接从元素碳按照一般的合成纤维生产方法来制造碳纤维(carbon fibers),人们只能利用现有的人造纤维或合成纤维,如 PAN 纤维、粘胶纤维等,经过预氧化热稳定后,再经炭化等工艺,间接制造具有一定性能的碳纤维。或者,采用化学气相沉积的方法制备纳米碳纤维,或短碳纤维。根据价键理论,由 C—C 键计算得到

理想石墨的理论拉伸强度为 180GPa,弹性模量为 1000GPa。目前工业生产性能最好的碳纤维拉伸强度为 7.02GPa,是理论值的 3.9%。而由实验室制备的碳纤维最高强度为 9.3GPa,也仅为理论值的 5.2%左右。碳纤维拉伸强度的提高还具有非常大的潜力。

碳纤维主要是由碳元素组成的一种特种纤维,其含碳量随种类不同而异,一般在 90%以上。碳纤维具有一般碳素材料的特性,如耐高温、耐磨擦、导电、导热及耐腐蚀等,但与一般碳素材料不同的是,其外形有显著的各向异性、柔软、可加工成各种织物,沿纤维轴方向表现出很高的强度。碳纤维比重小,因此最突出的特性使它具有很高的比强度和比模量。所以,碳纤维具有高比强度、高比模量、耐热、耐化学腐蚀、耐摩擦、导电、导热、抗辐射、良好的阻尼、减震、降噪等一系列综合性能,作为纤维它还具有柔软性和可编、可纺织性,特别突出的是它的高比强度和高比模量两大特性,使得它广泛应用于航空航天、国防军事等尖端领域以及高级体育休闲用品、医疗器械等民用行业。随着近年来碳纤维的价格不断降低,经过技术开发,碳纤维已广泛应用于交通运输、建筑补强、石油化工等一般工业领域。碳纤维工业的发展与国家安全和经济发展息息相关。

一般认为,碳纤维最早是爱迪生于 1879 年用棉丝炭化制成的,用来制作白炽灯泡的灯丝。对于具有一定力学性能的 PAN 基碳纤维,是 20 世纪 50~60 年代初应火箭、宇航及航空等尖端科学技术的需要而产生的。1961 年日本大阪工业研究所进藤昭男博士用美国杜邦公司的奥伦 Orlon[®]为原料研究开发成功 PAN 基碳纤维。随后,为了提高碳纤维的性能,在与丙烯腈的共聚单体上进行了大量的试验工作,研制出了专用于碳纤维制造的前驱体,即聚丙烯腈原丝。1971~1983 年日本东丽公司、东邦人造丝公司、三菱人造丝公司利用其研究成果建厂,进行了碳纤维的工业化生产,其后与美国、德国、英国合作并建立了子公司生产碳纤维。国外一些发达国家,例如美国、日本、英国、俄罗斯等发达国家均曾在开发高性能碳纤维方面投入巨资和庞大的研究力量。目前国外碳纤维处于提高性能、扩展品种(高强度、高模

型、高强高模型),稳定质量、功能多样化、工艺过程机械化和自动化、规模大型化、价格低廉,应用领域多样化的状态。PAN基碳纤维自20世纪80年代中期相继推出一系列新品种,高性能及超高性能的碳纤维相继出现,其性能已达到波音飞机用的要求,并且可用于飞机主承力结构件(即一次结构)。这在技术上是一次飞跃,同时也标志着碳纤维的研究和生产已进入一个高级阶段。从产量上来看,近年来高性能聚丙烯腈基碳纤维每年以近15%的速度递增,2000年达到2万多吨。目前,国际高性能聚丙烯腈基碳纤维市场上已基本形成了质量提高、产量增加、价格下降、应用领域扩大这样一个良性发展的格局,高的性能价格比是碳纤维发展的总趋势。

目前,碳纤维的分类没有统一的方法,按性能可以分为高强度、高模量碳纤维、活性碳纤维和离子交换碳纤维。制备碳纤维的前驱体有很多,可以用粘胶纤维^[1]、沥青^[2]、聚丙烯腈^[3]、聚乙烯^[4]、木质素^[5]、聚酰亚胺^[6]、酚醛树脂^[7]、聚苯并噻唑^[8]等为原料。但是,到目前为止,取得工业规模生产的仅仅有聚丙烯腈、粘胶和沥青三种,其中沥青基碳纤维在强度方面不如聚丙烯腈碳纤维,但是沥青基碳纤维在模量、高导热性等方面表现出优势,成本较低,有一定的市场需求,其研究方向趋向于纺制连续长纤维;粘胶基碳纤维生产工艺复杂,炭化收率低,成本高,一般仅限于军事领域作为耐烧蚀高技术产品应用;以聚丙烯腈原丝为前驱体制备的碳纤维综合性能最好,产量占90%以上。

首先,人们曾对聚丙烯腈纤维(最初采用杜邦公司的商品Orlon®)进行了炭化制备碳纤维的研究。但是,具有一定力学性能的聚丙烯腈基碳纤维最早是在1959年由日本的进藤昭男研制成功,并于当年申请了专利。1962年日本东丽公司试着用本公司生产的民用纺织聚丙烯腈纤维生产碳纤维,借此降低生产成本,扩大市场,但终因碳纤维的品质低劣,被迫停止,之后该公司致力于碳纤维专用的优质聚丙烯腈原丝的开发,于1967年研制成功,使碳纤维质量一跃达到T300的水平。1963年英国皇家航空研究中心的Watt等人在纤维热稳定化过程中施加张力牵伸,打通了制备高强碳纤维的工艺流程,随

后英国 Courtaulds 公司利用这项技术开始生产聚丙烯腈碳纤维。1969 年日本东丽公司研究成功特殊的共聚单体共聚聚丙烯腈原丝,采用共聚单体能够加速预氧化进程,缩短预氧化及炭化的时间。结合美国 Union Carbide 公司的炭化技术,日本东丽公司生产出高强、高模碳纤维。之后,日本东丽公司的聚丙烯腈碳纤维一直处于世界领先水平。由于聚丙烯腈碳纤维附加值高,随后日本的碳公司、东邦、旭化成、三菱人造丝等公司也争相发展自己的技术,积极参与聚丙烯腈原丝及其碳纤维的生产。之后,美国、法国、德国也都引进或开发了聚丙烯腈原丝及碳纤维的生产技术。原苏联开始主要研究以粘胶纤维为原料制造碳纤维,在 1969 年第十届国际碳素会议上确认了聚丙烯腈碳纤维的主导地位后,转向以聚丙烯腈为原丝,碳纤维的性能不断得到提高。另外,印度、南斯拉夫、以色列、韩国以及我国台湾地区也在以聚丙烯腈原丝制备碳纤维方面开展了大量的研究工作,如台湾强化塑胶公司生产的台丽牌(Tairyfil)碳纤维就进入了国际市场。世界上聚丙烯腈基碳纤维的生产,在 20 世纪 60 年代起步,经过 70~80 年代的稳定,90 年代的飞速发展,到 21 世纪初已基本成熟。现在已分化为以美国为代表的大丝束碳纤维生产和以日本为代表的小丝束生产两大类,大丝束的生产对前驱体要求较低,产品成本低,非常适合一般民用工业领域。而小丝束的生产追求高性能化,代表世界碳纤维发展的先进水平。现在,日本东丽公司仍是世界上高性能碳纤维研究发展的领头羊,该公司的 T1000 的抗拉强度为 7.02GPa,是目前世界上强度最高的碳纤维,已投入生产。根据日本东丽公司碳纤维的产品说明,可以得到表 1-2。可以看出,碳纤维的性能从 T300 到 T1000G,从 M30S 到 M60J 不断得到提高,这是世界上碳纤维发展的一个趋势。碳纤维发展的第二个趋势是大丝束聚丙烯腈基碳纤维的大发展。大丝束碳纤维是指每束碳纤维的根数等于或大于 46000~48000 根,即每束 $\geq 46K \sim 48K$ 的碳纤维。而 1000 根、3000 根、6000 根、12000 根以及 24000 根,即 1K、3K、6K、12K、24K 的碳纤维则称为小丝束碳纤维。近年来大丝束碳纤维获得飞速发展,国外把大丝束碳纤维称为

“黄金时代材料”^[9]。世界上大丝束碳纤维生产商主要有：美国 Zoltek 公司、AKZO 公司、Aldila 公司和德国 SGL 公司。大丝束碳纤维的主要优点有：可以采用民用纺织聚丙烯腈纤维（国内称腈纶）作为制备碳纤维的原丝，低价格、高性能，高的性能价格比。碳纤维发展的第三个趋势是碳纤维在民用工业中的用量急增。碳纤维主要用于航天航空、文体器材和民用工业。随着世界经济的发展和新技术的日新月异，以及碳纤维的产量增加和价格下降，航空航天和文体器材的碳纤维用量稳步增加，而增幅最快的是民用工业。新的应用领域主要是土木建筑和基础设施，能源交通和运输工具，环保和农业等。

表 1-2 日本东丽公司碳纤维的规格和性能

纤维型号	K 数	拉伸强度 /GPa	拉伸模量 /GPa	断裂伸长 %	线密度 /Tex	密度 /g/cm ³
T300	1K				66	
	3K	3.53	230	1.5	198	1.76
	6K				396	
	12K				800	
T300J	3K				198	
	6K	4.21	230	1.8	396	1.78
	12K				800	
T400H	3K	4.41	250	1.8	198	1.80
	6K				396	
T600S	24K	4.12	230	1.9	1700	1.79
T700S	6K				400	
	12K	4.90	230	2.1	800	1.80
	24K				1650	
T700G	12K	4.90	240	2.0	800	1.78
	24K				1650	
T800H	6K	5.49	294	1.9	223	1.81
	12K				445	
T1000G	12K	6.37	294	2.2	485	1.80