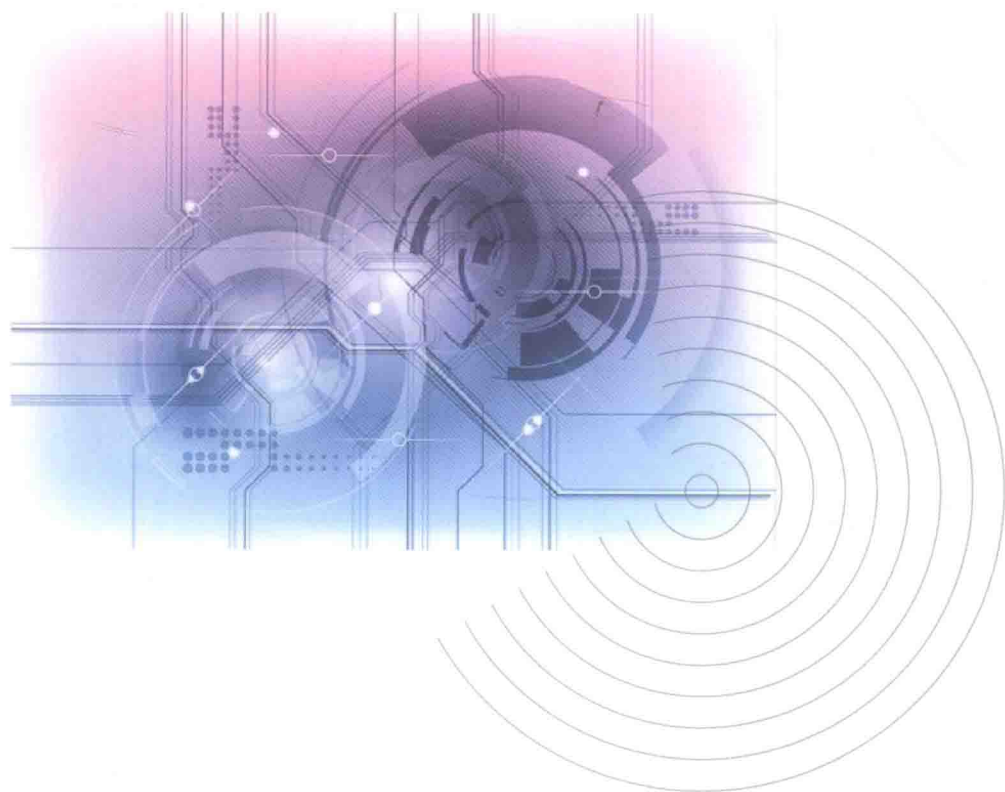


PAN基碳纤维研究成果丛书

PAN基碳纤维的生产与应用

王浩静 张淑斌 编著



科学出版社

PAN 基碳纤维研究成果丛书

PAN 基碳纤维的生产与应用

王浩静 张淑斌 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

碳纤维是一种重要的先进增强材料,以轻量、高强为主要的性能特点,其复合材料已经在航空航天、体育用品、汽车制造、能源开发以及土木建筑等领域获得了广泛的应用。本书在作者多年从事碳纤维研究和生产的基础上,综合了目前业界内最新的技术情报和文献资料,把握碳纤维及其复合材料的生产和应用技术的动向,介绍了碳纤维的基本概况、先进生产技术、复合材料的成型和制备技术、应用技术以及碳纤维领域的研究前沿和方向等内容。

本书可供碳纤维生产和应用领域的相关科研人员使用,也可供相关专业的本科生和研究生,以及对碳纤维有兴趣的读者参考。

图书在版编目(CIP)数据

PAN基碳纤维的生产与应用/王浩静,张淑斌编著. —北京:科学出版社, 2016.6

(PAN基碳纤维研究成果丛书)

ISBN 978-7-03-049329-3

I.①P… II.①王…②张… III.①碳纤维-生产工艺②碳纤维-应用

IV. ①TQ342

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第151952号

责任编辑: 郝德平 祝 洁 宋无汗/责任校对: 郑金红

责任印制: 赵 博/封面设计: 迷底书装

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>

北京通州皇家印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

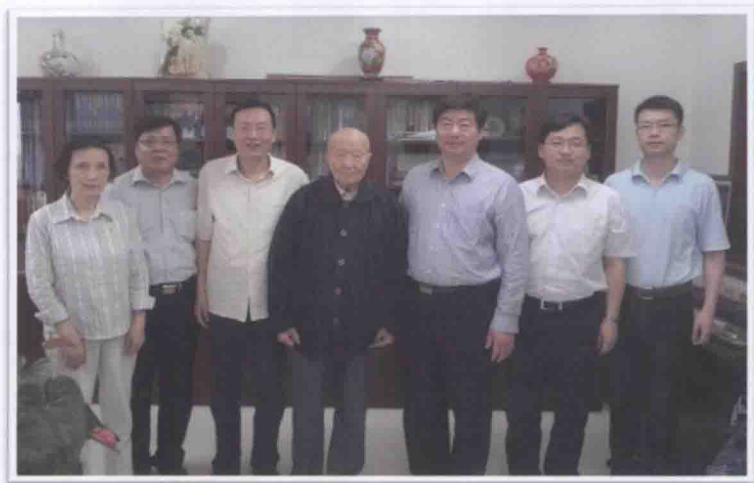
2016年10月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2016年10月第一次印刷 印张: 16 1/2 插页: 3

字数: 333 000

定价: 120.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



贈江蘇航科复合材料科技
 有限公司王浩靜為經理
 走自主創新之路，做國
 產纖維企業標兵，帶
 動全國碳纖維的發展。

師昌緒 二〇一二年
 五月十一日

师昌旭院士（已故）与作者等人的合影（上）及寄语（下）



作者工作照（上）及江苏航科复合材料科技有限公司简况（下）

《PAN 基碳纤维研究成果丛书》编委会

编委会主任：陈祥宝

编委会副主任：武文斌 孙予罕 王浩静

主 编：王浩静

副 主 编：贺 福 包建文

编 委：张淑斌 范立东 顾红星

程 璐 庞培东 李 威

王磊涛 王红飞 刘 欢

前 言

对于现代意义上的碳纤维材料的技术研究和工业化开发始于 1960 年。经过五十多年的发展,作为最重要的先进增强材料,碳纤维与树脂组成的复合材料,已经在从航空航天、体育娱乐到汽车制造、能源开发、土木建筑、压力容器等几乎所有的重要工业领域都得到了应用,而且应用范围仍在持续扩展。随着碳纤维整体成本的不断下降,碳纤维复合材料作为一种材料类型,其通用性不断提高,有望成为 21 世纪先进材料的基石。

从多数使用者的角度而言,碳纤维只是一种原材料,而不是最终产品。为了获得能够直接应用的部件和产品,必须将碳纤维原料制备成不同的产品,这就需要用到各种不同的加工技术。由于碳纤维应用领域广泛,不同的使用环境下产品形态、特性乃至加工方法和过程等都存在很大的差异,因此,碳纤维复合材料的加工成型技术和应用技术,即针对特定的使用环境开发出更有效的加工方法和使用方法的技术,对碳纤维应用领域的拓展具有重要的意义。

关于碳纤维的制造和应用技术,目前已经有一些特色著作,但是大多专业色彩过重,主要面向的是行业内部的研究人员,尤其是专业的科研人员。这与碳纤维材料的通用化趋势是不相符的。碳纤维作为一种材料,一定要揭开其高端神秘的面纱,才能够走进普通大众的生活。我们相信,尽管碳纤维的生产过程有集约化的趋势,但是其应用技术的研发一定是发散的。因此,本书在把握碳纤维及其复合材料最新生产和应用技术动向的基础上,把相关领域的知识和信息,包括纤维制备、复合材料成型、应用技术以及研究前沿等,介绍给致力于产品开发和应用的专业技术人员,介绍给对碳纤维这种材料有兴趣的读者。

考虑到现阶段的市场占有情况,本书所讨论的碳纤维,主要是指 PAN 基碳纤维。在不引起理解混乱的前提下,有时候也直接将其称为碳纤维。对沥青基、黏胶基碳纤维以及碳纳米管、活性碳纤维等其他不同前驱体或者形态的碳纤维基本没有涉及,读者若有需要可以参考其他相关专业书籍。

本书全书由王浩静统筹,具体章节的执笔由张淑斌完成。范立东、程璐、顾红星、庞培东、薛林兵、刘福杰、王洪飞、王磊涛等同志也参与了本书的编写工作。由于作者的能力有限,书中定有不完善乃至错误缺漏之处,望读者能够不吝指正。

在本书编写过程中,江苏航科复合材料科技有限公司的领导和同事提供了很多

帮助，在此表示感谢。

在中国经济社会发展日新月异的今天，期望国内碳纤维的生产和应用能够有飞跃式的进步，成为全球范围内重要的碳纤维生产基地和应用市场。本书若能为此起到些许作用，将是作者的莫大骄傲。

本书中使用的缩略语

缩略语	英文全称	中文含义
PAN	polyacrylonitrile	聚丙烯腈
AN	acrylonitrile	丙烯腈
IA	itaconic acid	衣康酸
MAA	methacrylic acid	甲基丙烯酸
MA	methyl acrylate	丙烯酸甲酯
AA	acrylic acid	丙烯酸
DMSO	dimethylsulfoxide	二甲基亚砜
DMAc	<i>N,N</i> -dimethylacetamide	<i>N,N</i> -二甲基乙酰胺
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺
CNG	compressed nature gas	压缩天然气
CF	carbon fiber	碳纤维
CFRP	carbon fiber reinforced plastic	碳纤维树脂基复合材料
GF	glass fiber	玻璃纤维
HT	high tensile	高强度
HM	high modules	高模量
FRP	fiber reinforced plastic	纤维增强树脂材料
GFRP	glass fiber reinforced plastic	玻璃纤维增强树脂材料
AIBN	azobisisobutyronitrile	偶氮二异丁腈
ILSS	interlaminar shear strength	层间剪切强度
FEM	finite element method	有限元分析
FW	filament winding	纤维缠绕成型法
RTM	resin transfer molding	树脂传递模塑成型
SMC	sheet molding compound	片状模塑料
BMC	bulk molding compound	块状模塑料
IM	injection molding	注射模塑成型
CNT	carbon nanotube	碳纳米管
CAI	compressive strength after impact	冲击后压缩强度
UPR	unsaturated polyester resins	不饱和聚酯树脂
ACM	advanced composite material	先进复合材料
BMI	bismaleimide resin	双马来酰亚胺树脂

续表

缩略语	英文全称	中文含义
CR	cyanate resin	氰酸酯树脂
CFRTP	carbon fiber reinforced thermoplastic	碳纤维增强热塑性树脂
PE	polyethylene	聚乙烯
PP	polypropylene	聚丙烯
PC	polycarbonate	聚碳酸酯
PEI	polyetherimide	聚醚酰亚胺
PPS	polyphenylene sulfide	聚苯硫醚
PEEK	poly(ether ether ketone)	聚醚醚酮
PA	polyamide	聚酰胺
PET	polyethylene terephthalate	聚对苯二甲酸乙二醇酯
UDPP	unidirectional prepreg	单向预浸料
ADP	advanced pultrusion	先进拉挤成型
AFP	automated fiber placement	自动铺丝成型
ATP	automated tape layer	自动窄带铺放成型
LFT	long fiber thermoplastics	长纤维增强热塑性树脂
SFT	short fiber thermoplastics	短纤维增强热塑性树脂
UAV	unmanned aerial vehicle	无人机
GDL	gas diffuse layer	气体扩散层
PEMFC	proton exchange membrane fuel cell	质子交换膜燃料电池
ACSR	aluminum conductor steel reinforced	钢芯铝绞线
ACCC	aluminum conductor composite core	碳纤维复合芯导线
CFCC	carbon fiber composite cable	碳纤维复合材料线缆
CFRC	carbon fiber reinforced concrete	碳纤维增强混凝土

目 录

前言

本书中使用的缩略语

第 1 章 碳纤维的基本概况	1
1.1 碳纤维研究和开发的历史	1
1.1.1 早期研发和工业化过程	1
1.1.2 PAN 基碳纤维的发展	3
1.1.3 现阶段世界范围内碳纤维供需格局	4
1.2 碳纤维的制造过程	7
1.2.1 原丝的制造	7
1.2.2 碳纤维制造过程	12
1.3 碳纤维的应用概述	14
1.3.1 碳纤维的节能减排效果	14
1.3.2 碳纤维的应用范围	15
1.3.3 碳纤维的应用趋势	16
1.4 国内碳纤维的发展	17
1.4.1 国内碳纤维开发历程	17
1.4.2 目前国内碳纤维行业所处阶段	18
1.4.3 国际上对国内碳纤维的态度	19
参考文献	21
第 2 章 碳纤维的结构与特性	23
2.1 碳纤维的结构特点	23
2.1.1 石墨的结构	23
2.1.2 碳纤维的结构	25
2.2 碳纤维的形态与分类	28
2.2.1 碳纤维的形态	28
2.2.2 碳纤维的分类	32
2.3 PAN 基碳纤维的机械性能	35
2.4 PAN 基碳纤维的其他性能	37
2.4.1 热性能	37
2.4.2 耐化学性	38
2.4.3 电磁性能	39

2.4.4 生物亲和性	39
参考文献	40
第 3 章 碳纤维生产过程中的关键技术	41
3.1 PAN 分子结构控制与聚合过程模拟技术	41
3.1.1 原丝中 PAN 分子结构的控制	42
3.1.2 PAN 的聚合机理	43
3.1.3 PAN 聚合过程的建模与模拟计算	45
3.1.4 均聚 PAN 模拟实例	47
3.2 原丝结构形态控制技术	51
3.2.1 干喷湿纺技术	52
3.2.2 水蒸气加压牵伸技术	57
3.3 PAN 原丝高温处理技术	64
3.3.1 高温热处理过程的工艺特点	64
3.3.2 高温处理设备	69
3.4 碳纤维表面设计技术	78
3.4.1 氧化处理	79
3.4.2 等离子处理	82
3.4.3 上浆处理	84
3.4.4 其他表面处理方法	88
3.4.5 表面处理效果的评价	88
3.5 碳纤维高性能化技术	89
3.5.1 碳纤维强度的提高	90
3.5.2 碳纤维杨氏模量的提高	92
3.5.3 碳纤维的性能稳定与品质保证	94
参考文献	96
第 4 章 CFRP 的设计与制备	100
4.1 CFRP 的设计	101
4.1.1 复合材料的可设计性	101
4.1.2 复合材料设计的基本事项	101
4.1.3 CFRP 设计的特征	105
4.2 CFRP 材料的成型	107
4.2.1 成型技术概要	107
4.2.2 成型技术分论	110
4.3 CFRP 的机械加工	115
4.3.1 CFRP 机械加工的特点	115
4.3.2 切断加工	116
4.3.3 车削和铣削	117
4.3.4 钻削	117

4.3.5	磨削和抛光	117
4.3.6	其他加工	118
4.4	CFRP 部件的连接与固定	118
4.4.1	黏结结合	118
4.4.2	机械结合	119
4.5	CFRP 部件的表面装饰	120
	参考文献	121
第 5 章	CFRP 基体材料	122
5.1	树脂体系的选择	122
5.2	热固性树脂	124
5.2.1	环氧树脂	125
5.2.2	不饱和聚酯树脂	129
5.2.3	乙烯酯树脂	130
5.2.4	酚醛树脂	130
5.2.5	耐高温性树脂	131
5.3	热塑性树脂	133
5.3.1	聚醚醚酮	135
5.3.2	聚苯硫醚	136
5.3.3	聚醚酰亚胺	137
5.3.4	聚碳酸酯	138
5.3.5	聚酰胺	139
5.3.6	饱和聚酯	141
	参考文献	141
第 6 章	CFRP 成型加工技术	142
6.1	碳纤维预成型物	143
6.1.1	碳纤维预成型物的开发历史	143
6.1.2	碳纤维预成型物	144
6.1.3	先进预成型技术的发展与应用	149
6.2	碳纤维中间成型产物	151
6.2.1	预浸料	151
6.2.2	片状模塑料	156
6.3	先进 CFRP 成型加工技术	157
6.3.1	热压罐成型技术的发展	157
6.3.2	RTM 成型技术的发展	158
6.3.3	先进拉挤成型	162
6.3.4	水溶性模具成型系统	163
6.3.5	铺放成型技术	165
6.3.6	非加热成型技术	166

6.4	非连续纤维增强热塑性树脂的成型方法	167
6.4.1	长纤维增强热塑性树脂	168
6.4.2	LFT 的成型方法	169
	参考文献	170
第 7 章	CFRP 的应用	172
7.1	航空航天领域	173
7.1.1	CFRP 在飞机中的应用	174
7.1.2	CFRP 在火箭领域内的应用	184
7.1.3	CFRP 在卫星上的应用	185
7.1.4	CFRP 在空间望远镜领域的应用	186
7.2	体育休闲领域	187
7.2.1	钓鱼竿	187
7.2.2	高尔夫球杆	188
7.2.3	球拍	188
7.2.4	其他体育用品	189
7.3	汽车制造领域	189
7.3.1	CFRP 在赛车领域的应用	189
7.3.2	CFRP 在汽车中的应用	192
7.4	能源相关领域	196
7.4.1	CFRP 在风力发电中的应用	196
7.4.2	CFRP 在海上油气开采中的应用	199
7.4.3	CFRP 在压力容器中的应用	201
7.4.4	CFRP 在燃料电池中的应用	203
7.4.5	CFRP 在输电线缆中的应用	205
7.5	船舶海事领域	207
7.5.1	CFRP 在海上游艇和赛艇中的应用	208
7.5.2	CFRP 在海军舰艇中的应用	209
7.6	基础建设领域	212
7.6.1	碳纤维筋取代钢筋	212
7.6.2	建筑物维修加固	213
7.6.3	碳纤维增强水泥	214
7.6.4	碳纤维管道修复	215
7.6.5	碳纤维在基建领域的其他应用	216
7.7	其他领域	216
7.7.1	工业辊筒	216
7.7.2	电子设备壳体	217
7.7.3	医疗健康领域	217
	参考文献	217

第 8 章 碳纤维领域的研究前沿	221
8.1 低成本碳纤维生产技术	221
8.1.1 碳纤维的成本构成	223
8.1.2 碳纤维成本降低技术	227
8.2 碳纤维回收再利用技术	233
8.2.1 碳纤维复合材料的处理方法	235
8.2.2 碳纤维回收技术	235
8.2.3 回收碳纤维的再利用技术	238
8.2.4 回收碳纤维的应用领域	240
8.2.5 CFRP 循环利用技术	241
8.2.6 碳纤维回收再利用技术的前景	241
8.3 高速一体成型技术	241
8.3.1 超高速固化树脂技术	242
8.3.2 高速树脂含浸技术	244
8.3.3 立体赋型技术	245
8.3.4 自动成型系统	246
参考文献	247

彩图

第 1 章 碳纤维的基本概况

1.1 碳纤维研究和开发的历史

1.1.1 早期研发和工业化过程

碳纤维作为一种材料,最早可以追溯到 1880 年,美国著名发明家爱迪生在白炽灯的研究开发过程中,曾经使用棉花以及竹纤维等物质作为原料,将其通过一定的手段碳化后用作灯丝材料^[1]。尽管碳纤维作为灯丝具有比较优良的发光性能,但是其性脆,且制作过程复杂,因而随后逐渐被在此领域内更为适用的金属钨等惰性金属材料所代替,碳纤维作为灯丝材料被放弃。

作为一种材料面世后,尽管也获得一些研究和改进,但是碳纤维真正被重视并且规模化使用是第二次世界大战后开始的。随着冷战的开始,大量的航空航天和空间探测计划项目被立项,客观上需要开发一种质量轻、强度高并且耐烧蚀的材料。在此背景下,碳纤维的开发进入了一个新的时代。1950 年, Houtz^[2]发现,将杜邦公司生产的一种商品名为“Orlon”的聚丙烯腈 (polyacrylonitrile, PAN) 纤维在空气中 200℃下加热 16~20h,在此过程中纤维的颜色从白色逐渐变成黄色、棕色并最终变为黑色。这种黑色的纤维即使在本生灯的火焰下也不会熔化或者燃烧。虽然这是 PAN 作为初始原料获得预氧化纤维和碳纤维的最早记录,但是最早工业化成功的碳纤维,其使用的原料仍然是数十年前爱迪生所使用的,即纤维素材料。1954 年,联邦碳化物公司以纤维素为原料开始工业化生产碳纤维,并于 1964 年正式推出第一种商业化的碳纤维 Thornel-25,其拉伸强度为 1.25GPa,杨氏模量为 170GPa。

1959 年,日本通产省的大阪工业试验所(现为独立法人“产业技术综合研究所”)的近藤昭男博士,开始对用 PAN 纤维作为原料制备碳纤维进行研究,其使用的 PAN 纤维的纤度为 3d(丹尼尔),聚合体系中丙烯腈(acrylonitrile, AN)的含量为 90wt%,将其首先在空气中进行 170~200℃处理,然后高温碳化。于同年获得了日本的国内专利,此后的几年内,一系列的研究成果陆续被发表^[3,4]。

尽管最初获得的碳纤维样品的拉伸强度等力学性能在今天看来相当低,但是近藤的研究基本奠定了 PAN 基碳纤维生产的诸多理论和实践基础,尤其是对预氧化过程的研究,明确了其在碳纤维制造过程中的重要性和不可或缺性。因而近藤昭男

也一直被业内视为 PAN 基碳纤维生产工艺的奠基人。

在近藤昭男研究的基础上,日本多家公司迅速开展了对其工业化的尝试。同一时期,英国皇家飞机研究院(Royal Aircraft Establishment, RAE)的 Watt、Johnson 和 Phillips 等,也开始了用 PAN 纤维作为原料制备碳纤维的独立研究,他们最初使用的是普通的商业化 PAN 纤维,后来换成了 Courtaulds 公司专门为碳纤维制备开发的特殊 PAN 纤维。在 1964~1968 年,一系列的研究成果陆续公布^[5-9]。其中最重要的成果,是确定了在预氧化过程中通过施加张力对纤维的收缩进行抑制,可以获得高强度的碳纤维产品。同期,英国原子能研究院也开始了对连续 PAN 基碳纤维的量产化研究^[10]。

在上述研究的基础上,通过一系列的专利转让和自主研究,到 20 世纪 70 年代初,美国、英国、日本等已经有相当数量的公司开始实现了 PAN 基碳纤维的工业化生产。表 1.1 中列出了 PAN 基碳纤维开发初期的一些重要事件。

表 1.1 PAN 基碳纤维的早期研发历程^[11]

年份	日本	英国	美国
1959	大阪工业实验所的近藤昭男开始对 PAN 基碳纤维进行研究并获得专利(特公昭 37-4405, 38-12375)		
1961	东丽公司开始对 PAN 基碳纤维开展研究		
1963		RAE 开始高弹性 PAN 基碳纤维的研发	
1964		Watt 等的研究成果发表,确定了预氧化过程中施加张力的重要性	UCC 开始出售首次被商业化的碳纤维
1965		英国原子能研究所开始对连续 PAN 基碳纤维的量产进行研究	
1966		包括 Courtaulds 公司在内的三家英国公司获得 PAN 基碳纤维生产授权	
1968	东丽公司获得三项专利		
1969	东邦 Tenax、三菱 Rayon 对 PAN 原丝和碳纤维制备工艺开始研究		
1970	东丽公司获得了近藤的专利转让		
1971	东丽公司开始正式生产 Torayca 碳纤维		Hercules 公司获得 PAN 基碳纤维生产许可
1972	使用东丽公司碳纤维的钓竿开始出售,东邦 Tenax 碳纤维试验线开工		