

# 碳纤维

[法] J. B. 唐纳特 著  
R. C. 班萨尔

李仍元 过梅丽 译

毛镇夷 校

## 前 言

碳纤维是一种新型高强度材料,虽然起初是为宇航工业和军用飞机之用而发展起来的,但如今已广泛应用于商业和民用航空、文体、工业以及运输等领域。碳纤维的密度低,因此在目前所有的工程材料中,它们具有最高的比强度和比刚度。碳纤维通常与环氧树脂,有时也与聚酯或聚酰亚胺,而现在则常与碳等轻质基体构成复合材料来使用。碳纤维在铝、镁轻金属中作为增强剂的应用,预期会进一步得到发展。对在强度、刚度、重量和疲劳特性等有严格要求的场合,采用碳纤维复合材料是非常合适的。对要求高温、化学稳定性好和高阻尼等场合,碳纤维复合材料也是很有用的。因此,在碳纤维领域,人们已经进行了大量的学术活动。

伦敦塑料研究所组织了两次国际学术会议,专门探讨了碳纤维领域内的研究工作。伦敦皇家学会和美国化学学会发起过高性能纤维的讨论会,其中也包括碳纤维的讨论会。此外,美国每两年主办一次的和联邦德国碳素小组不定期主办的国际碳素会议,以及在伦敦化学工业协会主持下举办的碳和石墨国际会议,美国和欧洲SAMPE〔The Society for the Advancement of Materials and Process Engineering (高级材料和加工工程进展学会)〕会议,都召开了多次专门的讨论会,在碳纤维方面作出了贡献。涉及碳纤维方面的研究论文发表于多种国际性杂志,如“*Journal of Materials Science*”(材料科学杂志)、“*Journal of Polymer Science*”(聚合物科学杂志)、“*Journal of Colloid and Interface Science*”(胶体及界面科学杂志)、“*Carbon*”(碳)、“*Fuel*”(燃料)、“*Tanso*”(炭素),以及其他许多杂志。因此,碳纤维方面的文

献是分布得很广的。

本书的目的是将碳纤维领域中十分重要的文献和将各种科研人员在碳纤维的制备化学(第一章)、结构(第二章)、表面性质(第三章)、力学以及其他物理性质(第四章)和应用(第五章)等方面的不同意见和观点集于一卷。可是本书的原意并不在于成为此题目的一本综述性著作。碳纤维方面的文献大多是机密的,不易接触到。作者在撰写本书时,尽力收集了一切可能获得的原始资料并参考了最新文献。希望本书能为工业界、研究所和大学中从事碳素研究的同行们起到有益的指导作用。

作者向曾给予帮助的所有人士表示谢意和感激。特别要感谢E. Fitzer教授,他对本书的撰写提出了许多宝贵意见和建议。在写作过程中,我们还得到了实验室同事们的帮助,如P. Ehrburger博士在编写书稿过程中积极参与讨论,G. Majowski博士提供资料,帮助翻译俄文、日文和德文资料并参加校对,F. Müller协助照相,C. Dehr帮助绘图,G. Wachtel, S. Wagner和F. Sorgoto女士帮助打字,在此一并向他们致以谢忱。作者R. C. Bansal博士还向法国科技研究部(DGRST)和法国国家科学研究中心(CNRS)对作者在法居留期间给予经济资助表示感谢,对印度旁遮普(Ponjab)大学准许他休假年离开学校从事写作表示感谢。最后,感谢我们的妻子Suzanne和Rajesh所给予的物质上的支持和精神上的鼓励。

J. B. 唐纳特

R. C. 班萨尔

# 目 录

第一章 碳纤维的制备 .....	1
1.1 碳纤维的原料 .....	5
1.2 聚丙烯腈基碳纤维的制备 .....	22
1.3 粘胶基碳纤维 .....	27
1.4 沥青基碳纤维的制备 .....	36
1.5 酚基碳纤维 .....	42
第二章 碳纤维的结构 .....	44
2.1 结构研究中应用的技术 .....	46
2.2 结构参数 .....	57
2.3 结构模型 .....	71
2.4 微观结构的不均匀性 .....	96
第三章 碳纤维的表面性质 .....	98
3.1 碳纤维的多孔结构和表面积 .....	98
3.2 碳纤维的表面处理 .....	103
3.3 氧化处理对复合材料性能的影响 .....	114
3.4 非氧化表面处理 .....	120
3.5 碳纤维的表面官能团 .....	128
3.6 碳纤维的吸附特性 .....	133
3.7 碳纤维的润湿特性 .....	137
3.8 碳纤维的层间化 .....	141
第四章 力学性能及其他物理性质 .....	145
4.1 杨氏模量 .....	147
4.2 扭转模量 .....	153
4.3 碳纤维的强度 .....	156
4.4 碳纤维中的缺陷和裂缝 .....	163
4.5 碳纤维的非弹性行为 .....	178
4.6 压缩强度 .....	180

4.7	扭剪强度	181
4.8	密度	181
4.9	碳纤维的电子性质	182
4.10	碳纤维的抗磁磁化率	192
4.11	碳纤维的磁阻	194
4.12	碳纤维的热物理性能	195
第五章	碳纤维的应用	200
5.1	复合材料的种类	203
5.2	各种应用	220
5.3	活性炭纤维	236
5.4	结论	237
	参考文献	240
	汉英名词索引	266

## 第一章 碳纤维的制备

碳纤维从托马斯·爱迪生首先用它作为白炽灯的灯丝时起,已经闻名将近一个世纪了。这些早期的碳纤维是用竹子及粘胶人造丝碳化制成的。从钨丝研制后不久,碳纤维的这种用途就废除了。后来只用粘胶人造丝制备作为隔热材料用的碳纤维,但是,这些碳纤维还不能与玻璃纤维相竞争。

在碳纤维发展过程中,目前的高潮正是起源于50年代Wright-Patterson空军基地所进行的工作。在这里最初的主要工作是制备高强度碳纤维。联合碳化物公司<sup>[1]</sup>发展了这一工艺,并能用应力石墨化方法来提高粘胶基碳纤维的力学性能。这一工艺导致了高模量和高强度碳纤维的生产。联合碳化物公司生产了三种牌号的碳纤维:Thornel 25、Thornel 40和Thornel 50。

大约与此同时,进藤昭男<sup>[2]</sup>、Watt及其同事<sup>[3]</sup>各自独立地用聚丙烯腈(PAN)制成了碳纤维。这些碳纤维有较高的模量,但强度较低。在张力下进行某种氧化处理使得这些PAN基碳纤维的力学性能得到了进一步的提高。生产碳纤维的聚丙烯腈工艺路线立刻受到了几家生产厂的重视,因为碳纤维的产率几乎是粘胶纤维产率的两倍。此外这种工艺不需要高温应力处理,从而免去了应用高温技术的许多困难和昂贵的费用。

日本吴羽化学工业公司用柏油或沥青材料<sup>[4]</sup>的某种特殊馏分,以及从木质素和木质素磺酸盐<sup>[5]</sup>中试制了低、中等强度和中等模量的碳纤维。这些碳纤维可以用低成本制得。

这些发展激励着从事碳纤维工艺的研究人员为碳纤维寻找更新的降低生产成本的途径。最近生产低成本碳纤维的需

求又得到了进一步的促进,因为人们认识到能够用碳纤维来生产重量轻、能耗低的轻型汽车零部件。因此,人们研究了好几种原材料,并且评价了它们提供大规模生产碳纤维的可行性。

最早的沥青基碳纤维是由日本大谷杉郎<sup>[15,16]</sup>开发的,他采用聚氯乙烯(PVC)沥青为原料。目前用来生产沥青基碳纤维的原料是石油沥青。日本吴羽化学工业公司已建成一座以石油沥青生产碳纤维的工厂,年产可达250t。

联合碳化物公司一直在研究发展一种采用某种中间相沥青制造碳纤维的工艺<sup>[6,7]</sup>。最近在美国South Carolina州的Greenville建成了一座中间相沥青基碳纤维的新工厂。这个厂在1981年达到了年产量约为230t的最大生产能力。现在该厂生产着各种2000孔和4000孔的连续长丝,弹性模量在170到830GPa之间<sup>[7a]</sup>。表1—3给出了目前生产的各种碳纤维商

表1 各种聚丙烯腈基碳纤维商品<sup>[8,161]</sup>

纤维牌号	生产厂	模量 (GN/m <sup>2</sup> )	强度 (GN/m <sup>2</sup> )
高模量			
✓ Celion GY-70	Celanese(美)	517	2.14(1.86)
Celion GY-50	Celanese(美)	345	—
Thermolon-T3	东海电碳公司(日)	483	1.68
Torayaca M-40A	东丽公司(日)	345(422)	2.54
Grafil HM	Courfaulds(美)	360	2.12(2.34)
Magnamite HMS	Hercules(美)	407	2.17
Rigilor AGT	法国	422	2.18
Fortafil CGS	Great Lakes(美)	310(331)	2.41(2.76)
Modmer I (停产)	Morganite Modmer (美,英)	414	2.06
Sigrifil HM	Sigri(联邦德国)	343(483)	1.96(1.48)
Rigilor 250	Le Carbone Lorraine (法)	379	1.72
Rigilor 350	Le Carbone Lorraine	310	2.41
Polycarbon M	Polycarbon(美)	414	2.06

续表1

纤维牌号	生产厂	模量 (GN/m <sup>2</sup> )	强度 (GN/m <sup>2</sup> )
高强度			
Carbolon Z2	日本碳公司(日)	276	3.02
Grafil HTS	Courtaulds(英)	250	2.60
Modmer I (停产)	Morganite Modmer	230	2.42
Sigrifil HF	Sigri(联邦德国)	216	2.35
Panex 30A	Stackpole(美)	245	3.04
Panex-20	Stackpole(美)	145	3.24
HTA-3000	Stackpole(美)	215	2.63
Torayaca-T300	东丽公司(日)	245	3.04
Thornel-300	联合碳化物公司(美)	234	2.51
Celion 1000	Celanese(美)	234	2.48
Celion 3000	Celanese(美)	234	2.76
Celion 6000	Celanese(美)	234	2.76
Grafil A	Courtaulds(英)	214	2.69
Grafil HT	Courtaulds(英)	248	2.76
Fortatil 3U	Great Lakes(美)	186	2.48
Fortatil 3	Great Lakes(美)	207	2.48
Magnamite AS	Hercules(美)	221	3.10
Magnamite HTS	Hercules(美)	248	2.76
Polycarbon T	Polycarbon(美)	276	2.41
Thornel-T400	联合碳化物公司(美)	207	3.10
Thornel-T300A	联合碳化物公司(美)	241	2.48
其他品种			
Carbolon-A	日本碳公司(日)	99	1.19
Carbolon-Ag	日本碳公司(日)	119	0.99
Hyfil 27	英国	290	2.21
Grafil AS	Courtaulds(英)	205	2.30
Rigilor ACT	法国	226	2.26
Modmer II (停产)	Morganite Modmer(英)	200(234)	2.34(2.41)
Sigrifil NF	Sigri(联邦德国)	177	1.96
Panex 30C	Stackpole(美)	227	2.96(2.31)
Torayaca-T200	东丽公司(日)	245	2.25
Polycarbon A	Polycarbon(美)	241	2.06
Paney 30y	Stackpole(美)	221	1.79

表2 各种粘胶基碳纤维商品<sup>[8,161]</sup>

纤维牌号	生产厂	模量 (GN/m <sup>2</sup> )	强度 (GN/m <sup>2</sup> )
高模量			
Thornel 50	联合碳化物公司(美)	345	2.07
Thornel 75	联合碳化物公司(美)	517	2.52
HMG-50	Hitco(美)	345	2.07
高强度			
Thornel 40	联合碳化物公司(美)	276	1.72
HMG-40	Hitco(美)	276	1.72
其他品种			
Thornel	联合碳化物公司(美)	172	1.24
VyB-70 1/2	联合碳化物公司(美)	41	0.83
WyB-85 1/2	联合碳化物公司(美)	34	0.62
HMG-25	Hitco(美)	172	1.03
Gy2-1	Hitco(美)	28	1.38
Cx5/Cx2	Polycarbon(美)	28	1.21
GSCy-2-5	Carborundum(美)	28	0.97

表3 各种沥青基碳纤维及其他碳纤维商品<sup>[8,161]</sup>

碳纤维	生产厂	模量 (GN/m <sup>2</sup> )	强度 (GN/m <sup>2</sup> )
P型沥青基	联合碳化物公司(美)		
高模量		380—830	1.72—2.41
高强度		193—241	2.07—2.76
吴羽沥青基	吴羽公司(日)		
高模量		262	0.52
高强度		28	1.72
Kaya碳			
木质素基			0.59

品的力学性能。

在过去的20年中,其他几种高性能材料如硼及芳纶也能够制成连续长丝。这些纤维的密度都低,由于其具备良好的比性能而受到重视。碳纤维的比性能与其他新近发展起来的高

性能材料和传统材料的比较列于表 4。

表4 碳纤维与其他纤维增强材料的力学性能的比较 [162,163]

纤维名称	比重	抗张强度 (GN/m <sup>2</sup> )	比强度	杨氏模量 (GN/m <sup>2</sup> )	比模量
碳纤维 I 型	1.90	2.6	1.37	340	179
碳纤维 II 型	1.77	2.9	1.64	240	136
碳纤维 III 型	1.76	2.6	1.48	190	108
E-玻璃	2.59	3.44	1.38	72	29
S-玻璃	2.49	2.60	1.06	80	32
芳纶29	1.44	2.7	1.80	60	42
芳纶49	1.45	2.7	1.86	130	90
碳纤维(钨芯)	2.50	3.75	1.50	400	160
石棉(青石棉)	3.40	3.50	1.03	190	58
石棉(温石棉)	2.50	3.11	1.24	160	64
碳化硅纤维(钨芯)	3.50	3.50	1.00	400	114

## 1.1 碳纤维的原料

### 1.1.1 聚丙烯腈(PAN)原丝

几种组分略有差别的丙烯酸系聚合物已用于碳纤维的生产。某种特定原料的确切组分是专利文献的部分内容。可是一般的组分含有最少为85%的丙烯腈和最多达15%的共聚单体,如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、氯乙烯及其他单烯化合物<sup>[8]</sup>。原料组分所起的影响将在本章稍后部分讨论。一项英国专利推荐采用Courtelle原丝。这种原丝被认为是丙烯腈、丙烯酸甲酯和另一种乙烯单体的三元共聚物。用聚丙烯腈转变为碳纤维的缺点是氧化反应缓慢,而氧化反应对于稳定取向结构和稳定纤维在高温处理过程中不致熔并是必不可少的。因此纤细的PAN原丝被认为是比较合适的纤

维,因为它所需的氧化稳定时间较短。Ezekiel<sup>[9]</sup>已经证明低强度的均聚物能满意地碳化、石墨化成高模量石墨纤维。可是已经察觉到如果在石墨化时增加张力,则用任何 PAN原丝一般都能得到力学性能良好的碳纤维<sup>[8]</sup>。但这种方法的工艺相当复杂,所以一般是不采用的。有关生产碳纤维用的各种 PAN原丝的简评已由Ross发表<sup>[10]</sup>。

虽说PAN纤维比粘胶纤维贵,但普遍用它作为碳纤维的一种原材料,因为PAN的碳产率几乎是粘胶基碳纤维产率的两倍。关于PAN基碳纤维在商业上的潜力,或许从市场上积极竞争的生产厂家的数目就可作出最好的判断(表1)。

### 1.1.2 纤维素原丝

各种纤维素纤维尽管在历史上起过重要的作用,但已不再是碳纤维的重要原料了。关于这些原材料已经发表过数百项专利并公布了大量数据,包括棉、亚麻线、苧麻、西沙尔麻、大麻和亚麻,但是更普遍使用的是再生纤维素或粘胶纤维素。波里诺西克(Polynosic)纤维也曾被建议使用,但它们并无任何实际益处。从纤维素纤维生产碳纤维,最近的研究集中在改变裂解机理以便增加碳产率。在这方面,将纤维素原丝在某种无机化合物存在下进行热解,或是用改性纤维素,或是改变反应环境<sup>[10-18]</sup>等,已取得了某种程度的成功。此外,联合碳化物公司的研究人员已经采用应力石墨化,努力使这些碳纤维的力学性能有显著提高。

### 1.1.3 沥青原料

柏油及沥青材料的某些馏分可通过热处理,挤出,纺丝,然后经稳定化,碳化和石墨化处理而转变成碳和石墨纤维<sup>[4]</sup>。这样制得的碳纤维具有中等水平的强度和模量性能。这促使

联合碳化物公司的研究人员发展了一种从多核芳烃沥青制备高模量碳纤维的方法<sup>[7]</sup>。可是这些沥青基碳纤维的强度性能很差。这些纤维的另一缺点是性能不均匀和不能重现。现在联合碳化物公司正在研究从中间相沥青来大规模生产碳纤维的工艺<sup>[6,7]</sup>。已经发现,这些碳纤维具有与PAN基碳纤维相类似的力学性能。大谷杉郎<sup>[15,16]</sup>研究了PVC系沥青转变成碳纤维的可能性,以及在其热处理过程中采用张力来提高性能的可能性。可是这种制备工艺包含着高温拉伸,与联合碳化物公司的工艺相比,这项技术是比较复杂的,成本也是很高的。沥青基碳纤维由于其原材料的成本低,碳产率高,将来在商业上具有一定的潜力。可是要注意,就沥青来说,它在石墨化时的产率尽管显著高于PAN,但由于在中间相转化阶段的损失,从原料沥青所获得的总产率还是比较低的。

#### 1.1.4 非杂环芳族聚合物原料

将非杂环芳族聚合物诸如苯酚聚合物<sup>[17-18]</sup>,酚醛树脂<sup>[20-22]</sup>、聚萘<sup>[23-24]</sup>、聚丙烯酸酐<sup>[25]</sup>、某些聚酰胺<sup>[26-29]</sup>、聚对苯撑<sup>[30]</sup>等转变成碳纤维的可能性也已研究过了。这些物质具有多种优点,如容易环化成石墨结构,易于消除非碳原子,还有较高的碳产率。

Economy和Wohrer<sup>[17]</sup>以及Lin和Economy<sup>[18]</sup>采用“Kynal”(系Carborundum厂生产的一种苯酚纺织纤维),而Kawamura和Jenkins<sup>[19]</sup>采用苯酚六胺聚合物试制了具有玻璃属性的碳纤维。碳产率在60—70%间。将酚醛纤维碳化,也可制得力学性能低的碳纤维<sup>[22-24]</sup>。这些碳纤维经活化后可用作吸附剂<sup>[30]</sup>。

聚萘和聚茛经脱氢可得到全芳族聚合物,因此曾被认为有可能作为碳及石墨纤维的原料。从萘烯制得的沥青也曾用

来制造碳纤维<sup>[24]</sup>。将聚丙烯酸酐经合适的氧化,随后碳化,可得到产率较好的碳纤维<sup>[25]</sup>。由丙烯二胺与二元酸缩合的某些聚酰胺经氧化稳定化后也可转变成碳纤维<sup>[26-29]</sup>。

通用电气公司(General Electric Co.)最近申请了一项连续制造聚乙炔纤维的专利,这种纤维可转变成碳纤维<sup>[31-34]</sup>。将聚乙炔纤维在低于1000℃的空气或惰性气氛中进行热稳定化处理,再在惰性气氛中碳化和石墨化,便制得碳纤维,抗张强度为1600—2170MPa,模量在350—490GPa之间<sup>[3]</sup>。

### 1.1.5 芳族杂环聚合物原料

某些具有芳族杂环结构的耐高温有机聚合物,也曾被作为碳纤维的原料。这些聚合物通常是线型的,有较高的芳环含量,其裂解机理与PAN相类似,可产生梯型聚合物结构。它们常常制得产率较高的各向异性的碳纤维。这类聚合物的唯一缺点是其价格太高,尽管由它们制得的碳纤维具有独特的力学性能而无需任何改性<sup>[8]</sup>。在这类聚合物中,聚酰亚胺<sup>[35,36]</sup>、聚苯并咪唑<sup>[35,27]</sup>、聚苯并咪唑盐<sup>[37]</sup>、聚三氮茂<sup>[38]</sup>等已制成高模量碳纤维。在某些情况下碳产率可高达90%<sup>[37]</sup>。

### 1.1.6 线型聚合物原料

也曾用过某些线型热塑性聚合物来制备碳纤维。例如,聚乙烯和聚丙烯的混合物以及几种芳族馏分残余物的混合物,在420℃热处理后经熔纺,氧化,然后经碳化制得碳纤维<sup>[39]</sup>。聚氯乙烯是这类聚合物的另一个例子,它可在可控条件下直接热解转变成碳纤维<sup>[40]</sup>,或者先转变成PVC沥青,然后进行熔纺,再经碳化或石墨化而制成碳纤维<sup>[15,16]</sup>。氯乙烯和乙烯醇的共聚物则先用浓硫酸处理,使纤维不熔化,然后再加热就制成碳纤维<sup>[4]</sup>。关于这类纤维的环化和石墨化工艺也

已有报道描述过了。

Tomizuka等<sup>[166]</sup>最近将高模量聚酰胺(芳纶)纤维在惰性气氛下加热,得到了产率达40%的碳纤维。热处理到1000℃的碳纤维,其横截面呈圆形,整个截面是各向同性的,而热处理到2000℃以上的碳纤维则包括两种类型,一种具有各向同性圆形截面,另一种具有各向异性不规则的截面和形状。碳纤维是非石墨化的,含有大量微细的不稳定的空穴。这些碳纤维的强度与市售低模量碳纤维的强度相等,其模量是后者的两倍。

碳纤维也已从聚甲乙酮纤维制得<sup>[42]</sup>。这些纤维藉助拉伸而取向,通过脱氢而环化,然后在惰性气氛下碳化。其转变成碳纤维的机理与PAN的相类似,但力学性能不好。聚乙烯醇和聚乙烯乙酸酯也可转变成抗张强度低的碳纤维<sup>[48]</sup>。碳纤维的产率也低,但已发现加入磷酸铵盐后可以提高产率<sup>[44]</sup>。

### 1.1.7 以煤为原料

已有报道,碳纤维也可从某种煤萃取物制得。萃取物是将煤用高沸点芳族溶剂在高温高压下浸提而得到的。将稠度适当的煤萃取物用溶纺技术纺成纤维。煤纤维在250℃空气中氧化,使其不熔化,然后在惰性气氛下碳化至1000℃。这种碳纤维具有圆形横截面,外表光滑,直径均匀。可是据报道这种碳纤维是各向同性的,强度很低<sup>[46]</sup>。

要获得碳产率高的碳纤维,似乎有如下一些重要因素:聚合物原料的本质,裂解过程的本质,原料环化、芳环熔并和聚结的能力,以及稳定化预处理的本质。表5给出了几种聚合物纤维在1000℃氩气氛下进行的热重(TGA)分析结果,表明PAN原丝的聚合作用可产出的碳纤维量最大。不过,沥青原料的碳产率还要高。

表5 不同纤维在1000℃氮气氛下加热时的失重<sup>(33)</sup>

聚合物种类	总失重%
粘胶纤维	87—89
聚丙烯腈	60,67
经预氧化的聚丙烯腈	38
PRD-14	52
X-101	53
偏氯纶	74
聚乙烯醇	93
苧麻	91
沥青	≈30

作为适合于制备碳纤维的原料的另一必要条件是原料的裂解应包含有中间相机理的环化。同样,原料的玻璃化转变温度,或者原料稳定化中间产物的形式,也是碳化和石墨化过程中的关键性参数。

因此,现在用来大规模生产碳纤维的三种原料是PAN、粘胶和沥青。原料不同时所采用的工艺细节也不一样,虽然它们的主要特点是相似的:工艺中都包括防止纤维融化或熔并的稳定化处理,消除非碳元素的碳化热处理以及为提高最终碳纤维力学性能的高温石墨化处理。“石墨化”一词实际上是不恰当的,因为加工时总是小心地避免形成真正的石墨结构。事实上,用来制备碳纤维的原料一般都是非石墨化的。也许一直沿用的“石墨纤维”一词是表示具有乱层结构的高模量碳纤维。

用PAN作原料时,低温稳定化处理一般大约在200℃空气中进行数小时。进藤昭男<sup>(2)</sup>、Johnson及其同事<sup>[43]</sup>以及Moreton等<sup>(47)</sup>报道了两种不同的处理方法,其主要的差别是在低温处理时采用拉伸以阻止纤维收缩。这样获得的黑色纤维再在1000—1500℃的惰性气氛中碳化,但采用缓慢的升温

速率以免破坏纤维中存在的高度的分子序态。然后,将纤维在2000℃至3000℃的温度下进行石墨化处理,以便改善纤维的结构并提高其杨氏模量。这类纤维的强度和模量也可通过

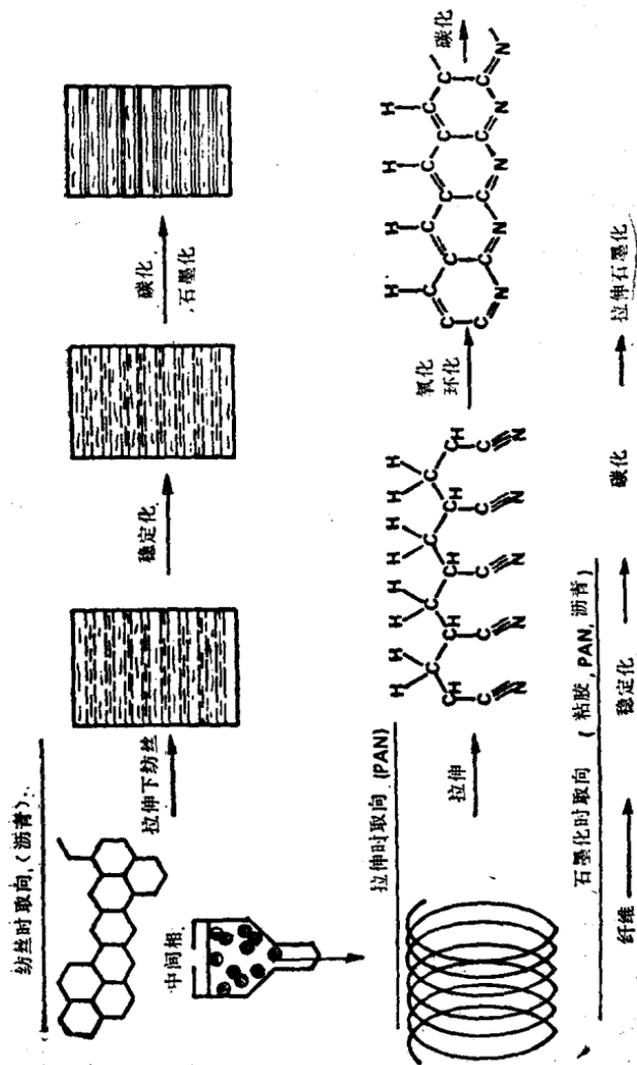


图1 使碳纤维获得择优取向的方法〔160〕

热拉伸来提高。

粘胶基碳纤维的生产工艺中也包括在空气中的低温稳定化处理以及 $1000^{\circ}\text{C}$ 以上的碳化处理。可是在 $2000^{\circ}\text{C}$ 以上进行石墨化处理时必须使纤维处于拉伸状态。因此,粘胶基碳纤维的生产成本很高,因为碳纤维的产率既低,高温拉伸处理又很费钱。

沥青基碳纤维的生产工艺中也包括氧化热稳定化、碳化和石墨化等同样的步骤。所获得的碳纤维的力学性能差,但可采用应力石墨化的方法加以提高。为了取消费钱的高温应力处理,采用了中间相沥青纤维。把这种沥青在低温应力下纺丝,使纤维获得取向。这种纤维在以后的稳定化和碳化处理时能保持它们的取向,从而制得高度取向的高模量碳纤维而无需应力石墨化。

因此,为了制造沿纤维轴高度择优取向的碳纤维,可将原丝在热解工艺的某一阶段给予拉伸处理(图1)。

模量较低的具有玻璃属性的碳纤维可以从某种苯酚树脂不经任何预氧化处理制得<sup>[19, 49, 50]</sup>。这类纤维在要求化学惰性和廉价的应用中具有重要意义,但不宜用于力学性能要求很高的场合。下面我们将详细地讨论在工业上用来制造碳纤维的各种工艺过程的化学反应。

## 1.2 聚丙烯腈基碳纤维的制备

PAN纤维被认为是当今制造碳纤维的最重要和最 有发展前途的原丝。其优点是有高度的分子取向,较高的熔点以及比较高的碳纤维产率。PAN纤维在低温热处理时,形成一种热稳定的、高度取向的分子结构,这种结构在较高温度进行碳化处理时也不会受到严重破坏,因此能制得力学性能良好