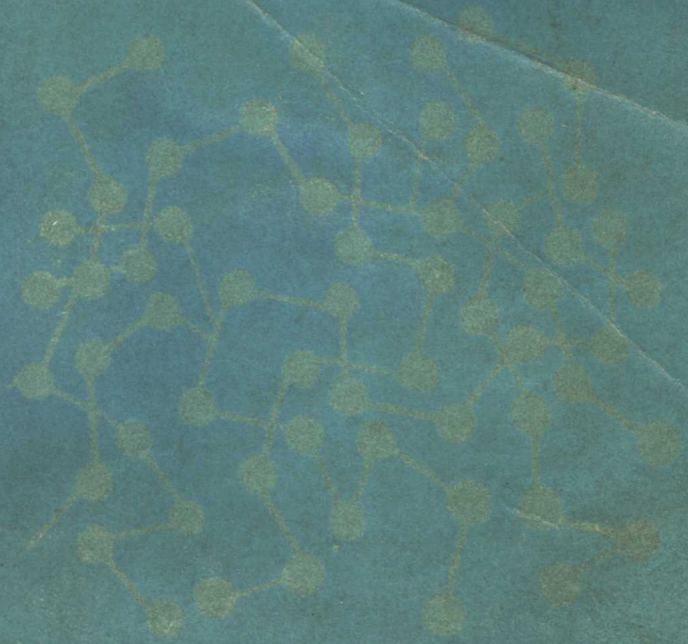




王茂章 贺 福 编著

碳纤维的制造、 性质及其应用

科学出版社

碳纤维的制造、性质及其应用

王茂章 贺 福 编著

科 学 出 版 社

1 9 8 4

内 容 简 介

本书较全面和系统地论述了碳纤维的制造、性质和应用。全书共分十章：第一章概述；第二章详细地论述了聚丙烯腈基碳纤维；第三、四、五章分别对沥青基碳纤维、其它各类有机纤维基碳纤维做了专题介绍；第七、八章分别叙述了碳纤维的结构、性能及表面处理；第九、十章扼要介绍了各种碳纤维增强复合材料的制造、性能及其应用。

本书可供非金属材料专业从事碳纤维及其它新材料研究、生产和使用的科技人员参考，也可供大专院校材料专业师生阅读。

碳纤维的制造、性质及其应用

王茂章 贺 福 编著
责任编辑 顾锦梗 童安齐

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

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

*

1984年7月第一版 开本：787×1092 1/32
1984年7月第一次印刷 印张：17 5/8
印数：0001—2,500 字数：403,000

统一书号：15031·575

本社书号：3570·15—10

定价：2.70 元

前 言

碳纤维是一种新型非金属材料。它和它的复合材料具有高强度、高模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗蠕变、导电、传热、比重小和热膨胀系数小等优异性能,因此发展迅速,并充分显示出一材多能、一材多用的特点,已被广泛用于宇航、导弹、火箭、飞机、汽车、化工、机械、纺织、医疗器材以及文体用品等各个领域。目前,它仍处于发展阶段,其性能在不断提高,产量在大幅度增加,新品种陆续出现,应用范围日益扩大。

碳纤维属于聚合物碳,是有机纤维经固相反应转变为纤维状的无机碳化合物。因此,碳纤维是一门建筑在高分子化学工艺、高分子物理、材料力学、物质结构等学科上的综合性的边缘科学。它所涉及的面很广,内容极其丰富,每年都有大量论文、实验报告、专利、综述和评论介绍它,并且文章的数量有增无减。毋庸置疑,今后它仍将继续得到蓬勃发展,并对材料革命产生深刻的影响。我们就历年来所见到的国内外有关文章,并结合实际工作经验,写成此书,希望它有助于我国碳纤维及其复合材料工业的发展。

在本书编写过程中,承蒙安徽大学高分子材料研究所所长李仍元副教授给予的热情帮助和亲切指导,他对全稿进行了认真的审阅,并提出许多宝贵意见,特在此表示衷心感谢。限于作者水平,书中难免有错误和不妥之处,恳请广大读者批评指正。

目 录

第一章 绪论	1
1.1 发展概况	3
1.2 原料路线	12
1.3 产品性能及品种	16
1.4 应用现状和展望	20
第二章 聚丙烯腈基碳纤维	23
2.1 聚丙烯腈纤维的结构及热性质	23
2.1.1 聚丙烯腈纤维的结构	23
2.1.2 聚丙烯腈纤维的热性质	29
2.1.3 耐热稳定结构的形成	33
2.2 聚丙烯腈纤维的热氧化反应	40
2.2.1 化学反应	40
2.2.2 反应时纤维长度的变化	51
2.2.3 预氧丝的性能	58
2.2.4 纤维结构的变化	66
2.3 预氧丝的高温热解	70
2.3.1 化学反应	70
2.3.2 反应时纤维长度的变化	75
2.3.3 预氧化纤维结构的变化	79
2.3.4 碳纤维的高温处理	81
2.4 聚丙烯腈基碳纤维的生产工艺	85
2.4.1 聚丙烯腈原丝的生产过程	86
2.4.2 原丝的预氧化	98
2.4.3 预氧丝的碳化	115

2.4.4	碳纤维的石墨化处理	124
2.4.5	后处理及辅助工艺	127
第三章	沥青基碳纤维	131
3.1	各向同性沥青基碳纤维	132
3.1.1	原料准备	132
3.1.2	熔融纺丝	138
3.1.3	沥青纤维的不熔化及碳化	141
3.1.4	产品性能	148
3.2	中间相沥青基碳纤维	153
3.2.1	沥青类有机物质的液相碳化	153
3.2.2	适宜于纺丝的中间相沥青的制备	168
3.2.3	中间相沥青的纺丝	174
3.2.4	中间相沥青纤维的不熔化、碳化和石墨化	175
3.2.5	产品性能	179
第四章	其它原料制碳纤维	182
4.1	纤维素基碳纤维	182
4.1.1	原丝及其碳化	182
4.1.2	热解及碳化机理	186
4.1.3	产品性能	194
4.2	酚醛基碳纤维	195
4.2.1	原丝及其碳化	195
4.2.2	热解及碳化机理	199
4.2.3	产品性能	201
4.3	其它有机纤维基碳纤维	202
4.3.1	木质素基碳纤维	202
4.3.2	聚乙烯醇基碳纤维	205
4.3.3	萨朗基碳纤维	208
4.3.4	聚乙烯基碳纤维	210
4.3.5	聚丁二烯基碳纤维	212
4.3.6	聚酰胺基碳纤维	213

4.3.7 耐热有机高分子基碳纤维	214
第五章 活性碳纤维和离子交换碳纤维	217
5.1 纤维状活性碳的种类	218
5.2 活性碳纤维的制造方法	220
5.2.1 人造丝	220
5.2.2 聚丙烯腈纤维	225
5.2.3 酚醛纤维	227
5.2.4 其它纤维	229
5.3 产品性能	229
5.3.1 化学组成及其形态特征	229
5.3.2 孔径分布及表面积	231
5.3.3 吸附特征	234
5.4 产品应用	241
5.5 离子交换碳纤维	243
5.5.1 制造方法	243
5.5.2 产品性能	246
5.5.3 产品应用	249
第六章 碳纤维的结构	250
6.1 碳的结构	250
6.1.1 碳原子及其结合方式	250
6.1.2 石墨的晶体结构	254
6.1.3 过渡态的碳结构	261
6.1.4 有机物在碳化时的结构变化	265
6.1.5 石墨化程度及度量指标	271
6.2 碳纤维的微结构	273
6.2.1 乱层结构	273
6.2.2 微晶大小	275
6.2.3 择优取向	279
6.2.4 微小孔隙	282
6.2.5 微结构模型	285

6.3 碳纤维的形态结构	289
6.3.1 碳纤维的径向结构	290
6.3.2 宏观缺陷	294
6.3.3 三维结构模型	297
第七章 碳纤维的表面结构、性质和处理	301
7.1 碳纤维的表面结构	301
7.1.1 表面微结构和形态结构	301
7.1.2 表面积和孔结构	304
7.1.3 表面化学组成	306
7.1.4 表面官能团	312
7.2 碳纤维的表面性能	319
7.2.1 表面润湿性	319
7.2.2 表面反应性	323
7.3 碳纤维的表面处理	330
7.3.1 表面清洁法	330
7.3.2 气相氧化法	331
7.3.3 液相氧化法	334
7.3.4 表面涂层法	340
第八章 碳纤维的性质	349
8.1 力学性质	349
8.1.1 轴向抗拉模量	351
8.1.2 轴向剪切模量	362
8.1.3 轴向抗拉强度	363
8.1.4 断裂伸长	377
8.1.5 高温蠕变	379
8.1.6 中子辐射的影响	380
8.2 化学性质	386
8.2.1 氧化反应	387
8.2.2 氧化稳定性的改善	392
8.2.3 间充化合物	395

8.2.4	高温条件下与金属的反应	398
8.2.5	耐腐蚀性	401
8.2.6	其它反应	403
8.3	物理性质	403
8.3.1	比重	403
8.3.2	热学性质	405
8.3.3	电学性质	411
第九章	碳纤维增强复合材料	414
9.1	纤维增强复合材料的发展	414
9.2	纤维增强复合材料的结构特性	418
9.2.1	单向增强复合材料的力学性能分析	418
9.2.2	短纤维增强	421
9.2.3	影响复合材料力学性能的因素	423
9.3	碳纤维增强塑料复合材料	426
9.3.1	对基体树脂的要求及其种类	426
9.3.2	碳纤维增强塑料的成型方法	429
9.3.3	碳纤维增强塑料复合材料的特性	431
9.3.4	混合增强塑料复合材料	450
9.4	碳纤维增强碳复合材料	458
9.4.1	碳/碳复合材料的制造	459
9.4.2	碳/碳复合材料的特性	470
9.5	碳纤维增强金属复合材料	475
9.5.1	基体金属的选择	476
9.5.2	复合材料的制造	481
9.5.3	复合材料的性质及发展前景	483
9.6	碳纤维增强陶瓷、玻璃和水泥复合材料	487
9.7	碳纤维增强橡胶复合材料	492
9.8	碳纤维纸	494
第十章	碳纤维复合材料的应用	497

10.1	导弹、宇航工业	497
10.1.1	防热和耐烧蚀材料	497
10.1.2	结构材料	506
10.2	航空工业	511
10.3	汽车工业	516
10.4	化学工业	519
10.5	电子、电器工业	522
10.6	原子能工业	526
10.7	体育用品	528
10.8	音响器材	531
10.9	医疗器材	532
10.10	其它工业方面	534
参考文献		538

第一章 绪 论

材料科学在人类发展史上起着十分重要的作用。一种新材料的出现，往往会引起生产工具的革新和生产力的大幅度提高。因此，人们常常把使用材料的名称作为人类历史发展阶段的标志，如石器时代，铜器时代和铁器时代等。

二十世纪以来，高度成熟的钢铁工业和其它合金材料的发展已成为现代工业的重要支柱。特别是钢和特种合金的出现，使原来用其它材料无法制成的机器终于制造成功。例如，蒸汽涡轮机的力学原理很早就已经知道，但由于没有找到合适的材料，一直未能付诸实现。只有在钢材出现之后，实用的蒸汽涡轮机才被制造出来。

在现代工业生产中，钢材仍然起着重要的作用，它在现已使用的结构材料中占一半以上。从这个角度来说，人类仍然处在铁器时代。但是，随着宇航、导弹、原子能等现代技术的迅速发展，现有的钢铁和合金材料已很难满足要求。例如，在设计导弹、人造卫星、飞机的承载构件时，理想的结构材料应具有重量轻、强度和模量高等特点。人们常用单位重量的强度和模量来表示这一综合性能，它们被称为比强度和比模量。然而，即使是比普通钢的强度高七倍左右的高强度钢，由于比重大，其比强度仍比较低。要增加构件的强度就必须同时增加其重量，这对运动的部件来说没有什么意义。至于比模量，通用的各种工程材料，如木材、铝、钢等的数值几乎都相近，从这个角度来看，钢并不比木材优良，相互代替也就没有多大的实际意义。

三大合成材料在本世纪相继诞生，材料科学领域发生了深刻的变化。许多原来用钢铁和木材等制造的东西，可以用塑料来代替。一般说来，塑料比铝轻一半左右，比钢轻 80~87%，甚至可以比软木还轻，用它来制造零部件所需的劳动量比用金属材料制造时少三分之二以上。但是，塑料强度低，耐热性差，本世纪四十年代迅速发展起来的新型复合材料则使上述缺点得到了克服。

复合材料，顾名思义，就是两种或两种以上的材料经一定的复合工艺制造出来的一种新型材料。其性能正在不断提高，图 1.1 是复合材料与一般常用结构材料性能发展的比较。一般认为，二十一世纪将是复合材料的新时代。

作为复合材料的增强材料，碳纤维的比强度和比模量都相当高，它的树脂复合材料的比模量比钢和铝合金高五倍，其比强度也高三倍以上。碳纤维及其增强复合材料还具有一般碳材料的各种优良性能，如比重小，耐热、耐化学腐蚀、耐热冲击、热膨胀小、耐烧蚀等。在 2000℃ 以上的高温惰性环境中，碳材料是唯一强度不下降的材料。因此，由碳纤维增强的树

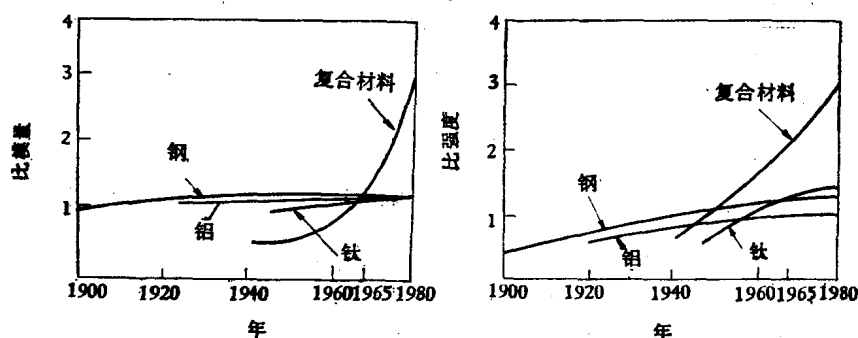


图 1.1 纤维增强复合材料与钢、钛等材料性能发展的比较

脂、陶瓷、金属等复合材料的研制和应用就得到迅速发展。

碳纤维增强复合材料作为工程结构和烧蚀材料可以大大减轻宇宙飞船、导弹、飞机的重量,提高其有效载荷,改善其性能,甚至还可以解决许多工程技术中的关键问题。随着碳纤维及其复合材料性能的改善,成本的降低,今后其应用将日趋广泛。

1.1 发展概况

除了金丝和银丝外,碳丝可以说是最早制成并具有实际用途的人造纤维。早在 1850 年 Swan 就试制了碳丝。1875 年后,他将硫酸处理过的棉纱用在真空玻璃泡内作灯丝,并于 1880 年申请了专利^[1]。同年,爱迪生也在其申请的专利中提到用碳纤维作电灯的炽热灯丝^[2]。该专利提到的碳丝是将纤维素纤维仔细地碳化,使有机质转化成碳,所用原料是竹子、亚麻或棉纱。它们碳化后都很脆,在放入碳化炉之前必须把丝预先弯成所需要的形状,在处理时也要特别小心。后来,爱迪生将棉花洗净后溶于氯化锌溶液中,将此溶液通过模孔挤到凝固浴中生成性能稳定的纤维,再在不破坏纤维形状的条件下碳化。这样制得的碳丝气孔率大,性脆,容易氧化,损耗较大。为了改善其性质,1881 年他又提出了在适当烃气氛中重新加热已制成的碳丝,使其表面覆盖一层新的碳膜^[3]。1909 年,已有专利报道,将碳纤维加热到 2300℃ 以上可得到电阻更加均匀的碳丝^[4]。这一时期还提出了各种酸洗、氮气中加热以减少纤维中所含灰分的方法。当时制取碳丝的目的主要是用作电灯灯丝。1910 年,作为电灯灯丝用的钨丝研制成功。钨丝能更有效地将电能转化为光能,使用寿命也更长,因而逐渐取代了碳丝。相应地,有关碳丝的研制工作也就停滞

下来。

考虑到碳材料的一系列优点,本世纪五十年代初,随着宇航和军事工业的快速发展,碳纤维又重新以新型工业材料受到重视。

1950年,美国 Wright-Patterson 空军基地开始研究从人造丝制碳纤维。通过在 2000°C 以上的高温将纤维进行牵伸而制得力学性能优良的碳纤维。

1958年,美国 Union Carbide 公司用人造丝(再生纤维素)及其织物进行了碳纤维及碳织物的工业生产,并以商品形式出售产品。当时,这种纤维主要用在过滤、导电和隔热等方面。1961年,连续生产工艺发展后,产量进一步扩大,但产品的力学性能较差,其抗拉强度仅为 0.7×10^4 公斤/厘米²,弹性模量也只有 0.42×10^6 公斤/厘米²。碳纤维的烧蚀率低,容易加工成各种形状的部件,自1959年以来就被用作耐高温的烧蚀材料。其后,尽管所用的原料变化不大,但碳化技术一直在不断地提高,产品性能逐步得到改善。1965年,美国 Union Carbide 公司开始出售牌号为“Thornel 25”的石墨纤维,其弹性模量已达到 1.75×10^6 公斤/厘米²。到1967年则已能供应模量为 $2.8 \sim 3.5 \times 10^6$ 公斤/厘米² 的石墨纱^[5]。

有了高力学性能的产品之后,碳纤维才被考虑用于工程结构材料。六十年代中期之后,美国 Union Carbide, HITCO, Carborundum, Great Lakes Carbon 等公司都用纤维素为原料进行小规模生产,产品多在宇航及耐热等方面试用。直到聚丙烯腈纤维为原料的高性能碳纤维开发之后,这些以人造丝为原料的工厂才逐步向聚丙烯腈基碳纤维过渡。

Houtz 在1930年就发现聚丙烯腈(PAN)纤维在缓和氧化的条件下,在空气中进行热处理时能变成耐燃的黑色纤维^[6]。1959年已有由PAN纤维制取耐燃纤维的专利发表^[7]。

1960 年 Vosburgh 对 PAN 纤维氧化制耐燃纤维的工艺条件进行了探讨^[8]。当时已认识到氧化时纤维的放热反应可通过选择适当的温度及时间来加以控制。

进藤从五十年代末期开始研究 PAN 纤维的碳化。他发现如果纤维先在 200℃ 左右的空气中加热，再在惰性气氛中碳化，可使碳收效率增加。他用纯聚 PAN 纤维制得的碳纤维抗拉强度为 0.75×10^4 公斤/厘米²，用共聚纤维则可达 1.0×10^4 公斤/厘米²，纤维的弹性模量达 1.68×10^6 公斤/厘米²。

在这些工作的基础上，进藤昭男于 1959 年申请了专利^[9]。1963 年后，日本碳、东海电极、松下电器等公司都相继取得了此法的实施权，并按此法进行了生产。其后，其它公司也陆续发表了一些有关这方面的专利。但当时都还不能得到高强度、高模量的产品。

1964 年英国皇家航空研究所 (RAE) 的 Watt 等人，在预氧化过程中对纤维施加张力，为制取高强度和高模量碳纤维开辟了新的途径。他们从 PAN 纤维制得了抗拉强度为 2.1×10^4 公斤/厘米²，模量达 4.2×10^6 公斤/厘米² 的碳纤维^[10]。几乎和 Watt 等人同时，英国 Rolls-Royce 公司的 Standage 和 Prescott 也从 PAN 纤维制得了平均弹性模量达 4.2×10^6 公斤/厘米²，抗拉强度为 1.75×10^4 公斤/厘米²，比重为 1.8~2.0 的石墨纤维^[11]。随后，Coutaulds、Morganite 和 Bristol 公司利用这些技术开始生产聚丙烯腈基碳纤维。

1969 年，日本东丽公司研究成功特殊的共聚 PAN 纤维，并结合美国 Union Carbide 公司的碳化技术，生产出高强度、高模量的碳纤维。其后，该公司产量一直占世界高性能碳纤维产量的首位。由于碳纤维是所谓附加价值高的产品，在日本除东丽公司和日本碳公司外，东邦贝丝纶、三菱人造丝等公司也都争相发展自己的技术，积极参与碳纤维的生产。

六十年代初,大谷杉郎用聚氯乙烯热解得到的沥青,经熔融纺丝,再经空气中不熔化和惰性气氛中碳化,制得了碳纤维^[12]。在此基础上,大谷又用经过适当处理的石油沥青和煤焦油沥青制得了碳纤维。其后,吴羽化学工业公司在中试装置上用聚氯乙烯沥青制得了直径 $10\sim 15$ 微米,抗拉强度 $7\sim 14\times 10^3$ 公斤/厘米²,弹性模量 $0.7\sim 1.4\times 10^6$ 公斤/厘米²的碳纤维。后来,吴羽公司用石脑油和原油高温水蒸汽裂解制乙烯和乙炔时的副产焦油为原料,经过适当的化学和物理处理,得到所谓树脂沥青,以此作原料制得的碳纤维性能稳定,成本也大幅度下降。该公司于1970年建成当时世界生产能力最大的沥青基碳纤维生产车间,年生产能力达120吨。产品的抗拉强度和模量分别为 1×10^4 公斤/厘米²和 0.7×10^6 公斤/厘米²。

沥青纤维在碳化和石墨化时施加张力同样可使产品的力学性能得到改善。H. M. Hawthorne 等人通过应力石墨化甚至可得到平均抗拉强度约 2.6×10^4 公斤/厘米²,弹性模量为 6.33×10^6 公斤/厘米²的石墨纤维^[13,14]。

英国煤炭局用煤的溶剂抽提物制得了抗拉强度约 $0.3\sim 1.0\times 10^4$ 公斤/厘米²,模量为 $4\sim 5.6\times 10^5$ 公斤/厘米²的碳纤维。进一步应力石墨化可使强度和模量分别提高到 3×10^4 公斤/厘米²和 6.83×10^6 公斤/厘米²^[15,16]。

近年来,美国 Union Carbide 公司发展了所谓中间相沥青基碳纤维,不经应力石墨化过程,产品的强度和模量就可以分别达到 2.19×10^4 公斤/厘米²和 2.09×10^6 公斤/厘米²,据称性能还有可能进一步提高。该公司于1981年建成初始能力为227吨/年的工厂。

日本化药公司还曾用木质素为原料生产过碳纤维,后因产品性能不高,与其它方法相比无明显优点而被淘汰^[17]。

苏联早期主要研究以人造丝为原料制造碳纤维，近年来也转向以 PAN 纤维为原料，其产品的性能也在不断地提高^[18]。西德、法国、印度、南斯拉夫等国也在以 PAN 纤维制取碳纤维方面开展了大量的研制工作。表 1.1 是 1980 年初国外一些主要生产碳纤维厂家的生产能力及其产品牌号、性能指标等。

随着碳纤维的发展，美、日、英、法和西德等主要资本主义国家的产量逐年增加。这些国家高性能碳纤维的总产量 1970 年约为 20 吨，1979 年已增至近 560 吨。据估计，1985 年碳纤维的需要量可能达 2700 吨，如果汽车工业大量使用碳纤维增强复合材料，需要量甚至可能达 14000 吨左右。有关碳纤维的研制不少是在军工部门进行的，鉴于保密，上述数字可能有遗漏。另外，用作烧蚀、耐摩、绝热等方面的低性能碳纤维的产量数字尚无具体报道，估计美国的产量约为高性能产品的十倍^[22]。

经过十多年来的发展，碳纤维及其复合材料已从初创期转入增长发展期，其工业地位已确立。但是，从图 1.2 可以看

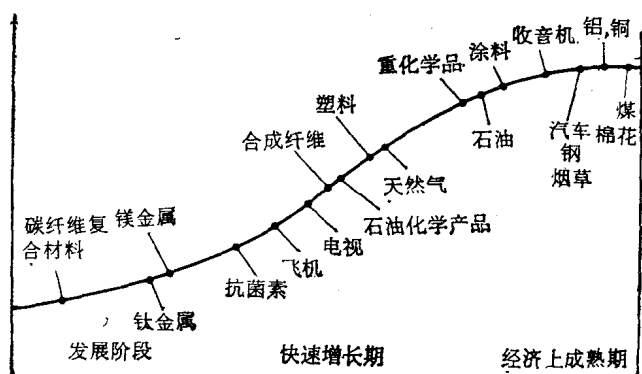


图 1.2 碳纤维复合材料与其它材料及制品发展的比较