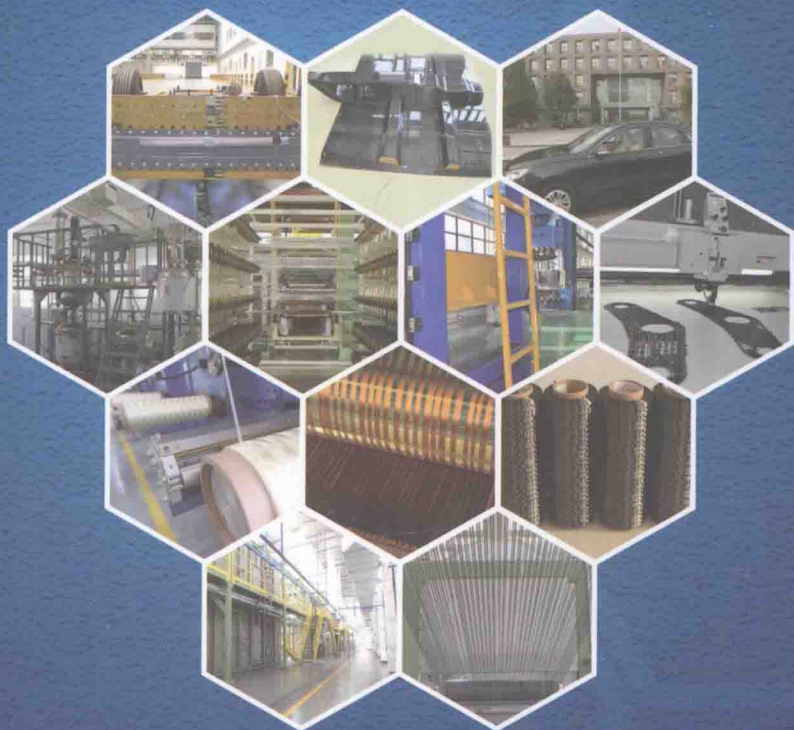


碳纤维复合材料 轻量化技术

《碳纤维复合材料轻量化技术》编委会



科学出版社

中国科学院宁波工业技术研究院(筹)科技协同创新丛书 创新丛书

碳纤维复合材料轻量化技术

《碳纤维复合材料轻量化技术》编委会

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书针对碳纤维复合材料在汽车等领域的轻量化应用,围绕碳纤维复合材料的基础材料技术、复合材料成型制造技术、装备制造技术、复合材料轻量化应用技术和循环利用技术等,介绍了复合材料工程化技术研发和复合材料轻量化汽车车身制造技术等方面的系统工作。本书将材料科学、材料制造技术、装备制造技术和材料应用技术相结合,向读者呈现了一条由材料到应用、兼顾工艺和装备、前瞻材料循环再利用的完整示范技术链。

本书可以为碳纤维材料、高分子材料、复合材料、装备制造和汽车制造等众多领域的读者提供广泛的知识交叉和技术交叉信息,启发与促进各自专业知识的学习和技术的研发。

图书在版编目(CIP)数据

碳纤维复合材料轻量化技术 / 《碳纤维复合材料轻量化技术》编委会. — 北京: 科学出版社, 2015

(中国科学院金属研究所(筹)科技协同创新丛书)

ISBN 978-7-03-043769-3

I. 碳… II. 碳… III. 碳纤维增强复合材料—研究 IV. TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 051371 号

责任编辑: 裴 育 王晓丽 / 责任校对: 郭瑞芝
责任印制: 张 倩 / 封面设计: 蓝正设计

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

*

2015 年 3 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2015 年 3 月第一次印刷 印张: 26 1/2

字数: 518 000

定价: 168.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

中国科学院宁波工业技术研究院(筹)

科技协同创新丛书

主 编：崔 平

执行主编：何天白

编 委：朱 锦 杨桂林 陈 亮

《碳纤维复合材料轻量化技术》编委会

主 编：何天白

副 主 编：陈友汜 祝颖丹 唐 涛

编 委：丁江平 于丽萍 王志坚 王雪飞 冯雄峰

刘 东 刘 杰 刘 玲 李红周 李德宏

杨建行 应华根 张希平 张笑晴 张翼鹏

陈 刚 陈效华 欧阳琴 孟令军 秦永利

莫高明 钱 鑫 徐佳琳 徐腾辉 涂丽艳

滑 聪 颜 春 魏秀宾

序 言

大约在两年前,我还是中国科学院宁波材料技术与工程研究所的一员,即已得知何天白老师为了准备迎接宁波材料所创建 10 周年,开始牵头策划和组织编写一套丛书,记录我们共同践行“料要成材、材要成器”的建所过程。当时,我感觉这是一项非常浩大的工程,况且“著书立说”对于我们这样一个主要由年轻人构成的年轻的科研机构来说,似乎有些可望而不可即。今天,很高兴收到了何老师发来的《碳纤维复合材料轻量化技术》的最终书稿,不由得让人惊叹“有志者事竟成”!

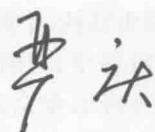
材料是人类赖以生存和发展的物质基础。石器、青铜器、铁器,曾经是人类文明史上某个特定时期的标志性代称。现代社会,人们不仅大量使用材料、制造材料,而且还有越来越多的人在不断地研究、开发新材料。但究竟什么是材料,迄今还没有举世公认的严格定义。众所周知,材料是物质,但并不是所有的物质都可以称作材料,只有那些可以被人们用来制造“有用”物品(包括器件、构件、机器的零部件等)的物质才被称作材料。随着人类进步,越来越多的物质为人所用,材料的内涵在不断丰富,材料的外延也在不断扩大。这似乎有悖于传统逻辑,但恰恰是材料这一概念的特殊属性。

正是由于材料的“有用”属性,中国科学院时任院长路甬祥先生对筹建中的宁波材料所提出了“料要成材、材要成器”的要求。当时,鉴于材料对于当代中国经济社会发展的极端重要性,中国科学院决定在浙江宁波与省市地方政府共建宁波材料所,希望把材料科学、材料制造技术和材料应用技术的研究与开发结合起来。2004 年,我和崔平所长受命来到这里,虽不敢称“筚路蓝缕”,凡事确需从零做起。十年过去,一个海内外人才荟萃的现代科研园区已经初成规模。虽然我本人离开了宁波,但仍关注着宁波材料所的发展和进步,看到在陆续加盟其中的全体同仁不懈努力下,现在的宁波材料所不仅能够服务于当地相关产业发展,而且凭借逐渐增强的解决实际问题的能力,开始越来越多地承担起国家的重任,在“面向国民经济主战场”的各项工作中始终无愧于中国科学院的“金字招牌”。每每念及于此,足以让人自豪。

在宁波材料所的成长过程中,我们必须感谢中国科学院的分管领导施尔畏副院长。2008 年,正是由于施院长的信任和力排众议,使得中国科学院敢于把国家急需的高性能碳纤维研制任务交给当时毫无经验的宁波材料所;2009 年,中国科学院启动了自主部署的碳纤维复合材料行动计划,决定由宁波材料所领衔组织全院相关科技力量联合攻关,又是施院长给了我们一次难得的锻炼机会。

《碳纤维复合材料轻量化技术》一书，是宁波材料所及部分参与单位承担上述两项工作所取得的最新技术突破的经验总结。该书较为系统地介绍了碳纤维及其增强的树脂基复合材料，从制备与制造技术，到应用技术乃至回收再利用技术，很多内容来源于作者在研发过程中亲身经历的 actual 案例，相信对从事碳纤维复合材料研发的科研人员和碳纤维复合材料应用的企业工程技术人员均具有很高的参考价值。

复合材料被认为是 21 世纪最有可能取得突破性进展的新材料，其中用碳纤维增强的树脂基复合材料(CFRP)又是综合性能最佳的结构-功能一体化材料。复合材料是一个复杂体系，它的性能不是其各种组分的简单加和，而其优势也正在于此，所以世界上主要发达国家均对其投入了极大的研发力量。尽管 CFRP 早已在航空、航天等高端领域得到应用，但受制于碳纤维本身的高成本以及复合材料现有制造工艺的低效率，更大规模的“草根”应用亟待新技术开发。当年中国台湾的企业家把“土法创新”的 CFRP 技术推广到体育用品的生产中，成功地引爆了一个全球规模的新兴产业。如今碳纤维的国产化已基本实现，为进一步降低生产成本创造了有利条件，但中国内地对 CFRP 民用技术的研究才刚刚起步，中国科学院率先在汽车轻量化等方面进行了有益的尝试，使 CFRP 有可能在新能源汽车上得到应用。该书如实记录了这一尚在进行中的研发和应用过程，相对于成熟知识的介绍，新技术的探索应更能够激发年轻人的热情。事实上，碳纤维复合材料在更广阔的发展空间里大有可为，希望在读者中能够涌现出更多的新生力量投身其中，并贡献自己的创意和才华。



中国科学院科技促进发展局 局长

2015 年 1 月

前 言

2009年中国科学院部署了碳纤维复合材料行动计划。碳纤维复合材料的基础材料,即碳纤维和基体树脂,一直是中国科学院的优势材料技术领域,碳纤维复合材料行动计划则是进一步拓展复合材料成型制造技术和装备制造技术。当时的目标是实现电动汽车轻量化,要研发经得起汽车主机厂考核、有应用价值的碳纤维复合材料车身制造技术和示范性制造线。本书涉及中国科学院宁波材料技术与工程研究所和长春应用化学研究所承担该项研究的相关工作。

本书分基础材料技术(碳纤维、基体树脂、复合材料回收再应用)、成型制造技术(碳纤维铺缝预成型、基体树脂传递模塑、复合材料热压成型)、装备制造技术(热塑性复合材料热压成型示范线)和应用技术(汽车车身和无人机机身轻量化)等四部分,共8章。何天白策划和组织全书编写,欧阳琴、刘杰、颜春、祝颖丹、陈刚、刘东、王志坚和魏秀宾分别执笔各章,杨建行、唐涛、陈友汜、祝颖丹和张希平以及奇瑞汽车公司的陈效华分别参与编写和审阅相关内容,张笑晴、刘东和应华根负责全书统稿。

如果没有中国科学院施尔畏副院长的亲历亲为和排忧解难,很难想象碳纤维复合材料行动计划的研究工作还能按既定路径如期展开;中国科学院相关部门和领导的严格要求,促进了研究目标的实现。感谢陈效华院长携奇瑞汽车公司前瞻技术研究院共同开展相关研究工作;感谢宁波敏实、上海中科深江、阿尔特(上海)及中国科学院深圳先进技术研究院、山西煤炭化学研究所、上海有机化学研究所和化学研究所等在研究工作中给予的支持;感谢北京化工大学徐樑华教授和航天材料及工艺研究所冯志海研究员对碳纤维研制工作的指导和关注。

感谢中国科学院宁波材料技术与工程研究所特纤事业部和长春应用化学研究所唐涛团队相关人员在科研工作中的付出;感谢宁波材料技术与工程研究所复合材料团队全体科研人员,包括已经离开的范欣愉博士、李红周博士、张希平高工以及离岗创办宁波华狮智能科技有限公司的王志坚博士,在科研工作中的努力和付出。

感谢各级各类科研计划的支持,包括国家重大科技专项、国家重点产业振兴和技术改造专项、国家科技部863计划和973计划、国家自然科学基金、中国科学院知识创新工程重要方向性项目和科技服务网络(STS)计划、浙江省重大专项和重点创新团队计划、吉林省重点科技攻关项目、宁波市重大攻关项目和科技创新团队计划,以及宁波材料技术与工程研究所所长基金等。

感谢长安汽车工程研究总院曹渡副院长审阅本书。

希望本书的出版能对碳纤维复合材料轻量化技术的产业化应用有所促进。

目 录

序言

前言

第 1 章 聚丙烯腈基碳纤维制备与表征	1
1.1 概述	1
1.2 聚丙烯腈原丝	5
1.2.1 聚合	6
1.2.2 纺丝	10
1.3 热处理	20
1.3.1 预氧化	21
1.3.2 炭化	26
1.4 表面处理与改性	31
1.4.1 阳极氧化处理	31
1.4.2 纳米碳材料改性	37
1.5 表征检测	43
1.5.1 PAN 分子量及其分布	44
1.5.2 预氧化纤维皮芯结构	47
1.5.3 碳纤维及原丝孔洞缺陷	52
参考文献	54
第 2 章 碳纤维增强树脂基复合材料的循环利用	59
2.1 概述	59
2.2 碳纤维增强热固性树脂复合材料回收技术	61
2.2.1 废弃 CFRP 回收技术难点	61
2.2.2 物理回收	62
2.2.3 热分解	63
2.2.4 溶剂分解	76
2.2.5 组合回收工艺及各种回收工艺比较	90
2.3 回收碳纤维在树脂基复合材料中的再应用	92
2.3.1 回收碳纤维增强热塑性树脂基复合材料制备技术	92
2.3.2 回收碳纤维增强热固性树脂基复合材料制备技术	96
2.4 碳纤维复合材料循环利用商业化过程中面临的困难及挑战	101
参考文献	102

第 3 章 快速液态模塑成型用热塑性基体材料技术 ·····	110
3.1 概述·····	110
3.1.1 液态模塑成型基本原理和特点·····	110
3.1.2 液态模塑成型用热塑性树脂基体材料特性·····	112
3.2 己内酰胺阴离子原位开环聚合成型技术·····	112
3.2.1 己内酰胺开环聚合过程中的流变性能·····	113
3.2.2 聚合工艺参数对 APA6 树脂基体性能的影响·····	115
3.2.3 聚合工艺参数对 APA6 树脂基复合材料结构和性能的影响·····	119
3.2.4 GF/APA6 复合材料树脂基体结晶动力学研究·····	129
3.3 环状对苯二甲酸丁二醇酯原位开环聚合成型技术·····	136
3.3.1 CBT 树脂开环聚合过程中的流变性能·····	139
3.3.2 聚合工艺参数对 CBT 树脂基体性能的影响·····	140
3.3.3 聚合工艺参数对 pCBT 树脂基复合材料结构和性能的影响·····	147
3.3.4 CBT/ ϵ -己内酯共聚酯的非等温结晶动力学研究·····	157
参考文献·····	166
第 4 章 纤维变角度牵引铺缝预成型及应用技术 ·····	170
4.1 概述·····	170
4.1.1 VAT 技术的基本原理·····	170
4.1.2 VAT 技术的发展现状·····	171
4.2 VAT 技术制备纤维预成型体·····	173
4.2.1 VAT 技术用基材的优选·····	173
4.2.2 纤维轨迹规划·····	177
4.2.3 开孔/开窗预成型体制备·····	183
4.3 基于 VAT 技术的复合材料开孔补强技术·····	186
4.3.1 基于 VAT 技术的一体化开孔补强技术·····	186
4.3.2 基于 VAT 技术的螺栓连接补强技术·····	194
4.4 基于 VAT 技术的热塑性复合材料热压制备技术·····	197
4.4.1 热塑性复合材料层合板的制备·····	197
4.4.2 成型工艺参数对复合材料层合板结构和性能的影响·····	199
4.4.3 热处理对复合材料层合板结构和性能的影响·····	204
4.5 基于 VAT 技术的复合材料缝合技术·····	206
4.5.1 基于 VAT 技术的缝合复合材料层合板的制备·····	206
4.5.2 缝合对复合材料面内力学性能的影响·····	207
4.5.3 缝合对复合材料低速冲击响应和损伤的影响·····	213
4.5.4 缝合对复合材料层间断裂韧性的影响·····	220
参考文献·····	223

第 5 章 快速树脂传递模塑成型技术	226
5.1 概述	226
5.2 注胶设备	228
5.2.1 设备选型因素	228
5.2.2 RTM 注胶机工作原理及设备	228
5.3 基于多点注射的快速 RTM 模具设计技术	231
5.3.1 RTM 模具设计前注意事项	231
5.3.2 RTM 模具设计的一般步骤及要求	232
5.3.3 RTM 模具设计实例	238
5.4 注胶工艺设计与优化	244
5.4.1 纤维预成型技术	244
5.4.2 环氧树脂体系的选择	248
5.4.3 树脂化学流变行为的影响	248
5.5 RTM 工艺质量与稳定性控制	260
5.5.1 RTM 工艺常见缺陷的形成及预防	260
5.5.2 RTM 工艺稳定性控制	262
5.5.3 RTM 工艺质量控制	264
参考文献	266
第 6 章 热塑性复合材料热压成型技术	268
6.1 概述	268
6.2 热压成型用热塑性树脂基体的热性能和流变特性研究	269
6.3 热塑性预浸片材的制备	272
6.3.1 热塑性预浸片材的熔融浸渍制备工艺	272
6.3.2 热塑性预浸片材熔融浸渍制备的工艺优化	275
6.4 热塑性复合材料层合板的连续化热压成型制备	282
6.4.1 热塑性复合材料的层压成型技术	282
6.4.2 连续化热压成型工艺参数优化以及对复合材料结构性能的影响	285
6.5 热塑性复合材料结构件的快速冲压成型	299
6.5.1 热塑性复合材料制件的快速冲压成型技术	299
6.5.2 热塑性 CF/PPS 复合材料副保险杠的快速冲压成型	302
6.6 热塑性复合材料结构件的性能表征及评价	308
6.6.1 热塑性 CF/PPS 复合材料副保险杠的尺寸精度测量	308
6.6.2 热塑性 CF/PPS 复合材料副保险杠的碰撞性能测试	312
参考文献	318

第7章 复合材料产品规模化制备	321
7.1 概述	321
7.2 自动生产线总体规划	322
7.2.1 规模化生产的工艺规划	322
7.2.2 生产线的总体设计	323
7.3 干态预浸机的研制	324
7.3.1 干态预浸机的工作原理	324
7.3.2 干态预浸机的设计	324
7.4 双钢带压机的研制	332
7.4.1 双钢带压机的工作原理	332
7.4.2 双钢带压机的设计	332
7.5 快速热压成型系统的研制	339
7.5.1 快速热压成型生产线规划	339
7.5.2 快速热压成型的关键设备	342
7.5.3 自动化生产线集成化智能控制	347
7.6 复合材料自动热压成型生产线的应用	355
参考文献.....	356
第8章 碳纤维复合材料轻量化应用技术	357
8.1 概述	357
8.2 碳纤维复合材料车身轻量化应用技术	358
8.2.1 复合材料汽车车体设计技术	360
8.2.2 复合材料汽车车身制造技术	362
8.2.3 复合材料汽车部件连接装配技术	368
8.2.4 碳纤维复合材料电动示范车制造实例	369
8.3 碳纤维复合材料无人机轻量化应用技术	384
8.3.1 复合材料无人机机体设计技术	385
8.3.2 复合材料无人机部件制造技术	390
8.3.3 复合材料无人机部件装配技术	405
8.3.4 复合材料无人机部件性能测试评价技术	409
参考文献.....	411

第 1 章 聚丙烯腈基碳纤维制备与表征

1.1 概 述

碳纤维是一种丝状的碳素材料,具有轻质、高强度、高弹性模量、耐高温、耐腐蚀、X 射线穿透性和生物相容性等特性,广泛应用于航空、航天、国防、交通、能源、医疗器械以及体育休闲用品等领域^[1]。早期的碳纤维可以追溯到 1878 年英国斯旺和 1879 年美国发明家爱迪生两人分别用棉纤维和竹纤维炭化制成电灯泡的灯丝,但真正实用的碳纤维直到 20 世纪 50 年代才登上历史舞台^[2]。当时正处于美苏争霸的冷战时期,为了解决战略武器的耐高温和耐烧蚀的问题,美国 Wright-Patterson 空军基地于 1950 年研制成功了黏胶基碳纤维。此后,在材料科学领域掀起的碳纤维研究与开发热潮至今方兴未艾。日本大阪工业研究所的进藤昭男在 1959 年发明了用聚丙烯腈(PAN)纤维制造碳纤维的方法,日本群马大学大谷杉郎则在 1965 年发明了沥青基碳纤维,各种碳纤维制备技术相继涌现。经过几十年的发展,形成了 PAN、沥青和黏胶三大碳纤维原料体系。其中,PAN 基碳纤维因具有生产工艺简单、生产成本较低和力学性能优良等特点,已成为发展最快、产量最高、品种最多、应用最广的一种碳纤维。

碳纤维具有十分优异的力学性能,是先进复合材料最重要的增强体,通过与树脂、碳、陶瓷、金属等基体材料复合后可制得性能优异的碳纤维复合材料。碳纤维复合材料以其轻质、高强度、高模量、耐腐蚀、耐疲劳、可设计性强、结构尺寸稳定性好和可大面积整体成型等特点,已在航空、航天、国防和民用工业的众多领域得到广泛应用。

碳纤维是火箭、卫星、导弹、战斗机和舰船等尖端武器装备不可或缺的关键战略材料。将碳纤维复合材料应用在战略导弹的弹体和发动机壳体上,可大大减轻重量,提高导弹的射程和突防能力。碳纤维还是使大型民用飞机、汽车、高速列车等现代交通工具实现轻量化的理想材料。新型民用客机如空客 A380 和波音 787 都大量使用碳纤维复合材料,以减轻机体结构重量,从而大幅降低燃油消耗,减少二氧化碳排放。随着碳纤维制备与应用技术的不断进步,碳纤维在交通、能源、建筑、医疗、电子、机械等工业领域的应用步伐将不断加快(图 1.1)。

2012 年,全球碳纤维需求量约为 4.35 万吨,预计到 2020 年将达到 13 万吨,年均增长率约为 15%(图 1.2)。2012 年全球碳纤维生产能力约为 11.2 万吨,其中日本东丽公司已将产能提高到 2.11 万吨/年,保持着世界领先地位(图 1.3)。

碳纤维产能的持续扩张,不仅是为了应对航空、国防和体育休闲用品等传统应用行业需求的增长,更多的是预期碳纤维在汽车、风能、压力容器等工业领域的用量将大幅增加。

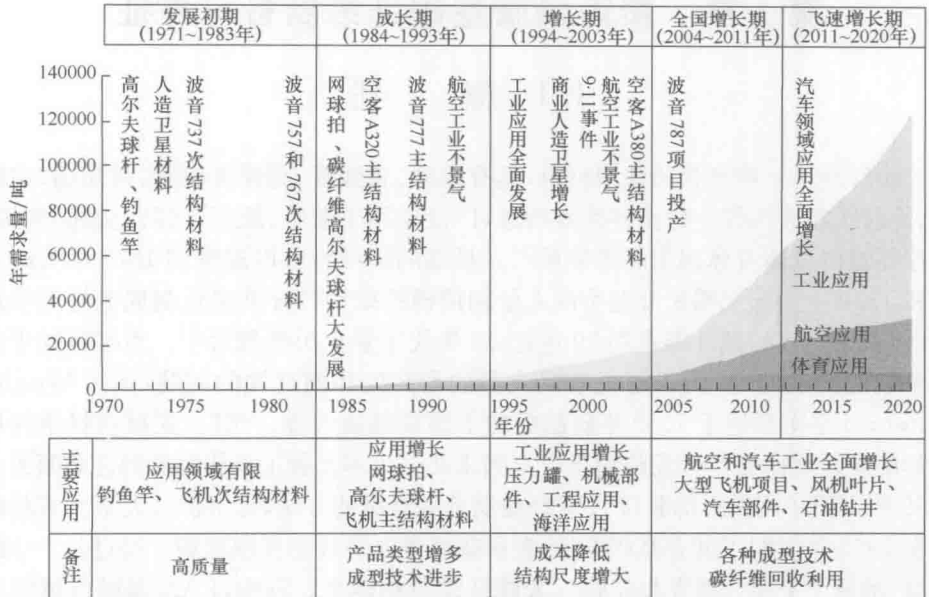


图 1.1 碳纤维需求发展趋势^[3]

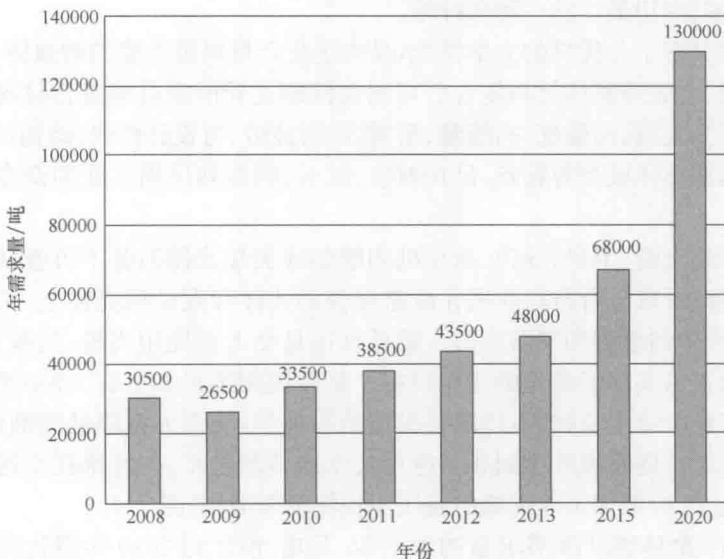
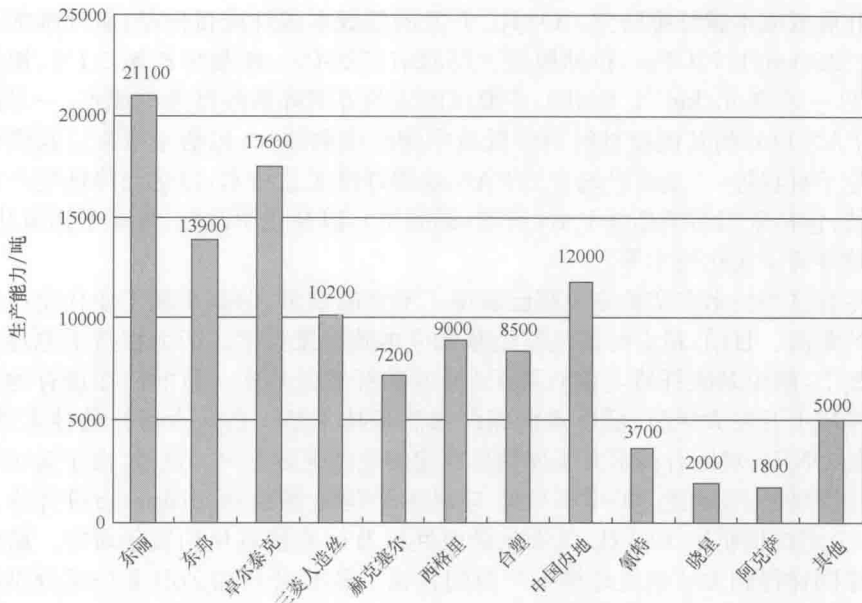


图 1.2 全球碳纤维年需求量^[4]

2013, 2015 和 2020 年为预测值

图 1.3 2012 年碳纤维主要制造商的生产能力^[4]

近年来随着能源紧张、环境污染等问题日益突出,采用碳纤维复合材料的轻量化汽车技术越来越受到人们的关注。以碳纤维增强树脂基复合材料替代钢材用于汽车车身结构,可以使整车重量大幅减轻、燃油经济性显著提高,同时还有利于提高汽车驾乘人员的安全性和舒适性。2012年,美国政府立法通过了最新的汽车燃油经济性标准:在美销售的小型汽车和轻型卡车到2017年燃油经济性需提高到15.1km/L,到2025年需进一步提高到23.2km/L^[5]。而提高汽车燃油经济性最有效的办法之一就是采用碳纤维复合材料的轻量化车身技术。

为此,全球大型汽车制造商纷纷联手碳纤维生产企业,共同开发车用碳纤维复合材料。德国宝马汽车公司与大众汽车公司竞相增持大丝束碳纤维供应商德国西格里(SGL)公司的股份。美国福特汽车公司与陶氏化学联合开发车用高性能碳纤维复合材料产品。德国戴姆勒公司和日本东丽公司合资建厂生产碳纤维复合材料。美国通用公司与日本帝人公司签署合作协议,联合开发碳纤维复合材料汽车零部件。碳纤维终端用户与碳纤维生产企业之间的紧密合作,将有利于加快碳纤维复合材料轻量化技术在更多工业领域的推广和应用^[6]。2013年,宝马汽车公司面向乘用车市场推出售价3.5万欧元左右的碳纤维复合材料电动轿车BMW i3,开启了碳纤维在汽车工业领域大量应用的新时代。

但是,碳纤维高昂的价格和有限的产量是制约其在汽车工业领域广泛应用的瓶颈。为此,美国能源部于2009年启动汽车轻质材料计划(Automotive Lightweight Materials Program),在橡树岭国家实验室(ONRL)建立碳纤维技术中心,

专门开展低成本碳纤维研究。ONRL 开发的低成本碳纤维目标是:碳纤维的拉伸强度 ≥ 250 ksi(1.72GPa),拉伸模量 ≥ 25 Msi(172GPa),断裂伸长率 $\geq 1\%$,销售价格为 11~15 美元/kg^[5]。ONRL 主要试图从两方面降低碳纤维的成本:一是探索采用 PAN 以外的其他原材料用作低成本碳纤维的原丝,包括木质素以及聚烯烃类高分子材料等;二是改进现有的 PAN 基碳纤维工艺技术,以达到降低生产成本的目的,包括采用纺织品级 PAN 纤维(即腈纶),以及化学改性、等离子预氧化、微波辅助等离子炭化技术等。

尽管这些技术在实验室里都已取得了不错的结果,但要实现工业化生产还有一定的距离。目前,最看好的是腈纶基低成本碳纤维技术。因为在技术原理和工艺路线上,腈纶基碳纤维与高性能 PAN 基碳纤维是基本一致的。在现有的腈纶工业基础上开发大规模、低成本的碳纤维制备技术是一条最为可行的技术路线。这也是 ONRL 对所有技术方案评估后确定的重点突破方向。但是,由于美国本土已不生产纺织用腈纶,ONRL 只能与葡萄牙腈纶制造商 Fisipe 公司合作。由 Fisipe 公司提供腈纶,ONRL 负责化学改性以及后续预氧化和炭化研究。腈纶基碳纤维同样得到大丝束碳纤维生产商的青睐。SGL 公司和 Zoltek 公司分别收购了 Fisipe 公司和墨西哥腈纶制造商 Cydsa 公司,以扩大其大丝束原丝的生产能力。而日本东丽公司已将 Zoltek 公司纳入麾下,以弥补自身大丝束碳纤维技术的短板。东丽公司过去专注于高性能小丝束碳纤维和航空航天等高端应用,而现在开始把目光转向具有规模和成本优势的大丝束碳纤维与工业应用。

国内碳纤维研制工作起步较早,但在过去的很长一段时期里进展缓慢。技术水平与发达国家相比差距明显,仅能生产相当于或者次于 T300 级碳纤维的产品^[7]。而且,国产碳纤维普遍存在毛丝多、强度低、变异系数大等问题。近几年来在复合材料应用需求的牵引下,碳纤维工程化技术进步显著,产业化取得积极进展。在标准模量碳纤维方面,已形成数家单线产能达到 500~1000 吨/年的骨干企业;在中等模量碳纤维方面,已建成年产百吨规模生产线;高模量碳纤维正在进行工程化技术攻关^[6]。目前,国内已基本形成以复合材料研制生产单位为牵引、科研院所为技术研发主体、多种投资主体的产业化基地构成的国产高性能碳纤维研发、生产和应用体系^[8]。

碳纤维研制是一项多学科交叉、多技术集成的复杂系统工程,需要高度重视集成创新和工程化技术的突破。工程化是实现产业化的必经之路。国内碳纤维研制工作起步并不晚,但之前一直未能实现工业化生产,其中主要原因之一是国内偏重于基础理论研究、而对工程化技术开发重视不够。碳纤维的生产过程涉及很多工程技术问题,如原料纯化和回收、大容量聚合、多工位快速纺丝、大通道氧化炭化、废气处理以及其他相关公用工程。只有突破这些工程化技术,才能成功实现从实验室小试样品制备到工业化放大生产的跨越,从而真正实现国产碳纤维的产业化。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所于 2008 年组建了一支具有较强工程

技术背景的碳纤维研究团队,并自主设计建设了具有工程化雏形的碳纤维及原丝研究平台。经过三年多的努力,实现了高强中模型碳纤维关键制备技术的突破,并在此基础上建设了百吨级高性能碳纤维及原丝生产线。目前正在积极开展工程化技术攻关研究,以期形成完整的碳纤维生产工艺、装备和表征检测技术,为国产高性能碳纤维产业化奠定坚实的技术基础。

1.2 聚丙烯腈原丝

PAN 基碳纤维的核心技术之一在于其专用原丝的开发。PAN 原丝的质量不仅制约碳纤维性能的提高,还影响其成本控制。一般认为,碳纤维 90% 的性能和 50% 的成本归因于 PAN 原丝。优质 PAN 原丝是制备高性能碳纤维的前提和基础,这已成为碳纤维领域专家的共识^[9]。

PAN 原丝的制备过程主要包括聚合和纺丝两大工艺。按照聚合和纺丝工艺的连续性,可以将 PAN 原丝的制备方法分为一步法和二步法^[10]。前者采用均相溶液聚合工艺,流程较短,工序较少,有利于获得高质量的 PAN 原丝,主要用来制备高性能 PAN 基碳纤维。图 1.4 为典型的高性能 PAN 基碳纤维制备工艺流程。



图 1.4 高性能 PAN 基碳纤维制备工艺流程

1.2.1 聚合

PAN 均相溶液聚合一般以二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、硫氰酸钠(NaSCN)水溶液或氯化锌($ZnCl_2$)水溶液等 PAN 聚合物的良溶剂作为反应介质,采用偶氮类引发剂,反应后制得均匀黏稠的 PAN 聚合物溶液,再经脱单和脱泡处理,可直接用于纺丝,即一步法工艺。按照操作方式,PAN 均相溶液聚合工艺又可以分为间歇式和连续式两种,两者各有利弊^[1]。其中,间歇溶液聚合由于其具有较大的灵活性、开车和停车比较简单、出现问题容易处理的特点,成为目前 PAN 原丝生产的主流技术。

图 1.5 为典型的间歇溶液聚合工艺流程示意图,主要包括聚合、脱单和脱泡三大工序,流程较短。但是,与连续溶液聚合相比,间歇溶液聚合存在聚合产物分子量分布较宽、调控较难的问题。随着聚合反应的进行,聚合产物的分子量分布不断宽化。同时,聚合液的黏度也迅速升高,对传质传热提出了很高的要求。欠佳的传质传热状态将使分子量分布进一步变宽,并破坏聚合液的均质性,对 PAN 原丝及碳纤维的性能和质量产生不利影响。

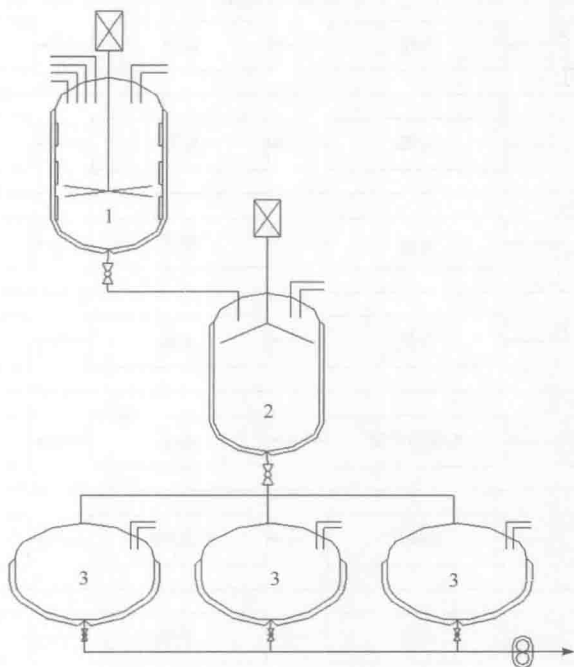


图 1.5 间歇溶液聚合工艺流程示意图

1-聚合;2-脱单;3-脱泡