

聚丙烯腈基碳纤维

王成国 朱波 著



科学出版社

聚丙烯腈基碳纤维

王成国 朱 波 著

科学出版社

北 京

前 言

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维是一种以 PAN 原丝为前驱体,经过 1000℃以上高温处理制得的碳含量在 90%以上的无机纤维材料,具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗辐射、导电、传热、减震、降噪和相对密度小等一系列优异性能。将碳纤维作为增强体分别与树脂、陶瓷、金属和碳等基体复合即制得性能优异的碳纤维复合材料,其不仅可作结构材料承载负荷,还可满足烧蚀防热等特殊功能化要求。碳纤维作为军民两用的高技术材料,已广泛应用于航空航天、国防军事等尖端领域以及高级体育用品和医疗器械等民用行业。碳纤维的发展和应用在提高国家军事实力和工业产品的竞争力方面正发挥着越来越重要的作用。

近几年来,国家对碳纤维及其复合材料的研究高度重视,国产碳纤维的研制与应用已取得长足进步,但面对国际上碳纤维快速发展的趋势和碳纤维复合材料的广阔应用前景,研制开发高性能碳纤维及其原丝仍是一项非常迫切的任务。我们围绕 PAN 基碳纤维及其原丝的研究,先后承担了国家“863”、“973”和国家自然科学基金等项目,在 PAN 基碳纤维及其原丝的制备以及结构与性能相关性等方面开展了系统的研究工作,获得了一些很有价值的研究成果。我们将这些通过科研获得的碳纤维制备工艺技术和基础理论知识编撰成书,目的就是希望本书的出版能对我国碳纤维的基础研究、工业化生产和推广应用起到推动作用,从而提高我国碳纤维工业的整体发展水平。

本书由山东大学碳纤维工程技术研究中心王成国和朱波合著,全书由王成国统稿,于美杰博士、井敏博士、王启芬博士和赵亚奇博士分别对本书进行了核校,胡秀颖博士生、陈旻博士生、袁华博士生、刘峰钰硕士生、狄成瑞硕士生、张珊硕士生、林雪硕士生、高晓东硕士生、林志涛硕士生、刘玉兰硕士生、尹翔宇硕士生等分别为本书进行了图表绘制和内容校对,在本书完成过程中,还得到山东大学领导和有关专家的鼓励和支持,在此一并表示诚挚的谢意。

碳纤维制备技术涉及高分子材料、纺丝工程、物理化学、机械工程和热能工程等多个学科,加之著者知识水平有限,书中难免有不妥和错误之处,恳请专家和读者批评指正。

著 者

2011 年 1 月

目 录

前言

第 1 章 聚丙烯腈基碳纤维的发展及制备工艺	1
1.1 引言	1
1.2 聚丙烯腈基碳纤维的发展	1
1.3 聚丙烯腈基碳纤维的制备工艺.....	11
参考文献	15
第 2 章 丙烯腈共聚合工艺	19
2.1 引言.....	19
2.2 共聚单体的选择.....	19
2.3 溶液聚合.....	22
2.3.1 溶剂的选择	22
2.3.2 引发剂对聚合反应速率的影响	22
2.3.3 单体浓度对聚合反应的影响	23
2.3.4 反应温度和时间对聚合反应的影响	24
2.3.5 共聚单体对聚合反应的影响	26
2.3.6 共聚单体对纺丝原液落球黏度的影响	27
2.3.7 共聚单体对聚合物相对分子质量的影响	29
2.4 水相沉淀聚合.....	29
2.4.1 丙烯腈在单体相和水相的分离	31
2.4.2 单体浓度对聚合反应的影响	32
2.4.3 引发剂浓度对聚合反应的影响	33
2.4.4 反应温度对聚合反应的影响	34
2.4.5 反应时间对聚合反应的影响	35
2.4.6 单体对比对聚合反应及聚合物组成的影响.....	37
2.4.7 相对分子质量调节剂对聚合反应的影响	39
2.4.8 复合引发体系对聚合反应的影响	41
2.5 水相悬浮聚合.....	42
2.5.1 反应温度对聚合反应的影响	43
2.5.2 引发剂浓度对聚合反应的影响	44
2.5.3 单体浓度对聚合反应的影响	44

2.5.4	单体配比对聚合反应的影响	45
2.5.5	分散剂对聚合反应的影响	46
2.5.6	搅拌速率对聚合反应的影响	48
2.6	混合溶剂沉淀聚合	48
2.6.1	混合溶剂配比对聚合反应的影响	49
2.6.2	反应温度对聚合反应的影响	50
2.7	丙烯腈共聚物的溶液性能	50
2.7.1	聚合物的溶解理论	51
2.7.2	丙烯腈共聚物的稀溶液特性	52
2.7.3	丙烯腈共聚物的浓溶液流变特性	54
2.7.4	聚丙烯腈溶液的动态流变行为	68
	参考文献	72
第3章	丙烯腈共聚物结构分析	77
3.1	引言	77
3.2	单体竞聚率	78
3.2.1	单体竞聚率的测算方法	78
3.2.2	共聚体系对单体竞聚率的影响	81
3.3	聚合反应速率	86
3.3.1	聚合反应速率方程的建立	86
3.3.2	引发剂对聚合反应速率的影响	87
3.3.3	混合溶剂配比对聚合反应速率的影响	90
3.3.4	聚合反应活化能	91
3.4	共聚物组成与序列结构分析	94
3.4.1	共聚物组成	94
3.4.2	共聚物序列结构分析	97
3.4.3	丙烯腈共聚物的蒙特卡罗模拟	102
3.4.4	由模拟结果讨论聚丙烯腈的合成	109
3.5	共聚物结构与性能表征	109
3.5.1	红外光谱分析	109
3.5.2	示差扫描量热分析	114
3.5.3	X射线衍射分析	118
3.5.4	激光拉曼散射光谱分析	119
3.5.5	核磁共振分析	120
3.5.6	元素分析	122
	参考文献	124

第 4 章 聚丙烯腈初生纤维凝固成形	127
4.1 引言	127
4.2 凝固过程的传质和双扩散	127
4.2.1 湿法纺丝凝固成形过程	127
4.2.2 湿法纺丝中扩散过程理论模型的建立	130
4.2.3 PAN/DMSO/H ₂ O 三元体系传质计算	133
4.2.4 扩散活化能	138
4.2.5 扩散方程的数值计算	139
4.2.6 扩散过程的数值模拟	143
4.3 凝固过程中的相分离	149
4.3.1 聚合物/溶剂/凝固剂体系的热力学模型	150
4.3.2 体系相互作用参数	151
4.3.3 三元相图的计算与讨论	156
4.4 湿法纺丝凝固成形工艺	162
4.4.1 凝固时间对初生纤维结构与性能的影响	162
4.4.2 凝固浴浓度对初生纤维结构与性能的影响	164
4.4.3 凝固浴温度对初生纤维结构与性能的影响	168
4.4.4 凝固浴表观牵伸率对初生纤维结构与性能的影响	172
4.4.5 凝固浴长度对初生纤维结构与性能的影响	174
4.4.6 原液固含量对初生纤维结构与性能的影响	176
4.5 干喷湿纺凝固成形过程	177
4.5.1 干喷湿纺中初生纤维的结晶行为	179
4.5.2 干喷湿纺中初生纤维的力学性能	182
参考文献	184
第 5 章 聚丙烯腈纤维的加工处理	188
5.1 引言	188
5.2 预牵伸	189
5.3 水洗	195
5.4 沸水牵伸	199
5.5 上油	200
5.6 致密化	208
5.7 蒸汽牵伸	213
5.8 热定型	219
参考文献	220

第 6 章 聚丙烯腈纤维的结构与性能	224
6.1 引言	224
6.2 聚丙烯腈的分子链结构	225
6.3 聚丙烯腈纤维的结晶	226
6.3.1 纺丝过程中聚丙烯腈纤维的结晶	230
6.3.2 聚丙烯腈纤维的小角 X 射线散射	239
6.3.3 温度和牵伸对聚丙烯腈纤维晶体结构的影响	241
6.4 聚丙烯腈纤维的原纤结构	248
6.4.1 聚丙烯腈纤维原纤化	248
6.4.2 聚丙烯腈纤维的超声蚀刻	250
6.4.3 纺丝过程中聚丙烯腈纤维原纤结构的变化	260
6.5 聚丙烯腈纤维的微观结构	264
6.6 聚丙烯腈纤维的性能	270
参考文献.....	274
第 7 章 聚丙烯腈纤维的预氧化	278
7.1 引言	278
7.2 预氧化设备及温度设定	279
7.3 预氧化过程中聚丙烯腈纤维的热行为	281
7.3.1 共聚单体对原丝热行为的影响	281
7.3.2 环境气氛对原丝热行为的影响	284
7.3.3 升温速率对原丝热行为的影响	286
7.3.4 环化反应的诱导期	289
7.3.5 不同聚丙烯腈纤维的热行为	292
7.4 预氧化过程中聚丙烯腈纤维的化学反应	294
7.4.1 化学结构转变	294
7.4.2 反应动力学	303
7.4.3 化学结构转变分析	306
7.5 预氧化过程中纤维张力的变化	309
7.5.1 聚丙烯腈原丝在无约束状态下的热收缩行为	309
7.5.2 预氧化牵伸对纤维张力的影响	312
7.5.3 原丝性能对纤维张力的影响	316
7.5.4 预氧化温度和时间对纤维张力的影响	319
7.6 预氧化过程中纤维成分的变化	322
7.6.1 预氧化温度和时间对纤维成分的影响	323
7.6.2 原丝组分和线密度对纤维成分的影响	329

7.7 预氧化程度的表征	332
7.8 氧的扩散机理	336
参考文献	339
第8章 预氧化纤维的结构与性能	344
8.1 引言	344
8.2 预氧化纤维的表面和断面形貌	345
8.3 预氧化过程中纤维结构的变化	347
8.4 预氧化纤维皮芯结构的形成	352
8.4.1 预氧化工艺对皮芯结构的影响	352
8.4.2 原丝横截面形状和线密度对皮芯结构的影响	357
8.5 预氧化纤维的密度	359
8.6 预氧化纤维的力学性能	362
参考文献	363
第9章 预氧化纤维的碳化	366
9.1 引言	366
9.2 预氧丝碳化过程中的热行为	367
9.2.1 预氧丝的 DSC 和 TG 分析	367
9.2.2 预氧化程度对低温碳化放热行为的影响	368
9.2.3 加热气氛对预氧丝低温碳化放热行为的影响	369
9.2.4 加热速率对预氧丝低温碳化放热行为的影响	371
9.2.5 预氧丝高温碳化吸热行为	373
9.3 预氧丝在碳化过程中的化学反应	374
9.4 碳化焦油的分析、形成机理、消除及控制	379
9.4.1 碳化焦油的分析及形成机理	379
9.4.2 碳化焦油的消除及控制	389
9.5 预氧丝在碳化过程中的收缩和应力变化	398
参考文献	407
第10章 碳纤维的结构与性能	410
10.1 引言	410
10.2 碳化过程中纤维结构的变化	410
10.3 碳纤维的结构模型	438
10.4 碳纤维结构与性能的相关性	442
10.5 碳化工艺对碳纤维性能的影响	452
10.5.1 碳化温度对碳纤维性能的影响	452
10.5.2 牵伸对碳纤维性能的影响	456

10.5.3 碳化纤维元素含量和密度的变化	457
参考文献	459
第 11 章 石墨纤维的结构与性能	462
11.1 引言	462
11.2 石墨的结构	462
11.3 石墨化过程中碳纤维结构的变化	464
11.4 高温石墨化过程中碳纤维性能的变化	479
11.5 催化石墨化	485
参考文献	490
第 12 章 聚丙烯腈基碳纤维的应用	493
12.1 引言	493
12.2 碳纤维在航天领域的应用	498
12.2.1 世界碳纤维复合材料在航天领域的应用	498
12.2.2 我国碳纤维复合材料在航天领域的应用	506
12.3 碳纤维在航空领域中的应用	507
12.4 碳纤维在其他工业领域的应用	512
12.4.1 汽车、火车	512
12.4.2 建筑行业	516
12.4.3 生物医用	517
12.4.4 电力工业	519
12.4.5 油田工业	534
12.4.6 工业污水净化	540
参考文献	542
附录 缩略语表	544

第 1 章 聚丙烯腈基碳纤维的发展及制备工艺

1.1 引言

碳纤维是一种新型无机纤维材料,具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗辐射、导电、传热、减震、降噪和相对密度小等一系列优异性能,属于典型的高性能纤维^[1]。作为一种高技术材料,碳纤维不仅事关国防建设,在民用市场也显示了广阔的应用前景。目前,碳纤维已广泛应用于航空航天、国防军事等尖端领域以及高级体育用品、医疗器械等民用行业^[2-4]。随着整个国家支柱产业的升级乃至国民经济整体素质的提高,碳纤维正发挥着越来越重要的作用。

用于制备碳纤维的前驱体很多,如黏胶纤维^[5]、沥青^[6]、聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)^[7-9]、聚酰亚胺^[10]、聚苯并噻唑^[11]等,但到目前为止,能达到工业生产规模的仅有 PAN 基碳纤维、黏胶基碳纤维和沥青基碳纤维三种。黏胶基碳纤维主要用作耐烧蚀材料和隔热材料,其产量不足世界碳纤维总产量的 1%^[12],在军工和民用领域仍具有一定的市场需求。沥青基碳纤维的原料来源丰富、成本较低、碳收率高,但其强度较低、产品重复性差,应用领域受到一定限制。PAN 纤维是生产高性能碳纤维最有前途的前驱体,利用 PAN 纤维制备的碳纤维综合性能最好,生产工艺简单,其产量占当前世界碳纤维总产量的 90%以上,目前生产碳纤维的国家都在采用各种各样的方法提高 PAN 原丝的质量和碳纤维的力学性能^[12-14]。

1.2 聚丙烯腈基碳纤维的发展

聚丙烯腈基碳纤维的生产技术路线最早是在 1959 年由日本大阪工业试验所的进藤昭男发明的,这一技术创新促进了碳纤维工业的大发展,成为当前生产碳纤维的主流技术,但他未能制造出高性能的 PAN 基碳纤维,1962 年取得此技术实施权的日本碳公司,其上市产品只是低模量碳纤维^[12]。1963 年,英国皇家航空研究院(Royal Aeronautical Establishment, RAE)的瓦特(W. Watt)等在预氧化过程中施加张力,抑制原丝在热处理过程中的收缩,这样一来,氧键是在 PAN 纤维分子链处于高度定向的直线状态下结合上去的。这种带氧键交联高度定向的聚合物分子链,在碳化时将转化为六角层状结构的石墨微晶,从而使碳纤维的抗拉强度和拉伸模量迅速提高,突破了用 PAN 纤维制造高性能碳纤维的技术关键,奠定了现代

生产 PAN 基碳纤维的工艺基础^[12, 15, 16]。随后英国 Courtaulds 公司利用该项技术开始生产高强度、高模量 PAN 基碳纤维。1969 年,日本东丽(Toray)集团成功研制了以特殊共聚单体为组分的 PAN 原丝,结合美国联合碳化物公司(Union Carbide Company, UCC)的碳化技术,生产出高强度、高模量碳纤维。此后,美国、法国、德国也都引进或开发了 PAN 基碳纤维。原苏联开展碳纤维的研究最早主要以人造丝为原料,后转向 PAN 基碳纤维^[6]。20 世纪 70 年代末以来,国外许多以 PAN 纤维为原料制造碳纤维的厂家在原料供应及碳纤维的生产、供销方面进行广泛合作与竞争,促进了 PAN 基碳纤维工业的长足发展。特别是进入 90 年代以后,由于 PAN 基碳纤维性能优越,其应用领域日益扩大。

碳纤维每束有不同的量(根数),航空航天大多采用每束不大于 24 000 根(简称 24 K)的碳纤维,通常称为“宇航级碳纤维”或“小丝束碳纤维”。一般工业较多采用价廉的每束大于 48 000 根的碳纤维,通常称为“工业级碳纤维”或“大丝束碳纤维”^[17]。世界上 PAN 基碳纤维的生产,在 20 世纪的 60 年代起步,经过 70~80 年代的稳定期和 90 年代的飞速发展,到 21 世纪初已基本成熟^[18-20],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碳纤维生产两大类^[21, 22]。大丝束碳纤维的生产对前驱体质量要求较低,产品成本低,适合一般民用工业领域。而小丝束碳纤维的生产追求高性能化,代表世界碳纤维发展的先进水平。

2004~2008 年间按企业统计的世界 PAN 基碳纤维的生产能力见表 1.1,按地区统计的世界 PAN 基碳纤维生产能力见表 1.2^[17]。

表 1.1 2004~2008 年间按企业统计的世界 PAN 基碳纤维生产能力^[17]

(单位:t)

类别	企业	工厂所在地	年份				
			2004	2005	2006	2007	2008
PAN 基 小丝束 碳纤维	东丽	日本	4700	4700	4700	6900	6900
		美国	1800	1800	3600	3600	5400
		法国	2600	2600	2600	3400	5200
		小计	9100	9100	10 900	13 900	17 500
	东邦	日本	3700	3700	3700	3700	6400
		德国	1900	1900	3400	3400	3400
		美国	0	700	700	700	700
		小计	5600	6300	7800	7800	10 500
	三菱	日本	3200	3200	3200	5400	5400
		美国	1500	1500	2000	2000	2000
		欧洲	0	0	600	600	600
		小计	4700	4700	5800	8000	8000

续表

类别	企业	工厂所在地	年份				
			2004	2005	2006	2007	2008
PAN 基 小丝束 碳纤维	苏泰克(CYTEC)	美国	1800	1800	1800	1800	3800
	赫克塞尔(HEXCEL)	美国	2000	2000	2300	2800	3300
	台塑	中国台湾	2000	2000	2000	3200	3200
		小计	5800	5800	6100	7800	10 300
	共计		25 200	25 900	30 600	37 500	46 300
PAN 基 大丝束 碳纤维	东邦-福德菲尔 (Toho-Fotafil)	美国/日本	3500	1300	1300	1300	1300
	卓尔泰克	美国/匈牙利	2500	3300	6500	11 100	11 100
	爱思奇爱尔(SGL)	德国/英国	1900	1900	1900	1900	1900
	CF Technology	美国	1000	1000	1000	1000	1000
	东丽	日本	300	300	300	300	300
	共计		9200	7800	11 000	15 600	15 600
	PAN 基碳纤维总计		34 400	33 700	41 600	53 100	61 900

表 1.2 2004~2008 年间按地区统计的世界 PAN 基碳纤维生产能力^[17]

(单位:t)

碳纤维类别	地区	年份				
		2004	2005	2006	2007	2008
PAN 基小丝束碳纤维	亚洲	13 600	13 600	13 600	19 200	21 900
	美洲	7100	7800	10 400	10 900	15 200
	欧洲	4500	4500	6600	7400	9200
	小计	25 200	25 900	30 600	37 500	46 300
PAN 基大丝束碳纤维	亚洲	300	300	300	300	300
	美洲	7000	5600	8800	13 400	13 400
	欧洲	1900	1900	1900	1900	1900
	小计	9200	7800	11 000	15 600	15 600
PAN 基碳纤维	亚洲	13 900	13 900	13 900	19 500	22 200
	美洲	14 100	13 400	19 200	24 300	28 600
	欧洲	6400	6400	8500	9300	11 100
	共计	34 400	33 700	41 600	53 100	61 900

从表 1.1 可见,世界 PAN 基小丝束碳纤维 2006 年生产能力达到 30 600 t,比

2005年的25 900 t提高18.1%。2007年和2008年PAN基小丝束碳纤维生产能力分别增加到37 500 t和46 300 t,比2005年分别提高44.8%和78.8%,这说明世界PAN基碳纤维生产能力近年来提高幅度较大。世界大丝束PAN基碳纤维2006年生产能力达到11 000 t,比2005年的7800 t提高41.0%。2007年大丝束PAN基碳纤维生产能力增加到15 600 t,比2005年提高1倍,这表明在世界范围内大丝束PAN基碳纤维的增长速率较快,应用领域在不断扩大。小丝束PAN基碳纤维生产基本上被日本碳纤维生产厂家控制,世界上生产碳纤维最大的三个厂家[东丽集团、东邦(Toho)集团和三菱(Mitsubishi)集团]都是日本企业。东丽、东邦和三菱三家日本碳纤维生产集团2005年PAN基小丝束碳纤维生产能力占世界PAN基小丝束碳纤维总生产能力的77.5%,三家集团依次占35.1%、24.3%和18.1%,分别为9100 t、6300 t和4700 t。世界PAN基大丝束碳纤维生产主要集中在美国,美国卓尔泰克(ZOLTEK)公司2005年大丝束碳纤维生产能力3300 t,占世界PAN基大丝束碳纤维生产能力(7800 t)的42.3%。卓尔泰克公司大力扩增大丝束碳纤维生产能力,2006年和2007年分别达到6500 t和11 100 t,各占世界PAN基大丝束碳纤维生产能力的59.1%和71.2%。

从表1.2按地区分类的世界PAN基碳纤维生产能力来看,PAN基小丝束碳纤维主要在亚洲,2006年亚洲PAN基小丝束碳纤维生产能力占世界PAN基小丝束碳纤维生产能力的比例为44.4%,2007年和2008年分别增加到51.2%和47.3%。2007年和2008年美洲PAN基小丝束碳纤维生产能力占世界PAN基小丝束碳纤维生产能力的比例分别为29.1%和32.8%,欧洲则相应为19.7%和19.9%。这说明世界PAN基小丝束碳纤维按地区的生产能力亚洲约占5/10,美洲约占3/10,欧洲约占2/10。

市场对碳纤维的需求量不断增长,世界碳纤维生产厂商均在大幅度提高其碳纤维生产能力^[23]。从2004年至2008年,世界三家最大碳纤维生产厂商东丽集团、东邦集团和三菱集团的碳纤维生产能力都增长了70%~100%。东丽集团非常重视发展扩大碳纤维的生产能力,特别是在欧洲和美国的产能。2006年,东丽集团在美国增加了一条1800 t生产线,使其在美国的碳纤维生产能力增长了1倍。2007年,东丽集团分别在日本爱媛(Ehime)和法国索费卡(Saficar)建厂,生产能力分别提高了2200 t和800 t。2008年,东丽集团在美国和法国各增建一条1800 t碳纤维生产线。截至2008年,东丽集团碳纤维生产能力达到17 500 t,比2005年几乎增长了1倍。东邦集团2004年的碳纤维生产能力为5600 t。2005年,其收购了美国福德菲尔(Fotafil)公司,小丝束碳纤维和大丝束碳纤维生产能力分别提高了700 t和1300 t。2006年,增设了在德国田纳克斯(Tenax)的工厂,工厂的小丝束碳纤维生产能力为1500 t。2008年,投资约1亿美元在日本增建2700 t碳纤维生产线。至此,东邦集团碳纤维生产能力增加到10 500 t,这表明

2008年东邦集团的碳纤维生产能力也比2004年增长接近1倍。三菱集团2005年碳纤维生产能力为4700 t。2006年,三菱集团在美国格拉菲尔(Grafil)和欧洲苏格兰建厂,碳纤维生产能力分别为500 t和600 t。2008年,三菱集团在日本的碳纤维生产能力提高2200 t,碳纤维生产能力达到约8000 t,比2005年增加70%。可见,日本不仅是碳纤维的主要生产国,而且是世界高质量PAN基碳纤维的供应国,在小丝束碳纤维方面已经形成垄断。

赵稼祥进一步对2008~2014年的世界PAN基碳纤维的生产能力进行了总结和预测^[24],如表1.3和表1.4所示。

表 1.3 PAN基小丝束碳纤维(小于24 K)生产能力^[24] (单位:t)

生产商	2008年	2009年	2010年	2011年	2012年	2013年	2014年
东丽	17 660	17 900	18 900	18 900	18 900	18 900	18 900
东邦	11 800	13 500	13 500	13 500	13 500	13 500	13 500
三菱	7600	7600	10 300	10 300	10 300	10 300	10 300
台塑	5000	6000	7000	8000	8000	8000	8000
赫克赛尔	3900	5150	7000	7000	7000	7000	7000
苏泰克	1950	2000	3000	4000	4000	4000	4000
其他	1000	1600	2600	3600	4500	5000	5000
共计	48 910	53 750	62 300	65 300	66 200	66 700	66 700

表 1.4 PAN基大丝束碳纤维(大于24 K)生产能力^[24] (单位:t)

生产商	2008年	2009年	2010年	2011年	2012年	2013年	2014年
卓尔泰克	10 950	13 450	16 250	16 750	17 250	18 250	18 500
爱思奇爱尔	5000	6000	7000	8000	9000	11 000	12 000
东邦	1300	2300	2300	2300	2300	2300	2300
中国大陆的生产商	400	400	800	1600	2000	5000	6000
东丽	300	300	300	300	300	300	300
三菱	0	2000	2000	2000	2000	2000	2000
其他	100	2100	2100	3100	3100	3100	4100
共计	18 050	26 550	30 750	34 050	35 950	41 950	45 200

由表1.3可知世界PAN基小丝束碳纤维生产能力逐年增长,2009年和2010年较2008年分别增长9.90%和27.38%。从世界碳纤维生产商来看,2010年,日本东丽集团PAN基小丝束碳纤维生产能力18 900 t,占世界PAN基小丝束碳纤

维总生产能力(62 300 t)的 30.34%;日本东邦集团 PAN 基小丝束碳纤维生产能力 13 500 t,占世界的 21.67%;日本三菱集团 PAN 基小丝束碳纤维生产能力 10 300 t,占世界的 16.53%。东丽、东邦和三菱三家碳纤维生产商的 PAN 基小丝束碳纤维生产能力占世界 PAN 基小丝束碳纤维总生产能力的 68.54%,可见,日本碳纤维生产商垄断了世界 PAN 基小丝束碳纤维的生产。

从世界 PAN 基大丝束碳纤维生产能力来看(表 1.4),2010 年世界 PAN 基大丝束碳纤维总生产能力为 30 750 t,其中美国卓尔泰克公司 PAN 基大丝束碳纤维生产能力 16 250 t,德国爱思奇爱尔集团 7000 t,分别占世界 PAN 基大丝束碳纤维总生产能力的 52.85%和 22.76%,两者共占 75.61%,可以说已绝对垄断了世界 PAN 基大丝束碳纤维的生产。2009 年和 2010 年美国卓尔泰克公司大丝束碳纤维生产能力较 2008 年分别增长 22.83%和 48.40%。德国爱思奇爱尔集团 2009 年和 2010 年较 2008 年的增长率分别为 20.00%和 40.00%。但由于日本东邦、三菱等集团增加了 PAN 基大丝束碳纤维的生产,美国卓尔泰克公司和德国爱思奇爱尔集团 PAN 基大丝束碳纤维生产能力占世界 PAN 基大丝束碳纤维总生产能力的比例略有下降,但仍继续保持对世界 PAN 基大丝束碳纤维的垄断生产。

PAN 基大丝束碳纤维生产能力的提高远比 PAN 基小丝束碳纤维快。以 2008 年为基础,世界 PAN 基小丝束碳纤维 2008 年生产能力为 48 910 t,2009 年则为 53 750 t,2009 年较 2008 年增长 9.90%。而大丝束碳纤维 2008 年和 2009 年的生产能力相应为 18 050 t 和 26 550 t,2009 年较 2008 年增长 47.09%。世界 PAN 基小丝束碳纤维 2010 年生产能力预测为 62 300 t,较 2008 年增长 27.38%。世界 PAN 基大丝束碳纤维 2010 年生产能力预测为 30 750 t,较 2008 年增长 70.36%。2012 年和 2014 年,PAN 基小丝束碳纤维生产能力预测为 66 200 t 和 66 700 t,分别较 2008 年增长 35.35%和 36.37%;PAN 基大丝束碳纤维相应为 35 950 t 和 45 200 t,分别较 2008 年增长 99.17%和 150.42%。从 PAN 基小丝束碳纤维世界生产能力和 PAN 基大丝束碳纤维世界生产能力比例来看,PAN 基小丝束碳纤维生产能力在世界碳纤维总生产能力中的比例不断降低。2008 年,世界 PAN 基小丝束碳纤维生产能力和 PAN 基大丝束碳纤维生产能力的比例是 2.71,2009 年降到 2.02,即 PAN 基小丝束碳纤维世界生产能力仅比 PAN 基大丝束碳纤维世界生产能力高 1 倍左右。预测到 2014 年,该比例将进一步降到 1.48。这说明 PAN 基大丝束碳纤维的应用会进一步扩大,而且会以较快速率增长。

日本东丽集团生产的小丝束碳纤维的产量和质量都居世界前列,如图 1.1 所示,可代表当今世界水平^[25]。图 1.1 为东丽集团各种碳纤维产品的拉伸模量和抗拉强度,表 1.5 列出了东丽集团部分碳纤维产品的规格和性能^[26]。

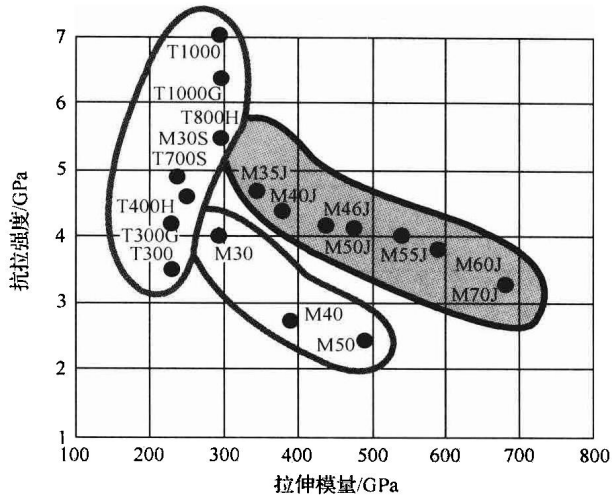


图 1.1 东丽集团部分碳纤维产品的拉伸模量和抗拉强度

表 1.5 东丽集团部分碳纤维产品的规格和性能^[26]

纤维牌号	单丝根数	抗拉强度/GPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	线密度/tex*	密度/(g/cm ³)
T300	1000	3.53	230	1.5	66	1.76
	3000				198	
	6000				396	
	12 000				800	
T300J	3000	4.21	230	1.8	198	1.78
	6000				396	
	12 000				800	
T400H	3000	4.41	250	1.8	198	1.80
	6000				396	
T600S	24 000	4.14	230	1.8	1700	1.79
T700S	12 000	4.90	230	2.1	800	1.80
	24 000				1650	
T700G	1 2000	4.90	240	2.0	800	1.78
	2 4000				1650	
T800H	6000	5.49	294	1.9	223	1.81
	12 000				445	
T1000G	12 000	6.37	294	2.2	485	1.80
M35J	6000	4.70	343	1.4	225	1.75
	12 000				450	

续表

纤维牌号	单丝根数	抗拉强度/GPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	线密度/tex*	密度/(g/cm ³)
M40J	3000	4.41	377	1.2	113	1.77
	6000				225	
	12000				450	
M46J	6000	4.21	436	1.0	223	1.84
	12 000				445	
M50J	3000	4.12	475	0.8	109	1.88
	6000				218	
M55J	6000	4.02	540	0.8	218	1.91
M60J	3000	3.92	588	0.7	103	1.93
	6000				206	
M30S	18 000	5.49	294	1.9	760	1.73
M30G	18 000	5.10	294	1.7	760	1.73
M40	1000	2.74	392	0.7	61	1.81
	3000				182	
	6000				364	
	12 000				728	

* 1 tex=10⁻⁶ kg/m。

根据原子间结合力模型,可计算出碳纤维的理论抗拉强度高达 180 GPa,理论拉伸模量高达 1020 GPa,目前实际生产的碳纤维拉伸模量最高可达理论值的 67.7%,但世界最高水平碳纤维的抗拉强度(9.13 GPa)仅为理论值的 5%,如此大的差距足以表明碳纤维性能的提高尚存在巨大的潜力。碳纤维性能的不断提高,是世界上碳纤维发展的一个趋势^[27]。图 1.2 为 2001 年日本东丽集团碳纤维发展趋向图。

日本发展 PAN 基碳纤维的独特优势在于这些生产碳纤维的公司皆起源于腈纶生产厂家,拥有较强的丙烯腈共聚、成纤技术与基础研究实力,这是决定目前日本碳纤维公司的 PAN 原丝领先世界的基本因素。尽管所选用的溶剂体系各异,但都可生产出相当于 T800 水平的高性能碳纤维,其中东丽集团所选用的二甲亚砜(dimethyl sulphoxide, DMSO)由于是良有机溶剂,聚合物浓度较高,纺出的纤维较致密,同时可共溶不同的聚合物成纤,因此共聚或共混成分的选择自由度大,有利于生产不同系列的高性能碳纤维^[28]。由于日本掌握了生产优质 PAN 基碳纤维的关键技术——PAN 原丝制备技术,加上东丽集团早在 20 世纪 60 年代后期就以原丝技术来交换美国 UCC 的碳化技术与设备,使之有条件从事碳化方面