

# 木质素基碳纤维制备方法的研究进展

徐保明 张 弘 唐 强 张家晖 李 俊 李志鹏 陈 坤

(湖北省研究生工作站,湖北工业大学,武汉 430068)

**摘 要** 介绍了木质素基碳纤维的湿法纺丝、熔融纺丝、静电纺丝等制备方法。从工艺条件、性能特征等方面分析了各种制备方法的适用性与优缺点。提出了从改善木质素处理、优化工艺过程、木质素与其他材料复合等方面对木质素基碳纤维制备方法进行更深入的研究开发。

**关键词** 木质素,碳纤维,制备方法,纺丝

## Research progress on the preparation of lignin-based carbon fiber

Xu Baoming Zhang Hong Tang Qiang Zhang Jiahui Li Jun Li Zhipeng Chen Kun

(Hubei Province Postgraduate Workstation, Hubei University of Technology, Wuhan 430068)

**Abstract** Preparation methods of lignin-based carbon fibers which include wet spinning, melt spinning and electrospinning were introduced. The advantages and disadvantages of these methods were analyzed in the term of process conditions and performance characteristics. According to the comparison of these methods, preparation of lignin-based carbon fibers can be deeply researched and developed in raw material processing, technological process and product category.

**Key words** ligin, carbon fiber, preparation method, spinning

碳纤维是一种有着良好理化性质的纤维材料,具有耐高温、耐腐蚀、高强度和低密度等特点。上世纪 50 年代,日本人近藤昭男首先发明了用聚丙烯腈(PAN)制备碳纤维的方法<sup>[1]</sup>,经过半个多世纪的发展,如今碳纤维产品的生产已经发展为成熟完整的工业体系。作为轻便高强的高性能纤维,碳纤维已经在航天材料、汽车零部件和民用生活物品等领域得到了广泛应用<sup>[2]</sup>。目前,90%以上的碳纤维成品所采用的原材料是 PAN、沥青等石油或煤制品<sup>[3]</sup>。但是,随着化石资源的不断减少,以及企业竞争中对降低成本、减少污染的要求,低成本、可再生、高性能的生物材质碳纤维越来越受到关注。

木质素是一种广泛存在于植物中的天然高分子物质,是自然界中第二大可再生资源。由于木质素的分子骨架上有大量芳香环结构<sup>[4]</sup>,使得木质素具有很高的含碳量,因此适宜用作制备碳纤维的原料。目前,工业生产中,大部分木质素都作为废弃物排出,只有很少量作为产业原料被回收利用<sup>[5]</sup>。为此,以木质素为原料生产碳纤维的研究,一方面能够拓宽碳纤维的原料种类、加强木质素的开发利用;另一

方面也可以减少生产中木质素的浪费以及难降解石油产品对生态环境的不利影响,具有良好的社会和经济效益。

## 1 木质素基碳纤维制备方法

木质素基碳纤维可以通过传统碳纤维生产方法来制备。但目前木质素基碳纤维制备面临的一个关键问题是:如何将木质素加工成具有一定线密度及形态的纤维,并且纤维的力学性能要经得起后续稳定化、碳化的处理工艺<sup>[6]</sup>。为了降低制备过程中木质素的脆性,提高可纺性,目前主要是先对木质素进行前处理,如有机改性或与高聚物共混,然后通过湿法纺丝、熔融纺丝和静电纺丝等方法纺制成初始纤维,再经后处理制备碳纤维。

### 1.1 湿法纺丝

木质素基碳纤维的湿法纺丝工艺是参照了 PAN 基碳纤维湿法纺丝发展出来的。适用于木质素与 PAN 共混或与丙烯腈共聚为原料的制备过程。

郑颖<sup>[7]</sup>将酶解木质素(EHL)与 PAN 按不同质量比共混,溶于作为纺丝液溶剂的二甲基亚砷

(DMSO)中制备纺丝原液,之后通过湿法纺丝制备 PAN/酶解木质素(PAN/EHL)共混纤维。研究发现 PAN/EHL/DMSO 混合溶液可以湿纺成丝,表现出良好的可纺性;适宜原料配比与工艺条件下制成的成品共混纤维有望进一步加工为木质素基碳纤维。

Maradur 等<sup>[8]</sup>将木质素与丙烯腈低聚物在 DMSO 中共聚,然后通过湿法纺丝制备原丝。再经过干燥、氮气保温、碳化,制备出碳纤维。结果表明,湿法纺丝制备的纤维有良好的拉伸性能,最终碳纤维产品的总产率为 56%。该法为低成本制备木质素-PAN 基碳纤维提供了一个新思路。

Lehmann 等<sup>[9]</sup>发明了一项专利,以木质素和纤维素或纤维素衍生物形成的纤维聚合物为原料,选取叔胺氧化物、离子液体、非质子极性溶剂或二甲基甲(乙)酰胺中至少一种为纺丝溶剂,根据湿纺丝法或者气隙纺丝法制造前体纤维,再进一步处理制备碳纤维和活化纤维。实施例表明,制成的单丝具有较好的性质。

木质素基碳纤维的湿法纺丝,虽然可以借鉴 PAN 湿法纺丝的工艺,但是工艺技术上依旧有纺丝速度低等缺点<sup>[10]</sup>。同时由于湿法纺丝工业化流程复杂、所需设备较多,成本高,也是目前湿法纺丝制备木质素基碳纤维要考虑的一方面。

## 1.2 熔融纺丝

熔融纺丝是最为常见的制备木质素基碳纤维的方法。根据对木质素前处理方法的不同,可以分为有机溶剂液化法、化学改性法和聚合物共混法三种。

### 1.2.1 有机溶剂液化法

有机溶剂液化法是将木质素溶于有机溶剂如苯酚、醋酸、醇中制备木材液化物的方法。木材液化物可以进一步处理成适宜熔融纺丝的前驱体。

商俊博等<sup>[11]</sup>将杨木木粉和苯酚的混合物液化,以木材液化物作为木质素基碳纤维前驱体原料,通过熔融纺丝将前驱体纺制为初始纤维。考察了前驱体的结构以及在纺丝过程中的性能。实验发现,水浴温度 70℃、pH=7.0 时制备的前驱体木质素含量最高、内部交联程度与热稳定性最好、黏度值最适宜熔融纺丝。

唐文峰等<sup>[12]</sup>将六次甲基四胺加入木质素与苯酚经碱催化得到的液化物中制成纺丝液,再进一步采用熔融纺丝制备熔纺纤维。初生纤维在甲醛和盐酸混合溶液中升温保温处理后得到固化产品。研究表明,木质素在碱催化后形成的液化物有良好的可

纺性与成纤性,制备的固化纤维强度范围为 110~211MPa,模量范围为 12~22GPa,纺丝条件与固化工艺会影响到纤维的最终性能。

### 1.2.2 化学改性法

通过对加热不熔的木质素进行化学改性,转换木质素分子结构、提升木质素相对分子质量,可以明显提高木质素在熔融纺丝中的可纺性。

薛凤莲等<sup>[13]</sup>探究了改善碱木质素熔融性能的方法。用聚乙二醇-400(PEG-400)对造纸黑液中提取的碱木质素进行改性处理,然后把制备的改性碱木质素熔融纺丝成碱木质素基纤维。对比了不同改性条件后碱木质素的纺丝结果。实验发现,在低温常压时,碱木质素与 PEG-400 的质量比、搅拌时间均会影响改性后碱木质素的熔融性能。

### 1.2.3 聚合物共混法

将聚合物与木质素共混,可以有效利用聚合物良好的热塑性来改善木质素的可纺性。具体影响大小由聚合物种类与混合比例来决定。

陈磊等<sup>[14]</sup>将酶解木质素与 PAN 混合物进行增塑熔融纺丝。结果表明在 150~200℃ 时,200~500m/min 卷绕速度下,可以使用单螺杆纺丝机实现纤维的连续均匀纺丝。纺出的卷绕丝直径在 35μm 左右。扫描电镜观察与 X 射线衍射分析发现纤维具有良好的形态,热失重分析发现混合纤维的热稳性与碳收率明显优于同条件下制备的纯 PAN 纤维。

Thunga 等<sup>[15]</sup>研究了木质素与聚乳酸(PLA)共混制备木质素基碳纤维。为了增大木质素与 PLA 的共混性,首先对木质素进行了酸酯化改性,然后对木质素/PLA 共混物进行熔融纺丝、干燥、碳化等处理得到木质素基碳纤维。研究发现,木质素与 PLA 质量比为 75/25 时,能够制备出具有较大比表面积与孔容的碳纤维。

从整体上来看,相比于湿法纺丝,熔融纺丝法制备木质素基碳纤维有 3 个优点:(1)制备前驱体不需要溶剂;(2)纺速快,生产效率高;(3)没有回收纺织溶剂或凝固液的步骤,生产成本低,过程简单<sup>[16]</sup>。但目前还没有适宜工业化的改善木质素熔融性的手段,同时通过熔融纺丝也只能制备通用级别的木质素基碳纤维,不适于制备纳米级材料,限制了其应用范围。

## 1.3 静电纺丝

静电纺丝是近十几年发展迅速的纤维制造工艺。通过将纺丝液在强电场中喷射纺丝可以制备纳

米级别的纤维材料。

马晓军等<sup>[17]</sup>使用酸催化法得到木材苯酚液化物,之后将少量六次甲基四胺、甲醛等反应剂加入液化产物当中加热反应制备纺织液,最后在适宜温度下高压静电纺丝成纳米纤丝。纤丝再经固化处理加工为高强度纤维。结果表明,木材液化产物可以通过静电纺丝出纳米纤维,并能够进一步加工为性质更优越、附加价值更高的纳米级碳纤维及活性纤维。

冯玉等<sup>[18]</sup>以三倍体毛白杨木为原料,经乙酸催化蒸煮后制备乙酸木质素,之后与聚丙烯酸酯共混溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺中制备均一的纺丝原液,最后通过静电纺丝制备复合纳米纤维。研究表明,木质素比例过高或过低都会降低纤维的品质;共混液浓度对成品纤维结构及形貌特征影响较大,静电纺丝机的运行参数对纤维形成也有一定影响。

解相婧等<sup>[19]</sup>实验了一种新型纺丝液的高压静电纺丝并探究了影响纺丝液性能的因素。该法将离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐与二甲基亚砷均匀混合后形成有机电解质体系,用该体系分别溶解 PAN 和前处理过的碱木质素,再共混制备纺丝液。实验发现,该纺丝液可以静电纺丝出连续均匀的木质素基碳纤维原丝,纺丝液中木质素相对分子质量、固含量、木质素与 PAN 质量比都会影响纤维原丝产品结构与性能,最适条件下制备的原丝直径小、含碳量高、热稳定性好,可以用于纳米碳纤维的制备。

戴忠等<sup>[20]</sup>探究了木质素种类以及木质素与助纺剂对比对静电纺丝中前驱体形成的影响。将聚氧化乙烯作为助纺剂分别与预处理过的桉木和麦草的粗木质素共混,溶于 *N,N*-二甲基甲酰胺中制备纺丝液,通过静电纺丝制备为阔叶木木质素基前驱体和草类木质素基前驱体。研究表明,阔叶木木质素比草类木质素更适宜制备木质素基碳纤维前驱体;助纺剂增加会改善前驱体的形态性质,但质量占比达到 4% 时便不再产生影响。

虽然静电纺丝技术现在已趋于成熟,但目前对于静电纺丝制备木质素基纳米碳纤维的方法大多都处于实验阶段,而且静电纺丝也有着纤维产量少、取向性差、强度低的缺点<sup>[21]</sup>,所以采用静电纺丝制备木质素基纳米碳纤维的大规模产业化当下还难以实现。

#### 1.4 其他方法

除了常规方法外,科研工作者还尝试了一些新方法制备木质素基碳纤维。Zhang 等<sup>[22]</sup>对软木木

质素进行乙酰化处理,然后溶于丙酮中进行干法纺丝制成前体纤维,进而加工出高拉伸强度的木质素基碳纤维。由于干法纺丝中溶剂的扩散,制备出的碳纤维具有细圆齿状表面,可以为复合过程中增强纤维与基体的粘合提供更大的特定界面面积。

Spender 等<sup>[23]</sup>尝试使用冰模板法制备木质素基碳纳米纤维。首先将木质素溶解液冰冻,然后将所得冰升华,以形成有均匀网络连接的木质素基纤维,随后通过碳化等步骤制备出了有相似结构的木质素基碳纳米纤维。这个方法的关键点在于采取了相较于传统冷冻过程更慢的冷冻速率。

Xu 等<sup>[24]</sup>通过热解木质素基碳纤维原丝制备碳纤维,随后在碳纤维表面催化生长出碳纳米管,得到了碳纳米管修饰的木质素基碳纤维。对产物的结构、性能分析后发现,这种混合木质素基碳纤维具有高热稳定性和超疏水性。

## 2 结语

木质素基碳纤维相较于当前市场主流的 PAN 基、沥青基碳纤维有着极大的成本优势,未来的开发与应用有着很大的空间。今后木质素基碳纤维的研究方向可以从以下三个方面展开:

(1)原料处理方面,提升改进木质素的提取手段,尽量避免纺丝液、前驱体的制备过程中引入杂质,同时探究更多木质素前处理的方式,使其可纺性提高的同时不会降低成品纤维的力学强度。

(2)制备工艺过程方面,加深对各个方法中最佳工艺条件的探究,开发新设备优化工艺流程,减少制备过程中纤维缺陷的产生。

(3)产品种类方面,进一步开发木质素与其他材料复合的碳纤维,改善木质素基碳纤维的结构,提升其应用性能。

随着科技的不断进步,木质素基碳纤维在不久的将来有望作为一种新型、廉价的高性能材料,广泛应用到人类生活中。

## 参考文献

- [1] 黎小平,张小平,王红伟.碳纤维的发展及其应用现状[J].高科技纤维与应用,2005,30(5):24-30.
- [2] 金立国.我国碳纤维工业现状和碳纤维应用[J].合成纤维,2009,38(10):1-6.
- [3] 林剑,赵广杰.木质素基碳纤维的研究进展[J].北京林业大学学报,2010,32(4):293-296.
- [4] Compere A L,Griffith W L.Preparation and analysis of biomass lignins[J].Methods in Molecular Biology,2009,581(1):



- 185-212.
- [5] 李忠正.可再生生物质资源-木质素的研究[J].南京林业大学学报,2012,36(1):1-7.
- [6] Fink H P,Lehmann A,Ganster J.Bio-based carbon fibers-ef-forts and prospects[J].Chemical Fibers International,2013,63(1):29-30.
- [7] 郑颖.木质素与聚丙烯腈共混纤维的制备[D].上海:东华大学,2015.
- [8] Maradur S P,Chang H K,Kim S Y,et al.Preparation of car-bonfibers from a lignin copolymer with polyacrylonitrile[J].Synthetic Metals,2012,162(56):453-459.
- [9] Lehmann A R N,Ebeling H R N,Fink H P H.Method for producing precursor fibres and carbon fibres containing lig-nine:EP,2524980A1[P].2012-11-21.
- [10] 魏慧卿,张黎明.木质素基低成本碳纤维的研究现状[J].合成纤维,2016,45(1):32-36.
- [11] 商俊博,林剑,赵广杰.木素基初始纤维的制备及其先驱体性能研究[J].化工新型材料,2016,44(5):148-150.
- [12] 唐文峰,张学军.木质素碱催化苯酚液化物纤维固化工艺[J].化工进展,2012,21(2):383-387.
- [13] 薛凤莲,林剑,赵广杰,等.碱木质素改性及其纤维制备研究[J].北京林业大学学报,2016,38(5):120-125.
- [14] 陈磊,刘淑萍,余木火,等.含木质素的聚丙烯腈增塑熔融纺丝[J].材料科学与工程学报,2014,32(6):893-896,902.
- [15] Thunga M,Chen K,Grewell D,et al.Bio-renewable precursor fibers from lignin/poly lactide blends for conversion to carbon fibers[J].Carbon,2014,68(2):159-166.
- [16] 王翔,蒋帅男,陈敏智,等.木质素基碳纤维研究进展[J].林业工程学报,2016,1(1):83-27.
- [17] 马晓军,赵广杰.木材苯酚液化物的纳米纤维制备工艺[J].西北林学院学报,2007,22(5):155-158.
- [18] 冯玉,Aorigele,周雪松.木质素/聚丙烯酸酯共混体系的静电纺丝研究[J].中华纸业,2010,31(4):17-21.
- [19] 解相婧,郑来久,楚久英.新型机电电解质体系制备木质素基碳纤维原丝[J].大连工业大学学报,2015,34(3):202-204.
- [20] 戴忠,王兴,唐彪,等.木素种类及聚氧化乙烯含量对木素基碳纤维前躯体的影响[J].大连工业大学学报,2016,35(5):332-335.
- [21] 郝明磊,郭建生.国内外静电纺丝技术的研究进展[J].纺织导报,2013,32(1):58-60.
- [22] Zhang Meng,Ogale A A.Carbon fibers from dry-spinning of acetylated softwood kraft lignin[J].Carbon,2014,69(4):626-629.
- [23] Spender J,Demers A L,Xie X,et al.Method for production of polymer and carbon nanofibers fromwater-soluble polymers [J].Nano Letters,2012,12(7):3857-3860.
- [24] Xu Xuezhu,Zhou Jian,Jiang Long,et al.Lignin-based carbon fibers:carbon nanotube decoration and superior thermal sta-bility[J].Carbon,2014,80(1):91-102.

收稿日期:2016-12-26

(上接第 22 页)

- [18] Xu Zhaohua,Zhang Yaqiong,Wang Zhigang,et al.Enhance-ment of electrical conductivity by changing phase morphology for composites consisting of polylactide and poly( $\epsilon$ -caprolac-tone) filled with acid-oxidized multiwalled carbon nanotubes [J].ACS Applied Materials & Interfaces,2011,3(12):4858-4864.
- [19] Vincent O,Suprakas S R,Rotimi S.Effect of nanoclay loading on the thermal and mechanical properties of biodegradable polylactide/poly[(butylene succinate)-co-adipate] blend com-posites[J].ACS Applied Materials & Interfaces,2012,4(5):2395-2405.
- [20] Raja M,Ryu S H,Shanmugaraj A M.Thermal,mechanical and electroactive shape memory properties of polyurethane (PU)/poly (lactic acid)(PLA)/CNT nanocomposites[J].Eu-ropean Polymer Journal,2013,49(11):3492-3500.
- [21] Shi Yunyun,Zhang Wenbin,Yang Jinghui,et al.Super tough-ening of the poly (*L*-lactide)/thermoplastic polyurethane blends by carbon nanotubes[J].RSC Advances,2013,48(3):26271-26282.
- [22] 何琪,俞炜,周持兴.高浓度不相容聚合物共混体系相形态与流变性能研究[J].高分子学报,2010(1):114-119.
- [23] Wu Defeng,Wu Liang,Zhou Weidong,et al.Relations be-tween the aspect ratio of carbon nanotubes and the formation of percolation networks in biodegradable polylactide/carbon nanotube composites[J].Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics,2010,48(4):479-489.
- [24] Li J,Ma P C,Chow W S,et al.Correlations between percola-tion threshold,dispersion state and aspect ratio of carbon nanotube[J].Advanced Functional Materials,2007,17:3207-3215.
- [25] Niu Yanhua,Yang Liang,Shimizu Katsumi,et al.Investiga-tion on phase separation kinetics of polyolefin blends through combination of viscoelasticity and morphology[J].The Jour-nal of Physical Chemistry B,2009,113(26):8820-8827.
- [26] Wang Liangyan,Jing Xiabin,Cheng Haibo,et al.Rheology and crystallization of long-chain branched poly(*L*-lactide)s with controlled branch length[J].Industrial & Engineering Chem-istry Research,2012,51(33):10731-10741.
- [27] Park S D,Todo M,Arakawa K,et al.Effect of crystallinity and loading-rate on mode I fracture behavior of poly(lactic acid)[J].Polymer,2006,47(4):1357-1363.
- [28] Kulinski Z,Piorkowska E.Crystallization,structure and prop-erties of plasticized poly(*L*-lactide)[J].Polymer,2005,46(23):10290-10300.
- [29] 蒋峰.新型接枝型聚合物热塑性弹性体的合成及其结构与性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2015.

收稿日期:2016-12-26