

浅析高模量碳纤维工业化及前景

崔 峙 李 珊 薛亚俊 姜万峰

(江苏恒神股份有限公司, 丹阳 212300)

摘 要 主要介绍了国内聚丙烯腈基高模量碳纤维的研究现状及发展趋势。高模量碳纤维的发展伴随我国高强度碳纤维研发的快速发展,特别是高品质原丝生产技术的突破和高温设备的优化,并以满足航天主承力结构件高强度高模并重需要的刺激为依托,促使高端碳纤维性能向高强度高模化迈进。而我国在高模量碳纤维工业化生产理论研究、产品品质提升和应用开发上仍需进一步加强。

关键词 高模量碳纤维,性能,工艺研究,应用

Analyzing the industrialization and prospect of high modulus carbon fiber

Cui Zhi Li Shan Xue Yajun Jiang Wanfeng

(Jiangsu Hengshen Co., Ltd., Danyang 212300)

Abstract The research status and the development trend of polyacrylonitrile based high modulus carbon fiber were introduced. The development of high modulus carbon fiber was accompanied by the rapid development of high-strength carbon fiber, especially the breakthrough of high quality raw precursor and the optimization of high temperature equipment. And in order to meet the need of high strength and high modulus of aerospace main bearing structure, the high-end carbon fiber was developed to high strength and high modulus. In addition, it also needed to strengthen the theory research of high modulus carbon fiber industrial production, product quality improvement and application development of our country.

Key words high modulus carbon fiber, property, technical study, application

碳纤维具有高强度、高模量、密度小、耐高温和膨胀系数低等特点,既具有碳材料的固有特性,同时具备纺织纤维的柔软可加工性和优异的力学性能。近年来,已广泛应用于航空航天、国防、军用和民用等领域,但我国仍处于研制阶段,而国外已经实现碳纤维产业化,由于发达国家作为战略物资进行管制,在一定程度上制约了我国碳纤维的发展。

1 碳纤维的分类及结构特点

碳纤维按生产原料分主要有聚丙烯腈纤维、沥青纤维、粘胶纤维、酚醛纤维、聚乙烯醇纤维及一些天然纤维木质素等,而成熟的工业化生产碳纤维主要以前 3 种前驱体为主。在我国碳纤维市场中,将碳纤维按照纤维模量主要划分为 3 个等级:标准模量,一般是指拉伸模量为 230~265 GPa;中等模量,

一般是指拉伸模量为 270~315 GPa;高模量,一般是指拉伸模量超过 315 GPa。

众所周知,碳纤维的理化性能受其纤维微观结构影响。较为成熟微观理论研究有格里菲斯的微裂纹理论、韦伯尔的最弱连接理论以及众多碳纤维三维的结构模型,如葱皮模型结构^[1]认为,其纤维微观特征是石墨基平面沿其表面平行排列,呈现环形取向,扩展的石墨层片沿轴向排列,形成葱皮结构,这是高性能碳纤维结构的特性。

初步认为:纤维的强度受石墨微晶取向和缺陷尺寸及分布的影响较大;而纤维的模量受石墨微晶尺寸及微晶堆叠方向的影响较大。

从 3 种前驱体的生产工艺判断,聚丙烯腈纤维和沥青纤维这 2 种前驱体更有利于高模量碳纤维的生产,其中聚丙烯腈纤维以其生产过程中更易于牵

伸,在强度方面较沥青纤维有优势;而沥青基纤维在模量上更有优势。在高强度高模量碳纤维领域中,以聚丙烯腈基碳纤维更为普遍,如东丽公司最为著名的 M(J) 系列高强高模碳纤维。笔者主要讨论的是以聚丙烯腈为前驱体进行生产的高模量碳纤维。

2 聚丙烯腈基高模量碳纤维的发展

聚丙烯腈基碳纤维(PAN-CF)具有高比强度、高比模量、低比重、低热膨胀系数、耐高温、耐摩擦、耐腐蚀、耐疲劳、自润滑、导热和导电等一系列优异性能,作为增强材料被广泛应用于航天、航空等领域,引起了人们普遍的关注^[2]。主要是标准模量纤维在民品中大量应用。而高模碳纤维是一种具有独特性能的军民两用的工业材料,可用作航天、运动器材、高档民品等先进复合材料的增强体。高模纤维虽市场需求量较标准模量相对较小,但因其除具有轻质的特性外,还具有超高模、耐疲劳辐射和低热膨胀系数等特性,最适用于环境特别恶劣的太空环境。以高模量碳纤维作为增强体制备的热膨胀系数为零的各种功能型复合材料,已成为航天工程中的关键技术。高模量碳纤维在国外已实现了商业化生产,而美国、日本等发达国家将其列为战略物资实行管制。我国的高模量碳纤维长期处于研制和试生产阶段,要形成高模量工业化规模生产,还有许多新的难点需要突破。

3 高模量碳纤维的工业化流程

工业化生产聚丙烯腈高模量碳纤维主要有 2 条工艺路线,一种是直接以原丝作为前驱体,在碳化生产过程中,直接完成碳化(1000~1600℃)和石墨化(2000~3000℃)过程,产品直接为高模量碳纤维,我国的科研机构及主要碳纤维生产单位有北京化工大学、中科院山西煤化所、江苏恒神有限公司和威海拓展有限公司等,采用的主要工艺路线见图 1。

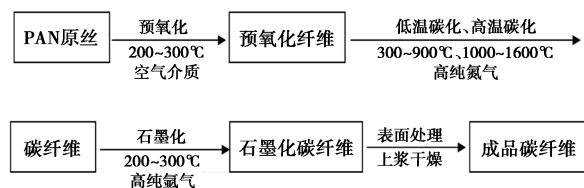


图 1 以聚丙烯腈基原丝为原料一步法生产的高模量碳纤维工艺流程图

而另一种,以普通碳纤维为原料,通过碳纤维脱胶、石墨化处理,重新表面处理上浆得到高模量碳纤维。我国科研机构在研发高模量碳纤维采用该工艺。在工业化规模上,国产 M40 高模量碳纤维生产^[3]和我国台湾省的台湾永宏公司采用此方式进行碳纤维性能的提升生产,工艺流程见图 2。

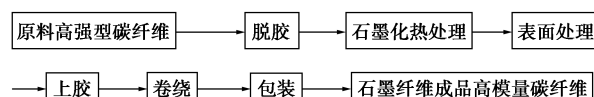


图 2 以碳纤维为原料二步法生产的高模量碳纤维工艺流程图

二步法石墨化相较于一步法,优点在于可分离碳纤维生产流程长的弊端,运行和产品控制相对更加稳定简易,工艺灵活性强,其缺点是由于碳纤维增加退卷、脱胶和钝化等工艺,对碳纤维强度性能损伤影响较大,不利于最终纤维强度性能的提高,同时由于原材料固定,其整体的调整能力也较一步法更弱,不利于高品质纤维的生产。

4 高模量碳纤维的工业化难点

高强高模碳纤维制备的一个不可缺少的工艺环节是石墨化处理。石墨化通常是在惰性气体(如氩气)保护条件下,对碳纤维进行 2000~3000℃ 的高温处理,使得纤维中非碳成分进一步脱除,纤维中的碳进一步富集,使纤维含碳量高达 99%~100%,与此同时,伴随纤维组成结构的变化,石墨微晶尺寸(堆积宽度 L_a 、堆叠厚度 L_c)增大,石墨片层层间距(d_{002})减小,微晶沿纤维轴向取向性增加,碳纤维的弹性模量得以大幅度提高^[4]。

石墨化过程这一关键环节,在二步法和一步法中均无法避免,为了能够达到更好的碳纤维模量指标,一般在生产中会采取提高温度、提高牵伸和提高石墨化停留时间 3 种措施,来达到纤维性能效果。不同措施会带来不同难点。

4.1 提高温度的难点

石墨化工艺条件理想在 2000~3000℃,但是过高的温度会给石墨化炉设备本身的使用寿命带来重大影响。在与国内外能够提供石墨化炉设备的厂家沟通时,均表示温度在 2600℃ 以上,石墨加热体的升华腐蚀速度会急剧提高,而达到 2800℃ 以上,往往石墨发热体的使用寿命不足 1 星期。这大大影响了高模量碳纤维的工业化生产的稳定性。同时,石

墨化设备对现场环境、工业介质特别是保护气的纯度要求更高,也增加了生产成本。

4.2 提高牵伸的难点

碳纤维为脆性材料,常温条件下其拉伸断裂应变通常在 1%~2%之间,并且由于其具有高模量的特点,因此常温下在拉伸应力作用下碳纤维在断裂之前基本表现为弹性形变,因此很难对其实施牵伸。但在 1800℃以上的高温条件下,碳纤维也表现出一定的塑性。Sauder 等^[5]研究发现,在高温条件下,碳纤维表现出一定的塑性,在 1800℃条件下,碳纤维的应变可以达到 6%,而在 2000℃条件下,碳纤维的最大应变可以达到 10%以上,也就是说在理论上碳纤维在温度达到 1800℃以上条件下,可以对碳纤维实施 5%~10%的牵伸。但是在实际操作过程中,过高的牵伸往往会带来毛丝累积,不利于纤维的后续处理,降低纤维的品质。同时石墨化后纤维由于本身的自润滑性,对牵伸设备本身也有更高的要求。

4.3 提高石墨化停留时间的难点

根据时温等效理论,增加停留时间有利于纤维密度、强度和模量的提高。增加停留时间可通过增加设备有效加热长度或降低运行速度的方式进行。采用电阻式碳管间接加热炉,有效加热长度一般仅为 1~2m,而采用其他方式,如高频直热法、射频加热法等仍在研发过程中,尚不成熟或产品稳定性差。降低运行速度会导致产品生产效率低,能耗大,成本高。

4.4 石墨化材料加工和应用性难点

碳纤维经过石墨化其碳含量急剧提高至 99%左右,其表面结构更具有惰性,同时由于模量高,断裂伸长率低,在后续使用加工中,更容易造成毛丝断丝情况,与树脂体系结合能力偏弱。这需要针对石墨化纤维,加强其表面处理及上浆剂的工艺研发,改善高模量石墨化纤维应用条件和应用品质,否则在后续应用或使用中,将困难重重。

5 高模量碳纤维的应用前景

高模量纤维在我国的应用前景主要是应用于高

端设备,利用其超高模、耐疲劳辐射和低热膨胀系数等特性,使其应用于环境特别恶劣或要求稳定高的特别环境下的特殊领域。高模量纤维可用于航空航天、体育器材和医用设备等领域。如,航天卫星的主承力结构以及太阳翼结构、高端体育器材如滑板和自行车的加长结构、医用 CT 设备平板等。这些设备结构,或是因在高辐射高磁场,环境恶劣,金属难以承担;又或因为追求结构稳定和形体尺寸的形变小,都选用了高模量碳纤维及复合材料作为功能件。另外,在风能、工业机械和土木建筑等领域,高模量纤维的应用范围也在逐步扩大。

6 结语

高模量纤维具有十分优异的性能,在我国得到了广泛的研究。其中,聚丙烯腈基碳纤维的石墨化可以采用一步法和二步法进行高温处理,其中一步法有利于保持纤维的高强度特性,是一种具有发展潜力的可工业化的技术。由于设备和工艺等问题,在研究和产品开发方面,我国与国外的差距不小,工业化难度仍很大。主要表现在石墨化这一关键环节上,我国仍有许多问题需要解决。但可以预见,随着我国经济的强劲增长和新需求的出现,理论和技术上的突破必将使我国高模量碳纤维的工业水平上升到一个新的台阶。

参考文献

- [1] Diefendorf R J, Tokarski E. High-performance carbon fibers [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1975, 15 (3): 150-159.
- [2] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 26-98.
- [3] 徐仲榆, 刘洪波, 张红波, 等. 对制备聚丙烯腈基高模量碳纤维的研讨[J]. *碳素*, 1993(1): 1-4.
- [4] 高爱君. PAN 基碳纤维结构型成分高温演变及其对结构的影响研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- [5] Sauder C, Lamon J, Paillet R. Thermomechanical properties of carbon fibres at high temperatures (up to 2000℃) [J]. *Composites Science and Technology*, 2002, 62(4): 499-504.

收稿日期: 2018-05-21

修稿日期: 2019-08-06