

# 国产高性能聚丙烯腈基碳纤维制备技术研究进展

刘瑞刚, 徐坚

中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100190

**摘要** 综述了近年来高性能聚丙烯腈(PAN)基碳纤维的研究进展,对PAN聚合、原丝制备、预氧化和碳化过程中最为关键的问题进行了总结:(1) 聚合工艺对共聚单体在PAN分子链上的分布和溶液的均匀性非常重要。与间歇聚合或半连续聚合工艺相比,连续溶液聚合工艺可以提供更稳定的纺丝溶液,减少聚合过程中微凝胶的产生,并提高PAN原丝乃至碳纤维的均匀性。(2) PAN溶液进行湿法或干湿法纺丝过程中,相分离过程控制对PAN原丝及其碳纤维中微缺陷形成和发展,微缺陷的含量至关重要,并最终影响碳纤维的性能。干燥和牵伸工艺对于优化PAN碳纤维原丝的结晶和取向结构,制备高品质的碳纤维原丝同样起决定作用。(3) 预氧化的升温速度、最高预氧化温度和预氧化张力控制对预氧丝的皮芯结构、环化指数及其对后续碳化工序的顺利进行产生重要的影响并影响碳纤维的性能;碳化的最高温度影响PAN基碳纤维的强度和模量。(4) 碳纤维的结构与其性能具有直接相关性,中国对相关研究仍然比较缺乏,碳纤维生产技术和自主创新能力仍然不足。

**关键词** 聚丙烯腈基碳纤维;碳纤维原丝制备;碳纤维生产

碳纤维是一种由石墨组成的聚合物材料,是迄今可以获得的最轻的无机材料之一。由 $sp^2$ 杂化碳原子之间的强共价键使碳纤维具有很好的强度和模量。在碳纤维中,碳原子六元环组成大 $\pi$ 共轭结构,并相互连接并贯穿整个纤维中,赋予碳纤维优异的力学性能。目前,由中间相沥青制备的碳纤维模量最高可达900 GPa且具有很好的导热性能。而聚丙烯腈(PAN)基碳纤维具有优异的强度,市场上PAN基碳纤维的最高拉伸强度(以下简称强度)高达6.9 GPa。常见的PAN基和沥

青基碳纤维的拉伸强度对拉伸模量(以下简称模量)关系如图1所示。PAN基碳纤维可以分为高模型和标准/中模型碳纤维。而沥青基碳纤维可以分为普通沥青基碳纤维和中间相沥青基碳纤维(高模型)。碳纤维的比强度比普通钢材高出1个数量级,因此通常作为轻质结构复合材料广泛应用于工业制造、能源交通、体育休闲乃至航空航天领域。

理论上所有含碳高分子材料均可以作为碳纤维前驱体。理想碳纤维前驱体应具有以下特点,即容易转

收稿日期:2018-09-10;修回日期:2018-10-08

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2015AA03A204)

作者简介:刘瑞刚(通信作者),研究员,研究方向为高分子化学与物理、高性能纤维结构和性能调控,电子信箱:rgliu@iccas.ac.cn;徐坚(通信作者),研究员,研究方向为智能聚合物和生物凝胶及仿生材料、分子间和分子内有机-无机杂化物材料、高性能的功能聚合物和通信用聚合物光纤、高分子溶液及其分子量表征等,电子信箱:jxu@iccas.ac.cn

引用格式:刘瑞刚,徐坚. 国产高性能聚丙烯腈基碳纤维制备技术研究进展[J]. 科技导报, 2018, 36(19): 32-42; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2018.19.006

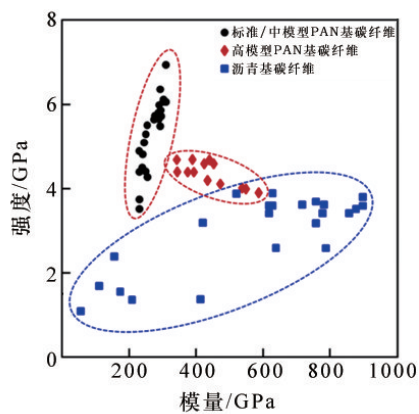


图1 市售PAN基碳纤维和沥青基碳纤维强度和模量对应值

Fig. 1 Strength and the modulus of the PAN and pitch based carbon fibers on the market

化为碳纤维、有较高的碳产率、易进行工业化生产。近年来,通过纳米碳纤维制备碳纤维也有很多报道<sup>[1-11]</sup>。在所有碳源材料中,以纤维素、沥青和PAN为前驱体的碳纤维已成功实现工业化生产,其中PAN基碳纤维用于超高强度和高温领域,占世界总碳纤维产量的约90%<sup>[12]</sup>。沥青基碳纤维主要满足高模量和高导热领域,而纤维素基碳纤维产业规模很小。近年来,木质素<sup>[13-15]</sup>、聚乙烯<sup>[16-19]</sup>等作为碳纤维前驱体的研究也有报道,但仅限于科学实验或实验室规模的研究,尚未实现工业化。

PAN理论碳含量为67.9%,其分子链中连续碳元素组成主链骨架和侧基氰基容易生成成环反应,形成梯形聚合物。此外,PAN纤维可以大规模工业化生产,是理想的碳纤维前驱体。事实证明,PAN基碳纤维在高强和高强高模碳纤维品种方面均具有优良的表现。

在PAN基碳纤维制造过程中,其生产工艺流程长,工艺路线复杂,工艺流程大致如图2所示,不同的生产企业可能会根据自身生产工艺特点进行调整。在PAN基碳纤维制备过程中,生产过程中的每一个步骤带来的缺陷均将遗传到下一步并直至到最终的碳纤维中,并影响碳纤维的性能。因此,需要对整个工艺流程进行综合考虑,结合生产装备的具体情况,确定合适的工艺参数。

## 1 PAN聚合研究进展

PAN基碳纤维原丝主要成分为PAN均聚物或共聚

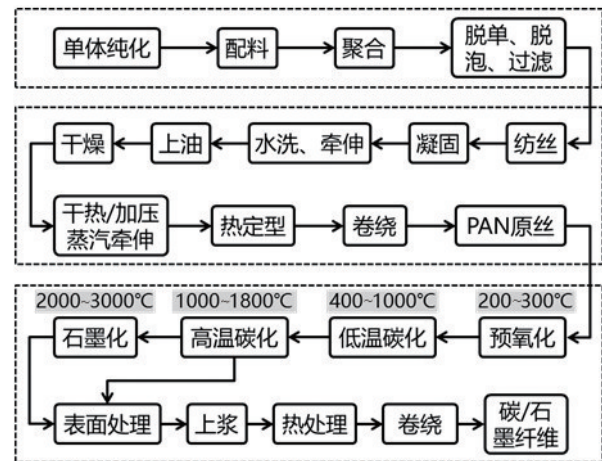


图2 PAN基碳纤维的制备流程示意

Fig. 2 Scheme of the production procedures of PAN based carbon fibers

物。但是,由于PAN均聚物在预氧化初始阶段温度较高,且会集中放热,从而导致预氧化过程工艺难于控制。此外,集中放热会导致原丝中PAN分子链的断裂,并形成大孔缺陷结构,影响生产工艺稳定性和碳纤维质量<sup>[20-23]</sup>。在实际生产中,通常将丙烯腈与一些共聚单体进行共聚,可以有效地控制预氧化过程中的放热反应。常用的共聚单体有衣康酸(IA)和丙烯酸酯等,共聚单体的总含量一般在5%左右。对于制备PAN基碳纤维而言,所采用的共聚单体大多为丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸(MAA)和衣康酸。

丙烯酸酯等中性共聚单体具有增塑作用,提高PAN的溶解性并改善溶液的流变性能,使其具备可纺性,同时改善预氧化过程中氧气向原丝中的渗透<sup>[24-25]</sup>。而衣康酸等含羧基共聚单体的存在可以改善PAN原丝凝固过程中凝固介质向纤维内部的渗透性,改善PAN原丝凝固过程,提高凝固均匀性。此外,羧基团影响PAN原丝的预氧化难易程度、放热性能和碳产率。研究证明,衣康酸和甲基丙烯酸是最有效的羧酸类共聚单体<sup>[25-26]</sup>。需要指出的是,共聚单体的存在也会影响PAN基碳纤维制备过程中的成环过程,从而影响碳纤维的结构和性能。因此,用于制备碳纤维的PAN树脂中共聚单体含量通常<5%。除了含量之外,共聚单体在PAN分子链上的序列分布对原丝结构均匀性、预氧化工艺稳定性乃至最终碳纤维的性能均会产生重要影响。因此,需要根据共聚单体特点,结合工艺过程控制以及聚合物设备的调整,实现共聚单体在PAN分子

链上尽可能均匀分布,为制备高性能碳纤维奠定至关重要的物质基础。

共聚单体在分子链上的分布对于制备高性能PAN基碳纤维至关重要。常规共聚单体如衣康酸、丙烯酸酯等与丙烯腈共聚时,其竞聚率与丙烯腈差别较大,导致PAN分子链中共聚单体分布不均匀。中国科学院长春应用化学研究所研究课题组设计了系列 $\beta$ -衣康酸酯,所合成的丙烯腈二元共聚物分子量可控、分子量分布较窄、链结构均匀,有望应用于高性能PAN基碳纤维原丝纺丝溶液制备<sup>[27]</sup>。同时, $\beta$ -衣康酸酯兼具有丙烯酸酯和衣康酸的特性,与丙烯腈的二元共聚物可以同时有效降低纺丝溶液黏度,改善溶液可纺性,促进预氧化

过程的气体双扩散,抑制皮芯结构,改善预氧化过程的可控性。

PAN纺丝溶液的流变性能已有众多报道。PAN纺丝溶液中的微凝胶一直是困扰生产技术人员和相关研究人员的重大问题。研究发现<sup>[28]</sup>,微凝胶对PAN溶液的动态和拉伸流变性能均有较大的影响。微凝胶含量增加,溶液的零切黏度 $\eta_0$ 增大(图3<sup>[28]</sup>)。这是因为微凝胶在溶液中起物理交联点的作用,这种弱相互作用使得微凝胶、线性PAN与溶剂这一体系形成一个瞬态网络结构。而凝胶含量的增大,溶液的松弛时间减小,溶液的拉伸强度和可纺性降低。

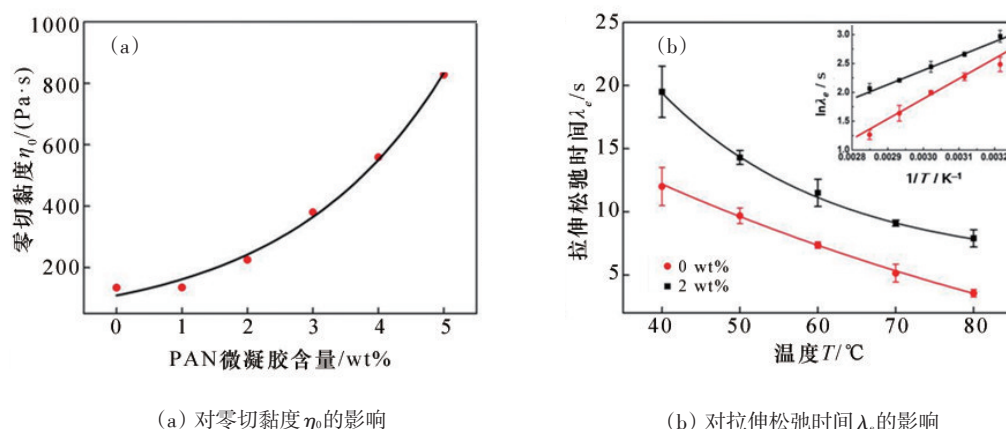


图3 微凝胶含量对PAN/DMSO溶液的零切黏度 $\eta_0$ 和拉伸松弛时间 $\lambda_e$ 的影响

Fig. 3 Influence of the content of microgels on the zero shear viscosity  $\eta_0$  and strength relaxation time  $\lambda_e$ .

PAN基碳纤维原丝的制备主要有DMSO溶液聚合一步法和PAN水相沉淀聚合-DMAc溶液纺丝两步法。前者为中国大部分碳纤维生产厂家所采用,而后者主要由吉林化纤集团生产PAN碳纤维原丝所采用。在中国广泛采用的DMSO溶液聚合一步法制备PAN基碳纤维原丝工艺流程中,聚合方式有连续法和间歇法2种聚合工艺,对规模工业化生产而言,连续聚合工艺无疑更加有利于生产工艺控制和产品质量稳定性。根据自由基聚合根本原理,结合聚合工艺设计,形成了PAN连续均匀聚合工艺技术。该聚合工艺的特点是采用传统的丙烯腈、丙烯酸酯和衣康酸三元共聚,所得到的丙烯腈共聚物链结构均匀,有效地防止聚合过程中的凝胶化过程,PAN分子量可控。该工艺连续,符合工业化生产特点和要求,所制备的纺丝原液稳定性,保证了碳纤维生产过程中的凝固、牵伸、预氧化和碳化等工艺过程的稳定,为制备高性能碳纤维原丝奠定了基础。

## 2 PAN基碳纤维原丝的成形研究

当前中国PAN基碳纤维原丝制备多采用湿法纺丝或干湿法纺丝工艺。纤维成形过程中溶剂和凝固剂的双扩散过程决定PAN原丝中的缺陷和皮芯结构的形成。对PAN原丝成形过程相分离的讨论,通常采用经典的聚合物(P)—溶剂(S)—凝固剂(N)三元相图进行探讨(图4)。为了获得结构均匀的PAN原丝,在PAN纺丝溶液经喷丝板挤出的过程中,通常通过控制凝固浴温度及其凝固浴中溶剂和凝固剂的比例,将凝固路线控制在区域③。该区域中,随着双扩散的进行,丝条中的聚合物浓度不断增大,到达两相区时,发生相分离而固化。此区域的凝固条件得到的初生纤维的结构要比处于区域②所得到初生纤维的结构要均匀。需要指出的是,凝固路径是否与图4中的双节线相交只能说明相分离的热力学可能性,在实际的溶液纺丝过程中,相

分离的动力学过程也起到重要的作用。实际纺丝过程受热力学和动力学双重因素控制。PAN的共聚单体种类及含量、凝固浴溶剂/凝固剂比例和温度均对图4所示的相图和传质速率产生影响。

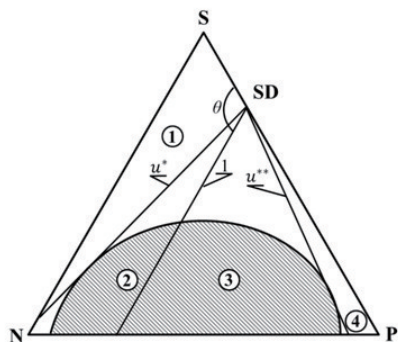


图4 聚合物(P)—溶剂(S)—凝固剂(N)三元相示意图

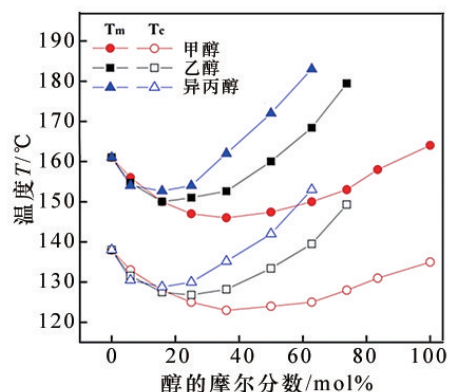
Fig. 4 Scheme of the three phase diagram of polymer, solvent and nonsolvent

在溶液纺丝凝固成形过程中,通常采用控制凝固介质温度以及溶剂的含量进行有效控制。凝固浴的温度控制是通过改变三元体系相图和凝固剂和溶剂的扩散速率而实现凝固过程控制,需要根据具体工业生产体系而定。而控制凝固浴中的溶剂含量要简单的多。控制凝固浴中溶剂含量不会对体系的相平衡产生影响,可以改变双扩散过程的驱动力,进而控制传质过程的动力学。有关湿法纺丝凝固过程的详细论述见参考书<sup>[29]</sup>。

在PAN-DMSO溶液的新凝固体系研究领域,创新性地提出了系列多元醇为第一凝固浴,成功制备了具有致密结构的PAN薄膜<sup>[30]</sup>。相关实验室研究工作应用于PAN原丝的制备,取得了很好的效果。所制备的PAN纤维结构均匀致密,经预氧化碳化后可以得到高性能碳纤维。

通过高压差热量热分析(DSC)研究了丙烯腈和衣康酸单甲酯共聚物(PAN-co-MMI)在醇/水混合物中的结晶和熔融行为<sup>[31]</sup>。结果发现,醇和水的存在均有利于PAN-co-MMI共聚物的结晶温度降低(图5<sup>[31]</sup>)。对于甲醇/水体系,当甲醇的物质的量之比为36%时,共聚物(PAN-MMI)存在最低熔融温度(146℃)和结晶温度(123℃)。而对于乙醇和异丙醇与水的混合溶液来说,最低熔融温度所对应醇的物质的量之比为15%。该研究结果可用于优化PAN原丝的生产工艺。

通过二维小角X射线散射(SAXS)、二维广角X射线衍射(WAXD)等表征手段研究了PAN纤维纺丝过程中纤维内部微结构和晶态结构的演变。结果表明,在



高压差热量热分析DSC测试压力为3 MPa

图5 PAN-co-MMI共聚物在不同醇/水混合物中的熔融温度( $T_m$ )和结晶温度( $T_c$ )

Fig. 5 Melting temperature ( $T_m$ ) and the crystallization temperature of PAN-co-MMI copolymer in alcohol/H<sub>2</sub>O mixture with different ratios

凝固浴初始阶段,纤维内微孔与纤维轴夹角约为20°,随水洗牵伸的进行,微孔沿纤维轴平行取向,微孔长径比逐渐增大,PAN晶核逐渐长大。经干燥致密化后,微孔长径比和晶粒尺寸急剧增大,而且畸变的晶体结构得到完善出现(110)晶面的衍射峰。这说明干燥致密化过程中,PAN纤维内部微结构和晶体结构均发生显著的变化<sup>[31]</sup>。

### 3 PAN预氧化和碳化过程

PAN的预氧化过程包括复杂的物理和化学变化,主要包含PAN分子链上的侧基—C≡N环化交联过程,PAN分子链由原来的线形结构转变成梯形结构<sup>[32-34]</sup>。为了获得理想的碳纤维,保证PAN原丝在预氧化过程中形成合适的环化结构是最基本的因素<sup>[35]</sup>。通过优化预氧化条件可制备高强度和高模量碳纤维已成为共识。同时,PAN纤维的预氧化过程也是碳纤维制备过程能耗最高、费用最多、花费时间最长的一个工艺过程<sup>[36]</sup>。PAN预氧化过程中的化学反应机理总结于图6。图6(a)为环化和脱氢机理,应用于低温稳定化过程<sup>[34,37]</sup>。Schurz等<sup>[38]</sup>提出了偶氮甲碱交联机理(图6(b))。考虑预氧化过程中氧气的作用,Standage等<sup>[39]</sup>提出了图6(c)所示的氧化结构,Watt等<sup>[22]</sup>提出了梯形结构(图6(d)),Friedlander等<sup>[40]</sup>提出了硝酮结构(图6(e))。其他含氧原子的结构如图6(f)~(h)所示。

在PAN分子链中,由于相邻氰基之间的排斥力作

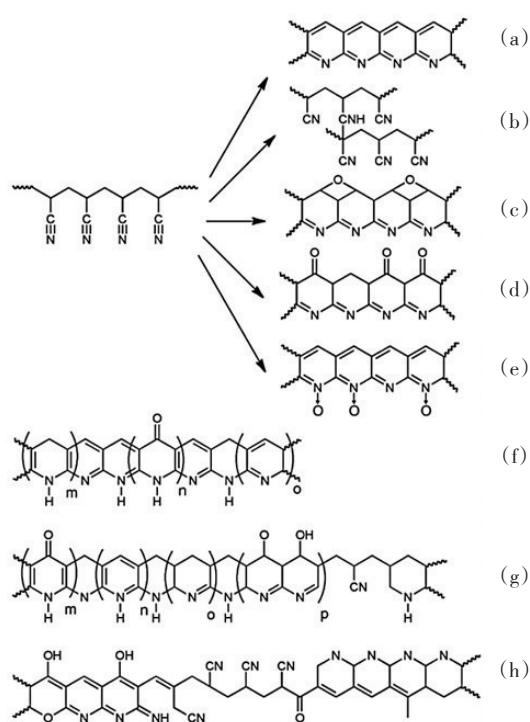
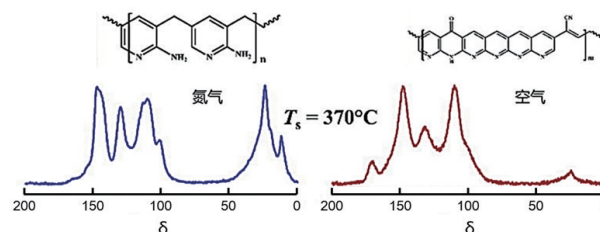


图6 PAN的氧化反应

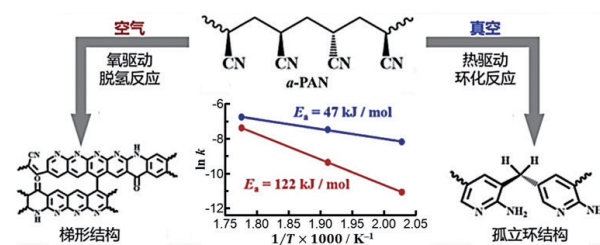
Fig. 6 Oxidation of PAN

用, PAN分子链无法形成伸直链构象, 而是以近螺旋链构象存在<sup>[41]</sup>。从立体构象而言, PAN分子间的环化反应应该比分子内的环化反应更加容易。但是, 研究表明, 由于PAN分子链上相邻氰基之间的相互吸引, 且PAN分子链的构象介于螺旋链和平面锯齿链构象之间, 在预氧化过程中, 特别是在预氧化早期, PAN的环化反应以分子内环化反应为主<sup>[42]</sup>。Gupta等<sup>[43-44]</sup>的研究结果发现, 在PAN共聚物的氧化过程中, 在预氧化初期(温度低于300℃), 分子内的环化反应在棒状螺旋富集区发生; 在更高的温度和(或)有氧的状态下, PAN分子间发生交联反应。最近, Liu等<sup>[45-46]</sup>采用<sup>13</sup>C同位素标记的无规PAN, 通过固体核磁研究了PAN在空气、真空和氮气条件下进行热处理时PAN的环化过程, 主要结果见图7<sup>[45-46]</sup>。结果表明, 在氮气中, PAN的稳定化过程由环化反应引发, 最终得到孤立的芳环结构, 其稳定化指数(stabilization index, SI)随稳定化温度的升高而升高, 在450℃时达到0.66。在空气中, PAN的稳定化通过脱氢反应引发, 最终得到梯形结构, 其SI在370℃时达到0.87, 继续升高温度SI不再增加。在空气中稳定化最终得到的结构中, 平均6个芳环组成的梯形结构含有1个多烯结构(图7(a))。空气和真空中进行热处理的结果表明, 在空气中220~290℃下进行处理时, PAN形成交

联的梯形芳环结构, 并含有氧化六元环和多烯组分, 其中梯形芳环结构占约82%, 氧化六元环和多烯组分占约18%。在同样条件下真空中进行热处理时, PAN热裂解为由烷烃链连接的芳环结构齐聚物。实验结果还表明, 氧驱动的热脱氢过程决定了PAN热处理的最终化学结构。与在真空条件下进行的热处理过程相比, 在氧气的存在下, 热脱氢过程诱导期短, 反应速率慢, 反应均匀, 反应活化能高<sup>[46]</sup>。Wang等<sup>[47]</sup>合成了系列<sup>13</sup>C同位素标记的PAN, 在氩气氛围中250~350℃下进行热处理, 通过固体核磁发现反应过程是先进行环化, 后芳构化, PAN没有形成梯形结构。上述结果进一步证实了氧气在PAN纤维预氧化过程中的重要作用。



(a) 氮气和空气中



(b) 空气和真空中

图7 PAN进行热处理时的化学变化机理

Fig. 7 Mechanism of the chemical reaction during the heat treatment

需要指出的是, 在PAN纤维制备过程中, 无论是采用何种纺丝方法, 得到的PAN纤维的皮层和芯层在结构上均有很大差异, 且很难避免。一般而言, PAN纤维皮层的结构较为致密且分子链取向度高, 而纤维芯层则分子链取向度较低。在预氧化过程中, 可能导致预氧化过程沿纤维截面更加不均匀, 形成明显的皮芯结构(图8)。在Watt等<sup>[22]</sup>最初关于PAN纤维预氧化的研究中, 就发现了PAN纤维在预氧化过程中皮芯结构的存在, 并提出了PAN的环化反应是氧化反应的前提的观点。纤维表面环化结构的氧化反应阻碍了氧气向纤维芯层的扩散, 并最终导致在预氧化结构中的不均匀

性。图8为预氧化过程中PAN原丝皮芯结构随预处理时间变化情况<sup>[48]</sup>。本研究组采用动态纳米力学成像系统实现了对PAN基纤维在预氧化、碳化过程中皮芯结构的量化表征有助于纤维结构与工艺之间相关性的建立<sup>[49]</sup>。

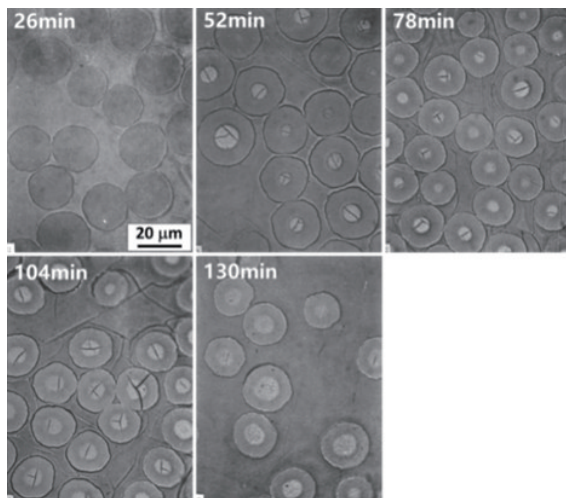
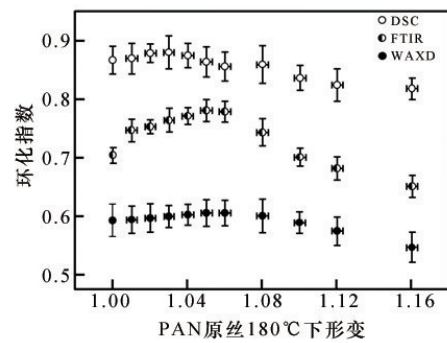


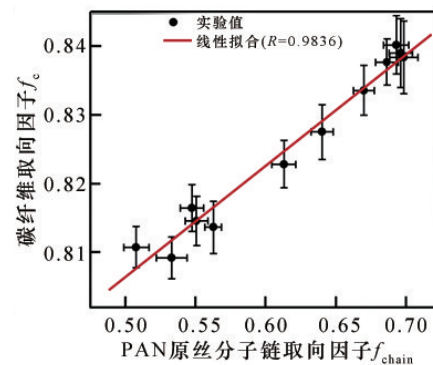
图8 PAN纤维在270℃下热处理皮芯结构随时间变化  
Fig. 8 Change of the core-shell structure of PAN during the heat treatment at 270℃

北京化工大学Lian等<sup>[50]</sup>系统研究了PAN原丝高温预牵伸对其预氧化过程和碳纤维性能的影响。结果发现,将PAN纤维在180℃下进行牵伸,可以有效地提高PAN原丝中的晶区和非晶区取向。PAN原丝的取向变化对预氧化过程有显著影响,PAN原丝环化指数在其形变 $\lambda < 1.04$ 时随形变增大而增加;当PAN原丝形变 $\lambda > 1.06$ 时,随形变增大而降低(图9(a))。PAN原丝结构研究表明,当PAN原丝形变 $\lambda < 1.08$ 时,PAN原丝中的准晶与无定型区的PAN分子链纤维轴取向,原丝中PAN分子链排列比较规整。而在预氧化时,规整排列的PAN分子链有利于克服体系中氢键、位阻和排斥作用,有利于环化反应进行。但是更高的形变导致分子链的滑移,无法形成有效的分子链取向,且导致分子链上羰基间距的变化,不利于预氧化过程中的成环反应,导致环化指数降低(图9(a))。而PAN原丝中分子链的取向对碳纤维取向结构有明显影响,基本呈线性关系(图9(b))。而碳纤维的取向结构与其强度和模量密切相关,当PAN原丝的形变 $\lambda$ 为1.06~1.08时,最终得到的碳纤维的强度提高约21%,模量提高约7%<sup>[50]</sup>。

碳化过程最高温度对碳纤维的性能有重要影响,通常而言,PAN基碳纤维的强度随碳化时最高温度提



(a) 180℃时的形变对预氧化环化指数的影响



(b) 分子链取向与碳纤维取向的相关性

图9 PAN原丝180℃时的形变对预氧化环化指数的影响及分子链取向与碳纤维取向的相关性  
Fig. 9 Influence of stretching ratio at 180℃ on the cyclization index and the correlation of the orientation between PAN precursor fibers and carbon fibers

高而增大,到1500℃左右时达到最大,随后所制备的碳纤维的强度随碳化时最高温度的升高而下降,在1800℃后随碳化最高温度的升高略微升高(图10(a)<sup>[51]</sup>)。而碳纤维的模量随碳化最高温度的升高而增大(图10(b)<sup>[51]</sup>)。因此在制备碳纤维过程中,要根据最终目标产品的性能要求,确定合适的碳化温度。在制备高强型碳纤维时,碳化最高温度要控制在约1500℃。需要指出的是,PAN原丝中的化学组成及预氧丝的含氧量对PAN基碳纤维碳化最高温度曲线有所影响,通常使最高强度所对应的碳化最高温度降低。而为了获得高模型PAN基碳纤维,需要提高碳化温度。

本研究组系统研究了高性能PAN基碳纤维结构与性能的相关性。碳纤维结晶结构研究表明,碳纤维中石墨结构的(002)晶面的晶面间距 $d_{002}$ 随碳纤维强度的增大而增大,晶粒尺寸 $L_{002}$ 则随碳纤维强度的增加而线性减小(图11(a))。石墨结构的(002)晶面的晶面间距 $d_{002}$ 随碳纤维模量增大而减小,晶粒尺寸 $L_{002}$ 则随碳

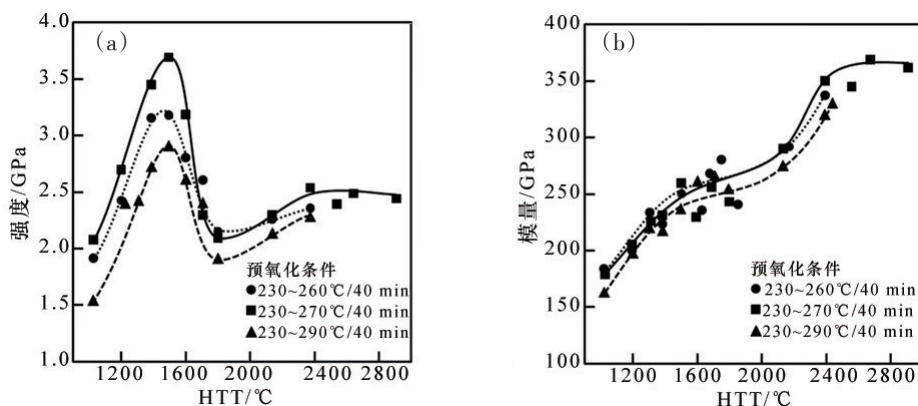
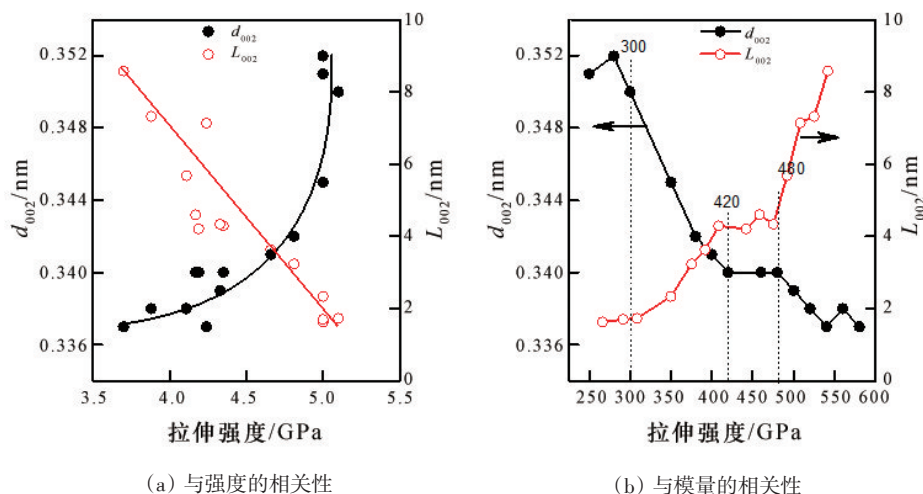


图10 碳化最高温度(HTT)对PAN基碳纤维强度和模量的影响

Fig. 10 The influence of the highest temperature for carbonization on the tensile strength and the modulus of the PAN based carbon fibers



(a) 与强度的相关性

(b) 与模量的相关性

图11 碳纤维(002)晶面面间距 $d_{002}$ 和晶粒尺寸 $L_{002}$ 与(a)强度和(b)模量的相关性Fig. 11 The interlayer spacing ( $d_{002}$ ) and the crystallite size ( $L_{002}$ ) as a function of (a) tensile strength and (b) Young's modulus of the carbon fibers.

纤维模量增大而增大(图11(b))。需要指出的是,相关晶面面间距 $d_{002}$ 和 $L_{002}$ 随模量的变化呈台阶趋势。当碳纤维的模量低于300 GPa时, $d_{002}$ 和 $L_{002}$ 分别保持在约0.35 nm和1.7 nm。碳纤维模量在300~420 GPa时, $d_{002}$ 随碳纤维模量增大而减小, $L_{002}$ 则随碳纤维模量增大而增大。模量在420~480 GPa范围内, $d_{002}$ 和 $L_{002}$ 随之出现又一个台阶。碳纤维模量继续增大, $d_{002}$ 随之减小,而 $L_{002}$ 则随之增大。总体而言,碳纤维模量由250 GPa增加到580 GPa, $d_{002}$ 由0.350 nm减小到0.337 nm,而 $L_{002}$ 由1.7 nm增大到8.6 nm。这一结果表明,碳纤维的模量增大主要来源于石墨晶体的重新排列,而强度的提高主要来源于碳纤维中石墨晶体中石墨片之间的连接。

通过对石墨晶体(002)晶面进行方位角扫描,可以

得到碳纤维中石墨晶体的取向角 $Z$ (图12),结果表明,PAN基碳纤维中的石墨晶体 $Z$ 随碳纤维强度增大而增大,而随碳纤维模量的增大而减小。结果表明,在制备高模型PAN基碳纤维时,碳纤维中石墨晶体的取向角 $Z$ 要尽量小,即石墨晶体沿纤维轴向排列规整。而制备高强型PAN基碳纤维时,纤维中的石墨晶体取向度需要控制在一定的水平,石墨晶体之间需要有一些链接,纤维中石墨晶体的取向角 $Z$ 相对较大。

在PAN基碳纤维中,微缺陷在原丝制备和后续预氧化、碳化和石墨化过程中均会产生,不可避免。图13为碳纤维微缺陷的取向角 $B_{eq}$ 和平均长度 $L$ 对碳纤维的强度和模量作图。结果表明,微缺陷的取向角 $B_{eq}$ 和平均长度 $L$ 随着碳纤维模量的增大先增大后减小。碳纤

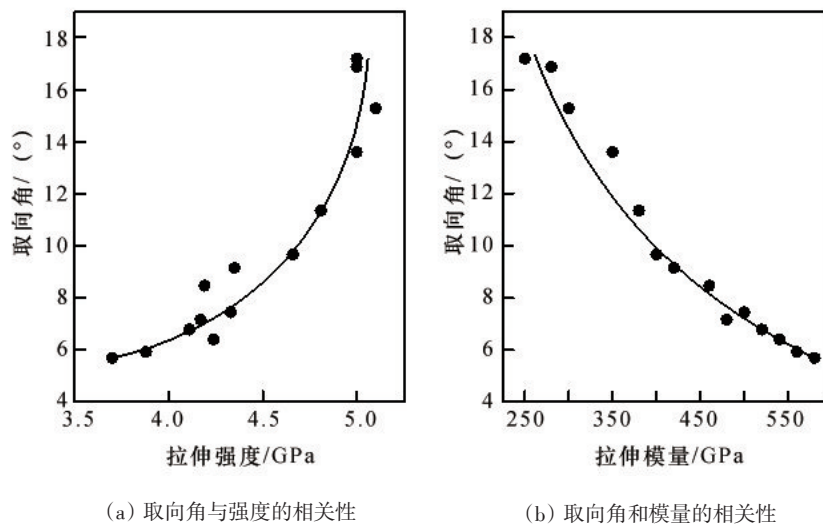


图 12 PAN 基碳纤维的取向角与其强度及模量的相关性

Fig. 12 The orientation parameter of (002) of the graphite crystallites in the carbon fibers as a function of (a) tensile strength and (b) modulus of the carbon fibers

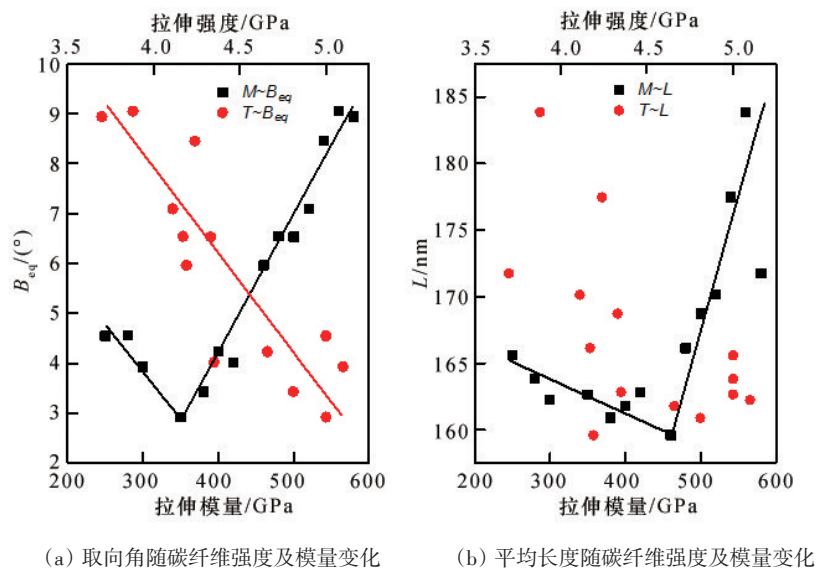


图 13 微缺陷取向角  $B_{eq}$  和平均长度  $L$  与其碳纤维强度 ( $T$ ) 和模量 ( $M$ ) 相关性

Fig. 13 The orientation angle  $B_{eq}$  and average length  $L$  of the microvoids in the carbon fibers as a function of the tensile strength ( $T$ ) and modulus ( $M$ )

维的模量从 250 GPa 到 350 GPa, 微缺陷的平均长度  $L$  降低约 1.8%, 而微缺陷取向角  $B_{eq}$  则降低约 36%, 表明微缺陷对纤维轴向的取向度增大。在碳纤维的制备过程中, 微缺陷发生塑性形变并融合, 对提高模量有利。而当碳纤维的模量由 350 GPa 增大到 460 GPa, 微缺陷取向角  $B_{eq}$  随之增大, 而微缺陷的平均长度  $L$  没有明显的变化。可能是由于微缺陷融合的原因, 而应力集中在微缺陷上使碳纤维强度降低。碳纤维模量从 480 GPa 增大到 580 GPa, 微缺陷长度  $L$  和取向角均大幅度增

大。但是, 碳纤维的机械性能与碳纤维中的微缺陷融合和形状之间的关系迄今仍然不是十分清楚。

## 4 结论

经过近半个世纪的努力, 中国 PAN 基碳纤维基础研究和产业领域取得了长足的进步, 尤其在 21 世纪初启动的国家高技术研究发展计划(863 计划)支持下, 中国碳纤维产业经历了从无到有、从有到优的阶段, 部分

高性能 PAN 基碳纤维生产技术已经逐渐接近于日本东丽等国际技术领先企业水平,基本上可以满足国防军工领域对高性能碳纤维的需求。

需要指出的是,当前中国高性能纤维领域仍然存在注重工艺技术开发,忽视基础问题研究;注重纤维性能指标,忽略应用性能评价等问题。所生产的 PAN 基碳纤维产品基本上还处于模仿日本东丽公司产品的阶段,与国际先进水平存在一定的差距,缺乏自己产品系列体系和规范标准。此外,各个碳纤维生产企业仍然处于低水平重复阶段,规模相对较小,生产成本较高,缺乏全面的国际竞争力。为了提高国产高性能 PAN 基碳纤维的竞争力,仍然需要重视 PAN 基碳纤维领域的基础研究和应用基础研究工作,并与工业技术和应用相结合,提高中国碳纤维技术水平和自主创新能力。在碳纤维生产成本控制、工艺流程优化、碳纤维品种系列化、高效低成本化等方面付出更多的努力。

### 参考文献(References)

- [1] Liang H W, Liu J W, Qian H S, et al. Multiplex templating process in one-dimensional nanoscale: Controllable synthesis, macroscopic assemblies, and applications[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(7): 1450–1461.
- [2] Liang H W, Guan Q F, Chen L F, et al. Macroscopic-scale template synthesis of robust carbonaceous nanofiber hydrogels and aerogels and their applications[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51(21): 5101–5105.
- [3] Chen L F, Huang Z H, Liang H W, et al. Flexible all-solid-state high-power supercapacitor fabricated with nitrogen-doped carbon nanofiber electrode material derived from bacterial cellulose[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(11): 3331–3338.
- [4] Liang H W, Guan Q F, Zhu Z, et al. Highly conductive and stretchable conductors fabricated from bacterial cellulose[J]. *Npg Asia Materials*, 2012, 4(6): e19.
- [5] Chen L F, Zhang X D, Liang H W, et al. Synthesis of nitrogen-doped porous carbon nanofibers as an efficient electrode material for supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8): 7092–7102.
- [6] Liang H W, Cao X, Zhang W J, et al. Robust and highly efficient free-standing carbonaceous nanofiber membranes for water purification[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(20): 3851–3858.
- [7] Chen P, Liang H W, Lü X H, et al. Carbonaceous nanofiber membrane functionalized by beta-cyclodextrins for molecular filtration[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(7): 5928–5935.
- [8] Liang H W, Zhang W J, Ma Y N, et al. Highly active carbonaceous nanofibers: A versatile scaffold for constructing multifunctional free-standing membranes[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(10): 8148–8161.
- [9] Liang H W, Wang L, Chen P Y, et al. Carbonaceous nanofiber membranes for selective filtration and separation of nanoparticles[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(42): 4691–4695.
- [10] Wu Z Y, Li C, Liang H W, et al. Ultralight, flexible, and fire-resistant carbon nanofiber aerogels from bacterial cellulose[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52(10): 2925–2929.
- [11] Chen L F, Huang Z H, Liang H W, et al. Bacterial-cellulose-derived carbon nanofiber@MnO<sub>2</sub> and nitrogen-doped carbon nanofiber electrode materials: An asymmetric supercapacitor with high energy and power density[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(34): 4746–4752.
- [12] Frank E, Steudle L M, Ingildeev D, et al. Carbon fibers: Precursor systems, processing, structure, and properties[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(21): 5262–5298.
- [13] Li Q, Xie S X, Serem W K, et al. Quality carbon fibers from fractionated lignin[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(7): 1628–1634.
- [14] Li Q, Ragauskas A J, Yuan J S. Lignin carbon fiber: The path for quality[J]. *Tappi Journal*, 2017, 16(3): 107–108.
- [15] Steudle L M, Frank E, Ota A, et al. Carbon fibers prepared from melt spun peracylated softwood lignin: An integrated approach[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2017, 302(4): 1700195.
- [16] Barton B E, Behr M J, Patton J T, et al. High-modulus low-cost carbon fibers from polyethylene enabled by boron catalyzed graphitization[J]. *Small*, 2017, 13(36): 1701926.
- [17] Behr M J, Landes B G, Barton B E, et al. Structure-property model for polyethylene-derived carbon fiber[J]. *Carbon*, 2016, 107: 525–535.
- [18] Kim K W, Lee H M, An J H, et al. Effects of cross-linking methods for polyethylene-based carbon fibers: Review[J]. *Carbon Letters*, 2015, 16(3): 147–170.
- [19] Younker J M, Saito T, Hunt M A, et al. Pyrolysis pathways of sulfonated polyethylene, an alternative carbon fiber precursor [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(16): 6130–6141.
- [20] Dalton S, Heatley F, Budd P M. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres[J]. *Polymer*, 1999, 40(20): 5531–5543.
- [21] Ouyang Q, Cheng L, Wang H J, et al. Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(8): 1415–1421.

- [22] Watt W, Johnson W. Mechanism of oxidization of polyacrylonitrile fibers[J]. *Nature*, 1975, 257(5523): 210–212.
- [23] Nunna S, Naebe M, Hameed N, et al. Evolution of radial heterogeneity in polyacrylonitrile fibres during thermal stabilization: An overview[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 136: 20–30.
- [24] Grassie N, McGuchan R. Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymer—VIII. Copolymers of acrylonitrile with vinylacetate, vinyl formate, acrolein and methyl vinyl ketone[J]. *European Polymer Journal*, 1973, 9(2): 113–124.
- [25] Grassie N, McGuchan R. Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers—II Effect of sample preparation on thermal behaviour of polyacrylonitrile[J]. *European Polymer Journal*, 1971, 7(8): 1091–1104.
- [26] Grassie N, McGuchan R. Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers—VI. Acrylonitrile copolymers containing carboxylic-acid and amide structures[J]. *European Polymer Journal*, 1972; 8(2): 257–269.
- [27] 李悦生, 李百祥, 张贵宝, 等. 一种链结构均匀的丙烯腈二元共聚物纺丝液及制备方法: CN101413153A[P]. 2009–04–22.  
Li Yuesheng, Li Baixiang, Zhang Guibao, et al. Acrylonitrile biopolymer spinning fluid having homogeneous chain structure and preparation thereof: CN101413153A[P]. 2009–04–22.
- [28] Liu X F, Zhu C Z, Dong H X, et al. Effect of microgel content on the shear and extensional rheology of polyacrylonitrile solution[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2015, 293(2): 587–596.
- [29] 徐坚, 刘瑞刚. 高性能纤维基本科学原理[M]. 北京: 国防工业出版社, 2018.  
Xu Jian, Liu Ruigang. *Fundamentals of high performance fibers*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2018.
- [30] 余晓兰. 聚丙烯腈基材料的制备、表征及应用[D]. 北京: 中国科学院化学研究所, 2011.  
Yu Xiaolan. *The preparation, characterization, and applications of polyacrylonitrile based materials*[D]. Beijing: Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2011.
- [31] 刘小芳. 聚丙烯腈溶胶-凝胶转变及其纤维结构演变的研究[D]. 北京: 中国科学院化学研究所, 2014.  
Liu Xiaofang. *Researches on the sol-gel transition of polyacrylonitrile solution and the structure formation and development of polyacrylonitrile fibers*[D]. Beijing: Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [32] Marinesco S, Carew T J. Improved electrochemical detection of biogenic amines in *Aplysia* using base-hydrolyzed cellulose-coated carbon fiber microelectrodes[J]. *Journal of Neuroscience Methods*, 2002, 117(1): 87–97.
- [33] Ko T H. Influence of continuous stabilization on the physical properties and microstructure of PAN-based carbon-fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(7): 1949–1957.
- [34] Huang X S. Fabrication and properties of carbon fibers[J]. *Materials*, 2009, 2(4): 2369–2403.
- [35] Sedghi A, Farsani R E, Shokuhfar A. The effect of commercial polyacrylonitrile fibers characterizations on the produced carbon fibers properties[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 198(1/2/3): 60–67.
- [36] Dunham M G, Edie D D. Model of stabilization for PAN-based carbon-fiber precursor bundles[J]. *Carbon*, 1992, 30(3): 435–450.
- [37] Houtz R C. "Orlon" acrylic fiber: Chemistry and properties[J]. *Textile Research Journal*, 1950, 20(11): 786–801.
- [38] Schurz J. Discoloration effects in acrylonitrile polymers[J]. *Journal of Polymer Science*, 1958, 28(117): 438–439.
- [39] Standage A E, Matkowsky R D. Thermal oxidation of polyacrylonitrile[J]. *European Polymer Journal*, 1971, 7(7): 775–783.
- [40] Friedlander H N, Peebles L H, Brandrup J, et al. On the chromophore of polyacrylonitrile. VI. Mechanism of color formation in polyacrylonitrile[J]. *Macromolecules*, 1968, 1(1): 79–86.
- [41] Henrici-Olivé G, Olivé S. Molecular interactions and macroscopic properties of polyacrylonitrile and model substances [M]//Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1979: 123–152.
- [42] Ganster J, Fink H P, Zenke I. Chain conformation of polyacrylonitrile—A comparison of model scattering and radial-distribution functions with experimental wide-angle X-ray-scattering results[J]. *Polymer*, 1991; 32(9): 1566–1573.
- [43] Gupta A, Harrison I R. New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers: II[J]. *Carbon*, 1997, 35(6): 809–818.
- [44] Gupta A, Harrison I R. New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers[J]. *Carbon*, 1996, 34(11): 1427–1445.
- [45] Liu X R, Chen W, Hong Y L, et al. Stabilization of atactic-polyacrylonitrile under Nitrogen and air as studied by solid-state NMR[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(15): 5300–5309.
- [46] Liu X R, Makita Y, Hong Y L, et al. Chemical reactions and their kinetics of atactic-polyacrylonitrile as revealed by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(1): 244–253.
- [47] Wang Y S, Xu L H, Wang M Z, et al. Structural identification of polyacrylonitrile during thermal treatment by selective  $^{13}\text{C}$  labeling and solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(12): 3901–3908.
- [48] Layden G K. Retrograde core formation during oxidation of polyacrylonitrile filaments[J]. *Carbon*, 1972, 10(1): 59–60.
- [49] Liu X F, Zhu C Z, Guo J, et al. Nanoscale dynamic mechani-

- cal imaging of the skin-core difference: From PAN precursors to carbon fibers[J]. *Materials Letters*, 2014, 128: 417-420.
- [50] Lian F, Liu J, Ma Z K, et al. Stretching-induced deformation of polyacrylonitrile chains both in quasicrystals and in amorphous regions during the in situ thermal modification of fibers prior to oxidative stabilization[J]. *Carbon*, 2012, 50(2): 488-499.
- [51] Fitzer E, Frohs W, Heine M. Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibers and structural characterization of the resulting carbon-fibers[J]. *Carbon*, 1986, 24(4): 387-395.

## Recent progress in high performance PAN based carbon fibers

LIU Ruigang, XU Jian

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences; Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Beijing 100190, China

**Abstract** Recent progresses in the production of high performance polyacrylonitrile (PAN) based carbon fibers are reviewed in this paper, focusing on the polymerization, the production of PAN precursors, the stabilization and carbonization procedures for the production of PAN based carbon fibers. The polymerizing method is the key procedure for the distribution of co-monomers on the PAN line and the homogeneity of the spinning solution. Compared with the bath and semi-continuous polymerizing process, the continuous polymerizing process can produce a homogeneous and stabilizing PAN solution, reducing the formation of PAN microgels, which is beneficial for producing high quality PAN carbon fiber precursors and hereafter the PAN based carbon fibers. The coagulating parameters, as well as the phase separation process of the PAN solutions, determine the formation, the development, and the content of the microvoids in the PAN precursor fibers, which in turn influences the performance of the PAN precursors and thereafter the carbon fibers. The drawing and drying parameters are critical for the optimization of the orientation and the crystallization, as well as the quality of PAN precursor fibers. The heating rate, the highest temperature, and the tensile strength determine the core-shell structure and the cyclization index, which influences the carbonizing process and the properties of the resultant carbon fibers. The strength and the modulus of the carbon fibers are closely related with the temperature and the strength of the carbonizing procedure. The correlation between the structure and the properties of PAN based carbon fibers remains an issue to be further explored, as well as the technology of the production of high performance carbon fibers in China. The combination of fundamental and applied researches are critically needed.

**Keywords** PAN based carbon fibers; production of carbon fiber precursors; carbon fibers production ●



(责任编辑 王志敏)