

国产高性能聚丙烯腈基碳纤维技术特点及发展趋势

徐樾华, 王宇

北京化工大学, 国家碳纤维工程技术研究中心, 北京 100029

摘要 聚丙烯腈基碳纤维兼具高性能和低比重, 是轻质高强、轻质高模等高端装备轻量化的首选材料, 是高性能纤维的典型代表, 受到世界各国政府、国防与工业领域、科技与产业界的高度关注。从聚丙烯腈碳纤维材料的结构性能特征出发, 介绍了聚丙烯腈基碳纤维制备的工艺流程、结构与性能的相关性; 从高强碳纤维被发明、高强中模碳纤维因需求牵引而研发成功、更高性能碳纤维的不断创新发明, 直至进入新世纪后对高性能低成本化的重视, 阐述了国际聚丙烯腈基碳纤维技术发展的4个关键阶段; 分析了国产碳纤维通过自主创新, 建立以二甲基亚砜为主、包含其他工艺技术的发展历程。从高强和高强中模碳纤维、高模和高模高强碳纤维、低成本大丝束碳纤维的国产化有序发展, 展示了碳纤维国产化技术水平不断提高、碳纤维制备与应用不断融合的现状。最后结合国际技术发展动态和中国碳纤维技术积累基础, 提出了开展颠覆性技术研究的建议, 认为新型聚丙烯腈成纤技术、原材料创新和碳纤维制备过程新型热源技术等值得高度关注。

关键词 聚丙烯腈基碳纤维; 高性能碳纤维制备技术; 国产碳纤维发展历程

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维是高性能纤维的典型代表, 它是一类碳元素质量在90%以上的无机纤维状材料^[1], 属于乱层石墨结构和类石墨结构共存体, 其中碳纤维中石墨结构的堆积大小和取向决定着碳纤维的模量, 也成为影响碳纤维强度的因素之一。碳纤维的体密度仅为1.7~2.1 g/cm³, 拉伸强度一般在3.0~7.0 GPa, 拉伸模量200~680 GPa, 兼具材料的高性能和低比重, 因而比强度、比模量极高, 是当今轻质高强材料领域最优的品种; 碳纤维呈各向异性, 可编织, 设计自由度大, 深加工性能好, 对装备复杂结构的适应性强; 碳纤维材料减震性能优异, 不易起震, 起震后可迅速制震, 表现出优异的震动衰减特性; 碳纤维材料热膨胀系数小, 制

品的尺寸稳定性好, 对环境条件骤变适应性强; 碳纤维属于结构导电性材料, 具有本征的导电导热性, 使用过程中不会出现蓄热和过热现象; 碳纤维主要由碳元素组成, 生物相容性好, 生理适应性强。PAN基碳纤维材料突出的力学性能、优异的综合特性、先进的应用技术, 使其成为引领结构材料革命的典型代表, 是典型的军民两用关键材料^[2-8]。

自1959年日本大阪工业研究所近藤昭男发明了以PAN纤维为原料制取碳纤维的方法^[1], 英国皇家空军研究所的瓦特(Watt)和约翰逊(Johnson)等^[1]在PAN纤维热氧化处理过程中对纤维施加张力, 制得高性能碳纤维以来, PAN基碳纤维技术不断发展, 形成了高强、高

收稿日期: 2018-09-01; 修回日期: 2018-09-26

作者简介: 徐樾华, 教授, 研究方向为聚丙烯腈基碳纤维, 电子信箱: xulh@mail.buct.edu.cn

引用格式: 徐樾华, 王宇. 国产高性能聚丙烯腈基碳纤维技术特点及发展趋势[J]. 科技导报, 2018, 36(19): 43-51; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2018.19.007

强中模、高模和高模高强4个系列、若干规格品种的碳纤维技术与产品体系,成为新材料领域的宠儿、高端装备领域不可或缺的关键材料。

碳纤维的高性能化、高质量化、高效制备、高效应用及装备的智能化保障等将是目前、乃至今后一段时期内碳纤维研制、生产与应用领域所关注的热点。

历经30余年的徘徊和近20年的快速发展,中国高性能PAN基碳纤维制备与应用技术取得了重大突破,研究确立了以二甲基亚砜(DMSO)原丝技术为主体、二甲基乙酰胺和硫氰酸钠原丝技术协同发展的PAN基碳纤维国产化技术体系,初步建立起制备技术研发、工程实践和产业建设的较完整体系,有效缓解了重大工程对国产高性能碳纤维的迫切需求。在纪念师昌绪先生诞辰100周年之际,对碳纤维的技术发展做一总结梳理,以缅怀师老对中国碳纤维发展的贡献。

1 PAN基碳纤维的制备工艺

碳在各种溶剂中不溶解,在惰性气氛中高温下也不熔融,因此碳纤维不可能通过碳的熔融纺丝或溶液纺丝的方法来制造。低分子烃气体和氢气在铁或其他过度金属催化下,经高温热解可以制得碳纤维,但制备条件十分苛刻,纤维长度短,目前尚无法实现连续长纤维的制备。工业用碳纤维只能通过高分子有机纤维的固相碳化制得,PAN基碳纤维就是一类由聚丙烯腈纤维为原料,经过一系列固相化学反应后制得的高性能碳纤维材料。

无论是高强型、高模型还是高模高强型的PAN基碳纤维,其制备工艺主要包括以下步骤:第一,丙烯腈聚合物溶液制备;第二,PAN原丝制备;第三,PAN纤维预氧化即热稳定化;第四,PAN预氧纤维碳化,若制备高模量碳纤维还需经过高温石墨化;第五,表面处理。制备流程如图1所示。

将一定比例的单体、共聚单体进行溶液聚合或水相沉淀聚合制备丙烯腈共聚物溶液(对由沉淀聚合获得的聚合物经溶解制成聚合物溶液),也称为纺丝液。纺丝液通过喷丝板在凝固浴中经过液/固相转化凝固成形,经过水洗去除溶剂,在一定温度下干燥致密化以减少纤维中孔洞,在不同环境下对纤维进行多级牵伸使纤维具备所需要的取向结构,对牵伸后纤维进行热定型以消除纤维内应力,最终制得PAN原丝。

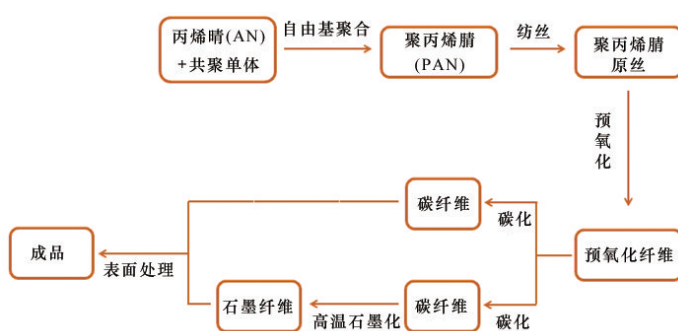


图1 PAN基碳纤维生产流程

Fig. 1 Production process of Polyacrylonitrile-based carbon fiber

PAN具有自结晶性,纺丝凝固过程发生液/固相转变时,纤维状的丙烯腈共聚物即表现出结晶及晶区取向的特征(图2),随着纺丝经历的水洗、牵伸、干燥致密化等工艺过程,其聚集态结构将呈现出相应的变化规律。

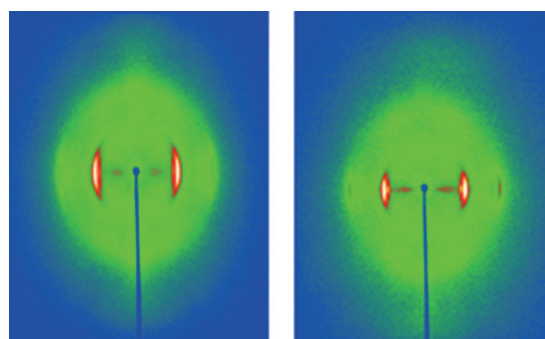
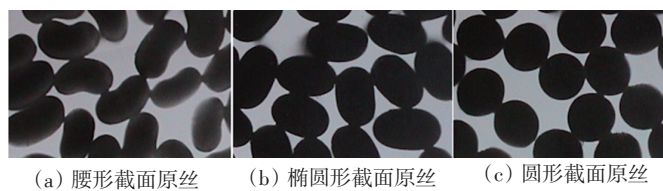


图2 聚丙烯腈原丝的X射线特征衍射

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of Polyacrylonitrile fiber

作为先进复合材料的增强体,碳纤维的形态结构对复合材料的力学性能影响很大,因此纤维表面形貌结构的调控是碳纤维原丝技术的重要部分,通过纺丝液纺丝凝固过程中液/固相转变速率和凝固与挤出法向应力平衡的控制,可以调控纤维的截面形状和表面形貌(图3、图4)^[9],从复合材料综合性能均衡提升的要求出发,掌握制备非腰形截面原丝技术、科学调控纤维表面结构形貌是极其重要的。

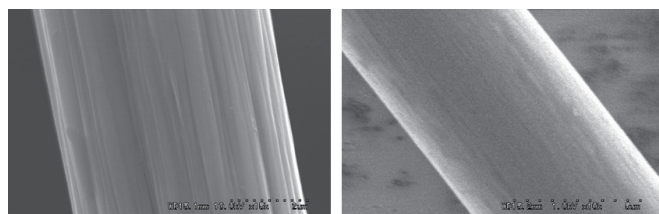
PAN原丝在温度200~300℃的空气气氛中,在适当张力下进行热处理,期间发生一系列物理化学反应,PAN大分子侧氰基的热分解重组,生成具有六元环结构特征为主的环化结构,使纤维中的热塑性线形大分子链转化为非塑性耐热的梯形结构,形成了碳纤维终极结构的雏形,也保证纤维在接下来的碳化等高温处



(a) 腰形截面原丝 (b) 椭圆形截面原丝 (c) 圆形截面原丝

图3 聚丙烯腈原丝横截面形貌

Fig. 3 The cross-section morphology of Polyacrylonitrile fiber



(a) 湿法纺丝工艺 (b) 干法纺丝工艺

图4 聚丙烯腈原丝表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of Polyacrylonitrile fiber

理过程中不会产生熔融和燃烧。

制得的预氧化纤维在惰性气氛保护下进行碳化(300~1600℃)处理。碳化工艺过程一般包括低温碳化(一般在300~800℃)和高温碳化(一般为800~1600℃)两个部分。在低温碳化阶段,伴随大量非碳原子的脱除,发生分子间的重组,形成大的网状结构,纤维内部碳聚集态结构由非晶态向石墨晶态转变,为纤维形成最终的类石墨结构奠定基础。高温碳化过程中非碳元素的裂解速度减缓,碳结构继续重组,最终成为含碳量大于90%的具有乱层石墨结构的纤维材料,即碳纤维材料。

碳纤维石墨化过程是提高碳纤维模量的关键步骤^[10]。在惰性气体(N₂或Ar)保护下,利用2000~3000℃的高温对PAN基碳纤维进一步处理,脱除剩余的非碳元素,同时碳原子在一定张力作用下进行石墨层状结构的排列,由乱层石墨结构逐渐转化为有序的一类石墨结构(图5)。

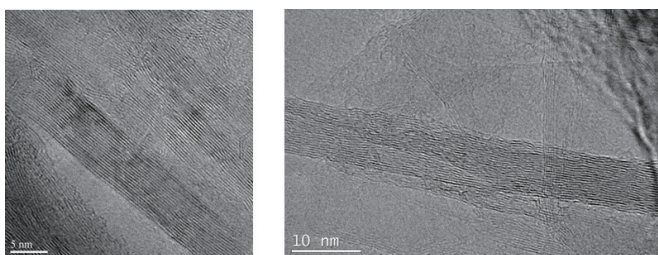
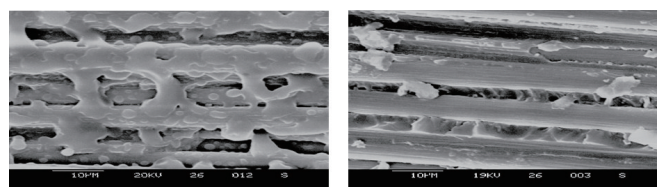


图5 高温处理后碳纤维的内部石墨微晶

Fig. 5 Graphite crystallites of carbon fiber after high temperature treatment

经过高温处理的碳纤维和高模纤维,表面含碳量极高,表面能低,考虑到碳纤维制备复合材料的特殊要求,在该阶段还应关注碳纤维表面结构及其与复合材料基体之间的界面特点,需要进行纤维的表面处理操作。可以通过电化学氧化法、液相氧化法、气相氧化法、等离子体改性法等方法进行纤维表面处理,表面处理过程在纤维表面引入大量含氧活性官能团,从而增加纤维的表面活性,有利于碳纤维与树脂之间形成良好的界面结合,从而提高碳纤维复合材料的综合性能(图6)。



(a) 碳纤维经表面处理

(b) 碳纤维未经表面处理

图6 PAN基碳纤维表面处理对树脂基复合材料界面影响

Fig. 6 Effect of surface treatment of Polyacrylonitrile carbon fiber on interface of resin matrix composites

2 国际PAN基碳纤维技术发展

2.1 PAN基碳纤维的发明

日本大阪工业研究所的近藤昭男,于1959年发现腈纶在经过一系列热氧化处理后其物理化学结构发生了显著的变化,至此发明了以PAN基纤维为原料制取碳纤维的方法,并取得了相关专利^[1]。

虽然近藤昭男发明了用PAN原丝制造碳纤维的方法,但制备过程的工艺条件不够成熟,尚不能得到性能优异的碳纤维。随后英国皇家空军研究所的瓦特(Watt)和约翰逊(Johnson)等^[1]发现在热氧化处理过程中对纤维施加张力才能制得高性能碳纤维,从而牵伸贯穿了氧化和碳化的始终,成为研制碳纤维的重要工艺参数,完善了制备高性能碳纤维的工艺流程,并实现了高性能PAN基碳纤维的工业化生产。

2.2 PAN基碳纤维的发展

制备PAN基碳纤维的主要原材料为石油化工产品——丙烯腈,分子结构为CH₂=CH-CN,丙烯腈由于含有强极性的侧氰基,适合进行阴离子聚合或自由基聚合,考虑到碳纤维制备过程中纤维制备、预氧化过程的放热控制等因素,常添加一定量共聚单体进行共聚合,受制于丙烯腈与共聚单体之间的反应活性匹配,常采

用自由基聚合反应来制备碳纤维用丙烯腈共聚合物,也由于丙烯腈含有强极性的侧氨基,溶液聚合时可选取的聚合物溶剂少,常用的有机溶剂有二甲基亚砩、二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺等3种,常用的无机溶剂有硝酸、硫氰酸钠水溶液和氯化锌水溶液等3种。

PAN基碳纤维制备的核心是原丝制备技术,通过PAN溶液纺丝进行高性能PAN基碳纤维用原丝制备。根据纺丝溶液的制备工艺,可分为一步法工艺和二步法工艺,日本东丽(Toray)、东邦(Toho)和美国氰特(Cytex)公司采用的一步法工艺,而美国赫氏(Hexcel)公司则是二步法工艺的代表企业;根据纺丝液的溶剂属性,可将PAN原丝工艺分成有机溶剂法和无机溶剂法,日本东丽和美国氰特公司是有机溶剂法的典型代表,日本东邦和美国赫氏公司则是无机溶剂法的典型代表;从原丝纺丝工艺,又可分为湿法纺丝工艺和干湿法纺丝工艺,其中日本东丽公司的T700S、T800S和T1000三种牌号、美国赫氏的IM系列碳纤维用原丝采用了干湿法纺丝工艺,东丽公司的其他品种碳纤维以及国际上其他企业均采用了湿法纺丝工艺制备碳纤维原丝。

国际PAN基碳纤维的发展过程大致可以归纳为4个阶段^[11],以日本东丽公司为例,具有以下特点。

1) 第1阶段,在20世纪60年代突破了PAN基碳纤维的连续制备技术路线,为碳纤维从实验室走向工业化奠定了技术基础。

1963年,日本碳公司及东海电极公司用近藤昭男的专利开发PAN基碳纤维。1965年日本碳公司工业化生产普通型PAN基碳纤维成功。1964年英国皇家航空研究中心(RAE)通过在预氧化时施加张力试制出高性能PAN基碳纤维。由考陶尔(Courtaulds)公司、赫氏公司和劳斯莱斯(Rolls-Royce)公司采用RAE的技术进行工业化生产。1969年,日本东丽公司研制出共聚PAN原丝,结合美国联合碳化物公司(Union Carbide)的碳化技术,生产出高强度、高模量碳纤维。

2) 第2阶段,在20世纪70年代,实现了强度为3.0 GPa左右的高强基本型碳纤维工业化规模生产,推动了碳纤维在国防和工业领域的实用化。

1970年日本东丽公司依靠先进的PAN原丝技术,并与美国联合碳化物公司交换碳化技术,开发高性能PAN基碳纤维。1971年东丽公司将高性能PAN基碳纤维产品投放市场(产品牌号为T300)。随后东丽公司的碳纤维技术水平、产品性能、规格品种、产能产量不断

发展,至今仍处于世界领先地位。此后,日本东邦、旭化成、三菱人造丝及住友公司等相继投入PAN基碳纤维的生产行列。如今,东丽公司的PAN基碳纤维无论质量还是产量都居世界前列,代表当今世界最高水平。

3) 第3阶段,20世纪80年代以民用航空的规模化应用为牵引,拉伸强度4.9 GPa的新一代高强型碳纤维制备技术取得突破,并实现工业化。1981年,波音公司提出需要高强度、大伸长的碳纤维,以制造大型客机的一次结构材料。应用户需求,东丽公司1984年研制成功拉伸强度5.49 GPa、拉伸模量294 GPa的T800型高强中模型碳纤维;同时在高强基本型碳纤维的基础上,发展了拉伸模量为390 GPa的M40等基本型高模碳纤维。

4) 第4阶段,在20世纪90年代以超高压气瓶应用为主的需求牵引下,拉伸强度高达6.37 GPa的新一代高强中模碳纤维实现规模化生产,并相继研发出拉伸模量大于450 GPa、拉伸强度4.0 GPa以上的高强高模型碳纤维(产品牌号依次命名为M40J、M55J、M60J和M70J等)。近来,东丽公司已研制出拉伸强度7.0 GPa、拉伸模量324 GPa的T1100型碳纤维。

自2013年开始,为了提高竞争力以及满足更高性能复合材料对碳纤维的要求,国外各公司相继推出更高强度的碳纤维,美国HEXCEL的IM10、东丽的T1100、三菱的MR70、东邦的XMS32,都是拉伸强度约7 GPa、模量约320 GPa的超高强度碳纤维。同时,为适应不断扩展的复合材料应用需求,针对应用细分市场,不断开发差别化产品以降低成本提高竞争力,如东丽的T720、T830等型号以及2017年推出的Z600型号;干湿法纺丝技术与大丝束技术也越来越受到重视,其中50K级别的大丝束高强连续碳纤维产品已实现工业应用。

3 中国PAN基碳纤维技术发展

中国PAN基碳纤维研制始于20世纪60年代中期,经历了长期低水平徘徊、技术转型和快速发展3个阶段^[12-14]。20世纪90年代中国运行着3条PAN原丝技术路线:兰州化纤厂的硫氰酸钠(NaSCN)一步法、吉林石化的硝酸(HNO_3)一步法和陕西榆次化纤厂的二甲基亚砩一步法,但由于原丝核心技术没有掌握,二甲基亚砩法和硫氰酸钠法原丝技术未能实现碳纤维的连续稳定制备,碳纤维的性能水平偏低、质量一致性不高,硝酸法原丝技术成为那个时期军用国产碳纤维的指定技

术。2000年,北京化工大学研发成功基于二甲基亚砩为溶剂的间歇聚合一步法制备聚丙烯腈碳纤维原丝工艺,掌握了纤维表截面结构调控、皮芯结构控制等关键技术,经工程放大研究,国产碳纤维主流技术实现转型升级,碳纤维研制进入有序发展轨道。经15年左右的发展,碳纤维技术研发取得了长足进展,研发的碳纤维品种涉及高强、高强中模、高模和高模高强全系列;更可喜的是,在跟踪研发过程中,根据国内应用需要,创新研发具有自主特色的高强碳纤维新品种,为国产碳纤维研发从跟踪到原始创新进行了有益的探索。

在国家科技与产业政策的支持和应用的有效牵引下,初步建立起以重大工程领域应用为牵引,高校和科研院所为研发主体,多种经济元素参与的国产高性能碳纤维研发、生产和应用体系。形成了以二甲基亚砩原丝技术为主体、二甲基乙酰胺和硫氰酸钠原丝技术并存的国产高性能碳纤维原丝制备技术体系,突破了过去30多年来国产碳纤维性能不稳定、离散度偏高、勾结强度低等顽疾,实现了国产碳纤维在承力和次承力结构件上的应用。

3.1 高强、高强中模碳纤维技术研发

国产PAN基碳纤维技术研发始于20世纪60年代,先后建立了硝酸法、硫氰酸钠法、二甲基亚砩法等多种原丝制备工艺,由于工艺基础薄弱、装备技术落后等原因,制备的碳纤维质量低下、性能稳定性差,国产化技术长期徘徊在低水平状态,特别是二甲基亚砩法技术制备不出具有圆形截面的高性能原丝,这一阶段的国产碳纤维不能作为结构复合材料的增强体使用,主要用于制备功能复合材料。20世纪90年代,北京化工大学曾研发了复合溶剂的原丝制备工艺,也因工程化实施困难等原因而放弃。

1996年开始,在原化学工业部和科技部立项支持下,北京化工大学开展了二甲基亚砩体系制备高强碳纤维原丝技术研究,以间歇溶液聚合、纺丝多道梯度凝固、热水多道洗涤、蒸汽定型等技术为核心的原丝工艺技术研发成功,实现了有机溶剂体系制备具有圆形截面高强碳纤维原丝技术的突破,中国石油吉林石化公司以此为基础开始了工程化技术研究,原有的硝酸法技术被替代,国产PAN基碳纤维制备技术成功实施转型^[15]。

2002年,在以师昌绪先生为代表的材料界前辈强有力推进下,基于二甲基亚砩原丝技术的研发成果,科

技部在国家高技术研究发展计划(863计划)内设立碳纤维技术研究专项,集中支持二甲基亚砩原丝技术为特点的国产碳纤维技术与工程化研发,国家自然科学基金委也适时启动重点基金,支持开展“具有优异力学性能聚丙烯腈碳纤维原丝结构调控与演变机理研究”等关键科学问题研究,支撑国产化技术研发。

2005年国家试点推行碳纤维制备与应用的“一条龙”管理模式,将需求牵引和服务应用的理念融入到碳纤维制备过程,在中国航天科技集团公司703研究所和中国航空工业集团公司沈阳飞机设计研究所(601所)专家团队的强有力推进下,国产碳纤维制备与应用技术高效快速发展,解决了国防重大装备用国产碳纤维材料的“有无”问题,初步实现了关键材料的自主保障。2006年在工程化技术研发取得成功基础上,威海拓展纤维有限公司开始建设中国第一条千吨级碳纤维生产线,2009年建成投产,高强碳纤维实现了研发—工程—产业与应用的国产化全技术链贯通。

2002年,北京化工大学、中国科学院山西煤炭化学研究所和山东大学在国家科技计划支持下,开展了T700级高强碳纤维的技术研发。2006年,北京化工大学实现了湿法纺丝工艺的关键技术突破,形成了具有自主知识产权的新一代高强碳纤维品种的原始创新。同年,中国科学院山西煤炭化学研究所实现了干湿法纺丝工艺的关键技术突破,新一代高强中模碳纤维制备技术通过验收。2013年,由山东威海拓展纤维有限公司和北京化工大学联合承担的新一代高强碳纤维工程化技术研究通过验收和技术鉴定,实现了工程化稳定运行;同年,中简科技股份有限公司也建成了一定的工程化制备能力。2008年,中复神鹰碳纤维有限责任公司自主开展干喷湿法纺丝工艺研究,2015年建成中国首条千吨级T700级碳纤维产业化生产线。

全程缺陷控制是高强碳纤维技术研究的核心理念,国家重点基础研究发展计划(973计划)支持开展了“复杂外场下PAN浓溶液流变—凝固扩散—结晶与取向结构”等关键基础研究,为碳纤维高性能化研究奠定了科学基础。2012年,由北京化工大学承接的T800级高强中模碳纤维技术研究项目通过技术验收,同年,中国科学院山西煤化所研发同类技术也通过项目验收、中国科学院宁波材料技术与工程研究所与北京化工大学合作开展的T800级碳纤维技术研究通过技术鉴定,成为中国第一个T800级碳纤维技术的鉴定成果。T800

级高强中模碳纤维制备技术的研发成功,标志着国产碳纤维技术取得了跨代发展。2016年,中复神鹰碳纤维有限责任公司研发成功干湿法原丝工艺制备T800级碳纤维的百吨级工程化技术。

3.2 高模、高模高强碳纤维技术研发

中国高模量碳纤维研发始于20世纪80年代,在国家科技计划支持下,开展基于高强碳纤维的高模化技术研究,随着国产高强碳纤维工程化技术的不断成熟,高模量碳纤维研究突破了连续石墨化、表面处理和专用上胶剂制备与应用技术后,在北京化工大学形成了规模化制备能力,综合性能与进口产品相当,实现了在航天型号上的应用。

高模高强碳纤维的出现颠覆了人们对传统碳纤维结构性能相关性的认识,纤维中碳结构从乱层石墨特征向类石墨特征转化,碳纤维的性能随之从高强型向高模型转变,传统的高模型碳纤维符合这个结构性能相关性模型。对于要同步体现高模高强特性的碳纤维,建立一种新的结构模型成为研发新型高模高强碳纤维的关键理论基础。

2011年中国科学技术部启动了“超高性能与低成本聚丙烯腈基碳纤维的科学基础及共性问题研究”国家重点基础研究发展计划(973计划)项目,支持北京化工大学开展“超高模量型碳纤维有机-无机转化多重结构调控与性能相关性”研究,围绕影响碳纤维高模高强特性的结构要素,提出了高模高强碳纤维“外刚内强”的结构模型(图7)。

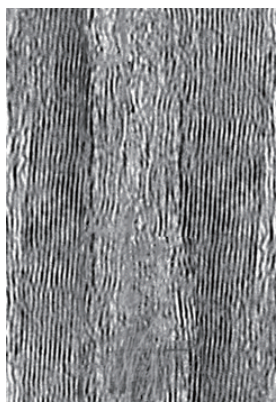


图7 高模高强碳纤维结构模型

Fig. 7 Structure model of high modulus and high strength carbon fiber

2014年北京化工大学承接的北京市科技项目——M40J级高模高强碳纤维技术研发项目通过技术验收,

验证了“外刚内强”结构模型的科学合理性,探索出一条发展国产高模高强碳纤维的技术途径。

2018年,分别由北京化工大学联合有关单位和中简科技股份有限公司联相关单位承担的M55J级碳纤维技术研发与工程化研究国家高技术研究发展计划(863计划)项目先后通过验收,国产高模高强碳纤维技术又取得标志性进展。其中由北京化工大学牵头承担的项目,自主研发并掌握国产M55J级高模高强碳纤维(6K)制备关键工艺技术,自主设计研制成功高温石墨化设备,形成了年产10吨级M55J级高模高强碳纤维工程化生产能力,根据应用实际,制备出典型件。由中简科技股份有限公司牵头承担的项目,自主研发并掌握拉伸模量540 GPa以上碳纤维工程化制备技术,自主设计并中国制造高温石墨化设备,研制出一种高模高强碳纤维专用上浆剂,对所研制的高模高强碳纤维进行了加工工艺性、数值匹配性及复合材料性能评价,并制备出缩比件。

2016年中国科学院宁波材料技术与工程研究所研发成功M55J级高模高强碳纤维技术,碳纤维主体性能与进口产品相当,样品已送应用单位评价。

3.3 大丝束碳纤维技术研发

鉴于PAN基碳纤维原丝纺丝组件的结构特点,高效低成本的大丝束碳纤维技术主要依赖湿法纺丝工艺。2017年吉林碳谷碳纤维有限公司(以下简称吉林碳谷)基于工业化腈纶纺丝技术基础,结合12K碳纤维原丝的纺丝技术,采用二甲基乙酰胺二步法纺丝工艺,在千吨级规模生产线上实现25K原丝的连续化制备,在吉林精功碳纤维有限公司(以下简称吉林精功)千吨级碳纤维生产线上生产出拉伸强度>4.0 GPa,拉伸模量220~240 GPa的碳纤维产品,已应用于碳纤维预浸料制备和拉挤产品的试制。2018年吉林碳谷与吉林精功合作,进一步在产业化生产线上研制生产48K碳纤维及原丝,试制出的碳纤维拉伸强度3.8 GPa左右,拉伸模量240 GPa左右,应用评价正在进行中。

2018年上海石化采用硫氰酸钠纺丝工艺,试制出48K原丝,结合预氧化碳化研制,制备出48K碳纤维,实现制备流程的全线贯通。

4 应用与展望

碳纤维的高性能提升工作一直没有停顿,东丽公

司的碳纤维性能提升主要集中在高强高模系列,先后推出了 M55J、M60J、M70J 等产品,成为外层空间飞行器用复合材料不可替代的增强材料。2013 年 10 月在美国的复合材料展会上美国赫氏公司展出了 IM10 碳纤维实物(在 2013 年 5 月以前的公司官网上公布了该产品信息)。该碳纤维的拉伸强度达 6.96 GPa、拉伸模量达 310 GPa,拉伸强度和模量超过日本东丽公司的 T1000 碳纤维,并已应用于大型客机等领域,但碳纤维的直径只有 4.4 μm ,明显低于东丽高强中模系列碳纤维的 5 μm 。2014 年 3 月 10 日,日本东丽公司在官网报道了 T1100 碳纤维的消息,碳纤维的拉伸强度 6.6 GPa,拉伸模量 324 GPa,直径保持在 5 μm 左右;最新的东丽公司官网已经把该款碳纤维的拉伸强度提高到 7.0 GPa,并已实现产品化生产。2015 年《航空情报》第 26 期报道美国佐治亚理工学院研制出拉伸强度 5.5~5.8 GPa,拉伸模量 354~375 GPa 的碳纤维,显示出碳纤维复合材料向综合性能均衡提高的发展趋势。

从专利申请的动态分析表明,碳纤维制备过程中的聚合、纺丝、预氧化碳化三大部分的专利申请量近几年快速增长,特别是聚合工艺,新技术不断突破和改进,碳纤维制备技术发展更加多元化。2011 年,东丽公司递交了一项涉及 PAN 系聚合物及其制造方法的专利,表明东丽公司在 PAN 聚合的共聚单体选择上可能有了新的研究进展和突破,值得业内关注。

颠覆性技术的创新将促进碳纤维技术的革命性突破,新的技术方向值得关注。

1) 通过 PAN 大分子结构修饰或添加合适助剂等化学、物理方法,降低聚合物分子间的强烈络合效应,有效消除 PAN 二级玻璃化转变温度和结晶性,降低其熔融温度,实现熔融纺丝工艺。

2) 合成新型多环芳香族聚合物,经熔融、或溶液湿法纺丝获得纤维,不经过热稳定化处理环节直接进行高温碳化,不仅简约碳纤维制备工艺,还将获得一种新型的碳纤维品种。

3) 用新型热源替代传统的辐射热源技术,不仅可以提高热能利用率,在消除纤维皮芯结构差异、提高碳纤维本征性能方面也将显示出效果。如将等离子体加热技术应用于 PAN 基纤维的预氧化反应、微波感应加热技术应用于 PAN 基预氧纤维的碳化反应等^[16-17]。

高性能碳纤维的国产化进程虽然取得了显著的进展,解决了保障国家重大战略需求的“有无”问题,但原

始创新的技术推动不足和需求牵引相对乏力,已成为中国碳纤维快速高效发展的制约因素。碳纤维的应用涉及到碳纤维制备技术、碳纤维应用技术、纤维增强复合材料设计制造技术和复合材料应用技术(高端装备的复合材料化技术)等系统性技术链条的协同发展,经过十余年的碳纤维制备与应用协同攻关,中国碳纤维成功实现了在国防若干领域的应用,但与国际先进的碳纤维应用技术相比^[18],中国的碳纤维应用技术尚停留在跟踪模仿阶段,2017 年中国大陆有 52% 的碳纤维应用于体育休闲领域,远远高于国际 16% 的应用程度;而代表高端装备制造水平的航天航空领域,中国大陆的碳纤维应用量才 2%,远远低于 23% 的国际水平;近几年被业界高度关注、发展迅速的风电、汽车、压力容器等领域的应用,因缺乏必要的设计技术而发展迟缓。

培育中国自主的碳纤维应用设计、复合材料应用设计和高端装备的复合材料化设计能力,是亟待解决的关键问题,它 will 有力促进中国碳纤维的制备与应用技术从跟踪模仿向自主创新发展的跨越,是中国高性能碳纤维技术与产业做大做强的基础。

5 结论

碳纤维是材料发展历史上具有标志性意义的颠覆性技术发明,兼具材料的力学性能和密度,是当今最优的材料,是结构轻量化的首选。中国的碳纤维技术与产业经多年的建设,建立起从技术研发、工程化研究、产业化建设、装备与评价等配套体系,碳纤维高性能化进入有序发展轨道。但是仍存在诸多问题,如“企业多龙头企业少”“名义产能多有效产能少”“用量多国产化供给少”“技术与应用领域跟踪多原创少”等,亟需通过技术创新予以逐渐解决。

“军品上水平,民品上规模”,将是未来若干时期发展中国碳纤维及其复合材料技术与产业的模式,结合军民融合国家战略,中国的高性能碳纤维及其复合材料必将取得更快更好的发展。

参考文献(References)

- [1] 徐樾华,曹维宇,胡良全.聚丙烯腈基碳纤维[M].北京:国防工业出版社,2018: 8-9.
Xu Lianghua, Cao Weiyu, Hu Liangquan. Polyacrylonitrile

- based carbon fiber[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2018: 8-9.
- [2] 杨敏娟. 碳纤维复合材料的发展和应用[J]. 决策与信息, 2015(6): 213.
- Yang Minjuan. Development and application of carbon fiber composites[J]. Decision & Information, 2015(6): 213.
- [3] 于礼玮, 曹维宇. 碳纤维复合材料在海洋中的应用[J]. 化工新型材料, 2016(8): 4-5.
- Yu Liwei, Cao Weiyu. Application of carbon fiber composite in marine area[J]. New Chemical Materials, 2016(8): 4-5.
- [4] 王振鹏. 浅谈碳纤维复合材料[J]. 工程技术, 2016(6): 181.
- Wang Zhenpeng. Talking about carbon fiber composite materials [J]. Engineering Technology, 2016(6): 181.
- [5] 李世策. 碳纤维复合材料[J]. 交通世界, 2014(17): 156-157.
- Li Shice. Carbon fiber composite material[J]. Transpworld, 2014(17): 156-157.
- [6] 熊睿彦. 碳纤维复合材料的应用分析[J]. 数码世界, 2017(12): 487.
- Xiong Ruiyan. Application analysis of carbon fiber composites [J]. Digital Space, 2017(12): 487.
- [7] 刘先凤, 李好义, 谭晶, 等. 中空碳纤维研究现状及应用[J]. 化工新型材料, 2017(6): 1-4.
- Liu Xiangfeng, Li Haoyi, Tan Jing, et al. Research status and application of hollow carbon fiber[J]. New Chemical Materials, 2017(6): 1-4.
- [8] 沈曾民, 迟伟东, 张学军. 高模量碳纤维的现状与发展(3)[J]. 高科技纤维及应用, 2010, 35(5): 9-19.
- Shen Zengmin, Chi Weidong, Zhang Xuejun. The current status and development trend of high modulus carbon fibers (3)[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2010, 35(5): 9-19.
- [9] 徐樑华. 国产碳纤维产业化进展与技术发展趋势分析[J]. 工业经济论坛, 2014(10): 18-22.
- Xu Lianghua. Domestic carbon fiber industrialization progress and technology development trend analysis[J]. Industrial Economy Review, 2014(10): 18-22.
- [10] 卢天豪, 陆文晴, 童元建. 聚丙烯腈基碳纤维高温石墨化综述[J]. 高科技纤维与应用, 2013(3): 46-53.
- Lu Tianhao, Lu Wengqin, Tong Yuanjian. High temperature graphitization of PAN-based carbon fiber—a review[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2013(3): 46-53.
- [11] 王春净, 代云霏. 碳纤维复合材料在航空领域的应用[J]. 机电产品开发与创新, 2010, 23(2): 14-15.
- Wang Chunjing, Dai Yunfei. Application of carbon fiber composite in aerospace[J]. Development & Innovation of Machinery & Electrical Products, 2010, 23(2): 14-15.
- [12] 徐樑华. 高性能PAN基碳纤维国产化进展及发展趋势[J]. 中国材料进展, 2012, 31(10): 7-13.
- Xu Lianghua. Development and trends of high performance PAN-based carbon fiber in China[J]. Materials China, 2012, 31(10): 7-13.
- [13] 徐樑华, 李克健. 高性能碳纤维及其复合材料在绿色能源建设及节能减排中的重要作用[J]. 新材料产业, 2010(3): 35-38.
- Xu Lianghua, Li Kejian. The role of high performance carbon fiber and its composite materials in green energy construction and energy conservation and emission reduction[J]. Advanced Materials Industry, 2010(3): 35-38.
- [14] 冯闻, 徐樑华. 围绕市场发展国产碳纤维制备及其应用技术[J]. 高科技纤维与应用, 2013, 38(3): 12-15.
- Feng Wen, Xu Lianghua. Based on the market to develop manufacture and application technologies of the native carbon fiber[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2013, 38(3): 12-15.
- [15] 徐樑华. 国产碳纤维质量状况分析及对策建议[J]. 新材料产业, 2010(9): 5-8.
- Xu Lianghua. Analysis of quality status of domestic carbon fiber and countermeasures[J]. Advanced Materials Industry, 2010(9): 5-8.
- [16] 罗益锋. 低成本聚丙烯腈基碳纤维的创新发展[J]. 新材料产业, 2017(8): 33-37.
- Luo Yifeng. Innovative development of low cost polyacrylonitrile-based carbon fibers[J]. Advanced Materials Industry, 2017(8): 33-37.
- [17] 何焯, 肖建文, 孔德玉, 等. 碳纤维的等离子体表面处理技术研究进展[J]. 弹性体, 2015(6): 76-81.
- He Ye, Xiao Jianwen, Kong Deyu, et al. Research progress on plasma surface treatment technique for carbon fiber[J]. China Elastomers, 2015(6): 76-81.
- [18] 国家发展和改革委员会高技术产业司, 工业和信息化部原材料工业司, 中国材料研究学会. 中国新材料产业发展研究年度报告(2017)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 22-32.
- Division of High Technology Industries of the National Development and Reform Commission, Raw Materials Industry Department of Ministry of Industry and Information Technology, Chinese Materials Research Society. Annual report on the development of new material industry in China (2017)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2018: 22-32.

Technical characteristics and development trend of Polyacrylonitrile-based high performance carbon fiber in China

XU Lianghua, WANG Yu

Beijing University of Chemical Technology, National Carbon Fiber Engineering Research Center, Beijing 100029, China

Abstract Polyacrylonitrile-based carbon fiber enjoys a combined feature of high performance and low specific gravity. It is the material of the first choice for structures of light-weight high-strength and light-weight high-modulus. It is a typical representative of high-performance fiber and finds promising applications around the world. Focusing on the structural properties, the relationship between the preparation process, the structure and the performance of the Polyacrylonitrile-based carbon fiber is discussed. Since the invention of the high-strength carbon fiber, one sees four key stages in the development of the Polyacrylonitrile-based carbon fiber technology in the development of high-strength medium-modulus carbon fiber according to the demand, the continuous innovation of higher-performance carbon fiber, and with the emphasis on high-performance and low-cost in the new century. The development history of domestically produced carbon fibers, and the independent innovations of dimethyl sulfoxide and other process technologies are reviewed, from the high-strength, high-strength medium-modulus, high-modulus and high-modulus high-strength carbon fibers, to low-cost large tow carbon fiber. At the end of the paper, some suggestions are put forward with the new Polyacrylonitrile fiber forming technology, the raw material innovation and the new heat source technology in carbon fiber preparation process as the focus.

Keywords Polyacrylonitrile-based carbon fiber; preparation technology of high performance carbon fiber; development history of carbon fiber in China ●



(责任编辑 王志敏)