

PAN基碳纤维的发展及国内外第3代高性能碳纤维的进展

钱鑫^{1,2}, 王雪飞^{1,2}, 张永刚^{1,2*}

1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201

2. 高性能碳纤维产业化技术浙江省工程研究中心, 宁波 315201

摘要 经过半个多世纪的发展, 聚丙烯腈(PAN)基碳纤维经历3代产品的发展, 2010年以来研发成功的第3代碳纤维实现了高强度和高刚度特性的有效结合, 有望成为未来高性能碳纤维材料发展的重点。介绍了PAN基碳纤维的发展阶段及主要制造商, 阐述了兼具高强度和高模量特征的第3代碳纤维的研发背景。同时介绍了国内外在第3代碳纤维领域的发展历程, 展望了碳纤维的未来研发方向, 随着2024年初东丽M46X型碳纤维研发成功, 第3代碳纤维产品序列有望进一步拓展; 此外, 面向太空电梯等前沿领域, 国外也在开发更高强度碳纤维。

关键词 碳纤维; 高强度; 高刚度; 断裂延伸

由于兼具高强度、高模量、低密度、耐疲劳、耐腐蚀等系列优异特性, 聚丙烯腈(PAN)基碳纤维作为结构与功能材料在航空航天、体育休闲、汽车工业、建筑工程等领域得到广泛应用^[1-3]。PAN基碳纤维的研发始于20世纪50年代末, 1959年日本大阪工业技术研究所近藤昭男以PAN为原料, 在实验室中成功制得模量为140 GPa的PAN基碳纤维, 申请了相关专利, 后授权给日本东丽公司。东丽公司于1961年进入PAN基碳纤维领域, 在获得近藤

昭男专利技术后便开展PAN基碳纤维研制, 当时因日本没有企业拥有生产碳纤维所需的高温炉, 因此, 在生产过程导致纤维自燃, 无法提供合适的产品。为了开发更好的制造工艺, 东丽公司与美国联合碳化物公司(UCC)签订了交叉许可协议, 基于该协议, 东丽公司对UCC进行了高性能前驱体原料技术培训, 而UCC对东丽公司碳纤维制造过程尤其是高温热处理工艺进行了培训, 该协议使东丽公司于1971年成功实现T300级碳纤维的商业化。

收稿日期: 2024-05-14; 修回日期: 2024-05-21

作者简介: 钱鑫, 高级工程师, 研究方向为高性能碳纤维制备技术, 电子信箱: qx3023@nimte.ac.cn; 张永刚(通信作者), 正高级工程师, 研究方向为高性能碳纤维制备及产业化技术, 电子信箱: zhangyonggang@nimte.ac.cn

引用格式: 钱鑫, 王雪飞, 张永刚. PAN基碳纤维的发展及国内外第3代高性能碳纤维的进展[J]. 科技导报, 2024, 42(12): 27-34;

doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2024.05.00514

1 PAN基碳纤维的崛起与发展

1.1 PAN基碳纤维的5个发展阶段

1971年,日本东丽公司实现PAN基碳纤维小试生产,半个世纪以来,在PAN基碳纤维高速发展,经历了如图1所示的发展历程。

1) 初始期。以1971年东丽公司实现了PAN基碳纤维的生产为起点,正式开启了碳纤维发展的新局面。

2) 量产准备期。东丽公司建设的首条PAN基碳纤维量产线为12 t/a的规模,这也是当时全球最大的产能,20世纪70年代末至20世纪80年代初,东丽公司碳纤维始终处于小规模试生产阶段。

3) 扩大发展期。20世纪70年代的2次石油危机,使碳纤维发展迎来契机,石油危机迫切需要

减少机身重量以减少燃料消耗,因此,波音和空中客车等飞机制造商开始使用碳纤维增强塑料制造不影响飞行安全的二级飞机结构。1980年,波音公司提出了商用飞机制造对碳纤维的需求,1982年,T300碳纤维开始在波音757、波音767和航天飞机上使用^[4]。与此同时,以高尔夫球杆为代表的高端体育器材发展迅速,因此,东丽公司在欧洲的首个生产设施也随之启动。

4) 规模化生产期。20世纪90年代—21世纪初,东丽公司碳纤维在空客A320、波音777初级结构中实现应用,使碳纤维初具规模化生产的规模。

5) 第2阶段规模化生产期。2005年以后,随着碳纤维在波音、空客飞机中使用量大幅增加,而且以压力容器、工业产品,以及后续风电叶片终端市场爆发,碳纤维迎来新一轮的高速增长期。

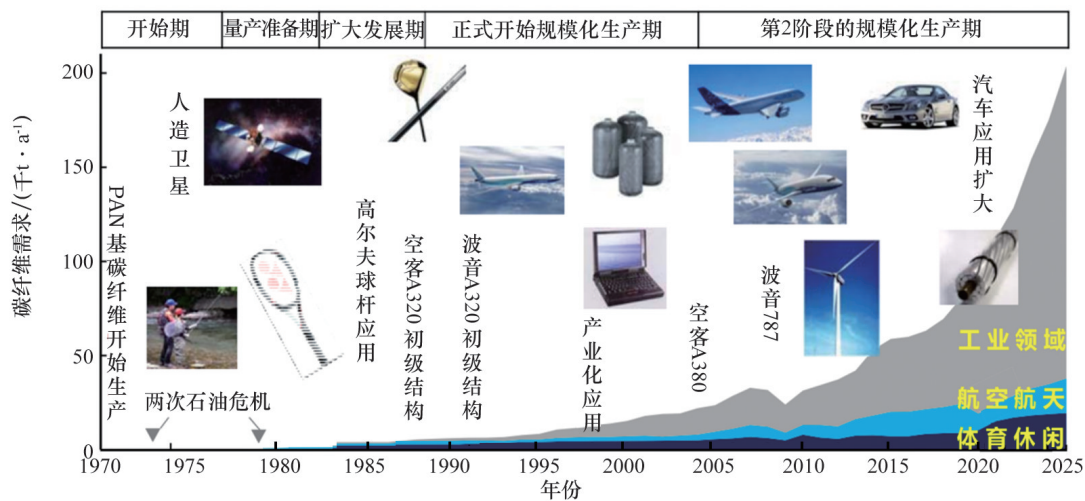


图1 PAN基碳纤维的发展历程

1.2 PAN基碳纤维的主要制造商

经过半个多世纪发展,碳纤维制造商也经历了几番变化。20世纪70—90年代,日本、欧洲、美国有10余家企业加入碳纤维研制与生产浪潮中,但最终不到半数保留下来,旭化成、BASF、Courtaulds等知名的企业最终选择了退出碳纤维领域(图2)。

进入21世纪后,以东丽、帝人、三菱化学为代表的日本企业持续做大做强,除了扩大本土业务,

也兼并了不少欧美公司,如东丽收购了原美国第二大碳纤维制造商Zoltek、三菱化学收购Grafil、帝人收购Akzo等。

另外,2000年末,中国、韩国、土耳其等国的多家企业涌入碳纤维市场,成为一股新兴势力,使得全球碳纤维发展格局悄然发生变化。2020年以来全球碳纤维进入新一轮增长,国外的碳纤维供应商相对已经固定下来,中国则有不少企业逐渐入局。

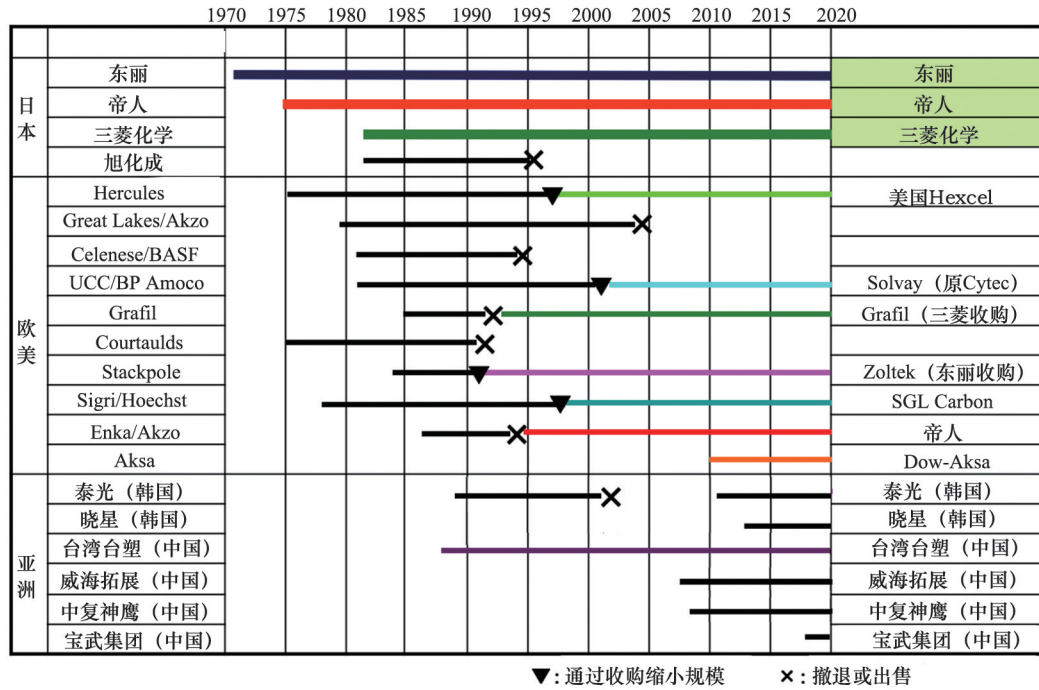


图2 1970年以来全球碳纤维领域的主要制造商

2 第3代高性能碳纤维的研发背景与主要特征

2.1 3代PAN基碳纤维的典型产品

按照产品的开发时间、产品性能和丝束规格等特征,碳纤维产品可以划分为3代产品,如图3所示,每代碳纤维的特点及代表性产品如下。

1) 第1代产品。20世纪70年代,碳纤维首次实现工业化生产,纤维丝束规格为3~6 k,代表性产品包括T300、M30、M40、M50等型号碳纤维。

2) 第2代产品。1980—2000年,碳纤维实现高强度、高模量化,并具有高生产率,纤维丝束规格6~24 k,代表性产品包括T800H/S、T1000G、M40J、M50J、M55J、M60J等型号碳纤维。

3) 第3代产品。2010至今,碳纤维进一步高强度、高模量化,纤维丝束规格≥12 k,代表性产品为拉伸强度7.0 GPa的T1100G和高强度、高模量MX(M40X、M46X)系列。

2.2 第3代碳纤维的主要特征

在前2代碳纤维产品中,碳纤维的强度和刚度

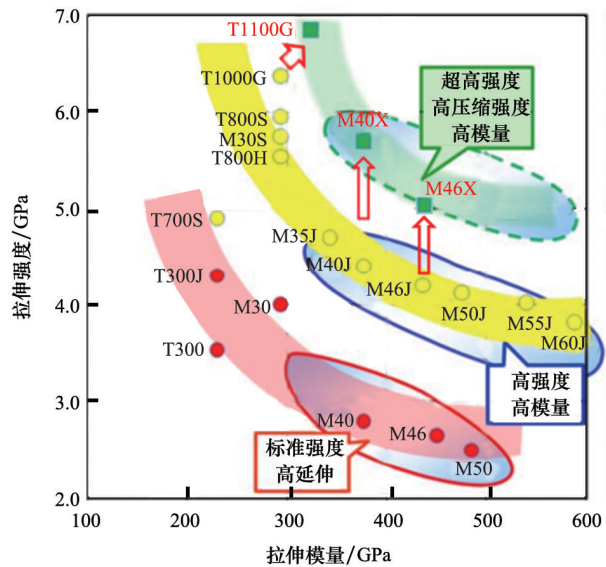


图3 3代碳纤维的典型特点及代表性产品

之间存在一种较明显的制衡关系,例如,第2代高强度碳纤维的拉伸模量无法突破300 GPa,而第2代高模量碳纤维的拉伸强度远低于5.0 GPa等。在此背景下,国外开始研发第3代碳纤维。

第3代碳纤维是一种将高强度(拉伸强度)和

高刚度(弹性模量)有效结合在一起的材料,一直被认为是技术难度较大的材料。相关研究使用纳米级调控技术实现了纤维结构有效控制,在第3代碳纤维中同时实现了强度和刚度的提升,从而研发出了高强度类型的T1100G和高弹性模量MX系列产

品。表1为3代碳纤维产品的性能指标变化,从中可以看出,随着碳纤维产品,尤其是高模量型碳纤维产品的迭代,其主要发展趋势是碳纤维拉伸强度和断裂伸长率的显著提升。

表1 3代碳纤维主体性能指标对比

类型	代次	型号	拉伸强度/GPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%
高强度型	第1代	T700S	4.90	230	2.1
	第2代	T800S	5.88(+20%)	294(+28%)	2.0
	第3代	T1100G	7.00(+43%)	324(+42%)	2.2
高模量型	第1代	M40	2.74	392	0.7
	第2代	M40J	4.41(+61%)	377	1.2
	第3代	M40X	5.50(+100%)	377	1.5

注:指标变化以第1代产品性能为基准。

3 国内外第3代碳纤维的发展历程

3.1 国外第3代高性能碳纤维的发展

在第3代高强度碳纤维领域,美国Hexcel公司于2010年率先推出了商品化的IM10型碳纤维,其拉伸强度不但高达6.8 GPa,而且拉伸模量也首次突破300 GPa,达到310 GPa。

2014年3月,东丽公司利用传统的PAN溶液纺丝技术,通过对碳化过程精细化控制实现了纤维微结构,如石墨微晶取向、微晶尺寸、缺陷等纳米尺度的调控,成功开发出拉伸强度为6.6 GPa、拉伸模量为324 GPa的T1100G碳纤维,2017年实现了T1100G产品的商业化生产,并将碳纤维拉伸强度优化提升至7.0 GPa,拉伸模量保持在324 GPa。东丽公司T1100型碳纤维系在第2代中模碳纤维基础上同时实现了拉伸强度和拉伸模量的提升,与第2代T800S型碳纤维相比,T1100G碳纤维拉伸强度与拉伸模量分别提升了19%、10%,这为后续研发具有高强度、高模量、高延伸特性的MX系列碳纤维奠定了基础^[9]。2018年10月,Graphite Design公司推出的Tour AD系列高尔夫球杆中采用了东丽T1100G碳纤维预浸料,在保证重量不增加的前提下,大幅度提高了结构刚度。2022年5月,T1100G型碳纤维与东丽公司3960预浸料配合使用开发了

数据库体系,并随后在美国Overair公司研发的Butterfly型电动飞机原型中进行应用。2023年10月,东丽公司宣布成功开发出拉伸强度为8.0 GPa、拉伸模量为315 GPa、断裂伸长率为2.5%的T1200型超高强度碳纤维,从而使PAN基碳纤维的拉伸强度再次达到新高度。

在第3代高模量碳纤维领域,2018年11月,东丽公司研制成功拉伸强度为5.7 GPa、拉伸模量为377 GPa的M40X型碳纤维,此前高模量碳纤维领域以M40J拉伸强度最高为4.41 GPa,拉伸模量同样为377 GPa,随着M40X型碳纤维拉伸强度大幅提升,使得其断裂伸长率突破1.5%。由于M40X碳纤维同时实现了高强度和高刚度,因此,有望提高高尔夫球杆、钓鱼竿和自行车等运动器材的性能。2023年12月,Graphite Design公司推出了限量版超高弹性模量高尔夫球杆的前端结构使用了M40X型碳纤维,具有低自旋、扭转少的优势;2024年1月,由中国台湾钓鱼竿制造商溪谷猎人推出的限量版LIMITED CASTING钓鱼竿中,也使用了M40X型碳纤维,不但大幅升了弹性,并且提升了感度,能在鱼的咬饵瞬间将感觉传回给钓手,提高命中率。根据2024年东丽公司网站最新信息显示,该公司M40X型碳纤维拉伸强度已下调至5.5 GPa,而拉伸模量保持在377 GPa,并公布了其他主体性能指

标:断裂伸长率为1.5%、体密度为1.79 g/cm³。美国Hexcel公司于2019年3月在巴黎复合材料展览会上推出了商品化的HM50型高模量碳纤维,其拉伸强度为5.7 GPa、拉伸模量为345 GPa,断裂伸长率为1.5%;2020年,Hexcel公司再度推出了HM54型高模量碳纤维,其拉伸强度为4.8 GPa、拉伸模量

为372 GPa。2024年1月,东丽公司通过纤维内部石墨微晶结构的纳米级控制,突破了结构控制技术的极限,从而制备得到超细微晶、超高取向的M46X型碳纤维,拉伸强度和拉伸模量分别为5和437 GPa(图4)。

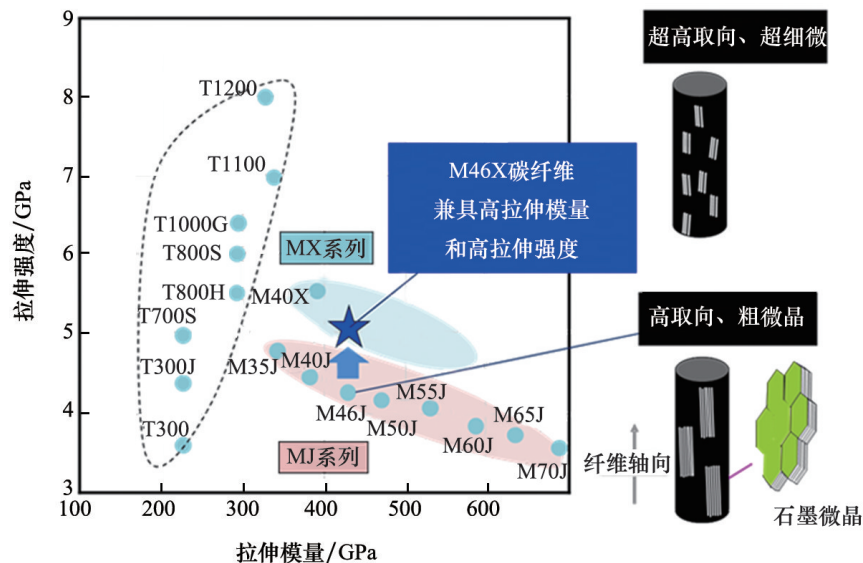


图4 通过石墨微晶结构调控制备得到M46X型碳纤维

3.2 国内第3代高性能碳纤维的发展

2017年,国家相关部门布局国产T1100级碳纤维技术研发,北京中威新材有限责任公司作为项目承担单位、中国科学院宁波材料技术与工程研究所(中国科学院宁波材料所)作为项目参与单位开展相关研发工作。随后,威海光威复合材料股份有限公司(光威复材)、中复神鹰碳纤维股份有限公司、江苏恒神股份有限公司(江苏恒神)等国内企业在相关项目支持下也开展了T1100级碳纤维关键技术研发,截至目前,已有部分企业能够提供相关等级的产品。

在第3代高模量碳纤维领域,中国科学院宁波材料所取得了阶段性进展。2016年1月,中国科学院宁波材料所率先研制出拉伸强度为4.86 GPa、拉伸模量为541 GPa国产M55J级高模碳纤维^[6-8],2018年3月,中国科学院宁波材料所研制出拉伸强

度为5.24 GPa、拉伸模量为593 GPa的国产M60J级高模量碳纤维^[9],这两款碳纤维与国外同类型产品相比,均呈现出明显的高强度优势。在国家项目支持下,2019年10月,中国科学院宁波材料所实现了拉伸强度为5.6 GPa、拉伸模量为377 GPa国产M40X型碳纤维关键技术突破;2023年11月,由江苏恒神和中国科学院宁波材料所联合承担的“超高强高模碳纤维工程化关键制备技术”项目通过鉴定,研制的碳纤维拉伸强度 ≥ 5.8 GPa、拉伸模量 ≥ 377 GPa、断裂伸长率 $\geq 1.5\%$,并形成10 t/a的小批量生产能力。此外,在2022年中国科学院宁波材料所公布的一项专利技术中显示,已成功制备得到拉伸强度 ≥ 5.0 GPa、拉伸模量 ≥ 540 GPa的M55X型高强高模高延伸碳纤维,2024年4月该项专利顺利获得授权^[10]。

2023年5月,北京化工大学杨小平教授团队以

光威复材公司开发的国产 M40X 碳纤维为原材料, 通过使用不同刚性/柔性链段比例的聚酰胺-酸-聚醚-胺嵌段共聚物构建了刚性-柔性界面, 使得国产 M40X 复合材料界面韧性大幅提高^[11]。

3.3 第3代高性能碳纤维的关键技术探析

在关键性能指标上, 第3代碳纤维同时实现了拉伸强度和拉伸模量提升, 因此, 如何通过纤维成型过程中的结构调控同时实现碳纤维的高强度和高模量是其制备的关键, 主要技术包括以下两方面。

精细化缺陷控制是碳纤维获得高强度的关键。研究表明, 碳纤维的拉伸强度与缺陷尺寸正相关, 纤维表面缺陷深度增加、内部孔隙尺寸增大等都会

导致碳纤维拉伸强度的大幅降低^[12-13]。根据东丽公司介绍, 1971年碳纤维首次商业化时其拉伸强度仅为 2.7 GPa, 但通过将缺陷尺寸从微米级降至亚微米级, 1977年碳纤维拉伸强度提高到 4.0 GPa, 进一步提高表面纳米级光滑度, 1986年碳纤维拉伸强度达到了 7.06 GPa^[14]。东丽公司此次突破拉伸强度高达 8.0 GPa 的 T1200 型碳纤维关键技术之一是再度实现了纤维内部原子级的缺陷控制(图 5)^[13], 其通过利用原子分辨率的电子显微镜首次观察到单个碳原子, 并实现了原子尺度微观结构的调控。因此, 通过纤维成型过程中的缺陷结构控制是获得高强度的首要条件。

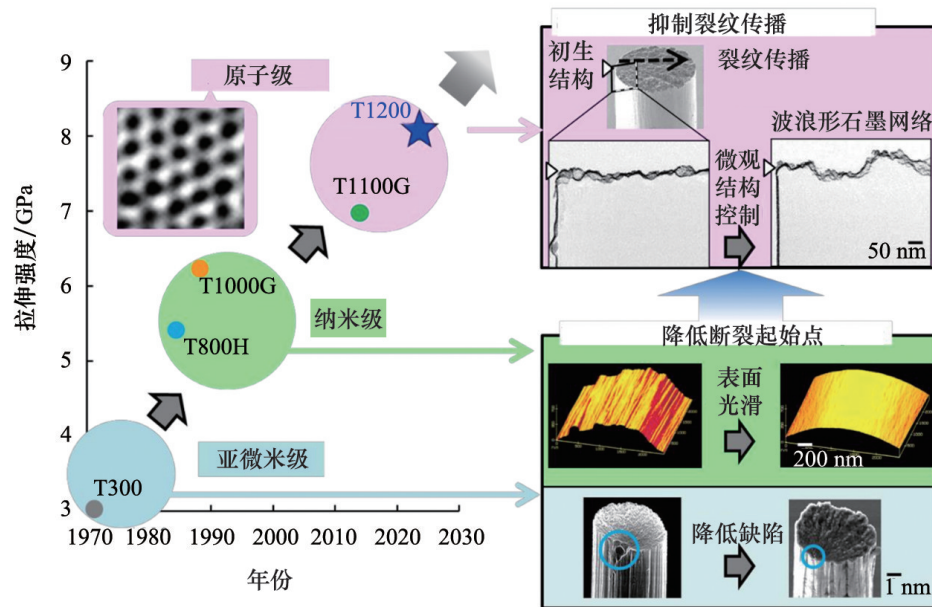


图5 碳纤维缺陷结构从微米级调控降至原子级

热处理阶段的石墨微晶调控技术则是获得高模量的核心。东丽公司在研发 T1100 产品时采用传统 PAN 溶液纺丝技术, 其关键工艺点之一在于对碳化过程实行了精细化控制, 通过在纳米尺度上改善碳纤维的微结构, 实现了碳化处理后纤维中石墨微晶取向、微晶尺寸、缺陷等精确控制, 因此, 成功开发出 T1100 产品; 最新开发的 M46X 型碳纤维也是基于对热处理阶段高取向、细微晶结构调控实现的。

4 结论

回顾国内碳纤维发展历程, “十二五”期间, 在国家部委大力推动下, 国内解决了碳纤维“有无”问题; “十三五”期间, 在国家重大工程项目等支持下, 国内实现了第1代和第2代碳纤维的规模化生产。第3代碳纤维兼具高强度、高模量、高断裂延伸等性能特点, 通过将高强度和高刚度特性有效结合在一起, 有望成为未来高性能碳纤维材料发展的重

点。自2010年以来,以日本东丽、美国Hexcel为代表的国外企业引领了第3代高性能碳纤维技术发展。“十四五”以来,工业和信息化部等相关部门持续发布宏观政策,旨在进一步提高碳纤维等生产与应用水平,并积极谋划“国家工业和信息化部2030专项”,在此背景下,国内企业通过加强基础攻关,在第3代碳纤维部分型号产品制备技术上实现了突破,后续将加速推进相关产品的商品化生产。

2023年10月、2024年1月,随着日本东丽公司相继推出T1200型超高强度碳纤维和新款M46X型高模量碳纤维,该公司在第3代碳纤维技术领域再度取得领先,根据公司规模,有望在推出更多MX系列产品的同时,开发面向太空电梯电缆材料等潜在应用的更高强度碳纤维^[13]。中国科学院宁波材料所新开发的M55X级高模量碳纤维延续了第3代碳纤维特征,也有望成为未来航天领域应用的重点材料。

参考文献(References)

- [1] Sora L, Junyoung C, Sik C Y, et al. Understanding the catalytic mechanism of calcium compounds for enhancing crystallinity in carbon fiber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147728.
- [2] Li C J, Qian X, Hao M Y, et al. Outstanding electromagnetic wave absorption performance of polyacrylonitrile-based ultrahigh modulus carbon fibers decorated with CoZn-bimetallic ZIFs[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 950: 169912.
- [3] Zeng J B, Zhao G Z, Liu J H, et al. Interaction between thermal stabilization temperature program, oxidation reaction, and mechanical properties of polyacrylonitrile (PAN) based carbon fibers[J]. *Diamond and Related Materials*, 2024, 141: 110588.
- [4] Zhang J, Lin G, Vaidya U, et al. Past, present and future prospective of global carbon fibre composite developments and applications[J]. *Composites, Part B: Engineering*, 2023, 250: 110463.
- [5] 钱鑫, 王雪飞, 马洪波, 等. 国内外PAN基高模量碳纤维的技术现状与研究进展[J]. *合成纤维工业*, 2021, 44(5): 58-64.
- [6] 钱鑫, 张永刚, 王雪飞. 高温石墨化对碳纤维结构的影响[J]. *高科技纤维及应用*, 2016, 41(2): 24-27.
- [7] 张永刚, 钱鑫, 王雪飞. 低温石墨化对碳纤维性能的影响[J]. *高科技纤维及应用*, 2016, 41(2): 28-31.
- [8] Qian X, Zhi J H, Chen L Q, et al. Evolution of microstructure and electrical property in the conversion of high strength carbon fiber to high modulus and ultrahigh modulus carbon fiber[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 112: 111-118.
- [9] 钱伯章. M60J高强高模碳纤维关键制备技术获突破[J]. *合成纤维*, 2018, 47(4): 53.
- [10] 钱鑫, 马洪波, 王雪飞, 等. 一种高强高模高延伸碳纤维及其制备方法: CN114687010A[P]. 2022-07-01.
- [11] Yang P W, Sun Y H, Li G, et al. Tailored rigid-flexible interphase of M40X composites via block copolymers: A combined method of experimental analysis and molecular dynamic simulation[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 257: 110674.
- [12] Morita K, Murata Y, Ishitani A, et al. Characterization of commercially available PAN (polyacrylonitrile)-based carbon fibers[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1986, 58(3): 455-468.
- [13] Tanaka F, Okabe T. 1.4 historical review of processing, microstructures, and mechanical properties of PAN-based carbon fibers[M]//*Comprehensive Composite Materials II*. Amsterdam: Elsevier, 2018: 66-85.
- [14] Tanaka F. Pioneering the carbon fiber frontier: A half-century of industry leadership and the road ahead[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 281: 111515.

The development of PAN-based carbon fibers and the latest progress of the third-generation high performance carbon fibers at home and abroad

QIAN Xin^{1,2}, WANG Xuefei^{1,2}, ZHANG Yonggang^{1,2*}

1. Zhejiang Engineering Research Center of High performance carbon fiber industrialization technology, Ningbo 315201, China

2. Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

Abstract Through more than half a century of development, three generations of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers have emerged successively. Since 2010, the third-generation carbon fibers have been successfully developed and achieved an effective combination of high strength and high stiffness characteristics, which are expected to become a priority for the future high-performance carbon fibers. In this article, the development stages and main manufacturers of PAN-based carbon fibers were introduced first. The research background of the third-generation carbon fiber, which combines high strength and high modulus, was elaborated subsequently. Then, the development process of the third-generation carbon fiber at home and abroad was reviewed in detail. Finally, the future development direction of carbon fiber was discussed. With the successful development of Toray M46X carbon fiber in early 2024, the product series of the third-generation carbon fiber is expected to further expand. In addition, for cutting-edge fields such as cable materials for space elevators, foreign countries are also developing carbon fibers of higher strength.

Keywords carbon fiber; high strength; high stiffness; fracture elongation ●



(责任编辑 王微)