

第三章 碳纤维

第一节 概述

碳纤维是由 90% 以上的碳元素组成的纤维。碳原子结构最规整排列的物质是金刚石，碳纤维结构近乎石墨结构，比金刚石结构规整性稍差。主要以高温下无熔点的有机纤维，通过固相炭化去除非碳元素的方法来制取，碳纤维晶须也可以低分子烃类通过气相热解生长的方法来制得。

按原料分，碳纤维可以分为粘胶基碳纤维(Rayon 基 CF)、沥青基碳纤维(Pitch 基 CF) 和聚丙烯腈基碳纤维(PAN 基 CF)。其中，粘胶基碳纤维是最早问世的一种，是宇航工业的关键性材料；而沥青基碳纤维是得率最高，最经济的品种；聚丙烯腈基碳纤维综合性能最好，应用最广泛，是目前生产规模最大、需求量最大(70%~80%)、发展最快的一种碳纤维。

按力学性能分，国际上的惯例是以日本东丽公司牌号的指标为参考，将碳纤维分为通用级(GP)(T-300)、高性能级(HP)、高强(T-1000)、高模(M40)、以及高强高模(M60J)碳纤维。一些常用产品的主要技术指标见表 3.1。我国碳纤维自行设定的相应牌号为 CCF-1、CCF-2、CCF-3、CCF-4。为便于比较，各项指标也列举在内。

表 3.1 各级别碳纤维技术指标

型 号	指 标	抗拉强度 (MPa)	抗拉模量 (GPa)	断裂伸长率 (%)
T-300		3,530	230	1.5
T-700S		4,900	230	2.1
T800-H		5,490	294	1.9
T-1000G		6,370	294	2.2
M40		2,740	392	0.7
M60J		3,920	588	0.7
CCF-1		≥3,500	≥230	≥1.5
CCF-3		≥4,900	≥230	≥2.1
CCF-4		≥5,500	≥290	≥1.9
CCFM-2		≥3500	≥350	≥1.4

碳纤维具有高比强度和高比模量。耐高温，使用温度高达 2000℃，3000℃，非氧化气氛中可以不熔不软；耐强酸、强碱及强有机溶剂的浸蚀。热膨胀系数小，约等于 0/℃；具有高热导率，约为 10~140W/(m²K)；摩擦系数小，有自润滑作用；碳纤维电导率约为 10²~10⁴/Ω·cm。除此之外，碳纤维的吸附性高，比表面积可达 2000~3000m²/g。

碳纤维的应用范围极为广泛，被称为“未来材料革命的梦幻材料”，是“新技

术革命”的重要材料之一，见图 3.1。

CF 主要用于航空航天、工业应用、体育休闲器械（图 3.2），随着碳纤维复合材料应用的迅速发展，全球碳纤维需求量迅速发展。目前世界碳纤维的年产量约 4 万吨。表 3.2 列出了近年来碳纤维的全球需求统计。2003 年以来，由于以 A-380 和 B-787 为代表的新一代飞机对 CF 复合材料的大量需求，风力发电叶片、压力容器及建筑补强材料市场的不断扩大，碳纤维需求的年平均增加率约为 15.8%。

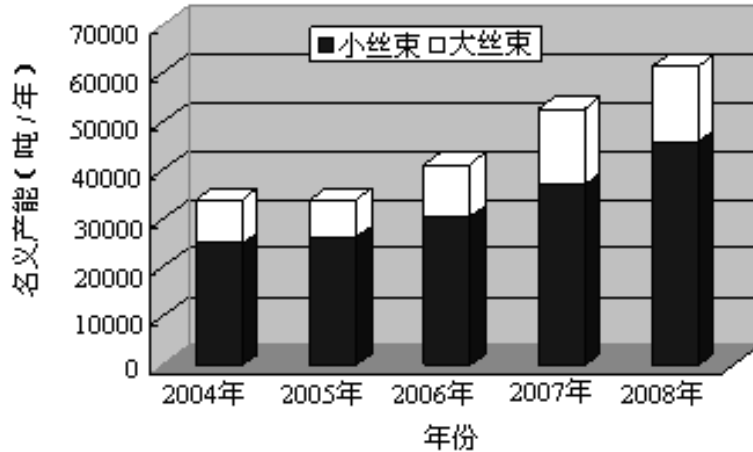


图 3.1 全球碳纤维生产能力

表 3.2 全球碳纤维需求的统计与预测（单位：吨）

年份	航空航天	体育休闲	工业应用	总计
2004	2 741	5 081	12 858	20 680
2005	3 215	5 101	13 604	21 920
2006	3 775	5 135	15 280	24 190
2007	4 170	5 097	17 003	26 270
2008	4 741	5 107	17 892	27 740
2009	5 201	5 104	19 205	29 510
2010	5 389	5 118	21 408	31 910

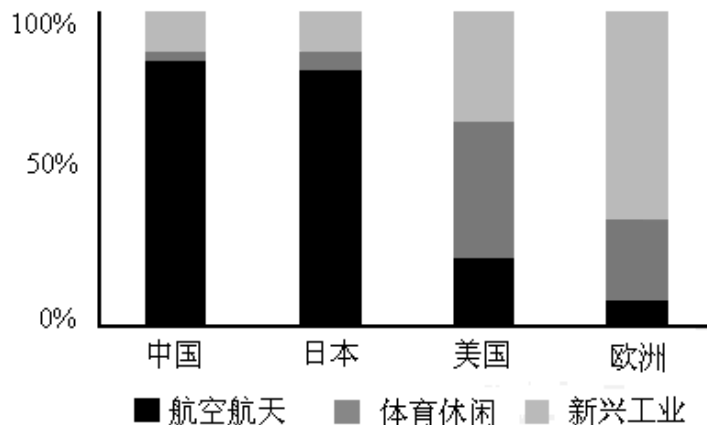


图 3.2 碳纤维的消费构成

随着我国军用飞机、支线飞机 ARJ21 以及大型商用客机和航天事业的发展，碳纤维的用量逐步增加；在民用工业如风机叶片、建筑物防震加固工程、CF 输电导线内芯；在能源交通和运输工具如高速列车、高档汽车的刹车盘、CNG 燃料 CF 压力容器、汽车零部件、高档车外壳、传动轴、发动机架以及内饰等部件，都已经开始应用碳纤维，未来增长速度将更快。

第二节 聚丙烯腈基碳纤维（PANCF）

一、简介

1. PANCF 的进展

1959 年，日本研究人员发明了用聚丙烯腈(PAN)原丝制造碳纤维的新方法。在此基础上，英国皇家航空研究院研制出了制造高性能 PAN 基碳纤维的预氧化技术。之后，日本东丽公司成功地开发出了特殊共聚组分的 PAN 纤维，结合美国 Union Carbide 公司的碳化技术，于 70 年代生产出高强碳纤维 T300，仰仗其原丝技术方面的优势，逐渐形成了高强、高模及高强高模三大系列的产品。目前东丽、东邦人造丝、三菱人造丝三家公司已成为世界碳纤维的领先者。

2. PANCF 制备的工艺流程

从原料 AN 到 PAN 碳纤维，工艺过程将近三十余步，图 3.3 简单表示了其中主要的流程。制备中关键的步骤有第四步：聚合、纺丝、预氧化及炭化。

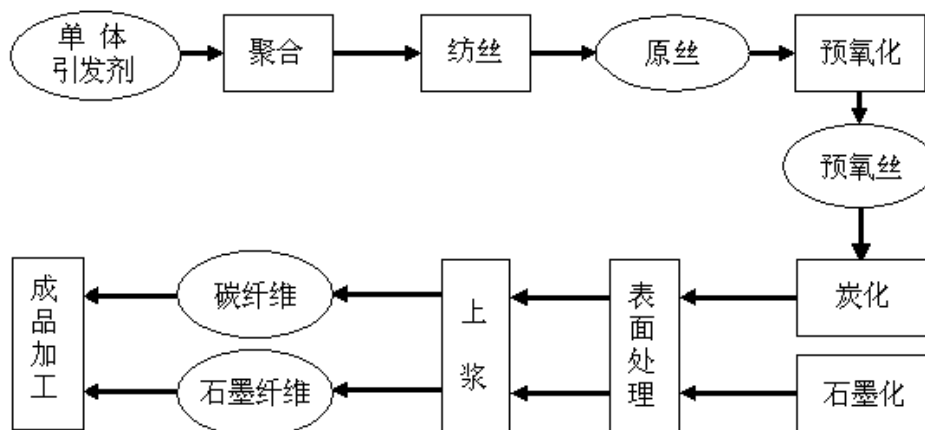


图 3.3 PANCF 制备工艺流程简图

3. PANCF 制备中结构的变迁

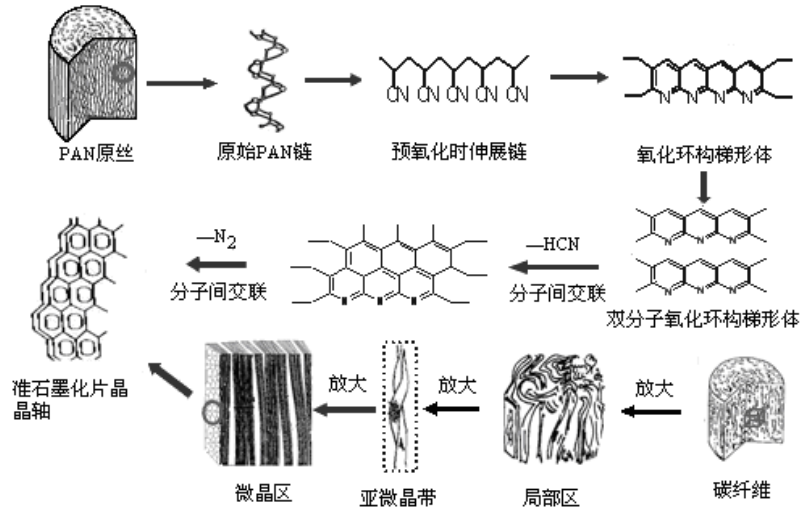


图 3.4 从 PAN 原丝到碳纤维的整个微观过程中结构的变迁

图 3.4 是 PAN 原丝到碳纤维的微观结构变迁。由图可以看出，原丝中的线性分子从分子内及分子间的环化开始，逐渐向碳网平面过渡，由于分子间的交联，形成了两维有序、C 轴无序的乱层准石墨化片晶结构。原丝、碳纤维中都有原纤、结晶、微孔结构，但与原丝的形态、超分子结构密切相关。

二、 PAN 聚合体的制备

1. PAN 的结构特点

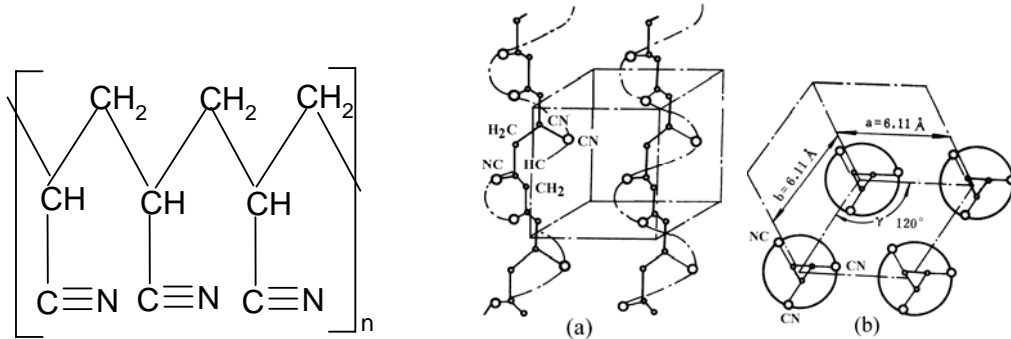


图 3.5 PAN 结构图

氰基($-\text{CN}$)的偶极矩较大(3.9 德拜)。由于同一大分子链上 $-\text{CN}$ 因极性相同相互排斥,使大分子链成螺旋状扭曲;而大分子间又由于 $-\text{CN}$ 的极性相反而相互吸引,使 PAN 分子成为局部发生歪扭与曲折的分子链相互牵制的集合体(如图 3.5 所示)。由于连续排列的 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 结构,使 PAN 大分子不具有熔点;其分解温度在熔融温度之前。在快速热解中容易形成共轭结构的梯形高分子,使其具有能够承受高温并保持原有纤维状结构的能力,并可在 1000°C 以上热分解成为得率高达 $50\sim 55\%$ 的碳纤维。

PAN 分子还有如下对于 PANCF 的制备工艺产生重大影响的一系列结构特点:

1) $-\text{CN}$ 为有机基团中极性最大的基团之一, PAN 分子间作用力很大,其内聚能密度 ($620\text{-}900\text{J}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}$) 几乎在所有合成高分子中最高。PAN 分子链内

旋转困难，必须添加一些共聚组分，才能使其溶解性及可纺性有所提高。

2) PAN 的溶度参数为 25.3。DMSO 的溶解参数度参数为 29.4，对 PAN 溶解性能好，但难以从纤维中洗净。

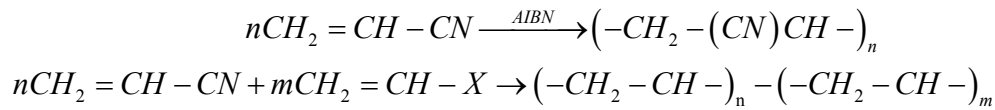
3) 由于—CN 基团的高度极性，使 PAN 分子间排列紧密，不利于氧气分子进入 PAN 凝聚链；且预氧化环化反应起峰温度高、放热集中，妨碍预氧化过程，不利于预氧化和碳化。

4) —CN 与各种 Me^+ 络合能力很大，原丝高度纯化的难度大。

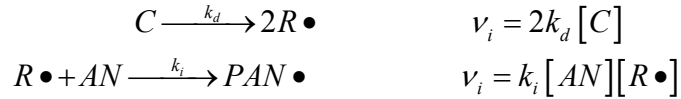
5) PAN 的玻璃化温度 $T_g > 104^\circ C$ ，并随间规立构的含量增加 T_g 上升（可 $> 130^\circ C$ ）；间规结构越多，越难以得到高取向。高极性形成的构象及凝聚态结构难以改变，热拉伸中微孔不易消除。

2. PAN 的聚合反应机理

(1) 聚合反应



(2) 起始反应

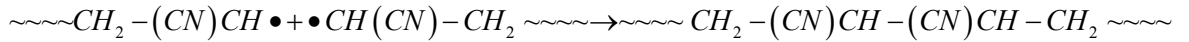


(3) 链增长反应

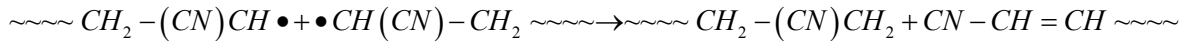


(4) 链终止反应

① 结合反应



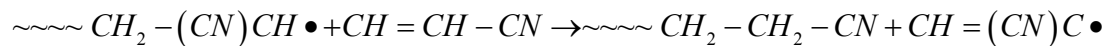
② 歧化反应



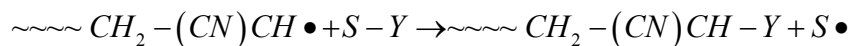
由于丙烯腈分子的高度极性，其聚合终止速率常数 (K_t) 随着温度变化十分敏感，每提高 $1^\circ C$ ， K_t 值增加 2~3 倍。在 $n=2000$ 左右时，PAN 分子量分布指数 $M_w/M_n \gg 2$ 的倾向性特别大。

(5) 链转移反应

向单体转移



向溶剂转移



3. PAN 的共聚合反应

由于 PAN 聚合体分子结构的特性，纯聚体 PAN 不适宜作为碳纤维前驱体，工业生产中，往往采用共聚 PAN 作为制备 PAN 原丝的聚合体。

引入共聚单体可以起到如下作用：减少聚合原液中凝胶的产生；增加聚合物的溶解性和可纺性；降低原丝环化温度及变宽放热峰。但也可能带来一些负作用：降低原丝的结构规整性和结晶度；增加大分子链结构的不均匀性；引入更多的无机和有机杂质等。由于共聚单体越多，反应越复杂，反应产物的序列结构越不规整，减少共聚单体的种类及用量是目前发展趋势之一。

可采用的共聚单体有酸性单体、中性单体及碱性单体三种，均具有提高氧扩散能力、改善预氧化过程及改善可纺性的作用。常规采用由丙烯腈(AN)-丙烯酸甲酯(MA)-甲叉丁二酸(IA)三元共聚或两元共聚 MA-IA 的聚合体，其它常用的共聚单体如表 3.3 所示。

表 3.3 其它常用的共聚单体

No	共聚单体	化学结构
1	Acrylic acid	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$
2	Methacrylic acid	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$
3	Acrylamide	$\text{CH}_2=\text{CHCOONH}_2$

中国科学院长春应化所在新型共聚物的研究上，合成出了新型的 β -衣康酸酯（酰胺）系列共聚单体（图 3.6）。这种聚合体不但具有传统共聚物的功能，还简化了聚合机理。与 MA 及 IA 相比，这种单体与 AN 的竞聚率的差别($\rho r < 10\%$)比传统单体($\rho r 45\% \sim 55\%$)小得多，对于 PAN 分子的序列结构、规整性的改进均有利。

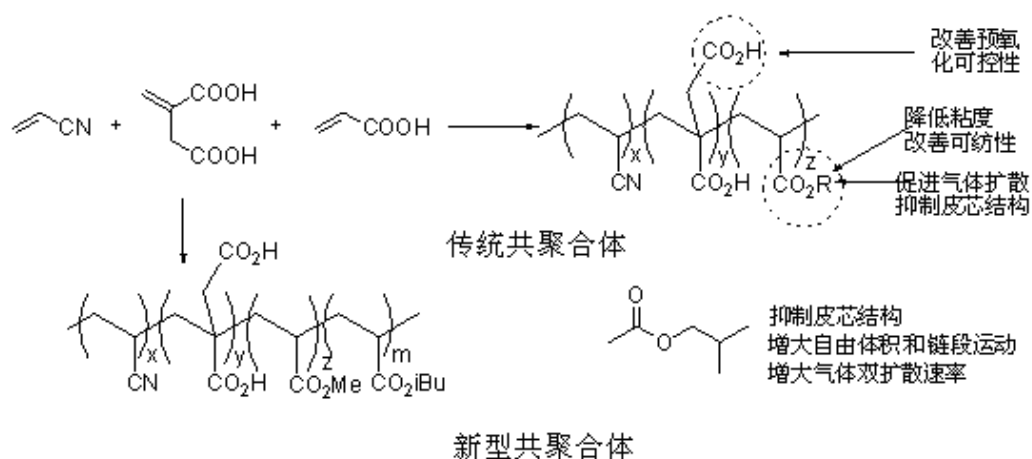


图 3.6 两种聚合体基团功能对比图

4. PAN 聚合体的结构

(1) 序列结构

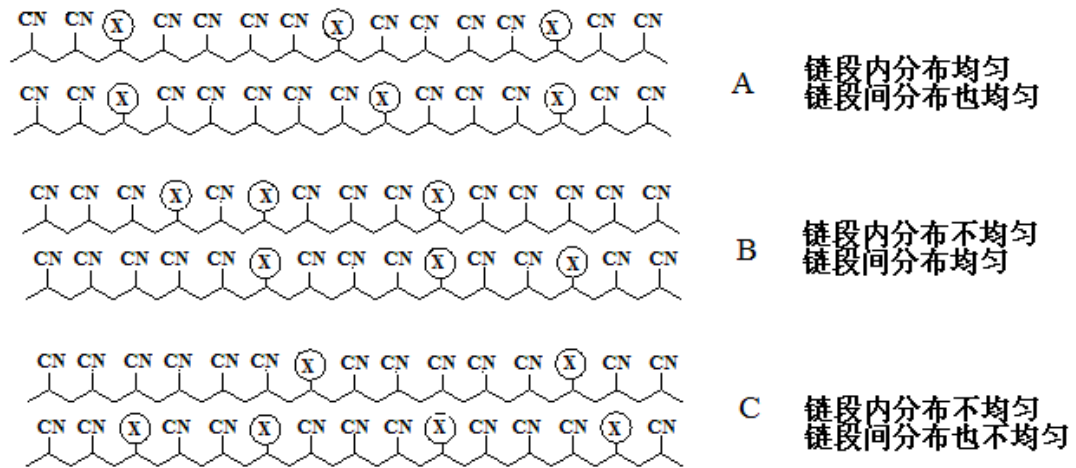


图 3.7 PAN 共聚体的序列结构

由于链段内及链段间序列结构的不同，共聚组成相同的 PAN 聚合体，可有三类排列方式（A 等规、B 间规、C 无规）（图 3.7），链段内及链段间序列结构均整齐的聚合体，最有利于碳纤维性质的提高。

（2）结构规整性

聚合体结构的规整性对碳纤维的力学性能有很大影响。头尾相接的分子结构是理想的结构，但是由于聚合条件的控制不当，会形成如下的不规整结构（图 3.8）。

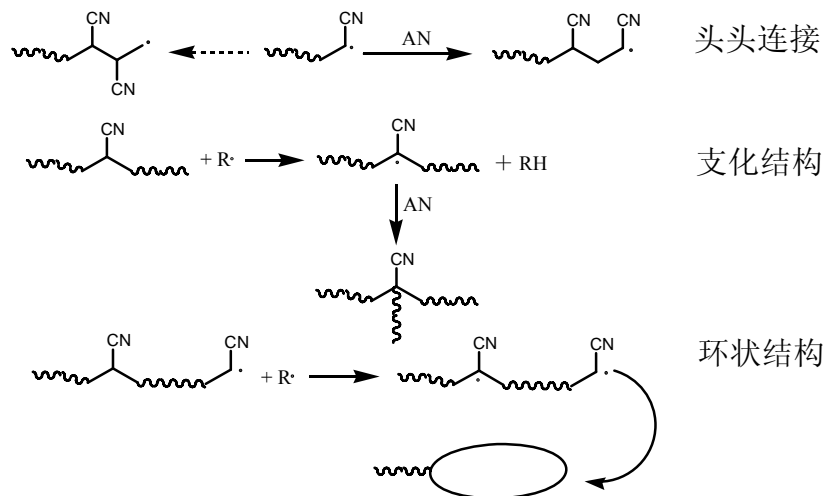


图 3.8 不规整的聚合体结构

PAN 聚合体的三种立体构型中，等规结构最适合优良碳纤维的制备。间规结构最不适合。聚合温度的提高有利于规整度的提高。东丽公司产品等规、间规及无规三者的比例为 27.7%，22.7%，49.9%。

三、PAN 原丝的制备

1. 优质原丝需要具备的特性

通常认为高性能碳纤维的原丝基本需要具备如下的性能指标：

- 1) 高分子量（数均分子量为 $\sim 2.6 \times 10^5$ ）
- 2) 适当的分子量分布（重数均比 2.0~2.5）
- 3) 低共聚组分含量（0.5~2wt%）

- 4) 高致密度，皮芯结构不明显
- 5) 结晶取向度 90%以上
- 6) 低纤度 (0.8~1.3 dtex)
- 7) 预氧化过程中环化放热峰宽化且起始位置偏于低温区
- 8) 最小的各级缺陷含量

2. PAN 原丝成形过程的特点

PAN 纺丝采用有机溶剂、无机离子水溶液等高强度凝固剂（内聚能密度 $\gg 1000\text{J}/\text{cm}^3\cdot\text{mol}$ ）。PAN 原液细流一接触凝固剂就很快形成 PAN 凝聚体。这种以湿法纺丝为典型的浓度致变凝胶化机理的凝固方法，会在初生态纤维中造成大量的微孔隙及明显的皮芯结构。随间规立构含量的增加，PAN 的玻璃化温度 $T_g > 130\text{ }^\circ\text{C}$ ；加上 PAN 上-CN 的强极性作用，对这种结构的原丝以常规加热方式难以高倍拉伸，只有使用 $135\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温高压蒸汽，才能使 PAN 链顺利滑移，达到高度取向，并使微孔变小或消失。

3. PAN 原丝常用的纺丝方法

PAN 原丝的纺丝可采用湿法纺丝、干湿法纺丝和熔融纺丝三种方法。80 年代前，碳纤维原丝常采用湿法纺制，T-300、T-800 等较高强度的碳纤维，都是由湿法纺制的原丝获得的，而 T-800 以上的高强度碳纤维的原丝均是用干湿法纺丝来制取。熔融法纺丝尚无工业化生产的先例。

(1) 湿法纺丝

湿法纺丝适合于细径低线密度 ($< 1\text{tex}$) 原丝、大丝束碳纤维的制备，溶剂较易洗涤，丝上残留量较少，且表面具有沟槽，与基质结合较好，对于复合材料的性能有利。这种原丝较易制成高弹性模量的碳纤维，但由于挤出膨化与表皮凝固作用的同时发生以及相分离凝胶化作用与皮芯结构形成的同时发生，丝条表面及内部形成的大孔、缺陷较多，有明显的皮芯结构，是抑制碳纤维强度的主要原因。

湿法纺丝中凝固成形是决定原丝性能的最关键环节。溶剂与非溶剂扩散系数的大小对于原丝性能有决定性的作用。经典的扩散系数是由以 Fick 第二定律为主要依据的双扩散机理为核心的两个模型计算而得。Wilson 模型与竹田模型是计算溶剂扩散系数与沉淀剂扩散模型的两个常用的计算公式。

$$\frac{M_t^S}{M_\infty^S} = 1 + 4 \left(\frac{C_0}{C_\infty} - 1 \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} e^{-\lambda_n^2 D_s^* t / r^2} \quad \text{Wilson 模型}$$

$$\frac{M_t^n}{M_\infty^n} = 1 - 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n^2} e^{-\lambda_n^2 D_n^* t / R^2} \quad \text{竹田模型}$$

其中， M_t^S 是凝固时间 t 时丝条中的溶剂残留量 (mg)， M_∞^S 是经过充分时间凝固后丝条中溶剂残留量 (mg)， M_t^n 是凝固时间 t 时丝条中的非溶剂残留量 (mg)， M_∞^n 是经过充分时间凝固后丝条中非溶剂残留量 (mg)， D_s^* 是溶剂扩散系数 (cm^2/sec)， D_n^* 是非溶剂扩散系数 (cm^2/sec)， C_0 是原液中溶剂浓度 (%)， C_∞ 是凝固浴中溶剂浓度 (%)， r 是到丝条中心的距离 (cm)， R 是丝条半径 (cm)， λ_n^2 满足零阶 Bessel 函数 $J_0(\lambda_n) = 0$ 正根， t 是凝固时间。

凝固动力学数学模型的发展，更新的扩散理论可以对于溶剂与非溶剂在纤维

截面的浓度分布等进行计算。

①传质动力学

聚合物细流“年轮”模型可以揭示截面上任意位置的溶剂及沉淀剂的浓度，浓度分布函数如下：

第 N 层年轮中溶剂浓度函数：

$$\frac{dC_{S,N-1}}{dt} + \frac{dC_{S,N}}{dt} = \frac{K_S}{2N-1} [(N-1)C_{S,N-1} - (R/\delta + N-1)C_{S,N} + (R/\delta)C_{S,b}]$$

$$K_S = \frac{4D_S}{(R/N)^2}$$

边界层的非溶剂浓度函数：

$$\frac{dC_{Ns,N}}{dt} = \frac{K_{Ns} [NC_{Ns,N-1} - ((N+1)R/(N\delta) + N)C_{Ns,N} + (N+1)R/(N\delta)C_{Ns,b}]}{2N+1}$$

$$K_{Ns} = \frac{4D_{Ns}}{(R/N)^2}$$

式中： $C_{S,N-1}$ 是 $N-1$ 层溶剂浓度 (%)， $C_{Ns,N-1}$ 是 $N-1$ 层非溶剂浓度 (%)， $C_{S,N}$ 是 N 层溶剂浓度 (%)， $C_{Ns,N}$ 是 N 层非溶剂浓度 (%)， $C_{S,b}$ 是凝固浴溶剂浓度 (%)， $C_{Ns,b}$ 是凝固浴非溶剂浓度 (%)， N 是年轮层数， K_S 是溶剂扩散因子， K_{Ns} 是非溶剂扩散因子， D_S 是溶剂扩散系数， D_{Ns} 是非溶剂扩散系数， δ 是每层边界层的厚度， R 是丝条半径。

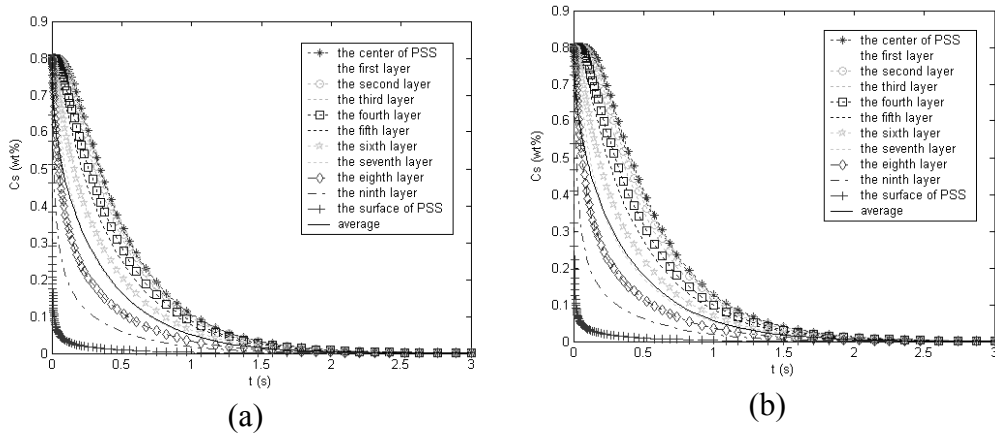


图 3.9 聚合物细流内溶剂组成分布曲线 (a): 年轮法; (b): 数值法
年轮法和数值法两种方法的结果非常接近，见图 3.9；丝条径向溶剂浓度存在着径向分布，丝条表层溶剂浓度在瞬时接近平衡。

② 凝固动力学

固化速率边界层推移模型可表征截面中孔洞的演变过程与扩散速度。其定义如下：

$$S_r = \frac{\xi^2}{4t}$$

其中， S_r 表示固化速率； ξ 表示边界层的位移， μm ； t 表示扩散时间， sec 。

凝固的边界层及指状孔随着扩散时间的推移不断增长。固化层的进展厚度表征了扩散速度的变化。图 3.10 表明：随着凝固剂中溶剂含量的增加，固化速率整体下降；PAN 固化层厚度和扩散时间平方根呈良好的线性关系。

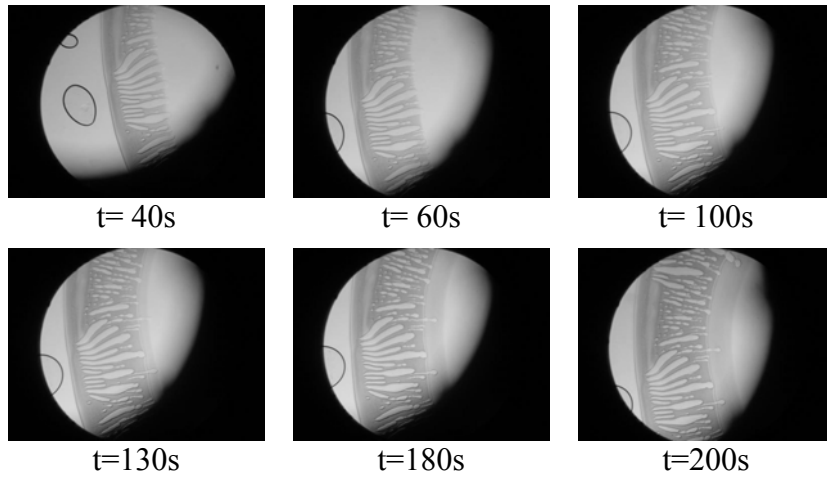


图 3.10 PAN 溶液边界层随时间推移情况

③ 凝固工艺参数对纤维截面形态的影响

a. 凝固浴浓度及纺丝方法的影响

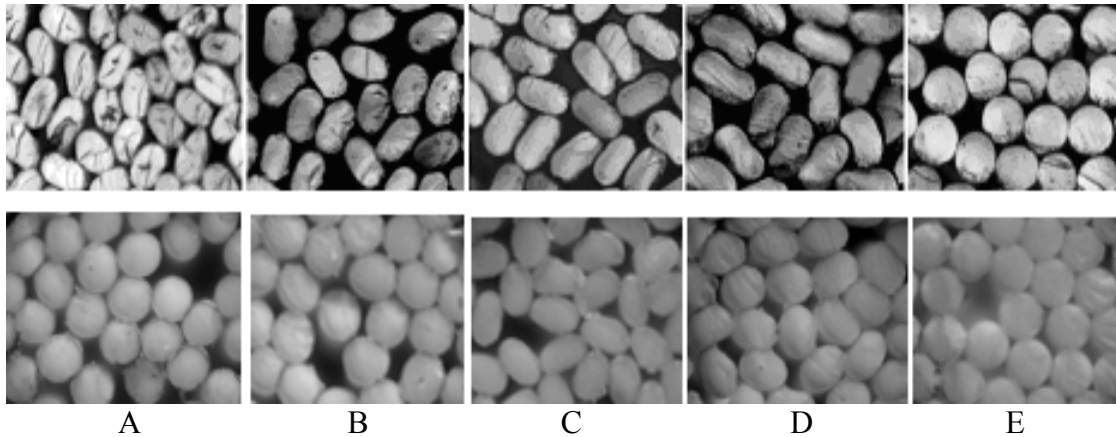


图 3.11 凝固浴浓度及纺丝方法的影响

凝固浴浓度: A 0% B 10% C 30% D 55% E 70% DMSO 水溶液
凝固浴温度 35℃ 纺丝液浓度: 21%, 温度: 85℃,

纺丝孔: 直径 0.09mm, L/D=2 上排 湿法纺丝 下排 干湿法纺丝

图 3.11 是不同纺丝方法和凝固浴浓度下得到的纤维截面图。从图中可以看出, 随着凝固浴浓度的增大, 纤维截面形状由椭圆形或肾形逐渐变为圆形。干湿法纺丝容易纺制结构致密、圆形截面的原丝。

b. 凝固浴温度的影响

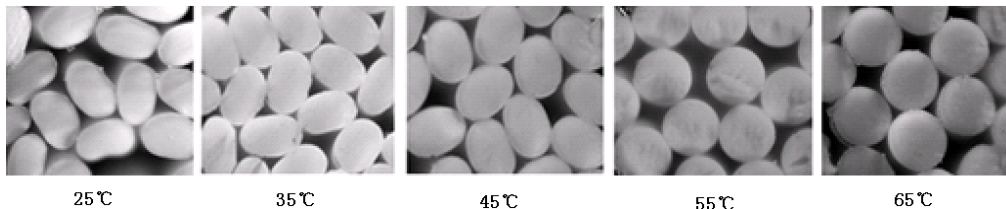


图 3.12 凝固浴温度的影响

图 3.12 是不同凝固浴温度下得到的纤维截面图。从图中可以看出, 随着凝固浴温度的增大, 纤维截面形状由椭圆形或肾形逐渐变为圆形。

(2) 干湿法纺丝

干湿法纺丝流程示意图如图 3.13。干湿法纺丝与湿纺纺丝不同之处是, 高分

子溶液从毛细孔中挤出后，先经过空气层，再进入凝固浴。尽管只比湿法多一个在空气层中高分子溶液的拉伸，但由于成形机理的改进，使最终得到的纤维的形态、结构和性能与湿纺原丝有很大的不同。

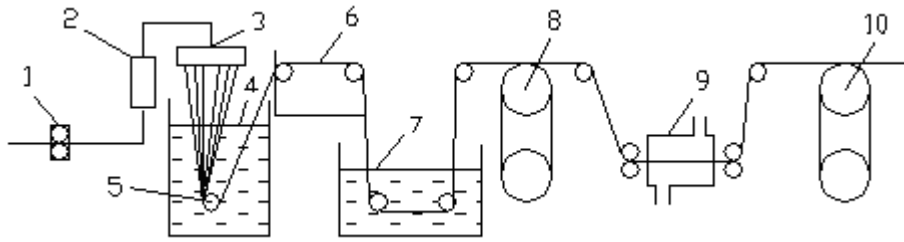


图 3.13 干湿法纺丝流程示意图

1-计量泵；2-烛形过滤器；3-喷丝头；4-凝固浴；5-导丝钩；6-导丝盘；
7-拉伸浴；8-干燥滚筒；9-蒸气拉伸槽；10-松弛干燥滚筒。

干湿纺由于将挤出膨化与表皮凝固作用进行了隔离，湿法纺丝凝固过程中皮层破裂成径向大孔及表皮褶皱等现象基本消失，原丝表面及内部大孔、缺陷少、致密性高、截面易控，且具有高倍喷丝头拉伸，纺丝速度高（为湿法纺丝的5~10倍），对于高强度碳纤维及生产成本的大幅降低都十分有利，是当前碳纤维原丝生产的发展方向。但是这种方法需要高浓度、高粘度（原液粘度约为湿法纺丝的100倍以上）的原液并对过滤、脱泡、纺丝稳定性及后拉伸均有较高要求，要提高原液的流变性能及可纺性。

① 干湿法纺丝原液特性

a. 纺丝溶液的静态流变特性

图 3.14 对 PAN 纺丝原液的静态流变行为进行了研究。由图 3.14a 可见在较低的剪切速率下，随温度的升高，流动曲线下移，并且开始向非牛顿区转变的临界切变速率 $\dot{\gamma}_{cr}$ 增大，图 3.14b 中可以看出，在较低剪切速率下，浓度大的溶液粘度大。随着浓度的增加，溶液由牛顿区向非牛顿区转变的临界切变速率 $\dot{\gamma}_{cr}$ 减小。在较高的剪切速率下，浓度最大的溶液粘度最小。

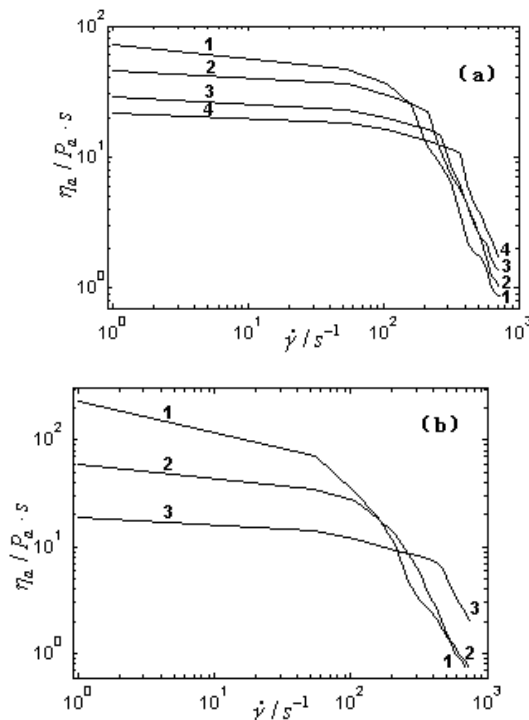


图 3.14 纺丝溶液的静态流变特性。

a: 温度对流变曲线的影响 1. 45°C; 2. 60°C; 3. 75°C; 4. 90°C; 纺丝液浓度 20 wt%

b: 溶液浓度对流变曲线的影响 1. 24wt%; 2. 20wt%; 3. 16wt% 纺丝溶液温度 60°C

b. 纺丝溶液的动态流变特性

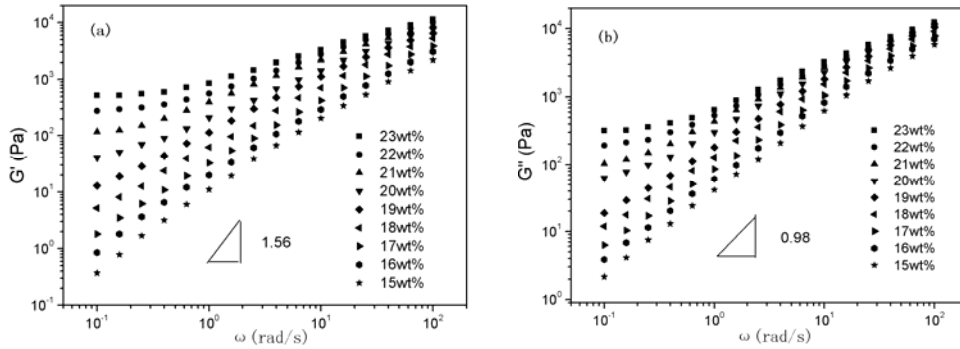


图 3.15 纺丝溶液的动态流变特性。

(a) 储能模量 G' 与剪切频率 ω 的关系, (b) 损耗模量 G'' 与剪切频率 ω 的关系
PAN/DMSO 溶液浓度 15-23wt%, 温度 45°C

储能模量 G' 与损耗模量 G'' 随剪切频率 ω 和浓度的变化如图 3.15 所示。随着频率或浓度的增加, G' 与 G'' 表现出类似的增长的趋势。在一定的浓度下, G' 与 G'' 在低频区的值较小, 说明体系表现出类似液体的行为。当频率增加时, G' 与 G'' 一直增大并且对频率的敏感性有所降低。在温度一定时, 动态模量 G' 与 G'' 对频率敏感性增大。

② 纺丝原液在细孔中剪切流动的数学模拟

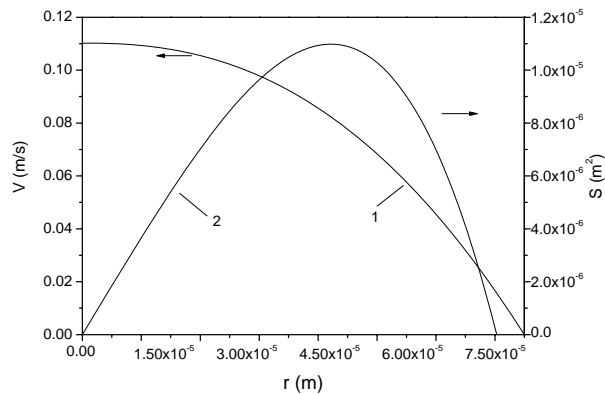


图 3.16 喷丝孔道中径向速度和剪切面积分布
1-孔道中径向速度, 2-径向流体剪切面的面积

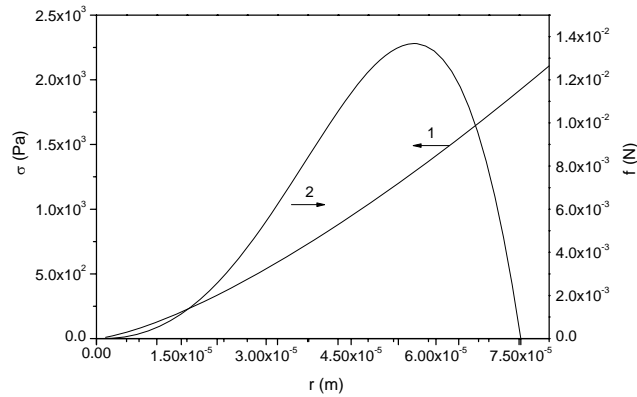


图 3.17 剪切应力在喷丝孔中的径向分布
1-孔道中流体径向剪切应力, 2-孔道中流体径向剪切力

图 3.16 是喷丝孔道中径向速度和剪切面积分布图。可以看到原液在孔道中心 ($r=0$) 处速度达到 0.11m/s , 孔壁的速度为零。因此, 在纺丝原液挤出喷丝孔后, 在径向将包含不同的形变层。剪切面积沿径向变化较大, 先是随着 r 的增加而增加, 在 $r/R=0.6$ 处达到最大值, 然后又急剧下降到零。

图 3.17 是剪切应力在喷丝孔中的径向分布图。可以看出, 喷丝孔内剪切应力的径向分布接近线性, 孔壁处剪切应力达到最大值。而剪切力的最大值出现在 $r/R=0.76$ 处, 然后又急剧变成零。纺丝流体外层因流速远低于内层流速, 在一定速度流场下, 外层的剪切应力低于内层的剪切应力。但是外层剪切力远大于内层, 纺丝原液在挤出后, 径向的拉伸使得外层流体早于内层流体先应变和断裂。孔口的胀大效应, 使得外层部分的速度快速下降, 结果导致外层应变等于挤出流体应变回弹。

③ 纺丝原液出口膨化区流变学的数学模拟

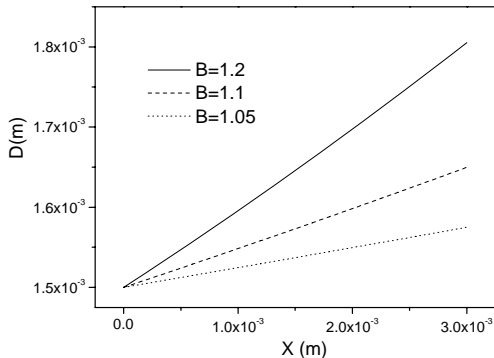


图 3.18 纺丝细流直径在胀大区的变化

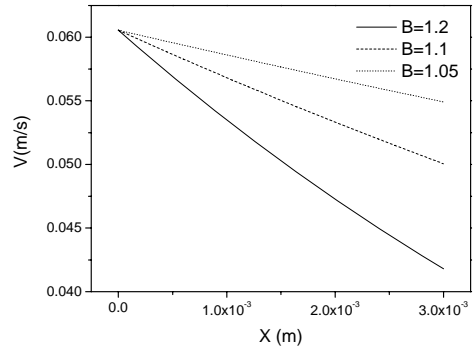


图 3.19 纺丝细流速度在胀大区的变化

图 3.18 和 3.19 分别描述了纺丝细流直径和纺丝细流速度在胀大区的变化情况。由图可知, 在胀大比增大的情况下, 挤出的纺丝原液直径变大, 且在轴向也增大。而轴向速度的变化趋势相反, 轴向速度与距离喷丝孔的长度呈现一种线性关系。

④ 可纺性试验

所谓“可纺性”是指流体承受稳定的拉伸所具有的形变能力, 也就是液体在拉伸作用下形成连续细长丝条的能力。最原始的方法就是用一根玻璃棒粘碰浆液慢慢抽出, 视丝的长短判断可纺性。这里所说的可纺性是指纺丝过程中成丝的难

易程度，用丝条出凝固浴的最大卷绕速度 V_{1m} 表征。丝束绕上后慢慢增加卷绕速度至凝胶丝将断不断时的速度即为最大卷绕速度。

a. 空气层高度的影响

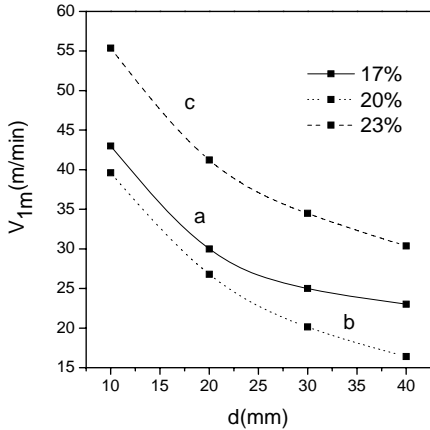


图 3.20 空气层高度 d 与 V_{1m} 的关系

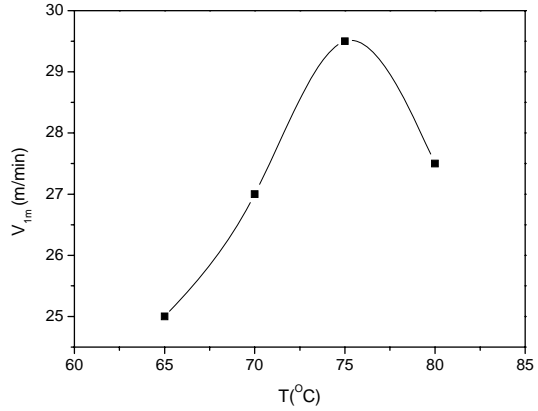


图 3.21 纺丝溶液温度 T 与 V_{1m} 的关系

图 3.20 描述了空气层高度 d 与 V_{1m} 的关系。空气层中形变加大，凝固浴内形变减小，有利于细流的应力松弛。随着空气层高度的增加，最大卷绕速度 V_{1m} 逐渐下降。

b. 纺丝溶液温度的影响

图 3.21 描述了纺丝溶液温度 T 与 V_{1m} 的关系。在 $65^{\circ}\text{C} \sim 75^{\circ}\text{C}$ 的范围内随着温度的升高，溶液的可纺性提高幅度较大。而在 $75^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内可纺性逐渐下降。

c. 凝固浴条件的影响

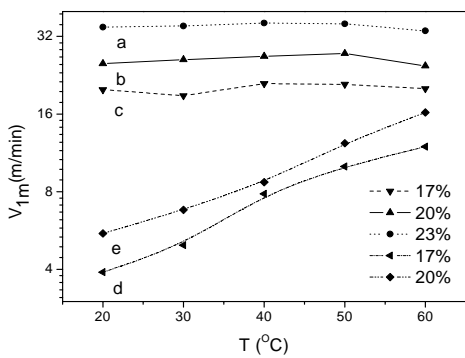


图 3.22 凝固浴温度 T 与 V_{1m} 的关系

$V_0=3.3\text{m/min}$; $d=30\text{mm}$; $\text{DMSOwt}\%=50\%$
a,b,c—干湿纺; d,e—湿纺

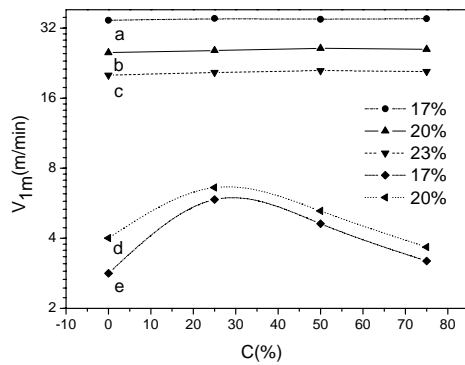


图 3.23 凝固浴浓度 C 与 V_{1m} 的关系

$V_0=3.3\text{m/min}$; $d=30\text{mm}$; $T=20^{\circ}\text{C}$
a,b,c—干湿纺; d,e—湿纺

从图 3.22 和 3.23 中可以看出，凝固浴条件的改变对干湿纺可纺性几乎没有影响。而在湿法纺丝中，可纺性受凝固浴浓度和温度的影响较大。

因为干湿法凝胶化机理尚属于浓度致变的范畴，所以还有皮芯结构产生，而且因表皮结构过于致密，内部残留溶剂难于洗净，增大氧扩散阻力等弱点，还会影响碳纤维的强度的提高。

(3) 熔融纺丝

通过加入少量溶剂及水等增塑剂，可使 PAN 聚合体进行熔融纺丝。其纺速远比湿纺高，纯度也高，表面缺陷、内部空洞少，但内部残留溶剂难于去除，引起碳纤维质量低下的问题尚未解决。

4. 新型纺丝方法——凝胶纺丝

东华大学对溶液热力学及多因素致变凝固机理进行了研究，提出了一种新型纺丝机理及纺丝方法。这种方法以干湿法纺丝为基础，引入热致变凝胶化 (TIPS) 机理，不仅可以保持并加强干湿法原有致密、光滑、无大孔的优点，还可克服皮层过密，氧扩散阻力过大、难以高倍拉伸的缺点，这种新型的纺丝方法被称为凝胶法纺丝。

(1) 凝胶化机理

聚合体溶液凝胶化的过程，可以在三种因素：浓度、温度及应力的作用下完成。分别称为浓度致变、热致变及力致变凝胶化过程。如果采用后两种方法，可以克服浓度致变凝胶化的湿法、干湿法中存在的不足。

① 浓度致变凝胶化 (CIPS)

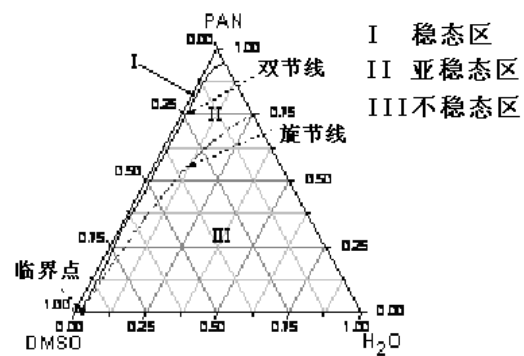
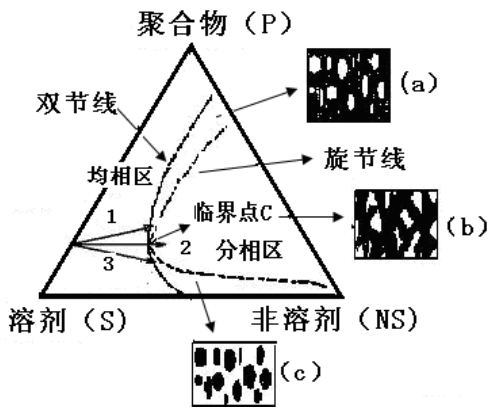


图3.24 聚合物溶液分相机理示意图

图3.25 PAN体系计算得到的三元相图

溶液热力学性质表明：浓度致变相分离过程是一个等温过程。在相分离的三元相图中，双节线和旋节线将整区分成均相（稳态）与分相（不稳态）两区，两线相交于临界点 C，又构成上下侧两个亚稳相区，当体系组成变化从上区进入时 (图 3.24 中途径 1)，体系将发生以贫聚合物相为核的液-液分相 (如 (a) 所示)，最终形成类似皮层的致密结构。当体系组成变化从下区的组成进入时 (途径 3)，将发生富聚合物相成核的液-液分相 (如 (c) 所示)，最终形成类似芯层的疏松结构。只有在临界点处进入 (如 (c) 所示)，才可能达到不稳态区，发生贫富相均匀分相，最终形成无皮芯差异的均一结构，但是实际操作上通过唯一交点的几率极小。图 3.25 为东华大学根据 Tompa 拓展的 Flory-Huggins 溶液理论，计算所得的 PAN 体系的三元相图，由图可见临界点处于工艺上不可实现的 PAN 含量极低的位置。这都表明：由浓度致变凝胶化机理成形时，要获得无皮芯差异的均一原丝结构几乎是不可能的。

② 热致变凝胶化 (TIPS)

不依赖组分变化的相分离作用而依靠温度的变化，直接使溶胶转化为凝胶体，是热致变不同于浓度致变的基本点。以图 3.26 说明，前者 (A) 原液与凝固浴中含水量相同，仅有温差 (热致变型)，其凝固层厚度的增长十分迅速，曲线呈阶梯函数型；后者 (B) 原液与凝固浴温度相同，原液中含水量比凝固浴少，(浓

度致变型) 其凝固层厚度的增长慢得多, 且增长曲线呈 S 型。由于前者用直接凝胶化的相变来替代相分离过程, 就有可能避免皮芯差别的产生。并可由工艺条件的控制产生有利于预氧化氧扩散的弥散状微孔结构。这种形态结构正是业内热求的优质原丝的制备目标之一。

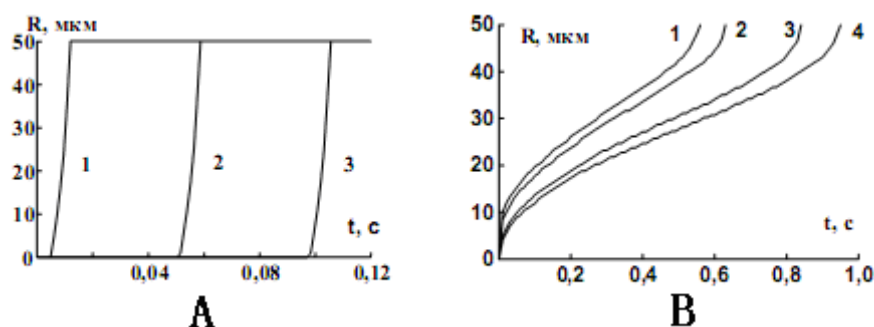


图 3.26 凝胶层厚度-凝固时间关系曲线

A 热致变凝胶化

(原液 50℃, 凝固浴-10℃; 原液、凝固浴含水量均为: 1-2.5%, 2-2.1%, 3-2%)

B 浓度致变凝胶化

(原液、凝固浴温度均为 20℃; 凝固浴含水 20%, 原液含水: 1-2.2%, 2-2%, 3-1%, 4-0%)

图 3.26(B)还表明: 浓度致变凝胶化体系中, 加入了不同水量的原液的曲线位置及形状有较大区别, 这揭示了添加非溶剂 (TIPS 机理的引入), 可使湿法纺丝的 CIPS 作用向 TIPS 作用转化。

(2) 凝胶纺丝原液及凝胶法纺丝

① 凝胶纺丝原液的流变特征

采用加入非溶剂 (水) 使原液中溶剂浓度降低, 从而使溶解性降低, 提高其凝胶化现象对温度的敏感性, 是引入热致变凝胶化机理的一项简单而有效方法。但是随非溶剂含量增加, 原液的不稳定性同时增加, 因此非溶剂含量大小、添加方式及添加后原液的存放时间必须谨慎考虑。

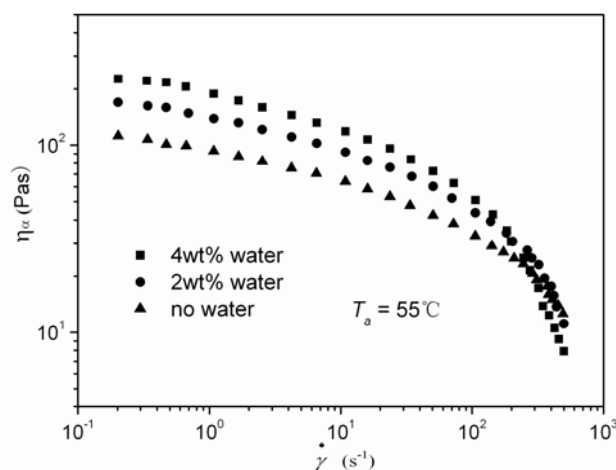


图 3.27 不同含水量的 PAN 溶液的静态流变曲线 ($C_g=23\text{wt}\%$, 温度 55℃)

图 3.27 是不同含水量的 PAN 溶液的静态流变曲线。由图可见, 加水样品表现粘度 η_0 均随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的提高而减小, 表现出切力变稀 (假塑性) 的特点, 含水量越大, 粘度降低越明显。

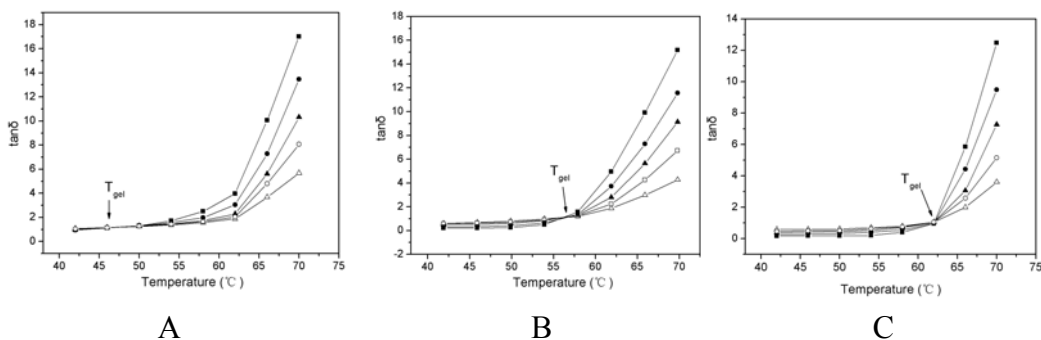


图 3.28 不同含水量的 PAN ($C_{PAN}=20\text{wt}\%$) 溶液的动态 $\tan \delta$ -T 关系曲线
含水量(A) 0wt% (B) 2wt% (C) 4wt%, 设定的振荡频率: ■—0.63rad/s,
●—2.5rad/s, ▲—6.3rad/s, ○—25rad/s, △—63rad/s

图 3.28 是不同含水量的 20wt%PAN 溶液的 $\tan \delta$ 与温度 T 的关系曲线。由图可见, 不同剪切频率下得到的损耗角正切 $\tan \delta$ 都随温度的降低而减小, 并相交于凝胶点温度 T_{gel} 。 T_{gel} 随体系中含水量的提高而升高, 而凝胶化时间则随含水量的增加而迅速降低。

② 凝胶法纺丝

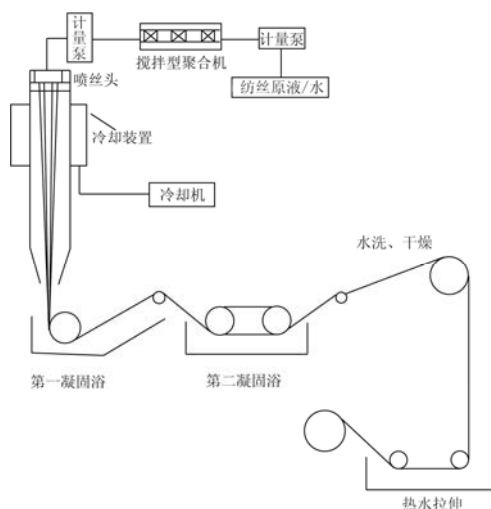


图 3.29 凝胶法纺丝流程简图

凝胶法纺丝流程图见图 3.29。采用常规分子量, 约 5~8 万的聚合体, 溶解于 100%的 DMSO 中, 在原液中添加非溶剂水, 原液中 PAN、水、DMSO 各占的比例分别为 23wt%、2~4wt%及 75~73wt%, 原液温度 57~70°C。喷丝孔孔径 0.15~0.2mm, 喷丝头拉伸倍数为 7~10 倍。空气层高度为 3cm, 温度 25~35°C, 在丝条进入凝固浴前, 使挤出细流在空气段迅速冷却整体凝胶化或在喷丝头内使原液已经达到一定的凝胶化度均可。凝固浴温度为-10°C, 浓度为 40~70wt%。即可得到凝胶法初生纤维, 之后按照常规原丝的水洗、热水拉伸及后处理等加工, 便可制得性能优良的原丝。

(3) 凝胶纺丝原丝的结构特征

① 截面形态结构

图 3.30、3.31 是不同纺丝方法得到的纤维截面图。可以看到湿法纺丝的初生纤维中有径向大孔, 并在皮层结构内部有疏松的芯层, 而凝胶法的初生纤维, 没有大孔, 整个截面看不到皮芯结构的差别; 凝胶法原丝的截面圆整度、皮芯层密度差比干湿法纺丝的原丝更高, 直径均匀性更好。

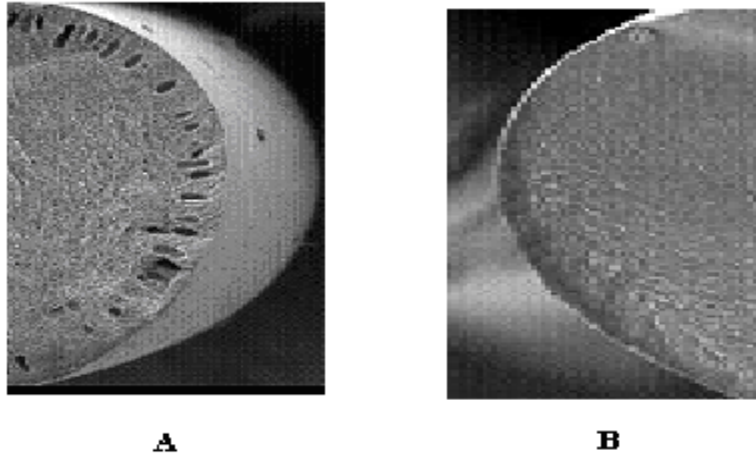


图 3.30 初生纤维凝胶体结构 A、湿法纺丝 B、凝胶法纺丝

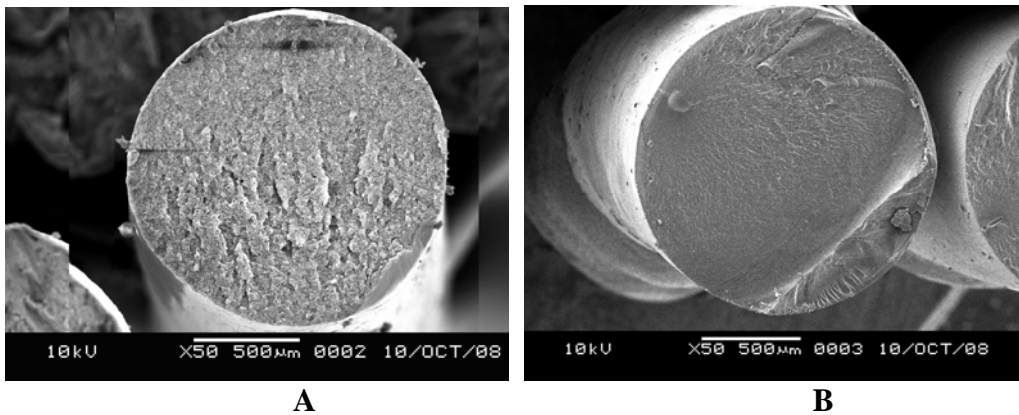


图 3.31 初生纤维的截面形状 A、干湿法纺丝 B、凝胶法纺丝

② 皮芯结构差

皮芯层溶解速度比（又称溶失比）是表征初生丝内外层结构致密性差异的一个有效手段，如图 3.32。试验结果表明凝胶法初生纤维的溶失比为 1，而干湿纺的该值仅为 0.85。说明凝胶法纤维的表、芯结构的致密性均一，明显优于干湿法纺丝的结构。

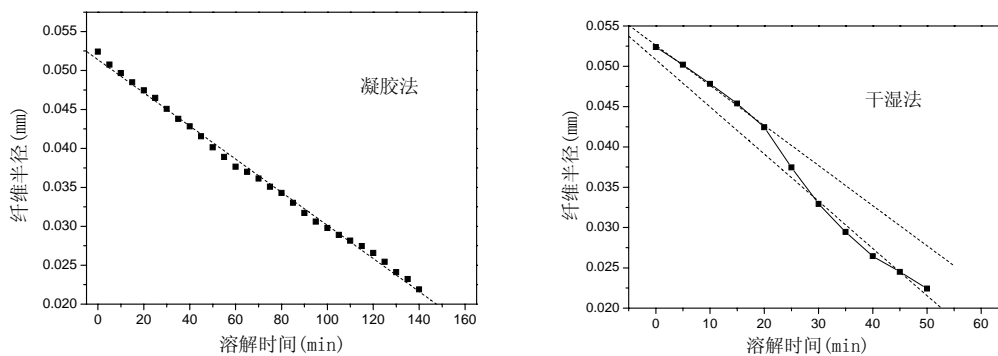


图 3.32 凝胶法和干湿法所得纤维的溶解时间—纤维残存半径图

③ 凝胶网络结构

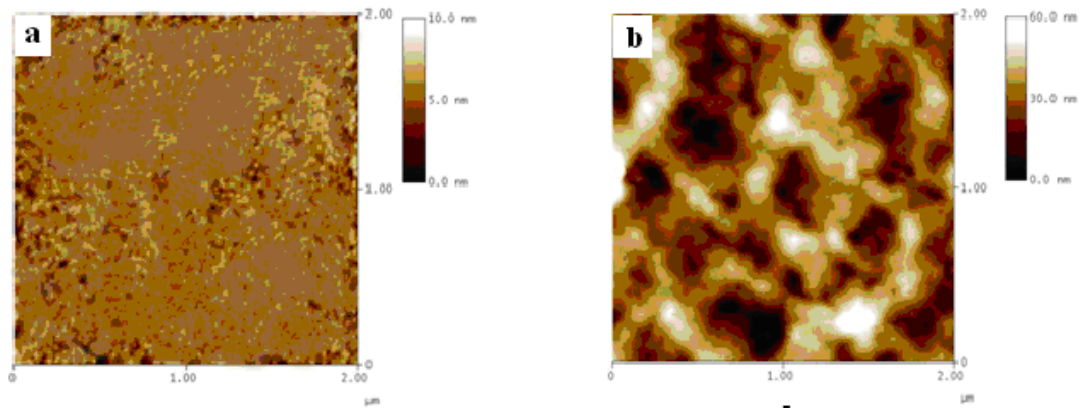


图 3.33 干湿法及凝胶法凝胶的 AFM 显微图像

a) 干湿法凝胶 b) 凝胶法凝胶

用原子力显微镜观察干湿法纺丝的溶胶及凝胶法纺丝由溶胶转变成的凝胶（图 3.33），可以看出，前者呈现出均匀的状态，不存在网络结构，而后者中可以见到明显的网络结构。

④ 内部孔洞结构

将干湿法及凝胶法所得原丝进行 X 光小角散射测定（图 3.34），可见凝胶法纤维内部的孔洞总体积及孔洞尺寸均比干湿法小。两者的分形维数分别为 2.17 与 2.39。引入热致变机理，添加非溶剂水的体系湿纺原丝与常规湿纺（不加水）的相比，其孔洞相对体积含量仅为后者的 1/6，平均孔洞半径为后者的 71%。

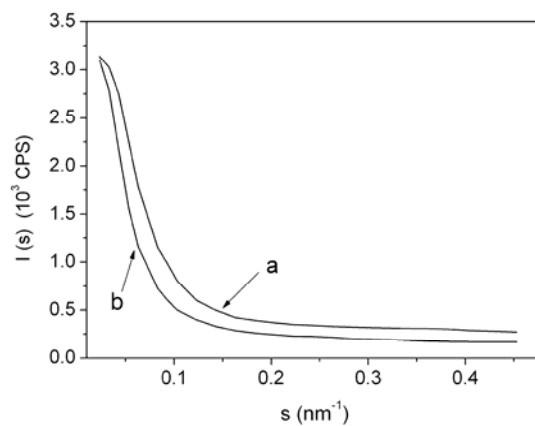


图3.34 不同方法得到的PAN原丝的X射线小角散射曲线。(a) 干湿法，(b)凝胶法

⑤ 纤维力学性能比较

表 3.4 不同纺丝方法所得原丝的力学性能

纺丝方法	断裂强度 (cN.dtex ⁻¹)	断裂伸长 (%)	拉伸韧度 (cN.dtex ⁻¹)
湿法纺丝	2.9	10.4	0.15
干湿法纺丝	3.8	9.5	0.18

凝胶纺丝	4.3	16.4	0.35
------	-----	------	------

表 3.4 是不同纺丝方法制得的原丝的力学性能比较。可见凝胶法纺丝得到的原丝，力学性能有相当的优越性。

5. PAN 原丝的超分子结构

(1) 半结晶聚合物的典型两相模型

大小为几十 nm、按次序排列的离散晶区与相似尺寸的无定形区混和，缚结分子链跨越两个或更多个邻近微晶，晶区之间的组分形成了无定形相。这种由晶区和无定形区两相组成的纤维结构模型描述了 PAN 聚合物及其成纤共聚物的形态。

PAN 纤维的序态结构与多数纤维不同，没有真正的结晶结构，也没有一般概念的无定形部分。

(2) PAN 纤维的 X-射线衍射图的特点

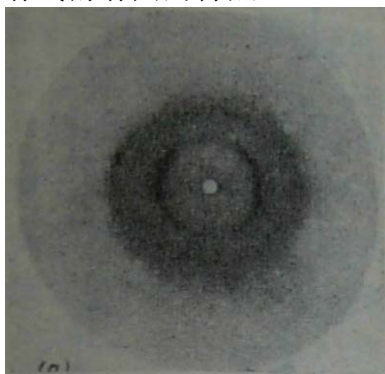


图 3.35 PAN 纤维的 X-射线衍射图

图 3.35 是 PAN 纤维的 X-射线衍射图。可以看到 PAN 纤维衍射图存在二个显著特点，其赤道线上有强烈的反射弧线，而在纬向则没有明显的反射点（或弧线）并且不存在晕圈。这表明了如下结构：

① 纤维内存在一些与纤维轴平行的晶面，这些晶面有规则的等距离排列。可以说在大分子链的侧向存在着一系列等距离排列的分子层（其平面和分子链平行）。

② 尽管在链的侧面（a 轴和 b 轴）方向上分子链之间的排列是有规则的，但在 c 轴方向不存在等同周期，因此 PAN 纤维并不是真正的结晶结构。

③ PAN 非晶区的规整程度较高，因此没有一般概念的无定形部分。

④ 典型半结晶聚合物、纤维的玻璃化转变和它们的无定形区相关，PAN 的玻璃化转变和它的无定形部分关系不明确。

⑤ PAN 存在高度有序的区域侧序分布。（被称为准晶高序区）。可将 PAN 看成是由单相组成、不存在晶相和非晶相之间的界面的“准晶态”或“蕴晶态”。

(3) PAN 纤维的准晶结构

PAN 纤维准晶结构的形成也与 PAN 大分子中的—CN 有关。大分子链内—CN 相互排斥，使大分子链扭曲成不规则状态，无一定“螺距”，所以不能整齐堆砌形成晶区中的等同周期，从而造成纵向无序。分子间—CN 相互吸引，又导致大分子相互有规则的排列。但是由于大分子链向上和向下排列的不同，而且分子链无规扭曲，因此并不是侧向全部有序（即并不是全部—CN 能配对）。因此

PAN 大分子侧向有序，但还存在无定形部分。分子间的—CN 在无定形区也有相互作用，尽管这时—CN 的相互作用不是很有规则，但也并不是杂乱无章。因此 PAN 非晶区的规整程度比一般高聚物的无定形区高，这就是 PAN 纤维独特的准晶结构。

(4) PAN 准晶对纤维性能的影响

① PAN 纤维有两个 T_g

序态不同，分子间的作用力不同。在非晶相的低序区中，链段间的键合能约为 17kal/mol，在非晶相中序区中，链段间的键合能约为 48kal/mol，其本质是偶极子的数量不同。不同序态区中链段间作用力的不同，导致了链段运动所需要的能量不同。这对应着相应的大分子链段热运动的两个转变点 T_g ， $T_{g1}=80\sim 100^\circ\text{C}$ （非晶区的低序区）与 $T_{g2}=140\sim 150^\circ\text{C}$ （非晶相中有序区），见图 3.36。

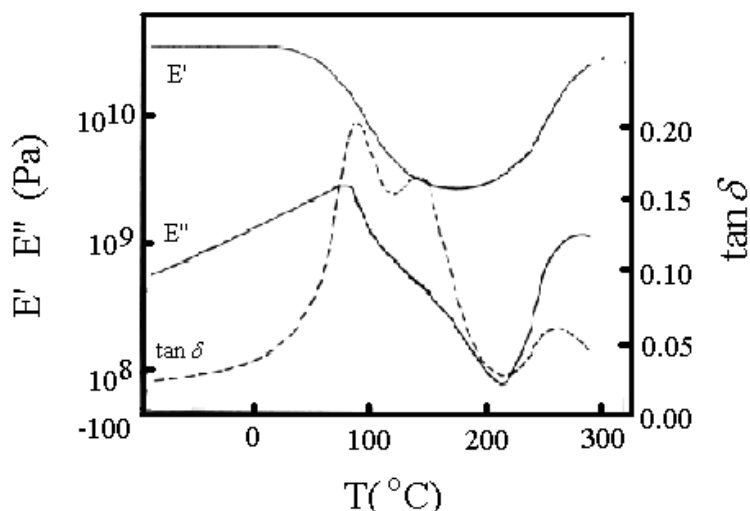


图 3.36 PAN 聚合体的玻璃化温度 T_{g1} 及 T_{g2}

随着共聚组分含量的增加， T_{g2} 向 T_{g1} 靠近，最后合二为一。只有一个 T_g ，约为 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 。由于水分子的增塑作用， T_g 将进一步下降，湿态三元共聚 PAN 纤维的 T_g 为 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 。

② PAN 纤维的热弹性

由于 PAN 没有完整的结晶，仅仅是侧向高度有序，因此不能阻止链段的大幅度热运动，纤维相应会发生热弹性收缩。

5) 超分子结构的表征方法

为表征适于碳纤维制备的主要超分子结构，可采用如下一些测试手段进行表征：

① 互为补充的溶胀 DSC 和 X 射线衍射法测定 PAN 纤维的二维侧向键合结构。

② 通过双折射、声速、X-射线衍射、染色二色性等方法研究原丝不同结构单元（链段、大分子、准晶区、非晶区）的取向规律。

③ 用干涉显微镜研究原丝在后处理过程中沿径向的取向分布梯度。

④ 取向非晶区的含量是影响其结构和性能的关键因素，可利用二维 X 射线散射和偏光红外或偏光拉曼光谱等手段进行定量表征。

6. PAN 原丝拉伸过程

拉伸可以改善原丝分子链延纤维轴向的取向，合适的溶剂可以减弱偶极力的作用，凝胶态纤维比完全凝固纤维的拉伸得到更高取向，几个不同凝固剂含量的浴槽多次拉伸，有利于取向度的提高。随着拉伸比的增加，环化活化能及起始温

度下降。除了结晶区和非结晶区外，取向非晶区的含量也是影响其结构和力学性能的关键因素。由于过度拉伸造成的微孔、裂纹、纤维径向或轴向的不均一性等偏离理想状态的实际缺陷对力学性能影响极大，必须避免。

① PAN 序态结构的控制

为使 PAN 原丝获得高度有序结构，可采用纺丝成形后高倍拉伸的方法。高取向 PAN 纤维的 X 射线衍射图中可以观察到赤道反射及四个明显的纬向反射，表明沿链轴方向的有序性及真正的三维晶体的存在。

② 后处理过程中 PAN 纤维序态和取向的演变规律

对于常规 PAN 纤维，其结晶度和凝固后的拉伸过程没有太大关系。通过预热拉伸使—CN 偶极子得到足够能量发生重排——横向整列，并把—CN 基团上的水化层释放出来。这样，纤维内结构单元间的作用力得到加强，冻胶体的网络结构趋于密实，从而有利于以后的高倍率拉伸，也有利于提高取向。通过热拉伸使纤维中结构单元的取向度提高，但准晶区和非晶区取向度的变化规律不一样，准晶区 ($F_x=0.85$) 比非晶区 ($F_a=0.65$) 能获得更高的取向。

四、PAN 预氧化丝的制备

在预氧化阶段，原丝的化学结构发生变化，转化成为可以承受高温处理的梯形高分子结构，并在很大程度上决定了纤维的最终结构及性能。主要发生的反应为脱氢、环化及氧化反应。脱氢反应发生在环化之前，但是有可能延续到环化反应中或环化反应之后，见图 3.37。环化反应是稳定化中最关键的一步。

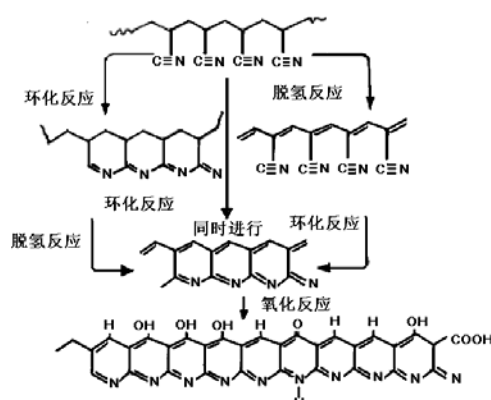


图 3.37 PAN 原丝热氧化稳定化中各反应顺序

1 环化反应

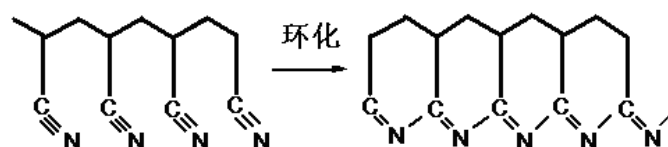


图 3.38 PAN 的环化反应

伴随环化反应的进行 (图 3.38)，原丝的颜色由白色向黄、棕、黑过渡，这主要是生成碳—氮双键的原因。环化反应依赖于聚合物中已经存在的起始中心，另一种说法认为是由氧的攻击而引起。纯聚体 PAN 的环化反应是由游离基所引发，而共聚体则由离子型机理所引发，但是它们稳定化产物的结构相差不大。环化反应在整个分子链上不是连续发生的，因此在聚合物分子链的无定型区会留下

一些未环化链节，这些链节便成为断链点及导致纤维失重的裂解挥发物的起源，失重取决于已环化序列的长度的平均值及裂解碎片的挥发性。PAN 纤维在空气中的预热会引起脱氢反应，从而导致主链上双键的形成，赋予主链更高的稳定性。

2 预氧化反应（稳定化）的影响因素

对预氧化反应（热稳定化过程）影响较大的因素有：纤维上的张力、热处理温度、介质及预稳定化处理等。

（1）张力的影响

预氧化过程中纤维会产生化学收缩和物理收缩两种收缩行为，适当施加张力，可以减小收缩量。

化学收缩——稳定化中的化学反应导致梯形聚合物的生成。在原丝上施加张力，保持一定大小的拉伸倍数，有利于较小化学收缩、促使碳纤维强度的提高。

物理收缩——被拉伸及骤冷，材料熵回复的物理收缩。因为大分子松弛产生的纤维收缩。物理收缩对环化及其它反应有重要作用。热处理过程中，当分子链松弛及发生物理收缩时，氰基的规整排列结构受到破坏，适当地施加张力可以避免分子的物理收缩。

（2）加热的影响

传质、传热及收缩是稳定化过程中发生的三个主要现象。

由于各种放热反应的出现而发生传热，PAN 是一个热的不良导体，稳定化反应中产生的热会导致纤维的损坏。因此为了避免 PAN 纤维因过热而产生断链等现象，稳定化过程中必须采用低的加热速率。

（3）介质的影响

原丝在氧化性气氛中比惰性气氛中能得到更好的碳纤维前驱体。根据 DTA 放热曲线计算的动力学数据表明，在氧化性气氛中热处理情况下的稳定化反应活化能比惰性气氛中的要高。

空气介质中反应时，—CN 基的消失速率高于惰性气氛中的，因为氧促进了一—CN 基的反应，导致了梯形聚合物的形成。

3. 纤维结构的演变

有学者曾经指出，PAN 纤维的预氧化在 300℃ 一下进行的并不完全，预氧化温度达到 300-400℃ 才能得到较好的预氧化纤维，因为在此温度范围内，PAN 会发生额外的芳构化和分子间交联反应，如图 3.39、3.40，其结果是在预氧化纤维中形成高度取向和紧凑的结构单元（图 3.41）。预氧化过程中，分子链受到了沿纤维轴向的重排、重取向及增强，导致保持距离为 6.8 Å 的有限尺寸的离散重复单元的堆积。此重复单元的数量及大小均随稳定化温度的提高而增加。纤维中产生的芳构化结构及分子间的交联反应，导致纤维中高度取向及紧密结构单元的形成。

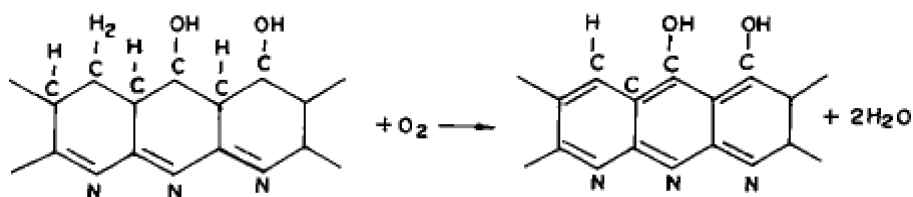


图 3.39 氧气氛稳定化中的芳构化反应

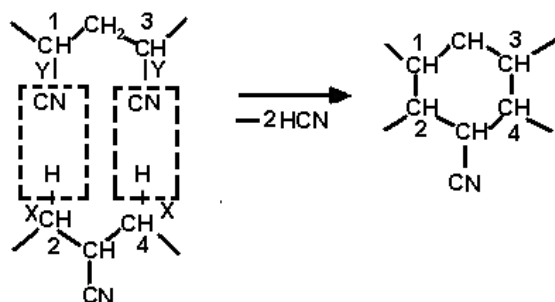


图 3.40 通过脱除 HCN 而达成芳构化的示意图

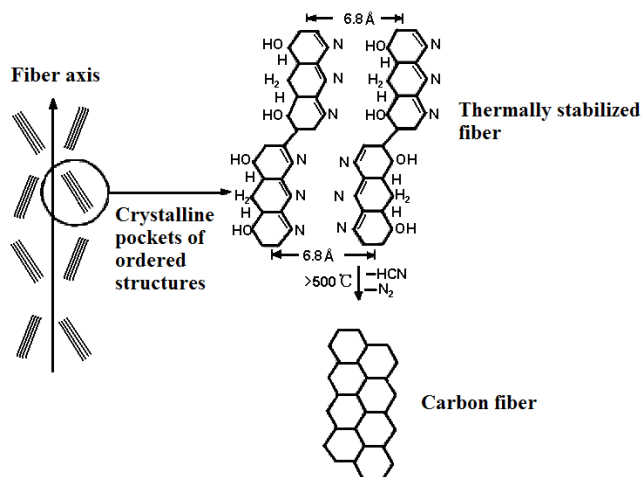


图 3.41 热稳定化 PAN 纤维的结构

四、PAN 碳丝的制备

1. 高低温两段炭化

在碳化阶段，所有非碳元素均以适当形式的副产物而消除，形成类石墨结构。其中两段碳化方式的升温速率至关重要。第一阶段低于 600°C ，升温速率需严格控制（小于 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）。因为化学反应及挥发性产物的逸散，提高升温速率的话，纤维表面会产生气孔或不规则的形态，如图 3.42。第二阶段 $600^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 的温区，可以较快的速率进行。此加热段有 N_2 ，HCN 及 H_2 等气体的挥发，同时形成聚合物链分子间交联。交联中，一环化序列的碳原子进入了相邻序列已挥发的氮原子留下的空间，这促进了横向类石墨结构的生长。

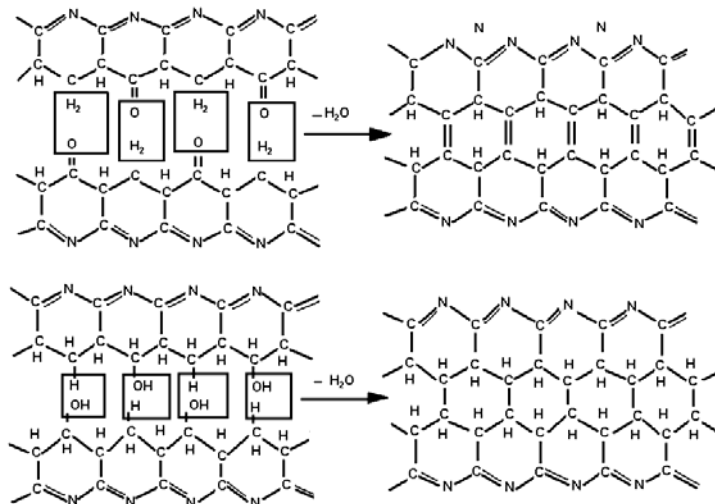


图 3.42 预氧丝通过含氧基团构成的交联结构

2. 保护气氛

为避免高温下碳的氧化，碳化必须在惰性气氛保护下进行。可以采用 N_2 、 Ar_2 或其它非氧化性介质如 HCl 等气体。除了必须进出口密封外，气体的纯度要求很高。其中 O_2 含量不得大于 10ppm， H_2O 含量不得大于 30ppm。PAN 氧化纤维在 HCl 气氛中碳化或在干净的环境下进行 PAN 原丝的纺丝，可进一步提高碳得率。

3. 石墨化反应

高温碳化处理后拉伸强度和杨氏模量的变化如图 3.43、3.44 所示。将纤维加热到 $1400^\circ C$ ，可以得到更高强度的碳纤维。继续升高温度，碳纤维结构逐渐完善，晶粒尺寸增大。加热到 $2500-3500^\circ C$ 时，由于氮在 $2000^\circ C$ 以上会和碳纤维发生反应形成氰，所以需用 Ar_2 作为惰性介质。石墨化处理中碳纤维的结晶度增加，杨氏模量值明显增加。

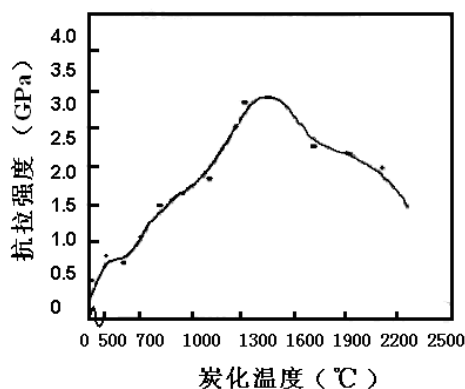


图 3.43 高温碳化处理后抗拉强度的变化

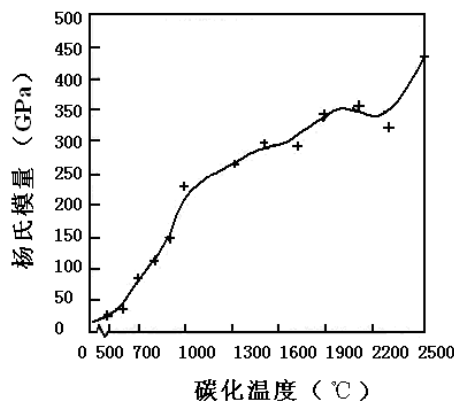


图 3.44 高温碳化处理后杨氏模量的变化

第三节 粘胶剂基碳纤维 (RAYONCF)

一、简介

粘胶基碳丝具有高纯度、低密度、高断裂应变、低热导率和耐烧蚀等优良特性，是可作为隔热层的关键材料（表 3.5）。因其在国防方面的特殊作用，该产品的制造技术很受保护。美国 Air Force Materials Laboratory 试验结果表明：尽管 RCF 原丝来源短缺、强度不如 PANCF，但由于纯度、断裂伸长、热导率、密度、层间剪切等方面的差异，是 PAN 等其它碳纤维品种无法取代的。两种类碳纤维隔热性能比较见表 3.6。

表 3.5 隔热层必备性能与 RCF 特性

隔热层必备性能	RCF 特性
耐烧蚀 隔热 20M 4000K	含碳量 95%
减少通讯黑障雷达反射面	碱和碱土金属 $\leq 50ppm$
轻质化	低密度 $1.5g/cm^3$
特殊的受力载荷	高断裂应变 2% 高强 $\geq 0.8GPa$

表 3.6 两种碳纤维耐热性能比较

耐热层飞行状态要求	粘胶基碳纤维特性	聚丙烯腈基碳纤维特性
	热导率	热导率
隔热	0.005cal/cm sec. °C	0.032cal/cm sec. °C
减少通讯黑障 及雷达反射	碱和碱土金属含量 ≤500ppm	碱和碱土金属含量 ≥2000ppm
低密度轻质	密度 1.50g/cm ³	密度 1.78g/cm ³
外拉内压受力高应变	断裂伸长≥2%	断裂伸长≤1.3%
20M 速度 ≥4000K 散热	升华热≥10000K/Kg	升华热≥8000K/Kg
低烧蚀率	烧蚀指数 1.0%	烧蚀指数 1.34%
层间粘合性能良好	层间剪切强度 6.5KPsi 表面积 130m ² /g	层间剪切强度 2~3KPsi 表面积 1m ² /g
易织造加工	抗拉模量 6.0×10 ⁶ PSi	抗拉模量 50×10 ⁶ PSi
一定的强度	抗拉强度 120PSi	抗拉强度 300PSi

二、 航天级粘胶基碳纤维加工过程中的技术难点和关键

(1) 技术难点

①粘胶纤维中纤维素含有大量不耐热的羟基和缩醛醇键，在热解中主链十分容易断链降解，聚合度可能迅速从 400 降到十几，丝束强度骤然降低，出现"零强度"点。

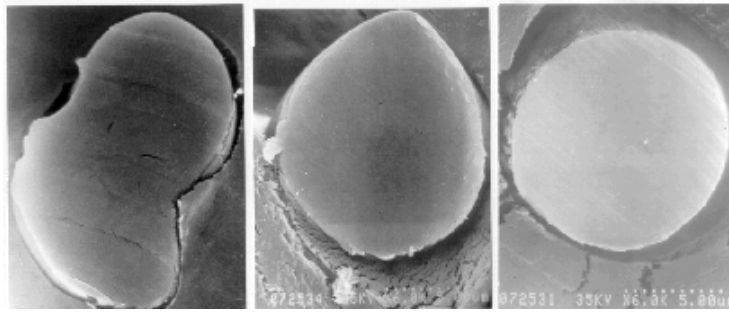
②纤维素的化学组成中，理论总碳量仅 44.5%，实际制造过程的热解反应中，往往会因裂解不当，生成含碳的葡萄糖等裂解产物而降低实际碳得率达不到理论值，热解中 70%以上的组分从原丝上逸出，不仅产物碳纤维强度低、得率低，而且 3~4 倍于产品量的裂变产物的排出，易凝聚滴落在丝束上或堵塞排气系统，妨碍生产顺利进行。

③提高碳纤维强度的最有效的手段是在通过 2500°C 以上的石墨化过程中施加应力，使其分子链在滑移、重排取向的同时，让气泡逸出丝条外部，从而制得较高强度的粘胶基碳纤维。但是要求同时达到含碳量 95%~97% (2500°C 以上纤维含碳量 >99.9%)，两项互相矛盾的指标难度极大。

(2) 关键技术

①原丝质量

粘胶强力丝（帘子线）的截面形状呈腰子形、直径不匀率高，沸水收缩率大等性能，使其难于制得高强度碳纤维，必须改进。不同原丝截面形状的比较见图 3.45。国产丝的直径分布和圆整度值分布见图 3.46、3.47。



粘胶强力丝 改进粘胶强力丝 俄国原丝

图 3.45 不同原丝截面形状的比较

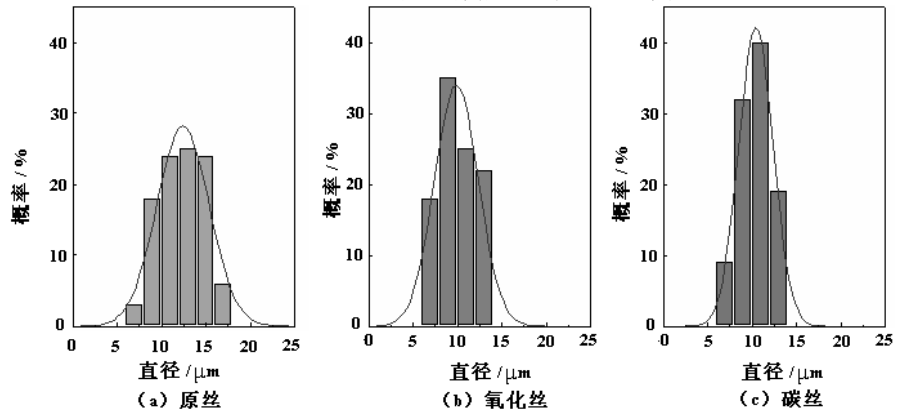


图 3.46 国产丝直径分布图

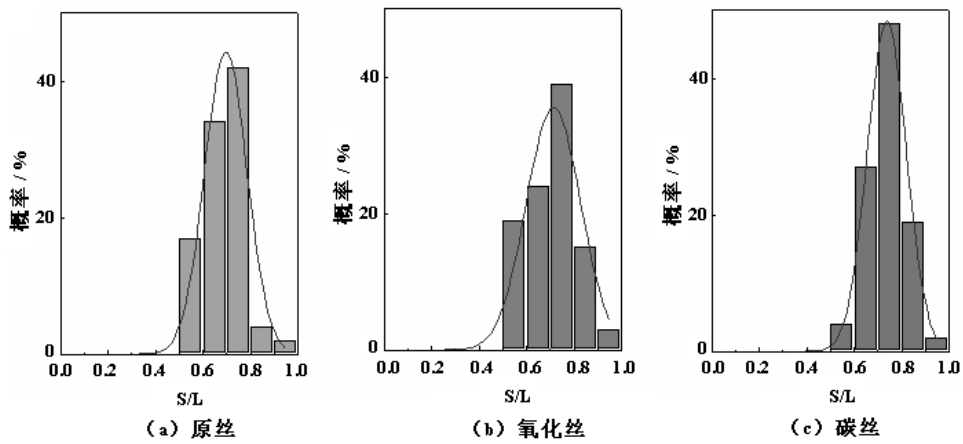


图 3.47 国产丝截面圆整度（短径与长径比 S/L）值分布图

② 稀纬带技术

稀纬带技术有助于使原丝克服“零强度点”的逾越，但是由于织带需要，经纱需要加拈，所加拈度过大，碳纤维强力受损。（图 3.48）

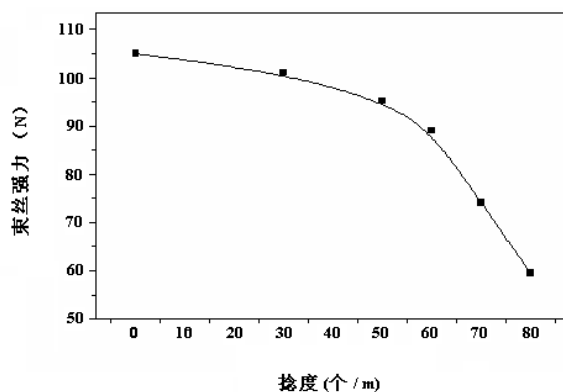


图 3.48 稀纬带经纱拈度与碳纤维强力关系

③混合型催化体系的应用

催化剂的选用有有机和无机两种类型，各有优缺点，有机型强度高，但得率低（10%~20%）；无机型得率高，但强度低。选用有机、无机混合型催化剂有助于两者的共同提高。其反应机理如图 3.49。

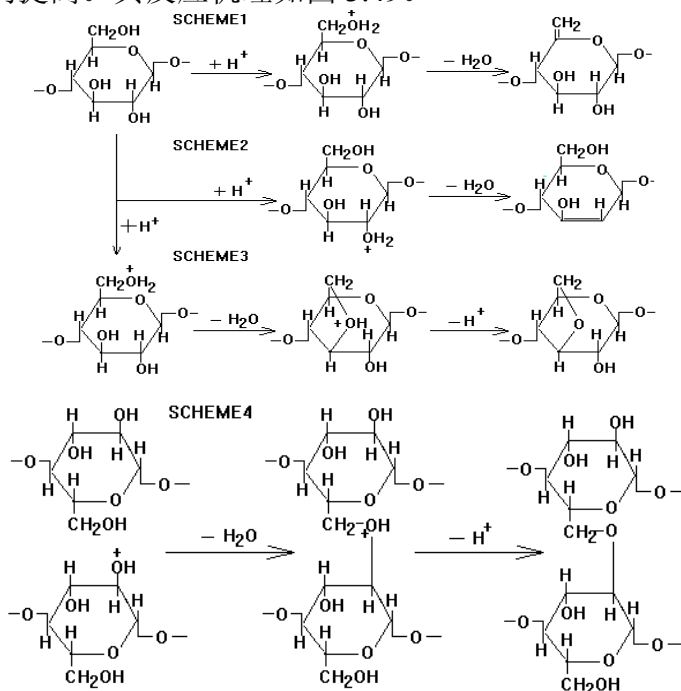


图 3.49 混合催化剂机理

纤维素上的伯羟基在低温热处理中容易降解成左旋葡萄糖挥发，既会降低最终碳得率，又会因残留物焦油粘附在丝条上，影响碳纤维的强度。若使该羟基在较低温度下先除去，可抑制焦油产生，达到同时提高碳纤维得率和强度的目的。

SCHEME1 和 SCHEME2 表明，纤维素环上的伯羟基在酸性条件下，发生醇羟基的消除反应——亲核取代反应，在 SCHEME3 中形成了分子内的醚键，SCHEME4 中形成一个分子间的醚键。

④空气介质中低温裂解与高纯氮气中碳化两段碳化

空气介质对提高碳纤维的强度有利，但是操作不易稳定。不稳定的主要产生原因在于裂变气体中含有 CO 等可燃气体，加强通风可抑制燃烧反应的发生。

(3) 产品性能的比较

国内外粘胶基碳纤维几种产品性能对比见表 3.5。

表 3.5 国内外 RCF 产品性能对比

项目	国别	我 国	美国	俄 国
		UCC .COM	HITCO.CO M	УВИКОМ
单丝抗拉强度 (GPa)	≥0.9*	0.828	0.965	1.5
单丝抗拉模量 (GPa)	≥40	41.4	41.4	60
单丝断裂伸长(%)	≥1.7*	-	-	1
束丝断裂强力(N)	≥95	31~40	8.9	-
束丝断裂伸长(%)	≥1.8*	-	-	-
束丝根数 (根)	2200	1440	1440	-
束丝线密度 (g/m)	0.17-0.19	-	-	-
纤维密度 (g/cm ³)	1.49-1.55	1.53	1.50	-
含碳量 (%)	95~97	90	94.0	99.5
金属离子含量 (ppm)	≤100	≤50	≤50	≥2000

三、 活性碳纤维高附加值民用产品

(1) 生产装置

国内已经有大规模的活性粘胶碳毡、碳布生产，并拥有专利，制品质量与国外接轨，但价格优于国外产品。关键是下游产品的开发还需加强。生产装置图见图 3.40。



图 3.50 全卧式炭化炉和全卧式活化炉

(2) 应用领域

① 净水工程：粘胶基活性碳纤维织物家用净水器（需求量约为 150 吨/年，可创近产值 6000 万/年）。净水器标准见表 3.6。

表 3.6 净水器的标准

项 目	原 水	过滤后	去除率 (%)	去除率标准 (%)	国 标	评价
耗氧量 (mg/L)	1.97	0.46				合格
挥发性酚(mg/L)	0.015	<0.002	77	≥25	≤0.002	合格
镉(mg/L)	0.163	0.0003	93	≥25	≤0.01	合格
铅(mg/L)	0.195	<0.001	100	≥25	≤0.05	合格
氯仿(μg/L)	258	12.4	100	≥25	≤60	合格
四氯化碳(μg/L)	15.9	0.22	95	≥25	≤3	合格

细菌总量(个/ml)	630	2	99	≥ 25	≤ 100	合格
总大肠菌群(个/L)	9	< 3	100	≥ 25	≤ 3	合格

② 溶剂回收工程

(需求量约为 100 吨/年, 可创产值近 4000 万/年)

- 特点: 吸脱速度快、处理量大、回收率可达 97% 以上的特点。
- 适用领域: 金属洗净和干洗, 半导体和家用电器, 汽车、轮船喷漆, 涂料加工及使用, 粘结剂及复合材料制造加工。

③ 脱色及三废处理工程

(仅脱色处理一项全国需求量约为 1000 吨/年, 可创产值近 40000 万/年)

- 特点: 吸脱速度快再生时间短、处理量大、再生次数可达 10 万次以上。
适用领域: 印染行业、食品、饮料、医药、制糖、酿酒。

④ 空气净化工程

按空调机一百万台, 每台用量 100 克计, 需求量约为 100 吨/年, 可创产值近 4000 万/年。

a. 生活浊气:

人体排泄出的氨、甲硫醇、硫化氢、二甲硫、三甲氨等恶臭物质、动植物腐烂的恶臭、工厂、汽车排出的大量烟气、大商场、戏院、娱乐场所、会场等公共场所的生活浊气。

b. 工业废气:

硫醇类、酚类、有机氯化物、醇类(甲醇除外)、酮类、醛类(甲醛除外)、酯、氰化氢、硫化氢、二氧化氮、氯化氢、二硫化碳等低沸点气体。

⑤ 超级电容器

超级电容器(SC)又称双电层电容器。电容量比普通电容器高 10^6 倍以上。已在清洁能源汽车的应用中显示了强大潜力。进行扩孔的粘胶基活性碳纤维, 是制作这种超级电容器电极的最佳原料。SC 的工作原理如下(图 3.51): 其将能量以电荷的形式储存在固体电极与电解质溶液两者界面所形成的双电层中。在充电时, 正负极分别大量聚集极性相反的电荷, 电解质发生离解, 从电解质离解出的阴阳离子分别向着正负两极运动并吸附在电极表面, 形成双电层, 电荷就储存在双电层中; 放电时, 电子通过外负载运动到达正极, 与正极的阳离子发生中和, 同时电极表面阴阳离子发生解吸, 重新回到电解质主体中。

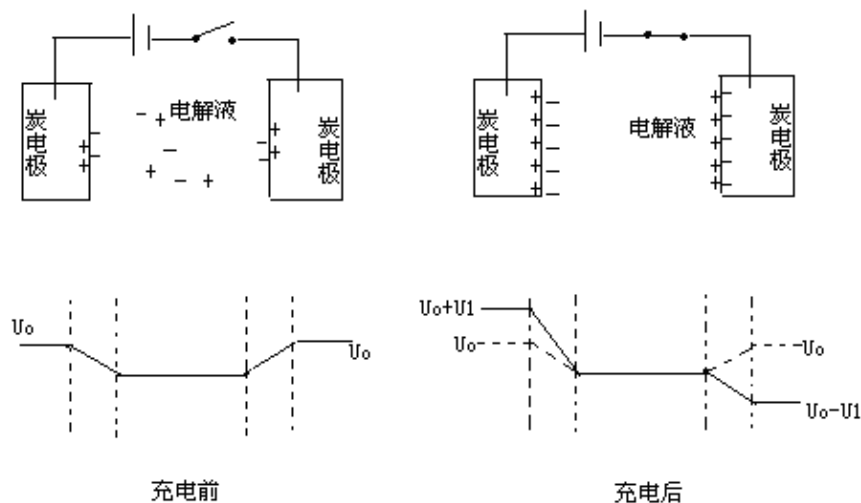


图3.51 超级电容器的基本结构和工作原理

第四节 沥青基碳纤维 (PITCHCF)

一、简介

1. 沥青碳纤维的分类

(1) 通用级沥青基碳纤维：力学性能较低，也被称为各向同性沥青碳纤维。

(2) 中间相沥青基碳纤维：拉伸强度特别是拉伸模量较高，也被称为各向异性沥青碳纤维。

2. 沥青基碳纤维和石墨纤维的生产流程

沥青基碳纤维的原料具有较高芳香度的重质油或沥青，如石油沥青、催化裂化油浆、催化裂化澄清油、乙烯裂解焦油、煤焦油等。一般来说，芳香度高的原料比较好，但在中间相沥青的制备过程中，原料中大 π 键共轭体系结构间的相互作用力较大，可引起软化点升高，粘度加大，不易纺丝。因此要求制备中间相沥青的原料含有一定量的氢，即结构中含有一定量的环烷基和脂肪基侧链。另外，其原料还要满足喹啉不溶物的含量少，含氮、氧、硫的杂环化合物少，含金属有机化合物或络合物少，活性组分不宜太多，但要具有一定的反应能力。沥青基碳纤维生产流程如图3.52。

生产通用型沥青碳纤维和高性能沥青碳纤维的原料分别使用乙烯裂解焦油和煤焦油。

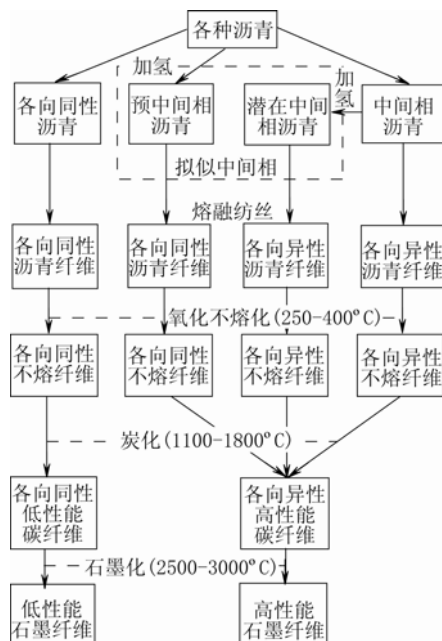


图3.52 沥青基碳纤维生产流程

二、 沥青基碳纤维的制备

1. 沥青原料准备

(1) 沥青

除天然沥青外，一般将有机化合物在隔绝空气或在惰性气体中热处理，在释放出氢、烃类和氮的氧化物的同时，残留的多环芳烃的黑色稠状物质。含碳量大于 70%，它是含有多种芳烃的混合物，其化学组成和结构十分复杂。沥青中的 H/C 原子比可很好地代表其芳香度，其值愈小沥青地芳香度愈高。沥青来源情况如图 3.53。

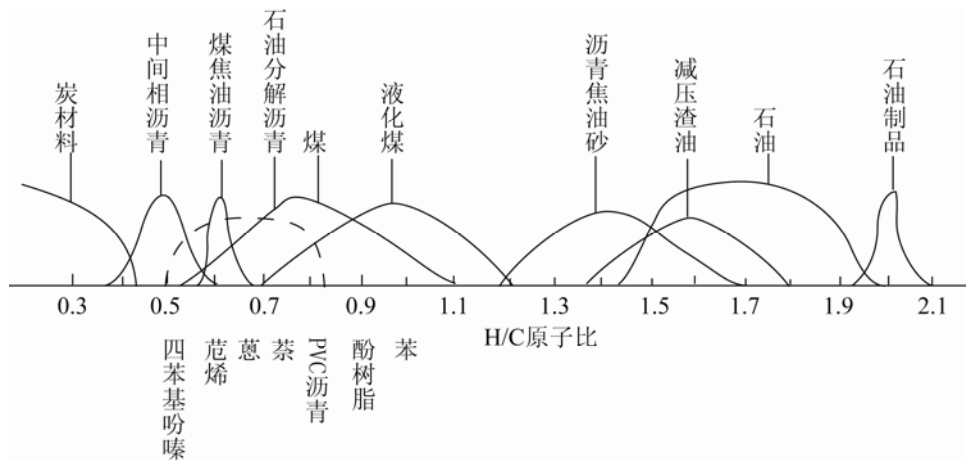


图 3.53 沥青来源情况介绍

(2) 液相炭化反应历程

从沥青调制成高性能沥青基碳纤维的中间相沥青时，初始原料必须经过热加工，经历液相炭化的一系列反应，使之不形成或形成碳质中间相。沥青液相炭化反应历程如图 3.3 所示。

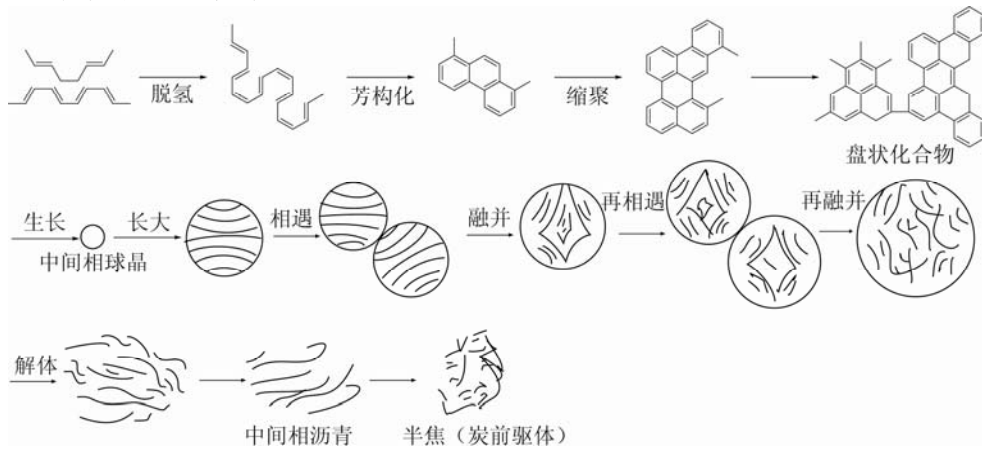


图 3.54 液相炭化反应历程

(3) 影响液化炭化反应的主要因素

炭化过程中碳质中间相的形成及其发育是决定高性能碳纤维性能的重要因素。形成中间相的主要条件是分子单元大小、分子的平面度以及分子内碳原子排列的连续性或完善性。影响液相炭化反应的主要因素如下：

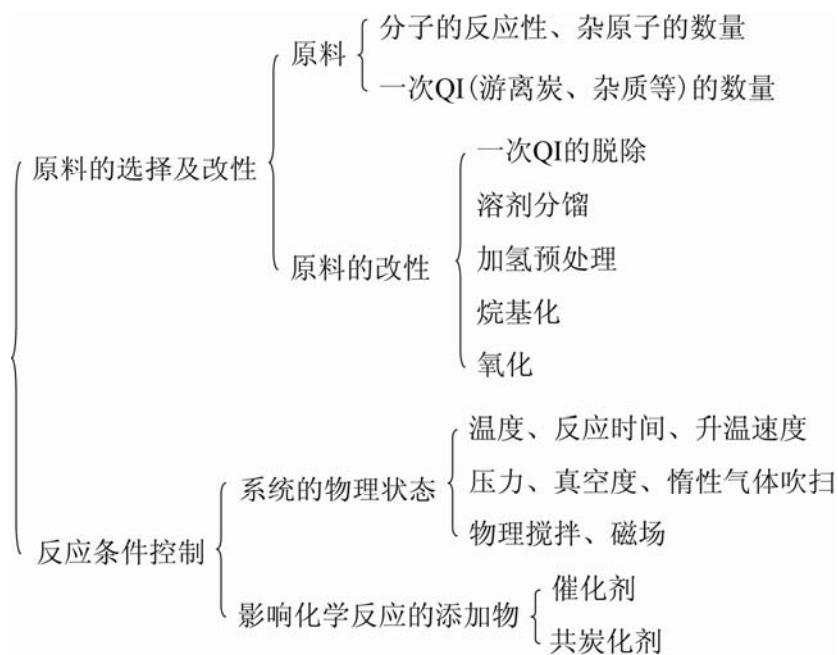


图 3.55 影响液相炭化反应的主要因素

(4) 通用级沥青碳纤维原料的调制

沥青只要具有一定的可纺性就能形成纤维形状状态,但是沥青纤维还必须进行不熔化和炭化才能成为碳纤维。改善可纺性须提高软化点,要求在 180°C 以上,最好在 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。用热缩聚的方法调制时,由于各向同性和各向异性两相共存,沥青的可纺性变差,在适合各向同性沥青的低纺丝温度下,中间相可能不溶而堵塞纺丝孔,因此必须采取能抑制中间相生成而又能提高软化点的措施。

(5) 高性能沥青碳纤维原料的调制

原料内部石墨微晶沿纤维轴择优取向,不应含有喹啉不溶物,应含有尽可能多的高度缩和的芳烃平面大分子,这类大分子在纺丝时的剪切力作用下或在炭化时热作用下能沿纤维轴取向。这种中间相含量高的沥青,要求更高的纺丝温度。

过高的纺丝温度不但可能使沥青缩合成固态游离碳堵塞纺丝孔,而且高温热解形成的气体在纤维中可能形成气泡和裂缝。

制取高性能沥青碳纤维的关键——调制软化点低、粘度系数小、纺丝时属非触变流动的中间相沥青原料。

(6) 调制方法——热缩聚

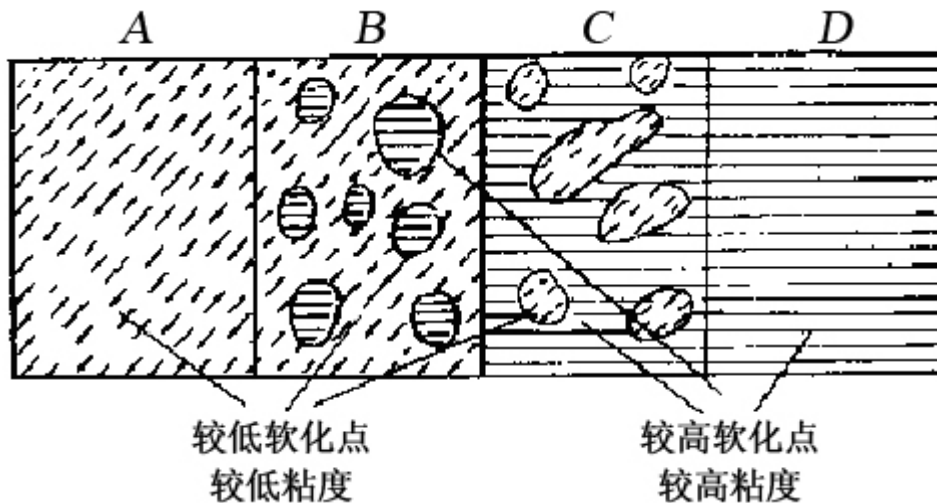


图 3.56 沥青的相转变

A. 各向同性; B. 各向同性中有各向异性; C. 各向异性中有各向同性; D. 各向异性

随反应温度的升高, 沥青逐渐发生相转变 (图 3.56), 开始各向同性沥青(A) 可以顺利进行纺丝, 当其中转化有一定数量的中间相, 形成如 B 所示的各向同性沥青中含有大分子凝集的中间相时, 由于两相的软化点不同, 在相同温度下各相具有不同的粘度, 无法纺丝。在各向异性中包含少量各向同性如 C, 中间相在沥青中低于 40% 时是不适于作纺丝原料的。

(7) 调制方法——加氢预处理

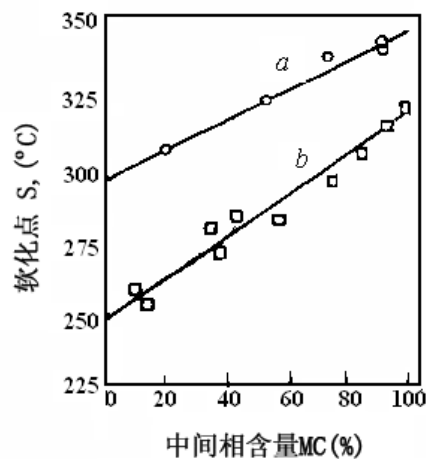


图 3.57 中间相含量与软化点的关系

加氢预处理是降低中间相沥青软化点的有效方法。随热处理方法和加氢程度的不同, 所得沥青的软化点可降低 25~35 °C, 从而使之能在热稳定的 350 °C 以下纺丝 (见图 3.57)。加氢时, 组成的烷烃分子中导入氢, 形成环烷结构。在进一步热处理时氢可能重新放出, 从而在饱和热解时形成自由基, 它能控制沥青的碳化反应性, 所形成的中间相取向好, 收率高、软化点低, 易溶于溶剂中。

2. 沥青纤维的纺制

熔融纺丝 (图 3.6、3.7) 沥青基碳纤维的强度为 10~50MPa, 断裂伸长 0.2~

2.0%。沥青的粘弹性与其它大分子也有本质上的差别，它的熔融粘度与剪切速率的关系均随沥青的物性和温度而变化。纺丝时必须控制分子沿纤维轴和纤维截面取向、分子结晶大小，因为沥青在熔纺后形成的纤维结构在其后碳化过程中不会有大的变化。碳纤维的结构是熔纺时形成结构的反映。

(1) 沥青长、短丝的熔纺

图 3.58 为典型的熔融纺丝制造连续长丝的过程图。原料在挤出机熔化后被送往纺丝组件，受压力后熔体从喷丝口喷出并冷却形成纤维。通用级沥青基碳纤维多以短丝形式出现，成本较低。多用离心法、熔吹法或涡流法制得。熔吹纺丝示意图见图 3.59。由于不用卷绕，只能形成短丝或短纤维毡。

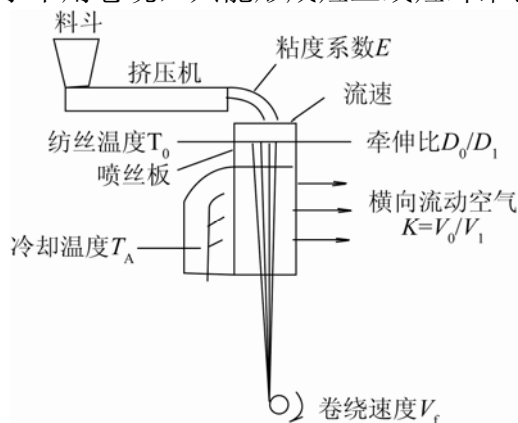


图 3.58 沥青熔纺流程

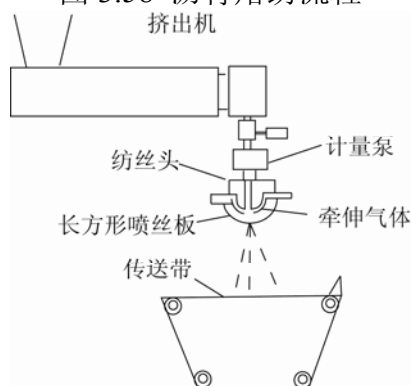


图 3.59 短纤维熔吹流程

(2) 形成连续长丝时工艺参数的影响

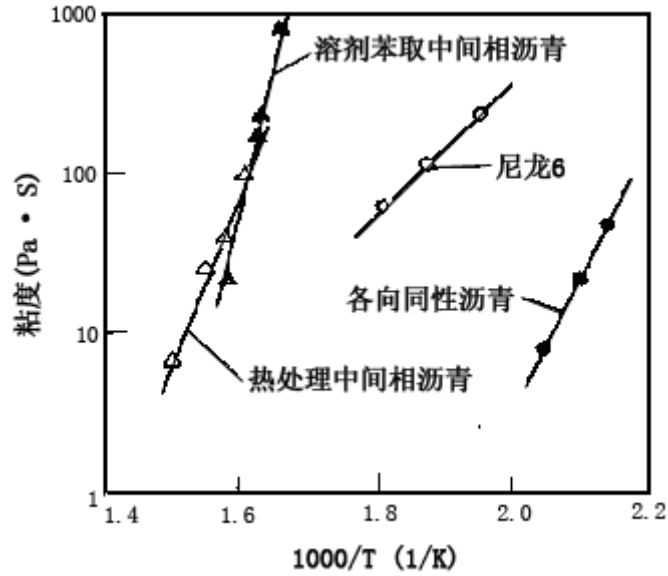


图 3.60 不同类型沥青与尼龙 6 的粘温关系

各向同性沥青和中间相沥青最不寻常的流动特征是粘度和温度的密切关系。各种沥青的粘温关系都比尼龙 6 的大得多（图 3.60）。所有沥青的关系曲线斜率都相似，但中间相沥青的粘温关系比各向同性的沥青大。这是因为中间相沥青的分子特性及分子量分布能引起粘温关系的变化有关。粘温关系大时，纤维的轴向速度梯度增大，纺丝过程中丝中的拉伸应力也增大。

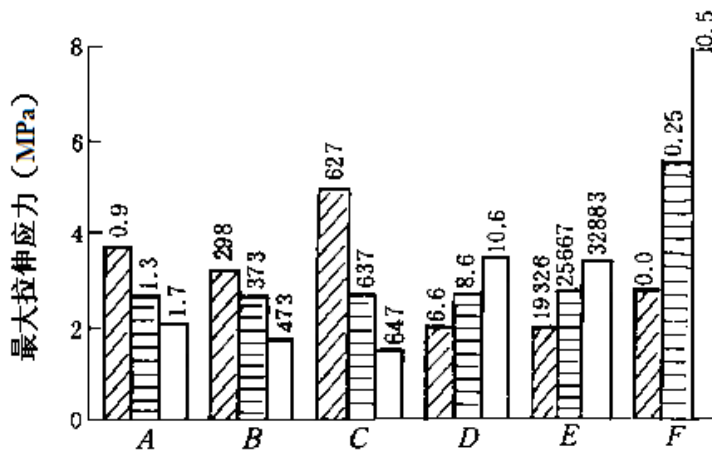


图 3.61 原料性质及各种工艺参数对纤维拉伸应力的影响

A. 流速, B. 冷却气体温度, C. 纺丝温度, D. 卷绕速度, E. 粘温系数, F. 横向风速。

流速，牵伸比，轴向速度梯度，丝径，极限拉伸应力，大丝束纺丝等因素可影响单丝的断裂强度（图 3.61）。提高冷却气体的温度，将减缓纤维的冷却速率，也将使应力降低，改善可纺性，故用热压缩空气更好。熔纺温度的提高可使单丝中应力大大下降。然而中间相熔纺时温度已接近物料的分解温度，高度敏感的粘温关系也限制了纺丝温度的增加。

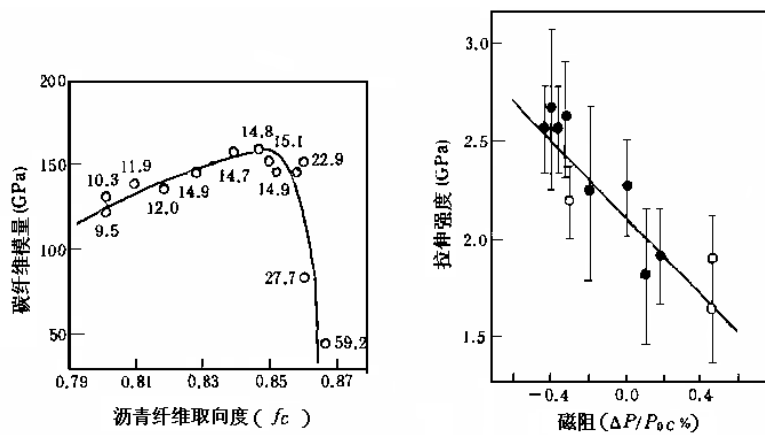


图 3.62 沥青纤维取向度与碳纤维模量的关系（左）以及碳纤维拉伸强度与其磁阻的关系（右）

同样模量碳纤维磁阻的差别反映了在横截面上石墨化性的不同，因此磁阻值越低则横截面上石墨结晶越细小，这样的纤维拉伸强度值越高（图 3.62）。

3. 沥青纤维的不融化处理

为了在碳化时能经受软化点以上的高温而不熔融，必须先做不融化处理。不融化处理通常是在空气之类的氧化性气氛与高温下完成的。其起始温度在软化点以下，随热氧化反应的进行，复杂的有机分子发生交联，交联是由于氧化形成羰基和苯氧基的结果，交联反应提高了纤维的软化点。纤维由于吸收氧，直径降低，质量提高，氧化速度加快。表 3.7 是各段发热量变化对石墨纤维性能的影响。不融化主要工艺参数有温度、时间、氧化剂种类等，氧浓度愈高，反应速度愈快，反应温度可以更低。连续不融化炉结构如图 3.63 所示。不融化后纤维的氧含量增加，对直径在 $20\mu\text{m}$ 以下的纤维，氧含量在 $5\sim 8\%$ 较合适。

表 3.7 各段发热量变化对石墨丝性能的影响

实验号	不融化炉各段温度 ($^{\circ}\text{C}$)	各段相应发热量 (cal/g)	石墨丝	
			强度(GPa)	模量(GPa)
1	180/220/280/320	80/160/170/190	2.48	539
2	180/220/250/340	80/160/120/420	-	-
3	180/240/300/320	80/190/310/130	1.18	441

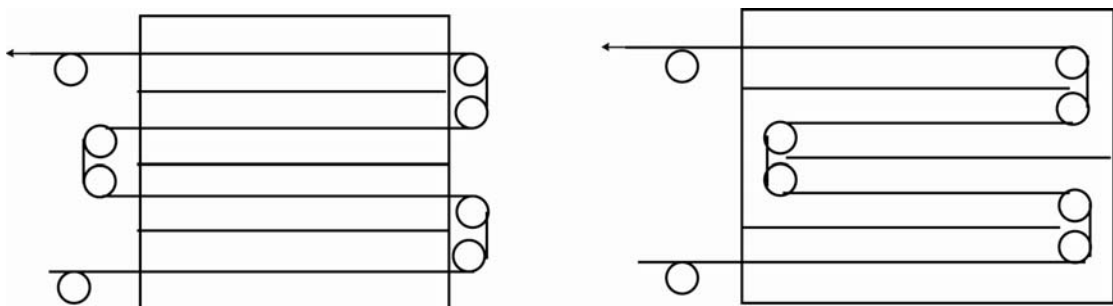


图 3.63 连续不融化炉结构

4.2.4 不融化纤维的碳化和石墨化

不融化后沥青和中间相纤维应送到惰性气氛中进行炭化和石墨化，以提高纤

维的最终性能。不熔化纤维的碳化和石墨化过程如图 3.64。通常，碳化和石墨化的温度分别在 1700℃ 以下和近 3000℃ 进行。考虑到纤维在 500-600℃ 碳化时断裂伸长最大，故目前工艺上一般先将不熔化丝于 400-650℃ 范围内进行预碳化，之后再进一步碳化和石墨化。

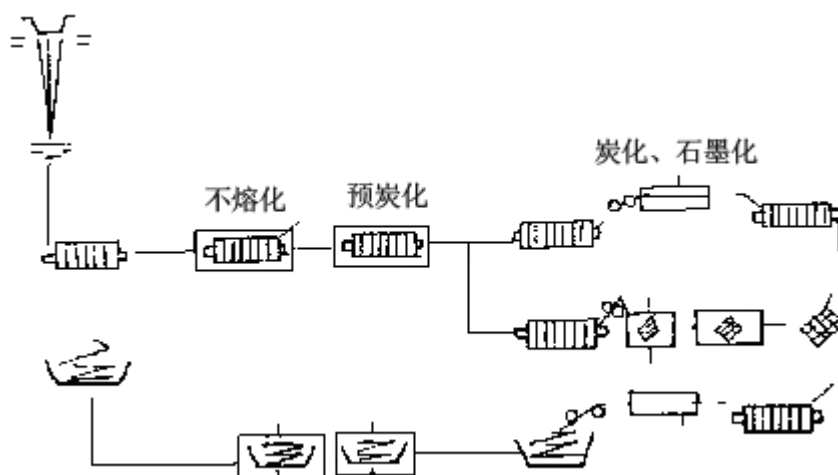


图 3.64 沥青纤维的不熔化和碳化过程

三、 沥青基碳纤维的生产及应用

1. 国外沥青基碳纤维的生产及应用

国外沥青基碳纤维的研究始于二十世纪50年代末期，二十世纪60年代初由日本群馬大学研制成功，二十世纪60年代末在日本吴羽化学公司实现工业化，其规模为120t/a，目前该公司沥青基碳纤维的生产能力已发展到900t/a，生产工艺采用以通用级各向同性沥青为原料的离心纺丝路线，后道工序为稳定化和碳化。美国UCC（现为Amoco 特性纤维）公司于1970年成功开发出了以石油沥青为原料的沥青基碳纤维，并于1975年通过中试，1982年投入工业化生产，目前其生产规模已达到230t/a。日本三菱化学公司于1998年10月投产了一条200t/a的沥青基碳纤维生产线，使该公司的沥青基碳纤维的生产能力达到了500t/a。日本石墨纤维公司继承了日本制铁和日本石油两大公司的技术实力，于1995年合资成立了Gvranoc沥青碳纤维公司，积极开展沥青基碳纤维的应用研究，不仅提高了产品性能，而且开发了很多新品种，如低模量型、中模量型、航空航天级产品等。新日本制铁与新日铁化学公司共同开发了拉伸模量大于320GPa、强度大于2940MPa的沥青基石墨化纤维。尤尼吉卡和大阪瓦斯公司合资的Dvonac公司沥青基碳纤维生产能力为300t/a，近年来该公司又开发了适合生产沥青基碳纤维和活性炭纤维的高速纺丝沥青原丝新工艺。兴亚石油和田中贵金属工业公司合作开发了以各向同性或各向异性沥青为纺丝原料，制备平均丝径为5μm以下的超细沥青基碳纤维的生产方法。

近年来，世界沥青基碳纤维的生产国家（地区）或厂家及生产能力见表3.8。

表3.8 近年来世界沥青基碳纤维的生产厂家及能力

品种	生产国家（地区）或厂家	生产能力（t/a）
通用型碳纤维	Donac	300
	Kureha	900

高性能碳纤维	中国	450
	Nippon	开发研制中
	Nittobo	开发研制中
	Amoco	140~230
	Kureha	开发研制中
	Mitsubishi	500
	Donac	开发研制中
	Nippon Steel	开发研制中
	Nipon Sekiyu	50
	Teijin	开发研制中
	Petoca	12~24
Ton Neuryo	12	

从表3.8可以看出，世界沥青基碳纤维的生产能力较小，通用型沥青基碳纤维的开发应用较早，而高性能沥青基碳纤维的生产厂家多数正在建设中。

2. 国内沥青基碳纤维的生产及应用

国内沥青基碳纤维的研究和开发较早，但在开发、生产及应用方面与国外相比有较大的差距。二十世纪70年代初期，上海焦化厂使用煤焦油作为原料开发成功了沥青基碳纤维，但由于产品质量和研究结果不稳定等原因，最终没能实现工业化生产。二十世纪70年代末期，中国科学院山西煤炭化学研究所开始研究沥青基碳纤维，并于1985年通过小试，此后又经过了一系列的研究，都取得了满意的结果。随后，原冶金工业部在山东烟台筹建了新材料研究所，并建设了70-100t/a的沥青基碳纤维生产装置，二十世纪90年代初将该装置生产能力扩大到150t/a。但由于设备及缺乏改造资金等问题，装置一直处于停产状态。二十世纪90年代初，辽宁省鞍山东亚碳纤维有限公司投资1.2亿元人民币从美国阿西兰德公司引进了一条120t/a的熔喷法沥青基碳纤维生产线，并于1995年建成投产，目前装置运行已趋于正常。另外，中国科学院山西煤炭化学研究所协助河北省大成兴建了一条100t/a的熔纺法通用型沥青基碳纤维生产线，后因资金问题没能正常运转；兰州碳素厂和中国科学院山西煤炭化学研究所建有的沥青基碳纤维生产装置分别为30t/a和10t/a。近年来，我国碳纤维的产量虽有增加，但与不断增长的需求相比仍有较大的差距。我国沥青基碳纤维与聚丙烯腈基碳纤维相比发展较慢，但由于生产成本较低，价格约为聚丙烯腈基碳纤维的1/3~1/4，因此沥青基碳纤维在民用及建筑领域的应用前景较为广阔，这将为我国沥青基碳纤维的发展提供良好的机遇。

参考文献

- [1] 张旺玺. 聚丙烯腈基碳纤维. 东华大学出版社, 2005, 7.
- [2] 王曙中. 高科技纤维概论. 中国纺织大学出版社, 422.
- [3] 王茂章. 有机化合物的液相炭化化学. 化学通报, 1990, 23.
- [4] 贺福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料. 北京: 科学出版社, 1997.
- [5] Edie D D, Dunham M G. 熔融纺丝制备沥青碳纤维. 新型碳材料, 3, 33.
- [6] Edie D D, Dunham M G. 熔融纺丝制备沥青碳纤维. 新型碳材料, 3, 35.
- [7] Edie D D, Dunham M G. 熔融纺丝制备沥青碳纤维. 新型碳材料, 3, 38.
- [8] 片山将道著. アクリル系合成纤维. 日本: 日刊工业新闻社, 1959, 5.

- [9] Donnet J B, Wang T K. Carbon Fibers. 3rd, Marcel Dekker Inc, 1998.
- [10] 董纪震, 赵耀明等. 合成纤维工艺学(下册). 中国纺织出版社, 1996, 362.
- [11] 上海纺织工学院. 腈纶生产工艺及其原理. 上海人民出版社, 1976, 17.
- [12] Rahaman M S A, Ismail A.F., Mustafa A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92, 1421-1432.
- [13] 贺福. 碳纤维及其应用技术. 化工工业出版社. 2004, 86.
- [14] 贺福, 王润娥, 赵建国. 我国碳纤维工业的现状及其展望. *高科技纤维与应用*, 1998, 23(6), 1.
- [15] 吴宏仁, 吴立峰. 纺织纤维的结构和性能. 纺织工业出版社, 1985.
- [16] 汪仁钧. 聚丙烯腈碳纤维原丝干喷湿法成形的机理与计算机模拟. 东华大学硕士论文, 2005, 15.
- [17] 董纪震, 赵耀明, 陈雪英, 曾宪珉. 合成纤维生产工艺学(下册)(第二版). 纺织工业出版社, 1994, 296-302, 320-321.
- [18] Altena F W, Smolders C A. Calculation of liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent. 1982, 15, 1491.
- [19] 俞三传等. 浸入沉淀相转化法制膜. *膜科学与技术*, 2000, 20(5), 36.
- [20] 刘庆丰, 吕春祥, 李永红等. 两种粘胶纤维在惰性气氛中非等温裂解反应的研究. *新型炭材料*, 2003, 18(4), 305.
- [21] 张劭诚, 韩宝莲. 浅析沥青基碳纤维的市场前景与生产现状. *煤化工*, 2001, (3), 20.
- [22] 董纪震, 罗鸿烈, 王庆瑞, 等. 合成纤维生产工艺学(上册). 中国纺织出版社, 1981.
- [23] 彼列彼尔金 K E. 化学纤维成形过程的物理化学基础. 纺织工业出版社, 1981.
- [24] 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造. 性质及其应用. 科学出版社, 1984.
- [25] 高绪珊, 吴大诚. 纤维应用物理学. 中国纺织出版社, 2001.
- [26] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 复旦大学出版社, 1990.
- [27] Tan L, Pan D, Pan N. Gelation behavior of polyacrylonitrile solution in relation to aging process and gel concentration. *Polymer*, 2008, 49(26), 5676.
- [28] Kalabin A L, Pakshver E A. Gelation mechanisms in spinning of fibres from solutions of polymers. *Khimicheskie Volokna*, No2,27-29, 2000.
- [29] Tan L, Chen H, Pan D, Pan N. Investigation into the gelation and crystallization of polyacrylonitrile. *European Polymer Journal*, 2009, 45(5), 1617.
- [30] Tan L, Chen H, Pan D, Pan N. Investigating the spinnability in the dry-jet wet spinning of PAN precursor fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(4), 1997.
- [31] Tan L, Liu S, Pan D and Pan N. Gelation of polyacrylonitrile in a mixed solvent: scaling and fractal analysis. *Soft Matter*, 2009, 5, 4297.
- [32] Tan L, Liu S, Pan D. Water effect on the gelation behavior of polyacrylonitrile/dimethyl sulfoxide solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 340(1-3), 168.
- [33] Kude Y, Sohda Y. Thermal management of carbon-carbon composites by functionally graded fiber arrangement technique. *Functionally Graded Materials*, 1996, 1997, 239-244.
- [34] Yoshihito O, Kanji K, Takao F, et al. *Gels Handbook*. Elsevier Inc. 2001
- [35] Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. *Polymer Handbook*, Volume 2, 4th Edition, 1999, 2005, John Wiley & Sons.
- [36] Tan L, Liu S, Pan D. Viscoelastic Behavior of Polyacrylonitrile/Dimethyl

- Sulfoxide Concentrated Solution during Thermal-Induced Gelation. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113 (3), 603.
- [37] Han C D, Kim K U. Viscoelastic properties of polymer solutions. *Rheol. Acta*, 1972, 11, 313.
- [38] Yutaka T. Viscoelastic properties of polyacrylonitrile gels: Dependence of sol-gel transition on concentration and aging time. *Macromol. Symp.* 2003, 200, 265.
- [39] Diefendorf R J. Pitch Precursor Carbon Fibers. *Comprehensive Composite Materials*, 2003, Chapter 1.02, 35-83.
- [40] Gerasimov V I, Chvalun S N, Kazarin L A. et al. Chemistry and technology of chemical fibers. *Fibre chemistry*, 2001, 33(3), 183.
- [41] Pakshver E A, Kalabin A L, Kukushkin N A. Mathematical modeling of processes study of spinning of polyacrylonitrile fibre with a mathematical model. *Fibre Chemistry*, 1998, 30(2), 127.
- [42] Kalabin A L, Pakshver I A, Kukushkin N A. Estimation of the total gelation time in wet spinning of chemical fibres from solutions of polymers. *Fibre Chemistry*, 1995, 27(4), 223.
- [43] Daisuke S, Akira Y, Tunenori K, Tetsuo K. Uniaxial Drawing of Isotactic Poly(acrylonitrile): Development of Oriented Structure and Tensile Properties. *Macromolecules*, 1999, 32, 5622.
- [44] Zhang W, Liu J, Wu G. Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. *Carbon*, 2003, 41, 2805.
- [45] Kalabin A L, Pakshver E A. Gelation mechanisms in spinning of fibres from solutions of polymers. *Fibre Chemistry*, 2000, 32(2), 116.
- [46] Andreas F T. Microvoids in Polyacrylonitrile Fibers: A Small-Angle X-ray Scattering Study. *Macromolecules*, 2000, 33, 1848.
- [47] Rahman M A, Ismail AF, Mustafa A. The effect of residence time on the physical characteristics of PAN-based fibers produced using a solvent-free coagulation process. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 448, 275.
- [48] Smith P A. Carbon Fiber Reinforced Plastics-Properties. *Comprehensive Composite Materials*, 2003, Chapter 2.04, 107-150.
- [49] Li Y. A study on the rheology and fiber extrusion of polyacrylonitrile gel. Ann Arbor, Mich: UMI, 2003.
- [50] Mora E, Blanco C, Prada V, Santamaría R, Granda M, Menéndez R. A study of pitch-based precursors for general purpose carbon fibres. *Carbon*, 2002, 40(14), 2719
- [51] Arshad H W, Lutfullah K. Preparation and characterization of pitch-based carbon fibers. *New Carbon Materials*, 2009, 24(1), 83.
- [52] Pamula E, Rouxhet P G. Bulk and surface chemical functionalities of type III PAN-based carbon fibres. *Carbon*, 2003, 41(10), 1905.
- [53] Montes-Morán M A, Gauthier W, Martínez-Alonso A, Tascón J M D. Properties of high-strength carbon fibres. Validation of an end-effect model for describing experimental data. *Carbon*, 2004, 42(7), 1275.
- [54] Kuniaki H. Fracture toughness of PAN-based carbon fibers estimated from strength-mirror size relation. *Carbon*, 2003, 41(5), 979.
- [55] Chen J, Chao C. Numerical simulation and experimental investigation for design of a carbon fiber tow pneumatic spreading system. *Carbon*, 2005, 43(12), 2514.
- [56] Oya N, Johnson D J. Longitudinal compressive behaviour and microstructure of PAN-based carbon fibres. *Carbon*, 2001, 39(5), 635.
- [57] Downs W B, Baker R T K. Novel carbon fiber-carbon filament structures. *Carbon*, 1991, 29(8), 1173.
- [58] Donnet J B, Guilpain G. Surface treatments and properties of carbon fibers.

Carbon, 1989, 27(5), 749.

[59] Severini F, Formaro L, Pegoraro M, Posca L. Chemical modification of carbon fiber surfaces. Carbon, 2002, 40(5), 735.

[60] Manocha L M, Bhatt H, Manocha S M. Development of carbon/carbon composites by co-carbonization of phenolic resin and oxidised pan fibers. Carbon, 1996, 34(7), 841.

[61] Lavin J G. Fracture of carbon fibers. Fiber Fracture, 2002, 157-179.

[62] Timothy J M. Active Carbon Fibers. Carbon Materials for Advanced Technologies, 1999, 95-118.

[63] Edie D D, McHugh J J. High Performance Carbon Fibers. Carbon Materials for Advanced Technologies, 1999, 119-138.

[64] Manocha L M. Carbon Fibers. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2008, 906-916.

[65] Donnet J B, Bahl O P, Bansal R C, Wang T K. Carbon Fibers. Encyclopedia of Physical Science and Technology, 2004, 431-455.

[66] Shindo A. Polyacrylonitrile (PAN)-based Carbon Fibers. Comprehensive Composite Materials, 2003, Chapter 1.01, 1-33.