

碳纤维前驱体的研究进展

董瑞豪^{1,2} 曹维宇^{1,2}

(1 北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)
(2 北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

文 摘 综述了可用于制备碳纤维的各类改性聚丙烯腈前驱体以及完全可替代型前驱体的最新研究进展, 包括各种新型前驱体的制备以及碳化后的纤维结构与性能等, 并介绍了其潜在应用领域, 对各类前驱体发展目前面临的问题进行了总结, 拟为制备高性能、低成本碳纤维前驱体进一步发展提供参考。

关键词 碳纤维, 原丝改性, 生物基纤维, 低维碳材料

中图分类号: TQ343

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2022.04.002

Research Progress of Precursors for Carbon Fiber

DONG Ruihao^{1,2} CAO Weiyu^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)
(2 The Key Laboratory of Education Ministry on Carbon Fiber and Functional Polymer, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Research progress of various modified polyacrylonitrile precursors and completely replaceable precursors for carbon fibers are reviewed in this paper, including the preparation process, structure and the performance after carbonization. The potential application fields and the problems facing in the development are also summarized. It is expected to provide useful information and reference for the development of high-performance and low-cost carbon fiber precursors.

Key words Carbon fiber, Modification of precursors, Bio-based fiber, Low-dimensional carbon materials

0 引言

碳纤维由于具有高比强度、高比模量、高导电性以及高导热等优异的结构与功能特性, 受到航空航天、能源交通、高端装备、土木工程、体育休闲等应用领域的广泛关注与青睐, 尤其是近年来在风电叶片和汽车行业的应用比例正在大幅度上升。聚丙烯腈(PAN)基碳纤维由于优异的力学性能、良好的可纺性、高碳产率以及成熟的工业技术体系, 占据了全球碳纤维市场的90%以上。随着航空航天等高端领域的快速发展对碳纤维这一关键基础材料性能要求的不断提升, PAN基碳纤维的高性能化需求日益迫切, 以满足下一代商用飞机主结构、发动机叶片、火箭、高性能汽车等领域的需求。目前商品化的PAN基碳纤维的强度最高为7.0 GPa, 仅达到理论值的不到5%^[1-3], 仍有巨大的提升空间。另一方面, 相对于玻璃纤维等其他复合材料增强体, PAN基碳纤维的价

格较高, 限制了其在民用市场尤其是在工业装备等应用领域的进一步拓展, 使得碳纤维生产的规模效益无法充分发挥, 因此, 碳纤维的低成本制造技术也成为碳纤维材料乃至产业的发展关键。

原丝前驱体的制备是碳纤维生产过程中极其重要的一环。碳纤维的缺陷结构与原丝的缺陷结构具有一定的遗传关系, 因此原丝性能的不断提升也是碳纤维高性能化的关键。同时原丝的制备成本占碳纤维总成本的50%以上, 因此降低原丝的成本, 也就成为碳纤维产业发展的重要手段之一。针对现今碳纤维产业发展的高性能化和低成本化的趋势和背景, 众多的研究工作一方面集中在现有PAN原丝的改性以提升碳纤维结构与性能调控水平, 另一方面, 进一步开发可替代的碳纤维前驱体也是解决碳纤维高性能化和低成本化的有效技术途径。本文从改性PAN与可替代性前驱体材料两方面入手综述了各类

收稿日期: 2021-12-02

基金项目: 装备预研基金项目(6140922010102)

第一作者简介: 董瑞豪, 1998年出生, 硕士研究生, 主要从事高性能碳纤维及其复合材料的研究工作。E-mail: 2020210313@mail.buct.edu.cn
通信作者: 曹维宇。E-mail: caowy@mail.buct.edu.cn

新型碳纤维前驱体的性能特点、制备工艺、面临问题以及未来发展方向。

1 旨在碳纤维高性能化的PAN前驱体改性与碳基前驱体

1.1 PAN前驱体的改性

PAN纤维是目前制备碳纤维最重要的前驱体,在很大程度上决定了碳纤维的性能。基于PAN原丝的改性可以优化原丝结构,减少缺陷数量,提升碳纤维性能,是碳纤维制备技术发展的重要途径之一。近年来针对现有PAN前驱体的改性研究主要包括采用纤维素纳米晶与石墨烯、碳纳米管等低维碳材料对PAN的改性等。针对不同的改性体系,这些研究工作进行了很好的科学探索和原理性验证。

1.1.1 纤维素纳米晶/PAN复合纤维

纤维素纳米晶(CNC)是从天然纤维中提取出的一种刚性棒状结构纳米晶体,它不仅具有纳米颗粒的特征,还具有良好的力学性能^[4-5]。理论上将其引入PAN中可以获得形态更佳、结晶度更高、轴向排列更有序的原丝,同时,纤维素纳米晶也可以在原丝中同步碳化,以实现碳纤维高性能化的目的。

CHANG等^[6-7]利用共溶剂法获得了CNC含量高达40%(w)且分散均匀的CNC/PAN纺丝原液,并采用凝胶纺丝技术成功制备了CNC/PAN复合前驱体纤维,如图1所示,随着CNC含量的增加,其复合相态变化明显,纤维的拉伸模量提高了约35%。此外,纤维的拉伸强度、结晶度、取向度均有所提升。在合适的碳化条件下^[7],碳纤维的拉伸强度提升了40%以上。该研究证实了CNC/PAN复合纤维作为碳纤维前驱体的可能性和在高性能化方面的优势。

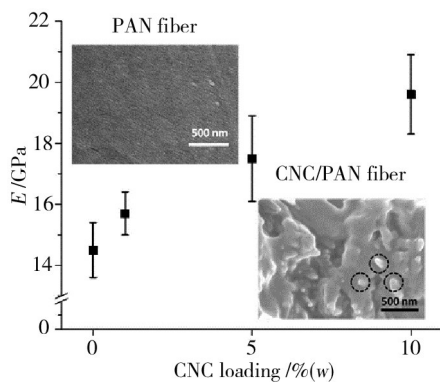


图1 PAN纤维与不同浓度CNC的CNC/PAN复合纤维拉伸模量^[6]

Fig. 1 Tensile modulus of PAN fiber and CNC/PAN composite fiber in different CNC loading^[6]

为了进一步实现PAN/CNC基碳纤维的高性能化,还有学者对CNC尺寸、浓度、在基体中分散性以及热稳定、碳化过程中转化机理、结构变化进行研

究。EDWARD等^[8]研究了CNC的含量、长径比等对复合前驱体纤维力学性能以及热处理过程中碳纤维结构的影响。其结果表明,加入0.1%(w)的CNC,PAN纤维拉伸模量可提高19%,拉伸强度可提高27%,CNC的长径比对这一提升具有调控作用。经1200℃碳化后,由于CNC有益于有序碳结构的形成,所得到的碳纤维力学性能也得到了提升。在纤维的预氧化研究方面,LUO等^[9-10]通过差示扫描量热法研究了CNC对于复合纤维膜稳定化动力学的作用机制,证明了CNC可以改善梯形聚合物的取向,提升环化速率与氧化速率,降低热稳定过程中所需的能量。LIU等^[11]详细研究了不同CNC含量的PAN/CNC复合薄膜在热处理过程中晶体结构与化学结构的转变,并建立了热稳定过程中的结构演化模型,如图2所示,这一研究为PAN与CNC或者其他改性组分在热稳定、碳化过程中的结构控制提供了思路。

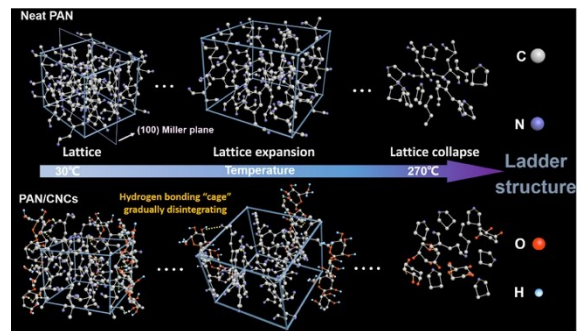


图2 CNC/PAN复合纤维预氧化过程结构转变机制^[11]

Fig. 2 Overall schematic of the evolution mechanism of the structural transition of the CNC/PAN complex^[11]

1.1.2 碳纳米管/PAN复合纤维

PAN纺丝原液中加入适量碳纳米管(CNT)可以改善纤维的拉伸比、取向、结晶度,减少纤维内部孔隙,有利于热处理过程中的结构演变,降低热收缩,减少链断裂,提高碳纤维的综合力学性能。目前已经有很多学者采用溶液纺丝、凝胶纺丝、静电纺丝等方法获得CNT/PAN基碳纤维^[12-14]。探究不同类型(壁数、长度)的CN对CNT/PAN纤维增强效果的影响以及如何获得分散性良好的CNT/PAN混合溶液是当前研究的重点。

ZHANG等^[15]通过改变结晶条件和工艺参数制得几种不同类型的CNT/PAN复合膜,碳化后形成有序的界面结构。研究表明,高度有序的石墨结构主要在1100℃下形成并受聚合物相间结构和碳纳米管类型影响。该研究首次证明了聚丙烯腈界面在CNT/PAN薄膜中的形成可控,CNT的作用机制如图3所示。超声分散技术是目前最常用的分散技术,CNT在纺丝液中分散的均匀程度将直接影响到最终碳纤

维的结构与性能。YAN等^[16]的研究结果表明,CNT类型、溶剂类型和聚合物浓度是决定溶液中CNT束分散性的重要因素。CNT的长径比越小,PAN浓度越高,CNT分散的宏观均匀性越好;而二甲基甲酰胺溶剂相比二甲基乙酰胺溶剂更有利于CNT的分散。KORHAN等^[17]以1%(w)的单壁、双壁和少壁碳纳米管的混合物与PAN为复合前驱体,采用海岛双组分凝胶纺丝技术制得高强度微米级碳纤维,获得了晶粒尺寸更大,取向更好的碳纤维,单根碳丝的平均拉伸强度为5.5 GPa、平均拉伸模量为253 GPa,均较未改性的碳纤维有了一定程度的提升。

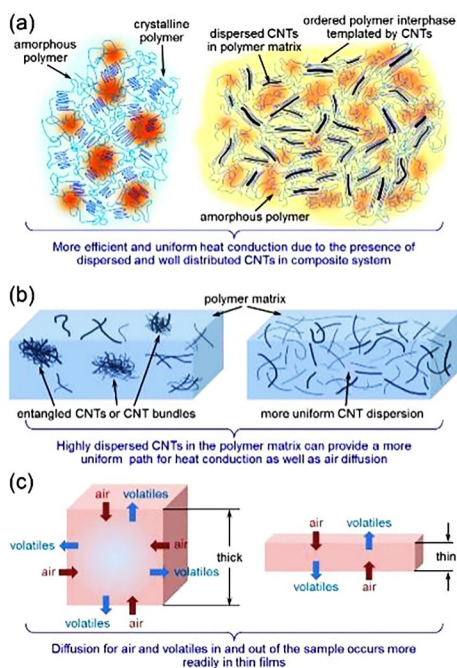


图3 聚合物与聚合物/CNT膜各阶段结构演变机制^[15]

Fig. 3 Schematic illustrating the potential mechanisms that lead to variations in stabilization completion for the polymer and polymer/CNT films^[15]

1.1.3 石墨烯/PAN复合纤维

氧化石墨烯(GO)具有与碳纤维近似的类石墨结构,相似的化学结构有益于修复碳纤维或碳纳米纤维(CNFs)中的缺陷结构。文献[18-22]证明GO可以在纤维的碳化过程中起到成核剂的作用,优化石墨结构,改善CNFs小晶体尺寸、低结晶度和取向较差等缺陷,从而提高力学性能。

作为石墨烯/PAN复合纤维前驱体,目前常用的GO引入方法包括溶剂混合、原位聚合等^[18-20],但GO在PAN分子链间的均匀分散性较差,限制了它们对纤维结构和性能积极影响。ZHANG等^[21]改进了GO的引入方法,首次通过原位聚合制得拉伸强度提高了2.45倍的CNFs。原位聚合过程如图4所示,由于PAN紧密包覆在GO纳米片上形成核壳结构,有助于提高PAN纤维的结晶度;纺丝过程中GO在纺成的

GO/PAN复合纳米纤维中构建成骨架结构,PAN分子链包裹在所得的骨架结构上进行结晶。高温下,PAN和GO的相互作用转变为共价键,CNFs最终乱层结构的晶体尺寸增大。ZAN等^[22]采用湿法纺丝技术,将0.075%(w)石墨烯与PAN溶液共混制备复合纤维,与未加入石墨烯的PAN基碳纤维相比强度提高了225%,模量提高了184%。

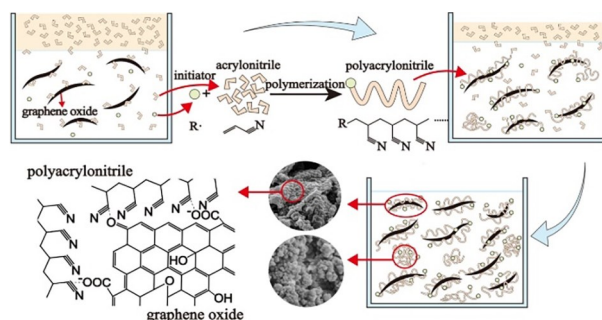


图4 原位聚合过程的机理^[21]

Fig. 4 Mechanism of the in-situ polymerization process^[21]

1.2 其他碳基纤维

由PAN原丝制备碳纤维,其本质仍是通过有机-无机结构转化,实现高性能碳纤维的制备。尽管目前PAN基碳纤维在工业产品体系上已经较为成熟,但其制备流程长,实现结构与性能精准调控的难度较大,由此也造成了目前商品化PAN基碳纤维的最高拉伸强度仅到理论强度的5%。而采用低维碳材料,如具有独特结构的碳纳米管、石墨烯等为前驱体直接制备碳基纤维,在力学性能以及结构功能一体化方面较之PAN基碳纤维有着显著的提升潜力,从而已经在基础研究方面作为下一代高性能碳纤维得到了充分的重视。

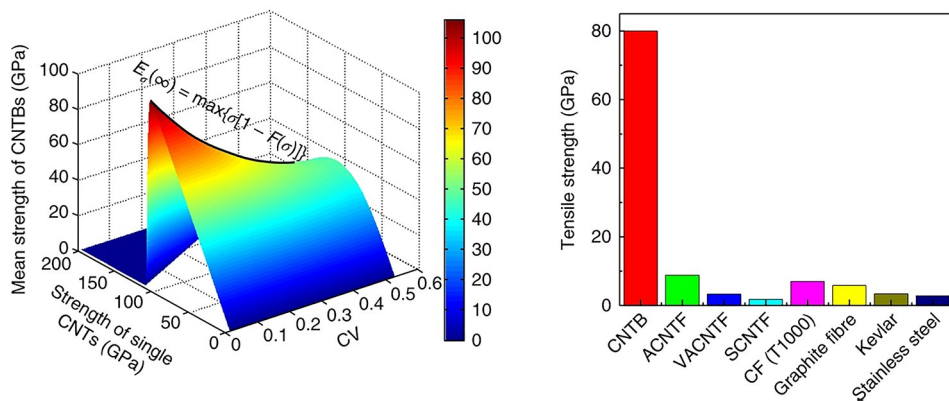
1.2.1 碳纳米管纤维

碳纳米管(CNT)以 sp^2 杂化碳为主,具有优异的热学、电学和力学性能。目前,CNT纤维的制备方法主要有湿法纺丝、阵列纺丝、浮动催化纺丝等^[23],CNT的本征参数以及微观结构的精准合成、界面连接是影响纤维性能的关键因素。

在早期的研究工作当中,所获得的碳纳米管纤维力学性能低于预期,JUNG等^[24]对CNT内在结构与外在性能的关系进行研究,对评价CNT性能的先进技术和理论方法进行探讨,分析了制备的CNT纤维低于理论值的原因,提出了进一步提高其强度的可能途径。DMITRI等^[25]通过详细研究CNT的本征参数,如CNT直径、壁数、长径比、石墨特性和纯度,发现采用湿法纺丝工艺制备的CNT纤维的性能受CNT长径比的影响较大。这一工作建立了碳纳米管固有参数与纤维宏观性能的关系,有益于指导碳纳米管合成并不断改善纤维性能。

2018年,清华大学的魏飞团队^[26]揭示了CNT的组装对于最终碳纤维性能的决定性作用,通过精准组装,在厘米尺度上获得了无缺陷并具有完美排列结构的碳纳米管束纤维,其拉伸强度达到80 GPa,如图5所示。该成

果如果进一步实现尺寸维度上的放大以及工业化技术的突破,有望在航天卫星、深空探测器、散热一体化航天结构件、民用车辆等方面替代传统PAN基碳纤维,成为新一代高性能碳纤维。



(a) 多组分CNTBs的平均拉伸强度与单个碳纳米管的强度以及其对应关系

(b) CNTBs、高性能商业材料以及通过不同方法制备的CNT纤维的强度比较

图5 无缺陷完美排列的强度为80 GPa的碳纳米管纤维^[26]

Fig. 5 Defect-free, neat and well-aligned CNTs bundles with 80 GPa tensile strength^[26]

1.2.2 石墨烯纤维

相较于CNT纤维,石墨烯纤维(GF)发展较晚,属于一种新型碳纤维,由单个石墨烯片组装而成,目前正在能量转换、能量存储、传感响应等领域取得了一系列应用。但其作为宏观材料在力学性能方面,尚低于现有高性能PAN基碳纤维。为进一步提高GF的力学性能,不断接近其理论强度值,诸多研究工作对石墨烯片横向尺寸、结晶度、取向、片层间的相互作用及纤维孔隙率、应力松弛行为等影响因素进行了探究^[27-32]。

浙江大学的高超团队^[27]采用湿法纺丝技术,首次通过GO制得拉伸强度和模量分别为140 MPa和7.7 GPa,电导率和热导率分别达 9×10^6 S/m、480 W/(m·K)的GF,为开发新型碳纤维先驱体奠定了基础。随后,其

团队以丙酮/乙酸乙酯为凝固浴,采用增大GO片层,纺丝牵伸等手段,在3 000 °C的高温处理后获得强度为1.45 GPa的石墨烯纤维,并证明调控石墨烯片的尺寸可以减少缺陷^[28]。LI等^[29]将GO和酚醛树脂共同纺丝,1 000 °C下碳化后同样获得强度为1.45 GPa的纤维,从另一角度开发了提高石墨烯纤维强度的方法。XIN等^[30]发现以大尺寸石墨片作为内部纤维结构、小尺寸石墨烯填充空间和微孔可以使GF更加致密,纤维拉伸强度可达1 080 MPa,热导率可达1 290 W/(m·K)。PENG等^[31]提出一种塑化纺丝策略,使初生GO纤维消除随机褶皱并改善纤维取向,形成大晶域,其塑化拉伸诱导结晶过程如图6所示。

以上对于GF的研究大多在于如何提升其静态

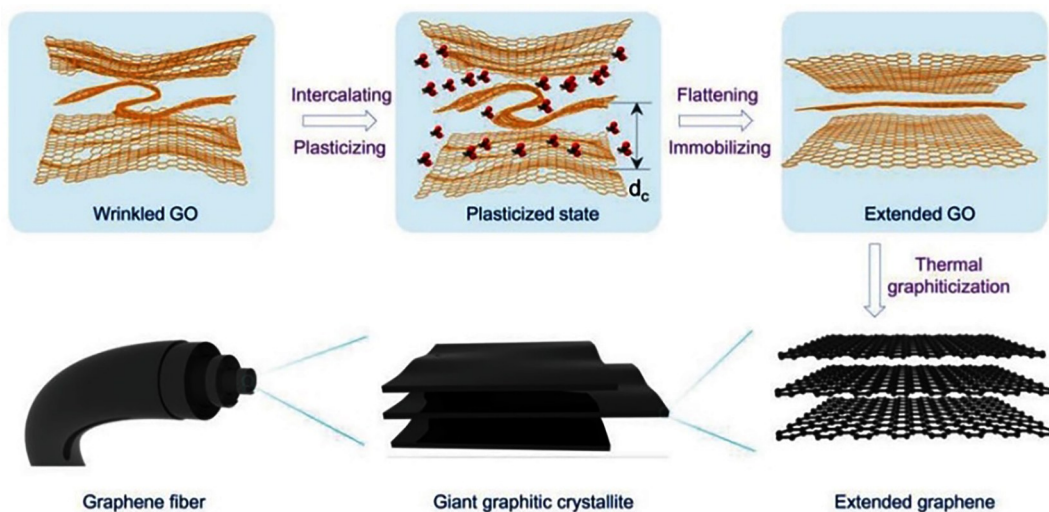


图6 GF的塑化拉伸诱导结晶过程^[31]

Fig. 6 Scheme of the plasticization stretching induced crystallization of GFs^[31]

机械性能, YANG 等^[32]研究了 GF 的应力松弛现象, 发现松弛过程中的应力下降随着取向度和结晶度的提高而减少, 采用塑化拉伸和合理的石墨化工艺, 缓解了 GF 的松弛, 提高了 GF 作为结构材料的耐久性。

2 旨在碳纤维低成本化的其他前驱体

PAN 基碳纤维相对较高的价格限制了其在民用领域应用的进一步扩大。目前 12K 的 T300 级碳纤维的最低成本价格接近 100 元/kg, 在民用复合材料领域面临着价格低廉的玻璃纤维的竞争。由于 PAN 原丝的成本占碳纤维成本的 50%, 因此, 以来源广泛、价格低廉、易于制备的潜在替代材料为前驱体, 在达到或略低于 PAN 基碳纤维力学性能水平的前提下, 由于成本方面的优势, 可以弥补 PAN 基碳纤维在应用领域价格竞争的短板, 尤其在高功能化方面值得加以应用。植物纤维、动物纤维等生物基材料具有简单易得, 来源广泛等优点; 聚乙烯、聚丙烯等烯烃制备工艺简单, 价格低廉, 碳化后碳收率高; 芳香族聚酰亚胺固有的分子结构特征使其在制备碳纤维时可以省去复杂的预氧化过程, 降低能耗, 节约成本。因此, 如何通过这些低成本原材料获得具有应用价值的前驱体成为碳纤维低成本化研究的热点。

2.1 生物基材料

PAN 来源于石油化工原料, 其价格受全球原油市场价格的波动影响较大, 近年来丙烯腈价格最高点达到 23 000 元/t。采用来源稳定、价格低廉的生物基原材料作为碳纤维前驱体, 只要在力学性能上达到通用型 PAN 基碳纤维的水平, 其在价格方面的优势将非常有利于碳纤维的市场竞争, 同时也有利于绿色碳循环。

2.1.1 纤维素纤维

纤维素是分布最广、含量最多的一类天然生物高分子^[33], 来源稳定, 每年高质量再生纤维素产量高达 450 万吨, 是碳纤维前驱体低成本化的合理选择之一。但传统的纤维素基碳纤维由于较低的力学性能限制了其应用范围, 目前仅在特殊领域作为耐烧蚀材料来使用^[34]。为了更好地满足现代工程材料的需求, 获得低成本的高性能碳纤维, 近年来不少研究工作者对纤维素提取方法、加工技术、转化为碳纤维的过程与机理进行了更深层次的探索。

ZHU 等^[34]通过分子动力学模拟方法证明了在低温碳化条件下将纤维素纳米晶(CNC)转化为具有较高石墨结构的多孔碳的可行性, 过程示意如图 7 所示。具有这种基础结构的碳纤维, 将有望在力学性能上达到 PAN 基碳纤维的水平。纳米尺度上提取的纤维素可以去除大部分与分层结构相关的缺陷, 显示出较好的性能。例如从天然纤维中提取的纤维素

纳米晶, 具有优良的取向和结晶度, 为形成有序、定向的碳纤维提供了良好的基础^[35]。另外, 高温下进行拉伸可提高其力学性能, 但如何能在相对较低的碳化温度条件下获得较高力学性能的碳纤维仍是当前研究的热点。

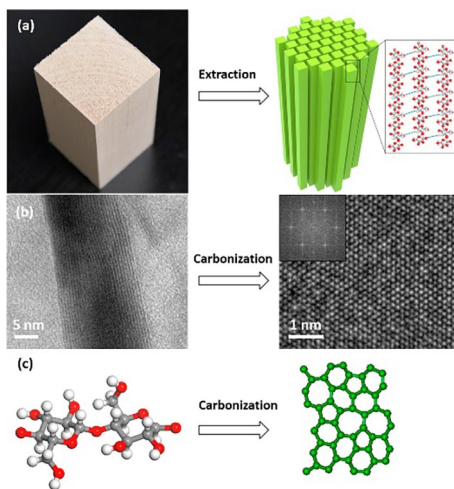


图7 纤维素基碳纤维关键制备过程示意图^[34]

Fig. 7 Schematic of key preparation process for cellulose-based carbon fiber^[34]

2.1.2 改性木质素纤维

木质素是地球上含量最为丰富的天然芳香族高分子, 含碳量高达 60% 以上, 其价格不到聚丙烯腈的 5%, 以其作为碳纤维前驱体既可以实现木质素的高利用率又为碳纤维低成本化提供方向。但木质素是一种三维网状的无定型聚合物, 分子量较低且分布很宽, 可纺性较差, 制得的木质素纤维通常直径较粗、取向较低、力学性能较差^[36-37]。研究者们通过改性木质素溶液、改进提纯木质素方法、改变工艺参数等策略来改善木质素基碳纤维的性能^[38-41]。

ZHANG 等^[38]利用化学改性的硫酸木质素制得拉伸模量、强度分别达到 52 GPa、1.04 GPa 的木质素基碳纤维。KANG 等^[39]通过油酸功能化针叶木质素(OAFL), 并在热稳定化前通过紫外辐照预处理纤维以加快氧化交联的反应速率, 缩短热稳定时间, 其作用机理如图 8 所示, 这为快速制备低成本木质素基碳纤维提供了思路。

ZHANG 等^[40]同样在热稳定化前通过紫外线辐照纤维将总稳定化时间从 40 h 减少至 4 h, 实现了前驱体材料来源与加工工艺的双重低成本化。在碳纤维的高功能化应用方面, 虽然木质素基碳纤维普遍机械强度相对略低, 但是通过静电纺丝可制备出具有良好电化学性能与储能性能的低成本碳纤维, 是新型高性能生物质基电极材料的发展方向之一。ZHENG 等^[41]采用静电纺丝法制得纤维形态完整、直径均匀、储能性能良好的 CNF。所制得的生物质基

CF 超级电容器比电容达到 363.1 F/g, 功率密度为 800 W/kg 的情况下, 输送能量密度达 31.2 W/(h·kg), 且循环 10 000 次后, 电容保持率为 98%。

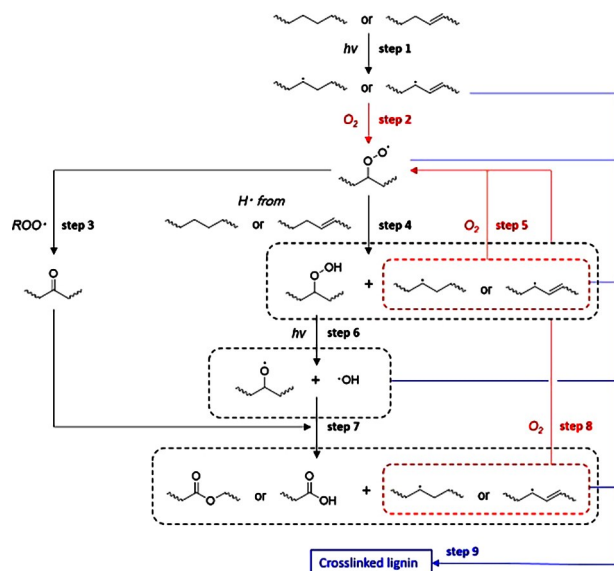


图 8 紫外光辐照 OAFL 后可能发生的光化学反应机理^[39]
Fig. 8 Possible photochemical reaction mechanism to generate carbonyl groups of UV-irradiated OAFL^[39]

2.1.3 动物纤维

虽然纤维素、木质素等生物材料价格低廉, 但是从植物中提取纤维仍需要较高成本, 对于纺丝工艺也有较高的能量需求, 动物纤维由于加工成本低从而成为低成本化碳纤维研究的另一分支, 但目前由动物纤维制备的碳纤维力学性能仍较低, 仅多用于功能材料领域。PINA 等^[42]利用羊毛纤维制备出高 BET 比表面积和孔隙体积的活性碳纤维毡, 是一种较好的沼气改性吸附剂。后续该团队^[43]又在 200~300 °C 的空气条件下对羊毛纤维进行热稳定化, 接着在 800~1 200 °C 下碳化获得了具有良好纤维形态的碳纤维。LÁSZLÓ 等^[44]利用虾生物废料中的壳聚糖, 经过一步碳化法将电纺壳聚糖/聚环氧乙烷纳米纤维制成多孔且具有高比表面积的碳纳米纤维, 具有电化学领域的应用前景。

2.2 其他高聚物前驱体

相比较于 PAN 前驱体, 其他有机合成纤维从理论上而言均可作为碳纤维的前驱体, 其中, 主链上具有芳杂环结构的聚酰亚胺纤维, 由于在有机-无机转化过程中亚胺化过程和稳定化过程可以同步进行, 因此可以省去费时耗能的预氧化过程; 而聚乙烯成本低廉, 且含碳量高, 在碳纤维的低成本化方面均有着各自的优势。因此这两种高聚物近年来作为可替代 PAN 的前驱体, 其研究工作也得到了充分的重视。

2.2.1 聚酰亚胺基碳纤维

聚酰亚胺 (PI) 是一种耐热聚合物, 含碳量高达

70%, 具有规整的分子结构, 碳化、石墨化过程简单, 而且芳杂环产生的共轭效应使其在碳化过程中碳的积累量更大, 利于石墨结构形成^[45-47], 其碳化过程如图 9 所示。而且, PI 基碳纤维的制备不需经历复杂的预氧化过程, 大大降低了碳纤维制备过程的工艺成本。

有学者^[48-50]采用静电纺丝技术, 以聚酰胺酸溶液为纺丝原液, 经过碳化制得 PI 基纳米碳纤维。例如, YANG 等^[48]以邻苯二甲酸二酐 (PMDA)、4,4'-氧二苯胺 (ODA) 为原料, 通过静电纺丝制得直径 2~3 μm 的纳米纤维。经 2 200 °C 碳化处理后, 纳米碳纤维拉伸强度达 74 MPa, 导电率为 5.3 S/cm。XU 等^[50]制得平均直径约为 350 nm 的碳纤维, 并发现添加三甲胺可进一步减小纤维的直径。近些年, 国内学者也开始不断关注 PI 纤维的碳化过程。CAO^[47]以 PMDA、ODA、p-PDA 为原料, 采用两步法通过湿法纺丝制备了一系列 PI 纤维。探究了 ODA/p-PDA 摩尔比对 PI 纤维的化学结构、微观结构、链取向和结构演变的影响。随着 ODA 部分的减少, PI 纤维的结晶度和取向度提高, PI 基碳纤维表现出更好的石墨结构。张梦颖^[51]同样通过改变 PDA/ODA 单体配比调控 PI 纤维分子的有序度和平面性, 发现随着二胺单体 PDA/ODA 摩尔配比的增大, PI 纤维侧向有序度和平面规整度越高, 所得碳纤维微晶结构更加完善。

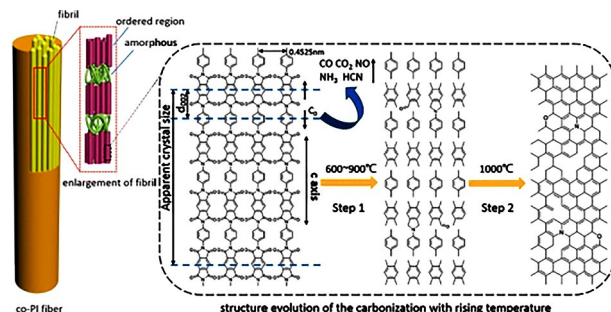


图 9 聚酰亚胺纤维碳化过程的结构演变^[47]

Fig. 9 The sketch of a hypothetical structural evolution model of the carbonization^[47]

2.2.2 聚乙烯基碳纤维

聚乙烯 (PE) 制备工艺较为简单, 市场价格仅为聚丙烯腈的 20%~25%, 具有明显的成本优势, 且经过辐射交联或引入杂原子后可实现碳化后的高碳收率, 从而降低碳纤维的生产成本^[52]。ZHANG 等^[53]采用凝胶纺丝技术制备了高拉伸比的超高分子量聚乙烯纤维前驱体, 并研究了碳化温度对于碳纤维力学性能的影响。经碳化后碳纤维的拉伸强度可达到 2.8 GPa 以上, 经 2 400 °C 石墨化后, 纤维拉伸模量可达 500 GPa 以上, 和日本东丽 M55J 高强高模 PAN 基碳纤维性能相当。MICHAEL 等^[54]对 PE 基碳纤维结构进行了深入的研究

(图 10),使用均匀应力模型得出PE 基碳纤维的理论拉伸模量为 960 GPa,剪切模量为 24 GPa,并提出今后研究的重点应集中在碳化以及高温石墨化过程中石墨微观结构的变化中。亚琛工业大学纺织技术研究所制备了较低熵收缩、较高断裂强度与较低断裂伸长率的PE 前驱体,经热处理后获得性能与价格基本满足汽车工业需求的碳纤维。在功能型碳纤维制备方面,MARCUS

等^[55]将PE 和聚乳酸经过双组分熔体纺丝,再经碳化制备了具有特定轮廓形状的PE 基碳纤维,这将拓宽碳纤维在催化热解、电荷存储、气体吸附和海水淡化等领域的应用。如中空的开放式可以用作催化和电化学能量收集的微型反应器和电池;齿状碳管可切割成薄片,用于微电子机械系统;中空纤维制成的毡可用作气体分离膜。

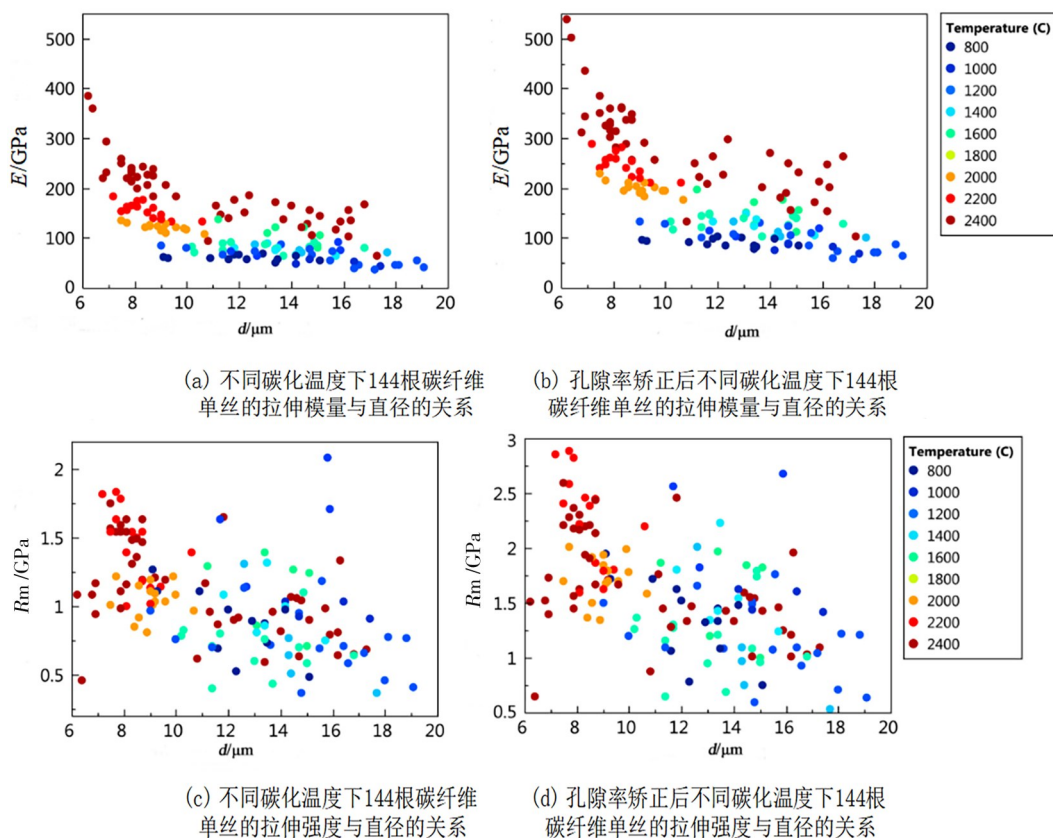


图 10 PE 基碳纤维在不同碳化温度下的拉伸模量与拉伸强度^[54]

Fig. 10 Tensile modulus and strength of PE-based carbon fibers at different carbonization temperatures^[54]

3 结语

基于复合材料应用领域对碳纤维高性能化、低成本化以及结构功能一体化的需求背景,近年来众多科学研究工作表明,从PAN 前驱体的结构改性或者寻找新型的可替代前驱体入手,可以有效地进一步提升碳纤维的力学和功能特性,或者另辟降低成本的途径,研究也取得了众多的突破性进展。然而,目前无论是PAN 改性的复合前驱体纤维,还是新型可替代型前驱体,其研究大多仍是从科学的角度探究其原理性和可行性,由各类新型前驱体制备碳纤维的技术途径,或进行工业化技术发展尚不成熟,或所制备的碳纤维力学性能仍相对较低,但都具有广阔的发展空间。因此,未来仍需对改性前驱体或可替代型前驱体制备碳纤维的有机-无机结构转化机制进行进一步的深入研究,为前驱体及碳纤维的制备技术突破提供科学依据。发展这类碳纤维的功能

性应用则是其另一发展方向,以此扩大高性能、低成本、结构功能一体化的新一代碳纤维在各领域的市场应用范围。

参考文献

- [1] NEWCOMB B A. Processing, structure, and properties of carbon fibers [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 91(1): 262-282.
- [2] CHAND S. Review carbon fibers for composites [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(6): 1303-1313.
- [3] AZAROVA M T, KAZAKOV M E. World production and consumption of carbon fibres [J]. Fibre Chemistry, 2011, 42(5): 271-277.
- [4] LIU Y, KUMAR S. Recent progress in fabrication, structure, and properties of carbon fibers [J]. Polymer Reviews, 2012, 52(3): 234-258.
- [5] MOON R J, MARTINI A, NAIRN J, et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites

- [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(7): 3941–3994.
- [6] CHANG H B, CHINA A T, LIU H C, et al. Gel spinning of polyacrylonitrile/cellulose nanocrystal composite fibers [J]. *ACS Biomaterials Science and Engineering*, 2015, 1(7): 610–616.
- [7] CHANG H B, LUO J, LIU H C, et al. Carbon fibers from polyacrylonitrile/cellulose nanocrystal nanocomposite fibers [J]. *Carbon*, 2019, 145: 764–771.
- [8] JIANG E, MAGHE M, ZOHDI N, et al. Influence of different nanocellulose additives on processing and performance of PAN-based carbon fibers [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(6): 9720–9730.
- [9] LUO J, CHANG H B, WANG P H, et al. Cellulose nanocrystals effect on the stabilization of polyacrylonitrile composite films [J]. *Carbon*, 2018, 134: 92–102.
- [10] CHANG H, LUO J, LIU H C, et al. Stabilization study of polyacrylonitrile/cellulose nanocrystals composite fibers [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(5): 1015–1021.
- [11] LIU W, WANG M, CAO W. In situ tracing for the crystalline structure of a polyacrylonitrile/cellulose nanocrystals complex during thermal stabilization [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(22): 10155–10162.
- [12] LIU Y, HAN G C, KUMAR S. Gel-spun carbon nanotubes/polyacrylonitrile composite fibers. Part II: Stabilization reaction kinetics and effect of gas environment [J]. *Carbon*, 2011, 49(13): 4477–4486.
- [13] LIU Y, HAN G C, KUMAR S. Gel-spun carbon nanotubes/polyacrylonitrile composite fibers. Part I: Effect of carbon nanotubes on stabilization [J]. *Carbon*, 2011, 49(13): 4466–4476.
- [14] 张悦, 吴韶华, 张弘楠, 等. PAN/SWCNTs 复合纳米纤维纱线的制备及其性能 [J]. *东华大学学报*, 2016, 42(3): 313–317.
- ZHANG Y, WU S H, ZHANG H N, et al. Preparation and properties of PAN/SWCNTs composite nanofiber yarns [J]. *Journal of Donghua University*, 2016, 42(3): 313–317.
- [15] ZHANG Y, TAJADDOD N, SONG K, et al. Low temperature graphitization of interphase polyacrylonitrile (PAN) [J]. *Carbon*, 2015, 91: 479–493.
- [16] YAN X, DONG H, LIU Y, et al. Effect of processing conditions on the dispersion of carbon nanotubes in polyacrylonitrile solutions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(26): 42177.
- [17] SAHIN K, FASANELLA N A, CHASIOTIS I, et al. High strength micron size carbon fibers from polyacrylonitrile – carbon nanotube precursors [J]. *Carbon*, 2014, 77: 442–453.
- [18] YIN L, WANG J, LIN F, et al. Polyacrylonitrile/graphene composite as a precursor to a sulfur-based cathode material for high-rate rechargeable Li-S batteries [J]. *Energy Environ*, 2012, 5(5): 6966–6972.
- [19] SAYYAR S, MOSKOWITZ J, FOX B, et al. Wet spinning and carbonization of graphene/PAN - based fibers: 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2022年 第4期
- Toward improving the properties of carbon fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(36): 47932.
- [20] LLKNUR G, EZGI I, SEZAI S A. Oxidative stabilization of polyacrylonitrile nanofibers and carbon nanofibers containing graphene oxide (GO): a spectroscopic and electrochemical study [J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2017, 8(1): 1616–1628.
- [21] ZHANG Y, ZHU B, CAI X, et al. Rapid in situ polymerization of polyacrylonitrile/graphene oxide nanocomposites as precursors for high-strength carbon nanofibers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(14): 16846–16858.
- [22] GAO Z, ZHU J, RAJABPOUR S, et al. Graphene reinforced carbon fibers [J]. *Science Advances*, 2020, 6(17): 4191–4215.
- [23] 李清文, 赵静娜, 张骁骅. 碳纳米管纤维的物理性能与宏量制备及其应用 [J]. *纺织学报*, 2018, 39(12): 151–157.
- LI Q W, ZHAO J N, ZHANG X H. Physical properties and mass preparation and application of carbon nanotube fibers [J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(12): 151–157.
- [24] JUNG Y, CHO Y S, LEE J W, et al. How can we make carbon nanotube yarn stronger? [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 166: 95–108.
- [25] TSENTALOVICH D E, HEADRICK R J, MIRRI F, et al. Influence of carbon nanotube characteristics on macroscopic fiber properties [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(41): 36189–36198.
- [26] BAI Y X, ZHANG R F, YE X, et al. Carbon nanotube bundles with tensile strength over 80 GPa [J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(7): 589–595.
- [27] XU Z, GAO C. Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres [J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 571.
- [28] XU Z, LIU Y, ZHAO X, et al. Ultrastiff and strong graphene fibers via full-scale synergetic defect engineering [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(30): 6449–6456.
- [29] LI M C, ZHANG X H, WANG X, et al. Ultrastrong graphene-based fibers with increased elongation [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(10): 6511–6515.
- [30] XIN G, YAO T, SUN H, et al. Highly thermally conductive and mechanically strong graphene fibers [J]. *Science*, 2016, 46(6252): 1083–1087.
- [31] LI P, LIU Y J, SHI S Y, et al. Highly crystalline graphene fibers with superior strength and conductivities by plasticization spinning [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(52): 1–8.
- [32] YANG M, WANG Z, LI P, et al. Stress relaxation behaviors of graphene fibers [J]. *Carbon*, 2021, 182: 384–392.
- [33] DRI F L, HECTOR L G, MOON R J, et al. Anisotropy of the elastic properties of crystalline cellulose I β from first principles density functional theory with Van der Waals

interactions[J]. *Cellulose*, 2013, 20(6):2703–2718.

[34] ZHU H L, SHEN F, ZHAO M H. Low temperature carbonization of cellulose nanocrystals for high performance carbon anode of sodium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2017, 33:2211–2855.

[35] PARK S J. Precursors and manufacturing of carbon fibers [J]. Springer, 2015, 210: 31–66.

[36] SUDO K, SHIMIZU K. A new carbon fiber from lignin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 44(1): 127–134.

[37] BAKER D A, GALLEGRO N C, BAKER F S. On the characterization and spinning of an organic-purified lignin toward the manufacture of low-cost carbon fiber [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(1): 227–234.

[38] ZHANG M, OGALE A. Carbon fibers from dry-spinning of acetylated softwood kraft lignin [J]. *Carbon*, 2014, 69: 626–629.

[39] KANG D, LEE Y, PARK K H, et al. Carbon fibers derived from oleic acid-functionalized lignin via thermostabilization accelerated by UV irradiation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(14):5204–5216.

[40] ZHANG M, JIN J, AMOD O. Carbon fibers from UV-assisted stabilization of lignin-based precursors [J]. *Fibers*, 2015, 3(4): 184–196.

[41] ZHENG H, CAO Q P, ZHU M N, et al. Biomass-based flexible nanoscale carbon fibers: effects of chemical structure on energy storage properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(16):10120–10134.

[42] PINA A, TANCREDI N, BALDAN M, et al. CO₂ capture and biomethane obtention using activated carbon filter of animal origin [J]. *Mrs Advances*, 2018, 3(61): 3589–3600.

[43] PINA A C, TANCREDI N, ANIA C O, et al. Stabilisation of sheep wool fibres under air atmosphere: Study of physicochemical changes [J]. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2021, 268:115115.

[44] SZABÓ L, XU X, OHSAWA T, et al. Ultrafine self-N-doped porous carbon nanofibers with hierarchical pore structure utilizing a biobased chitosan precursor [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 182(5):445–454.

[45] INAGAKI M, Kang F Y. Carbon materials science and engineering: from fundamentals to applications [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006.

[46] NEWELL J A, ROGERS D K, EDIE D D, et al. Direct carbonization of PBO fiber [J]. *Carbon*, 1994, 32(4): 651–658.

[47] CAO L, ZHANG M Y, NIU H Q, et al. Structural relationship between random copolyimides and their carbon fibers [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(4):1883–1897.

[48] YANG K S, DAN D E, LIM D Y, et al. Preparation of carbon fiber web from electrostatic spinning of PMDA-ODA poly(amic acid) solution [J]. *Carbon*, 2003, 41(11):2039–2046.

[49] KIM C, CHO Y J, YUN W Y, et al. Fabrications and structural characterization of ultra-fine carbon fibres by electrospinning of polymer blends [J]. *Solid State Communications*, 2007, 142(1): 20–23.

[50] XUYEN N T, RA E J, GENG H Z, et al. Enhancement of conductivity by diameter control of polyimide-based electrospun carbon nanofibers [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(39): 11350–11353.

[51] 张梦颖, 牛鸿庆, 武德珍. 前驱体化学组成对聚酰亚胺基碳纤维结构和性能的影响 [J]. *中国科技论文*, 2018, 13(4):450–455.

ZHANG M Y, NIU H Q, WU D Z. Effects of chemical composition of precursors on structures and properties of polyimide-based carbon fibers [J]. *China Science Paper*, 2018, 13(4): 450–455.

[52] FRANK E, GLEBEL E, BUCHMEISER M, et al. Carbon fiber precursors [J]. *Melliand China*, 2016, 44(5): 8–10.

[53] ZHANG D, SUN Q. Structure and properties development during the conversion of polyethylene precursors to carbon fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, (62):367–373.

[54] 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.

[55] MARCUS A H, TOMONORI S, REBECCA H, et al. Patterned functional carbon fibers from polyethylene [J]. *Carbon*, 2012, 24(18):2386–2389.