

综 述

木材人造丝碳纤维的研究现状

马晓军^{1,2}, 赵广杰¹

(1. 北京林业大学, 北京 100083; 2. 天津科技大学, 天津 300222)

摘要: 为缓解化石资源紧张带来的碳纤维原料的短缺,降低碳纤维的生产成本,扩大碳纤维的应用范围,开发以再生木质资源为原料的碳纤维已成为发展的趋势。本文较系统地介绍木材人造丝碳纤维的种类和工艺过程,总结近年来国内外的相关研究报道,并对今后木材人造丝碳纤维的发展研究提出展望。

关键词: 木材; 碳纤维; Lyocell 纤维; 木素; 木材树脂

中图分类号: TQ351 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2006)06-0001-04

A Review on Wood-derived Rayon Carbon Fibers

MA Xiao-jun^{1,2}, ZHAO Guang-jie¹

(1. Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: As the shortage of raw materials needed to produce carbon fiber from fossil resources is becoming severe, it is imperative to develop carbon fibers from renewable wood resources, so as to reduce the production cost and expand its application. This paper systemically introduces the kinds, and processing methods of wood-derived rayon carbon fibers, summarizes the relevant research both in China and abroad in recent years, and presents some views for its future development.

Key words: wood; carbon fiber; Lyocell fiber; lignin; wood-based resin

碳纤维属高技术纤维产品,是发展航天航空等尖端技术和军事工业必不可少的材料,也是民用工业升级换代的技术材料,由于其性能特殊,已广泛用于各种高科技领域。以往对碳纤维的研究报道多以聚丙烯腈基和沥青基碳纤维为主。但是近几年,由于石油能源短缺及其价格的不断攀升,使得聚丙烯腈原丝趋于紧张,碳纤维的制造成本上升;而沥青含有致癌物质,在制备过程中对人体不利。为降低碳纤维的生产成本,加快碳纤维在民用工业的广泛应用,实现碳纤维原料从化石资源向生物资源转变,开发适合碳纤维应用的可再生生物原料,逐渐受到研究者的重视。

木材资源可再生,其中含有丰富的纤维素和木质素,两者均是良好的碳纤维原丝原料^[1]。大量废弃的木材和木材加工剩余物均可成为碳纤维原料来源。利用木材作为碳纤维的前驱体原料,不但可以实现碳

纤维原料的可持续利用,而且可降低碳纤维的生产成本,在环境保护和资源储备等方面具有重大的战略意义;同时,也可缓解我国碳纤维生产和供应紧张的局面,具有广阔的市场前景,并为其他生物质资源的高效利用以及碳材料的制备提供借鉴。

1 木材人造丝碳纤维种类

木材人造丝碳纤维是指以木材或其主要成分作为原丝原料而制造的碳纤维,目前主要有 3 种:纤维素基碳纤维、木素基碳纤维和木材树脂基碳纤维。

1.1 纤维素基碳纤维

通过化学分离法,提取出木质材料中的主要成分——纤维素,在将其配成溶液或熔融后纺丝,纤丝再经过热处理后炭化,即制得纤维素基碳纤维。根据纺丝后得到的纤维类型,纤维素基碳纤维可以分为:粘胶基碳纤维和 Lyocell 基碳纤维 2 种。

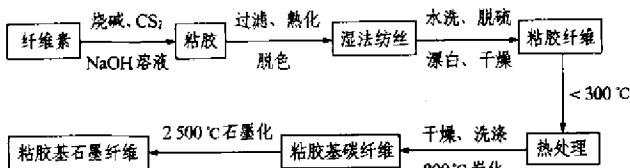
1.1.1 粘胶基碳纤维 主要是将纤维素先制备成粘胶纤维,再炭化成碳纤维,具体工艺过程^[2]:

收稿日期:2005-11-01; 修改稿:2006-10-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(30471351);国家林业局木材科学与技术重点实验室开放研究基金资助项目(CRIWI 2006-04)。

作者简介:马晓军(1975—),男,北京林业大学博士研究生。

万方数据



1.1.2 Lyocell 基碳纤维 是近几年随着 Lyocell 纤维的研究而开发出的一种新型纤维素基碳纤维。将纤维素直接溶解在杂环有机溶剂 N-甲基吗啉-N-氧化物的水溶液中,再经凝固浴析出纤维,通过粘胶基碳纤维的制备工艺制得 Lyocell 基碳纤维。Lyocell 纤维具有优异的结构性能,如:全皮层结构、圆形截面、高强度、高结晶度等,而且克服了传统粘胶纤维生产过程污染重、能耗高等缺点,被称为“生态纤维”或“绿色纤维”。

1.2 木素基碳纤维

利用造纸回收纸浆和废木材等,将其经研磨、水洗脱盐提纯后,与混合剂、软化剂混熔配成纺丝液,纺纺的原丝在水中或蒸汽中被牵伸,烘干后于 200~280 °C 条件下预氧化处理,再在 1 200~1 400 °C 高温惰性气体保护下,进行炭化处理而制成。常用的混合剂包括:聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸二甲酯和聚乙烯氧化物等^[3]。

1.3 木材树脂基碳纤维

是近年来随着木材液化技术的发展而出现的。利用木材在酸性条件下的液化产物制备酚醛树脂,在熔融状态下,将酚醛树脂纺制成纤丝,纤丝经过固化处理后即可炭化成碳纤维^[4-5]。

2 国内外碳纤维的研究现状

2.1 纤维素基碳纤维

2.1.1 粘胶基碳纤维 是最早被研究和应用的碳纤维。20 世纪 50 年代初,美国最先开始研制粘胶基碳纤维,最早上市的商品化碳纤维 Thornel 25 由美国联合碳化物公司(UCC)生产。由于粘胶基碳纤维的原丝制备属国家机密,因此,相关报道较少。我国近些年对粘胶基碳纤维的研究取得了巨大的成果,主要集中在原丝的制备及其性能的提高和后期的表面处理等方面。

王依民等^[6]在观察和分析粘胶基碳纤维原丝及碳丝时发现,原丝形态对碳纤维性能有很大影响,特别是微孔、微裂隙等的均匀性,对碳纤维的质量有直接影响。邓靖平等^[7]探讨了工艺条件对粘胶原丝强度、伸长及化学物残留量的影响,采用图像分析仪研究了不同纤度原丝的截面形态,并对截面面积、周长、

圆度、直径进行了定量分析比较,提出:适当降低原丝的强度,对其柔性指标有显著的影响;单丝细分特化有利于改善原丝的截面形态。李新莲等^[8]分析了原丝、水分、添加剂、升温速率、拉伸条件等多个因素对粘胶基碳纤维的碳收率和性能的影响,发现粘胶丝质量对粘胶基碳纤维强度的影响至关重要,原丝直径不均率值小,截面形状近似圆形、纤度小、强度离散系数低,都有利于制得高强度的碳纤维。

韩风等^[9]通过电化学氧化表面处理,对粘胶基碳纤维的界面粘结性能进行了研究,结果显示:电化学处理可改善碳纤维表面的润湿性,且可将碳纤维与树脂的粘结程度提高 1.4~1.6 倍;不同种类的电解质对碳纤维表面的润湿性及其拔出强度的影响不同。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 处理碳纤维的润湿性能和拔出强度最好, H_2SO_4 处理的润湿性比 NaOH 处理的好,但拔出强度却不如 NaOH 处理的高。拔出强度越高的碳纤维,其断裂的模式趋向于单剪切断裂;拔出强度较低者,其断裂为多剪切断裂甚至粉碎性断裂。

黄强等^[10]研究了电化学氧化表面处理对粘胶基碳纤维热稳定性的影响,发现未经表面处理的碳纤维在其增强复合材料中的最高使用温度约 300 °C,而经表面处理后,碳纤维在其复合材料中的最高使用温度却有所降低。房宽峻等^[11]探讨了电化学氧化表面处理对粘胶基碳纤维表面分子结构的影响,认为电化学氧化可以使碳纤维的微结构均匀化,消除其结构缺陷;提高电流密度,可以增加电化学氧化后碳纤维表面羟基、羧基和含氧基团的数量,降低羰基的数量。

马恒怡等^[12]采用 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐射接枝方法对粘胶基碳纤维进行表面改性,提出环氧/丙酮溶液体系较适合用于碳纤维辐射接枝改性的结论。当吸收剂量大于 0.1 kGy 时,纤维表面的接枝率为 4.2%,复合材料的层间剪切强度提高了 20% 以上。在合适的吸收剂量下对碳纤维辐射,可提高碳纤维的抗拉强度;接枝后纤维表面粗糙度明显增大,与树脂的机械键合作用增强。

2.1.2 Lyocell 基碳纤维 最初 Lyocell 纤维的研究和应用几乎均限于服用领域,目前仅有我国东华大学对利用 Lyocell 纤维制备碳纤维进行过专门研究。张慧慧等^[13]认为,碳纤维用 Lyocell 原丝对强度的要求高,所以,生产碳纤维用 Lyocell 原丝的纤维素原料的聚合度要较大,且分子量分布不宜过窄;并建议在分子量高、分布窄的原料中,混入分子量中等偏高的纤维素,将利于提高浆液的可纺性及纤维的强度。

为了提高 Lyocell 基碳纤维的得率及其力学性

能,张慧慧等制备了不同含量炭黑填充的 Lyocell 纤维,用做碳纤维原丝。通过 WAXD、TGA、SEM、强度仪等分析了试样的结构与性能,发现:炭黑填充的 Lyocell 纤维仍然具有纤维素 II 的晶型结构,同时还保留了炭黑的特征衍射峰;TGA 分析表明,该纤维热稳定性不变,添加质量分数为 10% 和 30% 炭黑的 Lyocell 纤维,在 1 000 ℃ 时的碳得率可分别提高 4.4% 和 17.1%;SEM 显示,该纤维表面光滑且截面为圆形,符合优质碳纤维原丝的要求;炭黑填充的 Lyocell 基碳纤维的 WAXD 图谱与一般 Lyocell 基碳纤维图谱不同。添加质量分数为 10% 的炭黑制备出的 Lyocell 基碳纤维,其强度和模量分别达到 0.8 GPa 和 70 GPa,比未填充炭黑时提高 22% 和 42%。

彭顺金等^[14]采用相对分子质量较高的天然纤维素为原料,制备了高强高模 Lyocell 纤维,并以其为碳纤维原丝,成功制得了强度优于粘胶基碳纤维的 Lyocell 基碳纤维。同时发现:高相对分子质量纤维素溶解的静溶胀时间和温度对其溶解有明显影响;随着凝固浴中 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)的浓度增加,纤维的强度和模量提高;当 NMMO 在凝固浴中的质量分数达到 10% 时,强度模量最大;之后纤维的力学性能开始下降。拉伸比增加, Lyocell 纤维的强度模量增加;当拉伸比大于 3.0 时,纤维的性能略有下降。彭顺金等还运用灰色系统方法,对新型纤维素原丝 Lyocell 纤维的性能与碳纤维的强度进行了关联分析,结果表明: Lyocell 纤维的强度、纤度和断裂强力,对碳纤维的强度有显著的影响,而对其伸长率和弹性模量的影响较小。

2.2 木素基碳纤维

木素基碳纤维最先由日本群岛大学的大谷教授开发^[4]。最初使用的木质素是造纸中得到的硫代木质素(KP 木质素)和磺酸盐木质素(SP 木质素),这 2 种木质素在制备碳纤维过程中稳定性差。后来出现了新的制备木质素方法,即蒸汽爆破法,从而获得稳定性较高且具有反应活性的木质素单体。Sudo 等^[15]用蒸汽爆破法获得桦木木素,以 NaOH 为催化剂,对其进行加氢处理后,通过纺丝、硬化及炭化,制成抗拉强度高达 890 MPa 的木素基碳纤维。白石信夫等^[4]对蒸汽爆破法与苯酚法(即利用木质素和苯酚加热后,得到具有流动性的苯酚木质素而制备碳纤维的方法)进行了比较,认为苯酚法比蒸汽爆破法在制备碳纤维原料方面更经济、有利。

Kubo 等^[16]通过先去除针叶材醋酸木素(SAL)中的不溶性高分子大基团,并将剩余挥发性物质进行

热处理,再进行熔融纺丝,纤丝直接炭化制得碳纤维。由于在炭化前省去了纤丝热稳定处理工序,可降低碳纤维产品的成本。Kadla 等^[17]在研究木素基碳纤维的制备过程中发现,木素与聚乙烯混合后有利于纺丝,而且可以制备出抗拉强度为 400~550 MPa、弹性模量达 30~60 GPa 的碳纤维;但如果聚乙烯含量超过 5%,木素与聚乙烯混合物的稳定性则较差。

Sudo 等对木素基碳纤维先驱体的化学结构与天然木素做了比较,发现两者之间有很大区别,主要是先驱体木素中的脂肪族官能团已不存在。Kubo 和 Kadla 等发现,碳纤维的抗拉强度和弹性模量随纤丝直径的减小而增加,与 PAN 基和沥青基碳纤维的研究结果相同。

2.3 木材树脂基碳纤维

木材树脂基碳纤维的研究近些年才开展起来,国内尚未有相关报道。最早由日本的 Tsujimoto 等,于 1984 年发现,利用乙酰化木材与苯酚,加热后可生成具有较好拉丝性的树脂化溶液,拉丝后在电加热炉中以 5.5 ℃/min 速率加热至 900 ℃,即可获得满意的碳纤维。按日本工业标准 JIS-R7601 测定出其抗拉强度为 1 GPa,与沥青碳纤维相当。用同样的方法,也可由未经改性的木材制备出抗拉强度达 1.2 GPa 的碳纤维。

Yoshida 等^[18]以淀粉作为木材的替代模型,用质量比为 1:3 的淀粉与苯酚混合物,在硫酸催化剂下,于 150 ℃ 液化 30 min,利用液化产物制备生物酚醛树脂。该树脂纺丝后浸泡在 HCHO 的酸性溶液中,在 95 ℃ 保持 24 h 使纤维固化,中和、水洗后烘干,在 N₂ 气中、900 ℃ 下炭化 1 h,得到生物酚醛基碳纤维。合成的生物树脂与商业树脂在微观结构上没有区别,但由于在树脂的制备中加入了中和剂 MgO,故对其纺丝性和生成碳纤维的机械性能有一定影响。

Okabe 等^[5]用咪唑代替 MgO,与废旧木材用上述方法合成木材酚醛树脂。该树脂被溶解在甲醇中,在 105 ℃ 喷射成几百 nm~7 μm 的小颗粒,利用“聚合物混合方法”将颗粒分散到高浓度的聚乙烯-甲苯溶液,60 ℃ 蒸馏出甲苯后,在 165~185 ℃ 温度下,熔融纺成纤维。初始纤维经过 HCHO 的酸溶液稳定化处理后,加热到 1 000 ℃,并在 N₂ 保护下炭化 1 h,可制备成碳纤维。该碳纤维在 800 ℃ 用水蒸气活化,可以进一步制成活性碳纤维。

Liu 等^[19]对木材先驱体人造丝纤维的高温热解产物进行了研究,发现该纤维在 300~350 ℃ 范围内

快速降解,随后降解和质量损失的速度逐渐趋于平稳,并保持至 800 ℃。木材人造丝纤维与其他纤维素材料的热降解动力学相似,其高温分解产物以水分为主,其次是 CO、CO₂、CH₄。这些为研究木材基树脂人造丝纤维的炭化机理和方法提供了依据。

3 总结与展望

木材人造丝碳纤维具有原料来源丰富、价格低廉等优点,但其制备工艺较复杂,特别是在原丝制备方面,而且碳纤维的强度和性能较低。为此,笔者认为,今后木材人造丝碳纤维的研究应该着重于:

1) 在兼顾环保的前提下,研究高强度、高模量的木材先驱体原丝的制备工艺,提高木材人造丝碳纤维的碳收率和强度;

2) 研究纤维的纳米纺丝工艺,如静电纳米纺丝等,开发木材先驱体纳米尺度级纤维和碳纤维材料;

3) 从木材整体利用角度出发,重点研究利用木材液化产物制备碳纤维的工艺;

4) 开发功能性木材人造丝碳纤维,如离子交换碳纤维、活性碳纤维等,拓宽木材人造丝碳纤维的应用范围。

参考文献:

- [1] 沈曾民. 新型碳材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] WU Q, PAN D. An new cellulose based carbon fiber from a lyocell precursor[J]. Textile RES J, 2002, 72(5): 405-410.
- [3] 吴长路. 木质基碳纤维[J]. 玻璃钢/复合材料, 2002(6): 34-35.
- [4] 木质新素材编写组. 木质新素材[M]. 日本: 技报堂, 1992.
- [5] OKABE K, YAO T, SHIRAIISHI N, et al. Preparation of thin carbon fibers from waste wood-derived phenolic resin[J]. Jour-

nal of materials science, 2005, 40(5): 3847-3848.

- [6] 王依民, 杨序纲, 陈惠芳. 粘胶基碳纤维原丝结构对碳丝性能的影响[J]. 中国纺织大学学报, 1996, 22(6): 32-37.
- [7] 邓靖平. 不同纤度粘胶基碳纤维原丝的工艺及结构性能研究[J]. 高科技纤维与应用, 2004, 29(2): 21-24.
- [8] 李新莲, 温月芳, 杨永岗. 影响粘胶基碳纤维收率和性能的因素研究[J]. 高科技纤维与应用, 2004, 29(2): 32-38.
- [9] 韩风, 黄永秋, 潘鼎. 电化学氧化表面处理提高粘胶基碳纤维的界面粘结性能[J]. 合成纤维工业, 2001(4): 25-28.
- [10] 黄强, 黄永秋, 郑成斐, 等. 电化学表面处理对粘胶基碳纤维热稳定性的影响[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2002, 28(6): 118-121.
- [11] 房宽峻, 蔡玉青, 戴瑾瑾, 等. 电化学氧化后碳纤维微结构的研究[J]. 纺织学报, 1984, 19(2): 71-73.
- [12] 马恒怡, 黄玉东, 张志谦, 等. 60Co γ 辐射接枝对粘胶基碳纤维的表面改性[J]. 材料科学与工艺, 2003(6): 172-175.
- [13] 张慧慧, 郭利伟, 邵惠丽, 等. 炭黑填充 Lyocell 纤维的制备及其用于碳纤维原丝的研究初探[J]. 新型炭材料, 2004, 19(3): 172-178.
- [14] 彭顺金. 高性能 Lyocell 纤维及其用于碳纤维原丝的研究[D]. 上海: 东华大学, 2004.
- [15] SUDO K, SHIMIZU K. New carbon fiber from lignin[J]. J Applied polymer science, 1992, 42(1): 127-134.
- [16] KUBO S, URAKI Y, SANO Y. Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping[J]. Carbon, 1998, 36(1): 1119-1124.
- [17] KADLA J, KUBO S, VENDITTI R, et al. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications[J]. Carbon, 2002, 40(15): 2913-2920.
- [18] YOSHIDA C, OKABE K, YAO T, et al. Preparation of carbon fibers from biomass-based phenol-formaldehyde resin[J]. Journal of materials science, 2005, 40(2): 335-339.
- [19] LIU Q F, LV C X, YANG Y G, et al. Study on the pyrolysis of wood-derived rayon fiber by thermogravimetry-mass spectrometry[J]. Journal of molecular structure, 2005, 733(3): 193-202.

(责任编辑 向 琴)

欢迎订阅 2007 年《家具与室内装饰》杂志(月刊)

每月 5 日出版 邮发代号: 42-138 刊号: CN 43-1247/TS ISSN 1006-8260

为家具和室内装饰行业内的专业杂志, 中国家具协会设计委员会会刊, 全铜版纸彩色精印, 图文并茂、信息量大、普及面广、专业品位高, 国内外公开发刊。

《家具与室内装饰》杂志致力于在读者中传播健康向上的室内文化和家具文化, 传播家具设计、室内装饰的新观念、新思想、新方法, 展示国内外家具设计精品, 引导大众消费潮流, 介绍优秀室内设计案例, 提高室内装饰品位, 推介新兴建筑装饰材料与家具材料, 向厂家与大众展示家具与室内装修发展趋势。

■ 重点栏目 家具广场 设计论坛 居室文化 管理与策划 专论与综述 设计史论
环境艺术 中国品牌 异域采风 民居与家具 工艺与技术 意大利设计资讯

■ 2006 年定价: 16.5 元/期, 全年价: 198 元(12 期)。

全国各地邮局自 10 月起开始征订。或汇款到《家具与室内装饰》杂志社发行部邮购(需挂号邮寄者, 请加挂号费 2 元/期, 并注明收件人详细地址和邮政编码)。

■ 邮局汇款 收款单位 湖南省长沙市韶山南路 498 号 中南林业科技大学《家具与室内装饰》杂志社
邮编: 410004 电话: 0731-5623185 传真: 0731-5623183 Email: fdjournal@163.com