

讨论与建议

木素基碳纤维的工艺研究与应用进展

尹江苹, 赵广杰

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 归纳木素基碳纤维的开发与应用进展, 总结国内外木素基碳纤维纺丝液制备工艺、纺丝及预氧化工艺、炭化工艺的研究进展, 并对今后木素基碳纤维的研究方向提出建议。

关键词: 木素基碳纤维; 纺丝液; 改性

中图分类号: TS61 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2011)01-0030-04

Progresses of Development and Applications of Lignin-based Carbon Fiber

YIN Jiang-ping, ZHAO Guang-jie

(The College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The progresses of development and application of lignin-based carbon fiber in China and abroad are summarized in this paper. Detailed preparation, pre-oxidation, carbonization, a carbon fiber spinning solution and their applications are provided. Recommendations and suggestions for future research work are also presented.

Key words: lignin-based carbon fiber; spinning solution; modification

碳纤维是纤维状的碳素材料,既有碳材料的固有特性,又兼有纺织纤维的柔软可加工性,是先进复合材料最重要的增强材料。碳纤维的研究起源于1860年,英国人将细长的绳状纸片炭化制取碳丝,用作电灯丝。当电灯碳丝被钨丝代替后,碳纤维的研制销声匿迹。20世纪50年代,在美国研发大型火箭和人造卫星、全面提升飞机性能时,碳纤维重新出现在新材料的舞台上,并逐步形成了黏胶基碳纤维、聚丙烯腈基碳纤维和沥青基碳纤维的三大原料体系^[1]。但是,随着化石资源的逐渐枯竭,利用可再生资源代替化石资源制备碳纤维,具有重大意义。

木素来源于可再生的生物质资源,具有含碳量高、储量丰富的优势,成为制备碳纤维最有发展潜力的原料。我国制浆造纸工业每年从植物中分离出大约1.4亿t纤维素,同时得到约5000万t木素副产品。美国橡树岭国家实验室(Oak Ridge National

Laboratory)和North Carolina州立大学共同进行的碳纤维原料替代物的研究表明,木素含有大量的芳香基,可以成为制备碳纤维的原材料^[2]。利用废弃木质材料制备木素基碳纤维,既可实现木素资源的高值化利用,又是降低碳纤维成本的有效途径。

木素基碳纤维最早由日本Otani^[3]开发,其后由Nippon Kayaku公司对宇航级小丝束进行试探性半商业化生产,但是力学性能不尽人意,随后采用了熔融纺丝技术以及木素改性处理技术,为制备高性能木素基碳纤维打开了通道。美国等西方国家也对木素基碳纤维做了初步探索,认为木素基碳纤维内部的分子无方向性,是导致其性能低于沥青等其他基质碳纤维的原因^[4]。我国对木素基碳纤维的研发起步较晚,2007年以木素和合成高分子为原料,制备出直径为50~300 nm、长度为1~20 μm的纳米碳纤维^[5]。

目前,制备木素碳纤维的基本工序包括:纺丝液制备、纺丝、预氧化、炭化。目前为止,木素基碳纤维虽然具有满意的得率,但是,其纺丝液的制备方法以及原丝的制备工艺仍存在很多问题,导致木素基碳纤维的力学性能尚不够理想,尤其是其拉伸强度远低于

收稿日期: 2010-01-04; 修改日期: 2010-11-22

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD18B0905)。

作者简介: 尹江苹(1983—),女,北京林业大学硕士研究生。

通讯作者: 赵广杰,男,北京林业大学教授。

传统的黏胶基碳纤维、聚丙烯腈基碳纤维和沥青基碳纤维。

笔者总结分析国内外木素基碳纤维纺丝液和原丝的制备、碳纤维的炭化等工艺,旨为今后可再生、低成本碳纤维的开发与应用提供参考。

1 木素基碳纤维纺丝液的制备工艺

1.1 木素提纯

木素大都来自制浆造纸废液,含有大量的无机物灰分。国内,碱法制浆造纸占很大的比重,其废液中的物质有4类:木素类物质、糖酸、低分子量有机酸和无机物。其中无机物有:氢氧化钠(NaOH)、硫酸钠(Na_2SO_4)、硫化钠(Na_2S)、碳酸钠(Na_2CO_3)、硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)和氯化钠(NaCl)等。这些无机灰分影响纺丝过程中分子的聚合,所以必须进行木素的提纯处理^[6]。

目前,木素提纯方法包括:1) 酸沉降法,利用碱木素在酸性和碱性介质中的溶解度差异,利用硫酸、盐酸等沉降木素,达到提纯木素的目的;2) 有机溶剂溶解法,利用有机溶剂溶解木素,析出灰分后,再用酸沉析出木素。

有机溶剂溶解法得到的木素含量高,利于纺丝液形成,但是过程复杂。相比较而言,酸沉降法简单、方便、快捷,较常用。

1.2 木素改性制备纺丝液

木素单体之间主要由烷基醚键和碳碳键以无规则状态连接,需要经过适当改性处理,使之获得热溶性,才能进行熔体纺丝。改性处理方法主要有:氢解法、酚解法、乙酰化法等。

1.2.1 氢解法

氢解可以使木素醚键断裂,破坏芳香环的乙烯架桥,形成低分子量的聚合物。

将木素溶解在质量分数为2%的NaOH溶液中,用Raney-Ni做催化剂,在250℃、氢气压为50 kg/cm²的容器中进行处理,60 min后冷却,除去催化剂,用稀盐酸中和、氯仿过滤、二硫化碳沉淀抽提液,得到的改性木素在50℃以下即可熔融,得到的碳纤维的力学性能较高,抗拉强度最高890 MPa^[7]。

采用氢解改性木素制备碳纤维,碳纤维得率低,而且制备过程能量消耗高,故应用较少。

1.2.2 酚解法

在木素中引入酚类化合物,用酸做催化剂,使其大分子变成小分子,具有可熔融的特性。

用苯酚做反应剂,在180~300℃范围内酚解木素2~5 h,得到的沥青状木素,具有良好的纺丝性能,其碳纤维的抗拉强度为394 MPa,平均得率为43.7%,比氢解木素碳纤维高23%。

用木馏油(苯酚衍生物)做催化剂,改性碳纤维的抗拉强度为455 MPa,得率为53.7%,且木馏油价格便宜,可以代替苯酚,作为酚解改性试剂^[8]。

酚解法具有操作简单、快捷等特点,是较为适用的木素改性方法。

1.2.3 乙酰化法

木素中含有醇羟基和酚羟基,可与酰化试剂发生酰化反应,从而改变木素的热溶性。

有机溶剂法制浆过程中,木素分子上引入了一定数量的乙酰基,从而具有多分散性和可熔融性,可直接用于生产碳纤维。

从水醋酸法制浆造纸废液中得到的木素,无需进行改性处理,只进行简单的热处理,即可以提高其可纺性,并且可以持续熔融纺丝。所得碳纤维的力学强度可以达到408 MPa^[9]。

美国专家对制浆造纸回收的针叶树材碱木素进行乙酰化处理。当乙酰基含量大于16%时,乙酰化改性木素的可纺性提高。原丝以0.2℃/min的速率升温到240℃时,在大气下预氧化2 h,然后以4℃/min的速率升温至1150℃,再在氮气环境中炭化2 h,即得到表面光滑的碳纤维^[10]。

目前国内大部分造纸厂采用碱法制浆,较少应用乙酰法。

1.3 木素/聚合物混合制备纺丝液

木素与玻璃化转变温度较低的高聚物混合,可以降低共混物的玻璃化转变温度,从而提高木素的可纺性。木素与高聚物的相容性,对木素基碳纤维的力学性能影响很大,两者相容性好,则碳纤维的力学强度高。木素/高聚物分子间的相互作用,聚合物间的相容性依赖于放热反应,例如,氢键结合、酸碱反应等。

与木素相容性较好的高聚物有:聚氯乙烯(Polyvinyl chloride, PVC)、聚环氧乙烷(Polyethylene oxide, PEO)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene terephthalate, PET),相容性较差的高聚物有:聚丙烯(Polypropylene, PP)、聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)。

1.3.1 木素/PEO

在木素中按一定比例加入PEO进行混合纺丝,混合物的玻璃化转变温度降低,可纺性提高,混合碳

纤维的抗拉强度为 400~550 MPa,弹性模量为 30~60 GPa^[11]。

阔叶树材碱木素与 PEO 混合,木素中的羟基与 PEO 的醚氧键形成氢键结合,两者相容性好^[12];针叶树材碱木素中含有更多联苯,因此与 PEO 的氢键结合更强,但是联苯结构同时也限制了木素分子的活性,所以针叶树材与 PEO 之间的相互作用低于阔叶树材^[13]。

木素/PEO 碳纤维的力学性能虽显著提高,但是混合物的玻璃化转变温度低,原丝稳定性差。改善木素/PEO 碳纤维原丝的稳定性的稳定性,是研究者目前关注的重点。

1.3.2 木素/PET

木素/PET 相容性好,而且混合纺丝的可纺性高,制成的碳纤维表面光滑,抗拉强度和弹性模量最高分别可达 703 MPa、94 GPa。

碳纤维的力学性能与其直径密切相关,直径小则强度高。水醋酸制浆木素和酚解改性木素制得碳纤维的直径为 7~14 μm 。由于设备转速和喷嘴直径的限制,木素/PET 纺出纤维原丝的直径多在 30~75 μm 范围内;如木素/PET 的直径减小到 10 μm 以下,其碳纤维的力学性能会更高^[14]。静电纺丝制备的原丝直径可以达到纳米级。所以,可以利用静电纺丝法制备木素/PET 纤维,减小碳纤维直径,提高其力学性能。

1.3.3 木素/PP

木素与 PP 混合纺丝制备纤维,纺丝液的可纺性提高,但是由于两者不相容,纺出的原丝表面粗糙多孔,纤维的比表面积较大,力学强度较低^[15]。木素/PP 混合制备碳纤维时,PP 在预氧化处理过程中的氧化降解,并且在炭化过程中的裂解气化,会形成孔隙结构,影响碳纤维的比表面积,以及容易形成皮芯结构,从而影响碳纤维的力学性能。

在木素/PP 混合物中加入偶联剂,特别是马来酸酐,能与木素发生酯化反应,提高木素/PP 的相容性,从而提高碳纤维的力学强度。

1.3.4 木素/PVA

PVA 与木素的相容性差,但是,木素与低分子 PVA 之间的羟基存在氢键结合,所以,木素与低分子 PVA 的混合纺丝液具有可纺性,所纺原丝表面形态粗糙;反之,木素与高分子 PVA 纺丝较难,当混合物中高分子 PVA 的质量百分比大于 5%时,混合物的熔融黏度较高^[16]。

1.3.5 其他

2007 年,我国学者进行了一项木素基纳米碳纤维的研究,以木素和合成高分子为原料,制备出直径为 50~300 nm、长度为 1~20 μm 的纳米碳纤维。其生产过程简单快速:将碱木素粉末与聚对苯二甲酸丁二醇酯(Polybutylene terephthalate, PBT)或 PP 在双螺旋共混密炼、切片,获得切片熔融纺丝共混纤维,在空气中预氧化,再在氮气气流保护下进行炭化,即得纳米碳纤维^[5]。

2 木素基碳纤维的纺丝及预氧化工艺

原丝的制备方法和工艺参数,对原丝的结构性能有着重要的影响。目前纺丝的方法有:湿法、干法、干喷湿纺法、熔融法、静电法、气相沉积法等,木素基碳纤维多数采用熔融纺丝法。西班牙学者认为,由于纺丝孔的限制,传统的熔融纺丝纤维直径比较大;而采用静电纺丝法,得到纤维直径 400 nm~1 μm ,表面光滑,抗老化能力强^[17]。

原丝直接炭化,因温度较高,纤维容易黏结交联,因此,在炭化处理前,必须进行预氧化处理,使其具有热固性。预氧化处理一般在氧化气氛中进行,通过引入羰基、羧基等含氧官能团,使分子架桥,交联高分子化,从而形成不熔融的皮鞘层。预氧化处理程度直接影响纤维的力学性能,且加热速率非常重要。加热速率低,纤维玻璃化转变温度提高得快,则可以维持在玻璃态;反之,则容易转变成橡胶态。

酚醛纤维用固化处理代替预氧化过程,使预氧化在常温下完成,实现了节省能耗、降低成本、简化工艺的要求^[18]。木素基碳纤维反应机理接近酚醛纤维,可以借鉴酚醛纤维的固化机理。

3 木素基碳纤维的炭化工艺

炭化过程是碳纤维结构和性能转变的重要步骤。原丝在炭化过程中将发生交联、裂解、缩合等化学反应,最后转变成具有乱层石墨结构的碳纤维。炭化阶段分低温和高温两个阶段,前者温度一般为 300~1 000 $^{\circ}\text{C}$,后者温度为 1 100~1 600 $^{\circ}\text{C}$,但标志性炭化温度在 700 $^{\circ}\text{C}$ 左右^[1]。

有研究考察炭化工艺条件对炭气凝胶结构和性能的影响,发现炭化工艺条件重要性为:升温速率>炭化终温>恒温时间^[19]。碳纤维的拉伸强度和模量,随炭化温度的升高几乎呈线性增加,随炭化升温速率的提高而降低,随炭化时间的延长亦增强^[20]。

4 今后研究方向

利用木素制备碳纤维可实现木素资源的高值化利用,同时也是降低碳纤维成本的有效途径。目前,木素基碳纤维的拉伸强度几乎可以达到通用级,木素基碳纤维复合材料可用于体育娱乐器材、新能源、纺织业、轻工制品等诸多领域。

但是,木素基碳纤维纺丝液的制备工艺和炭化工艺仍存在问题待解决,今后的研究工作可从如下方面展开。

1) 木素改性纺丝液中,木素大分子链被切断,提高了可纺性,但是降低了纤维力学强度。可以考虑在改性纺丝液中添加偶联剂,将液化物中的小分子链连接起来,形成具有一定强度的纤维原丝。

2) 木素/PEO混合纺丝可提高纤维可纺性,改善碳纤维的力学性能,但PEO含量越高,原丝的稳定性的越差。如何提高原丝的稳定性的,仍有待研究。

3) 木素/PP相容性差,在炭化过程中容易形成孔隙,降低碳纤维的力学强度。可参照木塑板加入偶联剂增强原料相容性的方法,尝试在木素与PP中加入偶联剂,以改善两者的相容性,提高碳纤维的力学强度。

4) 寻找新的聚合物与木素混合纺丝,提高木素基碳纤维的力学性能。例如木素与PVC相容性好,其混合物有望成为碳纤维的前躯体。

5) 碳纤维炭化工艺研究甚少,需要对其炭化工艺条件进行系统研究,为高性能木素基碳纤维的制备提供理论依据。

参考文献:

- [1] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] Alicia L. Compere, William L. Griffith. Preparation and analysis of biomass lignins[J]. *Methods Mol Biol*, 2009, 581: 185-212.
- [3] Otani S. Preparation of fibrous carbon materials; Japan, No. 542900[P]. 1968.
- [4] Vipul Dave, Abaneshwar Prasad, Herve Marand, et al. Molecular organization of lignin during carbonization [J]. *Polymer*, 1993, 34(15): 3144-3154.
- [5] 沈青, 张涛, 许园. 一种木素基纳米碳纤维及其制备方法[P]. 中国: 200710043185. 4, 2007.
- [6] Griffith W L., Compere A L., Leitten C F., et al. Low-cost, lignin-based carbon fiber for transportation applications [C]. SAMPE Technical Conf. 2003.
- [7] Sudo K, Shimizu K. A new carbon fiber from lignin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 44(1): 127-134.
- [8] Sudo K, Shimizu K, Nakashima N, et al. A new modification method of exploded lignin for the preparation of a carbon-fiber precursor[J]. *J. Appl Polym Sci*, 1993, 48(8): 1485-1491.
- [9] Uraki Y, Kubo S, Nigo N, et al. Preparation of carbon-fibers from organosolv lignin obtained by aqueous acetic-acid pulping [J]. *Holzforchung*, 1995, 49(4): 343-350.
- [10] Robert C. Eckert, Zia Abdullah. Carbon fibers from kraft softwood lignin[P]. United States: 2008/0317661 A1, 2008.
- [11] Kadla J F, Kubo S, Venditti R A, et al. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications[J]. *Carbon*, 2002, 40(15): 2913-2920.
- [12] Kadla J K, Kubo S. Miscibility and hydrogen bonding in blends of poly(ethylene oxide) and kraft lignin[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(20): 7803-7811.
- [13] Kubo S, Kadla J F. Kraft lignin/poly(ethylene oxide) blends: Effect of lignin of structure on miscibility and hydrogen bonding [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98(3): 1437-1444.
- [14] Kubo S, Kadla J F. Lignin-based carbon fibers: Effect of synthetic polymer blending on fiber properties[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2005, 13(2): 97-105.
- [15] Kadla J K, Kubo S, Venditti R A, et al. Novel hollow core fibers prepared from lignin Polypropylene blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85(6): 1353-1355.
- [16] Kubo S, Kadla J F. The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of poly(vinyl alcohol) (PVA) and lignin[J]. *Biomacromolecules*, 2003(4): 561-567.
- [17] R Ruiz-Rosas, J Bedia, M Lallave, et al. The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignin [J]. *Carbon*, 2010, 48(3): 696-705.
- [18] 刘春玲, 郭全贵, 史景利, 等. 用固化反应法制备酚醛纤维[J]. *材料研究学报*, 2005, 19(1): 28-34.
- [19] 李文翠, 郭树才, 朱玉东. 间甲酚甲醛气凝胶炭化工艺的研究[J]. *炭素技术*, 2000(1): 9-11.
- [20] 马晓军. 木材苯酚液化物碳素纤维化材料的制备及结构性能表征[D]. 北京: 北京林业大学博士学位论文, 2007, 70.

(责任编辑 向琴)

欢迎订阅, 欢迎赐稿, 欢迎发布信息、刊登广告

详情查阅: www.cwijournal.com