

2.2 碳纤维

本节主要内容

2.2.1 碳纤维的分类

2.2.2 碳纤维的制造

2.2.3 碳纤维的结构性能

2.2.4 碳纤维制品的生产工艺

2.2.5 碳纤维制品的性能

会飞的悬浮自行车



在底特律车展上,日本公司AERWINS Technologies带来了一款飞行自行车“XTurismo”,可在距离地面2.4米的高度上飞行,充满电和燃料能飞行约40分钟,最高时速可达100km/h。

XTurismo整体重量大约**300kg**，车身由**大量碳纤维部件构成**，目的是为了减轻重量，普通的成年人都可以驾驶~

XTurismo已在日本上市，并计划**2023年**推出更小体型，**全球限量200辆**，预售价约人民币**540万元！**

“人生新目标：努力赚钱买辆自行车”

性能特点	简介
强度高	抗拉强度在 3,500MPa 以上
模量高	弹性模量在 230GPa 以上
密度小，比强度高	密度是钢的 1/4，是铝合金的 1/2 比强度比钢大 16 倍，比铝合金大 12 倍
耐超高温	在非氧化气氛条件下，可在 2,000℃时使用，在 3,000℃的高温下部熔融软化
耐低温	在-180℃低温下，钢铁变得比玻璃脆，而碳纤维依旧具有弹性
耐酸、耐油、耐腐蚀	能耐浓盐酸、磷酸等介质侵蚀，其耐腐蚀性能超过黄金和铂金，同时拥有较好的耐油、耐腐蚀性能
热膨胀系数小，导热系数大	可以耐急冷急热，即使从 3,000℃的高温突然降到室温也不会炸裂

资料来源：《高科技纤维与应用》

▲ 碳纤维主要性能特点

2.2.1 碳纤维分类

碳纤维可根据原丝的类型、碳纤维的性能、用途以及纤维外观进行分类。

■ 原丝类型

- 聚丙烯腈基碳纤维
- 粘胶基碳纤维
- 沥青基碳纤维
- 木质素纤维基碳纤维
- 其它有机纤维类（各种天然纤维，
- 再生纤维缩合多环芳香族等）



■ 聚丙烯腈基碳纤维



■ 沥青基碳纤维布

按制造条件和方法分类

碳纤维：碳化温度 $1200\sim 1500^{\circ}\text{C}$ ，碳含量95%以上。

石墨纤维：石墨化温度 2000°C 以上，碳含量99%以上。

活性炭纤维：气体活化法，CF在 $600\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，用水蒸汽、 CO_2 、空气等活化。

气相生长碳纤维：惰性气氛中将小分子有机物在高温下沉积成纤维—晶须或短纤维。



■ 性能分类

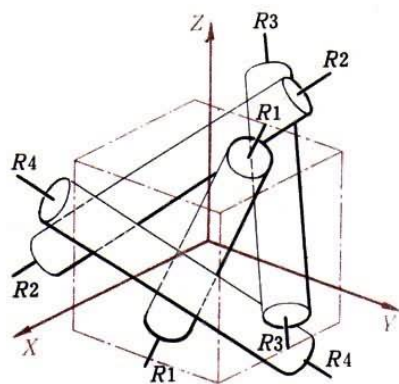
- 高性能碳纤维
 - 高强度(HS), 超高强度(VHS),
 - 高模量(HM), 中模量 (MM)
- 低性能碳纤维
 - 耐火纤维, 碳质纤维, 石墨纤维等

■ 功能分类

- 受力结构用碳纤维
- 耐焰碳纤维
- 活性碳纤维 (吸附活性)
- 导电用碳纤维
- 润滑用碳纤维
- 耐磨用碳纤维

■ 纤维外观

- 短纤维 短切碳纤维和碳毡
- 长纤维 碳纤维长度可达几千米
- 二（双）向织物
- 布的叠层结构 将碳布折叠成一定的长、宽、高的形状
- 扭绳或编织绳 将数束单丝纤维合并成小股，以数股或数十股进行扭编或编织，可制成粗细不等的圆形或方形绳。
- 三向织物和多向织物



4D 织物结构示意图

2.2.2 碳纤维的制造

碳纤维(CF)是一种以碳为主要成分的纤维状材料。它不同于有机纤维或无机纤维，**不能用**熔融法或溶液法直接纺丝，只能以有机物为原料，**间接制造**：即**气相法**和**有机纤维碳化法**。

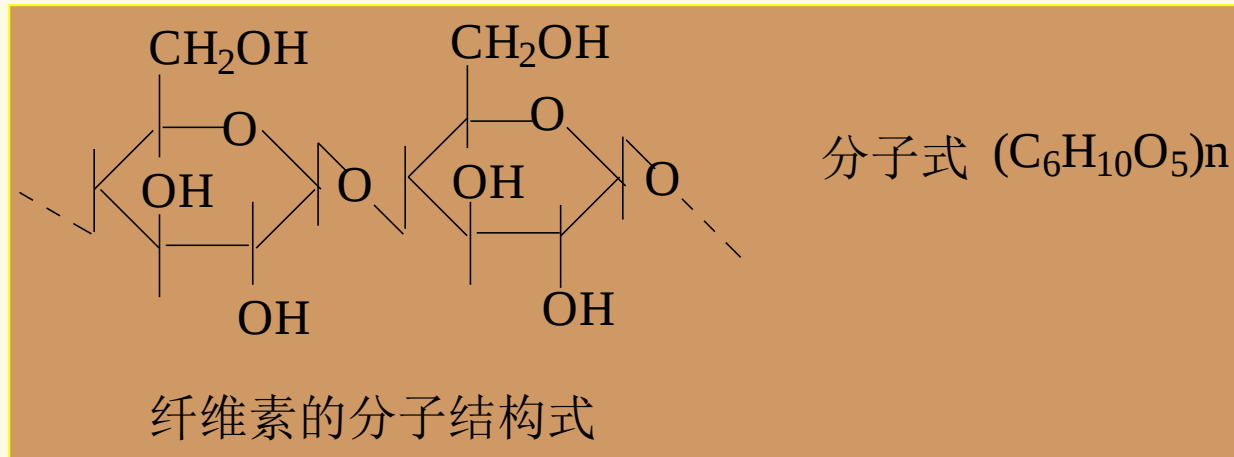
一般以有机纤维为原料制造CF的过程：

有机纤维 → 预氧化处理 → 高温碳化



原丝

(1) 以粘胶纤维为原料制造CF



- 粘胶纤维由于具有环状分子结构，所以可以直接进行碳化或石墨化处理，加热不会熔融，不需予氧化处理进行环化。

缺点：

- (1) 粘胶中含有大量的H、O原子，所以碳化理论收率仅55%，实际收率约20~30%；
- (2) 粘胶基CF强度较低，性能平衡性差，弹性系数较大。

优点：

瞬间耐烧蚀性能好，可用作火箭的内衬材料。

热处理过程：

① 25-150°C, **脱去**粘胶纤维的**物理吸附的水**；

② 150-240°C, 纤维素环的脱水(**脱去化学吸附的水**)；

③ 240-400°C, 自由基反应, **C—O键及C—C键断裂**, 放出 H_2O 、 CO 、 CO_2 等气体

④ 400°C以上, 进行芳香化, 放出 H_2

在整个处理过程中, 为使CF性能优良, 产率高, 所以要求加热速度较慢, 而且不同的过程中, 加热速度也不同。

(2) 以PAN为原丝制造CF

目前生产的高强、高模CF主要是用PAN纤维为原料来制造的。

■ 1) 基本工艺流程

➤ CF制造过程中最主要环节：

- 原丝制备；
- 原丝予氧化；
- 予氧化丝碳化或进一步石墨化

丙烯腈
共聚单体
引发剂

聚合

PAN

纺丝
湿纺
干湿纺

PAN 纤维

预氧化
空气介质
200-300°C
数十至数百分钟

OF

碳化
惰性气氛
1200-1500°C
数分至数十分钟

CF

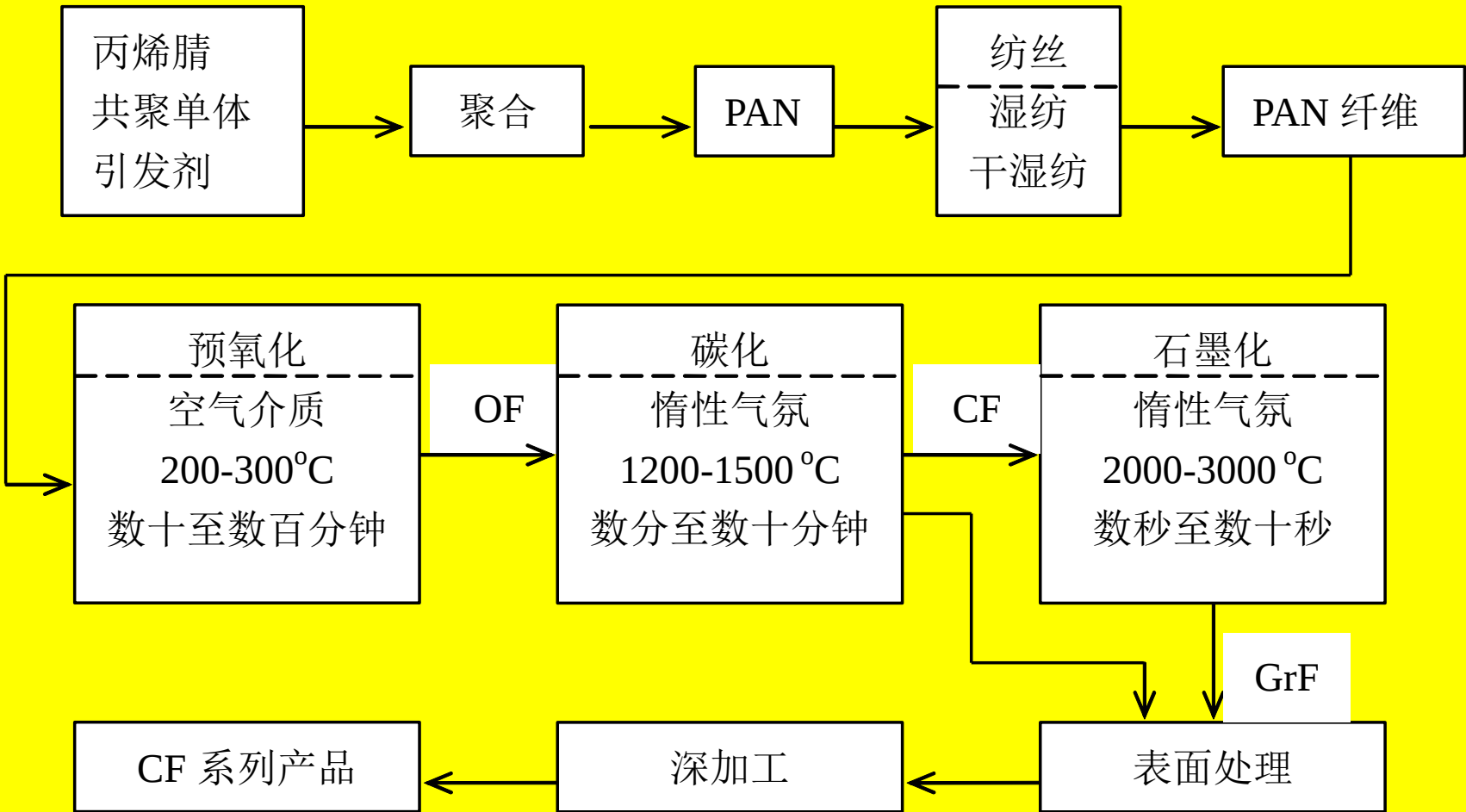
石墨化
惰性气氛
2000-3000°C
数秒至数十秒

GrF

CF 系列产品

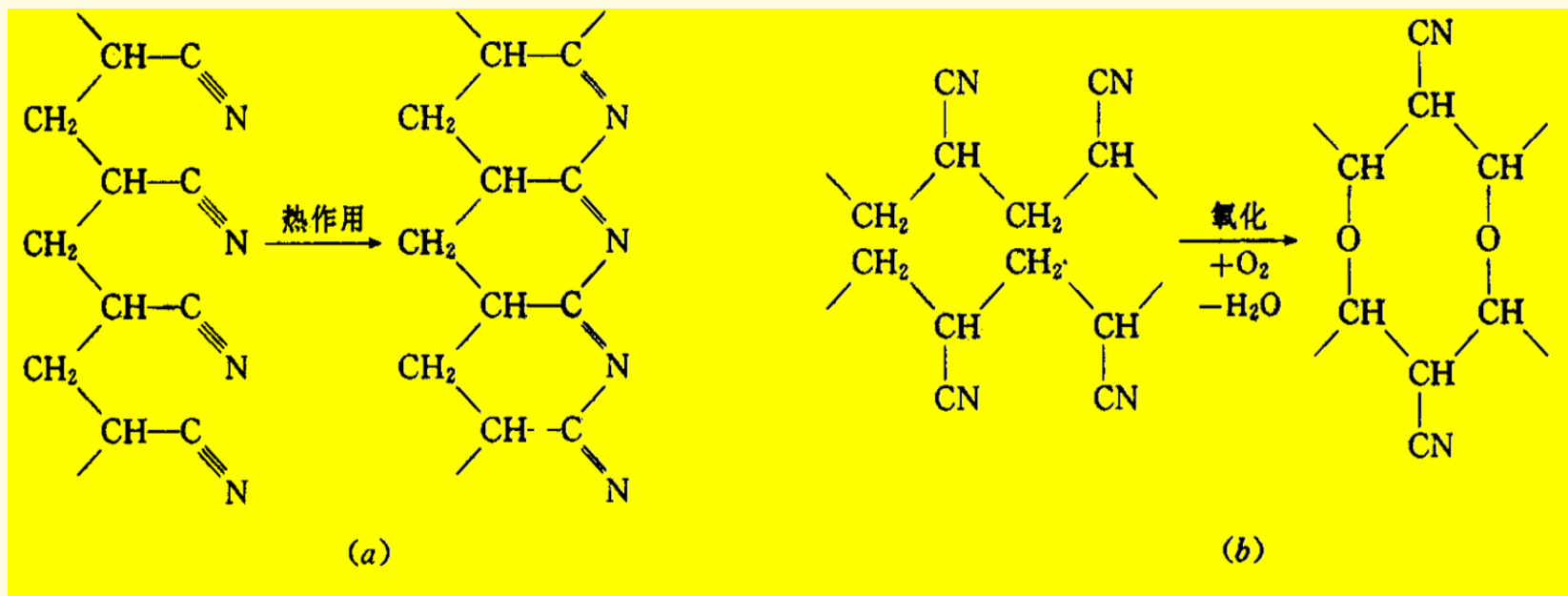
深加工

表面处理



■ PAN原丝制备碳纤维的三个阶段：

一、预氧化



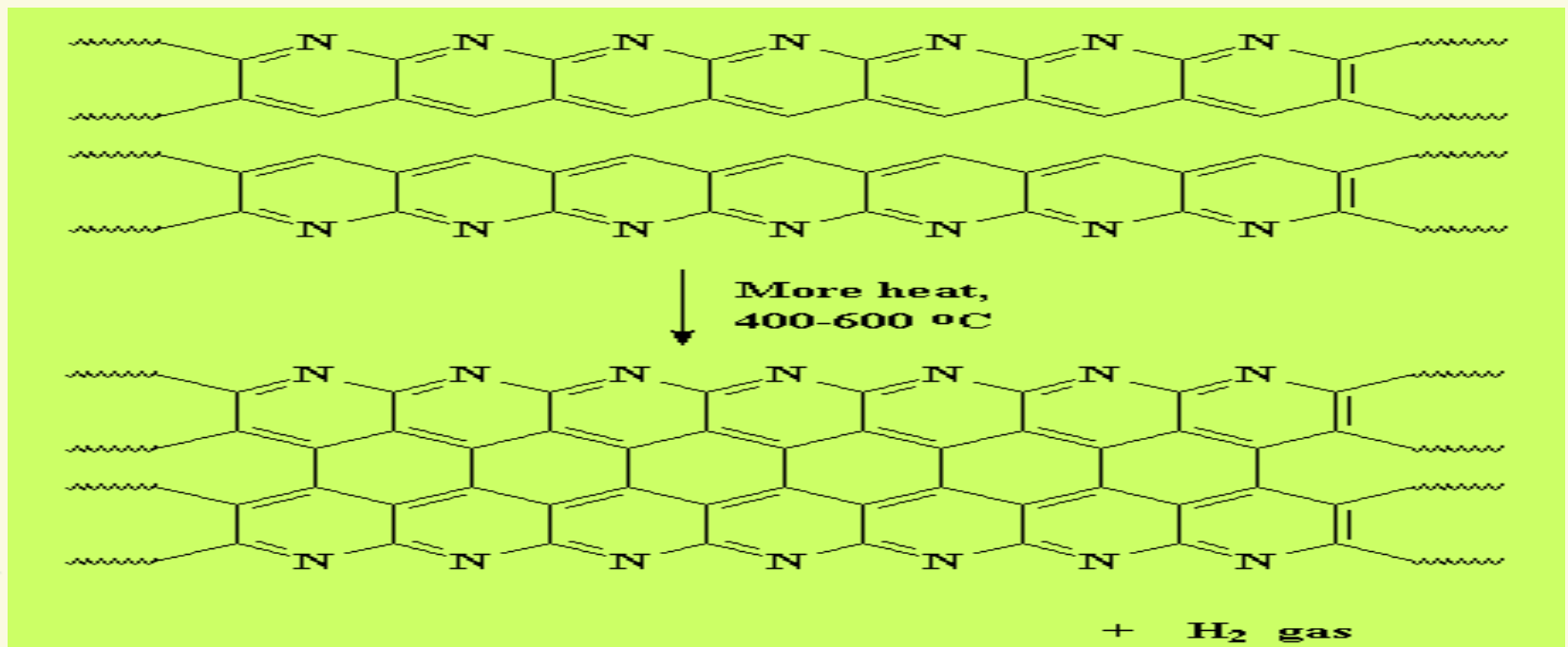
在 **200°C-300°C** 的**氧化气氛**中，
原丝受张力情况下进行。

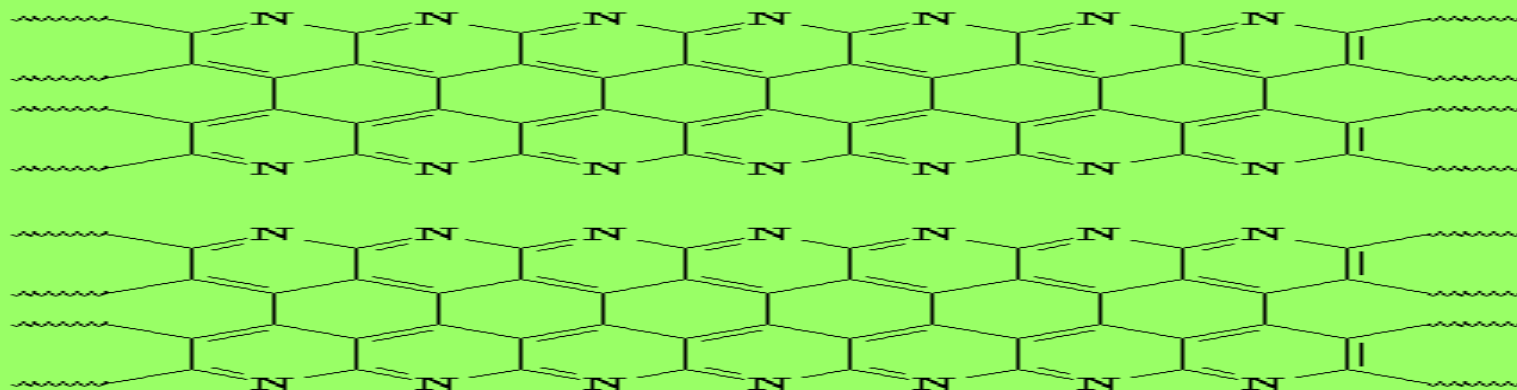
■ ★进行预氧化处理的原因：

- PAN的T_g低于100℃，分解前会软化熔融，不能直接在惰性气体中进行碳化。
- 先在空气中进行预氧化处理，使PAN的结构转化为稳定的梯形六元环结构，就不易熔融。
- 另外，当加热足够长的时间，将产生纤维吸氧作用，形成PAN纤维分子间的化学键合。

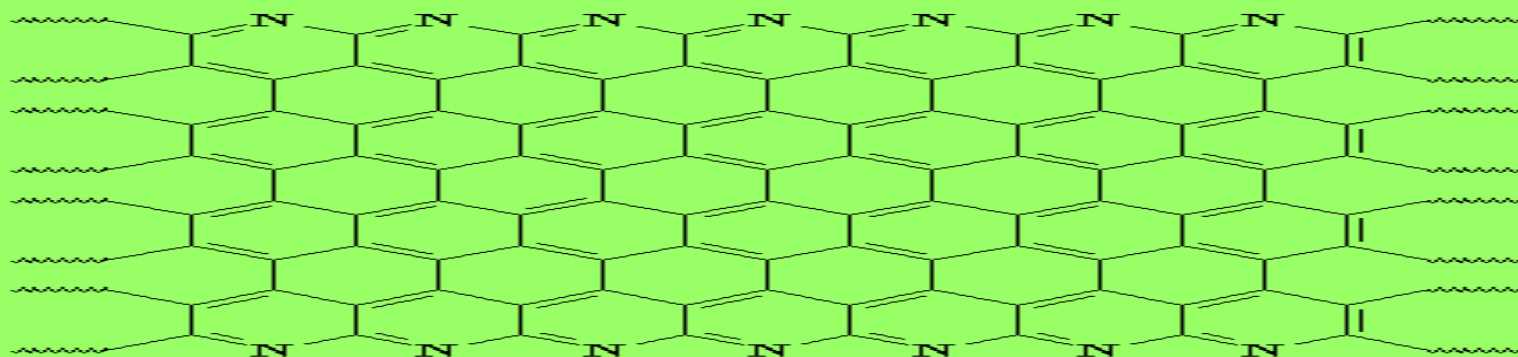
二、碳化

- 在 400°C - 1900°C 的惰性气氛中进行，碳纤维生成的主要阶段。除去大量的氮、氢、氧等非碳元素，改变了原PAN纤维的结构，形成了碳纤维。碳化收率40% - 45%，含碳量95%左右。





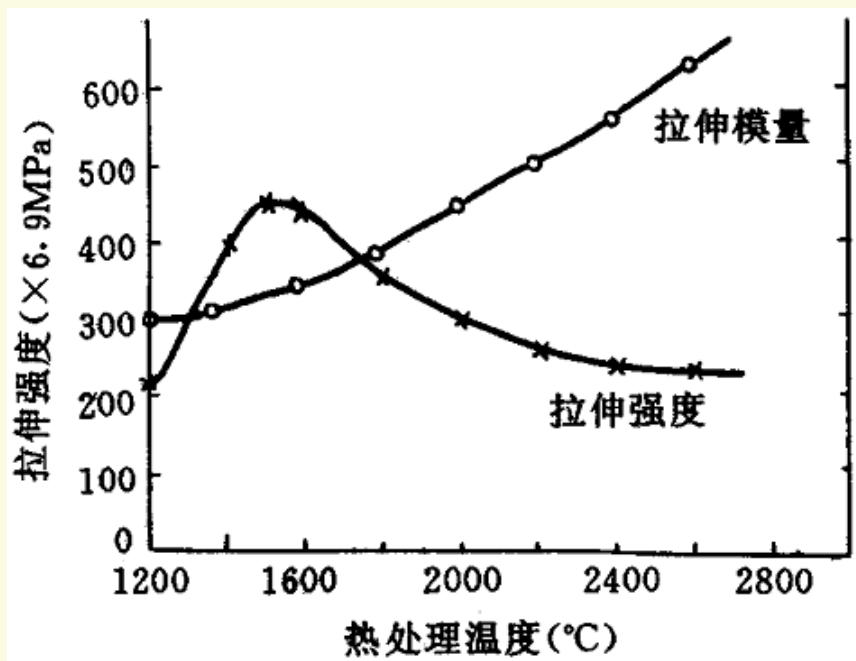
↓ still more heat,
600 to 1300 °C



+ N₂ gas

■ 三、石墨化

- 在2500℃-3000℃的温度下，密封装置，施加压力，保护气体中进行。目的是使纤维中的结晶碳向石墨晶体取向，使之与纤维轴方向的夹角进一步减小以提高碳纤维的弹性模量。



■ PAN纤维热处理
温度与强度和
弹性模量的关系

2) 原丝的制备

a. 聚合

加入共聚单体的目的：

- ① 使原丝予氧化时既能加速大分子的环化，又能缓和纤维化学反应的激烈程度，使反应易于控制；
- ② 并可大大提高予氧化及碳化的速度；
- ③ 有利于预氧化过程的牵伸。

共聚单体的种类：

在众多的共聚单体中，**不饱和羧酸类**：如甲基丙烯酸、丙烯酸、丁烯酸、顺丁烯二酸、甲基反丁烯酸等占有重要位置。

b. 纺丝

通常采用湿法纺丝，而不用干法纺丝，WHY？

湿法：

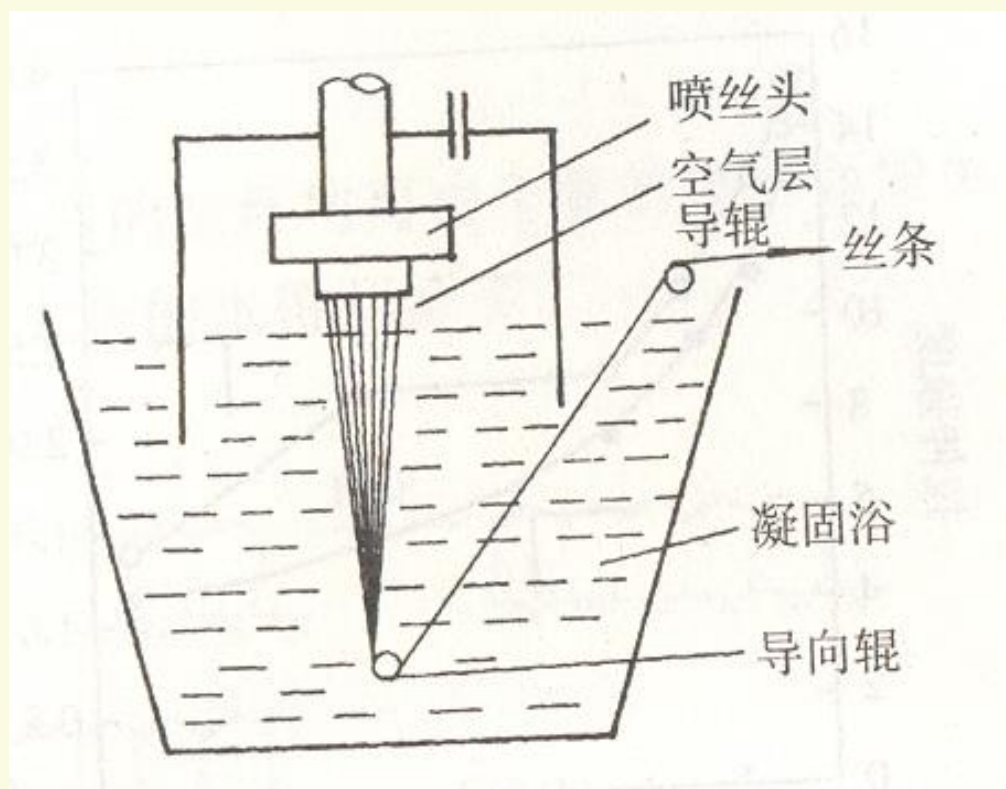
纺丝原液→喷丝头→凝固浴（溶剂的水溶液）→水洗、拉伸等

干法：

纺丝原液→喷丝头→纺丝甬道（热空气，溶剂在此受热蒸发）→冷却、拉伸等

干纺生产的纤维中溶剂不易洗净。在预氧化及碳化过程将会由于残留溶剂的挥发或分解而造成纤维粘连及产生缺陷。

■近年来发展起来的纺制高强度和高取向度原丝的新方法：**干湿法纺丝**



■干喷湿纺示意图

干湿法纺丝的特点：

- 喷丝孔孔径较大 ($0.1 \sim 0.3\text{mm}$)，可使高粘度纺丝液成纤；
- 可提高纺丝速度；
- 易得到高强度高取向的原丝，且原丝结构均匀致密；
- 强度比湿纺原丝提高50%以上。

3) 预氧化

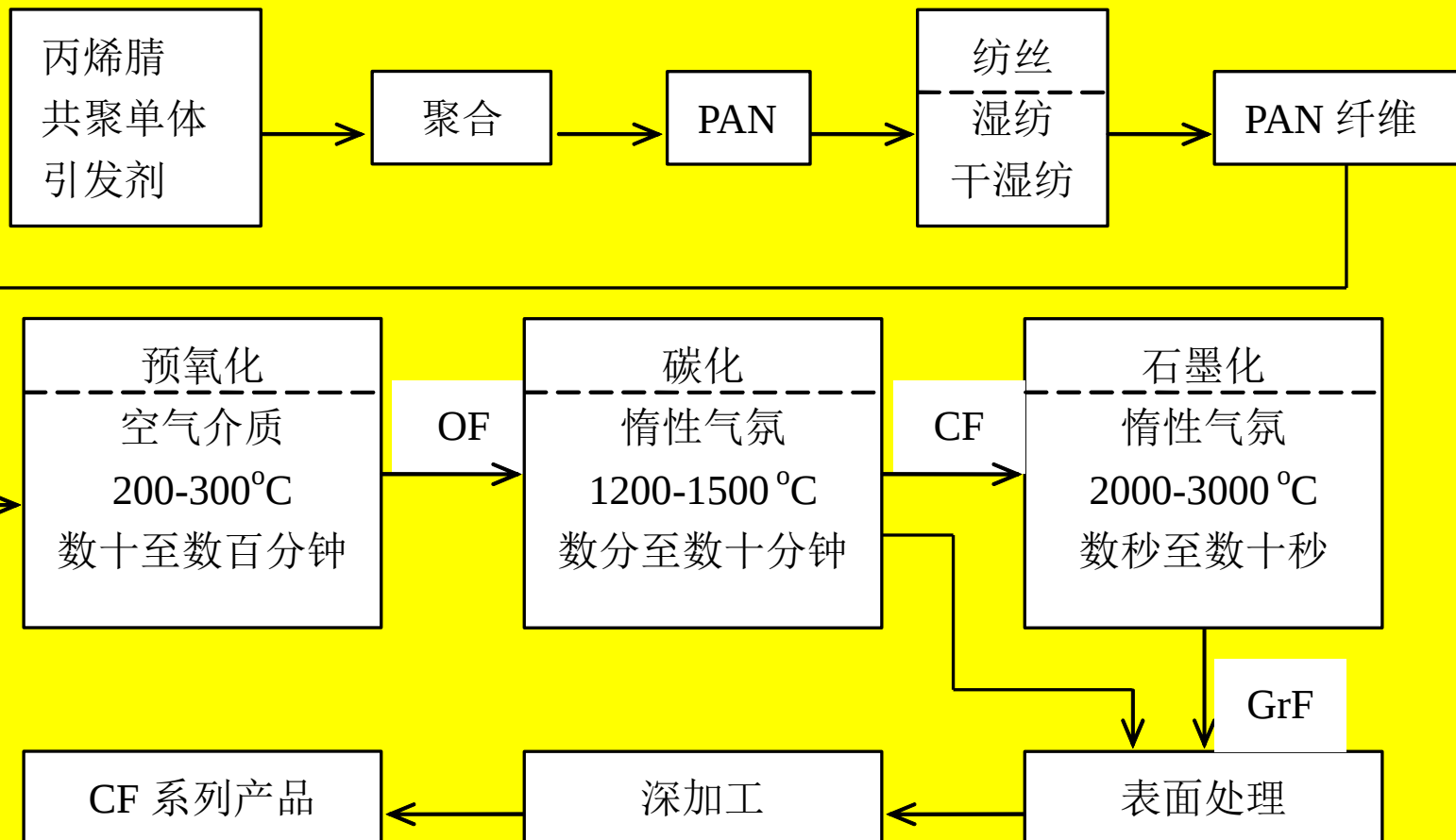
在 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下氧化气氛中（空气）受张力的情况下进行。

预氧化的目的：

使线型分子链转化成耐热梯形六元环结构，以使PAN纤维在高温碳化时不熔不燃，保持纤维形态，从而得到高质量的CF。

预氧化过程的重要现象：

纤维颜色变化（白→黄→棕褐色→黑色）



施加张力的作用：

限制纤维收缩，使环状结构在较高温度下择优取向（相对纤维轴），可显著提高CF的模量。

预氧化过程中可能发生的反应：

环化反应

脱氢反应

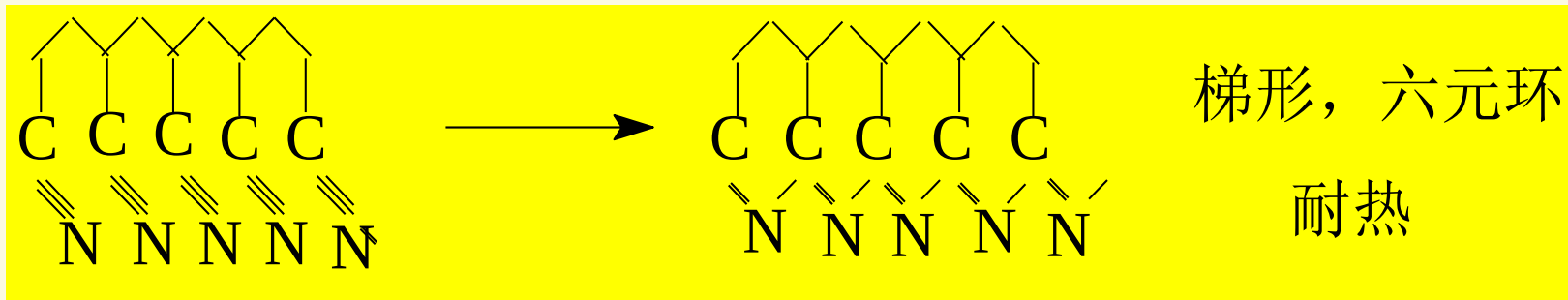
吸氧反应

■ 预氧化过程中的技术关键：

■ 预氧化过程中反应热的瞬间排除。

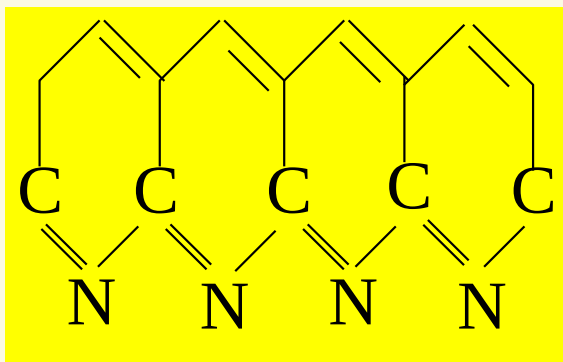
■ 采取措施：预氧化炉中通入流动空气。

环化反应



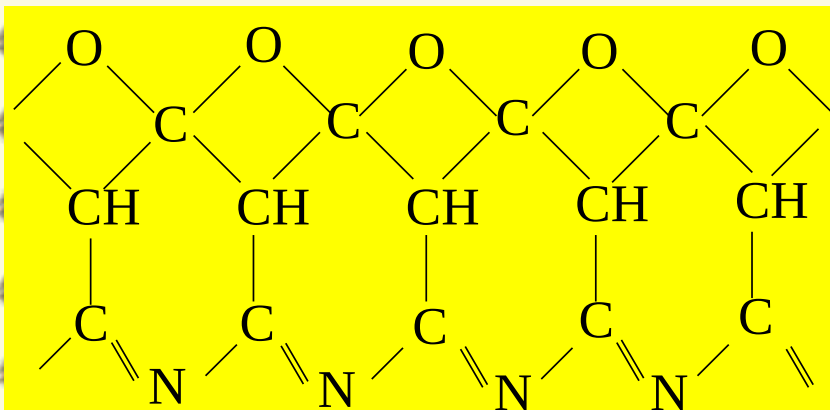
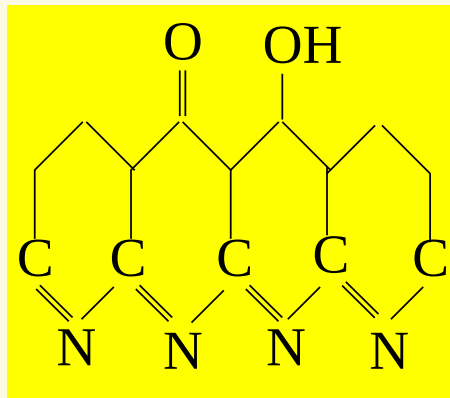
脱氢反应

- 未环化的聚合物链或环化后的杂环可由于氧的作用而发生脱氢反应，形成以下结构：

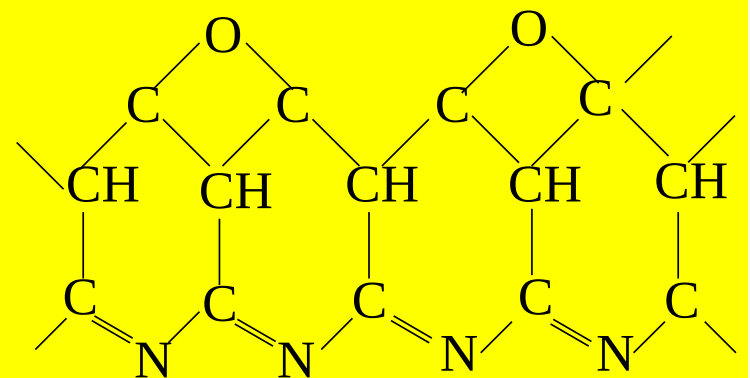


吸氧反应

氧可以直接结合到预氧化丝的结构中，主要生成 $-OH$ ， $-COOH$ ， $-C=O$ 等，也可生成环氧基。



或



■ 预氧化时间：

■ 最佳预氧化时间要由条件实验评选，也可根据有关经验式进行计算。

■ 对于常用的PAN原丝：

预氧化温度愈高，所需时间愈短；

➤ 纤度愈细，时间愈短；

共聚原丝所需预氧化时间要比均聚的短；

改变预氧化气氛（如空气加入 SO_2 等）可促进预氧化反应的进行，缩短预氧化时间。

■ 此外，传热方法对预氧化时间也有影响。

4) 碳化

在400~1900°C的惰性气氛中进行。

■ 一般采用高
纯氮气N₂

施加张力？

不仅使纤维的取向度得到提高，而且使纤维致密化并避免大量孔隙的产生，可制得结构较均匀的高性能碳纤维。

■ **碳化过程中的反应：**

■ 在碳化过程中，纤维中非C原子（如N、H、O）被大量除去，预氧化时形成的梯形大分子发生脱N交联，转变为稠环状，形成了CF。

碳化后含碳率：**达95%左右**

碳化产率：**约40 - 45%**

碳化过程的技术关键：

非碳元素的各种气体（如 CO_2 、 CO 、 H_2O 、 NH_3 、 H_2 、 HCN 、 N_2 ）**的瞬间排除**。如不及时排除，将造成纤维表面缺陷，甚至断裂。

解决措施：

一般采用**减压方式**进行碳化。

■ 5) 石墨化

- 2500~3000℃
- 施加张力
- 保护气体（多使用高纯氩气Ar，也可采用高纯氦气He）
- 密封装置（水密封，水银密封，保护气体正压密封等）

石墨化目的：

主要是引起纤维石墨化晶体取向，使之与纤维轴方向的夹角进一步减小，以提高碳纤维的弹性模量。

石墨化过程中结晶碳含量不断提高，可达99%以上；

纤维结构不断完善

乱层石墨
结构



类似石墨的层状
结晶结构

(3) 以沥青为原料制造CF

■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、烃类和碳的氧化物的同时，残留的多环芳烃的黑色稠状物质称为沥青。其含碳量大于70%，平均分子量在200以上，化学组成及结构千变万化，它们是结构变化范围极宽的有机化合物的混合物。

优点：

沥青资源丰富，成本可降低，在民用方面有很大潜力。

(4) 气相生长碳纤维 (VGCF)

■ 甲烷, 乙烷, 丙烷,
乙炔, 苯等

■ Fe、Co、Ni
或它们的合金

低分子气态烃类在高温下与过渡金属接触时, 通过特殊的催化作用从气相直接生成的一种微米级碳纤维。

用这种方法只能制造晶须或短纤维, 不能制造连续长丝。

制备方法

■ 低分子化合物

↓
■ 加H₂和载气

■ 固体表面气相生长

■ (金属微粒催化剂)

■ 1100~1400℃

↓
■ 碳纤维

↓
■ 石墨化

↓
■ 石墨纤维

■ 基板法

■ 流动法

基板：陶瓷板、石墨板

催化剂：铁系催化剂、镍系催化剂

■生成直线形CF

■镍箔- PCl_3 体系

■镍箔-噻吩体系

■生成螺旋形CF

助催化剂：P、S

载气流量：影响不同

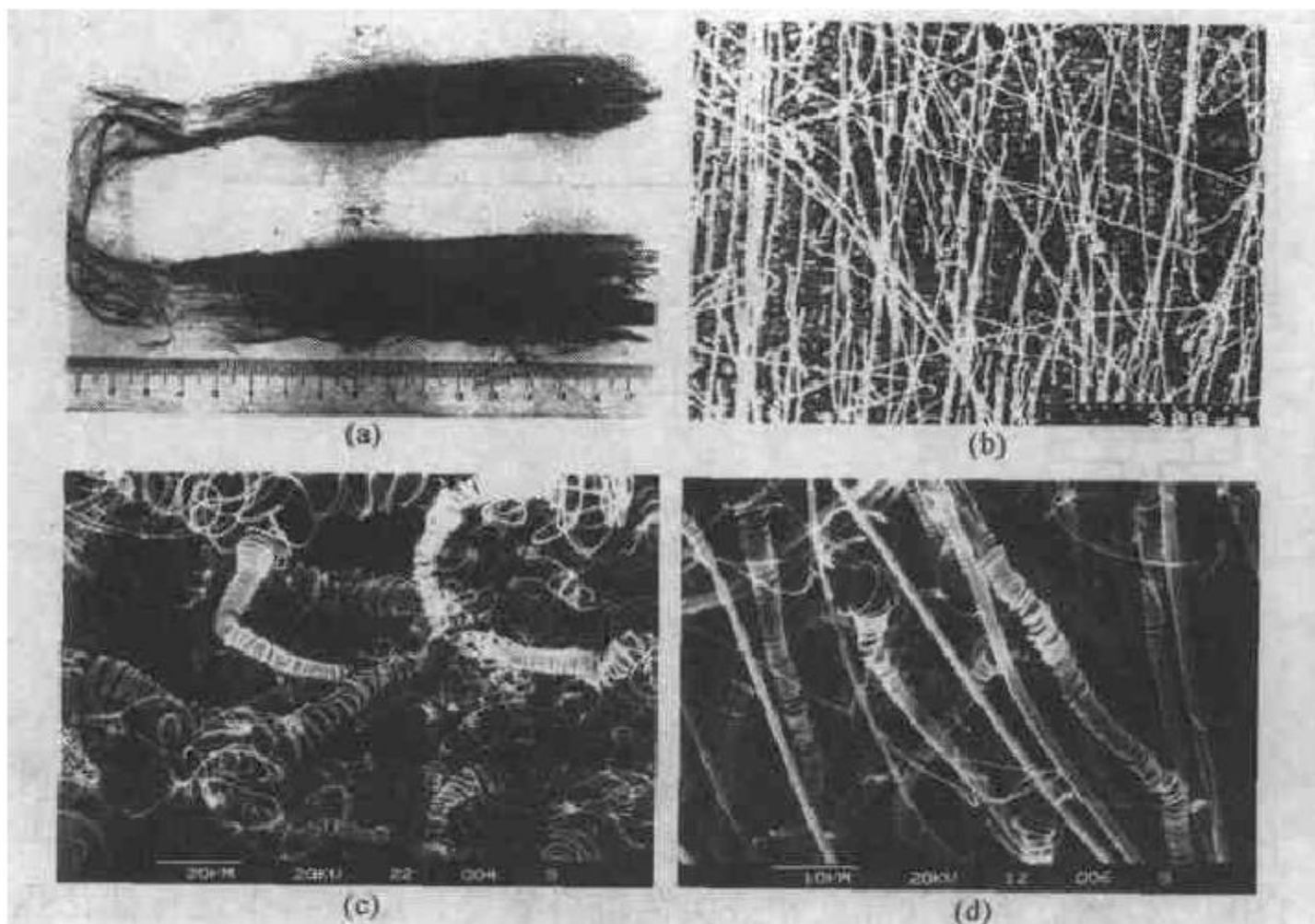


图 3-4 不同形态的气相生长碳纤维

(a)^[35]、(b)^[36]—铁系催化剂；(c)、(d)—镍系催化剂^[37]

2.2.3 碳纤维的结构与性能

(1) 结构

用X射线、电子衍射和电子显微镜研究

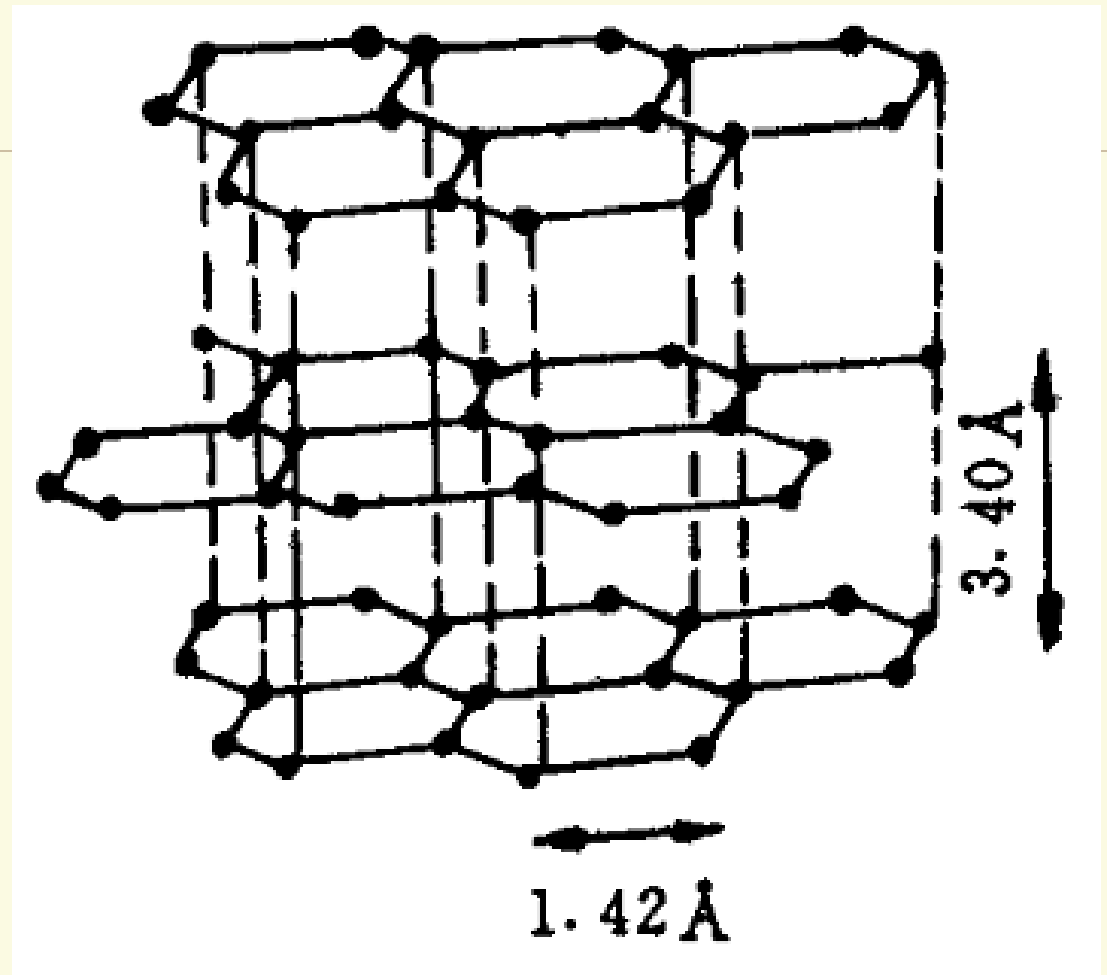
发现，真实的碳纤维结构并不是理想的石墨

点阵结构，而是属于乱层石墨结构。

在**乱层石墨结构**中，**石墨层片**是基本的结构单元，若干层片组成**微晶**，微晶堆砌成直径数十纳米、长度数百纳米的**原纤**，原纤则构成了**碳纤维单丝**，其直径约数微米。

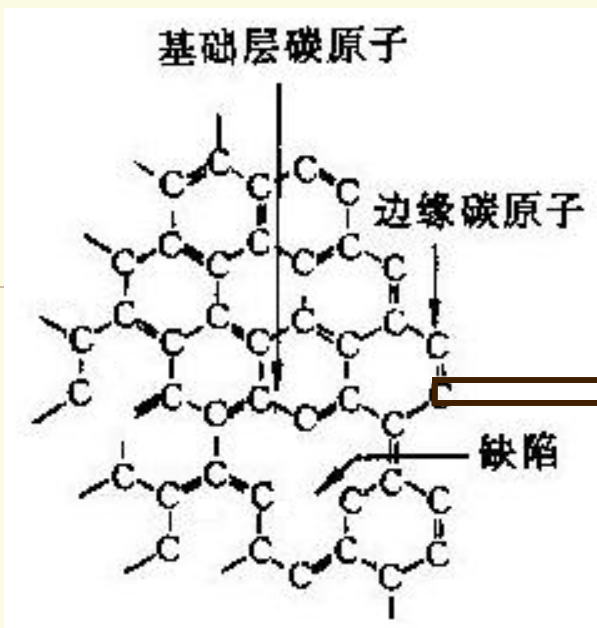
实测碳纤维**石墨层的面间距**约0.339--0.342 nm，比**石墨晶体的层面间距**(0.335nm)略大，各**平行层面间的碳原子排列**也不如石墨那样规整。

■ 理想的石墨点阵结构属六方晶系，真实的碳纤维结构属于乱层石墨结构。



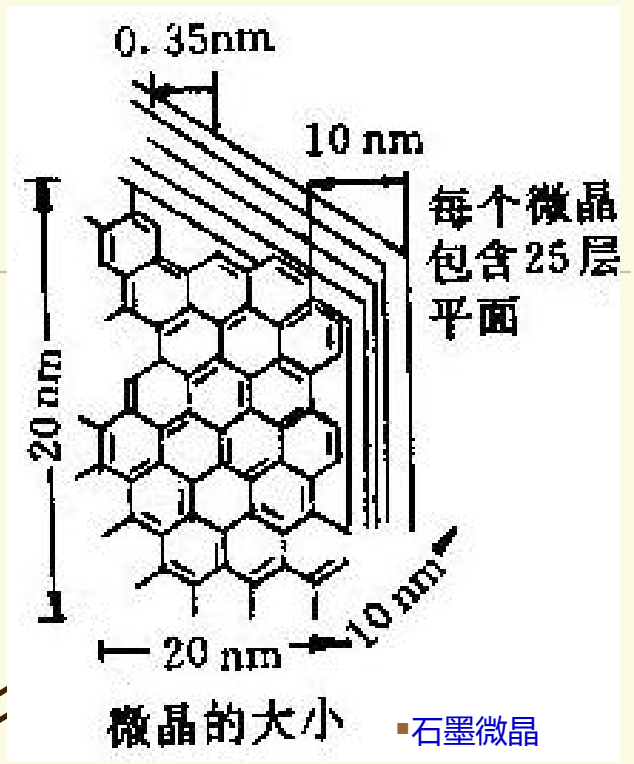
■ 石墨的六方晶体结构

■ 碳纤维最基本的结构单元

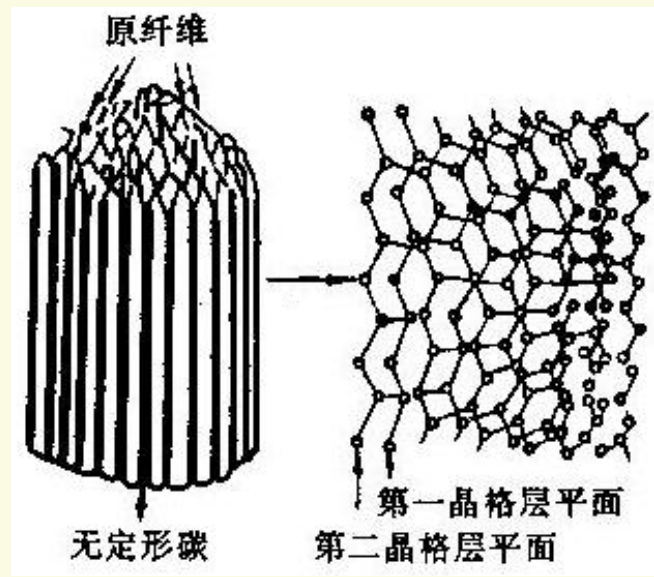


■ 石墨层片的缺陷及边缘碳原子

■ 碳纤维的二级结构单元



■ 碳纤维的三级结构单元



■ 碳纤维单丝



宜兴市金博碳纤有限公司

碳纤维的结构模型

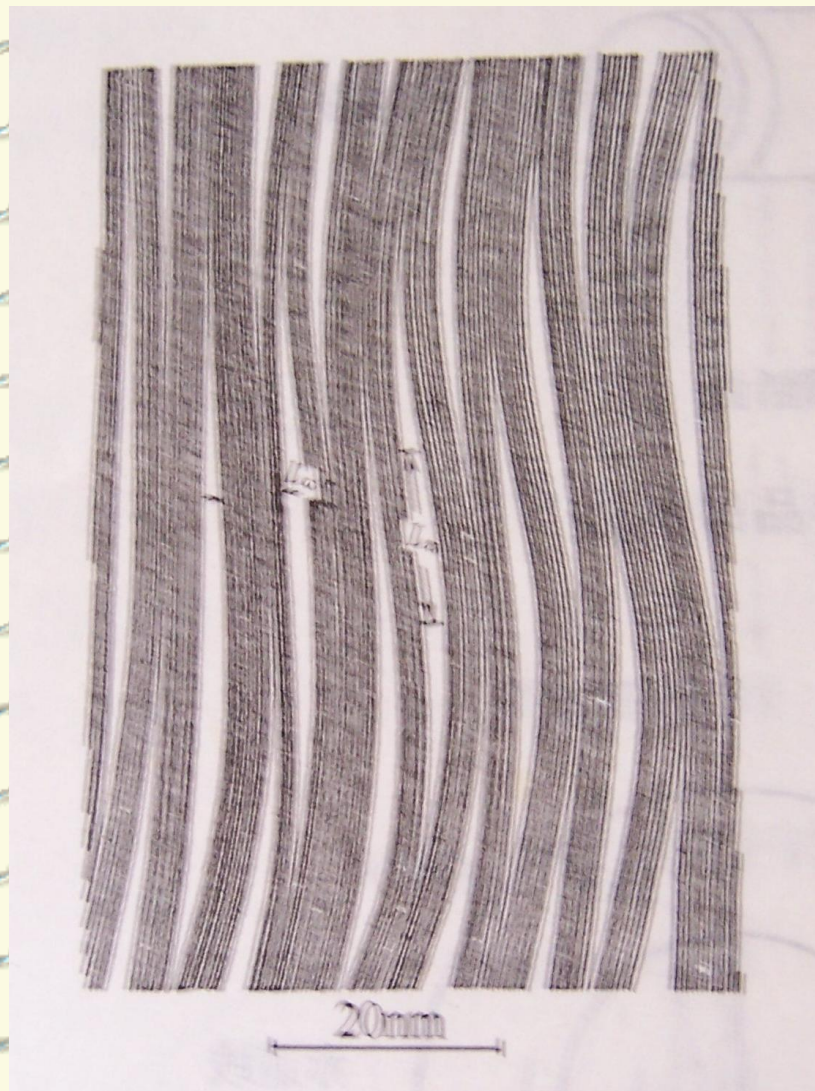
条带模型

微原纤结构模型

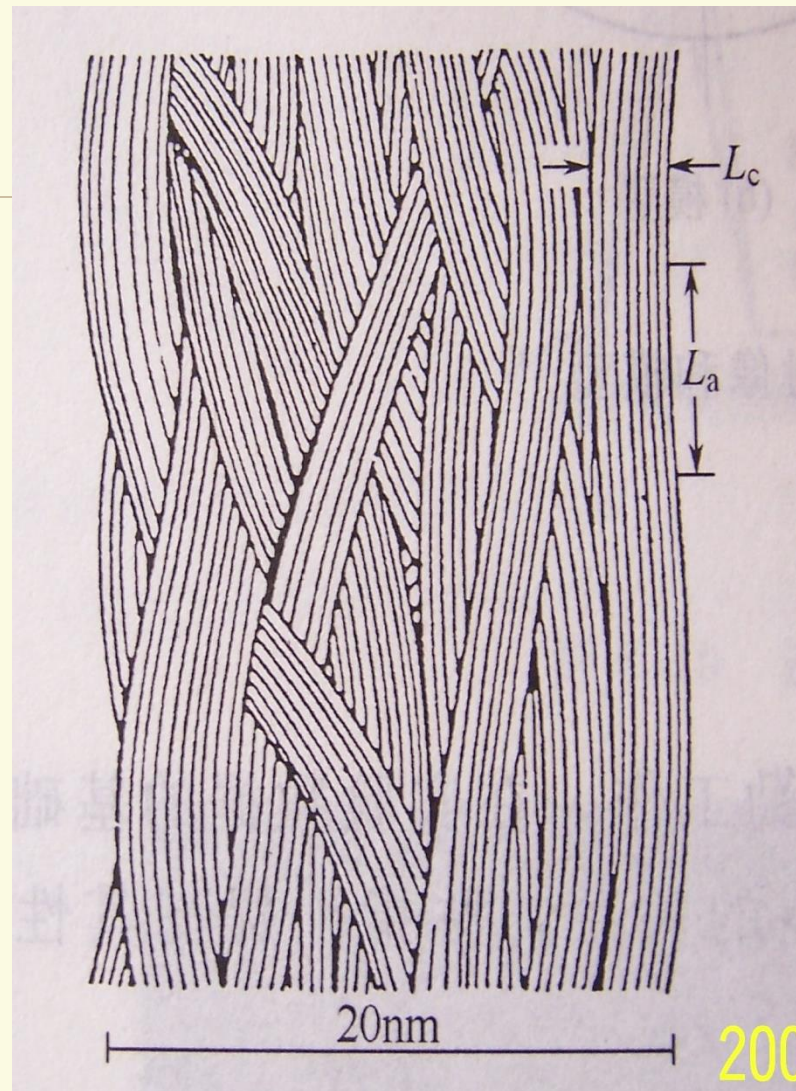
皮芯结构

三维结构模型

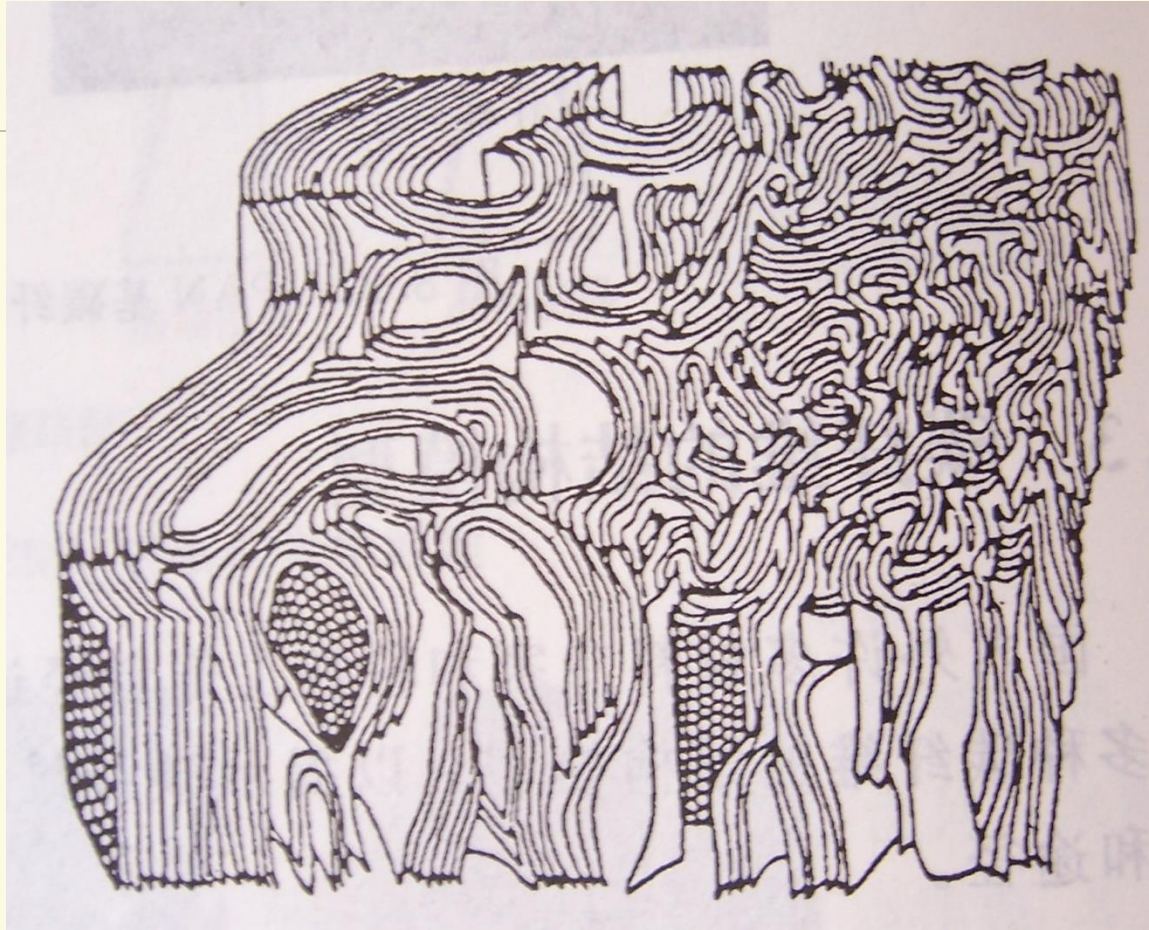
葱皮结构



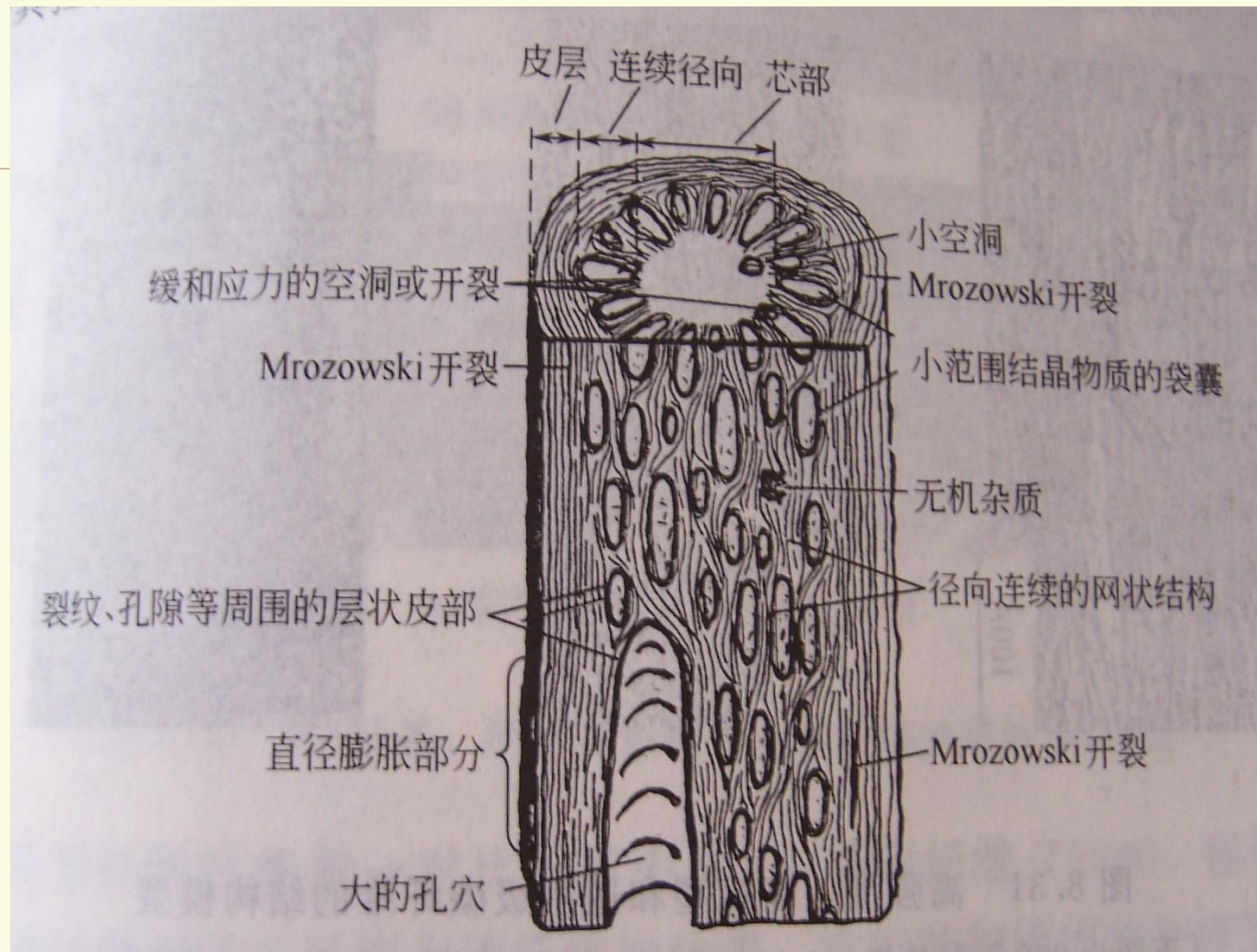
■ 碳纤维结构的条带模型



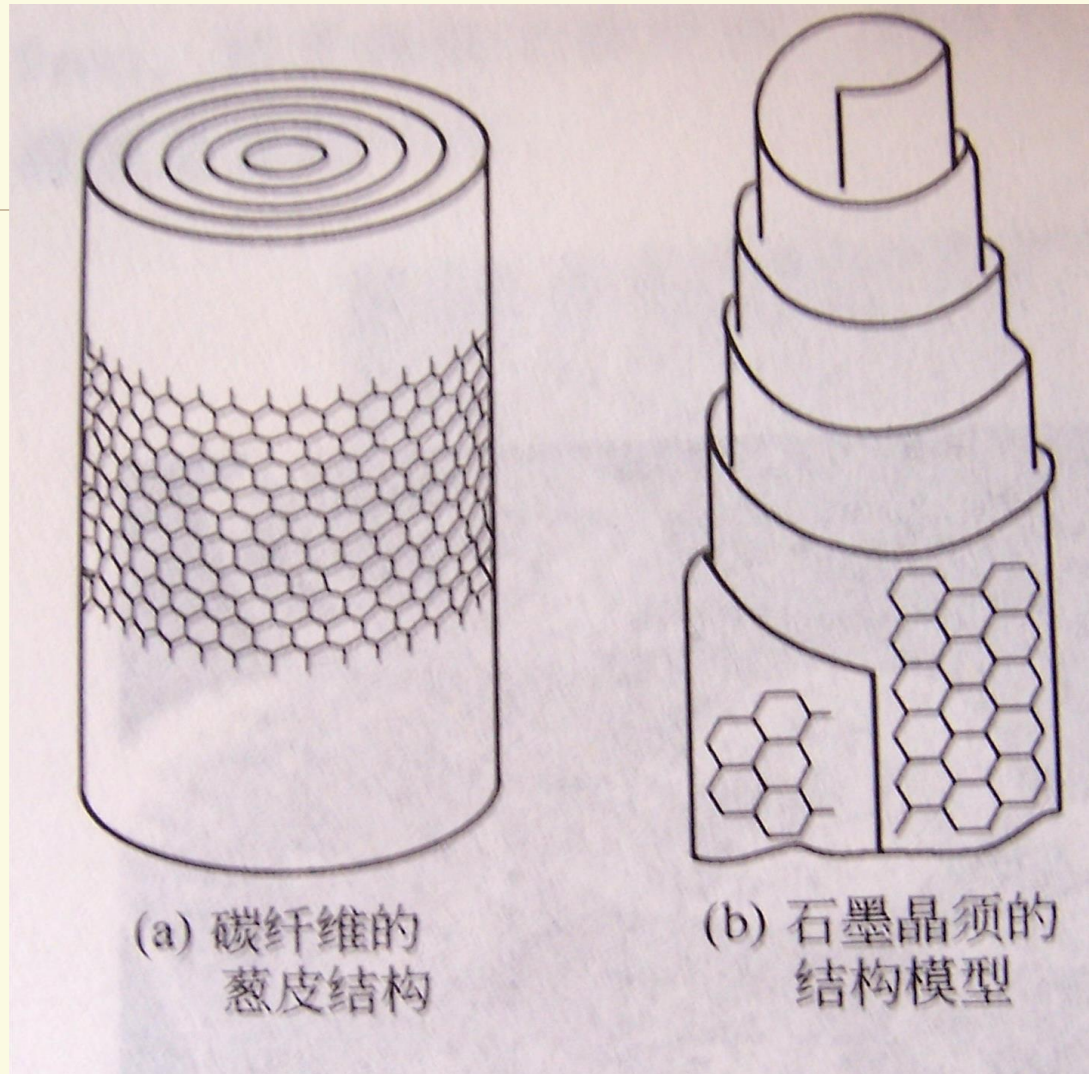
■ 碳纤维的微原纤模型



■ 碳纤维的皮芯结构模型



■ 高模量碳纤维的三维结构模型



(a) 碳纤维的
葱皮结构

(b) 石墨晶须的
结构模型

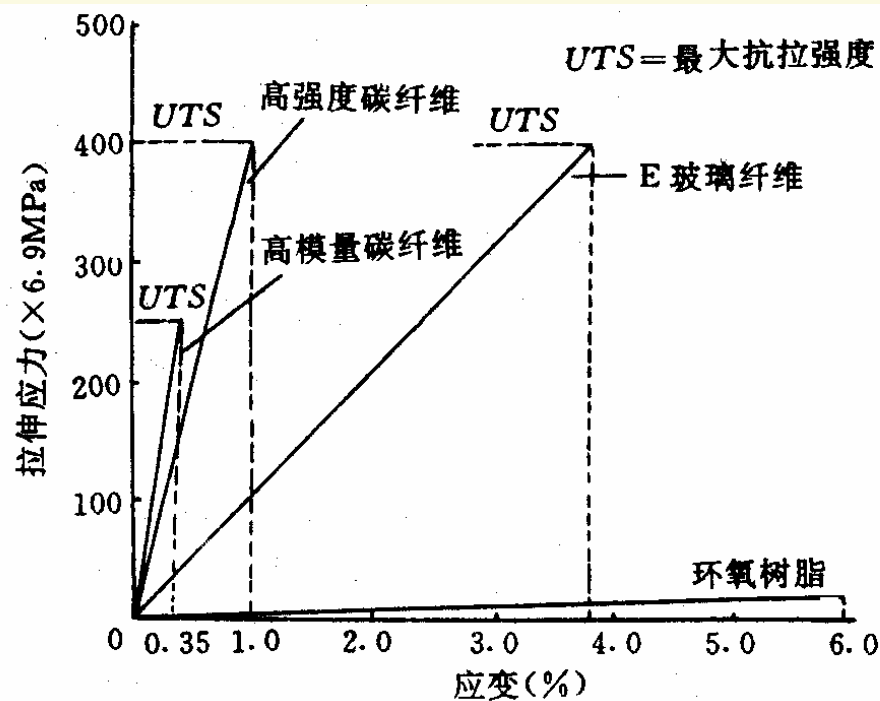
■ 碳纤维的葱皮结构与石墨晶须的结构模型

(2) 碳纤维的物理性能

碳纤维的比重在1.5--2.0之间，这除了与原丝结构有关外，主要还决定于碳化处理的温度。

一般情况下，经过高温(3000 °C)石墨化处理，比重可达2.0。

■ 碳纤维的应力-应变曲线是一条直线，纤维在断裂前是弹性体，断裂是瞬间开始和完成的。碳纤维的力学性能除取决于纤维的结构外，与纤维的直径也有关。一般作为结构材料用的碳纤维直径为 $6\mu\text{m} \sim 11\mu\text{m}$ 。



■ 几种纤维的应力-应变曲线比较图

在不接触空气或氧化气氛时，碳纤维具有突出的耐热性。

当碳纤维在高于1500 °C时，**强度**才开始下降；而其它类型材料包括 Al_2O_3 晶须在内，在此温度下，其性能已大大下降。

CF的表面处理

表面处理的目的是

提高碳纤维增强复合材料中CF与基体的结合强度。

CF表面处理的途径

清除表面杂质；

在纤维表面形成微孔或刻蚀沟槽，增加表面能；

引进具有极性或反应性官能团，并能与树脂起作用的中间层，

如 $-\text{COOH}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{OH}$ ， $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 等

表面清洁法

杂质来源

碳纤维吸收的水分，纤维空隙中残留的有机热解产物以及从环境中沾染的杂质。

将CF在惰性气体保护下加热到一定的高温并保温一定时间，可以去除吸附水，并使其表面得到净化。

碳纤维表面性能及其复合材料短梁剪切强度

表面处理	比表面积 m^2/g	表面特征	短梁剪切强度 $\times 10^2 \text{GPa}$
未处理	0.87	中性 表面沾污	28.1
氮—空气 (1200°C)	2.3	中性 清洁	73.5
硝酸中回流 8h	5.7	清洁 酸性	71.2

液相氧化法

液相氧化的结果：

可以使CF表面发生刻蚀，在纤维表面形成微孔或刻蚀沟槽；

同时引入官能团。

(1) 酸处理法

最常用的是浓硝酸和不同浓度的硫酸来处理。

碳纤维CF经 HNO_3 表面处理后，有下列变化：

比表面积增加

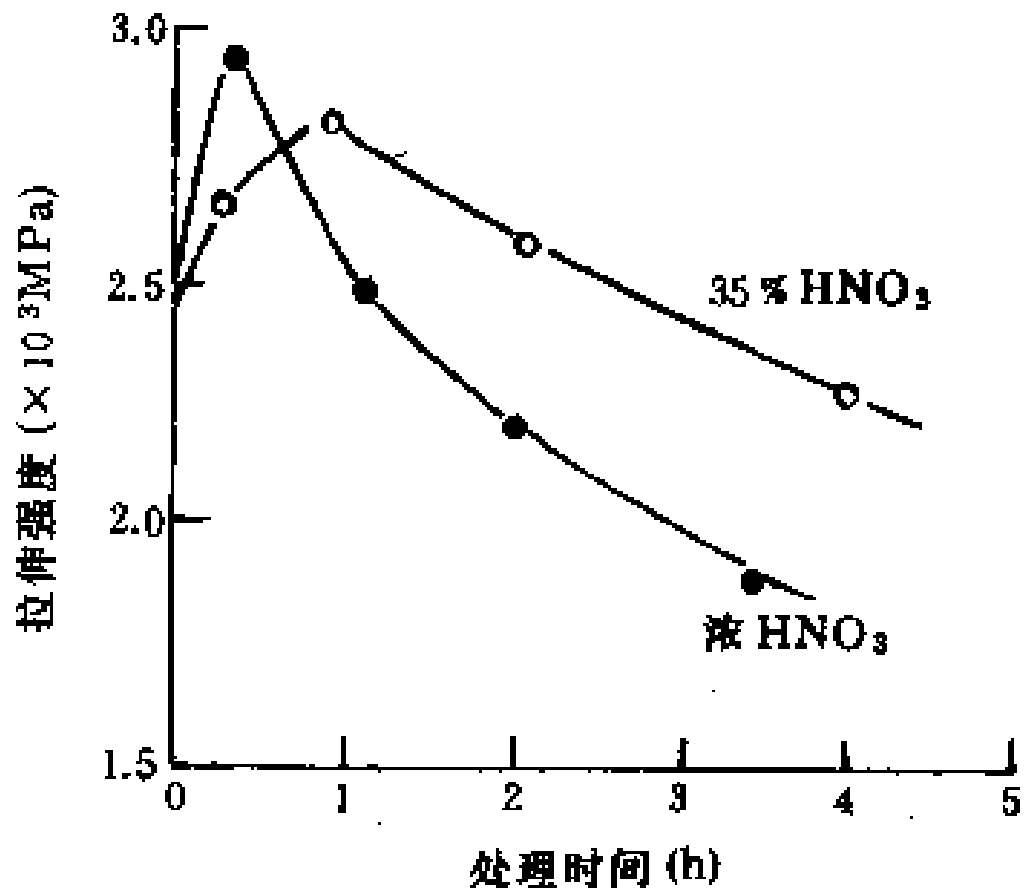
表面被刻蚀，表面粗糙度增加

表面官能团增加

主要是 $-\text{COOH}$

■ **液相氧化对碳纤维表面性能的影响**

处理条件	酸性基团 ($\mu\text{eq/g}$)	比表面积 (m^2/g)
未处理	3	0.38
硝酸 (24h)	21	1.40



■ 硝酸处理碳纤维对其抗拉强度的影响

(2) 其他液相氧化剂处理

如：过氧化氢 (H_2O_2)

次氯酸钠 (NaClO)

高锰酸钾 (KMnO_4)

重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

重铬酸钾/硫酸

高锰酸钾/硫酸 等

液相氧化法的缺点：

由于大量废酸废液产生，所以环境污染较大；

液相氧化多为间歇操作，所需处理时间较长，与CF生产线相匹配有困难。

所以多用于间歇表面处理和研究表面处理的机理。近年来已逐渐被淘汰。

Note:

液相氧化时，纤维处理后一定要清洗干净，否则将影响CF与基体的粘结强度。

气相氧化法

气相氧化法的处理效果：

CF表面积增大， 活性官能团增多

空气氧化

臭氧O₃氧化法

过度氧化

危害：

使碳纤维强度损失严重；

碳纤维增强复合材料（CFRP）弯曲强度下降；

碳纤维和基体过分粘结甚至可使复合材料变脆，并对缺陷的敏感性增大。

措施：

少量金属杂质，如铜(Cu)，铅(Pb)等过渡金属的盐。

在空气氧化时，可适当加入 SO_2 或卤素或卤代烃。

电化学氧化法（也称电解氧化法）

电化学氧化法：

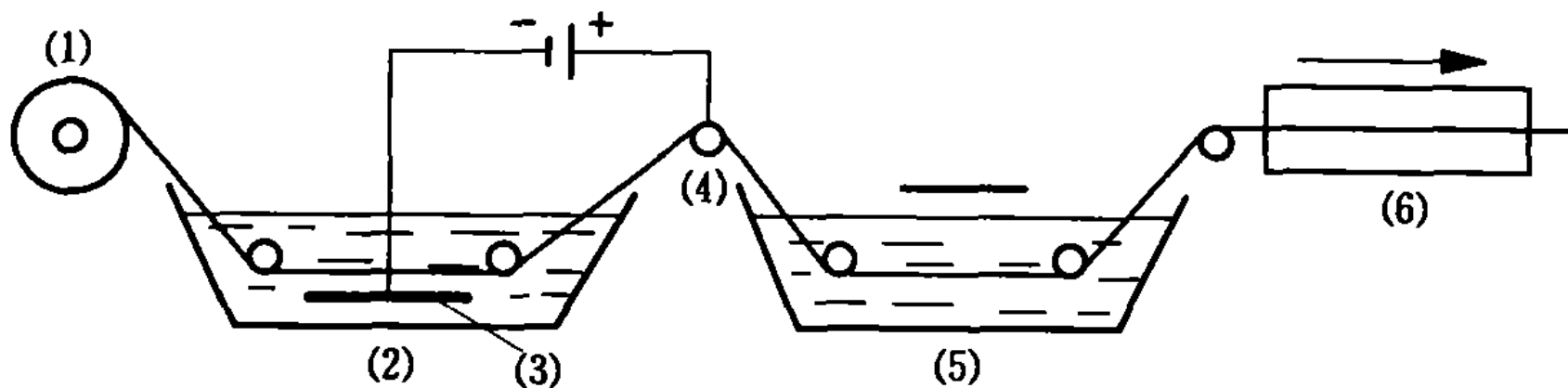
以CF为阳极，镍板、石墨板、铜板、白金板、白钢板等为阴极，在电解质溶液中于一定电流密度下，靠电解作用产生的初生态氧对CF进行氧化刻蚀，并形成含氧官能团。

电解质溶液

无机酸，如硝酸、硫酸、磷酸及它们的盐类

有机酸，如甲酸、草酸或有机酸的盐类

碱类，如氢氧化钠等



■ 阳极电解氧化法的实验装置图

- (1) 纺丝卷筒； (2) 电解槽； (3) 石墨电极；
- (4) 导电辊； (5) 水洗槽； (6) 干燥炉

电化学氧化法的影响因素：

电解质种类；电流大小；处理时间 等

经过电化学处理后可达到的效果：

表面刻蚀形成沟槽，使CF的表面积增加；

表面官能团数量，可在CF表面引入

—OH，—COOH 活性等官能团。

电化学氧化法的优点：

处理条件缓和、反应易控、操作简便；

处理时间短，可以直接与CF生产线相连。

等离子体处理

等离子体：随着物质能量的增加，物质的状态将发生由固→液→汽的转变，进一步增加气体能量，则气体原子中的电子可以脱离原子而成为自由电子，原子成为正离子，这种含电子、正离子和中性粒子的混合体，称为等离子体。

通过等离子体处理，可产生以下效果：

使碳纤维表面的沟槽加深，粗糙度增加

并在纤维的表面产生了一些活性基团

如 $-\text{COOH}$ ， $-\text{COO}-$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{C}=\text{O}$ 等

表面涂层法

表面涂层法：

即将某种聚合物、表面处理剂、偶联剂或金属涂覆在CF表面。

表面涂层法有以下几种方法：

气相沉积法

表面电聚合

偶联剂涂层

晶须生长法 等

气相沉积法：在碳纤维表面沉积无定型碳、金属涂层等。

表面电聚合：在电场的引发作用下使物质单体在碳纤维表面进行聚合反应，生成聚合物涂层。

偶联剂涂层：用偶联剂处理低模量碳纤维。

晶须生长法：在碳纤维表面通过化学气相沉积生成碳晶须、SiC晶须等，改善碳纤维表面状态、成分及性能。

真正有实用价值的表面处理 方法应具备的条件：

- ◆ 处理效果好，处理后CF强度基本不变或略有下降，最好升高；
- ◆ 处理时间短，可与CF生产线相匹配；
- ◆ 能够连续长时间处理，且操作简单、生产成本低。

电化学氧化法

臭氧气相氧化法

等离子体处理法

2.2.5 碳纤维的应用

C/环氧 —— 飞机二次结构材料（1966年），钓鱼杆、高尔夫球棍、汽车（减重与增加成本同时产生，但费效比降低）。

C/金属 —— 导弹、坦克、直升飞机、鱼雷壳体、人造卫星天线、轴承（C/Cu-Sn）、高速旋转的电刷（C/Cu）、蓄电池（C/Pb）。

C/C —— 人造卫星姿控发动机喷嘴、火箭鼻锥、涡轮增压发动机转子和定子叶片。



汽车传动轴



航天飞机



碳纤维自行车

运动器材

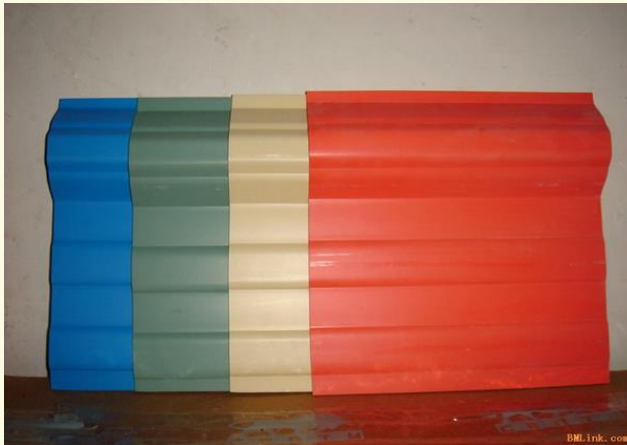
用作网球、羽毛球、和壁球拍及杆、棒球、曲棍球和高尔夫球杆、自行车、赛艇、钓杆、滑雪板等。

■Memory- Graphite (记忆性碳纤维)是通过对碳纤维成型树脂配方的优化改良，增强碳纤维成型后的“韧度”性能，以使其在受到外部冲击时能迅速缓冲压力并迅速还原其形。据说，实验证明，记忆性碳纤维能有效提高球拍25%的韧度（更耐用、更高反弹）。



土木建筑

幕墙、嵌板、间隔壁板、桥梁、架设跨度大的
管线、海水和水轮结构的增强筋、地板、窗框、
管道、海洋浮杆、面状发热嵌板、抗震救灾用
补强材料。



碳纤维增强热塑性树脂可用于风力发电机叶片、印刷轴承、凸轮、壳体、VTR、CD部件、IC托架、齿轮、制动器、泵、照相机部件、眼镜架等。



■作为深海海底油田的输送管，具有轻量、高强、耐腐蚀等特性。

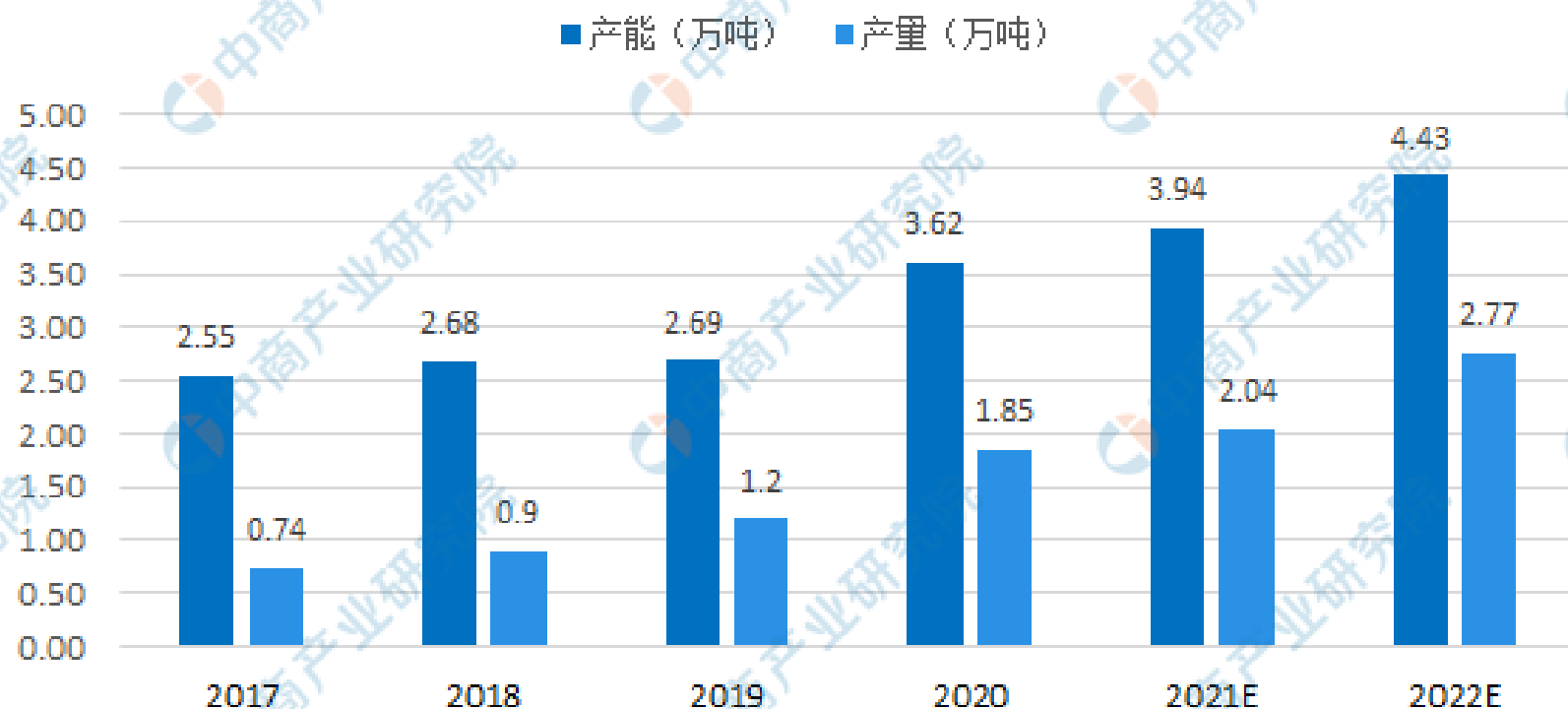


- 2022年6月，明阳智能下线111.5米抗台风型海上叶片，采用碳纤维材料体系、碳玻混工艺技术。



- 2022年7月，上海电气下线 S112超长海上风电叶片（长达112米），采用碳纤维叶片设计技术，使机组更加轻盈高效。

2017-2022年中国碳纤维产能及产量预测趋势图



制图：中商情报网(www.askci.com)

在产业方向上，近年来中国逐步突破大丝束原丝和碳纤维制备技术，成功将低成本大丝束转入规模化量产，大丝束已成为发展的重要方向。

2.3 芳纶纤维



“永不生锈”的高速公路桥——位于日本德岛县阿波市阿波町天西山的别埜谷桥。
这是全球首次采用不会被腐蚀的新型材料代替钢筋投入高速公路建设，有望大幅降低维护管理费用。

到底用了什么材料？
怎么做到“永不生锈”的呢？



“芳纶纤维”！西日本高速公路公司与三井住友建设公司使用了耐腐蚀的高强度纤维材料“**芳纶纤维**”代替钢筋。

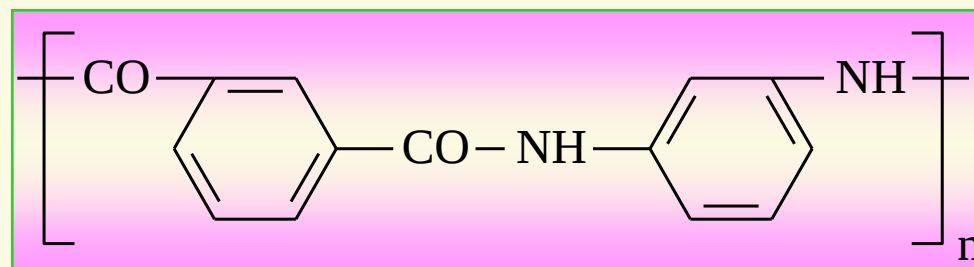
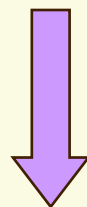
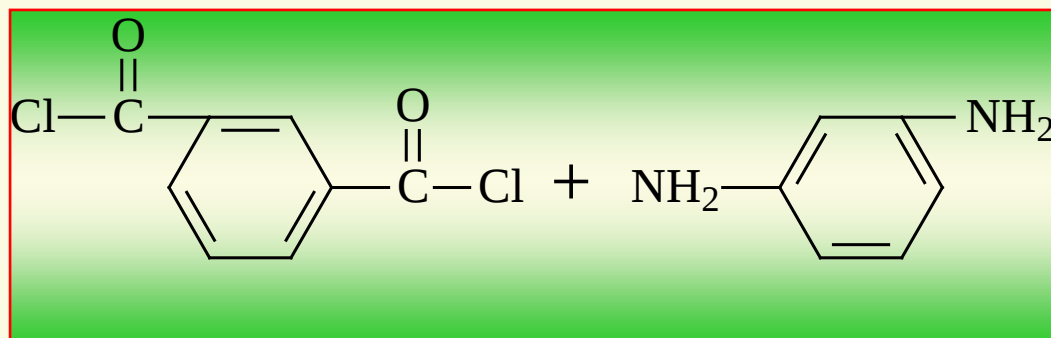
芳纶纤维 (aramid fiber) 是由芳香族聚酰胺树脂 (aromatic polyamide resin) 纺丝而成的纤维。

特点：高强、高模、质轻、韧性好、耐高温、耐腐蚀

主要包括全芳香族聚酰胺纤维和杂环芳香族聚酰胺纤维两种，有邻位芳纶、对位芳纶(PPTA)和间位芳纶(PMTA)三“兄弟”，其中实现工业化的产品主要是间位芳纶和对位芳纶。

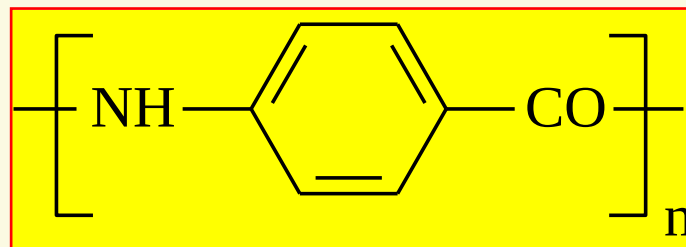
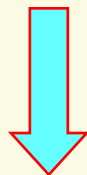
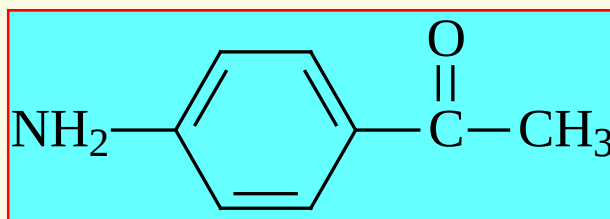


聚间苯二甲酰间苯二胺纤维



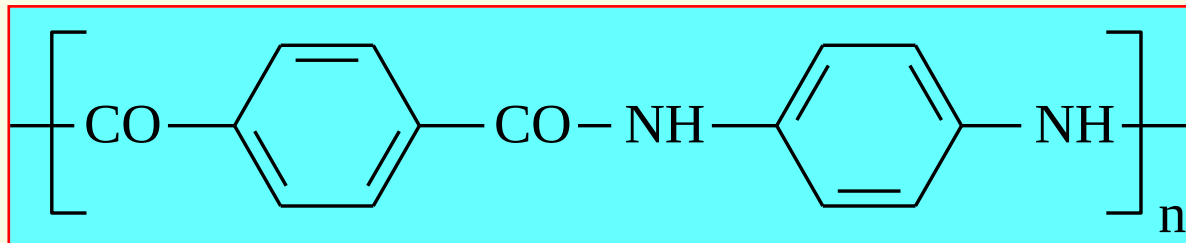
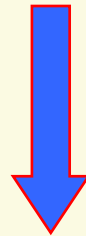
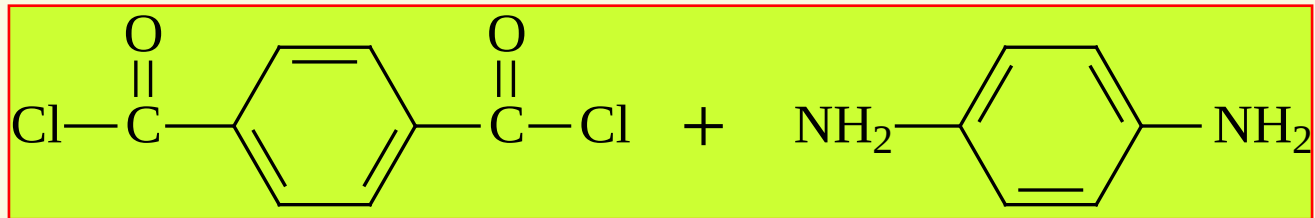
聚对苯甲酰胺 (聚对氨基苯甲酰) 纤维

Poly (P-benzamide) 简称PBA纤维



聚对苯二甲酰对苯二胺纤维

Poly (P-Phenylene terephthalamide) 简称PPTA纤维



防弹衣之母，kevlar 女王



Stephanie Louise Kwolek (1923-2014)

在上世纪60年代，美国杜邦公司研制出一种新型芳纶纤维复合材料---芳纶1414，在1972年正式实现商品化并注册商标为Kevlar。型号分为K29，K49，K49AP等。

2.3.1 芳纶纤维 (PPTA) 的制备

① PPTA树脂的合成

△原料:

△对苯二甲酰氯 (Terephthaloyl chloride)

△对苯二胺 (p-phenylene diamine)

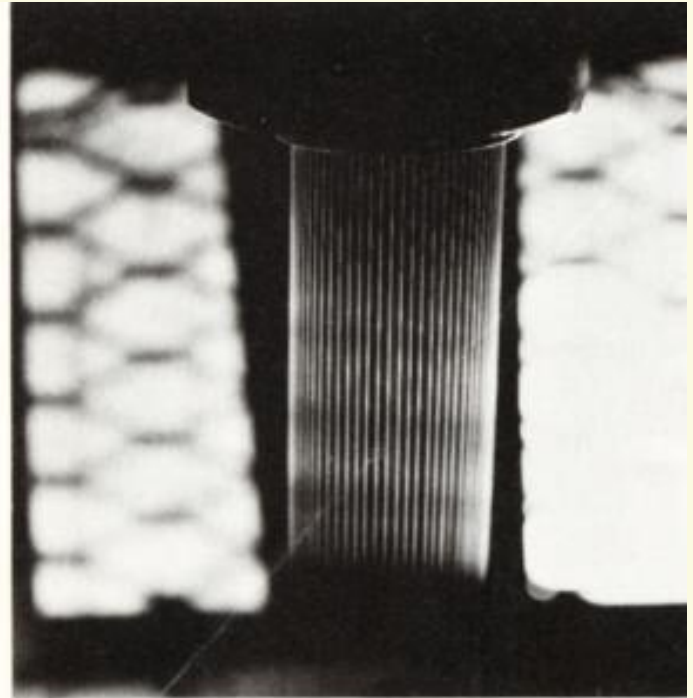
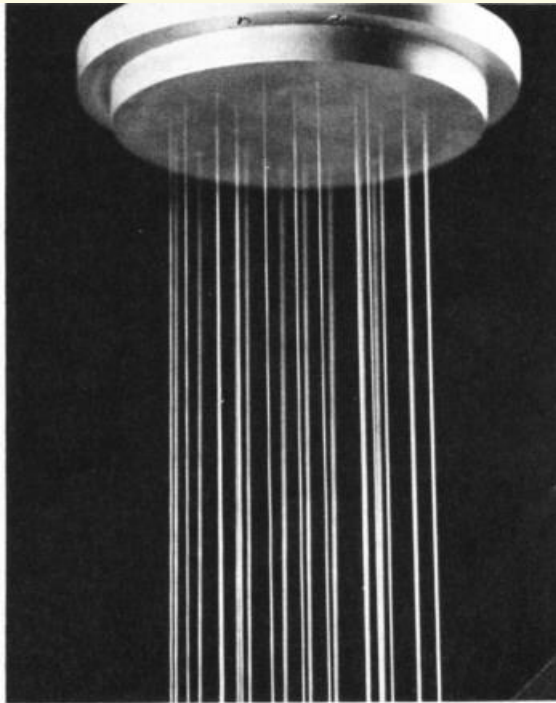
△强极性的酰胺类溶剂 (二甲基乙酰胺或六甲基磷酸胺)

选用强极性的酰胺类溶剂, 是为了将开始生成的聚合物留在溶液中。

△合成后生成**聚对苯二甲酰对苯二胺** (poly-p-phenylene terephthalamide, 简记为PPTA)

② 纺丝

- ★ 纺丝液的配制： 浓硫酸（浓度为100%） + 聚对苯二甲酰对苯二胺（PPTA） 配成**液晶溶液**（称为明胶）；
- ▽ PPTA在浓硫酸中形成**向列型液晶态**， 聚合物呈一维取向有序排列。
- ▽ 在**100°C**下， 明胶通过纺丝孔挤出；
- ▽ 通过1cm的空气间隙（造成丝在一定范围内的旋转和排列）， 进入**冷水（0~4°C）**中， 得到高结晶度（分子链充分伸展和定向）的初生纤维， 在水中漂洗后干燥。在胶凝浴中去除酸。



2.3.2 芳纶纤维的分类和性能

芳纶分类及比较情况

	间位芳纶	对位芳纶
工艺	一步法工艺，即低温溶液间歇聚合，原液经过过滤后直接进行湿法纺丝，水洗后干燥，切断后打包。	两步法工艺，即低温溶液连续聚合，聚合物分离后洗涤干燥后用浓硫酸重新溶解，干喷湿法纺丝，纤维经过水洗后干燥，卷绕成形。
性能	耐高温：分解温度 371℃	耐高温：分解温度 500℃
	阻燃性：极限氧指数 29	阻燃性：极限氧指数 32
	断裂强度：4-5 g/d	断裂强度：20-27 g/d，是钢铁的6倍
	初始模量：60-120 g/d	初始模量：600-800 g/d，是钢丝及玻纤的2-3倍
	密度：1.38	密度：1.44
缺点	绝缘性较好	-
	对日光稳定性较差，难以染色	(1) 吸湿性差、耐光性、耐紫外性能均较差 (2) 结构稳定、不易降解，难以回收处理

芳纶与各种纤维性能比较

纤维名称	密度 (g/cm ³)	拉伸强度 (MPa)	初始拉伸模 量(GPa)	延伸率(%)
Nomex (1313)	1.38	0.66	17.4	22
Kevlar (1414)	1.43~1.44	3.22	64.8	1.43~1.44
Kevlar-29	1.44	2.82	63.2	3.6
Kevlar-49	1.44	3.82	126.6	2.4
芳纶II	1.44	2.6~3.3	9~12	2~3.2
芳纶I	1.465	2.8~3.4	15~16	1.8~2.2
尼龙6	1.14	0.66~0.97	0.28~0.51	16~25
尼龙66	1.14	0.61~0.97	0.22~0.60	16~28
涤纶	1.38	0.78~1.12	1.12~1.99	7~17
丙纶	0.90	0.24~0.66	0.15~0.33	20~80
碳纤维M40	1.81	2.1	40	0.5
碳纤维T500	1.74	3.2	25	1.3
碳纤维T300	1.75	2.8	23	1.2
E玻璃纤维	2.54	1.0~3.0	7	2.5~4
高强2#玻璃纤维	2.54	3.0~3.4	8.3~8.5	
硼纤维	3.9	3.5	38~40	0.5~0.8
氧化铝纤维		1.4~1.8	38	0.4

键合在芳香环上刚硬的直线状分子键在**纤维轴向**是**高度定向**的，各聚合物链是由**氢键**作横向连结。

这种在**沿纤维方向的强共价键**和**横向弱的氢键**，是造成芳纶纤维**力学性能各向异性**的原因，即纤维的**纵向强度高**，而**横向强度低**。

芳纶纤维的化学链主要由**芳环**组成。这种**芳环**结构具有**高的刚性**，并使聚合物链呈**伸展**状态而不是**折叠**状态，形成**棒状**结构，因而纤维具有**高的模量**。

芳纶纤维分子链是线性结构，这又使纤维能有效地利用空间而具有高的填充效率的能力，在单位体积内可容纳很多聚合物。这种高密度的聚合物具有较高的强度。

芳纶纤维有良好的热稳定性，耐火而不熔。

能长期在 180°C 下使用；在 150°C 下作用一周后强度、模量不会下降；即使在 200°C 下，一周后强度降低15%，模量降低4%。当温度达 487°C 时尚不熔化，但开始碳化。

另外，在低温(-60°C)不发生脆化，亦不降解。

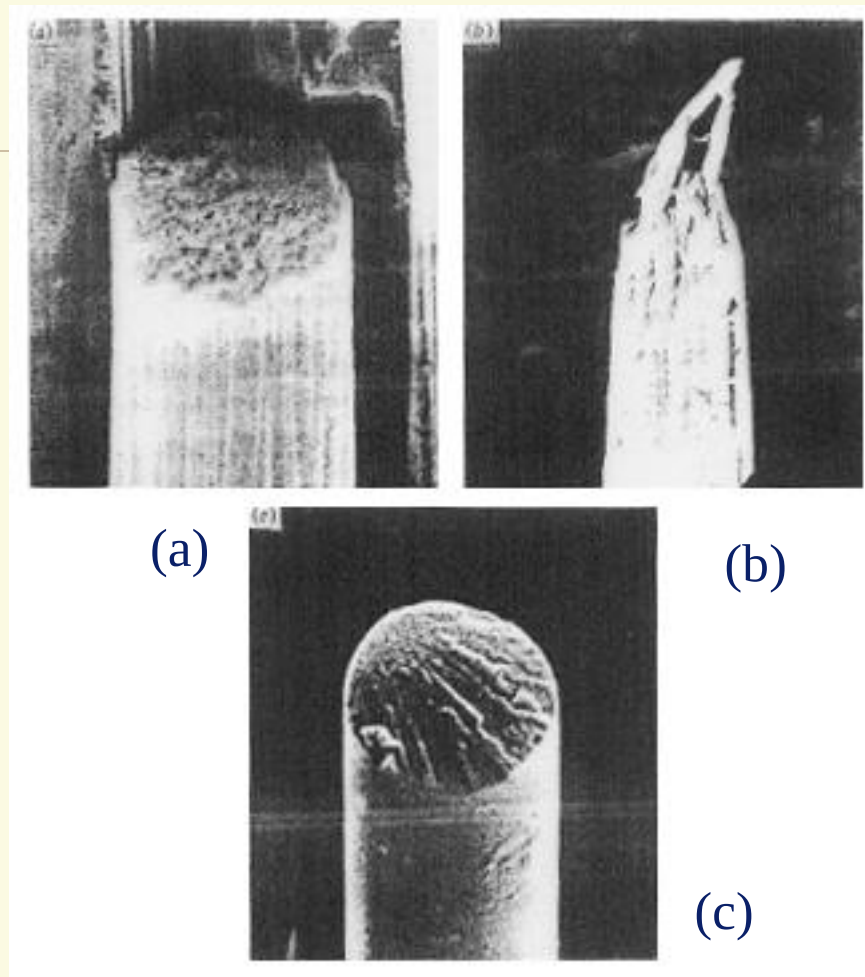
和碳纤维一样，芳纶纤维的**热膨胀系数**具有**各向异性**的特点。

如，芳纶纤维的**纵向热膨胀系数**在0 ~ 100°C时为 $-2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ；在100 ~ 200°C时为 $-4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。**横向热膨胀系数**为 $59 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

芳纶纤维具有良好的耐介质性能，对虫性化学药品的抵抗力一般是很强的，但易受各种酸碱的侵蚀，尤其是强酸的侵蚀；

碳纤维、玻璃纤维和芳纶纤维增强环氧树脂的性能

材料种类	纵向抗拉强度 /MPa	纵向弹性模量 / GPa
环氧树脂	69	6.9
环氧树脂 / E级玻璃纤维	1020	45
环氧树脂 / 碳纤维（高弹性）	1240	145
环氧树脂 / 芳纶纤维（49）	1380	76
环氧树脂 / 硼纤维（70 % V_f ）	1400-2100	210-280



(a) 碳纤维、 (b) 芳纶纤维和 (c) 玻璃纤维的断口比较

2.3.3 芳纶纤维的应用

- ◇ 先进复合材料
- ◇ 防弹制品
- ◇ 缆绳
- ◇ 建材
- ◇ 传送带
- ◇ 特种防护服装
- ◇ 体育运动器材
- ◇ 电子设备

(1) 军事领域

军用防护服对性能的要求有：耐用、轻便、防弹、阻燃以及良好的环境适应性和伪装性等。



▲ 对位芳纶

现实版的“
金钟罩、铁
布衫”



✓ 在防弹背心和头盔中加入适量芳纶，可使其体积小、质量轻，防弹效能提高 40%。

✓ 高档防弹芳纶无纬布与高性能聚乙烯薄膜制成的软质防弹背心，比超高分子量聚乙烯纤维具有更好的防弹性能和耐热性。

✓ 芳纶纤维也可与其他材料复合，制成各种高强度、耐冲击的防爆罐、防弹盾牌和防弹装甲板等。

(2) 纺织领域

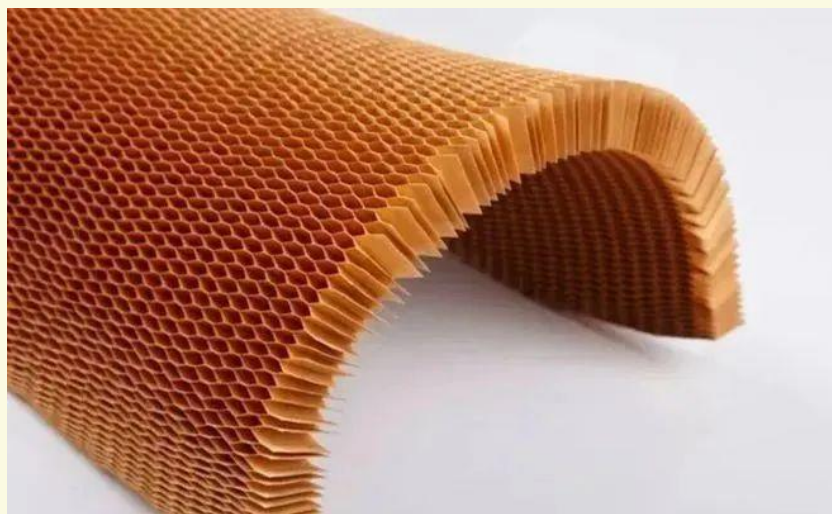


▲中国石化仪征化纤“仪特斯”夏季阻燃防静电工服采用仪征化纤自主研发的夏季阻燃防静电面料制成，主要材料是被誉为“子弹打不透、烈火烧不着”的**对位芳纶**。

(3) 航空领域

✓ 芳纶纤维密度低、强度高、耐腐蚀性好，可用于制造导弹的火箭发动机壳体以及飞机、航天器的机身、主翼、尾翼等；

✓ 将芳纶与薄铝板、环氧无纬布制成复合层板，**抗疲劳寿命是铝合金板的100-1000倍**，可用于飞机的机身等部位。



▲可以用来制造火箭的芳纶纸

(4) 建筑领域

将芳纶编织成钢筋状，可作为大型建筑物的水泥增强骨架，具有高强、质轻、耐腐蚀和良好的抗剪切作用。



建筑
加固
用芳
纶布

芳纶纤维织物的延展性好于碳纤维，质轻、自由度灵活，是一种理想的建筑工程加固材料，尤其是在加固不规则形状的构件时，由于其柔软度好，在加固棱角时不必做倒角。

（5）汽车领域

用于汽车胶管、轮胎、内饰、刹车片和密封件，以及汽车挡泥板、保险杠和减振缓冲器等部件，可大大降低车身自重，减少油料消耗，实现节能环保。也可用作输油管、水管和气管的增强骨架材料，增强耐疲劳性能和延长使用寿命。



▲芳纶纤维应用于汽车轮胎 | 图源：东风轮胎

（6）电子电器领域

芳纶纤维**电磁波透过率好**，在同等刚度条件下，其复合材料制作的雷达天线防护罩电磁波透过率比玻璃纤维复合材料**提高10%**。将其用在光纤中，还可以保护光纤受拉力作用时不变形，避免影响光的传输。



▲芳纶材料可用于增加光缆强度 | 图源：中化国际

利用芳纶纤维超高强度、重量轻等特点，还可以用来制作手机壳。



2022年9月8日，**PITAKA**为iPhone 14系列打造的**磁吸芳纶纤维手机壳MagEZ Case 3**以及**MagEZ Case 3 Pro**全网开售。通过芳纶纤维材料和蝉翼TM工艺结合，使新一代**MagEZ Case 3**重量和厚度对比**MagEZ Case 2**分别降低33%和27%，**轻至17克、薄至0.95mm**。

2.3.4 芳纶纤维的产能情况

2021年全球对位芳纶产能统计（吨/年）			
公司	地点	产能（吨）	规划产能（吨）
美国杜邦	美国	35000	
日本帝人	日本	32000	
韩国可隆	韩国	7000	
泰和新材	中国山东	6000	15500
中芳特纤	中国山东	3200	10000
韩国晓星	韩国	2000	
韩国泰光	韩国	1000	
蓝星新材（中国化工子公司）	中国四川	1200	
仪征化纤（中国石化子公司）	中国江苏	1000	
瑞盛新材（中化国际子公司）	中国江苏	5000	
平煤神马	中国河南	500	2000
合计		93900	27500

▲2021年全球对位芳纶产能统计（吨/年）图源：华经情报网

2021年全球间位芳纶产能统计（吨/年）

公司	地点	产能（吨）	规划产能（吨）
美国杜邦	美国特拉华州	30000	
泰和新材	中国山东	11000	9000
日本帝人	日本/荷兰	5000	
超美斯	中国江苏	4500	
韩国东丽熊津	韩国首尔	1500	
韩国汇维仕	韩国首尔	1000	
合计		53000	

华经情报网
huaon.com

▲2021年全球间位芳纶产能统计（吨/年）图源：华经情报网

根据中国复合材料工业协会披露的数据，2021年全球芳纶纤维市场规模为39亿美元，到2026年将达到63亿美元，2021年至2026年的复合年增长率为9.7%。其中主要增长来源为下游的汽车和军事对轻质和柔性材料的需求。

2.4 玄武岩纤维 (basalt fiber)



玄武岩纤维是一种绿色环保的高性能纤维材料，行业内常用“点石成金”来形容其生产过程，也就是将**天然的玄武岩矿石粉碎后，在1450~1500℃温度范围内熔化，通过铂铑合金拉丝漏板高速拉制而成的连续纤维**。玄武岩矿石在地球和月球上的储量都相当丰富。

纯天然玄武岩纤维的颜色一般为褐色。

玄武岩纤维是一种新型**无机**高性能纤维材料，它是由二氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化镁、氧化铁和二氧化钛等氧化物组成。

玄武岩纤维具有力学性能佳、耐高温性能好、抗氧化、抗辐射、绝热隔音、过滤性好、抗压缩强度和剪切强度高、适应于各种环境下使用等优异性能，且性价比高，综合性能优异。

我国已把玄武岩纤维列为重点发展的四大纤维（碳纤维、芳纶、超高分子量聚乙烯、玄武岩纤维）之一，在玄武岩纤维制造技术及工艺领域已经拥有自主知识产权，并且以“后来居上”的后发展优势达到了国际领先水平。

2.4.1 玄武岩纤维的性能

性能	单位	(USA sudaglass)
热力学		
最高应用温度	(°C)	982°
最高持续使用温度	(°C)	820°
最低持续使用温度	(°C)	-260°
导热系数	(W/m K)	0.031-0.038
熔化温度	(°C)	1450°
成纤温度	(°C)	1050°
热损耗	(%)	1.91
热膨胀系数	(ppm/ °C)	8.0°

数据来源： 俄罗斯的Sudaglass公司玄武岩纤维的性能指标

2.4.1 玄武岩纤维的性能

物理机械性能		
密度	(g/cm ³)	2.75
纤维直径	(microns)	9-23
拉伸强度	(M Pa)	4840
压应力	(psi)	550,000
弹性模量	(G Pa)	89
线性膨胀系数	(x10 ⁻⁶ /K)	5.5
断裂伸长率	(%)	3.15
吸水率 (相对湿度65%)	(%)	<0.1
强度保留率(20 C°)	(%)	100
强度保留率(200 C°)	(%)	95
强度保留率(400 C°)	(%)	82

数据来源：俄罗斯的Sudaglass公司玄武岩纤维的性能指标

2.4.1 玄武岩纤维的性能

声学:		
吸声系数	(%)	0.9-0.99
电学:		
容积比电阻	(ohm.m)	1×10^{12}
损耗角正切频率	(1 MHz)	0.005
相对介电导磁系数	(1 MHz)	2.2
化学稳定性		
3h后的失重率		
煮沸环境:		
水中	(%)	0.2
2n NaOH	(%)	5.0
2n HCl	(%)	2.2

数据来源：俄罗斯的Sudaglass公司玄武岩纤维的性能指标

连续玄武岩纤维（CBF）与常见纤维的性能对比

表 1 连续玄武岩纤维与其他纤维产品性能对比

性能	连续玄武岩纤维	碳纤维	芳纶纤维	E 玻纤
密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.6~2.8	1.7~2.2	1.49	2.5~2.6
使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	-260~880	最高 2000	最高 250	-60~350
热传导系数 /($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	0.031~0.038	5~185	0.04~0.13	0.034~ 0.040
比体积电阻 /($\Omega\cdot\text{m}$)	1×10^{12}	2×10^{-5}	3×10^{13}	1×10^{11}
吸音系数/%	0.9~0.99			0.8~0.93
弹性模量/GPa	79.3~93.1	230~600	70~140	72.5~75.5
抗拉强度 /MPa	3 000~ 4 840	3 500~ 6 000	2 900~ 3 400	3 100~ 3 800
单丝直径/ μm	9~25	5~10	5~15	10~30
断裂伸长率/%	1.5~3.2	1.3~2.0	2.8~3.6	2.7~3.0

2.4.2 玄武岩纤维的应用

(1) 隔热、耐温、防火领域

利用玄武岩纤维耐高温的特性，可用于消防、高温过滤、除尘，以及保温领域等。

(2) 建筑领域

利用玄武岩纤维优异的耐腐蚀性，可与乙烯基或者环氧树脂复合成型，制成新型建筑材料，代替部分钢筋用于土木工程中。

(3) 汽车领域

玄武岩纤维摩擦系数稳定，可用作摩擦增强材料，如刹车片。由于吸音系数较高，可用在一些内饰件上，起到隔音降噪的效果。

(4) 石油化工领域

玄武岩纤维与环氧树脂相结合的缠绕高压管道，具有保温和腐蚀双重效果，在石油化工领域极具优势。

近年来，应用玄武岩纤维复合材料打造的轻量化汽车频频亮相各大国际车展。



德国Edag公司 Light Car概念车，采用玄武岩纤维复合材料打造车体，兼具轻巧、稳定等优点，**100%可回收再利用。**



意大利Roller Team房车公司环保概念房车Triaca230，
采用玄武岩纤维复合材料墙板，相比传统材料**减重**
30%。



俄罗斯Yo-motor公司推出的城市电动车，采用玄武岩纤维复合材料车身，**该车总重量只有700kg。**

玄武岩纤维在汽车轻量化上的未来展望

① 在乘用车上的应用展望

近年来随着纯电动汽车轻量化的迫切需求，以及高压RTM、模压加注塑一体成型等先进成型工艺的发展，连续纤维增强复合材料开始在汽车上实现批量应用。连续纤维增强复合材料已被广泛应用于车门模块、引擎盖、电池箱、防撞梁、板簧、底盘板等部件。



② 在商用车上的应用展望

近年来复合材料在商用车上应用拓展很快，尤其在重型卡车方面，被广泛应用于驾驶室顶盖、导流罩、导流板、前围面罩、保险杠、翼子板、侧围护板、脚踏板、轮罩及其装饰板、门下装饰板、前围装饰罩、侧裙板等。

