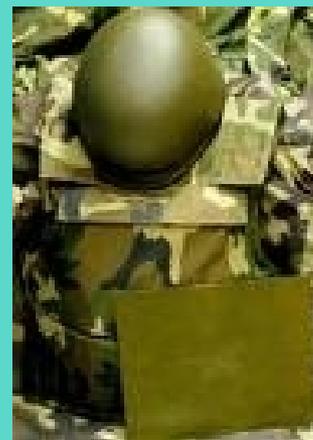


# 南京工业大学复合材料原理碳纤维有机纤维第周



**（优选）南京工业大学复合材料  
原理碳纤维有机纤维第周**





如何实现结构复合材料的轻质高强？



# 第四章 新型增强体材料



# 纤维增强复合材料

主要有碳纤维、硼纤维、碳化硅纤维、玻璃纤维、Kevlar有机物纤维等。



# (1) 碳纤维概述

制造史100多年；

1880年，爱迪生，天然植物纤维，灯丝。次年，碳膜；

1909年，碳纤维，惰性气体，2300℃，石墨纤维；

20世纪50年代，美国，人造丝（黏胶纤维、醋酸纤维）

1959年，日本，聚丙烯腈，1969年，工业化生产；

1963年，日本，石油沥青，1970年，工业化生产。

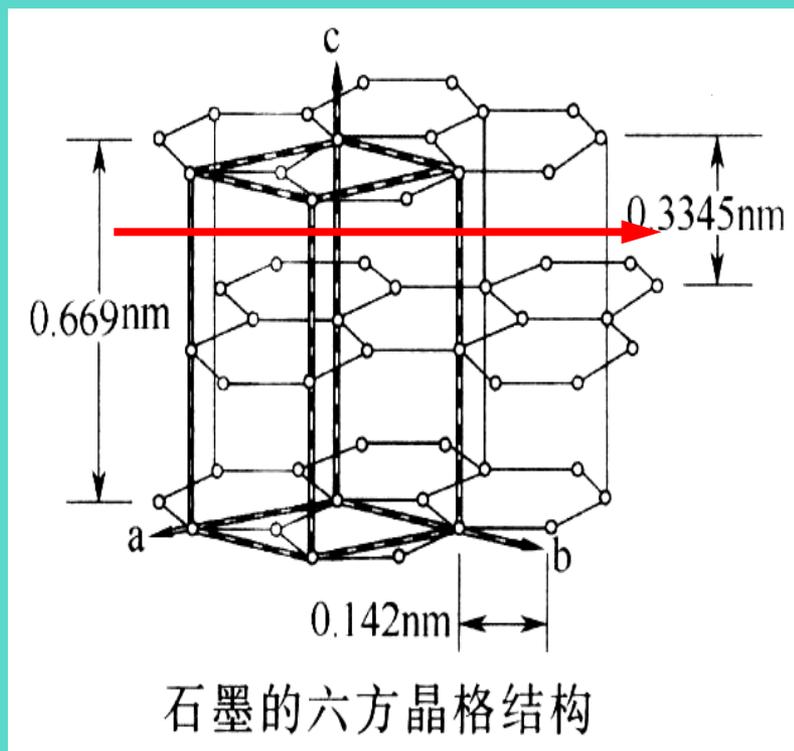
两次技术飞跃：

◆ 第一次：1964年以后，英美开发出热牵伸法，使聚丙烯腈碳纤维性能突破性提高。

◆ 第二次：日本东丽公司发明聚合催化环化原纤维，改变传统工艺，周期短、产量高。



## 石墨碳的特性:



- 石墨碳具有各向异性;
- 沿六方层平面方向的杨氏模量为1000 GPa;
- 沿垂直层面方向的杨氏模量仅为35 GPa。

碳纤维是一个通用名称，如聚丙烯腈(PAN)基碳纤维、黏胶(rayon)基碳纤维和沥青(pitch)基碳纤维，主要由碳元素构成的纤维。

石墨层片的堆叠厚度及其与纤维轴的取向不同，使碳纤维性能不同。

# (1) 碳纤维的制造



主要步骤:

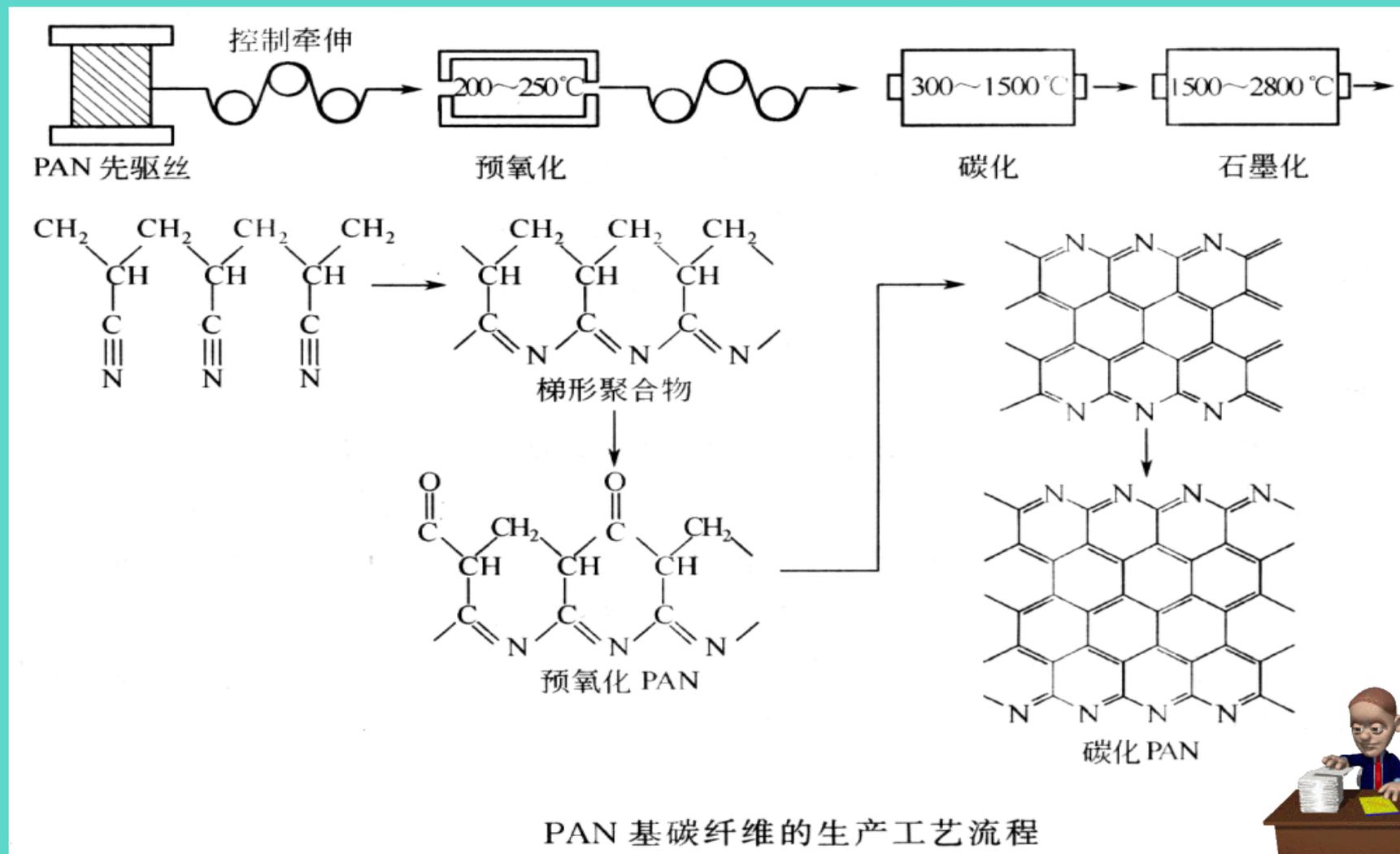
- 1、稳定化处理(不熔化处理或预氧化处理)。防止先驱丝在后来的高温处理中熔融或粘连。
- 2、碳化热处理。除先驱丝中非碳元素。
- 3、石墨化热处理。高温加热，使碳变成石墨结构，以改善在第2步骤中所获得的碳纤维的性能。

为了使碳纤维具有高模量，需改善石墨晶体或石墨层片的取向。因此，必须在每个步骤中实施严格的控制牵伸处理。

- 牵伸力量过小，择优取向不充分；
- 牵伸力量过大，纤维过细过长，甚至断裂。



# (a) 聚丙烯腈先驱丝碳(石墨)纤维的制造



# (a) 聚丙烯腈先驱丝碳(石墨)纤维的制造

## (1) 聚丙烯腈先驱丝碳(PAN)纤维的制造

- 聚丙烯腈特性： PAN ， 受热分解不熔融；
- 原纤维制备工艺： 湿法喷丝、干法喷丝，不能熔融喷施；
- 原纤维为共聚物： 丙烯腈（96%）

丙烯酸甲酯（3%），

亚甲基丁二酸（即依康酸，1~1.5%）；

### 生产工艺流程：

① 稳定化处理： PAN先驱丝，氧化气氛，200~300℃。牵引力随温度升高由大至小分段施加。



稳定化温度 / °C	牵伸率 / %
210	4~5
230	2~3
250	1
280	0

施加牵伸力目的在于使纤维产生择优取向，提高强度和模量。

## (a) 聚丙烯腈先驱丝碳(石墨)纤维的制造

### ②碳化处理

高纯氮气中，慢速加温(1000~1500℃)，使纤维进行热分解，逐渐形成近似石墨的循环层面结构，使大部分非碳原子(如N、O、H)以分解物形式被排除，所获得的碳纤维中含碳量达到90%以上。

慢速加热碳化总时间为25min, 各阶段的主反应为:

300~400℃，线型高聚物断链和开始交联；

400~700℃，氢 / 碳之比值剧烈下降，碳含量逐渐增多；

600℃以上，氮 / 碳和氧 / 碳之比值减少，形成碳素缩合环，且缩合环的环数逐渐增大；

700~1300℃，逐渐形成碳素环状结构并长大。

碳化处理后，纤维中碳原子的存在状态:

六角形网格、狭长带状的石墨层平面，形成微纤；微纤平行于纤维轴取向，形成织构。

# (a) 聚丙烯腈先驱丝碳(石墨)纤维的制造

## ③石墨化处理

氩气，3000℃，碳石墨结晶。继续施加牵伸力，石墨晶体的六角层平面平行于纤维轴取向。

$T \uparrow$  石墨化程度  $\uparrow$ ，纤维模量  $\uparrow$ ，裂纹及缺陷  $\uparrow$ ，强度  $\downarrow$ 。

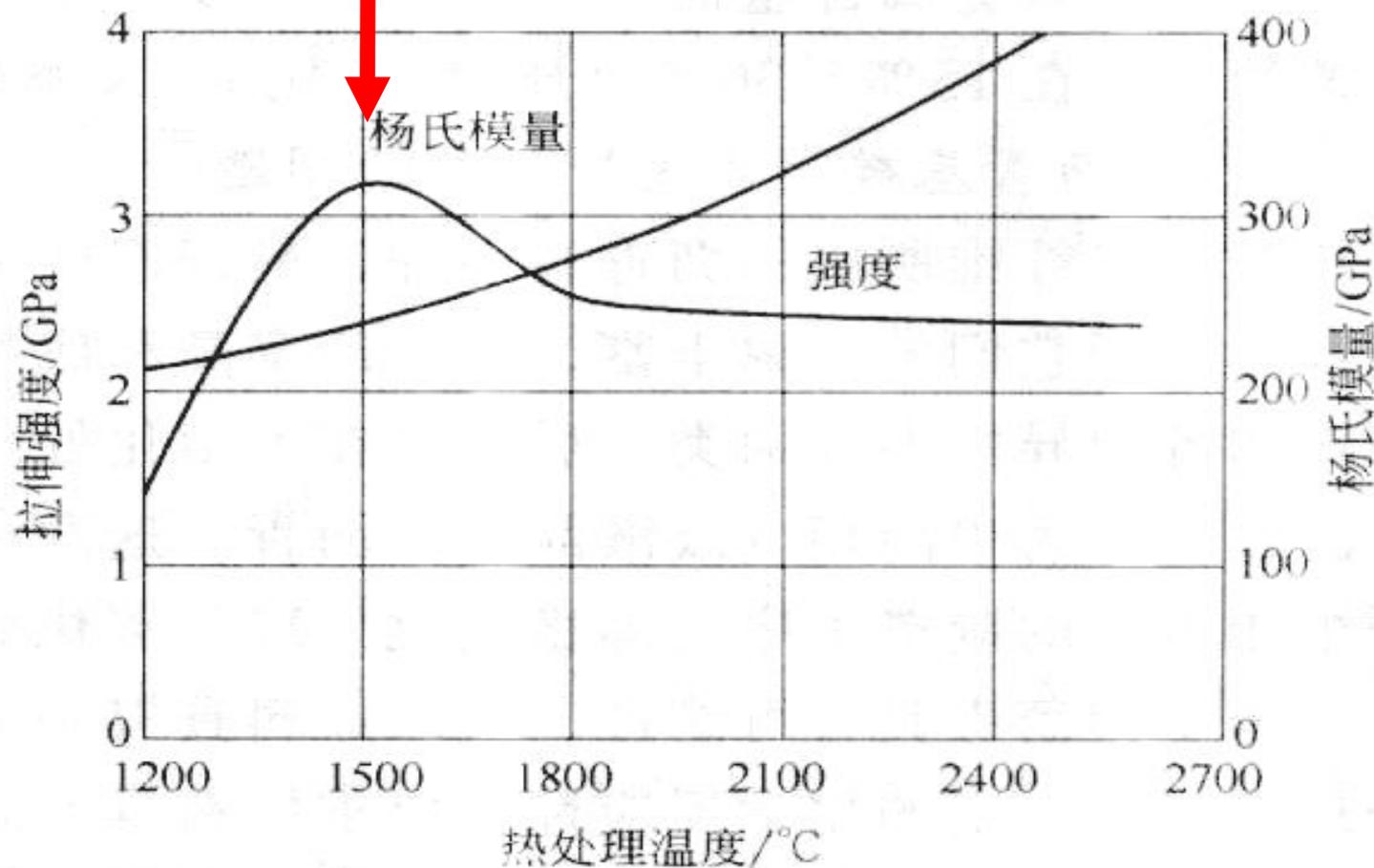
通过不同的热处理工艺，可以获得：

- ★ 高强型(包括HS型、HT型、C1型)
- ★ 高模型(包括HM型、C3型)
- ★ 强度与模量水平匹配的A型碳(石墨)纤维。



# (a) 聚丙烯腈先驱丝碳(石墨)纤维的制造

碳纤维强度/模量随热处理温度的变化规律



## (b) 纤维素先驱丝碳(石墨)纤维的制造

纤维素：天然高分子，纤维形式存在，棉纤维。熔融前会分解。  
碳纤维 小，结晶取向度极低，不连续，成本高。

人造黏胶丝：木材、棉籽或甘蔗渣等为原料，提纯，一步法或连续法制黏胶，湿法纺丝，连续纤维束，热固性聚合物。

### 黏胶丝转化成碳纤维所涉及的工艺与PAN系相似：

首先 将黏胶原丝，氮气中热解，以 $10\sim 50^{\circ}\text{C} / \text{h}$ 的速率升温至 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，在空气或氧中完成稳定化处理；

再以  $100^{\circ}\text{C} / \text{h}$ 的速率加热至 $900^{\circ}\text{C}$

然后 以更高的升温速率加热至接近 $1500^{\circ}\text{C}$ 进行碳化处理，

最后 加热至 $2500^{\circ}\text{C}$ 以上进行石墨化处理。



## (b) 纤维素先驱丝碳(石墨)纤维的制造

结构、力学以及组成特点:

横截面大多数呈山轮状。

经过生产工艺的革新，黏胶基碳纤维的强度和模量分别为2.8 GPa和350 GPa，断裂伸长为0.5%左右。

碱金属含量低(小于 $100 \times 10^{-6}$ )，而PAN基碳纤维的碱金属含量高。

## (3) 沥青基碳(石墨)纤维的制造

原料：石油沥青、煤沥青和聚氯乙烯沥青；

各向同性沥青和各向异性沥青。

在不熔化处理之前经过前处理而获得的含有液晶的各向异性沥青，称为中间相(或液晶相)沥青。



## (b) 纤维素先驱丝碳(石墨)纤维的制造

沥青可纺性 ← 原料具有流变性 ← 分子结构、平均分子量、分子量分布  
→ 熔体粘度、熔化温度 → 熔纺温度、纺丝速度

**沥青纺丝：**传统的熔融纺、喷射纺或离心纺。

各向异性：多相结构和高黏性，纺丝需要高温和高速度；

中间相沥青：热塑性，氧化胶联，热固性。

制造工艺：

熔融纺丝 → 稳定化处理 → 碳化处理（惰性气体、2000℃） → 石墨化处理（氩气、2500~3000℃）



杨氏模量（900GPa）接近单晶石墨模量理论值（1060GPa）



# (1) 碳纤维的制造、应用及发展

## 碳纤维的性能

### (1) 力学性能

Willans, 碳键键能和密度, 石墨 $E_0$ -180GPa, 石墨层片方向杨氏模量值的18%。

★ 杨氏模量与固有弹性模量, 微晶沿纤维轴的取向度 $Z^0$ 有关。

★ 轴向拉伸强度与取向度 $Z^0$ 、反应速率常数 $K$ 和结晶厚度 $L_c$ 有关。

$$E = E_0(1 - Z^0)^{-1} \quad (1)$$

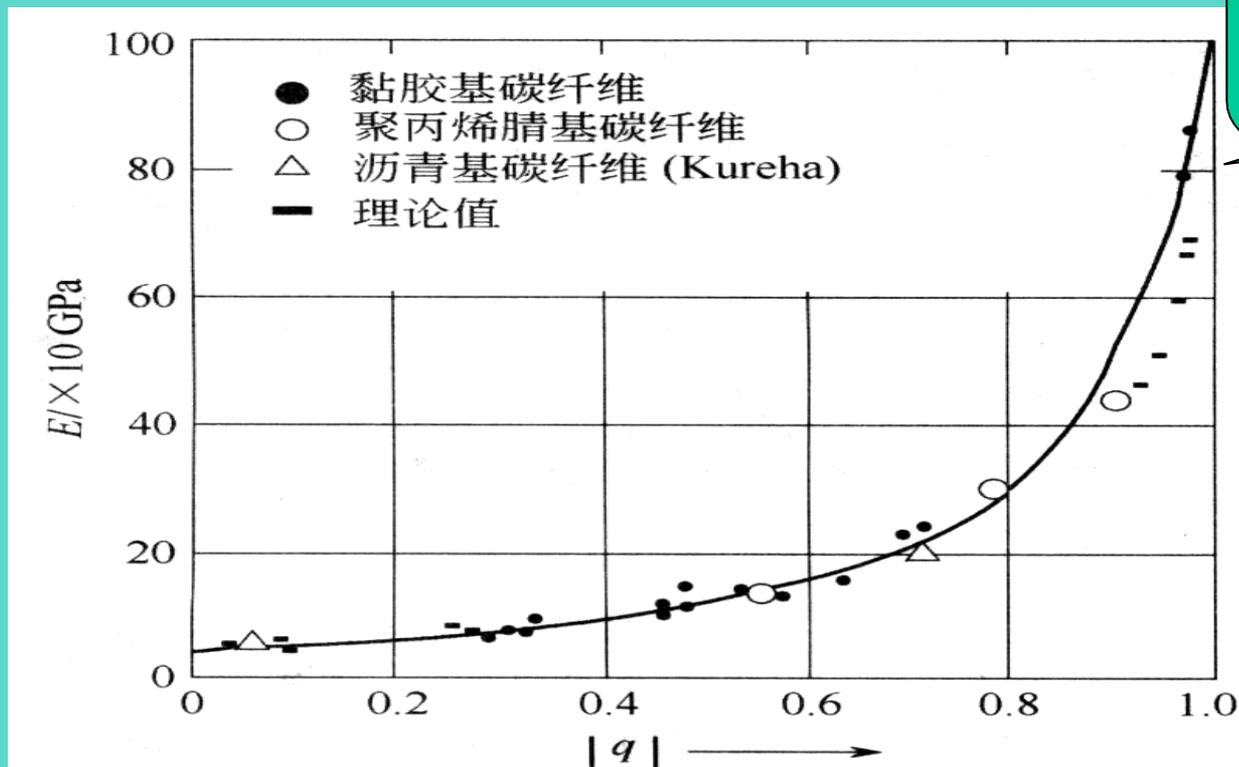
$$\sigma = K[(1 - Z^0)(L_c)]^{-1} \quad (2)$$



# (1) 碳纤维的制造、应用及发展

对于不同纤维 (HT, HM), 实际强度与弹性模量具有以下关系:

- 1、 $\sigma_{HT}=(0.010\sim 0.014)E$
- 2、 $\sigma_{HM}=(0.0040\sim 0.0063)E$



对于理想取向(石墨微晶的六角层平面与碳纤维的轴线方向平行),  $q=1$ .  
对于各向同性,  $q=0$

不同类型碳纤维的模量与结晶取向参数  $q$  的关系



## (1) 碳纤维的制造、应用及发展

### PAN基碳纤维包括一系列产品:

- 高拉伸强度,中等模量的(200~300GPa)的高强碳纤维(HT);
- 高杨氏模量(400GPa)的高模量纤维(HM);
- 极高或超高拉伸强度的碳纤维(SHT)和超高模量碳纤维(SHM);
- 中间相沥青基碳纤维具有相当高的模量和较低的强度(约2GPa), 复合材料增强体; 各向同性, 磨擦材料或填料。

## (2) 碳纤维的物理性能

密度:  $1.6\sim 2.2\text{g/cm}^3$ ;

HM>HT;

中间沥青>PAN>黏胶纤维



# (1) 碳纤维的制造、应用及发展

## 不同先驱体碳纤维与石墨晶体性能的比较

先驱体	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^3$	杨氏模量 / GPa	电阻率 / $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
粘胶基	1.66	390	10
聚丙烯腈基	1.74	230	18
沥青基:			
LT	1.60	41	100
HT	1.60	41	50
中间相基:			
LT	2.1	340	9
HT	2.2	690	1.8
单晶体石墨	2.25	1000	0.40



# (1) 碳纤维的制造、应用及发展

## 热性质：

热膨胀系数，各向异性的碳纤维具有两个基本的热膨胀系数，平行纤维轴向 ( $>0$ ) 和垂直纤维轴向 ( $<0$ ) 。

比热容，约 $0.7\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ ，HT, HM差别不大；

热导率(沿碳纤维轴方向)， $K_f=K/\Phi_f$ ， $T\uparrow$ 、 $K_f\downarrow$ 。

## (3) 碳纤维的化学组成与性能

聚丙烯腈基碳纤维含碳 $93\%\sim 96\%$ ，含N $4\sim 7\%$ 。

聚丙烯腈基石墨化纤维的含碳 $99\%$ ，含N量近似为 $1\%$ 。

沥青基石墨化纤维的含碳 $98\%$ 。

吸水量为 $0.03\sim 0.05\%$ ；

耐化学药品性属于优异品级。

空气中，大于 $400^\circ\text{C}$ 时，开始出现明显氧化。

非氧化气氛下耐热性突出。



# (1) 碳纤维的制造、应用及发展

- ◆ 碳纤维具有摩擦系数低 (HM型比HT型的更低)；
- ◆ 耐低温性能良好 (在液氮温度下也不脆化)、耐油、抗辐射、能吸收有毒气体和减速中子等特性。

## (4) 碳纤维的应用

碳纤维广泛应用于航空航天构件和体育用品中。

1966年起，飞机和人造卫星的非主承力结构件(碳纤维 / 环氧)、火箭喷嘴和鼻锥；

1973年起，钓鱼竿、高尔夫球棍及其他体育用品；

1979年起，碳纤维与玻璃纤维或芳纶混杂增强环氧或聚酯树脂在汽车等产业上试用；

医学领域，医疗器械和人体植入物。



# (1) 碳纤维的制造、应用及发展

碳纤维增强金属，开发阶段；成本高、工艺不稳定；  
碳纤维增强陶瓷基复合材料应用

① 碳纤维增强氧化硅：弯曲强度高、弹性模量高、断裂韧性高、密度低、热膨胀系数低、摩擦系数； 航天航空工业材料。

② 碳 / 碳复合材料：防热板、发动机叶片、火箭喷管喉衬以及导弹、航天飞机上的其他零部件。

## (5) 今后研究方向

- 提高强度（强度达到理论值的10%）；
- 开发高断裂延伸率、高强度的碳纤维。
- 降低碳纤维的成本，制造大丝束碳纤维和发展沥青基碳纤维等。



## 4.2 有机纤维

**研究指导思想：**C-C键具有高强度，聚合物大的线性分子链的主链沿纤维轴向排列，会获得高强度和高模量。

**代表：**芳纶和聚乙烯

芳纶

概述

芳纶(aramid-fiber)是由芳香族-聚酰胺树脂 纺成的纤维，国外称为芳酰胺纤维，我国称为芳纶。



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/587102031040010003>