

# 木质素基碳纤维的研究进展

林 剑 赵广杰

(北京林业大学材料科学与技术学院, 林业生物质材料与能源教育部工程研究中心)

**摘要:**从木质素基碳纤维的制备方法、微观结构和主要性能特征等几个方面,对木质素基碳纤维的研究现状进行了较为全面的归纳,并在此基础上,对今后木质素基碳纤维的研究工作提出了几点建议,旨在使国内的研究者对当前木质素基碳纤维的研究有一个概括性的了解,为科学、高效地利用木质生物质资源提供参考。

**关键词:**木质素;碳纤维;制备

中图分类号: TQ352.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-1522(2010)04-0293-04

LIN Jian; ZHAO Guang-jie. **Review of research progress on lignin-based carbon fibers.** *Journal of Beijing Forestry University* (2010) 32(4) 293-296 [Ch, 32 ref.] College of Materials Science and Technology, Engineering Research Centre of Forestry Biomass Materials & Energy of Ministry of Education, Beijing Forestry University, 100083, P. R. China.

Lignin is among the most important raw biomass materials used for the preparation of carbon fibers. In this review, research progress on lignin-based carbon fibers is summarized comprehensively with respect to methods of preparation, microstructures and main performance characteristics. Some suggestions for future research on lignin-based carbon fibers were also introduced. We expect to provide a general understanding of current research in the preparation of carbon fibers and a basic reference for scientific and efficient use of woody biomass resources.

**Key words** lignin; carbon fibers; preparation

碳纤维是一种强度大、密度小、耐腐蚀、耐老化、耐高温和易导电的新型纤维状碳素材料,它是发展航天航空和军事等尖端技术必不可少的新材料,也是民用工业更新换代的基础材料。随着科技与经济的发展,各个领域对碳纤维的需求量与日俱增<sup>[1-3]</sup>。自 1959 年日本的进藤昭男<sup>[4]</sup>利用聚丙烯腈(PAN)生产碳纤维至今,聚丙烯腈、石油精炼残渣和煤焦油等沥青、黏胶丝束和织物等成为制备碳纤维的主要原材料,以它们为原料制得的碳纤维产量占总产量的 90% 以上<sup>[5-7]</sup>。然而,随着化石资源的开采、加工、使用、废弃对地球生态环境的负面影响加剧,开发可再生和易降解的生物质材料已成为一种必然的趋势。

木材是一种可再生的绿色材料,其中含有丰富的纤维素和木质素,是制备碳纤维的良好材料<sup>[8]</sup>。

但由于技术问题和原料自身的特点,在 20 世纪后半期的工业上,多以纤维素为原料,采用湿式纺丝法制备木质基碳纤维,而相对廉价的熔融纺丝法和木质素原料却用得很少<sup>[9-11]</sup>。木质素作为构成木材的三大主要成分之一,在木材中的含量仅次于纤维素的含量,每年仅造纸业提供的木质素就超过了 2 500 万 t<sup>[5]</sup>;而目前对木质素的利用,除了燃烧外,没有其他更有效的办法<sup>[9]</sup>。为此,研究木质素基碳纤维不仅拓宽了木质素的利用方向,而且还可以缓和当前市场上碳纤维供不应求的矛盾,具有良好的社会效益和经济效益。

## 1 木质素基碳纤维的制备

### 1.1 蒸汽爆破法

木质素基碳纤维由日本群岛大学的大谷教授在

收稿日期:2009-07-30

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD18B0905)。

第一作者:林剑。主要研究方向:木材科学与技术。电话:010-62337751 Email:linjian0702@163.com 地址:100083 北京市清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。

责任作者:赵广杰,教授,博士生导师。主要研究方向:木材科学与技术。电话:010-62337751 Email:zhaows@bjfu.edu.cn 地址:同上。

本刊网址: <http://www.bjfujournal.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

昭和42年最先研制出来<sup>[12]</sup>。在研究的最初阶段,原料由纸浆中硫代木质素和木质素磺酸盐组成,但由于此木质素在制备碳纤维过程中稳定性较差而逐渐被其他原料替代<sup>[13-14]</sup>。白石信夫<sup>[15]</sup>对采用蒸汽爆破法改性木质素和利用木质素与苯酚加热后得到具有流动性的纺丝液制备碳纤维进行了比较,结果表明在制备碳纤维方面上后者比前者更经济更有利。在此基础上,Sudo等<sup>[16]</sup>利用蒸汽爆破法制备白桦(*Betula platyphylla*)木质素后,采用氢化处理对木质素进行热熔改性制得熔融的黏稠性材料(HHL),通过传统的熔融纺丝法得到优质的原丝,再将原丝进行热稳定处理,最后在1000℃的氮气蒸汽中炭化20 min而制得碳纤维。随后,他们<sup>[17]</sup>用同样的方法制备木质素后,采用苯酚酚化方法对木质素进行改性,再用相同的纺丝、热处理和炭化方法制得碳纤维。通过对比发现,在其他性能相当的情况下,碳纤维的产量由原来的15.7%~17.4%提高到43.7%,这表明苯酚酚化法要优于氢化处理法。

### 1.2 醋酸制浆法

Uraki等<sup>[18]</sup>采用醋酸制浆法得到的有机溶剂型木质素为原材料制备碳纤维。在纺丝的过程中,发现纺丝液的可纺性是由于木质素的分散性和木质素在制浆时部分羟基被乙酰化作用所引起的,虽然制得的碳纤维也属于“通用”等级标准,但是它的总体机械性能相对差一些。不过在此实验的整个制备过程中,材料没有采用化学试剂进行改性,因此不会带来环境问题。

Kubo等<sup>[19]</sup>同样采用醋酸制浆法得到的软木木质素作为原材料,通过除去木质素中不溶的高分子分馏物和不稳定物质后,在350~370℃的温度下直接纺丝;纺丝得到的原丝在没有进行预氧化而直接炭化处理的条件下制得碳纤维。虽然产品性能要比经过预氧化处理的性能低,但是仍能达到“通用”等级的标准,并且由于它没有进行预氧化处理而降低了碳纤维的生产成本。在随后的实验中,Kubo等<sup>[20]</sup>发现将醋酸镍(作为催化剂)与通过醋酸制浆法得到的木质素按一定比例混合后为原料制得的碳纤维,在结构与结晶度方面有所提高,但因碳素内残留催化剂而使得碳纤维的强度降低。

### 1.3 有机物复合

木质素不仅可以单独用于制备碳纤维,还可以与其他材料结合而制备复合碳纤维。Kadla等<sup>[21]</sup>探讨了在采用木质素制备纺丝液时按一定比例加入聚乙烯进行混合纺丝,发现纺丝液的可纺性能提高;但是当聚乙烯的含量超过5%时,木质素与聚乙烯混合物的稳定性变差。另外,初始纤维热处理和炭化

后,制得的碳纤维产量提高到45%。Kubo等<sup>[22]</sup>将阔叶木木质素置于温度为160℃的真空环境中热处理30 min后,分别与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚丙烯(PP)共混;然后在130~240℃条件下熔融纺丝,之后经过250℃温度下热处理1 h;最后在1000℃的氮气环境中炭化而制得木质素基复合碳纤维。

Uraki等<sup>[23]</sup>采用热塑性的软木醋酸木质素为原料,在220℃的温度下纺丝得到初始纤维,再经热稳定处理后得到原丝;然后将原丝置于1000℃的氮气蒸汽中炭化成碳纤维;最后将碳纤维置于900℃的蒸汽中活化处理40 min,而得到活性碳纤维。实验发现,如果活化时间延长至80 min,制得拥有特大表面积的活性碳纤维对碘和亚甲基蓝的吸附能力要优于沥青基活性碳纤维。

### 1.4 其他方法

Dave等<sup>[24]</sup>研究了木质素与石油沥青按质量比为3:1的比例共混制备的碳纤维在炭化过程中木质素分子基团的变化情况,为木质素碳纤维的结构研究铺垫了坚实的基础。马晓军等<sup>[25-27]</sup>探讨了木材苯酚液化物碳素纤维材料的制备,但它是将木材整体作为原材料制备碳纤维。在苯酚液化木材体系中,木质素最容易液化,其次半纤维素,而纤维素是最难液化的<sup>[14]</sup>。因此,在制备过程中,对制备条件要求相对较高,能量需求较大,同时生成物的产量偏低,不利于成本的降低。

## 2 木质素基碳纤维的结构和性能特征

### 2.1 木质素基碳纤维的结构

不同木质素基碳纤维的制备方法会使其结构出现多样性和差异性,而结构对碳纤维的性能有着很大的影响。碳纤维的结构可以通过多种方法来检测,如Uraki等<sup>[18]</sup>通过扫描电镜观察了以有机溶剂型木质素为原材料制备碳纤维过程中各阶段纤维的结构变化,结果表明:在熔融纺丝前,对木质素热处理(130~160℃)后制得的初始纤维与未处理的相比较,前者纤维不易断裂,在纤维表面和横断面也拥有相对较少的大小不一的微孔;在经过250℃热稳定处理后,纤维表面变得更加光滑,横断面上的微孔基本消除;当纤维在1000℃惰性气体中炭化后,纤维直径明显变小,纤维表面没有微孔结构,但在横断面处没有如中间相沥青基碳纤维具有的放射状条纹,而是呈平行状结构,表明在纤维轴向上还不具有六角形网状结构的结晶碳,从而导致碳纤维的机械性能较低。

Kubo等<sup>[19]</sup>通过扫描电镜和差热方法分析了软

木木质素基碳纤维,发现碳纤维表面的微孔是木质素在纺丝过程中形成的,即使在有预氧化处理的纤维中仍能观察到微孔,不过这种微孔结构虽然大大降低了碳纤维的机械性能,但却有利于增加碳纤维材料的吸附能力。另外,在直接炭化时,纤维的外观形状会由于在炭化早期阶段(约220℃)的放热反应形成共价键,而变成圆柱状或平坦的表面。Kubo等<sup>[20]</sup>还用差热方法和X射线衍射分析了不同醋酸镍浓度和炭化温度对碳纤维结构的影响,发现镍浓度越高,碳纤维中的碳层间距越接近于石墨(3.35 Å)。特别是浓度为5%时,仅比后者大0.04 Å。表明在1000℃炭化后,碳纤维结构中出现六角形层状单元的石墨晶格结构。另外,炭化温度约为400℃时,木质素出现分解和炭化现象;而到850℃左右时,镍出现石墨化,并开始牵引无序碳向有序碳转变,即出现明显的六角形层状结构。

Kubo等<sup>[22]</sup>还研究了木质素基复合碳纤维。发现木质素与聚丙烯复合时,由于两者不易混合,在热稳定处理和炭化时容易熔出聚丙烯分子,而使所得的纤维在表面和横断面上均存在微孔;而木质素与聚对苯二甲酸乙二醇酯共混时,由于后者在炭化时发生热解而使得其碳纤维表面没有出现微孔。

Dave等<sup>[24]</sup>发现氢化作用的裂解过程和热处理过程减少了木质素分子间的相互联系,从而提高了流动性的活性官能团;另外,木质素基碳纤维的表面形态基本无缺陷,但是由于它内部分子无方向性,使得其性能要比沥青等其他基质碳纤维的低。

## 2.2 木质素基碳纤维的机械性能

### 2.2.1 弹性模量

纵观黏胶基、聚丙烯腈(PAN)基和沥青基这三大基质的碳纤维,它们拥有不同的物理性能,特别是弹性模量;即使在同一种基质中,不同的处理方法也使其弹性模量存在很大的差异。研究者们研究碳纤维的目的是获得弹性模量接近石墨的理论模量为1000 GPa的纤维<sup>[28]</sup>,而当前实际生产的碳纤维达到的弹性模量值约为900 GPa<sup>[29]</sup>,已经接近目标。

相对于这些基质的碳纤维来说,木质素基碳纤维的弹性模量值则要小得多。Sudo等<sup>[17]</sup>采用氢化处理蒸汽爆破木质素制得碳纤维的弹性模量为(40.7 ± 6.7) GPa,Uraki等<sup>[18]</sup>采用醋酸法制浆得到的有机溶剂型木质素为原材料制得碳纤维的弹性模量为(39.1 ± 13.3) GPa;与单一成分的木质素基碳纤维比较,木质素与其他材料共混形成的木质素基复合碳纤维的弹性要相对高些,如Kadla等<sup>[21]</sup>和Kubo等<sup>[22]</sup>制得的碳纤维弹性模量最大值分别达到60和94 GPa。因此,针对弹性模量还不及理论模量

值1/10的情况,在今后的工艺和结构研究中,可以借鉴如中间相沥青基碳纤维在加工过程中热处理或施以拉伸或两者共同作用,使碳层状平面得到额外的轴向取向的方法,从而提高木质素基碳纤维的弹性模量。

### 2.2.2 拉伸强度

由于固体材料的理论拉伸强度很难测定,研究者们一般认为理论拉伸强度的数值在理论模量值的10%~20%之间<sup>[28]</sup>,因此一个结构完善的石墨材料的拉伸强度可以达到100 GPa左右。而在实验室中研制出的超高强度碳纤维的拉伸强度只有9.03 GPa<sup>[30]</sup>,实际生产得到的碳纤维强度约为4.4~5.5 GPa<sup>[31]</sup>,离理论值相差甚远。与弹性模量存在同样现象,木质素基碳纤维的拉伸强度比三大基质碳纤维的拉伸强度小得多,一般为350~550 MPa<sup>[17-18, 21-22]</sup>,最大的也只有890 MPa<sup>[16]</sup>,这就大大限制了它的应用范围。

影响木质素基碳纤维拉伸强度的原因是复杂的,它受到纤维表面和内部缺陷的共同影响,尤其是纤维上的微孔结构。Jones等<sup>[32]</sup>对含杂质的中间相沥青进行了研究,表明杂质是导致碳纤维拉伸强度降低的主要原因。同理,在木质素基碳纤维的制备过程中,由于木质素结构比较复杂,也不易分离,因此在制取过程中难免会引入一些杂质,而这些杂质在熔融纺丝时有时由于难被反应或熔解而仍能保留在纤维内部;当高温炭化时,这些杂质可能以晶粒的形式存在于纤维内部,也可能同炭化阶段产生的气体一并被排出,从而形成纤维表面或内部的缺陷,最终导致纤维强度的降低。

### 2.2.3 直径

碳纤维的直径与其弹性模量、拉伸强度有着密切的关系,一般后两者随着直径的增大而减小。这主要是由于通过纺丝生成的初始纤维的体积在预氧化和炭化过程中会按一定的规律收缩;如果初始纤维的直径较大,在预氧化过程中就易出现表面氧化而内部未被全部氧化的现象,再经过炭化后就会表现出所谓的“皮芯”结构,从而在宏观上表现为弹性模量和拉伸强度较低。

三大基质碳纤维的直径一般为7~12 μm,在实验室研制中甚至还出现3.2 μm<sup>[30]</sup>的超小直径。而木质素基碳纤维的直径较大,Uraki等<sup>[18]</sup>研制出的有机溶剂型木质素基碳纤维的直径为(14 ± 1) μm;Kadla<sup>[21]</sup>和Kubo<sup>[19]</sup>等制备的木质素基复合碳纤维的直径分别为25~55 μm和(34 ± 5) μm。这一点从木质素基碳纤维的弹性模量和拉伸强度的值上可以得到证明。

### 3 几点建议

#### 3.1 深入研究生物-热化学制备法

采用特定木材腐朽菌首先对纤维素和半纤维素进行降解,然后对木质素进行降解,接着用化学试剂在一定条件下将其大分子转为小基团。这种方法不仅拓宽了制取木质素的方法,而且减少了对环境的污染。但是目前生物降解效率不高,会在很大程度上制约其大范围使用。另外,采用生物降解的真菌要求在相对无杂菌的环境中降解木材,这也是限制因素之一。所以需要对真菌与木材之间的关系进行深入研究,尤其在降解效率上。

#### 3.2 改善温度等碳纤维制备工艺

加强温度对纺丝、预氧化、炭化以及石墨化等各阶段生成的纤维内部分子的取向度、分布形态和结构等微细构造方面的研究,特别是在炭化过程中,实现通过温度精确控制木质素中含有的氢、氧等元素组成的气体的产生和排放,从而改善碳纤维的性能。另外,借鉴沥青基碳纤维在热处理时对初始纤维施加张力等生产工艺,有效地开发出木质素基碳纤维的最佳制备工艺参数。

#### 3.3 横、纵向拓宽碳纤维的研究

结合碳纤维的应用现状,在木质素基碳纤维的基础上,重点开发木质素与其他材料复合而成的木质素基复合碳纤维。如与PET单体的复合,克服由于木质素的难石墨化特性而限制木质素基碳纤维性能进一步提高的弱点,增强碳纤维拉伸强度等机械性能。同时,加强碳纤维的表面活化处理工艺研究,提高木质素基碳纤维的附加值。

#### 参 考 文 献

- [1] 钱伯章,朱建芳.碳纤维发展现状及市场分析[J].合成纤维,2007(7):10-14.
- [2] 李学明.碳纤维的发展及其应用[J].天津纺织工学院学报,1997,16(2):90-94.
- [3] 赵稼祥.世界碳纤维的需求[J].高科技纤维与应用,2005,30(2):7-10.
- [4] 张鹏.碳纤维的应用及市场[J].新材料产业,2001(7):27-29.
- [5] 吴长路.木质基碳纤维[J].玻璃钢/复合材料,2002(6):43-44.
- [6] 赵稼祥.碳纤维的现状与新进展[J].材料工程,1997(2):3-6.
- [7] 春胜利,黄榴红,李勇锋.碳纤维及其在复合材料方面的应用[J].玻璃钢,2005(2):5-14.
- [8] 沈曾民.新型碳纤维[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [9] 浦木康光,久保智史.木质素系の纖維状炭素材料[J].木材学会誌,2006,52(6):337-343.
- [10] TANG M M, BACON R. Carbonization of cellulose fibers-I low temperature pyrolysis[J]. Carbon, 1964, 2(3):211-220.

- [11] GILBERT R D, VENDITTI R A, ZHANG C S, et al. Melt spinning of thermotropic cellulose derivatives [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(2):418-423.
- [12] OTANI S, FUKUOKA Y, IGARASHI B, et al. Method for producing carbonized lignin fiber:US 3,461,082 [P]. 1969-08-12.
- [13] 王茂章,贺福.碳纤维的制造、性质及其应用[M].北京:科学出版社,1984.
- [14] 马晓军.木材苯酚液化物碳纤维化材料的制备及结构性表征[D].北京:北京林业大学,2007.
- [15] 白石信夫.木材のプラスチック化[J].木材学会誌,1986,32(10):755-762.
- [16] SUDO K, SHIMIZU K. A new carbon fiber from lignin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 44(1):127-134.
- [17] SUDO K, SHIMIZU K, NAKASHIMA N, et al. A new modification method of exploded lignin for the preparation of a carbon fiber precursor [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 48(8):1485-1491.
- [18] URAKI Y, KUBO S, NIGO N, et al. Preparation of carbon fibers from organosolv lignin obtained by aqueous acetic acid pulping [J]. Holzforschung, 1995, 49(4):343-350.
- [19] KUBO S, URAKI Y, SANNO Y. Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping [J]. Carbon, 1998, 36(7-8):1119-1124.
- [20] KUBO S, URAKI Y, SANNO Y. Catalytic graphitization of hardwood acetic acid lignin with nickel acetate [J]. Journal of Wood Science, 2003, 49(2):188-192.
- [21] KADLA J F, KUBO S, VENDITTI R A, et al. Lignin-based carbon fiber for composite fiber applications [J]. Carbon, 2002, 40(15):2913-2920.
- [22] KUBO S, KADLA J F. Lignin-based carbon fiber: Effect of synthetic polymer blending on fiber properties [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2005, 13(2):97-105.
- [23] URAKI Y, NAKATANI A, KUBO S, et al. Preparation of activated carbon fibers with large specific surface area from softwood acetic acid lignin [J]. Journal of Wood Science, 2001, 47(6):465-469.
- [24] DAVE V, PRASAD A, MARAND H, et al. Molecular organization of lignin during carbonization [J]. Polymer, 1993, 34(15):3144-3154.
- [25] 马晓军,赵广杰.木材苯酚碳纤维材料的研究[J].林产工业,2006,33(3):13-14.
- [26] 马晓军,赵广杰.木材苯酚液化产物制备碳纤维的初步探讨[J].林产化学与工业,2007,27(2):29-32.
- [27] 马晓军,赵广杰.木材苯酚液化物碳纤维原丝的力学性能[J].北京林业大学学报,2008,30(2):133-137.
- [28] 大卫 R 萨利姆.聚合物纤维结构的形成[M].高绪珊,吴大诚译.北京:化学工业出版社,2004.
- [29] 杨国华.碳素材料[M].北京:中国物资出版社,1999.
- [30] 贺福.碳纤维及其应用技术[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [31] 赵稼祥.世界高性能碳纤维的现状与发展[J].炭素技术,1994(1):27-30.
- [32] JONES J B, BARR J B, SMITH R E. Analysis of flaws in high-strength carbon fibers from mesophase pitch [J]. Journal of Materials Science, 1980, 15(10):2455-2465.

(责任编辑 李文军)