

纺丝法制备木质素基碳纤维的研究进展

李 辉^{1,2}, 顾 林^{2*}, 余海斌²

(1. 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 101408;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘要:目前全球制备碳纤维主要以聚丙烯腈(PAN)或沥青为原丝,但是这类碳纤维制备成本高,限制了其自动化工业领域的大规模应用。木质素由于具有较高的含碳量和碳化收率高,其可以作为前驱体来制备碳纤维。作为一种新型材料,木质素基碳纤维因其具有价格低廉、环保、原料丰富、可实现废弃资源再生利用等优点而备受关注。本文详细介绍了木质素的分类及结构特征,阐述了不同纺丝方法制备的碳纤维的力学性能,并对其未来发展进行展望。

关键词:木质素; 碳纤维; 前驱体; 纺丝

引言

碳纤维是一种以 PAN、沥青等为原丝,经过预氧化、碳化、石墨化制得的高强度、高模量的特种纤维^[1]。其复合材料可通过缠绕成型、模压快速成型、注射成型等手段制得,在航天航空、医疗以及体育用品等领域有着非常广阔的应用前景^[2]。80%的商业碳纤维由 PAN 制得^[3],PAN 原丝成本占碳纤维成本的 51%。碳纤维苛刻的制造工艺及其昂贵的原丝成本,限制了其自动化工业领域的大规模应用^[4]。

随着环境污染和化石资源短缺问题日益突出,生物质可再生资源走进了人们的视野。纤维素、木质素(lignin)、半纤维素是构成植物骨架的主要成分^[5],就总量而言,木质素是世界上第三丰富的有机物。我国农作物产生的秸秆约有 5~6 亿吨^[6],植物光合作用所固定的二氧化碳有很大一部分转化成木质素。到目前为止,木质素还没有得到大量、广泛的利用,反而严重污染环境。随着制浆技术以及木质素分离提纯技术的进步,木质素产品终将走进人们的生活^[7]。

碳纤维发展早期,最常用的前驱体是纤维素^[8],但碳化收率低,而木质素具有较高的碳含量,可以作为制备低成本碳纤维的前驱体^[9],从而引起了研究者的广泛关注。

1 木质素的分类和结构特征

就结构而言,木质素是自然界中唯一含有大量芳环的生物高分子化合物^[2]。木质素基本结构单元(见图 1)有三种类型:(1)紫丁香基丙烷单元;(2)愈创木基丙烷单元;(3)对羟基苯基丙烷单元^[10]。

木质素结构单元之间以随机方式连接,造成了其复杂的结构,至今未完全搞清楚^[11]。木质素的苯基丙烷结构单元可以用下式表示(见图 2)。一般认为木质素主要含碳、氢、氧及其它的微量元素。木质素结构中存在多种官能团,如甲氧基($-\text{OCH}_3$)、羟基($-\text{OH}$)、羰基($-\text{CO}$)等,所以能发生多种化学反应。木质素的侧链结构直接关系到木质素的化学反应性,可分为 α -乙二醇侧链结构、丙三醇侧链结构、 α -醇羟基侧链结构、酯型结构等。

木质素是一种复杂的三维网状高分子化合物^[12]。由于不同植物的木质素结构不同^[13],而且木质素还具有不稳定性,当受到化学试剂、温度^[14]等影响都会发生化学变化,不同的提取方式获得的木质素结

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.08.007

收稿:2016-10-30;修回:2017-04-25;

* 通讯联系人:顾林,主要从事环境友好型高分子材料方面的研究。E-mail:gulin@nimte.ac.cn.



图 1 三种类型木质素基本单元结构
Figure 1 Monomer building blocks of lignin

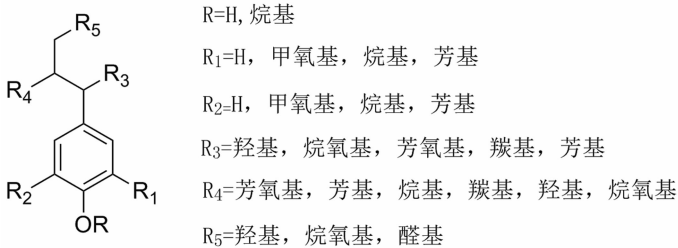


图 2 木质素的苯基丙烷结构单元
Figure 2 Phenylpropane unit of lignin

构也不同^[15],因此,这种结构模型所描述的仅是木质素分子被切出的可代表平均分子的一部分^[11]。

2 木质素基碳纤维的制备方法及其性能特征

到目前为止,制备木质素基碳纤维的主要工艺包括:干法纺丝、熔融纺丝、湿法纺丝、电纺丝和凝胶纺丝。下面将从这五个方面详细阐述各种纺丝技术的最新研究进展,并归纳这几种方法制备木质素基碳纤维的机械性能(见表 1)。

2.1 干法纺丝

1970 年,Mikawa 等^[16]在木质素磺酸盐碱溶液中添加聚乙烯醇(PVA)进行干法纺丝,使用超过 $30\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的牵引速率进行碳化,所得纤维直径为 $10\mu\text{m}\sim 16\mu\text{m}$,拉伸强度达到 $0.6\text{GPa}\sim 1.2\text{GPa}$ 。1973 年,Mansmann 等^[17]在木质素硫酸盐中加入少量聚环氧乙烷(PEO),在酸性条件下干法纺丝,分子量为 5000 的 PEO($0.3\%(\text{wt})\sim 0.5\%(\text{wt})$)足够影响木质素的纺丝性能。当作为增塑剂的 PEO 分子量降低,木质素浓度要提高到 $5\%(\text{wt})$ 时,才能达到相等的纺丝性能。2014 年,Zhang 和 Ogale^[18]通过酰化针叶硫酸盐木质素干法纺丝得到直径为 $7\mu\text{m}$ 的碳纤维,该纤维的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率分别为 $1.04\pm 0.10\text{GPa}$ 、 $52\pm 2\text{GPa}$ 、 $2.0\pm 0.2\%$ 。在干法纺丝过程中由于有机溶剂的扩散,纤维表面会产生狼牙棒状结构,增加了比表面积,提高了纤维和基质的相互作用力,使获得的碳纤维拉伸强度超过了大部分文献报道的木质素基碳纤维的拉伸强度。

2.2 湿法纺丝

2011 年,美国橡树岭国家实验室^[19]利用木质素与 PAN 共混,开发了湿法纺丝工艺,微缺陷随着木质素含量增加而增加。当木质素含量超过 35% 时,前驱体纺丝性能下降,后续通过提高 PAN 分子量的方法解决了这一问题。当木质素含量为 35% 时,所得纤维的拉伸强度为 1.68GPa ,拉伸模量为 201GPa 。2015 年,Xia 等^[20]利用丙烯酰氯酯化的木质素磺酸盐与丙烯腈自由基共聚,然后湿法纺丝制备出新型碳纤维前驱体,当直径达到 $12\mu\text{m}$ 时,拉伸强度达到 1.2GPa 。

干法和湿法纺丝制备的碳纤维原丝始终不能去除皮芯结构和打孔两大致命隐患,由此发展了其它纺丝技术。

2.3 熔融纺丝

熔融纺丝,由于不需要特殊溶剂,操作简单,已经成为制备木质素基碳纤维的主要工艺。2002 年,Kadla 等^[21]首次使用商业化碱木质素与聚环氧乙烷(PEO)共混,然后通过熔融纺丝得到拉伸强度为 0.5GPa,拉伸模量为 60GPa 的碳纤维。2005 年,美国橡树岭国家实验室报道称^[22],通过熔融纺丝,在 1200℃下碳化制得碳纤维,其拉伸强度达到 1GPa。2005 年,Kubo 和 Kadla^[8]首次使用商业化的阔叶硫酸盐木质素,分别与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯(PP)共混,然后在真空中热处理直接得到碳纤维。当加入 5%的 PET 时,碳纤维拉伸强度达到 0.7GPa,模量达到 94GPa。2011 年,Baker 等^[23]用有机溶剂纯化的阔叶碱木质素熔融纺丝制得碳纤维,其拉伸强度达到 0.51GPa,拉伸模量达到 28.6GPa。该研究发现,有机溶剂纯化的阔叶碱木质素展示出良好的纺丝性能。2013 年,Thunga 等^[24]通过用丁酸酯化的木质素与聚乳酸(PLA)共混,然后通过熔融纺丝制备碳纤维。酯化木质素提高了木质素与 PLA 的相容性。当酯化木质素含量达到 75%(wt)时,碳纤维性能最优。2015 年,Wang 等^[25]用木质素与 PLA 共混,通过熔融纺丝得到拉伸强度为 0.16GPa~0.26GPa、拉伸模量为 1.7GPa~11.6GPa 的碳纤维。PLA 的加入,提高了木质素/PLA 共混物的纺丝性能,提高了拉伸模量。2016 年,Wang 等^[26]将碳纳米管(CNTs)接枝到木质素上,提高了碳纳米管和木质素之间的粘附力,增加了木质素熔体的纺丝性能。当加入 0.5%碳纳米管接枝木质素,木质素基碳纤维的拉伸强度从 0.17GPa 提高到 0.29GPa。随着碳纳米管接枝木质素含量的增加,碳纤维的拉伸强度降低,这可能是因为功能化碳纳米化学连接断裂产生空隙。

2.4 电纺丝

电纺丝是不同于常规方法的纺丝技术,是基于高压静电场下导电流体产生高速喷射原理发展而来。由其制得的纤维直径一般在数十纳米到数微米之间,在拉伸强度、导电性、透气性、孔隙率等方面有了极大的提高。2013 年,Lai 等^[27]用碱木质素与 PVA 共混,采用电纺丝制备碳纳米纤维,木质素基碳纳米纤维展现出良好的超级电容器性能。例如,当 Lignin:PVA=70:30 时,纤维直径为 100nm,BET 比表面积达到 583m²·g⁻¹,在 6M KOH 溶液里,当电流强度为 400A·mg⁻¹时,比电容为 64F·g⁻¹,循环 6000 次以后,比电容只降低 10%。2014 年,Xu 等^[28]通过钨催化剂,将 CNTs 接枝到木质素基碳纤维表面。随着 CNTs 含量的增加,木质素基碳纤维的热稳定性、疏水性增强。纳米粒子钨的存在,有利于 CNTs 的增长,碳纤维的力学强度增加。2015 年,Ding 等^[29]通过丁酸酐与木质素发生酯化反应,与 PAN 共混,然后通过电纺丝制备碳纤维。与木质素与 PAN 直接共混制备的碳纤维相比,力学性能更高。2016 年,Youe 等^[30]将 PAN 自由基接枝到木质素上,然后通过电纺丝制备碳纤维。随着碳化温度的提高,碳含量从 70.5%提高到 97.1%,拉伸强度从 0.035GPa 提高到 0.089GPa,结晶尺寸从 13.2nm 提高到 19.1nm,电导率从 0 提高到 21.3S·m⁻¹。

表 1 不同方法制备得到的碳纤维的机械性能比较

Table 1 Tensile strength and modulus of lignin-based carbon fibers obtained from different processing methods				
前驱体	制备方法	拉伸强度(GPa)	拉伸模量(GPa)	参考文献
木质素磺酸盐/PVA	干法纺丝	0.6~1.2	—	16
硫酸盐木质素	干法纺丝	1.04	52	18
木质素/PAN	湿法纺丝	1.68	201	19
木质素磺酸盐	湿法纺丝	1.2	—	20
硫酸盐木质素/PET	熔融纺丝	0.7	94	8
有机溶剂纯化的碱木质素	熔融纺丝	0.51	28.6	23
碱木质素/PEO	熔融纺丝	0.5	60	21
木质素/CNTs	熔融纺丝	0.29	—	26
木质素/PLA	熔融纺丝	0.16~0.26	1.7~11.6	25
酯化木质素/PAN	电纺丝	0.09	—	30

2.5 凝胶纺丝

凝胶纺丝采用的浓度介于稀溶液和浓液之间的半稀溶液,只有这样冷却形成的凝胶丝条中才含有适量链缠结,使张力的传递能顺利进行,达到超倍拉伸的目的。2015 年,Liu 等^[31]分别对 PAN、PAN/lignin (70:30)、PAN/lignin/CNT (70:30:3) 进行凝胶纺丝,分别在 1000℃ 和 1100℃ 下进行碳化。得到的 PAN/lignin 基碳纤维的机械性能与 PAN 基碳纤维相当。2016 年,Liu 等^[32]首先使用 PAN 与针叶木质素共混,通过凝胶纺丝制备碳纤维,得到的碳纤维的力学性能与 PAN 基碳纤维性能相当,可能是由于木质素在 PAN 表面的抗增塑作用,即木质素的加入,降低了活化能,增加了环化、氧化、碳化反应的速率。

3 展望

木质素基碳纤维制备成本远低于 PAN 基碳纤维成本,所以其开发和应用前景十分广阔。但是受到木质素结构及性能的制约,要成为高性价比材料,尚有很多工作需要去做:(1)不同的制浆工艺,得到的木质素纯度、种类千差万别。如何提高木质素的热熔性,成为制约木质素基碳纤维产业化应用的首要问题;(2)木质素的提纯、改性及共混处理是提高木质素基碳纤维原丝的质量的关键因素;(3)摸索最优的预氧化和碳化工艺条件,是进一步提高木质素基碳纤维质量的关键所在。

参考文献:

- [1] Frank E, Steudle L M, Ingildeev D, Sporl J M, Buchmeiser M R. *Angew Chem Int Ed*, 2014,53 (21): 5262~5298.
- [2] Frank E, Hermanutz F, Buchmeiser M R. *Macromol Mater Eng*, 2012,297 (6): 493~501.
- [3] 王翔,蒋帅南,陈敏智,曹倚中,周晓燕. *林业工程学报*, 2016, (1): 83~87.
- [4] 芦长椿. *高科技纤维与应用*, 2016, (2): 14~18.
- [5] Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, Britovsek G, Cairney J, Eckert C A, Frederick W J, Hallett J P, Leak D J, Liotta C L, Mielenz J R, Murphy R, Templer R, Tschaplinski T. *Science*, 2006, 311 (5760): 484~489.
- [6] 马隆龙. *化学工业*, 2007, (8): 9~14.
- [7] Gosselink R, De J E, Guran B, Abächerli A. *Ind Crops Prod*, 2004,20 (2): 121~129.
- [8] Kubo S, Kadla J F. *J Polym Environ*, 2005,13 (2): 97~105.
- [9] Baker D A, Rials T G. *J Appl Polym Sci*, 2013,130 (2): 713~728.
- [10] Norgren M, Edlund H. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2014,19 (5): 409~416.
- [11] 蒋挺大,木质素,北京,化学工业出版社,2009,56~73.
- [12] Kubo S, Kadla J F. *Biomacromolecules*, 2005,6 (5): 2815~2821.
- [13] Uraki Y, Koda K. *J Wood Sci*, 2015,61 (5): 447~454.
- [14] Braun J L, Holtman K M, Kadla J F. *Carbon*, 2005,43 (2): 385~394.
- [15] Saito T, Perkins J H, Vautard F, Meyer H M, Messman J M, Tolnai B, Naskar A K. *Chemsuschem*, 2014,7 (1): 221~228.
- [16] Mikawa S. *Chem Econ Eng Rev*, 1970,2: 43~46.
- [17] Mansmann, Winter, Pampus. *USP 3723609*, 1973.
- [18] Zhang M, Ogale A A. *Carbon*, 2014,69: 626~629.
- [19] Bissett P J, Herriott C W. *US 20120003471 & WO 2012003070*, 2012.
- [20] Xia K Q, Ouyang Q, Chen Y S, Wang X F, Qian X, Wang L. *Acs Sus Chem Eng*, 2016,4 (1): 159~168.
- [21] Kadla J F, Kubo S, Venditti R A, Gilbert R D, Compere A L, Griffith W. *Carbon*, 2002,40 (15): 2913~2920.
- [22] Compere A L, Griffith W L, Leitten C F, Pickel J M. *ORNL*, 2005,118: 6~97.
- [23] Baker D A, Gallego N C, Baker F S. *J Appl Polym Sci*, 2012,124 (1): 227~234.
- [24] Thunga M, Chen K, Grewell D, Kessler M R. *Carbon*, 2014,68: 159~166.
- [25] Wang S C, Li Y, Xiang H X, Zhou Z, Chang T K, Zhu M F. *Compos Sci Technol*, 2015,119: 20~25.
- [26] Wang S C, Zhou Z, Xiang H X, Chen W, Yin E Q, Chang T K, Zhu M F. *Compos Sci Technol*, 2016,128: 116~122.
- [27] Lai C L, Zhou Z P, Zhang L F, Wang X X, Zhou Q X, Zhao Y, Wang Y C, Wu X F, Zhu Z T, Fong H. *J Power Sources*, 2014, 247: 134~141.
- [28] Xu X Z, Zhou J, Jiang L, Lubineau G, Payne S A, Gutschmidt D. *Carbon*, 2014,80: 91~102.

- [29] Ding R, Wu H C, Thunga M, Bowler N, Kessler M R. *Carbon*, 2016,100: 126~136.
- [30] Youe W J, Lee S M, Lee S S, Lee S H, Kim Y S. *Int J Biol Macromol*, 2016,82: 497~504.
- [31] Liu H C, Chien A T, Newcomb B A, Liu Y D, Kumar S. *Acs Sus Chem Eng*, 2015,3 (9): 1943~1954.
- [32] Liu H C, Chien A T, Newcomb B A, Davijani A B, Kumar S. *Carbon*, 2016,101: 382~389.

Recent Advances in Lignin-based Carbon Fibers Prepared by Spinning

LI Hui^{1,2}, GU Lin^{2*}, YU Hai-bin²

(1. *School of Chemistry And Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China;*

2. *Ningbo Institute of Materials Technology And Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*)

Abstract: At present, polyacrylonitrile and pitch are globally the most important starting materials for the preparation of carbon fibers. But due to high costs, these carbon fibers almost remain a product for use in high-end industrial applications. In the recent years, the interest in lignin as raw material for preparing carbon fibers is rapidly growing because of its low price, environmental friendly, abundant resources, wasting resource recycling. Besides, lignin has high carbon content and high carbon yield after carbonization. This review systematically summaries lignin-based carbon fibers prepared from different spinning methods and their mechanical properties. Finally, the future development of lignin-based carbon fibers is prospected.

Key words: Lignin; Carbon fibers; Precursor; Spinning