



木质素碳纤维研究进展

常宇飞, 王 宇*

(北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 由于不可再生石油资源的日益消耗, 生物质可再生资源的开发与利用成为全球的研究热点。木质素来源广泛, 属于可再生低成本资源, 并且含碳量高于 60%, 备受碳纤维研发工作者的广泛关注, 近年来在研究开发方面取得了许多突破。本文从归纳总结木质素纺丝前处理出发, 综述了纯木质素碳纤维、共混和接枝木质素碳纤维改性制备的发展历程、工艺性能比较和最新研究进展, 并对木质素碳纤维研究前景进行了展望。

关键词: 木质素; 碳纤维; 共混; 接枝

碳纤维是一种含碳量在 92% 以上, 具有乱层石墨结构的新材料, 由于其高强度、高模量、耐蠕变和质轻等特点, 在军事国防、建筑工程、体育娱乐和交通运输等领域得到了大量的应用^[1]。早在 1959 年, 近藤昭男就用聚丙烯腈纤维制造了碳纤维, 经过多年的发展, 聚丙烯腈基碳纤维(PAN-CF)的生产工艺日渐成熟^[2], 其市场占有率约 90%。然而, 由于石油资源日益枯竭, 碳纤维生产成本较高, 碳纤维的使用受到了限制, 如在 PAN-CF 生产制备过程中, 单单前躯体的价格就达到了总成本的 51%^[3]。开发和寻找可替代聚丙烯腈等石油基原料成为了一种必然的发展趋势。

当前科研工作者开发的多种生物质碳纤维中, 以木质素最为突出^[4]。木质素来源广泛、价格低廉, 仅造纸业每年提供的木质素就超过了 5000 万吨。这些木质素目前主要用于燃烧提供热量, 但是木质素热值仅为 27MJ/kg, 其效率往往不足中等馏出燃油的 1/4, 导致大量的木质素资源未能得到充分利用^[5], 如果将木质素用于低成本 PAN-CF 制备将会是个双赢的举措。随着木质素碳纤维研究成果逐渐积累, 人们对于木质素复杂结构了解的更加深入, 在高性能木质素碳纤维研究时, 更加注重对木质素原丝内部结构进行调控, 使得最终得到的碳纤维性能不断提高。目前主要的研究方向为以下三方面: 纯木质素碳纤维、共混木质素碳纤维和接枝改性木质素碳纤维。

1 纯木质素碳纤维

为使木质素具有较好的可纺性, 对木质素进行适当处理是不可缺少的一步。对纯木质素碳纤维的制备而言, 可以通过适当的降低木质素的物理与化学结构的复杂性, 而减小木质素分子量使木质素的玻璃化温度(T_g)大大降低, 提高了木质素的熔纺性, 但是会导致碳化进程十分缓慢。为了满足工业生产要求, 对木质素分子量的控制显得尤为重要, 本节主要介绍了制备纯木质素碳纤维用木质素的处理以及简单的分子量调控方法。

1.1 氢解法木质素碳纤维

天然木质素因其复杂结构可纺性能较差, 对木质素进行预处理不仅改善木质素的可纺性能, 对于原丝结构以及碳纤维性能同样会有较大的影响。Sudo 等^[6]通过蒸汽爆破法成功从白桦中提取木质素, 在

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.12.002

收稿: 2017-08-04; 修回: 2017-10-18;

基金项目: 国家科技部 863 计划课题(2015AA03A202), 中央高校基本科研业务费(ZY1609);

作者简介: 常宇飞(1996-)男, 吉林省四平人, 本科生, E-mail: 13121099895@163.com;

* 通讯联系人: 王宇, 讲师, 主要研究方向为聚丙烯腈基碳纤维。Tel: 010-64435913, E-mail: wangyu@mail.buct.edu.cn.

250℃下利用 Raney-Ni 催化进行氢解处理,并经有机溶剂抽提筛选,所得到的氢解木质素相对分子量为 950g/mol。熔融纺丝后将木质素原丝,在空气气氛进行预氧化和氮气环境中以 5℃/min 升温速率至 1000℃的碳化,制得的碳纤维直径为 $7.6 \pm 2.7 \mu\text{m}$,强度为 $660 \pm 230 \text{MPa}$,弹性模量为 $40.7 \pm 6.3 \text{GPa}$ 。

天然木质素经氢解后,木质素丙烷侧链上的羟基和羟甲基以及芳基醚键被清除,木质素形成了以亚甲基链接芳基结构,氢解木质素很大程度上降低了木质素结构复杂程度,使木质素具有了可纺性。但是这种方法能耗较高且产率较低,无法适用于工业生产。

1.2 酚解法木质素碳纤维

Sudo 等^[7]利用苯酚改性木质素,采用的预氧化和碳化过程与氢解法相同^[6],结果发现得到的碳纤维残碳率由之前的 15.7%~17.4%升至 40%,但是拉伸强度下降到 400MPa。酚解使木质素分子量分布变宽,最终纤维的强度有所下降。但是随着酚解的进行,木质素的分子量以及交联程度增加,导致了最终碳残留率的增加。

1.3 有机溶剂法木质素碳纤维

Uraki 等^[8]利用乙酸熔剂法制浆,乙酸与部分羟基发生酯化后,木质素乙酰基含量明显提高,降低了木质素升温熔融过程中因为脱水缩聚而引起的发泡现象^[9]。乙酰化后的木质素纺丝速度能够达到 400m/min,在氧气流下以 0.5℃/min 升温速率升温至 250℃进行预氧化,并在 1000℃氮气流下进行碳化,最终碳纤维直径 $14 \pm 1 \mu\text{m}$,拉伸强度 $355 \pm 53 \text{MPa}$,弹性模量 $39.1 \pm 13.3 \text{GPa}$ 。

Baker 等^[10]通过有机溶剂处理阔叶木木质素,得到了分子量分布均匀的木质素,有机溶剂处理能较为成功地除去木质素中的无机盐以及不溶杂质,并且在 128℃下就可以进行熔融纺丝,得到的木质素原丝表面没有明显缺陷。但是所得到的木质素分子量较低,预氧化升温速率至 0.05℃/min 时,纤维就会发生粘连,同时得到的碳纤维产品性能较差。

1.4 热解法木质素碳纤维

Qu 等^[11]热解红橡木(北美红栎)收集得到橡木热解油,通过水洗三次除去糖类化合物后,热解木质素从水相中析出。热解木质素继续用甲苯(wt:wt=1:1)进行三次洗涤后,离心除去其中残留的水分与甲苯,并加热到 90℃维持 15min 以除去全部挥发份。将 10~15g 纯化木质素加入到 200mL 上方加装锥形漏斗的烧杯中加热,漏斗颈部连接真空设备以除去加热过程中产生的挥发物。热解木质素在磁力搅拌下 105℃恒温油浴 3h,逐滴加入 0.5%(wt)的硫酸重新聚合得到了玻璃转化温度为 101℃的固体木质素,其平均分子量为 1267Da,经过熔融纺丝、预氧化和碳化过程,成功制备得到木质素碳纤维,纤维表面均匀无微孔缺陷,平均拉伸强度为 855MPa,模量为 85GPa。纤维强度最高可以达到 1014MPa,最高模量可达 122GPa。水和甲苯的洗涤除去了糖类杂质和分子量较低的低聚物,不仅使木质素分子量分布更加均一,且整体的含碳量有所增高。经酸催化聚合后的木质素热稳定性得以提高,但硫酸催化聚合过程选择性不高,聚合之后产物分子量分布再次变宽。

1.5 新型木质素碳纤维

Mangesh 等^[12]在香草兰种子中发现了一种新型木质素,这种木质素(PCFA)是由咖啡酸五环三醇单体组成并以苯并二氧六环键链接的线性结构,碳含量高达 88.07%。PCFA 不需要改性或添加其它聚合物就能纺丝制备碳纤维,与硫酸盐木质素制备的碳纤维相比较,PCFA 基碳纤维横向模量和轴向模量分别是硫酸盐木质素基碳纤维的 2.5 和 0.25 倍。通过拉曼光谱发现,PCFA 基碳纤维较硫酸盐木质素碳纤维具有更完整的石墨结构,并且 PCFA 的分子量分布要小于硫酸盐木质素。PCFA 碳纤维直径在 $10 \mu\text{m}$ 左右,拉伸强度 $15.51 \pm 0.78 \text{GPa}$,弹性模量 $34.52 \pm 7.61 \text{GPa}$ 。可以发现,木质素本身的结构对纤维性能有较大的影响,这与 Li 等^[13]研究结果相同,他们在报道中证实了高分子量、分子链的线性结构对木质素碳纤维强度与结晶性有很大的提升。

2 共混改性木质素碳纤维

在改性木质素碳纤维中共混的聚合物起到了增塑剂的作用,与调控木质素结构一样可以降低木质素共

混物的 T_g , 使木质素具有较好的可纺性, 但是木质素的结构没有得到根本上的改变, 在较多的共混木质素碳纤维研究中, 线性结构较好的阔叶硫酸盐木质素(HWKL)较针叶硫酸盐木质素(SWKL)具有更好的可纺性。在提高可纺性的同时, 共混聚合物对于木质素分子链择优取向具有一定的作用。聚合物与木质素的相容性差异会使碳纤维产生较大的影响, 一些无机共混物加入后还会使所制备的碳纤维拥有独特的性能。

2.1 与聚环氧乙烷(PEO)共混

Kadla 等^[14]以 PEO 为塑化剂, 与三种不同的木质素(Alcell®, HWKL, SWKT)共混进行熔融纺丝。因针叶硫酸盐木质素(SWKT)复杂的结构^[15], 共混后仍无法实现软化熔融。与阔叶硫酸盐木质素(HWKL)进行共混 PEO 加入量小于 5%(wt)时, 纺丝速度提高, 并且纤维强度与预氧化速率与未处理木质素大致相同。当 PEO 加入量超过 5%(wt)时, 纤维在碳化过程中会发生黏丝。纤维性能在 PEO 添加量为 3%(wt)时达到最佳。当增大 PEO 的分子量时, 拉伸强度提高了 10%, 弹性模量提高了 20%。Alcell® 木质素纤维在 PEO 加入量超过 25%时, 其熔融纺丝温度会提高, 最终碳纤维的残碳率在 45%左右, 拉伸强度为 400~500MPa, 弹性模量为 30~60GPa, 与经乙酸和苯酚处理木质素所得的碳纤维相比, 性能和强度均有所提高。Kubo 等^[16,17]在后续研究中认为 PEO 与木质素之间存在氢键作用, 然而针叶硫酸盐木质素(SWKL)因含有较多的联苯结构, 降低了 PEO 与木质素间的氢键作用。Imel 等^[18]认为, PEO 分子链间因氢键作用与木质素发生自组装, 使木质素能够在纺丝过程中拥有更好的取向。

2.2 与对苯二甲酸乙二醇酯(PET)共混

共混物与阔叶硫酸盐木质素的相容性不同, 将导致所得碳纤维在性能与形态上有很大的区别。Kadla 等^[19]通过将 PET 与木质素进行熔融共混后纺丝, 所得产品碳纤维直径约为 31~45 μm , 拉伸强度 669~703MPa, 弹性模量 84~94GPa, 分别是纯阔叶硫酸盐木质素碳纤维强度和模量的 1.16 和 1.54 倍。因为 PET 的熔融温度高达 270 $^{\circ}\text{C}$, 二者混合后的 T_g 较纯木质素得到了很大的提高。纯木质素预氧化时, 当升温速度高于 120 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 时, 将会导致黏丝, 但加入 PET 后, 在 300 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的预氧化升温速率下, 纤维仍能保持良好的形态, 可能是 PET 与木质素发生了结晶, 结晶结构保持了纤维在升温过程中的形态。但是随着 PET 含量的增加, 最终碳残留率将会下降, 即便如此, 在 PET 加入 25%(wt)时, 纤维的碳残留量仍然要高于 2005 年前所报到的沥青基碳纤维。

2.3 与聚丙烯(PP)、聚乙烯醇(PVA)共混

Kadla 等^[20]用 PP 与木质素进行共混, 在熔融过程中, PP 会与阔叶硫酸盐木质素之间发生相分离。在升温碳化过程中 PP 发生裂解气化, 使纤维存在大量空隙。经简单蒸汽活化后便可制得活性碳纤维。Kadla 等^[21]用 PVA 与木质素进行共混熔融纺丝, 虽然 PVA 本身结晶与木质素互溶性较差, 但是仍发现 PVA 与木质素之间存在较强的分子间作用力, 并且发现当木质素添加量提高时, PVA 的晶区含量会下降。低分子量 PVA 的加入起到增塑剂作用, 并降低熔融纺丝的温度, 但会造成碳纤维表面粗糙, 推测可能为升温过程低分子量 PVA 挥发所致。

2.4 与聚乳酸(PLA)共混

Wang 等^[22]通过 PLA 与 HWL 阔叶木质素共混熔融纺丝, 得到的碳纤维拉伸强度在 159.2~258.6MPa 之间, 拉伸模量在 1.7~11.6GPa 之间。当 PLA 加入量达到 20%(wt)以上时, 碳纤维将出现大量的微孔, 由于 PLA 的分子链在成纤过程会在纤维轴向取向, 并且由于木质素和 PLA 的氢键作用, 木质素分子链也将沿轴向发生取向, 当在木质素内加入 5%(wt)的 PLA 时, 对应碳纤维模量由 1.7GPa 提高到 7.5GPa, 当 PLA 加入到 20%(wt)时, 模量升至 11.6GPa。

2.5 与二异氰酸酯共混

Lü 等^[23]报道了一种将二异氰酸酯、木质素与溶剂共混制备原丝的方法, 以木质素与二异氰酸酯 NCO/OH 摩尔比为 1~2.5:1, 木质素最高质量分数可达到 60%, 在 50~80 $^{\circ}\text{C}$ 反应 20~60min, 再在 10~25 $^{\circ}\text{C}$ 下进行脱泡处理后制得纺丝液, 在共混过程中发生预凝胶化反应, 这不仅使木质素进行溶液纺丝成为了可能, 并且提高了木质素原丝的力学性能。最后, 纺丝液所制备的薄膜断裂伸长强度为 28.5MPa,

断裂伸长率为 0.8%。

2.6 与聚丙烯腈共混

Liu 等^[24]报道了以聚丙烯腈-碱木质素溶液进行熔融纺丝的方法制备碳纤维,在报道中首次找到了聚丙烯腈与木质素分子之间存在作用力的直接证据:木质素与聚丙烯腈分子链之间存在 N—O 键。并且还发现,木质素的加入,加速了原纤升温交联固化的速度,较聚丙烯腈纤维相比可以在较低温度下完成预氧化过程。

Li 等^[25]通过漆酶对木质素进行处理,得到了可溶于水和不溶于水的两种木质素,不溶于水的木质素具有较高的分子量,分子结构呈线性。在漆酶催化下,木质素内大量的羟基被催化发生氧化还原反应,部分醚键催化断裂,由于羟基含量大量减小,不溶于水的木质素与聚丙烯腈的相容性大大提高,将两者混合纺丝得到的原纤缺陷较小表面光滑,经预氧化碳化后碳纤维直径平均为 350nm,拉伸模量达到 21.8GPa 左右,性能要超过大多数商业碳纤维。

2.7 与无机物填料共混

Sevastyanova 等^[26]利用 Alcell® 木质素与蒙脱土混合,在熔融挤出过程中,蒙脱土在木质素中发生熔融插层。所有加入蒙脱土的木质素/蒙脱土共混物的 T_g 都会提高。木质素/蒙脱土共混物相对于 Alcell® 木质素拥有更低的挤出温度,提高了木质素/蒙脱土的可纺性。木质素/蒙脱土共混制备的原丝经过预氧化碳化得到的碳纤维较有机溶剂木质素碳纤维拥有更高的拉伸强度。

Liu 等^[27]以碱木质素/聚丙烯腈(wt:wt=30:70)或碱木质素/聚丙烯腈/碳纳米管(wt:wt:wt=30:70:3)共混,通过凝胶纺丝方法,再通过预氧化碳化处理,制备了表面均匀无明显缺陷的碳纤维,而聚丙烯腈/木质素溶液纺丝得到的碳纤维存在较多的微孔。碱木质素/聚丙烯腈共混凝胶法制备的原丝在 1100℃ 下碳化后制得的碳纤维直径 $11.0 \pm 1.1 \mu\text{m}$,拉伸强度 $1.72 \pm 0.2 \text{GPa}$,弹性模量 $230 \pm 7 \text{GPa}$,与溶胶纺丝法制备的聚丙烯腈基碳纤维强度与模量相似,但此共混物木质素添加量达到了 30%(wt)。在碳纳米管加入后,在 1100℃ 碳化条件下,制得的碳纤维直径 $8.8 \pm 0.3 \mu\text{m}$,拉伸强度 $1.40 \pm 0.2 \text{GPa}$,弹性模量 $200 \pm 7 \text{GPa}$ 。由于碳纳米管与木质素和聚丙烯腈之间相互作用力不强,碳纳米管/木质素/聚丙烯腈凝胶原丝内部存在空穴,最终导致碳纤维强度较低。但是,碳纳米管加入后,纤维的导电与导热性能有很大程度的提升,碳纳米管的直径、长度、缺陷和分散程度对碳纤维性能影响很大。

3 接枝改性木质素碳纤维

相较于熔融纺丝而言,湿法纺丝制备碳纤维是一种比较常见的纺丝方法,湿法纺丝的能耗要远远低于熔融纺丝。但是单纯共混木质素或是纯木质素湿法纺丝会在凝固浴中发生相分离,使大量的木质素在凝固浴中流失,木质素接枝共聚往往用于改善木质素的溶纺特性。也有报道通过接枝共聚兼共混的方式提高共混物在木质素中的相容性,从而提高了木质素碳纤维的性能。

3.1 聚丙烯腈接枝改性木质素碳纤维

Maradur^[28]将丙烯腈接枝在阔叶木质素上合成纺丝原料分为两个步骤,第一步合成丙烯腈的低聚物,第二步通过 H_2O_2 和 CaCl_2 的加入来活化木质素进行接枝。最终经过酸洗和水洗之后称重,产率为 67.2%。以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂,纺丝液固含量为 16%,经湿法纺丝得到直径 $15 \mu\text{m}$ 的原丝。首先,将原纤在空气气氛下,以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 105°C ,恒温 1h,除去水份,再在 280°C 的空气环境下恒温 1h,得到预氧纤维,最后将预氧纤维在氮气环境,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温到 800°C 进行碳化,升温处理过程中无黏丝现象出现。最后制得的碳纤维表面十分粗糙,平均拉伸强度为 2.41gf/den,拉伸模量为 22.92gf/den。木质素中含有大量的羟基结构,在自由基接枝聚合过程中可以视为自由基的捕捉剂,限制了聚合过程,实际上木质素接枝率较低。

Xia 等^[29]通过两步法首先将丙烯酰氯酯化接枝在磺酸盐木质素上引入反应活性位点,在此基础上以

AIBN 作为引发剂,将丙烯腈单体聚合连接在活性位点上,从 SEC 谱图上对比酯化的磺酸盐木质素与接枝后的木质素,可以很明显地发现,接枝后的木质素分子量分散性系数增大,但这并不利于纤维的性能,得到的共聚物大都是多臂星形结构。原丝预氧化过程以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的条件从室温升到 250°C ,并停留 1h,碳化过程以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从 250°C 升到 1400°C ,当控制碳纤维直径达到 $12\mu\text{m}$ 时,纤维的拉伸强度最高达到 1100MPa 。

3.2 碳纳米管接枝木质素碳纤维

碳纳米管与木质素或聚丙烯腈之间的界面粘附力限制了碳纳米管对纤维的加强作用^[30,31]。Wang 等^[32]将阔叶硫酸盐木质素接枝在碳纳米管上,再加入到木质素中进行熔融纺丝,接枝后的碳纳米管与木质素拥有很好的相容性,提高了木质素碳纳米管复合物的热稳定性,但是会影响碳纤维石墨结构的规整性。由于相容性的提高,接枝共混物与木质素的熔纺性能得到了很大的提高,木质素碳纤维因碳纳米管的取向使力学性能得到了很大的提高。当将 $0.5\%(\text{wt})$ 的木质素接枝碳纳米管加入后,木质素碳纤维拉伸强度从 171.2MPa 提高到了 289.3MPa 。

4 结语与展望

综上所述,纤维内部木质素分子的线性结构、分子量分布和分子内相互作用的强弱影响着纤维强度。高强度木质素碳纤维的研究,已经从简单的分子改性或是接枝共混转变到了针对木质素结构进行选择处理的方法上来,包括对木质素种类进行选择^[12]或是酶催化剪切木质素^[25]等。毫无疑问,对木质素复杂结构进行处理是提高木质素碳纤维强度的有效途径,开发更高效的木质素结构处理工艺将会是未来的一个研究热点。

目前研究较多的熔融纺丝工艺原料主要为有机溶剂木质素与阔叶树木质素,因其线性结构要远远好于针叶木质素和草类木质素,开发针叶木质素与草类木质素面临着巨大的困难。然而在 2015 年,Salmén 等^[33]发现在脱除挥发份后,传统硫酸盐蒸煮法提纯得到的针叶木质素具备熔融纺丝的能力,所得碳纤维直径 $65\pm 7\mu\text{m}$,拉伸强度 $465\pm 85\text{MPa}$,弹性模量 $32.3\pm 1.5\text{GPa}$ 。这说明了针叶木质素有制备碳纤维的潜力,未来在开发针叶木质素和草类木质素利用上可能有新的进展。

在研究较多的熔融纺丝方法中,人们希望得到较低且均一分子量的木质素以获得良好的可纺性能。但是,过低的分子量会使木质素的 T_g 较低,为了防止纤维发生黏丝,预氧化和碳化升温速率极其缓慢。目前 Yue 等^[34]在预氧化气氛中通入 HCl 气体,促进了木质素的脱水碳化过程,预氧化时间较普通预氧化过程快到 4 倍以上。并且碳纤维的性能较未进行 HCl 处理的木质素碳纤维相差甚微,但是纤维表面存在大量孔洞缺陷,如何缩短预氧化时间并保证或提高纤维性能也将成为未来的研究方向。

碳纤维原丝生产方法主要为聚丙烯腈湿法纺丝,针对于木质素碳纤维生产,纯木质素或者木质素与其它聚合物简单共混会在凝固浴中发生相分离^[35,36],所得纤维缺陷较多,不利于纤维的性能。目前的木质素湿纺纺丝主要将聚丙烯腈与木质素简单接枝,但是接枝得到的产物结构往往是多支链的,这不利于碳纤维的性能。所以制备木质素碳纤维纺丝原液时,开发高效线性木质素纺丝原液的合成方法可能成为一个新的研究课题。

参考文献:

- [1] 金立国. 合成纤维, 2009, 38(10):1~6.
- [2] 周兆懿. 中国纤检, 2014(3):126~128.
- [3] Baker D A, Rials T G. J Appl Polym Sci, 2013, 130(2):713~728.
- [4] Fang W, Yang S, Wang X L, Yuan T, Sun R C. Green Chem, 2017, 19:1794~1827.
- [5] Heiningen A V. J Pulp Pap Sci, 2007, 107(6):38~43.
- [6] Sudo K, Shimizu K. J Appl Polym Sci, 1992, 44(1):127~134.

- [7] Sudo K, Shimizu K, Nakashima N, Yokoyama A. J Appl Polym Sci, 1993, 48(8):1485~1491.
- [8] Uraki Y, Kubo S, Nigo N, Sano Y, Sasaya T. Holzforschung, 1995,49(4):343~350.
- [9] Kadla J F, Kubo S, Venditti R A, Gilbert R D, Compere A L, Griffith W. Carbon, 2002,40(15):2913~2920.
- [10] Baker D A, Gallego N C, Baker F S. J Appl Polym Sci, 2012, 124(1):227~234.
- [11] Qu W, Xue Y, Gao Y, Rover M, Bai X. Biomass Bioenergy, 2016, 95:19~26.
- [12] Nar M, Rizvi H R, Dixon R A, Chen F, Kovalcik A, D'Souza N. Carbon, 2016, 103:372~383.
- [13] Li Q, Serem W K, Dai W, Yue Y, Naik M T, Xie S X, Karki P, Liu L, Sue H J, Liang H, Zhou F J, Yuan J S. J Mater Chem A, 2017, 5:12740~12746.
- [14] Kubo S, Kadla J F. Macromolecules, 2004, 37(18):6904~6911.
- [15] Himmel M E, Tatsumoto K, Oh K K, Grohmann K, Johnson D K, Chum H L. ACS Symp Ser, 1989 (397):82~99.
- [16] Kubo S, Kadla J F. J Appl Polym Sci, 2010, 98(3):1437~1444.
- [17] Kadla J F, Kubo S. Macromolecules, 2003, 36(20):7803~7811.
- [18] Imel A E, Naskar A K, Dadmun M D. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(5):3200.
- [19] Kubo S, Kadla J F. J Polym Environ, 2005, 13(2): 97~105.
- [20] Kadla J F, Kubo S, Venditti R A, Gilbert R D. J Appl Polym Sci, 2010, 85(6):1353~1355.
- [21] Kubo S, Kadla J F. Biomacromolecules, 2003, 4(3):561~567.
- [22] Wang S, Li Y, Xiang H, Zhou Z, Chang T, Zhu M. Compos Sci Technol, 2015, 119:20~25.
- [23] Lü C, Jia Z, Zhou P, Liu Y, An F. CN, 105384896. 2016-05-09.
- [24] Liu H C, Chien A T, Newcomb B A, Davijani A A B, Kumar S. Carbon, 2016, 101:382~389.
- [25] Li Q, Xie S, Serem W K, Naik M T, Liu L, Yuan J S. Green Chem, 2017, 19:1628.
- [26] Sevastyanova O, Qin W, Kadla J F. J Appl Polym Sci, 2010, 117(5):2877~2881.
- [27] Liu H C, Chien A T, Newcomb B A, Liu Y, Kumar S. ACS Sustain Chem Eng, 2015, 3(9):1943~1954.
- [28] Maradur S P, Chang H K, Kim S Y, Kim B H, Kim W C, Yang K S. Synth Met, 2012, 162(5/6):453~459.
- [29] Xia K, Ouyang Q, Chen Y, Wang X, Qian X, Wang L. ACS Sustain Chem Eng, 2016, 4(1): 159~168.
- [30] Baker D A, Rials T G. J Appl Polym Sci, 2013, 130(2):713~728.
- [31] Teng N Y, Dallmeyer I, Kadla J F. J Wood Chem Technol, 2013, 33(4):299~316.
- [32] Wang S, Zhou Z, Xiang H, Chen W, Yin E, Chang T, Zhu M. Compos Sci Technol, 2016, 128:116~122.
- [33] Salmén L, Bergnor E, Olsson A M, Åkerström M, Uhlin A. Bioresources, 2015, 10(4):7544~7554.
- [34] Yue Z, Vakili A, Hosseinaei O, Harper D P. J Appl Polym Sci, 2017, 45507:1~9.
- [35] Oroumei A, Fox B, Naebe M. ACS Sustain Chem Eng, 2015, 3(4):758~769.
- [36] Jia Z, Lu C, Liu Y, Zhou P, Wang L. ACS Sustain Chem Eng, 2016, 4(5):2838~2842.

Review of Research Progress on Lignin-based Carbon Fibers

CHANG Yu-fei, WANG Yu*

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Due to the increasing consumption of non-renewable petroleum resources, the exploitation and utilization of biomass renewable resources has become a global research hotspot. Lignin has a wide range of sources. It belongs to renewable low-cost resources, and carbon content is higher than 60%. It has attracted much attention of carbon fiber research and development researchers. In recent years, many breakthroughs have been achieved in research and development. Starting from the generalization of the pretreatment of lignin spinning, the development progress, mechanic performance comparison and latest research progress were reviewed on the hotspots of the lignin based carbon fiber such as pure lignin based carbon fiber, blending and grafting of modified lignin carbon fiber, and the prospect of lignin carbon fiber research was also prospected.

Key words: Lignin; Carbon fiber; Blending; Graft