

文章编号: 1007-8827(2004)03-0172-07

炭黑填充 Lyocell 纤维的制备及其用于 碳纤维原丝的研究初探

张慧慧, 郭利伟, 邵惠丽, 胡学超

(东华大学材料学院 纤维材料国家重点实验室, 上海 200051)

摘 要: 为了提高 Lyocell 基碳纤维的得率及其力学性能, 制备了不同含量炭黑填充的 Lyocell 纤维用做碳纤维原丝。采用 X-衍射(WAXD)、热重分析(TGA)、扫描电镜(SEM)、强度仪等分析了试样的结构与性能。WAXD 表明炭黑填充的 Lyocell 纤维仍然具有纤维素 II 晶型的结构, 同时还保留了炭黑的特征衍射峰; TGA 表明该纤维热稳定性不变, 添加质量分数为 10 % 和 30 % 炭黑的 Lyocell 纤维在 1000 °C 时的碳得率可分别提高 4.4 % 和 17.1 %; SEM 显示该纤维表面光滑且截面为圆形, 符合优质碳纤维原丝的要求。炭黑填充的 Lyocell 基碳纤维的 WAXD 图谱与一般 Lyocell 基碳纤维图谱不同。选择质量分数为 10 % 的炭黑添加量制备出的 Lyocell 基碳纤维其强度和模量分别比未填充炭黑的 Lyocell 基碳纤维提高 22 % 和 42 %, 大样实验已制备出强度和模量分别为 0.8 GPa 和 70 GPa 的碳纤维。

关键词: 炭黑; Lyocell 纤维; 碳纤维; 原丝

中图分类号: TQ 342⁺.74 **文献标识码:** A

1 前言

纤维素纤维是制备碳纤维的三大原料之一。尽管它最早用于进行工业化生产碳纤维, 但由于其碳化得率低、成本高而限制了其应用领域, 目前在世界碳纤维生产中仅占很少的比例(质量分数约 1 % ~ 2 %)^[1]。虽然纤维素基碳纤维的强度指标不及聚丙烯腈基和沥青基碳纤维, 但其金属含量较后两者低, 断裂伸长也较大, 在航空、航天和军事上有着独特的地位^[2,3]。在过去的几十年中, 为了提高纤维素基碳纤维的炭化率, 提高其力学性能以及减少对环境的污染等问题, 科学家们进行了大量的工作。

目前, 用于生产纤维素基碳纤维的原丝主要是粘胶纤维^[4], 但粘胶纤维的生产存在着工艺长、能耗大、环境污染严重等缺点。近年来, 已有文章报道了 Lyocell 纤维用于碳纤维原丝^[5-8]。Lyocell 纤维生产工艺简单、无污染, 同传统的粘胶原丝相比, Lyocell 纤维具有圆的截面形态, 更均匀的皮芯结构, 高的取向和结晶等特点, 而且 Lyocell 纤维同粘胶纤维相比, 容易得到更细(< 1 旦)的纤维, 有利于碳纤维的生产。此外, Lyocell 纤维可以采用高分子量(DP > 1 000)的纤维素进行纺丝, 这是粘胶纤维不可

能做到的。由于纤维素基碳纤维的抗拉强度通常随原丝强度的提高而提高, 所以这也是 Lyocell 纤维作碳纤维原丝的优点^[7]。

由于纤维素基碳纤维得率比较低, 为了提高其碳得率以及探讨纤维素基碳纤维的力学性能能否进一步提高, 我们制备了炭黑填充的 Lyocell 纤维, 并将其用于碳纤维原丝。目前仅有德国图林根纺织与塑料研究所(TITK)研究了含碳的 Lyocell 纤维, 用于生产导电纤维。他们采用 TITK 的 Alceru 工艺, 在纤维素纤维中可以混入高达纤维素质量含量 200 % 的微细分散的导电物质, 而不至于干扰纤维的成形过程^[9]。而将炭黑填充的 Lyocell 用做碳纤维原丝还未见报道。张引枝等^[10,11]在纺制聚丙烯腈原丝时加入炭黑发现并未改变 PAN 的分子结构, 且对 PAN 的可纺性影响不大, 还可以明显提高最终的聚丙烯腈基活性炭纤维中的中孔含量。Vorbach 等^[9]研究认为在 Lyocell 纤维的加工工艺中, 异相粒子在纤维中造成的缺陷不会破坏可纺性及固化后纤维的紧密结构, 故可用于纺制微细的分散粒子填充的功能性纤维素纤维。因此纺制炭黑填充的 Lyocell 纤维是可行的。本文制备了不同含量炭黑填充的 Lyocell 纤维, 并对其作为碳纤维原丝作了初步的研究。

收稿日期 2004-06-14; 修回日期 2004-07-11

基金项目 国家自然科学基金(20074005)

通讯作者 邵惠丽, 教授, 博士生导师。E-mail: HLShao@dhu.edu.cn

作者简介 张慧慧(1977-), 女, 黑龙江人, 博士研究生, 主要从事纤维材料改性的研究。E-mail: zhh_1997@mail.dhu.edu.cn

2 实验

2.1 原料

N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO):质量分数为50%(BASF公司)

抗氧化剂:没食子酸正丙酯(分析纯,上海试剂二厂)

纤维素浆粕:聚合度(DP)为488, α -纤维素质量分数为98%(保定棉浆厂)

纳米级炭黑分散液:炭黑粒径小于10 nm,含固质量分数为0.4%(襄樊东一新技术发展有限公司)

2.2 实验设备

气压式单孔纺丝装置^[12],自制,喷丝板孔径0.145 mm。

2.3 纤维的纺制

2.3.1 炭黑填充 Lyocell 纤维的制备

将蒸馏至质量分数为74%的NMMO水溶液和适量的炭黑分散液搅拌3 h后,减压蒸馏至含有一分子水的 $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ /炭黑溶液,然后将粉碎的浆粕和 $\text{NMMO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ /炭黑溶液均匀混合,在100℃搅拌溶解3 h后,于90℃下抽真空脱泡12 h以上,制得的纺丝溶液用气压式单孔纺丝机在恒定压力下纺丝,纺丝原液温度为100℃,纺丝板孔径0.145 mm,纺丝细流经过5 cm的气隙后进入纯水凝固浴中凝固成形,再经过水洗卷绕后自然风干。

2.3.2 碳纤维的制备

Lyocell纤维原丝先用水和酸溶液洗涤后,再用催化剂浸渍一定时间,处理过的纤维分别在105℃,150℃,200℃和250℃处理20 min,再在 N_2 中600℃下低温炭化1.5 h,最后在1300℃下高温炭化1.5 h,最终得到碳纤维。

2.4 结构与性能测试

2.4.1 X-衍射测试

用日本理学D/MAX- γB 型X-光衍射仪进行测试,实验条件: ^{60}Co 靶,电压40 kV,电流40 mA,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$,扫描范围 $6^\circ \sim 40^\circ$ 。

2.4.2 热失重分析(TGA)

用德国Netzsch公司生产的STA429C型热分析仪进行TGA测试。实验条件:样品重量5 mg~8 mg,氮气气氛,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围 $50^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 。

2.4.3 力学性能测试

用XQ-1型单丝强力仪(中国纺织大学研制)测

定纤维的拉伸强度、模量和断裂伸长率。Lyocell原丝的纤维夹持长度为20 mm,拉伸速率 $8\text{ mm}/\text{min}$ 。碳纤维的测试采用纸框法,样品长度为10 mm,拉伸速率为 $1\text{ mm}/\text{min}$ 。每一种纤维样品重复测定20次,结果取平均值。

2.4.4 元素分析

用VAEIO EL III型元素分析仪(德国Elementar Analysensysteme Gob公司)测定制备的碳纤维的C、H、N的含量。

2.4.5 扫描电子显微镜(SEM)分析

用JSM-5600LV型扫描电子显微镜(JEOL日本电子株式会社)观察纤维的表面结构和截面结构。

3 结果与讨论

3.1 炭黑填充 Lyocell 纤维的结构与性能研究

3.1.1 炭黑填充 Lyocell 纤维的 X-衍射分析

图1为不同炭黑含量填充的Lyocell纤维的X衍射图。从图1可以看出,炭黑填充的Lyocell纤维在 11.8° 、 20.2° 和 21.8° 处分别出现(101)、 $(10\bar{1})$ 和(002)晶面的衍射峰,仍然具有纤维素II晶型的特征。从图2炭黑粉末衍射图中可以看出,炭黑在 21.8° 和 26.4° 处具有特征峰。所以随着炭黑含量的增加,炭黑填充的Lyocell纤维在 26.4° 处出现衍射峰,而且峰的强度逐渐增大。此外,由于炭黑在 21.8° 处具有特征峰,与纤维素的(002)晶面的特征峰重合,故随着炭黑含量的增加,纤维的 $(10\bar{1})$ 和(002)晶面原来叠加在一起的峰逐渐分开,而且(002)特征峰逐渐增大。这些都是由于炭黑的添加引起的,由此可以证明炭黑已经吸附到纤维素主体中,且未影响纤维素的结晶结构。

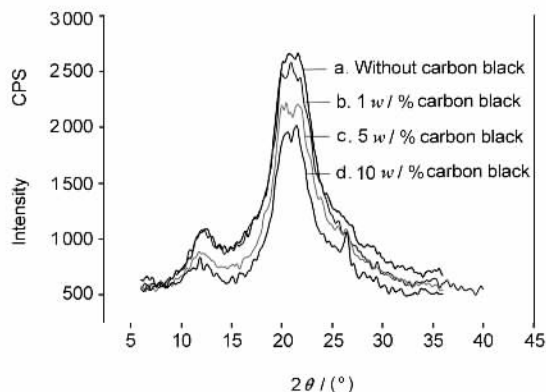


图1 炭黑填充 Lyocell 纤维的 X 衍射图

Fig.1 WAXD patterns of carbon black filled Lyocell fibers

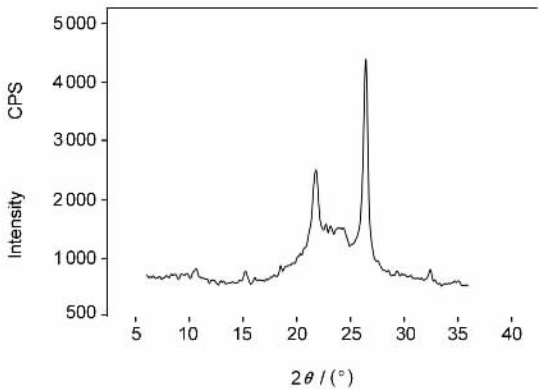


图 2 炭黑粉末的 X 衍射图

Fig.2 WAXD pattern of carbon black

3.1.2 炭黑填充 Lyocell 纤维的 TGA 分析

图 3 是填充质量分数为 10 %、30 % 炭黑的 Lyocell 纤维和未填充炭黑的 Lyocell 纤维的热失重曲线。从图 3 可以看出,炭黑填充的 Lyocell 纤维和未填充的 Lyocell 纤维均在 270 ℃ 时开始分解,重量损失都主要发生在 270 ℃ ~ 360 ℃ 这个温度范围内,在温度达到 350 ℃ 以前,两者的 TGA 曲线重叠在一起,说明三种纤维具有相同的热性能。当温度继续升高,曲线开始显示出差异,炭黑填充的 Lyocell 纤维的重量损失明显比未填充的 Lyocell 纤维更小。当温度达到 1 000 ℃ 时,未填充的 Lyocell 纤维的剩余量为 17.39 %,填充了质量分数为 10 % 炭黑的 Lyocell 的剩余量为 21.78 %,而填充了质量分数为 30 % 炭黑的 Lyocell 的剩余量为 34.53 %。TGA 常

用来评价不同原丝用于生产炭纤维的碳得率,从以上结果可知在制备 Lyocell 过程中添加炭黑可以提高最终的炭纤维的得率。

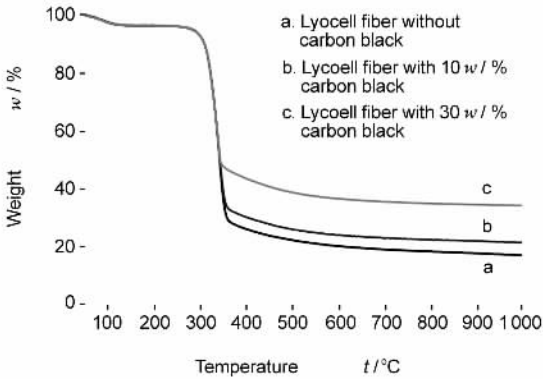


图 3 Lyocell 原丝的热失重(TGA)曲线

Fig.3 TGA curves of precursors

3.1.3 炭黑填充 Lyocell 纤维的力学性能分析

从表 1 可以看出,炭黑填充后的 Lyocell 纤维的断裂强度略有降低,不同含量的炭黑填充的 Lyocell 纤维的强度变化不大,填充后的 Lyocell 纤维断裂伸长提高,且添加量越多,伸长越大;而填充后的 Lyocell 纤维初始模量变化不大,只有当炭黑添加含量较大时,模量才有所降低。这是由于炭黑添加到纤维素/NMMO 溶液中起了类似增塑剂的作用。炭黑的加入能削弱纤维素分子间的作用力,使纤维的强度和模量降低,断裂伸长率增大。

表 1 炭黑填充的 Lyocell 纤维的力学性能

Table 1 Mechanical properties of carbon black filled Lyocell fibers

Mechanical properties	Lyocell fiber	1 w / % carbon black filled Lyocell fiber	5 w / % carbon black filled Lyocell fiber	10 w / % carbon black filled Lyocell fiber
Tenacity $\sigma/\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$	2.45	2.05	2.12	1.99
Initial modulus $E/\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$	26.1	25.8	26.1	20.2
Elongation at break $\varepsilon/\%$	8.9	9.2	9.9	11.2

Process parameters : Pressure, 0.4 MPa ; Gap, 5.0 cm ; Coagulation bath, H₂O ; Draw ratio, 1.9

3.1.4 炭黑填充 Lyocell 纤维的 SEM 分析

图 4 为填充质量分数为 10 % 炭黑的 Lyocell 纤维和未填充的 Lyocell 纤维的表面和截面电镜照片。从图 4 可见,填充了炭黑的 Lyocell 纤维同未填充炭黑的纤维一样表面都很光滑,只是填充了炭黑的纤维表面有一些炭黑的聚集体。从纤维的截面图上可以看到无论是否添加炭黑,纤维的截面都是圆形的。此外,还可以看到未添加炭黑的 Lyocell 纤维的截面有很多微孔,但炭黑填充的 Lyocell 纤维的截面比较

致密,几乎没有微孔。作为炭纤维的优质原丝要求截面圆、纤维细、强度高以及物理缺陷少等。由此可见,炭黑填充的 Lyocell 纤维完全符合作为炭纤维原丝的要求。

3.2 炭黑填充 Lyocell 纤维用做炭纤维原丝的研究

3.2.1 炭纤维的元素分析

表 2 列出了未填充炭黑的 Lyocell 纤维基炭纤维和填充了质量分数为 10 % 炭黑的 Lyocell 基炭纤维的化学成分。可以看出,采用相同的炭纤维制备

工艺,添加了质量分数为 10 % 炭黑的 Lyocell 纤维同未填充炭黑的 Lyocell 纤维一样,都可以制备出含

碳量高达 96 % 以上的碳纤维。

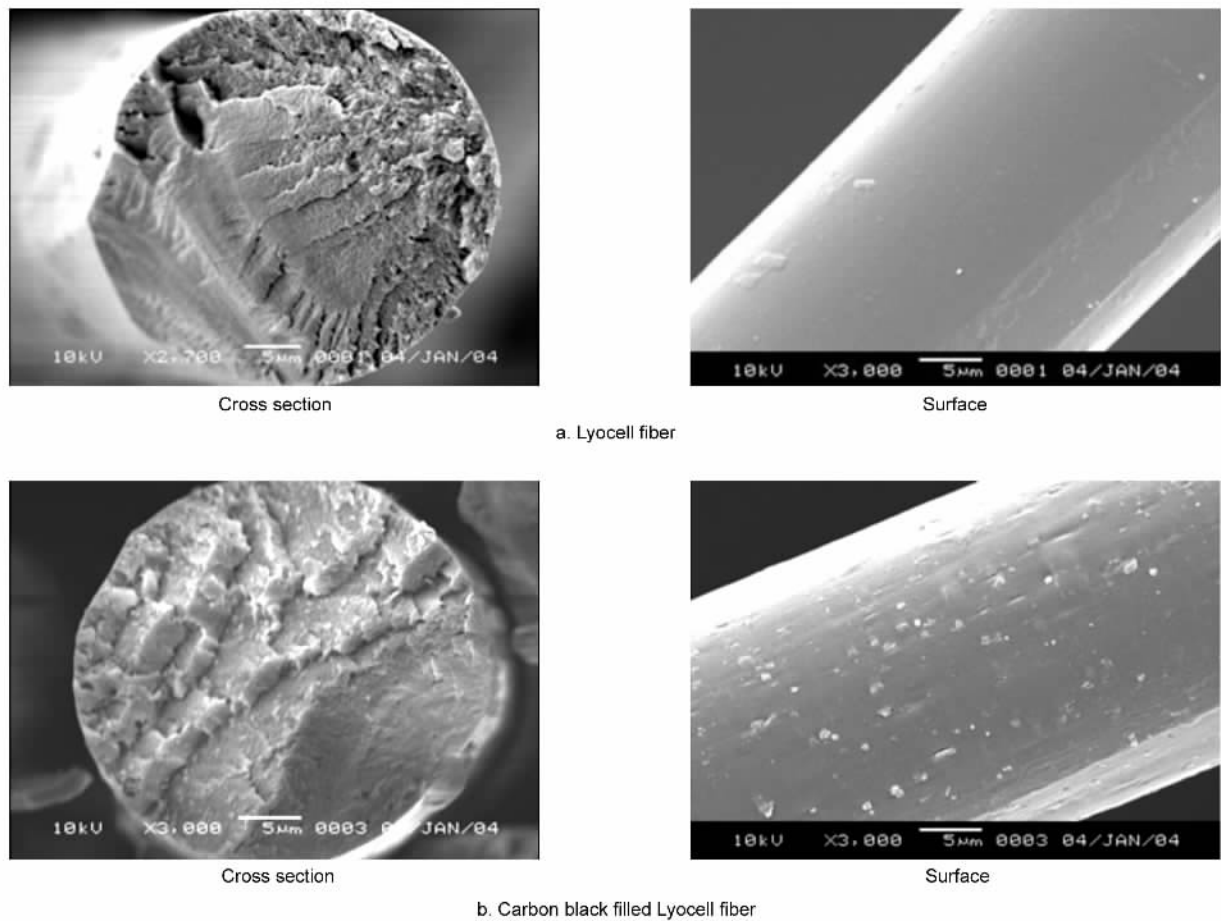


图 4 Lyocell 原丝的表面和截面电镜照片

Fig.4 SEM photographs of surfaces and cross-sections of precursors

表 2 碳纤维的元素分析表 (w/%)

Table 2 Elemental analysis of as-obtained carbon fibers (w/%)

Carbon fibers	C	H	N
Lyocell-based CF	96.45	0.187	1.278
10 w/% carbon black filled Lyocell-based CF	96.28	0.211	1.196

3.2.2 碳纤维的 X-衍射分析

图 5 为添加了质量分数为 10 % 炭黑的 Lyocell 基碳纤维和未添加炭黑的 Lyocell 基碳纤维的 X-衍射图。可以看出,两者的图谱有显著的不同。未添加炭黑的 Lyocell 基碳纤维只是在 22°附近出现了衍射峰,对应于碳纤维的(002)晶面。而添加了质量分数为 10 % 炭黑的碳纤维的衍射峰发生了偏移,主要的衍射峰出现在 24°附近,此外在 26.4°还出现了新的比较尖锐的衍射峰,与纯炭黑的 X-衍射图谱对比可以发现,26.4°处出现的峰应该是炭黑本身的特征

峰。但炭黑的加入使碳纤维的(002)晶面的峰发生偏移,而且还保留着炭黑的特征结构,说明炭黑添加后的 Lyocell 基碳纤维在物理结构方面发生了变化,具体的分析尚在进行中。

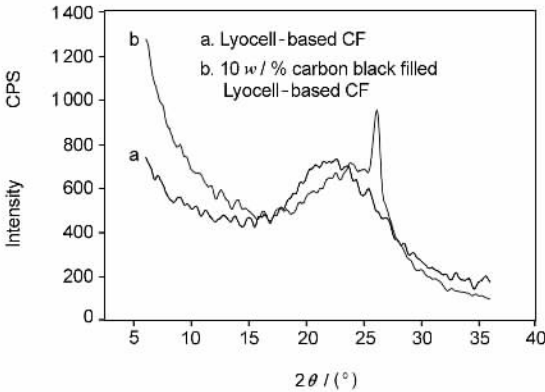


图 5 两种碳纤维的 X-衍射图

Fig.5 WAXD patterns of carbon fibers

3.2.3 炭纤维的力学性能

将添加了不同炭黑含量的 Lyocell 纤维制备成炭纤维后,其力学性能列于表 3 中。从表中可以看出,除了低浓度的炭黑填充外(质量分数为 1 %),较高浓度炭黑填充的 Lyocell 基炭纤维的力学性能均比未填充 Lyocell 基炭纤维要好,其中添加质量分数

为 10 % 炭黑制备出的 Lyocell 基炭纤维其强度和模量分别比未填充炭黑的 Lyocell 基炭纤维提高 22 % 和 42 %。这说明我们使用炭黑填充的 Lyocell 纤维作为原丝有可能制备出比一般 Lyocell 基炭纤维性能更好的炭纤维。

表 3 炭纤维的力学性能
Table 3 Mechanical properties of carbon fibers

Mechanical properties	Lyocell-based CF	1 w/% carbon black filled Lyocell-based CF	5 w/% carbon black filled Lyocell-based CF	10 w/% carbon black filled Lyocell-based CF
Tenacity σ /GPa	0.22	0.16	0.26	0.27
Modulus E /GPa	13.0	9.6	16.7	18.5

炭黑的添加能够提高最终的 Lyocell 基炭纤维的力学性能,其原因目前并不清楚。一种可能是由于炭黑填充的 Lyocell 基炭纤维的结构变化引起的。由图 5 可以看出,炭黑填充的 Lyocell 基炭纤维的 X-衍射图谱与普通的 Lyocell 基炭纤维不同,这可能是其力学性能得以提高的原因之一。还有另外一种可能就是如图 4 所示,未添加炭黑的 Lyocell 纤维的截面有一些微孔,而炭黑填充的 Lyocell 纤维的截面就比较致密,众所周知,原丝的结构形态,尤其是形态结构的均匀性,如微孔、微裂纹等,对炭纤维的性能有直接的影响^[13]。已有的研究表明,原丝内部的大量微孔在氧化和炭化过程中一直保留到其制得的炭纤维内,从而使炭纤维的强度降低^[14]。所以炭黑填充的 Lyocell 基炭纤维由于其原丝中的孔洞较少,故可以提高最终的炭纤维的力学性能。

表 3 所列炭纤维的各个力学性能指标均不高,这是由于我们使用的是单孔喷丝板,孔径较大,拉伸较小,以致纺制的 Lyocell 原丝较粗、力学性能较差,因而制得的炭纤维性能不佳。如果改变纺丝条件,使用多孔的较细的喷丝板并提高拉伸比,可以获得更好的、能与普通粘胶基炭纤维性能相当或更佳的炭黑填充 Lyocell 基炭纤维。目前我们已经制备出强度高于 5 cN/dtex 的填充质量分数为 10 % 炭黑的 Lyocell 纤维,用其作为原丝制备的炭纤维强度可以达到 0.8 GPa,模量为 70 GPa,这方面的工作尚在进一步的研究之中。

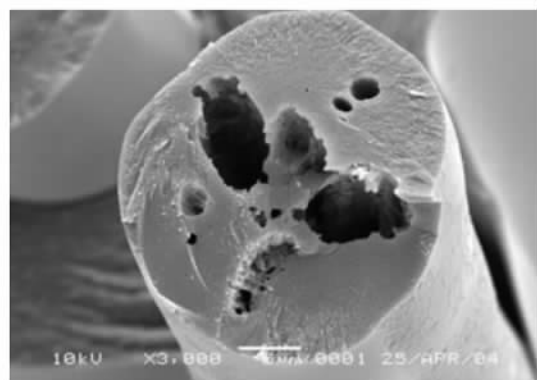
3.2.4 炭纤维的 SEM 分析

图 6 是炭纤维表面和截面的电镜照片。从截面可以看出,两种炭纤维中均有较大的孔洞,这可能是因为我们制备的炭纤维较粗引起的。岳中仁等^[15]曾研究了炭纤维直径对结构和性能的影响,他们发

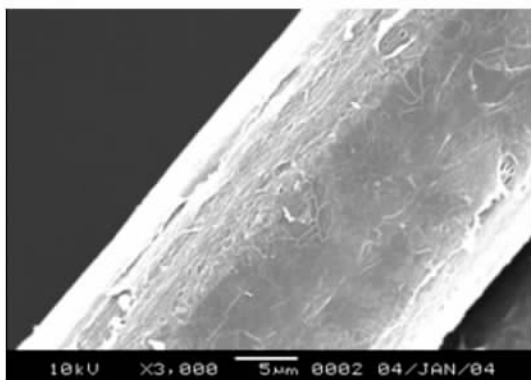
现大直径的炭纤维出现中空,可能的原因是粗旦原丝在预氧化时易形成较大的芯,而且芯的稳定化程度低。因此,炭化时芯部易熔融而形成中空。我们在制备出的较细的炭纤维中就没有发现孔洞也证明了这一点。另外从图 6 中可见加入炭黑的 Lyocell 基炭纤维中的孔洞明显比未加炭黑的炭纤维要小,一种原因可能是由于炭黑填充的 Lyocell 原丝比未添加炭黑的原丝结构致密,另一种可能则是由于炭黑填充的 Lyocell 纤维在制备炭纤维的过程中,炭黑均匀地分散于 Lyocell 纤维中,形成的纤维素/炭黑界面可成为炭化时体系产生气体的排出通道^[16],使在较低压力下易于排出。

4 结 论

- (1) 炭黑填充的 Lyocell 纤维仍然具有纤维素 II 晶型的结构,同时还保留了炭黑的特征衍射峰。
- (2) 炭黑填充的 Lyocell 纤维的断裂强度和初始模量略有降低,断裂伸长增大。
- (3) 炭黑填充的 Lyocell 纤维和未填充的 Lyocell 纤维具有相同的热稳定性,纤维在 1000 ℃ 时的剩余量表明炭黑填充的 Lyocell 纤维可以提高炭纤维的得率,更适合于用做炭纤维的原丝。
- (4) 填充了炭黑的 Lyocell 纤维同未填充炭黑的纤维一样表面都很光滑,只是填充了炭黑的纤维表面有一些炭黑的聚集体。无论是否添加炭黑,纤维的截面都是圆形的。因此炭黑填充的 Lyocell 纤维完全符合作为炭纤维原丝的要求。
- (5) 炭黑填充的 Lyocell 纤维基炭纤维的 X-衍射图谱与一般的炭纤维图谱不同,而且保留了炭黑的特征峰,说明其结构发生变化,具体的原因还在进一步分析之中。



Cross section

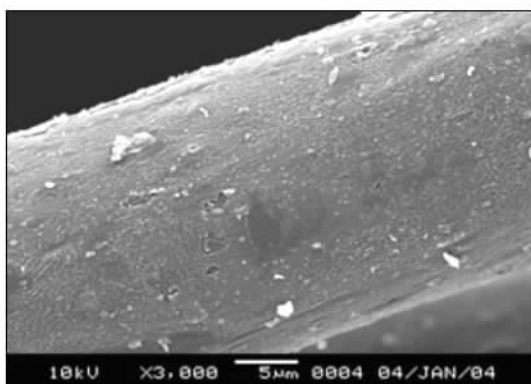


Surface

a. Lyocell-based CF



Cross section



Surface

b. Carbon black filled Lyocell-based CF

图6 碳纤维表面和截面电镜照片

Fig.6 SEM photographs of surfaces and cross-sections of carbon fibers

(6) 将炭黑填充的 Lyocell 纤维用于碳纤维原丝, 选择适当的炭黑添加量, 可以制备出比未填充炭黑的 Lyocell 基碳纤维性能更好的碳纤维。

(7) 尽管制备的碳纤维由于其直径较粗, 在截面中出现了较大的孔洞, 但炭黑填充的 Lyocell 基碳纤维中的孔洞明显比未加炭黑的碳纤维要小。将纺丝工艺改进后, 使原丝纺细可以制备出结构致密没有孔洞的碳纤维。目前我们已经制备出强度高于 5 cN/dtex 的填充质量分数为 10 % 炭黑的 Lyocell 纤维, 用其作为原丝制备的碳纤维强度可以达到 0.8 GPa, 模量为 70 GPa。这方面的工作我们仍在进一步的研究。

参考文献

- [1] Blumberg H, Hillermeier K, Scholten E. Carbon fiber status and development[J]. Chemical Fibers International, 2000, 50(2): 157-161.
- [2] 贺福, 赵建国, 王润娥. 粘胶基碳纤维[J]. 化工新型材料, 1999, 27(1): 3-10.

1999, 27(1): 3-10.

(HE Fu, ZHAO Jian-guo, WANG Run-e. Rayon carbon fiber[J]. New Chemical Materials, 1999, 27(1): 3-10.)

- [3] 夏春霞, 闫亚明, 贺福, 等. 粘胶基碳纤维技术经济问题浅析[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 61-65.
(XIA Chun-xia, YAN Ya-ming, HE Fu, et al. The techno-economic analysis of rayon-based CF production[J]. New Carbon Materials, 2001, 16(2): 61-65.)
- [4] Donnet J B, Bansal R C. Carbon Fibers (Second edition, revised and Expanded) [M]. New York: Marcell Dekker, 1992. 46-55.
- [5] Wu Q, Pan D. A new cellulose based carbon fiber from a Lyocell precursor[J]. Textile Res J, 2002, 72(5): 405-410.
- [6] Peng S, Shao H, Hu X. Lyocell fibers as the precursor of carbon fibers[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 90(7): 1941-1947.
- [7] 彭顺金, 邵惠丽, 胡学超. 新型碳纤维用原丝—高强高模 Lyocell 纤维纺丝工艺研究[J]. 合成纤维工业, 2002, 25(6): 21-24.
(PENG Shun-jin, SHAO Hui-li, HU Xue-chao. Study on the process of high strength high modulus Lyocell fiber — a novel precursor for carbon fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2002, 25(6): 21-24.)
- [8] 吴琪琳, 潘鼎. Lyocell 基碳纤维表面微结构的 STM 研究[J].

新型炭材料, 2003, 18(3): 209-213.

(WU Qi-lin, PAN Ding. Surface studies on Lyocell-based carbon fibers by scanning tunneling microscopy [J]. New Carbon Materials, 2003, 18(3): 209-213.)

[9] Vorbach D, Taeger E. Properties of carbon filled cellulose filaments [J]. Chemical Fibers International, 1998, 48: 120-122.

[10] 张引枝, 贺福, 王茂章, 等. 炭黑添加剂对 PAN 原丝性能的影响 [J]. 炭素技术, 1997(5): 5-8.

(ZHANG Yin-zhi, HE Fu, WANG Mao-zhang, *et al.* The effect of carbon black additives on the PAN fibers [J]. Carbon Techniques, 1997(5): 5-8.)

[11] 张引枝, 樊彦贞, 贺福, 等. 炭黑添加剂对活性炭纤维中孔率的影响 [J]. 炭素技术, 1997(6): 5-11.

(ZHANG Yin-zhi, FAN Yan-zhen, HE Fu, *et al.* The effect of carbon black additives in PAN precursor on the mesopores of resulting ACF [J]. Carbon Techniques, 1997(6): 5-11.)

[12] 王兆明, 邵惠丽, 胡学超, 等. 抗菌 Lyocell 纤维的研制 [J]. 东华大学学报(自然科学版), 2003, 29(1): 71-76.

(WANG Zhao-ming, SHAO Hui-li, HU Xue-chao, *et al.* A study on antibacterial Lyocell fibers [J]. Journal of DongHua University,

2003, 29(1): 71-76.)

[13] 王依民, 杨序纲, 陈惠芳. 粘胶基炭纤维原丝结构对碳丝性质的影响—原丝形态结构的影响 [J]. 中国纺织大学学报, 1996, 22(6): 32-37.

(WANG Yi-min, YANG Xu-gang, CHEN Hui-fang. The effect of rayon precursor structure on its carbon fiber properties — the effect of precursor morphology structure [J]. Journal of China Textile University, 1996, 22(6): 32-37.)

[14] 吴琪琳, 潘鼎. 粘胶基炭纤维孔洞形成过程的研究 [J]. 材料导报, 2001, 15(8): 62-63, 69.

(WU Qi-lin, PAN Ding. Studies of void formation in rayon-based carbon fibers [J]. Materials Review, 2001, 15(8): 62-63, 69.)

[15] 岳中仁, 李仍元, 王平华, 等. 碳纤维直径对结构和性能的影响 [J]. 合成纤维工业, 1991, 14(3): 29-32.

(YUE Zhong-ren, LI Reng-yuan, WANG Ping-hua, *et al.* Effect of fiber diameter on the structure and properties of carbon fiber [J]. China Synthetic Fiber Industry, 1991, 14(3): 29-32.)

[16] Kanno K, Yoon K E, Fernandez J J, *et al.* Effects of carbon black addition on the carbonization of mesophase pitch [J]. Carbon, 1994, 32(5): 801-807.

A preliminary study on the preparation of carbon black filled Lyocell fiber and its use as the precursor of carbon fibers

ZHANG Hui-hui, GUO Li-wei, SHAO Hui-li, HU Xue-chao

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Material Science and Engineering, Dong Hua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: Lyocell fibers filled with various amounts of carbon black were prepared and used as the precursors of carbon fibers to increase the yield and the mechanical properties of Lyocell-based carbon fibers. The structure and properties of these samples were investigated by WAXD, TGA, SEM and tensile strength. The WAXD results showed that carbon black filled Lyocell fibers still had a cellulose II crystal structure and retained the characteristic peak of carbon black at the same time. Moreover, the heat stabilities of these fibers had no obvious change from TGA curves. The carbon yields of Lyocell fibers filled with 10 % and 30 % carbon black at 1000 °C were increased by 4.4 % and 17.1 %, respectively. The SEM results showed that the surface and the cross-section of carbon black filled Lyocell fiber was smooth and round, consistent with the requirements of a carbon fiber precursor. WAXD patterns of the carbon fibers showed that the structure of carbon black filled Lyocell-based carbon fibers was different from that of general Lyocell-based carbon fibers. The tenacity and modulus of 10 % carbon black filled Lyocell-based carbon fiber were increased by 22 % and 42 %, respectively. At present, a carbon fiber with a tenacity of 0.8 GPa and modulus of 70 GPa has been obtained on a large-scale.

Keywords: Carbon black; Lyocell fiber; Carbon fiber; Precursor

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (20074005)

Corresponding author: SHAO Hui-li, Professor. E-mail: HLShao@dhu.edu.cn

Author introduction: ZHANG Hui-hui (1977-), female, Ph.D. Student, engaging in research on the modification of fiber materials.

E-mail: zhh_1997@mail.dhu.edu.cn