

DOI: 10.11929/j.swfu.201812054

引文格式: 李欣, 卢宇晗, 黄元波, 等. 木质素基碳纤维力学性能的研究进展 [J]. 西南林业大学学报 (自然科学), 2019, 39(3): 176-182.

木质素基碳纤维力学性能的研究进展

李欣 卢宇晗 黄元波 郑志锋 刘灿

(西南林业大学林业生物质资源高效利用技术国家地方联合工程研究中心; 西南地区林业生物质资源高效利用国家林业和草原局重点实验室; 西南林业大学, 云南昆明 650233)

摘要: 木质素基碳纤维不仅拓宽了工业木质素剩余物的应用领域, 而且降低了化工碳纤维的制造成本。为了更好的制备高力学性能木质素基碳纤维。对国内外木质素基碳纤维材料研究成果进行了归纳总结。对高力学性能碳纤维的形成机理、制备方法、微观结构进行分析和总结, 然后从影响碳纤维力学性能分子间成键种类、纤维聚集态、表面微孔、纤维直径等进行归纳, 以期今后高性能木质素基碳纤维制备和机理形成的研究提供参考。

关键词: 木质素基碳纤维; 最新进展; 发展历程; 力学性能; 制备工艺

中图分类号: S784

文献标志码: A

文章编号: 2095-1914(2019)03-0176-07

Research Progress on Mechanical Properties of Lignin-based Carbon Fibers

Li Xin, Lu Yuhan, Huang Yuanbo, Zheng Zhifeng, Liu Can

(National Joint Engineering Research Center for Highly-Efficient Utilization Technology of Forest Biomass Resources / Key Laboratory of National Forestry and Grassland Administration for Highly-Efficient Utilization of Forest Biomass Resources in the Southwest China, Southwest Forestry University, Kunming Yunnan 650233, China)

Abstract: Lignin-based carbon fibers not only broaden the application fields of industrial lignin residues, but also reduce the manufacturing cost of chemical carbon fibers. In order to better prepare lignin-based carbon fibers with high mechanical properties, the research results of lignin-based carbon fibers in China and other countries are summarized in this paper. The formation mechanism, preparation method and microstructure of high mechanical properties carbon fibers were analyzed and summarized. Then, the types of intermolecular bonding, aggregation, surface micropore and fiber diameter which affect the mechanical properties of carbon fibers are summarized. It can provide reference for the study of preparation and mechanism formation of high performance lignin-based carbon fibers.

Key words: lignin-based carbon fibers; latest progress; development process; mechanics property; preparation process

木质素基碳纤维是指以木质素为原料, 经过多步热处理后加工成为适宜的先驱体, 再经纺

丝、预氧化和炭化处理所得到的纤维材料^[1]。木质素基碳纤维的相关研究始于美国和日本等

收稿日期: 2018-12-23; 修回日期: 2019-01-01

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2017YFD0601003) 资助; 云南省农业基础联合专项青年项目 (2017FG001 (-072)) 资助。

第1作者: 李欣 (1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 生物基材料。Email: 450491250@qq.com。

通信作者: 刘灿 (1982—), 男, 博士, 讲师。研究方向: 生物基材料。Email: liucan_2003@163.com。

国,近年来我国也将木质素基碳纤维作为我国优先发展研究的高技术纤维材料^[2]。

最早在1967年,日本的大谷教授利用用于造纸的硫代木质素和木质素磺酸盐开发出木质素基碳纤维,但其强度较差。之后,Otani等^[3]利用碱木素通过熔融纺丝和干法纺丝制备出直径为20~30 μm、强度为785 MPa的碳纤维,其力学性能有所提升,但仍达不到应用强度需求。于是人们将研究方向逐步转向其原料提取工艺,以期得到突破。Sudo等^[4]使用2%的NaOH溶解蒸汽爆破法获得的桦木(*Betula* spp.)木素,最终成功制备出抗拉强度最高达到890 MPa的木素基碳纤维,但这种方法制得的碳纤维强度仍然较低,且能耗较高不利于实际应用和绿色生产。

产业化的碳纤维基础材料因其结构高度对称,故具有优良的力学性能。而木质素是一种存在于植物体中的无定型芳香性高聚物,其结构的随机性导致了碳纤维性能的不稳定性,因此纯木质素基碳纤维的研究进入了瓶颈期。于是部分学者转向以木材液化为主的方向进行探索。Pu等^[5]在没有利用任何催化剂的条件下对木材进行了苯酚液化处理得到苯酚木质素,并对比了蒸汽爆破法与苯酚液化法的优劣,发现后者在制备碳纤维方面更具备经济优势。瑞典Innvetia研究所和Swerea SICOMP公司首次利用100%纯木质素成功生产出碳纤维材料^[6]。为了提高木质素基碳纤维的性能,土耳其的学者们发现聚丙烯腈(PAN)和木质素具有良好的相互作用,并验证了聚丙烯腈与木质素的混合物作为碳纤维前驱体的可行性。

近年来由于生物碳纤维环保、可再生的前景,木质素基碳纤维研究的科研人员和科研院所急剧增加,木质素基碳纤维的力学性能也获得一定的优化和提高。但是大部分木质素基碳纤维力学特性均比化工类碳纤维低。部分研究人员在开发新型木质素基碳纤维的时候发现,碳纤维的弹性模量受制备过程中很多因素的影响,如键合方式、聚集态结构、微观形貌等。影响拉伸强度的主要因素也来自其内部结

构的复杂性和表面缺陷,其外观表现在纤维的微孔结构上。为了更好地探索高力学性能木质素基碳纤维合成制备机理,为了有针对性提高木质素基碳纤维的力学性能,找到结构与性能的构效关系,本研究对影响木质素碳纤维的力学性能因素进行了归纳和总结,为研究碳纤维力学性能的影响因素和高性能木质素碳纤维制备工艺提供指导,为研究高性能木质素基碳纤维形成的机理提供支持。

1 木质素基碳纤维的制备方法

木质素基碳纤维的制备流程较长,不同的加工工艺、制备方法均会对碳纤维性能和结构造成影响。如在预氧化高温炭化阶段,由于炭化温度的不同导致碳纤维产品中含碳量有较大区别,从而影响其力学性能。目前最常见的木质素基碳纤维的制备方法主要包括直接制备法、复合制备法和木材液化物合成树脂法等。

1.1 直接制备法

直接制备法即直接将木质素作为前驱体进行分离和提取,使用获得的木质素制备碳纤维。Olsson等^[7]以乙酸盐为溶剂,将木质素磺酸盐溶解并按照木质素磺酸盐与纤维素7:3的比例制作纺丝前驱体,以干喷湿法纺丝制备得到的前体纤维光滑、柔韧,其力学性能与商业纺织纤维相似;纤维原丝经炭化制成碳纤维,拉伸强度可达780 MPa,拉伸模量68 GPa,相关力学性能优异(表1)。Yang等^[8]利用有机溶剂来提取木质素,但由于木质素自身结构的复杂性,其分支间会形成牢固的三维网络支架^[9],因此很难溶于其他溶液,以此方法制得的碳纤维其性能较差,但降低了生产成本。此外,还有研究选用化学改性法使不溶的木质素变成可熔融纺丝的木质素,如日本开发的加氢法^[10],使用改性后的可熔融的木质素直接制备碳纤维。总的来说,直接制备法原料处理简便,但得到的木质素基碳纤维性能较差。

表1 不同共混物制备碳纤维的直径和力学性能

Table 1 The diameter and mechanical properties of carbon fibers prepared by different blends

前体纤维组成	直径/μm	伸长/%	抗拉强度/MPa	拉伸模量/GPa
软木硫酸盐木素:软木溶解浆	16±3.9	0.94±0.15	780±120	68±7.3
软木硫酸盐木素:软木溶解浆(混合)	16±3.9	0.94±0.15	780±120	68±7.3
软木硫酸盐木素:软木硫酸盐浆	12±1.0	2.20±0.30	610±70	29±2.7
软木硫酸盐木素:软木硫酸盐浆-二甲基亚砷	20±1.5	1.00±0.43	340±112	22±3.4

1.2 复合制备法

将木质素与其他高分子材料共混制备碳纤维，被称为复合碳纤维。此方法有利于木质素基碳纤维的制备，相较于直接制备能在一定程度提升纤维力学性能。Thunga 等^[11]研究发现，将木质素进行酸酯化改性再与聚乳酸（PLA）共混，对共混物进行熔融纺丝，经干燥、炭化等处理，能够制备出有较大比表面积与孔容的木质素基碳纤维，且当木质素与 PLA 质量比在 75 : 25 时力学性能最优。Thunga 等^[11]分析后可知，原纤维的力

学性能显著影响了碳纤维的力学性能，同时使用扫描电镜观察到改性木质素/PLA 共混纤维的均匀细纤维结构，观察了共混纤维的相行为（图 1）。Jin 等^[12]利用 PAN、L25/P75、L35/P65、L45/P55、L50/P50 等 5 种比例的木质素/聚丙烯腈（PAN）共混物，通过湿法纺丝得到拉伸强度和拉伸模量为 (1.2 ± 0.1) GPa 和 (130 ± 3) GPa 的碳纤维，运用 SEM 可以看出在木质素含量高达 50% 的情况下，可以获得无间隙的初生纤维（图 2）。

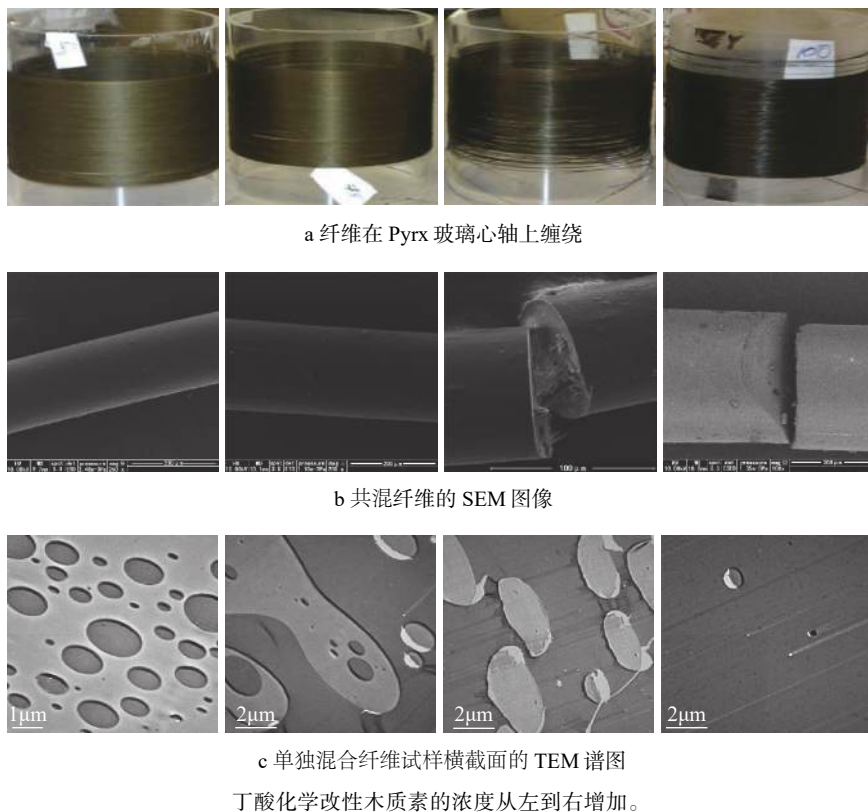


图 1 连续卷绕的丁酸化学改性木质素/PLA 共混纤维

Fig. 1 The blend fiber of lignin/PLA with chemical modification of butyric acid

通过高分子的共混制备，可以改进木质素天然的颗粒缺陷，使得木质素基纤维原丝更具有优秀的连续性，从而以改性后的前驱纤维制备的碳纤维性能也得到较大提升。该制备方法的优点为通过改变原丝的纤维结构，从而显著的提升了碳纤维的力学性能。但是缺点也较明显，需要使用化工类高分子助纺，提高了生产成本，降低了木质素的使用率。

1.3 木材液化物合成树脂法

除直接和间接利用木质素制备碳纤维前驱体以外，还可以将木材液化来制备生物基树脂。不

同的液化物成分制备的树脂区别较大，根据液化溶剂的不同可分为苯酚液化法和多元醇液化法等。苯酚液化不但可以获得木质素的类酚化合物，液化溶剂本身也可参与反应。而苯酚液化又根据催化剂的不同分为酸催化、碱催化以及无催化剂等工艺。卢宇晗等^[13]采用核桃（*Juglans regia*）壳为原料，在介孔固体酸催化剂的条件下，以苯酚为溶剂将其液化降解成为均小分子物质，然后通过与醛类合成高邻位热塑性酚醛树脂等大分子链物质，在纺丝成型后对原丝进行预处理，最后对其进行高温炭化制得成品，所得碳纤维拉伸强

度最大可达 738.67 MPa; 断裂伸长率为 0.46%。张建辉^[14]用苯酚和竹粉在浓硫酸的催化下制备竹材液化物, 取竹材苯酚液化物和设定量的合成剂进行纺丝, 将直径为 24 μm 的原丝、在升温速率 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的情况下、炭化温度选用 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 、恒温时间 80 min, 能够制备出平均拉伸强度为 982.60 MPa、

拉伸模量为 98.76 GPa、断裂伸长率为 4.98%、炭化得率为 55.68% 的碳纤维。以上研究可以看出, 木材液化法的优点较为显著, 主要在于能够大量减少化石原料的应用, 同时能够控制树脂分子量和分子量分布, 进而能够显著提升碳纤维力学性能。

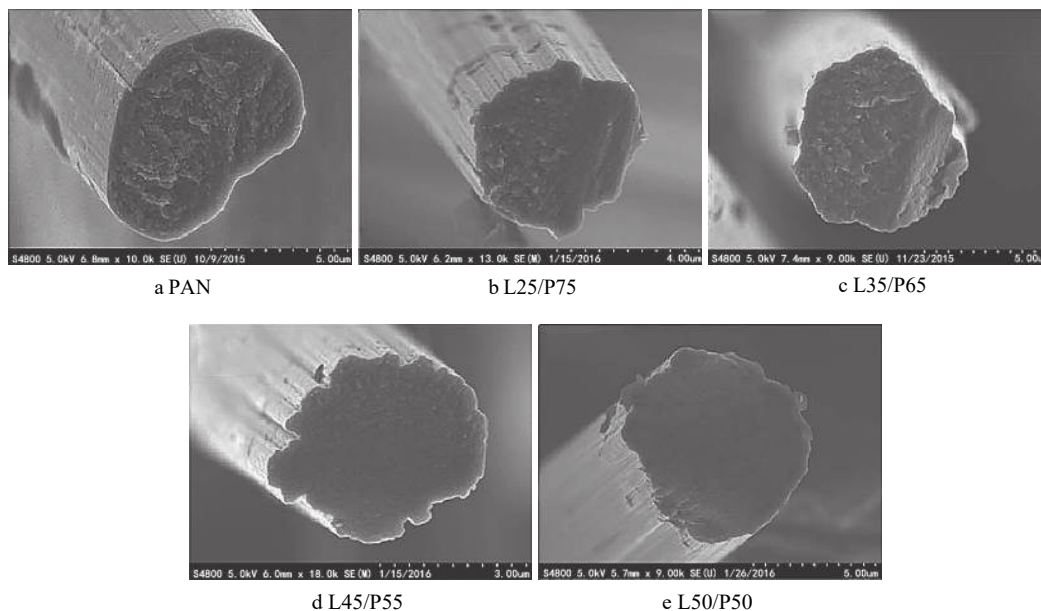


图2 PAN和L/P CFs的SEM图像^[12]

Fig. 2 The SEM image of PAN and L/P CFs

2 木质素基碳纤维的结构形态

2.1 键合方式

木质素基碳纤维的前驱体中含有大量的天然聚合物。木质素是由 3 种结构单元(愈创木基丙烷、紫丁香基丙烷和对羟基基丙烷)以非线形的随机连接方式组成^[15], 木质素的结构具有随机性, 所以使得不同的木质素单元之间有了多个链接的可能^[16]。

陈滨^[17]研究发现酚醛树脂的结构性能和后交联处理的交联程度可以决定酚醛纤维的性能, 且由于酚醛树脂中的酚羟基和亚甲基易氧化, 从而导致其耐热性能降低, 进而大幅度的限制了酚醛纤维的性能和应用领域。商俊博等^[18]在磷酸的催化下将杨木(*Populus spp.*)木粉与苯酚均匀搅拌, 制备前驱体, 实验发现随着水浴温度的上升, 亚甲基键的相对数量随着温度的上升而增多, 说明其内部分子交联加强; 在较高水浴温度下制备的初始纤维缺陷较少, 为碳纤维的制备奠定了良好的基础。郭慧^[19]为研究化学成分对碳纤维力学性能的影响, 选用了国产 PAN 基碳纤维和日本东丽

公司的 T300 碳纤维, 通过对 C1s 谱进行分峰拟合, 发现 -C-C-、-C-O-和 -O-C=O 3 种官能团, 均为 2 种碳纤维表面主要的化学官能团, 但 T300 表面 -C-C-含量要低于国产碳纤维, 而 -O-C=O 含量却高于国产碳纤维, 故可认为高性能碳纤维的表面化学成分以 -O-C=O 居多。而 Li 等^[20]发现当碳纤维的前驱体具有较高的分子量、较少的羟基团和较多的线性结构时, 有助于木质素基碳纤维的结晶和力学性能的提高。在制备碳纤维的过程中, 改变化学试剂的用量, 对碳纤维的力学性能也有较大的影响。

卢宇晗等^[21]发现以氢氧化锌催化核桃壳液化物, 采取两步甲醛法能够得到芳香族醚键与酚环直链混合结构的核桃壳生物基高邻位热塑性酚醛树脂, 其主要结构以亚甲基邻-邻(o-o)和邻-对(o-p)方式连接的酚环, 且芳香族醚键和以亚甲基连接的酚环直链结构的混合体; 该生物基高邻位热塑性酚醛树脂(酚醛摩尔比例为 1:0.8)经过实验发现其具有较佳的可纺性, 且纤维力学性能远胜常规的生物基热塑性酚醛树脂纺制的纤维(图3), 主要吸收峰归属如表2。总的来说, 聚

合物的键接形式和键接强度决定了其分子间的组合形态,故从纤维的一级结构观察纤维可以发现纤维的键合组成十分复杂,不同纤维的分子结合

有着很大的区别。如原子间的化学键以及结晶面的范德华力、氢键结合和延伸聚合物的分子链内扩散等均能对力学性能产生极大的影响。

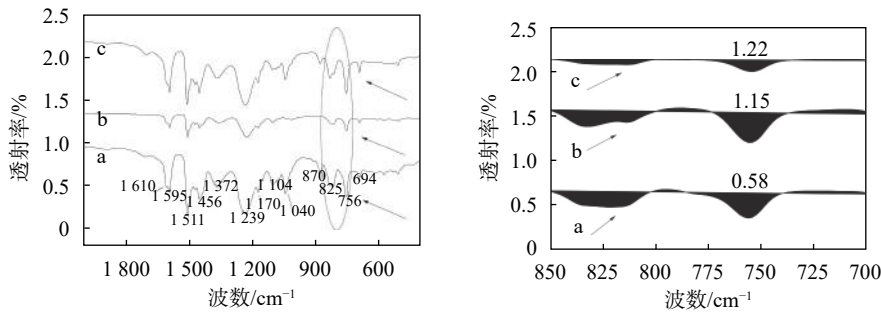


图 3 核桃壳生物基热塑性酚醛树脂的 FT-IR 图

Fig. 3 FT-IR of bio-based thermoplastic phenolic resin of walnut shell

表 2 核桃壳生物基热塑性酚醛树脂的红外吸收峰特征及其归属

Table 2 Infrared absorption peaks of bio-based thermoplastic phenolic resin of walnut shell

吸收峰/cm ⁻¹	吸收峰归属
1595	苯环C=C的伸缩振动
1454	苯环C=H的伸缩振动
1362	-OH的伸缩振动
1227	C-O的伸缩振动/O-H的弯曲振动
1101	C-O-C的伸缩振动
880	苯环的五取代
825	苯环的对位取代
756	苯环的邻位取代
670	苯环的单取代

2.2 聚集态结构

碳纤维的力学性能主要影响因素为碳结晶沿纤维轴取向的百分比^[10],即强度较高的碳纤维是碳结晶沿纤维轴取向形成的,高弹性模量的碳纤维则是由于沿纤维轴取向的个体为单个较长的碳结晶。然而木质素基碳纤维的碳晶体形成困难,沿纤维轴取向度较低,使其力学性能欠佳。木质素基碳纤维的拉伸强度一般保持在 780 MPa,拉伸模量 68 GPa^[7],与其他基质的碳纤维拉伸强度相比相差较大。

李伟伟等^[22]分析了碳纤维微观结构。结果表明,碳纤维的石墨微晶晶粒小,组成微晶的石墨片层间具有较大的距离,非共轭碳所构成的晶体缺陷在片层间和片层边缘均得到了保留,形成的多层次的微观结构和缺陷有更多的应力扩散和能

量存储及耗散路径,这种特性使得纤维拉伸应变和强度得到较好保持。刘杰等^[23]研究发现预处理阶段纤维热应力的降低,会导致纤维内部准晶区的取向度下降,纤维的环化反应活化能下降导致相对环化率逐渐增大,得出碳纤维拉伸强度以及拉伸模量与石墨晶体的堆叠厚度呈正相关,从而可知石墨晶体堆叠厚度有利于提高碳纤维的力学性能。将木质素基碳纤维与 PAN 基和沥青基碳纤维的结构进行对比,发现木质素基碳纤维的结晶度和取向度都很低,但是截面平坦度与通用级沥青基碳纤维相近^[10,24]。但 Li 等^[20]发现碳纤维的晶型规整度会随着木质素分子量的增加以及分子量分布指数(PDI)减少而增加,证明了大分子量的原料是制备高力学性能碳纤维的基础条件;长丝的初始模量和断裂强度主要决定因素在于大分子结构和高取向度的分子链,进而提高了断裂强度也使得分子链的排列更加整齐^[25]。

2.3 微观形貌

相对于以上影响木质素基碳纤维性能的因素来说,微观结构对纤维的力学性能的影响更为直观。纤维表面的微孔是微观缺陷主要影响因素之一,原料纯度、制备工艺均能形成影响碳纤维力学性能的微孔。原料不纯,木质素基纤维前驱体渗入杂质,而这些杂质与木质素纤维混合之后,并不能形成整体的结构,炭化沉积下来。炭化后导致木质素纤维表面形成微孔,结构受到破坏,导致碳纤维的强度受到影响。如 Qu 等^[26]在熔融纺丝之前对高灰分木质素进行甲醇分馏、乙酰化和热处理,减少了灰分杂质,从而制备出性能较优的纤维,木质素基碳纤维原丝制备的过程中产生的微孔缺陷,由于木质素基碳纤维的表面微孔

较其他基表面大得多,因此对强度的影响较大。Kubo等^[27]对软木木质素基碳纤维进行研究,表明在木质素纺丝过程中碳纤维截面上形成了微型孔,此微孔破坏了纤维的连续性结构,降低了碳纤维的力学性能。

碳纤维的直径是影响纤维力学性能的第二大微观缺陷。有研究表明^[28],碳纤维的纤维直径越大其力学性能越差。主要原因在于原丝在预氧化和炭化的过程中会出现一定程度的收缩,原丝的初始直径过大,在预氧化的过程中很容易出现内部与表面氧化不均匀的现象,再经炭化更会出现皮芯结构,由此纤维的力学性能会很差。通过验证发现,早期制备木质素基碳纤维过程中,直径一般保持在25~55 μm较优。李林等^[29]证明了皮芯结构是影响其拉伸强度的关键因素,该结构影响了碳纤维的径向结构均一化,从而导致碳纤维皮层和芯部的拉伸强度等具有明显的差异,使得总体力学性能下降。随着不断创新,现在制备得到的木质素基碳纤维的直径大幅度减小。实验中通过静电纺丝得到的木质素基碳纤维最小已经达到纳米级的超细直径结构^[30]。纺丝原液经过喷丝、预氧化、炭化等过程,由于直径较细,制备的纤维均一性较好。刘大鹏等^[31]选用湿法纺丝工艺制备得到了具有不同直径的3种木质素-丙烯腈(LS-AN)共聚物纤维,再对其进行热稳定化处理,研究了LS-AN共聚物纤维热稳定化过程中的直径尺寸效应。结果表明能够显著促进热稳定化反应进行的方式是减小纤维直径。这一方法有利于氧向内部扩散,从而促进氧化反应进行,进而得到均质的径向稳定化结构,其制备的碳纤维拉伸强度达到849 MPa,拉伸模量达146 GPa。当初生纤维的直径过大时,会造成固化、预氧化和炭化过程中力学性能逐步变差,最直接的原因在于直径过大致使纤维表面交联程度过高,而内部交联程度低。

3 结论

综上所述,木质素基碳纤维与产业化的丙烯腈、沥青基碳纤维相比总体性能上具有较大差距。但是研究木质素基碳纤维还是有一定的意义的,该方面的研究拓宽了地球第二大生物基材料应用范围。同时也可以降低石化碳纤维成本,拓展碳纤维应用领域。优秀的力学性能和低成本的制备才是木质素基碳纤维产业化的两个主要因素。但现阶段想要获得性能优秀的木质素基碳纤

维还有较长的路要走。

在制备方式的选择上,直接制备法原料处理简便,生产成本更低,但是由于原料中杂质较多,制得的木质素基碳纤维性能较差。复合制备方法通过改变原丝的纤维结构,从而显著的提升了碳纤维的力学性能。但是缺点也较明显,需要使用化工类高分子助纺,提高了生产成本,降低了木质素的使用率。液化物合成树脂法优点主要在于能够大量减少化石原料的应用,同时能够控制树脂分子量和分子量分布,进而能够显著提升碳纤维力学性能。但缺点是制备过程中步骤太多,制备方法繁琐且漫长,不利于产业化生产。

从木质素碳纤维材料的结构特点和力学性能的关系上可以看出,初始结构成键的牢固性是制备一个合格的碳纤维原丝的必要条件。原丝的成键牢固,炭化后可以获得较高的残碳率,同时也可以形成高键能化学键。同时原丝的取向性越高,分子链的排列更加整齐,有利于获得高力学性能的碳纤维。微孔结构少,有利于形成连续的纤维材料,因此微孔越少力学性能越好。同时直径过大会出现皮芯结构,造成纤维内外差异,影响碳纤维的径向结构均一化,使得碳纤维力学性能下降,因此合理的控制纤维的直径,也是制备优秀力学性能碳纤维的一个重要工艺。

[参 考 文 献]

- [1] Yin J, Zhao G. Progress in research and application of lignin based carbon fiber [J]. Wood industry journal, 2011, 25(1): 30-33.
- [2] Wang X, Jiang S, Chen M, et al. Research progress of wood based carbon fiber [J]. Journal of forestry engineering, 2016, 1(1): 83-87.
- [3] Otani S, Fukuoka Y, Igarashi B, et al. Method for producing carbonized lignin fiber: US3461082[P]. 1969.
- [4] Sudo K, Shimizu K. A new carbon fiber from lignin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 44(1): 127-134.
- [5] Pu S, Shiraishi N. Liquefaction of wood without a catalyst I. Time course of wood liquefaction with phenols and effects of wood/phenol ratios [J]. Journal of the Japan Wood Research Society, 1993, 39(4): 446-452.
- [6] 瑞典研发100%木质素基碳纤维复合材料产品 [J]. 高科技纤维与应用, 2015, 40(6): 69-70.
- [7] Olsson C, Sjöholm E, Reimann A. Carbon fibres from

- precursors produced by dry-jet wet-spinning of kraft lignin blended with kraft pulps [J]. *Holzforchung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 2017, 71(4): 275–283.
- [8] Yang L N, Wang D M, Zhou D, et al. Isolation and further structural characterization of lignins from the valonea of *Quercus variabilis* [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 97: 164–172.
- [9] Jiang C, He H, Yao X, et al. The aggregation structure regulation of lignin by chemical modification and its effect on the property of lignin/styrene-butadiene rubber composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 135(5): 45759.
- [10] 大谷朝南. 木质素基碳纤维 [J]. *国外化纤技术*, 2012, 41(3): 43–48.
- [11] Thunga M, Chen K, Grewell D, et al. Bio-renewable precursor fibers from lignin/poly lactide blends for conversion to carbon fibers [J]. *Carbon*, 2014, 68(2): 159–166.
- [12] Jin J, Ogale A A. Carbon fibers derived from wet-spinning of equi-component lignin/polyacrylonitrile blends [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 135(8): 45903.
- [13] 卢宇晗, 黄元波, 李欣, 等. 生物质基高邻位热塑性酚醛树脂作为树脂纤维前驱体的研究 [J]. *西北林学院学报*, 2018, 33(3): 192–197.
- [14] 张建辉. 竹材液化物碳纤维的制、结构与性能表征 [D]. 北京: 北京林业大学, 2011.
- [15] Lievonen M, Valle-Delgado J J, Mattinen M L, et al. Simple process for lignin nanoparticle preparation [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(5): 1416–1422.
- [16] 张建军, 罗勤慧. 木质素酶及其化学模拟的研究进展 [J]. *化学通报*, 2001, 64(8): 470–477.
- [17] 陈滨. 改性热塑性酚醛树脂的制备及其成纤性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2016.
- [18] 商俊博, 林剑, 赵广杰. 木素基初始纤维的制备及其前驱体性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2016, 44(5): 148–150.
- [19] 郭慧. 碳纤维表面能、表面粗糙度及化学组成的表征 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [20] Li Q, Serem W, Dai W, et al. Molecular Weight and Uniformity Define the Mechanical Performance of Lignin-based Carbon Fiber [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017(5): 12740–12746.
- [21] 卢宇晗, 黄元波, 杨晓琴, 等. 核桃壳液化物合成高邻位热塑性酚醛树脂 [J]. *材料导报*, 2018, 32(18): 3244–3248.
- [22] 李伟伟, 康宏亮, 徐坚, 等. 高强高模型碳纤维与高模型碳纤维微观结构分析 [J]. *高分子学报*, 2017(3): 380–388.
- [23] 刘杰, 禹化果, 薛岩, 等. 聚丙烯腈纤维热应力与碳纤维结构及性能的关联性 [J]. *复合材料学报*, 2014, 31(1): 66–72.
- [24] Gao G Z, Dallmeyer J I, Kadla J F. Synthesis of lignin nanofibers with ionic-responsive shells: water-expandable lignin-based nanofibrous mats [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(11): 3602–3610.
- [25] 张晨, 王学利, 黄莉茜, 等. 低速纺生物基聚己二酸戊二胺长丝的性能 [J]. *东华大学学报 (自然科学版)*, 2016, 42(2): 198–203.
- [26] Qu W, Liu J, Xue Y, et al. Potential of producing carbon fiber from biorefinery corn stover lignin with high ash content [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(4): 45736.
- [27] 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.
- [28] Spender J, Demers A L, Xie X F, et al. Method for production of polymer and carbon nanofibers from water-soluble polymer [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(7): 3857–3860.
- [29] 李林, 霍冀川, 秦钢. 碳纤维皮芯结构的表征方法 [J]. *化工新型材料*, 2017(4): 119–120.
- [30] Fang W, Yang S, Yuan T Q, et al. Effects of various surfactants on alkali lignin electrospinning ability and spun fibers [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(34): 9551–9559.
- [31] 刘大鹏, 欧阳琴, 江雪峰, 等. 木质素-丙烯腈共聚物纤维热稳定化过程中的直径尺寸效应 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017(11): 75–80.

(责任编辑 曹 龙)

