

The Study of Polyacrylonitrile Fiber Strand Oil

Dong Liu, Jiagui Sun, Liang Jin, Qiufei Chen, Huaizhou Pei

Zhongfushenyong Carbon Fiber Co., Ltd., Lianyungang
Email: liudong312500@163.com

Received: Dec. 6th, 2012; revised: Dec. 26th, 2012; accepted: Jan. 3rd, 2013

Abstract: In the production process of the carbon fiber, the finish oil has an important effect on improving the performance of the PAN precursor and carbon fiber. Thus, the study on the finish oil and oil technology is of great significance to the industrialized production of the PAN precursor and carbon fiber. In this research, in order to improve the quality of products, from oil technology, oil equipment, oil composition, the deficiencies in the current production process were discussed.

Keywords: PAN Precursor; Carbon Fiber; Finish Oil; Oil Technology

聚丙烯腈碳纤维原丝上油的研究分析

刘 栋, 孙加贵, 金 亮, 陈秋飞, 裴怀周

中复神鹰碳纤维有限责任公司, 连云港
Email: liudong312500@163.com

收稿日期: 2012年12月6日; 修回日期: 2012年12月26日; 录用日期: 2013年1月3日

摘 要: 在碳纤维生产过程中, 油剂对提高原丝、碳丝的性能有着重要影响, 因此研究分析油剂及上油工艺对聚丙烯腈原丝及碳纤维工业化生产具有重要意义。为了提高产品质量, 本文从上油工艺、上油设备、油剂成分等方面分析了现有生产工艺的不足。

关键词: 聚丙烯腈原丝; 碳纤维; 油剂; 上油工艺

1. 引言

碳纤维是一种新型无机纤维材料, 具有高强度、高模量、耐高温、耐疲劳等一系列优异性能^[1]。聚丙烯腈(PAN)基碳纤维是生产高性能碳纤维最有前途的前驱体^[2], 利用聚丙烯腈原丝为出发原料, 经过预氧化和碳化过程得到的碳纤维, 碳纤维综合性能最好^[3]。而在原丝的制造过程中, 油剂是生产高性能 PAN 原丝和碳纤维的重要辅剂, 通过油剂在丝束表面均匀成膜, 有效的防止单丝之间粘连和并丝, 并减少了丝束在生产过程中与辊筒的摩擦, 有效避免了纤维表面缺陷的产生。因此, 上油成为一个至关重要的环节^[4-6]。

2. 影响原丝上油质量的因素

2.1. 上油工艺

在工业化大生产中, 制定出一套合理的上油工艺能充分发挥油剂的作用。目前上油的方法主要有一道上油法和两道上油法。一道上油, 工艺比较简单, 即将油剂一次性赋予纤维。这就对油剂提出了很高的要求, 油剂油性的好坏、油剂的浓度及上油率的控制直接影响致密化热辊的表面的光滑度^[7], 并对后续预氧丝含油量、碳丝的强度造成影响。两道上油, 工序比一道复杂, 应用没有一道法普遍, 主要是两次赋予纤维油剂, 这两次上油分别针对干燥致密化过程和预氧化过程, 这就很好的避免了一道上油带来的不足, 但二道上油在控制上比较困难, 容易造成油剂成分在丝

束上的不均一分布^[8]。

针对以上两种方法,有人^[9]认为在一道上油过程中,油剂与 PAN 丝束内部存在着置换,准确控制进入油浴纤维的膨润度及油浴上油温度对上油起着重要作用。过高的膨润度,会使油剂分子进入丝束内部,在碳化过程中,容易产生应力集中现象,导致丝束结构不均匀,从而使碳丝拉伸强度下降。因此需要严格控制上油前丝束的膨润度。而随着温度的升高,丝束内的含油量随之增加。这主要是由于温度的升高,共聚物大分子热运动具有足够的能量,大分子链开始运动,分子间作用力降低,油剂分子较易进入纤维^[10]。但是过高的温度,容易造成油剂凝胶固化,油剂的油性下降。所以合理控制上油中的工艺参数对上油有着重要影响。

2.2. 上油设备

目前,恒温油剂槽是较普遍的上油装置。槽内设置多个小直径导向辊,使丝条与导辊充分接触,以确保丝束均匀上油;同时小直径导辊也起到一定的开纤的效果。在纤维离开油浴后以橡胶辊挤压丝束,以达到强化上油均匀的目的。为保证上油的质量及稳定,采用油剂循环使用,并不断补充新油,保证油浴槽内油剂的稳定。上油装置示意图,如图 1。

丝束的正常上油,设备的正常运行是关键。在该上油系统中,首先应控制油剂浴槽内的液位高度,要做到既要满足油剂浸泡丝束所需的高度,又要确保油剂不溢出流失。在各法兰、阀门、泵处应严防跑、冒、滴、漏带来的浪费。对于油浴中循环油剂管道出口、

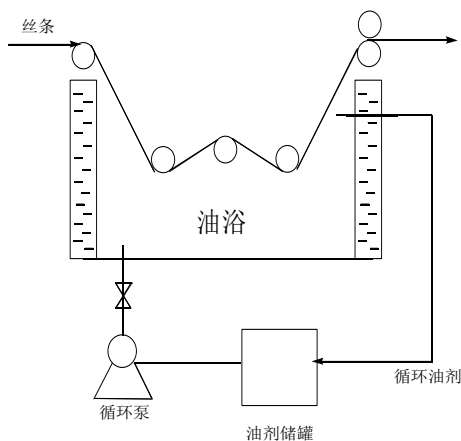


Figure 1. Oiling device schematic diagram
图 1. 上油装置示意图

入口,应设置过滤网以保证管道的畅通,避免出现油循环量不足所带来的油剂漫流和丝束上油的不稳定。有人^[11]设计了在油槽内设定一个卧式过滤网桶如图 2,具有很好的过滤毛丝的功能。

丝束在经过水洗或水牵后,会带入槽内一定的水份和热量。这就需要定时的补加新鲜油剂,以保证了油剂浓度的稳定性。补充新鲜油量的多少,应该根据对油剂中丝束的多少、油剂浓度的变化、油剂渗透性的强弱等不定因素进行跟踪、总结,从而稳定控制油浴浓度。为避免丝束带入的热量影响油剂的稳定性,我们可以在上油装置中加入冷凝管,以稳定油浴温度。油槽与油剂储槽之间应保证一定的循环量,以保证在槽内的油剂浓度均匀,并定时清理油渍,避免出现浓度、温度梯度,干扰丝束上油。

上油设备的控制除了需要理论与经验的结合,更需要操作人员细心、仔细、灵活、积极的工作态度,以确保原丝生产线的稳定。

2.3. 油剂成分

生产高性能 PAN 原丝的油剂是由改性硅油、乳化剂、集束剂、抗静电剂等按一定的比例调配而成。这样使油剂具备了以下性能:1) 能赋予纤维良好柔软性和抗静电性能^[12]; 2) 增强了纤维单丝之间的抱合力,减少了毛丝和断头; 3) 减少了纤维与热辊之间的摩擦,并提高了耐热性能^[13]。

目前,改性硅油基团主要有氨基、环氧基、聚醚链,分子式结构如图 3~5。

各改性硅油各有优点,氨基改性硅油能提高丝束

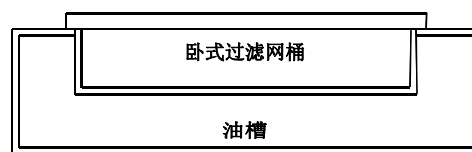


Figure 2. Horizontal screen drum design
图 2. 卧式过滤网桶设计图

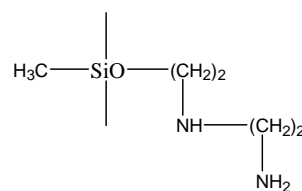


Figure 3. Amino modified silicone oil
图 3. 氨基改性硅油

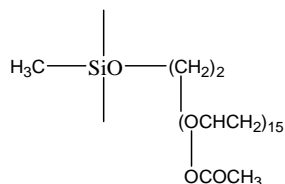


Figure 4. Polyether modified silicone oil
图 4. 聚醚改性硅油

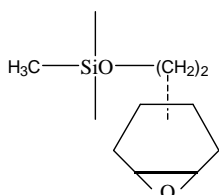


Figure 5. Epoxy modified silicone oil
图 5. 环氧改性硅油

亲水性和成膜性，环氧改性硅油可以提高丝束耐热性，聚醚改性硅油能够提高丝束的自乳化性^[14]。在生产中通过混合复配，以得到较好的上油效果。但是在生产中仍存在一些问题，在加热烘干辊上，改性硅油会产生交联，交联后由原先的液态油剂转变成半固态的胶状体系，使来起润滑保护作用的油剂反而变成了粘结剂，将单丝彼此粘连在一起，使辊子的粗糙度提高，烘干缠丝严重，使得生产过程顺利进行的难度加大。这就要求我们合理调配不同种改性油剂加入量，提高不同种油剂的兼容性。

油剂中乳化剂的使用，使油剂形成水包油的体系，加大了油剂颗粒的分散性，从而降低油剂表面张力，使油剂与丝束的接触角减少，使油剂在丝束表面的铺展成膜。由于聚丙烯腈由共价键结合形成，不能电离和传递电子，使丝束表面集聚电荷，散逸困难，从而产生了静电。抗静电剂以其自身基团特性，将疏水基吸附在纤维表面，亲水基趋向空气，形成一层亲水性膜，从而使其难以产生静电。同时亲水膜吸收空气中的水分形成水层，产生的静电易于传递到大气中去，起到抗静电的作用^[15]。

油剂的成份的复配，关系生产线的稳定，应该根据丝束的实际情况，灵活改变油剂成份，从而提高油剂的综合性能^[16,17]。

3. 发展与建议

与国外各碳纤维生产厂家相比，国内的碳纤维厂家仍然存在着碳纤维低强度、稳定性差等质量问题。针

对国外的技术封锁，我们更应该加强对碳纤维各生产环节的研究探索。油剂在生产中的重要性毋庸置疑，当前我们应选择较佳的上油工艺路线及配套的设备，形成专业的油剂调配研发团队，突破在油剂配方技术上的瓶颈，并制定一套合理的工艺生产参数、操作规程、调控方法及其后续的检测方法和相应指标。最终形成以工艺为核心，设备为基础、油剂为保证的精细化生产路线，以实现碳纤维产业的飞速发展。

4. 结语

优异的油剂配方，可以同时减少纤维的先天和后天的缺陷，因而能够显著地提高原丝与碳纤维的性能。合理的上油工艺，可靠上油设备，优质的油剂能使上油达到理想的效果，从而保证生产的稳定性和连续性。我国目前在上油方面研究甚少，与其他国家的差距还是很大。如能在油剂配方、上油工艺等方面取得大的突破，则可以有效地促进我国碳纤维产业的进步。

参考文献 (References)

- [1] L. P. Kobets, I. S. Deev. Carbon fibres: Structure and mechanical properties. Composites Science and Technology, 1998, 57(2): 1571-1580.
- [2] 陈厚. 高性能 PAN 原丝纺丝原液的制备及纤维成形机理研究[D]. 济南: 山东大学, 2004.
- [3] 张淑斌. 碳纤维用油剂的研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 38(7): 35-38.
- [4] 贺福. 高性能碳纤维原丝与油剂[J]. 高科技纤维与应用, 2004, 29(5): 1-5.
- [5] 张初坚, 何玉莲, 赵锡武. 超细旦腈纶油剂的研制[J]. 精细石油化工进展, 2003, 4(2): 32-34.
- [6] 张旺玺. 浅谈提高聚丙烯腈碳纤维性能的几种关键技术[J]. 合成技术及应用, 2002, 17(2): 19-22.
- [7] 刘之奎. 腈纶纺丝[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1981.
- [8] 郭建国, 朱诚身, 张连聪. 合成纤维纺丝油剂的研制进展[J]. 中原工学院学报, 2002, 13(增刊): 6-8.
- [9] S. Ranganathan. 腈纶的油剂科技[J]. 合成纤维, 2003, 32(1): 34-36.
- [10] 张喜强, 张庆怀, 王俊. 新型腈纶油剂 ASY-2 在聚丙烯腈及碳纤维上的应用[J]. 精细石油化工进展, 2001, 2(4): 28-29.
- [11] 李伯胜, 李炜, 王晴. 降低油剂单耗的方法[J]. 聚酯工业, 2008, 21(4): 47-50.
- [12] T. Masaki, T. Komatsubara, Y. Tanaka, et al. Finish for carbon fiber precursors. Patent US5783305, 1998.
- [13] A. K. Jahn. Finish for acrylic fiber. Patent US4072617, 1978.
- [14] 刘燕军, 周存, 姜虹. 二甲基硅油及其表面活性剂在化纤生产中的应用[J]. 合成纤维工业, 2002, 25(1): 40-42.
- [15] 金莹. 表面活性剂在化纤油剂中的应用[J]. 辽宁丝绸, 2006, 4: 10-11.
- [16] 俞玉芳. NaSCN 二步法腈纶含油率控制的探讨[J]. 金山油化, 2002, 21(4): 16-18.
- [17] 沙高圣. 油剂黏着性的测量[J]. 合成技术及应用, 2000, 15(2): 58-60.