

# 两种不同油剂制备的预氧化纤维及碳纤维的性能探究

王芬 谷丽 韩忠勤 时向利 邵佳 杨蒙蒙

中复神鹰碳纤维股份有限公司, 江苏 连云港 222000

**摘要:**为更好地突破高性能碳纤维制备技术壁垒,选择使用油剂 A 与油剂 B 的聚丙烯腈原丝,经预氧化及碳化工艺加工,制备碳纤维复丝。探究预氧化纤维的皮芯结构、密度、含氧量,以及碳纤维复丝拉伸强度,发现:2 种油剂制备的碳纤维复丝产品强度均满足 T800 碳纤维强度要求,且拉伸强度性能稳定。研究为进一步研发制备高性能碳纤维提供参考。

**关键词:**油剂;聚丙烯腈;预氧化纤维;碳纤维;皮芯结构;密度;含氧量;拉伸强度

中图分类号: TQ 342.743

文献标志码: A

文章编号: 1004-7093(2024)11-0037-05

## Study on the properties of pre-oxidized fibers and carbon fibers prepared with two different oils

Wang Fen, Gu Li, Han Zhongqin, Shi Xiangli, Shao Ji, Yang Mengmeng

Zhongfu Shenying Carbon Fiber Co., Ltd., Lianyungang 222000, Jiangsu, China

**Abstract:** In order to better break through the technical barriers of high performance carbon fibers preparation, carbon multifilaments were prepared by pre-oxidation and carbonization process using the polyacrylonitrile raw fibers with oil agent A and oil agent B. The skin-core structure, density and oxygen content of the pre-oxygenated fibers, as well as tensile strength of carbon multifilaments, were investigated. It was found that the strength of the carbon multifilaments products prepared with the two oils met the strength requirements of T800 carbon fibers, and the tensile strength was stable. The research provides references for further development and preparation of high-performance carbon fibers.

**Keywords:** oil; polyacrylonitrile; pre-oxygenated fiber; carbon fiber; skin-core structure; density; oxygen content; tensile strength

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维以丙烯腈单体为原料,经一系列化学反应和物理处理过程制得(图 1),

其碳含量超过 90%(质量分数),具有比强度和比模量高,耐腐蚀及密度低等优异特性,在航空航天、国

基金项目:江苏省重点研发计划专项资金(BE2021014)

收稿日期:2024-07-30

作者简介:王芬,女,1979 年生,工程师,主要从事聚丙烯腈基碳纤维的检测及管理工作,angf@zfsyef.com.cn

通信作者:谷丽,工程师,主要从事聚丙烯腈基碳纤维的检测研究工作,gabb120@163.com

防军事、汽车能源、建筑及风能等领域具有重要的应用价值,已引起广泛的关注<sup>[1]</sup>。

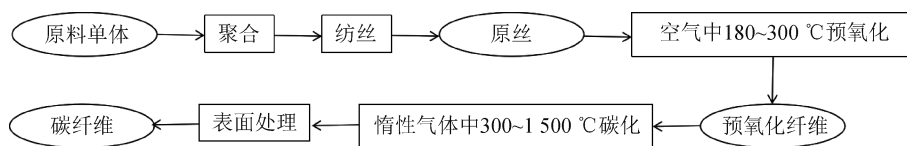


图1 聚丙烯腈基碳纤维制备工艺流程

Fig. 1 Preparation process flow of PAN-based carbon fibers

聚丙烯腈原丝质量对聚丙烯腈基碳纤维的品质和性能具有重要的影响。而原丝的生产离不开油剂。原丝表面与驱动装置摩擦后可能产生缺陷并积累静电,而适宜的油剂可在原丝预氧化过程中发挥保护作用<sup>[2]</sup>,如防止纤维之间黏连、并丝,减少因黏连造成的表面缺陷,提高最终碳纤维产品的拉伸性、耐热性、抱合性、平滑性、抗静电性和防损伤性等<sup>[3]</sup>。对于碳纤维的制备,纺丝油剂一般采用硅系油剂。上油工艺的重点在于油膜的均一性,不均匀的油膜会降低保护效果,而合理使用油剂是达成保护效果的关键<sup>[4-5]</sup>。潘铁林等<sup>[6]</sup>研究发现,油剂粒径对原丝的含油率有一定的影响,且不同油剂对碳纤维的力学性能也有一定的影响。国外对碳纤维专用油剂的配方和上油工艺高度保密。如今我国的碳纤维企业也已认知到油剂对高性能碳纤维的重要意义<sup>[7]</sup>。

本文使用同一生产线的聚丙烯腈原丝,分别经A和B 2种油剂上油、干燥、预氧化处理制得预氧化纤维后,再经碳化工艺制备碳纤维。通过皮芯结构、密度、含氧量等多种性能参数,探究2种油剂对最终碳纤维产品拉伸性能的影响,以期从油剂选用的角度为高性能碳纤维的制备提供技术参考。

## 1 试验部分

### 1.1 原料及试样的制备

(1) 聚丙烯腈原丝:规格为 AC55-12K,中复神鹰碳纤维股份有限公司生产。

(2) 油剂:2种,编号分别为A和B。

(3) 预氧化纤维的制备:分别包裹着油剂A和油剂B的碳纤维前驱体即聚丙烯腈原丝依次经编号为1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>的预氧化炉处理后,即得预氧化纤维,编号分别为OX<sub>1,A</sub>、OX<sub>1,B</sub>、OX<sub>2,A</sub>、OX<sub>2,B</sub>和OX<sub>3,A</sub>、OX<sub>3,B</sub>。3个预氧化炉内部温度不同。

(4) 碳纤维的制备:预氧化纤维经低温和高温碳化后,即得碳纤维复丝。

### 1.2 试验仪器

SDT-Q600型热重差热联用热分析仪(美国沃特世科技有限公司);MT990型半薄切片机(美国RMC公司);UMT203i型金相显微镜(重庆澳浦光电仪器有限公司);RR/DGA2型密度梯度仪(英国RAY-RAN公司);FlashSMART元素分析仪(赛默飞世尔科技公司);INSTRON 3365型万能材料试验机(英斯特朗公司)。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 油剂热分析

采用SDT-Q600型热重差热联用热分析仪,对油剂A和油剂B进行热重(TG)和差示扫描量热(DSC)分析。

#### 1.3.2 预氧化纤维的皮芯结构

先将分别使用了油剂A和油剂B制备的预氧化纤维分别浸入按 $m_{E-44\text{环氧树脂}}:m_{\text{三乙烯四胺}}:m_{\text{丙酮(溶剂)}}=10:1:12$ 的比例配制的树脂中,取出后用滤纸吸去多余的树脂胶液,烘干后切断,放入图2所示的模具中;然后按照 $m_{\text{环氧树脂}}:m_{\text{固化剂}}=2:1$ 的比例配制填充胶液,并用其浸没模具凹槽内的试样,固化后取出<sup>[8]</sup>;最后削制试样的一端,露出预氧化纤维的尖端,再在MT990型半薄切片机上切出厚度为1.5 μm的薄片,置于UMT203i型金相显微镜下,观察预氧化纤维横截面的皮芯结构。

#### 1.3.3 预氧化纤维的密度

取质量1~10 mg或长度1~2 cm的预氧化纤维制成适宜的形状,采用GB/T 30019—2013《碳纤维密度的测定》标准中的方法C——密度梯度柱法,利用RR/DGA2型密度梯度仪,测试分别使用油剂A和油剂B制备的预氧化纤维的密度<sup>[9]</sup>。

#### 1.3.4 预氧化纤维的含氧量

预氧化纤维置于120 °C烘箱中干燥30 min后,

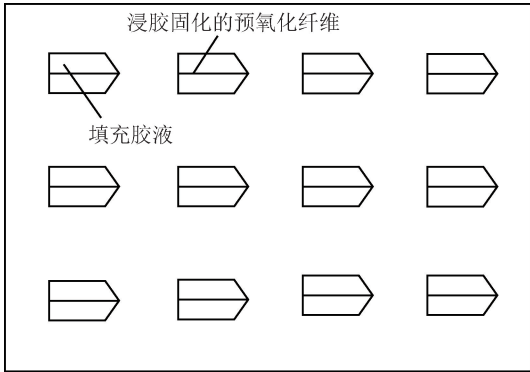


图 2 预氧化纤维在树脂中包埋  
Fig. 2 Pre-oxidized fibers embedding in resin

剪成约 2 mm 的小段,使用 FlashSMART 元素分析仪,在镀镍碳黑催化作用下测试分别使用油剂 A 和油剂 B 制备的预氧化纤维的含氧量。

### 1.3.5 碳纤维的拉伸强度

利用 INSTRON 3365 型万能材料试验机,依据 GB/T 3362—2017《碳纤维复丝拉伸性能试验方法》测试制备的碳纤维复丝的拉伸强度<sup>[10]</sup>。测试样长度 250 mm(两端各留出 50 mm 用于加强片固定),拉伸速率 10 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 油剂热分析

测得油剂 A 和油剂 B 的 TG/DSC 曲线如图 3 和图 4 所示。

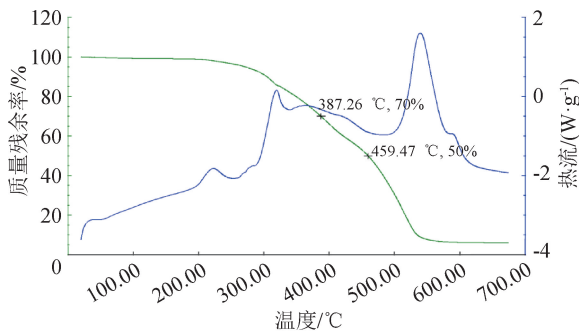


图 3 油剂 A 的 TG/DSC 曲线  
Fig. 3 TG/DSC curves of oil agent A

由图 3 和图 4 可知:当温度低于 380 °C 时,油剂 A 的 TG 曲线下降较为平缓,油剂 B 的 TG 曲线呈梯状;油剂 A 在 387.26 °C 时质量残余率为 70%、在 459.57 °C 时质量残余率为 50%,油剂 B 在

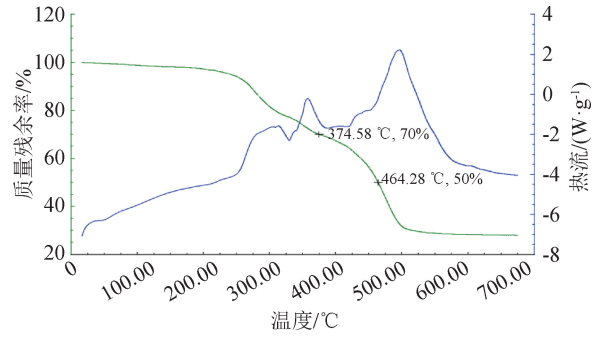


图 4 油剂 B 的 TG/DSC 曲线  
Fig. 4 TG/DSC curves of oil agent B

374.58 °C 时质量残余率为 70%、在 464.28 °C 时质量残余率为 50%。比较相同质量残余率对应的温度可知,油剂 B 对温度更为敏感。此外,质量残余率从 70% 降至 50%,油剂 A 需再升温约 72 °C,油剂 B 需再升温约 90 °C,说明脱除油剂 B 的时间略长、质量损失较油剂 A 的多,油剂 B 耐温性欠佳,用其制备的预氧化纤维的密度可能受后续低温碳化和高温碳化的影响,进而影响碳纤维的拉伸强度。

### 2.2 预氧化纤维的皮芯结构与密度

随着预氧化进程的推进,纤维芯部温度积聚,纤维内部环化加快,导致氧元素扩散受阻,纤维表面生成皮芯结构。而皮芯结构为脆性组织,这将导致纤维强度降低。本研究使用 UMT203i 型金相显微镜,结合透射光和偏振片的相互作用增强测试样的对比度,得到被测物体的形状、分布与结构。测得的预氧化纤维的皮芯结构照片和密度如图 5 和表 1 所示。

由图 5 可知:油剂 A 与油剂 B 制备的预氧化纤维在同一阶段的颜色基本一致;随着预氧化进程的推进,浅黄色且无黑色的  $OX_{1,A}$  与  $OX_{1,B}$  颜色开始加深,变成了棕色并伴有零星黑色的  $OX_{2,A}$  与  $OX_{2,B}$ ,之后颜色继续加深,变成了深棕色并伴有较多黑色的  $OX_{3,A}$  与  $OX_{3,B}$ ,此时纤维即获得了皮芯结构。这与预氧化过程中发生了环化、脱氢、氧化反应,引发了纤维结构与外观等的变化有关。

由表 1 可知:相较于使用了油剂 B 的预氧化纤维,使用油剂 A 的预氧化纤维  $OX_{1,A}$ 、 $OX_{2,A}$ 、 $OX_{3,A}$  的密度相对略高(高出 0.001 4~0.003 4 g/cm<sup>3</sup>),说明油剂 A 制备的预氧化纤维致密性相对较好,油剂 B 制备的预氧化纤维致密性略差、孔隙略多。结合

2.1 节得到的 TG 结果认为,这与油剂 A 的分解温度稍高于油剂 B,前者热性能相对稳定有关。

### 2.3 预氧化纤维的含氧量

表 2 归纳了 2 种油剂制备的预氧化纤维的含氧量。

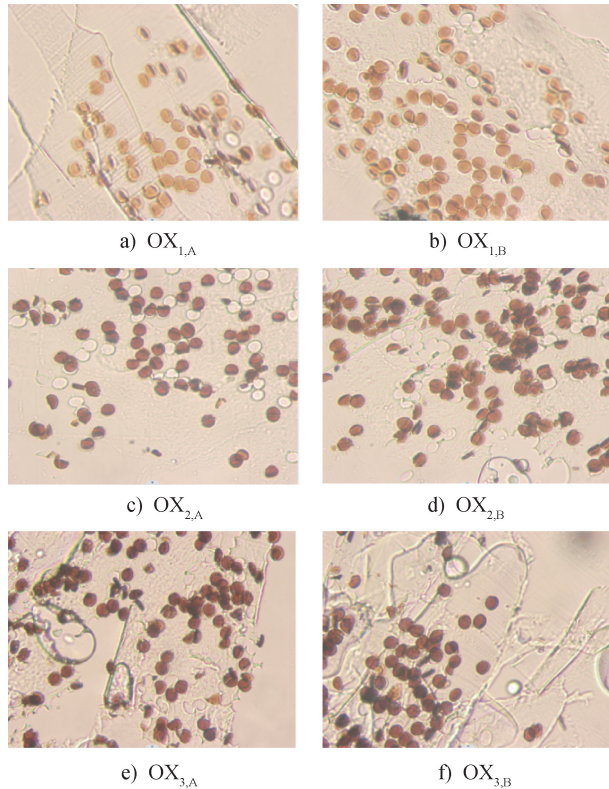


图 5 不同油剂制备的预氧化纤维的横截面照片  
Fig. 5 Cross-sectional photos of pre-oxidized fibers prepared with different oils

表 1 不同油剂制备的预氧化纤维的密度

Tab. 1 Density of pre-oxidized fibers prepared with different oils

生产线	氧化炉	由油剂 A 制备的 预氧化纤维的 密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	由油剂 B 制备的 预氧化纤维的 密度/(g·cm <sup>-3</sup> )
T11	1 <sup>#</sup>	1.235 9	1.234 5
	2 <sup>#</sup>	1.311 4	1.309 2
	3 <sup>#</sup>	1.359 7	1.356 3

从表 2 可以看出:随着预氧化进程的推进,预氧化纤维的含氧量逐渐增加;OX<sub>3,A</sub> 与 OX<sub>3,B</sub> 的含氧量都在合理范围内,且 OX<sub>3,A</sub> 含氧量略高于 OX<sub>3,B</sub>,分析其原因与油剂 B 脱除时间较长,影响了后期预氧化进程,导致纤维无定形区增加和孔隙率增加有关。

表 2 不同油剂制备的预氧化纤维的含氧量

Tab. 2 Oxygen content of pre-oxidized fibers prepared with different oils

产线	氧化炉	由 A 油剂制备的 预氧化纤维 含氧量/%	由 B 油剂制备的 预氧化纤维 含氧量/%
T11	1 <sup>#</sup>	3.032	4.026
	2 <sup>#</sup>	5.552	5.456
	3 <sup>#</sup>	7.832	7.512

### 2.4 碳纤维的拉伸强度

将依次经 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>预氧化炉得到的预氧化纤维,再经低温炉、高温炉碳化后,得到 2 种碳纤维复丝。表 3 对制备的碳纤维复丝的拉伸强度进行了归纳。

表 3 碳纤维复丝的拉伸强度

Tab. 3 Tensile strength of prepared carbon multifilaments

试样组	使用油剂 A 最终制得 碳纤维复丝拉伸 强度/MPa	使用油剂 B 最终制得 碳纤维复丝拉伸 强度/MPa
1	6 256	6 229
2	6 319	6 267
3	6 227	6 203
4	6 253	6 188
5	6 278	6 239
6	6 249	6 257
7	6 305	6 298
8	6 282	6 246
均值	6 276	6 240

从表 3 可以看出:利用 2 种油剂最终制得的碳纤维复丝的拉伸强度均值分别为 6 276 MPa 和 6 240 MPa,皆在 6 200 MPa 以上,满足 T800 碳纤维强度要求(拉伸强度≥5 880 MPa),与高性能 T1000 碳纤维的拉伸强度(6 370 MPa)相差仅约 100 MPa,且 CV 值(分别为 0.49%和 0.25%)均小于 1,依据 GB/T 26752—2020《聚丙烯腈基碳纤维》5.3.4 中提到的拉伸强度卷内离散系数不超过 6%可知,本研究制备的碳纤维复丝拉伸强度性能稳定。2 种油剂最终制备的碳纤维复丝的拉伸强度值基本相同,这与制备的预氧化纤维含氧量和密度相差不大有关。此外,由于油剂的固含量仅占 0.5%~1.0%,且成分中均含有有机硅类物质,故对最终碳纤维拉伸性能影响不大。

### 3 结论

以分别使用油剂 A 和油剂 B 上油处理的聚丙烯原丝依次经过 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 及 3<sup>#</sup> 预氧化炉得到的预氧化纤维,及利用得到的预氧化纤维制备的碳纤维复丝为研究对象,测试并分析预氧化纤维的皮芯结构、密度、含氧量及碳纤维复丝的拉伸强度,得出利用 2 种油剂最终制备的碳纤维复丝产品强度均满足 T800 碳纤维拉伸强度要求,且拉伸强度性能稳定。



期刊采编平台



中国知网下载

### 参考文献

- [1] 葛媛. PAN 基碳纤维原丝预氧化过程中的结构性能研究及皮芯结构的改善[D]. 长春: 长春工业大学, 2021.
- [2] 薛小强, 许珈硕, 刘志坤, 等. 羟基改性氨基硅油的合成及阳离子型 PAN 原丝油剂制备[J]. 塑料工业, 2024, 52(5): 72-76.
- [3] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 碳纤维及其复合材料术语: GB/T 40724—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [4] 耿叶花, 张恺. 聚丙烯腈基碳纤维原丝生产工艺探究[J]. 山西化工, 2023, 43(10): 16-17.
- [5] 干丰丰, 陈燕鑫, 杨运信. PAN 基碳纤维原丝油剂: 202110828045. 8[P]. 2021-07-22.
- [6] 潘铁林, 孙金峰, 霍清锋, 等. 碳纤维原丝用油剂对高性能 PAN 原丝和碳纤维性能的影响[J]. 高科技纤维与应用, 2024, 49(2): 24-28.
- [7] 王贺团, 沈志刚, 张育红, 等. 影响聚丙烯腈纤维上油过程的因素分析[J]. 化学反应工程与工艺, 2024, 38(2): 168-174.
- [8] 高硕, 周邦泽, 何梦瑶, 等. 碳纤维增强树脂基复合材料拉挤成型工艺[J]. 产业用纺织品, 2023, 41(12): 6-19.
- [9] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 碳纤维密度的测定: GB/T 30019—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 碳纤维复丝拉伸性能试验方法: GB/T 3362—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

## 欢迎订阅《纺织学报》

《纺织学报》创刊于 1979 年,由中国科学技术协会主管、中国纺织工程学会主办、《纺织学报》杂志社出版;始终坚持“学术性、权威性、前瞻性、国际性”办刊宗旨,以推动学科发展、服务纺织创新为目的,主要报道纺织科学技术学科及交叉领域的原创性研究成果,涉及纺织科学基础理论研究、纺织材料、纤维制造、纺织技术、染整技术、服装技术、纺织机械与设备等领域,并刊登与纺织及服装相关的优秀设计作品;作为刊登纺织研究成果的重要阵地,在行业内具有广泛的影响力及很高的学术性和权威性,代表了我国纺织行业科学技术的发展水平。

《纺织学报》目前已被工程索引(EI)、Scopus 等数据库收录,为全国中文核心期刊、中国科技核心期刊和中国科学引文数据库(CSCD)核心期刊,其学术影响力和学术引证指标位列纺织学科期刊前茅;入选中国科技期刊卓越行动计划,多次荣获“百种中国杰出学术期刊”“中国精品科技期刊”和中国国际影响力优秀学术期刊称号,多次被评为“RCCSE”中国权威学术期刊(A+),多次入选中国

科协精品科技期刊项目。

《纺织学报》由邮政局向全国发行,邮发代号 80-252。欢迎广大读者到当地邮政局订阅,亦可直接与编辑部联络订阅。2025 年纸质版每期定价 80.00 元,全年定价 960.00 元(含邮费);电子版每期定价 60.00 元,全年定价 720.00 元;2019—2024 年合订本(上、下册),定价 1 200.00 元/本。

地址:北京市朝阳区延静里中街 3 号主楼 6 层(100025)

电话:010-65017711

网址: <http://www.fzxb.org.cn>

E-mail: [fangzhixuebao@vip.126.com](mailto:fangzhixuebao@vip.126.com)



微信公众号



视频号