

聚丙烯腈原丝含油率测试方法研究

石 金 王艳萍 方 歆 殷伟涛 钱鸿川*

(江苏恒神股份有限公司, 丹阳 212300)

摘 要 准确获得聚丙烯腈(PAN)原丝含油率,可有效地控制原丝品质、碳纤维生产稳定及有效地降低生产成本。研究了提取剂、提取方法、纤维状态以及提取方法组合对 PAN 原丝含油率测定的影响,开发了适用原丝生产企业的简便、准确和稳定性好的原丝含油率测定方法。结果表明:在提取剂相同时,抽提法测试所得 PAN 原丝含油率均大于回流法 0.02%~0.04%,但抽提法 CV 值为 4.2%,而回流法 CV 值在 1%左右,小于数据更稳定;纤维完全松散或棉线绑定,不影响含油率测定,但滤纸包裹纤维会吸附 0.01%~0.02%油剂;相同的提取方法,乙醚作为提取剂的含油率测定比二氯甲烷高 0.06%~0.07%;经回流提取后再进行二次抽提,仍可获得 0.12%~0.21%不等的油剂,上油原丝、二氯甲烷回流提取原丝、再经乙醚二次抽提的原丝进行 X 射线光电子能谱技术分析, Si 相对 C 的含量 Si 2p/C 1s 逐步下降,由 48.31%分别下降至 17.96%、11.09%,回流法和抽提法结合更能稳定、真实地获取原丝真实含油率,是 PAN 碳纤维原丝厂家适用的原丝含油率测定方法。

关键词 聚丙烯腈原丝,含油率,回流法,抽提法,X 射线光电子能谱技术分析

中图分类号 TQ342+.3

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0088-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.020

Research on oil content test method of PAN precursor

Shi Jin Wang Yanping Fang Xin Yin Weitao Qian Hongchuan

(Jiangsu Hengshen Co.,Ltd.,Danyang 212300)

Abstract Accurate oil content of PAN precursor can effectively control precursor quality, stabilize carbon fiber production and effectively reduce production cost. The influence of extraction agent, extraction method, fiber state and the combination of extraction methods on the determination of oil content of PAN precursor was studied. A simple, accurate and stable method for determination of oil content of PAN precursor was developed. The results showed that the oil content of PAN precursor obtained by extraction method was higher than that by reflux method by 0.02%~0.04%, but the CV value of extraction method was 4.2%, and the CV value of reflux method was about 1%, which was less than the data more stable. The fiber was completely loose or bound with cotton thread, which did not affect the determination of oil content, but the filter paper wrapped fiber would adsorb 0.01%~0.02% oil agent. Compared with dichloromethane, the oil content was 0.06%~0.07% higher than that of dichloromethane, and 0.12%~0.21% oil could still be obtained after the second extraction after reflux extraction. XPS analysis showed that the content of Si relative to C Si 2p/C 1s decreased gradually from 48.31% to 9.31% and 17.96% from 11.09%. The combination of reflux and extraction was more stable and real. It was a suitable method to determine the oil content of PAN carbon fiber precursor.

Key words PAN precursor, oil content, reflux method, extraction method, XPS analysis

上油是聚丙烯腈(PAN)原丝生产过程的关键工序,通过上油使油剂在纤维表面形成油膜^[1],有效地防止纤维在干燥致密化和预氧化过程中单丝之间发生粘并^[2],并起到保护纤维表面的作用。PAN 原

丝生产使用的油剂大部分是硅系油剂^[3],硅系油剂具有较高的耐热性能,在干燥致密化特别是预氧化高温环境下可有效地保护纤维^[4],但在碳化过程中,纤维表面油剂会生成硅粉,污染纤维并堵塞预氧化

收稿日期:2020-11-30;修回日期:2021-05-06

基金项目:2019 年国家新材料生产应用示范平台建设项目(TC190H3ZV)

作者简介:石金(1986-),男,硕士研究生,主要从事 PAN 基碳纤维原丝的研究,E-mail:sj7461276@163.com。

通讯作者:钱鸿川,高级工程师,从事碳纤维生产研究工作,E-mail:hongchuan.qian@hscarbonfibre.com。

系统^[5],对纤维的品质和生产周期造成影响,纤维内部残存的油剂最终影响碳纤维的烧蚀性能^[1]。精确控制原丝含油率是有效地降低硅污染和延长碳纤维生产线运行周期的有效手段之一,也是碳纤维节约成本的途径^[6]。

精确控制原丝含油率,除必要的上油工艺升级优化外,还需配套精确的 PAN 原丝含油率检测手段^[7],目前暂无专门针对 PAN 原丝含油率的测试方法,各企业通常借鉴化学纤维通用含油率测试方法(GB/T 6504)采取油脂抽提法^[8]或配制油剂标样采取核磁共振法进行测试^[9],两种测试方法在提取效果和操作繁琐程度上各有优缺点,本研究将采取油脂抽提法和回流法,探究原丝测试状态、提取剂和测试方法等对原丝含油率的影响,以获取原丝生产企业适用的结果稳定、精确的原丝含油率测试方法。

1 实验部分

1.1 材料

聚丙烯腈(PAN,12K)原丝,江苏恒神股份有限公司;原丝所用油剂,日本 A 厂家+中国 B 厂家复配;无水乙醚($C_2H_5OC_2H_5$)、二氯甲烷(CH_2Cl_2),均为化学纯,南京化学试剂有限公司。

1.2 实验表征

1.2.1 油脂抽提法

剪取一定量的原丝放入 105℃ 烘箱干燥至恒重,精确称量原丝 1g,用镊子将纤维放入纤维油脂快速提取器(YG981 型,常州华纺纺织仪器有限公司)的油脂抽提筒内,用玻璃棒压实,将质量为 G1 的蒸发皿放入抽提筒小孔底部,油脂抽提筒内倒入 10mL 溶剂(无水乙醚或二氯甲烷)用玻璃棒反复挤压纤维,待溶剂不再从抽提筒小孔流出后,再加入 10mL 溶剂,再用玻璃棒反复挤压纤维,重复此过程 4 次,共使用溶剂 40mL,用玻璃棒反复挤压纤维直至抽提筒内无溶液流下,将收集溶液的蒸发皿放入 105℃ 烘箱干燥至恒重,称取质量记为 G2,将抽提筒内纤维取出,放入玻璃皿 105℃ 恒温烘干至恒重,称取纤维质量为 G3,每锭纤维做 5 个平行样,取均值。含油率按式(1)计算。

$$\text{含油率 } Q = \frac{G2 - G1}{G3 + (G2 - G1)} \times 100\% \quad (1)$$

1.2.2 回流法

剪取一定量原丝放入 105℃ 烘箱中烘干至恒重,精确称量原丝 5g,记为 W1,取 250mL 烧杯,称

取质量为 W2。圆底烧瓶与索氏提取器连接,将整个装置放入 70℃ 恒温水浴,纤维以滤纸包裹或棉线绑定或完全发散的状态放入索氏提取器(OM-6A 型,上海欧蒙实业有限公司)内,向索氏提取器加入 200mL 溶剂(乙醚或二氯甲烷),使液固比与油脂提取法相同。索氏提取器进出口连接冷凝水,升温回流提取 2.5h 后,取出样品,用镊子将纤维上溶液挤干,将所得提取液倒入烧杯并放入 105℃ 烘箱干燥至恒重,冷却后称取烧杯质量记为 W3。含油率按式(2)计算。

$$\text{含油率 } Q = \frac{W3 - W2}{W1} \times 100\% \quad (2)$$

1.2.3 油剂组分的分析

将复配油剂滴入压片机,采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,6200C 型,美国尼高立公司)测试油剂中基团的组成情况;利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, AXIS UIta DLD 型,日本岛津 KRATOS 公司)分析原丝表面元素组成,通过不同元素结合能,分析原丝表层 C、N、O 和 Si 相对含量变化。

2 结果与讨论

2.1 聚丙烯腈原丝用复配油剂的 FT-IR 分析

PAN 原丝用复配油剂的 FT-IR 谱图见图 1。由图可见,油剂中主要含有 N—H、C—H、C=O、Si—CH₃、Si—O—Si 和 Si—CH₃,可以推测油剂的主要成分是氨基改性硅油,根据相似相容原理,同时综合考虑所用物质的毒性、流动性、挥发温度、操作安全性等因素,故选取二氯甲烷和乙醚作为提取剂。

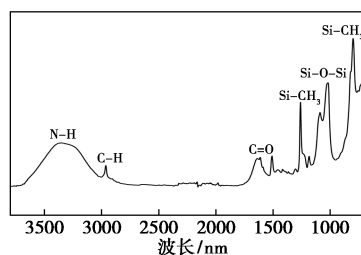


图1 PAN 原丝用复配油剂的 FT-IR 谱图

2.2 提取剂对原丝含油率的影响

使用同一束 12K 纤维,分别使用乙醚和二氯甲烷为实验溶剂,采用抽提法分析提取剂对含油率的影响,每个实验平行测定 5 次,结果见表 1。

从表 1 可见,采取抽提法,以乙醚为提取剂所得含油率最大为 1.53%,最小为 1.41%,含油率平均值为 1.46%,而使用二氯甲烷为提取剂所得含油率

表 1 不同提取剂抽提法得到的原丝含油率 (%)

抽提法	乙醚	二氯甲烷
平行样 1	1.48	1.42
平行样 2	1.51	1.32
平行样 3	1.39	1.40
平行样 4	1.53	1.48
平行样 5	1.41	1.37
最大值	1.53	1.48
最小值	1.41	1.32
平均值	1.46	1.40
CV/%	4.20	4.24

最大值为 1.48%，最小值为 1.32，平均值为 1.40%，略低于乙醚为提取剂的含油率。

使用回流法，纤维状态分别是完全发散、滤纸包裹和棉线绑定 3 种状态下，两种提取剂含油率见表 2。

表 2 不同提取剂回流法下 3 种纤维状态得到的原丝含油率 (%)

回流法	完全发散		滤纸包裹		棉线绑定	
	乙醚	二氯甲烷	乙醚	二氯甲烷	乙醚	二氯甲烷
平行样 1	1.46	1.38	1.43	1.36	1.41	1.37
平行样 2	1.42	1.37	1.44	1.37	1.43	1.38
平行样 3	1.45	1.38	1.41	1.36	1.45	1.37
平行样 4	1.45	1.36	1.41	1.35	1.44	1.36
平行样 5	1.42	1.37	1.42	1.35	1.42	1.37
最大值	1.46	1.38	1.44	1.37	1.45	1.38
最小值	1.42	1.36	1.41	1.35	1.41	1.36
平均值	1.44	1.37	1.42	1.36	1.43	1.37
CV	1.30	0.61	0.92	0.62	1.11	0.52

从表 2 可见，采用回流法，纤维状态为完全发散时，以乙醚为提取剂时含油率最大值为 1.46%，最小值为 1.42%，平均值为 1.44%，而使用二氯甲烷为提取剂时，含油率最大值为 1.38%，最小值为

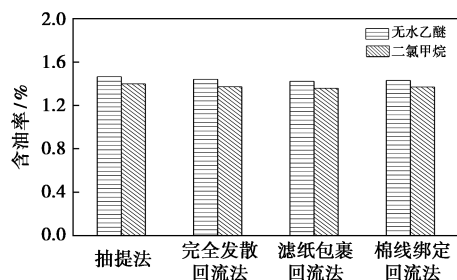


图 2 两种提取剂测试的原丝含油率平均值对比图

1.36%，平均值为 1.37%，略低于乙醚为提取剂。同样，纤维状态为滤纸包裹，以乙醚为提取剂的含油率平均值为 1.42%，二氯甲烷为提取剂含油率平均值为 1.36%；纤维状态为棉线绑定，以乙醚的含油率平均值为 1.43%，二氯甲烷为提取剂含油率平均值为 1.37%。将不同提取剂不同实验方法得到的含油率进行数值分析，见图 2。

由图可见，在相同测试方法下，乙醚为提取剂含油率均高出 0.06%~0.07%，原因是油剂中主要成分是氨基硅油，根据油剂和提取剂主要基团极性大小，烷烃($-\text{CH}_3$)<醚类($-\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-$)<胺类($-\text{NH}_2$)，乙醚基团极性更接近油剂主要成分氨基硅油，两种物质更易相似相容，更易将油剂从原丝上剥离下来。

2.3 提取方法对原丝含油率的影响

对数据进行整理分析，使用乙醚为提取剂，考察提取方法对含油率的影响，结果如表 3 所示。

表 3 乙醚为提取剂 PAN 原丝含油率测定 (%)

抽提法	回流法		
	完全发散	滤纸包裹	棉线绑定
平均值	1.46	1.42	1.43
CV	4.20	0.92	1.11

从表 3 可以看出，以乙醚为提取剂，抽提法得到含油率平均值为 1.46%，而回流法下 3 种纤维状态得到的含油率为 1.42%~1.44%，较抽提法低 0.02%~0.04%，使用滤纸包裹含油率最低；抽提法组内 CV 值为 4.2%，而回流法组内 CV 均在 1%左右，数据稳定性高于抽提法。

使用二氯甲烷为提取剂，考察提取方法对含油率的影响，结果如表 4 所示。

表 4 二氯甲烷为提取剂 PAN 原丝含油率测定 (%)

抽提法	回流法		
	完全发散	滤纸包裹	棉线绑定
平均值	1.40	1.36	1.37
CV	4.24	0.61	0.52

从表 4 可以看出，以乙醚为提取剂，抽提法得到含油率平均值为 1.40%，而回流法下 3 种纤维状态得到的含油率为 1.36%~1.37%，同样较抽提法低 0.03%~0.04%，使用滤纸包裹含油率同样最低；抽提法组内 CV 值为 4.24%，而回流法组内 CV 均在 1%左右，数据稳定性仍高于抽提法。

分析 4 组实验数据,使用抽提法时,玻璃棒对纤维的挤压作用可以促使纤维表面的油剂更易剥落,同时,纤维在凝固成型过程中形成的沟槽^[10],在上油过程中油剂对纤维的吸附使得少量油剂进入沟槽内藏匿^[11],玻璃棒的挤压使这部分油剂被强行剥离,因此抽提法测定 PAN 原丝含油率最大。同时,在实验过程中,玻璃棒的挤压过程为人为操作,即使在相同的挤压时间,挤压的手法、力度、角度都会影响最终的结果,使得组内含油率 CV 值偏大。

使用回流法实验时,回流过程是乙醚不断的蒸发冷凝经过丝束进行冲刷,将纤维表面的油剂慢慢的剥离,整个剥离过程,没有人为干预的因素,在相同的时间下组内含油率没有出现大的波动, CV 值小,但使用滤纸包裹时,滤纸会吸附很少量的油剂^[12-13],相对于其余两种方法,滤纸包裹纤维会吸附 0.01%~0.02% 油剂,使得最终含油率略低于完全发散和棉线绑定。纤维的完全发散和棉线绑定两个状态在长时间的溶剂冲刷时可以达到几乎相同的油剂剥离效果。因此,纤维的完全发散和棉线绑定两个状态未对最终的含油率造成影响。

2.4 两种提取方法相结合对 PAN 原丝含油率的影响

为进一步验证二氯甲烷和油剂相似相容差异和原丝沟槽藏匿油剂对原丝含油率的影响,对使用二氯甲烷为溶剂下回流法测试的纤维,使用乙醚进行油脂抽提法二次抽提,进一步萃取油剂,结果如图 3 所示。

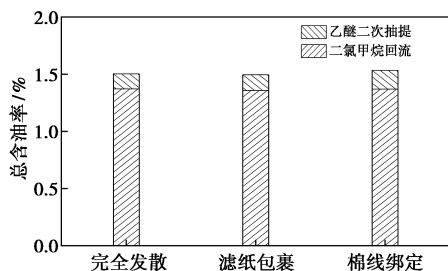


图 3 二次提取对 PAN 原丝含油率的影响

由图可见,对二氯甲烷为溶剂回流后的纤维进行二次抽提,回流法下 3 种状态纤维二次抽提仍可提取 0.12%~0.21% 不等的油剂,先回流再二次抽提后含油率均为 1.50% 左右,超过采用乙醚抽提 1.46% 和二氯甲烷抽提 1.40%,含油率达到最大且数据较稳定。回流法可以减少人为操作的干扰,数据更可靠和稳定,但抽提法过程中人为玻璃棒挤压使纤维沟槽内油剂得以剥离又可获得更加真实的含油率数据,且溶剂不同,和硅油的相容性存在差异,

乙醚相比二氯甲烷更适合用于油剂的提取^[14]。

为进一步分析原丝沟槽对油剂的藏匿猜想,将未提取油剂的 PAN 原丝、二氯甲烷回流提取原丝、二氯甲烷回流与乙醚抽提结合提取原丝进行 XPS 扫描,结果如图 4 所示。

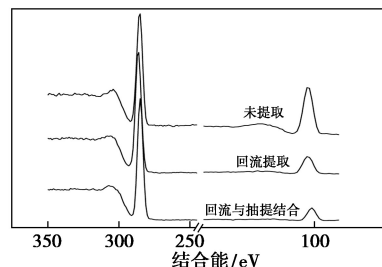


图 4 未提取油剂的 PAN 原丝、二氯甲烷回流提取原丝、二氯甲烷回流与乙醚抽提结合提取原丝的 XPS 谱图

由图可见, Si 及 Si 化合物结合能处于 100~110eV, C 及 C 化合物的结合能处于 282~290eV, C 原子含量在实验过程中未发生增减,原丝表面 Si 相对 C 的含量由 25.05% 分别下降至 11.59%、7.63%,对比 3 组实验 C 和 Si 相对含量,可以看出, Si 原子含量对比如下:未提取>回流提取>回流与抽提结合提取。XPS 分析各原子含量及相对含量处理结果见表 5。

表 5 XPS 分析不同提取处理的原丝表面原子含量 (%)

	未提取	回流提取	回流与抽提结合
C 1s	51.84	64.53	68.73
Si 2p	25.05	11.59	7.63
Si 2p/C 1s	48.31	17.96	11.09

从表 5 可以看出,从未提取原丝到回流提取再到回流与抽提结合, Si 与 C 原子相对含量 Si 2p/C 1s 由 48.31% 降至 17.96%, 最终降至 11.09%, 说明回流与抽提结合有利于纤维沟槽藏匿油剂的剥离,更能进一步反映原丝的真实含油,但回流与抽提结合后 Si 的原子相对含量并未降至 0%,原因是原丝生产过程中产生的孔洞尺寸大于油剂粒径,部分小粒径油剂进入到原丝孔洞内^[15],这部分油剂很难通过回流法或者抽提法将其剥离出原丝^[16]。

3 结论

通过红外光谱分析原丝油剂组成,表明油剂以氨基硅油为主要成分;采用相同提取方法,乙醚为提取剂时,获得的 PAN 原丝含油率比二氯甲烷为提取剂高 0.06%~0.07%;同一提取剂,采用回流法

获得含油率均比抽提法低 0.02%~0.04%，回流法组内数据更稳定；对回流法提取后的原丝进行二次抽提，仍可继续抽提出 0.12%~0.21% 不等的油剂，XPS 分析表明，经过二氯甲烷回流提取、乙醚抽提处理，原丝表面 Si 相对 C 的含量由 48.31% 分别下降至 17.96%、11.09%，回流法和抽提法结合更能稳定、真实地获取原丝真实含油。

参考文献

- [1] 贺福.碳纤维及其应用技术[M].北京:化学工业出版社,2004,15-18.
- [2] 王成国,朱波.聚丙烯腈基碳纤维[M].北京:科学出版社,2011,55-62.
- [3] Keshav V Datye. Acrylic fibers by melt spinning process[J]. Synthetic Fibers, 1994(3): 27-31.
- [4] 贾文杰.高性能聚丙烯腈原丝制备工艺优化[D].济南:山东大学,2005.
- [5] Qian Baojun, Pan Ding, Wang Zhengqiong. The mechanism and characteristics of dry-jet wet-spinning of acrylonitrile fiber [J]. Advances in Polymer Technology, 1986, 6: 509-529.
- [6] 贺福.硅油剂及其污染[J].高科技纤维与应用, 2010, 35(6): 10-17.
- [7] 张树斌,王浩静.碳纤维原丝用油剂的研究进展[J].化工新材料, 2010, 38(7): 36-38.
- [8] 刘艳艳,张顺,邱伟峰.PAN 基碳纤维原丝含油率的测试方法的比较[J].高科技纤维与应用, 2017, 42(6): 33-36.
- [9] 皇静,钱鑫,王微霞等.索式萃取法测定聚丙烯腈原丝的含油率[J].合成纤维工业, 2013, 36(4): 68-71.
- [10] 李常清,蓝燕,徐樑华.凝固条件对 PAN 初生纤维微结构的影响[J].合成纤维工业, 2008, 31(4): 12-14.
- [11] 贺福.碳纤维及石墨纤维[M].北京:化学工业出版社,2010, 49-58.
- [12] 李常清,江可汉,李龙,等.湿法聚丙烯腈初生纤维表面沟槽的研究[J].化工新材料, 2014, 42(12): 104-106.
- [13] 孙秀花.碳纤维原丝用油剂主要成分分析及应用研究[D].长春:长春工业大学,2009.
- [14] Liu C K, Cuculo J A, Smith B. Coagulation studies for cellulose in the ammonia/ammonium thiocyanate direct solvent system[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1989, 27: 2493-2511.
- [15] 贾宏菲.异氰酸酯改性聚醚硅油的合成、复配及在碳纤维原丝上的应用与性能研究[D].吉林:吉林化工学院,2016.
- [16] 贾文杰,王成国,王强.油剂在聚丙烯腈基碳纤维中的应用[J].塑料工业, 2004, 32(8): 55-58.

(上接第 87 页)

(1)在 DMSO/H₂O 和甲醇凝胶浴中制备的原丝表面光滑,而在乙醇凝胶浴中则可制备出表面带有均匀沟槽的 PAN 纤维。

(2)在乙醇凝胶浴温度从 10℃ 降至 -20℃ 过程中,纤维表面沟槽由浅变深,由稀疏变稠密,同时纤维截面由不规则形貌逐渐变为圆形结构。

(3)随着混合凝胶浴(甲醇和乙醇)中乙醇含量的增加,PAN 纤维由光滑表面逐渐呈现沟槽形貌;同时随着凝胶浴温度的降低,原丝截面由不规则形貌向规则的圆形结构转变。

(4)分别在甲醇和乙醇凝胶浴中对 PAN 纤维进行多倍牵伸,研究发现,两种纤维均随着牵倍的增加拉伸强度和模量增加。在相同牵倍条件下,在甲醇中制备的 PAN 纤维机械性能要优于乙醇中制备的纤维。

参考文献

- [1] An F, Zhou P C, Lu C X, et al. Tuning the surface grooves of carbon fibers by dry-jet gel-spinning[J]. Carbon, 2019, 143: 200-203.
- [2] Li W J, Hao J, Zhou P C, et al. Solvent-solubility-parameter-dependent homogeneity and sol-gel transitions of concentrated polyacrylonitrile solutions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: 45405-45413.
- [3] 贺福.高性能碳纤维原丝与干喷湿纺[J].高科技纤维与应用, 2004, 29: 6-12.
- [4] 徐梁华.PAN 干湿法纺丝工艺中原丝的表面沟槽形态[J].高科技纤维与应用, 2001, 26: 21-24.
- [5] Liu F J, Fan L D, Wang H J, et al. Zhenping, Study of the microstructure and the mechanical properties of high strength PAN-based carbon fibers[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38: 1723-1727.
- [6] Wang T Y, Chang H C, Chiu Y T, et al. The index of dry-jet wet spinning for polyacrylonitrile precursor fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(2): 41265-41274.
- [7] Zhang M, Zhu B, Wang C, et al. Surface and fracture morphologies of carbon fibers observed by SEM[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41: 1731-1733.