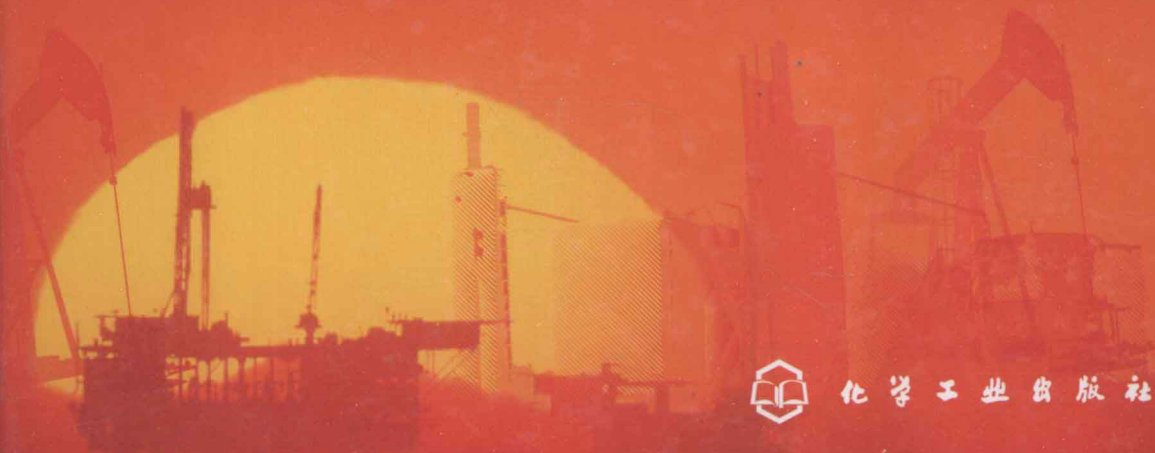


聚丙烯腈基碳纤维 生产技术

蔡小平 等编著



JUBINGXIJIJI TANXIANWEI
SHENGCHAN JISHU



化学工业出版社

聚丙烯腈基碳纤维 生产技术

蔡小平 等编著



JUBINGXIJINGJI TANXIANWEI
SHENGCHAN JISHU



化学工业出版社

· 北京 ·

本书从生产实际出发,较全面、系统、深入地介绍了碳纤维生产流程各环节的生产技术及装备结构,内容包括 PAN 基碳纤维的生产技术、PAN 基碳纤维生产中的关键设备、DMSO 溶剂回收技术、PAN 基碳纤维安全生产及废气处理技术、PAN 基碳纤维生产过程中的分析测试、碳纤维复合材料。

本书可为从事碳纤维生产和研发工作的广大科技人员提供一定的借鉴和参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚丙烯腈基碳纤维生产技术/蔡小平等编著. —北京:化学工业出版社, 2012.9

ISBN 978-7-122-14766-0

I. 聚… II. 蔡… III. 聚丙烯腈纤维-生产技术 IV. TQ342

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 147270 号

责任编辑:靳星瑞
责任校对:陶燕华

文字编辑:孙凤英
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 18 字数 306 千字 2012 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

序

碳纤维是一种含碳量为 90% 以上的纤维材料，既具有碳材料固有的特性，又兼具纤维的柔软性，在航空、航天、汽车、电子、机械、化工、运动器材等领域的应用极其广泛，是我国重点发展的战略型新兴材料。碳纤维生产技术是一项多学科、多领域深度交叉的系统工程，涉及化学工程、高分子物理与化学、纤维材料物理与化学等学科，化工、纺织、冶金及机械等领域。因此，碳纤维生产技术的开发是一项复杂而艰巨的工作。

长期以来，由于国外一直对碳纤维生产技术和装备实施全面封锁，致使其成为制约我国航空航天和国民经济发展的瓶颈之一。碳纤维的研发引起了国家领导人的高度关注。中国石油吉林石化公司以国家急需为历史使命，经过四十年的攻关，在碳纤维工程技术开发、工业化装备设计及提高产品质量均一性等方面取得了重大突破；在大型间歇聚合反应器、多级凝固成型组合系统、PAN 纺丝工艺及碳化技术等方面实现了技术创新，其中多项技术和装备已申报国家发明专利。自主开发出工业化成套技术软件包，自行设计并建成了百吨级成套工业化生产装置，实现了稳定生产和供货，产品通过了国内权威用户的测试和评价，碳纤维产品质量及复合材料性能全面达到了国际同类产品先进水平。

历经四十年的研发、创新与发展，中国石油吉林石化公司已经实现了碳纤维产品从无到有，装置规模实现了从模试化到工业化的跨越式递进。虽然已经取得了一定的成绩，但是在高性能系列产品开发方面、在产品及其装置的综合竞争力等方面与国外先进水平相比仍有较大的差距。中国石油将不负国家的希望和重托，将“以自主创新引领可持续发展”，不断向高端碳纤维产品迈进，尽快实现产业化、规模化，为我国经济社会发展做出更大的贡献。在未来的五至十年内，将开发出 T700、T800 及 MJ 等系列碳纤维产品和碳纤维连续抽油杆、风力发电叶片等复合材料制品，形成系列化、延伸化、规模化的产业发展格

局，中国石油吉林石化公司必将成为国际一流的碳纤维及复合材料产业基地。

本书的作者长期从事碳纤维生产技术及装备的研究开发，较全面、系统、深入地掌握了碳纤维生产流程各环节生产技术及装备结构。本书从生产实际出发，系统地介绍了碳纤维工业化生产过程的相关内容，可为从事碳纤维生产和研发工作的广大科技人员提供一定的借鉴和参考。

中国科学院院士

The image shows a handwritten signature in black ink, which reads '钱承造' (Qian Chengzao). The characters are written in a cursive, calligraphic style.

前 言

根据生产的原料不同，碳纤维主要分为聚丙烯腈（PAN）基碳纤维、沥青基碳纤维、黏胶基碳纤维等。PAN 基碳纤维是以 PAN 原丝为原料，经过预氧化、碳化及表面处理后制得的高性能纤维材料，是目前发展最快、应用最广泛的高性能纤维材料之一。碳纤维具有碳材料的固有特性，又兼具纤维材料的柔软性。碳纤维可与树脂、金属、陶瓷、碳、木材等复合后制得各种性能优异的复合材料，这些复合材料被广泛应用于航空、航天、体育休闲及工业等领域。碳纤维复合材料是先进复合材料的典型代表，是 21 世纪发展最快的产业之一，已成为航空、航天、军事工业等尖端技术必不可少的新材料及民用工业更新换代的首选材料，是支撑世界高技术产业发展的重要材料。

2001—2010 年，世界碳纤维需求年均增长率在 15% 左右，2010 年需求量接近 40000t，2011 年需求约为 46000t，预计 2015 年将达到 82000t。随着航空、航天、体育休闲和一般工业的发展，对碳纤维的需求将保持两位数的增长。据统计，未来几年仅波音 787 和空客 A380 两种机型的碳纤维用量就将超过 30000t。随着我国经济的高速增长，内需和产品出口将持续增加，因此，对碳纤维的需求将会不断加大。目前，我国对碳纤维的需求约 10000t。由于国产碳纤维的质量和生产能力尚有欠缺，国产 T300 级碳纤维只能部分满足国内需求，国内对高端碳纤维尤其是 T700、T800 级碳纤维的需求尚且依赖进口。

自 1959 年日本取得 PAN 基碳纤维制造专利后，经过几十年的探索和发展，时至今日，日本东丽公司已成为世界高性能碳纤维研究的领航者，其 T1000、M60、M70J 碳纤维分别代表当今世界高强、高模及高强高模三大系列产品的最高水平。我国 20 世纪 70 年代开始研发碳纤维，但长期以来一直未能突破高性能碳纤维的生产技术，特别是不能稳定批量地生产碳纤维。“九五”期间，在国家科技部等部委的支持下，我国重新确立了以二甲基亚砜（DMSO）为溶剂的 PAN 原丝湿法纺丝工艺技术路线，突破了高性能碳纤维用

PAN原丝的制备技术。在国家“十五”、“十一五”、“863”计划和相关部委支持下，高性能碳纤维国产化工作取得了突破性进展，与T300相当的国产PAN基碳纤维已形成小试、中试和工业化较为完整的体系，千吨级甚至万吨级产能正在形成。

早在20世纪60年代，吉林化学工业公司（现为中国石油吉林石化公司）就开始从事硝酸法碳纤维生产技术的开发。经过多年的技术攻关，成功开发出了国内先进的硝酸法原丝制备技术。为全面提高碳纤维产品质量，自“九五”末期吉林石化公司开始从事DMSO法PAN基原丝及碳纤维的研究工作。经过不断创新、发展和提升，自主开发出了具有新型结构的大型丙烯腈间歇聚合反应釜、多级凝固成型系统等聚合、纺丝、氧化、碳化工艺与装备，形成了T300级碳纤维及原丝工业化成套技术，并建成了百吨级碳纤维成套生产装置，实现了稳定生产，产品质量全面达到国际同类产品先进水平，满足了国家的急需。历经四十年的拼搏，中国石油吉林石化公司已经站在国内碳纤维研发和规模化发展行列的前沿，实现了从无到有，从粗到精，从单一化到系列化跨越式的发展，步入了成熟、壮大的发展时期。

虽然，我国碳纤维产业化工作取得了重大突破，但至今与T300相当的国产PAN基碳纤维市场供应不足，装置实际产能与装置设计能力相差较大。急需尽快形成规模化生产能力，满足市场需求，为碳纤维复合材料在民用品上的应用提供原料保障。可以说，目前国产高性能碳纤维只是实现了从无到有“零”的突破，如何实现从“有”到“好”的发展是摆在我们面前的重大课题。碳纤维生产工艺流程长，技术难点多，是多学科、多技术的集成，装置投资大，能耗高，产品技术指标多达19项，中间控制指标几十项，碳纤维的稳定性、均匀性、易加工性、低成本化等是目前我国碳纤维生产技术中的难题。碳纤维生产中原丝工艺及碳化工艺的匹配尤为重要，生产性能优异的碳纤维必须使用与碳化工艺相匹配的PAN原丝。应该说，国产高性能碳纤维不再是科学认知的问题，而主要是工程化问题。

此外，高性能碳纤维生产工艺技术取得突破后，与之相匹配的成套技术开发也不容忽视，如溶剂DMSO的回收利用，助剂的配套生产，关键设备的制造及纤维表面改性，生产过程中产生的废气、废液、废渣等的处理技术以及废

碳纤维的回收利用技术。本书的宗旨是向读者介绍高性能碳纤维工业化成套生产技术，也让大家了解生产出性能优异的碳纤维只是碳纤维整个生产流程的一部分，要想实现稳定的长周期生产，必须全流程配套完善。

参加编著本书的还有刘中强、齐志军、姜立军、张贵贤、方静、张明耀、孙立、孙金峰、常平、刘发现、赵新刚、王立伟、邵洪芳、李艳薇。

另外，在本书的编撰过程中，得到了中国石油吉林石化公司领导及相关部门的大力支持。刘伟凌、朴允华、刘媛娜、段巧丽、万晓军、高巍、李健卓、谭雪春、孙浩及殷娟等同志提出了宝贵的意见和建议，在此一并表示感谢！

由于作者水平有限，书中难免有不当之处，敬请广大读者批评指正！

编著者
2012年6月

目 录

1 PAN 基碳纤维的生产技术	1
1.1 PAN 纺丝液的制备	3
1.1.1 概述	3
1.1.2 硝酸法丙烯腈聚合	9
1.1.3 DMSO 法丙烯腈聚合	17
1.1.4 发展趋势	35
1.2 PAN 原丝的制备	36
1.2.1 湿法纺丝凝固成型过程中的双扩散	37
1.2.2 硝酸一步法纺丝	39
1.2.3 DMSO 一步法纺丝	47
1.2.4 硝酸法和 DMSO 法纺丝工艺比较	59
1.2.5 发展趋势	60
1.3 PAN 原丝的预氧化与碳化	64
1.3.1 PAN 原丝的预氧化	64
1.3.2 PAN 原丝的碳化	77
1.3.3 PAN 原丝预氧化及碳化过程中的张力变化	86
1.3.4 碳纤维灰分的产生及控制方法	87
1.4 碳纤维表面处理	88
1.4.1 阳极电解氧化法	88
1.4.2 阳极电解氧化法的表面处理装置	90
1.4.3 气相氧化法	94
1.4.4 气液双效处理法	97
1.4.5 发展趋势	98
1.5 上胶处理	100
1.5.1 上胶剂的种类	100
1.5.2 上胶工艺	102
1.5.3 上胶处理对碳纤维性能的影响	105

参考文献	106
2 PAN 基碳纤维生产中的关键设备	109
2.1 聚合反应器	111
2.1.1 聚合反应器的型式及特点	111
2.1.2 不同体积釜式反应器的结构	111
2.2 脱单脱泡器	116
2.2.1 脱单脱泡器种类	116
2.2.2 PAN 原丝生产中使用的脱单脱泡器	117
2.3 纺丝机	119
2.3.1 纺丝机的组成	119
2.3.2 凝固浴槽的组成	120
2.3.3 凝固浴循环系统的组成	121
2.3.4 凝固浴的布置形式	121
2.4 水洗机	122
2.4.1 水洗机的组成	122
2.4.2 水洗机的排布方式及特点	123
2.5 保压蒸汽牵伸箱	124
2.5.1 保压蒸汽牵伸箱的组成	125
2.5.2 保压蒸汽牵伸箱的辅助装置	126
2.6 氧化炉	126
2.6.1 氧化炉的设计原则	127
2.6.2 结构形式	129
2.6.3 防火措施	133
2.6.4 发展趋势	133
2.7 碳化炉	135
2.7.1 低温碳化炉	135
2.7.2 高温碳化炉	139
2.8 退丝纱架	148
2.8.1 机械式退丝纱架	148
2.8.2 电子式退丝纱架	149
2.8.3 纱架的放纱系统	150
2.9 卷绕机	151
2.9.1 原丝卷绕机	151
2.9.2 碳纤维卷绕机	153

参考文献	155
3 DMSO 溶剂回收技术	157
3.1 单塔间歇蒸馏	159
3.1.1 流程概述	159
3.1.2 工艺过程	159
3.2 双塔半连续精馏	160
3.2.1 流程概述	160
3.2.2 工艺过程	161
3.3 多塔连续精馏	162
3.3.1 流程概述	162
3.3.2 工艺过程	163
3.3.3 回收 DMSO 产品的应用评价	165
参考文献	167
4 PAN 基碳纤维安全生产及废气处理技术	169
4.1 碳纤维粉尘的危害及处理方法	171
4.2 丙烯腈聚合废料及尾气处理技术	172
4.2.1 固体及胶液废料的处理	172
4.2.2 聚合单元丙烯腈废气的处理	173
4.3 碳化废气焚烧技术	174
4.3.1 废气的特性	174
4.3.2 处理方法	175
4.3.3 排放标准	188
参考文献	188
5 PAN 基碳纤维生产过程中的分析测试	191
5.1 原料的分析检测	193
5.1.1 丙烯腈	193
5.1.2 衣康酸	195
5.1.3 丙烯酸甲酯	197
5.1.4 偶氮二异丁腈	198
5.1.5 二甲基亚砷	201
5.2 中间过程控制分析检测	203
5.2.1 聚合液黏度	203
5.2.2 聚合液转化率	204
5.2.3 聚合液残余单体	205

5.2.4	原丝中残余二甲基亚砷 (DMSO) 含量的测定	205
5.2.5	纤度	207
5.2.6	单丝强度、模量、伸长率	208
5.2.7	含油率	209
5.2.8	直径不均率	210
5.2.9	沸水收缩率	210
5.3	碳纤维产品的分析检测	211
5.3.1	密度	211
5.3.2	复丝拉伸强度、拉伸模量、断裂延伸率	212
5.3.3	表面上胶剂含量	217
5.3.4	复合材料层间剪切强度	218
5.3.5	钩接强力	220
5.3.6	灰分	221
5.3.7	饱和吸水率	222
5.3.8	碳含量	222
5.3.9	碱及碱土金属离子含量	224
5.3.10	碳纤维的直径、截面形态、表面形貌	225
	参考文献	226
6	碳纤维复合材料	227
6.1	碳纤维复合材料的制备技术	229
6.1.1	碳纤维增强树脂基复合材料	229
6.1.2	碳/碳复合材料 (C/C)	242
6.1.3	其他复合材料	245
6.2	碳纤维复合材料的应用领域	249
6.2.1	国内外碳纤维复合材料的整体需求	249
6.2.2	碳纤维复合材料在三大领域的应用	250
6.2.3	在其他领域中的应用	267
6.3	碳纤维复合材料的回收利用	269
	参考文献	271

1

PAN 基碳纤维的生产技术

1.1 PAN 纺丝液的制备

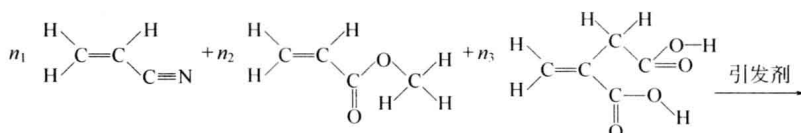
1.1.1 概述

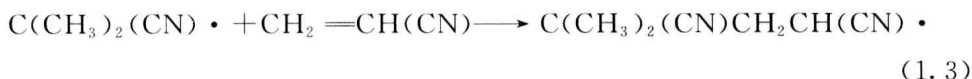
丙烯腈聚合反应是碳纤维生产中的关键技术，高品质的聚丙烯腈（PAN，下同）是制备优质原丝和优质碳纤维的前提。

虽然国内外各企业生产碳纤维用 PAN 原丝在质量、生产工艺和具体技术细节上各有特点，但制备原理基本相同。聚合单元采用丙烯腈和第二单体、第三单体在溶剂中进行共聚反应，生成 PAN 高分子共聚物溶液（PAN 纺丝液）；PAN 纺丝液经计量泵输送至纺丝单元，经喷丝凝固和牵伸等物理过程形成 PAN 原丝。单一的丙烯腈聚合物经纺丝所得纤维其弹性差、易断，无论直接用作织物还是制作成碳纤维等产品性能均不理想。工业生产中采用加入第二单体、第三单体的方式解决。第二单体主要有丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯等，含有烯酸酯结构，用于削弱 PAN 中分子间力，消除脆性，降低材料玻璃化温度，提高可纺性。第三单体主要包括丙烯磺酸钠、甲基丙烯磺酸钠、甲基丙烯苯磺酸钠、衣康酸（IA，下同）等，在分子链上增加羧基链节，用于腈纶行业可以提高染色性能。但碳纤维不需要染色，引入第三单体是为了增进其预氧化过程和环化架桥作用，带苯环的磺酸盐会阻碍环化过程，所以基本上只使用 IA。引发剂可采用偶氮类、有机过氧化物类、氧化还原体系等，在一定的温度下分解产生自由基，引发单体链式聚合。

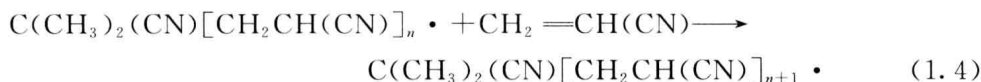
聚合反应的过程为：将丙烯腈、溶剂和少量助剂加入反应釜，控制一定的温度和搅拌速度，丙烯腈和第二单体、第三单体在引发剂的作用下，双键被打开，并彼此连接为线性 PAN 链，释放出反应热，最终生成 PAN 大分子；再经过后处理工序成为最终的纺丝液，供给纺丝单元。聚合物的数均分子量通常控制在 7 万~12 万之间。

吉林石化公司采用丙烯腈、IA、丙烯酸甲酯在偶氮二异丁腈（AIBN，下同）或过硫化物引发作用下共聚，其反应式为：

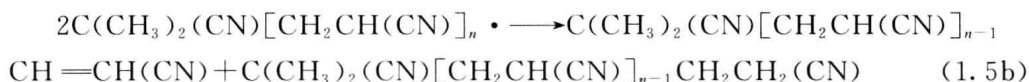




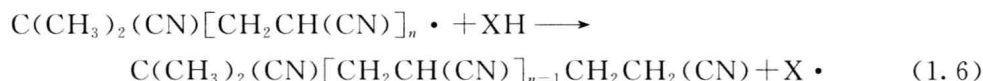
增长：链引发反应形成的单体自由基，打开第二个单体分子的 π 键，成为新的自由基，此传递过程其活性并不衰减，继续与其他单体加成，形成越来越长的链自由基。



终止：增长的自由基彼此反应失去活性，生成稳定的高分子化合物。存在两个链自由基之间的双基终止和链自由基和初级自由基之间的单基终止，前者包括独电子相互结合生成共价键的偶合终止和一个原子发生转移的歧化终止。



转移：链自由基从其他分子（单体、溶剂、引发剂、大分子等）上转移获得一个原子，使链自由基本身终止。这个分子成为新的自由基，但如果其活性明显低于链自由基，也不能继续引发聚合，而只能与其他自由基双基终止，起到阻聚、终止链式反应的作用。



丙烯腈溶液聚合是强放热反应，聚合过程中会释放出大量的反应热，如果该热量不能及时移出，引发剂快速分解，物料温度迅速升高，反应釜内会出现反应失控，甚至发生安全事故。瞬时移出反应热使聚合釜内热量达到动态平衡是保证聚合物质量稳定的关键因素之一。聚合热量移出的最大难点是：随着反应釜内聚合物浓度和物料黏度增高，传热系数下降，物料自身及物料与反应釜壁之间的热交换困难。因此丙烯腈溶液聚合釜的设计必须考虑传质传热问题。目前普遍使用的聚合反应釜为立式，带有内外换热结构（盘管、导流筒、夹套等），换热用水来自恒温水系统。反应釜带有用变频调速的搅拌装置，搅拌器为特殊设计，一般采用锚式、螺带式、特殊轴流式或上述类型的复合结构，使釜内具有一定黏性的有机溶液处于良好的流动和换热状态，确保釜内聚合物料温度均匀。尤其对于设置了导流筒的聚合釜，搅拌器做旋转运动时，釜内的物料沿着导流筒外壁在螺旋推压作用下向上运动，再沿螺叶中心轴垂直往下流，