

T/ FSI 155—2024

ICS 71.100.4

CCS G 73

团 体 标 准

T/ FSI 155—2024

碳纤维油剂用交联型氨基硅油

Crosslinking type amino silicone for carbon fiber
oiling agent

2024-03-31 发布

2024-04-30 实施

中国氟硅有机材料工业协会 发布

前 言

本文件按 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国氟硅有机材料工业协会提出。

本文件由中国氟硅有机材料工业协会标准化委员会归口。

本文件起草单位：湖北兴瑞硅材料有限公司、中蓝晨光成都检测技术有限公司、宜昌恒隆化工有限公司、中蓝晨光化工研究设计院有限公司。

本文件主要起草人：李书兵、张保根、罗晓霞、李冬梅、陈敏剑、杨柯明、孙刚。

本文件版权归中国氟硅有机材料工业协会

本文件由中国氟硅有机材料工业协会标准化委员会解释

本文件为首次制定。

碳纤维油剂用交联型氨基硅油

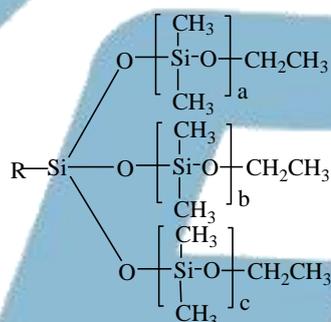
1 范围

本文件规定了碳纤维油剂用交联型氨基硅油的技术要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输和贮存要求。

本文件所述碳纤维油剂用交联型氨基硅油适用于以聚丙烯腈（PAN）为原料的原丝制备碳纤维过程中所用油剂。

本文件适用于以 γ -氨基三乙氧基硅烷与羟基封端聚二甲基硅氧烷线性体或二甲基硅氧烷环体中的一种或两种为原料，在碱性催化剂作用下通过缩聚、共聚等制得的碳纤维油剂用交联型氨基硅油。

结构式示意式：



其中：R 是 γ -氨基丙基；a、b、c 是自然数。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 4472-2011 化工产品密度、相对密度的测定
- GB/T 6488 液体化工产品 折光率的测定 GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6680-2003 液体化工产品采样通则
- GB/T 8170-2019 数值修约规则及极限数值的表示和判定
- GB/T 10247-2008 粘度测量方法
- GB 12463-2009 危险货物运输包装通用技术条件
- GB/T 14337 化学纤维 短纤维拉伸性能测试方法
- GB/T 27570-2011 室温硫化甲基硅橡胶
- HG/T 4260 纺织染整助剂 氨基硅油总氮值的测定
- ASTM D3108/D3108M -2013(2020) 固体材料纱线摩擦系数的标准试验方法

3 术语与定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

交联度 degree of crosslinking

表示氨基硅油体系内的交联反应程度。

3.2

固含量 solid content

从氨基硅油乳液中除去水分等挥发物后固体物质的百分含量。

4 分类和命名

产品型号由产品代号和氨基个数代码、氨值代码三部分组成，型号表示方法如下：



KA 产品代号；

X 氨基个数代号，以 γ -氨丙基三乙氧基硅烷为原料生产的产品氨基个数为单个用 M 表示；

A 氨值代码，三位数，小数点标在第一位后面所代表的数值即为产品具体氨值规格值；

示例：KA-M005，用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷生产的氨值为 0.05 的碳纤维油剂用交联型氨基硅油。

5 要求

5.1 外观

无色透明或微浑粘稠性液体，无明显可见机械杂质。

5.2 指标要求

碳纤维油剂用交联型氨基硅油的指标，应符合表 1 中要求。

表 1 碳纤维油剂用交联型氨基硅油的指标要求

序号	项目	理化指标		
		KA-M005	KA-M010	KA-M018
1	动力粘度, 25℃, mPa·s	1000~2000	240~300	100~120
2	氨值, mmol/g	0.04~0.06	0.09~0.11	0.17~0.19
3	挥发份, 150℃*3h, %	≤5.00		
4	色度, Gardner	≤1.0		
5	浊度, NTU	≤2.5		
6	折光率, nD ²⁵	1.401~1.410		
7	密度(25℃)/ (g/cm ³)	0.940~1.010		
应用指标				
8	交联度, 级	0~3 级(150℃*0.5h), 4~5 级(220℃*0.5h)		
9	处理后原丝强度 / cN·dtex ⁻¹	≥5.8		

表 1 碳纤维油剂用交联型氨基硅油的指标要求（续）

序号	项 目	理化指标		
		KA-M005	KA-M010	KA-M018
10	处理后原丝摩擦系数	≤0.26		
11	耐热稳定性, T90, T0/℃	T90>300℃, T0>650℃		
注：除上述外，其他规格指标可与客户商定。				

6 试验方法

6.1 外观的测定

在清洁、干燥的 100 mL 具塞比色管中，加入测试样品至刻度线，在日光灯或日光下轴向目测。

6.2 动力粘度的测定

按 GB/T 10247-2008 第 4 章（旋转法）规定的方法进行测试。

6.3 氮值的测定

采用 HG/T 4260 规定方法测定。

6.4 挥发份的测定

按 GB/T 27570-2011 室温硫化甲基硅橡胶附录 A 的测定方法测定。

6.5 色度的测定

6.5.1 原理

试样的颜色与标准的加德纳值的颜色目测比较，并以加德纳值（Gardner）颜色单位表示结果。

6.5.2 仪器和试剂

6.5.2.1 氯铂酸钾

分析纯。

6.5.2.2 盐酸

盐酸与水按 1: 17（V/V）进行配置。

6.5.2.3 氯铂酸钾溶液

准确称取 0.790 g 氯铂酸钾（K₂PtCl₆）（6.5.2.1）于烧杯中，用盐酸（6.5.2.2）溶解并转移至 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。（如需要，可加热溶解氯铂酸钾）

6.5.2.4 Gardner 色度标准溶液

在 8 个 100 mL 容量瓶中，分别加入如表 2 所示的氯铂酸钾溶液（6.5.2.3），用盐酸（6.5.2.2）稀释至刻度，混匀配置 1~8 个加德纳值的溶液。

1/2、1/4、1/8 个加德纳值标准溶液配制，分别吸取 50 mL、25 mL、12.5 mL 一个加德纳值（Gardner）标准溶液（6.5.2.4）到 100 mL 比色管中，用（6.5.2.2）盐酸稀释至刻度。

表 2 Gardner 色度标准溶液配置表

加德纳值 (Gardner)	氯铂酸钾溶液 (mL)	加稀盐酸到目标刻度 (mL)
1	6.96	100
2	10.94	100
3	16.84	100
4	26.32	100
5	38.40	100
6	53.50	100
7	81.00	100
8	100.00	100

6.5.3 试验步骤

向一支 100 mL 比色管中注入试样，使注满到刻线处，比较试样与标准溶液的颜色，比色时在日光或日光灯照射下，正对白色背景，从上往下观察，避免侧面观察，提出接近的颜色。

6.5.4 结果报告

试样的颜色以最接近于试样的标准溶液的加德纳值 (Gardner) 的颜色单位表示。如果试样的颜色与任何标准溶液不相符合，则根据可能估计一个接近的色号。

6.6 浊度的测定

按附录 A 操作方法，采用浊度检测仪进行测定。

6.7 折光率的测定

按 GB/T 6488 中规定的方法进行测定，测定温度为 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

6.8 密度的测定

按 GB/T 4472-2011 中 4.3.3 条 (密度计法) 规定的方法进行测定，测定温度为 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

6.9 交联度的判定

按附录 B 方法，进行试验测试。

6.10 原丝强度的测定

按附录 C 的方法，进行原丝处理，然后按 GB/T 14337 测试 PAN 原丝单丝拉伸强度。

6.11 原丝摩擦系数的测定

按附录 C 操作方法进行试验处理原丝，处理后的原丝按 ASTM D3108/D3108M -2013 (2020) 测定纤维摩擦系数。

6.12 耐热稳定性的测定

按附录 D 方法，进行试验测试。

7 检验规则

7.1 检验分类

检验分出厂检验和型式检验。

7.2 出厂检验

产品需经生产厂的质量检验部门按本文件检验合格并出具合格证后方可出厂。出厂检验项目为：

- a) 外观；
- b) 动力粘度；
- c) 氮值；
- d) 交联度；
- e) 浊度；
- f) 色度；
- g) 挥发份；

7.3 型式检验

型式检验为本文件第 4 章要求的所有项目。有下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 新产品投产或老产品定型检定时；
- b) 正常生产时，定期或积累一定产量后，应周期性（每一年/每一季度）进行一次；
- c) 产品结构设计、材料、工艺以及关键的配套元器件等有较大改变，可能影响产品性能时；
- d) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时；
- e) 产品停产 6 个月以上恢复生产时；
- f) 国家质量监督机构提出进行型式检验要求时。

7.4 组批与抽样规则

以相同原料、相同配方、相同工艺生产的产品为一检验组批，其最大组批量不超过 5 000 kg。按照 GB/T 6678 和 GB/T 6680 规定取样每批随机抽产品 2 kg，作为出厂检验样品，随机抽取产品 2 kg，作为型式检验样品。

7.5 判定规则

按 GB/T 8170 中规定的修约值比较法判定检验结果是否符合本文件。

所有检验项目合格，则产品合格；若出现不合格项，允许加倍抽样对不合格项进行复检。若复检合格，则判该批产品合格；若复检仍不合格，则判该批产品为不合格。

8 标志

碳纤维油剂用交联型氨基硅油包装容器上应有牢固清晰的标志，其内容包括：产品名称、生产厂名称、生产厂地址、批号、规格型号、净质量、生产日期和本文件编号等。

9 包装运输与贮存

9.1 包装

产品采用清洁干燥密封良好的衬塑铁桶或塑料桶包装。包装规格为：200 kg、1000 kg 或其它包装规格。

9.2 运输

运输按 GB 12463《危险货物运输包装通用技术条件》的规定进行运输，运输时注意要防火、防雨、防潮、防晒、防止酸碱等杂质混入，搬运时应轻装轻卸。

9.3 贮存

产品应贮存在阴凉、干燥、通风的场所。防止日光直接照射，并应隔绝火源，远离热源。

在符合本文件包装、运输和贮存条件下，本产品自生产之日起，贮存期为 6 个月。逾期可重新检验，检验结果符合本文件要求时，仍可继续使用。

10 安全

警告——使用本文件的人员应熟悉实验室的常规操作。本文件未涉及与使用有关的安全问题。使用者有责任建立适宜的安全和健康措施并确保首先符合国家的相关规定。

注：上述安全内容为提示性内容但不仅限于上述内容。

附录 A

(规范性)

浊度的测定

A.1 方法概要

当光线照射到液面上，入射光强、透射光强、散射光强相互之间比值和硅油浊度之间存在一定的相关关系，通过测定透射光强、散射光强和入射光强或透射光强与散射光强的比值来测定硅油的浊度。

A.2 仪器及试剂

A.2.1 浊度仪，具备以下特征：

- a) 可自动读出测量结果；
- b) 浊度测试精度：0.01 NTU；
- c) 具备检测光电二极管发出光源的探测器。

A.2.2 样品瓶：10 mL 带盖玻璃瓶

A.2.3 浊度测试参比液：去离子水（浊度低于方法检出限）

A.2.2 浊度校准标准液：0 NTU 标准液，1 NTU 标准液（测定结果偏差小于 20%）。

A.3 测试

A.3.1 校准

打开仪器，选择浊度-有空白进行测量。用 0 NTU 的标准液清洗干净的比色瓶 3 次。往比色瓶中添加 0 NTU 的标准液至刻度线，倾倒时应小心避免产生气泡。盖上瓶盖。用干净的绒布将比色瓶擦拭干净。打开仪器遮光盖，将比色瓶插入比色池，插入时应将瓶身上的竖条对准比色池边上的三角，盖上遮光盖。

选择扫描空白。取出比色瓶，倒空比色瓶，用 1 NTU 的标准液清洗比色瓶 3 次。往比色瓶中添加 1 NTU 的标准液至刻度线，倾倒时应小心避免产生气泡。盖上瓶盖。用干净的绒布将比色瓶擦拭干净。打开仪器遮光盖，将比色瓶插入比色池，插入时应将瓶身上的竖条对准比色池边上的三角，盖上遮光盖。选择校准，扫描样品。调整浊度读数为 1.00。保存设置，校准完成。

A.3.2 扫描空白

打开仪器，选择浊度-有空白进行测量。用去离子水清洗干净的比色瓶 3 次。往比色瓶中添加去离子水至刻度线。倾倒时应小心避免产生气泡。盖上瓶盖。用干净的绒布将比色瓶擦拭干净。打开仪器遮光盖，将比色瓶插入比色池，插入时应将瓶身上的竖条对准比色池边上的三角，盖上遮光盖。选择扫描空白。

A.3.3 扫描样品

取出比色瓶，倒空比色瓶，用样液清洗比色瓶 3 次。往比色瓶中添加样液至刻度线，倾倒时应小心避免产生气泡。盖上瓶盖。用干净的绒布将比色瓶擦拭干净。打开仪器遮光盖，将比色瓶插入比色池，插入时应将瓶身上的竖条对准比色池边上的三角，盖上遮光盖。选择扫描样品，读取浊度结果。

A.4 结果

仪器能够直接读出测量数据，无需计算。

A.5 允许差

样品进行两次以上平行测定结果中，各数据绝对差值不应大于 0.5 NTU，取两次平行测定的算术平均值为测定结果。



附 录 B
(规范性)
交联度的判定——乳液烘膜法

B.1 方法概要

将样品按一定的乳化方式乳化成固含量 $33.5\% \pm 0.5\%$ 的硅油乳液，然后吸取定量的乳液放置称量瓶当中。并将有样的称量瓶移至设定一定温度的鼓风干燥箱进行烘焙干燥。烘焙一定时间后取出冷却，并根据设定的交联等级来评价产品的交联度。

B.2 仪器和试剂

B.2.1 乳化剂 A：异构十三醇聚氧乙烯醚，由乳化剂 1303 与 1309 按 1: 1 质量比的复配物；

B.2.2 乙酸：AR；

B.2.3 水：GB/T 6682 中规定的三级水；

B.2.4 高速剪切分散机，具备以下特点：

a) 转速调整范围：(0~8000) rpm；

b) 乳液处理量：(0.2~5) L；

c) 搅拌头为盘齿状。

B.2.5 一般实验室用玻璃仪器；

B.3 测试步骤

称取 $25 \text{ g} \pm 0.002 \text{ g}$ 硅油样品， $10 \text{ g} \pm 0.002 \text{ g}$ 乳化剂 A 至乳化杯中，采用高速剪切分散机搅匀。分批加入配置好的 $67 \text{ g} \pm 0.002 \text{ g}$ 酸水（乙酸占酸水总量的 1%，分 5 批次加入，每批次按 8%、15%、20%、25%、32% 的加入量以及分步进行均相乳化后加下一批的方法）。剪切转速控制在转相前期 2000 r/min，转相后期 8000 r/min，加完水后 5000 r/min，待酸水加完，调节乳液 PH 至 7，乳液均匀半透明蓝光或蓝白为准，之后采用 100 目滤袋过滤掉残渣得乳液（固含量 $33.5\% \pm 0.5\%$ ）。

将得到的乳液吸取两份各 $6 \text{ g} \pm 0.002 \text{ g}$ 移至两个称量瓶当中，并将有样的称量瓶移至设定为不同温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 的鼓风干燥箱进行分别烘焙干燥。烘焙 0.5 h 后，取出冷却 15 min，观察并采用玻璃棒搅拌或挑动称量瓶中的烘干样品状态外观，并根据设定的交联等级来评价产品的交联度。

B.4 评价结果参考

本附录规定了交联等级总的划分评价为 6 个级别，具体评价划定如下表 B.1：

表 B.1 交联等级划分表

交联等级	判定烘膜体系外观
0 级	外观油状物，搅拌沾油下落无拉丝现象
1 级	外观油状物，搅拌沾油下落有轻微拉丝现象
2 级	外观油状物，流动性稍差，搅拌沾油下落有较少拉丝现象
3 级	外观半凝胶状，流动性很差，搅拌沾油有较多拉丝现象
4 级	外观凝胶状，能搅动，无流动现象，搅拌交联严重
5 级	外观橡胶状，固化成膜，不沾棒



附 录 C

（规范性）

原丝强度的测定

C.1 方法概要

将硅油样品按一定的乳化方式乳化成固含量 $33.5\% \pm 0.5\%$ 的硅油乳液，然后稀释至一定含量的工作液。根据设定的浴比值将碳纤维原丝浸渍于工作液当中一定时间，取出放置设定一定温度的干燥箱内进行烘焙干燥。烘焙一定时间后取出冷却，并依据 GB/T 14337-2008 测试原丝单丝拉伸强度。

C.2 仪器和试剂

C.2.1 乳化剂 A：异构十三醇聚氧乙烯醚，由乳化剂 1303 与 1309 按 1: 1 质量比的复配物；

C.2.2 乙酸：AR；

C.2.3 水：GB/T 6682 中规定的三级水；

C.2.4 高速剪切分散机，具备以下特点：

a) 转速调整范围：（0~8000）rpm；

b) 乳液处理量：（0.2~5）L；

c) 搅拌头为盘齿状。

C.2.4 PAN（聚丙烯腈）原丝，其特点为：

碳纤维丝束中单丝数量为 12000 根

C.2.5 等速伸长拉伸试验机：满足 GB/T 14337-2008 中对等速伸长拉伸实验仪的技术需求

C.2.6 一般实验室用玻璃仪器；

C.3 试验步骤

称取 $25 \text{ g} \pm 0.002 \text{ g}$ 硅油样品， $10 \text{ g} \pm 0.002 \text{ g}$ 乳化剂 A 至乳化杯中，采用高速剪切分散机搅匀。分批加入配置好的 $67 \text{ g} \pm 0.002 \text{ g}$ 酸水（乙酸占酸水总量的 1%，分 5 批次加入，每批次按 8%、15%、20%、25%、32% 的加入量以及分步进行均相乳化后加下一批的方法）。剪切转速控制在转相前期 2000r/min，转相后期 8000r/min，加完水后 5000r/min，待酸水加完，调节乳液 PH 至 7，乳液均匀半透明蓝光或蓝白为准，之后采用 100 目滤袋过滤掉残渣得乳液（固含量 $33.5\% \pm 0.5\%$ ）。将所得到的乳液稀释至 3% 的工作液进行备用。

按浴比 1: 20（PAN 原丝：工作液）进行配置，将 PAN 原丝浸渍于工作液当中，常温浸渍 1 h 后取出移至 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥箱进行干燥 0.5 h。然后将上油高温干燥后的原丝采用等速伸长拉伸实验仪测试单丝的拉伸强度。

C.4 结果测试

依据 GB/T 14337-2008 测试 PAN 原丝单丝拉伸强度。

附 录 D
(规范性)
耐热稳定性的测定

D.1 方法概要

由于碳纤维制作工艺过程中需要在(200~300)℃的预氧化以及(500~800)℃的低温碳化,为在此工艺过程中保护原丝纤维以及碳化前不会产生焦油物质,特采用热重分析仪测试样品在持续升温过程中发生热失重时的变化温度。检测样品在质量残余 90% 的温度点 T₉₀ 和质量无残余的温度点 T₀, 以此衡量样品的耐热稳定性。

D.2 仪器

热重分析仪器,具有以下特点:

- a) 测温范围: 室温~1100 ℃;
- b) 自动记录温度与待测样品的重量变化;
- c) 温度控制精度: ±0.4 ℃;
- d) 具有控制温度线性升高的能力, 线性升温速率: 0.1 ℃~250 ℃/min;
- e) 内置天平类型: 平行支架式天平, 样品位置和支架热胀冷缩不影响称量结果;
- f) 天平量程: 0 mg~1000 mg ;
- g) 天平灵敏度: 0.1 μg ;
- h) 天平空白曲线重复性: ±10 ug (全程温度);

D.3 仪器参数

热重分析仪主要设置参数设置见表 D.1。

表D.1 热重仪器主要参数设置

测试温度范围	室温~800℃
吹扫气和保护气	氮气
流量, mL/min	50
升温速率, ℃/min	30

D.4 测试

D.4.1 样品: 准备好硅油样品, 吸管。

D.4.2 测试前, 检查仪器线路和载气等情况是否具备良好条件。检查完条件具备后, 开启载气, 调节好压力与流量, 同时打开恒温水浴槽和主机, 预热一段时间。打开计算机, 建立软件与仪器的连接。编辑好运行参数与方法, 开启运行测试。典型样品热重分析图见图 D.1。

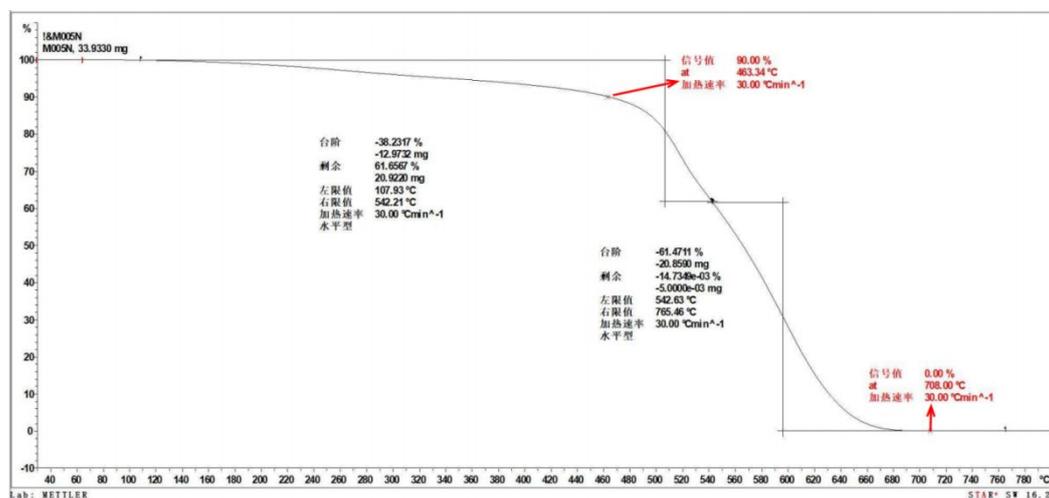


图 D.1 典型样品热重分析图

D.5 分析结果表述

检测样品在质量残余 90% 的温度点 T90 和质量无残余的温度点 T0 采用仪器软件自动进行获取图谱数据点，此数据参数为本文件衡量样品作为碳纤维油剂使用的基本耐热稳定性要求提供依据。

D.6 允许差

样品进行两次以上热重分析平行测定结果中，各数据绝对差值不应大于 5℃，取两次平行测定的算术平均值为测定结果。

中国氟硅有机材料工业协会

团体标准

碳纤维油剂用交联型氨基硅油

T/FSI 155—2024

中国氟硅有机材料工业协会

北京朝阳区北三环东路 19 号蓝星大厦 6 层

(100029)

网址: <http://www.sif.org.cn> 联系电话: (010) 64443598

邮箱: cafsi@sif.org.cn

开本: 880×1230 1/20 印张 0.5 字数: 6.2 千字

2024 年 3 月第一版 2024 年 3 月第一次印刷

氟硅协会内部发行, 供会员使用

如有印装差错 由氟硅协会调换

版权所有 侵权必究

举报电话: (010) 64443598