

文章编号 :0253-9721(2006)03-0016-05

静电纺 PAN 纤维微波活化技术及其吸附性能

季涛,倪朝晖,徐山青,高强,黄晓梅

(南通大学,江苏南通 226007)

摘要 介绍了 PAN 纤维静电纺丝和采用微波进行活化加工的装置和方法。研究了 PAN 含量对静电纺 PAN 纤维的影响及纤维活化得率和苯吸附率与微波活化时间之间的关系,并比较了常规 PAN 基活性炭纤维、粘胶基活性炭纤维以及静电纺 PAN 纤维的活化得率与苯吸附率,认为利用静电纺 PAN 纤维可以制得较高得率和较好吸附性能的活性炭纤维。

关键词 PAN 纤维;静电纺;微波;活化;吸附性能

中图分类号:TQ342.74 文献标识码:A

Microwave activation technology of electro-spun PAN fibers and their adsorptivity

Ji Tao, Ni Zhao hui, XU Shan-qing, GAO Qiang, HUANG Xiao mei

(Nantong University, Nantong, Jiangsu 226007, China)

Abstract This paper introduced the electro-spinning of PAN fibers, equipments and methods for microwave activation of electro-spun PAN fibers. The effect of PAN content on electro-spun PAN fibers and the relationship between activation yield, adsorbent efficiency of benzene and activation time were researched. And a comparison was made of activation yield and adsorbent efficiency of benzene between the conventional PAN-based activated carbon fibers, rayon-based activated carbon fibers and electro-spun PAN fibers. It is considered that the activated carbon fibers with more activation yield and better adsorptivity can be obtained by means of electro-spun PAN fibers.

Key words PAN fiber; electro-spinning; microwave; activation; adsorptivity

活性炭纤维(ACF)具有不规则的结构与纳米空间混合的体系,具有比表面积大,微孔含量丰富,孔径小且分布窄,吸脱附速度快,吸附量大,再生能力强等特点^[1],其吸附性能和吸附动力学行为均比活性炭(AC)优异。在环境保护、医药、军工等领域中广泛应用于脱色、除臭、精制、分离、溶剂回收、废水废气处理以及作为催化反应和催化剂的载体等^[2]。

静电纺丝法是基于高压静电场下导电液体产生高速喷射的原理发展而来的。与传统的方法有着明显的不同,它使高分子溶液或熔体充电带上几千至几万伏高压静电,在纺丝口至接地收集网间产生高静电场,当静电吸引力克服高分子溶液或熔体的表面张力时,会形成一带电的喷流,快速的搅拌使得喷射物具有弹性,形成小直径的纤维,细流在喷射过

程中溶剂蒸发或固化,最终的纺丝纤维被收集在接地的网上^[3]。静电纺丝的优点是能够产生纳米尺寸的纤维,纤维直径比传统的纤维直径小,一般在几十纳米到几微米之间。静电纺丝的设备需求较简单,操作时间比传统纺丝短。

微波加热是一种深入到材料内部,由里向外的加热方法。微波通常是指频率为 $3 \times 10^8 \sim 3 \times 10^{11}$ Hz,波长在 1 m ~ 1 mm 之间的电磁波^[4]。微波加热与普通加热方式之间的区别在于热量产生的方式不同,在普通的加热方式中,热源通过热传导或热对流的方式进行传热,在达到稳定状态之前通常存在着温度梯度;而对于微波加热,微波直接给粒子提供能量,是通过极子旋转和离子传导而进行的。微波辐射加热具有加热迅速、易自动控制、节能等特性,

还可克服物料中的“冷中心”现象,同时不需要对工作介质和加热炉体本身进行加热和保温,没有额外热量消耗,可极大地利用加热热源,降低产品成本,并可控制产品的质量。随着现代科学技术的不断发展,把微波辐射加热的优越性应用于活性炭制造领域中^[5,6],利用微波对物质产生的化学效应、极化效应等来促进物质快速、充分地进行反应,从而达到比传统加热方法更好的效应,为活性炭纤维制造领域的发展开辟了一条崭新的路子。

实验以聚丙烯腈为原料,用静电纺丝方法先纺制纳米级 PAN 纤维,然后预氧化,再应用微波加热进行炭化-活化处理,制备纳米活性炭纤维。主要研究静电纺丝原液浓度、预氧化工艺和微波活化工艺(活化时间、氮气流量、水蒸气量)对纳米活性炭纤维性能的影响。

1 实验部分

1.1 静电纺 PAN 纤维

1.1.1 材料

聚丙烯腈(PAN),平均分子量90 000,上海合成纤维研究所;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),化学纯,密度为0.95 g/mL,启东申耀化学品有限公司;丙酮,分析纯,密度为0.79 g/mL,上海振华化工一厂。

1.1.2 实验装置

静电纺丝实验装置如图1所示,以针头为喷丝孔,接静电发生器的正电极,金属网接负电极或接地,上面垫一平板作为接收屏,挤出压力由砝码控制。

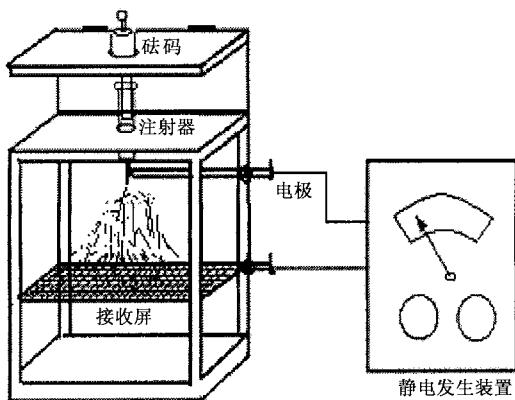


图1 静电纺装置示意图

1.1.3 静电纺丝过程

首先配置纺丝液,先按比例量取 DMF 及丙酮,置于烧杯中,将装有溶剂的烧杯放在冰水中冷却,混合均匀,在搅拌状态下把称好的 PAN 粉慢慢加到溶

剂中,继续搅拌30 min,直至溶胀,将烧杯放在水浴中,回流冷凝下慢慢加热到约80 ℃,搅拌1 h,待溶解完全。溶液配制好后,用注射器抽取一定量的 PAN 纺丝液,固定在静电纺丝装置的上极板上,喷丝针头接正高压电极,接收屏接负高压电极或接地。开启静电发生器,缓慢加大电压至50 kV,加大注射器的活塞推力,并调整挤出速度为1 mL/3 min,挤出细流开始分裂,牵伸成丝落在接收屏上。实验所用静电纺丝工艺条件如表1所示。

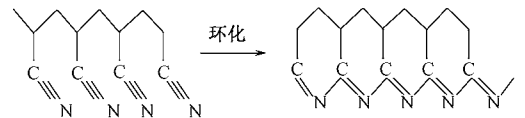
表1 静电纺丝基本工艺参数

工艺指标	参数值	工艺指标	参数值
纺丝电压/kV	50	接收屏距离/cm	20
喷头孔径/mm	0.8	挤出速度/(mL·min ⁻¹)	0.33

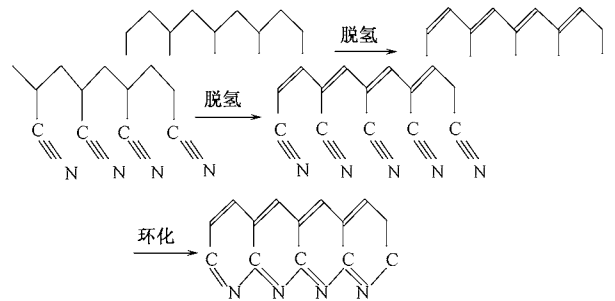
1.2 PAN 纤维预氧化处理

纤维活化处理之前,首先要进行预氧化处理。PAN 纤维在 200 ~ 300 ℃ 的空气介质中,大分子链转化为环形梯状结构,使其能耐高温,保持纤维的形态。预氧化过程中发生了一系列复杂的化学反应,纤维的颜色由白色变黄色,到棕色,最后变为黑色,主要反应^[7]如下。

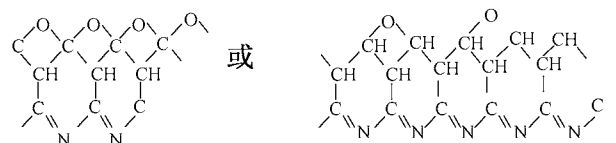
1) 环化反应:200 ~ 300 ℃ 时,大分子链发生一系列环化反应,转化为环形结构。



2) 脱氢反应:未环化的链或杂环由于氧的存在而发生热裂解反应,脱去氢元素。



3) 氧化反应:在空气中预氧化时,氧可生成羟基、羰基等基团而直接被结合到纤维结构中,也可以生成环氧型结构。



实验中,静电纺 PAN 纤维在空气介质中加热,首先直接升温至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,然后每升一定温度保温一段时间,至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 止。

1.3 预氧化 PAN 纤维微波活化处理

1.3.1 实验装置

微波活化实验装置主要由氮气供应装置、水蒸气发生器、微波加热装置和尾气处理装置等部分构成,图 2 为示意图。

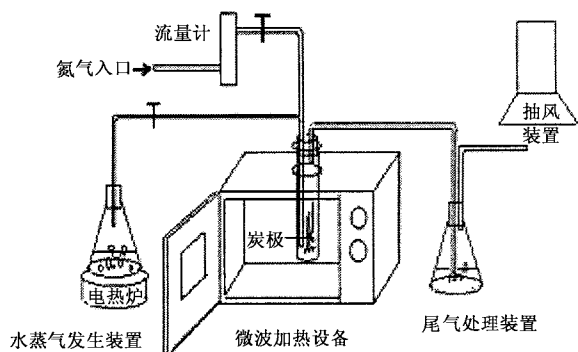


图 2 微波活化装置示意图

1.3.2 微波活化处理

把经过预氧化处理的静电纺 PAN 纤维毡放入石英容器里,接好装置,通入氮气,开启微波炉加热,立即通水蒸气,按预定时间开始炭化-活化。氮气流量为 $1.0\sim 1.5\text{ L/min}$,水蒸气量充足。

1.4 苯吸附率测试

将一定量的活性炭纤维试样烘干,称重,放入盛

有苯的干燥器中(室温),吸附 2 h,取出称重,计算静态吸附率。

2 结果与讨论

2.1 纤维形态

采用 PAN 含量为 13% 和 15% 的 2 种纺丝液,纺成纤维的 SEM 照片分别见图 3(a),(b)。由图 3(a),(b) 可见,含 13% PAN 静电纺纤维比含 15% PAN 静电纺纤维直径小得多。这是因为纤维的直径主要受电场力以及纺丝原液表面张力的影响。在纺丝原液不变的情况下,要想进一步减小纤维的直径可以提高静电压。实验中采用了 DMF 与丙酮配成的复合溶剂,有利于降低纺丝原液的粘度,减小纤维的直径及减少初生纤维中的残留溶剂。

静电纺 PAN 纤维经预氧化处理后预氧丝的 SEM 照片分别如图 3(c),(d) 所示。PAN 纤维在预氧化处理过程中,有氧气参与反应并生成羟基、羰基等基团,这些基团被直接结合到纤维结构中,使纤维直径变粗,但由于材料在热处理过程中产生物理和化学收缩,伴随着挥发物的产生,纤维的直径变细。

图 3(e),(f) 分别为含 13% 和 15% PAN 静电纺纳米活性炭纤维的 SEM 照片。可以看出,纤维的直径进一步减小,说明在活化过程中,伴随着强烈的热解反应,纤维结构进一步收缩,纤维在剧烈的微波加热条件下,结构有改变,纤维中细小的部分被烧蚀,粗的部分变细,材料的孔隙率增加。

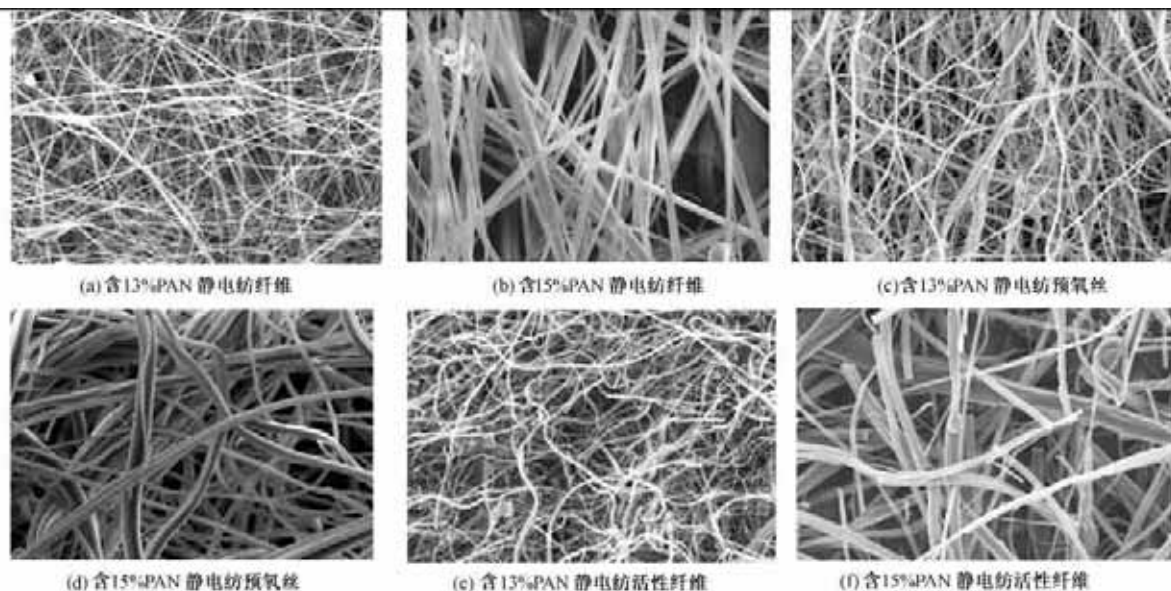


图 3 纤维 SEM 照片 ($\times 500$)

2.2 吸附性能

为了作对比实验,对常规 PAN 基预氧化纤维、常规粘胶基纤维与 PAN 含量为 13% 的静电纺纤维一起进行了微波活化,测试其得率与苯吸附率。

2.2.1 常规 PAN 基预氧化纤维

对常规 PAN 基预氧化纤维进行了微波活化,活化得率、苯吸附率与活化时间关系见图 4。由图 4 可知,随着活化时间的增加,苯吸附率上升,而活化得率下降,当活化时间达 2 min 后,趋势变缓,3 min 后两者的变化很小了。这是由于材料由晶区和非晶区组成,晶区结构致密,活性小,活化反应速度慢;非晶区结构疏松,活性大,活化反应速度快。活化初期,非晶区被烧蚀,形成大量发达的微孔,产品活化得率下降,苯吸附率上升;随着活化反应的进行,晶区进一步参与反应,产品活化得率缓慢下降,而苯吸附率缓慢上升。

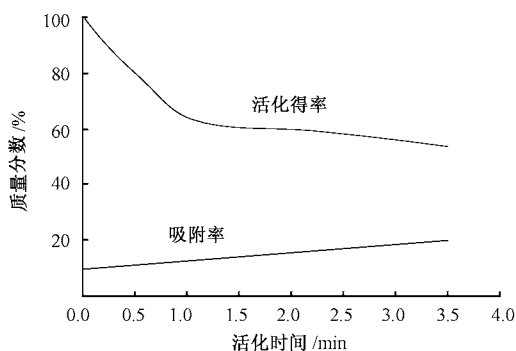


图 4 常规 PAN 基预氧化纤维活化得率、吸附率与活化时间关系

2.2.2 常规粘胶基纤维

对常规粘胶基纤维进行微波加热活化,制得活性炭纤维的活化得率、苯吸附率与活化时间关系如图 5 所示。由图 5 可知,活性炭纤维的吸附性能随活化时间的增加而提高,但 3 min 左右为适宜,总体趋势与 PAN 基纤维相似,但吸附性能好得多,而活化得率小得多。这是由于粘胶纤维的热解过程和 PAN 纤维的热解过程存在较大差异,粘胶纤维的热处理过程中伴随着更多的热裂解反应,会形成更多结构疏松的非晶部分,在同样条件下,活化速率更快,吸附性能更好,而活化得率更低。

2.2.3 静电纺 PAN 纤维

对 PAN 含量为 13% 的静电纺纤维进行微波加热活化,活性炭纤维的活化得率、苯吸附率与活化时

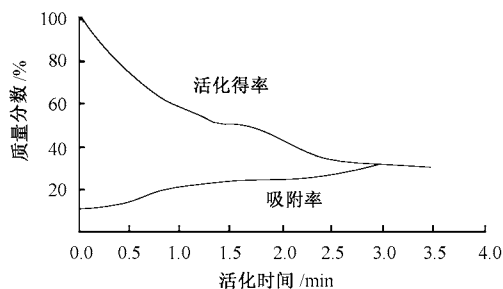


图 5 常规粘胶基纤维活化得率、吸附率与活化时间关系

间的关系如图 6 所示。由图 6 可知,随着活化时间的增加,活化得率降低了,所制活性炭纤维的吸附性能提高了,但活化时间不宜过长,一般为 3 min 左右。与常规 PAN 基活性炭纤维相比,活化得率相似,而苯吸附率增加了 2 倍多,与粘胶基活性炭纤维相比,活化得率与苯吸附率均有明显提高。这是因为静电纺 PAN 纤维具有很细的直径,晶区比例高,活化时能保留更多的碳骨架,和常规纤维相比,同样的吸附率下有更高的活化得率;而微波活化,由于加热效率高,速度快,和常规活化相比,可以缩短热处理时间,减少热解产物的生成量,从而在同样的吸附率下有更高的活化得率。

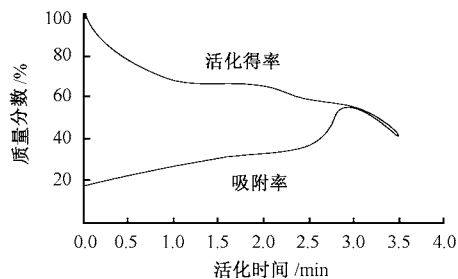


图 6 静电纺 PAN 纤维活化得率、吸附率与活化时间关系

3 结论

1) PAN 的含量对静电纺 PAN 纤维的纺丝加工及成丝纤维的直径有影响。PAN 含量为 11% 时,难以纺成纤维,而 13%、15%、17% 含量的效果比较好。PAN 含量为 13% 的纺丝液,纤维直径最细,纺丝效果最好。

2) 静电纺 PAN 纤维经预氧化处理后,可以采用微波加热进行炭化活化,活化加工中氮气流量可控制在 1.0 ~ 1.5 L/min,要求水蒸气量充足。

3) 将静电纺 PAN 纤维预氧化、活化制得活性炭纤维,纤维直径逐步减小。PAN 含量为 13% 的静电纺活性炭纤维,纤维直径约为 400 ~ 500 nm。

4) 静电纺 PAN 纤维经微波活化后,苯吸附率可达 50%,远大于微波活化的常规 PAN 基活性炭纤维,也大于微波活化的常规粘胶基活性炭纤维。

5) 静电纺 PAN 纤维经微波活化,活化得率与常规 PAN 基预氧化纤维相似,比粘胶纤维活化得率高得多。

FZXB

参考文献:

- [1] 张旺玺.聚丙烯腈基碳纤维综述[J].合成技术及应用,1999,14(2):20-22.
- [2] 刘兆峰.高科技纤维概论[M].上海:中国纺织大学出版社,2002.426.

- [3] 王新威.电纺丝形成纤维的过程分析[J].合成纤维工业,2004,27(2):1-3.
- [4] 金钦汉,戴树珊,黄卡玛.微波化学[M].北京:科学出版社,2001.11-20.
- [5] 江霞,蒋文举,朱晓帆,等.微波改性活性炭的吸附性能[J].环境污染治理技术与设备,2004,5(1):43-46.
- [6] Guo Jialua, Aik Chong. Preparation of activated carbons from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation[J]. Carbon, 2000, 38(14):1985-1993.
- [7] 邬国铭.高分子材料加工工艺学[M].北京:化学工业出版社,2001.239-242.