

聚丙烯腈基中空多孔碳纤维的研究进展

张 兵^{1,2} 吕春祥^{1*}

(1.中国科学院山西煤炭化学研究所碳纤维制备技术国家工程实验室,太原 030001;
2.中国科学院大学,北京 100049)

摘 要 聚丙烯腈基(PAN)中空多孔纤维微孔结构丰富,质轻,比表面积大,是碳材料领域的新起之秀。从 PAN 基中空多孔碳纤维的发展史、制备方法、应用等方面,简要阐述了它的研究现状,并对今后发展提出了几点展望,以期
为中空多孔碳纤维的研究工作提供一定的帮助。

关键词 聚丙烯腈,中空多孔碳纤维,制备

Research progress of polyacrylonitrile-based hollow-porous carbon fiber

Zhang Bing^{1,2} Lu Chunxiang¹

(1.National Engineering Laboratory for Carbon Fiber Technology, Institute of Coal Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001; 2. University of Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100049)

Abstract Polyacrylonitrile-based hollow-porous carbon fiber which has various macro-porous structure, light weight and large specific surface area arise interest of researcher. Research statue of it was introduced with respect to the history, processing and areas of application. Some directions for future were also prospected. It will helpful for investigation on hollow-porous carbon fiber.

Key words polyacrylonitrile, hollow-porous carbon fiber, preparation

中空碳纤维是轴向具有空腔结构的异型碳纤维。它结合了中空纤维的优势和碳材料的特性,具有质轻、隔离性好、保温性优异、高比强度、高比模量和耐高温等优势。而多孔碳纤维是一种具有微孔结构的特殊形态的碳材料^[1],由于其多孔的特性,具有比表面积大、微孔结构丰富等优势,在气液分离、催化剂载体和过滤等诸多领域应用广泛。

随着碳纤维研究的不断深入,中空多孔碳纤维开始进入人们的视野。作为一种新兴的碳材料,它是在中空碳纤维和多孔碳纤维的基础上开发出来的,同时具备了二者的优异性能,保留了中空结构,在内外表层之间引入了微孔,比表面积更大,微孔丰富,活性强,质量更轻。诸多优异的物理化学特性集于一体,可应用于气体分离、水分离、生物医用、储氢、吸波和吸附等领域。

制备中空多孔碳纤维的原料主要有聚丙烯腈、沥青、粘胶 3 种,其中聚丙烯腈基(PAN)碳纤维研

究最多,应用最广,工艺技术相对成熟。通过对其发展史,制备技术和应用领域的分析与探讨,可以对当前中空多孔碳纤维的发展有个深刻的了解和认识。

1 发展简史

20 世纪 70 年代,科研人员对 PAN 基中空多孔碳纤维进行了大量的研究,1977 年 PAN 基中空纤维专利的发表开启了这一扇大门。20 世纪 80 年代,科研人员主要对中空纤维膜的性能如气体选择性等的影响因素进行了研究。20 世纪 90 年代,我国对 PAN 基中空纤维的研究开始增多,研究了前驱体结构^[2]、氧化条件^[3]和活化温度^[4]等对中空活性碳纤维相关结构和性能的影响。进入 21 世纪,东华大学的孙俊芬等研究了活化温度^[5]、碳化时间^[6]等条件对所得纤维表面形貌、孔隙结构和分离吸附性能的影响,对结构和性能的关系有了更深刻的了解。此外,静电纺丝技术的飞速发展,研究者借助这

作者简介:张兵(1993-),男,硕士,主要从事新型碳材料开发及应用研究。

联系人:吕春祥(1966-),男,博士,研究员,主要研究方向为碳材料及其复合材料。

一手段成功得到纳米级的中空多孔 PAN 纤维^[7-8],进一步推动了中空多孔碳纤维的发展。尽管如此,科研人员对其制备及应用的基础研究还不是很多,深入研究制备工艺、组成、结构、性能四者之间的关系和联系对制备性能稳定的中空多孔碳纤维进而扩展其应用领域有着至关重要的作用。

2 制备

通常,PAN 基中空多孔碳纤维可以通过聚合→纺丝→预氧化→碳化→活化工序制得。与普通碳纤维相比,中空多孔碳纤维在纺丝和活化上有所不同。

2.1 纺丝

将聚丙烯腈纺丝液用纺丝泵连续定量而均匀地从喷丝头的毛细孔中挤出,成为液态细流,再在水、空气或特定的凝固浴中固化成具有特定长径比的初生纤维的过程。制备中空多孔碳纤维的成型方法主要有干喷湿纺、湿法纺丝和同轴静电纺丝 3 种。

2.1.1 干喷湿纺

PAN 纺丝液经喷丝板挤出形成细流,先在空气中运行一段距离,之后在凝固浴中固化形成初生纤维,经后处理得到中空多孔纤维原丝,具有纺丝速度相对较快,所得纤维致密均一,性能较好,是使用范围最广、最成熟的一种制备方法。

付正芳等^[9]的技术相对成熟。他们以三元共聚物丙烯腈、丙烯酸甲酯和衣康酸为原料,添加无机盐或聚乙二醇等为致孔剂,采用二甲基亚砜(DMSO)等为溶剂,同时以水或者溶剂与水的混合溶液作为凝固液,通过干喷湿纺得到中空多孔纤维。

针对所形成纤维的形态结构,沈新元等^[10]指出:在 PAN 中空多孔纤维成型过程中,纺丝液从喷丝头挤出进入空气浴,外部与空气直接接触导致表面溶剂蒸发速度远远大于内部溶剂向外扩散的速度,同时气相中的水进入纺丝细流,促使表面 PAN 浓度达到临界状态而分离固化,形成薄而致密的外表层;同时,内表面与套管内的填充液接触,相互之间分子微团传递使得内表面 PAN 因临界浓度的获得而固化成一薄表层。在添加剂冻胶化作用影响下,固化的内外表层存在缠结网络和胶束聚集,在表层形成网络孔和聚集体孔。进入凝固浴后,内外表层均进行双扩散。双向扩散的存在使得界面化学位降低,传质转变为分子扩散,内层溶剂逐渐被沉淀剂取代,形成多孔支撑层,最终形成具有不规则微孔的 PAN 中空多孔原丝。

2.1.2 湿法纺丝

可纺性良好的 PAN 纺丝液通过特殊的喷丝板挤出的溶液细流直接进入由溶剂和非溶剂组成的凝固浴中,依靠浓度差引起的双扩散最终引起 PAN 析出而形成初生纤维。其优势是工艺易于放大、生产相对稳定和可操作性好。

Jia 等^[11]采用聚合物共混和湿法纺丝相结合的方式制备中空多孔纤维,以木质素和聚丙烯腈为原料,以 DMSO 为溶剂,共混混合均匀得到可纺性良好的纺丝液,通过普通的圆形喷丝板挤出进入由 DMSO 和水组成的凝固浴中,在浴中固化形成中空多孔纤维。在凝固浴中,成型是由扩散过程控制的。当凝固浴中 DMSO 含量增加时,浴中 DMSO 向细流内扩散和细流内溶剂向浴中扩散速度变慢,使得固化速度更慢。通过扩散控制凝固条件来形成中空结构,细流内 DMSO 向外扩散速度快,纤维表面快速固化形成一个坚硬的固体壳,纤维内部形成中空。值得一提的是,较慢的相分离过程会形成致密的纤维结构。

2.1.3 同轴静电纺丝

在几千至几万伏的高压静电作用下,PAN 纺丝液克服表面张力形成带电细流,通过流动变形脱溶剂固化形成初生纤维。这种方法最大的特点是可得到超细纤维,同时设备简单、操作方便且纺丝速度快。

同轴静电纺丝将用于喷丝的单毛细管变成同轴的两个毛细管,分别以不同的速度注入不同的液体,然后通过相同的过程得到具有皮芯结构的初生纤维。胡坚^[12]以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,采用 PAN 和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为外液和内液,通过同轴静电纺丝得到初生纤维,然后将其浸泡在水中去除 PVP 后,得到超细中空 PAN 纤维。由于 PAN 和 PVP 分别从外、内毛细管分别在不同电压下挤出形成同心分层流,虽然汇合但相互作用时间短,扩散系数低,固化前不会混合。在这条件下,经高频拉伸、弯曲甩动变形而固化成超细纤维^[13-15]。

2.2 活化

经碳化处理的纤维采用专门的活化剂处理,在纤维上产生大量孔隙,同时伴随着比表面积增加、质量损失和活性基团形成的过程^[16]。在碳化过程中形成的孔的孔径增加,同时刻蚀形成新的孔。活化方式多种多样,大体可分为气体活化和

化学活化两种。

2.2.1 气体活化

利用氧化性气体如水、二氧化碳、氧气等与碳纤维高温下作用在纤维上形成孔的过程。在这个过程中,氧化性气体有选择地与非晶碳、晶格缺陷和晶棱上的碳发生反应,消耗碳的同时产生挥发性气体,并向深处刻蚀,留下孔洞形成多孔结构。但是,不同氧化性气体活化方式有所差异。有研究表明,二氧化碳仅能与晶区边缘和不规则碳进行反应,无法向内部扩展;而水蒸汽活化过程中,水分子不仅与表面碳进行反应,而且可以与纤维内部的不规则碳和晶区边缘碳进行反应,活化更加彻底有效^[17]。

2.2.2 化学活化

前躯体与化学活化剂如金属氯化物^[18]、强酸和强碱^[19]浸渍一段时间,混合溶液去除后高温作用下在惰性气体中使纤维热裂解形成多孔结构。在这个过程中,碳化和活化是同时进行的,一步完成。

3 应用

3.1 分离吸附

PAN 基中空多孔碳纤维内部为中空结构,壁上有丰富的微孔结构,具有巨大的比表面积,同时拥有较窄的孔径分布,使其在分离吸附领域有极佳的优势,可用于水分离^[9],对印染废水的纯化,对二氧化硫和氮氧化物的脱除,以及由于纤维中氮元素的存在使其对硫醇等化合物有特殊的选择性等^[20]。此外,作为碳纤维,它具有一定的力学强度和化学稳定性,耐高温,可在恶劣环境下使用,如可用于高温气体分离、酸碱物质分离等。

3.2 生物医用材料

经过活化处理的中空多孔碳纤维表面基团相对丰富,同时孔隙结构的存在使其具有良好的抗血栓性、血液相容性和生物相容性好。而且,碳是组成生物有机体的基本元素,再加上其优异的摩擦性质和自润滑性能,在生物医用材料领域可做医用吸附剂、透析器的部件等。经水解处理后的预氧化 PAN 中空纤维膜具有很好的伸缩适应性,可用作人工肌肉等^[21]。

3.3 储能材料

PAN 基中空多孔碳纤维因其孔隙结构发达、比表面积大和吸附速度快,可用作储能材料。使用它来做储氢材料^[22],发现其储氢量与表面积和总孔容有很大关系,随着比表面积和总孔容的增加而增大,

在 0℃、5MPa 条件下测得的最大储氢量可达 1.33%(wt,质量分数)。

3.4 吸波材料

PAN 基中空多孔碳纤维内部中空且壁上孔隙发达,使得其密度大大降低,质量更轻,符合吸波材料“轻”的要求;其次,丰富的孔隙结构相当于吸波材料中的多层结构,可以增加电磁波在纤维内的反射次数,使得吸波效果提高。因而,它是一种合适的轻质吸波基底材料。国防科学技术大学的谢炜^[23]以其作为吸收剂,采用模压法制备轻质雷达吸波材料,与实心碳纤维吸波材料吸波性能进行比较发现:在吸收剂含量相同时,中空多孔纤维反射率低于实心纤维,其在最低反射率值、低于一定反射率带宽、最低反射率峰位等方面较实心碳纤维吸波材料都有优势。

4 前景与展望

PAN 基中空多孔碳纤维虽然取得了一定的研究成果,但是从整体而言其存在一些问题,如基础理论研究还不完善、材料力学性能差和应用研究停滞不前等。针对存在的这些问题,中空多孔碳纤维未来发展方向可以从以下几个方面着手:第一,加大对基础理论的研究投入和力度,完善基础理论,从而实现从理论到实践的跨越;第二,进一步拓展应用领域,发挥其优异的性能,通过应用领域的延伸带动基础理论的发展;第三,推动材料向结构功能一体化方向发展,在未来的发展中,力学性能的提升至关重要;第四,推动材料向智能化方向前进,在满足性能要求的同时,能够对环境的变化做出响应,发展更上一层楼。总之,前路漫漫,相信在不久的将来,PAN 基中空多孔碳纤维必将成为材料界一颗闪亮的明星。

参考文献

- [1] 李光.多孔碳纤维的低成本制备及其作为高效吸波剂的应用研究[J].高科技纤维与应用,2013,38(1):34-39.
- [2] Yang M C, Yu D G. Influence of precursor structure on the properties of polyacrylonitrile-based activated carbon hollow fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 59(11): 1725-1731.
- [3] Yang M C, Yu D G. Influence of oxidation conditions on polyacrylonitrile-based activated hollow carbon fibers[J]. Textile Research Journal, 1996, 66(2): 115-121.
- [4] Yang M C, Yu D G. Influence of activation temperature on the

- properties of polyacrylonitrile-based activated carbon hollow fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68(8): 1331-1336.
- [5] 孙俊芬, 武利顺, 王庆瑞. 活化温度对聚丙烯腈基活性中空碳纤维结构和吸附性能的影响[J]. 合成纤维工业, 2004, 27(5): 7-10.
- [6] Sun J F, Wu G X, Wang Q R. The effects of carbonization time on the properties and structure of PAN-based activated carbon hollow fiber[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(3): 663-668.
- [7] Pam C, Ge L Q, Gu Z Z. Fabrication of multi-walled carbon nanotube reinforced polyelectrolyte hollow nanofibers by electrospinning[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(15-16): 3271-3277.
- [8] Kozlov M E, Capps R C, Sampson W M, et al. Spinning solid and hollow polymer-free carbon nanotube fibers[J]. Advanced Materials, 2005, 17(5): 614-617.
- [9] 付正芳, 王庆瑞, 王曙中. 中空活性碳纤维概述[J]. 高科技纤维与应用, 2003, 28(5): 32-35.
- [10] 沈新元, 王庆瑞, 陈雪英, 等. 聚丙烯腈中空纤维膜的纺制及其应用[J]. 合成纤维, 1989(6): 14-18.
- [11] Jia Z, Lu C, Liu Y, et al. Lignin/polyacrylonitrile composite hollow fibers prepared by wet spinning method[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(5): 2838-2842.
- [12] 胡坚. 聚丙烯腈基中空超细碳纤维的制备及形貌研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [13] 黄争鸣, 张彦中. 共轴复合连续纳/微米纤维及其制备方法: 中国, 1537981[P]. 2004-10-20.
- [14] 黄争鸣, 董国华. 制备共轴复合连续纳/微米纤维的多喷头静电纺丝装置: 中国, 1546753[P]. 2004-11-17.
- [15] 黄争鸣. 一种有效包含功能材料的涂装层及其制备方法: 中国, 1660506[P]. 2005-08-31.
- [16] 陈水扶, 陆耘, 曾汉民. 剑麻基活性炭纤维的制备及其碳化活化动力学[J]. 合成纤维工业, 1998, 21(5): 12-14.
- [17] Molinasabio M, Gonzalez M T, Rodriguezreinoso F, et al. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon[J]. Carbon, 1996, 34(4): 505-509.
- [18] 岳中仁, 陆耘, 曾汉民. 活性碳纤维 ZCSACF 的制备及其氧化还原吸附性能[J]. 离子交换与吸附, 1995(3): 210-215.
- [19] 岳中仁, 陆耘, 曾汉民. KOH 活化制备活性碳纤维的研究[J]. 功能材料, 1996, 27(4): 85-89.
- [20] 刘杰, 王平华. PAN 基 ACF 的结构表征(II)—氮元素与结合态变化的浅析[J]. 新型炭材料, 1999, 14(2): 29-34.
- [21] Kolosov O, Suzuki M, Yamanaka K. Microscale evaluation of the viscoelastic properties of polymer gel for artificial muscles using transmission acoustic microscopy[J]. Journal of Applied Physics, 1993, 74(10): 6407-6412.
- [22] 付正芳. 聚丙烯腈基中空活性炭纤维的制备及储氢性能的研究[D]. 上海: 东华大学, 2005.
- [23] 谢伟. 中空多孔炭纤维轻质吸波材料研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2008.

收稿日期: 2017-03-01

修稿日期: 2018-03-13

苏州纳米所抑制性多肽研究获进展

近日, 中科院苏州纳米技术与纳米仿生研究所研究员朱毅敏带领研究团队, 首次利用细菌表面展示技术筛选获得了针对 PD-L1 分子的抑制性多肽, 验证其具有阻断 PD-1/PD-L1 信号通路, 降低肿瘤细胞生长的作用, 为肿瘤的免疫治疗提供了新工具。

据朱毅敏介绍, 近年来, 免疫疗法已成为继手术、放疗和化疗之后的第四种肿瘤治疗手段, 特别是针对免疫检查点分子的治疗在肿瘤的临床治疗上获得了非常积极的治疗效果。程序性死亡分子 PD-1 和它的配体蛋白 PD-L1 分子是具有抑制作用的重要的免疫检查点蛋白, 目前针对这两种蛋白的单克隆抗体药物已有 5 种。

而多肽与蛋白分子具有类似的生物学活性, 可以作为单克隆抗体的替代分子, 解决抗体的高成本和高免疫原性

等不利于其广泛应用的因素。朱毅敏说: “我们从 2012 年开始布局项目, 此项研究进行了将近 3 年的时间。我们把 10—50 个氨基酸组成的肽称为多肽, 它可以在体外合成, 成本相对较低; 同时多肽分子量很小, 比较有渗透度, 很容易扩散到肿瘤内部, 理论上效果很好。”

研究团队运用细菌表面展示技术, 通过对任意多肽库和偏向多肽库的筛选, 获得了若干条可以与 PD-L1 特异结合的多肽序列; 通过对其理化性质的比较, 确定其中 1 条多肽 TPP-1 具有较高的特异性和适宜的亲和力; 通过体内实验, 证实它具有激活 T 细胞杀伤肿瘤的作用, 具备与已上市的 PD-L1 抗体相媲美的抑制小鼠肿瘤生长的作用。实验结果为肿瘤和光还原催化转化为高附加值的化学品。(新型)