

开发与应用

废聚丙烯腈纤维制备高性能碳纤维研究

陈 洞^{1,2} 张 顺^{1,2} 王晓丽³ 徐樑华³ 李常清^{3,4*}

(1.威海拓展纤维有限公司,威海 264211;2.山东省碳纤维技术创新中心,威海 264211;

3.北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室,北京 100029;

4.北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室,北京 100029)

摘 要 针对国内碳纤维生产企业聚丙烯腈废丝问题进行高端循环再利用。采用紫外-可见分光光度计和旋转流变仪研究了二甲基亚砜/水混合溶剂对聚丙烯腈溶解能力和溶液流变性的影响,采用称重法研究了处理温度和时间对聚丙烯腈废丝脱水性能的影响,并利用废丝经溶解制备纺丝液、原丝和碳纤维。结果表明:水的存在影响了二甲基亚砜对聚丙烯腈的溶解能力,使聚丙烯腈溶液缠结增大,聚丙烯腈溶液的复数黏度、储能模量和损耗模量增加,聚丙烯腈纺丝液稳定性降低;提高处理温度和延长处理时间有利于聚丙烯腈废丝中水分的脱除,完全脱除水分的聚丙烯腈废丝经溶解、纺丝、预氧化和碳化,可以制备近似圆形、表面具有沟槽的 T300 级别聚丙烯腈碳纤维,碳纤维原丝生产线的废物得到绿色、高端化再利用。

关键词 废聚丙烯腈纤维,高性能碳纤维,脱水,溶解

Preparation of high performance carbon fiber from waste polyacrylonitrile fiber

Chen Dong^{1,2} Zhang Shun^{1,2} Wang Xiaoli³ Xu Lianghua³ Li Changqing^{3,4}

(1.Weihai Tuozhan Fiber Co.,Ltd.,Weihai 264211;2.Shandong Carbon Fiber Technology

Innovation Center,Weihai 264211;3.Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymer,Ministry of Education,Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029;

4.State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites,Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029)

Abstract Aiming at the problem of waste polyacrylonitrile fiber in domestic carbon fiber manufacturing enterprises,it was to be high-end recycled and reused.The effects of dimethyl sulfoxide/water mixed solvent on the solubility and rheological properties of polyacrylonitrile were studied by ultraviolet-visible spectrophotometer and rotary rheometer.The effects of treatment temperature and time on the dehydration of polyacrylonitrile waste fiber were studied by weighing method.The spinning solution,precursor and carbon fibers were prepared by dissolving waste fiber.The results shown that the presence of water affected the solubility of polyacrylonitrile,increased the entanglement of polyacrylonitrile solution,increased the complex viscosity,storage modulus and loss modulus of polyacrylonitrile solution,and decreased the stability of polyacrylonitrile spinning solution.Increasing temperature and prolonging treatment time were conducive to the removal of water from waste polyacrylonitrile fiber.T300 grade polyacrylonitrile carbon fibers with grooves on the surface can be prepared by dissolving,spinning,pre-oxidation and carbonization by the complete removal of water from waste polyacrylonitrile fiber.Waste from carbon fiber precursor production line can be reused with green and high-end.

Key words waste polyacrylonitrile fiber,high performance carbon fiber,dehydration,dissolution

聚丙烯腈(PAN)碳纤维以其优异的性能,在航空、航天、一般工业和体育休闲等领域得到广泛应

用。PAN 碳纤维通常经聚合、纺丝、预氧化和碳化得到,纺丝得到制备 PAN 碳纤维用原丝。国内原

基金项目:山东省碳纤维技术创新中心(CX2019-01)

作者简介:陈洞(1974-),男,工程师,主要从事高性能碳纤维产业化研究。

联系人:李常清,副研究员。

丝生产线数十条,由于多方面的原因,每年纺丝线都会产生一定数量的 PAN 纤维废料。PAN 分子结构的特点决定了废纤维不能自然解聚,不能热压成型,也不能作为燃料使用,因为焚烧产生氰化氢剧毒物质。如何对 PAN 废丝进行综合利用,引起了碳纤维制造行业高度重视。

国外学者利用 PAN 纤维侧链上的氰基,进行化学改性利用,如官能团改性制备离子交换纤维^[1-2]吸附重金属离子,或表面改性提高防污能力^[3]; Simitzis 等^[4]利用化学和热改性的方法,将废 PAN 纤维制成吸附剂; You 等^[5]将腈纶废织物采用连续多级碳化开发一种廉价但高性能的活性炭纤维。国内一些学者通过化学水解,制备絮凝剂、粘合剂、堵水剂、高吸水性树脂及相变材料等^[6-9]。虽然一定程度上减少了环境污染,提高了 PAN 纤维废物的附加值,但成效并不显著。

PAN 废丝中含有有效的高含量共聚 PAN 和一定量溶剂,若能采用物理方法将 PAN 废纤维回收再溶解制备碳纤维用纺丝原液,无疑将极大降低原料成本、减少环境污染,回收废弃资源绿色高价值再利用,将具有明显的经济效益和环境效益。

1 实验部分

1.1 原料

国内某碳纤维生产企业原丝生产线阶段废丝,废丝 1(记为 FS1)含有聚丙烯腈(PAN)、二甲基亚砩(DMSO)和水这 3 种成分,废丝 2(记为 FS2)含有 PAN 和水 2 种成分,其具体组成见表 1。

表 1 PAN 废丝成分分析

废丝	PAN/%	DMSO/%	H ₂ O/%
FS1	24.9	21.9	53.2
FS2	59.2	—	40.8

1.2 PAN 溶液的制备

取 PAN 废丝,在真空烘箱一定温度、一定时间下进行脱水处理,处理后的废丝剪成 1~2cm 小段,与一定量 DMSO 溶剂混合均匀室温溶胀 12h,然后 60℃ 搅拌状态溶解 3h,得到 PAN 溶液。

1.3 测试

1.3.1 PAN 废丝脱除率测定

取脱水前后的 PAN 废丝,分别测定质量,在某一脱水条件下废丝脱除率计算公式见式(1)。

$$R_e = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, R_e 为废丝脱除率,%; m_1 为脱水前废丝质量,g; m_2 为脱水后废丝质量,g。

1.3.2 PAN 溶液紫外-可见光分光光度测试

取相同质量已经完全脱除水分的 PAN 废丝,放入相同体积质量分数分别为 88%、90%、91%、92% 和 95% 的 DMSO 水溶液中,保持纤维与 DMSO 水溶液的质量比固定。30℃ 水浴振荡 24h,采用紫外-可见光分光光度计(UV-Vis, UV-2450 型,日本岛津公司)测定溶液在 190~450nm 范围内的 UV-Vis 谱图。

1.3.3 PAN 溶液流变性能测试

采用旋转流变仪(MCR101 型,奥地利安东帕公司),在 60℃ 条件下取少量 PAN 溶液放置于样品台上,测试 PAN 溶液流变性能,包括溶液的复数黏度、损耗模量(G'')和储能模量(G')。

1.3.4 PAN 碳纤维体密度和力学性能测试

采用密度梯度仪(RR/DGA 型)测定纤维的体密度。将纤维打结后投入密度梯度管中,平衡 4h 后通过纤维和密度球停留位置计算纤维的体密度。采用万能材料试验机(AG-1S 型,日本岛津公司),按照 GB 3362~3368—82 标准进行碳纤维力学性能测试。测试条件为:纤维束制成 20cm 长的样品进行拉伸,每个纤维样品测试 8 次取平均值,拉伸速度为 2mm/min。

2 结果与讨论

2.1 DMSO 水溶液对 PAN 废丝溶解能力研究

将完全脱水后的 PAN 废丝放入不同浓度的 DMSO 水溶液中,待溶解完全后,对溶液进行 UV-Vis 测试,结果见图 1。从图中可知,随着 DMSO 浓度的提高,溶液的吸光度逐渐增加,表明有更多的 PAN 溶解于 DMSO 水溶液中,但由于水为 PAN 沉淀剂,DMSO 中含有一定量的水,明显降低了 PAN 良溶剂 DMSO 的溶解能力。FS1 在不同 DMSO 水

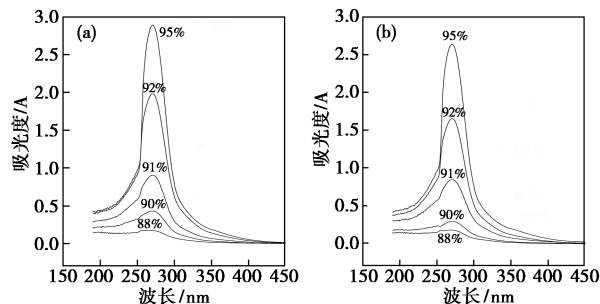


图 1 FS1(a)和 FS2(b)在不同 DMSO 水溶液中的 UV-Vis 谱图

溶液中的吸光度都比 FS2 高,表明 FS1 的溶解性优于 FS2,这是由于 PAN 废丝为纺丝不同阶段产生,其聚集态结构和致密性不同,在相同溶剂中溶解能力不同。从成分分析和溶解性可以判定 FS1 为凝固纤维废丝,FS2 为水洗后纤维。

2.2 以 DMSO/水为混合溶剂的 PAN 溶液流变性能研究

从上面研究可知,含水 5% 的 DMSO 溶液对 PAN 废丝有一定的溶解能力,故以 DMSO/H₂O 为混合溶剂,配制 PAN 质量分数为 20% 的聚合物溶液,其流变曲线见图 2。

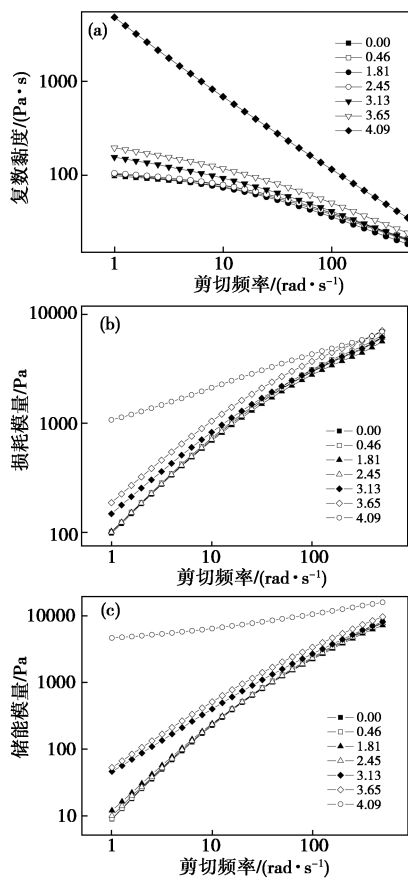


图 2 水含量对 PAN 溶液流变性能的影响

[(a) 复数黏度; (b) 损耗模量; (c) 储能模量]

由图可见,聚合物溶液的复数黏度随着剪切频率的增加而减小,这是高分子溶液典型的切力变稀现象,储能模量(G')和损耗模量(G'')随剪切频率的增加而增大,但相比于损耗模量,储能模量增大的幅度更大,达到一定的剪切频率,PAN 溶液发生黏弹性转变。在相同频率下,复数黏度、储能模量和损耗模量随着溶液中水含量的增大,先是不变然后增加,当溶液中水含量达到 4.09%,聚合物溶液的复数黏度、储能模量和损耗模量明显增大,溶液呈胶状,见

图 3。随着聚合物溶液中水含量的增加,聚合物溶液稳定性变差,放置 2d 后聚合物溶液失去流动性。PAN 溶液中水含量会影响聚合物的黏弹性能,水含量越大,黏弹性能越强,PAN 溶液所对应的黏弹性转变点(频率)降低,见图 4。黏弹性能对 PAN 溶液成型及结构影响很大,由于溶液中存在非溶剂,使得 PAN 大分子间缠结力越大,聚合物溶液黏度越大、黏弹性能越强。

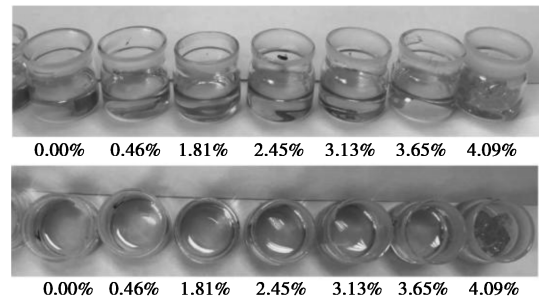


图 3 水含量对 PAN 溶液状态影响

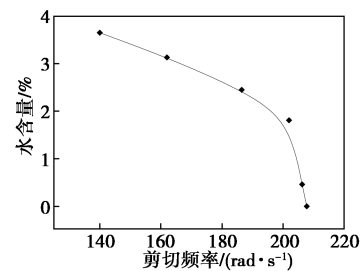


图 4 水含量对 PAN 溶液粘弹转变点(频率)的影响

2.3 PAN 废丝脱水、脱溶剂工艺研究

当 PAN 的良溶剂 DMSO 含有非溶剂水时,无法获得均匀、稳定性能良好的纺丝溶液。进一步研究发现,即使用含水率较低的 PAN 废丝直接加溶剂溶解,在形成 PAN 溶液的同时,由于水分的存在不可避免局部形成 PAN 溶胶或凝胶。溶胶或凝胶一旦形成,特别是凝胶形成后,物理或化学方法很难消除。当此非均匀的纺丝液进行湿法纺丝时,较大凝胶被纺丝系统的微米级过滤器阻挡而覆盖过滤器,造成过滤器失效而导致使用周期缩短,较小凝胶即便通过过滤器纺制成 PAN 初生纤维,在牵伸环节难于形变。存在于原丝中的非均质凝胶结构,在后期预氧化碳化的热处理过程中,容易形成毛丝、断丝、针状丝等使碳化过程难以进行。

因此对于含有水的废丝进行脱水处理,在真空(-0.1MPa)烘箱中不同温度不同时间处理 FS1,测定烘干前后废丝的质量,其废丝脱除率如图 5 所示。从图中可以看出,随着在真空烘箱中处理时间的增加,FS1 的脱除率逐渐增加,加热一定时间后,脱水、

脱溶剂达到平衡。相比较而言,温度越高,达到脱除平衡的时间越短,在 60℃ 温度下处理,约 8h 达到平衡;而在 90℃ 温度下处理,约 1.5h 即可达到平衡。从最终脱除率看,在加热处理过程,除了废丝中水分脱除,废丝中溶剂 DMSO 与水形成共沸物脱除。

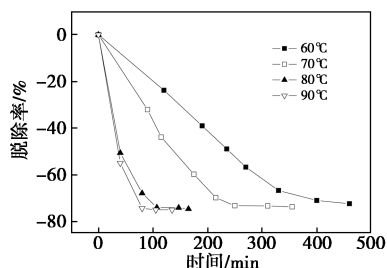


图 5 温度和时间对 FS1 脱除率的影响

2.4 PAN 废丝制备高性能碳纤维

将脱除达到平衡的 PAN 废丝剪成碎段,按 PAN 质量分数为 20% 定量加入 DMSO,室温搅拌溶胀 24h,然后在 60℃ 加热搅拌溶解 3h,移入储料釜经脱泡后进行湿法纺丝,经预氧化碳化得到碳纤维。用废丝得到的 PAN 原丝和碳纤维的表面及横断面 SEM 图见图 6 和图 7。由图可见,截面近似为圆型,表面有湿法特征的沟槽结构。

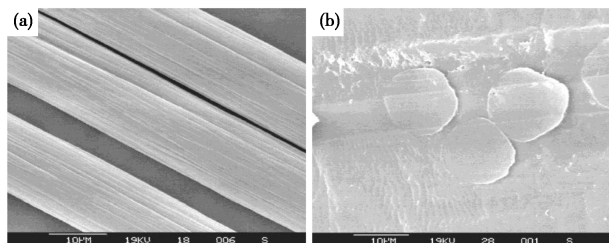


图 6 采用 PAN 废丝配制的纺丝液制备的原丝 SEM 图
[(a) 表面; (b) 横断面]

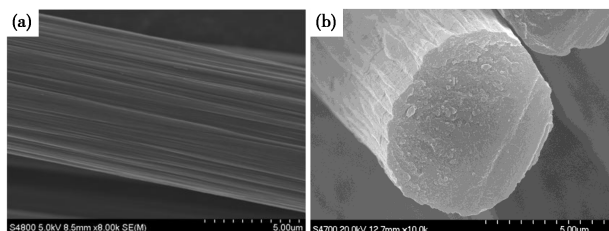


图 7 采用 PAN 废丝配制的纺丝液制备的碳纤维 SEM 图
[(a) 表面; (b) 横断面]

PAN 废丝得到的 PAN 碳纤维性能见表 1。由表 1 可见,调整碳纤维制备工艺,通过工艺不断完善,碳纤维拉伸强度逐渐提高,最终利用 PAN 废丝得到的碳纤维拉伸强度为 3.67GPa,达到东丽 T300 碳纤维水平。

表 1 PAN 废丝得到的 PAN 碳纤维性能

序号	线密度/ (g·m ⁻¹)	体密度/ (g·cm ⁻³)	拉伸强度/ GPa	拉伸模量/ GPa
1	0.0664	1.78	2.96	249
2	0.0671	1.77	3.07	234
3	0.0662	1.78	3.23	262
4	0.0677	1.77	3.38	251
5	0.0663	1.77	3.42	252
6	0.0666	1.78	3.67	261

3 结论

通过上述研究可以得到以下结论:

(1) 水分影响良溶剂 DMSO 对 PAN 的溶解能力;随着 PAN 溶液中水含量的增多,溶液的复数黏度、损耗模量和储能模量增大,溶液的稳定性降低;水的存在不利于 PAN 溶液的稳定性。

(2) 在真空状态,提高温度和延长时间有利于废丝中水分的脱除,DMSO 和水以共沸物方式脱除。

(3) 利用完全脱除水分的 PAN 可以制备 PAN 纺丝液、原丝和碳纤维,经过工艺优化可以得到近似圆形、表面具有沟槽结构的高性能 PAN 碳纤维。

参考文献

- [1] Saeed K, Haider S, Oh T J, et al. Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 322: 400-405.
- [2] McComb M E, Gesser H D. Preparation of polyacryloamid-oxime chelating cloth for the extraction of heavy metals from water[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65: 1175-1192.
- [3] Abedi M, Sadeghi M, Chenar M P. Improving antifouling performance of PAN hollow fiber membrane using surface modification method[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 55(10): 42-48.
- [4] Simitzis J, Terlemesian E, Mladenov I. Utilization of waste PAN fibers as adsorbents by chemical and thermal modification[J]. European Polymer Journal, 1995, 31(12): 1261-1267.
- [5] You S Y, Park Y H, Park C R. Preparation and properties of activated carbon fabric from acrylic fabric waste[J]. Carbon, 2000, 38(10): 1453-1460.
- [6] 林伟平, 陆耘, 曾汉民. 含脲胺基螯合纤维的制备及结构和性能的研究[J]. 高分子学报, 1993, 18(2): 206-214.
- [7] 孙小莉, 曾庆轩, 冯长根. 多胺型螯合纤维的结构表征和性能[J]. 高分子学报, 2010(2): 245-249.
- [8] 徐磊. 以 PAN 废料为基体的相变材料的研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2012.
- [9] 诗悦. 废聚丙烯腈的高质化利用[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.

收稿日期: 2019-06-18