

## 壳聚糖衍生物处理碳纳米管改性聚丙烯腈基碳纤维\*

胡晓兰<sup>1,2,\*\*</sup> 曾海涛<sup>1</sup> 周 花<sup>1</sup> 余荣禄<sup>1</sup> 杨柳林<sup>1</sup> 董炎明<sup>1</sup> 曾志群<sup>1</sup> 沈新元<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 厦门大学材料学院 福建省防火阻燃材料重点实验室 厦门 361005)

(<sup>2</sup> 北京航空材料研究院先进复合材料重点实验室 北京 100095) (<sup>3</sup> 东华大学材料科学与工程学院 上海 301620)

**摘 要** 自制了邻苯二甲酰化壳聚糖、萘甲酰化壳聚糖、羧甲基化壳聚糖等 3 种壳聚糖衍生物对多壁碳纳米管(MWNTs)进行表面处理,发现邻苯二甲酰化壳聚糖(PhthCS)能有效提高 MWNTs 在极性 6~10 范围溶剂中的分散性及稳定性,并考察了 PhthCS 的分子量及浓度对 MWNTs 的分散性及稳定性的影响;通过微观形貌和元素分析,发现 MWNTs 部分表面包覆了一层厚度约为 5~10 nm 的包覆膜.经凝胶纺丝工艺制备了 PhthCS-MWNTs/聚丙烯腈复合原丝,经预氧化、炭化制备了复合碳纤维,SEM 结果表明 PhthCS-MWNTs 在复合原丝和复合碳纤维中分散均匀,良好取向;PhthCS-MWNTs 对复合原丝和复合碳纤维的力学性能具有明显的改善作用,当 PhthCS-MWNTs 含量为 0.5% 时,复合碳纤维的拉伸强度提高了 19.8%;增加 PhthCS-MWNTs 用量对复合碳纤维的拉伸模量具有显著提高,当 PhthCS-MWNTs 含量为 3% 时,复合碳纤维的杨氏模量从 6.24 GPa 提高到了 13.86 GPa,增大了 122%.

**关键词** 壳聚糖衍生物,碳纳米管,复合碳纤维,分散性能

碳纳米管(CNTs)被认为是理想的纳米增强材料<sup>[1]</sup>,CNTs 改性聚合物基体的研究已有许多报道<sup>[2-7]</sup>,但在实际应用中,由于 CNTs 不溶不熔、长径比大,不可避免地出现团聚与缠结,易造成复合材料的缺陷,有时会导致 CNTs 在复合材料中不仅不能起到增强作用,反而成为复合材料破坏的应力集中点.CNTs 的团聚和缠结问题一直制约着 CNTs/聚合物复合材料的发展.

对 CNTs 进行表面处理,是解决其在聚合物中缠结、团聚的重要且有效的方法.近年来,利用壳聚糖及其衍生物处理 CNTs 来提高其分散性能的方法已有报道,Wang<sup>[8]</sup>和 Liu<sup>[9]</sup>等的研究表明,将 CNTs 直接加入到壳聚糖的乙酸溶液中超声分散,壳聚糖在水中能起到阳离子表面活性剂作用,使 CNTs 能够在酸性水溶液中稳定分散.Zhang 等<sup>[10]</sup>利用水溶性壳聚糖衍生物如羧甲基壳聚糖、羧丁基壳聚糖和 2-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖等作为 CNTs 的分散剂,在 pH 值为 2~12 水溶液得到良好分散的 CNTs.这些属于物理分散处理方法,适用于水作为介质.Shieh<sup>[11]</sup>和 Pompeo<sup>[12]</sup>等则是将壳聚糖及其单糖通过化学反应接枝到

CNTs 表面,得到良好的水溶性共价接枝产物.Ke 等<sup>[13]</sup>的研究表明用低分子量的壳聚糖处理 CNTs,复合物能溶解于乙酸水溶液,还能溶于 DMF、DMSO 等有机溶剂.近期壳聚糖及其衍生物对 CNTs 分散性能的影响及 CNTs 改性壳聚糖的研究引起了更加广泛的注意<sup>[14-16]</sup>.

本文利用自制的几种壳聚糖衍生物对多壁碳纳米管进行表面处理,工艺简单,容易实现,研究了碳纳米管在系列溶剂中的分散性及稳定性,并应用此改性碳纳米管制备了碳纳米管/聚丙烯腈纺丝原液,通过凝胶纺丝、原丝预氧化、炭化等得到碳纳米管复合碳纤维,考察了复合碳纤维的力学性能及微观形貌,分析了其改性机理.

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

多壁碳纳米管(MWNTs),深圳纳米港有限公司,直径 10~20 nm,长径比约为 300;邻苯二甲酰化壳聚糖(PhthCS),自制;萘甲酰化壳聚糖(NCS),自制;羧甲基化壳聚糖(CMCS),自制;超分子量聚丙烯腈(PAN),上海金山石化,分子

\* 2010-09-09 收稿,2010-11-09 修稿;国家自然科学基金(基金号 50673082)、高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(基金号 20090121120036)、教育部留学回国人员科研启动基金、上海市基础研究重大项目(项目号 07DJ14002)和福建省防火阻燃材料重点实验室项目(项目号 2009J1009)资助;\*\* 通讯联系人,E-mail:xlhu@xmu.edu.cn

doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.10235

量  $61.7 \times 10^4$ ; 二甲基亚砷(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和其他化学试剂均为国药集团生产,分析纯。

## 1.2 样品制备及表征

壳聚糖衍生物-MWNTs 的制备是将 MWNTs 加入到浓度为 0.5 mg/mL 的壳聚糖衍生物的 DMSO、DMF、THF 等相应溶剂中,超声处理 1 h,得到悬浊液。将悬浊液离心分离,取其底部沉淀,干燥,得到壳聚糖衍生物处理的 MWNTs。

PhthCS-MWNTs/PAN 复合原丝的制备是将定量 PhthCS-MWNTs 加入到 DMSO 中,超声分散 1 h。取定量 PAN 加入到该 PhthCS-MWNTs 的 DMSO 溶液中溶胀 6 h,在 80℃ 下剧烈搅拌 6 h,得到宏观分散均匀的纺丝液。凝胶纺丝条件是,单孔喷嘴口直径 0.8 mm,挤出速度 1.35 m/min,纺丝液温度(70 ± 0.5)℃,气隙高度 3.5 cm;一次凝固浴为浓度 80% 的 DMSO 水溶液,温度为 -10℃;二次凝固浴为浓度 40% 的 DMSO 水溶液,室温。进行三次拉伸,总拉伸倍数为 11。

PhthCS-MWNTs/PAN 复合原丝的预氧化是将 PhthCS-MWNTs/PAN 复合原丝施加一定张力后,采用梯度升温法,按 10 K/min 从室温快速升温至 180℃,之后按 1 K/min 升温,在 190℃、200℃、210℃ 和 220℃ 下各氧化 10 min,在 230℃ 氧化 24 h,获得预氧化丝。

PhthCS-MWNTs/PAN 复合预氧化丝的炭化:将预氧化丝用石墨纸包覆后放入管式炉中,通入高纯氮气,按 5 K/min 从室温升至 600℃,保温 45 min 进行低温炭化;之后按 5 K/min 从 600℃ 升温至 1200℃,保温 15 min 进行高温炭化,制备得到复合碳纤维。

采用 LEO1530 扫描电子显微镜观察样品微观形貌,纤维经液氮冷冻后淬断,断面喷金。采用 F30-HTEM 透射电子显微镜观察样品微观形貌。力学性能采用 Galdabini SUN2500 型拉伸测试仪,纤维跨度 25 mm,平行测定 25 次,取均值。透光率测定采用 CARY 50 生化型紫外-可见分光光度

计,波长 500 nm,1 mm 样品池,预先制作浓度与吸光度的工作曲线,测定样品的吸光度来确定分散液中 MWNTs 的浓度。流变性能测定采用 TA 公司的 Advanced rheometer,AR 2000 进行,样品测定前均经超声分散 30 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 壳聚糖衍生物对 MWNTs 进行表面处理

#### 2.1.1 表面处理 MWNTs 在不同极性溶剂中的分散性

本文从分子结构设计出发,合成了邻苯二甲酰化壳聚糖、萘甲酰化壳聚糖和羧甲基化壳聚糖等几种壳聚糖衍生物,拟通过调节壳聚糖衍生物中羟基、酰胺基和非极性芳环等基团的种类、数量,来调节壳聚糖衍生物和 MWNTs 间的作用力,以改善 MWNTs 在溶剂中的分散性和稳定性。为研究壳聚糖衍生物处理后 MWNTs 在不同溶剂中的分散性和稳定性,实验按照溶剂极性选择了 11 种常用溶剂和混合溶剂(如表 1),将不同壳聚糖衍生物处理、酸化及原始 MWNTs 在超声波中分散 2 h 后静置 24 h,用紫外可见分光光度计进行吸光度测定。图 1 结果表明,在极性为 6~10 范围溶剂中,PhthCS-MWNTs 相比酸化 MWNTs 和原始 MWNTs 吸光度显著提高。静置 24 h 后,PhthCS-MWNTs 的分散性也相对较好,说明 PhthCS-MWNTs 的分散性和稳定性均获得改善。这 3 种壳聚糖衍生物的结构如图 2 所示,CMCS 结构中 N 和 O 上取代基是  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ,亲水性较好,与 MWNTs 间的作用力较弱;NCS 结构中 O 上取代基含有稠环,与 MWNTs 的物理吸附较 CMCS 强;而 PhthCS 结构中 N 上取代的苯环能和 MWNTs 产生较强的物理吸附,另一方面其 O 上取代基上的  $-\text{COOH}$  和未取代的  $-\text{OH}$  使其与极性较强的溶剂具有较强的作用力,分散性较好,致使 PhthCS-MWNTs 在相应溶剂中显示出较佳的分散性。

Table 1 Polarity of solvents related

Solvent	Toluene	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	THF	Acetone	Acetic acid	DMF	NMP	DMSO	DMF: H <sub>2</sub> O = 4:5	DMF: H <sub>2</sub> O = 5:13	H <sub>2</sub> O
Polarity <sup>a</sup>	2.4	3.4	4.2	5.4	6.2	6.4	6.9	7.2	8	9	10

<sup>a</sup> H<sub>2</sub>O polarity is defined 10, and other solvent polarity is defined according to electronegativity difference.

由于凝胶纺丝工艺的纺丝原液采用的溶剂为

DMSO, MWNTs 在 DMSO 中的分散性就显得尤为

关键. 从图 1 ( a ) 和 ( b ) 中结果可知 , PhthCS-MWNTs 在 DMSO 中分散性明显优于其他几类 MWNTs. 图 3 中结果表明 , 经过 480 h 后 , PhthCS-

MWNTs 在 DMSO 中仍具有一定的分散 , 而原始 MWNTs 则几乎完全沉降.

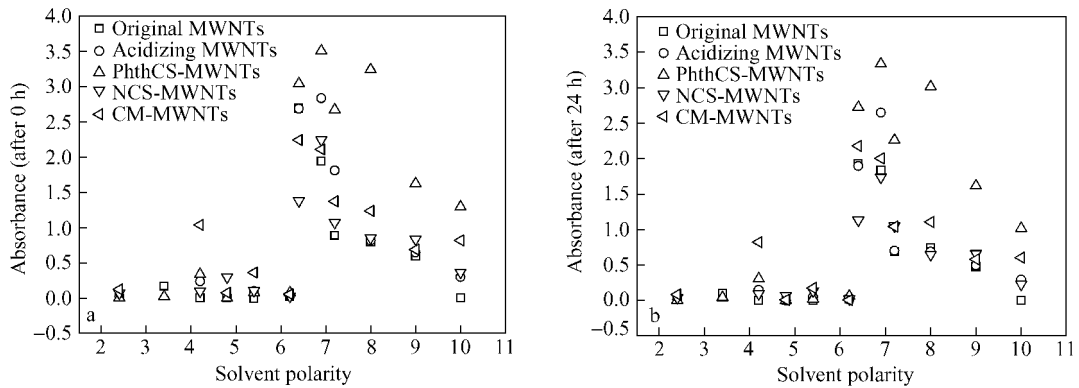


Fig. 1 Dispersion of MWNTs in different solvent: ( a ) after 0 h and ( b ) after 24 h

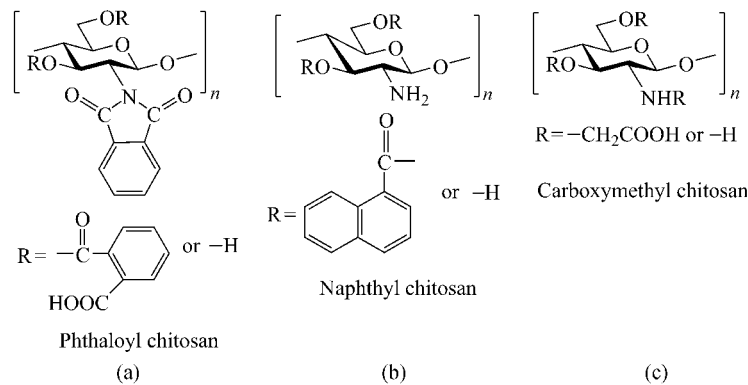


Fig. 2 Structural formula of phthaloyl chitosan ( a ) , naphthoyl chitosan ( b ) and carboxymethyl chitosans ( c )

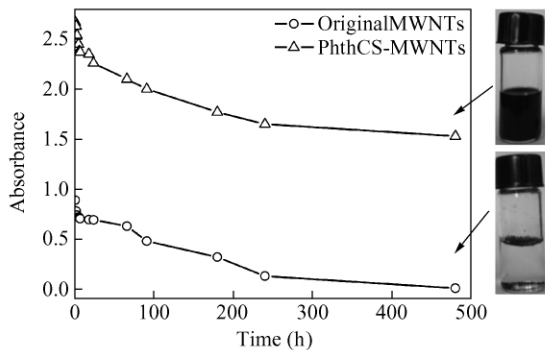


Fig. 3 Dispersion stability of PhthCS-MWNTs and original MWNTs in DMSO

### 2.1.2 PhthCS 浓度及分子量对 MWNTs 在溶剂中分散性的影响

图 4 是不同浓度的 PhthCS 处理 MWNTs 后 , 在 DMSO 中的黏度变化情况. 原始 MWNTs 由于未经表面处理 , 经过测试前 30 min 超声后 , 仍然

存在较大尺寸的团聚颗粒 , 使其在测试初期黏度较大 , 而随着测试过程的进行 , 大团聚颗粒逐渐沉降 , 黏度随之下降. 但经过 24 h 后 , 其团聚颗粒尺寸较其他体系大 , 黏度也较大. 而经过不同浓度 PhthCS 处理的 MWNTs , 黏度在 24 h 前后均和溶剂 DMSO 相近 , 说明这些体系中 MWNTs 的分散较原始 MWNTs 好.

从图 5 ( a ) 中 PhthCS 浓度对 MWNTs 在 DMSO 中分散性影响来看 , 当 PhthCS 浓度为 0.6 mg/mL 时吸光度最大 , 此时溶液中 MWNTs 的浓度最高 , 分散较好. 低浓度时随着 PhthCS 浓度的提高 , 包裹在 MWNTs 表面的 PhthCS 分子数量增多 , MWNTs 的分散浓度和稳定性增加. 但超过一定浓度后 , 随 PhthCS 浓度提高 , PhthCS 分子间互相缠绕的几率增大 , 对 MWNTs 的表面包覆效果受到影响.

图 5 ( b ) 考察了分子量为  $5 \times 10^4$  和  $5 \times 10^5$  的

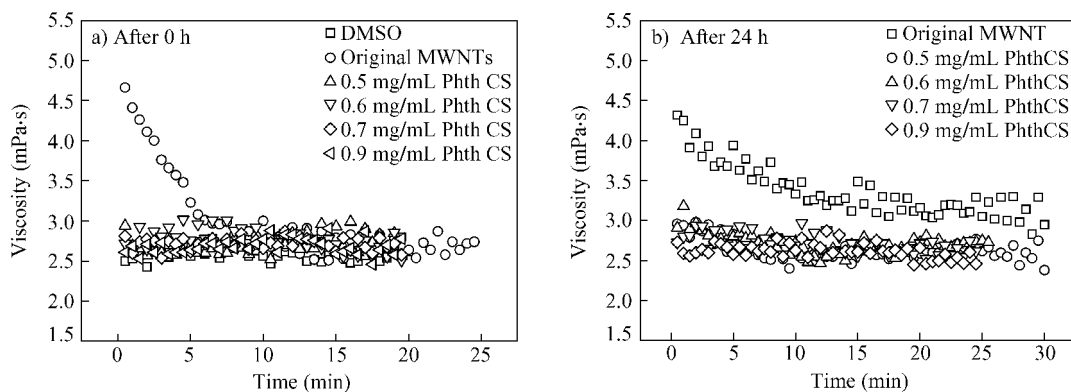


Fig. 4 Rheological properties of PhthCS-MWNTs ( a ) after 0 h and ( b ) after 24 h

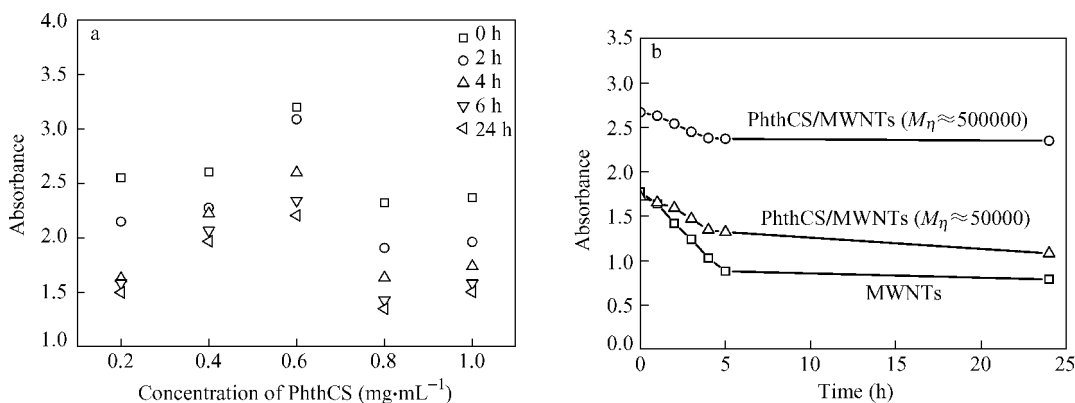


Fig. 5 Effects of PhthCS concentration ( a ) and molecular weight ( b ) on the dispersion stability of PhthCS-MWNTs in DMSO

PhthCS 对 MWNTs 分散效果的影响,结果表明分子量为  $5 \times 10^5$  的 PhthCS 对 MWNTs 的处理效果优于分子量为  $5 \times 10^4$  的 PhthCS. 原因是由于分子量大的壳聚糖具有更长的分子链,其缠绕在碳纳米管表面的效果更好,能连接得较为紧密,更不易脱附.

### 2.1.3 PhthCS-MWNTs 的微观形貌及包覆机理分析

从图 6 中 MWNTs 的 TEM 照片可以清楚看到,相比原始 MWNTs(图 6(a)),PhthCS-MWNTs 的部分表面有一层厚度约为 5~10 nm 的包覆膜(如图 6(b)和图 6(c)中箭头处).通过对原始 MWNTs 和 PhthCS-MWNTs 进行元素分析的结果(表 2)可知,原始 MWNTs 表面的碳含量为 100%,而 PhthCS-MWNTs 表面除碳之外还存在 10.66% 的氧元素,可以推断壳聚糖衍生物已经包覆在碳纳米管上.由于 PhthCS 的主链上带有大量的极性羟基(图 2(a)),侧链上含有非极性芳环、极性酰胺基,能与 MWNTs 形成较强的相互作用,易与 MWNTs 形成如图 7 所示的包覆结构,PhthCS 分子链在围绕碳纳米管卷绕包覆时,其亲碳纳米

管端如苯甲酰基朝向碳纳米管内部方向,形成非共价键作用,而亲水基团则朝向相反方向.这层壳聚糖衍生物包覆膜,改变了 MWNTs 的表面性质,降低了 MWNTs 的表面能和 MWNTs 间的相互作用力,改善了 MWNTs 在溶剂中的分散性及稳定性.

Table 2 Results of energy dispersive spectrum analysis (EDS)

Element	MWNTs		PhthCS-MWNTs	
	Weight (%)	Atomic (%)	Weight (%)	Atomic (%)
C	100.00	100.00	89.34	91.78
O	0.00	0.00	10.66	8.22

### 2.2 PhthCS-MWNTs/PAN 复合原丝的微观形貌及力学性能

从图 8(a)中 PhthCS-MWNTs/PAN 复合原丝的断面 SEM 照片来看,PhthCS-MWNTs 与 PAN 结合良好,分散均匀,且在凝胶纺丝的过程中,经过喷丝口的挤出和后续的拉伸,沿复合原丝轴向形成了一定程度的取向.从图 8(b)刻蚀后的复合原丝表面的形貌能更加清楚地观察到其中 PhthCS-MWNTs 的分布与取向情况,且纤维内部由于

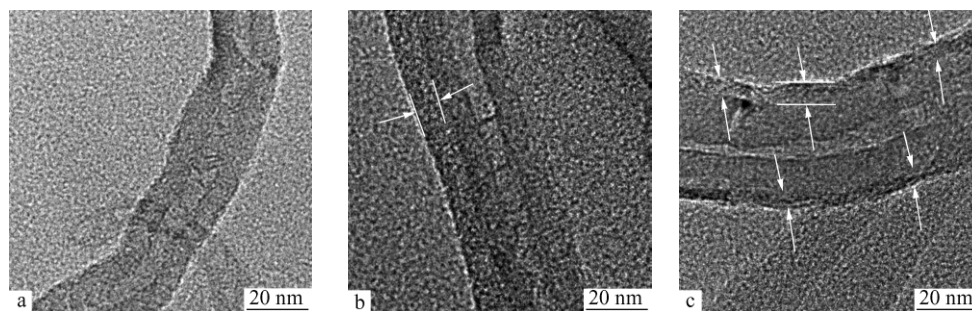


Fig. 6 TEM images of (a) MWNTs, (b) PhthCS-MWNTs and (c) PhthCS-MWNTs

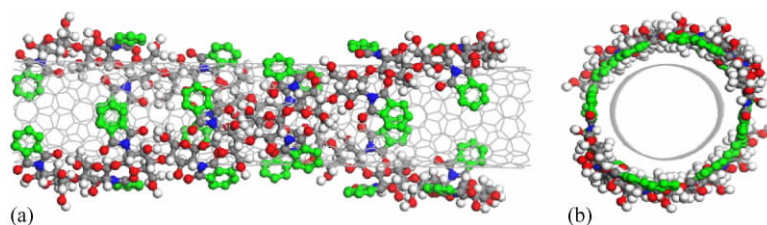


Fig. 7 The schematic diagram of the interaction between CNT and PhthCS: (a) axial direction and (b) cross-section direction

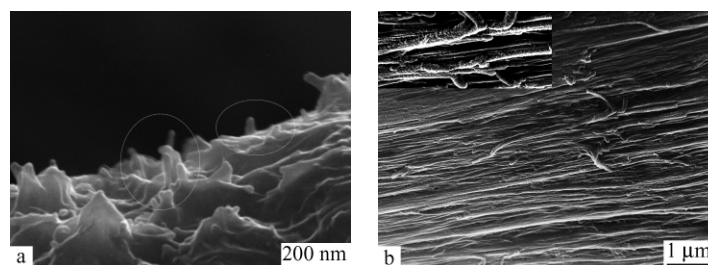


Fig. 8 SEM pictures of 0.5% PhthCS-MWNTs/PAN composite primary fiber: (a) fracture face and (b) surface (after 5 min in DMF)

PhthCS-MWNTs 的高取向形成了微纤。

表 3 是 PhthCS-MWNTs 含量对 PhthCS-MWNTs/PAN 复合原丝力学性能的影响,可见添加 PhthCS-MWNTs 对复合原丝的断裂伸长率影响较小;而复合原丝的杨氏模量随 PhthCS-MWNTs

的增加而增大,当 PhthCS-MWNTs 含量为 3% 时,复合原丝的模量增大了 25.7%;复合原丝的拉伸强度则在 PhthCS-MWNTs 含量为 0.5% 时出现极值。标准偏差在统计学上比较能反映较大偏差的存在,从表 3 中结果来看,无显著性差异。

Table 3 Effects of PhthCS-MWNTs content on the mechanical properties of PhthCS-MWNTs/PAN

Content of PhthCS-MWNTs (%)	Tensile strength/standard deviation (MPa)	Variation of tensile strength (%)	Elongation at break/standard deviation (%)	Variation of elongation at break (%)	Young's modulus/standard deviation (GPa)	Variation of Young's modulus (%)
0	36.95/4.46	—	108.90/0.18	—	2.14/0.24	—
0.5	50.67/10.33	+37.14	108.07/1.67	-0.76	2.39/0.19	+11.68
1	47.33/6.57	+28.18	107.71/0.32	-1.09	2.55/0.17	+19.15
3	46.84/8.53	+26.80	108.06/0.77	-0.77	2.69/0.11	+25.70

### 2.3 PhthCS-MWNTs/CF 复合碳纤维微观形貌及力学性能

加入 PhthCS-MWNTs 的纺丝液在凝胶纺丝制备 PhthCS-MWNTs/PAN 复合原丝的过程中,PAN 大分子链与 PhthCS-MWNTs 形成了有序区,经过

预氧化、低温炭化和高温炭化阶段,PAN 大分子链和 MWNTs 形成的有序区转变为微纤结构,相互堆砌。复合原丝中非碳元素一步步去除,逐渐形成较完善的碳六边形结构,得到复合碳纤维(CF)。在碳纤维经拉伸而发生断裂的过程中,结

合了 MWNTs 的微纤结构相比于单纯的碳层微纤由于剪切力、摩擦力等因素能够消耗更多的能量,从图 8 中 PhthCS-MWNTs/CF 复合碳纤维的断面 SEM 照片可观察到被拔出、拔断的 PhthCS-MWNTs. MWNTs 对复合碳纤维强度的贡献大于 MWNTs 给碳纤维带来的缺陷,使得加入 MWNTs 的复合碳纤维的拉伸强度和模量得以提高.

通过表 4 中 PhthCS-MWNTs 含量对复合碳纤维力学性能的影响结果来看,PhthCS-MWNTs 对复合碳纤维的断裂伸长率影响很小;当 PhthCS-MWNTs 含量仅为 0.5% 时,复合碳纤维的拉伸强度提高了 19.8%;而继续增加 PhthCS-MWNTs 用量,复合碳纤维的强度反而有所下降,这主要是因

为 PhthCS-MWNTs 用量增加后, MWNTs 团聚加大,使复合碳纤维中缺陷增加, MWNTs 对强度的正贡献和缺陷带来的负贡献相互有所抵消所致. 继续增加 PhthCS-MWNTs 对复合碳纤维的拉伸模量则具有显著提高,当 PhthCS-MWNTs 含量为 3% 时,复合碳纤维的杨氏模量从 6.24 GPa 提高到了 13.86 GPa,增大了 122%. 结合表 3 中复合原丝的杨氏模量结果,说明在碳六边形结构较完善的碳纤维中,高模量的 MWNTs 对复合纤维模量的贡献更大. 而未经处理的 MWNTs 则由于团聚严重,缺陷较多,使复合原丝经不起高倍拉伸,无法通过凝胶纺丝制得有强度的复合碳纤维.

Table 4 Effects of PhthCS-MWNTs content on the mechanical properties of PhthCS-MWNTs/CF

Content of PhthCS-MWNTs (%)	Elongation at break / standard deviation (%)	Variation of elongation at break (%)	Tensile strength / standard deviation (MPa)	Variation of tensile strength (%)	Young's modulus / standard deviation (GPa)	Variation of Young's modulus (%)
0	100.90 / 0.25	—	99.57 / 24.11	—	6.24 / 0.88	—
0.5	100.82 / 0.23	-0.18	118.58 / 45.96	+19.80	6.69 / 2.01	+7.21
1	100.60 / 0.22	-0.30	109.96 / 37.92	+10.43	7.79 / 1.33	+24.84
3	100.81 / 0.45	-0.09	116.52 / 42.72	+17.02	13.86 / 3.57	+122.12

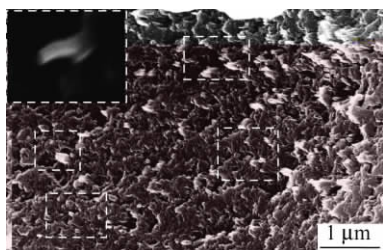


Fig. 9 SEM pictures of 0.5% PhthCS-MWNTs/CF composite fiber (fracture surface)

### 3 结论

(1) 邻苯二甲酰化壳聚糖 (PhthCS) 处理 MWNTs 能有效改善 MWNTs 在极性 6~10 范围内溶剂的分散性及稳定性;在 DMSO 中,PhthCS 的浓度为 0.6 mg/mL 时效果最佳,分子量为  $5 \times$

$10^5$  的 PhthCS 比  $5 \times 10^4$  的处理效果更好. 通过对 MWNTs 的微观形貌和元素分析,表明 PhthCS-MWNTs 部分表面包覆了一层厚度约为 5~10 nm 的包覆膜.

(2) PhthCS-MWNTs 对 PhthCS-MWNTs/PAN 复合原丝和 PhthCS-MWNTs/CF 复合碳纤维的力学性能具有明显的改善作用. PhthCS-MWNTs 对复合碳纤维的断裂伸长率影响很小;当 PhthCS-MWNTs 含量仅为 0.5% 时,复合碳纤维的拉伸强度提高了 19.8%;在复合碳纤维中 PhthCS-MWNTs 的存在对其拉伸模量具有显著提高,当 PhthCS-MWNTs 含量为 3% 时,复合碳纤维的杨氏模量从 6.24 GPa 提高到了 13.86 GPa,增大了 122%. 通过 SEM 断面分析观察到 PhthCS-MWNTs 均匀分散,良好取向.

### REFERENCES

- Iijima S. Nature, 1991, 354(11): 56~58
- Coleman J N, Khan U, Gun'ko Y K. Adv Mater, 2006, 18: 689~706
- Coleman J N, Khan U, Gun'ko Y K. Carbon, 2006, 44(9): 1624~1652
- Jason E R, Guo Z, David L C, Sun Y P. J Am Chem Soc, 2000, 122: 5879~5880
- Licea ~ Jiménez L, Henrio P Y, Lund A, Laurie T M, Pérez-García S A, Nyborg L, Hassander H, Bertilsson H, Rychwalski R W. Compos Sci

Technol 2007 67: 844 ~ 854

- 6 Gong X ,Liu J ,Suresh B ,Voise R D ,Young J S. Chem Mater 2000 ,12( 4) : 1049 ~ 1052
- 7 Li Q ,Kinloch I A ,Windle A H. Chem Commun 2005 26: 3283 ~ 3285
- 8 Wang S ,Shen L ,Zhang W ,Tong Y. Biomacromolecules 2005 6( 6) : 3067 ~ 3072
- 9 Liu Y ,Tang J ,Chen X ,Xin J H. Carbon 2005 43( 15) : 3178 ~ 3180
- 10 Zhang J ,Wang Q ,Wang L ,Wang A. Carbon 2007 45( 9) : 1911 ~ 1920
- 11 Shieh Y T ,Yang Y F. Eur Polym J 2006 42: 3162 ~ 3170
- 12 Pompeo F ,Resasco D E. Nano Letters 2002 2( 4) : 369 ~ 373
- 13 Ke G ,Guan W ,Tang C ,Guan W ,Zeng D ,Deng F. Biomacromolecules 2007 8( 20) : 322 ~ 326
- 14 Li W ,Xiao L ,Qin C Q. J Mater Sci 2010 45( 21) : 5915 ~ 5922
- 15 Shieh Y T ,Wu H M ,Twu Y K ,Chung Y C. Colloid Polym Sci 2010 288( 4) : 377 ~ 385
- 16 Wang Z K ,Hu Q L ,Cai L. Chinese J Polym Sci 2010 28( 5) : 801 ~ 809

## MODIFICATION OF POLYACRYLONITRILE-BASED CARBON FIBER WITH CARBON NANOTUBES TREATED BY CHITOSAN DERIVATIVES

HU Xiaolan<sup>1, 2</sup> , ZENG Haitao<sup>1</sup> , ZHOU Hua<sup>1</sup> , YU Ronglu<sup>1</sup> , DONG Yanming<sup>1</sup> ,  
ZENG Zhiqun<sup>1</sup> , SHEN Xinyuan<sup>3</sup>

<sup>1</sup> College of Materials , Key Laboratory of Fire Retardant Materials of Fujian Province , Xiamen University , Xiamen 361005)

<sup>2</sup> Science and Technology on Advanced Composites Laboratory , Beijing Institute of Aeronautical Materials , Beijing 100095)

<sup>3</sup> College of Material Science & Engineering , Donghua University , Shanghai 301620)

**Abstract** A polyacrylonitrile-based carbon fiber modified with multi-walled carbon nanotubes ( MWNTs) was prepared in this paper. Three chitosan derivatives , phthaloyl chitosan ( PhthCS) , naphthoyl chitosan and carboxymethyl chitosan , were used for surface treatments of MWNTs in order to improve their dispersion and stability. Acidizing MWNTs and original MWNTs were also used for comparison with the MWNTs treated with chitosan derivatives. Results indicate that the dispersion and stability of PhthCS-MWNTs were improved significantly in those solvents possessed of polarity from 6 to 10. The effects of molecular weight and concentration of PhthCS on the dispersion stability of the MWNTs were evaluated. Results of transmission electron microscopy and element analysis of the MWNTs reveal that part of MWNTs' surfaces are coated by a layer of PhthCS with the thickness of 5 ~ 10 nm , which changes the surface properties and dispersion stability of the MWNTs. A composite PhthCS-MWNTs/carbon fiber was fabricated through gel-spinning , preoxidation , low-temperature carbonization and high-temperature carbonization. SEM results exhibit that the PhthCS-MWNTs dispersed uniformly and oriented preferentially within the composite fibers , which led to improved mechanical properties of the composite carbon fiber. The tensile strength of the composite carbon fiber with 0.5% PhthCS-MWNTs is 19.8% higher than that of the carbon fiber without MWNTs. And the Young's modulus of the composite carbon fiber containing 3% PhthCS-MWNTs is 13.86 GPa , which is 122% higher than that of the carbon fiber without MWNTs. However , the elongation at break of the composite carbon fiber changed scarcely by adding the PhthCS-MWNTs.

**Keywords** Chitosan derivative , Carbon nanotubes , Composite fiber , Dispersion property