

凝胶纺壳聚糖分散碳纳米管/聚丙烯腈纤维的研究

曾海涛^{1,2}, 董炎明^{1,2,3*}, 周 花², 曾志群^{1,2}, 沈新元⁴

(1. 厦门大学化学化工学院, 2. 厦门大学材料学院,

3. 厦门大学特种先进材料实验室, 福建 厦门 361005; 4. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 301620)

摘要: 多壁碳纳米管(MWNTs)通过壳聚糖衍生物处理后与超高分子量聚丙烯腈进行复合,将得到的复合材料通过凝胶纺丝法制备出不同复合比例的 MWNTs/聚丙烯腈纤维.将不同纺丝方法以及不同比例 MWNTs 对拉伸强度、模量、取向度、结晶结构的影响进行比较研究,同时通过电镜观察 MWNTs 的分散状况.结果表明:相比于湿法纺丝,通过凝胶纺丝法制备的复合纤维, MWNTs 取向更好,分散更为均匀,纤维拉伸强度、模量都得到显著提高.对比未加 MWNTs 的对照样,在这个体系中加入质量分数为 0.5% 的 MWNTs 复合时,拉伸强度提高 37%,弹性模量提高 11.68%,并且声速取向度维持在相当高的水平(92.5%).

关键词: 凝胶纺丝;超高分子量聚丙烯腈;碳纳米管;复合纤维;壳聚糖衍生物

中图分类号: TQ 342.3

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2009)04-0564-06

碳纳米管所具有的独特结构特征和应用前景引起广泛关注,是理想的聚合物增强材料^[1].碳纳米管加入到聚合物基体的方法有多种^[2],碳纳米管在聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、环氧树脂、尼龙 6、聚乙烯醇等聚合物中的研究已经有报道^[3].

但是在实际应用中,由于碳纳米管具有二维纳米微观结构及较大的长径比,同时由于碳纳米管不溶不熔的特性,其在分散于聚合物溶液的过程中不可避免地将会出现团聚与缠结.这种缠结以及团聚极易造成复合材料的缺陷,特别在高粘度的聚合物溶液中,碳纳米管无法均匀分散解缠.这将导致在碳纳米管/聚合物复合材料中,碳纳米管不仅难以充分发挥增强作用,反而增加复合材料缺陷.因此碳纳米管的团聚缠结问题一直是制约碳纳米管/聚合物复合材料发展的瓶颈.

聚丙烯腈(PAN)纤维作为碳纤维先驱体,直接决定后续碳纤维性能,其生产和高强化改性逐渐成为研究热点.为了实现 PAN 纤维性能的高强化,有人尝试使用碳纳米管增强纤维性能,并已经取得一定成果,如:Sreekumar 等发现在 PAN 中加入质量分数 10% 的单壁碳纳米管时,复合原丝的拉伸强度在室温下提

高 1 倍,在 150 °C 下则提高 1 个数量级,玻璃化转变温度 T_g 也比原 PAN 纤维提高近 40 °C^[4].董艳等通过湿法纺丝技术制备了多壁碳纳米管/聚丙烯腈(MWNTs/PAN)复合纤维,取得一定的增强效果^[5].但是通过传统湿法纺丝或是干湿法纺丝方法得到的碳纳米管/PAN 纤维,复合的碳纳米管在增强了纤维的模量、导电性能的同时,碳纳米管团聚后造成的缺陷也不可避免地影响了纤维的力学性能强度.增强作用与缺陷影响相互抵消,使得碳纳米管对于纤维力学性能强度的增强效果不甚理想.

为实现 PAN 纤维的高强化,首先要减少纤维结构的缺陷如分子末端、分子间及自身的缠结、折叠等,使大分子处于伸直的单相结晶状态.而增加分子量是减少分子末端数量的有效方法,纤维强度在一定程度上将随相对分子质量增加而增大^[6].然而,随着相对分子质量增加,将出现大分子缠结,熔体粘度急剧升高等问题,难以利用常规纺丝技术纺丝成形.因此,既要保证聚合物分子有足够高的相对分子质量,又要尽量减少大分子的缠结,使大分子在拉伸过程中能够由折叠链状态转变为伸直链结构^[7],同时还要考虑到在复合纤维中碳纳米管的取向分散问题.凝胶纺丝法能较好地解决以上的问题^[8].凝胶纺丝的方法是将二甲基亚砷(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等作为溶剂将超高分子量聚丙烯腈(UHMW-PAN)^[9]调制成分半稀溶液(质量分数为 4%~12%),由喷丝孔挤出后骤冷成为凝胶原丝,经萃取、干燥后进行热拉伸,制成具有伸直链结构、高强高模纤维.

收稿日期:2008-12-30

基金项目:国家自然科学基金(50673082),国家自然科学基金重点项目(50333050),高等学校学科创新引智计划资助(111-2-04),973 计划课题(2006CB605305),上海市基础研究重大项目(07DJ14002)资助

*通讯作者:ymdong@xmu.edu.cn

通过传统纺丝方法制备直接分散 MWNTs/PAN 复合纤维的方法已见报道,而将使用壳聚糖衍生物处理的 MWNTs 与 UHMW-PAN 复合后,通过凝胶纺丝法改善 MWNTs/PAN 复合纤维中 MWNTs 的分散性、取向性以及纤维力学性能强度的方法还鲜有研究.因此本文尝试将壳聚糖衍生物处理的 MWNTs 与 PAN 复合后,通过凝胶纺丝制备 MWNTs/PAN 复合纤维,并对其机械性能、结晶结构等方面的影响进行研究.

1 实验部分

1.1 原料

PAN 粉末,上海金山石化,东华大学提供; MWNTs,深圳纳米港有限公司,长径比为 300:1; DMSO,国药集团,分析纯;DMF,国药集团,分析纯;其他化学试剂,国药集团,分析纯.

1.2 MWNTs 的处理

将 30 g MWNTs 放入 500 mL 三颈瓶中,取 200 mL 68% 浓硝酸和 98% 浓硫酸的 3:1 (体积比) 混合液,缓慢加入三颈瓶中.将三颈瓶放入 KQ218 超声波反应器中,超声时保持三颈瓶内外压平衡,尾气进行冷凝回流并接尾气吸收装置.超声累计 24 h 后经反复洗涤、离心和抽滤,直至中性,冷冻干燥.

将经上述处理过的 MWNTs 加入到配制好的浓度为 4 mg/mL 的邻苯二甲酰化壳聚糖 (PhthCS)/DMSO 溶液中.将得到的悬浊液,放入超声波反应器中超声处理 1 h.然后将悬浊液离心,取其底部沉淀.将沉淀部分于真空烘箱中在 80 °C 下干燥 24 h 即得到可再分散的 MWNTs 备用.

1.3 MWNTs/PAN 复合材料的凝胶纺丝

称取固定质量分数配比的壳聚糖衍生物处理的 MWNTs,通过 KQ218 超声波反应器超声分散到纺丝溶剂 DMSO 中.称取固定质量分数配比的东华大学沈新元课题组自制 UHMW-PAN 于 MWNTs-DMSO 溶液中,溶胀 6 h.于 80 °C 进行剧烈搅拌溶解,持续 6 h.得到分散均匀的纺丝原液.

凝胶纺丝:按照喷嘴口单孔直径 0.8 mm,挤出速度 1.35 m/min,纺丝温度 (70 ± 0.5) °C,气隙高度 3.5 cm;一次凝固浴为 80% (体积比) DMSO,温度为 -10 °C;二次凝固浴为 40% (体积比) DMSO,温度为室温,进行凝胶纺丝.后对原丝进行 3 次拉伸,得到 MWNTs/PAN 复合纤维.

湿法纺丝:按照喷嘴口单孔直径 0.8 mm,挤出速

度 1.35 m/min,纺丝温度 (25 ± 0.5) °C;蒸馏水作为凝固浴,在室温下进行湿法纺丝.后对原丝进行 2 次拉伸,得到 MWNTs/PAN 复合纤维.

1.4 仪器与测试条件

MWNTs 的分散:称取固定质量分数配比的壳聚糖衍生物处理的 MWNTs,通过 KQ218 超声波反应器超声分散到纺丝溶剂 DMSO 中.

分子量测定:粘度法.将试样溶解于 DMF 中,通过搅拌进行机械解缠,使用乌式粘度计在 30 °C 下进行测定,用外推法计算 \bar{M}_w .得到 UHMW-PAN 的 \bar{M}_w 为 61.7 万.

取向度测试:取 40 cm 纤维制成样品,根据纤维巨数悬挂相应砝码,在 SOT- 型声速取向测定仪上进行声速测定.

力学性能测试:将纤维制成 25 mm 试样,在 Galdabini SUN2500 型拉伸测试仪上进行测试,平行测定 25 次,取平均值.

结晶结构测试:采用 Gemini S Ultra X per X 射线衍射仪测定复合纤维的大角衍射.

电镜测试:仪器采用 LEO1530 扫描电镜;测定断面的纤维样品事先在液氮温度下淬断,后置于铝片上,弯折角度,喷金后使用;测定侧表面的纤维样品预先置于 DMF 中,在超声条件下蚀刻 5 min^[10],并喷金后使用.

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖衍生物处理 MWNTs 的分散效果

传统的物理方法或是化学方法处理^[11-13]的 MWNTs 于有机溶剂分散液 DMSO 中的分散效果不甚理想.聚合物溶解是一个缓慢的过程,在聚合物溶胀的过程中 MWNTs 易于团聚,造成缺陷,从而导致复合纤维的拉伸强度非常低.壳聚糖衍生物与 MWNTs 复合是运用 MWNTs 改性中的非共价键修饰的方法.用这种方法制备的壳聚糖衍生物/MWNTs 复合物,能够在 MWNTs 表面形成一层极薄的壳聚糖衍生物高分子膜,将 MWNTs 包覆、封存,改变其表面形态,制得固体微粒状态的 MWNTs 微胶囊 (图 1).利用壳聚糖衍生物良好的亲有机溶剂性改变了 MWNTs 的表面性质,使它从憎有机溶剂的性质改变为亲有机溶剂的性质.通过壳聚糖衍生物处理的 MWNTs 相比于未作处理的 MWNTs 在 DMSO 中通过超声处理后的沉降时间由 1 h 提高到 48 h 以上.

2.2 MWNTs/PAN 纺丝原液的可纺性测试

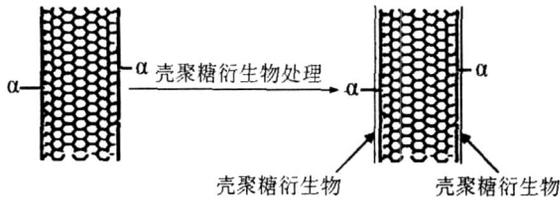


图 1 壳聚糖处理 MWNTs 示意图

Fig.1 Schematic diagrams of the treatment of MWNTs by chitosan dispersion

由于凝胶纺丝对纺丝液浓度有较高的要求,特别是加入 MWNTs 后,可纺性明显降低.所以必须按照凝胶纺丝条件对不同质量分数的 MWNTs/PAN 的纺丝原液的可纺性进行研究.其结果列于表 1.

当纺丝液中 MWNTs/PAN 的质量分数过低时(低于 6.0%),纺丝液缺乏相应的粘度导致断丝而不可纺.当 MWNTs/PAN 的质量分数高于 6.5%但低于 7.5%时,在相应的挤出速度条件下也能成丝,但是制得的纤维原丝在凝固浴中会发生塌陷、收缩,这将导致纤维原丝无法进行后续的拉伸处理.只有当 MWNTs/PAN 的质量分数大于或等于 7.5%时,才能得到粗细均一,能够进行后续超倍拉伸的纤维.而当 MWNTs/PAN 的质量分数达到 8.0%时,纺丝液粘度过大,易导致喷丝口堵塞.因此本文选择 7.5%作为凝胶纺丝液浓度进行所有样品的纺丝.

表 1 MWNTs/PAN 的质量分数不同时纺丝原液的可纺性
Tab.1 Spinning ability of solutions with different concentrations of MWNTs/PAN

MWNTs/PAN (%)	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5
可纺性	-	-	-	-	-	+	+	+

注:+:可纺; -:不可纺.

2.3 复合纤维的结晶结构

凝胶纺丝制备纤维的过程中,UHMW-PAN 长分子链通过取向能够形成更加致密的晶格,大分子在拉伸过程中能够由折叠链状态转变为伸直链结构,从而获得强度的提升.而加入 MWNTs 可能会对纤维的结晶结构产生影响,因此首先对纤维进行 XRD 测试.

Koganemaru^[14]等在研究 MWNTs/PAN 复合膜结晶性能的过程中发现,即使添加 10% MWNTs,PAN 基体的结晶峰仍能清楚显现.本文的 MWNTs/PAN 复合纤维中(图 2),PAN 纤维在 17 和 29 附近的分别对应 PAN(200 或 110)、(310 或 020)晶面的 2 个结晶峰依然存在,原有的 PAN 结晶衍射峰的位置未因 MWNTs 的加入发生变化,也并未产生新的

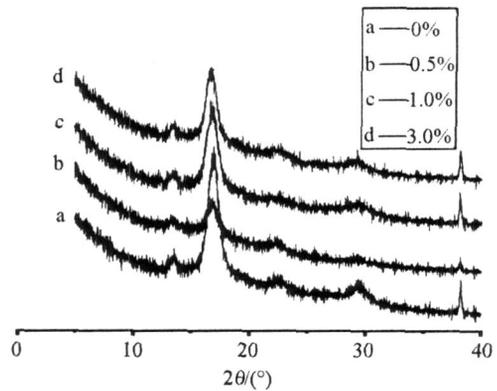


图 2 不同 MWNTs 含量的复合纤维的 X-射线衍射图

Fig.2 The X-ray diffraction patterns of composite fibers with different concentrations of MWNTs

PAN 结晶衍射峰,MWNTs 的加入对纤维的结晶结构没有造成影响.从衍射曲线的峰面积也可以看出,加入 MWNTs 与纤维的结晶程度没有对应关系.因此,MWNTs 的加入没有改变复合纤维的结晶结构,MWNTs 也不会对纤维的结晶程度产生影响.

2.4 复合纤维的取向状况

由于经过壳聚糖衍生物处理的 MWNTs 能够很好地分散在半稀溶液的纺丝原液中.在 MWNTs/PAN 质量分数为 7.5%的条件下,UHMW-PAN 分子充分伸展,长分子链能够充分解缠;同时低浓度也降低了 MWNTs 的碰撞、缠结和团聚的几率.而且采用凝胶纺丝法,会使低浓度的 MWNTs/PAN 复合纺丝原液在经过喷丝口挤出后,UHMW-PAN 分子链与 MWNTs 均能获得很好的轴向取向,并在随后的 -10 的凝固浴中骤冷,保持轴向取向的状态,从而携带 MWNTs 在纤维中保持较好的取向.通过比较不同纺丝方法制备的复合纤维后发现(表 2),凝胶纺丝法获得的复合纤维相对于传统的湿法纺丝,取向度有了大幅提高,甚至高达 94.6%.这非常有利于纤维的拉伸强度的提高.

表 2 凝胶纺丝与湿法纺丝制备的复合纤维的声速取向度比较
Tab.2 The comparison of the degree of sonic orientation between gel-spinning and wet-spinning fibers (%)

纺丝方法	MWNTs 质量分数	取向度
湿法纺丝	0	61.1
	0.5	61.0
凝胶纺丝	0	94.6
	0.5	92.5

但是同时,凝胶纺丝纤维中加入 MWNTs 对其取向度的影响也较为明显.图3的声速测定数据表明,随着 MWNTs 质量分数的增大,纤维取向度下降. MWNTs 的加入在一定程度上破坏了 PAN 的链取向;同时纺丝液中 MWNTs 质量分数越大,其团聚的倾向也逐渐增大.因此当 MWNTs 质量分数达到 5% 时,取向度由纯 PAN 纤维的 94.6% 降至 79.1%.

然而在加入 MWNTs 的量较少(如 0.5%)时,凝胶纺丝复合纤维的取向度仍然保持在 90% 以上,远大于湿法纺丝的取向度 61.0%.因此从取向度的角度来说 0.5% 是较为适当的复合比例.

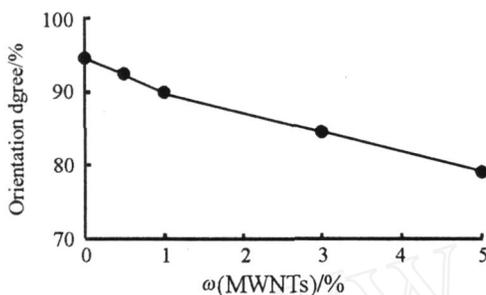


图3 不同 MWNTs 含量对复合纤维取向度的影响

Fig.3 The effects of concentration of MWNTs on the degree of sonic orientation of the composite fibers

2.5 复合纤维的力学性能

由于凝胶纺丝法提高了纤维的取向度,凝胶纺丝法制得的纯 PAN 纤维的力学性能远远高于湿法纺丝纤维(表3).而且在加入 MWNTs 之后,湿法纺丝制得的 0.5% MWNTs/PAN 复合纤维,其拉伸强度为纯 PAN 纺丝纤维的 1.29 倍;凝胶纺丝制得的 0.5% MWNTs/PAN 复合纤维,其拉伸强度为纯 PAN 凝胶纺丝纤维的 1.37 倍.因此,相比于湿法纺丝,凝胶纺丝法不仅能够制得力学性能更强的纤维,同时也能够更好地发挥 MWNTs 的增强效果.

在相同的凝胶纺丝条件下,复合纤维断裂伸长率

表3 凝胶纺丝与湿法纺丝制备的纤维的力学性能

Tab.3 The mechanical properties of gel-spinning fibers and wet-spinning fibers

纺丝方法	MWNTs 质量分数/ %	拉伸强度/ (kg · cm ⁻²)	弹性模量/ GPa
湿法纺丝	0	184	1.03
	0.5	238	1.46
凝胶纺丝	0	377	2.14
	0.5	517	2.39

相对于纯 PAN 纤维有所下降,但是下降的幅度相对较小(表4).这说明加入 MWNTs 过程中,由于其通过壳聚糖衍生物处理获得了较好的分散,而且在凝胶纺丝条件下获得了较好的取向,由 MWNTs 造成的缺陷相对较少.

随着 MWNTs 质量分数的增加,纤维拉伸强度在 0.5% 时达到峰值,之后提高程度逐渐减少.纤维拉伸强度的增加是由于 MWNTs 的增强作用大于其造成的负面影响.而随后的强度增加程度下降,这可能与 MWNTs 在 UHMW-PAN 基体中的分散程度有关,当 MWNTs 质量分数比较高时, MWNTs 易于聚集,影响了其增强效果.

由于 MWNTs 的高模量,加入 MWNTs 的复合纤维其弹性模量随着 MWNTs 质量分数的增加而增大,当 MWNTs 质量分数达到 3.0% 时,其弹性模量达到峰值,相比于纯 PAN 纤维上升了 25.7%.

表4 MWNTs 质量分数不同时复合纤维的力学性能

Tab.4 The mechanical properties of different MWNTs concentrations composite fibers

MWNTs 质量分数/ %	断裂伸长率/ %	拉伸强度/ (kg · cm ⁻²)	弹性模量/ GPa
0	108.90 ^{+1.16} / _{-2.03}	377 ⁺⁴⁸⁴ / ₋₁₀₃	2.14 ^{+3.43} / _{-0.23}
0.5	108.07 ^{+2.28} / _{-0.82}	517 ⁺⁶⁵⁴ / ₋₂₈₀	2.39 ^{+4.11} / _{-0.39}
1.0	107.71 ^{+2.72} / _{-2.70}	483 ⁺⁴⁰⁷ / ₋₁₉₇	2.55 ^{+3.08} / _{-0.58}
3.0	108.06 ^{+2.20} / _{-1.19}	478 ⁺³⁹⁷ / ₋₁₁₁	2.69 ^{+2.58} / _{-0.81}

2.6 复合纤维的分散形态

MWNTs 由于具有二维纳米微观结构和较大的长径比,其在分散过程中易发生团聚与缠结(图4).图4左上角的放大照片中出现的 MWNTs 缠结情况显著,这种缠结以及团聚极易造成复合纤维的缺陷,特别在粘度很大的聚合物基体中.碳纳米管无法均匀分散一直是制约碳纳米管/聚合物复合材料发展的瓶颈.

图5为 0.5% MWNTs/PAN 复合纤维的蚀刻表面电镜示意图.由图中可以看出纤维内部由于纤维的高取向度而形成微纤,并且沿着轴向取向.由图5右下角放大图可以观察到,由复合纤维蚀刻表面露出的 MWNTs 与 UHMW-PAN 基体紧密结合,并且基本沿着轴向取向,保持了较好的取向状态,但是由于 MWNTs 的结构以及缠结点的数量决定了纤维的取向度会随着复合纤维中 MWNTs 质量分数的增加而减小.当 MWNTs 的质量分数分别为 0.5%, 1.0%, 3.0% 时,复合纤维的取向度的变化率分别为

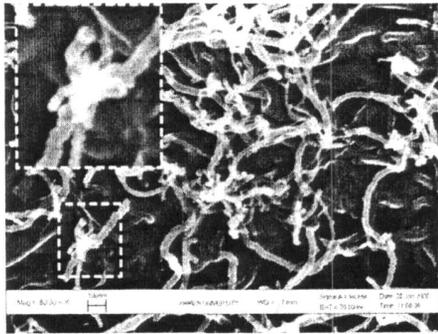


图 4 MWNTs 的 SEM 图

Fig. 4 The SEM microstructure of the MWNTs

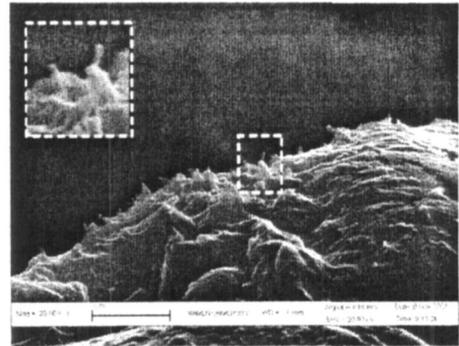


图 6 0.5% MWNTs/PAN 纤维截面的 SEM 图

Fig. 6 The SEM microstructure of the section of 0.5% MWNTs/PAN fiber

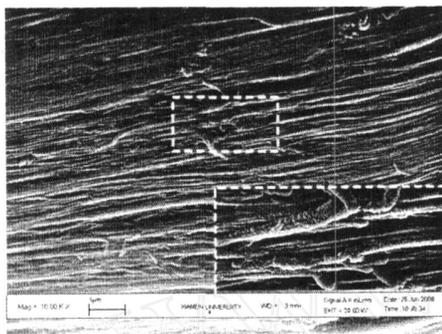


图 5 0.5% MWNTs/PAN 纤维在 DMF 中刻蚀 5 min 后纤维表面的 SEM 图

Fig. 5 The SEM microstructure of the surface of 0.5% MWNTs/PAN fiber after 5 min etching in DMF

- 4.86% , - 10.68% , - 16.38% . 同时图 5 中 MWNTs 的表面被一层聚合物包裹,直径约 100 nm,比原 MWNTs 的直径(约 10 ~ 20 nm)大很多,表明 MWNTs 与 UHMW-PAN 基体间具有较强的相互作用.

聚合物复合材料是通过界面使 MWNTs 和基体结合成一个整体的. 由于界面的存在, MWNTs 和基体发挥的作用是各自独立又相互依存的. 应力通过基体与 MWNTs 间的界面传递,当材料受力后,由界面做媒介,控制了应力在 MWNTs、基体之间的传递, MWNTs 也承受了相应的荷载,发挥了 MWNTs 的增强作用,复合纤维才能表现出较高的力学性能.

图 6 是将纤维断面置于铝片上,弯曲一定角度,在一定角度下对复合纤维截面进行 SEM 观察得到的. 由图 6 可以观察到纤维断面具有复杂的表面形貌,同时有拔出现象. 拔出部分直径与 MWNTs 直径相符,可以断定被拔出的部分是 MWNTs,同时也证明 MWNTs 能够很好地沿轴向取向,发挥其增强作用. 而由图 6 左上放大图中可以看到 MWNTs 与 UHMW-PAN 基体结合紧密. 所以,相比于纯 PAN 纤维

断裂时单一的能量消耗模式,在发生复合纤维的断裂时,界面两侧 MWNTs 与 UHMW-PAN 基体应变差异产生的界面塑性剪切、MWNTs 拔出时产生的摩擦以及 UHMW-PAN 分子链高度取向得到的分子链间摩擦甚至是内聚破坏共同作用,消耗了更多的能量. 图 6 中复杂的断裂形貌表明此处有很大的比表面积,也增加了能量的消耗. 因此,在添加了 MWNTs 之后,凝胶纺丝法制得的复合纤维相比于纯 PAN 纤维,力学性能能够得到大幅度的增强.

3 结 语

通过凝胶纺丝制备的 MWNTs/PAN 复合纤维相对于干湿法制得的纤维, MWNTs 分散更为均匀,取向更好,纤维力学性能也有了更大提高. 而加入 MWNTs 对影响纤维性能的两个因素:断裂伸长率及结晶结构影响不大. 因此,通过凝胶纺丝法制备复合纤维相较于湿法纺丝性能更为优越.

通过凝胶纺丝制备的不同比例的 MWNTs 复合纤维中,加入 0.5% MWNTs 能够保证复合纤维的取向度在 90% 以上,同时相比于其他比例的复合纤维其拉伸强度有大幅度的提高,同时由于 MWNTs 为高模量增强材料,复合纤维的模量也大为增加,总之增强效果明显. 因此,0.5% 是该体系的最佳复合比例.

参考文献:

[1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(11): 56.
 [2] Coleman, Jonathan N, Khan U, et al. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nano-tubes[J]. Advance Materials, 2006, 18: 689 - 706.
 [3] Coleman J N, Khan U, Gun'ko Y K. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites [J]. Carbon, 2006, 44 (9): 1624 -

- 1652.
- [4] Sreekumar T V, Liu T, Min B G, et al. Polyacrylonitrile single-walled carbon nanotube composite fibers [J]. *Advance Materials*, 2004, 16(1): 58 - 61.
- [5] 董艳, 张清华, 李静, 等. 聚丙烯腈/多壁碳纳米管共混纤维的研制[J]. *合成纤维*, 2008, 37(4): 1 - 4.
- [6] 张旺玺. 聚丙烯腈基碳纤维[M]. 上海: 东华大学出版社, 2005.
- [7] 肖长发. 超高相对分子量聚乙烯纤维[J]. *高分子通报*, 2004, 8: 47 - 88.
- [8] Smith P, Lemstra P. Ultra-high-strength polyethylene filaments by solution spinning/drawing [J]. *Journal of Materials Science*, 1980, 15: 505 - 514.
- [9] 沈新元, 刘永建, 朱新远. UHMW-PAN中空纤维膜的研制及应用: UHMW-PAN 的表征[J]. *水处理技术*, 2000, 26(3): 140 - 144.
- [10] 董炎明. 高分子分析手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
- [11] Tsuyohiko F, Naotoshi N. Methodology for homogeneous dispersion of single-walled carbon nanotubes by physical modification[J]. *Polymer Journal*, 2008, 40(7): 577 - 589.
- [12] Jimenez L L, Henrio P Y, Lund A, et al. MWNT reinforced melamine-formaldehyde containing alpha-cellulose [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67: 844 - 854.
- [13] Gong X Y, Liu J, Baskaran S, et al. Surfactant assisted processing of carbon nanotube/polymer composites[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(4): 1049.
- [14] Ai K, Bin Y Z, Agari Y, et al. Composites of polyacrylonitrile and multiwalled carbon nano-tubes prepared by gelation/crystallization from solution[J]. *Advance Functional Materials*, 2004, 14(9): 842 - 850.

Studies on Gel-spinning of Chitosan Dispersion Carbon Nano-tubes/ polyacrylonitrile Composite Fibers

ZEN G Hai-*tao*^{1,2}, DONG Yan-ming^{1,2,3*}, ZHOU Hua²,
ZEN G Zhi-qun^{1,2}, SHEN Xin-yuan⁴

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, 2. College of Materials, Xiamen University,
3. Advanced Materials Laboratory, Xiamen University, Xiamen 361005, China;
4. College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 301620, China)

Abstract: After being treated by chitosan derivatives, the multi-walled carbon nano-tubes (MWNTs) were composited with ultimate high molecular weight polyacrylonitrile (UHMW-PAN). And then spin a series concentration of MWNTs proportion of MWNTs/PAN composite fibres via gel-spinning. Study on the effect of different methods of spinning, and the different proportion of multi-walled carbon nano-tubes on the tensile strength, modulus, orientation, crystallization structure. And the dispersion of MWNTs in PAN was observed by scan electron microscope. The result shows that: compared to wet-spinning fibers, the gel-spinning fibers have better orientation, dispersion, tensile strength and modulus. And the composited with carbon nano-tubes would engender the impact of sonic orientation of the fibers. While the mass fraction of MWNTs is 0.5%, compare to the PAN fibers, the tensile strength increase 37%, Young's modulus increase 11.68%, and the degree of sonic orientation is highly maintained (92.5%).

Key words: gel-spinning; ultimate high molecular weight polyacrylonitrile; carbon nano-tubes; composite fibers; chitosan derivatives