

# 凝固浴中加入碳纳米管对 PAN碳纤维原丝结构性能的影响

王少军<sup>1</sup> 沈新元<sup>1,2</sup> 吉亚丽<sup>1,2</sup> 杨庆<sup>1,2</sup> 董炎明<sup>3</sup>

## 摘要

在凝固浴中加入经酸处理的多壁碳纳米管 (MWNTs), 制得多壁碳纳米管聚丙烯腈纤维, 并对其进行了表征. 结果表明: 在凝固浴中加入酸处理 MWNTs, 对填补 PAN 碳纤维原丝内部的微孔有明显的作用; 对 PAN 原丝的结晶结构几乎没有影响; 降低了原丝的晶区取向; 提高了原丝的断裂强度、断裂伸长率及拉伸韧度.

## 关键词

湿法纺丝; 聚丙烯腈; 碳纤维原丝; 碳纳米管

中图分类号 TQ342.31

文献标志码 A

收稿日期 2009-07-06

资助项目 国家自然科学基金 (50673082); 国家 973 计划 (2006CB605305); 国家自然科学基金重点基金 ((50333050); 上海市重大基础研究 (07DJ14002); (20020255010) 高等学校学科创新引智计划 (111-2-04)

## 作者简介

王少军, 男, 硕士生, 主要从事碳纤维研究  
沈新元 (通信作者), 男, 教授, 博导, 主要研究高分子材料. shenxy@dhu.edu.cn

1 东华大学 材料科学与工程学院, 上海, 201620

2 纤维材料改性国家重点实验室, 上海, 201620

3 厦门大学 材料学院, 厦门, 361005

## 0 引言

### Introduction

聚丙烯腈 (PAN) 纤维作为碳纤维的原丝, 其内部的孔结构不但影响后续的氧化过程中氧进入纤维的扩散阻力, 而且对最终碳纤维的性能有重要影响. 因此, 如何调控原丝的孔结构, 已经成为聚丙烯腈基碳纤维领域的研究热点之一.

在聚丙烯腈纤维生产中, 可以通过干燥致密化工艺消除初生纤维中的微孔, 从而改善纤维的力学性能. 但对于碳纤维原丝, 微孔的闭合显然不利于氧向纤维内部的扩散.

碳纳米管是 1 种新型纳米材料, 有人尝试使用它来增强纤维性能, 并已经取得一定效果<sup>[1-2]</sup>. 但是通过在纺丝溶液中加入纳米管制备碳纳米管聚丙烯腈纤维, 不但会降低纺丝溶液的可纺性, 而且由于纳米管的团聚而易造成不利于氧化的缺陷.

本实验通过在纺丝凝固浴中加入多壁碳纳米管 (MWNTs) 制备 MWNTs 聚丙烯腈纤维, 其目的是使 MWNTs 在纤维成型过程中填补初生纤维内部的大孔, 从而减少纤维的缺陷; 同时利用 MWNTs 管壁上固有的小孔, 使纤维在干燥致密化后仍保持一定氧的通道.

## 1 实验部分

### Experimental work

#### 1.1 原料

碳纤维原丝废丝; MWNTs, 深圳市纳米港有限公司; 二甲基亚砜 (DMSO), 化学纯, 上海五联化工厂.

#### 1.2 实验方法

##### 1.2.1 纺丝原液的配置

将碳纤维原丝废丝在溶解釜中于常温下溶胀 12 h, 70 °C 下搅拌 6 h, 配制成 17% (质量分数) 的 PAN/DMSO 溶液, 静置脱泡.

##### 1.2.2 MWNTs 的混酸处理

将 MWNT 体积分数为 68% 的浓硝酸和体积分数为 98% 的浓硫酸的 3:1 混合液加入三颈瓶中, 在超声波反应器中超声 24 h, 然后经反复洗涤、离心和抽滤, 直至中性, 冷冻干燥.

##### 1.2.3 含 MWNTs 凝固浴的制备

以 DMSO 水溶液为纺丝凝固浴, 在其中加入一定量经混酸处理

的 MWNTs, 然后置于入超声波反应器中处理 1 h, 使 MWNTs 在凝固浴中充分分散.

1.2.4 纺丝

采用湿法纺丝工艺, 喷丝孔直径 0.8 mm, 挤出速度  $1.35 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ , 纺丝温度  $25 \pm 0.5$ , 凝固浴中分别含和不含 MWNTs

1.2.5 拉伸和热处理

将初生纤维在 75 水溶液中进行第 1 道拉伸, 然后在沸水溶液中进行第 2 道拉伸; 将拉伸丝放入 100 烘箱中保温处理 12 h

1.2.6 纤维力学性能测试

采用 XQ-1 型纤维强度仪. 测试条件为: 试样长度 10 mm, 拉伸速度  $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . 拉伸韧度  $A$  按式 (1) 计算:

$$A = \frac{1}{2} P_a L_a \quad (1)$$

式中:  $P_a$  为断裂强力;  $L_a$  为断裂伸长量.

1.2.7 纤维形态结构的观察

将初生纤维用环氧树脂固化后, 放入液氮中低温脆断, 然后用离子溅射喷金处理. 采用日本 JSM-5600LV 扫描电子显微镜 (SEM) 观察, 选用电压 10 kV.

1.2.8 纤维结晶度和晶粒尺寸的测定

用日本理学 R IIAKU-D /Max-2550PC 型 X 射线衍射仪. 试验条件为: 粉末 X 射线衍射扫描, 管电压 40 kV, 管电流 300 mA, 采用 Cu 靶.

结晶度按式 (2) 计算:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + k I_a} \quad (2)$$

式中:  $X_c$  为质量结晶度;  $I_c$  为晶态部分衍射强度;  $I_a$  为非晶态部分的衍射强度;  $k$  为单位质量非晶态与单位质量晶态的相对射线系数,  $k > 1$ .

晶粒尺寸用 Scherrer 公式 (式 3) 计算:

$$L_{[h, k, l]} = \frac{K}{\cos \theta} \quad (3)$$

式中:  $L_{[h, k, l]}$  为晶粒在某一方向的尺寸;  $K$  为 Scherrer 常数, 取  $K = 0.94$ ;  $\lambda$  为 X 射线的波长, 取  $\lambda = 15.4056 \text{ nm}$ ;  $\Delta 2\theta$  为某一衍射峰的半高宽;  $\theta$  为峰位对应的  $2\theta$  值的一半.

1.2.9 纤维取向度的测定

用广角 X 射线衍射仪测量样品的衍射图, 取赤道线上 Debye 环的强度分布曲线的半高宽, 按式 (4) 计算样品中大分子链及微晶体的取向度.

$$= \frac{180^\circ - H}{180^\circ} \quad (4)$$

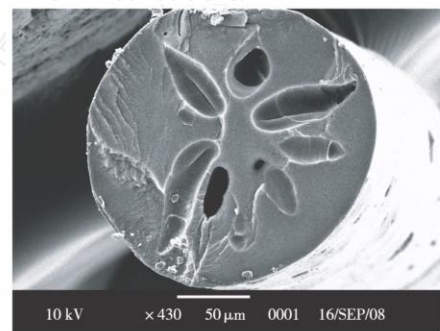
式中:  $\langle \cos^2 \alpha \rangle$  为聚合物样品中高分子链及微晶体沿样品被拉伸方向的取向度;  $H$  为赤道线上 Debye 环强度分布曲线的半高宽度.

2 结果与讨论

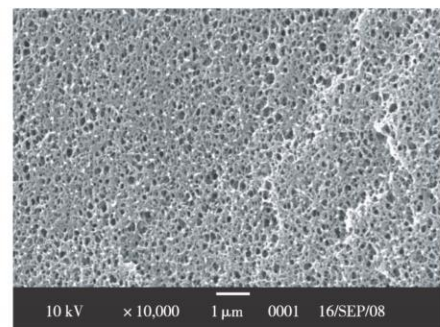
Result and discussion

2.1 MWNTs 对 PAN 初生纤维形态结构的影响

图 1 表明, 在未加 MWNTs 的常规凝固浴中形成的 PAN 初生纤维, 其内部存在一些大孔和数量众多的微孔. 这是由于原液细流在经过凝固浴时存在双扩散过程所造成的<sup>[3]</sup>.



a. 500 x



b. 10 000 x

图 1 在凝固浴中未加 MWNTs 的 PAN 初生纤维截面的 SEM 图

Fig 1 The SEM cross-section of PAN as-spun fibers fabricated in the normal MWNTs-free coagulation bath

图 2 表明, 在凝固浴中加入经酸处理的 MWNTs, 形成的 PAN 初生纤维内部的大孔几乎没有了; 内部的微孔较图 1b 少了很多而且其孔径变得更小. 这是由于在纺丝细流和凝固浴剂进行双扩散时, 酸处理过的碳纳米管进入纺丝细流内部, 它具有极性基团, 因此将细流内部得胶束聚集体连接起来, 从而使大孔消失; 再加上胶束聚集体间相互连接, 使胶

束聚集体内的溶剂扩散较慢,从而使初生纤维内部得微孔数量减少、尺寸变小.这正是本文想要的结果.

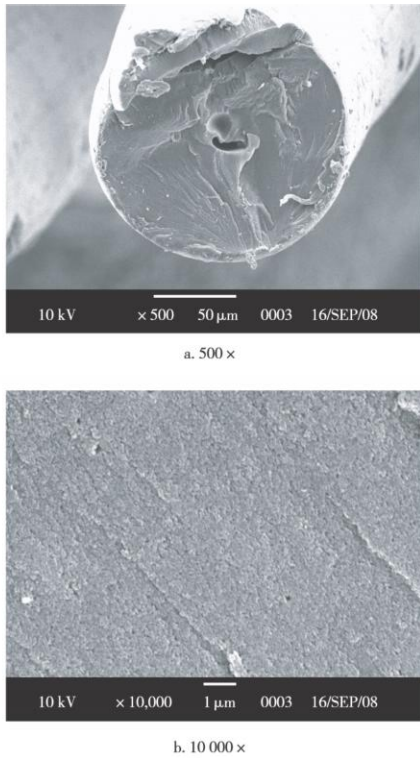


图 2 在凝固浴中加入 MWNTs 的 PAN 初生纤维的 SEM 图  
Fig 2 The SEM cross-section of PAN as-spun fibers fabricated in the MWNTs-containing coagulation bath

## 2.2 MWNTs 对 PAN 原丝结晶结构的影响

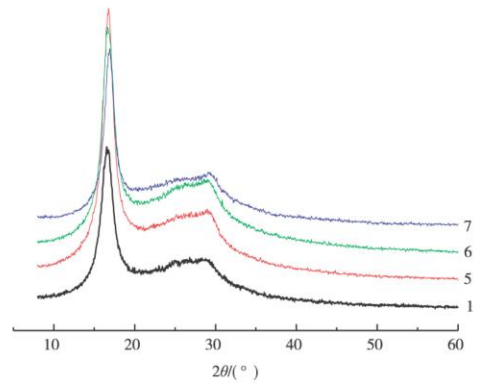
从图 3 可见,在凝固浴中加入不同方法处理的 MWNTs 后,制得的 PAN 原丝在 17 和 29 附近均出现 2 个结晶峰,分别对应于 PAN 的 (200 或 110)、(310 或 020) 晶面.这表明,原有的 PAN 结晶衍射峰的位置未因碳纳米管的加入而发生变化,也并未产生新的结晶衍射峰,因此 MWNTs 的加入没有改变 PAN 原丝的结晶结构.

## 2.3 MWNTs 对 PAN 原丝取向结构的影响

从表 1 可见,在纺丝凝固浴中加入 MWNTs,会降低晶区在纤维轴方向上的取向,而且加入经混酸处理的 MWNTs 对 PAN 原丝取向度的影响更明显.这是因为加入 MWNTs 会在一定程度上破坏 PAN 的链取向;同时经混酸处理后, MWNTs 更容易进入初生纤维内部的大孔中,因此对 PAN 链取向的破坏程度更大.

## 2.4 MWNTs 对 PAN 原丝力学性能的影响

从表 2 可知,在凝固浴中加入 MWNTs 的 PAN 原



1—未加 MWNTs 5—凝固浴中加入未处理 MWNTs  
6—凝固浴中加入酸处理 MWNTs 7—凝固浴中加入壳聚糖衍生物处理 MWNTs

图 3 在凝固浴中加入不同方法处理 MWNTs 的 PAN 原丝的 X 射线衍射图

Fig 3 The X-ray diffraction patterns of PAN precursors obtained from different types of coagulation baths containing

表 1 PAN 原丝纤维的晶区取向度

试样编号	晶区取向度 / %
1	78.5
5	72.1
6	71.7

注: 1—PAN 原丝; 5—在纺丝凝固浴中加入未处理碳纳米管的 PAN 原丝; 6—在纺丝凝固浴中加入酸处理碳纳米管的 PAN 原丝

丝的力学性能明显比在纺丝溶液中加入 MWNTs 好,特别是加入酸处理 MWNTs 后, PAN 原丝的拉伸韧度有较大幅度的提高,这有利于后续的氧化.这是因为由于碳纳米管对于高分子材料具有增强增强韧作用,而且这种作用大于其破坏 PAN 链取向的作用.

表 2 PAN 原丝的力学性能

处理方法	强度 / (cN · dtex <sup>-1</sup> )	断裂伸长率 / %	拉伸韧度 / cN · cm
在纺丝溶液中加入未处理 MWNTs	6.18	14.19	7.1
在纺丝溶液中加入酸处理 MWNTs	6.15	14.71	6.38
在纺丝溶液中加入壳聚糖衍生物处理 MWNTs	6.18	12.92	6.13
在凝固浴中加未处理 MWNTs	7.12	19.06	9.31
在凝固浴中加酸处理 MWNTs	7.27	25.41	13.83
在纺丝凝固浴中加壳聚糖衍生物处理 MWNTs	7.14	19.81	10.36

### 3 结论

#### Conclusion

- 1) 在凝固浴中加入酸处理 MWNTs,对填补 PAN 初生纤维的内部大孔有明显的作用.
- 2) 在凝固浴中加入 MWNTs,对 PAN 原丝的结晶结构几乎没有影响.
- 3) 在凝固浴中加入 MWNTs,降低了 PAN 原丝的晶区的取向.
- 4) 在纺丝凝固浴中加入 MWNTs,较大幅度地提高了 PAN 原丝的拉伸韧性.

### 参考文献

#### References

- [ 1 ] Sreekumar T V, Liu T. Polyacrylonitrile single-walled carbon nano-tube composite fibers[J]. Adv Mater, 2004, 16(1): 58-61
- [ 2 ] 董艳,张清华,李静,等. 聚丙烯腈-多壁 MWNTs 共混纤维的研制[J]. 合成纤维, 2008, 16(4): 41-44  
DONG Yan, ZHANG Qinghua, LI Jing, et al. Preparation of UH-MW-PAN blend fiber based on polyacrylonitrile-MWNTs[J]. Synthetic Fiber in China, 2008, 16(4): 41-44
- [ 3 ] 沈新元. 高分子材料加工原理 [M]. 北京:中国纺织出版社, 2000: 216-221  
SHEN Xinyuan. Principles of polymer materials processing[M]. Beijing: Chinese Textile Press, 2000: 216-221

## The effects of carbon nano-tubes dispersed coagulation bath on the structure and performance of PAN based carbon fiber precursors

WANG Shaojun<sup>1</sup> SHEN Xinyuan<sup>1,2</sup> JI Yali<sup>1,2</sup> YANG Qing<sup>1,2</sup> DONG Yanming<sup>3</sup>

1 College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051

2 State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Shanghai 201620

3 College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005

**Abstract** The multi-walled carbon nano-tubes/polyacrylonitrile (MWNTs/PAN) composite fibers were prepared via wet-spinning from a novel coagulation bath containing acid treated MWNTs dispersed in the DMSO \H<sub>2</sub>O solution, which is represented in this paper. The results show that the addition of acid treated MWNTs to the coagulation bath is in favor of filling-up the inner micropores of the carbon fiber precursor, but it has no impact on the crystallization structure of the precursor, and it decreases the orientation of crystal areas; ultimately, it improves the mechanical properties, including breaking strength, breaking elongation and tensile toughness of the precursor.

**Key words** wet-spinning; carbon fiber precursor; carbon nano-tubes