

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720061152066

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

壳聚糖处理的碳纳米管增强聚丙烯腈纤维/
碳纤维的基础研究

The basic study on polyacrylonitrile/carbon fiber reinforced
by chitosan treated carbon nanotube

曾海涛

指导教师姓名: 董炎明 教授

专业名称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2009年5月

论文答辩时间: 2009年6月

学位授予日期: 2009年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009年6月

The basic study on polyacrylonitrile/carbon fiber reinforced by
chitosan treated carbon nanotube



A Thesis Presented for Master of Science
in Xiamen University

by

Zeng Haitao

Advisor: Prof. Dong Yanming

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University, Xiamen, 361005

May 2009

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪 言	1
1.1 碳纤维	1
1.1.1 聚丙烯腈基碳纤维	1
1.1.2 碳纤维前驱体聚丙烯腈纤维	2
1.2 碳纳米管	4
1.2.1 碳纳米管的结构	5
1.2.2 碳纳米管的性能	6
1.2.3 碳纳米管/聚合物复合方法	7
1.3 壳聚糖及其衍生物	10
1.3.1 天然大分子	10
1.3.2 壳聚糖化学改性	11
1.3.3 壳聚糖/碳纳米管的复合方法	13
1.3.4 碳纳米管/壳聚糖复合存在问题	17
1.4 本文的思路、研究内容以及创新点	18
参考文献	19
第二章 壳聚糖衍生物处理碳纳米管	25
2.1 引言	25
2.2 实验部分	26
2.2.1 原料及试剂	26
2.2.2 仪器	27
2.2.3 碳纳米管的表面纯化处理	27
2.2.4 壳聚糖衍生物的合成	27
2.2.5 碳纳米管的表面处理	30

2.2.6 壳聚糖衍生物及壳聚糖-碳纳米管的表征	31
2.3 结果与讨论	33
2.3.1 红外光谱法表征壳聚糖衍生物结构	33
2.3.2 红外光谱法表征壳聚糖衍生物-碳纳米管	37
2.3.2 扫描电镜表征壳聚糖衍生物-碳纳米管微观结构	38
2.3.3 透射电镜表征壳聚糖衍生物-碳纳米管微观结构	39
2.3.4 壳聚糖衍生物-碳纳米管的分散性及影响因素	40
2.4 小结	47
参考文献	48
第三章 聚丙烯腈纤维的制备及其性能研究	49
3.1 引言	49
3.2 实验部分	50
3.2.1 原料及试剂	50
3.2.2 仪器设备	51
3.2.3 聚丙烯腈/碳纳米管 (PAN/MWNTs) 复合纤维的制备	52
3.2.4 聚丙烯腈/碳纳米管 (PAN/MWNTs) 复合纤维的表征	53
3.3 结果与讨论	54
3.3.1 多壁碳纳米管/聚丙烯腈纺丝原液的可纺性测试	54
3.3.2 复合碳纳米管质量对纤维拉伸性能的影响	54
3.3.3 复合纤维的结晶结构	55
3.3.4 复合纤维的取向状况	56
3.3.5 复合纤维的力学性能	57
3.3.6 复合纤维的表面形貌	59
3.3.7 复合纤维原生丝截面微观形貌	60
3.3.8 复合纤维中碳纳米管的分散	62
3.4 小结	64
参考文献	65
第四章 CNTs/PAN 复合纤维预氧化炭化的初步研究	67

4.1 引言	67
4.2 实验部分	68
4.2.1 设备与仪器	68
4.2.2 实验方法	68
4.2.3 预氧化纤维及碳纤维的表征	69
4.3 结果与讨论	69
4.3.1 X-射线衍射测定预氧化纤维预氧化程度	69
4.3.2 预氧化纤维的微观形貌观察	71
4.3.3 预氧化纤维和碳纤维的力学性能测试	72
4.3.4 碳纤维的微观形貌观察	73
4.4 小结	76
参考文献	77
第五章 结论	78
附录 I	80
附录 II	80
致谢	81

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Carbon fiber	1
1.1.1 PAN based carbon fiber	1
1.1.2 Carbon fiber precursor-PAN fiber.....	2
1.2 Carbon nanotube	4
1.2.1 The structure of carbon nanotube	5
1.2.2 The properties of carbon nanotube.....	6
1.2.3 Compositing method of carbon nanotube/Polymer	7
1.3 Chitosan and its derivatives	10
1.3.1 Nature macromolecules	10
1.3.2 The chemical modification of chitosan.....	11
1.3.3 Compositing method of carbon nanotube/chitosan	13
1.3.4 The problems of carbon nanotube/chitosan composite	17
1.4 Objective, plans and the innovations of this Dissertation	18
References	19
Chapter 2 Treatment of chitosan derivatives on carbon nanotubes	25
2.1 Introduction	25
2.2 Experiment	26
2.2.1 Materials and reagents	26
2.2.2 Instrument	27
2.2.3 Surface purity treatment of carbon nanotubes.....	27
2.2.4 Preparation of chitosan derivatives.....	27
2.2.5 Surface treatment of carbon nanotubes	30

2.2.6 Characterization of CNTs and chitosan derivatives	31
2.3 Results and discussion	33
2.3.1 FTIR characterization of chitosan derivatives	33
2.3.2 SEM characterization of chitosan derivatives-CNTs' micro structure.....	37
2.3.3 TEM characterization of chitosan derivatives-CNTs' micro structure.....	38
2.3.4 TEM characterization of chitosan derivatives-CNTs' micro structure.....	39
2.3.5 The dispersion and factors of chitosan derivatives-CNTs	40
2.4 Conclusions.....	47
References	48
Chapter 3 Preparation and properties study on PAN/CNTs	49
3.1 Introduction	49
3.2 Experiment.....	50
3.2.1 Materials and reagents	50
3.2.2 Instrument	51
3.2.3 The preparation of PAN/CNTs composite fiber	52
3.2.4 The characterization of PAN/CNTs composite fiber	53
3.3 Results and discussion	54
3.3.1 The spinnability of MWNTs/PAN original solution.....	54
3.3.2 The effect of MWNTs% to the composite fiber	54
3.3.3 The crystal structure of composite fiber.....	55
3.3.4 The orientation of composite fiber.....	56
3.3.5 The mechanical properties of composite fiber	57
3.3.6 The surface morphology of composite fiber	59
3.3.7 The micro-structure of primary fiber	60
3.3.8 The dispersion of CNTs in composite fiber.....	62
3.4 Conclusions	64
References	65
Chapter 4 Study on preoxidation and carbonization of PAN/CNTs...	67

4.1 Introduction	67
4.2 Experiment	68
4.2.1 Instrument	68
4.2.2 Methods of experiment	68
4.2.3 The characterization of preoxidation fiber and carbon fiber	69
4.3 Results and discussion	69
4.3.1 The preoxidation degree of preoxidation fiber	69
4.3.2 The micro-structure of preoxidation fiber	71
4.3.3 The mechanical properties of preoxidation fiber and carbon fiber	72
4.3.4 The micro-structure of carbon fiber	73
4.4 Conclusions	76
References	77
Chapter 5 Conclusions	78
Appendix I	80
Appendix II	80
Acknowledgement	81

摘要

碳纤维作为一种特殊纤维，除了具有高比强度、高比模量、耐热、耐化学腐蚀、耐摩擦、导电、导热、抗辐射、良好的阻尼、减震、降噪等一系列综合性能外，还具有柔软性和可编织性，使得它广泛应用于航空航天、国防军事等高尖端领域。但是普通碳纤维由于其结构中仍存在大量缺陷使其力学性能与理论预测值相差甚远。而作为具有优异光、电、磁、热、机械和化学性能的碳纳米管，由于其特殊的石墨化结构，在增强原丝以及碳纤维力学性能方面有着很好的应用。通过能够制备高性能纤维的凝胶纺丝法将碳纳米管/聚丙烯腈纺丝原液纺丝，将碳纳米管的增强作用和凝胶纺丝法相结合，期望能够寻找一条新的制备取向度高，力学性能强，结构缺陷少的聚丙烯腈原丝的途径。为制备具有良好力学性能的聚丙烯腈基碳纤维打下基础。

然而，由于碳纳米管自身的不溶不熔性、易缠结团聚以及难于加工等问题，导致了在聚合物/碳纳米管复合材料中，碳纳米管在基体中出现了难于分散、无序排列、相容性与界面粘接弱的现象，削弱了碳纳米管的结构增强作用。

本文首先研究了碳纳米管的表面处理方法，碳纳米管通过不同的表面处理方法在有机溶液中如DMF、DMSO和NMP中的分散性及稳定性的变化。本文研究的表面处理方法除了传统的表面羧基化处理外，还创新地通过壳聚糖衍生物处理碳纳米管获得可分散于有机溶剂的碳纳米管粉末。通过紫外-可见分光光度法测定分散液中碳纳米管浓度并建立标准浓度曲线。研究表明：通过邻苯二甲酰化壳聚糖（PhthCS）、苯甲酰化壳聚糖（BCS）和萘甲酰化壳聚糖（NCS）处理的碳纳米管相比于通过表面酸化处理以及未处理的碳纳米管，其在极性为6~10之间的溶剂的分散性和稳定性有了显著提高。微结构研究表明，通过处理，高分子量壳聚糖衍生物以薄膜包覆在碳纳米管表面，从而增加了有机相容性。通过浓度为0.5mg/mL壳聚糖衍生物溶液处理的碳纳米管具有最佳的分散效果，相比于未处理碳纳米管，其在有机溶剂中的饱和浓度由1.20mg/mL提高到1.83mg/mL。

其次，通过凝胶纺丝法制备碳纳米管/聚丙烯腈原丝。研究了加入不同比例碳纳米管对纤维的力学强度的影响，同时比较了常规湿法纺丝得到的原丝纤维的力学强度。通过电镜观察和声速测定观察到碳纳米管在凝胶纺丝法制备的纤维

中，分布均匀，取向程度较高。通过拉伸实验测定纤维拉伸强度、断裂伸长率以及杨氏模量；通过X射线衍射仪测定纤维结晶结构。研究表明：在加入碳纳米管质量分数为0.5%时，聚丙烯腈纤维具有最佳的力学性能。

最后，将聚丙烯腈原丝进行预氧化和炭化，初步研究了预氧化的工艺条件，并对制得的碳纤维进行拉伸强度、微观结构测试。结果表明：加入碳纳米管能够与PAN大分子链有效结合，形成碳纤维中的碳层微纤，有效提高碳纤维的力学性能。

关键词：壳聚糖衍生物； 碳纳米管； 凝胶纺丝； 复合纤维材料

Abstract

As a special fiber, Carbon fiber in addition to its high strength, high modulus, heat resistance, chemical corrosion, abrasion, electrical conductivity, thermal conductivity, anti-radiation, sound damping, shock absorption, noise reduction properties, also has the flexibility and weaving. That making it widely used in the fields of aerospace, national defense and military. However, the huge amounts of defects confine the mechanical properties which much lower than the theoretical value. Because of its special structure, the original wire, carbon nanotube is a very good reinforce materials of precursor fibers and carbon fibers. Prepare the high-performance fibers of CNTs/PAN via gel-spinning could obtain the high fiber orientation, mechanical properties, and less fiber structural defects PAN precursor fiber. Lay the solid foundation of the preparation of PAN-based carbon fiber.

However, for its insoluble, non-melt and tangles easily manipulated reunion, the CNTs hard to homodisperse in CNTs/polymer composite matrix. Those phenomenons weaken and reduce the reinforcement of carbon nanotubes to the composite fibers.

This paper first present the method of surface treatment of carbon nanotubes, the dispersion stability of carbon nanotubes treated by different surface treatment methods in organic solvents such as DMF, DMSO, NMP and so on. In this paper, the surface treatment in addition to the traditional surface carboxyl, but also innovative prepare the carbon nanotubes microcapsule by chitosan derivatives which could be dispersed in organic solvents. And then characterize the concentration of carbon nanotube in the solvent by UV-vis spectrophotometer and establish the standard concentration curve. The result shows that: compare to the carbon nanotubes with surface acidification and without treated, the ones which is treated by Phthalonitrile Chitosan (PhthCS), benzoyl chitosan (BCS), naphthyl chitosan (NCS) in the polarity of solvent in 6~10 the solvent dispersion and duration have significantly improved. Through processing, high molecular weight chitosan derivatives coated the surface of

the carbon nanotubes as a membrane. Compared to untreated carbon nanotubes, the dispersion of CNTs which is deal with 0.5mg/mL chitosan solution the concentration in organic solvent raised from 1.20mg/mL to 1.83mg/mL.

Secondly, swelling the high molecular weight PAN in the spinning liquid with carbon nanotubes 6 hours. And then prepared the CNTs/PAN precursor fibers by gel-spinning. This paper study the effect for the mechanical properties of different ratio of carbon nanotubes and different spinning process. And through SEM the micro-structure of fibers have the carbon nanotubes uniformly in the fiber orientation distribution. Study shows that: in the mass fraction of carbon nanotubes by adding 0.5%, the PAN fiber has the best mechanical properties.

Finally, pre-oxidation and carbonization the PAN precursors. We studied the pre-oxidation process conditions, and obtained for the tensile strength and micro-structure of carbon fibers. The result shows that: the addition of carbon nanotubes could effectively improve the mechanical properties of carbon fiber.

Keywords: chitosan derivatives; carbon nanotube; gel-spinning; composite fiber materials

第一章 绪言

1.1 碳纤维 (Carbon Fiber)

碳纤维 (CF) 主要是由碳元素组成的一种特种纤维, 其含碳量随种类不同而异, 一般在 90% 以上。20 世纪 50 年代, 美国研发大型火箭和人造卫星以及全面提升飞机性能, 急需新型结构材料和耐烧蚀材料。而碳纤维及其复合材料具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗蠕变、导电、传热和热膨胀系数小等等一系列优异性能, 它们既作为结构材料承载负荷, 又可作为功能材料发挥作用, 目前几乎没有什么材料具有这样多方面的特性。因此, 碳纤维出现在新材料的舞台上并且近年来发展十分迅速。随着近年来碳纤维的价格不断降低, 经过技术开发, 碳纤维已经广泛应用于交通运输、建筑补强、石油化工等一般工业领域。碳纤维工业的发展与国家安全和经济发展息息相关。

1.1.1 聚丙烯腈基碳纤维

到目前为止, 人们仍不能直接从元素碳按照一般的合成纤维生产的方法来制造碳纤维, 人们只能利用现有的人造纤维或合成纤维, 经过预氧化热稳定后, 再经炭化等工艺, 间接制造具有一定性能的碳纤维。或者, 采用化学气相沉积的方法制备纳米碳纤维或短碳纤维。根据价键理论, 由 C-C 键计算得到的理想石墨的理论拉伸强度为 180GPa, 弹性模量为 1000GPa。目前工业生产性能最好的碳纤维拉伸强度为 7.02GPa, 是理论值的 3.9%。而由实验室制备的碳纤维最高强度为 9.3GPa, 也仅为理论值的 5.2% 左右。碳纤维拉伸强度的提高还具有非常大的潜力。

制备碳纤维的前躯体有很多, 可以用黏胶纤维、沥青、聚丙烯腈 (PAN)、聚乙烯、木质素、聚酰亚胺、酚醛树脂、聚苯并噻唑等为原料。但是, 到目前为止, 取得工业规模生产的仅仅有聚丙烯腈、黏胶、和沥青三种。而以聚丙烯腈原丝为前躯体的碳纤维综合性能最好, 产量占 90% 以上^[1]。

1.1.2 碳纤维前驱体聚丙烯腈纤维

在碳纤维的生产过程中所用的原料—PAN 原丝是影响碳纤维质量的关键因素之一，只有得到取向度和强度高，热转化性能好，杂质和缺陷少以及纤度均匀的原丝，才有可能生产出高质量的碳纤维。

PAN 纤维是以聚丙烯腈为原料通过纺丝后获得的，经过不熔化处理、碳化和石墨化就转化为碳纤维。聚丙烯腈纤维主要由丙烯腈(含量在 85%以上)构成，还含有甲基丙烯酸甲酯和衣康酸，其大分子为聚丙烯腈链状结构（如图 1-1），主要由 C—C 构成，键角 $109^{\circ} 28'$ ，等同周期为 0.23nm。

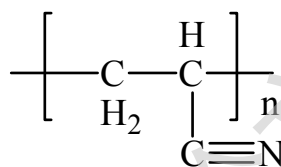


图 1-1 聚丙烯腈结构式

PAN 纤维由于大分子链结构的特点，其准晶区的规整程度不很高，但由于高度拉伸，非晶区的规整程度却又高于一般高聚物无定形区。同时由于 PAN 分子中带有强极性基团-CN，因此 PAN 能与相邻大分子上的氢形成氢键导致共聚物作用力较强。因此，纺丝工艺对生成缺陷少、纤度均匀的原丝就显得至关重要。

1.2.2.1 聚丙烯腈原丝的纺丝工艺

i) 湿法纺丝

高性能碳纤维原丝的生产主要采用湿法纺丝工艺，这主要是由于湿法生产的纤维溶剂容易洗净，如果纤维中残留少量溶剂，在预氧化及炭化等一系列热处理过程中，溶剂挥发或分解会使纤维粘结，产生缺陷，致使所得碳纤维发脆或毛丝多、强度低。

ii) 干湿法纺丝

近年来发展起来的纺丝新方法—干湿法纺丝是指纺丝液由喷丝板喷出后先经过一小段（3~10mm）的空气层，然后再进入凝固浴。此法的特点是：喷丝孔孔径较大（0.10~0.30mm）可使高粘度纺丝液成纤，空气干层是有效拉伸区，不仅可提高纺丝速度，而且容易得到高强度高取向的原丝，原丝的结构均匀致

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库