文章编号:1674-7070(2009)02-0142-04

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[1] 沈新元[1,2] 吉亚丽[1,2] 杨庆[1,2] 董炎明[3]

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

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[1-2].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 ℃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

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

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 m·min^{-1},纺丝温度 25 ℃ ±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 型纤维强伸度仪. 测试条件为:试样长度 10 mm,拉伸速度10 mm·min^{-1}. 拉伸韧度 A 按式(1)计算:

$$A = \frac{1}{2}P_a L_a. \tag{1}$$

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 RIJAKU-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:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + kI_a}. \tag{2}$$

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 为单位质量非结晶态与单位质量结晶态的相对射线系数,$k \approx 1$.

晶粒尺寸用 Scherrer 公式(式 3)计算:

$$L_{[h,k,l]} = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}. \tag{3}$$

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

$$\Pi = \frac{180° - H}{180°}, \tag{4}$$

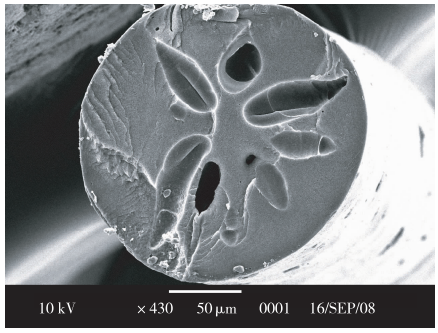
式中:Π 为聚合物样品中高分子链及微晶体沿样品被拉伸方向的取向度;H 为赤道线上 Debye 环强度分布曲线的半高宽度.

2 结果与讨论

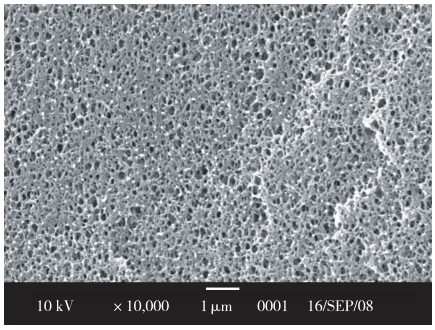
Result and discussion

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[3].



a. 500×



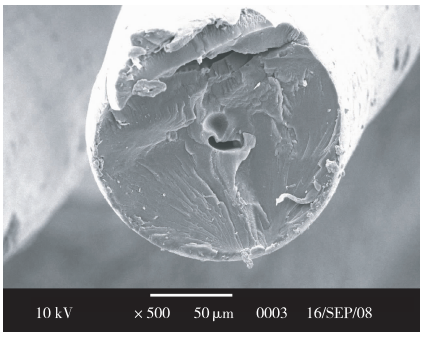
b. 10 000×

图 1 在凝固浴中未加 MWNTs 的 PAN 初生纤维截面的 SEM 图

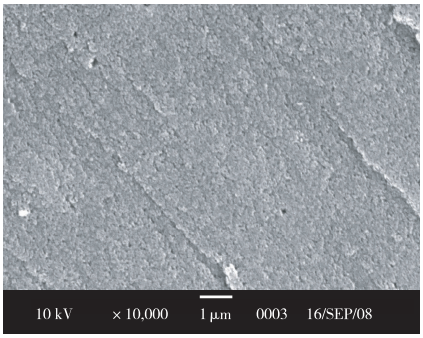
Fig. 1 The SEM cross-section of PAN as-spun fibers fabricated in the normal MWNTs-free coagulation bath

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.



a. 500 ×



b. 10 000 ×

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

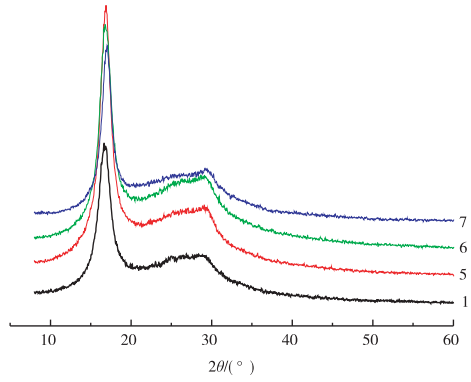
从图 3 可见,在凝固浴中加入不同方法处理的 MWNTs 后,制得的 PAN 原丝在 17°和 29°附近均出现 2 个结晶峰,分别对应于 PAN 的(200 或 110)、(310 或 020)晶面. 这表明,原有的 PAN 结晶衍射峰的位置未因碳纳米管的加入而发生变化,也并未产生新的结晶衍射峰,因此 MWNTs 的加入没有改变 PAN 原丝的结晶结构.

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.



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 diffusion 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

Table 1 The degree of crystallite orientation of PAN precursors

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

表 2 PAN 原丝的力学性能

Table 2 The mechanical properties of PAN precursors

处理方法	强度 /(cN·dtex^{-1})	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 carbonnanotube 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 UHMW-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[1] SHEN Xinyuan[1,2] JI Yali[1,2] YANG Qing[1,2] DONG Yanming[3]

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_2O solution,which is represented in this paper. The results shows 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