

文章编号: 0253-9721(2007)04-0001-04

静电纺聚丙烯腈纳米纤维毡的炭化

杨恩龙, 覃小红, 李妮, 赵从涛, 王善元

(东华大学 纺织学院, 上海 201620)

摘要 用静电纺丝的方法制得聚丙烯腈纳米纤维,并在250 ℃预氧化,850 ℃炭化,得到碳纳米纤维。对静电纺纳米纤维、预氧化后纳米纤维和炭化后纳米纤维的表面形态结构用扫描电镜进行分析,并比较其强伸、导电性能,发现碳纳米纤维的导电性能大大增强。原料聚丙烯腈粉末、静电纺纳米纤维、预氧化后纳米纤维和炭化后纳米纤维的内部结构变化采用X射线衍射和红外光谱法进行分析。

关键词 静电纺; 聚丙烯腈; 纳米纤维; 碳纤维

中图分类号: TQ342.31; TQ342.742 文献标识码: A

Carbonization of electrospun polyacrylonitrile nanofiber web

YANG Enlong, QIN Xiaohong, LI Ni, ZHAO Congtao, WANG Shanyuan

(College of Textile, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract Polyacrylonitrile (PAN) nanofibers were manufactured by electrospinning, and then preoxidized at 250 ℃ and carbonized at 850 ℃, thus obtained carbon nanofibers. The morphology of electrospun nanofibers, preoxidized nanofibers and carbon nanofibers was studied by scanning electron microscope (SEM), and their tensile and elongation, and conductivity were compared. It was found that the conductivity of the carbon nanofibers enhanced significantly. Characterization of the microstructure of PAN powder, electrospun nanofibers, preoxidized nanofibers and carbon nanofibers was performed by X-ray diffractometry and infrared spectroscopy.

Key words electrospinning; polyacrylonitrile; nanofibers; carbon fibers

碳纳米纤维近年来得到越来越多的关注,这是因为其在复合材料增强体、充电电池、超级电容器电极、高温催化、纳米电子和光子元件等方面存在着很多潜在的用途。含有碳纳米纤维的复合材料电阻率将明显下降,在电子科学领域中能解决静电消散和火花产生的问题^[1]。聚丙烯腈(PAN)基碳纤维用量约占碳纤维总用量的90%^[2]。文献[3]表明,PAN原丝的直径越细,越易制得均质预氧丝和碳纤维,使碳纤维的拉伸强度得到提高;而且原丝的直径越细,所需预氧化时间也越短,能提高生产能力并节约成本。

本文采用静电纺的方法制得聚丙烯腈纳米纤维毡,再经过预氧化和炭化得到碳纳米纤维,分析了炭化过程中纳米纤维形态结构的变化。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯腈(PAN)数均相对分子质量 M_n 为75 000,金山石化提供;二甲基乙酰胺(DMF),分析纯,上海化学试剂公司提供。原料未经提纯。

1.2 静电纺丝

静电纺丝实验装置如图1所示^[4]。用质量分数为10%的PAN/DMAC溶液,在接收距离为11.5 cm,45 kV高压下纺得纳米纤维毡。将玻璃纤维织物(可耐400 ℃高温)固定在接收板上,纺丝过程中不停地移动接收板以得到大面积且均匀的纳米纤维毡。纳米纤维毡和玻璃纤维织物不相粘连,能均匀揭下来,

炭化时可用玻璃纤维织物作载体。

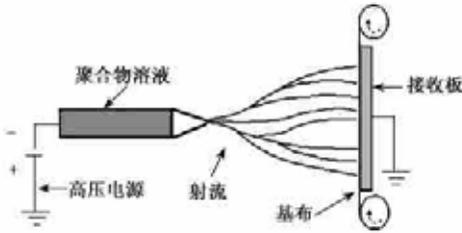


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Experimental set up device

1.3 纤维毡的预氧化和炭化

将静电纺制得的 PAN 纳米纤维毡放在电热鼓风干燥箱内,在空气中预氧化^[5],从 160 °C 开始升温至 250 °C,其间每升温 30 °C 需恒温 20 min。将预氧化后的纳米纤维毡放入管式电阻炉中,先通 30 min 的 N₂ 驱走空气,从 275 °C 开始升温到 500 °C,其间每 15 min 升 25 °C,500 °C 以后每 20 min 升 50 °C,升至 850 °C,然后在 N₂ 氛围中冷却后取出样品。

2 结果与讨论

2.1 炭化对拉伸性能的影响

表 1 是静电纺 PAN 纳米纤维毡、预氧化后纤维毡以及炭化后纤维毡拉伸性能的比较。可以看出,经过预氧化和炭化以后,纳米纤维毡的拉伸强度和断裂伸长率是递减的。从这几种纤维毡的外观看,预氧化后纤维毡变黑、变硬、变脆,炭化后这些变化更加明显。说明预氧化和炭化破坏了毡内纤维之间的相互作用,致使纤维毡的拉伸性能下降。

表 1 毡的拉伸性能比较

Tab.1 Comparison of stretching capability of nanofiber webs

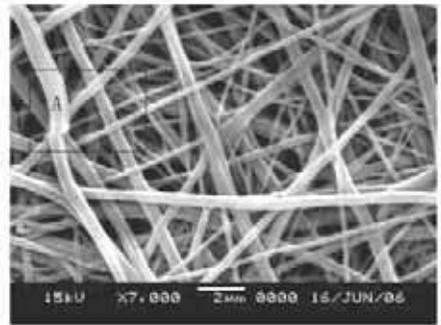
试样	拉伸强度/(cN·mm ⁻¹)	断裂伸长率/ %
PAN 纳米纤维毡	38.9	6.7
预氧化后的纤维毡	31.5	2.7
炭化后的纤维毡	7.2	2.7

2.2 炭化对导电性能的影响

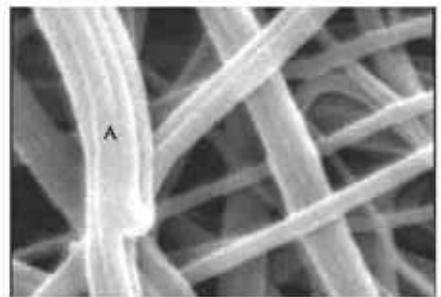
用万能表测得 PAN 纳米纤维毡和预氧化后试样的电阻趋于无穷大,属于绝缘体;炭化后碳纳米纤维毡的导电率为 2.4 × 10⁻² S/cm,属于半导体,导电性能大大增强。石墨是中等强度的电导体,其晶格 α 方向上的电阻率是 4 × 10⁻⁵ Ω·cm^[6],大约为铜电阻率的 20 倍。炭化过程中生成了石墨微晶,微晶的一个轴沿纤维轴择优平行排列,提高了碳纤维的导电率,从而提高了碳纤维毡的导电率。

2.3 炭化对纳米纤维表面形态的影响

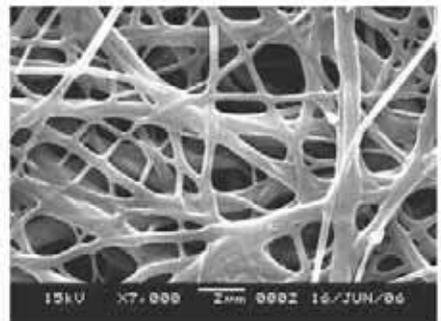
炭化前后纳米纤维的表面形态见图 2。



(a) 静电纺纳米纤维的表面形态



(b) 静电纺纳米纤维的局部放大



(c) 预氧化后纳米纤维的表面形态



(d) 炭化后纳米纤维的表面形态

图 2 炭化前后纳米纤维表面形态图(SEM)

Fig.2 SEM images of morphology of nanofibers. (a) SEM images of electrospinning nanofibers; (b) Selective enlargement of electrospinning nanofibers; (c) SEM images of nanofibers after oxidatively stabilizing; (d) SEM images of nanofibers after pyrolyzing

从图2(b)中可以看出,纺丝过程中出现了几根纤维因干燥不完全在接收时粘连在一起形成较粗纤维的情况。图2(a)中静电纺纳米纤维毡表面少数较粗的纤维其实就是几根纤维抱合而成的。从3种毡试样中各取50根清晰的纤维测直径平均值和标准偏差,结果见表2。

表2 纳米纤维直径及直径标准偏差

Tab.2 Mean value and standard deviation of nanofibers' diameter

试样	直径平均值/nm	直径标准偏差/%
PAN纳米纤维毡	196.6	81.9
预氧化后的纤维毡	234.6	103.8
炭化后的纤维毡	292.9	134.9

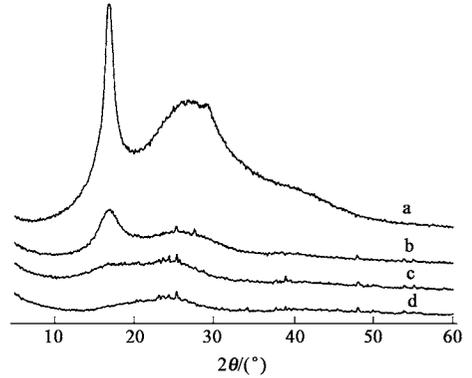
从表2可看出,随着预氧化和炭化的进行,毡表面的纤维直径及直径标准偏差呈递增趋势。图2(c)中最外一层还有很多较细的纤维,到图2(d)中较细的纤维只能从内层中看到,而且毡表面的纤维变得越来越稀疏。这是因为预氧化和炭化过程中处于毡表面较细的纤维被热解掉,留下数根纤维抱合起来较粗的纤维,所以出现预氧化后纤维直径变大,炭化后纤维直径更大的反常现象。图2(a)中,纤维虽然是杂乱的,但单根纤维基本都伸直。图2(c)中纤维排列变得混乱,图2(d)中大多数纤维还出现了弯曲。说明静电纺PAN纳米纤维在受热过程中出现了收缩,毡内纤维间发生了力的作用,使得排列变得混乱,当最终达到平衡时纤维还出现弯曲。

2.4 X射线衍射分析

用高斯曲线拟合求得粉末的结晶度为70%,毡的结晶度为57%。PAN粉末配成溶液时,结晶受到破坏,静电纺丝时,虽然腈基是强极性基团且纺丝时静电力牵伸作用均有利于结晶,但由于纤维的固化速度极快,固化时间只在毫秒级以内,纤维彻底固化之前,已没有足够的时间及空间使纤维中大分子整齐结晶,所以静电纺纳米纤维的结晶度反而比PAN粉末低。

PAN粉末、静电纺PAN纳米纤维、预氧化后的纳米纤维以及炭化后的纳米纤维的X射线衍射图见图3。PAN粉末和静电纺PAN纳米纤维均在 2θ 为 16.9° 处出现较强的衍射峰。从图3中可以看到,从PAN粉末到炭化,衍射峰越来越弱,说明结晶和取向呈变弱的趋势。随着预氧化和炭化的进行,毡的衍射峰逐渐减退、消失。特别是炭化处理以后, 2θ 为 16.9° 处的衍射峰完全消失,说明结晶和取向

越来越弱。静电纺得到的是非织造布纳米纤维毡,预氧化升温过程中不能对纤维均匀施加张力,所以纤维内部结构受热冲击,变得混乱,导致结晶和取向变低。炭化时纤维的内部结构进一步受热冲击,结晶和取向变得更差。



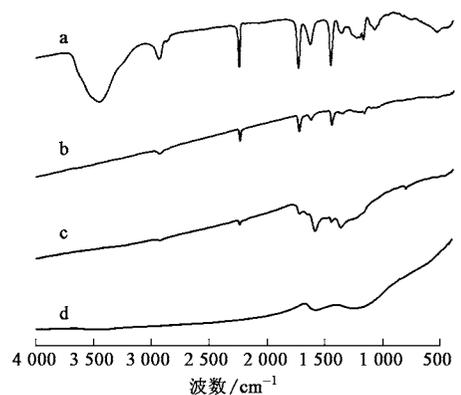
注:a—PAN粉末;b—PAN纳米纤维;
c—预氧化后的纳米纤维;d—炭化后的纳米纤维。

图3 X射线衍射图

Fig.3 X ray diffraction pattern

2.5 红外光谱分析

PAN粉末、静电纺PAN纳米纤维、预氧化后纳米纤维以及炭化后纳米纤维的红外光谱见图4。3451 cm^{-1} 处a有一个较强的吸收峰,这是由聚丙烯腈粉末回潮所生成羟基的吸收峰;b中吸收峰的位置和a的相似,强度大约是a的1/4;c中吸收峰的位置和强度出现了很大的变动;d中变动更大。说明预氧化和炭化对聚丙烯腈纳米纤维内部结构的影响是巨大的。



注:a—PAN粉末;b—PAN纳米纤维;
c—预氧化后的纳米纤维;d—炭化后的纳米纤维。

图4 红外光谱图

Fig.4 Infrared spectrum pattern

2240 cm^{-1} 附近是聚丙烯腈的特征吸收峰,从图4可以看出,从a到b再到c,腈基的特征吸收峰

越来越弱,说明腈基基团的含量越来越少。d 中腈基的特征吸收峰完全消失了,说明炭化过程中腈基转变成其它基团。预氧化过程中发生了大分子链内环化和链间交联, PAN 的线形分子链逐步转化为耐热的梯形结构,见图 5 6。图 4 中的 c 环化后生成的 C—N ($1\ 630\text{ cm}^{-1}$) 和其它基团共同作用在 $1\ 589\text{ cm}^{-1}$ 处产生较强的吸收峰。

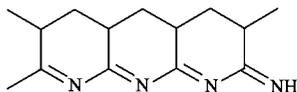


图 5 聚酰亚胺环状结构的梯形聚合物

Fig.5 Trapeziform polymer of polyimide annular structure

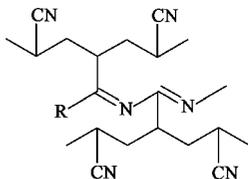


图 6 分子间腈基交联的结构式

Fig.6 Formula of cross linking among macrochains

预氧化过程中,部分没有环化和交联的大分子链发生热裂解以小分子的形式逸出。所以图 4 中 c 的腈基特征吸收峰($2\ 240\text{ cm}^{-1}$) 的强度急剧下降。预氧化后纤维内未经环化和交联的部分在炭化过程中进一步热解。图 4 中 d 腈基特征吸收峰

($2\ 240\text{ cm}^{-1}$) 完全消失,表明炭化时腈基完全消失。

3 结 论

静电纺过程中如能收集到定向排列的 PAN 纳米纤维并在预氧化过程中对纤维均匀施加张力,则有可能使纤维的结晶度和取向度大大提高,并制得高强高模的碳纳米纤维。对此将在以后的试验研究中进行探索。

FZXB

参考文献:

- [1] Xu J. Preparation, electrical and mechanical properties of vapor grown carbon fiber (VGCF)/vinyl ester composites[J]. Composites, Part A, 2004, 35 : 693 - 701 .
- [2] 张旺玺,王艳芝,刘建军,等.碳纤维前驱体聚丙烯腈原丝[J].合成纤维, 1998, 28(1) : 11 - 15 .
- [3] 贺福.碳纤维及其应用技术[M].北京:化学工业出版社, 2004 : 59 - 60 .
- [4] 覃小红,王善元.静电纺丝纳米纤维的工艺原理.现状及应用前景[J].高科技纤维与应用, 2004, 29(2) : 28 - 32 .
- [5] 季涛,倪朝晖,徐山青,等.静电纺 PAN 纤维微波活化技术及其吸附性能[J].纺织学报, 2006, 27(3) : 16 - 19 .
- [6] Donnet J B, Bansal R C. Carbon fibers[M].北京:科学出版社, 1989 : 182 - 183 .