

文章编号: 1673-3851 (2011) 03-0307-04

活性炭和 LiCl 添加剂对聚丙烯腈超细纤维的影响

薛花, 李妮, 刘冠峰, 熊杰

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 将活性炭粉末和 LiCl 粉末分别加入聚丙烯腈纺丝液中, 采用滚筒接收的静电纺丝方法制备具有定向排列分布的超细纤维。采用电子扫描显微镜观察纤维表面形态, 采用红外光谱仪和 X 射线衍射仪分析纤维内部结构, 采用 KES-G1 拉伸仪测试纤维膜的力学性能。分析发现: 添加剂的加入会改善纤维沿滚筒旋转方向的定向排列程度但都降低材料的拉伸强力; 随着活性炭含量的增加, 纤维的直径逐渐增加, 纤维膜的力学性能变差; 而 LiCl 加入后提高了纤维中大分子的取向排列程度, 纤维膜的断裂强度呈现先增大后减小的趋势; 当 LiCl 含量为 0.6% 时, 纤维具有较好的断裂伸长率。

关键词: 聚丙烯腈纤维; 活性炭; LiCl; 静电纺丝

中图分类号: TQ342.31 **文献标识码:** A

0 引言

静电纺丝是一项制备超细纤维(直径微米级以下)的技术, 与其他制备超细纤维的方法(如模板聚合法、相分离等)相比, 该技术更加方便、简单、灵活, 而且可以制备大部分聚合物的超细纤维。

静电纺丝所用的高聚物溶液中由于溶剂的存在, 使得溶液中存在少量的离子而使溶液导电。静电纺丝过程中, 带电射流在高压静电作用下从“泰勒锥”顶喷出, 鞭动后形成超细纤维沉积在接收装置上。在高聚物溶液中加入无机或有机的电解质^[1-3], 可以提高溶液的导电性, 有利于静电纺丝过程的顺利进行。

活性炭具有内部孔隙结构, 是一种常用的吸附剂、催化剂和催化剂载体, 同时它具有一定的导电性能。聚丙烯腈纤维是目前常用的制备碳纤维的前躯体^[4-7], 将活性炭粉末加入聚丙烯腈溶液后制备聚丙烯腈纤维将不会影响最后制备的碳纤维的成分。此外经学者研究发现, 与其他盐相比, LiCl 对溶液的电导率影响程度最显著^[8-11]。因此本文研究单质活性炭与 LiCl 的加入对静电纺聚丙烯腈超细纤维的影响, 为静电纺超细碳纤维的制备提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 原料

聚丙烯腈共聚物(PAN, 含 10% 丙烯酸甲酯, $M_w = 140\ 000$, 杭州湾腈纶有限公司); 二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯, 杭州高晶精细化工有限公司); 无水氯化锂粉末(LiCl, 分析纯, 天津市东丽区天大化学试剂厂); 活性炭粉末(C, 粒径 20 nm, 杭州汇普化工仪器有限公司)。

1.2 试样的制备

称取适量的聚丙烯腈, 以二甲基甲酰胺为溶剂配制质量分数为 12% 的纺丝液。然后将无水氯化锂粉末加入到 12% PAN/DMF 溶液中, 质量分数分别为 0.2%、0.6%、1%。另外, 将一定量的活性炭粉末加入

12% PAN/DMF 溶液中,配制成质量分数分别为 5%、10%、15% 的溶液,然后再超声振荡 1 h。

采用实验室自制的静电纺丝装置(如图 1)进行纺丝,纺丝电压为 12 kV,接收距离为 12 cm,纺丝流率为 0.01 mL/min,滚筒转速固定为 150 r/min。

1.3 纤维结构与力学性能表征

用日立 S4800 场发射扫描电镜(FE-SEM) 观察纤维形貌;使用 Image-Pro® Plus6.2 软件测量纤维直径,每种试样测试根数为 50;采用 Nicolet 5700(美国)红外光谱仪(FTIR)分析纤维结构,光谱范围 $500\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$;采用 ARL-X' TRA 型 X 射线衍射仪(XRD)测试纤维结构,扫描速度 $5\text{ }^\circ/\text{min}$,扫描范围 $2\theta=5\sim 50^\circ$;将静电纺丝所得的纤维膜(40 mm×5 mm),在恒温恒湿条件($22\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$,RH 为 $65\%\pm 5\%$)下用 KES-G1 多功能拉伸仪对试样进行拉伸性能测试,夹持长度为 20 mm,每种样品测试 5 次以上。

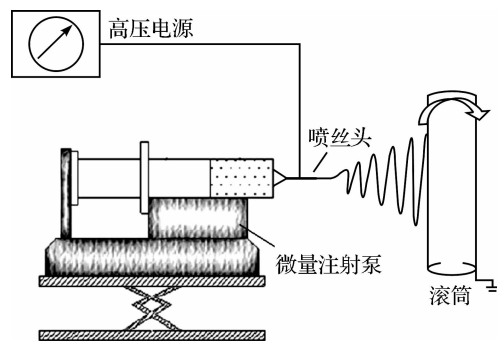


图 1 静电纺丝装置

2 结果与讨论

2.1 纤维形貌分析

不同条件下得到的静电纺超细纤维膜的表面形态如图 2 所示。由图 2 可以看出,加入活性炭、LiCl 后纤维沿着滚筒旋转方向的定向规整排列均有不同程度的改善,但是单位面积纤维膜内的纤维量均有所减少。随着活性炭含量的增多(图 2 b~d),活性炭颗粒的团聚现象逐渐严重。而加入 LiCl 后发现,纤维出现了集束的现象(图 2f)。

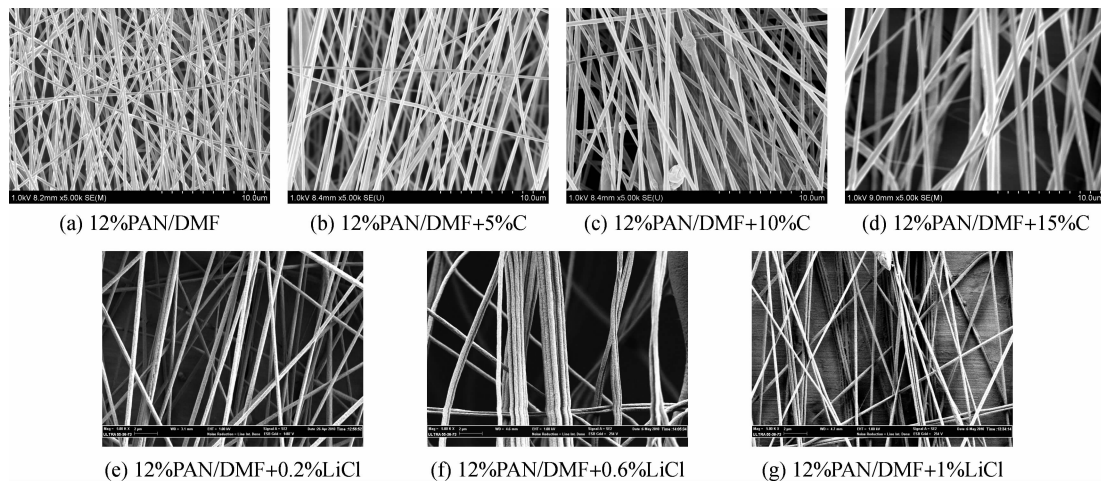


图 2 静电纺超细纤维的 SEM 图

不同条件下纤维的平均直径如表 1 所示。由表 1 可见,随着活性炭含量的增加,纤维的直径逐渐增加;随 LiCl 含量的增加,纤维的直径先增加后减小,与加入活性炭相比,直径的变化相对较小。活性炭和 LiCl 的加入都会导致溶液导电性的增加,一方面使得作用在射流上的电场力增加,有利于射流牵伸从而制取直径更细的纤维,另一方面使得从“泰勒锥”抽拔出更多的溶液,同时,射流在同样距离下运动速度加快,细化作用时间变短,因此纤维直径增加,最终接收装置上纤维直径随添加剂含量的变化由以上两方面共同作用决定。

表 1 静电纺超细纤维的平均直径与标准偏差

试样	A	A+5% C	A+10% C	A+15% C	A+0.2% LiCl	A+0.6% LiCl	A+1% LiCl
平均直径/nm	263	263	387	640	360	373	285
标准偏差	42	38	56	127	63	66	44

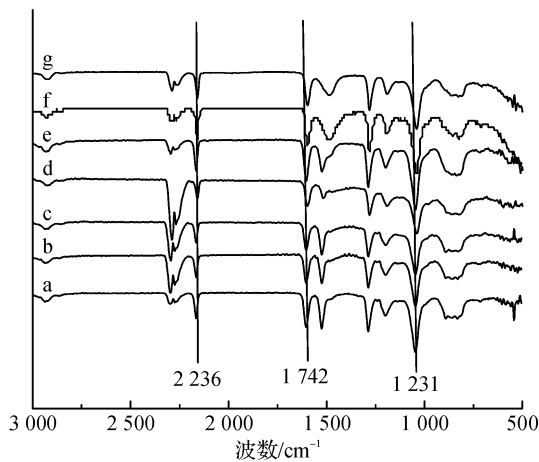
A: 12% PAN/DMF

2.2 红外光谱分析

图 3 为加入了不同含量添加剂的静电纺 PAN 超细纤维红外光谱图。从图 3 中可以看出, 2 236、1 742、1 231 cm^{-1} 分别对应于 PAN 大分子链中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 的特征振动峰^[8,12]。而图中 7 种试样的吸收峰形状大致相同, 没有发生峰的偏移或消失, 说明活性碳和 LiCl 没有与聚丙烯腈发生反应, 聚丙烯腈的大分子结构没有产生变化。

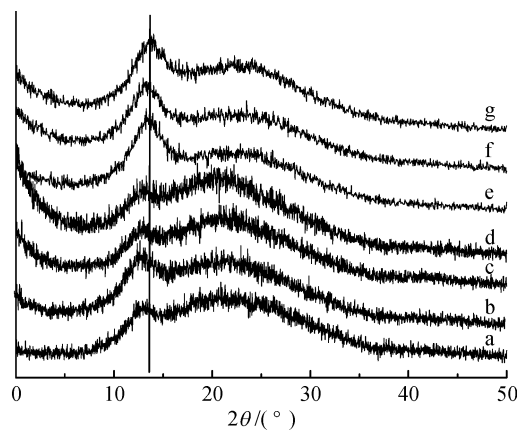
2.3 XRD 分析

图 4 是不同条件下得到的超细纤维的 XRD 曲线图。从图 4 中可以看出, 7 种试样都有一个与大分子规则取向相对应的明显的衍射峰和一个与无定形取向相对应的平缓峰, 说明活性碳和 LiCl 的加入并没有影响 PAN 超细纤维的化学结构。同时从曲线 a~g 可以看出: 加入活性碳后, 曲线 b~d 与曲线 a 基本相同, 说明活性碳的加入不会影响 PAN 大分子的取向; 加入 LiCl 后曲线 e~g 中与大分子规则取向相对应的衍射峰有增加的趋势, 说明 LiCl 的加入有助于聚丙烯腈大分子间的取向排列, 从而使纤维膜中大分子排列的规整程度增加, 加入 LiCl 后使大分子的取向排列更加容易。



a. 12% PAN/DMF, b. 12% PAN/DMF+5% C, c. 12% PAN/DMF+10% C, d. 12% PAN/DMF+15% C, e. 12% PAN/DMF+0.2% LiCl, f. 12% PAN/DMF+0.6% LiCl, g. 12% PAN/DMF+1% LiCl

图 3 静电纺超细纤维的红外谱图



a. 12% PAN/DMF, b. 12% PAN/DMF+5% C, c. 12% PAN/DMF+10% C, d. 12% PAN/DMF+15% C, e. 12% PAN/DMF+0.2% LiCl, f. 12% PAN/DMF+0.6% LiCl, g. 12% PAN/DMF+1% LiCl

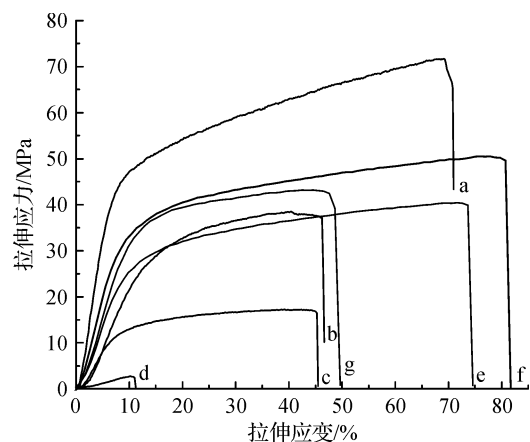
图 4 静电纺超细纤维的 XRD 曲线

2.4 力学性能分析

图 5 为静电纺超细纤维膜的拉伸应力—应变曲线。从图 5 可以看出, 在高聚物中加入添加剂后所得到的超细纤维膜的断裂强度和模量均下降, 且加入活性碳后下降的程度比加入 LiCl 的要大, 其中加入 0.6% LiCl 后, 纤维可以获得较大的断裂伸长率。

由曲线 a~d 可以看出, 随着加入的活性碳含量的提高, 纤维膜的拉伸强度与断裂伸长率逐渐减小。由纤维形态分析可知, 活性碳的加入虽然使纤维取向排列增加, 但纤维间的相互交叉次数减少, 另外随着活性碳含量的增加, 活性碳颗粒的团聚现象逐渐严重, 从而导致纤维的力学性能变差^[13], 其具体的数值如表 2 所示。

由图 5 中曲线 e~g 可以看出, 随着 LiCl 含量的增加, 纤维的断裂强度先增大再减小。这主要是因为加入 LiCl 后, 纤维中大分子的规整排列程度提高, 从而使得分子间的结合力愈强, 断裂强度提高。此外加盐后纤维间的集束现象在一定程度



a. 12% PAN/DMF, b. 12% PAN/DMF+5% C, c. 12% PAN/DMF+10% C, d. 12% PAN/DMF+15% C, e. 12% PAN/DMF+0.2% LiCl, f. 12% PAN/DMF+0.6% LiCl, g. 12% PAN/DMF+1% LiCl

图 5 静电纺超细纤维膜的拉伸曲线

上也使得纤维间的抱合更加紧密从而使得纤维膜的断裂强力和伸长率均提高。但当 LiCl 含量为 1% 时, 纤维中大分子链规整排列程度虽然提高, 但纤维间相互交叉次数减少, 纤维直径变小, 因此断裂强力和断裂伸长率下降。

表 2 静电纺 PAN 纤维膜的力学性能

试样	A	A+5% C	A+10% C	A+15% C	A+0.2% LiCl	A+0.6% LiCl	A+1% LiCl
断裂强力/MPa	71.5	37.8	16.7	3.4	40.4	50.2	44.5
断裂伸长率/%	72.6	47.9	45.9	13	74.7	82.4	49.8

A: 12% PAN/DMF

3 结 论

a) 随着活性碳含量的增加, 所得纤维的直径逐渐增加。添加 LiCl 后, 随着 LiCl 的增加, 纤维的直径先增加后减小, 但与加入活性碳相比其增加或减小的幅度均较小。

b) 由红外光谱分析可知, 活性碳和 LiCl 的加入对聚丙烯腈大分子结构的影响不大。而从 XRD 曲线上可以看出, 活性碳的加入不影响聚丙烯腈大分子的排列, 但 LiCl 的加入能提高聚丙烯腈大分子的规整排列。

c) 随着活性碳含量的增加, 纤维的力学性能变差, 且其对力学性能的影响较为明显。而随着 LiCl 的加入, 纤维力学性能下降, 随着 LiCl 含量的增加力学性能又有所提高。纤维的力学性能先提高后下降。

d) 在静电纺丝液中加入活性碳和无机盐均可以提高溶液的可纺性, 提高纤维沿滚筒旋转方向的定向排列程度, 但无机盐不会出现单质碳那样的团聚现象, 且当 LiCl 添加剂含量为 0.6% 时, 通过纺丝所获得的静电纺超细纤维具有较好的力学性能。

参考文献:

- [1] Qin X H, Wang S Y. Interior structure of polyacrylonitrile(PAN) nanofibers with LiCl[J]. Materials Letters, 2008, 62: 1325-1327.
- [2] Zong X H, Kim K, Fang D F, et al. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes [J]. Polymer, 2002, 43: 4403-4412.
- [3] Qin X H, Wan Y Q, He J H, et al. Effect of LiCl on electrospinning of PAN polymer solution; theoretical analysis and experimental verification[J]. Polymer, 2004, 45: 6409-6413.
- [4] Liu J, Zhou P, Zhang L, et al. Thermo-chemical reactions occurring during the oxidative stabilization of electrospun polyacrylonitrile precursor nanofibers and the resulting structural conversions[J]. Carbon, 2009, 47(4): 1087-1895.
- [5] Moon S C, Farris R J. Strong electrospun nanometer-diameter polyacrylonitrile carbon fiber yarns[J]. Carbon, 2009, 47(12): 2829-2839.
- [6] Gu S Y, Ren J, Vancso G J. Process optimization and empirical modeling for electrospun polyacrylonitrile(PAN) nanofiber precursor of carbon nano fibers[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(11): 2559-2569.
- [7] Zhou Z P, Liu K M, Lai C L, et al. Graphitic carbon nanofibers developed from bundles of aligned electrospun polyacrylonitrile nanofibers containing phosphoric acid[J]. Polymer, 2010, 51: 2360-2367.
- [8] Wu S Z, Zhang F, Hou X X, et al. Stretching-induced orientation for improving the mechanical properties of electrospun polyacrylonitrile nanofiber sheet[J]. Advanced Materials Research, 2008, 47: 1169-1172.
- [9] 李 珍, 王 军. 静电纺丝可纺性影响因素的研究成果[J]. 合成纤维, 2008, 11(9): 6-10.
- [10] 李 妮, 覃小红, 王善元. 溶液性质对静电纺纤维形态的影响[J]. 纺织学报, 2008, 29(4): 1-4.
- [11] 赵从涛, 覃小红, 李 妮, 等. 盐对聚丙烯腈静电纺丝的影响[J]. 东华大学学报, 2008, 34(1): 33-37.
- [12] 张 峰. 静电纺丝 PAN/CNT 纤维取向结构与力学性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
- [13] McCullen S D, Stevens D R, Roberts W A, et al. Morphological, electrical, and mechanical characterization of electrospun nanofiber mats containing multiwalled carbon nanotubes[J]. Macromolecules, 2007, 40(4): 997-1003.