



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102936764 A

(43) 申请公布日 2013.02.20

(21) 申请号 201210491215.9

(22) 申请日 2012.11.27

(71) 申请人 天津工业大学

地址 300160 天津市河东区成林道 63 号

(72) 发明人 庄旭品 程博闻 杨小灿 石磊

陶潇泉 康卫民

(51) Int. Cl.

*D01F 9/22* (2006.01)

*D01F 6/38* (2006.01)

*D01D 5/04* (2006.01)

*D01D 10/02* (2006.01)

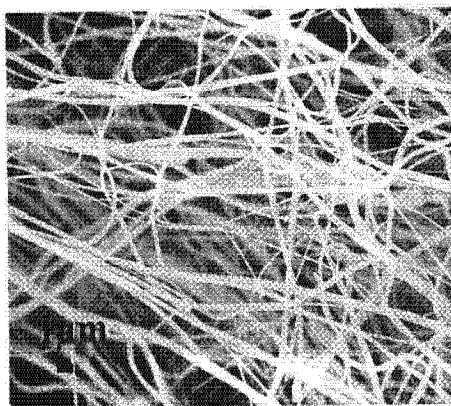
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

### (54) 发明名称

一种聚丙烯腈基纳米碳纤维的制备方法

### (57) 摘要

本发明涉及一种纳米碳纤维的制备方法,特别涉及一种聚丙烯腈基纳米碳纤维的制备方法。其工艺步骤如下:将聚丙烯腈溶解在溶剂中形成纺丝溶液,再将纺丝溶液供应到含有一系列喷丝孔的喷丝模头,使其从喷丝孔挤出形成纺丝溶液细流;同时利用至少一股温度为 20-80℃、速度高于溶液细流挤出速度 500-3000 倍的高速喷射气流以 0-30° 的喷射角喷吹溶液细流,使溶液细流细化并促进溶剂挥发形成聚丙烯腈纳米纤维;再将聚丙烯腈纳米纤维置于 160-300℃ 的空气氛围中进行预氧化处理、900-1800℃ 的氮气氛围中进行碳化处理即可得到纳米碳纤维。该制备方法具有生产效率高、工艺简单、纤维直径分布均匀等优点,适于规模化生产。



1. 一种聚丙烯腈基纳米碳纤维的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 纺丝溶液的配制:将聚丙烯腈溶解于溶剂中,形成质量浓度为 6-20%均一的纺丝溶液;

(2) 溶液喷射纺丝方法制备聚丙烯腈纳米纤维:将纺丝溶液以 5-30mL / h / 喷丝孔的速率供应到喷丝模头,使纺丝溶液从喷丝孔中挤出形成溶液细流,同时利用至少一股高速气流以与纺丝液细流 0-30 度的喷射角喷吹纺丝液细流,实现对纺丝液细流的拉伸细化,同时加速纺丝液中溶剂挥发,形成直径为 10nm ~ 1 μ m 的聚丙烯腈纳米纤维;

(3) 预氧化处理:将所述聚丙烯腈纳米纤维在空气氛围中进行预氧化得到预氧化纳米纤维,预氧化温度为 160 ~ 300°C,预氧化时间为 2-3h;

(4) 碳化处理:将所述预氧化纳米纤维在氮气氛围中进行碳化得到纳米碳纤维,碳化温度为 900-1800°C,碳化时间为 0.5-3h。

2. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯腈基纳米碳纤维的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中聚丙烯腈为聚丙烯腈均聚物或共聚物,粘均分子量为 8-30 万,其中丙烯腈链段占 85%以上,其余为丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯酰胺、衣康酸或苯乙烯磺酸钠。

3. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯腈基纳米碳纤维的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中的溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和二甲基亚砷中的一种或两种及以上的混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯腈基纳米碳纤维的制备方法,其特征在于,所述的步骤(2)中高速喷射气流的温度为 20-80°C,气流速度高于纺丝液细流速度 500-3000 倍。

5. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯腈基纳米碳纤维的制备方法,其特征在于,所述的预氧化处理中还包含同时对聚丙烯腈纳米纤维进行拉伸处理,拉伸倍数为 1.3-5 倍。

## 一种聚丙烯腈基纳米碳纤维的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米碳纤维的制备方法,特别涉及一种聚丙烯腈基纳米碳纤维的制备方法。

### 背景技术

[0002] 碳纤维是由有机纤维材料经一系列的热处理转化而成的含碳量大于 90% 的纤维材料,具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、抗辐射、导电、传热、减震、降噪和相对密度小等一系列优异的性能,属于典型的高性能纤维。

[0003] 碳纳米纤维作为一种新型碳纳米材料,是介于纳米碳管和普通碳纤维之间的准一维碳材料,具有碳材料特征又具有纺织纤维软性,具有优异的物理、力学性能和化学稳定性,如比表面积大、力学强度和杨氏模量高,导电性好、导热性和热稳定性优异等。随着人们对碳纳米纤维优异性能研究的深入,其应用领域也越来越广泛,可广泛适用于航空航天、高效吸附材料、增强材料、能源环境等领域。

[0004] 目前,制备纳米碳纤维的方法主要是气相生长法,如中国发明专利 CN1292984C, CN1172846C 和 CN1061706C 等。该方法在生产过程中容易出现炭黑等物质,需要进一步提纯,生产成本低,而且这种方法只能获得长度为数微米到近百微米纳米碳纤维,难以发挥纳米碳纤维的优势。近期一些研究论文和专利提出了利用静电纺丝的方法制备纳米碳纤维的方法,该方法是利用碳纤维的前驱体如聚丙烯腈的溶液进行纺丝,获得聚丙烯腈纳米纤维,再进行预氧化、碳化处理,获得纳米碳纤维。该方法可获得连续纳米碳纤维,且纤维纯净,具有一定的优势。但目前相关研究主要基于实验室设备研究,少有规模化生产设备,纺丝效率低(纺丝速率一般为 0.5-3mL / h / 喷丝孔)。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明拟解决的技术问题是,提供一种利用溶液喷射纺丝方法制备聚丙烯腈纳米纤维,再经预氧化、碳化处理制得纳米碳纤维的方法,该制备方法具有生产效率高、工艺简单、纤维直径分布均匀等优点,适于规模化生产。

[0006] 一种聚丙烯腈基纳米碳纤维的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0007] (1) 纺丝溶液的配制:将聚丙烯腈溶解于溶剂中,形成质量浓度为 6-20% 均一的纺丝溶液;

[0008] 所述的聚丙烯腈为聚丙烯腈均聚物或共聚物,粘均分子量为 8-30 万,其中丙烯腈链段占 85% 以上,其余为丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯酰胺、衣康酸或苯乙烯磺酸钠;

[0009] 所述的溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺和二甲基亚砷中的一种或两种及以上的混合物;

[0010] (2) 溶液喷射纺丝方法制备聚丙烯腈纳米纤维:将纺丝溶液以 5-30mL/h / 喷丝孔的速率供应到喷丝模头,使纺丝溶液从喷丝孔中挤出形成溶液细流,同时利用至少一股高速气流以与纺丝液细流 0-30 度的喷射角喷吹纺丝液细流,实现对纺丝液细流的拉伸细化,

同时加速纺丝液中溶剂挥发,形成直径为 10nm ~ 1 μ m 的聚丙烯腈纳米纤维;

[0011] 所述的溶液喷射纺丝方法是利用高速气流对纺丝溶液挤出细流进行超细拉伸并促进溶剂挥发而获得超细甚至纳米纤维的纺丝方法,该纺丝方法的工艺步骤为中国发明专利 ZL201110041792.3 中公布的“一种聚合物纳微纤维非织造布的制备方法”,该方法的基本原理是利用高速气流对溶液挤出细流进行喷吹,促使溶液细流分裂产生射流,在射流运行过程中溶剂挥发,固化成纤维:

[0012] 所述的高速喷射气流的温度为 20-80℃,气流速度高于纺丝液细流速度 500-3000 倍。

[0013] (3) 预氧化处理:将所述聚丙烯腈纳米纤维在空气氛围中进行预氧化得到预氧化纳米纤维,预氧化温度为 160 ~ 300℃,预氧化时间为 2-3h;

[0014] 所述的预氧化处理中还包含同时对聚丙烯腈纳米纤维进行拉伸处理,拉伸倍数为 1.3-5 倍:

[0015] (4) 碳化处理:将所述预氧化纳米纤维在氮气氛围中进行碳化得到纳米碳纤维,碳化温度为 900-1800℃,碳化时间为 0.5-3h。

[0016] 制得的聚丙烯腈基纳米碳纤维的直径为 10nm-1 μ m。

[0017] 本发明制备的纳米纤维是通过溶液喷射纺丝制得的聚丙烯腈纳米纤维,再进行预氧化处理、碳化处理而制得,取代了气相生长法、静电纺丝工艺,纤维直径细别分布均匀,一般在 10nm-1 μ m,典型值为 100nm-500nm,工艺过程简单,能耗低,生产周期短,产率高等优点。所制得的纳米碳纤维具有纤维直径细、分布均匀、结晶形态良好、热稳定性能优异,可广泛应用于航空航天、高效吸附材料、增强材料、能源环境等领域。

## 附图说明

[0018] 图 1 为本发明实施例的聚丙烯腈纳米纤维制备装置示意图:

[0019] 图中:1、纺丝液储罐;2、喷丝模头;2 1、喷丝孔;22、喷丝气隙;3、干燥室;4、收集网帘;5、压力控制器;6、真空室;7、抽风机。

[0020] 图 2 为本发明实施例 1 的纳米碳纤维的扫描电镜图片。

[0021] 图 3 为图 2 中碳纤维的直径分布图。

## 具体实施方式

[0022] 下面结合实施例进一步说明本发明。

[0023] 本发明公开的一种纳米碳纤维的制备方法(简称制备方法,参见图 1),其工艺步骤如下:将聚丙烯腈溶解在溶剂中形成纺丝溶液,再将纺丝溶液经供应装置供应到含有一系列喷丝孔的喷丝模头 2,使纺丝溶液从喷丝模头 2 的喷丝孔 21 中挤出,形成纺丝溶液细流;同时至少一股高速喷射气流进入喷丝模头 2,并经由喷丝模头 2 的气隙 12 以 0-30 度的喷射角吹向挤出纺丝溶液细流;高速喷射气流实现对所述纺丝溶液细流的拉伸细化,同时加速纺丝溶液中的溶剂挥发,形成聚丙烯腈纳米纤维;将聚丙烯腈纳米纤维置于氧化炉中在氧气环境下预氧化处理,预氧化温度为 160-300℃,预氧化时间为 2-3h;将预氧化纳米纤维在氮气氛围中进行碳化得到纳米碳纤维,碳化温度为 900-1800℃,升温速率为 1-15℃ / min,保温处理时间为 0.5-3h。

[0024] 本发明所述的聚丙烯腈为聚丙烯腈均聚物或共聚物, 分子量为 8-30 万, 其中丙烯腈链段占 85% 以上, 其余为丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯酰胺、衣康酸或苯乙烯磺酸钠。

[0025] 所述溶剂为 N,N- 二甲基甲酰胺、N,N- 二甲基乙酰胺或二甲基亚砷中的至少一种, 采用多种溶剂共混体系时, 各种溶剂的混合比例不受限定。

[0026] 所述的高速喷射气流的温度为 20-80℃, 高速喷射气流的喷射速度比纺丝溶液细流的挤出速度高 500-3000 倍, 高速喷射气流与纺丝溶液细流的喷射夹角为 0-30°。

[0027] 为提高纳米碳纤维的力学性能, 本发明的进一步特征是, 在预氧化处理过程中对聚丙烯腈纳米纤维进行拉伸处理, 拉伸倍数为 1.3-5 倍。

[0028] 本发明未述及之处适用于现有技术。

[0029] 以下给出本发明的具体实施例, 但发明申请的权利要求保护范围不受具体实施例的限制。

[0030] 实施例 1.

[0031] (1) 纺丝溶液的配制: 将粘均分子量 9 万的聚丙烯腈以质量分数 12% 的比例溶入 N,N- 二甲基甲酰胺中, 搅拌直至混合均匀, 制成纺丝溶液;

[0032] (2) 溶液喷射纺丝方法制备聚丙烯腈纳米纤维: 将纺丝溶液经计量泵以 12mL / h / 喷丝孔的速率供应到喷丝模头 2, 使纺丝溶液从喷丝模头 2 的喷丝孔 21 中挤出形成纺丝溶液细流; 同时用两股温度为 40℃ 的高速喷射气流经由气隙 12 以 30° 的喷射角吹向挤出纺丝溶液细流, 气流速度控制为溶液细流挤出速度的 800 倍, 高速气流拉伸溶液细流并促进溶剂挥发使之形成聚丙烯腈纳米纤维;

[0033] (3) 预氧化处理: 将所制得的聚丙烯腈纳米纤维置于预氧化炉中, 190℃ 处理 2h, 得到预氧化纤维;

[0034] (4) 碳化处理: 将预氧化纤维在氮气氛围中进行碳化得到纳米碳纤维, 碳化温度为 1000℃, 升温速率为 8℃ / min, 保温处理时间为 2h, 得到纳米碳纤维。

[0035] 制得的纳米碳纤维的扫描电镜如附图 2 所示, 其直径分布图如图 3 所示, 可见其直径分布主要在 100-340nm, 平均直径为 170nm。

[0036] 实施例 2.

[0037] (1) 纺丝溶液的配制: 将粘均分子量 12 万的聚丙烯腈以质量分数 10% 的比例溶入 N,N- 二甲基乙酰胺中, 搅拌直至混合均匀, 制成纺丝溶液;

[0038] (2) 溶液喷射纺丝方法制备聚丙烯腈纳米纤维: 将纺丝溶液经计量泵以 22mL / h / 喷丝孔的速率供应到喷丝模头 2, 使纺丝溶液从喷丝模头 2 的喷丝孔 21 中挤出形成纺丝溶液细流; 同时用两股温度为 50℃ 的高速喷射气流经由气隙 12 以 15° 的喷射角吹向挤出纺丝溶液细流, 气流速度控制为溶液细流挤出速度的 1200 倍, 高速气流拉伸溶液细流并促进溶剂挥发使之形成聚丙烯腈纳米纤维;

[0039] (3) 预氧化处理: 将所制得的聚丙烯腈纳米纤维置于预氧化炉中, 200℃ 处理 3h, 得到预氧化纤维;

[0040] (4) 碳化处理: 将预氧化纤维在氮气氛围中进行碳化得到纳米碳纤维, 碳化温度为 1100℃, 升温速率为 10℃ / min, 保温处理时间为 2h, 得到纳米碳纤维。

[0041] 实施例 3.

[0042] (1) 纺丝溶液的配制: 将粘均分子量 28 万的聚丙烯腈以质量分数 8% 的比例溶入

N,N-二甲基乙酰胺 / 二甲基亚砷 (1 : 1, v / v) 中, 搅拌直至混合均匀, 制成纺丝溶液 ;

[0043] (2) 溶液喷射纺丝方法制备聚丙烯腈纳米纤维 : 将纺丝溶液经计量泵以 30mL / h / 喷丝孔的速率供应到喷丝模头 2, 使纺丝溶液从喷丝模头 2 的喷丝孔 21 中挤出形成纺丝溶液细流 ; 同时用两股温度为 50°C 的高速喷射气流经由气隙 12 以 8° 的喷射角吹向挤出纺丝溶液细流, 气流速度控制为溶液细流挤出速度的 2200 倍, 高速气流拉伸溶液细流并促进溶剂挥发使之形成聚丙烯腈纳米纤维 ;

[0044] (3) 预氧化处理 : 将所制得的聚丙烯腈纳米纤维置于预氧化炉中, 进行张力牵伸, 牵伸倍数为 2.5 倍, 220°C 处理 3h, 得到预氧化纤维 ;

[0045] (4) 碳化处理 : 将预氧化纤维在氮气氛围中进行碳化得到纳米碳纤维, 碳化温度为 1800°C, 升温速率为 10°C / min, 保温处理时间为 3h, 得到纳米碳纤维。

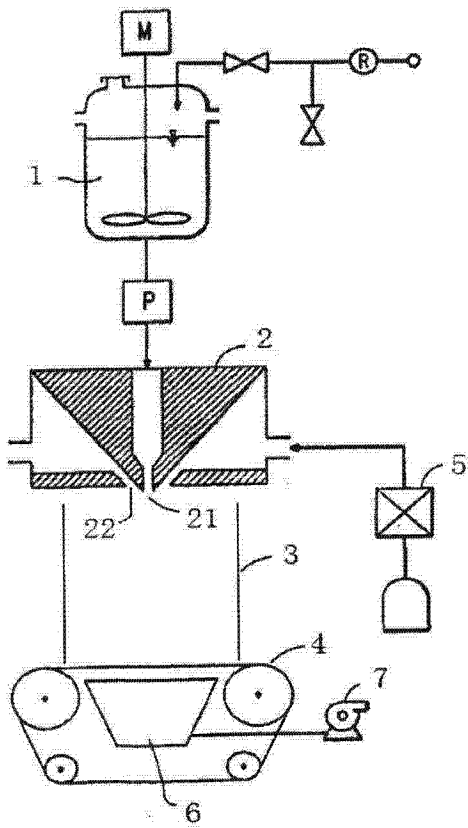


图 1

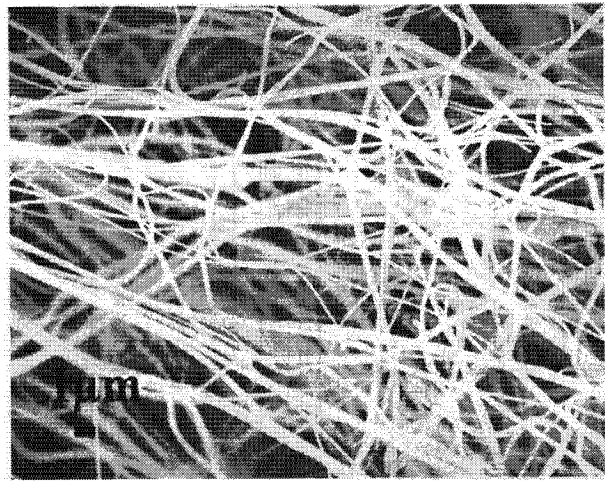


图 2

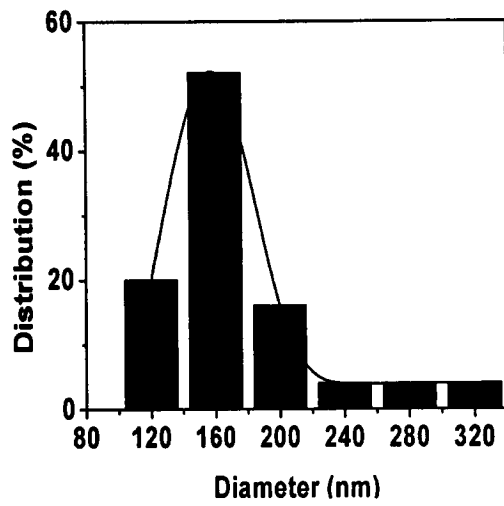


图 3