

PAN/ATO 原液改性聚丙烯腈纤维的研究*

吴兆棉 吴国华 吴文华 朱美芳**

(纤维材料改性国家重点实验室 东华大学材料学院 上海 200051)

聚丙烯腈 (PAN) 纤维手感柔软, 防霉、防蛀, 并有非常优越的耐光性、耐辐射性、耐腐蚀性、蓬松性和保暖性, 因此被广泛地应用于服饰、装饰和工业领域。但由于聚丙烯腈纤维本身的疏水性和绝缘性, 导致了其静电现象严重, 限制了 PAN 在很多领域的应用。ATO ($\text{SnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$) 是一种新型导电无机纳米粒子, 颜色浅, 而且具有良好导电性、稳定性, 过去多用于改善涂料的抗静电性能, 但很少应用于改善纤维抗静电性能^[1]。Wang Dong 等人曾研究采用纳米 ATO 粒子对 PAN 进行后整理改性, 提高 PAN 纤维的抗静电性能^[2]。所制得纤维的抗静电性有很大提高, 但还不是属于耐久性抗静电纤维, 随着使用及洗涤次数的增加, 其功能会减弱。本文通过采用高电导率的纳米颗粒 ATO 为抗静电剂, 选用离子型表面活性剂 B 对其进行表面处理, 降低纳米粒子的表面能, 减少其纳米粒子假团聚尺寸。然后在 PAN 原液配制过程中加入纳米 ATO 颗粒, 改善聚丙烯腈纤维的抗静电性能。

结果与讨论

1. 从纳米 ATO 颗粒的 TEM 观察可以看到, ATO 纳米粒子以粒子簇的形式在分散在分散剂中, 存在较严重的假团聚现象, 见 Fig.1。为了使 ATO 粒子较好的分散在原液中, 提高聚丙烯腈/ATO 纤维的可纺性, 采用表面活性剂 B 对其进行了表面处理。从 Fig.2 可以看到处理后纳米 ATO 粒子的假团聚现象减轻, 粒子簇的尺寸变小, 下降至 100nm 左右。

通过用不同质量分数的表面活性剂对 ATO 纳米颗粒进行处理, 将其分散于水中, 采用紫外可见光光度计测定在不同离心时间下各样品上层悬浮液的吸光度, 确定最佳表面活性剂添加量为 5%。

*本项目得到上海市纳米专项 (0352nm049) 资助, 中国石化发展基金 (2004722) 的资助。

**通讯作者 地址: 上海市延安西路 1882 号, 东华大学材料学院, 纤维改性与聚合物材料国家重点实验室 (200051)。Tel: +86-21-62379549 Fax: +86-21-62193062 Email: zmf@dhu.edu.cn

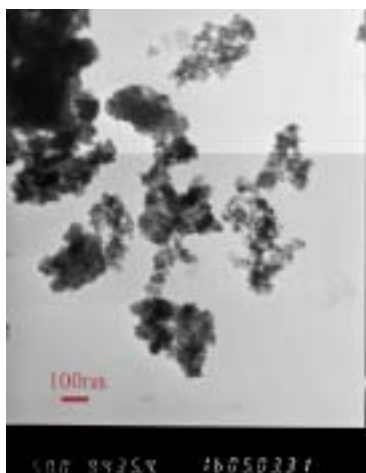


Fig.1 TEM image of unmodified ATO nanoparticles

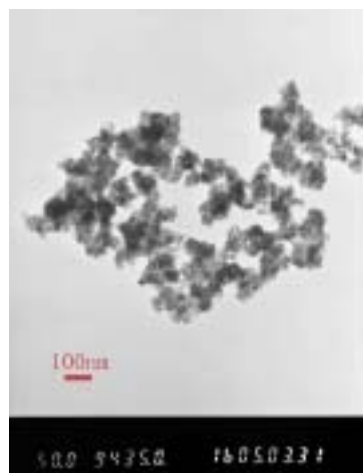


Fig.2 TEM image of modified ATO nanoparticles

同时采用 Zeta 电位及粒度分析仪测定表面活性剂（用量为 5%）处理前后纳米粒子悬浮液的 Zeta 电位及颗粒粒径，结果表明处理后悬浮液的 Zeta 电位绝对值从 24.88mV 增加到 32.40mV，粒子簇的平均尺寸从 161.9nm 下降到 104.5nm。结果分别如 Fig.3, Fig.4 所示：

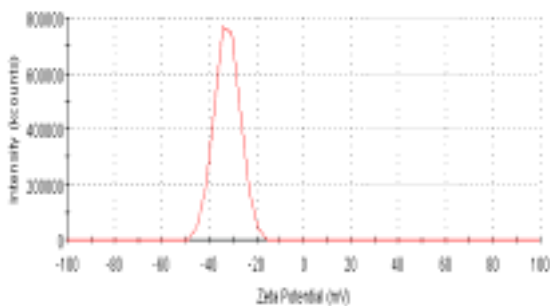


Fig.3 Zeta potential of modified nano-ATO suspension solution

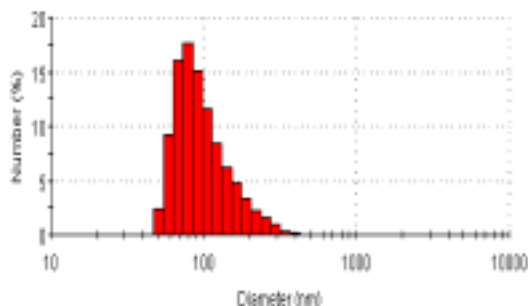


Fig.4 Size distribution of modified nano-ATO particles

2. 以二甲基甲酰胺（DMF）为溶剂，在 PAN 原液配制过程中加入表面处理后的 ATO 纳米粒子，用落球法研究纳米粒子对纺丝原液粘度的影响，发现加入纳米 ATO 后原液的粘度略有下降，见表 1。以 50% DMF 水溶液为凝固浴进行纺丝，当 ATO 含量在 2% 以内时，纳米粒子对原液纺丝情况影响较少。而且添加 ATO 纳米粒子的纤维的颜色与空白样品差别很少，前者略呈很淡的蓝色。

表 1: 小钢球在各原液中落下 11 厘米所需时间 (秒)

钢球	未处理 ATO	已处理 ATO	纯 PAN 原液
1 #	51.00	51.17	53.77
2 #	50.05	50.73	52.00
3 #	49.99	48.57	55.03
4 #	48.67	48.03	50.22
平均用时/s	49.93	49.63	52.76

3. 通过红外研究,发现添加的 ATO 与 PAN 分子之间不存在较强的化学键合。对 ATO 纳米粒子、PAN 及 PAN/ATO 0.5%的纤维分别进行红外光谱的测试和比较分析。测试结果如 Fig.5 所示:

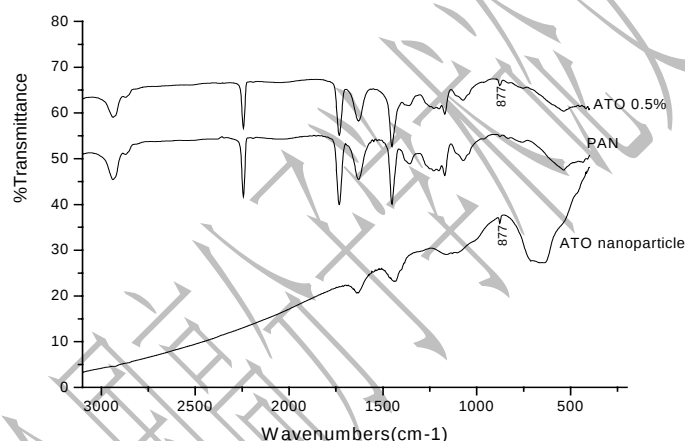


Fig.5 FT-IR spectra of PAN/ATO 0.5% fiber, PAN fiber and nano-ATO particles

添加 0.5%ATO 纺制的 PAN 纤维比纯 PAN 纤维多出现一处特征峰,通过分析 ATO 纳米粒子的谱图可以发现此处为 ATO 纳米粒子的特征峰。除此以外,添加 0.5%ATO 后 PAN 纤维的特征峰的位置、峰强与纯 PAN 纤维相比并没有发生明显变化,所以,可以推断添加的 ATO 纳米粒子与 PAN 分子只是依靠物理机械力分散在 PAN 纤维中,两种间并没有化学键合或存在较强的氢键作用。

4 经 1%ATO 改性后的 PAN 纤维的体积电阻从 $1.2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 下降到 $1.3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$,纤维的拉伸强度从 4.22cN/dtex 下降到 4.02cN/dtex。表明改性后 PAN 纤维具有良好的抗静电性能,拉伸强度下降不大,能够完全满足使用要求。此工艺方法研制出的纳米 ATO 改性 PAN 纤维抗静电效果显著,简便易行,无需对腈纶的纺丝工艺和设备作大的改变,而且 PAN 纤维抗静电性能耐久性好,具有很好的应

用价值。

参考文献

- [1] Sun Jiakuan, Velamakanni Bhaskar V., Gerberich William W., Francis Lorraine F., Journal of Colloid and Interface Science, 2004, v 280, n 2: 387
- [2] Wang Dong, Lin Yao, Zhao Yan, Gu Lixia, Textile Research Journal, 2004, v 74, n 12: 1060

Research on Modification of PAN Fiber by Blending Nano-ATO Particles in Spinning Solution

Wu Zhaomian Wu Guohua Wu Wenhua Zhu Meifang

(State Key Lab for Modification of Polymer Materials and Chemical Fibers,
College of Material Science and Engineering, Dong Hua University, Shanghai 200051)

Abstract: Well durable antistatic polyacrylonitrile (PAN) fibers have been prepared. To enhance the stabilization of ATO (Antimony doped Tin Oxide) in DMF, surfactant was used to modify the surface of nano particles. UV/vis spectroscopy , Zeta potential, TEM tests indicated that the suspension of nano-ATO particles have higher UV absorption, Zeta potential and smaller size distribution. With the nano-ATO particles falling ball viscosity became lower. FT-IR absorbance bands in PAN-ATO fiber did not shift and the absorbance strength did not become weaker compared with the pure PAN fiber. The fibers got not only keep initial mechanic property but also possess antiestatic property.

The specific resistance of the PAN-ATO1% fibers went down to $1.3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.

Key Words: antistatic polyacrylonitrile (PAN) fiber nano-ATO particles blending