

文章编号:0253-9721(2010)03-0001-06

静电纺丝工艺对 PA6/MWNTs 纳米纤维纱结构与性能的影响

刘洋, 徐安长, 陈倩, 潘志娟
(苏州大学纺织与服装工程学院, 江苏苏州 215021)

摘要 以 PA6、多壁碳纳米管(MWNTs)为原料,利用自制的静电纺丝装置,探索了碳纳米管增强 PA6 纳米纤维纱的连续静电纺丝。研究了纺丝电压、纺丝高度、电场强度等参数对 PA6/MWNTs 纳米纤维纱的结构与性能的影响。结果表明:随着电压的增大,纤维和纱线的直径、纤维结晶度、断裂强力增加,纤维间黏连减少;随着纺丝高度的增加,纤维的定向排列程度、纤维结晶度提高,纱线断裂强度和初始模量增加;电场强度一定时,随着电压和纺丝高度的增加,纤维的平行排列程度提高,纱线的断裂强力、断裂伸长率、初始模量和断裂强度都增大。

关键词 静电纺丝; 碳纳米管; 纳米纤维; 微观结构; 力学性能

中图分类号:TQ 340.64 文献标志码:A

Effect of electrospinning process on structure and property of electrospun PA6/MWNTs yarn

LIU Yang, XU Anchang, CHEN Qian, PAN Zhijuan

(College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China)

Abstract In this paper, multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) were used to reinforce electrospun PA6 yarn. The effects of spinning voltage, vertical distance, electric field intensity and other electrospinning parameters were investigated. The results indicated that the increase of spinning voltage not only increased the diameters of yarns and fibers, crystal linity degree, and fracture strength but also decreased the adherence between fibers. As the vertical distance was enlarged, the fiber orientation in yarn, crystal linity degree, fracture strength and initial modulus of yarns were improved. Under a certain fixed electric field intensity, the fiber orientation in yarn, fracture strength, elongation at break, initial modulus are improved by enlarging voltage and vertical distance.

Key words electrospinning; carbon nanotube; nanofiber; microstructure; mechanical property

碳纳米管(CNTs)是一种具有特殊结构的一维量子材料,其径向尺寸为纳米量级,轴向尺寸为微米量级,管子两端基本上都封口。碳纳米管自从1991年被发现以来,由于其超强的力学性能,极高的化学和热稳定性,良好的导电和光电性能及独特的一维纳米结构等所特有的纳米效应^[1],在高性能结构材料、多功能材料、信息材料、生物医用材料和催化剂等方面有着广阔的应用前景^[2-7]。对于CNTs/聚合

物复合纤维的研究,虽然有研究人员采用熔体纺丝、干-湿法纺丝以及冻胶纺丝等方法制备了聚酰胺6(PA6)/CNTs、聚苯胺(PANI)/CNTs复合纤维^[8-9]和超高分子量聚乙烯(UHMWPE)/CNTs等,但是存在着碳纳米管在纤维中不易分散等问题。静电纺丝技术的发展,为CNTs/聚合物复合纤维的研究与开发开辟了一条十分有效的途径。静电纺丝法具有常温下可纺、纤维直径和表面结构易控制等优点,是

收稿日期:2009-08-19 修回日期:2009-11-09

基金项目:江苏省自然科学基金资助项目(BK2008151);江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(CX09B_026Z)

作者简介:刘洋(1978—),男,博士生。主要研究方向为特种纺织材料的开发。潘志娟,通讯作者,E-mail:zhjpan@suda.edu.com.

近期颇受瞩目的纳米纤维制造技术,但它的缺点是产品基本都是呈随机排列状态的纤维非织造布,这种片状材料存在着纤维力学性能差,纤维集合体结构无序且不易控制,产品的二次加工受到限制,只能以单一的形式使用等不足。目前在聚合物/CNTs 纳米级复合纤维纱的连续静电纺方面还未见报道,只有美国的 Frank Ko 用静电纺丝的方法得到了 PAN/SWNTs 纱^[10]。本文利用自制的改进型静电纺丝装置,探索了 PA6/MWNTs 纳米纤维纱的连续静电纺丝,并分析了纺丝电压、纺丝高度、电场强度等参数对纤维和纱线的结构与性能的影响,为研究和开发具有良好导电性能和力学性能的纳米纤维连续纱线,开拓静电纺丝产品的应用领域奠定了基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

PA6 颗粒(Sigma Aldrich Inc),质量分数为 88% 的甲酸, MWNTs(深圳纳米港有限公司)。

1.2 试样制备

1.2.1 MWNTs 的酸化处理

将 MWNTs 加入体积比为 1:3 的 65% 硝酸与 95% 硫酸的混合液中,先用超声波处理 4 h^[11],然后放入离心沉淀器^[12],并从酸液中分离出 MWNTs,用去离子水反复清洗,直到清洗液的 pH 值为 7,最后在 90 °C 的烘箱中将 MWNTs 烘干,备用。

1.2.2 纺丝液的制备

室温条件下,用电子天平(精度为 0.1 mg)称取一定量的 PA6 粒子溶解于 88% 的甲酸中,得到 PA6/甲酸溶液,然后加入酸化处理的 MWNTs,超声处理 1 h 后,再用磁力搅拌器充分搅拌制得 PA6/MWNTs 混合纺丝液。

1.2.3 静电纺丝

利用图 1 所示的自制静电纺丝装置^[13]纺制 PA6/MWNTs 纳米纤维纱。浴槽内的液体为平平加 O 溶液,质量分数为 0.5%,喷丝头尖端到浴槽内壁的水平距离为 2.5 cm,喷丝头内径为 0.85 mm,加热区温度和长度分别为 100 °C 和 10 cm,卷绕速度为 150 r/min,相应的线速度为 5.4 m/min。

1.3 结构与性能测试

1.3.1 纤维和纱线形态的测定

将静电纺丝纳米纤维纱固定在试样台上,经喷金处理后,用日立 S-4700 型扫描电子显微镜观察并记录纱线中纤维的纵向形态结构,放大倍数为

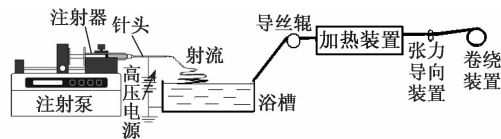


图 1 静电纺丝装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrospinning device

10 000。用上海莱卡偏光显微镜观察并记录纱线的表面形态,放大倍数为 200。用 HJ2000 通用图像分析系统测量纱线和纤维的直径。

1.3.2 纤维结晶度的测定

使用 X 射线衍射仪(荷兰 PAN anytical 公司, X'Pert Pro MPD System)测定粉末状纤维的衍射强度曲线,衍射角范围为 5°~45°。然后用 Peakfit 4.1 软件(AISN Software Inc),采用高斯-劳伦兹峰形(Gaussian-Lorentzian peak sharp)对曲线进行拟合(R^2 大于 0.998),再根据结晶区面积和整个拟合区的面积的比值计算纤维的结晶度^[14]。

1.3.3 纱线力学性能的测定

每个试样各取 10 根,在标准大气条件下平衡 24 h,用 Instron 3365 型电子强力仪进行拉伸力学性能的测定。试样夹持长度为 10 mm,拉伸速度为 10 mm/min,初始张力为 0.1 cN,强力测量精度为 0.01 cN,伸长测量精度为 0.01 mm。

2 结果与分析

2.1 电压的影响

2.1.1 纤维与纱线的形态结构

图 2 为纺丝高度为 8 cm 时,不同电压下纺制的 PA6/MWNTs 纳米纤维纱的扫描电镜照片。可以看出:电压较低时,纤维的定向排列程度较好,但是纤维间有一定程度的黏结;当电压升高到 14 kV 以上时,纤维之间的黏连明显减少,且具有良好的定向平行排列性。这是由于低电压下,喷射电流所带的电荷密度小,分化能力下降,溶剂残留在纤维间而发生黏连。高电压使喷射电流的电荷密度提高,纤维分化能力增强,有利于溶剂的挥发。但过高的电压会影响浴液表面的稳定性,易使浴液表面发生抖动,从而影响纺丝过程的连续进行。

表 1 示出不同电压下 PA6/MMNTs 纳米纤维和纱线直径的数据。在纺丝高度一定的情况下,随着电压的增加,纤维的直径整体呈现增大的趋势,纱线的直径也逐渐增大,纱线不均匀率经历了先减小后增

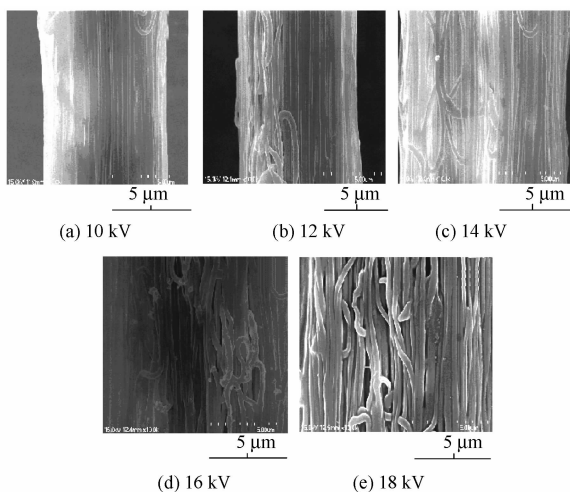


图2 不同纺丝电压下 PA6/MWNTs 纳米纤维纱的电镜照片(×10 000)

Fig.2 SEM images of PA6/MWNTs fiber bundles electrospun at different voltage(×10 000)

大的变化过程。一方面,电压增加,使电场力增大,纤维的分化程度提高,使纤维直径下降;另一方面,电压增加后会导致更多的溶液从喷丝头飞出^[15],这将引起纤维和纱线直径增大。从本文的实验结果来看,后者的影响大于前者。实验中发现,电压增大后,纤维在溶液表面的沉积面积增加,纤维分布比较均匀,但电压过高使纤维沉积超出浴槽,纤维黏结于槽壁导致纱线的不匀率增大。

表1 不同电压下纤维与纱线的直径参数

Tab.1 Diameters of fiber and yarn at different spinning voltage

电压/ kV	纤维		纱线	
	直径/nm	CV 值/%	直径/μm	CV 值/%
10	252.89	13.77	8.76	9.88
12	322.53	20.68	11.18	8.81
14	349.13	18.71	11.38	6.42
16	328.86	16.17	12.82	4.74
18	357.45	14.38	13.39	11.78

2.1.2 纤维的结晶结构

图3 示出在不同电压下得到的纤维的 X 射线衍射强度曲线。图中3个衍射峰的位置分别出现在 2θ 为 20.3°、21.6°和 23.5°,可见电压对纤维的晶面间距没有实质性的影响。经拟合、计算得到的结晶度值列于表2中。电压增加后,纺丝射流受到的电场力增大,有利于纤维内大分子的定向排列,因此,纤维的结晶度增大。

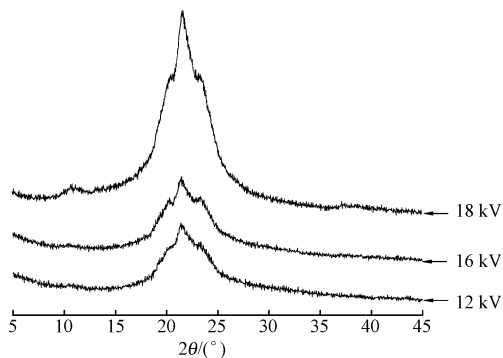


图3 不同电压下纤维的 X 射线衍射强度曲线

Fig.3 X-ray diffraction intensity degree of fibers spun at different voltage

表2 电压和纤维结晶度的关系

Tab.2 Crystallinity degree of fibers spun at different voltage

电压/kV	结晶度/%
12	50.88
16	51.80
18	53.74

2.1.3 纱线的力学性能

表3 示出不同电压下纺制的纱线力学性能数据。表中数据为 10 次测定结果的平均值。在纺丝高度一定时,随着电压的增加,纱线的断裂强力增加,但是由于纱线直径也是随电压增大的,因此纱线最终所表现出的断裂强度值没有明确的变化规律。不同电压下负荷-伸长曲线(见图4)可以看到,在拉伸的后阶段,纱线中的纤维存在分阶段的断裂,因此各试样均表现出较大的伸长率。纱线初始模量也呈波动性变化。

表3 不同电压下纱线的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of yarns spun at different voltage

电压/ kV	断裂强 力/eN	断裂伸长 率/%	初始模量/ MPa	断裂强度/ MPa
10	0.511	63	918.01	84.81
12	0.526	46	735.83	53.63
14	0.656	58	671.36	64.48
16	0.748	58	935.13	57.98
18	0.742	58	739.31	52.75

2.2 纺丝高度的影响

2.2.1 纤维与纱线的形态结构

图5 示出电压为 12 kV 时,不同纺丝高度下纺制的纱线内部纤维的排列情况。由图可知,随着纺丝高度的增加,纤维的定向排列程度提高。这是由于纺丝距离增加后,射流分裂的空间比较充分,纤维

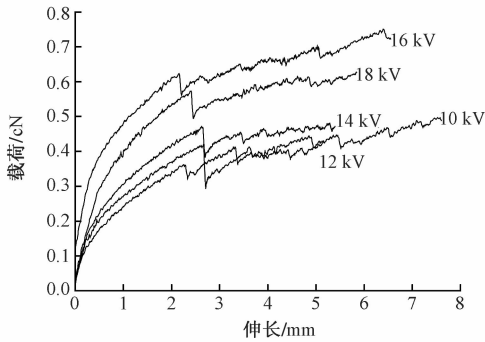


图 4 不同电压下纱线的负荷-伸长曲线

Fig. 4 Loading - elongation curve of yarn spun at different voltage

与纤维之间由于库仑力的作用分开的距离较大,使纤维有足够的空间完成伸展和定向排列。当纺丝高度达到 8 cm 时,纤维排列的紧密程度明显提高。

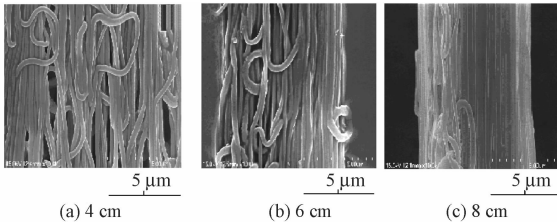


图 5 不同纺丝高度下 PA6/MWNTs 纳米纤维纱中纤维的排列

Fig. 5 Fiber arrangement of PA6/MWNTs fiber bundles electrospun at different TD

表 4 示出了不同纺丝高度下纤维和纱线直径的测定结果。在电压均为 12 kV 的情况下,随着纺丝高度的增加,纱线平均直径逐渐减小,纺丝高度为 4 cm 时纱线直径最大,由 6 cm 增加到 8 cm 时,纱线的直径的变化不大。纤维直径则随着纺丝高度的增加呈现出是先增大后减小的趋向,这是因为纺丝高度增加后,一方面使电场力减小,另一方面使射流的分裂距离增加,前者将使纤维直径增大,后者使纤维直径减小。纱线与纤维二者的直径变化规律并不一致,这与纱线中纤维排列的紧密程度不同有关。图 5 表明,随着纺丝高度增加,纤维排列的紧密程度明显增加,因此纱线直径较小。

表 4 不同纺丝高度下纤维和纱线的直径参数

Tab. 4 Diameters of fiber and yarn spun at different TD

纺丝高度/ cm	纤维		纱线	
	直径/nm	CV 值/%	直径/ μm	CV 值/%
4	315.71	11.00	20.07	9.72
6	351.22	17.58	12.27	10.13
8	322.53	20.68	11.18	8.81

2.2.2 纤维的结晶结构

图 6 示出不同纺丝高度下纤维的 X 射线衍射强度曲线。3 条曲线的形状相似,衍射峰处的 2θ 值为 20.3° 、 21.6° 、 23.5° 。结晶度的计算结果见表 5。增加纺丝高度,使纺丝射流中的大分子伸展空间和时间增加,因此可促进纤维形成良好的结晶结构。当纺丝高度为 8 cm 时,纤维的结晶度略有下降,这与过大的纺丝距离导致纺丝射流的稳定性下降有关。

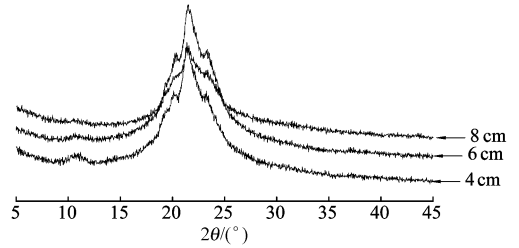


图 6 不同纺丝高度下纤维的 X 射线衍射强度曲线

Fig. 6 X-ray diffraction intensity of fibers spun at different TD

表 5 纺丝高度和纤维结晶度的关系

Tab. 5 Crystallinity degree of fibers spun at different TD

纺丝高度/cm	结晶度/%
4	45.64
6	51.78
8	50.88

2.2.3 纱线的力学性能

表 6 示出不同纺丝高度下纱线的力学性能。随着纺丝高度的增加,纱线的断裂伸长率呈现先增加后减小的变化规律,但纱线的断裂强度和初始模量均增加。特别是纺丝高度从 4 cm 增至 6 cm 时,纱线的断裂强度增加显著。这是由于随着纺丝高度的增加,纤维的定向排列性和纤维之间的抱合紧密度增强,单位截面内受力纤维的数量增加,因此纱线的强度和模量提高。同时,纤维具有的高结晶度对其模量与强度也有重要作用。

表 6 不同纺丝高度下纱线的力学性能

Tab. 6 Mechanical properties of yarns spun at different TD

纺丝高度/cm	断裂强力/cN	断裂伸长率/%	初始模量/MPa	断裂强度/MPa
4	0.809	47	238.53	25.59
6	0.579	52	636.74	49.00
8	0.526	46	735.83	53.63

2.3 电场强度的影响

以质量分数为 25% 的 PA6 溶液中含有 0.6%

MWNTs的混合溶液为纺丝液,在纺丝高度为6、8 cm,电压分别为12、14、16和18 kV的条件下,电场强度分别取 2×10^5 V/m和 3×10^5 V/m,对电压和高度进行不同的组合,探索和分析电场强度对纱线结构和力学性能的影响。

2.3.1 纤维与纱线的形态结构

图7示出电场强度相同,不同电压和纺丝高度组合时得到的纤维形态。可以看出:在电场强度相同时,随着电压和纺丝高度的增加,纤维的平行排列程度有所提高。这是由于:高电压使射流的电荷密度提高,纤维分化能力增强;纺丝高度增加,纤维射流伸展和分裂的空间增加。

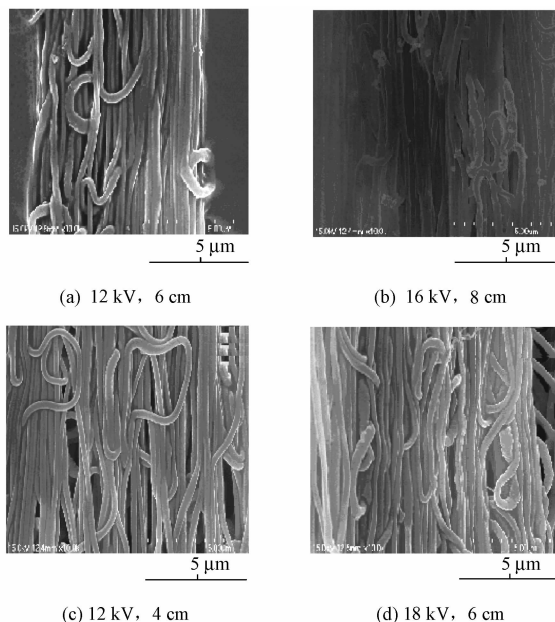


图7 不同电压和纺丝高度组合时纤维的形态

Fig. 7 SEM images of fiber bundles spun at different voltage and TD

表7示出不同电压和纺丝高度组合时纤维和纱线的直径。在电场强度为 2×10^5 V/m时,高电压和高纺丝高度时纺出的纤维直径和不匀率均比低电压和低纺丝高度时纺出的纤维直径和不匀率小。这是由于在电低场强度时,低电压下射流所带的电荷密度小,分化能力小,随着电压的升高,射流的电荷密度提高,纤维分化能力增强,且纺丝高度增加后,射流分裂比较充分,在喷丝头至集束溶液之间,纺丝射流能够分裂出更多的细流,从而导致纤维直径下降。在场强为 3×10^5 V/m时,高电压和高纺丝高度纺出的纤维直径和不匀率均比低电压和低纺丝高度纺出的纤维直径和不匀率大。这是由于过高的电压导致更多的溶液从喷丝头飞出^[15],因此纤维直径增加。

同时,纺丝高度过大后,纤维在浴液表面的沉积面积过大,纤维分散程度较大,甚至有纤维黏结于浴槽壁,射流的稳定性下降,因此纤维直径的均匀性差。纱线的直径受纤维直径、纤维之间排列的紧密程度、纱线中纤维的数量以及纤维的伸展程度多方面因素的影响,因此,表7所示的纱线直径的变化规律与纤维的不一致,即并不是直径小的纤维构成的纱线就细。

表7 不同电压和纺丝高度组合时纤维和纱线的直径

Tab. 7 Diameters of fiber and yarn spun at different voltage and TD

电场强度/ ($V \cdot m^{-1}$)	电压/ kV	纺丝高 度/cm	纤维		纱线	
			直径/ nm	CV值/ %	直径/ μm	CV值/ %
2×10^5	12	6	351.22	17.58	12.27	10.13
2×10^5	16	8	328.86	16.17	12.82	4.74
3×10^5	12	4	315.71	11.00	20.07	9.72
3×10^5	18	6	365.94	12.70	18.32	9.78

2.3.2 纱线的力学性能

表8示出不同电压和纺丝高度组合时纱线的力学性能。在电场强度一定时,高电压和高纺丝高度纺出的纱线的断裂强力、断裂伸长率、初始模量和断裂强度均比低电压和低纺丝高度的大。这是因为:电压高,则电场力大,纤维的分化程度提高,有利于纤维内大分子的定向排列,同时导致更多的溶液从喷丝头飞出,引起纤维直径和纱线直径增大;纺丝高度大,射流分裂的空间大,纤维之间由于库仑力的作用分开的距离较大,使纤维有足够的空间完成伸展和定向排列,且利于提高纤维排列的紧密程度,因此纱线的力学性能在高电压和高纺丝高度组合条件下得到了较大的改善。

表8 不同电压和纺丝高度组合时纱线的力学性能

Tab. 8 Mechanical properties of yarn spun at different voltage and TD

电场强度/ ($V \cdot m^{-1}$)	电压/ kV	纺丝高 度/cm	断裂强 力/cN	断裂伸 长率/%	初始模 量/MPa	断裂强 度/MPa
2×10^5	12	6	0.579	52	636.74	49.00
2×10^5	16	8	0.748	58	935.13	57.98
3×10^5	12	4	0.809	47	238.53	25.59
3×10^5	18	6	0.810	64	306.81	30.76

3 结 论

1)随着电压的增大,纤维和纱线的直径、纤维结晶度、断裂强力增加,纤维间黏连明显减少,纤维

表现出良好的定向排列性,但电压过大会导致纤维纱线不匀率增加。

2)随着纺丝高度的增加,纤维的定向排列程度提高,结晶度增大,纤维直径先增大后减小,纱线的平均直径逐渐减小,同时纱线的断裂强度和初始模量增加,断裂伸长率呈现先增加后减小的变化规律。

3)电场强度相同时,在高电压和高纺丝高度下,纤维的平行排列程度提高,纱线的断裂强力、断裂伸长率、初始模量和断裂强度都增大。 **FZXB**

参考文献:

- [1] 朱宏伟,吴德海,徐才录. 碳纳米管[M]. 北京:机械工业出版社,2003.
ZHU Hongwei, WU Dehai, XU Cailu. Carbon Nanotube[M]. Beijing: China Machine Press, 2003.
- [2] 李宏伟,高绪珊,童俨. 含碳纳米管的新型抗静电纤维的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2003, 17 (4): 444 - 448.
LI Hongwei, GAO Xushan, TONG Yan. Preparation and properties of the new antistatic fiber with carbon nanotubes[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2003, 17(4): 444 - 448.
- [3] GONG X Y, LIU J, BASKARAN S, et al. Surfactant - assisted process for carbon nanotube/polymer composites [J]. Chem Mater, 2000, 12 (4): 1049 - 1052.
- [4] SANDLER J, SHAFFER M S P. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties [J]. Polymer, 1999, 40: 5967 - 5971.
- [5] 杨占红,李新海,陈志国,等. 碳纳米管的纯化[J]. 化工新型材料, 1999, 27 (2):22 - 24.
YANG Zhanhong, LI Xinhai, CHEN Zhiguo, et al. Purifying of carbon nanotubes [J]. New Chemical Materials, 1999, 27(2):22 - 24.
- [6] 余颖,曾艳,王卫军,等. 聚苯乙烯/碳纳米管复合材料的力学性能与结构[J]. 华中师范大学学报:自然科学版, 2002, 36(3):319 - 321.
YU Ying, ZENG Yan, WANG Weijun, et al. Mechanical properties and structure of polystyrene/carbon nanotubes composites [J]. Journal of Central China Normal University: Natural Sciences Edition, 2002, 36(3):319 - 321.
- [7] WATSON K A, SMITH J R, JOSEPH G, et al. Polyamide/carbon nanotube composite films for potential space application[C]//Inter SAMOE Tech Conference. 2001, 33: 1551 - 1560.
- [8] KEARNS J C, SHAMBAUGH R L. Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes [J]. Appl Polymer Sci, 2002, 86(8): 2079.
- [9] 郭振福,袁光耀. 碳纳米管增强 PA6 纤维的研究[J]. 河北北方学院学报:自然科学版, 2006, 22(5):27 - 29.
GUO Zhenfu, YUAN Guangyao. The study of reinforcing PA6 fiber with CNTs[J]. Journal of Hebei North University: Natural. Science Edition, 2006, 22(5):27 - 29.
- [10] FRANK Ko, YURY Gogotsi. Electrospinning of continuous carbon nanotube - filled nanofibers yarns[J]. Advanced Materials, 2003, 14:1161 - 1165.
- [11] JEONG J S, JEON S Y, LEE T Y, et al. Fabrication of MWNTs/nylon conductive composite nanofibers by electrospinning [J]. Diamond and Related Materials, 2006, 15: 1839 - 1843.
- [12] SHI Zujin, LIAN Yongfu, LIAO Fuhui, et al. Purification of single - wall carbon nanotubes [J]. Solid State Communications, 1999, 112: 35 - 37.
- [13] 刘红波. 静电法纺制 PA6/66 纳米纤维纱及其结构和性能[D]. 苏州:苏州大学,2008.
LIU Hongbo. Preparation for polyamide 6/66 filaments of nanofibers by electrospinning and analysis of the structures and properties [D]. Suzhou: Soochow University, 2008.
- [14] FORNES T D, PAUL D R. Crystallization behavior of nylon6 nanocomposites [J]. Polymer, 2003, 44: 3945 - 3961.
- [15] THERON S A, ZUSSMAN E, YARIN A L. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions [J]. Polymer, 2004, 45: 2017 - 2030.