

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2020.03.002



聚乙烯/多壁碳纳米管复合纤维的 制备及性能

成骏峰,曹 峥,吴 盾,刘春林

(常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:通过共挤出技术制备了高力学强度的聚乙烯/多壁碳纳米管(PE/MWCNTs)复合纤维。为了提高 MWCNTs 在 PE 纤维基体中的分散性,对 MWCNTs 进行了石蜡的包覆处理。利用红外光谱仪、光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、拉曼光谱、电子万能试验机等研究了 MWCNTs 的引入对 PE 纤维性能的影响。结果表明,制备的复合纤维具有连续、均匀的结构。在普通的 PE/MWCNTs 共混物中,MWCNTs 呈现随机排列的结构;而在由共挤出制备的复合纤维中,MWCNTs 可以沿纤维的轴向发生明显取向。与普通共混物相比,PE/MWCNTs 复合纤维的力学强度得到了明显的改善。

关键词:共挤出;聚乙烯;多壁碳纳米管;石蜡;纤维;取向结构

中图分类号:TQ 342

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2020)03-0011-07

Preparation and Properties of Polyethylene/Multi-Walled Carbon Nanotubes Composite Fibers

CHENG Junfeng, CAO Zheng, WU Dun, LIU Chunlin

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Polyethylene/multi-walled carbon nanotubes (PE/MWCNTs) nanofibers with high mechanical strength were successfully prepared by coextrusion process. In order to solve the dispersion of MWCNTs in PE matrix, simple paraffin wax coating process was conducted. The effects of the introduction of MWCNTs on the properties of PE nanofibers were investigated by infrared spectroscopy, optical microscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Raman spectroscopy and electronic universal testing machine. The results showed that the prepared composite nanofibers have a continuous and uniform structure. MWCNTs are randomly aligned in common PE/MWCNTs blends. However, in the one-dimensional confined space created by nanolayer coextrusion, paraffin wax-coated MWCNTs can be well aligned along the axial direction of nanofibers. Compared

收稿日期:2019-12-27。

基金项目:常州市应用基础研究资助项目(CJ20180052)。

作者简介:成骏峰(1990—),男,江苏常州人,博士,讲师。通信联系人:刘春林(1966—),E-mail: chunlin301@hotmail.com

引用本文:成骏峰,曹峥,吴盾,等.聚乙烯/多壁碳纳米管复合纤维的制备及性能[J].常州大学学报(自然科学版),2020,32(3):11-17.

with common blends, the mechanical properties of PE/MWCNTs nanofibers have been greatly improved.

Key words: coextrusion; polyethylene; multi-walled carbon nanotubes; paraffin wax; fiber; mechanical properties

碳纳米管(CNTs)因其独特的结构和性能而广受关注,比如低密度、高比表面积、高力学强度、高导电性和导热性^[1-5]。目前,CNTs在相应的领域得到了广泛应用,如结构增强材料、储能材料和传感器等^[6-9]。然而,碳纳米管在聚合物基体中的排列和分散问题仍然是复合材料加工中的关键^[10]。聚合物/CNTs复合纳米纤维具有比表面积大、孔隙率高、长径比大、表面能和活性高等特点,目前已广泛应用于废水处理、能源材料、生物医药等领域^[11-12]。溶液静电纺丝技术是一种相对成熟的纳米纤维制备技术,然而其产量很小,且制备过程依赖于有机溶剂,不利于环境保护^[13-14]。近年来,共挤出技术得到了发展,这种制备纳米纤维的方法简单、高效。此外,在制备过程中可以避免使用有机溶剂,对环境友好^[15-16]。

在本文中,采用共挤出技术制备了PE/MWCNTs复合纳米纤维。将石蜡包覆在MWCNTs的表面上以改善其在PE纤维基体中的分散^[17]。为了保证环境友好的特点,将水溶性聚环氧乙烷(PEO)用作多层纤维中的隔离层。制备的PE/MWCNTs复合纳米纤维具有连续均匀的结构和高力学性能,有望在未来用于工程材料领域。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚乙烯(PE),Q210,上海石化有限公司;聚环氧乙烷(PEO),PEO-1,上海住友精工贸易有限公司;多壁碳纳米管(MWCNTs),TNIM1,中科院成都有机化学有限公司;石蜡,阿拉丁化学试剂有限公司;二甲苯,分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司;蒸馏水,实验室自制。

1.2 仪器与设备

傅里叶变换红外光谱仪,VATA370,赛默飞世尔科技有限公司;高分辨率光学显微镜,SteREO Discovery.V20,德国卡尔蔡司公司;扫描电子显微镜,QUANTA 250FEG,美国FEI公司;透射电子显微镜,JEM-2100F,日本电子株式会社;偏振拉曼光谱仪,Senterra R200-L,布鲁克光谱仪器有限公司;电子万能试验机,UTM 2502,深圳三思纵横科技股份有限公司;数显集热式磁力搅拌器,DF-II,金坛市杰瑞尔电器有限公司;转矩流变仪,PPT-3/ZZL-40,常州苏研有限公司;平板硫化机,XLB-D 350×350×2,常州第一橡塑设备有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 石蜡包覆 MWCNTs 的制备

使用溶液包覆法将石蜡包覆在MWCNTs的表面上,溶剂为二甲苯,反应温度为60℃。为了确保包覆过程的均匀性,对溶液同时进行超声和搅拌处理1h。最后,将溶液蒸干,得到石蜡包覆的MWCNTs。石蜡和MWCNTs的质量比设定为4:6^[17]。

1.3.2 PE/MWCNTs 复合纳米纤维的制备

首先,通过转矩流变仪制备质量分数为0.1%,1%,5%的PE/MWCNTs共混物,转速为60 r/min,密炼时间为15 min,温度设定为200℃。然后,将PEO和PE/MWCNTs进行共挤出。共挤出系统由2

个单螺杆挤出机,1个连接单元,一定数目的叠层单元和1个纤维模块组成。2个单螺杆挤出机的转速比设定为1:1,叠层单元的温度设定为200℃。将叠层单元的数目设定为9,从而以产生具有1024层结构的PEO/PE(MWCNTs)多层纤维。随后,将1024层纤维在超声条件下浸入蒸馏水中2h,以溶解隔离层PEO。最后,将PE/MWCNTs复合纳米纤维在50℃的真空烘箱中干燥24h,去除残余的蒸馏水。详细的制备流程图如图1所示。制备的样品用代码“PE/MWCNTs共混物/纳米纤维-MWCNTs含量”标记(即,“B-0.1”指含有0.1%MWCNTs的PE/MWCNTs共混物;“N-0.1”指含有0.1%MWCNTs的PE/MWCNTs纳米纤维)。

1.4 分析表征

1.4.1 红外光谱分析

对石蜡包覆前后的碳纳米管进行红外光谱分析,用于表征石蜡是否成功的包覆在碳纳米管上。红外光谱是在 2 cm^{-1} 分辨率下进行64次扫描的结果,光谱的波数为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.4.2 光学显微镜分析

通过光学显微镜观察低含量的纯MWCNTs以及石蜡包覆MWCNTs在PE基体中的分散性,此操作以透射模式进行。

1.4.3 扫描电子显微镜(SEM)

对纳米纤维进行表面喷金处理,然后在扫描电子显微镜上观察纳米纤维的表面形貌。

1.4.4 透射电子显微镜(TEM)

通过透射电子显微镜观察MWCNTs的形貌以及MWCNTs在样品中的排列结构。

1.4.5 偏振拉曼光谱分析

MWCNTs在样品中的取向排列程度可以通过偏振拉曼显微镜配置的背散射Nikon 20×物镜(高光通量为0.4)进行分析计算,测量的激发激光波长为532 nm。

1.4.6 力学性能测试

根据ASTM D882-09标准,在电子万能试验机上测量样品的拉伸强度及断裂伸长率。拉伸速度为10 mm/min,所有样品测试5次,最终结果取平均值。

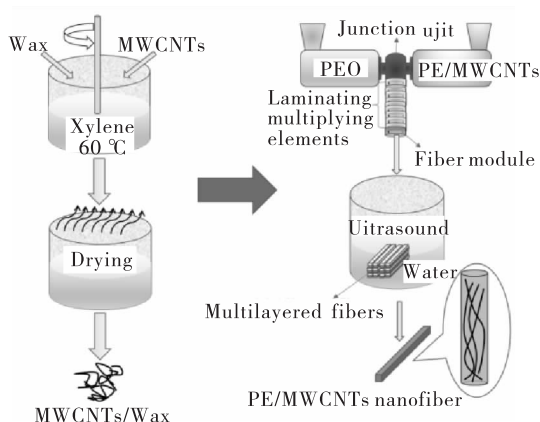


图1 样品制备流程图

Fig.1 Flow chart of sample preparation

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

石蜡包覆MWCNTs的样品红外光谱如图2所示。纯石蜡中,在 $2\,917\text{ cm}^{-1}$ (CH伸缩振动吸收), $2\,848\text{ cm}^{-1}$ (CH伸缩振动吸收), $1\,468\text{ cm}^{-1}$ (CH弯曲振动吸收), $1\,379\text{ cm}^{-1}$ (CH弯曲振动吸收)和 720 cm^{-1} ($-(\text{CH}_2)_n-$ 一面内摇摆振动吸收)处有5个明显的特征峰存在。与未处理的MWCNTs红外图谱相比,这5个特征峰均出现在石蜡包覆MWCNTs

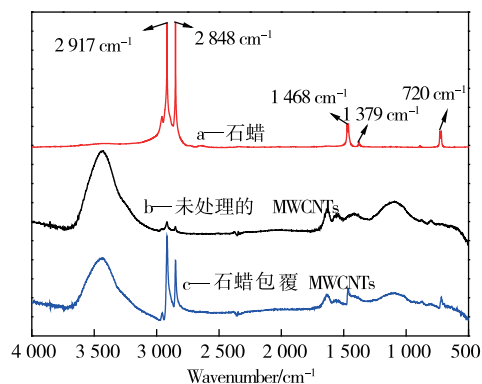


图2 不同样品的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of different samples

的红外图谱中。所以,石蜡包覆 MWCNTs 中特征峰的出现表明了石蜡已经成功包覆在 MWCNTs 上。

2.2 MWCNTs 分散性分析

纯 MWCNTs 与石蜡包覆 MWCNTs 分别在 PE 基体中的分散情况如图 3 所示。光学显微镜照片表明,纯 MWCNTs(1%)在 PE 基体中的团聚尺寸较大,分散情况较差。对 MWCNTs(1%)进行石蜡包覆处理后,明显提高了 MWCNTs 的分散程度,减小了团聚尺寸,使其可更加均匀地分散在 PE 基体中。

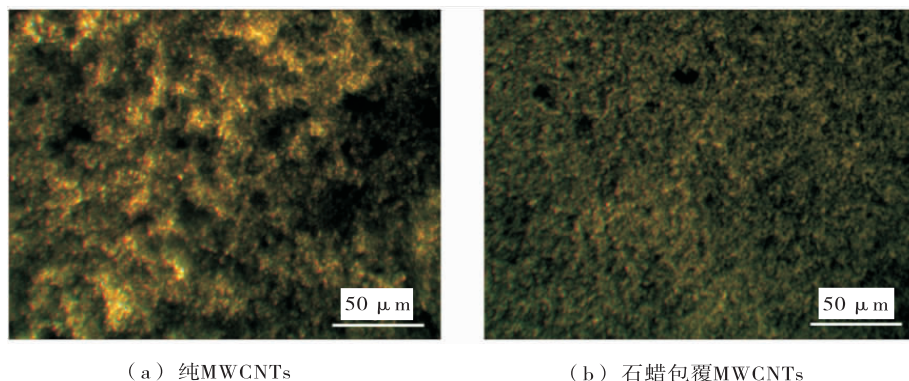


图 3 PE/MWCNTs(1%)共混物的光学显微镜照片

Fig.3 Optical micrograph of PE/MWCNTs(1%) blend

2.3 纤维形貌表征

图 4 是由 PEO 和 PE/MWCNTs 共挤出制备的 1 024 层的多层纤维,在去除 PEO 隔离层之后得到的 PE/MWCNTs(1%)纳米纤维的 SEM 照片。所有的纤维都是清晰、连续的。从 SEM 图像中随机选取不同的纤维,然后用尺寸分析软件(Nano Measure V.1.2.5)计算纤维的平均直径。PE/MWCNTs 纤维的平均直径在 400 nm 左右。

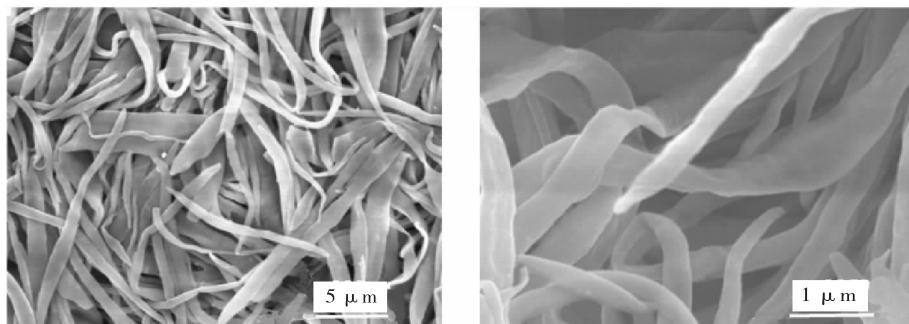


图 4 不同倍数下的纤维扫描电镜照片

Fig.4 SEM images of fiber at different magnifications

2.4 MWCNTs 取向结构分析

图 5 是纯 MWCNTs、石蜡包覆 MWCNTs、PE/MWCNTs(5%)共混物、PE/MWCNTs(1%)纳米纤维以及 PE/MWCNTs(5%)纳米纤维的透射电镜照片。如图 5(a)所示,纯 MWCNTs 呈现相互缠结且无规排列的形态,且 MWCNTs 的直径为 15~20 nm。如图 5(b)所示,深色部分为石蜡,浅色部分为 MWCNTs,表明石蜡已经成功包覆在 MWCNTs 表面。如图 5(c)所示,MWCNTs 在 PE/MWCNTs 共混物中呈现随机排列并相互缠结的结构。如图 5(d)和图 5(e)所示,由于共挤出产生的多级拉伸作用和

一维受限空间的影响,MWCNTs呈现较好的分散性,并沿着纳米纤维轴向排列。当MWCNTs含量较高(5%)时,MWCNTs虽然部分缠结,但大多数MWCNTs仍保持良好的取向结构。

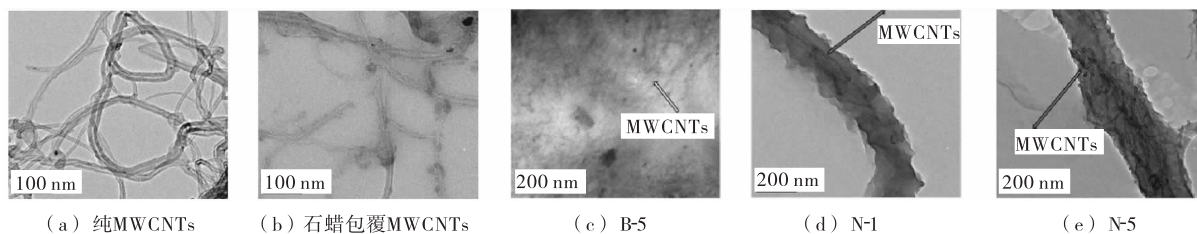
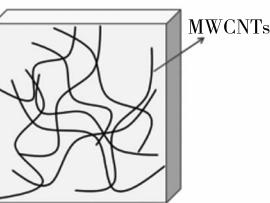
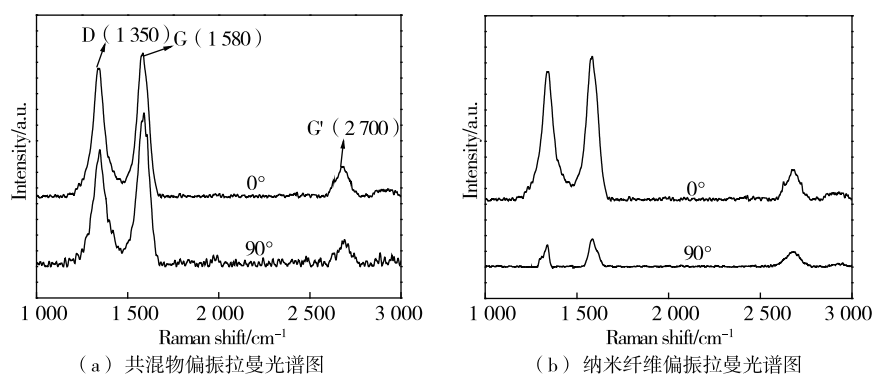


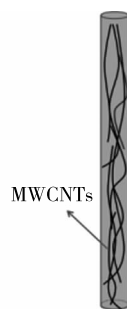
图5 MWCNTs和复合纤维的透射电镜照片

Fig.5 TEM photos of MWCNTs and composite fibers

D峰($1\,350\text{ cm}^{-1}$)、G峰($1\,580\text{ cm}^{-1}$)和 G' 峰($2\,700\text{ cm}^{-1}$)是MWCNTs在拉曼光谱中的特征峰。将样品分别平行和垂直于入射激光偏振方向,测量平行方向(I_0)和垂直方向(I_{90})上G峰的强度,两者之比(I_0/I_{90})可用于计算MWCNTs在聚合物基体中的取向度。图6(a)和图6(b)是当样品平行和垂直于入射激光偏振方向时,共混物和纳米纤维的G峰强度变化。对于B-1, I_0/I_{90} 比值为0.97,这说明MWCNTs在共混物中基本呈现随机排列。对于N-1,2个偏振拉曼光谱曲线之间的差异非常明显,并且 I_0/I_{90} 比值为5.23,这说明MWCNTs在纳米纤维中基本呈现明显的取向结构。偏振拉曼光谱的测试结果进一步证实了在TEM中观察到的MWCNTs的取向形态。根据上述分析,MWCNTs在共混物和纳米纤维中的取向示意图如图6(c)和图6(d)所示。



(c) 共混物示意图



(d) 纳米纤维示意图

图6 共混物和纳米纤维的偏振拉曼光谱图以及对应示意图

Fig.6 Polarized Raman spectrum and schematic diagram of the blend and nanofibers

2.5 力学性能分析

单根纳米纤维的力学性能难以测量,因此本文将一束纳米纤维用于力学性能测试。利用二维最密堆积模型来计算一束纤维的近似截面积,如图 7 所示,实际截面积等于三角形面积减去空白区域。因此,下列公式被用于计算实际截面积

$$S_{\text{act}} = S_{\text{mea}} \cdot \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \quad (1)$$

图 8 为 MWCNTs 含量对 PE/MWCNTs 共混物和纳米纤维的拉伸强度和断裂伸长率的影响。如图 8 所示,N-1 的拉伸强度可以达到 24.2 MPa,是纯 PE 纳米纤维的 2 倍以上。MWCNTs 的添加显著改善了 PE 纳米纤维的力学强度。此外,在相同的 MWCNTs 含量下,纳米纤维的拉伸强度明显高于共混物。因为高度取向排列的 MWCNTs 可以更高效的转移施加的载荷,从而力学性能优于随机排列的 MWCNTs。另一个因素是石蜡与 PE 基体具有较好的相容性,石蜡的包覆增强了 MWCNTs 的分散性以及与 PE 基体之间的界面力。当 MWCNTs 含量增加时,共混物和纳米纤维的断裂伸长率均呈现下降趋势。其中,随着 MWCNTs 含量的增加,纳米纤维的断裂伸长率下降幅度较大,这是由于纳米纤维的直径小,少量 MWCNTs 的缠结和团聚更容易产生缺陷,在受到外力作用时,更容易发生断裂。

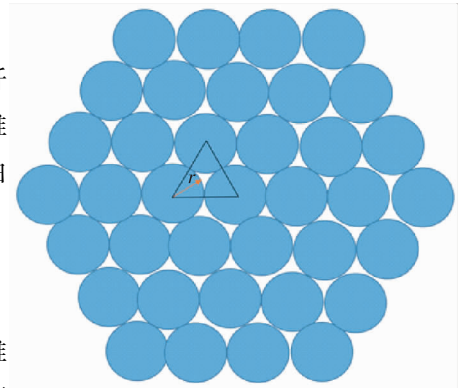
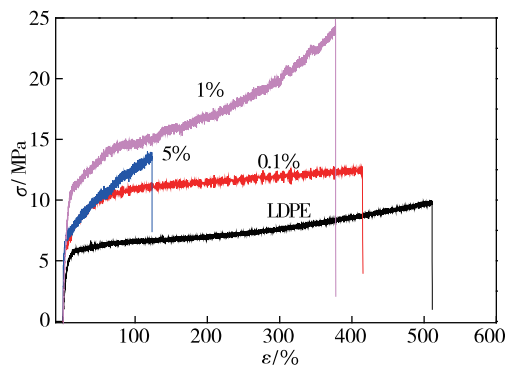
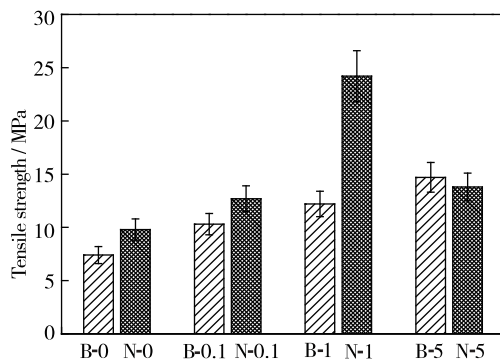


图 7 PE/MWCNTs 纳米纤维截面面积计算模型

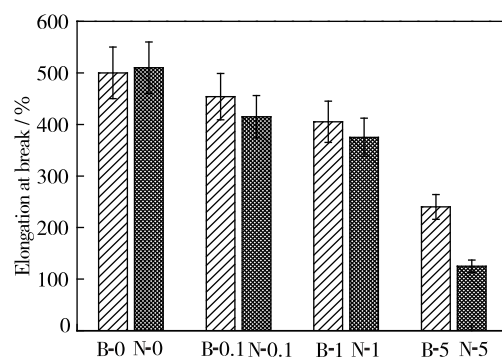
Fig.7 Cross-section calculation model of PE/MWCNTs nanofibers



(a) PE/MWCNTs 纳米纤维的应力应变曲线



(b) 样品的拉伸强度



(c) 样品的断裂伸长率

图 8 共混物和纤维的力学性能

Fig.8 Mechanical properties of blends and fibers

3 结 论

通过共挤出工艺制备了 PE/MWCNTs 纳米纤维,并用石蜡对 MWCNTs 进行包覆处理,提高了 MWCNTs 的分散性。SEM 结果表明,PE/MWCNTs 纳米纤维具有连续且均匀的结构。TEM 和偏振拉曼光谱测试结果表明,MWCNTs 在纳米纤维中呈现良好的取向排列结构。与普通 PE/MWCNTs 共混物相比,石蜡包覆的 MWCNTs 在纤维中的取向结构能明显提高纤维的力学性能。

参考文献:

- [1] WEN L, LI F, CHENG H M. Carbon nanotubes and graphene for flexible electrochemical energy storage: from materials to devices[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(22): 4306-4337.
- [2] 丘龙斌,孙雪梅,仰志斌,等. 取向碳纳米管/高分子新型复合材料的制备及应用[J]. *化学学报*, 2012, 70(14): 1523-1532.
- [3] 刘顾,汪刘应,程建良,等. 碳纳米管吸波材料研究进展[J]. *材料工程*, 2015, 43(1): 104-112.
- [4] 李敏,王绍凯,顾铁卓,等. 碳纳米管有序增强体及其复合材料研究进展[J]. *航空学报*, 2014, 35(10): 2699-2721.
- [5] 李健,官亦标,傅凯,等. 碳纳米管与石墨烯在储能电池中的应用[J]. *化学进展*, 2014, 26(7): 1233-1243.
- [6] 胡松青,吕强,王志坤,等. 碳纳米管/聚合物复合材料界面结合性能的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(1): 12-22.
- [7] MA X, DONG Y, LI R. Monitoring technology in composites using carbon nanotube yarns based on piezoresistivity [J]. *Materials Letters*, 2017, 188: 45-47.
- [8] 张明艳,隋珊,陈金玉,等. 功能化碳纳米管/环氧树脂复合材料性能研究[J]. *电工技术学报*, 2014, 29(4): 97-102.
- [9] 赵冬梅,李振伟,刘领弟,等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展[J]. *化学学报*, 2014, 72(2): 185-200.
- [10] 赵晓童,徐世昌,马冬雅,等. 碳纳米管流动电极分散性和悬浮稳定性的优化[J]. *化工进展*, 2019, 38(2): 956-963.
- [11] SIMMTWO S K, DELRE C, KALRA V. Supercapacitor electrodes based on high-purity electrospun polyaniline and polyaniline-carbon nanotube nanofibers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(33): 21261-21269.
- [12] ZHU J, CAO W, YUE M, et al. Strong and stiff aramid nanofiber/carbon nanotube nanocomposites[J]. *Acs Nano*, 2015, 9(3): 2489-2501.
- [13] 王利娜,娄辉清,辛长征,等. 空气过滤用电纺聚偏氟乙烯-聚丙烯腈/熔喷聚丙烯无纺布复合材料的制备及过滤性能[J]. *复合材料学报*, 2019, 36(2): 277-282.
- [14] SU C, LI Y, DAI Y, et al. Fabrication of three-dimensional superhydrophobic membranes with high porosity via simultaneous electrospraying and electrospinning[J]. *Materials Letters*, 2016, 170: 67-71.
- [15] BURT T M, JORDAN A M, KORLEY L T J. Toward anisotropic materials via forced assembly coextrusion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(10): 5155-5161.
- [16] ZHU J, SHEN J, GUO S, et al. Confined distribution of conductive particles in polyvinylidene fluoride-based multilayered dielectrics: toward high permittivity and breakdown strength[J]. *Carbon*, 2015, 84: 355-364.
- [17] 贺瑞军,邹得球,马先锋,等. 基于碳纳米材料协同强化型复合相变材料的动力电池组传热特性[J]. *化工进展*, 2018, 37(11): 4174-4180.

(责任编辑:李艳)