

碳纳米管改性聚苯硫醚熔纺纤维的结构与性能研究*

傅思睿 杨静晖** 傅 强

(四川大学高分子科学与工程学院 成都 610065)

摘 要 将多壁碳纳米管(MWCNTs)和聚苯硫醚(PPS)经过熔融挤出后制备成复合材料切片,并采用熔融纺丝法制得碳纳米管改性聚苯硫醚复合纤维.采用扫描电镜(SEM)、拉曼光谱、示差扫描量热分析(DSC)、动态机械分析(DMA)以及力学性能测试等表征手段研究了复合纤维中碳管的分散状态,与基体的界面作用,复合纤维的结晶性能以及力学性能,从而探讨了聚苯硫醚/碳纳米管复合纤维体系的微观结构与宏观性能之间的关系.研究表明,聚苯硫醚分子结构与碳纳米管之间具有的 π - π 共轭作用使碳管较为均匀的分散在基体中,界面结合较为紧密.同时熔融纺丝过程中的拉伸作用使碳管进一步解缠并使碳管沿纤维拉伸方向取向.另一方面,拉曼光谱显示拉伸作用有效地增强了界面作用,有利于外界应力的传递.碳管的良好分散以及强的界面作用使复合纤维力学性能得到大幅度的提高,当碳管含量达到5 wt%时,复合纤维的模量有了明显的提高,拉伸强度较纯PPS纤维提高了近220%.

关键词 聚苯硫醚, 碳纳米管, 复合纤维, 力学增强

聚苯硫醚(PPS)是一种结晶性聚合物,分子链是由苯环经硫原子连接起来的刚性结构,因此它具有很高的热稳定性,耐化学腐蚀性等,广泛应用于工业生产中^[1,2].聚苯硫醚作为纤维制品更受到了广泛关注,这是由于聚苯硫醚纤维的强度、耐热性与Nomex等芳纶相近,已广泛应用于燃煤锅炉除尘袋,化学品过滤和军事领域^[3].其缺点是加工范围窄,脆性大,强度低,因此聚苯硫醚多与其他聚合物或纳米刚性粒子制成复合材料使用^[4-6].

碳纳米管的发现则开创了纳米填料增强聚合物材料的新时代.自从1991年日本科学家^[7]首先发现碳纳米管后,碳纳米管就以其独特的力学、热学、电学等物理性能引起了国内外的广泛关注.近年来,碳纳米管/聚合物复合材料已经成为了研究热点之一,在提高聚合物基纳米复合材料性能方面取得了很大的进展^[8-12].因此,碳纳米管的出现也给聚苯硫醚的增强改性提供了广阔的研究前景.吴兰峰^[13]等研究了聚苯硫醚/碳纳米管复合材料的电学和力学性能.研究发现,少量碳管的加入即可显著增加复合材料的导电性,但碳纳米管的团聚限制了聚苯硫醚力学性能的提高.江盛玲^[14]等对碳纳米管进行酸化改性后与聚苯硫醚

共混,通过对复合材料的动态力学性能研究发现羟基改性碳纳米管与聚苯硫醚之间具有较强的分子间氢键作用,从而碳纳米管限制了分子链运动使刚性和耐热性能提高.但利用碳纳米管增强聚苯硫醚纤维的研究还鲜见报道.

本研究将未经表面处理的多壁碳纳米管与聚苯硫醚经过熔融挤出制备成复合材料切片,利用熔融纺丝技术制备复合纤维,以期利用碳纳米管实现对聚苯硫醚纤维的增强,扩大其应用前景.本文系统研究了熔融纺丝纤维中碳管的分散状态以及碳纳米管与基体之间的界面粘结,探讨了熔纺过程中拉伸作用对复合材料结构的影响.最后对复合纤维的力学性能进行了测试,讨论了复合纤维结构与性能的关系,分析其潜在的增强机理.

1 实验部分

1.1 原料

聚苯硫醚(PPS),牌号PPS 30,熔体指数10 g/min,四川自贡鸿鹤化工有限公司.

碳纳米管,直径15~20 nm,长20~50 μ m,纯度 $\geq 95\%$,中国科学院成都有机化学有限公司.

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机, HaaKe RC400P, Germany;自

* 2011-09-13 收稿, 2011-10-28 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: yangjinghui_84@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11293

制熔融纺丝机,螺杆长径比 20:1,计量泵规格 0.6 mL/r, 喷丝板孔径 0.3 mm,孔数 12 孔. 扫描电子显微镜 (SEM), JEOL JSM-5900 Lv, 日本 JEOL 株式会社;动态旋转流变仪, ARES, TA Inc, USA;拉曼光谱测试仪, Renishaw invia Raman;动态机械性能 (DMA), Q800, TA Inc, USA;示差扫描量热 (DSC), Perkin-Elmer DSC Pyris-I, USA. 万能拉力机, Instron 5567, USA.

1.3 样品制备

聚苯硫醚树脂在温度为 140℃ 的真空烘箱中进行干燥处理 24 h, 以除去树脂中残留的有机溶剂和水分. 碳纳米管在温度为 60℃ 的烘箱中进行干燥处理 24 h, 以除去碳管中可能存在的水分.

将不同含量的碳管 (0.2 wt%, 0.5 wt%, 2 wt%, 5 wt%) 与聚苯硫醚通过双螺杆挤出机进行共混造粒, 挤出各段温度分别为 290℃, 295℃, 295℃, 305℃, 305℃, 300℃, 转速为 90 r/min. 造粒后的切片在 140℃ 烘干备用. 造粒后的复合材料切片通过压机压板成型, 压制温度是 300℃, 其样品厚度为 2 mm, 直径为 15 mm, 压板成型的样品将用于流变性能的测试.

挤出造粒后的粒料经自制纺丝机纺丝成型, 纺丝温度是 320℃, 纤维冷却成型温度是 25 ~ 30℃. 样品根据碳管含量分别标记为 PPS-*x*CNT, *x* 是碳管含量, 例如 PPS-0.5CNT 代表添加了 0.5 wt% 碳纳米管的复合纤维.

1.4 测试表征

将样品在液氮中沿 45° 方向淬断, 将断面喷金后利用扫描电子显微镜观察其断面处碳管在熔纺纤维中的分散以及取向. 复合材料的流变性能测试在美国 TA 公司生产的 ARES 型旋转流变仪上进行, 采用的测试平板直径为 10 mm, 间隙在 2 mm 左右. 动态扫描频率为 0.01 ~ 100 rad/s, 测试温度为 320℃, 测试过程采用氮气保护. 将复合纤维和复合材料挤出切片进行拉曼光谱测试, 测定熔纺过程中拉伸作用对碳管在基体中的取向和碳管与基体之间的相互作用的影响. 拉曼光谱由 136 MHe⁺ 提供光源, 波长为 513 nm, 电子束光斑直径为 2 μm. 采用 TA 公司的 Q800 型号仪器测试纤维的动态机械性能. 纤维样品采用拉伸夹具, 其测试程序以 3 K/min 的速度由 40℃ 升至 250℃. 扫描频率为 1 Hz, 振幅设定在 10 μm. 采用万能拉力机测量单根纤维的力学性能, 其夹具间距为 10 mm, 拉伸速度为 10 mm/min, 在室温、相

对湿度 65% 的条件下, 重复多次 (≥10 次), 取平均值以及相对误差. 采用 Perkin-Elmer DSC Pyris-I 型示差扫描量热仪对复合材料的熔融和结晶行为进行测试. 所有的测试过程均在氮气保护下进行, 以钢标样做仪器校正, 控温精度为 ±0.1℃. 取样大约 5 mg, 测试程序为以 10 K/min 的速率将试样升温至 300℃, 在此温度下保持 5 min 以消除热历史, 然后以 10 K/min 的速率将试样降至室温得到降温曲线.

2 结果与讨论

2.1 碳管的分散与取向

大量研究显示碳纳米管在基体中的分散状态是影响聚合物基复合材料的加工性能以及制品的物理性能的重要因素. 首先利用扫描电镜来观察经过挤出后的复合材料切片中碳纳米管的分散状态, 其形貌如图 1 所示. 图 1(a), 1(b) 和 1(c) 分别是添加了 0.5 wt%, 2 wt%, 5 wt% 碳纳米管复合材料挤出切片的断面形貌. 从图中可以看到, 碳管都较为均匀的分散在基体中, 只有当碳管含量较高时呈现出碳管的富集与团聚, 如图 1(c) 中箭头所指. 另一方面, 近年来, 熔体流变行为的测试被认为是一种通过流变性能来评价碳管在基体中分散的有效手段^[15-17]. 因此为了更有效地表征碳管的分散状态, 采用动态流变仪对复合材料的流变性能进行研究. 图 2(a) 和 2(b) 分别为聚苯硫醚和聚苯硫醚/碳纳米管复合材料的储能模量 (G')、耗能模量 (G'') 与频率 ω 的关系曲线. 从图中可以看出, 当碳管含量从 0.2 wt% 逐渐增加到 5 wt% 时, 复合材料在整个频率范围内的储能和耗能模量也逐渐提高. 更值得注意的是当含量达到 2 wt% 时, 储能模量在低频区域失去了对频率的依赖性, 从图片中显示出低频平台区域的出现. 这也意味着碳管含量为 2 wt% 时, 复合材料显示出由类液化粘弹性行为向类固化黏弹性行为的转变. 类固化现象的出现反映出大分子运动单元的长时间运动受到限制, 而分子运动的受限行为主要源于体系中填料网络结构的形成^[17]. 这一现象证实了碳管在基体中具有的良好分散状态, 因此具有良好的纺丝成型所需的加工性能. 另一方面, 纤维制品的制备经历了熔融纺丝中的拉伸过程, 因此对纤维中碳管的分散状态也进行了研究, 如图 3 所示. 从图中可以看到, 在添加了 0.5 wt% 和 2 wt% 碳管的纤维中碳管不仅分散更为均匀,

同时沿着纤维拉伸方向具有一定的取向结构,如图 3 中箭头所示. 显然纤维制备中的拉伸作用不仅有助于碳管的解缠同时也有利于碳管沿着拉伸方向的取向排列. 但是当碳管含量继续增加到 5

wt% ,如图 3 (c)所示,拉伸作用使碳管解缠并使其互相搭接形成网络结构,但仍然存在一些碳管团聚体,同时碳管的取向结构在具有高含量碳管的纤维中并不明显.

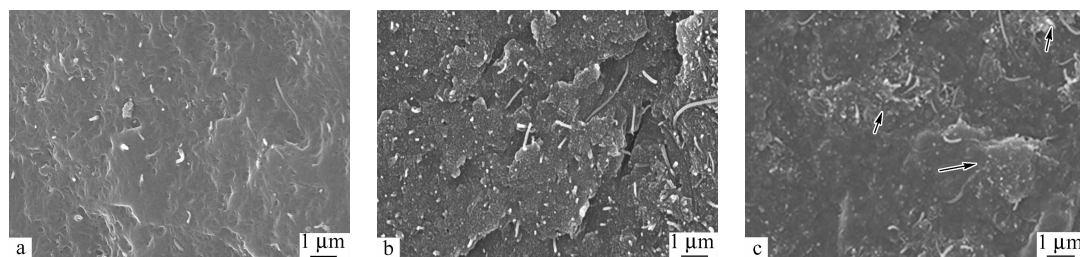


Fig. 1 SEM photos of PPS/MWCNTs composites obtained by extrusion with different content of MWCNTs (a) 0.5 wt% , (b) 2 wt% and (c) 5 wt%

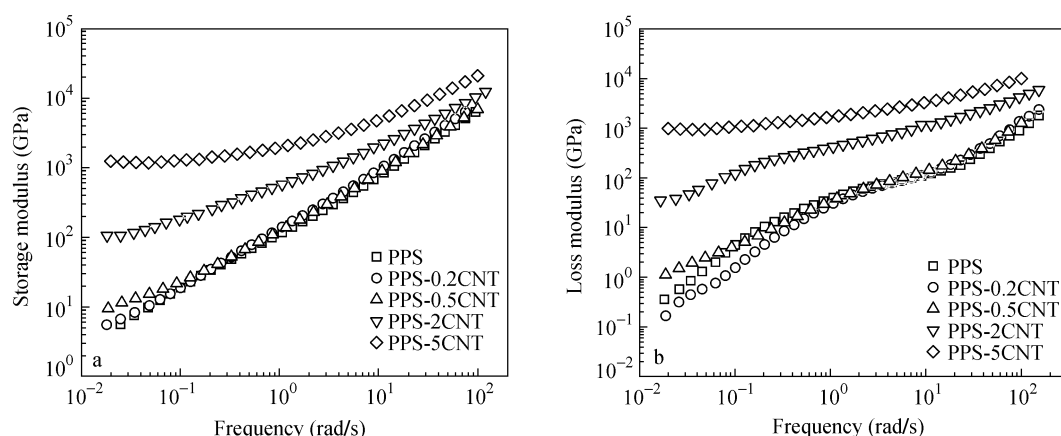


Fig. 2 (a) Storage modulus and (b) loss modulus of PPS and PPS/MWCNTs composites with various MWCNTs loading

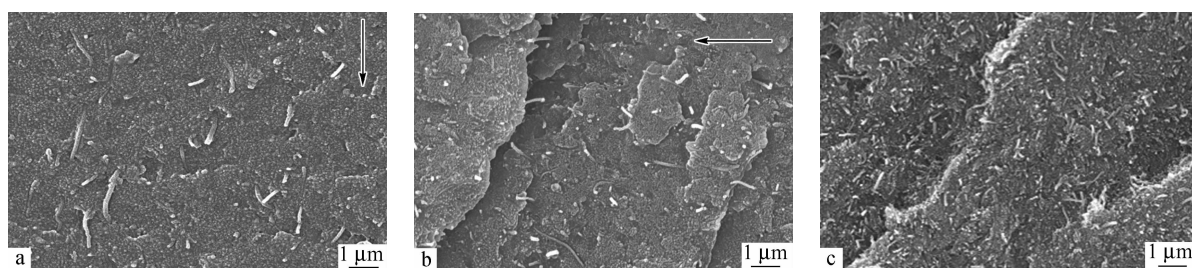


Fig. 3 SEM photos of PPS/MWCNTs composite fibers obtained by melt spinning with different contents of MWCNTs (a) 0.5 wt% , (b) 2 wt% and (c) 5 wt%

The arrows show the stretching direction.

2.2 碳管与基体之间的相互作用

碳纳米管与基体之间的界面粘结是决定复合材料性能的关键因素. 我们利用拉曼光谱表征聚苯硫醚与碳纳米管之间的相互作用. 碳纳米管在拉曼光谱中的特征峰出现在 1570 cm^{-1} 和 1347 cm^{-1} , 如图 4 所示, 1570 cm^{-1} 是碳纳米管结构中 C—C 键振动的特征峰, 称为 G-mode, 1347 cm^{-1} 则是碳纳米管中残存的无定形碳以及碳纳米管的本征缺

陷所致, 称为 D-mode^[18]. 而聚苯硫醚结构本身带有苯环, 所具有的大 π 电子结构在拉曼光谱中也呈现出 1570 cm^{-1} 的特征峰, 与碳管的特征峰出现了重叠^[19]. 因此将从 D 带的变化中研究聚苯硫醚和碳管之间的相互作用. 从图 4 中可以看出, 随着碳纳米管的加入, 碳纳米管的两个特征谱带即 D 带和 G 带在复合材料中也明显的表现出来. 拉曼结果显示添加了 2 wt% 碳纳米管复合材料挤出

切片和纤维制品的 D 带都朝着高波数方向移动,在本研究中这一现象是来自碳纳米管石墨结构的电子层与聚苯硫醚苯环之间的共轭 π 键作用. 共轭 π 键作用已经在大量研究中得到证实. Zhao^[20] 等计算了碳纳米管与芳环无机小分子之间的相互作用,认为 π 电子的吸附与解吸附是两者之间最主要的相互作用. Zhang^[21] 等利用实验来证实了在聚苯乙烯/碳纳米管体系中 π - π 共轭作用的存在,同时他们还认为在分子链中苯环结构越多,其两者之间的具有的共轭作用也就越强. 因此,在聚苯硫醚/碳纳米管体系中两者所存在的相互作用主要来源于 π - π 电子的堆积,从而造成了碳纳米管 D 带的偏移. 而这一作用也是未经处理的碳纳米管在聚苯硫醚基体中分散较为均匀的原因之一. 将挤出切片和拉伸后的纤维制品的拉曼谱带进行比较发现,在含有相同碳管含量的复合材料中,挤出切片和纤维样品的 D 带向高波数移动的幅度有所不同. 经过拉伸后的复合纤维中碳管的 D 带向高波数移动了近 15 个波数,而挤出切片的 D 带则只移动了将近 5 个波数. 这一现象证明了经过熔融拉伸后的碳管与聚苯硫醚之间的相互作用增强,而这种强的结合力更有利于碳管与基体之间进行应力传递.

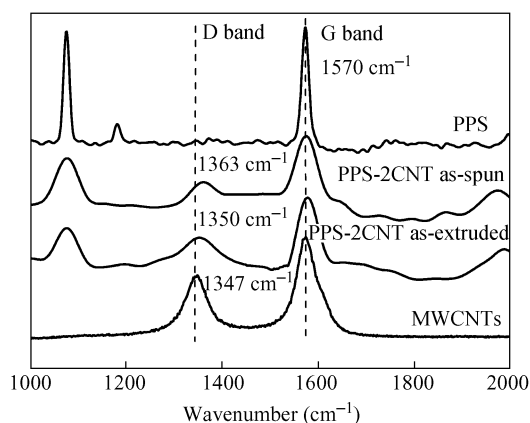


Fig. 4 Raman spectra of PPS and PPS/MWCNTs composites

2.3 复合纤维的结晶性能

碳纳米管的添加通常会影晌结晶高分子的结晶性能,在本研究中我们通过 DSC 对聚苯硫醚/碳纳米管复合纤维的结晶行为进行了研究. 首先从升温曲线上研究聚苯硫醚/碳纳米管纤维的熔融行为. 如图 5 所示,总体说来复合纤维的熔融行为与纯聚苯硫醚并没有太大的区别. 只有当碳管

含量达到 5 wt% 时,复合材料的熔点略低于纯聚苯硫醚. 其主要原因是当碳纳米管含量较高时,碳管在聚苯硫醚纤维中形成部分团聚体或碳管网络结构(如图 3(c)所示),从而阻碍了结晶过程中分子链的扩散,导致了聚苯硫醚结晶不完善和熔点的下降^[22]. 这一解释也与流变性能相吻合.

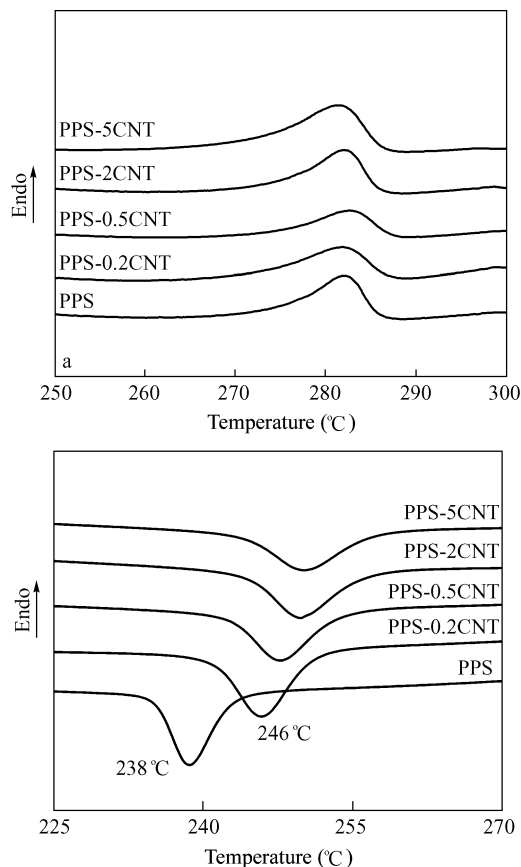


Fig. 5 (a) Melting curves and (b) cooling curves of PPS and PPS/MWCNTs melt-spun fibers

另一方面,从降温曲线图 5 (b) 中可以看出,随着碳纳米管的加入,纤维制品的结晶温度也逐渐提高,当添加了 0.5 wt% 碳管后,复合纤维的结晶温度从纯聚苯硫醚的 238.5°C 提高到了 251.8°C. 与升降温曲线一致的结晶性能的相关数据列在表 1 中,从表中也可以看出,碳管良好的分散有助于提高碳管的成核效率,从而呈现出明显成核作用,导致了复合纤维的结晶温度的提高,但复合纤维的熔点和结晶度的变化并不明显. 只有当碳管含量较高(5 wt%)时,结晶度和熔点有略微下降. 总体说来,碳纳米管对聚苯硫醚结晶度和结晶完善程度没有明显的影响.

Table 1 DSC characteristics of PPS and PPS/MWCNTs composite fibers

	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c^* (%)
PPS	238.5	282.4	29.8	37.2
PPS-0.2CNT	245.8	282.5	30.7	38.5
PPS-0.5CNT	251.8	283.1	28.2	35.4
PPS-2CNT	252.5	281.9	28.7	36.5
PPS-5CNT	252.2	280.3	26.0	34.2

* X_c , was calculated from $X_c = \Delta H_m / 80f_m$, ΔH_m is the enthalpy of fusion (J/g), 80 is the enthalpy for a theoretically 100% crystallized PPS and f_m is the weight fracture of PPS in composites.

2.4 复合纤维的动态力学行为分析

图 6(a) 和 6(b) 分别是聚苯硫醚/碳纳米管复合材料从动态力学分析测试中所获得的模量以及力学损耗的谱图。从图 6(a) 中可以看出, 当碳管含量逐渐增加, 从 0 wt% 增加到 5 wt% 时, 在玻璃化温度以上其储能模量也在逐渐增加。当碳管含量增加到 5 wt% 时, 纤维制品的模量增加了近一个数量级。

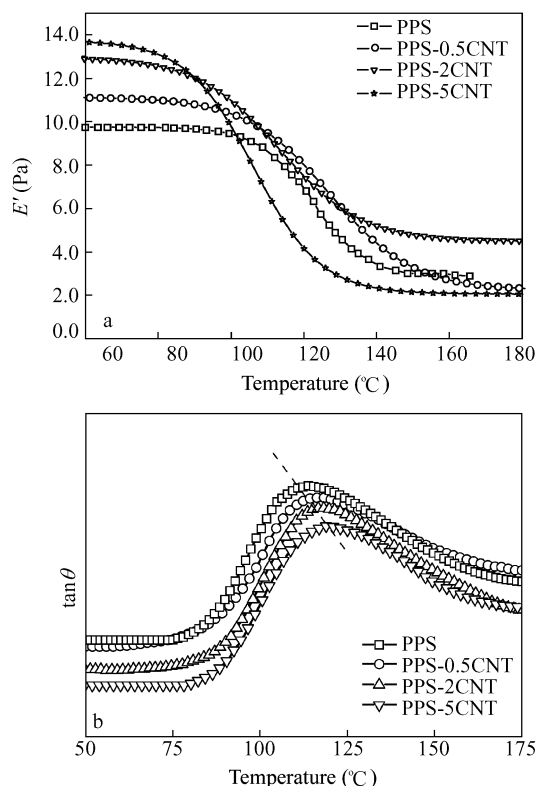


Fig. 6 (a) Elastic modulus versus temperature and (b) $\tan\delta$ versus temperature curves of PPS and PPS/MWCNTs composite fibers

此外, 动态力学行为分析中也可以反映碳纳米管对聚苯硫醚分子链运动的影响。通常力学损耗峰所代表的温度即是材料的玻璃化转变温度。

从图 6(b) 中看出, 聚苯硫醚的玻璃化转变温度 (T_g) 是 105°C, 随着碳管含量的增加, 聚苯硫醚/碳纳米管纤维的 T_g 也逐渐向着高温方向偏移。当碳管含量仅为 2 wt% 时, 纤维制品的 T_g 则提高了约 7°C, 说明纤维制品中碳管与聚苯硫醚之间具有较强的相互作用, 使碳管限制了聚苯硫醚分子链的运动, 使复合纤维的 T_g 大幅度提高, 从而提高了材料的耐热性。这一结果与拉曼光谱的结果一致, 都揭示了纤维制品中碳管与基体之间较强的相互作用。

2.5 复合纤维的力学性能

图 7 是复合纤维的拉伸强度随碳纳米管含量的变化曲线, 显示了碳纳米管含量对聚苯硫醚纤维力学性能的影响。从图中可以看出, 纤维样品的力学性能随着碳管含量的增加而逐渐增加, 纯聚苯硫醚纤维的拉伸强度是 0.13 GPa, 当碳管含量为 0.5 wt%, 2 wt%, 5 wt% 时, 其复合纤维的拉伸强度分别提高到 0.17, 0.21, 0.25 GPa, 与纯聚苯硫醚纤维相比分别增长了 119%, 170% 和 222%。这一大幅度的增加与碳管在基体中的分散和界面作用有着直接的联系。首先, 在熔融纺丝过程中经过拉伸后的碳管在基体中分散得到改善, 同时沿着拉伸方向取向排列, 因此更有利于碳管轴向强度对纤维拉伸强度的提高。其次经过拉伸后的碳管与聚苯硫醚的相互作用也得到增强所以更有利于应力的传递。因此随着碳纳米管含量的增加其拉伸强度也随之大幅增加。

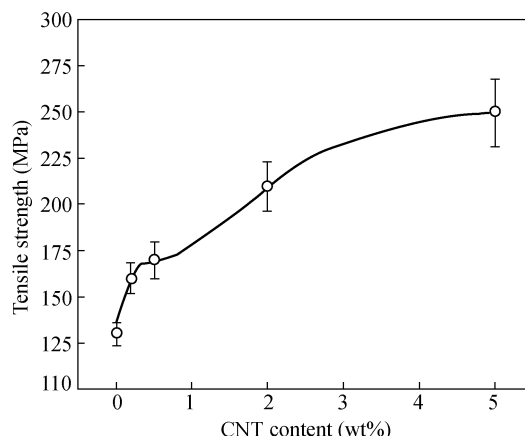


Fig. 7 Mechanical properties of PPS and PPS/MWCNTs melt-spun fibers

3 结论

本研究经过熔融纺丝方法制备聚苯硫醚/碳

纳米管复合纤维,由于碳纳米管与聚苯硫醚本身结构相似,都带有 sp^2 碳的六元环结构,两者之间产生 π - π 电子堆积作用,因此碳管都能均匀分散在聚苯硫醚基体中.而纤维制备过程中拉伸作用使碳管发生在基体中发生取向排列,同时碳管与基体之间的相互作用也有所增强,而界面作用的增强也有利于应力的传递.碳纳米管在基体中良

好的分散以及碳纳米管与基体强的相互作用使复合纤维的模量有了明显的提高,拉伸强度则更是提高了近 3 倍.这一研究揭示了外场作用即拉伸作用下,碳纳米管分散状态以及界面作用的改善使聚苯硫醚纤维的力学性能得到大幅度提高,为碳纳米管增强复合纤维在工业生产中的应用提供了一定的理论指导.

REFERENCES

- 1 Wayne H, Hill H W, Brady D G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley, 1998. 531 ~ 532
- 2 Hill H W, Brady D G. Polym Eng Sci, 1976, 16: 831 ~ 835
- 3 Dai Xiaowei(代晓微), Dai Houyi(戴厚益). High Tech Fibers & Application(高科技纤维与应用), 2004, 29: 26 ~ 29
- 4 Zou H, Xu W, Zhang Q, Fu Q. J Appl Polym Sci, 2005, 99: 1724 ~ 1731
- 5 Zhao Y F, Xiao M, Wang S J, Ge X C, Meng Y Z. Compos Sci Technol, 2007, 67: 2528 ~ 2534
- 6 Bahadur S, Sunkara C. Wear, 2005, 258: 1411 ~ 1421
- 7 Iijima S. Nature, 1991, 354: 56 ~ 58
- 8 Chang T E, Jensen L R, Kisliuk A, Pipes R B, Pyrz R, Sokolov A P. Polymer 2005, 46: 439 ~ 444
- 9 Tong L F, Ma H Y, Fang Z P. Chinese J Polym Sci, 2008, 26: 331 ~ 339
- 10 Liu T, Phang I Y, Shen L, Chow S Y, Zhang W D. Macromolecules, 2004, 37: 7214 ~ 7222
- 11 Guan Aizhi(管爱枝), Song Yihu(宋义虎), Tan Yeqiang(谭业强), Zheng Qiang(郑强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (4): 384 ~ 389
- 12 Sun Minqiang(孙敏强), Zhu Zhongze(朱忠泽), Li Xingwei(李星玮), Wang Gengchao(王庚超). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (10): 1166 ~ 1172
- 13 Wu Lanfeng(吴兰峰), Wu Defeng(吴德峰), Zhang Ming(张明). Polym Mater Sci & Eng(高分子材料科学与工程), 2009, 25: 36 ~ 40
- 14 Jiang Shengling(江盛玲), Gu Xiaoyu(谷晓昱), Zhang Zhiyuan(张志远). Mater Bulletin(材料导报), 2011, (6): 77 ~ 79
- 15 Du F M, Scogna R C, Zhou W, Brand S, Fischer J E, Winey K I. Macromolecules, 2004, 37: 9048 ~ 9055
- 16 Hu G J, Zhao C G, Zhang S M, Yang M S, Wang Z G. Polymer, 2006, 47: 480 ~ 488
- 17 Seo M K, Park S J. Chem Phys Lett, 2004, 395: 44 ~ 48
- 18 Rao A M, Richter E, Bando S, Chase B, Eklund P C, Williams K A, Fang S, Subbaswamy K R, Menon M, Thess A, Smalley R E, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. Science, 1997, 275: 187 ~ 191
- 19 Du Zongying(杜宗英). Journal of Sichuan University(Natural Science Edition)(四川大学学报(自然科学版)), 1991, 24: 110 ~ 115
- 20 Liao K, Li S. Appl Phys Lett, 2001, 79: 4225 ~ 4228
- 21 Zhang Z N, Zhang J, Peng C. Carbon, 2006, 44: 692 ~ 698
- 22 Fornes T D, Paul D R. Polymer, 2003, 44: 3945 ~ 61

EFFECT OF MULTIWALL CARBON NANOTUBES ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF MELT-SPUN PPS FIBERS

Si-rui Fu, Jing-hui Yang, Qiang Fu

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Poly(*p*-phenylene sulfide) (PPS) and multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) were melt blended into composites which were melt spun into PPS/MWCNT composite fibers. The dispersion state of MWCNTs in polymer matrix, interfacial interaction between MWCNTs and polymer matrix, crystallization behavior and mechanical properties of composite fibers were carefully investigated by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA) and tensile properties testing. And the relationship between microscopic structures and macroscopic properties was explored. The experimental results show that good dispersions as well as well-bonded interfaces between polymer matrix and MWCNTs were obtained in the composite fiber due to the π - π stacking interactions between PPS and MWCNTs. The well-dispersed MWCNTs showed an efficient nucleation ability for PPS matrix. The stretching during melt spinning was benefit for disaggregation of MWCNTs in PPS matrix and orientation of MWCNTs along the stretching direction. As evidenced by Raman spectra, stretching during melt spinning promoted the interfacial π - π stacking interaction effectively and realized the interfacial enhancement in composites, finally resulting in a great improvements of mechanical properties of fibers. When the content of MWCNTs increased to 5 wt%, the storage modulus was greatly improved and the tensile strength of fibers was increased by 220% compared with that of pure PPS fibers.

Keywords Poly(*p*-phenylene sulfide), Multiwalled carbon nanotube, Composite fibers, Mechanical reinforcement