

Effect of Post-Drawn on Mechanical Properties of PA6/MWNTs Nanofiber Filaments

Jie Li¹, Yang Liu¹, Zhi-juan Pan^{1,2}

¹College of Textile and Clothing, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China

²National Engineering Laboratory for Modern Silk, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China

Email: zhjpan@suda.edu.cn

Abstract: Electrospinning technique is one of the hot topics all over the world, and the main form of the electrospun product is generally nonwoven fiber mat with poor mechanical properties. Consecutive PA6 / MWNTs nanofiber filaments were successfully fabricated by an improved electrospinning method. We post-drawn the as-spun yarns and studied the effects of post-drawn ways(wet or dry) and ratios on the structures and mechanical properties. The results show that with the increase of the draw ratio, the diameters of filament and fiber decrease, while the degree of fiber orientation arrangement and crystallinity is obviously improved, the breaking strength and initial modulus of the yarns increase. The effect of wet post-drawn is finer than dry post-drawn, as the maximum wet draw ratio reaches 1.7, the breaking strength and initial modulus of the filament is respectively 2.64 times and 4.2 times as compared to that of the control sample while the maximum dry draw ratio reaches 1.6, the breaking strength and initial modulus of the filament is respectively only 2.47 times and 2.35 times improved.

Keywords: electrospinning; PA6;MWNTs; post-drawn; mechanical property

后拉伸对 PA6/MWNTs 纳米纤维纱力学性能的作用

李杰¹, 刘洋¹, 潘志娟^{1,2}

1. 苏州大学纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215021

2. 现代丝绸国家工程实验室, 江苏 苏州 215021

Email: zhjpan@suda.edu.cn

摘要: 静电纺丝是目前国内外的研究热点之一, 一般通过静电纺丝得到的产品形式基本为无规的纤维网, 而且产品的力学性能较差。本文以 PA6、多壁碳纳米管(MWNTs)为原料, 利用改进的静电纺丝技术纺制了连续的碳纳米管增强 PA6 纳米纤维纱, 并对其进行了后拉伸, 研究了干、湿拉伸和拉伸倍数对 PA6/MWNTs 纳米纤维纱的形态和力学性能的影响。结果表明: 随着拉伸倍数的增加, 纱线和纤维的直径减小, 纤维的定向排列程度和结晶度增加, 纱线的断裂强度和初始模量增大; 湿拉伸的效果比干拉伸好, 湿拉伸 1.7 倍时, 断裂强度和初始模量分别为原样的 2.64 倍和 4.20 倍, 干拉伸最大拉伸倍数 1.6 倍, 断裂强度和初始模量分别为原样的 2.47 倍和 2.35 倍。

关键词: 静电纺丝; 聚酰胺 6; 碳纳米管; 后拉伸; 力学性能

1 引言

碳纳米管(CNT)自 1991 年被发现以来, 因其极高的力学性能、热稳定性和导电性能在复合材料的填充材料, 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多方面有着广阔的

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_0262)

应用前景^[1-3]。

纳米纤维因其极高的比表面积、流体阻隔能力、良好的手感和表面形态在生物医疗、过滤材料、复合增强、传感器等方面应用广泛^[4-6]。近年来发展了许多制备纳米纤维的方法, 如拉伸、模板聚合、相分离、自组织和静电纺等^[7], 其中, 静电纺是一种简单、高效的通过应用静电力获得连续纳米纤维的方法, 引起

了许多学者的关注^[8]，但是产品的形式主要为纤维呈无规排列的非织造布。高聚物/CNT 复合材料既具有高聚物的韧性、易加工性又充分利用了 CNT 的强度、导电性和热稳定性，而且可通过熔体纺丝、干-湿法纺丝以及冻胶纺丝等多种方法制备，近些年来发展很快^[9-10]。本文利用自制的改进型静电纺丝装置，成功地进行了 PA6/MWNTs 纳米纤维纱的连续静电纺丝。

在化纤纺丝过程中，二次拉伸有助于纤维强度、模量的提高，从而改善纤维的力学性能^[11-12]，陈方泉等^[12]研究了干热拉伸和蒸汽拉伸对纤维的结构与性能的影响，在蒸汽拉伸条件下的纤维强度比干热空气拉伸的强度大^[13-14]。对于静电纺丝所制备的纱线进行二次拉伸的研究，还未见报道。本文分别通过直接经 100℃ 加热装置对初纺纱线干拉伸和以平平加 O 作为浴液对初纺纱线湿拉伸，研究了拉伸形式和拉伸倍数对 PA6/MWNTs 纳米纤维纱的形态结构和力学性能的影响。

2 实验

2.1 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提供)。

2.2 试样的制备

2.2.1 MWNTs 的酸化处理 (MWNTs-COOH)

将 MWNTs 加入体积比为 1: 3 的 65% 硝酸与 95% 硫酸的混和液中，先用超声波处理 4h^[15]，然后进行离心沉淀^[16]，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℃ 的烘箱中将 MWNTs 烘干备用。

2.2.2 纺丝液的制备

室温条件下，用电子天平 (精度 0.1mg)，称取一定量的 PA6 粒子溶解于 88% 的甲酸中，得到质量分数为 25% 的 PA6/甲酸溶液，然后加入酸化处理过的 MWNTs，超声处理 1h 后，再用磁力搅拌器充分搅拌后制得 PA6/MWNTs 混合纺丝液，其中 MWNTs 的质量分数为 0.6%。

2.2.3 静电纺丝

利用图 1 所示的自制静电纺丝装置^[4]纺制 PA6/MWNTs 纳米纤维纱。浴槽内的液体为质量分数为 0.5% 的平平加 O 溶液，喷丝头的尖端到浴槽内壁的

水平距离为 2.5cm，喷丝头为内径 0.85mm，加热区温度和长度分别为 100℃ 和 10cm，卷绕速度为 150r/min，相应的线速度为 5.4m/min。

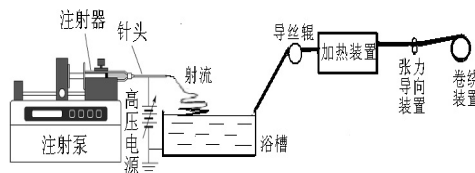


Figure 1. Schematic diagram of electrospinning device
图 1 纺丝装置示意图

2.2.4 湿拉伸

将初纺纱由筒子上退解出来，经过质量百分数为 0.5% 的平平加 O 溶液，再经 100℃ 加热装置烘干，卷绕成形，控制退解速度和卷绕速度的差异，对纱线实现一定倍数的湿拉伸。拉伸倍数=卷绕线速度/退解线速度。

2.2.5 干拉伸

将初纺纱由筒子上退解出来，经过 100℃ 加热装置加热后再卷绕成形，控制退解速度和卷绕速度的差异，使纱线获得一定倍数的干拉伸。

2.3 结构与性能的测试

2.3.1 纤维和纱线形态的测定

将静电纺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下纱线中纤维的纵向形态结构，放大倍数为 10000 倍。用 CU-2 纤维细度仪测试纱线的直径。

2.3.2 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 24h 后，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 10mm，拉伸速度 10mm/min，初张力 0.1cN，力测量精度 0.01cN，伸长测量精度 0.01mm。

3 结果与分析

3.1 拉伸倍数对 PA6/MWNTs 纳米纤维纱的形态结构的影响

图 2 为纺丝电压 18KV，纺丝高度为 6cm 时所制的静电纺 PA6/MWNTs 纳米纤维纱及其经过不同倍数干、湿拉伸后的纤维的扫描电镜图。从图中可以看出：拉

伸后纤维的定向排列程度提高，干拉伸后纤维的定向排列程度较湿拉伸低，而且出现纤维间的黏结现象。这是因为拉伸过程中纤维在轴向牵引力作用下伸展，纤维间相对移动，纺丝时未及时伸展的弯曲纤维伸直，纤维沿拉伸方向定向排列程度提高。湿拉伸溶液中的表面活性剂可以使纤维表面润滑，促进纤维间相对移动，从而更易使卷曲的纤维伸展，因此湿拉伸对纤维形态改善效果明显优于干拉伸。当干拉伸倍数为 1.7 时，纱线频繁断头，无法获得连续的长丝纱，但湿拉伸 1.7 倍可以顺利进行，基本无断头，这主要是因为湿热拉伸时，除了热使纤维内分子的运动能力增强，塑性提高外，渗透到纤维内的表面活性剂使分子间距增大，进一步提高了纤维的变形能力，因此其最大拉伸倍率高于干拉伸。

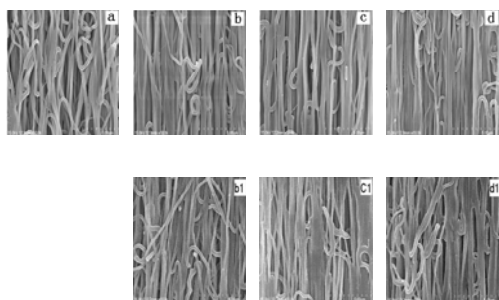


Figure 2. SEM images of PA6/MWNTs nanofilaments by different wet or dry post-drawn ratios (a~d 1, 1.4 1.5, 1.6 ,1.7 time wet post-drawn,b1~d1 1.4,1.5,1.6time dry post-drawn.10000 times amplification)

图 2. 不同干、湿拉伸倍数下 PA6/MWNTs 纳米纤维纱的电镜图(放大 10000 倍，图 a 为原样，b~d 分别对应湿拉伸 1.4、1.5、1.6 倍，b1~d1 分别对应干拉伸 1.4、1.5、1.6 倍)

3.2 拉伸倍数对 PA6/MWNTs 纳米纤维纱及纤维直径的影响

表 1 为不同干、湿拉伸倍数下纤维和纱线的直径数据。随着拉伸倍数的增加，纱线的直径减小（1.6 倍时的异常可能是纱线原样的不均匀造成的），纤维的直径也随之减小，但是纱线直径的变化与纤维直径的变化并不一一对应，这是纱线直径的变化由弯曲纤维的伸展和纤维自身伸长变形两部分共同作用，而纤维直径下降仅仅是纤维的伸长变形所致。拉伸倍数相

同时，湿拉伸纤维和纱线的直径都比干拉伸的小。湿拉伸溶液中的表面活性剂渗入纱线内部，使纤维表面润滑，降低了纤维之间的粘着，促进纤维间相对移动，从而更利于卷曲的纤维伸展和纤维的伸长变形，因此湿拉伸后纱线和纤维直径下降程度较大。

Table 1.Average diameters of PA6/MWNTs nano-fiber with different post-drawn ratios

表 1. 不同干、湿拉伸倍数下 PA6/MWNTs 纳米纤维纱线和纤维的直径

湿 拉 伸 倍数/倍	纱线直径 / μm	CV 值/%	纤维直径 /nm	CV 值/%
原样	42.85	15.98	268.25	17.38
1.4	35.50	10.67	223.38	21.29
1.5	27.57	11.38	204.85	14.62
1.6	29.40	9.38	186.10	19.54
1.7	27.20	11.12	190.54	16.67
1.4	37.20	25.54	246.79	15.68
1.5	28.58	17.41	220.03	19.48
1.6	30.57	10.69	201.35	20.48

3.3 纱线的力学性能

表 2 是初纺纱线和不同干、湿拉伸倍数条件下的纱线力学性能的数据，图 3 和图 4 分别是干、湿拉伸试样的典型应力-应变曲线，表中断裂伸长率、初始模量和断裂强度均为 10 次测定结果的平均值。图 3 和图 4 表明：原样的大分子柔曲性高，结晶度和取向度较差，分子间不能形成良好的排列，因此拉伸曲线上能看出空间结构改变的过程比较长，伸长很大，模量较小，屈服点低。经过后拉伸后，纱线的强度和模量较原样有很大程度提高，伸长率则减小。随着拉伸倍数的增加，纱线的断裂强度和初始模量逐渐增大，断裂伸长率下降。在拉伸倍数达到 1.6 和 1.7 倍时，伸长率有所增加，这可能与纱线内纤维之间的相对滑移有关。湿拉伸对力学性能的改善效果较干拉伸好，这是因为，一方面，湿拉伸后，纱线中纤维的定向排列程度较干

拉伸好, 因此在外界负荷作用的有效分担外力的纤维数多, 故强度和模量高, 相应地, 因为纤维的伸展度高, 因此纱线的伸长率较小; 另一方面, 表面活性剂

分子渗透入纤维内部, 使纤维大分子链和碳纳米管更易在拉伸力作用下沿纤维轴向定向排列, 这将使纤维的强度和模量进一步得到改善。

Table 2. Mechanical properties of PA6/MWNTs filament by different post-drawn ratios

表 2. 不同湿拉伸倍数下 PA6/MWNTs 纳米纤维纱的力学性能

拉伸倍数	强度/ (MPa)	CV (%)	断裂伸长率 (%)	CV (%)	初始模量 (MPa)	CV (%)
原样	14.23	8.69	50.25	10.73	88.88	25.24
1.4 倍湿拉伸	25.7	4.6	23	15.8	256.5	4.8
1.5 倍湿拉伸	25.1	23.9	8	43.4	249.7	24
1.6 倍湿拉伸	35.6	5.8	13	15.4	355.7	5.7
1.7 倍湿拉伸	37.5	8.9	11.1	25.5	373.3	8.6
1.4 倍干拉伸	17.7	16.4	12.96	42.6	179.8	11.9
1.5 倍干拉伸	34.6	12.9	10.2	13.8	347.9	16.1
1.6 倍干拉伸	35.1	8.8	20.5	42.9	208.7	13.4

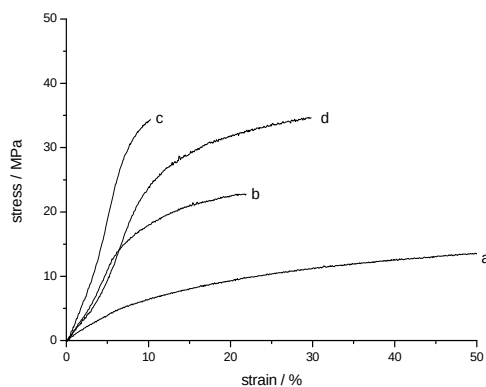


Fig.3 The strain-stress curves of PA6/MWNTs nano filaments by different dry post-drawn ratios a~d 1, 1.4, 1.5, 1.6 time

图 3 不同干拉伸倍数的应力-应变曲线, a~d 分别为原样、1.4、1.5、1.6 倍干拉伸

4 结论

(1) 后拉伸可以改善纤维在纱线中排列的有序程度; 随着拉伸倍数的增加, 纤维的定向排列程度逐渐提高。湿拉伸后纤维的定向排列效果好于干拉伸。

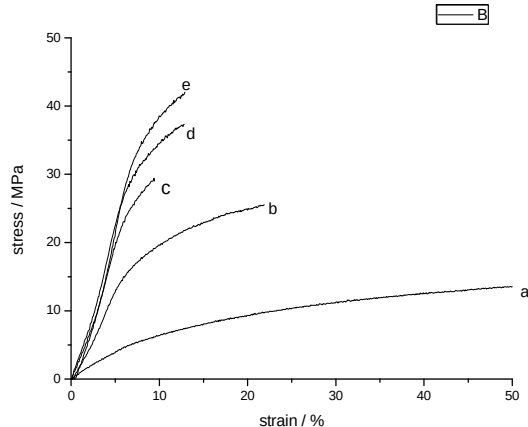


Fig.4 The strain-stress curves of PA6/MWNTs nano filaments by different wet post-drawn ratios a~e 1, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7 time

图 4 不同湿拉伸倍数的应力-应变曲线, a~e 分别为原样、1.4、1.5、1.6、1.7 倍湿拉伸

(2) 后拉伸使纱线和纤维细化, 湿拉伸时的可拉伸倍数高于干拉伸, 而且拉伸倍数相同时, 湿拉伸纱线和纤维的直径小于干拉伸。

(3) 后拉伸改善了纱线的力学性能, 强度和模量显著增大, 湿拉伸的效果好于干拉伸。

References (参考文献)

- [1] Khripin C.Y., Zheng M., Jagota A. Deposition and meniscus alignment of DNA-CNT on a substrate[J].Colloid and Interface Science , 2009,330:255-265.
- [2] Kenneth Kar Ho Wong,Martin Zinke-Allmanga,Jeffery L. Hutterb,Sabahudin. The effect of carbon nanotube aspect ratio and loading on the elastic modulus of electrospun poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube hybrid fibers[J].CARBON, 2009, 47: 2571-2578.
- [3] Zhu hongwei,Wu dehai, Xucailu,.Carbon Nano-tube[M]. BeiJing: China Machine Press, 2003.
- [4] LIU Yang, XU An chang, CHEN Qian Pan Zhijuan..Effect of electrospinning process on structure and property of eletrospun PA6/MWNTs yarn [J]. Journal of textile research, 2010, 31(3):1-6.
- [5] Yutaka,Ohkosh,Jun,Nagura Catastrophic.Neck-Flow Transition during Laser-Heated Drawing of Poly(ethylene terephthalate)Fiber [J].SENI GAKKAISHI, 2002,58(5):182-184.
- [6] Lin Jiang-Bin, Yao Jin-Rong , Zhou Li Chen, Xin Shao, Zheng-Zhong .Preliminary exploration of the artificial preparation, structures and properties of regenerated silk fibers Chemical [J].Chemical Journal of Chinese Universities, 2007,28 (6): 1181-1185.
- [7] Li Ni, Wang Shanyuan. Study on Electrospun Jet, Fiber-forming Process and Morphologies of Electrospun Fabric,[D].Donghu University, 2008, 2-10
- [8] Feng-Lei Zhou, Rong-Hua Gong, Isaac Porat. Polymeric Nanofibers via Flat Spinneret Electrospinning [J]. POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 2009, 49 (12): 2474-2481.
- [9] Eliton, Medeiros, Gregory M. Glenn, Artur P. Klamczynski,William J. Orts.Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions [J].Applied Polymer Science, 2009, 113:2322-2330.
- [10] Santosh Aryal, Chul Ki Kim, Kwan-Woo Kim, Myung Seob Khil, Hak Yong Kim. Multi-walled carbon nanotubes/TiO₂ composite nanofiber by electrospinning [J].Materials Science and Engineering, 2008, 28:75-79.
- [11] Tilo Schimanski,Joachim Loos,Ton Peijs,Ben Alcock,Piet J. Lemstra. On the Overdrawing of Melt-Spun Isotactic Polypropylene Tapes[J].Applied Polymer Science, 2007, 103: 2920-2931.
- [12] F.Q. Chen, J. Gao, H. F. Chen et al. Effect of secondary stretching on structure and properties of dry-jet wet-spun PAN precursor. China Synthetic Fiber Industry[J],2003,6, p. 4-7.
- [13] Xinhua Zong,Shaofeng Ran,Dufei Fang,Benjamin S. Hsiao,Benjamin Chu. Control of structure, morphology and property in electrospun poly(glycolide-co-lactide) non- woven membranes via post-draw treatments [J].Polymer , 2003,44: 4959-4967.
- [14] Davidson J.A., Jung H.-T., Hudson S.D., Percec S..Investigation of molecular orientation in melt-spun high acrylonitrile fibers [J].Polymer , 2000,41: 3357-3364.
- [15] 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.
- [16] Shi Zujin,Lian Yongfu,Liao Fuhui,et al. Purification of single-wall carbon nanotubes [J]. Solid State Communications. 1999, 112: 35-37