

熔喷聚丙烯导电非织造布的制备及性能研究

石素宇 韩任旺 罗飞 王利娜 宋会芬

(河南工程学院材料与化学工程学院, 郑州 450000)

摘要 为制备性能优异的导电非织造布, 扩大非织造布的应用领域, 以聚丙烯(PP)为主要原料, 通过熔喷纺丝技术制备了PP非织造布, 利用多壁碳纳米管(MWCNTs)的溶液进行导电修饰, 制备了PP/MWCNTs导电非织造布。通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、绝缘电阻测试仪和热失重分析(TG)研究了PP/MWCNTs导电非织造布的结构及性能。结果表明: MWCNTs均匀分散于PP非织造布中, 与纤维间的界面结合力较强; 当MWCNTs浓度为0.2mg/mL时, MWCNTs在PP非织造布中均匀分散形成连续导电网络结构, 电阻率显著降低, 出现导电逾渗现象; 与PP非织造布相比, PP/MWCNTs导电非织造布的结晶度和热稳定性提高。

关键词 熔喷非织造布, 聚丙烯, 碳纳米管, 导电性能

Preparation and property of melt-blown spinning PP conductive nonwoven

Shi Suyu Han Renwang Luo Fei Wang Lina Song Huifen

(School of Material and Chemical Engineering, Henan University of Engineering,
Zhengzhou 450000)

Abstract To prepare conductive nonwovens with excellent properties and enlarge its application field, polypropylene (PP) nonwovens were prepared by melt-blown spinning technique using PP as the raw material, and then modified in the solution of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) to prepare PP/MWCNTs conductive nonwovens. The structure and properties of PP/MWCNTs nonwovens were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), insulation resistance tester and thermogravimetric analysis (TG). The results were as follows: MWCNTs can be uniformly dispersed in PP nonwovens, the strong interaction between PP fibers and MWCNTs was achieved. When the MWCNTs concentration was 0.2mg/mL, a continuous conductive network was formed, leading to decreased resistivity of PP/MWCNTs nonwovens and conductive percolation. The crystallinity and thermal stability of PP/MWCNTs were also improved.

Key words melt-blown nonwoven, polypropylene, carbon nanotube, conductivity

熔喷非织造布由于纤维细、比表面积大的特点在过滤领域得到广泛应用^[1-2]。聚丙烯(PP)非织造布透气性良好、回潮率极低(仅为0.03%)、抗弯曲强度好、耐磨损性能良好,且价格便宜,已经成为非织造行业发展最快的佼佼者。PP非织造布可广泛应用于医疗卫生材料、过滤材料、土工布、服装用布和装饰用布等领域。但是,其应用领域相对单一,导电织物因其独有的柔软性和易加工特性,可广泛应用于新能源、军事和电磁屏蔽等领域^[3-4]。目前,文献中有关导电非织造布的制备大多采用共混、喷涂和电化学的方法^[5-6],共混法需要导电纤维和导电粒子的含量较高,喷涂法需要专用的喷涂设备,并且导

电层容易脱落,电化学法工艺复杂,不可控因素较多。

碳纳米管(CNTs)具有优异的电性能、热性能和力学性能,作为理想的填料被广泛用于功能复合材料的制备^[7-9]。周团元等^[10]将少量的CNTs与PP通过熔融混合制备PP复合材料,材料的力学性能、热稳定性和结晶速率均得到明显提高。Ma等^[11]通过超声分散法制得聚氨酯/CNTs复合材料,不仅显著地提高了复合材料的力学性能,还获得了电磁屏蔽效能。

本研究以PP为原料,通过熔喷纺丝技术制备PP非织造布,置于多壁碳纳米管(MWCNTs)的溶

基金项目:河南省教育厅重点科研项目(19A430010和20B430002)

作者简介:石素宇(1982-),女,博士,副教授,主要研究方向为功能聚合物材料的制备及改性。

液中进行超声修饰,使得 MWCNTs 均匀分散于 PP 非织造布制备了导电性能优良的 PP/MWCNTs 导电非织造布。

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯(PP,粒料),中国石化股份有限公司;二甲苯(分析纯),烟台市双双化工有限公司;多壁碳纳米管(MWCNTs,直径 8~15nm,长 30~50μm),深圳纳米科技有限公司。

1.2 熔喷 PP 导电非织造布的制备

1.2.1 熔喷 PP 非织造布

以 PP 粒料为原料,采用 MBCF-I 熔喷实验生产线制备 PP 非织造布,纺丝工艺参数见表 1。熔喷 PP 非织造布的厚度约为 0.1mm,纤维平均直径为 12μm。

表 1 熔喷纺丝工艺参数

纺丝参数	工艺设定
螺杆挤出机温度/℃	一区~五区:180、215、225、235、230
计量泵温度/℃	235
熔喷模头温度/℃	230
计量泵转速/(r·min ⁻¹)	7
风机转速/(r·min ⁻¹)	45
卷绕速度/(r·min ⁻¹)	1.7

1.2.2 熔喷 PP 非织造布的导电修饰

将熔喷 PP 非织造布裁成 1cm×2cm 大小的样条;配制质量浓度分别为 0.1mg/mL、0.2mg/mL、0.3mg/mL、0.4mg/mL、0.5mg/mL 和 0.6mg/mL 的 MWCNTs/二甲苯混合溶液,在 70℃下超声分散 1h;将裁好的样条放入上述混合液中超声震荡 1min,取出样条,无水乙醇洗涤后放于 70℃烘箱干燥 10min,制得 PP/MWCNTs 导电非织造布。为了方便,不同浓度混合液下制备的样品标记为 x-PP,x 为 MWCNTs 分散液的浓度。

1.3 测试与表征

为了观察 MWCNTs 在 PP 非织造布中的分散情况,采用场发射扫描电子显微镜(SEM,MERLIN Compact 型,德国蔡司公司)在 5kV 电压下观察 PP/MWCNTs 非织造布的形态结构;称取 10mg 左右样品,在 N₂ 气氛中,采用热失重分析仪(TG,Q50 型,美国 TA 仪器公司)测量 PP/MWCNTs 导电非

织造布的热稳定性,温度范围 25~700℃,升温速率 10℃/min;采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型,德国 Bruker 公司)测试 PP 导电非织造布的结晶行为,电压 40kV,电流 40mA,扫描范围 5~40°;采用绝缘电阻测试仪(TH2683 型,常州市同惠电子有限公司)测试 PP/MWCNTs 非织造布的电阻值,每组样品选取 5 个样条进行测试,根据式(1)计算电阻率。

$$\rho = RS/L \tag{1}$$

式中,ρ 为电阻率,Ω·m;R 为电阻,Ω;S 为横截面积,m²;L 为长度,m。

2 结果与讨论

2.1 导电非织造布的形态结构分析

图 1 为熔喷 PP 非织造布和 PP/MWCNTs 导电非织造布的 SEM 图。由图可见,熔喷 PP 非织造布中纤维表面光滑,未出现融滴等缺陷,纤维的平均

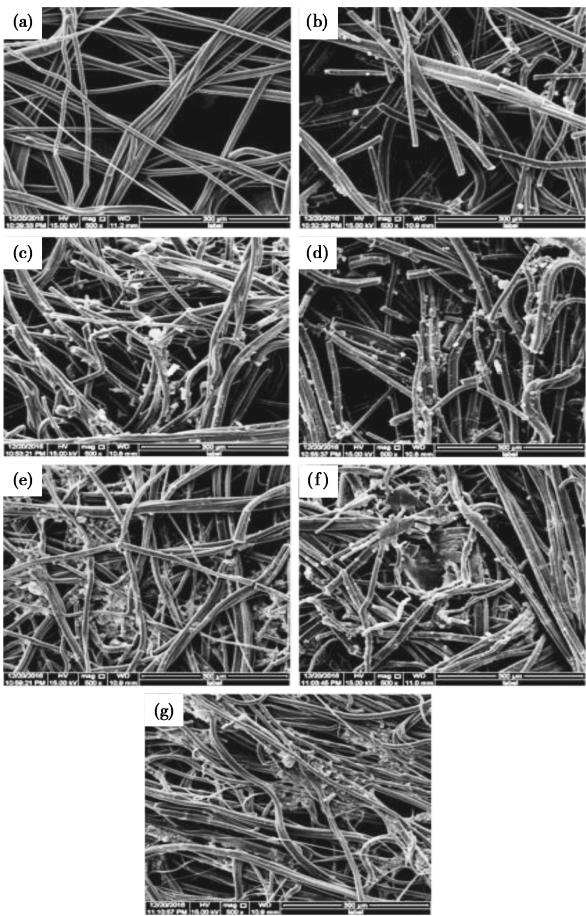


图 1 PP 非织造布和 PP/MWCNTs 导电非织造布的 SEM 图

[(a)PP 非织造布;(b)0.1-PP;(c)0.2-PP;(d)0.3-PP;
(e)0.4-PP;(f)0.5-PP;(g)0.6-PP]

直径为 $12\mu\text{m}$ 。导电修饰后, PP/MWCNTs 导电非织造布的纤维表面包裹上 MWCNTs, 纤维表面变粗糙, 并且粗糙程度随 MWCNTs 含量的增加而增大。0.1-PP 样品中, 由于 MWCNTs 含量较低, 未观察到明显的导电网络结构。随 MWCNTs 含量的增加, MWCNTs 在非织造布中分散更为均匀, 形成连续的导电网络结构, 有利于 PP/MWCNTs 导电非织造布电阻率的降低。此外, PP/MWCNTs 导电非织造布的纤维未出现明显断裂, 说明超声修饰过程并未损伤熔喷 PP 非织造布的纤维结构。

为了考察 MWCNTs 与 PP 非织造布的界面结合情况, 将 0.1-PP、0.3-PP 和 0.6-PP 样品进行高倍观察, 结果见图 2。由图可见, MWCNTs 不仅均匀分散在 PP 非织造布表面, 而且紧紧包裹在 PP 纤维上, 界面结合力较强。这是由于在 70°C 下进行超声修饰, 使 PP 纤维发生了适度溶胀, 有利于 MWCNTs 扩散进入纤维内。强的界面结合力有利于导电网络结构的构筑和稳定。

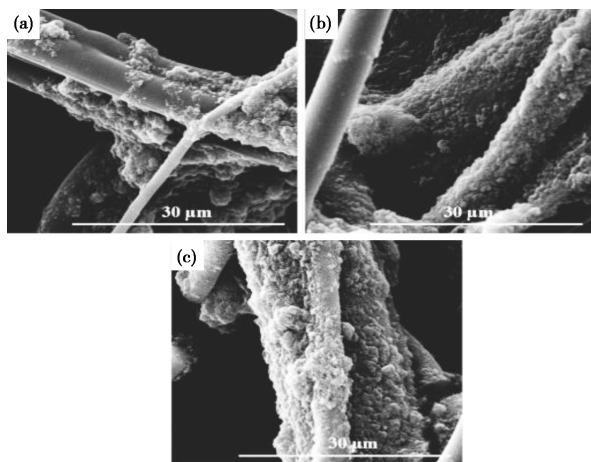


图 2 0.1-PP(a)、0.3-PP(b)和 0.6-PP(c)导电非织造布的高倍 SEM 图

2.2 导电性能分析

MWCNTs 含量对 PP/MWCNTs 导电非织造布电阻率的影响见图 3。由图可知, 随 MWCNTs 含量的增加, PP 导电非织造布的电阻率降低, 导电能力提高。当 MWCNTs 含量为 0.1mg/mL 时, 尚未形成连续的导电网络结构, 电阻率较高 ($460.9\Omega\cdot\text{m}$)。当 MWCNTs 含量为 0.2mg/mL 时, MWCNTs 在 PP 非织造布表面均匀分散形成导电网络结构, PP 非织造布的电阻率突降为 $72.8\Omega\cdot\text{m}$ 。随 MWCNTs 含量继续增加, 电阻率降低缓慢。根据逾渗理论^[12], 本研究中 PP/MWCNTs 导电非织造布的逾渗阈值约

为 0.2mg/mL 。与文献中报道的结果相比^[7-8], 本研究制备的熔喷 PP 导电非织造布的逾渗值显著降低。这是由于熔喷非织造布纤维较细, 比表面积大, 超声修饰有利于 MWCNTs 在 PP 非织造布纤维上的均匀分散, 形成连续导电网络结构, 显著地降低了导电粒子的用量。

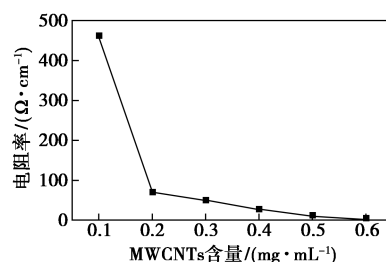


图 3 MWCNTs 含量对 PP/MWCNTs 导电非织造布电阻率的影响

2.3 热稳定性分析

熔喷 PP 非织造布和 PP/MWCNTs 导电非织造布的 TG 曲线见图 4, 为了清楚观察导电修饰前后热稳定性能的变化, 将 $340\sim 460^\circ\text{C}$ 范围内进行放大, 结果见图 4(b)。由图可知, 相对于 PP 非织造布, PP/MWCNTs 导电非织造布的曲线向高温方向移动, 热稳定性提高。随 MWCNTs 含量的增加, PP/MWCNTs 导电非织造布的热稳定性逐渐提高。在失重率为 20% 时, 0.6-PP 对应的温度较熔喷 PP 非织造布提高了 10°C 左右。这是由于 MWCNTs 具有优异的导热性能, 它的引入减缓了 PP 的分解, 阻止热解产物的扩散和释放, 提高了材料的热稳定性。随着 MWCNTs 含量增加, PP/MWCNTs 导电非织

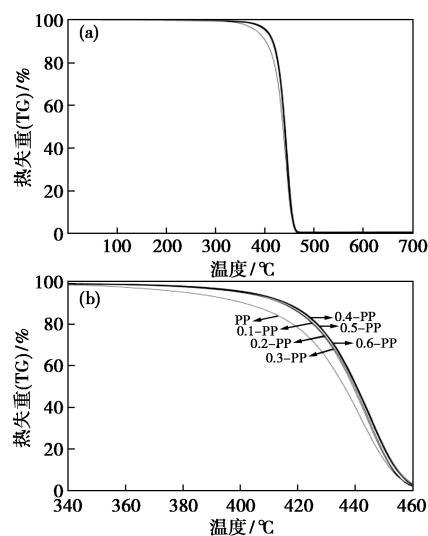


图 4 PP 非织造布和 PP/MWCNTs 导电非织造布的 TG 曲线图(其中图 b 为局部放大图)

造布形成了更加完善的导电网络结构,有利于热稳定性的进一步提高。

2.4 结晶行为分析

为考察导电修饰前后 PP 非织造布结晶行为的变化,进行 XRD 测试,结果见图 5。由图可知,试样均在 14° 、 17° 、 18.6° 和 21.2° 依次出现对应于(110)、(040)、(130)和(131)晶面的衍射。PP/MWCNTs 导电非织造布的衍射峰位置与 PP 非织造布一致,导电修饰后没有形成新的晶型。但是,与 PP 非织造布相比,PP/MWCNTs 导电非织造布特征峰的衍射强度提高,结晶度增加,结晶度的增加有利于材料强度和模量的提高^[13]。

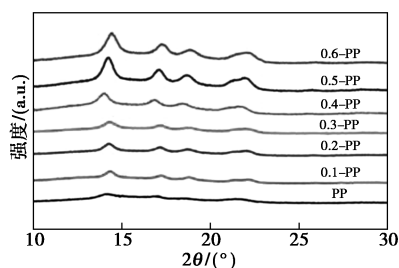


图5 PP非织造布和PP/MWCNTs导电非织造布的XRD谱图

3 结论

以PP为主要原料,通过熔喷纺丝技术制备PP非织造布,非织造布的厚度约0.1mm,纤维的平均直径约为 $12\mu\text{m}$,纤维表面光滑,无融滴等缺陷。利用不同浓度MWCNTs混合液对PP非织造布进行导电修饰,制备了具有不同导电性能的PP/MWCNTs导电非织造布。实验发现,MWCNTs不仅均匀地分散在PP非织造布中,而且紧紧裹在纤维表面,与纤维的界面结合较强。PP/MWCNTs非织造布的导电性能优异,逾渗值仅为 0.2mg/mL ,显著低于文献中报道的结果。此外,与PP非织造布相比,PP/MWCNTs导电非织造布的热稳定性能提高。当失重率为20%时,0.6-PP对应的温度较PP非织造布提高了 10°C 左右。

参考文献

[1] Guo M L, Liang H X, Luo Z W, et al. Study on melt-blown processing, web structure of polypropylene nonwovens and its BTX adsorption[J]. *Fibers and Polymers*, 2016, 17(2): 257-265.

[2] Ni B X, Zhang P. Experimental study on micropore structure and filtration characteristics of polypropylene melt-blown nonwoven[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 3569(1048): 493-497.

[3] 杨晨啸, 李鹏. 柔性智能纺织品与功能纤维的融合[J]. *纺织学报*, 2018, 39(5): 160-169.

[4] Xiao P Y, Jiao X N. Electromagnetic shielding theory and methods of making electromagnetic shielding materials[J]. *Nonwoven*, 2010, 18(5): 15-19.

[5] Alsaleh M H, Uttaraman S. Microstructure, electrical and electromagnetic interference shielding properties of carbon nanotube/acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Science Polymer Physics*, 2012, 50(19): 1356-1362.

[6] Hossein E, Sadegh G, Reza S, et al. Three-dimensional wet electrospun poly(lactic acid)/multi-wall carbon nanotubes scaffold induces differentiation of human menstrual blood-derived stem cells into germ-like cells[J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2017, 32: 373-383.

[7] Sahoo N G, June Y C, Yoo H J, et al. Influence of carbon nanotubes and polypyrrole on the thermal, mechanical and electroactive shape-memory properties of polyurethane nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(9): 1920-1929.

[8] Ji T, Feng Y, Qin M, et al. Thermal conducting properties of aligned carbon nanotubes and their polymer composites[J]. *Compos Part A*, 2016, 91: 351-369.

[9] Gupta T, Singh B, Teotia S, et al. Designing of multiwalled carbon nanotubes reinforced polyurethane composites as electromagnetic interference shielding materials[J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20: 169-175.

[10] 周团元, 梁基照. 多壁碳纳米管含量对PP/多壁碳纳米管复合材料热稳定性和结晶的影响[J]. *塑料工业*, 2015, 43(11): 81-84.

[11] Ma C M, Huang Y L. Preparation and electromagnetic interference shielding characteristics of novel carbon-nanotube/siloxane/poly(urea urethane) nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Science*, 2005, 43(4): 345-358.

[12] Yang J H, Wang C Y, Wang K, et al. Direct formation of nano-hybrid shish-kebab in the injection molded bar of polyethylene/multiwalled carbon nanotubes composites[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 7016-7023.

[13] Shi S Y, Pan Y, Lu B, et al. Realizing the simultaneously improved toughness and strength of ultra-thin LLDPE parts through annealing[J]. *Polymer*, 2013, 54(25): 6843-6852.

收稿日期: 2018-12-04