

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.04.004

长、短碳纳米管改性 PCL 柔性复合材料

花蕾^{1,2}

(1.嘉兴市土木与环境高性能功能材料重点实验室,浙江嘉兴 314051; 2.同济大学浙江学院土木工程系,浙江嘉兴 314051)

摘要:利用熔融沉积制造(FDM)3D打印技术构建聚己内酯(PCL)基柔性电子结构单元应用于生物医学领域,是未来柔性器件发展的一个新方向。选用PCL作为柔性基体不仅可以满足FDM 3D打印工艺的需求,而且可以满足柔性电子材料在大形变可穿戴器件及生命健康监测领域应用的需求。采用长碳纳米管(LCNTs)、短碳纳米管(SCNTs)改性PCL基柔性复合材料,研究了SCNTs,LCNTs以及复配的SCNTs/LCNTs添加量对PCL基柔性复合材料力学、电学性能的影响。结果表明,当PCL基体中掺入CNTs(CNTs $\leq$ 5wt.%)时,无论是LCNTs,SCNTs还是复配SCNTs/LCNTs的掺入,均可以明显地提升PCL基柔性复合材料力学及电学性能,且LCNTs的掺入量以及掺入比对PCL基柔性复合材料的力学以及电学性能的影响较为显著。当3wt.% $\leq$ CNTs $\leq$ 5wt.%,此具有良好电学及力学性能的PCL/CNTs系列柔性复合材料适合制作大形变、高灵敏性柔性导电线材。

关键词:聚己内酯;长、短碳纳米管;力学性能;电学性能;高柔性复合材料

中图分类号: TQ327.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)04-0021-08

Long, Short Carbon Nanotubes Modifying the Polycaprolactone Flexible Composites

Hua Lei^{1,2}

(1. Jiaxing Key Laboratory of High-Performance and Functional Materials in Civil and Environmental Engineering, Jiaxing 314051, China;

2. Department of Civil Engineering, Tongji Zhejiang College, Jiaxing 314051, China)

Abstract : Fused Deposition Modeling (FDM) 3D printing to construct Polycaprolactone (PCL) flexible circuit applied in the filed of biomedical science, is a new direction of the flexible electronic devices in the future. PCL as the flexible substrate could not only satisfy the need of FDM 3D technology, but also largely deformed wearable medical devices and health monitoring field. In order to find out the optimum content of the long carbon nanotube (LCNTs), short carbon nanotube (SCNTs) and SCNTs/LCNTs within the PCL based serial composites, LCNTs and SCNTs were incorporated into PCL matrix to investigate the mechanical and electrical of the PCL based serial composites. When the amount of CNTs was less than 5 wt.%, incorporation of LCNTs, SCNTs and LCNTs/SCNT into PCL matrix could enhance the mechanical, electrical of the PCL based serial composites. In addition, LCNTs played the key role of the mechanical and electrical of the PCL based serial composites. When the content of CNTs was less than 5wt.%, more than 3wt.%(3wt.% $\leq$ CNTs $\leq$ 5wt.%), the PCL/CNTs series flexible composites with good electrical and mechanical properties are suitable for making the large deformation and high sensitivity flexible conductive wires.

Keywords : polycaprolactone ; long, short carbon nanotube ; mechanical properties ; electrical properties ; flexible composites

3D打印柔性电子器件具有复杂的几何形状、精确的微结构和优异的力学性能,可以广泛应用于可穿戴设备、假肢器官、人机界面等领域^[1]。熔融沉积制造(FDM)3D打印技术,具有操作方便、成型速度

快、材料种类丰富且成本低等优点^[2],目前该技术已经广泛应用于构建组织工程、医用支架、骨骼修复等领域,不仅提高了医疗修复效果还大大降低了医疗成本^[3-4]。利用FDM 3D打印技术构建柔性电子

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LGF21E030001),嘉兴市科技计划项目(2021AY10076)

通信作者: 花蕾,教授,研究方向为树脂基复合材料、功能高分子材料

收稿日期: 2023-02-16

引用格式: 花蕾.长、短碳纳米管改性PCL柔性复合材料[J].工程塑料应用,2023,51(4):21-28.

Hua Lei. Long, short carbon nanotubes modifying the polycaprolactone flexible composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(4):21-28.

器件应用于可穿戴、生物医学等领域是未来柔性电子器件探索的新方向^[1]。FDM 3D 打印最常见的热塑性高分子材料有聚乳酸 (PLA)^[5]、聚己内酯 (PCL)^[6]、热塑性聚氨酯 (TPU)^[7]及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)^[8]等。PCL 是一种半结晶聚酯,结晶温度为 36~54 °C,玻璃化转变温度约为 -60 °C,因其分子链中的 C—C 和 C—O 键,使得 PCL 具有很好的柔韧性及优异的延伸率,可达 800% 以上^[9];同时 PCL 在熔融状态下具有优异的黏弹性、流变性和可打印性,适合制作 FDM 3D 打印线材;此外 PCL 具有生物相容性、可降解性和低毒性等优点,使其成为生物医学领域应用最广泛的 3D 打印材料之一^[10-11]。

利用 FDM 3D 打印技术构建 PCL 基柔性电子结构单元应用于生物医学领域,是未来柔性器件发展的一个新方向。选用 PCL 作为柔性基体不仅可以满足 FDM 3D 打印工艺的需求,而且可以满足柔性电子材料在大形变可穿戴器件及生命健康监测领域的应用需求。鉴于国内外的研究现状,可用于 FDM 3D 打印的 PCL 柔性导电线材的制备技术尚处于早期研发阶段。为了制备基于 PCL 柔性导电复合材料,通常选用具有优异导电性、力学强度和热性能的碳纳米管 (CNTs) 作为填充材料^[12-13]。CNTs 具有优异的长径比、高的导电性及强度,并且在外力反复作用下不容易破坏^[14-15]。此外据研究报告^[16-18],CNTs 具有一定的延展性,其在聚合物基体中的含量越低则灵敏度系数越高,因此特别适合添加到高分子聚合物中制备柔性导电复合材料。

笔者将选取直径相同,长、短不同两种尺度的长羧基化碳纳米管 (LCNTs)、短羧基化碳纳米管 (SCNTs),采用溶液共混法分别制备 PCL/LCNTs, PCL/SCNTs, PCL/SCNTs/LCNTs 系列柔性复合材料。研究 PCL 基体中,当 CNTs 质量分数掺入较低时 (CNTs≤5%), SCNTs, LCNTs 和复配 SCNTs/LCNTs 添加量对 PCL 基柔性复合材料力学、电学性能的影响,旨在找到 FDM 3D 打印用 PCL 柔性导电线材配方设计的规律,为利用 PCL 基柔性材料制备 FDM 3D 用高柔性、大形变 PCL 线材做好前期研究工作。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PCL: FDM 3D 打印用,深圳极光沃尔有限公司;

LCNTs, SCNTs: 长度分别为 10~30 μm, 0.5~2 μm, 纯度均>95%, 管径均为 20~30 nm, 羧基质量分数均为 1.23%, 南京先丰纳米材料科技有限公司;

三氯甲烷 (CHCl₃)、无水乙醇 (C₂H₆O≥98%): 上海国药集团化学试剂有限公司;

蒸馏水: 实验室自制。

1.2 仪器与设备

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: NICOLET 6700 型, 美国赛默飞也尔公司;

拉曼光谱测试 (Raman) 仪: RENISHAW 2000 型, 英国雷尼绍公司;

热重 (TG) 分析仪: TAQ50 型, 美国 TA 公司;

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: EMPYREAN 型, 荷兰帕纳科公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-IT500LA 型, 日本电子株式会社;

场发射透射电子显微镜 (TEM): FEI Tecnai G2 F20 型, 美国 FEI 公司;

差示扫描量热法 (DSC): NETZSCH DSC 200 F3 型, 德国耐驰公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-10 型, 上海华龙测试仪器有限公司;

高绝缘电阻测量仪: ZC36 型, 上海安标电子有限公司。

1.3 PCL/CNTs 系列柔性复合材料制备

PCL/SCNTs, PCL/LCNTs 与 PCL/SCNTs/LCNTs 系列柔性复合材料制备步骤类似。实验步骤如下: 将一定量的 PCL 加入聚四氟乙烯杯中, 加入 40 mL 的 CHCl₃, 在恒温磁力搅拌器上加热至 40 °C 并不断搅拌直至 PCL 完全溶解于 CHCl₃ 中。称取一定量的 CNTs 放入玻璃烧杯中, 加入 40 mL 的 CHCl₃, 超声分散 15 min; 再将上述的 PCL 溶液与超声后的 CNTs 溶液进行混合, 经过 4 h 力学搅拌后, 将此混合溶液倒入聚四氟乙烯模具中, 静置挥发溶剂 12 h, 得到 PCL/CNTs 复合材料样品; 再将 PCL/CNTs 复合材料样品置于 40 °C 烘箱干燥 72 h 后待用, 样品的编号, SCNTs, LCNTs 在 PCL 基体中含量列于表 1。

1.4 测试与表征

WAXD 测试: X 射线辐射源为 CuKα, λ = 0.154 056 nm, 管压为 40 kV, 管流为 30 mA, 在衍射角 5°~50° 范围内对样品进行扫描, 扫描速度为 2°/

表1 不同柔性复合材料的样品编号以及SCNTs,LCNTs在PCL基体中的掺入量

样品编号	SCNTs/%	LCNTs/%	SCNTs+LCNTs 掺入总量/%	SCNT/ LCNTs (掺入比例)
PCL	0	0	0	/
S-C-1	1	/	1	/
S-C-2	2	/	2	/
S-C-3	3	/	3	/
S-C-4	4	/	4	/
S-C-5	5	/	5	/
L-C-1	/	1	1	/
L-C-2	/	2	2	/
L-C-3	/	3	3	/
L-C-4	/	4	4	/
L-C-5	/	5	5	/
S-1-L-1-C	1	1	2	1/1
S-1-L-2-C	1	2	3	1/2
S-1-L-3-C	1	3	4	1/3
S-1-L-4-C	1	4	5	1/4
S-2-L-1-C	2	1	3	2/1
S-2-L-2-C	2	2	4	2/2
S-2-L-3-C	2	3	5	2/3
S-3-L-1-C	3	1	4	3/1
S-3-L-2-C	3	2	5	3/2
S-4-L-1-C	4	1	5	4/1

min,步进角度为 0.03° ,采样时间为2 s。

DSC测试:取约5~10 mg的试样放置于坩埚中,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率,在 N_2 气氛下将样品从室温升温至 100°C ,恒温3 min后,再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至室温,记录DSC曲线。

TG测试:样品重量范围为6.5~11.0 mg,在 N_2 气氛下将样品从室温升温至 600°C ,扫描速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,记录TG曲线。

SEM测试:采用FESEM对样品进行微观形貌观察,进行真空喷金作为前处理步骤,实验加速电压20 KV。

TEM测试:将样品加乙醇溶解,配成一定浓度的分散液,超声5 min,滴到铜网上,然后放于灯下烘烤,待溶剂挥发后,上机测试。

Raman测试:取15 mg样品分散在一定量的乙醇溶液中超声5~10 min,将分散好的溶液滴在硅片上烘干后再进行测试。

拉伸性能测试:根据标准GB/T1040.2-2006将样品制备成哑铃,进行拉伸性能测试,拉伸速度为 $50\text{ mm}/\text{min}$ 。对相同条件下制备的样品,至少取6根样条进行测试,然后求其平均值。

电学性能测试:根据高绝缘电阻标准JJG690-2003对材料的电学性能进行测试。测试量程为 10^6

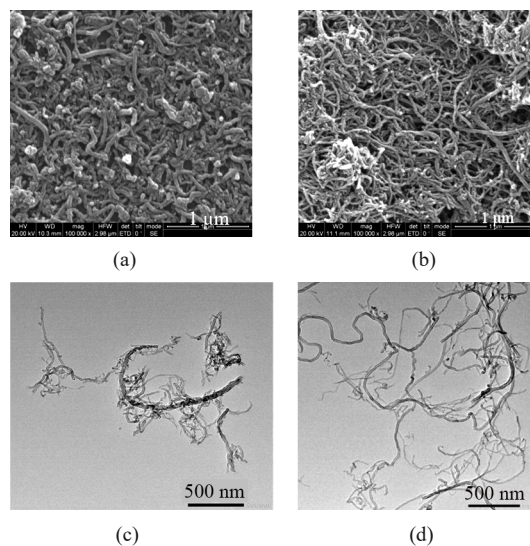
$\sim 10^{17}\ \Omega$,测量电压最高为100 0 V,测量电流最高为 10^{-14} mA ,电极直径为49.96 mm,保护电极(环电极)内径为53.63 mm。

2 结果与讨论

2.1 CNTs性能分析

(1) CNTs形貌分析。

两种尺度的SCNTs和LCNTs形貌如图1所示。图1a、图1b中可以清晰地看出两种CNTs在尺寸上的明显区别,LCNTs长度在 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 左右,SCNTs长度在 $0.5\sim 2\ \mu\text{m}$ 左右。在100 000倍的SEM下,SCNTs结构紧实,排列较为整齐;LCNTs尺寸较长,长径比大,结构较为松散、凌乱,且LCNTs之间有互相缠结和团聚的现象。图1c、图1d为TEM下CNTs的形貌。TEM观察结果与SEM的结果相吻合,SCNTs和LCNTs分散效果较好,且管径均在 $20\sim 30\text{ nm}$ 左右。



a—SCNTs的SEM图;b—LCNTs在100 000倍下的SEM图;
c—SCNTs的TEM图;d—LCNTs的TEM图

图1 不同样品的SEM和TEM图像

(2) CNTs的TG分析。

LCNTs,SCNTs的TG结果如图2所示,结果表明LCNTs和SCNTs在 600°C 以内的热失重曲线类似。LCNTs和SCNTs在室温到 300°C 的质量保持

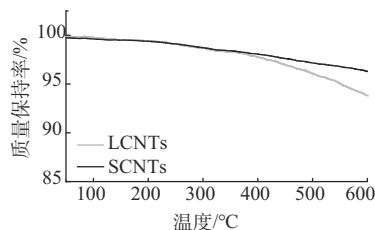


图2 LCNTs和SCNTs的TG曲线

率为98.7%,说明酸化后的CNTs含有极少量含氧基团,此结果与样品基础信息一致。随着温度的升高,TG曲线在450℃后下降趋势明显,开始出现明显的质量损失,这些明显的质量损失主要归结为LCNTs和SCNTs的碳骨架在高温下开始分解。

(3) CNTs的Raman分析。

图3为LCNTs与SCNTs的Raman图谱,如图3所示图中位于1 135,1 340,2 454 cm^{-1} 的3个特征峰,分别归属于CNTs的D,2D带以及G带。其中G带对应的是有序的石墨碳结构,而D带则表明碳结构的无序和缺陷。

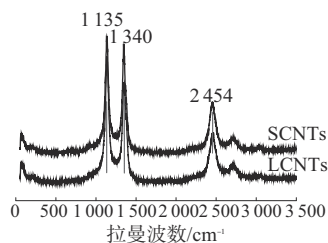


图3 LCNTs和SCNTs的Raman图谱

2.2 PCL/SCNTs和PCL/LCNTs柔性复合材料的性能分析

(1)力学性能。

PCL/SCNTs和PCL/LCNTs柔性复合材料拉伸弹性模量、应力最大值、断裂伸长率的力学数据列于表2。纯PCL的拉伸弹性模量为12.14 MPa。随着SCNTs含量的增加,PCL/SCNTs复合材料的拉伸弹性模量呈现线性增加的趋势,当SCNTs质量分数为5%时,S-C-5复合材料的拉伸弹性模量达到了最高值为17.48 MPa,比纯PCL的拉伸弹性模量增加了5.34 MPa;在PCL基体中添加LCNTs时,PCL/LCNTs复合材料的拉伸弹性模量呈现先升高再逐渐降低的趋势。当LCNTs质量分数为1%时,L-C-1复合材料的拉伸弹性模量为16.09 MPa,当PCL基体中掺入LCNTs达到3%时,L-C-3的拉伸弹性模量达到了最大值为20.00 MPa,继续提高LCNTs在PCL基体中的掺入量,复合材料拉伸弹性模量出现降低趋势且降幅较小,L-C-4和L-C-5的拉伸弹性模量分别为19.88,19.01 MPa。

纯PCL应力最大值为24.06 N/mm^2 ,在PCL基体中掺入SCNTs后,PCL/SCNTs复合材料应力最大值出现了先降低后增加的趋势,当SCNTs质量分数为1%时,S-C-1的应力最大值为15.57 N/mm^2 ,随着SCNTs含量的增加,应力最大值也随之出现线性增

加,S-C-5的应力最大值达到了27.63 N/mm^2 。在PCL基体中添加LCNTs时,PCL/LCNTs复合材料的应力最大值呈现先增加后逐渐降低的趋势。LCNTs含质量分数为2%时,复合材料的应力最大值达到了最大为35.96 N/mm^2 ,继续提高LCNTs在PCL基体中的掺入量,复合材料应力最大值出现显著地线性降低趋势,降幅较大。

纯PCL断裂伸长率为844.12%,无论在PCL基体中添加SCNTs还是LCNTs,PCL/SCNTs,PCL/LCNTs系列复合材料断裂伸长率没有出现显著地降低,均能保持在600%以上。

表2 PCL,PCL/SCNTs,PCL/LCNTs柔性复合材料力学以及电学数据

序号	拉伸弹性模量 (MPa)	应力最大值/ ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	断裂伸 长率/%	$\rho_s/\text{M}\Omega$	$\rho_v/(\text{M}\Omega\cdot\text{m})$
PCL	12.14	24.06	844.12	6.8×10^7	4.8×10^6
S-C-1	12.81	15.57	650.65	2.7×10^7	1.7×10^6
S-C-2	13.78	18.45	663.12	8.3×10^5	5.8×10^5
S-C-3	15.38	19.42	671.47	5.3×10^2	1.2×10^5
S-C-4	17.25	25.00	628.55	—	1.0×10^4
S-C-5	17.48	27.63	629.43	—	1.1×10^4
L-C-1	16.09	16.00	817.30	2.8×10^4	5.8×10^4
L-C-2	18.11	35.96	836.4	3.6×10^2	1.3×10^4
L-C-3	20.00	26.16	783.77	1.2×10^2	2.6×10^3
L-C-4	19.88	15.64	680.20	—	—
L-C-5	19.01	7.70	649.58	—	—

注:“—”表示超过高阻计下量程,无法测得数据; ρ_s —表面电阻率; ρ_v —体积电阻率。

PCL/LCNTs系列复合材料的拉伸弹性模量均高于PCL/SCNTs系列复合材料,PCL/SCNTs的拉伸弹性模量最大值出现在S-C-5样品,而PCL/LCNTs复合材料拉伸弹性模量最大值则出现在L-C-03样品;PCL/SCNTs系列复合材料应力最大值出现了逐渐增加的趋势,从含有1%SCNTs的15.57 N/mm^2 增加到了质量分数为5%SCNTs时的27.63 N/mm^2 ,增幅达到76.62%;PCL/LCNTs系列复合材料的应力最大值呈现先增加后逐渐降低的趋势,但当PCL基体中含5%的LCNTs时,S-C-5样品的应力最大值为20.54 N/mm^2 ,接近纯PCL值。PCL/SCNTs和PCL/LCNTs系列复合材料断裂伸长率在PCL基体中CNTs掺入量超过4%以后,复合材料的断裂伸长率出现明显的降低,但是降幅不大。

无论LCNTs还是SCNTs在PCL基体中均可以明显提升PCL基复合材料的拉伸弹性模量与应力最大值。根据前人报道^[9],CNTs含量较低时,CNTs的运动规律与周围的聚合物运动等效,因此复合材

料受外力作用发生变形时,CNTs会随着基体材料运动。因此当复合材料受外力拉伸时,基体中的CNTs可以作为主要的承担载荷对象被拉伸,宏观可表现为复合材料的拉伸弹性模量、应力最大值的提高^[20]。当CNTs质量分数适量时,其在复合材料基体中均匀分散,在外力作用下,CNTs起到应力分散的作用,但是随着CNTs掺入量的增加,CNTs在复合材料基体中的分散性与相容性变差,导致复合材料内部产生小空隙、小裂痕,造成应力集中,从而导致复合材料力学性能的下降。对于CNTs,其本身的电学及力学性能的加强也是通过增加管长来实现的,因此CNTs需要有较大的长径比,才能有足够的应力传递长度保证复合材料受力时应力有效地传递到CNTs上^[21],同时大的长径比可以保证CNTs在聚合物基体中更容易形成网状结构,这在某种程度上有利于提高复合材料的硬度等力学性能。LCNTs具有更大的长径比,其作为增强填料可以更有效地传递应力、承担载荷,因此PCL/LCNTs系列复合材料的力学性能明显优于PCL/SCNTs复合材料。PCL/CNTs复合材料的断裂伸长率下降,主要与CNTs在聚合物基体中的分散状态有关。本研究中,CNTs在掺入PCL基体之前利用超声波超声分散,促进了其在PCL基体中分散,因此在PCL发生断裂后,CNTs因韧性较好而不易发生断裂,使得PCL/SCNTs,PCL/LCNTs系列复合材料的断裂伸长率均下降不明显。

(2)电学性能。

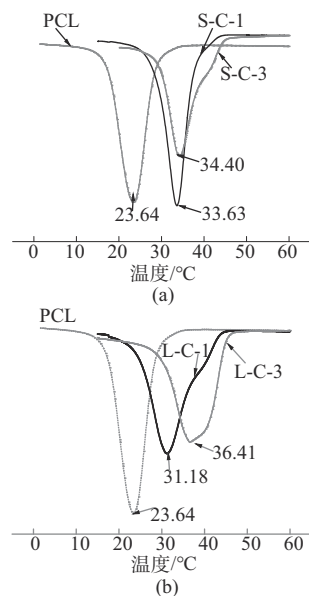
PCL/SCNTs,PCL/LCNTs柔性复合材料的体积电阻率(ρ_v)和表面电阻率(ρ_s)见表2。SCNTs添加量为1%时,S-C-1复合材料电阻率接近于纯PCL,电学性能没有明显地改善。随着SCNTs含量进一步地提高,复合材料的电阻率逐渐降低。当SCNTs质量含量为3%时,与纯PCL相比,S-C-3电阻率降低了5个数量级。SCNTs的质量含量增大到4%之后,高阻计已经无法读出S-C-4和S-C-5的 ρ_s 的数据,表明复合材料的电阻率降低明显。

对于PCL/LCNTs复合材料,LCNTs添加量为1%时,L-C-1的 ρ_v 与 ρ_s 相比纯PCL降低了3个数量级。随着LCNTs的含量增加,复合材料的电阻率降低,LCNTs添加量为3%时,L-C-3与纯PCL降低了5个数量级。当PCL基体中L-CNTs掺入量达到4%和5%,L-C-4,L-C-5复合材料的电阻率显著地下降,超过了高阻计的量程范围。

复合材料导电性是由复合材料基体中CNTs导电网络的性质决定,大长径CNTs更容易形成相邻CNTs的相互搭接,或者利用隧穿效应来传输电子,以构成导电通路达到导电的效果^[22]。CNTs在聚合物基体中的含量以及分散程度也会对复合材料电学性能产生影响。CNTs含量较低的时候,导电网络也较为稀疏,导电网络结构的变化对总体的影响较大,CNTs含量越低,柔性导电材料的灵敏系数就越高^[19]。因此CNTs含量较低的前提下,具有良好电学及力学性能的PCL/CNTs复合材料特别适合制作大形变、高灵敏性柔性导电线材。

(3)热学性能。

从PCL/SCNTs,PCL/LCNTs柔性复合材料的力学研究中可以发现,当PCL基体中CNTs质量含量在1~3%时,复合材料的综合力学性能比较优异,因此分别对PCL,S-C-1,S-C-3,L-C-1,L-C-3五个样品进行了DSC分析,如图4所示。图4a中纯PCL的结晶温度为23.64℃,S-C-1的结晶温度为33.63℃,S-C-3的结晶温度为34.40℃。当PCL基体中掺入1%的SCNTs后,复合材料的结晶温度得到明显地提升,升幅约为10℃,但是当SCNTs的掺入量达到3%以后,PCL的结晶温度提高不明显。图4b中,L-C-1的结晶温度为31.18℃,L-C-3的结晶温度为36.41℃。掺入一定量的LCNTs后,也会明显地提高PCL的结晶温度。且在PCL基体中掺入同样质量分数3%的CNTs时,L-C-3的结晶温度(36.41℃)



a—PCL与S-C-1,S-C-3的结晶曲线图;

b—PCL,L-C-1及L-C-3的结晶曲线图

图4 PCL/CNTs复合材料的DSC曲线图

比 S-C-3 的结晶温度(34.40 °C)提高了近 2 °C。与纯 PCL 相比,PCL/SCNTs,PCL/LCNTs 复合材料的热结晶峰和热结晶起始温度向高温方向移动,说明 SCNTs 与 LCNTs 能提高 PCL 高温结晶的能力,扩大了 PCL 的结晶窗口。SCNTs 与 LCNTs 均在 PCL 基体中发挥了成核剂的作用,可以显著地提高 PCL 在高温区的结晶效果。但是当 PCL 基体掺入更多量的 CNTs 后,PCL 的结晶温度提高不明显,主要因为过量的 CNTs 阻碍了 PCL 分子的链段运动,对 PCL 晶体生长过程没有发挥促进作用^[17]。

图 5 是 PCL 与 S-C-3, L-C-3 的 TG 分析图。PCL,S-C-3 与 L-C-3 三个样品呈现类似的热失重趋势。在 350~450 °C 范围内出现明显的质量损失,PCL 在该温度范围内发生热分解,分解成为气态水和二氧化碳,挥发于空气中。当温度达到 500 °C 以上,PCL 分解完全,S-C-3 与 L-C-3 在 500 °C 时剩余质量高于纯 PCL,主要因为复合材料中 CNTs 没有被分解。此外从图中可以发现,PCL 中掺入 CNTs 后,PCL 基复合材料的热稳定性能提高不明显。

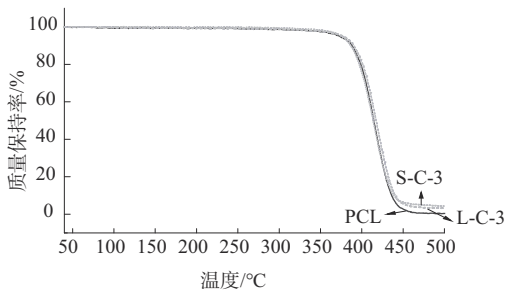


图5 PCL与S-C-3与L-C-3的TG曲线

(4)XRD分析。

采用 WAXD 来分析 SCNTs 以及 LCNTs 的引入对 PCL 晶体结构的影响。图 6 为 PCL 及其复合材料的 WAXD 曲线,从图中可以观察到 PCL 及其复合材料的 WAXD 曲线出峰的位置大致相同,但是在 S-C-3 及 L-C-3 复合材料中 PCL (110)和(200)晶面的衍射峰并未发生微小的偏移,表明 SCNTs 以及 LCNTs 的引入对 PCL 晶体结构影响不大。

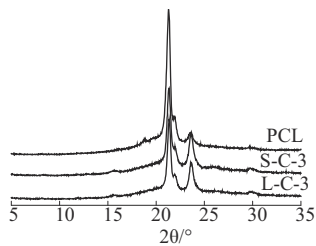


图6 PCL,S-C-3和L-C-3的WAXD图

2.3 PCL/SCNTs/LCNTs 电学及力学性能分析

上述研究发现在 PCL 基体中掺入高长径比和低长径比的两种 LCNTs, SCNTs, PCL/LCNTs 复合材料的力学、电学性能均比 PCL/SCNTs 复合材料的性能优异。为了研究 LCNTs 与 SCNTs 协同作用对 PCL 基复合材料性能的影响,探讨了不同比例复配的 LCNTs 和 SCNTs 对 PCL 基复合材料的力学及电学性能的影响,结果列于表 3。

表3 PCL/SCNTs/LCNTs 柔性复合材料的电学及力学数据

样品编号	拉伸弹性模量/(MPa)	应力最大值/(N·mm ⁻²)	断裂伸长率/%	$\rho_s/\text{M}\Omega$	$\rho_v/(\text{M}\Omega\cdot\text{m})$
S-1-L-1-C	16.41	17.39	871.19	3.4×10^2	1.07×10^5
S-1-L-2-C	16.91	12.88	841.33	1.4×10^2	3.05×10^3
S-1-L-3-C	17.34	11.04	797.83	—	—
S-1-L-4-C	17.12	9.43	654.72	—	—
S-2-L-1-C	15.86	15.29	861.67	2.3×10^2	7.2×10^3
S-2-L-2-C	15.86	13.29	824.72	—	—
S-2-L-3-C	16.85	12.73	723.05	—	—
S-3-L-1-C	15.73	14.53	846.88	—	—
S-3-L-2-C	16.71	13.28	835.76	—	—
S-4-L-1-C	15.69	14.23	827.43	—	—

注:“—”表示超过高阻计下量程,无法测得数据。

(1)电学性能。

从表 3 中可以看出,PCL 中 CNTs 总掺量为 4% 和 5% 样品的电阻率均超出了高阻计的测量范围,说明 PCL 基体中掺入 CNTs 的质量分数达到 4% 以后,复合材料的电学性能得到极大地改善。S-1-L-1-C 中含有 2% 的 CNTs,其中 LCNTs 与 SCNTs 在 PCL 基体中比例为 1:1, ρ_s 与 ρ_v 分别为 $3.4\times 10^2 \text{ M}\Omega$, $1.07\times 10^5 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$ 。与纯的 PCL 相比,分别提高了 5 个和 1 个数量级。表 3 中,PCL 中掺入 2% 的 SCNTs 时 S-C-2 的 ρ_s 与 ρ_v 分别为 $8.3\times 10^5 \text{ M}\Omega$, $5.8\times 10^5 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$,而在 PCL 中掺入 2% 的 LCNTs (L-C-2)的 ρ_s 与 ρ_v 分别为 $3.6\times 10^2 \text{ M}\Omega$, $1.3\times 10^4 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$ 。对比可以发现,S-C-2 的 ρ_s 与 ρ_v 数值最大,S-1-L-1-C 的 ρ_s 与 ρ_v 数值与 L-C-2 数据相近,说明 PCL 掺入低含量的 CNTs 时,LCNTs 可以显著地改善 PCL 基柔性材料的电阻率;S-1-L-2-C 含有 3% 的 CNTs,LCNTs 与 SCNTs 在 PCL 基体中比例为 1:2,其 ρ_s 与 ρ_v 分别为 $1.4\times 10^2 \text{ M}\Omega$, $3.05\times 10^3 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$;S-2-L-1-C 同样含有 3% 的 CNTs,其中 LCNTs 与 SCNTs 在 PCL 基体中比例为 2:1,其 ρ_s 与 ρ_v 分别为 $2.3\times 10^2 \text{ M}\Omega$, $7.2\times 10^3 \text{ M}\Omega\cdot\text{m}$ 。PCL 基体中掺入 3% 的 CNTs 时,LCNTs 与 SCNTs 的比例对 PCL 柔性材料的电阻率影响不明显。表 3 中,PCL 中掺入 3% 的 SCNTs 时,S-C-3 的 ρ_s 与 ρ_v 分

别为 $5.3 \times 10^2 \text{ M}\Omega$, $1.2 \times 10^5 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$, 而在 PCL 中掺入 3%LCNTs (L-C-3) 的 ρ_s 与 ρ_v 分别为 $1.2 \times 10^2 \text{ M}\Omega$, $2.6 \times 10^3 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$ 。CNTs 总掺量为 3% 时, PCL 基复合材料电阻率的变化规律依旧是 S-C-3 最大, L-C-3 最小, S-2-L-1-C, S-1-L-2-C 电阻率相差不大, 且介于 S-C-3 与 L-C-3 之间。当 PCL 基体中 CNTs 掺入量 $\leq 3\%$, PCL/SCNTs/LCNTs 复合材料的电学性能优于相同 PCL/SCNTs 复合材料, 劣于 PCL/LCNTs。

(2)力学性能。

PCL/SCNTs/LCNTs 系列样品的拉伸弹性模量、应力最大值以及断裂伸长率的数值见表 3。当 PCL 中保持 SCNTs 含量 1% 不变, LCNTs 的质量含量从 1% 增加到 4%, 即 SCNTs/LCNTs 的比例从 1/1, 1/2, 1/3 增加到 1/4, PCL 柔性复合材料的断裂伸长率以及最大应力值均出现了显著的线性降低趋势, 从 871.19% 下降到 654.72%, 拉伸弹性模量则随着 LCNTs 掺入量的增加, 从 16.24 MPa 增加到 17.34 MPa, 继续在 PCL 基体中增加 LCNTs 的质量分数达到 4%, 复合材料的拉伸弹性模量出现小幅下降, 降至 17.12 MPa。当在 PCL 基体中保持 LCNTs 质量分数 1% 不变, SCNTs 的质量含量从 1% 增加到 4%, 即 SCNTs/LCNTs 的比例从 1/1, 2/1, 3/1 增加到 4/1, PCL 柔性复合材料的断裂伸长率、拉伸弹性模量以及最大应力值均出现了下降趋势, 且下降幅度较小。随着 LCNTs 在 PCL 基体中含量增加, PCL 基柔性复合材料的断裂伸长率下降明显, 但是拉伸弹性模量却得到了提升; 但 SCNTs 含量增加, PCL 基复合材料的断裂伸长率下降幅度很小, 拉伸弹性模量与应力最大值均降幅较小。

当 PCL 中掺入 CNTs 的总量达到 5% 时, 其中 LCNTs 的质量分数达到 4%, 复合材料断裂伸长率、应力最大值出现最低分别为 654.72%, 9.43 N/mm², 但拉伸弹性模量为 17.12 N/mm²; 如果 SCNTs 质量分数达到 4%, 复合材料断裂伸长率、应力最大值则分别为 824.43%, 14.23 N/mm², 但拉伸弹性模量降低到 15.69 MPa; 当 PCL 中掺入 SCNTs/LCNTs 总量达到 4% 时, LCNTs 的质量含量达到 3%, S-1-L-3-C 复合材料断裂伸长率、应力最大值分别降到 697.83% 和 11.04 N/mm², 但拉伸弹性模量则达到最大值 17.34 MPa, 如果 SCNTs 质量分数达到 3%, S-3-L-1-C 复合材料断裂伸长率、应力最大值则分别为 846.88%, 14.53 N/mm², 但拉伸弹性模量则

出现最低值为 15.73 MPa。

通过对比发现, LCNTs/SCNTs 协同掺入 PCL 基体后, S-1-L-1-C, S-2-L-1-C, S-3-L-1-C, S-4-L-1-C 具有优异的断裂伸长率, 均保持在 800% 以上, 原因可能与 SCNTs 和 LCNTs 在 PCL 基体中协同作用有关。Zhu 等^[15]报道 CNTs 强度高、性质稳定, 在外力的反复作用下不容易被破坏, 且在受外力拉伸时具有一定的延展性。当 CNTs 与基体结合较好时, 可以在拉伸方向取向排列^[23-24], 因此在拉伸过程中, SCNTs 与 LCNTs 可以沿拉伸方向在 PCL 基体中进行取向, 且 SCNTs 可以在 LCNTs 之间发挥“桥连”作用“填补”LCNTs 之间因运动滑移产生的空隙, 提高 CNTs 在 PCL 基体中应力传递效率和承载的效果, 从而表现为复合材料优异的断裂伸长率, 如图 7 所示。

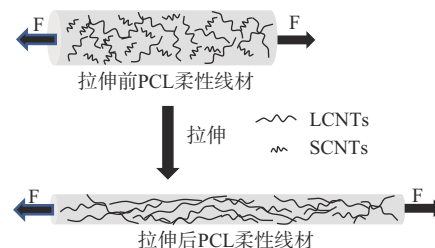


图7 拉伸时 SCNTs, LCNTs 协同作用效果

3 结论

SCNTs 和 LCNTs 两种尺度 CNTs 掺入 PCL 基体中制备 PCL/SCNTs, PCL/LCNTs 和 PCL/SCNTs/LCNTs 系列复合材料, 研究随着 LCNTs 与 SCNTs 掺入量以及 SCNTs/LCNTs 掺入比的变化, 柔性复合材料拉伸弹性模量、断裂伸长率、应力最大值、电阻率变化的规律。当 PCL 基体中掺入少量的 CNTs ($\leq 5\%$), 无论是 LCNTs, SCNTs 还是复配的 LCNTs/SCNTs 掺入 PCL 基体中均可以明显提升 PCL 基复合材料的力学及电学性能, 但是 LCNTs 的掺入量以及掺入比对 PCL 基柔性复合材料的力学以及电学性能的影响更大。当 PCL 基体中 CNTs 的质量分数大于 3% 以后, PCL/CNTs 系列复合材料的电学性能均能改善显著。CNTs 质量含量在 $3\% \leq \text{CNTs} \leq 5\%$ 范围时, 此 PCL/CNTs 系列柔性复合材料具有良好电学及力学性能, 适合制作大形变、高灵敏性柔性导电线材, 本研究结果可为 PCL 在 FDM 3D 打印材料领域的配方设计提供参考。

参考文献

- [1] Liu LB, Xiang D, Wu YP, et al. Conductive polymer composites based flexible strain sensors by 3D printing: a mini-review[J]. Frontiers in Materials, 2021, 8. DOI:10.3389/fmats.2021.725420.

- [2] Valino A D, Dizon JRC, Espera Jr. AH, et al. Advances in 3D printing of thermoplastic polymer composites and nanocomposites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 98. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2019.101162.
- [3] 陈绍军, 叶旋, 钟燕辉. 3D打印技术在生物医用高分子材料制备领域的应用进展[J]. *广东化工*, 2018, 45(4):123–124.
Chen Shaojun, Ye Xuan, Zhong Yanhui. The application of 3D printing technology in the preparation of biomedical polymer materials[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45(4):123–124.
- [4] 张杰, 张元晶, 丁玉琴. 生物医用高分子材料研究热点[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(9):182–189.
Zhang Jie, Zhang Yuanjing, Ding Yubin. Research hotspots of biomedical polymer materials[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(9):182–189.
- [5] Musa L, Kumar N K, Rahim S Z A, et al. A review on the potential of polylactic acid based thermoplastic elastomer as filament material for fused deposition modelling[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 20:2 841–2 858.
- [6] Koch F, Thaden O, Conrad OS, et al. Mechanical properties of polycaprolactone (PCL) scaffolds for hybrid 3D-bioprinting with alginate-gelatin hydrogel[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2022, 130. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2022.105219.
- [7] Li B, Zhang S H, Zhang L, et al. Strain sensing behavior of FDM 3D printed carbon black filled TPU with periodic configurations and flexible substrates[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, 74:283–295.
- [8] Wu WZ, Jiang J L, Jiang H, et al. Improving bending and dynamic mechanics performance of 3D printing through ultrasonic strengthening[J]. *Materials Letters*, 2018, 220:317–320.
- [9] Bartnikowski M, Dargaville T R, Ivanovski S, et al. Degradation mechanisms of polycaprolactone in the context of chemistry, geometry and environment[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 96: 1–20.
- [10] Kweon H Y, Yoo M K, Park I K, et al. A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(5):801–808.
- [11] Dwivedi R, Kumar S, Pandey R, et al. Polycaprolactone as biomaterial for bone scaffolds: Review of literature[J]. *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*, 2020, 10(1):381–388.
- [12] Gebizli S D, Cunayev S, Koc S K, et al. Influence of solvent system on the optoelectrical properties of PCL/carbon black nanofiber[J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2022, 30(8):814–819.
- [13] Masarra N A, Batistella M, Quantin J C, et al. Fabrication of PLA/PCL/Graphene nanoplatelet (GNP) electrically conductive circuit using the fused filament fabrication (FFF) 3D printing technique[J]. *Materials*, 2022, 15(3):762–762.
- [14] Shi G, Lowe SE, Teo AJT, et al. A versatile PDMS submicrobead/graphene oxide nanocomposite ink for the direct ink writing of wearable micron-scale tactile sensors[J]. *Applied Materials Today*, 2019, 16:482–492.
- [15] Zhu Y, Xu F. Buckling of aligned carbon nanotubes as stretchable conductors: A New Manufacturing Strategy[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(8):1 073–1 077.
- [16] Zhang Q Y, Wang J X, Guo B H, et al. Electrical conductivity of carbon nanotube-filled miscible poly (phenylene oxide)/polystyrene blends prepared by melt compounding[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 176. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107213.
- [17] 冯凯. PET结晶及其增强复合材料的研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2011.
Feng Kai. Studies on the crystallization behavior and properties of PET/GF Composites[D]. Wu Han: Hubei University of Technology, 2011.
- [18] Qian D, Dickey E C, Andrews R, et al. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(20):2 868–2 870.
- [19] 王志峰. 碳纳米管/聚合物复合材料力学特性及柔性传感器研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.
Wang Zhifeng. Research on piezoresistivity of carbon nanotube/polymer composites and a piezoresistive flexible sensor array[D]. Beijing: Tsinghua University, 2013.
- [20] 闫宏远, 杨洋, 郭荣鑫. 碳纳米管增强硫化天然橡胶拉伸性能的分动力学模拟[J]. *固体力学学报*, 2022. DOI: 10.19636/j.cnki.cjasm42-1250/o3.2022.043.
Yan Hongyuan, Yang Yang, Guo Rongxin. Enhanced tensile properties of vulcanized natural rubber composites by applications of carbon nanotube: molecular dynamics simulation[J]. *Chinese Journal of Solid Mechanics*, 2022. DOI: 10.19636/j.cnki.cjasm42-1250/o3.2022.043.
- [21] 高颖, 潘莉. 碳纳米管/聚合物基复合材料研究进展[J]. *材料导报 A*, 2014, 28(1):59–78.
Gao Ying, Pan Li. Research progress on the carbon nanotubes/polymer composites[J]. *Materials Reports A*, 2014, 28(1):59–78.
- [22] 付朝阳. 导电橡胶压敏特性及其传感器研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
Fu Chaoyang. Research on pressure-sensitive characteristics of conductive rubber and sensor[D]. KunMing: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [23] 杨帅涛. 基于碳纳米管/碳纳米线圈和碳黑导电体系的多功能柔性传感器的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
Yang Shuaitao. Research on multifunctional flexible sensors based on conductive systems composed of carbon nanotubes/carbon nanocoils or carbon black[D]. Da Lian: Dalian University of Technology, 2021.
- [24] 刘启明. 基于分子动力学的碳纳米管拉伸、拉拔及阻尼性能[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
Liu Qiming. Study on tensile, pull and damping properties of carbon nanotubes based on molecular dynamics[D]. Wu Han: Huazhong University of Science & Technology, 2017.