

VGCF 的表面处理对 VGCF/SMPU 复合材料力学和热学性能的影响 *

傅雅琴¹ 韩春韶¹ 倪庆清² 朱曜峰¹ 丁艳杰¹

1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 杭州 310018
2. 信州大学纤维学部机能机械学科 长野 日本 386-8567

摘 要 用二步法对气相生长碳纤维 (VGCF) 进行表面改性处理, 然后用溶液混合法制备了 VGCF/形状记忆聚氨酯 (SMPU) 复合材料. 用扫描电镜观察分析了 VGCF 在 SMPU 基体中的分散性以及其与基体的界面结合情况, 研究了复合材料的力学性能和热学性能. 结果表明: 与未经二步法处理的 VGCF 相比, 用二步法表面处理使 VGCF 在基体中的分散性及与基体的界面结合能力得到较大的提高, 且使其对复合材料的拉伸强度及拉伸弹性模量的增强效果更为明显; 虽然 SMPU 与 VGCF 复合后的断裂伸长率有所降低, 但是与未处理的 VGCF 制备的复合材料相比, 断裂伸长率有明显增大; 表面处理的 VGCF 更有利于提高复合材料的热稳定性.

关键词 复合材料, VGCF/SMPU 复合材料, 表面处理, 气相生长碳纤维, 形状记忆聚氨酯

分类号 TQ327.3

文章编号 1005-3093(2009)06-0572-05

Effects of surface treatment of VGCF on the mechanical and thermal properties of the VGCF/SMPU composites

FU Yaqin^{1**} HAN Chunshao¹ NI Qingqing² ZHU Yaofeng¹ DING Yanjie¹
1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology Ministry of Education,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018

2. Dept. of Functional Machinery & Mechanics, Shinshu University, Ueda 386-8567, Japan

* Support by the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University No.IRT0654.
Manuscript received January 16, 2009; in revised form September 28, 2009.

**To whom correspondence should be addressed, Tel:(0571)86843607, E-mail: fuyaqin@yahoo.com.cn

ABSTRACT Surface modification of vapor grown carbon fiber (VGCF) was performed with the two-step method. VGCF/shape memory polyurethane (SMPU) composites were prepared via a solution-mixing method thereafter. The dispersion of VGCF in SMPU and VGCF-matrix interfacial adhesion were observed through scanning electron microscope (SEM). Moreover, the mechanical and thermal properties of the VGCF/SMPU composites were investigated. The results show that the dispersion and interfacial adhesion for the two-step surface modified VGCF are greatly improved than that of the pristine VGCF; The composites prepared with two-step surface modified VGCF have much better tensile strength and modulus reinforcement than that with the pristine VGCF. The elongation at break of the composites are all reduced after compounding of VGCF and SMPU, while the surface modified VGCF reinforced composites show higher elongation at break comparing with the pristine VGCF reinforced composites; The two-step surface modified VGCF is propitious to improve the thermal stability of the composites comparing with the pristine VGCF.

KEY WORDS composites, VGCF/SMPU composites, surface modification, vapor grown carbon fiber, shape memory polyurethane

形状记忆聚合物 (shape memory polymer, SMP)

是一种新型智能材料, 能感知和接受外界环境的信息 (如光、电、力、温度、酸碱度等), 自动发生应激性变化. SMP 具有低成本、低密度、高形状回复率和易加工性等优点, 得到了迅速发展^[1-3]. 形状记忆聚氨酯 (shape memory polyurethane, SMPU) 属于 SMP

* 教育部长江学者和创新团队发展计划 IRT0654 资助项目.
2009 年 1 月 16 日收到初稿; 2009 年 9 月 28 日收到修改稿.
本文联系人: 傅雅琴, 教授

的一类,由日本 Mitsubishi 公司在 1988 年开发成功^[3]。SMPU 具有高形状回复率和易成型加工性,还具有优异的生物相容性,作为自我修复智能材料或生物材料有较大的应用潜力,受到了广泛关注^[4,5]。但是 SMPU 的力学性能较差,使其应用受到限制。气相生长碳纤维(vapor grown carbon fiber, VGCF)是一种采用气相沉积生长法制备的新型碳系纤维,具有高强度、高模量、高结晶取向度、高导热、高导电和耐腐蚀等很多优异的性能,且其成本低廉,可作为高性能复合材料和功能材料的增强体^[6]。但是 VGCF 易团聚,很难在高聚物基体中均匀混合分散^[7]。作者在前期研究中发现,采用二步法对 VGCF 进行表面改性处理,有利于提高 VGCF 在聚合物材料中的分散性能。本文在用 H_2O_2 - HNO_3 对 VGCF 进行表面处理的基础上,制备 VGCF/SMPU 复合材料,分析和探讨 VGCF 在 SMPU 中的分散性能、VGCF/SMPU 复合材料的力学性能及热学性能。

1 实验方法

1.1 实验材料

VGCF[®](Showa Denko K.K),直径和长度分别为 150 nm、10-20 μm ; SMPU(日本 Diary, MS-4510),玻璃化温度为 45 $^{\circ}\text{C}$; 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)(化学纯);浓 HNO_3 (65%-68%); H_2O_2 (30%)。

1.2 VGCF 表面改性

将 1 g VGCF 与 500 ml H_2O_2 放入圆底烧瓶中充分分散,在搅拌器的搅拌下置于 108 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中回流 2 h,然后用去离子水清洗并过滤。

将得到的 VGCF 和 500 ml 浓 HNO_3 放入圆底烧瓶中,充分分散后在搅拌器的搅拌下置于 115 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中回流 12 h,再将其用去离子水清洗、过滤至滤液呈中性,然后置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中干燥 24 h 备用。

1.3 VGCF/SMPU 复合材料的制备

先将定量表面处理的 VGCF 分散于 NMP 溶剂中,置于超声波清洗器中充分浸润分散 1 h;接着将 VGCF 溶液逐滴加入适量 SMPU 中,用磁力搅拌器和超声作用使其均匀混合,然后将混合溶液置于真空烘箱中抽真空状态保持 10 min,倒入尺寸为 10 cm $\times$ 10 cm 的 PTFE 模具中,再置于鼓风干燥箱中在 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 12 h 后,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h,得到复合材料试样。为了比较,用相同的工艺使用未经处理的 VGCF 制备复合材料试样。

1.4 性能测试和表征

选取采用溶液混合法制备的不同 VGCF 含量的 VGCF/SMPU 复合材料,用 JSM-5610LV 型扫描电镜观察复合材料截面中 VGCF 的分散性;选用液氮冷却脆断后观察复合材料的脆断面形态。

用 INSTRON-5543 型拉力机测试不同 VGCF 含量复合材料薄片的力学性能,依据 ASTM D882-02,测试样品的弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率。样品规格为 5 cm $\times$ 1 cm,夹头间距 2 cm,测试速度为 20 mm/min,测试环境为:温度 23 ± 2 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度 $50\pm 5\%$ 。有效样本容量为 5 个。

用美国 Perkin-Elmer 公司的 Pyris 1 型热重分析仪测量不同 VGCF 含量的复合材料室温至 800 $^{\circ}\text{C}$ 的热失重,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气流量 20 ml/min。

2 结果与讨论

2.1 VGCF 分散性及界面结合情况

对于不同 VGCF 含量的复合材料,含量小于 3% 时,表面处理前后 VGCF 均能良好分散在 SMPU 基体中;当含量为 5% 时,未处理 VGCF 在 SMPU 中有明显的团聚(图 1a),在 VGCF 与基体交叉的浸润性与团聚的共同作用下,复合材料截面中出现孔洞。VGCF 具有较大的长径比,当含量较大时,它们之间相互粘结成团簇,因与基体间较差的浸润性而形成了复合材料中明显的孔洞;随着 VGCF 含量的增加,空洞和团聚现象有加剧的趋势(图 1c)。团聚和孔洞不利于 VGCF 对复合材料力学性能的有效增强,容易形成应力集中而降低材料的应变及强度。从中可以看到,VGCF 经过表面改性处理之后,其在基体中的分散性得到了很大的提高(图 1d)。主要原因是:在复合材料的成型过程中,SMPU 分子在微观三维空间中呈流动状态,而溶剂和 VGCF 上的各种活性基团(如羧基、羟基等)和 SMPU 分子链段间较强的相互作用使 VGCF 能够在 SMPU 微观三维体系中形成均匀分散。

为了说明 VGCF 与基体树脂的界面结合情况,对 VGCF 含量 9% 的 VGCF/SMPU 复合材料试样进行了液氮脆断观察(图 2)。液氮脆断时未经处理的 VGCF 纤维较容易从基体中被拉出,可以明显看到有较长的 VGCF 纤维裸露在断面外且纤维被基体包覆情况较差,在纤维与基体接合处有微小空隙,说明此时未经处理的 VGCF 与基体的界面结合能力较差(图 2a);与图 2a 相比,改性处理的 VGCF 纤维均较短,且大多包覆于基体中,与基体的接合处没有明显的微小空隙(图 2b),显示出 VGCF 表面改性处理后 VGCF 与基体间有较好的界面结合能力。其原因是,经过二步法改性处理的 VGCF 表面接枝各种含氧基团,使其与基体的界面结合能力得到一定程度的提高。

2.2 VGCF/SMPU 复合材料的力学性能

纯 SMPU 和不同含量 VGCF 的 SMPU 复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率的对比如

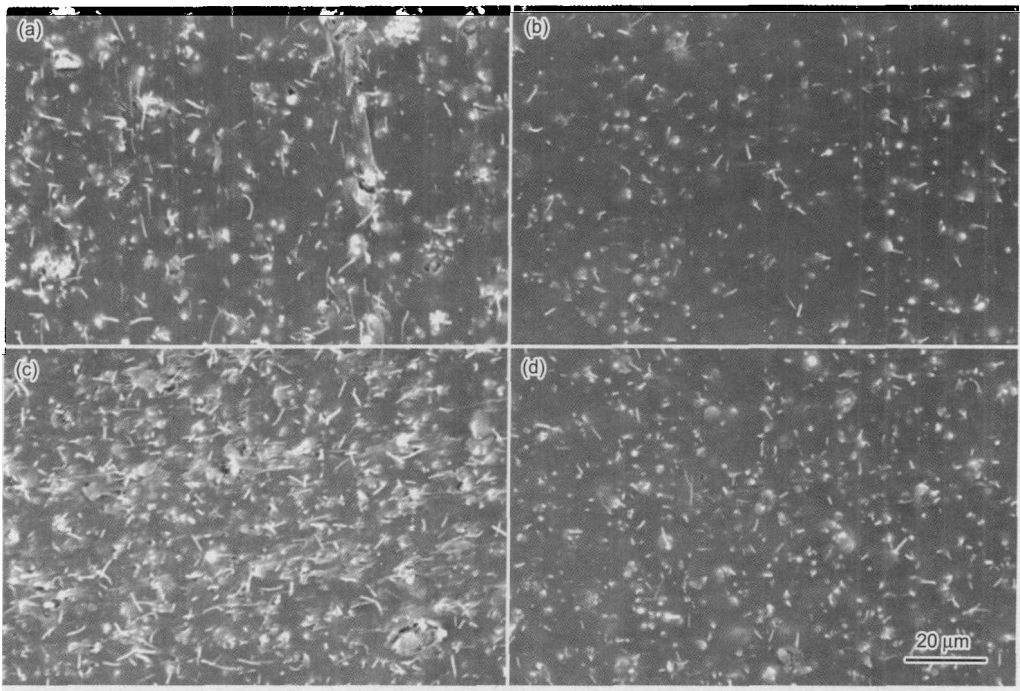


图 1 不同 VGCF 含量的 VGCF/SMPU 复合材料截面形态

Fig.1 Cross sectional morphology of VGCF/SMPU composites with different contents of VGCF: (a) pristine VGCF 5%, (b) functionalized VGCF 5%, (c) pristine VGCF 9%, (d) functionalized VGCF 9%

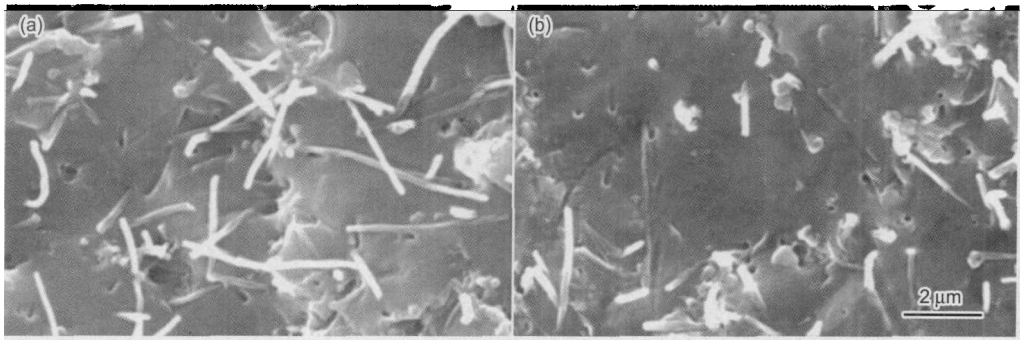


图 2 VGCF/SMPU 复合材料界面中的界面结合情况

Fig.2 Interfacial adhesion of the VGCF/SMPU composites: (a) fractured section of composites with pristine, (b) fractured section of composites with functionalized VGCF

图 3、4、5。从图 3 可以看到, 随着 VGCF 含量的增加, 复合材料的弹性模量呈逐渐上升的趋势, 与未经处理 VGCF 与 SMPU 制备的复合材料比较, 经过表面改性处理的 VGCF 与 SMPU 制备的复合材料的弹性模量有较大的提高。当 VGCF 含量达 9% 时, 表面改性处理的 VGCF/SMPU 复合材料的拉伸弹性模量比纯 SMPU 提高了 3 倍, 是未处理 VGCF 制备的复合材料的拉伸弹性模量的近 1.5 倍。从图 4 中可以看出, 复合材料的拉伸强度比纯 SMPU 有明显的提高。对于用经过表面处理的 VGCF 制备的复合材料, 其拉伸强度随着 VGCF 含量的增加而增加, 当含量为 9% 时, 其拉伸强度是纯 SMPU 的 1.66 倍; 与用未经处理 VGCF 制备的复合材料相比, 经过表面改性处理的 VGCF 制备的复合材料的拉伸强度明显提

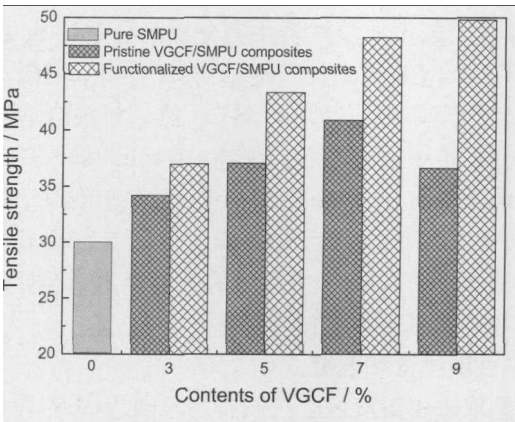


图 3 VGCF/SMPU 复合材料的拉伸弹性模量对比

Fig.3 Comparison of tensile elastic modulus of the VGCF/SMPU composites

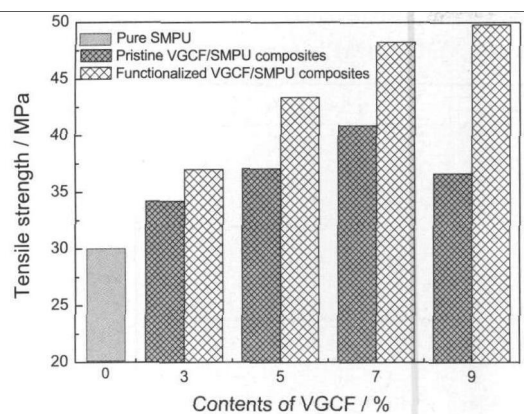


图 4 VGCF/SMPU 复合材料的拉伸强度对比

Fig.4 Comparison of tensile strength of the VGCF/SMPU composites

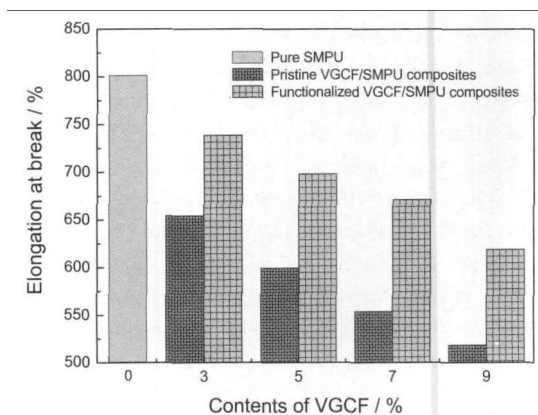


图 5 VGCF/SMPU 复合材料的拉伸断裂伸长率对比

Fig.5 Comparison of elongation at break of the VGCF/SMPU composites

高,且随着 VGCF 含量的增加而增加。

使用未经处理的 VGCF 制备的复合材料,当 VGCF 的含量低于 7% 时,其拉伸强度随 VGCF 含量的增加而增加,但当 VGCF 的含量从 7% 升到 9% 时,拉伸强度反而下降。未处理的 VGCF 在 SMPU 基体中表现出较差的分散性(图 1c),有明显的团聚,在复合材料中形成部分应力集中区而最终导致复合材料的拉伸强度有所降低。这也是产生图 5 中复合材料的断裂伸长率有明显不同的主要原因。在 SMPU 中复合刚性的 VGCF 后,复合材料的韧性比纯 SMPU 降低,脆性增加。断裂伸长率随着 VGCF 含量的增加呈下降趋势,但是使用经过表面改性处理的 VGCF 与 SMPU 制备的复合材料的断裂伸长率明显高于使用未经处理 VGCF 制备的复合材料。

2.3 VGCF/SMPU 复合材料的热学性能

从图 6 可以看出,在 300 °C 左右和 400 °C 左右曲线因材料降解而出现失重转折。PU/SWNT 复合材料的 TGA 曲线出现两段失重转折,可归因于 PU 中可逆相(软段)和固定相(硬段)的热分解^[8]。在

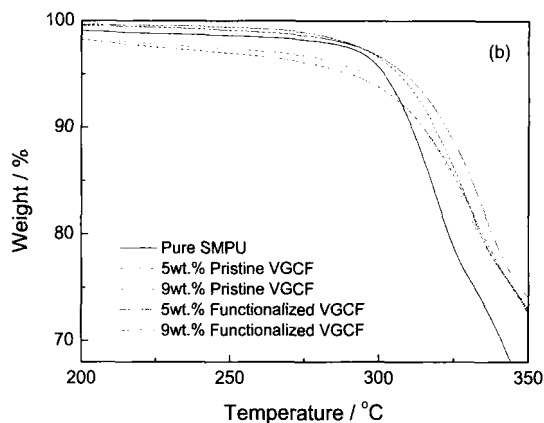
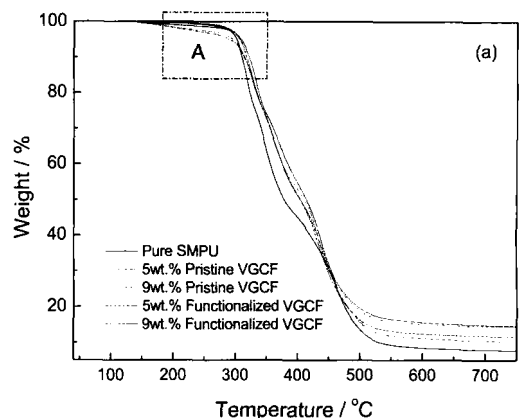


图 6 VGCF/SMPU 复合材料的 TGA 曲线

Fig.6 TGA curves of the VGCF/SMPU composites (a) TGA curves, (b) the magnification of region A in TGA curves

相同温度条件下(100–350 °C),改性前后 VGCF 与 SMPU 复合材料及纯 SMPU 各试样的热失重情况呈现略微不同,而且表面处理后的 VGCF 制备的复合材料比相同含量未处理 VGCF 制备的复合材料的失重少(图 6b)。这充分说明,经过改性处理的 VGCF 在 SMPU 中能够良好分散并且与基体有较好的界面结合强度,提高了复合材料的热导率^[9];而未经处理的 VGCF 在基体中分散性较差(含量达 5%、9% 时),形成大量团聚及孔洞,因而对复合材料的热导率增强效果比经过表面处理的 VGCF 差。

在复合材料开始热降解的两个失重转折 300 °C 和 400 °C 附近,不同复合材料在不同温度开始热降解。对 TGA 曲线进行导数处理,得到 300 °C 左右和 400 °C 左右复合材料中软段和硬段的热分解温度(表 1)。从表 1 可见,VGCF 的加入对 SMPU 固定相的分解温度无明显影响,但是影响可逆相的热分解温度。当 VGCF 含量达到 9% 时,改性处理的 VGCF 使复合材料中可逆相热分解温度比纯 SMPU 提高了近 18 °C,而未处理 VGCF 使复合材料中可逆相热分解温度比纯 SMPU 只提高 8.5 °C。这表明,改性处理不但使

表 1 复合材料的热分解温度

Table 1 Thermal decomposition temperature of the VGCF/SMPU composites

Samples	reversible phase/℃	fixed phase/℃
0% VGCF(pure SMPU)	318.4	437.3
5% Pristine VGCF	321.8	438.7
9% Pristine VGCF	326.9	435.4
5% Functionalized VGCF	328.7	439.2
9% Functionalized VGCF	336.1	439.4

VGCF 在基体中的分散性及与基体界面结合强度有明显的改善, 也有助于提高复合材料的热稳定性.

3 结 论

1. 与未处理的 VGCF 相比, 用二步法表面处理的 VGCF 在 SMPU 基体中的分散性及与基体的界面结合能力都有较大的提高.
2. 经过表面处理的 VGCF 对复合材料的拉伸强度及拉伸弹性模量的增强效果更为明显, SMPU 与 VGCF 复合后, 其断裂伸长率有所降低, 但对断裂伸长率影响程度少.
3. 表面处理的 VGCF 更有利于提高复合材料的热稳定性. 分散性及界面结合的改善使改性处理后的 VGCF 对 SMPU 中可逆相的热分解温度提高程度更大.

参 考 文 献

1 S.Ota, Current status of irradiated heat shrinkable tubing, Radiation Physics and Chemistry, **18**(1-2), 81(1981)

2 S.Hayashi, P.Kapadia, E.Ushioda, Room-temperature-functional shape-memory polymers, Plastics Engineering, **51**(2), 29(1995)

3 C.Liang, C.A.Rogers, E.Malafeew, Investigation of shape memory polymers and their hybrid composites, Journal of Intelligent Material Systems and Structures, **8**(4), 380(1997)

4 T.Takahashi, N.Hayashi, S.Hayashi, Structure and properties of shape-memory polyurethane block copolymers, Journal of Applied Polymer Science, **60**(7), 1061(1996)

5 B.S.Lee, B.C.Chun, Y.C.Chung, I.S.Kyung, J.W.Cho, Structure and Thermomechanical Properties of Polyurethane Block Copolymers with Shape Memory Effect, Macromolecules, **34**(18), 6431(2001)

6 CHEN Xiaohong, SHEN Zengmin, Study on the physical properties of vapor grown carbon fiber and its reinforced composites, Carbon Technigues, **104**(6), 18(1999)
(陈晓红, 沈曾民, 气相生长碳纤维的物理性能及其作为复合材料增强体的研究, 炭素技术, **104**(6), 18(1999))

7 GAO Lian, LIU Yangqiao, Dispersion and surface modification of carbon nanotubes, Bulletin of the Chinese Ceramic Society, **34**(5), 114(2005)
(高 濂, 刘阳桥, 碳纳米管的分散及表面改性, 硅酸盐通报, **24**(5), 114(2005))

8 Xia Hesheng, Song Mo, Preparation and characterisation of polyurethane grafted single-walled carbon nanotubes and derived polyurethane nanocomposites, Journal of Materials Chemistry, **16**(19), 1843(2006)

9 S.T.Huxtable, D.G.Cahill, S.Shenogin, L.Xue, R.Ozisik, P.Barone, M.Usrey, M.S.Strano, G.Siddons, M.Shim, P.Keblinski, Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions, Nature Materials, **2**(11), 731(2003)