

文章编号: 0253-9721(2009)02-0024-05

溶剂对 VGCF/SMPU 复合材料形态结构的影响

韩春韶¹, 傅雅琴¹, 倪庆清²

(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, 浙江 杭州 310018;

2. 信州大学 纤维学部 机能机械学科, 日本 長野県 386-8567)

摘要 以气相生长碳纤维(VGCF)为填料, 形状记忆聚氨酯(SMPU)为基体, 溶剂分别使用 NMP、DMF、THF, 采用溶液共混法制备了气相生长碳纤维/形状记忆聚氨酯复合材料。利用紫外可见分光光度计、扫描电镜和光学显微镜等测试分析了不同溶剂对气相生长碳纤维分散性的影响及对复合材料形态结构的影响。结果表明: 不同的溶剂对气相生长碳纤维的分散性和复合材料的形态结构有较大影响, 其中 NMP 为制备气相生长碳纤维/形状记忆聚氨酯复合材料的最佳溶剂。

关键词 气相生长碳纤维; 形状记忆; 聚氨酯; 复合材料; 溶剂; 分散性

中图分类号: TQ 32 文献标志码: A

Effect of solvent on the morphology of VGCF/SMPU composites

HAN Chunshao¹, FU Yaqin¹, NI Qingqing²

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China;

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

Abstract Taking vapor grown carbon fiber (VGCF) as a conductive filler, and shape memory polyurethane (SMPU) as matrix, while using NMP, DMF, THF as solvent, respectively, VGCF/SMPU composites were prepared via a solution mixing method. The effect of different solvents on the dispersion of VGCF and the composites' morphology were studied by UV/visible spectrum, SEM and optical microscope. The results show that different types of solvents have obvious influences on the dispersion of VGCF and the morphology of the composites, and NMP is the best solvent for preparing VGCF/SMPU composites.

Key words vapor grown carbon fiber; shape memory; polyurethane; composites; solvent; dispersion

气相生长碳纤维(vapor grown carbon fiber, 以下简称 VGCF)是近年新开发的一种新型碳纤维材料, 在结构、性能和应用方面与纳米碳管相似, 具备很多优异的性能, 如高强度、高模量、高结晶取向度、高导热、高导电及耐腐蚀性等, 因其低廉的成本和独特的性质, 可作为增强体, 在高性能复合材料及功能材料中充分发挥其潜力^[1]。形状记忆聚氨酯(shape memory polyurethane, 以下简称 SMPU), 因具有回复变形大、成型性好、能自由设定玻璃化温度等优点, 被广泛应用于产业用、医疗、日常生活等多种领域^[2],

但单一的 SMPU 存在着力学性能不足等问题, 而将 VGCF 与 SMPU 复合, 不但可以提高 SMPU 的力学性能, 还可以赋予 SMPU 导电性等新的性能^[3]。然而, 是否能有效发挥 VGCF 的性能取决于其在聚合物基体中的分散程度和与聚合物界面的粘合水平^[4]。由于 VGCF 具有较大的比表面积和长径比, 极易团聚, 而其表面活性较低、浸润性差, 与基体界面结合不好, 因此, 选择恰当的溶剂, 对制备均匀分散的 VGCF 复合材料有重要影响。所谓一维“分子纤维”是指具有较大长径比, 形态细小的纤维如石墨晶须、

收稿日期: 2008-02-26 修回日期: 2008-06-20

基金项目: 长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0654)

作者简介: 韩春韶(1982-), 男, 硕士生。研究方向为纺织复合材料。傅雅琴, 通讯作者, E-mail: fyq01@zstu.edu.cn。

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

气相生长碳纤维、纳米碳纤维和纳米碳管等^[9]。据报道,NMP、DMF、THF 是分散 CNT、VGCF 等一维“分子纤维”的溶剂,并且是对此类一维“分子纤维”溶解分散性最好的溶剂^[6-8],但区分哪类溶剂最适合 VGCF 则未见报道。不同的溶剂对此类一维“分子纤维”的分散性不同,因此,本文采用溶液共混法在不同溶剂条件下制备了 VGCF 与 SMPU 的复合材料,探讨不同溶剂对 VGCF 的分散性及其复合材料形态结构产生的影响,以期为提高 VGCF 性能的有效利用率和选用制备复合材料的最佳溶剂提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

VGCF[®] (Showa Denko K. K),直径和长度分别为 150 nm和 10~20 μm;SMPU (日本 Diary, MS-4510),玻璃化温度为 45 ℃;1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),化学纯,国药集团化学试剂有限公司提供;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,无锡展望化工试剂有限公司提供;四氢呋喃(THF),分析纯,浙江杭州双林化工试剂厂提供;无水硫酸钠,分析纯,无锡展望化工试剂有限公司提供。

1.2 试样的制备

1) 溶剂干燥:将无水硫酸钠加入装有溶剂的瓶中,静置干燥24 h。

2) VGCF 溶液的配制:称取一定量的 VGCF,加入溶剂,倒入试管超声分散,供紫外可见光谱测试。

3) VGCF/SMPU 复合材料的制备:首先将定量的 VGCF 溶于溶剂,通过磁力搅拌和超声振荡充分浸润和分散,同时将定量的 SMPU 溶于溶剂,磁力搅拌混合均匀;在磁力搅拌下将 VGCF 溶液逐渐加入到 SMPU 溶液中,磁力搅拌混合溶液并超声分散;最后,将混合溶液倒入模具置于烘箱中,首先低温烘干去除大部分溶剂,然后高温成型。

1.3 VGCF 在溶剂中的分散性测试

选择 3 种不同的溶剂(THF、DMF、NMP),分别配制不同质量浓度(20、40、60、80、100、120 mg/L)的溶液,超声振荡充分分散,然后用紫外可见分光光度计(Lambda 900)定波长(500 nm),测定浓度与吸光度的关系值。取适当的浓度值,使其吸光度符合标准吸光度范围,3 种溶剂配成相同的浓度,在波长为 380~780 nm范围内作紫外可见光吸收曲线。在定波长(500 nm)情况下,选择合适浓度进行沉降实验观察,测试定波长情况下溶液吸光度随时间变化的

情况,进而表征溶液的稳定性。

1.4 显微镜观察

用 OLYMPUS VANOX AHB-K1 光学显微镜和 JSM-5610LV 扫描电镜观察复合材料样品的表面形貌和截面中 VGCF 的分散情况。

2 结果及讨论

2.1 VGCF 在溶剂中的分散性

一维“分子纤维”在溶剂中的分散行为可以用 Hansen 参数 $\bar{\delta}^2 = \bar{\delta}_d^2 + \bar{\delta}_p^2 + \bar{\delta}_h^2$ ($\bar{\delta}$ 为 Hildebrand 总溶解度参数, $\bar{\delta}_d$ 为分散度, $\bar{\delta}_p$ 为极性值, $\bar{\delta}_h$ 为氢键结合)来解释,见表 1。参数良好则表明疏水性聚合物和极性溶剂的互溶性或无机粒子在有机溶剂中的分散状态较好。Ham 等研究认为纳米管在 $\bar{\delta}_d$ 值为 17~18 MPa^{0.5}范围内的溶剂中分散良好,而 $\bar{\delta}_p$ 和 $\bar{\delta}_h$ 值较高则容易沉淀,分散态溶剂的 $\bar{\delta}_p$ 值需小于 14 MPa^{0.5}, $\bar{\delta}_h$ 值需小于 12 MPa^{0.5[9]},但也有少数例外情况,因此需要考虑整体因素,而不能仅根据溶解度参数去衡量纳米管在溶剂中的分散情况。

表 1 溶剂的 Hansen 参数

Tab. 1 Hansen parameters of solvents

溶剂类别	Hansen 参数 MPa ^{0.5}				分散状态
	$\bar{\delta}_d$	$\bar{\delta}_p$	$\bar{\delta}_h$	$\bar{\delta}_t$	
NMP	18.0	12.3	7.2	22.9	分散
DMF	17.4	13.7	11.3	24.8	分散
THF	16.8	5.7	8.0	19.4	溶胀

根据 Lambert-Beer(朗勃特-比尔)定律,光谱的吸收取决于溶液的浓度,并呈线性相关^[10],将不同溶剂在不同浓度下的吸光度线性拟合,得到 VGCF 在 500 nm波长时不同溶剂中的浓度与吸光度的线性关系,如图 1 所示。从图中可以看出,在质量浓度(20 mg/L)较低时,三者的吸光度基本相同,但随着质量浓度的增加,3 种溶液吸光度的增加速率产生了差异。线形拟合得到的斜率分别为 0.014 00、0.016 24、0.016 92。显然,单位溶剂内,NMP 对 VGCF 的溶解度好于 DMF 和 THF。对 VGCF 溶解性能力的优劣排序为 NMP>DMF>THF。

有文献^[11]认为,纳米碳管悬浮液的分散稳定性越好,其紫外可见吸收光谱吸收越强。相同质量浓度下(120 mg/L)3 种溶剂在 380~780 nm可见光范围内的吸光曲线如图 2 所示,由图可判断 NMP 对 VGCF 的溶解性最好。结合表 1 的溶解度参数,实验结果与 Ham 的观点基本一致,THF 溶剂对 VGCF 的

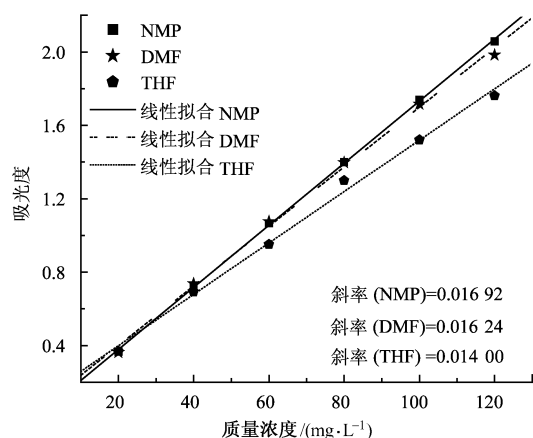


图 1 不同溶剂中 VGCF 的吸光度与其质量浓度关系

Fig. 1 Optical absorbance of VGCF in solvent with different concentration

分散性最差, 由于溶剂的 δ_D 和 δ_P 值较大, 会使纳米管发生团聚而沉淀^[9], 因此从对 VGCF 的分散性而言, 选择溶剂的优先顺序为 NMP > DMF > THF。

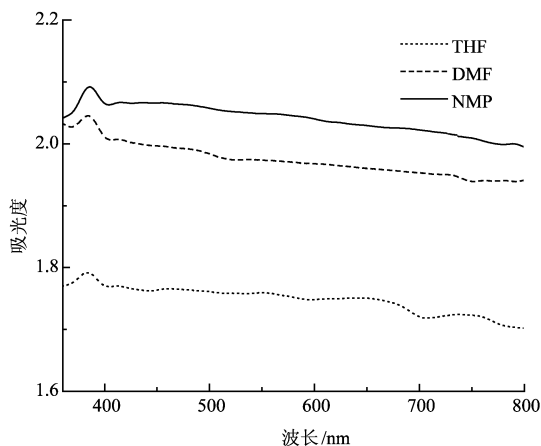


图 2 不同溶剂中 VGCF 的紫外可见光谱曲线

Fig. 2 UV/vis spectra curves of VGCF in different solvent

在可见光波长为 500 nm 条件下, 选择质量浓度为 100 mg/L 进行沉降实验, 实验结果如图 3 所示。实验中发现, 一般在 10~12 h 时, 在 3 种溶剂的溶液中, 肉眼可观察到有少量的 VGCF 沉淀在溶液底部, 当静置时间为 16 h 时, 溶液底部有明显的沉淀。据图 3 的曲线趋势可以判断, 3 种溶剂的沉降速度不同, 沉降速度 THF > DMF > NMP, 在静置 16 h 后 THF 溶剂的吸光度减少值 $\Delta(\text{THF})_{16\text{h}} = 0.515$, DMF 溶剂的吸光度减少值 $\Delta(\text{DMF})_{16\text{h}} = 0.442$, NMP 溶剂的吸光度减少值 $\Delta(\text{NMP})_{16\text{h}} = 0.277$ 。相同浓度下, 静置相同时间吸光度变化值越小, 表明溶液越稳定, 因此通过沉降实验可以判断 VGCF 在不同溶剂中的分散稳定性排序为 NMP > DMF > THF。

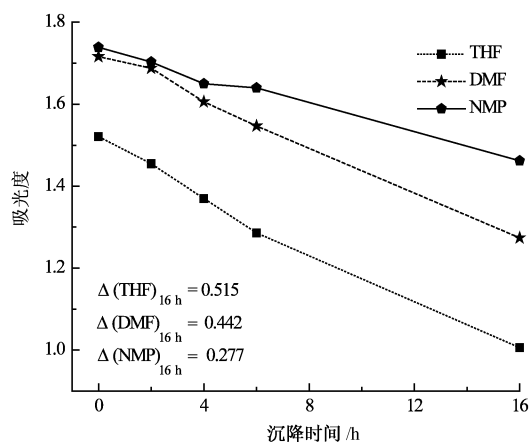


图 3 不同溶剂中 VGCF 的沉降情况

Fig. 3 Settling time of VGCF in different solvent

2.2 溶剂对复合材料形态结构的影响

2.2.1 表面形态结构

对不同溶剂制备的样品进行光学显微镜观察, 结果显示, 溶剂为 THF 时, 样品表面较粗糙, 呈现凹凸不平的非连续相结构, 见图 4(a); 溶剂为 DMF、NMP 时, 表面较光滑, 呈平整的连续相结构, 见图 4(d)、(e), 其中 NMP 溶剂制备的样品表面平整度最好。

图 4(a)中的 A、B 区域采用 SEM 放大观察, 结果见图 4(b)、(c)。从图中可以看出, 样品表面的凹凸区域有明显区别: A 区有明显的 VGCF 团聚现象, 而 B 区只有少量 VGCF 分布。主要原因是在烘干过程中, 由于 THF 对 VGCF 的分散性不好, 导致在样品未完全成型前 VGCF 已经在表面有明显团聚现象, 待完全固化成型后, 表面形成了大量圆形、椭圆形凸出的分散相区域, 而这些区域周围只有少量 VGCF 分布, 溶剂挥发完后, 则形成另一凹陷的连续结构。根据表面形貌的对比分析, 溶剂选择优先顺序为 NMP > (或等同于) DMF > THF。

2.2.2 截面形态结构

图 5 分别示出 THF、DMF、NMP 溶剂制备的 VGCF/SMPU 样品 (VGCF 质量分数为 10%) 的截面图。

由图可以看出, 3 种溶剂的样品均有一定程度的团聚现象, 但总体分散性良好。THF 溶剂制备的样品截面中有明显的气泡, DMF 和 NMP 溶剂制备的样品也有少量气泡, 但程度没有 THF 溶剂制备的样品严重。特别是 NMP 溶剂制备的样品, 其截面中 VGCF 的分散比较均一, 团聚现象明显少于 THF 和 DMF 溶剂制备的样品。由于 VGCF 表面活性低, 浸

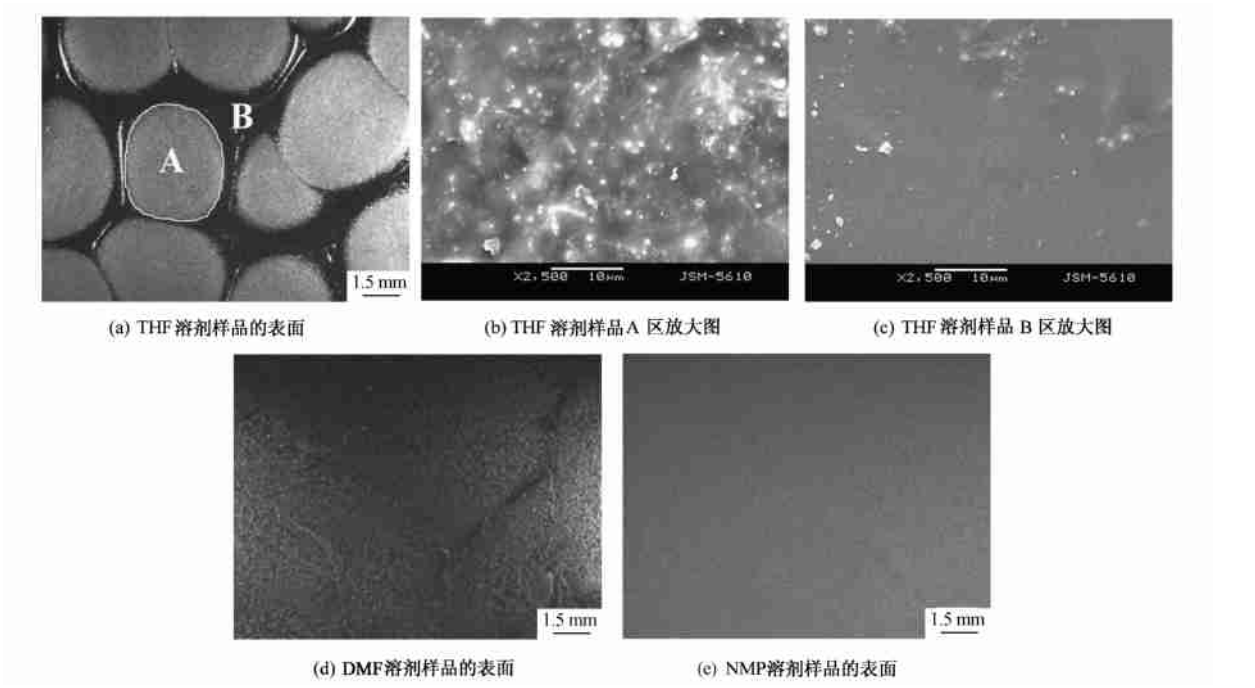


图 4 不同溶剂制备的样品的表面形态

Fig. 4 Surface morphology of samples prepared with different solvent. (a)Surface of THF sample; (b) A region magnified image of THF sample; (c) B region magnified image of THE sample; (d)Surface of DMF sample; (e)Surface of NMP sample

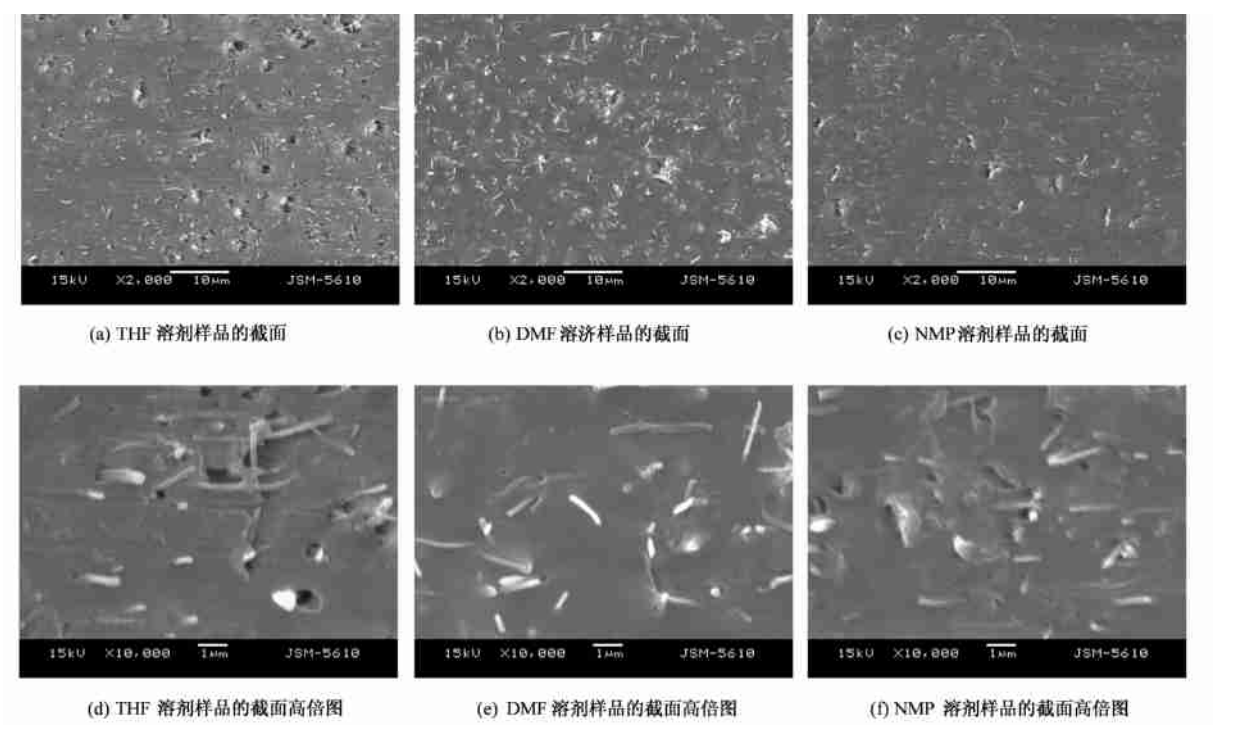


图 5 不同溶剂制备的样品的截面形态

Fig. 5 Cross-sectional morphology of samples prepared with different solvent. (a)THF sample; (b)DMF sample; (c)NMP sample; (d)High magnified THF sample; (e)High magnified DMF sample; (f)High magnified NMP sample

润性很差, 因此与基体的界面结合不好, 严重影响其性能的有效利用, 进而降低其增强作用。与基体的界面结合情况可以通过图 5(d)、(e)、(f)进行分析, VGCF 在未经过任何处理的情况下, 与基体的界面

结合不是很好,但 3 种溶剂相比,NMP 溶剂与样品的界面结合最好,被 SMPU 基体包覆的 VGCF 较多,少量 VGCF 界面结合偏差。DMF 和 THF 情况类似,界面结合较差。根据截面形态结构的分析,溶剂选择优先顺序为 NMP>DMF>THF。

根据对比分析可以判断,不同溶剂制备样品的形态有很大的差异。表面形貌中的凹凸是由溶剂效应引起的,溶剂对组分的溶解能力不同将引起表面形貌的差别。特别是本文实验中 VGCF 在溶剂中的溶解性不同,其易团聚的缺点导致在溶剂挥发完毕前就已经有团聚现象,形成了样品表面的凹凸不平。同时,根据截面的 SEM 图片也可以获得 VGCF 在溶剂中的分散情况,因此溶剂的选择对样品的形态结构和 VGCF 的分散性都有较大影响。

3 结 论

分别以 THF、DMF、NMP 为溶剂,制备 VGCF/SMPU 复合材料,研究不同溶剂对 VGCF 的分散性及制备的复合材料形态结构的影响,得到了如下结论。

1)THF、DMF、NMP 溶剂对 VGCF 的分散性及分散稳定性不同。对 VGCF 的分散性和分散稳定性的顺序为 NMP>DMF>THF。

2)根据对制备的 VGCF/SMPU 复合材料表面和截面形态观察,溶剂的选择对复合材料的形态结构有很大影响。溶剂选择的优先顺序为 NMP>DMF>THF。

综合上述各因素,对于制备 VGCF/SMPU 复合材料的溶剂,选择的优先顺序为 NMP>DMF>THF,即 NMP 为最佳溶剂。 FZXB

参考文献:

- [1] 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[J]. 碳素技术, 1999, 104(6): 18—21.
CHEN Xiaohong, SHEN Zengming. Study on the physical properties of vapor grown carbon fiber and its reinforced
- composites[J]. Carbon Techniques, 1999, 104(6): 18—21.
- [2] 楼利琴,傅雅琴.形状记忆聚氨酯在非织造织物中的应用[J]. 纺织学报, 2006, 27(12): 77—80.
LOU Liqing, FU Yaqing. Application of shape memory polyurethane on nonwoven fabrics[J]. Journal of Textile Research, 2006, 27(12): 77—80.
- [3] ZHANG C S, Ni Q Q, Fu S Y, et al. Electromagnetic interference shielding effect of nanocomposites with carbon nanotube and shape memory polymer [J]. Compos Sci Technol, 2007, 67(14): 2973—2980.
- [4] COLEMAN J N, KHAN U, GUN' KO Y K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes[J]. Adv Mater, 2006, 18(6): 689—706.
- [5] 成会明. 纳米碳管制备、结构、物性及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 20—22.
CHENG Huiming. Carbon Nanotubes Synthesis Microstructure Properties and Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press 2002: 20—22.
- [6] FOSTER J, SINGAMANENI S, KATTUMENU R et al. Dispersion and phase separation of carbon nanotubes in ultrathin polymer films[J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 287(1): 167—172.
- [7] LIU J, CASAVANT M J, COX M, et al. Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templated[J]. Chem Phys Lett, 1999, 303(1—2): 125—129.
- [8] FURTADO C A, KIM U J, GUTIERREZ H R, et al. Debundling and dissolution of single-walled carbon nanotubes in amide solvents[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(19): 6095—6105.
- [9] HAM H T, CHOI Y S, CHUNG I J. An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters[J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 286(1): 216—223.
- [10] QIN Y J, LIU L, SHI J H, et al. Large-scale preparation of solubilized carbon nanotubes[J]. Chem Mater, 2003, 15(17): 3256—3260.
- [11] AUSMAN K D, PINER R, LOURIE O, et al. Organic solvent dispersion of single-walled carbon nanotubes: toward solutions of pristine nanotubes[J]. J Phys Chem B, 2000, 104(38): 8911—8915.