

气相生长纳米碳纤维/环氧树脂复合材料的制备及其力学性能

倪庆清¹, 丁娟², 傅雅琴³

(1. 日本信州大学纤维学部机能机械学科, 日本长野 386-8567; 2. 郑州东风伟世通汽车饰件系统有限公司, 郑州 450001; 3. 浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘要: 为了改善气相生长纳米碳纤维(VGCNFs)在环氧树脂中的分散性能和界面结合性能,利用两步化学氧化法对 VGCNFs 表面进行化学改性,制备了 VGCNF/环氧树脂复合材料,并对复合材料的力学性能进行了研究。利用傅立叶红外光谱分析仪,透射电子显微镜,场发射电子扫描显微镜及万能材料强力测试仪分别对样品的微观结构和力学性能进行测试分析。结果表明:经过表面处理的 VGCNFs 在环氧树脂中均匀分散;添加少量 VGCNFs 的复合材料的拉伸强度和杨氏模量得到了显著提高;拉伸强度在 VGCNFs 的添加量的质量百分数为 8% 时达到极值,相比同等添加量的未经表面处理的 VGCNFs 制备的复合材料的拉伸强度提高了 12.2%。

关键词: 气相生长纳米碳纤维; 表面改性; 纳米复合材料; 力学性能

中图分类号: TS102.1 **文献标志码:** A

0 引言

气相生长纳米碳纤维(VGCNFs)因其具有优异的物理性能(如高强度、高模量、低电阻率、和高热导率),近年来受到学界和产业界的广泛关注^[1-2]。但是,由于静电吸引和范德华力的作用,VGCNFs 极易团聚在一起,成为它们在电子元件和复合材料应用中面临挑战之一^[1-4]。另外,VGCNFs 外壁是化学惰性的石墨层伴随少量的无定形碳和杂质,几乎不存在活性官能团,导致它们与聚合物或陶瓷基体形成的界面结合性能较差^[3-4]。近年来,有大量文献报道通过 VGCNFs 的表面改性,来改善 VGCNFs 在基体中的分散性能和它们与基体材料的界面结合性能,以充分发挥 VGCNFs 在复合材料的应用性能^[5-6]。

研究表明,表面处理过的 VGCNFs 能够有效地改善它们在基体中的分散性能及界面性能。Lau 等^[7]、Dong 等^[8]和 Ding 等^[9]分别采用臭氧、非离子

表面活性剂 Triton X-100 的环氧改性共聚物和硅烷偶联剂对 VGCNFs 进行了表面处理,研究结果均表明经过表面处理的 VGCNFs 在环氧树脂中的分散性能和界面结合性能得到了显著的改善。

本文利用两步化学氧化法对 VGCNFs 进行表面处理。希望通过化学法纯化 VGCNFs 的同时改善 VGCNFs 在树脂基体中的分散和界面结合性能。制备了 VGCNF/环氧树脂复合材料,并对其力学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验材料

VGCNFs(Showa Denko K. K, 直径和长度分别为 150 nm, 10~20 μm);乙醇(分析纯);环氧树脂 E-51, 低分子 650 聚酰胺树脂(工业级);浓 HNO_3 (65%~68%); H_2O_2 (30%)。

1.2 VGCNFs 表面改性

将 1 g VGCNF 与 500 mL H_2O_2 加入圆底烧瓶

收稿日期: 2014-09-13

基金项目: 日本学术振兴会学术研究助成基金项目(26420721)

作者简介: 倪庆清(1959-),男,浙江温州人,教授,主要从事复合材料及界面方面的研究。

中,置于超声波清洗器中分散 10 min,后将烧瓶放入搅拌装置中置于 108℃ 的油浴中冷凝回流 2 h,然后用去离子水清洗并真空抽滤。将清洗后的 VGCNFs 与 500 mL HNO_3 倒入圆底烧瓶中,置于超声波清洗器中分散 10 min,在 115℃ 油浴中搅拌反应 12 h。后真空过滤,并用去离子水清洗至滤液呈中性。将得到的 VGCNFs 和 300 mL KMnO_4 溶液加入圆底烧瓶中,在 100℃ 的水浴锅中加热,充分搅拌,然后抽滤并用去离子水洗涤至中性,最后 100℃ 干燥 24 h。

1.3 复合材料的制备

将经过表面处理过的 VGCNFs 粉末加入到乙醇中,搅拌均匀。把 VGCNFs 分散液加入到环氧树脂中(环氧树脂在水浴锅中,降低其黏度),高速搅拌均匀后,加入固化剂,再搅拌至均匀后,倒入聚四氟乙烯的模具中,放入 70℃ 烘箱中固化 12 h。未经过表面处理的 VGCNFs 采用相同的工艺制备复合材料。

1.4 性能测试及表征

采用美国热电公司生产的 Nicolet 5700 型傅立叶红外光谱仪对处理前后 VGCNFs 表面基团进行分析;采用日本电子株式会社生产的 JEM-2100F 型透射电镜对 VGCNFs 的微观形态进行观察;采用德国 Zeiss 生产的 Ultra55 型扫描电镜对 VGCNF/环氧树脂复合材料断裂面的微观形貌进行观察;参照 ASTM D882-02 标准,并采用美国 INSTRON-3376 型万能材料试验机测定复合薄膜的弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率。样品规格 5 cm×0.4 cm,夹头间距 3 cm,测试速度 10 mm/min,测试在恒温恒湿实验室中进行,温度为(23±2)℃,湿度为(65±2)%。

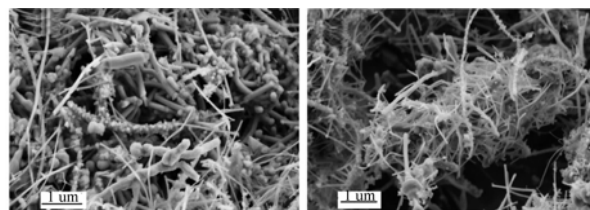
2 结果及讨论

2.1 VGCNF/环氧树脂复合材料制备

2.1.1 表面处理对 VGCNFs 表面形貌的影响

图 1 是表面处理前后的 VGCNFs 扫描电镜照片。从图 1(a)和(b)中可以看出,处理前后的 VGCNFs 形貌存在很大的差异。图 1(a)是未经表面处理的 VGCNFs 形貌图,存在大量的纤维凌乱交织在一起,团聚在一起;同时,可以清晰地看到 VGCNFs 表面存在一层无定形碳,还有一些杂质。图 1(b)是经过表面氧化处理后的 VGCNFs,纤维中根瘤状无定形碳明显减少,外层无定形碳褪去结晶度较高的石墨层裸露在外。经表面处理后的纤维,其纯度得到提高的同时,也为下一步表面改性和活

性官能团的引入奠定了基础。



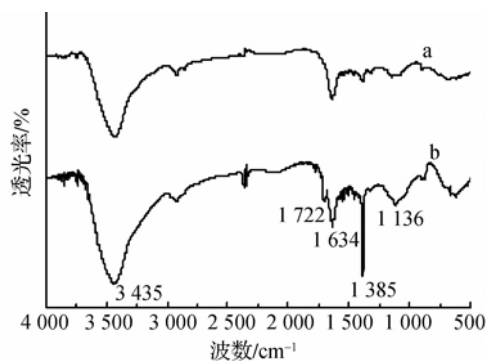
(a) 未经表面处理的样品

(b) 经过表面处理的样品

图 1 VGCNFs 的扫描电镜图

2.1.2 表面改性对 VGCNFs 表面化学结构的影响

图 2 是改性处理前后 VGCNFs 的红外光谱图。从图中可以看出,改性前后的 VGCNFs 在 3 435、1 385 cm^{-1} 和 1 634 cm^{-1} 均存在吸收峰,其中 3 435 cm^{-1} 和 1 385 cm^{-1} 的吸收峰是由 VGCNFs 表面及周围空气水分的一OH 伸缩振动特征峰,1 634 cm^{-1} 是 VGCNFs 表面碳环结构上 C=C 伸缩振动的特征峰^[10]。1 722 cm^{-1} 和 1 136 cm^{-1} 是新出现的吸收峰,同时 1 385 cm^{-1} 处的吸收峰(C—O)峰变强。这是由于 VGCNFs 经过表面处理后,纤维表面的羟基被氧化产生一些新的基团:羧基(—COOH),1 722 cm^{-1} 和 1 136 cm^{-1} 分别是—COOH 上 C=O 和 C—O 特征峰^[11]。由上述结果可以推测表面处理后,VGCNFs 表面成功接枝了功能性含氧官能团。



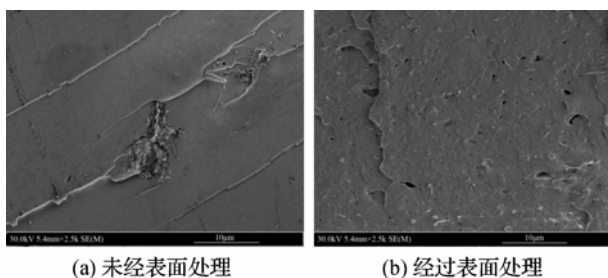
a. 未经表面处理, b. 经过表面处理

图 2 VGCNFs 的红外图谱

2.1.3 VGCNFs 在环氧树脂中的分散性能

采用扫描电镜对 VGCNF/环氧树脂复合材料的断裂面形貌进行观察,结果如图 3 所示。图 3(a)和(b)分别是质量分数为 0.5% 表面处理前后 VGCNF/环氧树脂复合材料断面图。从图中可以看出,未经表面处理的 VGCNFs 在环氧树脂基体中团聚现象较为严重,而经过表面处理的 VGCNFs 在环氧树脂中分散均匀。未经处理的 VGCNFs 在静电吸引和范德华力的作用下团聚在一起;根据 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek 理论,只要微

粒表面具有相同的电荷层便会产生静电排斥力,如果斥力电位超过引力势,该微粒就能稳定地悬浮在溶液或基体树脂中。这主要是由于经过表面处理, VGCNFs 被氧化,表面引入了一COOH 等官能团,具有较高的表面电荷,其产生的静电排斥足以克服 VGCNFs 之间的范德华力,有效地阻止了 VGCNFs 团聚,从而使其在环氧树脂基体中的分散性能得到了提高^[12]。



(a) 未经表面处理

(b) 经过表面处理

图3 质量分数为0.5%的VGCNF/环氧树脂复合膜的断面形貌

2.2 VGCNF/环氧树脂复合材料的力学性能

VGCNF/环氧树脂复合材料是一种脆性材料,目前认为采用 Weibull 理论可以较准确地分析 VGCNFs 复合材料的拉伸强度的分布。假设拉伸强度遵从 Weibull 分布:

$$p = 1 - \exp[-(\sigma/\sigma_0)^m] \quad (1)$$

其中: p 为失效概率, σ 为断裂强度, m 为 Weibull 分布的形状参数。 m 越大,强度分散性越小,表明材料的均匀性较好。将试验所测得的拉伸强度值按从小到大的顺序排列,得到试验试件的断裂概率^[12]:

$$P_i = (i - 0.5)/n \quad (2)$$

其中: n 为试验次数, i 为第 i 次试验。将(1)式两边取对数,把 Weibull 分布函数转化为线性关系,经对数变换后, $\ln\{\ln[1/(1-p)]\} = m\ln(\sigma) - m\ln(\sigma_0)$, 令 $Y = \ln\{\ln[1/(1-p)]\}$, $X = \ln(\sigma)$, $B = -m\ln(\sigma_0)$, 得:

$$Y = mX + B \quad (3)$$

做出 X 、 Y 线性图,即为复合材料的 WPP(Weibull probability plot)图,如图4所示。通过拟合直线得到斜率 m ,截距 B 的值可求出 Weibull 分布的参数值。从图4可知,两幅 WPP 图上的拟合直线, X 、 Y 的相关系数 R 都比较接近于1,说明复合材料强度性能可以由 Weibull 分布模型来模拟。图4中,处理过的 VGCNFs 的拟合直线斜率最大,即 m 值最大,因此该条件下复合材料强度分散性最小。这也从一定程度上说明 VGCNFs 经过改性,使复合材料的均匀性得到了提高。

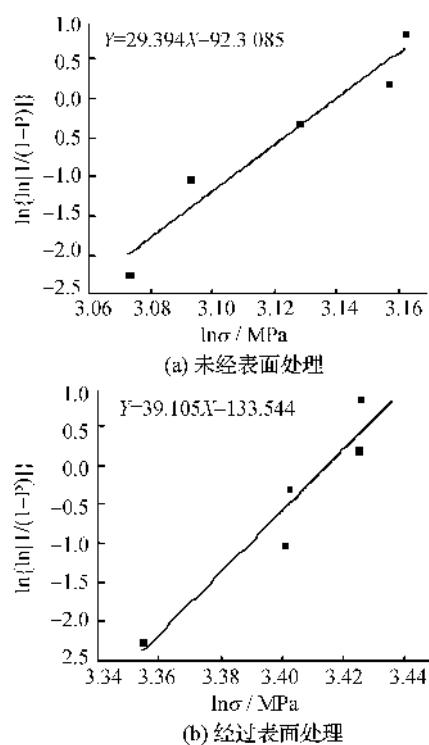


图4 VGCNF/环氧树脂复合材料 WPP 图

图5是 VGCNFs 含量对复合材料拉伸强度的影响。随着 VGCNFs 含量的增加,复合材料的拉伸强度呈现先增加后减小的趋势。当 VGCNFs 质量分数达到0.8%时,拉伸强度达到最大值,经过表面处理的 VGCNFs 的拉伸强度比未处理的提高了12.2%。填料对基体的增强效果取决于四个因素:长径比、分散性、线性排列的程度和界面结合力,其中分散程度是最主要的影响因素^[13-14]。未经表面处理的 VGCNFs 长径比较大,纤维之间有很强的范德华力和静电吸引作用,纤维容易团聚纠缠在一起,在拉伸过程中容易造成应力集中。而经过处理后的 VGCNFs,在低含量时有较好的分散性,且与基体有优良的界面结合力。在外力的作用下,可以有效地分担和传递力^[15]。但随着 VGCNFs 含量的增加,

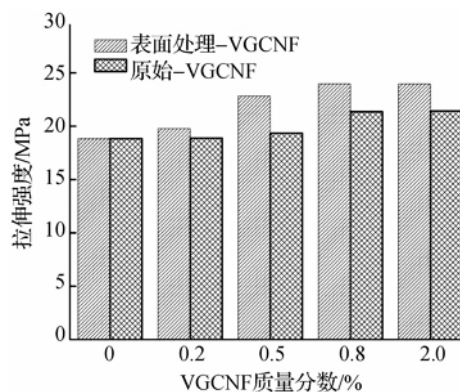


图5 VGCNFs 含量对复合材料拉伸强度的影响

环氧树脂的交联密度被破坏的同时,也导致了复合材料中的空隙率的增加^[15]。当 VGCNFs 质量分数超过 0.8% 以后,复合材料的拉伸强度开始下降。

图 6 是 VGCNFs 含量对复合材料杨氏模量的影响。从图 6 可以看出,表面处理过的 VGCNF/环氧树脂复合材料的杨氏模量要明显高于未经表面处理的 VGCNF/环氧树脂复合材料,且当质量分数为 1.0% 时,其模量比未处理的 VGCNF/环氧树脂复合材料提高了 10.9%。这主要由于未经表面处理的 VGCNFs 表面活性基团较少,且在树脂基体中团聚现象严重,与基体的界面结合性能较差。而经过表面处理的 VGCNFs,在环氧树脂基体分散性能得到了改善,同时,由于改性后 VGCNFs 表面存在大量含氧官能团,改善了它们润湿性能,提高了它们与基体接触的面积,从而获得一个优异的界面结合力^[16-17],进而使得经过表面处理过的 VGCNFs 制备得到的复合材料具有较高的杨氏模量。

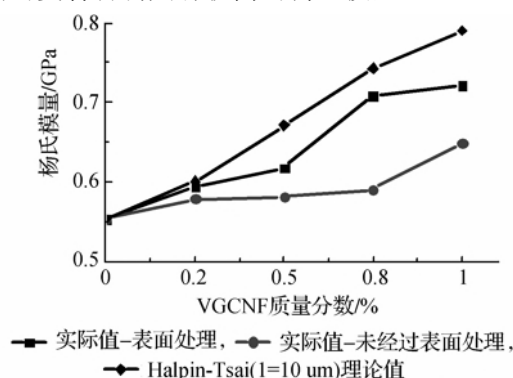


图 6 VGCNFs 质量分数对复合材料杨氏模量的影响

不连续的纤维增强复合材料可以用 Halpin-Tsai 方程计算其理论上的杨氏模量值^[16]。

$$E_c = \left\{ \frac{3}{8} \left[\frac{1+2(l_{NF}/d_{NF})\eta_L V_{NF}}{1-\eta_L V_{NF}} \right] + \frac{5}{8} \left[\frac{1+2\eta_T V_{NF}}{1-\eta_T V_{NF}} \right] \right\} E_E \quad (4)$$

$$\eta_L = \frac{(E_{NF}/E_E) - 1}{(E_{NF}/E_E) + 2(l_{NF}/d_{NF})} \quad (5)$$

$$\eta_T = \frac{(E_{NF}/E_E) - 1}{(E_{NF}/E_E) + 2} \quad (6)$$

l_{NF} 是 VGCNFs 的长度 (10 μm), d_{NF} 是 VGCNFs 的外围直径 (150 nm), E_E 为基体环氧树脂的模量, V_{NF} 为 VGCNFs 的体积含量 (可以根据质量百分含量和密度进行换算), E_{NF} 为 VGCNFs 的杨氏模量, VGCNFs 的杨氏模量很大程度上取决于 VGCNFs 的直径。本文使用的 VGCNFs 的理论拉伸模量为 240 GPa^[18-19]。如图 6 所示是 VGCNFs 的杨氏模量的理论值和实际数据。从图 6 中可以看出,实际测

试数据小于理论计算值,其原因可能是:a) VGCNFs 没有完全和环氧树脂基体结合,而理论计算时,假设 VGCNFs 和环氧树脂是有较好的结合力;b) VGCNFs 经过处理后,纤维被腐蚀破坏,长度会变小,使理论计算中的长度是大于实际长度^[20]。

3 结 论

a) 与未经表面处理的 VGCNFs 相比,经表面氧化处理后的 VGCNFs 在环氧树脂基体中的分散性能得到了显著改善。

b) 表面氧化处理过的 VGCNFs 能够显著改善复合材料的拉伸强度和杨氏模量。

c) 本实验中的 VGCNF/环氧树脂复合材料的拉伸强度和杨氏模量的实际测量值与 Weibull 分布和 Halpin-Tsai 模型有很好的 consistency,其中,利用表面处理过的 VGCNFs 制备的环氧树脂复合材料的实际杨氏模量与理论计算值具有更好的匹配性。

参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [2] Al-Saleh M H, Sundararaj U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites [J]. Carbon, 2009, 47: 2-22.
- [3] 倪振涛,董余兵,丁娟,等. 分散剂对 VGCNF/WEP 纳米复合膜力学性能的影响[J]. 现代纺织技术, 2013, 21(3): 4-7.
- [4] Hou P X, Liu C, Cheng H M. Purification of carbon nanotubes[J]. Carbon, 2008, 46(15): 2003-2025.
- [5] Endo M, Kim Y A, Hayashi T, et al. Vapor-grown carbon fibers (VGCFs): basic properties and their battery applications[J]. Carbon, 2001, 39(9): 1287-1297.
- [6] Tibbetts G G, Lake M L, Strong K L, et al. A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites[J]. Compos Sci Technol, 2007, 67(7): 1709-1718.
- [7] Lau C H, Matison S C. The effect of functionalization on structure and electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes[J]. J Nanopart Res, 2008, 10: 77-88.
- [8] Dong Y B, Ding J, Wang J. Synthesis and properties of the vapour-grown carbon nanofiber/epoxy shape memory and conductive foams prepared via latex technology[J]. Compos Sci Technol, 2013, 76: 8-13.
- [9] Ding J, Zhu Y F, Fu Y Q. Preparation and properties of silanized vapor-grown carbon nanofibers/epoxy shape

- memory nanocomposites[J]. *Polym Composite*, 2014, 35: 412-417.
- [10] Zhang K, Lim J Y, Choi H J. Amino functionalization and characteristics of multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposite[J]. *Diam Relat Mater*, 2009, 18: 316-318.
- [11] 傅雅琴, 韩春韶, 倪庆清. VGCF 的表面处理对 VGCF/SMPU 复合材料力学和热学性能的影响[J]. *材料研究学报*, 2009, 23: 572-576.
- [12] Vaisman L, Marom G, Wagner H D. Dispersions of surface-modified carbon nanotubes in water-soluble and water-nisoluble polymers[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 357-363.
- [13] 付翔, 王靖, 丁娟, 等. 定量表征纳米二氧化硅在聚合物基体中的分散性能研究[J]. *浙江理工大学学报*, 2014, 31(2): 175-178.
- [14] Coleman J N, Khan U, Gun'ko Y K. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites[J]. *Carbon*, 2006, 44: 1624-1652.
- [15] So H H, Cho J W, Sahoo N G. Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites[J]. *Eur Polym J*, 2007, 43: 3750-3756.
- [16] 岑浩, 杨洪斌, 傅雅琴. 硅溶胶改性碳纤维对碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能影响[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(6): 32-36.
- [17] Kanagaraj S, Varanda F R, Zhil'tsova T V. Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites[J]. *Compos Sci Technol*, 2007, 67: 3071-3077.
- [18] Sandler J, Werner P, Demchuk V. Carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone) composites[J]. *Compos Part A: Appl S*, 2002, 33(8): 1033-1039.
- [19] Al-Saleh M H, Sundararaj U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites[J]. *Carbon*, 2009, 47(1): 2-22.
- [20] Enomoto K, Yasuhara T, Ohtake N. Mechanical properties of injection-molded composites of carbon nanofibers in polypropylene matrix[J]. *New Diam Front C Tec*, 2005, 15(2): 59-72.

Preparation of Vapor-grown Carbon Nanofibers/Epoxy Resin Composite and Its Mechanical Properties

NI Qing-qing¹, DING Juan², FU Ya-qin³

- (1. Department of Functional Machinery and Mechanics, Shinshu University, Nagano 386-8576, Japan;
2. Dongfeng Visteon Automotive Trim Systems Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China;
3. School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to improve dispersing performance and interface bonding property of vapor-grown carbon nanofibers (VGCNFs) in epoxy resin, two-step chemical oxidation was used to modify VGCNFs surface and prepare VGCNF/epoxy resin composite. Besides, mechanical properties of the composite were studied. Fourier infrared spectrum analyzer, field emission scanning electronic microscopy and universal material strength tester were applied to test and analyze microstructure and mechanical properties of samples. The results show that the surface-treated VGCNFs were uniformly dispersed in the epoxy resin; the tensile strength and Young modulus of composites in which VGCNFs are added a little improve significantly; the tensile strength reaches the extreme value when mass percent of VGCNFs is 0.8%; compared with untreated-VGCNF/epoxy nanocomposites, the tensile strength rises by 12.2%.

Key words: VGCNFs; surface modification; nanocomposites; mechanical properties

(责任编辑: 许惠儿)