

分散剂对 VGCNF/WEP 纳米复合膜力学性能的影响

倪振涛^a, 董余兵^b, 丁娟^b, 傅雅琴^b

(浙江理工大学, a. 启新学院, b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要:利用乳胶技术制备气相生长纳米碳纤维(VGCNF)杂化水性环氧树脂(WEP)纳米复合膜,通过物理观测及扫描电子显微镜,分析了自制分散剂 EP-TDI-TX100(环氧树脂改性 TX100 的产物)对 VGCNF 在溶液体系以及在 WEP 树脂基中的分散特性,并研究了 EP-TDI-TX100 分散剂改性 VGCNF 对 VGCNF/WEP 纳米复合膜力学性能的影响。结果表明:EP-TDI-TX100 分散剂能有效提高 VGCNF 的润湿性和树脂基之间的界面结合力,以及纳米碳纤维在 WEP 树脂基中的分散情况;另外,随着 VGCNF 质量分数在 VGCNF/WEP 纳米复合膜中含量的提高,复合材料的拉伸强度和模量均呈现先提高后降低的趋势。

关键词:气相生长纳米碳纤维;水性环氧树脂;纳米复合膜;分散

中图分类号:TQ327.3 文献标志码:A 文章编号:1009-265X(2013)03-0004-04

Effect of Dispersing Agent on Mechanical Property of VGCNF/WEP Nanocomposite Film

NI Zhentao^a, DONG Yubing^b, DING Juan^b, FU Yaqin^b

(a. Qixin School, b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper uses emulsion technique to prepare VGCNF hybridized water-borne epoxy resin (WEP) nanocomposite film; analyzes the influence of self-made dispersing agent EP-TDI-TX100 (product of epoxy resin modified TX100) on dispersion property of VGCNF in solution system and WEP resin base through physical observation and scanning electron microscope and studies the influence of VGCNF modified by EP-TDI-TX100 dispensing agent on mechanical property of VGCNF/WEP nanocomposite film. The result shows EP-TDI-TX100 dispersing agent can effectively improve the wettability of VGCNF, interface bonding force between resin bases and the dispersion of carbon nanofibers in WEP resin base. In addition, with the increase of content of VGCNF mass fraction in VGCNF/WEP nanocomposite film, the tensile strength and modulus of composite materials first increase and then decrease.

Key words: VGCNF; water-borne epoxy resin; nanocomposite film; dispersion

0 引言

气相生长纳米碳纤维(VGCNF)具有优良的物理特性,如高强度、高模量、低电阻率和高热导率等^[1-2]。VGCNF 可以用来制备导电、导热高分子复合材料,在产业用纺织材料领域具有潜在的应用价值,不仅能提高高聚物复合材料的强度,还可以改善高聚物复合材料的导热和导电能力^[3-4]。但是,如同

碳纳米管(CNT)一样,未经处理的 VGCNF 之间存在强烈的范德华力作用^[5-6],成百上千根 VGCNF 团聚在一起,导致制备复合材料过程中很难将团聚的 VGCNF 分散开来,这是 VGCNF 应用中面临的一个挑战^[7]。为了改善 VGCNF 在高聚物中的分散能力,科研工作者做了大量的工作。2005 年, Nadia Grossiord^[8]提出用乳胶技术制备导电高分子纳米复合材料,即将 CNT 分散在表面活性剂水溶液中,后将 CNT 悬浮液加入到高聚物乳胶中,经冷冻干燥后热压成型得到导电复合材料。该技术不仅解决了碳纳米管分散难的问题,还为制备导电高分子纳米复合材料提供了一种方便、安全、健康、环保、重复性好的新方法。再者,这种方法在制备导电 CNT/

收稿日期:2012-11-13

基金项目:省级实验教学示范中心材料工程实验教学中心学生创新实践活动项目(浙理工教[2012]22 号)

作者简介:倪振涛(1990-),男,浙江桐乡人,启新学院,2009 材化生班本科生。

高分子复合材料时, CNT 不需要进行化学修饰, 可以避免其结构遭到破坏, 保全了它的完整性。水性环氧树脂具有优异的黏结性、电绝缘性、耐化学药品性、施工方便、安全、健康、对环境友好等特点^[9-10], 在某些领域的应用完全可以取代环氧树脂。但是, 与环氧树脂相比, 水性环氧树脂研究较少, 至今为止, 将 VGCNF 与水性环氧树脂结合起来制备复合材料的研究未见报道。

本文以环氧改性 TX-100 的产物 (EP-TDI-TX100) 为分散剂, 制备了 VGCNF 悬浮液, 将其加入到水性环氧树脂中, 经冷冻干燥混合液, 后热压成型制备 VGCNF/WEP 纳米复合膜, 并对其力学性能进行研究。

1 实验部分

1.1 实验材料

气相生长纳米碳纤维 (VGCNF, 日本昭和电工, VGNF[®]); 环氧树脂 (EP-44, 无锡树脂厂); 甲基二异氰酸酯 (TDI, 德国拜耳); 壬基酚聚氧乙烯醚 (TX100, 米克化学); 自制分散剂 EP-TDI-TX100^[11]; 水性环氧树脂 (以 EP-TDI-TX100 为乳化剂采用相反转法将 EP-44 制备成乳液, 固含量为 50%); VGCNF/EP-TDI-TX100 悬浮液 (以 EP-TDI-TX100 为分散剂, VGCNF 浓度为 0.64mg/mL); 水 (去离子水)。

1.2 试样制备

采用乳胶技术制备 VGCNF/WEP 纳米复合膜试样, 使 VGCNF 均匀地分散到复合膜中。

a) 预分散: 以 EP-TDI-TX100 为分散剂, 先将 VGCNF 制备成悬浮液, 离心后取其上层清液, 后加入到水性环氧树脂中, 搅拌 30min 后, 加入固化剂继续搅拌 5min。

b) 冷冻干燥: 把第一步搅拌均匀的混合液放入 -50℃ 冷冻干燥箱中冷冻 2h, 后在 10Pa, -20℃ 条件下冷冻干燥 48h。

c) 试样制备: 将第二步干燥好的混合粉末倒入模具中, 后放入平板硫化机中热压成型 (温度 120℃, 压力 10MPa), 试样从模具中取出, 放入恒温恒湿室 (温度 (20±2)℃, 相对湿度 (65±2)%) 待用。

1.3 微观形貌观察

用 Ultra 55 扫描电镜对复合膜试样的脆断面进行观察, 电压为 3kV。采用 JEM-2100F 型透射电镜对 VGCNF 进行超高分辨率的观察, 加速电压为 200kV。

1.4 试样拉伸性能测试

拉伸试验在标准大气压条件下 (温度 (20±

2)℃, 相对湿度 (65±2)%), 用 KES-G1 万能试验机进行测试。采用 2.5mm/min 的拉伸速度, 其中夹距为 30mm。每组测试 5 个有效试样。

1.5 试样动态力学性能测试

采用 DMA Q800 动态热机械分析仪进行测试。振动频率 1Hz, 升温速度 5℃/min, 温度范围 -30~150℃。

2 结果与讨论

2.1 EP-TDI-TX100 对 VGCNF 分散的影响

图 1(a) 为 VGCNF 原料扫描电镜照片; 图 1(b) 为单根 VGCNF 高分辨率透射电镜照片。从图 1(a) 中可以看出大量的 VGCNF 团聚在一起, 且原料中存在大量的无定形碳, 残留的金属催化剂等杂质。从图 1(b) 中可以看碳纤维呈现直径约为 50nm 的规整多层结构, 石墨化程度很高, 几乎不存在化学气相沉积形成无定形碳层 (此款 VGCNF 生产后期经过高温处理, 以提高它的石墨化程度和减少缺陷, 即提高了它的力学强度和导电性能等物理性能)。

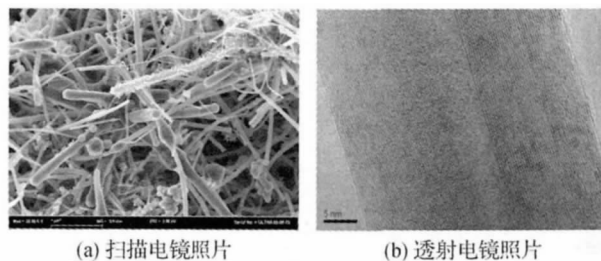


图 1 VGCNF 原料电镜照片

图 2 中(a)和图 3 中(a)是未加分散剂 EP-TDI-TX100 的 VGCNF/WEP 复合膜数码照片和电镜照片, 图 2 中(b)和图 3 中(b)是经 EP-TDI-TX100 处理过的质量分数 1.0% VGCNF/WEP 复合膜数码照片和电镜照片。从图 2(a)和图 3(a)可以看出, 未经处理 VGCNF 在基体中分散不均匀, 存在有大量团聚的 VGCNF; 图 2(b)中的六个样品色泽均匀, 且随着样品中 VGCNF 质量分数的增加, 样品颜色加深。前期研究表明 VGCNF 悬浮液有较好的稳定性, 经 10 个月的静置未出现沉淀, 且由于 EP-TDI-TX100 与水性环氧树脂间有较好的匹配性, 混合结束, VGCNF 依然能够稳定地分散在混合液中。后期冷冻干燥, 以及热压成型, VGCNF 都不会再度团聚, 如图 2(b)、图 3(b)所示。因此, 前期获得分散均匀, 稳定性好的 VGCNF 悬浮液是 VGCNF 在基体中能够均匀分散的决定性因素。未加 EP-TDI-

TX100 处理的 VGCNF 间存在较大的静电吸引和范德华力^[6],导致 VGCNF 大量团聚,即使通过强烈的剪切力也难以实现其稳定的分散。有研究表明,未经处理的 CNT 或 CNF,即使在环氧树脂固化前分散开了,在固化过程中也会再度团聚(溶剂型体系)。

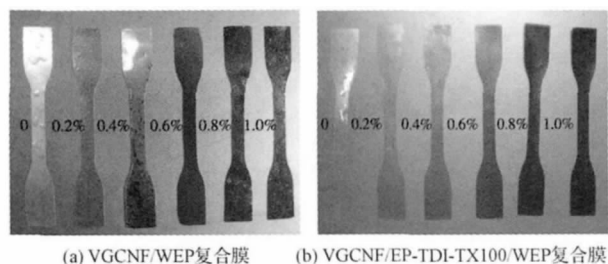


图 2 复合膜的数码照片(VGCNF 的质量分数为 1.0%)

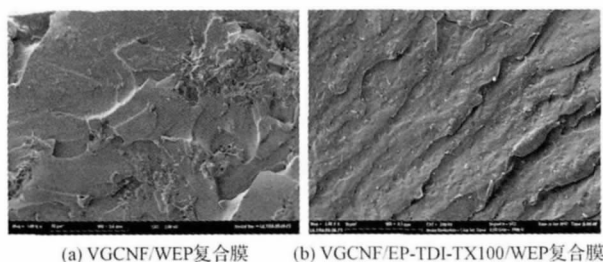
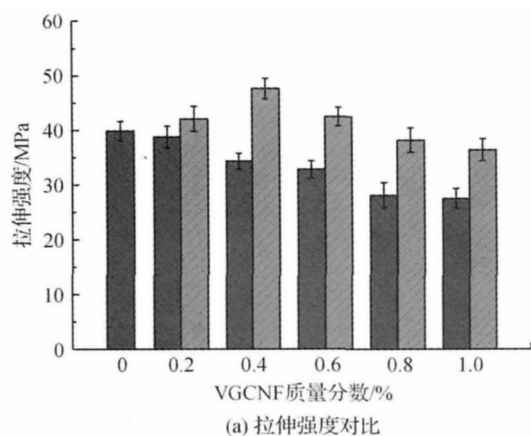


图 3 复合膜的脆断面电镜照片(VGCNF 的质量分数为 1.0%)

2.2 EP-TDI-TX100 对 VGCNF/WEP 复合膜力学性能的影响

EP-TDI-TX100 对 VGCNF/WEP 复合膜的拉伸强度及拉伸模量的影响见图 4。从图 4 中可以看出,未加 EP-TDI-TX100 的 VGCNF/WEP 复合膜



的拉伸强度随着 VGCNF 质量分数的升高而减小,而拉伸模量呈递增趋势;VGCNF 经 EP-TDI-TX100 改性后,与 WEP 复合制得的 VGCNF/WEP 复合膜的拉伸强度与拉伸模量均随着 VGCNF 质量分数的升高,呈现先升高后减小的趋势,同时在 VGCNF 的质量分数为 0.4% 处达到最大值,且其值相比纯水性环氧树脂其拉伸强度和拉伸模量分别增加 12.1% 和 63.2%。主要是因为 EP-TDI-TX100 改善了 VGCNF 表面物理性能,提高了 VGCNF 与基体间的亲和力,使其能均匀分散在基体中。在低 VGCNF 含量时其增强作用占主导地位,但是随着 VGCNF 含量的增加,EP-TDI-TX100 含量也在不断增加,VGCNF 的质量分数超过 0.4% 后,EP-TDI-TX100 增塑的作用大于 VGCNF 的增强作用,其拉伸强度及其模量开始下降,同时也可能因为 VGCNF 的加入降低了环氧树脂的交联密度,且随 VGCNF 含量的增加这种破坏程度更加严重。无 EP-TDI-TX100 参与的复合膜其拉伸强度随 VGCNF 含量增加而下降,拉伸模量随 VGCNF 含量增加而增加,因为在未加 EP-TDI-TX100 的情况下,大量 VGCNF 团聚在一起不能均匀地分散在基体中,VGCNF 团聚的区域类似一个缺陷,拉伸时缺陷处产生应力集中,且含量越高团聚现象越严重;同时 VGCNF 外层管状石墨层为化学惰性,润湿性差,与基体界面结合力差,以上因素导致其抗拉强度呈下降趋势;VGCNF 的模量很大,且长径比大,随着 VGCNF 含量的增加复合膜的抗拉模量也随之升高。

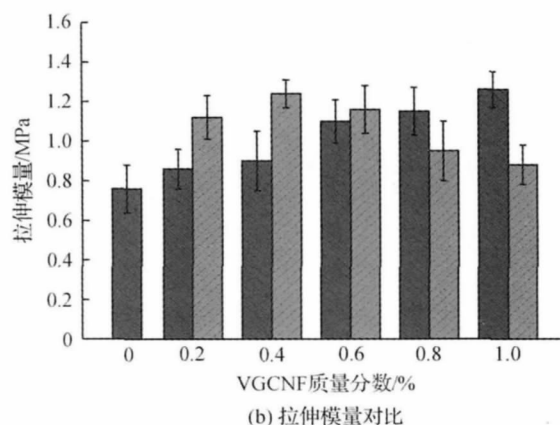


图 4 复合膜的力学性能对比

2.3 玻璃化温度的变化

图 5 是 EP-TDI-TX100 处理前后复合膜损耗角对比,从中可以看出添加了 EP-TDI-TX100 分散

剂的复合膜的玻璃化温度相比纯的水性环氧树脂和未加分散剂的复合材料都要高。这是因为有分散剂的参与,VGCNF 的分散能力的提高,同时 EP-TDI-

TX100 上的环氧基团与固化剂在 VGCNF 表面发生反应,限制了环氧树脂链段的运动,从而导致其玻璃化温度的提高。实验结果还表明,随着 VGCNF 含量的增加,复合膜的玻璃化温度呈下降趋势,主要是因为 VGCNF 破坏了环氧树脂交联网络结构导致交联密度下降^[12]。

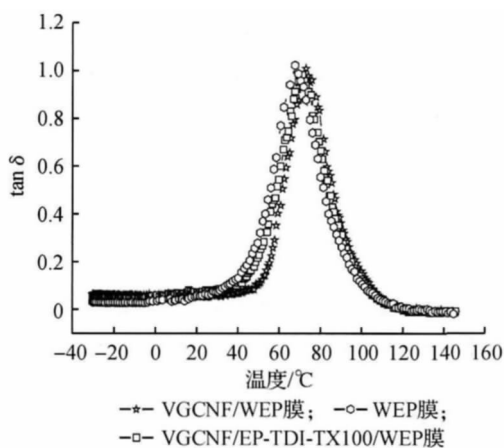


图 5 EP-TDI-TX100 处理前后损耗角对比

3 结 论

a) EP-TDI-TX100 能有效促进 VGCNF 在 WEP 中的分散,使制备的 VGCNF/WEP 复合膜均匀性大大提高。

b) 随着 VGCNF/EP-TDI-TX100 悬浮液用量的增加,复合膜拉伸强度和模量都呈现先升高后降低的趋势。

参考文献:

- [1] Al-Saleh M H, Sundararaj U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites [J]. Carbon, 2009, 47: 2-22.
- [2] Wang Y Q, Byun J H, Kim B S, et al. The use of Taguchi optimization in determining optimum electrophoretic conditions for the deposition of carbon nanofiber on carbon fibers for use in carbon/epoxy composites [J]. Carbon, 2012, 50: 2853-2859.

- [3] 傅雅琴, 韩春韶, 倪庆清, 等. 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(6): 572-576.
- [4] Endo M, Kim A Y, Hayashi T, et al. Vapor grown carbon fibers basic properties and their battery applications [J]. Carbon, 2001, 39: 1287-1297.
- [5] Cardoso P, Silva J, Paiva M C, et al. Comparative analyses of the electrical properties and dispersion level of VGNCf and MWCNT: epoxy composites [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2012, 50: 1253-1261.
- [6] Peng C M, Siddiqui A N, Marom G, et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review [J]. Composites; Part A, 2010, 41: 1345-1367.
- [7] Karwa A N, Barron T J, Davis V A, et al. A novel nonwoven fabric with three-dimensionally dispersed nanofibers: entrapment of carbon nanofibers within nonwovens using the wet-lay process [J]. Nanotechnology, 2012, 23: 185601-185613.
- [8] Grossiord N, Loos J, Koning C E. Strategies for dispersing carbon nanotubes in highly viscous polymers [J]. J Mater Chem, 2005, 15: 2349-2352.
- [9] Zhang Z Z, Huang Y H, Bing L, et al. Studies on particle size of waterborne emulsions derived from epoxy resin [J]. Euro Polym J, 2001, 37: 1207-1211.
- [10] Yang Z Z, Xu Y Z, Zhao D L, et al. Preparation of waterborne dispersion of epoxy resin by the phase-inversion emulsification technique: 1. experimental study on the phase-inversion process [J]. Colloid Polym Sci, 2000, 278: 1164-1171.
- [11] Wang, Dongrui, Li Shan, Yang Hongbing et al. Use of TX100-dangled epoxy as a reactive noncovalent dispersant of vapor-grown carbon nanofibers in an aqueous solution [J]. J Colloid Interface Sci, 2013, 391: 8-15.
- [12] Yuan W, Feng J L, Judeh Z, et al. Use of polyimide-graft-bisphenol A diglyceryl acrylate as a reactive noncovalent dispersant of single-walled carbon nanotubes for reinforcement of cyanate ester/epoxy composite [J]. Chem Mater, 2010, 22: 6542-6554.

(责任编辑:许惠儿)