

气相生长碳纤维/形状记忆聚氨酯复合薄膜的力学 及形状记忆性能研究*

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 杭州 310018)

(²信州大学工学部机械机械学科 长野县 386-8567 日本)

摘 要 采用溶液混合法制备了不同含量的气相生长碳纤维(VGCF)增强形状记忆聚氨酯(SMPU)的复合材料薄膜,测试分析了纯 SMPU 及 VGCF/SMPU 复合材料薄膜的力学性能及形状记忆性能. 结果表明,制得的复合材料薄膜在 VGCF 含量达到 9 wt% 时, VGCF 在 SMPU 基体中仍具有较好的分散性; SMPU 与 VGCF 复合后,得到的复合材料薄膜的拉伸强度和刚度有较大幅度提高,含量达到 9 wt% 时复合材料薄膜的拉伸强度比纯 SMPU 提高 66%,弹性模量提高 300%,储能模量也有较大幅度提高; SMPU 与 VGCF 复合后,形状记忆性能有一定的下降,但经过适当预处理后,其形状记忆性能可以基本接近纯 SMPU.

关键词 气相生长碳纤维, 形状记忆聚氨酯, 复合材料, 力学性能, 形状记忆

形状记忆聚合物(shape memory polymer, SMP)是在 20 世纪 80 年代发展起来的一种新型功能材料,因具有许多优异性能如低密度、高形状回复率、制备成本低、易成型加工等,在近二十多年来得到迅速发展^[1,2]. 形状记忆聚氨酯(shape memory polyurethane, SMPU)最早由 Mitsubishi 公司在 1988 年开发成功^[1]. 由于具备独特的性能,如宽泛的形状回复温度(从 -30℃ 到 70℃)、高形状回复率、易成型加工性、优异的生物兼容性等,受到了国内外学者的广泛关注^[3,4].

SMPU 主要由固定相和可逆相的典型两相结构组成^[5]. 固定相,也称硬段,即结晶部分作为物理交联点;可逆相,也称软段,软段的 T_g 为形状回复温度,可通过原料的选择和配比调节 T_g 即可得到具有不同形状记忆温度的 SMPU. 在形状记忆过程中,固定相起到保持固定形状的作用,具有较高的热转变温度(T_{perm});可逆相则随着温度变化能可逆改变样品形状,具有较低的热转变温度(T_{trans})^[6]. 形状记忆原理可由图 1 说明^[7],包括以下几个步骤. (1) 样品初始形状 shape B,被加热到 T_{trans} 以上后施加外力,然后冷却至 T_{trans} 以下. (2) 冷却至 T_{trans} 以下,去除外力后样品形状成为 shape A. (3) 将样品再次加热到 T_{trans} 以上,样品形状回复至初始形状 shape B.

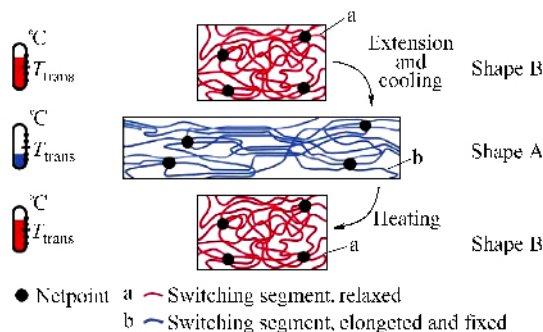


Fig. 1 Schematic representation of the shape memory mechanism

SMPU 在 T_g 上下力学、光学和透湿性能差异巨大,基于这些优点, SMPU 在自我修复智能材料或生物材料中有较大应用潜力. 然而,由于 SMPU 较差的力学性能导致其应用受到局限. 气相生长碳纤维(vapor grown carbon fiber, VGCF)是采用气相沉积生长法制备的一种新型碳系纤维, VGCF 具有很多优异的性能,如高强度、高模量、高结晶取向度、高导热、高导电及耐腐蚀等独特的性质,且其具有比纳米碳纤维更低廉的成本,因此可作为增强体在高性能复合材料及功能材料等中充分发挥其潜力^[8]. 因此,如果能将 VGCF 应用到 SMPU 中,不但有利于扩大 SMPU 的实际应用范围,也可以进一步扩大 VGCF 的应用范围,而

* 2009-01-22 收稿,2009-03-04 修稿;长江学者和创新团队发展计划(项目号 IRT0654)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: fuyaqin@yahoo.com.cn

VGCF 能否成功地应用于 SMPU 的关键是在提高 SMPU 力学性能的同时,如何保持其形状记忆性能.

由于 VGCF 具有较大的比表面积和长径比,极易团聚,且其表面活性较低、浸润性差,与基体的界面结合不好.目前制备 SMPU/纳米碳纤维(CNF)复合材料(或纤维)的主要方法有,Meng 和 Hu^[9] 采用原位聚合法和熔融纺丝法制备 SMPU/多壁纳米碳管(MWNT)纤维;Yoo 等^[10] 采用原位聚合法制备了 SMPU/MWNT 复合材料;Gunes 等^[11] 采用熔融混合法制备了 SMPU/CNF 复合材料.然而 Chen 和 Tao^[12] 则采用了较为简单的溶液混合法,以四氢呋喃(THF)为溶剂制备了 SWNT 与聚氨酯的纳米复合材料;Hou 等^[13] 以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂制备了一种含有高浓度 MWNT 的 PAN 纳米纤维,他们认为 PAN-MWNT-DMF 体系有较高的稳定性是由于 DMF 溶剂分子与 MWNT 表面的羧基等含氧基团间较强的相互作用所致.由于溶液混合法简单易行,且本实验中的 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂与 SMPU 分子链段及改性处理后 VGCF 表面的活性基团(如羟基、羧基等)间较强的相互作用更容易达到 VGCF 在 SMPU 基体中的良好分散.因此,本研究采用溶液混合法制备了 VGCF/SMPU 复合材料,并对 VGCF/SMPU 复合材料的力学性能及形状记忆性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 实验材料

VGCF® (Showa Denko K. K),直径和长度分别是 150 nm、10 ~ 20 μm;SMPU (日本 Diary, MS-4510),玻璃化温度为 45℃,原料为液体,其中 SMPU 含量 30% (溶剂 DMF 含量 70%);1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) (化学纯);浓 HNO₃ (65% ~ 68%);H₂O₂ (30%).

1.2 VGCF/SMPU 复合材料的制备

由于 VGCF 极易团聚及与基体的界面结合不好,因此,在制备复合材料前,必须先对 VGCF 进行表面处理,具体方法是:将 1 g VGCF 与 500 mL H₂O₂ 放入圆底烧瓶中,充分分散后,在搅拌器搅拌下置于 108℃ 油浴中回流 2 h,用去离子水清洗并过滤后,将其与 500 mL 浓 HNO₃ 放入圆底烧瓶中,搅拌器搅拌下置于 115℃ 油浴中回流 12 h 后,用去离子水清洗、过滤至滤液呈中性,然后置于真

空烘箱中 100℃ 干燥 24 h,得到表面处理后的 VGCF 样品.

将定量表面处理后的 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;然后取定量 SMPU,将 VGCF 溶液逐滴加入 SMPU 中,同时采用磁力搅拌器搅拌,待 SMPU 与 VGCF 溶液全部混合后,再采用磁力搅拌器和超声作用使混合溶液分散均匀;然后将混合溶液置于真空烘箱中抽真空并保持 10 min;最后将溶液倒入 10 cm × 10 cm 大小的 PTFE 模具中置于鼓风干燥箱中 80℃ 烘干 12 h,然后 120℃ 烘干 2 h,取出样品制得厚度约 0.3 cm 的复合材料薄膜.

1.3 性能测试及表征

1.3.1 VGCF/SMPU 复合材料截面形态 采用日本电子株式会社的 JSM-5610LV 型扫描电镜观察 VGCF/SMPU 复合材料的截面形态.

1.3.2 VGCF/SMPU 复合材料力学性能 在 INSTRON-5543 型拉力机上对不同 VGCF 含量复合材料薄膜进行力学性能测试,依据 ASTM D882-02,样品规格 5 cm × 1 cm,夹头间距 2 cm,测试速度为 20 mm/min,拉伸环境在恒温恒湿实验室中,温度为 (23 ± 2)℃,湿度 50% ± 5%.有效样本容量为 5 个,取平均值.

采用美国 Perkin-Elmer 公司的 DMA 对样品进行动态热机械性能测试分析.测试温度范围为 -50 ~ 150℃,升温速率为 3 K/min,拉伸模式下测试频率 1 Hz,固定形变 0.1%.

1.3.3 VGCF/SMPU 复合材料结晶 采用德国布鲁克公司 D8-Discover 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, K α 射线,波长 0.1540562 nm)研究不同 VGCF 含量复合材料的结晶情况.操作条件为管压 40 kV,扫描范围 10° ~ 50°,步进速率 10(°)/min.

1.3.4 VGCF/SMPU 复合材料形状记忆性能 样品大小 40 mm × 5 mm,标定长度 20 mm.形状记忆测试过程见图 2^[14],在 RGM-200A 型全数字化万能材料试验机(配备高低温环境箱)上进行测试,包括如下几步.(1)首先,将样品加热到 70℃ 并保持 10 min,以 10 mm/min 速度拉伸至 ε_m (100% 形变长度);(2)然后,样品用风扇吹冷温度降至 22℃,在 100% 形变时保持 10 min;(3)夹头以 40 mm/min 速度回复至初始位置,薄膜从 ε_m 回复至 ε_u ;(4)将样品再次加热至 70℃ 并保持 10 min,薄膜长度回复至 ε_p ;(5)第二次循环(1) ~ (4)步.

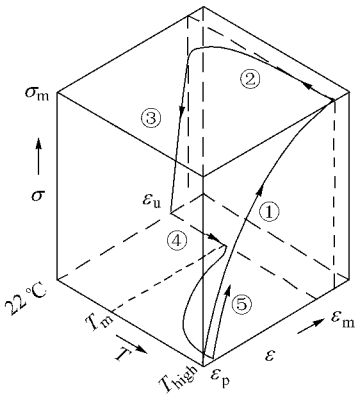


Fig. 2 Schematic representation of the shape memory testing procedure

$\varepsilon_p(N)$ 表示第 N 次循环测试后的残留形变, $R_f(N)$ 表示第 N 次循环的形状固定率, $R_{r. tot}$ 表示经过 N 次循环后的总形状回复率, $R_r(N)$ 表示第 N 次循环的形状回复率, 具体计算公式如下^[15~17] :

$$R_f(N) = \varepsilon_u(N) / \varepsilon_m \times 100\% \tag{1}$$

$$R_{r. tot} = [\varepsilon_m - \varepsilon_p(N)] / \varepsilon_m \times 100\% \tag{2}$$

$$R_r(N) = [\varepsilon_m - \varepsilon_p(N)] / [\varepsilon_m - \varepsilon_p(N - 1)] \times 100\% \tag{3}$$

2 结果及讨论

2.1 VGCF/SMPU 复合材料截面形态

制备的 VGCF/SMPU 复合材料薄膜的截面形态见图 3,从图中可以明显看到 VGCF 含量从 5 wt% 提高至 9 wt% 之后,在 SMPU 基体中仍具有良好的分散性;基体与纤维之间没有明显的相分离现象. 这主要是由于经过表面改性处理后, VGCF 表面接枝了大量的含氧基团如羟基、羧基等,有利于提高 VGCF 与基体材料的浸润性,同时有利于提高其分散性及与基体的界面结合能力.

2.2 VGCF/SMPU 复合材料力学性能

VGCF/SMPU 复合材料与纯 SMPU 的拉伸力学性能如表 1. 从表 1 中可以看到, SMPU 复合 VGCF 后其拉伸强度及拉伸弹性模量均得到较大程度的提高,当 VGCF 含量达到 9 wt% 时, VGCF/SMPU 复合材料的拉伸强度比纯 SMPU 提高了 66%, 拉伸弹性模量比纯 SMPU 提高 300%. 虽然与 SMPU 相比材料韧性有所下降,但在含量达到 9 wt% 时,断裂伸长率仍保持在 600% 以上.

纯 SMPU 及 VGCF 含量 5 wt%、9 wt% 3 个样品的储能模量 (E') 随温度变化情况如图 4 所示.

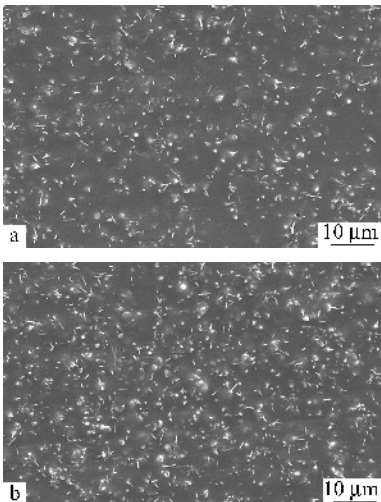


Fig. 3 Cross sectional morphology of the functionalized VGCF reinforced SMPU composite film
a) Functionalized VGCF 5 wt% ; b) Functionalized VGCF 9 wt% .

在热塑性高分子材料中,因分子流动性不同而影响 E' , 材料的 E' 在 T_g 附近时迅速减少. 从图 4 中可以看到,在低于 T_g (40℃ 左右) 时材料的 E' 随改性 VGCF 含量的增加而明显得到提高,而在高于 T_g 之后 3 样品的 E' 值逐渐接近,温度至 100℃ 时纯 SMPU 的 E' 值减少至 23.39 MPa 左右, 5 wt% 的 VGCF/SMPU 复合材料的 E' 值减少至 47.64 MPa 左右, 9 wt% 的 VGCF/SMPU 复合材料的 E' 值减少至 87.02 MPa 左右. 无论哪个样品,在 T_g 之上的 E' 值和 T_g 之下的 E' 值均有很大的差距,而 SMPU 的形状记忆性能的关键点则是如何利用和控制 E' 值在 T_g 上下的变化. 这意味着 SMPU 或 VGCF/SMPU 复合材料,很容易在高于 T_g 时变形,而在 T_g 以下时则具有很高的抗形变能力,也意味着 SMPU 或 VGCF/SMPU 复合材料具有形状固定性能和形状记忆性能.

Table 1 Mechanical properties of VGCF/SMPU composite film

VGCF content (%)	Tensile strength (MPa)	Elastic modulus (MPa)	elongation at break (%)
Pure SMPU	30	28.08	800.80
3 wt% VGCF	36.99	65.36	738.61
5 wt% VGCF	43.36	85.61	698.13
7 wt% VGCF	48.24	105.8	671.07
9 wt% VGCF	49.8	112.57	618.85

2.3 VGCF/SMPU 复合材料形状记忆性能

图 5 为纯 SMPU 及 VGCF 含量 5 wt%、9 wt% 的 VGCF/SMPU 复合材料的 3 个样品的 XRD 图. 可以明显看到, SMPU 的结晶峰(图 5 中 a 处, 2θ

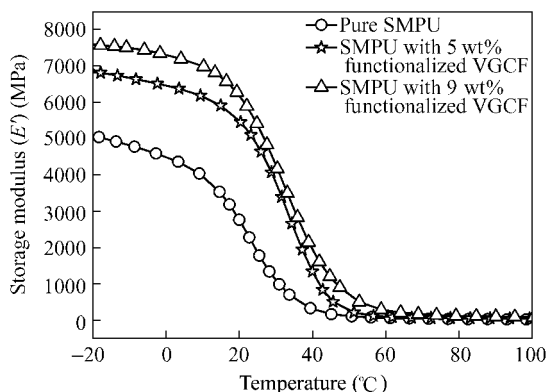


Fig. 4 Storage modulus contrast of the pure SMPU and VGCF/SMPU composites

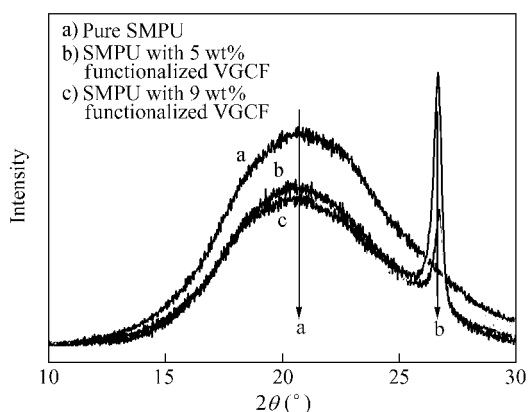


Fig. 5 XRD curves of the pure SMPU and VGCF/SMPU composites

约 21°) 衍射强度在 VGCF 加入前后有一定程度的下降,说明复合 VGCF 后降低了 SMPU 的结晶度,这将会一定程度地影响复合材料的形状记忆性能.图 5 中 b 处 (2θ 约 26.5°) 为 VGCF 的 C 结晶衍射峰,强度随着改性 VGCF 含量的增加而增加.

纯 SMPU 及不同 VGCF 含量的复合材料在第 N 次循环测试的形状固定率 ($R_f(N)$),第 N 次循环测试的形状回复率 ($R_r(N)$) 及经过 N 次循环后的总形状回复率 ($R_{r, \text{tot}}$),分别见图 6、图 7、图 8. 在 SMPU 中,以氢键结合的固定相(硬段)决定其形状回复性,而可逆相(软段)则决定形状固定率^[16,18-20]. SMPU 的形状固定率主要由两个因素决定,即自由取向的分子链和链节的数量.当 SMPU 材料被施予均匀变形,所有的分子链在形状记忆原理第(1)步(图 1 中从 shape B 到 shape A)中经受相同的变形,这些被拉伸后定向了的分子链在冷却后因可逆相结晶(图 1 中从 shape A

状态)而被保存下来,然而一部分的分子链和链节未结晶而仍可以自由移动,这些自由链因熵弹性而外力去除后产生瞬时回复力.但仅有瞬时回复力却不能产生形状回复,因为自由移动的分子链数量通常很少.另一个重要因素是材料在室温时的模量.当室温时材料模量很高时仅靠瞬时回复力引起的瞬时回复变形很有限^[21].由于复合 VGCF 后,复合材料的模量得到较大程度的提高,同时由于 VGCF 经过表面改性处理之后表面含氧基团浓度大大提高,与 SMPU 分子间有较好的界面结合能力,与 SMPU 分子之间也有一定的相互作用而使自由取向的分子链和链节数量大大减少,进而复合 VGCF 后复合材料的形状固定率较纯 SMPU 有一定程度的提高(见图 6),但形状固定率基本不随循环次数的增加而变化.

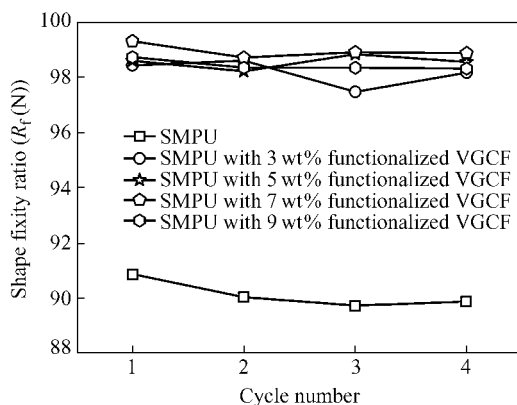


Fig. 6 Shape fixity contrast of the pure SMPU and VGCF/SMPU composites

在热机械循环形状记忆性能测试时,SMPU 依靠温度低于 T_{trans} 时可逆相的结晶来“冻结”形变后的固定相进而保持临时形变状态^[22,23],当被加热到 T_{trans} 以上时,在形变过程中保存在物理交联点的固定相中的内应力被释放而回复到初始形状. SMP 的形状记忆性能与固定相和可逆相的相分离程度有很大关系,相分离程度越高形状记忆特性越好.随着改性 VGCF 加入量的增加,一方面降低了 SMPU 中两相分离程度,另一方面相互搭连形成类似于固定相的作用,这使得材料的形状回复率呈下降趋势(见图 7),另外通过 XRD 测试发现 SMPU 结晶度降低,而结晶度降低会使自由分子链和链节数量增加进而降低 SMPU 的形状回复率^[21].另外,从图 7 中可以看到材料的形状回复率随着循环次数增加而逐渐下降.

由于热机械循环测试时相邻的 2 次测试以不

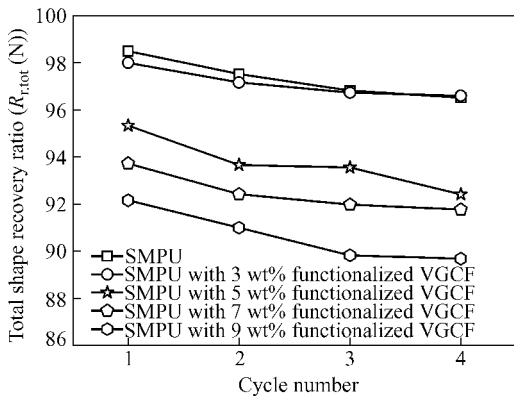


Fig. 7 Total shape recovery ratio contrast of the pure SMPU and VGCF/SMPU composites

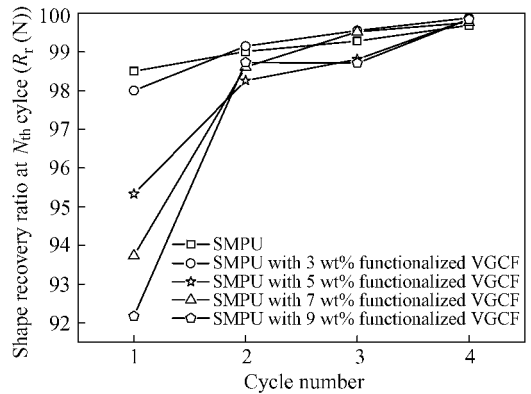


Fig. 8 Shape recovery ratio contrast of the pure SMPU and VGCF/SMPU composites

同残留应变为起点,因此不能真正反映每次测试时材料的形状回复率,为了更好地分析热机械循环测试时相邻两次测试时的形状回复率,以式(3)对相邻两次测试考察分析,结果如图8。从图8中可以看到,相邻两次测试间材料的形状回复率随着循环次数的增加呈上升趋势。第3次循环测试后,各种VGCF含量的复合材料可以获得98%以上的形状回复率,这预示如果此类材料经过合理的预处理后可以获得具有较高的形状回复率的形状记忆材料。

3 结论

利用经过表面改性处理后的VGCF增强

SMPU制备了VGCF/SMPU复合材料薄膜,复合材料的力学性能得到较大程度的提高。VGCF含量达到9 wt%时复合材料薄膜的拉伸强度比纯SMPU提高66%,拉伸弹性模量比纯SMPU提高300%,储能模量也比纯SMPU得到较大程度的提高,复合材料的断裂伸长率随着VGCF含量的增加而下降。SMPU与VGCF复合后,在一定程度上提高了复合材料的形状固定率,但总形状回复率则随着VGCF含量的增加和循环测试次数的增加而下降;另外,通过对复合材料的相邻两次测试时的形状回复率分析发现,可以通过对复合材料的预处理来获得具有较高使用形状回复率的形状记忆材料,使形状记忆性能可以基本接近纯SMPU。

REFERENCES

- Liang C, Rogers C A, Malafeev E. J Intell Mater Syst Struct, 1997, 8(4): 380 ~ 386
- Chun B C, Cha S H, Chung Y C, Cho J W. J Appl Polym Sci, 2002, 83(1): 27 ~ 37
- Takahashi T, Hayashi N, Hayashi S. J Appl Polym Sci, 1996, 60(7): 1061 ~ 1069
- Lee B S, Chun B C, Chung Y C, Sul K I, Cho J W. Macromolecules, 2001, 34(18): 6431 ~ 6437
- Yang J H, Chun B C, Chung Y C, Cho J W. Polymer, 2003, 44(11): 3251 ~ 3258
- Hu J L, Ji F L, Wong Y W. Polym Int, 2005, 54(3): 600 ~ 605
- Behl M, Lendlein A. Mater Today, 2007, 10(4): 20 ~ 28
- Chen Xiaohong (陈晓红), Shen Zengmin (沈曾民). Carbon Techniques (炭素技术), 1999, 104(6): 18 ~ 21
- Meng Q H, Hu J L. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008, 39(2): 314 ~ 321
- Yoo H J, Jung Y C, Sahoo N G, Cho J W. J Macromol Sci, Part B: Phys, 2006, 45(4): 441 ~ 451
- Gunes I S, Jimenez G A, Jana S C. Carbon, 2009, 47(4): 981 ~ 997
- Chen W, Tao X M. Macromol Rapid Commun, 2005, 26(22): 1763 ~ 1767
- Hou H Q, Ge J J, Zeng J, Li Q, Reneker D H, Greiner A, Cheng S Z D. Chem Mater, 2005, 17(5): 967 ~ 973
- Meng Q H, Hu J L. J Appl Polym Sci, 2008, 109(4): 2616 ~ 2623
- Kim B K, Lee S Y, Xu M. Polymer, 1996, 37(26): 5781 ~ 5793
- Lendlein A, Kelch S. Angew Chem Int Ed, 2002, (41): 2034 ~ 2057
- Meng Q H, Hu J L, Zhu Y. J Appl Polym Sci, 2007, 106(2): 837 ~ 848
- Zhu Y, Hu J L, Yeung K W, Fan H J, Liu Y Q. Chinese J Polym Sci, 2006, 24(2): 173 ~ 186

- 19 Hu J L, Yang Z H, Yeung L, Ji F L, Liu Y Q. Polym Int, 2005, 54 (5) 854 ~ 859
- 20 Hu J L, Mondal S. Polym Int, 2005, 54 (5) 764 ~ 771
- 21 Gunes S I, Cao F N, Jana S C. Polymer, 2008, 49 (9) 2223 ~ 2234
- 22 Meng Q H, Hu J L, Zhu Y, Lu J, Liu Y. Smart Mater Struc, 2007, 16 (4) 1192 ~ 1197
- 23 Meng Q H, Hu J L, Zhu Y, Lu J, Liu Y. J Appl Polym Sci, 2007, 106 (4) 2515 ~ 2523

STUDIES ON MECHANICAL AND SHAPE MEMORY PROPERTIES OF VAPOR GROWN CARBON FIBER/SHAPE MEMORY POLYURETHANE COMPOISTE FILMS

HAN Chunshao¹, FU Yaqin¹, NI Qingqing²

(¹ Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology Ministry of Education,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

(² Department of Functional Machinery & Mechanics, Shinshu University, Ueda 386-8567, Japan)

Abstract In order to improve the mechanical properties of SMPU, vapor grown carbon fiber (VGCF) reinforced SMPU composite films with various VGCF contents were prepared *via* a solution mixing method. The mechanical and shape memory properties of the pure SMPU and VGCF/SMPU composite films were studied. The results show that, the VGCF still shows good dispersion in SMPU when the VGCF content reaches 9 wt% in the prepared composite film. The tensile strength and stiffness of the prepared composite films are greatly improved after compounding SMPU with VGCF, the tensile strength is improved by 66% with adding 9 wt% VGCF in the composite film, the elastic modulus is improved by 300% at this content and the storage modulus is also greatly improved. The shape memory property of the composite film is decreased after compounding SMPU with VGCF, while its shape memory property can be close to that of the pure SMPU after appropriate pretreatment.

Keywords Vapor grown carbon fiber, Shape memory polyurethane, Composites, Mechanical property, Shape memory