第 14 卷 第 2 期 复 合 材 料 学 报 Vol. 14 No. 2
1997 年 5 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA May 1997

# 碳纤维表面的电聚合改性研究

张复盛 胡卢广
(北京航空航天大学材料科学与工程系, 北京 100083)

摘 要 本文用循环伏安法, 测定了几种烯类单体水溶液体系在碳纤维表面的伏—安曲线, 选出了各自相应的最佳聚合电位。以碳纤维为电极, 在最佳电位下, 进行了上述溶液体系的间断法和连续法电聚合作业。使用扫描电镜, 对碳纤维表面电聚合涂层的形貌、厚度进了研究。测定了经电聚合处理后的碳纤维的单丝拉伸强度、拉伸模量以及断裂伸长率的变化。用上述方法处理过的碳纤维/环氧树脂基复合材料, 层剪强度有了大幅度提高, 冲击强度也有了明显改善。

关键词 碳纤维, 表面改性, 电聚合
中图分类号 V258.3

碳/环氧复合材料, 具有很高的比强度和比模量。这一优势, 为复合材料的设计, 开创了一个新的时代, 已被广泛应用于航空航天工业中。然而, 碳/环氧复合材料的冲击强度不高。这一缺陷, 一直在制约着复合材料制件的设计工作。极大地提高复合材料的冲击强度, 而又不损失其原有的剪切强度和其它力学性能, 这一直是人们期盼的研究结果。

由于纤维/基体界面是复合材料中应力集中最严重的区域[1], 人们试图在纤维和基体之间置入一个能够吸收能量的中间层, 借此提高复合材料的冲击强度, 又不削弱纤维和基体之间的粘结强度。

Broutman and Agarwal's[2]认为, 界面模量为69MPa, 就可以使复合材料获得最高的冲击强度, 而又不削弱其拉伸强度。这一数值正好和处于玻璃化转变状态下的高聚物的模量相当。Xanthos[3]也提出了在复合材料界面区, 设置韧性聚合物中间层, 提高冲击强度的想法。

然而, 如何在每一根纤细的碳丝表面均匀地涂覆上一层高聚物, 绝非易事。每当纤维束浸入高聚物溶液, 纤维和高聚物就彼此粘附在一起, 干燥之后, 纤维束就是硬棒状, 使复合材料的制造难以实现。为了在每一根碳丝表面获得一个涂覆均匀、具有一定厚度的高聚物涂层, 人们使用了电化学聚合的方法。该方法是以碳纤维作电极, 在单体溶液中, 借助电化学的引发作用, 在碳丝表面实现单体的聚合反应。该方法具有设备简单、工艺参数容易调节和控制的优点。

R. V. Subramanian[4]是最早使用电聚合法对碳纤维进行改性的学者。目前, 这项技术在理论和实践方面都取得了很大进展。

我们选择了几种具有水溶性的烯类单体, 配成一定浓度的溶液, 用碳纤维作为工作电极, 铂金片作为辅助电极, 研究了各相应体系的电聚合行为。经测定, 发现经电聚合处理之后的碳纤维单丝的拉伸强度、拉伸模量、以及断裂伸长率都有明显提高, 复合材料层板的层剪强度有

本文于 1996 年 7 月 5 日收到修改稿, 1996 年 3 月 6 日收到初稿。航空科学基金资助项目

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://ww

了大幅度提高, 冲击强度也有明显改善。

## 1 实　　验

### 1.1 主要原材料

丙烯酸(AA)蒸馏纯化、丙烯酸缩水甘油酯(GA)蒸馏纯化、丙烯酸甲酯(MA)蒸馏纯化、双丙酮丙烯酰胺(DAA)重结晶、丙烯酰胺(AAd 化学纯)、硫酸(化学纯)、丙酮(化学纯)。

AS-4石墨纤维(进口, 无表面保护胶)

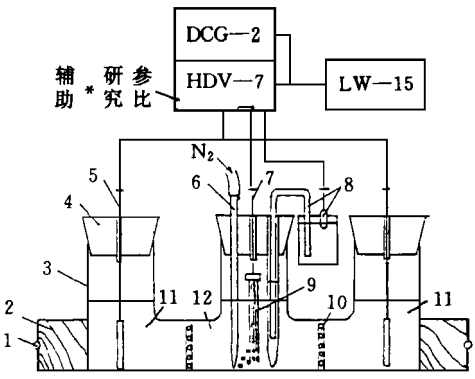
3K 碳纤维(上海炭素厂, 无表面保护胶)

LWR-1中温固化环氧树脂胶(航空工业总公司625所提供)

### 1.2 测定各单体水溶液体系的循环伏—安曲线

我们使用如图1所示的玻璃三室电解池, 进行碳纤维的电聚合反应研究。

使用上述装置, 绘制了各溶液体系的伏—安曲线, 研究了电聚合涂层厚度与聚合时间的关系。




1-固定铁丝; 2-夹紧木块; 3-玻璃电解池; 4-橡胶塞; 5-铂片电极; 6-通氮管; 7-工作电极; 8-甘汞电极; 9-碳纤维束; 10-半透膜; 11-支持电解液; 12-单体/支持电解溶液

图1　三室电解池示意图

### 1.3 碳纤维电聚合处理

使用连续电聚合装置(图2所示), 实现碳纤维的连续化处理作业。

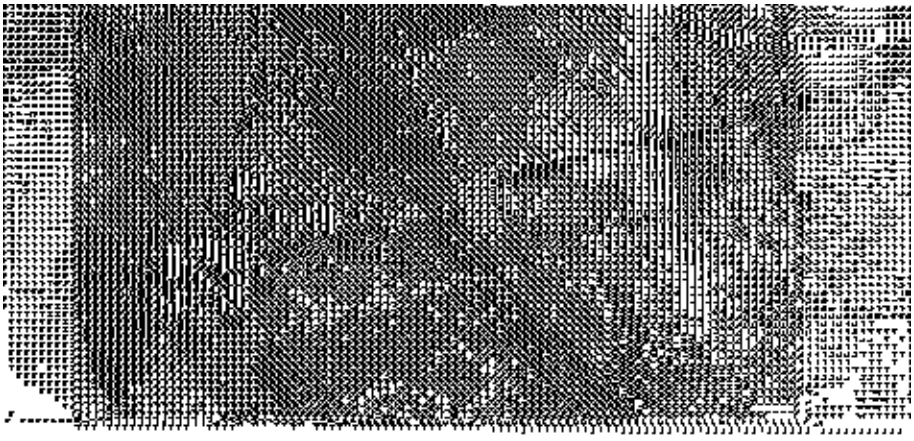


图2　连续化电聚合装置

### 1.4 碳纤维/环氧复合材料层板制备及性能测定

经电聚合处理过的碳纤维, 浸渍 LWR-1胶制成预浸料。按相应的固化工艺进行固化, 制成复合材料层板。按照国家标准测定上述板材的层剪强度。使用250kg 材力试验机, 加载速度2mm/min, 每组试样不少于10个。在量程为4kg cm 的简支梁冲击试验机上测试冲击强度, 每组试样不少于10个。按照相应公式, 计算出层剪强度、冲击强度、标准差 $S$ 及离散系数 $C_V$%。

我们使用英国 Combridge S360扫描电镜观察碳纤维表面电聚涂层的形貌, 测量涂层厚度。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://ww

## 2 实验结果与讨论

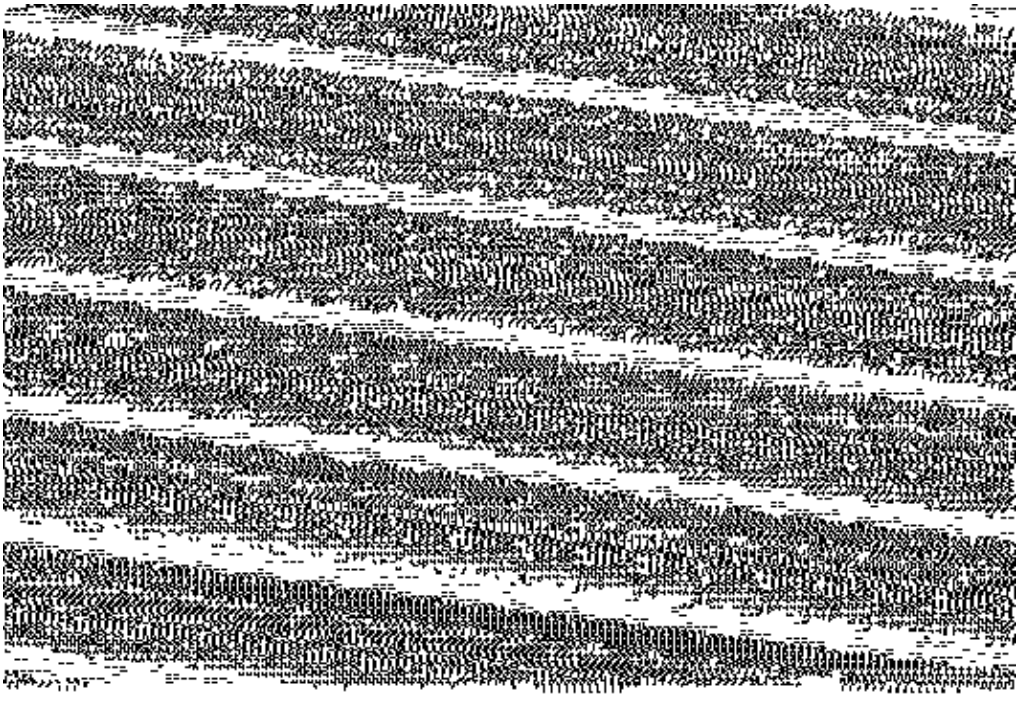
### 2.1 最佳聚合电位、电聚涂层形貌及涂层对碳丝力学性能的影响

我们选取最佳聚合电位, 遵循两个原则。其一, 聚合电流要足够大, 以保证有较高的聚合速率, 满足连续化电聚合处理的工艺要求。其二, 不允许有析 $H_2$和析 $O_2$的现象出现, 以保证电聚涂层的致密性。表1是各单体体系的最佳聚合电位。

表1 各单体最佳聚合电位

| 单体溶液 | 支持电解液 | 工作电极 | 氧化电位/V | 还原电位/V |
|---|---|---|---|---|
| AAD 4M | $H_2SO_4$水溶液 | 阴 极 | | - 2.0 |
| AA 1.5M | $H_2SO_4$水溶液 | 阳 极 | + 2.1 | |
| DAA 0.5M | $H_2SO_4$水溶液 | 阴 极 | | - 2.6 |
| GA 0.5M | $H_2SO_4$水溶液 | 阴 极 | | - 1.79 |
| *GA/MA= 1/3.8 | $H_2SO_4$水溶液 | 阴 极 | | - 2.0 |

* 两单体摩尔之比, 下同



(a) 原丝 (b) PGA (c) PMA (d) GA/MA 共聚物

图3 碳纤维表面电聚合涂层形貌

从图3中可见, 原丝表面有纵向沟槽, 而 PGA 电聚涂层呈现出颗粒状粗糙表面。这可能是在酸性水溶液中, 环氧基开环, 进行交联, 降低了 PGA 在聚合介质中的溶解度造成的。PMA 涂层表面比较平滑, 这是由于 PMA 的玻璃化温度比较低( 13.5℃), 容易变形, 容易流动的结果。在 GA/MA 共聚物中, PGA 的颗粒状表面特征逐渐消失, 呈现出比较光滑的表面形貌。

电聚涂层的厚度, 随着电聚合时间的延长, 开始阶段逐步增加, 但到达一定厚度之后, 即维持恒定。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://ww

表2示出了经电聚合处理之后, 碳丝强度的变化。明显可见, 断裂伸长率、拉伸强度、拉伸模

量都有所提高。这是电聚涂层的 '抛锚 '效应, 填补了碳丝表面的孔洞、沟槽等缺陷的结果。

表2　电聚合对碳丝力学性能的影响

| 单 体 体 系 | 断裂载荷/ N | 拉伸强度/ GPa | 断裂伸长率/ % | 拉伸模量/GPa |
|---|---|---|---|---|
| 原　　丝 | 0. 0728 | 2. 02 | 1. 10 | 183 |
| AA, + 2. 1V, 45 S | 0. 0920 | 2. 54 | 1. 17 | 217 |
| GA, - 1. 79V, 30 S | 0. 0916 | 2. 54 | 1. 18 | 215 |
| GA /M A= 1/ 3. 8, - 2. 0V, 30 S | 0. 0870 | 2. 40 | 1. 21 | 199 |
| DAA, - 2. 6V, 45 S | 0. 0860 | 2. 38 | 1. 41 | 209 |

注: 本表所列数据均为进口石墨纤维 AS- 4测试结果。

**3. 2**　电聚涂层对复合材料性能的影响

表3和表4, 分别是连续化电聚合处理对碳纤维复合材料层板的层剪强度和冲击强度的影响。所列数据均为上海碳素厂3K 碳纤维的测试结果。

表3　连续法电聚合对复合材料层剪强度的影响

| 单 体 体 系 | 聚合时间/ s | $\bar{}_s$/M Pa | *S* | *C*v% | 破坏形式 | 提高/ % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 空　　白 | / | 73. 76 | 2. 9 | 3. 9 | 剪 | |
| GA/ MA= 1/ 3. 8( - 4. 5V) | 10 | 87. 39 | 1. 3 | 1. 6 | 剪 | 18. 5 |
| DAA( - 3. 5V) | 10 | 80. 81 | 1. 8 | 2. 2 | 剪 | 9. 6 |

表4　连续法电聚合对复合材料冲击强度的影响

| 单 体 体 系 | 聚合时间/ s | 冲击强度/kJ m$^{-2}$ | *S* | *C*v% | 破坏形式 | 提高/ % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 空　　白 | | 78. 6 | 0. 14 | 0. 2 | 冲　断 | |
| GA/ MA= 1/ 3. 8( - 4. 5V) | 10 | 97. 8 | 2. 15 | 2. 2 | 冲　断 | 24. 0 |
| DAA( - 3. 5V) | 10 | 80. 7 | 0. 40 | 0. 5 | 冲　断 | 2. 7 |

我们实验中使用的两种单体 GA 和 MA 在水中有相同的溶解度。它们各自均聚物的玻璃化温度为10. 0℃和8. 6℃。它们在碳纤维表面, 经电引发聚合, 在碳纤维表面生成具有如下结构的, 具有柔韧性的无规共聚物。该电聚涂层的韧性, 使得它能吸收冲击能, 并且阻止裂纹扩展, 导致复合材料的冲击强度大大提高。电聚涂层的极性, 提高了碳纤维对环氧树脂基体的浸润性。共聚物侧链上的环氧基和环氧树脂交联在一起, 在碳纤维表面和树脂基体之间, 形成了一个强有力的界面层, 使得复合材料的层剪强度明显改善。

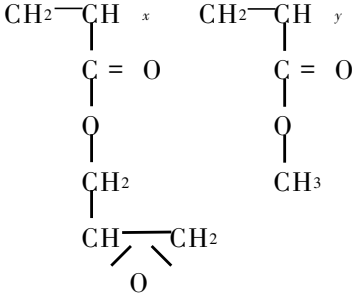


图4和图5分别是复合材料的层剪试样和冲击试样的断口形貌。从照片上明显可见, 纤维和基体之间具有良好的粘附效果, 这也说明了复合材料的层剪和冲击强度同时得到提高, 是由于电聚涂层的粘附作用和增韧作用的结果。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://ww

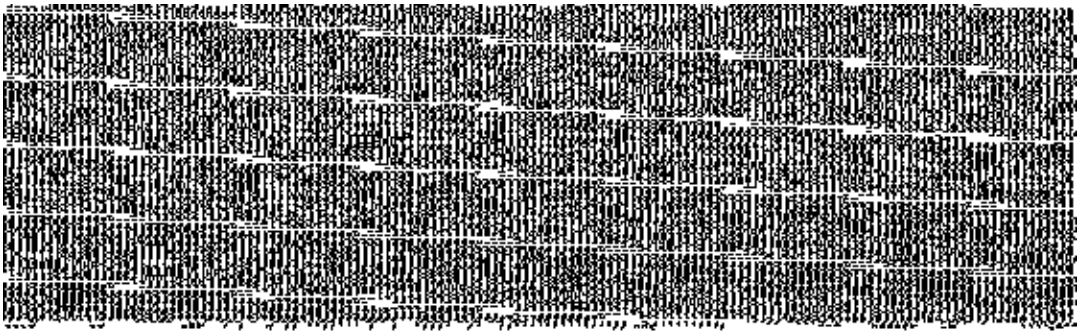


图4 GA/MA 电聚碳纤维复合材料的层剪试样断口 图5 GA/MA 电聚碳纤维复合材料的冲击试样断口

## 3 结 论

综合以上研究结果,我们得出以下结论:

1. 电聚合处理,可以提高碳纤维的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率。

2. 适当选择单体组成,使纤维表面的电聚涂层既具有反应活性,又具有一定的柔韧性,复合材料的层剪强度和冲击强度,有可能同时得到提高。

## 参 考 文 献

1 Kardos J L. Amer Chem Soc, Polym Prepr, 1983, 24(1): 185
2 Broutman L J, Agarwal B D. Polym Eng Sci, 1974, 14(8): 581
3 Xanthos M, Woodhams R T. J Appl Polym Sci, 1972, 16(2): 381
4 Subramanian R V. Polym Eng Sci, 1978, 18(7): 590
5 Rhee H W, Bell J P. Polym Compos, 1991, 12(4): 213

## STUDY OF CARBON FIBER SURFACE MODIFICATION BY ELECTROPOLYMERIZATION

Zhang Fusheng Hu Luguang
(Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

**Abstract** A three-compartment rectangular flow cell was used for studying the cyclic voltammograms of several vinyl monomers in aqueous solutions. The best potential for electropolymerization was determined. Electropolymerizations were conducted using batch cell and continuous apparatus. The appearance and the thickness of electropolymerization coatings were examined using scanning electron microscopy. The tensile strength, tensile modulus and elongation at break of filament from these coated fibers were examined. The impact and interlaminar shear strength of composites from these coated fibers and an epoxy resin were examined. The composites showed simultaneous improvement in impact and interlaminar shear strength obviously.

**Key words** carbon fiber, surface modification, electropolymerization

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://ww