复 合 材 料 学 报　　第24 卷　第6 期　12 月　2007 年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 24　No. 6　December　2007

文章编号: 1000-3851(2007)06-0013-06

苯酚电聚合膜修饰炭纤维表面对环氧基复合材料性能的影响

黄凯兵, 范　群, 李　劲*, 陈振华, 朱肖楠
(湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙410082)

摘　要: 将连续炭纤维束用自制的空气梳分散成单丝状长带后, 通过采用循环伏安法的电化学方法将单体苯酚在炭纤维表面聚合成膜, 对炭纤维进行表面修饰, 以提高复合材料中炭纤维与树脂基体的界面粘结性能。红外光谱分析表明, 苯酚电聚合膜能够增加炭纤维表面的羟基、醚键等活性官能团, 从而提高炭纤维与环氧树脂基体的界面粘结强度。与未进行表面修饰的炭纤维增强环氧树脂复合材料相比, 以聚苯酚膜修饰的炭纤维单丝带增强的环氧树脂基复合材料横向拉伸强度最大提高了90%, 纵向拉伸强度最大提高了45%, 层间剪切强度最大提高了110%。实验也表明, 将炭纤维束分散成炭纤维单丝带后能够更有效地增强复合材料的各项力学性能。

关键词: 聚苯酚; 炭纤维; 表面修饰; 界面; 复合材料
中图分类号: TB332　　**文献标志码:** A

Effect of surface modification of carbon fiber by polyphenol film on the properties of epoxy resin composites

HUANG Kaibing, FAN Qun, LI Jin*, CHEN Zhenhua, ZHU Xiaonan
(College of Materials Science and Engineering, Hunan Universty, Changsha 410082, China)

Abstract: To achieve a better interfacial adhesion between the fiber and matrix in composites, the continuous carbon fiber bundle was separated to the single fiber tape by the self-made air comb, then modified by the polyphenol film, which was electropolymerized by a cyclic voltammogram technique. The IR spectrum indicates that the polyphenol film formed on the carbon fiber surface with amounts of active agents such as hydroxyl and ether group can enhance the interfacial adhesion between the carbon fiber and the epoxy resin of the composites. Compared with the epoxy resin composites reinforced by the carbon fiber without surface modification, the strength of transverse tension, longitudinal tension, and interlaminar shear of the epoxy resin composites reinforced by the carbon fiber tape modified with polyphenol film are improved by 90%, 45% and 110%, respectively. The experimental results also show that the carbon tape can increase the mechanical properties of the composites, much better than the carbon fiber bundle.

Keywords: polyphenol; carbon fiber; surface modification; interface; composites

炭纤维增强树脂基复合材料广泛应用于航天、航空、体育器械等领域, 发展高性能炭纤维增强树脂基复合材料对我国国民经济的发展具有十分重要的意义[1-3]。

提高炭纤维与树脂基体结合界面的性能是制备高性能树脂基复合材料的关键环节[4-6], 由于炭纤维表面活性基团少, 与树脂的浸润、粘结性能不好, 因此必须对炭纤维进行必要的表面修饰。目前, 炭纤维表面处理常用的方法主要有化学处理、电化学处理、等离子体处理等。这些方法有的成本高、操作不方便, 调节、控制处理过程的手段有限; 有的方法处理的效果不理想, 难以达到有效提高复合材料界面性能的目的[7-10]。

电聚合是一种在电极表面形成聚合物膜的方便、有效的方法[11]。通过调节电聚合过程的各项参数, 如: 电流密度、单体浓度、反应温度等, 能够控制和调节电极表面上形成的聚合物薄膜的厚度、表面官能团种类、数量等。在微电极上电聚合形成

收稿日期: 2007-03-02; 收修改稿日期: 2007-06-25
基金项目: 湖南大学自然科学基金资助(521101782)
通讯作者: 李　劲, 博士, 副教授, 研究方向为材料化学及先进复合材料的制备　E-mail: ljnhd@hnu.cn

有机薄膜、进行表面修饰的报道较多[12-14]，但将此技术应用于连续的大丝束纤维表面修饰处理的有关报道不多。

本文中用自制的空气梳将连续的炭纤维丝束进行分丝处理，提高了炭纤维在复合材料基体中的分布程度，增加了纤维与基体的界面接触面积；同时采用三电极电化学体系，以炭纤维为工作电极，通过循环伏安法将苯酚单体在炭纤维表面电聚合成膜，对炭纤维表面进行可调节、控制的表面修饰，提高了炭纤维和树脂基体的界面性能。通过研究炭纤维/环氧树脂复合材料宏观力学性能的变化，讨论了炭纤维表面电聚合修饰对材料界面微观结构的影响，为进一步改进复合材料界面结构、提高界面性能，开发高性能复合材料提出了新的研究思路。

1　实　验

1.1　原　料

实验中所用炭纤维为聚丙烯腈(PAN)基12K高强炭纤维(上海新兴炭素厂)，基体为环氧树脂(E-44，江西宜春远大化工有限公司)，固化剂为聚酰胺(分子量650，江西宜春远大化工有限公司)，苯酚、盐酸、NaCl 等均为分析纯。

1.2　炭纤维束的分丝处理[15]

将炭纤维束连续通过自制空气梳，在0.5 MPa压力的空气作用下，5 mm 左右宽度的12K 炭纤维丝束分散成10～12 cm 宽的单丝带，用于复合材料的成型或进行炭纤维的表面处理。

1.3　炭纤维的表面电聚合修饰

炭纤维电聚合处理在CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器公司)上进行，炭纤维分别用四氢呋喃、丙酮溶液浸泡、回流处理，除去表面的保护胶，并进行分丝处理之后，将约120 mm 宽的炭纤维单丝带，缠绕在固定尺寸的聚四氟乙烯取向框上，置于0.5 mol/L 的H_2SO_4溶液中，在+2.5 V 恒电位极化30 s，-1.0 V 恒电位极化30 s，在-1.0 V～+2.5 V 范围内进行循环伏安扫描电化学活化，直至扫描曲线稳定。电聚合采用三电极循环伏安法，炭纤维为工作电极，铂电极为对电极，饱和甘汞电极为参比电极。扫描范围为-0.8 V ～ +1.0 V，扫描速率100 mV/s。以苯酚为聚合单体，将苯酚溶于0.5 mol/L 的硫酸溶液中配成0.1 mol/L 苯酚硫酸溶液作为电聚合电解质溶液。

电聚合处理后的炭纤维用蒸馏水清洗，除去表面残留的电解液，于50 ℃烘干备用。

1.4　复合材料的制备

将环氧树脂和聚酰胺按1∶2 的体积比混合，用溶剂调节适当，均匀地涂于炭纤维单丝带上，在室温凉干制备成预浸料。将预浸料剪成所需长度，放入模具中75 ℃保温2 h，0.1 MPa 压力下110 ℃热压4 h 成型，冷却后脱模。复合材料中的纤维质量含量为25 %。

1.5　材料性能测试与表征

红外光谱分析采用Nexus 670 型红外光谱仪(美国)、材料微观形貌观察采用JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜(日本)。复合材料的横向拉伸强度、纵向拉伸强度和层间剪切强度，在DW-1 型万能材料试验机上进行测定。拉伸强度测试方法参照GB 3354-82 进行，层间剪切强度测试参照GB 3357-82 进行。每组实验重复5 次取平均值。所有实验均在室温下进行。

2　结果与讨论

2.1　炭纤维表面电聚合处理

炭纤维在0.5 mol/L 的H_2SO_4溶液中电化学活化后，表面引入许多活性官能团，如羟基、羧基等，这些活性官能团有利于电聚合膜在炭纤维表面的生成、结合。炭纤维经过电化学活化后表面被一定程度刻蚀，产生沟槽，形成一定的粗糙度，可以增强纤维的机械锲合能力。

活化的炭纤维于0.1 mol/L 苯酚硫酸溶液中进行循环伏安扫描，其扫描曲线如图1 所示。由循环伏安扫描1 周的曲线可见，炭纤维经过电化学活化后性质稳定，循环扫描曲线上没有明显的氧化峰出现，电解质溶液中少量被氧化的苯酚在炭纤维表面发生还原反应，因此在+0.25 V 电位处形成一个弱还原峰；从第2 周扫描开始随着苯酚在炭纤维表面发生氧化聚合反应的增加，循环伏安曲线在+0.75 V 电位处出现一个氧化峰，并且在+0.25 V 电位处形成强还原峰。氧化峰和还原峰随扫描周次数的增加而加强，如图1 中曲线b 和曲线c 所示。随扫描次数的增加，苯酚在炭纤维表面上电聚合反应的速率增加，形成的电聚合膜增多增厚，如图2(c)所示。反应后期由于反应物苯酚浓度的降低，苯酚的聚合反应达到反应平衡阶段，循环曲线上氧化峰变化不大，实验中扫描160 次后结束电聚合修饰处理。

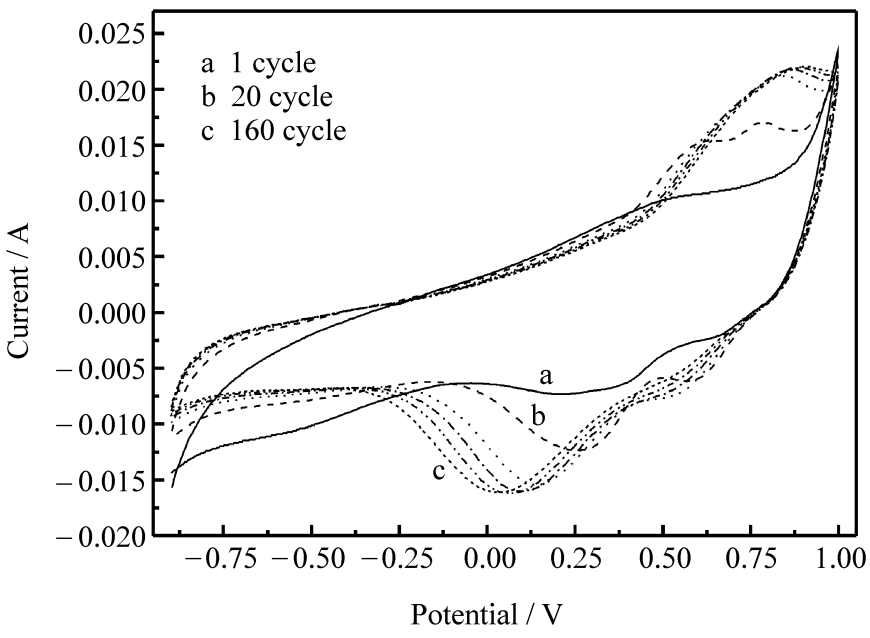
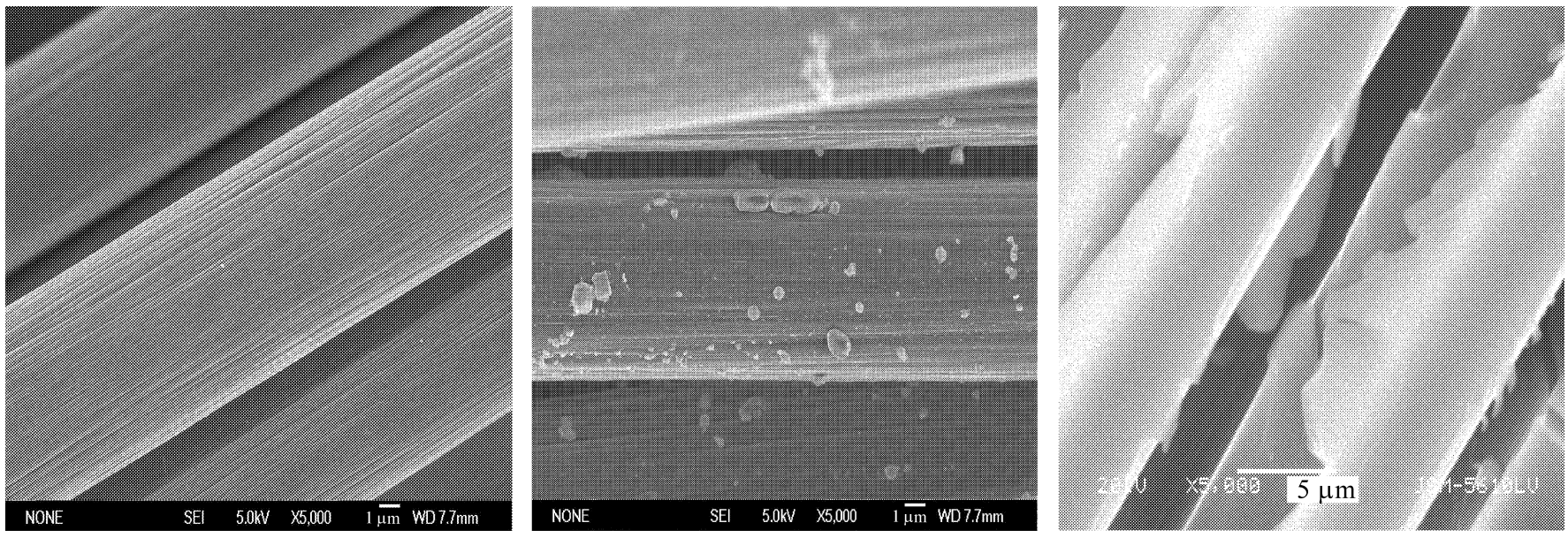


图1　炭纤维在苯酚溶液中循环伏安图

Fig.1　Cyclic voltammograms of carbon fibers in the phenol solution

苯酚在炭纤维上通过循环伏安法聚合成聚苯酚膜，苯酚的电聚合机制已经有很多的研究[14-15]，电聚合膜的厚度、均匀性主要受循环扫描次数、苯酚单体浓度等聚合条件的影响。由于炭纤维表面粗糙度不同、纤维表面的吸附性能差别较大，电聚合循环扫描次数少，炭纤维表面形成的聚苯酚少；扫描次数增加，炭纤维表面形成的聚苯酚增加，如图2所示。实验表明，炭纤维经苯酚电聚合膜修饰后纤维拉伸强度最大可以提高20％左右，这主要可能是通过电聚合方法在表面沉积聚合膜，能够在一定程度上修补炭纤维的表面缺陷，从而提高了炭纤维的拉伸强度。

电聚合表面处理后炭纤维经过蒸馏水洗涤、干燥后，进行红外光谱分析，其红外光谱如图3 所示。



(a) Without polyphenol modification　(b) After 90 cycles of voltammetric scanning　(c) After 160 cycles of voltammetric scanning

图2　苯酚电聚合膜修饰前后炭纤维表面的SEM 照片

Fig.2　SEM images of the carbon fiber surface with and without polyphenol modification

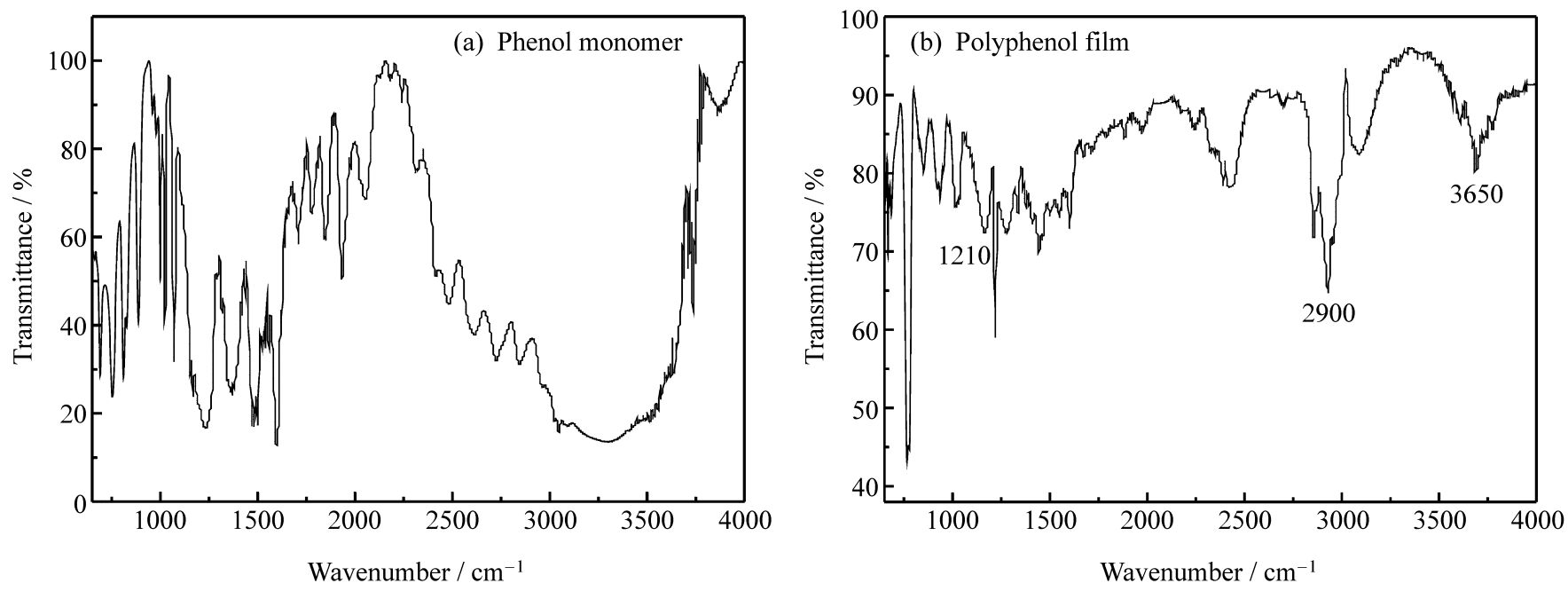


图3　苯酚单体及炭纤维表面苯酚电聚合膜红外光谱图

Fig.3　FT-IR patterns of phenol monomer and the polyphenol film on the carbon fiber surface

在3400 ～3700 cm^{-1}的吸收峰表明聚合膜上残留一定量的酚羟基，在2800 ～3000 cm^{-1}出现的强吸收峰为芳环上C—H 键伸缩振动产生的，而在苯酚单体的红外光谱中这个峰非常弱，在1210 cm^{-1}出现的尖锐的吸收峰为苯酚聚合形成的C—O—C 键产生的。由此可见，炭纤维表面通过苯酚电聚合膜修饰后，一方面可以修补炭纤维表面的缺陷，增加纤维的强度，另一方面能够形成新的活性官能团，如：羟基、醚键，提高纤维与树脂浸润性能和结合强度，改善、提高炭纤维与基体材料的界面性能。

2.2　复合材料力学性能

炭纤维表面苯酚膜的量与电聚合循环伏安扫描次数成正比，扫描次数越多，炭纤维表面形成的聚苯酚就越多。电聚合膜修饰的炭纤维增强的环氧树脂复合材料的力学性能，与电聚合循环伏安扫描次数的关系如图4 所示。可以看到与未进行电聚合表面修饰的炭纤维增强的复合材料相比，苯酚电聚合膜修饰的炭纤维增强的复合材料的拉伸强度、层间剪切强度均得到明显提高，其中横向拉伸强度最大提高了90 %，纵向拉伸强度最大提高了45 %，而层间剪切强度最大提高了110 %。从图4 可以看到，经分丝处理的炭纤维增强复合材料的力学性能随电聚合循环扫描次数的增加而增加，当炭纤维电聚合循环扫描90 ～120 周后，所增强的材料的力学强度达到最大。这是因为炭纤维循环扫描次数少，苯酚在炭纤维表面形成电聚合膜的量少，难以起到改进炭纤维/环氧树脂界面性能的作用；但是如果苯酚电聚合反应时间过长即炭纤维循环扫描次数太多，生成的苯酚电聚合膜出现过厚、不均匀，如图2(c) 所示，由于电聚合膜之间是一个弱界面层，所以将降低炭纤维与环氧树脂的界面结合强度，从而降低了炭纤维对复合材料强度的增强作用。

从图4 还可以看到，经过相同条件的电聚合表面处理后，分丝处理后的炭纤维单丝带增强的复合材料的横向拉伸强度、纵向拉伸强度以及层间剪切强度，分别比未分丝处理的电聚合纤维束增强的材料高220 %、126 % 和78 %。这主要是炭纤维经过分丝处理后，能够比较均匀地分布于环氧树脂基体中，起到更好的增强作用；另一方面分散的炭纤维丝带能够获得更好的电聚合表面处理效果。

2.3　复合材料断面形貌

图5 是经过苯酚电聚合膜修饰的炭纤维增强的环氧树脂基复合材料与未经表面修饰炭纤维增强的复合材料的断面的形貌对照。表面未修饰的炭纤维增强的复合材料的横向拉伸断裂面上露出的炭纤维表面光滑，纤维与环氧树脂的界面处有较深的裂痕；拉伸断面断裂整齐、裂面上炭纤维和树脂的分离明显，纤维表面几乎没有残留的树脂附着，表明拉伸过程中材料从炭纤维与基体树脂结合界面断裂。纵向拉伸断裂面上从基体树脂中拔出的炭纤维比较长、比较多，纤维断裂参差不齐，拔出的纤维

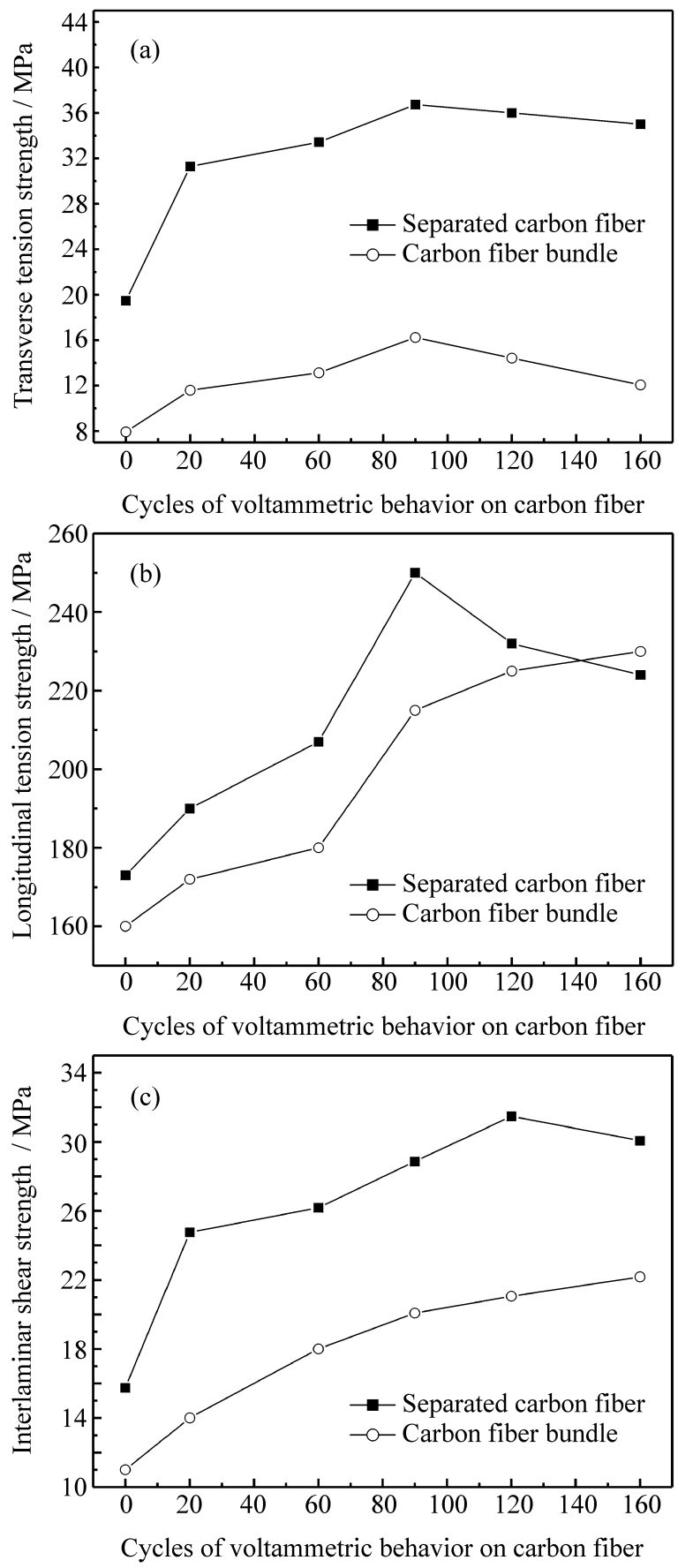
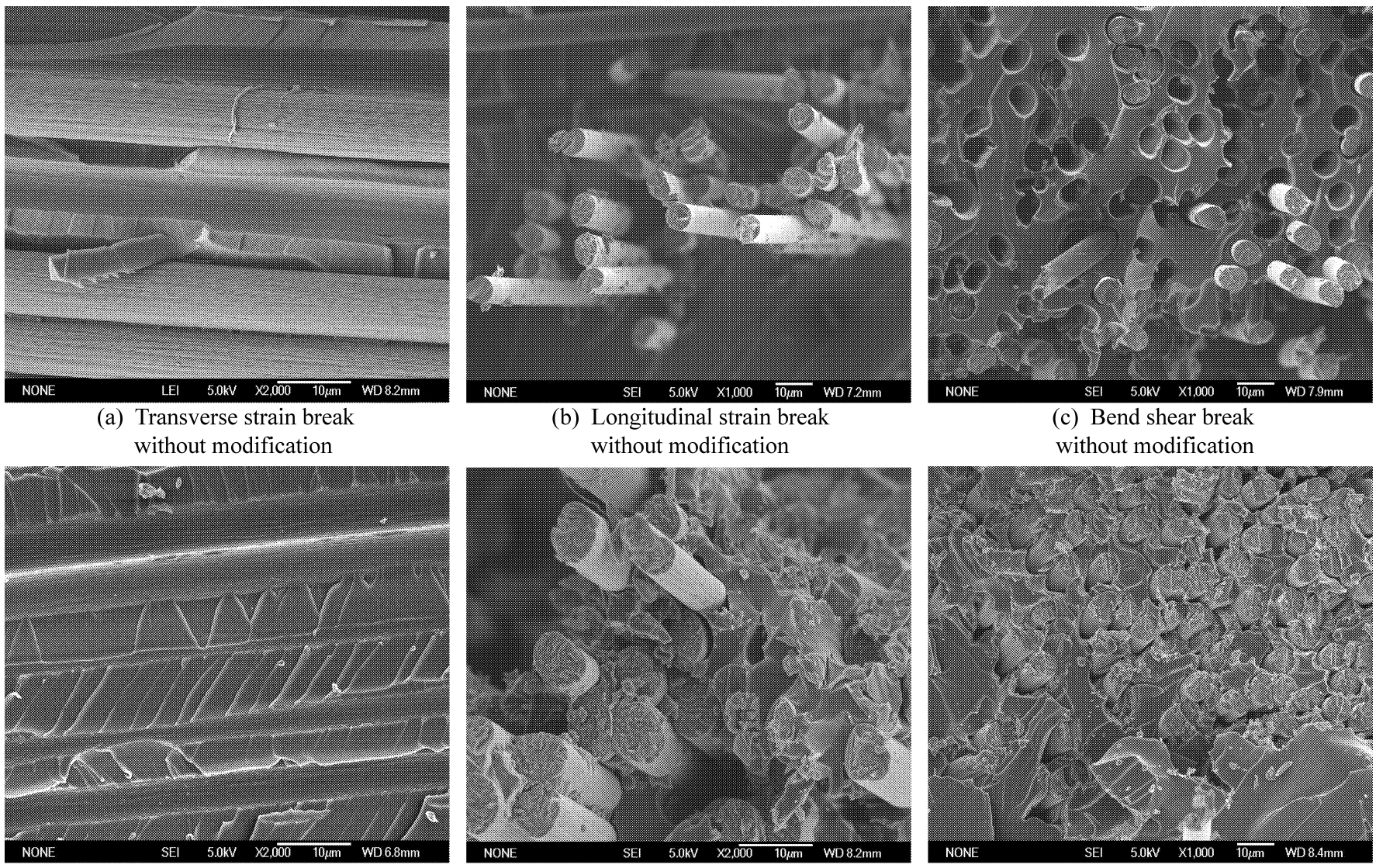


图4　复合材料各种力学强度与炭纤维进行循环伏安扫描次数的关系

Fig.4　Relation of mechanical strength of composites with cycles of voltammetric behavior on carbon fiber



(a) Transverse strain break without modification　(b) Longitudinal strain break without modification　(c) Bend shear break without modification

(d) Transverse strain break with modification　(e) Longitudinal strain break with modification　(f) Bend shear break with modification

图5　炭纤维增强环氧树脂复合材料断面形貌的SEM照片

Fig.5　SEM images of the fractures of the epoxy resin composites reinforced by carbon fibers

表面较光滑，附着的残留树脂很少，说明纤维与树脂结合不牢。拉伸时炭纤维和树脂基体的界面先发生破坏，使炭纤维从基体中拔出、断裂，拉伸过程由于受力程度不同，纤维、树脂基体发生的断裂不一致、不同步，断裂面不规则、断裂的炭纤维参差不齐。弯曲剪切断裂面上拔出的纤维头很多、表面光滑，纤维拔出后在基体断裂面留下的很多的孔洞，表明材料在弯曲过程中有大量的炭纤维先发生断裂，并随着基体的断裂从基体树脂中拔出，在断面上留下纤维的断头和孔洞。图5(a) ～5(c) 表明没有进行表面修饰处理的炭纤维与环氧树脂基体的界面结合强度较低、粘结性比较差，因此影响纤维对复合材料的力学性能的增强。

表面经过苯酚电聚合膜修饰的炭纤维增强的复合材料的横向拉伸断裂面上出现了整齐的断裂皱褶纹，纤维表面有大量树脂包覆，表明炭纤维与树脂基体结合性能非常好、界面结合牢固，拉伸过程中先是树脂基体发生断裂，然后裂纹扩展到纤维与基体的界面，使界面发生断裂。纵向拉伸断面上拔出的炭纤维减少、变短，纤维间粘有树脂，使纤维成束状拔出，表明经过表面修饰纤维与树脂基体间的界面结合情况得到了明显的改善、提高，断裂时纤维与树脂基体几乎同时断裂。弯曲剪切断裂面上纤维拔脱现象非常少，断面上几乎没有纤维拔出留下的孔洞，说明炭纤维和树脂的粘结紧密，剪切断裂时炭纤维断裂与树脂基体断裂同时发生，断裂面规整，断裂过程中能够吸收大量的能量，从而大大地提高了复合材料的剪切强度。从图5 中的比较可以看出，炭纤维表面经过苯酚电聚合膜修饰处理后，复合材料中炭纤维与树脂基体的粘结性增强，纤维与树脂基体间的结合界面得到了明显的改善、提高，从而使得苯酚电聚合膜修饰的炭纤维增强复合材料的性能得到显著的提高。

3　结　论

(1) 采用三电极体系，通过循环伏安法的电化学方法，能够在炭纤维表面形成聚苯酚膜，进行炭纤维表面的修饰改性。

(2) 苯酚电聚合膜在炭纤维表面修饰的程度，受电聚合条件、单体浓度、反应时间等因素控制。

以0.1 mol/L 苯酚的硫酸溶液为电解质溶液，经过90～120 周循环伏安扫描聚合，苯酚电聚合膜修饰的炭纤维对环氧树脂基复合材料的增强效果最好。

(3) 经过分丝处理后的炭纤维，能够更好地进行表面电聚合修饰；同时实验表明炭纤维单丝带对复合材料的增强效果也比炭纤维束的增强效果明显。

参考文献:

[1] Donnet J B, Bansal R C. Carbon fibers [M]. 2nd ed. New York: Dekker, 1990: 1-10.

[2] 张晓虎，孟　宇，张　炜. 炭纤维增强复合材料技术发展现状及趋势[J]. 纤维复合材料, 2004, 50(1): 50-58.
Zhang Xiaohu, Meng Yu, Zhang Wei. The state of the art and trend of carbon fiber reinforced composites [J]. Fiber Composites, 2004, 50(1): 50-58.

[3] 孙浩伟，李　涛. 炭纤维及其复合材料在国外军民领域的应用[J]. 纤维复合材料, 2005, 65(3): 65-67.
Sun Haowei, Li Tao. Application of carbon fiber and its composites in overseas military and civil field [J]. Fiber Composites, 2005, 65(3): 65-67.

[4] 刘　峰，张康助，王晓洁. 炭纤维界面改性的研究[J]. 高科技纤维与应用, 2005, 30(4): 22-26.
Liu Feng, Zhang Kangzhu, Wang Xiaojie. Studies of interface modification of carbon fibers [J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2005, 30(4): 22-26.

[5] 陈　平，于　祺，路　春. 纤维增强聚合物基复合材料的界面研究进展[J]. 纤维复合材料, 2005, 53(1): 53-59.
Chen Ping, Yu Qi, Lu Chun. Advance in the study of interface of fiber reinforced polymer matrix composites [J]. Fiber Composites, 2005, 53(1): 53-59.

[6] 张学忠，黄玉东，王天玉，胡立江. CF 表面低聚倍半硅氧烷涂层对复合材料界面性能的影响[J]. 复合材料学报, 2006, 23(1): 105-111.
Zhang Xuezhong, Huang Yudong, Wang Tianyu, Hu Lijiang. Influence of oligomeric silsequioxane coating treatment on the interfacial property of CF/PAA composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1): 105-111.

[7] Severini F, Formaro L, Pegoraro M. Chemical modification of carbon fiber surfaces [J]. Carbon, 2002, 40: 735-741.

[8] Sarac A S, Bardavit Y. Electrografting of copolymer of poly(N-vinylcarbazole-co-styrene) and poly(N-vinylcarbazole-co-acrylonitrile) onto carbon fiber: Cyclovoltammetric (CV), spectroscopic (UV-VIS, FT-IR-ATR), and morphological study (SEM) [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 49: 85-94.

[9] Wu G M. Oxygen plasma treatment of high performance fibers for composites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 85: 81-87.

[10] 贾　玲，周丽绘，薛志云，齐会民，胡福增. 炭纤维表面等离子接枝及对炭纤维/PAA 复合材料ILSS 的影响[J]. 复合材料学报, 2004, 21(4): 45-49.
Jia Ling, Zhou Lihui, Xue Zhiyun, Qi Huimin, Hu Fuzeng. Surface of carbon fiber grafted by plasma technology and its influence on the C/PAA composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4): 45-49.

[11] 杨　辉，卢文庆. 应用电化学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 35-37.

[12] apuente R, Cases F, Garcés P. A voltammetric and FTIR-ATR study of the electropolymerization of phenol on platinum electrodes in carbonate medium influence of sulfide [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, 451: 163-171.

[13] ndión L G, Garcés P, Lapuente R. Corrosion behaviour at the interface of steel bars embedded in cement slurries effect of phenol polymer coatings [J]. Corrosion Science, 2002, 44: 2805-2816.

[14] erreira M, Varela H, Torresi R M. Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds [J]. Electrochimica Acta, 2006, 52: 434-442.

[15] 李　劲，李　伟，范　群，陈振华. 炭纤维单丝带对酚醛树脂基复合材料力学性能的增强作用[J]. 复合材料学报, 2006, 23(1): 51-55.
Li Jin, Li Wei, Fan Qun, Chen Zhenhua. Reinforcing effect of separated carbon fiber tape on mechanical properties of phenolic resin composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1): 51-55.