

电化学合成法修饰高模碳纤维表面

姜艳艳 田艳红

(北京化工大学碳纤维及复合材料研究所,北京 100029)

文 摘 采用电化学合成法,分别以对氨基苯甲酸/双酚 A(PABA/BPA)、对氨基苯甲酸/聚乙二醇 600(PABA/PEG600)为反应体系,修饰高模碳纤维(HMCF)表面;研究了这两种体系下的连续电化学合成工艺,以及反应电位对 HMCF 性能的影响。通过 SEM 照片可见, HMCF 经 PABA/BPA 体系修饰后表面存在化合物涂层;由红外光谱分析证实,表面化合物的红外谱图中存在明显的酯基峰。层间剪切强度(ILSS)结果表明,经 PABA/BPA 体系修饰过的 HMCF 复合材料的 ILSS 可达到 73.1 MPa,表明 PABA/BPA 体系对 HMCF 具有较好的修饰效果。

关键词 碳纤维,电化学合成,表面修饰

Surface Decoration of High-Module Carbon Fiber by Electrochemical Synthesis

Jiang Yanyan Tian Yanhong

(Institute of Carbon Fibers & Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Electrochemical synthesis was used to decorate the surface of high-module carbon fiber with PABA/BPA and PABA/PEG600 as synthesis systems. Continual electrochemical synthesis process in this two synthesis systems was developed and the effect of the synthesis potential on carbon fiber performance were studied. There was compound coat on surface of carbon fiber decorated by PABA/BPA synthesis system shown from SEM image. From FTIR analysis, ester group peak exists in compound coat. As a result, interlaminar shear strength of HMCF/ composite decorated by PABA/BPA synthesis system can reach 73.1 MPa. The PABA/BPA synthesis system has good decoration effect on HMCF.

Key words Carbon fiber, Electrochemical synthesis, Surface decoration

0 前言

在碳纤维复合材料不断发展的今天,改善复合材料界面性能来提高其综合强度成为重要环节,可以通过对碳纤维进行表面处理的方法来提高其与基体的浸润性和粘结性。目前,国内外对碳纤维表面改性的研究进行得十分活跃,主要有空气氧化法、液相氧化法、等离子体氧化法和电化学氧化法等^[1~4]。其中电化学氧化法最为成熟,经氧化法处理后的碳纤维表面官能团单一,对于种类繁多的树脂基体的相容性存在局限,因此,电化学聚合的方法成为了在碳纤维表面引入特定官能团的新方法。

S. Shkolnik 等^[5~6]使用了电化学聚合的方法,以碳纤维作电极,在甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸以及他们的混合单体溶液中,借助电化学的引发作用,在碳纤维表面实现了单体聚合的过程,并证明了其聚合机理为自由基聚合反应。张复盛等^[7]对活性烯类单体双丙酮丙酰胺(DAA)以及与丙烯酸(AA)组成的双组分体系在碳纤维表面的电聚合反应进行了研究。进一步确定这种方法能够生成聚合物涂层,并使单向环氧树脂基 CFRP 层间剪强度(ILSS)大幅度提高。2007 年 Fevzi. C. Cebeci 等^[8],用电化学合成法,以噻吩为反应单体,在高模碳纤维(HMCF)表面形成聚

收稿日期:2008-10-07; 修回日期:2008-11-24

作者简介:姜艳艳,1983 年出生,硕士,主要从事复合材料的研究。E-mail:tianting2002@126.com

合物涂层,并研制成了与三室电解池的聚合结果基本相符的等效电路,为电化学聚合能够工业化做出了贡献。

近几年国内在连续电化学合成方面的报道较少。本文主要针对连续电化学合成表面处理方法,确立一套电化学合成槽液系统的工艺。

1 实验

1.1 材料与设备

材料:HMCF(强度:3.3 GPa;模量:400 GPa,由北京化工大学研制);环氧 648(北京卫星制造厂提供);双酚 A(BPA,北京化工厂);对氨基苯甲酸(PABA,北京市兴津化工厂);聚乙二醇 600(PEG600,天津市福晨化学试剂厂);KCl(北京化工厂)。

设备:Princeton Applied Research 263 型恒电位仪;INSTRON-5567 万能拉力试验机,INSTRON 公司;HITACHI S-4700 扫描电子显微镜,HITACHI 公司;Thermo Electron Nexus 8700 红外光谱仪,Thermo Electron Nexus 公司。

1.2 HMCF 的表面处理

在循环伏安测试中,采用三电极体系,以 HMCF 为工作电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,扫描速度 2 mV/s,确定两种体系在 HMCF 表面的反应电位,以及后续连续电化学合成中单体反应电位的有效范围。然后进行 HMCF 的连续化电合成修饰,首先用丙酮洗去其表面的保护胶;同时将 PABA/BPA 单体及 PABA/PEG600 单体都分别按 1:1 配比制成电解液,用于如图 1 所示的连续化处理过程。

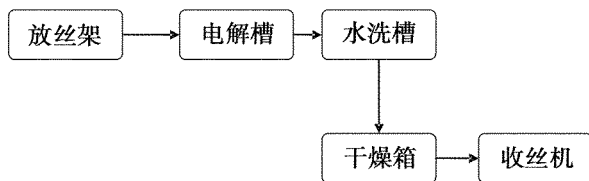


图 1 连续电化学合成实验流程

Fig. 1 Process of continual electro polymerization

将去过胶的 HMCF 缠于放丝架上,配置好的电解液置于电解槽中,水洗槽中的水洗液按 $H_2O:C_2H_5OH=10:6$ (质量比)的比例配置,以便洗去 HMCF 表面吸附的未反应单体,干燥箱控制在 $170^\circ C$ 左右。

1.3 样品性能和结构表征

1.3.1 HMCF 线密度测定

将修饰前后的 HMCF,量取一定长度,采用精度 0.1 mg 的分析天平称重,即:

$$\rho_{\text{线}} = M/l$$

式中, $\rho_{\text{线}}$ 为线密度, M 为 HMCF 的质量; l 为长度。

1.3.2 HMCF/环氧 648 的 ILSS 测试

宇航材料工艺 2009 年 第 3 期

将修饰前后的 HMCF 与环氧 648 复合,制成 CFRP 测试样条(宽 6 mm;厚 2 mm),标准参照 GB 3357-82 测其 ILSS。施加载荷速度为 2 mm/min,跨度为 1 cm。

1.3.3 SEM 观察表面形貌

采用场发射扫描电子显微镜获取 SEM 电镜照片,放大倍率为 10 000 倍,照片分辨率为 1 280 × 960。

1.3.4 红外光谱分析

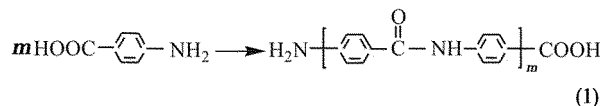
通过红外光谱分析法,分析了 PABA/BPA 在 HMCF 表面生成化合物的结构。

2 结果与讨论

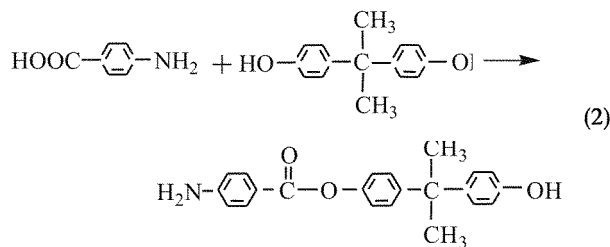
2.1 循环伏安测试分析

2.1.1 PABA/BPA 体系

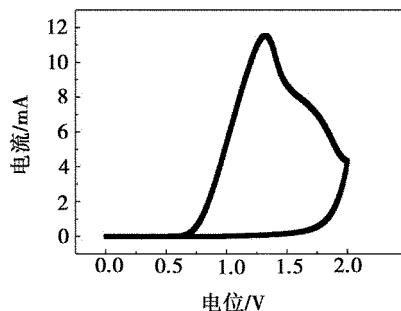
图 2 给出了 PABA 和 PABA/BPA 体系的循环伏安曲线。从图 2(a)中可以看到,在 +1.27 V 左右存在一个明显的氧化峰,对应着 PABA 的均聚反应^[9~10],即:



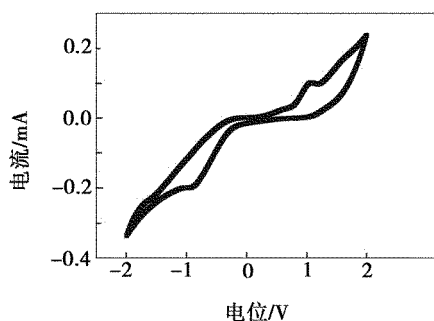
由图 2(b)可知 PABA/BPA 体系,在 +1.3 V 左右仍有较小的氧化峰,对应着 PABA 的均聚反应发生;在 -0.9 V 左右有一个明显的还原峰,这可能是由于 PABA 的羧基与 BPA 的酚羟基反应生成酯基而产生的[式(2)],这一推测被后面的红外分析结果所证实。



由此,根据循环伏安扫描结果可确定 PABA/BPA 体系的反应电位在 -0.9 V 左右。



(a) PABA 体系



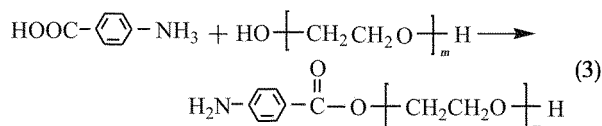
(b) PABA/BPA 体系

图2 不同反应体系的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammety plots of different polymerization system

2.1.2 PABA/PEG600 体系

由图3 PABA/PEG600 体系循环伏安曲线可知,在正电位没有明显的反应峰出现;而在 -0.63 V 左右,存在明显的还原峰,这是由 PABA 的羧基与 PEG600 的羟基反应生成酯基导致的,即:



因此,可确定 PABA/PEG600 体系的反应电位在 -0.6 V 左右。

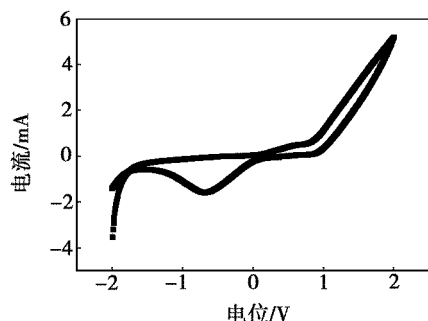


图3 PABA/PEG600 体系的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammety plot of PABA/PEG600 system

2.2 连续电合成处理后 HMCF 表面形貌的变化

图4 给出了去过胶并且未经过修饰的 HMCF 的 SEM 照片,可以看出在 HMCF 表面,沿纤维轴向存在规则的沟槽。

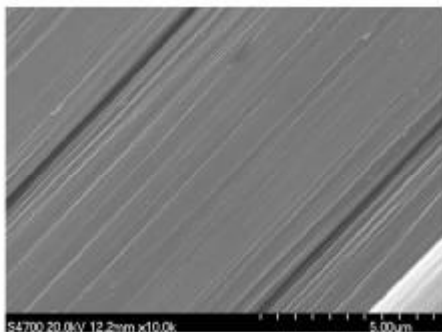
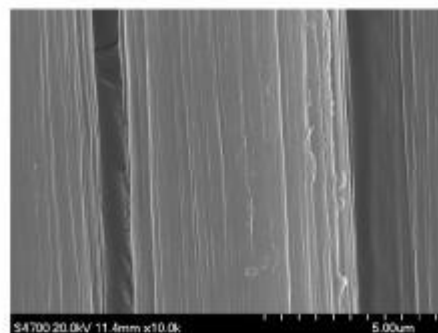


图4 HMCF 原丝 SEM 照片

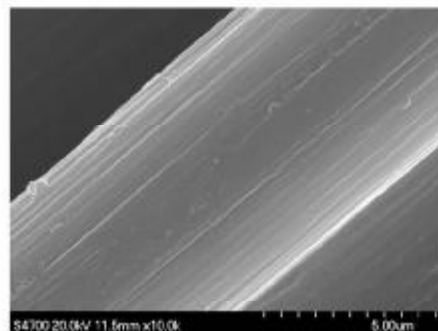
Fig.4 SEM image of high modulus carbon fiber without surface decoration

2.2.1 PABA/BPA 体系

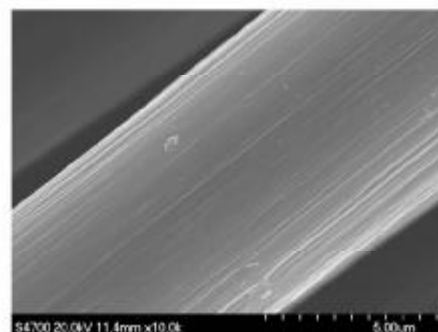
图5 为 PABA/BPA 体系修饰 HMCF 的 SEM 照片。



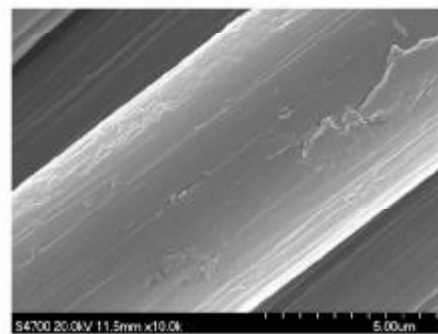
(a) 0.8 V



(b) 1.1 V



(c) 1.4 V



(d) 1.7 V

图5 采用 PABA/BPA 体系修饰 HMCF 的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of HMCF decorated with PABA/BPA in different voltage

经修饰后的 HMCF 表面均出现了化合物涂层,其中图 5(a),可能由于反应电位较低,化合物在 HMCF 表面分布不均;图 5(d)中,在反应电位较高的情况下,部分区域出现了化合物涂层的脱落,更多的是表面出现了堆积现象;而图 5(b)、(c)中,由于反应电位较适中, HMCF 表面相对平滑,但后者较好。由此可见,此体系中 1.4 V 电位下,在 HMCF 表面的化合物涂层相对平滑且均匀,预示了 HMCF 同树脂基体间的界面结合较好,其制备成复合材料的 ILSS 较高。

2.2.2 PABA/PEG600 体系

由图 6 PABA/PEG600 体系修饰 HMCF 的 SEM 照片所示,随着反应电位的逐渐增大, HMCF 表面的凹槽逐渐被填平。反应电位较低时,在图 6(a)中 HMCF 表面沟槽较明显,相对粗糙;而在反应电位较高时,图 6(c)、(d)中 HMCF 表面化合物凹凸不平,局部也出现了积堆的现象;相比之下,在图 6(b)中可以很明显的看出纤维表面相对平滑、化合物分布较均匀。

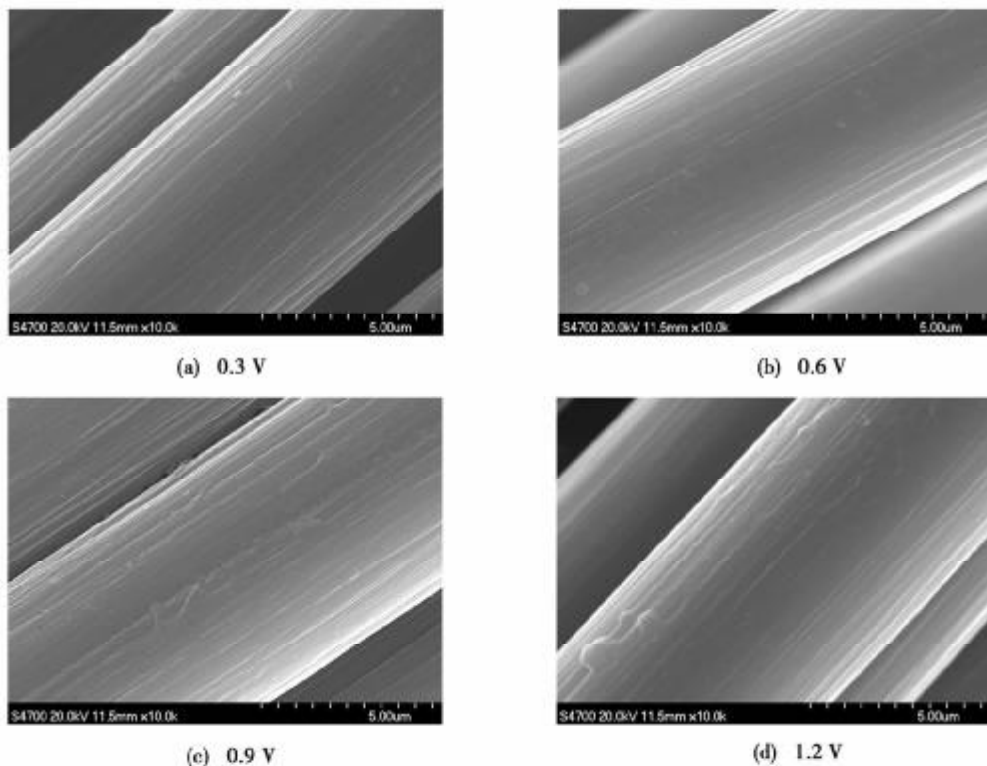


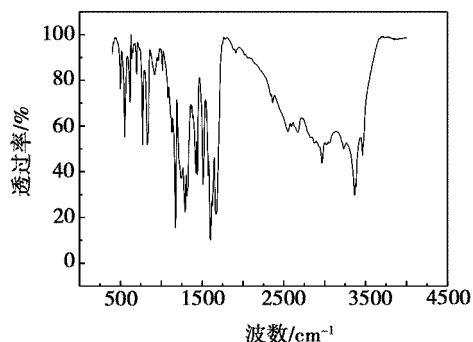
图 6 采用对氨基苯甲酸/聚乙二醇 600 体系修饰 HMCF 的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of carbon fiber decorated with PABA/PEG600 system in different voltage

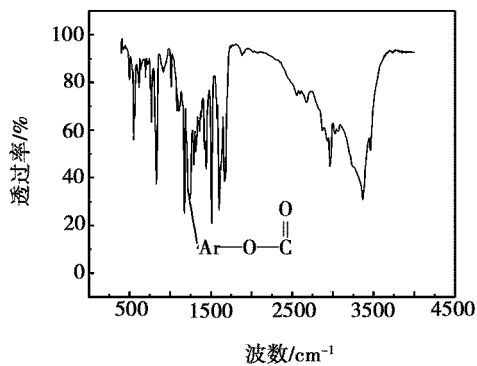
2.3 红外分析

图 7 给出了 PABA/BPA 体系红外谱图。由图 7(a)可以看到在 $1\ 300 \sim 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 段存在 $\text{Ar}-\text{NH}_2$ 的吸收峰,在 $1\ 500 \sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 段的吸收峰表明存在 $\text{Ar}-\text{COOH}$,并且在 $3\ 000 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 段存在 $\text{Ar}-\text{OH}$ 的吸收峰。在图 7(b)中, $1\ 200 \sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 段出现 BPA 上的酚羟基同 PABA 上的羧基反应生成酯基($\text{Ar}-\text{O}-\text{CO}-$)的特征峰;在 $1\ 500 \sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 段存在 $\text{Ar}-\text{COOH}$ 的吸收峰,这可能是因为在少量未洗净的 PABA 造成的;在 $3\ 000 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 段存有酚羟基的特征峰,这是 BPA 端上未参与反应的酚羟基形成的峰[式(2)所示];同时可以看出,在 $1\ 300 \sim 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 段仍存在 $\text{Ar}-\text{NH}_2$ 的峰,这是化合物中

PABA 端上未参与反应的 $\text{Ar}-\text{NH}_2$ 的峰,所以生成的化合物中会有大量的 $-\text{OH}$ 以及 $-\text{NH}_2$ 存在,这些基团同环氧树脂基体有良好的相容性和反应性,有利于提高 HMCF 复合材料的 ILSS。



(a) 反应前



(b) 反应后

图7 PABA/BPA 体系红外谱图

Fig.7 FTIR image of PABA/BPA system

2.4 HMCF 增重率及复合材料 ILSS 变化的研究

2.4.1 PABA/BPA 体系

图8给出的是PABA/BPA体系反应电位对HMCF增重率及其复合材料ILSS的影响曲线,其中

$$\text{增重率} = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2} \times 100\%$$

式中, ρ_1 为经修饰后HMCF的线密度, ρ_2 为未经修饰的HMCF的线密度。

随着反应电位的增大, HMCF表面化合物的生成量逐渐增大,这是因为随着反应电位的增大,电流逐渐变大,反应速率会增大,经相同修饰时间在HMCF表面化合物的生成量会逐渐增多。随着反应电位增加, HMCF复合材料的ILSS逐渐增大,在1.4V时出现了最大值,达到73.1MPa,随着反应电位的进一步提高, ILSS开始降低,这可能是由于在HMCF表面生成化合物的量较多,涂层过厚或不均匀而导致化合物容易脱落,从而降低了HMCF与环氧树脂之间的界面结合强度,使HMCF复合材料的ILSS降低。

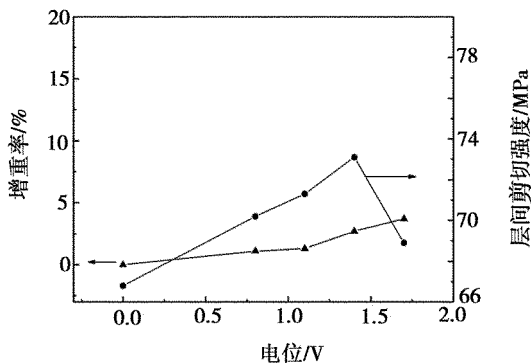


图8 PABA/BPA体系反应电位对HMCF增重率及ILSS的影响

Fig.8 Effect of synthesis potential on weight gain and ILSS of high-module carbon fiber in PABA/BPA system

2.4.2 PABA/PEG600 体系

由图9可知,随着反应电位的增大, HMCF表面

化合物的生成量逐渐增大, HMCF复合材料的ILSS逐渐增大, 0.6V时ILSS达到了70.3MPa,同时,随着反应电位的提高, ILSS开始降低,可能是由于HMCF表面涂层过厚且不均匀,同时,这一体系合成的化合物分子量较大、分子链较长、柔性较大,这几个因素都可能成为使HMCF复合材料的ILSS降低的主要因素。

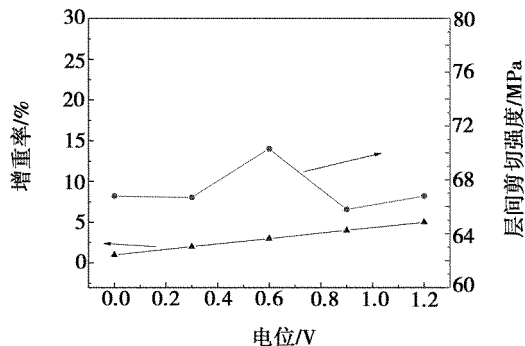


图9 PABA/PEG600体系下反应电位对HMCF增重率以及ILSS的影响

Fig.9 Effect of synthesis potential on weight gain and ILSS of high-module carbon fiber in PABA/PEG600 system

综上所述,经PABA/BPA体系修饰后的HMCF复合材料的ILSS要高于经PABA/PEG600体系修饰后的HMCF复合材料,而最大增重率则相反。在体系反应浓度及配比不变的情况下,可能是由于PEG600与BPA相比,相对分子质量较大、分子链较长且属于柔性链,增大了HMCF的柔性而降低了其刚性,难以起到改进HMCF/环氧树脂界面性能的作用,导致复合材料的ILSS较低。另外,在进行连续电化学合成时,会有部分HMCF粘连在电解槽的传动辊上,使被修饰的HMCF存在一定的磨损,以上几个因素都可能是导致经PABA/PEG600体系修饰后的HMCF复合材料ILSS较低的主要因素。

3 结论

(1)在连续电化学合成处理中,随着反应电位的增大,在HMCF表面化合物的生成量逐渐增大,有利于改善HMCF/环氧树脂基体间的界面结合。

(2)以电化学合成法修饰HMCF表面的方法,通过PABA/BPA这一体系对HMCF进行修饰后, HMCF与环氧树脂基体的界面结合要好于采用PABA/PEG600体系对HMCF进行的表面修饰。在1.4V时,经PABA/BPA体系修饰过的HMCF复合材料的ILSS可达到73.1MPa。

参考文献

1 杨永岗,贺福,王茂章等. 碳纤维表面处理及其评价. 材料研究学报,1996 ;10 (5) :460~466

2 刘杰,郭云霞,梁节英. 碳纤维电化学氧化表面处理效果的动态力学热分析研究. 复合材料学报,2004;21(4):40~44

3 王云英,孟江燕,陈学斌等. 复合材料用碳纤维的表面处理. 表面技术,2007;36(3):53~57

4 汪萍,姜勇刚. 碳纤维的电化学氧化处理研究进展. 高科技纤维与应用,2005;30(3):20~25

5 Shkolnik S, Hocker H. Electrocoating of carbon fibres; 2. Electrocopolymerization of monofunctional monomers. Polymer, 1992; 33: 1 669~1 675

6 Shkolnik S, Barash C. Electrocoating of carbon fibres with polymers; 3. Electrocopolymerization of polyfunctional monomers. Polymer, 1993; 34: 2 921~2 928

7 张复盛,胡卢广. 碳纤维表面的电聚合改性研究. 复合

材料学报,1997;14(2):12~16

8 Cebeci F C, Hülya Geyik, Esmâ Sezer et al. Synthesis, electrochemical characterization and impedance studies on novel thiophene-nonylbithiazole-thiophene comonomer. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007; 610: 113~121

9 王琳,徐芳,高梦南等. 对氨基苯甲酸修饰电极对多巴胺的测定及在帕金森病实验动物模型中的应用. 化学传感器, 2001;21(4):17~25

10 倪德翱,牛利玲. 聚对氨基苯甲酸修饰电极测定药剂中的多巴胺. 芜湖职业技术学院学报,2006;8(4):64~67

(编辑 任涛)

(上接第 67 页)

4 结论

通过用 PCD 刀具对高硅氧玻璃纤维/酚醛树脂复合材料的车削试验,采用正交试验和回归分析法,在本次试验条件下可获得以下结论。

(1) 切削用量三要素中,背吃刀量对切削力的影响最大,其次是进给量,而切削速度的影响很小。为了减小切削力,提高加工效率,宜用较高的切削速度和较大的进给量。

(2) 随着背吃刀量的增大,主切削力和进给力增大的趋势明显,而背向力增大的幅度较小;随着进给量的增大,主切削力增大的趋势明显,而进给力和背向力增大的幅度较小。

(3) 用正交试验和回归分析法,试验次数少,所建切削力经验模型简单、可靠。

参考文献

1 白侠,李辅安,李崇俊等. 耐烧蚀复合材料用改性酚醛树脂研究进展. 玻璃钢/复合材料, 2006; (6): 50~55

2 邱军,王国建. 玻璃纤维增强硼改性酚醛树脂复合材料的性能. 建筑材料学报, 2006; 9(4): 503~506

3 高巨龙,于锦生. 复合材料发动机壳体在航天运载中的应用. 纤维复合材料, 2005; 53(3): 53~55

4 Davim J P, Reis P, Lapa V et al. Machinability study on polyetheretherketone (PEEK) unreinforced and reinforced (GF30) for applications in structural components. Composite Structures, 2003; 62(1): 67~73

5 EI-Sonbaty I, Khashaba U A, Machaly T. Factors affecting the machinability of GFR/epoxy composites. Composite Structures, 2004; 63(3~4): 329~338

tures, 2004; 63(3~4): 329~338

6 Davim J P, Mata F. New machinability study of glass fibre reinforced plastics using polycrystalline diamond and cemented carbide (K15) tools. Materials & Design, 2007; 28(3): 1 050~1 054

7 全燕鸣,叶邦彦. 复合材料的切削加工表面结构与表面粗糙度. 复合材料学报, 2001; 18(4): 128~132

8 全燕鸣,曾志新,叶邦彦. 复合材料的切削加工表面质量. 中国机械工程, 2002; 13(21): 1 872~1 875

9 杨东军,艾传智,赵福令等. 高硅氧玻璃纤维复合材料的切削加工实验研究. 航天制造技术, 2005; (2): 5~6

10 Bernardos P G, Vosniakos G C. Predicting surface roughness in machining: a review. Machine Tools Manufacture, 2003; 43(8):833~844

11 Davim J P, Reis P. Study of delamination in drilling carbon fiber reinforced plastics (CFRP) using design experiments. Composite Structures, 2003; 59(4): 481~487

12 Juan C, Campos Rubio. Delamination in high speed drilling of carbon fiber reinforced plastic (CFRP). Composite Materials, 2008; 42(15): 1 523~1 532

13 冯屹. C/C 材料-高硅氧布/酚醛树脂复合缠绕制品工艺研究. 航天制造技术, 2007; (3): 5~6

14 陈日耀. 金属切削原理. 北京: 机械工业出版社, 2002

15 郑少华,姜奉华. 试验设计与数据处理. 北京: 中国建材工业出版社, 2004

(编辑 李洪泉)