

聚合物在碳纤维表面的电沉积*

何嘉松 吴人洁

(中国科学院化学研究所)

摘 要

用电沉积方法将苯乙烯-马来酸酐、乙酸乙烯酯-马来酸酐、甲基丙烯酸甲酯-马来酸酐共聚物沉积于碳纤维表面。通过实验初步证实了此过程的负离子-自由基机理,以及沉积层在纤维表面的物理粘附。由于电沉积的聚合物中间层改善了碳纤维增强塑料中纤维-基体树脂间的界面粘接作用,使原来的剪切破坏基本上发生于界面的情况转变成发生于基体本身为主。并将单向碳纤维增强环氧树脂复合材料的层间剪切强度,由原来的 $600\text{kg}/\text{cm}^2$ 左右提高到 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上,经沸水浸泡100小时后的强度损失也减少了。

在碳纤维与树脂基体间形成聚合物中间层可产生界面缝合作用,有助于改变增强塑料界面中裂缝的形成与扩展。引入聚合物中间层的方法有:浸涂法^[1]、电聚合法^[2]和电沉积法^[3],并均以增强塑料的剪切强度、冲击强度和耐水性来评价聚合物层的作用。本文研究了聚合物在碳纤维表面的电沉积机理,以及聚合物中间层对剪切破坏的影响,并由此找出较佳的电沉积条件。

实 验 部 分

1. 材料

催化法碳纤维,1100股,单丝直径约 $9\mu\text{m}$,束丝强度实测为 $14,000\text{kg}/\text{cm}^2$,表面涂有胺化环氧胶;空气氧化法碳纤维,1000股,单丝直径 $6-7\mu\text{m}$,标称束丝强度 $25,000\text{kg}/\text{cm}^2$,表面无浆料。

电沉积用共聚物均由本实验室制备,有苯乙烯-马来酸酐共聚物(S-MA),醋酸乙烯酯-马来酸酐共聚物(VA-MA),甲基丙烯酸甲酯-马来酸酐共聚物(MMA-MA)。以它们的铵盐水溶液作为电沉积液。

2. 电沉积装置

装置全貌如图1。包括丝传动系统、气流控制系统、前处理装置和电沉积装置。前处理装置是为研究纤维前处理条件所设,由气流系统提供所需氢气和氩气。电沉积装置由电沉积槽(图2)、洗涤槽和直流稳压电源组成。电沉积槽有不锈钢板阴极和与碳纤维接触的钢辊阳极,以聚四氟乙烯作导轮。

3. 电沉积

* 1981年9月1日收到。

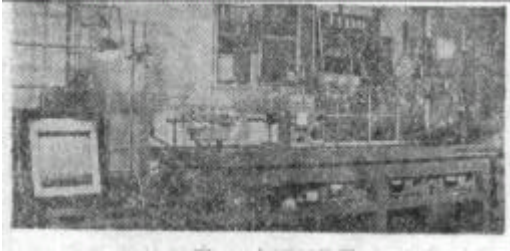


图 1 电沉积装置



图 2 电沉积槽

碳纤维前处理条件是：去胶、去胶并氧化、去胶并还原。去胶、还原均用碳纤维通电后自身发热的方式进行。

为优化沉积条件，取三个因子（前处理，电沉积电流密度，沉积时间），每个因子取三个水平排成拉丁方，作为沉积实验条件。以碳纤维作阳极，连续地进行电沉积。然后在丙酮洗涤槽中浸洗。

4. 电沉积聚合物层的分析

用红外吸收光谱、核磁共振波谱、X射线光电子能谱及扫描电子显微镜等仪器分析电沉积的聚合物层。

5. 增强塑料试样制备和测试

用 648 环氧树脂，以三氟化硼-乙胺作固化剂，热压制成单向碳纤维增强环氧树脂的条状试样。并以三点短梁弯剪法测试层间剪切强度，试样尺寸 $6.5 \times 2.2 \times 22\text{mm}$ ，跨厚比为 5:1。用扫描电子显微镜观察剪切断面形貌。

结 果 与 讨 论

1. 电沉积聚合物在碳纤维表面的粘附

碳纤维表面的电沉积层能溶于水、氨水等溶剂，经溶剂处理后的纤维在电子显微镜下可观察到重新暴露出来的纤维表面条纹、沟槽。说明聚合物层在纤维表面主要是物理粘附。

由于催化法碳纤维含有锡，利用这个特点可用 X 射线光电子能谱检测沉积前后纤维表面的覆盖情况，如图 3。有沉积层后不再出现原有的 Sn 峰。原来能溶于丙酮的聚合物成为电沉积层后，贴近纤维表面部分不再溶解；在丙酮中浸泡 100 小时后，纤维表面的蚀斑和絮状溶胀物如图 4 所示，ESCA 谱图也未显出 Sn 峰。说明聚合物在静电场作用下完全、致密地覆盖了纤维表面。

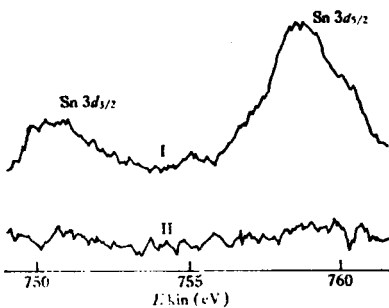


图 3 碳纤维表面的 X 射线光电子能谱图

I. 无沉积层 II. 有沉积层

用沉浮法测得无沉积层时，碳纤维的表观密度为 1.72g/cm^3 。有沉积层后，纤维的表

观密度增大到 1.85—1.90g/cm³。这可能是沉积层填平了纤维表面的微孔所致。

聚合物也能在惰性的铂表面形成电沉积层，经丙酮溶蚀后也形成蚀斑（图 5）。这也证实了沉积层与基质表面是物理粘附关系。优选电沉积条件时得到的数据也表明了这种物理粘附。因此，应用此法时只要纤维有洁净无胶的表面供聚合物沉积即可。

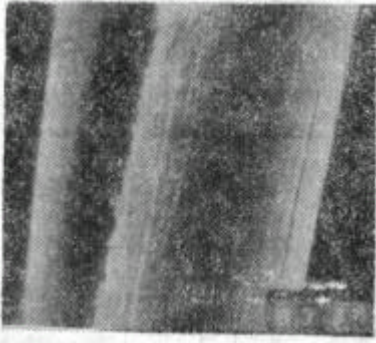


图 4 丙酮浸泡后的 S-MA 电沉积层

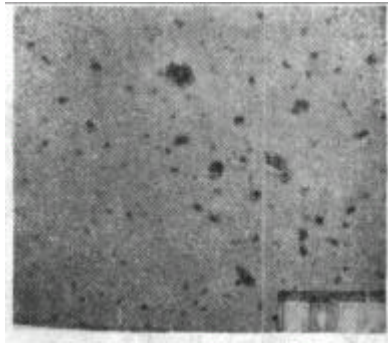
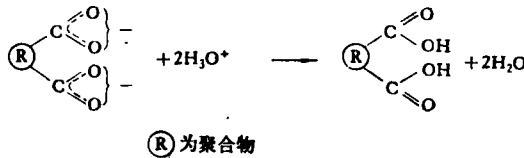


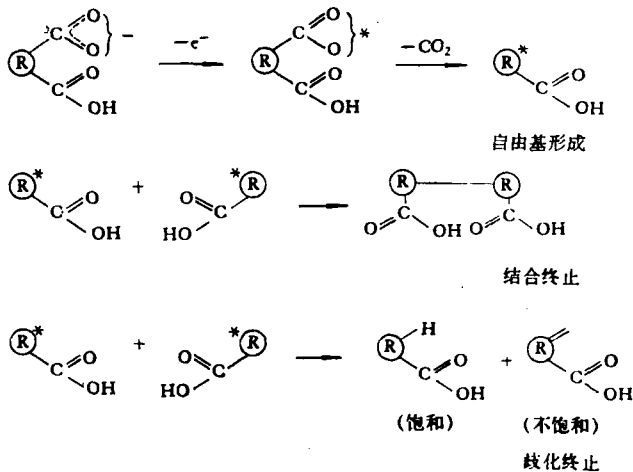
图 5 铂表面电沉积层的溶蚀

2. 电沉积机理

Rheineck 和 Usmani^[4] 讨论过带有羧基的共聚物在锌和冷轧钢表面的电沉积机理。本实验用核磁共振波谱法和红外吸收光谱法，比较了原共聚物和三氟醋酸抽提下来的电沉积聚合物层。在沉积聚合物的红外谱图中（图 6、7），于 1220、1690cm⁻¹ 处出现—COOH 基中 C—O、C=O 伸缩振动的强吸收峰，表明—COOH 的存在。说明发生了高聚物负离子的质子化反应，从而沉积成膜。



同时，在 3060、830cm⁻¹ 处出现 CR₁R₂=CHR₃ 的 C—H 伸缩和 C—H 面外变形的吸收峰，表明经电沉积后 CR₁R₂=CHR₃ 结构的出现。结合 NMR 谱图中在 5.6—6.2ppm 处



出现的三个峰,也表明存在连接于C=C双键上的氢原子。能够产生这一产物的反应在文献[4]中曾提到过:高聚物负离子的阳极氧化可能产生羧基自由基,可能进一步脱羧形成大分子自由基,自由基可能歧化或结合终止并沉积下来。本实验结果表明也可能存在着带羧基的共聚物负离子,以负离子-自由基反应机理在碳纤维表面上电沉积。

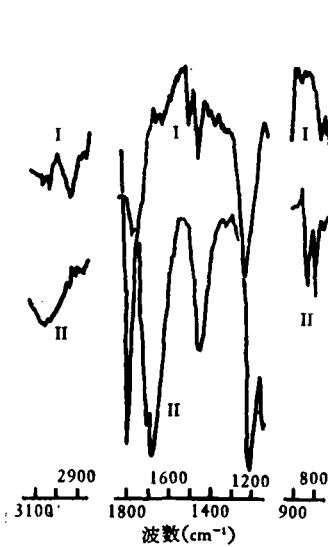


图 6 S-MA 的红外光谱

I. 聚合物本体 II. 电沉积层

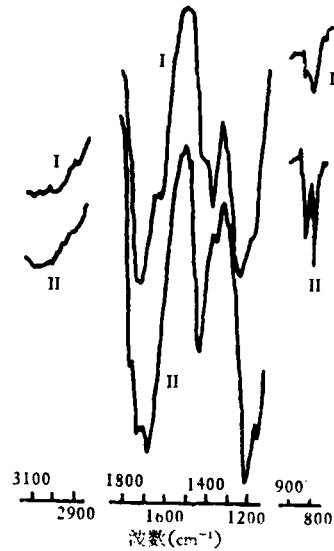


图 7 VA-MA 的红外光谱

I. 聚合物本体 II. 电沉积层

3. 聚合物中间层对增强塑料性能的改善

表 1、2 列出了聚合物沉积层对碳纤维增强塑料剪切性能的影响。没有电沉积层的,剪切强度在 500—650kg/cm²,且多为多剪破坏。有沉积层的,由于纤维-树脂基体的界面粘接作用得到强化,以致对纤维束丝强度低的试样,纤维的拉伸破坏先于界面的剪切破坏;对于束丝强度高的纤维试样,才测到接近真实的剪切强度,其数值超过 1000kg/cm²。

表 1 聚合物沉积层对中强碳纤维增强环氧剪切性能的影响*

碳纤维表面状态	层间剪切强度 ILSS (kg/cm ²)	破裂形式
无沉积层		
原有浆料	586	四个多剪,一个拉伸
	648	五个多剪
去胶	565	三个多剪,二个剪切拉伸
	640	一个剪切拉伸,四个拉伸
还原	488	五个多剪
氧化	594	五个多剪
有沉积层		
VA-MA, 经丙酮清洗	711	五个拉伸
MMA-MA, 经丙酮清洗	762	六个拉伸
S-MA, 经丙酮清洗	735	五个拉伸

* 碳纤维束丝强度为 14,000kg/cm²

表 2 聚合物沉积层对高强碳纤维增强环氧剪切性能的影响*

碳纤维表面状态	层间剪切强度ILSS (kg/cm ²)	破裂形式
无沉积层 原无浆料	649	五个多剪
有沉积层 VA-MA, 经丙酮清洗	818	四个多剪, 一个单剪
MMA-MA, 经丙酮清洗	1038	三个多剪, 二个单剪
S-MA, 经丙酮清洗	1043	二个多剪, 三个单剪
S-MA, 未经丙酮清洗	927	五个多剪

* 碳纤维束丝强度为 25,000 kg/cm²

表 3 列出了剪切试样经水煮后的强度变化。没有电沉积层的, 经 10 小时水煮后强度即有明显下降; 100 小时后强度降到 400 kg/cm² 以下, 损失达 40% 以上。有电沉积层的, 10 小时水煮后强度未降, 在 100 小时的苛刻条件下, 强度损失也较小, 仍保持有近 600kg/cm² 的强度。

可见, 电沉积的聚合物中间层对纤维增强塑料的层间剪切和耐水性能的改善是明显的。

表 3 聚合物沉积层对中强碳纤维增强环氧耐水性的影响

碳纤维表面状态		浸水时间 100°C (小时)	重量增加 (%)	层间剪切强度 ILSS (kg/cm ²)	强度损失 (%)	破裂方式
无沉积层	原有浆料	0	0	648	40.9	全为严重多剪分层
		10	1.2	581		
		100	2.5	383		
	去胶	0	0	640	44.4	
		10	1.0	560		
		100	1.7	356		
有沉积层	S-MA	0	0	735	37.0	全为多剪, 纤维拔出多
		10	1.2	704		
		100	3.1	463		
	VA-MA	0	0	711	32.2	
		10	2.0	743		
		100	3.0	482		
	MMA-MA	0	0	762	21.5	
		10	1.2	800		
		100	2.7	598		

4. 聚合物沉积层对剪切破坏的影响

图 8 示出了增强塑料中有无聚合物中间层时, 不同的剪切破坏断面。对于纤维-树脂结构, 界面粘接差, 断口参差不齐, 纤维拔出多, 纤维表面并不带有基体树脂。对纤维-聚合物中间层-树脂结构, 断口平整呈台阶形, 断口纤维粘接成束, 并带有相当数量的基体树脂碎片。



图 8 聚合物中间层对剪切破坏的影响

(a) 纤维-树脂, ILSS: 525kg/cm^2 ; (b) (c) 纤维-S-MA 聚合物沉积层-树脂, ILSS: 1134kg/cm^2 .

由于沉积聚合物上的羧基能与基体环氧树脂形成化学键, 纤维-基体结构变成纤维-沉积层-基体结构后, 主要的界面作用在于纤维-沉积层处。由电沉积引入的聚合物中间层进入纤维表面的条纹孔槽, 完全、均匀、致密地覆盖纤维表面, 不仅充分发挥了纤维表面的物理粘附作用, 增加了界面上的“抛锚”效应, 改变了裂纹的形成和扩展, 并且也减少了水分渗入的通道, 使剪切破坏方式由基本上发生于界面处, 变为以发生于基体本身为主, 使增强塑料的剪切强度与耐水性均得到显著改善。

致谢 本所郭可珍同志协助光电子能谱分析, 金熹高同志协助红外分析, 李立朴同志协助核磁共振, 杨启云同志协助电镜分析, 一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Riess, G., Bourdeaux, M., Brie, M., Jouquet, G., International Conference on Carbon Fibers, London, Paper No. 8 (1974).
- [2] Subramanian, R. V., Jakubowski, J. J., *Polym, Eng. Sci.*, 18(7), 590—600 (1978).
- [3] Subramanian, R. V., Sundaram, V., Patel, A. K., 33rd Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composite Institute, SPI (1978).
- [4] Rheineck, A. E., Usmani, A. M., Electrodeposition of Coatings, *Advances in Chemistry, Series 119* (ed. by Gould, R. F.) ACS (1973).

ELECTRODEPOSITION OF POLYMERS ON CARBON FIBERS

He Jiasong and Wu Renjie

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Styrene-co-maleic anhydride, vinyl acetate-co-maleic anhydride, methyl methacrylate-co-maleic anhydride copolymers were deposited on the surface of carbon fibers by an electrodeposition technique. The anion-free radical mechanism of this process and the physical adhesion to the surface were preliminarily confirmed. The adhesion at fiber-resin matrix interface in carbon fiber reinforced plastics was improved by the electrodeposited polymer interlayer and the shear failure occurred mainly in the matrix. Interlaminar shear strength of the unidirectional carbon fiber reinforced epoxy composite is increased from about 600 kg/cm² to 1,000 kg/cm² by electrodeposition of polymers and the strength loss of the composite which has been immersed in boiling water for 100 hrs. is decreased.