双丙酮丙烯酰胺在碳纤维表面的电聚合研究[1)]

张复盛 吴 瑜 庄 严
(北京航空航天大学 材料科学与工程系)

摘 要 为了提高碳纤维表面的粘附能力,对活性烯类单体双丙酮丙烯酰胺(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. 测定了经过电聚合的碳纤维制成的复合材料层板(CFRP)的层剪强度(*ILSS*),分别由未经处理的45.5 MPa提高到70.36 MPa和81.24 MPa. 对电聚合反应机理以及电聚涂层作为纤维/基体的中间层的缝合作用进行了讨论. 单体溶液中加入自由基捕捉剂电聚涂层的形成严重受阻,这个现象证明DAA电聚合机理是自由基聚合反应.

关键词 电化学; 聚合; 碳纤维; 双丙酮丙烯酰胺
分类号 TQ 342.742

碳纤维(CF)表面的电聚合处理是近年来发展起来的一项新技术. 所谓电聚合就是在电场的引发作用下使烯类单体在碳纤维表面进行聚合反应,生成聚合物涂层. 选用不同的单体及聚合条件,可以有效地改变聚合物涂层的性质,聚合物在碳纤维表面的接枝使得涂层和纤维之间产生化学键接. 涂层的活性基团,能与树脂基体中的官能团发生化学反应,大大提高纤维与树脂之间的粘接强度.

Subramanian R V[1]对烯类单体在碳纤维表面进行的电化学聚合反应进行了深入的研究,发现用这种方法能够改变碳纤维表面的粘附性能,大幅度地提高碳纤维复合材料的层剪强度.

本文选择能够溶于水且聚合活性高的单体DAA以及AA/DAA双组分体系作为聚合介质,以碳纤维作为电极,进行了电聚合研究. 经电聚合之后,CFRP的层剪强度有了明显提高.

1 实 验

1.1 原材料

双丙酮丙烯酰胺(化学纯)北京化工厂出品;

丙烯酸(化学纯)北京东方化工厂出品,经减压蒸馏去除阻聚剂;

H_2SO_4(化学纯);

LWR-1中温环氧树脂胶粘剂(中国航空工业总公司625所供);

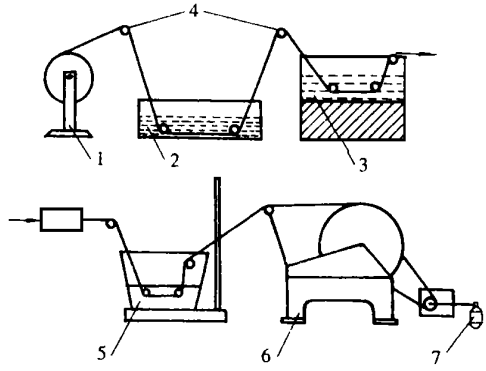
碳纤维(上海炭素厂3*K*,未上表面保护胶).

1.2 实验条件

单体体系: 0.5 mol DAA或0.5 mol DAA/AA双组分水溶液.

支持电解液: 0.05 mol H_2SO_4.

碳纤维连续电聚合装置如图1所示. 电聚合反应在一个有机玻璃制做的"三室电解池"内进行. 3个室腔之间用2块半透膜相隔. 两边的室腔中各置1块正对半透膜的长方形铂片作为辅助电极,中间室腔中为碳纤维——工作电极. 将各电极接到HDV-7型晶体管恒电位仪上,并由它来提供电位. 碳纤维聚合电位– 2.6 V.



1. 支架; 2. 电解槽; 3. 水洗槽; 4. 电极导轮;
5. 浸胶槽; 6. 绕线机; 7. 小电机

图1 碳纤维连续电聚合装置

碳纤维束在马达的驱动下,连续通过电聚合装置. 经电聚合处理过的碳纤维再经充分水洗、干燥,然后浸上LWR-1中温固化的环氧树脂胶粘

收稿日期: 1997-01-28 第一作者 男 58岁 副教授 100083 北京
1) 航空科学基金资助项目

剂制成预浸料. 经干燥之后, 按相应固化工艺压制成单向 CFRP 层板.

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

图 2 是碳纤维原丝形貌. 图 3~ 5 是 DAA 在碳纤维表面- 2.6 V 的条件下, 分别经过 25、45、和240 s 之后的电聚涂层形貌, 图 6 是 DAA/AA 双组分电聚涂层形貌.

以上电镜照片是在 Cambridge S360 型扫描电镜上得到的. 利用电镜光标, 可以从屏幕上直接测出纤维的直径.

电聚合前后纤维直径的变化即为电聚涂层的厚度. 它们分别是25 s, 0.18 μm; 45 s, 0.29 μm; 240 s, 0.34 μm. 从涂层形貌以及涂层厚度的实测

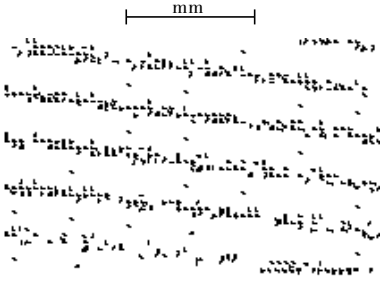


图 2 碳纤维原丝形貌

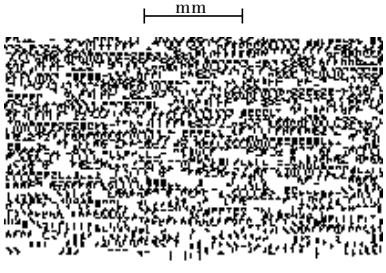


图 3 DAA 电聚涂层形貌(- 2.6 V, 25 s)

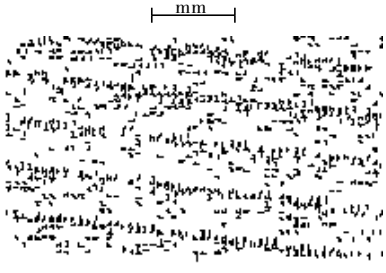


图 4 DAA 电聚涂层形貌(- 2.6 V, 45 s)

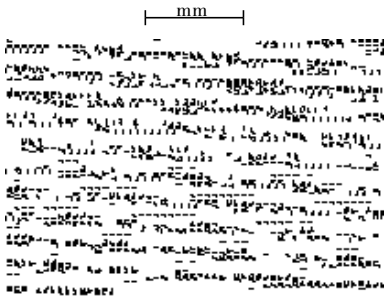
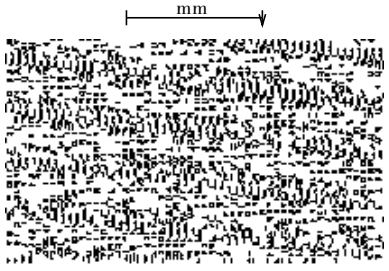


图 5 DAA 电聚涂层形貌(- 2.6 V, 240 s)

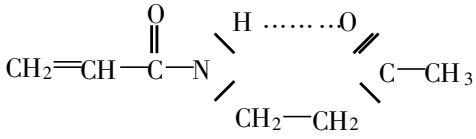


6 DAA/AA 双组分电聚涂层形貌

结果, 说明电聚涂层有一个逐渐增厚的过程. 但在达到一定时间之后, 涂层厚度不再变化.

2.2 DAA 的电聚合机理

DAA 是一种高聚合活性的烯类单体, 具有水溶性. 它有如下的化学结构:



英国专利报导了 DAA 在金属表面的电聚合[2], 有关电聚合机理已有文献报道. Maccallum J K[3] 提出了烯类单体在碳纤维表面的聚合是以 H^+ 引发的自由基聚合. 其反应过程为

$$H^+ + e \longrightarrow H^{\cdot} \quad (1)$$

$$H^{\cdot} + M \longrightarrow NM^{\cdot} \quad (M\text{ 代表单体}) \quad (2)$$

$$HM^{\cdot}\ H_2SO_4 \rightleftharpoons NM^{\cdot}\ \cdots H_2SO_4 \quad (3)$$

$$H_2SsO_4 \cdots HM^{\cdot} + M \longrightarrow R^{\cdot}\ \cdots H_2SO_4 \quad (4)$$

$$H_2SO_4 \cdots R^{\cdot} + H^{\cdot} \longrightarrow \text{聚合物} \quad (5)$$

其中第(1)步是在酸性介质中发生的阴极反应, 有氢自由基生成. 第(2)步是电引发过程, 生成单体自由基. 第(3)(4)步是链增长反应, 第(5)步是链终止反应, 在碳纤维阴极表面生成聚合物.

我们的实验工作完全证实了如上的反应机理, 图 7 是DAA 电聚涂层和DAA 的红外光谱. 单体 DAA 中碳碳双键 1 638.7 cm^{-1}, 在电聚涂层中已基本消失. 由此说明 DAA 确实在碳纤维表面

发生了聚合反应.

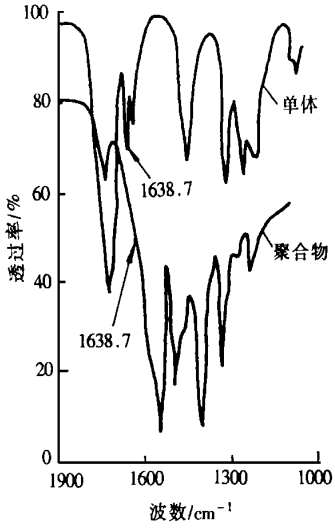
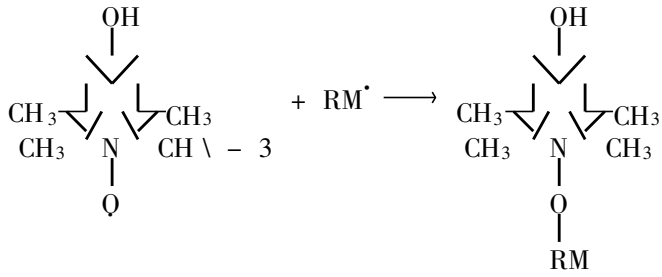


图 7　DAA 电聚涂层的红外光谱

为了验证这一聚合反应的机理, 我们把自由基聚捕捉剂 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇氧自由基加入到聚合单体的溶液中, 发现电聚合物的生成受到强烈抑制. 这是由于自由基捕捉剂有很强的与自由基结合能力, 使聚合反应难以进行.



由此可以推断这一聚合过程是自由基型连锁聚合反应.

2.3　电聚涂层对 **CFRP** 层剪强度的影响

在实验中, 碳纤维以一定的牵引速度经过电聚合装置, 则在槽液中进行聚合的时间一定, 聚合物的涂层厚度一定. 在选定的条件下, 经过 DAA 电聚合物涂复的碳纤维制成的 CFRP 的层剪强度, 由未经处理的 45.57 MPa 提高到 70.36 MPa. 经过 DAA/AA 双组分电聚合处理后的 CFRP 的层剪强度如表 1 所示, 最高可达 81.24 MPa.

DAA 或 AA 单体分子渗透到碳丝表面的缝隙中, 在电场的引发作用下, 原位聚合, 产生“抛锚”效应. 与此同时, DAA 还可在 CF 表面生成接枝聚合物, AA 是否也有接枝, 目前尚不清楚[1]. DAA

表 **1**　**AA/DAA** 电聚条件对 **CFRP** 性能的影响

电流强度(mA/束)	时间/s	层剪强度/MPa	提高幅度/%	纤维体积含量/%
0	0	45.57	0.0	62.0
30	5	67.72	48.6	63.9
30	10	64.19	32.3	60.0
60	5	78.10	71.4	65.5
60	10	73.10	60.5	67.4
60	15	69.38	52.3	67.2
90	5	81.24	78.2	62.7
90	10	73.40	61.2	63.4

中聚合物分子中的羰基 $\left(\begin{array}{l}\diagup\\ \diagdown\end{array}\!\!>\!C{=}O\right)$ 与胺类化合物中的氨基 ($-NH_2$) 缩合生成 $\begin{array}{l}\diagup\\ \diagdown\end{array}\!\!>\!C{=}N-$ 结构[4]. 这样 DAA 电聚合物通过环氧树脂中添加的胺类固化剂间接地与环氧树脂键合在一起. 从而大大提高了碳纤维与树脂基体之间的粘接力和复合材料的层剪强度. AA 电聚合物分子中的羧基可以直接与环氧基反应. 因此采用双组分电聚合可以使碳纤维与树脂基体之间的键合更加充分, CFRP 的层剪强度提高的幅度也更大.

3　结　论

双丙酮丙烯酰胺和双丙酮丙烯酰胺/丙烯酸双组分体系, 在碳纤维表面可进行电化学聚合反应, 生成聚合物涂层, 使单向环氧树脂基 CFRP 层剪强度大幅度提高. 电聚合反应机理, 确定为自由基型连锁聚合.

参　考　文　献

1　Subramanian R V, James J Jakubowski. Electropolymerization on graphite fibers. Polym Eng and Sci, 1978, 18(7): 590~ 600

2　Crown. Method of coating metal articles electrolytically. UK Pat 1, 134, 387. 1968

3　MacCallum J R, Mackerron D H. Elcectropolymerization of methylmethacrylate on carbon fiber surfaces. Eur Polym J 1982, 18: 717~ 724

4　天津市合成材料工业研究所. 环氧树脂与环氧化合物. 天津: 天津人民出版社, 1974. 35~ 36

Study of Electropolymerization of Diacetone Acrylamide on Carbon Fiber Surface

Zhang Fusheng Wu Yu Zhuang Yan

(Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Dept. of Materials Science and Engineering)

Abstract The electropolymerization (EP) of diacetong acrylamide (DAA) and acrylic acid/DAA on Carbon fiber Surface and the effects of EP coating upon performance of Epoxy unidirectional CFRP were studied. The shear strength of CFRP was significantly improved from 45.57 MPa to 70.36 MPa and 81.24 MPa respectively. The mechanism of EP and bridge function of EP coating as an intermediate between carbon fiber and epoxy matrix were discussed. When radical capturer was added into the monomer solution, the formation of EP coating was strongly retarded. This phenomenon implicated DAA EP mechanism may be free radical polymerization.

Key words electrochenistry; polymerization; carbon fiber; diacetone acrylamide

---

“后掠激波/边界层干扰研究”项目

获1997年度国家自然科学奖三等奖

由我校邓学蓥教授负责的研究项目“后掠激波/边界层干扰研究”项目,属于力学学科中关于现代空气动力学复杂流动研究领域的应用基础性研究项目。

十多年来(1980~1994),本项目在国家自然科学基金等多项基金和国际合作研究等多方支持下,通过所提出的分区方法及相关分析方法对后掠激波/边界层干扰流动现象、流动结构、干扰特性及主控参数和流动机理进行了系统研究。其主要内容包括:(1)利用分区方法划分后掠干扰流动的基本形态,建立定量描述干扰流动的框架;(2)利用相关分析方法对不同激波发生器引起的后掠干扰流动特性进行相关;(3)揭示了锥形干扰三维分离特性和形成机理;(4)发展了新型的煤油/烟黑/胶纸粘贴油流显示技术和锥形阴影显示技术。本项目成果的特点是:突破传统的研究方法,提出了一系列颇有成效的研究复杂干扰流动的方法,有效地推动了该领域的研究和发展。因此,本项目的研究成果已广为国际学术界大量、长期引用和推广发展。据不完全统计,引文已达70多篇。特别是,本项目发展的一些概念和建立的定量分析框架以及新型油流显示技术等十多年来一直被广泛地应用于激波/边界层干扰研究领域(包括实验研究、数值模拟和解析分析),所建立的基本框架还被推广应用到干扰的空间流场和非定常特性研究中去。

北航科技处供稿