

引用格式:田艳红,魏旭峰,张学军. 电泳沉积海藻酸钠/碳纳米管修饰高模碳纤维表面[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2022, 49(3): 16–21.

TIAN YanHong, WEI XuFeng, ZHANG XueJun. Surface modification of high-modulus carbon fibers by electrophoretic deposition of sodium alginate/carbon nanotubes[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022, 49(3): 16–21.

# 电泳沉积海藻酸钠/碳纳米管修饰高模碳纤维表面

田艳红 魏旭峰 张学军

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:**采用纳米材料增加碳纤维(CF)的表面粗糙度及活性官能团,不仅可以改善CF增强复合材料的界面结合状态,而且不会对CF本体造成损伤,是一种极具发展潜力的新型CF表面改性手段。使用电泳沉积技术(EPD)将碳纳米管(CNTs)沉积在高模CF表面,然后与环氧树脂(EP)复合,制备了单向纤维增强层压板(CF/EP复合材料)。使用万能拉力机测试CF/EP复合材料的层间剪切强度(ILSS),结果表明,在电压为6 V时制备的CF/EP复合材料的ILSS为58.9 MPa,与未经EPD处理的CF/EP复合材料(ILSS = 52.2 MPa)相比提高了12.8%。同时,通过EPD制备了海藻酸钠与CNTs共沉积修饰的高模CF,海藻酸钠的加入增加了CNTs与CF表面的黏附性及氧含量,提高了纤维表面对树脂基体的浸润性。当CNTs的质量浓度为0.3 mg/mL、海藻酸钠的质量浓度为1 mg/mL、EPD电压为8 V时,所制备的CF/EP复合材料的ILSS可达68.3 MPa,与未经EPD处理的CF/EP复合材料相比提高了30.8%。

**关键词:**高模碳纤维;表面改性;碳纳米管;海藻酸钠;电泳沉积

**中图分类号:** TB332 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.03.003

## 引言

碳纤维(CF)具有高强度、高模量、质量轻、耐化学腐蚀等优良特性,因此其作为高性能增强体广泛应用于结构复合材料中。CF在制备过程中经历了高温热处理,导致其表面比较光滑且反应活性低,通常需要进行表面改性才能获得良好的树脂基复合材料的界面黏接性能<sup>[1–3]</sup>。目前,CF表面改性的方法主要包括表面氧化刻蚀<sup>[1–3]</sup>、聚合物接枝<sup>[4–5]</sup>等手段。

采用纳米材料(如石墨烯(GO))<sup>[6–8]</sup>、碳纳米管(CNTs)<sup>[9]</sup>等对CF表面进行修饰来提高其表面活性是近年发展起来的一种极具应用潜力的新兴方法。将纳米材料引入CF表面的方法有上浆涂层法<sup>[10–11]</sup>、气相沉积法(CVD)<sup>[12]</sup>、静电自组合法<sup>[13–14]</sup>和电泳沉积法(EPD)<sup>[12,15]</sup>等。其中,EPD因具有设备简单、工艺容易控制、不损伤纤维本体力学性能等优点而受到人们的关注。Deng等<sup>[16]</sup>在超

声辅助下采用EPD技术在CF表面得到了均匀的GO膜,使碳纤维/环氧树脂复合材料(CF/EP)的层间剪切强度(ILSS)由改性前的36.7 MPa提高到56.9 MPa。Park等<sup>[17]</sup>采用EPD技术将多壁CNTs沉积到CF表面,使CF的界面剪切强度(IFSS)比未沉积CNTs的CF提高了41.7%。Li等<sup>[18]</sup>采用EPD方法,利用同轴圆柱电极在CF表面沉积CNTs,优化沉积工艺后得到了垂直CF表面排列的CNTs(VACNT)/CF复合纤维,VACNT的引入使CF的IFSS比未引入CNTs的CF提高了58.1%。但是,由于CF表面和纳米材料之间的连接作用较弱,沉积的纳米材料易于从CF表面脱落<sup>[16]</sup>。为了解决这个问题,Sun等<sup>[19]</sup>通过EPD与电聚合联用的方法,先利用EPD在CF表面沉积一层GO膜,然后使用原位电聚合沉积衣康酸-对氨基苯甲酸共聚物(EPI)涂层,与改性前相比,表面GO/聚合物多尺度结构的构建使CF/EP的ILSS提高了37.6%。EPD与电聚合联用的方法可以有效解决CF表面沉积的纳米材料脱落的问题,同时也丰富了CF表面的官能团,但是这种方法需要分两步完成,制备时间长且工艺复杂。

收稿日期: 2022-01-18

第一作者: 女,1969年生,副研究员

E-mail: tianyh@mail.buct.edu.cn

针对上述问题,本文选择阴离子聚电解质海藻酸钠与羧基化 CNTs 进行 EPD 共沉积,通过一步法将 CNTs 和海藻酸钠同时引入 CF 表面。海藻酸钠可以起到上浆剂的作用,使 CF 集束的同时将 CNTs 黏附在 CF 表面,防止其脱落;同时,海藻酸钠分子中大量的羟基可以与环氧树脂基体反应,与 CNTs 协同提高复合材料的界面黏接性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

BHM2-CF 型高模 CF,本实验室研制,断裂拉伸强度 2 968 MPa,拉伸模量 395 GPa,断裂伸长率 0.8%,体密度 1.82 g/cm<sup>3</sup>;羧基化多壁 CNTs,南京先锋纳米材料科技有限公司;海藻酸钠、三乙烯四胺,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;环氧树脂 6101,南通星辰合成材料有限公司。

1.2 CF 表面 CNTs/海藻酸钠的 EPD 处理

使用 BDL-1 型电加热炉(上海地学仪器研究所)将 CF 在 480 ℃ 下脱去表面的上浆剂,记为 DS-CF。以 DS-CF 作为工作电极(阳极),不锈钢板作为对电极(阴极),施加电压范围为 4~12 V,停留时间 1 min。将一定浓度的 CNTs 和海藻酸钠的混合液加到不锈钢槽中,电泳沉积过程中,在电场作用下,表面带有负电荷的 CNTs 和海藻酸钠向阳极迁移并沉积在 CF 表面,经过洗涤和干燥过程去除 CF 表面多余的 CNTs 和海藻酸钠,最终得到改性的 CF。电泳沉积过程如图 1 所示,工艺条件见表 1。

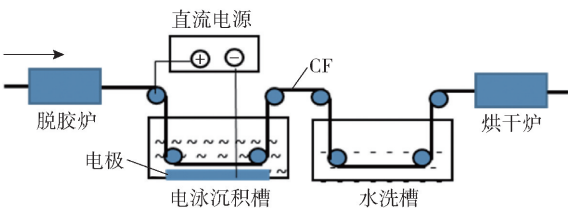


图 1 CF 表面 CNTs/海藻酸钠的 EPD 示意图  
Fig.1 Schematic diagram of electrophoretic deposition of CNTs/sodium alginate onto a CF surface

1.3 单向层压板制备

将电泳沉积后的 CF 均匀紧密地缠绕在长约 20 cm、宽约 5 cm 的框架上,缠绕 36 圈。在缠好的纤维表面涂覆环氧树脂 6101 与固化剂(三乙烯四胺)的混合物(二者的质量比为 10:1)。然后从框架上取下 CF,折叠成合适的尺寸,放入模具中,使用 MSY-20T 型液压机(青岛中机孚润机械设备制造有限公司)压紧模具,于 80 ℃ 烘箱中固化 2 h。自然降温后

表 1 电泳沉积工艺参数

Table 1 Process parameters of electrophoretic deposition			
样品编号	CNTs 质量浓度/ (mg·mL <sup>-1</sup> )	海藻酸钠质量浓度/ (mg·mL <sup>-1</sup> )	电压/ V
0.2cnt/4V	0.2	0	4
0.2cnt/6V	0.2	0	6
0.2cnt/8V	0.2	0	8
0.2cnt/10V	0.2	0	10
0.2cnt/12V	0.2	0	12
0.2cnt-0.5pa	0.2	0.5	8
0.2cnt-1.0pa	0.2	1.0	8
0.3cnt-1.0pa	0.3	1.0	8
0.4cnt-1.0pa	0.4	1.0	8

取出样条,样条中 CF 的体积分数为 60%。

1.4 表征与测试

采用 SUPRA55 型扫描电子显微镜(SEM)(德国 ZEISS 公司)观察 CNTs/海藻酸钠沉积前后 CF 表面的微观形态;采用 ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)(美国 Thermo Fisher 公司)分析 CF 表面的化学组成;采用 Instron-3345 型万能拉力机(美国 Instron 公司)测试单向层压板的 ILSS,测试方法参照 ISO 14130—1997 进行。

2 结果与讨论

2.1 CF 表面的微观形态

EPD 处理前后 CF 表面的微观形态如图 2 所示。从图 2(a)中可以看到,EPD 处理前 DS-CF 表面没有明显的上胶剂残留物,沟槽清晰可见,表明 480 ℃ 下脱胶效果良好。从图 2(b)和(c)中可以看到,使用 0.2 mg/mL 的羧基化 CNTs 溶液、改变 EPD 电压得到的 CF 表面有均匀的 CNTs 分布,样品 0.2cnt/10V 表面的 CNTs 比 0.2cnt/6V 要多些,说明增大电压有利于 CNTs 的沉积;还可以看到当电泳液中只有 CNTs 时,很多 CNTs 伸出 CF 表面(图 2(b)和(c)中箭头所示)。从图 2(d)、(e)和(f)中可以看到,当 CNTs 与海藻酸钠共沉积时,CNTs 被海藻酸钠裹挟而沉积、黏附于 CF 表面,伸出 CF 表面的 CNTs 明显减少,这样可以避免 CNTs 脱落。与图 2(b)和(c)相比,CNTs 与海藻酸钠共沉积的 CF 表面的 CNTs 更少一些,这可能是由于部分 CNTs 被海藻酸钠覆盖。另外,随着 CNTs 和海藻酸钠浓度的增大,CF 表面沉积的 CNTs 和海藻酸钠的密度不断提高,CF 表面的沟槽逐渐变浅、消失。

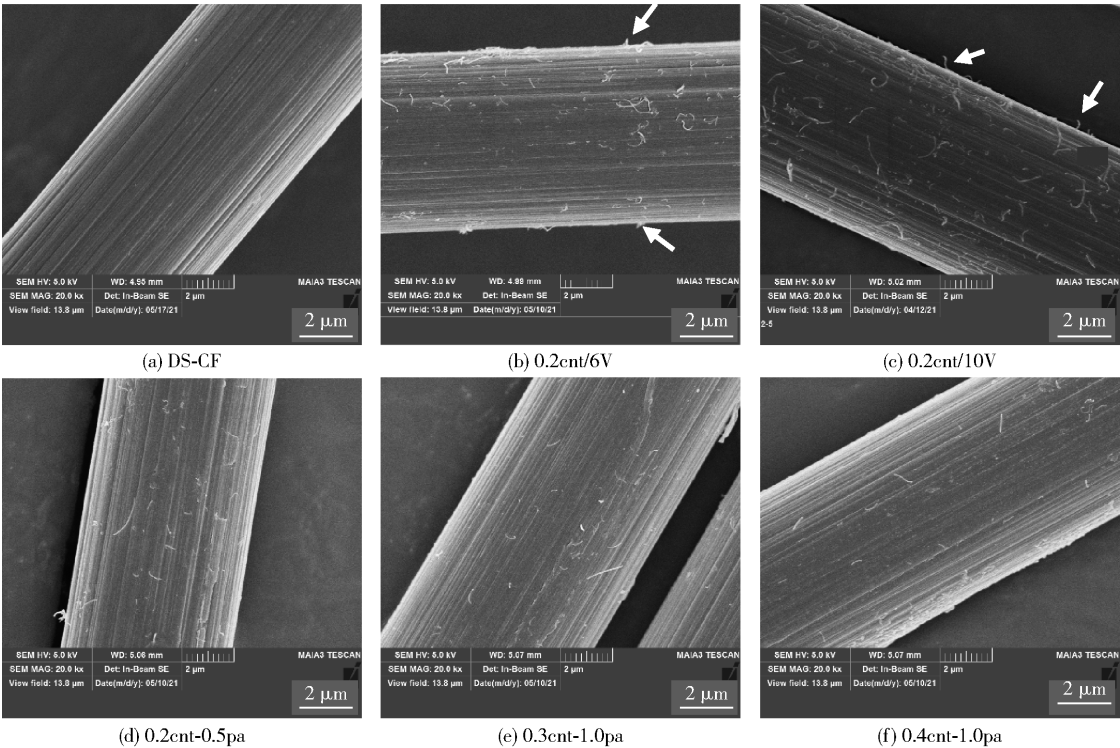


图 2 EPD 处理前后 CF 表面的微观形态

Fig. 2 Microscopic morphology of the CF surface before and after electrophoretic deposition

2.2 CF 表面化学组成

采用 XPS 分析了 EPD 处理后 CF 表面的化学组成,结果如图 3 所示。284.5 eV 处的峰为 C 1s 峰,532.7 eV 处的峰为 O 1s 峰。CF 表面的元素组成见表 2。与 DS-CF 相比,CF 表面沉积 CNTs 和海藻酸钠后,表面的氧含量明显增加,这主要是 CNTs 表面及海藻酸钠分子中丰富的含氧官能团的贡献。使用 0.2 mg/mL 的羧基化 CNTs 溶液对 CF 进行 EPD 时,随着电泳沉积电压的增大,纤维表面的氧含量逐渐提高,说明增大电压有利于羧基化 CNTs 在纤维表面的沉积,这与图 2 的 SEM 结果一致。

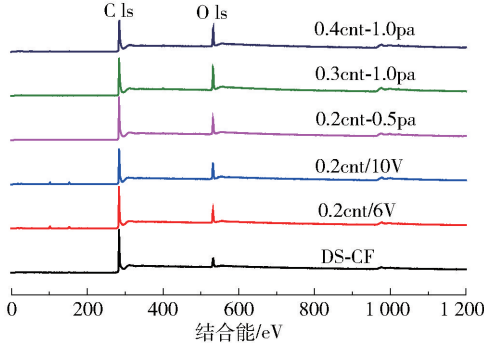


图 3 EPD 处理前后 CF 表面的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of the CF surface before and after electrophoretic deposition

表 2 CF 表面的元素组成

样品编号	原子数分数/%		
	C	O	N
DS-CF	87.67	11.21	1.13
0.2cent/6V	84.37	14.33	1.30
0.2cent/10V	82.18	16.84	0.98
0.2cent-0.5pa	83.21	15.30	1.49
0.3cent-1.0pa	78.27	19.64	2.09
0.4cent-1.0pa	79.29	19.12	1.59

图 4 是 EPD 处理前后 CF 表面的 C 1s 高分辨 XPS 谱图。从图 4(a)中可以看到,DS-CF 纤维表面的氧主要来自 C—O 基团,其次为 C=O 基团,而—COO 基团含量很少。从图 4(b)和(c)中可以看到,沉积 CNTs 后,CF 表面的 C—O 和—COO 基团含量增加,—COO 的增加主要源于羧基化 CNTs,同时 EPD 过程中发生的氧化反应也有贡献,EPD 处理时 CF 附近有明显的气泡生成,电压越大气泡越多,这些水电解生成的氧对纤维有氧化作用,同时这也是 0.2cent/6V 和 0.2cent/10V 样品中 C—O 的含量比 DS-CF 高的原因。与沉积单一 CNTs 的样品相比,海藻酸钠和 CNTs 共沉积的 CF(图 4(d)、(e)和



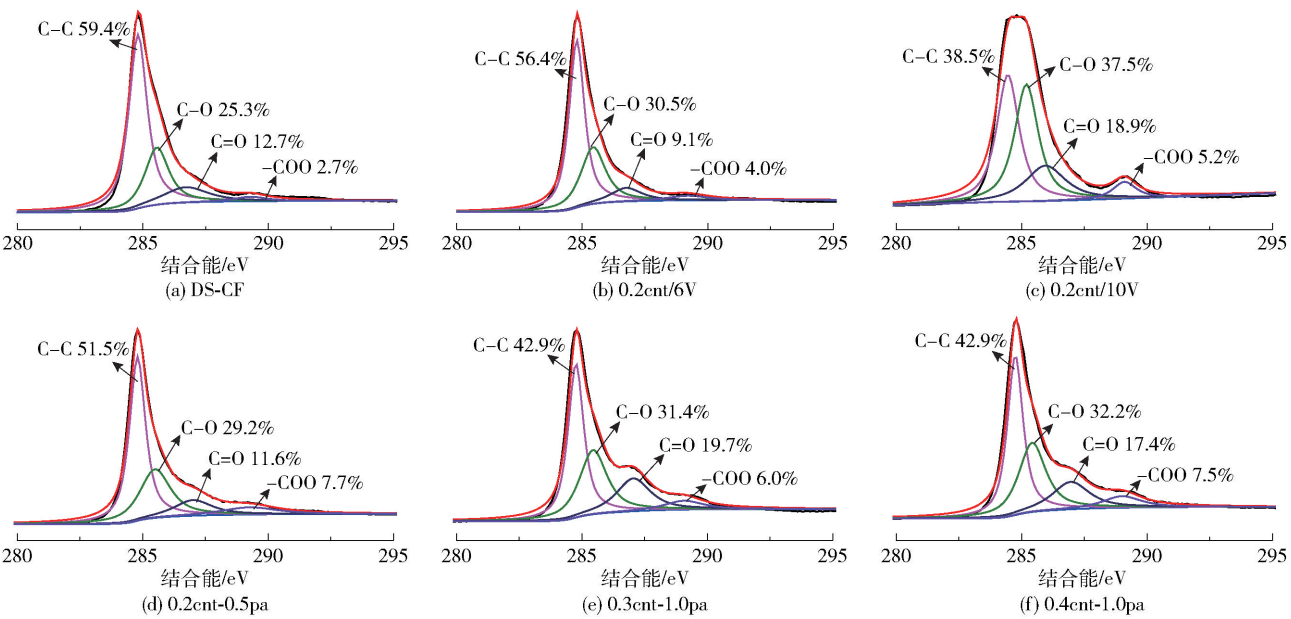


图 4 EPD 处理前后 CF 表面的 C 1s 高分辨 XPS 谱图

Fig. 4 C 1s high-resolution XPS spectra of the CF surface before and after electrophoretic deposition

(f)) 表面—COO 含量更高些,这是由于海藻酸钠分子中的—COO 基团所致。

2.3 CF/EP 复合材料的 ILSS

在不同电压下,通过电泳沉积法将 CNTs 沉积在 CF 表面,然后与环氧树脂复合,制备了单向纤维增强层压板 (CF/EP 复合材料),测定其 ILSS,结果如图 5 所示。从图中可以看到,随着沉积电压增大,CF/EP 复合材料的 ILSS 逐渐提高,在电压为 6 V 时 ILSS 达到最大值 (58.9 MPa),与未经 EPD 处理的 CF/EP 复合材料 (ILSS = 52.2 MPa) 相比提高了 12.8%。然后 ILSS 随着沉积电压的增大而降低,并稳定在 53 MPa 左右。ILSS 的提高与 CNTs 增加了 CF 表面粗糙度和表面氧含量密切相关: CNTs 沉积在 CF 表面,一方面使 CF 光滑的表面变得粗糙,粗糙度的提高增加了 CF 表面与环氧树脂之间的机械锁合作用;另一方面,沉积 CNTs 后的 CF 表面含氧官能团有一定程度的增加,CF 表面与环氧树脂之间的化学作用力增强,两者共同作用使 CF/EP 复合材料的 ILSS 提高。随着电压的进一步增大,CF 表面沉积的 CNTs 不断增多,导致界面层厚度太大,界面黏接强度降低。

将海藻酸钠与 CNTs 共沉积后的 CF 与 EP 复合,测定其 ILSS,结果如图 6 所示。与 EPD 沉积单一 CNTs 的样品相比,海藻酸钠与 CNTs 共同修饰的样品的 ILSS 进一步提高,其中样品 0.3cnt-1.0pa 的 ILSS 最大 (68.3 MPa),与未经 EPD 处理的 CF/

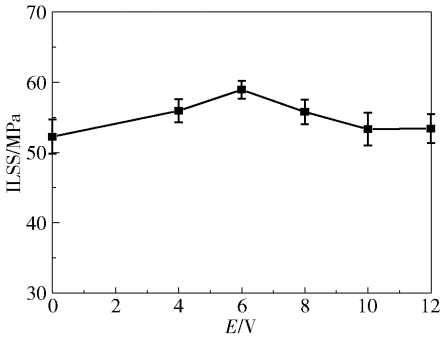


图 5 不同 EPD 电压下制备的 CF/EP 复合材料的 ILSS  
Fig. 5 ILSS of CF/EP composites prepared using different electrophoretic deposition voltages

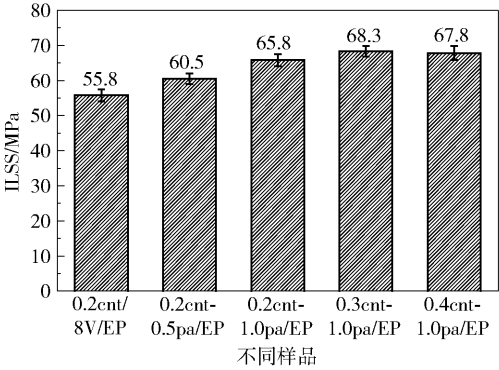


图 6 海藻酸钠与 CNTs 共沉积的 CF/EP 复合材料的 ILSS  
Fig. 6 ILSS of CF/EP composites co-deposited with sodium alginate and CNTs

EP 复合材料相比提高了 30.8%。ILSS 的大幅度增加,一方面是由于海藻酸钠的存在使 CNTs 在 CF 表

面黏附得更牢固;另一方面,海藻酸钠分子中的大量羟基提高了 CF 对树脂基体的浸润性,提供了更多的活性位点,可以与环氧树脂发生开环反应。

### 3 结论

(1) 通过电泳沉积法在高模 CF 表面制备了 CNTs 涂层,考察了电压对 CNTs 沉积的影响,结果表明,在实验范围内,随着电压增大,CNTs 的沉积量增多;在电压为 6 V 时制备的 CNTs 修饰的高模 CF 的表面活性最佳,CF/EP 复合材料的 ILSS 最大,可达 58.9 MPa。

(2) 与沉积单一 CNTs 的样品相比,海藻酸钠与 CNTs 共沉积修饰的高模 CF 的表面活性进一步提高。海藻酸钠增加了 CNTs 与 CF 表面的黏附性及氧含量,提高了纤维表面对树脂基体的浸润性,使 CF/EP 复合材料的 ILSS 达到 68.3 MPa,与未经 EPD 处理的 CF/EP 复合材料相比提高了 30.8%。

### 参考文献:

- [1] WEN Z P, XU C, QIAN X, et al. A two-step carbon fiber surface treatment and its effect on the interfacial properties of CF/EP composites: the electrochemical oxidation followed by grafting of silane coupling agent [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 486: 546–554.
- [2] 李海涛, 张学军, 田艳红. 循环伏安法对 PAN 基高模碳纤维阳极氧化表面处理的研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2010, 37(3): 58–63.  
LI H T, ZHANG X J, TIAN Y H. Study of anodic oxidation surface treatment of PAN-based high-modulus carbon fibers by cyclic voltammetry [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2010, 37(3): 58–63. (in Chinese)
- [3] PAIVA M C, BERNARDO C A, NARDIN M. Mechanical, surface and interfacial characterization of pitch and PAN-based carbon fibres [J]. *Carbon*, 2000, 38(9): 1323–1337.
- [4] HAYNE D J, STOJCEVSKI F, KNORR JR D B, et al. Surface modification of carbon fibres using ring-opening metathesis polymerization [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 145: 106374.
- [5] EYCKENS D J, JARVIS K, BARLOW A J, et al. Improving the effects of plasma polymerization on carbon fiber using a surface modification pretreatment [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 143: 106319.
- [6] FU J S, ZHANG M J, LIU L, et al. Layer-by-layer electrostatic self-assembly silica/graphene oxide onto carbon fiber surface for enhance interfacial strength of epoxy composites [J]. *Materials Letters*, 2019, 236: 69–72.
- [7] WU Q, HE J Q, WANG F, et al. Comparative study on effects of covalent-covalent, covalent-ionic and ionic-ionic bonding of carbon fibers with polyether amine/GO on the interfacial adhesion of epoxy composites [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 532: 147359.
- [8] WANG C F, ZHAO M, LI J, et al. Silver nanoparticles/graphene oxide decorated carbon fiber synergistic reinforcement in epoxy-based composites [J]. *Polymer*, 2017, 131: 263–271.
- [9] WU Y D, WANG Z A, XU L Y, et al. Preparation of silver-plated carbon nanotubes/carbon fiber hybrid fibers by combining freeze-drying deposition with a sizing process to enhance the mechanical properties of carbon fiber composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 146: 106421.
- [10] ZHANG X Q, SUN T, LEI Y Z, et al. Synergistically optimizing interlaminar behavior of CFRP composites by simultaneously applying amino-rich graphene oxide to carbon fiber and epoxy matrix [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 145: 106372.
- [11] XIONG S, ZHAO Y, WANG Y K, et al. Enhanced interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites by coating carbon nanotubes onto carbon fiber surface by one-step dipping method [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 546: 149135.
- [12] WANG T Y, SONG Q, ZHANG S Y, et al. Simultaneous enhancement of mechanical and electrical/thermal properties of carbon fiber/polymer composites via SiC nanowires/graphene hybrid nanofillers [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 145: 106404.
- [13] FU J S, ZHANG M J, JIN L, et al. Enhancing interfacial properties of carbon fibers reinforced epoxy composites via layer-by-layer self-assembly GO/SiO<sub>2</sub> multilayers films on carbon fibers surface [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 470: 543–554.
- [14] ZHAO M, MENG L H, MA L C, et al. Layer-by-layer grafting CNTs onto carbon fibers surface for enhancing the interfacial properties of epoxy resin composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 154: 28–36.
- [15] WU J M, CHEN J, ZHAO Y Y, et al. Effect of electrophoretic condition on the electromagnetic interference shielding performance of reduced graphene oxide-carbon

- fiber/epoxy resin composites [J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 105: 167 – 175.
- [16] DENG C, JIANG J J, LIU F, et al. Influence of graphene oxide coatings on carbon fiber by ultrasonically assisted electrophoretic deposition on its composite interfacial property[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 272: 176 – 181.
- [17] PARK M, PARK J H, YANG B J, et al. Enhanced interfacial, electrical, and flexural properties of polyphenylene sulfide composites filled with carbon fibers modified by electrophoretic surface deposition of multi-walled carbon nanotubes[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 109: 124 – 130.
- [18] LI L Z, LIU W B, YANG F, et al. Interfacial reinforcement of hybrid composite by electrophoretic deposition for vertically aligned carbon nanotubes on carbon fiber[J]. Composites Science and Technology, 2020, 187: 107946.
- [19] SUN T, LI M X, ZHOU S T, et al. Multi-scale structure construction of carbon fiber surface by electrophoretic deposition and electropolymerization to enhance the interfacial strength of epoxy resin composites [J]. Applied Surface Science, 2020, 499: 143929.

## Surface modification of high-modulus carbon fibers by electrophoretic deposition of sodium alginate/carbon nanotubes

TIAN YanHong WEI XuFeng ZHANG XueJun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Increasing the surface roughness and active functional groups of carbon fibers (CF) by deposition of nanomaterials can improve the interface bonding state of CF-reinforced composites without damaging the CF body. This new method of CF surface modification has great development potential. Carbon nanotubes (CNTs) were deposited on the surface of high-modulus CF by electrophoretic deposition (EPD) and then combined with epoxy resin (EP) to prepare unidirectional fiber-reinforced laminates (CF/EP composites). The interlaminar shear strength (ILSS) of CF/EP composites was tested using a universal tensile machine. The ILSS of the CF/EP composite prepared at 6 V was 58.9 MPa, which is 12.8% higher than that of the CF/EP composite without EPD treatment (ILSS = 52.2 MPa). High-modulus CF co-deposited with sodium alginate and CNTs was also prepared by EPD. The addition of sodium alginate increased the adhesion and oxygen content of the CNTs and the CF surface and improved the infiltration of the fiber surface and resin matrix. When the mass concentration of CNTs was 0.3 mg/mL, the mass concentration of sodium alginate was 1 mg/mL, and the EPD voltage was 8 V, the ILSS of the prepared CF/EP composite was 68.3 MPa, which is 30.8% higher than that of the CF/EP composite without EPD treatment.

**Key words:** high-modulus carbon fibers; surface modification; carbon nanotubes; sodium alginate; electrophoretic deposition

(责任编辑: 于少云)