

Модификация поверхности углеродных волокон с целью усиления адгезионного взаимодействия наполнитель-композитная матрица

Прохоренко Б. М.
minto31415@mail.ru

Научный руководитель: к.х.н. Трусова М. Е., БИОХ ТПУ

Углеродные волокна в качестве наполнителя полимерной композитной матрицы стали использоваться как коммерческий продукт в 1960-хх годах. Они имеют широкий ряд потенциальных применений, особенно в механической инженерии, авиации, автомобильной индустрии. В первую очередь углеродные волокна использовались за их уникальные свойства, такие как высокая прочность и жесткость, термическая стабильность, высокая проводимость и коррозионная стойкость[1-3].

Более примечательно их использование в снаряжении или автомобилях за их высокую стойкость к растяжению. Углеродные волокна, усиленные полимерными композитами используются в ветровых турбинах в автоматических энергетических системах, космонавтике, топливных элементах, буровых платформах, турбомашинах, для хранения и транспортировки сжатого газа, экранирующих антистатические и электромагнитные материалы. [3-4]

Для создания композита необходимо две составляющих – матрица и наполнитель. Первой в нашем случае является полимер, второй – углеродное волокно. Чтобы обеспечивалось наличие требуемых свойств, в первую очередь, механических, необходимо правильно подобранное сочетание двух факторов – прочное связывание волокна с полимером и механическая прочность самих волокон. Целью данной работы как раз и является подбор условий, создав которые, окажется возможным создать композитный материал с необходимыми свойствами.

Получить такой композит можно двумя путями – изменяя свойства полимерной матрицы или углеродного волокна. Мы подошли к решению со стороны модификации волокна. Предложенный путь модификации показан на рис.1

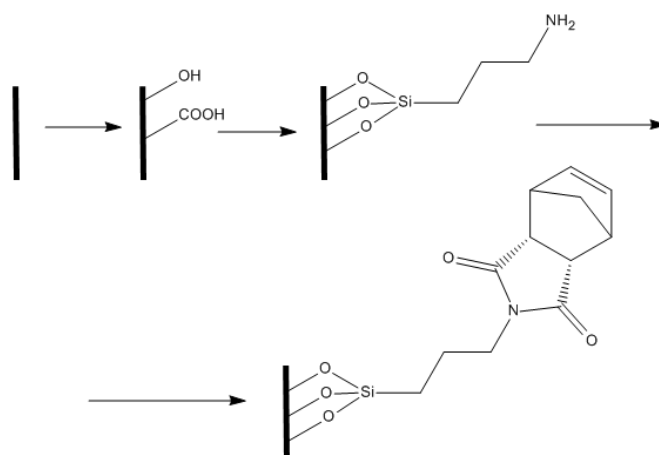


Рисунок 1. Схема получения поверхностно-модифицированного углеродного волокна

Для обеспечения прочной адгезионной связи между углеродным волокном и полимером было предложено привить молекулы мономера, сходные с полимером матрицы. Сами волокна являются химическими инертными, поэтому для первичной функционализации в первую очередь необходимо было их окислить, чтобы внести на поверхность карбоксильные и гидроксильные группы. Было апробировано несколько методик окисления, однако, лучшие результаты показала нитрующая смесь (смесь азотной и серной кислот в соотношении 1:3) (Рис. 2) [5-7].

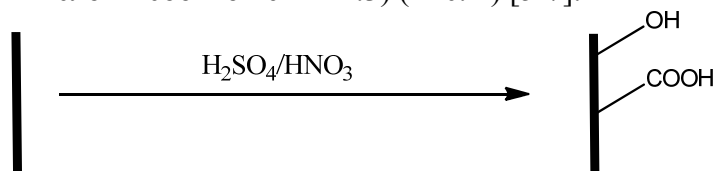


Рисунок 2. Схема окисления углеродных волокон с использованием нитрующей смеси

При подборе условий окисления углеродных волокон, мы столкнулись с проблемой их растворения в окислительных средах при повышенных температурах или длительном времени проведения эксперимента.

Таблица 1. Окисление углеродных волокон нитрующей смесью.

Окислительная среда	Температура	Время	Обработка ультразвуком	Результат
HNO ₃ /H ₂ SO ₄ (1:3)	175°C	4 h	-	Волокна растворились с образованием черной массы
		30 min		Растворения не наблюдалось
		1 h		
		2 h		
		3 h		Волокна растворились с образованием черной массы
	60°C	30 min		
		1 h		
		2 h		
		3 h		

Проанализировав углеродные волокна, окисленные последним описанным в таблице способом, было обнаружено, что на их поверхности появились кислородсодержащие функциональные группы, что доказано данными элементного анализа по увеличению относительного содержания кислорода.

Следующий эксперимент с использованием в качестве окислителя HNO₃(70%) также показал положительные результаты в плане модификации поверхности углеродного волокна. Поэтому была проведена дальнейшая модификация, описанная ниже.

На данный момент была апробирована еще одна методика получения окисленных волокон [5-6]. Анализ еще проведен не был, но предполагается положительный результат, так как условия более щадящие, чем в предыдущих случаях, а окислительная среда предполагается более способствующей для достижения цели.

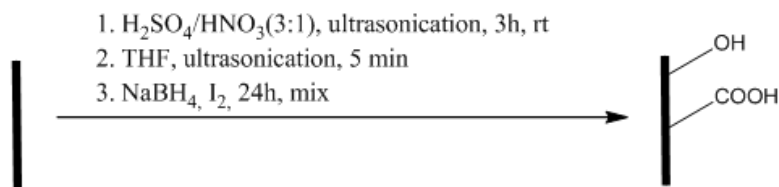


Рисунок 3. Схема окисления углеродных волокон с использованием нитрующей смеси, и обработкой NaBH_4 , I_2

Следующим этапом после окисления является вторичная ковалентная функционализация поверхности углеродного волокна. Карбоксильные и гидроксильные группы являются связующими линкерами между кислородом на поверхности и мономером, который необходимо привить. В качестве такого вещества был выбран кремний-содержащий амин – APTES. Он удобен в плане легкого взаимодействия с привитыми карбоксильными/гидроксильными группами, а содержащийся в составе азот обеспечивает повышение точности элементного анализа, по его содержанию относительно точно можно судить о том, какое количество APTES привилось на окисленное волокно и количественно определить количество мономера для последующего процесса.

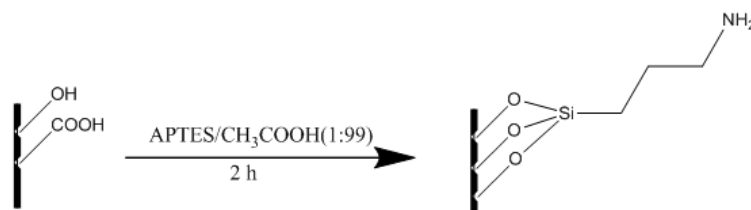


Рисунок 4. Схема взаимодействия углеродных волокон с APTES.

Данные элементного анализа, представленные в таблице 2 показывают увеличение относительного содержания азота на поверхности углеродных волокон, что говорит об успешном проведении эксперимента. Стоит отметить, что использование безводного тетрагидрофурана приводит к более высокому содержанию азота, что означает большее количество привитых функциональных групп APTES к окисленной поверхности углеродных волокон.

Таблица 2. Данные элементного анализа для исходных, окисленных и модифицированных волокон.

Наименование образца	Содержание элементов			
	C, %	H, %	N, %	O, %
Исходное волокно (CF)	95,49	0,29	3,66	0,56
CF окисленное	94,5	0,19	3,8	1,51

CF окисленное, 3-аминопропилтриэтоксисилан (APTES), тетрагидрофуран, 24 часа	93,6	0,13	4,67	
CF окисленное, APTES, уксусная кислота, 24 часа	94,2	0,14	4,11	

После реализации стадии прививки молекул мономера ангидрида эндо-5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты планируется автоматизировать некоторые стадии процесса с целью создания цельного композита, на котором будет происходить процесс сшивания углеродного волокна с полимерной матрицей.

В заключении, стоит отметить, что использованные методы модификации поверхности углеродных волокон делают возможным осуществление одного из важных условий создания требуемого композита – сильное адгезионное взаимодействие наполнителя и полимерной матрицы. Проверка композита на удовлетворение требуемых механических характеристик даст возможность усовершенствовать методику получения требуемого продукта и, в перспективе, коммерциализировать разработку.

Список литературы:

1. Soutis C. Fibre reinforced composites in aircraft construction, Prog Aerospace Sci, 2005.
2. Paiva JMF Mechanical and morphological characterizations of carbon fiber fabric reinforced epoxy composites used in aeronautical field, Mater Res, 2009.
3. Mallick PK. Fiber reinforced composites: material, manufacturing and design, 3rd ed. New York: CRC Press, 2008.
4. Edie DD High performance carbon fibers. In: Burchell TD, editor. Carbon materials for advanced technologies, Pergamon, 1999.
5. PITTMAN C. U., JR Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine, Carbon Vol. 35, No. 3, 1997.
6. M.Sc. Yaru Nie Surface silanization of carbon nanofibers and nanotubes for altering the properties of epoxy composites, BAM-Dissertationsreihe • Band 86 Berlin, 2012. PITTMAN C. U., JR Reactivities of amine functions grafted to carbon fiber surfaces by tetraethylenepentamine. Designing interfacial bonding, Carbon Vol. 35, No. 7, 1997. Kassaei M.Z. Sulfamic acid-functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of -amino nitriles in water, Applied Catalysis A: General 395, 2011.