

УДК 53.096

Е. В. Овчинников, д-р техн. наук, доцент,
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь
Физико-технический институт НАН Беларуси, Беларусь
Тел./факс: +375 (152) 684108; E-mail: ovchin@grsu.by

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

В настоящее время углеродные волокна широко применяются в качестве основного модификатора и наполнителя материалов для изготовления деталей конструкций, используемых в ракетостроении и авиации, судостроении, автомобилестроении, медицине и многих других областях. В связи с этим разработки, связанные с увеличением физико-механических характеристик углеродных волокон, являются актуальными. Целью данных исследований является модифицирование углеродных волокон поверхностно-активными фторсодержащими веществами для увеличения физико-механических характеристик. Показано, что проведение термообработки фторсодержащих покрытий, сформированных на поверхности углеродного волокна приводит к изменению физико-механических характеристик углеродных волокон. Исходя из полученных данных видно, что при определенных технологических операциях, возможно увеличить прочностные характеристики углеродных волокон.

Ключевые слова: волокно, структура, морфология, прочность, поверхностно-активные вещества

Y. V. Auchynnika

PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF CARBON FIBERS, MODIFIED SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES.

Currently, carbon fibers are widely used as the main modifier and filler materials for the manufacture of parts of structures used in rocket and aviation, shipbuilding, automotive, medicine and many other areas. In this regard, the development associated with an increase in the physico-mechanical characteristics of carbon fibers are relevant. The purpose of these studies is the modification of carbon fibers with surface-active fluorine-containing substances to increase the physico-mechanical characteristics. It is shown that heat treatment of fluorine-containing coatings formed on the surface of carbon fiber leads to a change in the physico-mechanical characteristics of carbon fibers. Based on the data obtained it is clear that with certain technological operations, it is possible to increase the strength characteristics of carbon fibers.

Keywords: fiber, structure, morphology, strength, surfactants

1. Введение.

В настоящее время в мировой практике в качестве модифицирующих агентов полимерных материалов широко используются углеродные волокна. В республике Беларусь в качестве добавок многотанножно выпускаемых полимеров (полиамидов, полиолефинов) широко применяются углеродные волокна производства [ОАО «СветлогорскХимволокно»](#). Интерес к созданию композиционных материалов на базе полимеров и углеволокна обусловлен тем, что по своим триботехническим свойствам углепластики заметно превосходят лучшие отечественные и зарубежные аналоги: материалы САМ, ИНГАМ, КГ-10, АТМ-2. Подшипники скольжения из этих материалов могут быть использованы в узлах трения с фактором [PV] ~5 МПа·м/с при трении со смазкой и [PV]~3 МПа·м/с при трении без смазки.

Модифицирование наполнителями дешевых полимеров дает возможность заменять ими более дорогие. Замена дорогих синтетических наполнителей более дешевыми минеральными представляет еще одну возможность удешевления пластмасс.

Композиционные материалы широко применяются во многих современных конструкциях, так как они позволяют существенно выиграть в весе, а также увеличить прочность, долговечность, стойкость к коррозии.

Компоненты композитов не должны растворяться или иным способом поглощать друг друга. Они должны быть хорошо совместимы.

Усиливающими или армирующими компонентами чаще всего являются тонкодисперсные порошкообразные частицы или волокна из органических, неорганических, металлических материалов или керамики. По виду армирующего компонента композиты делятся на две основные группы: дисперсно-упрочненные и волокнистые. В зависимости от материала матрицы различают композиты на металлической или полимерной основе. В качестве наполнителей могут использоваться графит, технический углерод, углеродное волокно, фторопласт, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, дисульфид молибдена, тальк, каолин и др. Наполнители снижают коэффициент трения, ползучесть, повышают износостойкость и механическую прочность, теплостойкость и размерную стабильность полимерных материалов. В процессе контакта полимера и углеродного волокна при изготовлении композиционного материала в межфазных областях происходят сложные физико-химические явления, которые определяют практически весь комплекс свойств композиционных материалов. Одним из основных направлений дальнейшего повышения физико-механических характеристик композиционных материалов с использованием углеродных волокон (УВ) является повышение физико-химических свойств, существующей номенклатуры промышленно выпускаемых УВ [1-2].

Таким образом, целью данного исследования является разработка технологии модифицирования углеродных волокон для повышения физико-механических характеристик данных материалов и композитов на их основе.

2. Методика эксперимента.

В качестве объекта исследований использовали углеродное волокно «Урал» производства ОАО «СветлогорскХимволокно». Технические показатели волокна приведены в таблице 1.

Таблица 1. – Технико-экономические показатели углеродного волокна «Урал» Н-100».

Номинальная линейная плотность, текс	Число филаментов	Удельная разрывная нагрузка, сН/текс	Удлинение при разрыве, %, мин	Номинальное сопротивление, Ом/м	Отклонение фактического сопротивления от номинального, Ом/м	Содержание золы, %, не более	Содержание замасливателя, %
100	3000	25	0,3	510	± 50	1,0	0,8

Испытания физико-механических характеристик углеродных волокон проводили по методике, описанной в ГОСТ 11262-80. Испытания по определению прочностных характеристик проводили на разрывной машине ИР 5047-50 универсального назначения с электронным силоизмерителем для испытания образцов на растяжение, сжатие и изгиб с пределом нагрузки в 50 кН. Модифицирование волокон во фторсодержащих соединениях проводили путем многократной обработки в растворе с последующей сушкой при комнатной температуре. Модифицированные волокна подвергались термической обработке в диапазоне от 373 К-593 К в течение 60 минут. Морфологию угле-

родных волокон изучали методом растровой электронной микроскопии на оборудовании Mira3 Tescan.

3. Результаты исследований.

Модифицирование углеродных материалов фторсодержащими соединениями приводит к возрастанию стойкости к окислению, увеличения значений модуля Юнга, изменяет адгезионные характеристики, увеличивает стойкость к изнашиванию [3-4]. Исходя из полученных данных, возможно предположить, что обработка фторсодержащими соединениями приведет к возрастанию прочностных свойств углеродных волокон.

Согласно данным работы [5], структура углеродных волокон (УВ) представляет собой композит. На рис. 21-22 представлены микрофотографии УВ, иллюстрирующие типичное – «микрокомпозитное» их строение. Углеродные фибриллы (белая дисперсная фаза) неправильной формы достаточно равномерно распределены в «матричной фазе» (матричной фазе) – темное поле на рисунках 11-2 [5]. Средние поперечные размеры фибрилл у волокон различных производителей колеблются в пределах 0,2-0,33 мкм (рис. 1,2). На косоугольном сколе углеродного волокна (рис. 1) видны продольные участки фибрилл, их слабо изогнутая форма с преимущественной ориентацией вдоль оси волокна, а также ветвления и петли фибрилл, которые авторы [5] относят к опасным дефектам. Среднее объемное содержание Ψ фибрилл составляет от 45% до 63%, в зависимости от производителя. Характерной особенностью микроструктуры УВ является наличие оболочки, состоящей из периферических фибрилл.

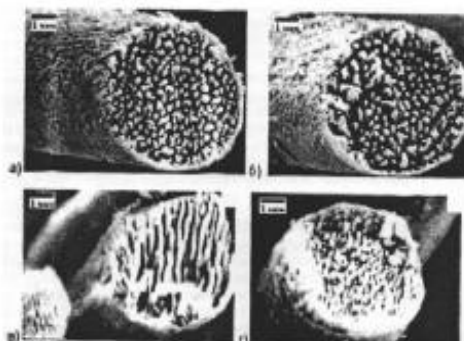


Рисунок 1. Микроструктура углеродных волокон AS4 (а,б) и HTS(в,г) [5].

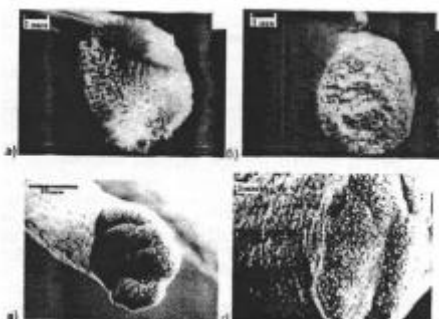


Рисунок 2. Микроструктура углеродных волокон УКН (а,б) и ПАН(в,г) [5].

Для увеличения физико-механических характеристик углеродных волокон проводят их модификацию физическими и химическими методами. В частности, при дан-

ных видах воздействия возможно увеличивать адгезионное взаимодействия волокна с полимерной матрицей, достигается высокая стойкость к окислению при повышенных температурах, что благоприятно сказывается на эксплуатационных свойствах получаемых композиционных материалов. Это достигается путем создания на поверхности волокна разделительных покрытий с развитой морфологией на основе тугоплавких металлов, карбидов кремния, фосфатных стекол, поверхностно-активных веществ органического происхождения. Одним из широко распространенных технологических приемов является металлизация волокна для увеличения адгезионного взаимодействия с металлами. Технологические режимы обработки, концентрация легирующих элементов в данных барьерных слоях могут существенно изменять электрофизические свойства модифицируемых углеродных волокон [6].

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, изложенными в работах [5-6]. Так на рисунке 3 показано наличие в поверхностных слоях соединений металлов и кремния.

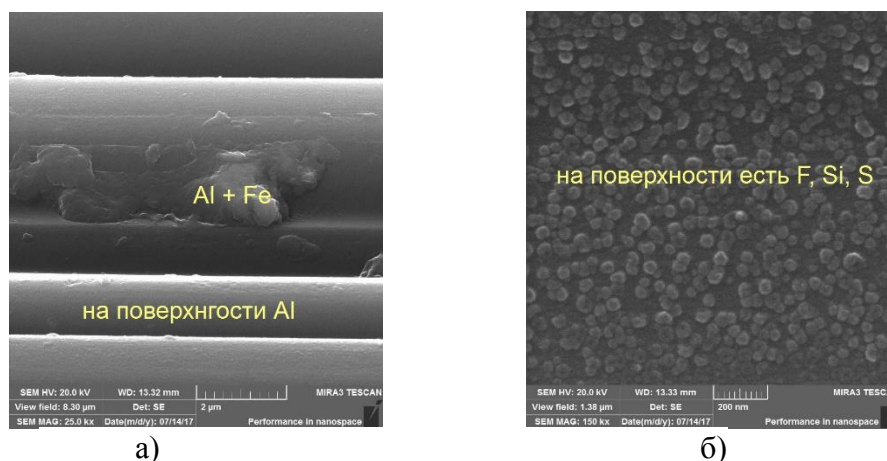


Рисунок 3. Морфология исходных углеродных волокон, содержащих в поверхностных слоях соединения металлов (а,б), кремния (б).

Согласно данным работ [4] углеродные волокна гидрофобны и имеют на поверхности активные функциональные группы. Под действием сил трения и переменных нагрузок от поверхности волокон отслаиваются фрагменты небольших размеров (рис. 4-5).

Это приводит к резкому ухудшению механических характеристик волокон и снижению их износостойкости. Нанесение покрытий на волокна резко увеличивает их износостойкость. Очевидно, фторсодержащие олигомерные пленки, заполняя микродефекты на поверхности волокон, повышают их устойчивость к знакопеременным нагрузкам. В результате значительно повышается износостойкость волокон при истирании в возвратно-поступательном режиме. Проведенные исследования по изучению морфологии углеродных волокон, модифицированных фторсодержащими олигомерами, подтверждают ранее полученные результаты (рис.6).

Согласно полученных данных, диаметр волокна находится в пределах от 4 до 6 мкм. Морфология поверхности углеродного волокна является достаточно развитой, наблюдается наличие объектов с латеральным размером 40-50 нм, которые согласно существующее классификации возможно отнести к наноразмерным [7]. Исходя из рис.4 (в,г), скорее всего, на поверхности волокна находится пленка замасливателя, а также продуктов образующихся при получении углеродного волокна.

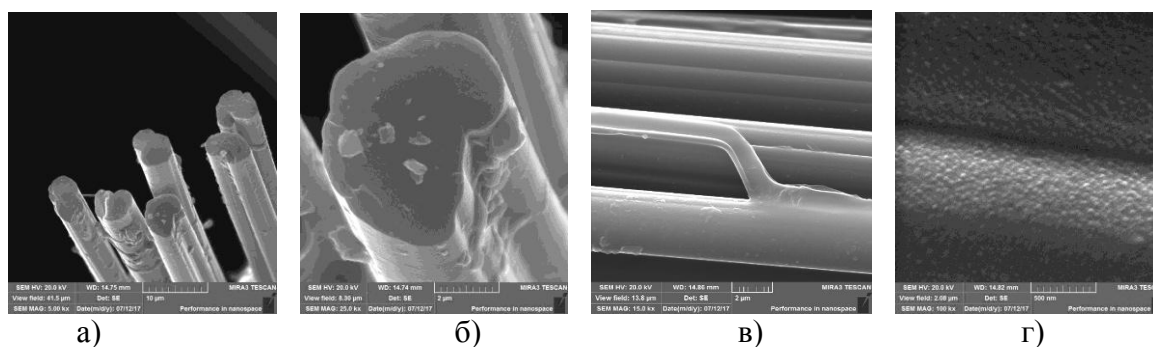


Рисунок 4. Морфология исходного волокна «Урал».

Исследования, проведенные по определению химического состава исходных волокон, показал наличие в структуре углерода и кислорода (рис. 5) химических элементов.

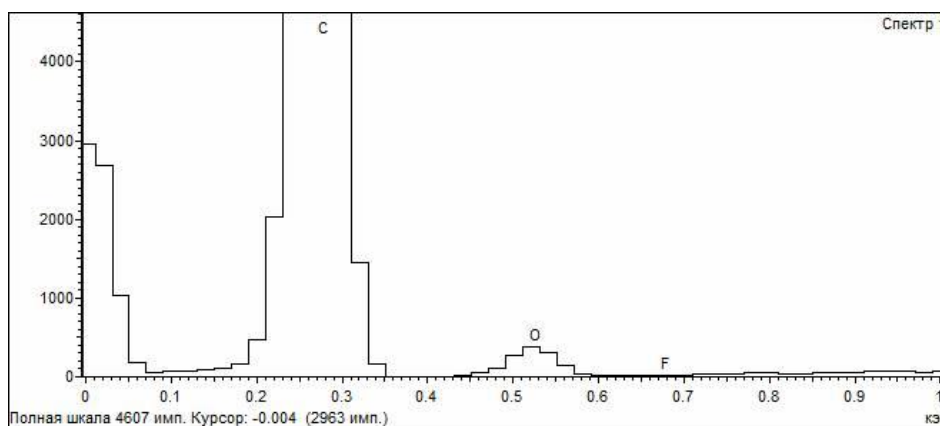


Рисунок 5. Результаты микрорентгенспектрального анализа исходного углеродсодержащего волокна.

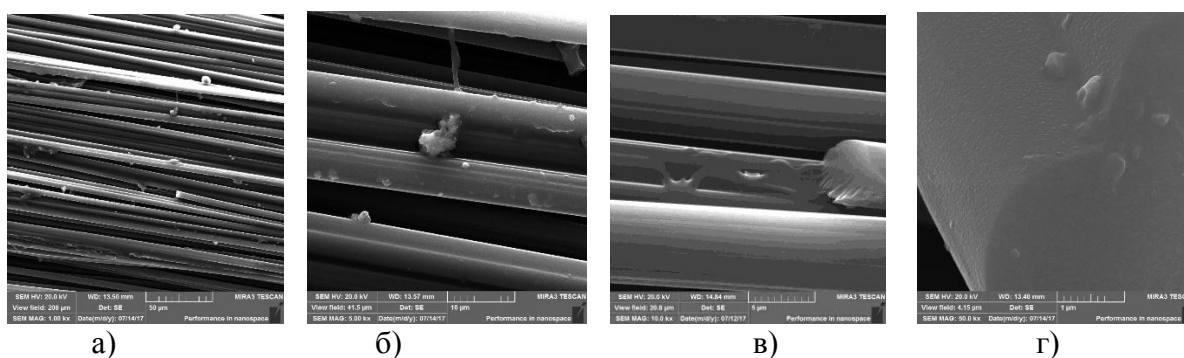


Рисунок 6. Морфология углеродных волокон, модифицированных фторсодержащими соединениями (однократная обработка в растворе ФСО).

Согласно данным растровой электронной микроскопии, наблюдается на поверхности волокна формирование покрытия фторсодержащего олигомера, которое достаточно дефектное и не покрывает полностью исходное волокно. Формируются переходные области между волокнами. Наличие фторсодержащих соединений на поверхности

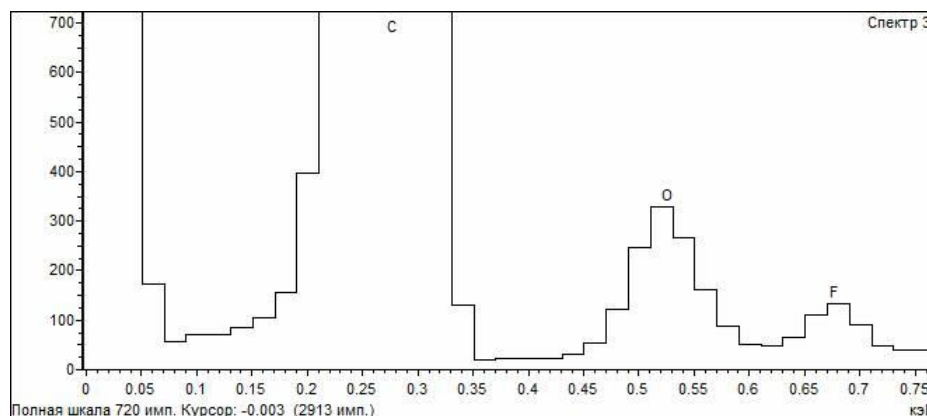


Рисунок 7. Результаты микрорентгеноспектрального анализа углеродного волокна, однократно обработанного в растворе фторсодержащего олигомера.

углеродных волокон подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) (рис. 7).

Формирование на поверхности волокна фторсодержащих покрытий изменяет физико-механические характеристики (табл. 2, рис. 8-10).

Таблица 2. Физико-механические характеристики углеродных волокон, модифицированных фторсодержащими олигомерами

Виды модифицирования / Физико-механические характеристики	$\sigma_{пр}$ (прочность при разрушении), МПа	Δl (деформация при разрушении), %
Исходное волокно	222	1,51
Волокно, однократно обработанное фторсодержащим олигомером	210	1,8
Волокно, трехкратно обработанное фторсодержащим олигомером	206	0,6%
Волокно, пятикратно обработанное фторсодержащим олигомером	254	1,68
Волокно, десятикратно обработанное фторсодержащим олигомером	218	1,58
Волокно нагретое до 150°C и однократно обработанное в растворе фторсодержащего олигомера	220	1,78
Волокно обезжирено в растворе «Нефрас», пятикратно обработанное фторсодержащим олигомером с последующей термообработкой при 220°C в течение 1 часа	262	2,27

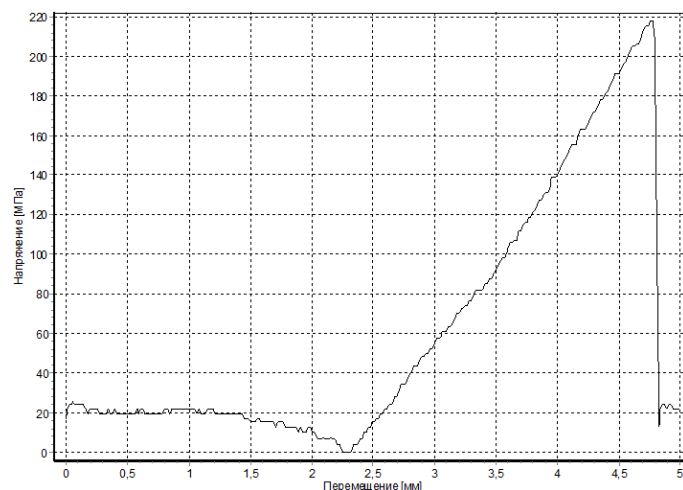


Рисунок 8. Зависимость предела прочности исходного волокна при растяжении.

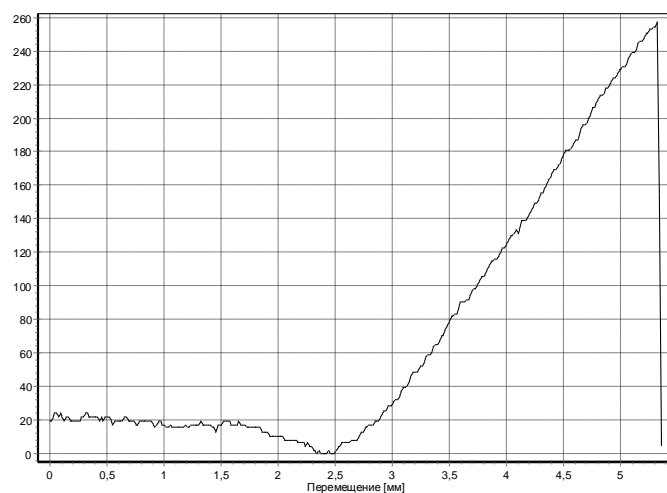


Рисунок 9. Зависимость предела прочности волокна пятикратно обработанного фторсодержащим олигомером при растяжении.

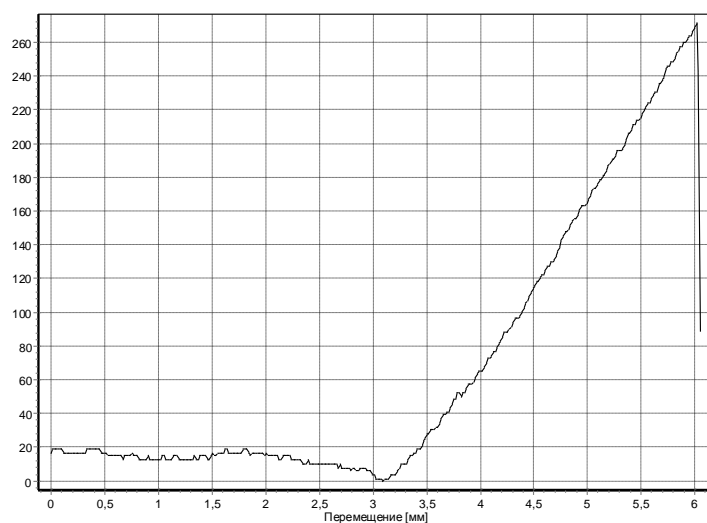


Рисунок 10. Зависимость предела прочности волокна, обезжиренного в растворе «Нефрас» и пятикратно обработанного фторсодержащим олигомером с последующей термообработкой при 220°C в течение 1 часа при растяжении.

Дальнейшее увеличение толщины и уменьшение дефектности покрытия фторсодержащих олигомеров приводит к неоднозначным результатам по физико-механическим характеристикам. Так, однократная и трехкратная обработка в растворе фторсодержащего олигомера приводит к снижению прочностных характеристик углеродных волокон по сравнению с исходным волокном. Пятикратная обработка увеличивает прочностные характеристики на 13 % по сравнению с исходным волокном. Дальнейшая обработка в растворе фторсодержащего олигомера не приводит к росту значений прочностных характеристик модифицированного углеродного волокна (таблица 2).

Согласно данным растровой электронной микроскопии, пятикратная обработка фторсодержащими олигомерами углеродных волокон приводит к образованию малодефектного покрытия. Формируются соединения наподобие «поперечных швов», соединяющие углеродные волокна между собой (рис. 11). Результаты микрорентгеноспектрального анализа показывают, что основным химическим элементом данных «поперечных швов» является фтор (рис. 12).

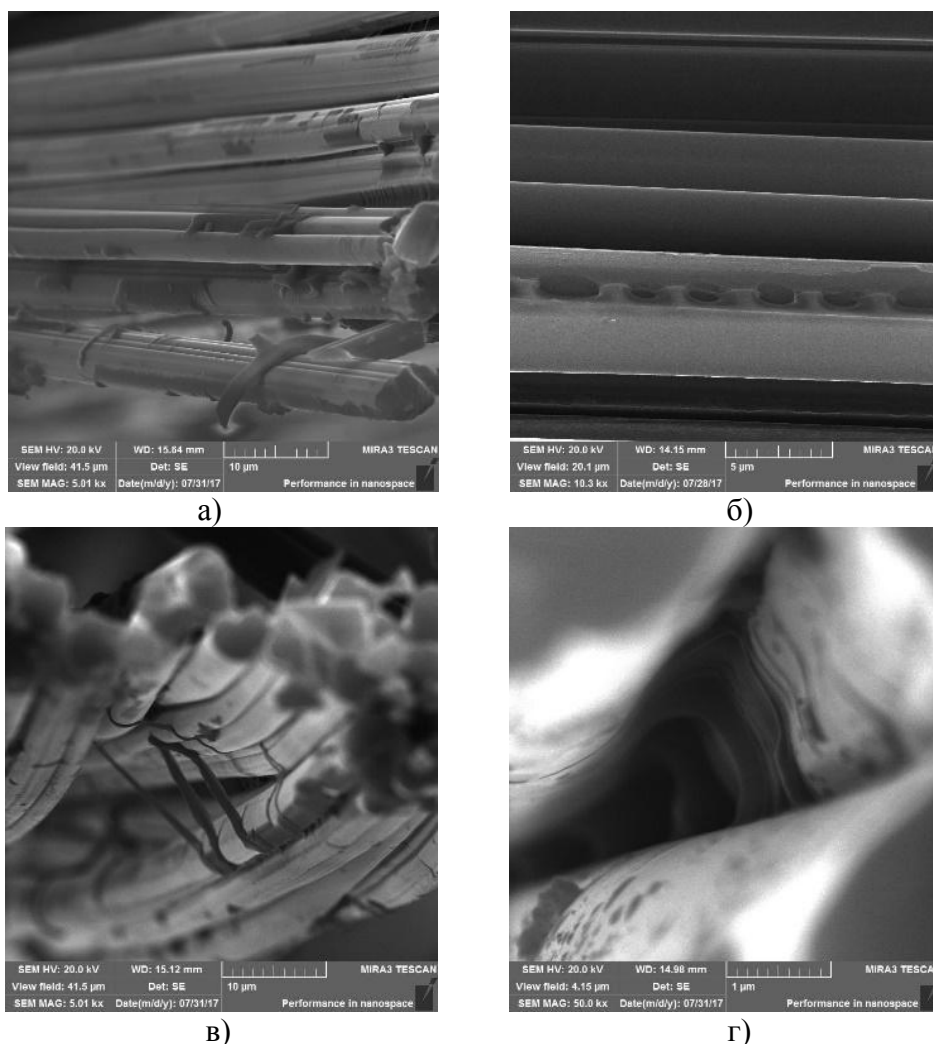


Рисунок 11. Морфология углеродных волокон, модифицированных фторсодержащими соединениями (пятикратная обработка в растворе ФСО).

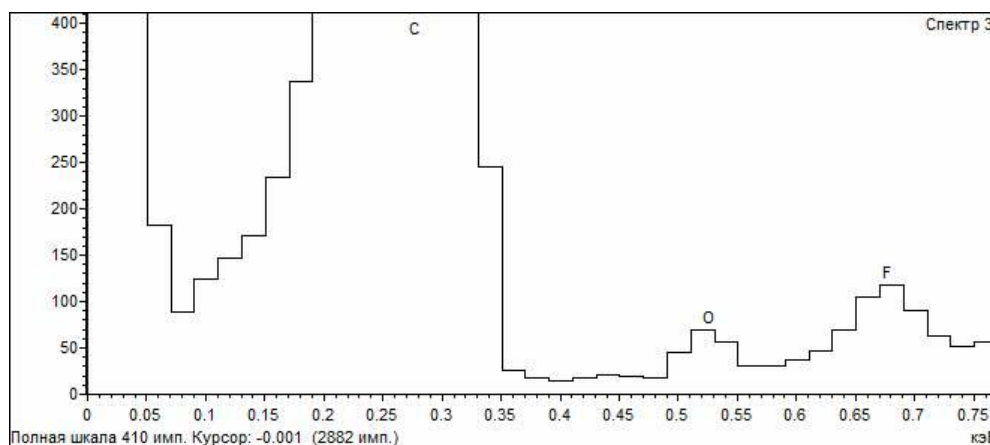


Рисунок 12. Результаты микрорентгеноспектрального анализа углеродного волокна, пятикратно обработанного в растворе фторсодержащего олигомера.

Согласно проведенных ранее исследований, при формировании на поверхности твердых тел фторсодержащих соединений с последующей термообработкой происходят существенные изменения в структуре и физико-механических характеристиках покрытий.

Применение термообработки позволяет существенно изменить структуру и физико-механические характеристики не только металлов, но и полимеров, а также композиций на их основе. Проведение термообработки фторсодержащих покрытий, сформированных на металлических подложках приводит к увеличению дихроизма полос поглощения в спектрах ФСО. Различные типы металлических подложек (медь, железо, алюминий) оказывают одинаковое влияние на кинетику протекания изменения значений дихроизма при термической обработке. Значения дихроизма увеличиваются до $T \leq 573\text{K}$, при $T > 573\text{K}$ - резко уменьшаются. Легкость протекания окислительных процессов на металлах обусловлена, по-видимому, каталитическим действием подложки.

Зависимость угла ориентации молекул ФСО от температуры носит немонотонный характер. С увеличением температуры угол ориентации уменьшается, что соответствует параллельной укладке ФСО относительно подложки. В области температуры 473 К наблюдается резкое возрастание угла Q . Данное увеличение значения Q свидетельствует о деструкции макромолекул покрытия ФСО. Характер зависимости $Q(T)$ характерен для всех изучаемых фторсодержащих олигомеров, нанесенных на различные металлы.

Термическая обработка покрытий ФСО оказывает существенное влияние на морфологию поверхности. Установлено, что температурные воздействия приводят к изменению топографии поверхностных слоев фторсодержащих покрытий. При 373 К изменения почти не заметны, при 473К происходит образование крупных кристаллических структур с отчетливым зерненным характером и размером около 1–2 мкм. Наиболее качественные изменения наблюдаются при $T \approx 573\text{K}$, когда наблюдается образование «чешуек» размером 4–6 мкм и закругляется рельеф.

Термообработка полярных фторсодержащих олигомеров на различных металлических подложках приводит к аналогичным результатам. Воздействие температуры на неполярный фторсодержащий олигомер вызывает процессы кристаллообразования, только размеры кристаллических структур в 4–5 раз меньше по сравнению с образующимися кристаллами в покрытии, сформированном из полярного фторолекса. Установле-

но увеличение значений удельной поверхности в покрытиях ФСО при проведении термообработки. Исходя из проведенных исследований, можно предположить следующую феноменологическую модель строения тонкослойных фторсодержащих, сформированных на металлических подложках при проведении термообработки. Термообработка оказывает структурирующее воздействие на покрытие, сформированное на твердых телах, обуславливает формирование квазикристаллической нанофазы, содержание которой определяется технологическими параметрами обработки (температурой, временем). С увеличением значений температурного воздействия формируется нанофазное покрытие с характерной структурой, состоящей из олигомерной матрицы и армирующих фаз.

Заключение.

Таким образом, установлено, что проведение термообработки фторсодержащих покрытий, сформированных на поверхности углеродного волокна приводит к изменению физико-механических характеристик. Исходя из полученных данных, видно, что при определенных технологических операциях возможно увеличить прочностные характеристики углеродных волокон. Наиболее оптимальной технологией является предварительная обработка углеродного волокна в растворе растворителя «Нефрас» с последующим удалением растворителя путем естественной сушки при комнатной температуре и операцией формирования покрытия путем пятикратной обработки в растворе фторсодержащего олигомера. Далее модифицированное волокно необходимо термообработать при 220 °С в течение 60 минут. В результате данной технологической операции прочность модифицированных волокон возросла на 15-16% по отношению к исходному.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Конкин, А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А.А. Конкин. – М.: Химия, 1974. – 250 с.
2. Плуталова, Л. А. Графитовые антифрикционные материалы / Л.А. Плуталова. – М.: ЦИНТИАМ. – сер. VI. – 81, 1963. – 45 с.
3. Сиренко, Г. А. Антифрикционные карбопластики / Г.А. Сиренко – Киев: Техника, 1985. – 195 с.
4. Овчинников, Е. В. Тонкие пленки фторсодержащих олигомеров: основы синтеза, свойства и применение / Е. В. Овчинников, В. А. Струк, В. А. Губанов. – Гродно: ГГАУ, 2007. – 326 с.
5. Литвинов, В. Б. Структурно-механические свойства высокопрочных углеродных волокон / В. Б. Литвинов, Л. П. Кобец, М. С. Токсанбаев, И. С. Деев, Л. М. Бучнев // Композиты и наноструктуры. – 2011. - №3. – С. 36-50.
6. Фитцер, Э. Углеродные волокна и композиты / Э. Фитцер – М.: Мир, 1988 – 336 с.
7. Витязь, П. А. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П. А. Витязь и др.; под общей редакцией П. А. Витязя – Минск: Беларус. навука, 2013 – 381 с.

Поступила в редколлегию 25.04.2019 г.