

На правах рукописи

Губанов Александр Алексеевич

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ
МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО
ВОЛОКНА С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОЧНОСТИ
УГЛЕПЛАСТИКОВ**

05.17.03- Технология электрохимических процессов и защита от
коррозии

05.17.06- Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва-2015

Работа выполнена на кафедре «Инновационные материалы и защиты от коррозии» Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Ваграмян Тигран Ашотович
заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Коршак Юрий Васильевич
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Гришина Елена Павловна
Профессор кафедры технологии электрохимических производств Ивановского государственного химико-технологического университета
кандидат технических наук,
Солодилов Виталий Игоревич
старший научный сотрудник ФГБУН «Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН»

Ведущая организация: Акционерное общество "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита (АО "НИИГрафит")

Защита состоится «18» июня 2015 г. в 10.00 в конференц-зале (ауд.443) на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « ____ » апреля 2015 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.06



Новиков В.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Широкое применение композиционных материалов (КМ), а также возможность получения таких материалов с заранее заданными физико-химическими свойствами привлекает интерес к их исследованию и совершенствованию. Композиционные материалы на основе полимерных связующих, армированных углеродными волокнами, т.н. углепластики, обладают уникальным комплексом технически ценных свойств, таких как: высокий показатель удельной прочности, низкое относительное удлинение при деформации, высокие термостойкость и электропроводность. Одним из важнейших параметров, оказывающих влияние на прочность углепластика, является адгезия углеродного волокна к полимерной матрице. Для повышения адгезии предлагается проводить модификацию поверхности углеродного волокна такими методами, как термохимическая или плазмохимическая обработка поверхности волокон в жидких реагентах. Перечисленные методы повышают прочность КМ по сравнению с необработанным волокном. Однако они не нашли практического применения из-за плохой воспроизводимости результатов, большой продолжительности процесса, которая не позволяет синхронизировать его с другими стадиями изготовления препрегов, а также высокой стоимости аппаратов и оборудования и расходных материалов.

Более перспективным является электрохимический метод обработки волокон в водных аммоний и/или фосфат содержащих растворах, в процессе которой происходит деструкция и развитие поверхности волокна, вследствие неравномерного окисления углерода по поверхности. Кроме того, на поверхности углеродного волокна могут формироваться функциональные группы ($-\text{COOH}$; $-\text{OH}$; $-\text{CONH}_2$ и др.), способные образовывать химические связи с полимерным связующим. Электрохимический способ обработки экономически эффективнее, стабильнее, проще в реализации, легко синхронизируется с другими стадиями изготовления препрегов, что и обусловило его практическое применение. Однако существующие электрохимические технологии обработки волокон не позволяют достигнуть такого же увеличения прочности конечного материала, как вышеописанные методы. Кроме того, в литературе приводятся только сведения общего характера, отсутствуют закономерности процесса, например, зависимости прочностных характеристик КМ от параметров электрохимической обработки УВ и составов растворов.

С учетом изложенного, разработать процесс электрохимической модификации поверхности углеродного волокна с целью увеличения его адгезии к полимерному связующему и, следовательно, увеличения прочности композиционных материалов

на их основе является актуальной научно-технической задачей.

Работа выполнена в рамках НИР «Оптимизация существующего процесса электрохимической обработки углеродных волокон и исследование альтернативных способов активации их поверхности».

Цель работы. Разработка технологического процесса электрохимической обработки поверхности углеродного волокна с целью увеличения прочности углепластиков на их основе.

Работа проводилась в следующих направлениях:

1. Разработка электролитов для электрохимической обработки УВ на основе водного раствора гидрокарбоната и оксалата аммония, солянокислого анилина, пиррола. Установление закономерностей, связывающих прочность КМ на основе УВ и полимерного связующего от состава электролита и технологических параметров процесса анодной обработки УВ;

2. Оптимизация процессов электрохимической обработки УВ;

3. Проектирование и создание пилотной установки, подтверждение полученных закономерностей и результатов на пилотной установке, оптимизация разработанных технологических процессов для промышленных условий.

Научная новизна. Впервые выявлено, что при анодной обработке УВ в растворе, содержащем 0,5 моль/л гидрокарбоната аммония и 0,6 оксалата аммония доля аморфной фазы в углеродном материале возрастает, что приводит к увеличению прочности на разрыв КМ на его основе.

Впервые установлено, что при анодной обработке углеродного волокна в водном растворе анилина или пиррола на поверхности УВ происходит окислительная полимеризация с образованием полианилина или полипиррола, что приводит к увеличению прочности КМ на основе данного УВ.

Выявлено, что при электрополимеризации анилина на поверхности УВ в присутствии в электролите моноэтаноламина происходит сшивка соседних элементарных волокон между собой полимерными перемычками, а в присутствии п-фенилендиамина образующийся полимер имеет чешуйчатое строение.

Практическая значимость работы. Разработан технологический процесс электрохимической модификации поверхности УВ, позволяющий увеличивать прочность на разрыв углепластиков на их основе на 25% по сравнению с прочностью КМ с необработанным УВ.

Разработанный процесс электрохимической модификации УВ опробован на предприятии ОАО «НПК ХимпромИнжиниринг».

На защиту выносятся:

- экспериментальные данные по влиянию состава электролита и параметров процесса электрохимической обработки углеродного волокна на прочность углепластиков;
- результаты исследования морфологии поверхности углеродного волокна до и после электрохимической обработки;
- Результаты тестирования технологических процессов электрохимической обработки УВ в растворах на основе гидрокарбоната и оксалата аммония, солянокислого анилина и пиррола на пилотной установке.

Апробация работы. Основные материалы диссертационной работы представлены на Международной конференции по химической технологии «Успехи в химии и химической технологии», - Москва, 2013 и 2014.; 11^й международной конференции «Покрyтия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании», – Москва, 2014.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 7 печатных публикациях, из них 3 в научных изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 148 страницах, содержит 77 рисунков, 19 таблиц и состоит из введения, обзора литературы, методик эксперимента, экспериментальной части, выводов, библиографического списка из 167 наименований и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Кратко изложена область применения композиционных материалов, рассмотрена актуальность проблемы, определены основные цели и задачи работы.

Обзор литературы. Проведен анализ отечественных и зарубежных публикаций по методам обработки поверхности углеродных волокон с целью увеличения их адгезии к полимерным матрицам. Проанализировано влияние различных методов активации поверхности углеродных волокон на прочность на разрыв и модуль упругости $E(b)$ композиционного материала, сделаны выводы о перспективности метода электрохимической обработки. Проанализированы существующие технологии анодной обработки УВ, приведены составы электролитов и режимы анодной обработки поверхности углеродных волокон. Показаны достоинства и недостатки существующих технологий, сделан вывод о возможных способах повышения адгезии углеродного волокна к полимерной матрице, обоснованы направления совершенствования электрохимического метода обработки УВ.

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования было выбрано широко применяющееся в авиа- и ракетостроении, а также в автомобилестроении отечественное углеродное волокно марки УКН-12К, не прошедшее стадию активации и аппретирования поверхности, обладающее линейной плотностью 756 текс; модулем упругости 221,39 ГПа; объемной плотностью нити 1,76 г/см³; прочностью на разрыв исходного волокна в композиционном материале 2,121 ГПа (ISO 10618). В качестве полимерного связующего использовалась композиция 5-211Б, также широко используемая в указанных отраслях техники. В состав композиции входят эпоксидная (ЭД 20) и фенолформальдегидная (СФ-341А) смолы, этиловый спирт и ацетон.

Прочность при растяжении (прочность на разрыв) КМ определяли на компьютеризированной разрывной машине марки Р-5М согласно требованиям ISO10618 «Волокно углеродистое. Определение свойств при растяжении нити, пропитанной смолой». Модуль упругости и прочность КМ рассчитывали, как среднее значение по результатам разрыва как минимум 6 образцов КМ.

Морфологию поверхности волокна исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-4300 Field Emission Scanning Electron Microscope. Структурные изменения в УВ изучали методом Рамановской спектроскопии на приборе Renishaw 1000 micro-Raman system. Согласно данному методу пучок углеродных волокон на специальной подложке облучали лазерным лучом 633 нм, при этом прибор регистрировал спектры комбинационного рассеяния света, т.н. неупругого рассеяния оптического излучения на молекулах углерода, сопровождающегося заметным изменением частот излучения (эффект Рамана). В спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых не было в спектре первичного (возбуждающего) света, число и расположение которых определяется молекулярным строением вещества. По соотношению пиков излучения при 1325 нм (полоса D) и 1610 нм (полоса G) можно судить о соотношении аморфной и кристаллической фаз в углеродном материале, а по изменению интенсивности излучения можно судить о структурных изменениях: снижению интенсивности соответствует большее упорядочение структуры.

Площадь истинной поверхности образцов УВ определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Расчет проводился по модели Брунауэра, Эммета и Тейлора.

Анодную обработку проводили в специальной электрохимической ячейке, а также на пилотной установке с линейной скоростью движения волокна от 1 до 60

м/час. Электродные потенциалы измеряли с помощью высокоомного вольтметра с подведением капилляра Гебера-Луггина к поверхности электрода на расстояние не более 1 мм. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, измеренные значения потенциалов пересчитывали относительно стандартного водородного электрода. Эксперименты проводили как в гальваностатическом, так и в потенциостатическом режимах с использованием потенциостата IPC 2000 pro и источника постоянного тока Tektronix pws 2326. В качестве катодов использовали никелевые пластины и пластины из нержавеющей стали марки 08X18H9T. Показатель pH измеряли с помощью прибора Анион 4100.

РФЭ спектры регистрировали с помощью специальной камеры CLAM 100, установленной на Оже-микроскопе HB100 (Vacuum generators, GB). В качестве источника был использован Al анод (1486,6эВ).

Измерения истинной площади поверхности и электронные фотографии поверхности были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

1. Разработка процессов электрохимической обработки УВ в ячейке со стационарным анодом. Для разработки технологического процесса анодной обработки УВ в качестве объекта исследований нами был выбран электролит на основе соединений аммония, который применяется за рубежом для электрохимической обработки УВ. С учетом литературных рекомендаций в качестве аммонийных соединений были выбраны гидрокарбонат и оксалат аммония. Была исследована прочность композиционного материала в зависимости от концентраций и отношения концентраций солей аммония в растворе. При фиксированном количестве в растворе гидрокарбоната аммония (0,5 моль/л) с ростом содержания в растворе оксалата аммония прочность углепластика возрастает с 1,0 до 2,3 ГПа (рис.1.А.). При фиксированном содержании в растворе оксалата аммония (0,6 моль/л) увеличение содержания гидрокарбоната аммония до 0,6 моль/л приводит к увеличению прочности углепластика, армированного УВ, обработанным в таком растворе при анодной плотности тока $0,15 \text{ А/м}^2$ с 1,9 ГПа (в отсутствие гидрокарбоната) до 2,4 ГПа, а далее наблюдается снижение прочности (рис.1.Б.).

Наилучшими прочностными характеристиками обладает материал с УВ, обработанным в растворе, содержащем 0,5 моль/л гидрокарбоната и 0,6 моль/л оксалата аммония (рис.1.В.). Следует также отметить, что прочность КМ с УВ, обработанным в

отсутствие в растворе одной из солей аммония всегда ниже, чем в присутствии обеих солей. Характер закономерностей сохраняется и при других плотностях тока.

Полученные закономерности становятся более понятными при сопоставлении их с электронными фотографиями элементарных волокон – филаментов УВ, обработанных в тех же условиях. Из приведенных на рис.2 фотографий видно, что при анодном травлении может одновременно происходить

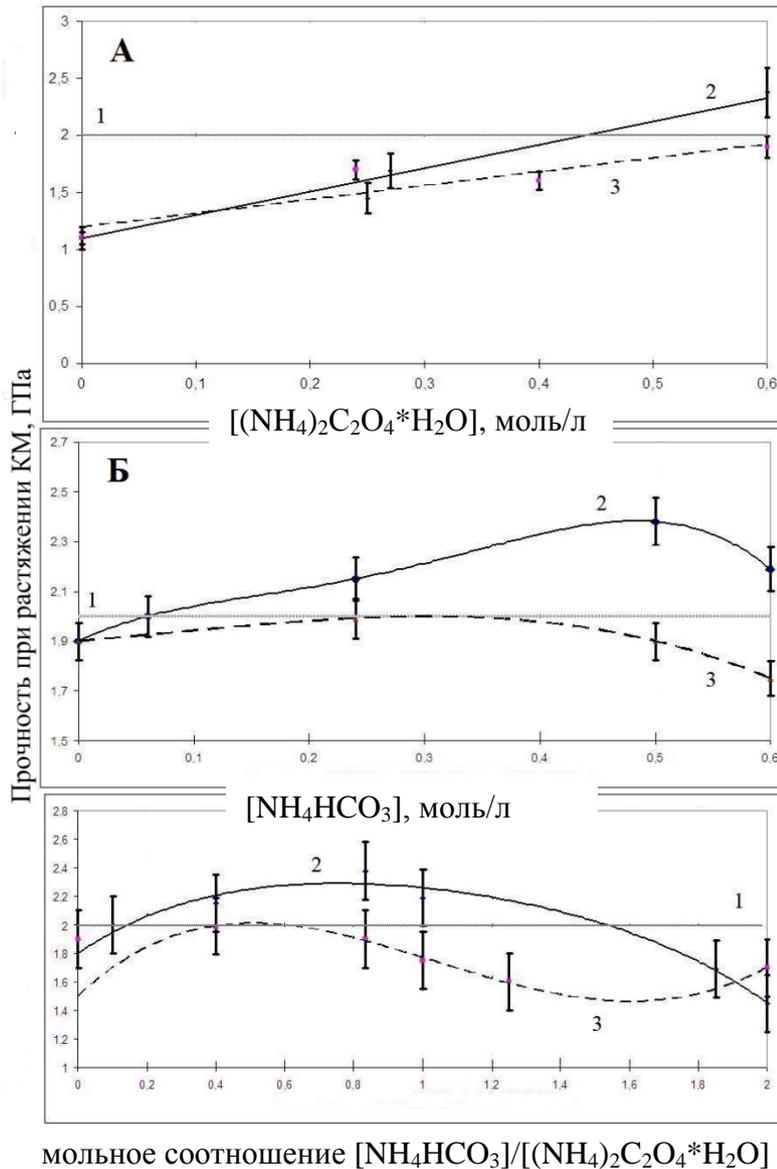


Рис 1. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении комплексной нити в микропластике от состава электролита для обработки УВ. 1. – необработанное УВ; 2, 3.- обработанное УВ. Условия обработки УВ: i_a 0,157А/м²(2); 0,0785 А/м² (3); τ 30 с; t 25⁰С.
А) $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ 0,6 моль/л;
Б) $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]$ 0,5 моль/л;

в таком растворе возросла с 0,96 м²/г до - 6,0 - 9,0 м²/г. Фотография филамента, обработанного в присутствии в растворе обеих солей, свидетельствует, что оксалат

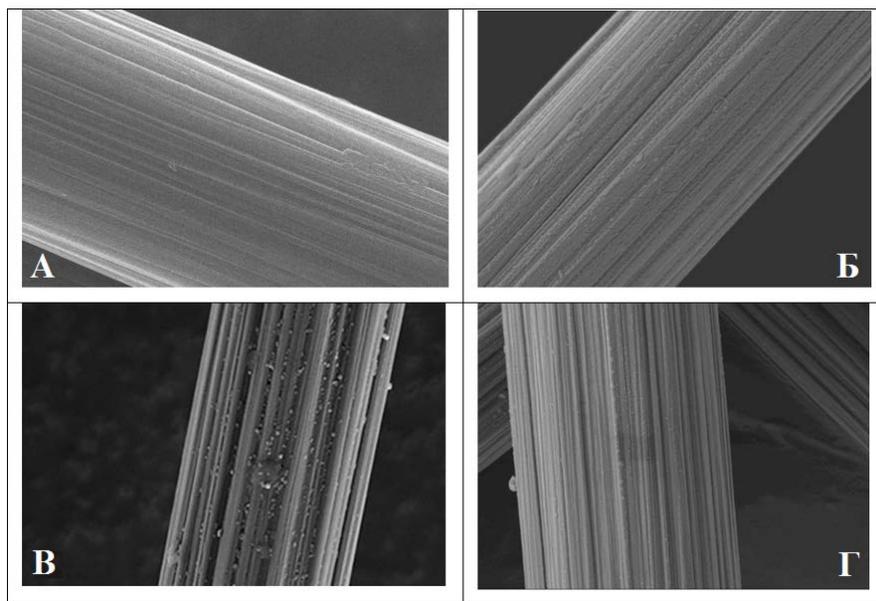
уменьшение толщины филамента и развитие его поверхности. Так, например, в присутствии в растворе только оксалата аммония происходит небольшое равномерное растворение углерода по поверхности филамента, сопровождающееся некоторым снижением его толщины с 6,0 до 5,6 мкм (рис.2 Б). В присутствии в растворе только гидрокарбоната аммония толщина филамента снижается также незначительно (с 6 до 5 мкм), но в этом случае имеет место весьма неравномерное травление поверхности филамента и образование продольных каналов вдоль

главной оси волокна и, как следствие, сильное развитие его поверхности (рис.2В). Измерения показали, что величина истинной поверхности волокна в результате анодной обработки

аммония несколько ингибирует процесс развития поверхности филамента в ходе анодного травления (рис.2Г). Истинная величина поверхности филамента в этом случае составляет $4,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что: основной вклад в развитие поверхности УВ вносит гидрокарбонат аммония, а оксалат аммония является ингибитором этого процесса.

При недостатке ингибитора имеет место очень сильное травление



углеродного волокна, а при недостатке травящего агента – гидрокарбоната аммония, скорость, наоборот, слишком низкая, и серьезных изменений структуры поверхности УВ не происходит. И то, и

Рис. 2. Электронные фотографии поверхности углеродных волокон, $\times 10000$.

А) необработанное волокно; Б) $0,6 \text{ моль/л } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 В) $0,5 \text{ моль/л } (\text{NH}_4)\text{HCO}_3$
 Г) $0,5 \text{ моль/л } (\text{NH}_4)\text{HCO}_3 + 0,5 \text{ моль/л } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $i_a 0,15 \text{ А/м}^2$, $\tau 30 \text{ сек}$, $t 20^\circ\text{C}$

другое, как показывали результаты испытаний, негативно сказывается на прочности

КМ. Наилучшими прочност-ными характеристиками обладает материал с УВ, обработанным в растворе, содержащем по $0,6 \text{ моль/л}$ гидрокарбоната и $0,5 \text{ моль/л}$ оксалата аммония.

Приведенные данные согласуются с получен-ными Раман - спектрами УВ (рис.3). После электро-химической обработки УВ в растворе с избытком оксалата аммония интенсивность излучения спектра изменяется мало, в то время как после анодной обработки в растворе гидрокарбоната аммония интенсивность излучения возрастает в несколько раз, что, согласно методике, свидетельствует о разупорядочении и разрушении структуры поверхности УВ. Интенсивность излучения спектра УВ, обработанного в растворе оптимального состава, также мало отличается от спектра необработанного волокна. Полученные данные подтверждают, что низкая прочность КМ на основе УВ, обработанного в растворе с избытком гидрокарбоната

аммония, связана с чрезмерным травлением его поверхности. Кроме того, по изменению соотношению пиков излучения полос D и G, можно отметить, что в ходе анодной обработки УВ в растворе оптимального состава доля аморфной фазы в углеродном материале возросла, и, следовательно, увеличилось количество концевых атомов углерода с некомпенсированной валентностью. Оба этих фактора, как известно, должны приводить к увеличению адгезии к полимерной матрице, что и подтвердилось результатами испытаний КМ.

Известно, что в процессе анодной обработки на поверхности углеродного волокна могут формироваться функциональные группы (в дополнение к уже имеющимся), способные образовывать

дополнительные химические связи с полимерным связующим. Для проверки данной гипотезы нами также были сняты рентгеновские фотоэлектронные спектры поверхности УВ. Как видно из рис. 4, спектры углерода до и после электрохимической обработки практически совпадают и симметричны, а значит, после обработки не происходит увеличения количества кислородсодержащих групп на поверхности УВ, а также отсутствуют изменения в связях углерода.

С учетом этих результатов, можно предположить, что наблюдаемое увеличение прочности КМ после анодной обработки УВ в аммоний-содержащих растворах происходит из-за увеличения доли аморфной фазы в углеродном материале и площади контакта связующего и армирующего материалов.

Как и следовало ожидать, на прочность композиционного материала оказывает влияние и кислотность раствора, в котором обрабатывается УВ. Установлено, что допустимо изменение pH раствора в интервале 8,0-10,5 единиц, а

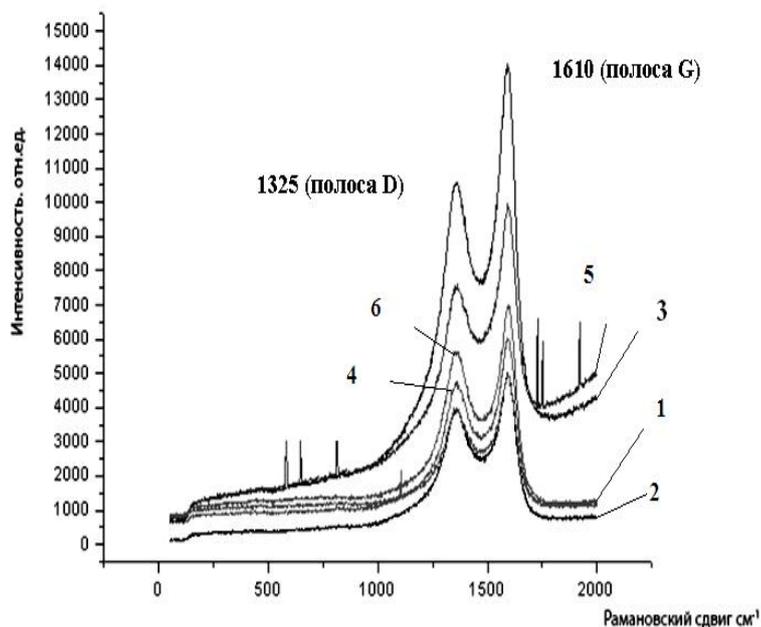


Рис 3. Раман-спектры УВ.

1.-необработанное УВ; 2-6.- УВ после ЭХО

2.- $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]=1$;

3.- $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]/[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]=2$;

4.- $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]/[\text{NH}_4\text{HCO}_3]=2$; 2-4.- $i_a 0,15 \text{ A/m}^2$, $\tau 30$ сек, $t 20^\circ\text{C}$

5.- $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5] 0,01$ моль/л; 6.- $[\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5] 0,8$ моль/л;

5,6.- $i_a 0,12 \text{ A/m}^2$, $\tau 50$ сек, $t 20^\circ\text{C}$.

оптимальные значения прочности КМ 2,4 ГПа соответствуют значениям 9,1 - 9,3 единиц. Вне указанного интервала рН имело место ухудшение прочностных характеристик КМ.

Поляризационная кривая анодного процесса свидетельствует о том, что при потенциалах выше 1,0 В (н.в.э.) скорость процесса резко возрастает, что связано, по-видимому, выделением кислорода, что наблюдалось визуально. С помощью сканирующей микроскопии было выявлено, что при значениях потенциала более 1,2 В происходит нарушение морфологических структур углеродных волокон, что в свою очередь приводит, как показали испытания, к уменьшению прочности КМ.

Установлено, что при гальваностатической анодной обработке поверхности УВ с целью увеличения прочности КМ оптимальным является интервал плотностей тока от $0,07 \text{ A/m}^2$ до $0,3 \text{ A/m}^2$.

В ходе исследований было выявлено, что с повышением температуры электролита с 25°C до 50°C прочность КМ уменьшается. Возможно, это связано с изменением состава аммонийного раствора при нагревании.

Что касается продолжительности обработки, то установлено, что зависимость прочности КМ от продолжительности обработки УВ проходит через максимум

при 40-50 сек. Это связано с тем, что электроокисление поверхности протекает в три последовательные стадии: первая стадия – окисление загрязнений и продуктов коксования на поверхности волокна; вторая стадия – непосредственное окисление углерода и развитие поверхности волокна; третья стадия – окисление внутренней кристаллической структуры волокна, которая приводит к ухудшению механических свойств волокна. С учетом изложенного, время электролиза не должно превышать время, необходимое для протекания первых двух стадий.

Как показали эксперименты, прочность конечного композиционного

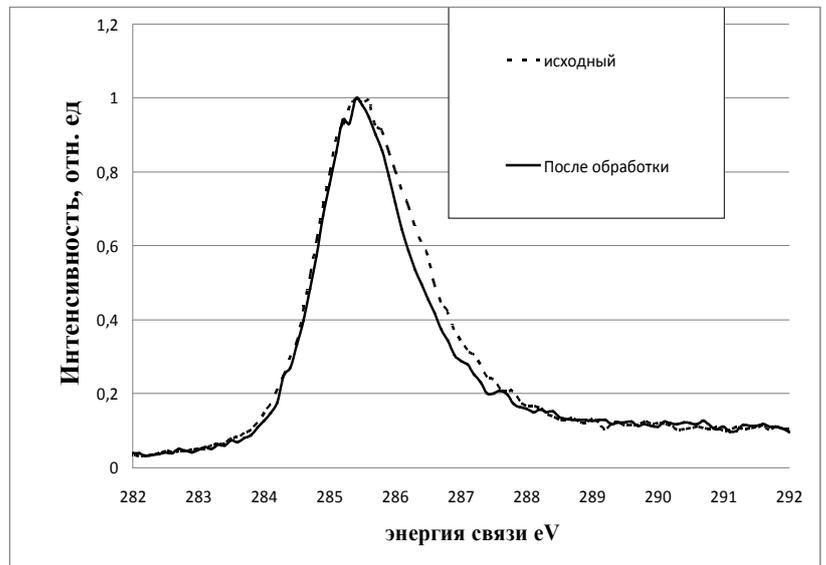


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры УВ до обработки и обработанное в р-ре: $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ 0,6 моль/л; $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]$ 0,5 моль/л; i_a $0,15 \text{ A/m}^2(2)$; τ 30 с; t 25°C .

материала зависит от большого количества параметров процесса обработки УВ. С целью оптимизации процесса были составлены математические модели, связывающие прочность КМ с составом раствора и технологическими параметрами процесса обработки УВ. С помощью указанных моделей была определена совокупность оптимальных параметров.

Т.о. разработанный техпроцесс позволяет за счет анодной обработки УВ в растворе, содержащем 39,5 г/л гидрокарбоната аммония и 85 г/л оксалата аммония, $\text{pH} = 9,1 - 9,3$, температуре $25 \pm 5^\circ\text{C}$, анодной плотности тока $0,15 \pm 0,02 \text{ A/m}^2$ в течение 45 ± 5 сек увеличивать прочность на разрыв КМ на 12% по сравнению с прочностью КМ с необработанным УВ.

С учетом мировых достижений была предпринята попытка еще большего упрочнения КМ за счет анодной полимеризации на поверхности УВ таких азотсодержащих соединений,

как пиррол или анилин, которые за счет неподелённой пары электронов могли бы образовывать химические связи с полимерной матрицей, тем самым дополнительно упрочняя КМ. Формирующиеся в этом случае на поверхности УВ полианилиновые и полипропиленовые пленки, обладая электропроводностью, не будут осложнять дальнейшее протекание электрохимического процесса

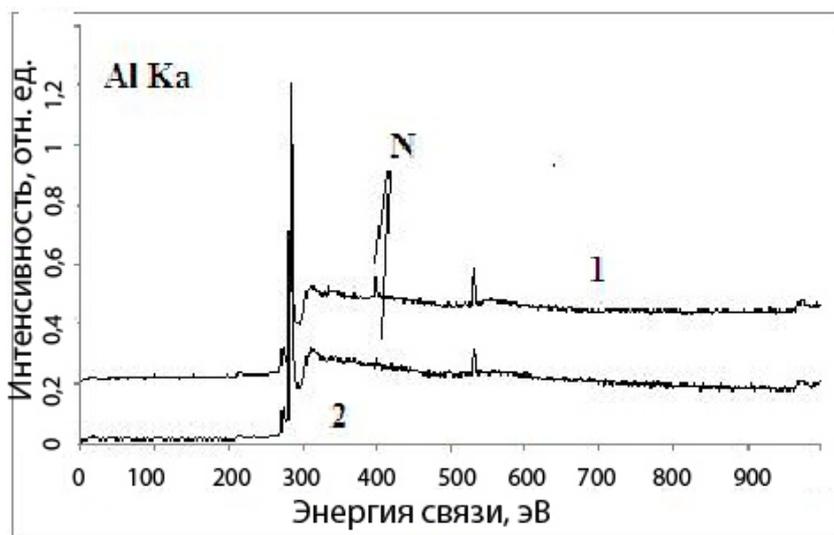


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектр исходного УВ (1) и УВ после обработки в водном растворе анилина (2). [формула анилина] 1,29 г/л; $\text{pH} 1,3$; $i_a 0,12 \text{ A/m}^2$, $\tau 50$ сек, $t 20^\circ\text{C}$.

Для анодной полимеризации были выбраны растворы, содержащие 1,3 г/л анилина или 0,4 г/л пиррола. На основании полученных анодных поляризационных кривых были выбраны области рабочих потенциалов и анодных плотностей тока, при которых осуществляется полимеризации указанных мономеров на поверхности УВ анода.

Полимеризацию анилина на поверхности УВ подтверждают рентгеновские фотоэлектронные спектры поверхности (рис.5), показывающие увеличение доли атомов азота на поверхности волокна с 1% до 4%, а также электронные фотографии

свидетельствующие о появлении на поверхности УВ некоего неоднородного неравномерного пупырчатого слоя (рис.6).

Были определены оптимальные параметры процесса полимеризации анилина на УВ: содержание солянокислого анилина $1,29 \pm 0,1$ г/л; начальная концентрация рН $1,3 \pm 0,5$, анодная плотность $0,12 \pm 0,01 \text{ A/m}^2$; продолжительность обработки 30-50 сек.

Испытания показали, что прочность на разрыв КМ с полианилиновым слоем на углеродном волокне, сформированном в оптимальных условиях, по сравнению с прочностью КМ с необработанным УВ увеличивается на 13%.

Было исследовано влияние на процесс электрополимеризации анилина моноэтаноламина и п-фенилендиамина, которые используются в процессах химической полимеризации анилина. Выявлено, что в присутствии в электролите моноэтаноламина происходит сшивка соседних филаментов (элементарных волокон) между собой полимерными перемычками, а в присутствии п-фенилендиамина образующийся полимер, как и при химической полимеризации, имеет чешуйчатое строение (рис. 7.). Выявленные эффекты представляют сугубо научный интерес, поскольку, как показали испытания, подобная модификация структуры полимеров не приводит к увеличению прочности КМ, а в случае с п-фенилендиаминном прочность КМ даже снижается на 10%. В литературе такой эффект объясняется охрупчиванием армирующего материала вследствие

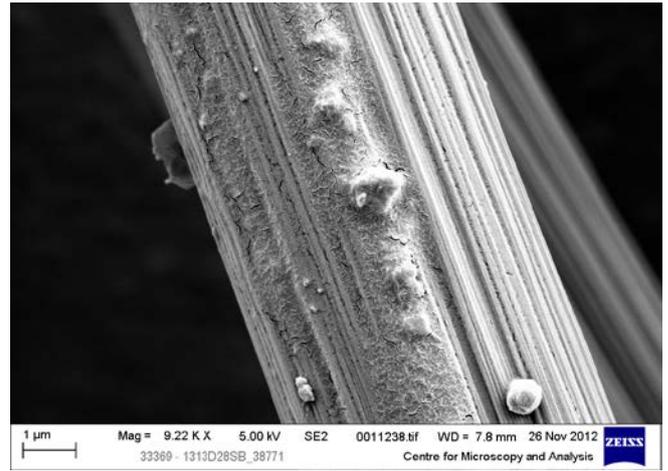


Рис. 6. Электронная фотография поверхности филамента УВ после электрохимической обработки в растворе анилина в оптимальных условиях

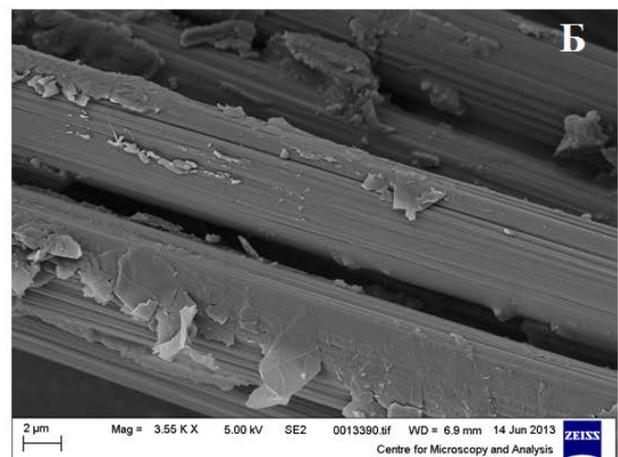
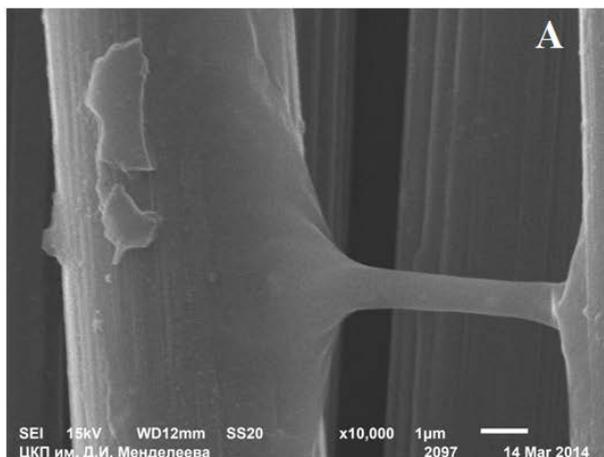


Рис.7. Электронные фотографии поверхности филаментов УВ после анодной обработки в растворе 1,29 г/л анилина в присутствии 0,6 г/л моноэтаноламина (а) и 0,01 г/л п-фенилендиамина (б); рН 1,3; i_a 0,12 A/m^2 , t 50 сек, t 20°C.

чрезмерного структурирования его поверхности.

В качестве оптимальных параметров для полимеризации пиррола на УВ были определены следующие: содержание пиррола 0,4 г/л; pH $6.9 \pm 0,5$, анодная плотность $0,09 \pm 0,01 \text{ A/m}^2$; продолжительность обработки 50 ± 5 сек.

Было установлено, что прочность на разрыв КМ с полипирроловым слоем на углеродном волокне, сформированном в оптимальных условиях, по сравнению с прочностью КМ с необработанным УВ увеличивается на 20%.

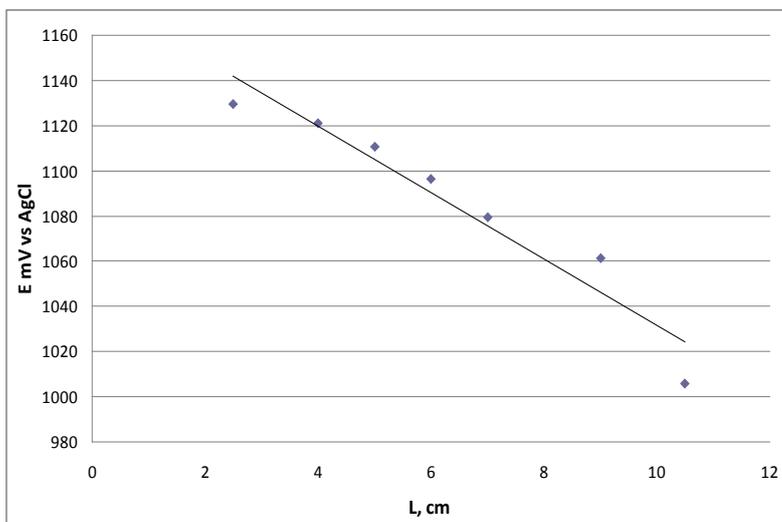


Рис.8. Изменение электродного потенциала по длине УВ анода, в электролите состава 0,5 моль/л $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ и 0,5 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $i_a = 0,15 \text{ A/m}^2$

1. Оптимизация технологических процессов на пилотной установке с движущимся УВ.

Все вышеописанные процессы обработки УВ проводились в электрохимической ячейке со стационарным анодом из УВ. Следует отметить, что условия обработки вдоль поверхности УВ по длине анода были неодинаковыми вследствие неэквипотенциальности поверхности (рис.8). Рассчитанное значение удельного электрического сопротивления УВ из приведенных на рис. 8 данных составляет $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что коррелирует с литературными данными для углеродных волокон, термообработанных при $t=1500^\circ\text{C}$, сопротивление которых находится пределах от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Для промышленного внедрения следовало подтвердить или уточнить полученные закономерности и результаты в условиях обработки УВ, приближенных к промышленным, а именно, в условиях непрерывного движения УВ через раствор электролита. С этой целью была спроектирована и совместно с НПК «Химпроминжиниринг» создана пилотная установка, позволяющая обрабатывать УВ при скорости его движения от 1 до 60 м/час и длине УВ, погруженного в электролит, равной 27 см. (рис. 9). В связи с тем, что в производственных условиях предполагается межоперационное хранение и транспортировка волокна, в схему была введена стадия аппретирования,

следующая за стадиями электрохимической обработки, промывки и сушки УВ. В качестве аппрета использовалась водная эмульсия на основе уксусной кислоты и эпоксидного аппретана.

Эксперименты на пилотной установке показали, что в отличие от результатов экспериментов со стационарным анодом, возможно повышение прочности КМ до 20% по сравнению с прочностью КМ с необработанным волокном при анодной обработке УВ в растворе только одной аммонийной соли - гидрокарбоната аммония при содержании гидрокарбоната аммония - 59 г/л; рН=8,4, температуре 20°C, анодной плотности тока 0,12 А/м²-0,24А/м². Однако, оказалось, что прочность КМ зависит от скорости движения УВ и максимальна в этом случае при невысокой скорости движения волокна - 16 м/ч, что неприемлемо с точки зрения производительности процесса. Модуль упругости КМ (Eb) при обработке УВ в таких условиях составляет 219 ГПа, что практически совпадает со значениями для КМ с необработанным волокном (220ГПа).

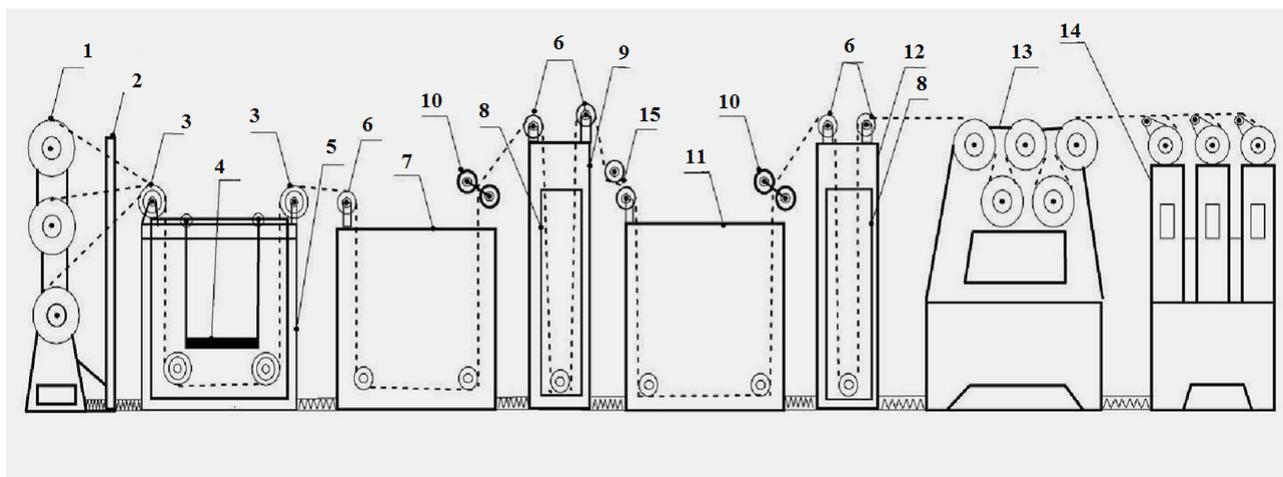


Рис. 9. Схема пилотной установки для обработки УВ.

1.- подающая шпуля; 2.- направляющая стойка; 3.- токоподводящие ролики; 4.- катод; 5.- ванна электрохимической обработки; 6.- направляющие ролики; 7.- ванна промывки; 8.- дверца сушки; 9.- сушка вертикальная; 10.- отжимные ролики; 11.- ванна аппретирования; 12.- сушка вертикальная; 13.- лентопротяжный механизм; 14.- приемная шпуля; 15.- спаренные промежуточные ролики

Высокие прочностные характеристики КМ при высокой скорости движения волокна были достигнуты при использовании раствора, содержащего обе аммонийные соли. Оптимальное мольное отношение компонентов – гидрокарбонат аммония/оксалат аммония, для установки с движущимся анодом оказалось сдвинутым в область меньшего содержания гидрокарбоната аммония по сравнению со стационарной ячейкой и составляло 0,4, что соответствовало содержанию в

растворе 19,8 и 74,4 г/л гидрокарбоната и оксалата аммония соответственно. Зависимость прочности КМ от скорости движения волокна в этом случае проходит через максимум (3081 ± 206 МПа) при скорости 48 м/ч. Зависимость прочности КМ от анодной плотности тока проходит через максимум в интервале от $0,1 \text{ А/м}^2$ до $0,15 \text{ А/м}^2$. При плотностях тока более $0,3 \text{ А/м}^2$ углеродное волокно необратимо разрушается. Следует отметить более широкий интервал оптимальных значений анодной плотности тока в ячейке с движущимся углеродным волокном по сравнению с ячейкой со стационарным анодом. Допустимый интервал изменения рН раствора $9,1 \pm 0,4$ единиц.

Повышение прочности КМ с УВ, обработанным в таких условиях, составляет 21% по сравнению с прочностью КМ с необработанным волокном, а модуль упругости КМ повышается до 250 ГПа.

Для электролита, содержащего солянокислый анилин, на пилотной установке были получены следующие закономерности: зависимость прочности КМ от скорости протяжки волокна проходит через максимум (3243 ± 201 МПа) при скорости протяжки волокна 32 м/ч, концентрации мономера в растворе 1,29 г/л., что совпадает с оптимальным значением для стационарной ячейки. Зависимость прочности КМ от анодной плотности тока имеет максимум при $0,025 \text{ А/м}^2$. Повышение прочности КМ составляло 25%, модуля упругости 5% относительно данных для необработанного волокна.

Аналогичные зависимости были получены для раствора пиррола.

В ходе экспериментов на пилотной установке было выявлено, что расход электролитов на основе анилина и пиррола существенно выше, чем электролита на основе гидрокарбоната и оксалата аммония. Кроме того, электролиты для анодной полимеризации очень быстро загрязняются в процессе обработки образующимся в объеме раствора полимером, что ухудшает качество образующегося полимерного слоя на движущемся аноде, а со временем и вовсе препятствует его образованию.

С учетом прочностных характеристик КМ, производительности установки, стабильности электролитов более предпочтительным для обработки УВ является электролит на основе солей аммония, который и был выбран для промышленного внедрения.

Было исследовано изменение состава раствора в ходе эксплуатации раствора на пилотной установке в течение 24 часов при оптимальных значениях параметров обработки и установлено, что обеднение электролита гидрокарбонатом аммония из-за уноса и естественного процесса разложения негативно сказывается на прочности КМ. Унос из ванны составляет около 1,2 г электролита на метр волокна. Разработан

режим корректировки электролита: по достижении значения $pH = 9,1$ единиц, электролит необходимо корректировать введением сухого гидрокарбоната аммония до значений $pH=8,8 \pm 0,4$.

Данный технологический процесс был опробован на заводе ООО «Аргон» г. Балаково по производству препрегов.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в процессе анодной обработки УВ в растворе, содержащем гидрокарбонат и оксалат аммония, истинная поверхность УВ возрастает в 6-10 раз, что приводит к увеличению прочности на разрыв армированного им углепластика. Показано, что основной вклад в развитие поверхности УВ вносит гидрокарбонат аммония, а оксалат аммония является ингибитором этого процесса.

2. Выявлено, что при анодной обработке УВ в аммонийном растворе доля аморфной фазы в углеродном материале возрастает, что приводит к увеличению прочности на разрыв КМ на его основе.

3. Показано, что в ходе анодной обработки УВ в аммонийном растворе не происходит увеличения количества кислородсодержащих функциональных групп на поверхности УВ.

4. Установлено, что при анодной обработке углеродного волокна в водном растворе анилина или пиррола на поверхности УВ происходит окислительная полимеризация с образованием полианилина или полипиррола, что приводит к увеличению прочности КМ на основе данного УВ.

5. Выявлено, что при электрополимеризации анилина на поверхности УВ в присутствии в электролите моноэтаноламина происходит сшивка соседних элементарных волокон между собой полимерными перемычками, а в присутствии п-фенилендиамина образующийся полимер имеет чешуйчатое строение.

6. Разработаны математические модели, связывающие прочность КМ с составом раствора и технологическими параметрами процесса обработки УВ, позволившие определить совокупность оптимальных параметров обработки УВ в растворах солей аммония, анилина и пиррола.

7. Разработан технологический процесс электрохимической модификации поверхности УВ в растворах солей аммония, анилина и пиррола, позволяющий увеличивать прочность на разрыв углепластиков на их основе на 25% по сравнению с прочностью углепластиков, армированных необработанным УВ.

8. Спроектирована и совместно с НПК «ХимпромИнжиниринг» создана пилотная установка для непрерывной электрохимической обработки поверхности

УВ, позволившая адаптировать разработанные процессы к промышленным условиям и выбрать аммонийный электролит в качестве наиболее перспективного для внедрения.

9. Разработанный процесс электрохимической модификации УВ в аммонийном электролите опробован на предприятии ОАО «НПК Химпромминжиниринг».

Основное содержание диссертации изложено в работах

1. Страхов И.С., Губанов А.А., Устинова М.С., Кривцов Д.И., Варшавский В.Я., Ваграмян Т.А, Коршак Ю.В. Электрохимическая модификация поверхности углеродного волокна на основе полиакрилонитрила // «Наука и образование» 2013 №9. с. 29-42

2. Губанов А.А., Плюющий И.В., Страхов И.С., Седышев Д.В., Шаповалов Р.В., Коршак Ю.В., Ваграмян Т.А., Кривцов Д.И.. Электрохимическая обработка углеродного волокна на основе полиакрилонитрила с целью улучшения адгезии к эпоксидным смолам. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2014 №2. с. 44-50.

3. Губанов А.А., Коршак Ю.В., Электрохимическая обработка углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) в системе $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с целью повышения прочности композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2014 №4. с. 27-31.

4. Страхов И.С., Губанов А.А., Устинова М.С., Кривцов Д.И., Варшавский В.Я., Ваграмян Т.А, Коршак Ю.В. Химическая и электрохимическая обработка поверхности углеродного волокна // «Физико-химия полимеров. Синтез, свойства, применение» 2013. № 19. с. 277-282

5. Страхов И.С., Губанов А.А., Коршак Ю.В., Ваграмян Т.А., Устинова М.С., Шаповалов Р.В.. Электрохимическая обработка углеродного волокна с целью увеличения прочности микропластиков. // Тезисы докл. Успехи в химии и химической технологии. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. Т. XXVII, № 7.с.18-19

6. Губанов А.А., Коршак Ю.В., Ваграмян Т.А.. Разработка процесса электрохимической модификации поверхности углеродного волокна с целью увеличения адгезии в микропластиках. // Тезисы докл. 11 выставка-конференция «Покртия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании». СК олимпийский, 2014 с.22-23

7. Губанов А.А., Коршак Ю.В., Ваграмян Т.А. Плюющий И.В., Электрополимеризация анилина и пиррола на поверхности углеродного волокна.// Тезисы докл. Успехи в химии и химической технологии. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. Т. XXVIII, № 5.с. 109-110