

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:
Доктор технических наук, профессор
Ваграмян Тигран Ашотович

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ:
Доктор химических наук, профессор
Коршак Юрий Васильевич

Москва – 2015 год

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	8
1.1. Свойства, назначение и области применения углеродных волокон	8
1.2. Методы активации поверхности углеродных волокон	17
1.2.1. Электрохимический метод активации поверхности волокон	26
1.3. Электрохимическая полимеризация анилина на поверхности углеродных волокон	40
1.4. Вывод из обзора литературы	45
2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	47
2.1. Приготовление электролитов активации	48
2.2. Методика приготовления связующего	48
2.3. Методика пропитки углеродного волокна для приготовления углепластиков	49
2.4. Механическое испытание углеродного волокна (прочность при растяжении)	51
2.5. Метод сканирующей электронной микроскопии	52
2.6. Определение удельной поверхности методом адсорбции азота	52
2.7. Рамановская спектроскопия	53
2.8. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	54
2.9. Поляризационные измерения	55
2.10. Исследование характеристик исходного углеродного волокна	56
2.10.1. Упруго-прочностные свойства углепластиков	56
2.10.2. Поверхностные свойства исходного углеродного волокна	59
2.10.3. Исследование поверхности углеродных волокон методом сканирующей электронной микроскопии	62
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	63
3.1. Особенности электрохимической обработки углеродного волокна в ячейке с неподвижным анодом в водных электролитах	63
3.2. Нахождение оптимальных параметров электрохимической обработки в водных растворах электролитов на основе солей аммония в ячейке со стационарным анодом	64
3.3. Исследование поверхности углеродного волокна, обработанного	75

в присутствии аммоний-содержащих электролитов в стационарных условиях	
3.4. Изучение влияния электрохимической обработки углеродного волокна в электролите, содержащем аминосирты, на прочность углепластика	78
3.5. Изучение влияния электрохимической обработки углеродного волокна в электролите, содержащем солянокислый анилин, на прочность углепластика	81
3.6. Исследование поверхности углеродного волокна, обработанного в стационарных условиях в присутствии солянокислого анилина	90
3.7. Исследование углеродного волокна, обработанного в стационарных условиях в присутствии солянокислого анилина и различных добавок	93
3.8. Анализ поверхности обработанных в стационарных условиях волокон методом Рамановской спектроскопии	99
3.9. Электрохимическая обработка углеродного волокна в водном растворе пиррола со стационарным анодом	103
3.10. Электрохимическая обработка поверхности углеродных волокон в различных электролитах на пилотной установке	112
ВЫВОДЫ	129
ЛИТЕРАТУРА	131
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Акт об использовании результатов кандидатской диссертационной работы	148

Список сокращений:

УВ – углеродное волокно, углеродные волокна;

ПАНИ (PANI) – полианилин;

РФЭС (XPS) – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

ПП – полипиррол;

ЭХО – электрохимическая обработка;

Композит (КМ)– композиционный материал;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ПАН – полиакрилонитрил;

УВМ – углеродные волокнистые материалы;

ММР – молекулярно-массовое распределение;

УП- углепластик;

ИК- инфракрасный;

ГКА – гидрокарбонат аммония;

ОКСА – оксалат аммония;

ТТО – температура термообработки;

ПМЦ – парамагнитный центр;

ДБСА – додецилбензосульфокислота;

МЭА – моноэтаноламин;

ЭА- этаноламин;

ПАВ – поверхностно активное вещество

КР - Комбинационное рассеяние

Введение

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 техничеки 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 которого 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, разработка процесса 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 и уточнение полученных закономерностей и результатов на пилотной установке, оптимизация разработанных техпроцессов 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 необработанным УВ.

Разработанный процесс электрохимической модификации УВ внедрен 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.

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

1. Обзор литературы

1.1. Свойства, назначение и области применения углепластиков

Атомы углерода могут образовывать различные аллотропные модификации (алмаз, графит и т.д.). Из широкого ряда форм углерода особую роль играют углеродные волокна, применяющиеся в производстве полимерных композиционных материалов – углепластиков.

Углеродные волокна при промышленном производстве получают термической деструкцией в инертной среде или вакууме органических волокон, волокон нефтяных и каменноугольных пеков, фенольных смол и других углеродсодержащих веществ. Углеродные волокна получают только из волокнистых полимеров, не плавящихся при термообработке, обеспечивающих высокий выход углерода и требуемые механические свойства[1,2].

Процесс масштабного производства волокон включает высокотемпературную обработку (карбонизацию и графитизацию) органических волокон. Карбонизация осуществляется в интервале температур 900-2000°C (содержание углерода 80-99%), а графитизация проводится при температурах до 3000°C (содержание углерода выше 99%). Для получения углеродного волокна более высокого качества карбонизация и графитизация

проводятся с одновременным вытягиванием волокон на выходе из фильер, что способствует улучшению структуры и совершенствованию их механических свойств[1-5].

Уникальность композиционных материалов состоит в том, что можно заранее спроектировать материал таким образом, чтобы придать изделию из него свойства, необходимые для конкретной области применения[6-8].

Согласно работам [1, 8-10] одним из уникальных свойств КМ можно выделить способность перераспределять энергию удара, в результате чего, композитный элемент деформируется, гася приложенную силу удара.

Обладая таким набором свойств, они могут применяться практически во всех отраслях промышленности. Например, для современной ракетно-космической техники характерно интенсивное использование новых материалов, технологий и перспективных конструкций на их основе.

Из композитов на основе углеродных волокон изготавливают оболочки головных обтекателей, обтекатели ступеней, приборные рамы и воздухопроводы ракет-носителей; оболочки, трубы, силовые профили для космических телескопов и спутников; тепловые панели систем терморегулирования космических аппаратов; теплозащитные покрытия для космических аппаратов и т.д.[8,11].

Мировое авиастроение в настоящее время активно осуществляет переход от металлов к композитным материалам, содержащим в качестве армирующих элементов УВ. Экономия на эксплуатационных расходах образуется за счет более низких затрат на топливо и меньшей потребности в материально-техническом обслуживании, необходимость которого возникает при использовании металлов из-за их усталости и коррозии[12].

КМ помимо высоких прочностных характеристик, обладают высокой коррозионной стойкостью и гидрофобностью, что обуславливает их применение в судостроении. Применение композитов также позволяет снизить

вес конструкций, в результате чего уменьшается расход топлива и увеличивается маневренность судов[13-15].

Композиты широко применяются при производстве деталей и узлов в автомобилестроении и сельскохозяйственном машиностроении. Основные достоинства композитов для данных отраслей промышленности: коррозионная стойкость, повышенная стойкость к повреждениям, звукопоглощение, экономичность. Благодаря использованию легких композитов снижается общий вес автомобильной и сельскохозяйственной техники, а значит, экономится топливо при его эксплуатации[16].

В гражданском строительстве КМ на основе УВ применяются в качестве усиливающих элементов строительных материалов различного назначения, готовых изделий для благоустройства прилегающих к зданиям и сооружениям территорий, а также в жилищно-коммунальной сфере. Применение КМ обеспечивает сокращение общих расходов на строительство и последующую эксплуатацию, повышение производительности, снижение веса конструкций и изделий, устойчивость конструкций к коррозии и их долговечность, а также решает проблему изношенности трубопроводных систем [17]. Для примера из композиционных материалов изготавливают: соединительные элементы для трехслойных ограждающих конструкций, арматуру для армирования бетона, профили для окон, внешние трубопроводные системы для водоснабжения и канализации, детские площадки, бассейны, фонтаны, скамейки и т.д.

УВ производят из волокон полиакрилонитрила (ПАН), жидкокристаллических пеков и обычных пеков. Согласно [18, 19] прежде всего, изготавливаются исходные волокна, которые затем прогревают в воздушной среде до 200 — 300 °С. Такая обработка для волокон из полиакрилонитрила называется предварительной обработкой или обработкой для придания огнестойкости, а для пековых волокон — обработкой для придания неплавкости. В ходе обработки происходит окисление УВ. Затем такие окисленные волокна подвергаются высокотемпературному нагреву. Процесс нагрева в зависимости

от режима может привести к карбонизации или графитизации структуры волокна. На заключительной стадии процесса осуществляют обработку поверхности карбонизованных или графитизированных волокон, после чего поверхность аппретируют или шлихтуют [1, 2, 20, 21](рис. 1).

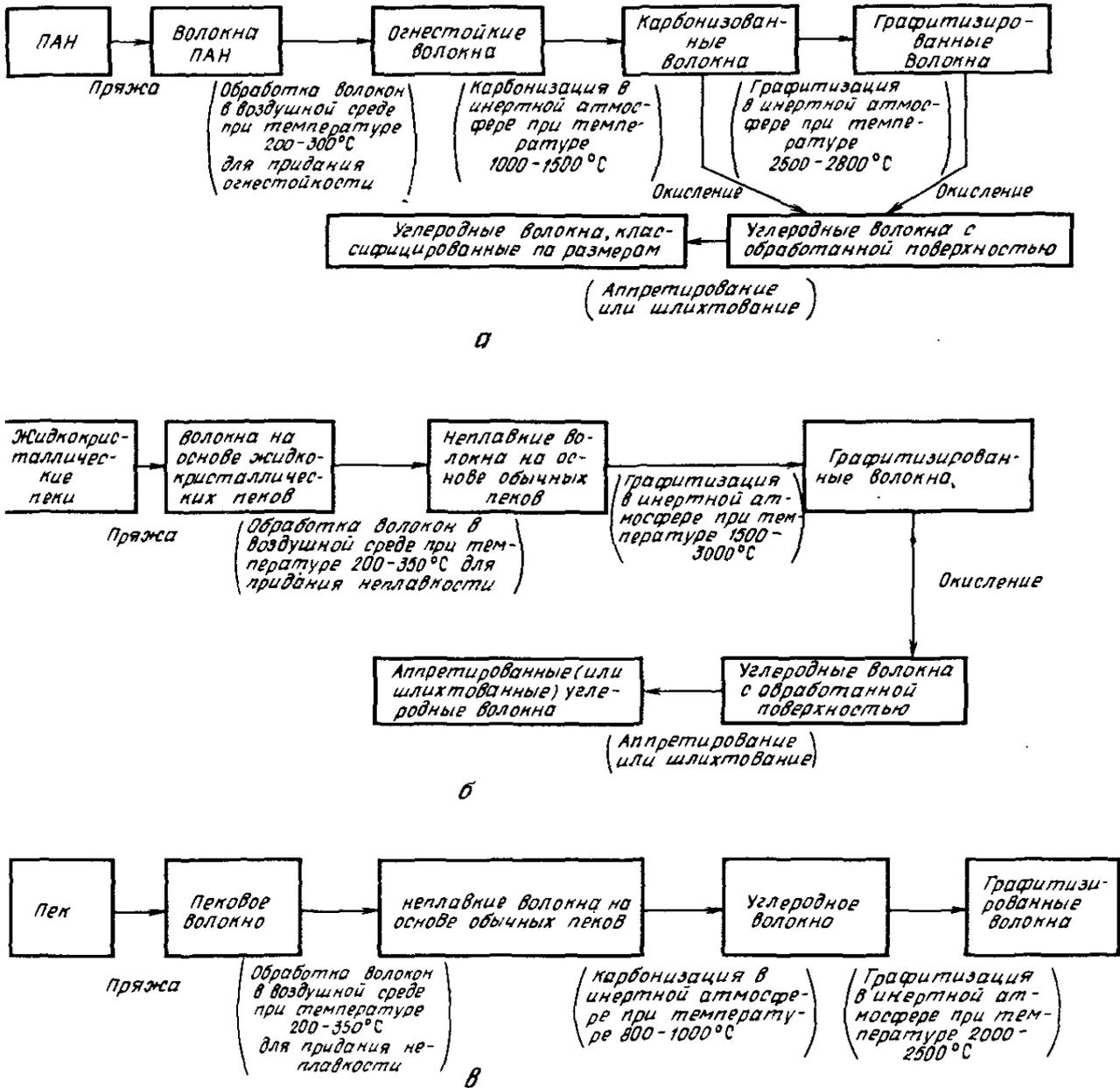


Рисунок 1. Стадии производства углеродных волокон на основе ПАН (а), жидкокристаллических (б) и обычных (в) пексов. Согласно [2].

Обработка в воздушной среде придает УВ огнестойкость за счет частичного окисления, межмолекулярного сшивания и др. При этом

увеличивается стойкость волокон к плавлению при нагревании и удерживается нежелательно большое удаление атомов углерода. При карбонизации по мере увеличения температуры происходит газификация и удаление атомов органического полимера, за исключением атомов углерода. Образовавшиеся УВ состоят из фрагментов полициклических ароматических молекул, имеющих плоскую шестиугольную сотовую структуру. При графитизации накапливаются ароматические фрагменты. При этом повышаются модуль упругости и электропроводность волокон[1-3, 22].

На стадии карбонизации эти волокна в среде азота обрабатывают при температуре 1000 – 1500°C. Исходя из работ [1-3,23], температура нагрева для получения УВ с высокими упруго-прочностными характеристиками составляет 1200 - 1400°C. Высокомодульные УВ производят при более высокой температуре — около 2500 °C. В ходе предварительной обработки волокна ПАН окисляются и приобретают лестничную структуру. Такая структура возникает из-за внутримолекулярной конденсации в процессе карбонизации; при этом образуется полициклическое ароматическое химическое соединение. По мере увеличения температуры увеличивается и доля циклических структур. В волокнах, после всех стадии термообработки, молекулы или ароматические фрагменты расположены так, что главные оси молекул или циклических структур параллельны оси волокон. При нагреве создается натяжение волокон, так что степень их ориентации не уменьшается. По мере увеличения натяжения волокон ПАН при указанной предварительной обработке возрастает их модуль упругости и соответственно увеличивается модуль упругости углеродных волокон[1, 16-17, 24].

Модуль упругости УВ увеличивается с ростом температуры нагрева (рис.2). Согласно работам [3-4, 25], прочность при растяжении увеличивается с ростом температуры нагрева в процессе карбонизации и снижается в процессе графитизации (рис.3).

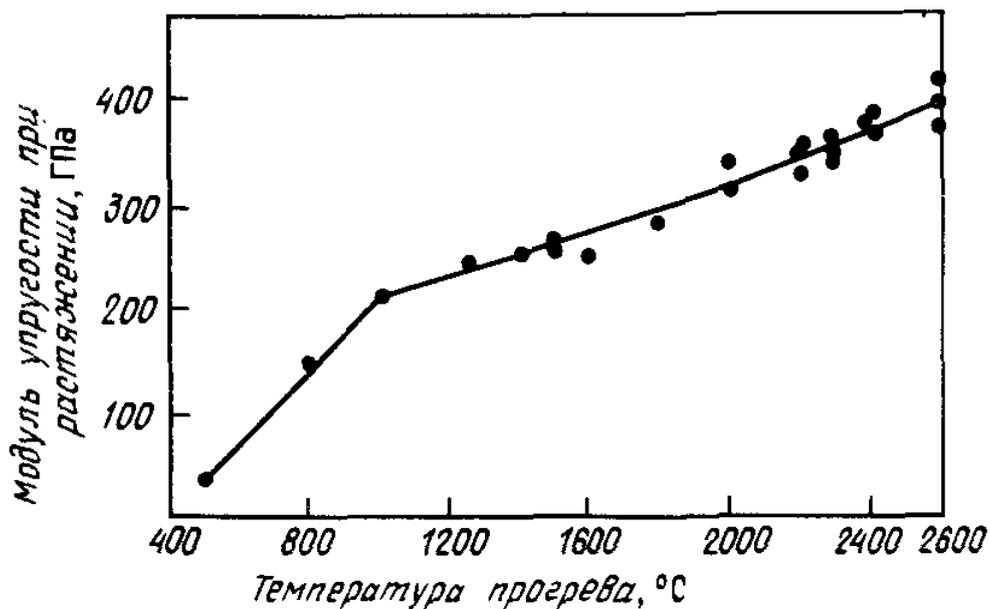


Рисунок 2. Зависимость модуля упругости при растяжении углеродных волокон на основе ПАН от температуры прогрева [2]

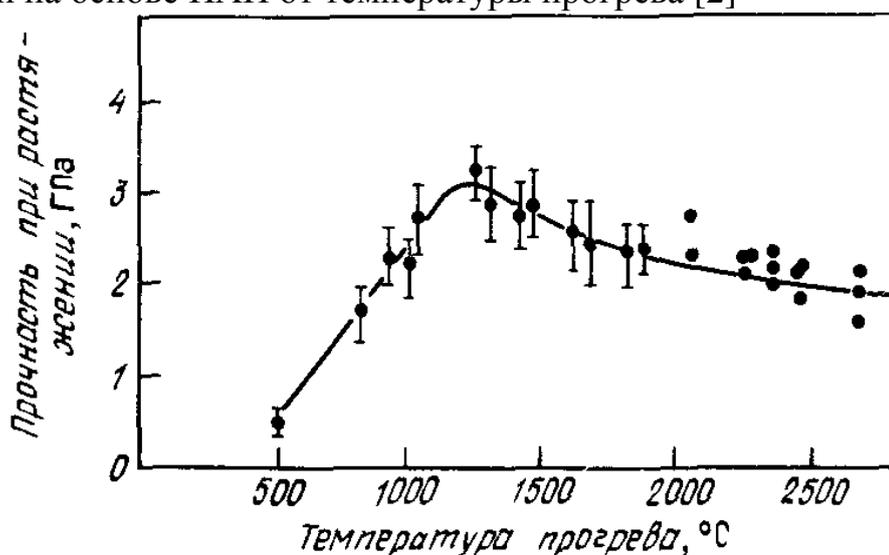


Рисунок 3. Зависимость прочности при растяжении УВ на основе ПАН от температуры прогрева (доверительный интервал рассчитан с вероятностью 95%) [2].

Улучшение модуля упругости, на стадии карбонизации, связывают с увеличением ароматических фрагментов, которыми образованы углеродные волокна, с процессом взаимного сшивания этих фрагментов, повышением степени ориентации, усложнением текстуры волокон и другими факторами [3, 26-27]. Снижение модуля упругости при дальнейшем увеличении температуры происходит из-за порообразования, связанного с выделением газов при реакции

неорганических примесных частиц с углеродом. На рис. 4 показаны зависимости прочности при растяжении от температуры прогрева для углеродных волокон, полученных из обычных волокон ПАН, в сравнении с углеродными волокнами на основе волокон ПАН, полученных прядением в особо чистых условиях из прядильного раствора, из которого специальным фильтрованием удалены примесные частицы [1-2, 28-29]. Из данных, приведенных на рис.4, можно сделать вывод о том, что примесные частицы сильно влияют на прочность при растяжении УВ. Используя волокна ПАН, внутри которых нет примесных частиц и поверхность которых не загрязнена, возможно увеличить прочность углеродных волокон. Таким образом, прочность при растяжении углеродных волокон в значительной мере определяется наличием дефектов, и поэтому на всех этапах их производства (получения исходных волокон ПАН, термообработки, поверхностной обработки и т. д.) следует предотвращать возможность образования неорганических примесных включений, появление и развитие пор и других дефектов[2].

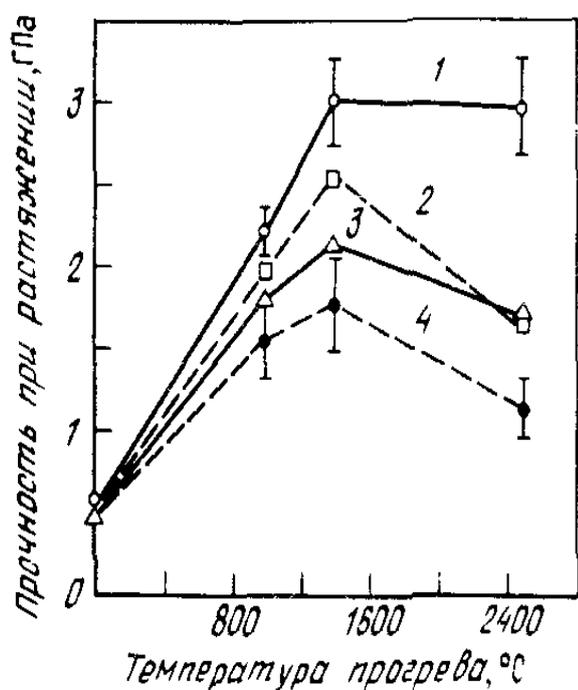


Рисунок 4. Влияние температуры прогрева на прочность при растяжении углеродных волокон на основе волокон ПАН, полученных при различных условиях прядения из расплава [2].

1 - прядение из профильтрованного прядильного раствора в особо чистом помещении; 2 — прядение из нефильтрованного прядильного раствора в особо чистом помещении; 3 — прядение из профильтрованного прядильного раствора в обычной воздушной среде; 4 — прядение из нефильтрованного прядильного раствора в обычной воздушной среде.

Согласно [2-3] УВ имеют следующие характеристики - табл. 1. Они обладают низким значением плотности и высоким значением прочности при

растяжении и модулем упругости. Характерной особенностью углеродных волокон является их высокая удельная прочность при растяжении. Именно это позволяет с успехом использовать углеродные волокна для армирования материалов конструкционного назначения [4, 30]. УВ имеют также относительно высокую электропроводность (0,0015-0,0015 Ом·см) и отрицательный коэффициент термического расширения (вдоль волокон) ($-0,7-1,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). УВ нестойки к окислению в воздушной среде. Углеродные волокна обладают высокой химической стойкостью к воздействию кислот и щелочей. Кроме того, они имеют очень высокую теплостойкость [11, 31-33].

Таблица 1. Характеристики высококачественных углеродных волокон [2].

Характеристика	Волокна на основе ПАН		
	Высокопрочные	С высокими удлинением	Высокомодульное
Диаметр волокна, мкм	7-8	6-7	6-7
Модуль упругости при растяжении, ГПа	230-240	230-250	350-450
Прочность при растяжении, ГПа	2,0-5,0	4,0-4,5	2,0-2,5
Разрывное удлинение, %	1,3-1,4	1,7-1,8	0,5-0,6
Плотность, г/см ³	1,74-1,78	1,74-1,78	1,78-1,84

Модуль упругости при растяжении (модуль Юнга) высококачественных УВ высокопрочного типа (на основе ПАН) составляет 200 — 250 ГПа, высокомодульного типа (на основе ПАН) - около 400 ГПа, а углеродных волокон на основе жидкокристаллических пеков — 400 - 700 ГПа [2-3, 11,34-35].

Как было установлено Диеффендорфом Р. и Токорски Е., [36] высококачественные УВ состоят из слоев ароматических шестиугольных ячеек, атомные плоскости которых ориентированы параллельно оси волокна. При высокой температуре нагрева эти плоскости имеют большую протяженность и высоко ориентированы. В поперечном сечении углеродных волокон атомные плоскости располагаются в беспорядке, а структура обычно подобна структуре луковицы, т. е. повторяет в объеме структуру наружного слоя (рис. 5).

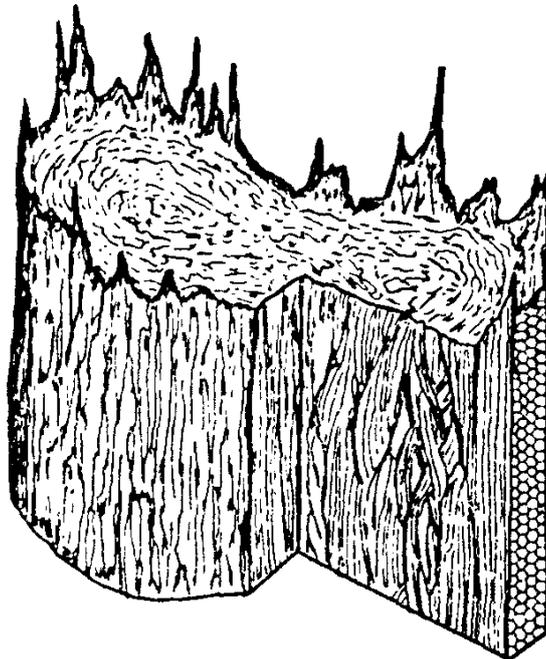


Рисунок 5. Модель структуры высокомодульных углеродных волокон на основе ПАН [2].

Модуль упругости при растяжении поперек (модуль жесткости при изгибе) волокон падает с ростом модуля упругости при растяжении вдоль волокон (рис. 6). Для углеродных волокон на основе ПАН он выше, чем для волокон на основе жидкокристаллических пеков[1-3, 37-38].

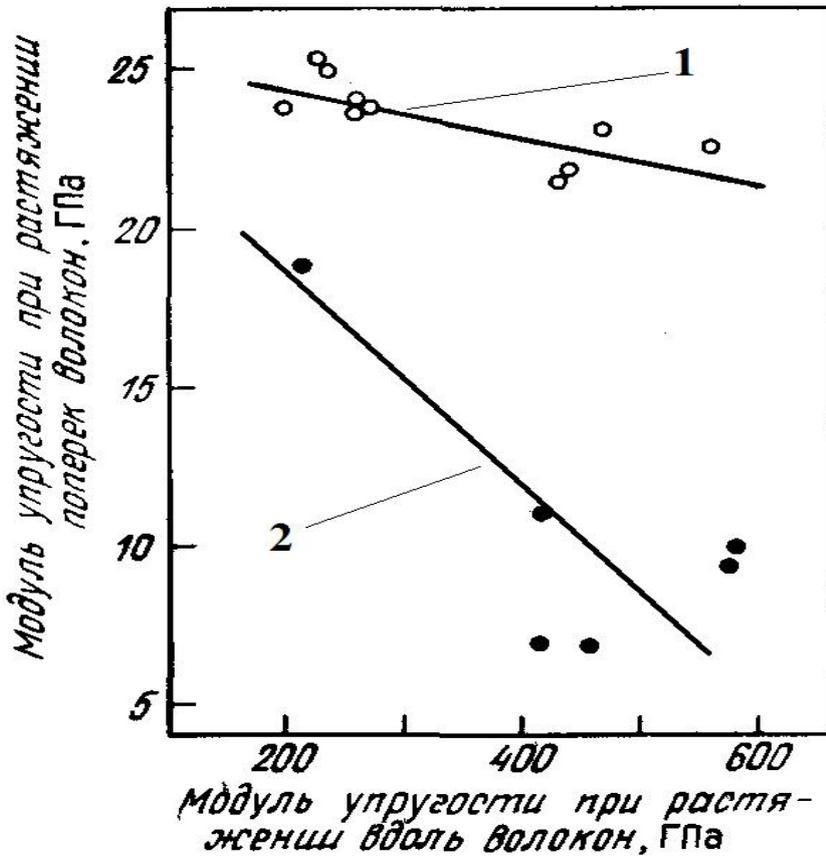


Рисунок 6. Модуль упругости при растяжении вдоль и поперек волокон.
1 — волокна на основе ПАН;
2 — волокна на основе жидкокристаллических пеков[2].

Прочность при растяжении вдоль оси углеродных волокон на основе ПАН составляет 2,0 — 5 ГПа, волокон с высоким удлинением 4,5 ГПа и высокомодульных волокон 2,0 – 2,5 ГПа. Высокотемпературная обработка волокон с высоким удлинением позволяет получить высокомодульные волокна с прочностью при растяжении приблизительно 3 ГПа. Прочность волокон на основе жидкокристаллических пеков обычно равна 2,0 ГПа. Прочность углеродных волокон зависит от условий их производства и микроскопических дефектов [1-4, 39-48].

1.2. Методы активации поверхности углеродных волокон

Исходя из работ [1-5, 49-51], одним из широко внедренных вариантов модификации УВ при сохранении структуры их поверхности является аппретирование волокна, то есть нанесение на поверхность волокна тонкого

слоя полимера. Аппрет обычно выполняет две задачи: защищает волокно от внешних воздействий при последующих переработках и играет роль адгезионного слоя с матрицей при получении КМ. В зависимости от области применения углеродных волокнистых материалов (УВМ) тип аппрета и условия его нанесения могут сильно различаться.

Готовые ткани из УВМ перед получением КМ, в основном, не аппретируют, а наносят на них материал связующего, получая, так называемые, препреги. Так как высокопрочные и высокомодульные УВ чаще всего используются для армирования полимерных композитов, в основном с эпоксидной матрицей, в качестве аппрета применяют эпоксидную смолу или ее олигомеры. Нанесение такого аппрета производится как из раствора, так и из водной эмульсии.

В работах [4-5, 9, 16, 34, 52] указывалось что, аппрет имеет многокомпонентный состав, что обусловлено не только спектром уже действующих патентов, но для обеспечения ряда требований:

- Полимер, используемый в составе аппрета (т.н. аппретан), должен иметь сродство, как к волокну, так и к связующему в КМ.
- Раствор или эмульсия аппрета должны глубоко смачивать комплексную нить для того, чтобы проникнуть внутрь жгута и покрыть поверхность контактирующей с матрицей каждой элементарной нити. В противном случае, при получении композита покрытые и не покрытые аппретом мононити будут иметь различную адгезию к связующему.
- После высыхания аппрет не должен образовывать жесткую или хрупкую пленку и, в то же время, не обладать клеящей способностью, чтобы нити при намотке на шпулю не склеивались друг к другу.
- Аппрет на поверхности жгута не должен образовывать плотной пленки, препятствующей или затрудняющей проникновение

раствора связующего к каждой элементарной нити при получении препрега.

- В зависимости от типа связующего в углепластике аппрет должен обладать, определенной теплостойкостью и образовывать после получения КМ слой, не ухудшающий его термостойкие свойства.

Иногда для эффективного аппретирования осуществляют более сильную модификацию поверхности волокна. Так, используя способ, основанный на внедрении ацилперхлоратных групп на поверхность УВ, удалось привить путем катионной полимеризации виниловые полимеры на УВ, полученные из газовой фазы [53, 54].

На углеродные волокна наносят не только полимерные, но и различные покрытия, такие как углеродные, керамические и металлические. Для повышения термостойкости УВ наносят пироуглерод из газовой фазы. Изменение при этом морфологии углеродной поверхности сопровождается изменением ее химической активности, в частности кинетики взаимодействия с кислородом воздуха. Так, при 700°C скорость окислительной деструкции УВ снижается вдвое, а энергия активации процесса возрастает с 129 до 131-177 кДж/моль [1, 55].

Однако результаты проведенных исследований в других работах [56-59] показывают, что структура покрытия из пироуглерода зависит не только от условий процесса, но и от строения подложки. Поэтому слои пироуглерода, нанесенные на УВ с разным строением поверхности, заметно отличаются по структуре. В работе [2] показано, что покрытые пироуглеродом УВ-ГЦ характеризуются большей термоокислительной стойкостью, чем исходные УВ-ГЦ. Напротив, из данных рис. 7 следует, что нанесение пироуглерода на высокопрочные УВ-ПАН, для поверхности которых характерно более упорядоченное строение, снижает устойчивость волокон к окислению на воздухе. Большое значение имеет температура нанесения пироуглерода, так как до 1600°C формируется пироуглеродного покрытие, а при температурах выше

2000°C - пирографитовое. Пирографит обладает большей термостойкостью, чем пироуглерод, практически не отличимой от термостойкости исходною УВ-ПАН.

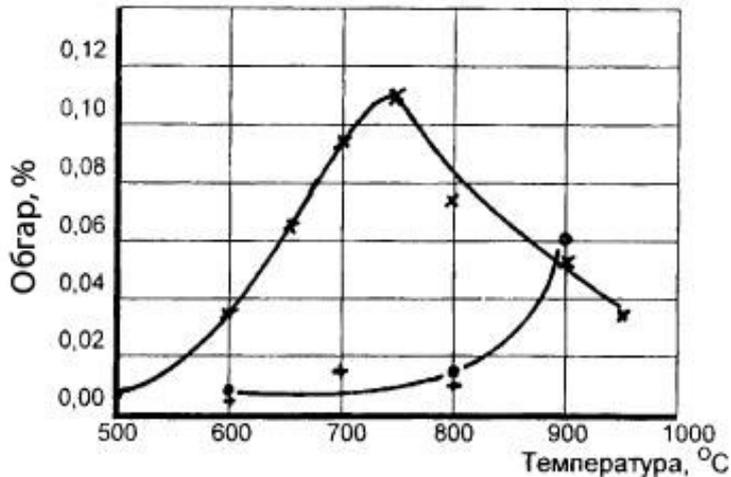


Рисунок 7. Влияние температуры на обгар УВ-ПАН (o); УВ-ПАН, покрытого пироуглеродом (x) и УВ-ПАН, термообработанного после покрытия пироуглеродом до 2400 °C [2].

Согласно [1, 3-4, 11, 15, 28, 32 60-62] для увеличения адгезии УВ к полимерной матрице их поверхность подвергают окислительному травлению. При этом происходит ряд параллельных процессов: увеличивается удельная поверхность волокна, появляется рельеф и на торцах плоскостей растет количество кислородсодержащих групп. Окисление УВМ проводят газообразными и жидкими окислителями, а также электрохимическим способом.

Окисление поверхности УВ при ее активации сводится к трем основным процессам:

- росту величины удельной поверхности,
- повышению ее активности вследствие увеличения числа «торцевых» углеродных атомов,
- возрастанию количества функциональных групп, повышающих полярность поверхности и способность к химическому взаимодействию с функциональными группами молекул связующего.

Зависимость между изменением содержания на поверхности УВ активных карбоксильных групп при окислении УВ кислородом воздуха и сдвиговой прочностью углепластика иллюстрируется рис 8.

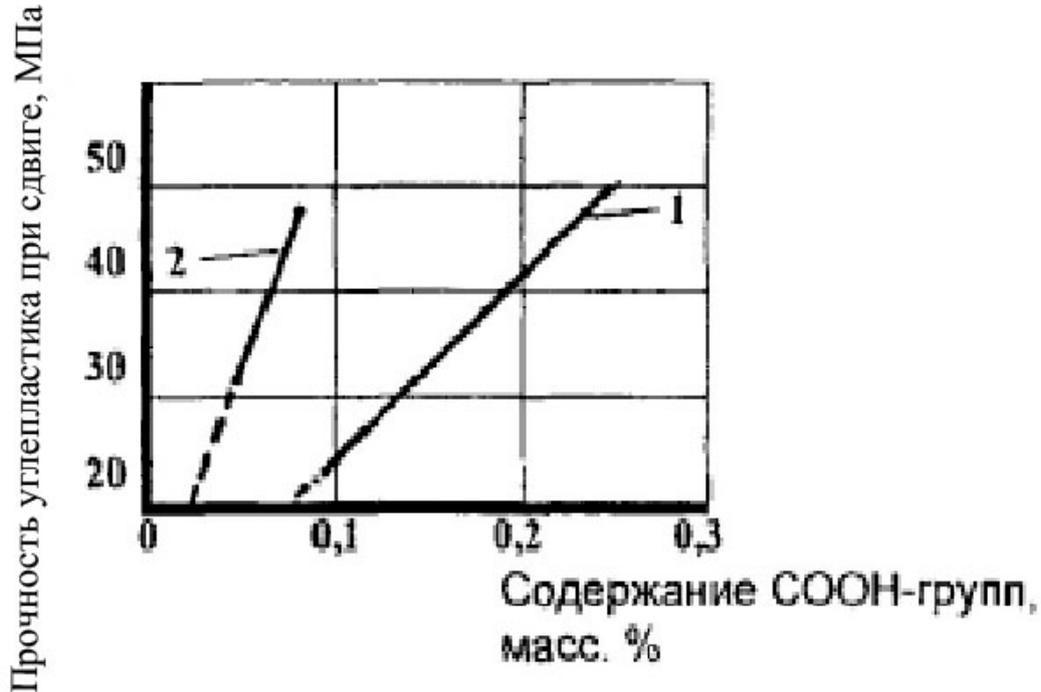


Рисунок 8. Зависимость прочности углепластика при сдвиге от содержания-СООН-групп на обработанных озоном УВ с удельной поверхностью ($\text{м}^2/\text{г}$): 1- 0,4; 2-1,3 [1].

Из работ [1, 2, 5, 11, 16, 24, 63, 64] известно что, обработку УВ газообразными окислителями проводят при высокой температуре; окислительными реагентами служат: кислород воздуха, галогены, CO_2 , смесь воздуха и озона и др. Обработка УВ в среде кислорода воздуха, наиболее перспективная из-за простоты конструкторского и технологического оформления, но сильно осложнена особенностями реакции кислорода с углеродом. На рис. 9 показано, что удельная поверхность УВ резко возрастает в ходе нагрева волокна при 600°C в интервале потерь массы до 1,5%.

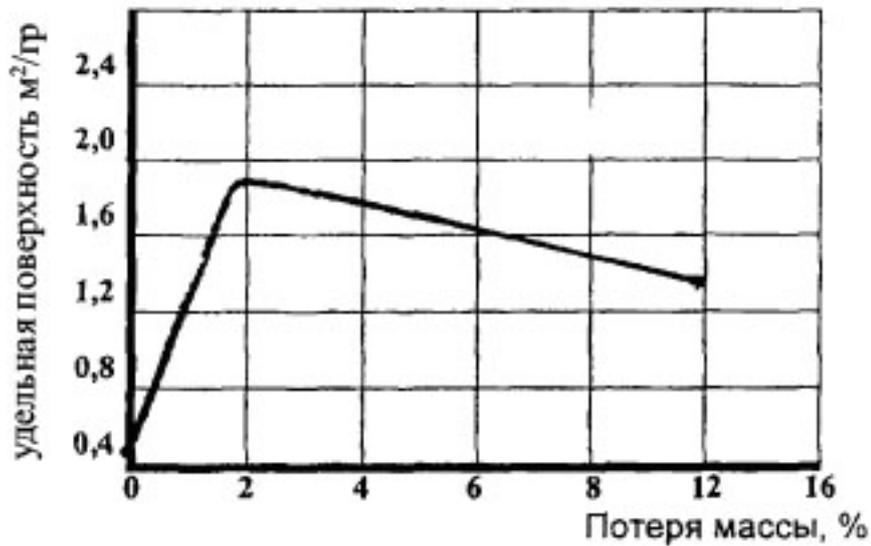


Рисунок 9. Зависимость удельной поверхности УВ от потери массы в ходе окисления на воздухе при 600 °С [1].

Также меняется результат процесса - величина межслоевого напряжения сдвига углепластика, непосредственно связанная с активностью поверхности УВ (рис. 10).

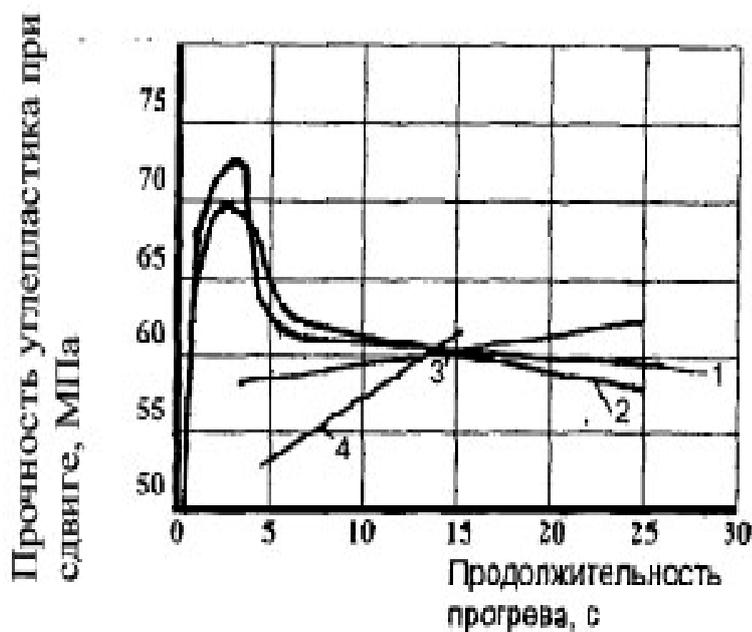


Рисунок 10. Зависимость прочности углепластика при сдвиге от продолжительности прогрева УВ на воздухе при температурах (°С): 1-1200, 2-1300, 3-1400, 4-1500 [1].

Воспроизводимость результатов процесса возможна только при стабилизации реакционной способности УВ, что может быть достигнуто лишь в результате строгого выдерживания всех параметров технологического цикла получения УВ, начиная с процессов окисления и карбонизации и кончая собственно обработкой поверхности.

Одним из параметров УВ, меняющихся при его окислении, является число парамагнитных центров (ПМЦ). Этот параметр характеризует количество активных атомов углерода с некомпенсированной валентностью в виде неспаренных электронов, которые стабилизированы системой полисопряжения. Увеличение количества таких атомов связано с деструкцией наиболее неустойчивых участков поверхности и потому пропорционален удельной поверхности волокна (рис. 11) [2].

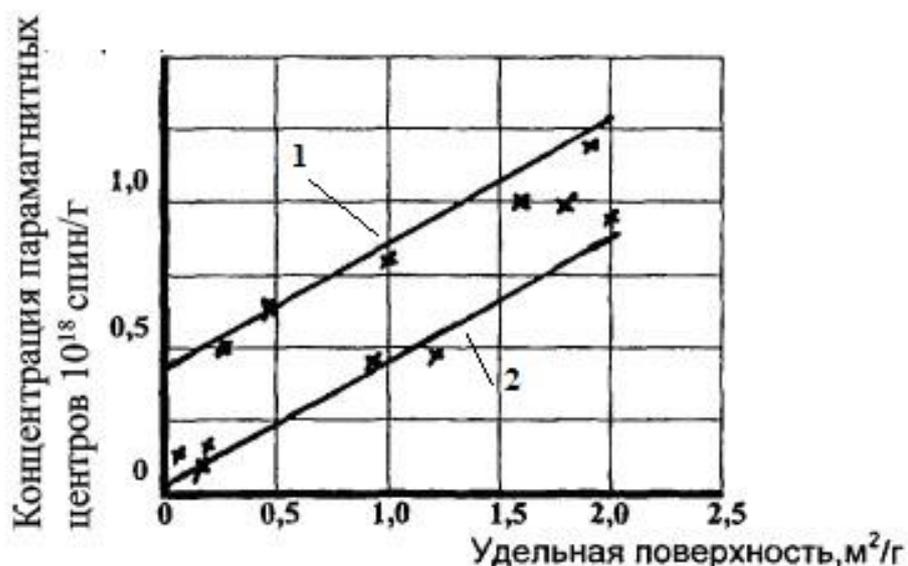


Рисунок 11. Взаимосвязь между изменением удельной поверхности и концентрацией ПМЦ при окислении УВ на основе ГЦВ (1) и ПАН (2) на воздухе при $600^\circ C$ [2].

В работах [3-4, 66] сказано что, для изменения параметров процесса окисления УВ при обработке его кислородом воздуха можно модифицировать. Варианты модификации: разбавление воздуха азотом, предварительная

обработка поверхности волокна окислителями - серной, азотной, фосфорной или соляной кислотами, гипохлоритом натрия (рис. 12).

Процессы обработки поверхности УВ жидкими реагентами более воспроизводимы и эффективны. Обработка УВ в растворе HNO_3 при температуре его кипения позволяет увеличить прочность углепластика в 4 раза (табл. 2) [1].



Рисунок 12. Зависимость прочности углепластика при сдвиге от температуры обработки УВ, предварительно смоченного серной кислотой (1), в воздушной среде, разбавленной азотом (2) [1].

Кратковременную обработку УВ воздухом при повышенной температуре можно совместить с обработкой озоном. При обработке УВ только озон-воздушной смесью результат определяется увеличением как удельной поверхности УВ, так и содержания на ней карбоксильных групп (рис. 13). Однако и в этом случае такой процесс плохо воспроизводим и, кроме того, необходимо после обработки УВ улавливать токсичный газ – озон [66].

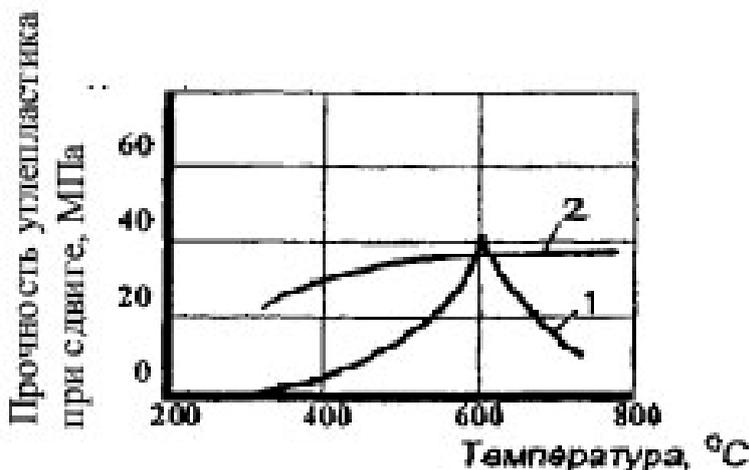


Рисунок 13. Зависимость прочности углепластика при сдвиге от температуры обработки УВ, предварительно смоченного кислотой (2), в воздушной среде, разбавленной азотом (1).

Приведенные в литературе [1, 13, 17, 67-68] данные показывают, что на т.н. активность поверхности УВ (на прочность его сцепления с матрицей в углепластике) влияют все характеристики поверхности, поэтому прямая корреляция между какой-то одной из них и прочностью композита при сдвиге может практически и не выявляться. Образование при обработке кислородсодержащих карбонильных групп подтверждено прямым методом - электронной спектроскопией для химического анализа (табл.2).

Таблица 2.
Влияние обработки УВ азотной кислотой на свойства волокна и углепластика [1].

Кислота	Время обработки, ч	Характеристики волокна			Прочность углепластика при сдвиге, МПа
		Удельная поверхность, м ² /г	Коэффициент шероховатости	Содержание СООН-групп x10 ² , масс.%	
Без обработки		0,40	1,21	0,64	38
Разбавленная	6	0,62	1,88	-	54
	24	0,71	2,16	-	78
Концентрированная	0,5	1,21	3,67	-	77
	1	1,20	3,64	1,0	68
	6	1,03	3,27	1,7	50
	15	1,20	3,64	1,7	55
	24	1,03	3,12	1,85	54

1.2.1. Модификация поверхности углеродного волокна электрохимическим методом

В работе [1] упоминалось, что для производства УВ с высокой активностью поверхности используют аппреты, соответствующие матрице КМ. Нанесение аппретов может требовать специальных методов, отличающихся от прямого нанесения полимера на поверхность УВ. Сложность прямого нанесения на УВ таких полимеров как: полиакриламид и полиамида 6,6, с целью последующего армирования высокотермостойкой матрицы, потребовала применения процесса электрополимеризации. В качестве фоновых электролитов использовали натриевые соли толуол-4-сульфокислоты, или додецилбензолсульфокислоты и серную кислоту [69, 70].

Для нанесения покрытий на основе металлов используют также электрохимический способ, основанный на электропроводности углеродного волокна [71]. С целью выравнивания плотности тока вдоль движения волокна устанавливают дополнительные токоподводы. Для нанесения меди используют растворы, составы которых приведены в табл. 3 [1, 16, 72]. При обработке раствором №1 плотности катодного тока составляет $0,25 - 0,54 \text{ А/дм}^2$ поверхности УВ при примерно одинаковой площади анода и катода. Недостатком процесса является неравномерное покрытие внутренних и внешних волоконцев в жгуте в результате экранирования внешними волокнами электрического поля. Для снижения негативного эффекта используют комплексные электролиты на основе лимонной кислоты (№ 2). В этом случае повышается равномерность нанесения покрытия и снижается размер зерна осажденного металла. Используемый тартрат формирует в щелочной среде стабильный комплексный ион (№ 3). Еще более стабильной является система (№ 4) с оксиэтилидендифосфониевой кислотой (ОЭДФК).

Таблица 3.
Составы растворов для покрытия углеродных волокон медью [1].

№ № п/п	Соли меди	Добавочные электролиты	Прочие добавки	Температура, °С
1	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	-	20
2	$\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Лимонная кислота	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16
3	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	K_2CO_3	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16
4	$\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	KOH , K_2CO_3	ОЭДФК	20

ЭХО практически не меняет величину удельной поверхности, однако в тех же условиях возрастает величина активной поверхности (рис. 14).



Рисунок 14. Влияние длительности электрохимической обработки УВ на величину удельной поверхности волокна (1) и долю активной поверхности (2), согласно [2].

Согласно работам [1-4], использование процесса анодного окисления углеродных материалов для активации поверхности, а также возможность варьирования параметров этого процесса позволяет эффективно влиять на интенсивность травления. В качестве электролита используются водные растворы кислот, оснований и солей [73-88]. Одним из наиболее эффективных

электролитов является раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, поскольку последующее удаление такой соли осуществляется прямым нагреванием УВ, в том числе пропусканьем через него электрического тока.

При электрохимической обработке поверхности УВ в кислотных и щелочных ваннах на поверхности волокна формируются кислородсодержащие функциональные группы, а при обработке в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - пиридиновые и оксипиридиновые [73].

В табл. 4 приведены значения отвечающих этим группам полос в электронных спектрах обработанных волокон.

Таблица 4.

Величины энергии полос поглощения в электронных спектрах, соответствующие функциональным группам на поверхности углеродных волокон [1].

Функциональная группа	Энергия соответствующей полосы, эВ
-ОН	285,2
=C=O	286,5
-COOH, -COO-	287,6
Пиридиновая	399,5
Оксипиридиновая	400,2

Основными параметрами процесса ЭХО, кроме состава и концентрации ванны, являются анодная плотность тока и разность потенциалов, обусловленные не только условиями электропитания, но и конструктивными особенностями самой ванны. С помощью расчетов подобраны специальные формы электродов, которые исключают или, по крайней мере, минимизируют образование краевых эффектов, приводящих к неравномерности величины

электростатического поля по ширине ванны и, соответственно, к неравномерности обработки УВ. К минусам процесса электрохимической обработки УВ следует отнести недостаточно равномерную обработки элементарного филамента в мононити. Причина такой неравномерности обусловлена тем, что из-за поляризации раствора, окисление на наружной поверхности комплексной нити и внутри ее протекает с разной интенсивностью [2].

На рис. 15 приведены электронные спектры исходного УВ, УВ после обработки концентрированной серной кислотой и исходного оксида графита, подтверждающие образование на поверхности волокна групп, аналогичных группам на поверхности оксида графита [1].

В работе [89] описывалось что, в качестве критерия активности поверхности, связанной с наличием атомов углерода с некомпенсированной валентностью, может быть использовано отношение интенсивностей полос поглощения в Раман-спектре УВ при частотах 1349 и 1543 см^{-1} , отвечающих, соответственно, за колебания «торцевых» атомов углерода и атомов углерода, находящихся внутри плоскости. Это отношение коррелирует с прочностью КМ.

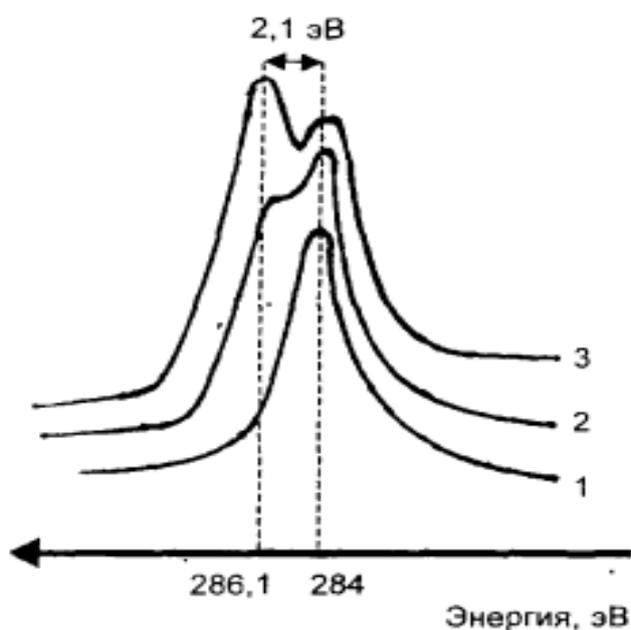


Рисунок 15.
Электронные спектры: УВ до обработки (1), оксида графита (3), УВ, обработанного концентрированной серной кислотой (2) [1].

Роль величины активности поверхности и ее полярности в образовании адгезионной связи с матрицей зависит от типа матрицы. Полимерные матрицы на основе реактопластов (эпоксидная, фенольная), содержащие функциональные группы, как правило, сильно полярны. Поэтому наиболее перспективной считается активация УВ, приводящая к росту полярности их поверхности [1, 4, 7, 16-17, 50, 84, 87, 90-91].

Одним из методов определения полярности поверхности углеродного волокна в комплексной нити является смачивание ее раствором двух жидкостей разной полярности, причем эффективность смачивания определяется путем измерения кажущейся плотности УВ в смесях разного состава [1, 17]. Изменение плотности одного и того же образца комплексной нити связано с влиянием состава смеси на смачиваемость нити, и, соответственно, сохранение в ее объеме различного количества воздуха. В работе [92] было показано, как в результате обработки поверхности углеродного волокна на воздухе и электрохимическим способом изменяется плотность среднемодульного УВ – ПАН, определенная в смеси относительно более полярной воды и менее полярного этанола (рис. 16).

На рис. 17 приведены аналогичные зависимости для высокомодульного УВ-ПАН. Данные работы [93] показывают, что, в зависимости от условий обработки, для каждого образца характерен перегиб на кривых, причем значения абсциссы точки перегиба зависят от вида обработки.

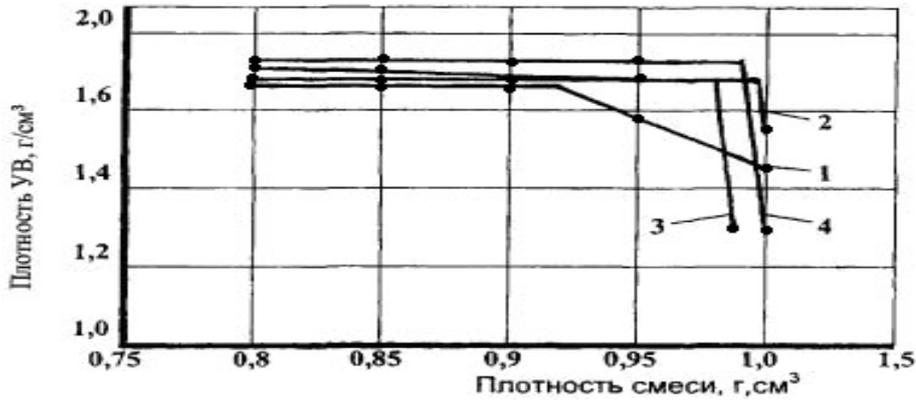


Рисунок 16.

Зависимость кажущейся плотности среднемодульного УВ от плотности смеси спирт-вода: 1 – исходное УВ, 2 – УВ после электрохимической обработки, 3, 4 – УВ после окисления на воздухе по потери 0,4 и 0,72% масс, соответственно [92]

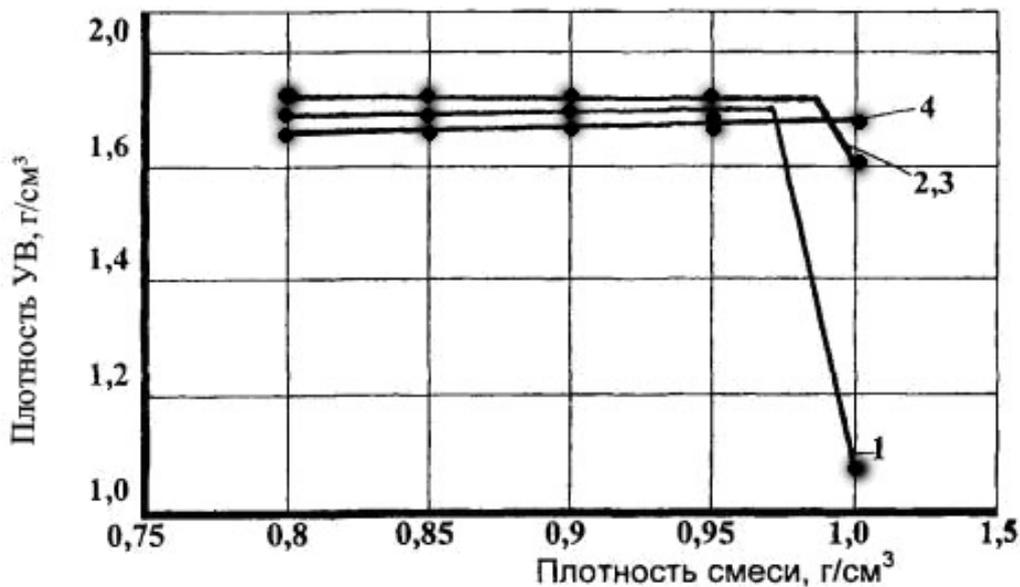


Рисунок 17.

Зависимость кажущейся плотности высокомолекулярного УВ от плотности смеси спирт-вода: 1 – исходное УВ, 2 – УВ после 1, 2 и 3 – кратной электрохимической обработки, 4 – УВ после окисления на воздухе по потери 0,4 масс [93].

Исходя из анализа зависимости плотностей жидких смесей, соответствующих точкам перегиба, от длительности поверхностной

обработки можно сделать вывод о том, что с ростом длительности ЭХО полярность УВ возрастает [92-93].

Одним из методов идентификации количества полярных групп на поверхности углеродного волокна является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) для химического анализа [1, 5-6, 94-100]. Недостаток этого метода анализа - оценка поверхности материала на небольшую глубину - не имеет принципиального значения, поскольку в данном случае необходимо проанализировать химическое строение именно поверхности.

Возможность независимого определения таким способом содержания каждой из кислородсодержащих групп позволяет дать сравнительную оценку роли этих групп в организации связи с матрицей. В статье [101] обсуждалось, что рост числа спиртовых и кетонных групп по сравнению с кислотными и эфирными благоприятствует образованию прочной адгезионной связи между УВ и полимерной матрицей.

Процессы травления, протекающие при окислении поверхности УВ, связаны с образованием и последующим отщеплением кислородсодержащих групп [73]. В зависимости от метода активации содержание СО-групп на поверхности и прочность их связи с поверхностью могут меняться. Для оценки количества образующихся при активации функциональных групп можно использовать метод их термодесорбции с последующей идентификацией образующихся летучих продуктов. Содержание в газовой фазе монооксида углерода показывает, что количество кислородсодержащих групп на поверхности УВ возрастает в ряду обработок: в газообразной среде, в жидкой среде электрохимическим способом (рис. 18) [1].

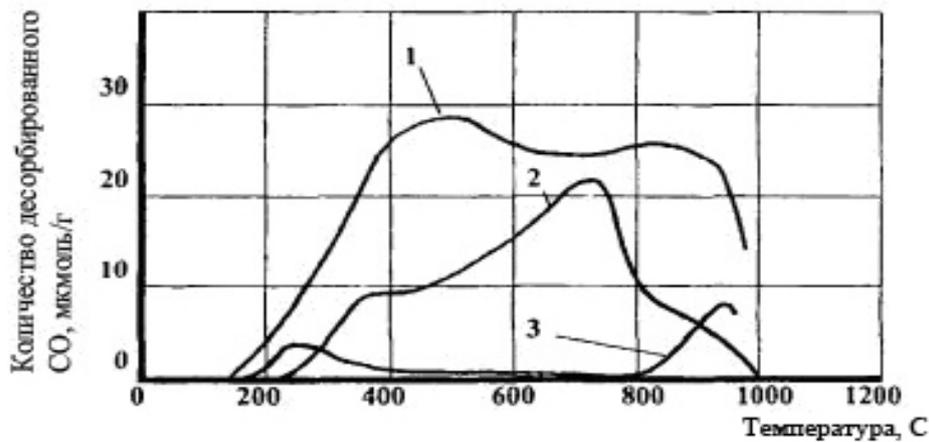


Рисунок 18.

Десорбция монооксида углерода с поверхности углеродного волокна, окисленного различными методами: 1 – электрохимически, 2, 3 – жидким и газообразным окислителями, соответственно [1].

Температуры, при которых выделяется CO, позволяют оценить, относительную прочность связи кислородсодержащих групп с УВ [4].

Роль кислородсодержащих групп в формировании связи между УВ и матрицей в углепластике подтверждена данными, приведенными на рис.19.

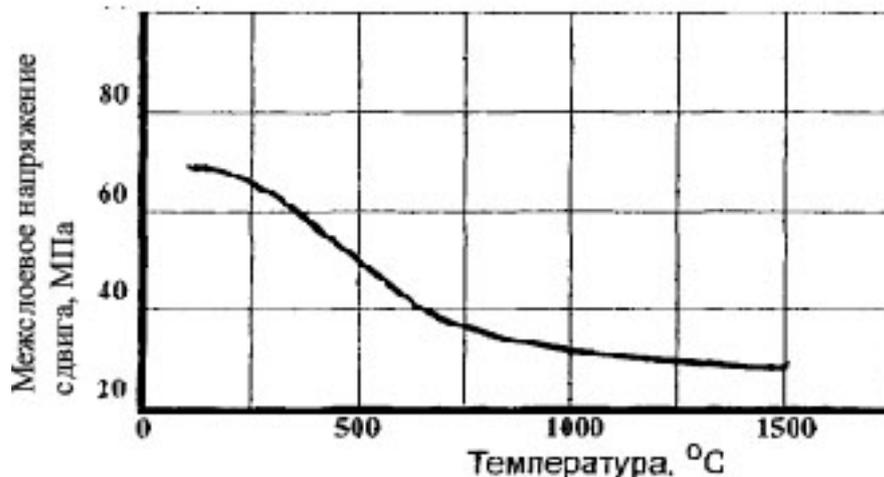


Рисунок 19.

Зависимость межслоевого напряжения сдвига эпоксиуглепластика от температуры повторной термообработки УВ марки Су – графил НМ12S [4].

Определение содержания карбоксильных групп на поверхности УВ проводилось в работе [102] путем изучения процесса их взаимодействия с производными диазидов с образованием изоцианатных групп.

Для характеристики поверхностной энергии углеродных волокон определяют угол смачивания их жидкостями, различающимися по величине поверхностного натяжения, его дисперсионной и полярной составляющих. Данные работ [103-104] показывают, что экспериментально определенные значения поверхностной энергии УВ, полученных в различных условиях, отличаются незначительно. Причина такой закономерности в том, что УВ, заметно отличающиеся по конечной температуре термообработки (ТТО), подвергались до испытания поверхностной обработке, которая выровняла их поверхностные характеристики. Однако последующая обработка заметно влияет на соотношение полярной и дисперсионной составляющей поверхностной энергии (табл. 5).

Таблица 5.
Поверхностная энергия
углеродных волокон [104].

Тип волокна и условия его обработки	Поверхностная энергия, 10^{-5} Н/см		
	полная	Полярная составляющая	Дисперсионная составляющая
Высокопрочное	51,6	25,7	25,9
То же, обработанное 1 час при 1000°С в Н ₂	53,7	12,5	41,1
То же, обработанное 2 час при 1000°С в вакууме	47,7	9,5	38,2
Высокомодульное	52,8	26,8	26,1

Влияние обработки поверхности УВ на угол его смачивания жидкостями с различным поверхностным натяжением подтверждено в работе [105] (рис. 20).



Рисунок 20.

Влияние поверхностного натяжения смачивающей жидкости на угол смачивания УВ: 1 – метилированного диазометаном, 2 – исходного, 3 – окисленного азотной кислотой [105].

Рост полярной и соответствующее снижение дисперсионной составляющей поверхностной энергии наблюдается при обработке углеродного волокна в среде воздуха или аргона микроволновой плазмой при частоте 2,4 ГГц и давлении $1,3 \cdot 10^{-4}$ МПа. При обработке в плазмотроне (при частоте 200 МГц, мощности до 300 Вт и давлении кислорода $1,3 \cdot 10^{-5}$ - $1,3 \cdot 10^{-7}$ МПа) угол смачивания УВ водой падает с 75° до 61° , а метилениодидом с 52° до 47° . По данным электронной спектроскопии при обработке УВ растет содержание на поверхности волокна кислородсодержащих групп: -COO- с 0 до 1,75%, -COOH с 4,44 до 6,80%, =C-OH с 33,45 до 36,94% и =C=O с 10,67 до 14,4%. Одновременно доля СН-групп падает с 51,42 до 40,08% [1, 106-110]. Однако, плазмохимическая обработка имеет серьезный недостаток, а именно низкий ресурс электродов, часто не превышающий более 100 часов. Данный аспект не позволяет внедрить такой процесс в промышленное производство препрегов т.к. для замены электродов необходима остановка всей линии, что будет существенно снижать производительность.

Из литературы [1-4, 111-113] известно, что наличие на поверхности необработанного УВ функциональных групп определяется содержанием на ней

активных атомов углерода и условиями охлаждения волокна после высокотемпературной обработки. Медленное охлаждение на воздухе способствует взаимодействию O_2 с углеродом и образованием разнообразных кислородсодержащих функциональных групп - альдегидных, кислотных, эфирных и т.п. Увеличение температуры конечной обработки УВ сильно влияет на содержание первичных центров, способных сорбировать пары воды (рис.21).

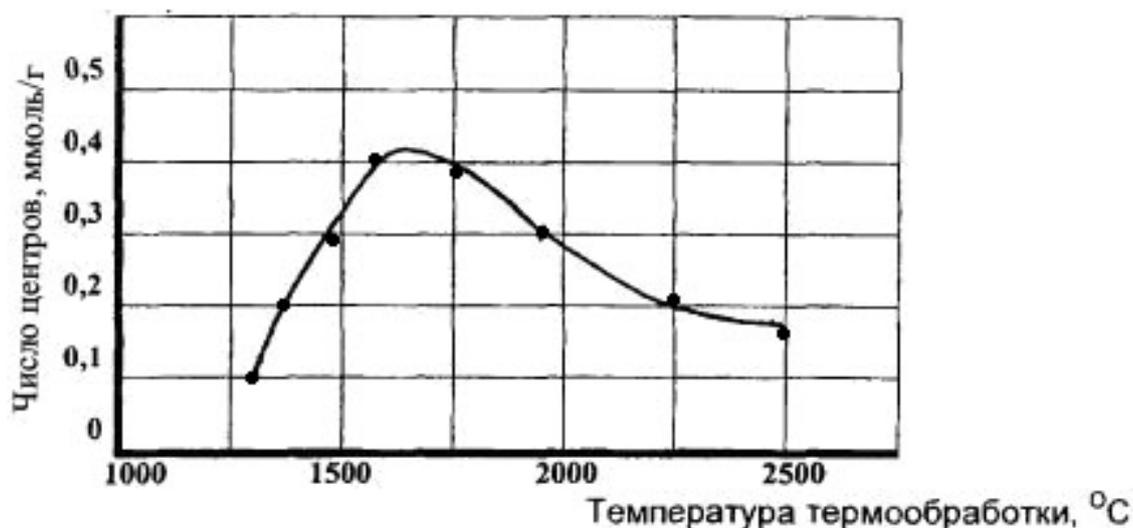


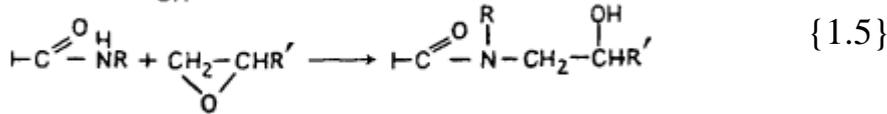
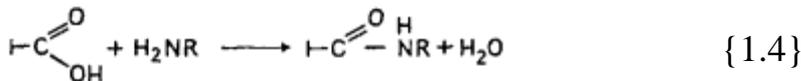
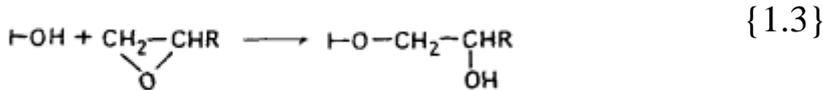
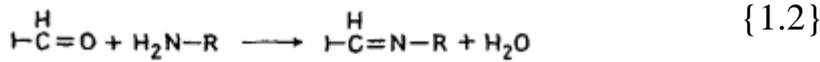
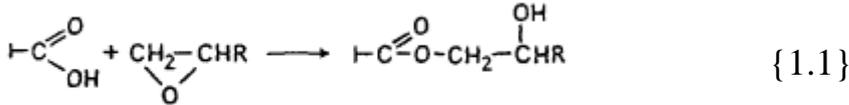
Рисунок 21.

Зависимость числа активных адсорбционных центров от конечной температуры обработки УВ[1].

До температуры $1600^{\circ}C$ их количество увеличивается пропорционально количеству краевых атомов углерода, что связано с увеличением числа кристаллитов без заметного роста их размеров. Однако при дальнейшем увеличении температуры рост размеров кристаллитов приводит к снижению числа краевых атомов и частичной компенсации свободных валентностей. В то же время даже у волокон со средними значениями ТТО поверхностная энергия невелика, а ее полярная составляющая еще меньше [114-115].

Варшавский В.Я. в работе [1] писал, что образование наиболее прочных химических связей между волокном и матрицей обусловлено присутствием на поверхности волокна функциональных кислородсодержащих групп.

Возможные реакции таких групп с активными группами в полимерных матрицах, в т.ч. эпоксидных, приведены на схемах {1.1} - {1.5}.



Углеродные волокна, используемые в качестве армирующего материала в углепластиках, активируют в относительно мягких условиях. В результате такой активации происходит частичное селективное травление поверхности волокна и заметный рост содержания на ней кислородсодержащих функциональных групп. Образование кислородсодержащих групп подтверждается прямыми исследованиями поверхности УВ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В результате активационной обработки заметно возрастает соотношение интенсивностей полос, отвечающих за содержание на поверхности волокна атомов кислорода и углерода.

В статьях [116-117] подробно исследовано содержание кислородсодержащих групп на поверхности и в приповерхностном слое УВ. При этом показано, что пики, соответствующие углероду C_{1s} – несимметричны, поскольку соседние полосы перекрываются.

Появление функциональных групп приводит к возрастанию полярности поверхности, что также подтверждается увеличением сорбции паров воды (рис. 22).

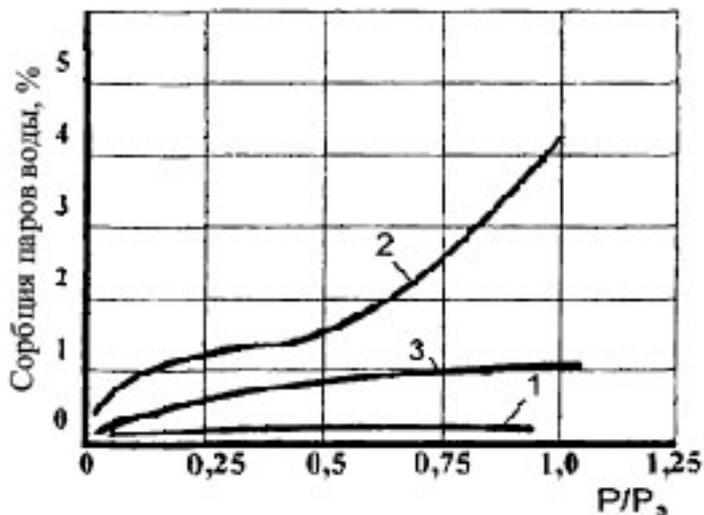


Рисунок 22.

Изотермы сорбции воды при 20°C среднемолекулярным УВ: 1-исходным, 2-обработанный электрохимическим способом, 3- озонированным [2].

Одновременно с образованием кислородсодержащих групп при активации происходит частичное вытравление поверхности волокна в результате отрыва этих групп. В зависимости от условий обработки превалирует физическая или химическая активация. Характер образовавшихся групп может быть оценен по сорбции красителей с различными группами [17].

Как показано на рис. 23, при активации раствором перхлората натрия при низкой температуре образуются группы кислотного характера, поэтому сорбция катионного красителя растет, а кислотного не изменяется.

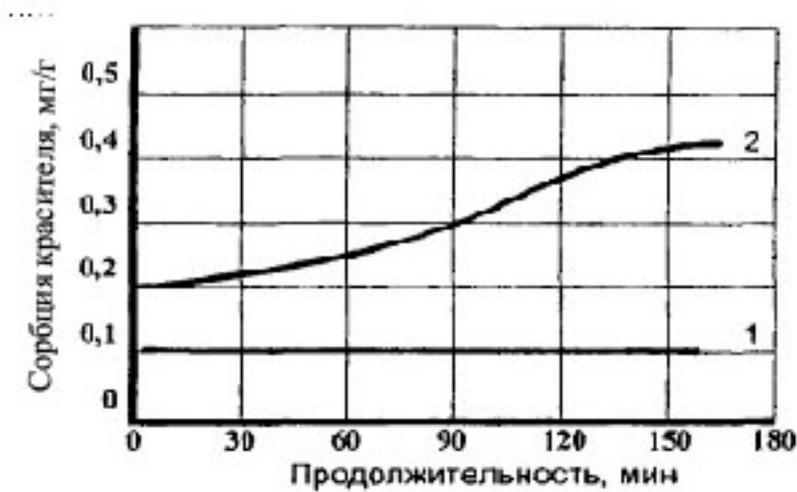


Рисунок 23.

Влияние длительности обработки УВ в растворе NaOCl_4 на сорбцию красителей: 1 - кислотного синего, 2 - катионного красного [2].

При активации в воздушной среде при повышенной температуре сорбция кислотного красителя растет быстрее, чем катионного (рис. 24), что свидетельствует об образовании групп основного характера. В этом случае заметно возрастает величина удельной поверхности (табл.6) [112, 118].

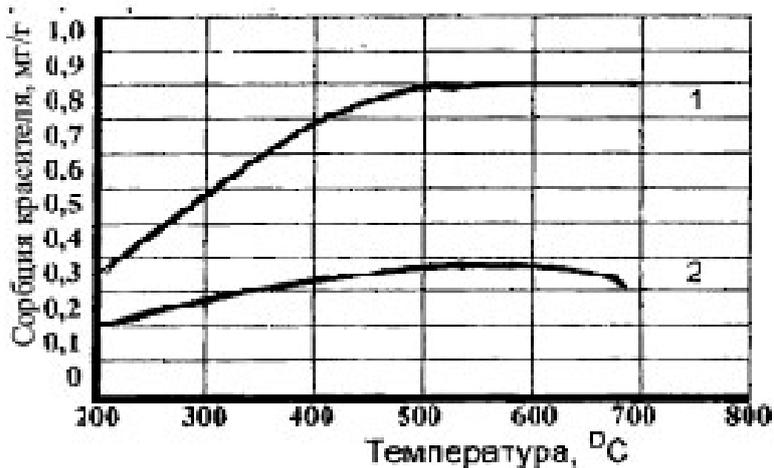


Рисунок 24.

Влияние температуры окисления УВ на воздухе на сорбцию волокном красителей: 1 – кислотного синего, 2- катионного красного [112].

При обработке УВ окислителями, процесс вытравливания наименее упорядоченных участков структуры в объеме волокна протекает неравномерно, поскольку обусловлен как интенсивностью обработки, так и строением вытравливаемых участков.

Таблица 6.

Влияние условий активации на величину удельной поверхности углеродного волокна [1].

Условия обработки волокна		Потеря массы волокна при обработке, %	Величина удельной поверхности, м ² /г
Температура, °С	Продолжительность, мин		
Без обработки		-	0,45
550	10	0,8	0,51
600	10	1,3	1,17
650	10	2,5	2,03
700	5	5,5	2,10
750	2,5	4,5	2,5

Возможность пространственного регулирования этого процесса при относительно малых степенях вытравливания появляется при использовании таких агентов травления, как плазма или в результате применения активаторов процесса, в частности путем нанесения на поверхность УВ тонкого слоя серебра.

1.3. Электрохимическая полимеризация анилина на поверхности углеродных волокон

Структура полианилина (ПАНИ) зависит от метода и условия его синтеза и варьируется в зависимости от начальных условий полимеризации [119-123]. Изменения условий синтеза полимера оказывает существенное влияние не только на его молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение

(ММР). Также условия синтеза определяют и микроструктуру цепи полимера. Химическое строение молекулы полианилина, наиболее корректно выражается формулой на рис. 25.

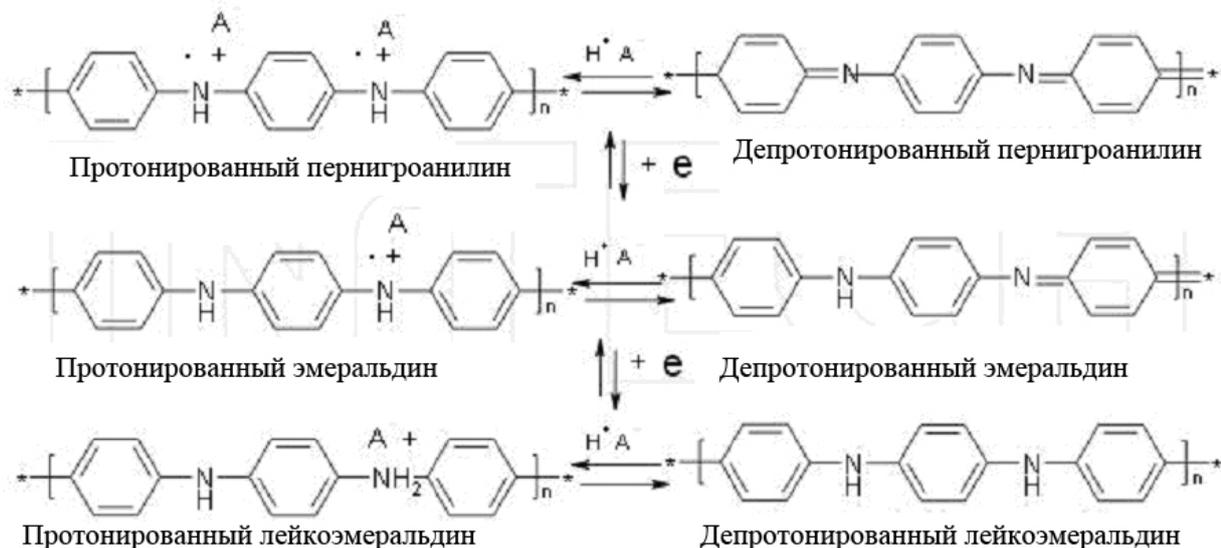


Рисунок .25. Различные редокс состояния полианилина[127].

Молекула полианилина содержит как аминбензойные, так и хинондииминные фрагменты. Последние образуются за счет переокисления аминбензойных фрагментов в процессе синтеза. Наличие как аминбензойных, так и хинондииминных фрагментов в структуре полимерной цепи подтверждено методами ИК- и КР-спектроскопии [124-125]. Соотношение аминбензойных и хинондииминных фрагментов в полимерной цепи определяется мольным соотношением мономер/окислитель в реакционной системе, а также температурой и длительностью процесса. Химическое или электрохимическое окисление полианилина приводит к увеличению доли хинондииминных фрагментов, в избытке окислителя полимер содержит большое количество хинондииминных фрагментов. При окислении анилина в жестких условиях образуется п – бензохинон [126]. Различным соотношениям хинондииминных и аминбензойных структур в пределах полимерной цепи соответствует три формы полианилина: лейкоэмеральдин, эмеральдин и пернигроанилин [127].

Еще одним основным свойством ПАНИ, является его способность к окислительной деструкции в кислом водном растворе. Именно окислительная деструкция полианилина определяет многие зависимости его синтеза. Убыль молекулярной массы полианилина и соответственно вязкости его растворов в постполимеризационном периоде, а также при увеличении мольного отношения окислитель/мономер в исходной реакционной системе непосредственно связана с его способностью к окислительной деструкции.

Механизм окислительной деструкции полианилина в кислой водной среде был предложен Кобояши Н. [128] и включает стадии протонирования иминов азота хинодииминных фрагментов с последующей нуклеофильной атакой водой, сопровождающейся разрывом полимерной цепи.

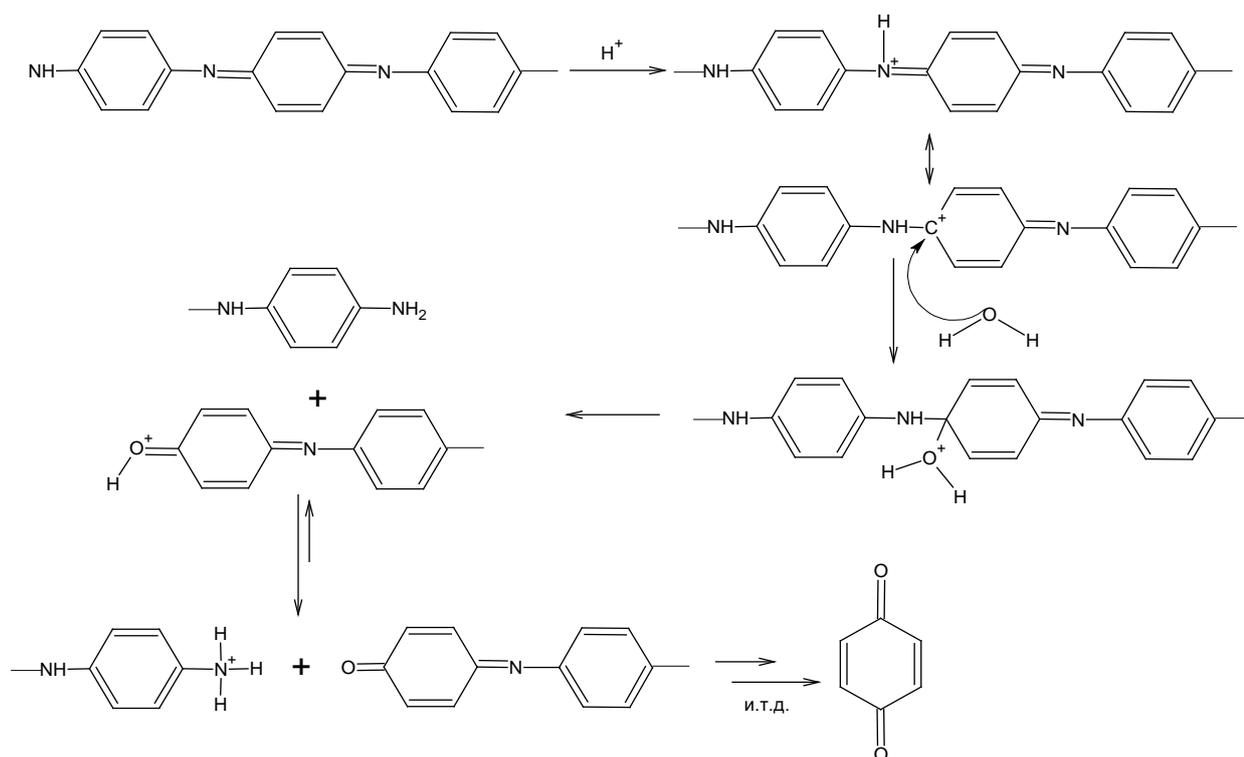


Рисунок 26. Механизм окислительной деструкции полианилина [128].

Исходя из представленного механизма (рис. 26), очевидно, что скорость деструкции полианилина возрастает с увеличением доли хинодииминных фрагментов в полимерной цепи, т.е. в присутствии окислителя, а также с ростом концентрации протонов.

Выделяют два метода синтеза ПАНИ: химический и электрохимический. Химический синтез осуществляется под действием таких окислителей как персульфат аммония, персульфат калия, хлорат натрия, иодат калия, бихромат калия, перекись водорода, хлорид железа (III), соли серебра (I) и золота (III), а так же соли церия (IV), например сульфат и нитрат церия [129-134].

Другим общим методом синтеза полианилина является электрохимическое окисление анилина. В большинстве случаев полимер получают из водного раствора анилина в 0.1М или 0.2М водной кислоте, т.к. именно в этих условиях основным продуктом является полимер. Для изготовления анода применяют следующие материалы: платину, железо, медь, цинк, свинец, палладий и различные виды углерода (графит, сажа и стекловидный углерод), а также некоторые полупроводниковые материалы [134].

Окисление начинается на платиновом электроде при потенциале 0.45 – 0.65 В н.в.э. [135-138]. Особый интерес представляет механизм окисления анилина при электрохимическом синтезе, а именно первый акт окисления анилина [139]. Электронный парамагнитный резонанс – спектроскопические исследования показывают, что природа образующегося в первичном акте промежуточного соединения зависит от потенциала электрода. При 0.7 В н.в.э промежуточное соединение парамагнитно, т.е. наблюдается одноэлектронный перенос, а при 1 В н.в.э - диамагнитно и соответствует продукту двухэлектронного переноса [134].

В работах [134,140,141] посвященных изучению электрохимического окисления анилина в водной серной кислоте в потенциостатическом режиме, был сделан вывод, что в начальный период реакция протекает в кинетической области с индукционным периодом.

Для регулирования свойств ПАНИ используют его модификации, направленные на повышение растворимости, либо напротив преследующие сшивку цепей. Перспективным подходом, позволяющим достичь

водорастворимость полианилина, является его обработка ангидридом о-сульфобензойной кислоты, который действует как ацилирующий агент с высвобождением сульфогруппы, способствующей увеличению его растворимости в воде, одновременно принося дефекты в микроструктуру цепи [142].

Сшивание цепей ПАНИ может быть проведено действием диодидов (например CH_2I_2) в присутствии оснований или под действием паров формальдегида [143]. Образующиеся сшитые и сверхсшитые полианилины обладают высокой пористостью и высоким сродством к водороду, что делает их многообещающими материалами для изготовления стен водородных хранилищ. Так сверхсшитые полианилины адсорбируют 2,2 масс. % водорода при температуре 77 К и давлении 3 МПа.

Полианилин обладает набором уникальных свойств, что обуславливает возможность его применения в различных направлениях. Наибольший интерес полианилин представляет в связи с его способностью проводить электрический ток [144-146], а так же с высокой атмосферостойкостью.

Наиболее интенсивно развивающимся направлением применения полианилина является создание антистатических коррозионностойких пленок на его основе. Электропроводность, большая коррозионная стойкость полианилина связана, как с высокими механическими свойствами таких пленок и их высокой водостойкостью и атмосферостойкостью, так и с тем, что полианилин выступает в качестве эффективного переносчика электронов от металла к кислороду воздуха, приводя к образованию тонкой оксидной пленки на поверхности металла, которая препятствует его дальнейшей коррозии. Окислительно-восстановительный потенциал полианилина близок к таковому для благородных металлов, что еще лишний раз свидетельствует об его антикоррозионных свойствах [147-148]. Полианилиновые пленки так же находят применение в качестве сенсоров различного назначения. Например, созданы сенсоры на основе полианилина для количественного определения в

воздухе аммиака, паров толуола и окислов азота [149-151]. Полианилиновые покрытия так же можно использовать в качестве краски, там где необходимо одновременно обеспечить крашение, стойкость пленки к внешним воздействиям, в сочетании с защитой от коррозии поверхности металла, а так же антистатические свойства [152-154].

1.4. Вывод из обзора литературы

Таким образом, на основании анализа литературных данных можно заключить следующее:

Обработка поверхности углеродных волокон, используемых в качестве армирующего материала в углепластиках, позволяет увеличивать адгезию к различным полимерным связующим. Вследствие такой обработки прочность КМ возрастает.

Современные методы увеличения адгезии к различным полимерным субстратам имеют несколько ярко выраженных недостатков:

- термохимическая обработка не позволяет добиться повторяющихся результатов т.к. сильно зависит от качества поверхности исходного УВ;
- активация УВ в жидких окислителях не позволяет интегрировать этот процесс в промышленное производство из-за длительного времени обработки;
- плазмохимическая установка активации поверхности УВ имеет низкий технологический ресурс;
- электрохимическая обработка требует снижения экологической опасности и соблюдения оптимальных режимов обработки.

Поэтому, совершенствование процессов электрохимической обработки УВ в направлении снижения их экологической опасности и оптимизации

параметров обработки, а также создание принципиально новых составов электролитов является актуальной научно-технической задачей.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Таблица 7.

Реактивы, используемые в работе

Наименование	Категория	ГОСТ
1. Дистиллированная вода		ГОСТ 6709-72
2. Пиррол (Fluka)	>98%	
3. Солянокислый анилин	ХЧ	ГОСТ 5243-68
4. Анилин	Ч	ГОСТ 5819-78
5. Гидрокарбонат аммония	Ч	ГОСТ 3760-79
6. Оксалат аммония 2ух водный	Ч	ГОСТ 5712-73
7. Моноэтаноламин	Ч	ТУ 2423-159-00203335-2004
8. Эпоксидная смола марки ЭД-20	Ч	ГОСТ 10587-84
9. Смола марки СФ-341А	ХЧ	ГОСТ 10587-84
10. Этанол	Ч	ГОСТ 18694-80
11. Ацетон	Ч	ГОСТ 18300-87
12. п-фенилендиамин	ХЧ	ГОСТ 2603-79
13. Кислота лимонная	Ч	ГОСТ 908-2004
14. Кислота адипиновая	Ч	ГОСТ 10558-80
15. Аммиак водный	Ч	ГОСТ 3760-79
16. Диэтаноламин	Ч	ТУ 6-09-2652-91
17. Триэтаноламин	Ч	ТУ 6-09-2448-91
18. Кислота щавелевая	Ч	ГОСТ 22180-76
19. Кислота уксусная	ЧДА	ГОСТ 61-75

Во всех исследованиях в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (х.с.э.). Величину рН определяли с помощью рН-метра анион 4100 (Инфраспак-Аналит, Россия).

В качестве источников постоянного тока были использованы Tektronix pws2326 (США) и Б5-50 (Россия). Также был использован потенциостат IPC 2000 pro.

Все проведенные опыты были выполнены при температуре термостатирования 20 ± 2 °С. Для этого был использован термостат LOIP 1b-200 (Россия).

2.1. Приготовление электролитов активации

Для приготовления растворов и электролитов в работе использовали химические реактивы марок «чда», «хч» «ч» и дистиллированную воду.

Требуемое количество оксалата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ добавляли в дистиллированную воду, предварительно охлажденную до комнатной температуры, и перемешивали до полного растворения. После этого в электролит вводили расчетное количество гидрокарбоната аммония $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$. Анилин в электролит вводили в виде солянокислого анилина. После растворения всех компонентов объем электролита доводили до необходимого.

2.2. Методика приготовления связующего

Связующее 5-211Б готовили [155] концентрацией $(55 \pm 5)\%$, плотностью $(0,98 \pm 0,02)$ г/см³ при 20°С в количественном соотношении компонентов (по массе), указанном в табл.8:

Таблица 8.

Количественное соотношение компонентов
в связующем 5-211Б

Наименование компонента	Обозначение НТД	Массовая доля, %
Смола ЭД-20	ГОСТ 10587	100,0
Смола СФ-341-А	ГОСТ 18694	70,0
Спирто-ацетоновая смесь (1:1)	ГОСТ 18300-87 ГОСТ 2603-79 ГОСТ 2768-84	170,0

Связующее 5-211Б готовили в стеклянном высоком стакане - реакторе емкостью 2-5 литра. Расчетное количество спирто-ацетоновой смеси заливали в реактор, затем при работающей механической мешалке загружали расчетное количество измельченной смолы СФ-341-А и ЭД-20. Смесь перемешивали при температуре 20-25°С в течении 3-4 часов до получения гомогенного раствора. Для ускорения процесса приготовления связующего смолу СФ-341-А подвергали размолу в шаровых мельницах.

Приготовленное связующее сливали через сетку в чистую, тщательно высушенную колбу с притертой пробкой емкостью 100-500 мл. До и после приготовления связующего аппарат промывали спирто-ацетоновой смесью.

Концентрация связующего, приготовленного для пропитки углеродной ленты должна была составлять 48-49%. В случае необходимости производилась корректировка концентрации связующего добавлением спирто-ацетоновой смеси 1:1. Определение плотности производили ареометром с допустимой погрешностью измерения не более 0,01 г/см³, определение температуры – термометром с допустимой погрешностью измерения не более 1 °С. Срок хранения связующего в герметично закрытой таре при температуре не выше 25-30°С суток с момента приготовления.

2.3. Методика пропитки углеродного волокна для приготовления углепластиков.

Пропиточная смола должна быть совместима с нитью. Вязкость смолы или смоляного раствора должна быть такой, чтобы получался достаточный захват смолы для обеспечения равномерной пропитки. Деформация при разрыве отвердевшей смолы должна быть, как минимум, вдвое больше чем у волокна. В связи с этим считаются пригодными системы из эпоксидной смолы твердеющей при нагревании с вязкостью при пропитке, менее 1 000 мПа [156-160].

Процедура пропитки испытательных образцов состояла из следующих этапов:

-Помещали бобину с нитью в держатель;

-Протягивали нить через смоляную ванну и через систему для удаления излишков смолы до получения соответствующей пропитки смолой (рис. 27);

-Наматывали пропитанную нить на рамку. Затем помещали рамку в печь. Желательно, чтобы печь с циркуляцией вентилятором обеспечивала равномерное отверждение смолы;

-Отверждали смолу в течение 5 часов при 150⁰С;

-После 5 часов вынимали рамку из печи. После удаления пропитанной нити с рамки, отрезали достаточное количество испытательных образцов.

Нить должна была быть пропитана равномерно.

Содержание смолы должно быть не менее 30 % по массе. Содержание смолы образцов рассчитывалось по линейной плотности образца и линейной плотности нити по следующему уравнению:

$$\text{Содержание смолы (\%)} = (T_i - T_f) / T_i \cdot 100 \quad \{1.6\}$$

где:

T_i –линейная плотность испытательного образца, в тексах;

T_f –линейная плотность нити, в тексах.

Для каждой приготовленной партии проводилась контрольная выборка каждого типа нити на правильное содержание смолы. Если содержание смолы контрольной выборки выходит за пределы приемлемого диапазона, то каждый комплект образцов из этой партии должен проверяться на правильное содержание смолы.

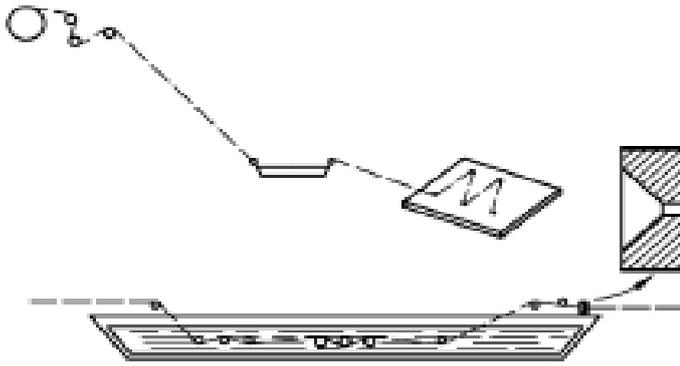


Рисунок 27. Устройство для пропитки

2.4. Механическое испытание углеродного волокна (прочность на разрыв)

Метод состоит в испытании образцов из композиционного материала на растяжение с постоянной скоростью наложения нагрузки, при котором определяют прочность при растяжении КМ (σ_B)- отношение максимальной нагрузки F_{max} предшествующей разрушению образца, к начальной площади его поперечного сечения S , МПа [99,156-160].

$$\sigma_B = F_{max} / S \quad \{1.7\}$$

Испытания проводили на разрывной испытательной машине Р-5М (г. Иваново, Точприбор), обеспечивающей растяжение образца с заданной постоянной скоростью перемещения активного захвата и измерение нагрузки с погрешностью не более 1 % от измеряемой величины. Захваты испытательной машины обеспечивали надежное крепление и точное центрирование образца (продольная ось образца совпадала с направлением действия растягивающей нагрузки). Образец в захватах испытательной машины устанавливали так, чтобы их продольные оси совпали с прямой, соединяющей точки крепления захватов в испытательной машине. Задавали скорость перемещения активного захвата машины v_1 (рекомендуемая скорость перемещения подвижного захвата 3 мм/мин). Для определения предела прочности при растяжении,

относительного удлинения при разрушении предела пропорциональности образец равномерно нагружали с заданной скоростью вплоть до его разрушения. Данные по прочности заносили в таблицу.

2.5. Метод сканирующей электронной микроскопии

В работе был использован сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-4300 field emission.

Метод сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) основан на взаимодействии электронов средних энергий (200 эВ — 50 кэВ) с образцом и улавливании сигналов детектором. Изображения, получаемые микроскопом, могут быть построены с использованием различных сигналов, или нескольких сигналов одновременно (например, изображение во вторичных электронах, изображение в отраженных электронах, рентгеновское изображение) [161]. СЭМ оснащаются детекторами позволяющими отобразить и проанализировать излучение возникшее в процессе взаимодействия и частицы изменившие энергию в результате взаимодействия электронного зонда с образцом.

Так как углеродное волокно является проводником, то мы не наблюдали эффектов катодolumинесценции и наведенного тока.

2.6. Определение удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота

Определение удельной поверхности проводилось с помощью низкотемпературной адсорбции N_2 с использованием автоматического анализатора удельной поверхности Gemini VII Micromeritics (США). Предварительно образец подвергается дегазации при температуре 350°C в течение 6 часов.

Удельная поверхность тесно связана с взаимодействием твердого тела с средой: газ, жидкость или другое твердое тело [162]. Многие характеристики материалов: каталитическая активность, электростатические свойства

порошков, светорассеяние, способность к агломерации, свойства обжига и глазурирования, способность удерживать влагу, срок хранения и др. сильно связаны со значением удельной поверхности.

Ниже приведены характеристики прибора Gemini VII Micromeritics (США), на котором проводилось исследование поверхности УВ на пучке УКН-12К.

Таблица 9. Характеристики прибора Gemini VII Micromeritics (США).

Площадь поверхности:	-удельная от 0,01 м ² /г -общая от 0,1м ²
Объем пор от	4*10 ⁻⁶ см ³ /г
Измерение давления:	Диапазон 0-950мм.рт.ст. Разрешение (P/Ps)<10 ⁻⁴ Точность и линейность ±0,5% полной шкалы
Вакуумная система:	двухступенчатый вакуумный насос, вакуум не хуже 2*10 ⁻³ мм.рт.ст.
Пробирки образца	3/8" объем образца порядка 2,0см ³
Газы:	Адсорбат - Азот. Гелий – для измерения свободного пространства. Чистота газов не менее 99,995%

2.7. Рамановская спектроскопия

В работе был использован прибор Renishaw 100 micro-Raman system. Пучок углеродных волокон на специальной подложке облучали лазерным лучом 633 нм. Полученные раман-спектры анализировались с помощью программного обеспечения ЭВМ.

Комбинационное рассеяние (КР) света (эффект Рамана) — неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), протекающее с заметным изменением частоты излучения

[163-164]. В отличие от рэлеевского рассеяния, в случае КР света в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий определялось молекулярным строением вещества.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света – один из самых эффективный неразрушающих методов химического анализа, изучения состава и строения веществ.

2.8. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

В данной работе РФЭ спектры регистрировали с помощью камеры CLAM 100, установленной на Оже-микроскопе HB100 (Vacuum generators, GB). В качестве источника был использован Al анод, дублет AlKa соответствует величине энергии 1486,6 эВ и имеет полуширину примерно 0,85 эВ. Калибровку прибора проводили по РФЭ пикам металлов Au4f_{7/2} (E_{св} = 84 эВ) и Cu2p_{3/2} (E_{св} = 932.5 эВ)

Изучение поверхностной структуры твердых тел методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) представляло большой интерес, так как это давало возможность исследовать слой толщиной до 5 нм без разрушения самих образцов [98]. Рентгеновское излучение падало на образец, помещенный вблизи щели спектрометра, и выбивало электроны внутренних и валентных уровней. Эти электроны попадали в электронный спектрометр высокого разрешения для определения их кинетической энергии и фокусировки. Затем сфокусированный монохроматический пучок электронов поступал в детектор электронов. На графике спектра по оси абсцисс откладывалась энергия, вылетевших электронов, а по оси ординат их интенсивность. Качество получаемых спектров различно и зависело от разрешающей способности источника возбуждающего излучения.

2.9. Поляризационные измерения.

Анодные поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата IPC-2000 Pro (НПФ «Вольта», Россия) и соответствующего программного обеспечения ЭВМ.

Для измерений, выполняемых в ходе электрохимических процессов, использовали «трехэлектродную» ячейку, принципиальная схема которой приведена на рис. 30 [165-166].

При измерениях электрический ток проходил только через рабочий и вспомогательный электроды, а через электрод сравнения не проходил, поэтому потенциал последнего сохранялся неизменным. Электрод сравнения помещали в отдельный раствор, соединенный с основной частью ячейки электролитическим мостиком. Мостик, заполненный электролитом, заканчивался тонким капилляром («капилляр Луггина»), конец которого подходил к рабочему электроду. Это делалось для минимизации омического падения напряжения в растворе, которое входит в измеряемую разность потенциалов. Чтобы капилляр Луггина не экранировал поверхности, то есть не препятствовал прохождению тока от вспомогательного электрода, его кончику придают специальную форму и располагают к электроду не ближе, чем на величину диаметра.

Углеродное волокно закреплялось на U-образной рамке, которая фиксировалась в крышке ячейки. Такая конструкция представляла возможным подвод капилляра Гебера-Луггина к разным точкам углеродного волокна, находившимся на рамке в электрохимической ячейке.

2.10 Исследование характеристик исходного углеродного волокна

2.10.1 Упруго-прочностные свойства углепластиков на основе исходного армирующего углеродного волокна

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 соответствии с задачами, поставленными перед настоящей работой, первоначально были проведены эксперименты, главной целью было получение прочностных характеристик исходного волокна. Для достижения этой цели было проверено несколько конструкций зажимов для КМ [156].

Расчет прочности при растяжении и модуля упругости проводили по диаграмме усилие-удлинение. Пример такой зависимости представлен на рис.28. В качестве образцов использовались однонаправленные углепластики с массовым содержанием волокна и связующего 60/40, соответственно (см. раздел 2.4.).

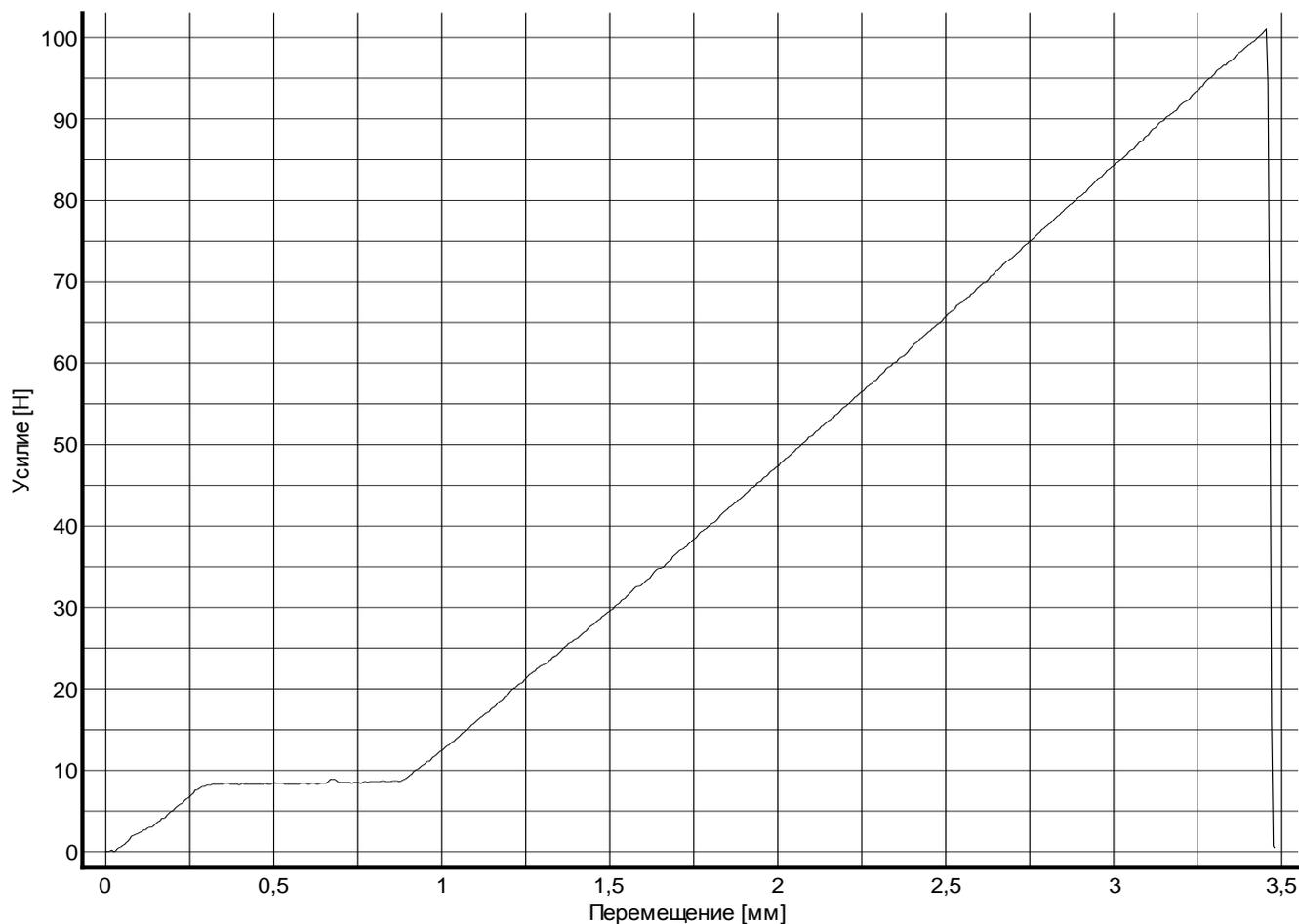


Рисунок 28. Типичная зависимость усилие-удлинение для углепластика на основе УВ УКН-12К и связующего 5-211Б, полученная на разрывной машине Р-5М.

Из этой диаграммы получали необходимые значения модуля упругости (b), и процент удлинения при разрыве, и прочность на разрыв.

В ходе работы был получен следующий массив данных по исходному волокну:

Таблица 10. Массив данных для исходного волокна.

Максимальная нагрузка (Н)	Модуль упругости (ГПа)	Удлинение при разрыве (%)	Прочность при растяжении КМ (МПа)
640	220,1	1	1868,2
950	222,5	1,1	1874,8
1030	218,7	1	2027,3
995	221,4	1	2154,5
1060	225,3	1,1	2202,3

850	217,5	1	2250
910	220,5	1,1	1852,3
885	222,5	1,1	2568,2
945	219,7	1,2	1995,5
820	221,4	0,9	1915,9
805	225,3	0,9	2171,8
905	217,5	0,9	2059,1
905	220,4	1	1979,5
1170	222,5	1,1	2377,3
1075	219,7	1,2	2138,6
770	221,4	1,1	1806,3
920	225,3	1	2822,7
730	229,5	1,1	1788,6
930	220,4	0,9	2520,5
1065	222,5	1	2265,9
785	219,7	1,2	1852,3
870	221,9	1,1	2472,7
1005	225,3	1	2488,6
960	217,2	1,1	2122,7
860	220,3	1,1	1979,5
845	222,5	1,1	1868,2
935	219,3	0,9	1874,8
975	221,4	1,1	2027,3
880	225,3	1,1	2154,5
955	217,5	1,1	2202,3
990	220,1	1,1	2250
1090	222	1,2	1852,3

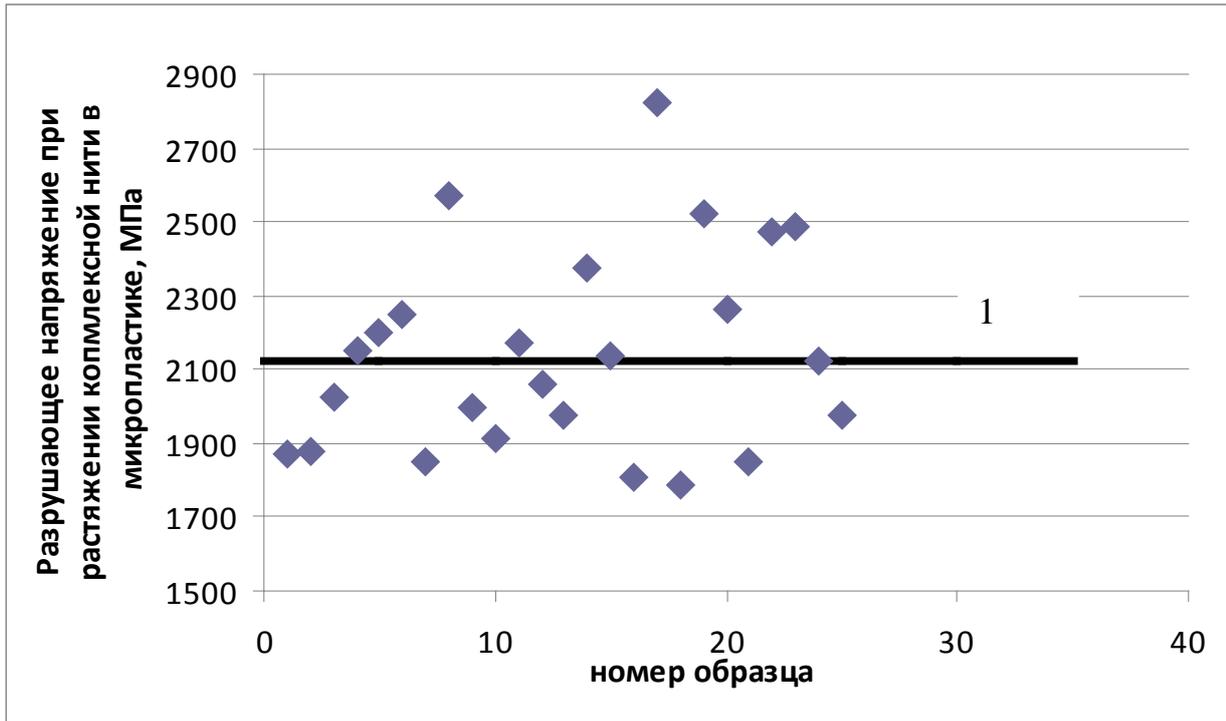


Рисунок 29. Значения прочности при растяжении для образцов, приготовленных из необработанного углеродного волокна. 1 – линия среднего значения прочности на разрыв.

- Коэффициент вариации прочности среднего значения $V = (S/X)*100 = 9\%$
- Прочность углепластика, полученного из необработанного углеродного волокна, составила: $\mu = 2121,6 \pm 209$ МПа;
- Модуль упругости $E(b)$ 221,4 ГПа.
- Удлинение при разрыве: 1,1%.

2.10.2 Поверхностные свойства исходного УВ

Все эксперименты по низкотемпературной адсорбции азота, проводились не менее 4х раз с погрешностью 20%, что является следствием неоднородности волокна, как результат технологии получения УВ методом термоокисления, применяемой в промышленности.

На рис. 30 приведены результаты типичного эксперимента при анализе углеродного волокна.

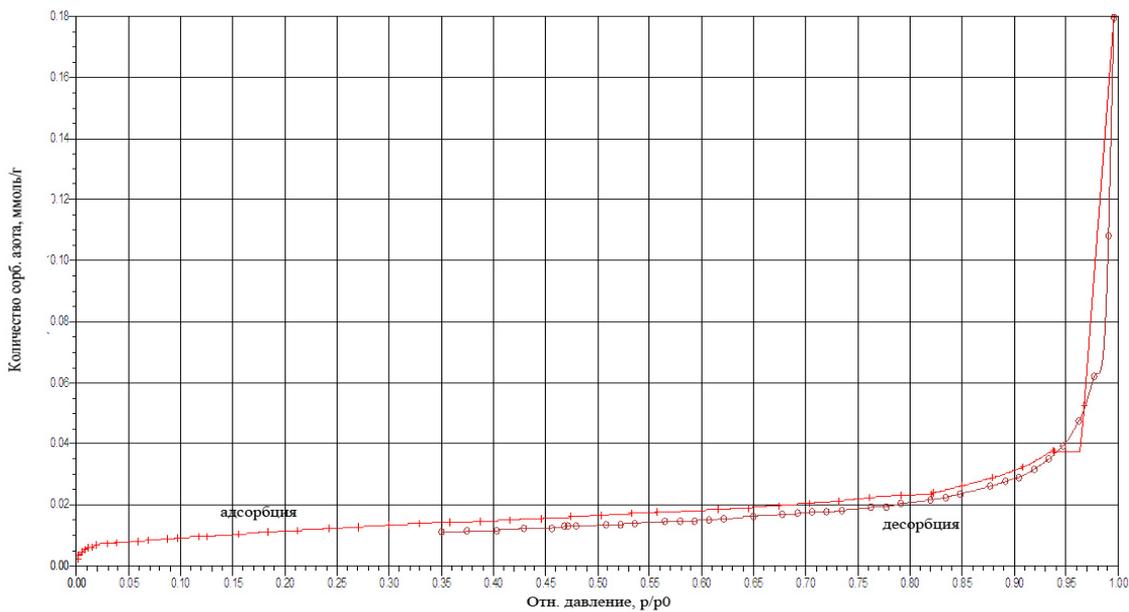


Рисунок 30. Экспериментальные данные адсорбции-десорбции азота на углеродном волокне.

Значение удельной поверхности определяли по методу БЭТ. Для определения использовали линейную форму уравнения в координатах $(P/P_0/A(1-P/P_0) - P/P_0)$ (рис. 31).

$$\frac{A}{Am} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0} \right)}{1 - \frac{P}{P_0} \left[1 + \frac{(C-1)P}{P_0} \right]} \quad \{1.8\}$$

где P – давление газа, атм., P_0 – давление его насыщенных паров, атм., A – величина адсорбции газа, моль/г, Am – емкость монослоя азота на поверхности адсорбента, моль/г, C – константа уравнения БЭТ.

Данное уравнение применимо для расчетов в интервале давлений P/P_0 в пределах от 0,05 до 0,35. Коэффициент корреляции прямой должен составлять 0,999.

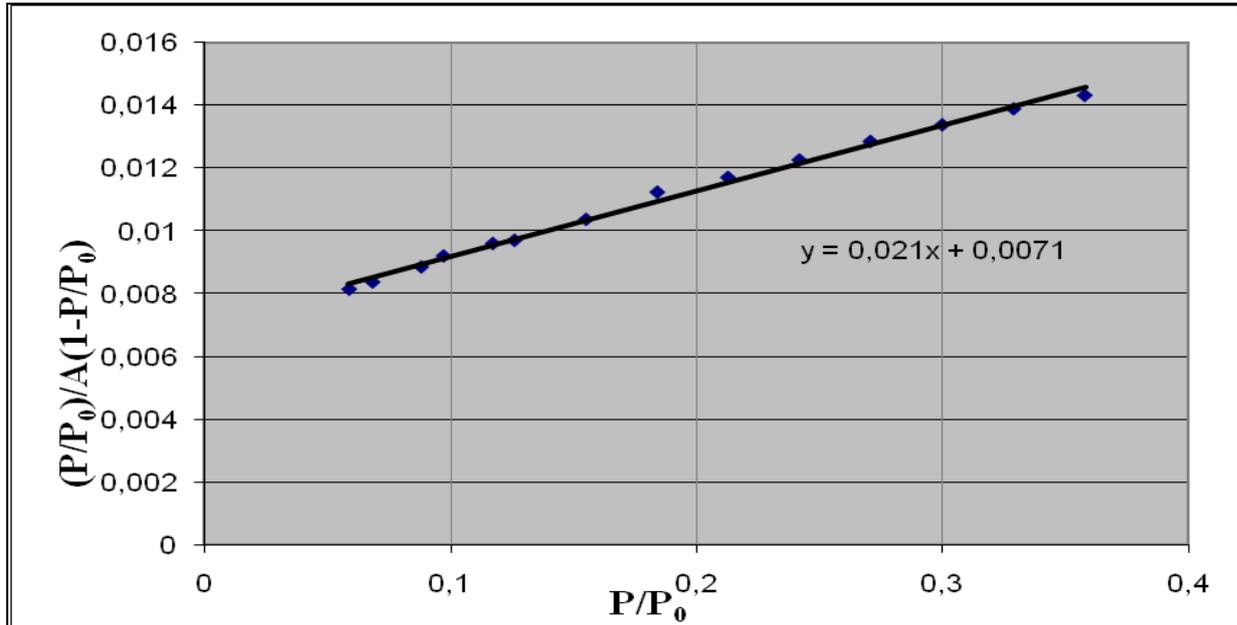


Рисунок 31. Результат обработки экспериментальных данных методом БЭТ, в координатах $(P/P_0)/A(1-P/P_0) - P/P_0$.

Величину площади мономолекулярного слоя азота A_m на исследованном углеродном волокне УКН-12К определяли (рис.31) из угла наклона α и отрезка i , отсекаемого прямой на оси ординат по уравнениям {1.9, 1.10}:

$$\alpha = \frac{C - 1}{AmC} \quad \{1.9\}$$

$$i = \frac{1}{AmC} \quad \{1.10\}$$

Из этой системы было рассчитана величина A_m :

$$\alpha = 0,021; i = 0,0071 \text{ (из графика)}$$

Подставляя значения в формулу {1.10} получаем значение A_m :

$$A_m = 9,864 \cdot 10^{-6} \text{ моль/г}$$

Удельная поверхность рассчитывается по формуле {1.11}:

$$S = AmN_A\omega \quad \{1.11\}$$

где N_A - постоянная Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль, ω -молекулярная площадка, нм. Для азота молекулярная площадка составляет $0,162 \text{ нм}^2$.

$$S = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,162 \cdot 10^{-18} \cdot 9,864 \cdot 10^{-6} = 0,962 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Данное значение лежит в пределах литературных данных 0,6-10 м²/г, установленных для всех типов углеродных волокон на основе термолизованного ПАН [1-4]. В частности для неактивированных волокон это значение составляет 0,6- 2 м²/г. [1]

Методом низкотемпературной адсорбции азота было дополнительно определено распределение пор на поверхности углеродного волокна (рис.32).

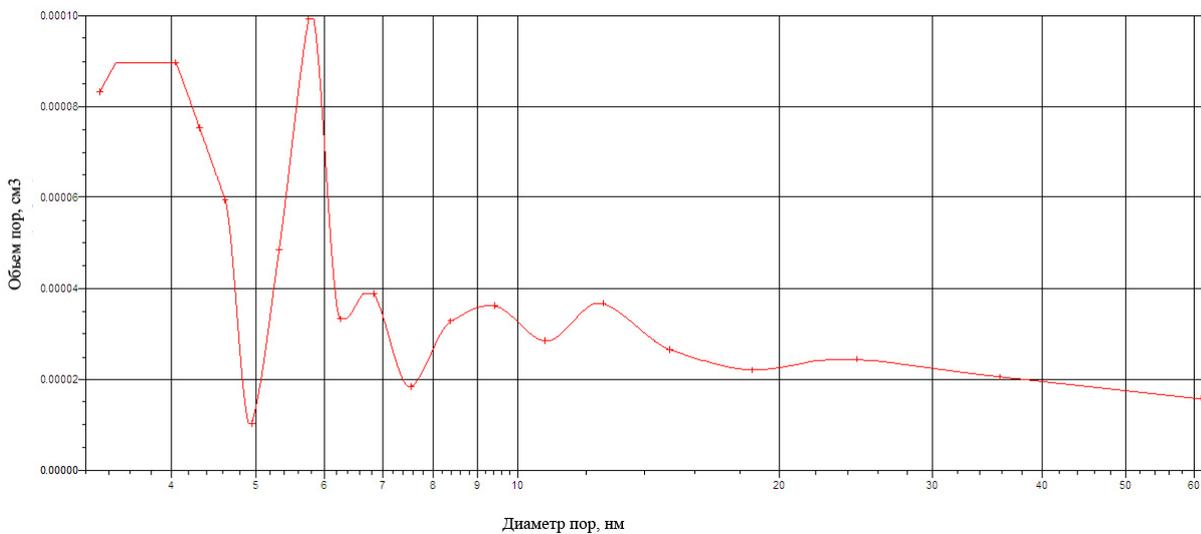


Рисунок 32. Характер распределения пор по диаметру на поверхности углеродных волокон УКН-12К.

Как видно из рисунка основной объем пор приходится на мезопоры размера 4 и 6 нм.

2.10.3 Исследование поверхности УВ методом сканирующей электронной микроскопии.

В качестве образцов использованы единичные филаменты исходного необработанного УВ. На рис. 33 приведены полученные фотографии ряда исходных образцов до электрохимической обработки.

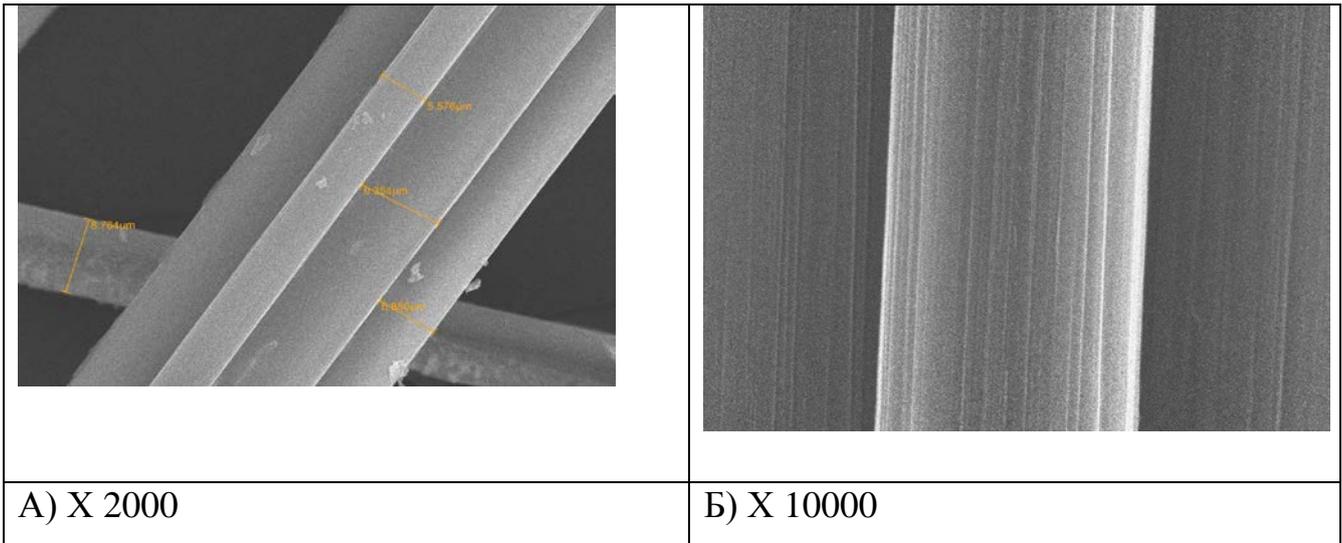


Рисунок 33. Электронные фотографии СЭМ исходных углеродных волокон УКН-12К при различном увеличении.

Диаметр исходного филамента нативных углеродных волокон по результатам исследования методом СЭМ составлял $7 \pm 1,2$ мкм. Следует отметить, что исходные волокна термализованного ПАН, представляют собой достаточно однородные образования без посторонних включений с неразвитой, гладкой поверхностью.

3 Экспериментальные данные по поверхностной обработке УВ и обсуждение результатов.

3.1. Особенности электрохимической обработки УВ в ячейке с неподвижным анодом в водных электролитах.

Роль неподвижного анода в данной работе выполнял углеродный жгут, состоящий из 12 000 элементарных волокон. В качестве токоподвода к аноду использовалась медный зажим. В качестве катода использовалась нержавеющая сталь марки 03X18H9T, по всему периметру охватывающая анод.

В стакан заливали приготовленный электролит на 2/3 высоты стакана (2 литра). Углеродный жгут длиной около 2-х метров, содержащий 12000 элементарных филаментов, плотно наматывали по спирали на цилиндр из ПВХ ($d=100$ мм), выводя оба конца волокна в верхнюю часть. Затем погружали

цилиндр с волокном в ячейку так, чтобы избежать контакта с катодом при одинаковом расстоянии между ними (около 1 см.).

После окончания обработки волокно промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при температуре 100°C до постоянного веса. При нанесении полимера сушка осуществлялась при 60 °С, чтобы избежать термической деструкции полимера.

Такая конструкция ячейки имела ряд преимуществ:

- компактность;
- небольшой расход электролита;
- простота в обслуживании.

3.2. Нахождение оптимальных параметров ЭХО в водных растворах электролитов на основе солей аммония в ячейке со стационарным анодом.

Для нахождения режимов обработки УВ, при которых увеличение прочности максимально, были проведены исследования по варьированию различных параметров электрохимической обработки:

- Нахождение оптимального соотношения компонентов электролита;
- Нахождение оптимальной токовой нагрузки;
- Нахождение оптимальной продолжительности электролиза.

1. Обработка в электролите, содержащем только гидрокарбонат аммония в концентрации 0,5 моль/л и анодной плотности тока 0,15 А/м² в интервале продолжительности от 10 сек. до 90 сек. показала непрерывное уменьшение прочности, вплоть до 30% относительно исходного образца (табл.11).

Таблица 11. Экспериментальные данные средних значений максимальной нагрузки, массы волокна и прочности при растяжении для электролита состава 0,5 моль/л гидрокарбоната аммония. $i=0,15 \text{ А/м}^2$.

Максимальная нагрузка, (Н)	Масса волокна, (гр)	Продолжительность электролиза, (сек)	Прочность при растяжении КМ, (ГПа)
600	0,055	10	2,18
453	0,062	25	1,4
456	0,060	40	1,4
438	0,056	65	1,3
471	0,059	75	1,5
408	0,062	90	1,16

2. Обработка в электролите, содержащем только оксалат аммония в концентрации 0,55 моль/л и токовой нагрузке $0,15 \text{ А/м}^2$ в интервале длительности от 10 сек. до 90 сек. не приводило к значительному изменению прочности при растяжении. Полученные значения находятся в пределах погрешности тензометра (табл.12).

Таблица 12. Экспериментальные данные средних значений максимальной нагрузки, массы волокна и прочности при растяжении для электролита состава 0,55 моль/л оксалата аммония. $i=0,15 \text{ А/м}^2$.

Максимальная нагрузка, (Н)	Масса волокна, (гр)	Продолжительность электролиза, (сек)	Прочность при растяжении КМ, (ГПа)
850	0,049	10	1,968
860	0,051	25	1,936
890	0,050	40	2,031
1055	0,050	65	2,556
1000	0,051	75	2,381
910	0,051	90	2,095

3. При использовании смешанного электролита соотношения гидрокарбоната аммония и оксалата аммония варьировалось от 0,25 моль/л гидрокарбоната аммония и 0,9 моль/л оксалата аммония до 0,75 моль/л гидрокарбоната аммония и 0,3 моль/л оксалата аммония. Эксперименты проводились при токовой нагрузке $0,15 \text{ А/м}^2$ и $0,078 \text{ А/м}^2$ и продолжительности электролиза 30 сек (рис.34). Значения прочности при растяжении, представлены

на графике 1 и 2, являются средними из серии не менее 6 независимых измерений.

Исходя из графика, оптимальным является соотношение 0,5 моль/л гидрокарбоната аммония и 0,6 моль/л оксалата аммония. Для этой точки были рассчитаны:

- Среднее значение прочности углепластика: $X = 2350$ МПа.
- Стандартное отклонение для полученных данных: $S = 305$ МПа.
- Коэффициент вариации среднего значения: $k_v = 19\%$.
- Прочность углепластика составила: $\mu = 2350 \pm 305$ МПа;
- Модуль упругости составил 209 ГПа.

Увеличение прочности по сравнению с необработанным волокном составило 13,6%.

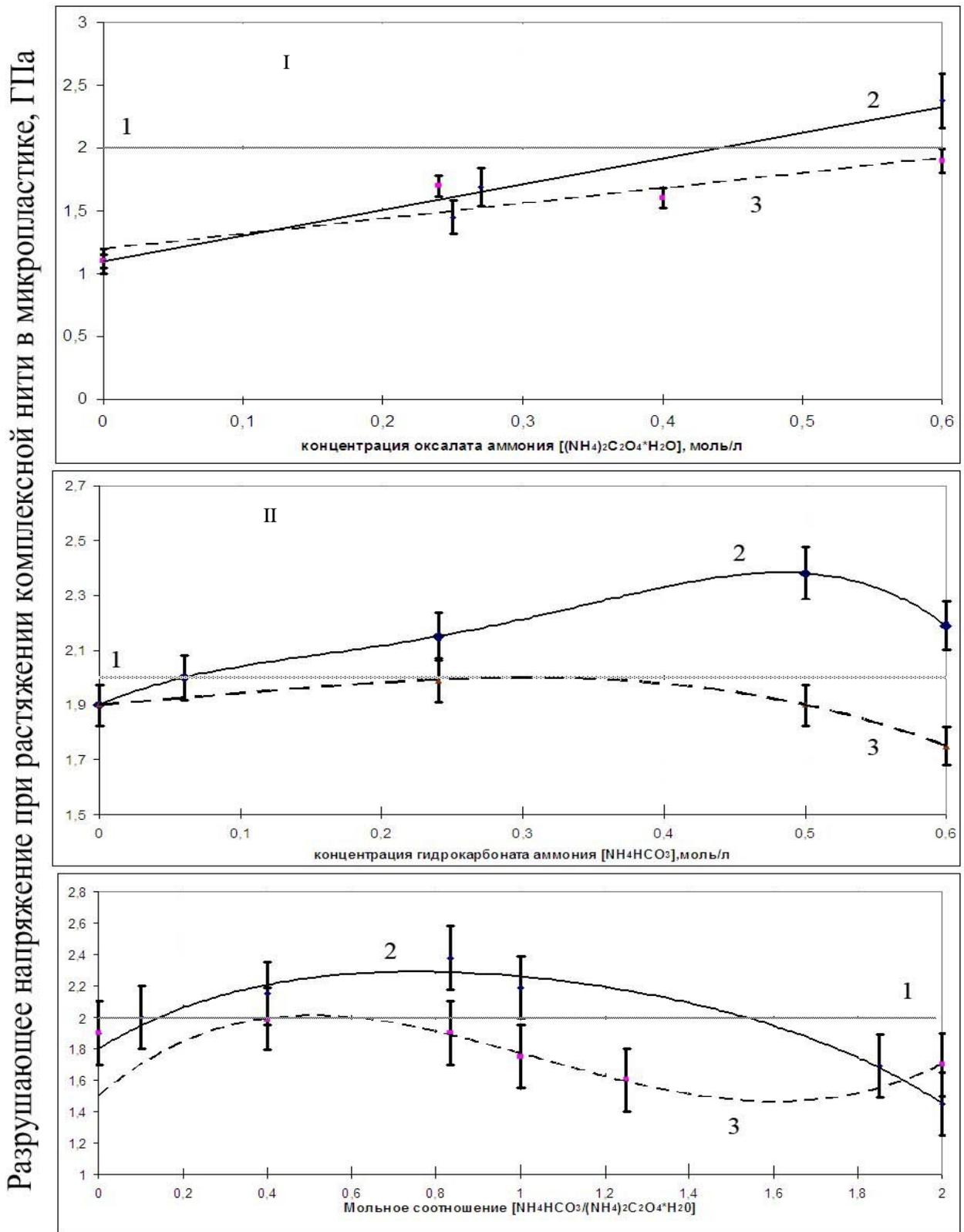


Рисунок 34. Зависимость прочности при растяжении от состава аммоний-содержащего электролита. На графике I фиксировано значение ГКА 0,5 моль/л. На графике II фиксировано значение ОКСА 0,55 моль/л. 1 - 0,157А/м², 2 – 0,0785 А/м². Каждая точка на графике является средней арифметической как минимум шести независимых определений.

Целью оптимизации была максимизация прочности при растяжении КМ, по сравнению с исходным значением. Оптимизируемыми параметрами являлись: состав электролита, длительность электролиза и анодная плотность тока. Методом многокритериальной оценки не удалось получить рационального математического описания процесса. Поэтому оптимизация проводилась в два этапа – первый – нахождение зависимости максимальной прочности при растяжении КМ от состава электролита, а второй – при данном составе электролита построение математической зависимости: прочность-продолжительность электролиза- анодная плотность тока. Данная последовательность была выбрана потому, что в процессе постановки эксперимента и при организации производства гораздо проще варьировать длительность анодной обработки и анодную плотность тока, чем состав электролита.

В ходе экспериментов было выявлено незначительное влияние рН электролита на прочность при растяжении. Начальное значение рН $8,8 \pm 0,2$. Зависимость прочности при растяжении от рН проходит через максимум при значении рН 9,2 и составляет 14,1%. Однако, в ходе дальнейших исследований электролит дополнительно не подщелачивали т.к.:

- Со временем работы электролита он подщелачивается, и примерно через 5-6 часов рН приходит в оптимальное значение;
- Влияние рН незначительно и лежит в рамках погрешности, поэтому для выявления четкой зависимости необходимо использовать принципиально другой метод исследования, т.к. достаточно трудно достичь погрешности менее 5%.

Ниже приведены исходные данные, необходимые для оптимизации по току. Также для установления оптимальных параметров процесса нами были сняты анодные поляризационные кривые, представленные на рис.35.

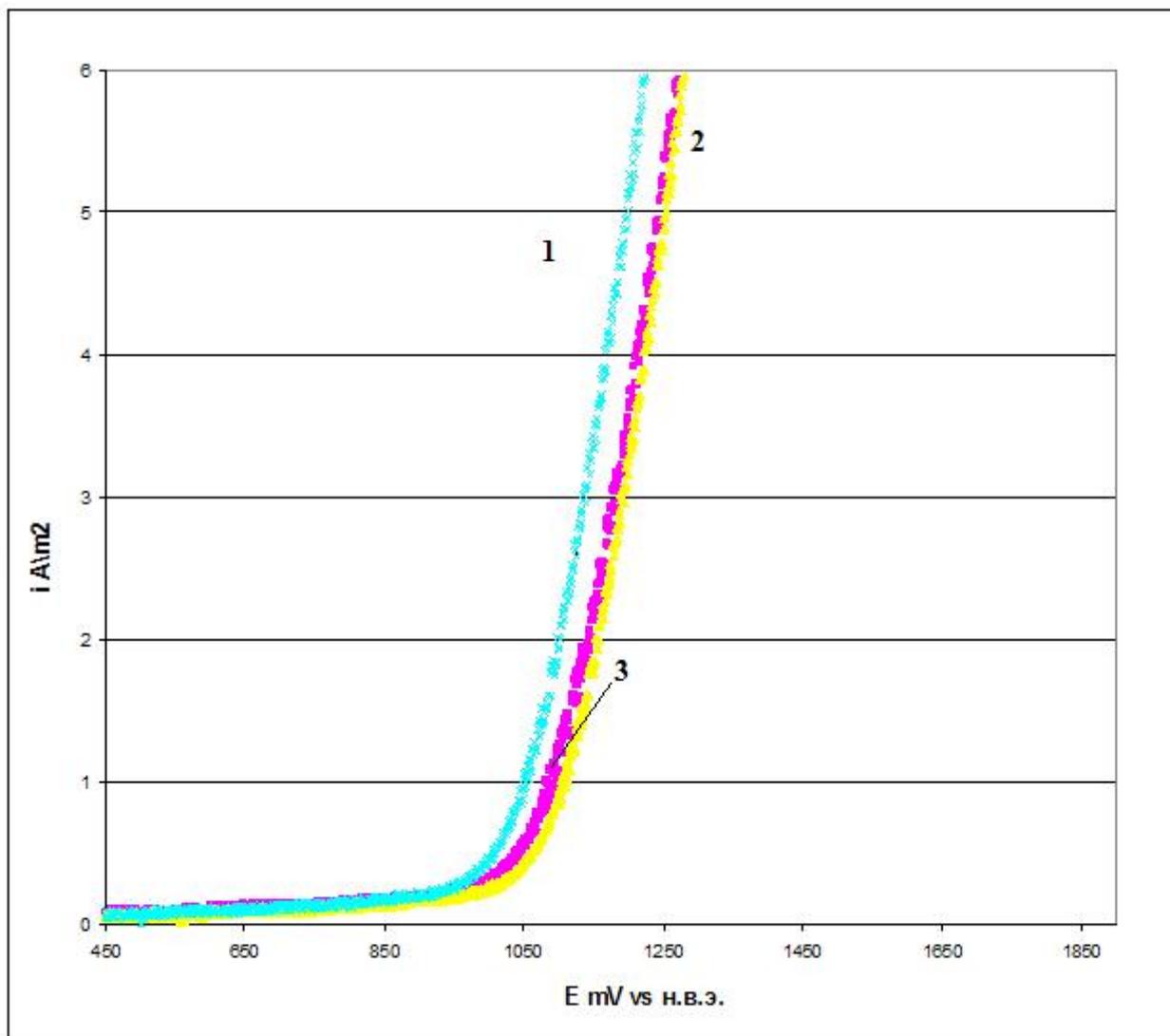


Рисунок 35. Анодные поляризационные кривые углеродного волокна в водных растворах гидрокарбоната аммония и оксалата аммония различных концентраций. 1-массовое соотношение гидрокарбоната аммония к оксалату аммония 0,26, 2 – массовое соотношение гидрокарбоната аммония к оксалату аммония 1,26, 3 – массовое соотношение гидрокарбоната аммония к оксалату аммония 0,5. рН всех электролитов 8.6-8.8. Концентрации гидрокарбоната аммония варьировались от 7,9 г/л до 40 г/л и оксалата аммония от 14,2 г/л до 71 г/л.

При потенциале выше 1.0 В н.в.э. выделялся кислород (рис. 35). При дальнейшем увеличении потенциала свыше 1.2 В н.в.э. происходило, как показали исследования морфологии, нарушение структур углеродного волокна. В силу указанных обстоятельств условия проведения варьировались от 0,3 А/м²

до $0,019 \text{ A/m}^2$. Верхний предел анодной плотности тока определялся началом необратимой деструкции анода и интенсивным газовыделением.

На рис.36 показан характер зависимости прочности при растяжении КМ от анодной плотности тока в электролите состава $0,5 \text{ моль/л}$ ГКА и $0,6 \text{ моль/л}$ ОКСА и продолжительности электролиза 30 сек . Значения прочности при растяжении, представленные на графике каждой точкой, являются средними из серии не менее 6 независимых измерений.

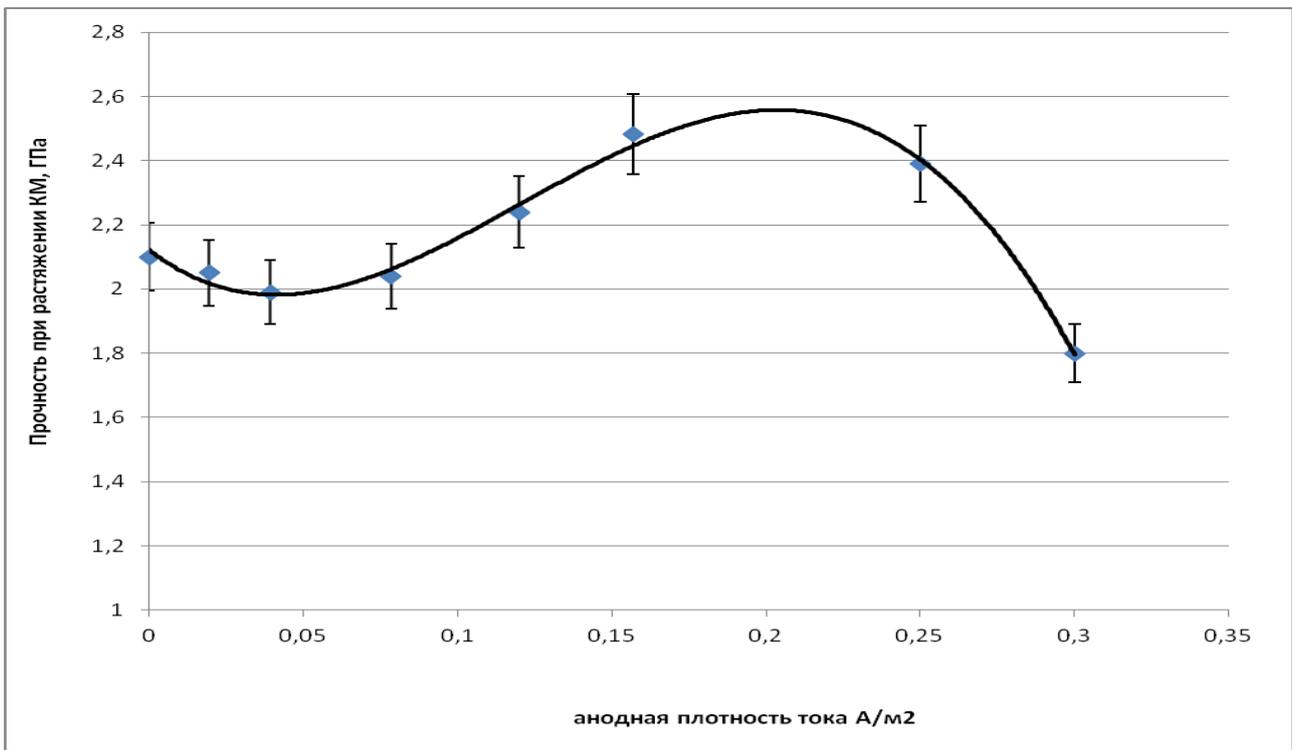


Рисунок 36. Зависимость прочности при растяжении КМ от анодной плотности тока. Продолжительность электролиза 30 сек . Каждая точка на графике является средней арифметической как минимум шести независимых определений.

На рис. 37 представлено влияние длительности анодной обработки углеродного волокна в электролите состава $0,5 \text{ м/л}$ ГКА и $0,6 \text{ м/л}$ ОКСА на прочность при растяжении. Длительность электролиза варьировалась в интервале $10 - 100 \text{ с}$, в электролите состава $0,5 \text{ моль/л}$ ГКА и $0,6 \text{ моль/л}$ ОКСА, при $0,15 \text{ A/m}^2$.

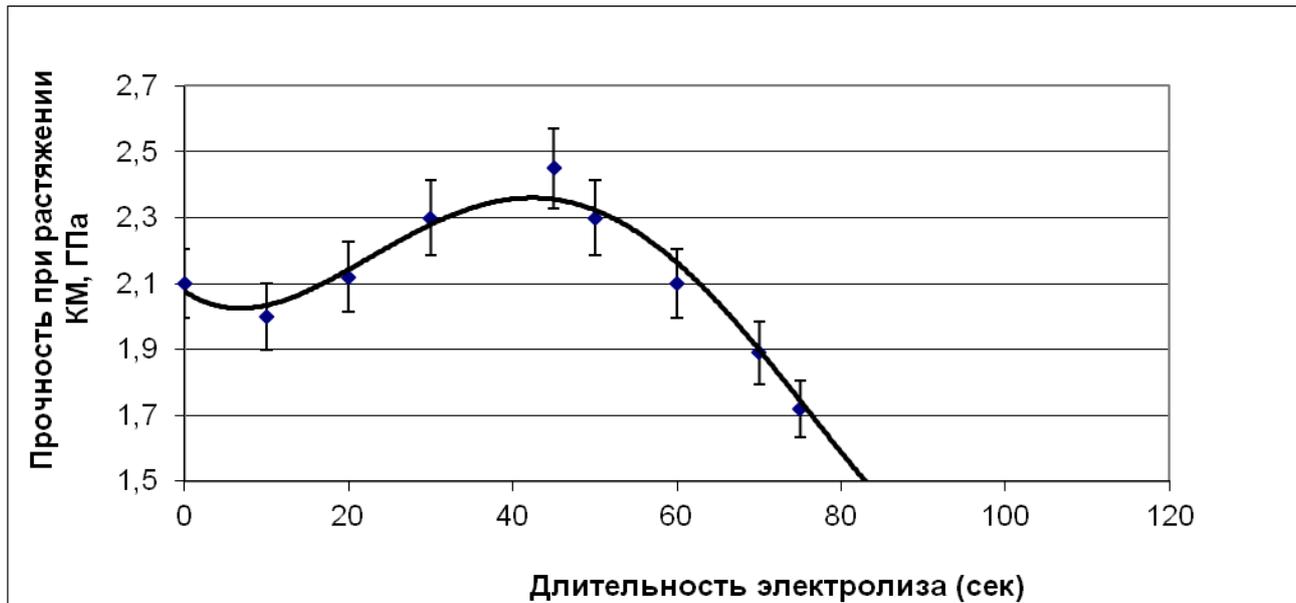


Рисунок 37. Зависимость прочности при растяжении от продолжительности обработки. $i=0,15 \text{ А/м}^2$. Каждая точка на графике является средней арифметической как минимум шести независимых определений.

Исходя из вышеописанного, построим оптимизирующую поверхность в координатах: прочности при растяжении – продолжительность электролиза - анодная плотность тока (рис.38).

Было получено уравнение вида:

$$z=10,1-8,4*\ln \tau + 2,8*(\ln \tau)^2- 0,31*(\ln \tau)^3-0,0004*(\ln \tau)^4+1,74*i_a-354,2* i_a^2+6073* i_a^3-34884* i_a^4+65595* i_a^5. R^2 = 0,84.$$

Такой вид поверхности связан с изменением поверхности углеродного волокна от времени обработки. Так при достаточно низких временах обработки (например, 30 сек) частичная деструкция приводит к развитию поверхности углеродного волокна, что в свою очередь, ведет к улучшению адгезии со связующим и увеличению итоговой прочности. Однако при увеличении времени обработки увеличивается степень деструкции поверхности, из чего следует ухудшение прочностных характеристик углепластика. Оптимизирующие поверхности, построенные для других составов электролита показывают меньшее увеличение прочности: 10%- для избытка оксалата аммония и 4-5% для избытка гидрокарбоната аммония.

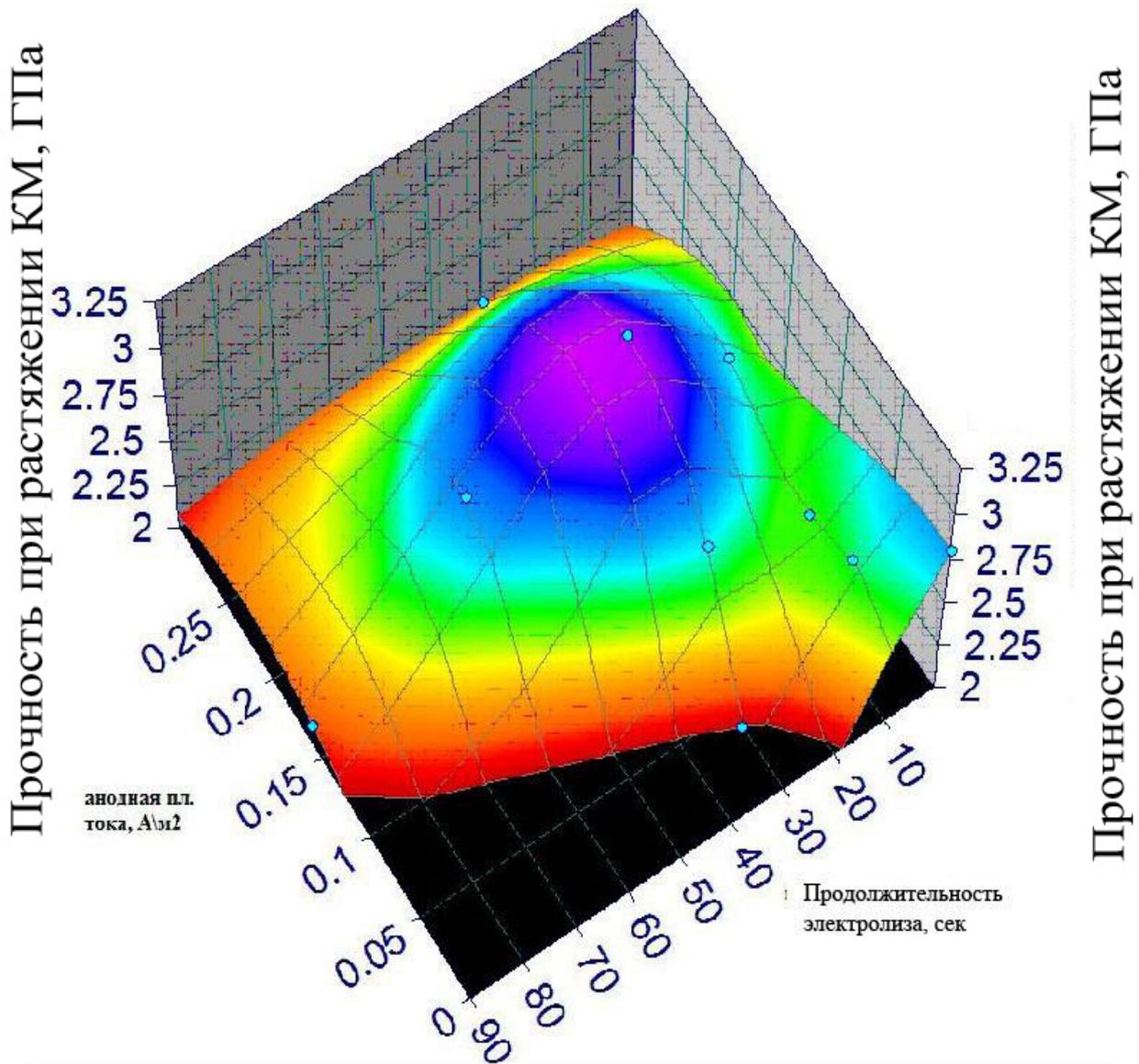


Рисунок 38. Результат математического моделирования для электролита состава 0,5 М гидрокарбоната аммония и 0,6 М оксалата аммония, в координатах прочности при растяжении -длительности обработки, сек - анодной пл. тока A/m^2 . Каждая точка на графике является средней арифметической как минимум шести независимых определений. Поверхность состоит из не менее 20 точек.

На основе исходных данных в результате анализа математической модели на первом этапе оптимизации мы рекомендуем использовать электролит состава 0,5 моль/л гидрокарбоната аммония и 0,6 моль/л оксалата аммония (рис.34). На втором этапе в соответствии с вышеполученным составом электролита методом сканирования получены следующие значения:

продолжительность электролиза 25 ± 5 сек при анодной плотности тока $0,17 \pm 0,02$ А/м² (Рис. 38).

Как видно из рис.34 зависимость прочности при растяжении от соотношения компонентов в водном электролите проходит через максимум. Анализ толщин элементарных волокон (филаментов), показывает, что толщина элементарного волокна заметно падает в растворе, содержащем только гидрокарбонат аммония (с 6 мкм до 5 мкм, рис. 39 В), а в растворе оксалата аммония остается практически неизменной (рис. 39 Б). При анодном травлении может одновременно происходить уменьшение толщины филамента и развитие его поверхности. Из данных по определению истинной поверхности можно сделать вывод о том, что в процессе активации УВ происходит развитие общей

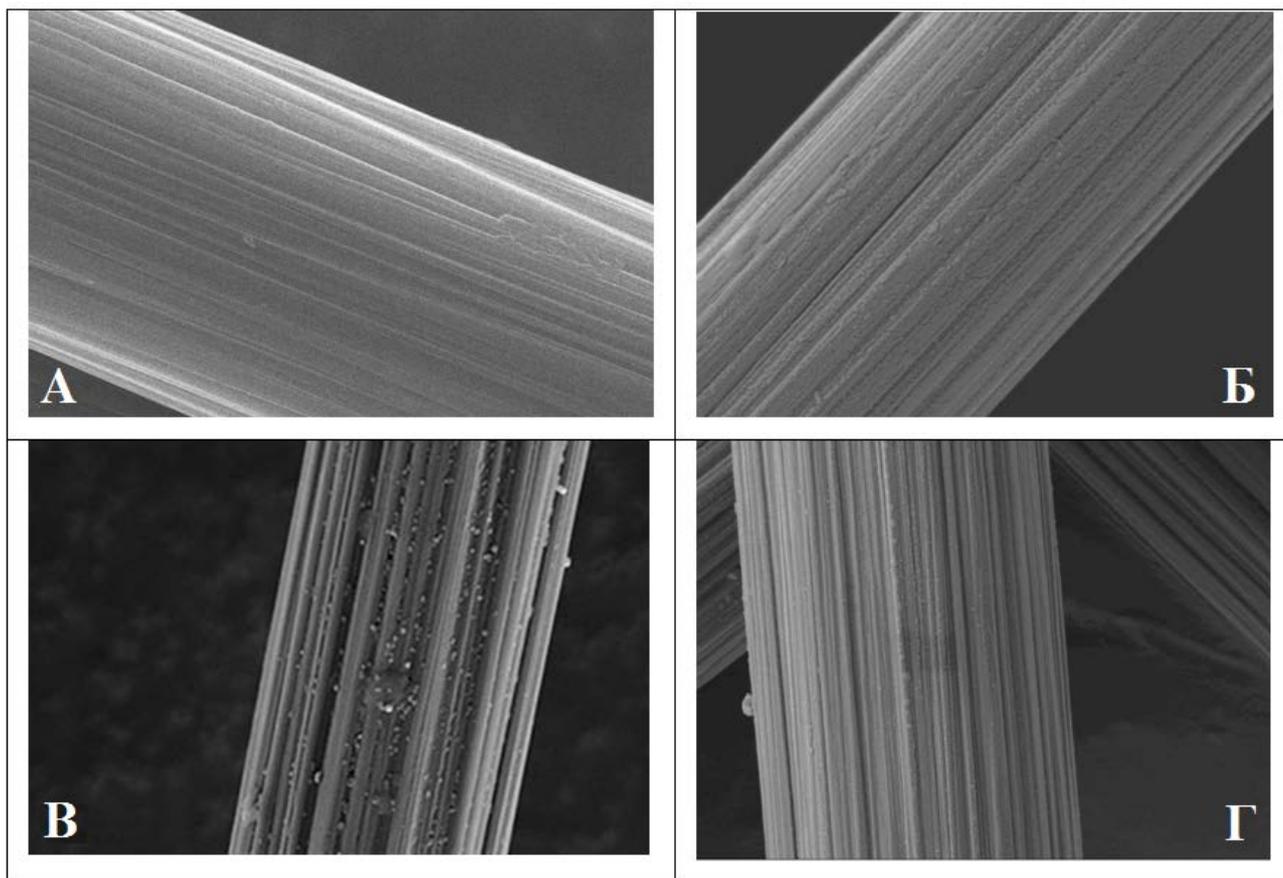


Рисунок 39. Электронные фотографии поверхности углеродных волокон, $\times 10000$.
 А) необработанное волокно; Б) 0,6 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; В) 0,5 моль/л $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$
 Г) 0,5 моль/л $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3 + 0,5$ моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; i_a 0,15 А/м², τ 30 сек, t 20°C

площади поверхности. Исходная величина истинной поверхности, для необработанного волокна составляет $0,962 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как после активации эта величина составляет $6-9 \text{ м}^2/\text{г}$. В ходе электрохимической обработки углеродного волокна в присутствии аммиачных солей по всей поверхности происходило травление волокна и образование продольных каналов вдоль главной оси волокна и, как следствие, увеличение его поверхности.

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, соответственно (рис.39Г). При недостатке ингибитора скорость травления углеродного волокна высокая, что негативно сказывается на прочности, а при недостатке травящего агента – гидрокарбоната аммония, скорость, наоборот, слишком низкая и серьезных изменений поверхности не происходит.

Для расширения круга возможных ингибиторов травления в процессах ЭХО углеродных волокон были проведены исследования по замене оксалата аммония на цитрат аммония и адипинат аммония. Следует отметить, что цитрат аммония находит широкое применение как эффективный заменитель оксалата аммония в ряде электрохимических процессов. Данные соли были получены реакцией нейтрализации аммиачной воды и соответствующей кислоты.

В ходе экспериментов было установлено, что в электролитах типа гидрокарбонат аммония/адипинат аммония и гидрокарбонат аммония/цитрат аммония происходит уменьшение прочности при растяжении после обработки углеродного волокна при анодной плотности тока $0,15 \text{ А}/\text{м}^2$ и длительности обработки 30 сек на 30% и 40%, соответственно (табл. 13). По-видимому, суммарный эффект от введения этих компонентов значительно сложнее и не сводится лишь к ингибированию процесса травления при ЭХО волокна, как это имеет место в присутствии гидрокарбоната аммония, а возможно оказывает деструктирующее воздействие на само углеродное волокно, что требует самостоятельного исследования.

Таблица 13. Экспериментальные данные по влиянию анодной обработки в электролите на основе гидрокарбоната аммония (0,5М) и адипината аммония 2-х замещенного (0,55М) и гидрокарбоната аммония (0,5М) и цитрата аммония 3-х замещенного (0,55М) на максимальную нагрузку и прочность КМ. $i=0,15\text{А/м}^2$. Длительность электролиза 30 сек.

Электролит: ГКА- адипинат аммония 2-ух зам.		
Максимальная нагрузка (Н)	Масса волокна (гр)	Прочность при растяжении КМ (ГПа)
735	0,058	1,5386
705	0,059	1,4431
685	0,057	1,3795
735	0,057	1,5386
715	0,056	1,475
665	0,058	1,35
Электролит: ГКА- цитрат аммония 3-х зам.		
795	0,058	1,7295
680	0,055	1,3636
370	0,06	1,3755
735	0,055	1,5386
535	0,059	1,0754
585	0,06	1,0613

3.3. Исследование поверхности углеродного волокна, обработанного в присутствии аммоний-содержащих электролитов в стационарных условиях.

1. На рис. 40 представлены электронные фотографии, полученные с помощью СЭМ, образцов углеродных волокон, подвергнутых электрохимической обработке в электролите состава 0.5 моль/л ГКА и 0.6 моль/л ОКСА.

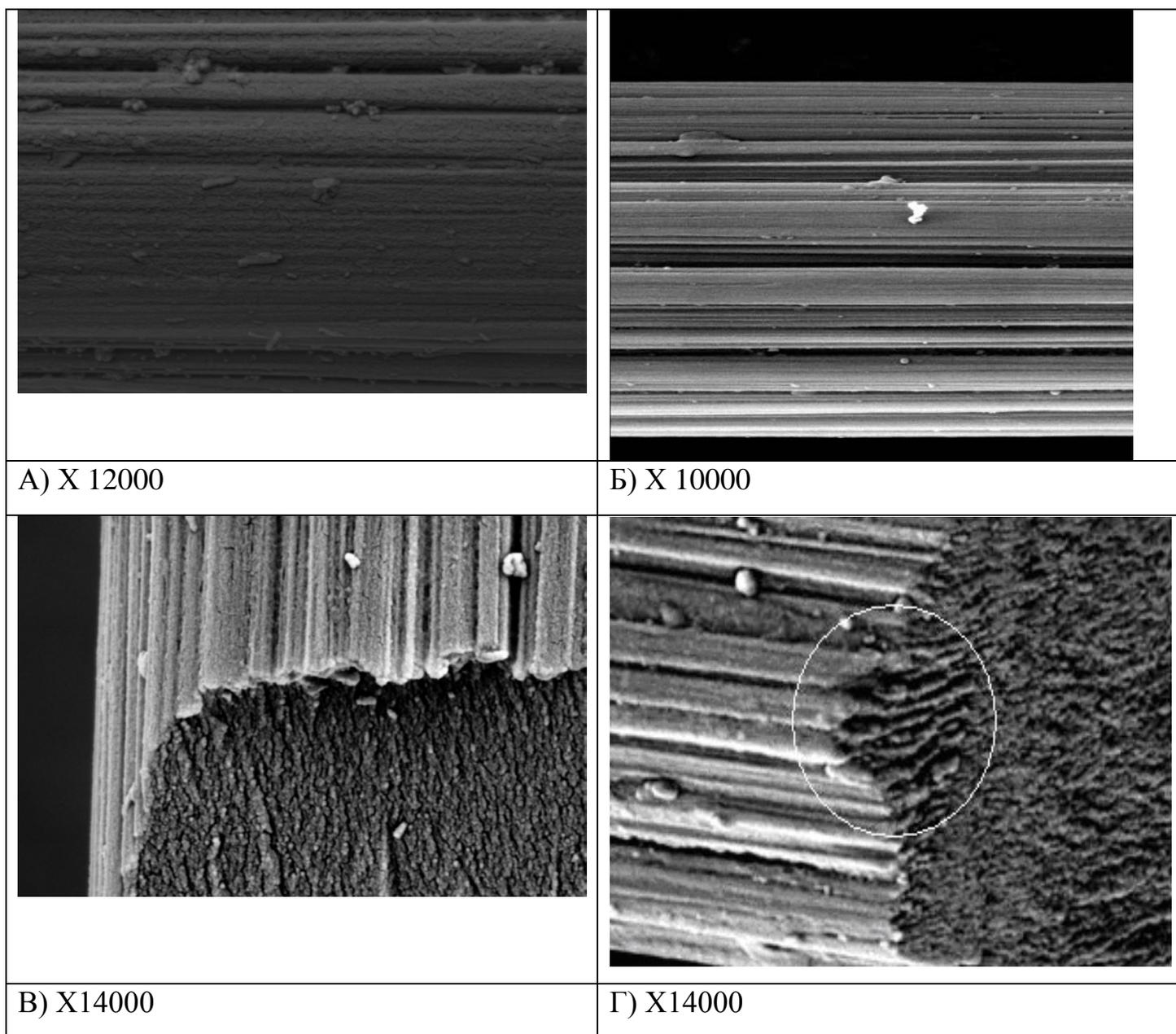


Рисунок 40. Электронные фотографии поверхности углеродного волокна до (А и В) и после (Б и Г) обработки в растворе гидрокарбоната аммония и оксалата аммония при плотности тока $0,15 \text{ A/m}^2$ и продолжительности электролиза 50 сек.

Из рис.40 видно, что в результате ЭХО обработки углеродного волокна поверхность филамента подвергается глубокому травлению с образованием продольных каналов (рис. 40 Б), причем наблюдаются сильно развитые складчатые ламеллоподобные структуры в этих условиях (рис. 40 Г). Толщина филамента уменьшается после обработки в сравнении с необработанным волокном с $7 \pm 1,2 \text{ мкм}$ до $5 \pm 1,2 \text{ мкм}$, что является, по-видимому, следствием

изменения морфологии поверхности волокна (возможным отшелушиванием наружных слоев) в процессе анодного травления.

2. Были проведены исследования поверхности углеродных методом РФЭС волокон до и после электрохимической обработки в различных электролитах с целью выяснения возможного образования функциональных групп на поверхности этих волокон и возможного влияния на прочность КМ. В табл.14 приведены данные РФЭС для волокон подвергнутых ЭХО в среде смешанного аммоний содержащих электролитов при соотношении компонентов 0,5 моль/л гидрокарбоната аммония и 0,6 моль/л оксалата аммония

Таблица 14. Относительное содержание элементов на поверхности углеродного волокна до и после обработки.

Линия спектра элемента	До обработки		После ЭХО в электролите $\text{NH}_4\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	
	Положение линии, эВ	Относительное содержание элемента, %	Положение линии, эВ	Относительное содержание элемента, %
C1s	285,0	91,74	285,0	94,48
N1s	401,6	0,88	401,3	1,05
O1s	532,9	7,38	533,2	4,46

На рис. 41 и 42 представлены спектры углерода до и после обработки и кислорода после обработки.

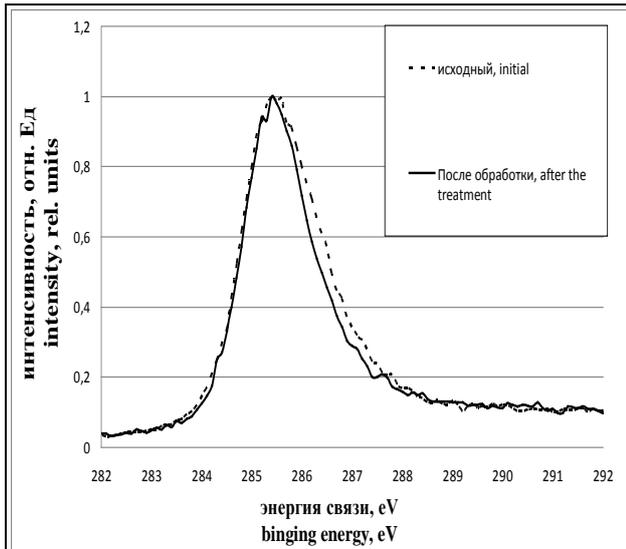


Рисунок 41. Спектр углерода до и после ЭХО УВ.

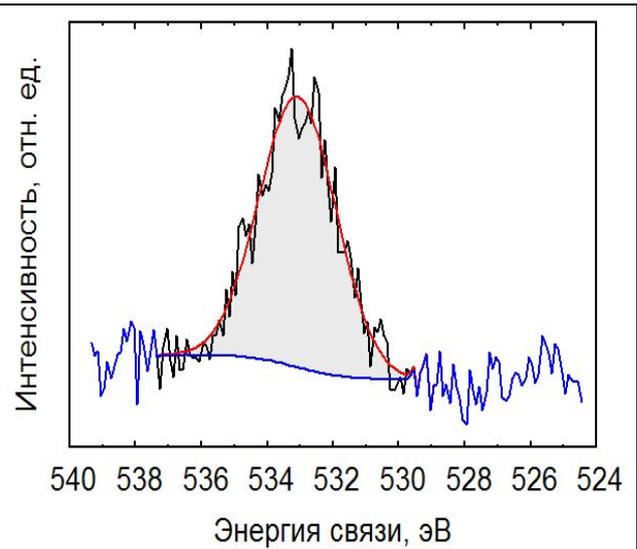
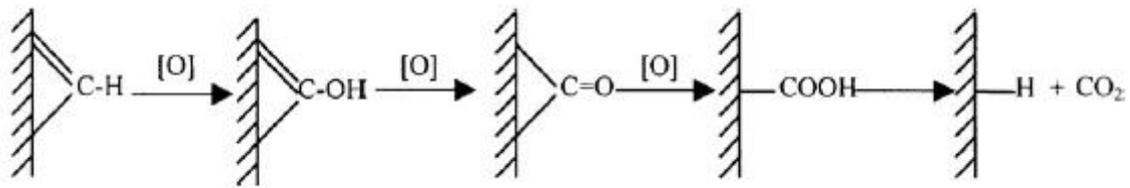


Рисунок 42. Спектр кислорода после обработки ЭХО УВ.

Из данных таблицы 14 видно, что в процессе обработки возрастает количество углерода примерно на ~3%, при одновременном снижении содержания кислорода на те же 3%. Заметное содержание кислорода в исходном образце объясняется наличием кислородсодержащих групп, являющихся следствием окисления поверхности УВ в процессе изготовления и хранения волокон на воздухе



Нами было показано, что в процессе электрохимического воздействия углеродное волокно претерпевает значительные морфологические изменения (рис.40), в результате которых на его поверхности появляются продольные борозды и значительное увеличение площади (от 0,9 до 5,9 м²/г при оптимальных параметрах) вследствие отшелушивания поверхностных слоев, содержащих эти функциональные фрагменты. Поэтому мы полагаем, что основной вклад в повышение разрывной прочности углепластиков на основе УВ

активированных ЭХО в аммонийных электролитах, обусловлен увеличением площади контакта между связующим и армирующим углеродным волокном.

3.4. Электрохимическая обработка углеродных волокон в присутствии аминоспиртов со стационарным анодом.

Исходя из механизма электролиза водных растворов этаноламинов (ЭА) в щелочной среде, приводящего к получению третичных аминов (линейных и циклических), можно было ожидать модифицирующего влияния аминоспиртов на поверхность УВ [167]. В кислой среде в качестве основных продуктов образуются аминокислоты соответствующего ряда, прививка которых на поверхности углеродных волокон может оказать положительное влияние на увеличение адгезии между УВ и эпоксидной матрицей.

С этой целью было изучено влияние ряда аминоспиртов, таких как, моноэтаноламин (50 г/л или 0,8 моль/л), диэтаноламин (54,5 г/л или 0,51 моль/л), триэтаноламин (56,5 г/л или 0,37 моль/л), тетраэтаноламин (5,65 г/л или 0,04 моль/л), 3-аминопропанол -1 (55 г/л или 0,8 моль/л), в кислой и щелочной среде. Указанные спирты хорошо растворимы в воде.

На рис. 43 приведены средние значения прочности при растяжении образцов, приготовленных на основе активированных УВ, после электрохимической обработки в кислой среде, а на рис. 44 в щелочной среде.

Следует заметить, что, несмотря на значительные различия в химизме реакции протекающих под действием тока на поверхности УВ (в качестве анода) нам не удалось обнаружить существенного влияния природы электролитов на разрывную прочность композиционных материалов полученных на основе обработанных в этих условиях углеродных волокон и эпоксидной матрицы.

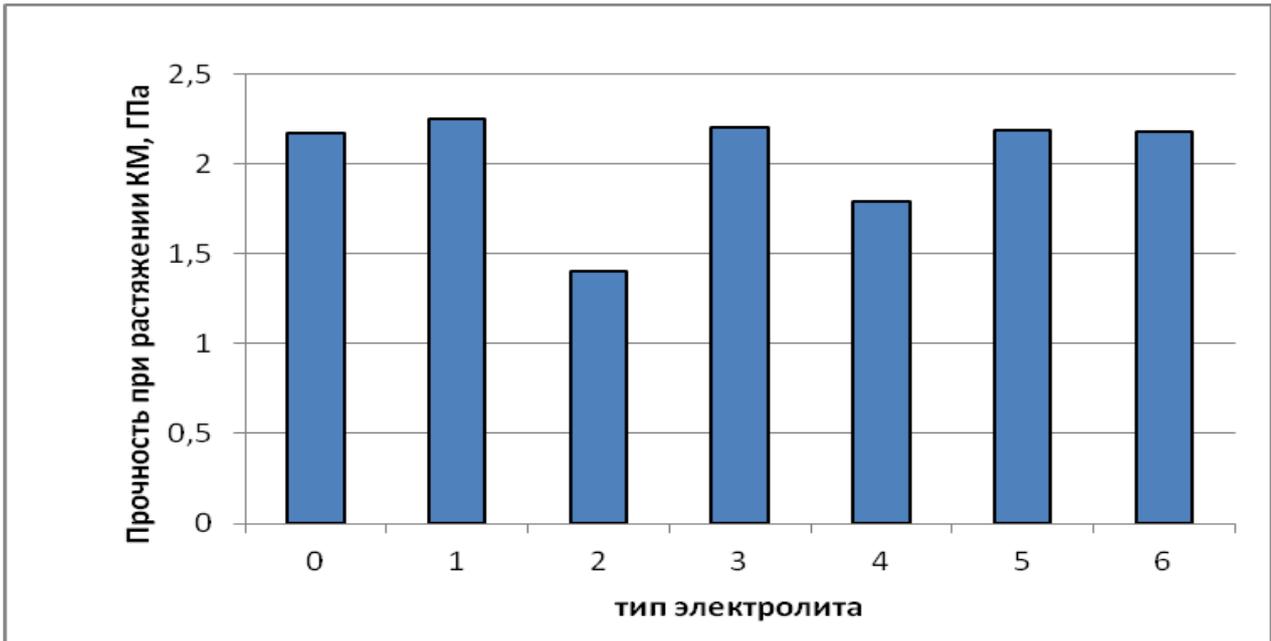


Рисунок 43. Средние значения прочности при растяжении КМ для различных электролитов при рН 1,3, где 1 – раствор моноэтаноламина; 2 – раствор диэтаноламина; 3 – раствор триэтаноламина; 4 – раствор тетраэтанолamina; 5 – раствор 3-амино-1-пропанола; 0 и 6 – прочность углепластика без стадии ЭХО (каждая точка соответствует среднему значению прочности, определенному для 6 и более образцов). Анодная плотность тока $0,15 \text{ А/м}^2$, длительность электролиза 30 сек.

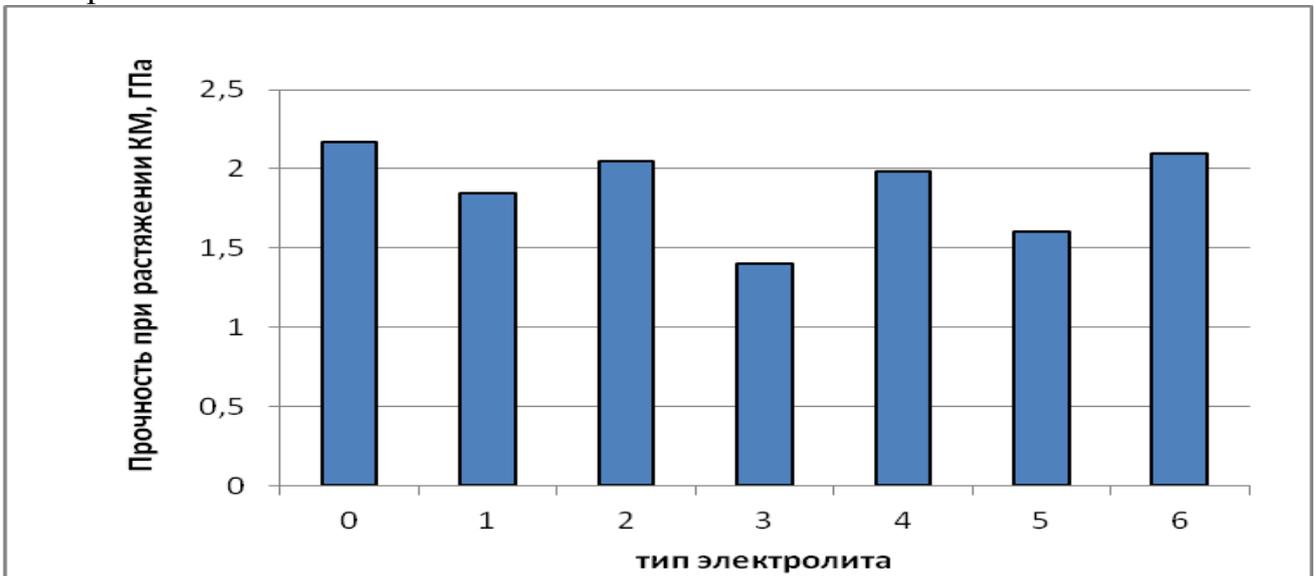


Рисунок 44. Средние значения прочности при растяжении КМ для различных электролитов при рН 8,8, где 1 – раствор моноэтаноламина; 2 – раствор диэтаноламина; 3 – раствор триэтаноламина; 4 – раствор тетраэтанолamina; 5 – раствор 3-амино-1-пропанола; 0 и 6 – прочность углепластика без стадии ЭХО. Каждая точка соответствует среднему значению прочности, определенному для 6 и более образцов. Анодная плотность тока $0,15 \text{ А/м}^2$, длительность электролиза 30 сек.

Максимальное значение прочности на разрыв, установленное в ходе работы, было получено при окислении в присутствии моноэтаноламина в кислой среде.

Среднее значение прочности углепластика: $X = 2246$ МПа.

Стандартное отклонение для полученных данных: $S = 374$ МПа.

Коэффициент вариации среднего значения: $k_v = 12,7\%$.

Прочность углепластика составила:

$\mu = 2246 \pm 374$ МПа.

Полученное значение прочности при растяжении КМ по сравнению с углепластиком на основе необработанного волокна 2246 МПа (4.8%) лежит в пределах погрешности тензора.

При попытке проведения оптимизации для электролита на основе моноэтаноламина, было выяснено, что прочность углепластиков не зависит от концентрации моноэтаноламина, из чего можно сделать предположение, что реакция окисления моноэтаноламина если и происходит, то происходит в объеме электролита и не влияет на поверхность УВ. Значения же, полученные при математическом моделировании процесса, лежат в границах погрешности.

3.5. Электрохимическая обработка углеродных волокон в водном растворе солянокислого анилина со стационарным анодом.

При использовании солянокислого анилина в качестве электролита можно было ожидать, что наряду с непосредственным воздействием тока на поверхность углеродных волокон, вызывающем его морфологические и окислительные процессы, описанные в литературе, будет протекать окислительная полимеризация анилина на поверхности волокна с образованием тонких слоев полианилина. В литературе представлено значительное число работ по окислительной электрополимеризации анилина в водных и неводных средах при использовании в качестве анода самых разнообразных материалов (платина, железо, медь) [135-138]. Тем не менее, процесс полимеризации

анилина из водных растворов на углеродных волокнах не был осуществлен до настоящей работы. Следует подчеркнуть, что структурные фрагменты цепей полианилина содержат вторичные аминогруппы, способные участвовать в дополнительном взаимодействии с эпоксидной матрицей, что может позитивно влиять на увеличение адгезии и прочности углепластиков.

Особо следует отметить, что полианилин является электропроводящим полимером с проводимостью, достигающей $10 \text{ См}\cdot\text{см}$ [144-146]. Эта величина соизмерима со значениями электропроводности для различных видов углеродных волокон, лежащих в диапазоне от 11 до $30 \text{ См}\cdot\text{см}$ [1-4]. Поэтому при использовании УВ в качестве анода, полимеризация анилина будет протекать на поверхности углеродных волокон с образованием тонкой электропроводящей пленки с проводимостью близкой к таковой для углеродного волокна. Однако возможные структурные и морфологические дефекты полианилина могут существенно влиять на общее электрическое сопротивление модифицированного волокна.

На рис.45 представлена зависимость сопротивления на границе углеродное волокно/электролит от продолжительности полимеризации солянокислого анилина из водной среды, образующегося по схеме на рис. 46., измеренное компенсационным методом.

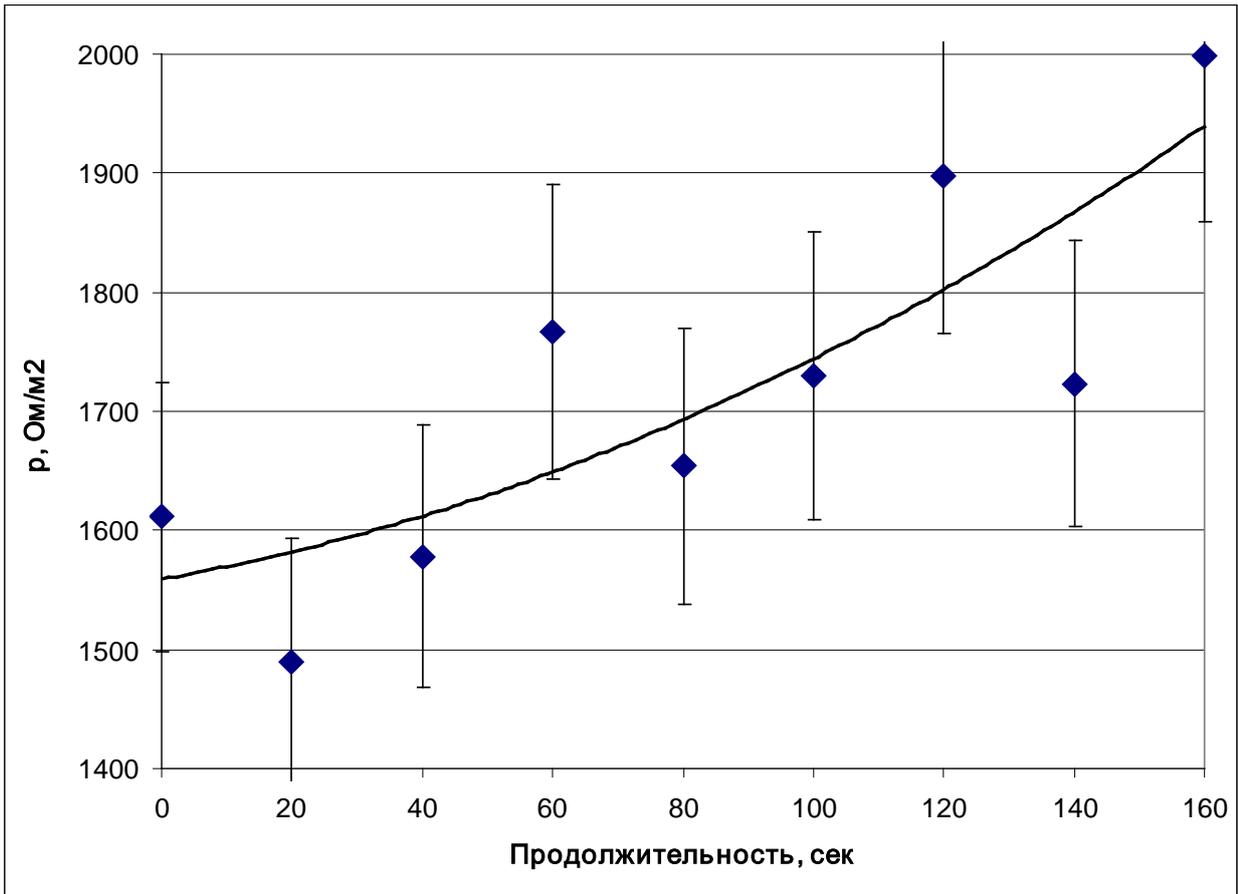


Рисунок 45. Изменение удельного сопротивления на границе углеродное волокно/электролит в процессе электрохимического осаждения полианилина во времени, измеренное компенсационным методом. Сплошная линия построена по усредненным значениям. Площадь анода $0,0127 \text{ м}^2$.

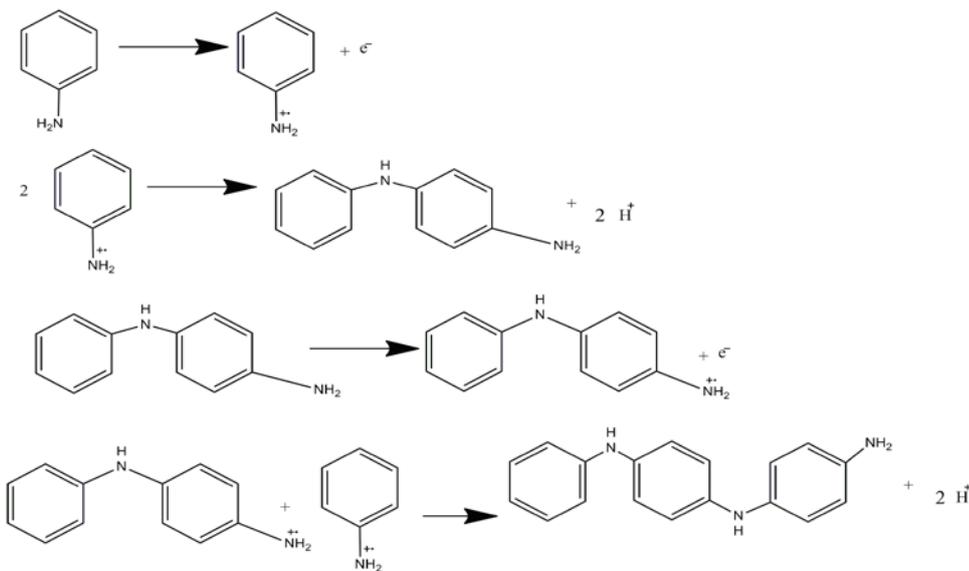


Рисунок 46. Механизм окислительной полимеризации анилина.

Отчетливо проявляется постепенное падение проводимости волокна вплоть на величину, достигающую 20%. Это связано прежде всего с тем, что происходит переход от образования полимера на поверхности волокна к его окислению и образованию непроводящей формы полимера.

Для выяснения основных электрохимических параметров осаждения полианилина на поверхности УВ, были сняты анодные поляризационные кривые. Методика снятия таких кривых описана в методической части. На рис. 47 приведены 3 анодные кривые, полученные в различных условиях окислительной полимеризации солянокислого анилина, используемого в качестве электролита.

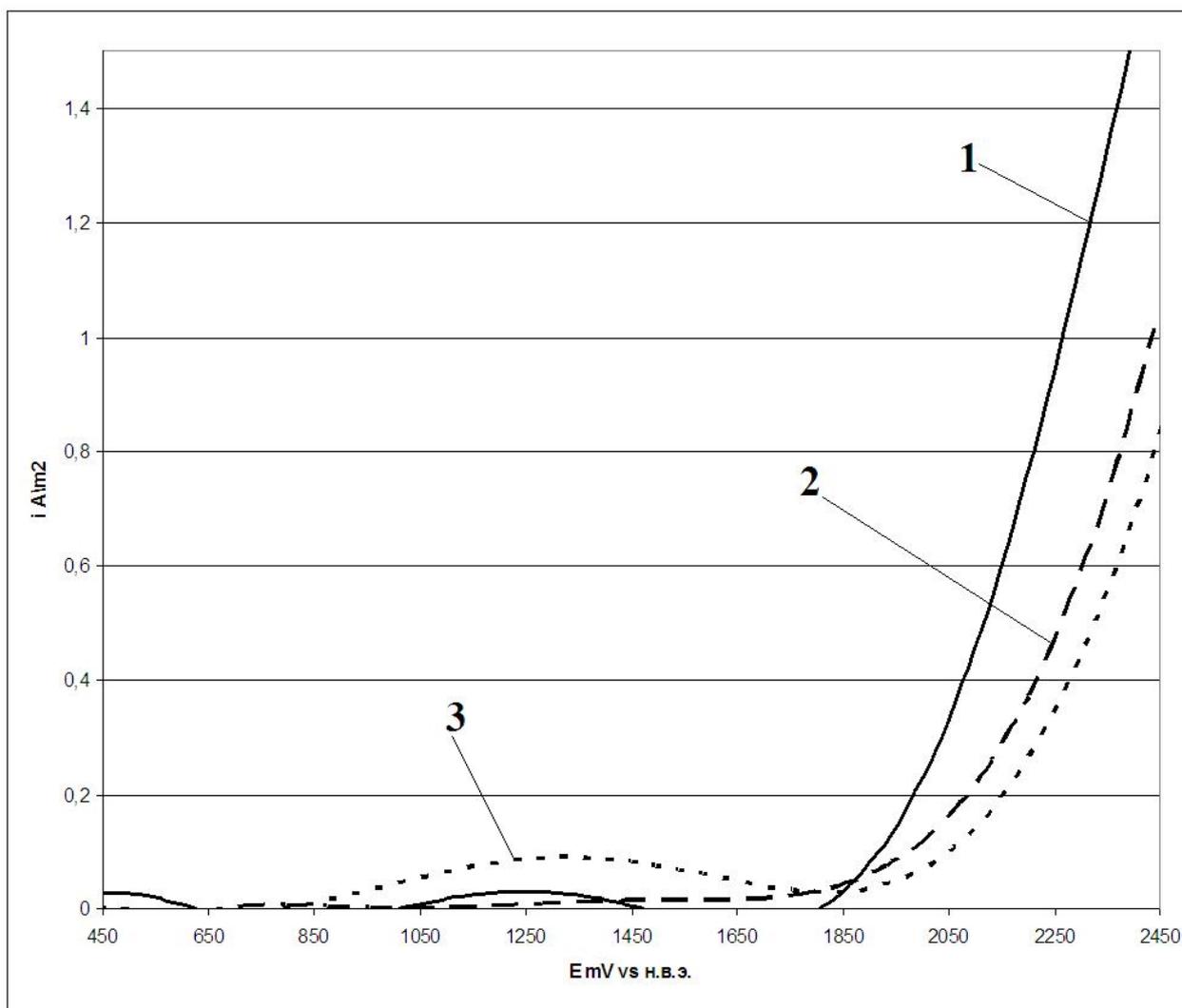


Рисунок 47. Анодные поляризационные кривые, снятые потенциодинамическим методом для различных систем: 1 – исходное УВ в водном растворе $pH=1,31$, 2 – повторная полимеризация анилина на волокне, содержащем слой полианилина при $pH=1,31$, 3 - первоначальная полимеризация анилина на исходном волокне.

Из анализа вышеприведенных кривых можно сделать следующие выводы:

- Граница потенциалов, при которых происходит необходимая нам реакция электрополимеризации анилина, лежит в пределах от 900 мВ н.в.э. до 1850 мВ н.в.э. т.к. при этих потенциалах наблюдается увеличение плотности тока, не наблюдаемое в водном растворе без анилина;
- Выше 1850 мВ н.в.э. начинается выделение кислорода на аноде;

- Повторное приложение потенциала к УВ покрытого пленкой не приводит к возобновлению процесса полимеризации на поверхности волокна, возможно, в силу глубокого электроокисления полианилина до т.н. «черного полианилина» (п – бензохинон), который не является токопроводящим.

Для нахождения оптимальных режимов обработки УВ, при которых увеличение прочности композиционного материала максимально, были проведены исследования по варьированию исходной концентрации солянокислого анилина в воде.

Исследования проводились в границах концентраций от 0,001М до 0,05М, длительности электролиза 30 секунд и анодной плотности тока 0,1 А/м². Было установлено, что процесс полимеризации зависит от исходной концентрации солянокислого анилина в воде (рис. 48).

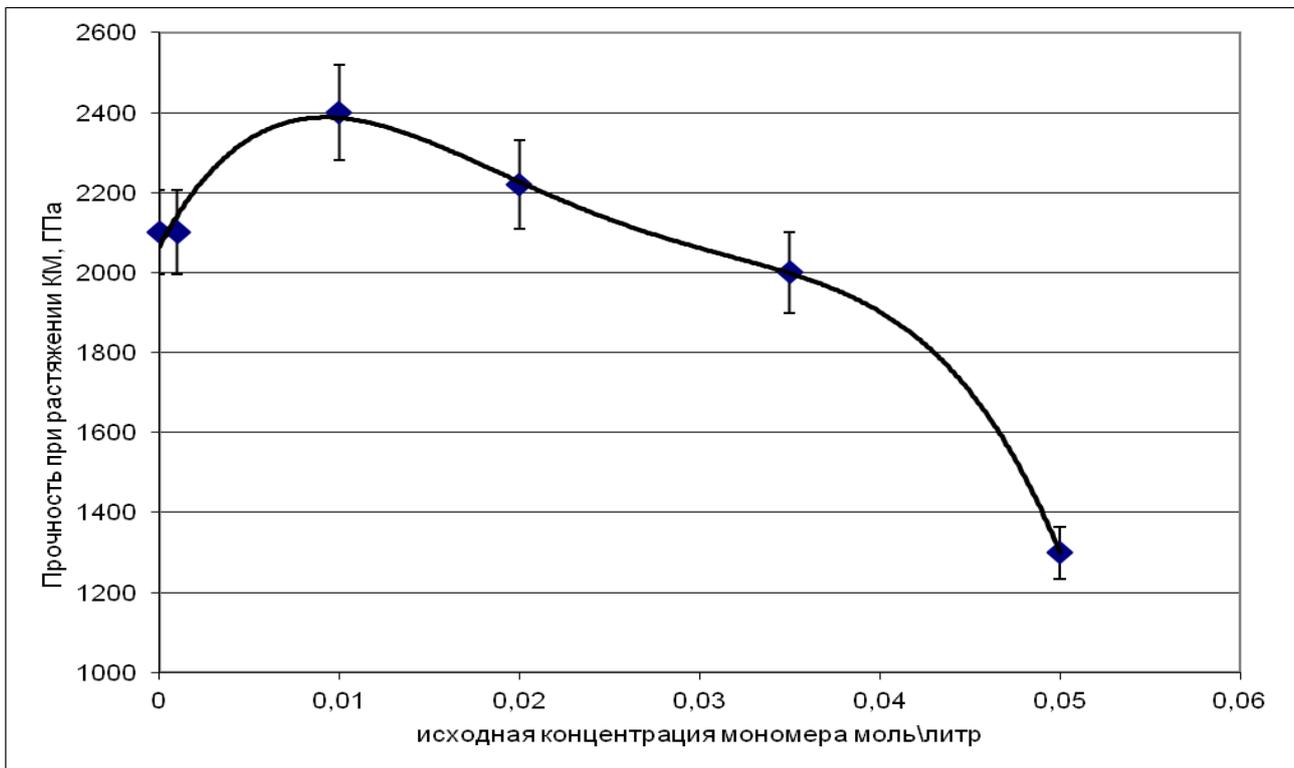


Рисунок 48. Зависимость прочности при растяжении от концентрации солянокислого анилина при окислительной полимеризации на поверхности волокна. Длительность электролиза 30 сек. $i=0,1$ А/м². Каждая точка результат серии из не менее 6 испытаний.

Представленные данные наглядно показывают, что обработка в растворах с концентрацией солянокислого анилина выше значения 0,01М, приводит к уменьшению итоговой прочности, что может быть связано с образованием неравномерной пленки, которая может отслаиваться от поверхности УВ. В то же время уменьшение концентрации солянокислого анилина, вероятно, приводит к уменьшению скорости полимеризации, что так же влечет за собой уменьшение прочности при растяжении КМ. Исходя из этого все дальнейшие исследования проводились в электролите состава 0,01 моль/л, диапазоне от 10 до 60 сек. и анодной плотности тока от 0,05 до 0,3 А/м².

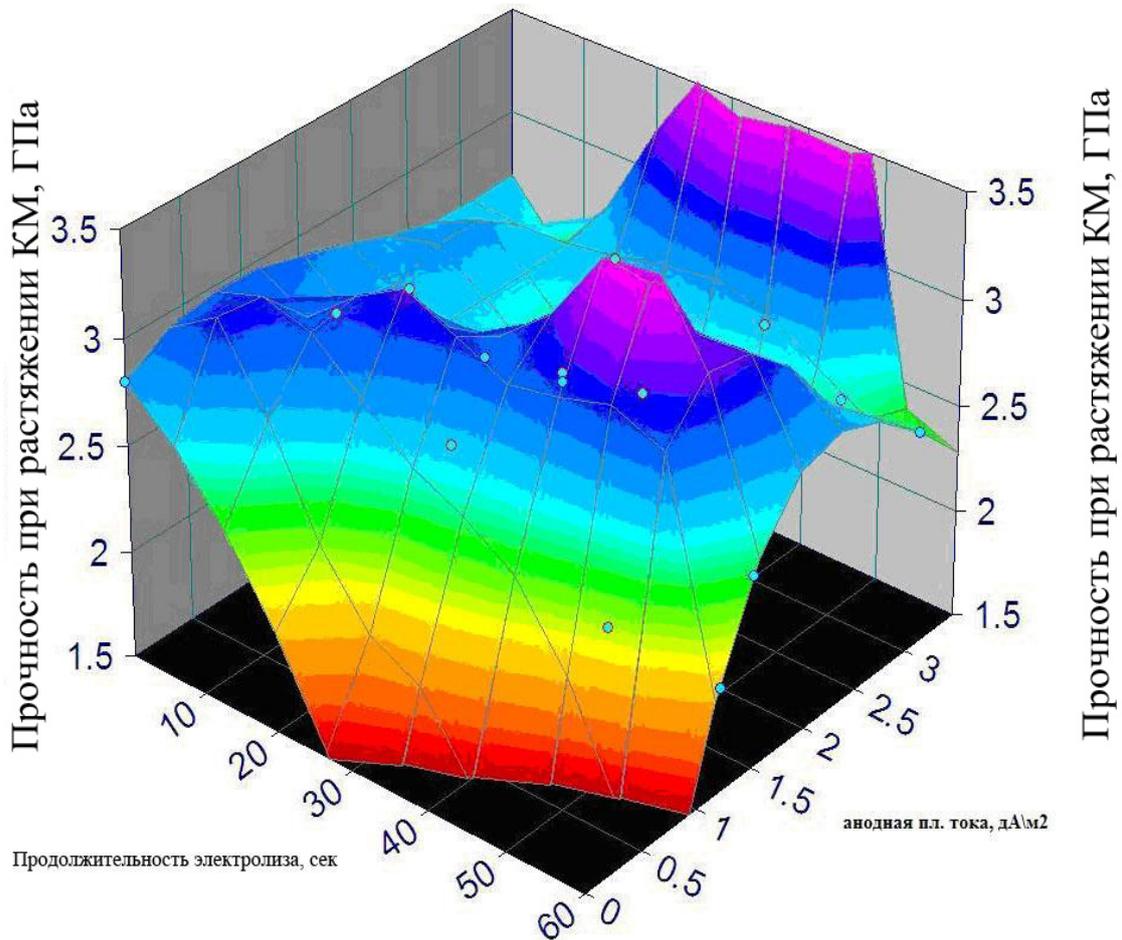


Рисунок 49. Результат математического моделирования в координатах – прочность при растяжении КМ -длительность обработки, сек - анодная пл. тока дА/м².

На основе исходных данных в результате анализа математической модели на первом этапе оптимизации мы рекомендуем использовать электролит состава 0,01 моль/л анилина солянокислого (рис.48). На втором этапе в соответствии с вышеполученным составом электролита было получено уравнение вида:

$$z^{-1} = 0,45 + 2 \cdot \tau + 0,2 \cdot \tau \cdot \ln \tau - 0,28 \cdot \tau^{1,5} - 0,0018 \cdot \tau^2 \cdot \ln \tau - 2,3 \cdot \tau^{0,5} \cdot \ln \tau + 12 \cdot i_a^{1,5} - 44,3 \cdot i_a^2 + 74 \cdot i_a^3, R^2 = 0,83.$$

Методом сканирования получены следующие значения: продолжительность электролиза 45 ± 5 сек при анодной плотности тока $0,12 \pm 0,01 \text{ A/cm}^2$ (рис. 49).

Для этой точки приведены экспериментальные данные:

Среднее значение для волокна по массиву данных: $X = 2310$ МПа.

Стандартное отклонение для полученных данных: $S = 323$ МПа.

Коэффициент вариации среднего значения: $k_v = 10,2\%$.

Прочность углепластика составила:

$$\mu = 2310 \pm 323 \text{ МПа};$$

Модуль упругости составил 222 ГПа.

Как видно из представленных данных, увеличение анодной плотности тока для обработки волокна в растворе солянокислого анилина ведет к уменьшению итоговой прочности углепластика. Это может быть связано с: увеличением деструкции поверхности углеродного волокна, с увеличением плотности тока и увеличением скорости процесса деструкции образующегося полианилина.

В случае малого времени обработки (до 30 сек) прочность при растяжении падает, что объясняется недостаточной степенью покрытия поверхности УВ полимерным продуктом. Увеличение времени более 50 секунд приводит к глубокой деструкции поверхности углеродного волокна, что влечет уменьшение прочности при растяжении (рис.50).

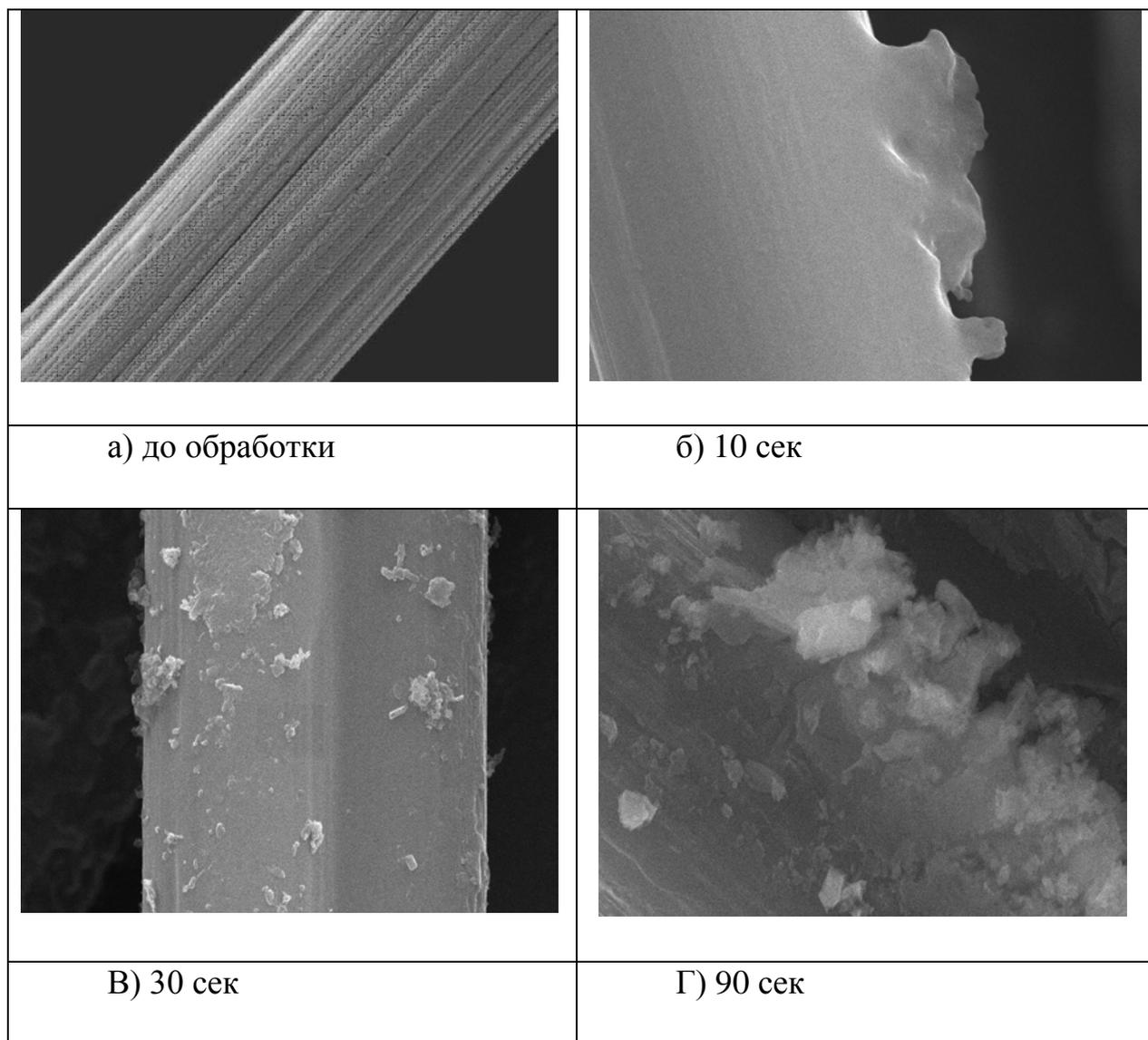


Рисунок 50. Электронные фотографии СЭМ исходных углеродных волокон и после обработки, при увеличении X 10000, при разной длительности обработки в растворе солянокислого анилина. Начальная концентрация мономера 0,01М. $i=0.1 \text{ A/m}^2$.

В связи с тем, что структура получаемого полимера зависит от электродного потенциала (рис. 25), то в процессе электрохимической обработки УВ могут быть получены такие формы как: пернигроанилин, эмеральдин, лейкоэмеральдин. Была получена зависимость прочности при растяжении КМ от электродного потенциала в диапазоне от 0,9 В отн. AgCl до 2,2 В отн. AgCl, длительности обработки 30 сек, и составе электролита 0,01 м/л, в кислой области $\text{pH} < 1,5$ (рис. 51).

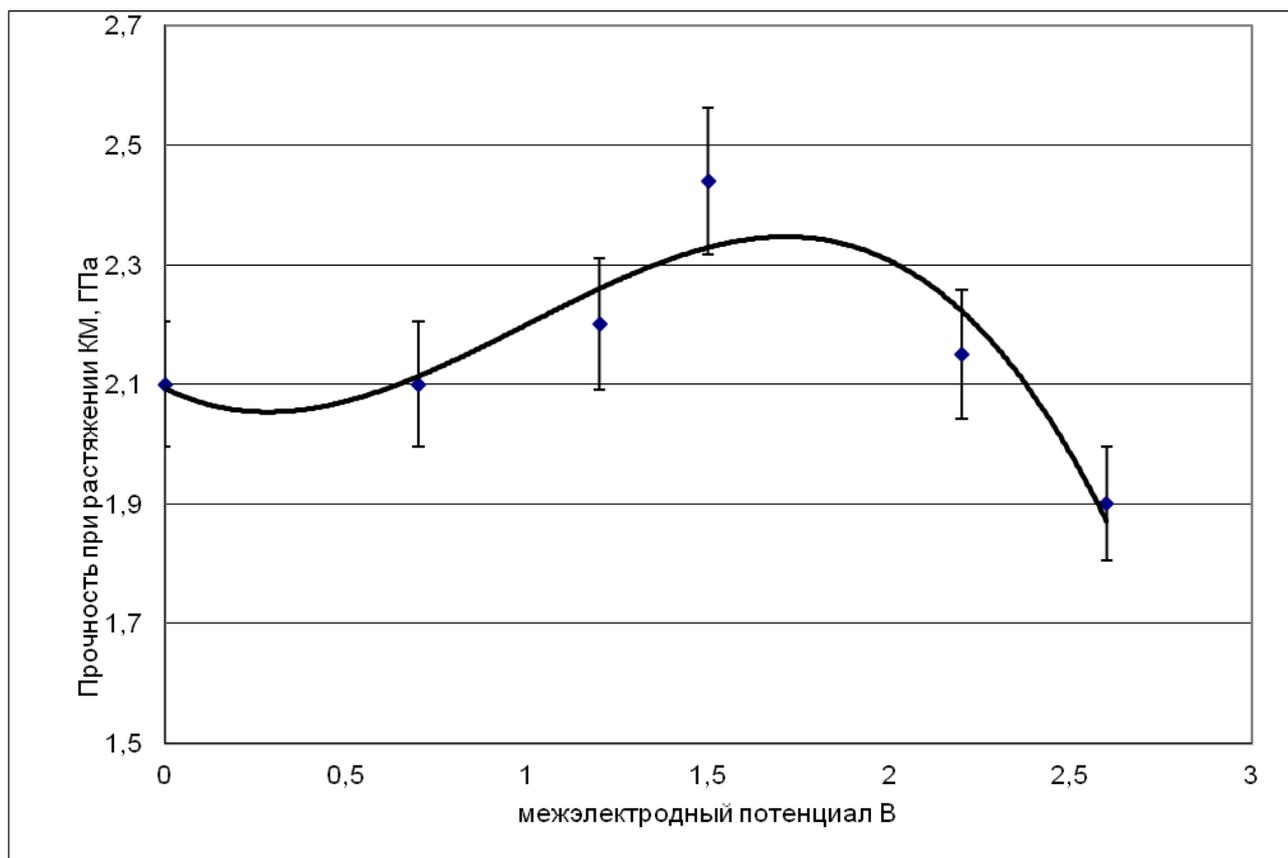


Рисунок 51. Зависимость прочности при растяжении КМ от приложенного межэлектродного потенциала отн. AgCl. Длительность электролиза 30 сек. Начальная концентрация солянокислого анилина 0,01 моль/л. Каждая точка результат серии из не менее 6 испытаний.

Как видно из представленных данных (рис.51), максимальное значение прочности углеродного волокна приходится на значение электродного потенциала 1,5 В отн. AgCl. Это может быть связано с тем, что при меньших значениях потенциала полимеризация анилина проходит менее интенсивно, а при больших значениях потенциала происходит выгорание поверхности углеродного волокна при высоких анодных плотностях тока.

3.6. Исследование поверхности углеродного волокна, обработанного в стационарных условиях в присутствии солянокислого анилина

1. На рис. 52 представлены фотографии, полученные с помощью СЭМ, образцов углеродных волокон до и после электрохимической обработки в присутствии солянокислого анилина в водной фазе. Отчетливо

просматриваются полианилиновые покрытия на поверхности УВ (рис.55), образующиеся в ходе окислительной полимеризации анилина, наряду с параллельно протекающими процессами травления поверхности УВ.

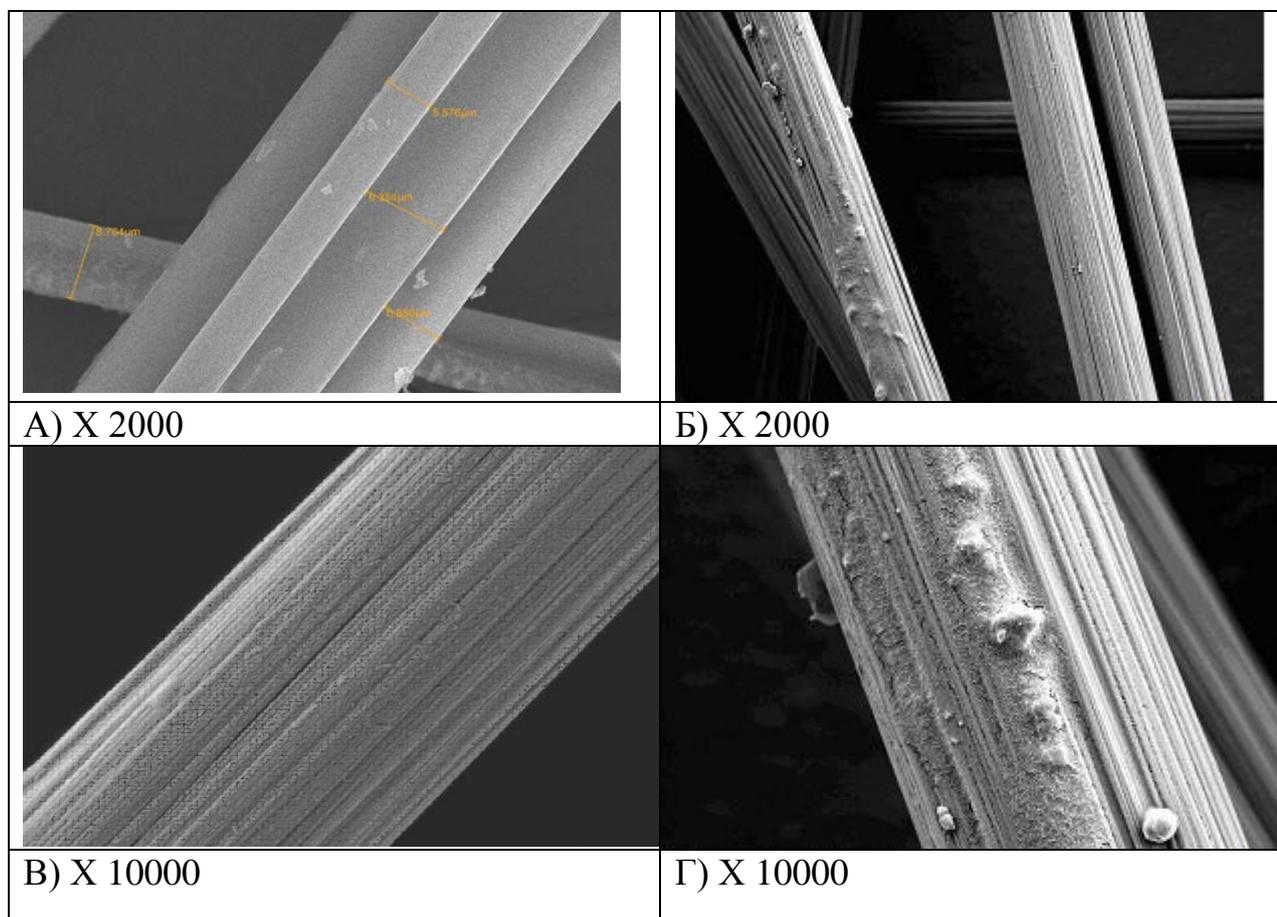


Рисунок 52. Электронные фотографии поверхности УВ до (А и В) и после (Б и Г) обработки в электролите с солянокислым анилином. C_0 0,01 М. $i=0,1A/m^2$. Длительность электролиза 45 сек.

2. Для подтверждения факта образования полимера на поверхности УВ также были сняты РФЭС (рис. 53), а в табл. 15 приведено относительное содержание элементов на поверхности волокна. Верхняя линия на рисунке отвечает спектру обработанного волокна, а нижняя – исходному необработанному образцу. Из приведенной таблицы видно количество азота на поверхности УВ. Причем азот находится не в сорбированном состоянии а в связи с углеродом. На рисунке появляется пик азота в области 400 еВ, процентное содержание которого составляет 4%, что заметно больше по сравнению с исходным образцом. Наблюдается также некоторое снижение

кислорода на поверхности обработанного УВ, что может быть связано с удалением кислородсодержащих групп с поверхности волокна за счет морфологических перестроений и частичного отшелушивания наименее плотных углеродных слоев с поверхности.

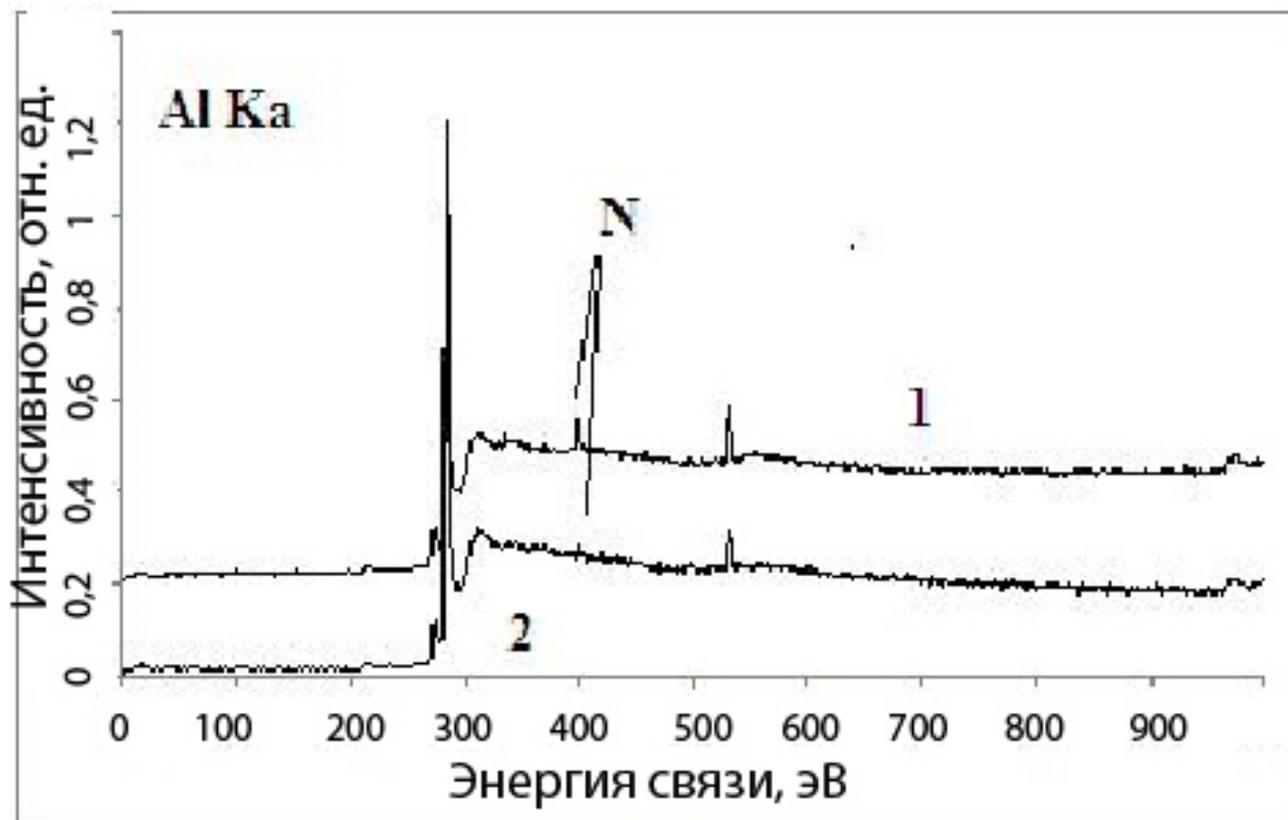


Рисунок 53. РФЭ спектр поверхности УВ перед (2) и после (1) обработки в электролите с солянокислым анилином.

Таблица 15. Относительное содержание элементов.

Линия спектра элемента	Исходное волокно		Анилин	
	Положение линии, эВ	Относительное содержание элемента, %	Положение линии, эВ	Относительное содержание элемента, %
C1s	285,0	91,74	285,0	89,34
N1s	401,6	0,88	399,7	4,90
O1s	532,9	7,38	532,6	5,76

3.7. Исследование углеродного волокна, обработанного в присутствии солянокислого анилина и различных добавок.

Было выяснено, что ряд веществ оказывает влияние на форму образующегося полимера при ЭХО. Были проведены эксперименты по влиянию следующих добавок на процесс электрополимеризации анилина:

1. Додecilбензосульфокислоты (ДБСА);
2. П-фенилендиамина;
3. Щавелевой и уксусной кислот;
4. Моноэтаноламина.

1. **Электрохимическая обработка УВ в присутствии солянокислого анилина и додецилбензосульфокислоты (ДБСА)**, была проведена, поскольку в литературе имелись указания на заметное влияние этого поверхностно активного вещества (ПАВ) на морфологию образующихся полианилинов при химической инициации полимеризации.

Полимеризация проводилась при концентрации исходного мономера 0,01 моль/л и добавки ПАВ ДБСА - 0,22г. Продолжительность электролиза составляло 50 сек. Анодная плотность тока 0,12 А/м².

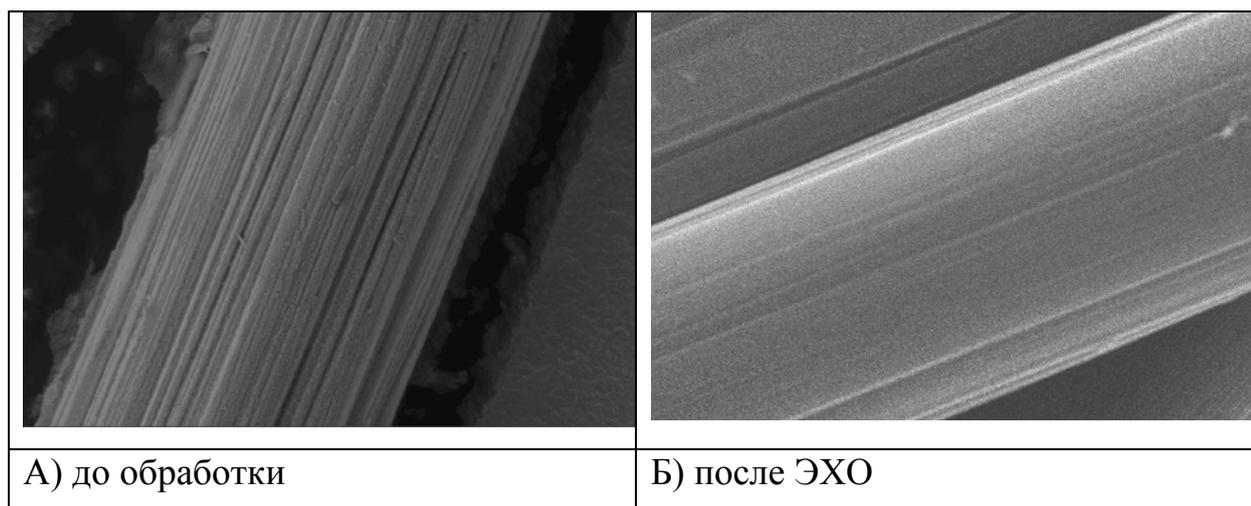


Рисунок 54. Электронные фотографии поверхности УВ при увеличении X10000 до и после обработки в электролите состава солянокислый анилин – ДБСА. $i=0,12$ А/м². Продолжительность электролиза 50 сек.

Исходя из рис. 54 можно сделать выводы что, при добавлении ДБСА не происходит образования полимера на поверхности УВ. Возможно, это связано с тем, что ДБСА является ПАВ, что увеличивает полимеризацию в объеме электролита. Поэтому поверхность волокна остается вне сферы реакции, и отсутствие каналов свидетельствует о том, что не происходит травление волокна и оно по существу сохраняется в исходном состоянии. По видимому в этом случае следует ожидать неизменность механических свойств КМ, по сравнению с исходными КМ.

Среднее значение прочности углепластика: $X = 2238$ МПа.

Стандартное отклонение для полученных данных: $S = 146$ МПа.

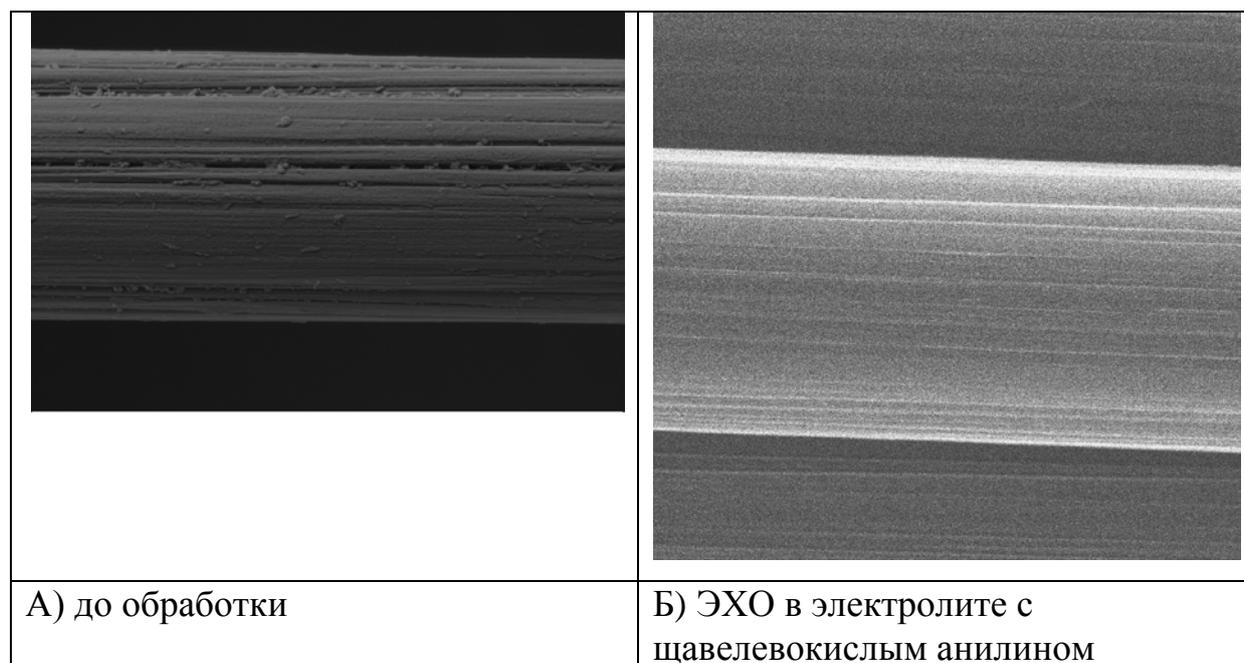
Коэффициент вариации среднего значения: $k_v = 6,5\%$.

Прочность углепластика составила:

$\mu = 2238 \pm 145,6$ МПа; $k_v = 6,5 \%$.

Модуль упругости: 195 ГПа.

Аналогичный эффект наблюдается также при использовании в качестве мономеров уксуснокислого и щавелевокислого анилина (рис. 55). Начальная концентрация мономеров составляла 0,01 М в обоих случаях.



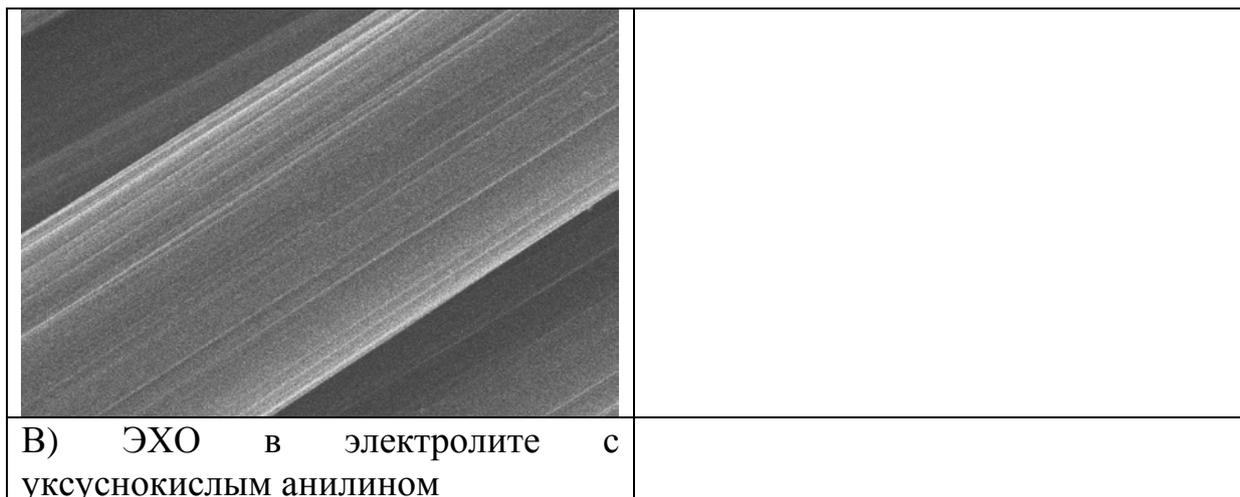


Рисунок 55. Электронные фотографии поверхности углеродного волокна при увеличении X 10000 до (А) и после (Б и В) обработки в растворе анилина щавелевокислого и уксуснокислого. $i=0,12 \text{ A/m}^2$. Длительность электролиза 50 сек.

Длительность электролиза таких образцов составляло 50 сек. Анодная плотность тока $0,12 \text{ A/m}^2$. В этом случае также следует ожидать неизменность механических свойств КМ, по сравнению с исходными КМ.

2. Электрохимическая обработка УВ в присутствии солянокислого анилина и п-фенилендиамина. Полимеризация проводилась при концентрации исходного мономера $0,01 \text{ моль/л}$ и добавки 1% моль. п-фенилендиамина. Время электролиза таких образцов составляло 50 сек. Анодная плотность тока $0,12 \text{ A/m}^2$.

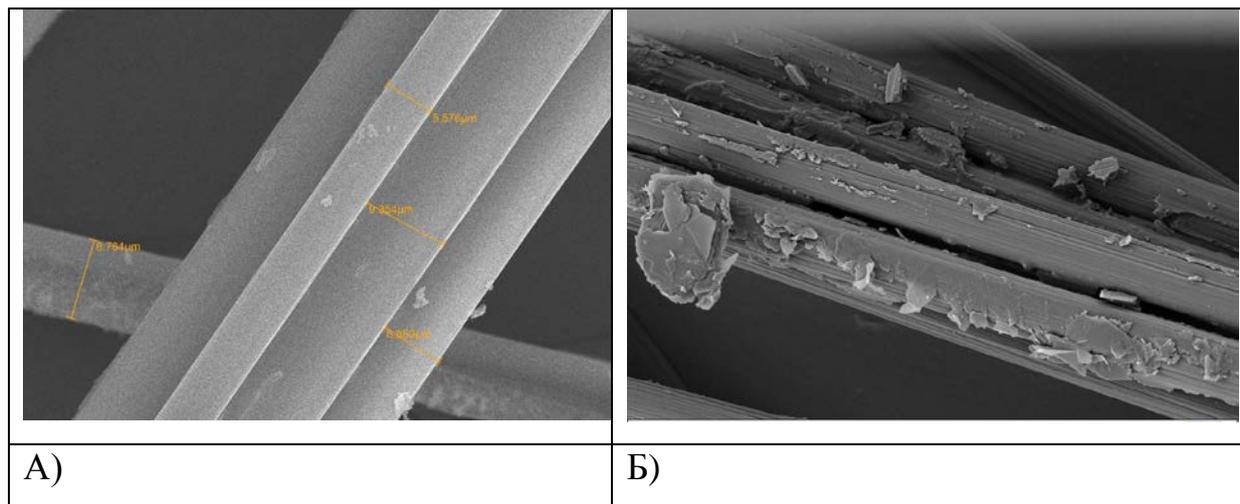


Рисунок 56. Электронная фотография СЭМ углеродного волокна до (а) после (б) обработки в растворе солянокислого анилина в присутствии п-фенилендиамина. X 2000

На рис. 56 приведены фотографии волокна, полученные при полимеризации исходного мономера 0,01 моль/л и добавки 1 % моль. п-фенилендиамина в водном растворе. Можно сделать вывод, что при добавлении п-фенилендиамина преимущественная форма полимера – чешуйки и плоскости. Однако это не приводит к увеличению прочности КМ.

Среднее значение прочности углепластика: $X = 1890$ МПа.

Стандартное отклонение для полученных данных: $S = 252$ МПа.

Коэффициент вариации среднего значения: $k_v = 13\%$.

Прочность углепластика составила:

$\mu = 1890 \pm 252$ МПа;

Модуль упругости составил 120 ГПа.

3. Электрохимическая обработка УВ в присутствии солянокислого анилина и моноэтаноламина. В ряде опубликованных работ по окислительной полимеризации анилина в водной среде под влиянием химических окислителей было отмечено значительное влияние различных добавок на морфологию полианилина и, в частности, низших спиртов. Например, в присутствии этанола образующийся полианилин имел

преимущественно волокнистую асбестоподобную структуру. Причинами такого влияния могут быть влияние исходных добавок на pH реакционной среды и ее сольватирующую способность или продуктов химического превращения. Так моноэтаноламин (МЭА) по данным работы [167] превращается в α -аминокислоту – глицин с высоким выходом по току (~70%).

Поэтому представляло интерес изучить влияние моноэтаноламина в процессе электрохимической полимеризации анилина в водной среде на поверхность углеродного волокна. Продолжительность электролиза образцов составляло 50 сек. Анодная плотность тока $0,12 \text{ А/м}^2$.

По данным СЭМ видно, что поверхность волокна покрывается в отличие от чистого полианилина, имеющего форму чешуек равномерным, гладким слоем полимера с образованием в ряде случаев полимерных мостиков между отдельными филаментами (рис. 57). Поэтому следовало ожидать заметного влияния этой добавки на механические свойства конечного углепластика.

На рис. 58 Приведена зависимость прочности при растяжении от молярного соотношения мономерного анилина и моноэтаноламина, причем оптимум находится при мольном соотношении компонентов электролита 1/1.

Таблица 16. Экспериментальные данные по влиянию анодной обработка электролите состава $0,01\text{М}$ солянокислого анилина и $0,01\text{М}$ моноэтаноламина на максимальную нагрузку и прочность при растяжении. $i = 0,12 \text{ А/м}^2$. Длительность электролиза 50 сек.

Максимальная нагрузка (Н)	Прочность при растяжении КМ (ГПа)
990	2,45
1035	2,59
940	2,29
965	2,37
982,5	2,42
985	2,43
982,5	2,42

Как видно из приведенных в табл. 16 данных среднее значение прочности при растяжении КМ увеличивается по сравнению с исходным волокном на 13%.

Среднее значение прочности углепластика: $X = 2369$ МПа.

Стандартное отклонение для полученных данных: $S = 165$ МПа.

Коэффициент вариации среднего значения: $k_v = 8\%$.

Прочность углепластика составила:

$\mu = 2369 \pm 165$ МПа.

Модуль упругости составил 229 ГПа.

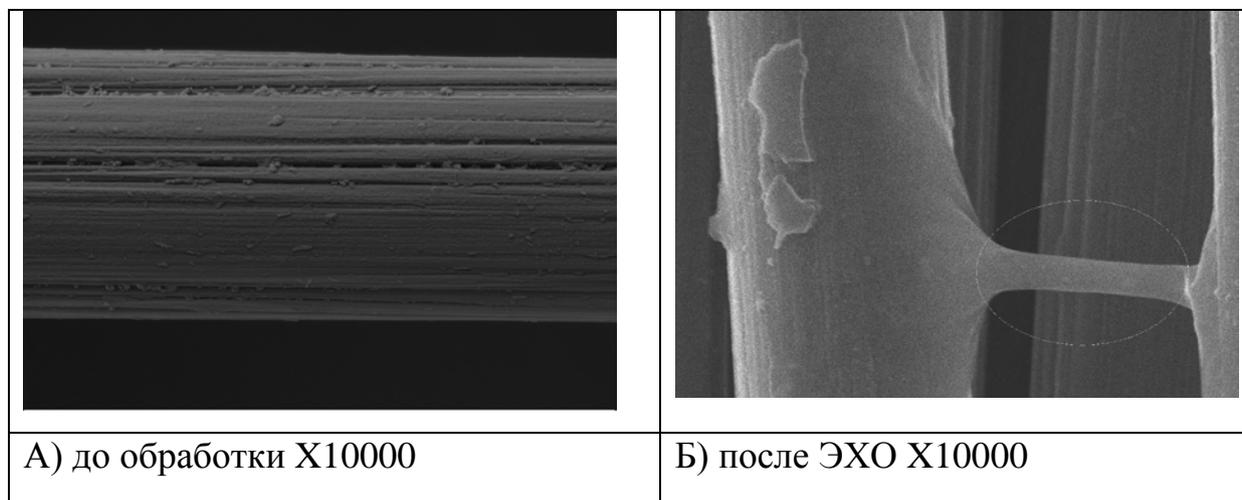


Рисунок 57. Электронная фотография СЭМ углеродного волокна до (А) и после (Б) обработки в растворе солянокислого анилина и моноэтаноламина при нач. конц. солянокислого анилина 0,01М и конц. МЭА 0,01М и анодной пл. тока 0,12 А/м². Длительность электролиза 50 сек.

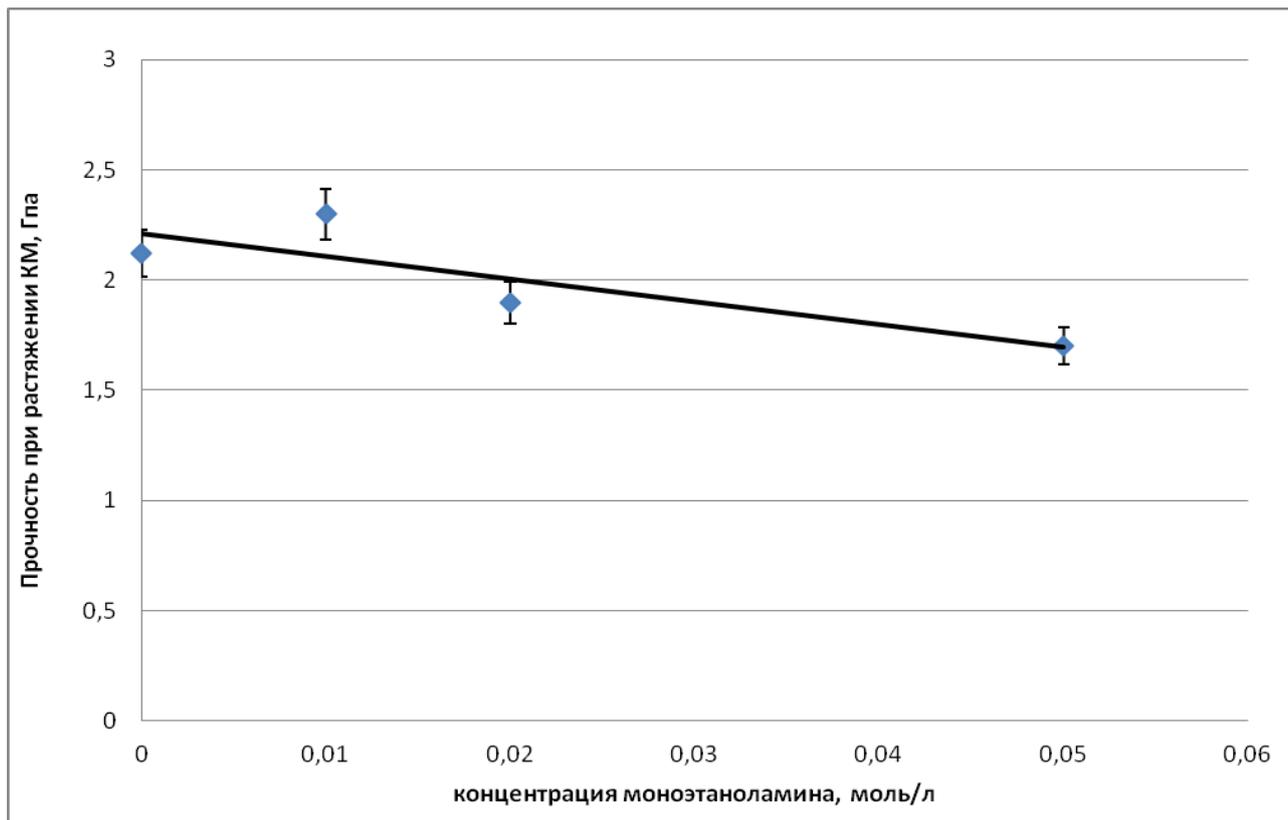


Рисунок 58. Зависимость прочности при растяжении КМ от концентрации МЭА в системе солянокислый анилин-МЭА. Продолжительность электролиза 50с. $i=0,12 \text{ А/м}^2$. Начальная концентрация анилина 0,01 моль/л.

3.8. Анализ поверхности обработанных в стационарных условиях волокон методом Рамановской спектроскопии

В настоящее время существует небольшое число методик для неразрушающего контроля поверхности углеродных волокон, используемых в качестве армирующего материала в углепластиках. Еще меньшее число методик позволяет использовать их оперативно на производстве этих материалов. Из литературы [89] известно, что есть несколько полос КР которые можно обнаружить в углеродном волокне в зависимости от уровня его графитизации. Полосы $\sim 1330 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1585 \text{ см}^{-1}$ назначаются как D- и G-линии, соответственно. Сильная G-линия присутствует из-за шестиугольной кольцевой структуры графита. Слабая D-линия присутствует в неупорядоченных формах углерода. При низких температурах обжига, D группа будет демонстрировать

широкие линии [3, 4]. Для неграфитизированных волокон, D - линия присутствует при $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 59 присутствуют раман-спектры исходных образцов, а также подвергнутых ЭХО в различных электролитах. На рисунке присутствуют обе полосы D и G. В процессе электрохимической обработки соотношение пиков D и G изменялось в ряде случаев в сторону увеличения доли кристаллических слоев.

Увеличение интенсивности спектра комбинационного рассеяния света на активированном волокне относительно необработанного, соответствует ухудшению свойств армирующего материала. Это связано с тем, что в процессе электрохимической обработки происходит разрушение поверхности кристаллической структуры волокна. Уменьшение интенсивности комбинационного рассеяния света относительно исходного волокна соответствовало улучшению прочности при растяжении. Результаты Рамановской спектроскопии согласуются с ранее полученными результатами по изменению морфологии поверхности в аммоний содержащих электролитах.

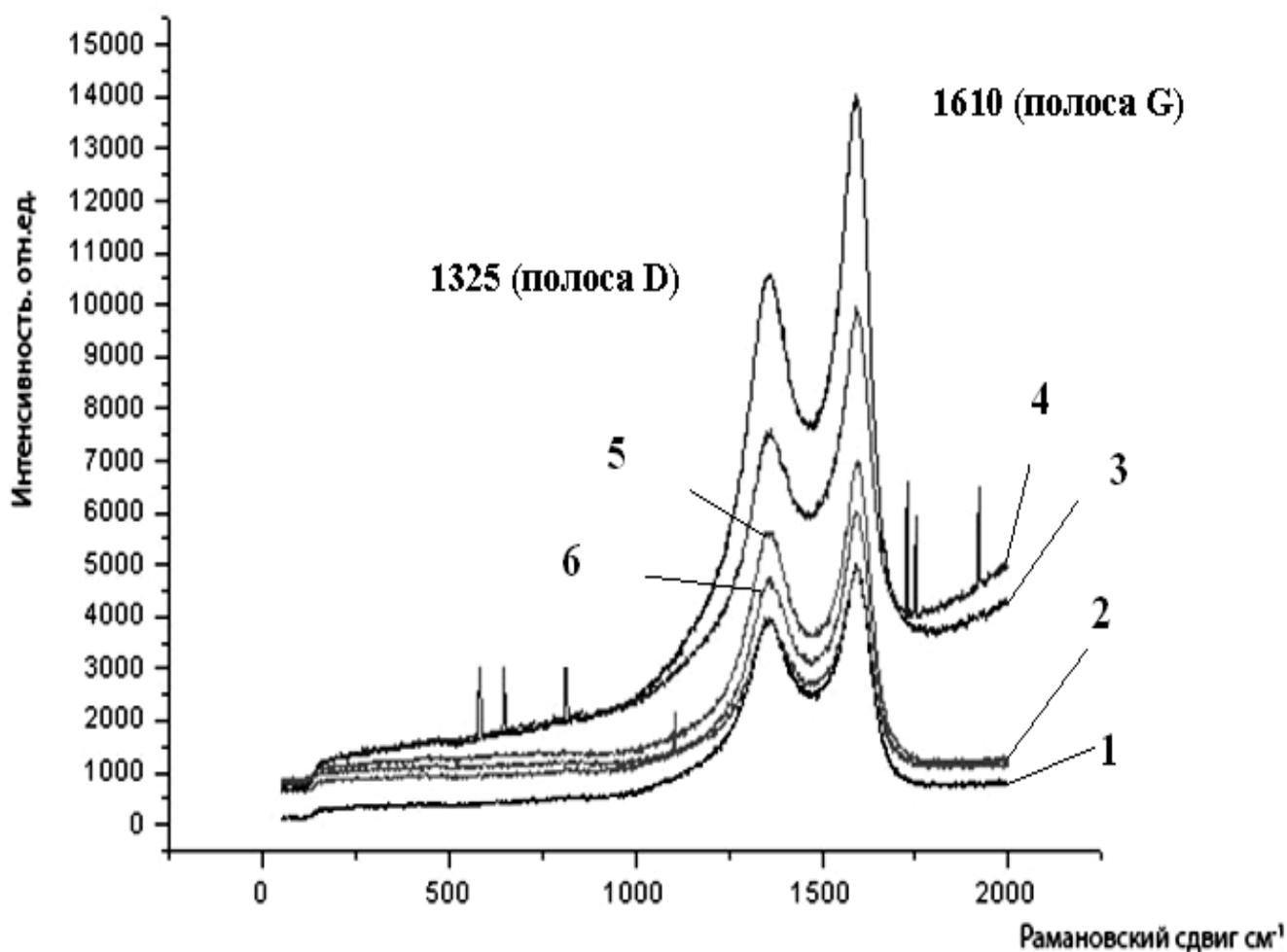


Рисунок 59. Раман-спектр исходного углеродного волокна (2), и подвергнутого электрохимической обработке в различных условиях(1, 3–6), где: **1** – волокно обработанное в электролите с молярным соотношением компонентов гидрокарбоната аммония и оксалата аммония 1/1, длительность электролиза 30 сек. анод. пл. тока $0,15 \text{ а/м}^2$; **3** – мольный избыток гидрокарбоната аммония (2/1), длительность электролиза 30 сек. анод. пл. тока $0,15 \text{ а/м}^2$; **6** – мольный избыток оксалата аммония (2/1) длительность электролиза 30 сек. анод. пл. тока $0,15 \text{ а/м}^2$; **5** – водный раствор этаноламина 0,8 моль/л, и длительность электролиза 50 сек.; **4** – окислительная полимеризация анилина, исходная концентрация мономера 0,01М, длительность электролиза 50 сек, анод. пл. тока $0,12 \text{ А/м}^2$.

Таблица 17. Экспериментальные значения интенсивностей пиков и их соотношение, полученные методом Рамановской спектроскопии.

Вид обработки	Интенсивность Пик D, отн. ед.	Интенсивность Пик G, отн. ед.	Соотношение пиков	Прочность при растяжении КМ, ГПа
Необработанное волокно	3961	5222	0,77	2,0
Аммоний содержащий электролит, с соотношением компонентов 1/1	6276	8377	0,79	2,4
Аммоний содержащий электролит, с избытком гидрокарбоната аммония (2/1)	4756	6979	0,68	1,7
Аммоний содержащий электролит, с избытком оксалата аммония (1/2)	8566	11165	0,75	1,9
Водный раствор моноэтаноламина	4384	5787	0,74	1,7
Водный раствор солянокислого анилина	15278	19879	0,77	2,5

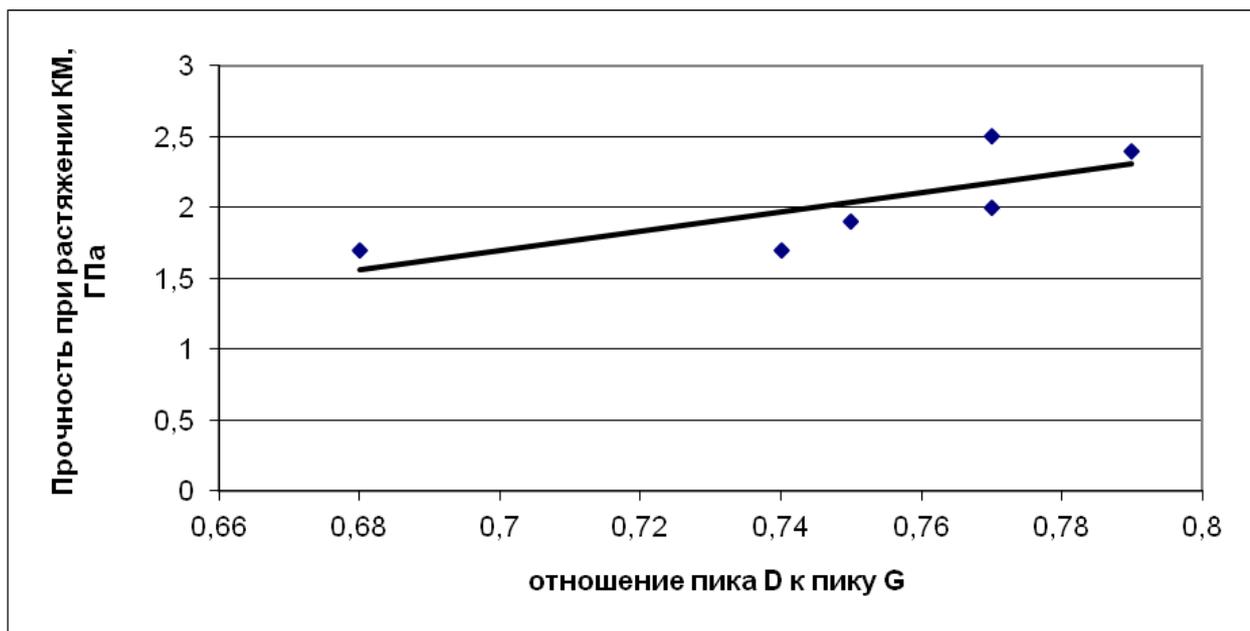


Рисунок 60. Зависимость прочности при растяжении КМ от отношения пика D к пику G, полученного методом Рамановской спектроскопии.

Исходя из рис. 60, можно утверждать, что метод Рамановской спектроскопии может быть использован в качестве предварительного метода неразрушающего контроля для оценки прочности получаемых углепластиков.

3.9. Электрохимическая обработка углеродного волокна в водном растворе пиррола со стационарным анодом

Пиррол представляет пятичленное соединение, обладающее слабой ароматичностью. Это вещество достаточно устойчиво и до последнего времени не рассматривалось как сырье (мономер) для полимеризации. Однако в последние годы было обнаружено, что пиррол легко подвергается окислительной полимеризации под действием химических агентов или при прохождении тока, давая высокомолекулярный полисопряженный полимер, обладающий высокой электропроводностью при комнатной температуре (до 100 См/см). В литературе [123] имеется работа по электрохимической полимеризации пиррола на анодах из различных материалов. Было отмечено образование однородных, устойчивых на воздухе и достаточно механически прочных пленок черного цвета являющихся полимерами пиррола. Конечная

структура полипиррола (ПП) в определенной степени схожа с графитоподобными структурами, образующимися на поверхности УВ в процессе термообработки, и может служить промежуточным слоем между волокном и эпоксидной матрицей.

В настоящей диссертационной работе была поставлена задача модифицировать поверхность УВ нанесением слоя полипиррола на его поверхность путем электрохимической полимеризации пиррола.

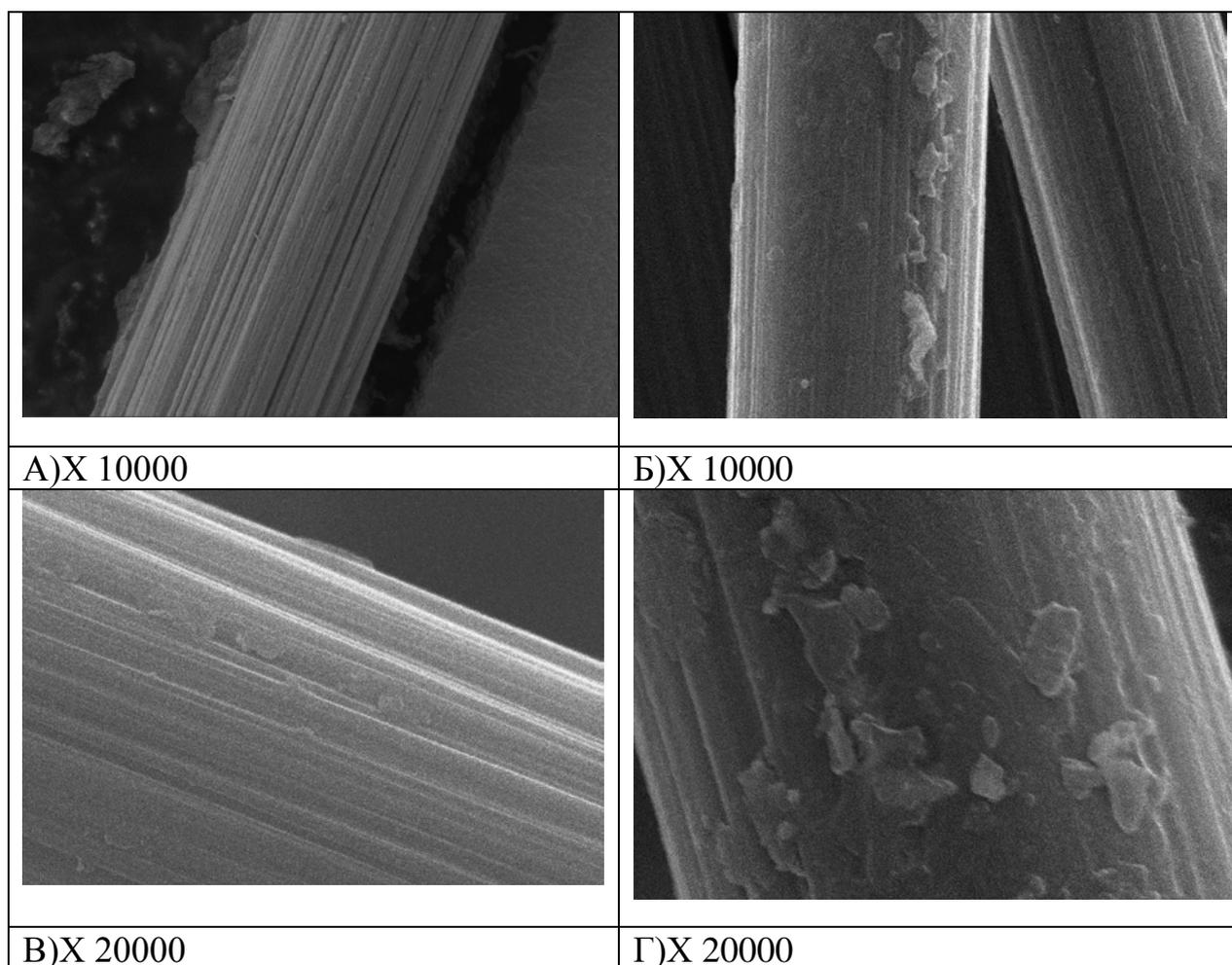


Рисунок 61. Электронные фотографии поверхности УВ до (А и В) и после (Б и Г) обработки в водном растворе пиррола (0.4 г/л). Анодная плотность тока 0.9 дА/м^2 и длительность электролиза 50 сек.

Процесс электрополимеризации пиррола проводили на аноде (углеродное волокно) из водного раствора, поскольку пиррол растворим в воде, однако верхний предел концентраций ограничивался растворимостью – 6 г/л. Условия

проведения полимеризации и внешний вид углеродных волокон после ЭХО представлены на рис. 61.

Очевидно, что в случае электрополимеризации пиролла, как и при обработке солянокислым анилином, ПП образует достаточно однородную пленку при наличии следов умеренного травления углеродного волокна (рис. 61).

Как и в предыдущих случаях для нахождения оптимальных параметров процесса электрополимеризации пиррола было изучено влияние концентрации пиррола на прочность при растяжении (рис. 62).

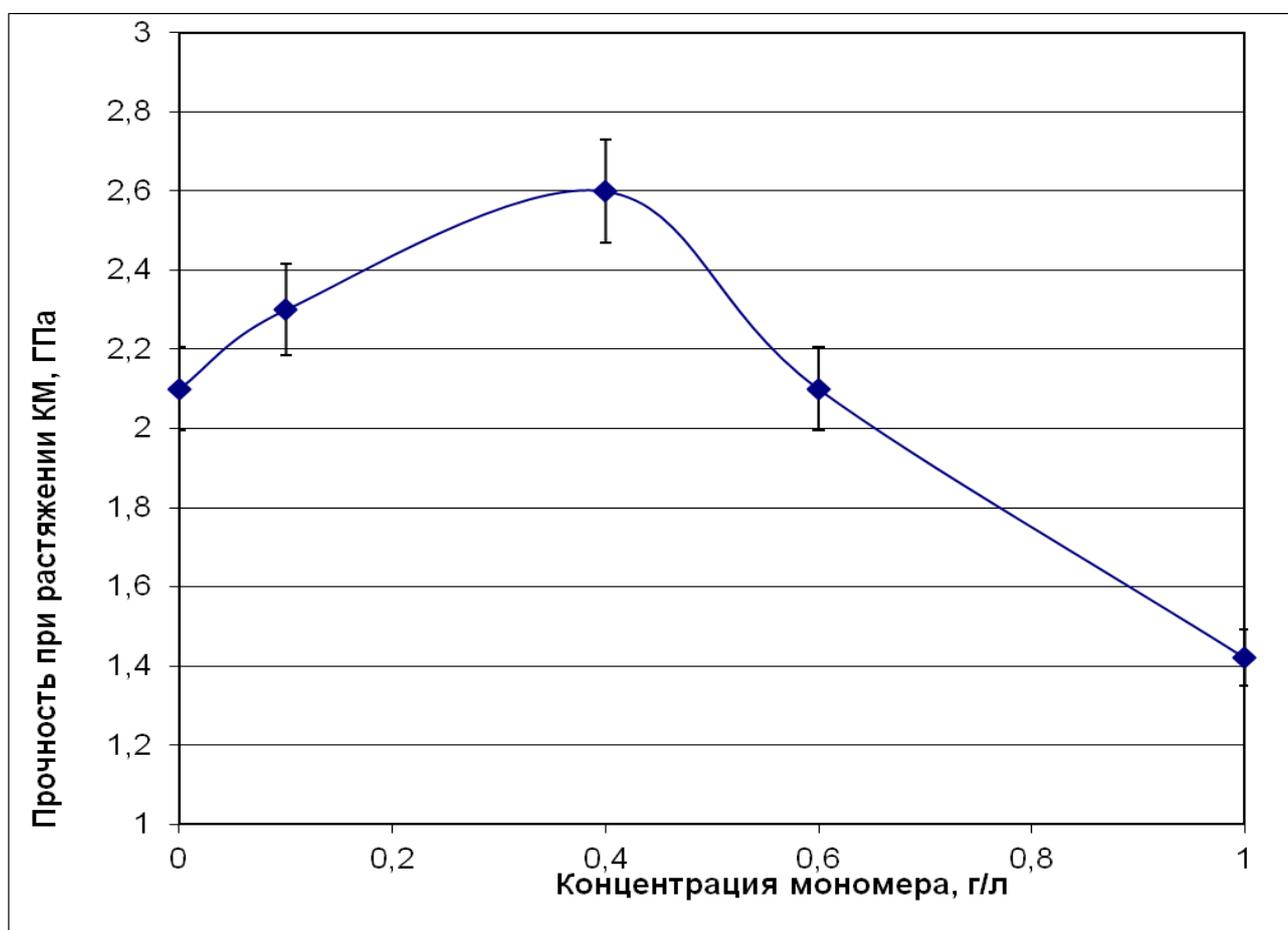


Рисунок 62. Зависимость прочности при растяжении КМ от массы пиррола в водном растворе (анод. пл. тока $0,9 \text{ дА/м}^2$ и продолжительности электролиза 50 с).

Исходя из графика, оптимальным является соотношение 0,4 г/л пиррола. Для этой точки приведем расчет показателей:

Среднее значение прочности углепластика при растяжении: $X = 2523 \text{ МПа}$.

Стандартное отклонение для полученных данных: $S = 183$ МПа.

Коэффициент вариации среднего значения: $k_v = 5,5\%$.

Прочность углепластика при растяжении составила:

$\mu = 2523 \pm 183$ МПа;

Модуль упругости $E(b)$ составил 241 ГПа.

Данную зависимость можно объяснить следующим образом: при недостатке мономера в электролите происходит недостаточное покрытие полимером поверхности УВ, и как следствие, при увеличении количества мономера в электролите происходит рост прочности КМ – участок 0 – 0,4 г\л.

При избытке мономера в электролите – участок 0,4-1,1 г\л, полимеризация продолжает протекать на поверхности УВ, однако происходит образование больших слоев полимера, не обладающих достаточной механикой, что негативно влияет на прочность композита.

Исходя из полученного значения начальной концентрации мономера, была построена оптимизирующая поверхность для нахождения оптимальных параметров в стационарных условиях: длительности электролиза и анодной плотности тока.

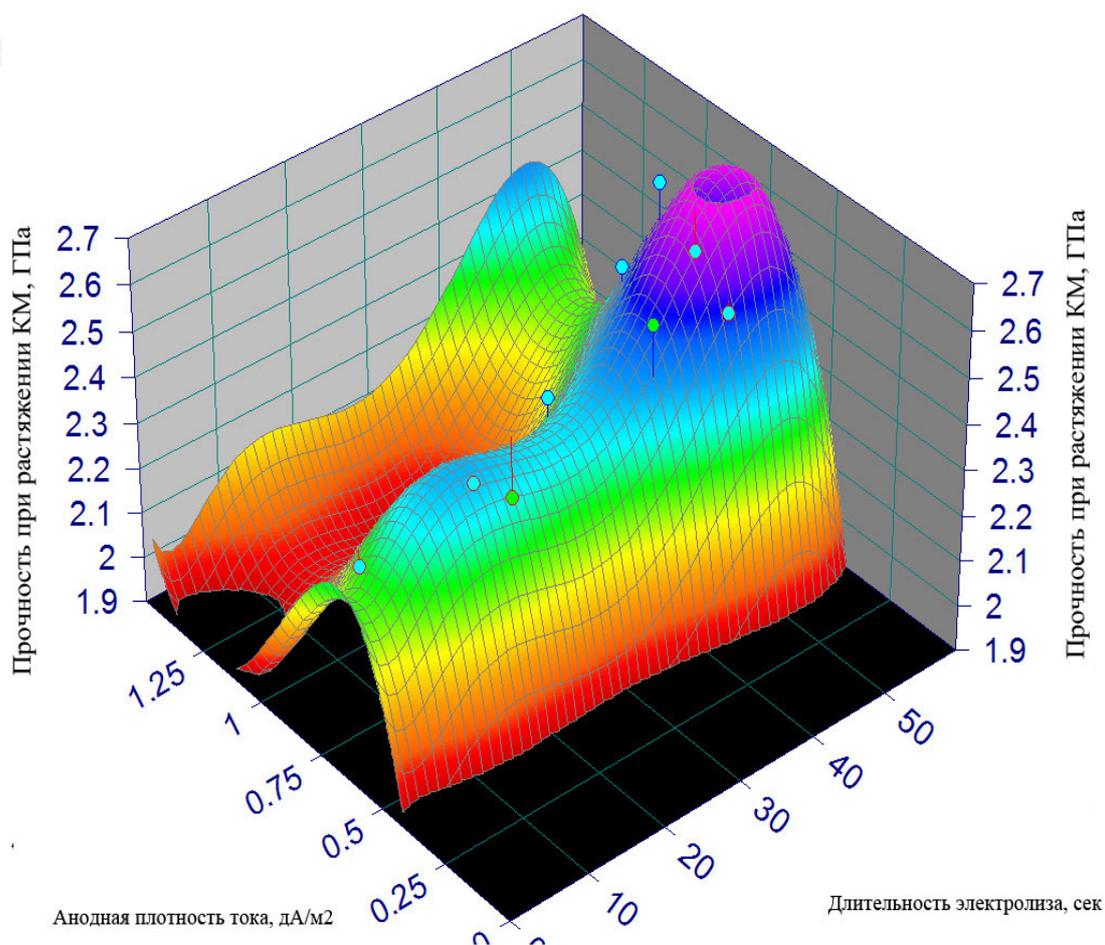


Рисунок 63. Результат математического моделирования, зависимость прочности при растяжении КМ от продолжительности электролиза и анодной пл. тока

На основе исходных данных в результате анализа математической модели на первом этапе оптимизации мы рекомендуем использовать электролит состава 0,4 г\л пиррола (рис.65). На втором этапе в соответствии с вышеполученным составом электролита было получено уравнение вида:

$$\ln z = 0,75 - 0,167 * \tau^{1,5} + 0,1 * \tau^2 - 0,04 * \tau^2 \ln \tau - 0,018 * \tau^{2,5} - 0,0005 * \tau^3 - 8,1 * i_a * \ln i_a + 2,8 * i_a^2 * \ln i_a + 4,72 * i_a^{0,5} * \ln i_a. R^2 = 0,98.$$

Методом сканирования получены следующие значения:

продолжительность электролиза 55 ± 5 сек при анодной плотности тока $0,9 \pm 0,1$ дА/м² (Рис. 63).

Также были проведены попытки окисления уже образованного полимера на поверхности УВ, т.к. такие формы полианилина содержат повышенное количество азота в своем составе. Для этого обработанное волокно выдерживали в перекиси водорода (техническая) в течение 40 сек. и 2.5 часов.

В ходе такой обработки прочность КМ менялась незначительно, что вероятно происходит по причине восстановления перекиси не на пленке полипиррола а на поверхности УВ.

Особенности электрохимической обработки УВ в ячейке с неподвижным анодом в водных электролитах.

Было установлено, что в процессе электрохимической обработки углеродного волокна в водном растворах происходит падение потенциала по длине анода (рис.64). Рассчитанное значение удельного сопротивления УВ из приведенных данных составляет $1,25 \cdot 10^{-3}$ Ом·см, что коррелирует с литературными данными для углеродных волокон, полученных термоокислением ПАН при $T=1500^{\circ}\text{C}$, сопротивление которых лежит в пределах от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ Ом·см [1-4]. Такой же эффект был отмечен при использовании в качестве электролита водного раствора солянокислого анилина. В последнем случае имело место окислительная полимеризация анилина на углеродном волокне.

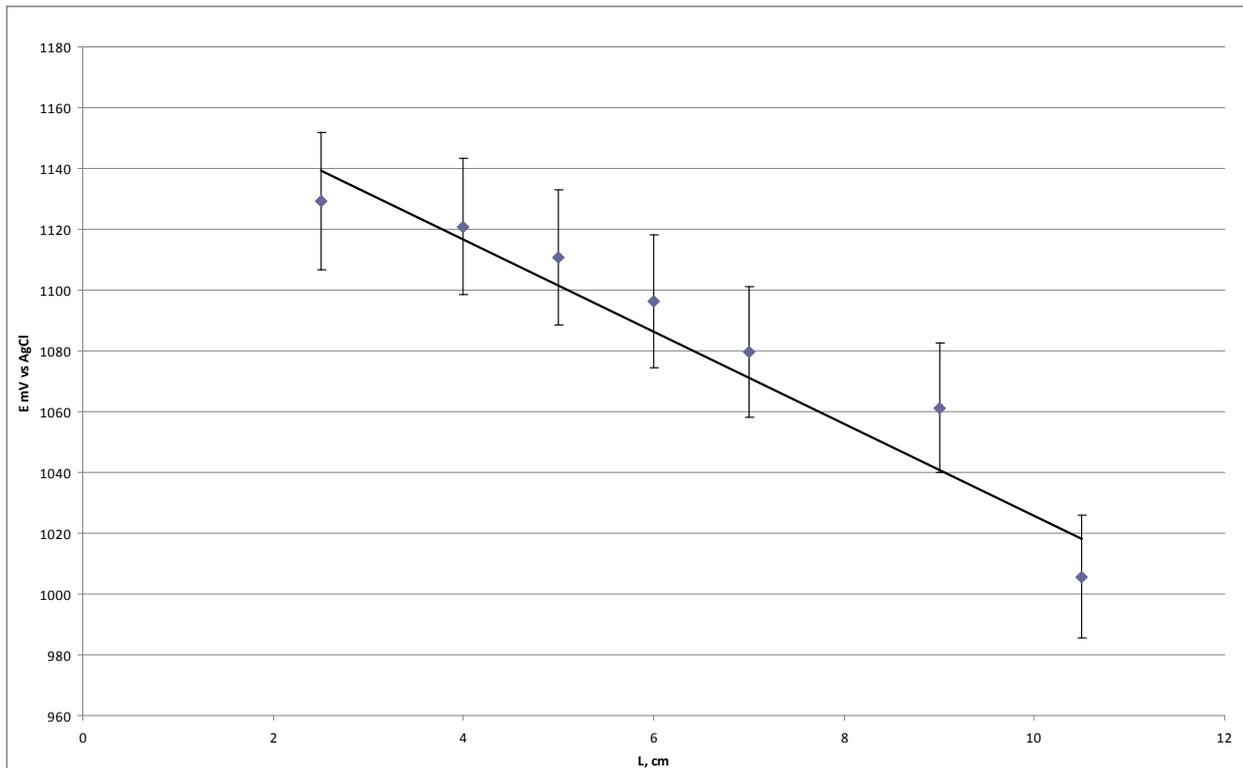


Рисунок 64. Распределение потенциала по длине углеродного волокна (анода) для водных растворов гидрокарбоната аммония и оксалата аммония.

Таблица 18. Экспериментальные значения для расчета разброса практических значений.

Максимальная нагрузка, (Н)	Прочность при растяжении, (МПа)
851	1993
1021	2391
1026	2403
846	1981
776	1817
833	1952
1280	2997
1390	3255
1335	3126

1285	3009
1447	3389
1099	2574

Разброс установленных практических значений прочности обработанного волокна (в среднем 20%) по сравнению с необработанным (9%) связан с неоднородностью обработки УВ в ячейке со стационарным анодом. Этот эффект визуально наблюдается при катодном осаждении меди на углеродном волокне из сернокислого электролита. После 10 минут электролиза обильную бурую окраску имело волокно у токоподводов, на 1 -2 см. в глубину электролита. Остальная часть УВ выглядела как необработанная.

Стоит отметить тот факт, что неоднородность потенциала по длине анода не сказывается негативно на процессе полимеризации т.к. самое минимальное значение все еще позволяет инициировать рост полимера, а самое максимальное не превышает значение для получения окисленной формы полианилина. Также стоит отметить, что процесс полимеризации анилина обладает автокаталическим эффектом, что также нивелирует эффект падения потенциала по длине позволяя получить полимер одинаково состава по всей длине. Разброс среднего значения при такой обработке составляет в среднем 12-15% (табл.19).

Таблица 19. Экспериментальные значения для расчета разброса практических значений.

Максимальная нагрузка, (Н)	Прочность при растяжении (МПа)
810	2077
1015	2729
1000	2681
955	2538
725	1788

920	2427
-----	------

Исходя из вышеизложенного, данная установка, несмотря на ее компактность и возможность работы с небольшим количеством электролита, позволяет лишь предварительно оценить влияние той или иной обработки на прочность КМ при растяжении. Причинами указанного явления является неоднородность электрохимической обработки волокна, вызванная падением потенциала по его длине (рис.64), обуславливающий различную глубину травления и протекания химических реакции на поверхности волокна.

Все это послужило причинами разработки новой ячейки для обработки углеродных волокон.

3.10. Электрохимическая обработка углеродных волокон на пилотной установке

Нами было разработано техническое задание для масштабирования технологического процесса электрохимической обработки УВ с учетом недостатков, выявленных при работе с ячейкой со стационарным анодом. На основании этого ТЗ, совместно с ООО «Аргон» (г. Балаково), была изготовлена пилотная установка для обработки углеродных волокон (рис.65).

Данная пилотная установка поверхностной обработки представляет собой последнюю стадию промышленного производства препрегов. Данный метод обработки поверхности позволяет равномерно обрабатывать волокно по его длине. Неаппретированное УВ последовательно проходит ванну ЭХО, ванну промывки от электролита, сушилку, ванную аппретирования и сушилку и принимается на паковку.

В связи с тем, что в производственных условиях волокно требует транспортировку и межоперационное хранение, в схему была введена ванна аппретирования. В качестве аппрета использовался состав, основные компоненты которого: вода, уксусная кислота и эпоксидный аппретан.

Нами были проведены предварительные опыты в деионизированной воде для проверки работы ванны ЭХО. Результаты представлены на рис. 66 и рис.67.

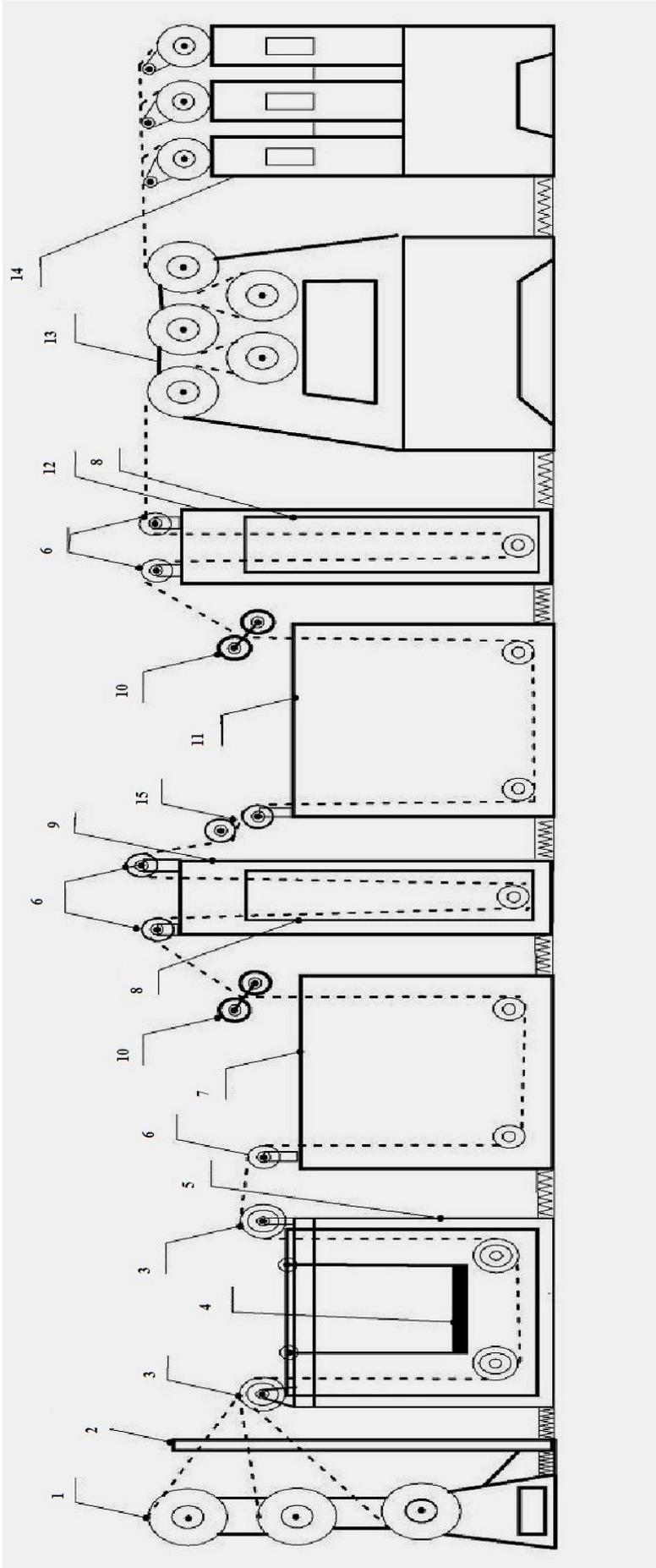


Рисунок 65. Схематичное изображение технологического процесса обработки углеродных волокон на пилотной установке. 1- подающая шпуля, 2- направляющая стойка, 3- токоподводящие ролики, 4- пластина катода ванны электрохимической обработки, 5- ванна электрохимической обработки, 6- направляющие ролики, 7- ванна промывки, 8- дверца сушилки, 9 - вертикальная сушка №1, 10 – отжимные ролики, 11 - ванна аппретирования, 12- вертикальная сушка №2, 13- лентопрогибный механизм, 14 - приемная шпуля, 15- спаренные промежуточные ролики



Рисунок 66. Зависимость силы постоянного тока от межэлектродного расстояния при стабилизации внешнего напряжения - 18В

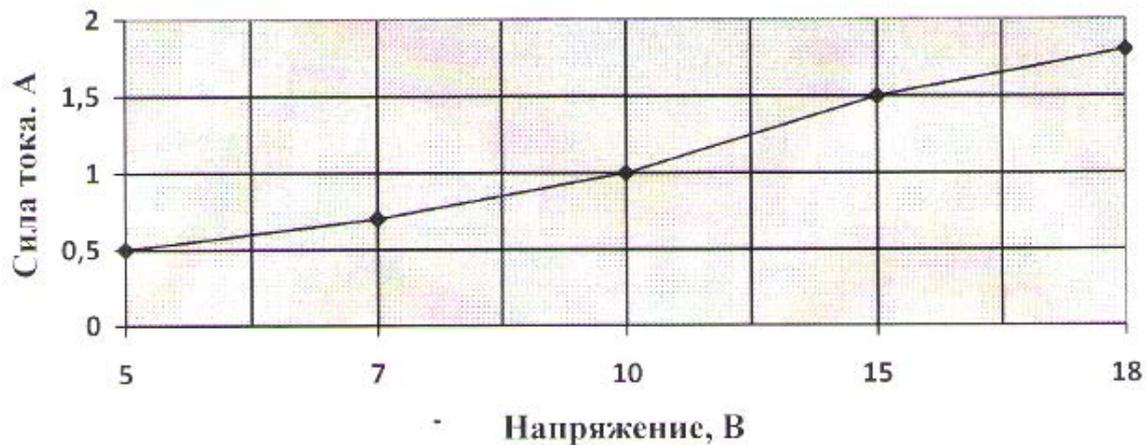


Рисунок 67. Зависимость силы тока от внешнего напряжения при постоянном межэлектродном расстоянии 30мм.

1. Электрохимическая обработка углеродного волокна в присутствии водного раствора гидрокарбоната аммония

В отличие от результатов, полученных на установке со стационарным анодом, обработка в электролите, содержащем только гидрокарбонат аммония, на пилотной установке дала положительный эффект. Для нахождения оптимальных параметров обработки была исследована зависимость прочности при растяжении от состава электролита. Как видно из рис. 68 эта зависимость

имеет максимум при содержании гидрокарбоната аммония на уровне 0,75-0,8 моль/л. Режим обработки $0,11 \text{ А/м}^2$, время контакта 60 сек (24 м/ч).

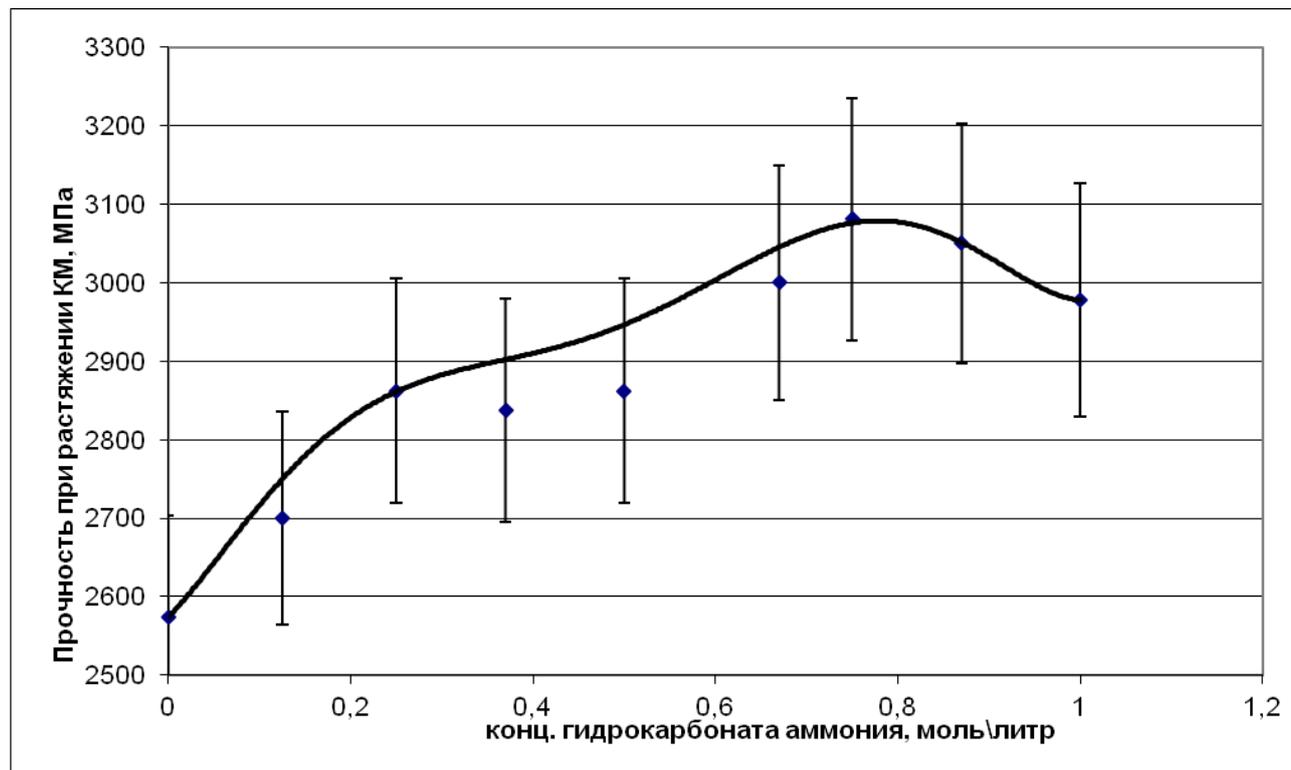


Рисунок 68. Зависимость прочности при растяжении КМ от концентрации гидрокарбоната аммония в водном электролите. $i=0,11 \text{ А/м}^2$, продолжительность электролиза 60 сек (24 м/ч). Каждая точка на графике является средней арифметической как минимум шести независимых определений.

Для точки, отвечающей составу 0,75 моль/л приведен разброс значений:

Среднее значение прочности при растяжении: $X = 3081 \text{ МПа}$.

Стандартное отклонение для полученных данных: $S = 206 \text{ МПа}$.

Коэффициент вариации среднего значения: $k_v = 4,7\%$.

Прочность углепластика при растяжении составила:

$\mu = 3081 \pm 206 \text{ МПа}$; $k_v = 4,7\%$.

Увеличение прочности при такой обработке составляет 20%.

Модуль упругости: 209 ГПа

Для электролита состава 0,75 моль/л NH_4HCO_3 была построена оптимизирующая поверхность для нахождения оптимальной длительности электролиза и анодной плотности тока.

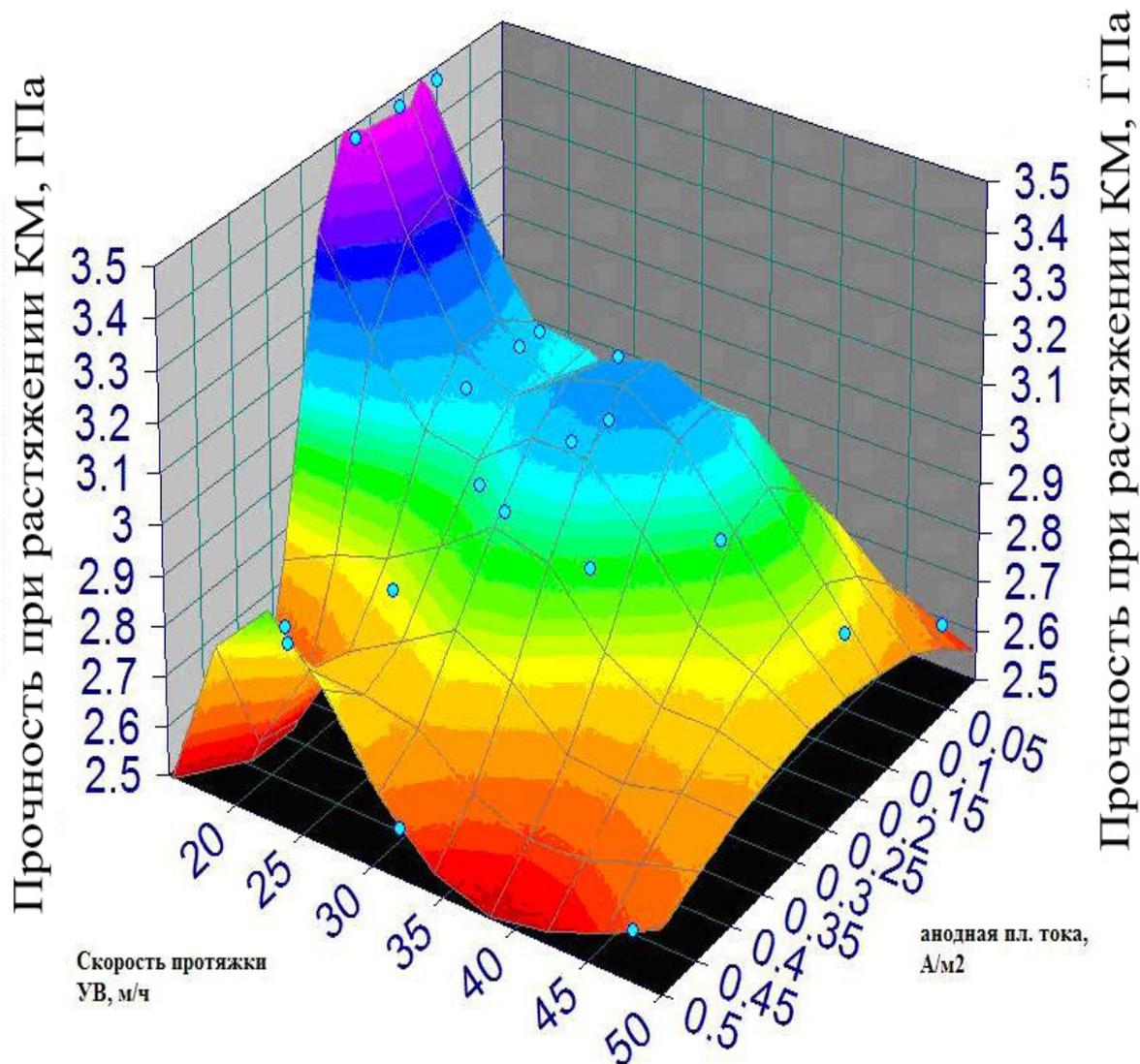


Рисунок 69. Результат математического моделирования: зависимость прочности при растяжении КМ от скорости протяжки УВ и анодной плотности тока. Построена более чем из 20 точек.

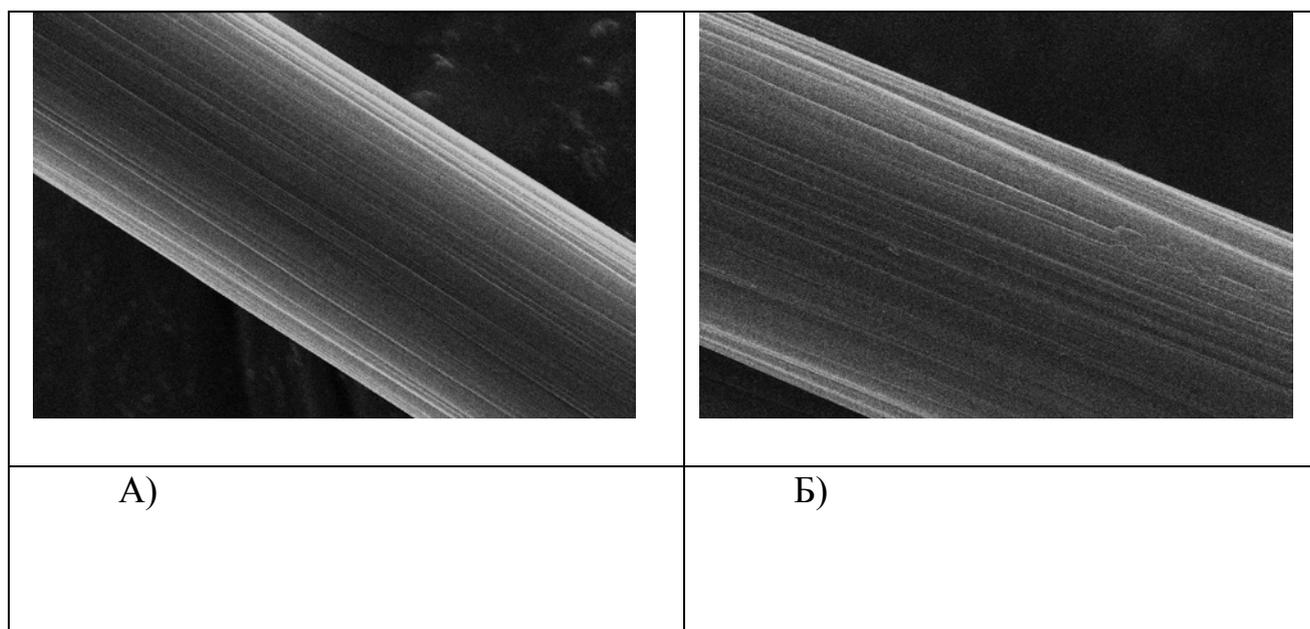
На основе исходных данных в результате анализа математической модели на первом этапе оптимизации мы рекомендуем использовать электролит состава 0,75 моль/л NH_4HCO_3 (рис. 68). На втором этапе в соответствии с вышеполученным составом электролита было получено уравнение вида:

$$z=1920-1,03*(\ln v)^2 - 62*v/\ln v+ 324*v^{0.5} -706*\ln v -2435/\ln v+22*i_a -15*e^{i_a} -1.6-i_a^{0.5}. R^2 = 0.98.$$

Методом сканирования получены следующие значения: скорость протяжки жгута – 16 м/ч при анодной плотности тока $0,2\pm 0,05 \text{ A/m}^2$ (рис. 69).

Максимальное упрочнение при таких параметрах составляет 21%.

Увеличение прочности КМ при растяжении в результате ЭХО в гидрокарбонате аммония углеродного волокна на пилотной установке в сравнении с обработанным углеродным волокном в стационарной ячейке объясняется большей стабильностью электрохимических параметров процесса обработки углеродного волокна. Из сравнения поверхностей УВ обработанных в ячейке с движущимся анодом (рис. 70 А, Б) и стационарной ячейке (Рис. 70 В, Г) видно, что поверхность волокна в первом случае подвергается гораздо более мягкому воздействию по сравнению с неподвижным анодом.



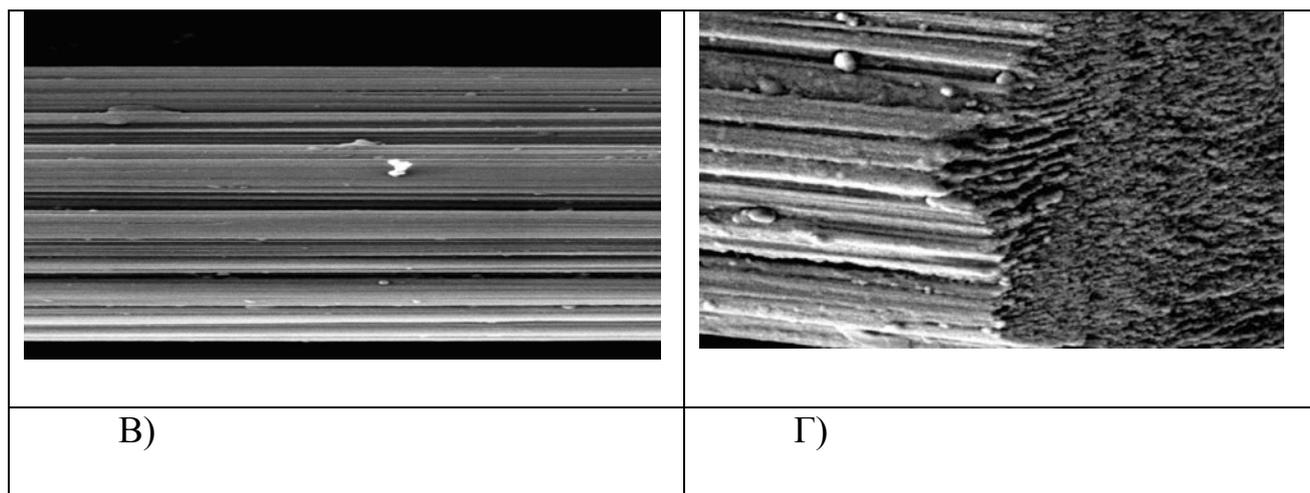


Рисунок 70. Электронные фотографии поверхности УВ после обработки в электролите на основе гидрокарбоната аммония. Концентрация гидрокарбоната аммония 0,5 моль/л в обоих случаях. А, Б – в ячейке с движущимся анодом. Анодная плотность тока 0,2 А/м², длительность электролиза 60 сек.; В, Г – в ячейке с неподвижным анодом. Анодная плотность тока 0,15 А/м², длительность электролиза 30 сек. X 10 000.

Так явно отсутствуют следы глубокого травления и складчатые фибриллоподобные структуры и, следовательно, основной скелет углеродного волокна остается незатронутым, что положительно влияет на прочность при растяжении углепластиков.

В ходе проведения экспериментов было установлено, что по мере работы ванны активации происходит уменьшение прочности при растяжении КМ. Это связано с обеднением электролита гидрокарбонатом аммония из-за уноса, а также в ходе естественного процесса разложения. Унос из ванны составляет около 1,2 г. электролита на метр волокна. Время работы такого электролита на установке с движущимся волокном 36 часа до корректировки. Корректировку проводили по показателю значения рН электролита, который должен быть в интервале $9,1 \pm 0,4$. После 36 часов значение рН становится выше 9,7. Для корректировки добавляют твердый гидрокарбонат аммония до значения рН 8,9.

2. Электрохимическая обработка углеродного волокна в присутствии водного раствора смеси гидрокарбоната аммония и оксалата аммония

Оптимальное соотношение компонентов – гидрокарбонат аммония/оксалат аммония (ГКА/ОКСА), для пилотной установки оказалось сдвинутым в область меньшего содержания гидрокарбоната аммония по сравнению со стационарной ячейкой. Оптимальное соотношение для неподвижной ячейки – 0,84, для установки с движущимся анодом – 0,41 (рис. 71). На рис. 71 представлена зависимость прочности при растяжении от состава водного электролита. Режим обработки: $0,13 \text{ А/м}^2$, время контакта 60 сек (24 м/ч).

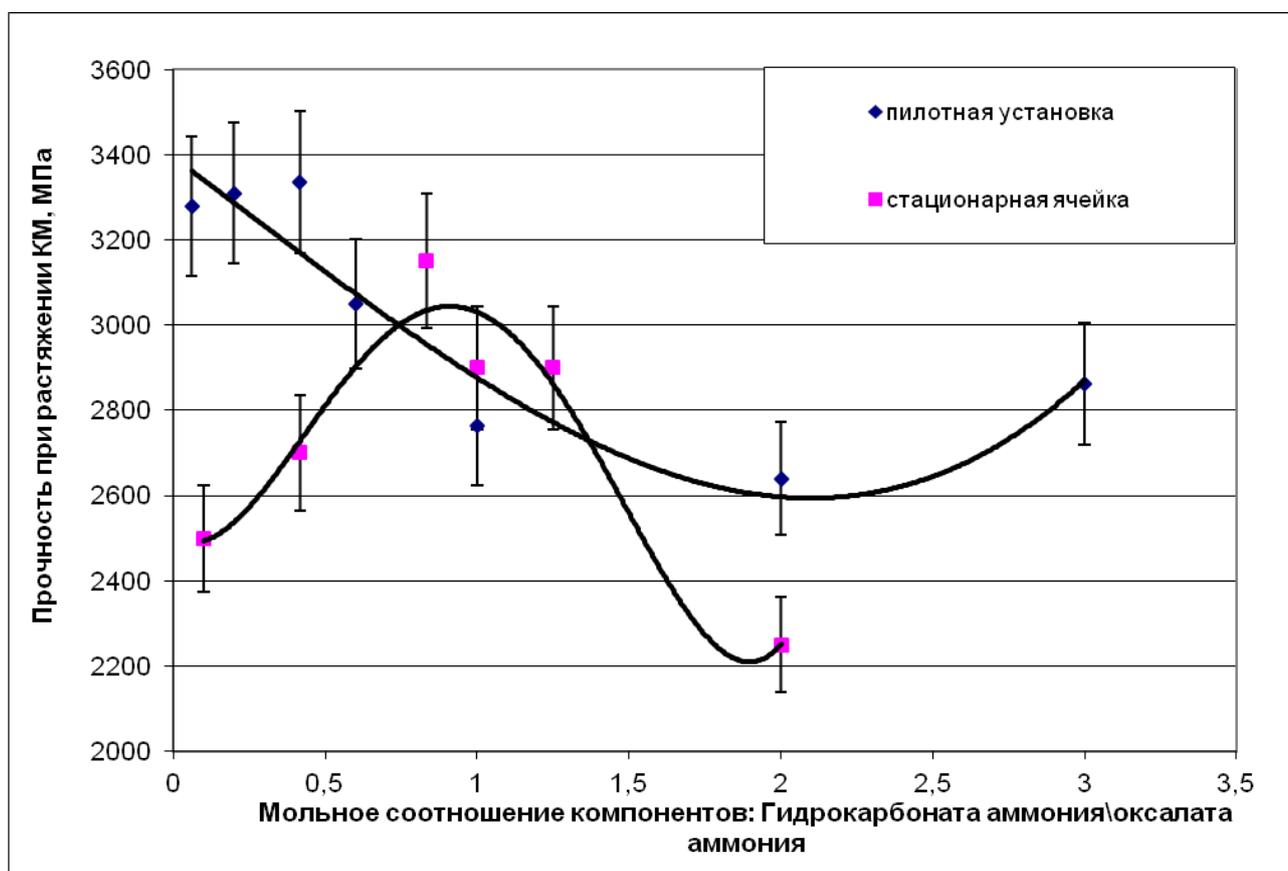


Рисунок 71. Зависимость прочности при растяжении от мольного соотношения компонентов, обработанного на пилотной и стационарной установках. Каждая точка на графике является средней арифметической как минимум шести независимых определений. Анодная плотность тока $0,15 \text{ А/м}^2$. Длительность электролиза 30 сек.

Из рис. 71 следует, что наибольшая прочность при растяжении углепластика наблюдалось для состава электролита 0,25 моль/л ГКА и 0,6 моль/л ОКСА. Для этой точки приведен разброс значений:

Среднее значение прочности при растяжении: $X = 3335$ МПа.

Стандартное отклонение для полученных данных: $S = 228$ МПа.

Коэффициент вариации среднего значения: $k_v = 6,8\%$.

Прочность при растяжении составила:

$\mu = 3335 \pm 228$ МПа;

Модуль упругости 250 ГПа.

Увеличение прочности при такой обработке составляет 27%.

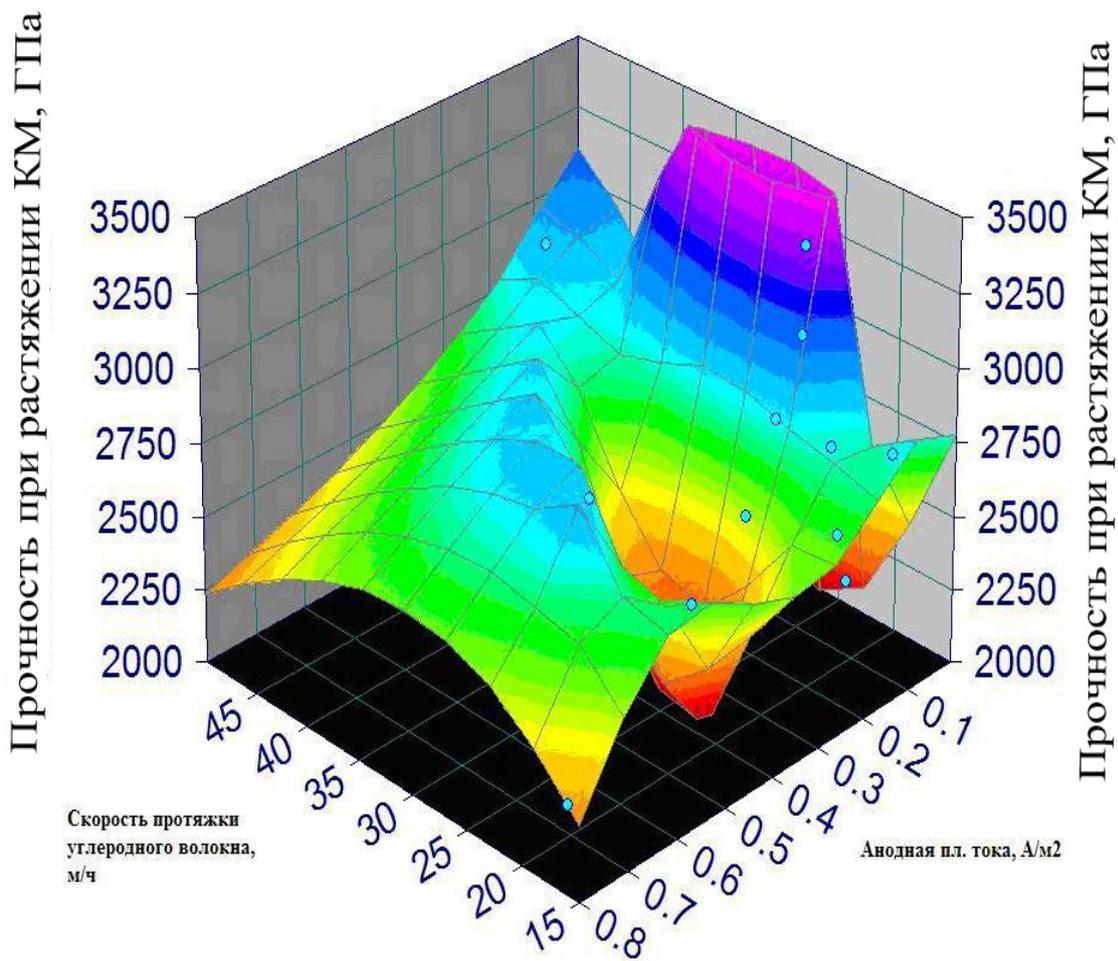


Рисунок 72. Результат математического моделирования в координатах прочность при растяжении КМ -анодная плотность тока-скорость протяжки углеродного волокна для электролита состава 0,25 моль/л ГКА и 0,6 моль/л ОКСА. Построена по 20 точкам, каждая из которых результат среднего значения из не менее 6 испытаний на разрыв.

Исходя из предыдущего пункта, оптимизация параметров проводилась для электролита состава: 0,25 моль/л ГКА и 0,6 моль/л ОКСА.

На основе исходных данных в результате анализа математической модели на первом этапе оптимизации мы рекомендуем электролит состава 0,25 моль/л ГКА и 0,6 моль/л ОКСА. На втором этапе в соответствии с вышеполученным составом электролита было получено уравнение вида:

$$z=2-0,6*v+ 0,05*v^2- 0,0015*v^3+0,00001*v^4+7,11* i_a -46*i_a^2 +63* i_a^3. R^2 = 0.97.$$

Методом сканирования получены следующие значения: скорость протяжки жгута – 27 ± 5 м/ч при анодной плотности тока $0,177\pm 0,2$ А/м² (рис.72).

В ходе работы было также исследовано влияние температуры на процесс электрохимической обработки углеродного волокна на пилотной установке при выше найденных оптимизированных параметрах состава электролита, скорости протяжки волокна и анодной плотности тока. Зависимость увеличения прочности КМ от температуры ЭХО углеродного волокна представлена на рис. 73.

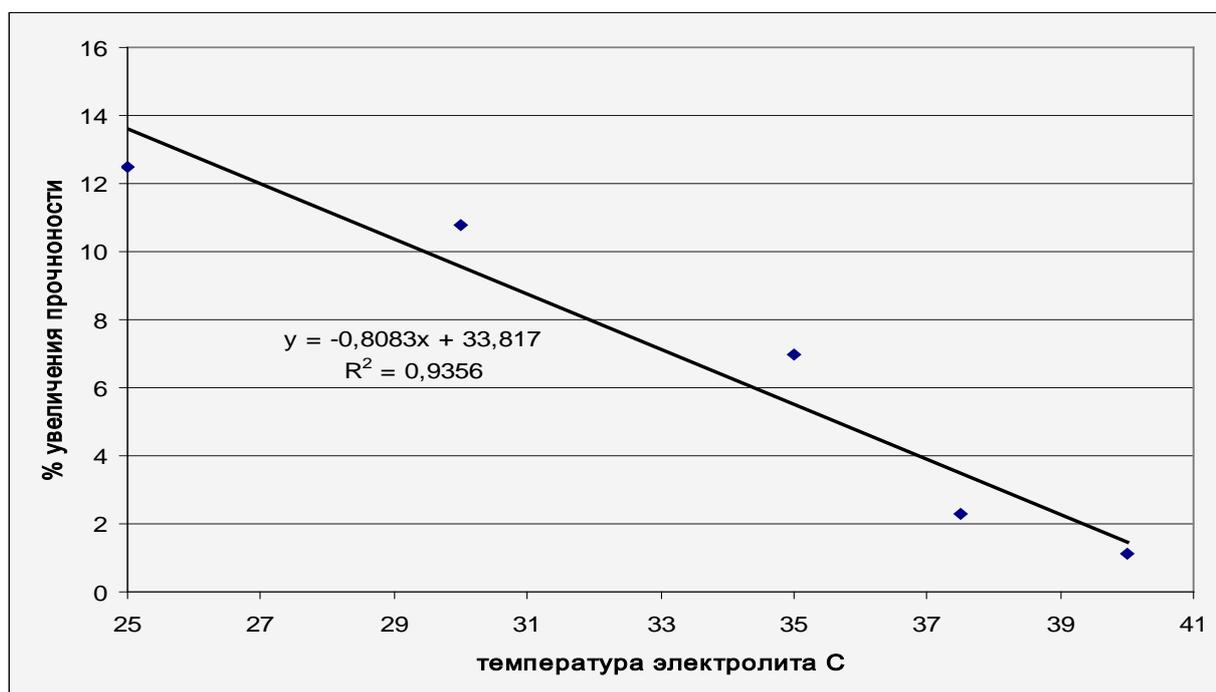


Рисунок 73. Зависимость увеличения прочности КМ от температуры электролита при электрохимической обработке углеродного волокна в электролите гидрокарбонат/оксалат аммония состава 0,25/0,60, при длительности электролиза 30 сек. и анодной плотности тока $0,17$ А/м².

Данная зависимость объясняется тем, что при нагревании увеличивается скорость деструкции гидрокарбоната аммония, количество которого быстро убывает в ванне активации.

В ходе проведения экспериментов было установлено, что по мере работы ванны активации происходит уменьшение прочности КМ при растяжении. Это связано с обеднением электролита гидрокарбонатом аммония из-за уноса, а также в ходе естественного процесса разложения. Унос из ванны составляет около 1.2 г. электролита на метр волокна. Время работы такого электролита на установке с движущимся волокном 24 часа до корректировки. Корректировку проводили по показателю значения рН электролита, который должен быть в интервале 8.8 ± 0.4 . После 24 часов значение рН становится выше 9.5. Для корректировки добавляют твердый гидрокарбонат аммония до значения рН 8.8.

3. Электрохимическая обработка углеродного волокна в присутствии водного раствора солянокислого анилина.

В настоящем разделе приведены результаты исследования влияния ЭХО углеродного волокна (анод) на пилотной установке. В предыдущем разделе (п. 3.6.) было установлено, что при электролизе в водной среде, содержащей солянокислый анилин как электролит, на поверхности неподвижного углеродного волокна (анода) происходит формирование пленки полианилина путем окислительной полимеризации анилина. Как следствие этого, прочность при растяжении КМ, армированных таким модифицированным УВ, возрастала на 10 – 13%.

Однако использование ячейки с неподвижным анодом не обеспечивает достаточную равномерность электрохимической обработки углеродного жгута, что не позволяет полностью реализовать прочностные характеристики КМ.

Поэтому представляло интерес исследовать процесс электрохимического нанесения полианилина на углеродный жгут УКН 12К на пилотной установке с протяжкой жгута (анода) через электролитическую ванну и определить такие

механические параметры композитов на основе модифицированных волокон как: прочности при растяжении, модуль упругости нити и удлинение при деформации.

Первоначально были проведены опыты по исследованию зависимости прочности при растяжении от исходной концентрации мономерного анилина в водном растворе электролита. Из данных рис. 75 следует, что имеется сильная зависимость прочности углепластиков от начальной концентрации мономера с ярко выраженным экстремумом около 0,01 мол/л. Очевидно, что при низкой начальной концентрации анилина процесс полимеризации протекает с малой скоростью, не обеспечивая необходимого покрытия УВ полианилином. Из литературных данных известно, что скорость полимеризации анилина зависит от начальной концентрации мономера. Такая зависимость имеет логарифмическую форму. Начиная с концентрации 0,1М скорость полимеризации анилина перестает зависеть от начальной концентрации. Наши данные показали, что начиная с $C=0,01$ М скорость полимеризации заметно возрастает давая более равномерные слои полианилина на поверхности углеродного жгута. Однако дальнейшее увеличение концентрации анилина вызывает образование рыхлых объемных структур, не обеспечивающих хорошую адгезию с эпоксидной матрицей в малой механической прочности (рис. 74).

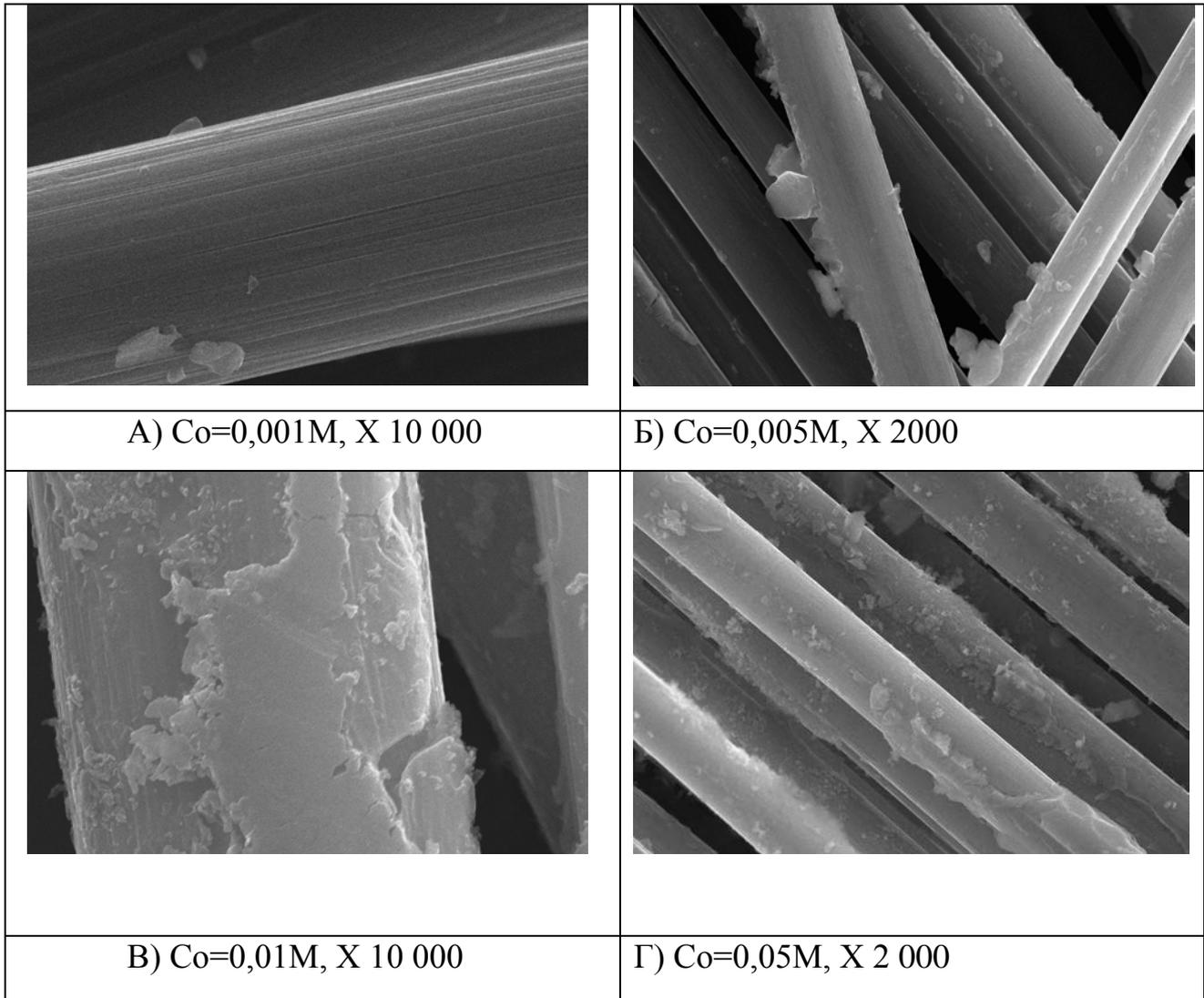


Рисунок 74. Электронные фотографии поверхности УВ после обработки в электролите, содержащем солянокислый анилин, при разных начальных концентрациях мономера. Анодная пл. тока $0,1A/m^2$, длительность электролиза 50 сек.

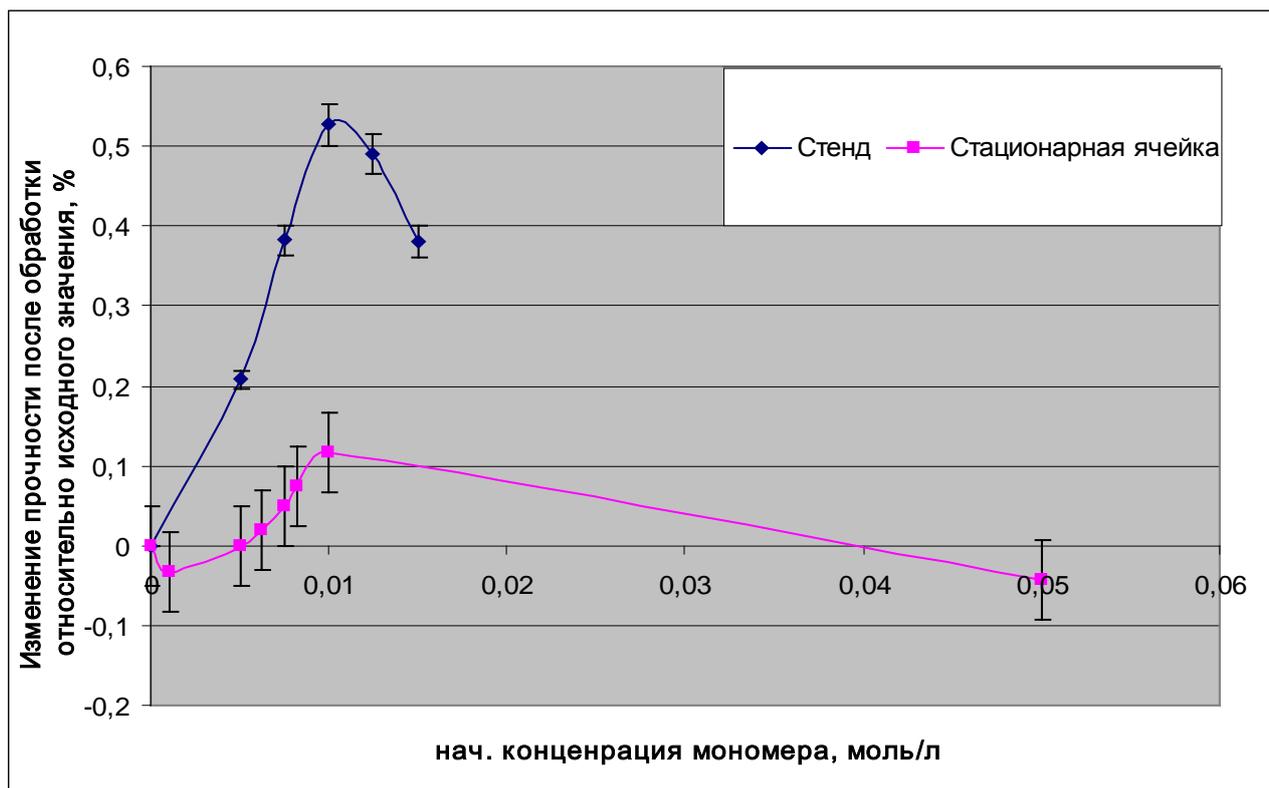


Рисунок 75. Зависимость изменения прочности при растяжении от исходной концентрации анилина в водном электролите, при 45 сек электролиза и $0,12 \text{ А/м}^2$ при электролизе в стационарной ячейке и на пилотной установке. Каждая точка на графике является средней арифметической как минимум шести независимых определений.

Аналогичный максимум наблюдался и при обработке жгута в стационарных условиях, но с гораздо меньшим эффектом.

Из сравнения двух кривых очевидно значительное увеличение прочности КМ при использовании в качестве армирующего материала углеродных волокон обработанных на пилотной установке. Максимальное увеличение прочности при растяжении достигало 25% по сравнению с образцами на основе необработанного исходного углеродного волокна.

Дальнейшая оптимизация и поиск значений проводился для электролита концентрацией 0,01 моль/л.

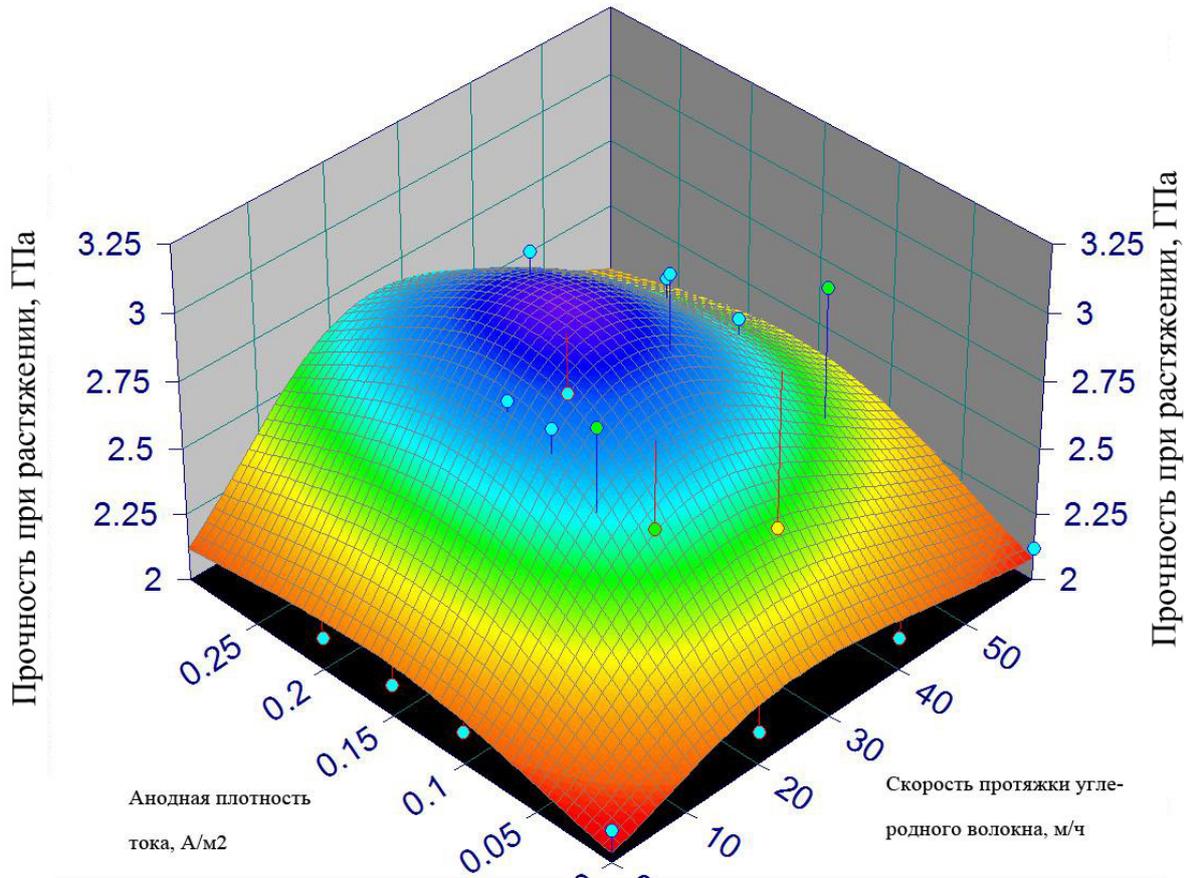


Рисунок 76. Результат математического моделирования в координатах прочность при растяжении -анодная плотность тока-скорость протяжки углеродного волокна для электролита состава 0,01 моль/л анилина солянокислого. Построена по 20 точкам, каждая из которых результат среднего значения из не менее 6 испытаний на разрыв.

Такая зависимость прочности при растяжении от продолжительности электролиза, вероятно, связана с изменением поверхности углеродного волокна от времени обработки. Так при достаточно низких временах обработки (например, 30 сек) частичная деструкция приводит к развитию поверхности углеродного волокна, что в свою очередь, ведет к улучшению адгезии со связующим и увеличению прочности. Однако при увеличении длительности обработки уменьшается диаметр волокна, из чего следует ухудшение прочностных характеристик углепластика.

На основе исходных данных в результате анализа математической модели на первом этапе оптимизации мы рекомендуем использовать электролит

состава 0,01 моль/л анилина солянокислого (рис.75). На втором этапе в соответствии с вышеполученным составом электролита было получено уравнение вида:

$$z=2+0,01*v+ 3,97*i_a - 0,00043*v^2-39* i_a^2 +0,44* i_a* v +0,000004* v^3 +95* i_a^3-0,36* i_a^2* v-0,006* i_a* v^2. R^2 = 0.81.$$

Методом сканирования получены следующие значения: скорость протяжки жгута – 30 ± 5 м\ч. при анодной плотности тока $0,12 \pm 0,01$ А/м² (рис. 76).

Для такой точки приведем механические характеристики:

Среднее значение прочности при растяжении: $X = 3243$ МПа.

Стандартное отклонение для полученных данных: $S = 201$ МПа.

Коэффициент вариации среднего значения: $k_v = 6,1\%$.

Прочность при растяжении углепластика составила:

$$\mu = 3243 \pm 201 \text{ МПа}; k_v = 6,1\%.$$

Увеличение прочности при растяжении при такой обработке составляет 25%.

Модуль упругости 220 ГПа.

Технологические рекомендации по процессу электрохимической активации поверхности УВ на пилотной установке.

Для увеличения прочности углепластиков на основе волокон с высоким удлинением (прочность при растяжении в КМ более 4,0-4,5 ГПа (табл.1)) необходимо использовать электролит с солянокислым анилином, а для высокопрочных волокон (прочность при растяжении в КМ 2,0 – 5,0 ГПа(табл.1)) – электролит с аммонийными солями (рис. 77).

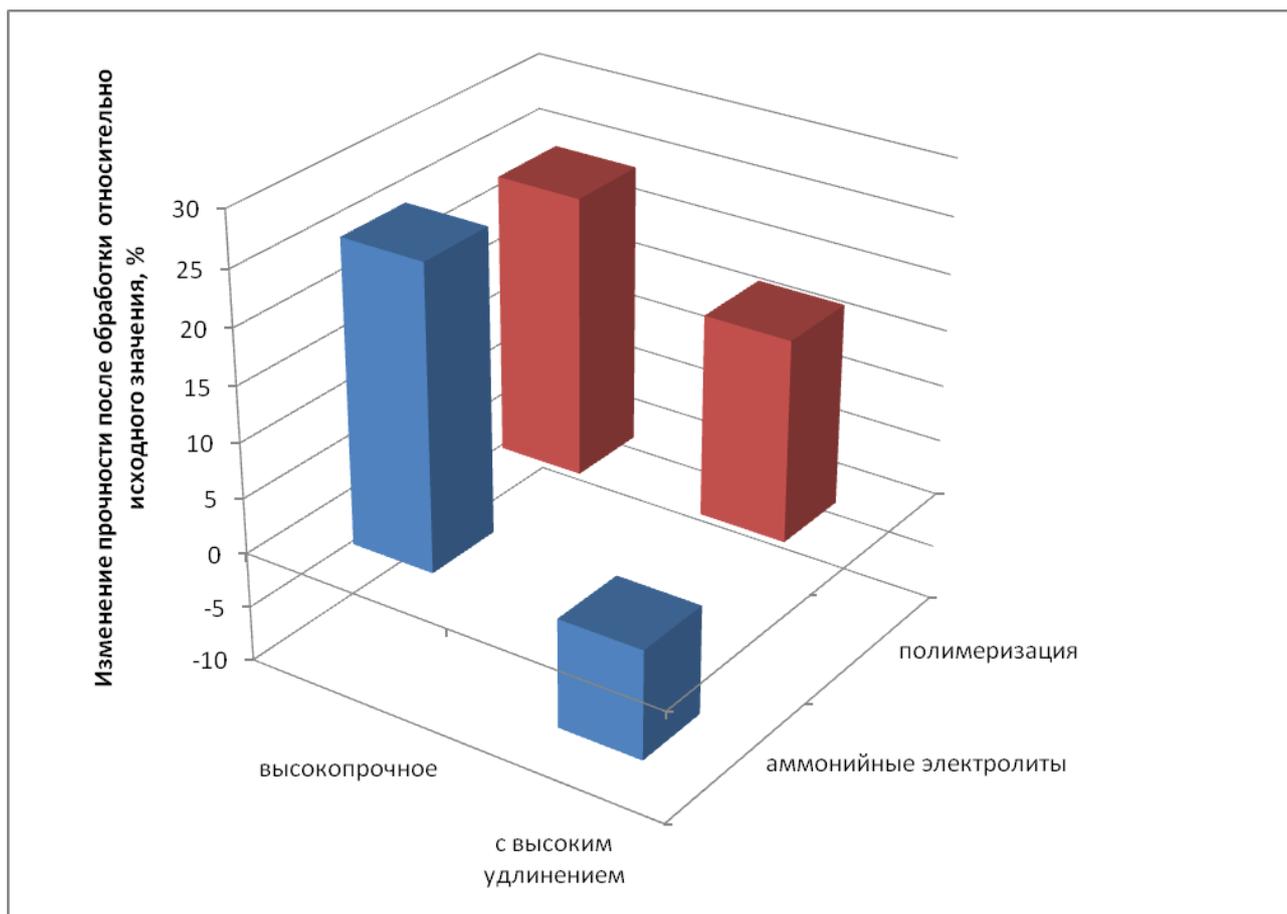


Рисунок 77. Диаграмма сравнительной эффективности различных электролитов и различных исходных волокон: активация – ЭХО волокна в аммонийсодержащих электролитах; полимеризация – ЭХО волокна в водном растворе солянокислого анилина.

Возможно, это связано с тем, что поверхность волокон с высоким удлинением больше развита в процессе термоокисления ($>2 \text{ м}^2/\text{г}$) по сравнению с $0,9-0,8 \text{ м}^2/\text{г}$ для высокопрочных. Поэтому тонкие слои полианилина обеспечивают надежное сцепление между поверхностью такого волокна и эпоксидной матрицей.

В случае аммонийсодержащих электролитов имеет место преимущественно травление углеродного волокна (диаметр уменьшается с $7,2$ до $5,0 \text{ мкм}$) и увеличение площади поверхности (до $10 \text{ м}^2/\text{г}$ [1-4]), что вызывает усиление взаимодействия его с матрицей и повышение прочности при растяжении.

Расход электролита с солянокислым анилином выше, чем электролита на основе гидрокарбоната аммония и оксалата аммония, также первый электролит требует фильтрации в процессе своей работы, так как полимер во времени переходит в раствор и препятствует образованию полимерного слоя на движущемся аноде. В связи с этим для промышленного использования мы рекомендуем электролит на основе солей аммония.

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 ХимпромИнжиниринг».

ЛИТЕРАТУРА

1. Варшавский В.Я. Углеродные волокна [текст]/ В.Я. Варшавский //М.: ФГУП ПИК ВИНТИ 2005. 500с.
2. Симамура С. Углеродные волокна [текст] / С. Симамура //М.: Мир 1987
3. Зазулина З. А., Основы технологии химических волокон[текст]/ З. А. Зазулина, Т.В. Дружкина //М.: Химия 1985
4. Фитцер Э. Углеродные волокна и углекомпозиаты [текст]/ Э. Фитцер // М.: Мир 1988
5. Беркович А.К. Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон [текст]/ А.К. Беркович, В.Г. Сергеев, В.А. Медведев, А.П. Малахо // Уч. Пособие МГУ, М. 2010
- 6.Ананьин С.В. Композиционные материалы [текст]/ С.В. Ананьин, Е.С. Ананьева, В.Б. Маркин // Уч. Пособие АлтГТУ, Барнаул 2007г.
7. Матренин С.В. Композиционные материалы и покрытия на полимерной основе [текст]/ С.В. Матренин, Б.Б. Овечкин //Уч. Пособие, Томск, 2008. - 197 с.
8. Применение композиционных материалов в технике, под ред. Б. Нотон, – Композиционные материалы т.3 [текст] // М.: Машиностроение, 1978
9. Сато К., Композиционные материалы на основе углерода, упрочненные углеродным волокном [текст] / К. Сато, Е. Танака // Дзидося гидзюцу 1988, Т. 42. №6. С. 673-678
10. Кудрявцев Г.И. Армирующие химические волокна для композиционных материалов [текст]/ Г.И. Кудрявцев // М.: Химия 1992
11. Каданцева А.И. Углеродные волокна [текст] / А.И. Каданцева, В.А.Тверской // Уч. Пособие, 2008, МИТХТ им. Ломоносова
12. Разрушение и усталость, под ред. Л. Браутман, – Композиционные материалы т.5. [текст] // М.: Машиностроение, 1978
13. Механика композиционных материалов, под ред. Дж. Сендецки, – Композиционные материалы т.2 [текст] // М.: Мир, 1978

14. Композиционные материалы с металлической матрицей, под ред. К. Крейдер, – Композиционные материалы т.4. [текст] // М.: Машиностроение, 1978
15. Поверхности раздела в металлических композитах, под ред. Меткалф. – Композиционные материалы т.1 [текст] //М.: Мир, 1978
16. Васильев В.В. Композиционные материалы. Справочник [текст] / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин //М.: Машиностроение, 1990.- 512с.
17. Поверхности раздела в полимерных композитах, под ред. Э. Плюдеман, – Композиционные материалы т.6. [текст] // М.: Мир, 1978
18. Donnet J.B. Carbon fibers, 3rd ed. [Text]/ J.B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C.M. Peng //New York: Marcel Dekker; 1998, pp.. 161–229.
19. Бушуев Ю.Г. Углерод-углеродные композиционные материалы [текст]/ Ю.Г. Бушуев // М.: Мир 1994
20. Alexander M.R. Electrochemical modification of surface properties of carbon fibers [Text] / M.R. Alexander, F.R. Jones//Carbon, 1994, 32(5): 785.
21. Кимура С. Композиционные материалы системы углерод-углерод [текст]/ С. Кимура , Э.Ясуда // Нэцу сери. 1986. Т.26 № 4 с. 284-288
22. Alexander M.R..ToF SIMS and XPS studies of carbon fiber surface during electrolytic oxidation in $^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ enriched aqueous electrolytes [Text] / M.R. Alexander, F.R. Jones //Carbon, 1996, 34(9): 1093.
23. Пат. 4637925, США Сверхвысокопрочные углеродные волокна [текст]/ Н. Тоигу, М. Юохи, Н. Томитакэ // Toray Ind., Inc.. Заявл. 23.04.86, № 854979, опубл. 20.01.87.
24. Кикүти С. Современные разработки в области углерод-углеродных композиционных материалов [текст] / С. Кикүти // Ниппон фукуго дзайре гаккай си. 1985 Т. 2 №2 с. 56-64
25. Theodoridou E. Carbon fibre-supported noble metal catalysts: optimization of fibre pretreatment [Text] / E. Theodoridou, A. D. Jannakoudakis // Phys. Chem. N.F. 132 (1982) 175.

26. Пат. 5589055 США Method for preparing carbon fibers [Text]/ M. Kobayashi, M. Itoh, Y. Matsuhisa, K. Shimizu // МПК⁶ C 25 F 1/00. Toray Ind., Inc.. N 460917; Заявл. 5.6.95; Опубл. 31.12.96; Приор. 25.8.93, N 5-210282
27. Blazewicz M. Chemically and physically functionalized carbon composites – a prospective material for tissue treatment [Text] / M. Blazewicz, S. Blazewicz, C. Wajler // *Ceram. Int.*, 1994; 20(2): 99–103.
28. Комарова Т.В. Углеродные волокна: Текст лекций [текст] / Т.В. Комарова // РХТУ им. Д.И. Менделеева, М.: 1994. 52с.
29. Pittman C.U. Jr. Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetra ethylenepentamine [Text] / C.U. Jr. Pittman, G.-R. He, B.Wu, S.D. Gardner // *Carbon*; 1997, 35(3): 317–331.
30. Zhihong W. Reactions of defined oxidized carbon fiber surfaces with model compounds and polyurethane elastomers [Text] / W. Zhihong, U. Charles, Jr. Pittman // *Carbon*; 1995, 33(5):597–605.
31. Eung S. K. Surface Modification of Carbon Fiber and the Mechanical Properties of the Silicone Rubber [Text]/ S. K. Eung, H. L. Tae, J. K. Eun, Y. Jin-San // *Carbon Fiber Composites. Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 126, E410–E418 (2012).
32. Тихомиров А.С. Модифицирование поверхности углеродного волокна растворами азотной кислоты [текст] / А.С. Тихомиров, Н.Е. Сорокина, В.В. Авдеев // *Неорган. матер.*. 2011. 47, N 6, с. 684-688.
33. Severinia F. Chemical modification of carbon fiber surfaces” [Text]/ F. Severinia, L. Formarob, M. Pegoraro // *Carbon*, №40, (2002) 735–741.
34. Рашкован И.А. Влияние модификации поверхности на свойства углеродных волокон и реализацию их прочности в однонаправленных полимерных композитах [текст] // Автореферат Мытищи 1993
35. Lee S. Surface and structure modification of carbon nanofibers [Text]/ S. Lee, T.R. Kim, A.A. Ogale // *Synth. Mater.*, 157 (2007), pp. 644-650

36. Dienfendorf R.J. High-performance carbon fibers [Text] / R.J. Dienfendorf E. Tokorsky//Polym. Eng. Sci., 15, pp. 150-159, 1975
37. Pittman, C. U. Reactivities of amine functions grafted to carbon fiber surface by tetra ethylenepentamine. Designing interfacial bonding [Text] / C. U. Pittman, Jr. Wu, Z. Jiang, et al.// Carbon 1997, 35, 929-943.
38. Klein A.J. Carbon-carbon composites [Text]/ A.J. Klein //Metal prog. 1986. V.130, №5 p. 64-68
39. Lozano-Castello D., Usefulness of CO₂ adsorption at 273K for the characterization of porous carbons [Text]/ D. Lozano-Castello, D. Cazola-Amoros //Carbon 42 (2004), pp. 1233-1242
40. Bajaj P. PAN-based activated carbon fibers: Production, characterization and applications [Text] / P. Bajaj, A. Dhawan //Indian jour. Of Fibre&Textile research, Vol. 22, December, 1997, pp. 222-235
41. Заявка 62149971, Япония. Способ получения углеродного волокна высокой прочности. Нориаки Т., Тору Х., Томисо Х.; Торэ К.. [текст] // Заявл. 25.12.85, № 60—290410, опубл. 3.07.87.
42. Синельникова Р.М. Термоэлектрическая обработка углеродных волокон и технология получения высокопрочных карбопластиков [текст] // Автореферат, Москва 1998
43. Заявка 62"76075 Япония. Способ получения углеродного волокна. Уно Х., Асаи Х., Накано Ф. [текст] //, МПК⁴ D 06 M 10/00. Мицубиси рэйон к. к.. N 62-7008; Заявл. 14.1.87; Опубл. 30.11.87
44. Fujihira M. New challenges in organic electrochemistry [Text] / M. Fujihira, T. Osa //Prog. Batteries Solar Cells 2 (1979) 244.
45. Song W. Influence of heat treatment on physical-chemical properties of PAN based carbon fiber [Text]/ Song W., Zhao-Hui C. //Ceram. Int., 32 (2006), pp. 291-295
46. Эйити Я. Углерод-углеродные композиционные материалы [текст] / Я. Эйити, С. Кимура // Тансо, 1987. №130 с. 22-33

47. Афанасьев А.В. Экспериментальное определение деформационных и прочностных характеристик полимерных композиционных материалов [текст]/Афанасьев А.В., Рабинский Л.Н., Шершак П.В.// Механика композиционных материалов и конструкций. 2010 –т. 16, №2. - с. 214-222.
48. Солодилов В.И. Свойства однонаправленных углепластиков на основе эпоксидной смолы, модифицированной полисульфоном или эпоксиуретановым олигомером [текст] / Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2008 –т. 14, №2.
49. Jannakoudakis A.D. [Text]/ Jannakoudakis A.D., Theodoridou E. // Phys. Chem. N.F. 136 (1983) 225.
50. Земскова Л. А. Модифицированные углеродные волокна: сорбционные и электрохимические свойства: Автореф. дис. на соиск. уч. степ.. докт. хим. наук. [текст] // Ин-т химии ДВО РАН, Владивосток, 2011, 51 с., ил.. Библ. 79.
51. Pat. US № 3,671,411 Treatment of carbon or graphite fibers and yarns for use in fiber reinforced composites [Text] 1972
52. Luo X. Процесс предварительной обработки перед нанесением химического Ni покрытия на углеродное волокно без использования Pd для активирования [текст]/ Luo X., Lu C., Zhang M. // Keji daobao=Sci. and Technol. Rev.. 2010. 28, N 10, с. 83-86
53. Ates M. Electrochemical impedance of poly(9-tosyl-9H-carbazole-co-pyrrole) electrocoated carbon fiber [Text]/ Ates M., Uludag N., Sarac A. S. // Mater. Chem. and Phys. 2011. 127, N 1-2,с.120-127.
54. Sarac A. S. Monomer concentration effect on electrochemically modified carbon fiber with poly[1-(4-methoxyphenyl)-1H-pyrrole] as microcapacitor electrode [Text]/ Sarac A. S., Sezgin S., Ates M., Turhan M. C. // Adv. Polym. Technol. 2009. 28, N 2, с. 120-130
55. He F. Carbon Fiber & Applied Technology (second ed.) [Text]/ He F. // Chem. Ind. press, Beijing, China (2004).

56. Das M. Effect of activation on boron nitride coating on carbon fiber [Text]/ Das M., Ghosh J., Basu A. K. //Ceram. Int.. 2010. 36, N 8, с. 2511-2514.
57. Jannakoudakis P.D. Chemical modification of carbon fibres by esterification – optimization of fibre pretreatment [Text]/ Jannakoudakis P.D., Jannakoudakis A.D., Theodoridou E., Besenhard J. O. // J Appl Electrochem 1989; 19: 341-344
58. Пат. 0267995 Process for surface treatment of carbon fibers. Saito M., Juoiu H., Yamamoto N. [Text] // ЕПВ, МПК⁴ D 01 F 11/10. Тоа Nenryo kogyo k. k.. N 863090023; Заявл. 18.11.86; Оpubл. 25.5.88
59. Заявка 62”7934 Япония. Поверхностная обработка углеродного волокна. Мураками С., Иноуэ Х., Ямамото Н., Идзуми Т [Text] //, МПК D 01 F 9/14, D 06 M 10/00. Тоа нэнре коге к. к.. N 60-198738; Заявл. 9.9.85; Оpubл. 13.3.87
60. Ананьева Е.С. Плазмохимическая модификация поверхности углеродных волокон [текст] / Ананьева Е.С., Ананьин С.В., // Ползуновский вестник №4, 2009, стр. 220-222
61. Заявка 60155715 Япония. Получение углеродного волокна для армирования металлической матрицы. Кацунори С., Томодзи Т. [text] //, МПК D 01 F 9/14. К. к. Кобэ сэйкосе. N 59-10889; Заявл. 24.1.84; Оpubл. 15.8.85
62. Заявка 1152136 Япония/ Развитие адгезионной прочности у поверхности окисленного углеродного волокна/ Фукунага А., Уэда С. [text] //, МПК⁴ C 08 J 5/06, D 06 M 10/00. Ниппон сэкию к. к.. N 62-310825; Заявл. 10.12.87; Оpubл. 14.6.89. Яп.
63. Li J. “nterfacial studies on the O₃ modified carbon fiber-reinforced polyamide-6 composites [Text]/ Li J. //Appl. Surf. Sci., 255 (2008), pp.2822-2824
64. Пат. 300755A7 ГДР. Способ и устройство для обработки поверхности волокнообразующих материалов. Verfahren und Vorrichtung zur elektrochemischen Oberflächenbehandlung von faserförmigen Materialien. Dunsch L., Dulling A., Feist U., Siegemund G., Bormann G., [text] //, МПК⁵ D 01 F 11/10. Akademie der Wissenschaften der DDR. N 3252518; Заявл. 4.1.89; Оpubл. 23.7.92
65. Fu R. Studies on the structure of activated carbon fibers activated by

phosphoric acid [text]/ Fu R., Liu L., Huang W. // J. appl. Polym. Sci. 87 (2003), pp. 2253-2261

66. Bhabendra K.P., Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons [text] / Bhabendra K.P., Sandelea N.K. //Carbon, 37 (1999), pp. 1323-3332

67. Suarez-Garcia F. Activated carbon fibers with a high content of surface functional groups by phosphoric acid activation of PPTA [text]/ Suarez-Garcia F., Castro-Muniz A., Tascon J.M.D. //J. colloid. Interface Sci. 361 (2011), pp. 307-315

68. Vazquez-Santos M.B., Activated Carbon fibers with a high heteroatom content by chemical activation of PBO with phosphoric acid [text] / Vazquez-Santos M.B., Suarez-Garcia F. //Langmuir, 13 (2012), pp. 5850-5860

69. Bing X., Surface modification of polyacrylonitrile-based carbon fiber and its interaction with imide [text] / Bing X., Wang X., Lu Y. // Appl. Surf. Science, Vol. 253, Is. 5, December 2006, pp. 2695-2701

70. Blazewicz S., Transformation of nitrogen structures in carbonization of tional [text] / Blazewicz S, Chlopek J, Blazewicz M, Wajler C., Middleton J., Pande G.N., Williams K.R., // Books & Journal Interna- 1992, pp. 364–72.

71. Шевелева И. В., Взаимосвязь электрохимических и структурных свойств модифицированных углеродных волокон [текст] / Шевелева И. В., Земскова Л. А., Войт А. В., Железнов С. В., Курявый В. Г. // Ж. прикл. химии. 2007. 80, N 5, с. 761-766, 3 ил.. Библ. 16. Рус.

72. Pat. US № 4867852 “Electrolytic method for after-treatment of carbon fiber”. 1989

73. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов [текст] / Тарасевич М.Р. //М.: Наука, 1984 -253с.

74. Заявка 2672307 Франция. Способ модифицирования поверхности углеродистых материалов посредством электрохимического восстановления солей диазония, в частности, углеродных волокон для композиционных материалов./ Jean P., Jean-Michel S., Rachid T. [text] //, МПК⁵ C 25 D 11/00, B 29

C 67/14, D 01 F 11/10. Centre National de la Recherche Scientifique. N 9101172; Заявл. 1.2.91; Опубл. 7.8.92.

75. Liu J., Interfacial and mechanical properties of carbon fibers modified by electrochemical oxidation in $\text{NH}_4\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ aqueous compound solution [text]/ Liu J., Tian Y., Chen Y., Liang J. // Coll. Mater. Sci. Eng., (2010) Beijing University of chemical tech.

76. Szazdi L., Electrochemical oxidation of carbon fibers: adsorption of the electrolyte and its effect on interfacial adhesion [text] /Szazdi L., Gulyas J., Pukanszky B. // Compos. Part A, 33 (2002), pp. 1361-1365

77. Gulyas J., Electrochemical oxidation of carbon fibers: surface chemistry and adhesion [text] /Gulyas J., Foldes E., Lazar A. //Compos. Part A, 32 (2001), pp. 353-360

78. Бондарева Г. В. «Электрохимическое модифицирование активированных углеродных волокнистых материалов» [текст] // Автореферат, Минск 1999

79. Ma Y.J., The Effect of Electrolyte on Surface Composite and Microstructure of Carbon Fiber by Electrochemical Treatment [text]/ Ma Y.J., Wang J.L., Cai X.P. //Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 2806 – 2815

80. Suzuki R., Surface modification of carbon fiber by using electro-oxidation and-reduction sequential procedure [text] /Suzuki R., Ishifune, et al.// Electrochemistry (Tokyo, Japan), 74(3), 226-232 (English) 2006

81. Yuwen L., Electrochemically modified carbon fibers and interfacial adhesion in electron beam curing epoxy-resin composites [text]/ Yuwen L., Zhiqian Z., Yudong H., Jianwen B., // ID-1226

82. Шевелева И. В., Электрохимические свойства хитозан-углеродных волокнистых материалов [текст]/ Шевелева И. В., Земскова Л. А., Войт А. В., Сергиенко В. И. // Новости электрохимии органических соединений 2010: 17 Собрание по электрохимии органических соединений с международным участием, Тамбов, 2010: Тезисы докладов. Тамбов: ТГГУ. 2010, с. 145-156.

83. Yue Z.R., Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers [text]/ Yue Z.R., Jiang W., Wang L. //Carbon, 37 (1999), pp. 1785-1796

84. Wang Y.Q., X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. 25. Interfacial interactions between PEKK polymer and carbon fibers electrochemically oxidized in nitric acid and degradation in a saline solution [text] / Wang Y.Q., Zhang F.Q., Sherwood P.M.A. //Chem. Mater., 13 (2001), pp. 831-832

85. Pat. US № 4939028 “Microporous composites and electrolytic applications thereof” 1990 [text]

86. Bismarck A., Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems [text]/ Bismarck A., Kumru M.E., Springer J. // Appl. Surf. Sci., 143 (1999), pp. 45-55

87. Viswanatham H., X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. 24. Interfacial interactions between polyimide resin and electrochemically oxidized PAN-based carbon-fibers [text] / Viswanatham H., Sherwood P.M.A., Wang Y-Q. // Chem. Mater. 13 (2001), pp. 1647-1655

88. Liu X., Contrastive study of anodic oxidation on carbon fibers and graphite fibers [text] /Liu X., Yang C., Lu Y. //Coll. Of chem. Eng. And biotech., Donghua univ.2011

89. Washer G., Raman spectroscopy for the nondestructive testing of carbon fiber [text]/ Washer G., Blum F. Jr., //Research lett. In mater. Sci., Vol. 2008, art. ID 693207, 3 pages

90. Suping H., Effects of coating on the mechanical properties of carbon fiber reinforced HAP composites [text]/ Suping H., Baiyun H., Kechao Z. // Mater. Lett., 58 (2004), pp.

91. Шорникова О.В., Связующие для полимерных композиционных материалов Уч. Пособие [текст] / Шорникова О.В., Максимова Н.В., Авдеев В.В. //М.:2010

92. Salame I.I., Experimental study of water adsorption on activated carbons [text] / Salame I.I., Badosz T.J. //Langmuir, 15 (1999), pp. 587-593

93. Bandosz T.J., Effect of surface chemistry on sorption of water and methanol on activated carbons [text]/ Bandosz T.J., Jagiello J., Schwarz J. // Langmuir, 12 (1996), pp. 6480-6486

94. Lindsay B., A study of electrochemically treated PAN based carbon fibers by IGC and XPS [text] / Lindsay B., Abel M.L., Watts J.F. // Carbon, (45) 2007, pp. 2433-2444

95. Viswanatham H., X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. 21. Comparison of carbon fibers electrochemically oxidized in acid using achromatic and monochromatic XPS [text]/ Viswanatham H., Sherwood P.M.A. // Surf. interface anal. 25, 409-417 (1997)

96. Wang T., X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surfaces. 18. Interfacial interactions between phenolic resin and carbon fiber electrochemically oxidized in ammonium carbonate solution and their effect on oxidation behavior [text] /Wang T., Sherwood P.M.A. // Chem. Mater.7 (1995), pp. 1020-1030

97. Пат. 161652 Польша. Способ активации поверхности углеродистых волокон. Sposob aktywacji powierzchni wlokien weglowych. Neffe S., Zaskorski L., Balcerzyk E., Kozlowski W., Mac B., Wlodarczyk S., Domagala R., Janiszewski A., Grochowski R. [text] // , МПК⁵ C 25 D 9/00, C 25 D 5/54. Instytut Wlokien Chemicznych, Lodz. N 280477; Заявл. 6.7.89; Оpubл. 30.7.93

98. Wagner C.D., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy [text]/ Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E. // Perkin-Elmer corp. 1979. -190pp.

99. Миронов Ю.М., «Исследование качества поверхностей углеродных волокон». [текст]/ Миронов Ю.М., Нелюб В.А., Бородулин А.С., Чуднов И.В., Буянов И.А., Александров И.А., Муранов А.Н. // Инженерный вестник МГТУ им. Баумана, 11, ноябрь 2012

100. Осьмушко И. С., «Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия твердых тел: теория и практика». [текст]/ Осьмушко И. С., Вовна В. И. // Уч. Пособие Владивосток: Из-во Дальневост. Ун-та, 2010, 42с

101. Donnet J.B., “Surface treatment and properties of carbon fibers” [text]/ Donnet J.B., Guilpain G. // Carbon. – 1989.- V. 27 №5.- pp. 749-757
102. Palma E., “The effects of surface treatment on the mechanical properties carbon fibers” [text]/ Palma E., Ibarra L // Angew. Makromol. Chem.-1994 – V.220, № 3845. – S. 111
103. Борман В. Д., Сегрегация примесей на поверхности углеродного волокна при электрохимической обработке.[текст] / Борман В. Д., Варшавский В. Я., Кванин А. Л., Лебединский Ю. Ю., Пушкин М. А., Тронин В. Н., Троян В. И. // Композиты и наноструктуры. 2011, N 3, с. 24-35.
104. Bascoma W. D., “The Adhesion of Carbon Fibers to Thermoset and Thermoplastic Polymers”.[text]/ Bascoma W. D., Yonab K-J., Jensec R. M., Cordnerc L. // Journ. Of Adhesion, 1991, Vol. 34, pp. 79-98
105. Sell P.J. “Carbon fibers surface”[text]/ Sell P.J. // Umschau. – 1972.- V. 72, №13.-p. 433
106. Jones C. “Effects of electrochemical and plasma treatments on carbon-fiber surfaces”. [text]/ Jones C. //Surf. And interface anal. 20 (1993) pp. 357-367
107. Commercon P., “Surface characterization of plasma treated carbon fibers and adhesion to a thermoplastic polymer”. [text] / Commercon P., Wightman J. P. // J. Adhesion, 1992, Vol. 38, pp. 55-78
108. Sherwood P.M.A. “Practical surface analysis”. Vol.1: Auger and X-ray Photoelectron spectroscopy, 2nd ed.[text]/ Sherwood P.M.A. //Chichester, 1990; Appendix 3.
109. Zhao F., “Uniform modification of carbon fibers in high density fabric by gamma-ray irradiation grafting”[text]/ Zhao F., Huang Yd. // Mat. Lett. 65 (2011), 2011, pp. 3351-3353
110. Пат. РФ №2080427 «Способ поверхностной обработки волокнистых материалов на основе углеродного волокна». 1997 [текст]

111. Garcia A.B., “Modification of the surface properties of an activated carbon by oxygen plasma treatment”. [text]/ Garcia A.B., Martinez-Alonso A. // *Fuel*, 77 (1998), pp. 613-624
112. Yuanjian T., Oxidation kinetics PAN-based carbon fibers in air and the effect of their tensile properties [text]/ Yuanjian T., Xiaoqian W., Hua S., Lianghua X. // *Corrosion science*, 53 (2011), pp. 2484-2488
113. Заявка 62—149968, Япония Способ обработки углеродного волокна. Синдзи С., Иодзи М., Тору Х.; [text] // Торэ к. к. Заявл. 23. 12. 85, № 60—287830, опубл. 3.07.87.
114. Kanenko K., Origin of superhigh surface area and microcrystalline graphitic structures of activated carbons [text]/ Kanenko K., Ishii C., Ruike M. // *Carbon* 36 (1992), pp. 1075-1088
115. Dai Z., “Chemical interaction between carbon fibers and surface sizing” [text]/ Dai Z., Zhang B., Shi F., Li M., Zhang Z. // Beijing institute of aeronautical mat., Beijing 100095, China. 2011
116. Hopfgarten F. “Carbon fiber” [text]/ Hopfgarten F. // *Fibre Sci. And Techn.* – 1978. – V.11, №1. – p.67
117. Пат. 4729820 США Multielectrolyte shear treatment of carbon fibers. [text] //, МПК⁴ C 25 F 5/00. Amoco Corp.. N 13683; Заявл. 11.2.87; Опубл. 8.3.88; НПК 204/130
118. Biniak S., “Effect of activated carbon surface oxygen- and/or nitrogen containing groups on adsorption of copper (II) ions from aqueous solution” [text]/ Biniak S., Pakula M., Szymanski G. // *Langmuir*, 15 (1999), pp. 6117-6122
119. Sapurina I., The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. [text]/ Sapurina I., Stejskal J., // *Polymer International* 2008; 57(12): 1295–1325.
120. Lazzaroni R., Electrochemical polymerization of pyrrole on carbon fibers surface [text] /Lazzaroni R., Dujardin S., Riga J. // *Surf. And interface anal.* 7 (1985) pp. 252-254

121. Salinas-Torres D., Characterization of activated carbon fiber\polyaniline materials by position-resolved microbeam small-angle X-ray scattering [text] / Salinas-Torres D., Sieben J.M., Lozano-Castello D. // Carbon, (50) 2012, pp. 1051-1056
122. Stejs K. J., Polyaniline. Preparation of a conducting polymer [text] / Stejs K. J., Gilbert R.G., //(IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, pp. 857–867, 2002.
123. Wood G. A., The effect of process parameters on the morphology of polypyrrole coatings formed on carbon fibers [text]/ Wood G. A., Iroh J. O., // Poly. Eng. And science, mid-october, 1996, Vol. 36, №19
124. Wudl F., Polyaniline is Poly-Para-Phenyleneamineimine: Proof of Structure by Synthesis [text] / Wudl F., Angus R. O. (Jr.), Lu F. L. // Ibid. 1987. V. 18. P. 353.
125. Rosa Vera A., Synthesis and characterization of polyaniline and poly-otrhomethoxyaniline. Behaviour against carbon steel corrosion [text] /Rosa Vera A., Hugo Romero B.” // J. Chil. Chem. Soc. 2003. V. 48. P. 1 – 12.
126. MacDiarmid A. G., Polyaniline a new concept in conducting polymers [text] / MacDiarmid A. G., Chiang J. C., Richter A. F., Epstein A. J. // Synth. Met. 1987.V.18. P. 285 – 293.
127. Madathil R., Pattering of conductive polyaniline films from a polymerization-induced self-assembled gel [text] / Madathil R., Ponrathnam S., Byrne H.J. // Polymer. 2004, v. 45, p. 5465 – 5471.
128. Kobovashi N., Oxidative degradation pathway of polyaniline film electrodes [text]/ Kobovashi N., Tamura H. // J. Electroanal. Chem., 1984. V. 161. P . 419 - 432.
129. Hagivara T., Synthesis and structure of electrically conducting polyaniline” [текст]/ Hagivara T., Demura T., Iwata K. // Synth. Met. 1987.V.18. P. 317.
130. Manohar S. K., N-substituted derivaties of polyaniline [text] /Manohar S. K., MacDiarmid A. G. // Synth. Met. 1989.V.29. P. 349.

131. Pron A., The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline [text] / Genoud F., Menardo C., Nechtschein M. // Synth. Met. 1988.V.24. P. 193.
132. Inoue M., Polyaniline salts of toluenesulfonate and sulfonated poly (p-vinylphenol) [text] /Inoue M., Navarro R. E., Inoue M.B. // Synth. Met. 1989.V.30. P. 199.
133. Матнишян А. А., Механизм образования полианилина [текст]/ Матнишян А. А., Ахназарян Т. Л. // Высокомогл. Соед. Серия А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2004.
134. Е Тун Наинг. Дис. канд. хим. Наук М.: РХТУ. 2007.
135. Kitani A., Chemical oxidative polymerization of aniline with ferric chloride [text] /Kitani A., Yano J., Kunai A., Sasaki K. // J. Electroanal. Chem., 1987. V. 221. P . 69.
136. Sasaki K., Cyclic voltammetry and morphology of polyaniline-coated electrodes containing $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ions”[text] /Sasaki K., Kaya M., Yano J., Kitani A., Kunai A. // J. Electroanal. Chem., 1986. V. 215. P . 401.
137. Neudeck A. Spectroelectrochemistry [text]/ Neudeck A. Pert A., Dunsch L. // Synth. Met. 1999.V.107. P. 143 - 158.
138. Chiba K., Conducting polymers: a new era in electrochemistry [text]/ Chiba K., Ohsaka T., Ohnuki Y., Oyama N. // J. Electroanal. Chem., 1987. V. 219. P . 117.
139. Тарасевич М. Р., Электрохимия полимеров [текст] /Тарасевич М. Р., Орлов С. Б., Школьников Е. И. //М. : Наука. 1990.
140. Хомутов Н. Е., Электрохимическая кинетика [текст] / Хомутов Н. Е., Горбачев С. В. // Журн. Физ. Химии, 1950, т. 24, № 9, с. 1101.
141. Хомутов Н. Е. «Химия перекисных соединений» [текст]/ Хомутов Н. Е. // Журн. Физ. Химии, 1951, т. 25, № 5, с. 607.
142. Hsien-Kuang L., Handbook of magnetic materials [text] / Hsien-Kuang L.,// 2000, Macromol. v. 33, 8117 – 8118.

143. Germain J., Hypercrosslinked polyanilines with nanoporous structure and high surface area: potential adsorbents for hydrogen storage [text] / Germain J., Frechet J. M., Svec F. // 2007, J. Mater. Chem.,v.17, p. 4989 – 4997.
144. Sixou B., Electronic conduction in polyaniline-polyethylene oxide and polyaniline-*nafion* blends: relation to morphology and protonation level [text] /Sixou B., Travers J. P. // Phys. Rev. 1997. V. 56. P. 4604.
145. Wang Y., PANI nanowires by electropolymerization from liquid crystalline phases [text] /Wang Y., Wang X. // J. Polym. Sci. 2002. V. 40. P. 605–609.
146. Devendra H., Electrically-conducting forced convection [text] /Devendra H. , Raob S. // J. Polym. Sci. 2006. V. 155 № 2. P. 368 – 374.
147. Wessling B. Conjugated polymers: Processing and applications[текст] [text] / Wessling B. // Materials and Corrosion. 1996, v. 47, p. 439 – 445.
148. Огурцов Н.А., Каталитическое действие полианилина в процессе ингибирования коррозии стали [текст] /Огурцов Н.А., Шаповал Г.С // Катализ и нефтехимия. 2001, № 9-10, с. 5 – 12.
149. Ram M. K., CO gas sensing from ultrathin nano-composites conducting polymer film [text]/ Ram M. K., Yavuz O. // Synth. Metals. 2005, v. 151, № 1, p. 77-84.
150. Zhe-Fei L. One step fabrication of a PANI nanofiber vapor sensor [Text] / L. Zhe-Fei, F. D. Blum, et al. // Sensor and Actuators. 2008, B 134, p. 31 – 35.
151. Fang Q. Biomedical application of electroactive polymer actuators [Text]/ Q.Fang // Sensor and Actuator 2002, v. 84, p. 66 – 71.
152. Lin G. Nanoparticles networked surfactant micellar fluids [Text]/ G. Lin, I. Wu // Card. Hydr. Polym. 2007, v. 67, № 3, p. 332 – 336.
153. Лукачева Л. В., Полианилин как высокоэффективный трансдьюсер для потенциометрических сенсоров [текст] / Л. В. Лукачева, Г.П. Карпачева, А.А. Карякин // тез. докл. «Сенсор 2000», СПб.: 21-23 08.2000. С. 133.

154. Xue W. Electrical and magnetic properties of composite containing DBSA-doped PANI and Fe nanoparticles [Text] / W. Xue, H. Qiu, Li J., K. Fang, M. Li // *synt. Mat.* 2005.- V.156.- i. 11-13.- pp. 833-837
155. ГОСТ 28006-88 “ЛЕНТА УГЛЕРОДНАЯ КОНСТРУКЦИОННАЯ” ТУ//[текст]
156. ISO 10618:2004. Волокно углеродистое. Определение свойств при растяжении нити, пропитанной смолой. [текст]//М.:2011, стр.23
157. ГОСТ 25.601-80. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей на растяжение ПКМ. Технические условия. [текст]//М.: Изд.- стандартов, 1981. – 8 с.
158. ГОСТ 25.602-80. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей на сжатие ПКМ. Технические условия. [текст]//М.: Изд.- стандартов, 1981. – 9 с.
159. ГОСТ 25.604-82. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей на изгиб ПКМ. Технические условия. [текст]//М.: Изд.- стандартов, 1984. – 5 с.
160. Танака Е. Условия изготовления углерод-углеродного композиционного материала с использованием коротких углеродных волокон [текст] / Е. Танака // *Тансо*, 1988, №139, с. 160-162
161. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ в двух книгах [текст] / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Ф. Лифшин// Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. 303 с
162. Адамсон А. Физическая химия поверхностей: Пер. с англ[текст]/ А. Адамсон //М.: Мир, 1979.
163. Smith E. Modern Raman spectroscopy [text] / E. Smith, G. Dent // *A practical approach.*, John Wiley & Sons, LTD, 2005.
164. Ferarro J. Introductory Raman spectroscopy. [Text]/ J. Ferarro // *Academic press*, 2003.

165. Лукомский Ю.Я., Физико-химические основы электрохимии. Учебник [текст]/ Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург // Долгопрудный: издательский дом «Интеллект», 2008. – 242с

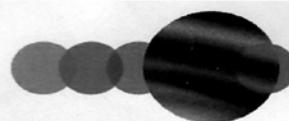
166. Кравцов В.И. Руководство к практическим работам по электрохимии Учебное пособие [текст]/ В.И. Кравцов, Б.С. Красиков, Е.Г. Цвентарный //Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1979. — 216 с.

167. Бэйзер М.М. Органическая электрохимия [текст]/ М.М. Бэйзер //М.: - Химия.- 1988.

Приложение 1.

Акт об использовании результатов кандидатской диссертации

КОМПОЗИТ
ХОЛДИНГОВАЯ КОМПАНИЯ

**А К Т**

об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Губанова Александра Алексеевича

Комиссия в составе:

председатель:

Свистунов Ю.С. – руководитель инжиниринговых проектов ЗАО «ХК «Композит» – управляющей организации ОАО «НПК «ХимпромИнжиниринг»;

члены комиссии:

Кривцов Д.И. – главный специалист научно-исследовательского отдела (лаборатория технологии УВМ) ОАО «НПК «ХимпромИнжиниринг»;

Терешкин П.А. – инженер-исследователь научно-исследовательского отдела (лаборатория технологии УВМ) ОАО «НПК «ХимпромИнжиниринг»;

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы “Разработка процесса электрохимической обработки поверхности углеродного волокна с целью увеличения прочности композиционных материалов”, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в виде рекомендаций для оптимизации технологического процесса получения углеродных волокон на стадии их поверхностной (электрохимической) обработки.

Использование представленных в диссертации рекомендаций позволит, во-первых, сократить время на подбор оптимальных параметров электрохимической обработки углеродных волокон при масштабировании технологического процесса, во-вторых, позволит добиться лучшей адгезии углеродных волокон к полимерным связующим, что приведет к увеличению реализации упруго-прочностных характеристик углеродных волокон в композиционном материале (углепластике).

Председатель комиссии:



(Ю.С. Свистунов)

Члены комиссии:



(Д.И. Кривцов)



(П.А. Терешкин)

