

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1978

УДК 541.64:546.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С ЭПОКСИДНЫМИ СМОЛАМИ

Ермоленко И. Н., Дубкова В. И., Люблинер И. П.

Методами потенциометрического титрования, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии проведены сравнительные исследования механизма взаимодействия углеродных волокон, содержащих фосфорнокислые и карбоксильные группы, с эпоксидными смолами. Показано, что в случае введения в смолу углеродных волокон с фосфорнокислыми группами в структуре в отличие от содержащих карбоксильные группы углеродных волокон или графитовых волокон происходит ее полное необратимое отверждение на волокнах без участия обычно применяемых отвердителей. Предложено использовать в композициях углеродные волокна, содержащие фосфорнокислые группы, одновременно в качестве наполнителя и отвердителя эпоксидных смол.

При получении углепластиков проблема обеспечения надежной связи углеродных волокон (УВ) со связующим является одной из важнейших [1, 2]. Имеющиеся в литературе сведения по этому вопросу касаются в основном получения композиционных материалов на основе высокомодульных УВ, получаемых из ПАН-волокон [3].

Одним из существенных препятствий на пути широкого использования высокомодульных УВ является их высокая стоимость. Между тем имеются более дешевые низкомодульные УВ, получаемые на базе гидратцеллюлозы. Эти материалы ввиду низкой стоимости находят широкое применение в различных областях техники [4, 5]. Использование низкомодульных УВ при создании композиций было бы экономически целесообразно, если бы они обеспечивали удовлетворительный комплекс свойств композиций, что в свою очередь может быть достигнуто введением в УВ функциональных групп, способных взаимодействовать со связующим. Введение некоторых активных функциональных групп в УВ изучалось в [6].

Следует отметить, что в литературе вопросы взаимодействия между модифицированными низкомодульными УВ и полимерными связующими изучены крайне недостаточно. Между тем можно предположить, что УВ, имеющие в структуре активные функциональные группы, выполняют не только функцию наполнителя, но и отвердителя.

Цель настоящей работы — изучение процессов, происходящих при взаимодействии низкомодульных модифицированных УВ с эпоксидными смолами.

Объектом исследования служили УВ, содержащие фосфорнокислые группы в виде ткани и жгута, полученные путем карбонизации фосфата целлюлозы по режиму, описанному в [7]. Конечная температура карбонизации 500°. УВ содержали 1—9 вес.% фосфора, определенного фотоколориметрическим способом, а обменная емкость по натрию составляла 0,70—4,25 мг-экв/г. Углеродные волокна, содержащие карбоксильные группы, синтезировали путем обработки УВ, полученных карбонизацией целлюлозных материалов с конечной температурой 500°, концентрированной азотной кислотой при 70° в течение 5 час. Количество карбо-

ксильных групп, определенных кальцийacetатным методом [8], составило 19,0%. Для сравнения использовали высокотемпературные графитовые волокна, не содержащие введенных функциональных групп.

В качестве полимерных связующих использовали эпоксидную диановую смолу ЭД-20 с исходным содержанием эпоксидных групп 20,2% и эпоксициклоалифатическую смолу УП-632 с содержанием эпоксидных групп 27,0%.

Для выяснения влияния вида и степени модификации УВ на отверждение эпоксидной смолы формовали двухкомпонентную систему смола — волокно в соотношении 50–300 вес.ч. смолы на 100 вес. ч. волокна, которую подвергали термообработке в различных температурно-временных режимах на воздухе. О кинетике реакции образования полимера судили по степени конверсии реакционноспособных эпоксидных групп смолы. Конверсию эпоксидных групп оценивали методом потенциометрического титрования [9]. Степень конверсии вычисляли по уравнению

$$c_{\text{в, г}} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100\%,$$

где c_0 и c_t — количество эпоксидных групп в начальный момент и к моменту t . Об изменении числа эпоксидных групп в процессе термообработки двухкомпонентной системы судили также по ИК-спектрам, полученным по методике [10]. ИК-спектры отверженных композиционных материалов снимали на приборе UR-20 с использованием методики таблетирования в КBr [11].

Степень отверждения эпоксидной смолы определяли по содержанию гель-фракции, неэкстрагируемой кипящим растворителем с поверхности УВ. Экстракцию проводили ацетоном в аппарате Сокслета в течение 24 час. Характер распределения отверженной эпоксидной смолы на поверхности УВ изучали методом электронной микроскопии, используя сканирующий электронный микроскоп MSM-2.

При введении УВ, содержащего фосфорникислые группы, в эпоксидную матрицу и последующем нагревании системы происходит снижение содержания свободных эпоксидных групп. На рис. 1 приведены данные по кинетике изменения эпоксидных групп в композициях смола — УВ с фосфорникислыми группами в структуре различной степени модификации. Как видно из рисунка, уже в первые минуты термообработки композиций происходит заметное уменьшение числа эпоксидных групп как для смолы ЭД-20, так и для УП-632. Скорость уменьшения содержания эпоксидных групп на поверхности УВ, содержащих фосфорникислые группы, выше, чем для смолы УП-632. Из рис. 1 также следует, что существенное влияние на скорость полимеризации смолы оказывает степень модификации: увеличение содержания фосфора на волокне приводит к более интенсивному связыванию эпоксидных групп обеих смол. Так, например, при содержании фосфора 4,25 и 8,20% конверсия эпоксидных групп смолы УП-632 после получасовой термообработки композиции составляет 37 и 75% соответственно (рис. 1, кривые 1 и 3).

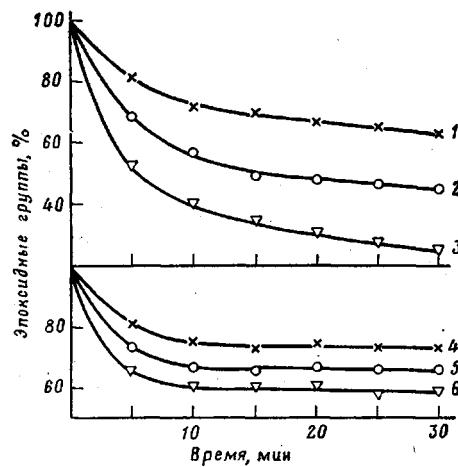


Рис. 1. Зависимость изменения содержания эпоксидных групп в композициях 40 вес. ч. УВ+100 вес. ч. УП-632, термообработанных при 180° (1–3), 40 вес. ч. УВ+100 вес. ч. ЭД-20, термообработанных при 180° (4–6), с содержанием фосфора на волокне 4,25 (1, 4), 6,25 (2, 5) и 8,20% (3, 6) от времени термообработки

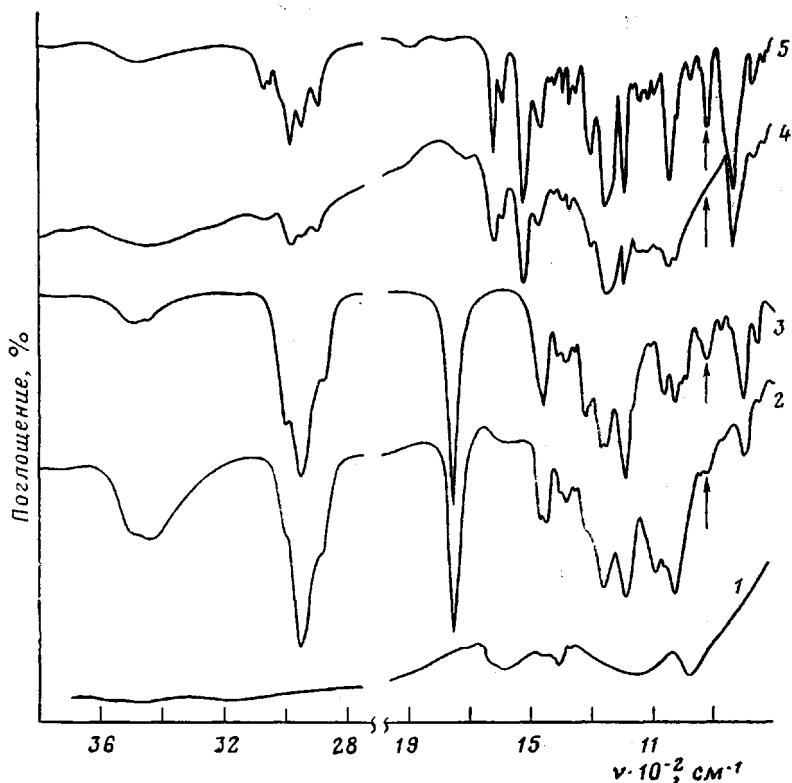


Рис. 2. ИК-спектры УВ, содержащих фосфорнокислые группы (1), смол ЭД-20 (5) и УП-632 (3) и отверженных композиций на их основе: 100 вес. ч. УВ с фосфорнокислыми группами +300 вес. ч. ЭД-20, отверженной при 160° в течение 10 час. (4); 30 вес. ч. УВ+100 вес. ч. УП-632, отверженной при 160° в течение 40 мин. (2)

Уменьшение числа эпоксидных групп смолы при взаимодействии с УВ, содержащими фосфорнокислые группы, подтверждается данными ИК-спектров (рис. 2), из которых видно, что происходит снижение интенсивности полосы поглощения при 920 см^{-1} , ответственной за колебания эпоксицикла.

Резкое падение числа эпоксидных групп дает основание предположить, что химическая реакция взаимодействия УВ, содержащих фосфорнокислые группы, со смолой протекает за счет эпоксидных групп со стороны смолы. При этом относительное значение гидроксильного числа в начальный момент нагревания, рассчитанное по ИК-спектрам [12], монотонно возрастает по мере уменьшения эпоксидного эквивалента. В связи с этим можно полагать, что отвержение эпоксидной смолы, приведенной в контакт с функциональноактивным УВ, содержащем фосфорнокислые группы, происходит с раскрытием эпоксидных циклов и образованием новых гидроксильных групп.

С другой стороны, известно [13], что при карбонизации фосфорилированного целлюлозного волокна в исследуемом диапазоне температуры наряду с процессами, характерными для формирования структуры обычных УВ, протекают также реакции конденсации с участием фос-

фатных групп и формируется структура типа УВ $\text{---P}(\text{OH})_2\text{---O---}$, содержащая подвижный атом водорода, способный вступать в реакции обмена.

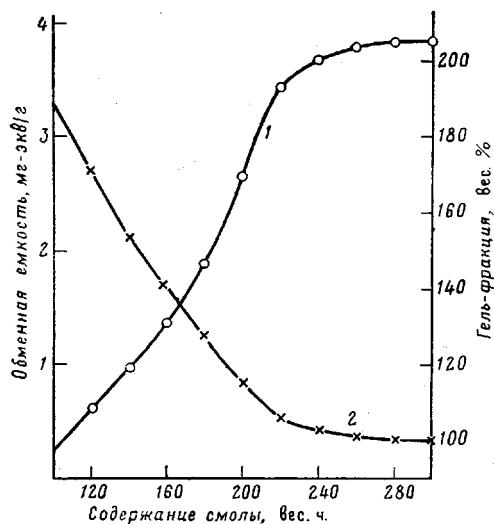


Рис. 3. Зависимость содержания нерастворимой фракции смолы на УВ, содержащем фосфорнокислые группы (1), и ионообменных групп УВ (2) от количественного соотношения смолы ЭД-20 на 100 вес. ч. УВ в исходной композиции. Содержание фосфора на УВ 3,6%. Отверждение при 180°, 10 час.

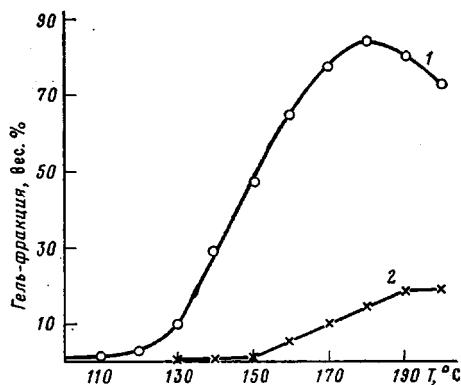


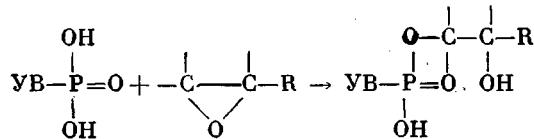
Рис. 4. Зависимость содержания неэкстрагируемой с поверхности УВ, содержащего фосфорнокислые группы, смолы УП-632 (1) и ЭД-20 (2) от температуры обработки композиции 100 вес. ч. смолы + 100 вес. ч. волокна. Время термообработки 1 час., содержание фосфора на УВ 3,6%

На рис. 3 приведены данные по изменению содержания ионообменных групп волокна, на поверхности которого предварительно провели отверждение смолы ЭД-20. Из рисунка видно, что с увеличением неэкстрагируемой с поверхности УВ, содержащего фосфорнокислые группы, отверженной фракции смолы количество ионообменных групп волокна уменьшается. Полученные данные позволяют предположить, что УВ взаимодействует с эпоксидной смолой через фосфорнокислые группы. Для изучения этого предположения часть подвижных атомов водорода в фосфатных группах УВ замещали ионами металлов никеля, кобальта, хрома путем ионообменной сорбции из 0,1 н. растворов солей. В результате степень отверждения эпоксидной смолы на металлофосфатном УВ резко падала. Так, если на УВ, содержащем фосфорнокислые группы, нерастворимая фракция смолы ЭД-20 составляла 96%, то для металлофосфатного УВ в виде солей с никелем, кобальтом, хромом количество неэкстрагируемой с поверхности волокна эпоксидной смолы составляло 15,7; 18,4 и 14,6% соответственно.

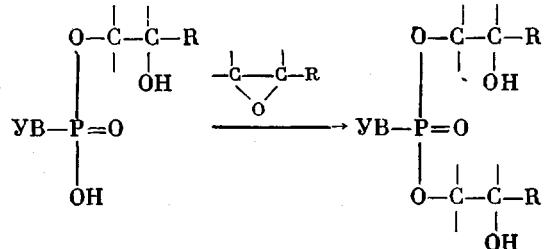
Результаты по исследованию кинетики изменения эпоксидных групп в композиции УВ с фосфорнокислыми группами — смола и по взаимодействию эпоксидных смол с УВ позволяют заключить, что определяющее значение в процессе полимеризации эпоксидных смол на поверхности УВ имеют активные фосфатные группы. В пользу этого свидетельствует также факт, что с увеличением процентного содержания связанного фосфора на волокне растет и количество отверженной смолы. Так, при введении 100 вес.ч. УВ с содержанием 1 и 9 вес.% фосфора на 300 вес.ч. эпоксидной смолы ЭД-20 и последующей термообработке композиции при 190° в течение 10 час. неэкстрагируемая с поверхности волокна гель-фракция смолы составляет 17,5 и 263% соответственно.

Полученные данные позволяют предположить наиболее вероятную схему реакций поверхности УВ, содержащего фосфорнокислые группы, с эпоксидной смолой. Сначала молекулы эпоксидной смолы присоединя-

ются к фосфориокислому остатку УВ



(R — остаток молекулы эпоксидной смолы). В дальнейшем протекают реакции образования спиртного продукта, приводящие к получению нерастворимого остатка смолы на волокне



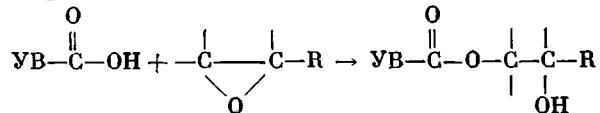
Изучение степени конверсии реакционноспособных эпоксидных групп на УВ с одним и тем же содержанием фосфора показывает, что она различна для выбранных смол (рис. 1, кривые 3 и 6). С большей скоростью даже при более низкой температуре идет реакция между смолой УП-632 и фосфориокислыми группами волокна. При введении УВ, содержащего фосфориокислые группы, в смолу УП-632 наблюдается уменьшение количества эпоксидных групп даже без предварительного разогрева, чего нельзя сказать о системе УВ — ЭД-20. Увеличение количественного соотношения УВ с фосфориокислыми группами в системе УВ — УП-632 приводит к ускорению конверсии эпоксидных групп смолы. Так, при введении на 100 вес.ч. смолы УП-632 20, 40, 60, 80, 100 вес.ч. УВ (8,20% фосфора) степень конверсии эпоксидных групп при комнатной температуре составляет 18,8; 27,2; 36,5; 48,4; 61,3% соответственно. Это также свидетельствует о том, что ответственными за участие в отверждении эпоксидной смолы на поверхности волокна являются фосфатные группы, однако образования нерастворимого полимера в этих условиях не наблюдается или же его весьма мало.

Степень отверждения смол УП-632 и ЭД-20 на УВ, содержащем 3,6% фосфора, в зависимости от температуры обработки двухкомпонентной системы смола — УВ представлена на рис. 4. Как видно из рисунка, образование нерастворимой гель-фракции для обеих смол на УВ наблюдается в условиях нагревания при температурах выше 100°. Нарастание привеса нерастворимой фракции смолы на УВ по мере увеличения температуры более значительно для смолы УП-632 и достигает максимума (85%) при 180°. Начало гелеобразования для УП-632 сдвинуто в сторону более низких температур. Для полного отверждения смолы ЭД-20 на УВ, как показали проведенные исследования, требуется более длительный нагрев при температуре 170—190°.

Результаты исследования по изучению взаимодействия эпоксидных смол с графитовым волокном показали, что при введении его в эпоксидные смолы и последующей термообработке такой двухкомпонентной системы в описанных выше условиях, привеса отверженной смолы на волокне не наблюдается, а изменение числа эпоксидных групп соизмеримо с изменениями, происходящими при нагревании самой эпоксидной смолы.

Введение в эпоксидные смолы УВ, содержащих карбоксильные группы, приводит к связыванию эпоксидных групп смолы в процессе термообработки. Так, при нагревании композиции, содержащей 100 вес.ч. УВ на 100 вес.ч. ЭД-20, степень конверсии эпоксидных групп составила

11,5%, а для композиции 100 вес. ч. УВ на 100 вес.ч. УП-632 – 16%. Карбоксильные группы на волокне после термообработки композиции не обнаруживаются. Количество же нерастворимой фракции смолы на волокне даже после длительной термообработки невелико (порядка 17,1%). Данные об изменении числа карбоксильных групп волокна и эпоксидных групп смолы позволяют предположить, что между ними про текает реакция присоединения.



Таким образом, наличие на поверхности УВ кислородсодержащих функциональных групп приводит к химическому взаимодействию с эпоксидными группами смолы в условиях термообработки, причем в случае УВ, содержащих фосфоркислотные группы, происходит полное необратимое отверждение смолы на волокне даже без участия традиционно применяемых отвердителей. В таких двухкомпонентных системах наполнитель УВ является также и отвердителем смолы [14].

Была изучена возможность отверждения многокомпонентной системы с использованием УВ, содержащего фосфорнокислые группы, в качестве целевого отвердителя эпоксидной смолы. Для этого формировали модельную систему: 100 вес. ч. ЭД-20+50 вес.ч. графитовое волокно + УВ. Содержание УВ изменяли от 50 до 300 вес. ч. с интервалом в 50 вес.ч., графитовое и углеродное волокно измельчали до отрезков $\leq 1\text{ mm}$, вводили в эпоксидную смолу, смесь тщательно перемешивали и проводили термообработку при температуре 180° . Из реакционной смеси через каждый час отбирали пробы и анализировали на степень отверждения композиции. Было установлено, что система необратимо отверждалась на 96–99% за 1–9 час. в зависимости от количества внешнего УВ, превращаясь в твердый неплавкий продукт. Отверженная композиция УВ, содержащее фосфорнокислые группы – эпоксидная смола имеет плотность $1,15\text{--}1,25\text{ g/cm}^3$, прочность на сжатие до 1600 kG/cm^2 , огнестойка.

На рис. 5 представлены электронно-микроскопические снимки УВ, содержащего фосфорнокислые группы (рис. 5,*a*), с отвержденной на их поверхности эпоксидной смолой. Как видно из рисунка, эпоксидная смола, отверждаясь, равномерно распределяется по всей внешней поверхности моноволокна (рис. 5,*b*,*c*). При этом следует отметить, что звездообразная форма поперечного сечения исходного волокна сохраняется (рис. 5,*d*,*e*,*z*). При небольших количествах неэкстрагируемой с поверхности УВ фракции смолы отверженный полимер покрывает моноволокно в виде тонкого изолирующего слоя, оставляя свободным межволоконное пространство. В местах непосредственной близости моноволокон происходит слияние нерастворимых слоев полимера, окружающих отдельные волокна, с образованием агрегатов (рис. 5,*b*,*c*). С увеличением количества неэкстрагируемой смолы число таких агрегатов возрастает, что приводит к заполнению межволоконного пространства полимером, превращая проницаемую пространственносеточную систему в монолит (рис. 5,*z*).

Следует отметить, что характер распределения изученных смол на поверхности УВ с фосфорнокислыми группами в структуре различен. Так, смола УП-632 покрывает углеродное волокно равномерным пленочным слоем (рис. 5,б,з), в то время как поверхность УВ с отверженной смолой ЭД-20 шероховатая с многочисленными ассоциатами (рис. 5,б,ж). Одной из возможных причин этого является различная смачиваемость УВ исследуемыми смолами. Изучение смачиваемости УВ, содержащего фосфорнокислые группы, смолами показало, что смола УП-632 полностью растекается по поверхности волокна, в то время как

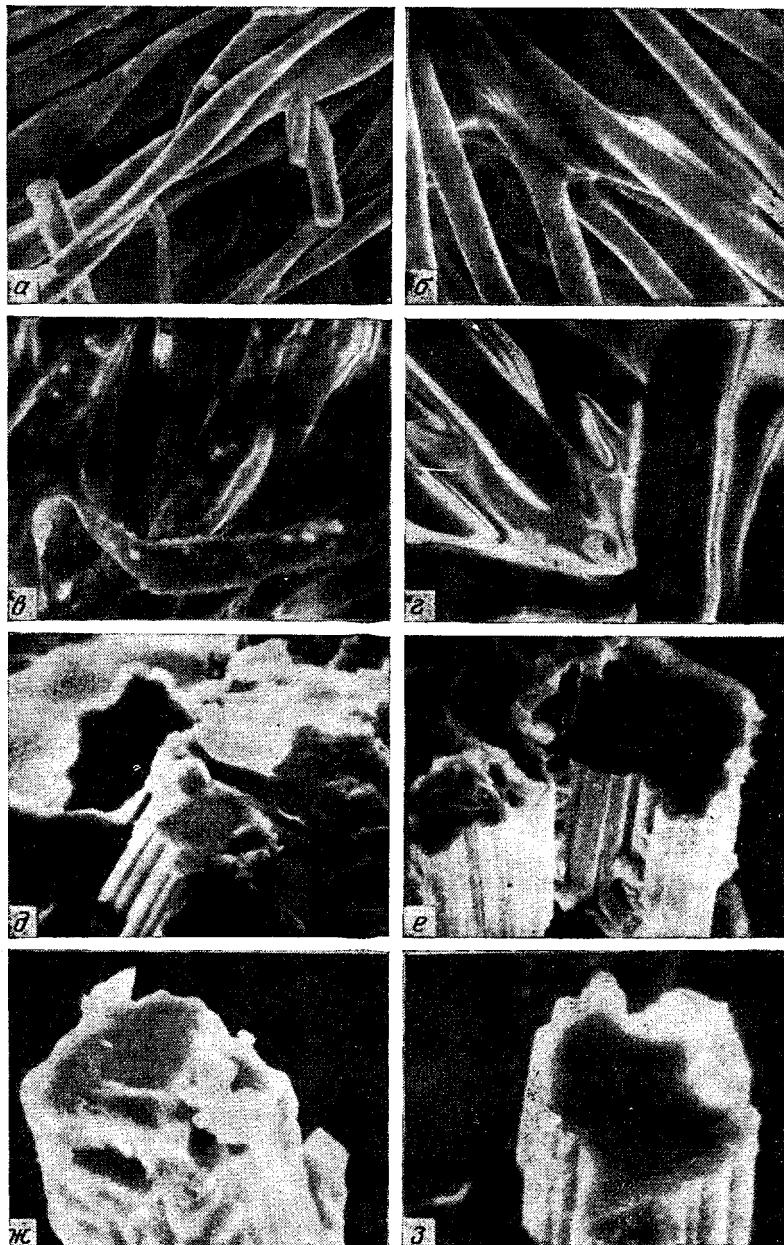


Рис. 5. Электронно-микроскопические фотографии исходного УВ, содержащего фосфорнокислые группы (а), УВ с отверждеными на его поверхности смолами со степенью отверждения УП-632 85% (б), ЭД-20 112% (в), ЭД-20 204% (г) и сколов отверженных композиций из измельченных УВ и смол ЭД-20 (д, ж) и УП-632 (е, з). Увеличение 1000 (а-г), 2000 (д, е), 3000 (ж, з)

ЭД-20 образует с волокном угол порядка 44° . Хорошо смачивая внешнюю поверхность УВ, смола УП-632 может проникать и в объем волокна на большую глубину, в том числе в области дефектов, пор, трещин, обеспечивая высокую прочность композиции.

На рис. 5, д-з представлены сколы отверженных композиций, но граница раздела фаз размыта, что затрудняет количественную оценку глубины проникновения отверженной смолы в волокно.

Таким образом, в высоконаполненных композициях, в которых наполнителем является низкомодульное углеродное волокно, основная часть смолы относится к поверхностному слою, как это следует из приведенных выше данных. Наличие в составе волокна капилляров, пор, трещин обеспечивает проникновение смолы в объем. В этих условиях при отверждении композиции с участием фосфорно-кислых групп, введенных в состав волокна еще на стадии химического модифицирования целлюлозы и находящихся после карбонизации на внешней и внутренней поверхности углеродного волокна, может формироваться спиральная структура во всем объеме. Реакция, начавшаяся на активных центрах, распространяется также и в свободную фазу смолы, превращая композицию, как это было показано, в монолитную систему. Вероятно, отверждение смолы в объеме композиции идет за счет образовавшихся промежуточных продуктов первичной реакции, однако этот вопрос требует дополнительного исследования.

Авторы выражают благодарность П. А. Витязю и В. Сазановец за выполненные электронно-микроскопические снимки.

Институт общей и неорганической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
29 XI 1977

Литература

1. А. А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы, «Химия», 1974, стр. 286.
2. Монокристалльные волокна и армированные ими материалы, под ред. А. Т. Туманова, «Мир», 1973.
3. В. Я. Варшавский, Химия и технология высокомолекулярных соединений, 8, 92, 1976.
4. С. Отани, Гидроюцу сирё Мицубиси сэкию кабусики кайся, 1973, № 51, 43.
5. И. Н. Ермоленко, А. А. Морозова, И. П. Люблинер, Сорбционно-активные волокнистые угольные материалы и перспективы их использования в народном хозяйстве, БелНИИНТИ, 1976, стр. 10.
6. Р. Н. Свиридова, М. З. Гаврилов, И. Н. Ермоленко, Коллоидн. ж., 35, 305, 1973.
7. И. Н. Ермоленко, И. И. Выговский, И. П. Люблинер, Изв. АН БССР, серия химич. н., 1974, № 4, 78.
8. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон, под ред. А. Б. Пакшвера, Гизлэгпром, 1957, стр. 47.
9. А. Г. Куличев, М. С. Тризно, А. Ф. Николаев, Пласт. массы, 1969, № 10, 58.
10. А. М. Носков, В. Н. Гоголев, Ж. прикл. спектроскопии, 20, 88, 1974.
11. Г. Клайн, Аналитическая химия полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 143.
12. Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973, стр. 20.
13. И. С. Скорынина, С. С. Гусев, Н. К. Воробьева, И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, серия химич., 1970, № 3, 29.
14. И. Н. Ермоленко, В. И. Дубкова, И. П. Люблинер, Авт. свид. 537953; Бюлл. изобретений, 1976, № 45, 84.

INTERACTION OF CARBONIC FIBERS WITH EPOXY RESINS

Ermolenko I. N., Dubkova V. I., Lyubliner I. P.

Summary

The mechanism of interaction of the carbonic fibres (CF) containing phosphatic and carboxylic groups, with epoxy resins was investigated using the methods of potentiometric titration, UV-spectroscopy and electron microscopy. It has been shown that in the case of the mixing of CF with phosphatic groups in the structure with resin in distinct from CF containing carboxylic groups, or from graphitic fibers, its complete irreversible curing on a fiber takes place without the participance of the solidifiers usually used. It is suggested to use in the compositions the CF containing phosphatic groups the epoxy resins as a filler and solidifier simultaneously on curing the epoxy resins.
