ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVIII 1986 № 10

УДК 541.(64+13):542.952

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННОГО ИЗОЦИАНАТА НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Липатова Т. Э., Матюшова В. Г., Наражайко Л. Ф.

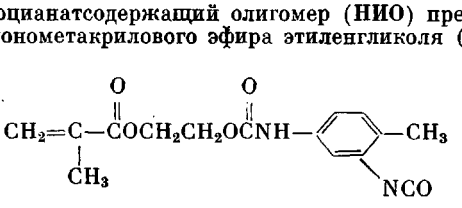
Исследована электрохимическая полимеризация ненасыщенного изоцианата в зависимости от его концентрации, плотности тока и температуры электролиза при использовании в качестве катода графитизированного моноволокна высокой степени чистоты. В процессе электрохимической полимеризации ненасыщенного изоцианата углеродное волокно покрывается полимером, который после экстракции ацетоном остается на волокне в виде локальных наростов. На основании электронно-микроскопических снимков образцов углеродного волокна, полученных после электролиза ненасыщенного изоцианата и затем экстрагированных ацетоном, сделано предположение, что прививка полимера на поверхности углеродного волокна связана с энергетической неоднородностью этой поверхности.

Одним из существенных недостатков углеродных волокон (**УВ**), особенно высокопрочных и высокомодульных, является плохая адгезия к олигомерным и полимерным связующим. В связи с этим в промышленности в настоящее время проводится обработка волокна сильными окислителями — минеральными кислотами или их солями, а также прямым окислением кислорода [1—5]. Однако как показано в работе [6], окисление УВ обычно вызывает эрозию его поверхности, увеличение пустот на границе раздела УВ — олигомерное связующее. Так, электронно-макроскопическим методом показано [7], что в межфазной области возникают трещины шириной $\leqslant 50$ нм. Все это понижает межслоевую сдвиговую прочность композиционного материала. Поэтому в настоящее время ведутся поиски новых путей модификации поверхности УВ.

Одно из перспективных направлений — прививка на его поверхность полимера, который резко бы изменил поверхностные свойства волокна, что должно сказаться на увеличении адгезии к олигомерному связующему. Так, Сабраманианом [8] были выполнены работы по электрохимической полимеризации ненасыщенных мономеров при использовании УВ в качестве катода. Однако проведенные нами предварительные исследования показали, что полимеризация ненасыщенных мономеров обеспечивает низкую степень прививки на поверхности УВ. С этой точки зрения очень интересны вещества, содержащие в своей структуре две или более функциональных групп, способных участвовать в анионной полимеризации.

В настоящей работе исследована прививка на поверхности УВ ненасыщенного изоцианатсодержащего олигомера при электрохимическом процессе инициирования в двух растворителях различного строения, но имеющих близкую диэлектрическую проницаемость в зависимости от концентрации исходного олигомера, температуры и плотности тока при электролизе.

Ненасыщенный изоцианатсодержащий олигомер (НИО) представляет собой продукт взаимодействия монометакрилового эфира этиленгликоля (МЭГ) с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ)



МЭГ предварительно очищали вакуумной перегонкой над медной проволокой с ювенильной поверхностью, отбирали дистиллат (т. кип. 338 К), затем пропускали над свежепрокаленной при 673 К окисью алюминия. Ингибировали медной проволокой. ТДИ очищали вакуумной перегонкой; т. кип. 368 К.

Синтез НИО проводили в растворителях ДМАА и ацетонитриле при эквимольной концентрации МЭГ и ТДИ и комнатной температуре. Содержание изоцианатных групп в НИО соответствовало его строению. Изоцианатное число определяли по стандартной методике титрованием дибутиламином.

ДМАА предварительно сушили азеотропной отгонкой воды с этиловым спиртом, затем сушили в течение суток над свежепрокаленной при 673 К окисью бария. Перегоняли в вакууме над этим же осушителем, т. кип. 393 К. Присутствие протонодонорных примесей контролировали записью ИК-спектров в области 3000–3600 $см^{-1}$.

Ацетонитрил (АН) перегоняли над предварительно прокаленными при 673 К молекулярными ситами типа NaX. Отбирали дистиллат с т. кип. 354 К.

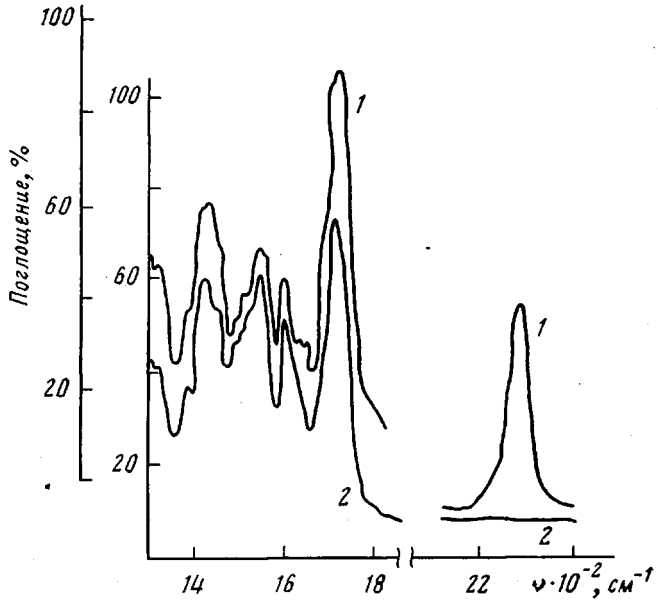


Рис. 1. ИК-спектр исходного НИО (*1*) и полимера НИО (*2*), осадившегося на поверхности углеродного волокна после электролиза

Диэтиловый эфир сначала пропускали через хроматографическую колонку, наполненную свежепрокаленной при 673 К окисью алюминия, затем сушили металлическим натрием и перегоняли над натрием; n_D^{20} 1,3526.

Тетрабутиламмонийперхлорат (ТБАП) перекристаллизовывали из этилового спирта, затем сушили при 323 К в течение 5–6 ч. Перед работой ТБАП выдерживали в эксикаторе над свежепрокаленным хлористым кальцием в течение двух недель до содержания влаги по Фишеру не более 0,01%.

УВ марки «Fibre AGT» фирмы «Société Serafim» представляют собой графитизированные при 2773 К полиакрилонитрильные волокна с содержанием углерода 99,9%.

Электрохимическую полимеризацию НИО проводили в двухкамерной ячейке, разделенной стеклянной пористой перегородкой. Анодом служила платиновая фольга площадью $5{,}4 \cdot 10^{-4}$ $м^2$. В качестве катода использовали УВ; во всех опытах вес волокна составлял 0,1±0,0001 г. Электролиз проводили в растворе АН и ДМАА, концентрацию НИО варьировали от 0,5 до 1,5 моль/л. Электролитной добавкой служил ТБАП, его концентрация составляла 0,05 моль/л. Полимеризацию проводили в течение 1800 с, температуру электролиза варьировали от 253 до 313 К при силе тока от 10 до 30 мА. УВ с осадившимся на его поверхности полимером сушили в вакууме до постоянного веса, привес полимера НИО на волокне определяли весовым методом в процентах по отношению к весу УВ. Далее волокно экстрагировали ацетоном в течение 24 ч в аппарате Сокслета, затем образцы сушили в вакууме до постоянного веса. Полимер, который не удалялся с поверхности волокна, мы назвали условно привитым, а отношение веса привитого полимера к весу исходного волокна (%) — степенью прививки.

Микрофотографии УВ были сделаны на оптическом микроскопе марки МБИ-6 в проходящем свете (×280).

Электронно-микроскопические снимки поверхности УВ проводили на микроскопе JEM-1000 при ускоряющем напряжении 80 кВ при увеличениях от 600 до 20 000 раз по методике, описанной в работе [9]. УВ прикатывали к набухшему в воде слою желатины фотопластинки, после чего образцы заливали полиуретановым клеем на основе полиоксипропиленгликоля и ТДИ, отверждали при комнатной тем-

пературе в течение 36 ч. После отверждения клея волокна отслаивали от фотопластинки. Остатки желатинового слоя отмывали 25%-ным водным раствором роданистого калия. Полученные образцы травили в плазме кислородного разряда в течение 4 ч. С поверхности УВ снимали оттененные хромом под углом 45° реплики, которые исследовали на просвет в электронном микроскопе.

Поверхностное натяжение УВ определяли видоизмененным методом Эльтона, описанным в работе [10].

В процессе электролиза поверхность УВ покрывается полимером НИО. В АН привес полимера НИО на волокне не зависит от плотности тока и составляет 50%. Однако полимер, находящийся на поверхности УВ, очень хорошо растворим в органических растворителях. После экстракции аце-

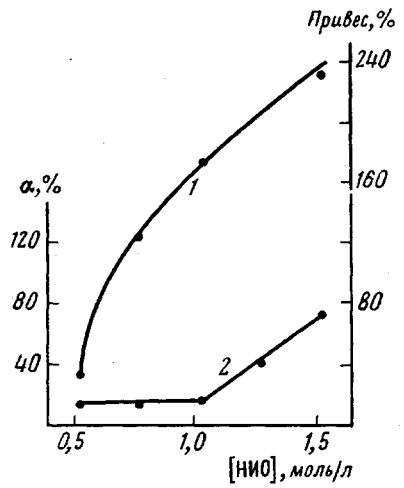


Рис. 2

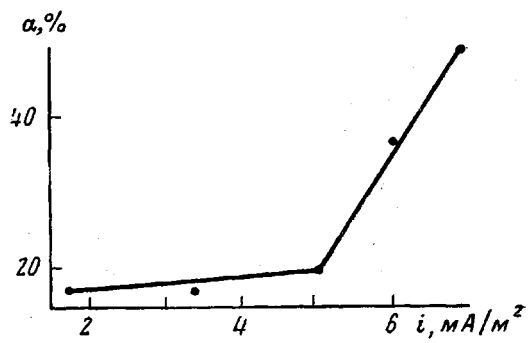
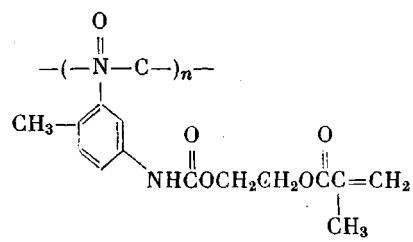


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость привеса полимера НИО на углеродном волокне (*1*) и степени прививки α к поверхности углеродного волокна (*2*) от концентрации НИО в растворе. Температура электролиза 293 К, плотность тока 1,70 мА/м²

Рис. 3. Зависимость степени прививки полимера НИО к поверхности углеродного волокна от плотности тока при электролизе. Концентрация исходного БИО 1 моль/л, 293 К

тоном наличие привитого полимера НИО на поверхности УВ весовым методом констатировать не удалось. Анализируя данные ИК-спектров, можем сделать вывод о том, что находящийся на поверхности УВ полимер, полученный при полимеризации НИО в АН, представляет собой линейный продукт, полученный полимеризацией только по изоцианатным группам и содержащий в боковой цепи ненасыщенные связи. Схематически это можно изобразить следующей формулой:



В ДМАА процесс полимеризации НИО на поверхности волокна идет с одновременным восстановлением как свободной изоцианатной группы, так и ненасыщенной связи НИО. На рис. 1 приведен ИК-спектр полимера, образовавшегося в процессе электролиза в растворе ДМАА и на поверхности УВ. Как видно из ИК-спектра исходного НИО, последний содержит свободные изоцианатные группы и ненасыщенные связи, характеризующиеся полосой поглощения 2270 и 1640 $см^{-1}$ соответственно (рис. 1, кривая *1*). После электролиза в ИК-спектре полимера, сформировавшегося на поверхности УВ, эти полосы поглощения отсутствуют (кривая *2*).

Такое различие процесса полимеризации НИО на поверхности УВ связано с различным строением исследуемых растворителей — АН и ДМАА. По-видимому, АН сорбируется на поверхности волокна, что ведет к дезактивации центров прививки волокна. Поэтому прививка растущей полимерной цепи НИО к поверхности УВ происходит в таких малых количествах, что ее видно только в микроскопе при больших увеличениях.

В объеме католита при проведении полимеризации НИО в ДМАА выделенный диэтиловым эфиром полимер НИО характеризуется полным отсутствием свободных изоцианатных групп (полоса поглощения 2270 $см^{-1}$), а превращение ненасыщенных связей проходит лишь на 50%.

Выделенный из раствора в АН полимер НИО представляет собой смесь линейного растворимого в органических растворителях олигомера с $M=1000$, полученного превращением только свободных изоцианатных групп и содержащего в боковой цепи ненасыщенные связи, а также сетчатого полимера, полученного превращением изоцианатных групп и ненасыщенных связей. Такое различие в строении полимеров НИО, сформировавшихся в объеме и на поверхности УВ, связано, по-видимому, со спецификой протекания полимеризационного процесса при сорбции на поверхности волокна как молекул растворителя, так и молекул НИО.

Как показано на рис. 2, количество осадившегося полимера на поверхности волокна с увеличением концентрации НИО растет (рис. 2, кривая *1*). Полимер, находящийся на волокне, после электролиза в ДМАА частично отмывается при длительной экстракции ацетоном, но часть его остается прочно связанной с поверхностью. Последний полимер нами условно назван «привитым». Зависимость количества привитого полимера НИО от концентрации (рис. 2, кривая *2*), плотности тока (рис. 3) и температуры имеет одинаковый характер. При значениях концентрации от 0,5 до 1 моль/л, плотности тока от 2 до 5 $мА/м^2$ и температуры от 253 до 273 К степень прививки полимера НИО остается практически неизменной и составляет ~20%. При увеличении указанных параметров выше «критических» значений степень прививки начинает резко возрастать. Это явление нуждается в дополнительных исследованиях, но некоторые предварительные соображения можно высказать.

Повышение концентрации исходного НИО, температуры и плотности тока при электролизе выше «критических» значений ведет к активации тех дефектов поверхности волокна, которые при более низких значениях указанных параметров оставались незатронутыми в процессе прививки.

Электроинициированная полимеризация НИО на поверхности УВ проходит при адсорбции исходного НИО. При увеличении значений концентрации, температуры и плотности тока выше «критических» происходит более полное восстановление как изоцианатных, так и ненасыщенных связей, в результате чего образуется сетчатый полимер НИО.

Как показано на рис. 4, *а*, после электролиза НИО в ДМАА поверхность УВ почти полностью покрыта полимером НИО. Аналогичная картина наблюдается на образцах УВ при полимеризации НИО в АН. После экстракции их ацетоном на поверхности УВ остаются локальные наросты полимера в виде «почек» (рис. 4, *б*, *в*) диаметром ~60 мкм. Вопрос о том, почему полимер не покрывает поверхность волокна, а связывается с ней по локальным участкам, исследуется нами при полимеризации ненасыщенных мономеров различного строения в присутствии поверхности УВ. Во всех случаях прививка на поверхности волокна идет локально. При полимеризации ненасыщенных мономеров на поверхности иной природы — стеклянных волокнах [11], после экстракции органическими растворителями также образуются локальные наросты, названные авторами «почками». На основании этого можно предположить, что прививка полимера на поверхности волокна в виде «почек» связана с дефектностью ее поверхности.

После проведения полимеризации мы можем выделить два уровня взаимодействия полимера с поверхностью: при одном уровне полимер адсорбируется на поверхности при полимеризации и не уходит в реакционный объем (рис. 4, *а*), при другом — полимер остается на поверхности

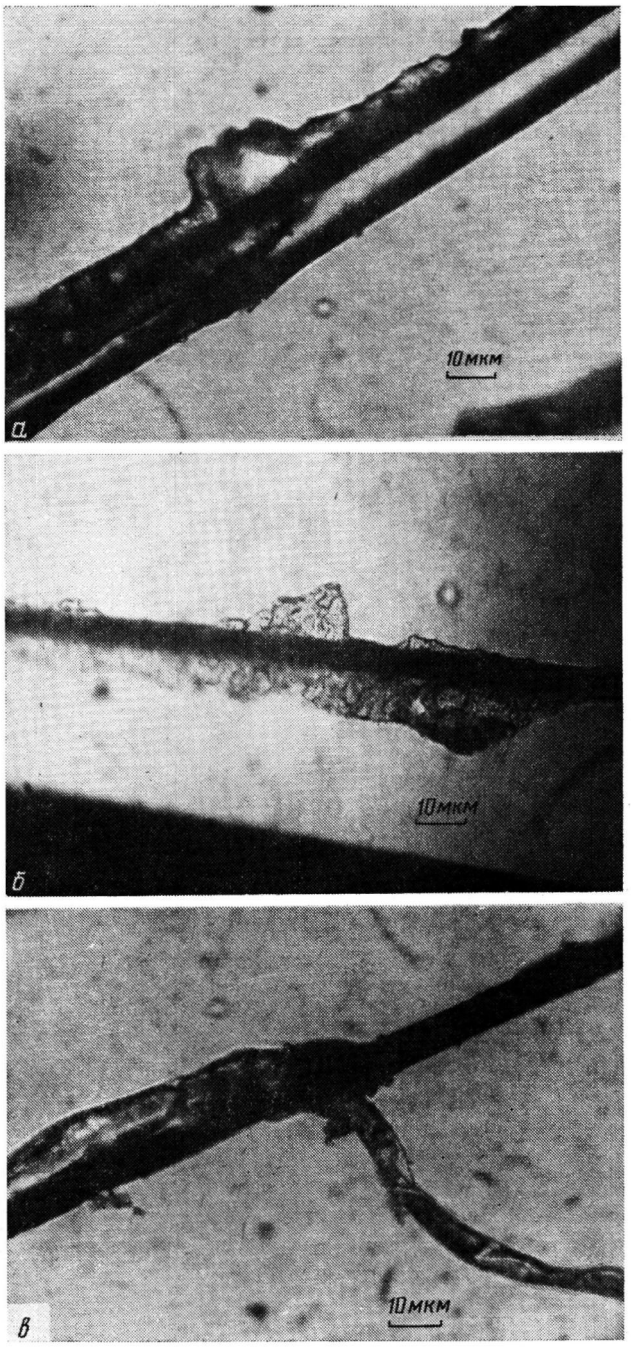


Рис. 4. Микрофотографии образцов углеродных волокон после электролиза НИО в растворе ДМАА (*а*); после экстракции ацетоном (*б*); после экстракции ацетоном образцов УВ, полученных при электролизе в АН (*в*)

даже после тщательной отмывки образцов УВ после электролиза растворителем (рис. 4, *б*, *в*). В этом случае полимер принято называть привитым. Если строго говорить о привитом полимере, т. е. полимере, каждая полимерная цепь которого связана химически с поверхностью, то привитую «почку» реально представить невозможно. По-видимому, прививку полимера на поверхности УВ можно разделить на «микро-» и «макроуровни». В первом случае полимер может формироваться при электролизе за счет образования активных центров на поверхности волокна. В УВ, как и во

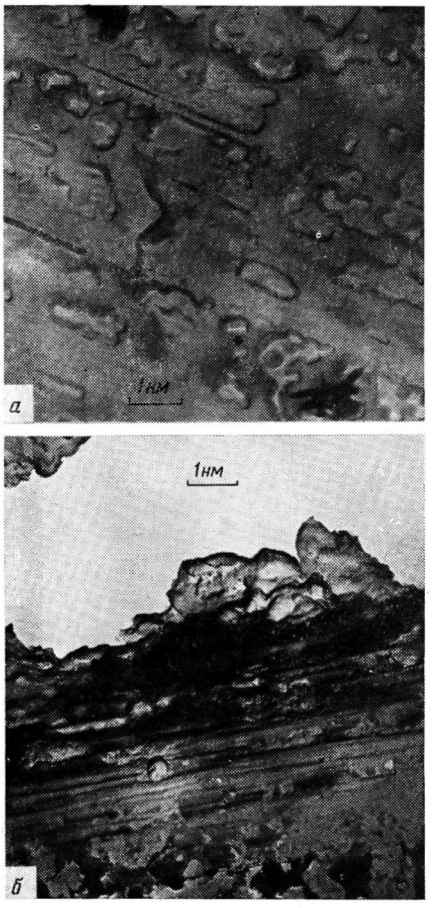


Рис. 5. Электронно-микроскопические фотографии образцов исходных углеродных волокон (*а*) и после электролиза НИО в ДМАА, а затем проэкстрагированных ацетоном (*б*)

всех углеродных телах, четырехвалентный атом углерода может находиться в одном из трех валентных состояний; участки УВ могут содержать атомы углерода sp^3-, sp^2- и *sp*-гибридизации, т. е. иметь связи С=С ароматического, диенового, поликумуленового типов, а также связи С=С полиенового типа. При прохождении электрического тока такие связи активируются с образованием карбанионов, которые могут быть центром прививки полимера НИО. В этом случае привитой полимер нельзя увидеть даже при большом увеличении, он будет покрывать участки поверхности волокна в виде монослоя.

Кроме того, прививка полимера НИО может проходить по имеющимся на поверхности волокна дефектам структуры, характеризующейся высокой энергией. Проведенные нами электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о том, что поверхность УВ неоднородна (рис. 5, *а*). На микрофотографии поверхности УВ четко видны направление ориентации волокна и неоднородность рельефа. Величина неоднородностей или дефектов лежит в пределах 0,1—1 мкм. Следовательно, энергетически поверхность УВ также неоднородна, поэтому уровень взаимодействия полимера, осажденного на этой поверхности, будет отличаться на различных участках поверхности. Следует отметить, что рентгеноструктурный анализ исходного волокна и волокна, которое служило катодом при электролизе без полимеризации, показал, что структура волокна при этом не меняется; это свидетельствует о том, что электрический ток, проходящий через волокно, не является источником новых дефектов. Энергетическая неоднородность поверхности УВ отмечена также в работе [12]. Градиент значений поверхностной энергии волокон, покрытых слоем полимера и без такового, оценивали по значениям контактных углов смачивания в двух несмешивающихся жидкостях (углеводород — формамид).

При гетерогенной полимеризации НИО в присутствии твердой поверхности УВ будет наблюдаться сильное взаимодействие растущего полимера с поверхностью, которая оказывает влияние не только на связанные с ней полимерные цепи, но и на цепи, формирующиеся на расстоянии от поверхности. На основании электронно-микроскопических данных о структуре поверхности УВ (рис. 5) можно предположить, что существуют локальные области высокой энергии. Если в такой области при электролизе возникли активные центры (в нашем случае анионы), то они могут инициировать анионную полимеризацию НИО. Весьма вероятно, что эта высокоэнергетическая область заполнена многими слоями сорбированного НИО, полимеризация которого происходит при ориентирующем влиянии этого локального участка поверхности. Так может возникнуть «привитая почка», в которой привитые молекулы удерживают непривитые.

Результаты измерения поверхностного натяжения исходной поверхности УВ (40,9 дин/см) после электролиза без полимеризации (41,0 дин/см) и после полимеризации НИО и экстракции полимера НИО ацетоном (49,2 дин/см) показывают, что изменяется поверхностное натяжение большей его части. Оценивая большое количество микрофотографий образцов УВ, полученных после экстракции ацетоном, можно утверждать, что площадь, занимаемая «почками», не очень велика — ~10% от общей поверхности. Это не может привести к такому большому изменению величины смачивания. Тогда напрашивается вывод, что привитой полимер покрывает большую часть поверхности УВ в виде тонкого слоя, который приводит к существенному изменению величины поверхностного натяжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Конкин А. А.* Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974, с. 286.
2. *Judd Nigel.* Brit. Polymer J., 1977, v. 9, № 4, p. 272.
3. *Bahl O. P., Manocha L. M.* Angews. Makromolek. Chemie, 1979, B. 75, № 1143, S. 137.
4. Заявка Японии 58-115123.– Опубл. в РЖХим, 1984, 14Т3040П.
5. Заявка Японии, 56-128362.– Опубл. в РЖХим, 1983, 3Т209П.
6. *Brelant S.* Carbon, 1981, v. 19, № 4, p. 142.
7. *Drsal L. T., Rich M. J., Iboyd P. F.* Amer. Chem. Soc., 1981, v. 22, № 2, p. 199.
8. *Subramanian R. V.* Pure and Appl. Chem.. 1980, v. 52, № 7, p. 1929.
9. Техника электронной спектроскопии / Под ред. Кэя Д. М.: Мир, 1965, с. 142.
10. *Файнерман А. Е.* Новые методы исследования полимеров. Киев; Наук. думка, 1975, с. 17.
11. *Липатова Т. Э., Будникова В. А., Липатов Ю. С.* Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 9, с. 1398.
12. *Shultz J., Cazeneuve C., Shanadon M. E. R., Donnet J. B.* J. Adhesion, 1981, v. 12, № 3, p. 221.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила в редакцию
6.II.1985

ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF UNSATURATED ISOCYANATE ON THE SURFACE OF CARBON TIBERS

Lipatova T. E., Matyushova V. G., Narazhaiko L. F.

Summary

Electrochemical polymerization of unsaturated isocyanate using the graphitisized monofiber of fine degree of purification as a cathode has been studied for various concentrations of the monomer, current density anf electrolysis temperature. During the process the graphite fiber is covered with polymer which remains on the fiber after extraction with acetone as local formations. Basing on electron-microscopic pictures of carbon fiber samples obtained after electrolysis of unsaturated isocyanate and extraction with acetone the relation of polymer grafting onto the surface of the carbon fiber with the energetic inhomogeneity of this surface is assumed.