

## ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА АММИАКОМ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ

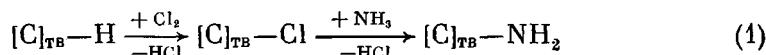
Краснобрыжий А. В., Смирнов Е. П., Еремеева М. А.,  
Кузнецова Г. Н.

Свойства полимерных композиционных материалов в значительной степени зависят от характера взаимодействия между наполнителем и полимерным связующим, которое в первую очередь обусловлено состоянием поверхности. Углеродные волокнистые наполнители имеют низкую поверхностную энергию, так как высокотемпературная обработка волокна в инертной среде на заключительной стадии его получения приводит к практически полному отсутствию функциональных групп на поверхности. Поэтому в настоящее время весьма актуальна разработка различных способов модифицирования поверхности углеродных волокон (УВ) с целью улучшения свойств композитов на их основе. Для этого, в частности, применяются обработки различными азотсодержащими соединениями: аммиаком, азотной кислотой [1], некоторыми аминами [2]. Установлено, что обработка аммиаком дисперсных углеродных наполнителей (алмаза, графита, технического углерода) приводит к значительному увеличению обратимой адсорбции эпоксидной смолы [3].

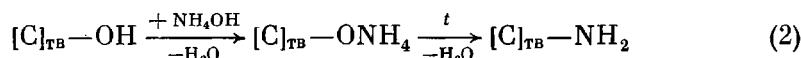
Цель работы — изучение взаимодействия эпоксидной смолы с поверхностью углеродного волокна, обработанного аммиаком в газовой и жидкой фазах.

В качестве исходных материалов использовали УВ на основе ПАН, окисленное кислородом воздуха при 500° и эпоксидную смолу марки ЭД-20. Рентгеноэлектронные спектры (РЭС) снимали на спектрометре «ESCALAB-5», инфракрасные спектры — на приборе UR-20. Модифицирование поверхности проводили в газовой среде путем обработки хлором, затем аммиаком при 400° и в жидкой фазе — 25%-ным водным раствором аммиака с последующей сушкой при 105°.

Для газофазного синтеза протекающие реакции можно представить схемой



для жидкотвердого —



В результате синтеза на поверхности получены азотсодержащие функциональные группы, присутствие которых подтверждено с помощью РЭС (рис. 1; табл. 1). По данным РЭС, хлор на поверхности УВ, подвергнутого газофазной обработке NH<sub>3</sub>, не обнаружен, что свидетельствует о его полном замещении на аминогруппы.

Таблица 1

**Химический состав поверхности углеродных волокон в зависимости от способа обработки по данным РЭС**

Способ обработки поверхности	$E_{\text{CB}} \text{ O}1s,$ эВ	[O] : [C]	$E_{\text{CB}} \text{ N}1s,$ эВ	[N] : [C]
—	532,3	0,027	—	—
Газофазный ( $\text{Cl}_2+\text{NH}_3$ )	532,1	0,037	399,1	0,021
Жидкотвердый ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )	532,0	0,120	399,6	0,022

При создании полимерных композиций на основе эпоксидных смол большое значение приобретают проблемы, связанные с контролем всех этапов процесса полимеризации. Для этой цели в ряде исследований использована ИК-спектроскопия [3, 4]. Широкие возможности для изучения процессов, происходящих на границе раздела полимер — наполнитель,

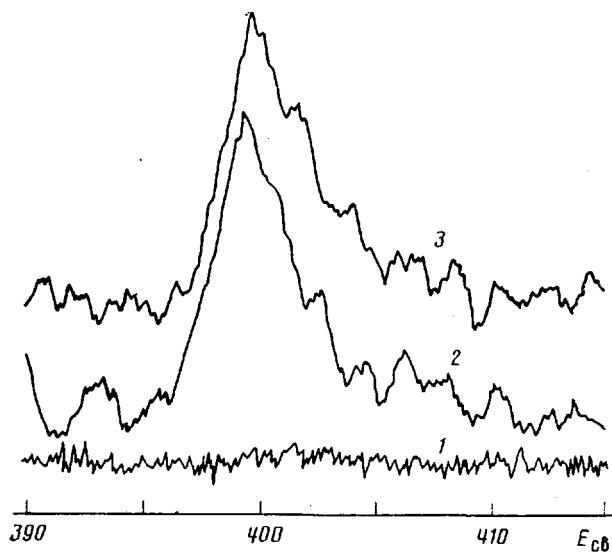


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры исходного (1) и обработанных  $\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$  (2) и  $\text{NH}_4\text{OH}$  волокон (3)

тель, открывает метод ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [5].

Образцы готовили путем пропитки волокна 5%-ным раствором эпоксидной смолы в толуоле, после чего их закрепляли в специальном держателе, обеспечивающем необходимый контакт с элементом МНПВО. Конструкцию в собранном виде прогревали в течение определенного времени при заданной температуре. После этого снимали ИК-спектр и по изменению интенсивности полосы, соответствующей эпоксидным группам ( $\nu = 916 \text{ см}^{-1}$ ), контролировали процесс отверждения.

Анализ спектральных данных показал, что по мере увеличения продолжительности прогревания происходит постепенное уменьшение интенсивности полосы поглощения эпоксидных групп при неизменной интенсивности полосы при  $\nu = 1610 \text{ см}^{-1}$ , принятой за внутренний стандарт (рис. 2). Были рассчитаны степени конверсии эпоксидных групп, а также степени конверсии в единицу времени, характеризующие скорость процесса отверждения  $v$ ; полученные данные представлены в табл. 2. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что синтезированные на поверхности азотсодержащие функциональные группы

Таблица 2

Влияние способа обработки углеродного волокна на скорость отверждения эпоксидной смолы

Способ обработки поверхности	$v \cdot 10^4 \text{ \% / с при } T^\circ$		
	160	180	200
Газофазный ( $\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$ )	1,4	5,0	5,6
	4,0	10,0	—
Жидкофазный ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )	5,0	13,0	21,0

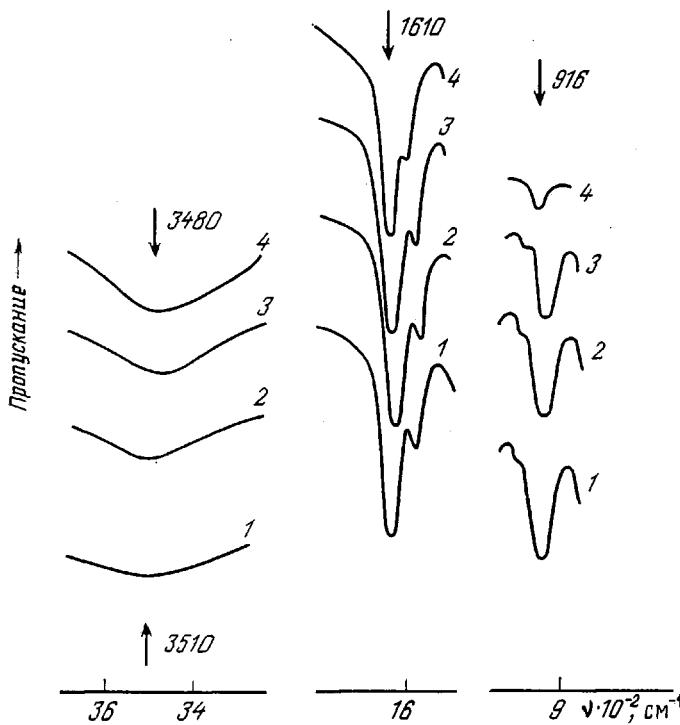
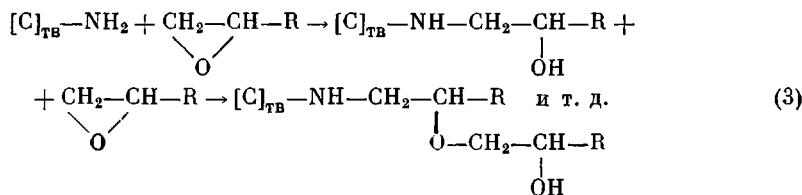


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров поглощения композиции эпоксидная смола — модифицированное углеродное волокно ( $\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$ ) до (1) и после прогревания при  $180^\circ$  в течение 3 (2), 9 (3) и 27 ч (4)

существенно повышают активность УВ в процессе взаимодействия с эпоксидной смолой. Для аминогрупп протекающие на границе раздела фаз реакции можно выразить следующей схемой:



Разработанная на основе ИК-спектроскопии МНПВО методика позволяет качественно и количественно оценивать активность исходных и модифицированных наполнителей в процессах межфазного взаимодействия с полимерным связующим.

## **ЛИТЕРАТУРА**

- Калнин И. Л. // Механика композит. материалов. 1979. № 3. С. 397.
  - Waltersson K. // Compos. Sci. and Technol. 1985. V. 23. № 4. P. 303.
  - Брык М. Т., Бурбан А. Ф., Гордеев С. К., Смирнов Е. П., Баглей Н. Н. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 10. С. 1054.
  - Дубкова В. И., Ермоленко И. Н., Любличнер И. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1139.
  - Липатов Ю. С., Семенович Г. М., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В., Скиба С. И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 530.

## Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
3.XI.1987