



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)
УДК 620.22-419.8:678.686-047.37
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.01.018

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕПЛАСТИКОВ

Сергей Валерьевич Морозов ¹, Сергей Владимирович Ананьин ²

^{1,2} Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

¹ sergcska@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3850-3984>

² fitib@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4858-6576>

Аннотация. Улучшение физико-механических свойств композиционных материалов путем модификации поверхности наполнителя является одной из актуальных задач в области материаловедения. В данной работе проведены исследования влияния модификации поверхности углеродного волокна на прочностные свойства углепластика. На первом этапе исследования был произведен выбор оптимального модификатора поверхности углеродных волокон. Показано, что наилучшие прочностные характеристики наблюдались при испытании волокон и микропластиков на их основе, поверхность которых была обработана ацетоном. После определения модификатора был проведен второй этап исследований. Необходимо было определить, насколько возрастут прочностные свойства модифицированного углепластика по сравнению с немодифицированным. Были проведены испытания модифицированных и немодифицированных образцов углепластика на растяжение и трехточечный изгиб. В результате испытаний выявлено, что предел прочности на растяжение модифицированного углепластика увеличился в 2,2 раза, а предел прочности на изгиб – в 1,5 раза. На этом основании можно отметить, что активация поверхности углеродного волокна способствует увеличению адгезии наполнителя к связующему в углепластике, что приводит к значительному увеличению его прочностных характеристик.

Ключевые слова: углепластик; физико-механические характеристики; предел прочности на растяжении; адгезия; композиционный материал; модификация поверхности волокна.

Для цитирования: Морозов, С. В., Ананьин, С. В. Влияние модификации поверхности углеродных волокон на физико-механические характеристики углепластиков // Ползуновский вестник. 2022. № 1. С. 134–138. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.01.018.

Original article

THE EFFECT OF MODIFICATION OF THE CARBON FIBER SURFACE ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF CARBON FIBER PLASTICS

Sergey V. Morozov ¹, Sergey V. Ananyin ²

^{1,2} Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

¹ sergcska@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3850-3984>

² fitib@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4858-6576>

© Морозов, С. В., Ананьин, С. В., 2022

Abstract. Improving the physical and mechanical properties of composite materials by modifying the filler surface is one of the urgent tasks in the field of materials science. In this paper, studies of the effect of modification of the carbon fiber surface on the strength properties of carbon fiber are carried out. At the first stage of the study, the optimal carbon fiber surface modifier was selected. It is shown that the best strength characteristics were observed when testing fibers whose surface was treated with acetone and microplastics based on them. After determining the modifier, the second stage of research was carried out. It was necessary to determine how much the strength properties of the modified carbon fiber would increase compared to the unmodified one. Modified and unmodified carbon fiber samples were tested for tensile and three-point bending. As a result of the tests, it was revealed that the tensile strength of the modified carbon fiber increased by 2.2 times, and the bending strength increased by 1.5 times. On this basis, it can be noted that the activation of the carbon fiber surface increases the adhesion of the filler to the binder in carbon fiber, which leads to a significant increase in its strength characteristics.

Keywords: carbon fiber; physical and mechanical characteristics; tensile strength; adhesion; composite material; modification of the fiber surface.

For citation: Morozov, S. V. & Ananyin, S. V. (2022). The effect of modification of the carbon fiber surface on the physical and mechanical characteristics of carbon fiber plastics. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 134-138. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.01.018.

ВВЕДЕНИЕ

В углепластиках одним из важнейших показателей высоких значений физико-механических свойств является наличие активной поверхности наполнителя. Углеродные волокна обладают низкой поверхностной активностью, поэтому для активации поверхности волокна необходима его обработка. Существуют различные методы модификации поверхности волокон. Основными из них являются химическое, физическое, композитное и электрофизическое поверхностное модифицирование [1].

Наиболее распространенным является химическое модифицирование. Практически все виды химической обработки связаны с окислением и преследуют цель увеличения поверхностной активности (поверхностного натяжения волокон). Достигается это путем увеличения удельной поверхности за счет удаления поверхностных «загрязнений» и открытия имеющихся в структуре волокон пор, а также возможного образования новых пор. Кроме того, модификация поверхности осуществляется за счет образования на ней кислородсодержащих функциональных групп. Каждый из перечисленных методов имеет не только свои преимущества, но и недостатки, в том числе и технологические.

Исходя из модели разрушения углепластиков, установлено, что прочность однонаправленных углепластиков определяется масштабным эффектом прочности углеродных волокон, их модулем упругости и в большей степени адгезией к полимерному связу-

ющему, которая определяет коэффициент реализации прочности волокна.

Таким образом, исследование адгезии компонентов в углепластиках в зависимости от различных методов модификации поверхности при изготовлении и эксплуатации полимерных композиционных материалов весьма актуально и способствует решению проблемы создания высокопрочных композитов конструкционного назначения. Следовательно, важнейшей задачей на сегодняшний день в области создания и применения армированных пластиков является совершенствование методов поверхностной обработки волокнистых наполнителей, способствующих увеличению адгезии в композиционном материале, изучение нахождения возможностей корреляционной зависимости физико-механических свойств композиционного материала от силы адгезионного взаимодействия на основании закономерностей физико-химического взаимодействия компонентов пластика [2].

Процесс совмещения компонентов полимерных композиционных материалов представляет собой два следующих друг за другом процесса: смачивания полимером поверхности твердого тела (наполнителя) и адсорбции. При введении наполнителя в граничных слоях плотность упаковки макромолекул уменьшается вследствие конформационных ограничений, что переводит систему в термодинамически неравновесное состояние. Характер адгезионного взаимодействия проявляется в изменении протекания релаксационных процессов. Связывание макромолекул

и молекулярных агрегатов с поверхностью и их ориентация затрудняют установление вблизи поверхности состояния адсорбционного равновесия. Молекулярная подвижность в адсорбционном слое немонотонно изменяется с толщиной, что приводит к возникновению градиента по структуре (межфазного слоя). Адсорбция приводит к установлению адгезионного контакта на границе раздела волокно–связующее. Появление ответственных за адгезию сил молекулярного взаимодействия возможно только при условии достижения молекулярного контакта на границе адгезив–субстрат. При этом необходимо учитывать кинетику процессов (скорость растекания, установления адсорбционного равновесия), принимая во внимание особенности реологического поведения адгезива, поскольку в реальных условиях не всегда достигается состояние термодинамического равновесия [3]. Улучшая смачиваемость поверхности наполнителя, создаются благоприятные условия для установления адсорбционного равновесия в граничном слое. Процессы смачивания определяются изменением поверхностной энергии системы в результате взаимодействия компонентов. Протекание этих процессов зависит от числа и природы функциональных групп на поверхности, ее дефектности [3].

В данной работе в качестве метода химической модификации поверхности волокна был выбран жидкофазный метод, при котором на поверхность волокна с помощью растворителя наносится полимерное связующее

в небольшом количестве для создания на поверхности функциональных групп (прививка к поверхности).

ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования в данной работе были выбраны отечественные углеродные волокна марок УКН-5000 и ВМН-4, углеродная ткань, полимерное эпоксидное связующее марки ЭД-20 и отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА). В качестве модификатора связующего был выбран пластификатор марки ДЭГ-1.

Для модификации поверхности углеродных волокон использовались: ацетон, толуол и четыреххлористый углерод (CCl_4).

На первом этапе проведения исследований необходимо было выяснить, как изменяются свойства волокон и изготовленных из них микропластиков в зависимости от применения того или иного вида модификатора. Для этого было изготовлено 160 образцов по 40 для каждой выборки, где применялись различные модификаторы поверхности волокна. В каждой выборке испытанию подвергались исходное волокно, волокно, обработанное модификатором, микропластик, изготовленный из исходных волокон, и микропластик, изготовленный на основе модифицированного волокна.

В результате проведенных испытаний на растяжение (ГОСТ 32656-2014 [4]) были получены данные, сведенные в таблицы 1 и 2.

Таблица 1 – Предел прочности на растяжение модифицированных и немодифицированных углеродных волокон

Table 1 - Limit of suitability of modified and unmodified carbon products

Марка волокна	Предел прочности при растяжении σ_b , ГПа			
	немодифицированное	Ацетон	Толуол	CCl_4
УКН–5000	$8,16 \pm 0,4$	$8,85 \pm 0,4$	$8,22 \pm 0,4$	$8,34 \pm 0,4$
ВМН–4	$8,05 \pm 0,4$	$13,68 \pm 0,4$	$8,11 \pm 0,4$	$9,21 \pm 0,4$

Таблица 2 – Предел прочности на растяжение микропластиков из модифицированных и немодифицированных углеродных волокон

Table 2 - Tensile strength of microplastics from modified and non-modified carbon fibers

Марка волокна	Предел прочности при растяжении σ_b , ГПа			
	немодифицированное	Ацетон	Толуол	CCl_4
УКН–5000	$6,72 \pm 0,3$	$7,81 \pm 0,3$	$6,84 \pm 0,3$	$7,46 \pm 0,3$
ВМН–4	$5,42 \pm 0,2$	$9,21 \pm 0,4$	$5,53 \pm 0,3$	$5,61 \pm 0,3$

Из полученных результатов можно отметить, что наиболее оптимальным модификатором для увеличения поверхностной

активности углеродных волокон является ацетон.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕПЛАСТИКОВ

На втором этапе исследований было изготовлено и испытано по 5 образцов углепластика на основе углеродной ткани в форме пластин для испытаний на растяжение и трехточечный изгиб. Образцы изготавливались с целью выяснения физико-

механических характеристик углепластика до и после модификации поверхности углеродной ткани ацетоном.

В результате проведенных испытаний на растяжение (ГОСТ 32656-2014 [4]) были получены данные, сведенные в таблицу 3.

Таблица 3 – Предел прочности на растяжение модифицированных и немодифицированных углепластиков

Table 3 - Tensile strength of modified and unmodified carbon fiber reinforced plastics

Образец	Предел прочности при растяжении σ_b , МПа	
	немодифицированный	модифицированный
Углепластик	110,44 ± 5,5	240,73 ± 12,03

Также необходимо отметить различный характер разрушения образцов. При испытании на растяжение образцов углепластика без модификации видно, что материал после достижения максимальной нагрузки разрушился не полностью. В рабочей зоне образцов наблюдалось расслоение материала и после этого – послойное разрушение, что соответствует ступенчатой форме диаграммы

разрушения при растяжении. В то время как при испытании модифицированных образцов углепластика видно, что при достижении максимальной нагрузки образец мгновенно разрушается без расслоения материала.

В результате проведенных испытаний на трехточечный изгиб (ГОСТ Р 56810-2015 [5]), были получены данные, сведенные в таблицу 4.

Таблица 4 – Предел прочности на изгиб модифицированных и немодифицированных углепластиков

Table 4 - Bending strength of modified and unmodified CFRP

Образец	Предел прочности при изгибе σ_b , МПа	
	немодифицированный	модифицированный
Углепластик	270,02 ± 13,5	401,12 ± 20,5

Если рассмотреть характер разрушения при испытаниях на изгиб, то можно отметить, что для образцов из немодифицированного углепластика наблюдается обширное расслоение в середине образца по отношению к приложенной изгибающей нагрузке. В то же время для образцов модифицированного углепластика при испытании на трехточечный изгиб заметно незначительное расслоение в нижней части образца по отношению к приложенной изгибающей нагрузке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При создании полимерных композиционных материалов необходимо учитывать такой важный параметр, как адгезия, поэтому в большинстве случаев необходимо активировать поверхность волокнистого наполнителя для получения композиционных материалов с оптимальным комплексом физико-механических характеристик. Для решения этой задачи были проведены исследования, в результате которых можно отметить некоторые основные моменты. На первом этапе были

изготовлены микропластики на основе немодифицированных и модифицированных волокон и подвергнуты испытаниям на растяжение. В результате проведенных испытаний выявлено, что наилучшие результаты испытаний наблюдались у микропластиков, поверхность углеродных волокон в которых была обработана ацетоном. На втором этапе проведения исследований были изготовлены модифицированные и немодифицированные образцы углепластика и подвергнуты испытаниям на растяжение и трехточечный изгиб. В результате проведенных испытаний выявлено, что предел прочности на растяжение модифицированного углепластика увеличился в 2,2 раза, а предел прочности на изгиб – в 1,5 раза. Также был отмечен различный характер разрушения модифицированных и немодифицированных образцов углепластика на растяжение и изгиб. При разрушении немодифицированных образцов сначала наблюдалось расслоение, что говорит о низкой адгезии наполнителя и связующего, а затем послойное разрушение образцов, в то

время как при разрушении модифицированных образцов расслоения практически не наблюдалось и образцы вели себя при разрушении как монолитный материал. Различный характер разрушения подтверждает, что активация поверхности углеродного наполнителя в углепластике способствует увеличению адгезии, что приводит к получению материала с улучшенным комплексом физико-механических характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модифицирование полиолефинов – современное направление создания полиолефиновых материалов с новым комплексом свойств / И.Н. Мешкова, Т.М. Ушакова, Н.М. Гульцева [и др.] // Высокомолекулярные соединения, 2008. Сер А. Т. 50. № 11. С. 1985–1999.
2. Ананьева Е.С., Ананын С.В. Плазмохимическая модификация поверхности углеродных волокон // Ползуновский вестник. 2009. № 4. С. 220–222.
3. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. Москва : Химия, 1991. 259, [1] с. : граф.; 21 см.; ISBN 5-7245-0453-7.
4. ГОСТ 32656-2017. Методы испытаний. Испытания на растяжение: принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 августа 2017 г. N 102-П). Дата введения 01.07.2018. М. : ИПК Издательство стандартов, 2018, 18 с.
5. ГОСТ Р 56810-2015. Композиты полимерные. Метод испытания на изгиб плоских образцов. Технические условия: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 ноября 2015 г. № 2067-ст. Дата введения 01.01.2017. М. : ИПК Издательство стандартов, 2017, 20 с.

Информация об авторах

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 26.01.2022; одобрена после рецензирования 10.02.2022; принята к публикации 28.02.2022.

The article was received by the editorial board on 26 Jan 22; approved after reviewing on 10 Feb 22; accepted for publication on 28 Feb 22.

С. В. Морозов – кандидат технических наук, доцент кафедры современных специальных материалов Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

С. В. Ананын – кандидат технических наук, доцент, декан факультета специальных технологий Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

REFERENCES

1. Meshkova, I.N., Ushakova, T.M., Gultseva, N.M. (2008). Modification of polyolefins – the modern direction of creating polyolefin materials with a new set of properties. *High molecular compounds*, 50(11). 1985-1999. (In Russ.).
2. Ananyeva, E.S., Ananyin, S.V. (2009). Plasma-chemical modification of the surface of carbon fibers. *Polzunovskiy vestnik*, (4), 220-222. (In Russ.).
3. Lipatov, Yu.S. (1991). Physico-chemical bases of polymer filling. Moscow: Chemistry. 259, [1] p.: graph; 21 cm; ISBN 5-7245-0453-7. (In Russ.).
4. Polymeric composites. Test methods. Tensile test methods (2017). Test methods. Tensile tests. *HOST 32656-2017 from 01.07.2018*. Moscow: IPK Publishing house of standards. (In Russ.).
5. Polymer composites. A method for testing the bending of flat samples (2015). *HOST R 56810-2015. from 01.01.2017*. Moscow: IPK Publishing house of standards (In Russ.).

Information about the authors

S. V. Morozov - Ph.D. in Engineering Science, Docent of the Department of Modern Special Materials, Polzunov Altai State Technical University.

S. V. Ananyin - Ph.D. in Engineering Science, Docent, Dean of the Faculty of Special Technologies, Polzunov Altai State Technical University.