

УДК678; 539.612
DOI 10.47367/0021-3497_2023_6_241

**СОЗДАНИЕ УПРОЧНЕННОГО ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ВОЛОКНИСТОГО
НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА***

**CREATION OF REINFORCED STRAIN-SENSITIVE FIBROUS
NANOCOMPOSITE MATERIAL**

О.В. СЕМЕНУХА, С.Ю. ВОРОНИНА

O.V. SEMENUKHA, S.YU. VORONINA

(Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева)

(Reshetnev Siberian State University of Science and Technology)

E-mail: semenukha.cool@mail.ru

В работе приведены результаты исследования влияния концентрации модификатора поверхности волокнистого наполнителя (углеродной ткани Аспро А-60) на механические и электропроводящие свойства полимерного нанокompозиционного материала (ПКМ). В качестве модификатора поверхности в представленном исследовании использован γ -аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС). Обработка поверхности волокнистого наполнителя приводит к созданию монолитного композита за счет образования связей между матрицей и наполнителем. Визуализация морфологических особенностей композитов без предварительной обработки поверхности волокнистого наполнителя с использованием сканирующего электронного микроскопа показала наличие пустот в ПКМ. Охарактеризованы электропроводящие свойства образцов ПКМ в зависимости от концентрации раствора

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Интеллектуальные материалы и структуры» проекта «Разработка многофункциональных интеллектуальных материалов и структур на основе модифицированных полимерных композиционных материалов, способных функционировать в экстремальных условиях» (Номер темы FEFE-2020-0015).

АПТЭС. Установлено, что концентрация АПТЭС, нанесенного на волокнистый наполнитель, не влияет на значения удельной электропроводности образцов ПКМ. Показано, что с помощью предварительной обработки волокнистого наполнителя модификатором поверхности АПТЭС возможно создание упрочненного композита. Для создания полимерного композита с прочностью выше в 6 раз по сравнению с исходным образцом необходима обработка поверхности волокнистого наполнителя 10 %-ным раствором модификатора.

The paper presents the research results of concentration influence of fibrous filler surface modifier (carbon fabric Aspro A-60) on the electrical conductive properties of a polymer nanocomposite material (PCM). The surface modifier used in the present study was γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). Surface treatment of the fibrous filler leads to the creation of a monolithic composite due to the formation of bonds between the matrix and the filler. Visualization of the morphological features of composites without pre-treatment of the fibrous filler surface using a scanning electron microscope showed the presence of voids in the PCM. The electrical conductive properties of PCM samples were characterized depending on the concentration of the APTES solution. It has been established that the concentration of APTES applied to the fibrous filler does not affect the values of the electrical conductivity of PCM samples. It has been shown that it is possible to create a strengthened composite by pre-treating the fibrous filler with the APTES surface modifier. To create a polymer composite with a strength 6 times higher than the original sample, it is necessary to treat the surface of the fibrous filler with a 10% modifier solution.

Ключевые слова: ПКМ, модификатор поверхности, тканевый наполнитель, электропроводность, углеродные нанотрубки, углеродный волокнистый наполнитель.

Keywords: polymer composite material, surface modifier, fabric filler, electrical conductivity, carbon nanotubes, carbon fiber filler.

В настоящее время электропроводящие материалы необходимы в большинстве отраслей промышленности: от текстильной до аэрокосмической. Области их применения включают трансформируемые рефлекторы космических аппаратов, фильтрующие материалы для очистки воздуха, воды и промышленных газов, «умную» одежду и нагревательные элементы [1-5]. В качестве такого электропроводящего материала может быть использован ПКМ на основе силикона, модифицированного углеродными нанотрубками (УНТ) и упрочненного волокнистым наполнителем. Применение силикона в качестве матрицы обусловлено рядом преимуществ: широкий диапазон температуры эксплуатации (± 150 °C),

способность сохранять эластичность и не деформироваться при указанных температурах и др. Однако силикон обладает низкой адгезией к волокнистым наполнителям, поэтому исследователями уделяется большое внимание вопросу адгезии в ПКМ на основе этого связующего [6]. Целью данной работы является исследование влияния модификатора поверхности волокнистого армирующего наполнителя на электропроводящие свойства композита при создании прочного электропроводящего нанокompозиционного ПКМ.

При создании качественного монолитного ПКМ большое значение имеет межфазное взаимодействие между волокнистым наполнителем и матрицей. Так, для проникновения матрицы в межфиламент-

ное пространство необходимы хорошие смачиваемость и адгезия волокна [7-10]. Улучшение этих параметров достигается путем специальной обработки волокнистой поверхности. Использование волокнистого наполнителя с классическими аппретами эпоксидной природы для создания прочного ПКМ на основе силиконовой матрицы не представляется возможным из-за отсутствия взаимодействия между функциональными группами такого аппрета и компонентов силикона. Исследователи использовали обработку поверхности волокнистого наполнителя с целью увеличения количества поверхностных функциональных групп и улучшения взаимодействия между волокнистым наполнителем и матрицей с помощью методов окисления [8], электрохимического метода [9].

Основной недостаток этих методов заключается в сложности их внедрения в производство для предприятий, не обладающих необходимым оборудованием.

Нами рассмотрен иной способ подготовки волокнистого наполнителя при изготовлении ПКМ на основе кремнийорганических связующих для улучшения адгезионного взаимодействия между матрицей и наполнителем.

Эффективным способом повышения адгезионной прочности является аппретирование волокнистого наполнителя [11] для увеличения числа полярных групп на его поверхности, способных если не к химическому, то к взаимодействию со связующим за счет межмолекулярных сил притяжения. Для лучшего адгезионного взаимодействия между волокнистым наполнителем и кремнийорганическим связующим необходимо использование силановых аппретов новыми соединениями чаще всего используется для получения высокоэффективных композитов, армированных стекловолокном.

С учетом вышеизложенного решением данной проблемы может стать предварительная обработка углеродных тканей модификатором поверхности, который должен обладать функциональными группами, часть из которых способна вступать в химическое взаимодействие с аппретом

волокнистого наполнителя, а другая часть – контактировать с функциональными группами кремнийорганических матриц.

Указанным критериям соответствует модификатор – γ -аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС), структурная формула которого изображена на рис. 1.

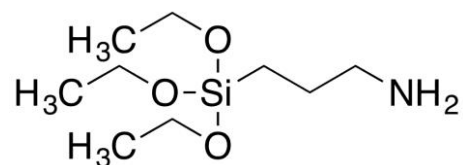


Рис. 1

АПТЭС является бифункциональным аппретом, применяется для обеспечения прочных связей между неорганическими волокнистыми наполнителями и органическими полимерами. Первичная аминогруппа взаимодействует с терморезактивными, термопластичными и эластомерными связующими (силиконом). Принципиальная схема реакции силанового аппрета [13] на поверхности волокнистого наполнителя (углеродной ткани Аспро А-60) представлена на рис. 2.

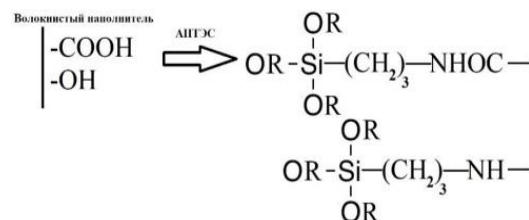


Рис. 2

Предварительная обработка волокнистого наполнителя АПТЭС позволяет кремнийорганической матрице создавать химически сшитую структуру с аппретом волокнистого наполнителя [13] (рис. 3). Кремнийсодержащая часть молекулы матрицы обеспечивает прочное связывание с силановым аппретом.

Образование химических связей между аппретом и силиконом позволит создать упрочненный электропроводящий элемент из ПКМ на основе электропроводящей матрицы и волокнистого наполнителя.

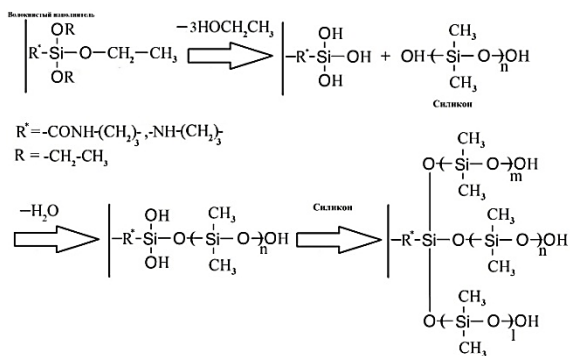


Рис. 3

Объектами исследования выступали образцы ПКМ на основе волокнистого наполнителя: углеродной ткани Аспро А-60 (Аспро, Россия). Волокнистый наполнитель был предварительно обработан раствором

АПТЭС (Acros Organics, Бельгия) в хлороформе с концентрациями: 5; 10; 15; 20; 25 и 30 %. В качестве матрицы для ПКМ использован силикон (Wacker, Германия) с концентрацией 1 % проводящей пасты (OCSiAl, Россия) на основе одностенных УНТ с диаметром $1,6 \pm 0,4$ нм и длиной ≥ 5 мкм для придания материалу электропроводящих свойств. Удаление растворителя с поверхности волокнистого наполнителя проводилось в сушильном шкафу при температуре 80°C в течение 2 часов.

В работе подготовлена матрица с УНТ по технологии, представленной на рис. 4, и изготовлен ПКМ методом контактного формования.

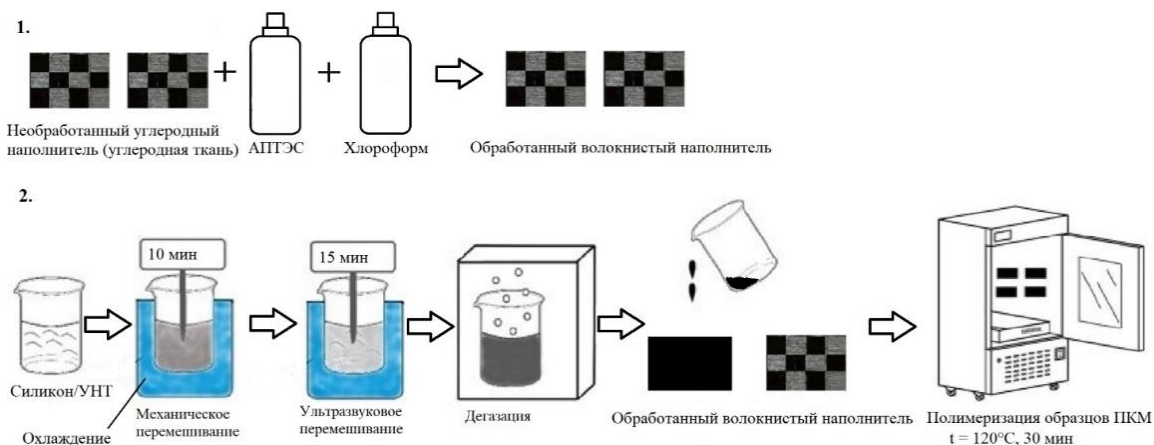


Рис. 4

Образцы ПКМ представляли собой пластины размером 110×20 мм с толщиной около 0,3 мм.

Визуализация морфологических особенностей композитов осуществлялась в Красноярском региональном центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения FE-SEM S-5500 (Hitachi Ltd., Япония).

Механическое испытание адгезионной прочности слоев на сдвиг проводилось не менее чем через 24 часа после склеивания в условиях квазистатического нагружения на универсальной испытательной машине Eurotest T-50 (S.A.E. IBERTEST, Испания). Нагрузка создавалась с постоянной скоростью 5 мм/мин. Проведены испытания пяти

образцов ПКМ для каждой выбранной концентрации раствора АПТЭС согласно ГОСТ 25.601-80 [14].

Электрическое сопротивление образцов ПКМ измерено с помощью цифрового мультиметра АРРА-80.

Микроскопия образцов ПКМ представлена на рис. 5. В образце без предварительной обработки поверхности волокнистого наполнителя АПТЭС (рис. 5, а) наблюдаются пустоты между волокнистым наполнителем и матрицей. После обработки волокнистого наполнителя модификатором (рис. 5, б) пустоты исчезают, что обеспечивает создание монолитного композиционного материала вследствие повышения смачиваемости и адгезии между волокнистым наполнителем и матрицей.

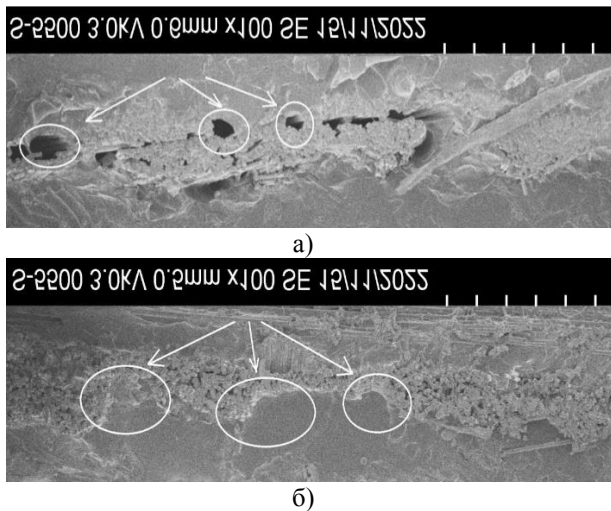


Рис. 5

На рис. 6 показана зависимость предела прочности образцов ПКМ от концентрации раствора АПТЭС.

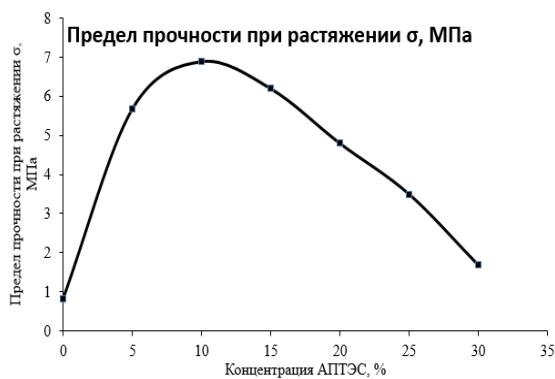


Рис. 6

На рис. 6 видно, что максимальный предел прочности соединения «волокно – матрица» образца ПКМ достигается при обработке 10 %-ным раствором АПТЭС и составляет 6,89 МПа. Этот показатель предела прочности ПКМ при растяжении в 6 раз выше соединения без предварительной обработки волокнистого наполнителя.

Значения зависимости удельной электропроводности образцов ПКМ от концентрации раствора АПТЭС представлены в рис. 7. В исследовании установлено, что концентрация раствора АПТЭС, нанесенного на волокнистый наполнитель, оказывает незначительное влияние на величину удельной электропроводности образцов ПКМ.

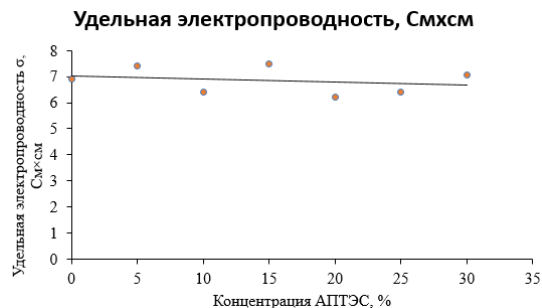


Рис. 7

Обработка поверхности волокна АПТЭС приводит к образованию «мостиковых связей» между наполнителем и матрицей, где мостиком выступает бифункциональный аппарат (АПТЭС) за счет наличия реагирующих групп как с наполнителем, так и с матрицей. Таким образом, в работе показана возможность получения упрочненного (прочность образца после обработки модификатором повысилась в 6 раз) электропроводящего полимерного нанокompозита без изменения его электропроводящих свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Железина Г.Ф., Сиваков Д.В., Гуляев И.Н. Встроенный контроль: от датчиков до информкомпозитов // *Авиационная промышленность*. 2008. №. 3. С. 46.
2. Сапожников С.В., Сафонов В.В. Перспективность получения и применения электропроводящих текстильных материалов // *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы: сб. матер. XXI Междунар. науч.-практ. форума «SMARTEX-2018»*. Иваново: ИВГПУ, 2018. С. 229.
3. Бесиопошников В.И., Жагрина И.Н., Липатова Л.А., Змеева Е.Д. Разработка многослойного электропроводящего текстильного материала // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. 2017. №. 1. С. 83...88.
4. Дебердеев Т.Р., Андрианова К.А., Амирова Л.М. Обзор путей развития и применения полимерных волокнистых композиционных материалов // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. 2021. №. 6. С. 5...13.
5. Onggar T., Krupke I., Cherif C. Techniques and processes for the realization of electrically conducting textile materials from intrinsically conducting polymers and their application potential // *Polymers*. 2020. Т. 12, №. 12. С. 2867.
6. Пат. 2754144 РФ. Гибкий слоистый композиционный материал с высокой абляционной стойкостью.

7. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. М., 2010. С. 20...60.

8. Liu J., Tian, Y., Chen, Y., Liang, 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 // Applied surface science. 2010. Т. 256, №. 21. С. 6199...6204.

9. Губанов А.А., Коршак Ю.В. Электрохимическая обработка углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) в системе $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с целью повышения прочности композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // Гальванотехника и обработка поверхности. 2014. Т. 22, №. 4. С. 27...31.

10. Воронина С.Ю., Власов А.Ю., Ворончихин В.Д., Белов О.А., Иванов А.В. Определение поверхностных свойств углеволокна в процессе контактного взаимодействия с полимерными связующими // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. №. 8. С. 1148...1153.

11. Zhang T., Yang, J., Jiang B., Huang Y. Study on the interfacial properties of the dual-activity silicone resin/carbon fibers composites // Composites Science and Technology. 2018. Т. 165. С. 347...354.

12. Liu L., Yan F., Li M., Zhang M., Xiao L., Shang L., Ao Y. Improving interfacial properties of hierarchical reinforcement carbon fibers modified by graphene oxide with different bonding types // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2018. Т. 107. С. 616...625.

13. Юровская М.А., Куркин А.В. Основы органической химии: учебное пособие. 3-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.

14. ГОСТ 25.601-80. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). М.: Стандартинформ, 2005. С. 200...208.

REFERENCES

1. ZHelezina G.F., Sivakov D.V., Gulyaev I.N. Built-in control: from sensors to information composites // Aviacionnaya promyshlennost'. 2008. №. 3. С. 46.

2. Sapozhnikov S.V., Safonov V.V. Prospects for obtaining and using electrically conductive textile materials // Fizika voloknistykh materialov: struktura, svojstva, naukoemkie tekhnologii i materialy: sb. materialov HXI Mezhdunar. nauch.-prakt. foruma «SMARTEX-2018». Ivanovo: IVGPU, 2018. С. 229.

3. Besshaposhnikova V.I., ZHagrina I.N., Lipatova L.A., Zmeeva E.D. Development of multilayer electrically conductive textile material // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2017. №. 1. С. 83...88.

4. Deberdeev T.R., Andrianova K.A., Amirova L.M. Review of development and application of polymeric fibrous composite materials // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2021. №. 6. С. 5...13.

5. Onggar T., Kruppke I., Cherif C. Techniques and processes for the realization of electrically conducting textile materials from intrinsically conducting polymers and their application potential // Polymers. 2020. Т. 12, №. 12. С. 2867.

6. Patent No. 2754144 C1 Russian Federation. Flexible laminated composite material with high ablative resistance.

7. Bogdanova YU. G. Adhesion and its role in ensuring the strength of polymer composites. Moskva, 2010. С. 20...60.

8. Liu J., Tian, Y., Chen, Y., Liang, 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 // Applied surface science. 2010. Т. 256, №. 21. С. 6199...6204.

9. Gubanov A.A., Korshak Y.V. Elektrohimicheskaya obrabotka uglerodnykh volokon na osnove poliakrilonitрила (PAN) v sisteme $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s cel'yu povysheniya prochnosti kompozitsionnykh materialov na osnove epoksidnoj matricy // Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti. 2014. Т. 22, №. 4. С. 27...31.

10. Voronina S.Y., Vlasov A.Y., Voronchikhin V.D., Belov O.A., Ivanov A.V. Determining the surface properties of carbon fiber in contact interaction with polymeric binders // Zhurnal prikladnoi khimii. 2018. Vol. 91. №. 8. P. 1148...1153.

11. Zhang T., Yang J., Jiang B., Huang Y. Study on the interfacial properties of the dual-activity silicone resin/carbon fibers composites. Composites Science and Technology. 2018. Т. 165. С. 347...354.

12. Liu L., Yan F., Li M., Zhang M., Xiao L., Shang L., Ao Y. Improving interfacial properties of hierarchical reinforcement carbon fibers modified by graphene oxide with different bonding types // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2018. Т. 107. С. 616...625.

13. Yurovskaya M.A., Kurkin A.V. Fundamentals of organic chemistry: textbook. 3rd ed. (el.). М.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2015.

14. State Standard 25.601-80. Method of measurement. Measurement of flow rate and volume of liquids and gases by means of orifice devices. Moscow, Standartinform, 2005. 9 p. (In Russian)

Рекомендована научной лабораторией «Интеллектуальные материалы и структуры» СибГУ им. М.Ф. Решетнева. Поступила 23.06.23.