

---

Научная статья

УДК 677.027.622

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-61-74

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ АРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ (обзор)

А.И. Сидорина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

**Аннотация.** Рассмотрен способ повышения адгезионного взаимодействия на межфазной границе раздела между углеродным волокнистым армирующим наполнителем и полимерной матрицей в полимерных композиционных материалах путем модифицирования поверхности наполнителя методом электрохимической обработки. Перечислены методы, применяемые для характеристики поверхности исходных и модифицированных волокон. Показаны особенности процесса электрохимического окисления углеродных волокон. Приведены основные преимущества и недостатки данного метода модификации. Дан обзор результатов исследований применения электрохимического окисления углеродного армирующего наполнителя для повышения механических характеристик углепластиков.

**Ключевые слова:** углеродные волокна, армирующие наполнители, адгезия, межфазное взаимодействие, модификация, полимерные матрицы, композиционный материал, углепластик, углекомпозит, электрохимическая обработка, электрохимическое окисление

**Для цитирования:** Сидорина А.И. Модификация поверхности углеродных армирующих наполнителей для полимерных композиционных материалов электрохимической обработкой (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-61-74.

Scientific article

## MODIFICATION OF THE SURFACE OF CARBON REINFORCING FILLERS FOR POLYMER COMPOSITE MATERIALS BY ELECTROCHEMICAL TREATMENT (review)

A.I. Sidorina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

**Abstract.** A method for increasing the adhesive interaction at the interface between a carbon fiber reinforcing filler and a polymer matrix in polymer composite materials by modifying the filler surface by electrochemical treatment is considered. The methods used to characterize the surface of the origin and modified fibers are listed. The features of the electrochemical oxidation process of carbon fibers are shown. The main advantages and disadvantages of this modification method are given. An overview of the results of studies of electrochemical oxidation of carbon reinforcing filler use to improve the mechanical characteristics of carbon plastics is given.

**Keywords:** carbon fibers, reinforcing fillers, adhesion, interphase interaction, modification, polymer matrices, composite material, carbon plastic, carbon composite, electrochemical treatment, electrochemical oxidation

**For citation:** Sidorina A.I. Modification of the surface of carbon reinforcing fillers for polymer composite materials by electrochemical treatment (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-61-74.

### **Введение**

Углеродные волокна являются одним из наиболее перспективных и технологически значимых современных материалов [1]. Уникальные свойства углеродных волокон – высокие модуль упругости и предел прочности, низкий температурный коэффициент линейного расширения, высокие теплостойкость, электропроводность и химическая стойкость – определили их применение для изделий электроники и аэрокосмической промышленности (коммерческих и военных летательных аппаратов), где необходима высокая механическая прочность при низкой плотности [2–4].

Углеродные волокна совместимы со многими типами матриц и являются основным армирующим наполнителем для полимерных композиционных материалов (ПКМ). Полимерные композиционные материалы на основе углеродных волокон и текстильных форм из них – углепластики – обладают низкой плотностью и высокой жесткостью, теплостойкостью, устойчивостью к усталостным нагрузкам и коррозии [5].

В композиционном материале передача напряжения от матрицы к волокнам армирующего наполнителя, а значит и реализация механических свойств наполнителя, осуществляется через межфазную границу раздела. Свойства границы раздела в значительной степени влияют на устойчивость углепластиков к ударным воздействиям [6, 7]. Разрушение композиционного материала, как правило, также начинается вблизи или непосредственно на границе раздела. Для наиболее полной реализации физико-механических свойств углеродных волокон в углекомпозите необходимо достижение оптимального взаимодействия на границе раздела «волокно– матрица». Увеличение степени адгезионного взаимодействия между наполнителем и полимером может быть реализовано путем модификации матрицы или наполнителя [6, 8]. Однако величина адгезии должна быть оптимальной, особенно при необходимости достижения определенного уровня ударной прочности. В общем случае при недостаточном взаимодействии компонентов композиционный материал будет иметь низкие физико-механические характеристики, а при высокой величине адгезии возможно хрупкое разрушение ПКМ, так как излишнее увеличение прочности сцепления волокон с матрицей является причиной, способствующей распространению трещин, инициируемых разрушением отдельных волокон. Таким образом, свойства поверхности углеродного армирующего наполнителя, а также толщина и свойства межфазной области на границе раздела между наполнителем и матрицей оказывают значительное влияние на параметры деформирования углепластика и сохранение уровня свойств материала в процессе эксплуатации [9].

Степень адгезии между армирующим наполнителем и полимерной матрицей определяется силами трения на границе раздела «волокно–матрица» (т. е. морфологией поверхности волокна, ее рельефом и шероховатостью, эффективной площадью контакта матрицы и наполнителя, смачиваемостью наполнителя связующим), а также химическим соединением матрицы и наполнителя (наличием на поверхности углеродных волокон функциональных групп). При этом значительно преобладает вклад второго параметра в итоговую величину степени адгезии.

Исходная поверхность углеродного волокна неполярная (химически инертная), гладкая и обладает низкой смачиваемостью. На поверхности волокна присутствуют микropopы, трещины, границы кристаллитов, различные включения и дефекты. Поверхностная энергия немодифицированных углеродных волокон составляет 0,03–0,06 Дж/м<sup>2</sup>. В углеродных волокнах, полученных на основе полиакрилонитрильного (ПАН) прекурсора, на поверхности находятся наиболее ориентированные бездефектные участки графитоподобной структуры (фибриллы из базисных графеновых плоскостей, параллельных поверхности волокна), а также присутствуют краевые углеродные атомы, обладающие нескомпенсированной валентностью, которая обеспечивает возможность

образования кислородсодержащих функциональных групп. На поверхности необработанных углеродных волокон кислородсодержащие группы присутствуют в небольшой концентрации [1]. Содержание кислорода на поверхности высокопрочных волокон составляет 100–300 мкг на 1 г углерода (20–25 % общей площади поверхности), на поверхности высокомодульных волокон: 10–40 мкг на 1 г углерода (10–12 % общей площади поверхности). Кислород на поверхности углеродного волокна частично сорбирован на активных краевых атомах углерода в виде поверхностных комплексов, а также присутствует в виде кислотных и нейтральных (лактонных и гидроксильных) функциональных групп. Активная поверхность волокна, обеспечивающая смачиваемость полимерными связующими, для высокопрочных волокон составляет 4 %, для высокомодульных 0,5–3 % [10]. Таким образом, необходимость в модификации поверхности наиболее выражена для высокомодульных углеродных волокон [11]. Для высокопрочных волокон со стандартным модулем для повышения адгезии достаточно поверхностной обработки средней интенсивности, влияющей преимущественно на морфологию волокна, а не на его химическую активность.

Для повышения межфазного взаимодействия на границе раздела между углеродным армирующим наполнителем и полимерной матрицей в углепластиках разработано большое количество различных методов модификации поверхности углеродного волокна, направленных на регулирование морфологии, поверхностной активности и энергии наполнителя. Некоторые методы показали себя более эффективными, чем другие.

Основными целями модификации поверхности углеродного волокна (в том числе комплексной – например, поверхностной обработки и аппретирования) являются [12]:

- увеличение смачивающей способности волокна по отношению к связующему за счет удаления поверхностного слоя волокна и поверхностных «загрязнений», сорбированных молекул газа, аморфного углерода, примесных атомов и т. п.;

- повышение шероховатости и пористости поверхности волокна, что будет способствовать как физическому «удерживанию» молекул связующего, так и увеличению числа возможных химически активных участков;

- увеличение полярности поверхности и создание на ней активных участков, способствующих образованию водородных связей и реализации ван-дер-ваальсового взаимодействия между молекулами связующего (для реактопластичных полимерных матриц) и поверхностью углеродного волокна;

- создание условий для образования химических связей между функциональными группами поверхности волокна, аппретирующим составом и связующим.

Классическим методом химической модификации поверхности углеродного волокна является окислительная обработка различными методами:

- в газовой среде (воздух, кислород, озон, галогеноподобные смеси, соединения азота);
- в жидкой среде (растворы азотной и соляной кислот, смесь концентрированной азотной и серной кислот, перекись водорода, бихромат или перманганат калия в концентрированных растворах кислот, растворы пероксидисульфата аммония, солей хлорноватистой и хромовой кислот и т. д.);

- электролитическое (электрохимическое) окисление в растворах электролитов (кислоты, щелочи или соли).

Практически все виды химической обработки связаны с окислением и преследуют цель увеличения поверхностной активности (поверхностного натяжения) волокон. Достигается это в результате физической (механической) модификации поверхности волокна – увеличения его удельной поверхности и повышения шероховатости, открытия имеющихся в структуре волокна пор, а также возможного образования новых пор. Увеличение поверхностной активности углеродного волокна осуществляется также

за счет химической модификации поверхности при окислении – образования кислородсодержащих функциональных групп (гидроксильных  $\equiv\text{C}-\text{OH}$ , карбонильных  $=\text{C}=\text{O}$  и особенно карбоксильных  $-\text{COOH}$ ), которые способны образовывать ковалентные связи с реакционноспособными группами матрицы и аппрата. Так, с функциональными группами эпоксидных матриц ковалентные связи образуют гидроксильные и карбоксильные группы волокна (рис. 1), а карбонильные группы практически не участвуют в реакциях [1, 6].

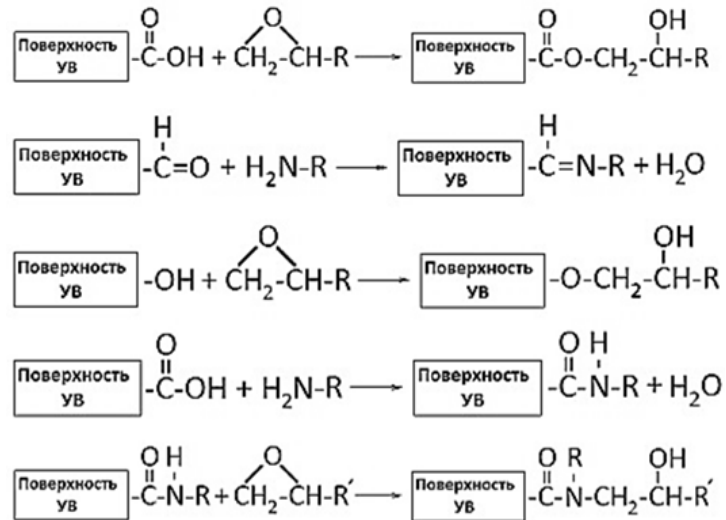


Рис. 1. Схемы возможных химических реакций между функциональными группами углеродных волокон (УВ) и полимерными матрицами [1, 6]

Промышленные методы модификации поверхности углеродных волокон оптимизированы для применения эпоксидных связующих, поэтому одной из целей химической модификации может являться также получение аминогрупп, которые образуют ковалентные связи с эпоксидными смолами, имеющими эпоксидные и гидроксильные группы [13]. Кроме того, активными группами эпоксидного аппрата также являются эпоксидные и аминогруппы.

Любой метод обработки поверхности углеродного волокна приводит к ее травлению и снижению прочности волокна, а интенсивность физической или химической модификации преобладает в зависимости от вида и условий поверхностной обработки волокна. В связи с этим необходимо осуществить подбор условий модификации таким образом, чтобы получить в композиционном материале максимально возможную реализацию свойств волокна.

Каждый метод модификации имеет не только свои преимущества, но и недостатки, в том числе и технологические. По причине того, что углеродные волокна – это хрупкие материалы, которые могут повреждаться в процессе переработки, масштабирование процесса модификации их поверхности до уровня промышленных технологий является сложной задачей и конечной целью многих исследований.

### Основные методы исследования поверхности углеродных волокон

Для характеристики поверхности исходных и модифицированных углеродных волокон широко применяются следующие методы:

- различные виды микроскопии (оптическая, сканирующая электронная, атомно-силовая и др.) для исследования морфологии поверхности волокна;
- определение краевого угла смачивания для характеристики смачивающей способности поверхности волокна – чем меньше значение данной величины, тем лучше

смачивание и адгезия: для поверхности волокна всегда существует гистерезис угла смачивания, который находится в диапазоне между минимальным (характерным для высокоэнергетической части поверхности) и максимальным (характерным для низкоэнергетической части поверхности) значениями;

– измерение величины свободной поверхностной энергии для определения активности поверхности волокна – при более высоком значении этой величины (каждой ее составляющей – дисперсионной и полярной) наблюдается более высокая адгезия, которая зависит от качества поверхности (дисперсионная составляющая определяется такими параметрами, как шероховатость и дефекты поверхности; полярная составляющая – наличием функциональных групп, полярностью поверхности и т. д.);

– различные виды спектроскопии (ИК-Фурье, рамановская (комбинационное рассеяние света), рентгеновская фотоэлектронная, энергодисперсионная рентгеновская, рентгенофлуоресцентный анализ и т. д.) для идентификации и определения количества функциональных групп на поверхности волокна;

– рентгеноструктурный анализ для характеристики структуры волокна (рентгеновская дифрактометрия и др.).

Для оценки адгезионной прочности на границе раздела «волокно– матрица» прямым методом применяются микромеханические тесты, объектом испытания которых является отдельное волокно вместе с прилегающим к нему слоем связующего – элементарная ячейка ПКМ. Данные методы оценки обладают высокой чувствительностью к изменениям адгезионной прочности. Наиболее распространены вариации метода выдергивания или выталкивания [14], методы фрагментации [15], т. е. методы, в которых адгезионное соединение разрушается при сдвиге. Так, при определении степени адгезии методом фрагментации разрушение монофиламента в испытываемом образце на более короткие фрагменты означает более высокую адгезию. В зарубежной научно-технической литературе оценка величины адгезии между наполнителем и матрицей в большинстве случаев проводится указанными методами с общим наименованием «определение межфазной прочности при сдвиге» (Interfacial shear strength – IFSS).

Для оценки влияния модификации на механические характеристики углеродного волокна также применяются методы испытания на растяжение элементарного волокна. В частности, в работе [13] выдвинуто предположение, что разрушение углеродных волокон в исходном состоянии и после электрохимического окисления (ЭХО) происходит по различным механизмам, так как дефекты, инициировавшие разрушение волокна, имели различное происхождение.

При испытаниях углепластиков наиболее распространенным методом оценки эффективности поверхностной обработки армирующего наполнителя (величины адгезии на границе раздела) является определение предела прочности при сдвиге образцов углепластиков преимущественно методом короткой балки. Это связано тем, что эксплуатационные нагрузки прикладываются к внешней поверхности ПКМ, в котором армирующие волокна, а значит, и поверхность раздела «волокно–матрица», имеют заданную ориентацию, в результате чего армирующие волокна воспринимают приложенное напряжение через материал матрицы путем сдвига.

### **Электрохимическое окисление углеродных волокон**

В современных промышленных производствах углеродных волокон на этапе поверхностной обработки в основном используются ЭХО или плазменная обработка [16]. Наиболее перспективным методом окислительной обработки поверхности является ЭХО волокон (рис. 2) [17], которое наиболее часто реализовано на практике и применяется в промышленности, поскольку данный процесс позволяет непрерывно осуществлять

модификацию углеродных волокон на одной производственной линии (рис. 3), а его параметры хорошо контролируются [13]. В промышленности стандартная длительность ЭХО составляет 2–4 мин [18].

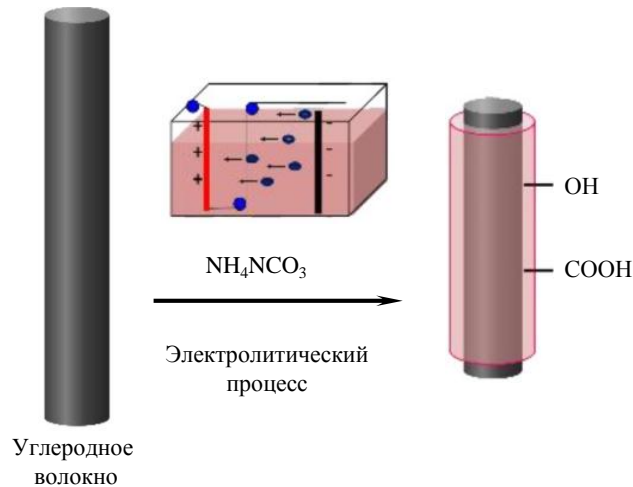


Рис. 2. Принципиальная схема процесса модификации поверхности углеродного волокна методом электрохимического окисления [19]

Электрохимическое окисление углеродных волокон проводится в различных электролитах и при различных условиях. На структуру поверхности волокна кроме типа электролита также влияют рН раствора, потенциал поляризации, продолжительность обработки и морфология исходной поверхности волокна. Тип и количество образующихся на поверхности углеродного волокна функциональных групп зависят от типа электролита, его концентрации, продолжительности обработки и приложенного напряжения.

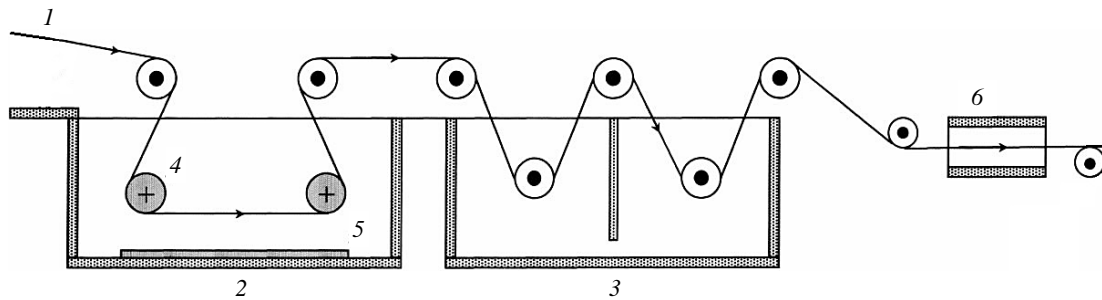


Рис. 3. Схема непрерывного процесса электрохимического окисления [20]: 1 – углеродное волокно; 2 – ванна с раствором электролита; 3 – промывочная ванна; 4 – анод; 5 – катод; 6 – сушка горячим воздухом

В процессе ЭХО при электролизе щелочных или кислотных электролитов на аноде происходит выделение атомарного кислорода. В качестве анода при ЭХО углеродных волокон применяются сами волокна, поэтому часто ЭХО углеродных волокон называется анодным окислением [21]. Существует двухстадийная разновидность процесса ЭХО, при которой на первой стадии процесса углеродное волокно является анодом, а на второй – катодом [22].

Для обработки углеродных волокон в качестве электролитов наиболее часто применяются серная кислота [18, 23] и гидроксид натрия [23]. Исследовано также

большое количество других электролитов, таких как фосфорная [20] и азотная кислоты [23, 24], щелочные растворы [25], гидрокарбонат аммония [19, 23, 26], нитрат аммония, нитрат калия [13, 27], гидрохлорид натрия и др.

В настоящее время большинство исследователей рекомендуют использовать щелочные электролиты, такие как гидроксид натрия, гидрокарбонат аммония [28] и карбонат аммония [23], поскольку продукты распада углеродного волокна в этом случае растворяются в щелочном растворе и не оставляют остатков, что упрощает промывку волокна в отличие от кислотного раствора. Оставшийся электролит также можно удалить прямым нагреванием углеродного волокна, в том числе путем пропускания через него электрического тока. Кроме того, ЭХО в системах щелочных электролитов способствует образованию на поверхности углеродного волокна функциональных групп, реагирующих с эпоксидными матрицами [25, 29]. Так, в результате ЭХО углеродных волокон в растворе карбоната аммония на поверхности волокна образуются пиридиновые и оксипиридиновые группы. Поэтому для повышения адгезии углеродного наполнителя к эпоксидной полимерной матрице ЭХО предпочтительнее проводить в щелочных электролитах.

В процессе ЭХО углеродных волокон протекают сложные физико-химические процессы, приводящие, в частности, к травлению поверхности и образованию продольных каналов и сшивок между волокнами. В результате окисления вытравливаются (удаляются) наименее упорядоченные участки поверхности углеродного волокна – слабо связанные поверхностные слои углерода толщиной 15–50 нм, поверхность волокна становится более гладкой и одновременно открываются атомы углерода, расположенные в торцах базисных плоскостей, активность которых в  $\geq 10$  раз больше активности атомов углерода, лежащих внутри графеновых плоскостей. В результате ЭХО также увеличивается полярная составляющая свободной поверхностной энергии волокна [9].

Однако высокие плотности тока приводят к значительному травлению поверхности волокна и снижению его прочностных свойств, особенно прочности при растяжении [26]. Так, в работе [20] показано, что ЭХО в кислотном растворе следует проводить при очень низких значениях плотности тока: исследован процесс ЭХО углеродного волокна марки TZ-307 12K фирмы Taekwang в 10 %-ном растворе фосфорной кислоты.

В процессе ЭХО возможно чрезмерное образование кислорода, который приводит к деструкции структуры волокна и снижению его физико-механических свойств. Причиной снижения прочности волокна при растяжении после ЭХО большинство научных групп считают происходящее в результате слишком глубокого окисления поверхности отслаивание части упорядоченного внешнего кристаллического слоя волокна и появление на поверхности участков неупорядоченного внутреннего ядра [29, 30]. Процесс ЭХО также снижает термоокислительную устойчивость углеродных волокон. Таким образом, электрохимическая обработка удаляет загрязнения и слабо связанный графитовый слой с поверхности волокна, но при этом создает дефекты на поверхности.

Обработка поверхности углеродных волокон с помощью ЭХО снижает критическую длину волокна (длина волокна, до которой напряжение, воспринимаемое волокном в углепластике, возрастает и становится равным прочности волокна) с 0,35–0,60 до 0,1–0,2 мм [31]. Как правило, углепластики на основе углеродных армирующих наполнителей с поверхностной обработкой разрушаются в плоскости, перпендикулярной направлению армирования, с многократным изменением направления роста трещин в отличие от углепластиков на основе немодифицированных волокон, которые разрушаются как в плоскости, перпендикулярной ориентации наполнителя, так и путем расслаивания.

Электрохимическое окисление, применяемое в промышленности, увеличивает площадь поверхности высокопрочных волокон на 3–4 % и до 20 % для высокомодульных

волокон [9]. Однако имеются данные, что прочность и удельная площадь поверхности углеродных волокон не изменяются в результате ЭХО [13, 20, 23, 32]. Имеются также другие расхождения в результатах исследования процесса ЭХО различными научными группами [25]. Общеизвестным считается, что умеренная поверхностная обработка не приводит к существенным изменениям морфологии поверхности волокна [33].

Процесс ЭХО по сравнению с другими методами модификации обладает такими *преимуществами*, как скорость, равномерность и контролируемость степени окисления поверхности, а также возможностью регулирования ее развитостью. К преимуществам модификации методом ЭХО можно отнести и тот факт, что этот процесс не требует применения сложных реагентов и дорогого оборудования. К *недостаткам* метода относятся многостадийность технологии модификации углеродных волокон, а также проблема утилизации химических агрессивных веществ. После процесса ЭХО осуществляются промывка волокна от остатков электролита и сушка, в результате чего образуются жидкие отходы, которые требуют утилизации. Кроме того, возможно неравномерное протекание процесса ЭХО по ширине ванны в результате неравномерности электрического поля из-за неправильно подобранной формы электродов. Возможно также неравномерное протекание процесса модификации на поверхности элементарных волокон в объеме нити из-за поляризации раствора электролита. Данные эффекты могут быть минимизированы в результате правильного технологического оснащения процесса ЭХО, который может также рассматриваться как дополнительная модификация армирующего наполнителя при получении углепластиков с особыми свойствами – например, электропроводящих [19].

#### **Примеры исследований применения ЭХО углеродного армирующего наполнителя для повышения механических характеристик ПКМ**

В работе [13] исследовано углеродное волокно, полученное на основе ПАН-прекурсора марки Panex 35 50K фирмы Zoltek Co без поверхностной обработки и аппрета, а также с электрохимической обработкой, выполненной в условиях производства. Отмечено, что после такой обработки диаметр монофиламента уменьшился в среднем на 0,1 мкм, рельеф поверхности углеродного волокна незначительно сгладился (высота продольных образований уменьшилась с 200–250 до 150–200 нм), а поверхность очистилась от загрязнений. Пористость поверхности волокна до и после электрохимической обработки не изменилась. Для волокон после ЭХО наблюдалось увеличение количества кислорода на поверхности с 2 до 7 % (в виде гидроксильных и карбоксильных групп, небольшого количества карбоксильных и лактонных групп) и азота – до 5 %. Поверхностная энергия волокон в результате обработки увеличилась незначительно (с 64 до 68 мДж/м<sup>2</sup>), при этом увеличилась только ее полярная составляющая – с 15 до 19 мДж/м<sup>2</sup>. Прочность при растяжении монофиламента после ЭХО показала также небольшое увеличение (5–6 %). Однако для образцов углепластиков на основе волокна после ЭХО наблюдался рост прочности при изгибе в направлении 0 градусов на 12 %, а в направлении 90 градусов – на 138 %, модуль упругости при изгибе остался на том же уровне, а предел прочности при межслойном сдвиге увеличился на 38 %.

Аналогичные зависимости получены в работе [26], в которой исследован процесс ЭХО углеродных волокон в растворе гидрокарбоната аммония с концентрацией 7,5 % при различном приложенном напряжении – от 0 до 23 В (с плотностью тока от 0 до 1,0 А/м<sup>2</sup> соответственно). Наблюдалось увеличение содержания кислорода (содержания кислотных групп) и азота на поверхности углеродного волокна, что привело к повышению межфазного взаимодействия и, как следствие, к росту прочности при межслойном сдвиге для образцов углепластика. Однако при плотности тока >0,7 А/м<sup>2</sup> степень межфазного взаимодействия снизилась, что привело к снижению механических характеристик углепластика.

В работе [23] углеродные волокна Panex 33 фирмы Zoltek Co подвергнуты ЭХО в различных условиях: с использованием в качестве электролитов гидроксида натрия, гидрокарбоната аммония, карбоната аммония, серной и азотной кислот с концентрацией от 3 до 20 % и приложенным напряжением от 0,5 до 5 В. Показано, что тип образующихся на поверхности углеродных волокон функциональных групп зависит от типа электролита, а их количество – от концентрации электролита и применяемого напряжения. При этом отмечено, что ЭХО в растворе карбоната аммония не приводит к значительному изменению химического состава поверхности и величины межфазной адгезии. Окисление в гидрокарбонате аммония и азотной кислоте приводит к образованию на поверхности углеродных волокон нитрат-ионов или нитрилоксидов. В растворе гидрокарбоната аммония также наблюдалось образование карбоксилат-ионов и амидных групп. В случае обработки азотной кислотой наблюдалось увеличение адгезии между матрицей и волокном, а окисление в растворах гидрокарбоната аммония и серной кислоты привело к незначительному увеличению степени взаимодействия между волокном и матрицей. Наибольшее увеличение параметра IFSS наблюдалось для углеродных волокон, обработанных в среде гидроксида натрия с концентрацией 20 % при напряжении 0,5 В. Однако зависимость данного показателя от концентрации электролита и величины напряжения нелинейная. В целом на тип и количество функциональных групп на поверхности волокна наиболее сильное влияние оказали такие электролиты, как гидроксид натрия и серная кислота.

В работе [34] исследованы основные характеристики поверхности углеродных волокон марки УКН производства ООО «Аргон», подвергнутых ЭХО с различной интенсивностью (силой тока 1, 2 и 4 А). Показано, что ЭХО приводит к изменению физико-химического состава поверхности углеродных волокон, а также к сегрегации примесных атомов натрия на поверхности волокон. В результате электрохимической обработки с поверхности углеродных волокон удаляется поверхностный слой с большей степенью аморфизации и повышенным содержанием соединений натрия, что приводит к увеличению прочности соединения волокна и матрицы. Однако на поверхности волокон после ЭХО не обнаружено кислородсодержащих функциональных групп, способных к образованию связи между волокном и матрицей в отличие от поверхности волокон, не подвергнутых ЭХО, которая содержала гидроксильные группы. В результате сделано предположение, что ЭХО приводит к химической сегрегации натрия из объема волокна, который вступает в реакцию с гидроксильными группами поверхности волокна, разрушая их связь с углеродом. В свою очередь, увеличение тока ЭХО приводит к вторичному загрязнению поверхности волокна натрием, ухудшению адгезии между волокном и матрицей и в итоге к снижению прочности ПКМ.

В работе [35] рассмотрено влияние анодного окисления на физические и химические свойства высокопрочного углеродного волокна марки GQ4522 фирмы Weihai Tuozhan Fiber Co Ltd, изготовленного из ПАН-прекурсора. В качестве электролита использован раствор гидрокарбоната аммония. Электролиз проводился в течение 85 с при плотности тока 0,23 мА/см<sup>2</sup>. Показано, что ЭХО способствует повышению шероховатости поверхности волокна, а также образованию активных функциональных групп на поверхности, что приводит к увеличению прочности межфазного взаимодействия. Для углеродного волокна, подвергнутого электрохимической обработке и аппретированию, наблюдалась максимальная поверхностная энергия ~65 мН/м. Максимальные значения предела прочности при межслойном сдвиге (104 МПа) и изгибе (1608 МПа) имели образцы углепластика, изготовленного из углеродного волокна, подвергнутого ЭХО и аппретированию.

В работе [29] углеродное волокно фирмы Jiling Carbon Co Ltd подвергалось ЭХО в растворе смеси гидрокарбоната аммония и одноводного оксалата аммония в различных соотношениях. Обработку проводили при плотности тока 1,3 мА/см<sup>2</sup> в течение 104 с.

В результате обработки прочность углеродного волокна при растяжении в микропластике увеличилась на 17,1 %. Кроме того, на 14,5 % увеличился предел прочности при сдвиге образцов углепластика на основе модифицированных волокон (преимущественно за счет карбоксильных функциональных групп волокна). В результате обработки содержание кислорода на поверхности увеличилось на 2–5 %, азота – на 0,1–1 % в результате окисления и/или аминирования краевых атомов углерода. Отмечено также, что в результате ЭХО уменьшился размер кристаллитов на 23–27 %, что способствовало росту прочности при растяжении как следствие уменьшения остаточных напряжений на границах анизотропных кристаллитов в структуре волокна. Кроме того, отмечено, что кристаллиты меньшего размера содержат большее число краевых атомов углерода, которые способны образовывать функциональные группы.

Таким образом, в настоящее время в связи с необходимостью улучшения свойств ПКМ наблюдается рост интереса к разработке инновационных, эффективных, высокопроизводительных методов модификации поверхности углеродных волокон с минимальными изменениями исходной структуры [36]. Исследования, объясняющие структурные и функциональные характеристики углеродных волокон, и различные методы улучшения свойств их поверхности являются необходимыми [37, 38].

Объектом исследований в данной области также является система углепластика в целом и понимание ее функционирования. Для каждого вида связующего требуется определенная поверхностная обработка углеродного наполнителя, так как один и тот же тип модификации наполнителя может привести к различной степени адгезии для различных матриц. Поверхностная обработка армирующего наполнителя приводит к образованию на границе раздела между волокном и матрицей межфазной области очень сложной структуры. Предварительная обработка армирующего наполнителя перед получением ПКМ на его основе часто сопровождается обработкой при повышенной температуре, что также может изменять состояние поверхности и влиять на формирование межфазного соединения. Кроме того, в ПКМ межфазное взаимодействие происходит самопроизвольно и при отсутствии поверхностной обработки наполнителя, что осложняет изучение этого процесса.

### Заключения

Модификация поверхности углеродных армирующих наполнителей, в частности ЭХО, является сложным процессом. Для достижения оптимальных свойств углепластика важное значение имеет правильный выбор условий ЭХО, особенно типа электролита и его концентрации.

Взаимодействие волокна и матрицы определяется химическим составом всей поверхности волокна, а не только содержанием отдельных типов функциональных групп. Однако стремление к повышению содержания функциональных групп на поверхности волокна в результате ЭХО ограничивается количеством функциональных групп матрицы, способных вступать в реакцию.

Кроме поверхностной обработки значительное влияние на прочность адгезионного соединения волокна и матрицы в композиционном материале оказывает тип аппрета на поверхности волокна. В связи с тем, что между аппретом и активными функциональными группами на поверхности волокна осуществляется необратимое взаимодействие, необходимо более глубокое изучение влияния обоих этих факторов на межфазную адгезию.

Несмотря на то, что организация контакта на границе раздела между волокном и матрицей сама по себе является сложной задачей, необходимо также сохранение данного взаимодействия при эксплуатации изделий из ПКМ.

## Список источников

1. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский В.Я., 2007. 496 с.
2. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
3. Сидорина А.И. Мультиаксиальные углеродные ткани в изделиях авиационной техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (64). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 18.11.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.
4. Сидорина А.И., Сафронов А.М., Куцевич К.Е., Клименко О.Н. Углеродные ткани для изделий авиационной техники // Труды ВИАМ. 2020. № 12 (94). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-47-58.
5. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
6. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: Сайнс-пресс, 2007. 192 с.
7. Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Кулагина Г.С., Шульдешова П.М. Исследование возможности повышения стойкости к удару тонколистовых углепластиков за счет плакирования арамидным органопластиком // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 20.10.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-35-42.
8. Sidorina A.I., Gunyaeva A.G. Modification of Surface of Reinforcing Carbon Fillers for Polymeric Composite Materials by Plasma Treatment (Review) // Fibre Chemistry. 2017. Vol. 49. No. 1. P. 24–27.
9. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. М.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.
10. Углеродные волокна и углекомпозиты / под ред. Э. Фитцера. М.: Мир, 1988. 338 с.
11. Zhang X., Pei X., Jia Q., Wang Q. Effects of CFs surface treatment on the tribological properties of 2D woven carbon fabric/polyimide composites // Applied Physics A. 2009. Vol. 95. P. 793–799.
12. Tiwari S., Bijwe J. Surface treatment of carbon fibers – a review // Procedia Technology. 2014. Vol. 14. P. 505–512.
13. Vautard F., Ozcan S., Meyer H. Properties of thermos-chemically surface treated carbon fibers and their epoxy and vinyl ester composites // Composites: Part A. 2012. Vol. 43. P. 1120–1133.
14. Гуляев А.И., Медведев П.Н., Сбитнева С.В., Петров А.А. Экспериментальное исследование по оценке адгезионной прочности «волокно–матрица» в углепластиках на основе эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-80-86.
15. Zhang J. Different surface treatments of carbon fibers and their influence on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites. Paris, 2012. URL: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01146459> (дата обращения: 15.07.2021).
16. Mahltig B., Kyosev Y. Inorganic and Composite Fibers: Production, Properties, and Applications. Woodhead Publishing, 2018. 343 p.
17. Гарифуллин А.Р., Абдуллин И.Ш. Современное состояние проблемы поверхностной обработки углеродных волокон для последующего их применения в полимерных композитах в качестве армирующего элемента // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 7. URL: <https://cyberleninka.ru/article/sovremennoe-sostoyanie-problemy-poverhnostnoy-obrabotki-uglerodnyh-volokon-dlya-posleduyushego-ih-primeneniya-v-polimernyh> (дата обращения: 08.06.2021).
18. Euckens D.J., Arnold C.L., Simon Z. et al. Covalent sizing surface modification as a route to improved interfacial adhesion in carbon fiber-epoxy composites // Composites: Part A. 2021. Vol. 140. P. 1–7.
19. Yuan X., Zhu B., Cai X. et al. Influence of different surface treatments on the interfacial adhesion of graphene oxide/carbon fiber/epoxy composites // Applied Surface Science. 2018. Vol. 458. P. 996–1005.

20. Park S.-J., Kim M.-H. Effect of acidic anode treatment on carbon fibers for increasing fiber-matrix adhesion and its relationship to interlaminar shear strength of composites // *Journal of Material Science*. 2000. Vol. 35. P. 1901–1905.
21. *Comprehensive Composite Materials* / ed. T.-W. Chow Oxford: Pergamon Press, 2000. Vol. 1: Fiber reinforcements and general theory of composite. 824 p.
22. Ma Y.J., Wang J.L., Cai X.P. The Effect of Electrolyte on Surface Composite and Microstructure of Carbon Fiber by Electrochemical Treatment // *International Journal of Electrochemical Science*. 2013. Vol. 8. P. 2806–2815.
23. Gulyas J., Foldes E., Lazar A., Pukanszky B. Electrochemical oxidation of carbon fibers: surface chemistry and adhesion // *Composites: Part A*. 2001. Vol. 32. P. 353–360.
24. Wang Y.Q., Zhang F.Q., Sherwood P.M. Interfacial interactions between polyvinyl alcohol and carbon fiber electrochemically oxidized in nitric acid solution // *Chemistry of Materials*. 1999. Vol. 11. P. 2573–2583.
25. Bismarck A., Kumru M.E., Springer J., Simitzis J. Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems // *Applied Surface Science*. 1999. Vol. 143. P. 45–55.
26. Qian X., Zhi J., Chen L. et al. Effect of low current density electrochemical oxidation on the properties of carbon fiber-reinforced epoxy resin composites // *Surface and Interface Analysis*. 2012. Vol. 45. P. 937–942.
27. Waseem S.F., Gardner S.D., He G.R. et al. Adhesion and surface analysis of carbon fibres electrochemically oxidized in aqueous potassium nitrate // *Journal of Materials Science*. 1998. Vol. 33. P. 3151–3162.
28. Губанов А.А. Разработка процесса электрохимической модификации поверхности углеродного волокна с целью увеличения прочности углепластиков: дис. ... канд. техн. наук. М., 2015. URL: <https://diss.muotr.ru/author/82/> (дата обращения: 08.09.2021).
29. 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. Vol. 256. P. 6199–6204.
30. Guo Y., Liu J., Liang J. Surface state of carbon fibers modified by electrochemical oxidation // *Journal of Materials Science and Technology*. 2005. Vol. 21. P. 371–375.
31. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та, 2013. Ч. 1. 118 с.
32. Moshonov A., Li H., Muzzy J.D. Electrochemical surface treatment of carbon fibers // *36th Int. SAMPE Symposium*. 1991. Vol. 36. P. 1787–1801.
33. Donnet J.B., Bansal R.C. *Carbon Fibers*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1990. 470 p.
34. Борман В.Д., Варшавский В.Я., Кванин А.Л. и др. Сегрегация примесей на поверхности углеродного волокна при электрохимической обработке // *Композиты и наноструктуры*. 2011. № 3. С. 24–35.
35. Ma Q., Gu Y., Li M., Wang S., Zhang Z. Effects of surface treating methods of high-strength carbon fibers on interfacial properties of epoxy resin matrix composite // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 379. P. 199–205.
36. Raphael N., Namratha K., Chandrashekar B.N. et al. Surface modification and grafting of carbon fibers: A route to better interface // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2018. Vol. 64. P. 75–101.
37. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
38. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестник Российской академии наук*. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.

#### References

1. Varshavsky V.Ya. *Carbon fibres*. Moscow: Varshavsky V.Ya., 2007, 496 p.
2. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
3. Sidorina A.I. Multiaxial carbon fabrics in the products of aviation technology (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: November 18, 2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.

4. Sidorina A.I., Safronov A.M., Kutsevich K.E., Klimenko O.N. Carbon fabrics for aircraft products. *Trudy VIAM*, 2020, no. 12 (94), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 8, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-47-58.
5. Gunyaeva A.G., Sidorina A.I., Kurnosov A.O., Klimenko O.N. Polymeric composite materials of new generation on the basis of binder VSE-1212 and the filling agents alternative to ones of Porcher Ind. and Toho Tenax. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3 (52), pp. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
6. Meleshko A.I., Polovnikov S.P. *Carbon, carbon fibers, carbon composites*. Moscow: Sciencepress, 2007, 192 p.
7. Zhelezina G.F., Solovieva N.A., Kulagina G.S., Shuldeshova P.M. Study of the possibility of increasing the impact resistance of thin-sheeted carbon fiber-reinforced plastics due to cladding with aramid organoplastics. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: October 20, 2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-35-42.
8. Sidorina A.I., Gunyaeva A.G. Modification of Surface of Reinforcing Carbon Fillers for Polymeric Composite Materials by Plasma Treatment (Review). *Fibre Chemistry*, 2017, vol. 49, no. 1, pp. 24–27.
9. Mikhailin Yu.A. *Structural polymeric composite materials*. Moscow: Nauchnye osnovy i tehnologii, 2008, 822 p.
10. *Carbon fibers and carbon composites*. Ed. E. Fitzer. Moscow: Mir, 1988, 338 p.
11. Zhang X., Pei X., Jia Q., Wang Q. Effects of CFs surface treatment on the tribological properties of 2D woven carbon fabric/polyimide composites. *Applied Physics A*, 2009, vol. 95, pp. 793–799.
12. Tiwari S., Bijwe J. Surface treatment of carbon fibers – a review. *Procedia Technology*, 2014, vol. 14, pp. 505–512.
13. Vautard F., Ozcan S., Meyer H. Properties of thermos-chemically surface treated carbon fibers and their epoxy and vinyl ester composites. *Composites: Part A*, 2012, vol. 43, pp. 1120–1133.
14. Gulyaev A.I., Medvedev P.N., Sbitneva S.V., Petrov A.A. Experimental research of «fiber–matrix» adhesion strength in carbon fiber epoxy/polysulphone composite. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-80-86.
15. Zhang J. *Different surface treatments of carbon fibers and their influence on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites*. Paris, 2012. Available at: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01146459> (accessed: July 15, 2021).
16. Mahltig B., Kyosev Y. *Inorganic and Composite Fibers: Production, Properties, and Applications*. Woodhead Publishing, 2018. 343 p.
17. Garifullin A.R., Abdullin I.Sh. The current state of the problem of surface treatment of carbon fibers for their subsequent use in polymer composites as a reinforcing element. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, no. 7. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/sovremennoe-sostoyanie-problemy-poverhnostnoy-obrabotki-uglerodnyh-volokon-dlya-posleduyushhego-ih-primeneniya-v-polimernyh> (accessed: June 08, 2021).
18. Eyckens D.J., Arnold C.L., Simon Z. et al. Covalent sizing surface modification as a route to improved interfacial adhesion in carbon fiber-epoxy composites. *Composites: Part A*, 2021, vol. 140, pp. 1–7.
19. Yuan X., Zhu B., Cai X. et al. Influence of different surface treatments on the interfacial adhesion of graphene oxide/carbon fiber/epoxy composites. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 458, pp. 996–1005.
20. Park S.-J., Kim M.-H. Effect of acidic anode treatment on carbon fibers for increasing fiber-matrix adhesion and its relationship to interlaminar shear strength of composites. *Journal of Material Science*, 2000, vol. 35, pp. 1901–1905.
21. *Comprehensive Composite Materials*. Ed. T.-W. Chow. Oxford: Pergamon Press, 2000, vol. 1: Fiber reinforcements and general theory of composite, 824 p.
22. Ma Y.J., Wang J.L., Cai X.P. The Effect of Electrolyte on Surface Composite and Microstructure of Carbon Fiber by Electrochemical Treatment. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, vol. 8, pp. 2806–2815.
23. Gulyas J., Foldes E., Lazar A., Pukanszky B. Electrochemical oxidation of carbon fibers: surface chemistry and adhesion. *Composites: Part A*, 2001, vol. 32, pp. 353–360.

24. Wang Y.Q., Zhang F.Q., Sherwood P.M. Interfacial interactions between polyvinyl alcohol and carbon fiber electrochemically oxidized in nitric acid solution. *Chemistry of Materials*, 1999, vol. 11, pp. 2573–2583.
25. Bismarck A., Kumru M.E., Springer J., Simitzis J. Surface properties of PAN-based carbon fibers tuned by anodic oxidation in different alkaline electrolyte systems. *Applied Surface Science*, 1999, vol. 143, pp. 45–55.
26. Qian X., Zhi J., Chen L. et al. Effect of low current density electrochemical oxidation on the properties of carbon fiber-reinforced epoxy resin composites. *Surface and Interface Analysis*, 2012, vol. 45, pp. 937–942.
27. Waseem S.F., Gardner S.D., He G.R. et al. Adhesion and surface analysis of carbon fibres electrochemically oxidized in aqueous potassium nitrate. *Journal of Materials Science*, 1998, vol. 33, pp. 3151–3162.
28. Gubanov A.A. *Development of the process of electrochemical modification of the surface of carbon fiber in order to increase the strength of carbon fiber*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2015. Available at: <https://diss.muotr.ru/author/82/> (accessed: September 8, 2021).
29. 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, vol. 256, pp. 6199–6204.
30. Guo Y., Liu J., Liang J. Surface state of carbon fibers modified by electrochemical oxidation. *Journal of Materials Science and Technology*, 2005, vol. 21, pp. 371–375.
31. Bondaletova L.I., Bondaletov V.G. *Polymer composite materials*: textbook. Tomsk: Tomsk Publishing House Polytechnic University, 2013, part 1, 118 p.
32. Moshonov A., Li H., Muzzy J.D. Electrochemical surface treatment of carbon fibers. *36th Int. SAMPE Symposium*, 1991, vol. 36, pp. 1787–1801.
33. Donnet J.B., Bansal R.C. *Carbon Fibers*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1990. 470 p.
34. Borman V.D., Varshavsky V.Ya., Kvanin A.L. Segregation of impurities on the surface of carbon fiber during electrochemical processing. *Kompozity i nanostruktury*, 2011, no. 3, pp. 24–35.
35. Ma Q., Gu Y., Li M., Wang S., Zhang Z. Effects of surface treating methods of high-strength carbon fibers on interfacial properties of epoxy resin matrix composite. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 379, pp. 199–205.
36. Raphael N., Namratha K., Chandrashekar B.N. et al. Surface modification and grafting of carbon fibers: A route to better interface. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2018, vol. 64, pp. 75–101.
37. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
38. Kablov E.N. Materials of a new generation and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.

**Информация об авторах**

**Сидорина Александра Игоревна**, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

**Information about the authors**

**Alexandra I. Sidorina**, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, [admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

Статья поступила в редакцию 24.12.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 28.12.2021.  
The article was submitted 24.12.2021; approved and accepted for publication after reviewing 28.12.2021.