

**Є. О. Пащенко*, Д. О. Савченко, С. А. Кухаренко,
Р. М. Курганов, О. М. Кайдаш, О. В. Лажевська,
В. М. Бичихін, С. В. Скороход**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

*lab6_1@ukr.net

Модифікування поверхні карбонових волокон як наповнювачів композиційних матеріалів на фталонітрильних зв'язках

Наведено результати досліджень, що спрямовані на розробку нового метода електрохімічного індукування парамагнітних центрів на поверхні карбонових матеріалів, який не тільки підвищує адгезію між наповнювачем та зв'язкою, а й сприяє високій довговічності та збереженню вихідного рівня характеристик міжфазового контакту в умовах довготривалого впливу температури до 500 °С на повітрі. Експериментально підтверджено симбатну кореляцію між концентрацією парамагнітних центрів на міжфазовій поверхні композита та його механічними характеристиками, зокрема, границею міцності на згин та модулем пружності. Показано, що фталонітрильні олігомери з використанням волокнистих наповнювачів придатні як зв'язки для створення абразивних композитів з високим рівнем термомеханічних властивостей. Такі композити призначені для роботи у виробках та агрегатах, що працюють в екстремальних умовах. Встановлено, що запровадження нового методу модифікування поверхні карбонових матеріалів здатне суттєво підвищити механічні властивості, тепло- та термостійкість композиційних матеріалів на фталонітрильних зв'язках.

Ключові слова: композиційні матеріали, фталонітрили, волокнисті карбонові наповнювачі, полііміди, гетероциклічні полімери, олігомери, індукування парамагнітних центрів, теплостійкість.

ВСТУП

Протягом останніх років науковці проводять цілеспрямовані дослідження з метою створення високоміцних полімерних зв'язок, придатних для виготовлення композитів з надтвердих матеріалів (НМ), призначених для експлуатації в умовах значних знакозмінних механічних напружень та підвищених температур. Серед них алмазовмісні інструментальні композити на полімерних зв'язках, антифрикційні покриття підвищеної стійкості, високоміцні вуглепластики для аерокосмічної галузі, нові полімери мультиграфенової будови з напівпровідниковими властивостями. Зокрема, в інструментальній галузі довгі карбонові волокна є ефективним наповнювачем для виготовлення високоточних алмазних шліфувальних інструментів, які, разом з теплостійкими полімерними зв'язками, забезпечують поєднання високого модуля пружності з демпфуванням вібрацій, що виникають в контактній зоні.

Для створення шліфувальних кругів було використано технологічний підхід з використанням двох факторів: вуглецевого філамента та намотування його на корпус, як на бобіну, що забезпечило радіальну анізотропію структури інструмента [1] та дозволило підвищити експлуатаційні показники. Однак подальше зниження вартості інструмента можливе за рахунок поверхневої функціоналізації поверхні філамента для збільшення фізичних та хімічних зв'язків зі зв'язуючими матеріалами, зниженням його товщини з одночасним збереженням вказаних характеристик.

Використання алюмінієвого прокату із нанесеною на нього алмазоподібною плівкою вуглецю, з якої формувалися алмазоподібні вуглецеві волокна [2], спричинило створення інструмента з підвищеною якістю обробленої поверхні кремнієвих пластин з низькою шорсткістю поверхні. Однак проблема низької міцності зв'язуючого матеріалу для круга може бути вирішена завдяки функціоналізації поверхні волокон або, в даному разі, плівок. Підвищення міжфазного з'єднання у разі полімерних матеріалів вирішують за допомогою внесення на поверхню функціональних груп (завдяки дії функціоналізуючих агентів під час апретування). Однією з можливостей є створення на поверхні радикальних фрагментів, які разом із високою часовою стабільністю мають відносну стійкість до різкої зміни фізичних факторів.

Привабливим є використання вуглепластиків для створення корпусу інструмента для надшвидкого шліфування [3]. Це дозволяє різко підвищити експлуатаційні характеристики інструмента, зменшити амплітуду та час вібрацій інструмента в порівнянні із металічним корпусом. Для уніфікації технологічного процесу виробництва інструмента та зниження розбіжностей його характеристик необхідне використання функціоналізуючих добавок, що будуть входити до складу зв'язки для корпусу та/або абразивного шару вуглепластиків.

Отриманий досвід функціоналізації можна розширити і на інші типи волокон. Проведено дослідження інструментів на основі трьох типів зв'язок – епоксидної смоли та її модифікацій із використанням вуглецевого та скляного волокна [4]. Інструмент на основі вуглецевого волокна показав найкращі результати. Тривають дослідження в напрямку створення різних типів зв'язків в основних ланцюгах полімерів [5, 6]. Досліджено як можливість створення на наповнювачах звичайних ковалентних зв'язків, так і менш розповсюджених іонних чи координаційних [7, 8]. Необхідно перейти на більш універсальний рівень і забезпечити створення стабільних радикалів на поверхні за допомогою електролітичної обробки волокон.

Матеріали на зв'язках з високотеплостійких гетероциклічних полімерів викликають велику зацікавленість як у матеріалознавців, так і в користувачів цих композитів та виробів з них. Так, інструментальні матеріали з порошків алмаза та кубічного нітриду бору, виготовлені з використанням цієї категорії зв'язок, потенційно здатні поєднати кращі властивості полімерних та керамічних абразивних композитів. Їхнє використання підніме процеси шліфування найбільш важкооброблюваних сучасних матеріалів на новий щабель.

Одними з найперспективніших зв'язуючих матеріалів згаданого класу є фталонітрильні полімери та олігомери, які утворюють у процесі полімеризації просторово зшиті структури з високими механічними характеристиками, а також тепло- та термостійкістю [9–11]. Взаємодія таких зв'язок з наповнювачами різної природи створює можливості подальшого підвищення рівня властивостей композитів, регулювання їхньої структури та розширення областей застосування. Для цього важливо вивчити закономірності такої взаємодії.

Недостатня взаємодія зв'язок та продуктів їхнього отвердження з поверхнею дисперсних та волокнистих неорганічних наповнювачів є фактором, який знижує ефективність впливу останніх на структуру та властивості композитів. Очевидним підходом до вирішення проблеми є модифікування поверхні дисперсних частинок чи волокон наповнювача для подальшого суміщення зі зв'язкою [12, 13]. Існує значна кількість наповнювачів з високою потенційною ефективністю, зумовленою їхніми високими механічними властивостями та доступністю, які, проте, не набули широкого застосування, оскільки в своєму вихідному стані не здатні до активної взаємодії зі зв'язками.

Модифікація поверхні може полягати в обробці поверхні низькомолекулярними речовинами або олігомерами, які покращують змочування поверхні зв'язкою, хімічному прищепленні певних молекулярних фрагментів до реакційно-активних центрів поверхні наповнювача, γ - чи електронному опроміненні частинок/волокон, або їхній плазмовій обробці.

Фізико-хімічні та структурні перетворення, як то покращення змочування поверхні наповнювача розплавом зв'язки, зміна кислотності та/або окислювально-відновлювальних властивостей поверхні, більш рівномірний розподіл частинок наповнювача в об'ємі зв'язки, створюють передумови для істотних змін у стані та поведінці як прошарків зв'язки у складі матеріалу, так і композита в цілому. Коли певні фрагменти структури гетероциклічного полімеру виявляють здатність до таутомерних перетворень, саме характер адгезійного зв'язку полімеру з поверхнею наповнювача може забезпечити переважний вміст однієї з альтернативних структур, а це може мати вирішальний вплив на термомеханічну поведінку полімеру.

Важливим аспектом впливу модифікації поверхні наповнювача на композити є можливість регулювання кінетики процесів формування надмолекулярних структур в полімерних прошарках та спрямована побудова архітектури цих фрактальних утворень. Особливої уваги потребує вивчення впливу модифікації на поверхню розділу між наповнювачем та полімером, схильним до кристалізації. Всі згадані процеси та їхні структурні наслідки розвиваються на тлі можливого хімічного прищеплення полімеру до зміненої неорганічної поверхні. В цілому, сукупність перелічених реакцій та структурних перетворень впливають на поведінку композиційного матеріалу як в процесі його виготовлення, так і в процесі експлуатації.

Структурно змінені під дією модифікатора фрагменти поверхні наповнювача здатні ініціювати та прискорювати структурування мономера в адсорбованих шарах і, як наслідок, впливати на полімеризацію фталонітрильних сполук. Наявність на неорганічній поверхні локалізованих структур, спроможних до ефективного перерозподілу електронної густини в молекулярному контакті з наближеними ділянками макромолекул, буде позначатись як на адгезійній взаємодії зв'язки з наповнювачем, так і на відгуку матеріалу на екстремальні зовнішні впливи. Механізмом такого впливу може бути спрямоване формування певних типів гетероциклів у складі полімеру.

Це є фактором прямого впливу на будову, термохімічну стабільність та дифузійну проникність шарів полімеру, прилеглих до неорганічної поверхні. Зона міжфазового контакту між зв'язкою та наповнювачем є найбільш вірогідним каналом дифузії кисню та низькомолекулярних пероксидних та радикальних фрагментів, які мігрують в структурі полімеру за високої температури, виступаючи агентами термоокислювальної деструкції. Наявність окислювального середовища значно знижує стійкість гетероциклічних полімерів до дії високої температури. Так, якщо коксовий залишок полііміду на основі

піромелітового ангідриду в вакуумі за температури 480 °С становить близько 80 %¹, то в присутності 1 % кисню спостерігали повний розпад полімеру. Фталонітрильні полімери та композити з них значно переважають полііміди за стійкістю до термічної та термоокислювальної деструкції. Проте аналіз їхніх структурних особливостей свідчить про наявність значних резервів підвищення їхньої стабільності в екстремальних умовах експлуатації шляхом спрямованого впливу на зону контакту полімерної матриці з поверхнею наповнювача.

Метою роботи була розробка нового способу модифікування поверхні волокнистих електропровідних наповнювачів, який полягає у електрохімічному індукванні парамагнітних центрів для створення термічно стабільної та стійкої до дії окислюючих агентів міжфазової поверхні і підвищення рівня властивостей композитів на високотемпературних полімерних зв'язках.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Характеристика вихідних матеріалів

Для модифікування та подальшого виготовлення зразків композиційних матеріалів використовували карбонове (вуглецеве) волокно Т300 компанії "Japan Toray Co".

Для створення стабільних радикальних фрагментів на поверхні карбонових волокон було розроблено наступну послідовність дій:

- волокно піддавали електролізу з використанням імпульсів змінної полярності в кислому електроліті з вмістом 1–8 % надсірчаноокислого калію $K_2S_2O_8$ та 0,2–0,7 % сульфату церію (IV) $Ce(SO_4)_2$; у ході експериментів варіювали співвідношення тривалості прямого та зворотного імпульсів струму та їхні інтенсивності для утворення парамагнітних центрів різної концентрації. Це дозволило звести до мінімуму виникнення типових для окисленої поверхні вуглецю гідроксильних, альдегідних та карбоксильних функціональних груп, які є вразливими до термічно активованої десорбції. В якості допоміжного електроду було використано вугільний електрод (5 см²);

- волокно занурювали в розчин 1,2,4-трихлорбензолу із дифенілпікрилгідрразилом;

- волокно обробляли мономером (рис. 1) в розчині диметилформаміду. Концентрація розчину становила 50 г/л. Після обробки протягом 10 хв, його висушували в вакуумі за температури 80 °С, тобто нижче температури плавлення мономера.

- волокно промивали диметилформамідом, повторно висушували і визначали масу неекстрагованого залишку мономера;

- волокна (після модифікації) із мономерними фрагментами на них полімеризували в процесі термічного пресування за таким режимом:

150 °С, 10 МПа, 10 хв → 200 °С, 15 МПа, 20 хв → 250 °С, 30 МПа, 45 хв.

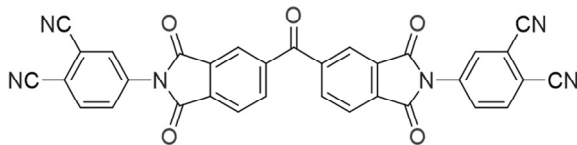


Рис. 1. Фталонітрильний мономер, використаний в дослідженнях адсорбційних властивостей модифікованих карбонових волокон.

¹ Тут і далі склад матеріалів приведено в % (за масою).

Методи дослідження

Масу неекстрагованого залишку мономера на волокнах визначали на аналітичних вагах Axis ANZ 160C з високою точністю вимірювання.

Типові спектри електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), пов'язані з парамагнітними центрами, досліджували на ЕПР-спектрометрі Bruker Eleksys-580 (Німеччина).

Для порівняння концентрацій парамагнітних центрів, згенерованих за різних технологічних режимів обробки карбонових волокон, і враховуючи той факт, що згадані центри мали однакову фізико-хімічну природу, було використано оцінку їхньої кількості через співставлення інтенсивності ЕПР-спектрів оброблених волокон з інтенсивністю спектру для розчину, який містить відому концентрацію стабільного радикалу.

Оцінку ефективності модифікування поверхні карбонового волокна за описаною методикою проводили в два етапи. На першому етапі було досліджено вплив концентрації імплементованих парамагнітних центрів на міцність адсорбційного зв'язування фталонітрильного мономера з поверхнею волокна. На другому етапі вивчали вплив модифікування поверхні карбонового волокна індукованими парамагнітними центрами на кількість та міцність коксового залишку, який утворюється за високотемпературного впливу на матеріал. Вимірювали значення коксового числа, отримані після термообробки композитів за 850 °C протягом 1 год в атмосфері азоту та на повітрі, та проводили оцінку міцності відповідних коксових залишків на стиск за кімнатної температури. Значення коксового залишку оцінювали методом термогравіметричного аналізу з використанням приладу TA Instruments TGA Q50. Міцність продукту коксування на стиск та значення модуля Юнга для нього визначали стандартними методами механічних випробувань.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Модифікування поверхні карбонового волокна, яке здатне суттєво змінити умови міграції агентів окислення в структурі композита, може впливати на загальний вихід летючих продуктів деструкції полімерної складової, а також підвищувати вихід коксового залишку. Отже, модифікування може значно уповільнити деградацію композита, сприяючи утворенню міжфазового шару з меншою проникністю, більшою густиною та механічною міцністю.

Однак недостатня термостабільність хімічних зв'язків функціональних груп, прищеплених в процесі модифікування, з поверхнею карбонового волокна, може звести нанівець позитивний вплив модифікування в умовах високої температури. Для уникнення цього небажаного ефекту розроблено якісно новий підхід, що полягав в наступному: зразки волокна, призначеного для подальшого виготовлення композита, піддавали електролізу з використанням імпульсів змінної полярності в кислому електроліті.

Натомість, на поверхні оброблених волокон утворювалась доволі висока концентрація парамагнітних центрів, які можна трактувати, як неспарені електрони, пов'язані з окремими поверхневими атомами карбону, або з окремими доменами таких атомів. Механізм утворення таких центрів, які, по суті, є радикалами, або, в разі наявності локалізованого на них електричного заряду, іон-радикалами, вбудованими в поверхню карбонового волокна, потребує подальших досліджень. Кількісна оцінка вмісту імплементованих парамагнітних центрів для використаних в експериментах зразків карбонового волокна знаходиться у діапазоні $(0,7-9,5) \cdot 10^{21} \text{ г}^{-1}$ і залежить від режиму електрохіміч-

ної обробки. Типові спектри ЕПР, пов'язані зі згаданими парамагнітними центрами, наведено на рис. 2.

Основними параметрами електрохімічного впливу на карбонове волокно, які варіювалися в ході експериментів, були співвідношення тривалості прямого та зворотного імпульсів струму та їхні інтенсивності. Залежність концентрації парамагнітних центрів у складі оброблених карбонових волокон від згаданих параметрів наведено на рис. 3, а, б.

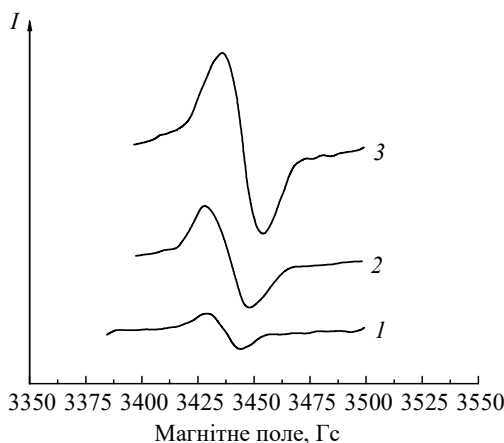


Рис. 2. Спектр ЕПР парамагнітних центрів, індукованих на поверхні карбонового волокна шляхом електрохімічного окислення; одержана концентрація парамагнітних центрів становила $0,75 \cdot 10^{21}$ (1), $3,1 \cdot 10^{21}$ (2), $9,1 \cdot 10^{21}$ (3) г^{-1} .

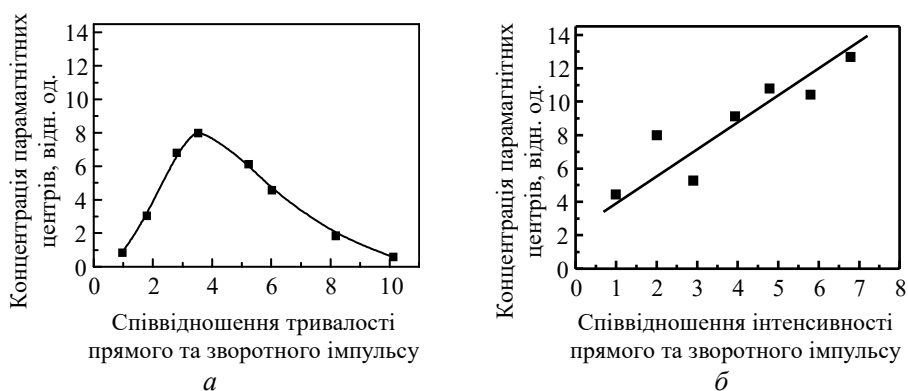


Рис. 3. Концентрація парамагнітних центрів на поверхні карбонового волокна в залежності від тривалості прямого і зворотного імпульсів струму за співвідношення їхньої інтенсивності (прямого до зворотного) 2:1 (а); інтенсивності прямого і зворотного імпульсів струму за співвідношення їхньої тривалості (прямого до зворотного) 4:1 (б).

На першому етапі для оцінки ефективності модифікування поверхні карбонового волокна досліджено вплив концентрації імплементованих парамагнітних центрів на міцність адсорбційного зв'язування фталонітрильного мономера поверхнею волокна. Для цього зразок модифікованого волокна обробляли розчином мономера в диметилформаміді. Подальших досліджень вимагає встановлення механізму адсорбційного зв'язування фталонітрильного мономера парамагнітними центрами на поверхні карбонового волокна, настільки міцного, що воно унеможливує екстракцію розчинником, з яким мономер має необмежену сумісність. Можна припустити, що в його основі ле-

жить одна з форм утворення комплексів з переносом заряду між поверхневими атомами (або кластерами атомів) карбону та молекулами мономера. Результати співставлення маси неекстрагованого залишку мономера з концентрацією парамагнітних центрів на поверхні модифікованого карбонового волокна представлено на рис. 4.

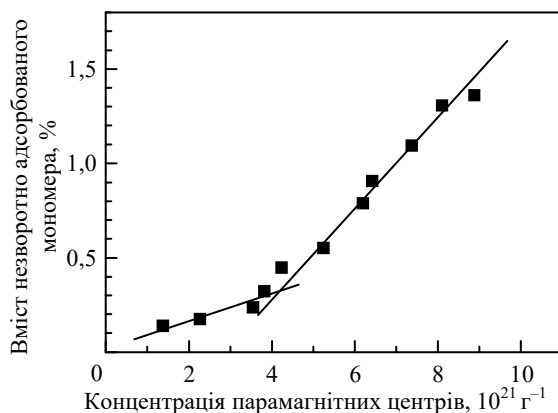


Рис. 4. Залежність маси неекстрагованого залишку мономера від концентрації парамагнітних центрів на поверхні карбонового волокна.

Характер залежності дозволяє припустити зміну механізму адсорбції у разі перевищення порога концентрації парамагнітних центрів, що дорівнює приблизно $4 \cdot 10^{21} \text{ г}^{-1}$ (див. точку перетину прямих на рис. 4). Складається враження, що вище цієї, порогової для даної системи концентрації, адсорбція починає відбуватись не тільки на вільних парамагнітних центрах, а й на первинних адсорбованих молекулах фталонітрильного мономера. Питання про існування оптимальної концентрації парамагнітних центрів на поверхні модифікованого карбонового волокна наразі залишається відкритим, оскільки кількість зв'язаного карбоною поверхнею мономера зростала в усьому досягнутому діапазоні концентрацій індукованих поверхневих радикалів. Безпосередній вплив модифікування поверхні волокна на термостійкість фталонітрильних полімерів у складі композитів оцінювали методом термогравіметричного аналізу (рис. 5).

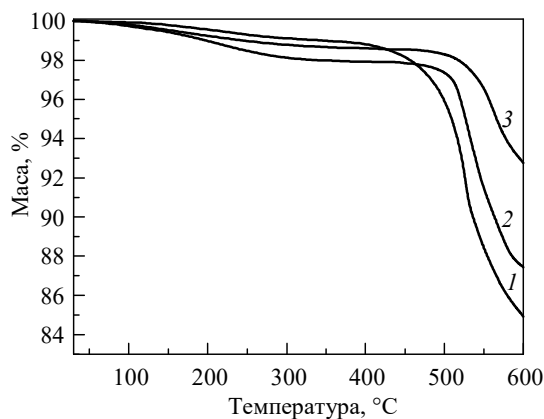


Рис. 5. Температурна залежність втрати маси, що характеризує вплив на термостійкість фталонітрильної матриці волокнистого композита з модифікованою поверхнею карбонового волокна індукованими парамагнітними центрами різної концентрації: $0,75 \cdot 10^{21}$ (1), $3,5 \cdot 10^{21}$ (2), $8,5 \cdot 10^{21}$ (3) г^{-1} .

Модифікування поверхні карбонового волокна індукованими парамагнітними центрами чинить значний вплив на кількість та міцність коксового залишку, який утворюється за високотемпературного впливу на матеріал. Значення коксового числа, отримані після термообробки зразків композитів за 850 °С протягом 1 год в атмосфері азоту та на повітрі, показано на рис. 6, а оцінку міцності відповідних коксових залишків на стиск за кімнатної температури – на рис. 7.

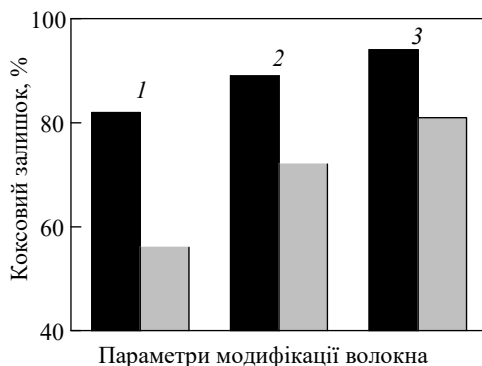


Рис. 6. Коксовий залишок фталонітрильних композитів, армованих карбоновим волокном, після термообробки протягом 1 год за 850 °С в атмосфері азоту (чорні стовпці) та на повітрі (сірі стовпці) на різних волокнах: немодифікованому волокну (1); модифікованих волокон з поверхневою концентрацією парамагнітних центрів: $3,5 \cdot 10^{21}$ (2) та $8,5 \cdot 10^{21}$ (3) г^{-1} .

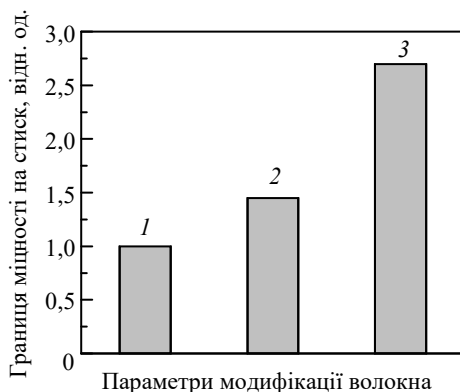


Рис. 7. Порівняння границі міцності на стиск коксового залишку фталонітрильних композитів, армованих різними карбоновими волокнами: немодифіковане волокно (1), модифіковані волокна з поверхневою концентрацією парамагнітних центрів $3,5 \cdot 10^{21}$ (2) та $8,5 \cdot 10^{21}$ (3) г^{-1} .

Важливою особливістю фталонітрильних полімерів та виготовлених з них композиційних матеріалів є їхня здатність до утворення щільного коксового залишку, що зберігає достатньо високі показники механічної міцності після втрати 12–15 % їхньої маси внаслідок термічного впливу за 800–850 °С (див. рис. 6 і 7). Це пов'язано з формуванням конденсованих поліциклічних структур з високим ступенем орієнтації, які еволюціонують у напрямку C_xN_y -полімерів з мінімальним вмістом бічних функціональних груп. В цьому контексті важливим питанням, яке потребує подальших досліджень, є можливість існування поперечних зв'язків між C_xN_y -площинами. У разі присутності в матеріалі неорганічних нанокластерів механізмом тривимірного

зв'язування може бути утворення міжплощинних поліядерних координаційних сполук з перерозподілом електронної густини між C_xN_y -циклами та колективізованими орбіталями наночастинок. Вказані значення коксових чисел та показники міцності коксових залишків можуть зберігатися за температури, яка значно перевищує вищезгадані 850 °С, за умови скорочення часу експозиції.

Модифікація поверхні карбонового волокна електрохімічним індукуванням парамагнітних центрів підвищує як границю міцності на згин армованих композитів на фталонітрильних зв'язках на понад 30 % – з 390 до 520 МПа, так і значення відповідного модуля пружності більш ніж на 50 % – з 75 до 115 ГПа (рис. 8, а, б). Важливо, що композиційні матеріали на фталонітрильних зв'язках зберігають високі показники міцності за високої, як для органічних полімерів, температури. Так, композити, армовані немодифікованим волокном, зберігають не менш ніж 45–55 % від вихідного показника границі міцності на згин за температури випробувань 450 °С. У разі армування волокном з поверхнею, модифікованою парамагнітними центрами, в згаданих умовах зберігається до 65–80 % вихідної міцності, залежно від технологічної передісторії зразка. Слід зазначити, що можливості використання фталонітрильних зв'язок далеко не обмежуються виготовленням волокнистих композитів, як конструкційних матеріалів.

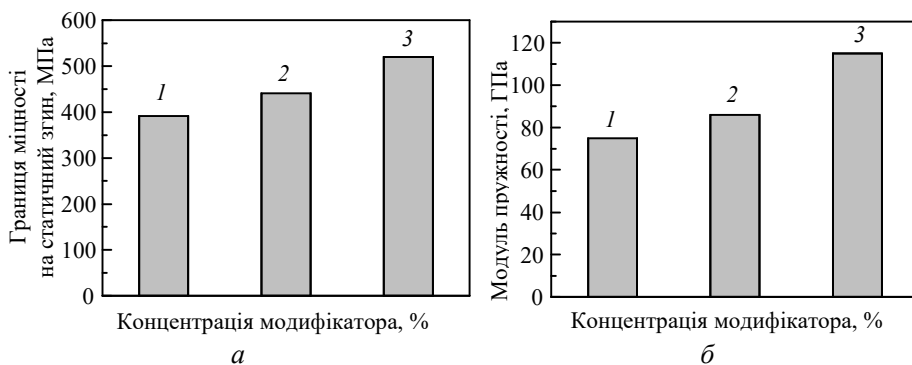


Рис. 8. Вплив модифікування поверхні карбонового волокна парамагнітними центрами на границю міцності (а) на статичний згин та на модуль пружності (б): немодифіковане волокно (1), модифіковані волокна з поверхневою концентрацією парамагнітних центрів $3,5 \cdot 10^{21}$ (2) та $8,5 \cdot 10^{21}$ (3) г⁻¹.

Композиційні матеріали на основі фталонітрилів не тільки поєднують високі показники міцності та теплостійкості з незвично високими для полімерів твердістю та модулем пружності, але також мають напівпровідникові властивості. Вони є широкозонними напівпровідниками, чутливими до різних інструментів інженерії зонної структури. Такі системи становлять значний інтерес для застосування за умови створення нових інструментальних та трибо-технічних матеріалів, а також композитів з перспективними каталітичними, оптичними та електрофізичними характеристиками. Модифікування поверхні волокнистих та дисперсних карбоновмісних наповнювачів створює потенціал підвищення функціональних характеристик всіх згаданих класів матеріалів.

ВИСНОВКИ

Розроблено новий метод модифікування поверхні карбонових матеріалів, який полягає у електрохімічному індукуванні парамагнітних центрів, що не тільки підвищує адгезію між наповнювачем та зв'язкою, але й сприяє високій

довговічності та збереженню вихідного рівня характеристик міжфазового контакту в умовах довготривалого впливу підвищеної до 500 °C температури на повітрі.

Виявлено утворення на поверхні карбонового волокна парамагнітних центрів, здатних значно посилити взаємодію між фталонітрильною матрицею та волокнистим наповнювачем. Максимальний досягнутий рівень концентрації парамагнітних центрів, зв'язаних з поверхневими атомами карбону, становив $8,5 \cdot 10^{21} \text{ г}^{-1}$.

Модифікування поверхні наповнювача здатне суттєво впливати на механічні властивості, тепло- та термостійкість композиційних матеріалів на фталонітрильних зв'язках, армованих карбоновим волокном. За довготривалого впливу температури 600 °C на повітрі втрата маси матеріалів, які містили на поверхні волокон наповнювача згенеровані парамагнітні центри найвищої концентрації $8,5 \cdot 10^{21} \text{ г}^{-1}$, становила не більше 6 %. Водночас для матеріалів, які містили немодифікований наповнювач, відповідний показник становив 10–12 % за зменшеної до трьох разів механічної міцності частково деструктованої полімерної матриці.

Експериментально підтверджена пряма кореляція між концентрацією парамагнітних центрів на міжфазовій поверхні композита та його механічними характеристиками, зокрема, границею міцності на згин та модулем пружності. За досягнення максимального рівня концентрації парамагнітних центрів спостерігали зростання границі міцності на статичний згин композита на понад 30 %, а модуля пружності – на понад 50 %.

Проаналізовано утворення коксового залишку за деструкції фталонітрильних композитів, армованих карбоновим волокном, на повітрі та в атмосфері азоту. Показано, що після термообробки за температури 850 °C на повітрі модифікування поверхні волокнистого наповнювача шляхом індукування парамагнітних центрів за електрохімічного впливу забезпечує підвищення коксового числа в 1,7 рази та міцності коксового залишку в 2,7 рази.

ФІНАНСУВАННЯ

Дану роботу не фінансували із зовнішніх джерел.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

E. O. Pashchenko, D. O. Savchenko, S. A. Kukhareenko,
R. M. Kurganov, O. M. Kaidash, O. V. Lazhevskaya,
V. M. Bychykhin, S. V. Skorokhod
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Surface modification of carbon fibers as fillers of composite
materials based on phthalonitrile binders

The article presents the results of research aimed at developing a new method for electrochemical induction of paramagnetic centers on the surface of carbon materials. It not only increases the adhesion between the filler and the binder, but also contributes to high durability and preservation of the initial level of interfacial contact characteristics under conditions of long-term exposure to temperatures up to 500 °C in air. A symbate correlation between the concentration of paramagnetic centers on the interfacial surface of the composite and its mechanical characteristics, in particular, the bending strength and elastic modulus, was experimentally confirmed. Phthalonitrile oligomers using fibrous fillers were shown to be suit-

able as binders for creating abrasive composites with a high level of thermomechanical properties. Such composites are intended for use in products and units operating in extreme conditions. It has been established that the introduction of a new method of modifying the carbon materials surface can significantly improve the mechanical properties, heat and thermal resistance of composite materials with phthalonitrile binders.

Keywords: composite materials, phthalonitriles, fibrous carbon fillers, polyimides, heterocyclic polymers, oligomers, induction of paramagnetic centers, heat resistance.

1. Kizaki T., Hao Y., Ohashi T., Kokubo T., Nishijima T. Capability of a grinding wheel reinforced in hoop direction with carbon fiber. *CIRP Annals*. 2020. Vol. 69, no. 1. P. 285–288.
2. Yamaguchi K., Wei Y., Horaguchi I. Development of diamond-like carbon fibre wheel. *Precis. Eng.* 2004. Vol. 28, no. 4. P. 419–425.
3. Yang L., Fu Y., Xu J., Liu Y. Structural design of a carbon fiber-reinforced polymer wheel for ultra-high speed grinding. *Mater. Des.* 2015. Vol. 88. P. 827–836.
4. Suresha B., Chandramohan G., Siddaramaiah M., Samapthkumaran P., Seetharamu S. Three-body abrasive wear behaviour of carbon and glass fiber reinforced epoxy composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. Vol. 443, is. 1–2. P. 285–291.
5. Savchenko D., Pashchenko E., Kukharenko S., Kaidash O., Riabchenko S. Polymer bulk composites with strong noncovalent interface interactions. In: *Lecture Notes in Mechanical Engineering* / eds. V. Tonkonogyi, V. Ivanov, J. Trojanowska, G. Oborskyi, I. Pavlenko, Advanced Manufacturing Processes III. InterPartner 2021. Springer, Cham 2022. P. 343–352.
6. Pashchenko E.O., Savchenko D.O., Skorkhod S.V., Kurganov R.M., Klimenko S.An., Rumiantseva Yu.Yu., Kukharenko S.A., Kaidash O.M. Promising binders of complex oligophenylenes compounds with metals for creating composites based on adaptive hybrid-structured polymer systems. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, no. 1. P. 46–53.
7. Pashchenko E., Savchenko D., Kaidash O., Kukharenko S., Rumiantseva Y., Buriachek O. Synthesis of hybrid partially oxidized nanodispersed metal particles with simultaneous surface functionalization. Proc. 2020 IEEE 10th Int. Conf. “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2020), 9–13 Nov., 2020. Sumy, Ukraine. IEEE. P. 01NSSA04-1–01NSSA04-4.
8. Karbivska L.I., Smolyak S.S., Karbivskyi V.L., Savchenko D.A., Romansky A.O., Pashchenko E.A., Teselko P.O. Nanocomposite based on calcium hydroxyapatite and ultrafine graphite. *Nanosist., Nanomater., Nanotehnol.* 2019. Vol. 17, no. 3. P. 453–464.
9. Keller T.M., Dominguez D.D. High temperature resorcinol-based phthalonitrile polymer. *Polymer*. 2005. Vol. 46, is. 13. P. 4614–4618.
10. Burchill P.J. On the formation and properties of a high-temperature resin from a bisphthalonitrile. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1994. Vol. 32, is. 1. P. 1–8.
11. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. Synthesis and properties of aromatic ether phosphine oxide containing oligomeric phthalonitrile resins with improved oxidative stability. *Polymer*. 2007. Vol. 48, is. 21. P. 6234–6240.
12. Zhang T., Wang J., Derradji M., Ramdani N., Wang H., Lin Z., Liu W. Synthesis, curing kinetics and thermal properties of a novel self-promoted fluorene-based bisphthalonitrile monomer. *Thermochim. Acta*. 2015. Vol. 602. P. 22–29.
13. Xu M., Luo Y., Lei Y., Liu X. Phthalonitrile-based resin for advanced composite materials: Curing behavior studies. *Polym. Test.* 2016. Vol. 55. P. 38–43.

Надійшла до редакції 25.02.25

Після доопрацювання 03.03.25

Прийнята до опублікування 07.03.25