

УДК 691.175.2:678:546.26:537.311.3

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-4(6)-66-75

Волокнистые композиты на основе фторполимерных матриц

В. В. Марценюк^{*,1}, А. В. Пименова^{*}, Д. В. Пяташева^{*}, Ю. Ю. Вилачева^{*},
Н. А. Грозова^{*}

** Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия*

Аннотация

Разработаны углерод-фторопластовые композиты волокнистой структуры на основе углеродной ткани и фторполимерных матриц. Такие композиты могут быть использованы в качестве газодиффузионных подложек для водородных топливных элементов. Проведено сравнение свойств углерод-фторопластовых композитов с характеристиками аналогов, в том числе, углерод-углеродных композитов. Показано, что способ получения волокнистых композитов с фторполимерными матрицами является более технологичным за счет меньшего количества этапов и отсутствия стадий высокотемпературной термообработки. По комплексу характеристик, предъявляемых к газодиффузионным подложкам, разработанные углерод-фторопластовые композиты не уступают промышленно-выпускаемым аналогам. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология композитов. Показано, что выбранный метод нанесения и условия термообработки фторполимеров позволяют получить однородное распределение матрицы в композите и равномерную гидрофобную поверхность с краевым углом смачивания более 130°. Приведено описание эффекта повышения пористости композитов при введении фторопластовых матриц в количестве до 10 масс. %.

Ключевые слова

Фторопластовые композиты, волокнистая структура, газодиффузионные подложки, электрофизические свойства, пористость, морфология поверхности.

Введение

Полимерные композиционные материалы на основе фторполимерных матриц находят широкое применение во множестве областей, например, в качестве герметизирующих и уплотнительных деталей [1], антиадгезионных покрытий [2], в том числе в пищевой промышленности [3], антифрикционных материалов [4] и др. В настоящее время одним из перспективных

направлений исследования является повышение эффективности возобновляемых источников энергии [5], в частности, водородных топливных элементов (ТЭ), работающих за счет протекания электрохимической реакции между водородом и кислородом. Топливные элементы состоят из нескольких компонентов, основными из которых являются: углеродные электроды (катод и анод), слой катализатора (зачастую Pt) и протон-полимерная мембрана.

¹ Для переписки

Email: marcenykvv@suitd.ru

К композиционным материалам (КМ) относятся электроды, которые изготавливают на основе углеродных графитированных материалов (ткани, нетканые материалы, бумаги) в виде углерод-углеродных (УУКМ) или углерод-полимерных композитов (УПКМ). Такие углеродные электроды принято называть газодиффузионными подложками (ГДП), т. к. они выполняют следующие функции: доставка газов и жидких реагентов, распределение реагентов (отвод воды как продукта реакции), подвод и отвод электронов от каталитического слоя, помощь в отведении тепла и др.

Как видно, ГДП одновременно выполняют множество функций, и, соответственно, к ним предъявляют строгие требования: равномерная толщина по всей поверхности, высокая электропроводность (низкое электрическое сопротивление), высокая пористость, гидрофобность (для предотвращения «затопления» материала) и гидрофильность (развитая поверхность должна обеспечивать отвод воды), хемо- и термостойкость, и т. д. [6]. В связи с этим наиболее подходящими материалами с такими свойствами являются углеродные волокнистые материалы (УВМ) (ткани, нетканые материалы, бумаги) и фторопластовые связующие, обеспечивающие гидрофобность композитов.

Преимуществами применения УПКМ в качестве ГДП для водородных топливных элементов являются: способ получения таких композитов менее энерго- и материалоемкий, т. к. исключены стадии высокотемпературной термообработки, присущие технологиям получения углерод-углеродных КМ, а также практически отсутствуют выбросы летучих веществ при термообработке.

Целью настоящего исследования являлось получение и исследование свойств

волоконных КМ на основе фторполимерных матриц и углеродных наполнителей для применения их в качестве ГДП в водородных ТЭ.

Материалы и методики

В качестве исходных материалов для получения углерод-фторопластовых композитов использовали углеродную графитированную ткань марки УРАЛ (ОАО «СветлогорскХимволокно») и фторопластовые связующие в виде растворов или суспензий: Ф-2М (ТУ 2213-012-13693708-2004) и Ф-4Д (ТУ 6-05-1246-81 (с изм. № 1–5)). Композиты изготавливали путём пропитки углеродной ткани фторопластовыми связующими различных концентраций, что позволяло получить материалы с содержанием фторопластовой матрицы от 5 до 30 масс. %. На рисунке 1 представлена схема получения таких композитов.

К основным характеристикам ГДП относятся: средняя толщина (мкм), кажущаяся плотность (г/см^3), поверхностная плотность (г/м^2), пористость (%), удельное электрическое сопротивление вдоль плоскости ($\text{МОм}\cdot\text{см}$) и удельное электрическое сопротивление поперек плоскости (МОм/см^2). Для их определения использовали соответствующие методы: толщину и разнотолщинность определяли по ГОСТ 11358-89 [7], плотность и пористость по ГОСТ 24468-2020 [8], удельное электрическое сопротивление по ГОСТ 20214-74 [9]. Морфологию поверхности композитов исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM 6390 фирмы JEOL (Япония).

Результаты

Сравнение свойств полученных композитов со свойствами аналогов по основным характеристикам представлено в таблице 1.

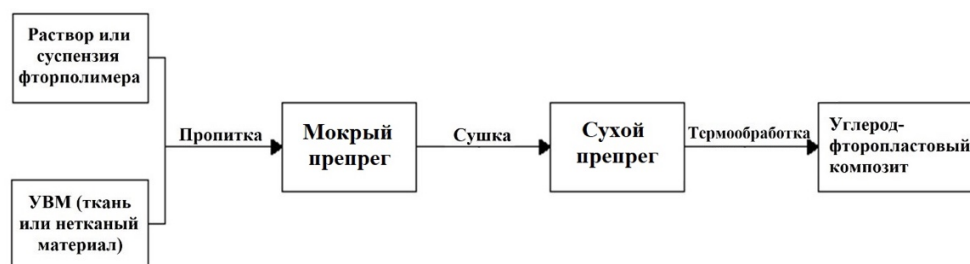


Рисунок 1 — Принципиальная схема получения углерод-фторопластовых композитов

Таблица 1 — Основные характеристики полученных углерод-фторопластовых композитов и выбранных аналогов

	Исходная углеродная ткань	КМ с Ф-2М 5 масс. %	КМ с Ф-2М 10 масс. %	КМ с Ф-4Д 5 масс. %	КМ с Ф-4Д 10 масс. %	Toray TGP-H-090	УУКМ	ELAT Hydrophilic [10]	ELAT® LT1400W [10]
Средняя толщина, мкм	125	180	220	135	145	300	290	406	454
Кажущаяся плотность, г/см ³	0.73	0.60	0.51	0.81	0.76	0.44	0.51	0.35	0.38
Поверхностная плотность, г/м ²	91	96	128	100	101	-	147	130	170
Пористость, %	39	47	50	40	45	78	50	80	63
Удельное электрическое сопротивление	вдоль плоскости, МОм·см	35.0	47.0	48.0	40.0	40.0	5.6	20.0	-
	поперек плоскости, МОм/см ²	5	8	10	7	8	10	12	20

Примечание: погрешность измерения представленных величин не превышает 5%

Равномерность распределения фторопластовой матрицы определяли по картам разнотолщинности (рисунок 2). Сущность метода заключается в определении толщины композита размером 12×12 см по сетке с шагом 0.5 см.

При исследовании влияния содержания фторполимерной матрицы на основные характеристики композитов было обнаружено, что при увеличении содержания полимерных матриц до 10 масс. %

происходит возрастание пористости в композитах. Однако затем происходит снижение пористости, при увеличении содержания полимеров в КМ (рисунок 3).

На рисунке 4 представлены фотографии с электронного микроскопа, демонстрирующие достаточное (рисунок 4а) и чрезмерное (рисунок 4б) содержание фторполимера Ф-4Д в композите.

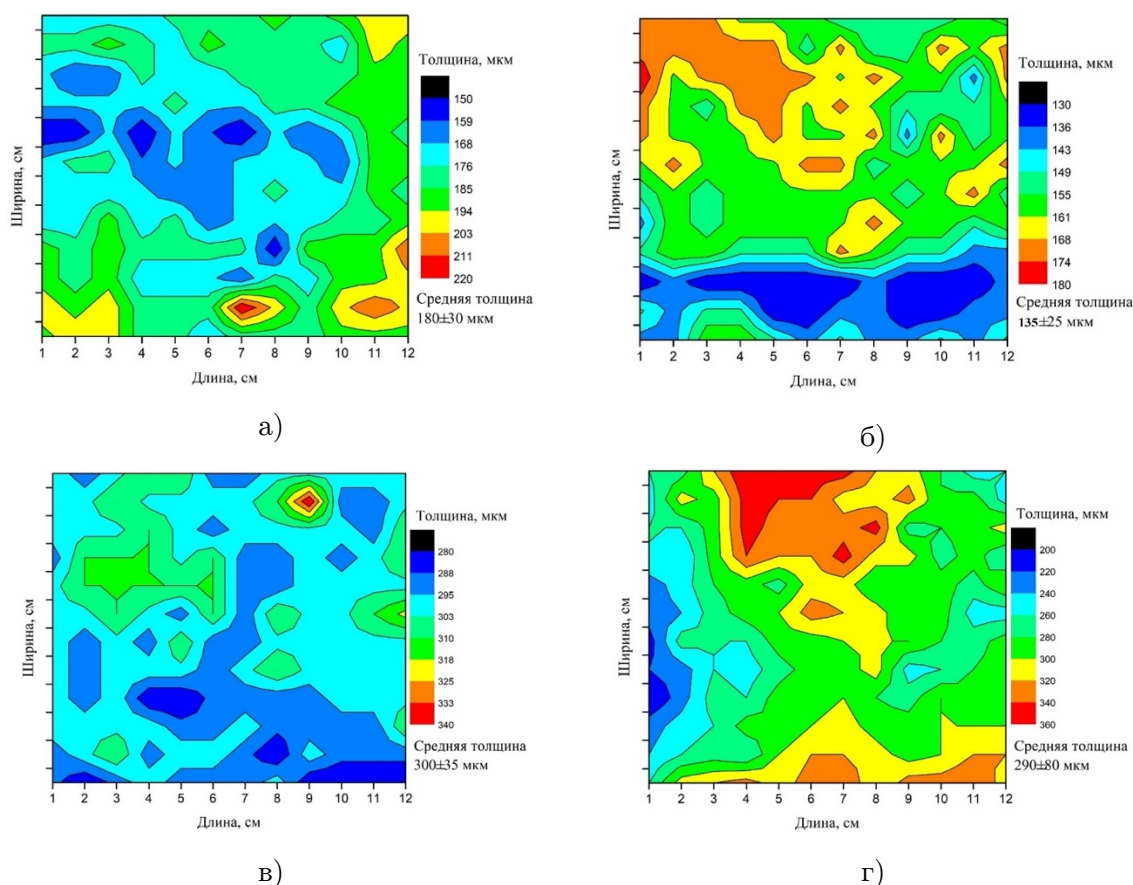


Рисунок 2 — Карты разнотолщинности фторполимерных КМ с Ф-2М (а) и Ф-4Д (б) матрицами, при содержании полимеров 5 масс. % а также аналогов: Toray TGP-H-090 (в) и УУКМ (г)

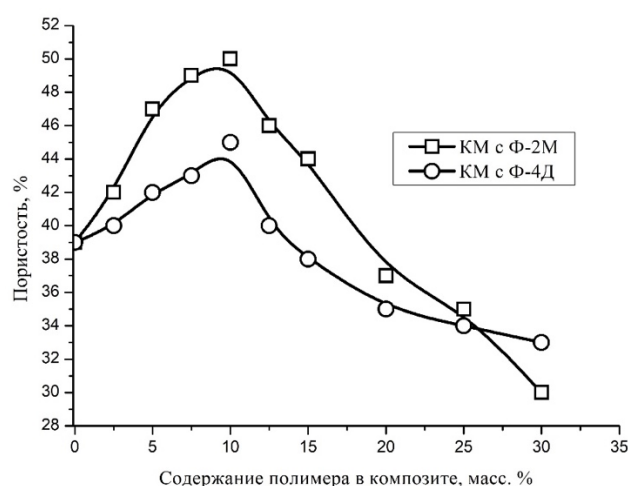


Рисунок 3 — Зависимость пористости от содержания фторопластов в КМ

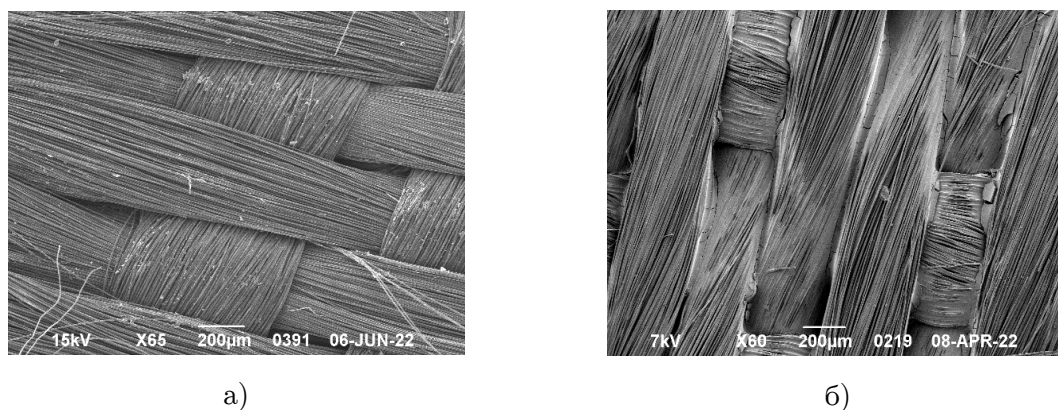


Рисунок 4 — Фотографии поверхности углеродных волокон в композитах на тканой основе с содержанием Ф-4Д 5 масс. % (а) и 30 масс. % (б)

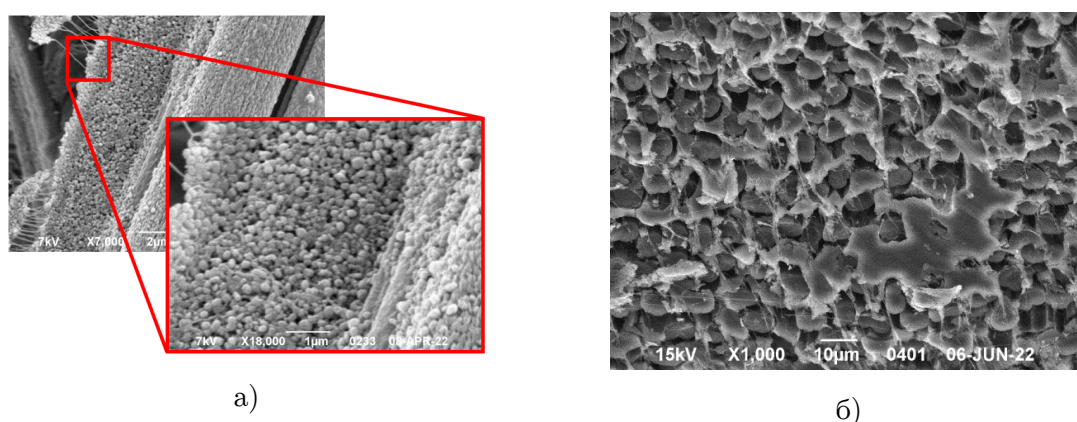


Рисунок 5 — Распределение фторопластовых частиц на углеродном филаменте ткани (а) и поперечном срезе волокна (б) в углерод-фторопластовом композите

Фотографии частиц Ф-4Д на поверхности волокна (рисунок 5а) и поперечного среза волокна (рисунок 5б) демонстрируют равномерность распределения фторопласта между филаментами. Отчетливо видно, что все филаменты окружены фторопластовой матрицей.

Обсуждение полученных результатов

Сравнения представленные в таблице 1 данные для разработанных углерод-фторопластовых композитов с выбранными аналогами можно сделать вывод о том, что получаемые в соответствии со схемой (рисунок 1) композиты по основным характеристика сопоставимы с аналогами. Результаты построения карт разнотолщинности более подробно представлены в работе [11], где показано, что

полученные углерод-фторопластовые композиты с Ф-2М и Ф-4Д матрицами имеют меньшие отклонения толщины от средних значений, чем углерод-углеродные ГДП и углеродная бумага Toray TGP-H-090, которые выбрали в качестве объектов сравнения.

Как видно из таблицы 1, при увеличении содержания полимерных матриц до 10 масс. % происходит возрастание пористости, а при дальнейшем увеличении содержания фторполимеров в КМ начинается снижение пористости, что продемонстрировано на рисунке 3. Проявление данного эффекта заключается в том, что при нанесении фторопласта и его дальнейшей термообработке происходит уплотнение филаментов в волокне. Расстояние между волокнами увеличивается и пространства

между переплетениями нитей становится больше, что ведет к возрастанию пористости. При дальнейшем увеличении содержания фторопласта в композите на основе ткани происходит снижение пористости, а для композитов на основе углеродного нетканого материала происходит снижение пористости сразу. Более подробное описание данного эффекта изложено в статье [12].

Представляло интерес исследовать морфологию углеродных филаментов с распределенными на них частицами фторопласта. Покрытия из фторопласта-4 получают путем спекания частиц, иммобилизованных на поверхности волокон и филаментов, при 360–370 °С [13]. На рисунке 4 отчетливо видно, что большое содержание фторполимерной матрицы в композите (30 масс. %) приводит к запечатыванию межфиламентного пространства, что снижает пористость КМ. Вместе с тем, на рисунке 4а видно, что при содержании Ф-4Д 5 масс. % наблюдается равномерный слой фторопластового покрытия, который при большем увеличении представлен на рисунке 5. Частицы фторопласта (рисунок 5а) сохраняют свою форму и в то же время образуют сплошную особую структуру, обеспечивающую гидрофобность материала с краевым углом смачивания более 130° и электропроводность.

Заключение

Полученные углерод-фторопластовые КМ волокнистой структуры по основным характеристикам удовлетворяют требованиям к ГДП, сопоставимы с аналогами и могут быть использованы в водородных топливных элементах. Равномерность нанесения и распределения фторопластовых матриц оценили путем построения карт разнотолщинности, которые показали, что волокнистые КМ по равномерности толщины превосходят аналоги. Фотографии поверхности КМ (электронная

микроскопия) демонстрируют равномерное распределение фторопластовой матрицы, а выбранные режимы термообработки позволяют получить особую гидрофобную поверхность с краевым углом смачивания более 130° и высокой электропроводностью. Повышение пористости КМ при содержании фторопластов до 10 масс. % обусловлено уплотнением структуры многофиламентных нитей, что в свою очередь приводит к увеличению свободных пространств в переплетениях нитей, образующих ткань, т. е. к увеличению пористости, а при дальнейшем увеличении содержания полимеров в КМ происходит снижение пористости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Зерщиков К. Ю. Исследование релаксации напряжений в уплотнительных узлах с полимерными композиционными уплотнителями, применяемыми в трубопроводной арматуре. *Конструкции из композиционных материалов*, 2018, Т. 1(149), с. 50–55.
- [2]. Мухаметов Р. Р., Петрова А. Д., Пономаренко С. А. Антиадгезионные покрытия и их свойства. *Труды ВИАМ*, 2018, № 12 (78), с. 88–96.
- [3]. Губанова М. И., Кирш И. А., Банникова О. А. Разработка антиадгезионных фторопластовых покрытий для пищевых технологий. *HEALTH, FOOD & BIOTECHNOLOGY*, 2020, Т. 2, № 1, с. 49–61. DOI: 10.36107/hfb.2020.i1.s293.
- [4]. Гракович П. Н., Шелестова В. А., Шумская В. Ю. Влияние типа углеволокнутого наполнителя на физико-механические и триботехнические свойства фторопластовых композитов. *Трение и износ*, 2019, Т. 40, № 1, с. 18–24.
- [5]. Филипов С. П., Голодницкий А. Э., Кашин А. М. Топливные элементы и водородная энергетика. *Энергетическая политика*, 2020, № 11 (153), с. 28–39.
- [6]. Ozden A., Alaefour I.E., Shahgaldi S. et. al. Energetic and Environmental

Dimensions. Chapter 2.28 - Gas Diffusion Layers for PEM Fuel Cells: Ex- and In-Situ Characterization. 2018, p. 695–727.

[7]. ГОСТ 1135-89 Толщиномеры и стенкомеры индикаторные с ценой деления 0,01 и 0,1 мм. Технические условия = Dial-type thickness gauges and dial-type wall thickness gauges graduated in 0,01 and 0,1 mm. Specifications. Введ. 01.01.1990. – Москва: Стандартинформ, 2005.

[8]. ГОСТ 24468-2020 Изделия огнеупорные. Метод определения кажущейся плотности и общей пористости теплоизоляционных изделий = Refractory products. Method for determination of apparent density and total porosity of thermal-insulation products. Введ. 01.01.1981. – Москва: Стандартинформ, 2005.

[9]. ГОСТ 20214-74 Пластмассы электропроводящие. Метод определения удельного объемного электрического сопротивления при постоянном напряжении = Electrical conductive plastics. Test method for

determination of specific volume electrical resistance at d. c. voltages. Введ. 13.09.1974. М.: Стандартинформ, 2005.

[10]. FuelCellsEtc. ELAT Gas Diffusion Layer. URL: <https://www.fuelcellsetc.com/store/DS/ELAT-Property-Sheet.pdf> (дата обращения: 23.08.2022)

[11]. Лысенко А. А., Марценюк В. В., Грозова Н. А. и др. Получение и исследование некоторых свойств углерод-полимерных композитов на тканой основе. Вестник СПбГУТД. Серия 1. Естественные и технические науки, 2022, № 2, с. 65–70.

[12]. Фоменко Ю. А., Тимофеев С. В., Вилачева Ю. Ю. и др. Разработка и свойства композитов с фторопластовыми матрицами. Вестник СПбГУТД. Серия 1. Естественные и технические науки, 2022, № 2, с. 59–64.

[13]. Фторполимерные материалы / отв. ред. академик В.М. Бузник. Томск: НТЛ, 2017

Марценюк Вадим Владимирович — ассистент, кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18).

Пименова Алина Вячеславовна — студентка магистратуры, кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18).

Пяташева Дарья Витальевна — студентка магистратуры, кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18).

Вилачева Юлия Юрьевна — студентка, кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18).

Грозова Наталия Андреевна — студентка, кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (Российская Федерация, 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18).

Fiber composites based on fluoropolymer matrices

V. V. Martsenyuk^{*,1}, A. V. Pimenova^{*}, D. V. Pyatasheva^{*}, Yu. Yu. Vilacheva^{*},
N. A. Grozova^{*}

^{*} Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,
Saint Petersburg, Russia

Abstract

Carbon-fluoroplastic composites of fibrous structure based on carbon fabric and fluoropolymer matrices have been developed. Such composites can be used as gas diffusion layers for hydrogen fuel cells. The properties of carbon-fluoroplastic composites are compared with the characteristics of analogues, including carbon-carbon composites. It is shown that the method of obtaining fibrous composites with fluoropolymer matrices is more technologically advanced, due to fewer stages and the absence of high-temperature heat treatment stages. According to the set of characteristics required for gas diffusion layers, the developed carbon-fluoroplastic composites are not inferior to commercially available analogues. The morphology of composites was studied by scanning electron microscopy. It is shown that the chosen method of application and the conditions of heat treatment of fluoropolymers make it possible to obtain a homogeneous matrix distribution in the composite and a uniform hydrophobic surface with an edge wetting angle of more than 130°. The effect of increasing the porosity of composites with the introduction of fluoroplastic matrices in the amount of up to 10 wt. % is described.

Keywords

Fluoroplastic composites, fibrous structure, gas diffusion layers, electrophysical properties, porosity, surface morphology.

REFERENCES

[1]. Zershhikov K. Yu. Issledovanie relaksacii napryazhenij v uplotnitelnyx uzlax s polimernymi kompozicionnymi uplotnitelyami, primenyaemymi v truboprovodnoj armature [Investigation of stress relaxation in sealing assemblies with polymer composite seals used in pipeline fittings]. Konstrukcii iz kompozicionnyx materialov [Structures made of composite materials], 2018, vol. 1(149), p. 50–55 (In Russ).

[2]. Muxametov R. R., Petrova A. D., Ponomarenko S. A. Antiadgezionnye pokrytiya i ix svoystva [Anti-adhesive coatings and their properties]. Trudy VIAM [Works of VIAM], 2018, № 12 (78), p. 88–96 (In Russ).

[3]. Gubanova M. I., Kirsh I. A., Bannikova O. A. Razrabotka antiadgezionnyx ftoroplastovyx pokrytij dlya pishhevyx texnologij [Development of anti-adhesive fluoroplastic coatings for food technologies].

¹ Corresponding author
Email: marcenykvv@suitd.ru

Health, Food & Biotechnology, 2020, vol. 2, № 1, p. 49–61 (In Russ).

DOI: 10.36107/hfb.2020.i1.s293.

[4]. Grakovich P. N., Shelestova V. A., Shumskaya V. Yu. Vliyanie tipa uglevoloknistogo napolnitelya na fiziko-mekhanicheskie i tribotekhnicheskie svoystva ftoroplastovykh kompozitov [Influence of the type of carbon fiber filler on the physico-mechanical and tribotechnical properties of fluoroplastic composites]. *Trenie i iznos* [Friction and wear], 2019, vol. 40, № 1, p. 18–24 (In Russ).

[5]. Filippov S. P., Golodniczkij A. E., Kashin A. M. Toplivnye elementy i vodorodnaya energetika [Fuel cells and hydrogen energy]. *Energeticheskaya politika* [Energy policy], 2020, № 11 (153), p. 28–39 (In Russ).

[6]. Ozden A., Alaefour I. E., Shahgaldi S. et al. Energetic and Environmental Dimensions. Chapter 2.28 — Gas Diffusion Layers for PEM Fuel Cells: Ex- and In-Situ Characterization. 2018, p. 695–727.

[7]. GOST 1135-89 Tolshhinomery i stenkomye indikatornye s cenoy deleniya 0,01 i 0,1 mm. Tekhnicheskie usloviya = Dial-type thickness gauges and dial-type wall thickness gauges graduated in 0,01 and 0,1 mm. Specifications. Moscow: Standartinform Publ., 2005. (In Russ).

[8]. GOST 24468-2020 Izdeliya ognepornye. Metod opredeleniya kazhushhejsya plotnosti i obshhej poristosti teploizolyacionnykh izdelij = Refractory products. Method for determination of apparent density and total porosity of thermal-insulation

products. Moscow: Standartinform Publ., 2005. (In Russ).

[9]. GOST 20214-74 Plastmassy elektroprovodyashhie. Metod opredeleniya udelnogo obemnogo elektricheskogo soprotivleniya pri postoyannom napryazhenii = Electrical conductive plastics. Test method for determination of specific volume electrical resistance at d. s. voltages. Moscow: Standartinform Publ., 2005. (In Russ).

[10]. FuelCellsEtc. ELAT Gas Diffusion Layer. URL: <https://www.fuelcellsetc.com/store/DS/ELAT-Property-Sheet.pdf> (дата обращения: 23.08.2022)

[11]. Lysenko A. A., Marcenyuk V. V., Grozova N. A. et al. Poluchenie i issledovanie nekotorykh svoystv uglerod-polimernykh kompozitov na tkanoj osnove [Obtaining and investigation of some properties of carbon-polymer composites on a woven basis]. *Vestnik SPbGUTD. Seriya 1. Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Bulletin of SPbSUTD. Series 1. Natural and technical sciences], 2022, № 2, p. 65–70 (In Russ).

[12]. Fomenko Yu. A., Timofeev S. V., Vilacheva Yu. Yu. et al. Razrabotka i svoystva kompozitov s ftoroplastovymi matriczami [Development and properties of composites with fluoroplastic matrices]. *Vestnik SPbGUTD. Seriya 1. Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Bulletin of SPbSUTD. Series 1. Natural and technical sciences], 2022, № 2, p. 59–64 (In Russ).

[13]. Ftoropolimernye materialy [Fluoropolymer materials] / otv. red. akademik V.M. Buznik. Tomsk: NTL, 2017 (In Russ).

Martsenyuk V. V. — Assistant, Department Nanostructural, fiber- and composite materials, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (Bolshaya Morskaya st., 18, Saint-Petersburg, 191186, Russian Federation).

Pimenova A. V. — Master's Student, Department Nanostructural, fiber- and composite materials, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (Bolshaya Morskaya st., 18, Saint-Petersburg, 191186, Russian Federation).

Pyatasheva D. V. — Master's Student, Department Nanostructural, fiber- and composite materials, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (Bolshaya Morskaya st., 18, Saint-Petersburg, 191186, Russian Federation).

Vilacheva Yu. Yu. — Student, Department Nanostructural, fiber- and composite materials, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (Bolshaya Morskaya st., 18, Saint-Petersburg, 191186, Russian Federation).

Grozova N. A. — Student, Department Nanostructural, fiber- and composite materials, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (Bolshaya Morskaya st., 18, Saint-Petersburg, 191186, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Волокнистые композиты на основе фторполимерных матриц / В. В. Марценюк, А. В. Пименова, Д. В. Пяташева, Ю. Ю. Вилачева, Н. А. Грозова // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 4(6). С. 66 – 75.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-4(6)-66-75

Please cite this article as:

Martsenyuk V. V., Pimenova A. V., Pyatasheva D. V., Vilacheva Yu. Y., Grozova N. A. Fiber composites based on fluoropolymer matrices. Industrial processes and Technologies, 2022, vol. 2. no. 4(6), pp. 66 – 75.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-4(6)-66-75