

Лекція. 2.

Тема. Отримання вуглецевих волокнистих матеріалів на основі гідратцелюлози.

Мета. Ознайомити студентів з процесом отримання вуглецевих волокон на основі гідратцелюлози: охарактеризувати вихідну сировину, розглянути термічну деструкцію целюлози, вивчити основні закономірності процесів карбонізації та графітації.

Вступ. Останнім часом все більшого поширення набувають термостійкі волокна, а особливо ті з них, в яких термостійкість поєднується з високими фізико-механічними характеристиками. До таких матеріалів відносять неорганічні волокна, які поєднують в собі стійкість до підвищених та надвисоких температур, високі фізико-механічні властивості та хімічний опір. До неорганічних жаро-, термо- та теплостійких волокон відносять: борні, карбамідні, нітридні, вуглецеві, металеві, керамічні, базальтові та ін. волокна. Особливе місце серед таких волокон посідають вуглецеві волокна, які володіють істинно унікальними фізико-хімічними і механічними властивостями. Це визначає різноманітні галузі застосування цих матеріалів від авіаційно-космічної промисловості до виготовлення фільтрів для води; від техніки, де вони застосовуються для екранування електрообладнання до виготовлення морських бурових платформ, та медицини.

План.

- 2.1. Вихідна сировина для отримання вуглецевих волокон.
- 2.2. Отримання вуглецевих волокон на основі целюлози.
 - 2.2.1. Термічна деструкція целюлози
 - 2.2.2. Термічна деструкція целюлози в присутності каталізаторів
 - 2.2.3. Вплив середовища.
- 2.3. Піроліз гідратцелюлозних волокон.
- 2.4. Закономірності карбонізації целюлози та основні умови отримання вуглецевого волокна.
- 2.5. Закономірності процесу та основні умови графітації вуглецевого волокна.
 - 2.5.1. Фізико-хімічні процеси графітації.
 - 2.5.2. Умови проведення графітації.
 - 2.5.3. Витягування волокна в процесі карбонізації та графітації.
- 2.6. Принципи обігріву та апаратурне оформлення процесів карбонізації та графітації.
 - 2.6.1. Способи нагріву.
 - 2.6.2. Апаратурне оформлення процесів карбонізації та графітації.

Зміст лекції.

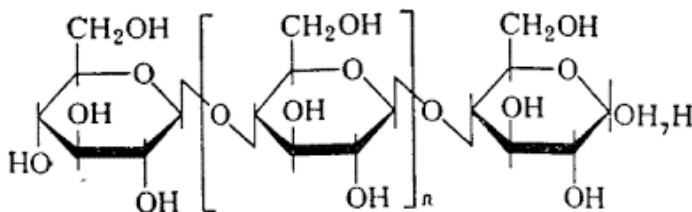
2.1. Вихідна сировина для отримання вуглецевих волокон

Дослідниками усього світу досить велика кількість робіт присвячена пошуку сировини для одержання вуглецевих волокон (ВВ). Передбачається, що будь-яке волокно, що дає високий вихід коксового залишку, можна розглядати як потенційний матеріал для отримання ВВ. Однак існують також інші чинники, які відіграють важливу роль під час отримання вуглецевих волокон. Так, для отримання волокон з полімерів, плавких за підвищеної температури, обов'язковим є *попередня оксидація волокна* для перетворення його в неплавкий стан. Тільки після цього волокно можна піддавати карбонізації.

Оксидація – найбільш відповідальна і складна операція, визначальна щодо властивостей кінцевого продукту, – повинна проводитися за температури нижче температури плавлення волокна. Відомо, що під час окиснення через деструкцію полімеру знижується орієнтація, ступінь кристалічності та механічні властивості волокна. Волокно, що піддане оксидації, повинно володіти достатньо високими фізико-механічними показниками, які забезпечували б можливість його переробки та отримання якісного волокна. Та створити такі умови досить важко. Як вихідну сировину використовували волокна на основі аліфатичних і ароматичних поліамідів, ароматичних поліестерів, гетероциклічних термостійких полімерів, поліетилену тощо. Досліджувалася також можливість отримання вуглецевого волокна з нейлону 66, однак задовільного результату досягнуто не було. Можливо, що ще не знайдені оптимальні умови переробки таких волокон у ВВ. Тому набір волокон, що служать сировиною для одержання вуглецевих волокон, на сьогоднішній день невеликий. Це *целюлозне волокно* – неплавке і не потребує окиснення, з якого були отримані перші вуглецеві волокна; *поліакрилонітрильне*, з якого виробляється основна маса вуглецевого волокна з великим асортиментом властивостей, а також *пекові волокна*, з яких виробляються як найдешевші, так і найдорожчі волокна (надвисокомодульні з мезофазних пеків). До інших волокон, які мають практичне значення, відносяться: полівінілспиртові волокна, волокно «саран» і фенольні волокна, останні іноді зараховують до пекових. Всі ці волокна відносяться до середньоміцних ВВ.

2.2. Отримання вуглецевих волокон на основі целюлози

Целюлоза є одним з найпоширеніших природних полімерів:



Саме целюлоза деревини є сировиною для добування вуглецевих волокнистих матеріалів. З целюлози виробляються тканини, нитки, джути, неткані волокнисті матеріали. Цікавий той факт, що саме целюлоза послужила першим матеріалом для розробки способу отримання волокон з вуглецю – неплавкої та

нерозчинної речовини. У 1880 році Т. А. Едісон запатентував добування і застосування вуглецевих волокон як ниток розжарювання в електричних лампах. У 1965 році перші в світі віскозні вуглецеві волокна почала виробляти компанія «Юніон Карбайд» (США, штат Огайо, м. Парма) на основі розробок Р. Бекона – родоначальника промисловості вуглецевих волокон. У той же час перше штучне волокно теж було отримано з целюлози англійськими хіміками. Вперше його виробництво було здійснено у Швейцарії, потім, після вибуху заводу, в Росії – у 1908 році у підмосковному селищі Митищі за активного сприяння Д.І. Менделєєва. На цьому ж підприємстві, що став великим науковим центром – «Всесоюзним науково-дослідним інститутом штучного волокна», було отримано з целюлози перше ВВ спеціального призначення. Назва першого комерційного віскозного вуглецевого волокна – «Торнелія-25». з міцністю 2,5-3,5 ГПа і модулем Юнга від 170 до 420 ГПа. У лабораторних умовах отримані волокна з модулем Юнга до 700 ГПа.

Вуглецеві волокна для зміцнення композитів розпочали виробляти в 1963 році в Англії. В результаті численних досліджень різних целюлозних ниток встановлено, що найбільш прийнятною є *віскозна кордна* нитка* (*фр. Corde – шнурок, кручена нитка). Віскозну технічну нитку виробляють 5 компаній у світі в Німеччині, Австрії, Чехії, Індії, Білорусі.



Кордні нитки отримують безперервним способом, де одночасно здійснюється формування, витягування, промивання, сушіння і кручення волокна. Кордні нитки мають підвищену міцність та відносно подовження, а також високі динамічні властивості. Між віскозними текстильними та кордними нитками існує структурно-морфологічна відмінність. Поперечний зріз віскозної текстильної нитки неоднорідний і складається з оболонки (зовнішній шар) і ядра (внутрішній шар), що відрізняються за структурою та властивостями. Віскозна кордна нитка більш однорідна, на її поперечному зрізі не проглядається істотна різниця між внутрішнім і зовнішнім шарами. Об'ємна неоднорідність волокна небажана через різні усадки під час карбонізації, оскільки негативно впливає на властивості ВВ. Крім того, високоміцний віскозний корд в порівнянні з іншими гідратцелюлозними волокнами має структуру, для якої характерні дрібнокристалічні надмолекулярні утворення і відносно висока ступінь орієнтації елементів структури уздовж осі волокна.

У літературі наводяться суперечливі відомості про вплив міцності вихідного волокна на властивості ВВ. Бекон і Танг вважають, що ступінь орієнтації віскозного корду, незважаючи на жорсткі умови карбонізації, визначає орієнтацію елементів структури і, отже, механічні властивості ВВ. Враховуючи деякі заперечення, все ж доводиться визнати існування такого взаємозв'язку, оскільки вихідне волокно є матрицею, де відбуваються всі процеси переходу від целюлозного волокна до ВВ. Крім того, повинен існувати ефект пам'яті форми.

Що стосується інших волокон на основі целюлози, вони можуть використовуватися для отримання ВВ зі специфічними властивостями, необхідними у виробництві фільтруючого матеріалу, опікових пов'язок і т.д.

Недоліком високоміцних і високомодульних ВВ з віскози є їх висока ціна (в середньому 600 доларів за кг). Це пояснюється двома причинами. Перша – низький вихід кінцевого продукту, який складає 10-15% від маси вихідного віскозного волокна. Друга, більш істотна причина, – складний і дорогий процес витяжки під час графітації. Те, що віскозні ВВ неможливо отримати з високими фізико-механічними властивостями, минаючи цю стадію, робить застосування такого волокна обмеженим. Більш широке використання знайшли віскозні волокна середньої міцності, наприклад, як теплозахисні, фрикційні та антифрикційні матеріали. Вуглецеві волокнисті матеріали з целюлози випускалися в основному американськими фірмами. В даний час їх виробляють Білорусія та Україна.

2.2.1. Термічна деструкція целюлози. Целюлоза має міцні водневі міжмолекулярні зв'язки, розірвати які досить складно. Тому, щоб перетворити целюлозу в розчин, необхідно використовувати високоактивні хімічні реагенти. Завдяки хімічній обробці, якої зазнає природна целюлоза в процесі виготовлення гідратцелюлозних волокон, знижують молекулярну масу полімеру з мільйону до 20-40 тис. і ступінь полімеризації з 10-15 тис. до 500. Структура полімеру розрихлюється, порушується міжмолекулярна взаємодія, виникає нова структурна модифікація целюлози – гідратцелюлоза.

Термічна деструкція целюлози протікає в три стадії; основні з них такі:

1. Дегідратація, яка починається за температури 220°C і призводить до утворення дегідроцелюлози; остання не є індивідуальною сполукою, а являє собою суміш частково дегідратованої целюлози, зщо піддалася іншим хімічним перетворенням, і, мабуть, незміненої целюлози.

2. Деполімеризація, що відбувається за температури вище 280°C і супроводжується ендотермічним ефектом. У реакції бере участь недегідратована частина целюлози. В результаті цієї реакції утворюються смолоподібні продукти з великим виходом левоглюкозану.

3. Розклад дегідроцелюлози, отриманої на першому етапі термічної обробки. Продуктами реакції є газоподібні сполуки і вугільний залишок.

2.2.2. Термічна деструкція целюлози в присутності каталізаторів. На термодеструкцію целюлози і склад продуктів розпаду великий вплив мають мінеральні домішки або спеціально внесені добавки, зокрема *антипірени*, які додають вогнезахисних властивостей целюлозним матеріалам:

1. Антипірени збільшують вихід вугільного залишку (піску) і газоподібних продуктів і зменшують вихід смол і левоглюкозану.

2. У присутності антипіренів розкладання целюлози починається за більш низьких температур і відбувається в більш широкому інтервалі температур.

3. Максимальна швидкість втрат маси целюлози, обробленої антипіренами, зменшується і зміщена в область більш низьких температур в порівнянні з необробленою целюлозою, але сумарна швидкість деструкції зростає.

4. Ефективна дія антипіренів проявляється при їх відносно невеликому вмісті - близько 1-2%.

5. Специфічна дія антипіренів полягає в тому, що в їх присутності на перших стадіях термообробки більш інтенсивно протікає дегідратація целюлози,

внаслідок чого пригнічуються реакції, що призводять до утворення смолоподібних продуктів.

6. Антипірени можна розглядати як специфічні каталізатори процесу піролізу целюлози.

Ефект, аналогічний антипіренами, викликають кислоти Льюїса.

2.2.3. Вплив середовища. Деякі закономірності про вплив цього фактора мають загальне значення для піролізу і карбонізації. При отриманні вуглецевих волокон висуваються особливі вимоги до середовища при термообробці целюлози. Піроліз можна проводити у вакуумі, на повітрі або в інертному газі, водяній парі та в інших середовищах, зокрема у висококиплячих органічних рідинах. Піроліз у вакуумі супроводжується інтенсивним утворенням смолоподібних продуктів і підвищеним виходом левоглюкозану. Важливу роль відіграє вода та вологовміст целюлози.

2.3. Піроліз гідратцелюлозних волокон

Гідратцелюлоза – одна із структурних модифікацій целюлози, отримана хімічною переробкою природної целюлози. З гідратцелюлози складаються віскозні (віскоза – це розчин ксантогенату целюлози в розбавленому водному розчині NaOH) та мідно-амоніачні волокна, які тому і називають гідратцелюлозними (ГЦ-волокна). Найбільше застосування знайшли віскозні волокна, отримані з природної целюлози віскозним методом. Такі волокна містять до 80% альфа-целюлози, тобто целюлози, що не розчиняється на холоді протягом 1 год в 17,5 %-му розчині їдкого натру. Супутніми речовинами ГЦ-волокон є смола, зола, мило, сірка, пентозани і залишки лігніну.

Зі сформованої в такий спосіб маси і виробляють ВВ різного призначення. Відрізняються вони способом отримання прядильного розчину. Процес перетворення ГЦ-волокон у вуглецеві має чотири основні стадії:

1. формування;
2. стабілізація;
3. карбонізація;
4. графітаційне витягування.

Перша стадія термічної обробки целюлози називається *піролізом* і відбувається за температур, що не перевищують 350-400°C в газовому середовищі (звичайне повітря або інертні газ). Під час такої стабілізації волокна протікають основні хімічні реакції, в ході яких в основному відокремлюються атоми Гідрогену і Оксигену, а потім проходить циклізація і утворення графітоподібних структур з виділенням легких речовин. Спостерігається невелика втрата маси матеріалу, утворюються попередні структури, що беруть участь за більш високих температур в побудові вуглецевого «скелету».

Витягування ГЦ-волокон на етапі стабілізації не призводить до підвищення ступеня орієнтованості макромолекул уздовж осі волокна. Час стабілізації становить від 20 хвилин до 10 год. Додатково може застосовуватися короткочасна хімічна обробка для підвищення виходу вуглецю. Прийоми попередньої обробки досить різноманітні, наприклад, можуть використовуватися термообробка в потоці парів кислот; низькотемпературна обробка в потоці кисню, хлору та ін.; просочення ГЦ сповільнювачами горіння і т.д. Вихід

вуглецю після такої обробки може підвищуватися до 40%. Залишок, отриманий під час піролізу, містить 60-70% Карбону.

2.4. Закономірності карбонізації целюлози та основні умови отримання вуглецевого волокна

Наступна стадія отримання ВВ – *карбонізація*. Цей процес звичайно йде за більш високих температур, що досягають 900-1500°C в атмосфері інертного газу. За подальшої термообробки тривають хімічні процеси, які збагачують залишок Карбоном. Під час карбонізації волокна піддаються додатковому розтягуванню. На даному етапі натяг волокон сприяє підвищенню ступеня орієнтованості макромолекул у волокні і, в кінцевому рахунку, підвищенню фізико-механічних властивостей вуглецевого волокна. Крім цього, під час карбонізації змінюється комплекс фізико-механічних показників волокна, що особливо важливо на практиці.

На рис. 2.1 показана принципова схема установки для карбонізації гідратцелюлозних волокон. Апарат складається з печі і двох герметичних камер, в яких розташовані пристрої живлення та приймання. Пристроєм живлення служить барабан, на який намотано вихідний матеріал; барабан приймання обертається примусово, швидкість руху матеріалу змінюється в межах 0,15-6,0 м/хв. Піч призначена для термічної обробки волокнистого матеріалу в середовищі інертного або іншого газу. Захисний газ подається з двох кінців печі і відводиться з центру, де знаходяться пристрій для факельного викиду. Такий спосіб відводу продуктів розпаду запобігає потраплянню їх у кінцеві зони печі і осадження на волокні. Нагрівання печі до температури 2800°C здійснюється графітовими нагрівачами оригінальної конструкції.

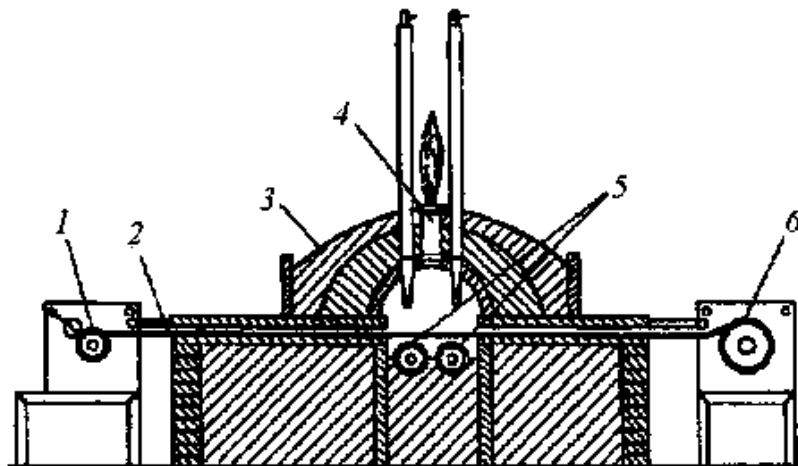


Рис. 2.1. Схема установки для карбонізації гідратцелюлозних волокон:
1 – подаючий барабан; 2 – волокнистий матеріал; 3 – піч; 4 – камера для спалювання летких домішок; 5 – нагрівачі; 6 – приймальний барабан

Піролітичні реакції, які протікають у процесі карбонізації целюлози за температури вище 400°C, пов'язані з утворенням сформованих до цього моменту структурних елементів, що відрізняються великою різноманітністю. Поряд з гідроксильними групами, які зберігаються аж до температури термообробки (600°C), можуть бути присутні також карбонільні групи з ненасиченими вуглець-

вуглецевими зв'язками як у складі ароматичних циклів, так і у вигляді лінійних ланцюгів. Оскільки енергія зв'язків у цих структурних елементах та їх реакційна здатність, що залежить також від найближчого оточення, істотно різняться, то і протікають реакції за даних температур по-різному.

На процес карбонізації целюлози, тобто на сукупність паралельних і послідовних хімічних реакцій, великий вплив мають структура вихідного матеріалу, температурно-часовий режим, характер середовища, різні домішки.

Формування впорядкованої структури волокна супроводжується збільшенням його щільності та міцності. Отримання системи конденсованих гексогональних кілець обумовлюється різким зростанням температури термообробки, електро- та теплопровідності. До моменту досягнення 900-1000°C карбонізований матеріал набуває такого цінного комплексу властивостей, що забезпечує широкі перспективи його використання.

В даний час ВВ, отримані карбонізацією целюлози, в основному використовуються як теплозахисні матеріали. Електропровідні вуглецеві волокнисті матеріали випускають у вигляді різних текстильних структур. Основні галузі їх використання:

- * нагрівальні проводи;
- * м'яккі та жорсткі електрообігрівачі (soft and rigid heating elements);
- * виготовлення килимів і грілок;
- * виготовлення різноманітних обігрівальних постільних комплектів та одягу (heated bed ware and production of heated clothes);
- * системи обігрівання стін і підлоги.

Використання вуглецевих волокнистих матеріалів як нагрівальних елементів дає змогу:

- * широко варіювати електричні характеристики за рахунок додаткових технологічних прийомів, а особливо ткацтва і крутіння (twisting and weaving);
- * виробляти нагрівальні елементи з дуже високою тепловіддачею;
- * гарантувати довговічність роботи нагрівальних елементів упродовж 30 років;
- * виробляти екологічно чисті вироби;
- * отримувати сухе, «м'яке» тепло (dry and «soft» heating).

Останнім часом виняткового значення набули вуглецеві волокна на основі віскозного джгута, що пройшли спеціальну обробку по активації поверхні. Наприклад, термообробка в середовищі пари. Це призводить до різкого збільшення сумарної поверхні волокна – до 800 м/г. Такий активізований вуглецевий волокнистий матеріал широко застосовується в медицині як ентеросорбент.

2.5. Закономірності процесу та основні умови графітації вуглецевих волокон

Останній етап, *графітація* – стадія технологічного процесу, на якій вуглецеве волокно (тканини) піддають високотемпературній обробці. Початкова температура графітації визначається кінцевою температурою карбонізації і знаходиться в межах 900-1500°C; кінцева – в межах 2600-2800°C проводиться за температури вище 2800°C. Волокна витримуються за такої температури протягом дуже короткого часу і піддаються додатковому витягуванню, яке може досягати 100%. Процес графітації пов'язаний, з використанням складного

обладнання і з великими енергетичними затратами. При звичайному обігріві коефіцієнт корисної дії апаратів складає всього лише кілька відсотків, в результаті чого вартість графітованого матеріалу зростає в порівнянні з вуглецевим. Тому залежно від вимог до матеріалу і областей його застосування кінцевим продуктом можуть бути вуглецеві та графітовані матеріали. При виробництві вуглецевих волокнистих матеріалів графітація виключається з технологічного циклу. При графітації протікають головним чином структурні перетворення і відповідно змінюється хімічний склад та властивості матеріалу.

2.5.1. Фізико-хімічні процеси під час графітації. Залежно від кінцевої температури обробки вуглецеве волокно містить 91-98% Карбону, трохи Оксигену і Гідрогену. В процесі графітації відбувається збагачення волокна Карбоном до 99% за масою. Втрати маси волокна на цій стадії складають 5-15%, при цьому, якщо волокно знаходиться у вільному стані, воно зазнає усадки, що складає 3-6%. Точні дані про склад газоподібних продуктів не наводяться; вказується на виділення вуглеводнів. Оскільки у вуглецевому волокні міститься Оксиген, то можливе утворення також СО. Графітація супроводжується структурними перетвореннями, завдяки яким матеріал набуває нових властивостей. Відбувається подальша ароматизація Карбонів, наслідком чого є збільшення розмірів ароматичних площин і їх взаємна орієнтація, яка веде до збільшення розмірів кристалічних утворень. Графітоване волокно являє собою двофазну систему, що складається з кристалічної та аморфних частин Карбону. Завдяки цьому волокно характеризується високими механічними показниками і достатньою еластичністю. Точний вміст кристалічної фракції у графітованому волокні не встановлений, але, за деякими даними, воно не перевищує 30%. Природа аморфної частини Карбону не з'ясована.

Структура волокон характеризується досить високою пористістю, що характерно для вихідного ГЦ-волокна. Діаметр пор становить близько 10 нм. В цілому структура вуглецевих волокон на основі ГЦ може бути охарактеризована як «графітова стрічкова».

Механічні властивості ВВ на основі ГЦ залежать від технологічних параметрів. Найбільш важливими серед них є кінцева температура термообробки, час термообробки, середня напруга у волокні в процесі карбонізації і, особливо, середня напруга у волокні в процесі графітації. Модуль пружності ВВ на основі ГЦ може досягати 700 ГПа, причому як модуль пружності, так і межа міцності зростають зі збільшенням ступеня витяжки волокон. Гранична деформація високомодульного волокна становить близько 0,5%, низькомодульного – близько 1%.

2.5.2. Умови проведення графітації. Основними параметрами графітації є середовище, тривалість та температура. Графітацію переважно проводять у середовищі аргону. Враховуючи високі температури, до захисного газу слід пред'являти суворі вимоги щодо вмісту кисню. Навіть сліди кисню викликають окиснення вуглецевого волокна і погіршення роботи графітових нагрівачів печей. Допустимі норми вмісту кисню в захисному газі в літературі не наводяться.

Утворені під час графітації вуглеводні розпадаються з утворенням вуглецю, який осаджується на волокні, що погіршує його властивості. Для запобігання

цьому явищу рекомендується подавати сильний струмінь захисного газу і таким чином видаляти з середовища реакції вуглеводні.

Кінцева температура графітації, як вказувалося, визначається вимогами, що висуваються до вуглецевого матеріалу. За більш високих температур матеріал більше збагачується Карбоном і поліпшуються його деякі практично важливі показники, однак при цьому збільшується витрата електроенергії. Очевидно, максимальна температура графітації знаходиться в межах 2600-2800°C.

Незважаючи на те що вуглецеве волокно являє собою жорстку систему, графітація відбувається за кілька хвилин. За такий короткий проміжок часу протікають структурні перетворення, і відповідно змінюються властивості волокна.

2.5.3. Витягування волокна у процесі карбонізації і графітації. На початковій стадії розвитку виробництва вуглецеві матеріали виходили переважно у вигляді тканин і, рідше, у вигляді повсті, шнурів або волокна. Карбонізація тканини проводилася у вільному стані, при цьому матеріал зазнавав усадки. Для виключення усадки намотані нитки піддавали карбонізації та графітації, але додатковому витягуванню нитки не піддавалися. Отримані таким способом вуглецеві волокна незалежно від форми матеріалу (тканина, шнур, повсть) мали невисоку ступінь орієнтації і низькі механічні показники. Міцність волокна не перевищувала 700-800 МПа, а модуль Юнга дорівнював $50 \cdot 10^3$ – $60 \cdot 10^3$ МПа. Новим важливим етапом у виробництві вуглецевих волокон стало застосування витягування в процесі перетворення целюлозного волокна на вуглецеве, що призвело до підвищення орієнтації елементів структури і значного поліпшення механічних показників волокна. Витягування за температури графітації дозволяє підвищити модуль пружності волокна приблизно в 10 разів: від 70 ГПа до 700 ГПа. У той же час ця процедура виявляється досить дорогою, що супроводжується відносно високою вартістю ВВ з ГЦ-волокон. Фірма «Union Carbide Corp.» (США) розробила спосіб отримання високоміцного високомодульного вуглецевого волокна, відомого під маркою «Торнелія 50», міцністю 2000 МПа і модулем Юнга $35 \cdot 10^4$ МПа, застосувавши орієнтаційне витягування. У лабораторних умовах отримано волокно «Торнелія 100» міцністю 3520 МПа і модулем Юнга $70,3 \cdot 10^4$ МПа. Як відомо, цей спосіб зміцнення волокна широко застосовується на підприємствах з виробництва хімічних волокон, звідки він і був запозичений. Досліджували вплив ступеня витягування на властивості графітованого волокна. Вихідним матеріалом служили промислові вуглецеві волокна з різним вмістом Карбону (77,1-96,4%), отримані з віскозного корду. Графітація проводилася за температури 2600-2800°C безперервним, найбільш перспективним методом. Зі зростанням ступеня витягування збільшується модуль Юнга і зменшується діаметр волокна. Залежність між ступенем витягування і міцністю менш чітка; зі зростанням ступеня витягування міцність зростає, але в окремих випадках ця закономірність не дотримується. Це обумовлено великою нерівномірністю волокна і труднощами, пов'язаними з визначенням його діаметру. Розкид отриманих значень міцності для окремих зразків настільки великий, що, судячи з отриманими даними, деякі волокна взагалі виявилися неорієнтованими; це можна пояснити розривом окремих волоконців в процесі графітації або до

графітації, збільшенням через це навантаження на інші нитки, в результаті чого може відбутися їх обрив. Після графітації під натягом отримані волокна з середньою міцністю 1500 МПа і модулем Юнга $26,6 \cdot 10^4$ МПа. Існує чітко виражена кореляція між міцністю і ступенем кристалічності, а також орієнтацією графітованого волокна. Початкове вуглецеве волокно на рентгенограмах дає аморфне гало. У процесі графітації під натягом на рентгенограмах з'являються піки, характерні для графіту, а також відбувається орієнтація графітових шарів уздовж осі волокна. У процесі орієнтації зменшується міжплощинна відстань $c/2$, наближаючись до значення 0,344 нм, що характерно для турбостратної форми Карбону. Досить істотний вплив на модуль Юнга графітованого волокна, отриманого з витягнутого волокна, надає температура графітації: з підвищенням її модуль Юнга зростає. У результаті графітації із застосуванням витягування спостерігається одночасне зростання модуля Юнга і міцності волокна. Отже, структурні зміни під час графітації рівною мірою позитивно позначаються на міцності і модулі Юнга волокна. У зв'язку з цим цікаво порівняти вплив графітації на ті ж показники волокон, які отримані на основі поліакрилонітрильних волокон (ПАН). Для ПАН-волокон графітація зазвичай призводить до збільшення модуля Юнга і зниження міцності. Неоднаковий ефект температурного впливу на ці волокна обумовлений різними структурними перетвореннями, що відбуваються під час графітації.

Згідно Бекону, при отриманні вуглецевого волокна з гідратцелюлозного волокна, для досягнення високих механічних показників, витягування необхідно проводити на стадіях карбонізації і графітації. Для цього процесу найбільш визначальними є температури карбонізації та графітації, за яких необхідно здійснювати витягування, а також ступінь витягування. Зазвичай в патентах даються досить великі інтервали температур, за яких рекомендується проводити витягування. Початковою сировиною служили віскозні нитки товщиною 128 і 71,4 текс. Нитки попередньо піддавалися карбонізації за температури до 1300°C, а потім нагрівалися в графітотрубчатой печі з індукційним обігрівом. Витягування починалося за температури 1200°C. Кінцева температура обробки становила 2800-2830°C. Результати дослідження показали, що витягування можна проводити за температури до 2800°C. У разі графітації за температури 2500°C може бути досягнута незначна ступінь витягування, і тільки за 2800°C і вище можна домогтися оптимального ступеня витягування. При витягуванні волокна тільки на стадії графітації виникають труднощі, пов'язані з необхідністю прикладати навантаження, близькі до розривних. Витягування під час карбонізації та графітації виявляється більш ефективнішим порівняно з витягуванням тільки на одній з названих стадій.

2.6. Принципи обігріву і апаратурного оформлення процесів карбонізації та графітації

У зв'язку із застосуванням високих температур, особливо на стадії графітації, яку необхідно проводити в умовах, що виключають проникнення кисню повітря в зону реакції, виникають великі труднощі при створенні обладнання як для процесу карбонізації, так і для процесу графітації. Труднощі виникають при отриманні високоміцного волокна з одночасним витягуванням. Найбільш істотним є спосіб обігріву і апаратурне оформлення процесу.

2.6.1. Способи нагріву. Термічна обробка на всіх стадіях має здійснюватися в строго контрольованих умовах. Оскільки целюлоза володіє низькою теплопровідністю – до того ж теплофізичні характеристики матеріалу в процесі обробки змінюються, – спосіб нагріву грає велику роль при отриманні матеріалу високої якості з рівномірними властивостями. У даний час в промисловості використовуються дві характерні конструкції печей графітації: нормальні (прямі) (або печі Ачесона) і П-подібні печі. Найбільшого поширення набули нормальні прямі печі, які розрізняються за конструктивним оформленням, способом охолодження печі і т. д. П-подібна піч являє собою дві нормальні печі, які розташовані поруч і послідовно з'єднані. Нормальні печі працюють як на змінному, так і на постійному струмі, П-подібні печі застосовуються тільки на потужних установках, що працюють на постійному струмі.

На рис. 2.2 показана конструкція нормальної прямої печі графітації. Піч має міцну основу у формі прямокутного корита 1 і дві торцеві стінки 2. У торцевих стінках створені прорізи для укладання електродних пакетів 3, до яких підводиться електричний струм від потужних джерел. У підставу печі (корито) набивають спеціальну суміш порошкоподібних вуглецевих матеріалів і піску, на яку завантажують вироби (наприклад, електроди) 4, що піддаються графітації. Бічні стінки 5 служать для того, щоб утримати завантаження печі. Ці стінки розбірні, їх кожен раз розбирають і збирають. Використовуються також печі з нерозбірними або з одного нерозбірними стінкою (залежно від зручності обслуговування печі при розвантаженні і завантаженні). Бічні стінки викладають з шамотної цегли (для печей малих розмірів) або з блоків жароміцного бетону для великих печей.

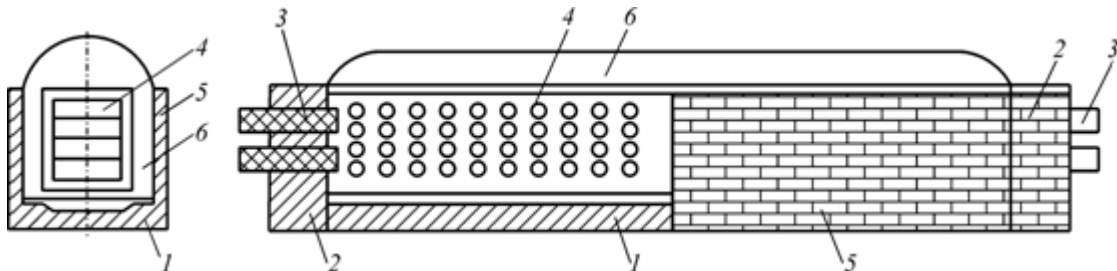


Рис. 2.2. Графітаційна піч нормальна пряма: 1 - подина; 2 - торцева стінка; 3 - електроди; 4 - заготовки; 5 - бічні стінки; 6 - теплоізоляційна шихта

Електрична енергія підводиться до робочого обсягу (керну) за допомогою електродів. Струмopовідні електроди, забиті в торцеву стінку, називають електродним пакетом. Сила струму в сучасних печах досягає декількох десятків тисяч ампер, тому електродний пакет повинен бути складений з такого числа електродів, щоб загальна їх кількість задовольняла вимогам щільності струму. Найчастіше використовуються графітові електроди, оскільки вони володіють високою електропровідністю і допускають високі щільності струму (до 12 А/см²). Струмopовідні електроди є одночасно провідниками електричного струму в піч і провідниками тепла, що йде з печі, тому їх зрошують водою і встановлюють під невеликим кутом, щоб вода не затікала в стінку. Розміри печі графітації залежать від величини завантаження, а також від геометричних розмірів графітових виробів. Недоліком таких печей періодичної дії є те, що вони не забезпечують достатньо рівномірного нагріву. Крім того, коефіцієнт

корисної дії їх дуже низький. Тому робляться спроби знайти нові методи обігріву. Деякі з них розглядаються нижче.

Пропонується як теплоносієм застосовувати розплави солей, металів або висококиплячі термостійкі рідини. Матеріал піролізу занурюється в рідку фазу, завдяки чому досягаються хороший контакт його з теплоносієм, рівномірний нагрів і одночасно ізоляція від кисню повітря. Процес може бути реалізований за періодичною і безперервною схемами. В останньому випадку термічна обробка проводиться у ванні, заповненої рідким теплоносієм. Ванна має кілька секцій, утворених керамічними перегородками, які не доходять до дна на 3 мм; через зазори проходить тканина, стрічка або нитка. По виході з гарячої зони матеріал надходить у камеру з інертним газом для запобігання окиснення. Швидкість руху матеріалу близько 40 см/год. Транспортуючими органами служать вальці. Як теплоносії використовують 87 металів і солей, в тому числі: олово, сурма, індій, цезій, телур, талій та ін. Метали з високою температурою кипіння: олово, сурма, вісмут – рекомендовані для високотемпературної обробки за температур до 1600 або 2000°C. Як рідкий теплоносієм ще рекомендують використовувати органічні або елементоорганічні сполуки, добре змочувальний карбонізований матеріал і поглинаючі продукти піролізу; силікони різних марок, а також термостійкі рідини. За цим способом температура обробки не перевищує 350°C, тобто здійснюється часткова, або перша, стадія карбонізації. Процес проводиться в апараті, де швидкість руху матеріалу 3,6 м/год. Незважаючи на приналежність способів карбонізації гідратцелюлозних матеріалів шляхом занурення в рідкі теплоносії, ці способи навряд чи можуть бути покладені в основу промислової технології.

Великий інтерес представляє безперервний спосіб, а також пристрій для графітації вуглецевих ниток. Спосіб заснований на пропусканні через ці нитки електричного струму та нагріванні їх до високих температур (1800–3000°C). Вихідна нитка повинна містити не менше 90% Карбону, тому що в протилежному випадку через виділення великої кількості летких продуктів процес порушується і нитка обривається. Спосіб нагрівання вуглецевих волокон пропусканням через них електричного струму застосовується також для нанесення на вуглецеві волокна тугоплавких покриттів – піровуглецю, бору, кремнію.

Для обігріву вуглецевих волокон можна використовувати пристрій з використанням тліючого розряду. Вуглецева нитка є однією з пар електродів, між якими встановлюється різниця потенціалу. Форма електроду, взаємозв'язаного з ниткою, така, що виникає неоднорідне електричне поле, фокусуючи електричні збудження в нитки. Якщо нитка виконує роль позитивно зарядженого електроду, то електрони від іншого електроду бомбардують нитку, в результаті чого її температура миттєво зростає до робочої. Апарат забезпечує можливість витягування нитки в процесі графітації. Максимальна температура, що розвивається на нитці, дорівнює 3500°C, при цьому напруга становить 480 В. Спосіб відрізняється тим, що дозволяє різко скоротити витрату електроенергії на стадії графітації.

Перетворення природних гідратцелюлозних і синтетичних волокон на вуглецеве волокно можна здійснювати радіоактивним опроміненням. Для цих цілей використовується Co^{60} з інтенсивністю опромінення близько 10 Р.

Тривалість опромінення для нагріву волокна до 1000°C становить 20 годин. Для нагріву волокна передбачається також використовувати ацетиленові пальники зварювальних апаратів при строгому дозуванні кисню та інертного газу.

Перераховані способи обігріву представляють певний інтерес, але навряд чи вони знаходять практичне застосування. Мабуть, при термічній обробці волокна використовується електричний обігрів. Однак внаслідок недоліків цього методу пошуки нових способів обігріву заслуговують уваги.

2.6.2. Апаратурне оформлення процесів карбонізації та графітації.

Виходячи із загальних закономірностей процесів карбонізації та графітації і на підставі описів, що приводяться в окремих патентах, можна подати такі варіанти здійснення цих технологічних процесів:

- а) трьохстадійний процес, що включає попередню карбонізацію, власне карбонізацію та графітацію;
- б) двостадійний, що включає карбонізацію та графітацію;
- в) одностадійний, що завершується карбонізацією.

Ці процеси можна проводити періодичним і безперервним способами. Вибір методу (періодичний або безперервний) визначається заданими параметрами і насамперед тривалістю процесу. Як вказувалося вище, для графітації потрібен дуже короткий проміжок часу, тому найдоцільніше її проводити безперервним способом. Періодичний спосіб нерентабельний ще й тому, що через високі температури на охолодження та нагрівання буде витратитися багато часу, внаслідок чого знизиться продуктивність апаратів і зросте витрата електроенергії. Через різницю температур карбонізації та графітації поєднувати ці операції в одному апараті недоцільно. Застосування безперервного способу карбонізації не завжди виправдано через тривалості процесу. У патентах розглядаються періодичні та безперервні способи. Вибір найбільш раціонального способу визначається техніко-економічними показниками. Карбонізацію, як зазначалося вище, можна проводити в одну або дві стадії. При двохстадійному варіанті спочатку процес протікає за температур до 300-350°C, а потім за більш високих температур.

Роздільна карбонізація на дві стадії диктується такими міркуваннями. На першій стадії виділяється основна маса смол і летких продуктів, які частково осідають на карбонізованому матеріалі і, розкладаючись за більш високих температур, погіршують якість вуглецевого матеріалу. Виділення низькотемпературної стадії дозволяє виводити зі сфери реакції продукти розпаду, тим самим полегшити проведення високотемпературної стадії карбонізації.

Тристадійний спосіб карбонізації, що включає низькотемпературну, середньотемпературну та високотемпературну стадії. Перевага цього методу полягає в тому, що за різних температур можна проводити витягування волокна.

Отже, карбонізація може бути здійснена безперервним або періодичним способом; в одному апараті; у двох або трьох роздільних апаратах. Якщо кінцевим продуктом є карбонізоване волокно, то з технологічного процесу виключаються печі графітації.

Література

1. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. /А.А. Конкин. – Москва: Химия, 1974. – 376с.: ил. (191 рис.). – Табл. 68. – Список литературы: в конце разд. (539 ссылок).
2. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. – Москва: «САЙНС-ПРЕСС», 2007. – 192 с: ил. – ISBN 5-88070-119-0.
3. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. – Москва: Металлургия, 1972. – 256с.: ил. 130. – Табл. 45. – Библ. 819 назв.
4. Соседов В.П., Чалых Е.Ф. Графитация углеродистых материалов. – Москва: Металлургия, 1987.

Запитання.

1. Які речовини служать сировиною для отримання вуглецевих волокон?
2. Хто вперше отримав вуглецеві волокна?
3. Назвіть основні марки вуглецевих волокон на основі гідратцелюлози.
4. Назвіть основні стадії перетворення ГЦ-волокон у вуглецеві.
5. Що таке віскоза, гідратцелюлоза?
6. Назвіть основні стадії термічної деструкції целюлози.
7. У якому середовищі можна проводити піроліз целюлози?
8. Назвіть основні каталізатори термічної деструкції целюлози.
9. Що таке карбонізація вуглецевих волокон?
10. Які реакції пртікають під час карбонізації вуглецевих волокон?
11. Назвіть основні галузі використання вуглецевих волокон на основі целюлози.
12. Що таке графітація вуглецевих волокон?
13. В чому полягає основна відмінність між процесами графітації і карбонізації вуглецевих волокон?
14. Назвіть основні умови процесу графітації.
15. Для чого проводити витягування вуглецевих волокон?
16. Які характерні конструкції печей використовують для процесу графітації?
17. Виходячи із загальних закономірностей процесів карбонізації та опишіть три способи здійснення цих технологічних процесів.

