

## Лекція 4.

Тема: Принципи отримання вуглецевих волокон з хімічних волокон інших типів.

Мета: Ознайомити студентів з основними принципами отримання вуглецевих волокон з хімічних волокон інших типів: охарактеризувати вихідну сировину, розглянути термічну деструкцію, вивчити основні закономірності процесів карбонізації та графітації.

План.

Вступ

4.1. Полівінілспиртове волокно (ПВС-волокно).

4.1.1. Дегідратація ПВС-волокна.

4.1.2. Волокно «саран».

4.2. Інші типи хімічних волокон.

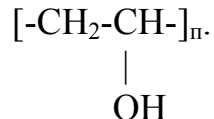
Зміст лекції.

### Вступ.

Хоча широке практичне застосування знаходять гідратцелюлозні та поліакрилонітрильні волокна, є спроби синтезувати також інші хімічні волокна. Тому доцільно розглянути основні процеси підготовки, карбонізації та графітації різних типів хімічних волокон та вивчити властивості вуглецевих волокон, одержаних на їх основі.

#### 4.1. Полівінілспиртове волокно (ПВС-волокно)

Полівінілспиртові волокна виготовляють з полівінілового спирту:



Найбільш відомі з полівінілспиртових волокон: *вінол, летілан*.

Вінол – це найдешевше, гігроскопічне (5...8%) синтетичне волокно, стійке до тертя, в мокрому стані втрачає 15...25% міцності. За температури 200°C збігається від тепла, при 220-230°C розм'якшується. Використовують вінол як у чистому вигляді, так і в поєднанні з віскозними або натуральними волокнами для виготовлення тканин побутового призначення. У вогні вінол стискається, горить жовтим полум'ям, утворюючи тверду кульку світло-бурого кольору. Виготовляють водорозчинний вінол двох типів з температурою розчинення 80 і 90°C. Використовують вінол для виготовлення високооб'ємної пряжі тканин технічного призначення, як зв'язний елемент при виробництві нетканих матеріалів, для заміни натуральної шовкової тканини при виготовленні гіпюру. З водорозчинного вінолу виробляють хірургічні нитки.

Летілан – водонерозчинне полівінілспиртове волокно жовтого кольору, бактерицидне, використовують у медицині, для виготовлення предметів особистої гігієни

Безпосередньо піддати карбонізації ПВС-волокно для отримання вуглецевого волокна неможливо, так як під час нагрівання відбувається топлення полімеру. Тому необхідно полімер перевести у неплавкий стан; це досягається або шляхом попередньої оксидації полімеру нижче температури фазового переходу, або дегідратацією з подальшою оксидацією.

Полімер розм'якшується за температури близько 230°C. За тривалої обробки на повітрі дегідратація полімеру відбувається за температури близько 200°C, тобто нижче температури розм'якшення. Під час оксидативної дегідратації утворюються міжмолекулярні зв'язки; крім цього, через наявність системи спряження відбувається структурування полімеру за реакцією Дільса-Альдера, завдяки чому зберігається форма волокна в процесі карбонізації.

Вихідною сировиною можуть служити ПВС-волокна, волокна з естерів ПВС і формалізоване ПВС-волокно. Практично об'єктом дослідження може бути тільки ПВС-волокно.

Процес отримання вуглецевого волокна включає три стадії:

- попередню підготовку ПВС-волокна;
- карбонізацію;
- графітацію.

Попередня підготовка зводиться до оксидації або обробки волокна **галогідами**. У процесі оксидації з полімеру частково видаляються водень і кисень і утворюються міжмолекулярні зв'язки при незначній деструкції основного ланцюга. Каталізаторами оксидації служать галогеніди металів. Умови даного процесу визначаються товщиною елементарного волокна. Для волокна товщиною 0,22 текс оксидацію рекомендується проводити за температури 200°C протягом 16 год. Колір волокна змінюється від білого до темно-коричневого. За іншим варіантом ПВС-волокно оксидується за температури 180°C протягом 15 год, потім з нього виробляють тканину, яку додатково оксидують 5 год за тієї ж температури, після чого тканина надходить на карбонізацію.

Карбонізація оксидованого матеріалу здійснюється у потоці азоту під час повільного зростання температури з тим, щоб не руйнувалися міжмолекулярні зв'язки. Зростання температури до 700°C проводиться зі швидкістю 10°C/год, а в межах 700-1000°C – зі швидкістю 50°C/год. Отримане за даних умов вуглецеве волокно має міцність 520 МПа.

Графітація проводиться за зростання температури від 1000 до 2500°C протягом 2 год. Міцність графітованого волокна становить 608 МПа.

Більш міцне вуглецеве волокно можна отримати, якщо спочатку ПВС-волокно дегідратувати в середовищі HCl, потім оксидувати і надалі піддати високотемпературній обробці. При такій послідовності операцій досягається висока орієнтація елементів структури вуглецевого волокна і відповідно підвищується його міцність в порівнянні з волокном, отриманим за попереднім методом. Хімічні процеси в середовищі HCl протікають інакше, ніж в оксидативному або нейтральному середовищах.

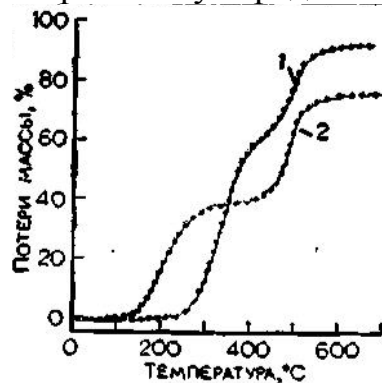


Рис. 4.1. Втрати маси ПВС-волокна під час термічної обробки у середовищі N<sub>2</sub> (1) та HCl (2)

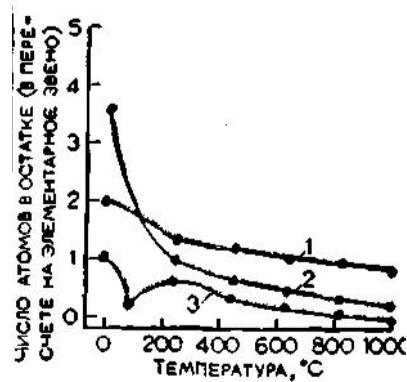
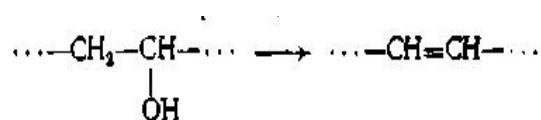


Рис.4.2. Зміна кількості атомів (у перерахунку на елементарну ланку ПВС-волокна) за різних температур обробки:  
1 – карбон; 2 – гідроген; 3 – окисген.

На рис. 4.1 наведені криві втрати маси під час піролізу волокна у середовищі HCl та N<sub>2</sub>. У середовищі HCl помітна зміна маси волокна починається в області більш низьких температур, ніж в середовищі N<sub>2</sub>. На кривій чітко видно чотири області температур, в яких маса волокна змінюється з різною швидкістю. Спочатку (температура приблизно 135-250°C) спостерігається різке зростання кривої, потім вона стає пологою, і вище 400°C знову спостерігається зростання. Втрати маси за температури вище 550°C незначні. Хід кривої відображає різні процеси, що протікають під час піролізу ПВС-волокна. Деструкція ПВС-волокна у середовищі N<sub>2</sub> починається за більш високих температур і відбувається приблизно з однаковою швидкістю в широкому інтервалі температур. Сумарні втрати маси у середовищі HCl менші, ніж у середовищі N<sub>2</sub>.

Термічна обробка ПВС-волокна в середовищі HCl проводилася за таких умов: температура в інтервалі 80-340°C підвищувалася зі швидкістю 40°C/год; витримка за кінцевої температури становила 1 год зневоднені волокна оксидувались протягом 15 год (температура 200°C).

Карбонізацію дегідратованого волокна проводили в середовищі N<sub>2</sub> зі швидкістю зростання температури 120°C/год. Витримка за кінцевої температури обробки становила 1 год. Зміна елементного складу продукту на різних стадіях обробки показана на рис. 4.2. Вміст гідрогену та оксигену різко зменшується під час термічної обробки в HCl, тобто відбувається дегідратація полімеру. На стадії оксидації вміст оксигену в продукті зростає, а потім з підвищенням температури карбонізації монотонно спадає. При дегідратації втрата карбону становить 4-7,5%; співвідношення H: C = 1 : 07. За даними елементного аналізу обробка в HCl супроводжується переважно дегідратацією ПВС-волокна:



Полівініленові структури є проміжними, так як вже за температури 340°C починається ароматизація карбону. У процесі дегідратації втрати маси полімеру досягають 42%, на стадії оксидації спостерігається приріст, рівний

7%; під час карбонізації до температури 600°C мають місце втрати маси; вище 600°C маса залишку змінюється мало. Вихід карбону за умови попередньої дегідратації в HCl і кінцевої температури карбонізації 1000°C становить 38-42% від маси полімеру, або 73% від теоретичного.

Усадка волокна під час оксидації досягає 35-40%, а після карбонізації зростає до 48-52%. Незважаючи на відчутні втрати маси, внаслідок усадки площа поперечного перерізу волокна змінюється незначно.

Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що в процесі дегідратації руйнується структура вихідного волокна, але одночасно з'являються нові елементи структури з регулярним розміщенням площин щодо осі волокна. Оксидація знову порушує структуру волокна. За температури 400°C спостерігається ароматизація карбону, з утворенням кристалітів, орієнтованих уздовж осі волокна. На стадіях карбонізації та графітації з підвищенням температури орієнтація поступово посилюється. Відповідно до структурно-хімічних перетворень змінюються механічні властивості волокна. Під час дегідратації і оксидації міцність волокна знижується (рис. 4.3), але паралельно з ароматизацією карбону вона починає зростати і особливо помітно в процесі карбонізації за температур 500-800°C. Модуль пружності змінюється інакше. Під час дегідратації модуль пружності зменшується, а під час оксидації та карбонізації до 400°C – змінюється мало (рис. 4.4). Мабуть, це пов'язано з наявністю міжмолекулярних зв'язків, що виникають під час оксидації. Різке зростання модуля пружності протікає симбатно зі збільшенням міцності волокна. Інтенсивне зростання міцності і модуля пружності за температури вище 500°C свідчить про те, що відбувається утворення тривимірних структур.

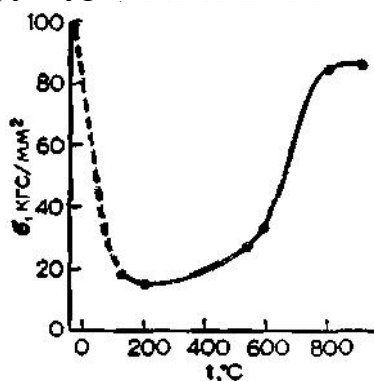


Рис. 4.3. Зміна міцності волокна на різних стадіях обробки

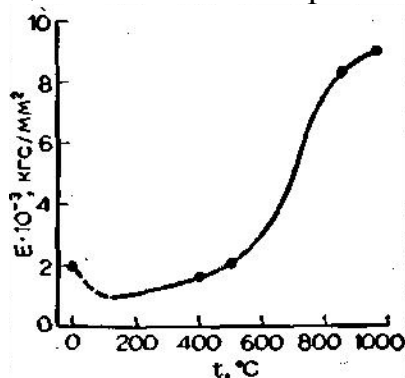


Рис. 4.4. Зміна модуля Юнга волокна на різних стадіях обробки

Вуглецеве волокно, отримане на основі ПВС-волокна з попередньою дегідратацією в HCl, має міцність 883 МПа і модуль Юнга 88260 МПа. За механічними показниками воно перевершує вуглецеве волокно, виготовлене за раніше запропонованим тристадійним методом, що включає стадії оксидатії, карбонізації та графітації. Таке вуглецеве волоконор отримують в умовах вільної усадки, тому не виключена можливість, що під час витягування волокна на основних стадіях процесу або під час запобігання усадці можуть бути досягнуті більш високі механічні показники, що підтверджується прикладами отримання вуглецевого волокна з інших видів сировини.

Слід зазначити, що низькомодульне вуглецеве волокно, отримане з ПВС-волокна, має досить високі фізико-механічні показники і може знайти застосування в тих же областях, що і волокна, які виробляються з іншої сировини; вирішальним при цьому є техніко-економічні показники.

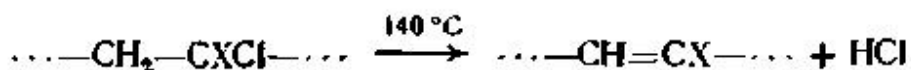
#### 4.1.2. Волокно «саран»

У промисловості отримують вуглецеве волокно «саран» з ряду вінілових полімерів. Процес перетворення складається з трьох стадій:

- оксидного дегідрохлорування;
- карбонізації;
- графітації.

Сировиною для отримання волокна служить *ко*-полімер вініліденхлориду та вінілхлориду молярного складу 83 : 17. У вихідному полімері можлива присутність 5% пластифікатора (діетилфталату) і 2,5% стабілізатора (феніленліцілат). Волокна формуються з розплаву та піддаються чотириразовому витягуванню. Мононитки мали діаметр 60 мкм. У процесі витягування відбувається кристалізація полімеру і орієнтація волокна. Волокно має фібрилярну структуру. Попередня термічна обробка (температура 140°C) волокна «саран» на повітрі проводиться до виділення 50% HCl (від теоретичного), на що витрачається близько 5 діб. Для збереження постійної довжини волокно обробляється під натягом. Далі температура підвищується до 180°C, і за цієї температури волокно витримується протягом 12 год. За цей час ступінь розкладу полімеру (відщеплення HCl) досягає 70%. Якщо термічну обробку волокна проводити в азоті, то при спробі збереження постійної довжини вже на ранній стадії процесу (ступінь розкладу 15%) відбувається обрив волокна.

На першій стадії термічної обробки відщеплюється HCl з утворенням дієнових зв'язків:



де X – атом гідрогену чи хлору.

Для полімеру складу 83:17 зазначена реакція завершується, коли втрати маси досягають 54%; за температури 180°C втрати маси становлять 73%. За даними мікроскопічного аналізу, при втратах маси 33% фібрил у волокні не виявлено; за даними рентгеноструктурного аналізу, кристалічність

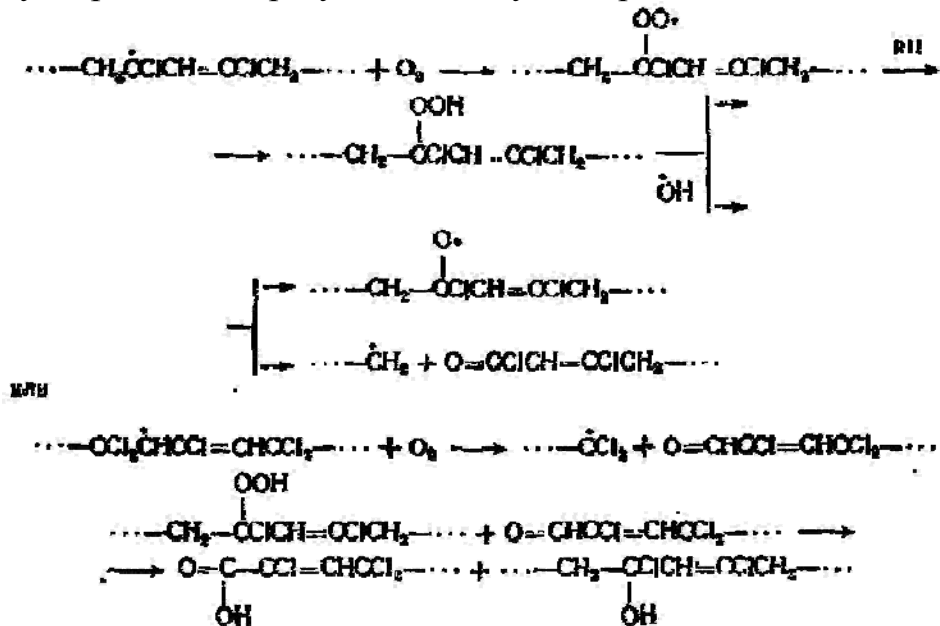
полімеру помітно зменшується при втратах маси всього лише 9%, повна аморфізація настає при втратах маси 47%. У середовищі азоту аморфізація відбувається при менших втратах маси (близько 20-30%).

У результаті обробки на повітрі зберігається волокниста форма полімеру. Продукт після обробки стає неплавким. Зміна властивостей полімеру вказує на утворення міжмолекулярних зв'язків, можливо, внаслідок рекомбінації радикалів:

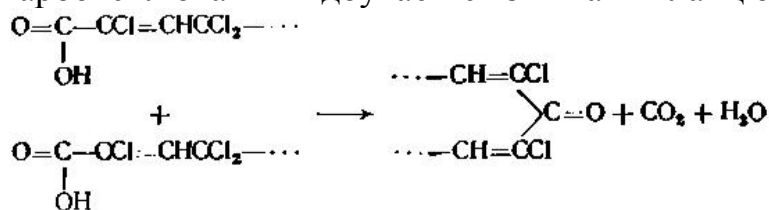


Так як термічна обробка на повітрі і в азоті супроводжується різними реакціями, властивості волокна змінюються по-різному. У присутності кисню повітря спостерігаються більш глибокі перетворення полімеру з частковим розпадом зв'язків основного ланцюга та інтенсивним утворенням зв'язків між фрагментами структури. У такій системі створюються сприятливі умови для релаксації напружень, що виникають під час оксидації, тому волокно не обривається. Під час термічної обробки в азоті утворюються більш жорсткі структури, при цьому під впливом напружень, що виникають, релаксація яких утруднена, відбувається обрив волокна.

Вже на ранніх стадіях оксидації в полімері виявляються карбонільні групи, які утворюються в результаті наступних реакцій:

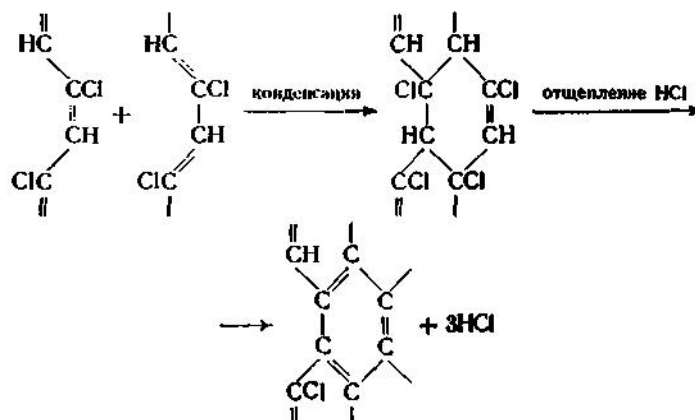


У результаті декарбосилування відбувається зшивання ланцюгів за схемою:



У процесі карбонізації спостерігається подальше відщеплення HCl з нароснуванням зв'язаних систем. Одночасно з цим за реакцією Дільса-

Альдера відбувається структурування, яке, як це встановлено для полівінілхлориду, супроводжується виділенням HCl:

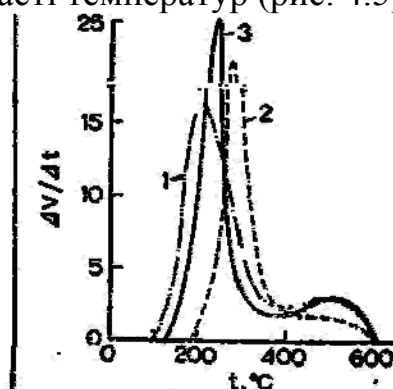


Ароматизація карбону починається при ступені розкладу 47%, а відображення від площин 100 і 002, що вказує на виникнення турбостратної форми Карбону, відбувається, коли ступінь розкладу (після виділення HCl) досягає 90%.

Досліджено термічний розпад повініліденхлориду, *ко*-полімеру вініліденхлориду з вінілхлориду і хлорованого полівінілхлориду з 1,1- і 1,2-розташуванням атомів Хлору в елементарній ланці. Інтенсивний термічний розпад хлорвмісних полімерів, судячи з виділення легких продуктів, спостерігається у вузькій області температур (рис. 4.5).

Рис. 4.5. Дифференціально-термогравиметрические кривые выделения летучих веществ ( $\Delta V$ ) в процессе нагревания хлорсодержащих полимеров (среда — азот, скорость нагрева 2 °С/мин):

1 — сополимер винилденхлорида с винилхлоридом; 2 — хлорированный поливинилхлорид; 3 — поливинилденхлорид.



Максимальну швидкість виділення легких сполук має полівініліденхлорид; *ко*-полімер починає розкладатися за більш низьких температур. За зміною відносної швидкості деструкції хлорвмісні карболанцюгові полімери розташовують в наступний ряд:

полівінілхлорид < хлорований полівінілхлорид < *ко*-полімер вінілхлориду з вініліденхлоридом (склад 31,5: 68,5 мол. %).

Таким чином, найбільш високу термічну стабільність має полівінілхлорид, найменшу — *ко*-полімер; хлорований полівінілхлорид займає проміжне положення. Утворення ароматичних площин (рефлекси 100) і агрегація їх в пакети (рефлекси 002) для повініліденхлориду починаються за температури 400°C. Методом інфрачервоної спектроскопії встановлено, що в продуктах, оброблених вище 360°C, містяться хлорполієнові структури





ділянки ланцюгів з потрійними і кумульованими подвійними зв'язками. Вміст у полієнових структурах об'ємного атома Хлору перешкоджає дієновому синтезу, тому ланцюгова структура зберігається до високих температур. З підвищенням температури утворюються жорсткі терmostійкі ділянки полієнового і кумуленового типу, частина з яких впроваджується між площинами, перешкоджаючи тим самим гомогенній графітації карбону. Характерно, що з ПВХ хлор повністю видаляється за температури 400°C, тоді як у хлорованому ПВХ хлор зберігається до 700°C. В останньому випадку при наявності 1,1 і 1,2-заміщень у вихідному полімері, мабуть, виникають фрагменти структури типу:  $-\text{C} = \text{CCl}-$ .

Структурно-хімічні перетворення полімеру на стадіях оксидації і карбонізації обумовлюють зміну механічних властивостей волокна. Міцність спочатку знижується, потім в широкому діапазоні ступеня перетворення полімеру мало змінюється і лише з моменту утворення вуглецевих структур починає збільшуватися. На відміну від міцності модуль Юнга внаслідок утворення міжмолекулярних зв'язків в процесі оксидації майже не змінюється; з підвищенням температури він збільшується приблизно так само, як міцність (рис. 4.6). Криві навантаження – подовження для волокна «саран», підданого оксидації, мають вигляд, типовий для пластичних матеріалів. Після карбонізації при ступені перетворення вище 67% ця залежність виражається прямими, характерними для розвитку деформації твердих тіл (рис. 4.7).

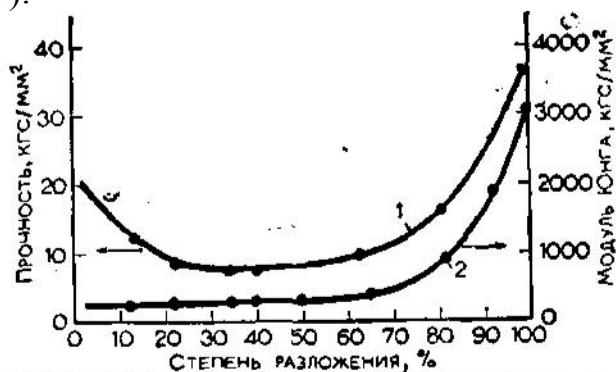


Рис. 4.6. Залежність міцності (1) та модуля пружності (2) від ступеня розкладу волокна «саран»

Карбонізоване вуглецеве волокно за типом структури відноситься до скловуглецю. Характерною особливістю вуглецевого волокна, отриманого з волокна «саран» розвинена поверхня, яка становить близько 770 м²/г; при видаленні з волокна «саран» пластифікатора активна поверхня зростає до 1000 м²/г; за розмірів 1-2 нм утворюються на стадії карбонізації волокна «саран» Для порошку «саран» інтенсивне утворення пор відбувається при ступені розкладання полімеру вище 50%, причому пористість зростає пропорційно ступеню розкладання, на відміну від волокна у вуглєці, приготованого з порошку, є мікро-і макропори.

Міцність і модуль Юнга вуглецевого волокна, отриманого з волокна саран, обробленого на першій стадії в повітрі, складають 333 МПа і 27,5 ГПа відповідно; якщо ж виключити попередню оксидацію і проводити карбонізацію волокна саран в інертному середовищі, то виходить вуглецеве волокно з більш низькими механічними показниками (міцність 137 МПа, модуль Юнга 20,6 ГПа). Ці дані служать додатковим підтвердженням позитивного впливу структурування полімеру, що протікає в процесі термооксидативної деструкції, на властивості вуглецевого волокна.

Волокниста форма вуглецю, отриманого з волокна «саран», відноситься до неграфітованих форм Карбону, але на стадії графітації за температури 2500°C відбуваються структурні перетворення, що призводять до збільшення розмірів кристалітів. Так, наприклад, при термічній обробці волокна від 850 до 2500°C розмір  $L_a$  збільшується з 3,1 до 6,0 нм (визначено за відображенням від площини 100),  $L_c$  становить 3,7 нм (визначено за відображенням від площини 002), а міжплощинна відстань  $d = 0,354$  нм. За даними Франклін, міжплощинна відстань у вуглеці, отриманому з полівініліденхлориду, рівна 0,344 нм; Карбон волокна «саран» має більш дрібні кристаліти, ніж вуглець, отриманий з полівініліденхлориду. Існує і принципова відмінність вуглецю, отриманого з полівінілхлориду та волокна «саран», яка полягає в тому, що *перший здатний до гомогенної графітації, тоді як другий відноситься до неграфітованих форм Карбону*. Це пояснюється тим, що в процесі карбонізації з полівінілхлориду утворюються перехідні форми Карбону, що зазнають пластичної деформації, тоді як вуглець з волокна «саран» поводить себе як тверде тіло (рис. 4.7).

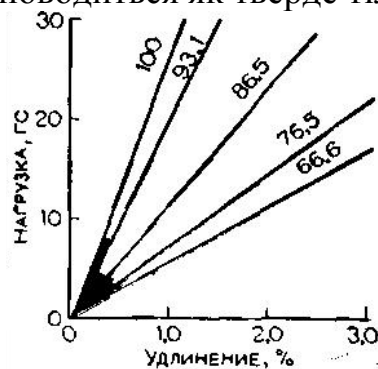


Рис. 4.7. Криві навантаження-подовження для волокна «саран» за різного ступеня розкладу (цифри на прямих) на стадії карбонізації

Під час нагрівання карбонізованого волокна до 2100°C його вільна поверхня зменшується до 8 м<sup>2</sup>/г; при цьому пори не відкриваються, а закупаються, про що свідчить низька густина волокна (1,2-1,3 г/см<sup>3</sup>). За даними рентгеноструктурного аналізу, площини кристалітів орієнтовані уздовж осі волокна. У результаті графітації механічні властивості волокна мало змінюються (міцність 392 МПа, модуль Юнга 36,6 ГПа).

У порівнянні з іншими вуглецевими волокнами вуглецеве волокно, отримане з волокна «саран», характеризується низькими механічними показниками. Слід, однак, враховувати, що отримували вуглецеве волокно

великого діаметру, а для більшості жаростійких волокон діаметр істотно впливає на міцність волокна; до того ж висока пористість волокна знижує його міцність. Разом з тим висока пористість є специфічною властивістю цього волокна і може зумовити особливі області його застосування.

#### **4.2. Інші типи хімічних волокон.**

У літературі досить докладно висвітлені закономірності перетворення у вуглецеві волокна поліакрилонітрильного, целюлозного та полівінілспиртових волокон; про інші хімічні та природні волокна згадується в багатьох патентах, але опис дається в загальному вигляді, часто без характеристики кінцевих продуктів. Серйозних наукових робіт опубліковано мало. Це, мабуть, пояснюється тим, що основна увага приділялася перспективним видам сировини (ПАН-волокно, віскозне волокно); обнадійливих результатів щодо перетворення інших видів волокон у вуглецеве поки ще не отримано. Можливо, що ще не знайдені оптимальні умови переробки інших типів волокон у вуглецеве волокно. Пошуки в цьому напрямку тривають.

Вважають, що будь-яке волокно, що дає високий вихід коксового залишку, можна розглядати як потенційний матеріал, придатний для отримання вуглецевого волокна. З такою думкою не можна погодитися, так як крім виходу вуглецю не менш важливу роль відіграють інші фактори.

Спроби отримання вуглецевих волокнистих матеріалів робилися при використанні як вихідної сировини волокон на основі аліфатичних і ароматичних поліамідів, ароматичних поліефірів, гетероциклічних термостійких полімерів, поліетилену та ін.

Для волокон з полімерів, що плавляться або розм'якшуються за підвищеної температури, обов'язковою є попередня оксидація волокна для перетворення його в неплавкий стан, після чого волокно можна піддати карбонізації. Під впливом кисню повітря відбувається часткова оксидційна деструкція і структурування; крім того, приєднаний кисень полегшує дегідрування полімеру в процесі карбонізації.

Оксидація – найбільш відповідальна і складна операція, яка визначає властивості кінцевого продукту, – проводиться за температури нижче температури плавлення полімеру. Температурно-часові параметри повинні забезпечити рівномірну оксидацію волокна по всьому об'єму. Для кожного полімеру існує оптимальний вміст сполук Оксигену. При нестачі кисню волокно в процесі карбонізації зазнає глибокої деструкції, в результаті чого знижується вихід вуглецю і виходить формово нестійкий матеріал. У міру збільшення приєданого кисню до певної межі зростають міцність і модуль Юнга вуглецевого волокна. При надлишку кисню знижується вихід вуглецю і виходить крихке вуглецеве волокно. Параметри оксидації підбираються дослідним шляхом. Попередню корисну інформацію дає ТГА-аналіз оксидованого волокна, що проводиться в інертному середовищі.

Відомо, що під час оксидації через деструкцію полімеру знижується орієнтація, ступінь кристалічності та механічні властивості волокна. Тому оксидоване волокно повинне володіти досить високими фізико-механічними

показниками, забезпечуючи можливість подальшої переробки та отримання вуглецевого волокна. Створити такі умови виявилось досить важко. Об'єктом дослідження в роботі Ізекіла служило Так, з нитки ароматичного поліаміду марки X-101 (типу «номекс») фірми «Monsanto Co.», товщиною 33 текс, що складається з 30 елементарних волокон, за даними ТГА, під час термічної обробки у середовищі гелію (температура 1000°C) вихід коксового залишку становив 42%.

Умови оксидації волокна підбиралися емпірично і оцінювалися за властивостями вуглецевого волокна. Залежно від режиму оксидації колір волокна змінювався до пурпурно-чорного і чорного. Карбонізація проводилася в потоці азоту за кінцевої температури від 915 до 1000°C.

У табл. 4.1 наводяться властивості отриманих вуглецевих волокон. З таблиці видно, що карбонізоване волокно має низькі механічні показники. Максимально досягнута міцність не перевищує 510 МПа, а модуль Юнга – 80022 МПа. До того ж відзначається великий розкид механічних властивостей волокна. Значення щільності приблизно таке ж, як для інших вуглецевих волокон.

Таблиця 4.1

Властивості вуглецевих волокон, отриманих на основі волокна з поліаміду X-101

Образец		Максимальная температура, °C	Усадка, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	Модуль Юнга E-10-3, кгс/мм <sup>2</sup>
№ п/п	внешний вид					
1	Серый, блестящий, жесткий	980	17,6	1,61	40,10±6,90	3,09±0,352
2	То же	1000	14,6	—	42,90	3,66
3	Серый	1000	6,3	1,63	37,30±12,90	3,44±0,352
4	—	1000	—	1,58	52,00±22,80	3,80±0,633
5	Черный, блестящий, эластичный	1000	12,2	1,64	36,60±18,50	3,80±0,422
6	То же	1010	3,8	—	47,60±19,30	8,16±0,246
7	Матово-черный	915	16,3	—	44,30±5,55	6,61±0,562

Отримані волокна були порожніми, мабуть, тому, що оксидація проходила не на всю глибину волокна і під час карбонізації внутрішня частина матеріалу вигорала.

Карбонізоване волокно піддавалося графітації до кінцевої температури 2500-2800°C. Механічні властивості графітованого волокна в порівнянні з карбонізованим або залишалися тими ж, або погіршувалися. Графітоване волокно виявилось дуже крихким, і відокремити елементарні волокна для випробування було дуже важко. Міцність волокна 43,4-330,5 МПа, модуль Юнга 6,2-33,7 ГПа. Несподіваним виявилось зниження модуля Юнга, так як графітації, як правило, сприяє збільшенню цього показника. Зниження модуля Юнга могло бути пов'язано з низькою якістю карбонізованого волокна, що надійшов на графітацію.

Дані рентгеноструктурного аналізу показали, що волокно складається щонайменше з двох фракцій: високоорієнтованої з міжплощинною відстанню

0,335-0,3337 нм і слабоорієнтованої з міжплощинною відстанню 0,342-0,344 нм.

Таким чином, з поліамідних волокон ще не отримані вуглецеві волокна задовільної якості.

У Франції запатентований спосіб отримання вуглецевого волокна з полі-*n*-фенілену

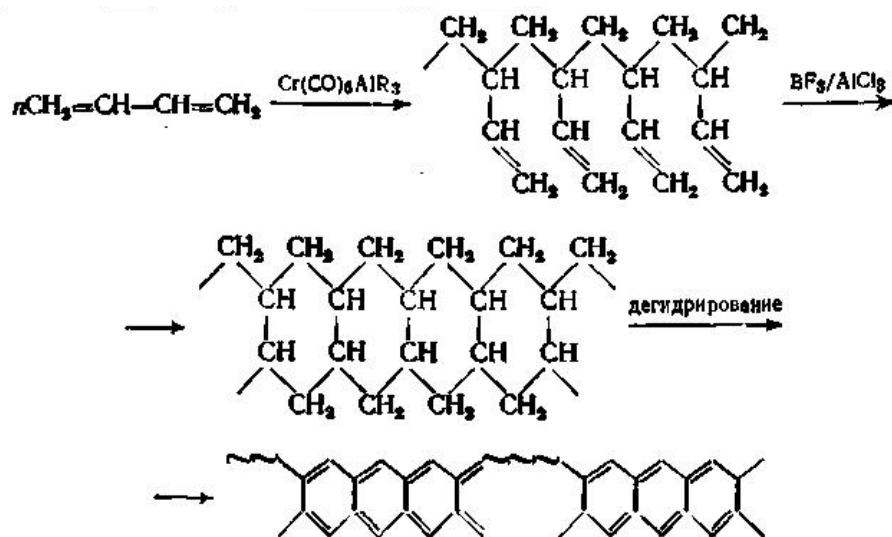


У роботі використовувалося модельне волокно, сформоване з розплаву полімеру за температури 250-268°C. Діаметр волокна 0,075-1,6 мм, довжина 90 нм. Волокно гладке, але через низьку молекулярну масу полімеру і велику жорсткість макромолекул, дуже крихке. При додаванні до полімеру 5% графіту полегшуються умови формування волокна. У результаті карбонізації (кінцева температура обробки 800-1400°C) отримано вуглецеве волокно з дуже низькою міцністю – всього 137,3 МПа і невисоким модулем Юнга – 34,3 ГПа .

*Поліетиленове* волокно характеризується високим вмістом Карбону, але під впливом теплового впливу зазнає глибокої деструкції. При введенні в полімер сажі відбувається його структування, і в такому вигляді його можна піддати карбонізації. Початкове волокно готувалося з композиції, що складається з 100 мас.ч. полімеру і 200 мас. ч. сажі з частинками розміром 1 мкм. У результаті карбонізації отримано вуглецеве волокно з низькою міцністю (196 МПа). За дуже високого вмісту сажі у волокні стає незрозумілим, як впливає поліетилен на вихід вуглецю.

Більш схильні до утворення вуглецю ненасичені аліфатичні полімери; при переході до ароматичних сполук вихід коксового залишку підвищується ще більшою мірою.

Для ненасичених аліфатичних сполук це пов'язано з тенденцією їх переходу в сітчасті полімери. Однак переробка подібних полімерів у волокна часто утруднена через неплавкі і нерозчинні сітчасті (або сходинкові) полімери. Для цих полімерів, так само як і для гетероароматичних полімерів типу поліімідів та ін. застосовується двохстадійний синтез. З 1,4-бутадієну спочатку виходить 1,2-полібутадієн, а потім виготовляється волокно, яке переробляють в тканини. Потім волокно (тканина) в набряклому стані обробляється катіонними каталізаторами з подальшим дегідруванням і переходом в нерозчинний і неплавкий полімер сходинкової будови за схемою, представленої нижче:



Аналогічним способом проводиться циклізація 1,2-, 3,4- або 1,4-поліізопрену. Точна будова дегідратованого полімеру не встановлена. У ланцюгу полімеру може перебувати чотири і п'ять бензенових ділянок, так як система, що містить більше п'яти сполучених бензенових ядер, стає нестійкою за кімнатної температури. Використовуючи цей метод, фірма «Minnesota Mining and Manufacturing Co.» розробила процес отримання вуглецевого волокна типу «плутон».

Також отримано вуглецеві волокна з *полігетероциклічних сполук*. Об'єктами дослідження служили полібензімідазоли і поліоксадіазоли. Як приклад наводиться волокно на основі полі-[2,2'-(*т*-фенілен)-5,5'-(добензімідазолу)]. Волокно перероблялося за тристадійною схемою:

- \* оксидация;
- \* коксування;
- \* графітація.

Оксидация проводилася за відносно високої температури (445-475°C) під натягом; карбонізація проводилася в середовищі аргону в дві стадії - спочатку за температури 590-625°C, а потім температура підвищувалася до 1000°C. У результаті карбонізації отримано волокно з міцністю 171, і модулем Юнга 67,274 ГПа. У другому варіанті за кінцевої температури карбонізації 1360°C вуглецеве волокно мало міцність 665,9 МПа і модуль Юнга 81,689 ГПа. Карбонізоване за температури 1000°C волокно піддавалося графітації (температура 2725-2750°C). Отримане графітоване волокно мало міцність 397,2 МПа і модуль Юнга 137,3 ГПа.

*Поліоксадіазольне волокно* на основі полі-[1,4-фенілен-2,5-(1,3,4-оксадіазолу)] оксидуючись під натягом за температури 455°C. Карбонізація проводилася в середовищі азоту в три стадії при поступовому підвищенні температури: на першій стадії до 440-445°C; на другий – до 560-580°C; на третій – 715-720°C; графітацію здійснювали в середовищі аргону за кінцевої температури 2550°C. Залежно від діаметру вихідного волокна отримані графітовані волокна з наступними механічними показниками (табл. 4.2):

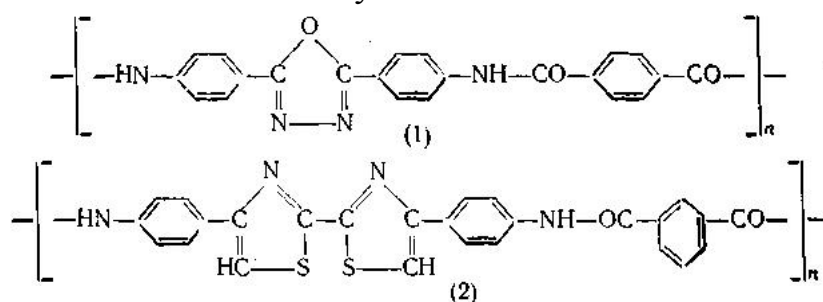
Механічні властивості графітованих вуглецевих волокон отриманих на основі поліоксадіазолу

Діаметр, мкм	Міцність, МПа	Модуль Юнга, ГПа
14	240,3	71,6
17	370,7	71,6
21,4	130,4	34,3
44,2	75,5	15,7

Як видно з табл.4.2, дані вуглецеві волокна характеризуються низькими показниками міцності і модуля Юнга. Таким чином, не кажучи вже про техніко-економічні передумови, через низьку якість кінцевого продукту застосування полігетероциклічних волокон для отримання вуглецевих волокон не виправдано.

Останнім часом отримані так звані «напівкарбонізовані» волокна, що володіють підвищеною термостійкістю і зниженою горючістю. З цією метою волокна з ароматичних поліамідів піддають оксидації за температури від 250 до 500°C і витримують за кінцевої температури обробки протягом 1-12 год. Також можлива оксидація гетероциклічних волокон, що містять амідні зв'язки. Тканина з волокна на основі полі-[т-феніл- біс- (т-бензімідо)-тетрафталаміду] (РМРВГ) нагрівалася у вільному стані на повітрі до 420°C протягом 55 хв. і утримувалася за цієї температури 2 год. Елементний склад полімеру змінювався незначно. Ступінь кристалічності і орієнтація волокна знижувалися, міцність оксидованого волокна становила 23,6% від вихідної. Зі збільшенням тривалості оксидації, особливо до 2 год, спостерігалася різке зменшення міцності і усадки волокна.

Крім РМРВГ-волокна досліджувалися волокна на основі оксадіазолу (1) і полімеру (2) зазначеного нижче типу:



Підвищення температури на стадії оксидації до 300°C проводилося зі швидкістю 11°C/год і далі до 425°C зі швидкістю 5°C/год. Варіювалася витримка при кінцевій температурі. У результаті такої обробки отримано негорюче волокно з гарною формостійкістю. Оксидовані гетероциклічні волокна можуть бути використані як теплові екрани, для виготовлення захисного одягу, фільтрів, армованих пластиків.

За останні роки отримано велику кількість нових термостійких волокон, що містять гетероцикли в ряді випадків з системою спряжених зв'язків або цілком побудованих з ароматичних ланок. До них відносяться номекс (НТ-1),

фенілон, волокна на основі поліімідів, полібензоксазолів, поліоксадіазолів, полібензімідазолів і сходинкових полімерів. Ці волокна становлять інтерес з точки зору використання їх як вихідного матеріалу для отримання вуглецевих волокон.

Утворення на проміжних стадіях термічної обробки полімерів з системою спряжених зв'язків і їх подальше перетворення в сітчасті структури сприятливо позначається на властивостях вуглецевого волокна. У більшості перерахованих волокон вже містяться подібні структури, і тому, здавалося б, що під час їх карбонізації слід очікувати високий вихід вуглецю і отримання високоякісного вуглецевого волокна.

Найбільш характерною особливістю полігетероциклічних полімерів і відповідно волокон є надзвичайно висока їх термостійкість. Навіть на повітрі вони залишаються стабільними до температури 400-500°C. Так, наприклад, маса поліпіромелітоїмідних плівок, отриманих на основі ароматичних діамінів, під час нагрівання у вакуумі або інертному середовищі до 500°C мало змінюється. У межах 500-700°C відбувається деструкція полімеру, що супроводжується втратою маси (близько 35%). Подальше нагрівання до 1000°C мало впливає на вихід коксового залишку

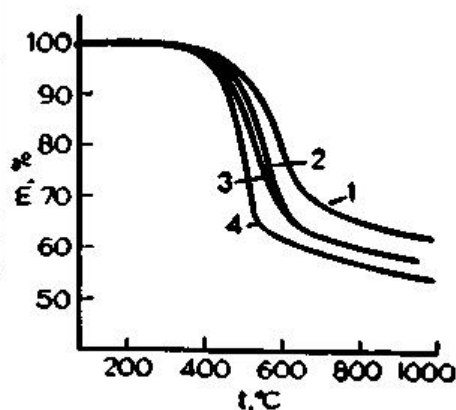
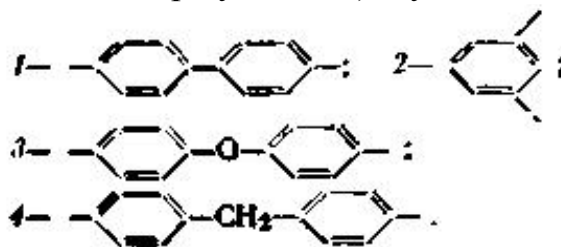


Рис. 4.8. Термогравіметричний аналіз поліпіромелітоїмідів у середовищі сухого гелію (швидкість нагріву 3°C/хв.). Будова діамінного компонента:



У повітряному середовищі полімери стабільні до температури 420°C. При витримці протягом 5 годин за температури 485°C полімер повністю розкладається; у вакуумі полімер зберігає стабільність до 500°C, вище цієї температури відбувається втрата маси, але вихід коксового залишку становить 45%.

Систематичних досліджень по перетворенню полігетероциклічних волокон у вуглецеві не проводилося. Однак, за наявними даними, розглянутими вище, на основі цих полімерів виходять вуглецеві волокна



низької якості. Ймовірно, це пов'язано з тим, що здійснити термічним шляхом дегідрування і відщеплення інших атомів, не руйнуючи одночасно основного ланцюга полімеру, важко. Попередня окисація полегшує дегідрування, але вона, мабуть, пов'язана з глибокою деструкцією і порушенням фізичної структури полімеру, про що свідчить значне зниження міцності волокна (див. табл. 4.2). З техніко-економічних міркувань термостійкі волокна не можуть служити вихідною сировиною для отримання вуглецевого волокна, але вивчення закономірностей карбонізації цієї групи волокон, безсумнівно, представляє великий інтерес.

Отже, серед органічних волокнистих матеріалів для виготовлення вуглецевих волокон найбільш широко використовуються віскозне і поліакрилонітрильне волокна. Це не виключає доцільності вивчення карбонізації інших типів хімічних і природних волокон, так як тільки на підставі узагальнення величезного експериментального матеріалу можна створити теоретичні основи цього нового і важливого виробництва, а також виявити невикористані потенційні можливості поліпшення комплексу фізико-механічних властивостей вуглецевих волокон.

Композиційні матеріали на основі вуглепластика в останні роки дуже широко використовуються для зниження ваги різних виробів. Дані композити за міцністю можна порівняти з титаном і алюмінієм, але при цьому вони набагато легші. Так, використання вуглепластика дозволило знизити вагу літаків Boeing 787 і Airbus A380 на 20%.

Вчені з Массачусетського технологічного інституту вже визначили, що наступне покоління літальних апаратів потребуватиме ще більш легких і міцних композитних матеріалів на основі вуглецевих волокон, покритих вуглецевими нанотрубками. Подібний композит може бути в сотні разів міцніше сталі і при цьому мати вагу всього в одну шосту від ваги аналогічної сталевій конструкції. На практиці це означає суттєву економію палива, збільшення швидкості і запасу ходу автомобілів, літаків, супутників і т.д. без шкоди для безпеки. На жаль, суттєвою перешкодою для виробництва таких композитів стали процеси, що відбуваються на нанорівні. Вчені, які намагалися виростити вуглецеві нанотрубки на вуглецевих волокнах, виявили, що це призводить до значного погіршення міцності несучих волокон.

Команда фахівців з Массачусетського технологічного інституту, нарешті, знайшла причину цієї деградації волокон і розробила методику виробництва вуглепластика нового покоління. Нове волокно, покрите нанотрубками, вдвічі міцніше вуглеволокна попереднього покоління і при цьому краще проводить електричний струм. Також виготовлення нового типу волокон легко інтегрувати в існуючі технологічні процеси по виробництву композитів.

Спочатку вчені припустили, що причиною деградації волокон у процесі нарощування нанотрубок є каталізатор на основі заліза, але дослідження показало, що залізо викликає втрату міцності лише на 15%.

Головною причиною деградації виявилось невідоме механо-хімічне явище, пов'язане з втратою натягу волокна під час нагрівання вище певної температури.

Щоб захистити вуглеволокно від заліза, фахівці МІТ розробили спеціальне полімерне покриття K-PSMA, яке захищає волокно від впливу заліза. Крім того, покриття дозволило на 300 °С знизити температуру в процесі виготовлення нового композиту, що вирішило проблему напруги волокна і його деградації. При цьому вийшов корисний «побічний ефект» у вигляді зниження енергоспоживання при одночасному підвищенні міцності вуглеволокна