

Лекція 5.

Тема. Пеки, фенольні смоли, лігнін.

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

План.

Вступ

5.1. Вихідна сировина

5.2. Вуглецеві волокна на основі ізотропних пеків

5.3. Вуглецеві волокна на основі мезофазних (рідкокристалічних) пеків

5.3.1. Основні етапи виробництва ВВ на основі пеків

5.3.2. Одержання мезофази

5.3.3. Формування волокон з мезофазних пеків

5.3.4. Стабілізація пекових волокон

5.3.5. Карбонізація

5.3.6. Графітація

5.4. Пек на основі полівінілхлориду

5.4.1. Отримання МР-волокна

5.5. Фенольні смоли

5.5.1. Отримання вуглецевого волокна

5.6. Лігнін.

5.7. ВВ одержані за реакцією осадження у паровій фазі

5.8. Порівняльна оцінка ефективності методів отримання ВВ

5.1. Вихідна сировина

Терміном *пек* зазвичай називають чорний проміжний продукт, одержаний за одним з наступних способів:

- 1) під час переробки нафти. Його зазвичай називають гудрон;
- 2) деструктивною перегонкою кам'яного вугілля – кам'яновугільний пек;
- 3) існує також природний гудрон, наприклад у Тринідаді;
- 4) піролізом з полівінілхлориду (ПВХ);
- 5) піролізом ароматичних сполук таких як нафтаден або антрацен.

За звичайних умов пеки є твердими. Пек представляє собою складну багатокomпонентну суміш ароматичних вуглеводнів з 3-8 бензеновими ядрами та алкільними побічними групами (зазвичай метильними) і молекулярною масою 300-500. Структура та властивості пеку залежать від походження і можуть змінюватися в широких межах. Тому у кожному конкретному випадку умови підготовки та переробки пеків у ВВ можуть змінюватися. Мас-спектрометрія нафтового пеку показала, що число

індивідуальних речовин пеку може досягати сотень і навіть тисяч (рис. 5.1). Така ж велика різноманітність індивідуальних речовин характерна й для пеку виготовленого з простих ароматичних вуглеводнів. Варто відзначити також що хоч індивідуальні компоненти мають високі температури плавлення (сотні градусів Кельвіна), їх суміш через наявність евтектики та великого вмісту низькомолекулярних продуктів плавиться за значно нижчих температур (323-373 К).

Загалом до складу пеків входить чотири основні фракції з різними властивостями які містять сполуки різних хімічних класів:

- 1) насичені вуглеводні з низькою молекулярною масою, схожі до парафіну.
- 2) нафтові вуглеводні – ароматичні сполуки з низькою молекулярною масою, а також аліциклічні вуглеводні.
- 3) полярні ароматичні сполуки – сполуки середньої молекулярної маси, до складу яких входять гетероциклічні сполуки.
- 4) асфальтени – фракція пеку з найвищою молекулярною масою, з високим ступенем ароматичності. Чим більший вміст асфальтенів тим вища точка розм'якшення, термічна стабільність та вихід вуглецю.

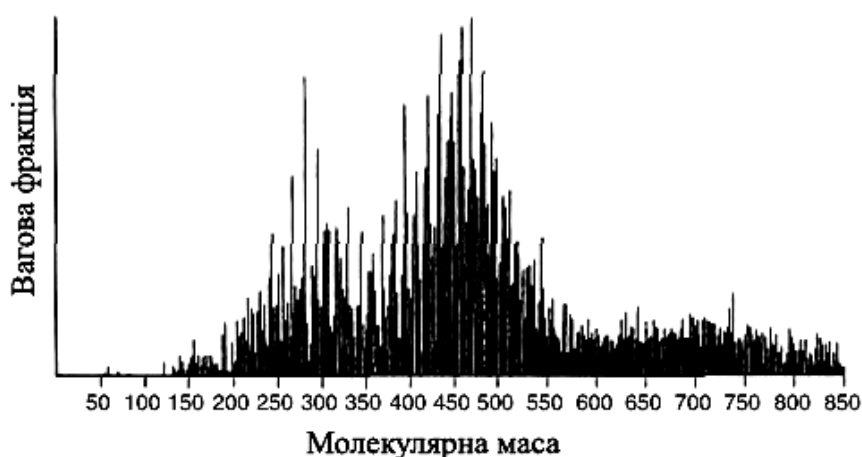


Рис. 5.1. Молекулярно-масовий розподіл фракцій нафтового пеку

Таблиця 5.1

Елементний склад та властивості пеків

Елементний склад, %	Нафтовий пек	Кам'яно вугільний пек	ПВХ-пек
Карбон	85,5	92,3	92,6-95,0
Гідроген	9,69	4,50	5,58-6,78
Сульфур	0,91	0,20	0
Нітроген	2,84	1,12	0
Оксиген	1,06	1,88	0-0,6
Атомне співвідношення Н : С	1,36	0,585	0,7
Молекулярна маса	790	276	555-925
Температура плавлення, °С	83	65	165-180

Як видно з табл. 5.1, кам'яновугільна смола за хімічним складом ближча до ПВХ пеку, але має низьку середню молекулярну масу; у нафтовому пеку менше міститься Карбону, але його молекулярна маса приблизно така ж, як у ПВХ-пеку. Нафтовий і кам'яновугільний пеки мають низьку температуру плавлення, мабуть, через великий вміст низькомолекулярних летких сполук.

При використанні пеків, особливо кам'яновугільного, необхідно врахувати ще одну важливу обставину. Кам'яновугільні смоли містять канцерогенні речовини, тому процес формування волокна повинен бути апаратурно оформлений так, щоб забезпечити нормальні санітарно-гігієнічні умови. Через специфічні умови формування волокна і леткості канцерогенних сполук при здійсненні технологічного процесу виникають додаткові труднощі.

Пеки є доступною та дешевою сировиною з високим вмістом Карбону. При виробництві на їх основі ВВ вихід Карбону сягає 60%, що суттєво перевищує за вихід Карбону при виробництві волокон на основі ПАН (~50%). Під час формування волокон з пеків застосовують метод формування з розплаву, що є дешевшим і ефективнішим, ніж мокре та сухе прядіння і в кінцевому результаті здешевлює вартість ВВ.

При виробництві ВВ з пеків найбільш складним є процес одержання вихідного волокна. Пеки представляють собою складну суміш різноманітних ароматичних і аліфатичних сполук. Молекулярна маса сполук невелика, і в кращому випадку частина з них може бути віднесена до олігомерів. Вони мають невисоку температуру плавлення й, що особливо важливо, низьку в'язкість у розплавленому стані. З подібних систем можна сформувати тільки грубе крихке волокно й у результаті подальшої переробки не можна одержати ВВ відмінної якості.

Тому для надання пеку волокноутворюючих властивостей з нього попередньо вилучають низькомолекулярні леткі сполуки. Окрім того пек піддають термічній та термооксидативній обробці для підвищення молекулярної маси. Незважаючи на додаткові витрати й збільшення вартості технологічного процесу, застосування пеку як вихідної сировини для одержання ВВ економічно цілком виправдане.

Загальна схема промислового одержання ВВ з пекової сировини наведена на рис. 5.2.

Варто зазначити, що дослідження будови ВВ з пеків показали, що фундаментальна структура цих ВВ сильно відрізняється від структури ВВ на основі ПАН

5.2. Вуглецеві волокна на основі ізотропних пеків

Для ізотропних пеків характерне низьке значення температури розм'якшення. З них виробляють ВВ низької вартості. У цьому випадку пекові волокна одержують прядінням з розплаву. Температуру прядіння підбирають в залежності від температури їх розм'якшення. За температури топлення пеку 473 К прядіння проводять за температури близько 523 К. При прядінні за рахунок відцентрової сили з сопла формують короткі пекові

волокна довжиною 20-30 см. Для придання пековим волокнам неплавкості їх витримують в середовищі повітря за температури 473-623 К.

Варто відзначити, що нагрівання розпочинають за температури меншій, ніж температура розм'якшення, а згодом поступово підвищують температуру. Оброблені таким чином волокна далі прогривають в інертному середовищі за температури близько 1300 або 2300 К.

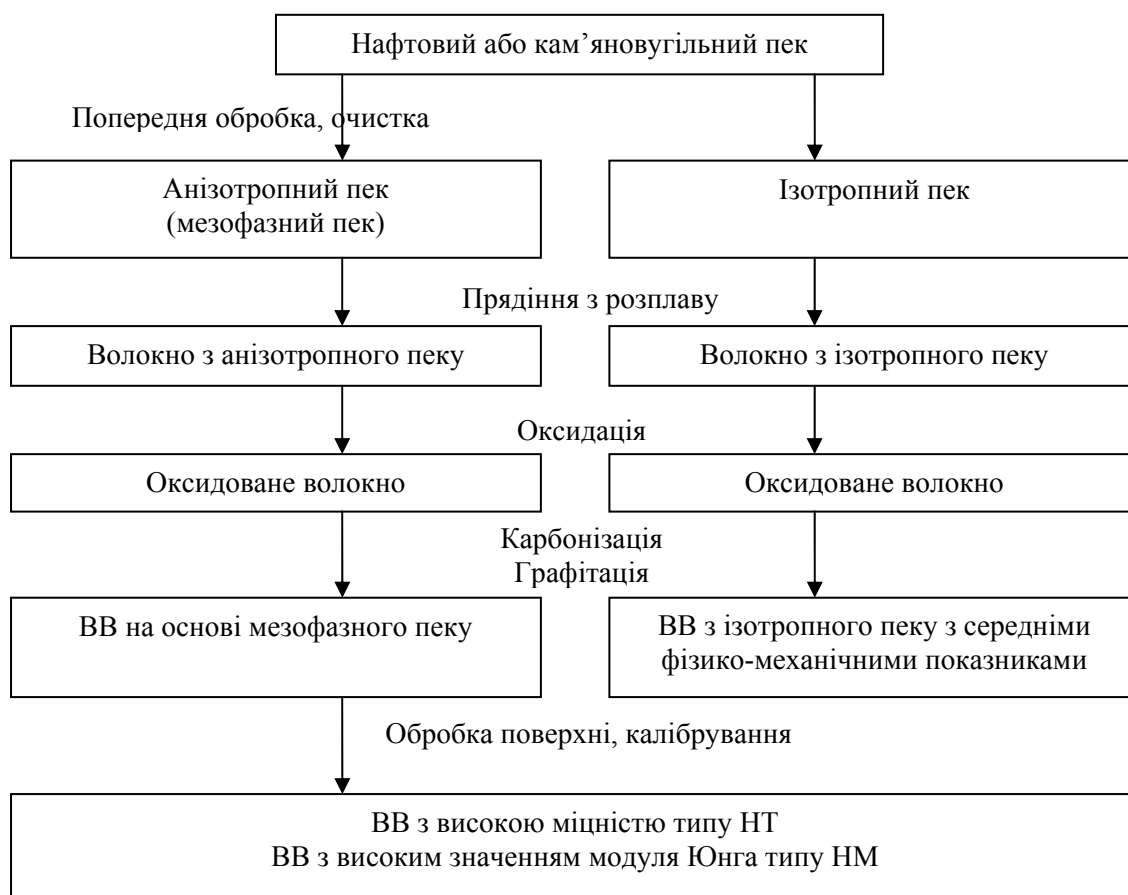


Рис. 5.2. Схема процесу виробництва ВВ на основі пеків

Одержані таким чином з ізотропного пеку ВВ відзначаються низькими значеннями границі міцності та модуля пружності (~35-70 ГПа), не піддаються графітації. Їхні властивості значно поступають властивостям волокон високої якості одержаних з використанням спеціальної обробки для одержання мезофазних пеків, які є анізотропним матеріалом, що піддається графітації. ВВ на основі звичайних ізотропних пеків використовуються як ізоляційні матеріали та наповнювачі. Їх вартість уже в 1992 році впала до 20 \$/кг.

5.3. Вуглецеві волокна на основі мезофазних (рідкокристалічних) пеків

Обидва види ВВ: виготовлених з мезофазних та ізотропних пеків виготовляються з однакової вихідної сировини. Так звичайний ізотропний пек під час нагрівання за температури 698 К перетворюється у рідкокристалічну структуру, яка складається з доменів високоорієнтованих молекул і стає анізотропним матеріалом. Ця структура і називається

мезофазним пеком, який складається з великих поліциклічних ароматичних систем. У мезофазних пеках присутня значна доля фракції асфальтенів.

ВВ з рідкокристалічних пеків відзначаються високим значенням модуля Юнга та середньою міцністю. Проте на даний час і ціна їх є вищою за ціну ВВ на основі ПАН.

5.3.1. Основні етапи виробництва ВВ на основі пеків

Процес виробництва ВВ з мезофазних пеків є схожим на виробництво ВВ з ПАН. Проте він має свої особливості, які будуть розглянуті згодом у цьому розділі. Основні етапи цього процесу наведені нижче:

- 1) полімеризація ізотропного пеку для одержання мезофазы;
- 2) прядіння мезофазних пеків для одержання так званого «зеленого волокна»;
- 3) термообробка зеленого волокна;
- 4) карбонізація та графітація попередньо обробленого волокна для одержання високомодульних ВВ.

5.3.2. Одержання мезофазы

Рідкокристалічні пеки одержують з нафтових пеків. Якщо витримувати такі пеки на протязі тривалого часу за температури 623-673 К, то відбувається реакція конденсації поліциклічних ароматичних молекул, з яких складаються пеки, і проходить збільшення їх молекулярної маси. Подальше об'єднання молекул приводить до утворення сферолітів. Ці сфероліти можуть вирости до розмірів сотень мікрон і володіють не сферичною внутрішньою симетрією. За температури утворення вони представляють собою рідкі краплі, несумісні з оточуючим ізотропним середовищем. Густина анізотропних сфер дещо вища за густину ізотропної фази, і тому якщо вони залишаються в комірці за високої температури в незбудженому стані, то повільно осідають на дно. В'язкість цих утворень дещо вища за в'язкість оточуючого середовища. При подальшому прогріві продовжують протікати реакції полімеризації шляхом дегідрування, в результаті яких відбувається збільшення молекулярної маси, ріст сферолітів і формується неперервна рідкокристалічна фаза. При певних умовах весь пек перетворюється в анізотропний матеріал, який стає дуже в'язким або навіть «напівтвердим» коксом. Так як при цьому виділяється водень та інші газоподібні продукти реакції, в розплавленому пеку формуються бульбашки, рух яких приводить до цікавих картин протікання системи і виявлення дефектів.

По суті при розгляді мезофазного пеку мають справу з двома рідинами, що не змішуються між собою: анізотропною та ізотропною, які при охолодженні проходять стадію склування. Так для позначення анізотропної фази використовують термін «*мезофаза*», а двофазна система і є *мезофазним пеком*.

Цікавим є те яким способом дископодібні ароматичні молекули розміщуються всередині мезофазних сфер. Метод електронної дифракції вдалося встановити, що молекули утворюють шари (пачки), які схильні при наближенні до поверхні сфери розміщуватися під кутом 90° до неї. Коли сфери стикаються та зливаються, то в залежності від їх в'язкості і швидкості

нагрівання вони або набувають однієї з проміжних структур, або встигають перебудуватися з реалізацією початкової структури. Схематичне зображення таких структур наведено на рис. 5.3.

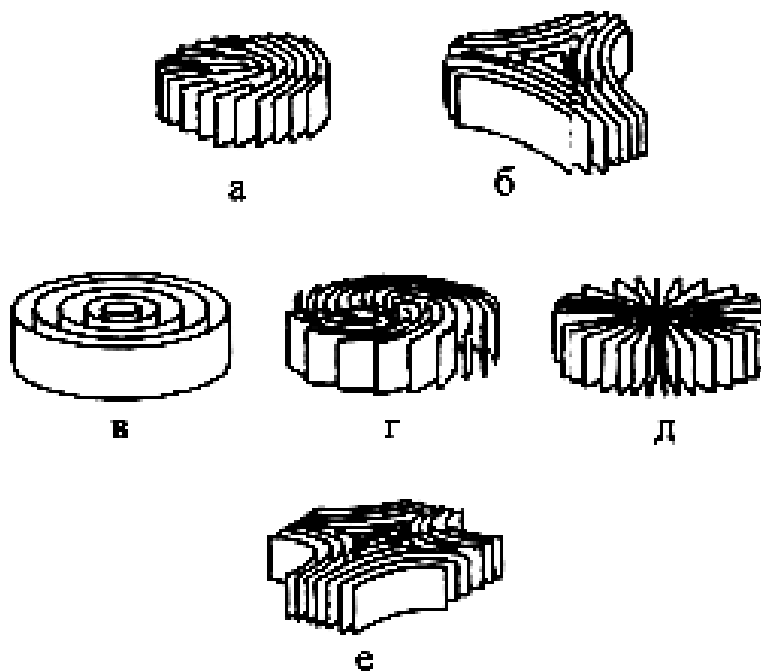


Рис. 5.3. Схематичне зображення розподілу ароматичних молекул в мезофазних сферах

Вперше спосіб комерційного одержання мезофазного прекурсору було запропоновано Union Carbide. Він ґрунтувався на процесі термічної полімеризації. Так за температури порядку 623-673 К ізотропний пек перетворюється у емульсію ізотропної та анізотропної фази. За вищих температур пек швидко перетворюється в кокс. Ранні дослідження показали необхідність присутності незначної частки ізотропної фази, для зниження в'язкості полімеризованого пеку і, відповідно, зниження температури прядіння. Такий пек був виготовлений з високоароматичної сировини (нафтового або кам'яновугільного пеку) за температури 673-683 К протягом 40 годин. Пізніше було досліджено, що використання для перемішування барботуючого інертного газу під час термічної обробки дає можливість одержати пек з вмістом мезофази 100 %, який легко піддається прядінню. Прекурсор, який містить лише одну фазу краще підходить для прядіння з розплавом, адже при цьому не виникає проблем пов'язаних з стабільністю двофазної системи при екструзії. Тим не менше деяка частка ВВ виготовлених з пеку, що випускаються промисловістю і надалі виготовляються з суміші мезофази та ізотропного пеків.

Дефіндорф та Рігс (Diefendorf R.J., Riggs D.M.) дослідили альтернативну технологію для виготовлення пеку, який на 100 % складається з мезофази і добре піддається формуванню у волокна з ізотропного пеку. За цією технологією поліциклічні ароматичні сполуки екстрагують за допомогою розчинника. Як розчинник зазвичай використовують таку суміш як бензен з толуеном. На етапі екстракції з матеріалу видаляються усі

низькомолекулярні неупорядковані молекули і концентруються ароматичні сполуки з вищою молекулярною масою. Фракція з більшим вмістом високомолекулярних утворень може бути перетворена у 100% мезофазний пек нагріванням до 500-670 К всього протягом 10 хв.

Ще однією альтернативною технологією одержання мезофази є метод гідрування пеків з використанням каталізаторів. Часто при цьому використовують каталізatori типу кислот Льюїса ($AlCl_3$, $NF-BF_3$ та ін.).

Кожен з цих процесів досліджується і в різній мірі застосовується для промислового виробництва. Відповідно до основних способів виробництва мезофазні пеки поділяються на класи: вироблені за допомогою піролізу, екстрагування розчинником, гідрування або каталітичної модифікації.

5.3.3. Формування волокон з мезофазних пеків

Структуру рідкої вуглецевої мезофази можна орієнтовно уявити як систему карт в колоді, які ковзають одна відносно одної. Рухливість та впорядкованість рідкокристалічної фази дозволяє орієнтувати її при повздовжньому деформуванні та деформації зсуву з одержанням рідких ниток та волокон з високим ступенем орієнтації. Волокна з мезофазних пеків формуються з розплаву. Схематично типовий процес одержання волокон з розплаву зображений на рис. 5.4.

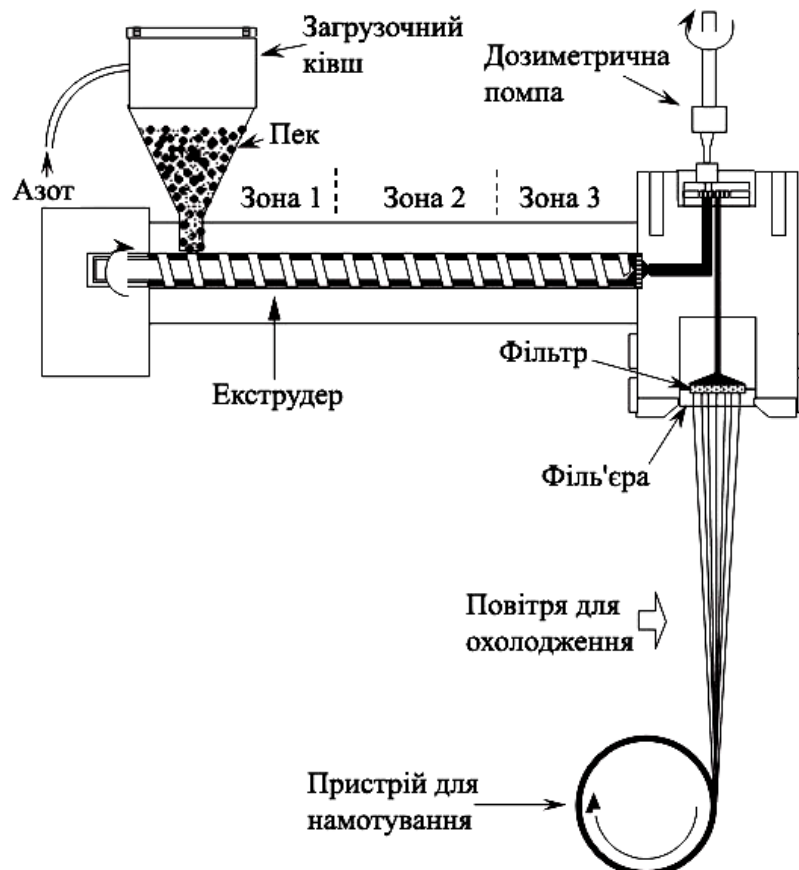


Рис 5.4. Схематичне зображення процесу одержання ВВ на основі мезофазного пеку з розплаву

Прекурсор завантажують у бункерний живильник екструдера у вигляді твердих шматочків. Екструдер переміщає пек до зони 2, де він нагрівається

та перетворюється на в'язкий розчин. Цей розчин поступає на наступний етап переробки, де канал екструдера звужується підвищуючи тиск розплаву. Розплавлений пек при відносно високому тиску виходить з екструдера і через розпилувач надходить до дозиметричної помпи. Ця помпа допомагає зменшити кількість флуктуацій, які виникли при обертанні шнеку. Далі розплав фільтрується та продавлюється крізь філь'єру з великою кількістю отворів. Вихідні волокна охолоджуються на повітрі.

Волокна на основі рідкокристалічних пеків, що містять 55-65 % рідких кристалів, характеризуються пластичною текучістю. Прядіння проводять за температури розплаву 623-673 К. Якщо волокна на основі рідкокристалічних пеків нагрівають спочатку в середовищі повітря за температури 473-623 К а потім в інертній атмосфері, то утворюються ВВ з високоорієнтованою структурою.

Сформовані волокна не кристалічні, але високо орієнтовані, з молекулярними шаровими лініями, розташованими уздовж осі волокна.

Філаменти мають фібрилярну структуру, причому великі витягнуті домени помітні в поляризаційному мікроскопі. При аналізі картин поперечних зрізів можна виявити тангенціальну, радіальну або змішану структури. Важливо, що різноманітність структур зберігаються й при карбонізації. Завдяки високій орієнтації структури щойно сформованих волокон, при графітації практично без термовитяжки вдається одержати волокна з надзвичайно високим модулем, що наближається до теоретичного значення для графіту ($\sim 10^3$ ГПа).

5.3.4. Стабілізація пекових волокон

Стадія стабілізації є дуже важливою під час виробництва ВВ з мезофазних пеків. Адже мезофазний пек є термопластичним матеріалом. Тому для запобігання повторного плавлення волокна, сплавлення окремих волокон та порушення волокнистої структури волокно частково оксидують. Ця попередня обробка також запобігає усадці волокна за кінцевої термообробки. Як і під час виробництва ВВ на основі ПАН оксидована стабілізація призводить до утворення у волокнах поперечних зв'язків. Процес стабілізації викликає протікання паралельних процесів дифузії та проходження паралельних реакцій. Варто зазначити, що на відміну від волокон з ПАН, волокнам з мезофазних пеків притаманна структура з високим ступенем орієнтації, тому не виникає необхідності у витягуванні волокон у процес стабілізації. Оксидацію можна проводити у газовій фазі з використанням повітря, O_2 , суміші O_2 та N_2 , озону, NO , Cl_2 , SO_2 чи SO_3 . Розроблено і альтернативний спосіб окиснення у рідкій фазі з HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 чи $KMnO_4$. Проте більшість волокон з мезофазних пеків стабілізують витримуванням на повітрі за температури близько 500-550 К. Досить часто обирають температуру близьку до температури розм'якшення мезофази, а далі піднімають її у кілька етапів впродовж процесу стабілізації. Оксидація на повітрі є найпростішим, найдешевшим та найпридатнішим способом стабілізації. Цей процес є екзотермічним. Використання повітря збагаченого

озоном дає можливість використовувати нижчі початкові температури термообробки (333-343 К)

Надзвичайно важливим на цьому етапі виробництва є контроль за температурою, адже занадто висока температура буде викликати усадку матеріалу і порушення його структури. Численні дослідження показали, що швидкість окисованої стабілізації залежить від температури, концентрації кисню та хімічної структури молекул у мезофазі. Більшість дослідників погоджуються з тим, що під час стабілізації збільшується маса волокна; утворюються кетони, альдегіди та карбонові кислоти; виділяється вода. За вищих температур волокно починає втрачати вагу за рахунок виділення CO₂. Тим не менше точна природа реакцій, що мають місце під час стабілізації до кінця не з'ясована і є предметом активних досліджень.

На даний час, стабілізація є найповільнішою стадією в процесі одержання ВВ з мезофазних пеків. Вона триває від 30 хв. до 2 год. для більшості мезофазних прекурсорів. З цієї причини продовжується пошук нових технологій стабілізації та нових мезофазних структур, які легше утворюють поперечні зв'язки.

Механічні властивості волокон з мезофазного пеку до і після стабілізації наведені у табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Порівняння механічних властивостей волокон з мезофазного пеку до та після стабілізації

Волокна з мезофазних пеків	Границя міцності, ГПа	Модуль пружності	Відносне видовження
Щойно сформовані волокна	0,04	4,7	0,85
Волокна після стабілізації	2,06	216	0,95

5.3.5. Карбонізація

Стабілізоване пекове волокно карбонізують та за необхідності графітують за температури 1800-3300 К в інертній атмосфері азоту. Волокна з мезофазних пеків на 90% складаються з атомів Карбону. У процесі стабілізації за рахунок атомів Оксигену маса волокон збільшується лише на 6-8 % (за масою). Завдяки цьому вихід продукту у процесі виготовлення волокон з мезофазних пеків коливається в межах 70-80%, що значно перевищує вихід процесу виробництва ВВ з ПАН.

Найбільші втрати маси відбуваються на ранніх етапах карбонізації, тому на початку процесу варто використовувати низьку температуру термообробки. Це запобігатиме руйнування структури волокна. Зазвичай таку попередню термообробку при нижчих температурах проводять від 30 с. до 5 хв. Зазвичай волокна впродовж 0,5 хв. витримують за температури 973 К та 0,5 хв. за температури 1173 К. Типова промислова піч для карбонізації зображена на рис. 5.5. У такій печі можна досягнути температури карбонізації до 2300 К

Карбонізація необхідна для видалення з волокна гетероатомів: Гідрогену, Нітрогену, Оксигену та Сульфуру у формі H₂O, CO₂, CO, N₂, SO₂,

CH_4 , H_2 та смол. За температури понад 1300 К виділяється в основному водень.

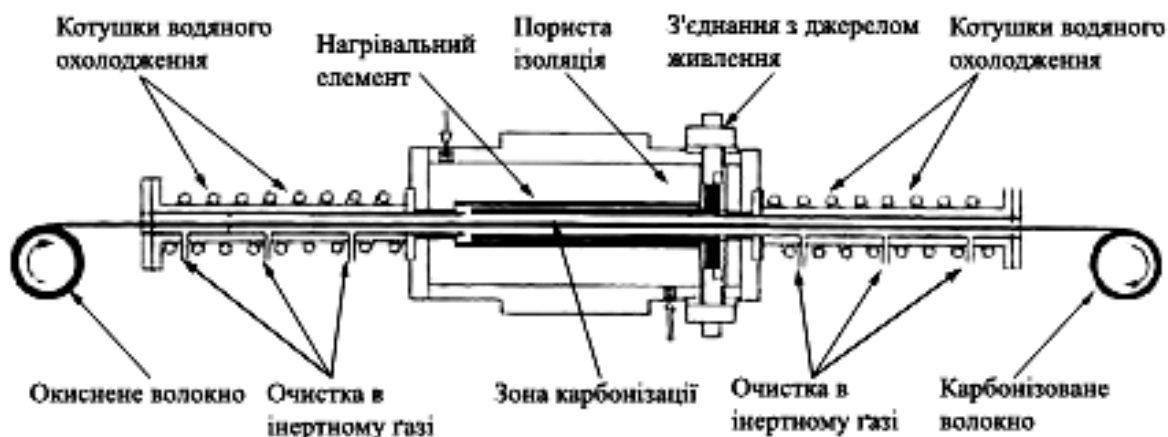


Рис. 5.5. Схематичне зображення печі, що використовується для проведення карбонізації волокон з мезофазних пеків

Карбонізацію можна проводити у одній з розділених печей з індивідуальними температурами обробки, або у одній чи кількох печах розділених на температурні зони. Після початкового етапу карбонізації температуру підвищують до 2300 К. Брайт та Зінгер (Bright and Singer) вважали, що при підвищенні температури до 1300 К має місце певне руйнування структури, яке супроводжується зменшенням значення модуля пружності. Однак при подальшому підвищенні температури гетероатоми остаточно видаляються з матеріалу, відбувається підвищення орієнтації у волокні і формується турбостратна графітоподібна структура.

Міцність та модуль пружності ВВ виготовлених з мезофазних пеків зростають при підвищенні температури термообробки. У той же час значення цих величин для волокон з ізотропних пеків мало залежить від температури (див. рис. 5.6 та 5.7). Як і для волокон на основі ПАН міцність ВВ з мезофазних пеків обмежується наявністю дефектів у структурі волокна.

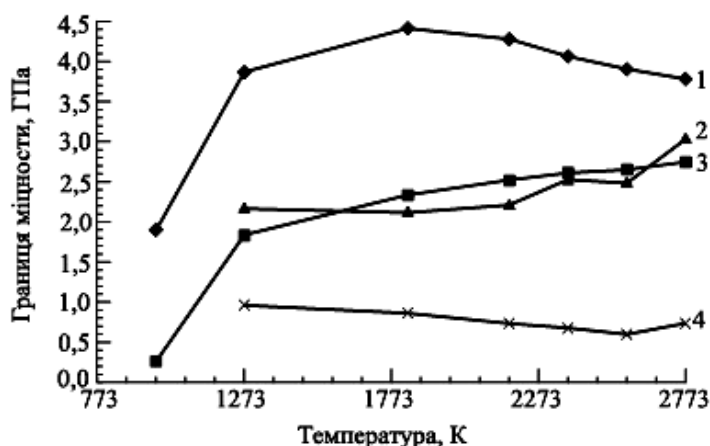


Рис. 5.6. Вплив кінцевої температури термообробки на міцність ВВ на основі ПАН (1), мезофазного (2 і 3) та ізотропного (4) пеків

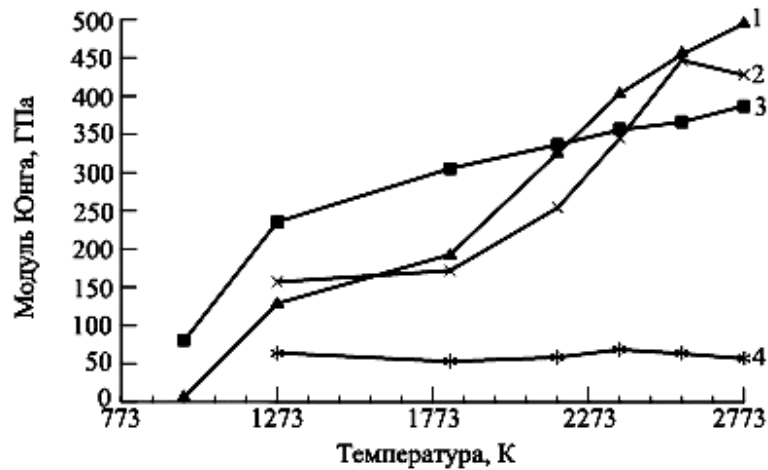


Рис. 5.7. Вплив кінцевої температури термообробки на значення модуля пружності ВВ на основі ПАН (1), мезофазного (2 і 3) та ізотропного (4) пеків

5.3.6. Графітація

Волокна з мезофазних пеків можна далі піддавати температурній обробці у печі схожій до тієї, що застосовується під час карбонізації (див. рис. 5.5). Подальшу температурну обробку – графітацію – проводять у контрольованій інертній атмосфері за температур 2800-3600 К. Найоптимальнішим є температурний інтервал 3100-3300 К. Після графітації одержують волокна з високим ступенем орієнтації, у яких вуглецеві кристаліти розташовані паралельно до осі волокна. Ці ВВ уже можна називати графітовими волокнами, адже їхні структурні характеристики відповідають структурі полікристалічного графіту з трьохвимірною впорядкованістю структури. Термообробку ведуть від 10 с до 5 хв.

На рис. 5.8 можна спостерігати за зміною структури волокон за різних температур графітації.

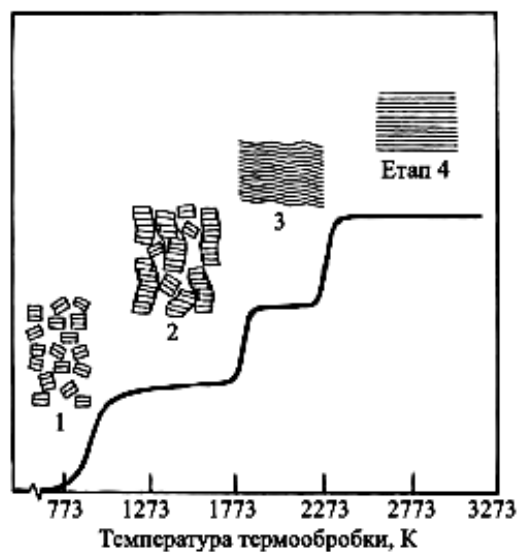
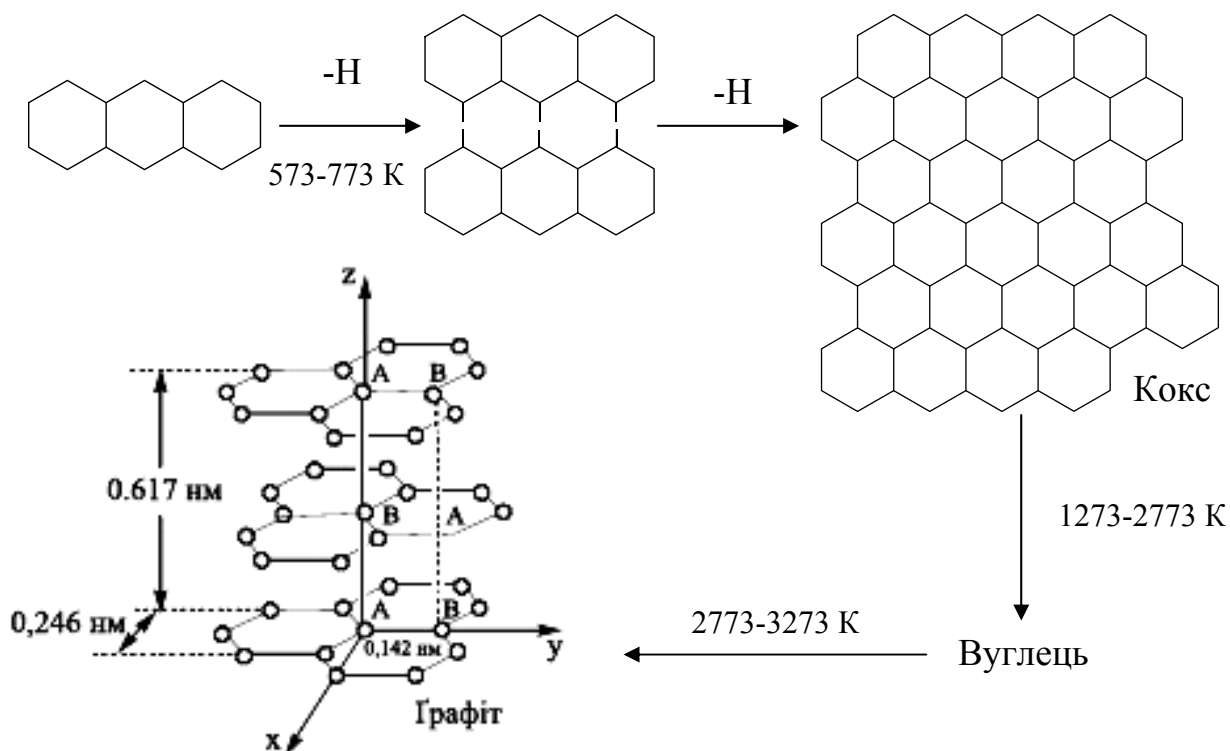


Рис. 5.8. Різні етапи процесу графітації, як функція від температури термообробки

Високі температури обробки викликають деякі апаратурні ускладнення. Так при тривалій термообробці може спостерігатися випаровування вуглецю з графітових електродів. Найоптимальнішим інертним газом, що застосовується у процесі графітації є азот (аргон за таких умов застосовувати не варто).

Загалом схему перетворень, що мають місце при одержанні ВВ з пеків можна зобразити наступним чином:



5.4. Пеки на основі полівінілхлориду

Початковою сировиною для отримання полівінілхлоридних волокон є етилен і ацетилен, з яких виробляють полімер – полівінілхлорид:



Міцність волокон у мокрому стані не змінюється, подовження значно збільшується. Волокна негіроскопічні мають високу паропроникність, їх теплопровідність у 1,3 рази нижча, ніж у вовни. Полівінілхлоридні волокна морозостійкі, стійкі до мікроорганізмів, плісняви, мінеральних кислот (окрім плавикової), лугів, спирту. Волокна розчиняються у трихлоретилені та перхлоретилені, втрачають міцність в уайт-спіриті. Волокна дуже електризуються, накопичують електричний заряд, тому їх використовують для виробництва лікувальної білизни. Окрім цього, ПВХ-волокна використовують для виготовлення ворсу штучного хутра та килимів, повсті, ковдр, декоративних шовкових тканин, вогнетривких оббивних, порт'єрних тканин. Модифіковане полівінілхлоридне волокно, виготовлене з перхлорвінілу, називають *хлорином*.

Хлорин – це матове, малопружне синтетичне волокно, стійке до кислот, лугів, окисаційних речовин, що, як і ПВХ, під час чищення в уайт-спіриті втрачає 6-10% міцності. За температури 70°C збігається, а за температури

90°C повністю руйнується. Гігроскопічність хлорину дуже низька – 0,1%, волокно сильно електризується, тому хлорин також використовують для виготовлення лікувальної білизни. Хлорин не горить, у полум'ї стискається, виділяючи запах хлору. Додавання хлорину зменшує горючість текстильних матеріалів. Хлорин використовують і як полівінілхлоридні волокна, а також для спецодягу рибалок, лісників, працівників хімічної промисловості. Модифіковані полівінілхлоридні волокна – *вінітрон і совіден* – мають підвищену термостійкість.

Якщо полівінілхлорид (ПВХ) у вигляді порошку піддавати термодеструкції, то в результаті відбуваються дегідрохлорування і ще більш глибокі перетворення, що веде до утворення смоли (пеку). З останньої формується волокно, яке переробляється у вуглецеве, назване *MP-волокном*. ПВХ один з доступних і дешевих полімерів, але процес отримання вуглецевого волокна багатостадійний і знаходить вузьке практичне застосування. Проте принцип методу та отримані результати поклали початок пошукам нових видів сировини, на основі яких в Японії створено виробництво вуглецевих волокнистих матеріалів та інших видів продукції.

5.4.1. Отримання MP-волокна

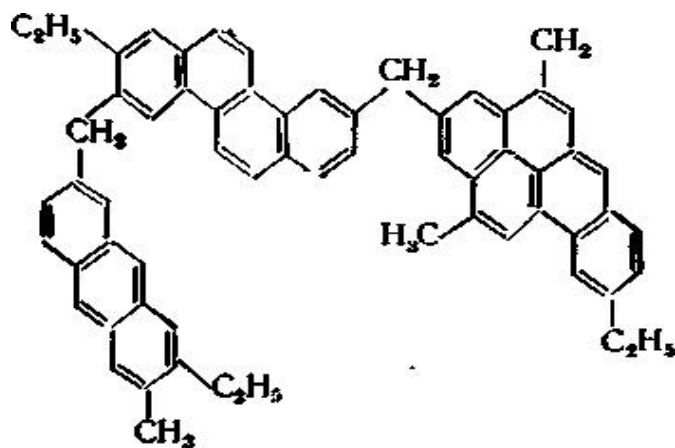
Процес отримання MP-волокна з ПВХ включає наступні стадії:

- 1) приготування пеку;
- 2) формування волокна;
- 3) оксидація волокна;
- 4) карбонізація та графітація.

Раніше було встановлено, що під час термічної обробки ПВХ (температура 390-415°C) у середовищі азоту утворюється плавкий пек; під час термічної обробки ПВХ на повітрі в умовах більш низьких температур (менше 300°C) виходить неплавкий пек.

Плавкий пек володіє волокноутворюючими властивостями. Незначне коливання температури деструкції ПВХ істотно позначається на молекулярній масі, температурі плавлення, прядимості пеку і схильності волокна до склеювання; елементний склад пеку при цьому змінюється несуттєво. Оптимальні характеристики пеку наступні: молекулярна маса 770-930, відношення Н : С 0,77 : 0,82 вміст Карбону 92,1-93,0%. З такими показниками виходить пек з ПВХ, з кінцевою температурою термообробки 400-415°C. Встановлено, що попереднє опромінення ПВХ сприяє підвищенню виходу Карбону після карбонізації з 14,5 до 20,6%.

Пек виходить чорного кольору; за звичайної температури він крихкий, за температури вище 150°C – розм'якшується, а за температури вище 200°C – переходить у в'язкотекучий стан. Для вивчення структури пеку, його оксидують HNO_3 і проводять фракційне розчинення, застосовуючи різні розчинники. Окремі фракції вивчалися методом ІЧ-спектроскопії. Результати таких досліджень привели до висновку, що пек складається з набору 3-4 ароматичних циклів, обрамлених алкільними радикалами, і має наступну будову:



Наведена формула тільки наближено відображає склад основного продукту. Фактично пек являє собою суміш різних сполук. Елементний склад пеку $C_{62}H_{52}$.

Волокно формується з розплаву пеку за температури $250-290^{\circ}C$ (нижче температури приготування пеку) під невеликим тиском (30-100 мм рт. ст.) через фільтри з діаметром отвору 0,3-3 мм. Після виходу з фільтри волокно надходить у шахту, де охолоджується повітрям, і приймається на бобіну. Швидкості формування волокна, за різними джерелами, складають 200-800 м/хв. Плав пеку володіє відмінними волокнуотворюючими властивостями, тому можна застосовувати великі фільтрні витяжки і, отже, отримувати волокно певного діаметру (8-50 мкм).

Для переведення волокна в неплавкий стан його оксидують у дві стадії – спочатку озonom, а потім киснем повітря. Попередня оксидация в озоні сприяє підвищенню міцності вуглецевого волокна і дозволяє скоротити тривалість оксидации повітрям. Найбільш прийнятним є наступний режим оксидации: озонування – за температури вище $70^{\circ}C$; вміст озону в повітрі 4-10 г/м³; тривалість процесу 3 год.; нагрівання на повітрі до температури $260^{\circ}C$ зі швидкістю $1,5^{\circ}C/хв$ і витримкою за кінцевої температури протягом 3 год.

Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що під час оксидации зменшується вміст насичених аліфатичних структур і одночасно збільшується вміст оксигеновмісних груп (карбонільних) та зв'язків С-О. У результаті оксидации утворюється густа сітка міжмолекулярних зв'язків.

Карбонизация оксидованого волокна проводиться в середовищі азоту зі швидкістю підйому температури $5^{\circ}C/хв$ і витримкою в кінці процесу протягом 15 хв. За кінцевої температури карбонизации $1000^{\circ}C$ втрати маси матеріалу складають 29,8%. Отже, вихід вуглецевого волокна в перерахунку на вихідний ПВХ дорівнює 21%.

Під час карбонизации змінюються хімічний склад, структура і фізико-механічні властивості волокна. Міцність і модуль Юнга приблизно до $1000^{\circ}C$ збільшуються, а потім зменшуються (рис. 5.9).

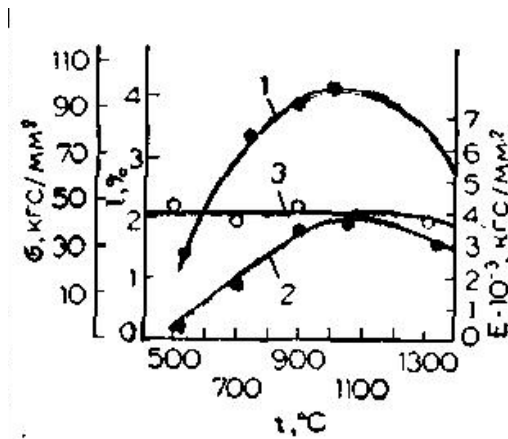


Рис. 5.9. Вплив температури карбонізації на механічні показники МР-волокна: 1 – міцність; 2 – модуль Юнга; 3 – подовження.

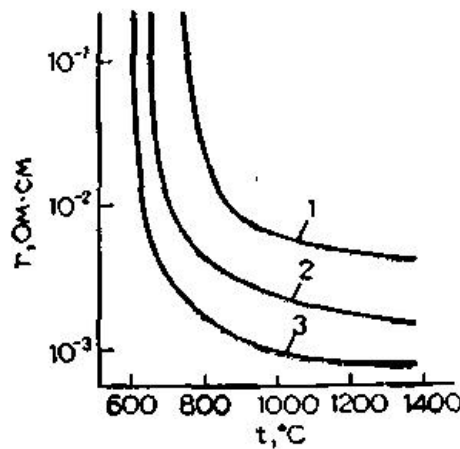


Рис. 5.10. Вплив температури карбонізації на питомий об'ємний опір матеріалів: 1 – МР-волокно; 2 – м'яке вугілля; 3 – вуглецеве волокно на основі ПАН.

Характер зміни модуля Юнга для цього волокна дещо незвичний. Як правило, зростання температури обробки тягне за собою підвищення модуля Юнга, але для МР-волокна подібна закономірність не дотримується.

При зменшенні діаметра волокна поліпшуються механічні показники, особливо це стосується міцності вуглецевого волокна. Різкий перегин кривої залежності міцності від діаметру спостерігається для волокна діаметром 15 мкм. Густина волокна в процесі карбонізації змінюється таким чином: в межах температур 500-1000°C вона зростає до 1,68 г/см³, але за більш високої температури (1350°C) зменшується до 1,58 г/см³. Зміна густини волокна корелюється з міцністю і модулем Юнга волокна.

За даними електронної мікроскопії, морфологія МР-волокна аналогічна скляному волокну. Волокно анізотропне і складається з розпушуючих шарів, розташованих паралельно осі волокна.

Електричний опір, виміряний за температури 20°C, різко зменшується при досягненні 700°C, але за абсолютним значенням він більший за електричний опір м'якого вугілля (рис. 5.10).

Вміст Оксигену у волокні після озонування становить всього лише близько 1%, але під час оксидації зростає до 23%; в процесі карбонізації при

досягненні 500°C вміст Оксигену зменшується до 9% і далі в досліджуваній області температур карбонізації мало змінюється (рис. 5.11).

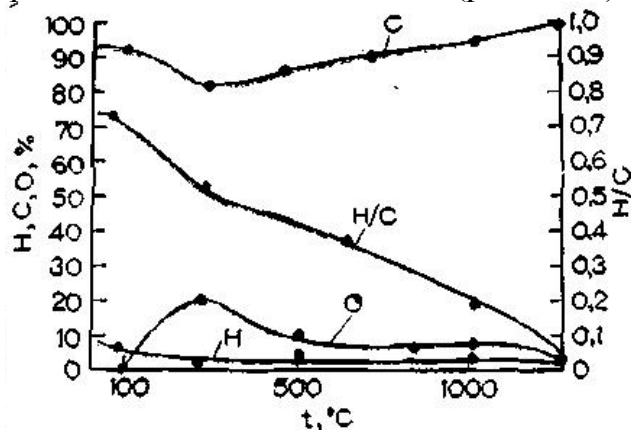


Рис. 5.11. Хімічний склад волокна

Відношення H : C різко зменшується під час нагрівання до ~ 300°C і потім у міру підвищення температури монотонно спадає. Вміст Гідрогену в кінцевому продукті становить менше 0,05%.

Поліпшення механічних властивостей волокна (див. рис. 5.9) обумовлено інтенсивним утворенням міжмолекулярних зв'язків в процесі карбонізації. Вільні валентності, які виникають в результаті відщеплення атомів або груп атомів, рекомбінують, внаслідок чого утворюється густа сітка міжмолекулярних зв'язків.

MP-Волокно має своєрідну структуру, відмінну від структури вуглецевих волокон, одержаних з целюлози і ПАН. Воно немає характерної фібрилярної структури і за морфологією подібне до скляного волокна або скловуглецю.

Під час карбонізації, незважаючи на збільшення густини, кристалізація протікає слабо. Причиною цього є густа сітка міжмолекулярних зв'язків.

Найцікавіша особливість MP-волокна полягає в тому, що, маючи структуру скловуглецю, воно має досить високу міцність (785-1765 МПа) за низького модуля Юнга (19613-49033 МПа). Очевидно, структура волокна найбільш суттєво впливає на модуль Юнга, що підтверджується порівнянням структури і модуля Юнга вуглецевих волокон на основі целюлози або ПАН, із MP-волокном.

Орієнтаційне витягування в даному випадку доцільно здійснювати під час інтенсивних хімічних перетворень полімеру і утворення первинних структур вуглецю, що протікають на першій стадії карбонізації за відносно невисоких температур.

Графітацію карбонізованого під натягом вуглецевого волокна проводять за звичайного електрообігріву, а також під час пропускання електричного струму через волокно. Кінцева температура графітації становить 2800°C.

Для волокна, отриманого під час карбонізації з орієнтаційним витягуванням і без нього, під час графітації модуль змінюється по-різному. У першому випадку він зростає, у другому – зменшується. Застосування

навантаження під час графітації сприяє збільшенню міцності на 15% і модуля Юнга – на 20%.

За даними рентгеноструктурного аналізу, волокно під час графітації залишається ізотропним, значення L_c і d_{002} відповідають значенням для неграфітованих форм Карбону; під час графітації з навантаженням волокно також залишається ізотропним. Під час пропускання електричного струму через волокно графітація під натягом призводить до поліпшення його механічних властивостей.

Таким чином, на основі пеку (смоли) з ПВХ розроблений спосіб отримання вуглецевого волокна своєрідної структури (скловуглець), що володіє досить високими механічними властивостями. Вихід Карбону становить 22,5% від маси ПВХ, або 56% від теоретичного. Можливість промислового виробництва МР-волокна визначається економікою і насамперед конкурентною здатністю з вуглецевими волокнами, отриманими з інших видів сировини. В Японії організовано промислове виробництво МР-волокна.

5.5. Фенольні смоли

Якщо виходити з формальних критеріїв, то термічна деструкція фенольних смол протікає так само, як термічна деструкція більшості полімерів. В інертному середовищі утворюються газоподібні сполуки, рідкі продукти і твердий залишок – кокс. Однак термічна деструкція фенольних смол має ряд особливостей. Якщо в якості вихідних продуктів застосовуються олігомери (резолі, новолак), то на першій стадії відбувається затвердіння, що приводить до підвищення термічної стійкості смоли. Термічний розпад смол, який визначається за втратами маси, починається при досить високих температурах. Термічні властивості феноло-формальдегідних смол визначаються високою термічною стабільністю бензенових ядер і метиленових груп, які пов'язані з ними. Найбільш характерна особливість смол проявляється в наступному. Для більшості полімерів, в тому числі застосовуваних для отримання вуглецевих волокон, термічний розпад, що супроводжується інтенсивними втратами маси, протікає у вузькій області температур. На противагу цьому для фенольних смол (у вигляді порошку) спостерігаються рівномірні втрати маси в широкій області температур. Подібне явище обумовлено тим, що на кожній стадії термічного розпаду утворюються проміжні продукти зі зростаючою термостійкістю, тому відбувається своєрідна їх самотермостабілізація. З цим, мабуть, пов'язаний високий вихід Карбону – близько 60% від маси вихідної смоли, або близько 75% від теоретичного.

Фенольні смоли відносяться до перспективних джерел сировини для виробництва вуглецевих волокнистих матеріалів внаслідок доступності, великого виходу Карбону і досить високих механічних властивостей вуглецевого волокна. За виходом Карбону фенольні смоли перевершують всі інші полімери, що застосовуються для отримання вуглецевого волокна. Увага до цього виду сировини пояснюється посиленнями дослідженнями з

отримання вуглецевих волокон з пеків, оскільки є багато спільного при виробництві волокон з обох видів сировини.

5.5.1. Отримання вуглецевого волокна

З трьох стадій переробки фенольних полімерів у вуглецеве волокно найбільш складною стадією є отримання вихідного волокна. Карбонізація та графітація проводяться за відомим уже режимами, зміненими відповідно до особливостей термічного розкладу полімеру. Властивості вуглецевого волокна також в основному закладаються на стадії отримання волокна з фенольних полімерів.

Смоли, що застосовуються для отримання волокна, відносяться до олігомерів; формування волокна з таких смол, так само як з пеків, пов'язане з низкою труднощів. Під час формування волокна застосовуються фільтри з великим діаметром отворів, тому виходить грубе фенольне і відповідно вуглецеве волокно великої товщини. Для отримання волокна необхідного діаметру необхідні фільтрні витяжки, можливість застосування яких визначається прядимістю розплаву фенольних форконденсатів. Волокноутворюючі властивості (прядимість) смоли залежать від складу і структури смоли, її молекулярної маси, що впливає на реологічні показники розплаву, а також від умов формування та інших чинників.

Здатність до волокноутворення вивчалася на прикладі суміші трьох типів смол: резольної (молекулярна маса 367), новолачної (молекулярна маса 354) та фуранової, отриманої з фурилового спирту і фурфуролу (молекулярна маса 185). Прядимість суміші трьох перерахованих смол в розчині ацетону визначалася за методом Хіра; критерієм прядимості служила максимальна довжина (L_{\max}), на яку можна витягнути потік розчину у вигляді нитки. Ця довжина в свою чергу залежить від швидкості витягування v і тривалості ниткоутворення t :

$$L_{\max} = vt.$$

Залежність $L_{\max} = f(v)$ досліджувалася при зміні v в межах 0,38-14,85 см/с. Встановлено, що L_{\max} зростає зі збільшенням v . Як розчинник, крім ацетону використовувався метилетилкетон, в якому смоли краще розчиняються і виходить більш гомогенний розчин. Слід зазначити, що до певного значення v прядимість розчинів смол знаходиться на рівні прядимості розчину ацетату целюлози в ацетоні.

Досліджено також вплив форми фільтри на процес волокноутворення і властивості фенольних волокон. Найбільш прийнятною виявилася фільтра з великим відношенням l/d , де l – довжина каналу, d – діаметр отвору фільтри. За великих значень l/d інтервал розподілу волокна за діаметром набагато менший, ніж за малих значень l/d . Як зазначалося вище, придатність розплаву смол для отримання волокна визначається його здатністю до великих фільтрних витяжок. Максимально досягнута фільтрна витяжка становила 600%. Співвідношення між діаметром отвору фільтри і діаметром фенольного і вуглецевого волокон показано на рис. 5.12.

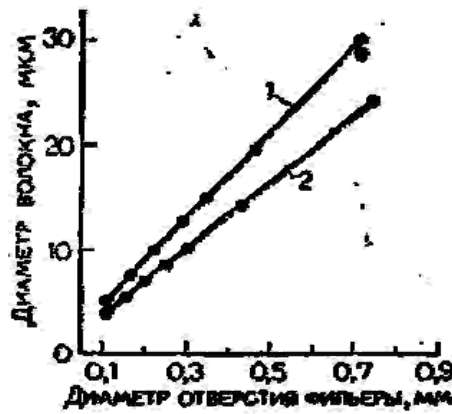


Рис. 5.12. Залежність діаметра фенольного волокна (1) та вуглецевого волокна (2) від діаметру отвору фільтри (температура карбонізації 1000°C, фільтерна витяжка 600%).

Цілком закономірно, що зі збільшенням діаметра отвору фільтри зростає діаметр фенольного і вуглецевого волокна; з рис. 5.12 видно, що на основі фенольних смол можна отримати волокна необхідного діаметру. Максимальне значення фільтрної витяжки залежить від діаметра отвору фільтри. При збільшенні діаметра отвору фільтри приблизно до 0,25 мм фільтерна витяжка v_2/v_1 зростає, а потім зменшується (рис.5.13).

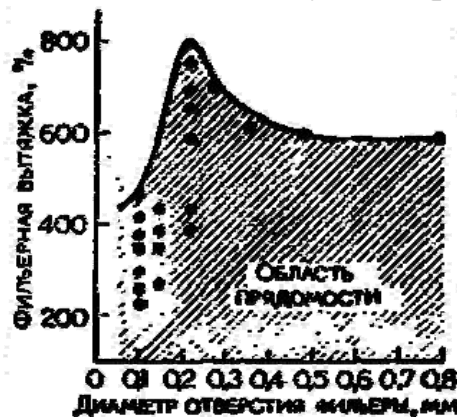


Рис. 5.13. Залежність фільтрної витяжки від діаметру отвору фільтри (заштрихована область прядимості, крива – максимальна фільтерна витяжка).

Для термореактивних смол фільтерна витяжка залежить від тривалості перебування смоли у фільтрному комплекті, так як відбувається додаткова поліконденсація олігомерів, що призводить до збільшення в'язкості і зміни реологічних властивостей розплаву. За температури формування 70-80°C протягом 5-20 хв фільтерна витяжка мало змінюється, а потім різко зростає (рис. 5.14).

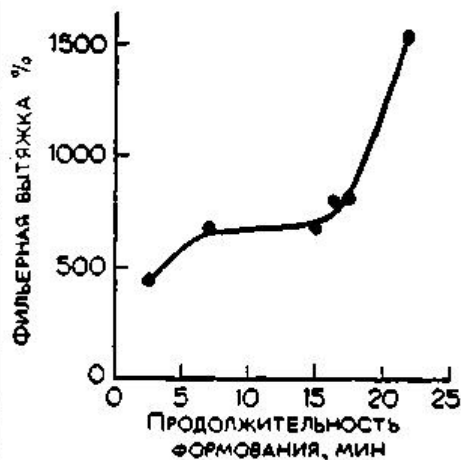


Рис. 5.14. Залежність фільтрної витяжки від тривалості формування

Тому дуже важливо підбирати такі умови формування, за яких фільтрна витяжка залишається постійною, тому що в противному випадку буде змінюватися діаметр фенольного і вуглецевого волокна. Отже, при застосуванні новолачних смол, нездатних до додаткової поліконденсації, що тягне за собою зміну реологічних властивостей розплаву, можна створити більш сприятливі і стабільні умови для формування волокна. Але треба також враховувати, що підвищення в'язкості може сприяти отриманню менш крихкого фенольного волокна. Суміші смол повинні зберігатися не більше 30 год, так як при більш тривалому зберіганні різко зростає їх в'язкість і змінюється здатність до волокноутворення.

Велике значення має також тип вихідної смоли, хоча думки з цього питання суперечливі.

Більшість фенольних форполімерів термореактивні і в процесі формування волокна з розплаву можуть піддаватися поліконденсації, що супроводжується збільшенням молекулярної маси, утворенням міжмолекулярних зв'язків і, як наслідок цього, різким зростанням в'язкості та погіршенням прядимості.

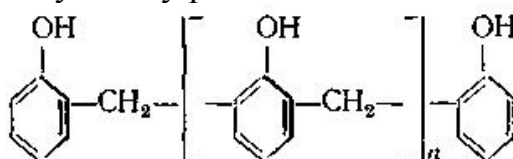
Тому доцільно застосовувати відносно термостабільні продукти, до яких відносяться лінійні форполімери, що містять мінімальну кількість активних центрів, що викликають поліконденсацію.

На першій стадії синтезу феноло-формальдегідних смол отримують моно-, ди- і триметилполіоксидні фенолу. У результаті поліконденсації даних сполук спочатку утворюються полімери лінійної (резол, новолак), а потім сітчастої структури (резит). Резоли (новолаки), утворені з 6-12 феноленових циклів, плавляться і розчиняються у багатьох органічних розчинниках. Резити – неплавкі, нерозчинні сітчасті полімери.

Через наявність у фенолі декількох активних центрів, здатних реагувати з формальдегідом, навіть для резолів (новолаків), а тим більше для резиту характерне велике різноманіття структур. Так, наприклад, фенолоформальдегідний новолак з молекулярною масою 924, що складається всього лише з 9 фенольних циклів, може мати 4000 тільки лінійних ізомерів.

Це призводить до великого різноманіття структур і властивостей фенольних смол.

Для отримання волокна використовуються резולי і новолаки. Будову і властивості останніх в певних межах можна регулювати, змінюючи природу каталізатора, співвідношення реагентів та умови синтезу. Так, рекомендується застосувати *шелак*, який одержують взаємодією фенолу з формальдегідом у присутності каталізатора (H_2SO_4 , $HCOOH$, CH_3COOH , $HOOC-COOH$ та ін.). Вихідна суміш складається з шести моль формальдегіду і семи моль фенолу. Швидкість реакції взаємодії метилольних груп між собою за будь-якого рН перевищує швидкість реакції цих груп з атомами Гідрогену бензенового ядра, що знаходяться в *o*- та *n*-положенні, тому при надлишку фенолу виходить продукт лінійної будови, в якому відсутні метилольні групи, які не вступили у реакцію:



Ступінь полімеризації одержаної сполуки в залежності від надлишку фенолу коливається від 0 до 12. Подібні поліметилефеноли (новолаки) найбільш прийнятні для отримання волокна. Під час нагрівання з формальдегідом вони легко перетворюються в сітчастий полімер.

Крім формальдегіду і фенолу для отримання смоли можуть бути використані ацетальдегід, масляний альдегід, хлораль, акролеїн, фурфурол, крезолі, ксилоли.

Вихідна смола може бути отримана з фенолу і гексаметилентетрааміну $(CH_2)_6N_4$. Реакція поліконденсації проводиться за умов, коли гексаметилентетраамін розкладається на формальдегід та амоніак. Гексаметилентетраамін може бути замінений сумішшю формальдегіду з амоніаком. Мольне співвідношення фенол : гексаметилентетраамін становить 12: 1; температура синтезу $150^\circ C$.

Японські дослідники як вихідні речовини рекомендують резольні та новолачні смоли, а також фуранову смолу, отриману з фурфурилового спирту і фурфуролу. Однак, резольні смоли, синтезовані в присутності луку (каталізатор), непридатні для отримання волокна, так як вони термореактивні і формувати волокно з них важко; крім того, вихід Карбону з них набагато нижчий (приблизно 45% замість 65%) і під час карбонізації волокно проходить через стадію крихкого стану. Можливе застосування суміші фенольних смол і пеків, але вміст останніх не повинен перевищувати 50%. Важливим показником є молекулярна маса олігомерів, що визначає в'язкість і прядимість розплаву.

При занадто великій молекулярній масі полімеру для зниження в'язкості розплаву доводиться підвищувати температуру формування волокна, що може викликати структурування полімеру і втрату прядимості. Занадто низька молекулярна маса небажана, так як смола стає липкою, і тому можливе злипання волокон.

Формування волокна з феноло-формальдегідних олігомерів проводять з розплавом смоли в середовищі азоту. Температура формування досить низька і в залежності від властивостей смоли коливається в межах 75-150°C; це пов'язано з невеликою в'язкістю розплавом смоли. Оптимальна температура формування залежить від діаметра отвору фільтри: зі збільшенням діаметра волокна температура формування дещо знижується, але у вузьких межах. Діаметр отворів фільтри становить 0,5-1 мм, а отриманої нитки 20-50 мкм. Для отримання орієнтованого волокна діаметром менше 20 мкм необхідно підбирати відповідну швидкість формування (прийому) нитки. Формування здійснюється на великих фільтрних витяжках, тому придатність смоли насамперед визначається волокнуотворюючими властивостями її розплавів. Швидкість формування волокна коливається в межах 75-300 м/хв.

Спеціальна додаткова оксидація волокна небажана, так як порушується орієнтація (що визначає властивості кінцевого продукту), досягнута під час формування волокна; крім того, після оксидації волокно стає крихким. У процесі формування відбувається мимовільна оксидація волокна.

Спосіб попередньої підготовки фенольного волокна залежить від властивостей смоли. Мабуть, затвердіння волокна перед карбонізацією є обов'язковою операцією, яку доцільно проводити шляхом термічної обробки або оксидацією. Застосування для затвердіння формальдегіду ефективно, але практично, враховуючи токсичність формальдегіду, небажане. Описано кілька режимів карбонізації фенольних волокон, що відрізняються швидкістю підйому температури і іншими параметрами:

1) пропонується карбонізацію проводити в три стадії: до температури 300°C в середовищі азоту зі швидкістю підйому температури 1-2°C/хв; від 300 до 500°C з порошком Al_2O_3 з тією ж швидкістю підйому температури і, нарешті, до 900°C в середовищі азоту зі швидкістю підйому температури 5°C/хв.

2) пропонується карбонізацію проводити до 1000°C в середовищі азоту зі швидкістю підйому температури 0,05; 0,7 і 7°C/хв. В процесі карбонізації відбувається зниження маси і усадка волокна, яка закінчується за температури 600°C.

Якщо порівняти швидкість втрат маси волокна і полімеру у вигляді порошку, то виявляється, що термічний розклад волокна відбувається інтенсивніше і в більш вузькій області температур, ніж полімеру, що обумовлено розвиненою поверхнею волокна. Навіть за цих умов спостерігається високий вихід Карбону (50-60%). У цьому одна з переваг фенольних полімерів у порівнянні з іншими полімерами.

Таким чином, *особливістю фенольних волокон є збереження міцності вихідного волокна до високої температури (900°C) і зниження міцності за відносно невисокої температури карбонізації (1000°C)*. Перегин кривої міцності при застосуванні як вихідної сировини ПАН-волокна відповідає більш високій температурі. На міцність і модуль впливає діаметр вуглецевого волокна. Так, наприклад, при діаметрі 25 мкм міцність становить 56 кгс/мм² і модуль Юнга – $3,5 \cdot 10^3$ кгс/мм²; при зменшенні діаметра до 5 мкм ці

показники зростають до 210 кгс/мм^2 і $7 \cdot 10^3 \text{ кгс/мм}^2$ відповідно. Ці дані підтверджують великий вплив діаметра вихідного волокна на міцність вуглецевого волокна. В процесі формування відбувається орієнтація волокна, яка може зберегтися за певних умов проведення подальшої термічної обробки у вуглецевому волокні. За даними рентгеноструктурного аналізу, волокна за структурою нагадують скловуглець і в них не виявляється текстура. Для тонких волокон методом трансмісійної дифракції електронів на поверхні графітованого волокна виявляються тонкі графітоподібні шари. На підставі цих даних *вуглецеве волокно можна розглядати як двофазну систему – внутрішня частина являє собою скловуглець, зовнішня – тонкий шар турбостратної форми Карбону*. Співвідношення між цими фазами визначає механічні властивості волокна. Чим тонше волокно, або відносно велика маса Карбону має турбостратну структуру, тим, отже, міцніше волокно.

Витягування під час карбонізації викликає збільшення міцності і особливо помітно початкового модуля волокна. Незважаючи на невисоку міцність, тенденція до поліпшення механічних властивостей в результаті витягування проявляється досить чітко. Ймовірно, за оптимальних умов карбонізації та витягування можна домогтися більш відчутного ефекту. Навіть під час карбонізації жорсткого упакування, що виключає вільну усадку, міцність вуглецевого волокна підвищується.

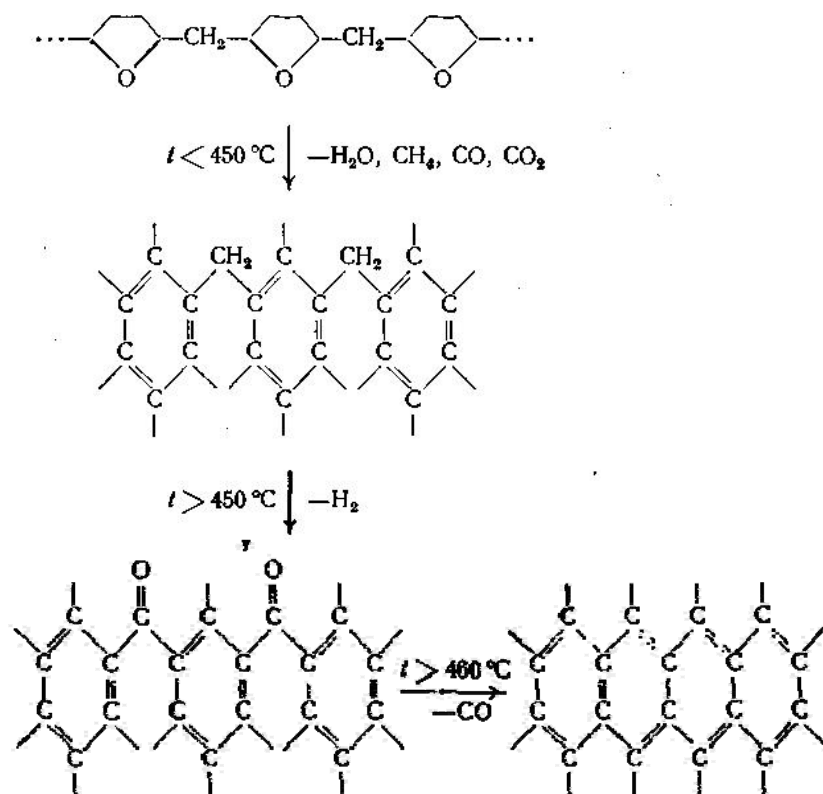
Якщо витягування проводилося тільки на стадії карбонізації, то під час графітації без натягу орієнтація, досягнута в процесі карбонізації, завдяки релаксації міжкристалічних зв'язків, зменшується, тому модуль Юнга мало змінюється. Витягування під час графітації викликає збільшення розмірів кристалітів і їх орієнтацію; тим самим запобігає релаксації міжкристалічних зв'язків і в результаті збільшується модуль Юнга.

Введення сірки в зону реакції в процесі карбонізації позитивно позначається на міцності і виході вуглецевого волокна. У присутності сірки підвищується міцність вуглецевого волокна. Введення сірки викликає помітне збільшення виходу Карбону. Механізм дії сірки неясний, але позитивний ефект при карбонізації в її присутності беззаперечний. Попередня оксидація феноло-формальдегідного волокна сприяє підвищенню міцності вуглецевого волокна, але на вихід Карбону не впливає.

Слід зазначити, що фенольні смоли є перспективним видом сировини для отримання на їх основі вуглецевих волокон. До їх переваг відносяться високий вихід Карбону і досить висока міцність вуглецевого волокна, що досягає 200 кгс/мм^2 . За структурою воно аналогічно вуглецевим волокнам, отриманим з пеку, тобто відноситься до скловуглецю. В результаті витягування вдається досягти орієнтації, завдяки чому збільшується міцність і модуль Юнга волокна. У порівнянні з пеком фенольні смоли мають істотні переваги: синтез фенольних смол простіший за попередню підготовки пеку, тому легше домогтися стандартності вихідної сировини; крім того, фенольні смоли не володіють канцерогенними властивостями, що необхідно враховувати при отриманні волокон з цих видів сировини.

З фенольних і терморективних смол, крім волокон, виготовляється вуглець, який за структурою відноситься до скловуглецю. Залежно від температури обробки виходить вуглецевий або графітовий матеріал. На властивості графіту впливають в'язкість і молекулярно-масовий розподіл полімеру. Для поліфурфурилового спирту до в'язкості розплаву 2000 сп властивості графіту поліпшуються. При подальшому збільшенні в'язкості властивості графіту істотно не змінюються, але переробка полімеру ускладнюється. Під час утворення скловуглецю з фенолоформальдегідного полімеру і поліфурфурилового спирту, незалежно від властивостей вихідного полімеру виходить вуглець з пористістю близько 30%. Після обробки за температури 2200°C середній розмір пор становив 2,5 нм, а за температури 3000°C – досягав 3,5 нм, але розмір більшості пор перебував у межах 0,4-0,5 нм. Якщо піроліз закінчується за температури 1000°C, то вихід скловуглецю становить 45-60%. Межа міцності під час згину скловуглецю (температура графітації 2000°C) дорівнює 10,5 кгс/мм², модуль Юнга становить 3150-3500 кгс/мм². За механічними показниками скловуглець значно поступається волокну, виготовленому з тих же видів сировини.

Нижче наводиться можлива схема термічного розкладу поліфурфурилового спирту з утворенням графітоподібної структури Карбону:

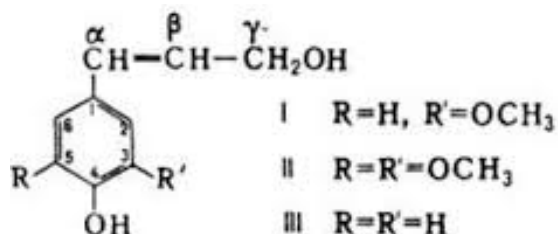


5.6. Лігнін

Прагнення до зниження вартості вуглецевих волокнистих матеріалів і відповідно розширення областей їх застосування дало поштовх до пошуку нових видів сировини. До одного з таких видів сировини відноситься *лігнін*.

Лігнін (від лат. *Lignum* – дерево, деревина) – природний полімер; входить до складу майже всіх наземних рослин і за поширеністю серед природних високомолекулярних сполук поступається тільки полісахаридам. Лігнін – аморфна речовина від світло-кремового до темно-коричневого кольору (в залежності від способу виділення); молекулярна маса від 1 до 150000, густина 1,25-1,45 г/см³.

Загальною структурною одиницею всіх видів лігніну є фенілпропан (C₉H₁₀), а відмінності пов'язані з різним вмістом функціональних груп. До складу лігніну входять метоксильні та гідроксильні групи, в тому числі гідроксили фенольного типу. Припускають, що в лігніну містяться карбонільні групи і подвійні зв'язки, але остаточно будова лігніну не встановлена; відомі тільки основні фрагменти, що утворюють макромолекулу.



Лігнін – нерегулярний полімер з розгалуженими макромолекулами, побудованими головним чином із залишків заміщених фенолоспиртів. Велике число активних функціональних груп різного типу робить лігнін здатним до численних хімічних перетворень. Він легко нітрується, хлорується й оксидується. При дії на лігнін гідроген пероксиду, калій перманганату, хроматної кислоти та інших оксидників утворюються бензенкарбонові кислоти (бензойна, фталева та ін.). Остання обставина є однією з вирішальних для висновку про ароматичну структуру елементарних ланок макромолекул лігніну. Припущення про ароматичну структуру лігніну обґрунтовуються також і результатами нагрівання його без доступу повітря (тому що в рідкому дистилаті, що утворюється, виявляються феноли й ароматичні вуглеводні), а також за результатами гідрування лігніну (можна досягти майже повного його перетворення в ароматичні та гідроароматичні вуглеводні). На ароматичну структуру елементарних ланок макромолекул лігніну вказують і дані рентгеноструктурного аналізу.

У деревині хвойних порід вміст лігніну в середньому становить 27-29%, а в деревині листяних порід – 22-25%.

Разом з геміцелюлозою зумовлює міцність стовбурів і стебел рослин. При геліфікації і фюзенізації утворює затверділу безструктурну торфову масу. У нижчих рослин – водоростей, грибів, мохів лігніну немає.

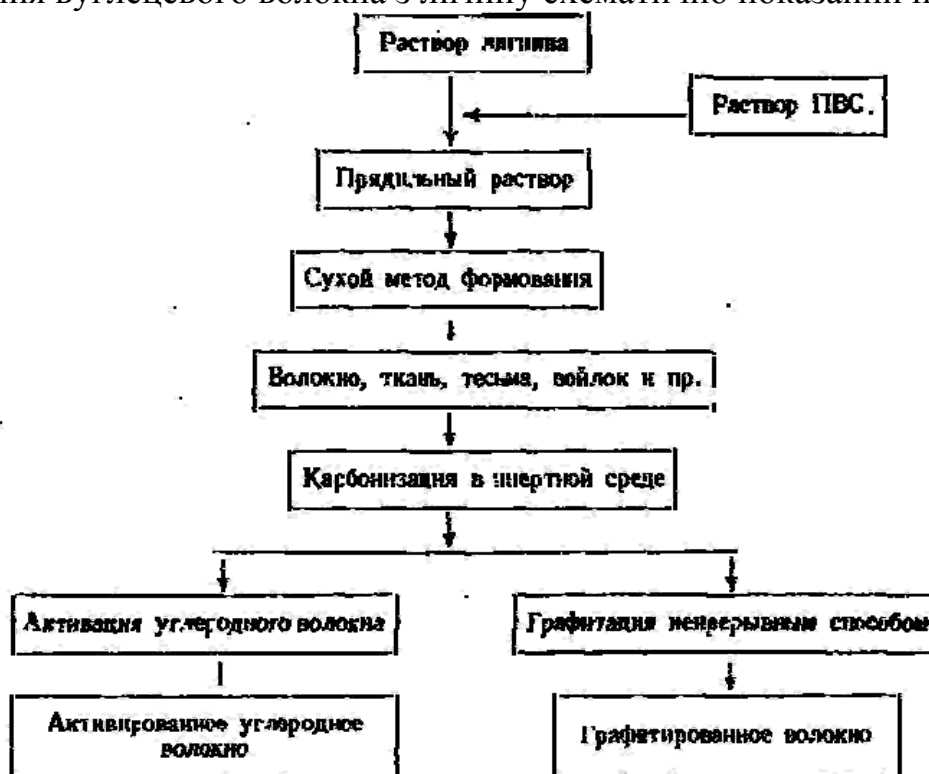


Лігнін може бути виділений з деревини двома способами: обробкою гідролізуючими агентами (концентрованими кислотами – HCl і H_2SO_4 для видалення полісахаридів (у залишку виходить лігнін) або розчиненням самого лігніну (обробкою 2,5%-м розчином лугу за підвищених тиску й температури).

Важливо відзначити, що лігнін легше руйнується мікроорганізмами в живих рослинах, але стійкіший у відмерлих рослинах. Целюлоза, навпаки, має високу стійкість до дії мікроорганізмів у живих рослинах, але порівняно легко піддається бактеріальному розпаду у відмерлих рослинах.

На думку японських дослідників, спосіб отримання вуглецевого волокна з лігніну набагато простіший в порівнянні з процесами виробництва вуглецевих волокон на основі інших видів сировини. Можна погодитися з тим, що лігнін дійсно відноситься до доступного виду сировини, але процес його переробки у волокно дещо складний.

Принцип отримання вуглецевих волокнистих матеріалів на основі лігніну базується на попередньому формуванні волокна з розчинів лігніну за сухим способом і подальшою його термічною обробкою. Один із способів отримання вуглецевого волокна з лігніну схематично показаний нижче:



Розчинниками лігніносульфокислоти служать вода, водні розчини H_2SO_4 , HCl , диметилсульфоксид, гліцерин; розчинниками лужного лігніну - водні розчини NaOH ; практично можуть застосовуватися найбільш доступні з перерахованих розчинників.

Відомо два способи приготування прядильних розчинів. За одним з них до складу прядильного розчину входить лігнін і розчинник, за другим – у прядильний розчин додають волокноутворюючі полімери (ППО, ПАН, ксантогенат целюлози). Ймовірно, чисті розчини лігніну не володіють задовільними волокноутворюючими властивостями, тому в них вводять полімери.

Лігнін, ретельно очищений від домішок, розчиняється під час швидкого нагрівання до 150-200°C в інертному середовищі. Таким методом отримують лігнінове волокно діаметром 20-30 мкм.

Для запобігання розм'якшення та злипання під час карбонізації лігніну волокно оксидують. Якщо лігнінове волокно не містить полімерних добавок, оксидацию ведуть озоном або киснем повітря; за їх наявності – повітрям в замкненому просторі. Під час оксидации температуру підвищують до 400°C. Для активації вуглецевого волокна в лігнін додають $ZnCl_2$ або $ZnSO_4$ (30% від маси лігніну). Активоване волокно володіє високою сорбційною здатністю і може використовуватися в якості сорбенту, а також для знебарвлення розчинів.

На карбонізацію матеріал може надходити у вигляді волокна, повсті, тасьми, тканин та інших форм.

Кінцева температура карбонізації 1000-1500°C. Завдяки відсутності явно виражених екзотермічних реакцій процес карбонізації може проводитися з великою швидкістю. Тривалість карбонізації становить 0,5-5 год.

Нижче наводиться кілька прикладів, що ілюструють умови отримання лігнінового і вуглецевого волокон та властивості вуглецевого волокна.

Приклад 1. 30 мас. ч. лігніну сульфоцелюлозного виробництва замішують з 14 мас. ч. води; 30 мас. ч. ПВС розчиняють у 100 мас. ч. води. Приготовлені розчини змішують за температури 80-85°C. Волокно формується з розчину за сухим методом зі швидкістю 70 м/хв. через фільтру з отворами діаметром 0,3 мм. Лігнінове волокно (діаметр 20 мкм) оксидується повітрям (температура 200°C) протягом 10 год. Кінцева температура карбонізації 1500°C; швидкість підйому температури 30°C/хв.; міцність отриманого вуглецевого волокна 294 МПа; питомий об'ємний електричний опір $3 \cdot 10^{-3}$ Ом·см.

Приклад 2. 30 мас. ч. лужного лігніну розчиняють у 30 мас. ч. 15% -вого водного розчину NaOH за температури 80°C; 30 мас. ч. ПВС розчиняють в 110 мас. ч. води. Приготовлені розчини змішують. Волокно формують зі швидкістю 600 м/хв; температура формування 85°C, діаметр отвору фільтри 0,2 мм, діаметр лігнінового волокна 15 мкм.

Режим оксидации: температура 300°C, тривалість 5 год.

Режим карбонізації: температура 1500°C, швидкість підйому температури 2°C/хв.

Міцність отриманого волокна 490 МПа, питомий об'ємний електричний опір $5 \cdot 10^{-3}$ Ом·см.

У табл. 5.3 наводяться властивості вуглецевого волокна, отриманого з лігніну.

Властивості вуглецевого волокна, отриманого з лігніну

Показники	Карбонізоване волокно	Графітоване волокно
Діаметр волокна, мкм	12-14	12-14
Густина, г/см ³	1,60	1,80
Вміст Карбону, %	90	99,9
Питома поверхня, м ² /г	20	8
Міцність, МПа	588-1177	588-1177
Подовження, %	1,0	0,8
Коефіцієнт лінійного розширення $\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	3-5	2-4
Коефіцієнт теплопровідності, ккал/(м·год·°C)	8-10	50-60
Зміна властивостей під час оксидації на повітрі (300°C, 160 год)		
втрапи маси, %	10	1
зменшення міцності, %	20	5

З наведених даних видно, що волокно має досить високу міцність. За фізико-хімічними характеристиками наближається до інших видів вуглецевих волокон. За даними рентгенографічного аналізу, вуглецеве і графітоване волокно є аморфними.

В Японії фірма «Nippon Kaoku Co.» організувала промислове виробництво вуглецевого волокна з лігніну; випуск такого волокна досягає кілька тонн в місяць. Волокно використовується для виготовлення електропровідних паперів, армованих пластиків, підшипників, антифрикційних матеріалів та інших виробів.

5.7. ВВ одержані за реакцією осадження у паровій фазі

Одержання ВВ за реакцією хімічного осадження у паровій фазі (CVD, з англ. chemical vapor deposition) досліджено порівняно недавно. Однак потенціал економічно вигідного виробництва таким способом матеріалів з властивостями, що не поступаються ВВ з ПАН або мезофазних пеків викликає значний інтерес.

Такі волокна виробляють при каталітичному розкладі вуглеводнів таких як метан чи бензен. Як протруюючий каталізатор використовують залізну фракцію або залізоорганічні сполуки (наприклад фероцен $(C_2H_5)_2Fe$ та ін.). Ріст волокон відбувається за температур 1300-1420 К. Для ВВ одержаних хімічним осадженням у паровій фазі характерний широкий діапазон значень границі міцності (3-8 ГПа) і відповідно можливий широкий спектр застосування.

5.8. Порівняльна оцінка ефективності методів отримання ВВ

ВВ з ПАН відрізняються високими фізико-механічними властивостями і високою вартістю. ВВ з пеків значно дешевші в порівнянні з іншими типами ВВ (наприклад, їх вартість у 1,5 рази нижча, ніж вартість волокон на основі ПАН за однакових характеристик).

За своїми механічними властивостями волокна, які отримані з пеків наближаються до низькомодульних волокон на основі ПАН і мають резерви

для підвищення своїх характеристик, що робить їх дуже перспективними для застосування як армуючі елементи. ВВ на основі ГЦ мають найбільш високі механічні властивості, але при цьому вони найбільш дорогі (у 2 рази дорожчі за високомодульні волокна на основі ПАН), причому основна частка вартості пов'язана з процесом високотемпературного витягування, без якого отримання високих властивостей таких волокон неможливе. Ця обставина обмежує застосування ВВ на основі ГЦ волокон.