

Лекція 6 ВУГЛЕЦЕВІ ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ

6.1 Класифікація вуглецевих волокон

У сучасній науково-технічній літературі класифікація вуглецевих волокон (ВВ) часто заснована на величині кінцевої температури термообробки при отриманні ВВ шляхом термолізу органічної сировини і вмісту вуглецю у складі продукту.

При низьких температурах відбувається часткове, потім глибше збагачення продукту вуглецем і формується карбонізованне в більшій або меншій мірі ВВ. При подальшому підвищенні температури у ряді випадків відбувається кристалізація і настає фаза графіту. Відповідно до цього ВВ підрозділяють на три класи:

- 1) частково карбонізованне (обвуглювання, піроліз), температура термічної обробки (ТТО) до 500°C, вміст вуглецю (С) до 90 мас. %;
- 2) карбонізованне, ТТО 800 - 1500°C, вміст С 91-98 мас. %;
- 3) графітовані, ТТО вище 1500°C, вміст С > 99 мас. %.

При такій класифікації усі волокнисті вуглецеві матеріали можна розділити на дві великі групи: вугільні і графітовані, або низько- і високотемпературні.

Оскільки перехід від однієї групи до іншої зазвичай не стрибкоподібний, таке розмежування іноді буває умовним і недостатньо чітким. До того ж продукти, що формуються при низьких ТТО, являються пірополімерами і не містять елементарного вуглецю, який присутній в них у складі органічних сполук.

При одній і тій же кінцевій ТТО ВВ можуть істотно розрізнятися по структурній впорядкованості і усьому комплексу властивостей. Відомо, що отримані на ранніх етапах розробки ВВ не містили у своєму складі значних кількостей інших елементів, окрім характерних для звичайного вугілля - вуглецю, водню і кисню. Відмінності ж між матеріалами в усьому асортименті ВВ забезпечувалися головним чином за рахунок вибору кінцевих ТТО, і цільові продукти в цьому випадку розрізнялися співвідношенням згаданих хімічних елементів, а класифікація за цими двома ознаками задовільно охоплювала відомі різновиди матеріалів.

У міру розвитку досліджень і технології виробництва були отримані і виділилися в окрему групу дуже важливі для сучасної техніки більш

високоміцні і високомодульні ВВ, і була використана їх класифікація, заснована на фізико-механічних властивостях (таблиця. 3.1).

Таблиця 3.1 - Класифікація вуглецевих волокон, заснована на фізико-механічних властивостях

Класифікація	Міцність на розрив, МПа	Модуль Юнга, ГПа
Високоміцні	3000-7000	200-300
Високомодульні	2000-3000	350-700
Низькомодульні	500-1000	30-50
Середній міцності	1000-2000	50-150

Останніми роками знайшла застосування класифікація ВВ, заснована на відмінностях в областях їх використання, зокрема для конструкцій, теплозахисту, матеріалів з регульованими електрофізичними і фізико-хімічними властивостями (сорбенти, носії каталізаторів, фільтри та ін.).

3.2 Отримання вуглецевих волокон на основі поліакрилонітрильного волокна

Нині поліакрилонітрильні волокна (ПАН -волокна) є основним видом сировини, вживаної для отримання вуглецевих волокнистих матеріалів. З них виготовляють високоміцні високомодульні вуглецеві волокна.

Серед різних видів карболоанцюгових волокон найбільш широке застосування отримали волокна, що виробляються з сополімерів акрилонітрилу. Сополімери, що містять до 15% другого компонента, за своїми основними показниками (розчинності, термостійкості) практично не відрізняються від чистого поліакрилонітрилу. Молекулярна маса полімерів і сополімерів, використовуваних для отримання волокон, складає 40000 - 60000.

Таким чином, поліакрилонітрил, використовуваний для отримання волокна, що служить сировиною у виробництві вуглецевих волокон, не є в строгому сенсі поліакрилонітрильним полімером. Це звичайно потрійний сополімер, що містить у своєму складі метилакрилат і близько 1% ітаконової кислоти.

Перший завод поліакрилонітрильного волокна був пущений в 1950р. у США, дещо пізніше подібні підприємства були побудовані у ФРН і у Великобританії. ПАН випускають по різних технологіях, з різними властивостями і фірмовими назвами. Найбільш відомими фірмовими назвами цих волокон є: "Орлон" і "Акрилон" (США), спеціальне акрилове волокно (САН) "Куртель", що виготовляється фірмою "Куртолдз" (Великобританія), "Дралон" (ФРН) "Кашмилон" (Японія). Вітчизняна промисловість випускає це волокно під фірмовою назвою "Нітрон".

Поліакрилонітрил не плавиться без розкладання, тому волокно з нього може бути отримане тільки методом формування з розчинів. Технологічний процес складається з наступних стадій:

- отримання прядильного розчину і підготовка його до формування;
- формування волокон;
- фінішна обробка волокна (витягування, термофіксація та ін.).

Існують два основні методи отримання прядильного розчину. По першому методу - акрилонітрил полімеризують в розчинниках, де отриманий полімер утворює прядильний розчин. По другому методу - прядильний розчин готують розчиненням полімеру. Для приготування прядильних розчинів безпосередньо в процесі синтезу сополімерів і розчиненням поліакрилонітрилу як розчинники застосовують водні розчини роданіду натрію і диметилформамід.

Текстильна промисловість СНД розробила ПАН-волокна для стрічкових наповнювачів (уточна нитка 13,5 текс і основна з підкрученням 33 текс) прядінням у ванну з водним розчином диметилформаміду (підприємства Твері, Кустанаю, Рудного). Для джгутових наповнювачів прядіння з використанням сольової ванни - водний розчин роданіду натрію (підприємства Саратова і Лисоковська).

На технологічні параметри процесу отримання вуглецевого волокна і на його властивості визначальний вплив чинять структура і властивості початкового ПАН-волокна. У патентній літературі відзначаються такі важливі чинники, як умови отримання полімеру, його хімічний склад (наявність і вид сомономера), умови формування, витягу і термообробки волокна, зміст в готовому волокні розчинника, ткання волокна, добавки, що вводяться у волокно і ін. Особлива увага приділяється міцності волокна і величині екзотермічного ефекту при нагріві волокна на повітрі.

Необхідність підвищення міри орієнтації і, відповідно, міцності початкового волокна визначається тим, що його структура як би грає роль матриці, в якій протікає процес структуроутворення при отриманні вуглецевого волокна, тобто фізико-механічні показники вуглецевого волокна безпосередньо залежать від властивостей початкового волокна.

Витяг початкового волокна не має бути максимальним, оскільки в цьому випадку у волокні виникають дефекти (перенапружені ділянки структури).

Як показали дослідження, на властивості вуглецевого волокна великий вплив чинять забруднення ПАН-волокна, причому більшість чужорідних часток знаходяться на його поверхні. В результаті вигорання чужорідних включень під час тієї, що карбонізує на поверхні вуглецевого волокна виникають тріщини, що різко знижують його міцність.

Однією з переваг ПАН-волокон є великий вихід вуглецю (близько 40% від маси полімеру). Завдяки особливостям будови полімеру і його проміжним перехідним структурам високоміцні вуглецеві волокна вдається отримати порівняно простим способом.

Недоліком цього способу є виділення синільної кислоти в процесі переробки ПАН-волокна і вища, в порівнянні з гідратцеллюлозними волокнами, вартість.

Деякий час зростання виробництва вуглецевих волокон стримувалося конкуренцією борного волокна, що має вищу жорсткість, що дозволяло досить широко використовувати його в авіації. Проте з отриманням вуглецевих волокон з вищими міцністними показниками ВВ вийшли на перше місце, повністю витіснивши борні волокна з полімерних композитів.

За кордоном виробляються в основному два типи вуглецевого волокна з ПАН-волокон: високоміцне і високомодульне. Високоміцне, процес отримання якого закінчується на стадії карбонізації, має міцність 3,0 - 6,0ГПа і модуль пружності 200 - 300ГПа. При графітації високоміцного волокна зростає модуль і зменшується міцність. Отримане волокно, назване високомодульним, має міцність 2,5 - 3,0ГПа і модуль пружності 350 - 600ГПа.

Процес отримання вуглецевих волокнистих матеріалів складається з трьох стадій: окислення, карбонізації і графітації. Властивості матеріалів, отриманих на проміжних стадіях, чинять великий вплив на фізико-механічні показники кінцевого продукту і тому тісно пов'язані між собою. Матеріали,

отримані на кожній із стадій технологічного процесу, мають цінні технічні властивості і можуть бути самостійними продуктами виробництва. Це відноситься до окисленого, карбонізованому і графітованому матеріалам.

Хімічним процесам перетворення лінійних макромолекул ПАН в графітоподібні структури присвячено безліч робіт. Проте запропоновані до теперішнього часу схеми відображають лише більш менш вірогідні шляхи реалізації цього процесу, складність якого визначається одночасним протіканням ряду хімічних перетворень (деструкція полімеру, утворення систем полісопряжень, міжмолекулярне зшивання та ін.), що відрізняються по температурних коефіцієнтах, летючих продуктів, що супроводжуються виділенням, і що призводять кінцем кінцем до утворення графітоподібних базисних площин, укладених в турбостратную структуру.

Незважаючи на наявність суперечливих думок з питання хімізму реакцій піролізу ПАН, можна з достатньою упевненістю припустити, що цей процес проходить через дві наступні стадії.

Перша стадія - утворення послідовності гетероциклів, що конденсують, сполучених незацикленними ланками, - реалізується на початковій стадії піролізу ПАН, яку, як правило, проводять у присутності кисню і тому називають окисненням. Окиснення - необхідна і важлива стадія технологічного процесу отримання вуглецевого волокна. Попереднє окиснення полегшує наступне дегідрування ПАН і виникнення передструктури, що забезпечує утворення оптимальної структури вуглецю і механічних властивостей вуглецевого волокна.

Оскільки стадія окиснення ПАН-волокна пов'язана з його нагрівом до 150 - 300°C, релаксаційні процеси, що призводять в цих умовах до подовження або усадки волокна, можуть зіграти важливу роль у формуванні властивостей ВВ. Зокрема, для запобігання разорієнтації ПАН-волокна його окиснення проводять, намотуючи волокно на жорстке пакування або під натягненням. Отримане при окисненні волокно внаслідок систем полісопряжень, що виникають в полімері, має підвищену термостійкість і може бути піддане високотемпературній обробці для перетворення на вуглецеве волокно.

На другій стадії - глибокого піролізу і карбонізації ПАН-волокна (300 - 1000°C) - відбувається видалення гетероатомів і утворення базисних площин. На початковій стадії високотемпературної обробки виділяються кисневмісні речовини. Пізніше, в основному при температурі 600 - 900°C, виділяються

азотвмісні з'єднання, переважно у вигляді HCN і NH₃. При температурі вище 700°C починається інтенсивне виділення HCN, яке триває до температури 1000 - 1100°C, хоча невеликі кількості азоту можуть міститися в полімері навіть при температурі понад 1600°C.

Вже при температурі 1000°C відбувається утворення графітоподібних структур. Проте їх кількість в цьому випадку надзвичайно мала. Пакели складаються з 4 - 5 площин, товщина їх не перевищує 12 - 15Å. При збільшенні температури, починаючи з 1400°C, розміри пакетів ростуть з великою швидкістю, і при температурі 2800°C товщина пакету досягає 60Å. На цьому рівні для вуглецевих волокон характерні усі особливості турбостратної структури.

Із зростанням температури термообробки відбуваються зміни характеристик волокна. Збільшення щільності і модуля пружності волокна при підвищенні температури відбувається не монотонно, що пов'язано із зміною характеру структуроутворення в ділянці температур 1900°C.

Модуль пружності волокна, заздалегідь карбонізованого до температури 1200 - 1800°C, може бути істотно підвищений додатковою термообробкою при температурі 3000°C протягом 70с. При цьому величина модуля пружності зростає з 200 до 370 ГПа, а міцність волокна залишається постійною.

Міцність вуглецевих волокон характеризується складнішою залежністю від температури термообробки. Так, за даними ранніх робіт, міцність волокон не росте з підвищенням температури обробки до 1400 - 1500°C, а при подальшому підвищенні температури падає.

У зв'язку з цим більшість зарубіжних фірм випускають два типи вуглецевого волокна - високоміцне (температура обробки 1100 - 1500°C) і високомодульне (температура обробки 2500 - 2800°C).

Характеристики волокон, що випускаються, і їх асортимент став відрізнятися головним чином величиною модуля пружності.

Прикладами вуглецевих волокон на основі ПАН-волокна, що поєднують високий модуль з міцністю, можуть служити японське волокно ($\sigma = 5,1$ ГПа, $E = 350$ ГПа) і вітчизняне "Кулон" ($\sigma = 3,5$ ГПа, $E = 500$ ГПа).

Існують різні технологічні схеми отримання ВВ з ПАН-волокна, проте усі вони включають обов'язкове докладення до волокна навантажень, що перешкоджають його усадці. Навантаження не лише перешкоджають усадці,

але і здійснюють додаткове подовження волокна, що може істотно відбиватися на його фізико-механічних характеристиках.

Так, фірмою "Файбер Матириэлз" розроблений процес виготовлення високоміцних високомодульних волокон діаметром 4 мкм. Особливість процесу полягає в тому, що ПАН-волокно, отримане за стандартною технологією, додатково витягають в 3 - 4 рази.

На сьогодні найміцнішим з вуглецевих волокон, що випускаються, на основі ПАН-волокна являється волокно марки Т- 1000, розроблене японською фірмою "Торей" (7060МПа).

3.3 Отримання вуглецевих волокон на основі целюлози

Целюлоза є одним з найпоширеніших природних полімерів. Гідратцеллюлоза - одна із структурних модифікацій целюлози, отримувана хімічною переробкою природної целюлози. З гідратцеллюлози складаються віскозні і мідноаміачні волокна, які тому і називають гідратцеллюлозними. Відрізняються вони способом отримання прядильного розчину. Целюлоза має міцні водневі міжмолекулярні зв'язки, розірвати які досить складно. Тому, щоб перетворити целюлозу в розчин, потрібне використання високоактивних хімічних реагентів.

Найбільше застосування знайшли віскозні волокна, що отримуються з природної целюлози по віскозному методу. Віскоза - це розчин ксантогенату целюлози в розбавленому водному розчині NaOH.

Целюлоза разом з ПАН-волокном є основним видом сировини, використовуваним для отримання вуглецевих волокнистих матеріалів. З целюлози виробляються тканини, нитки, джгути, неткані волокнисті матеріали.

Цікавий той факт, що саме целюлоза послужила першим матеріалом для розробки способу отримання волокон з вуглецю - неплавкої і нерозчинної речовини. Цей спосіб підказав уперше Едісоном і Сваном ще в 1880р. Їм вдалося, нагріваючи органічні волокна в певних умовах, не руйнувати їх, а перетворювати на вуглецеві.

В той же час перше штучне волокно теж було отримане з целюлози англійськими хіміками. Уперше його виробництво було здійснене в Швейцарії, потім в Росії - в 1908р. у підмосковному селищі Митищі при активному сприянні Д. Менделєєва. На цьому ж підприємстві, що стало

великим науковим центром - "Всесоюзним науково-дослідним інститутом штучного волокна", було отримано з целюлози перше вуглецеве волокно спеціального призначення.

В результаті численних досліджень різних целюлозних ниток встановлено, що найбільш прийнятною є віскозна кордова нитка. Кордові нитки виробляються безперервним способом, де одночасно здійснюється формування, витягування, промивання, сушка і кручення волокна. Кордові нитки мають підвищені міцність, відносно подовження і динамічні властивості. Між віскозними текстильними і кордовими нитками існує структурно-морфологічні відмінності. Поперечний зріз віскозної текстильної нитки неоднорідний і складається з оболонки (зовнішній шар) і ядра (внутрішній шар), що відрізняються по структурі і властивостям. Віскозна кордова нитка однорідніша, на її поперечному зрізі не є видимою істотною різниця між внутрішнім і зовнішнім шарами. Об'ємна неоднорідність волокна небажана із-за різної усадки при карбонізації ВВ, що негативно впливає на властивості. Крім того, високоміцний віскозний корд в порівнянні з іншими гідратцеллюлозними волокнами має структуру, для якої характерні дрібнокристалічні надмолекулярні утворення і відносно висока міра орієнтації елементів структури уздовж усього волокна.

У літературі приводяться суперечливі відомості про вплив міцності початкового волокна на властивості ВВ. Бекон і Танг вважають, що міра орієнтації віскозного корду, незважаючи на тяжкі умови карбонізації, визначають орієнтацію елементів структури і, отже, механічні властивості ВВ. Враховуючи деякі заперечення, все ж доводиться визнати існування такого взаємозв'язку, оскільки початкове волокно є деякою матрицею, в якій відбуваються усі процеси переходу від целюлозного волокна до ВВ. Крім того, повинен існувати ефект пам'яті форми.

Що стосується інших волокон на основі целюлози, вони можуть використовуватися для отримання ВВ із специфічними властивостями, необхідними у виробництві матеріалу, що фільтрує, опікових пов'язок і так далі.

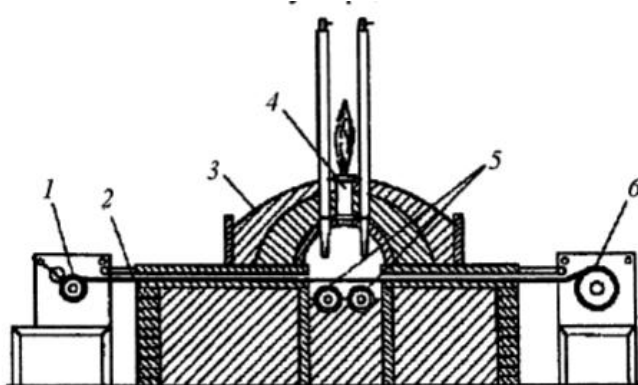
На основі віскозних волокон Американська фірма "Юніон Карбайд" розробила ВВ "Торнел" з міцністю 2,5 - 3,5ГПа і модулем Юнга від 170 до 420ГПа. У лабораторних умовах отримані волокна з модулем Юнга до 700ГПа.

Недоліком високоміцних і високомодульних ВВ з віскози являється їх висока ціна (в середньому 600 доларів за кг). Це пояснюється двома причинами. Перша - низький вихід кінцевого продукту, який складає 10 - 15% від маси початкового віскозного волокна. Друга, істотніша причина, - складний і дорогий процес витягу при графітації. Те, що ВВ з віскози неможливо отримати з високими фізико-механічними властивостями, минувши цю стадію, робить застосування такого волокна обмеженим.

Ширше використання знайшли волокна з віскози середньої міцності як теплозахисні, фрикційні і антифрикційні матеріали.

Вуглеволоконисті матеріали з целюлози випускалися в основному американськими фірмами. Нині по російських розробках їх виробляють Білорусія і Україна.

Карбонізація гідратцелюлозного волокна. Перша стадія термічної обробки целюлози називається піролізом і відбувається при температурах, що не перевищують 350 - 400°C. На цій стадії протікають основні хімічні реакції, спостерігається невелика втрата маси матеріалу, утворюються передструктури, що беруть участь при вищих температурах в утворенні вуглецевого "скелета". Залишок, отриманий при піролізі, містить 60 - 70% вуглецю. При подальшій термообробці - карбонізації, що відбувається при вищих температурах, що досягають 900 - 1500°C, тривають хімічні процеси, що збагачують залишок вуглецем (рис 3.1).



1 - подаючий барабан; 2 - волокнистий матеріал; 3 - піч; 4 - камера для спалювання летючих домішок; 5 - нагрівачі; 6 - приймальний барабан

Рисунок 3.1 - Схема установки для карбонізації гідратцелюлозних волокон

Окрім цього при карбонізації змінюється комплекс фізико-механічних властивостей волокна, що особливо важливо на практиці. Піролітичні реакції, що протікають в процесі карбонізації целюлози при температурах

вище 400°C, пов'язані з утворенням структурних елементів, що сформувалися до цього моменту, відрізняються великою різноманітністю. Разом з гідроксильними групами, що зберігаються аж до температур термообробки (600°C), можуть бути присутніми також карбонільні групи з ненасиченими вуглець-вуглецевими зв'язками як у складі ароматичних циклів, так і у вигляді лінійних ланцюжків. Оскільки енергії зв'язків в цих структурних елементах і їх реакційна здатність, залежна також від найближчого оточення, істотно розрізняються, то і реакції, що протікають при даних температурах, дуже різноманітні.

На процес карбонізації целюлози, як на сукупність паралельно і послідовно протікаючих хімічних реакцій, великий вплив чинять структура початкового матеріалу, температурно-часовий режим, характер середовища, різні добавки.

Формування впорядкованої структури волокна супроводжується збільшенням його щільності і міцності. Утворення системи гексогональних кілець, що конденсують, обумовлюється різким зростанням температури термообробки, електро- і теплопровідності. До моменту досягнення 900 - 1000°C матеріал, що карбонізується, придбає той цінний комплекс властивостей, який забезпечує широкі перспективи його використання.

Нині ВВ, отримані карбонізацією целюлози, в основному використовуються як теплозахисний матеріал.

Останнім часом виняткового значення набули вуглецеві волокна на основі віскозного джгута, що пройшли спеціальну обробку по активації поверхні. Наприклад, термообробка в середовищі гострої пари. Це призводить до різкого збільшення сумарної поверхні волокна - до 800м²/г. Такий активізований вуглецевий волокнистий матеріал широко застосовується в медицині як аплікації і ентеросорбенти.

3.4 Отримання вуглецевих волокон з пеків і інших високовуглецевих матеріалів

Перші розробки по отриманню вуглецевих волокон з пека були здійснені японськими дослідниками, які і зараз утримують першість на світовому ринку по виробництву вуглецевих волокон з пеків.

Як початкова сировина для отримання вуглецевих волокон можуть застосовуватися як власне пеки, так і продукти термічної обробки лігніну, полівінілхлориду, кубові залишки при перегонці бензил хлориду, хлорбензолу, природні і штучні асфальти, бітуми, продукти хімічного очищення сирової нафти і нафтопродуктів, продукти екстракції кам'яного вугілля ароматичними вуглеводнями.

Перше волокно з пека, назване МР -волоконном, було отримано з використанням полівінілхлориду, який у вигляді порошку піддавався термодеструкції, в результаті якої відбувається дегідрохлорування з глибокими перетвореннями, що призводить до утворення смоли (пека). З пека формувалося волокно, яке піддавалося термообробці для отримання вуглецевого волокна. Причому при термообробці при 400°C утворюється плавкий пек; при термічній обробці при 300°C, у присутності кисню повітря, неплавкий - придатний для карбонізації.

Плавкий пек має хороші волокноутворюючі властивості. Він має чорний колір і є суміш різних з'єднань. Елементний склад пека $C_{63}H_{52}$. При звичайній температурі крихкий, при температурі вище 150°C - розм'якшується, а при температурі вище 200°C - переходить у в'язкотекучий стан. Тому волокна формують при температурі 250 - 290°C продавлюванням через фільтри в шахту, де охолоджується повітрям, і приймається на бобіну. Плав пека дозволяє використовувати великі витяги фільтрів, і отже, отримувати волокно прийнятної діаметру (8..50мкм).

Для переведення в неплавкий стан волокно окислюється в дві стадії - спочатку озоном, а потім киснем повітря. Попереднє окислення озоном сприяє підвищенню міцності волокна і скороченню тривалості окислення повітрям.

Карбонізація окисленого волокна проводиться в середовищі азоту. В процесі карбонізації змінюються хімічний склад, структура і фізико-механічні характеристики волокна. Графітація карбонізованого волокна проводиться під натягненням як при електрообігріві, так і при пропусканні електричного струму через волокно. Кінцева температура графітації 2800°C.

Таким чином, був розроблений процес отримання МР-волокон, що включає наступні стадії: приготування пека, формування волокна, окислення волокна, карбонізацію і графітацію.

МР - волокно має своєрідну структуру, відмінну від структури вуглецевих волокон, отриманих з целюлози і ПАН-волокон. Воно не має

характерної фіблярної структури і по морфології подібно до скляного волокна.

Незважаючи на відносно низькі фізико-механічні характеристики МР -волокна (максимальна міцність - 2,75ГПа, модуль Юнга - 48,6ГПа), дослідження, пов'язані з отриманням МР -волокна, стимулювали проведення робіт по дослідженню інших джерел сировини на основі пека. Увага дослідників, переважно японських, була звернена на нафтовий пек (бітум) і кам'яновугільні смоли.

Пеки відносяться до доступних і дешевих джерел сировини і характеризуються високим вмістом вуглецю. Склад і властивості пеків залежать від їх походження і можуть змінюватися в широких межах. Тому у кожному конкретному випадку умови підготовки і переробки пека у вуглецеве волокно може мати свої особливості.

Розробка процесів отримання вуглецевого волокна з пеків проводиться в основному в Японії і США. Як правило, ці процеси схожі з отриманням МР -волокна і включають наступні основні стадії: отримання початкового пека, його підготовки до формування, формування волокна, надання волокну неплавкості, карбонізації і високотемпературної обробки волокна.

Найбільш складним є процес отримання початкового волокна. Пеки є складною сумішшю ароматичних і аліфатичних з'єднань. Молекулярна вага з'єднань відносно невелика, і тільки частина з них може бути віднесена до олігомерів. З подібних систем можна сформувати тільки грубе крихке волокно, з якого не можна отримати вуглецеве волокно хорошої якості.

Тому для надання пеку волокнуотворюючих властивостей з нього мають бути заздалегідь видалені низькомолекулярні летючі з'єднання, і він має бути підданий термічній обробці для підвищення молекулярної маси.

Волокна з пеків формують зазвичай через розплав. Внаслідок хорошої прядимості і незначної в'язкості швидкості формування волокна досягають 800 - 900м/хв. Температура формування залежить від вмісту вуглецю в печі і може досягати 300 - 330°C. Для зниження температури формування, поліпшення прядимості і інших технологічних цілей в пек перед формуванням можуть бути додані пластифікатори, волокнуотворюючі полімери і зтверджуючі агенти.

Сформоване волокно, як правило, відрізняється низькою міцністю і підвищеною крихкістю. Такі властивості природні для волокон з олігомерів, якими по суті і являються пеки. Для підвищення міцності і надання

неплавкості сформовані волокна окислюються в газовому або рідкому середовищах. Окисниками служать кисень (повітря), повітря з добавками озону, кисню або хлору, пари нітроароматичних з'єднань (нітробензолу, нітрофенолу, α -нітронафталіну), двоокиси і триокиси сірки, оксиду озону.

Оскільки окислення проводиться при підвищених температурах, для отримання распрядистого волокна його нагрівають з невеликою швидкістю.

Карбонізація волокон також проводиться тривалий час (швидкість нагріву $0,5 - 1,3^{\circ}\text{C}/\text{хв}$). Проте при вмісті у волокні 95% вуглецю швидкість нагріву може бути підвищена до $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. В цьому випадку вихід волокна досягає 85 - 90%. Показники пружності і міцності волокон з пеків можуть бути істотно підвищені при витягуванні в ході термообробки при температурах вище 2500°C .

При карбонізації з твердої фази формування вуглецевих сіток і об'єднання їх в пачки-зародки майбутніх кристалітів ускладнене із-за малої рухливості окремих елементів структури. Тому вуглецеві матеріали характеризуються малим розміром кристалітів, ізотропною, розвиненою мікро- і перехідною пористістю, а їх кристалічна структура залишається турбостратною до $2800-3000^{\circ}\text{C}$. Процес карбонізації характеризується відносно низькими значеннями енергії активації (до $125\text{кДж}/\text{моль}$), що вказує на переважаючу роль поліконденсаційних реакцій вуглеводнями.

У такий спосіб отримують волокна з міцністю $2,6\text{ГПа}$ при модулі пружності більш 600ГПа . Є дані про можливість отримання волокон з пеків з міцністю до $3,0\text{ГПа}$.

Така ж технологія застосовується і при отриманні вуглецевих волокон з фенольного волокна, які прийнято відносити до пекових волокон. Відмітимо, що нині кількість патентної і технічної літератури, присвяченої отриманню вуглецевих волокон з пеків, різко зросла і, мабуть, не буде перебільшенням сказати, що ця тема займає перше місце в порівнянні з іншими способами отримання вуглецевих волокон. В першу чергу це стосується отримання високомодульних вуглецевих волокон з мезофазного пека.

При термообробці гомогенного розплаву ізотропного пека він може стати гетерогенним без втрати плинності. При цьому в розплаві виникають сферичні частки, які мають оптичну анізотропію і не зникають після затвердіння пека. Незважаючи на збереження плинності, мікросфери володіють, за даними електронної дифракції, специфічною текстурою. Поєднання плинності і структурної впорядкованості дозволило авторам

охарактеризувати виникаючі структури як рідкокристалічні і, по аналогії з класичними рідкими кристалами, назвати їх мезофазой, тобто проміжною між ізотропною рідкою і впорядкованою твердою фазами.

Волокна з мезофазних пеків мають таку морфологію, яка сприяє зростанню і укладанню паркетних площин. Внаслідок "площинної" будови і великих розмірів волокнини у волокні з мезофазного пека знімаються обмеження в розвитку процесу графітації, які є визначальні при графітації вуглецевого волокна на основі ПАН.

На основі мезофазних пеків фірмою "Амоко" було отримано понадвисокомодульне волокно Р- 120-5 з модулем пружності 840ГПа.

Значно розширилося виробництво вуглецевих волокон з пеків, особливо в США. Так, фірма "Юніон Карбайд" вже в 1982р. почала промислове виробництво вуглецевих волокон з нафтових пеків на інтегральному комплексі з потужністю 500 т в рік. Цьому сприяло, з одного боку, доступність сировини і значне зниження собівартості вуглецевих волокон з пеків. Так, фірма "Юніон Карбайд" продає зараз високомодульні пекові вуглецеві волокна по 18 дол./фунт. З іншого боку, вуглецеві волокна з мезофазних пеків - понадвисокомодульні з незвичайними властивостями і можуть досягати вартості до 1000 дол./фунт.

Нині фірма "Юніон Карбайд" випускає вуглецеві волокна марки "Торнел Р" з наступними характеристиками (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Характеристики вуглецевих волокон

Характеристики	Марки волокон	
	Р-75	Р-100
Модуль Юнга, ГПа	520	640
Міцність, ГПа	2,1	2,4
Питомий об'ємний електричний опір·10 ⁴ Ом·см	5	3
Коефіцієнт лінійного термічного розширення·10 ⁶ 1/°С	2,3	1,4
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	185	375

Особливу важливість останнім часом придбали сорбційноактивні волокна на основі пеків. Дефіцит активованого вугілля і відсутність сорбентів для поглинання шкідливих компонентів з низькоконцентрованих вентвипусків сильно ускладнюють, а у ряді випадків роблять неможливим

ефективне очищення вентвикидів хімічних, нафтохімічних, металургійних і інших виробництв. Це завдання можуть вирішити активовані вуглеволокнисті матеріали на основі дешевої і доступної сировини - нафтового пека.

На основі пека отримані високотеплопровідні вуглецеві волокна PDF. Теплопровідність композитів на основі волокон PDF з матрицею з полістиролу при об'ємній долі волокна 15 - 45% знаходиться в діапазоні від 30 до 245Вт/мК. Отримані високотеплопровідні композиційні матеріали мають високу стійкість проти корозії і малу щільність.

Вуглецеві волокна на основі ПАН і пека складають до 95% усіх споживаних ВВ. При використанні ВВ як армуючі наповнювачі полімерної матриці потрібні додаткові операції, що підвищують їх адгезію до матриці.

3.5 Структура вуглецевих волокон

Вуглецеві волокна, що відносяться до класу вуглеграфітових матеріалів, в структурному відношенні характеризуються рядом особливостей, що відрізняють їх від масивних матеріалів відповідного хімічного складу. Вони залежать не лише від специфічної форми матеріалу (волокно), але і від орієнтованої структури початкових полімерів, з яких отримані.

Питання про структурні моделі вуглецевого волокна вирішуються неоднозначно. Проте у більшості фахівців, що працюють в цій області, не викликає сумніву існування турбостратної структури. Це означає, що гексагональні площини (шари) паралельні і однаково видалені, але безладно орієнтовані в напрямі, перпендикулярному базисним площинам. Базисні площини, розташовані паралельно осі волокна, складаються з мікрофібрил, що утворюють стрічки.

Дослідження структурних особливостей ВВ, отриманих з різних початкових матеріалів залежно від умов температури термообробки, дозволили Руланду запропонувати структурну модель ВВ, що включає чередування прямих і зігнутих ділянок мікрофібрил (муаровий ефект). Пори в структурі довгі, тонкі, з переважною орієнтацією уздовж осі волокна. Об'ємна доля мікропор збільшується з підвищенням температури і зменшується при витягу ВВ. Основною структурною одиницею ВВ є шар графіту стрічкоподібної форми. Кутове розташування шарів може значно

змінюватися при нагріві і витягу - орієнтація вуглецевих шарів стає досконалішою при збільшенні температури термообробки і витягу. Ця модель, зображена на рис. 3.2, розроблена з використанням методів малокутового розсіювання і електронної мікроскопії.



Рисунок 3.2 - Схемне зображення стрічкової структури вуглецевого волокна

Проте, оскільки важко припустити такий тип структуризації в усьому об'ємі, зокрема в стержні волокна, тому що простір стає занадто малим для кутового обертання, були запропоновані також інші моделі.

За даними рентгеноструктурного аналізу і електронної мікроскопії, волокно складається з кристалітів, майже однакових за розміром і паралельних осі волокна. Ці дані дозволяють представити просту модель структури ВВ у вигляді набору кристалітів тетрагонів, пов'язаних аморфними областями.

Відсутність виразних граней в структурі волокна, а також зв'язок високовпорядкованих ділянок через аморфні ділянки, що забезпечує збереження еластичності ВВ, не відповідає цій моделі. Між кристалітами знаходяться пори, витягнуті у напрямі осі волокна на 20 - 30нм. Середній діаметр пор у волокон, отриманих в інтервалі 900 - 2900°C, знаходиться в межах 0,6 - 8,0нм.

Запропонована модель, яка представляє структуру ВВ складається з розширених шарів, що мають безладне розташування, але із загальною переважною орієнтацією, паралельній осі волокна. Области кристалічності оточені зонами великої напруги і кручення при похилому розташуванні з розмитими межами. Межі мають кутовий нахил і з'єднуються з мікропорожнечами, відділяючи сусідні області кристалізації.

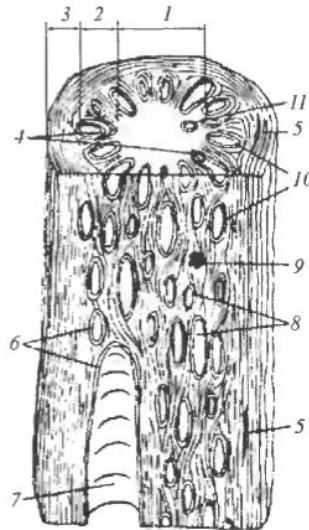
На основі узагальнення запропонованих моделей структура анізотропного ВВ може бути представлена схемою, де основним елементом

структури анізотропного ВВ є молекулярна (базисна) стрічка ароматичного вуглецю, що конденсує. Така проміжна стрічкова гетероароматична поліконденсована структура з певним розташуванням вуглецевих гексагонів, званих паркетними складовими (площини шестичленних ароматичних циклів, що конденсують), утворюється вже на початкових стадіях карбонізації полімеру. Молекулярні стрічки орієнтовані переважно уздовж осі волокна. В процесі отримання ВВ сусідні макромолекули орієнтуються одна відносно одної таким чином, що паркетні площини розташовуються переважно паралельно одна одній, утворюючи турбостратну структуру вуглецю, яка відрізняється від структури графіту тим, що базисні площини паралельні і розгорнуті під різними кутами одна до одної. Турбостратний вуглець сформований в мікрофібрили, що включають пачки паралельних турбостратних площин, званих кристалітами. Вимірні параметри кристалітів ВВ з температурою термообробки (ТТО) 900 - 2500°C, у яких $L_a = 2-20\text{нм}$, $L_c = 1 - 12\text{нм}$, відстань між сусідніми площинами в кристаліті $d_{002} = 0,372 - 0,339\text{нм}$. Середній діаметр мікрофібрил 5-10нм.

Певну кількість мікрофібрил складають надмолекулярні утворення другого порядку - фібрили. Між мікрофібрилами розташовані голковидні мікропори, орієнтовані уздовж осі волокна. Їх довжина 20 - 30нм, радіус 0,29 - 0,68нм. Між волокниною розташовані більші пори.

Вивчення структури поперечного перерізу ВВ дозволяє виділити поверхневу оболонку, в якій кристаліти переважно орієнтовані уздовж осі волокна, і стрижень з випадковою орієнтацією кристалітів.

На основі використання графоаналітичного методу дослідження структури вуглецевих матеріалів Р.М. Левіт показав, що процеси вуглефікації, що відбуваються в природі, і процеси піролізу природних полімерів мають деякі загальні риси. На певній стадії карбонізації склади вугільних полімерів, отриманих на основі різних початкових матеріалів, стають схожими. В зв'язку з цим представляє інтерес структурна модель ВВ, запропонована Бернетом і Норром. Ними показано, що структура ВВ, отриманих з різних полімерів, має багато спільного. Тому така структура може бути використана для інтерпретації структури різних типів волокон (рис. 3.3).



1 - стрижень; 2 - сорочка, 3 - оболонка; 4 - області, що характеризуються великою концентрацією напруги; 5 - тріщина; 6 - ламелярні оболонки на включеннях і порожнинах; 7 - великі порожнини; 8 - радіально розташовані основні структури; 9 - жаростійкі включення; 10 - ділянки з дрібнокристалічною структурою; 11 - невеликі пори

Рисунок 3.3 - Структурна модель вуглецевого волокна

Надмолекулярна структура ВВ проявляється в макроструктурі волокна - морфології, що багато в чому визначає його властивості, особливо при взаємодії з матричним матеріалом в композиті.

3.6 Властивості вуглецевих волокон

Фізико-механічні властивості ВВ. Різноманітність сфер застосування ВВ базується на широкому спектрі їх специфічних характеристик. Вуглецевим волокнам властиві екстремально високі значення модуля пружності і міцності, хімічна і термічна стійкість, низький коефіцієнт лінійного термічного розширення, специфічні трибологічні властивості, підвищені (в порівнянні з іншими волокнами) тепло- і електропровідність і ряд інших цінних властивостей. Комплекс корисних характеристик ВВ різного асортименту визначається і природою початкового матеріалу, і різноманітністю структурних особливостей. Властивості різних ВВ приведені в таблицю. 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 де d - щільність; $T_{\text{субл}}$ - температура сублимації; $S_{\text{уд}}$ - питома поверхня; λ - температурний коефіцієнт лінійного розширення; ρ - питомий електричний опір; k - коефіцієнт теплопровідності; C - питома теплоємність.

Таблиця 3.2 - Фізичні властивості вуглецевих волокон

УВ	d, г/см ³	T _{субл} , К	S _{уд} , м ² /г	λ·10 ⁶ , С ⁻¹	ρ, Ом·м	κ, Вт/(м·К)	С кДж/(кг·К)
Карбонізоване	1,4- 1,8	3873	1 - 1000	1,5-1,5	1-70	0,8-1,6	0,8
Графітоване	1.8-2,15	3873	0,15-3	-1.5-2,5	0,3-1	1,7-2.0	0,6

Таблиця 3.3 - Вуглецеві волокна, що випускаються провідними зарубіжними фірмами

Фірма	Марка	σ, МПа	Е, ГПа	γ, г/см ³	Сировина
1	2	3	4	5	6
Геркулес Інкорпорейшен Графіт Фіберз Бізнес Сентер	<u>Геркулес</u>				
	AS6	4137	243	1,83	ПАН
	IM6	4378	278	1,83	ПАН
	HM	2755	379	1,84	ПАН
Юніон Карбід Корпорейшин	<u>Торнел</u>				
	T-300	3200	228	1,70	ПАН
	T-500	3650	241	1,79	ПАН
	T-700	4550	248	1,81	ПАН
	P-75	2100	520	2,00	ПЕК
	P-100	2200	724	2,15	ПЕК
Торей Індастріз Інкорпорейшн	<u>Торейка</u>				
	T300	3500	235	1,76	ПАН
	T800	5700	300	1,81	ПАН
	T1000	7200	300	1,82	ПАН
	M40	2800	400	1,81	ПЕК
	M50	2500	500	1,91	ПЕК
	M60	3900	600	1,94	ПЕК

Продовження таблиці 3.3

1	2	3	4	5	6
Тохо	<u>Бесфайт</u>				
	ST-3	4400	240	1,77	ПАН
	HM-40	2600	400	1,83	ПАН

	НМ-45	2200	450	1,90	ПАН
	3М-500	4800	300	1,77	ПАН
Ніппон Карбен	<u>Карбалон</u>				
	3-2000	3260	245	1,77	ПАН
	3-4500	3060	235	1,77	ПАН
Міцубісі Рейэн	<u>Пирофил</u>				
	М-1	2600	360	1,85	ПАН
	Т-1	3400	250	1,80	ПАН
Селанез Плэитикс энд Спешитиз Компані	<u>Целион</u>				
	GY-70	1900	530	1,90	ПАН
	6К	3690	2400	1,77	ПАН

Таблиця 3.4 –Види вуглеволокнистих матеріалів

Марка	σ , МПа	ϵ , ГПа	γ , г/см ³
1	2	3	4
Теплозахисні			
Урал-15	1800	70	1,65
Урал-24	1500	90	1,71
Урал-Н-15	1800	70	1,65
Урал-Н-24	1500	90	1,71
Конструкційні нитки			
УКН-5000	3300	230	1,72
УКН-5000П	3400	240	1,73
УКН-П-0,1	3700	230	1,74
УКН-2500П	3400	240	1,73
УКН В-400	4300	240	1,75
ВМН-4	2800	240	1,75
Кулон-Н	3500	560	1,92

Продовження таблиці 3.4

1	2	3	4
Стрічка			
ЛУП-01	2700	260	1,70
ЛУП-02	2700	260	1,70
Элур-01	2900	235	1,69

Элур-0,08	3000	235	1,70
ЛУП-24	2750	330	1,80
Кулон	2750	420	1,87

Таблиця 3.5 – Види вуглецевих тканин

Марка	σ , МПа	Е, ГПа	Вид покриття
Тканина, тканинна стрічка			
УУТ-2	130	20	-
УТМ-8	50	30	-
Урал-Т	150	30	-
Стрічка Урал-Т-24	130	60	-
Стрічка Урал-ТМ-24	300	60	-
Стрічка Урал-ТС14-24	200	60	-
З додатковим покриттям			
Урал-ПУ	160	-	Піровуглець 12%
Урал-ТК	160	-	Карбід кремнія 7%
ТМП-3	50	-	Піровуглець 10%
ТКК-2	80	-	Карбід кремнія 3%

Хімічна стійкість. Важливою властивістю ВВ, що визначає перспективність використання подібних матеріалів в багатьох областях, є їх висока хімічна стійкість по відношенню до різних агресивних реагентів. Ця властивість ВВ пов'язана з їх структурними особливостями і залежить в першу чергу від температури термообробки, виду використовуваної сировини, наявності введених елементів.

Хімічну стійкість ВВ в мінеральних кислотах, лугах і органічних розчинниках при різних температурах і тривалості обробки вказаними реагентами оцінювали по зміні втрати маси і міцності.

Тоді як при кімнатних температурах агресивні рідини не викликають істотних змін ВВ навіть при тривалих діях (впродовж року), при підвищених температурах стійкість ВВ падає, особливо до реагентів, що мають окислювальні властивості (азотна кислота, гіпохлорид натрію). Такі реагенти при підвищених температурах обумовлюють окислення ВВ, яке супроводжується руйнуванням аморфного вуглецю.

Вплив температури термообробки ВВ на втрату маси при обробці мінеральними кислотами важко оцінити у зв'язку з неоднаковою зольністю зразків, що мають різну температуру термообробки. Проте очевидно, що із зростанням температури стійкість ВВ до дії мінеральних реагентів збільшується у зв'язку із зростанням долі хімічно стійких зв'язків в процесі термообробки і вдосконаленням структури ВВ, що обмежує дифузію реагенту.

Втрата маси ВВ в процесі обробки кислотами і лугами обумовлена не лише гідролітичним розщепленням вугільної речовини, але і взаємодією з ним і наступним розчиненням зольних компонентів причому видалення зольних компонентів визначається дифузією реагентів у вуглецеву структуру волокна. Тому для многозольного волокна з температурою термообробки 800°C втрата маси в розчині фтористоводневої кислоти, геометричні розміри молекули якої мінімальні в даному ряду кислот, є найбільшою.

Хімічна стійкість ВВ залежить від виду початкових полімерів, використовуваних для отримання. Так, при ТТО до 900°C хімічна стійкість ВВ з гідратцелюлози вища, ніж з ПАН-волокна. Це пояснюється неодноріднішою морфологією останніх.

Введення елементів до складу ВВ завдяки створенню ними різних з'єднань з вуглецем і впливу їх на структуру ВВ призводить до істотної зміни хімічної стійкості.

Хімічні властивості елементовугільних волокон часто так різко відрізняються від ВВ, що у багатьох випадках перші мають властивості, абсолютно не властиві ВВ і залежні від виду легуючого елементу і характеру його з'єднання в структурі волокна.

Термічні і теплофізичні властивості. Термічні характеристики ВВ залежать від їх структур, характеру поверхні, ТТО та ін. Коефіцієнт лінійного термічного розширення може набувати не лише позитивних, але і негативних значень. Це пояснюють ефектом скорочення лінійних і шаруватих структур за рахунок утворення вигинистих хвиль разом із звичайними тепловими коливаннями. Треба відзначити, що для матеріалів, які не мають анізотропійних властивостей, використовується аббревіатура КЛТР (коефіцієнт лінійного термічного розширення). Ми використовуємо КЛТР для анізотропних матеріалів, де підкреслюється лінійна спрямованість виміру (по основній осі).

У вуглецевих волокнах шари переважно орієнтовані уздовж волокна, що призводить до негативного значення КЛТР уздовж волокна. У поперечному напрямі у вуглецевого волокна, як і у графіту, КЛТР уздовж кристалографічної осі позитивний і більше абсолютного значення КЛТР волокна в подовжньому напрямі.

Із збільшенням переважної орієнтації шарів уздовж волокна збільшується його модуль пружності, отже, якісно про міру переважної орієнтації шарів можна судити за величиною модуля пружності. В той же час із збільшенням міри переважної орієнтації шарів уздовж волокна абсолютна величина негативного значення КЛТР повинна зростати, що підтверджується експериментальними даними.

Експериментально отримані залежності КЛТР уздовж вуглецевих волокон вітчизняних марок (рис. 3.3) демонструють їх низькі коефіцієнти лінійного термічного розширення.

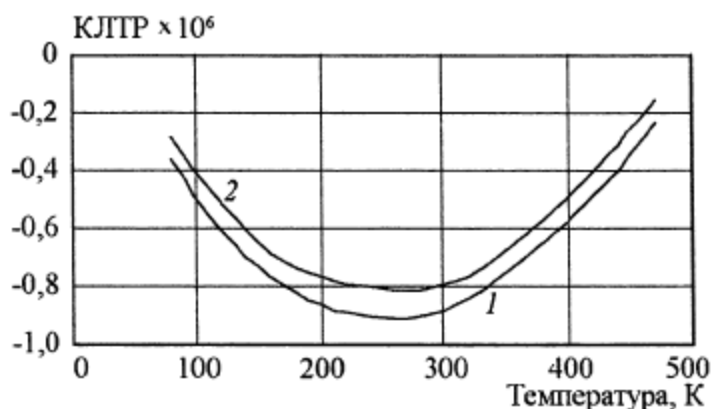


Рисунок 3.3 - Залежність коефіцієнта лінійного термічного розширення вуглецевих волокон : 1 - ВМН-4;2-ЛУ-3

Характерною особливістю цих залежностей є наявність максимуму негативних значень в інтервалі температур 260 - 280К.

Вуглецеві волокна по термостійкості перевершують багато відомих матеріалів. У інертному середовищі їх міцність і модуль пружності не знижуються при температурах до 1500°C. В той же час в повітряному середовищі термостійкість складає лише 300°C для карбонізованих і 400°C для графітованих волокон.

Термостійкість ВВ може бути підвищена різними способами. Найбільш ефективними слід визнати такі, в результаті яких на поверхні утворюється малопроникний захисний шар, що містить тугоплавкі з'єднання, стійкі до

окислення. Запропоновані способи нанесення покриттів з нітриду бору, карбіду цирконію та ін.

Розроблені ВВ із захисними покриттями з пірокарбідів кремнію і цирконію, що мають підвищену стійкість в повітряному середовищі в інтервалі температур 600 - 800°C і в атмосфері вуглекислого газу при 800 - 1000°C. Окислюваність ВВ з покриттями з пірокарбідів на повітрі на порядок нижче, ніж волокон без покриття, а в атмосфері вуглекислого газу на два - три порядки нижче, ніж на повітрі. Міцність волокон при температурі до 1000°C в атмосфері повітря і вуглекислого газу практично не міняється.

Теплопровідність. При односторонньому нагріві тіла тепло від нагрітої ділянки переходить до холодніших, що у результаті призводить до вирівнювання температури.

Як і для графіту, перенесення тепла ВВ носить фононний характер, тобто здійснюється головним чином колективними коливаннями атомів. На теплопровідність ВВ великий вплив чинить їх анізотропія, що призводить до високої міри анізотропії його теплофізичних властивостей. Так, теплопровідність вздовж і поперек волокна може відрізнитися на порядок. Теплопровідність ВВ залежить від початкової сировини і температури термообробки, із зростанням якої від 1500 до 2400°C різко збільшується.

Електричні властивості вуглецевих волокон. Вуглецеві волокна, що мають унікальні фізико-механічні і електрофізичні властивості, високу жаростійкість в інертній і відновних середовищах, представляють один з найважливіших класів електропровідних хімічних волокон. Основні теплофізичні і електричні властивості ВВ приведені в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 - Середні значення теплофізичних властивостей ВВ

Властивості	Значення
Питома теплоємність, 10^3 Дж/кг·К	0,8-1,7
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/мК	0,8-1,6
Питомий електричний опір, Ом·м	$1 \cdot 10^3$ - $1 \cdot 10^4$
Теплостійкість в кисні повітря, °С	до 450
Теплостійкість в інертних середовищах, °С	до 3000

З приведених вище даних витікає, що величина питомого електричного опору ВВ, залежно від умов отримання, може мінитися на дев'ять порядків.

Теплофізичні характеристики дозволяють використовувати ВВ для нагрівачів в досить широкому температурному діапазоні.