

**А. А. КОНКИН**

## **УГЛЕРОДНЫЕ И ДРУГИЕ ЖАРОСТОЙКИЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

МОСКВА ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1974

**Конкин А. А.**

Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы 376 с., 68 табл., 191 рис., список литературы 539 ссылок.

В книге описываются новые волокнистые материалы, обладающие комплексом уникальных механических и физико-химических свойств.

К таким материалам относятся жаростойкие волокна (углеродные, борные, карбидные, бор нитридное и др.).

Среди жаростойких волокон по масштабам производства первое место занимают углеродные волокна. Поэтому наиболее подробно рассмотрены методы получения этих волокон из химических волокон (полиакрилонитрильных и вискозного корда); приводятся также сведения о получении волокон из другого вида сырья (нефтяного пека, фенольных смол, лигнина). Одна из глав посвящена свойствам и областям применения углеродных волокон. В последних главах излагаются принципы получения и области применения других жаростойких волокон.

Книга предназначена для инженерно-технических работников, занимающихся созданием и применением высокотермостойких и жаростойких материалов.

© Издательство «Химия». 1974

# Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
СТРУКТУРНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА.....	12
1.1. ВВЕДЕНИЕ.....	12
1.2. СТРУКТУРА ГРАФИТА .....	12
1.3. ПЕРЕХОДНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА .....	14
1.4. ТЕОРИИ ГРАФИТАЦИИ .....	19
1.5. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ГОМОГЕННО-ГРАФИТИРУЮЩЕГОСЯ УГЛЕРОДА.....	21
1.6. СТРУКТУРА ВОЛОКНИСТЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА .....	23
ГЛАВА 2 ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ .....	31
2.1. ВВЕДЕНИЕ.....	31
2.2. ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ И ТРЕБОВАНИЯ К НЕМУ .....	31
2.3. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА ВОЛОКНА.....	36
2.4. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....	37
2.4.1. Состав продуктов деструкции целлюлозы.....	38
2.4.2. Термическая деструкция целлюлозы в присутствии катализаторов .....	42
2.4.3. Влияние среды .....	51
2.4.4. Физико-химические процессы, сопутствующие пиролизу .....	51
2.4.5. Пиролиз различных типов целлюлоз .....	56
2.4.6. Механизм пиролиза целлюлозы.....	61
2.5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАРБОНИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА .....	77
2.5.1. Физико-химические процессы при карбонизации .....	78
2.5.2. Изменение свойств волокна при карбонизации .....	87
2.5.3. Условия проведения процесса карбонизации .....	90
2.6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА И ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ ГРАФИТАЦИИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА .....	97
2.6.1. Физико-химические процессы при графитации .....	97
2.6.2. Условия проведения графитации .....	98
2.7. ВЫТЯГИВАНИЕ ВОЛОКНА В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ И ГРАФИТАЦИИ .....	99
2.8. ПРИНЦИПЫ ОБОГРЕВА И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КАРБОНИЗАЦИИ И ГРАФИТАЦИИ .....	105
2.8.1. Способы нагрева .....	105
2.8.2. Аппаратурное оформление процессов карбонизации и графитации .....	108
ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА .....	113
3.1. ВВЕДЕНИЕ.....	113
3.2. ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ ПАН-ВОЛОКНУ .....	114
3.3. ТЕРМИЧЕСКАЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА .....	120
3.3.1. Физико-химические процессы, протекающие при деструкции ПАН-волокна.....	121
3.3.2. Факторы, влияющие на циклизацию полиакрилонитрила .....	131
3.3.3. Продукты распада полиакрилонитрила .....	134
3.3.4. Основные условия окисления ПАН-волокна .....	141
3.3.5. Вытягивание ПАН-волокна в процессе окисления .....	145
3.4. КАРБОНИЗАЦИЯ.....	147
3.4.1. Физико-химические процессы при карбонизации .....	148
3.4.2. Структурные превращения ПАН-волокна при карбонизации .....	155
3.4.3. Изменение свойств волокна в процессе карбонизации .....	157
3.4.4. Некоторые закономерности процесса карбонизации.....	158
3.4.5. Основные условия карбонизации.....	159
3.5. ГРАФИТАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА .....	164
3.5.1. Физико-химические процессы при графитации .....	164
3.5.2. Основные условия графитации и влияние их на свойства волокна .....	166
3.5.3. Вытягивание волокна при графитации .....	169
3.6. ПРИНЦИПЫ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ .....	171
ГЛАВА 4 ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ДРУГИХ ТИПОВ .....	178
4.1. ПОЛИВИНИЛСПИРТОВОЕ ВОЛОКНО (ПВС-ВОЛОКНО) .....	178
4.2. ВОЛОКНО САРАН.....	181
4.3. ДРУГИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА.....	186

ГЛАВА 5 ПЕКИ, ФЕНОЛЬНЫЕ СМОЛЫ, ЛИГНИН .....	195
5.1. ПЕК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА .....	195
5.1.1. Введение .....	195
5.1.2. Получение МР-волокна .....	195
5.2. НЕФТЯНОЙ И КАМЕННОУГОЛЬНЫЙ ПЕКИ .....	201
5.2.1. Введение .....	201
5.2.2. Предварительная подготовка пеков .....	202
5.2.3. Получение углеродного волокна .....	204
5.3. ФЕНОЛЬНЫЕ СМОЛЫ .....	208
5.3.1. Введение .....	208
5.3.2. Получение углеродного волокна .....	209
5.4. ЛИГНИН .....	221
ГЛАВА 6 ОТСУТСТВУЕТ (к сожалению) .....	225
ГЛАВА 7 ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ .....	225
7.1. ВВЕДЕНИЕ .....	225
7.2. ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ (УСОВ) .....	226
7.3. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА .....	230
7.3.1. Получение волокон волочением .....	231
7.3.2. Формование волокон из расплавов .....	233
7.3.3. Получение волокон методом спекания .....	235
7.4. ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ЖАРСТОЙКИХ (ТУГОПЛАВКИХ) ОКИСЛОВ .....	236
7.4.1. Получение волокон из растворов .....	238
7.4.2. Получение волокон из суспензий и растворов .....	240
7.4.3. Получение волокон пропиткой химических волокон .....	243
7.5. КАРБИДНЫЕ ВОЛОКНА .....	244
7.5.1. Получение карбидных волокон газофазным методом .....	245
7.5.2. Получение карбидных волокон методом пропитки химических волокон и последующей карбидизацией .....	250
7.6. БОРНИТРИДНОЕ ВОЛОКНО .....	251
7.7. БОРНОЕ ВОЛОКНО .....	255
ГЛАВА 8 СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЖАРСТОЙКИХ ВОЛОКОН .....	261
8.1. СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЖАРСТОЙКИХ ВОЛОКОН .....	261
8.1.1. Поликристаллические волокна .....	261
8.1.2. Металлические волокна .....	269
8.1.3. Монокристаллы (усы) .....	271
8.2. ПРИМЕНЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЖАРСТОЙКИХ ВОЛОКОН .....	272

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Прогресс во многих областях (авиация, ракетостроение, судостроение, химическое машиностроение, освоение космического пространства и др.) не был бы достигнут, если бы не создавались новые материалы.

Без преувеличения можно сказать, что к числу таких материалов относятся жаростойкие волокна, и особенно тех из них, в которых сочетается жаростойкость с высокими механическими показателями.

К основным типам жаростойких волокон относятся: углеродные, борные, волокна на основе карбидов, нитридов, окислов различных элементов, металлов и сплавов и некоторые другие.

Среди жаростойких волокон особое место занимают углеродные и графитированные волокна. Они обладают поистине уникальными физико-химическими и механическими свойствами, что предопределяет разнообразные области их применения. Особого внимания заслуживают высокопрочные ( $200\text{—}300\text{ кгс/мм}^2$ ), высокомодульные (модуль Юнга  $25\cdot 10^3\text{—}45\cdot 10^3\text{ кгс/мм}^2$ ) углеродные волокна; на их основе изготавливаются конструкционные материалы, в которых используются полимерные и другие типы связующих. Благодаря низкой плотности волокна композиции имеют очень высокие удельные механические характеристики.

Потенциальные возможности, заложенные в углеродных волокнах, еще далеко не исчерпаны, и в будущем их свойства будут значительно улучшены. Вследствие малого диаметра ( $5\text{—}12\text{ мкм}$ ) углеродные волокна хорошо перерабатываются на последующих стадиях технологического процесса. Техничко-экономические предпосылки для организации массового производства этих волокон более благоприятны, чем для других жаростойких волокон.

Углеродные волокна в ощутимых количествах начали вырабатывать с 1958 г. В первый период сведения об этих волокнах появились преимущественно в патентах. Однако за последние пять лет опубликовано большое число оригинальных и обзорных статей; углеродным волокнам уделялось большое внимание на конференциях по углероду, регулярно проводимых в США и Англии; полезная информация содержится также в проспектах фирм. Назрела необходимость в обобщении и систематизации материала, и это побудило автора написать данную книгу. Насколько нам известно, подобная монография не издавалась ни за рубежом, ни в нашей стране. В издательстве «Химия» в 1966 г. вышел перевод книги Ц. Карролл-Порчинского «Материалы будущего», однако в ней содержится мало сведений об углеродных волокнах.

По композиционным материалам издан ряд обстоятельных монографий.

Одним из перспективных армирующих наполнителей композиций различного назначения являются углеродные волокна, и это еще раз подтверждает целесообразность издания книги по данной проблеме.

Первая глава, в которой рассматривается структура некоторых форм углерода, является вводной к последующим разделам книги. Главы 2—3 наиболее объемные; они посвящены способам получения углеродных

волокон из вискозного корда и полиакрилонитрильного волокна (основного вида сырья), глава 4 — их получению из других синтетических волокон, в главе 5 рассматриваются способы получения углеродных волокон из пеков и фенольных смол. Глава 6 посвящена свойствам и областям применения углеродных волокнистых материалов.

Чтобы осветить общее состояние проблемы, в последующих двух главах кратко излагаются принципы получения и области применения других жаростойких волокон. Без этих глав книга казалась бы незаконченной. В них приведены сведения о наиболее типичных представителях этой группы волокон.

О стеклянных волокнах имеется обширная литература, и им может быть посвящена отдельная книга. К тому же большинство из этих волокон не относится к собственно жаростойким волокнам, и в данной книге они не рассматриваются.

В настоящее время интенсивно ведутся исследования структуры и свойств углеродных волокон, совершенствуются способы их получения, изыскиваются области применения этих новых материалов в различных отраслях промышленности. Возможно, что некоторые положения и прогнозы, высказанные в книге, могут оказаться неоправданными, и это вполне закономерно для столь бурно развивающейся области естествознания и техники.

Книга является первой попыткой обобщения экспериментальных и теоретических данных об углеродных и других жаростойких волокнах. Она не лишена недостатков, но в какой-то мере заполняет пробел в литературе, посвященной исследованию этих новых материалов.

Глава 1 написана совместно с кандидатом химических наук М. П. Радимовым.

Автор выражает глубокую благодарность коллегам, и особенно кандидату технических наук Н.Ф. Конновой, которые оказали большую помощь при подборе материалов и во время работы над рукописью.

## **ВВЕДЕНИЕ**

В связи с развитием ракетостроения, самолетостроения и других отраслей новой техники и освоением космоса возникла острая потребность в жаростойких волокнистых материалах. Традиционные природные и химические волокна, в том числе термостойкие, уже не удовлетворяли этим требованиям. Создание новых типов волокон сводилось к получению жаростойких соединений и приданию им формы волокна. К тому времени, когда появилась потребность в этих материалах, было известно большое число, преимущественно неорганических, соединений, обладающих высокой термической стойкостью. К ним относятся углерод, карбиды, нитриды, некоторые металлы и сплавы, окислы отдельных элементов и др. Таким образом, задача сводилась к разработке способов получения волокнистых материалов из новых видов сырья. Превращение жаростойких соединений в

волокна представляло собой новую, сложную научно-техническую проблему. Обычные методы формования химических волокон из расплавов и растворов полимеров в большинстве случаев оказались непригодными. Возникла потребность в разработке новых способов получения волокон, зачастую из низкомолекулярных соединений. Эта задача была успешно решена.

В настоящее время известно большое число жаростойких волокон. Некоторые из них выпускаются в опытно-промышленном и промышленном масштабе, другие не вышли за рамки лабораторных исследований.

К важнейшим жаростойким волокнам относятся углеродные, борные, карбидные, борнитридные, волокна на основе металлов и сплавов, окислов элементов и некоторые другие. Ниже, в таблице, сопоставлены свойства высокопрочных жаростойких волокон со свойствами некоторых конструкционных материалов.

Большинство новых типов волокон наряду с жаростойкостью обладает очень высокими физико-химическими и механическими свойствами: температура плавления 1300—3650°C, прочность 200—500 кгс/мм<sup>2</sup>, модуль Юнга 25·10<sup>3</sup>—50·10<sup>3</sup> кгс/мм<sup>2</sup>. Особое положение в силу уникальных механических свойств (прочность 2000 кгс/мм<sup>2</sup> и даже выше) занимают монокристаллы (усы), однако они пока еще получают в ограниченных масштабах, и их следует рассматривать как материалы будущего.

Свойства высокопрочных жаростойких волокон и некоторых конструкционных материалов

Волокно или конструкционный материал	Диаметр, мкм	Температура плавления, °C	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Предел прочности при растяжении $\sigma$ , кгс/мм <sup>2</sup>	Удельная прочность $\sigma/\rho \cdot 10^{-6}$	Модуль упругости $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	Удельный модуль $E/\rho \cdot 10^{-9}$
<b>Волокна</b>							
Стеклоанное (Е-стекло) . . . . .	10	700	2,5	350	14	7	2,8
Кварцевое SiO <sub>2</sub> . . . . .	35	1660	2,7	350—500	13—18	10	3,7
Углеродное							
карбонизованное . . . . .	8—10	3650	1,6	250—350	15—21	25—30	15,0—19,0
графитированное . . . . .	5—7	3650	2,0	200—250	10—12,5	40—50	20,0—25,0
Поликристаллическое							
борное В . . . . .	115	2300	2,65	200—400	7,5—15	35—45	13,7—17,5
из карбида бора В <sub>4</sub> С . . . . .	—	2450	4,0	200—380	5,0—9,5	38—49	9,5—12,2
Металлическое							
из вольфрама W . . . . .	13	3400	19,4	300—400	15—21	41	2,1
из бериллия Ве . . . . .	127	1280	1,9	100—200	5,2—10,5	25—28	13,3—14,7
Монокристаллы (усы)							
сапфира Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3—10	2040	3,96	700—2100	175—530	43	11,1
карбида кремния SiC . . . . .	1—3	2690	3,2	700—2100	220—630	49	15,4
графита . . . . .	—	3650	2,26	2100	930	50—100	22—44
<b>Конструкционные материалы</b>							
Алюминиевый сплав . . . . .	—	—	2,8	47	1,68	7,35	2,62
Титановый сплав . . . . .	—	—	4,5	94	2,10	11,2	2,5
Магнийевый сплав . . . . .	—	—	1,8	28	1,55	4,4	2,44
Сталь . . . . .	13	1400	7,87	420	5,3	21	2,66

Среди жаростойких волокон по масштабам производства первое место занимают углеродные волокна. И это не случайно, так как по технико-экономическим предпосылкам, механическим показателям, и особенно по их удельным значениям (отношение прочности и модуля Юнга к плотности),

углеродные волокна, кроме усов, превосходят все жаростойкие волокна. Некоторые виды стеклянных волокон имеют более высокую прочность, но они не относятся к собственно жаростойким материалам, к тому же у них невысокий модуль Юнга.

Углеродные волокна впервые были получены Эдисоном еще в 1882 г. Они длительное время применялись в электрических лампах накаливания. С появлением вольфрамовых нитей углеродные волокна потеряли значение. Лишь в последние 15 лет вновь возник интерес к ним и начались интенсивные исследования.

В результате термической деструкции, проводимой в соответствующих условиях, из большинства органических соединений, в том числе из полимеров, получается материал, обычно называемый коксовым остатком; этот материал характеризуется высоким содержанием углерода. Из огромного числа соединений лишь немногие могут служить исходным сырьем для производства углеродных волокнистых материалов. Все виды сырья, применяемого для этих целей, можно подразделить на две группы. К первой группе относятся химические и природные волокна, ко второй — некоторые полимеры, смеси органических соединений, богатые углеродом (каменноугольные смолы, нефтяные пеки), а также лигнин и др. Вещества, отнесенные к второй группе, независимо от их химической природы, вначале превращаются в волокна, а затем перерабатываются в волокнистые углеродные материалы. Таким образом, в обоих случаях исходным материалом служат волокна, так как только из соединений, имеющих форму волокна, представляется возможным получить углеродные материалы аналогичной формы. Исходные вещества должны быть высокомолекулярными соединениями или по крайней мере иметь достаточно большой молекулярный вес, необходимый для их переработки в волокна. Низкомолекулярные соединения непригодны для этих целей, так как получить из них волокна и соответственно углерод в виде волокна не представляется возможным.

Процесс получения углеродных волокон из органических волокон состоит из двух основных стадий — карбонизации и графитации. Эти стадии разграничены конечной температурой обработки для каждой из них. Карбонизация заканчивается при температуре 900—1500°C, и содержание углерода в волокне в зависимости от конечной температуры карбонизации составляет 80—99%. Волокна, полученные на этой стадии, обычно называют карбонизованными волокнами. Графитация проводится при температуре до 2600—2800°C. Исходным материалом для графитации, как правило, служат карбонизованные волокна. Волокна, подвергнутые высокотемпературной обработке, в книге называются графитированными волокнами. Это название в известной мере условно, так как волокно имеет турбостратную структуру, отличную от структуры графита (см. гл. 1).

Содержание углерода в графитированном волокне выше 99%. В книге применяется также собирательное название «углеродные волокна», относимое к обоим типам волокон.

Процесс карбонизации волокон целесообразно подразделить на две стадии:

пиролиз и собственно карбонизация. Пиролиз — термическая обработка при температурах, достигающих 250—400°C. В этой области температур протекают основные реакции термодеструкции полимеров и получается предматериал, участвующий в образовании углеродного скелета волокна. На стадии карбонизации протекающие физико-химические процессы приводят к образованию карбонизованного волокна.

Карбонизация и графитация волокон проводятся при строго регулируемых температурно-временных режимах в инертной среде; на стадии карбонизации в ряде случаев применяются катализаторы. Строгое соблюдение условий термической обработки является необходимой предпосылкой получения высококачественного и стандартного углеродного волокна.

Карбонизация и графитация являются основными, но не единственными стадиями получения углеродных волокон. В зависимости от вида сырья в технологический цикл включаются другие операции. Иногда исходное волокно подвергается предварительному окислению, которое существенно влияет на механические свойства углеродного волокна; для удаления примесей волокно специально обрабатывается. В технологический цикл получения углеродного волокна могут быть включены текстильная подготовка исходного волокна, текстильные операции на отдельных технологических переходах.

Углеродные волокнистые материалы имеют разнообразную форму. Они могут изготавливаться в виде нитей бесконечной длины, жгутов, войлока, лент, тканей разнообразного ассортимента, трикотажных изделий и т. д. Конечная форма углеродного материала определяется формой исходного сырья. Так, для получения углеродных нитей бесконечной длины применяется исходное волокно аналогичной формы; при производстве углеродного жгута исходное волокно имеет форму жгута; войлок можно получать непосредственно из резаного штапельного волокна или путем резки углеродного жгутового волокна; производство углеродных тканей основано на термообработке тканей, полученных из исходных волокон, и т. д.

Заманчива возможность переработки углеродных нитей на оборудовании, применяемом в текстильной промышленности, в ткани разного ассортимента. Это имеет особенно большое значение для получения смешанных тканей, состоящих из углеродных и других жаростойких волокон, а также для получения углеродных тканей с равномерными физико-механическими свойствами. Однако из-за низкого относительного удлинения и большой хрупкости переработка углеродных волокон на обычном текстильном оборудовании остается нерешенной задачей, но в этом направлении ведутся многочисленные исследования.

Волокна, предназначенные для переработки в углеродные материалы, должны удовлетворять следующим основным требованиям:

1. Не плавиться в процессе карбонизации.
2. Давать высокий выход коксового остатка или углеродного волокна.
3. Перерабатываться в углеродное волокно с высокими физико-механическими показателями.



Первое требование очевидно, ибо иначе в результате плавления полимера теряется волокнистая форма и получается монолитная масса. Так как в процессе карбонизации происходит термическая деструкция, приводящая к изменению химического состава полимера, не должно плавиться не только исходное волокно, но и промежуточные продукты превращения, особенно те из них, которые образуются на ранних стадиях термического распада полимера. Возможность применения плавящихся волокон не исключается, но тогда необходима предварительная обработка, после которой полимер становится неплавким. Обычно полимер окисляют, в результате чего образуются межмолекулярные химические связи, т. е. осуществляется переход от линейной к сетчатой структуре; при этом полимер теряет способность плавиться.

Получение углеродных волокон из органических связано с большими энергетическими затратами, поэтому выход углерода является важным технико-экономическим показателем.

Выход углерода при карбонизации зависит от химического состава полимера, природы функциональных групп, строения макромолекул, характера надмолекулярных образований, морфологических особенностей волокна, условий термообработки и других факторов.

Механические свойства углеродных волокон определяются структурой переходных форм углерода (см. гл. 1). На структуру, а следовательно, и свойства углеродного волокна влияют природа полимера, характер промежуточных продуктов, образующихся в процессе пиролиза, условия карбонизации и графитации. Существенное влияние на прочность и модуль Юнга оказывает структура волокнистых форм углерода.

Приведенные выше три основных требования, которым должны удовлетворять исходные волокна, являются сугубо феноменологическими. Сформулировать научно обоснованные требования к исходным волокнам на данном этапе физико-химических исследований термодеструкции полимеров не представляется возможным. Процессы термодеструкции полимеров и переходные формы углерода слишком сложны и многообразны, поэтому можно только качественно характеризовать переход от органических к углеродным волокнам.

Большинство химических и природных волокон служили объектами исследования, но, учитывая практическую значимость, максимальное внимание уделялось химическим волокнам; систематическому исследованию подвергались лишь немногие волокна, к числу которых относятся вискозное, полиакрилонитрильное и отчасти поливинилспиртовое волокна.

Гидратцеллюлозное, преимущественно вискозный корд (ВК), и полиакрилонитрильное (ПАН) волокна относятся к основным видам сырья, применяемого для производства углеродных волокнистых материалов.

ПАН-Волокно используется исключительно для производства высокопрочного высокомодульного углеродного волокна, тогда как на основе вискозного корда вырабатываются высокопрочные высокомодульные, теплозащитные и другие типы углеродных волокнистых материалов. Это в известной мере обусловлено сложившейся традицией и

отчасти экономическими соображениями. Конкуренция между этими видами сырья возможна только при получении высокопрочного высокомолекулярного углеродного волокна.

При существующем уровне цен на высокопрочное высокомолекулярное углеродное волокно стоимость исходного сырья не играет существенной роли. Однако в связи с наметившейся тенденцией к снижению стоимости углеродного волокна положение может измениться. Стоимость 1 кг полиакрилонитрильных текстильных нитей на международном рынке составляет 10—12 долл., тогда как цена на вискозное волокно гораздо ниже и равна 1,14 долл.

В силу специфичности свойств и применения в текстильной промышленности ПАН-волокно выпускается исключительно в виде штапельного волокна. Для получения же углеродного волокна используется ПАН-волокно в виде текстильных нитей. Поэтому возникла необходимость организовать производство этого вида продукции. Потребность в ПАН-волокне для этих целей невелика, и это отрицательно влияет на экономику его производства. Для применения вискозного волокна имеются более благоприятные технико-экономические предпосылки, так как сырьевая база, по существу, является неограниченной.

Относительно общей продолжительности технологического цикла при применении этих видов сырья конкретных сведений в литературе не имеется. Известно, что графитация независимо от вида исходного сырья завершается за короткое время, исчисляемое несколькими минутами. Карбонизация целлюлозы — процесс очень длительный (см. гл. 2); на карбонизацию ПАН-волокна требуется гораздо меньше времени, но окисление ПАН-волокна протекает очень медленно (см. гл. 3). Поэтому суммарная продолжительность основных технологических стадий для обоих видов сырья соизмерима.

К преимуществам ПАН-волокна по сравнению с целлюлозными волокнами относится более высокий выход углерода; это влечет за собой увеличение производительности оборудования и уменьшение энергетических затрат при карбонизации и графитации, что в итоге влияет на себестоимость углеродного волокна.

В процессе термодеструкции целлюлозы выделяются летучие продукты, главным образом  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  и в небольших количествах углеводороды, при деструкции ПАН-волокна —  $HCN$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  и др., причем  $HCN$  образуется в довольно больших количествах. Выделяющийся  $HCN$  необходимо улавливать, что усложняет технологический процесс.

Основное значение при выборе исходного сырья имеет качество получаемого углеродного волокна.

Промышленное производство углеродных материалов было начато в США в 1958 г. На первом этапе основным видом продукции являлись углеродные ткани, которые в таком виде или в виде пластиков, полученных на их основе, применялись в качестве теплозащитных материалов. Затем почти одновременно в США на основе ВК-волокна и в Англии на основе ПАН-волокна были разработаны процессы производства высокопрочного

высокомодульного углеродного волокна. При оценке волокон, вырабатываемых в опытно-промышленном масштабе, по механическим свойствам следует отдать предпочтение углеродным волокнам, полученным на основе ПАН-волокна. В связи с этим некоторые фирмы США заключили соглашения с фирмами Англии и Японии на приобретение лицензий и организацию производства высокопрочного высоко- модульного углеродного волокна с использованием в качестве исходного сырья ПАН-волокна (см. гл. 3).

Помимо химических волокон для получения углеродных волокон практическое применение находят другие источники сырья. Фирма «Kureha Carbon Fiber» (Япония) организовала производство углеродного волокна из нефтяного пека, а фирма «Nippon Kaiku Co.» (Япония) для этих целей использует лигнин. Интенсивно разрабатывается способ получения углеродного волокна на основе фенольных смол. Из перечисленных видов сырья изготавливаются углеродные волокна средней прочности ( $50\text{—}100 \text{ кгс/мм}^2$ ) и с низким модулем Юнга. Однако в последнее время найдены способы получения высокопрочных высокомодульных углеродных волокон (см. гл. 5).

Углеродные, особенно высокопрочные высокомодульные волокна очень дороги. В Англии в 1971 г. стоимость 1 кг углеродного волокна высокого качества составляла 150 ф. ст., а волокна среднего качества — 95 ф. ст. В перспективе предполагается снизить стоимость 1 кг высокопрочного высокомодульного волокна до  $55\text{—}110$  долл., а по прогнозам английских фирм — до  $30\text{—}40$  ф. ст. Цена на волокна средней прочности ( $50\text{—}100 \text{ кгс/мм}^2$ ) гораздо ниже. Так, стоимость 1 кг волокна из пека равна 27 долл., а из вискозного волокна составляет  $69\text{—}95$  долл.

Высокая стоимость частично объясняется относительно небольшим объемом производства этих волокон. По мере расширения областей применения и увеличения масштаба производства стоимость углеродного волокна будет значительно снижена. Благодаря исключительным физико-химическим и механическим свойствам весьма перспективно широкое применение углеродных волокон и армированных пластиков на их основе в разнообразных отраслях техники (см. гл. 6).

Как отмечалось выше, помимо углеродных известно большое число других жаростойких волокон. В зависимости от химического состава и способа получения они обладают различными свойствами. Так, борное волокно характеризуется высокой прочностью и большим модулем Юнга, волокна из окислов элементов — высокой стойкостью к окислителям и низкой теплопроводностью, карбидные волокна — высокой хемо- и теплостойкостью; металлическим волокнам присущи специфические свойства металлов и т. д.

Углеродные и другие жаростойкие волокна не исключают, а дополняют друг друга. Иногда возникает необходимость изготавливать комбинированные композиции из двух или большего числа жаростойких волокон.

Потребности различных отраслей промышленности могут быть

удовлетворены при наличии определенного типа жаростойких волокон. Со временем определится ассортимент волокон, которые найдут широкое практическое применение. При выборе волокон будут иметь значение не только свойства, но и технико-экономические предпосылки их использования в различных областях техники.

## **СТРУКТУРНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА**

### **1.1. ВВЕДЕНИЕ**

Среди химических элементов углерод занимает особое положение.

Необычайно велико число углеродсодержащих органических соединений. В настоящее время описано несколько миллионов органических соединений, тогда как для остальных 103 элементов периодической системы известно всего лишь около 200000 соединений. Углерод является основным элементом ископаемых углей. Чистый углерод в природе встречается в виде графита и алмаза. Известно большое число переходных форм углерода. К новым структурным формам углерода относятся: пироуглерод, пирографит, пленки и мембраны, стеклоуглерод, пеноуглерод, монокристаллы, волокна и др. Как отмечает В. И. Касаточкин [1]: «Здесь мы встречаемся с редким случаем непрерывных изменений физических и физико-химических свойств однокомпонентной системы, зависящей только от структуры, а не от состава, как это обычно наблюдается для многокомпонентных систем».

О природе углеродных тел существуют различные мнения. Большинство исследователей считает, что различные формы углерода (кристаллические и переходные) представляют собой высокомолекулярные соединения.

Углеродные волокна относятся к переходным формам углерода, структурные элементы которого близки к графиту. Поэтому в данной главе приводятся краткие сведения о структуре графита, рассматриваются особенности переходных форм углерода и современные представления о структуре углеродных волокон.

### **1.2. СТРУКТУРА ГРАФИТА**

В природе графит встречается в различных породах, из которых выделяются мягкие маленькие чешуйки, представляющие собой кристаллы почти совершенной формы. Для изучения свойств и структуры графита использовались тщательно отобранные и очищенные кристаллы графита.

Одной из первых структур, изучавшихся рентгеновским методом [2, 3], была структура графита. Этим методом было установлено, что атомы углерода в графите образуют параллельные слои. Расстояние между слоями в элементарной ячейке в направлении оси  $c$  (обозначаемое  $d_{002}$  или  $c/2$ ) равно  $3,3538\text{Å}$ . В каждом слое атомы углерода образуют сетку [4] правильных гексагонов с расстоянием  $c-c$ , равным  $1,415\text{Å}$ .

Согласно идеализированной кристаллической структуре, предложенной Берналом [5], атомы углерода в каждом слое располагаются точно над

центром правильных гексагонов в соседнем верхнем слое (рис. 1.1), причем порядок упаковки выражается чередованием слоев  $ab\ ab\ ab$ . Это означает, что по отношению к некоторой фиксированной оси с третий слой имеет точно такое же расположение атомов, что и первый, и т. д. Подобная структура соответствует гексагональной структуре с четырьмя атомами углерода в элементарной ячейке.

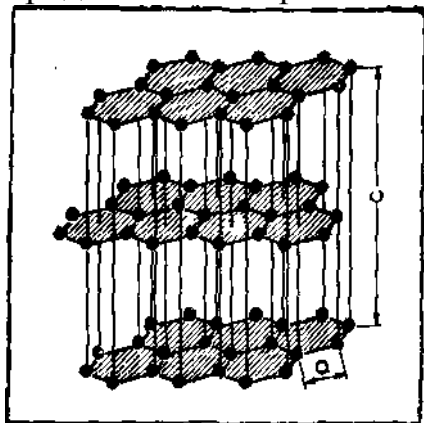


Рис. 1.1 Структура графита.

В другой идеализированной ромбоэдрической решетке были обнаружены такие же слои шестигранных сеток, однако каждый третий слой находится в таком отношении ко второму, в каком второй находится к первому. Поэтому вдоль оси  $c$  получается следующая последовательность слоев:  $abc, abc$ . Относительное содержание этой модификации из-за смещения слоев друг относительно друга изменяется при механической и химической обработке графита. Ромбоэдрическая упаковка, встречающаяся в графите после шлифовки, также обусловлена деформацией сдвига или кручения [6, с. 114]. Почти полное отсутствие ромбоэдрической упаковки слоев в искусственном графите и переход ромбоэдрической структуры в гексагональную при нагревании до температуры 2000—3000°C свидетельствуют о большей стабильности последней модификации [7].

Внутри каждого слоя атомы углерода соединены прочными ковалентными  $sp^2$ -гибридными связями. Из четырех валентных электронов углерода три участвуют в образовании  $\sigma$ -связи, а четвертый —  $\pi$ -связи. Плоскости представляют собой систему сопряженных связей углерода, благодаря чему графит обладает рядом специфических свойств, и в частности высокой теплостойкостью. Расстояние между соседними слоями велико, и связь между ними слабая (примерно 4 ккал/г-атом) — типа Ван-дер-Ваальса [8]. Подобная структура предопределяет сильную анизотропию физико-механических свойств вдоль параллельных и перпендикулярных направлений к поверхности чешуек графита.

Кроме природного известны искусственные графиты, получаемые различными способами.

На рис. 1.1 показана идеальная структура графита. В действительности, как и для всяких кристаллических тел, графиту присущи различные дефекты, и прежде всего дислокации, из-за чего могут изменяться его свойства. Особенно наглядно это проявляется для искусственных графитов (табл. 1.1).

Теоретическая плотность природного графита, вычисленная по данным

рентгеновского анализа, исходя из размеров кристаллической ячейки, составляет  $2,265 \text{ г/см}^3$ ; практически определенная плотность близка к этому значению. Искусственные графиты из-за дефектов и пористости имеют более низкую плотность.

При механическом воздействии в первую очередь происходит разрушение графита вследствие перемещения базисных плоскостей друг относительно друга с разрывом слабых межслоевых связей. Поэтому в зависимости от способа приложения нагрузки (растяжение, сжатие, изгиб) изменяется прочность графита. Прочность графита невелика, и согласно данным табл. 1.1 предел прочности при растяжении не превышает  $10 \text{ кгс/мм}^2$ , а при сжатии  $48 \text{ кгс/мм}^2$ . Модуль Юнга графита также низкий (максимальное значение  $11 \cdot 10^2 \text{ кгс/мм}^2$ ).

Таблица 1.1. Физико-механические свойства графитов [9] различных марок при комнатной температуре

Показатель	Электродный	Реакторный	Пирографит
Плотность, $\text{г/см}^3$	1,50-1,65	1,55—1,7	1,8-2,22
Предел прочности, $\text{кгс/мм}^2$	0,4-0,6	0,5-1,0	0,48/10,5·
при растяжении			
при изгибе	0,7—0,17	1,0—4,0	10/1,1·
при сжатии	1,5-3,0	2,5-6,0	10/48·
Модуль Юнга $E \cdot 10^{-2}$ , $\text{кгс/мм}^2$ . . .	0,5—1,1	0,5-1,3	3,0/11·
Коэффициент теплопроводности. Ккал/(м·ч·°С)	100	100	—
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·мм <sup>2</sup> /м	8,5—12,5	16—25	1000—5000/2— 10·

· В числителе—показатель, полученный при измерении параллельно оси с кристалла, в знаменателе—перпендикулярно оси с кристалла.

Удельная теплоемкость графита мала —  $0,17—0,40 \text{ кал/(г·°С)}$ ; это указывает на большую прочность связей между атомами и незначительное их взаимное колебание. Коэффициент теплопроводности графита необычайно высок [9]: в направлении, параллельном базисной плоскости, он составляет  $140—350 \text{ ккал/(м·ч·°С)}$ , а в перпендикулярном направлении —  $0,8—60 \text{ ккал/(м·ч·°С)}$ . Электрическое сопротивление вдоль базисных плоскостей может быть на 1—3 порядка меньше, чем в направлении, перпендикулярном базисным плоскостям.

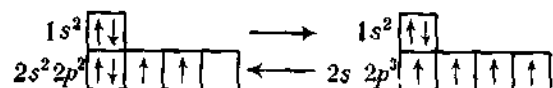
Графит в инертной среде обладает очень высокими термическими свойствами. Он не плавится, и углерод начинает возгоняться при  $3600^\circ\text{С}$ . Приведенные термические характеристики графита объясняются большой прочностью углерод-углеродных связей и высокой концентрацией л-сопряжений в графите.

### 1.3. ПЕРЕХОДНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА

С давних времен были известны две кристаллические формы углерода — алмаз и графит, встречающиеся в природе. Советские и зарубежные

исследователи получили искусственный алмаз. В результате исследования В. И. Касаточкина, В. В. Коршака и сотр., начатых в 1959 г., была открыта новая кристаллическая форма углерода, названная карбином [10]. Эти три аллотропные формы углерода отличаются кристаллической ячейкой и типами связей между атомами углерода.

В основном состоянии углерод имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^2$ , в том числе два валентных ( $2p^2$ ) электрона. В большинстве случаев в химических реакциях углерод проявляет себя как четырехвалентный элемент, что связано с переходом электрона с  $2s$ -орбитали на  $2p$ -орбиталь по схеме



Для четырехвалентного углерода известны три валентных состояния, соответствующие  $sp^3$ -,  $sp^2$ -,  $sp$ -гибридизации электронов атомов углерода. При  $sp^3$ -гибридизации углерод образует четыре энергетически равноценные ординарные  $\sigma$ -связи, при  $sp^2$ -гибридизации проявляются три  $\sigma$ -связи и одна  $\pi$ -связь, и  $sp$ -гибридное состояние соответствует образованию двух  $\sigma$ -связей и двух  $\pi$ -связей.

Алмаз представляет собой пространственный полимер, состоящий из атомов углерода  $sp^3$ -гибридизации с тетраэдрическим расположением валентных связей. Графиту соответствует паркетный полимер, построенный из атомов углерода  $sp^2$ -гибридизации, расположенных в одной плоскости. В карбине, имеющем линейную полимерную цепочку полиинового ( $—C\equiv C—C\equiv C—$ )<sub>n</sub> или кумуленового ( $=C=C=C=$ )<sub>n</sub> типов, реализуется  $sp$ -гибридное состояние атомов углерода.

Алмаз, графит и карбин представляют собой простейшие кристаллические формы трех гибридных разновидностей атомов углерода:  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ .

Наряду с кристаллическими известно большое число аморфных и частично-кристаллических переходных углеродных веществ.

К ним относятся различные сажи, коксы, продукты термического превращения полимеров, стеклоуглерод, волокна, угли различной степени метаморфизма и др. Изучение структуры и свойств переходных форм углерода было проведено В.И. Касаточкиным [1; 11]. Согласно развитой им концепции большое многообразие переходных форм углерода обусловлено сочетанием атомов углерода различного гибридного состояния.

Термодинамически наиболее устойчиво кристаллическое состояние углерода. Термин «переходная форма» предполагает возможность превращения углерода, по «возможность есть то, необходимость чего утверждать нельзя» (Гегель). Из-за высоких кинетических барьеров углерод в состоянии переходных форм необычайно стабилен и в обычных условиях может существовать бесконечно длительное время. Лишь под воздействием высоких температур происходят структурные превращения углерода.

Углерод переходных форм обладает разнообразными технически ценными физико-химическими и механическими свойствами и имеет большое практическое значение. Широкий диапазон изменения свойств

углерода связан с особенностями его структуры. Эта форма углерода мало изучена, но известны три основных элемента его структуры, а именно турбостратная структура, аморфный углерод и надатомные образования высшего порядка.

Турбостратная структура углерода и сходна и отличается от структуры графита. Основной турбостратной структуры являются базисные плоскости, строение которых аналогично графитовым плоскостям. Они состоят из шестизвенных ароматических циклов (гексагонов) атомов углерода с тем же межатомным расстоянием (1,415 Å), что и в плоскостях графита. Определенное число плоскостей, соединяясь между собой, образует пакеты. В отличие от идеального графита в пакетах турбостратной структуры отсутствует какая-либо взаимная ориентация плоскостей в направлении, перпендикулярном оси с (см. рис. 1.1), т. е. они расположены под разными углами относительно друг друга.

В строго кристаллографическом понимании пакеты по структуре нельзя отнести к кристаллам, так как в них отсутствует трехмерная упорядоченность. В каждой плоскости пакета имеется строгий порядок расположения атомов углерода, поэтому пакеты являются как бы двухмерными кристаллами. Однако условно в литературе принято турбостратную структуру углерода называть кристаллической, что с практической точки зрения вполне оправдано. Межплоскостное расстояние в пакетах составляет 3,36—3,43 Å, т. е. значительно больше, чем в графите ( $d_{002}=3,3538\text{Å}$ ). Форма и размер турбостратных кристаллитов (пакетов) характеризуются толщиной пакета  $L_c$  шириной углеродного слоя  $L_a$  и межплоскостным расстоянием  $d_{002}$ .  $L_c$  — толщина пакета в направлении оси с, определяемая числом слоев в пакете,  $L_a$  — ширина углеродного слоя в направлении оси а (см. рис. 1.1). Размер  $L_c$  определяется по отражению рентгеновских лучей от плоскости 002, а  $L_a$  — от плоскости 110; они рассчитываются по формулам Уоррена:

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{d_{002} \cos \varphi}$$

$$L_a = \frac{1,8\lambda}{d_{110} \cos \varphi}$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения;  $d_{002}$ ,  $d_{110}$  — угловая полуширина линий;  $\varphi$  — брегговский угол.

В углероде переходных форм содержится набор пакетов различных размеров, поэтому экспериментально определяемые значения  $L_c$ ,  $L_a$ ,  $d_{002}$  являются среднестатистическими.

В углероде переходных форм сосуществуют кристаллические турбостратные структуры и аморфный углерод. Количественное соотношение этих фракций трудно оценить. По данным [12], в коксе, полученном при термической деструкции поливинилиденхлорида, содержание аморфной фракций достигает 35%. Оно изменяется в зависимости от вида исходного сырья, используемого для получения



углерода, условий его получения и конечной температуры обработки. Наименее изученной является аморфная часть углерода. В отличие от ядерной части структуры (пакетов), состоящей из атомов  $sp^2$ -гибридизации, в аморфной части, возможно, находятся атомы углерода  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридизации. Число возможных сочетаний углерод-углеродных связей огромно. Они могут отличаться межатомными расстояниями, распределением электронной плотности и энергией.

Ниже приведены значения энергий некоторых типов углерод-углеродных связей [13, с. 240]:

Тип связи	Длина связи Å	энергия связи, ккал/моль
$Csp^2-Csp^3$	1,543	82,76
$Csp^2-Csp^2$	1,470	91,58
C-C	1,54	82,87
C=C	1,353	143,10
C≡C	1,205	187,23

Различный среднестатистический набор углерод-углеродных связей вносит существенный вклад в свойства углеродных веществ.

Кристаллические (пакеты) и аморфные фракции углерода не изолированы, а химически связаны между собой и образуют полимерные структуры высшего порядка. Строение этих элементов структуры мало изучено. Большинство исследователей [14—16] полагает, что они имеют лентообразную форму; основу этих элементов составляют слои поликонденсированного ароматического углерода различных размеров (составляющие ядро структуры полимерного скелета), связанные между собой цепочками аморфного углерода, являющимися периферийной частью структурных единиц.

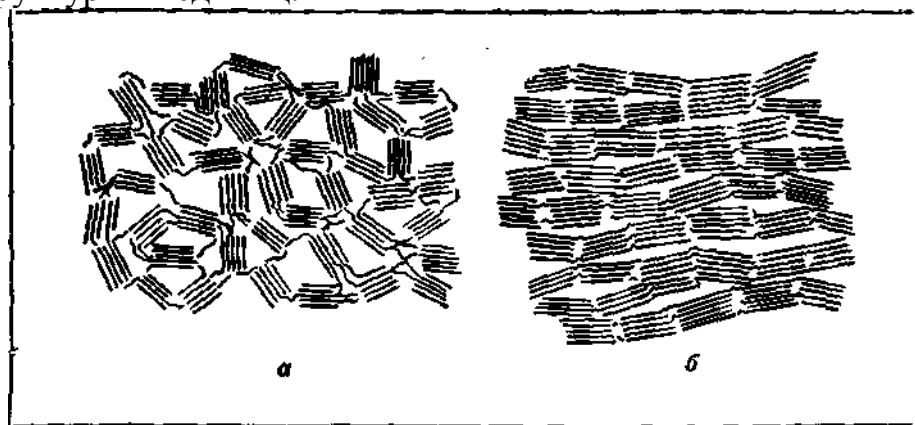


Рис. 1.2. Схема строения углеродных веществ:  
а — неграфитирующийся углерод; б — искусственный графит.

Схема строения неграфитирующегося углеродного вещества по Франклин представлена на рис. 1.2, а; на рисунке прямыми линиями обозначены базисные плоскости, а извилистыми — прослойки аморфного углерода между ними.

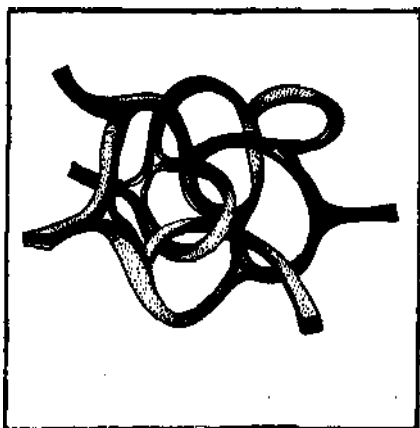


Рис. 1.3. Структурная модель перепутанных лент стеклоглерода.

В отличие от Франклин авторы работы [17] для стеклоглерода предлагают модель перепутанных лент (рис. 1,3), соединенных межмолекулярными связями с широким набором энергий. Прямые участки лент имеют размер около  $100 \text{ \AA}$ , соизмеримый с значением  $L_a$ , определенным рентгеновским методом. Высота пакетов равна  $40 \text{ \AA}$ , что совпадает со значением  $L_c$ . Ленты неплотно упакованы, пронизаны порами, поэтому стеклоглерод характеризуется низкой плотностью ( $1,45 \text{ г/см}^3$ ). В одной из работ [18] в стеклоглероде допускается наличие разветвленных лент.

Недостатком приведенных схем является то, что они не объясняют природу связей между лентами в направлении, перпендикулярном их плоскости. Большинство исследователей считает, что углерод находится только в тригональном состоянии и плоскости между собой соединены не химическими, а слабыми межмолекулярными связями Ван-дер-Ваальса.

Помимо лентообразной структуры можно представить иную надатомную организацию углерода. Турбостратные пакеты, а не отдельные слои могут быть теми структурными единицами, которые участвуют в построении структур высшего порядка. Пакеты посредством фрагментов структуры с разными типами связей в направлении осей  $c$  и  $a$  связаны между собой различными гибридными формами аморфного углерода и образуют пространственный полимер. В процессе формирования ароматических сеток и их воссоединения в турбостратные пакеты на стадии карбонизации возникают пограничные дефекты, в том числе свободные валентности углерода, к которым присоединяются аморфные цепи углерода, связывающие пакеты между собой.

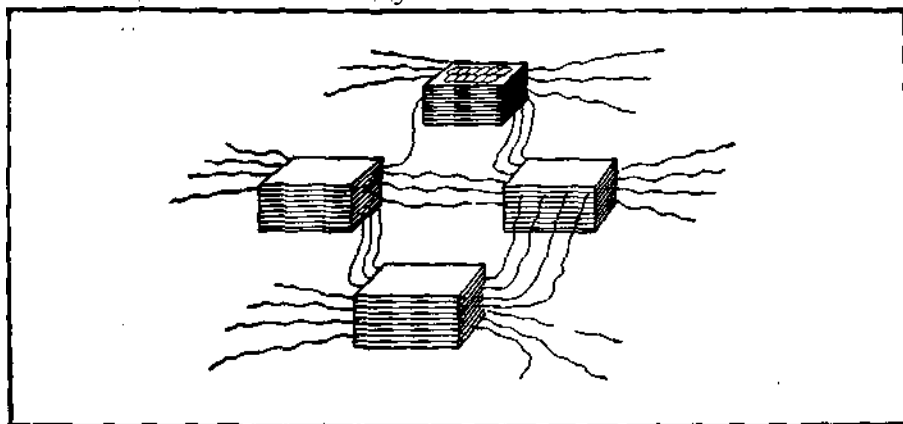


Рис. 1.4. Пространственная модель структур высшего порядка углерода.

Схематически подобная структура углерода показана на рис. 1.4.

Аналогичная структурная схема была предложена В. И. Касаточкиным для витрена.

#### **1.4. ТЕОРИИ ГРАФИТАЦИИ**

Переходные формы углерода подразделяются на гомогенно-графитирующиеся и неграфитирующиеся. Необходимой предпосылкой для гомогенной графитации является наличие в углеродном материале турбостратных кристаллитов. Гомогенно-неграфитирующиеся углеродные материалы могут подвергаться гетерогенной графитации путем испарения и конденсации пересыщенных паров углерода на центрах кристаллизации, переноса углерода летучими соединениями с гетероатомами (O, Cl, Si и др.) и другими путями. Ниже рассматриваются закономерности гомогенной графитации переходных форм углерода.

Графитирующиеся материалы отличаются от неграфитирующихся наличием текстуры (ориентации) пакетов, более слабыми поперечными связями и меньшей пористостью. Механизм собственно графитации заключается в постепенном азимутальном повороте отдельных слоев из почти параллельных положений в идеально параллельные положения, результатом чего является залечивание пористой структуры. Существует несколько теорий кристаллизации (графитации) углеродных материалов, наиболее распространенными из них являются следующие.

По мнению Франклин [12], графитирующиеся углеродные материалы имеют турбостратную структуру, образующуюся при температуре около 1200°C; пакеты этой структуры состоят из небольших идеальных углеродных слоев.

Углеродные слои упакованы параллельно, но хаотично смещены как в плоскости слоя, так и перпендикулярно ему, т. е. отсутствует межплоскостная упорядоченность. Франклин допускает, что в объеме углеродного тела существуют атомы, которые не упакованы в пакеты, а расположены произвольно и создают газоподобное рассеивание (аморфный углерод). Аморфный углерод образует поперечные связи, жестко закрепляющие пакеты турбостратной структуры, хаотично распределенные в объеме материала. Было сделано предположение, что аморфный углерод может состоять из цепных и циклических структур, содержащих водород.

Для протекания процесса графитации, по мнению Франклин, достаточны два условия:

- 1) слабые поперечные связи в углеродном материале;
- 2) преимущественная ориентация пакетов турбостратной структуры.

Эта гипотеза подтверждается данными температурной зависимости скорости графитации [11], согласно которым энергия активации равна 82 ккал/г-атом. Она мало изменяется для разных углеродных материалов и близка к значению энергии разрыва углеродной цепи с двойными сопряженными связями.

Мэр и Мэринг [19, 20] считают в отличие от Франклин, что графитовые слои в углеродных материалах несовершенны по структуре. Атомы углерода

в слоях смещены как в плоскости слоя, так и вне его, что приводит к искажению (деформации) слоев. Причиной искажения слоев являются «доставшиеся в наследство» от карбонизации промежуточные примесные атомы (неупорядоченные атомы углерода или водорода). Процесс графитации сводится к удалению примесей в углеродных слоях. При этом допускается наличие в пакетах трех типов последовательно преобразующихся слоев:  $c_1 \rightarrow c_2 \rightarrow c_3$ .

Слои  $c_1$  имеют структуру, периодичность которой нарушена микроискажениями, вызываемыми примесями.

Преобразованные в процессе графитации и очищенные от примесей слои  $c_3$  способны переходить в графитовую структуру.

По мнению Мэр и Мэринга, механизм графитации заключается в последовательном преобразовании внутренней структуры элементарных слоев, в снятии искажений в слоях и последующей их упаковке в графитовые кристаллы. Идею графитации пакетов Мэр и Мэринг заменили идеей графитации атомного слоя.

В. И. Касаточки и сотр. [14, 21, 22] предложили химическую модель структуры переходных форм углеродных материалов, основанную на допущении, что в неграфитированных и частично графитированных материалах полимерно сочетаются атомы, находящиеся в различных валентных состояниях ( $sp^3$ -,  $sp^2$ -,  $sp$ -гибридизации). В большинстве случаев их структура характеризуется совокупностью уложенных в пачки параллельных слоев поликонденсированного ароматического углерода, связанных в пространственный полимер боковыми атомными цепочками.

В неграфитирующемся углероде ароматические монослои сшиты термически прочными полииновыми  $(-C \equiv C - C \equiv C -)_n$  или кумуленовыми  $(=C=C=C=)_n$  цепочками углерода с  $2\sigma$ - и  $2\pi$ -связями в пространственный полимер, гомогенная кристаллизация (графитация) которого сильно затруднена [21]. В гомогенно-графитирующемся углероде на предкристаллизационной стадии термического преобразования слои сшиты менее прочными цепями полиенового типа с  $\sigma, \pi$ -связями. Их термическая деструкция определяет возможность роста, азимутального поворота и укладки ароматических слоев в кристаллиты графита.

Свойства переходных форм углерода зависят от количественного соотношения гибридных разновидностей атомов (подобно многокомпонентным системам) и их структурных сочетаний.

Различные механизмы процесса графитации можно объединить в рамках единой гипотезы о структуре графитирующихся углеродных материалов мозаичной модели. Ричардс [23] полагает, что в графитирующемся углероде на начальной стадии карбонизации возникают большие области порядка, которые могут иметь мозаичную природу. Большая область порядка или отдельная мозаика образована из почти параллельно расположенных пакетов с турбостратной структурой, разделенных небольшими участками аморфного углерода. Реальные изменения средних диаметров целых мозаик больше, чем наблюдаемые средние значения для диаметров слоев. Графитация углерода заключается главным образом в развитии и

совершенствовании графитовой структуры внутри этих больших мозаик. По Ричардсу, именно мозаики являются причиной широкого разнообразия физических свойств; следовательно, большие области порядка определяют свойства углеродного материала.

Независимо от представлений о механизме графитации способность к гомогенной графитации, протекающей при температурах выше 1900°C с непрерывным изменением структуры и свойств, является исключительно ценным свойством углерода.

### **1.5. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ГОМОГЕННО-ГРАФИТИРУЮЩЕГОСЯ УГЛЕРОДА**

Разделение полимерной структуры переходных форм углерода на ядерную и периферийную части помогает понять их преобразование в различных условиях термической обработки, если учесть неодинаковую реакционную способность обеих частей структуры. Следует выделить четыре стадии термического преобразования органических веществ в углерод:

1. Обугливание (пиролиз, 400—500°C).
2. Карбонизация — образование турбостратной структуры (примерно до 1500°C).
3. Предкристаллизационная стадия — начало образования поликристаллического графита (1500—1900°C).
4. Кристаллизация (выше 1900°C).

Начальная стадия термической обработки полимерных материалов приводит к образованию бензольных колец, плоскостей с параллельным расположением, показывающих двухмерный порядок с преобладанием алифатической структуры. Такой углерод способен к графитации. При дальнейшем повышении температуры выделяются летучие продукты карбонизации ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и др.). Освобождаются связи, которые замыкаются на углерод.

При карбонизации наблюдается увеличение средних размеров  $L_c$ ,  $L_a$ , уменьшение межслоевого расстояния  $d_{002}$  в пачках параллельных углеродных слоев до 3,43 Å и увеличение плотности.

В предкристаллизационной стадии дальнейшие химические преобразования, связанные с деструкцией боковых радикалов, протекают при наличии жесткого полимерного каркаса, образованного пространственной структурой относительно термостойких цепей углерода полииновой природы. Развивающийся с повышением температуры процесс деструкции боковых радикалов приводит к образованию закрытой микропористости при неизменном объеме. В предкристаллизационной стадии происходит формирование поликристаллического графита. Образуется графитоподобная структура с трехмерным порядком; происходит перемещение плоскостей, их упорядочение друг относительно друга, при этом выделяется энергия, которая затрачивается на разрыв связей  $\text{C—C}$  между кристаллитами.

Гомогенная кристаллизация (графитации) включает химические реакции термической деструкции боковых цепей, в результате которых происходит разрушение полимерного каркаса и углеродные слои освобождаются от боковых связей.

Значение энергии активации (около 80 ккал/г-атом) этого процесса подтверждает предположение о его химической природе.

Вследствие разрыва боковых связей между сетками соседних кристаллитов возможен поворот плоских углеродных слоев; они приобретают подвижность, сливаются в более крупные слои и ориентируются в кристаллитах с графитовой решеткой. Происходит непрерывное формирование трехмерной дифракционной картины графита. В процессе кристаллизации углерода наблюдается уменьшение межслоевого расстояния  $d_{002}$  до предельного значения 3,358 Å (для природного графита  $d_{002} = 3,354$  Å). Наиболее интенсивно  $d_{002}$  уменьшается при температурах 2000—2500°C (рис. 1.5).

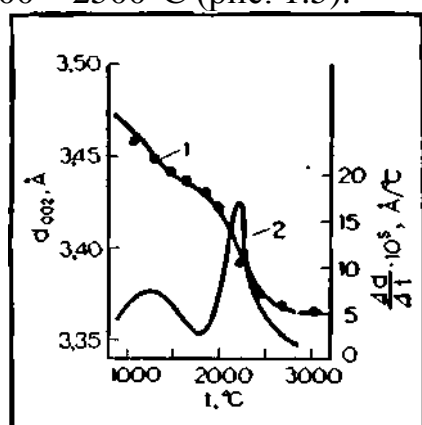


Рис. 1.5. Зависимость межплоскостного расстояния  $d_{002}$  (1) и отношения  $\Delta d/\Delta t$  гомогенно-графитирующихся материалов (2) от температуры обработки.

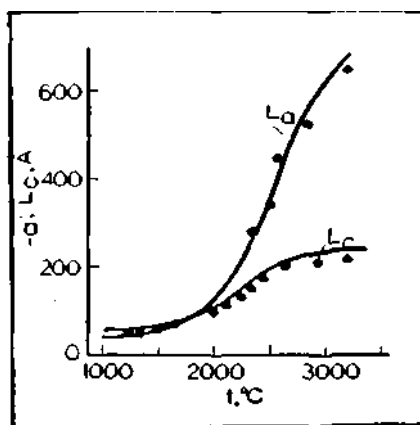


Рис. 1.6. Зависимость размеров кристаллитов от температуры обработки нефтяного пиролизного кокса.

Относительное сближение слоев, определяемое по данным рентгенографических измерений  $d_{002}$ , служит количественной оценкой степени гомогенной графитации [24, 25], которая вычисляется по уравнению

$$\gamma = \frac{3,43 - d_{002}}{3,43 - 3,358}$$

где  $\gamma$  — относительное сближение слоев; 3,43 — исходное межплоскостное расстояние для неграфитирующихся углеродных материалов;  $d_{002}$  — текущее значение межплоскостного расстояния; 3,358 — межплоскостное расстояние для предельно графитированного искусственного графита.

Значение  $\gamma$  изменяется от 0 до 1.

В процессе графитации увеличиваются размеры кристаллитов (рис. 1.6). Для карбонизованного материала  $L_a$  и  $L_c$  равны примерно 100 Å; на стадии графитации значения их возрастают, причем максимальная скорость роста  $L_a$  и  $L_c$  совпадает с максимальным уменьшением. На рис. 1.6 приведены завышенные значения  $L_a$  и  $L_c$ . По другим источникам, для искусственного графита максимальные значения  $L_a$  и  $L_c$  составляют 230—260 и 150—160 Å соответственно.

Графитация протекает за очень короткое время, исчисляемое несколькими минутами. По данным Окадо и сотр. [26], размеры кристаллитов не зависят

от скорости нагрева и определяются конечной температурой обработки. При одинаковых значениях  $d_{002}$ ,  $L_a$  и  $L_c$  графит может обладать разными свойствами, поэтому скорость нагрева влияет на поликристалличность искусственных графитов. С увеличением скорости повышения температуры объем закрытых пор увеличивается, при этом уменьшается кажущаяся плотность графита.

На удельную поверхность графита, которая невелика, скорость нагрева не оказывает влияния.

## **1.6. СТРУКТУРА ВОЛОКНИСТЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА**

Физико-химические свойства углеродных волокон аналогичны свойствам массивных образцов углерода, но отличаются от последних исключительно высокими механическими показателями. При сопоставлении свойств синтетических волокон и литьевых изделий наблюдается аналогичная закономерность. Прочность волокна на 1—1,5 порядка выше прочности литьевых изделий. Известно, что это различие связано с особенностями структуры синтетических волокон. Закономерно воспользоваться указанной аналогией и предположить, что те же причины обуславливают различие механических свойств волокон и массивных образцов углерода.

Волокна относятся к переходным гомогенно-неграфитирующимся формам углерода. В этом заключается исключительно важная специфика углерода волокнистой формы. Если бы углерод в процессе высокотемпературной обработки, которая является обязательной операцией при получении волокна, подвергался графитации с образованием структуры графита, то, вероятно, волокно в значительной мере утратило бы ценные механические свойства.

Углеродные волокна подразделяются на анизотропные и изотропные. Общим для обоих типов волокон является существование турбостратных элементов и аморфного углерода различных гибридных форм. Размеры пакетов изотропных волокон несколько меньше, чем у анизотропных волокон, но эта разница не столь существенная. Наиболее важное различие связано с предысторией волокон.

Анизотропные углеродные волокна получают из высокоориентированных химических волокон с развитой системой фибрилл. Фибриллы, имеющиеся в исходном волокне, в измененном виде сохраняются в углеродном волокне, оставаясь ориентированными вдоль оси волокна.

Сырьем для получения изотропных волокон служат нефтяные пеки или фенольные смолы. На их основе вначале формуются волокна, которые затем перерабатываются в углеродные волокна. Исходные волокна изотропны, и им несвойственна ярко выраженная фибриллярность. Видимо, это отчасти объясняется тем, что они получаются не из высокомолекулярных соединений, а из олигомеров, не способных к образованию фибрилл. Таким образом, наиболее существенное различие между двумя типами волокон состоит в том, что анизотропные волокна построены из фибрилл, расположенных параллельно оси волокна; в изотропных волокнах содержатся лентоподобные структуры, отличные от фибрилл анизотропных

волокон.

Механические свойства анизотропных волокон наряду с другими факторами определяются:

- 1) химическим строением углеродного вещества, т. е. размерами ароматических углеродных слоев, а также природой связи между соседними слоями;
- 2) степенью ориентации слоев вдоль оси волокна (текстурой);
- 3) надмолекулярной структурой (фибриллярностью элементарного волокна);
- 4) неоднородностью распределения напряжений по сечению волокна (внешние и внутренние дефекты, пористость, межфибриллярные спайки и др.).

Фибриллы в углеродных волокнах впервые были обнаружены Бэканом и Тангом [27]. Позднее наличие фибрилл в волокне было подтверждено многими исследователями. Четко выраженная фибриллярность углеродного волокна видна на рис. 1.7.

Рис. 1.7. Фибриллярная структура углеродного волокна.



Строение фибрилл мало изучено. В этой связи следует отметить, что строение фибрилл природных и химических волокон изучается около 50 лет и за это время было предложено большое число схем, каждую из которых трудно доказать и в равной мере трудно опровергнуть. Углеродные волокна (однокомпонентные) просты по химическому составу, но из-за большого многообразия углерод-углеродных связей и кристаллических структур создаются сложные, трудно поддающиеся изучению надатомные образования высшего порядка — фибриллы.

Объектами исследования преимущественно служили анизотропные волокна. Руланд и сотр. [18, 28—30], применяя для изучения высокопрочных высокомодульных волокон обычный и малоугловой рентгеновский и другие методы, а также электронный микроскоп высокой разрешающей способности, предложили следующую модель углеродного волокна. Основу углеродного волокна составляют плоские длинные узкие ленты поликонденсированного ароматического углерода с преимущественной ориентацией вдоль оси волокна. Ленты имеют ширину около 60—100 Å и длину несколько тысяч ангстрем. Определенное число пачек углеродных лент (три-семь), соединяясь между собой, образует микрофибриллы. По другим данным, фибрилла построена из 15—20 пачек, каждая из которых состоит из 6—42 монослоев с поперечным размером 50—80 Å. На темнопольных электронно-микроскопических снимках видны контуры большого числа микрофибрилл. В направлении оси волокна чередуются темные и яркие области, вызванные муаровым эффектом, наличие которого



свидетельствует о неоднородности структуры микрофибрилл. Последние состоят из прямых участков (яркие области), в которых плоскости хорошо ориентированы в направлении оси волокна, и участков (темные области), в которых фибриллы сморщены вследствие несовершенной упаковки плоскостей в пачках. На границах фибриллы разделены межфибриллярным пространством, представляющим собой вытянутые поры длиной 200—300Å и диаметром 10—20Å которые, так же как и слои, ориентированы вдоль оси волокна. Внутренняя поверхность пор возрастает с температурой обработки, достигая максимального значения ( $800 \text{ м}^2/\text{см}^3$ ) примерно при 2000°C. Общий объем пор колеблется в пределах 5—30% от объема волокна.

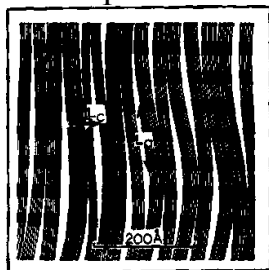


Рис. 1.8. Модель фибриллярной структуры углеродного волокна по Руланду.

Схематически фибриллярная структура углеродного анизотропного волокна, предложенная Руландом, показана на рис. 1.8. В процессе вытягивания происходит перемещение лент относительно друг друга и параллельно оси волокна, что приводит к повышению ориентации микрофибрилл и возрастанию модуля Юнга.

Отклонение от закона Гука на начальных стадиях деформации волокна, наблюдаемое рядом авторов, Руланд объясняет частичным выпрямлением сморщенных участков фибрилл.

Модель Руланда в первом приближении отражает надатомную организацию высокопрочного углеродного волокна, но она не лишена ряда недостатков.

1. Неясным остается характер связей между лентами в микрофибриллах. В одной из работ Руландом допускается наличие... связей по кромкам фибрилл, но не рассматривается их природа, в другой — отрицается возможность химической связи между ними. По его мнению, углерод в волокне содержится только в тригональной форме, что мало вероятно.

2. Исходя из предложенной модели, трудно объяснить высокую прочность волокна. При отсутствии между элементами структуры химических связей из-за легкого межламинарного сдвига, наблюдаемого в графите, волокно не может обладать столь высокой прочностью ( $200\text{—}300 \text{ кгс}/\text{мм}^2$ ).

3. Из рассмотренной схемы выпадает карбонизованное волокно, которое, как и графитированное, построено из фибрилл.

Иная модель углеродного волокна предложена Джонсоном и сотр. [31—34]. По Джонсону, углеродное волокно представляет собой гетерогенную систему, состоящую из пор и углерода. В зависимости от температуры обработки происходит изменение размера пор и соотношения между структурными формами углерода. Основными элементами структуры

являются турбостратные кристаллиты (рис. 1.9), соединенные между собой («конец к концу») в пакеты.

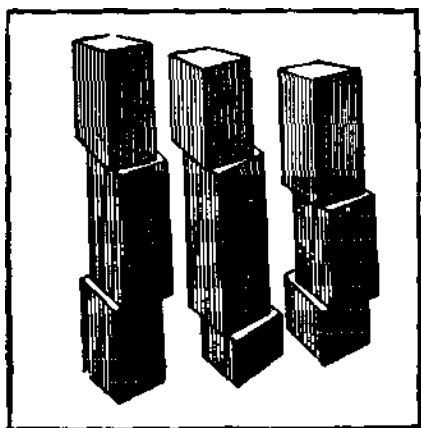


Рис. 1.9. Модель структуры углеродного волокна по Джонсону-

Размер пакета составляет 20—110 Å, но преимущественно 65Å, что согласуется со значением  $L_c$ . Между кристаллитами расположены иглоподобные поры диаметром менее 10Å, которые хорошо видны под электронным микроскопом. В работе [31] исследовалось изменение  $L_c$  величины, пропорциональной внутренней поверхности  $S_v$ , параметра Порада  $I_p$ , характеризующего внутреннюю пористость и гетерогенность материала, и механические свойства волокна в зависимости от температуры обработки. Полученные результаты приведены в табл. 1.2. С повышением температуры обработки модуль Юнга монотонно возрастает, прочность достигает максимального значения при температуре 1250°C, затем уменьшается, а внутренняя поверхность вначале снижается, а при достижении температуры около 2000°C мало изменяется.

Анализируя полученные результаты, Джонсон приходит к следующим выводам. В карбонизованном волокне (температура обработки 1000°C) имеется развитая система межкристаллических химических связей и большое число мелких пор.

С повышением температуры обработки (выше 1900°C) происходит распад межкристаллических химических связей, вследствие чего уменьшается прочность волокна (см. гл. 3) и нарушается монотонность зависимости  $\sigma = f(t_p)$ . Одновременно увеличиваются размеры кристаллитов и улучшается ориентация базисных плоскостей вдоль оси волокна, поэтому модуль Юнга непрерывно возрастает. Модуль Юнга и параметр  $I_p$  изменяются симбатно. Происходит слияние мелких пор, уменьшение их числа, увеличение размеров пор. Перераспределение пор сопровождается уменьшением внутренней поверхности волокна. Содержание аморфного углерода в карбонизованном волокне составляет 30%, а в волокне, подвергнутом обработке до 2000°C, снижается до 5%, в чем автор видит подтверждение гипотезы о распаде межкристаллических связей, образованных аморфным углеродом. Вызывает сомнение слишком низкое содержание аморфного углерода в графитированном волокне.

Путем графитации при вытягивании (степень вытягивания 30%, температура выше 2000°C) удастся повысить прочность и модуль Юнга

волокна (см. гл. 3). Ориентационное вытягивание снижает дефекты кристаллитов, уменьшает дислокацию плотности, способствует ориентации пор и кристаллитов. Благодаря этим структурным преобразованиям возрастают прочность и модуль Юнга графитированного волокна.

Модель Джонсона довольно примитивна и, по существу, не раскрывает структуры фибрилл. Ей присущи некоторые недостатки, свойственные модели, предложенной Руландом; в частности, для графитированного волокна отрицается наличие межкристаллических химических связей, что трудно согласовать с высокими механическими свойствами волокна. По форме модель Джонсона воспроизводит мицеллярную структуру целлюлозы, предложенную Марком и Мейером на заре развития науки о структуре полимеров, около 40 лет тому назад.

Таблица 1.2. Влияние температуры обработки на малоугловой параметр, внутреннюю поверхность, размеры кристаллитов и механические свойства волокна

Температура, °C	Параметр $l_p$ , Å	Величина, пропорциональная внутренней поверхности $S_v$ , Мм <sup>-1</sup>	$L_c$ , Å	Прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
1000	8,8	1450	26	201	21,4
1250	13,6	960	40	295	24,2
1400	11,6	1100	34	253	24,8
1600	14,2	925	41	233	24,8
1800	12,8	980	35	213	28,3
2000	25,4	485	67	213	38,2
2200	24,5	485	69	209	38,6
2400	29,4	363	86	197	31,0
2800	34,0	330	108	117—248	44,1

Еще менее изучена структура и ее связь с механическими свойствами изотропных углеродных волокон. До недавнего времени изучалась структура изотропных волокон, полученных без ориентационного вытягивания. Канадские исследователи [35] при получении углеродного волокна из каменноугольного и нефтяного пека (см. гл. 5) применяли на стадии графитации высокие ориентационные вытяжки. Карбонизированное волокно имело небольшие размеры турбостратных кристаллитов ( $L_c=10A$ ,  $L_a=17A$ ). Графитация под натяжением способствовала ориентации базисных плоскостей вдоль оси волокна и росту кристаллитов до размеров ( $L_c=175A$ ,  $L_a=136A$ ), соизмеримых с размерами кристаллитов анизотропных волокон. При просмотре под электронным микроскопом обнаружены фибриллоподобные элементы, расположенные вдоль оси волокна. Графитированное волокно имело прочность 260 кгс/мм<sup>2</sup> и высокий модуль Юнга ( $44 \cdot 10^3 - 63 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>). Таким образом, обнаруживается сближение элементов структуры анизотропных и изотропных волокон. Однако остается невыясненной специфика структуры, обуславливающая столь высокие механические свойства изотропных волокон.

По нашему мнению, в построения фибрилл могут принимать участие целиком турбостратные кристаллиты, а не только отдельные ароматические слои. Кристаллиты посредством аморфного углерода различных гибридных форм через отдельные базисные плоскости связаны между собой, образуя пространственный полимер (см. рис. 1.4).

Микрофибриллы представляют собой первичные надатомные структуры. Но их нельзя рассматривать как изолированные элементы. Определенное число микрофибрилл, объединяясь, образует структурную систему более высокого порядка.

Рис. 1.10. Графитированное волокно  
(электронно-микроскопический снимок).



На рис. 1.10 просматриваются фибриллоподобные структуры с четко ограниченными контурами и поперечными размерами порядка 1000 А, ориентированные вдоль оси волокна. Вероятно, в углеродных волокнах существует набор микрофибрилл и фибрилл самых различных размеров. Их размеры определяются размерами турбостратных кристаллитов, принимающих участие в образовании микрофибрилл, числом микрофибрилл, входящих в состав фибрилл, соотношением между содержанием аморфного и кристаллического углерода и другими факторами.

Даже природному графиту свойственны дефекты структуры (дефекты упаковки, разнообразные дислокации) [36]. Еще в большей степени они присущи углеродным волокнам. Турбостратные кристаллиты, строение микрофибрилл и фибрилл, гибридные формы межфибриллярного аморфного углерода, микро- и макродефекты, пористость определяют свойства углеродных волокон.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Касаточкин В. И., «Химия твердого топлива», 1969, № 4, с. 33.
2. Debye P., Scherrer P., Phys. Z., 1917, Bd. 18, S. 291.
3. Hull A. W., Phys. Rev., 1917, v. 10, p. 661.
4. Trezbiatowski W., Roczniki chem., 1937, v. 17, p. 73.
5. Bernal J. L., Proc. Roy. Soc., 1924, v. A106, p. 749.
6. Татевский В. М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. М., изд-во МГУ, 1953, 320 с.
7. Laves F., Baskin J. Z., Krist., 1956, v. 107, p. 22.
8. Jeitner F., Nedopil E., Vohlet O., Ber. Deutsch. keram. Ges., 1964, Bd. 41, № 2, S. 135.
9. Тверская Л. С., Кореньков Г. Л., Хим. пром. за рубежом, 1972, № 1, с. 3; Шулёпов С. В. Физика углеграфитовых материалов. М., «Металлургия», 1972, с. 253; Мармер Э. Н. Углеграфитовые материалы. М., «Металлургия», 1973. 134 с.

10. Коршаков В. В., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П. и др., Вестник АН СССР, 1968, № 9, с. 89; Касаточкин В. И., Коршаков В. В., Сладков А. М. и др. Авт. свид. на открытие 107, 6/XII 1971; Открытия. Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1972, № 6, с. 3.
11. Касаточкин В. И. В кн.: Структурная химия углерода и углей. Под ред. В. И. Касаточкина. М., «Наука», 1969, с. 7.
12. Franklin R. E., Acta Cryst., 1950, v. 3, p. 107; 1951, v. 4, p. 253; Proc. Roy. Soc., 1951, v. A209, p. 196.
13. Мортимер К. Теплоты реакций и прочность связей. М., «Мир», 1964, 287 с.
14. Касаточкин В. И., Изв. АН СССР, ОН, 1951, № 9, с. 1321; 1953, № 10, с. 1406; ДАН СССР, 1952, т. 36, № 4, с. 759.
15. Hirsch P. B., Proc. Roy. Soc., 1954, v. A226, p. 143.
16. Diamond R., Acta Cryst., 1958, v. 10, p. 359.
17. Jenkin G. M., Kawaguchi K., «Nature», 1971, v. 231, № 5299, p. 175.
18. Fourdeux A. e. a., Comp. rend. Acad. Sci., Ser. C, 1969, v. 269, № 25, p. 29.
19. Maire J., Mering J. Industrial Carbon and Graphite Society of Chemical Industry. London, 1958.
20. Mering J., Maire J., J. chim. phys., 1960, v. 57, p. 803.
21. Касаточкин В. И., Усенбаев К., Изв. АН СССР, ОН, 1959, № 5, с. 103.
22. Касаточкин В. И., Каверов А. Т., ДАН СССР, 1958, т. 120, № 5, с. 1007.
23. Richards B. P., J. Appl. Cryst., 1968, v. 1, № 1, p. 87.
24. Касаточкин В. И., Финкельштейн Г. Б., ДАН СССР, 1963, т. 149, № 3, с. 629.
25. Скрипченко Г. Б., Касаточкин В. И. В кн.: Структурная химия углерода и углей. Под ред. В. И. Касаточкина. М., «Наука», 1969, с. 67.
26. Okada I., Sekinguchi A., Ishii T. «Fifth Carbon Conference», 1961, p. 497.
27. Bacon R., Tang N., «Carbon», 1964, v. 2, p. 221.
28. Ruland W., J. Appl. Phys., 1967, v. 38, p. 3585.
29. Fourdeux A., Perret R., Ruland W. «International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications», London, 1971, paper № 9.
30. Fourdeux A., Perret R., Ruland W., Comp. rend. Acad. Sci., Ser. G, 1970, v. 271, p. 1495.
31. Jonson J., Tyson C., J. Phys., Ser. D., Brit. J. Appl. Phys., 1970, v. 3, p. 526.
32. Jonson J., Polymer Prepr., 1968, v. 9, № 2, p. 1316.
33. Jonson J., Marjoram J., Rose P., «Nature», 1969, v. 221, № 5178, p. 357.
34. Jonson J. «International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications», London, 1971, paper № 39.
35. Hawthorne H. e. a., «Nature», 1970, v. 227, p. 946; Hawthorne H. «International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications», London, 1971, paper № 13.
36. Амелинкс С., Делавинвет П., Хеершоп М. В кн.: Химические и физические свойства углерода. Под ред. Ф. Уоккера. М., «Мир», 1969, с. 39.

## ГЛАВА 2 ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

### 2.1. ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза наряду с ПАН-волокном относится к основному виду сырья, используемого для получения углеродных волокнистых материалов. Из целлюлозы вырабатываются ткани, нити, жгуты, нетканые материалы, бумага и другие углеродные волокнистые материалы.

В результате многочисленных исследований различных целлюлозных нитей установлено, что наиболее приемлемой является вискозная нить. Это объясняется доступностью исходного сырья, а также, что является определяющим, возможностью получения разнообразных материалов, свойства которых в зависимости от назначения и областей применения можно изменять в широких пределах. На основе целлюлозы вырабатываются теплозащитные, высокопрочные высокомодульные углеродные материалы, а также материалы с заданными электрофизическими, сорбционными и другими характеристиками.

Наиболее высокие требования предъявляются к сырью, предназначенному для получения высокопрочных высокомодульных углеродных волокон. В этом случае используют, как правило, вискозную кордную нить. Фирма «Union Carbide Corp.» (США) выпускает углеродное волокно торнель с прочностью от 120 до 250 кгс/мм<sup>2</sup> и модулем Юнга от  $17 \cdot 10^3$  до  $42 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>. В лабораторных условиях [1] получены волокна с прочностью 300—350 кгс/мм<sup>2</sup> и модулем Юнга до  $70 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>.

Промышленное производство углеродных волокнистых материалов на основе целлюлозы начато в 1958 г. и постепенно расширяется, хотя вследствие стратегического значения этого сырья объемы его выпуска в литературе не приводятся. Углеродные волокнистые материалы выпускаются в ряде стран, но больше всего, по-видимому, в США фирмами: «Union Carbide Corp.», «National Carbon Corp.», «Tompson Fieber Hass Corp.», «Minnesota Mining and Manufacturing Corp.», «Carborundum Corp.», HiTCO; во Франции — фирмой «Le Carbone Lorraine».

Подробного описания технологии производства этих материалов в литературе не дается, тем не менее за последние годы опубликовано большое число научных статей и патентов, в которых обсуждаются физико-химические основы и принципы получения углеродных волокон, их механические и физико-химические свойства, а также области применения.

В данной главе рассматриваются виды исходного целлюлозного сырья и требования к нему, предварительная подготовка целлюлозного волокна, основные закономерности процессов его карбонизации и графитации.

### 2.2. ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ И ТРЕБОВАНИЯ К НЕМУ

Для получения углеродного волокна существенное значение имеют свойства целлюлозы. Требования к сырью должны, вероятно, определяться ассортиментом углеродных материалов, которые обладают разнообразными свойствами. В одних случаях углеродное волокно должно иметь высокую

прочность, в других — решающим являются теплозащитные свойства и высокая абляционная устойчивость пластиков на их основе; иногда основное значение имеют электрические параметры, а механические показатели играют второстепенную роль.

К сожалению, в литературе отсутствуют научно обоснованные данные о связи свойств исходного и полученного из него углеродного волокна, без которых не представляется возможным определить требования к исходному сырью. Отчасти это можно объяснить сложностью физико-химических процессов, протекающих при карбонизации. Обычно в подобных случаях выбор волокна определяется эмпирическим путем. Экспериментально установлено, что любое целлюлозное волокно при определенных условиях термообработки можно превратить в углеродное волокно. Основным критерием при выборе сырья служит качество полученного углеродного материала.

Из природных сырьевых материалов преимущественно изучалось хлопковое волокно, в меньшей степени лен, рами, джут. Даже шерсть и та подвергалась карбонизации [2]. Она при определенных условиях способна превращаться в углеродные волокна, но по технико-экономическим соображениям, а также из-за низкого качества применение шерстяного волокна для этих целей нецелесообразно.

Наибольшее внимание уделялось искусственным волокнам. Исследовались вискозная текстильная и кордная нити, медноаммиачная нить, а также волокна типа фортизан, полинозное, ацетатное [3, 4]. Результаты исследования показали, что наиболее приемлемыми являются гидратцеллюлозные нити. При переходе от органических к углеродным форма волокна сохраняется, поэтому можно получать не только углеродные нити, но и углеродный материал любой другой текстильной формы. Так как природные целлюлозные волокна оказались непригодными для получения углеродных материалов, основное внимание уделялось исследованию искусственных целлюлозных волокон.

Из ацетилцеллюлозных волокон (диацетатное, триацетатное) не удалось получить углеродное волокно с удовлетворительными показателями; из медноаммиачного волокна получены углеродные волокна, но они по свойствам уступают углеродным волокнам из вискозного волокна.



Рис. 2.1. Поперечный срез вискозной текстильной нити.



Таким образом, основным видом сырья для получения углеродных волокнистых материалов служит вискозное волокно. В зависимости от способа получения вискозные волокна имеют бобовидный, близкий к кругу или зазубленный срез с впадинами и выступами различного размера [5, с. 219—239]. Как видно из рис. 2.1, вискозная текстильная нить имеет изрезанный поперечный срез. Во многих литературных источниках указывается, что для получения углеродного волокна нить должна иметь круглое или близкое к нему поперечное сечение. Видимо, в процессе карбонизации, сопровождающейся усадкой волокна, на неровной поверхности возникают большие локальные напряжения, ухудшающие свойства углеродных волокон. Близкий к круглому сечению поперечный срез вискозной кордной нити (рис. 2.2) позволяет получить из нее углеродное волокно, приближающееся к цилиндрической форме.

Между вискозными текстильной и кордной нитями существует структурно-морфологическое различие. Поперечный срез вискозной текстильной нити неоднороден и состоит из оболочки (внешний слой) и ядра (внутренний слой), отличающихся по структуре и свойствам. Вискозная кордная нить более однородна, на ее поперечном срезе не обнаружена разница между внутренним и внешним слоями (см. рис. 2.2).

Объемная неоднородность волокна нежелательна из-за различной усадки при карбонизации внутренних и внешних слоев, отрицательно влияющей на свойства углеродного волокна.

Высокопрочный вискозный корд по сравнению с другими гидратцеллюлозными волокнами имеет специфическую структуру. Для него характерны мелкокристаллические надмолекулярные образования и относительно высокая степень ориентации элементов структуры вдоль оси волокна. Структурные образования довольно лабильны и легко изменяются при воздействии химических реагентов, особенно вызывающих набухание целлюлозы, в частности щелочей. В результате подобной обработки изменяются механические свойства корда. Большая сорбция влаги (до 12—14%) свидетельствует о развитой поверхности вискозного корда. Вискозная кордная нить характеризуется высокими механическими свойствами: прочность ее составляет 60—82,5 кгс/мм<sup>2</sup>, удлинение — 10—13%.

В литературе приводятся противоречивые сведения о влиянии прочности исходного волокна на свойства углеродного волокна. Бэкон и Танг [6] считают, что степень ориентации вискозного корда, несмотря на жесткие условия перехода от целлюлозного к углеродному волокну, определяет ориентацию элементов структуры и, следовательно, механические свойства углеграфитового волокна (подробно см. ниже). Этот вывод воспроизводится во многих работах, но нам кажется, что данные Бэкона и Танга недостаточно убедительны. С помощью рентгеноструктурного анализа ими было показано, что существует корреляция между ориентацией исходного и графитированного волокон. Чем больше ориентация исходного гидратцеллюлозного волокна, тем совершеннее структура графитированного волокна. Безусловно, между степенью ориентации элементов структуры волокон, в том числе углеродных, и механическими свойствами существует

взаимосвязь, однако для столь важного вывода одних рентгеноструктурных исследований недостаточно.

Руланд [7] на основании рентгеноструктурного анализа пришел к совершенно иному заключению. Он исследовал вискозную текстильную нить и нить из волокна фортизан; степень ориентации волокна фортизан значительно выше, чем у вискозной текстильной нити. Волокна обоих типов подвергались высокотемпературной обработке вплоть до  $3000^{\circ}\text{C}$ , и сравнивалась ориентация исходных и полученных из них углеродных и графитированных волокон на разных стадиях термообработки.

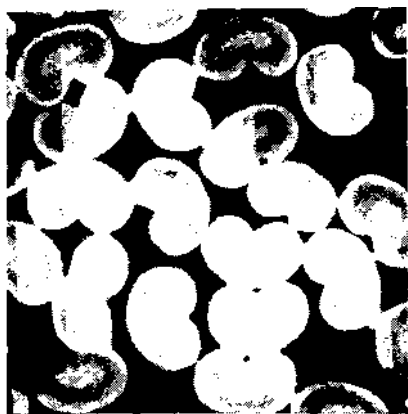


Рис. 2.2. Поперечный срез вискозного корда (модификатор введен в вискозу).

Автор приходит к выводу, что исходная ориентация на ранних стадиях обработки полностью нарушается и, что наиболее важно, не обнаружено непосредственной связи между ориентацией исходного и углеродного волокна. По мнению Руланда, применение высокоориентированного целлюлозного волокна не является необходимой предпосылкой для получения углеродного волокна с высокой степенью ориентации.

А.С. Фиалков и сотр. [8] подвергали карбонизации кордные нити с прочностью 32 гс/текс и 38—40 гс/текс. Из этих нитей получены примерно равнопрочные углеродные нити. Однако данные авторов неубедительны, так как были получены углеродные волокна с низкими прочностями.

С практической точки зрения, а также в теоретическом плане большой интерес представляет связь между прочностью гидратцеллюлозного волокна и углеродного волокна. Систематические исследования в этом направлении не проводились. Можно только предполагать, что для получения высокопрочного углеродного волокна необходимо применение высокопрочного вискозного корда; при производстве других углеродных волокнистых материалов требования к исходному волокну менее жесткие.

Относительно типов гидратцеллюлозных волокон, практически применяемых для получения углеродных материалов, в том числе высокопрочных волокон, сведения в литературе не приводятся. В научных статьях и патентах часто упоминается корд стандартной структуры 183 текс/720/2, где первое число — толщина нити, второе — число элементарных волокон в нити и третье — число сложений нитей.

В ряде работ придается большое значение фибриллярной структуре гидратцеллюлозного волокна, в видоизмененной форме сохраняющейся в

углеродном волокне. Если бы в процессе карбонизации происходил полный распад фибрилл, то не удалось бы сохранить материал в форме волокна. Какие-либо конкретные сведения о влиянии особенностей фибриллярной структуры исходного волокна на структуру и свойства углеродного волокна в литературе не приводятся.

Углеродное волокно имеет диаметр 6—12 мкм. В процессе карбонизации происходит потеря массы полимера и утонение волокна. Для получения углеродного волокна указанного диаметра толщина элементарной кордной нити должна быть примерно равной 0,25—1,5 текс. Из-за масштабного эффекта (см. гл. 6) с уменьшением диаметра прочность углеродного волокна возрастает. Однако получение слишком тонких волокон связано с трудностями, поэтому оптимальными являются указанные диапазоны изменения толщины элементарного волокна кордной нити.

Углеродным волокнам присуща большая неравномерность механических свойств [9]. Отчасти это объясняется большим разбросом диаметра углеродного волокна. Из этого следует, что вискозные кордные нити должны иметь минимальный разброс по диаметру и механическим показателям.

Помимо вискозного корда высокой прочностью обладает волокно фортизан, получаемое омылением ацетилцеллюлозного волокна с одновременным вытягиванием, волокно типа ВХ и полинозное. Эти волокна по прочности превосходят вискозную кордную нить, но имеют более низкое удлинение и повышенную жесткость, обусловленную особенностями их структуры. Для них характерны высокие степени кристалличности и ориентации, более крупные фибриллярные образования, круглое сечение поперечного среза.

В ряде работ рассматриваются закономерности карбонизации и свойства углеродных волокон, полученных на основе волокон фортизан и ВХ. В патентах [10, 11] описывается переработка (карбонизация и графитация) вискозного корда и волокна фортизан. Процесс осуществляется в двух вариантах: на жестких паковках и в свободном состоянии. В последнем случае волокно претерпевало усадку. Применялся корд толщиной 122 текс/720 и волокно фортизан толщиной 122 текс/480 и 100 текс/500. Согласно патенту [10] из корда получено углеродное волокно с прочностью 70—79 кгс/мм<sup>2</sup>, а из волокна фортизан толщиной 100 текс/500 — с прочностью 33—37 кгс/мм<sup>2</sup>. Прочность углеграфитового волокна, полученного из волокна фортизан, выше, чем полученного из корда, но так как показатели в обоих случаях были очень низкие, нельзя сделать какой-либо вывод о преимуществе того или иного вида исходного волокна. Следует отметить, что переработка волокон проводилась в одинаковых условиях, тогда как, учитывая существенное различие в структуре и свойствах, для каждого из них, вероятно, необходимо подбирать оптимальные режимы.

В патенте [12] сравниваются волокна ВХ и вискозное волокно, при этом отдается предпочтение волокну ВХ, имеющему круглое поперечное сечение. Эти выводы неубедительны, так как, судя по толщине волокна (33,3 текс), в работе применялась вискозная текстильная, а не кордная нить. К тому же, кроме общих рассуждений, конкретные данные, подтверждающие выводы

авторов патента, не приводятся.

В качестве возможных видов сырья в литературе упоминается полинозное волокно. Использование его представляет интерес, по это волокно систематически не исследовалось.

Предпринимались попытки получать углеродные волокна из модифицированной целлюлозы. Для этого применялись привитые сополимеры целлюлозы и полиакрилонитрила, содержащие 10—200% привитого компонента, а также цианэтиловые эфиры целлюлозы [13]. Из привитых сополимеров получают волокна с повышенным выходом углерода, но низкой прочностью. И.Н. Ермоленко и Р.Н. Свиридова [14] изучали пиролиз целлюлозы и монокарбоксицеллюлозы, содержащей 11,5% групп  $\text{COOH}$ , а также солей монокарбоксицеллюлозы. Установлено, что выход углерода из монокарбоксицеллюлозы выше (21%), чем для целлюлозы (8%). Прочность углеродного волокна, полученного из монокарбоксицеллюлозы, также несколько выше, но не превышает  $100 \text{ кгс/мм}^2$ .

При производстве графита с низкой газопроницаемостью рекомендуется применять хлопковую целлюлозу и даже ксилан [15, 16].

Из анализа литературных источников можно сделать вывод, что при производстве углеродных волокнистых материалов в качестве исходного сырья применяется вискозный корд, хотя показатели волокна, используемого для этих целей, в литературе не приводятся.

### **2.3. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА ВОЛОКНА**

Большое внимание следует уделять предварительной подготовке целлюлозного материала (волокон, тканей и др.). В гидратцеллюлозных волокнах содержатся неорганические примеси и органические вещества (авиважные или замасливающие препараты).

Авиважные препараты, по литературным данным, относятся к нежелательным примесям, так как ухудшают свойства углеродного материала. Это, по-видимому, справедливо, но, к сожалению, объяснение этого факта в литературе не приводится.

Для удаления органических примесей волокна (ткани) обрабатывают органическими растворителями или поверхностно-активными веществами [17]. На необходимость удаления примесей указывается в обстоятельной работе Шиндо и сотр. [18]. В качестве растворителей рекомендуются бензол, эфир и др. Содержание замасливателя в волокне [19] не должно превышать 0,25%. Обработка растворами поверхностно-активных веществ с концентрацией 0,01—0,5% производится для удаления из гидратцеллюлозных волокон солей, оставшихся в волокне после формования [20], до содержания менее 25 частей или, лучше, менее 10 частей на миллион.

Влага также относится к нежелательным примесям, так как в процессе карбонизации она способствует образованию смолообразных продуктов, осаждающихся на материале. При их коксовании происходит слипание элементарных волокон, в результате чего повышается хрупкость и снижается

прочность материала [21]. Поэтому волокно (ткань) перед карбонизацией необходимо сушить [12, 22] при температуре не ниже 100°C в течение 15 ч, а затем принять меры, исключаяющие увлажнение материала. В патенте [23] рекомендуется предварительно обрабатывать целлюлозное волокно воздухом при температуре не ниже 230°C в течение 30 мин. В этих условиях целлюлоза частично окисляется. Значение предварительного окисления целлюлозы в патенте не обсуждается.

## **2.4. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Изучением термической деструкции целлюлозы начали заниматься более 50 лет тому назад. В результате исследований накоплен большой экспериментальный материал и установлен ряд закономерностей. Довольно подробно изучено изменение физикохимических и механических свойств целлюлозы, состав продуктов распада, влияние антипиренов (веществ, повышающих огнестойкость) на механизм распада целлюлозы.

Дополнительным стимулом к более широкой постановке исследований послужило использование целлюлозы для получения углеродных волокон. Возникла необходимость в более глубоком изучении механизма, кинетики, влияния различных факторов на термическую деструкцию целлюлозы и образование переходных форм углерода.

Несмотря на огромное число работ, механизм термической деструкции целлюлозы остается невыясненным. Предложенные схемы термического распада целлюлозы недостаточно обоснованы. Это объясняется сложностью процесса и многообразием реакций, протекающих при термическом распаде целлюлозы. Тем не менее накопленный богатый экспериментальный материал представляет большой интерес и облегчает создание рациональных технологических процессов превращения целлюлозы в углеродные волокнистые материалы.

В данном разделе рассматривается влияние различных факторов на химические и физико-химические процессы, протекающие при термодеструкции целлюлозы, и на состав продуктов ее термораспада.

Термическая деструкция целлюлозы сопровождается большим числом параллельных и последовательно протекающих реакций. В результате этих процессов происходят глубокие превращения целлюлозы и образуются промежуточные продукты, часть которых в определенном температурном интервале превращается в углерод. На термическую деструкцию оказывают влияние строение макромолекулы и надмолекулярные образования целлюлозы, среда, в которой осуществляется термическая обработка, примеси и катализаторы, условия нагревания и др.

Основные процессы деструкции целлюлозы завершаются при температуре около 350°C. На этой стадии образуются многочисленные соединения, происходят наибольшие потери массы целлюлозы и образуется угольный остаток, содержащий до 60—70% углерода. Эту стадию термодеструкции принято называть пиролизом целлюлозы. Большинство работ, особенно ранних, посвящено изучению пиролиза целлюлозы; это объясняется необходимостью придания целлюлозным материалам

огнезащитных свойств.

В связи с получением углеродных волокон исследования были распространены на область более высоких температур. Хотя при пиролизе еще не получается углеродное волокно, тем не менее условия его проведения очень важны, так как он определяет образование промежуточных углеродсодержащих структур, которые можно рассматривать как предматериал для создания углеродного волокна заданной структуры и свойств.

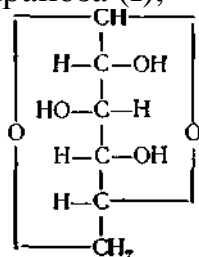
#### 2.4.1. Состав продуктов деструкции целлюлозы

Термодеструкция целлюлозы уже давно привлекала внимание исследователей.

Еще Классом и сотр. [24] в начале текущего столетия изучали термодеструкцию разных типов целлюлоз (хлопковая и древесная, выделенные из разных пород древесины) и установили, что при температуре около 275°C разложение целлюлозы сопровождается экзотермическим эффектом; на этой стадии выделяется основная масса летучих продуктов, среди которых обнаружены  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и другие неидентифицированные органические соединения. Наряду с газообразными продуктами образуются смола и угольный остаток. В последующем было опубликовано большое число работ, посвященных исследованию продуктов термического распада целлюлозы. Продукты распада можно разделить на три группы: соединения, летучие при низких температурах, смолы и твердый остаток, который в зависимости от конечной температуры обработки содержит различное количество углерода. Мадорский [25] и др. подразделяют продукты распада, исключая твердый остаток, на фракции:  $V_{-190}$ ,  $V_{-80}$ ,  $V_{25}$  и  $V_{\text{пир}}^1$ .

Состав продуктов зависит от условий пиролиза; наиболее существенно влияние среды, каталитических добавок, природы целлюлозы, температуры и продолжительности нагревания.

По данным Пикте и Серазина [26], наблюдается существенное различие в составе продуктов при деструкции целлюлозы в вакууме и при атмосферном давлении. В продуктах распада при пиролизе в вакууме обнаружено около 30% (от массы целлюлозы), левоглюкозана — 1,6-ангидро- $\beta$ -d-глюкопираноза (I),



<sup>1</sup> Фракция  $V_{-190}$  состоит из продуктов, не конденсирующихся при температуре —190 °C; фракция  $V_{-80}$  — из продуктов, летучих при комнатной температуре, но конденсирующихся при температуре —190 °C; фракция  $V_{25}$  — из продуктов, летучих при комнатной температуре, но конденсирующихся при —80 °C; фракция  $V_{\text{пир}}$  — из продуктов, летучих в условиях пиролиза, но конденсирующихся при комнатной температуре.

Систематическое исследование термодеструкции целлюлозы в вакууме проведено О. П. Головой и сотр. [27—31]; основное внимание уделялось влиянию различных факторов на выход левоглюкозана. Объектами исследования служили хлопковая целлюлоза и гидратцеллюлозное волокно, предварительно очищенные от примесей; они нагревались до 315°C при остаточном давлении  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. и разной продолжительности, достигавшей 5 ч. Выход продуктов можно было определять на каждой стадии, суммарный или при пиролизе в одну стадию. Данные о выходе летучих продуктов из хлопковой и гидратцеллюлозы представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Выход летучих продуктов при термическом распаде целлюлозы (температура 315°C, остаточное давление  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.)

№ стадии	Продолжи- тельность, мин		Степень разло- жения целлю- лозы, % от исходной		Продукты термического распада, % от разло- жившейся целлюлозы			Редуцирующие вещества в пастообразном продукте, %		Содержание левоглю- козана в пастообраз- ном дистилляте, %	Выход левоглюкоза- на, % от разложив- шейся целлюлозы
	на данной стадии	суммарная	на данной стадии	суммарная	пастообраз- ные (смолы)	жидкие летучие	газообразные летучие и потери	до гидро- лиза	после гидролиза		
Хлопковая целлюлоза											
1	10	10	1—4	1—4	30—38	32—47	19—29	13,8	76,6	56,7	20
2	30	40	8	9—12	57	35	8	12,5	97,5	76,5	44
3	50	90	40	50	71	23	6	15,0	86,0	64,5	46
4	210	300	36	85	60	25	15	17,7	89,7	64,8	39
5	235	235	84	84	66	30	4	13,1	92,6	71,6	47
Хлопковая целлюлоза											
1	10	10	6	6	50	—	12	16,4	78,3	55,7	28
2	10	20	6	12	61	21	18	13,1	89,0	66,4	40
3	10	30	6	18	69	21	10	12,8	90,5	59,9	48
4	10	40	8	26	70	22	8	11,6	92,9	73,1	51
5	10	50	8	34	72	20	8	9,7	86,3	68,9	49
6	10	60	11	45	72	22	6	11,5	82,1	63,5	46
7	10	70	10	55	68	17	15	11,3	84,6	66,0	45
8	10	80	9	64	74	21	5	15,3	83,1	60,4	45
9	10	90	8	72	72	23	5	16,4	80,1	57,3	41
10	10	100	5	77	73	25	2	16,6	79,1	56,2	41
Гидратцеллюлоза (вискозная текстильная нить)											
1	20	20	44	44	18	50	32	36,8	43,3	5,9	0,9
2	20	40	15	59	34	48	18	36,4	50,5	14,3	4,7
3	20	60	7	66	41	46	13	39,2	64,2	22,6	9,3
4	50	110	11	77	37	45	18	40,0	62,4	18,7	6,9
5	90	90	71	71	41	46	13	20,5	38,3	10,5	4,1
6	300	300	76	35	35	51	14	20,7	38,8	16,4	5,7

Примечания 1. Пастообразные продукты (смолы) соответствуют фракции V<sub>пир</sub>. 2. Жидкие и газообразные летучие вымораживались при  $-195,8^\circ\text{C}$ . 3. Содержание оставшейся целлюлозы определялось по содержанию глюкозы после предварительного гидролиза.

На основании данных таблицы можно сделать интересные выводы. Максимальный выход левоглюкозана из хлопковой целлюлозы составляет 47% от массы разложившейся целлюлозы, а из гидратцеллюлозы — не превышает 9,3%. Причем на первой стадии при разложении 4% хлопковой целлюлозы выход составляет 20%; с увеличением продолжительности процесса он возрастает и остается примерно на одном уровне. Из гидратцеллюлозы при разложении 44% целлюлозы левоглюкозан вообще не образуется.

Разный выход левоглюкозана по стадиям свидетельствует о многообразии реакций и их различном температурном коэффициенте. Для

гидратцеллюлозы характерно небольшое содержание левоглюкозана на первых стадиях разложения, более низкий выход смол (почти в 2 раза) и более высокий выход газообразных продуктов.

Кинетика образования смол из целлюлоз этих типов различна: для гидратцеллюлозы отмечается монотонный ход кривой, для хлопковой целлюлозы — резкий подъем кривой на первой стадии, после чего кривая становится почти параллельной оси абсцисс (рис. 2.3).

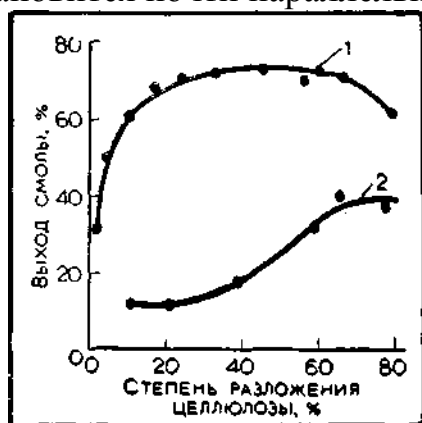


Рис. 2.3. Выход смолы из хлопковой целлюлозы (1) и гидратцеллюлозы (2) в зависимости от степени разложения целлюлозы.

Своеобразно изменяется степень полимеризации (СП) хлопковой целлюлозы [28]. Вначале при разложении 4—8% целлюлозы СП снижается с 1000 до 200, а затем вплоть до 80% разложения предельное значение СП целлюлозы, не вступившей в реакцию, остается постоянным. Для гидратцеллюлозы характерно постепенное снижение СП вплоть до глубоких степеней превращения. Сохранение постоянных предельных значений СП хлопковой целлюлозы указывает на то, что реакция начинается с концов макромолекулы; вначале термодеструкция протекает до достижения предельного значения СП, а затем до полного разрушения. Последнее возможно только при цепном механизме деструкции хлопковой целлюлозы. Для гидратцеллюлозы распад макромолекулы происходит равновероятно в любой ее части по цепному механизму по закону случая. Причины, обуславливающие различный механизм термического распада, неясны и, видимо, связаны с различной конформацией элементарных звеньев в хлопковой целлюлозе и вискозном волокне.

Таблица 2.2. Влияние структуры целлюлозы на выход левоглюкозана

Образцы целлюлозы	СП	Гидролиз- емость, %	Выход левоглюко- зана, %
Хлопковая . . . . .	1000	5,21	60—63
растворенная в медноаммиачном растворе и высаженная . . . . .	1000	10,76	14—15
обработанная 10%-ным раство- ром NaOH при 0°C в течение 12 ч . . . . .	1200	9,55	36—37
Вискозное штапельное волокно . . . . .	380	23,55	4,0—4,5
Вискозный корд . . . . .	400	23,20	4,8—5,0

Согласно ранним представлениям первичным продуктом распада целлюлозу является глюкоза, которая затем изомеризуется, превращаясь в левоглюкозан. Между тем в работе [30] показано, что при добавлении глюкозы к целлюлозе выход левоглюкозана снижается. При введении в



целлюлозу до 20 вес. % глюкозы выход левоглюкозана снизился с 55—60% до 30%. Выход левоглюкозана из глюкозы не превышает 5—6%.

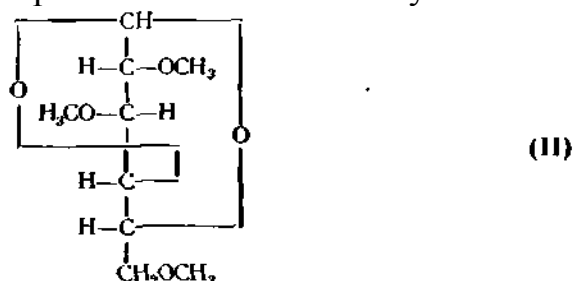
Изменение СП хлопковой целлюлозы в пределах 150—1000 не влияет на выход левоглюкозана [29]. При термической обработке целлобиозы выход левоглюкозана составляет всего 3—4%.

Таким образом, прежнее представление о механизме образования левоглюкозана оказывается несостоятельным. В работах О. П. Головой и сотрудников убедительно показано, что образование левоглюкозана протекает непосредственно в результате термического распада целлюлозы; кроме того, для образования левоглюкозана минимальное значение СП целлюлозы должно быть около 150.

В работе [31] исследовано влияние структуры целлюлозы, определяемой по гидролизуемости, на выход левоглюкозана (табл. 2.2). Как видно из данных таблицы, повышение гидролизуемости целлюлозы сопровождается уменьшением выхода левоглюкозана. По мнению О. П. Головой и сотр., этот факт объясняется различной плотностью упаковки макромолекул в природной и исследуемых образцах гидратцеллюлозы. Однако вряд ли такое объяснение правомерно, да и дано оно лишь в общем виде. Характерно, что гидратцеллюлоза, полученная из древесной целлюлозы (вискозные волокна), дает более низкий выход левоглюкозана по сравнению с гидратцеллюлозой, полученной из хлопковой целлюлозы.

При термической деструкции триметилцеллюлозы в вакууме в условиях, при которых из целлюлозы с максимальным выходом образуется левоглюкозан, в продуктах распада обнаружена 2,3,6-триметил-1,4-ангидро-1,5-глюкопираноза (II), образующаяся в результате разрыва 1,4-глюкозидной связи и последующего замыкания цикла 1,4.

В рассмотренных статьях О. П. Голова и сотрудники пытаются объяснить различный выход левоглюкозана из хлопковой целлюлозы и вискозного волокна различной плотностью упаковки макромолекул целлюлозы.



Однако глюкоза, которая находится в кристаллическом состоянии, имеет куда более плотную упаковку молекул, чем целлюлоза, но выход левоглюкозана из глюкозы низкий. Заслуживает внимание мнение авторов о роли межмолекулярного взаимодействия в различных видах целлюлозы. Менее интенсивное межмолекулярное взаимодействие в аморфных областях способствует в начальных стадиях дегидратации и тем самым подавлению реакции образования левоглюкозана. Как будет показано ниже, к подобному выводу, исходя из иных предпосылок, а не из структурных различий целлюлозы, приходят другие авторы. Однако столь низкий выход левоглюкозана не согласуется с соотношением кристаллических фракций в

хлопковой целлюлозе и гидратцеллюлозе. Остается также неясным, почему выход левоглюкозана из вискозной текстильной нити и вискозного корда практически одинаков при различной степени кристалличности и ориентации. Поскольку образование левоглюкозана связано с замыканием цикла между  $C_1$  и  $C_6$ , существенную роль в этой реакции должно играть пространственное расположение группы  $CH_2OH$  элементарного звена или конформация элементарных звеньев и возможность изменения последней под влиянием теплового воздействия.

По-видимому, решающее влияние на течение реакции и выход левоглюкозана оказывает конформация элементарных звеньев целлюлозы. Однако на современном уровне развития физико-химии полимеров не представляется возможным определить конформацию элементарных звеньев в различных типах целлюлоз.

Бирне и сотр. [32] подвергали пиролизу хлопковую целлюлозу в отсутствие катализаторов и проанализировали летучие продукты. В продуктах пиролиза было обнаружено более 19 соединений, содержащих карбонильную группу; среди них — глиоксали, гликоль- альдегид, 5-(гидроксиметил)-фурфурол, формальдегид, уксусный альдегид, п-бутилальдегид, акролеин, ацетон, метилэтилектон, мезоксиальдегид, глицеральдегид, дигидроксиацетон, фурфурол, гидр- оксиметил-2-фурилкетон, виноградный альдегид, а также кислоты (глиоксалева, левулиновая, виноградная).

В составе смолы сухой перегонки целлюлозы уже давно был обнаружен фенол [33, с.452] и в незначительных количествах крезол. Эти данные представляют большой интерес, так как позволяют осуществить переход от целлюлозы к ароматическим соединениям. Эта проблема входила в круг научных интересов академика П. П. Шорыгина, но преждевременная смерть не дала ему возможности развить исследования в этом направлении.

#### **2.4.2. Термическая деструкция целлюлозы в присутствии катализаторов**

На термодеструкцию целлюлозы и состав продуктов распада большое влияние оказывают минеральные примеси или специально внесенные добавки. В связи с проблемой огнестойкости полимерных материалов большое число работ посвящено выяснению роли антипиренов, придающих огнезащитные свойства целлюлозным материалам.

Холмс и Шоу [34] проводили пиролиз хлопковой целлюлозы при остаточном давлении  $4 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. и на воздухе в присутствии различных антипиренов. Наряду с целлюлозой исследовалась также монокарбоксицеллюлоза. Температура пиролиза составляла 318 и 418°C; продолжительность термообработки была различная (табл. 2.3).

Образцы исходной хлопковой ткани почти полностью сгорают. Ткань, обработанная антипиренами, при удалении из пламени не горит. Наибольший интерес представляет состав продуктов термораспада целлюлозы. Наличие в системе реакции антипиренов оказывает влияние на направление течения реакции пиролиза целлюлозы. В присутствии антипиренов резко уменьшается выход смол и одновременно повышается

выход угольного остатка и газообразных соединений. Для идентификации продуктов распада применялись химические методы и ИК-спектроскопический метод (ИКС); карбонильные группы определялись с помощью п-нитро-фенилгидразина, кислоты — потенциометрическим титрованием, ле-воглюкозан — хроматографическим методом. Установлено, что фракция V<sub>-190</sub> состоит исключительно из СО (данные ИКС), фракция V<sub>-80</sub> — из СО<sub>2</sub> и небольшого количества карбонилсодержащих соединений (данные ИКС), фракция V<sub>25</sub> содержит только воду (данные ИКС). Аналогичные результаты по составу фракций V<sub>-190</sub>, V<sub>-80</sub> и V<sub>25</sub> приводятся в работе Мадорского [25] и других исследователей. В смоле содержатся левоглюкозан и карбонилсодержащие соединения. В угольном остатке обнаружены группы СО, ОН, СН и, вероятно, связи С = С.

Т а б л и ц а 2.3. Состав продуктов пиролиза целлюлозы

Образцы целлюлозы	Температура, °С	Продолжительность, мин	Номер опыта	Выход, % от массы целлюлозы					
				V <sub>-190</sub>	V <sub>-80</sub>	V <sub>25</sub>	смола	угольный остаток (пек)	часть смолы, превращенная в метаноле
Поплин	418	15	4	0,9	3,2	13,2	76,3	5,2	0
Виниджетта 1	418	15	4	1,0	2,2	7,8	77,3	4,0	2,0
	318	130	2	1,0	2,4	16,1	64,5	13,2	0
	318	960	2	2,7	4,2	13,6	65,2	10,2	0
	418*	15	4	—	1,5	24,0	26,3	12,7	18
Виниджетта 2**	418	15	3	4,0	2,5	12,6	54,6	11,5	—
Виниджетта 1***									
Rn 1	418	285	4	3,6	3,1	30,3	20,5	38,3	3,4
Rn 2	418	260	4	4,4	5,4	27,6	18,2	37,6	3,2
B/BA (8,3%)****	418	160	2	6,6	1,8	21,3	4,1	59,2	0
B/BA (8,3%)****	418*	160	5	—	2,0	41,1	2,7	46,9	5,3
NaVO <sub>3</sub> (2,8%)****	418	30	1	3,5	—	—	18,3	24,3	0
NaVO <sub>3</sub> (6,8%)****	418	30	1	4,0	—	—	3,2	38,6	0
Монокарбонилцеллюлоза	418	45	4	3,2	23,3	17,4	30,1	23,6	0,7

Бирне и сотр. [32] изучали пиролиз в вакууме хлопковых тканей различного ассортимента, обработанных антипиренами, содержащими бромформ, соединения фосфора, мочевины, и смесью буры и борной кислоты (В/ВА) в соотношении 7:3. На состав продуктов пиролиза влияет количество введенного антипирена и продолжительность термической обработки (табл. 2.4). При небольшой продолжительности нагревания с увеличением содержания антипирена выход смол уменьшается, а угольного остатка — возрастает. Если увеличить продолжительность нагрева, то даже при большом содержании антипиренов снижается выход угольного остатка. Заслуживает внимания тот факт, что в присутствии антипиренов левоглюкозан в продуктах распада не обнаружен.

При сопоставлении данных таблиц 2.3 и 2.4 довольно четко выявляется взаимосвязь между образованием воды и левоглюкозана. В присутствии антипиренов более интенсивно протекает дегидратация. Выход воды при этом примерно в 2 раза больше, чем из необработанной целлюлозы (см. табл. 2.3). Одновременно в присутствии антипиренов резко снижается или вообще исключается образование левоглюкозана (см. табл. 2.4). Из этих данных со всей очевидностью вытекает важный вывод о том, что, когда в процессе термического распада на первых стадиях преимущественно протекает дегидратация, реакция образования левоглюкозана подавляется.

Следовательно, из дегидратированной целлюлозы левоглюкозан не образуется.

Таблица 2.4. Влияние антипиренов на выход (в % от массы целлюлозы) продуктов пиролиза целлюлозы (температура 420 °С)

Образцы целлюлозы	Продолжительность нагревания, мин	V-190	V-80	V-25	Смола	Уголь- ный остаток	Левоглюко- зан
Целлюлоза, обработанная АРО и ТНРС							
2%	6	3,4	3,2	30,9	33,4	31,5	0
7,2%	3	—	—	—	21,5	44,6	0
11,5%	2	—	—	—	12,5	50,9	0
16,5%	2	—	—	—	9,2	50,9	0
Целлюлоза, обработанная ВАР и ТНРС, 19%	15	1,7	4,9	26,2	22,4	36,2	0

Примечание. ТНРС — тетраметилфосфонийхлорид + метилдиметиламин + мочевины; АРО — трис-(1-азиридинил)-фосфиноксид; ВАР — полимер на основе бромформа и триаллилфосфата.

Более наглядно влияние антипирена на состав продуктов распада показано в табл. 2.5.

Таблица 2.5. Влияние содержания смеси В/ВА на выход (в % от массы целлюлозы) продуктов пиролиза хлопковой целлюлозы [32] (температура 420 °С, продолжительность пиролиза в мин)

Содержание смеси В/ВА, % от массы целлюлозы	Смола	Угольный остаток	Левоглюкозан		5-Гидроксиметил- фурфурол	1,6-Анхидро-β- D-глюкофураноза
			ИК-спектро- скопический метод	хромато- графический метод	хроматографиче- ский метод	хроматографиче- ский метод
0	68	8,1	36	36	2,1	1,5
1,05	36	26	11	13	2,0	1,2
2,1	25	—	5,3	5,1	1,5	0,5
4,2	12	40	1,0	0,6	0,5	0
8,4	5,1	—	0	0,05	0,005	0
12,4	3,8	47	0	0	—	—

Уже при добавке 1,05% В/ВА резко снижается выход смол и левоглюкозана и увеличивается выход твердого остатка, а при 8% выход левоглюкозана падает до нуля. Дальнейшее увеличение В/ВА мало сказывается на соотношении выходов указанных компонентов. Среди продуктов распада целлюлозы обнаружены производные фурфурола, выход которых также снижается с увеличением содержания В/ВА. Смесь В/ВА оказывает влияние на выход карбонилсодержащих и карбонилсодержащих соединений (табл. 2.6).

Таблица 2.6. Влияние содержания В/ВА в целлюлозе на выход карбонилсодержащих соединений и кислот

Содержание смеси В/ВА, % от массы целлюлозы	Карбонилсодержащие соединения, % от массы целлюлозы		Кислоты, % от массы целлю- лозы	Содержание смеси В/ВА, % от массы целлюлозы	Карбонилсодержащие соединения, % от массы целлюлозы		Кислоты, % от массы целлю- лозы
	380 °С, 20 мин	420 °С, 6 мин			380 °С, 20 мин	420 °С, 6 мин	
0	7	10	2,1	4,2	19	12,5	1,6
1,05	11,5	—	2,6	8,4	10	13	0,6
2,1	17	14	2,3	12,6	6	7	—

В табл. 2.6 приводятся данные о содержании карбонилсодержащих соединений в смоле и летучих продуктах, а карбоксил-содержащих соединений — только в смоле. С увеличением В/ВА выход карбонилсодержащих соединений вначале возрастает, а затем уменьшается.

Максимальный выход этих веществ наблюдается при добавлении к целлюлозе 4,2% В/ВА. Карбонилсодержащие соединения образуются не непосредственно из целлюлозы, а в результате распада вторичных продуктов (компонентов смолы). Выход кислот в зависимости от содержания В/ВА также проходит через максимум, но он значительно меньше, чем выход карбонилсодержащих соединений.

Образующийся в результате термического распада левоглюко- зан может подвергаться дальнейшим превращениям, при этом получают летучие соединения и промежуточные продукты, а также угольный остаток. Этот процесс ускоряется под влиянием антипиренов, поэтому в их присутствии уменьшается выход смол и возрастает выход угольного остатка.

По Мадорскому [25], при введении в целлюлозу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и даже  $\text{NaCl}$  увеличивается выход газообразных продуктов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) и уменьшается выход смолы. Аналогичные результаты приводятся рядом других исследователей, поэтому изменение механизма реакции и состава продуктов термического распада целлюлозы под влиянием антипиренов не вызывает сомнений.

Обычно в технической хлопковой целлюлозе содержится 0,10— 0,4% золы. В ряде работ сопоставлялась термодеструкция целлюлозы, содержащей присущее ей количество золы, и целлюлозы, подвергнутой дополнительной очистке от зольных элементов. Изменение количества золы в исходной и очищенной целлюлозе незначительно, но тем не менее отмечается различие в протекании процесса термодеструкции. В работе Кильцера и Бройда [35] показано, что снижение содержания золы в целлюлозе с 0,1 до 0,01% сдвигает на  $30^\circ\text{C}$  начало потери массы целлюлозы при термической обработке в сторону более низких температур. Ранее уже было указано, что при введении лишь 1,05% В/ВА резко изменяется механизм реакции и состав образующихся продуктов. К аналогичному выводу пришли Холмс и Шоу [34], По их данным, при дополнительной очистке целлюлозы от золы возрастает выход смолы и уменьшается выход угольного остатка.

О. П. Голова и сотр. [36] изучали влияние солей на термический распад целлюлозы, В качестве исходного материала применялась хлопковая целлюлоза, подвергнутая гидролизу до СП примерно 200. Содержание золы в ней составляло 0,03%. В состав золы входили следующие элементы: Na, Mg, Si, Ba, Al, Ca, Fe. В целлюлозу вводили соли одновалентных и двухвалентных металлов (не более 1%) из расчета 1,3—1,5 грамм-атома катиона на 1 грамм- молекулу целлюлозы с СП-200. В отдельных опытах содержание солей было более высокое. Пиролиз проводился при пониженном давлении (10—20 мм рт.ст.) в интервале температур  $260\text{—}360^\circ\text{C}$ . Определялся выход левоглюкозана и продуктов глубокого распада (условно), как разность между исходной массой и выходом левоглюкозана. Результаты исследований приведены в табл. 2.7, из которой видно, что при введении хлоридов одновалентных металлов (Cs, Na, K) резко снижается выход левоглюкозана и увеличивается выход продуктов глубокого распада. При одинаковом содержании соли с увеличением радиуса катиона более

интенсивно протекает деструкция и возрастает выход продуктов глубокого распада. Хлориды двухвалентных металлов, особенно  $\text{ZnCl}_2$ , действуют менее эффективно. Определенное влияние оказывает также характер аниона. Сульфаты по сравнению с хлоридами в меньшей степени снижают выход левоглюкозана. Изменение содержания  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с 0,05 до 0,3% вызывает некоторое возрастание выхода продуктов глубокого распада, дальнейшее же увеличение соли не оказывает влияния на направление процесса деструкции. Примерно такая же закономерность наблюдается для других солей.

Таким образом, многие соли играют роль катализатора, так как уже при незначительном их содержании резко изменяются пиролиз целлюлозы и состав продуктов распада. По расчетам О. П. Головой и сотрудников, соль заполняет всего лишь 0,02% общей поверхности целлюлозы. Это служит дополнительным косвенным подтверждением каталитического действия солей.

Рассмотренные выше (фракции  $V_{-190}$ ,  $V_{-80}$ ,  $V_{25}$ ) основные летучие соединения не исчерпывают многообразия продуктов, получаемых при пиролизе целлюлозы. С помощью хроматографического и масс-спектроскопического методов анализа сведения о составе продуктов термического распада целлюлозы значительно расширились. Согласно работе [37] фракция  $V_{25}$  состоит по меньшей мере из 20 соединений. Швенкер и Бек [38] методом газожидкостной хроматографии идентифицировали 37 соединений; содержание некоторых соединений невелико. Кроме  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  найдены альдегиды, кетоны, кислоты и другие соединения.

Ниже приводятся результаты хроматографического анализа продуктов термического распада хлопковой целлюлозы (см. с. 58). Автор [39], применяя бумажную хроматографию, выделил восемь соединений, включая воду, левоглюкозан, альдегиды, кетоны, органические кислоты и большое число продуктов, строение которых не установлено.

Для получения углеродных волокон особый интерес представляют состав и содержание угольного остатка (пека); последний с полным основанием можно рассматривать как предматериал, из которого формируются углеродные волокна. Свойства угольного остатка оказывают влияние на структуру и состав углеродных волокон.

Таблица 27. Влияние различных солей и их содержания на выход продуктов глубокого распада целлюлозы

№ опыта	Соль	Содержание соли в целлюлозе, %	Содержание катионов, г-атомы	Грамм-атом катиона/грамм молекула целлюлозы (СП-200)	Радиус ионов, Å	Выход левоглюкозана*, %	Выход продуктов глубокого распада*, %
Хлопковая целлюлоза							
1	Не добавлялась	0,03	—	—	—	48	52
Хлопковая целлюлоза с добавками хлоридов разных металлов							
2	CsCl	0,87	$4,6 \cdot 10^{-4}$	1,5	1,65	0	100
3	KCl	0,30	$3,6 \cdot 10^{-4}$	1,2	1,33	1—2	98—99
4	NaCl	0,30	$4,6 \cdot 10^{-4}$	1,5	0,98	1—2	98—99
5	NaCNS	0,42	$4,6 \cdot 10^{-4}$	1,5	0,98	1—2	98—89
6	LiCl	0,30	$6,2 \cdot 10^{-4}$	2,0	0,78	6,0	94,0
7	BaCl <sub>2</sub>	1,07	$4,6 \cdot 10^{-4}$	1,5	1,43	9,0	91,0
8	CaCl <sub>2</sub>	0,77	$4,6 \cdot 10^{-4}$	1,5	1,06	15,0	85,0
9	ZnCl <sub>2</sub>	0,66	$4,4 \cdot 10^{-4}$	1,5	0,83	39,0	61,0
Хлопковая целлюлоза с добавкой сульфатов разных металлов							
10	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,93	$4,7 \cdot 10^{-4}$	1,5	1,65	4,0	96,0
11	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,3	$3,8 \cdot 10^{-4}$	1,3	0,98	12,0	88,0
12	FeSO <sub>4</sub>	0,74	$4,2 \cdot 10^{-4}$	1,4	0,83	22,0	78,0
13	ZnSO <sub>4</sub>	0,78	$4,2 \cdot 10^{-4}$	1,4	0,83	16,0	84,0
Хлопковая целлюлоза с различным содержанием одних и тех же солей							
14	NaCl	0,04	$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,98	10,0	90,0
15		0,3	$4,6 \cdot 10^{-5}$	1,5	0,98	1,2	98—99
16	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05	$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,98	22,0	78,0
17		0,1	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,4	0,98	19,0	81,0
18		0,3	$3,8 \cdot 10^{-4}$	1,3	0,98	12,0	88,0
19		3,0	$3,7 \cdot 10^{-3}$	13,4	0,98	12,0	88,0
20	ZnSO <sub>4</sub>	0,3	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,5	0,83	27,0	73,0
21		0,78	$4,2 \cdot 10^{-4}$	1,4	0,98	16,0	84,0
22	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub> Cr	0,1	$3,3 \cdot 10^{-5}$	0,1	0,52	43,0	57,0
23		2,6	$1 \cdot 10^{-4}$	3,4	0,52	19,0	81,0

\* Среднее из нескольких параллельных опытов.

57

В табл. 2.8, заимствованной из работы Танга и Бэкона [40], приведен состав углеродного остатка, полученного при пиролизе волокна фортисан 36 в среде аргона. По мере повышения температуры содержание углерода в остатке возрастает,

Компоненты	Идентификация	Компоненты	Идентификация
Летучие газы: CO, CO <sub>2</sub> . . . . .	Д	Ацетон . . . . .	Д
Формальдегид . . . . .	Д	Метилэтилкетон . . . . .	Д
Ацетальдегид . . . . .	Д	Метанол . . . . .	П
Акролен . . . . .	Д	Муравьиная кислота . . . . .	П
Пропионовый альдегид . . . . .	Д	Уксусная кислота . . . . .	Д
Масляный альдегид . . . . .	П	Молочная кислота . . . . .	Д
Глиоксаль . . . . .	Д	Вода . . . . .	Д
Фурфурол . . . . .	Д	Левоглюкозан . . . . .	П
5-Оксиметилфурфурол . . . . .	Д		

Условные обозначения: Д—доказано, П—предполагается на основании предварительного анализа.

а водорода и кислорода снижается, соответственно соотношение Н:С и О:С уменьшается. Приведенный элементный анализ остатка не отражает того, что в нем содержится большое число разнообразных функциональных групп и типов связей. По некоторым данным [34], в пеке присутствуют группы СО, ОН и СН, а также, вероятно, углерод в форме связей С=С. Пиролиз целлюлозы на воздухе сопровождается накоплением в остатке СООН и карбонильных групп (судя по медным числам), при этом, чем выше температура и продолжительнее пиролиз, тем больше содержание этих групп [32]. Наличие В/ВА приводит к повышению медного числа (карбонилсодержащих соединений). По мнению авторов [32], В/ВА способствует частичному разрыву глюкозидных связей и образованию карбонильных групп.

Таблица 2.8. Элементный анализ углеродного остатка, полученного при пиролизе фортизана 36 в среде аргона (продолжительность нагрева 12 ч, скорость нагрева 40 °С/ч)

Температура, °С	Состав, %				Формула пека в пересчете на С <sub>6</sub>	Углеродный остаток	
	С	Н	О	зола		Н/С	О/С
200	45,16	6,07	48,05	0,72	C <sub>6</sub> : H <sub>0,69</sub> ; O <sub>4,79</sub>	1,615	0,798
240	52,33	5,39	41,09	1,21	C <sub>6</sub> : H <sub>7,41</sub> ; O <sub>3,53</sub>	1,235	0,588
280	68,49	3,81	26,86	0,84	C <sub>6</sub> : H <sub>4,91</sub> ; O <sub>1,35</sub>	0,668	0,295
324	75,8	3,66	16,55	3,94	C <sub>6</sub> : H <sub>3,47</sub> ; O <sub>0,981</sub>	0,578	0,164
360	80,85	3,69	14,29	1,17	C <sub>6</sub> : H <sub>3,28</sub> ; O <sub>0,796</sub>	0,541	0,133
400	83,66	3,43	11,43	1,48	C <sub>6</sub> : H <sub>2,95</sub> ; O <sub>0,614</sub>	0,492	0,102
450	89,17	2,18	8,11	—	C <sub>6</sub> : H <sub>2,36</sub> ; O <sub>0,409</sub>	0,427	0,068
500	89,70	2,97	6,03	1,33	C <sub>6</sub> : H <sub>2,39</sub> ; O <sub>0,303</sub>	0,398	0,051
600	91,09	1,72	5,75	1,44	C <sub>6</sub> : H <sub>1,86</sub> ; O <sub>0,283</sub>	0,227	0,042

Филипп и Баудишь [41] исследовали термодеструкцию целлюлозы на воздухе, в среде азота и в смеси азота и водяного пара (продолжительность пиролиза до 96 ч при температурах 120— 300°С) и определяли карбоксильные группы в остатке. Термообработка в среде азота при температуре до 250°С связана с увеличением содержания карбоксильных групп; при 300°С из-за декарбоксилирования их содержание уменьшается. В среде азота и водяного пара подобная закономерность сохраняется, но абсолютное содержание карбоксильных групп в этих условиях увеличивается.

В вязком корде накопление карбоксильных групп происходит более интенсивно, чем в хлопковой целлюлозе. Образование групп СООН в атмосфере азота, видимо, связано с наличием в нем следов кислорода. Отмечена прямая зависимость между количеством групп СООН и степенью деструкции. В целлюлозе наиболее чувствительны к окислению гидроксильные группы у шестого атома углерода, в результате чего образуется монокарбоксилцеллюлоза; она стойка к кислотам, но малостабильна к тепловому воздействию, поэтому и наблюдается некоторая корреляция между изменением СП целлюлозы и содержанием карбоксильных групп.

Катализаторы и антипирены влияют не только на состав продуктов



распада, но и на кинетику пиролиза. Для исследований термодеструкции полимеров в последние годы широко применяется термогравиметрический (ТГА) метод, который имеет значительное преимущество перед кинетическим методом.

Термогравиметрическим методом с помощью дериватографа за один опыт можно снять полную кривую зависимости потери массы от температуры, тогда как при использовании кинетического метода для каждой температуры необходимо проводить самостоятельный опыт. При записи кинетики пиролиза получаются кривые, имеющие форму сигмоиды. Такой вид кривой обусловлен тем, что вначале происходит незначительная потеря массы, затем в относительно узком интервале температур потеря массы резко возрастает и только, когда остается немного вещества, потеря массы становится малозаметной. Форма кривой определяется кинетическими параметрами: энергией активации ( $E$ ), порядком реакции ( $n$ ) и предэкспоненциальным коэффициентом ( $K_0$ ). В свою очередь кинетические константы дают полезную информацию о механизме реакции. Если процесс деструкции многоступенчатый и каждая из реакций протекает с существенно различными кинетическими параметрами, то получается более сложная кривая, состоящая из двух или более сигмоид; если кинетические константы близкие, форма кривой достаточно проста [42]. Кривые ТГА не дают информации о механизме реакции. Для этого метод ТГА необходимо дополнить элементным анализом, ИКС, масс-спектральным анализом, ДТА и др. Но даже в случае применения большого числа методов исследования, как правило, не удастся определить не только отдельные реакции, сопутствующие пиролизу, но и суммарные процессы на отдельных стадиях. И все же, несмотря на отмеченные недостатки, ТГА дает полезную информацию о термодеструкции полимеров.

Имеется сравнительно большое число работ, посвященных термогравиметрическому анализу целлюлозы и других полисахаридов. Записанные кривые ТГА для целлюлоз, полученные различными исследователями, не столь существенно отличаются, поэтому мы считали целесообразным ограничиться несколькими типичными примерами.

В работе [43] методом ТГА исследовалась кинетика термодеструкции исходной целлюлозы и целлюлозы, обработанной антипиренами. В качестве антипиренов применялись десятиводный тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , бикарбонат калия  $\text{KHCO}_3$ , моноаммонийный фосфат  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и шестиводный хлорид алюминия  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Механизм действия этих солей различен, но общим является снижение выхода смол при термической деструкции. В целлюлозу добавляли 2% солей (от массы целлюлозы), т. е. гораздо меньше, чем при огнезащитной обработке. Нагрев проводили в вакууме со скоростью  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$  при остаточном давлении 0,3 мм рт. ст. или на воздухе при скорости  $12^\circ\text{C}/\text{мин}$  и скорости потока воздуха 30 мл/мин. Исходной целлюлозой служила ватмановская бумага с содержанием 99,3%  $\alpha$ -целлюлозы. Интегральные и дифференциальные кривые ТГА приведены на рис. 2.4, из которого следует, что антипирены увеличивают выход угольного остатка, причем наиболее эффективен  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Целлюлоза, обработанная другими

солями (конечная температура обработки 360°C), занимает промежуточное положение между исходной целлюлозой и целлюлозой, обработанной  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Минимальный выход угольного остатка отмечается для исходной целлюлозы. Добавки антипиренов сдвигают начало интенсивного протекания тер- модеструкции и, следовательно, потери массы целлюлозы в область более низких температур. В присутствии  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  разложение целлюлозы начинается при 230°C, тогда как исходная целлюлоза начинает разлагаться примерно при 330°C, т. е. на 100°C выше. В присутствии других солей разложение начинается в интервале между 230 и 330°C. Антипирены оказывают влияние на максимальную скорость потери массы и область температур, в которой она происходит (см, рис. 2.4).

Ниже приводятся максимальные скорости потерь массы и соответствующие им температуры при разложении целлюлозы, не обработанной и обработанной антипиренами:

Для целлюлозы, обработанной  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , максимальная скорость потери массы близка к таковой для исходной целлюлозы, но сдвинута также в область более низких температур. Несмотря на уменьшение максимальной скорости потерь массы, суммарная скорость термодеструкции целлюлозы, обработанной антипиренами, гораздо больше, чем необработанной, что следует рассматривать как положительный фактор при получении углеродных волокон, сокращающий продолжительность технологического процесса.

	Целлюлоза необра- ботанная	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Целлюлоза обработанная $\text{KHCO}_3$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Скорость потери массы, мг/мин . . . . .	7,4	5,2	5,6	7,0	7,5
Температура, °C . . . . .	335	280	305	325	300

На основании литературных данных можно сделать следующие выводы о влиянии антипиренов на термодеструкцию целлюлозы.

1. Антипирены увеличивают выход угольного остатка (пека) и газообразных продуктов и уменьшают выход смол и левоглюкозана.

2. В присутствии антипиренов разложение целлюлозы начинается при более низких температурах и происходит в более широкой области температур.

3. Максимальная скорость потерь массы целлюлозы, обработанной антипиренами, уменьшается и сдвинута в область более низких температур по сравнению с необработанной целлюлозой, но суммарная скорость деструкции возрастает.

4. Эффективное действие антипиренов проявляется при их относительно небольшом содержании — около 1—2%.

5. Специфическое действие антипиренов заключается в том, что в их присутствии на первых стадиях термообработки более интенсивно протекает дегидратация целлюлозы, вследствие чего подавляются реакции, приводящие к образованию смолообразных продуктов.

6. Антипирены можно рассматривать как специфические катализаторы процесса пиролиза целлюлозы.

Эффект, аналогичный антипиренам, вызывают кислоты и основания

Льюиса (см. ниже). Часть из рассмотренных антипиренов также относится к кислотам или основаниям Льюиса,

### 2.4.3. Влияние среды

Некоторые закономерности о влиянии этого фактора имеют общее значение для пиролиза и карбонизации. При получении углеродных волокон предъявляются особые требования к среде при термообработке целлюлозы. Пиролиз можно проводить в вакууме, на воздухе или в инертном газе, водяном паре и в других средах, в частности в высококипящих органических жидкостях.

Пиролиз в вакууме сопровождается интенсивным образованием смолообразных продуктов и повышенным выходом левоглюкозана,

В вакууме компоненты смолы в горячей зоне подвергаются дальнейшему распаду, в результате увеличивается выход фракций  $V_{25}$ ,  $V_{-80}$ ,  $V_{-190}$ . В инертной среде [25, с. 254—277] (азот) уменьшается выход фракции  $V_{\text{пир}}$ . По данным Холмса и Шоу [34], при переходе от пиролиза в вакууме к пиролизу в сухом воздухе (см. табл. 2.3) резко возрастает выход угольного остатка и фракции  $V_{25}$  и уменьшается выход смолы. Под влиянием кислорода воздуха происходит окисление целлюлозы, и она становится более чувствительной к термическому воздействию.

Швенкер и Бек [38], исследуя состав продуктов термического распада целлюлозы, пришли к выводу, что основное значение имеет термическая, а не окислительная деструкция, поэтому среда не играет существенной роли. Хотя указанные авторы провели обстоятельное исследование, но их выводы относительно роли среды недостаточно обоснованы, так как базируются только на анализе продуктов деструкции; этих данных явно недостаточно. Анализ соотношения различных фракций термического распада целлюлозы дает более обстоятельную и достоверную информацию, поэтому следует отдать предпочтение данным Холмса и Шоу,

Важную роль играет вода, а следовательно, и влагосодержание целлюлозы. Филипп с сотр. [44] изучали влияние азота и смеси азота с водяными парами на изменение степени полимеризации (СП) разных типов целлюлоз при температурах 170, 200, 250°C и пришли к выводу, что в среде  $N_2 + H_2O$  происходит более интенсивное снижение СП по сравнению с атмосферой чистого азота. Это вполне закономерно, так как вода способствует гидролизу целлюлозы.

Проводилась также обработка хлопковой целлюлозы перегретым паром. Любопытно, что в этих условиях наблюдался высокий выход пека (24—30% от массы целлюлозы) и почти полное отсутствие смол [45]. Имеются данные о деструкции целлюлозы в среде керосина, бензола, спиртов, бензина и других веществ. Существенной разницы в деполимеризации целлюлозы в среде керосина и в воздушной среде не установлено [46].

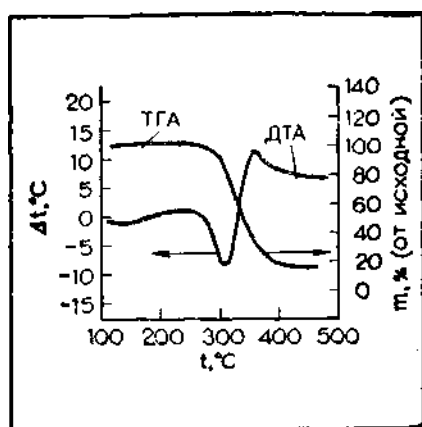
### 2.4.4. Физико-химические процессы, сопутствующие пиролизу

Для изучения физико-химических процессов, сопутствующих пиролизу целлюлозы, используются различные методы исследования:

термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциально-термический анализ (ДТА), ИК-спектроскопический анализ, масс-спектро-скопический анализ, рентгеноструктурный анализ, химический анализ и др.

С помощью дифференциально-термического анализа можно определить тепловые эффекты, а следовательно, изменение механизма реакций. Типичные кривые ДТА и ТГА приведены на рис. 2.5. На кривых ДТА отмечаются четыре области. Начальный эндотермический эффект (первая эндотерма) в области температур порядка  $120^{\circ}\text{C}$  обусловлен десорбцией физически связанной воды. Вторая, мало заметная эндотерма появляется при температуре около  $220^{\circ}\text{C}$  и связана с началом протекания химических реакций, улавливаемых по потерям массы целлюлозы. При нагревании ( $230^{\circ}\text{C}$ ) обеззоленной целлюлозы в течение 24 ч потери массы достигают 10%. Протекание реакций (начало дегидратации целлюлозы) в этой области температур было подтверждено масс-спектральным методом, который более чувствителен, чем ТГА. Глубокий эндотермический эффект появляется при температуре около  $280^{\circ}\text{C}$ ; он связан с наиболее интенсивной термодеструкцией и потерями массы целлюлозы (см. рис. 2.5).

Рис. 2.5. ДТА- и ТГА-кривые обеззоленной целлюлозы [35].



На этой стадии продолжается дегидратация целлюлозы с выделением воды, а также протекание реакций, приводящих к образованию в небольших количествах других летучих продуктов и смолы. Наконец, при температурах  $350\text{—}370^{\circ}\text{C}$  появляется четко выраженный экзотермический эффект, обусловленный вовлечением в реакцию продуктов распада, образовавшихся на первой стадии. К важнейшим газообразным продуктам распада относятся  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . В угольном остатке, по мнению ряда исследователей, происходят структурные превращения, обусловленные образованием связей  $\text{C}=\text{C}$ . Эти реакции сопровождаются положительным тепловым эффектом. На данной стадии термообработки происходит дегидратация и протекают реакции, ведущие к образованию разнообразных продуктов распада и возникновению новых связей в углеродном остатке, положительный тепловой эффект которых перекрывает дегидратацию, протекающую с отрицательным тепловым эффектом.

Описанная последовательность протекания реакций наглядно подтверждается следующими данными. Если целлюлозу предварительно подвергнуть термической обработке, а затем снять кривые ДТА, то

наблюдается изменение экзотермического эффекта. Как видно из рис. 2.6, при мягких условиях нагревания (кривая 2) эндотермический эффект возрастает, а при жестких условиях предварительной обработки (кривая 3) он исчезает [39].

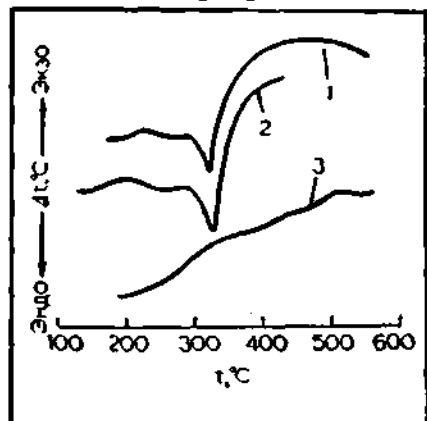


Рис. 2.6. Термограммы целлюлозы:  
1 — исходная целлюлоза (ватман); 2 — целлюлоза, прогретая в течение 20 мин при температуре около 150 °С; 3 — целлюлоза, прогретая в течение 2 ч при температуре около 250 °С.

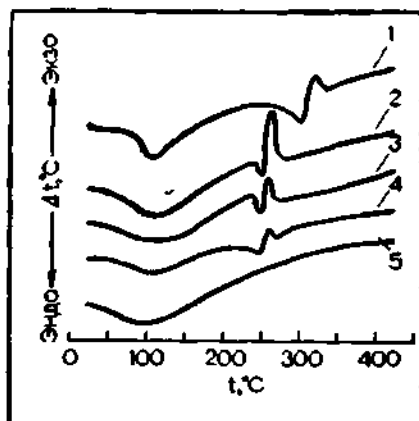


Рис. 2.7. ДТА-Кривые вискозного корда:

1 — исходный корд; 2 — корд, обработанный антипиреном; 3 — корд, обработанный при 200 °С, содержащий 1,74 группы ОН на одно звено; 4 — корд, обработанный при 230 °С, содержащий 0,67 группы ОН на одно звено; 5 — корд, обработанный при 260 °С, содержащий 0,21 группы ОН на одно звено.

Росс [47] снимал ДТА-кривые целлюлозы с различным содержанием гидроксильных групп, что достигалось изменением условий предварительной термообработки. Как видно из рис. 2.7, при ужесточении условий предварительной обработки и соответственно уменьшении числа гидроксильных групп в препаратах целлюлозы экзо- и эндотермические эффекты становятся менее заметными и в итоге исчезают. Данные рис. 2.6 и 2.7 наглядно показывают, что при предварительной термообработке целлюлозы успевают протекать реакции, приводящие к появлению эндо- и экзотермических эффектов. Связь между содержанием гидроксильных групп и наиболее интенсивным эндотермическим эффектом, появляющимся в зоне бурно протекающих реакций, лишний раз подтверждает, что появление этого эффекта обусловлено главным образом дегидратацией целлюлозы. Мнение ряда исследователей о том, что определенный вклад в эндотермический эффект вносят реакции, связанные с перераспределением связей С—С в угольном остатке, не соответствует действительности. Эти процессы протекают при более высоких температурах, и предварительная термообработка целлюлозы должна способствовать появлению экзотермического эффекта на ДТА-кривых. В действительности экзотермические эффекты исчезают, следовательно, они связаны в основном с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

На механизм пиролиза заметное влияние оказывают добавленные к целлюлозе антипирены. Как видно из рис. 2.7 (кривая 2), в присутствии антипиренов экзо- и эндотермические эффекты смещаются в область более низких температур, что находится в хорошем согласии со смещением потерь массы и протеканием реакций при наличии антипиренов в области более низких температур. Помимо этого, они вызывают снижение числового

значения эндо- и экзотермических эффектов и распространение экзотермического эффекта на более широкую область температур (рис. 2.8).

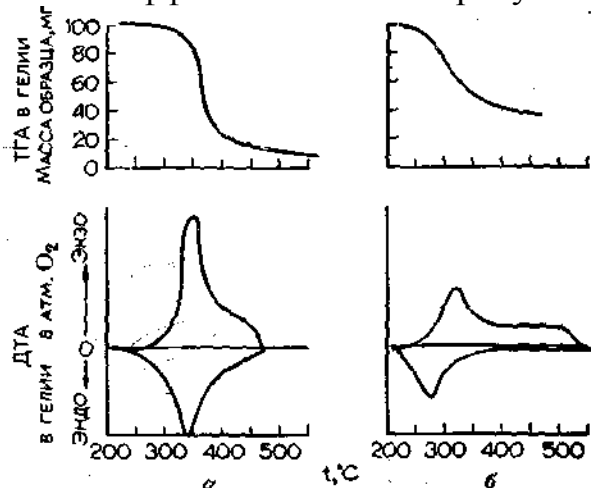


Рис. 2.8. ТГА- и ДТА-кривые [43] целлюлозы в различных средах:  
а — исходная  $\alpha$ -целлюлоза; б — целлюлоза, содержащая 8%  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

По мнению Танга и Нейлла [43], максимальные пики на кривых ДТА соответствуют воспламенению летучих продуктов; расширение температурной области экзотермического эффекта в присутствии антипирена обусловлено тлением углеродного остатка, распространяющимся на более широкую область температур.

Акима и Казе [48] снимали кривые ТГА и ДТА процесса пиролиза целлюлозы на воздухе, в среде азота и в вакууме. В среде азота заметно возрастает основной пик эндотермического эффекта и в незначительной степени проявляется экзотермический эффект. Кривые ДТА, снятые на воздухе и в вакууме, также существенно различаются; на воздухе четко выявляются основной эндо- и экзотермические эффекты, тогда как в вакууме эндотермический эффект значительно больше, чем на воздухе, а экзотермический эффект почти не проявляется. Это хорошо согласуется с результатами исследования состава продуктов термической деструкции целлюлозы. При пиролизе на воздухе первичные продукты претерпевают дальнейшие превращения, сопровождающиеся образованием летучих соединений с положительным тепловым эффектом реакции. При пиролизе в вакууме больше выделяется смол, образование которых протекает с отрицательным тепловым эффектом, и они не успевают разложиться, удаляясь из сферы реакции.

В работе [43], по данным ДТА, определялась теплота пиролиза исходной целлюлозы и целлюлозы, обработанной различными антипиренами. Для этого использовалось соотношение

$$|\Delta H|_s = \frac{A_s m_k}{A_k m_s} |\Delta H|_k$$

где  $|\Delta H|_s$  — теплота, выделившаяся при пиролизе образца, кал/г;  $|\Delta H|_k$  — теплота, выделяющаяся при разложении эталона, кал/г (известно);  $A_s$ ,  $A_k$  — площади под кривой образца и эталона соответственно;  $m_s$ ,  $m_k$  — масса образца и эталона соответственно.

Ниже приводятся теплоты пиролиза исходной и обработанной антипиренами целлюлозы:

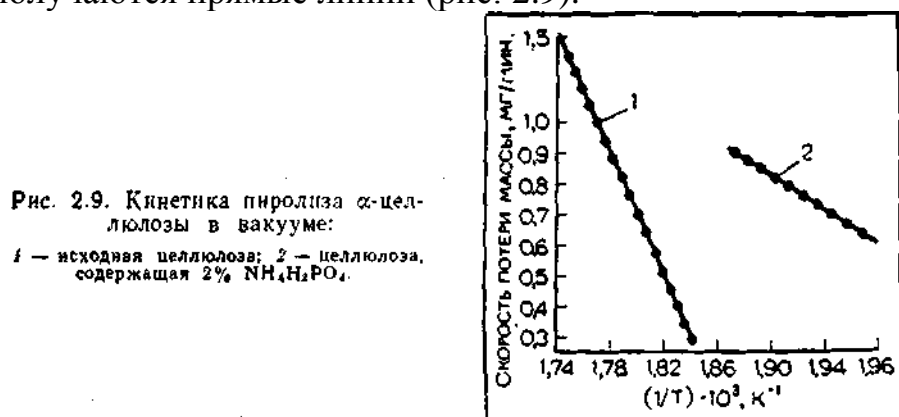
Образцы	Теплота пиролиза, кал/г
Исходная целлюлоза . . . . .	$88 \pm 3,6$
Целлюлоза, содержащая 2% антипиренов	
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	$58 \pm 2,4$
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	$87 \pm 3,4$
$\text{KHCO}_3$ . . . . .	$72 \pm 3,0$
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . . . . .	$78 \pm 3,2$
Целлюлоза, содержащая 8% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . . . . .	$64 \pm 2,6$

Как видно из приведенных данных, в присутствии антипиренов уменьшается теплота пиролиза. По мнению авторов работы [43], антипирены вносят существенный вклад в суммарный тепловой эффект вследствие снижения доли эндотермических реакций; это вытекает из характера кривых ДТА, снятых при пиролизе целлюлозы в отсутствие и в присутствии антипиренов.

Танг и Нейлл [43] определяли теплоту сгорания исходной и обработанной антипиренами целлюлозы, при этом авторы определяли максимальную скорость выделения тепла. Оказалось, что она снижается в присутствии антипиренов.

По кривым ТГА представляется возможным определить основные константы (порядок реакции, энергию активации, предэкспоненциальный коэффициент) реакции пиролиза целлюлозы. Так как в процессе пиролиза протекает множество реакций, то, по существу, определяются средние значения ряда последовательно и параллельно протекающих реакций. Однако при изменении механизма реакции существенно изменяются кинетические константы. Таким образом, кинетические исследования позволяют получить дополнительную информацию о пиролизе целлюлозы.

Пиролиз целлюлозы, за исключением начальных стадий, протекает по уравнению реакции псевдопервого порядка. Точки, соответствующие начальному периоду реакции, не укладываются на прямую линию. Если для этой стадии расчет провести по уравнению реакции псевдонулевого порядка, то получаются прямые линии (рис. 2.9).



Таким образом, пиролиз целлюлозы протекает по двум различным механизмам: на начальных стадиях — по реакции псевдонулевого порядка, на более поздних — по реакции псевдопервого порядка. Соответственно кинетические константы реакций для этих стадий различны. К аналогичному выводу о различных механизмах реакций на разных стадиях пиролиза пришли авторы работы [49]. Значения энергии активации пиролиза

целлюлозы для обеих стадии реакции в различных интервалах температур приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9. Значения энергии активации  $E$  пиролиза целлюлозы [43]

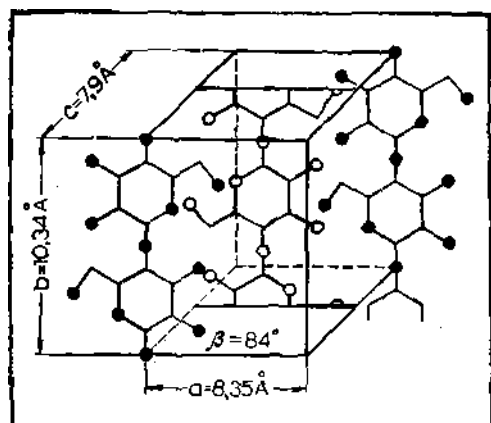
Образцы	Начальная стадия (реакция от псевдонулевого до псевдопервого порядка)			Конечная стадия (реакция псевдопервого порядка)		
	темпера- тура, °C	потери массы, %	$E_1$ , ккал/моль	темпера- тура, °C	потери массы, %	$E_2$ , ккал/моль
Исходная целлюлоза	240—310	15	33,1—35,2	310—360	85	53,1—55,7
Образцы целлюлозы, содержащие 2% анти- пиренов						
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	230—285	11	29,8—31,9	285—345	89	50,7—54,0
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	210—265	10	32,8—33,4	265—320	90	53,0—55,0
$\text{KHSO}_3$	200—270	20	19,3—21,0	270—330	80	38,2—42,0
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	190—255	20	16,9—19,0	255—300	80	51,8—54,5

Из данных таблицы видно, что первая стадия реакции характеризуется меньшими значениями  $E$  по сравнению со второй, более глубокой стадией термического распада. Эффект, вызываемый антипиренами, различный;  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  не влияют на энергию активации первой и второй стадии пиролиза;  $\text{KHSO}_3$  снижает значение  $E$  на обеих стадиях, тогда как  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  снижает  $E$  на первой стадии и не влияет на значение  $E$  на второй стадии. К иным выводам пришли Акима и Казе [48]. По их данным,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  значительно снижает энергию активации и предэкспоненциальный коэффициент  $K_0$ . Так, например, для исходной целлюлозы  $E=53$  ккал/моль,  $K_0=10^{18,8}$  мин<sup>-1</sup>,  $n = 1$ ; для целлюлозы, обработанной  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $E=32$  ккал/моль,  $K_0=10^{12}$  мин<sup>-1</sup>,  $n = 1$ . Следует отметить, что данные о значениях энергии активации пиролиза целлюлозы довольно противоречивы и в литературе приводятся различные ее значения.

#### 2.4.5. Пиролиз различных типов целлюлоз

Несмотря на одинаковый химический состав, целлюлоза в зависимости от происхождения, условий предварительной обработки и других факторов обладает различными физико-химическими свойствами, обусловленными особенностями структуры, макро- и микроморфологией различных типов целлюлоз.

Рис. 2.10. Элементарная ячейка природной целлюлозы I.



Известны [50] по меньшей мере четыре структурные модификации



целлюлозы, различающиеся параметрами элементарной кристаллической ячейки (табл. 2.10). Строение элементарной кристаллической ячейки природной целлюлозы I приведено на рис. 2.10.

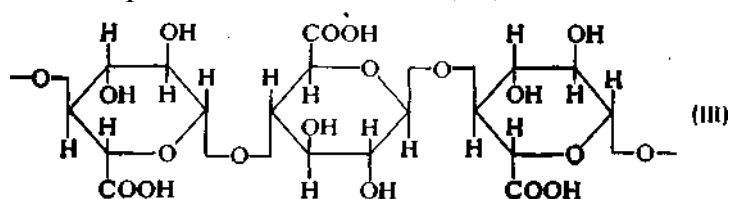
Таблица 2.10. Параметры элементарной ячейки пространственной решетки целлюлоз разных типов

Тип целлюлозы	Параметры элементарной ячейки						Кристаллографическая система	Число элементарных звеньев в ячейке	Плотность кристаллических участков, г/см <sup>3</sup>
	размеры, Å			углы, градусы					
	a	b	c	α	β	γ			
Целлюлоза I	8,35	10,34	7,9	90	84	90	Моноклинная	2	1,592
Целлюлоза II	8,14	10,34	9,14	90	62	90	»	2	1,583
Целлюлоза III	7,48	10,30	8,61	90	58	90	»	2	—
Целлюлоза IV	8,11	10,30	7,99	90	90	90	Ромбическая	2	1,61

Наиболее существенное различие для ячеек разных типов целлюлоз наблюдается в размерах *a*, *c* и угла  $\beta$ . Соответственно изменяется пространственное расположение функциональных групп, что может сказаться на направлении течения реакции термического распада. Целлюлозы могут различаться соотношением кристаллической и аморфных частей, которое изменяется в широких пределах. Для хлопковой целлюлозы степень кристалличности составляет 0,75—0,90, для регенерированной целлюлозы она изменяется в пределах 0,38—0,48 [50, с. 50, 79]. Большое влияние на свойства целлюлозы оказывают размеры надмолекулярных образований, степень ориентации элементов структуры вдоль оси волокна, макро- и микроморфологические особенности (число и характер пор, доступность и др.), регулярность строения макромолекулы, конформация элементарных звеньев, содержание и природа примесей и другие факторы. Поэтому вполне естественно, что внимание исследователей было привлечено к выяснению влияния природы целлюлозы на ее поведение в процессе пиролиза.

Выше рассмотрены работы О. П. Головой и сотр.; ими установлено большое различие в выходе левоглюкозана из природной (хлопковой) целлюлозы и гидратцеллюлозы. Мадорский и сотр. [25, с. 254—277] изучали пиролиз природной целлюлозы, гидроцеллюлозы, вискозного волокна, волокна фортизан, монокарбоксилцеллюлозы и триацетата целлюлозы. Все образцы целлюлозы предварительно тщательно очищались от примесей. По данным автора, хлопковая и гидроцеллюлоза ведут себя одинаково. Для вискозного волокна и волокна фортизан наблюдается повышенный выход H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> и меньше образуется смолообразных продуктов.

Монокарбоксилцеллюлоза получалась по известной методике обработкой целлюлозы двуокисью азота; последняя избирательно окисляет первичную гидроксильную группу до карбоксильной с образованием монокарбоксилцеллюлозы (III)



Содержание карбоксильных групп в монокарбоксицеллюлозе составляло

92,3% от теоретического. Процесс термической деструкции монокарбоксилцеллюлозы существенно отличается от термической деструкции целлюлозы. В результате замены первичной гидроксильной группы на карбоксильную при пиролизе монокарбоксилцеллюлозы левоглюкозан не образуется. Выход смол из монокарбоксилцеллюлозы значительно меньше, чем из целлюлозы, а начальная скорость пиролиза значительно выше.

Мадорский определил скорость пиролиза различных целлюлоз, пользуясь предложенной им методикой. В соответствии с методикой строился график зависимости скорости выделения летучих от количества образовавшихся летучих. При проведении экспериментов при различных температурах получена серия кривых, изображенных на рис. 2.11, а и б.

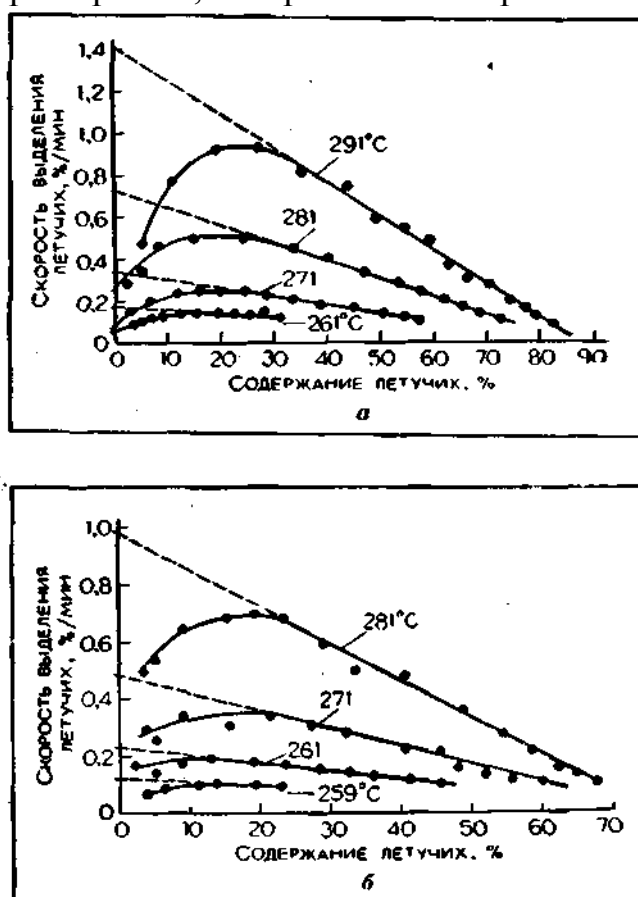


Рис. 2.11. Зависимость скорости выделения летучих продуктов при пиролизе от их содержания:

а — хлопковая целлюлоза; б — вискозная текстильная нить.

Во всех случаях скорость выделения летучих вначале возрастает, достигая максимального значения при потерях массы 18—25%, затем убывает, приближаясь к нулю при потерях массы примерно 70—80%. Сравнительная термостабильность целлюлоз различных типов приведена ниже:

	Скорость деструкции при 281 °С, %/мин
Хлопковая целлюлоза	0,65
Гидроцеллюлоза	0,47
Вискозное волокно	0,94
Волокно фортизан	0,69
Хлопок, пропитанный $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (9%)	1,74*
Хлопок, пропитанный $\text{NaCl}$ (9%)	5,3*
Вискозное волокно, пропитанное $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (9%)	8,2*
Триацетат целлюлозы	0,30

· Определено экстраполяцией.

По скорости деструкции целлюлозные препараты располагаются в следующий ряд: вискозное волокно > волокно фортисан > хлопок > гидроцеллюлоза. Следовательно, пиролиз гидратцеллюлозы (вискозное волокно, волокно фортисан) протекает с гораздо большей скоростью по сравнению с хлопковой целлюлозой.

Приведенные данные дополнительно подтверждают существенное влияние солей на скорость пиролиза целлюлозы, причем наибольшее влияние они оказывают на пиролиз вискозного волокна.

Филипп и сотр. [44] изучали термическую деструкцию вискозного корда, вискозной текстильной нити и хлопка при температурах 170, 200, 250°C в различных средах. По потерям массы препараты располагаются в следующей последовательности: корд > > текстильная нить > хлопок. Термостойкость перечисленных целлюлозных материалов оценивалась также по изменению СП. Константа скорости процесса термической деструкции определялась по уравнению реакции нулевого порядка:

$$\frac{1}{\text{СП}_{T_2}} - \frac{1}{\text{СП}_{T_1}} = K (T_2 - T_1)$$

Кривые зависимости состоят из двух ветвей. Константа скорости реакции на начальной стадии выше, чем на последующих, более глубоких стадиях распада. Подобная закономерность наблюдается также при гидролизе целлюлозы в гетерогенной среде. Изменение скорости термодеструкции может быть обусловлено структурной неоднородностью целлюлоз. Аморфные фракции распадаются с большей скоростью по сравнению с кристаллическими, более плотно упакованными участками. Возможно, на ход пиролиза влияет рекристаллизация целлюлозы и различные значения предельных СП.

Значения констант скорости деструкции для начального периода реакции приведены в табл. 2.11, из которой видно, что в среде  $N_2 + H_2O$  константы скорости выше, чем в среде  $N_2$ , так как вода вызывает гидролиз целлюлозы. При высокой температуре, более типичной для пиролиза, получаются результаты, совпадающие с определением термостабильности по потерям массы (корд > тек- стильная нить > хлопок).

Т а б л и ц а 2.11. Константы скорости термической деструкции целлюлозных материалов

Температура, °C	Среда	$K \cdot 10^5, c^{-1}$		
		корд	текстильная нить	хлопок
140	$N_2 + H_2O$	4,6	5,2	1,3
	$N_2$	0,1	0,3	0,3
170	$N_2 + H_2O$	27,3	30,7	8,1
	$N_2$	0,8	1,4	1,4
200	$N_2 + H_2O$	199	45	22,5
	$N_2$	37,5	23	15

Иные закономерности наблюдаются при более низких температурах (140, 170°C). В этом случае изменение СП происходит вследствие

гидролитической и термической деструкции, при этом, по-видимому, чем ниже температура, тем больший вклад в общий результат вносит гидролитическая деструкция.

Фиалков и сотр. [8], Используя метод ТГА, изучали вязкозный корд различной прочности, отличающийся по структуре и, в частности, по степени ориентации элементов структуры вдоль оси волокна. Прочность волокна типа ВА составляла 32 гс/текс, а типа БАЛ-2 достигала 38—42 гс/текс. Степень ориентации волокна оказывает заметное влияние на кинетику деструкции целлюлозы. Соотношение скоростей деструкции изменяется в различной области температур в следующем порядке:

До 150 °С . . . . .	$v_{\text{БАЛ-2}} > v_{\text{ВА}}$
150—300 °С . . . . .	$v_{\text{ВА}} > v_{\text{БАЛ-2}}$
>300 °С . . . . .	$v_{\text{БАЛ-2}} > v_{\text{ВА}}$

Различие в скоростях деструкции авторы объясняют следующими причинами. В области 150—300°C скорость реакции определяется интенсивностью межмолекулярного взаимодействия. Для волокна типа ВА, у которого суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия меньше, процесс протекает по всему объему, а у волокна типа БАЛ-2 — только в аморфных областях. Максимальная скорость деструкции волокна типа ВА сдвинута в область более низких температур на 40°C, что коррелируется с представлением о роли межмолекулярных связей. После разрыва водородных связей деструкция волокна типа БАЛ происходит с большей скоростью. Причины этого явления неясны.

Авторы работы [49] определяли энергию активации (в ккал/моль) пиролиза целлюлоз разных типов для первой ( $E_1$ ) и второй ( $E_2$ ) стадий реакции.

Ниже приводятся результаты их исследований:

Образцы	$E_1$ , ккал/моль	$E_2$ , ккал/моль
Целлюлоза мерсеризованная . . . . .	34	48—54
Целлюлоза мерсеризованная, обработанная пиридином . . . . .	50	54—55
Хлопок . . . . .	45	82—86
Хлопок измельченный . . . . .	34	80—86
Хлопок, обезжиренный после кипячения . .	51	95
Микрокристаллическая целлюлоза (авицел РН) . . . . .	69	73—74

Структура целлюлозы оказывает заметное влияние на энергию активации  $E_1$  и  $E_2$ , причем по-разному на первой и второй стадиях пиролиза.  $E_1$  и  $E_2$  гидратцеллюлозы меньше, чем хлопковой целлюлозы. Высокая кристалличность целлюлозы способствует увеличению  $E_1$ , но снижается  $E_2$ . После предварительного измельчения, вызывающего аморфизацию целлюлозы, снижается  $E_1$ , но  $E_2$  остается высокой. Различные значения энергии активации на первой и второй стадиях связаны с изменением механизма пиролиза. Из приведенных данных видно, что исходная структура целлюлозы влияет на начальный механизм реакции и, следовательно, на характер образующихся промежуточных продуктов, определяющих течение реакции на второй, более глубокой стадии распада.

#### 2.4.6. Механизм пиролиза целлюлозы

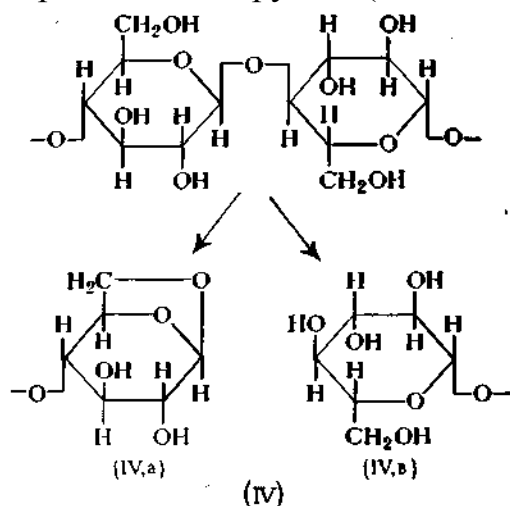
Пиролиз целлюлозы сопровождается сложными физико-химическими процессами. Под влиянием теплового воздействия происходят структурные превращения, снижение СП, многочисленные параллельно и последовательно протекающие реакции, приводящие к образованию разнообразных промежуточных и конечных продуктов. Термическая деструкция относится к числу наиболее сложных и недостаточно изученных превращений полимеров. Целлюлоза представляет собой гетероциклический полимер, обогащенный относительно лабильными к тепловым воздействиям гидроксильными группами; это вносит дополнительные трудности при изучении закономерностей ее термического распада. В результате многочисленных исследований накоплен обширный экспериментальный материал, установлен ряд бесспорных фактов, однако их трактовка в большинстве случаев затруднена в связи со сложностью и многообразием протекающих процессов. Особенно большие трудности встречаются при попытках представить термическую деструкцию целлюлозы в виде конкретных химических реакций. Как обычно, в подобных случаях существуют различные гипотезы и точки зрения, которые авторы пытаются увязать с экспериментальными данными. Дать точное химическое описание термической деструкции целлюлозы, видимо, вообще невозможно. При современном состоянии этой проблемы установление основных типов реакций, позволяющих хотя бы качественно объяснить наблюдаемые закономерности, следует рассматривать как один из важных этапов развития этого раздела химии целлюлозы. Механизм деструкции, как указывалось ранее, зависит от структуры целлюлозы, характера среды, наличия катализаторов, условий нагрева и других факторов.

Ниже рассматриваются предложенные схемы, каждая из которых с известной степенью приближения отражает картину термического распада целлюлозы.

Под влиянием теплового воздействия происходит снижение СП целлюлозы. Это явление было установлено давно и не вызывает сомнения [51, с. 220—227]. Уменьшение СП может быть следствием распада 1,4-глюкозидной связи (деполимеризация), сопровождающегося более глубокими превращениями в результате термодеструкции, протекающей по различным механизмам. Последовательность течения реакций зависит от температуры, среды, наличия примесей и других факторов. Основной скелет макромолекул целлюлозы содержит два типа связей:  $C-C$  и  $C-O$ . Связь  $C-C$  более устойчива по сравнению со связью  $C-O$ . При распаде последней может образоваться левоглюкозан, высокий выход которого наблюдается при пиролизе хлопковой целлюлозы в вакууме. Левоглюкозан является изомером элементарного звена целлюлозы, поэтому его образование свидетельствует о деполимеризационном механизме термической деструкции целлюлозы.

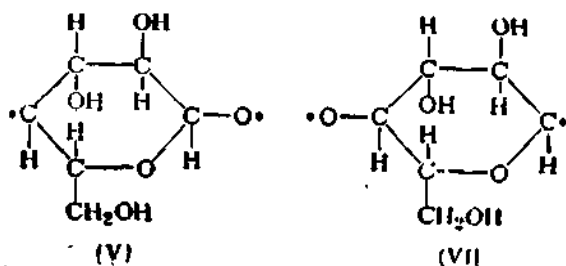
Согласно Мадорскому [25, с. 254—277], разрыв 1,4-глюкозидной связи приводит к образованию на одном конце макромолекул левоглюкозанового звена (схема IV,а), а на другом — элементарного звена, содержащего четыре

гидроксильные группы (схема IV, в).



Распад 1,4-глюкозидной связи сопровождается миграцией водорода от шестого атома углерода  $C_6$  одного звена к четвертому атому углерода  $C_4$  другого звена и замыканием цикла через кислород между  $C_6$  и  $C_1$  атомами углерода. По Ривесу [52], пространственное расположение атомов в ангидроглюкозидных звеньях благоприятствует образованию 1,6-ангидроцикла, так как расстояние между  $C_6$  и  $C_1$  атомами углерода минимальное. Термодинамическая устойчивость шестизвенных циклов также способствует течению реакции в указанном направлении. Осколки цепи, несущие на конце левоглюкозанный цикл, неустойчивы, и при разрыве 1,4-глюкозидной концевой связи получается левоглюкозан, и происходит регенерация на конце макромолекулы левоглюкозанового цикла.

Согласно современным воззрениям термическая деструкция полимеров протекает по радикальному механизму. Поэтому, особенно в последние годы, ряд авторов считает, что термический распад целлюлозы протекает по цепному механизму. Установленный О. П. Головой и сотр. (см. выше) факт сохранения предельного значения СП хлопковой целлюлозы при глубокой деструкции целлюлозы служит косвенным подтверждением распада целлюлозы по цепному механизму с образованием левоглюкозана. А. М. Пахомов [53] допускает два возможных варианта деструкции целлюлозы с образованием левоглюкозана. По одному из них происходит внутримолекулярное перемещение атомов с отщеплением левоглюкозана и регенерацией на конце макромолекулы неспаренного электрона; по второму — вначале образуется бирадикал из элементарного звена, а затем происходит его изомеризация в левоглюкозан. При отщеплении элементарного звена могут возникнуть два типа бирадикалов (схемы V, VI).



По схеме V для образования левоглюкозана должно произойти перемещение

группы OH от C<sub>6</sub> к C<sub>4</sub> и замыкание цикла C<sub>6</sub>—C<sub>1</sub>, по схеме VI — насыщение кислорода при C<sub>4</sub> водородом и замыкание цикла C<sub>6</sub>—C<sub>1</sub>.

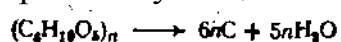
Радикальный механизм образования левоглюкозана заслуживает внимания, но нуждается в дополнительном подтверждении прямыми экспериментами.

В целлюлозе наряду с 1,4-β-глюкозидной связью имеется 1,5-циклическая ацетальная связь, которая также может подвергаться распаду. Разрыв связей C—O цикла сопровождается образованием газообразных продуктов (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). В этом случае снижение СП обусловлено более глубокой деструкцией целлюлозы. В реальных условиях протекают деполимеризация и деструкция целлюлозы, поэтому выход левоглюкозана не превышает 50% от теоретического.

При наличии кислорода воздуха в сфере реакции происходит более интенсивная термическая деструкция целлюлозы; с этим связано наблюдаемое рядом исследователей уменьшение выхода левоглюкозана.

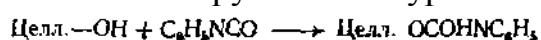
Наличие большого числа гидроксильных групп, их взаимное расположение с другими атомами в элементарном звене и относительно невысокая стабильность к тепловому воздействию приводят к дегидратации целлюлозы в процессе пиролиза. Эта реакция имеет большое значение, так как определяет состав продуктов распада и выход углерода.

Если бы пиролиз сопровождался только реакцией дегидратации, распад макромолекулы целлюлозы выражался бы уравнением



В соответствии с этим уравнением потери массы составляют ..., а выход углерода равен 44,5%. В действительности при термической деструкции такое течение реакции исключается. Наряду с дегидратацией протекают другие реакции; часть кислорода отщепляется в виде CO, CO<sub>2</sub> и других соединений, в результате чего уменьшается выход углерода. Водород также входит в состав многих летучих продуктов (альдегиды, кетоны, кислоты и др.). Изменяя температурно-временные условия пиролиза, характер среды, вводя в систему катализаторы, в известных пределах можно регулировать соотношение скоростей дегидратации и других реакций.

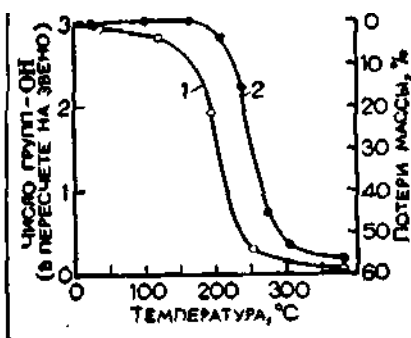
По данным Шиндо и сотр. [18], дегидратация целлюлозы начинается при относительно низкой температуре — примерно 120°C и постепенно возрастает с повышением температуры. По данным З. А. Роговина и сотр. [54], при термической деструкции вискозного волокна в условиях глубокого вакуума (10<sup>-6</sup> мм рт. ст.) при 230—240°C и продолжительности 50 ч от каждого элементарного звена отщепляется 0,5—1 молекула воды при потерях массы около 16%, Росс [47] сопоставлял потери массы целлюлозы и изменение содержания в ней гидроксильных групп (рис. 2.12) при пиролизе целлюлозы до 370°C. Гидроксильные группы в твердом остатке определялись с помощью фенилизотиоцианата, легко взаимодействующего с гидроксильными группами по уравнению:



Число гидроксильных групп рассчитывалось по привесу продукта. Из сравнения хода кривых (см. рис. 2.12) видно, что потери массы не соответствуют (больше) числу исчезнувших групп ОН вследствие дегидратации.

Рис. 2.12. Число гидроксильных групп (на одно звено) и потери массы целлюлозы в зависимости от температуры обработки (отщепление групп ОН только в виде  $H_2O$ ):

1 — число гидроксильных групп; 2 — потери массы.



Так, например, при удалении одной группы ОН потери массы должны составлять 11%, фактически они равны 20%. Сведения об изменении содержания числа гидроксильных групп на разных стадиях термической обработки в среде HCl приводятся в работе [18].

Таблица 2.12. Изменение содержания гидроксильных групп на разных стадиях термической обработки вязкого хорда в среде HCl в пересчете на одно звено

Стадии	Температура, °C	Суммарное число атомов, удаленных на различных стадиях (в пересчете на одно звено)			Отношение Н:О	Степень дегидратации, моль	
		С	Н	О		суммарная	на каждой стадии
1	110—185	0	5,7	2,3	2,5	2,5	2,5
2	185—290	0,6	8,0	3,4	2,4	3,5	1,0
3	290—450	0,85	9,3	4,4	2,1	4,5	1,0
4	450—550	1,0	10,3	5,1	2,0	5,0	0,5

По данным табл. 2.12, при достижении температуры 185°C отщепляется 2,5 моля, а при 290°C — 3,5 моля воды в пересчете на одно звено. Остальные гидроксильные группы отщепляются при более высоких температурах. До 160°C дегидратация происходит в аморфных участках, а при более высоких температурах — во всей массе материала, включая кристаллические участки. Данные Шиндо и сотрудников интересны, но они недостаточно обоснованы, так как число гидроксильных групп определялось не аналитически, а расчетным путем, исходя из элементного анализа твердого остатка.

На дегидратацию целлюлозы оказывает влияние содержание воды в паровой фазе. В этом отношении заслуживают внимания результаты, приводимые в работе [44]. Изучая пиролиз в среде  $N_2+H_2O$  и  $N_2$ , авторы установили, что при 250°C потери массы целлюлозы больше в среде  $N_2+H_2O$ , чем в среде  $N_2$ , тогда как при 140°C картина обратная. Пары воды на низкотемпературной стадии пиролиза замедляют дегидратацию, в результате чего уменьшаются потери массы целлюлозы.

Качественную картину изменения функциональности целлюлозы после термической обработки дает метод ИК-спектроскопии. Исследования в этом плане проводились многими авторами. Рассматривая деструкцию целлюлозы, уместно привести данные Хиггинса [55], исследовавшего ИК-спектры целлюлозы, обработанной в течение различного времени на воздухе

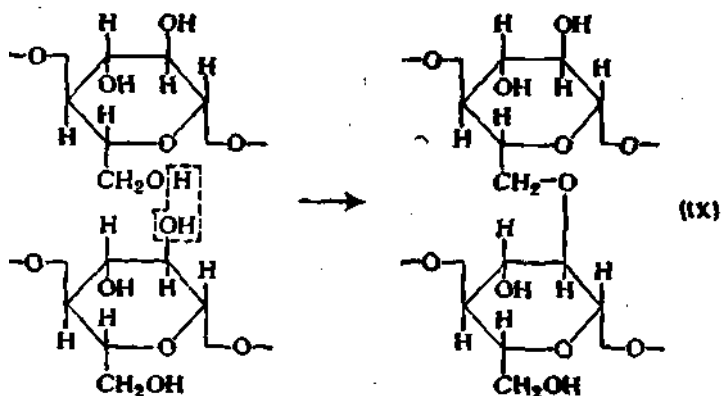
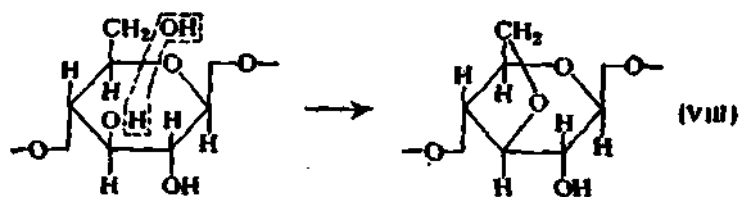
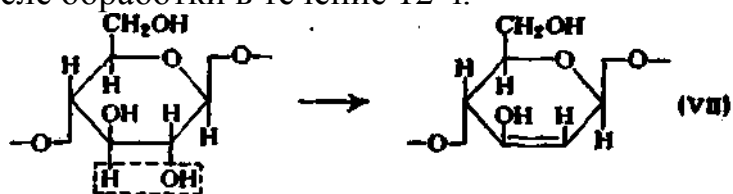


при 250°C (табл. 2.13).

Таблица 2.13. Изменение оптической плотности поглощения целлюлозы в ИК-области в зависимости от продолжительности нагревания

Группы	Продолжительность, ч							
	0	3	6	12	17	24	30	48
СН-Валентные . . . . .	0,17	0,09	0,04	0,02	0,02	0,01	0,03	0,001
НСН-Деформационные	0,08	0,02	0	0	0	0	0	0
Вибрация цикла . . . . .	0,19	0,08	0,02	0	0	0	0	0
НО-Деформационные (или С—ОН-валентные)	1,5	0,75	0,55	0,07	0,11	0,06	0,08	0,08
С <sub>1</sub> —Н-Деформационные	0,04	0,03	0,02	0	0	0	0	0
С=О-Валентные . . . . .	0	0,18	0,47	0,47	0,61	0,42	0,44	1,1
НО-Деформационные (карбоксильные груп- пы) . . . . .	0	0	0,09	0,09	0,16	0,8	0,11	0,22

Наиболее характерным является уменьшение интенсивности полос поглощения деформационных колебаний групп ОН, свидетельствующее о протекании реакции дегидратации целлюлозы. После термической обработки в течение 3 ч интенсивность полос поглощения групп ОН уменьшается вдвое, а по истечении 6 ч происходит дальнейшее резкое уменьшение интенсивности. Поскольку термическая обработка проводилась в воздушной среде, появляются полосы поглощения карбонильных и карбоксильных групп. Интересно, что полное разрушение пиранозного кольца наблюдается после обработки в течение 12 ч.



Относительно типа реакций, приводящих к уменьшению числа гидроксильных групп, имеются различные точки зрения. Можно привести по меньшей мере три различные схемы реакций отщепления воды: 1)

внутримолекулярная реакция, изображенная на схеме VII; 2) внутримолекулярная реакция нуклеофильного замещения (VIII); 3) межмолекулярная реакция (IX).

По схеме VII отщепляется вода с участием в реакции гидроксильных групп второго и третьего атомов углерода и появлением в звене двойной связи; по схеме VIII образуется внутрициклическая эфирная связь; по схеме IX — межмолекулярная эфирная связь. Кильзер и Бройдо [35], а также другие исследователи (см. ниже) придерживаются схемы IX, Танг и Бэкон [40] — схемы VII. Как происходит процесс в действительности, неизвестно. Выяснение истинной картины осложняется из-за одновременного протекания других реакций, а также отсутствия достоверных данных о составе дегидроцеллюлозы.

Реакции дегидратации и деполимеризации являются конкурирующими. Деполимеризация приводит к образованию левоглюкозана, а следовательно, к увеличению выхода смолы и уменьшению выхода пека. Дегидратация препятствует реакции деполимеризации, подавляя тем самым образование левоглюкозана, и обеспечивает повышенный выход пека и в конечном итоге углерода.

При получении углеродных волокон процесс необходимо проводить в условиях, при которых преимущественно происходит дегидратация целлюлозы. В связи с этим приобретает большое практическое значение выяснение влияния различных факторов на эти два основных процесса, протекающие при термической деструкции целлюлозы. Обе реакции протекают в различной области температур и, видимо, отличаются температурным коэффициентом. Дегидратация начинается при более низких температурах; как отмечалось, отщепление воды происходит уже при 120°C, и, естественно, скорость реакции возрастает с температурой. До 300°C отщепляется 3,5 гидроксильной группы в пересчете на каждое звено (см. табл. 2.12). Деполимеризация с выделением левоглюкозана происходит при температурах выше 250°C и простирается в область более высоких температур. Выход смолы и левоглюкозана из хлопковой, тщательно очищенной целлюлозы в зависимости от температуры приведен ниже:

Температура, °C	Выход (в % от массы целлюлозы)	
	смолы	левоглюкозана
350	63	27
420	70	36
456	78	44
500	74	27

Таким образом, если начальную стадию пиролиза проводить при низкой температуре, то это будет способствовать дегидратации целлюлозы и увеличению выхода углерода, что подтверждается данными, приведенными в работе [35]. Один образец целлюлозы вначале нагревали при 250°C в течение суток, а затем температуру повысили до 400°C, при этом выход угольного остатка составил 30%. Другой образец целлюлозы сразу нагревали до 400°C; выход углеродного остатка уменьшился до 10% (в 3 раза).

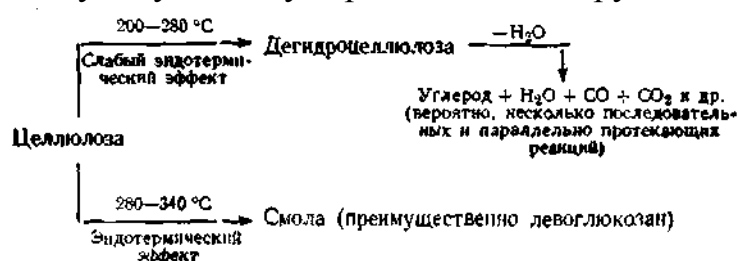
Антипирены, кислоты и основания Льюиса являются катализаторами дегидратации [32, 35, 47]. Поэтому в их присутствии в низкотемпературной области более глубоко протекает дегидратация и, как следствие этого,

повышается выход пека и летучих продуктов (воды) и снижается выход смол и левоглюкозана. Этим и объясняются рассмотренные выше данные о различном выходе основных продуктов деструкции целлюлозы при пиролизе в отсутствие и присутствии катализаторов.

Строго разделить реакцию дегидратации и деполимеризации нельзя. В идеальном случае, если бы вначале удалось полностью провести реакцию дегидратации, то была бы подавлена реакция деполимеризации с образованием левоглюкозана. Практически при достижении заданной температуры целлюлоза претерпевает лишь частичную дегидратацию, поэтому в определенной области температур обе эти реакции протекают одновременно.

Дегидратация и деполимеризация являются основными, но не единственно возможными реакциями. Наряду с ними протекают и другие реакции. В присутствии кислорода происходит окисление целлюлозы, и в ней появляются новые функциональные группы, оказывающие влияние на деструкцию целлюлозы и приводящие к распаду макромолекул с образованием разнообразных продуктов.

Ниже рассмотрены предложенные различными авторами механизмы термического распада целлюлозы, охватывающие широкую область температур. Кильзер и Бройдо [35], учитывая данные ТГА, ДТА, химического анализа продуктов распада, в общем виде предлагают следующую схему термической деструкции целлюлозы:



Итак, как видно из этой схемы, термическая деструкция целлюлозы протекает в три стадии; основные из них следующие:

1. Дегидратация, которая начинается при 220°C и приводит к образованию дегидроцеллюлозы; последняя не является индивидуальным соединением, а представляет собой смесь частично дегидратированной целлюлозы, подвергнувшейся иным химическим превращениям, и, видимо, неизменной целлюлозы.

2. Деполимеризация, происходящая при температуре выше 280°C и сопровождающаяся эндотермическим эффектом. В реакции участвует недегидратированная часть целлюлозы. В результате этой реакции образуются смолообразные продукты с большим выходом левоглюкозана.

3. Разложение дегидроцеллюлозы, полученной на первом этапе термической обработки. Продуктами реакции являются газообразные соединения и угольный остаток. Соответственно на кривой ДТА появляется один или несколько экзотермических эффектов.

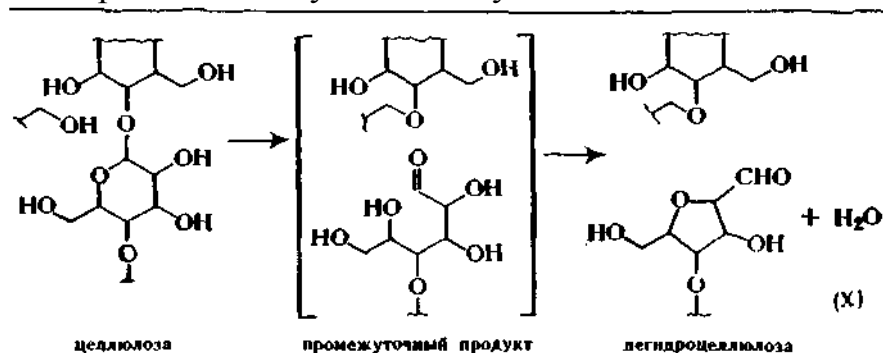
Если предположить, что неорганические примеси являются катализаторами дегидратации и углеобразования, тогда становится понятной

противоречивость сведений относительно числа и положения пиков на кривых ДТА, так как примеси влияют на ход процесса, последовательность чередования и взаимное наложение эндотермических и экзотермических реакций.

Приведенная схема не в полной мере отражает общую картину пиролиза. Смолы, в том числе левоглюкозан, в зависимости от условий проведения процесса могут претерпевать дальнейшую деструкцию с выделением угольного остатка и летучих продуктов.

Авторы рассматривают возможные механизмы течения реакций на каждой из трех перечисленных стадий.

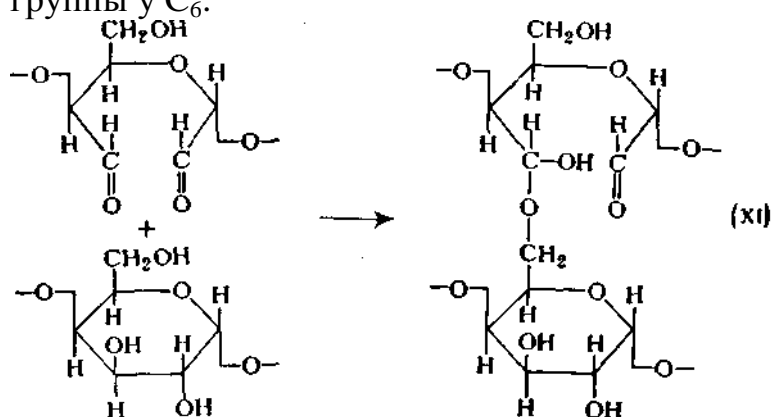
Геометрически наиболее благоприятно взаимодействие между гидроксильными группами C<sub>6</sub> и C<sub>2</sub> (схема IX), так как они в кристаллической ячейке целлюлозы расположены непосредственно друг над другом. Однако подобное направление реакции по энергетическим соображениям невыгодно. Поэтому предполагается, что гидроксильная группа при C<sub>6</sub> одной цепи атакует ацетальную связь соседней молекулы (C<sub>4</sub>) с образованием промежуточного продукта, который распадается, давая 5-гидроксиметилфурфуродовые циклы (X), присутствие которых было установлено в составе смолы. Вновь образующаяся простая эфирная связь между C<sub>6</sub> и C<sub>4</sub> блокирует конечную группу и предотвращает деструкцию полимера по цепному механизму.



Росс [47] считает, что происходит межмолекулярная дегидратация с образованием межмолекулярных связей. Доказательством этого, по его мнению, служит несоответствие потерь массы целлюлозы и числа групп OH в пересчете на элементарное звено (см. рис. 2.12). Однако доводы эти неубедительны, так как дегидратация сопровождается другими реакциями, и поэтому не может быть корреляции между потерями массы и содержанием групп OH. Наличие сшивок, по Россу, дополнительно подтверждается тем, что термически обработанная целлюлоза растворяется в ка- доксене только при содержании в звене не менее 2,7 групп OH. По Бэку [56], при термической деструкции, особенно в среде кислорода, в макромолекуле появляются кетонные и альдегидные группы. Последние, взаимодействуя с гидроксильными группами соседней макромолекулы, образуют межмолекулярные ацетальные связи (XI):

Протеканию этой реакции способствуют антипирены и кислоты Льюиса, при распаде которых образуются кислоты, катализирующие реакцию ацеталирования. В этом случае исчезновение гидроксильных групп

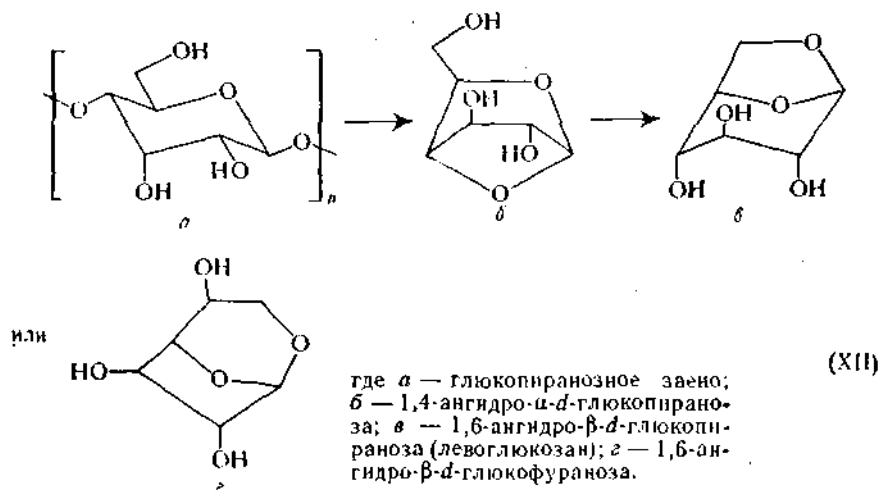
происходит без потерь массы, Межмолекулярные ацетальные связи тормозят реакцию образования левоглюкозана, так как исчезают гидроксильные группы у C<sub>6</sub>.



Рассмотренный механизм пиролиза возможен при термической обработке в инертной среде целлюлозы, предварительно окисленной йодной кислотой до диальдегидцеллюлозы. Исследование механизма пиролиза диальдегидцеллюлозы представляет интерес.

Заслуживает внимания мнение ряда исследователей о роли структурирования целлюлозы для сохранения волокнистой структуры материала.

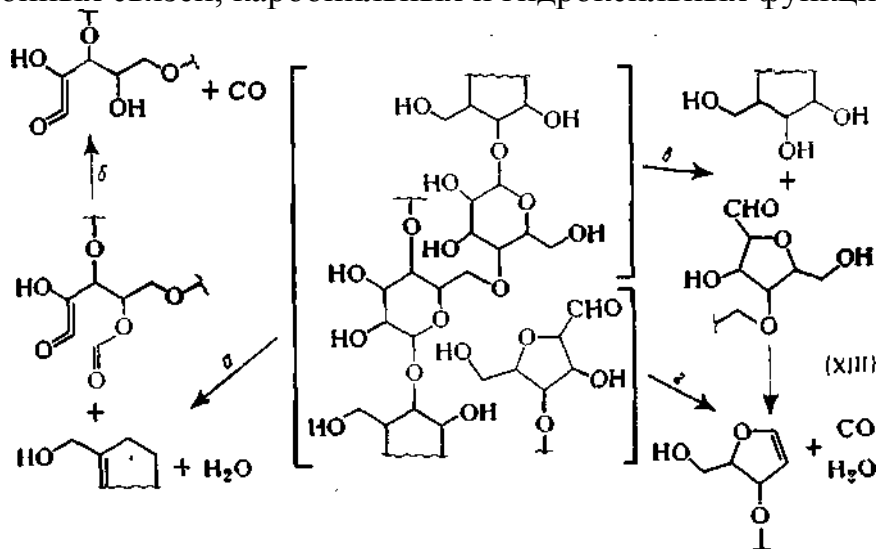
Возможный механизм деполимеризации целлюлозы по Кильзеру и Бройдо показан на схеме XII.



При образовании левоглюкозана (см. XII, а) должны разорваться две связи и возникнуть одна новая связь. Возможны два варианта внутримолекулярных реакций. По одному из вариантов C<sub>1</sub> глюкозидной связи атакует C<sub>4</sub> того же звена (нуклеофильное замещение типа SN<sub>2</sub>). Для этого должна освободиться группа OH у C<sub>4</sub> с разрывом цепи, и при взаимодействии C<sub>1</sub> с C<sub>4</sub> получается 1,4-ангидро-α-*D*-глюкопираноза (см. XII,б). По второму варианту происходит взаимодействие C<sub>1</sub> с C<sub>6</sub>. Перемещение 1,4-оксидного цикла приводит к образованию левоглюкозана (см. схему по Мадорскому), перемещение 1,5-оксидного цикла дает 1,6-ангидро-β-*D*-глюкофуранозу (см. XII,г), незначительное количество которой обнаружено в продуктах распада целлюлозы. 1,4- Ангидро-α-*D*-глюкопираноза в продуктах распада не идентифицирована, но при пиролизе триметилцеллюлозы с большим

выходом получается 2,3,6-триметил-1,4-ангидроглюкопираноза [57]. Не исключена также возможность образования 1,4-ангидро- $\alpha$ -рибопиранозы, имеющей бициклическую структуру. Лабильность промежуточных продуктов, превращающихся в левоглюкозан, исключает возможность их изолирования. В связи с этим целесообразны синтез этих соединений и изучение их свойств.

Возможный механизм разложения дегидроцеллюлозы показан на схеме XIII, включающей различные типы реакций конденсации с участием двойных связей, карбонильных и гидроксильных функциональных групп.



Реакция XIII,a сопровождается отщеплением воды и образованием ненасыщенных циклов. В дальнейшем (см. XIII,b) выделяется CO и вновь регенерируется гидроксильная группа. В процесс XIII,b вовлекается перестройка дегидроцеллюлозы с раскрытием пиранозного цикла с последующими дегидратацией и декарбонилированием (XIII,g).

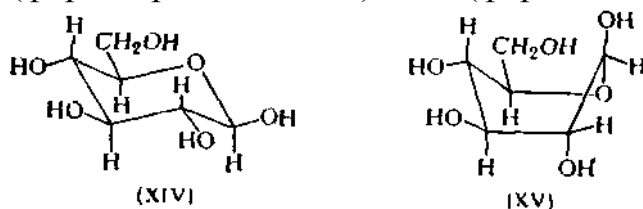
На схеме XIII приведены лишь основные реакции, которыми не исчерпывается большое многообразие химических процессов. Особенность приведенной схемы состоит в том, что одним из промежуточных продуктов распада являются фурановые циклы.

Ниже будут рассмотрены схемы, в которых авторы допускают образование фурановых продуктов, и последствия, вытекающие из этой предпосылки.

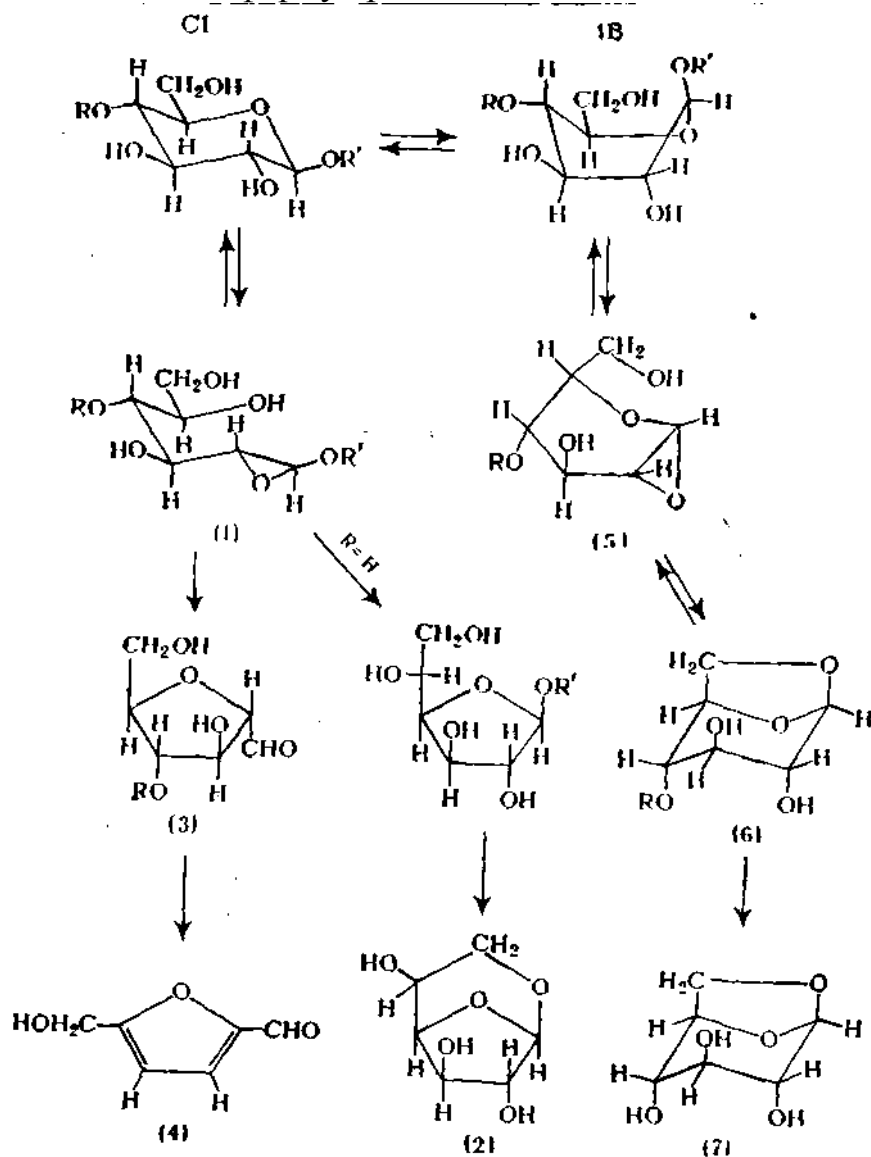
Образование CO и CO<sub>2</sub> сопровождается появлением экзотермических эффектов на кривых ДТА. Двуокись углерода может возникнуть в результате декарбоксилирования карбоксильных групп и реакции диспропорционирования типа Канницаро. В результате последовательно протекающих реакции разложения и межмолекулярной конденсации образуется углеродсодержащий остаток (пек). На глубокой стадии превращения выделяются низкомолекулярные летучие продукты — альдегиды, кетоны, водород, углеводороды, разнообразные соединения, содержащие карбонильные и гидроксильные группы, двойные связи C=C и другие функциональные группы.

Шестичленная оксидная циклическая структура предопределяет возможность существования глюкозы в двух конформациях, а именно C1

(форма кресла — XIV) и 1В (форма ванны — XV):



Согласно рентгеноструктурным данным, в кристаллическом состоянии глюкоза имеет форму кресла [58, с. 551].



XVI. Механизм образования ангидроглюкозы и фурфура.

Шестизвенный цикл с кислородным мостиком легко может претерпевать превращения кресло↔ванна, поэтому на основании анализа кристаллического состояния трудно судить о конформации глюкозы в растворе, а тем более в макромолекуле целлюлозы. Видимо, в растворе между обеими формами существует равновесие. Современные методы исследования не дают возможности установить конформацию элементарного звена в макромолекулах целлюлозы. По мнению Бирне и сотр. [32],

конформация звена целлюлозы

имеет большое значение и определяет направления течения реакций, характер промежуточных и конечных продуктов распада. Ниже приведен гетеролитический механизм распада целлюлозы, исходя из предпосылки о наличии в целлюлозе элементарных звеньев в форме кресла и ванны (схема XVI). По мнению авторов, одна из приведенных схем подтверждается результатами анализов продуктов распада целлюлозы при проведении пиролиза в присутствии антипиренов (см. с. 53—55).

Из глюкозы C1-конформации в результате раскрытия связи 1,4 образуются 1,2-ангидроглюкозные фрагменты (XVI-I), которые затем превращаются в 1,6-ангидро- $\beta$ -d-глюкофуранозу (XVI-2), 2,5-ангидроманозу (XVI-3) и 5-гидр- оксиметилфурфурол (XVI-4). В случае 1В-конформации элементарного звена на первом этапе получается 1,2-ангидро- $\alpha$ -d-глюкопираноза (XVI-5, концевое звено), которая изомеризуется в 1,6-ангидро- $\beta$ -d-глюкопиранозу (XVI-6, концевое звено). Дальнейший распад цепи приводит к образованию 1,6-ангидро-  $\beta$ -d-глюкопиранозы (левоглюкозана XVI-7).

В случае C1 (кресла)-конформации распад происходит с образованием производных фурфурола. Действительно, среди продуктов деструкции найдены 5-(гидроксиметил)-фурфурол, 1,6-ангидро- $\beta$ -d-глюкофураноза (см. табл. 2.5). Из 1В (ванны)-конформации получается преимущественно 1,6-ангидро- $\beta$ -d-глюкопираноза (левоглюкозан). Видимо, антипирены, кислоты и основания Льюиса, помимо того что они являются катализаторами дегидратации, способствуют переходу элементарных звеньев целлюлоз в C1-конформацию, обеспечивая тем самым повышенные выходы углерода и снижение выхода смолы. Соединения типа производных фурфурольного ряда обладают большой реакционной способностью и склонны к поликонденсации, что приводит к получению пека, превращающегося при высоких температурах в углеродное волокно.

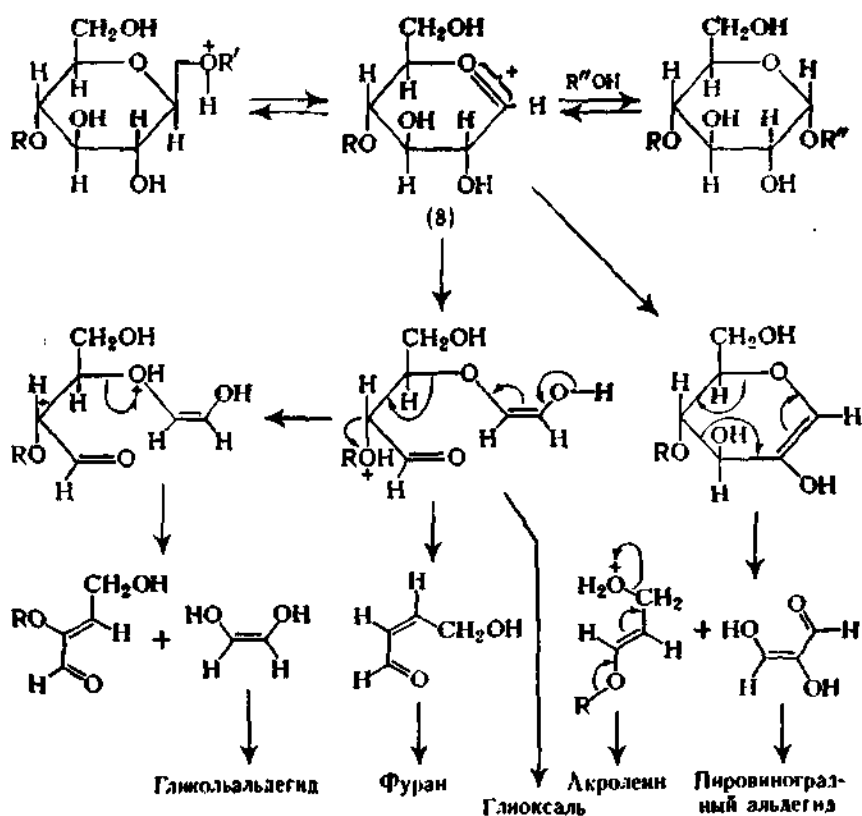
Не исключено, что столь существенная разница в выходе левоглюкозана из природной (хлопковой) целлюлозы (целлюлоза I) и гидратцеллюлозы (целлюлоза II), установленная О. П. Головой и сотр., обусловлена тем, что в целлюлозе I элементарные звенья имеют В1-, а в целлюлозе II — C1-конформацию.

Наряду с гетеролитической схемой Бирне и сотр. [32] допускают возможность радикального механизма деструкции целлюлозы с участием иона карбония, возникающего при наличии в системе антипиренов или кислот Льюиса. При деструкции целлюлозы с участием иона карбония получают реакционноспособные карбонилсодержащие и энольного типа соединения, в результате конденсации которых образуются сетчатые структуры, ведущие к получению пека (схема XVII). При течении подобных реакций выделяются низкомолекулярные летучие продукты (вода, карбонилсодержащие соединения и др.).

По мнению Шейтена и сотр. [59], дегидратация целлюлозы в присутствии антипиренов также протекает с участием иона карбония. При применении В/ВА в качестве промежуточного продукта образуются борные эфиры



целлюлозы, разлагающиеся при температуре ниже 200°C с образованием иона карбония, который катализирует дегидратацию целлюлозы [60].

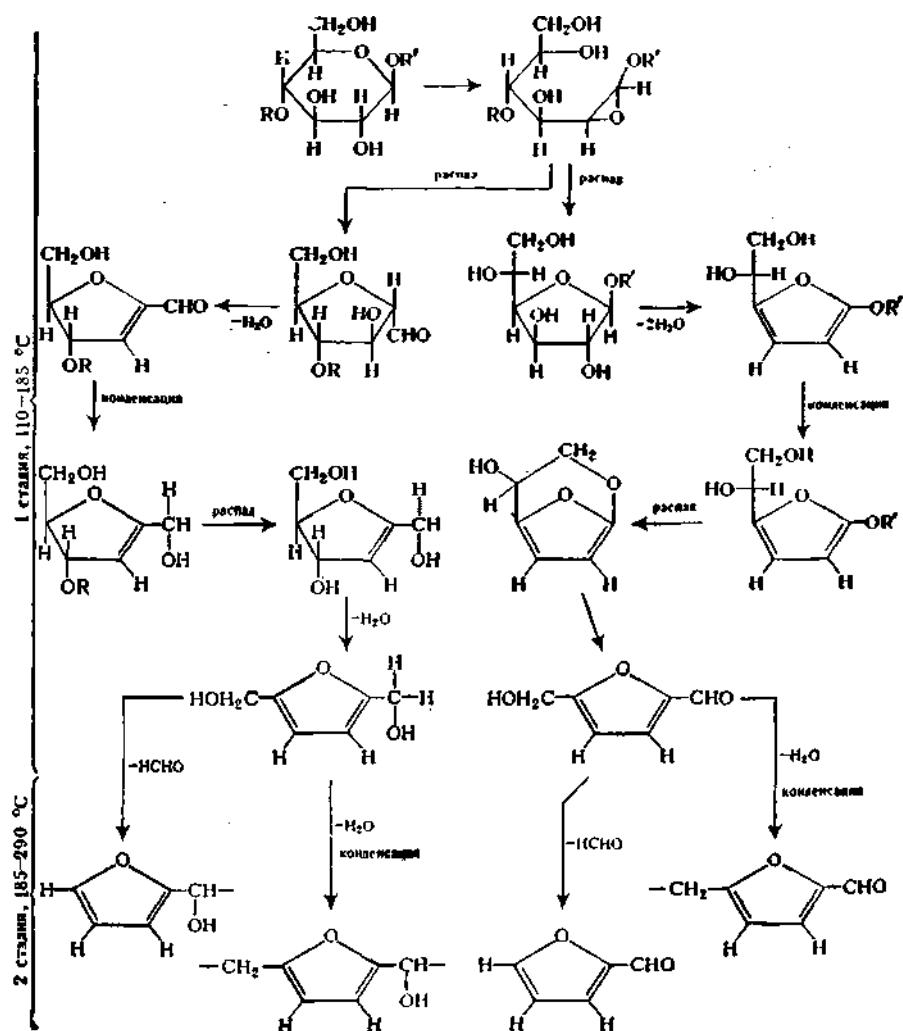


XVII. Механизм образования карбонильных соединений,

Мнение о фурфурольной схеме термического распада целлюлозы разделяется Шиндо и сотр. [18]. В качестве подтверждения ими приводятся данные ИК-спектроскопического анализа остатка, полученного при пиролизе целлюлозы в среде HCl в интервале температур 110—185°C (I стадия) и 180—295°C (II стадия).

При температуре выше 120°C образуются карбонильные группы (полосы 1730 и 1710  $\text{см}^{-1}$ ), свидетельствующие о начале дегидратации, потери массы при этом составляют 5,68%. Одновременно наблюдается уменьшение интенсивности полос 1160 и 1110  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к деформационным колебаниям групп OH и связей CH соответственно. При температуре около 160°C резко возрастает интенсивность полосы (1710  $\text{см}^{-1}$ ), характерной для колебаний альдегидной группы ненасыщенных соединений. В пределах 120—160°C появляются полосы связей C=C, а при 120—190°C наблюдается уменьшение интенсивности полосы групп  $\text{CH}_2$  (1430  $\text{см}^{-1}$ ), групп CH (1370  $\text{см}^{-1}$ ), групп C—OH и связей C—O—C. При 160°C образуются связи C=C фурановых циклов (полосы 1510 и 790  $\text{см}^{-1}$ ), интенсивность которых возрастает при нагревании до 230°C. Между I и II стадиями, по данным ИК-спектроскопического анализа, наблюдается существенное различие. При температуре выше 230°C отмечается уменьшение содержания групп OH, CH и C=O вследствие более глубоких превращений фурановых циклов.

Механизм распада целлюлозы по Шиндо приведен на схеме XVIII.



XVIII. Фурфурольная схема распада целлюлозы по Шиндо.

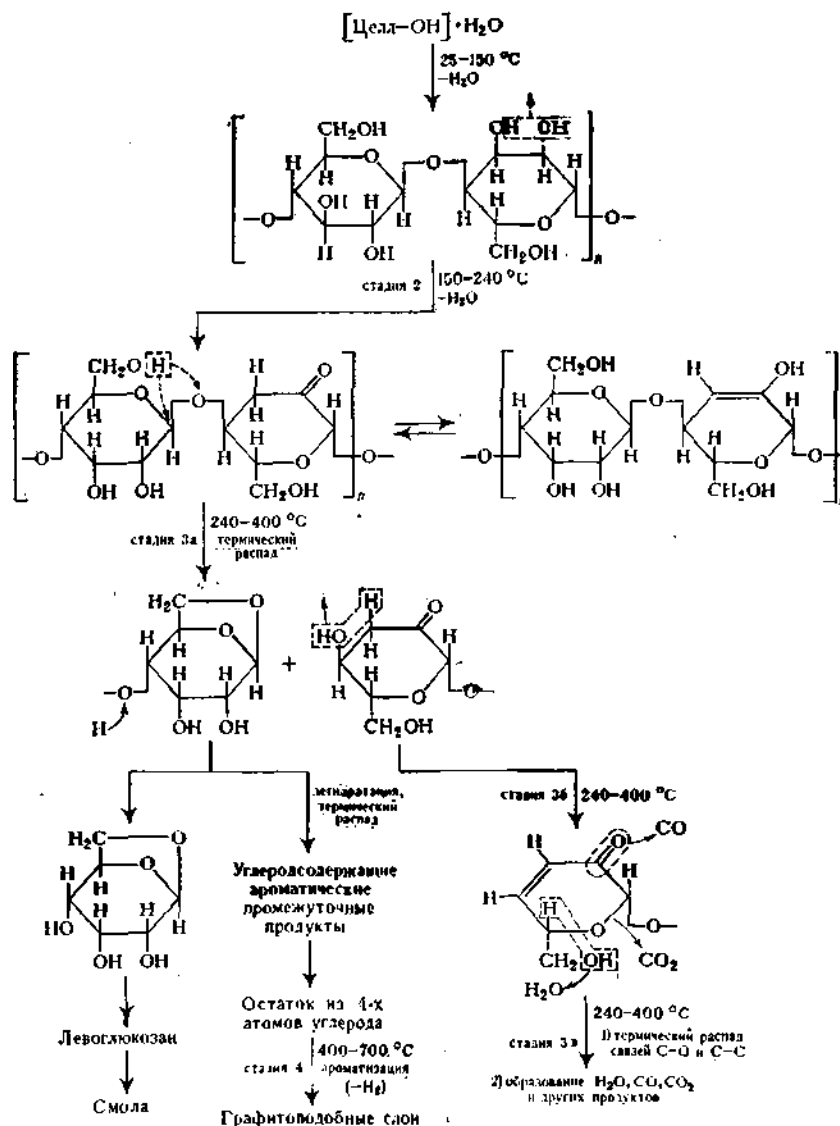
В начале процесса возникают 1,2-ангидроциклы, которые затем превращаются в фурановые или 1,4-ангидроглюкозные циклы. Последние, теряя две молекулы воды, также преобразуются в фурановые циклы. На I стадии протекает серия реакций дегидратации и конденсации за счет активных альдегидных групп. Фурановые циклы взаимодействуют с себе подобными или другими фрагментами распада целлюлозы, благодаря чему сохраняется волокнистая форма материала. На II стадии (температура 180—295°С) происходят дальнейшие, более глубокие изменения фурановых циклов с отщеплением HCONH, H<sub>2</sub>O и других соединений. На этой стадии протекают конденсационные процессы, приводящие к образованию предматериала сетчатой структуры, который в дальнейшем при более высоких температурах превращается в углерод с сохранением формы волокна.

Танг и Бэкон [40], исследовавшие продукты распада целлюлозы с применением ИК-спектроскопического анализа, придерживаются мнения, согласно которому сложные и многообразные процессы пиролиза можно подразделить на следующие четыре стадии (схема XIX):

стадия 1 — десорбция физически связанной воды (область температур

25—150°C); стадия 2 — дегидратация целлюлозы (область температур 150—240°C); стадия 3 — деструкция целлюлозы — распад 1,4-глюкозидной связи, циклической связи C—O—C, части связей C—C по радикальному механизму (область температур 1240—400°C); стадия 4 — ароматизация углерода (выше 400°C).

XIX. Схема распада целлюлозы по Тангу и Бэкону.



Если не учитывать первой стадии, которая не имеет непосредственного отношения к пиролизу, то гипотеза Танга и Бэкона частично совпадает с рассмотренными выше схемами пиролиза. Так, первичным актом является дегидратация целлюлозы, на второй стадии происходят деструкция и деполимеризация с образованием левоглюкозана и летучих соединений. Однако Танг и Бэкон исключают возможность структурирования целлюлозы, образование производных фурфурола и их роль в создании предматериала. В схеме не учитывается эффект действия катализаторов, которые, как это вытекает из анализа литературы, активно воздействуют на ход реакций и состав образующихся продуктов.

В качестве доказательства авторами приводятся данные ИК-спектроскопического анализа. Так, при температурах до 240°C появляется полоса колебаний групп CO (5,75 мкм), которая становится интенсивной при

температурах выше 250°C. Интенсивность полос групп ОН и СН слабеет. Появление групп СО является результатом дегидратации с участием гидроксильных групп при C<sub>2</sub>- и C<sub>3</sub>-атомах углерода. Изменения интенсивности указанных полос незначительные, и дегидратация происходит преимущественно в аморфных областях. Тот факт, что кристаллические области не затрагиваются, подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, согласно которым сохраняется рентгенограмма исходной целлюлозы.

Наличие в продуктах распада групп СО, а также связи С=С свидетельствует о том, что в реакцию дегидратации вовлекаются гидроксильные группы у C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>, экваториально расположенные в элементарном звене целлюлозы, т. е. реакция протекает внутри-молекулярно и исключается межмолекулярная дегидратация.

На третьей стадии резко падает интенсивность полос групп ОН, СН, С—ОН, связи С—О—С и при температуре, близкой к верхнему пределу, они становятся малозаметными. Интенсивная при 280°C полоса конъюгированной группы СО (5,87 мкм) с дальнейшим повышением температуры резко слабеет. В этой области температур наблюдается наиболее интенсивная деструкция целлюлозы с образованием смол, газообразных продуктов и разрушение исходной структуры целлюлозы. Из пека экстрагируются алифатические альдегиды, кетоны и кислоты. В пеке после экстракции сохраняются группы С=О и С=С, которые входят в состав сложных (неэкстрагируемых) промежуточных продуктов. Уменьшение интенсивности групп С=О и выделение СО указывает на протекание реакции декарбонилирования. Двуокись углерода выделяется из кислородсодержащих продуктов, в том числе при термическом распаде карбоксильных групп. Реакции, приводящие к образованию СО и СО<sub>2</sub>, по мнению авторов, протекают по цепному механизму. Отношение СО<sub>2</sub>:СО в газообразных продуктах и содержание кислорода в пеке (см, табл. 2.8) указывают на то, что часть групп теряется, а часть участвует в полимеризационных процессах.

На четвертой стадии появляется сильная полоса С=С, свидетельствующая о возникновении ароматических структур.

По мнению Танга и Бэкона, в каждом элементарном звене целлюлозы четыре атома углерода сохраняются, а два других удаляются в виде СО, СО<sub>2</sub> и углеводородов. Авторы предполагают, что происходит «продольная полимеризация» и «поперечная полимеризация» углеродного скелета, состоящего из четырех атомов, которые превращаются в графитоподобные структуры. Ниже будет дан критический разбор этой точки зрения.

Критический обзор литературных источников наглядно показывает, что при существующем состоянии исследований нельзя предложить обоснованную, подтвержденную экспериментальными данными теорию термического распада целлюлозы и особенно отобразить процессы в виде конкретных химических уравнений. По нашему мнению, наибольшего внимания заслуживают представления авторов, придерживающихся фурфурольной схемы термоллиза целлюлозы, включающей

поликонденсационные реакции, приводящие к получению угольного остатка сетчатой структуры и способствующие сохранению волокнистой формы материала.

Резюмируя данные о механизме пиролиза, можно прийти к следующему заключению.

1. Процесс пиролиза включает три основных типа реакций: дегидратацию, деполимеризацию и более глубокую деструкцию целлюлозы с образованием разнообразных продуктов распада.

2. Дегидратация и деполимеризация являются конкурирующими реакциями. Дегидратация тормозит реакцию деполимеризации, приводящую к высокому выходу смолы, левоглюкозана и снижению выхода углерода.

При получении углеродных волокон целесообразно процессы карбонизации проводить в таких условиях, при которых на ранних стадиях термической обработки преимущественно протекает дегидратация целлюлозы; это достигается длительной обработкой целлюлозы при низких температурах.

3. Катализаторы (антипирены, кислоты и основания Льюиса) ускоряют реакцию дегидратации и тем самым способствуют повышению выхода углерода и снижению выхода смолы.

4. С<sub>1</sub> (кресло)-конформация элементарного звена целлюлозы направляет процесс в сторону образования фурановых ангидроциклов и повышенного выхода производных фурфурола; это благоприятно сказывается на конечном результате. Наоборот, 1В (ванна)-конформация элементарного звена целлюлозы вызывает обильное образование смолы и левоглюкозана, что нежелательно.

5. В литературе отсутствуют сведения о факторах, влияющих на процесс структурообразования углеродного скелета, определяющих свойства углеродного волокна.

## **2.5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАРБОНИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА**

Пиролиз целлюлозы происходит при температурах, не превышающих 350—400°C. На этой стадии протекают основные химические реакции, наблюдаются наибольшие потери массы материала, образуются предструктуры, участвующие при более высоких температурах в образовании углеродного скелета. Остаток, полученный при пиролизе, содержит не более 60—70% углерода. При карбонизации, происходящей при более высоких температурах, достигающих 900—1500°C, продолжаются химические процессы, обогащающие остаток углеродом. Помимо этого, при карбонизации изменяется комплекс физико-механических свойств волокна, что практически особенно важно.

Ниже рассматриваются физико-химические процессы, протекающие при карбонизации, изменение свойств при переходе от органического к углеродному волокну и основные условия карбонизации.

### 2.5.1. Физико-химические процессы при карбонизации

Основные химические процессы, связанные с потерями массы полимера, протекают при 250—350°C (рис. 2.13).

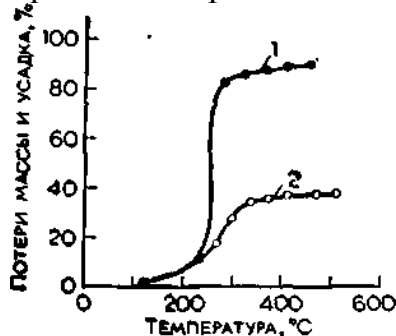


Рис. 2.13. Потери массы (1) и усадка (2) волокна фортисан в зависимости от температуры обработки [40].

Выше указанного предела температур уменьшение массы образца продолжается в незначительной степени. Остаток постепенно обогащается углеродом, а содержание водорода и кислорода в нем уменьшается. Это видно из данных об элементном составе остатка (за вычетом влаги и золы) при разных температурах карбонизации:

Температура, °C	370	420	550	650	750	850
Состав, %						
углерод	84,8	88,9	91,8	93,8	95,4	95,8
водород	4,55	3,69	3,01	2,27	1,40	0,86
кислород (по разности)	10,65	7,41	5,19	3,93	3,20	3,34

При температурах 650—850°C содержание углерода и кислорода в остатке мало изменяется, а содержание водорода продолжает заметно убывать. Если учесть стехиометрическое соотношение атомов водорода и кислорода в воде, то видно, что до 550°C кислород удаляется в виде  $H_2O$  и частично в виде соединений с углеродом. При температуре выше 550°C водород отщепляется преимущественно в виде углеводородов, так как содержание кислорода в остатке мало изменяется. Более наглядно [18] изменение элементного состава остатка в пересчете на элементарное звено при пиролизе в среде  $HCl$  показано на рис. 2.14.

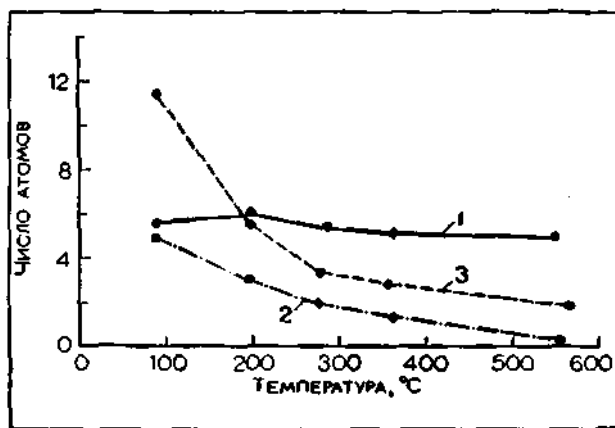


Рис. 2.14. Число атомов углерода (1), кислорода (2) и водорода (3) в пеке в пересчете на элементарное звено целлюлозы.

В связи с тем что в указанных условиях выход углерода повышается, элементный состав остатка несколько отличается от приведенных выше данных. В этом случае при одинаковых температурах в остатке значительно меньше водорода и несколько больше углерода.

Состав летучих продуктов распада при карбонизации упрощается, но в литературе по этому вопросу имеются скудные данные. Содержание смолообразных продуктов на этой стадии термической обработки невелико. Преимущественно отщепляются низкомолекулярные летучие соединения. Кроме кислородсодержащих продуктов ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , карбонилсодержащие соединения) выделяются насыщенные и ненасыщенные углеводороды.

По мере повышения температуры, несмотря на упрощение элементного состава остатка, строение его усложняется; это связано с многообразием переходных форм углерода и большим разнообразием связей между атомами углерода. В результате пиролиза образуется остаток; его можно рассматривать как предматериал, из которого на более поздних стадиях термической обработки образуются углеродные волокна. По-видимому, остаток представляет собой смесь разнообразных продуктов термического превращения целлюлозы. Схему перехода от целлюлозы к углероду представить очень трудно и, пожалуй, невозможно. Структура карбонизованного волокна не установлена, и это вызывает дополнительные трудности при изучении процесса карбонизации.

В самом общем виде пиролиз и карбонизация сопровождаются двумя группами реакций, а именно деструкцией целлюлозы и конденсацией промежуточных продуктов, приводящих к образованию новых типов связей  $C-C$ , причем в каждую группу включается большое число отдельных реакций. В исходной целлюлозе в элементарных звеньях содержатся связи  $C-C$ . Все эти связи однотипны; углерод выступает в единственной форме —  $sp^3$ -гибридизации. В отличие от целлюлозы в углеродном остатке и углеродном волокне присутствуют самые разнообразные формы углерода — насыщенные и частично дегидрированные циклы, ароматические циклы, линейные формы углерода с одинарными, двойными и тройными связями, участки, обранные радикалами, содержащими другие атомы.

Деструкция целлюлозы сопровождается выделением летучих продуктов распада, а разнообразные конденсационные процессы приводят к образованию пека, постепенно обогащающегося углеродом. Соотношение скоростей этих реакций определяет выход углерода. Если скорость деструкции превышает скорость реакций

конденсации, выход углерода снижается, и, наоборот, более интенсивное протекание конденсационных процессов благоприятно сказывается на выходе углерода. В этой связи следует отдать предпочтение реакциям пиролиза, приводящим к образованию промежуточных реакционноспособных соединений (см. фурфурольную схему распада целлюлозы).

В ряде работ предпринимались попытки наметить схему перехода от целлюлозного к углеродному волокну. Несмотря на сугубую гипотетичность таких попыток, мы считаем целесообразным рассмотреть некоторые из них.

Согласно рентгеноструктурному анализу дезориентация и аморфизация целлюлозы начинаются при температуре около  $250^{\circ}\text{C}$  и завершаются при температурах  $300\text{—}350^{\circ}\text{C}$ . После достижения указанной области температур получается полностью аморфное волокно. Возникновение графитоподобных структур, улавливаемых рентгеновским методом и фиксируемых по отражению от плоскости 002, происходит при температуре около  $900^{\circ}\text{C}$ . Приводятся и другие значения температур (ниже и выше указанной), соответствующие образованию графитоподобных структур.

Бэкон и Танг [6] из бактериальной целлюлозы получали пленки, в которых плоскости 101 ориентированы параллельно поверхности пленки. Затем пленки подвергали карбонизации и последующей графитации. В графитоподобных пленках определяли ориентацию по отражению от плоскостей 002; последние также оказались ориентированными вдоль поверхности пленки. Критерием степени ориентации служил угол полуширины отражения от плоскости 101 целлюлозной пленки и плоскости 002 графитированной пленки.

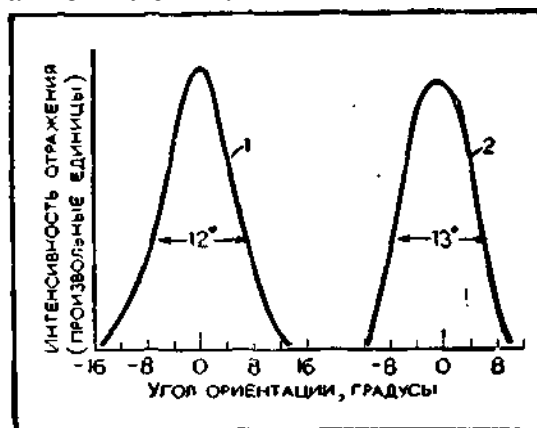


Рис. 2.15. Интенсивность отражения от кристаллических областей пленок в зависимости от угла ориентации:

1 — отражение от плоскости 101 бактериальной целлюлозы; 2 — отражение от плоскости 002 графитированной пленки, полученной из бактериальной целлюлозы.

Как видно из рис. 2.15, значения углов полуширины для целлюлозной пленки и полученной из нее графитированной пленки близки. На основании этого авторы делают вывод о том, что плоскости графитированной пленки



002 возникают из плоскости 101 целлюлозы.

Кристаллическая структура целлюлозы I (хлопок, рами, бактериальная целлюлоза) и целлюлозы II (мерсеризованная целлюлоза, вискозные волокна и др.) имеет моноклинную ячейку, в которой оси  $h$  расположены параллельно оси макромолекул. Эти кристаллические модификации целлюлозы отличаются углом  $\beta$ , который для целлюлозы I составляет  $84^\circ$ , а для целлюлозы II —  $62^\circ$  (рис. 2,16). Плоскость 002 в графите, полученном из целлюлозы I почти параллельна плоскости 101, а в графите из целлюлозы II перпендикулярна ей. На рис. 2.16 показана также кристаллическая ячейка (орторомбическая) графита. Аналогично тому как из плоскости 101 целлюлозы I возникают плоскости графита 002, допускается такой же переход для целлюлозы II, но в этом случае он связан с поворотом плоскости 101 на  $90^\circ$ , что, по мнению авторов, вполне возможно из-за большой подвижности элементов структуры при высоких температурах.

По мнению Бэкона и Танга [6], при карбонизации гидратцеллюлозного волокна «мономерной» единицей, участвующей в образовании углеродного скелета, является остаток из четырех атомов углерода, образующийся из каждого элементарного звена целлюлозы, что соответствует теоретическому выходу углерода 29,6%. Практически в зависимости от условий карбонизации выход может колебаться в широких пределах. Для фортизана 36 при диаметре элементарного волокна 8 и 15 мкм в лабораторных условиях (скорость нагрева до  $400^\circ\text{C}$  равна  $10^\circ\text{C/ч}$ , а от 400 до  $900^\circ\text{C}$  —  $50^\circ\text{C/ч}$ ) выход углерода составил 10 и 21,5% соответственно. При диаметре элементарного волокна 100 и 500 мкм выход повышался до 27 и 29,5% соответственно.

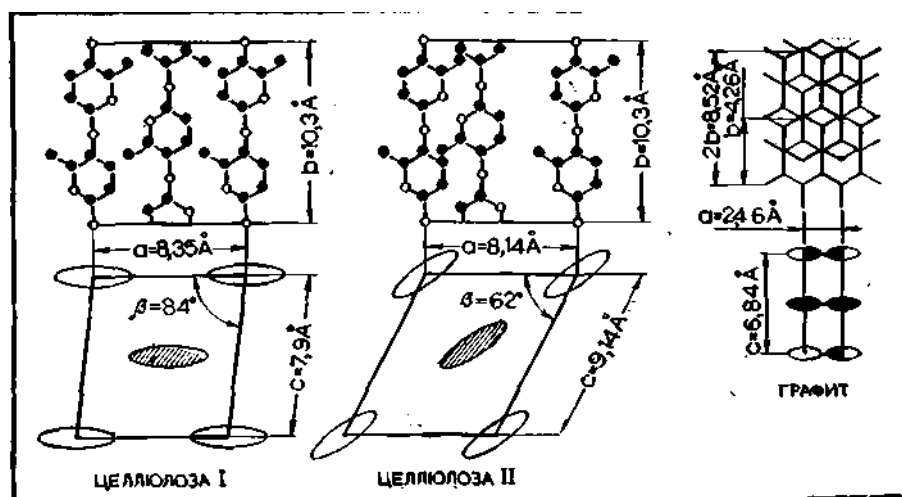


Рис. 2.16. Кристаллическая структура целлюлозы I, целлюлозы II и графита:

● — атомы углерода; ○ — атомы кислорода.

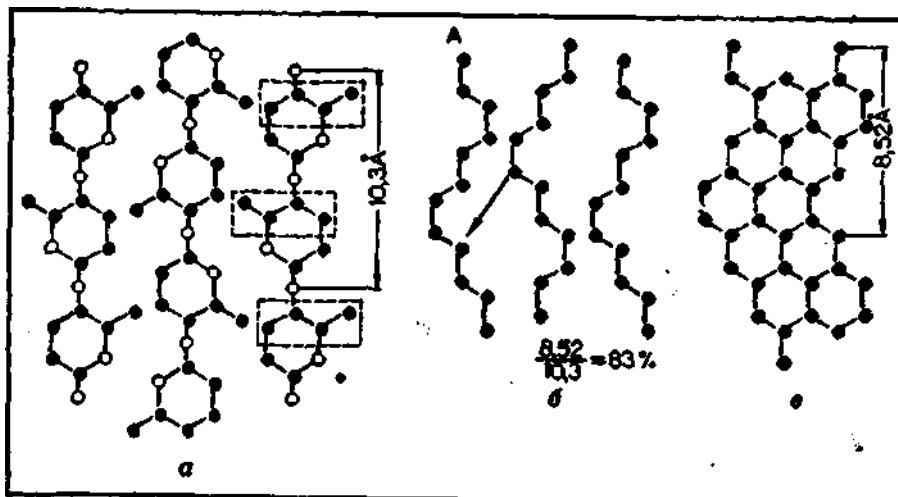
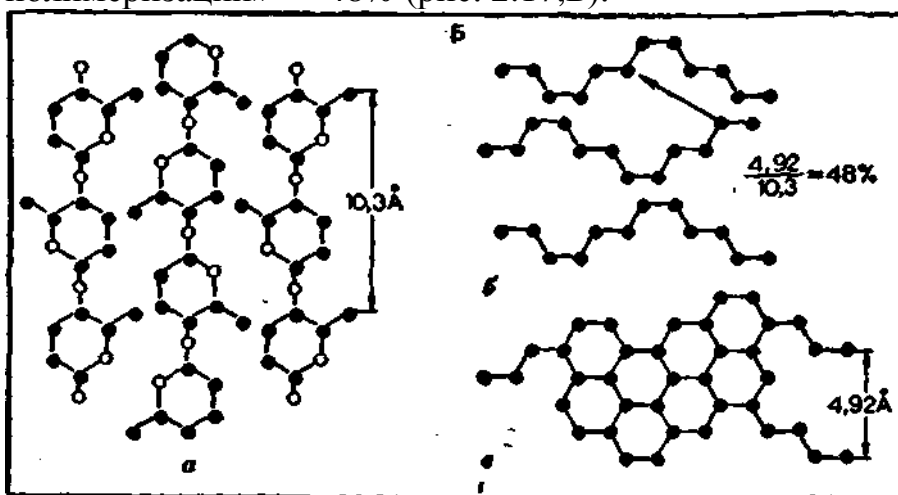


Рис. 2.17. Схема превращения гидратцел

А — схема «продольной полимеризации» остатков элементарных звеньев целлюлозы; а — целлюлоза; б — фрагмент деструктурированного элементарного звена целлюлозы из че

Исходя из изменения длины волокна при карбонизации, авторы [6] предлагают две схемы превращения гидратцеллюлозного волокна в углеродное, названные ими «продольной полимеризацией» и «поперечной полимеризацией». В случае «продольной полимеризации» выход по длине должен составлять 83% (рис. 2.17,А), а в случае «поперечной полимеризации» — 48% (рис. 2.17,Б).

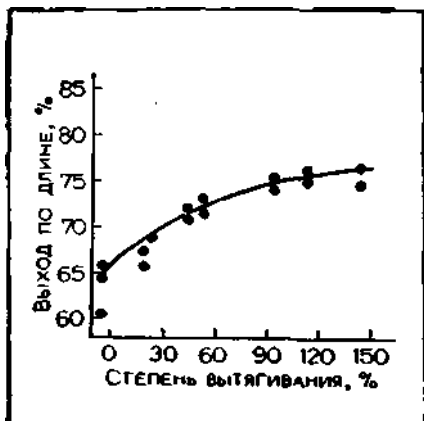


лклозного волокна в углеродное:

Б — схема «поперечной полимеризации»:  
 четырех атомов углерода; а — графитоподобная плоскость.

Изучение выхода по длине в зависимости от степени ориентации гидратцеллюлозного волокна показало, что чем больше ориентация исходного волокна, тем больше выход по длине (рис. 2.18), который стремится к предельному значению, равному 76%.

Рис. 2.18. Выход по длине графитированного волокна в зависимости от степени вытягивания исходного гидратцеллюлозного волокна.



Таким образом, подтверждается механизм «продольной полимеризации», при котором теоретический выход по длине для неориентированного волокна составляет 68%, а для ориентированного 83%.

Девидсон [61], исходя из геометрического подобия, правда довольно отдаленного, целлюлозы и углерода, предлагает схему превращения целлюлозного волокна в углеродное волокно (рис. 2.19), на которой показаны два друг над другом лежащих слоя макромолекул целлюлозы, превращающихся в графитоподобный пакет.

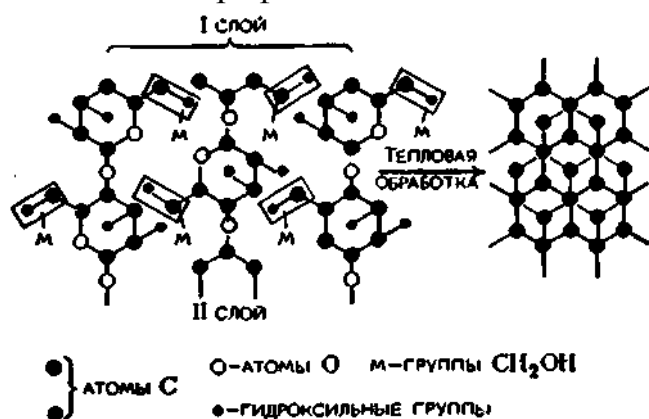
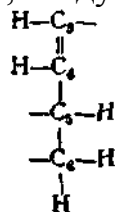


Рис. 2.19. Схема перехода структуры целлюлозы в структуру графита.

Так же, как в работе [6], Девидсон допускает образование из каждого элементарного звена целлюлозы остатка, состоящего из четырех атомов углерода, следующего строения:



В результате взаимодействия этих остатков возникает углеродная цепь, которая совпадает с макромолекулой целлюлозы, сохраняя тем самым реплику исходной макромолекулы целлюлозы. Рост «углеродной цепочки» сопровождается усадкой волокна. В дальнейшем происходит сближение в направлении, перпендикулярном оси «углеродных цепей», и взаимодействие между ними приводит к образованию полициклических пространственных

структур. Рассмотренные схемы Бэкона и Танга, а также Девидсона достаточно приближенные. В действительности карбонизация сопровождается большим числом реакций; переход к углеродному волокну происходит постепенно через образование промежуточных продуктов разнообразного состава и строения. Нельзя признать также удачными, хотя и взятыми в кавычки, термины «продольная полимеризация» и «поперечная полимеризация». В процессе образования углеродного волокна, по всей вероятности, решающую роль играют реакции поликонденсации и рекомбинации, а отнюдь не полимеризации, если пользоваться общепринятой терминологией в химии высокомолекулярных соединений. Однако заслуживает внимания установленный факт зависимости выхода по длине, т. е. величины усадки, от степени ориентации гидратцеллюлозного волокна.

При переходе от целлюлозного к углеродному волокну промежуточные продукты с повышением температуры обогащаются содержанием ароматических форм углерода. По мнению Хиггинса [55], уже при 250°C возникают ненасыщенные циклические структуры. ИК-спектроскопическим методом установлено, что двойные связи  $C=C$  появляются при 280°C и превалируют при 400°C. В пределах 400—500°C полосы, характеризующие связи  $C=C$ , становятся интенсивными; это свидетельствует об образовании ароматических структур [40]. Графитоподобные слои возникают при 300°C. В пределах 300—500°C происходит накопление ароматических структурных единиц углерода, которые разрознены по объему материала и не объединены в турбостратные графитоподобные образования. Только при дальнейшем повышении температуры возникают графитоподобные структуры, улавливаемые рентгеновским методом [6].

По мнению А. С. Фиалкова и сотр. [8], при температуре выше 300°C существенную роль начинают играть конденсационные процессы. Фаза с двумерной упорядоченностью появляется при температурах 300—400°C, что находится в хорошем согласии с данными рис. 2.20, на котором показано соотношение кристаллической и аморфной фракций карбонизованного волокна. Минимальное значение этого отношения соответствует 400°C. При дальнейшем повышении температуры отношение  $S_{\text{крист}}/S_{\text{аморф}}$  возрастает.

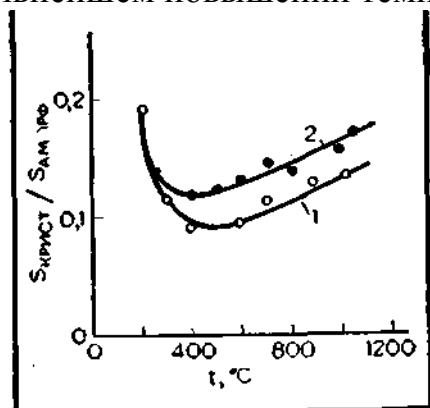


Рис. 2.20. Зависимость соотношения кристаллической и аморфной фракций карбонизованного волокна от температуры карбонизации:  
1 — корд типа БАЛ-2; 2 — корд типа ВА [8].

Степень ориентации, которая оценивалась рентгеновским методом, начинает возрастать после 600°C (табл. 2.14).

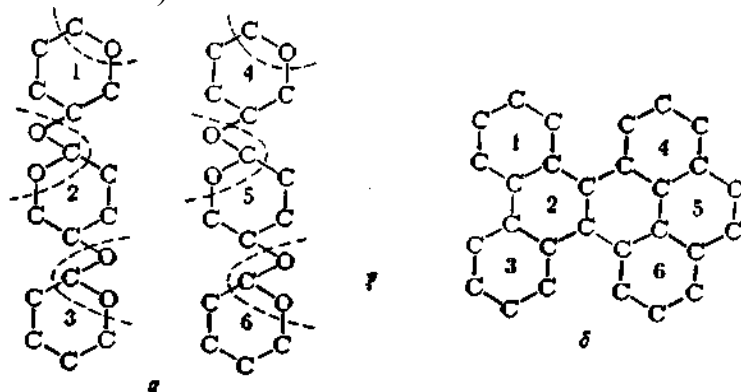
Таблица 2.14. Зависимость ориентации от температуры карбонизации для двух типов кордов

Температура обработки, °C	Угол ориентации, градусы	
	корд типа ВА (прочность 32 гс/текс)	корд типа БАЛ-2 (прочность 38—42 гс/текс)
100	70,5	57
600	92	79
800	133	115
1100	180	180

Эти данные указывают на объединение разрозненных ароматических фрагментов в объемные кристаллические образования турбостратной структуры углерода. Следует также отметить, что несмотря на различную прочность, а следовательно, ориентацию исходных типов корда, при температуре 1100°C различий в ориентации углеродных волокон не наблюдается. При более низких температурах ориентация исходного корда заметно влияет на ориентацию углеродного волокна.

По мнению авторов работы [62], уже при температурах 240—270°C возникают ароматические структуры. На этой стадии отщепляется кислород из ацетальной связи и пиранового цикла с выделением CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O и образованием смол. Не исключена возможность, что распад ацетальных связей сопровождается образованием карбоксильных групп и последующим их разложением.

Ниже показан возможный вариант ароматизации углерода на примере структуры частично пиролизованной целлюлозы (атомы водорода на схеме не показаны):



Левая часть схемы (а) соответствует структуре целлюлозы после потери 40% массы; правая часть (б) — структуре целлюлозы после удаления кислорода (CO<sub>2</sub>).

Рентгеноструктурным анализом установлено начало развития турбостратной структуры углерода при температурах, лежащих в пределах 240—370°C, со значением L<sub>а</sub> кристаллитов примерно 15А. Если принять, что плоскость ароматических ядер состоит из 50 атомов углерода, то в ней будет содержаться шесть атомов кислорода и 32 атома водорода. Ароматические плоскости по краям обрамлены атомами водорода. Материал на этой стадии термической обработки непрочен, что также свидетельствует о несовершенстве структуры углерода. Данные Лести и Блеклока [62] об образовании пространственной сетки из ароматических ядер на

низкотемпературной стадии не согласуются с мнением большинства исследователей.

Представляет интерес область температур 400—550°C. По данным элементного анализа, в этой области происходит дальнейшее отщепление водорода и при расчете на 50 атомов углерода число атомов водорода снижается до 20. Одновременно достигается максимальная концентрация парамагнитных центров (ПМЦ  $10^{20}$ /г), что соответствует одному ПМЦ на 500 атомов углерода. В результате отщепления водорода образуются структурные единицы, несущие свободные валентные связи (свободные радикалы). В пределах 550—750°C число атомов водорода при расчете на 50 атомов углерода снижается до пяти. Происходит насыщение свободных валентностей ароматических фрагментов с дальнейшим структурированием и ароматизацией углерода.

Дополнительную полезную информацию о процессах, протекающих при пиролизе и карбонизации, дают данные ЭПР. Зависимость концентрации ПМЦ от температуры обработки рассматривается в ряде работ [8, 62]. На рис. 2.21, 2.22 для иллюстрации приведены данные об изменении концентрации ПМЦ в зависимости от температуры карбонизации, заимствованные из двух литературных источников.

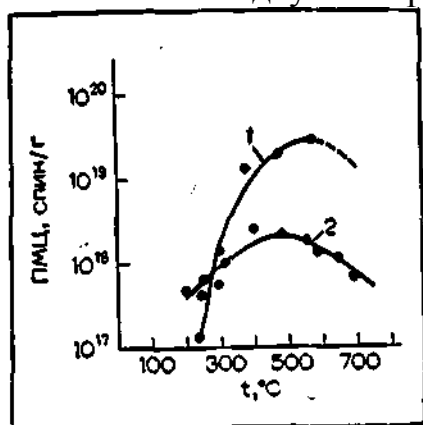


Рис. 2.21. Изменение концентрации ПМЦ от температуры карбонизации: 1 — корд типа БАЛ-2; 2 — корд типа ВА [8].

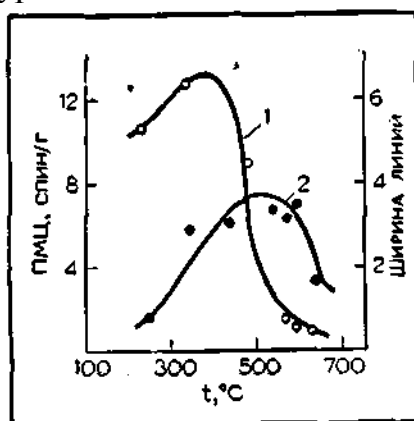


Рис. 2.22. Влияние температуры карбонизации на ширину линий (1) и концентрацию ПМЦ (2). Измерено в вакууме  $10^{-4}$  торр [62].

Появление ПМЦ служит прямым доказательством образования неспаренных электронов — свободных радикалов. Этого следовало ожидать, так как при высоких температурах, как было показано в свое время Н. Н. Семеновым, под влиянием интенсивного теплового воздействия происходит распад органических соединений по гомолитическому механизму с разделением пары электронов, образующих связь между атомами. Известно, что термодеструкция полимеров протекает по радикальному механизму. Целлюлоза содержит относительно лабильные к тепловому воздействию гидроксильные группы, соседствующие с атомами водорода, поэтому одновременно протекают гетеролитические реакции. Установить вклад каждой из этих реакций в термодеструкцию целлюлозы не представляется возможным. Распад целлюлозы протекает по обоим механизмам, и, видимо, в зависимости от температуры изменяется доля этих реакций.

В соответствии с рис. 2.21 и 2.22 сигналы ЭПР появляются при температуре около 200°C. С повышением температуры примерно до 500°C концентрация свободных радикалов возрастает и затем довольно резко снижается. При температуре около 700°C число ПМЦ столь мало (см. рис. 2.22), что не улавливается методом ЭПР. Обычно определение ПМЦ методом ЭПР проводится не непосредственно в условиях карбонизации, а после охлаждения образцов до комнатной температуры, т. е., по существу, определяются долгоживущие радикалы. Возможно, истинная концентрация радикалов выше, поэтому большой интерес представляет определение числа ПМЦ непосредственно в условиях пиролиза целлюлозы.

Свободные радикалы могут: а) обуславливать деполимеризацию целлюлозы по цепному механизму (см. выше); б) участвовать в реакциях рекомбинации с образованием связей С—С, приводящих к сшивкам и возникновению полимерной формы углерода сетчатой структуры, способствуя ароматизации углерода; в) погибать в результате рекомбинации с водородом, несущим неспаренный электрон. Сопоставление концентрации ПМЦ с изменением механических свойств волокна указывает на то, что при температуре выше 500°C решающее значение приобретает рекомбинация с образованием сетчатой структуры углерода, приводящим к увеличению прочности и модуля Юнга углеродного волокна. В пределах 400—550°C число ПМЦ увеличивается, но ширина линий уменьшается, что указывает на течение реакций с участием свободных радикалов.

Заслуживает внимания установленное А. С. Фиалковым и сотрудниками (см. рис. 2.21) существенное влияние прочности исходного корда на концентрацию ПМЦ. Видимо, в зависимости от прочности волокна термическая деструкция протекает по разным механизмам с различным вкладом в суммарный процесс гетероли- тических и гомолитических реакций. Причины этого явления неясны, поэтому требуются дополнительные исследования.

### **2.5.2. Изменение свойств волокна при карбонизации**

Вследствие химических и структурных превращений при карбонизации происходят глубокие изменения физических, механических и химических свойств волокна; в зависимости от температуры карбонизации свойства изменяются по-разному. Некоторые свойства резко изменяются на стадии бурного протекания реакций, другие — более или менее монотонно во всей области температур. Изменение ряда свойств имеет экстремальный характер.

Вследствие значительных потерь массы и релаксационных процессов, протекающих в области низких температур, волокно претерпевает усадку. В соответствии с рис. 2.23 наблюдается корреляция между потерями массы и усадкой волокна.

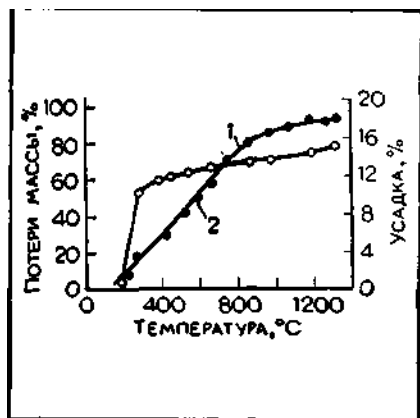


Рис. 2.23. Потери массы (1) и усадка (2) вискозного корда структуры 183 текс/720/2 в зависимости от температуры карбонизации.

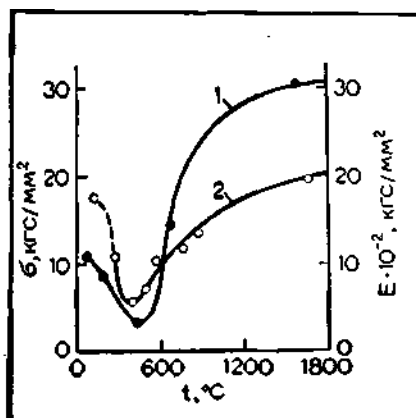


Рис. 2.24. Влияние температуры карбонизации на изменение модуля Юнга (1) и прочности (2) волокна [62].

Наиболее заметно усадка происходит на стадии деструкции целлюлозы. При температуре выше  $300^{\circ}\text{C}$  размеры волокна фортисан стабилизируются, при этом в случае карбонизации нити в свободном состоянии усадка достигает 30—35%. Росс [47] определял потери массы и усадку вискозного корда в области температур до  $1400^{\circ}\text{C}$ . В отличие от Танга и Бэкона [40] по Россу наблюдается пологий ход кривой усадки волокна, которая распространяется на более широкую область температур — вплоть до  $1000^{\circ}\text{C}$  (рис. 2.23). Выше указанной температуры усадка становится мало заметной. Усадка вискозного корда по сравнению с волокном фортисан меньше и составляет около 18%. Различие в усадке волокон обусловлено, видимо, тем, что в суммарной усадке волокна фортисан большую роль играют релаксационные процессы, протекающие до наступления деструкции полимера.

Своеобразно изменяются прочность и модуль Юнга волокна (рис. 2.24). Вначале до температуры примерно  $300^{\circ}\text{C}$  эти показатели уменьшаются, а затем начинают возрастать во всей области температур карбонизации. Конечные значения прочности и модуля Юнга зависят от условий проведения опыта.

Теплопроводность при переходе от гидратцеллюлозного к углеродному волокну резко возрастает, особенно при температуре выше  $600^{\circ}\text{C}$ . Теплоемкость на первых этапах снижается, а затем после  $600^{\circ}\text{C}$  мало изменяется по мере увеличения температуры карбонизации (рис. 2.25).



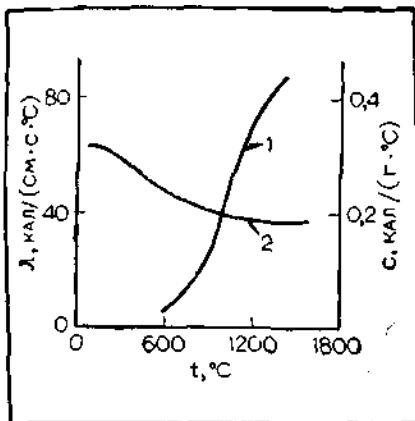


Рис. 2.25. Влияние температуры карбонизации на коэффициент теплопроводности (1) и удельную теплоемкость (2) волокна [62].

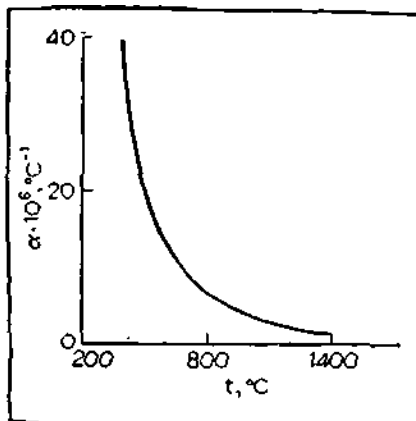
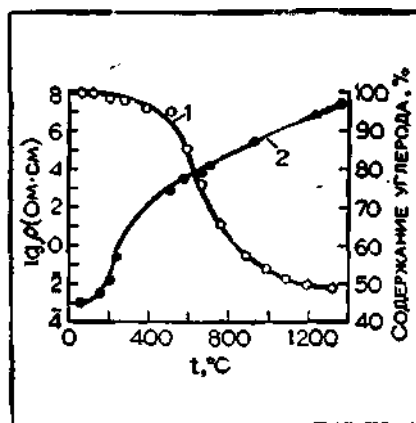


Рис. 2.26. Влияние температуры карбонизации на коэффициент линейного расширения волокна [62].

Коэффициент линейного расширения вначале (до температуры 800°C) резко уменьшается, а при более высоких температурах изменяется незначительно (рис. 2.26).

Рис. 2.27. Изменение удельного объемного электрического сопротивления (1) волокна и содержания углерода (2) в зависимости от температуры карбонизации [47].



На рис. 2.27 представлено изменение содержания углерода и электрического сопротивления волокна в зависимости от температуры. По мере обогащения волокна углеродом его электрическое сопротивление уменьшается, особенно сильно после достижения температуры карбонизации 350°C.

Изменение механических и физических свойств волокна тесно связано со структурными превращениями, претерпеваемыми полимером во время карбонизации.

Как указывалось выше, деструкция полимера происходит преимущественно в области температур 250—300°C. На этой стадии разрушается целлюлоза, но еще не протекают процессы конденсации, приводящие к появлению структурных элементов углерода. Материал характеризуется минимальными механическими показателями. Его теплофизические характеристики мало изменяются, электрическое сопротивление большое. Концентрация ПМЦ довольно высокая, что свидетельствует о наличии большого числа свободных радикалов.

При температуре выше 350°C прочность и модуль Юнга возрастают, число ПМЦ уменьшается; это указывает на протекание реакций поликонденсации и рекомбинации, приводящих к зарождению углеродного скелета. Однако ароматизация углерода начинает интенсивно протекать только при температуре выше 500—550°C. Подтверждением этому служит крутой

подъем кривой зависимости модуля от температуры (см. рис. 2.24), резкое уменьшение концентрации ПМЦ (см. рис. 2.21 и 2.22) и электрического сопротивления (см. рис. 2.27) волокна. Резкое возрастание электропроводности при температуре выше 600°C указывает на образование турбостратных структур углерода и накопление  $\pi$ -сопряжений. Но размеры структурных элементов невелики (отражение от них не улавливается рентгеновским методом). Только при температуре карбонизации, превышающей 900°C, появляется отражение от плоскости 002.

### 2.5.3. Условия проведения процесса карбонизации

Большое значение при карбонизации имеют: разнообразные добавки, характер среды, температурно-временные режимы. Технология получения углеграфитовых волокнистых материалов в литературе не освещается; только некоторые сведения с большими диапазонами изменения основных параметров приводятся в патентах; на основании этих данных трудно судить о примененных на практике условиях получения волокна. Тем не менее анализ этих материалов и частично других литературных источников дает возможность, хотя бы в общих чертах, представить технологический процесс получения углеродных волокнистых материалов. Следует заметить, что принципы получения углеродного волокна на основе ПАН-волокон (см. гл. 3) описаны гораздо полнее, чем на основе целлюлозного сырья; это особенно относится к получению высокопрочных высоко модульных волокон<sup>2</sup>.

Так как процессы карбонизации и графитации не всегда представляется возможным строго разделить, ибо они взаимосвязаны, в нарушение принятого порядка изложения материала в этом разделе иногда одновременно будут рассматриваться оба эти процесса.

Катализаторы карбонизации и другие добавки. Добавки, вводимые в реакционную систему в процессе карбонизации, подразделяют на две группы: катализаторы карбонизации и добавки, позволяющие модифицировать углеродное волокно.

Катализаторы можно вводить либо в гидратцеллюлозное волокно, либо в сферу реакций в виде газообразных соединений или в виде продуктов, распадающихся при карбонизации с образованием летучих соединений.

Катализаторы позволяют увеличить выход углерода, улучшить свойства углеграфитового волокна и уменьшить продолжительность карбонизации.

Рассматривалось влияние антипиренов на процесс пиролиза целлюлозы. На первом этапе получения углеграфитовых волокнистых материалов в качестве каталитических добавок применялись типичные антипирены. В одной из ранних работ [63] рекомендуется в качестве катализаторов применять смесь буры и диаммоний- фосфата. Волер и Сперк [21] предложили аммонийфосфат, смесь буры и борной кислоты, парообразные соединения железа, гало- гениды переходных металлов периодической системы. В патентах [23, 64] предлагается использовать соли сильных кислот

---

<sup>2</sup> Вытягивание, применяемое для получения высокопрочного высоко модульного волокна, будет рассмотрено отдельно.

и аммониевого основания — сульфат аммония, диаммонийфосфат, хлорид аммония.

Гидратцеллюлозный материал (волокно, ткани) погружается в 10—30%-ный раствор солей, а затем сушится при 60—120°C; содержание соли составляет 10—30% от массы материала. Кроме солей используются также смеси солей и борной кислоты. По данным патента, получается частично карбонизованный материал, содержащий до 55% углерода. В зависимости от состава пропиточного раствора в карбонизованном материале содержание азота достигало 5,5%, фосфора — 0,5%, бора — 0,5%.

Заслуживает внимания применение кислот и оснований типа Льюиса [65]. К таким соединениям относятся пентахлорид фосфора, трибромид фосфора, хлорид аммония, бромид аммония, фосфорный ангидрид, трихлорид фосфата, оксихлорид серы, соляная кислота. Гидратцеллюлозный материал в присутствии перечисленных соединений обрабатывается до температуры 400°C с последующими карбонизацией и графитацией в инертной среде. Соединения можно вводить в зону пиролиза с газом-носителем или непосредственно путем испарения раствора или продуктов распада из твердого вещества. В присутствии катализаторов значительно повышается выход углерода, приближаясь к теоретическому (табл. 2.15).

Т а б л и ц а 2.15. Влияние различных соединений на выход углерода в процессе карбонизации вискозного волокна

Катализатор	Носитель	Выход углерода при 975 °C, %		Катализатор	Носитель	Выход углерода при 975 °C, %	
		от массы целлюлозы	от теоретического			от массы целлюлозы	от теоретического
Без катализатора	Азот	16,0	36,2	SOCl <sub>2</sub>	Азот	23,0	51,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	»	19,5	43,2	HCl	»	27,0	60,7
PCl <sub>3</sub>	Воздух	33,0	74,2	HCl	Воздух	22,8	51,2
POCl <sub>3</sub>	Азот	25,8	57,9	NH <sub>4</sub> Cl	Азот	39,3	88,3

Специфическое действие кислот и оснований Льюиса состоит в том, что под их воздействием интенсивно протекает дегидратация целлюлозы и тем самым подавляются другие реакции, приводящие к уменьшению выхода углерода (см. выше). Помимо этого, они образуют защитную газовую среду, препятствующую воспламенению материала, и ускоряют образование переходных форм углерода [66].

Кислоты и основания Льюиса представляют практический интерес, так как позволяют увеличить выход углеродного волокна, однако применение некоторых из них, учитывая их токсичность, вряд ли оправдано.

Эффект, аналогичный действию кислот и оснований Льюиса, вызывают фосфорная, серная, азотная кислоты и соли этих кислот [66]. Они могут применяться в виде водных растворов или растворов в органических веществах. Концентрация кислот в растворах составляет 5—50%. После обработки ткани (волокна) растворами кислот материал сушат для удаления

растворителя.

В присутствии перечисленных катализаторов проводится первая стадия карбонизации — до 350°C на воздухе или в инертной среде. Последующая карбонизация осуществляется в инертной среде. В присутствии кислот резко сокращается продолжительность первой стадии карбонизации (табл. 2,16).

Таблица 2.16. Влияние кислотной обработки гидратцеллюлозного материала на продолжительность термической обработки

Без обработки		С обработкой	
температура, °C	продолжительность, ч	температура, °C	продолжительность, ч
180	>48	180	~4
250	~10	230	~2
350	—	250	~6 мин
		350	<2 мин

Карбонизация вязкого корда в присутствии HCl обстоятельно изучалась японскими исследователями [18]. Как видно из рис. 2.28, потери массы в среде HCl происходят в более широкой области температур, чем в среде N<sub>2</sub>, при этом выход углеродного остатка в присутствии HCl заметно выше. Характер кривых изменения прочности и модуля Юнга волокна аналогичен характеру кривых, приведенных на рис. 2.24, но минимальные значения показателей достигаются при более низких температурах карбонизации.

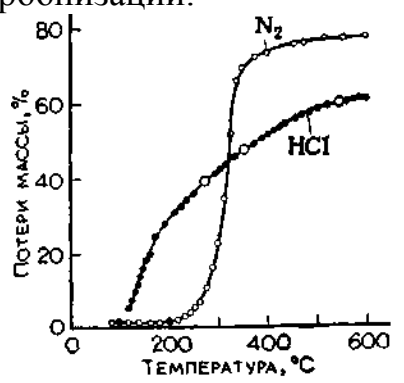


Рис. 2.28. Влияние характера среды (N<sub>2</sub>, HCl) на потери массы вязкого корда при карбонизации.

Так, например, минимум прочности волокна соответствует примерно 200°C, а модуля Юнга — около 300°C. Следовательно, процессы структурообразования, приводящие к упрочнению волокна, в присутствии HCl начинаются при более низких температурах.

В патентах [15, 16] описаны способы получения графита из целлюлозы и ксилана. В них отмечается, что введение SO<sub>2</sub> позволяет регулировать размеры кристаллических образований, что сказывается на некоторых свойствах (теплопроводность, электропроводность) материала. В связи с этим представляет интерес исследовать процесс получения углеродного волокна в присутствии SO<sub>2</sub>.

Во французском патенте [67] для получения углеродного волокна с ориентационным вытягиванием предложена серия катализаторов, содержащих фосфор, в частности диаммонийфосфат и более сложные соединения, такие, как фосфортиотриамид, N, N', N''-три-метилфосфортриамид, циклический тример фосфорнитриламида,

диметилфосфорамид, метилфосфордиамид, триметилфосфат, диэтилфосфорамид и др.

Помимо катализаторов перед карбонизацией в гидратцеллюлозные волокна вносят различные вещества, устраняющие дефекты углеродных волокон или придающие им новые свойства, в частности изменяющие их теплофизические, электрофизические и другие характеристики. К такого типа добавкам относятся тугоплавкие и термостойкие соединения: соли и окислы гафния, свинца, алюминия, сурьмы, бора, магния, кадмия, германия, цезия, циркония, ванадия, урана и др. [68—70].

Предложен способ [71] получения смешанных (карбидизированных) волокон, содержащих углерод и карбиды. Для его осуществления рекомендуется пиролиз гидратцеллюлозного волокна вести в парах летучих соединений, содержащих ионы металлов, способные образовывать карбиды.

Каталитические и другие добавки не только влияют на кинетику пиролиза, но могут играть роль структурообразующих агентов, улучшающих механические свойства волокна. Минеральные компоненты способны образовывать скелет, на котором происходит отложение углерода [72].

В патентах [3, 73] предложено исходное гидратцеллюлозное волокно или карбонизованный материал обрабатывать соединениями, придающими специфические свойства углеродным материалам. Так, например, при обработке  $MgO$  и  $ZrO_2$  повышается огнестойкость; при обработке  $CuO$  и  $Cu_2O$  изменяются сорбционные свойства.

Углеродные материалы могут быть использованы в качестве основы, на которую наносятся  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , играющие роль катализаторов химических процессов.

В патенте [74] предлагается гидратцеллюлозные ткани предварительно обрабатывать смолами (связующими). В этом случае после карбонизации или карбонизации и графитации получается многослойный материал. В качестве связующих в патенте упоминаются фенолоформальдегидные и силиконовые смолы и силикатный цемент. Кроме того, в литературе приводятся сведения об использовании для этих целей предконденсатов реактивных смол [75], смол, полученных на основе фурфурола [76], термоотверждающихся смол [77], а также о введении в волокно углерода [78]. Перечисленные соединения, не являясь катализаторами, позволяют изменять свойства углеродного материала.

**Защитные среды.** Карбонизация целлюлозы проводится в защитных средах, которые оказывают влияние на процесс пиролиза, выход углерода и свойства углеродного волокна. Следует различать два типа защитных сред, а именно нейтральные и активно участвующие в пиролизе целлюлозы. Последние, по существу, играют роль катализаторов и рассмотрены выше.

При выборе защитной среды следует учитывать экономические факторы и влияние среды на процесс карбонизации и свойства волокна. В качестве защитной среды предложено использовать вакуум, азот, аргон и др.

Карбонизацию с целью получения углеродных волокон необходимо

проводить в отсутствие кислорода воздуха, наличие которого приводит к снижению выхода углерода и интенсивному образованию смолообразных продуктов распада.

Применение вакуума нецелесообразно, так как осуществление глубокого вакуума технически сложно и экономически не оправдано; кроме того, в условиях вакуума увеличивается выход смолообразных продуктов [21].

Азот или аргон позволяют создать нейтральную атмосферу в среде реакции. Видимо, эти газы находят практическое применение. Выбор между аргонном и азотом определяется экономическими соображениями; предпочтение следует отдать азоту. Одним из критериев оценки применимости защитных газов служит содержание в них кислорода, однако данные в литературе по этому вопросу отсутствуют. Инертные газы защищают целлюлозу от воздействия кислорода воздуха при карбонизации; вместе с этими газами удаляются продукты распада целлюлозы.

Благоприятные условия для пиролиза создаются при применении угольной засыпки, частично поглощающей продукты распада и улучшающей условия теплообмена. В качестве угольной засыпки могут быть использованы кокс, активированный уголь, графит [12, 79—81].

В литературе описываются и другие защитные среды. Авторы патента [82] применяли водяной пар или пар в смеси с инертным газом. К пару можно добавить летучие кислоты (уксусная, соляная, муравьиная) в количестве 0,05—0,2 мол, %, которые нейтрализуют щелочные продукты распада; возможно также применение углеводов [79]. В присутствии пара и углеводов карбонизацию следует проводить до температуры не выше 800°C, так как при более высоких температурах вода вызывает выгорание углерода, а углеводороды подвергаются термическому распаду с нерегулируемым осаждением углерода; эти процессы ухудшают свойства углеродных тканей. Использование пара на стадии пиролиза (до 300°C) разумно по экономическим соображениям. Водяной пар предотвращает слишком быстрое выделение летучих продуктов на критической стадии пиролиза и, кроме того, обладает хорошими теплофизическими характеристиками. Применение углеводов также целесообразно по экономическим соображениям.

В патенте [83] рассматривается способ использования галогенов (I, Br, Cl, F) или смеси галогенов с инертным газом и приводятся данные, согласно которым содержание хлора в смеси составляет 5—10%. Галогены можно применять при температуре карбонизации не выше 650°C. В этом случае улучшаются свойства углеродной ткани; дальнейший процесс карбонизации следует проводить в инертной среде. Однако применение галогенов из-за их токсичности вряд ли целесообразно.

В ранних патентах [19, 84, 85] описываются способы карбонизации в замкнутых аппаратах, т. е. фактически в продуктах распада целлюлозы. Этот способ не обеспечивает получение продукта высокого качества, так как смолы, отлагаясь на ткани, подвергаются карбонизации, в результате чего происходит неорганизованное отложение углерода и склеивание

элементарных волокон, а это в свою очередь повышает жесткость материала.

При использовании в качестве катализаторов кислот [66] пиролиз при температуре до 100—350°C рекомендуется проводить в кислородсодержащей среде — на воздухе. Сочетание кислот и воздушной среды на первой стадии карбонизации резко сокращает продолжительность пиролиза (см. табл. 2.16). Целлюлозные материалы, предварительно обработанные кислотами и основаниями Льюиса, можно карбонизовать до температуры 300—400°C в кислородсодержащей среде, например на воздухе [65, 86].

По данным одного из патентов [87], целлюлозный материал вначале обрабатывался в кислородсодержащей среде при температуре выше 150°C, но ниже температуры интенсивного окисления целлюлозы, а затем — в инертной среде. По мнению авторов патента, такой прием улучшает качество продукта. Предложен также способ карбонизации целлюлозы в инертном газе, например азоте, содержащем 1—2% кислорода [88]. Кислород способствует выгоранию «неорганизованно» отлагающегося на материале углерода.

Наконец, пиролиз целлюлозы при нагревании до 250—400°C можно проводить в среде органических веществ под давлением [89], а также в расплавах металлов или солей [90].

Таким образом, по данным главным образом патентов, для карбонизации можно использовать разнообразные защитные среды, но надо полагать, что практическое применение находят инертные газы (азот, аргон) [91] и углеводороды (природный газ).

**Температурно-временные режимы карбонизации.** Из рассмотрения закономерностей пиролиза целлюлозы со всей очевидностью вытекает, что температурно-временные режимы оказывают существенное влияние на выход, структуру, а следовательно, свойства углеродного волокна. Особенно ответственной является низкотемпературная стадия, лежащая примерно до 300°C. В большинстве ранних патентов указывается на необходимость медленного подъема температуры и, следовательно, большой затраты времени на стадии пиролиза. Это является одним из недостатков способа получения углеродных волокон с использованием целлюлозы в качестве исходного сырья, так как из-за длительности процесса производительность оборудования низкая, а энергетические затраты большие.

Стадия высокотемпературной карбонизации (выше 300°C) проводится при более форсированном режиме, при этом чем выше температура, тем меньше затрачивается времени на получение конечного продукта с требуемыми свойствами. Процессы ароматизации углерода, образование двухмерных и трехмерных кристаллических структур, разнообразных форм ( $sp^1$ -,  $sp^2$ -,  $sp^3$ -гибридизация) аморфного углерода на этой стадии протекают гораздо быстрее, чему, видимо, в немалой степени способствует высокая температура.

В литературе приводятся разнообразные температурно-временные режимы карбонизации. По данным патентов [10, 92], режим нагрева при получении углеродного волокна включает три приведенные ниже стадии (общая

продолжительность карбонизации составляет 11—35 ч).

Стадии	Область температур	Скорость нагревания.	Продолжительность
1	100—300	10—50	4—20
2	300—400	10—50	2—10
3	400—900	100	5

В патенте [93] нагрев до 400°C рекомендуется проводить при скорости 5°C/ч, а от 400 до 700°C — со скоростью 60°C/ч; таким образом, общая продолжительность составляет примерно 65 ч, а включая предварительную термическую обработку (сушку) — 85 ч. По данным патента [12], продолжительность цикла, включая сушку и высокотемпературную обработку, составляет 230—250 ч. Как отмечалось выше (см. табл. 2.16), предварительная обработка исходного материала кислотами и непродолжительный нагрев до 100—350°C на воздухе позволяют резко сократить продолжительность карбонизации.

Приведенные режимы карбонизации следует рассматривать как сугубо ориентировочные; об истинных температурно-временных режимах в литературе не сообщается.

Описаны варианты двухстадийной карбонизации и промежуточной обработки материала. В патенте [94] предлагается прерывать процесс при температурах 400—600°C. Частично карбонизованный материал рекомендуется подвергать обработке низкокипящими или, лучше, высококипящими растворителями для удаления смол. При использовании высококипящих растворителей для их удаления проводят повторную обработку материала низкокипящими растворителями и затем продолжают карбонизацию. Обработка в среде высококипящих растворителей способствует равномерному нагреву материала и одновременно обеспечивает удаление смол. Высококипящими растворителями могут служить масла; низкокипящими — тетрагидрофуран, бензол, производные бензола, спирты и др. Описанный прием позволяет значительно увеличить прочность углеродного материала. В одном из патентов [11] также рассматривается двухстадийный способ; на промежуточной стадии материал подвергается обработке кислотами, в результате чего улучшаются свойства углеродных тканей.

Авторы патента [95] предлагают прерывать карбонизацию при температурах 325—390°C и подвергать волокно гофрировке, прессованию механически или вручную и затем проводить окончательную карбонизацию. При такой обработке улучшается эластичность углеродной ткани и повышается ее прочность, но в патенте приводятся очень низкие значения прочности.

Рассмотренные способы двухстадийной карбонизации с практической точки зрения не оправданы, так как усложняют и без того громоздкий и длительный процесс. Те же результаты могут быть достигнуты при проведении рационального одностадийного процесса карбонизации.



## 2.6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА И ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ ГРАФИТАЦИИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Графитация — стадия технологического процесса, на которой углеродное волокно (ткани) подвергают высокотемпературной обработке. Начальная температура графитации определяется конечной температурой карбонизации и находится в пределах 900—1500°C; конечная — в пределах 2600—2800°C. Процесс графитации связан с использованием сложного оборудования и с большими энергетическими затратами. При обычном, омическом обогреве коэффициент полезного действия аппаратов составляет всего лишь несколько процентов, в результате чего стоимость графитированного материала возрастает по сравнению с углеродным. Поэтому в зависимости от требований к материалу и областей его применения конечным продуктом могут быть углеродные и графитированные материалы.

При выработке углеродных волокнистых материалов графитация исключается из технологического цикла.

При графитации протекают главным образом структурные превращения и соответственно изменяются химический состав и свойства материала.

### 2.6.1. Физико-химические процессы при графитации

В зависимости от конечной температуры обработки углеродное волокно содержит 91—98% углерода, немного кислорода и водорода. В процессе графитации происходит обогащение волокна углеродом до содержания не менее 99% углерода. Потери массы волокна на этой стадии составляют 5—15%, при этом, если волокно находится в свободном состоянии, оно претерпевает усадку, составляющую 3—6%. Точные данные о составе газообразных продуктов не приводятся; указывается на выделение углеводородов. Поскольку в углеродном волокне содержится кислород, то надо полагать, что образуется также СО.

Графитация сопровождается структурными превращениями, благодаря которым материал приобретает новые свойства. Происходит дальнейшая ароматизация углерода, следствием чего являются увеличение размеров ароматических плоскостей и их взаимная ориентация, приводящая к увеличению размеров кристаллических образований.

Графитированное волокно представляет собой двухфазную систему, состоящую из кристаллической и аморфных частей углерода. Благодаря этому волокно характеризуется высокими механическими показателями и достаточной эластичностью. Точное содержание кристаллической фракции в графитированном волокне не установлено, но, по некоторым данным, оно не превышает 30%. Природа аморфной части углерода не выяснена.

Закономерности графитации углеродного волокна рассмотрены в работе А. С. Фиалкова и сотр. [96]. Авторы определяли изменение значений  $L_a$ ,  $L_c$ ,  $d_{002}$ , плотности, степени графитации по интенсивности отражения рентгеновского излучения от плоскостей  $h_{112}l_{110}$ . Полученные результаты представлены на рис. 2.29.

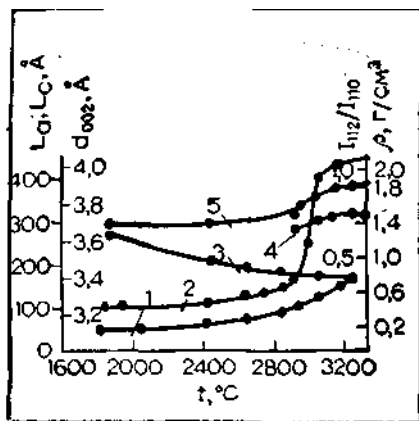


Рис. 2.29. Изменение структурных параметров волокна при графитации:

1 —  $L_a$ ; 2 —  $L_c$ ; 3 —  $d_{002}$ ; 4 —  $I_{112}/I_{110}$ ; 5 — плотность.

Хорошо воспроизводимые значения  $L_a$ ,  $L_c$ ,  $d_{002}$  получаются при температуре графитации выше  $1800^{\circ}\text{C}$ . В этих условиях из ароматических сеток образуются кристаллиты небольших размеров. До температур  $2400$ — $2500^{\circ}\text{C}$  межплоскостное расстояние уменьшается без укрупнения кристаллитов; размер кристаллитов начинает заметно увеличиваться при температуре  $2500$ — $2900^{\circ}\text{C}$ . Ширина кристаллитов  $L_a$  увеличивается более заметно по сравнению с толщиной  $L_c$ . В этой области температур значение  $d_{002}$  снижается до  $3,4$  Å. При температуре, превышающей  $3000^{\circ}\text{C}$ , происходит гетерофазная графитация, сопровождающаяся испарением и последующей конденсацией углерода. Термоэлектродвижущая сила монотонно возрастает до  $2500^{\circ}\text{C}$ , а затем уменьшается; электрическое сопротивление постепенно снижается, а при достижении температуры  $3000^{\circ}\text{C}$  наблюдается резкий перегиб кривой в сторону снижения этого показателя. По литературным данным, в зависимости от конечной температуры графитации удельное объемное электрическое сопротивление графитированных волокон находится в пределах от  $12 \cdot 10^{-4}$  до  $15 \cdot 10^{-4}$  Ом·см.

### 2.6.2. Условия проведения графитации

Основными параметрами графитации являются среда, продолжительность, температура. Графитация проводится в среде аргона. Учитывая высокие температуры, к защитному газу следует предъявлять строгие требования в отношении содержания кислорода. Даже следы кислорода вызывают окисление углеродного волокна и ухудшение работы графитовых нагревателей печей. Допустимые нормы содержания кислорода в защитном газе в литературе не приводятся.

Образующиеся при графитации углеводороды распадаются с образованием углерода, осаждающегося на волокне, что ухудшает его свойства. Для предотвращения этого явления рекомендуется [21] подавать сильную струю защитного газа и таким образом удалять из сферы реакции углеводороды.

Конечная температура графитации, как указывалось, определяется требованиями, предъявляемыми к углеродному материалу. При более высокой температуре материал больше обогащается углеродом и улучшаются его некоторые практически важные показатели, однако при этом увеличивается расход электроэнергии. Видимо, максимальная температура графитации находится в пределах  $2600$ — $2800^{\circ}\text{C}$ .

Несмотря на то что углеродное волокно представляет собой жесткую систему, графитация протекает за очень короткое время. По данным патентов [10, 92], скорость нагревания в пределах температур 900—3000°C составляет 1000—3000°C/ч. Авторы работы [97] исследовали влияние продолжительности графитации на модуль Юнга. Оказалось, что максимальное значение этого показателя достигается при термической обработке в течение 0,1 с. Дальнейшее увеличение продолжительности термической обработки не оказывает влияния на значение модуля Юнга. Эта зависимость установлена в лабораторных условиях; практически время термической обработки больше приведенного значения и, видимо, исчисляется несколькими минутами. За столь короткий промежуток времени протекают структурные превращения, и соответственно изменяются свойства волокна.

## **2.7. ВЫТЯГИВАНИЕ ВОЛОКНА В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ И ГРАФИТАЦИИ**

На начальной стадии развития производства углеродные материалы получались преимущественно в виде тканей и, реже, в виде войлока, шнуров или волокна. Карбонизация ткани проводилась в свободном состоянии, при этом материал претерпевал усадку. Для намотки нитей в ряде патентов описывались различные приспособления; намотанные нити подвергались карбонизации и графитации. В этом случае усадка нитей исключалась, но дополнительному вытягиванию нити не подвергались. Полученные таким способом углеродные волокна независимо от формы материала (ткань, шнур, войлок) имели невысокую степень ориентации и низкие механические показатели. Прочность волокна не превышала 70—80 кгс/мм<sup>2</sup>, а модуль Юнга равнялся  $5 \cdot 10^3$ — $6 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>.

Новым важным этапом в производстве углеродных волокон явилось применение вытягивания в процессе превращения целлюлозного волокна в углеродное, что привело к повышению ориентации элементов структуры и значительному улучшению механических показателей волокна. Фирма «Union Carbide Corp.» (США) разработала способ получения высокопрочного высокомодульного углеродного волокна, известного под маркой «торнель 50», с прочностью 200 кгс/мм<sup>2</sup> и модулем Юнга  $35 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>, применив ориентационное вытягивание. В дальнейшем предполагается увеличить прочность выпускаемого в промышленности волокна до 240 кгс/мм<sup>2</sup> и модуль Юнга до  $42 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>. В лабораторных условиях получено волокно торнель 100 с прочностью 352 кгс/мм<sup>2</sup> и модулем Юнга  $70,3 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup> [98]. Как известно, этот способ упрочнения волокна широко применяется на предприятиях по производству химических волокон, откуда он и был заимствован.

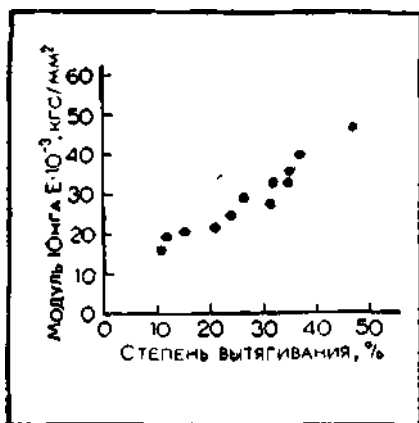


Рис. 2.30. Влияние степени вытягивания при графитации на модуль Юнга волокна (температура графитации 2780—2870 °С, продолжительность 0,2—0,27 с).

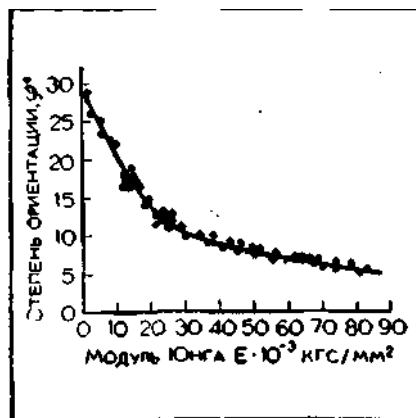


Рис. 2.31. Зависимость модуля Юнга от полуширины угла отражения от плоскости 002.

По данным Гибсона и Ланглойса [97], по мере увеличения степени вытягивания заметно возрастает модуль Юнга (рис. 2.30). Исходным материалом при установлении этой зависимости служило углеродное волокно ИСУ-2 фирмы HiTSCO, содержащее 80% и более углерода; оно было получено из вязкого корда структуры 183 текс/720/2. Бэкон и Шаламон [1] изучали рентгеновским методом ориентацию графитового волокна, которая оценивалась по полуширине угла отражения от плоскости 002. В работе показано, что вытягивание приводит к уменьшению этого показателя, и это свидетельствует об улучшении ориентации кристаллитов. Связь между степенью ориентации и модулем Юнга показана на рис. 2.31.

При больших значениях модуля Юнга этот критерий становится недостаточно чувствительным. Корреляция между полушириной угла и модулем Юнга сохраняется при постоянной плотности.

Тесная связь структуры и модуля Юнга показана также в работе [97], данные об этом приводятся ниже:

Волокно	Межслоевое расстояние $d_{002}$ , Å	$L_a$ , Å	$L_c$ , Å	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Углеродное . . . . .	3,70	41,6	10,2	—
Графитизованное, мо- дуль Юнга $17,5 \cdot 10^3$ кгс/мм <sup>2</sup>	3,47	66,4	28,3	1,62
Графитизованное, модуль Юнга $35 \cdot 10^3$ кгс/мм <sup>2</sup>	3,44	66,2	47,4	1,76

Из приведенных данных следует, что структурные показатели волокна с модулем Юнга  $35 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup> выше, чем у волокна с низким модулем Юнга. Рентгеноструктурным и электронно-микроскопическим анализами установлено, что графитовые слои ориентированы вдоль оси волокна; волокна достаточно пористы; микропоры имеют форму призмы и ориентированы вдоль оси волокна. По мнению Бэкона и Шаламона [1], поры не влияют на прочность и модуль волокна, хотя ими же показано, что модуль Юнга возрастает пропорционально плотности волокна, которая частично связана с пористостью. С увеличением объема закрытых пор плотность волокна снижается. Иного мнения придерживаются авторы работы [97]. На основании рентгеноструктурного анализа они делают вывод о том, что в процессе графитации под натяжением происходит уменьшение пористости. Ими установлена связь между пористостью и модулем Юнга волокна. При

переходе от графитированного волокна с модулем Юнга  $17,5 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup> к графитированному волокну с модулем Юнга  $35 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup> пористость уменьшается. По данным электронно-микроскопических измерений, для волокна с модулем  $35 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup> пористость меньше, чем для волокна с модулем  $17,5 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>.

Изекил и Спейн [99] исследовали влияние степени вытягивания на свойства графитированного волокна. Исходным материалом служили промышленные углеродные волокна с различным содержанием углерода (77,1—96,4%), полученные из вискозного корда. Графитация проводилась при 2600—2800°C непрерывным, наиболее перспективным методом. Некоторые результаты, заимствованные из указанной работы, приведены в табл. 2.17.

Таблица 2.17. Влияние степени вытягивания на свойства графитированного волокна (температура графитации 2800°C)

Нагрузка, гс	Степень вытягивания, %	Прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	Диаметр, мм	Нагрузка, гс	Степень вытягивания, %	Прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	Диаметр, мм
110	5	89,6	4,27	9,0	1060	33	90,3	7,98	8,5
260	15	81,2	5,32	8,5	1160	33	35,2	9,24	8,5
460	23	68,6	5,60	8,5	1260	33	77,7	9,1	8,3
660	22	73,5	7,13	8,8	1260	В месте обрыва	93,8	12,1	8,0
860	24	78,4	7,07	8,5					

Примечание. Исходное углеродное волокно марки СУ-1604-2 имело следующие показатели: число стренг — 2; число нитей в стренге — 720; содержание углерода — 96,4%; водорода — 0,8%; азота — 0,4%; фосфора — 0,2%; золы (окислы) — 1,0%; натрия — 0,3%; потери массы — 1,27% при высушивании в течение 2 ч при 105°C в вакууме.

Как следует из приведенных данных, по мере возрастания степени вытягивания увеличивается модуль Юнга и уменьшается диаметр волокна. Зависимость между степенью вытягивания и прочностью менее четкая; по мере вытягивания прочность возрастает, но в отдельных случаях эта закономерность не соблюдается. Это обусловлено большой неравномерностью волокна и трудностями, связанными с определением его диаметра. Разброс полученных значений прочности для отдельных образцов настолько велик, что, судя по полученным данным, некоторые волокна вообще оказались неориентированными; это можно объяснить разрывом отдельных волоконцев в процессе графитации или до графитации, увеличением из-за этого нагрузки на другие нити, в результате чего может произойти их обрыв.

После графитации под натяжением получены волокна со средней прочностью  $150$  кгс/мм<sup>2</sup> и модулем Юнга  $26,6 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>.

Существует четко выраженная корреляция между прочностью и кристалличностью, а также ориентацией графитированного волокна. Исходное углеродное волокно на рентгенограммах дает аморфное гало. В процессе графитации под натяжением на рентгенограммах появляются рефлексы, характерные для графита, а также происходит ориентация графитовых слоев вдоль оси волокна. В процессе ориентации уменьшается межплоскостное расстояние  $c/2$ , приближаясь к значению  $3,44\text{Å}$ , характерному для тур-бостратной формы углерода.

Довольно существенное влияние на модуль Юнга графитированного волокна, полученного из вытянутого волокна, оказывает температура графитации: с повышением ее модуль Юнга возрастает (рис. 2.32).

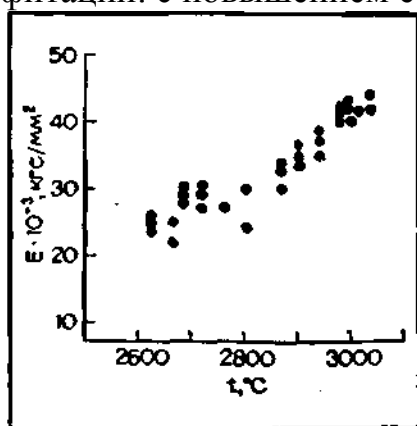


Рис. 2.32. Влияние температуры графитации на модуль Юнга волокна (степень вытягивания 40%, продолжительность графитации 0,25 с).

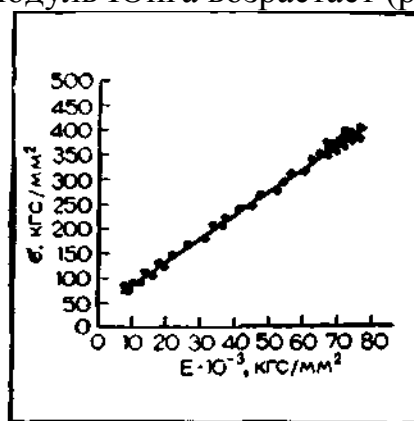


Рис. 2.33. Изменение прочности и модуля Юнга волокна при графитации.

В результате графитации с применением вытягивания наблюдается одновременное возрастание модуля Юнга и прочности волокна.

Как видно на рис. 2.33, увеличение модуля с  $7 \cdot 10^3$  до  $77 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup> сопровождается возрастанием прочности волокна с 70 до 350 кгс/мм<sup>2</sup>. Следовательно, структурные изменения при графитации в равной мере положительно сказываются на прочности и модуле Юнга волокна.

В этой связи небезынтересно сравнить влияние графитации на те же показатели волокон, полученные на основе полиакрилонитрильных волокон (ПАН). Как будет показано ниже (см. гл. 3), для ПАН-волокон графитация обычно приводит к увеличению модуля Юнга и снижению прочности. Неодинаковый эффект температурного воздействия на эти волокна обусловлен не вполне ясными, но, безусловно, различными структурными превращениями, протекающими при графитации и определяющими механические свойства волокна.

Согласно Бэкону [1] при получении углеродного волокна из гидратцеллюлозного волокна для достижения высоких механических показателей вытягивание необходимо проводить на стадиях карбонизации и графитации. Впрочем, в патентах приводятся и другие варианты вытягивания по стадиям. Для этого процесса наиболее существенным являются температуры карбонизации и графитации, при которых необходимо осуществлять вытягивание, а также степень вытягивания. Обычно в патентах даются довольно большие диапазоны температур, при которых рекомендуется проводить вытягивание.

По способу, описанному в патенте [100], ориентационное вытягивание проводится на стадии высокотемпературной обработки. Нагрузка и, следовательно, степень вытягивания оказывают существенное влияние на механические свойства волокна (табл. 2.18).

Таблица 2.18. Свойства графитированных волокон, полученных при различных нагрузках

Волокно	Средняя площадь поперечного сечения волокна, $\text{мкм}^2$	Нагрузка, гс	Степень вытягивания, %	Прочность, $\text{кгс/мм}^2$	Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , $\text{кгс/мм}^2$
Углеродное волокно, полученное при $1300^\circ\text{C}$	69,3	0	0	85—126	4,5
Графитированное волокно, полученное по известному способу при $2800^\circ\text{C}$	58,5	0	0	35—85	6,3
Графитированное волокно, полученное по предлагаемому способу	57,5	50	2	74	6,6
	50,5	400	16	88	9,8
	43,0	800	36	126	15,4
	25,0	1400	134	255	38,5

Исходным сырьем служили вискозные нити толщиной 128 и 71,4 текс. Нити предварительно подвергались карбонизации при температуре до  $1300^\circ\text{C}$ , а затем нагревались в графитотрубчатой печи с индукционным обогревом. Вытягивание начиналось при температуре  $1200^\circ\text{C}$ . Конечная температура обработки составляла  $2800\text{—}2830^\circ\text{C}$ . Результаты исследования показали, что вытягивание можно проводить при температуре до  $2800^\circ\text{C}$ . В случае графитации при  $2500^\circ\text{C}$  может быть достигнута незначительная степень вытягивания, и только при  $2800^\circ\text{C}$  и выше можно добиться оптимальной степени вытягивания. Из табл. 2.18 видно, что по этому способу получено волокно с достаточно высокими механическими показателями.

В патенте [101] рассмотрены различные варианты вытягивания волокна. Исходным сырьем служил вискозный корд структуры 183 текс 720/2, который вначале подвергался частичной карбонизации при  $350^\circ\text{C}$ . Катализатором карбонизации служила фосфорная кислота. Дальнейшая карбонизация проводилась в вертикальных аппаратах периодического действия до температуры  $900^\circ\text{C}$  со скоростью нагревания  $600^\circ\text{C/ч}$  и одновременным вытягиванием. При таком способе вытягивания по мере увеличения нагрузки модуль возрастает, а прочность остается практически неизменной (табл. 2.19). Подобный факт остается необъяснимым.

Таблица 2.19. Влияние нагрузки и степени вытягивания на механические свойства углеродного волокна

Нагрузка, гс/на 2 нити	Степень вытягивания, %	Прочность, $\text{кгс/мм}^2$	Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , $\text{кгс/мм}^2$
5	0,05	51,1	4
250	20	43,4	5,6
400	35	58,1	7
500	50	49,7	7,2

В том же патенте рассматриваются и другие варианты вытягивания при термической обработке волокна: карбонизация без натяжения, графитация с натяжением, карбонизация и графитация под натяжением. Полученные результаты приведены в табл. 2.20. Преимущество вытягивания на обеих стадиях обработки заключается в следующем. Если производить предварительное вытягивание при карбонизации, то это позволяет для достижения того же эффекта на стадии графитации уменьшить нагрузку в 3 раза, вследствие чего процесс вытягивания протекает более устойчиво.

Таблица 2.20. Влияние различных условий вытягивания на свойства графитированного волокна

Условия термической обработки волокна	Нагрузка, гс на 2 нити	Интервал эффективных температур вытягивания, °С	Прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
Карбонизация под натяжением (последующая графитация без натяжения, температура 2800 °С) . . .	400	250—900	126	16,3
Графитация под натяжением . . .	800	1000—2800	125	16,1
Карбонизация под натяжением . . .	450	250—900	—	—
последующая графитация под натяжением . . .	480	900—2900	196	36,4
Графитация под натяжением . . .	1300	1000—2800	203	38,5

Кроме того, при вытягивании только на стадии графитации возникают трудности, связанные с необходимостью прикладывать нагрузки, близкие к разрывным.

Вытягивание при карбонизации и графитации оказывается более эффективным по сравнению с вытягиванием только на одной из названных стадий (см. табл. 2.20).

В патенте [67] описан трехстадийный непрерывный процесс карбонизации целлюлозного волокна в отдельных аппаратах (рис. 2.34).

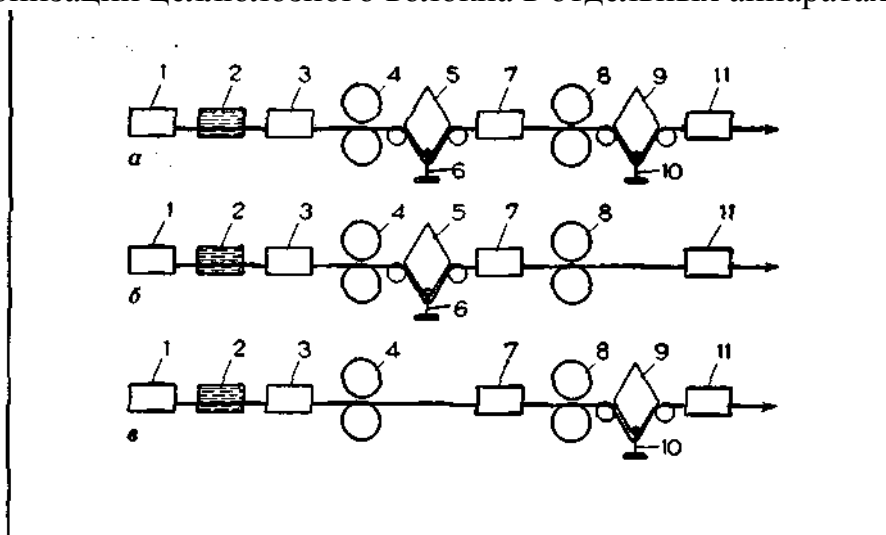


Рис. 2.34. Непрерывные схемы карбонизации с различными вариантами вытягивания волокна:

а — вытягивание на второй и третьей стадиях термической обработки; б — вытягивание на второй стадии обработки; в — вытягивание на третьей стадии обработки; 1 — питающее устройство; 2 — ванна для нанесения катализатора; 3 — первая печь; 4, 8 — тянущие ролики; 5, 9 — направляющие ролики; 6, 10 — грузы; 7 — вторая печь; 11 — третья печь.

Первая стадия карбонизации проводится при температуре 200—300°С в условиях свободной усадки. По мнению авторов, на этой стадии материал мало прочен и осуществить его вытягивание не представляется возможным. Продолжительность термической обработки не более 30 мин, содержание углерода в материале 50—60%. Вторая стадия осуществляется при температурах 500—1000°С; содержание углерода в материале повышается до 70—85%. На этой стадии волокно вытягивается. Наконец, на третьей стадии температура повышается с 1000 до 1500°С, содержание углерода в волокне увеличивается примерно до 100%. Процесс проводится при вытягивании. Нагрузка на второй стадии обработки 50—150 гс на нить (11—133 текс), а на



третьей стадии 50—200 гс на нить (72—94 текс).

На рис. 2.34 приведены три варианта вытягивания волокна: на второй и третьей стадиях; на второй стадии; на третьей стадии. В патенте приводятся механические показатели волокна, но они определялись по общепринятой методике для текстильных нитей, которая непригодна для углеродных волокон, поэтому не представляется возможным судить об истинных значениях прочности и модуля Юнга. Прочность волокна 18—31,5 гс/текс и модуль Юнга 900—1800 гс/текс. Не указано также влияние различных условий вытягивания на свойства волокна.

## **2.8. ПРИНЦИПЫ ОБОГРЕВА И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КАРБОНИЗАЦИИ И ГРАФИТАЦИИ**

В связи с применением высоких температур, особенно на стадии графитации, которую необходимо проводить в условиях, исключающих проникновение кислорода воздуха в зону реакции, возникают большие трудности при создании оборудования как для процесса карбонизации, так и для процесса графитации. Трудности возрастают при получении высокопрочного волокна с одновременным вытягиванием.

Наиболее существенным является способ обогрева и аппаратное оформление процесса. В литературе практически отсутствуют необходимые данные, а по приводимым в патентах сведениям нельзя судить о типе оборудования, применяемого на практике.

### **2.8.1. Способы нагрева**

Термическая обработка на всех стадиях должна осуществляться в строго контролируемых условиях. Поскольку целлюлоза обладает низкой теплопроводностью — к тому же теплофизические характеристики материала в процессе обработки изменяются,— способ нагрева играет большую роль при получении материала высокого качества с равномерными свойствами.

Наиболее распространенным является способ обработки в электрических печах Ачесона периодического действия, но они не обеспечивают достаточно равномерного нагрева. Кроме того, коэффициент полезного действия их очень низкий. Поэтому предпринимаются попытки изыскания новых методов обогрева. Некоторые из них рассматриваются ниже.

В патенте [102] предлагается в качестве теплоносителя применять расплавы солей, металлов или высококипящие термостойкие жидкости. Пиролизуемый материал погружается в жидкую фазу, благодаря чему достигаются хороший контакт его с теплоносителем, равномерный нагрев и одновременно изоляция от кислорода воздуха. Процесс может быть реализован по периодической и непрерывной схеме. В последнем случае термическая обработка проводится в ванне (рис. 2.35), заполненной жидким теплоносителем. Ванна имеет несколько секций, образуемых керамическими перегородками, не достигающими до дна на 3 мм; через зазоры проходит ткань, лента или нить. По выходе из горячей зоны материал поступает в камеру с инертным газом для предотвращения окисления. Скорость движения

материала около 40 см/ч. Транспортирующими органами служат валцы.

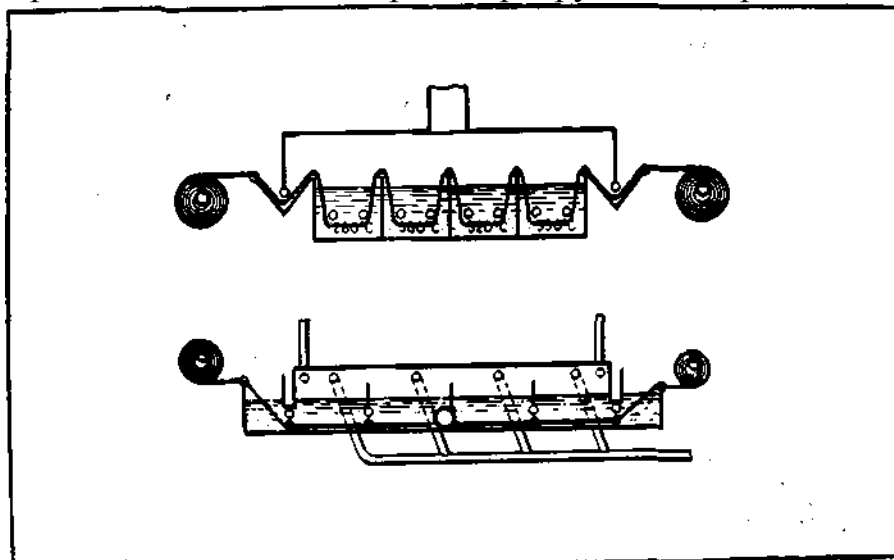


Рис. 2.35. Схема аппарата с жидким теплоносителем.

В качестве теплоносителей авторы называют 87 металлов и солей, в том числе: олово, сурьма, индий, цезий, теллур, таллий и др. Металлы с высокой температурой кипения: олово, сурьма, висмут — рекомендованы для высокотемпературной обработки при температурах до 1600 или 2000°C.

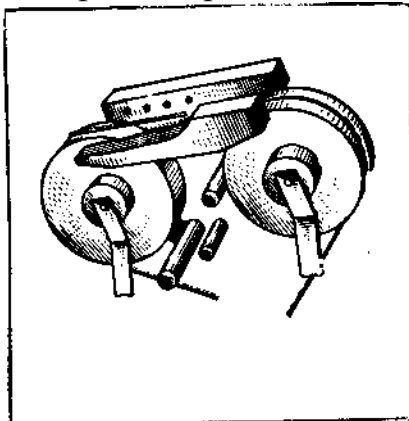
Разновидностью рассмотренного выше способа является способ, описанный в патенте [103]; в качестве жидкого теплоносителя рекомендуются органические или элементоорганические соединения, хорошо смачивающие карбонизованный материал и поглощающие продукты пиролиза; силиконы разных марок, а также термостойкие жидкости (с фирменными названиями). По этому способу температура обработки не превышает 350°C, т. е. осуществляется частичная, или первая, стадия карбонизации. Процесс проводится в аппарате, аналогичном показанному на рис. 2.35; скорость движения материала 3,6 м/ч. Несмотря на заманчивость способов карбонизации гидратцеллюлозных материалов путем погружения в жидкие теплоносители, эти способы вряд ли могут быть положены в основу промышленной технологии.

Известный интерес представляют непрерывный способ, а также устройство для графитации углеродных нитей. Способ основан на пропускании через эти нити электрического тока [97, 104] и нагревании их до высоких температур (1800—3000°C). Исходная нить должна содержать не менее 90% углерода, так как в противном случае из-за выделения большого количества летучих продуктов процесс нарушается и нить обрывается.

Принципиальная схема устройства для графитации показана на рис. 2.36. Нить протягивается через два ролика, служащих токоподводами, которые изготавливаются из графита или сплава фосфора и бронзы. Напряжение на контактах составляет 80 В, сила тока — 8 А. В этом устройстве предусматривается подача в камеру инертного газа. В процессе графитации нить можно вытягивать; наиболее целесообразно это делать при 2000°C, когда нить находится в пластическом состоянии. Авторы патента приводят данные по экономии электроэнергии по сравнению с обычным нагревом в

печах периодического действия. Расход электроэнергии для обработки одного и того же количества материала при периодическом способе составляет 300 кВт-ч, по предлагаемому — 0,3 кВт-ч. Тот же принцип с несколько измененным оформлением рассматривается в патенте [105].

Рис. 2.36. Схема устройства для графитации углеродных нитей.



Способ нагревания углеродных волокон пропусканием через них электрического тока применяется также для нанесения на углеродные волокна тугоплавких покрытий — пироуглерода, бора, кремния [106]. В патенте [107] описывается устройство с использованием тлеющего разряда для обогрева углеродных волокон (рис. 2.37).

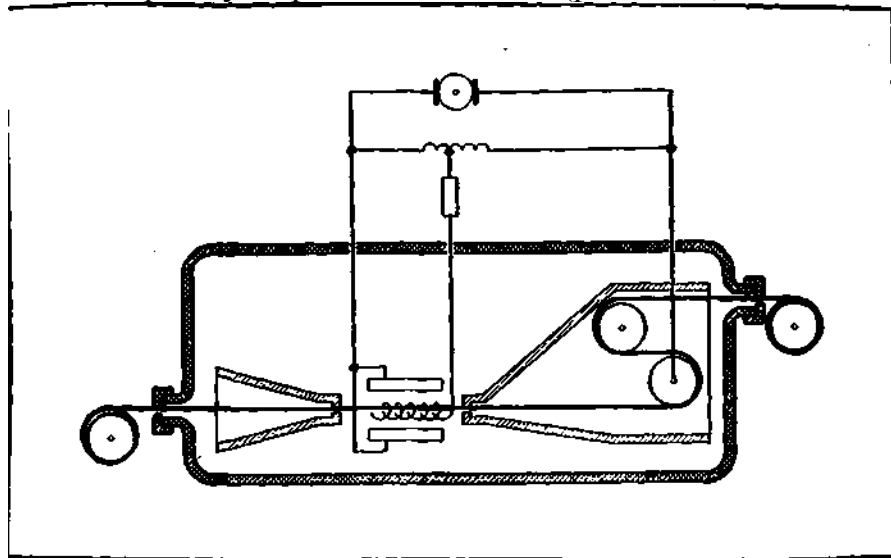


Рис. 2.37. Схема устройства с использованием искрового разряда для обогрева нити.

Углеродная нить является одной из пар электродов, между которыми устанавливается разность потенциалов. Форма электрода, взаимосвязанного с нитью, такова, что возникает неоднородное электрическое поле, фокусирующее электрическое возбуждение в нити. Если нить выполняет роль положительно заряженного электрода, то электроны от другого электрода бомбардируют нить, в результате чего ее температура мгновенно возрастает до рабочей. Аппарат обеспечивает возможность вытягивания нити в процессе графитации за счет разности скоростей приемного и подающего роликов. Максимальная температура, развиваемая в нити, равна  $3500^{\circ}\text{C}$ , при этом напряжение составляет 480 В. По утверждению авторов патента, вытягивание волокна на 5% в момент нагрева дает прекрасные результаты, однако фактические данные, подтверждающие этот вывод, не приводятся.

Способ отличается тем, что позволяет резко сократить расход электроэнергии на стадии графитации.

Превращение природных гидратцеллюлозных и синтетических волокон в углеродное волокно можно производить радиоактивным облучением [108]. Для этих целей используется  $\text{Co}^{60}$  с интенсивностью облучения около 10 Р. Продолжительность облучения для нагрева волокна до 1000°C составляет 20 ч. Для нагрева волокна предполагается также использовать ацетиленовые горелки сварочных аппаратов при строгом дозировании кислорода и инертного газа.

Перечисленные способы обогрева представляют определенный интерес, но вряд ли они находят практическое применение. Видимо, при термической обработке волокна используется электрический обогрев. Однако вследствие недостатков этого метода поиски новых способов обогрева заслуживают внимания.

### **2.8.2. Аппаратурное оформление процессов карбонизации и графитации**

Исходя из общих закономерностей процессов карбонизации и графитации и на основании описаний, приводимых в отдельных патентах, можно представить следующие варианты осуществления этих технологических процессов:

- а) трехстадийный процесс, включающий предварительную карбонизацию, карбонизацию и графитацию;
- б) двухстадийный, включающий карбонизацию и графитацию;
- в) одностадийный, завершающийся карбонизацией.

Эти процессы можно проводить по периодическому и непрерывному способам. Выбор метода (периодический или непрерывный) определяется заданными параметрами и прежде всего продолжительностью процесса. Как указывалось выше, для графитации требуется очень короткое время, поэтому наиболее целесообразно ее проводить непрерывным способом. Периодический способ нерентабелен еще и потому, что из-за высоких температур на охлаждение и нагревание будет затрачиваться много времени, вследствие чего снизится производительность аппаратов и возрастет расход электроэнергии. Из-за разницы температур карбонизации и графитации совмещать эти операции в одном аппарате нецелесообразно.

Применение непрерывного способа карбонизации не всегда оправдано из-за продолжительности процесса. В патентах рассматриваются периодические и непрерывные способы. Выбор наиболее рационального способа определяется технико-экономическими соображениями.

Карбонизацию, как указывалось выше, можно проводить в одну или две стадии. При двухстадийном варианте вначале процесс протекает при температурах до 300—350°C, а затем при более высоких температурах. Разделение карбонизации на две стадии диктуется следующими соображениями. На первой стадии выделяется основная масса смол и летучих продуктов, которые частично оседают на карбонизируемом материале и, разлагаясь при более высоких температурах, ухудшают качество углеродного материала. Выделение низкотемпературной стадии позволяет

выводить из сферы реакции продукты распада, тем самым облегчается проведение высокотемпературной стадии карбонизации.

На рис. 2.34 приведен трехстадийный способ карбонизации, включающий низкотемпературную, среднетемпературную и высокотемпературную стадии. Преимущество этого метода состоит в том, что при разных температурах представляется возможным проводить вытягивание волокна.

Итак, карбонизация может быть осуществлена непрерывным или периодическим способом; в одном аппарате; в двух или трех отдельных аппаратах.

Если конечным продуктом является карбонизованное волокно, то из технологического процесса исключаются печи графитации.

В патенте [109] подробно описана установка для непрерывной термической обработки гидратцеллюлозных волокнистых материалов (нитей, жгута, ленты) при температурах 500—2800°C. На рис. 2.38 показана принципиальная схема установки.

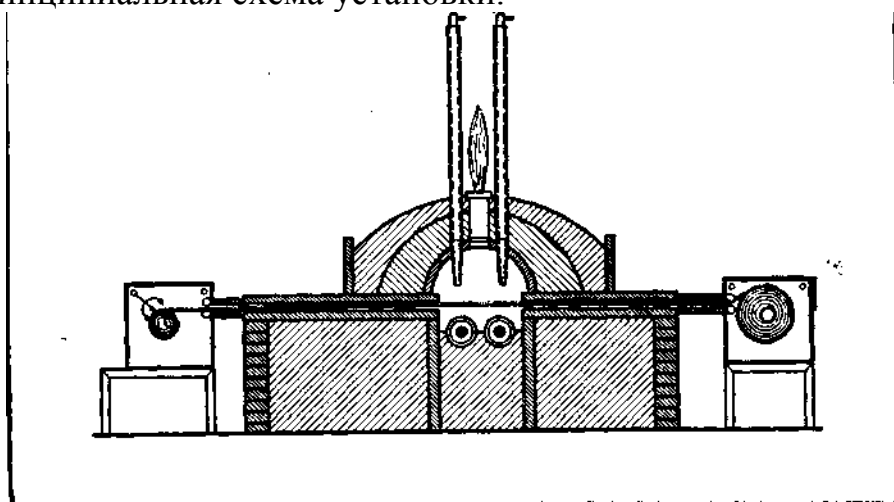


Рис. 2.38. Схема установки для термической обработки гидратцеллюлозных волокнистых материалов.

Аппарат состоит из печи и двух герметичных камер, в которых расположены питающие и приемные устройства. Питающим устройством служит свободно вращающаяся бобина, на которую намотан исходный материал; приемная бобина вращается принудительно, скорость движения материала изменяется в пределах 0,15—6,0 м/мин. Печь предназначена для термической обработки волокнистого материала в среде инертного или другого газа. Защитный газ подается с двух концов печи и отводится из центра, где находятся устройство для факельного выброса. Такой способ отвода продуктов распада предотвращает попадание их в концевые зоны печи и осаждение на волокне. Нагревание печи до 2800°C осуществляется графитовыми нагревателями оригинальной конструкции.

# ЛИТЕРАТУРА

1. Bacon R., Schalamon W. A., Appl. Polymer Sympos., 1969, v. 9, p. 285.
2. Пат. ФРГ 1255629.
3. Фр. пат. 1274825, 13/IX 1961 г.
4. Англ. пат. 906479, 19/IX 1962 г.
5. Конкин А. А. и др. Производство шинного корда. М., «Химия», 1964. 480 с.
6. Bacon R., Tang M. M., «Carbon», 1964, v. 2, p. 221.
7. Rutland W. J. Appl. Phys., 1967, v. 38, № 9, p. 3585.
8. Фиалков А. С. и др., «Химия твердого топлива», 1968, № 3, с. 116.
9. Johnson J. W., Polymer Prepr., 1968, v. 9, № 2, p. 1316.
10. Англ. пат. 894458, 18/IV 1962 г.
11. Пат. США 3304148 (1967).
12. Фр. пат. 1406529, 14/VI 1965 г.
13. Пат. США 3395970 (1968).
14. Ермоленко И. Н., Свиридова Р. Н., Изв. АН БССР, 1969, № 6, с. 41.
15. Англ. пат. 860340, 26/VII 1957 г.
16. Англ. пат. 889351 (1958).
17. Пат. США 3179605 (1965); пат. США 3290489 (1966).
18. Shindo A., Nakanishi J., Soma J., Polymer Prepr., 1968, v. 9, № 2, p. 1333.
19. Пат. США 3294489 (1966).
20. Пат. США 3179605 (1965).
21. Vohler O., Sperk E., Ber. Deutsch. keram. Ges., 1966, Bd. 43, № 3, S. 199.
22. Пат. США 3116975, 7/I 1964 г.
23. Фр. пат. 1462564, 7/XI 1966 г.
24. Klason P., Heidenstam G., Norlin E., Z. angew. Chem., 1909, Bd. 22, S. 1205; 1910, Bd. 23, S. 1252.
25. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., «Мир», 1967, 328 с.
26. Pictet A., Sarasin J., Helv. chim. acta, 1918, v. 1, p. 87.
27. Голова О. П., Крылова Р. Г., Николаева И. И., Высокомол. соедин., 1959, т. 1, с. 1295.

28. Голова О. П., Крылова Р. Г., ДАН СССР, 1957, т. 116, с. 419.
29. Голова О. П., Пахомов А. М., Андреевская Е. А., ДАН СССР, 1957, т. 115, с. 1122.
30. Голова О. П., Пахомов А. М., Андреевская Е. А., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 12, с. 1499; Голова О. П. и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 3, с. 389.
31. Голова О. П., Пахомов А. М., Андреевская Е. А., ДАН СССР, 1957, т. 112, с. 430.
32. Byrne G. A., Gardiner D., Holmes F. H., J. Appl. Chem., 1966, v. 16, № 3, p. 81.
33. Никитин Н. И. Химия древесины. М., изд-во АН СССР, 1951. 578 с.
34. Holmes F., Show S., J. Appl. Chem., 1961, v. 11, № 6, p. 210.
35. Kilzer F. J., Broide A., «Pyrodynamics», 1965, v. 2, p. 151.
36. Голова О. П., Эпштейн Я. В., Дурьнина Л. И., Высокомолекуляр. соед., 1961, т. 3, с. 537.
37. Berkowitz-Mattuck J. B., Noguchi T., J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, p. 709.
38. Schwenker R. F., Beck L. R., J. Polymer Sci., 1963, pt. C, № 2, p. 331.
39. Berkowitz N., «Fuel», 1957, v. 36, p. 355.
40. Tang M. M., Bacon R., «Carbons», 1964, v. 2, p. 211.
41. Phillip B., Baudisch J., Cell. Chem. a. Technol., 1969, v. 3, № 1, p. 33.
42. Райх П., Леви Д. В кн.: Новое в методах исследования полимеров. Под ред. З. А. Роговина и В. П. Зубова. М., «Мир», 1968, с. 148.
43. Tang B. K., Neill W. K., J. Polymer Sci., 1964, pt. C, № 6, p. 65.
44. Phillip B., Baudisch J., Klugmann H., Faserf. u. Textil., 1967, № 10, S. 461.
45. Бобров П. А., ЖПХ, 1933, т. 6, с. 1105.
46. Шарков В. И., Норина А. Е., Добуш О. А. Сб. трудов НИИ гидролиз. и сульф.-спирт. пром., 1951, т. 3, с. 41.
47. Ross S. E., Text. Res. J., 1968, v. 38, p. 906.
48. Akima K., Kase M., J. Polymer Sci., 1967, v. A5, p. 833.
49. Chatterjee P. K., Conrad C. M., J. Polymer Sci., 1968, pt. A-1, v. 6, p. 3217.
50. Калинински Е., Урбанчик Г. В. Химические волокна. М., «Легкая индустрия», 1966, 319 с.
51. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., «Химия», 1972, 520 с.
52. Reeves R. E., J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 2116.
53. Пахомов А. М., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 12, с. 1497.
54. Роговин З. А., Каргин В. А., Финкельштейн Т. А., Текст. пром., 1950, № 8, с. 9.
55. Higgins H. G., J. Polymer Sci., 1958, v. 28, p. 645.
56. Back E. L. «Pulp Paper Magazine Canada Technical Section», 1—7/IV 1967.
57. Пахомов А. М., Голова О. П., Николаева Н. И., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 4, с. 521.
58. Робертс Д., Касерно М. Основы органической химии. Ч. II, М., «Мир», 1968, 592 с.
59. Schuyten H. A., Weaver J. W., Reid J. D., Adv. Chem. Ser., 1954, № 9, p. 7.
60. Chapman O. L., Borden G. W., J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 4193.
61. Davidson W. Пат. США 3104159 (1963).
62. Losty N. N., Blacklock N. D. «Second Conference Industry Carbon and Graphite», London, April, 1965.
63. Schmidt D., Jones W., Chem. Eng. Progr., 1962, v. 58, № 10, p. 42.
64. Пат. США 3235329 (1966).
65. Фр. пат. 1524502 (1968); англ. пат. 179324 (1970).
66. Пат. США 3305315, 21/II 1967 г.; англ. пат. 1033009 (1966); пат. ФРГ 1242551 (1968).

67. Фр. пат. 2009699, 17/III 1969, приоритет США 733516, 31/V 1968.
68. Пат. США 3281261 (1966).
69. Пат. США 3242000 (1966).
70. Фр. пат. 1508760 (1968).
71. Пат. США 3374102 (1968).
72. Пат. США 3066099 (1962).
73. Англ. пат. 906479 (1962).
74. Пат. США 3174895 (1965).
75. Англ. пат. 1075226 (1967).
76. Дополнение 80895 к фр. пат. 1269274 (1963).
77. Фр. пат. 1494245 (1967).
78. Яп. пат. 20609 (1963).
79. Фр. пат. 1269274 (1963).
80. Фр. пат. 1274895 (1961).
81. Фр. пат. 1508211 (1967).
82. Пат. США 3337301 (1967).
83. Пат. США 3333926 (1967).
84. Пат. США 475925 (1888).
85. Пат. США 3107152 (1963).
86. Англ. пат. 1144592 (1969).
87. Пат. ФРГ 1272801 (1968).
88. Пат. ФРГ 1194176 (1969).
89. Англ. пат. 1073343 (1967).
90. Фр. пат. 1420105 (1965).
91. Пат. США 3011981 (1961).
92. Пат. США 3107152, 15/X 1963 г.
93. Пат. США 3116975 (1965).
94. Англ. пат. 1071394 (1967).
95. Пат. США 3313569 (1967).
96. Ф и а л к о в А. С. и др., «Химия твердого топлива», 1968, № 6, с. 191.
97. Gibson D. W., Langlois G. B., Polymer Prepr., 1968, v. 9, № 2, p. 1376.
98. Prod. Eng., 1970, v. 41, № 14, p. 10.
99. И з е к и л Н., С п е й н М. В. кн.: Новое в производстве химических волокон. Под ред. З. А. Роговина и С. П. Папкова. М., «Мир», 1968, с. 169.
100. Пат. ФРГ 1226925 (1967).
101. Фр. пат. 1538887 (1968).
102. Фр. пат. 1420105 (1965).
103. Пат. ФРГ 1234608 (1967).
104. Пат. США 3313597 (1967).
105. Фр. пат. 1574297 (1969).
106. Фр. пат. 1442150 (1966).
107. Пат. США 3999252 (1968).
108. Яп. пат. 12615 (1963).
109. Пат. США 3367640 (1968).



## ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА

### 3.1. ВВЕДЕНИЕ

ПАН-Волокно наряду с гидратцеллюлозным волокном является одним из основных видов сырья, применяемого для получения углеродных волокнистых материалов. Из него изготавливают главным образом высокопрочные высокомодульные углеродные волокна. Одним из преимуществ ПАН-волокна является большой выход углерода (около 40% от массы полимера). Благодаря особенностям строения полимера и его промежуточным переходным структурам высокопрочные углеродные волокна удастся получить сравнительно простым способом. К недостаткам этого способа относится выделение синильной кислоты в процессе переработки ПАН-волокна.

Ряд авторов указывает также на более высокую стоимость ПАН-волокна по сравнению со стоимостью гидратцеллюлозных волокон.

Исследования по получению частично карбонизованного и углеродного волокон на основе ПАН-волокна впервые (1959—1960 гг.) были начаты в СССР [1]. К этому периоду как в научной, так и в патентной литературе отсутствовали какие-либо сведения о применении ПАН-волокна для этих целей.

В Японии впервые было получено углеродное волокно на основе ПАН-волокна в 1961 г., но оно имело низкие механические показатели.

В Англии начиная с 1963 г. в Королевском научно-исследовательском институте (РАЕ) проводились исследования по получению углеродного волокна из специально изготовленного волокна куртель фирмы «Courtaulds, Ltd.». В результате был разработан процесс получения высококачественных углеродных волокон. Для организации промышленного производства этого волокна привлечены фирмы «Morgan Crucible» и «Rolls-Royce, Ltd.». Объем производства углеродного волокна в Англии составляет примерно 25 т/год, и оно поставляется преимущественно в США. Фирма «Courtaulds, Ltd.» объявила о планах расширения производства углеродного волокна до 100 т/год [2]. Парламентский комитет Великобритании [3] рекомендовал правительству выделить 12 млн. долл. на строительство предприятия мощностью 475 т/год углеродного волокна.

В США высокопрочное высокомодульное волокно типа тор-нель с использованием в качестве исходного сырья вискозного корда изготовлялось фирмой «Union Carbide Corp.». Только фирма «Great Lakes Carbon Corp.» в небольшом количестве (0,5 т/год) выпускала волокно под маркой «фортафил» на основе ПАН-волокна [4].

В настоящее время к получению углеродного волокна на основе ПАН проявляет интерес ряд фирм США, Японии, Франции и Англии. Отчасти это объясняется тем, что высокопрочное углеродное волокно, полученное из вискозной технической нити, оказалось неконкурентоспособным с борным волокном и углеродным волокном на основе ПАН-волокна [5].

Фирма «Courtaulds, Ltd.» заключила соглашение с фирмой «Hercules Incorporation» (США) на право производства и продажу углеродного волокна [6]. В 1971 г, фирма «Hercules Incorporation» приступила к выпуску углеродного волокна [7]. Фирма «Morgan Crucible» с компанией «Whittaker Corp.» (США) образовала смешанную фирму «Whittaker Morgan, Inc.», которая ввела в строй установку производительностью 500 т/год, а к 1975 г. предполагается увеличить ее мощность до 1000 т/год [8]. Фирмы «Rolls-Royce, Ltd.» и «Lockheed Aircraft Corp.» также пришли к соглашению о создании производства углеродного волокна мощностью 20 т/год [9].

Заслуживает внимания тот факт, что фирма «Union Carbide» планирует организацию производства углеродного волокна из ПАН-волокна, заключив с этой целью соглашение о проведении совместных исследований с фирмой «Tohay Industries, Inc » (Япония), которая вырабатывает ПАН-Волокно и углеродное волокно. Предполагается ввести в строй установку по производству углеродного волокна мощностью 120 т/год [10], Фирма "Celanese" также создала опытное производство углеродного волокна [11].

В Японии высокопрочное, высокомодульное волокно вырабатывают фирмы «Tohay Industries», «Nippon Carbon Co., Ltd.». Во Франции фирма «Societe Ie Carbon-Lorraines в небольшом количестве выпускает высокопрочное волокно рижилор, но для ускорения организации производства она заключила соглашение с фирмой «Rhon-Poulene».

В Англии [12] вырабатываются два типа углеродного волокна — высокопрочное и высокомодульное. Высокопрочное, процесс получения которого заканчивается на стадии карбонизации, имеет прочность 280—315 кгс/мм<sup>2</sup> и модуль Юнга порядка  $25 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>. При графитации высокопрочного волокна возрастает модуль и уменьшается прочность. Полученное волокно, названное высокомодульным, имеет прочность 175—210 кгс/мм<sup>2</sup> и модуль Юнга  $35 \cdot 10^3$ — $40 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>.

Наряду с высокопрочными высокомодульными нитями не исключается возможность изготовления на основе ПАН-волокна углеродных материалов других видов (ткани, ленты, жгутики и др.).

Процесс получения углеродных волокнистых материалов состоит из трех стадий: окисления, карбонизации и графитации. Свойства материала, полученного на промежуточных стадиях, оказывают большое влияние на физико-механические показатели конечного продукта. Эти три стадии тесно связаны, поэтому в ряде случаев возникает необходимость одновременного рассмотрения закономерностей процессов, протекающих на разных стадиях, в их взаимной связи. Материалы, полученные на каждой из стадий технологического процесса, обладают ценными техническими свойствами и могут являться самостоятельными продуктами производства. Это относится к окисленному, карбонизованному и графитированному материалам.

### **3.2. ТРЕБОВАНИЯ К ИСХОДНОМУ ПАН-ВОЛОКНУ**

При производстве любого вида волокна одним из существенных моментов являются требования к исходному сырью, во многом определяющие качество конечного продукта. Это еще в большей мере

относится к углеродному волокну, так как свойства последнего в немалой степени зависят от качества ПАН-волокна, его физико-механических свойств, химического состава и текстильной формы волокна.

Априори можно предвидеть, что на свойства углеродного волокна должны оказывать влияние прочность, степень ориентации, структура, толщина, дефекты волокна и другие факторы.

Моретон [131] исследовал два типа волокна, полученные из сополимера акрилонитрила с метилакрилатом (соотношение мономеров 95 : 5, волокно типа А) и из того же сополимера состава 96 : 4 (волокно типа В). Полимеры отличались по молекулярному весу и молекулярно-весовому распределению. Среднечисловой молекулярный вес волокна А составлял 24 000, волокна В — 123 000, а средневесовой — 52 500 и 135 000 соответственно. Волокно получалось по роданидному методу на модельной установке по схеме: формование → промывка водой → вытяжка в глицериновой ванне → промывка → приемка. Содержание полимера в прядильном растворе составляло 14 вес.%, роданида натрия в растворе — 50%, в осадительной ванне — 10%; скорость формования 32 см/мин; диаметр отверстия фильеры 75 и 100 мкм; толщина нити 0,166 текс. Изменение свойств волокна достигалось регулированием температуры глицериновой ванны (130, 150, 160°C) и степени вытягивания (14- и 22-кратная вытяжка) волокна. Для сравнения вить вытягивалась в среде водяного пара (14-кратная вытяжка).

Четырнадцатикратная вытяжка в глицериновой ванне (150°C) волокон из полимера А и В показала, что более высокой прочностью обладает волокно, полученное из полимера А (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Влияние свойств ПАН-волокна на свойства углеродных волокон

Условия вытягивания (среда, кратность вытяжки, температура)	Исходное волокно				
	тип полимера	диаметр, мкм	удлинение, %	прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
Пар; 14 раз; 100 °C	А	14,5	7,7	61	1,52
	В	12,7	9,1	53	1,24
Глицерин; 14 раз; 150 °C	А	11,5	9,0	96	1,93
	В	11,9	10,0	89	1,79
Глицерин; 22 раза; 150 °C	В	9,6	10,0	114	1,93

При той же степени вытягивания в среде водяного пара (100°C) получается менее прочное ПАН-волокно. Увеличение кратности вытяжки до 22 приводит к повышению прочности и модуля ПАН-волокна.

Продолжение табл. 3.1

Условия вытягивания (среда, кратность вытяжки, температура)	Волокно после термической обработки								
	при 1000 °C			при 1400 °C			при 2500 °C		
	диаметр, мкм	прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	диаметр, мкм	прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	диаметр, мкм	прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
Пар; 14 раз; 100 °C	8,7	150	22,7	—	—	—	8,4	132	42,7
	7,7	131	20,7	7,5	171	23,4	6,8	151	41,3
Глицерин; 14 раз; 150 °C	7,2	174	22,7	6,9	189	26,9	6,4	171	45,5
	7,2	196	22,7	7,1	190	26,2	6,5	203	43,4
Глицерин; 22 раза; 150 °C	5,9	186	24,1	—	—	—	5,4	141	44,8

Наиболее прочные углеродные волокна получают из ПАН- волокна типа Б, хотя исходное волокно по прочности уступает волокну типа А; при повышении прочности ПАН-волокна типа А (в результате увеличения кратности вытяжки до 22) полученные из него углеродные волокна все равно имеют более низкую прочность.

Таким образом, при изменении степени вытягивания ПАН-волокна в указанных пределах отсутствует корреляция между механическими свойствами исходного и углеродного волокон.

Вытягивание в водяном паре менее эффективно; в этом случае прочность ПАН-волокна и углеродных волокон заметно ниже. По данным Статтона [14], вытягивание в паре вызывает появление в волокне большого числа пор (диаметр около 100 А), придающих дефектность волокну, тогда как в процессе вытягивания в глицерине вода удаляется и пористость резко понижается. Немаловажную роль играют условия осаждения полимера; при изменении температуры осадительной (роданидной) ванны с 30 до 0°С снижается пористость волокна и уменьшаются размеры фибрилл [15]. При применении диметилацетамидно-водного способа получения ПАН- волокна с повышением концентрации полимера в растворе и понижением температуры осадительной ванны пористость ПАН-волокна также уменьшается [16].

В соответствии с данными Моретона [13] (рис. 3.1,а,б), повышение прочности ПАН-волокна сопровождается увеличением прочности карбонизованного и графитированного волокна. Подобная закономерность установлена для модуля исходного и углеродных волокон. Но при этом следует также учитывать дефекты и структуру ПАН-волокна.

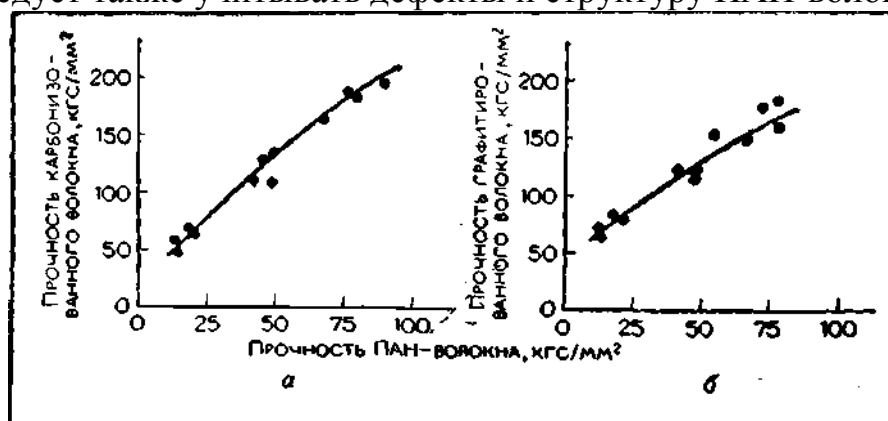


Рис. 3.1. Влияние прочности ПАН-волокна на прочность карбонизованного и графитированного волокна:

а — прочность карбонизованного (при 1000 °С) волокна; б — прочность графитированного (при 2500 °С) волокна.

В патентах [17] рекомендуется дополнительно вытягивать ПАН-волокна в воде или водяном паре при 100—150°С, благодаря чему прочность волокна возрастает до 67—80 гс/текс. Предложено [17] также производить ступенчатое многократное вытягивание с суммарной кратностью вытяжки 6—24; в результате было получено волокно с прочностью 36—81 гс/текс и удлинением 20—30%.

Наиболее подробно предварительная подготовка волокна рассмотрена в патенте [18]. В нем приводятся данные исследования влияния

продолжительности подогрева и характера среды на максимальную кратность вытяжки и свойства волокна, а также оптимальные условия, которые приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Влияние среды и температуры ванны на максимальную кратность вытяжки и свойства ПАН-волокна

Среда	Температура ванны, °C	Максимальная кратность вытяжки	Удлинение волокна, %	Прочность волокна, гс/текс
Водяной пар . . . . .	120	3,0	9,1	81
Кипящая вода . . . . .	100	2,0	12,1	54
Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	108	1,7	10,0	45
Глицерин . . . . .	160	1,4	17,5	36
Полиэтиленгликоль . . . . .	120	1,8	12,4	47,7
Воздух . . . . .	150	1,7	13,3	45

В противоположность мнению Моретона [13] авторы патента [18] наиболее приемлемой средой считают водяной пар. Применение глицерина с практической точки зрения нерационально, и, хотя обогрев паром усложняет аппаратное оформление процесса, все же предпочтение следует отдать вытягиванию волокна в этой среде.

Установлено, что температура, при которой достигается максимальная степень вытягивания, зависит от содержания сомономера в полимере (рис. 3.2).

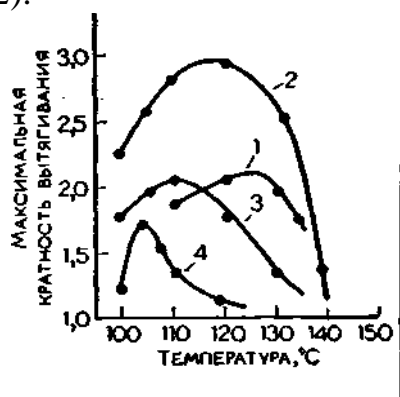


Рис. 3.2. Зависимость максимальной кратности вытягивания от температуры и содержания акрилонитрила:  
1 — 100%; 2 — 99,4%; 3 — 91%;  
4 — 90%.

Химическая природа сомономеров в патенте не указывается. Увеличение степени вытягивания приводит к улучшению ориентации и прочности волокна. Особенно заметно ориентация возрастает при дополнительной кратности вытяжки в пределах 1,4—1,6, дальнейшее ее повышение мало влияет на этот структурный параметр, хотя прочность волокна и модуль Юнга продолжают увеличиваться (табл. 3.3).

Таблица 3.3 Зависимость механических свойств графитированного волокна (температура графитации 2600 °C) от свойств ПАН-волокна

ПАН-Волокно				Графитированное волокно		
кратность дополнительной вытяжки*	прочность, гс/текс	модуль Юнга, кгс/мм <sup>2</sup>	удлинение, %	прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	удлинение, %
1,0	30,6	480	25,1	80	9	0,89
1,3	36	—	21,4	105	11	0,88
1,5	42	—	16,7	165	18	0,91
1,8	48,5	—	14,6	212	26	0,82
2,0	54	—	13,0	236	29	0,80
2,2	61	750	11,2	256	31	0,80
2,4	65,5	950	10,2	268	33	0,81
2,6	72,0	—	9,3	281	35	0,80
3,0	83	—	9,1	293	37	0,79

\* Кратность предварительной вытяжки равна 6.

Авторам удалось получить графитированное волокно с высокой прочностью в сочетании с высоким модулем Юнга.

Вытягивание проводилось при 100°C в воде или водяном паре в течение 15 мин. Из приведенных данных следует, что при дополнительном вытягивании волокна значительно увеличивается модуль Юнга. Однако в том же патенте приводятся результаты, согласно которым при изменении условий карбонизации и графитации без дополнительного вытягивания получают волокна с такими же показателями.

Казалось бы, рассмотренные результаты со всей очевидностью подтверждают, что для получения высокопрочного высокомодульного углеродного волокна необходимо применять высокопрочное ПАН-волокно. Однако они не являются бесспорными. В работе Байлея и Кларка [20] приводятся данные, относящиеся, видимо, к обычному волокну куртель, имеющему низкую прочность, из которого получается углеродное волокно с высокими механическими показателями:

	Волокно куртель	Волокно типа I	Волокно типа II
Диаметр, мкм . . . . .	14	7,5	7,5
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	1,15	2,00	1,75
Прочность, кгс/мм <sup>2</sup> . . . . .	34	172	276
Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup> . . . . .	0,415	41	28

Следовательно, имеющиеся в литературе сведения не позволяют однозначно ответить на вопрос о требованиях, которым должно удовлетворять ПАН-волокно. К тому же в литературе рассматриваются результаты лабораторных исследований, но какие показатели имеют волокна, используемые в производстве, неизвестно.

Помимо прочности на свойства углеродного волокна большое влияние оказывают загрязнения ПАН-волокна. В результате выгорания инородных включений во время карбонизации на поверхности углеродного волокна возникают трещины, резко снижающие его прочность. Более 95% инородных частиц (в среднем 8 частиц на 1 мм длины волокна) находится на поверхности ПАН-волокна [13]. Из такого ПАН-волокна получается низкопрочное (116 кгс/мм<sup>2</sup>) углеродное волокно.

Из литературных источников нельзя сделать определенный вывод о типах волокон, применяемых для получения углеродных волокон. Сообщается о возможности использования волокон из полиакрилонитрила и разнообразных сополимеров акрилонитрила с виниловыми мономерами. В патентах перечисляется большинство промышленных видов ПАН-волокна, в частности куртель, орлон, акрилан, зефран и другие волокна, содержащие различные сомомеры.

В патенте [19] сообщаются данные о влиянии дополнительного вытягивания исходного волокна куртель на модуль Юнга углеродного волокна:

Степень вытягивания, %	0	50	100	200	400
Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup> . . . . .	13,860	21,070	21,210	29,820	30,030

Кроме обычных, выпускаемых промышленностью сополимерных

волокон, предложено [21] использовать новый тип сополимера акрилонитрила с гидроксиалкилакриловыми производными (0,005— 20 моль) общей формулы:



где X —CN, COOH, фенольная или нафтильная группы; R — атом водорода, алкил, арил или арилалкильный радикал, в котором число атомов углерода не более 12.

Использование таких сополимеров акрилонитрила позволяет снизить продолжительность окисления волокна до 2—5 ч и температуру до 150—260°C. Применение сополимерных волокон, в состав которых входят гидроксилсодержащие сомомеры, дало возможность получить графитированные волокна с очень высоким модулем в сочетании с высокой прочностью.

Ниже приводятся свойства полученных волокон:

Сомомеры	Прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	Модуль Юнга E · 10 <sup>-3</sup> , кгс/мм <sup>2</sup>
2-(1-Оксиметил)-акрилонитрил . . . . .	320	78
2-(1-Оксиэтил)-акрилонитрил . . . . .	310	75
2-(1-Оксибутил)-акрилонитрил . . . . .	320	74
2-(1-Окси-2-этилгексил)-акрилонитрил . . . . .	301	71
2-(1-Оксиметил)-метилакрилат . . . . .	295	72
2-(1-Оксиметил)-бутилакрилат . . . . .	285	70
2-(1-Оксиэтил)-метилакрилат . . . . .	265	71
2-(1-Оксипропил)-метилакрилат . . . . .	272	69
2-(1-Оксибензил)-метилакрилат . . . . .	253	65
Полнакрилонитрил* . . . . .	128	41
Метилакрилат* . . . . .	105	20
Метилметакрилат* . . . . .	98	21
Акриловая кислота* . . . . .	145	38
Метилвинилкетон* . . . . .	120	34
Акролен* . . . . .	180	35
Метакролен* . . . . .	150	32

\* Контрольные образцы.

Авторы патента [21] недостаточно объективно подошли к сравнительной оценке полученных ими данных и результатов исследования контрольных образцов, так как известно, что на основе волокон из сополимеров получены углеродные волокна с более высокими механическими свойствами. Тем не менее применение ПАН- волокон из акрилонитрила и гидроксилсодержащих сомономеров заслуживает внимания.

Несмотря на то что предметом исследования служило большое число ПАН-волокон, в литературе не приводятся сведения о том, какой тип волокна находит практическое применение. В Англии основным сырьем служит волокно куртель, но его состав и показатели неизвестны.

Существует несколько способов получения ПАН-волокон, различающихся прежде всего типом применяемых растворителей (органические растворители — диметилформамид, диметилацет- амид, диметилсульфоксид; водные растворы роданида натрия, хлорида цинка; азотная кислота) и, следовательно, условиями осаждения полимера в процессе формования волокна, от которых существенно зависят структура и морфология ПАН-волокна.

Текстильная форма ПАН-волокна, используемого для получения

углеродного волокна, определяется рядом факторов, главнейшими из которых являются: способ получения углеродного волокна (непрерывный или периодический); назначение углеродного волокна и условия получения композиционных материалов; затраты на производство и, как следствие, стоимость углеродного волокна.

В Англии при периодическом способе производства углеродного волокна применяется ПАН-волокно, состоящее из 10000 элементарных волокон. При толщине волокна 0,166 текс толщина нити составляет 1666 текс. Стоимость такого волокна приблизительно 8,8 долл./кг, а полученного из него углеродного волокна — около 500—550 долл./кг. В атомном исследовательском центре (Англия) разработан процесс переработки жгута, состоящего из 100 000 элементарных волокон, цена которого составляет 1,65 долл./кг. При промышленном освоении этого способа ожидается снижение стоимости углеродного волокна до 26—52 долл./кг. Фирма «Great Lakes Carbon Corp.» (США) предлагает в качестве исходного сырья жгут ПАН-волокна, состоящий из 40 000 элементарных волокон, стоимость полученного из него углеродного волокна примерно 220 долл./кг [22]. Таким образом, в силу специфики технологического процесса с увеличением массы перерабатываемого жгута резко снижается стоимость углеродного волокна. Однако следует иметь в виду, что с утолщением жгута трудно обеспечить создание одинаковых условий, особенно натяжений, для каждой элементарной нити в процессе термообработки, что может привести к неоднородности углеродного волокна по механическим свойствам.

### **3.3. ТЕРМИЧЕСКАЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

Окисление — необходимая и важная стадия технологического процесса получения углеродного волокна. Предварительное окисление облегчает последующее дегидрирование ПАН, и, что особенно важно, на стадии окисления возникают предструктуры, обеспечивающие образование оптимальной структуры углерода и ценные механические свойства углеродного волокна. Как будет показано ниже, превращение ПАН-волокна в углеродное можно осуществить, не прибегая к предварительному окислению. С практической точки зрения этот способ не представляет интереса, так как резко возрастает продолжительность технологического процесса и, кроме того, получаются углеродные волокна с более низкими показателями. Однако рассмотрение чисто термической деструкции ПАН в научном плане представляет большой интерес, так как позволяет установить основные закономерности, а также выяснить роль кислорода воздуха в этом сложном процессе.

В данном разделе излагаются результаты изучения термической и термоокислительной деструкции ПАН и основные условия окисления ПАН-волокна при получении из него углеродного волокна.



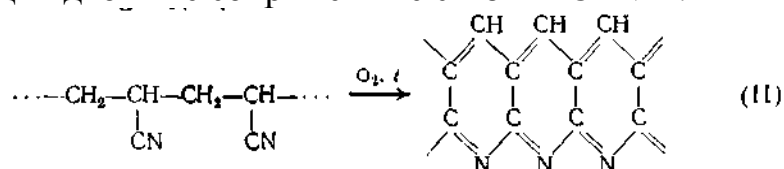
### 3.3.1. Физико-химические процессы, протекающие при деструкции ПАН-волокна

Керн и Фернов [23] еще в 1941 г. установили факт потемнения ПАН под влиянием сравнительно невысоких температур. Серьезное внимание этому вопросу начали уделять с момента организации промышленного производства ПАН-волокна (1950 г.), так как наличие окраски снижает качество текстильного волокна. Использование ПАН-волокна для получения углеродных волокон послужило дополнительным стимулом к более глубокому изучению термического окисления ПАН. Окраска ПАН-волокна, используемого в текстильной промышленности, является отрицательным фактором, а при производстве углеродного волокна окраска волокна на этой стадии свидетельствует об образовании промежуточных структур, играющих важную роль и определяющих во многом структуру и свойства углеродного волокна.

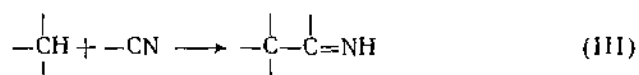
В области термической и окислительной деструкции ПАН накоплен обширный экспериментальный материал. Тем не менее механизм реакции, строение модифицированного ПАН, характер и количество образующихся низкомолекулярных продуктов распада остаются недостаточно выясненными. Деструкция полимеров относится к необычайно сложным процессам, сопровождающимся большим числом последовательных и параллельных реакций, зависящих от многих факторов, поэтому вполне естественна противоречивость экспериментальных данных.

Нитрильная группа ПАН обладает относительно высокой реакционной способностью и под влиянием многих реагентов (кислот, оснований и др.), а также воздействия тепла претерпевает различные превращения. Реакции нитрильных групп могут протекать с участием других атомов полимера, что приводит к изменению состава и строения макромолекул.

Исходя из того что на первых стадиях термической обработки на воздухе потемнение ПАН не сопровождается потерями массы и азота, а согласно спектроскопическим исследованиям число групп CN уменьшается. Хоутс [24] впервые предложил структуру ПАН, который из-за черной окраски назван черным полиакрилонитрилом, состоящую из гетероциклов, содержащих двойные сопряженные связи  $\text{—C=N—}$ :



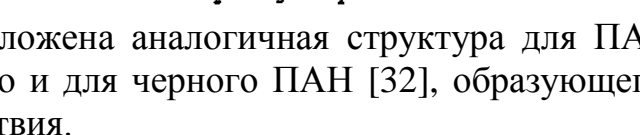
Подобное представление о структуре черного ПАН разделялось рядом исследователей [25, 26]. Систематическое изучение низкотемпературной термоокислительной деструкции ПАН, проводимое в различных условиях, было выполнено Грасси и сотр. [27—31]; он считал, что первой стадией процесса является миграция третичного водорода к атому азота с образованием иминной группы по схеме:



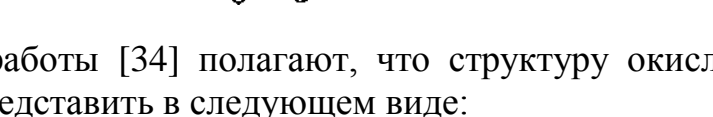
Последующая миграция иминного водорода к нитрильной группе


(IV)

(V)




(VI)





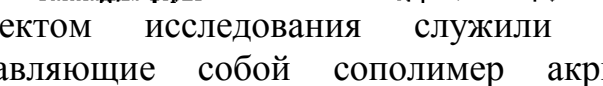
(VII)

Эпоксидная форма



VIII

Карбоксильная форма



(соотношение мономеров 99,6:0,4%). Волокна окисляли при температурах от 200 до 325°C. В процессе исследования определяли элементный состав окисленных волокон, их ИК-спектры по пропусканию (пока поглощение не становилось слишком большим) и по отражению.

В результате исследования элементного состава установлено, что в процессе окисления происходит постепенное замещение водорода на кислород. При этом оказалось, что при температурах выше 325°C один атом кислорода замещает два атома водорода. Было отмечено уменьшение содержания углерода и азота в волокнах по мере их окисления, точно соответствующее увеличению содержания кислорода.

Содержание углерода, водорода, азота и кислорода в полностью окисленном ПАН с теоретически предполагаемой формулой  $C_3HNO$  соответственно равно: 53,7; 1,50; 20,9; 23,9%; окисление волокон происходит на 95% от максимально возможного.

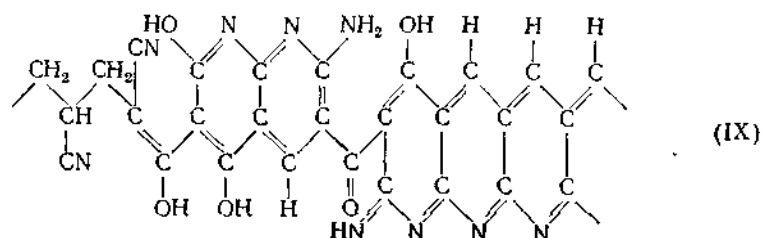
Согласно ранее полученным результатам 20% групп CN в цепи остаются незациклизрованными. Однако на ИК-спектрах окисленных образцов группы CN не обнаружены, на основании чего делается вывод о наличии в полимере групп  $—CH=NH$ .

С учетом этих поправок теоретическое содержание элементов в окисленном ПАН составляет: C — 53,6%; H — 1,64%; N — 20,8%; O — 23,8:%. Практически найденное максимальное содержание кислорода в структурах VII и VIII составляет 23,9%.

Спектры окисленных волокон отличаются от спектров исходного образца. По мере окисления ПАН-волокон наблюдается постепенное уменьшение и исчезновение интенсивной полосы 4,4 мкм, характерной для групп CN. Одновременно на ранних стадиях окисления появляются дополнительные полосы 3,00; 3,10; 6,3; 12,2 мкм, которые, согласно литературным данным, относятся к сопряженной аминогруппе.

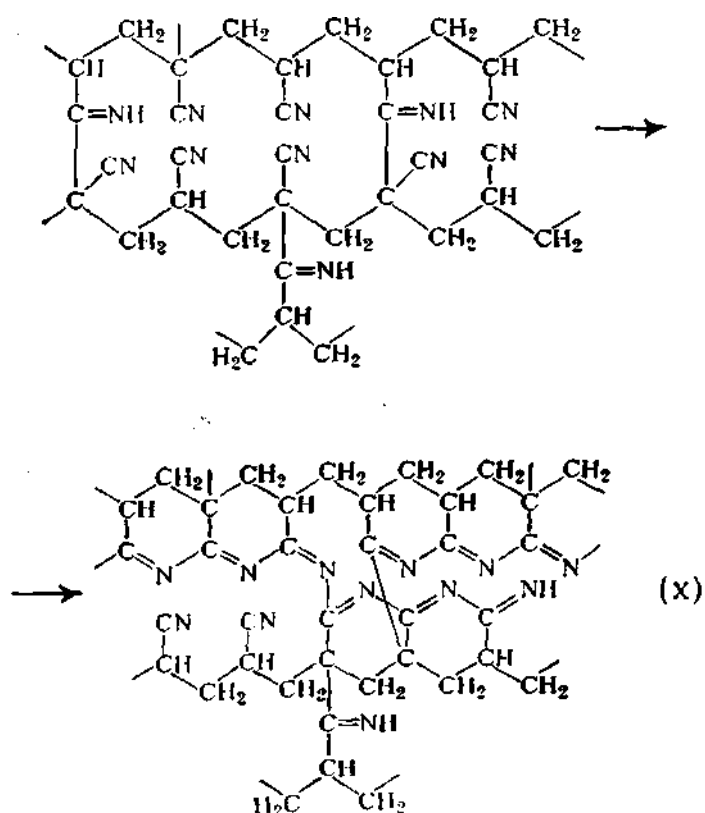
На спектрах более окисленных образцов наблюдается исчезновение полос поглощения как группы CN, так и сопряженной группы  $NH_2$ , зато возникают новые полосы поглощения 5,8; 8,0 и 9,4 мкм. Поглощение в области 6,8 и 9,4 мкм может быть отнесено к колебаниям сопряженной группы  $—C=N—$ .

Сопоставление спектров окисленных волокон со спектрами различных модельных соединений не позволило авторам сделать выбор между двумя предложенными структурами окисленного ПАН. Для получения дополнительной информации о структуре определялись теплоты образования пиролизованного и окисленного ПАН, а также модельных соединений 1,8-монооксинафталина и антрона. Разность теплот образования антрацена и антрона составляет 1,2 ккал/г, а нафталина и монооксинафталина достигает 1,9 ккал/г. Разность между теплотами образования пиролизованного и окисленного ПАН составляет 2,15 ккал/г. Исходя из полученных данных, авторы делают вывод о том, что теплота реакции превращения пиролизованного ПАН в окисленный более близка к теплоте реакции превращения нафталина в монооксинафталин, и, следовательно, нужно отдать предпочтение эпоксиструктуре (VII) окисленного ПАН. В работе [35] предложена следующая структура окисленного ПАН-волокна (IX):



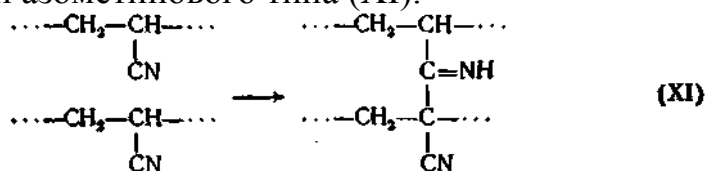
Доводом в пользу приведенной структуры служат данные спектроскопического анализа. Так, в спектрах окисленных образцов (температура  $225^{\circ}\text{C}$ ) было обнаружено появление полосы  $1590\text{ см}^{-1}$ , характерной для групп  $\text{—C=C—}$  или  $\text{—C=N—}$ , уменьшение интенсивности полосы  $2240\text{ см}^{-1}$ , ответственной за группу  $\text{CN}$ , исчезновение полосы  $2930\text{ см}^{-1}$ , характерной для групп  $\text{CH}_2$ . Одновременно обнаружены новые полосы:  $800, 1150\text{—}1250, 1710, 3330, 3320\text{ см}^{-1}$ . Полоса  $800\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к образованию циклов с группами  $\text{—C=C—}$  или  $\text{—C=N—}$ , полоса  $1150\text{—}1250\text{ см}^{-1}$  — к группам  $\text{=C—N}$  или  $\text{CO}$ ,  $1710\text{ см}^{-1}$  — к карбонильным группам, а полосы от  $3330$  до  $3320\text{ см}^{-1}$  — к группам  $\text{OH}$  или  $\text{NH}$ .

По мнению В. Ф. Банковского [36], на первой стадии пиролиза (температура  $95^{\circ}\text{C}$ ) происходит сшивание цепей ПАН путем образования азометиновых мостиков, затем при повышении температуры до  $105^{\circ}\text{C}$  — циклизация по нитрильным группам внутри сетчатой структуры с образованием цепи полисопряжения с  $p=5$ . При температуре  $120^{\circ}\text{C}$  цепь полисопряжения увеличивается до  $p=6$ , а затем с повышением температуры до  $200^{\circ}\text{C}$  наблюдаются дальнейшее накопление полисопряженных участков и более глубокая деструкция ПАН. Исходя из сказанного выше, автор предлагает следующую структуру пиролизованного ПАН (X):



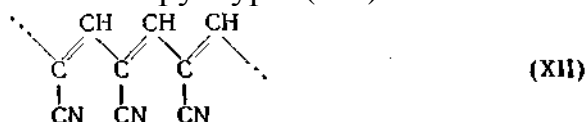
Изучая спектры флуоресценции ПАН, термообработанного на воздухе и в вакууме ( $10^{-5}$  мм рт. ст.), автор делает следующий вывод: кислород воздуха не оказывает влияния на протекающие при  $200^{\circ}\text{C}$  структурные изменения ПАН.

Иное предположение высказано Шурцем [37], согласно которому основным направлением реакции является образование межмолекулярных связей азометинового типа (XI):

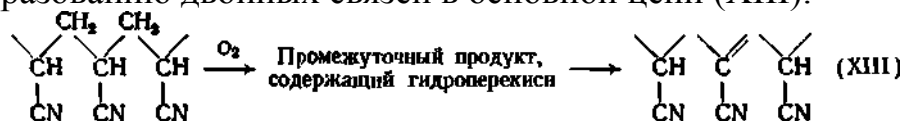


Как видно из приведенной схемы, в основе этой реакции лежит переход водорода от третичного атома углерода к нитрильной группе соседней макромолекулы. Согласно схеме XI в черном ПАН отсутствуют системы сопряженных связей.

Принципиально другое предположение о направлении течения реакции при термической обработке ПАН выдвинуто А. А. Берлином и сотр. [38], а также Фестером [39]. По мнению этих исследователей, нитрильная группа не принимает участия в реакции и потемнение ПАН связано с образованием полиеновой структуры (XII) с системой сопряженной связи в основной цепи:



Конлей и Бирон [40] также считают, что при термоокислительной деструкции происходит окислительное дегидрирование ПАН, приводящее к образованию двойных связей в основной цепи (XIII):



Несмотря на относительно большое число работ, механизм взаимодействия ПАН с кислородом не выяснен. В процессе термической обработки ПАН на воздухе в относительно жестких условиях, применяемых на практике, полимер поглощает большое количество кислорода воздуха. Содержание кислорода в окисленном ПАН-волокне составляет 8—12% [41].

Выше рассмотрены схемы реакций, приводящих к накоплению в окисленном полимере гидроксильных, гидроперекисных, карбонилэпоксидных групп или образованию оксидной формы циклов. Метод ИК-спектроскопии дает полезную, но только качественную информацию, а для понимания процесса необходимо иметь данные о количестве тех или иных кислородсодержащих функциональных групп. Поэтому результаты спектроскопического анализа, не подкрепленные химическим анализом, являются недостаточными для суждения о механизме взаимодействия ПАН с кислородом. Для выяснения химизма превращения ПАН при термической и термоокислительной

деструкции необходимо проведение дополнительных исследований. Особенно важно выяснить взаимосвязь с элементами структуры, образующимися на стадии окисления ПАН, и свойствами полученного углеродного волокна.

Выше рассмотрены основные возможные варианты течения реакции при термической или термоокислительной деструкции, приводящие к потемнению ПАН. Так как возможно одновременное протекание реакций в различных направлениях, приведенные схемы полностью не отражают всей сложности этого процесса. Тем не менее существующие экспериментальные данные позволяют выделить основные реакции и представить более или менее правильную картину строения черного ПАП.

Предложение Шурца следует признать наименее удачным. Оно подвергалось критике в ряде работ [42; 43, с. 430]. Схема строения ПАН (XI) противоречит многочисленным данным, согласно которым в черном ПАН содержатся сопряженные связи типа  $\text{—C=N—}$ . Вместе с тем многие авторы допускают наряду с внутримолекулярной циклизацией образование межмолекулярных связей, но при этом внутримолекулярная циклизация с образованием сопряженных связей  $\text{—C=N—}$  доминирует. Подобного мнения придерживается Грасси (схема V), Однако достаточно достоверные данные о природе межмолекулярных связей отсутствуют.

Маловероятна схема, предложенная А. А. Берлином (XII) и другими исследователями. В качестве доказательства Берлин приводит казалось бы убедительные экспериментальные данные. Авторы изучали термическую деструкцию ПАН в разбавленном растворе (1%-ный раствор в ДМФ) при кипячении раствора в течение 90 ч. Контроль за процессом осуществлялся методом ИК-спектроскопии. Согласно полученным данным, появляется полоса поглощения в области  $1620\text{—}1595\text{ см}^{-1}$  вызванная валентными колебаниями связей  $\text{C=C}$ , и полосы  $685$  и  $805\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям атомов водорода при связях  $\text{C=C}$ . Выводы авторов не подкреплены химическим анализом термически обработанного ПАН; между тем в соответствии с предложенной схемой в полимере должно уменьшаться содержание водорода. Как показано Б. Э. Давыдовым [44], в разбавленных растворах иницирующей стадией процесса является внутримолекулярная миграция водорода с образованием иминной группы, с последующей миграцией иминного водорода и образованием системы сопряженной связи  $\text{—C=N—}$ . Еще менее убедительные доводы в пользу данной схемы приводятся Фестером [39]. Доказательством образования полиеновой структуры служили изменение цвета и растворимость термообработанного ПАН.

Из приведенных структур наиболее достоверными следует признать структуры, предложенные Хоутсом и Грасси. Они считают, что в черном ПАН имеются гетероароматические (II) и нафтиридиновые (IV) циклы. В зависимости от условий термической обработки в черном ПАН присутствует структура II или IV либо обе эти структуры. При относительно мягких условиях обработки возникает преимущественно структура типа IV, при жестких образуются структуры типа II; на промежуточных стадиях в

полимере могут сосуществовать структуры II и IV. Присутствие циклов с системой сопряженных связей  $\text{—C=N—}$  подтверждается довольно многочисленными экспериментальными данными и согласуется со свойствами черного ПАН.

В систематических исследованиях Грасси и сотрудников убедительно показано, что при термической обработке ПАН в инфракрасной области исчезает полоса поглощения группы CN и возникают полосы, характерные для сопряженных связей типа  $\text{—C=N—}$ . Аналогичные закономерности установлены для полимет- акрилонитрила [45]. По мере термической обработки уменьшается интенсивность полосы  $2210\text{ см}^{-1}$ , характерной для группы CN полимера, и возрастает интенсивность полосы в области  $1693\text{—}1490\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о нарастании количества групп  $\text{—C=N—}$ . Таката и сотр. [46] на основании изменения ИК-спектров ПАН и рассмотрения большого числа модельных соединений пришли к выводу, что наиболее достоверной является схема, предложенная Грасси.

В работе [47] подробно исследована кинетика образования циклов в ПАН при его обработке в вакууме. На рис. 3.3 показана кинетика уменьшения групп CN при трех температурах; степень превращения групп CN в зависимости от условия проведения реакции составляла  $78\text{—}81\%$ . Процесс описывается реакцией первого порядка. Константа скорости выражается уравнением

$$K = 1,5 \cdot 10^{15} e^{-\frac{43\,000}{RT}} \text{ с}^{-1}$$

По мнению авторов, это свидетельствует о том, что кинетические цепи относительно коротки или, другими словами, циклизация охватывает небольшие участки макромолекул.

Как отмечалось выше, свойства черного ПАН находятся в хорошем соответствии со структурами IV и V. Систематические исследования в этом направлении были проведены советскими исследователями. Образование системы сопряженных связей  $\text{—C=N—}$  сопровождается появлением полос поглощения в ближайшей ультрафиолетовой области и видимой части спектра. Это обстоятельство послужило основанием использовать спектральный анализ для изучения процессов, протекающих при термической обработке ПАН [48]. Обработке подвергались пленки ПАН в глубоком вакууме ( $10^{-5}\text{—}10^{-6}$  мм рт. ст.). В исходном ПАН полосы поглощения в УФ- и видимом спектре не обнаружены. Длительная обработка ПАН при  $200^\circ\text{C}$  не приводит к поглощению в УФ-спектре. При более высоких температурах наблюдается уменьшение интенсивности поглощения групп CN в ИК-области и одновременно появляется электронное поглощение в УФ-области, характерное для системы сопряженных связей. С повышением температуры обработки до определенного значения скорость поглощения в УФ-спектре возрастает и достигает предела при температуре  $220^\circ\text{C}$  и продолжительности 10 ч. При температуре выше  $300^\circ\text{C}$  наблюдается качественное изменение, заключающееся в том, что поглощение сдвигается в сторону длинноволнового спектра. Полученные данные свидетельствуют о том, что при термической обработке ПАН происходят два процесса: один в

области температур 200—250°C, другой — при более высоких температурах. Авторы работы [48] считают, что длина участка сопряжения ( $\text{—C=N—}$ )<sub>n</sub> определяет положение полос поглощения: с увеличением длины участка сопряжения спектр поглощения смещается в длинноволновую область.

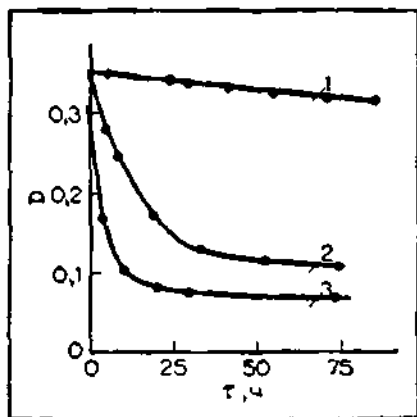


Рис. 3.3. Изменение оптической плотности полосы поглощения (2240 см<sup>-1</sup>) во времени при различных температурах:

1 — 170°C; 2 — 200°C; 3 — 220°C.

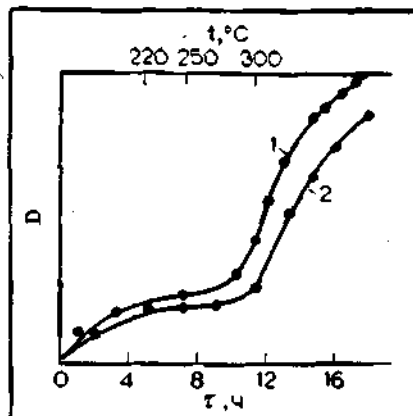


Рис. 3.4. Изменение интенсивности поглощения ПАН-волокон в процессе термической обработки:

1 —  $\lambda = 580$  нм; 2 —  $\lambda = 540$  нм.

На первом участке (рис. 3.4) образуются цепи сопряжения определенного размера со среднестатистическим их распределением по длине цепи. В пределах температур 200—250°C происходит количественное накопление подобных участков без изменения их длины. Размеры цепей сопряжения определяются регулярными участками макромолекул ПАН. Сдвиг спектра ПАН при температуре выше 250°C связан с увеличением длины участков сопряжения, возможно, в результате слияния участков сопряжения, образовавшихся на первой стадии.

Согласно данным Э. А. Силинь и сотр. [49], под влиянием интенсивного облучения инфракрасными лучами происходит циклизация ПАН с образованием участков сопряжения ( $\text{—C=N—}$ )<sub>n</sub>. В этом случае в электронных спектрах поглощения ориентированного ПАН должно наблюдаться явление дихроизма. Силинь и сотр. [50] изучали пленки ПАН, вытянутые в 2,5; 5 и 10 раз и облученные в вакууме ( $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст.). Критерием служили

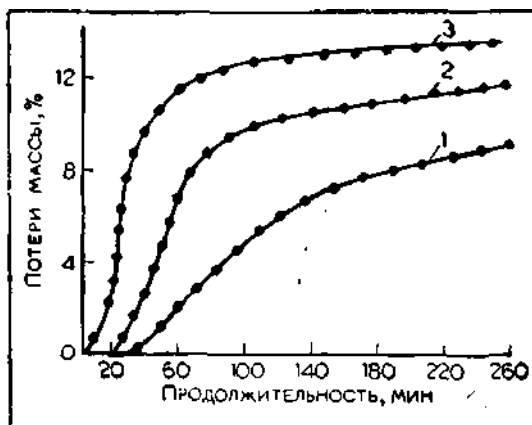
изменения электронных и колебательных спектров поглощения. В ориентированных пленках после облучения выявляется сильный дихроизм поглощения в электронном спектре, что подтверждает образование участков сопряжения ( $\text{—C=N—}$ )<sub>n</sub> в виде циклических структур. В аморфных пленках дихроизм отсутствует.

По данным, полученным различными авторами, наличие полосы 1600 см<sup>-1</sup>, безусловно, свидетельствует об образовании системы сопряжения за счет циклизации групп CN. Подобное направление течения реакции наиболее выгодно термодинамически, так как приводит к образованию шестизвенных циклов, сопровождающемуся максимальным уменьшением свободной энергии.



Рис. 3.5. Потери массы ПАН-волокон в вакууме ( $10^{-4}$  мм рт. ст.) при различных температурах:

1 — 230 °C; 2 — 237 °C; 3 — 245 °C.



Кинетические кривые потерь массы (рис. 3.5) свидетельствуют об аутокаталитическом течении реакции [51]. На аутокаталитический характер деструкции ПАН указывается в работе З. С. Смуткиной [52]. Видимо, процесс деструкции ускоряется при наличии участков сопряжения, что, по мнению авторов [51], подтверждается приведенными ниже данными. Процессы, протекающие при термической обработке ПАН, можно разделить на две стадии: до температуры 220°C циклизация происходит без выделения газообразных продуктов; при температуре выше 220°C деструкция сопровождается образованием газообразных продуктов. Исследовалась кинетика деструкции ПАН, подвергнутого предварительной обработке при температуре 220°C в течение различного времени (от 20 до 90 ч). Потери массы полимера не превышали 1%. Кинетические кривые процесса представлены на рис. 3.6, из которого видно, что в этом случае отсутствует индукционный период и потери массы, уменьшаются по сравнению с исходными ПАН (см. рис. 3.5).

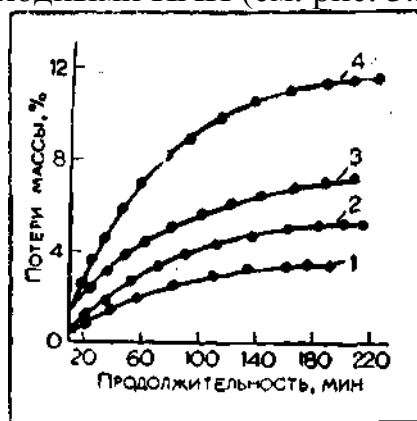


Рис. 3.6. Потери массы ПАН-волокна (предварительно прогретого при 200 °C в течение 40 ч) при различных температурах:

1 — 245 °C; 2 — 264 °C; 3 — 286 °C; 4 — 305 °C.

При предварительной обработке образуются  $\pi$ -сопряжения, повышающие стабильность продуктов. С увеличением продолжительности предварительной обработки термостойкость ПАН возрастает, а при длительности, равной 150 ч, кривые совпадают.

Исходя из того что протекают две реакции (циклизации и разложения), авторы [51] предлагают уравнение для суммарного процесса:

$$Q_{\tau} = \frac{K_2 x_0}{K_1 + K_2} [1 - e^{-(K_1 + K_2) \tau}] \quad (2)$$

где  $Q_{\tau}$  — потери массы полимера за время  $\tau$ ;  $K_1$ ,  $K_2$  — соответственно константы скорости циклизации и суммарного газообразования;  $x_0$  — исходное число групп, участвующих в обоих процессах.

Уравнению первого порядка подчиняются только начальные участки

кривых. В дальнейшем наблюдается отклонение, обусловленное изменением суммарной скорости и существованием ряда последовательных реакций, протекающих с разной скоростью.

В предварительно обработанном ПАН существуют участки сопряжения и группы CN, не вступившие в реакцию. Циклические участки катализируют деструкцию незациклизованных групп, но в разной степени в зависимости от их удаленности от циклических сегментов; поэтому в предварительно термообработанном ПАН наблюдается ступенчатый характер потери массы. Подобное явление наблюдалось для поливинилхлорида, полифенилена и других полимеров, содержащих сопряженные связи.

Как указывалось выше, Грасси допускает образование межмолекулярных связей при термической обработке ПАН. Аналогичное мнение высказывалось другими авторами. Так, в работе [51] отмечается, что наличие слабой полосы ( $3200\text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектре соответствует валентным колебаниям групп  $\text{—C=N—}$ , подтверждающих частичную сшивку макромолекул с участием групп CN.

В. И. Касаточкин с сотр. [53] определяли энтальпию при образовании ПАН различной структуры. В качестве исходных продуктов применялись ПАН-порошок, ПАН-волокно-3 и ПАН-волокно-4, при этом ПАН-волокно-4 более ориентировано (прочность 60 гс/текс) по сравнению с ПАН-волокном-3 (прочность 34 гс/текс). Авторы исходили из предпосылки, что процесс образования межмолекулярных связей типа (XI) практически термонеutralен, тогда как в случае образования циклических структур типа (IV) и (V) из-за наличия цепи сопряжения  $(\text{—C=N—})_n$  должна изменяться энтальпия системы. Данные о теплоте сгорания исходного ( $Q_1$ ) и термообработанного ПАН ( $Q_2$ ) и изменении энтальпии ( $\Delta H = Q_1 - Q_2$ ) приведены ниже:

№ образца	Образец	Теплота сгорания $Q \pm 30,0$ кал/г	$\Delta H$ , ккал/моль
1	ПАН-Порошок исходный	$Q_1 = 7109$	36,6
	термообработанный	$Q_2 = 6418$	
2	ПАН-Волокно-3 исходное	$Q_1 = 7116$	28,6
	термообработанное	$Q_2 = 6577$	
3	ПАН-Волокно-4, дополнительно вытянутое	$Q_1 = 7045$	20,6
	исходное		
	термообработанное	$Q_2 = 6657$	

Для аморфного порошка ПАН вероятнее протекание внутримолекулярной реакции, поэтому изменение энтальпии для него наибольшее. В волокнах, относящихся к ориентированным системам, макромолекулы сближаются, что благоприятствует межмолекулярным реакциям сшивки, поэтому значение энтальпии для них уменьшается, причем тем больше, чем больше ориентация (образец 3).

Ряд авторов в качестве критерия образования межмолекулярных связей принимают изменение растворимости ПАН, подвергнутого термической обработке. Как указывалось выше, Ферстер [39] потерю растворимости ПАН рассматривает как довод в пользу образования межмолекулярных связей. Согласно Грасси [30], при нагревании до  $220^\circ\text{C}$  вязкость раствора не

изменяется и растворимость ПАН сохраняется, хотя из-за циклизации ПАН окрашивается. По другим данным [54], даже при кратковременном нагревании на воздухе и в среде азота (0,5—1 ч, 180°C) вязкость раствора ПАН резко возрастает. Более длительное нагревание (24 ч, 135°C) приводит к потере растворимости ПАН. Японские исследователи [55] определяли растворимость термообработанного ПАН в диметилсульфоксиде и муравьиной кислоте. Установлено уменьшение растворимости ПАН в диметилсульфоксиде при термической обработке на воздухе и в инертной среде. Иные закономерности наблюдаются при применении в качестве растворителя муравьиной кислоты. ПАН, обработанный на воздухе, не растворяется в муравьиной кислоте, тогда как при термической обработке в инертной среде с повышением температуры и продолжительности обработки растворимость ПАН увеличивается.

Однако по изменению растворимости трудно судить о направлении течения реакции. На растворимость ПАН оказывает влияние ряд факторов, в частности строение, а следовательно, жесткость полимера, частичная деструкция и возможность образования меж-молекулярных связей. Помимо этого, данные по изменению растворимости противоречивы, что связано с различными условиями термической обработки ПАН.

Анализ литературных данных показывает, что существует несколько, зачастую противоречивых мнений о механизме реакций, протекающих при термической и термоокислительной обработке ПАН. Более того, применяя один и тот же метод контроля, авторы приходят к различным выводам. Столь противоречивые сведения можно объяснить различными условиями проведения опытов и использованием разных типов ПАН-волокон. Преимущественно в качестве контроля за процессом используется лишь метод ИК-спектроскопии, что явно недостаточно. Хотя он дает полезную информацию, но для получения более надежных данных его необходимо дополнять химическим анализом продуктов превращения ПАН. И все же, несмотря на противоречивость сведений, можно выделить следующие наиболее достоверные положения о механизме превращения ПАН.

1. Одной из основных реакций является циклизация ПАН с образованием нафтиридиновых циклов.
2. В процессе термической обработки образуются различного типа межмолекулярные связи, так как только при этом условии при последующей карбонизации сохраняется волокнистая форма материала.
3. Кислород ускоряет процесс циклизации и химически взаимодействует с полимером с образованием кислородсодержащих функциональных групп.

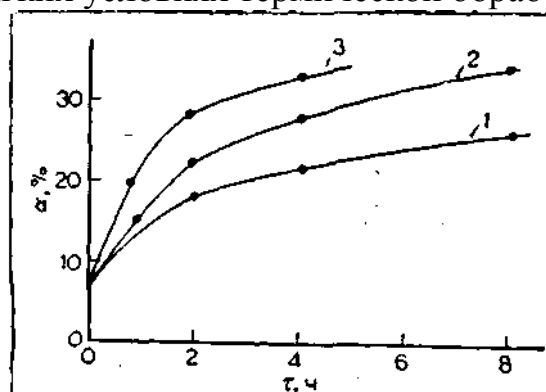
### **3.3.2. Факторы, влияющие на циклизацию полиакрилонитрила**

На интенсивность химических процессов, протекающих при термической обработке ПАН, существенное влияние оказывают продолжительность и температура обработки, характер среды, катализаторы, строение макромолекул и структура полимера.

Циклизация ПАН происходит в результате термической обработки как в инертной среде, так и в присутствии кислорода воздуха. Присутствие

кислорода воздуха заметно ускоряет потемнение ПАН. Окраска ПАН постепенно меняется, приобретая желтый, красноватый, коричневый и, наконец, сине-черный цвет. Изменение окраски может служить качественной и количественной характеристикой структурных преобразований ПАН. На рис. 3.7 показана интенсивность потемнения ПАН в зависимости от среды при относительно мягких условиях термической обработки [56].

Рис. 3.7. Интенсивность поглощения ультрафиолетовых лучей ПАН-волокнами в зависимости от среды (температура 160 °С): 1 — азот; 2 — воздух; 3 — кислород.



В этих опытах контроль за процессом потемнения проводился по интенсивности поглощения УФ-лучей. При переходе от инертной среды (азот) к воздуху и чистому кислороду интенсивность потемнения, а следовательно, и степень циклизации ПАН возрастают.

Продолжительность реакции также влияет на потемнение ПАН (рис. 3.8).

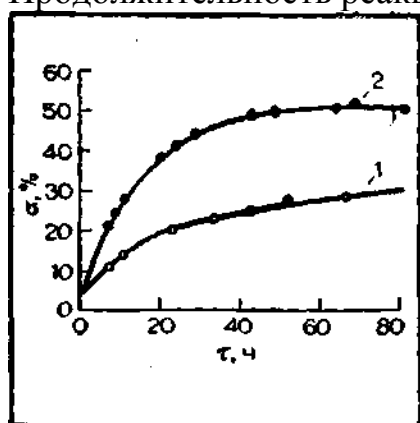


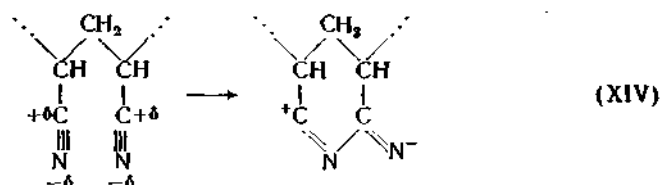
Рис. 3.8. Интенсивность поглощения лучей ПАН-волокнами в зависимости от продолжительности обработки (температура 160 °С, среда — воздух): 1 — поглощение в инфракрасной области спектра; 2 — поглощение в ультрафиолетовой области спектра.

С наибольшей скоростью потемнение происходит в течение первых 2—4 ч, затем процесс замедляется. В зависимости от температуры обработки характер кривых изменяется, но общая закономерность сохраняется. Интенсивность потемнения в зависимости от продолжительности реакции выражается эмпирическим уравнением:

$$A = K\tau^n$$

где  $A$  — поглощение светового потока, %;  $\tau$  — продолжительность нагревания;  $K$ ,  $n$  — постоянные, зависящие от исходного продукта.

Новые связи во время циклизации образуются после миграции одной пары электронов группы CN по схеме XIV:

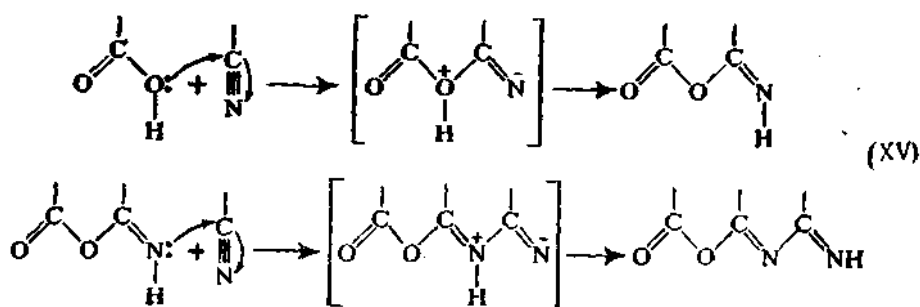


Эффективная «отрицательная» атака на атом азота способствует циклизации. Водород при  $\beta$ -углероде под влиянием группы CN приобретает кислый

характер, поэтому присутствие оснований вызывает более сильную атаку на атом азота. Из рассмотренного становится очевидным, что щелочи, амины [31]; амиды щелочных металлов [56], нуклеофильные реагенты [57] типа органических кислот, фенолов и другие соединения катализируют циклизацию. Регулярность построения макромолекулы также способствует циклизации. Следует иметь в виду, что щелочи и кислоты в зависимости от условий проведения реакции могут вызывать омыление групп CN до амидных и карбоксильных.

Даже незначительное содержание примесей в ПАН оказывает заметное влияние на циклизацию и направление течения реакций.

В этом отношении весьма показательны данные Грасси с сотр. [58]. Авторы исследовали термическую деструкцию полимет- акрилонитрила и установили, что в случае применения тщательно очищенного мономера, используемого для синтеза полимера, и тщательно очищенного полимера при пиролизе образуется мономер с 100%-ным выходом. При термической обработке технического полимера, содержащего примеси, выход мономера не превышает 50%. Резкое снижение выхода мономера обусловлено циклизацией, инициируемой примесями или концевыми группами макромолекул. По мнению Грасси [45], карбоксильные группы из-за содержания в полимере следов метакриловой кислоты инициирует взаимодействие групп CN по схеме XV:



Влияние концевых групп на деструкцию ПАН подтверждается и другими исследованиями.

На процессы образования сопряженных связей влияют регулярность строения макромолекул, молекулярный вес и надмолекулярная структура полимера. По данным работы [48], размеры участков сопряжения, образующихся на первой стадии обработки, связаны с регулярностью строения отдельных сегментов макромолекул, в которых создаются более благоприятные условия для циклизации. Хирози [59] показал, что для ПАН синдиотактической структуры циклизация протекает при более низкой температуре по сравнению с ПАН атактической структуры. Нарушение регулярности строения макромолекул (присоединение элементарных звеньев по схеме «голова — голова») снижает стойкость полимера и повышает склонность к потемнению. Роль ориентации будет рассмотрена ниже в разделе «Карбонизация».

Влияние молекулярного веса на химическую деструкцию ПАН обсуждается в ряде работ. Обычно о роли этого фактора судят по интенсивности выделения газообразных продуктов распада и протеканию

циклизации. Эти два процесса взаимосвязаны и будут рассмотрены ниже. Для иллюстрации приведем данные Грасси [58] о начальной скорости выделения летучих продуктов из ПАН разного молекулярного веса, нагреваемого в вакууме при 256°C:

Молекулярный вес .....	33 700	15 900	14 000
Начальная скорость, % потери массы/мин	0,37	0,58	0,67

Уменьшение молекулярного веса вызывает увеличение начальной скорости деструкции, что, видимо, связано с ролью концевых групп; число которых возрастает по мере уменьшения молекулярного веса.

### 3.3.3. Продукты распада полиакрилонитрила

Химические процессы, протекающие в ПАН под влиянием теплового воздействия, можно разделить на две стадии. Первая стадия — циклизация — сопровождается потемнением ПАН. На этой стадии потери массы полимера незначительные (менее 1%) или вообще отсутствуют. Вторая стадия сопровождается более глубокими превращениями (деструкцией) полимера с выделением газообразных продуктов распада. Циклизация ПАН без потери массы происходит в пределах 180—220°C. В зависимости от условий термической обработки температура начала деструкции может изменяться. В инертной среде деструкция начинается при более высокой температуре, в присутствии кислорода воздуха она протекает при более низкой температуре. Глубина превращений, количество и состав продуктов распада зависят от условий и конечной температуры обработки. В этом разделе рассматривается начальная стадия деструкции полимера до температуры примерно 300°C.

К основным продуктам распада на низкотемпературной стадии обработки относится синильная кислота, аммиак, вода. Относительно температуры, обуславливающей начало выделения газообразных продуктов, и их состава имеются противоречивые данные. Так, по Берланту и Персону [32], при температуре ниже 210°C выделяется только аммиак, а при температуре выше 210°C начинается образование синильной кислоты. Мадорский [60, с. 208—216] в

продуктах распада аммиака не обнаружил. По одним данным при нагревании ПАН на воздухе и в азоте (температура 200—350°C) выделяется большое количество синильной кислоты. В то же время Хоутс [24] даже при температуре 400°C обнаружил только следы синильной кислоты. В одних источниках указывается, что кислород способствует образованию синильной кислоты, по мнению других исследователей [42], кислород не влияет на выход синильной кислоты. Столь противоречивые данные объясняются различными условиями проведения реакции термической деструкции, влиянием большого числа факторов (в частности, неконтролируемых примесей) на скорость и направление течения реакций, большим числом параллельно и последовательно протекающих реакций. Заслуживает внимания установленная Мадорским лабильность продуктов распада и их

склонность к полимеризации, что, естественно, приводит к ошибкам при анализе продуктов термического распада.

Рассмотрим некоторые закономерности деструкции ПАН. В табл. 3.4 приведены данные элементного анализа ПАН, обработанного в различных условиях [32].

Таблица 3.4. Элементный состав ПАН после термической обработки в различных условиях

Температура, °C	Продолжи- тельность нагревания, мин	Цвет образца	Состав, %		
			С	Н	N
В атмосфере азота					
200	80	Оранжевый	65,7	5,6	25,7
200	840	»	64,1	5,4	23,7
260	35	Коричневый	69,1	5,3	19,5
300	5	Черный	68,4	5,3	20,5
320	30	Сине-черный	70,2	4,5	14,9
На воздухе					
200	60	Коричневый	67,9	5,8	25,2
200	900	Шоколадный	58,7	3,6	23,9
260	35	Черный	67,6	4,4	20,3

Примечание. Элементный состав исходного ПАН: С — 67,32%; Н — 5,95%; N — 26,5%.  
Теоретически вычисленный состав ПАН: С — 67,9%; Н — 5,7%; N — 26,4%.

Согласно данным табл. 3.4, содержание углерода в полимере мало меняется, а водорода и азота уменьшается. Более наглядно изменение элементного состава при термической обработке ПАН в различных средах представлено на рис. 3.9.

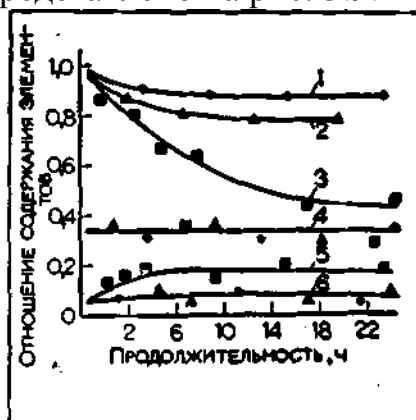


Рис. 3.9. Отношение содержания атомов водорода к углероду Н : С (1, 2, 3), азота к углероду N : С (4) и кислорода к углероду О : С (5, 6) в зависимости от продолжительности обработки ПАН-волокна в различных средах при температуре 230 °С:

● — среда — вакуум; ▲ — среда с малым содержанием O₂; ■ — среда с большим содержанием O₂.

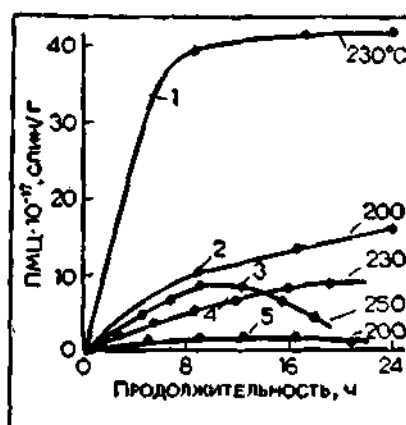


Рис. 3.10. Концентрация парамагнитных центров (ПМЦ), образующихся в ПАН-волокне при различных температурах и среде:

1, 2 — воздух; 3-5 — вакуум.

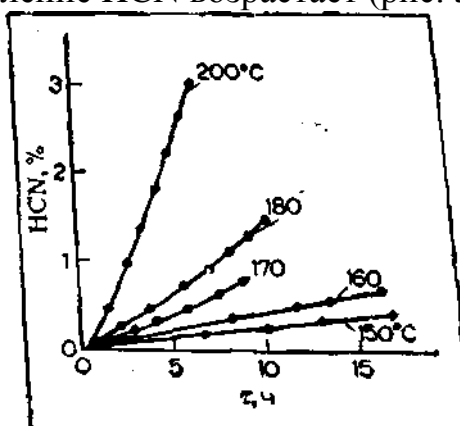
Содержание водорода интенсивнее уменьшается в среде кислорода. На изменение содержания азота среда не оказывает влияния. Увеличение содержания кислорода в реакционном пространстве приводит к обогащению полимера кислородом [55].

При деструкции ПАН протекают гетеролитические и гемолитические реакции. Японские исследователи [55] в термообработанном ПАН

обнаружили (рис. 3.10) парамагнитные центры (ПМЦ). Сигналы ПМЦ в системах, подобных термообработанному ПАН, могут возникать из-за наличия сопряженных связей и неспаренных электронов. Последние дают более интенсивный спектр, поэтому, судя по данным ЭПР, можно с уверенностью утверждать о частичном протекании деструкции ПАН по цепному механизму. При обработке на воздухе ПМЦ больше, чем в вакууме, так как в первом случае протекают более глубокие превращения и возникает больше  $\pi$ -связей, стабилизирующих неспаренный электрон. На возможность термической деструкции ПАН по цепному механизму указывал Грасси [45]. Подобное мнение высказано в работе [47] и рядом других исследователей. Макшин [61], изучая кинетику отщепления HCN в присутствии кислорода, пришел к выводу о течении реакции по радикальному или частично-радикальному механизму. Добавки к ПАН инициаторов радикальной полимеризации (перекись бензоила, азодиизобутиронитрил, персульфат аммония) ускоряют выделение HCN; аналогичный эффект вызывает  $\text{FeCl}_3$ , способствующий разложению перекисей. Ингибиторы (гидрохинон), наоборот, замедляют реакцию.

Образование HCN и  $\text{NH}_3$  при термической обработке ПАН подробно исследовано в работах [55, 61]. С повышением температуры и увеличением продолжительности реакции выделение HCN возрастает (рис. 3.11).

Рис. 3.11. Выделение HCN на воздухе при термической обработке ПАН при различных температурах и продолжительности (содержание HCN дано в процентах от теоретически возможного при отщеплении всех групп CN в виде HCN).



Константы скорости реакции образования HCN, рассчитанные для прямолинейных участков по уравнению реакции первого порядка, имеют следующие значения:

Температура, °C	200	180	170	160	150
Константа $K \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	144,7	55,2	29,9	9,1	1,8

Энергия активации равна 22 ккал/моль.

Характерно, что предварительная обработка в азоте с последующим нагреванием на воздухе при той же температуре приводит к увеличению скорости отщепления HCN. По истечении определенного времени скорость выделения замедляется и становится такой же, как для образцов, не подвергнутых предварительной обработке. При длительном нагревании в атмосфере азота реакция на воздухе сопровождается воспламенением, а в атмосфере кислорода — взрывом.

Среда оказывает существенное влияние на скорость образования  $\text{NH}_3$  и HCN (рис. 3.12 и 3.13).



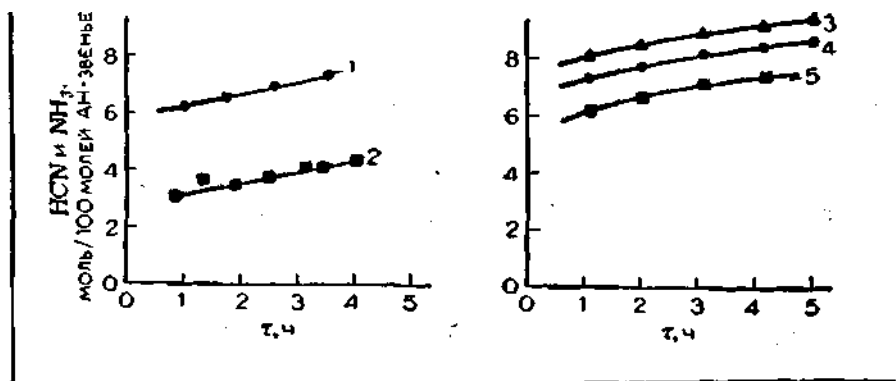
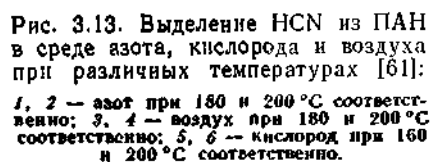


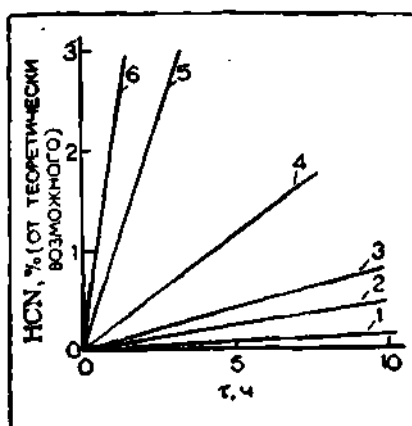
Рис. 3.12. Выделение HCN (1, 2) и NH<sub>3</sub> (3—5), образующихся при термической обработке при температуре 250 °С в разных средах [55]:

□ — вакуум; ○ — среда с малым содержанием  $O_2$ ; Δ — среда с большим содержанием  $O_2$ .

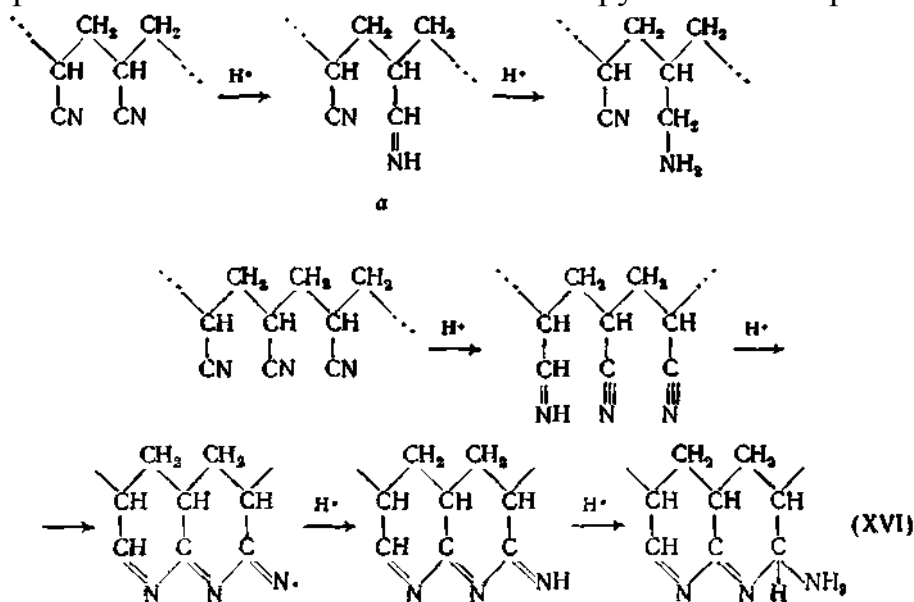
На воздухе, а тем более в атмосфере кислорода, образование HCN происходит более интенсивно, чем в инертной атмосфере.



1, 2 — азот при 180 и 200 °С соответственно; 3, 4 — воздух при 180 и 200 °С соответственно; 5, 6 — кислород при 160 и 200 °С соответственно.

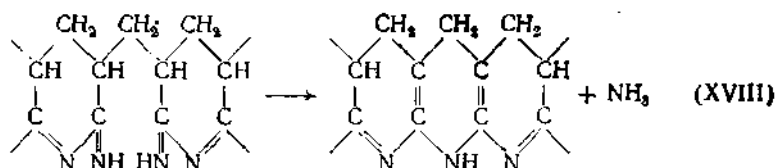
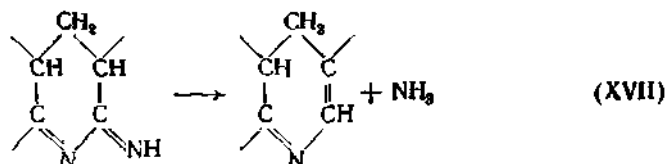


Такая же тенденция сохраняется и для аммиака, хотя она не так отчетливо выражена. Роль кислорода, видимо, состоит в ускорении циклизации, которая способствует более бурному выделению HCN. По данным работы [55], выделению  $\text{NH}_3$  предшествует возникновение алифатических и ароматических аминных и иминных групп в полимере по схеме XVI:

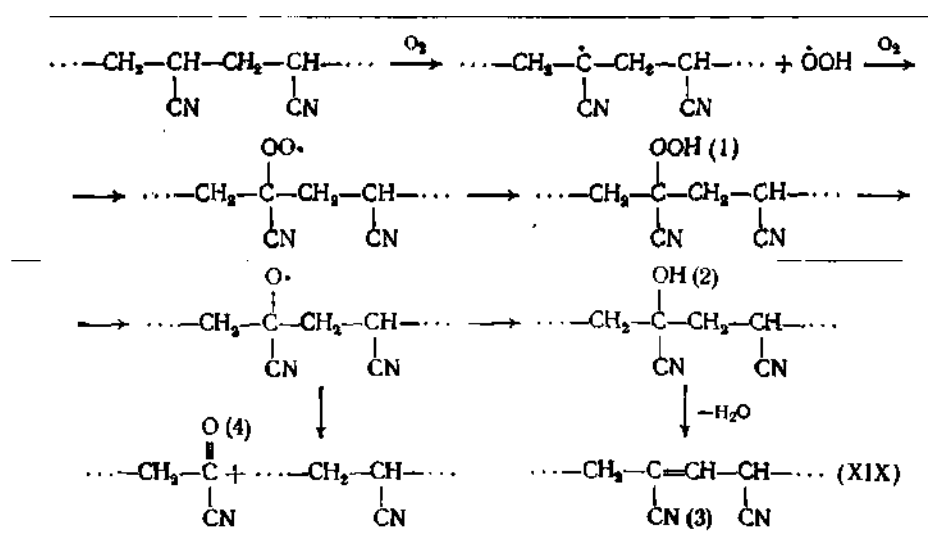


Как видно, возможны два пути возникновения аминов и иминов. А явление полосы 6,31 мкм свидетельствует о том, что более вероятна схема б.

Согласно работе [62] выделение  $\text{NH}_3$  может быть представлено следующими схемами (XVII) и (XVIII):

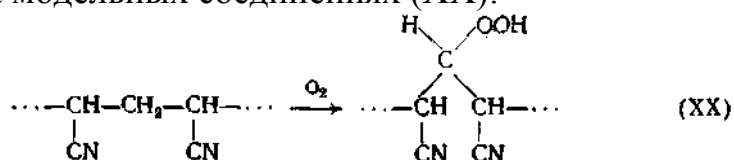


Образование HCN с участием кислорода как дегидратирующего агента, приводящее к возникновению двойных связей в цепи в соответствии с данными ИК-спектроскопического анализа, может быть выражено следующими реакциями:

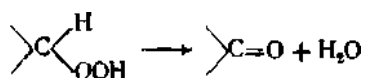


Полоса 2,95 мкм обусловлена присутствием гидроперекисных групп (1), полоса 3,06 мкм — гидроксильных групп (2), полоса 6,00 мкм — карбонильных групп (4). Помимо того, данные ИК-спектроскопического анализа показывают наличие полосы 4,55 мкм, относящейся к колебаниям связей CN, сопряженных с двойной связью основной цепи (3) и полосы 6,25 мкм — к колебаниям связи C=C. Накопление двойных связей в цепи и наличие радикалов обуславливают распад цепи с отщеплением HCN.

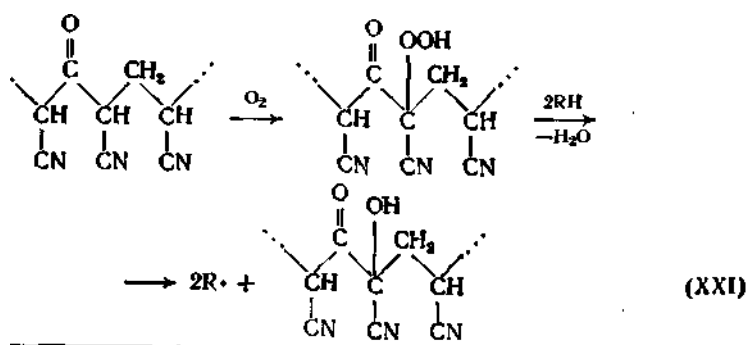
По Макшину [61], механизм отщепления HCN в присутствии кислорода протекает по следующей схеме. Вначале, вероятно, происходит окисление углерода ПАН в  $\beta$ -положении. Такое направление течения реакции прослежено на модельных соединениях (XX):



Перекисное соединение распадается с образованием неустойчивой  $\beta$ -кетонитрильной или дицианацетонной группы:



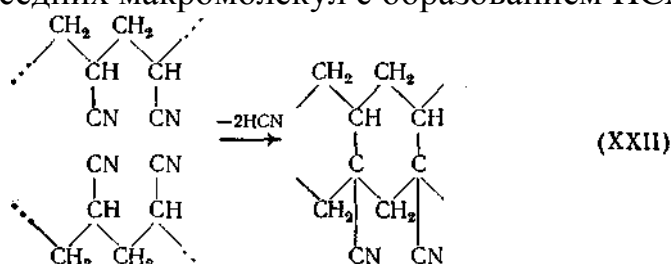
Карбонильная группа активирует соседнюю связь, которая превращается в группу OH с образованием циангидриновой группировки (XXI):



Последнее соединение распадается с образованием воды и HCN. Гидроокись кетона предопределяет разрыв углеродных связей основной цепи.

В рассмотренных схемах деструкции ПАН с образованием  $\text{NH}_3\text{H}$  и HCN не учитывается роль сопряженных связей  $\text{C}=\text{N}$ , а они, как показано в той же работе Макшина [61], значительно ускоряют выделение HCN. Остается неясным, происходит ли отщепление HCN в результате распада циклов или активирования системой сопряженных связей, не затронутых циклизацией участков макромолекул.

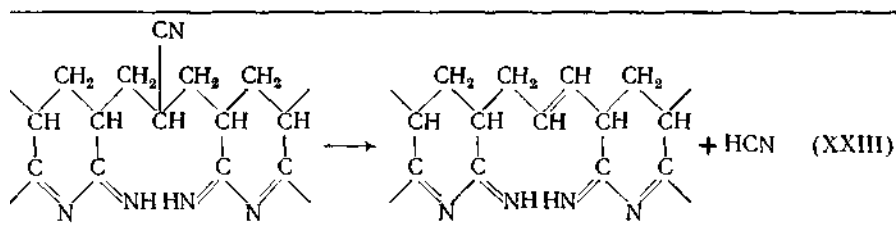
Водород при третичном атоме углерода обладает относительно большой подвижностью. Его активность может быть повышена системой сопряженных связей. Поэтому водород незациклизованных звеньев, расположенных в непосредственной близости к циклическим участкам, вследствие повышенной подвижности может реагировать с группами CN соседних макромолекул с образованием HCN по схеме XXII:



При этом одновременно возникают межмолекулярные связи. Именно этой реакцией, возможно, и объясняется наблюдаемое Машинным интенсивное выделение HCN из подвергнутого предварительно термической обработке в нейтральной среде ПАН, приводящее к накоплению циклов с сопряженными связями.

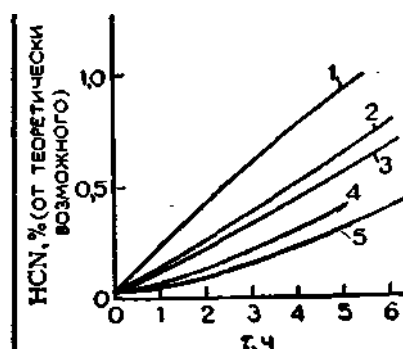
Ватт [63], изучая пиролиз в вакууме окисленного на воздухе волокна при постоянной температуре в области  $300\text{--}1000^\circ\text{C}$ , нашел, что реакции заканчиваются по истечении 12 ч и что при каждой температуре только определенная часть нитрильных групп превращается в HCN. Выход HCN составляет 23% из расчета, что весь азот полимера отщепляется в виде HCN. Это согласуется со статистическими данными, так как соответствует числу

нитрил-ных групп, способных взаимодействовать внутримолекулярно (XXIII):



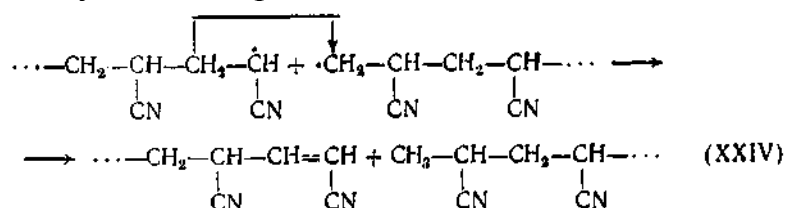
На выделение HCN влияет молекулярный вес ПАН. Независимо от среды скорость образования HCN обратно пропорциональна молекулярному весу полимера (рис. 3.14).

Рис. 3.14. Выделение HCN из ПАН различного молекулярного веса при 180 °С. Номера кривых соответствуют относительной вязкости (0,1 г / 100 мл ДМФ):  
1 — 1,091; 2 — 1,146; 3 — 1,182; 4 — 1,184;  
5 — 1,218.

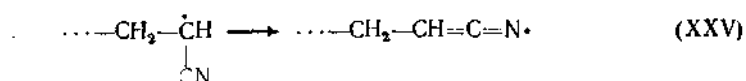


Заметную роль также играют условия синтеза полимера (система иницирования, способ проведения реакции), вызывающие различные аномалии в строении цепи.

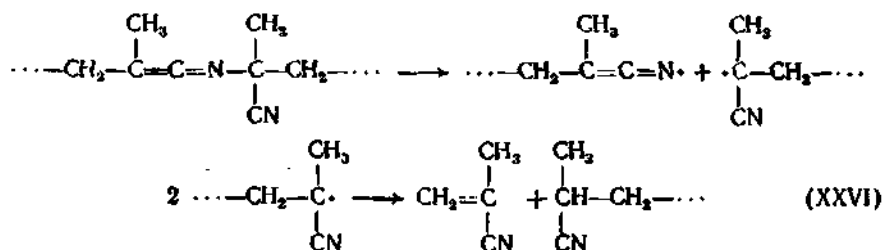
При обрыве цепи в результате диспропорционирования на конце макромолекул возникают двойные связи, на роль которых как инициаторов деструкции указывал Грасси.



В процессе синтеза полимера возможно образование радикалов в мезомерной форме:



наличие которых приводит к появлению кетоиминных групп  $\text{---CH=C=N---}$ . Присутствие этих групп в полимере показано в большом числе работ и подтверждается полосой  $2030 \text{ см}^{-1}$  и ее исчезновением при слабом нагревании или гидролизе. В результате гидролиза появляется полоса, соответствующая замещенным амидам. Полимер, содержащий подобные группировки, становится более чувствительным к тепловым воздействиям. Грасси и Макнейлс [58] предложили следующую схему распада полиметакрило-нитрила, содержащего кетоиминные группы:



Образование ненасыщенных связей подтверждается появлением полосы поглощения  $1620 \text{ см}^{-1}$ . Согласно [61] наличие кетимин-ных групп ускоряет выделение HCN.

### 3.3.4. Основные условия окисления ПАН-волокна

К основным параметрам окисления ПАН-волокна относятся: температура  $t$ , продолжительность  $\tau$  и степень вытягивания.

Окисление ПАН-волокна в процессе получения углеродных волокон проводится в относительно жестких условиях. В научной литературе обычно рассматриваются общие закономерности, в патентах приводятся слишком большие диапазоны  $t$ — $\tau$ , на основании которых трудно судить о фактических режимах на этой стадии процесса. Продолжительность окисления зависит от многих факторов, в частности от вида волокна, толщины комплексной и особенно элементарной нити, температуры, условий контакта материала с газовой средой и других факторов.

В качестве окислителей опробованы кислород воздуха; воздух, содержащий озон; технический кислород; озон; окислы азота и др. [64]. Однако практическое применение, по-видимому, находит кислород воздуха, используемый для получения промежуточного продукта с требуемыми свойствами.

Приводимые в патентах разнообразные температурные режимы окисления можно условно подразделить на три группы: мягкие (до  $200^\circ\text{C}$ ), средние ( $200$ — $250^\circ\text{C}$ ) и жесткие ( $250$ — $325^\circ\text{C}$ ). Естественно, что продолжительность окисления возрастает с понижением температуры. Следует отметить, что иногда рекомендуется при невысоких температурах проводить окисление за относительно короткое время.

Описаны одно- и двухстадийные способы окисления ПАН-волокна.

По способу, разработанному в Англии, окисление проводится при  $220^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, т. е. в мягких условиях, но продолжительное время. В патенте [65] для ПАН-волокна и волокон из сополимеров акрилонитрила с мегилакрилатом, метилметакрилатом, винилацетатом, винилхлоридом, винилиденхлоридом, 2-метил-5-винилпиридином предложено окисление проводить при  $180$ — $230^\circ\text{C}$  в течение 5—60 мин (в данном случае продолжительность окисления явно занижена).

Окисление сопровождается экзотермическим эффектом, вызывающим локальный перегрев и обрыв элементарных волокон. Для устранения этого недостатка рекомендуется несколько вариантов двухстадийного окисления волокна. Как правило, температура на первой стадии ниже, чем на второй.

По данным [66], температура на первой стадии составляет  $260$ — $290^\circ\text{C}$  при

этом присоединяется 5—7% кислорода; на второй стадии температура повышается до 350°C (продолжительность 1—15 мин), содержание химически связанного кислорода возрастает до 9 — 12% (от массы полимера). В заявках [67] также рассматриваются два способа окисления волокна. По одному из них первая стадия проводится в условиях, предотвращающих усадку волокна (температура 220—250°C, продолжительность 2 ч), вторая — в свободном состоянии (температура 200—250°C, продолжительность 5—15 ч). В результате последующей карбонизации получено углеродное волокно с прочностью 150—210 кгс/мм<sup>2</sup> и модулем Юнга  $35 \cdot 10^3$ – $37 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>. По другому варианту волокно вначале окисляется в свободном состоянии (температура 200—250°C, продолжительность 1—8 ч), затем предокисленное волокно в кипящей воде вытягивается до 200% и повторно окисляется (температура 220°C, продолжительность 16 ч). Из ПАН-волокна, окисленного по этому режиму, получено углеродное волокно с прочностью 189 кгс/мм<sup>2</sup> и модулем Юнга  $50 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>. Предложено [68] также волокно на первой стадии обрабатывать в атмосфере азота, а на второй стадии — на воздухе по следующему режиму; в азоте — 3 ч при 210°C; 2 ч при 250°C; на воздухе — 7 ч при 220°C. Предварительная циклизация ПАН-волокна в инертной среде малоэффективна, так как прочность углеродного волокна составляет всего лишь 150 кгс/мм<sup>2</sup>, модуль Юнга равен  $20 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>.

Окисление ПАН-волокна является наиболее продолжительной стадией в технологическом цикле получения углеродного (графитированного) волокна. Поэтому изыскиваются способы интенсификации окисления волокна различными катализаторами.

Предварительная обработка волокна солями металлов переменной валентности позволяет сократить продолжительность окисления [69]. Для этих целей применялся раствор следующего состава (в вес. ч):

Сульфат меди	1
Сульфат или хлоргидрат NH <sub>2</sub> OH	0,5
Вода	98,5

Этим раствором (рН = 3) волокно обрабатывалось при кипении в течение 2 ч. После промывки и сушки волокно окислялось кислородом воздуха (температура 230°C, продолжительность 2 ч). Общая продолжительность термоокисления составляла всего 4 ч. В результате карбонизации (конечная температура 1100°C) получено углеродное волокно с прочностью 130—180 кгс/мм<sup>2</sup> и модулем Юнга  $15,5 \cdot 10^3$  —  $17,5 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>.

Соединения типа кислот Льюиса (SnCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, PbCl<sub>4</sub>, SnBr<sub>4</sub> и др.) катализируют циклизацию ПАН и одновременно предотвращают его деструкцию, что дает возможность увеличить скорость окисления волокна [70].

Обработка ПАН-волокна указанными хлоридами металлов или их комплексными соединениями в органических растворителях производилась

при 190—200°C в течение 30— 60 мин, Затем волокно промывалось и сушилось и повторно окислялось на воздухе (температура 200—300°C, продолжительность 1 ч). Из ПАН-волокна, подвергнутого подобной обработке, получено углеродное волокно (температура карбонизации 1700°C) с прочностью 200—220 кгс/мм<sup>2</sup> и модулем Юнга  $20,5 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>.

При применении соляной кислоты и хлора процесс окисления ПАН-волокна сокращается до 5 ч. Помимо сокращения продолжительности окисления в присутствии HCl выход углерода повышается до 70% от теоретического [71]. При использовании брома получается углеродное волокно с трехмерной упорядоченностью [72].

Заслуживают внимания серусодержащие катализаторы (SO<sub>2</sub>, COS, меркаптаны, органические сульфиды, дисульфиды и др.) или элементарная сера [73]. Термическую обработку волокна в присутствии подобных соединений предпочтительно проводить в интервале температур 200—300°C в течение 1—20 ч.

Наиболее эффективно окисление протекает при одновременном облучении волокна ультрафиолетовыми лучами. Так же как кислород, сера взаимодействует с полимером. Ее содержание в волокне может достигать 30%. Используя в качестве окислителя SO<sub>2</sub> (температура обработки 220—290°C, продолжительность 1—4 ч) и ПАН-волокно на основе сополимера акрилонитрила и гидроксиалкилакрилонитрила, авторам патента удалось получить углеродное волокно с очень высокими механическими характеристиками:

Температура карбонизации, °C . . .	1100	1400	1800
Прочность, кгс/мм <sup>2</sup> . . . . .	190—220	403	392
Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup> . . .	—	32	40

Замечательной особенностью этого волокна является сочетание в нем высокой прочности и большого модуля Юнга. Углеродное волокно обладает также повышенной адгезией к полимерным связующим.

Из рассмотренных способов наиболее простым является окисление ПАН-волокна кислородом воздуха, который находит практическое применение. Определенный интерес представляет термическая обработка ПАН-волокна в присутствии HCl и серусодержащих соединений.

В большинстве работ и патентов обращается внимание на полноту и равномерность окисления на всю глубину ПАН-волокна. В результате неполного окисления при последующей карбонизации происходит выгорание полимера, образуются пустоты, снижающие прочность и модуль Юнга волокна. Поэтому на условия окисления существенно влияет диаметр элементарного волокна. Для волокна диаметром 20 мкм продолжительность окисления при 220°C составляет 44 ч [74], В другом патенте [75] указывается, что при температуре 200—250°C продолжительность окисления волокна толщиной 0,28 текс составляет 24 ч, а волокна толщиной 0,5 текс — 50 ч.

О большом значении продолжительности и, следовательно, полноте

окисления свидетельствуют следующие данные [75]. ПАН-Волокно толщиной 0,28 текс при 220°C окислялось в течение 24 ч. При последующей высокотемпературной обработке волокна получена углеродная нить с прочностью 75 кгс/мм<sup>2</sup>; при сокращении продолжительности окисления до 2 ч прочность углеродной нити снижалась до 70 кгс/мм<sup>2</sup>.

В процессе окисления происходит изменение физико-химических свойств ПАН-волокна. Прочность и удлинение уменьшаются; происходит усадка волокна по длине на 13—20%, диаметр его уменьшается на 45%. Плотность волокна, окисленного при 180°C в течение 12 ч, возрастает с 1,1975 до 1,3040 г/см<sup>3</sup>, гигроскопичность из-за наличия химически связанного кислорода повышается от 1,23 до 4,92% [31]. Отмечено [55], что при температуре 200°C на воздухе механические свойства волокна снижаются больше, чем в вакууме, а при 230°C, наоборот. Объясняется это тем, что при 230°C в присутствии кислорода воздуха образуются межмолекулярные связи, приводящие к упрочнению волокна.

Переработка углеродных волокон в текстильные материалы на обычном оборудовании связана с преодолением ряда трудностей. В связи с этим заслуживает внимания предложение [76] предварительно окислять ПАН-волокна под натяжением. После этого волокно можно перерабатывать на обычном текстильном оборудовании, придавая ему требуемую текстильную форму, с последующей карбонизацией и получением углеродного материала разнообразного текстильного ассортимента. Поскольку ПАН-волокно окисляется под натяжением, текстильные углеродные материалы получают с высокими механическими свойствами. Добиться таких же результатов при обработке тканей очень сложно из-за усадки уточных нитей на стадии окисления и карбонизации.

Окисленное волокно имеет достаточное удлинение, позволяющее перерабатывать его на обычном текстильном оборудовании; необходимо только создать условия текстильной переработки, предусматривающие усадку ткани на 12%. Затем ткани подвергаются карбонизации и графитации. Волокно, взятое из ткани, подвергнутой карбонизации, имеет прочность 200 кгс/мм<sup>2</sup>, модуль Юнга  $17,6 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>, а после графитации — прочность 141 кгс/мм<sup>2</sup>, модуль Юнга  $35 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>.

Критерии оценки качества окисленного ПАН, предназначенного для дальнейшей обработки, в литературе не приводятся. При окислении окраска ПАН-волокна становится вначале желтой, затем коричневой и, наконец, черной. Отмечается [65], что только из черного ПАН можно получить углеродное волокно высокого качества. Так, например, из нити толщиной 20 текс, полученной из штапельного волокна и окисленной до черного цвета, при последующей карбонизации получилось углеродное волокно с прочностью 60 гс/нить, а из нити, окисленной до темно-коричневого цвета, — с прочностью 20 гс/нить. Подобная органолептическая оценка степени окисления несовершенна, так как для материала черного цвета в зависимости от условий термического окисления свойства могут меняться в широком диапазоне. Надо полагать, что одним из объективных критериев оценки свойств материала может служить содержание кислорода в окисленном



ПАН. Степень внутримолекулярной циклизации и наличие межмолекулярных связей, видимо, также играют немаловажную роль, но пока отсутствуют надежные методы их определения и неизвестна корреляция между степенью циклизации и свойствами углеродного волокна.

### 3.3.5. Вытягивание ПАН-волокна в процессе окисления

Линейная форма макромолекул и наличие сильнополярных групп CN определяют физическую структуру ПАН-волокна. Макромолекулы ориентированы вдоль оси волокна, а в результате интенсивного межмолекулярного взаимодействия за счет групп CN создается своеобразная непрерывная сетчатая структура по всему объему полимера. Из-за сильного межмолекулярного взаимодействия и беспорядочного расположения групп CN полимер находится в аморфном или слабо-выраженном кристаллическом состоянии. Для подобных полимеров и волокон характерно изменение формы под воздействием температуры. При нагревании выше температуры стеклования ( $78-80^{\circ}\text{C}$ ) происходит сильная усадка волокна. На этом явлении основано получение объемных ПАН-нитей и изделий на их основе.

В процессе термического окисления также происходит заметная усадка волокна, вследствие чего наблюдается дезориентация структурных элементов ПАН-волокна. Нарушение ориентации на стадии окисления отрицательно сказывается на образовании структуры углерода при карбонизации, и в результате получаются малопрочные углеродные волокна.

Новым этапом в развитии производства углеродных волокон явилось применение ориентационной вытяжки на разных стадиях превращения химических волокон в углеродные. При получении углеродных волокон из ПАН-волокна особое значение имеет вытягивание волокна во время окисления. Именно благодаря этому были получены высокопрочные высоко модульные углеродные волокна.

Изменение длины ПАН-волокна во время окисления [41] в зависимости от нагрузки иллюстрирует рис. 3.15.

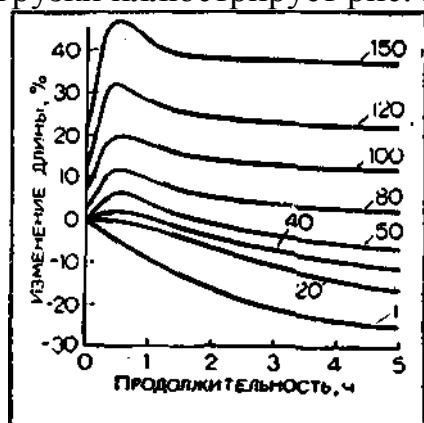


Рис. 3.15. Изменение длины ПАН-волокна во время окисления (температура  $220^{\circ}\text{C}$ ; нить из 720 волокон, толщина волокна 167 текс) при различных нагрузках (в гс).

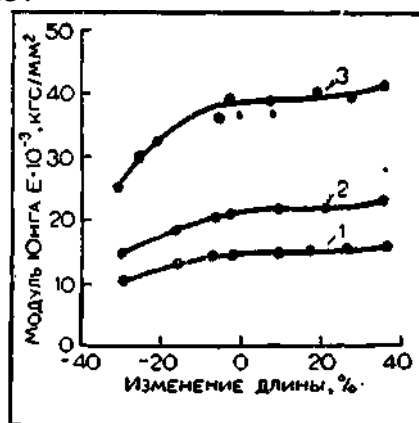


Рис. 3.16. Влияние вытягивания при окислении ( $220^{\circ}\text{C}$ ) на модуль Юнга волокна, подвергнутого термической обработке при различных температурах:

1 —  $1000^{\circ}\text{C}$ ; 2 —  $1500^{\circ}\text{C}$ ; 3 —  $2500^{\circ}\text{C}$

Окисление в свободном состоянии сопровождается усадкой волокна более

чем на 20%. По мере увеличения нагрузки усадка снижается, и при достижении определенной нагрузки волокно начинает удлиняться. Максимальная деформация в указанных условиях окисления достигает 40%. Изменение линейных размеров волокна наиболее интенсивно происходит в течение первого часа окисления, после чего продолжительность окисления мало сказывается на деформации волокна.

Вытягивание на стадии окисления приводит к значительному увеличению прочности и модуля Юнга углеродного волокна. По мере увеличения степени вытягивания при окислении возрастает модуль Юнга карбонизованного и особенно графитированного углеродного волокна (рис. 3.16).

При использовании в качестве исходного сырья волокна из сополимеров АН с метилметакрилатом или винилацетатом степень вытягивания при окислении также существенно влияет на прочность и модуль Юнга углеродного волокна (табл. 3.5).

Таблица 3.5. Влияние вытягивания при окислении ПАН-волокна на свойства карбонизованного и графитированного волокна

Нагрузка на нить (нить из 160 элемен- тарных нитей толщи- ной 0,3 текс каждая. Окисление 24 ч, тем- пература 220 °С), гс	Изменение длины волокна во время окисления, %	Свойства волокна после карбонизации (1000 °С, инертная среда)		Свойства волокна после графитации (2500 °С, инертная среда)	
		прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
0	-40	70	9,1	56	21,0
10	-12	70	11,2	70	26,0
20	+2	84	14,0	84	33,0
30	+15	140	14,7	140	37,0
40	+36	140	14,7	140	42,0

В условиях свободной усадки при окислении карбонизованное волокно имеет прочность 70 кгс/мм<sup>2</sup>, а графитированное — 56—70 кгс/мм<sup>2</sup>. В результате вытягивания прочность карбонизованного и графитированного волокна увеличивается вдвое (140 кгс/мм<sup>2</sup>); модуль так же возрастает, особенно после графитации, что хорошо согласуется с данными рис. 3.16.

Из данных табл. 3.5 видно, что при увеличении степени вытягивания ПАН-волокна во время окисления (при удлинении более чем на 15%) прочность карбонизованного и графитированного волокна, а также модуль Юнга карбонизованного волокна не изменяются. В то же время модуль Юнга графитированного волокна непрерывно возрастает.

На основании приведенных данных нельзя определить оптимальную степень вытягивания во время окисления ПАН-волокна, так как, надо полагать, она зависит от многих факторов (свойств исходного волокна, условий окисления, карбонизации и графитации).

Однако существенное влияние степени вытягивания при окислении на свойства углеродного волокна очевидно.

Термоокислительная деструкция в какой-то мере нарушает ориентацию волокна, и вытягивание способствует сохранению ориентации зациклизованного ПАН-волокна. В процессе окисления протекают по крайней мере две группы реакций — внутримолекулярная циклизация и образование межмолекулярных связей. Внутримолекулярная циклизация хотя и может отрицательно влиять на ориентационное вытягивание волокна, но, видимо, не исключает его возможность. Сшивки, безусловно, затрудняет

вытягивание волокна. Поэтому наибольший эффект от вытягивания, казалось бы, может быть получен, когда на первом этапе окисления протекает преимущественно внутримолекулярная циклизация, а при более глубоких стадиях окисления — структурирование, фиксирующее достигнутый эффект ориентации. К сожалению, эти процессы химических превращений ПАН невозможно контролировать, что затрудняет нахождение оптимальных условий вытягивания при окислении.

Характер кривых на рис. 3.15 косвенно указывает на то, что при окислении в течение более 1 ч происходит структурирование, так как деформация волокна при разных нагрузках остается неизменной. Видимо, при варьировании температуры и продолжительности окисления можно найти оптимальные условия вытягивания волокна.

В последние годы проведены исследования по применению высокопрочного (прочность 63—72 гс/текс) ПАН-волокна, которое в отличие от ПАН-волокна средней прочности сильно ориентировано. При окислении под нагрузкой среднечинное волокно претерпевает гораздо большую деформацию по сравнению с высокопрочным волокном [18] (рис. 3.17).

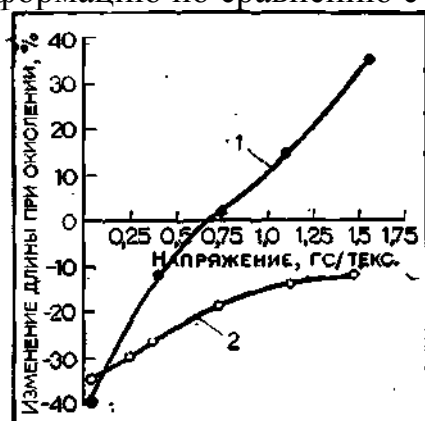


Рис. 3.17. Изменение длины ПАН-волокна при окислении в зависимости от нагрузки:  
1 — волокно средней прочности; 2 — высокопрочное волокно.

Отсюда следует, что окисление высокопрочного ПАН-волокна возможно проводить при частичной усадке, так как высокая степень ориентации исходного волокна обеспечивает получение из него окисленного волокна, в котором сохраняется достаточная ориентация [17].

Из такого волокна получается высокопрочное углеродное волокно (см. табл. 3.3).

### 3.4. КАРБОНИЗАЦИЯ

Обычно границей раздела процессов карбонизации и графитации служит конечная температура карбонизации. Эта температура в известной мере условная и по данным различных авторов различна. Помимо температуры существенную роль играет скорость нагревания и продолжительность выдержки в изотермических условиях. В зависимости от этих параметров изменяются свойства углеродного волокна. По Бэкону [77], углеродные волокна получают при конечных температурах обработки 1000—1500°C. Однако приводятся и более низкие значения (700—800°C) температуры карбонизации. Важнейшим критерием выбора температуры служат требуемые свойства углеродного волокна, которое само является важным техническим продуктом, а также требования к углеродному волокну,

предназначенному для последующей графитации.

В процессе карбонизации происходят сложные химические превращения полимера и структурные изменения, конечным результатом которых является образование турбостратной структуры углерода и изменение физико-механических свойств материала.

### 3.4.1. Физико-химические процессы при карбонизации

В процессе карбонизации под влиянием теплового воздействия происходят более глубокие термические превращения полимера вплоть до получения материала, содержащего до 90—95% углерода.

При деструкции выделяются газообразные и смолообразные продукты. Обстоятельные исследования по изучению состава продуктов были выполнены Мадорским [60]. Пиролиз ПАН проводился в глубоком вакууме при температуре до 800°C, при этом продукты деструкции разделялись на две группы: фракция, летучая при комнатной температуре и нелетучая при — 190°C ( $V_{25}$ ), и фракция, летучая в условиях пиролиза и нелетучая (конденсирующая) при комнатной температуре ( $V_{\text{пир}}$ ). Количество продуктов распада и их фракционный состав в зависимости от температуры приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6. Пиролиз полиакрилонитрила

№ образца	Температура пиролиза, °C	Содержание летучих, %	Фракционный состав летучих, вес. %	
			$V_{\text{пир}}$	$V_{25}$
1	250	21,5	86,3	13,7
2	250	20,7	89,1	10,9
3	250	18,0	89,0	12,0
4	275	34,9	88,0	12,0
5	300	46,6	86,3	13,7
6	325	53,4	88,4	11,6
7	325	52,3	88,6	11,4
8	325	49,7	87,4	12,6
9	325	50,6	88,8	11,2
10	350	57,7	88,7	11,3
11	350	57,9	87,8	12,2
12	400	67,7	90,1	9,9
13	425	70,2	87,8	12,2
14	455	72,8	88,3	11,7
15	800	94,0	86,0	14,0
			Среднее 88,0	12,0

Характерно, что соотношение фракций  $V_{\text{пир}}/V_{25}$  во всем диапазоне исследованных температур оставалось постоянным. Мадорский указывает на содержание среди продуктов деструкции лабильных соединений, легко полимеризующихся. Это может привести к ошибкам при анализе продуктов распада, чем частично объясняется расхождение результатов, полученных различными авторами. Среди продуктов деструкции фракции  $V_{25}$  масс-спектрометрическим анализом обнаружены цианистый водород, акрилонитрил, винилацетонитрил, пиррол, ацетонитрил, бутилонитрил и пропилонитрил. В среднем содержание цианистого водорода, акрилонитрила и винилацетонитрила составляло соответственно 2,9; 5,2; 3,7 вес. % от массы исходного полимера.

Мадорский в продуктах распада не обнаружил аммиака, что противоречит более поздним данным, полученным другими авторами. Наличие аммиака в

продуктах термоокислительной деструкции ПАН является бесспорным. К основным газообразным продуктам деструкции относятся HCN, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O и, видимо, акрилонитрил [60, с. 208—216]. Содержание водорода незначительно (менее 0,1 % от массы полимера). Это лишний раз подтверждает, что дегидрирование полимера протекает с трудом и для удаления водорода с минимальной потерей массы углерода необходимо наличие в полимере атомов других элементов или предварительное окисление полимера, способствующее дегидрированию (дегидратации).

Остаток по мере углубления пиролиза постепенно обогащается углеродом. Изменение содержания углерода, водорода и азота [54] в зависимости от температуры карбонизации показано на рис. 3.18.

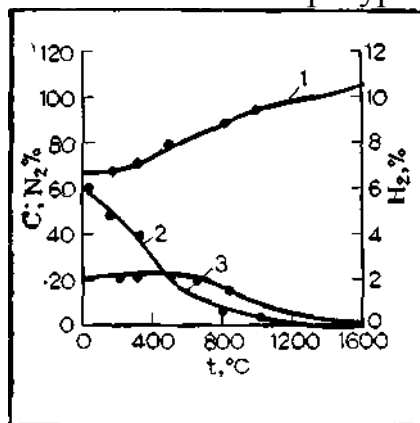


Рис. 3.18. Влияние температуры на химический состав ПАН:  
1 — углерод; 2 — водород; 3 — азот.

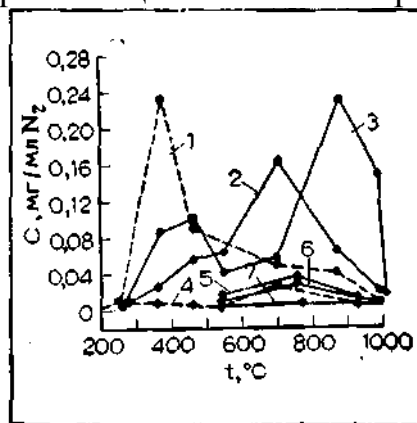


Рис. 3.19. Кинетика выделения газообразных продуктов при карбонизации окисленного ПАН-волокна (скорость нагрева 500 °C/ч):  
1 — CO<sub>2</sub>; 2 — NH<sub>3</sub>; 3 — HCN; 4 — H<sub>2</sub>O  
5 — CH<sub>4</sub>; 6 — CO; 7 — H<sub>2</sub>.

Содержание водорода начинает резко уменьшаться при температуре около 300°C, т. е. дегидрирование интенсивно происходит на первых стадиях карбонизации. Поскольку содержание других элементов ПАН в этом интервале температуры мало меняется, то дегидрирование связано с процессом дегидратации за счет кислорода, присоединенного к полимеру во время окисления. По данным Ватта и Джонсона [41], при карбонизации в вакууме до температуры 550°C выделяется примерно 4% воды от массы материала. Содержание азота начинает резко уменьшаться при температуре около 700°C, что в известной мере коррелируется с составом газовой фазы.

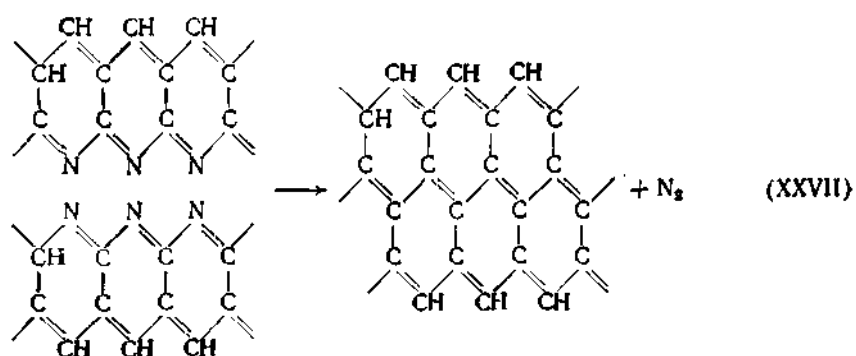
Содержание углерода в остатке монотонно повышается, хотя даже при достижении температуры 1000°C оно не превышает 93%. Остальное (до 100%) приходится главным образом на азот, который входит в систему сопряженных циклов и прочно связан с атомами углерода.

Кинетика [78] выделения продуктов распада при пиролизе окисленного ПАН-волокна в зависимости от температуры карбонизации показана на рис. 3.19, из которого видно, что NH<sub>3</sub> бурно выделяется в пределах 500—850°C, достигая максимального значения при 700°C; для HCN характерны два максимума выделения; при температуре 450 и 850°C. Относительно много CO<sub>2</sub> образуется в интервале температур 250—450°C.

В работе [79] приводятся несколько другие результаты: область

максимального выделения  $\text{NH}_3$  соответствует  $300\text{—}500^\circ\text{C}$ , а  $\text{HCN}$ —  $400\text{—}900^\circ\text{C}$ .

В более поздней работе Ватта и Грина [80] подробно изучалась кинетика выделения продуктов пиролиза для окисленных и неокисленных образцов ПАН-волокна. Пиролиз ПАН-волокна проводился в аппарате низкого давления, а выделяющиеся продукты идентифицировались с помощью масс-спектрометра. При температуре  $500^\circ\text{C}$  образуется максимальное количество  $\text{H}_2$  как для окисленных, так и для неокисленных волокон, причем из неокисленных волокон водорода выделяется больше;  $\text{CO}$  выделяется только из окисленных волокон, причем больше всего при  $500^\circ\text{C}$ , постепенно уменьшаясь с повышением температуры. Максимальное выделение  $\text{N}_2$  отмечается при температуре  $700\text{—}900^\circ\text{C}$ . Предполагается, что в этих условиях происходит реакция сшивания соседних цепей лестничного полимера по схеме XXVII:



Эта реакция ограничена стерическими препятствиями и протекает лишь при определенной температуре с малой скоростью. При конечной температуре карбонизации  $1000^\circ\text{C}$  в волокне остается 7% азота.

$\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  выделяются только из окисленных волокон; максимум выделения соответствует  $300^\circ\text{C}$ , причем  $\text{CO}_2$  образуется больше, чем  $\text{H}_2\text{O}$ .

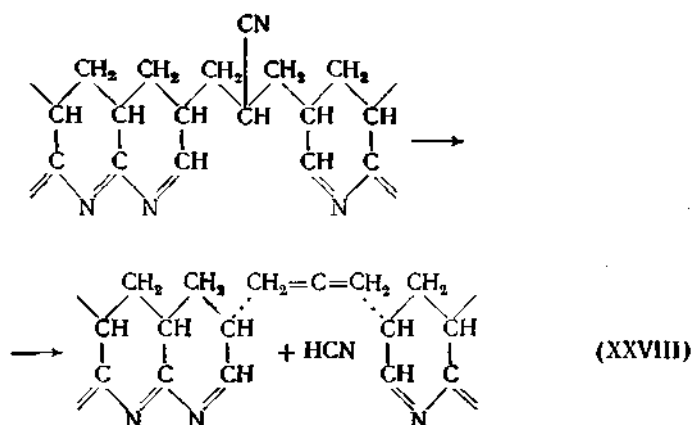
Выделение  $\text{CO}_2$  из окисленных волокон может служить косвенным доказательством возникновения карбоксильных групп, которые являются активными центрами инициирования образования лестничного полимера. Карбоксильные группы образуются в основной цепи полимера, а не за счет гидролиза нитрильных групп.

Кроме перечисленных выше продуктов распада были идентифицированы и другие соединения, в основном углеводороды  $\text{C}_3$ , которые выделяются из алифатических участков, содержащих в цепи три атома углерода, по схеме XXVIII:

Пропандиен, образующийся как первичный продукт, подвергается гидрогенизации водородом, выделяющимся при распаде ПАН. Повышенное выделение углеводородов из неокисленного волокна в области  $300\text{—}500^\circ\text{C}$  указывает на относительно большее разрушение структуры, чем в случае окисленного волокна, что позволяет сделать вывод о большем содержании лестничного полимера в окисленном ПАН.

Несоответствие данных по кинетике выделения газообразных продуктов, приводимых разными авторами, может быть объяснено различными

условиями карбонизации и свойствами предматериала. Химические процессы деструкции ПАН протекают в широкой области температур вплоть до 1000°C и даже на этой стадии еще полностью не заканчиваются. Это обусловлено высокой термической стойкостью окисленного ПАН и продуктов его превращения, в макромолекулах которого содержатся участки сопряженных связей.



В процессе карбонизации происходят потери массы ПАН. Выход углеродного материала составляет примерно 40% от массы волокна, или 70% от теоретического содержания углерода в ПАН.

В ряде работ с помощью термогравиметрического анализа в большинстве случаев неокисленного ПАН в инертной среде изучается кинетика газовыделения. Хотя для ПАН неокисленного кинетика несколько иная, чем для окисленного, тем не менее общие качественные закономерности сохраняются.

В работах З. С. Смуткиной и сотр. приведены гравиметрический [52] и дифференциально-термический [81] анализы ПАН- порошка разного молекулярного веса и ПАН-волокна различной ориентации, достигаемой путем изменения степени вытягивания волокна в процессе его получения [82]. Деструкция образцов проводилась в среде аргона при скорости нагревания 2 и 10°C/мин.

Между порошками и ПАН-волокном наблюдается различие в термических характеристиках. Как видно из рис. 3.20, на дифференциальных кривых волокна выявляются два максимума (280 и 420°C), тогда как на кривых для порошка — три максимума (260, 320, 420°C).

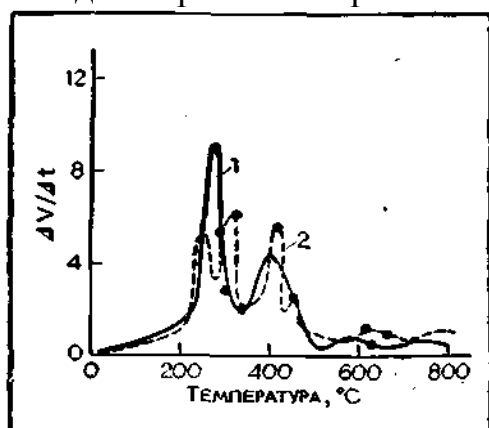


Рис. 3.20. Дифференциальные кривые потерь массы ПАН:  
1 — волокно; 2 — порошок.

Потери массы порошка при прочих равных условиях больше, чем для волокна. Эффективная энергия активации термодеструкции порошка равна 32,2 ккал/моль, а волокна составляет 64,4 ккал/моль. Ориентация замедляет деструкцию; наличие двух или трех максимумов, видимо, связано с различной структурной неоднородностью ПАН-порошка и волокна.

Расчет тепловых эффектов по данным дифференциально-термического анализа проводился по формуле

$$q = \alpha q_0 \frac{S}{S_0}$$

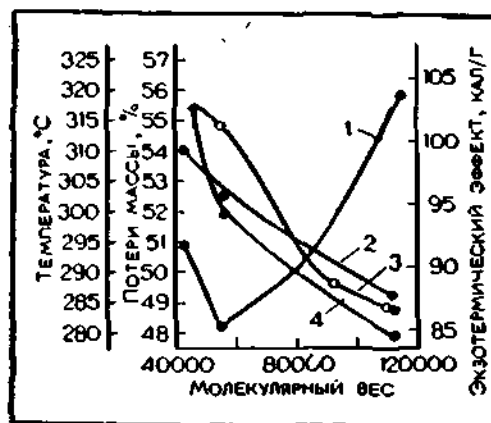
где  $q$  и  $q_0$  — тепловые эффекты исследуемого образца и эталона (сульфат натрия);  $\alpha = 1 + 0,00058 \Delta t$  ( $\Delta t$  — разность между температурами образца и эталона);  $S$  и  $S_0$  — площади эффектов образца и эталона соответственно.

При этом оказалось, что максимальный экзотермический эффект ПАН-волокна проявляется при 308°C, а порошка — при 276°C. По абсолютному значению экзотермический эффект порошка гораздо выше, чем для волокна. При длительном пребывании порошка и волокна на воздухе экзотермический эффект снижается, особенно для порошка. После предварительного прогрева (210°C) образцов в течение 8 ч в аргоне экзотермический эффект для порошка исчезает, а для волокна значительно снижается, одновременно уменьшается интенсивность полосы поглощения группы CN. Экзотермический тепловой эффект является следствием образования сопряженных связей, что хорошо коррелируется с изменением содержания групп CN. Различие в экзотермических эффектах порошка и волокна вызвано различным вкладом внутримолекулярных и межмолекулярных реакций. Для порошка, видимо, преобладает циклизация, а для волокна — интенсивнее протекает структурирование.

Для выяснения влияния молекулярного веса и ориентации на ход термического распада применялись ПАН-порошки с молекулярным весом 44600, 57800, 115000 и волокна с разной степенью вытягивания, имеющие прочность 2 кгс/мм<sup>2</sup> (невытянутое), 13, 31,1 и 61 кгс/мм<sup>2</sup>. Термогравиметрические характеристики порошков ПАН приведены на рис. 3.21.

Рис. 3.21. Влияние молекулярного веса ПАН на тепловые эффекты и потери массы:

1 — экзотермический эффект;  
2 — температура экзотермического эффекта;  
3 — потери массы;  
4 — температура максимума основного газовыделения.



С увеличением молекулярного веса ПАН-порошка возрастает величина экзотермического эффекта (исключение составляет ПАН с молекулярным весом 44000), в то время как температура экзотермического эффекта, температура максимума выделения газов и потери массы уменьшаются. По мнению авторов работы [82], наблюдаемые явления можно объяснить исходя



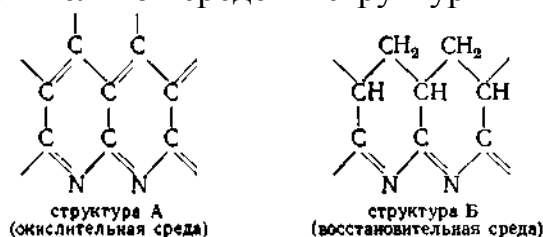
из цепного механизма образования и распространения сопряженных углерод-азотных связей.

С увеличением молекулярного веса большее число звеньев подвергается циклизации, вследствие чего возрастает величина экзотермического эффекта. Уменьшение выхода летучих и потерн массы являются следствием термостабн- лизации полимера участками сопряжения. Выделение большого количества тепла при возникновении сопряжения вызывает локальный нагрев молекул и более интенсивное колебание в соседних звеньях, что приводит к понижению температуры максимального газовыделения.

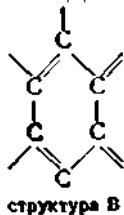
Степень вытягивания (ориентация) волокна мало влияет на величину экзотермического эффекта. Для волокна с максимальной прочностью ( $61 \text{ кгс/мм}^2$ ) выявляются два экзотермических эффекта: при  $260$  и  $400^\circ\text{C}$ ; для остальных — три: при  $240$ ,  $320$ ,  $400^\circ\text{C}$ ; причем в первом случае экзотермические эффекты сдвинуты в сторону более высоких температур. Полученные данные свидетельствуют о том, что на механизм разложения ПАН оказывают влияние только большие степени ориентации (вытягивания) волокна.

Как указывалось выше, в процессе окисления происходят химические изменения полимера. На стадии карбонизации продолжаются более глубокие химические и структурные превращения ПАН. Видимо, на начальных стадиях имеет место постепенное накопление нафтиридиновых и полностью гидроароматических циклов, а при более высоких температурах (около  $400^\circ\text{C}$ ) отщепление азота в виде  $\text{HCN}$  и  $\text{NH}_3$  и образование плоскостных структур из шестизвенных графитированных циклов углерода.

По мнению японских исследователей [55], при предварительной обработке в окислительной среде образуются структуры типа А, а в восстановительной среде — структуры типа Б.



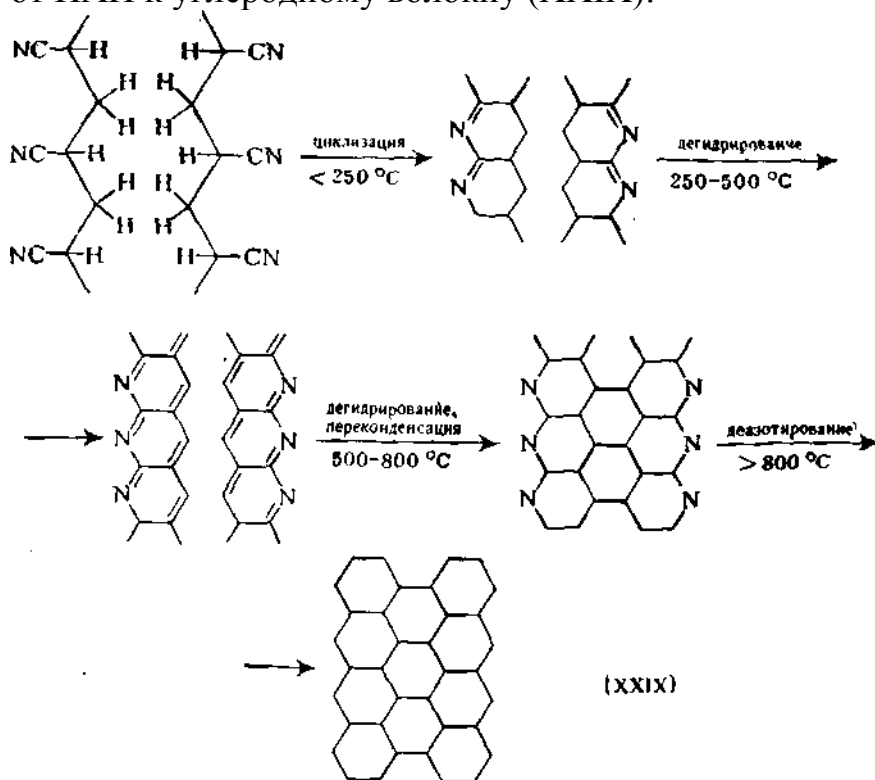
При карбонизации возникают углеродные конденсированные графитоподобные циклы типа В:



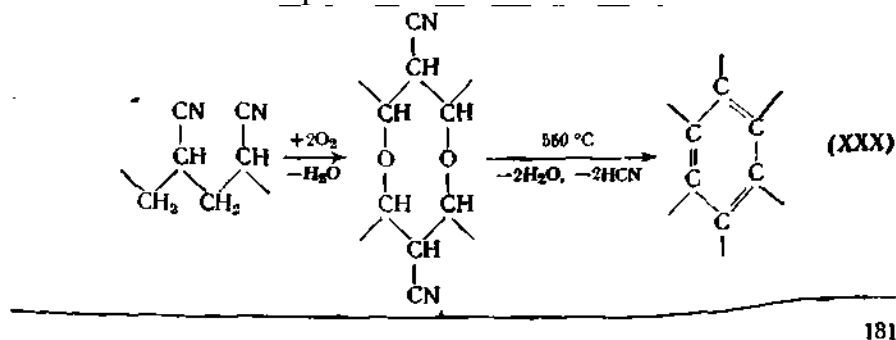
Помимо различия в химическом составе и в содержании двойных сопряженных связей структуры А и Б отличаются пространственной конфигурацией. Особенность структуры А состоит в том, что она имеет плоскостное строение и относительно легко переходит в структуру В с образованием турбостратной формы углерода. Структура Б представляет собой спиральную конфигурацию, и ее переход в структуру В затруднен. В

интервале температур между 300°C и 500—600°C структура Б превращается в структуру А, а затем при температуре выше 600°C — в структуру В. Доказательством такого перехода служат рентгеноструктурные данные, согласно которым интенсивность рефлексов по мере повышения температуры до 600°C возрастает. Рефлексы 20 с значением 24—25° обусловлены отражением от структур типа А, отражение от структуры Б отсутствует. Максимальное значение пика 20=25° обнаруживается при температурах ниже 600°C, а 20 = 24° — выше 600°C. Дифракционные рефлексы 20=24° обусловлены отражением от кольчатых углеродных структур типа В.

В. И. Касаточкиным и сотр. [83] предложена следующая схема перехода от ПАН к углеродному волокну (XXIX):



По Ватту и Джонсону [41], образование ароматических циклов из окисленного ПАН протекает по схеме XXX:



Предложены и другие варианты перехода от ПАН к углеродному волокну. Все они являются гипотетическими, трудно поддающимися экспериментальной проверке. Надо полагать, что при карбонизации протекает ряд взаимосвязанных реакций, приводящих в итоге к образованию

углеродного скелета. Поэтому вряд ли можно описать сложные процессы термической деструкции ПАН какой-либо одной реакцией или одной схемой. Согласно предположению ряда авторов и данным рентгеноструктурного анализа, в зависимости от условий карбонизации образование ароматических углеродных циклов начинается при температурах выше 300°C.

### **3.4.2. Структурные превращения ПАН-волокна при карбонизации**

В процессе карбонизации изменяется физическая структура полимера. Несмотря на многочисленные исследования, тонкая структура ПАН-волокон не выяснена, что объясняется не недостатком фактических данных, а трудностями их интерпретаций. Большинство исследователей считает ПАН-волокна аморфными или имеющими двухмерную кристаллическую структуру. Соответственно рефлексы на рентгенограммах обусловлены отражением от двухмерных кристаллитов или являются следствием ориентации макромолекул. Бесспорно, и это особенно важно, что полиакрилонитрильное, как и любое химическое, волокно построено из фибрилл. Ширина фибрилл ПАН-волокна, по данным работы [84], составляет 180—200 Å, но эти значения явно завышены. Но обобщенным экспериментальным данным ширина фибрилл ПАН-волокон не превышает 100 Å [85, с. 94, 197, 390].

При обработке комплексных нитей или тех же нитей в форме тканей пиролитические процессы протекают в каждой элементарной нити, поэтому элементарная нить является отдельным самостоятельным объектом. В этом состоит специфика и отличие термической обработки волокна от термической обработки массивных образцов, в которых физико-механические процессы происходят в большом объеме материала. Именно потому, что каждая элементарная нить является самостоятельной единицей материала, удастся сохранить форму волокна и получить углерод в волокнистой форме с присущими ему специфическими ценными свойствами. В свою очередь нити построены из фибрилл. Можно допустить, что в элементарной нити каждая фибрилла также является частью материала, в которой по крайней мере на ранних стадиях протекают все процессы превращения органического волокна в углеродное волокно.

Характерная особенность ПАН-волокна как исходного сырья, применяемого для получения углеродных волокон, состоит в том, что предварительно зациклизованные макромолекулы, являющиеся предматериалом, расположены параллельно друг другу и оси волокна. Вытягивание при окислении и образование межмолекулярных связей способствуют сохранению ориентации макромолекул. Благодаря этому в дальнейшем облегчается образование организованной формы углерода и упрощается технологический процесс получения углеродного, особенно высокопрочного волокна. В этом заключается существенное преимущество ПАН-волокна перед гидратцеллюлозным.

Многие исследователи для изучения процесса карбонизации применяли рентгеноструктурный анализ и пользовались электронным микроскопом. Как

и следовало ожидать, получены разноречивые данные, обусловленные, с одной стороны, различными условиями карбонизации, а с другой — субъективными моментами, особенно при трактовке результатов электронно-микроскопических исследований. Согласно Шиндо [79], по данным рентгеновского анализа, при 300°C происходит резкое изменение структуры; более богатая интерференционная картина наблюдается при 800°C и выше.

Уже при 800°C появляется отражение от плоскости 002, свидетельствующее о возникновении графитоподобных структур, причем плоскости кристаллитов расположены параллельно оси волокна. Заметное падение интенсивности рефлексов, соответствующих межплоскостным расстояниям 5,2 и 3,0А, при 240—260°C, наблюдавшееся В. А. Каргиным и И. А. Литвиновым [86], обусловлено внутримолекулярной циклизацией. Однако при температуре выше 300°C интенсивность отражения снова возрастает, при этом появляются рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 5,5 и 3,5А. При температуре выше 600°C рефлекс плоскости 5,5А исчезает. Авторы не дают четкой трактовки и анализа рентгеноструктурных данных. Однако на основании электронно-микроскопических и рентгеновских исследований они приходят к выводу, что вплоть до 800°C сохраняются исходная сферолитная и фибриллярная структура, а также ориентация в ПАН-пленках и ПАН- волокнах. В процессе карбонизации возникает своеобразный псевдоморфизм, заключающийся в сохранении внешней формы (надмолекулярных образований) при одновременном изменении структуры и состава полимера. К иным выводам пришли Ватт и Джонсон [41]. По их данным, ширина фибрилл в исходном волокне равна примерно 100 А, тогда как в углеродном волокне она увеличивается до 800—1000 А. В процессе высокотемпературной обработки происходит сшивание фибрилл, в результате чего увеличиваются их размеры. Вместе с тем в них сохраняется скелет исходных микрофибрилл. Микрофибриллы ПАН являются теми морфологическими структурными элементами, в которых протекают все процессы на стадии карбонизации. В таком случае ширина фибрилл должна лимитировать размеры кристаллов  $L_c$ . При ширине фибрилл ПАН-волокна, равной 150А, и усадке, равной 60%, предельное значение  $L_c$  должно составлять 90А, что согласуется с данными Шиндо.

По мнению авторов работы [55], структура типа А (см. стр. 180) сохраняется до температуры 800°C и затем исчезает. Отражение от плоскости 002 начинает выявляться при температуре выше 800— 1000°C, что согласуется с результатами других исследователей.

Образование плоскостей, состоящих из шестичленных циклов углерода, содержащих сопряженные  $\pi$ -связи, начинается при температуре выше 300°C [79]. В интервале температур 300—1000°C происходит превращение органического волокна в углеродное. На этой стадии материал представляет собой смесь ароматических плоскостных структур углерода и атомов углерода, не сформированных в графитоподобные ядра.

По мере повышения температуры увеличиваются число и размеры ароматических плоскостей [87]. Эти плоскости расположены хаотически в

массе материала, в них включены инородные атомы; плоскости обрамлены радикалами. Их можно рассматривать как плоскостные кристаллы. Только при температурах выше 800°C начинается взаимная ориентация плоскостей с образованием турбостратной формы углерода, что фиксируется появлением отражения рентгеновских лучей от плоскости 002. В связи со структурными преобразованиями на этой стадии изменяются физико-механические свойства материала.

### 3.4.3. Изменение свойств волокна в процессе карбонизации

Прочность волокна изменяется своеобразно, но вполне закономерно [79]. На начальных стадиях карбонизации она уменьшается, достигая минимального значения при температуре около 300°C, а затем с повышением температуры обработки возрастает (рис. 3.22 а).

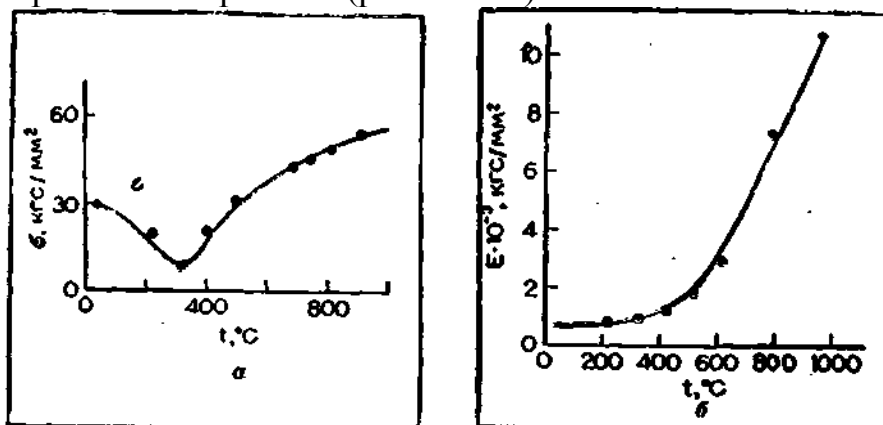


Рис. 3.22. Зависимость механических свойств ПАН-волокна от температуры карбонизации:

а — прочность волокна; б — модуль Юнга волокна.

В связи с потерей массы при карбонизации в свободном состоянии происходит усадка волокна, особенно интенсивная на стадии наиболее бурного протекания химических процессов, разрывные деформации волокна в пределах температур 300—1000°C снижаются с 2,2 до 1,0% при удлинении волокна после окисления, равном 18%. Модуль Юнга вначале (до 300°C) мало изменяется, а затем с повышением температуры резко возрастает (рис. 3.22,б).

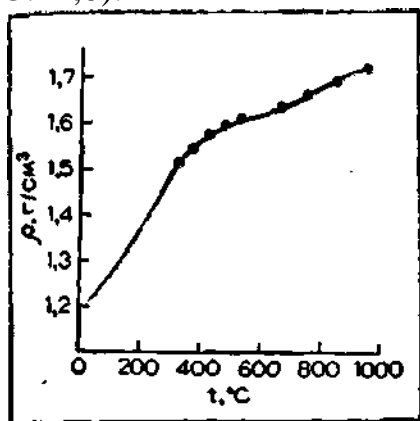


Рис. 3.23. Зависимость плотности волокна от температуры карбонизации.

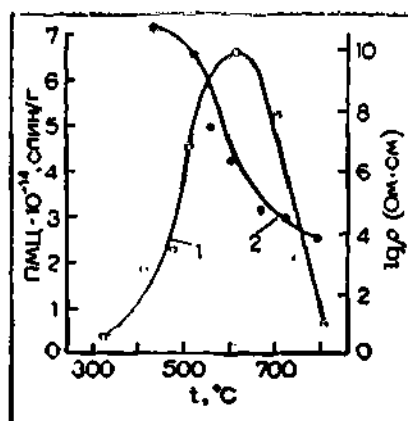


Рис. 3.24. Зависимость ПМЦ (1) и удельного объемного электрического сопротивления (2) ПАН-волокна от температуры карбонизации.

Кажущаяся плотность волокна монотонно увеличивается [55]. При температуре около 600°C рост плотности несколько замедляется (рис. 3.23).

Число парамагнитных центров интенсивно возрастает при температурах от 300 до 600°C и затем также интенсивно убывает (рис. 3.24). Электрическое сопротивление волокна начинает резко уменьшаться после достижения температуры 500—600°C (рис. 3.24).

#### 3.4.4. Некоторые закономерности процесса карбонизации

На основании анализа данных, отражающих физико-химические процессы, структурные превращения и изменение механических свойств волокна, можно выделить три характерные температурные области карбонизации: 300—400°C; 400—600°C; выше 600°C.

При температурах до 300°C интенсивно протекают химические процессы, связанные с циклизацией и образованием межмолекулярных связей, а также более глубокой термической деструкцией, сопровождающейся выделением газообразных продуктов, что подтверждается данными ИК-спектроскопического анализа, экзотермическими пиками, кривыми дифференциально-термического анализа, а также максимальными значениями скорости выделения газообразных продуктов, определенными методом ТГА. Судя по рентгеноструктурным данным, на этой стадии происходит изменение физической структуры исходного волокна. В результате ослабления межмолекулярных связей, приводящего к дезориентации элементов структуры, уменьшается прочность волокна. Из-за образования гетероароматических структур, несмотря на деструкцию, модуль Юнга мало изменяется. В этой области температур выделяются CO<sub>2</sub>, HCN, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O, причем больше всего CO<sub>2</sub>,

В пределах температур 400—600°C, хотя и с меньшей скоростью, продолжается деструкция полимера, при этом основными газообразными продуктами реакции являются NH<sub>3</sub> и HCN. К характерным особенностям этой стадии относится большой вклад, вносимый в суммарный процесс реакциями, протекающими по гомолитическому механизму с образованием свободных радикалов, несущих неспаренные электроны. Это подтверждается резким увеличением ПМЦ (см. рис. 3.24). Свободные радикалы, видимо, возникают в результате расщепления шестизвенных гетероциклов, образовавшихся на более ранних стадиях реакции, и разложения других промежуточных продуктов превращения полимера. Результатом этих процессов является образование NH<sub>3</sub> и HCN. Глубокая перестройка полимера сопровождается возникновением шестизвенных углеродных циклов, обрамленных радикалами различного строения, содержащих помимо углерода другие атомы, и свободными (неспаренными) электронами. Возникновение элементов углеродной структуры сопровождается повышением прочности и началом роста модуля Юнга. Увеличение электропроводности связано с наличием участков π-сопряжения в цепи и началом образования плоскостей, построенных из шестизвенных углеродных ароматических циклов, содержащих также π-связи.

При температурах 600—1000°C снова увеличивается выделение HCN и



$\text{NH}_3$ . Максимальное выделение  $\text{NH}_3$  соответствует температуре  $700^\circ\text{C}$ , а  $\text{HCN}$  - температуре  $900^\circ\text{C}$ . В газообразных продуктах распада содержится немного  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  (см. рис. 3.19). Характерно, что даже при достижении температуры примерно  $1000^\circ\text{C}$  в остатке все еще содержится азот, который, видимо, входит в гетероциклы. На этой стадии карбонизации увеличиваются число ароматических циклов и размеры плоскостей за счет ароматизации углерода, что сопровождается резким снижением электрического сопротивления. В образовании подобных структур существенную роль начинает играть рекомбинация атомов, несущих неспаренные электроны. Однако плоскости расположены беспорядочно по объему материала, и лишь при температурах выше  $800\text{—}1000^\circ\text{C}$  начинается их сближение с образованием пространственной турбостратной структуры углерода. В результате этого появляется отражение от плоскости 002. Прочность и модуль Юнга продолжают увеличиваться; происходит более плотная упаковка материала вследствие все большего накопления связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}\equiv\text{C}$  вместо связей  $\text{C}-\text{C}$  и уменьшение пористости материала. Конечная температура карбонизации определяет глубину прохождения этих процессов и свойства углеродного материала.

Рассмотренные выше закономерности относятся к процессу карбонизации, проводимому без вытягивания, т. е. со свободной усадкой материала. Качественно эти закономерности сохраняются и при карбонизации под натяжением, хотя фактор натяжения может внести некоторые коррективы. Данные о дополнительном влиянии ориентации на физико-химические процессы в литературе отсутствуют; известно только, что в результате вытягивания улучшается ориентация и повышаются прочность и модуль Юнга углеродного волокна.

#### 3.4.5. Основные условия карбонизации

Основными параметрами процесса карбонизации, влияющими на качество углеродного волокна, являются среда, температурно- временные режимы ( $T\text{—}\tau$ ) и степень вытягивания.

**Влияние среды.** Карбонизации может подвергаться предварительно окисленное волокно, а также волокно, не подвергавшееся окислению. Процесс может проводиться в окислительной, восстановительной и нейтральной средах.

Окислительной средой служит кислород воздуха, восстановительной — водород, нейтральной — азот или аргон. В табл. 3.7 приведены данные о влиянии среды при карбонизации на модуль Юнга графитированного волокна [19]. Образцы 1—3 представляли собой промышленное волокно куртель, образцы 4—8 — то же волокно, подвергнутое дополнительному 100%-ному вытягиванию при  $100^\circ\text{C}$ .

Таблица 3.7. Влияние среды при карбонизации на модуль Юнга графитированного волокна (графитация в среде аргона)

№ образца	Среда	Температура карбонизации, °C	Условия графитации		Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
			температура, °C	продолжительность, мин	
1	Аргон	1 000	2 500	15	13,86
2	Водород	1 000	2 500	15	8,36
3	Вакуум	1 000	2 500	15	16,66
4	Аргон	1 000	3 000	60	37,24
5	Воздух	400			
	Аргон	720	3 000	60	46,41
6	Воздух	450			
	Аргон	1 000	3 000	60	45,78
7	Азот	1 000	3 000	60	28,63
8	Водород	450			
	Аргон	1 000	3 000	60	25,9

Скорость нагревания при карбонизации составляла 0,5°C/мин. Из сравнения значений модуля Юнга образцов 1—3 видно, что наименее благоприятной является восстановительная среда. Карбонизация образцов 5, 6 и 8 проводилась на первой стадии в окислительной или восстановительной среде, а на второй — в инертной (аргон). Использование на низкотемпературной стадии (до 400—450°C) окислительной среды позволяет получить волокно с высоким модулем Юнга. Замена воздуха водородом вызывает резкое снижение значения модуля. Процесс термической обработки образцов 4 и 7 осуществлялся в нейтральной среде. Несколько неожиданным оказался тот факт, что при проведении процесса в аргоне вместо азота получается волокно с более высоким модулем. Видимо, в этом случае имеет значение не природа защитного газа, а наличие примесей кислорода, содержание которого в азоте, вероятно, было больше.

Среда оказывает влияние на прочность углеродного волокна. В том же патенте [19] приводятся данные, согласно которым при карбонизации в определенных условиях неокисленного волокна в аргоне получено углеродное волокно с прочностью 119 кгс/мм<sup>2</sup>, а если на первой стадии процесс проводился в среде водорода (до 430 °C), а затем в аргоне, то прочность углеродного волокна составляла 168 кгс/мм<sup>2</sup>.

Приведенные примеры помимо влияния среды показывают, что карбонизации можно подвергать неокисленное ПАН-волокно и получить углеродное волокно с относительно высокими механическими показателями. Однако с практической точки зрения этот метод карбонизации не представляет интереса по ряду причин. Приемлемые результаты можно получить только при очень медленном повышении температуры или большой продолжительности процесса (1,5—16 суток). По механическим показателям (прочность, модуль Юнга) углеродное волокно из неокисленного полимера уступает углеродному волокну из ПАН-волокна, подвергнутому предварительному окислению. Объясняется это тем, что в процессе окисления, особенно под натяжением, сохраняется более высокая ориентация макромолекул и образуются предструктуры, которые легче преобразуются в турбостратную форму углерода с более высокой степенью ориентации элементов структуры в углеродном волокне. При большой продолжительности процесса увеличивается расход инертного газа, а это



нежелательно из экономических соображений. Поэтому на практике, надо полагать, применяется метод получения углеродных волокон, включающий как обязательную стадию окисление,

В качестве среды для карбонизации кроме инертного газа и водорода могут быть использованы  $\text{HCl}$ , углеводороды и галоидпроизводные углеводородов [88].

В процессе карбонизации в результате глубоких химических превращений промежуточных продуктов распада на поверхности волокна осаждается аморфный углерод, снижающий механические свойства углеродного волокна. Для его удаления предложено [64] к инертному газу, в частности аргону, добавлять небольшое количество кислорода ( $0,000005—0,00025\%$ ), окисляющего аморфный углерод; при этом повышается прочность волокна. Однако необходимо соблюдать точную дозировку кислорода, так как при избытке его происходит окисление волокна и ухудшение механических свойств.

Для получения высокопрочного высокомодульного волокна с небольшим диаметром карбонизация окисленного ПАН-волокна проводится в инертной среде [89], содержащей пары воды ( $0,5—20$  объемн. %). В среде водяного пара происходит травление волокна, в результате которого диаметр волокна уменьшается в 3 раза по сравнению с волокном, изготовленным в обычных условиях.

При карбонизации в присутствии водяных паров получено углеродное волокно с прочностью до  $200 \text{ кгс/мм}^2$  и модулем Юнга  $31 \cdot 10^3 \text{ кгс/мм}^2$ ; при отсутствии водяных паров — с прочностью  $160 \text{ кгс/мм}^2$  и модулем Юнга  $25 \cdot 10^3 \text{ кгс/мм}^2$ .

**Температурно-временные режимы карбонизации.** Температурно-временные режимы карбонизации имеют исключительно важное значение, так как во многом они определяют качество углеродного волокна. Как указывалось выше, при карбонизации протекают сложные химические и структурные превращения ПАН и образуется определенная структурная форма углерода. Графит по сравнению с другими переходными формами углерода термодинамически наиболее устойчив; эта форма углерода соответствует минимальному значению свободной энергии или максимальному ее изменению (уменьшению) в процессе термического преобразования углерода. Однако такому переходу препятствует ряд моментов и прежде всего труднопреодолимые кинетические барьеры. Реальные углеродные волокна представляют собой неравновесные термодинамически неустойчивые системы, однако вследствие высоких кинетических барьеров эти системы необычайно стабильны и могут существовать неопределенно длительное время. В процессе получения углеродного волокна углерод из неравновесного состояния стремится перейти в равновесное состояние. Чем медленнее протекают процессы превращения углерода, тем более благоприятные условия создаются для образования совершенной его структуры (увеличение степени ароматизации, рост и ориентация кристаллов, снижение дефектности структуры и др.), определяющей свойства волокна. Это справедливо при условии, если не

происходит окисления углерода следами кислорода, который может присутствовать при проведении реакции. Однако слишком медленные процессы невыгодны по экономическим соображениям из-за снижения производительности оборудования. В подобных случаях выбираются разумные временные режимы, обеспечивающие получение продукта высокого качества при сохранении определенного уровня производительности оборудования.

Реальные параметры получения углеродных волокон в литературе не приводятся. Обычно в различных источниках даются широкие диапазоны, к тому же самые разнообразные. Приводимые иногда в статьях режимы, установленные в лаборатории, далеки от реальных, применяемых на практике.

Продолжительность определяется конечной температурой карбонизации и скоростью ее подъема. Как сообщалось выше, конечная температура карбонизации составляет 800—1500°C.

При применении неокисленного ПАН-волокна и проведении процесса в восстановительной и инертной среде применяются очень мягкие режимы. Скорость повышения температуры существенно влияет на свойства углеродного волокна. Согласно патенту [19] нагревание до 600°C проводится со скоростью 50°C/сут, а в пределах 600—1000°C — со скоростью 100°C/сут; минимальная скорость 0,5°C/мин. При карбонизации волокна куртель (конечная температура 1000°C) со скоростью нагрева до 3,3°C/мин и последующей графитации (температура 2500°C) получается волокно с модулем Юнга 5110 кгс/мм<sup>2</sup>, при снижении скорости подогрева до 0,5°C/мин. модуль повышается до 13860. В другом источнике [75] приводятся аналогичные результаты. Так, при карбонизации волокна куртель в инертной среде (температура 1000°C) со скоростью 0,5°C/мин модуль Юнга составляет 20—24,5·10<sup>3</sup> кгс/мм<sup>2</sup>, а с увеличением скорости до 5°C/мин он снижается до 5320 кгс/мм<sup>2</sup>. Приведенные данные относятся к волокну, прошедшему высокотемпературную обработку (2700°C). В этом же патенте [75] указывается, что скорость повышения температуры на первой стадии не должна превышать 1°C/мин. При более интенсивном повышении температуры протекает деструкция полимера, увеличивается выход летучих, снижается выход углерода и не успевают в достаточных количествах образоваться плоскостные сетки углерода, обеспечивающие получение в результате графитации волокна с большим модулем.

Применение предварительно окисленного волокна, в котором содержатся циклические структуры, позволяет уменьшить продолжительность карбонизации. К тому же наличие в таком материале химически связанного кислорода облегчает дегидрирование полимера, что в свою очередь приводит к ускорению процесса карбонизации. Согласно патенту [90] карбонизацию при конечных температурах 700—1200°C можно проводить за 1 ч, в другом патенте [91] рекомендуется ее осуществлять в течение 0,5—4 ч (температура 1000°C).

В заявке [92] указывается на возможность проведения карбонизации за очень короткое время (около 1,5 мин), т. е. практически при тепловом ударе.

Однако при этом получается полое углеродное волокно. По другим данным [93], также рекомендуется карбонизацию (конечная температура 1500°C) осуществлять в течение 45 с — 30 мин. Описан [94] способ проведения карбонизации, при котором во время повышения температуры волокно выдерживается примерно 30 мин в интервале температур 450—625°C, а затем температура повышается до 1500°C со скоростью 700°C/ч. Полученное в этих условиях волокно имело прочность 257 кгс/мм<sup>2</sup>. По Ватту и Джонсону [41], следует придерживаться более мягких режимов. Они предлагают повышать температуру со скоростью 125°C/ч. Карбонизация окисленного волокна проводится в атмосфере азота или аргона. При выборе защитной среды учитываются экономичность процесса и содержание кислорода в газах.

В одном из патентов [95] рекомендуется на промежуточных стадиях карбонизации обрабатывать волокно кислотами или смесями кислот, например HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, хлорная кислота, царская водка, хромовая смесь. Авторы указывают, что в результате такой обработки прочность волокна повышается в 2—4 раза (табл. 3.8).

Таблица 3.8. Влияние обработки волокна кислотами на промежуточной стадии карбонизации на прочность углеродной нити (температура 30°C, продолжительность 24 ч)

Реагент	Промежуточная температура карбонизации, °C	Прочность нити, кгс/мм <sup>2</sup>	
		до обработки	после обработки
Царская водка	500	8,7	31
	800	5,0	6,0
Дымящая HNO <sub>3</sub>	500	8,7	22,5
	800	5,0	6,7
Концентрированная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	500	8,7	21
	800	5,0	5,2

Наибольший эффект достигается, если карбонизацию прервать при 500°C. Обработка кислотами волокна, подвергнутого карбонизации при более высоких температурах, положительного эффекта не дает. Полученные результаты представляют интерес, однако практического значения, по-видимому, не имеют из-за необходимости прерывать процесс и трудоемкости операции обработки кислотами. Кроме того, после обработки материала для удаления кислоты требуется вводить еще одну дополнительную операцию.

**Вытягивание волокна.** Несмотря на то что окисленный ПАН состоит из жестких макромолекул и в нем имеются межмолекулярные связи, при карбонизации под влиянием тепловых воздействий происходит усадка волокна, которая нежелательна, так как вызывает дезориентацию структурных элементов. Систематические данные о влиянии степени вытягивания при карбонизации на механические свойства волокна в литературе отсутствуют. При получении высокопрочных волокон в большинстве патентов рекомендуется карбонизацию проводить на жестких паковках (бобинах, графитовых стержнях, каркасных устройствах и других приспособлениях). В этом случае не происходит вытягивание, но предотвращается усадка волокна, что обеспечивает получение волокна с

прочностью выше  $200 \text{ кгс/мм}^2$ . Отмечается [96] также, что если при окислении производится вытягивание, то карбонизацию можно осуществлять в свободном состоянии; при этом получают достаточно прочные волокна ( $180 \text{ кгс/мм}^2$ ).

### 3.5. ГРАФИТАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

#### 3.5.1. Физико-химические процессы при графитации

На стадии карбонизации в основном заканчиваются процессы термической деструкции полимера. При частичной потере углерода удаляется основное количество водорода и азота. Содержание водорода и особенно азота в материале, поступающем на графитацию, зависит от конечной температуры карбонизации. При температуре карбонизации порядка  $1000^\circ\text{C}$  содержание углерода составляет 90—92%, при более высоких температурах ( $1200\text{—}1500^\circ\text{C}$ ) оно гораздо выше. На первых стадиях графитации происходит отщепление азота, видимо входящего в циклы, а возможно также в радикалы, присоединенные к ароматизированным участкам углерода. Химия этого процесса неизвестна.

Наиболее существенным является перераспределение связей углерод — углерод, которое можно отнести к химическим процессам, сопровождающимся структурными превращениями углерода.

При высокотемпературной обработке происходит ароматизация углерода, выражающаяся в увеличении числа шестизвенных циклов, организованных в графитоподобные плоскости. Соответственно уменьшается количество неароматического углерода полиеновой и кумуленовой формы.

Графитоподобные плоскостные образования, хаотически расположенные в материале, на стадии графитации сближаются, переходя в кристаллическую графитоподобную форму. В процессе графитации увеличиваются размеры кристаллов и доля углерода кристаллической формы, а также ориентация кристаллитов при соответствующих условиях проведения процесса.

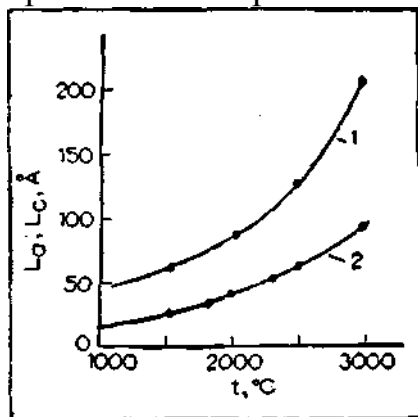


Рис. 3.25. Изменение размеров кристаллитов в зависимости от температуры графитации:  
1 —  $L_a$ ; 2 —  $L_c$ .

Для неграфитирующихся форм углерода, к которым относится углеродное волокно, важнейшими структурными характеристиками являются  $L_a$  и  $L_c$ , значения которых приводятся в ряде работ.

Увеличение размеров кристаллитов [87] в зависимости от температуры графитации показано на рис. 3.25, из которого видно, что ширина кристаллитов  $L_a$  достигает значения порядка  $250 \text{\AA}$ , а  $L_c$  характеризующая

толщину кристаллических образований, равна 100 Å. Ширина кристаллитов  $L_a$  растет интенсивнее, чем  $L_c$  и превышает предельно достигнутое значение  $L_c$ . Наиболее быстрое увеличение  $L_a$  наблюдается при температуре выше 2000°C. Возможно, как указывалось выше, что размеры  $L_c$  лимитируются толщиной фибрилл исходного волокна.

Вытягивание [97] на разных температурных стадиях графитации способствует увеличению размеров  $L_a$ .

Кристаллиты ориентированы вдоль оси волокна. По данным Шиндо [87], эта ориентация наиболее ярко выражена на поверхности, что препятствует получению однородной структуры по всему сечению волокна.

Степень вытягивания %	Температура, °C	Размеры $L_a$ , Å	Степень вытягивания %	Температура, °C	Размеры $L_a$ , Å
0	1990	50	20	2150	115
20	1990	70	0	2390	125
0	2140	63	18	2390	150
30	2140	90	0	2970	170
0	2150	71	23	2970	250

В связи со все большим накоплением  $\pi$ -сопряжений по мере повышения температуры увеличивается электропроводность волокна (рис. 3.26) и изменяется природа проводимости.

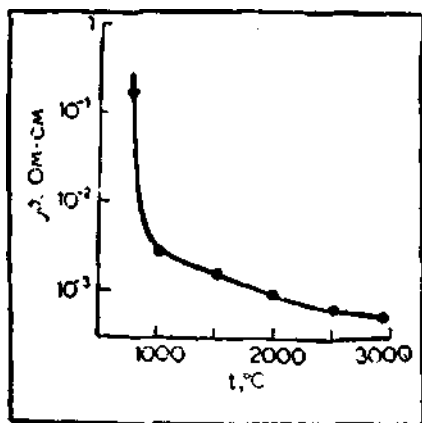


Рис. 3.26. Влияние температуры графитации на удельное объемное электрическое сопротивление ПАН-волокна.

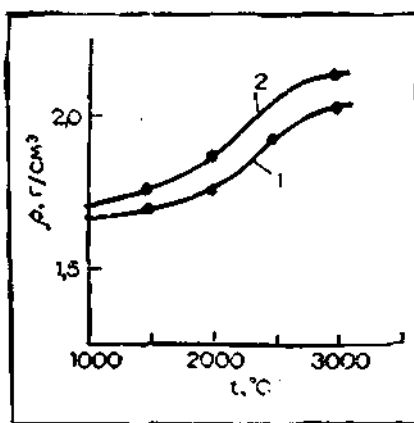


Рис. 3.27. Влияние температуры графитации на плотность волокна: 1 — исходное гомополимерное ПАН-волокно; 2 — исходное сополимерное ПАН-волокно.

Углеродные волокна обладают полупроводниковыми свойствами, а графитовые — проводимостью, близкой к проводимости металлов. Плотность волокна возрастает (рис. 3.27) особенно сильно при температуре выше 2000°C, что коррелируется с изменением  $L_a$ .

На структуру и свойства волокна существенно влияет вытягивание волокна в процессе графитации. Связь между механическими свойствами и структурными параметрами установлена в работе Джонсона и сотр. [97]. Ориентация оценивалась рентгеновским методом по полуширине угла отражения от плоскости 002 (обозначена символом  $z$ ), при этом авторы принимали, что эти плоскости расположены параллельно оси волокна. Исследовались вытянутые и невытянутые волокна. Было установлено, что вытягивание улучшает ориентацию и соответственно приводит к повышению модуля Юнга (рис. 3.28) и прочности волокна.

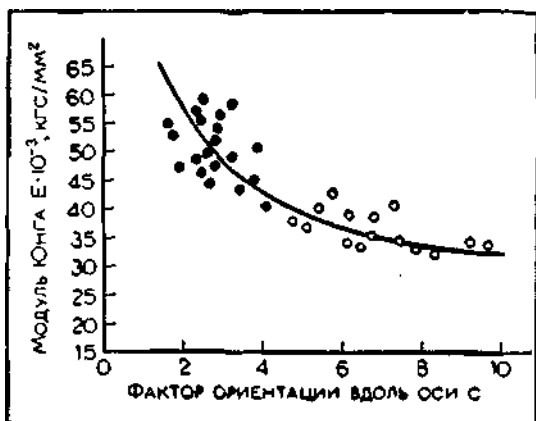


Рис. 3.28. Зависимость модуля Юнга от ориентации вдоль оси  $c$  для невытянутого (○) и вытянутого (●) графитированного волокна.

В этом случае в процессе графитации одновременно возрастают прочность и модуль Юнга (рис. 3.29).

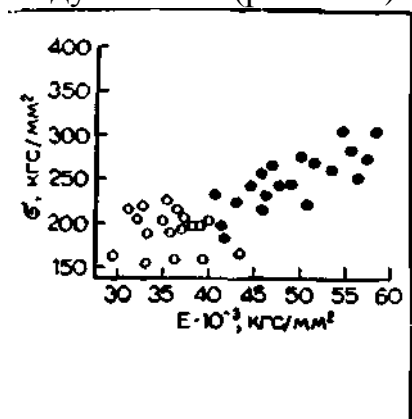


Рис. 3.29. Связь между модулем Юнга и прочностью для невытянутого (○) и вытянутого графитированного волокна (●).

Этот вывод несколько необычен, так как, согласно данным других авторов (см. ниже), при графитации выше определенных значений температуры модуль возрастает, а прочность снижается.

### 3.5.2. Основные условия графитации и влияние их на свойства волокна

Так же как при карбонизации, к основным условиям графитации относятся: среда, температурно-временные режимы, степень вытягивания волокна.

Графитация карбонизованного волокна осуществляется при очень высоких температурах (до 3000°), в инертной среде, обычно азоте или аргоне. На этой стадии еще в большей мере, чем при карбонизации, необходима тщательная очистка защитных газов от следов кислорода, а также применение аппаратуры, исключающей попадание кислорода воздуха в реакционное пространство. В заявке [98] описан способ графитации волокна в печи, засыпанной углем; процесс проводится под давлением инертного газа при повышении температуры до 2600°C со скоростью 2000 °C/ч. В этих условиях получают графитированные нити с прочностью 246 кгс/мм<sup>2</sup> и модулем Юнга 42·10<sup>3</sup> кгс/мм<sup>2</sup>. В работе [19] отмечается влияние характера среды при карбонизации на прочность графитированного волокна. Графитация проводилась при 3000°C в течение 1 ч, а карбонизация в одном случае осуществлялась в водороде (до 430°C) и затем в аргоне (до 1000°C); в другом случае весь процесс карбонизации проводился в аргоне. Прочность волокна составила 168 и 119 кгс/мм<sup>2</sup> соответственно. Поскольку волокно не

подвергалось предварительному окислению, восстановительная среда на первой стадии карбонизации была более активной по сравнению с аргоном и способствовала структурообразованию углеродного скелета и тем самым улучшению свойств волокна.

Температура графитации относится к одному из важнейших факторов, определяющих механические свойства волокна. Сведения по этому вопросу противоречивы. Имеются многочисленные бесспорные экспериментальные данные, однако при попытках интерпретации их возникают затруднения. Обычно в этом случае предлагается несколько теорий и гипотез, каждую из которых трудно опровергнуть, но и невозможно доказать.

Температура оказывает влияние на прочность, удлинение и модуль Юнга волокна. По мнению некоторых исследователей, с повышением температуры до определенных значений прочность возрастает, а затем уменьшается. По данным Джонсона (рис. 3.30), критическая температура составляет около 1200°C (кривая 1).

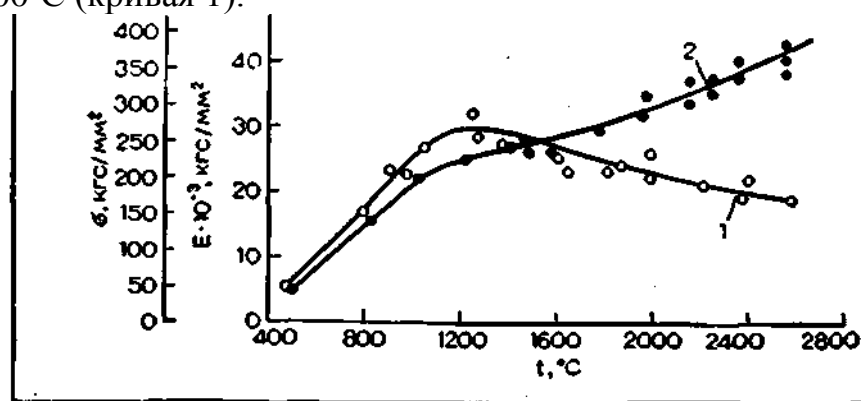


Рис. 3.30. Влияние температуры графитации на механические свойства волн  
1 — прочность; 2 — модуль Юнга.

До указанной температуры наблюдается увеличение прочности волокна и затем постепенное ее снижение. Аналогичная закономерность приводится в патенте [74] (табл. 3.9).

Таблица 3.9. Влияние температуры графитации на механические свойства волокна

(продолжительность термической обработки 1 ч)

Температура, °C	Прочность волокна, кгс/мм²	Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм²	Разрывная деформация, %
1000	147,5	16,5	0,89
1500	225,0	24,6	0,91
2000	189,8	32,3	0,59
2500	179,3	38,7	0,46
2800	178,6	42,2	0,42

Однако, по данным табл. 3.9, максимальное значение прочности достигается при 1500°C и только при более высоких температурах наблюдается медленное снижение прочности.

Модуль Юнга по мере увеличения температуры графитации непрерывно возрастает. Согласно [99] (см. рис. 3.30, кривая 2) крутой подъем кривой  $E=f(t)$  наблюдается до 1200°C, а затем кривая становится более пологой. Модуль Юнга (см. табл. 3.9) наиболее интенсивно возрастает на первых стадиях графитации. С увеличением его материал становится более жестким,

что приводит к уменьшению разрывных деформаций волокна. Изменяя условия графитации, можно регулировать эластические свойства графитированного волокна. В патенте [75] приводятся условия графитации, при которых прочность не изменяется, а модуль Юнга возрастает. Особенность этого метода состоит также в том, что карбонизацию проводят в восстановительной среде (водород) очень длительное время.

Ниже приводятся условия графитации, при которых прочность углеродного волокна не изменяется, а модуль Юнга возрастает:

Условия обработки	Прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
Окисление на воздухе в течение 22 ч; 220 °С; на жесткой паковке*	--	--
После 1-й операции волокно нагревают до 1000 °С в течение 24 ч в водороде; давле- ние 150 мм рт. ст.	182	14,0
После 2-й операции волокно нагревают в те- чение 2 ч в аргоне до 2000 °С	182	35,0
После 3-й операции волокно нагревают в те- чение 0,25 ч до 2900 °С в аргоне; давление 1 кгс/см <sup>2</sup>	182	42,0

\* Прочность и модуль Юнга не определяли.

Однако в этом примере абсолютное значение прочности невысокое, хотя модуль Юнга достигает  $42 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>.

На прочность графитированного волокна влияет продолжительность окисления [75]. Так, например, при окислении в течение 24 ч (температура 220 °С, ПАН-волокно толщиной 0,322 текс), последующей карбонизации в инертной среде (1000 °С) и конечной температуре графитации 2500 °С получено углеродное волокно с прочностью 175 кгс/мм<sup>2</sup>. При уменьшении продолжительности окисления до 2 ч и сохранении прочих условий прочность снижается до 71 кгс/мм<sup>2</sup>.

В то же время имеются данные о том, что при определенных условиях графитации происходит одновременное увеличение модуля Юнга и прочности волокна. Это подтверждается работами Джонсона (см. рис. 3.29). Наиболее четко такая закономерность проявляется в том случае, когда графитация проводится при вытягивании.

В патенте [75] также отмечается увеличение прочности и модуля Юнга при графитации, проводившейся в условиях, исключающих усадку волокна. Температура карбонизации 1000 °С, графитации 2500 °С. Прочность возросла с 77 до 141 кгс/мм<sup>2</sup>, а модуль Юнга — с 15000 до 24500 кгс/мм<sup>2</sup>. Исходное волокно имело относительно низкую прочность. Видимо, в интервале температур 1000—1500 °С происходило его упрочнение, а затем прочность снижалась, но оставалась выше исходной. Поэтому приведенные данные вряд ли могут служить убедительным доводом одновременного повышения прочности и модуля при графитации, к которому пришли авторы патента.

Несмотря на противоречивые данные о влиянии температуры карбонизации и графитации на механические свойства волокна, можно сделать довольно однозначные и определенные выводы. Для получения на основе ПАН-волокна высокопрочного углеродного волокна (около 300 кгс/мм<sup>2</sup>) со средним модулем Юнга ( $20—25 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>), т. е. типа PAE-11, процесс должен заканчиваться на стадии карбонизации при температуре



1200—1500°C. Для получения высокомодульного волокна с модулем  $35\text{—}40\cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup> (волокно типа РАЕ-1) необходимо проводить высокотемпературную обработку (примерно до 2800°C); при этом прочность полученного волокна будет около 200 кгс/мм<sup>2</sup>.

Большое значение имеет продолжительность подогрева и выдержки волокна при конечной температуре. Параметры эти взаимосвязаны. При высокой скорости нагрева необходима выдержка волокна в изотермических условиях; если скорость нагрева относительно невелика, изотермическая выдержка исключается.

Продолжительность графитации, по данным различных авторов, колеблется от нескольких минут до 2,5 ч. В патенте [19] указывается, что при скорости подъема температуры 40°C/мин выдержка при конечной температуре не влияет на модуль Юнга. В случае более быстрого нагревания волокно с тем же модулем можно получить, выдерживая его дополнительно в изотермических условиях при конечной температуре графитации.

Из табл. 3.7 видно, что общая продолжительность графитации составляла 15—60 мин., по патенту [91] — 2—2,5 ч. Нелишне напомнить, что, по данным Гиббсона (см. гл. 2), при графитации материала, полученного на основе целлюлозы, физические процессы структурообразования заканчиваются примерно в течение 1 мин. Карбонизованное волокно, полученное на основе ПАН-волокна, имеет более совершенную структуру, поэтому вряд ли разумна в этом случае длительная графитация.

Относительно аппаратного оформления процесса графитации, которое является наиболее сложным, сведения в литературе отсутствуют. Часто приводятся описания лабораторных приборов, но по ним нельзя судить о реальных промышленных аппаратах. Трудности связаны не столько с созданием конструкции, сколько с подбором материалов, хорошо выдерживающих высокие температуры. Из известных материалов для этих целей пригоден графит, однако срок службы его невелик, поэтому при конструировании аппарата следует предусматривать возможность легкой замены нагревательных элементов.

### **3.5.3. Вытягивание волокна при графитации**

О целесообразности и необходимости вытягивания волокна в процессе графитации мнения ученых расходятся. Джонсон и сотр. [97] показали, что в результате вытягивания улучшаются ориентация и механические свойства углеродного волокна и удается достичь одновременного увеличения прочности и модуля волокна.

В ряде патентов указывается, что графитация проводится на жестких графитовых паковках, т. е. в условиях, при которых вытягивание не применяется, но усадка волокна исключается. В этом случае фактически происходит небольшая вытяжка, по величине соответствующая усадке волокна. Оговаривается также возможность графитации в свободном состоянии.

Из анализа литературных данных и патентов следует, что для получения высокопрочного и высокомодульного углеродного волокна на основе ПАН-

волокна достаточно вытягивать волокно на стадии окисления; карбонизацию можно проводить в условиях, исключающих усадку. В ряде патентов рекомендуется даже давать небольшую усадку (до 10%) или небольшую вытяжку волокна. По мнению Бэкона [77], вытяжку ПАН-волокна достаточно осуществлять на ранних стадиях процесса, графитацию, видимо, можно проводить без вытягивания, только предотвращая усадку волокна.

Джонсон [99] изучал неоднородность волокна по прочности. Помимо этого, для удаления поверхностного слоя проводилось травление волокна и определялась дифференциальная кривая распределения прочности после травления (рис. 3.31).

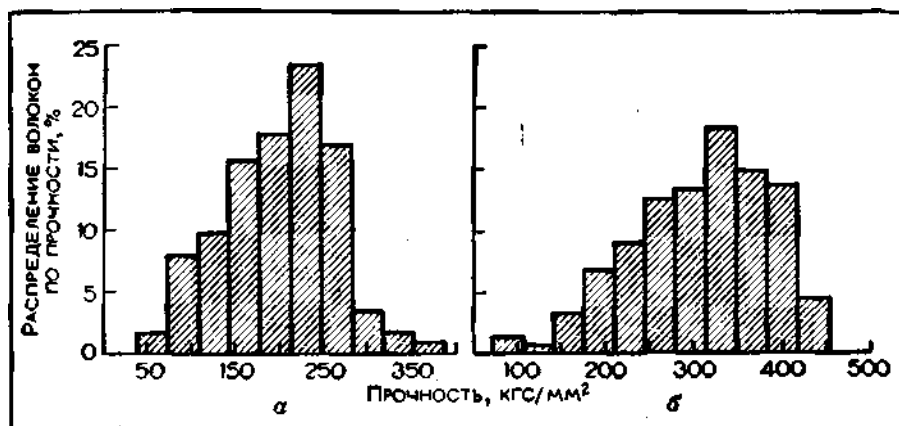


Рис. 3.31. Гистограмма углеродного волокна:  
а — необработанное; б — после травления.

После травления максимум кривой распределения сдвигается в область больших значений прочностей, но разброс по прочностям заметно увеличивается. Причинами этого, по мнению автора, являются неоднородность физической структуры наружного и внутренних слоев волокна и разные вклады в механизм разрыва элементов неоднородности (поры и их размеры, остаточное напряжение волокна и др.).

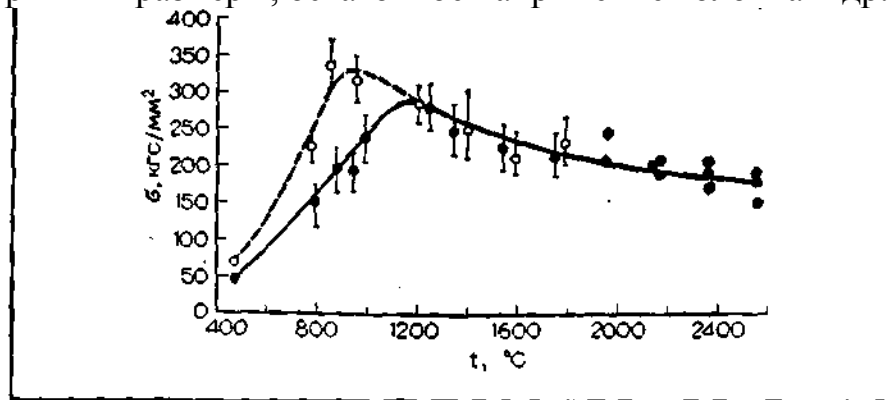


Рис. 3.32. Влияние травления на прочность волокна, полученного при различной температуре графитации:  
● — необработанное; ○ — после травления.

Характерно, что различие в прочности волокна до и после травления наблюдается только при термической обработке до 1200°C. При более высоких температурах обработки это различие исчезает (рис. 3.32).

### 3.6. ПРИНЦИПЫ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ

Данные об аппаратурном оформлении процессов получения углеродных волокон в литературе практически отсутствуют. В ряде патентов приводятся схемы, представляющие определенный интерес, так как в них даны инженерные решения различных способов получения углеродного волокна.

По классической, трехстадийной схеме углеродное волокно может быть получено периодическим и непрерывным методами.

Первоначально применялся наиболее простой периодический способ, обеспечивавший получение углеродного волокна высокого качества (рис. 3.33).

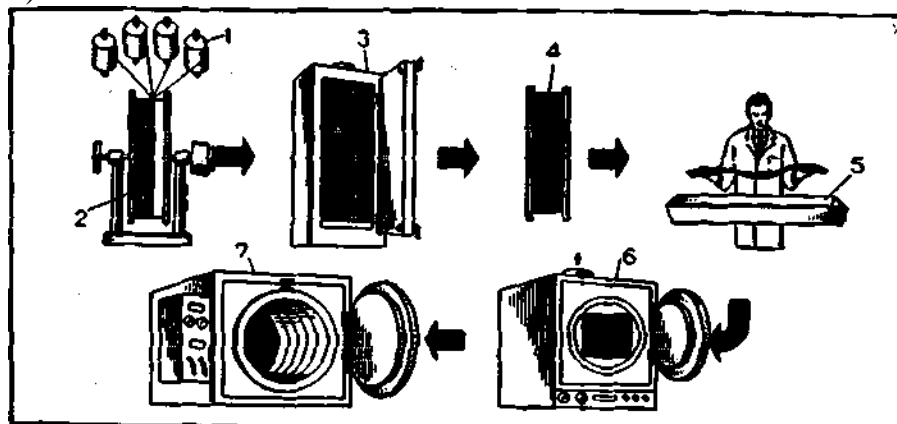


Рис. 3.33. Схема получения углеродного волокна на основе ПАН-волокна по периодическому методу:

1 — бобины с ПАН-волокном; 2 — жесткая рама; 3 — печь окисления; 4 — аппарат для резки жгута; 5 — формы для укладки жгутиков; 6 — печь карбонизации; 7 — печь графитации.

Волокно с бобин наматывается на жесткую раму, предотвращающую усадку волокна; рама помещается в печь для окисления волокна; туда же подается нагретый воздух. Окисленное волокно разрезается и укладывается в формы для дальнейшей обработки. Карбонизация и графитация проводятся в садочных печах. Волокно можно также окислять на бобинах, цилиндрах и других устройствах. К недостаткам периодического способа следует отнести: ограниченную длину получаемых жгутиков (около 1 м), низкую производительность оборудования, периодичность нагрева и охлаждения печей карбонизации и графитации. Кроме того, при намотке на жесткую паковку создаются неблагоприятные условия для контакта нити с воздухом; внешние слои свободно омываются воздухом, тогда как к внутренним, прилегающим к паковке слоям, доступ воздуха затруднен. Из-за неравномерного окисления ПАН-волокна возможно ухудшение свойств углеродного волокна. Следует также иметь в виду, что окисление на паковках исключает возможность вытягивания волокна, которое существенно влияет на свойства углеродного волокна.

Преимущество непрерывного процесса в том, что этим способом можно получить нити (жгуты) большой длины. Для преодоления трудностей, возникших при его практическом применении, и для получения волокон высокого качества необходимо:

1. Поддерживать равномерное натяжение каждой нити при переработке жгута, состоящего из  $10 \cdot 10^3$ — $10 \cdot 10^4$  нитей, на всех технологических

переходах, включая графитацию.

2. Следить, чтобы концентрация HCN в отходящих газах, поступающих на сжигание в присутствии кислорода воздуха, не превышала 0,001%.

3. Предотвращать обрыв отдельных нитей, который может происходить под влиянием следов кислорода воздуха, особенно на стадии графитации (необходима тщательная изоляция камер печей карбонизации и графитации от воздушной среды).

4. Поддерживать постоянную температуру во всем объеме реакционного пространства во время окисления, карбонизации и графитации.

5. Стандартизировать процесс с таким расчетом, чтобы получать волокна из разных партий со стабильными свойствами.

Разработкой непрерывных способов занимается большинство фирм, производящих высокопрочные высоко модульные углеродные волокна. По сообщению Тзикада и сотр. [100], специалистами фирмы «Токау денкуоки КК» (Япония) создан непрерывный процесс получения волокна в виде жгутов длиной от 1000 до 2000 м.

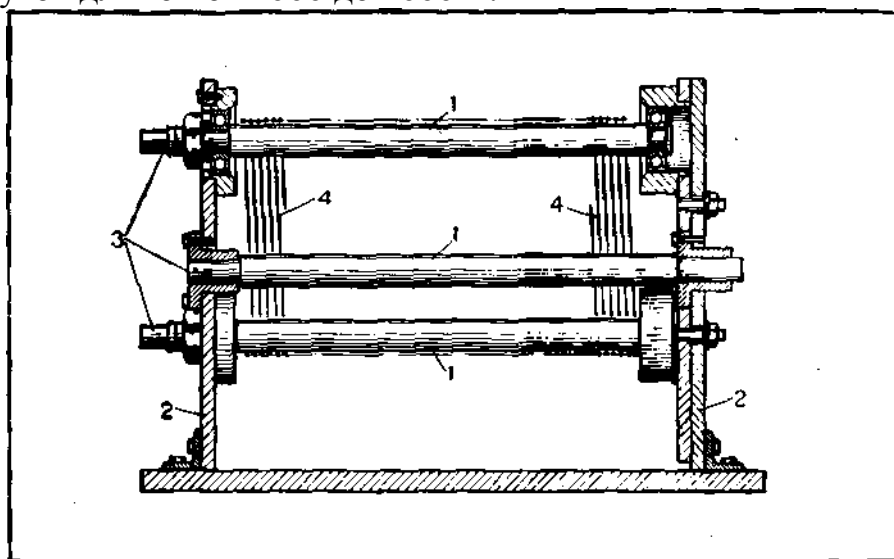


Рис. 3.34. Схема окисления ПАН-волокна в аппарате с тремя соосными цилиндрами:

1 — цилиндры; 2 — станина; 3 — приводы цилиндров; 4 — нить.

Непрерывный процесс может быть реализован в двух вариантах: либо предусматривается непрерывная обработка волокна, включающая все три стадии, либо — проведение окисления, карбонизации и графитации в отдельных аппаратах. Каждый вариант имеет преимущества и недостатки. Учитывая различную продолжительность процессов на каждой стадии, второй вариант следует считать более рациональным; преимущество первого варианта заключается в возможности исключить из технологического цикла промежуточные паковки и, следовательно, текстильные операции, вызывающие повреждение волокна.

В патентах описаны различные способы окисления ПАН-волокна.

В случае применения ПАН-волокна в форме нитей или жгутов предлагается [101] окисление проводить в аппаратах, снабженных тремя или большим числом соосно расположенных цилиндров (рис. 3.34), что

позволяет увеличить путь нити в рабочей зоне и тем самым производительность аппарата.

Той же цели можно достичь уменьшением продолжительности окисления за счет интенсивного отвода тепла, выделяющегося в результате экзотермических реакций, протекающих при окислении ПАН-волокна. Окисление волокна предложено осуществлять в псевдосжиженном слое [102], способствующем отводу тепла. Схема аппарата приведена на рис. 3.35.

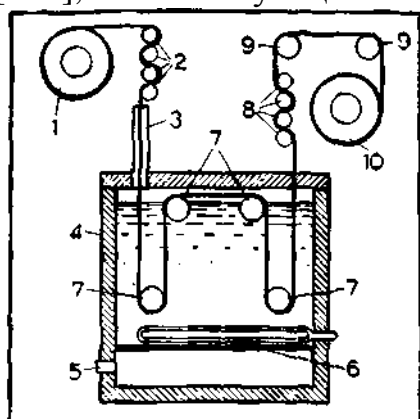


Рис. 3.35. Схема аппарата для окисления ПАН-волокна в псевдоожиженном слое:

1 — питающая паковка; 2 — система подающих роликов; 3 — печь предварительного окисления; 4 — камера; 5 — штуцер для подачи воздуха; 6 — решетка для распределения воздуха; 7 — транспортирующие цилиндры; 8 — система приемных роликов; 9 — промежуточные цилиндры; 10 — катушка для приема нити.

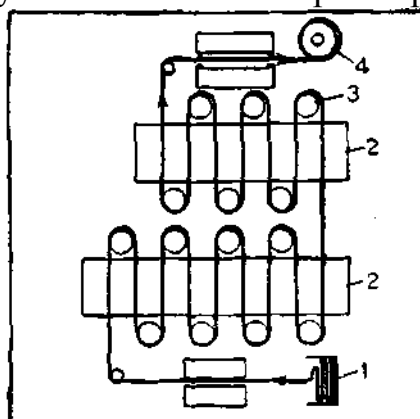


Рис. 3.36. Схема проходного аппарата для окисления ПАН-волокна с расположением транспортирующих цилиндров вне зоны обогрева:

1 — питающая паковка; 2 — камеры; 3 — транспортирующие цилиндры; 4 — катушка для приема волокна.

Нить с питающей паковки через систему роликов подается в печь для предварительного окисления и затем поступает в камеру, заполненную стеклянными или алюминиевыми шариками.

Через штуцер в аппарат подается воздух, который равномерно распределяется в камере с помощью решетки. Поток воздуха обеспечивает возникновение псевдоожиженного слоя.

Нить в камере перемещается с помощью направляющих цилиндров; по выходе из печи она проходит через систему роликов и пару цилиндров и наматывается на приемное устройство. Однако при таком способе неизбежно повреждение нитей шариками псевдосжиженного слоя, эластичность которых резко снижается в процессе окисления.

В аппаратах, в которых цилиндры расположены вне зоны обогрева [103] (Рис. 3.36), продолжительность окисления ПАН-волокна несколько снижается. Периодическое охлаждение уменьшает вероятность повреждения нитей из-за экзотермических эффектов, проявляющихся в процессе их окисления. Аналогичное аппаратное оформление окисления ПАН-волокна предложено в патенте [104].

Один из вариантов непрерывного способа [105] карбонизации ПАН-волокна показан на рис. 3.37.

Окисленное ПАН-волокно наматывается на двухфланцевые графитовые катушки и транспортером непрерывно подается в камеру печи. В печи можно проводить последовательно карбонизацию и графитацию. В печи предусмотрено устройство для подвода в реакционное пространство

инертного газа и отвода продуктов распада полимера, а также впускное (на входе) и выпускное (на выходе) устройство, выполненное в виде труб. В камере печи наблюдается значительный перепад температур с 250°C на входе в печь до 1000—1000°C на выходе из нее.

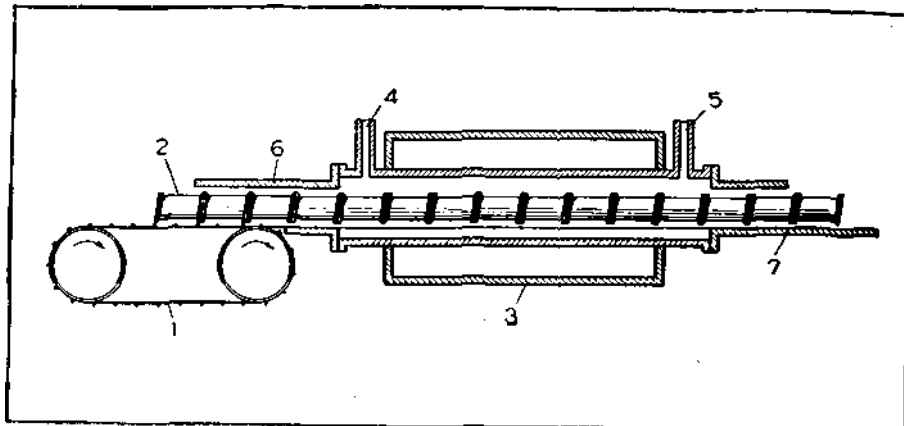


Рис. 3.37. Схема аппарата для непрерывной карбонизации окисленного ПАН-волокна на катушках:

1 — ленточный транспортер; 2 — катушки с фланцами; 3 — печь; 4 — штуцер для подачи азота; 5 — штуцер для отвода продуктов разложения; 6 — впускное устройство; 7 — выпускное устройство.

Следовательно, карбонизация в таком аппарате происходит в постепенно повышающейся температурной зоне. Недостатком описанного способа является небольшая длина получаемого углеродного волокна, большая рабочая зона печи, что вместе с дополнительным расходом тепла на нагрев графитовых катушек снижает экономическую эффективность аппарата.

Для ленты с разреженным утком предложен аппарат (рис. 3.38), в котором совмещаются окисление и карбонизация [106].

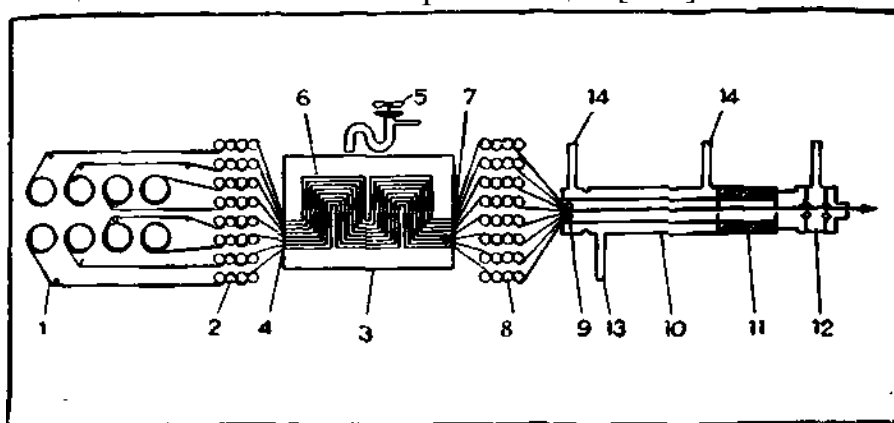


Рис. 3.38. Схема совмещенного окисления и карбонизации ПАН-волокна:

1 — шпулярник; 2 — система питающих роликов; 3 — печь окисления; 4 — впускное устройство; 5 — вентилятор; 6 — комплект роликов; 7 — выпускное устройство; 8 — система тянущих роликов; 9 — приемные валцы; 10 — печь карбонизации; 11 — высокотемпературная зона печи карбонизации; 12 — вакуумная камера; 13 — штуцер для подачи инертного газа; 14 — штуцера для отвода отходящих газов.

Ленты расположены на шпулярнике и с помощью системы питающих роликов подаются в печь окисления через специальное входное устройство. Расстояние между лентами 8 см. Стабильность температуры внутри печи обеспечивается нагревательными элементами и подачей воздуха вентилятором. В печи установлено несколько роликов (на рис. 3.38 не показаны), через которые проходят все восемь лент. Температура печи 220°C, продолжительность окисления 7 ч. Ленты, выходящие из печи, принимаются системой роликов, аналогичных по конструкции питающим

роликам: ролики обеспечивают требуемое натяжение, предотвращающее усадку волокна. По выходе из печи окисления ленты с помощью приемных валиков собираются в один пучок и направляются в печь карбонизации. В качестве затворов печи карбонизации применяется пара приемных роликов, описанных в патенте [107]. В печи карбонизации температура постепенно повышается до

1000°C, а в более узком пространстве — до 1600°C. Выходная часть печи снабжена вакуумной камерой, которая, видимо, выполняет роль затвора, изолируя рабочее пространство печи от воздуха. Продукты распада полимера, образующиеся при карбонизации, отсасываются из вакуумной камеры.

По выходе из печи ленты разделяются; они применяются для изготовления препрегов.

Способы обогрева печей карбонизации и графитации аналогичны тем, которые применяются при получении углеродного волокна из вискозного корда (см. гл. 2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Котик В. Е., Конкин А. А., Косова Р. М. Авт. свид. СССР 138324 (1959); Изобр. Пром. образцы. Товарн. знаки, 1966, № 23, с. 173.
2. Text. Month., 1969, № 11, p. 58.
3. Chem. Eng., 1969, v. 76, № 13, p. 36.
4. Chem. Week, 1969, v. 105, № 1, p. 43.
5. Chem. Actual., 1969, № 1394, p. 41.
6. Text. Ind., 1969, v. 133, № 4, p. 29.
7. Chem. Eng., 1971, v. 78, № 8, p. 112.
8. News Scientist, 1971, v. 49, № 735, p. 138.
9. Chem. Actual., 1971, № 1428, p. 42.
10. Chem. Econ. a. Eng. Rev., 1970, v. 2, № 6, p. 53.
11. Am. Text. Reporter, 1970, № 5, p. 53.

12. Philips L. N., Chem. a. Ind., 1968, № 17, p. 526.
13. Moreton R. «International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications», London, 1971, paper № 12.
14. Statton W., J. Polymer Sci., 1962, v. 58, p. 205.
15. Craig J., Knudsen J., Holland V., Text. Res. J., 1962, v. 32, p. 435.
16. Knudsen J., Text. Res. J., 1963, v. 33, p. 13.
17. Заявка Франции 2016270, 2009507, 2016870, 2016871, 2019326; англ. пат. 1196599.
18. Заявка Франции 2066795.
19. Фр. пат. 1502253.
20. Bailey J., Clarke A., Chem. Brit., 1970, v. 6, № 11, p. 484.
21. Заявка Франции 2001496, 2059388.
22. Тверская Л. С., Коренков Г. А., Хим. пром. за рубежом, 1972, № 1, с. 3.
23. Kern W., Fernow H., J. prakt. Chem., 1942, Bd. 160, S. 281.
24. Houtz R. C., Text. Res. J., 1950, v. 20, p. 786.
25. Lacombe E., J. Polymer Sci., 1957, v. 24, p. 152.
26. Kennedy J., Fantana C., J. Polymer Sci., 1959, v. 39, p. 501.
27. Grassie N., Neill T., J. Chem. Soc., 1956, p. 3929.
28. Grassie N., Novel N., J. Polymer Sci., 1960, v. 48, № 150, p. 79.
29. Grassie N., Neill T., J. Polymer Sci., 1959, v. 39, p. 211.
30. Grassie N., Hay N., Neill J., J. Polymer Sci., 1958, v. 31, p. 205.
31. Grassie N., Hay N., J. Polymer Sci., 1962, v. 56, p. 189.
32. Burlant M. J., Parsons I. L., J. Polymer Sci., 1956, v. 22, p. 249.
33. Peebles L. H., Brandrun J., Makrom. Chem., 1966, Bd. 98, S. 189.
34. Standage A. E., Matkowsky R., Europ. Polymer. J., 1971, v. 7, № 7, p. 775—783.
35. Bailey J. E., Clarke A. J., «Nature», 1971, v. 234, p. 529.
36. Гачковский В. Ф., Высокомол. соед., 1971, т. А13, № 10, с. 2207.
37. Schurz I., J. Polymer Sci., 1958, v. 28, p. 438.
38. Берлин А. А., Дубинская А. М., Московский Ю. С., Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 1938.
39. Fester W., Moiliand Textilber, 1966, Bd. 47, S. 673.
40. Conley R., Bieron I., J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, p. 1757.
41. Watt W., Johnson W., Polymer Prepr., 1968, v. 9, № 2, 1245.
42. Ulbricht J., Makachin W., Faserf. u. Textilf., 1969, Bd. 20, S. 170.
43. Органические полупроводники. Под ред. В. А. Каргина. М., «Наука», 1968, 545 с.
44. Давыдов Б. Э. Докторская диссертация. ИХС АН СССР, 1966.
45. Грасси Н., «Химия и технология полимеров», 1960, № 7—8, с. 158.
46. Таката Т., Хирон Дж., Таниана М., «Химия и технология полимеров», 1965, № 1, с. 26.
47. Hoh J., In H., J. Polymer Sci., 1966, pt. B, v. 4, № 10, p. 721.
48. Драбкин И. А. и др., ДАН СССР, 1964, т. 154, с. 197.
49. Силинь Э. А. и др., «Электрохимия», 1966, № 2, с. 117.
50. Силинь Э. А. и др., ЖФХ, 1967, т. 41, № 2, с. 309.
51. Гейдериш М. А. и др., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1965, № 4, с. 636.
52. Смуткина З. С. В кн.: Структурная химия углерода и углей. Под ред. В. И. Касаточкина. М., «Наука», 1969, с. 201.
53. Касаточкин В. И., Смуткина З. С., Казаков М. Е. Структурная химия углерода и углей. Под ред. В. И. Касаточкина, М., «Наука», 1969, с. 220.
54. Bell S., Mulchaudani R., J. Soc. Dyers Colour, 1965, v. 81, № 2, p. 55.
55. Миятичи Кадзуо е. а., «Сэнъи гаккай си», 1966, т. 22, № 12, с. 538, 548; 1967, т. 23, № 1, с. 36.
56. Overberger C. G., Iuki H., Iwakawa N., J. Polymer Sci., 1960, v. 45, p. 127.
57. Takata T., Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, v. 35, p. 1438.



58. Grassie N., McNeill L., J. Polymer Sci., 1958, v. 33, p. 171.
59. Хирок С., «Химия и технология полимеров», 1965, № 1, с. 88.
60. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., «Мир», 1967, 328 с.
61. Makschin W., Faserf. u. Textil., 1969, Bd. 20, № 7, S. 321.
62. Hay J. N., J. Polymer Sci., 1968, pt. A-1, v. 8, № 8, p. 2127.
63. Watt W., «Nature», 1969, v. 222, p. 265.
64. Заявка Франции 2057903.
65. Пат. США 3285696.
66. Заявка Франции 2019326, 2049936.
67. Заявка Франции 2056271, 2009507.
68. Заявка Франции 2011897, 2018376.
69. Фр. пат. 1602487.
70. Швейц. пат. 500911, пат. США 3529596, заявка Франции 2045498.
71. Англ. пат. 1222881.
72. Пат. США 3556729.
73. Заявка Франции 2026637, 2023746.
74. Фр. пат. 1501286.
75. Фр. пат. 1430803.
76. Фр. пат. 1539755.
77. Bacon R., Polymer Prepr., 1968, v. 9, № 2, p. 1243.
78. Bromley F. «International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications», London, 1971, paper № 1.
79. Shindo A., «Kobunshi», 1962, v. 11, № 1, p. 11.
80. Watt W., Green J. «International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications», London, 1971, paper № 4.
81. Полуктова В. В., Цуринов Г. Г., Смуткина З. С. В кн.: Структурная химия углерода и углей. Под ред. В. И. Касаточкина. М., «Наука», 1969, с. 207.
82. Смуткина З. С. и др. В кн.: Структурная химия углерода и углей. Под ред. В. И. Касаточкина. М., «Наука», 1969, с. 214.
83. Касаточкин В. И. и др. ДАН СССР, 1970, т. 191, № 5, с. 1084.
84. Scott R. G., Ferguson A. W., Text. Res. J., 1956, v. 26, p. 284.
85. Структура волокна. Под ред. Д. В. С. Хёрла и Р. Х. Петерса. М., «Химия», 1969, 399 с.
86. Каргин В. А., Литвинов И. А., Высокомол. соедин., 1965, т. 7, № 2, с. 226.
87. Shindo A., Bull. Osaka Industr. Inst., 1961, v. 12, № 2, p. 110.
88. Заявка ФРГ 2032431.
89. Швейц. пат. 515185.
90. Пат. США 3255696.
91. Фр. пат. 1558690.
92. Заявка Франции 2055066.
93. Заявка Франции 2042664.
94. Заявка Франции 2043229.
95. Яп. пат. 8995/68.
96. Пат. США 3412062.
97. Johnson J. M., Marjoram J. R., Rose P. G., «Nature», 1969, v. 221, № 5178, p. 357.
98. Заявка Франции 2009944.
99. Johnson J. W., Polymer Prepr., 1968, v. 9, № 2, p. 1316.
100. Tsukada S. e. a. «International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications», London, 1971, paper № 5.
101. Швейц. пат. 481843.
102. Заявка Франции 2003359.
103. Фр. пат. 2049936.
104. Швейц. пат. 1602487.
105. Заявка Франции 2007673.
106. Фр. пат. 2056490.
107. Фр. пат. 172484.

## ГЛАВА 4 ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ДРУГИХ ТИПОВ

Хотя практическое применение находят гидратцеллюлозные и полиакрилонитрильные волокна, предпринимаются попытки использовать и другие химические волокна. Поэтому целесообразно рассмотреть основные процессы подготовки, карбонизации и графитации различных типов химических волокон и свойства углеродных волокон, полученных на их основе.

### 4.1. ПОЛИВИНИЛСПИРТОВОЕ ВОЛОКНО (ПВС-ВОЛОКНО)

Непосредственно подвергнуть карбонизации ПВС-волокно для получения углеродного волокна не представляется возможным, так как при нагревании происходит плавление полимера. Поэтому необходимо полимер перевести в неплавкое состояние; это достигается либо путем предварительного окисления полимера ниже температуры фазового перехода, либо дегидратацией с последующим окислением.

Полимер размягчается при температуре около 230°C. При длительной обработке на воздухе дегидратация полимера происходит при температуре около 200°C, т. е. ниже температуры размягчения. При окислительной дегидратации образуются межмолекулярные связи; помимо этого, из-за наличия системы сопряжения происходит структурирование полимера по реакции Дильса—Альдера, благодаря чему сохраняется форма волокна в процессе карбонизации.

По данным патентов [1, 2], исходным сырьем могут служить ПВС-волокна, волокна из эфиров ПВС и формализованное ПВС-волокно, но практически объектом исследования было только ПВС-волокно. Процесс получения углеродного волокна включает три стадии: предварительную подготовку ПВС-волокна, карбонизацию и графитацию.

Предварительная подготовка сводится к окислению или обработке волокна галоидами. В процессе окисления из полимера частично удаляются водород и кислород и образуются межмолекулярные связи при незначительной деструкции основной цепи. Катализаторами окисления служат галогениды металлов. Условия окисления определяются толщиной элементарного волокна. Для волокна толщиной 0,22 текс окисление рекомендуется проводить при температуре 200°C в течение 16 ч. Цвет волокна изменяется от белого до темно-коричневого. По другому варианту ПВС-волокно окисляется при 180°C в течение 15 ч, затем из него вырабатывается ткань, которую дополнительно окисляют 5 ч при той же температуре, после чего ткань поступает на карбонизацию.

Карбонизация окисленного материала осуществляется в токе азота при медленном подъеме температуры с тем, чтобы не нарушались межмолекулярные связи. Подъем температуры до 700°C проводится со скоростью 10°C/ч, а в пределах 700—1000°C — со скоростью 50°C/ч. Полученное в описанных условиях углеродное волокно имеет прочность 53

кгс/мм<sup>2</sup>. Графитация проводится при подъеме температуры от 1000 до 2500°C в течение 2 ч. Прочность графитированного волокна составляет 62 кгс/мм<sup>2</sup>.

Шиндо и сотр. [3] разработали новый способ, позволяющий получить более прочное углеродное волокно. Особенность способа состоит в том, что вначале ПВС-волокно дегидратируется в среде HCl, затем окисляется и в дальнейшем подвергается высокотемпературной обработке. При такой последовательности операций достигается высокая ориентация элементов структуры углеродного волокна и соответственно повышается его прочность по сравнению с волокном, полученным по ранее предложенному методу.

Химические процессы в среде HCl протекают иначе, чем в окислительной или нейтральной средах.

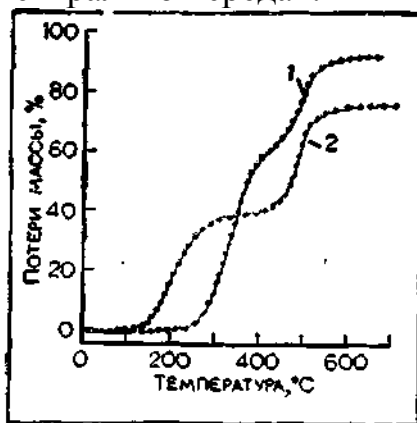


Рис. 4.1. Потери массы ПВС-волокна при термической обработке в среде N<sub>2</sub> (1) и HCl (2).

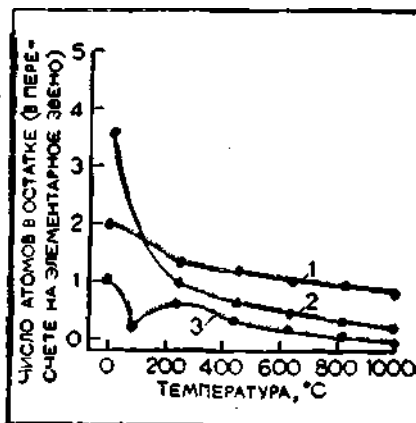


Рис. 4.2. Изменение числа атомов (в пересчете на элементарное звено ПВС-волокна) при различных температурах обработки:

1 — углерод; 2 — водород; 3 — кислород.

На рис. 4.1 приведены кривые потери массы при пиролизе волокна в среде HCl и N<sub>2</sub>. В среде HCl заметное изменение массы волокна начинается в области более низких температур, чем в среде N<sub>2</sub>. На кривой четко видны четыре области температур, в которых масса волокна изменяется с различной скоростью. Вначале (температура примерно 135—250°C) наблюдается резкий подъем кривой, затем она становится полой, и выше 400°C снова наблюдается подъем. Потери массы при температуре выше 550°C незначительны. Ход кривой отражает различные процессы, протекающие при пиролизе ПВС-волокна.

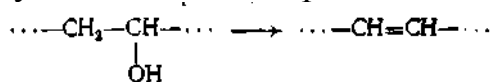
Деструкция ПВС-волокна в среде N<sub>2</sub> начинается при более высоких температурах и происходит примерно с одинаковой скоростью в широком интервале температур. Суммарные потери массы в среде HCl меньше, чем в среде N<sub>2</sub>.

Термическая обработка ПВС-волокна в среде HCl проводилась при следующих условиях: температура в интервале 80—340°C повышалась со скоростью 40°C/ч; выдержка при конечной температуре составляла 1 ч. Дегидратированное волокно окислялось в течение 15 ч (температура 200°C). Карбонизация дегидратированного волокна проводилась в среде N<sub>2</sub> со скоростью подъема температуры 120°C/ч. Выдержка при конечной температуре обработки составляла 1 ч.

Изменение элементного состава продукта на разных стадиях обработки показано на рис. 4.2.

Содержание водорода и кислорода резко уменьшается во время термической обработки в HCl, т. е. происходит дегидратация полимера. На стадии окисления содержание кислорода в продукте возрастает, а затем с повышением температуры карбонизации монотонно убывает. При дегидратации потеря углерода составляет 4—7,5%; соотношение Н : С = 1,07.

По данным элементного анализа обработка в HCl сопровождается преимущественно дегидратацией ПВС-волокна:



Поливиниленовые структуры являются промежуточными, так как уже при 340°C начинается ароматизация углерода.

В процессе дегидратации потери массы полимера достигают 42%, на стадии окисления наблюдается привес, равный 7%; при карбонизации до температуры 600°C имеют место потери массы; выше 600°C масса остатка изменяется мало. Выход углерода при условии предварительной дегидратации в HCl и конечной температуре карбонизации 1000°C составляет 38—42% от массы полимера, или 73% от теоретического.

Усадка волокна во время окисления достигает 35—40%, а после карбонизации возрастает до 48—52%. Несмотря на ощутимые потери массы, вследствие усадки площадь поперечного сечения волокна изменяется незначительно.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что в процессе дегидратации разрушается структура исходного волокна, но одновременно появляются новые элементы структуры с регулярным расположением плоскостей относительно оси волокна. Окисление снова нарушает структуру волокна. При температуре 400 °C наблюдается ароматизация углерода с образованием кристаллитов, ориентированных вдоль оси волокна. На стадиях карбонизации и графитации при повышении температуры ориентация постепенно усиливается.

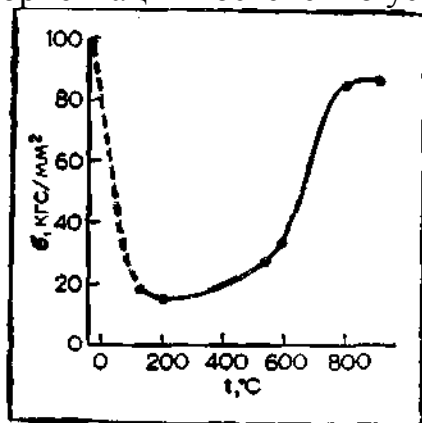


Рис. 4.3. Изменение прочности волокна на разных стадиях обработки.

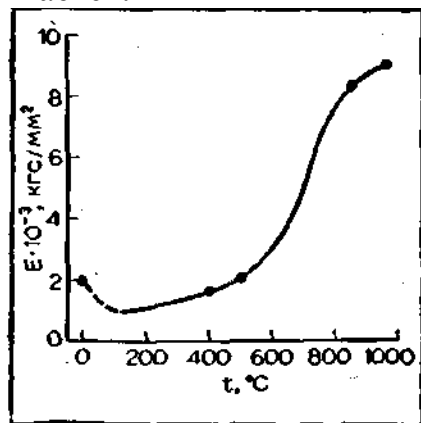


Рис. 4.4. Изменение модуля Юнга волокна на разных стадиях обработки.

В соответствии со структурно-химическими превращениями изменяются механические свойства волокна. При дегидратации и окислении прочность

волокна снижается (рис. 4.3), но параллельно с ароматизацией углерода она начинает возрастать и особенно заметно в процессе карбонизации при температурах 500—800°C. Модуль упругости изменяется иначе. При дегидратации модуль упругости уменьшается, а при окислении и карбонизации до 400°C — изменяется мало (рис. 4.4). Видимо, это связано с наличием межмолекулярных связей, возникающих во время окисления. Резкое возрастание модуля упругости протекает симбатно с увеличением прочности волокна. Интенсивный рост прочности и модуля упругости при температуре выше 500°C свидетельствует о том, что происходит образование трехмерных структур.

Углеродное волокно, полученное на основе ПВС-волокна с предварительной дегидратацией в HCl, имеет прочность 90 кгс/мм<sup>2</sup> и модуль Юнга  $9 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>. По механическим показателям оно превосходит углеродное волокно, изготовленное по ранее предложенному трехстадийному методу, включающему стадии окисления, карбонизации, графитации.

В соответствии с патентом [4] при применении в качестве дегидратирующего реагента HCl получено волокно с прочностью, не превышающей 60 кгс/мм<sup>2</sup>. Предварительное окисление ПВС-волокна раствором хромового ангидрида в 0,05 мол. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не привело к положительным результатам [5].

В описанных способах предусматривалось получение углеродного волокна в условиях свободной усадки, поэтому не исключена возможность, что при вытягивании волокна на основных стадиях процесса или при предотвращении усадки могут быть достигнуты более высокие механические показатели. Это подтверждается примерами получения углеродного волокна из других видов сырья (см. гл. 2 и 3).

Следует отметить, что низкомодульное углеродное волокно, полученное из ПВС-волокна, обладает достаточно высокими физико-механическими показателями и оно может найти применение в тех же областях, что и волокна, вырабатываемые из другого сырья; решающим при этом являются технико-экономические показатели.

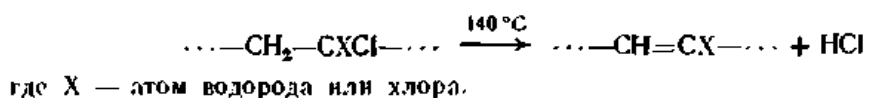
#### **4.2. ВОЛОКНО САРАН**

Сообщение о получении углеродного волокна из волокна саран появилось недавно [6]. Процесс превращения сарана в углерод состоит из трех стадий: окислительного дегидрохлорирования, карбонизации и графитации.

Сырьем для получения волокна служил сополимер винилиденхлорида и винилхлорида молярного состава 83 : 17. В исходном полимере содержалось 5% пластификатора (диэтилфталат) и 2,5% стабилизатора (фениленлицилат). В некоторых опытах из исходного полимера эти компоненты удалялись. Волокно формовалось из расплава на микростенде и затем подвергалось четырехкратному вытягиванию. Мононити имели диаметр 60 мкм. В процессе вытягивания происходили кристаллизация полимера и ориентация волокна. Микроскопическими исследованиями установлено, что волокно имело фибриллярную структуру.

Предварительная термическая обработка (температура 140°C) волокна саран на воздухе проводится до выделения 50% HCl (от теоретического), на что затрачивается около 5 суток. Для сохранения постоянной длины волокно обрабатывается под натяжением. Далее температура повышается до 180°C, и при этой температуре волокно выдерживается в течение 12 ч. За это время степень разложения полимера (отщепление HCl) достигает 70%. Если термическую обработку волокна проводить в азоте, то при попытке сохранения постоянной длины уже на ранней стадии процесса (степень разложения 15%) происходит обрыв волокна.

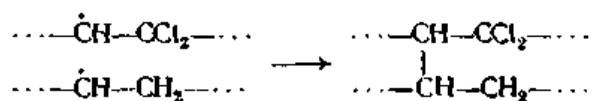
На первой стадии термической обработки отщепляется HCl с образованием диеновых связей:



Для полимера состава 83:17 указанная реакция завершается, когда потери массы достигают 54%; при температуре 180°C потери массы составляют 73%.

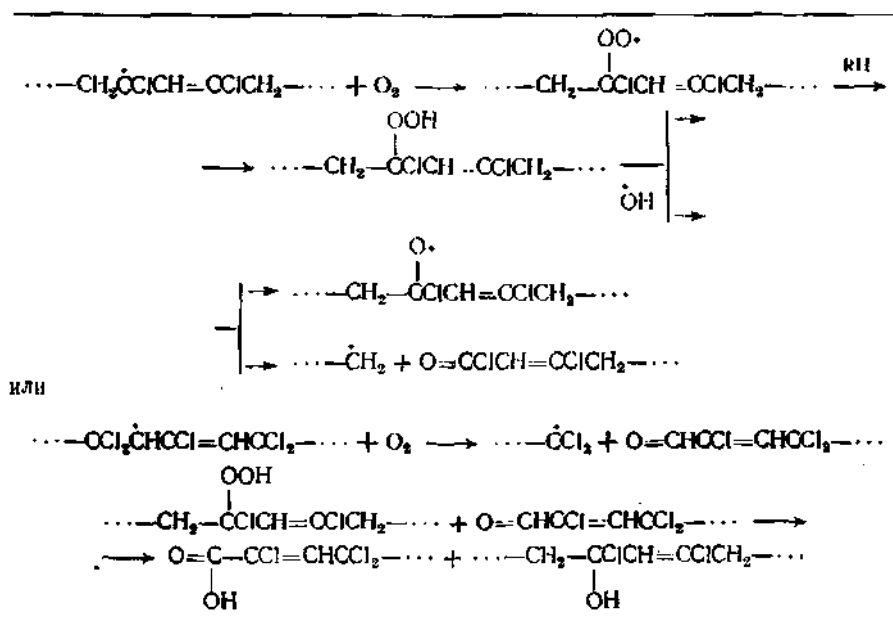
По данным микроскопического анализа, при потерях массы 33% фибриллы в волокне не обнаруживаются; по данным рентгеноструктурного анализа, кристалличность полимера заметно уменьшается при потерях массы всего лишь 9%, полная аморфизация наступает при потерях массы 47%. В среде азота амортизация происходит при меньших потерях массы (около 20—30%).

В результате обработки на воздухе сохраняется волокнистая форма полимера. Продукт после обработки становится неплавким. Изменение свойств полимера указывает на образование межмолекулярных связей, возможно, вследствие рекомбинации радикалов:

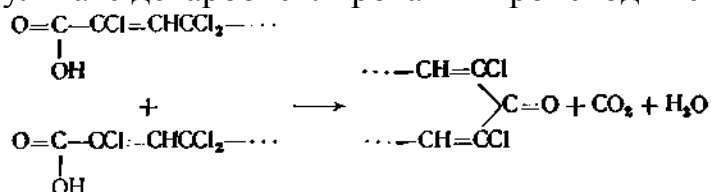


Так как термическая обработка на воздухе и в азоте сопровождается различными реакциями, свойства волокна изменяются по-разному. В присутствии кислорода воздуха наблюдаются более глубокие превращения полимера с частичным распадом связей основной цепи и интенсивным образованием связей между фрагментами структуры. В такой системе создаются благоприятные условия для релаксации напряжений, возникающих при окислении, поэтому волокно не обрывается. При термической обработке в азоте образуются более жесткие структуры, при этом под влиянием возникающих напряжений, релаксация которых затруднена, происходит обрыв волокна.

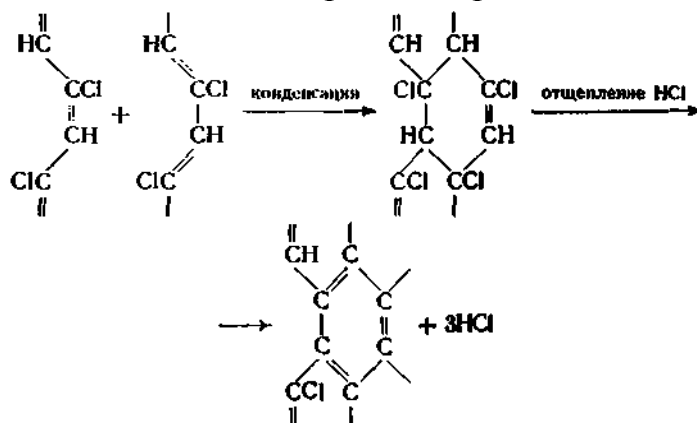
Уже на ранних стадиях окисления в полимере обнаруживаются карбонильные группы, которые образуются в результате следующих реакций:



В результате декарбоксилирования происходит сшивка цепей по схеме:



В процессе карбонизации наблюдается дальнейшее отщепление HCl с наращиванием сопряженных систем. Одновременно с этим по реакции Дильса — Альдера происходит структурирование, которое, как это установлено для поливинилхлорида, сопровождается выделением HCl:

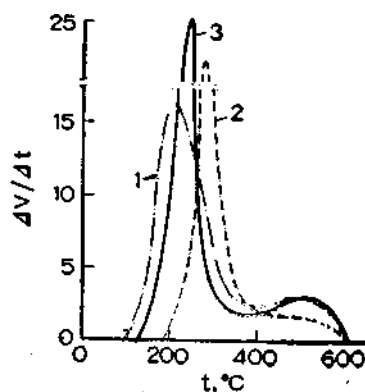


Ароматизация углерода начинается при степени разложения 47%, а отражение от плоскостей 100 и 002, указывающее на возникновение турбоэстратной формы углерода, происходит, когда степень разложения (после выделения HCl) достигает 90%.

Исследован термический распад по повинилиденхлорида, сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом и хлорированного поливинилхлорида с 1,1- и 1,2-расположением атомов хлора в элементарном звене [7—9]. Интенсивный термический распад хлорсодержащих полимеров, судя по выделению летучих продуктов, наблюдается в узкой области температур (рис. 4.5).

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

1 — сополимер винилиденхлорида с винилхлоридом; 2 — хлорированный поливинилхлорид; 3 — поливинилиденхлорид.



Максимальную скорость выделения летучих имеет поливинилиденхлорид; сополимер начинает разлагаться при более низких температурах.

По изменению относительной скорости деструкции хлорсодержащие карбоцепные полимеры располагаются в следующий ряд: поливинилхлорид < хлорированный поливинилхлорид < сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом (состав 31,5 : 68,5 мол.%). Таким образом, наиболее высокую термическую стабильность имеет поливинилхлорид, наименьшую — сополимер; хлорированный поливинилхлорид занимает промежуточное положение [10]. Образование ароматических плоскостей (рефлексы 100) и агрегация их в пакеты (рефлексы 002) для поливинилиденхлорида начинаются при 400°C. Методом инфракрасной спектроскопии установлено, что в продуктах, подвергнутых обработке выше 360°C, имеются хлорсодержащие полиеновые структуры  $\dots\text{-CCl=CH-CCl=CH}_2$ , участки цепей с тройными и кумулированными двойными связями. Содержание в полиеновых структурах объемного атома хлора, по мнению Касаточкина и сотрудников, препятствует диеновому синтезу, поэтому цепная структура сохраняется до высоких температур. Подобная трактовка не совпадает с представлением, развиваемым Боихером и сотр. [6], о структурировании полимера по реакции Дильса — Альдера. Обе точки зрения не имеют экспериментального подтверждения, но из общих соображений следует отдать предпочтение мнению авторов работы [6].

С повышением температуры образуются жесткие термостойкие участки полиенового и кумуленового типа, часть из которых внедряется между плоскостями, препятствуя тем самым гомогенной графитации углерода. Характерно, что из ПВХ хлор полностью удаляется при 400°C, тогда как в хлорированном

ПВХ хлор сохраняется до 700°C. В последнем случае при наличии 1,1- и 1,2-замещений в исходном полимере, видимо, возникают фрагменты структуры типа  $>\text{C=CCl-}$ .

Структурно-химические превращения полимера на стадиях окисления и карбонизации обуславливают изменение механических свойств волокна. Прочность вначале снижается, затем в широком диапазоне степени превращения полимера мало изменяется и лишь с момента образования углеродных структур начинает увеличиваться. В отличие от прочности модуль Юнга вследствие образования межмолекулярных связей в процессе окисления почти не меняется; с повышением температуры он увеличивается



примерно так же, как прочность (рис. 4.6). Кривые нагрузка — удлинение для волокна саран, подвергнутого окислению, имеют вид, типичный для пластичных материалов. После карбонизации при степени превращения выше 67% эта зависимость выражается прямыми, характерными для развития деформации твердых тел (рис. 4.7).

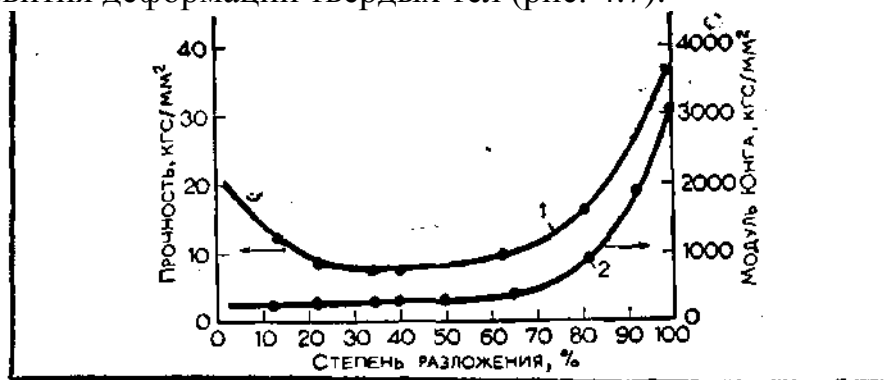


Рис. 4.6. Зависимость прочности (1) и модуля Юнга (2) от степени разложения волокна саран.

Карбонизованное углеродное волокно по типу структуры относится к стеклоуглероду.

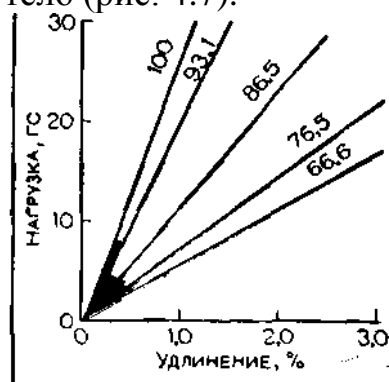
Характерной особенностью углеродного волокна, полученного из сарана, является развитая поверхность, составляющая около  $770 \text{ м}^2/\text{г}$ ; при удалении из волокна саран пластификатора активная поверхность возрастает до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ; Поры размером  $10\text{—}20 \text{ \AA}$  образуются на стадии карбонизации волокна саран (более подробно пористость волокна рассмотрена в работе [11]. Согласно литературным данным [12], для порошка саран интенсивное образование пор происходит при степени разложения полимера выше 50%, причем пористость возрастает пропорционально степени разложения. В отличие от волокна в углероде, приготовленном из порошка, имеются микро- и макропоры [11].

Прочность и модуль Юнга углеродного волокна, полученного из сарана, обработанного на первой стадии на воздухе, составляют  $34 \text{ кгс/мм}^2$  и  $2800 \text{ кгс/мм}^2$  соответственно; если же исключить предварительное окисление и проводить карбонизацию волокна саран в инертной среде, то получается углеродное волокно с более низкими механическими показателями (прочность  $14 \text{ кгс/мм}^2$ , модуль Юнга  $2100 \text{ кгс/мм}^2$ ). Эти данные служат дополнительным подтверждением положительного влияния структурирования полимера, протекающего в процессе термоокислительной деструкции, на свойства углеродного волокна.

Волокнистая форма углерода, полученного из сарана, относится к неграфитирующимся формам углерода, но на стадии графитации при  $2500^\circ\text{C}$  происходят структурные превращения, приводящие к увеличению размеров кристаллитов. Так, например, при термической обработке волокна от  $850$  до  $2500^\circ\text{C}$  размер  $L_a$  увеличивается с  $31$  до  $60 \text{ \AA}$  (определено по отражению от плоскости 100),  $L_c$  составляет  $37 \text{ \AA}$  (определено по отражению от плоскости 002), а меж-плоскостное расстояние  $d=3,54 \text{ \AA}$ . По данным Франклин [13], меж-плоскостное расстояние в углероде, полученном из поливинилиденхлорида, равно  $3,44 \text{ \AA}$ ; углерод из сарана имеет более мелкие кристаллиты,

чем углерод, полученный из поливинилиденхлорида. Существует и принципиальное отличие углерода, приготовленного из поливинилхлорида и сарана, которое состоит в том, что первый способен к гомогенной графитации, тогда как второй относится к неграфитирующимся формам углерода. Авторы работы [6] это различие связывают с тем, что в процессе карбонизации из поливинилхлорида образуются переходные формы углерода, претерпевающие пластическую деформацию, тогда как углерод из сарана ведет себя как твердое тело (рис. 4.7).

Рис. 4.7. Кривые нагрузка — удлинение для волокна саран при разной степени разложения (цифры на прямых) на стадиях карбонизации.



При нагревании карбонизованного волокна до  $2100^{\circ}\text{C}$  его свободная поверхность уменьшается до  $8 \text{ м}^2/\text{г}$ ; при этом поры не залечиваются, а закупориваются, о чем свидетельствует низкая плотность волокна ( $1,2\text{—}1,3 \text{ г}/\text{см}^3$ ). По данным рентгеноструктурного анализа, плоскости кристаллитов ориентированы вдоль оси волокна. В результате графитации механические свойства волокна мало изменяются (прочность  $40 \text{ кгс}/\text{мм}^2$ , модуль Юнга  $3730 \text{ кгс}/\text{мм}^2$ ).

В патенте [14] описываются условия получения углеродного волокна из волокна саран: окисление при  $160^{\circ}\text{C}$  в течение 48 ч, карбонизация при  $1550^{\circ}\text{C}$  и графитация при  $2500^{\circ}\text{C}$ . Графитированное волокно имело прочность  $42 \text{ кгс}/\text{мм}^2$ , модуль Юнга  $7700 \text{ кгс}/\text{мм}^2$ .

По сравнению с другими углеродными волокнами углеродное волокно, полученное из волокна саран, характеризуется низкими механическими показателями. Следует, однако, учитывать, что авторы работы [6] получали углеродное волокно большого диаметра, а для большинства жаростойких волокон диаметр существенно сказывается на прочности волокна; к тому же высокая пористость волокна снижает его прочность. Вместе с тем высокая пористость является специфическим свойством этого волокна и может предопределить особые области его применения.

### 4.3. ДРУГИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

В литературе довольно обстоятельно освещены закономерности превращения в углеродные волокна полиакрилонитрильного, целлюлозного и поливинилспиртового волокон; о других химических и природных волокнах упоминается во многих патентах, но описание дается в общем виде, зачастую без характеристики конечных продуктов; целью таких описаний, по существу, является утверждение приоритета заявителей. Серьезных научных работ опубликовано мало. Это, видимо, объясняется тем, что основное внимание уделялось перспективным видам сырья (ПАН-волокно, вискозное

волокно); обнадёживающих результатов по превращению других видов волокон в углеродное пока еще не получено. Возможно, что еще не найдены оптимальные условия переработки других типов волокон в углеродное волокно. Поиски в этом направлении продолжаются.

Изекиль и Спейн [15] считают, что любое волокно, дающее высокий выход коксового остатка, можно рассматривать как потенциальный материал, пригодный для получения углеродного волокна. С подобным мнением нельзя согласиться, так как помимо выхода углерода не менее важную роль играют другие факторы.

Попытки получения углеродных волокнистых материалов предпринимались при использовании в качестве исходного сырья волокон на основе алифатических и ароматических полиамидов, ароматических полиэфиров, гетероциклических термостойких полимеров, полиэтилена и др.

Для волокон из полимеров, плавящихся или размягчающихся при повышенной температуре, обязательным является предварительное окисление волокна для превращения его в неплавкое состояние, после чего волокно можно подвергнуть карбонизации. Под влиянием кислорода воздуха происходит частичная окислительная деструкция и структурирование; кроме того, присоединенный кислород облегчает дегидрирование полимера в процессе карбонизации.

Окисление — наиболее ответственная и сложная операция, определяющая свойства конечного продукта, — проводится при температуре ниже температуры плавления полимера. Температурновременные параметры должны обеспечить равномерное окисление волокна по всему объему. Для каждого полимера существует оптимальное содержание химически связанного кислорода. При недостатке кислорода волокно в процессе карбонизации претерпевает глубокую деструкцию, в результате чего снижается выход углерода и получается формонеустойчивый материал. По мере увеличения присоединенного кислорода до определенного предела возрастают прочность и модуль Юнга углеродного волокна. При избытке кислорода снижается выход углерода и получается хрупкое углеродное волокно. Параметры окисления подбираются опытным путем. Предварительную полезную информацию дает ТГА-анализ окисленного волокна, проводимый в инертной среде.

Известно, что при окислении из-за деструкции полимера снижаются ориентация, степень кристалличности и механические свойства волокна. Поэтому окисленное волокно должно обладать достаточно высокими физико-механическими показателями, обеспечивающими возможность его дальнейшей переработки и получения углеродного волокна. Создать такие условия оказалось довольно трудно.

Объектом исследования в работе Изекила [16] служило волокно из ароматического полиамида марки X-101 (типа «номекс») фирмы «Monsanto Co.». Использовалась нить толщиной 33 текс, состоящая из 30 элементарных волокон. По данным ТГА, при термической обработке волокна в среде гелия (температура 1000°C) выход коксового остатка составлял 42%.

Условия окисления волокна подбирались эмпирически и оценивались по

свойствам углеродного волокна. В зависимости от режима окисления цвет волокна изменялся до пурпурно-черного и черного.

Карбонизация проводилась в токе азота при конечной температуре от 915 до 1000°C.

В табл. 4.1 приводятся свойства полученных углеродных волокон. Из таблицы видно, что карбонизованное волокно имеет низкие механические показатели. Максимально достигнутая прочность не превышает 52 кгс/мм<sup>2</sup>, а модуль Юнга — 8160 кгс/мм<sup>2</sup>. К тому же отмечается большой разброс механических свойств волокна. Значение плотности примерно такое же, как для других углеродных волокон.

Таблица 4.1. Свойства углеродных волокон, полученных на основе волокна из полиамида X-101

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

Полученные волокна были полыми, видимо, потому, что окисление проходило не на всю глубину волокна и при карбонизации внутренняя часть материала выгорала.

Карбонизованное волокно подвергалось графитации до конечной температуры 2500—2800°C. Механические свойства графитированного волокна по сравнению с карбонизованным либо оставались теми же, либо ухудшались. Графитированное волокно оказалось очень хрупким, и отделить элементарные волоконца для испытания было очень трудно. Прочность волокна 4,43—33,7 кгс/мм<sup>2</sup>, модуль Юнга 630—3440 кгс/мм<sup>2</sup>. Неожиданным оказалось снижение модуля Юнга, так как графитация, как правило, способствует увеличению этого показателя. Снижение модуля Юнга могло быть связано с низким качеством карбонизованного волокна, поступившего на графитацию.

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что волокно состоит по меньшей мере из двух фракций: высокоориентированной с межплоскостным расстоянием 3,35—3,37 Å и слабоориентированной с межплоскостным расстоянием 3,42—3,44 Å.

Автор [16] полагает, что при преодолении ряда трудностей, особенно на стадии окисления, из ароматических полиамидов удастся получить углеродное волокно с высокими механическими показателями.

Между тем в работе [15] указывается, что волокно НТ-I (но-мекс) при карбонизации полностью сгорает, но никаких результатов исследования не приводится.

Сведения о получении углеродных волокон из других полиамидов имеются в ряде патентов [17—19]. Окисление в зависимости от природы полимера рекомендуется проводить в интервале температур 200—350°C под

натяжением. В патенте [17] описан процесс получения углеродного волокна из полиамидного волокна 6Т. Волокно толщиной 0,33—0,55 текс окисляется на воздухе при 315°C в течение 90 мин. В результате графитации получено волокно с прочностью 70 кгс/мм<sup>2</sup> и модулем Юнга 7·10<sup>3</sup> кгс/мм<sup>2</sup>. В другом патенте [18] указывается, что окисление волокна проводилось в две стадии: вначале при 180°C в течение 20 ч, а затем при постепенном повышении температуры от 180 до 230 °C также в течение 20 ч. Графитация осуществлялась при 2800°C. Для сокращения продолжительности окисления в волокно вводили окислители [19].

Исследовалась также возможность получения углеродного волокна из волокна найлон 6,6 [19]. Окисление проводилось на рамке при 220°C в течение 40 ч; затем на той же рамке волокно подвергалось карбонизации (конечная температура 1000°C, скорость подъема температуры 150°C/ч) в среде водорода; полученное углеродное волокно имело диаметр 13—16 мкм, прочность 33—70 кгс/мм<sup>2</sup> и модуль Юнга 9000—17500 кгс/мм<sup>2</sup>. Дальнейшая термическая обработка волокна до конечной температуры 1400°C проводилась в вакууме в течение 1 ч. После этой операции волокно характеризовалось большим разбросом механических показателей: прочность изменялась в пределах 29—150 кгс/мм<sup>2</sup>, модуль Юнга — в пределах 11200—23900 кгс/мм<sup>2</sup>.

В патенте [20] также описывается способ получения углеродного волокна из волокна найлон и ароматического полиэфирного волокна. Волокно найлон толщиной 0,66 текс под натяжением окислялось при температуре 160°C в течение 96 ч. Конечная температура карбонизации равнялась 1000°C, скорость нагрева составляла 100°C/ч. В этих условиях получено углеродное волокно с высоким выходом (45% от массы исходного волокна). Указывается, что волокно имеет гладкую поверхность, круглое сечение, но свойства не приводятся.

Таким образом, из полиамидных волокон еще не получены углеродные волокна удовлетворительного качества.

Во Франции запатентован [21] способ получения углеродного волокна из поли-*p*-фенилена



В работе использовалось модельное волокно, сформованное из расплава полимера при температуре 250—268%. Диаметр волокна 0,075—1,6 мм, длина 90 см. Волокно гладкое, но из-за низкого молекулярного веса полимера и большой жесткости макромолекул очень хрупкое. При добавлении к полимеру 5% графита облегчаются условия формования волокна. В результате карбонизации (конечная температура обработки 800—1400°C) получено углеродное волокно с очень низкой прочностью — всего 14 кгс/мм<sup>2</sup> и невысоким модулем Юнга — 3500 кгс/мм<sup>2</sup>.

Полиэтиленовое волокно характеризуется высоким содержанием углерода, но под влиянием теплового воздействия претерпевает глубокую деструкцию. При введении в полимер сажи происходит его

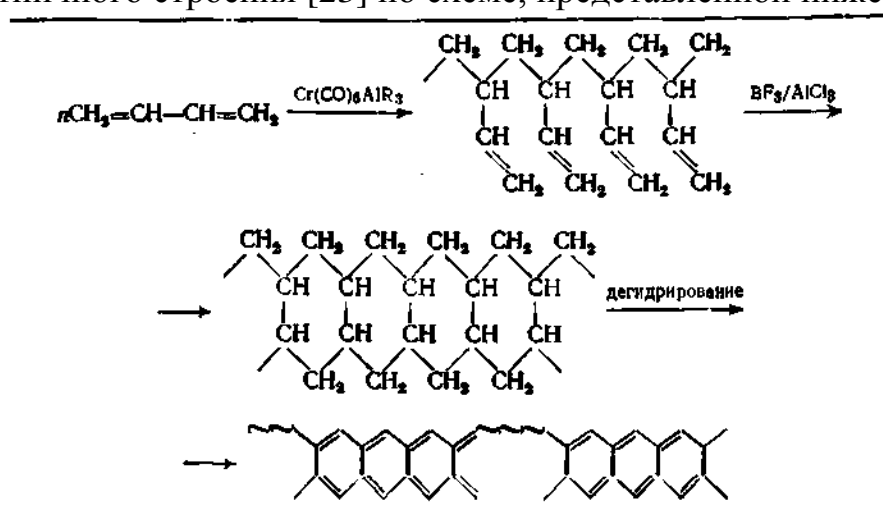
структурирование, и в таком виде его можно подвергнуть карбонизации [22].

Исходное волокно приготавливалось из композиции, состоящей из 100 вес. ч. полимера и 200 вес. ч. сажи с частицами размером 1 мкм.

В результате карбонизации получено углеродное волокно с низкой прочностью (20 кгс/мм<sup>2</sup>). При очень высоком содержании сажи в волокне становится неясным, как влияет полиэтилен на выход углерода.

Более склонны к образованию углерода ненасыщенные алифатические полимеры; при переходе к ароматическим соединениям выход коксового остатка повышается еще в большей степени.

Для ненасыщенных алифатических соединений это связано с тенденцией их перехода в сетчатые полимеры. Однако переработка подобных полимеров в волокна зачастую затруднена из-за неплавкости и нерастворимости сетчатых (или лестничных) полимеров. Для этих полимеров, так же как и для гетероароматических полимеров типа полиимидов и др., применяется двухстадийный синтез. Из 1,4-бутадиена вначале получается 1,2-полибутадиен, а затем обычными приемами изготавливается волокно, перерабатываемое в ткани. Затем волокно (ткань) в набухшем состоянии обрабатывается катионными катализаторами с последующим дегидрированием и переводом в нерастворимый и неплавкий полимер лестничного строения [23] по схеме, представленной ниже:



Аналогичным способом производится циклизация 1,2,-3,4- или 1,4-полиизопрена [24, 25]. Точное строение дегидрированного полимера не установлено. В цепи полимера может находиться четыре и пять бензольных сопряженных участков, так как система, содержащая более пяти сопряженных бензольных ядер, становится неустойчивой при комнатной температуре [26].

Используя этот метод, фирма «Minnesota Mining and Manufacturing Co.» разработала процесс получения углеродного волокна типа «плутон».

В патенте [27] описывается получение углеродных волокон из полигетероциклических соединений. Объектами исследования служили полибензимидазолы и полиоксадиазолы. В качестве примера приводится волокно на основе поли-[2,2'-(*п*-фенилен)-5,5'-(ди- бензимидазола)]. Волокно перерабатывалось по трехстадийной схеме — окисление, карбонизация,

графитация. Окисление проводилось при относительно высокой температуре (445—475°C) под натяжением; карбонизация осуществлялась в среде аргона в две стадии — вначале при температуре 590—625° С, а затем температура повышалась до 1000°C. В результате карбонизации получено волокно с прочностью 17,5 кгс/мм<sup>2</sup> и модулем Юнга 6860 кгс/мм<sup>2</sup>. Во втором варианте при конечной температуре карбонизации 1360°C углеродное волокно имело прочность 67,9 кгс/мм<sup>2</sup> и модуль Юнга 8330 кгс/мм<sup>2</sup>. Карбонизованное при температуре 1000°C волокно подвергалось графитации (температура 2725—2750°C). Полученное графитированное волокно имело прочность 40,5 кгс/мм<sup>2</sup> и модуль Юнга  $14 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>.

Полиоксадиазольное волокно на основе поли-[1,4-фенилен2,5-{1,3,4-оксадиазола)] окислялось под натяжением при 455°C. Карбонизация проводилась в среде азота в три стадии при постепенном повышении температуры: на первой стадии до 440—445°C; на второй — до 560—580°C; на третьей — 715—720°C; графитация осуществлялась в среде аргона при конечной температуре 2550°C. В зависимости от диаметра исходного волокна получены графитированные волокна со следующими механическими показателями:

Диаметр, мм	Прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
14	24,5	7,3
17	37,8	7,3
21,4	13,3	3,5
44,2	7,7	1,6

Авторы патента считают, что полученные ими волокна являются высокопрочными и высокомодульными, но в действительности они имеют низкие прочность и модуль Юнга. Таким образом, не говоря уже о технико-экономических предпосылках, из-за низкого качества конечного продукта применение полигетероциклических волокон для получения углеродных волокон не оправдано.

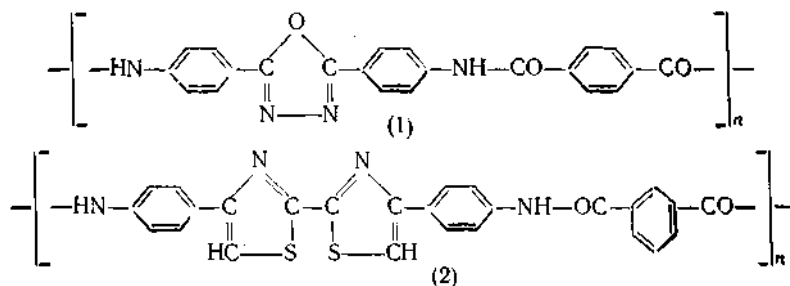
В последнее время получены так называемые «полукарбонизованные» волокна, обладающие повышенной термостойкостью и пониженной горючестью. С этой целью волокна из ароматических полиамидов [5, 27] подвергают окислению при температурах от 250 до 500°C и выдерживают при конечной температуре обработки в течение 1—12 ч.

В патенте [28] рассматривается окисление гетероциклических волокон, содержащих амидные связи. Ткань из волокна на основе поли-[т-фенил-бис-(т-бензимида)-тетрафталамида] (РМРВГ) нагревалась в свободном состоянии на воздухе до 420°C в течение 55 мин и выдерживалась при этой температуре 2 ч. Элементный состав полимера изменялся незначительно. Степень кристалличности и ориентация волокна снижались, прочность окисленного волокна составляла 23,6% от исходной. С увеличением продолжительности окисления, особенно до 2 ч, наблюдалось резкое уменьшение прочности и усадка волокна (табл. 4.2).

Таблица 4.2. Влияние продолжительности окисления  
на изменение свойств ткани из волокна РМРВГ  
(температура 400 °С)

Продолжи- тельность, ч	Усадка, %	Потери массы, %	Прочность, кгс/см полоски	Продолжи- тельность, ч	Усадка, %	Потери массы, %	Прочность, кгс/см полоски
0	0	0	31,2	3,5	17,2	43,41	2,03
2	9,3	20,25	2,64	4,0	17,7	49,34	1,38
2,5	12,0	27,92	1,91	4,5	21,4	55,97	1,45
3,0	14,6	35,75	1,79	5,0	22,4	58,42	1,41

Помимо РМРВГ-волокна исследовались волокна на основе оксадиазола (I) и полимера (2) указанного ниже типа:



Повышение температуры на стадии окисления до 300°С проводилось со скоростью 11 °С/ч и далее до 425°С со скоростью 5 °С/ч. Варьировалась выдержка при конечной температуре. В результате такой обработки получено негорючее волокно с хорошей формоустойчивостью. Окисленные гетероциклические волокна могут быть использованы в качестве тепловых экранов, для изготовления защитной одежды, фильтров, армированных пластиков.

За последние годы получено большое число новых термостойких волокон, содержащих гетероциклы в ряде случаев с системой сопряженных связей или целиком построенных из ароматических звеньев. К ним относятся номекс (НТ-1), фенилон, волокна на основе полиимидов, полибензоксазолов, полиоксадиазолов, полибенз- имидазолов и лестничных полимеров [29, с. 158]. Эти волокна представляют интерес с точки зрения использования их в качестве исходного материала для получения углеродных волокон.

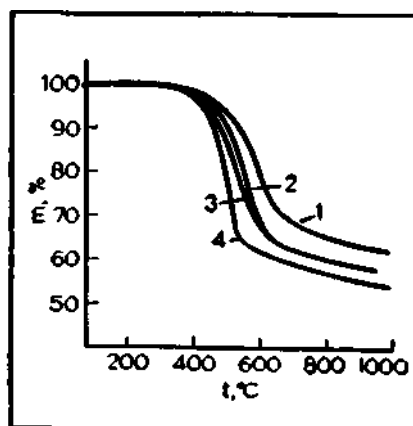
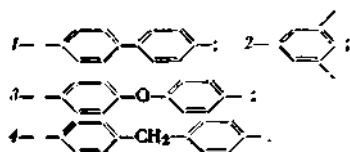
Образование на промежуточных стадиях термической обработки полимеров с системой сопряженных связей и их последующее превращение в сетчатые структуры благоприятно сказывается на свойствах углеродного волокна. В большинстве перечисленных волокон уже содержатся подобные структуры, и поэтому, казалось бы, что при их карбонизации следует ожидать высокий выход углерода и получение высококачественного углеродного волокна.

Наиболее характерной особенностью полигетероциклических полимеров и соответственно волокон является необычайно высокая их термостойкость. Даже на воздухе они остаются стабильными до температуры 400—500°С. Так, например, масса полипиромеллитомидных пленок, полученных на основе ароматических диаминов, при нагревании в вакууме или инертной среде до 500°С мало изменяется. В пределах 500—700°С происходит деструкция полимера, сопровождающаяся потерей массы (около 35%). Дальнейшее нагревание до 1000°С мало влияет на выход коксового остатка



(рис. 4.8).

Рис. 4.8. Термогравиметрический анализ полипиромелитимидов в среде сухого гелия (скорость нагрева 3 °С/мин). Структура диаминного компонента:



В воздушной среде полимеры стабильны до 420 °С. При выдержке в течение 5 ч при температуре 485 °С полимер полностью разлагается; в вакууме полимер стабилен до 500 °С, выше этой температуры происходит потеря массы, но выход коксового остатка составляет 45% [29].

Систематических исследований по превращению полигетеро-циклических волокон в углеродные не проводилось. Однако, по имеющимся данным, рассмотренным выше, на основе этих полимеров получают углеродные волокна низкого качества. Вероятно, это связано с тем, что осуществить термическим путем дегидрирование и отщепление других атомов, не разрушая одновременно основной цепи полимера, трудно. Предварительное окисление облегчает дегидрирование, но оно, видимо, связано с глубокой деструкцией и нарушением физической структуры полимера, о чем свидетельствует значительное снижение прочности волокна (см. табл. 4.2).

По технико-экономическим соображениям термостойкие волокна вряд ли могут служить исходным сырьем для получения углеродного волокна, но изучение закономерностей карбонизации этой группы волокон, несомненно, представляет большой интерес.

Итак, среди органических волокнистых материалов для изготовления углеродных волокон наиболее широко используются вискозное и полиакрилонитрильное волокна. Это не исключает целесообразности изучения карбонизации других типов химических и природных волокон, так как только на основании обобщения огромного экспериментального материала можно создать теоретические основы этого нового и важного производства, а также выявить неиспользованные потенциальные возможности улучшения комплекса физико-механических свойств углеродных волокон.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 1246510, 15/II 1968 г.
2. Пат. США 3427120, 11/II 1969 г.
3. Shindo A., Nakanish J., Soma J., Appl. Polymer Sympos., 1969, v. 9, p. 305.
4. Яп. пат. 31707.
5. Фр. пат. 1578608.
6. Boucher A., Cooper R., Everett D., «Carbon», 1970, v. 8, p. 597.
7. Берлин А. А. и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1964, № 11, с. 1974.
8. Берлин А. А. и др., Высокомогл. соедин., 1963, т. 5, с. 1303.
9. Касаточкин В. И. и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1965, № 6, с. 1003.

10. Асеева Р. И. и др. В кн.: Структурная химия углерода и углей. Под ред. В. И. Касаточкина. М., «Наука», 1969, с. 161.
11. Adams L. B., Boucher E. A., Everett D. H., «Carbon», 1970, v. 8, p. 761.
12. Dacey J. R., Barradas R. G., Can. J. Chem., 1963, v. 41, p. 180.
13. Franklin R., Proc. Roy. Soc., 1951, v. A209, p. 196.
14. Англ. пат. 1250887.
15. Изеккил Н., Спейн Р. В кн.: Новое в производстве химических волокон. Под ред. З. А. Роговина и С. П. Папкова. М., «Мир», 1968, с. 169.
16. Ezekiel N. M., Polymer Sympos., 1969, v. 9, p. 315.
17. Пат. США 3547584.
18. Швейц. пат. 483994.
19. Заявка Франции 2062005.
20. Англ. пат. 1166251, 8/X 1969 г.
21. Фр. пат. 1535800, 1/VII 1968 г.
22. Яп. пат. 20609, 5/X 1963 г.
23. Фольмерт, «Химия и технология полимеров», 1967, № 9, с. 104.
24. Laszkiewicz B., Polimery, 1967, v. 12, № 8, p. 359.
25. Gaylord N. e. a., J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 641; Watson W. F., Proc. Roy. Soc., 1963, v. A273, p. 345.
26. Boschke F., Nachr. Chem. Technik, 1964, Bd. 12, S. 309.
27. Пат. США 3528774.
28. Фр. пат. 1583315, 15/IX 1969 г.
29. Фрейзер А. Т. Высокотермостойкие полимеры. М., «Химия», 1971, 293 с.

## ГЛАВА 5 ПЕКИ, ФЕНОЛЬНЫЕ СМОЛЫ, ЛИГНИН

### 5.1. ПЕК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

#### 5.1.1. Введение

Метод, разработанный японскими учеными, сводится к следующему: поливинилхлорид (ПВХ) в виде порошка подвергается термодеструкции, в результате которой происходят дегидрохлорирование и более глубокие превращения, ведущие к образованию смолы (пека). Из последней формируется волокно, которое перерабатывается в углеродное, названное МР-волокном. ПВХ один из доступных и дешевых полимеров, но процесс получения углеродного волокна многостадийен и вряд ли найдет практическое применение. Тем не менее принцип метода и полученные результаты положили начало поискам новых видов сырья, на основе которых в Японии создано производство углеродных волокнистых материалов и других видов продукции.

#### 5.1.2. Получение МР-волокна

Процесс получения МР-волокна из ПВХ включает следующие стадии: приготовление пека, формование волокна, окисление волокна, карбонизацию и графитацию [1]. Ранее было установлено [2-4], что при термической обработке ПВХ (температура 390—415°C) в среде азота образуется плавкий пек; при термической обработке ПВХ на воздухе в условиях более низкой температуры (менее 300°C) получается неплавкий пек.

Плавкий пек обладает волокнообразующими свойствами. В табл. 5.1 приведены данные о влиянии условий термической обработки ПВХ [5] на состав и свойства пека.

Таблица 5.1. Влияние условий термической обработки ПВХ на состав и волокнообразующие свойства пека (продолжительность обработки 60 мин, среда — азот)

Температура обработки, °C	Состав, %		Молекулярный вес	Прядимость	Склонность волокна к слипанию	Оптимальная температура формования, °C
	H	C				
395—400	6,78	92,6	560	+	×	215
395—400	6,42	92,7	590	+	×	230
400—405	6,34	92,7	800	++	×	245
400—405	6,12	92,4	770	++	×	245
402—407	5,94	93,0	930	++	×	265
405—410*	5,99	92,1	790	++	×	255
405—410	5,58	95,0	700	+	×	295
410—415**	5,59	94,0	760	+	×	295

Условные обозначения: + — скорость формования от 100 до 300 м/мин; ++ — скорость формования более 300 м/мин; × — слипание волокна; ×× — небольшая усадка.

\* Продолжительность обработки 90 мин.

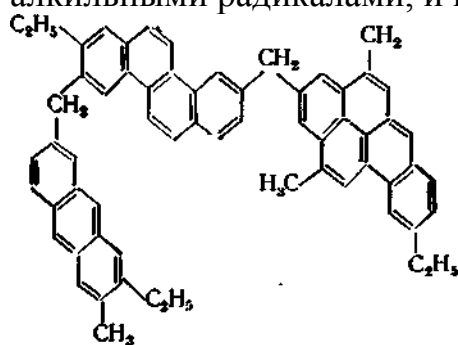
\*\* Продолжительность обработки 120 мин.

Следует обратить внимание на то, что незначительное колебание температуры деструкции ПВХ существенно сказывается на молекулярном весе, температуре плавления, прядимости пека и склонности волокна к склеиванию; элементный состав пека при этом меняется незначительно. Оптимальные характеристики пека следующие: молекулярный вес 770—930, отношение H : C 0,77—0,82 содержание углерода 92,1—93,0%. С такими показателями получается пек из ПВХ, обработанного при 400—415°C. В

другой работе [1] приводится несколько иной, но близкий к этому режим получения пека (температура 400°C, продолжительность 30 мин).

Выход пека составляет 29% от массы ПВХ. По патенту [6] рекомендуется подъем температуры до 400°C проводить со скоростью 1°C/мин, с выдержкой в среде азота при конечной температуре в течение 1 ч. Выход пека в этих условиях равен 30%. По данным Волькера и Кбайне [7], предварительное облучение ПВХ способствует повышению выхода углерода после карбонизации с 14,5 до 20,6%.

Пек получается черного цвета; при обычной температуре он хрупкий, при температуре выше 150°C — размягчается, а при температуре выше 200°C — переходит в вязкотекучее состояние. Для изучения структуры пека Отани [1] его окислял  $\text{HNO}_3$  и проводил фракционное растворение, применяя различные растворители. Отдельные фракции изучались методом ИК-спектроскопии. Результаты этих исследований привели автора к выводу, что пек состоит из набора 3—4 ароматических циклов, обрамленных алкильными радикалами, и имеет следующее строение:

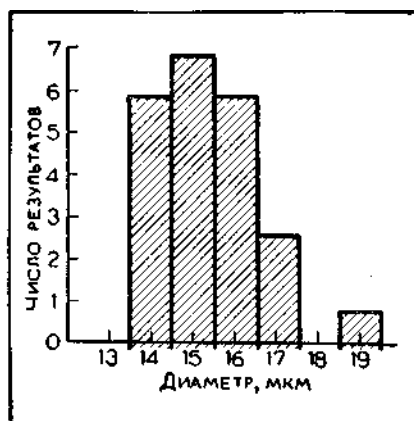


Приведенная формула только приближенно отражает состав основного продукта. Фактически пек представляет собой смесь различных соединений. Элементный состав пека  $\text{C}_{62}\text{H}_{52}$ .

Волокно формируется из расплава пека при температуре 250—290°C (ниже температуры приготовления пека) под небольшим давлением (30—100 мм рт. ст.) через фильеры с диаметром отверстия 0,3—3 мм. По выходе из фильеры волокно поступает в шахту, в которой охлаждается воздухом, и принимается на бобину. Скорости формования волокна, по различным источникам, составляют 200—800 м/мин. Плав пека обладает хорошими волокно-образующими свойствами, поэтому можно применять большие фильерные вытяжки и, следовательно, получать волокно приемлемого диаметра (8—50 мкм). Гистограмма волокна из пека, приведенная на рис. 5.1, показывает, что разброс по диаметру, определяющий равномерность углеродного волокна, относительно небольшой [8].

Для перевода в неплавкое состояние волокно окисляют в две стадии — сначала озоном, а затем кислородом воздуха. Предварительное окисление в озоне способствует повышению прочности углеродного волокна и позволяет сократить продолжительность окисления воздухом. Наиболее приемлемым является следующий режим окисления: озонирование — при температуре выше 70°C, содержании озона в воздухе 4—10 г/м<sup>3</sup>, продолжительности 3 ч; нагревание на воздухе до температуры 260°C со скоростью 1,5°C/мин и выдержкой при конечной температуре в течение 3 ч.

Рис. 5.1. Гистограмма диаметров углеродного волокна, полученного из пека.



Методом ИК-спектроскопии установлено, что во время окисления уменьшается содержание насыщенных алифатических структур и одновременно увеличивается содержание кислородсодержащих групп (карбонильных) и связей С—О. В результате окисления образуется густая сетка межмолекулярных связей [1].

Карбонизация окисленного волокна проводится в среде азота со скоростью подъема температуры  $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и выдержкой в конце процесса в течение 15 мин. При конечной температуре карбонизации  $1000^{\circ}\text{C}$  потери массы материала составляют 29,8%. Следовательно, выход углеродного волокна в пересчете на исходный ПВХ равен 21%.

Во время карбонизации изменяются химический состав, структура и физико-механические свойства волокна. Прочность и модуль Юнга примерно до  $1000^{\circ}\text{C}$  увеличиваются, а затем уменьшаются (рис. 5.2).

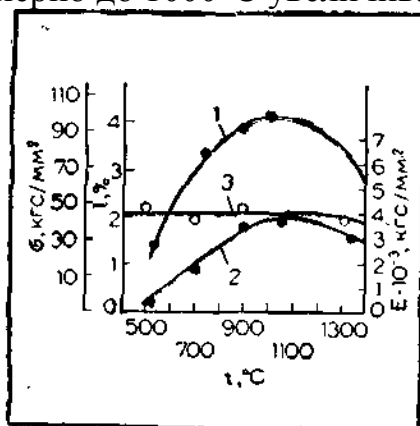


Рис. 5.2. Влияние температуры карбонизации на механические показатели МР-волокна:

1 — прочность; 2 — модуль Юнга; 3 — удлинение.

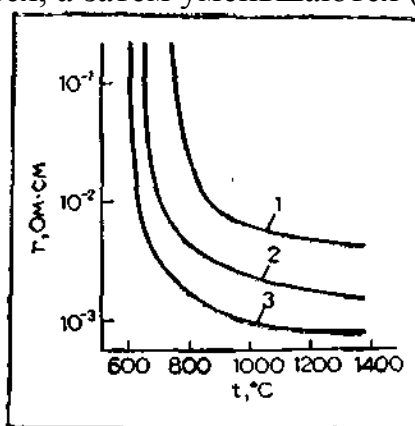


Рис. 5.3. Влияние температуры карбонизации на удельное объемное электрическое сопротивление материалов:

1 — МР-волокно; 2 — мягкий уголь; 3 — углеродное волокно из ПАИ.

Характер изменения модуля Юнга для этого волокна несколько необычный. Как правило, увеличение температуры обработки влечет за собой повышение модуля Юнга, но для МР-волокна подобная закономерность не соблюдается.

При уменьшении диаметра волокна улучшаются механические показатели, особенно ощутимо это сказывается на прочности углеродного волокна. Резкий перегиб кривой зависимости прочности от диаметра наблюдается для волокна диаметром 15 мкм.

Плотность волокна в процессе карбонизации изменяется следующим образом: в пределах температур 500—1000°C она возрастает до 1,68 г/см<sup>3</sup>, но при более высокой температуре (1350°C) уменьшается до 1,58 г/см<sup>3</sup>.

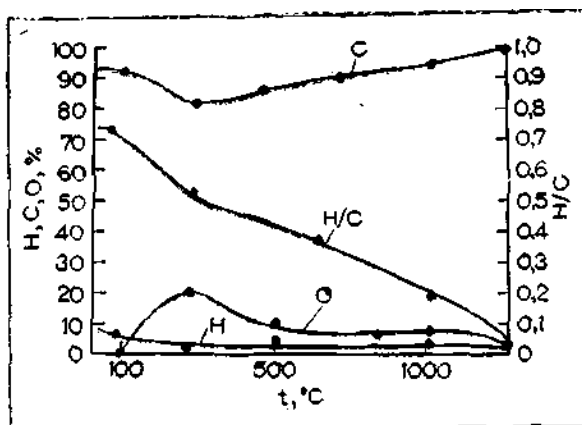
Изменение плотности волокна коррелируется с прочностью и модулем Юнга волокна.

По данным световой и электронной микроскопии, морфология МР-волокна аналогична стеклянному волокну. Волокно анизотропно и состоит из рыхлых слоев, расположенных параллельно оси волокна.

Электрическое сопротивление, измеренное при 20°C, резко уменьшается при достижении 700°C, но по абсолютному значению оно больше электрического сопротивления мягкого угля (рис. 5.3).

Содержание кислорода в волокне после озонирования составляет всего лишь около 1%, но при окислении возрастает до 23%; в процессе карбонизации при достижении 500°C содержание кислорода уменьшается до 9% и далее в исследованной области температур карбонизации мало изменяется (рис. 5.4).

Рис. 5.4. Химический состав волокна.



Отношение Н : С резко уменьшается при нагреве до ~ 300°C и затем по мере повышения температуры монотонно убывает. Содержание водорода в конечном продукте — менее 0,05 %.

По мнению Отани [I], улучшение механических свойств волокна (см. рис. 5.2) обусловлено интенсивным образованием в процессе карбонизации межмолекулярных связей. Возникающие в результате отщепления атомов или групп атомов свободные валентности рекомбинируют, вследствие чего образуется густая сетка межмолекулярных связей.

МР-Волокно обладает своеобразной структурой, отличной от структуры углеродных волокон, полученных из целлюлозы и ПАН. Оно не имеет характерной для рассмотренных волокон фибриллярной структуры и по морфологии, как указывалось, подобно стеклянному волокну.

В процессе карбонизации, несмотря на увеличение плотности, кристаллизация протекает слабо. Причиной этого является густая сетка межмолекулярных связей. Отани [9] на основании исследований образцов карбонизованного волокна, полученного при температуре 1350%, пришел к выводу, что МР-волокно по структуре подобно стеклоуглероду. Для получения более убедительных данных МР-волокно подвергалось графитации вплоть до 3000%.

Структурные изменения контролировались по межплоскостному расстоянию  $d$  и размерам кристаллитов. Как видно из рис. 5.5, МР-волокно представляет собой типичный неграфитирующийся углерод, подобный стеклоуглероду. По электропроводности МР-волокно мало отличается от стеклоуглерода. Вывод Отани не согласуется с результатами исследования Касаточкина и сотр. [10], которые считают, что углерод, полученный из ПВХ, способен к гомогенной графитации. Это несоответствие результатов, видимо, объясняется различными способами превращения ПВХ в углерод, использованными исследователями.

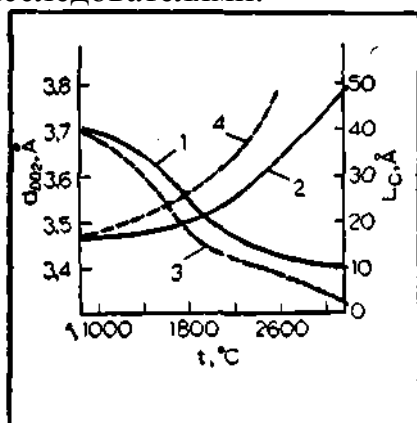


Рис. 5.5. Изменение межплоскостного расстояния  $d$  и размеров кристаллитов  $L_c$  в зависимости от температуры:

1, 2 — МР-волокно; 3, 4 — стеклоуглерод

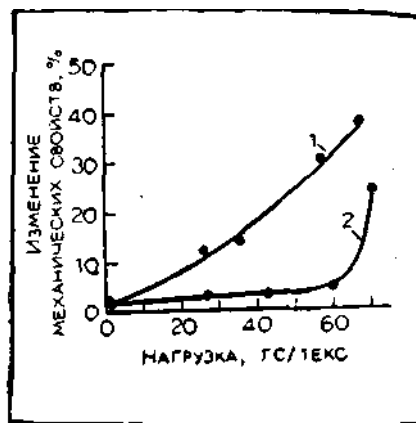


Рис. 5.6. Влияние нагрузки на изменение механических свойств МР-волокна. Конечная температура карбонизации 1000 °С, скорость нагрева 5 °С/мин:

1 — прочность; 2 — модуль Юнга.

Наиболее интересная особенность МР-волокна состоит в том, что, имея структуру стеклоуглерода, оно обладает достаточно высокой прочностью ( $80\text{—}180\text{ кгс/мм}^2$ ) при низком модуле Юнга ( $2\cdot 10^3\text{—}5\cdot 10^3\text{ кгс/мм}^2$ ). Очевидно, структура волокна наиболее существенно влияет на модуль Юнга, что наглядно подтверждается сравнением структуры и модуля Юнга углеродных волокон, полученных из целлюлозы или из ПАН, с МР-волокном.

Успехи, достигнутые при производстве высокопрочного высокомодульного углеродного волокна из вискозного и ПАН-волокна, послужили стимулом к исследованиям влияния вытягивания в процессе высокотемпературной обработки на свойства МР-волокна [11]. Карбонизация проводилась в среде аргона, гелия или азота, при этом лучшие результаты получены при применении в качестве защитного газа аргона и гелия. Наиболее важна, по-видимому, не природа, а чистота защитного газа. Скорость нагрева изменялась от 1 до 10 °С/ч, причем установлено, что снижение скорости нагрева способствует увеличению прочности углеродного волокна.

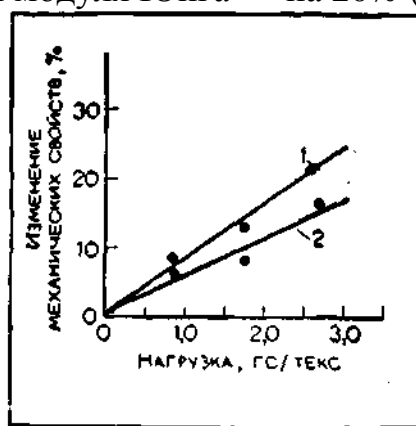
Влияние величины нагрузки, прикладываемой в процессе карбонизации, на прочность и модуль Юнга волокна показано на рис. 5.6. С увеличением нагрузки прочность волокна монотонно возрастает, модуль же вначале нечувствителен к нагрузке и только при 63 гс/текс начинает увеличиваться. При оптимальной нагрузке, равной 67,5 гс/текс, приращение прочности вытянутого волокна по сравнению с прочностью волокна, полученного без вытягивания, составляет 40%, а модуля Юнга — 25%. Кроме того, авторы проследили влияние температуры на эффективность применяемого

натяжения. Оказалось, что наиболее интенсивно прочность возрастает при приложении напряжения до  $400^{\circ}\text{C}$ ; вытягивание при более высокой температуре мало сказывается на изменении механических свойств волокна. Если волокно предварительно карбонизовать в свободном состоянии до  $700^{\circ}$ , а в пределах  $700\text{—}1000^{\circ}\text{C}$  — под натяжением, то механические свойства волокна не улучшаются. Этот простой опыт наглядно показывает, что ориентационное вытягивание в данном случае целесообразно осуществлять в период, соответствующий наиболее интенсивным химическим превращениям полимера и образованию первичных структур углерода, протекающими на первой стадии карбонизации при относительно невысоких температурах.

Графитация карбонизованного под натяжением углеродного волокна проводилась при обычном электрообогреве, а также при пропускании электрического тока через волокно. Конечная температура графитации составляла  $2800^{\circ}\text{C}$ .

При обычном обогреве прочность волокна до  $2000^{\circ}\text{C}$  не изменялась, а при температуре выше  $2200^{\circ}\text{C}$  начинала уменьшаться. Для модуля Юнга отмечалась тенденция увеличения при температуре выше  $2400^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, для волокна, полученного во время карбонизации с ориентационным вытягиванием и без него, при графитации модуль изменяется по-разному. В первом случае он возрастает, во втором уменьшается. Применение нагрузки во время графитации способствует увеличению прочности на 15% и модуля Юнга — на 20% (рис. 5.7).

Рис. 5.7. Влияние нагрузки на изменение механических свойств МР-волокна при повышении температуры обработки от  $1000$  до  $2200^{\circ}\text{C}$ :  
1 — модуль Юнга; 2 — прочность.



По данным рентгеноструктурного анализа, волокно во время графитации остается изотропным, значения  $L_c$  и  $d_{002}$  соответствуют значениям для неграфитирующихся форм углерода; при графитации под нагрузкой волокно также остается изотропным.

При пропускании электрического тока через волокно графитация под натяжением приводит к улучшению его механических свойств.

В работе [11] отмечается, что удалось получить МР-волокно с высокой прочностью ( $275\text{ кгс/мм}^2$ ), но модуль Юнга остается низким ( $4860\text{ кгс/мм}^2$ ). Условия получения волокна с такими показателями не приводятся.

Араки и Гоми [8] усовершенствовали процесс получения МР-волокна; были ужесточены требования к пеку и интенсифицированы отдельные технологические операции, в результате чего улучшились технико-экономические показатели получения волокна. Исследования проводились



на опытной установке производительностью 100 кг/месяц.

Ниже приводятся сравнительные показатели волокна, полученного обычным и усовершенствованным методами:

	Обычный процесс	Усовершенствованный процесс
Атомное отношение Н:С . . . . .	0,8	<0,8
Скорость формования, м/мин . . . . .	500—1000	700—1200
Озонирование . . . . .	Необходимо	Исключено
Продолжительность окисления воздухом, ч . . . . .	5	4
Н:С после окисления . . . . .	0,6	<0,6
Продолжительность карбонизации до 1000 °С . . . . .	5 ч	10—30 мин
Потери массы, % (от пека) . . . . .	25	<25
Эквивалентный диаметр, мкм . . . . .	10—15	5—10
Удлинение, % . . . . .	1,5—2,5	0,5—1,5

Последний метод предусматривает исключение из технологического цикла озонирования, в результате чего резко сокращается продолжительность карбонизации. Повышение молекулярного веса пека, уменьшение отношения Н:С, соблюдение постоянного молекулярно-вещного распределения и минимальное содержание золы в пеке приводят к улучшению условий формования (достигаются более высокие фильерные вытяжки и, следовательно, скорости формования) и свойств углеродного волокна. По новому режиму получено волокно со следующими показателями: прочность 70—150 кгс/мм<sup>2</sup>, модуль Юнга  $7 \cdot 10^3$ — $15 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>, плотность 1,42 г/см<sup>3</sup>, активная поверхность 1—5 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, на основе пека (смола) из ПВХ разработан способ получения углеродного волокна своеобразной структуры (стеклоуглерод), обладающего достаточно высокими механическими свойствами. Выход углерода составляет 22,5% от массы ПВХ, или 56% от теоретического. Возможность промышленного производства МР-волокна определяется экономикой и прежде всего конкурентной способностью с углеродными волокнами, полученными из других видов сырья. В работе [8] сообщается, что в Японии предусматривается организация промышленного производства МР-волокна.

## 5.2. НЕФТЯНОЙ И КАМЕННОУГОЛЬНЫЙ ПЕКИ

### 5.2.1. Введение

Исследования, связанные с получением МР-волокна, стимулировали проведение работ по изысканию более доступных источников сырья. Внимание исследователей, преимущественно японских, было обращено на нефтяной пек (битум) и каменноугольные смолы [5], состав и некоторые свойства которых приведены ниже (для сравнения даны также показатели ПВХ-пека):

	Нефтяной пек	Каменно угольный пек	ПВХ-пек
Элементный состав, %			
углерод	85,5	92,3	92,6—95,0
водород	9,69	4,50	5,58-6,78
сера	0,91	0,20	0
азот	2,84	1,12	0
кислород	1,06	1,88	0-0,6
Атомное отношение Н : С	1,36	0,585	0,7

Молекулярный вес	790	276	555—925
Температура плавления, °С	83	65	165—180

Каменноугольная смола по химическому составу ближе к ПВХ- пеку, но имеет низкий средний молекулярный вес; в нефтяном пеке меньше содержится углерода, но его молекулярный вес примерно такой же, как ПВХ-пека. Нефтяной и каменноугольный пеки имеют низкую температуру плавления, видимо, из-за большого содержания в них низкомолекулярных летучих соединений.

Состав и свойства пеков зависят от их происхождения и могут изменяться в широких пределах. Поэтому в каждом конкретном случае условия подготовки и переработки пека в углеродное волокно могут изменяться.

Пеки относятся к доступным и дешевым источникам сырья и характеризуются высоким содержанием углерода.

Волокна из нефтяного и каменноугольного пеков получаются так же, как МР-волокно. Основные параметры, начиная со стадии окисления, в обоих случаях примерно одинаковы (см. 5.1.2).

Наиболее сложным является процесс получения исходного волокна. Пеки представляют собой сложную смесь разнообразных ароматических и алифатических соединений. Молекулярный вес соединений небольшой, и в лучшем случае часть из них может быть отнесена к олигомерам. Из-за сравнительно низкого среднемолекулярного веса они имеют невысокую температуру плавления и, что особенно важно, низкую вязкость в расплавленном состоянии. Из подобных систем можно сформовать только грубое хрупкое волокно и в результате дальнейшей переработки нельзя получить углеродное волокно хорошего качества.

Поэтому для придания пеку волокнообразующих свойств из него должны быть предварительно удалены низкомолекулярные летучие соединения; кроме того, он должен быть подвергнут термической и термоокислительной обработке для повышения молекулярного веса. Несмотря на дополнительные издержки и удорожание технологического процесса, экономически вполне оправдано применение пека в качестве исходного сырья для получения углеродного волокна.

При использовании пеков, особенно каменноугольного, необходимо учесть еще одно важное обстоятельство. Каменноугольные смолы содержат канцерогенные вещества, поэтому процесс формования волокна должен быть аппаратурно оформлен так, чтобы обеспечить нормальные санитарно-гигиенические условия. Из-за специфических условий формования волокна и летучести канцерогенных соединений при осуществлении технологического процесса возникают дополнительные трудности.

### 5.2.2. Предварительная подготовка пеков

Предварительная подготовка нефтяного пека проводится по следующему режиму [5]. Летучие фракции отгоняют в токе азота при 380°C, а затем пек дополнительно обрабатывают (температура 280—380°C) в вакууме в течение 15 ч. Выход продукта после первой стадии обработки составляет 71%, после

второй — 35,2— 49,3% (от исходного). Различные условия подготовки нефтяного пека приведены в табл. 5.2. Влияние условий подготовки на волоконнообразующие свойства пека можно показать на следующих примерах. Если первую стадию проводить при температуре ниже 370°C, то при последующей обработке в вакууме нельзя получить пек, способный давать волокно, не склеивающееся при окислении. При температуре выше 390°C получается пек, из которого нельзя сформовать волокно. Наиболее приемлемыми оказались условия, при которых получены образцы 5—8 (см. табл. 5.2).

Таблица 5.2. Влияние условий подготовки на состав и волоконнообразующие свойства нефтяного пека

№ образца	Условия обработки в вакууме		Состав, %		Молекулярный вес	Прядомость	Склонность к слипанию	Оптимальная температура формирования волокна, °C
	Т, °C	продолжительность, мин.	Н	С				
1	Исходный пек		9,69	85,5	790	+	X	
2	Пек, подвергнутый первой стадии обработки (380°C, в токе азота)		8,25	85,3	510	+	X	
3	280	60	8,18	86,2	1170	++	X	230
4	280	180	8,53	86,5	1000	++	X	250
5	300	120	7,85	86,5	1160	++	XX	260
6	300	180	7,62	86,1	1073	++	XXX	270
7	340	120	7,90	86,4	1100	++	XXX	285
8	340	180	7,72	86,7	1120	++	XXX	300
9	360	180	6,78	87,2	1180	—	XXX	350
10	380	120	6,65	87,3	1090	—	XXX	370

Каменноугольная смола, обработанная по режиму для нефтяного пека, оказалась непригодной для формирования волокна. Подготовка каменноугольной смолы осуществлялась двумя способами. По первому способу начальная стадия обработки пека проводится в токе азота (барботаж через расплав) при 380°C в течение 60 мин (выход продукта 75%); вторая стадия обработки проводится в вакууме (выход продукта 70%). Данные о влиянии продолжительности термической обработки в вакууме на свойства пека приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Влияние условий подготовки на состав и волоконнообразующие свойства каменноугольной смолы\*

№ образца	Продолжительность термической обработки, мин (температура 280 °C)	Состав, %		Прядомость	Склонность к слипанию	Оптимальная температура формирования волокна, °C
		Н	С			
1	Исходный пек	4,5	92,3	+	X	

2	120	3,99	96,0	-	X	—
3	240	3,67	92,4	+	XX	—
4	360	3,77	92,3	+	XX	260
5	480	3,77	92,7	+	XX	260
6	600	3,72	93,1	-	XX	250

Условные обозначения: + — скорость формования от 100 до 300 м/мин; X — слипание волокна; XX — небольшое слипание.

\* Смолa полностью не растворяется, поэтому молекулярный вес определить не удалось.

Условные обозначения: — скорость формования менее 100 м/мин; + — скорость формования от 100 до 300 м/мин; ++ — скорость формования более 300 м/мин; X — слипание волокна; X X — небольшое слипание; XXX — небольшая усадка,

Оптимальными оказались условия, при которых получены образцы 4 и 5. По другому способу к 15 г пека добавляли 1 г перекиси дикумола и обрабатывали образцы в токе азота при 280 °С в течение 10 ч. Выход продукта составил 90%.

Испытанию подвергались также смеси нефтяного пека и каменноугольной смолы.

В патенте [12] рекомендуется применять смесь нефтяного или каменноугольного пека с серой (5—10%). Для удаления летучих соединений смесь обрабатывают при температуре 100—250°С. Массу (или волокно) подвергают окислению гипохлоритом. Предпочтение отдается пекам с низким содержанием летучих продуктов и высоким содержанием углерода, так как наличие летучих продуктов приводит к обрыву нити в процессе формования волокна.

На основании исследований пеков и свойств полученных из них углеродных волокон авторы работы [5] пришли к выводу, что применяемые пеки должны удовлетворять следующим условиям:

Эти условия следует рассматривать как необходимые, но далеко не достаточные, так как для получения углеродных волокон помимо элементного состава не менее важную роль играют другие показатели пека и прежде всего его волокнообразующие свойства.

Спектроскопическим методом установлено, что ИК-спектры пеков подобны. В пеках обнаружены алифатические и замещенные ароматические структуры. С увеличением отношения Н:С интенсивность полос ароматических структур ослабевает.

### 5.2.3. Получение углеродного волокна

Получение углеродных волокон из пеков осуществлялось по ранее рассмотренному методу для МР-волокна. Исследовалась зависимость прочности и удлинения от диаметра волокна. Как обычно, с уменьшением диаметра механические показатели волокна возрастают (рис. 5.8, а и б).

Критерием оценки пека служил диаметр углеродного волокна, определяемый диаметром исходного волокна, а следовательно, волокнообразующими свойствами пека. Для получения углеродного волокна диаметром менее 15 мкм необходимо применять фильеры с отверстиями диаметром не более 0,3 мм. Из смеси каменноугольного и нефтяного пеков

не удалось получить углеродное волокно диаметром менее 80 мкм, а из каменноугольной смолы — диаметром меньше 20 мкм. Максимально достигнутая прочность углеродного волокна из нефтяного пека составляла 140 кгс/мм<sup>2</sup> (см. рис. 5.8, а), а из каменноугольной смолы — 50 кгс/мм<sup>2</sup> (см. рис. 5.8, б). Рентгеноструктурным анализом установлено, что волокна по структуре аналогичны стеклоуглероду.

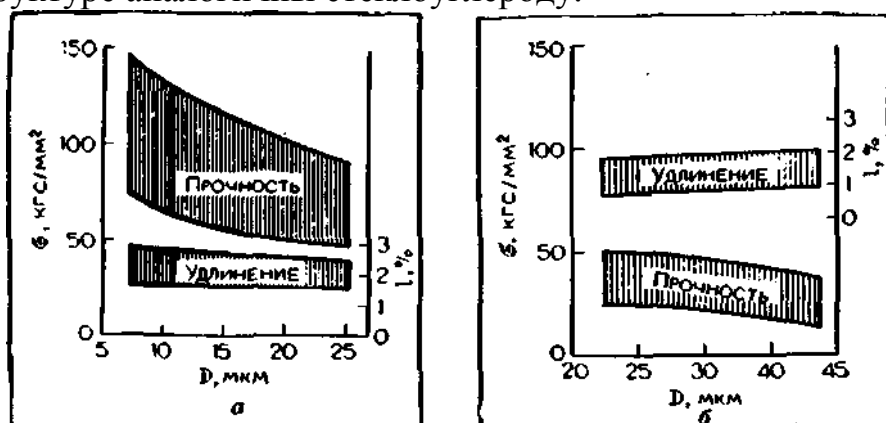


Рис. 5.8. Зависимость прочности и удлинения от диаметра углеродного волокна: а — волокно на основе нефтяного пека; б — волокно на основе каменноугольной смолы.

А. Я. Сатуновский [13] для получения углеродных волокон также предложил применять различные углеродсодержащие материалы (пеки, смолы, гудроны, битумы, асфальты), в которые вводились в виде добавок сера, кислый гудрон, фенол, анилин. Свойства волокна в патенте не приводятся.

Исходный материал	Содержание углерода, %	Отношение Н:С
Нефтяной пек (асфальт)	86,1—86,7	1,06—1,09
Смесь асфальта и каменноугольной смолы	88,7—89,0	0,75—0,81
Каменноугольная смола	92,4—92,7	0,47-0,49

Фирма «Kureha Carbon Fiber» (Япония) организовала производство углеродного волокна на основе нефтяного пека, полученного при высокотемпературном крекинге нефти; выпуск волокна составляет около 10 т/месяц. Волокно имеет следующие показатели: диаметр 7,5 мкм, прочность около 100 кгс/мм<sup>2</sup>, модуль Юнга около  $7 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>, удлинение 1,8%, удельное объемное электрическое сопротивление  $8 \cdot 10^{-3}$  Ом·см, коэффициент линейного расширения  $1,7 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ , содержание углерода 99,5%<sup>3</sup>.

Продукция выпускается в виде жгута, пряжи, лент, нетканых материалов и других форм. Стоимость углеродного волокна примерно 12 долл./фунт [14].

Способы упрочнения углеродного волокна, полученного из ПАН- и гидратцеллюлозных волокон, в последнее время были использованы для улучшения механических свойств углеродных волокон, изготовленных из

<sup>3</sup> Проспект фирмы Kureha Carbon Fiber. Международная выставка Химия — 70. Москва, 1970

пеков [15]. С этой целью карбонизованное волокно (конечная температура обработки  $1000^{\circ}\text{C}$ ) подвергалось графитации под натяжением при температуре выше  $1800^{\circ}\text{C}$ . Материал имел форму жгута толщиной 222—333 текс. Напряжение изменялось в пределах 0,9—4,5 гс/текс. Графитация проводилась в токе азота при температуре до  $2500^{\circ}\text{C}$  со скоростью подъема  $125^{\circ}\text{C}/\text{ч}$  и выдержкой при конечной температуре в течение 3 мин. Пластическое состояние углерода и соответственно деформация волокна достигаются при температуре выше  $1800^{\circ}\text{C}$ . Деформация волокна возрастает с увеличением температуры и напряжения (рис. 5.9).

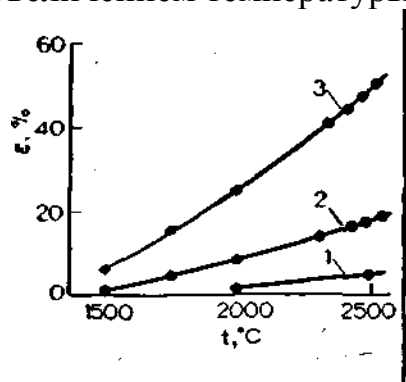


Рис. 5.9. Влияние температуры и напряжения на деформацию волокна:  
1 — 0,9 гс/текс; 2 — 1,8 гс/текс; 3 — 4,5 гс/текс.

Напряжение ниже 1,8 гс/текс малоэффективно. Применение напряжения больше 2,7 гс/текс вызывает деформацию волокна и ориентацию кристаллитов. Заслуживает внимания тот факт, что под влиянием напряжения 4,5 гс/текс волокно претерпевает большую деформацию, достигающую 50%. По данным рентгеновского анализа, при применении такого напряжения большая часть плоскостей была ориентирована вдоль оси волокна под углом  $30^{\circ}$ .

Расстояние между слоями ( $d_{002}$ ) в пакетах и размеры кристаллитов ( $L_c$ ) составляли 3,45 А и 45 А соответственно.

При ориентационном вытягивании в процессе графитации значительно увеличиваются прочность и модуль Юнга волокна. Так, например, если прочность карбонизованного волокна диаметром 4,5—6,5 мкм составляла  $95 \text{ кгс/мм}^2$  и модуль Юнга был равен  $6500 \text{ кгс/мм}^2$ , то после обработки при  $2500^{\circ}\text{C}$  и напряжении 4,5 гс/текс эти показатели возросли до  $183 \text{ кгс/мм}^2$  и  $21 \cdot 10^3 \text{ кгс/мм}^2$  соответственно. Следует отметить, что авторы цитируемой работы [15] впервые получили углеродное волокно на основе пеков с высоким начальным модулем.

В последние годы канадским исследователям удалось значительно улучшить механические свойства углеродных волокон, полученных из пеков различного происхождения.

Из предварительно подготовленного асфальта [16, 17] формовалось волокно, которое затем окислялось. Карбонизация производилась при конечной температуре  $1000^{\circ}\text{C}$ ; выход углерода составлял 65% от его содержания в асфальте. Диаметр волокна колебался в пределах 5—50 мкм, плотность составляла  $1,6 \text{ г/см}^3$ . Волокно по структуре представляло собой типичный стеклогуглерод с кристаллитами размером  $L_c=10\text{А}$ ,  $L_a=17\text{А}$ . Однако волокно характеризовалось высокой прочностью ( $175 \text{ кгс/мм}^2$ ) и низким модулем Юнга ( $2100\text{—}4900 \text{ кгс/мм}^2$ ). В процессе графитации (температура  $2000\text{—}$

2800°C), осуществляемой при вытягивании, графитоподобные сетки располагались параллельно оси волокна. Волокно имело прочность 260 кгс/мм<sup>2</sup> и модуль Юнга  $44 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>. При просмотре под электронным микроскопом обнаружены узкие удлиненные структуры, расположенные параллельно оси волокна, подобные структурам углеродных волокон, полученных из ПАН- или гидратцеллюлозного волокна. Такие элементы структуры впервые обнаружены авторами работы [16].

На Лондонской конференции по углеродным волокнам и их применению [18] обстоятельно рассмотрены различные аспекты процесса получения углеродных волокон из пеков, главным образом из нефтяного пека. Решающее влияние на структуру и свойства волокна оказывает вытягивание в процессе графитации при температурах 2200—2900°C. Максимально достигнутая степень вытягивания составляла 180%. По мере увеличения степени вытягивания увеличиваются прочность, модуль Юнга и плотность волокна, а электрическое сопротивление уменьшается. Характерно, что в результате графитации, совмещенной с вытягиванием, симбатно изменяются прочность и модуль Юнга волокна (рис. 5.10).

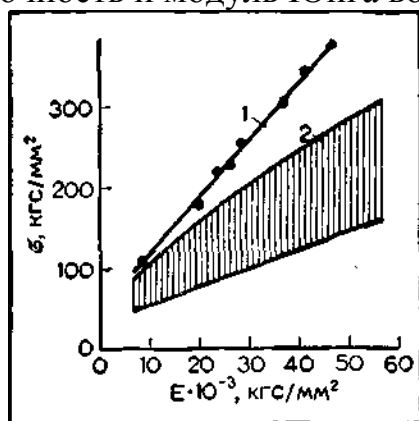


Рис. 5.10. Связь между модулем Юнга и прочностью графитированного волокна, полученного из нефтяного пека:

1 — максимальные значения; 2 — область средних значений показателей.

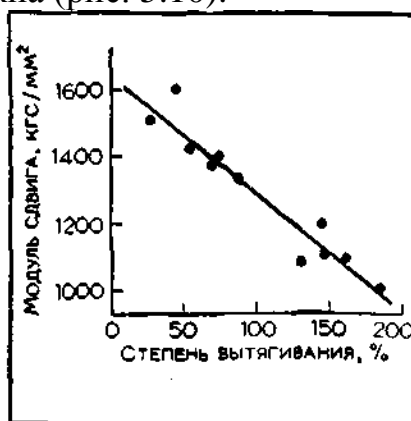


Рис. 5.11. Зависимость модуля сдвига от степени вытягивания в процессе графитации волокна из нефтяного пека.

При вытягивании на 180% получено графитированное волокно с прочностью 260 кгс/мм<sup>2</sup>, модулем Юнга  $63 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>, плотностью 1,77 г/см<sup>3</sup>. По механическим показателям и, что особенно важно, по значению модуля Юнга полученное волокно не уступает высокопрочным высокомодульным углеродным волокнам на основе ПАН- или гидратцеллюлозного волокна. Модуль сдвига, определенный торсионным методом, снижается по мере увеличения степени вытягивания волокна (рис. 5.11). Это связано с улучшением ориентации графитоподобных плоскостей в процессе вытягивания. Модуль сдвига графитированного волокна, полученного из пека заметно меньше модуля сдвига графитированного волокна, полученного из ПАН-волокна, что обусловлено различиями микроструктуры этих типов волокон. Отношение модуля сдвига к модулю Юнга для неподвергавшегося вытягиванию графитированного волокна может служить мерой его изотропности.

Структурными исследованиями установлено, что качественно дифракция

рентгеновских лучей для волокна из пека, характерная для турбостратной формы углерода, такая же, как для других типов высокопрочных волокон. Вместе с тем параметры структуры для углеродного волокна из пека типичны для стеклоуглерода (табл. 5.4).

Таблица 5.4. Изменение параметров (в Å) структуры углеродного волокна из нефтяного пека в зависимости от температуры обработки

Температура, °C	$d_{002}$	$L_c$	$L_a$	Температура, °C	$d_{002}$	$L_c$	$L_a$
1000	3,72	11,0	39,2	2500	3,46	26,9	68,5
1500	3,58	15,2	71,3	2750	3,44	32,0	74,5
2000	3,47	25,2	74,5	2850	3,41	33,3	67,3

Как видно из табл. 5.4, в процессе графитации меж- плоскостное расстояние с повышением температуры изменяется мало; кристаллиты имеют небольшие размеры (максимальное значение  $L_a = 74,5$  Å, а  $L_c = 33,3$  Å). Размер  $L_a$  практически не зависит от температуры графитации, а  $L_c$  — несколько увеличивается. Ощутимое изменение параметров структуры наблюдается при переходе от углеродного к графитированному волокну.

Степень вытягивания в процессе графитации при двух различных температурах также мало влияет на межплоскостное расстояние турбостратных кристаллитов (табл. 5.5).

Таблица 5.5. Изменение параметров (в Å) структуры углеродного волокна из нефтяного пека в зависимости от степени вытягивания и температуры графитации

Степень вытягивания, %	2850 °C			2500 °C			Степень вытягивания, %	2850 °C			2500 °C		
	$d_{002}$	$L_c$		$d_{002}$	$L_a$	$L_c$		$d_{002}$	$L_c$		$d_{002}$	$L_a$	$L_c$
0	3,41	33		3,45	72	25,5	100	3,42	60		3,43	108	43
20	3,42	28,5		3,42	78	27,5	120	3,40	89		3,42	136	63
40	3,42	44		3,41	80	30,5	140	—	—		3,42	—	63
60	3,42	47,5		3,43	89	31,5	160	3,41	116		—	—	—
80	3,42	51		3,42	74	41,5	180	3,41	145		—	—	—

Размеры же кристаллитов существенно зависят от степени вытягивания и температуры, при которой осуществляется графитация.

Отмечается влияние на механические свойства волокна различных дефектов. Так, например, прочность волокна при зажимной длине 12 мм на 15% выше, а при 73 мм на 20% ниже прочности волокна, испытываемого при зажимной длине 25 мм.

Любопытно, что на ориентацию углеродного волокна оказывает влияние природа пека. Пек, приготовленный из тетрабензофен- азина, для которого характерна высокая ориентация молекул [19], может быть использован для получения углеродного волокна с высокой степенью ориентации в условиях проведения графитации без натяжения. В то же время углеродное волокно из ПВХ-пека не удалось получить с высокой степенью ориентации даже при условии проведения высокотемпературной обработки под натяжением [5].

## 5.3. ФЕНОЛЬНЫЕ СМОЛЫ

### 5.3.1. Введение

Если исходить из формальных критериев, то термическая деструкция фенольных смол протекает так же, как термическая деструкция большинства



полимеров. В инертной среде образуются газообразные соединения, жидкие продукты и твердый остаток — кокс. Однако термическая деструкция фенольных смол имеет ряд особенностей. Если в качестве исходных продуктов применяются олигомеры (резолы, новолак), то на первой стадии происходит отверждение, приводящее к повышению термической стойкости смолы. Термический распад смол, определяемый по потерям массы, начинается при довольно высоких температурах. Термические свойства фенолоформальдегидных смол определяются высокой термической стабильностью бензольных ядер и метиленовых групп, связанных с бензольными ядрами. Наиболее характерная особенность смол проявляется в следующем. Для большинства полимеров, в том числе применяемых для получения углеродных волокон, термический распад, сопровождающийся интенсивными потерями массы, протекает в узкой области температур. В противоположность этому для фенольных смол (применяемых в виде порошка) наблюдаются равномерные потери массы в широкой области температур. Подобное явление обусловлено тем, что на каждой стадии термического распада образуются промежуточные продукты с возрастающей термостойкостью, поэтому происходит своеобразная их самотермостабилизация. С этим, видимо, связан высокий выход углерода — около 60% от массы исходной смолы, или около 75% от теоретического. Фенольные смолы относятся к перспективным источникам сырья для производства углеродных волокнистых материалов вследствие доступности, большого выхода углерода и достаточно высоких механических свойств углеродного волокна. По выходу углерода фенольные смолы превосходят все другие полимеры, применяемые для получения углеродного волокна. Внимание к этому виду сырья объясняется усиленными исследованиями по получению углеродных волокон из пеков, поскольку имеется много общего при производстве волокон из обоих видов сырья.

Работы по получению углеродных волокон из фенолоформальдегидных и других термореактивных смол начаты недавно, и пока еще опубликовано мало данных, но, вероятно, исследованиям в этой области уделяется большое внимание.

### **5.3.2. Получение углеродного волокна**

Из трех стадий переработки фенольных полимеров в углеродное волокно наиболее сложной является получение исходного волокна. Карбонизация и графитация проводятся по известным режимам, измененным в соответствии с особенностями термического распада полимера. Свойства углеродного волокна также в основном закладываются на стадии получения волокна из фенольных полимеров.

Смолы, применяемые для получения волокна, относятся к олигомерам; формование волокна из таких смол, так же как из пеков, связано с рядом трудностей. При формовании волокна применяются фильеры с большим диаметром отверстий, поэтому получается грубое фенольное и соответственно углеродное волокно большой толщины. Для получения волокна требуемого диаметра необходимы достаточно большие фильерные

вытяжки, возможность применения которых определяется прядомостью расплава фенольных форконденсатов. Волокнообразующие свойства (прядомость) смолы зависят от состава и структуры смолы, ее молекулярного веса, влияющих на реологические показатели расплава, а также от условий формования и других факторов.

Систематических исследований по формированию волокна из подобных расплавов не проводилось. Впервые попытка в этом направлении была предпринята в работе [20]. Способность к волокнообразованию изучалась на примере смеси трех типов смол: ре-зольной (молекулярный вес 367), новолачной (молекулярный вес 354) и фурановой, полученной из фурилового спирта и фурфурола (молекулярный вес 185).

Прядомость смеси трех перечисленных смол в растворе ацетона определялась по методу Хираи; критерием прядомости служила максимальная длина ( $L_{\max}$ ), на которую можно вытянуть струю раствора в виде нити. Эта длина в свою очередь зависит от скорости вытягивания  $v$  и продолжительности нитеобразования  $\tau$ :

$$L_{\max} = v\tau$$

Зависимость  $L_{\max}=f(v)$  исследовалась при изменении  $v$  в пределах 0,38—14,85 см/с. Установлено, что  $L_{\max}$  возрастает с увеличением  $v$ . В качестве растворителя помимо ацетона использовался метилэтилкетон, в котором смолы лучше совмещаются и получается более гомогенный раствор. Следует отметить, что до определенного значения  $v$  прядомость растворов смол находится на уровне прядомости раствора ацетата целлюлозы в ацетоне.

Исследовано также влияние на процесс волокнообразования и свойства фенольных волокон формы фильеры. Наиболее приемлемой оказалась фильера с большим отношением  $l/d$ , где  $l$  — длина канала,  $d$  — диаметр отверстия фильеры. При больших значениях  $l/d$  диапазон разброса волокна по диаметру гораздо меньше, чем при малых значениях  $l/d$ . Как указывалось выше, пригодность расплава смол для получения волокна определяется его способностью к большим фильерным вытяжкам. Величина фильерной вытяжки оценивалась по уравнению

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{d_1^2}{d_2^2} = \frac{v_2}{4m/(\rho\pi d_1^2)}$$

где  $v_2$  — скорость приема нити;  $v_1$  — скорость истечения расплава;  $d_1$  — диаметр отверстия фильеры;  $d_2$  — диаметр волокна;  $m$  — масса расплава;  $\rho$  — плотность расплава смолы (1,25 г/см<sup>3</sup>).

Максимально достигнутая фильерная вытяжка составляла 600%. Соотношение между диаметром отверстия фильеры и диаметром фенольного и углеродного волокон показано на рис. 5.12.

Вполне закономерно, что с увеличением диаметра отверстия фильеры возрастает диаметр фенольного и углеродного волокон; из рисунка видно, что на основе фенольных смол можно получить волокна требуемого диаметра. Максимальное значение фильерной вытяжки зависит от диаметра отверстия фильеры. При увеличении диаметра отверстия фильеры примерно до 0,25 мм фильерная вытяжка  $v_2/v_1$  возрастает, а затем уменьшается (рис. 5.13).

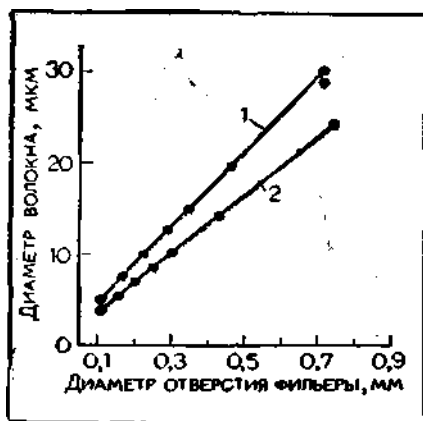


Рис. 5.12. Зависимость диаметра фенольного волокна (1) и углеродного волокна (2) от диаметра отверстия фильеры (температура карбонизации 1000 °С, фильерная вытяжка 600%).

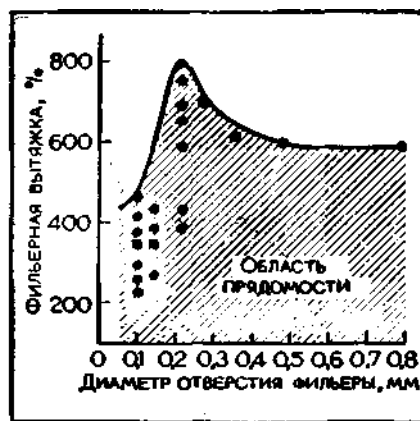


Рис. 5.13. Зависимость фильерной вытяжки от диаметра отверстия фильеры (заштрихована область прядомости, кривая — максимальная фильерная вытяжка).

Для термореактивных смол фильерная вытяжка зависит от продолжительности пребывания смолы в фильерном комплексе, так как происходит дополнительная поликонденсация олигомеров, приводящая к увеличению вязкости и изменению реологических свойств расплава. При температуре формования 70—80 °С за время формования 5—20 мин фильерная вытяжка мало изменяется, а затем резко возрастает (рис. 5.14).

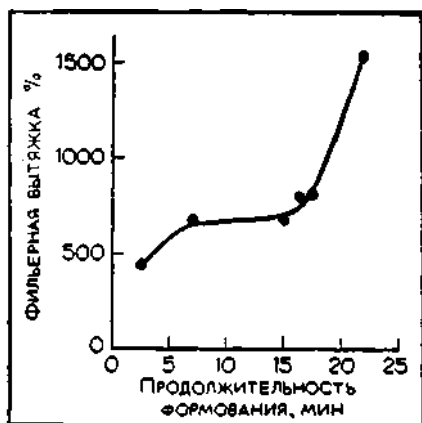


Рис. 5.14. Зависимость фильерной вытяжки от продолжительности формования.

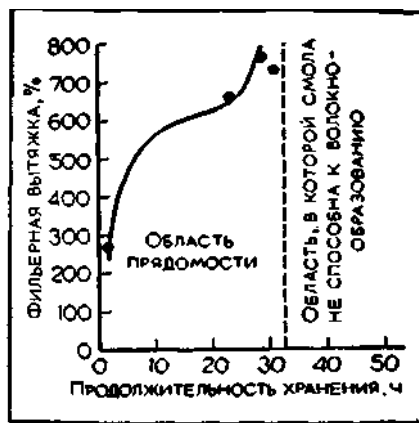


Рис. 5.15. Влияние продолжительности хранения смолы на ее волокообразующие свойства.

Поэтому очень важно подбирать такие условия формования, при которых фильерная вытяжка остается постоянной, так как в противном случае будет изменяться диаметр фенольного и углеродного волокон. Следовательно, при применении новолачных смол, не способных к дополнительной поликонденсации, влекущей за собой изменение реологических свойств расплава, можно создать более благоприятные и постоянные условия для формования волокна. Но надо также учитывать, что повышение вязкости может способствовать получению менее хрупкого фенольного волокна.

Смеси смол должны храниться не более 30 ч, так как при более длительном хранении резко возрастает их вязкость и изменяется способность к волокообразованию (рис. 5.15).

Большое значение имеет также тип исходной смолы, хотя мнения по этому вопросу противоречивы.

Большинство фенольных форполимеров термореактивные и в процессе формирования волокна из расплава могут подвергаться поликонденсации, сопровождающейся увеличением молекулярного веса, образованием межмолекулярных связей и, как следствие этого, резким возрастанием вязкости и ухудшением прядомости.

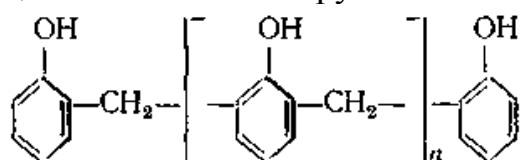
Поэтому целесообразно применять относительно термостабильные продукты, к которым относятся линейные форполимеры, содержащие минимальное число активных центров, вызывающих поликонденсацию.

На первой стадии синтеза фенолоформальдегидных смол получают моно-, ди- и триметилпроизводные фенола. В результате поликонденсации этих соединений вначале образуются полимеры линейной (резол, новولاк), а затем сетчатой структуры (резиты). Резолы (новولاки) состоят из 6—12 фениленовых циклов. Они плавятся и растворяются во многих органических растворителях. Резиты — неплавкие, нерастворимые сетчатые полимеры [21, с. 423].

Из-за наличия в феноле нескольких активных центров, способных реагировать с формальдегидом, даже для резолов (новولاков), а тем более резитов характерно большое многообразие структур. Так, например, фенолоформальдегидный новولاк с молекулярным весом 924, состоящий всего лишь из 9 фенольных циклов, может иметь 4000 только линейных изомеров [22]. Это приводит к большому многообразию структур и свойств фенольных смол.

Для получения волокна используются резолы и новولاки. Строение и свойства последних в известных пределах можно регулировать, изменяя природу катализатора, соотношение реагентов и условия синтеза.

По патенту [23] рекомендуется применение шеллака, полученного взаимодействием фенола с формальдегидом в присутствии катализатора ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{HOOC—COOH}$  и др.). Исходная смесь состоит из шести молей формальдегида и семи молей фенола. Скорость реакции взаимодействия метиловых групп между собой при любом pH превосходит скорость реакции этих групп с атомами водорода бензольного ядра, находящимся в о- и п-положении, поэтому при избытке фенола получается продукт линейного строения, в котором отсутствуют не вступившие в реакцию метиловы группы



Степень полимеризации получаемого соединения в зависимости от избытка фенола колеблется от 0 до 12. Подобные полиметиленфенолы (новولاки) наиболее приемлемы для получения волокна. При нагревании с формальдегидом они легко превращаются в сетчатый полимер.

Помимо формальдегида и фенола для получения смолы могут быть использованы ацетальдегид, масляный альдегид, хлораль, акролеин, фурфурол, крезолы, ксилолы [23].

Исходная смола может быть получена из фенола и гексамети-

лентетрамна  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ . Реакция поликонденсации проводится в условиях, при которых гексаметилентетрамин разлагается на формальдегид и аммиак. Гексаметилентетрамин может быть заменен смесью формальдегида с аммиаком. Мольное соотношение фенол : гексаметилентетрамин составляет 12:1; температура синтеза  $150^\circ\text{C}$  [24].

В работе [25] применялась смесь фенола и гексаметилентетрамина в других соотношениях (6:1 — 24:1). Гексаметилентетрамин растворяют в феноле; при температуре выше  $100^\circ\text{C}$  он распадается на формальдегид и аммиак, при этом в результате взаимодействия фенола с формальдегидом получается линейный олигомер; при температуре выше  $140^\circ\text{C}$  и избытке гексаметилентетрамина образуется сшитый полимер.

Японские исследователи в качестве исходных продуктов рекомендуют резольную и новолачную смолы, а также фурановую смолу, полученную из фурфуролилового спирта и фурфуrolа. Однако, по данным работы [23], резольные смолы, синтезированные в присутствии щелочи (катализатор), непригодны для получения волокна, так как они термореактивны и формовать волокно из них трудно; кроме того, выход углерода из них гораздо ниже (примерно 45% вместо 65%) и при карбонизации волокно проходит через стадию хрупкого состояния. Возможно применение смеси фенольных смол и пеков, но содержание последних не должно превышать 50%. Важным показателем является молекулярный вес олигомеров, определяющий вязкость и прядомость расплава.

Ниже приведены данные [20] о влиянии молекулярного веса новолачной смолы на прочность углеродного волокна, полученного из смеси резольной, новолачной фенолоформальдегидной смолы и фурановой смолы

Молекулярный вес	169	230	269	402
Прочность, кгс/мм <sup>3</sup>	14— 38,5	9,8— 18,6	14— 29,4	9,8— 29,4

Эти данные малоубедительны, так как абсолютное значение прочности углеродного волокна очень низкое и разброс по прочности большой. Поэтому установить влияние изменения молекулярного веса в указанных пределах на прочность углеродного волокна не представляется возможным.

В патенте [23] даются другие значения молекулярных весов 500—1200. Молекулярные веса могут быть ниже или выше приведенных значений. При слишком большом молекулярном весе полимера для снижения вязкости расплава приходится повышать температуру формования волокна, что может вызвать структурирование полимера и потерю им прядомости. Слишком низкие молекулярные веса нежелательны, так как смола становится липкой, и поэтому возможно слипание волокон.

**Формование волокна из фенолоформальдегидных олигомеров** описано во французском патенте [26] и некоторых других источниках. Волокно формуется из расплава смолы в среде азота. Температура формования довольно низкая и в зависимости от свойств смолы колеблется в пределах  $75\text{—}150^\circ\text{C}$ ; это связано с небольшой вязкостью расплава смолы. Диаметр

отверстия фильеры 0,5—1 мм, а полученной нити 20—50 мкм; давление над расплавом до 1 кгс/см<sup>2</sup>. По данным работы [25], формование волокна проводится при 120—135°C в среде азота при большой фильерной вытяжке, которая определяется скоростью приемки волокна. Для получения ориентированного волокна диаметром меньше 20 мкм необходимо подбирать соответствующую скорость формования (приема) нити.

По данным авторов работы [20], оптимальная температура формования зависит от диаметра отверстия фильеры. Как следует из приведенных ниже значений, с увеличением диаметра волокна температура формования несколько снижается, но в узких пределах:

Диаметр отверстия фильеры, мм	0,20	0,25	0,3	0,4	0,5	0,8
Оптимальная температура формования, °C	80—85	78—80	75—80	72—78	70—75	68—75

Из сопоставления диаметров отверстий фильеры и волокна видно, что формование осуществляется при больших фильерных вытяжках, поэтому пригодность смолы прежде всего определяется волокнообразующими свойствами ее расплавов. Скорость формования волокна, по данным различных источников, колеблется в пределах 75—300 м/мин.

В литературе описываются различные способы приемки и отверждения волокна. В патенте [24] указывается, что волокно принимается на приспособление из пористого асбеста и без дополнительного отверждения подвергается карбонизации; по данным патента [23], отверждение волокна для перевода его в неплавкое состояние является обязательной операцией. Отверждение проводится в жидкой или газообразной фазе с помощью формальдегида и кислоты (катализатор). После приемки на бобину волокно разматывается и обрабатывается в течение 4 ч в парах формальдегида и соляной кислоты с постепенным подъемом температуры от 25 до 105°C. После такой обработки волокно становится неплавким, и его можно карбонизовать. Описывается и другой способ отверждения волокна — термообработкой в инертной среде или в присутствии раствора NaOH (катализатор).

Японские исследователи предлагают принимать волокно на шпулю, погруженную в охлаждающую ванну — 20%-ный раствор HCl при 2—5°C — или в сухой лед. Для отверждения волокно выдерживается в растворе HCl несколько суток, затем промывается водой и сушится при 50—80°C в течение 30—60 мин. Волокно может также обрабатываться озоном и воздухом по режиму: концентрация озона в воздухе 5—10 г/м<sup>3</sup>, температура 100°C, выдержка 2 ч, последующая обработка воздухом при 150°C. Влияние озонирования на свойства углеродного волокна показано в табл. 5.6, из которой видно, что озонирование повышает прочность карбонизованного волокна независимо от диаметра углеродного волокна. Прочность углеродного волокна возрастает при продолжительности озонирования не более 3 ч.

Таблица 5.6. Влияние озонирования фенолоформальдегидного волокна на прочность (в кгс/мм<sup>2</sup>) углеродного волокна [20] (Условия карбонизации: конечная температура 1000°C; скорость подъема температуры 0,7°C/мин)

Диаметр углеродного волокна, мкм	Волокно, обработанное озоном	Волокно необработанное озоном
10-12	91-153	49-91
15-17	56-91	28-59,5
20-22	38,5-59,5	21-38,5
25-27	24,5-38,5	10,5-28

Следует отметить, что для углеродного волокна диаметром 10—12 мкм одностадийное окисление исходного волокна на воздухе (температура 250°С, скорость подъема температуры 3°С/мин, выдержка 1,5 ч) мало сказывается на изменении прочности (49—91 кгс/мм<sup>2</sup> и 49—112 кгс/мм<sup>2</sup>); для волокна диаметром 15—17 мкм такая обработка увеличивает прочность с 28—68 кгс/мм<sup>2</sup> до 42—72 кгс/мм<sup>2</sup>, но по абсолютному значению прочность остается невысокой.

Иная точка зрения высказывается в работе [25]. По мнению авторов этой работы, специальное дополнительное окисление волокна нежелательно, так как нарушается ориентация (определяющая свойства конечного продукта), достигнутая во время формования волокна; кроме того, после окисления волокно становится хрупким. Авторы считают, что в процессе формования происходит самопроизвольное окисление волокна.

Способ предварительной подготовки фенольного волокна зависит от свойств смолы. Видимо, отверждение волокна перед карбонизацией является обязательной операцией, которую целесообразно проводить путем термической обработки или окислением. Применение для отверждения формальдегида эффективно, но практически, учитывая токсичность формальдегида, нежелательно.

Описано несколько режимов карбонизации фенольных волокон, отличающихся скоростью подъема температуры и другими параметрами. Предлагается [24] карбонизацию проводить в три стадии: до температуры 300°С в среде азота со скоростью подъема температуры 1—2°С/мин; от 300 до 500°С в порошке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с той же скоростью подъема температуры и, наконец, до 900°С в среде азота со скоростью подъема температуры 5°С/мин. В работе [20] карбонизация проводилась до 1000°С в среде азота со скоростью подъема температуры 0,05; 0,7 и 7°С/мин.

В процессе карбонизации происходят снижение массы и усадка волокна (рис. 5.16), которая заканчивается при 600°С.

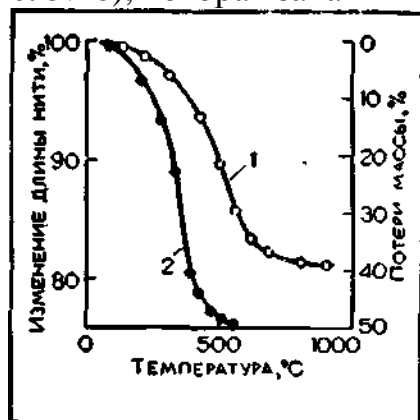
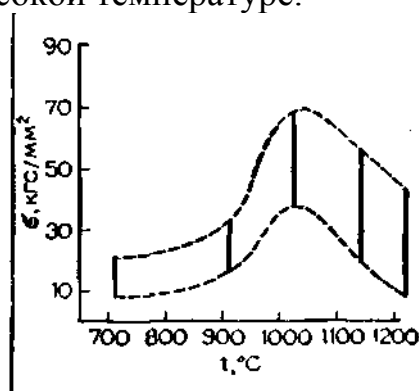


Рис. 5.16. Изменение длины нити (1) и потеря массы (2) при карбонизации.

Если сравнить скорость потерь массы волокна и полимера в виде порошка, то оказывается, что термический распад волокна происходит интенсивнее и в более узкой области температур, чем полимера, что обусловлено развитой поверхностью волокна. Но даже в этих условиях наблюдается высокий выход углерода (50—60%). В этом одно из преимуществ фенольных полимеров по сравнению с другими полимерами.

Характер изменения прочности волокна при карбонизации иллюстрирует рис. 5.17, из которого видно, что до 900°C прочность мало изменяется, в пределах 900—1000°C резко возрастает, а затем снижается. Таким образом, особенностью фенольных волокон является сохранение прочности исходного волокна до высокой температуры (900°C) и снижение прочности при относительно невысокой температуре карбонизации (1000°C). Перегиб кривой прочности при применении в качестве исходного сырья ПАН-волокна соответствует более высокой температуре.

Рис. 5.17. Влияние температуры карбонизации на прочность углеродного волокна [20]. Диаметр волокна 15—17 мкм. Условия карбонизации: среда — азот, скорость подъема температуры 0,7 °C/мин, выдержка при конечных температурах 30 мин.



Кавамура и Дженкинс [25] считают, что карбонизацию в среде азота до 350°C необходимо проводить медленно, со скоростью подъема температуры 1°C/мин, а затем при повышении температуры до 900°C скорость подъема температуры следует увеличивать. Максимальные потери массы наблюдаются при 300—400°C. Превращение фенолоформальдегидной смолы в углерод начинается при 350°C. Методом ИК-спектроскопии ароматические фрагменты обнаруживаются при 350°C.

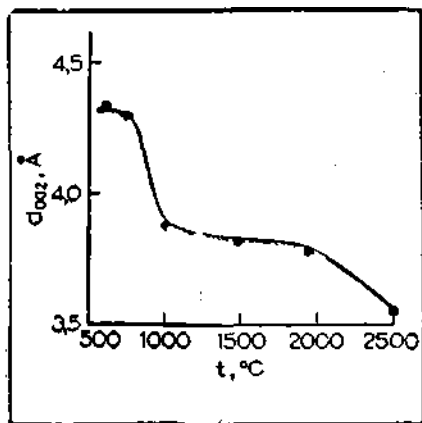


Рис. 5.18. Зависимость межплоскостного расстояния  $d_{002}$  от температуры обработки.

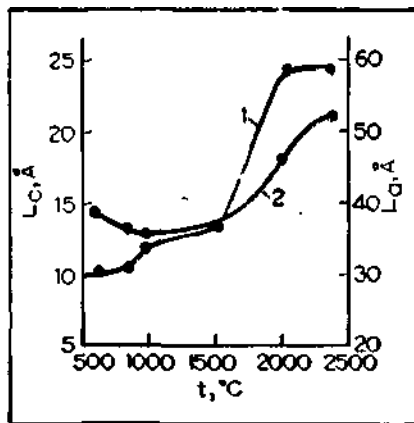


Рис. 5.19. Изменение размеров кристаллитов от температуры обработки:

1 —  $L_a$ ; 2 —  $L_c$ .

На стадии карбонизации происходит резкое уменьшение межплоскостного расстояния (рис. 5.18), на стадии графитации в пределах 1000—2000°C оно



мало изменяется, а при температуре выше 2000°C заметно уменьшается. Размеры кристаллитов ( $L_a$ ,  $L_c$ ) возрастают в широком диапазоне температур, но по абсолютному значению они невелики и характерны для стеклоуглерода (рис. 5.19). При диаметре, равном 5 мкм, получено волокно с прочностью 210 кгс/мм<sup>2</sup>, но низким модулем Юнга ( $7 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>).

На прочность и модуль влияет диаметр углеродного волокна. Так, например, при диаметре 25 мкм прочность составляет 56 кгс/мм<sup>2</sup> и модуль Юнга —  $3,5 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>; при уменьшении диаметра волокна до 5 мкм эти показатели возрастают до 210 кгс/мм<sup>2</sup> и  $7 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup> соответственно [24]. Эти данные подтверждают большое влияние диаметра исходного волокна на прочность углеродного волокна.

Авторы работы [25] считают, что в процессе формования происходит ориентация волокна, которая может сохраниться при определенных условиях проведения последующей термической обработки в углеродном волокне. По данным рентгеноструктурного анализа, волокна по структуре представляют собой стеклоуглерод и в них не обнаруживается текстура. Для тонких волокон методом трансмиссионной дифракции электронов на поверхности графитированного волокна обнаруживаются тонкие графитоподобные слои. На основании этих данных углеродное волокно можно рассматривать как двухфазную систему — внутренняя часть представляет собой стеклоуглерод, наружная — тонкий слой турбострат-ной формы углерода. Соотношение между этими фазами определяет механические свойства волокна. Чем тоньше волокно, или относительно большая масса углерода имеет турбостратную структуру, тем, следовательно, больше прочность волокна. Дефекты волокна по сравнению с его структурой не играют существенной роли. Эта оригинальная трактовка требует дальнейшей экспериментальной проверки. Однако с мнением о второстепенной роли дефектов волокна нельзя согласиться, так как их отрицательное влияние на механические свойства волокна подтверждено многими исследователями.

Влияние вытягивания в процессе карбонизации (графитации) на механические свойства углеродных волокон не исследовалось. Первые предпринятые в этом плане попытки и полученные результаты приведены в патенте [23]. При напряжении 7 кгс/см<sup>2</sup> волокно вначале удлиняется на 12%, но при температуре 300°C оно претерпевает усадку, в итоге суммарная степень вытягивания составляет 7%. Вытягивание во время карбонизации вызывает увеличение прочности и особенно заметно начального модуля волокна. Это видно из данных, приводимых ниже:

Условия карбонизации*	Прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
В свободном состоянии . . .	31,6	1,758
При напряжении		
35 кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	52,7	3,797
70 кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	58,7	7,663

\* Конечная температура карбонизации 800 °C; скорость подъема температуры 50 °C/ч; среда—азот.

Несмотря на невысокую прочность, тенденция к улучшению механических свойств в результате вытягивания проявляется довольно четко. Вероятно, при оптимальных условиях карбонизации и вытягивания можно добиться

более ощутимого эффекта. Даже при карбонизации на жесткой паковке, исключаящей свободную усадку, прочность углеродного волокна повышается [20].

Более полные сведения о влиянии вытягивания на разных стадиях термической обработки фенолоформальдегидных волокон приводятся в работе [27]. Исходным сырьем служило волокно кайнол (kynol), выпускаемое фирмой «Carborundum» (США). Волокно получается из новолачной смолы и имеет трехмерную структуру. Оно вырабатывается в форме штапельного волокна длиной 5—46 см, с поперечным срезом, близким к кругу. Прочность волокна невелика и составляет около 31,5 кгс/мм<sup>2</sup>. Волокно может служить предматериалом для получения углеродного волокна, так как дает высокий выход углерода (около 60%). К преимуществам волокна кайнол следует отнести также возможность его карбонизации за короткое время. Изменение скорости нагрева при карбонизации (конечная температура 800°C) в пределах 10—200°C/ч мало сказывается на механических свойствах волокна. Однако к сожалению, карбонизованное волокно имеет невысокие показатели (прочность 43—47 кгс/мм<sup>2</sup>, модуль Юнга 3000—3500 кгс/мм<sup>2</sup>). В патенте [23] рекомендуется медленное нагревание волокон из фенольных смол при карбонизации.

Экономи [27] изучал влияние степени вытягивания на стадии карбонизации и графитации на ориентацию и модуль Юнга углеродного волокна.

Конечная температура карбонизации составляла 800°C, скорость подъема температуры была равна 100°C/ч; исходное волокно представляло собой жгут из 4000—8000 элементарных нитей диаметром 12 мкм и длиной 46 см. Напряжение на нить составляло 26,3—52,6 кгс/см<sup>2</sup>. При температурах 100—400°C нити удлиняются, а при более высокой температуре претерпевают усадку. Усадка совпадает с максимальными потерями массы. Соотношение между удлинением и усадкой зависит от усилия, прилагаемого к нити.

Термическая обработка проводилась в интервале температур 800—2750°C под натяжением. Удлинение волокна, зависящее от нагрузки, происходило при температурах 2000—2750°C. Низкотемпературная обработка (карбонизация) даже под натяжением по данным рентгеноструктурного анализа не приводит к кристаллизации углерода. Волокно остается аморфным. Последующая графитация волокна в свободном состоянии вызывает незначительную ориентацию и некоторое возрастание модуля Юнга. Только при карбонизации и графитации с одновременным вытягиванием достигается ориентация волокна и модуль Юнга повышается до 17150 кгс/мм<sup>2</sup>. В процессе графитации возрастают размеры кристаллитов ( $L_a$ ,  $L_c$ ), а межплоскостное расстояние уменьшается с 3,95 Å (температура карбонизации 1000°C) до 3,43 Å (температура графитации 2750°C). Размер кристаллитов характерен для стеклоуглерода.

Если вытягивание проводилось только на стадии карбонизации, то при графитации без натяжения ориентация, достигнутая в процессе карбонизации, благодаря релаксации межкристаллических связей,

уменьшается, поэтому модуль Юнга мало изменяется. Вытягивание при графитации вызывает увеличение размеров кристаллитов и их ориентацию; тем самым предотвращается релаксация межкристаллических связей и в результате увеличивается модуль Юнга.

Таким образом, при применении в качестве исходного сырья фенольных смол свойства углеродного волокна определяются не только степенью ориентации, но и способом ее достижения. Надо полагать, что достигнутые Экономии результаты не являются предельными. Используя описанный принцип, свойства углеродных волокон, безусловно, можно улучшить, о чем свидетельствуют результаты, достигнутые при применении пеков. Существует определенная аналогия в способах получения высокомодульного углеродного волокна из гидратцеллюлозного волокна и фенольных смол. Она заключается в применении ориентационного вытягивания на стадии графитации. Для ПАН-волокна эта задача решается гораздо проще, чем для волокон из фенольных смол. Вытягивание при окислении обеспечивает получение высокопрочного высокомодульного волокна.

Ямада и Ямамото [20] показали, что введение серы в зону реакции в процессе карбонизации положительно сказывается на прочности и выходе углеродного волокна.

Данные о влиянии серы, вводимой в сферу реакции при карбонизации, на прочность (в кгс/мм<sup>2</sup>) углеродного волокна приводятся ниже:

Диаметр волокна, мкм	В присутствии серы	Без серы
10—12	Не испытывалось	49—91
15—17	84—98	28—59,5
20—22	59,5—80,5	21—38,5
25—27	36—70	10,5—36

В присутствии серы повышается прочность углеродного волокна.

Ниже приводятся данные по выходу твердого остатка (в %) в зависимости от условий подготовки фенолоформальдегидного волокна и о влиянии серы, вводимой в сферу реакции:

Необработанное волокно	50±1
Озонированное	51±0,5
Окисленное воздухом	51 ±2
Карбонизованное в присутствии серы . .	61 ±1

Введение серы вызывает заметное увеличение выхода углерода. Механизм действия серы неясен, но положительный эффект при карбонизации в ее присутствии бесспорен. Предварительное окисление фенолоформальдегидного волокна способствует повышению прочности углеродного волокна, но на выход углерода не влияет.

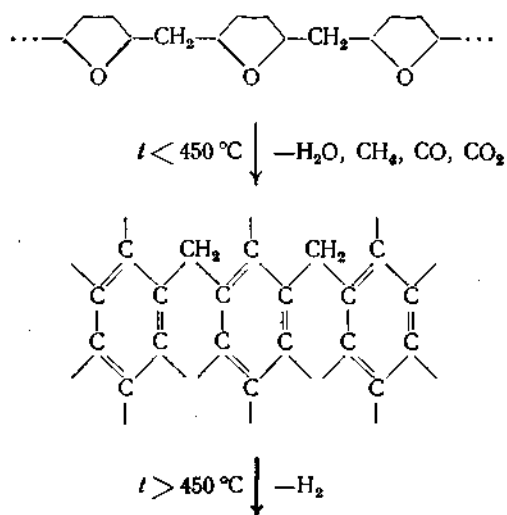
В заключение следует отметить, что фенольные смолы являются перспективным видом сырья для получения на их основе углеродных волокон. К их преимуществам относятся высокий выход углерода и достаточно высокая прочность углеродного волокна, достигающая 200 кгс/мм<sup>2</sup>. По структуре оно аналогично углеродному волокну, полученному из пека, т. е. относится к стеклоугле- роду. В результате вытягивания удастся достичь ориентации, благодаря чему увеличиваются прочность и модуль

Юнга волокна. По сравнению с пеком фенольные смолы имеют существенные преимущества: синтез фенольных смол проще предварительной подготовки пека, поэтому легче добиться стандартности исходного сырья; кроме того, фенольные смолы не обладают канцерогенными свойствами, что необходимо учитывать при получении волокон из этих видов сырья.

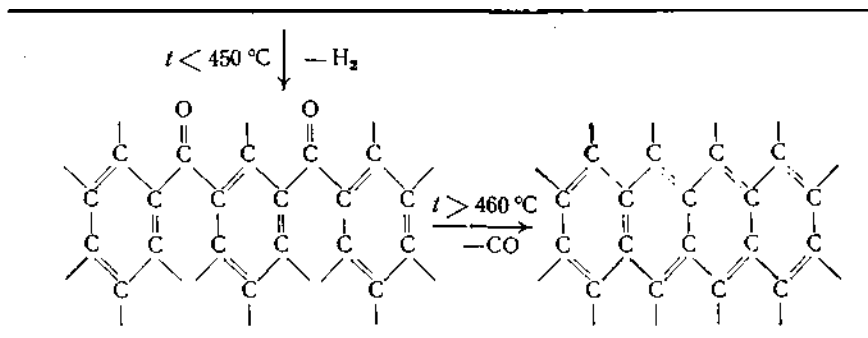
Работы по получению волокна из фенольных смол начаты недавно, поэтому основные закономерности процесса карбонизации изучены недостаточно, и в будущем, безусловно, будут найдены пути улучшения свойств углеродного волокна.

Из фенольных и термореактивных смол помимо волокон изготавливается углерод, который по структуре относится к стек- лоуглероду. В зависимости от температуры обработки получается углеродный или графитовый материал. По данным работы [28], на свойства графита влияют вязкость и молекулярно-весовое распределение полимера. Для полифурфурилового спирта до вязкости расплава 2000 сП свойства графита улучшаются. При дальнейшем увеличении вязкости свойства графита существенно не изменяются, но переработка полимера затрудняется. Авторы работы [29] изучали процесс образования стеклоуглерода из фенолоформ- альдегидного полимера и полифурфурилового спирта. Независимо от свойств исходного полимера получается углерод с пористостью около 30%. После обработки при 2200°C средний размер пор составлял 25А, а при 3000°C достигал 35 А, но размер большинства пор находился в пределах 4—5А. Если пиролиз заканчивается при 1000°C, то выход стеклоуглерода составляет 45—60%. Предел прочности при изгибе стеклоуглерода (температура графитации 2000°C) равен 10,5 кгс/мм<sup>2</sup>, модуль Юнга составляет 3150—3500 кгс/мм<sup>2</sup>. По механическим показателям стеклоуглерод значительно уступает волокну, изготовленному из тех же видов сырья.

Ниже приводится возможная схема термического распада полифурфурилового спирта с образованием графитоподобной структуры углерода:



продолжение



## 5.4. ЛИГНИН

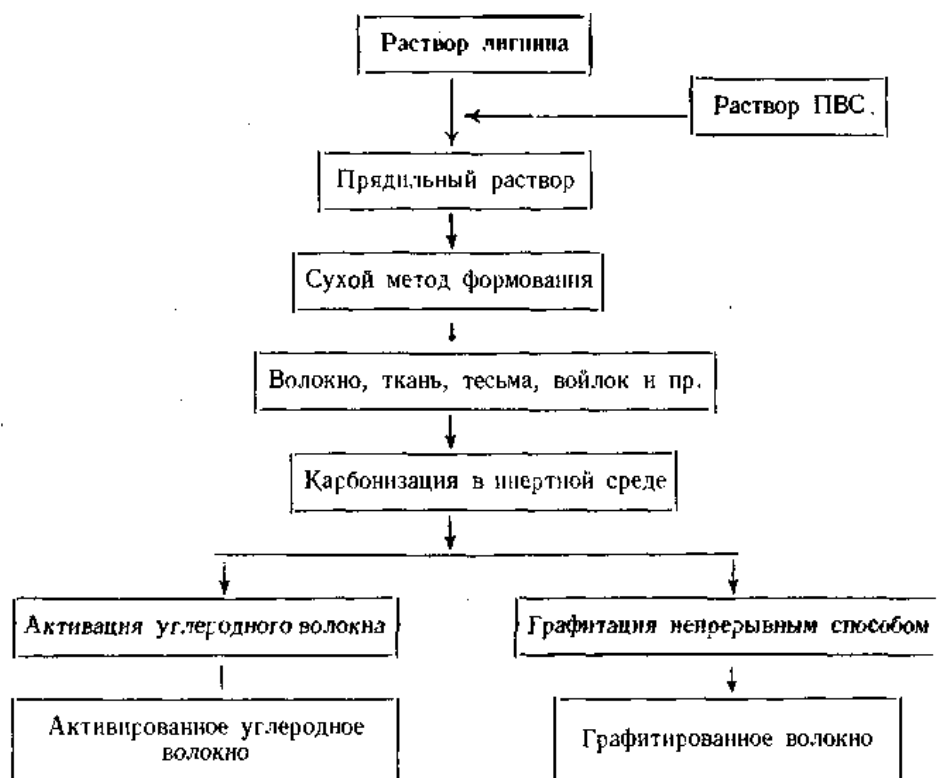
Стремление к снижению стоимости углеродных волокнистых материалов и соответственно расширению областей их применения привело к поиску новых видов сырья. К одному из таких видов сырья относится лигнин. По мнению японских исследователей, способ получения углеродного волокна из лигнина гораздо проще по сравнению с процессами производства углеродных волокон на основе других видов сырья [30]. Можно согласиться с тем, что лигнин действительно относится к доступному виду сырья, но сомнителен вывод автора [30] о том, что процесс его переработки в волокно несложен.

В древесине хвойных пород содержание лигнина в среднем составляет 27—29%, а в древесине лиственных пород — 22—25%. При выделении из древесины целлюлозы лигнин переводится в раствор. Известны два основных метода выделения целлюлозы из древесины — сульфитный и сульфатный. Сульфитный метод основан на обработке древесины бисульфитом кальция, содержащим свободный сернистый ангидрид; лигнин переходит в раствор в виде кальциевой соли лигносульфоокислоты. Сульфатный метод основан на обработке древесины раствором  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ ; в результате образуется растворимый в варочной жидкости щелочной лигнин. Лигнин получается также при гидролизе древесины. Лигноссульфоокислота и гидролизный лигнин являются отходами производства, щелочной лигнин возвращается в цикл производства, но может быть выделен из щелоков.

Содержание углерода в лигнине 61—64%, водорода — 5—6%. По элементному составу и свойствам лигнин относится к ароматическим соединениям. В состав лигнина входят метоксильные и гидроксильные группы, в том числе гидроксилы фенольного типа. Предполагают, что в лигнине содержатся карбонильные группы и двойные связи, но окончательно строение лигнина не установлено; известны только основные фрагменты, образующие макромолекулу.

В литературе [31] описаны способы получения углеродного волокна из щелочного лигнина и лигнина сульфитного способа производства целлюлозы.

Принцип получения углеродных волокнистых материалов основан на предварительном формовании волокна из растворов лигнина по сухому способу и последующей его термической обработке. Один из способов получения углеродного волокна из лигнина схематически показан ниже:



Растворителями лигносульфокислоты служат вода, водные растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , диметилсульфоксид, глицерин; растворителями щелочного лигнина — водные растворы  $\text{NaOH}$ ; практически могут применяться наиболее доступные из перечисленных растворителей. Описаны два способа приготовления прядильных растворов. По одному из них в состав прядильного раствора входит лигнин и растворитель, по другому — в прядильный раствор добавляют волокнообразующие полимеры (ПВО, ПАН, ксантогенат целлюлозы). Вероятно, чистые растворы лигнина не обладают удовлетворительными волокнообразующими свойствами, поэтому в них вводят полимеры. В патенте [31] отмечается возможность формования волокна из расплава щелочного лигнина в инертной среде, но практически реализация этого способа сомнительна.

Лигнин, тщательно очищенный от примесей, растворяется при быстром нагревании до  $150\text{--}200^\circ\text{C}$  в инертной среде. Этим методом получается лигниновое волокно диаметром  $20\text{--}30$  мкм.

Для предотвращения размягчения и слипания во время карбонизации лигниновое волокно окисляют [31] озоном или кислородом воздуха или, наконец, в воздушной среде в замкнутом пространстве. Если лигниновое волокно не содержит полимерных добавок, окисление ведется озоном или кислородом воздуха; при их наличии — воздухом в замкнутом пространстве. Во время окисления температуру повышают до  $400^\circ\text{C}$ . В работе [30] и проспекте фирмы «Nippon Kayaku Co.» (Япония) об операции окисления не упоминается.

Для активации углеродного волокна в лигнин добавляют  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{ZnSO}_4$  (30% от массы лигнина). Активированное волокно обладает высокой сорбционной способностью и может использоваться в качестве сорбента и для обесцвечивания растворов.

На карбонизацию материал может поступать в виде волокна, войлока, тесьмы, тканей и других форм.

Конечная температура карбонизации 1000—1500°C. Благодаря отсутствию явно выраженных экзотермических реакций процесс карбонизации может проводиться с большой скоростью. Продолжительность карбонизации составляет 0,5—5 ч.

Ниже приводится несколько примеров, иллюстрирующих условия получения лигнинового и углеродного волокон и свойства углеродного волокна.

Пример 1. 30 вес. ч. лигнина сульфитцеллюлозного производства замешивают с 14 вес. ч. воды; 30 вес. ч. ПВС растворяют в 100 вес. ч. воды. Приготовленные растворы смешивают при 80—85 °С. Волокно формируется из раствора по сухому методу со скоростью 70 м/мин через фильеру с отверстиями диаметром 0,3 мм. Лигниновое волокно (диаметр 20 мкм) окисляется воздухом (температура 200°C) в течение 10 ч. Конечная температура карбонизации 1500 °С; скорость подъема температуры 30°C/мин; прочность полученного углеродного волокна 30 кгс/мм<sup>2</sup>; удельное объемное электрическое сопротивление 3·10<sup>-3</sup> Ом·см.

Пример 2. 30 вес. ч. щелочного лигнина растворяют в 30 вес. ч. 15%-ного водного раствора NaOH при 80°C; 30 вес. ч. ПВС растворяют в 110 вес. ч. воды. Приготовленные растворы смешивают. Волокно формируют со скоростью 600 м/мин; температура формования 85°C, диаметр отверстия фильеры 0,2 мм, диаметр лигнинового волокна 15 мкм.

Режим окисления: температура 300°C, продолжительность 5 ч., режим карбонизации: температура 1500°C, скорость подъема температуры 2°C/мин.

Прочность полученного волокна 50 кгс/мм<sup>2</sup>, удельное объемное электрическое сопротивление 5·10<sup>-3</sup> Ом·см.

Ниже приводятся свойства углеродного волокна, полученного из лигнина [30].

	Карбонизованное волокно	Графити- рованное волокно
Диаметр волокна, мкм . . . . .	12—14	12—14
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	1,60	1,80
Содержание углерода, % . . . . .	90	99,9
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г . . . . .	20	8
Прочность, кгс/мм <sup>2</sup> . . . . .	60—120	60—120
Удлинение, % . . . . .	1,0	0,8
Коэффициент линейного расширения α·10 <sup>6</sup> , 1/°С . . . . .	3—5	2—4
Коэффициент теплопроводности, ккал/(м·ч·°С) . . . . .	8—10	50—60
Изменение свойств при окислении на возду- хе (300 °С, 160 ч)		
потери массы, % . . . . .	10	1
уменьшение прочности, % . . . . .	20	5

Из приведенных данных видно, что волокно имеет достаточно высокую прочность. По физико-химическим характеристикам оно подобно другим видам углеродных волокон.

По данным рентгенографического анализа, углеродное и графитированное волокна аморфные.

В Японии фирма «Nippon Kayu Co.» организовала промышленное производство углеродного волокна из лигнина; выпуск такого волокна

достигает несколько тонн в месяц. Волокно используется для изготовления электропроводящих бумаг, армированных пластиков, подшипников, антифрикционных материалов и других изделий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Otani S., «Carbon», 1965, v. 3, p. 31.
2. Otani S., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1958, v. 61, p. 447.
3. Otani S., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1958, v. 61, p. 1324.
4. Otani S., Ichikawa T., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 1962, v. 65, p. 1617.
5. Otani S., e. a., «Carbon», 1966, v. 4, p. 425.
6. Яп. пат. 15728 (1966).
7. Walker P. I., Kbine D. E., «Carbon», 1968, v. 6, p. 739.
8. Araki T., Comi S., Appl. Polymer Sympos., 1969, v. 9, p. 331.
9. Otani S., «Carbon», 1965, v. 3, p. 213.
10. Касаточкин В. И. и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1965, № 6, с. 1003.
11. Otani S., Yokoyama A., Nukui A., Appl. Polymer Sympos., 1969, v. 9, p. 325.
12. Фр. пат. 2052112 (1971).
13. Сатуновский А. Я. Авт. свид. СССР 168848 (1961); Бюлл. изобр. и товарн. знаков, 1965, № 5, с. 62.
14. Rubb. Plast. Age, 1969, v. 50, p. 328.
15. Otani S., Kokudo Y., Koitabashi T., Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, № 10, p. 3291.
16. Hawthorne H. e. a., «Nature», 1970, v. 227, p. 946.
17. Chem. Age, 1970, v. 100, № 2662, p. 8.
18. Hawthorne H. «International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications», London, 1971, paper № 13.
19. Otani S., Watanaba S. «9th Conference on Carbon at Boston», June, 1969, p. 29.
20. Yamado S., Yamamoto M., Appl. Polymer Sympos., 1969, v. 9, p. 339.
21. Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. М., «Химия», 1964, 640 с.
22. Hiest R. C. e. a., J. Polymer Sci., 1965, v. A3, № 6, p. 2091.
23. Фр. пат. 2019821.
24. Фр. пат. 2017543.
25. Kawamura K., Jonkins M., J. Mater. Sci., 1970, v. 5, p. 262.
26. Фр. пат. 1905737, 3/III 1969.
27. Ecomy J., J. Materials Sci., 1971, v. 6, p. 1151.
28. Dickinson J. M., Wewerka E. M., «Carbon», 1970, v. 8, p. 249.
29. Fitzer E., Schafer W., «Carbon», 1970, v. 8, p. 353.
30. Sumio N., Chem. Econ. a. Eng. Rev., 1970, v. 2, № 8, p. 43.
31. Яп. пат. 1111299 (1968).



## ГЛАВА 6 ОТСУТСТВУЕТ (к сожалению)

## ГЛАВА 7 ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

### 7.1. ВВЕДЕНИЕ

Многие неорганические материалы обладают высокими жаростойкими характеристиками. К ним относятся тугоплавкие металлы и их сплавы, окислы многих элементов, карбиды, нитриды и другие соединения. Им присущи разнообразные физические, химические и механические свойства. Наряду с высокой термостойкостью многие из них имеют достаточно высокую теплостойкость, т. е. способность сохранять механические свойства при высоких температурах. По фазовому состоянию подавляющее число их относится к кристаллическим соединениям, имеющим мелкокристаллическую структуру. Для большинства неорганических соединений характерно многообразие структурных форм, благодаря чему при одном и том же химическом составе они могут обладать разнообразными свойствами. Типичным примером могут служить окислы металлов и неметаллов. Благородный камень рубин и грубый кирпич имеют одну и ту же основу — окись алюминия, но как различны их свойства [1]. Основой таких разных по свойствам соединений, как асбест, тальк, слюда, кварц, является окись кремния.

Естественно, что жаростойкие соединения привлекли внимание как исходные материалы для получения волокон. Интенсивные исследования в этом направлении проводились в течение последнего десятилетия, и уже достигнуты значительные успехи. В настоящее время получено большое число разнообразных жаростойких волокон с использованием в качестве исходных материалов тугоплавких металлов и их сплавов, окислов, карбидов, нитридов и других соединений.

Преобразование жаростойких материалов в волокна представляло новую сложную научно-техническую проблему. Традиционные методы формования химических волокон из расплавов и растворов полимеров в большинстве случаев оказались неприемлемыми для переработки в волокна жаростойких неорганических соединений. Предназначенные для переработки в волокно неорганические соединения имеют высокую температуру плавления, что вызывает большие трудности при аппаратурном оформлении процесса; в ряде же случаев температура разложения соединений лежит ниже температуры плавления, что исключает возможность их перевода в расплавленное состояние. Поскольку исходные продукты являются низкомолекулярными соединениями и в отличие от полимеров имеют относительно низкую вязкость в расплавленном состоянии, формование волокон из них связано с преодолением ряда трудностей. В связи с этим возникла необходимость в разработке новых способов получения волокон из низкомолекулярных высокоплавких соединений. Эта задача была успешно

решена. В отличие от химических волокон, формирование которых основано на двух методах (из растворов и расплавов), для переработки неорганических соединений создано большое число новых разнообразных способов получения волокон. Они находятся на разных стадиях технического уровня. Одни из них доведены до опытно-промышленного производства, другие не вышли за рамки лабораторных исследований.

Вследствие использования большого числа соединений и разнообразия способов получения из них неорганических волокон не представляется возможным придерживаться более или менее строгой классификации при изложении материалов данной главы. Наиболее рационально положить в основу изложения способы получения волокон или химический состав исходных продуктов. Однако сделать это по указанным выше причинам не представляется возможным, поэтому приходится в одних случаях за основу принимать способы получения волокон разного химического состава, в других — рассматривать получение волокон из одного класса соединений различными способами. Это неизбежно приводит к частичному повторению способов получения отдельных типов волокон различными методами.

В данной главе рассмотрены принципы получения неорганических жаростойких волокон.

В научной и научно-информационной литературе, а также в патентах приводятся сведения о физико-химических основах получения большого числа жаростойких волокон. Мы не ставили перед собой задачу рассмотреть всю литературу по этому вопросу, и представленный материал не может служить поэтому библиографическим справочником. Целесообразно было показать большое многообразие и особенности получения отдельных, наиболее перспективных жаростойких волокон. Дополнительные сведения об этих волокнах приводятся в монографиях [2, с. 249—413; 3, с. 340—385; 4, с. 165].

## **7.2. ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ (УСОВ)**

Кристаллические вещества в зависимости от условий кристаллизации приобретают различную форму: монокристаллов относительно больших размеров с четко ограниченными гранями, взаимное расположение которых определяется типом кристаллической решетки; мелкодисперсных порошков; массивных образцов (металлы, ряд окислов) с мелкокристаллической структурой; пластинок; нитевидных кристаллов и др. Усы — кристаллы нитевидной формы с большим отношением длины к поперечному сечению. По данным Шеффера [2], к усам условно относят кристаллы, у которых отношение длины к диаметру более 20—25. Длина усов не превышает 50 мм.

Усы довольно широко распространены в природе: асбест, волокнистые формы ряда минералов (хризолит, крокодилит, тремолит и др.). Усы рутила ( $\text{TiO}_2$ ), встречающиеся в отложениях кварца, были известны в глубокой древности под названием «серебристые волосы Венеры».

При соответствующих условиях кристаллизации любое кристаллическое вещество можно получить в виде усов. В настоящее время выращено более 100 типов усов из металлов, карбидов, окислов металлов и других

соединений.

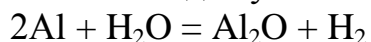
Усы вследствие своих уникальных механических свойств в последнее время привлекли внимание исследователей. Прочность их составляет 1000—2000 кгс/мм<sup>2</sup>. Недавно американская фирма «Carborundum» [5] сообщила о получении усов SiC с прочностью 4218 кгс/мм<sup>2</sup>. Модуль Юнга усов находится в пределах  $40 \cdot 10^3$ —  $100 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>. Приведенные значения прочности усов все же меньше теоретической, рассчитанной по энергии межатомного взаимодействия для идеальных кристаллов. Теоретическая прочность  $\sigma_T$  определяется приближенно по уравнению  $\sigma_T = 0,1 E$  (где  $E$  — модуль Юнга). Несоответствие между теоретически вычисленной и практически полученной прочностью обусловлено микро- и макродефектами кристаллитов. Различают две группы микродефектов — точечные и линейные. К точечным дефектам относятся вакансии (узлы решеток, в которых отсутствуют атомы); смещение атомов по отношению к положению равновесия; чужеродные атомы, внедренные в кристаллическую решетку. К линейным дефектам относятся прежде всего дислокации, резко снижающие прочность кристаллических тел, а также поверхностные макродефекты (трещины и др.).

Из известных способов выращивания нитевидных кристаллов [2, с. 250], пожалуй, наиболее перспективным является метод, предусматривающий проведение реакции в газовой фазе с последующим осаждением продуктов в виде нитевидных кристаллов. Этот длительный и сложный процесс должен проводиться при строгом соблюдении таких параметров, как температура, парциальное давление реагентов, скорость подачи газа и др. На процесс выращивания усов сильно влияют примеси, поэтому необходима тщательная очистка реагентов. Малейшее нарушение условий проведения реакции приводит к прекращению роста усов.

Ниже приводятся краткие сведения о принципах выращивания усов. Более подробно теория роста усов изложена в работе [2, с. 250—262].

Наибольшие успехи достигнуты в выращивании усов сапфира ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и карбида кремния; они производятся десятками килограммов, но процесс этот пока еще малопроизводительный (около 1 кг усов сапфира в течение недели [6]). Поэтому стоимость усов высокая, и, несмотря на исключительные механические свойства, производство и применение усов крайне ограничено; их следует рассматривать как материалы будущего.

Один из наиболее разработанных вариантов получения усов сапфира сводится к следующему. Над расплавленным алюминием (1300—1500°C), помещенным в лодочку, пропускают влажный водород. Вода окисляет алюминий до субоксида алюминия по реакции



Субокись алюминия образуется также при взаимодействии окиси алюминия с водородом ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ ); она возгоняется, а в «холодной» зоне лодочки протекает реакция диспропорционирования;



Образующаяся  $\text{Al}_2\text{O}_3$  осаждается на бортах лодочки в виде нитевидных кристаллов (усов) на расстоянии около 5 см от зеркала расплава алюминия.

Для образования усов большое значение имеет соотношение скоростей реакции диспропорционирования и роста усов. Скорость реакции диспропорционирования должна быть достаточно малой, чтобы конденсирующаяся окись алюминия могла продиффундировать к активным центрам кристаллизации. Рост усов происходит по спирали, что подтверждается наличием осевого канала в нитевидном кристалле и продольного осевого закручивания. Известны и другие способы выращивания усов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Усы карбидов можно выращивать из расплава, пересыщенного раствора, из газовой фазы, методом сублимации. Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки. Наибольший интерес представляют усы SiC; они обладают высокими механическими свойствами и являются хорошими полупроводниками [7, с. 67; 8]. Производство SiC-усов организовано фирмами «Carborundum» и TKF [7, 8].

Некоторые компании [9] занимаются выращиванием усов  $\text{W}_4\text{C}$ .

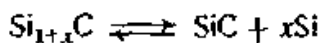
Возможность выращивания усов из расплава определяется стабильностью данного карбида в расплавленном состоянии. Метод получения усов SiC и  $\text{W}_4\text{C}$  из расплавов оказался непригодным, так как эти карбиды разлагаются при температуре плавления. Даже при повышении давления до  $170 \text{ кгс/см}^2$  не была достигнута стабильность карбидов в расплавленном состоянии [7]. Создание более жестких условий для предотвращения распада карбидов значительно усложняет и без того трудоемкий процесс. При выращивании усов карбида вольфрама из расплава получены положительные результаты. Нитевидные кристаллы получают из смеси расплава WC и кобальта при температуре  $1350\text{—}1700^\circ\text{C}$  при содержании WC в расплаве менее 25 мол. %.

Для получения усов карбида кремния [10] и карбида ванадия [11] применяют метод зонной плавки, который является разновидностью метода выращивания усов из раствора.

Метод выращивания усов из газовой фазы наиболее перспективный и находит практическое применение [9,5]. Кроме усов SiC по этому способу получают [12] усы  $\text{W}_4\text{C}$  и TiC. При получении SiC-усов в качестве исходных реагентов используются смеси различных соединений, содержащих кремний и углерод. К таким смесям относятся четыреххлористый углерод + толуол + водород; ме-тилхлорсиланы + аргон; кремний + толуол + водород [13—15] и др. Возможно также применение чистых метилхлорсиланов [5], в частности  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , разложение которого с образованием SiC-усов происходит при  $1240^\circ\text{C}$ . При получении усов из газовой фазы реакция проводится при относительно невысоких температурах (не выше  $1900^\circ\text{C}$ ) и сравнительно простом аппаратном оформлении процесса. Но усы получаются неоднородные, так как трудно поддерживать постоянный состав газовой фазы, что является одним из недостатков этого метода.

В литературе описаны способы выращивания SiC-усов при испарении массивных образцов SiC в среде водорода [16] или порошка SiC при  $2000\text{—}3000^\circ\text{C}$  в вакууме [17, 18]. Газовая фаза в первом случае состоит [19] из кремния и неустойчивых карбидов кремния типов  $\text{SiC}_2$  и  $\text{Si}_2\text{C}$ . Поскольку отношение давления паров кремния к углероду над SiC превышает единицу,

то справедливо уравнение



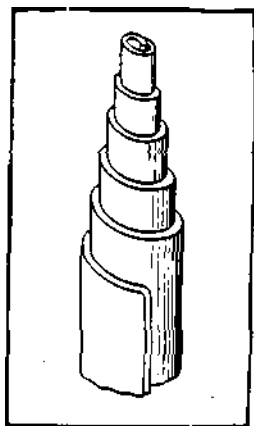
Как и в случае образования усов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , реакция протекает по механизму конденсация — диспропорционирование. Согласно Гамильтону [16], рост усов SiC начинается с винтовой дислокации. Методом сублимации получают наиболее чистые и совершенные по структуре нитевидные кристаллы; этот метод рассматривается как один из перспективных для получения усов карбида кремния [20–22].

Усы SiC можно получить при взаимодействии кремния с углеродом в среде аммиака или смеси азота и водорода при температуре 1345—1550°C. Этим способом [23—25] получают довольно однородные по размерам усы диаметром 2—4 мкм со средней длиной около 50 мм.

Известны и другие способы получения SiC-усов, например восстановлением силикатов алюминия углеродом в среде метана, пиролизом влажного этилена при 1300°C в трубке из кварца [26] и др.

Кроме усов перечисленных выше соединений получены усы других соединений. Так, например, при азотировании смеси  $\text{Si} + \text{SiO}_2$  {температура 1450°C) или азотировании силикатов в присутствии углерода образуются усы нитрида кремния [17, 27]. Усы карбида бора ( $\text{B}_4\text{C}$ ) получают испарением его порошка при 1900—2100°C и остаточном давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. Остерман [28] вырастил усы окиси бериллия испарением последней в присутствии паров воды; усы  $\alpha$ -окиси вольфрама получают при взаимодействии вольфрама с окисью магния [29]; при восстановлении окиси магния углеродом или водородом выращены усы окиси магния различной морфологической формы [30],

Усы графита были получены Бэконом [31]; они выращивались в дуге электрического разряда между графитовыми электродами в инертной среде при высоком давлении. Усы имеют оригинальную форму скрученной фольги (рис. 7.1), что энергетически выгодно (малое отношение поверхности к объему). Предполагается, что лентовидные зародыши закручиваются вокруг своей оси.



7.1. Схема образования свиткообразного графитового уса.

Металлические усы меди, серебра, железа, никеля, кобальта, марганца и других металлов получают восстановлением галогенидов металлов [3, с. 340—385]. Длина усов колеблется в пределах 0,25—50 мм.

Следует отметить, что среди волокнистых материалов усы обладают

наиболее высокими механическими показателями. Однако, как указывалось ранее, способы их производства пока еще несовершенны и малопроизводительны, поэтому стоимость очень высока. К недостаткам усов относится ограниченная длина, большая неравномерность по размерам, прочности и модулю Юнга, что приводит к ряду трудностей при применении их в качестве армирующих материалов. Несмотря на перечисленные недостатки, перспективы применения усов для создания композиционных материалов заманчивы, и на эти материалы возлагаются большие надежды.

### 7.3. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Многие металлы и сплавы относятся к тугоплавким материалам, на основе которых можно получать достаточно жаропрочные волокна и композиционные материалы. При выборе исходного материала для получения жаростойких волокон учитывается простота получения и особое внимание обращается на изменение механических свойств при высоких температурах (теплостойкость волокна).

В табл. 7.1 приведены некоторые свойства металлов. Прочность металлов находится в пределах  $10\text{—}300\text{ кгс/мм}^2$ , модуль упругости изменяется от  $1750\text{ кгс/мм}^2$  (свинец) до  $42\cdot 10^3\text{ кгс/мм}^2$  (вольфрам). Известно, что металлические волокна, так же как металлы, обладают высокими электропроводностью, теплопроводностью, а некоторые из них сильными магнитными свойствами. Это дает возможность получать композиции со специфическими свойствами. Например, для создания композиционных материалов с заданным расположением в них волокон достаточно наложить внешнее магнитное поле при их изготовлении.

Таблица 7.1. Свойства некоторых металлов						
Металл	Темп. плавления, °C	Плотн. г/см <sup>3</sup>	Коэфф. линейного расширения $\alpha \cdot 10^6, 1/^\circ\text{C}$	Коэфф. теплопроводности, ккал/(м·с·°C)	Уд. объемное эл. сопр., мкОм·см	Потери массы на воздухе при 1430 °C, мг/(см <sup>2</sup> ·ч)
Алюминий	660	2,71	23,6	0,53	2,65	-
Ванадий	1900	6,1	9,7	9,74	24,8	-
Вольфрам	3300	19,3	4,5	0,48	5,5	1000
Гафний	2500	13,6	6,0	0,053	30,0	1,2
Железо	1532	7,87	8,5	0,038	71	-
Иридий	2450	22,4	6,5	0,35	5,3	3
Медь	1083	8,9	16,5	0,94	1,67	-
Молибден	2610	10,2	5,4	0,35	5,2	10000
Ниобий	2470	8,56	7,1	0,125	14,8	3000
Платина	1820	21,45	10,2	0,165	10,6	$4\cdot 10^{-2}$
Тантал	2980	16,0	6,6	0,13	13,5	50
Цирконий	1850	6,49	7,4	0,21	40	1000

К недостаткам металлических волокон относится большая плотность и, следовательно, пониженные значения удельных механических показателей по сравнению с другими, более легкими жаростойкими волокнами. При использовании металлических волокон следует учитывать возможность

фазового превращения под влиянием теплового воздействия, сопровождающегося изменением в наиболее типичных случаях объема примерно на 4%, большую разницу коэффициентов линейного расширения (для вольфрама  $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ , для алюминия  $23,6 \cdot 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ ).

Изменения объема и линейных размеров волокна могут вызвать напряженность композиционного материала и привести к нежелательным результатам.

Характерной особенностью химических и некоторых жаростойких волокон по сравнению с массивными образцами является особая физическая структура, определяемая специфичностью свойств полимерных веществ. К важнейшим элементам структуры этого вида волокон относятся фибриллярное строение и высокая степень ориентации элементов структуры вдоль оси волокна.

При переходе от массивных образцов металлов и сплавов к волокнам специфичным является возможное изменение размеров зерна. Характер изменения структуры металлов зависит, видимо, от способа получения волокна, но данные по этому вопросу в литературе не приводятся. В результате придания металлам формы волокна появляются новые свойства, обусловленные влиянием масштабного эффекта. Поэтому чем меньше диаметр волокна, тем в большей степени проявляются специфические свойства, например гибкость, присущие металлическим волокнам. Металлическая проволока уже давно применялась в качестве усилителей композиционных материалов.

*Примерами могут служить железобетон, шланги высокого давления и др.; в них использовалась проволока, которую можно рассматривать как прообраз волокон.*

Проблема создания технически совершенного и экономичного способа получения тонких металлических волокон пока еще не решена, но она представляет большой интерес вследствие доступности и низкой стоимости многих металлов.

Ниже рассматриваются три из многочисленных способов получения металлических волокон: волочение, формование из расплава и метод спекания. Другие способы описаны в литературе [2, с. 286—304; 4, с. 165—200] и в книге не рассматриваются.

### **7.3.1. Получение волокон волочением**

Метод основан на многократном протягивании (волочении) металлического прутка через фильеры, диаметр которых постепенно уменьшается. Для получения волокна этим способом использовались различные сплавы [32]. Пригодность сплавов оценивалась по их способности к вытягиванию, по износу фильер и по свойствам полученного волокна. Для облегчения волочения применялись смазочные вещества. Исходным материалом служили прутки диаметром 3,175—6,35 мм, которые сначала многократно протягивались через карбидные фильеры до получения проволоки диаметром 127 мкм. После отжига проволоку пропускали через



алмазные фильеры, при этом диаметр ее уменьшался до 50 мкм, затем ее многократно протягивали снова через алмазные фильеры. Для получения волокна диаметром 25 мкм на каждой стадии площадь поперечного сечения проволоки уменьшалась на 20%, а для получения волокна диаметром 12,7 мкм — на 10%.

Росс [32] разделил металлы и сплавы по их способности к образованию ультратонких нитей на три группы:

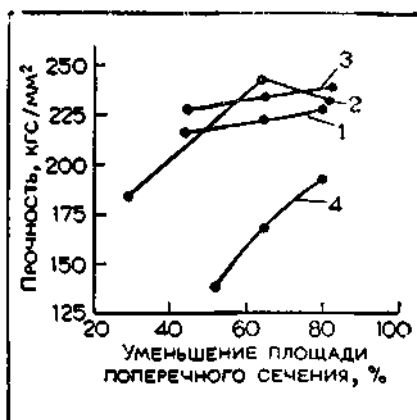
Группа	Материал	Минимальный диаметр нити, мкм
I	Рене 41; хастеллой В; хастеллой С; хромель R; элгиллой	12,7
II	Васпалой; инкель 702; М-252; удимет 500; удимет 700	25,4
III	А-286; пластичный хром; ТД-никель	25,4*

\* Вытягивание осуществляется с трудом.

Относительно влияния диаметра волокон на их прочность приводятся противоречивые данные. Как видно из рис. 7,2, прочность возрастает с уменьшением площади поперечного сечения волокна; максимальная прочность составляла 250 кгс/мм<sup>2</sup>. Для волокон фирмы «Brusuick» подобной закономерности не установлено; в некоторых случаях наблюдался даже обратный эффект [2, с. 299].

Рис. 7.2. Зависимость прочности нитей из различных сплавов от степени уменьшения площади поперечного сечения при холодном вытягивании (диаметр исходной нити 50 мкм):

1 — элгиллой; 2 — хастеллой В; 3 — рене-41; 4 — хромель R. Состав сплавов (в %). Элгиллой: Мп — 2,00; Cr — 20; Ni — 15; Mo — 7,0; Fe — 16; остальное — Co. Хастеллой В: Мп — 1,0; Si — 1,0; Cr — 1,0; Co — 2,5; Mo — 28; Fe — 6,0; остальное — Ni. Рене-41: Cr — 19; Co — 11; Mo — 10; Si — 3,5; Al — 1,5; Fe — 3; остальное Ni. Хромель R: Cr — 20; Ni — 74; Al — 3; Fe — 3.



Противоречивость сведений объясняется дефектами волокна, оказывающими существенное влияние на его прочность, а также несовершенством методов испытания металлических волокон.

Волочением можно получить прочные металлические волокна, но их стоимость из-за износа фильер и длительности процесса с уменьшением диаметра резко возрастает. Этот способ получения волокон оправдан, когда потребность в них невелика; например, для электрических и электронных ламп, миниатюрных потенциометров и других подобных аппаратов. В композиционных материалах волокна, полученные этим способом, применять нецелесообразно.

С целью удешевления метода исследовалась [32] возможность волочения через алмазные фильеры не одной, а большого числа нитей (до 100). Оказалось, что при протягивании через фильеры пучка нитей происходит их сварка и вспучивание. Чтобы исключить вспучивание, нити помещали в стальную оболочку, которая удалялась при последующем травлении HNO<sub>3</sub>. Таким способом удалось осуществить волочение 100 нитей и получить волокна диаметром 12,7 мкм, но технические трудности не были



преодолены. К ним относится сварка элементарных нитей, необходимость удаления оболочки, многократное протягивание нитей и их отжиг между каждой стадией волочения. К тому же, как это видно из данных табл. 7,2, прочность нитей, полученных в пучке, значительно ниже ( $60\text{--}70 \text{ кгс/мм}^2$ ) прочности сложенных в пучок одиночно вытянутых нитей или одиночных нитей.

Т а б л и ц а 7.2. Механические свойства нитей из сплава хромель R\*, вытянутых в пучке, и нитей, состоящих из отдельных вытянутых элементарных нитей из того же сплава

Условия обработки нитей		Число нитей в пучке	Разрывная нагрузка, кгс	Предел прочности при растяжении, кгс/мм <sup>2</sup>	Удлинение, %
тип покрытия	степень крутки (число кручений на 1 м)				
Без покрытия	Некрученное	100	0,95	56,9	0,3
Парафин	80	100	1,01	60,5	3,2
»	Некрученное	100	1,12	67,0	4,9
Полиамид, растворимый в спирте	120S/120Z	10 прядей по 10 элементарных нитей	1,31	97,0	7,6

\* Состав сплава хромель R: хром — 20%; никель — 74%; алюминий — 3%; железо — 3%.

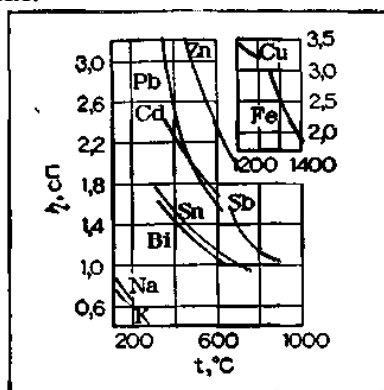
Необычно большие удлинения волокна обусловлены взаимным перемещением нитей в пучке.

### 7.3.2. Формование волокон из расплавов

Получение волокон из расплавов полимеров широко применяется в производстве химических волокон. Использование этого принципа при получении металлических волокон создало бы необходимые предпосылки для их массового производства. Есть все основания полагать, что волокно, полученное формованием из расплава, должно быть самым дешевым по сравнению с волокном, полученным любым другим методом. Возможность формования волокна из расплава определяется способностью материала переходить в расплавленное состояние и превращаться в тонкую нить бесконечной длины.

Все металлы и сплавы при нагревании выше температуры плавления (см. табл. 7.1) переходят в расплавленное состояние. Трудности, связанные с подбором материалов для деталей оборудования, соприкасающихся с расплавленным металлом, могут возникнуть только для металлов, имеющих высокую температуру плавления.

Рис. 7.3. Вязкость расплавов некоторых металлов.



Способность расплавов к волокнообразованию определяется их реологическими свойствами, и в частности вязкостью расплавов. Реологические свойства расплавов металлов и полимеров различны, поэтому

условия формирования металлических волокон отличаются от условий формирования синтетических волокон. Расплавы металлов имеют низкую вязкость, приближающуюся к вязкости низкомолекулярных жидкостей и составляющую 1—3 сП (рис. 7.3). Расплавы с низкой вязкостью при истечении из отверстий фильеры склонны к обрыву. Поэтому для получения металлического волокна необходимо сохранить сплошность и равномерность струи, вытекающей из фильеры, до затвердевания (кристаллизации) металла. Помимо вязкости существенное влияние на устойчивость струи на указанном участке оказывает поверхностное натяжение на границе раздела фаз, скорость истечения расплава, определяющая кинетическую энергию струи, и другие факторы. С уменьшением поверхностного натяжения и увеличением скорости струи устойчивость формирования повышается. В табл. 7.3 приведены критические скорости [33, с. 246], обеспечивающие придание жидкости с различной вязкостью формы нити (без распада ее на капли). Расчеты проводились для случая  $x/d=10$ , где  $x$  — путь жидкой струи,  $d$  — диаметр струи.

Таблица 7.3. Критические скорости вытягивания жидкости в нить

Жидкость	Вязкость, П	Поверхностное натяжение, дин/см	Критическая скорость, м/мин
Вода	0,01	73,0	3·10
Раствор сахара	1,6	77,0	190
Глицерин	8,3	63,0	30
Машинное масло	6,0	26,0	16
Условный раствор полимера	500	25,0	0,33

Как видно из приведенных данных, для придания устойчивости струе формирование низковязких жидкостей необходимо проводить при очень больших скоростях, что практически трудно осуществить. Поэтому исследования в области формирования металлических волокон должны быть направлены на нахождение параметров, при которых достигается равенство кинетической и поверхностной энергии; это будет способствовать стабилизации формы струи. Низкое поверхностное натяжение расплава металла благоприятствует устойчивости формирования волокна. Н. В. Шепельскому и В. З. Жилкину [34] экструзией из расплава удалось получить Al-, Cu- и Pb-волокна. Для формирования применялась кварцевая конусная фильера (угол 13—14°). Установлено, что на структуру и свойства волокна влияет скорость формирования. Путь струи расплава до отверждения может быть рассчитан по уравнению:

$$L = \rho R \sqrt{v} \left( 0,065C + 0,46q \frac{1}{t_k} \right)$$

где  $L$  — путь струи до полного отверждения расплава;  $\rho$  — плотность металла;  $R$  — радиус выходного отверстия фильеры;  $v$  — скорость истечения струи;  $C$  — удельная теплоемкость;  $q$  — теплота кристаллизации;  $t_k$  — температура кристаллизации.

К сожалению, авторы отмечают только факт получения волокон, но данных о свойствах этих волокон не приводят.

Еще в 1924 г. Тейлор [35] предложил формировать металлическое волокно в

стеклянной оболочке. Расплав стекла в отличие от расплава металла обладает хорошими волокнообразующими свойствами, благодаря чему без затруднений удастся сформовать бикомпонентное волокно, сердцевина которого состоит из металла, а оболочка — из стекла. Этим методом можно получить очень тонкие металлические волокна. Недостатком метода является необходимость удаления стеклянной оболочки, что усложняет и удорожает процесс получения металлического волокна, но, несмотря на это, формование металлического волокна в стеклянной оболочке находит практическое применение. Получение полифиламентного волокна этим способом представляет технические трудности. В отечественной литературе этот способ известен как метод Улитовского [36]. Пути технического решения проблемы получения волокон из расплава пока неясны и, по крайней мере в литературе, достоверные сведения о пригодности этого способа отсутствуют.

### 7.3.3. Получение волокон методом спекания

Этот способ основан на использовании химических волокон; часто сочетаются принципы формования химических волокон и техника спекания, широко применяемая в порошковой металлургии. Описан ряд конкретных приемов получения волокон этим методом. Согласно патенту [37], химические волокна пропитывают водными растворами солей или смесями солей элементов первой, шестой, восьмой группы до достижения сорбции 0,1 — 1 г металла на 1 моль полимера. Избыток раствора удаляют, а волокно подвергают термической обработке, при которой происходят разложение и удаление полимера. Термическую обработку проводят в условиях, исключающих воспламенение полимера. На этой стадии образуются окислы металлов, которые затем восстанавливают в среде водорода до металла и спекают его. Исходным материалом служит вязкое волокно; оно разлагается при температуре 350—500°C на воздухе при скорости нагревания 100°C/ч.

Этим способом получены волокна из W, Ag, Ni, Ni+Fe.

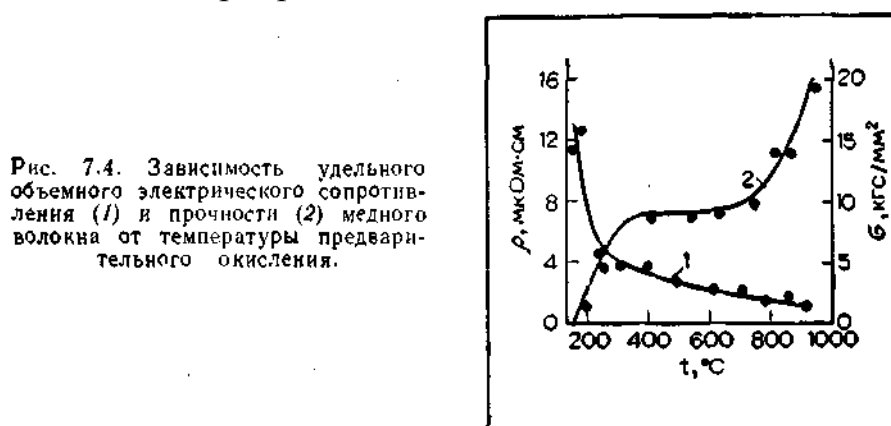
По другому варианту приготавливаются смеси порошков металла и полимера; из смеси экструзией получается волокно. Затем проводится термическое разложение полимера и спекание металла. В зависимости от температуры спекания получены [38] волокна с разными прочностью и пористостью:

Волокно	Прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	Пористость, %
Медное . . . . .	1—7	21—42
Никелевое . . . . .	17—33	4—20
Стальное . . . . .	1—2,3	7—23

Из приведенных данных видно, что прочность волокна очень низкая. Кроме того, наблюдается высокая анизотропия усадки по длине и диаметру в процессе спекания [39].

По данным А. Г. Косторнова и сотр. [40], предварительное окисление спекаемого металла благоприятно сказывается на свойствах волокна. Эффективность предварительного окисления определяется толщиной

окисной пленки и должна составлять [41] для меди около 500 А, а для никеля и железа — 625 А. Влияние температуры предварительного окисления на прочность и электропроводность медного волокна показано на рис. 7.4.



Предварительное окисление спекаемого медного волокна позволяет [40] повысить его прочность примерно вдвое по сравнению с волокном, не подвергнутым такой обработке. То же наблюдается для никелевого волокна. Таким способом можно получить металлические волокна, по прочности близкие к литевым, но все же прочность их гораздо ниже прочности металлических волокон, полученных другими методами.

В работе [40] отмечается также, что для повышения прочности проводилось легирование, например, железного волокна хромом.

Методом спекания вряд ли можно получить монолитное, равномерное по диаметру волокно с круглым сечением. Об этом свидетельствует высокая пористость волокна. Механические показатели волокна относительно невысокие, и потенциальные возможности, заложенные в металлах, в таких волокнах не реализуются,

#### 7.4. ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ЖАРОСТОЙКИХ (ТУГОПЛАВКИХ) ОКИСЛОВ

Среди жаростойких материалов важное место занимают тугоплавкие окислы; свойства некоторых из них приведены в табл. 7.4. Для этой группы соединений характерным являются высокая температура плавления (1700—2800°С) и стойкость к окислителям, превосходящая стойкость большинства жаропрочных материалов. В восстановительных средах и даже в вакууме окислы недостаточно стойки. Их теплопроводность гораздо ниже теплопроводности металлов. По электрофизическим свойствам окислы занимают промежуточное положение между проводниками и изоляторами, т. е. относятся к полупроводникам. В массивных образцах прочность их невелика (6—25 кгс/мм<sup>2</sup>). Окислы доступны, и стоимость их в большинстве случаев невысокая.

Как будет показано ниже, прочность волокон примерно на порядок превосходит прочность массивных образцов, что лишний раз подтверждает существенное изменение механических свойств при переходе от массивных образцов к волокнистой форме материалов.

Перечисленные свойства тугоплавких окислов заинтересовали исследователей. Эти окислы были использованы в качестве исходного сырья

для получения волокон. Объектами исследования служили окислы алюминия, циркония, кремния, хрома, титана, железа, кобальта и других металлов, а также различные смеси окислов. Среди них наиболее перспективными оказались окислы алюминия, циркония и кремния. В отличие от массивных образцов волокна из тугоплавких окислов характеризуются высокой прочностью порядка 100—200 кгс/мм<sup>2</sup>, а прочность волокон из кварцевого стекла еще выше. Теплофизические и химические свойства волокон такие же, как у массивных образцов. Рабочие температуры волокон из окислов металлов 1000°C и выше. Достаточная гибкость волокон позволяет их перерабатывать в пряжу и соответственно получать различные текстильные материалы. Эти волокна пока еще не получили широкого распространения в технике, но они, безусловно, найдут применение для изготовления композиций на основе керамики и металлов, эксплуатируемых в жестких условиях, а также конструкционных пластиков с использованием полимерных связующих и, наконец, смешанных композиций, изготавливаемых с применением волокон из окислов металлов и других волокон, в частности углеграфитовых.

Таблица 7.4. Свойства некоторых жаростойких (тугоплавких) окислов [42]

Характеристика	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeO	HfO <sub>2</sub>	MgO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	FeO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Температура плавления, °C . . . . .	2187	2570	2810	2800	1726	2804	1838	2410	2688
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	3,98	3,01	9,68	3,58	2,32	10,0	4,17	4,84	5,56
Кристаллическая решетка . . . . .	Гексагональная	Гексагональная	Моноклинная*	Кубическая	Гексагональная*	Кубическая	Тетрагональная	Кубическая	Моноклинная*
Удельная теплоемкость, ккал/(г·°C)									
при 37,38 °C . . . . .	0,21	0,2	0,17	0,22	0,18	0,56	0,17	0,13	0,12
при 704,44 °C . . . . .	0,29	0,85	0,18	0,31	—	—	0,22	—	0,16
Коэффициент теплопроводности, ккал/(м·с·°C)									
при 37 °C . . . . .	0,10	0,50	0,004	0,09	—	0,005	0,36	0,023	0,0040
при 120 °C . . . . .	0,013	0,041	—	0,013	—	—	—	—	—
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см									
при 704,44 °C . . . . .	8·10 <sup>9</sup>	2·10 <sup>8</sup>	1·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>10</sup>	5·10 <sup>3</sup>	3·10 <sup>4</sup>	8·10 <sup>3</sup>	—	2·10 <sup>4</sup>
при 1204,44 °C . . . . .	4·10 <sup>3</sup>	8·10 <sup>3</sup>	1·10 <sup>4</sup>	1·10 <sup>6</sup>	3·10 <sup>4</sup>	2·10 <sup>2</sup>	40	—	4·10 <sup>3</sup>
Предел прочности при изгибе, кгс/мм <sup>2</sup>									
при 20 °C . . . . .	24,5	17,5	14,0	10,05	10,85	8,4	5,6	—	14
при 1200 °C . . . . .	12,9	—	—	5,6	—	—	—	—	8,4

\* Претерпевает превращения.

Волокна из окислов металлов относятся к полукристаллическим материалам. Поликристаллические волокна — волокна, состоящие из мелких кристаллов (кристаллитов), размер которых (20—60 Å) значительно меньше, чем диаметр элементарного волокна. Структура волокна характеризуется размерами кристаллитов и зерен, а также границами разделов между зернами, которые являются ничем иным, как дислокациями.

Известен ряд способов получения волокон из тугоплавких окислов; эти способы существенно различаются между собой, но общим для них является операция термической обработки, при которой происходят удаление органического вещества, уплотнение и спекание окисла и стабилизация

кристаллической структуры.

Ниже рассматриваются методы получения волокон из окислов металлов.

#### 7.4.1. Получение волокон из растворов

Метод основан на формировании волокна из раствора солей металла и карбоновых кислот. К таким соединениям относятся соли алюминия, циркония, гафния, тория, ниобия, хрома, марганца, железа и др. [43]. Практически используются соли алюминия и циркония, превращающиеся соответственно в окислы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ . При подборе карбоновых кислот учитывают их степень диссоциации; концентрация ионов водорода при диссоциации кислот должна составлять около  $1,5 \cdot 10^{-5}$ . Этим требованиям удовлетворяют уксусная, муравьиная, винная, лимонная, малеиновая, итаконовая и адипиновая кислоты; pH раствора можно регулировать добавлением минеральных кислот. Растворы солей образуют комплексы с непрерывной сеткой, обеспечивающие высокую вязкость системы и ее способность к волокнообразованию.

В патенте [43] указывается, что волокно из  $\text{ZrO}_2$  получают по так называемому пленочному методу. Раствор соли циркония выливают на гладкую стеклянную поверхность, на которой он равномерно распределяется тонким слоем, и нагревают до  $80^\circ\text{C}$ . Вследствие испарения воды образуется гелеподобная масса. На стадии сушки гель разрывается на волоконца лентообразной формы; толщина волоконца составляет несколько микрон, длина — до 3 см, а ширина превышает толщину в 2—3 раза [43, 44]. После отделения от подложки волокна подвергают термической обработке при  $1200^\circ\text{C}$  на воздухе. При этом органическая часть волокна выгорает, а металл превращается в окисел поликристаллической структуры. Волокно состоит из  $\text{ZrO}_2$  (91%) и  $\text{SiO}_2$  (8,3%).  $\text{SiO}_2$  добавляют для стабилизации структуры  $\text{ZrO}_2$ . Прочность волокна составляет 140—280 кгс/мм<sup>2</sup>. Полученный материал представляет собой, по существу, не волокна, а ленточки небольших размеров. Этот способ не обеспечивает получение равномерного по размерам волокноподобного материала, что является его недостатком.

Фирма «Gorizonce» разработала способ получения непрерывных волокон из окиси алюминия, окиси циркония и шпинели окись алюминия— окись лития [2, с. 277—281].  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Волокна получают из 50%-ного раствора ацетата алюминия, содержащего 10% винной кислоты. Раствор нагревают до 50— $80^\circ\text{C}$ , при этом вследствие образования координационных связей между молекулами соли резко повышается вязкость. Далее раствор вакуумируют; в результате частично удаляется вода, остатки свободной кислоты и пузырьки воздуха, и вязкость раствора повышается до 2200—2500 П. Волокно формируется на установке, показанной на рис. 7.5.

Под давлением азота раствор из резервуара подается к шестеренчатому дозирующему насосу. На линии между насосом и фильтром установлен манометр; в трубопроводе поддерживается постоянное давление, и в случае необходимости для сохранения постоянства подачи раствора изменяют число оборотов насоса. Раствор перед поступлением в фильеру фильтруется через пористую керамику. Прядильный блок представляет

собой камеру, в которой поддерживается постоянная температура от 25 до 40°C. Так как вязкость раствора зависит от температуры, то изменение последней может оказать влияние на подачу раствора и толщину нити. При заданной температуре ее отклонение должно быть минимальным. По конструкции фильеры аналогичны фильерам, применяемым при производстве химических волокон. Диаметр отверстий фильеры 127 мкм, число отверстий в фильере — не менее 15. Длина канала фильеры в 2—4 раза превышает его диаметр.

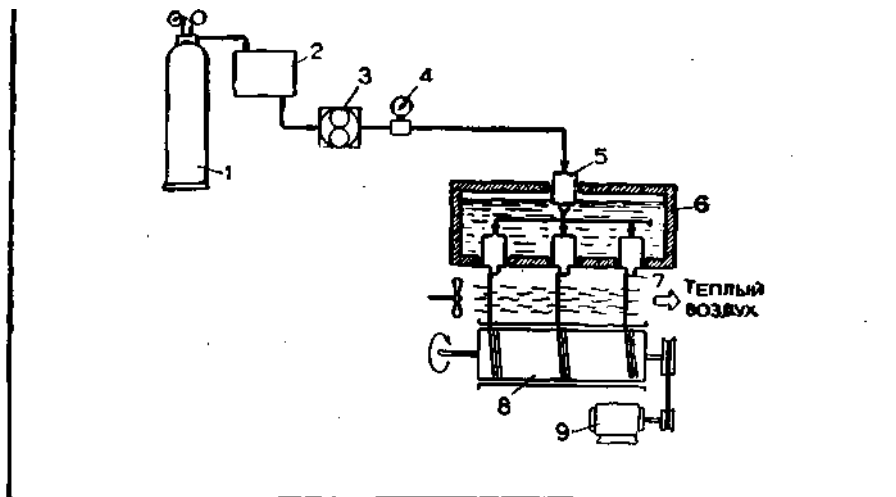


Рис. 7.5. Схема установки для получения волокон из окиси металлов формованием из раствора:

1 — баллон с азотом; 2 — резервуар; 3 — насос; 4 — манометр; 5 — фильер; 6 — изотермическая баня; 7 — фильера; 8 — барабан; 9 — двигатель.

Волокно формируется с положительной фильерной вытяжкой, обеспечивающей уменьшение его диаметра до 10—25 мкм, и принимается на барабан. На пути от фильеры до барабана нити омываются горячим воздухом; это способствует испарению воды из формируемой нити.

Толщина нити и скорость формования подбираются с таким расчетом, чтобы на этом участке произошло отверждение волокна.

Волокно снимают с барабана, сушат и нагревают до 1500°C. На этой стадии удаляются органические вещества и образуется гамма-окись алюминия вначале в аморфной, а затем поликристаллической форме. Для стабилизации гамма-формы окисла алюминия в раствор добавляют соль лития с таким расчетом, чтобы получить стабильную структуру волокна состава  $\text{Li}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  с размером зерна 67 Å.

ZrO<sub>2</sub>-Волокно получают следующим способом [44]. Раствор ацетата циркония вначале выдерживают под вакуумом (15 мм рт. ст.) в течение 4 ч, а затем при более высоком вакууме — еще 20 ч. Далее раствор в течение 10 мин. нагревают до 80°C. Волокно формируется на шнековой машине. По выходе из фильеры волокно проходит три зоны обогрева (200, 400 и 600°C); длина каждой зоны 90 см. Сформованные нити поступают в нагреватель трубчатого типа (1250°C) и принимаются на бобину. Скорость формования волокна составляет 300—360 см/мин; диаметр готового волокна 6 мкм. При получении волокна описанным способом на одном агрегате совмещаются



формование и термическая обработка волокна.

#### 7.4.2 Получение волокон из суспензий и растворов

Помимо получения волокон из растворов металлоорганических комплексных соединений в литературе описан ряд способов, основанных на применении композиций, состоящих из полимеров и окислов или солей металлов.

По одному из методов мелкодисперсную окись металла смешивают с полимером-загустителем и подвергают экструзии, а затем термической обработке для удаления полимера и спеканию окисла [2, с. 277—281]. Н. Д. Назаренко и сотр. [45] методом экструзии получили волокна из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд) и  $\text{ZrO}_2$ . Волокнообразующий материал состоял из 95,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,5%  $\text{SiO}_2$  и 0,6%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; дополнительно вводились облегчающие спекание добавки (до 1 вес. %  $\text{MgO}$  и  $\text{TiO}_2$ ). При получении  $\text{ZrO}_2$ -волокна применялась композиция следующего состава:  $\text{ZrO}_2$  — 98,45%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,45%,  $\text{TiO}_2$  — 0,82%. Окислы представляли собой высокодисперсный порошок с частицами размером менее 1 мкм. Масса для формования волокна готовилась из порошков окислов и полимеров-загустителей. В качестве загустителей использовались водные растворы или суспензии крахмала, желатины, агар-агара и др., растворы каучуков, пластификаторы типа воска, парафина, озокерита. Волокно формовалось через металлическую или алмазную фильеру с отверстием диаметром от 0,5 до 0,06 мм. При применении модифицированной окиси алюминия наиболее приемлемым загустителем оказался раствор каучука СК-40. В результате экструзии получено волокно диаметром от 0,5 до 0,06 мм и длиной 15—20 м с ровной поверхностью. Термическая обработка волокна проводилась при следующем режиме: подъем температуры до 1650°C в течение 5 ч, выдержка при этой температуре в течение 1 ч. Полученное  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -волокно имело следующие характеристики: прочность 220—300 кгс/мм<sup>2</sup>, модуль Юнга  $20 \cdot 10^3$ — $25 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>, пористость 28%, диаметр 0,202 мм. При получении  $\text{ZrO}_2$ -волокна порошок  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированный  $\text{CaO}$  (2 вес. %), замешивался с раствором СК-40, затем формовалось волокно. Получены нити длиной 20—40 м. Термообработка проводилась по приведенному выше режиму. Прочность волокна составляла 100—200 кгс/мм<sup>2</sup>, модуль Юнга равен  $20 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>3</sup>, пористость — в пределах 23—28%. Данные о столь высокой прочности, особенно волокна из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при очень большой его пористости, вызывают сомнение. Недостатком описанного метода является необходимость получения тонкодисперсных окислов металлов.

По другому способу применяют прядильные растворы волокнообразующих полимеров, в которые вводят в виде суспензии соли металлов, дающие тугоплавкие окислы, или используют соединения, растворимые в прядильном растворе. Применение растворимых солей более целесообразно, так как вследствие молекулярно- дисперсного дробления соли более равномерно распределяются в волокне. Но в этом случае ограничен выбор веществ, растворимых в прядильном растворе, тогда как при применении тонкодисперсных суспензий это ограничение отпадает и



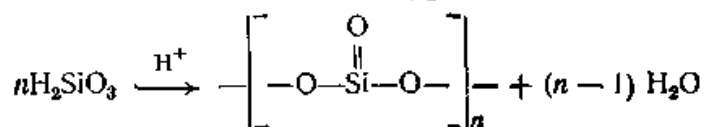
можно применять разнообразные исходные вещества. Таким способом получены  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{ZrO}_2$ - и  $\text{B}_2\text{O}_3$ -волокна [46].

Формование волокна из растворов, содержащих неорганические добавки, проводится обычным методом. Наполнение волокна в пересчете на окислы составляет 15—75% от массы волокна. После формования проводятся обжиг и спекание. Выжигание органического компонента может быть полным или частичным. В последнем случае в волокне остается часть углерода и получается гибридное волокно, состоящее из окислов и углерода.

Фирмой FMC (США) разработан способ получения кремнеземного и гибридных кремнеземно-углеродного и кремнеземноцеллюлозного волокон [47—51].

Метод достаточно прост и имеет благоприятные технико-экономические предпосылки; в его основе лежит вязкозный способ производства; в качестве добавок применяется дешевый и доступный кремнекислый натрий (растворимое стекло), хорошо растворимый в вискозе.

Кремневая кислота претерпевает поликонденсацию с образованием полисилоксановой кислоты по уравнению



Механизм реакции аналогичен процессам поликонденсации при синтезе органических полимеров. Скорость реакции и структура полисилоксановой кислоты зависят от концентрации мономера, температуры, типа катализатора и электролита. Натриевая соль кремневой кислоты в водных растворах легко претерпевает поликонденсацию, но при высоких значениях pH — деполимеризуется.

Введение в вискозу силиката натрия следует проводить при определенных условиях. В вискозу добавляют вещества, предотвращающие повышение вязкости под влиянием  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , и катализаторы, способствующие полимеризации силиката натрия. По патенту [46] при получении  $\text{SiO}_2$ -волокна рекомендуется вводить в вискозу силикат натрия при соотношении окислов  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,25$ . Подбирают состав осадительной ванны, обеспечивающий совместное осаждение целлюлозы и поликремневой кислоты [52].

При формовании волокна из подобных растворов (степень наполнения  $\text{SiO}_2$  — более 50% от массы гидратцеллюлозы) получается органо-неорганическое волокно с хорошей равномерностью распределения компонентов по массе волокна. Нити при рассмотрении под электронным микроскопом достаточно однородны, что указывает на хорошую совместимость компонентов. В процессе осаждения получается гибридное волокно, состоящее из целлюлозы и гидратированной полимерной формы  $\text{SiO}_2$ . Благодаря равномерному взаимному распределению компонентов и интенсивному взаимодействию полимеров, в результате вытягивания и спекания удастся получить волокно с высокими механическими показателями.

На свойства конечного продукта влияют состав вискозы и условия

формования волокна. Изменяя указанные параметры, можно получить кристаллическое и аморфное  $\text{SiO}_2$ -волокно.

Авторы работы [47] хотя и отмечают большое влияние условий получения на структуру и свойства органо-неорганических волокон, но конкретных данных о составе вискозы и осадительной ванны не приводят. Существенное значение имеют также условия термообработки. Пиролиз целлюлозы можно проводить в окислительной и восстановительной средах. Предпочтение отдается восстановительной среде, так как в окислительной возможны местные перегревы, особенно при переработке большой массы материала, и воспламенение продуктов распада целлюлозы. На стадии пиролиза необходимо удалять продукты разложения для предотвращения склейки волокон. Вторая стадия получения  $\text{SiO}_2$ -волокон проводится в окислительной среде. Для предупреждения спекания  $\text{SiO}_2$ -волокон на их поверхности рекомендуется осаждать углерод, проводить последующую тепловую обработку, исключаящую окисление, и на заключительной стадии в случае необходимости удалить углерод окислением. При желании на волокно можно нанести пироуглерод.

Изменяя условия пиролиза и спекания, Визон и Робертсон [47] получили  $\text{SiO}_2$ -волокна и углерод-кремнеземные волокна, в которых углерод частично был в виде карбида кремния. В результате частичного превращения  $\text{SiO}_2$  (температура плавления  $1700^\circ\text{C}$ ) в  $\text{SiC}$  (температура плавления  $2600^\circ\text{C}$ ) повышается жаропрочность волокон.

Гидратцеллюлозно-кремнеземное волокно и термообработанное волокно имеют С-образный поперечный срез, что, по мнению авторов [47], обеспечивает более прочное сцепление волокна с полимерной матрицей. Некоторые свойства углерод-кремнеземного и кремнеземного волокна приведены ниже:

	Авкерам-CS (углерод- кремнеземное)	Авкерам-S (кремнеземное)
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	0,83	0,86
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	2,15	2,34
Предел прочности при растяжении, гс/текс . . . . .	54	20,7
Удлинение при разрыве, % . . . . .	2,1	2,0

Авторы приводят значения прочности комплексной нити, определенной по методике, применяемой для оценки механических свойств химических волокон, поэтому не представляется возможным оценить истинную прочность и сравнить ее с прочностью других жаростойких волокон. Указывается, что если термическую обработку проводить под натяжением, то получается волокно с прочностью  $105 \text{ кгс/мм}^2$ . По сравнению с  $\text{ZrO}_2$ -волокнами оно менее прочно, что, возможно, объясняется недоработкой процесса получения  $\text{SiO}_2$ -волокна. Для повышения прочности керамическое волокно предложено покрывать нитридом бора [46]; например, керамическое волокно диаметром 50 мкм покрывалось пленкой нитрида бора толщина 1000 Å. Нанесение нитрида бора на волокно проводилось из газовой фазы с использованием смеси  $\text{BCl}_3\text{—NH}_3$ . Процесс осуществлялся в течение 5 мин. при температуре  $600\text{—}1100^\circ\text{C}$  и давлении  $1\text{—}2 \text{ кгс/см}^2$ .

Кремнеземное волокно отличается высокой пористостью, о чем свидетельствуют низкая кажущаяся плотность волокна и большое отношение поверхности к объему.

Гибридные волокна, полученные по вискозному способу, легко перерабатываются в ткани различного ассортимента (полотно, трикотаж), которые при последующей термообработке превращаются в кремнеземные или углерод-кремнеземные ткани. Волокно и ткани являются диэлектриками. Для придания электропроводности на ткань наносится тонкий слой металла, в частности серебра [47].

Пластики на основе кремнеземных волокон обладают высокой абляционной устойчивостью, особенно в окислительной среде.

Помимо вискозы возможно применение других прядильных растворов. В растворы на основе эфиров целлюлозы, в частности ацетилцеллюлозы, рекомендуется добавлять алкилалюминаты, алкил- бораты, растворимые в ацетоне. При обработке сформованного волокна кислотой эти соединения превращаются в окислы. По сравнению с вискозным этот способ более сложный на стадии пиролиза и более дорогой.

#### **7.4.3. Получение волокон пропиткой химических волокон**

Химические волокна легко наполнить солями, содержащими металлы, способные образовывать тугоплавкие окислы. В данном случае химические волокна играют роль своеобразной матрицы, позволяющей придавать окислам металлов форму волокна. Для поглощения достаточного количества соли из водного раствора волокно должно быть гидрофильным. Этим требованиям удовлетворяет вискозное волокно, которое преимущественно используется для этих целей. Штапельное волокно, текстильные нити или ткани пропитываются водным раствором солей. Избыток раствора удаляется, и волокно (ткань) подвергается вначале карбонизации для разрушения целлюлозы, а затем спеканию образующихся окислов металлов в нить. Условия пиролиза и особенно спекания зависят от характера окисла и главным образом от его температуры плавления. Отличительная особенность этого метода состоит в том, что соль, сорбируемая волокном, находится в молекулярно-дисперсном состоянии и равномерно распределена по массе волокна. Высокая степень дисперсности солей в гидратцеллюлозном волокне позволяет в результате спекания получать волокна из окислов с высокими механическими показателями. Свойства волокна во многом определяются его пористостью и размером зерна. В подобном случае приходится подбирать оптимальные условия спекания, при которых достигаются монолитность и прочность волокна и сохраняется необходимая пористость, определяющая гибкость волокна.

Этот способ получения керамических волокон имеет много общего с методом, описанным в разделе 7.4.2, но способ пропитки значительно проще и универсальнее, так как исключается необходимость подбирать растворимые в прядильном растворе соединения; для этих целей используются водные растворы солей. В случае необходимости можно применять органические растворители, но это нежелательно, так как

усложняет и удорожает процесс получения волокна.

В патенте [53] перечисляется более 30 солей различных металлов, пригодных для получения керамических волокон. Наиболее подробно рассмотрен процесс получения  $ZrO_2$ -волокна [54]. Получено волокно диаметром около 3—6 мкм, что с учетом высокой пористости придает ему большую гибкость. Максимальная прочность составляет около 270 кгс/мм<sup>2</sup>; практически получается волокно с более низкой прочностью. Модуль Юнга  $ZrO_2$ -волокна находится в пределах  $21 \cdot 10^3$ — $28 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>. Несмотря на относительно большой модуль Юнга, волокно обладает несвойственными этой группе материалов большими разрывными деформациями (4—8%), обусловленными пористостью и дефектами поверхности. Для стабилизации тетрагональной кристаллической структуры  $ZrO_2$  в него вводят немного окиси гафния ( $HfO_2$ ) и окиси иттрия ( $Y_2O_3$ ).

Свойства  $ZrO_2$ -волокон, полученных этим методом, приведены ниже:

Диаметр, мкм	4—6
Плотность, г/см <sup>3</sup>	5,6—5,9 (92,97% от теоретической)
Свободная поверхность (сорбция азота, расчет по БЕТ), м <sup>2</sup> /г	1,0
Стабилизатор	Иттрий
Кристаллическая структура	Тетрагональная
Содержание ( $ZrO_2 + HfO_2 + Y_2O_3$ ), %	99
Температура плавления, °С	2593
Максимальная температура эксплуатации, °С	2482
Предел прочности при растяжении, кгс/мм <sup>2</sup>	35—70
Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	12,6—15,4
Содержание летучих компонентов (1000 °С), %	0,1

Большие разрывные деформации дают возможность изготавливать из  $ZrO_2$ -волокна разнообразные ткани.

## 7.5. КАРБИДНЫЕ ВОЛОКНА

К карбидам относятся соединения углерода с металлами и неметаллами. По характеру межатомных связей карбиды подразделяются на несколько групп. Для получения волокон представляют интерес карбиды с ковалентными межатомными связями и карбиды фазы внедрения. Кристаллические решетки последних построены из атомов металлов переходных групп, между которыми внедрены атомы углерода. Межатомные связи в карбидах фазы внедрения в известной мере подобны межатомным связям металлов. В образовании межатомных связей принимают участие электроны атомов углерода. К карбидам с ковалентными межатомными связями относятся карбиды кремния и бора, к карбидам фазы внедрения —  $TiC$ ,  $ZrC$ ,  $VC$ ,  $NbC$ ,  $TaC$ ,  $WC$  и др.

Свойства некоторых карбидов приведены в табл. 7.5.

Для карбидов наиболее характерны: высокие температура плавления, термостойкость, твердость. Несмотря на большое содержание углерода (до 20 вес. %), им присущи некоторые свойства металлов — металлический блеск, электропроводность, положительный коэффициент линейного расширения, но в отличие от металлов их теплопроводность мало изменяется от температуры. Подобно металлам, карбиды способны к термоэмиссии. Карбиды обладают высокой хемостойкостью. Наиболее агрессивной по отношению к карбидам является смесь кислот  $HF$  и  $HNO_3$  (1:4). Однако

неясно, происходит ли растворение карбидов в этой смеси или химическое взаимодействие с ней [55].

Таблица 7.5. Свойства некоторых карбидов

Карбид	Температура плавления, °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ , 1/°C	Коэффициент теплопроводности, ккал/(см·с·°C)	Объемное электрическое сопротивление, мкОм·см	Твердость, кгс/мм <sup>2</sup>	Предел прочности, кгс/мм <sup>2</sup>	
							при растяжении	при сжатии
HfC	3860	12,2	—	—	109	2910	—	—
TaC	3860	14,48	6,61	0,053	20	1800	—	—
ZrC	3510	6,70	6,93	0,049	63,4	2600	11,2 (982 °C)	167
NbC	3540	7,82	6,84	0,034	74	2400	—	—
TiC	3230	4,25	7,61	0,041	105	1500	79 (982 °C)	76,3
W <sub>2</sub> C	2720	17,2	59	—	81	3000	—	—
MoC	2690	8,40	—	—	49	—	—	—
WC	2630*	15,50	6,1	—	12	2400	35	—
UC	2250	13,63	—	0,2	—	—	—	—
SiC	2820*	3,21	4,7	0,1	107—200	2480	—	—
B <sub>4</sub> C	2450	2,51	4,5	0,07—0,20	3·10 <sup>3</sup>	2750	—	290
BeC	2150	2,26	—	0,05	63·10 <sup>3</sup>	—	—	74,0

Пожалуй, наибольший интерес представляют высокие температуры плавления карбидов; для карбидов Ti, Nb, Zr, Hf эти температуры находятся в пределах 3200—3800°C, для карбидов других элементов — несколько ниже.

Необычайно высокие температура плавления и термостойкость карбидов послужили основанием для разработки методов получения из них волокон. Технически эта задача оказалась довольно сложной. Вследствие высокой температуры плавления и нерастворимости карбидов обычные способы получения волокон оказались неприемлемыми. Для решения этой задачи разработаны два метода. Один из них сводится к приданию формы волокна карбидам в момент их образования; второй основан на карбидизации химических волокон, пропитанных солями карбидообразующих элементов. Первым способом получают волокна с более высокими механическими показателями. Из большого числа синтезированных карбидов для получения волокна применяют преимущественно карбиды кремния и бора; это объясняется доступностью указанных соединений и ценным комплексом их свойств. Однако не исключается, что в будущем окажется возможным использовать для получения волокон и другие карбиды.

### 7.5.1. Получение карбидных волокон газозафазным методом

Установлено, что карбиды в виде волокон осаждаются на нитевидной подложке. Для получения карбидных волокон в герметичную камеру вводят газообразные компоненты, содержащие карбидообразующие элементы. Внутри камеры движется нить-подложка и происходит либо осаждение на нить образующегося в реакционном пространстве карбида, либо синтез карбидов в форме волокна в результате взаимодействия реагентов с подложкой. Нить-подложка должна обладать высокой электропроводностью; при пропускании через нее электрического тока нить нагревается, благодаря чему в камере создается температура, обеспечивающая разложение

газообразных продуктов. Подложкой служит вольфрамовая или углеродная нить.

Карбидные волокна, полученные методом газофазного осаждения, являются бикомпонентными волокнами.

Принципиальная схема получения карбидной нити на вольфрамовой подложке приведена на рис. 7.6.

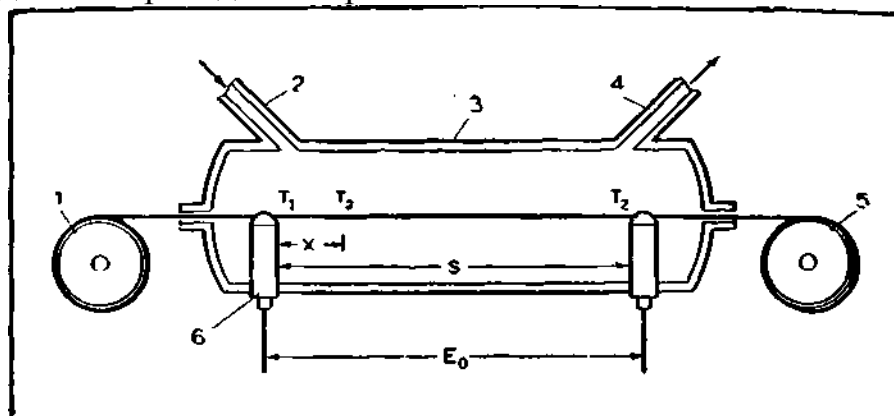


Рис. 7.6. Схема аппарата для получения карбидных нитей одностадийным методом осаждения при нагревании:

1 — подающий намоточный барабан; 2 — штуцер для подачи газовой смеси; 3 — камера осаждения; 4 — штуцер для удаления газов; 5 — приемный намоточный барабан; 6 — электрод.

$E_0$  — потенциал, необходимый для нагревания нити;  $S$  — расстояние между электродами.

Для поддержания постоянной температуры нити по всей длине аппарат оснащен несколькими электродами. Известны многокамерные аппараты, в которых последовательно осуществляется осаждение карбида на движущуюся нить. Каждая камера снабжена ртутными затворами; они изолируют систему от воздушной среды и одновременно служат скользящими контактами, к которым приложено напряжение, обеспечивающее нагрев нити. Вольфрамовая нить имеет диаметр 12,7—25,4 мкм; SiC-нить получается диаметром 70—100 мкм.  $B_4C$ -нить — диаметром 150—230 мкм. Диаметр карбидного волокна зависит от диаметра нити подложки, скорости газового потока и длины зоны осаждения.

Диссоциация реагентов и образование карбидов происходят при контакте газовой смеси с накаливаемой нитью-подложкой. Качество полученной нити зависит от состава и свойств компонентов газовой смеси, температуры, скорости движения нити, места подачи и отвода газов, направления движения смеси газов, чистоты аппарата и качества вольфрамовой нити.

Компоненты газовой смеси должны иметь высокую температуру диссоциации с тем, чтобы обеспечить достаточно большую скорость реакции разложения и образования твердой фазы. Следует избегать пересыщения компонентов реакции, так как в этом случае карбиды образуются в газовой фазе и, осаждаясь на волокне, способствуют возникновению рыхлого неравномерного слоя, ухудшающего свойства волокна.

Представляет интерес применение углеродной нити в качестве подложки. Диаметр элементарной углеродной нити составляет 6—12 мкм, что позволяет получить относительно тонкие, достаточно гибкие карбидные нити. Но получить подобные элементарные углеродные нити сложно, поэтому приходится применять пучок нитей. В этом случае трудно добиться

равномерного распределения карбидообразующего элемента и соответственно получения равномерного карбидного волокна. При изготовлении карбидных волокон на угольной подложке можно применять исходные вещества, не содержащие углерода, так как источником углерода для образования карбида служит углерод нити — подложки.

Эдисон [56] впервые для повышения электропроводности угольных нитей, применяемых в лампах накаливания, осуществил разложение  $\text{SiCl}_4$  на поверхности раскаленной углеродной нити с образованием  $\text{SiC}$ . Позже применяли и другие соединения для получения  $\text{SiC}$  на углеродных нитях [57—59].

В работе [60] подробно рассмотрено получение боркарбидного волокна парофазным методом с использованием углеродной подложки. Подложкой служила углеродная некрученная нить, состоящая из 720 элементарных волокон. Реакционный газ представлял собой смесь  $\text{BCl}_3$  и  $\text{H}_2$ . В результате взаимодействия реагентов выделяется бор, осаждающийся на углеродной нити; при взаимодействии с углеродом образуется  $\text{B}_4\text{C}$ .

В начале реакции карбид бора образуется на поверхности углеродного волокна. Скорость реакции карбидизации, степень превращения углерода в карбид бора и состав конечного продукта зависят от скорости диффузии бора и углерода через слой карбида бора. Реакцию необходимо проводить в строго контролируемых условиях. В итоге получается бикомпонентное волокно, внутренняя часть которого (сердцевина) состоит из углерода, а внешняя часть (оболочка) из карбида бора. Степень превращения углерода в карбид бора и соответственно соотношение размеров сердцевины и оболочки зависят от условий проведения реакции. Двухфазная структура волокна при различной степени конверсии углерода хорошо видна на рис. 7.7, а, б.



Рис. 7.7. Поперечный срез  $\text{B}_4\text{C}$ -С-волокна:

а — при конверсии углерода около 90%; б — при конверсии углерода выше 90%.

Волокно с оптимальными показателями получается при превращении примерно 50% углерода в карбид бора.

Таблица 7.6. Свойства бикомпонентного  $\text{B}_4\text{C}$ -углеродного волокна

Состав волокна	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Диаметр, мкм	Прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>
Углерод	1,55	9,5	70	3,5
53% $\text{B}_4\text{C}$ +47% С	2,17	10,5	166	34,4
71% $\text{B}_4\text{C}$ +29% С	2,34	11,9	145	59,2

Как видно из табл. 7.6, бикомпонентное волокно по сравнению с исходным углеродным волокном обладает гораздо большими прочностью и модулем Юнга. При соотношении  $B_4C : C$  (1 : 1) прочность волокна равна  $167 \text{ кгс/мм}^2$ , модуль Юнга —  $35 \cdot 10^3 \text{ кгс/мм}^2$ . При дальнейшем увеличении доли  $B_4C$  прочность снижается, а модуль продолжает возрастать. Диаметр волокна увеличивается, но тем не менее он остается небольшим (10,5—12 мкм) и обеспечивает высокую гибкость волокна. Следует, однако, отметить, что по мере увеличения степени карбидизации эластичность волокна уменьшается. Плотность  $B_4C$  составляет  $2,49\text{—}2,51 \text{ г/см}^3$ , поэтому плотность бикомпонентного волокна возрастает по сравнению с исходным углеродным волокном.  $B_4C$  имеет поликристаллическую структуру. В рассматриваемом примере исходное углеродное волокно имело низкую прочность, поэтому представляло бы интерес выяснить зависимость механических свойств  $B_4C$ -волокна от прочностных характеристик исходного углеродного волокна.

Волокно из карбида бора обладает высокой термостабильностью. В инертной среде его механические свойства не изменяются в расплавленном алюминии ( $900^\circ\text{C}$ ). Рентгенограмма волокна не изменяется при нагревании до  $2200^\circ\text{C}$  и, следовательно, фазовые превращения в этих условиях не происходят.

Волокно из карбида бора на подложке из углеродного волокна получено [61] также с применением в качестве источника бора карборана-10. Прочность волокна составляла  $80\text{—}180 \text{ кгс/мм}^2$  и модуль Юнга был равен  $50 \cdot 10^3 \text{ кгс/мм}^2$ .

Волокно из карбида кремния, как правило, получается на вольфрамовой подложке. Хоух с сотр. [62] описали такой способ.

Существенным является выбор компонентов газовой фазы и их термическая стабильность, определяющая однородность и свойства волокна. Изучено большое число карбидообразующих соединений. Чаще всего применяются смеси, состоящие из соединений кремния и органических соединений. Важно, чтобы при распаде смеси не получался углерод, который, осаждаясь на волокне, снижает его качество.

В табл. 7.7 приведены соединения и смеси, использованные при получении SiC-волокна.

Таблица 7.7. Условия синтеза SiC-волокна [62]

Исходное соединение	Мольное соотношение Si и C в газовой фазе	Газ-носитель	Температура, $^\circ\text{C}$	Качественная характеристика отложения на подложке
$\text{SiCl}_4 + \text{C}_7\text{H}_8$	2:1	$\text{H}_2$	1370	Порошкообразное, рыхлое
	3:1	$\text{H}_2$	1430	
$\text{SiCl}_4 + \text{CHCl}_3$	1:1	$\text{H}_2$	1480	Рыхлое
	2,5:1	$\text{H}_2$	1650	Кристаллическое
	2,5:1	$\text{H}_2$	1370	»
	2,5:1	$\text{H}_2$	1510	»
$\text{SiCl}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$	3:1	$\text{H}_2$	1430	Очень гладкое
	3:1	$\text{H}_2$	1540	»
$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	1:1	$\text{H}_2 + \text{Ar}(4:1)$	1100	Бугристое
	1:1	$\text{H}_2 + \text{Ar}(3:1)$	1150	Гладкое
	1:1	$\text{H}_2 + \text{Ar}(3:1)$	1230	Мелкобугристое

Из исследованных композиций наиболее удачной оказалась смесь  $\text{SiCl}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  при мольном соотношении кремния и углерода (без учета



атомов углерода, соединенных с кислородом) от 2,5 : 1 до 3 : 1. Оптимальная температура процесса находится в пределах 1400—1550°C. Удовлетворительные результаты получены также при использовании метилтрихлорсилана. Термодинамический анализ указывает на важную роль водорода, применяемого в качестве газа-носителя; в его отсутствии образование SiC невозможно [63].

Важнейшим параметром процесса является скорость движения нити-подложки, определяющая производительность аппарата. По литературным данным [60, 64], скорость движения нити составляет только 0,6 м/мин.

SiC-Волокно, полученное в оптимальных условиях, имеет кристаллическую  $\beta$ -форму, аналогичную алмазу. Кристаллическая решетка построена из чередующихся атомов Si и C, каждый из которых входит в состав тетраэдра. Плотность волокна 3,21 г/см<sup>3</sup>. SiC-Волокна являются бикомпонентными (двухфазными) волокнами; содержание SiC в волокне составляет 90—97 объемн. %. В сердцевине волокна сохраняется вольфрамовая нить, масса которой невелика по сравнению с общей массой материала.

Волокна, полученные описанным способом, имеют небольшую прочность (95—126 кгс/мм<sup>2</sup>), но довольно высокий модуль Юнга ( $42 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>). Низкая прочность объясняется, видимо, несовершенством процесса и большой дефектностью волокна.

В патенте [65] описаны усовершенствованный способ и аппаратура для получения SiC-волокна. Волокно получалось осаждением из газовой фазы карбида кремния на вольфрамовую подложку. Источником кремния служил  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , газом-носителем — водород. Движение смеси газов было параллельным перемещению нити. Температура процесса составляла 1200—1300°C; колебание температуры по длине нити не превышало 30°C. Для получения волокна использовался двухкамерный аппарат горизонтального типа. В первой камере в среде водорода нить очищалась от жиров и при 800—1200°C удалялся адсорбированный кислород. Во второй камере SiC осаждался на подложке. Камера была снабжена тепловым экраном. Может быть несколько реакционных камер, причем длина каждой из них зависит от их общего числа. Скорость движения волокна изменялась от нескольких сантиметров до десятка метров в минуту. Диаметр SiC-волокна составлял 100—200 мкм, оно имело очень хорошую поверхность и высокие механические показатели (прочность 250—350 кгс/мм<sup>2</sup>, модуль Юнга  $45 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>). В патенте приводится схема аппарата.

Согласно патенту [66] прочность SiC-волокна повышается на 20—30% при обработке его после выхода из реакционной камеры 5%-ным раствором КОН при 20—25°C в течение 2 мин. Прочность волокна, составлявшая до обработки 220—240 кгс/мм<sup>2</sup>, после обработки повысилась до 260—320 кгс/мм<sup>2</sup>. Модуль Юнга остался без изменения и был равен  $45 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>. Для уменьшения колебаний температуры нити реакционную камеру снабжают тепловым экраном и печью с тепловым градиентом, расположенными вокруг аппарата со стороны выхода из него волокна. При наличии такого устройства колебания температуры по длине нити снижаются до  $\pm 15^\circ\text{C}$ .

Заметное улучшение качества осадка SiC и прочности SiC-волокна достигается введением в газовую смесь галоидных соединений бора в соотношении Si : B (6:1). При этом получается волокно, состоящее из смеси карбида кремния и бора; оно представляет собой модифицированное SiC-волокно.

Достигнутые механические показатели SiC-волокон, надо полагать, не являются пределом, и в будущем могут быть найдены условия, позволяющие улучшить свойства этих волокон.

К положительным свойствам SiC-волокон относятся: высокие термостойкость, химическая стойкость, в том числе к окислителям, хорошая адгезия к связующим, относительно невысокая плотность.

#### **7.5.2. Получение карбидных волокон методом пропитки химических волокон и последующей карбидизацией**

Этот метод, как указывалось ранее, основан на наполнении химических волокон карбидообразующими элементами и последующей термической обработке. Карбидообразующий элемент должен находиться в волокнистом материале либо в виде окисла, либо в виде соединения, способного превращаться в окисел при низкотемпературной обработке. При последующей высокотемпературной обработке происходит науглероживание окисла за счет углерода волокна до образования карбида. Возможны два способа введения карбидообразующих элементов в волокно. По одному из них карбидообразующие соединения вводятся в прядильный раствор; при формировании получают волокно с равномерно распределенными в нем добавками. Применение этого метода рассмотрено выше на примере получения SiC-волокна и смешанного углерод-кремне-земного волокна. По второму варианту готовое химическое волокно пропитывается растворами карбидообразующих элементов, обычно водными растворами солей, хотя, конечно, не исключено использование органических растворителей. Волокно должно обладать сродством к растворителю с тем, чтобы было достаточно сорбированной соли для последующего получения карбида. В случае применения водных растворов солей с pH не менее 7 наиболее приемлемым является вискозное волокно. При использовании в качестве исходного материала полиакрилонитрильного или углеродного волокон можно для пропитки применять растворы солей или расплавы солей с кислой реакцией.

Метод получения карбидных волокон термообработкой химических волокон, наполненных карбидообразующими элементами, находится в стадии разработки и пока еще, видимо, не получил практического применения, хотя подобные процессы запатентованы в ряде стран [67—72]. Преимуществом метода является простота введения карбидообразующих элементов в волокно. Концентрация пропиточного раствора должна быть не менее 2,5—3 моль/л; при меньших концентрациях растворов не достигается соотношение C : Me (углерод : металл), необходимое для образования карбида. Для повышения эффективности пропитки волокно подвергают предварительному набуханию.

Например, вискозное волокно вначале обрабатывают водой, а затем

водным раствором соли. Для синтетических волокон применяют органические растворители.

Температурно-временные режимы в зависимости от состава и структуры волокна, а также природы соли, могут изменяться в широких пределах. Соли тугоплавких металлов, жидкие в обычных условиях, можно применять вместе с разбавителями (бензол, толуол, гексан и др.), замедляющими гидролиз солей и способствующими рассеиванию тепла, предотвращая тем самым деструкцию целлюлозы. Твердые соли тугоплавких металлов применяются как в виде водных растворов, так и растворов в органических растворителях (четырёххлористый углерод, нитробензол и др.).

Для предотвращения слипания элементарных волокон при последующей термообработке избыток раствора удаляется и волокно сушится при 70°C.

Термическая обработка волокна проводится в две стадии. Первая стадия — карбонизация — при применении вискозного волокна осуществляется при температуре выше 250°C в инертной среде. Для сохранения скелета углеродного волокна и предотвращения кристаллизации карбидообразующих соединений карбонизация проводится длительное время. На второй стадии термообработки протекает реакция взаимодействия углерода с окислом металла с образованием карбида. Науглероживание металла в зависимости от его природы происходит в интервале 1000—2000°C. Скорость нагрева достаточно большая и составляет примерно 1000°C/ч. Свойства карбидного волокна зависят от зернистой структуры карбида, которая в свою очередь определяется конечной температурой и продолжительностью термообработки. Чем тоньше зернистая структура, тем выше качество волокна.

Состав готового волокна определяется условиями карбонизации (содержанием углерода) и содержанием металла, введенного в волокно. Регулировать содержание углерода в волокне, а следовательно, соотношение  $C : Me$ , можно изменением условий карбонизации. Если необходимо уменьшить выход углерода, то карбонизацию следует проводить в среде инертного газа, содержащего кислород воздуха. Чем меньше в волокне карбидообразующего металла, тем жестче должны быть условия карбонизации для получения стехиометрического соотношения  $C : Me$ , соответствующего составу карбида.

По этому способу можно получать чисто карбидные и смешанные углерод-карбидные волокна [73].

Следует отметить, что при получении карбидных волокон этим способом образование карбидов происходит при более низких температурах по сравнению с другими известными методами их получения, что объясняется повышенной реакционной способностью окислов металлов, обусловленной в свою очередь исключительно высокой степенью дисперсности окислов.

## **7 6. БОРНИТРИДНОЕ ВОЛОКНО**

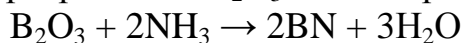
Нитрид бора, полученный в середине XIX века, не находил широкого практического применения, несмотря на такие ценные свойства, как высокая прочность, хемостойкость и термостойкость, а также прекрасные

электроизоляционные свойства. Примерно 10 лет назад были предприняты попытки получения борнитридного волокна (один из путей практического применения нитрида бора). В 1965 г. фирма «Carborundum» (США) сообщила о выпуске жаростойкого борнитридного волокна диаметром 5—7 мкм [2; 74]. По прочности ( $190 \text{ кгс/мм}^2$ ) это волокно не уступает другим жаростойким волокнам. Несколько необычным для этого волокна оказалось сочетание высокой прочности с низким модулем упругости ( $2800\text{—}8437 \text{ кгс/мм}^2$ ); разрывное удлинение волокна составляет 1—2%.

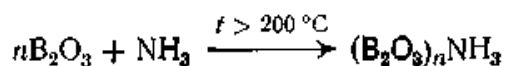
В литературе описаны два метода получения борнитридного волокна. Один из методов [75] основан на пропитке вискозного волокна раствором бората алюминия, карбонизации его при  $350^\circ\text{C}$  и последующей термической обработке сначала в токе  $\text{NH}_3$  при  $1000^\circ\text{C}$ , а затем в вакууме при  $1300^\circ\text{C}$ .

Другой способ получения борнитридного волокна предусматривает использование в качестве предматериала волокна из окиси бора [76]. Сущность способа заключается в многостадийной обработке аммиаком волокна из окиси бора. В процессе обработки происходит постепенное азотирование окиси бора с образованием нитрида бора. К основным параметрам, определяющим условия получения и свойства борнитридного волокна, относятся диаметр исходного волокна, концентрация аммиака, продолжительность и температура реакции.

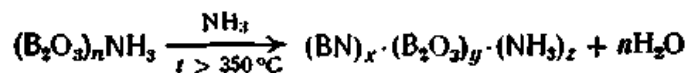
Суммарная реакция превращения  $\text{B}_2\text{O}_3$  в BN выражается уравнением



В действительности реакция протекает значительно сложнее и сопровождается образованием различных промежуточных продуктов, точный стехиометрический состав которых установить не удалось. По данным авторов работы [76], изменение массы, а также анализ твердого остатка и газообразных продуктов реакции свидетельствуют о протекании реакции по меньшей мере в три стадии. На первой стадии при температуре выше  $200^\circ\text{C}$  образуется комплексное соединение:



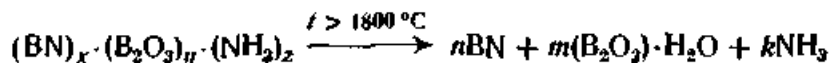
Значение  $n$  зависит от условий проведения реакции, но, как правило, оно больше трех. Это комплексное соединение имеет более высокую температуру плавления по сравнению с  $\text{B}_2\text{O}_3$ , благодаря чему при последующей, более высокой температуре обработки сохраняется форма волокна. Вторая стадия обработки проводится при  $350^\circ\text{C}$ ; на этой стадии происходит дальнейшее обогащение материала азотом и образование циклического соединения с включением в цикл бора и азота



В зависимости от продолжительности реакции, концентрации аммиака и скорости подъема температуры значения  $x$ ,  $y$ ,  $z$  меняются.

Течение реакции определяется скоростью диффузии аммиака внутрь волокна и диаметром волокна, поэтому подъем температуры во времени строго регулируется.

При температуре выше 600°C возникают трехмерные структуры, фиксируемые рентгеновским методом, а при температуре выше 1800°C происходит превращение промежуточного соединения в нитрид бора по реакции



Диффузия аммиака внутрь волокна и степень превращения  $B_2O_3$  в BN зависят от диаметра исходного  $B_2O_3$ -волокна.

Таблица 7.8. Влияние диаметра  $B_2O_3$ -волокна и продолжительности реакции на степень азотирования (температура 700°C)

Продолжительность реакции, ч	Диаметр волокна, мкм	Содержание азота, %	Продолжительность реакции, ч	Диаметр волокна, мкм	Содержание азота, %	Продолжительность реакции, ч	Диаметр волокна, мкм	Содержание азота, %
0,5	6,3	44	2,0	6,3	49	14,0	6,3	51
	10,8	42		10,8	47		10,8	50
	17,5	34		17,5	41		17,5	45
	34,0	22		34,0	30		34,0	32

Из данных табл. 7.8 видно, что содержание азота в волокне уменьшается с увеличением диаметра  $B_2O_3$ -волокна; снижение особенно заметно при диаметре волокна более 20 мкм. При диаметре 34 мкм даже при большой продолжительности процесса степень азотирования остается низкой. Для получения борнитридного волокна целесообразно применять исходное  $B_2O_3$ -волокно малого диаметра.

Кристаллическая структура нитрида бора аналогична графиту, но имеются и существенные различия. Так же как у графита, кристаллическая ячейка нитрида бора состоит из гексагональных (шестиугольных) циклов, в углах которых поочередно расположены атомы бора и азота, образуя паркетоподобные плоскости (рис. 7.8).

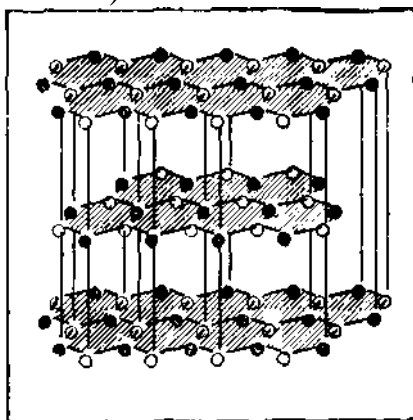


Рис. 7.8. Гексагональная структура нитрида бора.

В нитриде бора каждый цикл одной плоскости лежит строго под таким же циклом другой плоскости, в то время как в графите половина атомов каждого слоя расположена между центрами шестигранников двух соседних слоев (см. гл. 1); полное соответствие в расположении атомов углерода в графите наблюдается через одну плоскость. Расстояние между соседними плоскостями у обеих структур одинаково и равно 3,34 Å; расстояние между атомами углерода в шестиграннике графита равно 1,41 Å, а между атомами В и N в нитриде бора — 1,45 Å.

Волокно из нитрида бора обладает своеобразной физической структурой.

Для него, так же как для волокнистой формы углерода, характерна турбостратная структура. Особенность этой структуры в отличие от трехмерной гексагональной ячейки (см. рис. 7.8) состоит в отсутствии какой-либо взаимной ориентации плоскостей друг относительно друга в направлении, перпендикулярном оси с. Таким образом, с точки зрения кристаллографии турбостратную структуру нитрида бора можно рассматривать как двухмерные кристаллиты, поскольку отсутствует ближний порядок в трех измерениях. Нитрид бора в виде массивных образцов, так же как волокно, может иметь турбостратную структуру, но свойства нитрида бора в виде массивных образцов и волокна различные. Нитрид бора при температуре выше 2000°C под действием воды распадается на элементы. Волокно из нитрида бора устойчиво к кипящей воде и в инертной атмосфере не разрушается при температуре до 2500°C. Эти различия в свойствах, а также данные рентгеноструктурного анализа и дифракции электронов привели авторов работы [77] к выводу, что в борнитридном волокне наряду с турбостратной структурой содержатся трехмерные кристаллические образования с параметрами решетки:  $a = 1,455\text{Å}$ ,  $c = 3,34\text{Å}$ . Следовательно, борнитридное волокно состоит из набора турбостратных и кристаллических форм BN.

Турбостратную структуру можно рассматривать как промежуточное состояние между кристаллическим и аморфным фазовым состоянием вещества. Размеры организованных в турбостратной форме структурных единиц оказывают существенное влияние на физико-механические свойства волокна.

В борнитридном волокне существует большой набор надмолекулярных структур, размеры которых колеблются от 20—30 Å до нескольких тысяч Å [78], но преимущественные размеры кристаллитов:  $L_c=84\text{Å}$ ,  $L_a=148\text{Å}$ , межплоскостное расстояние равно 3,40 Å.

Кроме нитридов бора известны другие нитриды, обладающие высокими термическими характеристиками.

Таблица 7.9. Свойства некоторых нитридов

Нитрид	Температура плавления, °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ , 1/°C	Коэффициент температурной проводимости, ккал/(см·с·°C)	Удельное объемное электрическое сопротивление, мкОм·см
HN	3298	14,0	—	—	Проводник
ZrN	2968	7,32	6—7	0,040	13,6
TiN	2918	5,43	—	0,070	21,7
BN	2983	2,27	0,05—10	0,04—0,12	10*
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1899*	3,44	2,47	0,045	143·10*

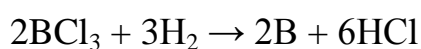
\* Температура сублимации.

В табл. 7.9 приведены физические константы некоторых нитридов. Не исключено, что в будущем эти нитриды будут использованы для получения жаростойких волокон. Примером может служить Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> из которого уже получено волокно хорошего качества.

## 7.7. БОРНОЕ ВОЛОКНО

Бор представляет собой твердое жесткое хрупкое вещество, трудно поддающееся обработке обычными методами, такими, как штамповка, прокатка, горячее прессование, спекание и др. Казалось бы, материал с такими свойствами непригоден для получения волокна. Тем не менее на основе бора получено высококачественное жаростойкое волокно; это волокно относится к перспективным материалам, предназначенным для создания конструктивных пластиков с высокими механическими показателями [79].

Непрерывное борное волокно получают методом осаждения бора из газовой фазы на вольфрамовую нить-подложку. В качестве исходных компонентов применяются галогениды бора, преимущественно  $\text{BCl}_3$ , и водород. При высокой температуре происходит восстановление бора по реакции



Образующийся элементарный бор осаждается на подложку. Аппаратурное оформление процесса получения борного волокна аналогично описанному для SiC-волокна (см, рис. 7.6).

Основными параметрами процесса являются состав смеси исходных компонентов, температура и продолжительность. По данным Талли и др. [2], соотношение  $\text{BCl}_3$  и  $\text{H}_2$  существенно не сказывается на качестве волокна. Наиболее важным параметром является температура. При низких температурах ( $980^\circ\text{C}$ ) реакция протекает медленно, при высоких температурах ( $1260\text{—}1315^\circ\text{C}$ ) осаждается крупнозернистый бор; это отрицательно сказывается на свойствах волокна. Видимо, процесс проводится при температурах  $980\text{—}1260^\circ\text{C}$ , но истинные значения температур не приводятся. Химические процессы и осаждение бора протекают с большой скоростью, поэтому продолжительность пребывания волокна в камере составляет 1—2 мин. При заданной продолжительности процесса производительность аппарата определяется длиной его реакционного пространства.

В патенте [80] предлагается использовать двухкамерный вертикальный аппарат. Способ и аппаратура обеспечивают значительное увеличение скорости процесса и соответственно снижение стоимости волокна без ухудшения его свойств.

Установлено, что температура подложки по длине неравномерна и проходит через максимум, положение которого зависит от состава реакционной смеси, скорости движения подложки, разности потенциалов (приложенного к ней напряжения) и направления движения газовой смеси. Наличие температурного градиента связано также с изменением сопротивления в результате осаждения бора на подложку и изменения скорости реакции. Кроме того, увеличение диаметра нити влияет на теплопотери за счет радиации, конвекции и других факторов. Наибольшая скорость реакции наблюдается на участках с наиболее высокой температурой проволоки, хотя температура не является единственным фактором,

определяющим скорость реакции. Противоточное направление газового потока (по отношению к движению проволоки) приводит к локализации максимальной температуры проволоки.

Введение газовой смеси с обоих концов нижней части реактора, обеспечивающее более равномерное распределение температуры вдоль подложки, привело к трехкратному увеличению скорости процесса и получению волокна, однородного по свойствам. При длине нижней части аппарата 66 см и верхней части аппарата 122 см волокно диаметром 100 мкм получается со скоростью 210 м/ч. Температура процесса 1300°C. Состав газовой смеси (по объему), подаваемой в верхнюю часть нижней камеры, —  $\text{BCl}_3 : \text{H}_2 = 0,25—0,5$ , а в нижнюю часть той же камеры —  $0,5—3$ . Полученное таким способом волокно имело прочность около 320 кгс/мм<sup>2</sup>.

Помимо вольфрамовой нити-подложки исследовались другие подложки: молибденовая, алюминиевая, танталовая; алюминиевая, покрытая вольфрамом; вольфрамовая, покрытая кремнием, а также стеклянное волокно, покрытое медью. Осаждение бора на танталовую и молибденовую подложку протекало нормально. Скорость осаждения бора на танталовую подложку примерно такая же, как для вольфрамовой, а для молибденовой несколько меньшая.

Из-за высокой стоимости вольфрамовой нити пытаются заменить ее углеродной нитью. По данным патента [81] при нанесении бора из газовой фазы на углеродную подложку в начале процесса наблюдалось равномерное покрытие нити; затем покрытие приобретало бамбукоподобный вид с периодически повторяющимися утолщениями по окружности; это были участки с более плотным слоем бора. Утолщения возникают вследствие наличия на нити участков с более высокой температурой, обусловленных неоднородностью углеродного волокна, изменяющих его электрофизические свойства. Следует отметить, что получение однородного углеродного моноволокна представляет сложную научно-техническую проблему.

Замечено, что при нанесении бора на углеродное волокно оно в отдельных местах расширяется; это приводит к возникновению напряжений, вызывающих появление трещин на волокне. Причина такого явления не выяснена. Поэтому продолжительность пребывания нити в реакционном пространстве независимо от числа камер не должна превышать 5 с, чтобы предотвратить появление трещин на углеродной подложке и бугорчатого покрытия из бора.

Реакционный газ в аппарат вертикального типа подается в верхнюю и нижнюю часть камеры, а отводится в центре камеры. Состав газовой смеси (отношение  $\text{BCl}_3 : \text{H}_2$ ), поступающей в верхнюю часть камеры, —  $1 : 2,5$ . в нижнюю часть —  $1 : 1,6$  (по объему).

Исходное углеродное волокно должно иметь диаметр 12,7—50,8 мкм (предпочтительно 25,4 мкм), круглое сечение, удельное объемное электрическое сопротивление 197—985 Ом·см. Процесс должен проводиться при температуре 1250—1275°C. При этих условиях получается волокно со следующими показателями: диаметр 58,88 мкм, прочность 316—369 кгс/мм<sup>2</sup>, модуль Юнга  $34,2 \cdot 10^3$  кгс/мм<sup>2</sup>, плотность 2,25 г/см<sup>3</sup>.



Лучшие образцы борного волокна имеют высокие физико-механические показатели: прочность  $350 \text{ кгс/мм}^2$ , модуль упругости  $42 \cdot 10^3 \text{ кгс/мм}^2$ , плотность  $2,6 \text{ г/см}^3$ , твердость по шкале Мооса — более 9, температура плавления  $2050^\circ\text{C}$ . Диаметр борного волокна  $76\text{—}127 \text{ мкм}$ ; сравнительно большой диаметр борного волокна является его недостатком, так как вследствие проявления масштабного эффекта волокно имеет пониженную гибкость.

В качестве подложки практически применяется вольфрамовая нить, хотя в литературе обсуждается возможность использования в качестве подложки и других нитей.

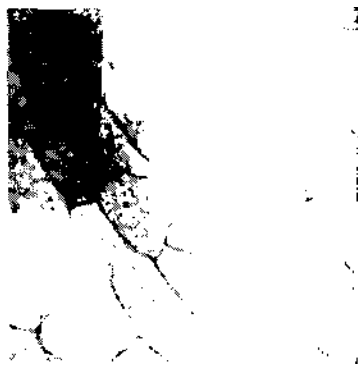
При получении волокна в многокамерном аппарате осаждение бора происходит послойно, поэтому на продольном срезе четко видна слоистая структура волокна.

В условиях проведения реакции бор взаимодействует с вольфрамом, образуя бориды вольфрама. На начальных стадиях получается  $\text{WB}$ , затем  $\text{WB}_4$  и  $\text{W}_2\text{B}_5$ . В готовом волокне содержатся  $\text{WB}_4$  и  $\text{W}_2\text{B}_5$ . Образование боридов происходит в результате диффузии бора в сердцевину нити. В готовом волокне сердцевина состоит из боридов вольфрама, причем превращение вольфрама в бориды заканчивается спустя  $30\text{—}50 \text{ с}$ . В итоге получается ббкомпо- пентуое (двухфазное) волокно, сердцевина которого состоит из боридов вольфрама, а оболочка из бора.

Процесс формирования борного волокна сопровождается возникновением внутренних напряжений, приводящих к появлению трещин и снижающих механические показатели волокна. Основным источником возникновения внутренних напряжений является увеличение диаметра сердцевины с  $12,7$  до  $16,5 \text{ мкм}$  и, как следствие этого, образование растягивающих усилий, действующих на осажденные слои бора.

Борное волокно имеет специфическую поликристаллическую структуру, отличающую его от массивного образца. Для борного волокна характерны два типа надмолекулярных структурных образований. Первичные кристаллиты имеют субмикроскопические размеры — около  $20 \text{ \AA}$ . Кристаллиты объединены в зерна более крупных размеров, между которыми существуют границы раздела, хорошо видные на электронно-микроскопическом снимке (рис. 7.9).

Рис. 7.9. Электронно-микроскопический снимок поверхности борного волокна.



Свойства волокна, видимо, зависят от указанных элементов структуры. Однако структура поликристаллических, в том числе борных, волокон еще недостаточно изучена, и поэтому установлены только некоторые

качественные закономерности.

В работе [82] описан способ покрытия борного волокна нитридом бора и карбидом кремния. Нитрид бора наносится на борное волокно из смеси газов  $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2$  или  $\text{BCl}_3 + \text{H}_2 + \text{N}_2$  при температуре 1100—1150°C. После такой операции улучшаются механические свойства борного волокна.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г и л м а н Дж. Д. В кн.: Современные материалы. Под ред. В. И. Саррака. М., «Мир», 1970, с. 71.
2. Современные композиционные материалы. Под ред. Л. Браутмана и Р. Крюка. М., «Мир», 1970, 672 с.
3. Композиционные материалы волокнистого строения. Под ред. И. Н. Францевича и Д. М. Карлиноса. Киев, «Наукова Думка», 1970, 402 с.
4. К а р р о л-П о р ч н и с к и й Ц. Материалы будущего. М., «Химия», 1966. 237 с.
5. Chem. Eng. News. 1967, v. 45, № 42, p. 28.
6. М а н ц е р В. Е., «Порошковая металлургия», 1969, № 11, с. 45.

7. Silicon Carbide — a High Temperature Semiconductor. Pergamon Press, London, 1960.
8. Танров Ю. М., Яськов Д. А. В кн.: Карбид кремния. Киев, «Научкова думка», 1966. 118 с.
9. Sutton W. H., Rauch W. «Advanced Fibrous Reinforced Composites». 1966, v. 10, p. B/1.
10. Пат. США 3360406; РЖ Металлургия, 1969, 5Т559П.
11. Precht W., Hollon G., J. Crystal Growth, 1968, v. 3—4, № 8, p. 8.
12. Micrzejewska S., Niemyski T., J. Less-Common Metals, 1965, v. 18, p. 368.
13. Lely J. A., Ber. Deutsch. keram. Ges., 1955, Bd. 32, S. 229.
14. Kendall T., J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 821.
15. Пат. США 3161473.
16. Hamilton D. R., J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 112.
17. Jehmilt J., «Verres et Refracts», 1967, v. 21, p. 220.
18. Kirchner H., Knole P., J. Am. Ceram. Soc., 1963, v. 46, p. 299.
19. Drowart D., de Maria G., Inghram M., J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 1015.
20. McMullen G. L., J. Electrochem. Soc., 1957, v. 104, p. 463.
21. Пичугин И. Г., Танров Ю. М., Яськов Д. А., «Приборы и техника эксперимента», 1963, № 4, с. 176.
22. Пичугин И. Г., Смирнова Н. А., Неорг. материалы, 1969, т. 5, № 2, с. 231.
23. Пат. США 3371995.
24. Пат. США 3386840.
25. Англ. пат. 1015844.
26. Jjeu R., Riley H. L., Chem. Soc. J., 1948, v. 42, p. 274.
27. Chem. Eng. News, 1968, v. 46, № 36, p. 35.
28. Austerman S. B., J. Am. Ceram. Soc., 1963, v. 46, p. 6.
29. Wolff E. S., J. Am. Ceram. Soc., 1965, v. 48, p. 221.
30. Wolff E. S., Coserev T. D., J. Am. Ceram. Soc., 1965, v. 48, p. 279.
31. Vason R., J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 283.
32. Росс В кн.: Новое в производстве химических волокон. Под ред. З. А. Роговина и С. П. Папкова. М., «Мир», 1968, с. 130.
33. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., «Химия», 1971, 364 с.
34. Шепельский Н. В., Жилкин В. З., «Порошковая металлургия», 1969, № 10, с. 44.
35. Taylor G. E., Phys. Rev., 1924, v. 23, p. 655.
36. Улитовский А. В., «Сталь», 1937, № 11, с. 27.
37. Англ. пат. 1134162, 20/II 1968.
38. Федоренко И. М., Косторнов А. Т., «Порошковая металлургия», 1966, № 5, с. 47.
39. Косторнов А. Г., Денисенко Э. Т., ДАН УССР, № 4, серия А, 1967.
40. Косторнов А. Г. и др., «Порошковая металлургия», 1969, № 3, с. 38.
41. Ramakrishnan R., Tendolkar G. S., «Powder Metallurgy», 1964, v. 7, № 13, p. 34.
42. Пеитекост Дж. Л. В кн.: Высокотемпературные неорганические покрытия. Под ред. Дж. Гуменка мл. М., «Металлургия», 1968, с. 26, 44.
43. Пат. США 3082051, 19/III 1963 г.
44. Пат. США 3180741, 27/II 1965 г.
45. Назаренко Н. Д., Нечитайло В. Ф., Власко Н. И., «Порошковая металлургия», 1969, № 4, с. 10.
46. Фр. пат. 1358140, 1364238.
47. Визон, Робертсон В кн.: Новое в производстве химических волокон. Под ред. З. А. Роговина и С. П. Папкова. М., «Мир», 1968, с. 188.
48. Robertson J., Wizon J., J. Polymer Sci., 1967 pt. C, № 19, p. 267.
49. Skinner's Record Man-Made Fibres Industry, 1966, v. 40, № 3, p. 183.
50. Chem. Eng., 1966, v. 73, № 4, p. 90.

51. Am. Dyest. Rep., 1965, v. 54, № 5, p. 48.
52. Wison J., Appl. Polymer Sympos., 1969, v. 9, p. 395.
53. Фр. пат. 1520209.
54. Hamling B. H., Nauman A. W., Drescher W. H., Polymer Prepr., 1969, v. 9, p. 1449.
55. Копылова В. П., ЖПХ, 1961, т. 34, № 9, с. 1938.
56. Edison T. A. Пат. США 278415, 29/V 1883 г.
57. Pring J., Filing W., J. Chem. Soc., 1909, v. 95, p. 1497.
58. Пат. США 1048231, 24/XII 1912 г.
59. Пат. США 3011912, 5/XII 1961 г.
60. Beersten D., Smith W., Economy J., Appl. Polymer Sympos., 1969, v. 9, p. 365.
61. Hough R. «Advanced Fibrous Reinforced Composites», 1966, v. 10, p. D/25.
62. Хоух. В кн.: Новое в производстве химических волокон. Под ред. З. А. Роговина и С. П. Папкова. М., «Мир», 1968, с. 148.
63. Меерсон Г. А., Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, 1964, № 1, с. 67.
64. Withers J., McCandles L., Schwarz R. «Advanced Fibrous Reinforced Composites», 1966, v. 10, p. D/33.
65. Фр. пат. 1586467.
66. Фр. пат. 2036618.
67. Пат. США 1025499.
68. Англ. пат. 913577.
69. Фр. пат. 1508760.
70. Пат. США 3403008.
71. Пат. США 3242000.
72. Пат. США 1508760, 27/II 1967 г.
73. Пат. США 3374102, 1/II 1963 г.
74. Chem. Eng. News, 1967, v. 45, № 42, p. 28.
75. Пат. США 1509452, 4/XII 1967 г.
76. Economy J., Anderson R. V., Matkovich V. J., Appl. Polymer Sympos., 1969, v. 9, p. 377.
77. Экономидис, Андерсон. В кн.: Новое в производстве химических волокон. Под ред. З. А. Роговина и С. П. Папкова. М., «Мир», 1968, с. 208.
78. Economy J., Anderson R. V., J. Polymer Sci., 1967, pt. C, № 19, p. 238.
79. Talleу C. P., J. Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 1114.
80. Пат. США 3549424.
81. Заявка Франции 2018338.
82. Fibre Sci. a. Technol., 1969, v. 1, № 3, p. 243.

## ГЛАВА 8 СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЖАРОСТОЙКИХ ВОЛОКОН

В этой главе рассмотрены механические и физико-химические свойства поликристаллических и металлических волокон, а также монокристаллов (усов) и области их применения.

### 8.1. СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЖАРОСТОЙКИХ ВОЛОКОН

#### 8.1.1. Поликристаллические волокна

Характерной особенностью этих волокон является их поликристаллическая зернистая структура. В зависимости от способа получения волокна различаются по структуре, химическому составу и соответственно механическим и физико-химическим свойствам, определяющим их специфические области применения.

К наиболее известным и доступным поликристаллическим волокнам относятся борное волокно, волокна на основе окислов металлов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), карбидов ( $\text{SiC}$ ) и нитрида бора ( $\text{BN}$ ). Ниже рассматриваются их свойства и области применения. Среди этих волокон одно из первых мест по техническому освоению, масштабам производства и применению занимает борное волокно.

##### 8.1.1.1. *Морфология и механические свойства волокон*

Морфологические особенности определяются химической природой и способом получения волокна. Волокна, полученные осаждением из парогазовой фазы на подложку (борное, карбидное и др.), имеют круглую форму среза, хотя возможно некоторое искажение формы поперечного среза.

Бикомпонентное борное волокно состоит из сердцевины и более массивного наружного слоя [1, 315], составляющего основную массу волокна (рис. 8.1). Подобный поперечный срез имеет  $\text{SiC}$ -волокно (рис. 8.2), полученное осаждением на вольфрамовую подложку [2] и другие волокна подобного типа. На рис. 8.2 видна четкая, но неровная поверхность раздела между подложкой и  $\text{SiC}$ . Для  $\text{BN}$ -волокна [3] характерен строго круглый поперечный срез (рис. 8.3) и гладкая поверхность, на ощупь напоминающая натуральный шелк. Поскольку кристаллиты волокна не ориентированы, оно не склонно к фибриллярному расщеплению, характерному для массивных прессованных образцов нитрида бора.

Как уже указывалось выше, поликристаллические волокна имеют зернистую структуру с границами раздела между зернами; эти границы многие авторы рассматривают как линейные дислокации. Наиболее четко зернистая структура выявляется для борного волокна, причем отдельные партии волокна могут отличаться по размерам зерен. Волокнам, полученным в многокамерных аппаратах, свойственна слоистая структура, напоминающая ежегодные кольца роста древесины. Борное волокно имеет ряд дефектов различного происхождения, например наросты в виде бугорков различных размеров вплоть до 250 мкм, радиальные трещины, образующиеся

в результате напряжений, возникающих в процессе роста оболочки, глубина которых простирается до места, где растягивающие напряжения переходят в сжимающие.



Рис. 8.1. Поперечное сечение борного волокна.



Рис. 8.2. Поперечное сечение SiC-волокна.

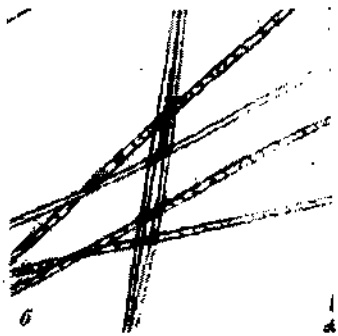
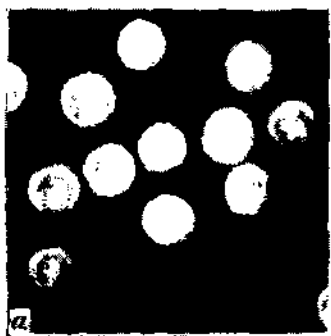


Рис. 8.3. Поперечное сечение борнитридного волокна диаметром 6 мкм (а) и внутренние дефекты волокна (б).

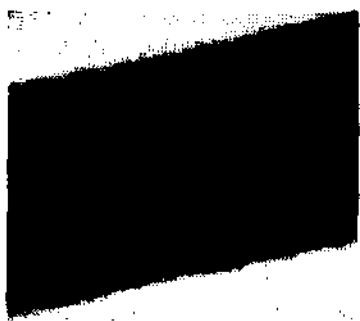


Рис. 8.4. Поверхность SiC-пленки, полученной отложением из газовой смеси  $\text{SiCl}_4$  + толуол на углеродной подложке при температуре 1370 °С. (Соотношение Si к C в газовой смеси 2 : 1.)



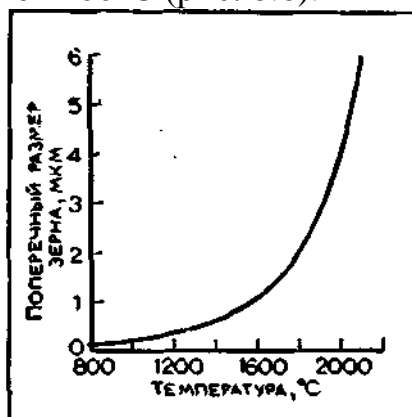
Рис. 8.5. Поверхность SiC-пленки, полученной на вольфрамовой подложке из  $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$  при 1100 °С.

В SiC-волокне с подложкой из углеродной нити образуется рыхлый порошкообразный слой (рис. 8.4); кроме того, возможны гладкие и крупные осадки, неравномерные кристаллические отложения, трещины и другие грубые дефекты. Поверхность SiC-волокна с вольфрамовой подложкой имеет более четко выраженную структуру (рис. 8.5) с различным размером зерен и другими дефектами. Наиболее существенное влияние на поверхность оказывает чистота аппаратуры, применяемой для получения волокна. При наличии загрязнений на поверхности волокна появляются большие бугры.

Внутренние дефекты SiC-волокна и борнитридного волокна видны на рис. 8.2 и 8.3, б соответственно.

Для  $ZrO_2$ -волокон характерно резкое увеличение зерен при повышении температуры обжига [4,5] выше  $1200^\circ C$  (рис. 8.6).

Рис. 8.6. Изменение поперечного размера зерна  $ZrO_2$ -волокна в зависимости от температуры обжига.



Внутренние и поверхностные дефекты (размеры зерен, наросты, трещины, инородные включения, граница раздела фаз бикомпонентных волокон и др.) снижают механические свойства поликристаллических волокон. Установлена только качественная зависимость между дефектами и механическими свойствами волокон.

Таблица 8.1. Свойства неорганических жаростойких волокон

Характеристика	Борное на вольфрамовой подложке	$ZrO_2$ -Волокно	$Al_2O_3$ -Волокно	Борнитридное	SiC-Волокно на вольфрамовой подложке	$B_2C$ -Волокно
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,6	4,84	3,15	1,8—1,9	4,09	2,36
Температура плавления (разложения), °C	2050	2650	2040	2980	2690	2450
Диаметр элементарной нити, мкм	95—105	2,54—7,62	—	5—15	85—95	80—100
Прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	250—350	210	210	35—140	55—210	180—235
Модуль Юнга $E \cdot 10^{-3}$ , кгс/мм <sup>2</sup>	39—41	35—43	42—52	2,8—8,4	42—49	42—49

В табл. 8.1 приводятся данные о механических свойствах ряда поликристаллических волокон, заимствованные из различных литературных источников. Как правило, волокна имеют высокую прочность — более  $200 \text{ кгс/мм}^2$ . Характерным для них является также высокий модуль упругости ( $35 \cdot 10^3$ — $50 \cdot 10^3 \text{ кгс/мм}^2$ ); исключение составляет BN-волокно, имеющее высокую прочность и низкий модуль. Наиболее высокими механическими показателями обладает борное волокно;  $ZrO_2$ - и BN-волокна в зависимости от текстильной формы изготавливаются с невысокими механическими свойствами, но и они находят применение в различных областях.

Бикомпонентные волокна имеют большую толщину (диаметр 80—100 мкм); этим они отличаются от углеродных волокон. К особенностям BN-волокна относится небольшая толщина (диаметр 5—15 мкм). Плотность волокон составляет 1,8—4,8 г/см<sup>3</sup>. Наиболее низкую плотность имеет BN-волокно, поэтому, несмотря на относительно невысокую прочность, по удельному значению прочности оно приближается к  $ZrO_2$ -волокну.

Для неорганических волокон вследствие специфических и недостаточно

совершенных методов их получения характерен большой разброс механических свойств.

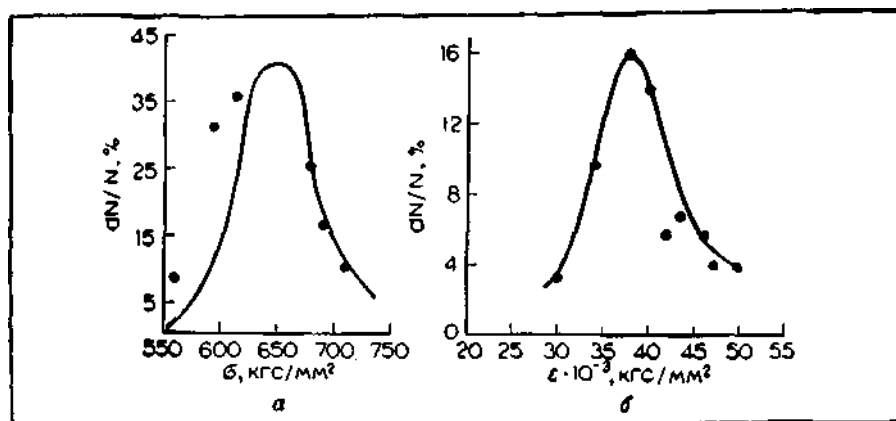
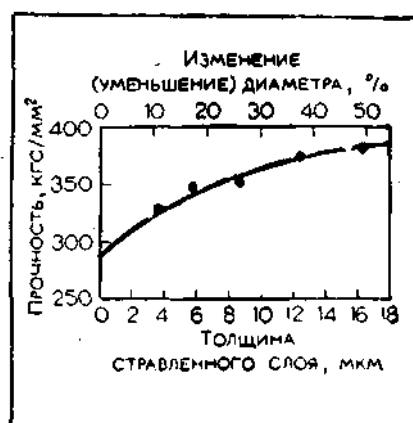


Рис. 8.7. Частотные кривые распределения прочности (а) и модуля упругости (б) при испытании борного волокна на изгиб.

На рис. 8.7 приведены частотные кривые распределения прочности и модуля упругости борного волокна при изгибе [6]. Еще в большей степени неоднородность борного волокна выявляется при испытании на растяжение. На кривой распределения обнаруживаются два максимума, соответствующие прочности 250 и 330  $\text{кгс/мм}^2$ . Микроскопические исследования показывают, что волокно с невысокой прочностью (220—250  $\text{кгс/мм}^2$ ) имеет большое число дефектов (поры, крупные трещины и др.), приводящих к снижению прочности волокна. Волокно с прочностью 300  $\text{кгс/мм}^2$  менее дефектно. По мнению авторов работы [6], прочность борного волокна преимущественно определяется дефектами на границе раздела фаз сердцевина—оболочка. Этот вывод подтверждается тем, что прочность волокна при испытании на изгиб гораздо выше (600  $\text{кгс/мм}^2$ ), чем при растяжении, так как максимальные напряжения возникают на поверхности, а сердцевина волокна, находясь внутри, не нагружается. Вытравливание сердцевины приводит к повышению прочности волокна до 800—1000  $\text{кгс/мм}^2$ .

Рис. 8.8. Влияние травления на прочность борного волокна.



Выводы авторов [6] о роли поверхностных дефектов недостаточно обоснованы. Наличие большого числа дефектов сказывается на прочности волокна при испытании на растяжение и изгиб. Так, например, в результате травления волокна с относительно невысокой прочностью (280  $\text{кгс/мм}^2$ ) его прочность повышается на 70—140  $\text{кгс/мм}^2$ . После снятия слоя толщиной 12,5  $\mu\text{m}$ , вследствие чего устраняются дефекты, дальнейшее травление



становится неэффективным (рис. 8.8).

Травление высокопрочного волокна не оказывает влияния на его механические свойства. Следовательно, для высокопрочного волокна основную роль играют дефекты на границе раздела фаз ядро—оболочка, а для волокна с относительно невысокой прочностью — поверхностные дефекты.

ZrO<sub>2</sub>-Волокно может быть получено в виде высокопрочной нити, а также в форме штапельного волокна, которое перерабатывается в ткани различного переплетения или в нетканые материалы.

Ниже приводятся характеристики различных типов тканей и нетканого материала из ZrO<sub>2</sub>-волокон [7]:

	Марки материала			
	ZYK-15	ZYW-15	ZYW-30	ZYF-100
Толщина номинальная (по ASTM D 461-61), мм . . . . .	3,56—4,32	3,3—3,8	7,12—7,88	20,3—25,4
Способ получения . . . . .	Вязание	Ткачество	Ткачество	Свойлачивание
Тип материала . . . . .	Трикотаж	Полотно	Сатин	Нетканый прошивной
Масса 1 м <sup>2</sup> , г . . . . .	350	280	770	525
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	0,896	0,77	1,01	0,224
Пористость, % . . . . .	85	87	83	96
Прочность, гс/см ширины . . . . .	178,5	446	1070	268
Разрывное удлинение, % . . . . .	7,3	4,4	8,0	4,8

Прочность волокна невысокая, а большие разрывные удлинения обусловлены деформацией материала, а не самого волокна.

Свойства SiC-волокна зависят от условий его получения (табл. 8.2).

Таблица 8.2. Прочность и модуль Юнга кремнийкарбидных волокон [2], полученных на вольфрамовой подложке

Диаметр нити, мкм	Диаметр сердечника, мкм	Температура отложения, °C	Состав газовой смеси	Прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	Модуль Юнга E·10 <sup>-8</sup> , кгс/мм	Содержание SiC в нити, объемн. %
81,2	25,4	1370	SiCl <sub>4</sub> + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	95	42	90,2
				95	42	90,2
				99	43,5	90,2
77,4	25,4	1100	CH <sub>3</sub> HSiCl <sub>2</sub>	55	—	89,2
				50	—	89,2
94,4	25,4	1200	CH <sub>3</sub> SiCl <sub>2</sub>	9,7	—	92,8
				8,1	—	92,8
				6,3	—	92,8
81,5	12,7	—	—	12,6	45	97,6
				93	45	97,6

Наиболее важными параметрами, определяющими механические показатели волокна, являются состав газовой смеси, температура отложения, соотношение диаметров ядра и оболочки и число дефектов. Достигнутая прочность SiC-волокон пока еще невелика, но по мере усовершенствования процесса их получения механические показатели будут значительно улучшаться.

Для BN-волокна максимально достигнутая прочность при растяжении составляет 150 кгс/мм<sup>2</sup>. Методом рентгеноструктурного анализа не обнаруживается ориентация кристаллитов, следовательно, механические свойства волокна не зависят от направления приложения нагрузки. Серийное

волокно выпускается с прочностью 36—91 кгс/мм<sup>2</sup>, модулем упругости  $0,29 \cdot 10^4$ — $0,87 \cdot 10^4$  кгс/мм<sup>2</sup> и разрывным удлинением 2—3%. Размеры кристаллитов, которые для BN-волокна невелики (50—150Å), оказывают влияние на его механические показатели. Вероятно, наилучшими свойствами должно обладать волокно с небольшими по размерам кристаллитами, прочно связанными между собой. В этом случае энергия, вызывающая рост и развитие трещин и предшествующая разрыву волокна, более равномерно распределяется между большим числом кристаллитов, ориентированных под разными углами к оси волокна [8].

#### 8.1.1.2. Физические и физико-химические свойства

Систематические исследования физико-химических свойств волокон в одинаковых условиях для сравнительной оценки различных волокон, как правило, в литературе не приводятся, поэтому приходится ограничиваться описанием свойств отдельных волокон.

По жаропрочности борное волокно превосходит металлы (рис. 8.9).

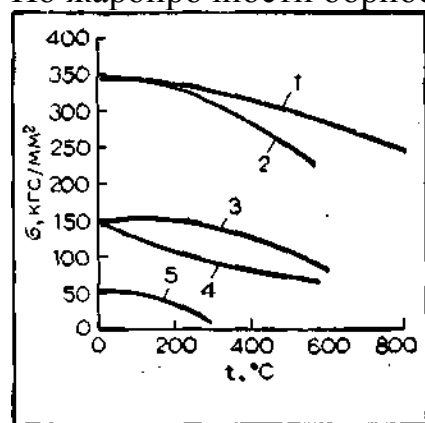


Рис. 8.9. Теплостойкость различных конструктивных материалов:  
1 — борное волокно; 2 — стекло; 3 — сталь;  
4 — титан; 5 — алюминий.

При кратковременном тепловом воздействии (980°C) на воздухе борное волокно теряет 40% начальной прочности [9]. Изменение прочности борного волокна с повышением температуры происходит даже несколько интенсивнее, чем для некоторых металлов, но, поскольку его прочность при обычной температуре гораздо выше прочности металлов, это преимущество сохраняется при высоких температурах. При 150°C борное волокно не изменяет прочность при выдержке в течение 1000 ч; при 350°C через 100 ч прочность волокна снижается на 20—30% и остается без изменений при увеличении выдержки до 1000 ч. Коэффициент линейного расширения борного волокна при температурах до 315°C составляет  $1,5 \cdot 10^{-6}$  1/°C.

ZrO<sub>2</sub>-Волокно и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-волокно характеризуются очень высокой стойкостью к окислению. В восстановительной среде и даже в вакууме происходят распад окислов и снижение прочности волокон. Термостойкость ZrO<sub>2</sub>-волокна зависит от структурной модификации стабилизирующих добавок. Моноклинная структура ZrO<sub>2</sub> при температуре выше 1150°C переходит в тетрагональную, что сопровождается усадкой, равной 9%. Выше температуры перехода происходит резкое снижение прочности волокна (рис. 8.10).

SiC-Волокно, подобно нитям из окислов металлов, стойко к окислителям. На рис. 8.11 приведены сравнительные данные о стойкости SiC- и борного

волокон, оцениваемой по уменьшению диаметра волокна [2].

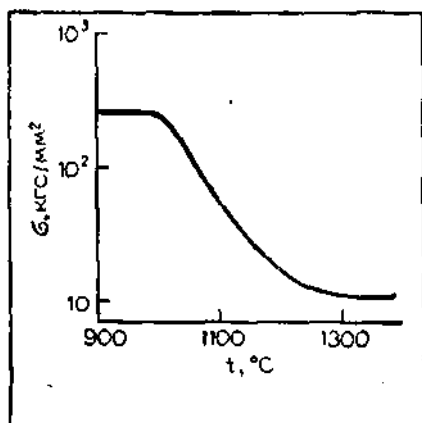


Рис. 8.10. Изменение (уменьшение) прочности  $ZrO_2$ -волокна в зависимости от температуры.

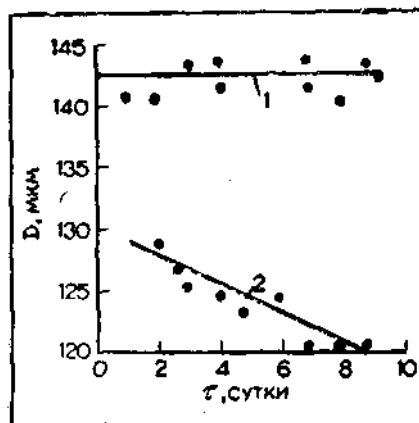


Рис. 8.11. Изменение (уменьшение) диаметра SiC-нити (1) и борной нити (2) в зависимости от продолжительности нагревания на воздухе при  $375^\circ C$ .

Нити нагревались в печи в течение 10 суток при  $375^\circ C$ . Из рис. 8.11 видно, что SiC-волокно в этих условиях более стойко, чем борное волокно. SiC-Волокно отличается высокой хемостойкостью, стойкостью к тепловым ударам, стабильностью размеров, высокой адгезией к связующим и другими ценными физико-механическими свойствами. По адгезии к полимерным материалам SiC-волокно также превосходит борное волокно.

BN-Волокно коррозионностойко. При длительной обработке в кипящей воде не происходит потерь массы волокна. Оно достаточно стойко к перегретому пару; при обработке водяным паром при  $775^\circ C$  в течение 1 ч потери массы составляют 5%, а при  $700^\circ C$  — только 0,8%; при обработке 5%-ным раствором  $H_2SO_4$  и NaOH (температура 100%) потери массы составляют 0,1—0,4%. Судя по свойствам волокна, оно должно быть стойко к действию хлора (при  $700^\circ C$ ), к расплавам кремния, меди, криолита, чугуна, алюминия. По стойкости к кислороду воздуха BN-волокно превосходит графитированное волокно (рис. 8.12).

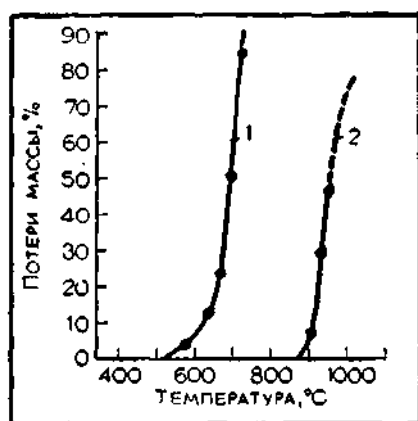


Рис. 8.12. Зависимость степени окисления борнитридного и графитированного волокна от температуры. Скорость повышения температуры  $500^\circ C/ч$ .

1 — графитированное волокно; 2 — бор-ное волокно.

Так, если графитиро- ванное волокно начинает окисляться примерно при  $450^\circ C$  с быстро нарастающими потерями массы при нагреве до  $600^\circ C$ , то окисление BN-волокна становится заметным только при  $900^\circ C$ . При  $855^\circ C$  в условиях длительного нагрева потерь массы не наблюдается. В результате

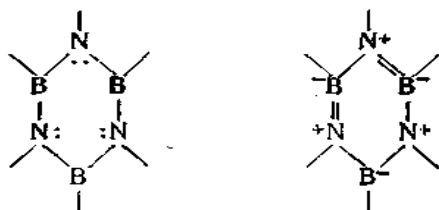
окисления на поверхности BN-волокна образуется пленка из окиси бора, которая играет роль защитного покрытия. Но все же по стойкости к кислороду BN-волокно уступает SiC-волокну (см. рис. 8.11).

Высокая теплостойкость борнитридного, так же как углеродного, волокна обусловлена строением этих соединений, а именно наличием планарной сетки, построенной из гексагональных циклов.

В инертной атмосфере при 2500°C (продолжительность теплового воздействия 22 мин) потери массы BN-волокна составляют 7,4%, а при 2100°C (продолжительность термической обработки 2,5—9 ч) — только 3,5—3,7%. При воздействии высоких температур размеры кристаллитов мало изменяются, а межплоскостное расстояние  $d_{002}$  несколько уменьшается. Опыты по обработке волокна с различными размерами кристаллитов (температура 2100°C, продолжительность 2,5 ч) показали, что с увеличением  $L_a$  и  $L_c$  жаропрочность волокна возрастает. При 2500°C не наблюдается переход турбостратной структуры BN в гексагональную или ромбическую.

Коэффициент теплопроводности BN-волокна при 300, 700 и 1000°C составляет 0,0687; 0,0646; 0,0637 кал/(см·с·°C) соответственно, т. е. мало зависит от температуры. Коэффициент теплопроводности BN-волокна близок к коэффициенту теплопроводности стали.

Высокое удельное объемное электрическое сопротивление BN-волокна ( $10^{14}$  и  $10^{10}$  Ом·см при температурах 25 и 800°C соответственно) оказалось неожиданным, так как графит, близкий по строению, является прекрасным проводником. Это навело на мысль, что в нитриде бора сосуществуют две структуры: структура с ординарными связями и структура с двойными связями:



В результате передачи электрона от азота к бору в структуре с двойными связями образуется ионная сетка с локализованными электронами, вследствие чего возникают потенциальные барьеры, препятствующие перемещению электронов при приложении внешнего электрического поля.

В связи с развитием многих отраслей промышленности потребовалось создание полупроводников и приборов, работающих в жестких условиях (высокие температуры, зачастую агрессивные среды, в ряде случаев значительные нагрузки). Ранее известные полупроводники, рабочие температуры которых не превышали 600°C, оказались непригодными для этих целей. Возникла необходимость в полупроводниках, эксплуатируемых при температурах 2000—2500°C [10]. Для получения таких полупроводников могут использоваться силициды металлов переходных групп периодической системы и неметаллов, таких, как бор, углерод, азот, кремний. В образовании химических связей этих соединений кроме внешних валентных электронов участвуют электроны d-орбиталей металлов переходной валентности.

К высокотемпературным полупроводникам относятся соединения кремния, а также бора с углеродом и азотом, кремния с бором и др. Особенность электрофизических свойств этих соединений состоит в том, что внешние электроны атомов неметаллов могут участвовать в образовании химических связей, приближенно оцениваемых по величине потенциала ионизации атома неметалла. Ширина запрещенной зоны возрастает с повышением потенциала ионизации компонентов. Данные о свойствах некоторых соединений этой группы, заимствованные из обзора Т. В. Самсонова [10], приведены ниже:

	B	B <sub>4</sub> C	SiC	BN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,33	2,52	3,2	2,2	3,18
Удельная теплоемкость, кал/(г·°C)					
при 25 °C	0,24	0,06	0,228	0,11	0,17
при 250 °C	—	0,13	0,300	0,15	0,25
при 1350 °C	—	0,40	0,66	0,33	—
Температура плавления (разложения), °C	2075	(2350)	(2600)	3000 (под давлением азота)	(1900)
Коэффициент линейного расширения α · 10 <sup>6</sup> при температурах 0—1000 °C, 1/°C	8,3	4,5	5,7	7,5	2,75
Коэффициент теплопроводности, кал/(см·с·°C)					
при 100 °C	—	0,29	0,02	—	0,04
при 700 °C	—	0,155	—	0,022	—
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см (при 5 °C)	1,7 · 10 <sup>6</sup>	1	10 <sup>13</sup> —10 <sup>14</sup>	1,7 · 10 <sup>13</sup>	10 <sup>13</sup> —10 <sup>14</sup>
Термоэлектродвижущая сила, мкВ/°C	600 (500 °C)	250—300	—	30	—
Запрещенная зона, эВ	1,55	16,4	3,5	3,8—4,6	3,9
Диэлектрическая проницаемость при 10 °C	—	—	—	4,15	9,4
Нижний порог начала окисления на воздухе, °C	700—800	900—1090	1100—1200	1000—1100	1300—1400

На основе этих соединений получают также жаростойкие волокна. Таким образом, поликристаллические волокна могут применяться в качестве полупроводников.

Характерным для этих соединений является резкое возрастание электропроводности с температурой. Так, например, электрическое сопротивление нитрида кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) при комнатной температуре составляет 10<sup>13</sup>—10<sup>14</sup> Ом·см, при 300 °C — около 2 · 10<sup>8</sup>, а при 800 °C — около 10<sup>3</sup> Ом·см; для нитрида бора (BN) соответственно 1,7 · 10<sup>13</sup> Ом·см, при 500 °C — около 10<sup>10</sup> Ом·см, а при 1000 °C — около 10<sup>4</sup> Ом·см. Электрическое сопротивление бора при комнатной температуре 1,7 · 10<sup>6</sup> Ом·см, при 1000 К уменьшается в 10<sup>10</sup> раз.

Среди перечисленных соединений в качестве полупроводника SiC находит наибольшее практическое применение.

### 8.1.2. Металлические волокна

Металлические волокна диаметром не более 50 мкм, пригодные для эксплуатации при температурах до 1000 °C, относятся к металлическим

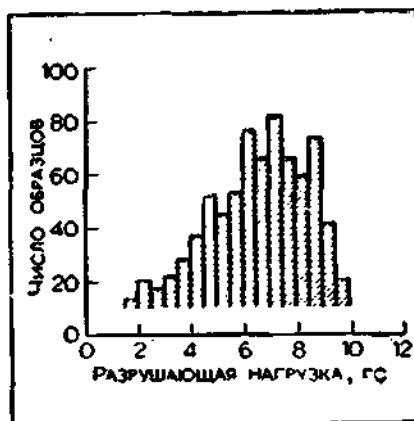
жаростойким волокнам. Наиболее доступными и удовлетворяющими этим условиям являются волокна из следующих сплавов и металлов: хромель R, хастеллой С, рене 41, элгилой, инконель 702, вольфрам и др.

Как правило, металлические волокна имеют круглое сечение и гладкую поверхность, но при большом увеличении обнаруживается некоторая шероховатость поверхности. В зависимости от способа получения они могут иметь форму ленточек с соотношением ширины к толщине 2 : 1; 3 : 1; 7 : 1, но площадь их поперечного сечения эквивалентна сечению нити диаметром 12,7 мкм.

Особенность металлических волокон по сравнению с другими жаростойкими волокнами состоит в том, что максимально достигаемая прочность их не превышает, а приближается к прочности массивных высокопрочных сплавов, из которых они получают. Максимально достигнутая прочность волокон составляет 300 кгс/мм<sup>2</sup>, но практически она колеблется [1, с. 286—303] в пределах 70—210 кгс/мм<sup>2</sup>. На прочность волокна влияют многие факторы: равномерность поперечного сечения, размер зерен, наличие загрязнений и др. Благодаря малому диаметру волокна обладают большой гибкостью и поддаются текстильной переработке на обычном оборудовании. Развитая поверхность придает волокнам по сравнению с массивными образцами некоторые специфические физико-химические свойства, в частности повышенную чувствительность к действию химических реагентов.

Так же как и для других жаростойких волокон, для металлических волокон характерен большой разброс свойств, что наглядно иллюстрируется гистограммой, приведенной на рис. 8.13.

Рис. 8.13. Диаграмма распределения разрушающей нагрузки для экспериментальных стальных волокон диаметром 7,3 мкм.



О влиянии масштабного эффекта на прочность волокна существуют противоречивые сведения. По одним источникам, с увеличением диаметра удельная прочность возрастает, по другим — уменьшается, достигая максимальной величины при диаметре волокна примерно 25—50 мкм, а затем становится независимой от него.

Таблица 8.3. Физико-механические свойства волокна из сплава хромель R [11]

Условия обработки волокна		Число элементарных нитей в пучке	Предел прочности при растяжении (в кгс/см <sup>2</sup> ) при различных температурах, °C			Продолжительность нагрева, мин	Число изгибов (под углом 180°) до разрыва при различных нагрузках	
тип покрытия	степень крутки, витки/м		комнатная	871	1093		5,8 гс	13,4 гс
Без покрытия	Некрученное	100	5323,0	1919,3	569,4	0,5	545	184
Парафин	80	100	6053,3	2383,4	660,8	5	545	184
				2833,3	892,9	5	536	309
Парафин	Некрученное	100	6703,3	2910,7	984,3	0,5	293	174
				3128,6	1138,9	5	293	174
Растворимый в спирте полиамид	—	10 прядей по 10 элементарных нитей	9765,6	1856,1	724,1	0,5	1998	1405
				2228,7	1153,0	5	1998	1405

В табл. 8.3 приведены физико-механические свойства волокна хромель R, подвергнувшегося испытаниям в различных условиях. Теплостойкость волокна невысокая, и при нагреве в течение 0,5 мин до 1093°C прочность снижается примерно в 10 раз [11]. Так как теплопроводность металла высокая, продолжительность нагрева мало сказывается на изменении прочности. Для пучка из 100 элементарных нитей смазка при небольших нагрузках мало влияет на устойчивость к двойным изгибам; с увеличением нагрузки смазка парафином оказывает положительное влияние. Крутка способствует повышению устойчивости волокна к двойным изгибам. Устойчивость нитей, сложенных из прядей, выше, так как в процессе получения волокна меньше склеиваются; это подтверждается исследованиями микроструктуры волокна. Физические свойства волокна аналогичны свойствам массивных образцов.

### 8.1.3. Монокристаллы (усы)

В настоящее время (см. гл. 7) более 100 соединений получены в форме монокристаллов (усов). Но только немногие из них вырабатываются в количествах, исчисляемых десятками килограммов.

Наибольшие успехи достигнуты в производстве SiC- и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-усов. Механические свойства (максимальные значения показателей) некоторых усов приведены ниже [1, с. 271]:

	SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,21	3,96	2,26
Температура плавления, °C	2200	2000	3600
			(возгонки)
Прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	2100—4280	4340	2100
Модуль Юнга E · 10 <sup>-3</sup> , кгс/мм <sup>2</sup>	49—88	49—231	100

В монографии [12, с. 380] приводится перечень свойств большого числа усов.

Усы обладают необычно высокими прочностью и модулем Юнга, превосходя по этому показателю все известные материалы. Однако из-за дефектности монокристаллов их прочность ниже теоретической, определяемой из уравнения

$$\sigma = 0,1E$$

где  $\sigma$  — прочность; E — модуль Юнга.

Усы характеризуются большим, чем для любого жаростойкого волокна,

неравномерностью по геометрическим размерам и механическим свойствам. Так, например, диапазон изменения диаметра усов одной и той же партии может достигать трех порядков. На прочность усов [13] существенно влияет также масштабный эффект.

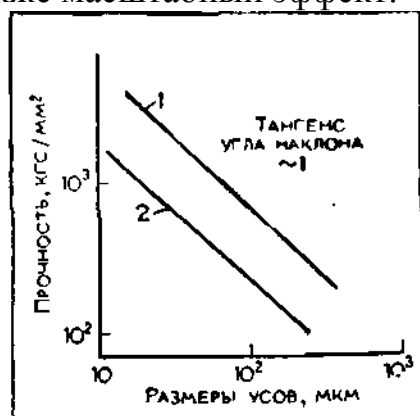


Рис. 8.14. Зависимость прочности от размера усов сапфира:

1 — от корня квадратного из площади поперечного сечения; 2 — от периметра сечения.

На рис. 8.14 показана зависимость прочности усов сапфира ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) от квадратного корня поперечного сечения и периметра усов. Следствием большого диапазона изменения диаметра и зависимости прочности от диаметра является неоднородность усов по механическим свойствам.

$\text{SiC}$ -Усы обладают высокой термостойкостью. Согласно [14] прочность  $\text{SiC}$ -усов при изгибе при  $1750^\circ\text{C}$  даже несколько выше, чем при комнатной температуре.  $\text{SiC}$ -Усы начинают окисляться при  $1100^\circ\text{C}$ , но ниже температуры  $1750^\circ\text{C}$  окисление протекает медленно [15]. Сапфировые усы стойки к окислителям, но по сравнению с  $\text{SiC}$ -усами термостойкость их более низкая. Прочность с повышением температуры до  $1500^\circ\text{C}$  снижается, но остается еще достаточно высокой ( $300\text{—}400\text{ кгс/мм}^2$ ) [16]. Углеродные усы характеризуются высокими удельными механическими показателями, но этот материал пока малодоступен. Физико-химические свойства углеродных усов близки к графитированным волокнам. Представляют интерес  $\text{BeO}$ -усы (они менее прочны, но обладают высокой термостойкостью), а также  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -усы.

## 8.2. ПРИМЕНЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЖАРОСТОЙКИХ ВОЛОКОН

Среди неорганических волокон, обладающих исключительно высокими механическими свойствами, наиболее перспективным является борное волокно. Оно производится в значительных объемах и находит практическое применение в композициях, где проявляются его ценные свойства. Из-за большого диаметра и хрупкости нитей возникла необходимость в разработке новых способов получения боропластиков. В качестве матрицы используются преимущественно эпоксидные смолы. Благодаря высокой степени наполнения композиции волокном ( $70\text{—}75\%$ ) создается возможность получения высокопрочных композиций. Характерным для боропластиков является анизотропия механических свойств, очень высокий модуль упругости и соответственно большая жесткость пластиков.



Таблица 8.4. Прочность (в кгс/мм<sup>2</sup>) образцов боропластиков при растяжении (+), сжатии (—), изгибе (и), вырезанных под различными углами к направлению армирования

Угол, под ко- торым выреза- ны образцы, градусы	Вид испытания (условные обозначения)	Укладка						
		1:0*	1:1**		2:1**		1:1:1***	
		Коэффициент наполнения						
		57	42	53	57	68	52	61
0	+	—	—	43	—	72	—	38
	—	—	79	92,5	102	120	97	80
	и	171	49	68,5	73	73	—	75,1
30	+	—	—	17,8	—	—	—	38,3
	—	—	20,0	21,0	17,7	—	—	—
	и	—	28,2	42,5	42	—	—	68
45	+	—	—	13,7	—	13,5	—	35
	—	—	19,5	18,9	16,2	26,8	—	91,5
	и	23,5	23,4	39,4	62,7	25,3	—	—
60	+	—	—	17,3	—	—	—	—
	—	—	21,0	—	17,6	—	72,5	—
	и	—	37,5	46,0	33,6	—	53,5	—
90	+	6,5	—	—	—	—	—	—
	—	21,5	—	—	61,0	—	—	—
	и	14,6	—	—	42,8	—	52,5	75,4

\* Однонаправленная,

\*\* Двухнаправленная ортогональная с соотношением продольных и поперечных волокон.

\*\*\* Трех направленная с укладкой одинакового числа волокон под углом 0°, 60° и 120°.

Прочность боропластиков (табл. 8.4) зависит от порядка укладки волокна, направления прилагаемого усилия, вида испытания и степени наполнения волокном [17]. Модуль в зависимости от перечисленных параметров колеблется в пределах 1850—18500 кгс/мм<sup>2</sup>. В работе [17] не приводятся свойства борного волокна, поэтому трудно судить о соотношении прочности волокна и боропластиков.

Таблица 8.5. Механические свойства эпоксидоропластика (волокно травленое; исходный диаметр 104 мкм, конечный диаметр 100 мкм; трехточечное нагружение с базой 76,2 мм) [1, с. 329]

№ образца	Прочность волокна, кгс/мм <sup>2</sup>	Объемное содержание волокна в пластике, %	Предел прочности при сдвиге, кгс/мм <sup>2</sup>	Модуль Юнга $E \cdot 10^{-2}$ кгс/мм <sup>2</sup> *		Предел прочности при изгибе, кгс/мм <sup>2</sup>		Реализуемая прочность волокна, %
				$A_c$	$A_f$	композиция	волокно	
1	415	73,4	9,59	273	372	322	440	106
2	315	74,0	10,15	277	374	344	456	112
3	326	74,0	—	279	377	353	476	146

\*  $A_c$  и  $A_f$  — модули, вычисленные для площади сечения соответственно композиции и волокна.

Данные о свойствах волокон и композиций, изготовленных по оптимальной технологии с использованием наиболее качественных волокон, представлены в табл. 8.5, из которой видно, что боропластики характеризуются очень высокими прочностью (до 353 кгс/мм<sup>2</sup>) и модулем упругости волокна (до 27900 кгс/мм<sup>2</sup>), а также реализацией прочности волокна в пластике. По механическим свойствам боропластики превосходят все известные пластики, армированные жаростойкими волокнами. Однако из-за низкой адгезии волокна к связующему межслоевая прочность пластика невелика (примерно такая же, как для эпоксиглепластиков). Наиболее тяжелым испытаниям пластики подвергаются во время циклических нагрузок. При частоте циклов 17 мин<sup>-1</sup> и трехточечной нагрузке, составляющей 75% от предела прочности,

признаков усталости образцов (при числе циклов 1510) не наблюдается.

Тепловые свойства пластиков определяются матрицей. Эпоксидные смолы имеют низкую теплостойкость, поэтому с повышением температуры механические свойства боропластиков значительно снижаются. Так, например, при 150°C модуль упругости снижается с 23100 до 8400 кгс/мм<sup>2</sup>. Поэтому, чтобы использовать возможности, заложенные в борном волокне, необходимо изготавливать композиции на основе более термостойких связующих.

Боропластики обладают недостаточной хемостойкостью; при обработке кипящей водой в течение суток прочность их снижается на 33%.

Области применения боропластиков определяются их свойствами и особенно высокой жесткостью. Они используются в качестве конструкционного материала в самолето- и вертолетостроении. Сообщалось, что из боропластиков изготавливаются несущие винты вертолетов, к которым предъявляются особенно высокие требования по жесткости.

Пути использования волокон из окислов металлов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>), карбида кремния и композиций на их основе определяются прежде всего их высокой стойкостью к окислителям, в том числе к кислороду воздуха. В литературе отмечается целесообразность применения композиций для ракетных двигателей, работающих на жидком топливе, для плазменных трубок, в качестве прокладок, подвергающихся воздействию температур до 2200°C.

Композиции, изготовленные из углеродных и перечисленных материалов, сочетают ценные механические и физико-механические свойства углерода и окислов металлов или карбидов, BN-Волокно в опытных масштабах вырабатывается в виде штапельного волокна длиной до 37 мм и диаметром 5—7 мкм [8]. Вследствие повреждения волокна на стадии кардочесания получить из него пряжу и текстильные изделия трудно. Поэтому борнитридное волокно перерабатывают в смеси с другими волокнами (с вискозным штапельным волокном); применяют тройную смесь: BN-волокно, углеродное волокно и вискозное штапельное волокно, из которой удалось изготовить трикотажные и тканые материалы. Нетканые материалы из чистого BN-волокна получают прошивным способом.

BN-Волокно можно применять в чистом виде или в виде пластиков. Ведутся интенсивные исследования по использованию этого волокна. При изготовлении композиций в качестве матрицы испытываются полимеры, металлы и керамика, но пока не решен вопрос об адгезии волокна к связующим. Из-за невысокой прочности волокна и низкой адгезии прочность фенопластов при изгибе (содержание волокна в пластике 60%) составляет всего лишь 6,9 кгс/мм<sup>2</sup>. Видимо, наиболее эффективно применение пластиков, армированных BN-волокном, к которым предъявляются высокие требования по электроизоляционным свойствам и теплопроводности.

Ниже сопоставляются свойства эпоксидных пластиков, содержащих 30 объемн.% стеклянного или борнитридного волокна; при этом очевидны преимущества армирования борнитридным волокном:

	Борнитридное волокно	Стекловолоконное волокно
Диэлектрическая проницаемость при частоте		
$10^3$ Гц . . . . .	4,20	5,17
$10^4$ Гц . . . . .	4,16	5,07
$10^5$ Гц . . . . .	4,12	4,87
Фактор диэлектрических потерь при частоте		
$10^3$ Гц . . . . .	0,0081	0,0175
$10^4$ Гц . . . . .	0,0109	0,0272
$10^5$ Гц . . . . .	0,0145	0,0308
Коэффициент теплопроводности		
$\lambda \cdot 10^4$ , кал/(см·с·°С) . . . . .	36	15

Попытки получить композиции борнитридное волокно — алюминий из-за плохой смачиваемости волокна расплавленным алюминием не дали положительных результатов; после предварительного нанесения на BN-волокно тонкого слоя никеля возникшие трудности были преодолены. К преимуществам металлов, армированных BN-волокном, относится их повышенная прочность при высоких температурах. Композиции из BN-волокна, нитрида бора и керамического связующего (кремнезем + каолин) устойчивы к тепловому удару при температурах до 1900°C. Предварительные опыты показали, что борнитридные пластики обладают хорошей абляционной стойкостью.

Изыскиваются также возможности применения «чистого» BN-волокна или тканей [8], например тканей для защиты от теплового удара при атомных взрывах и от потоков нейтронов; нетканых материалов, обладающих наименьшей проницаемостью по отношению к горящему фосфору, для защиты от зажигательных фосфорных бомб. Способность борнитридных волокон пропускать ультракороткие радиоволны дает возможность применять их для изготовления обтекателей антенн радиолокационных установок и изготовления аппаратуры, регистрирующей радиоволны; благодаря высокой хемостойкости они могут быть использованы при фильтрации дымовых газов, агрессивных жидкостей и расплавленных металлов, в частности алюминия. Борнитридные волокна могут применяться в качестве электроизоляционного материала в генераторах высокой мощности, а также для изготовления негорючей одежды. Исследуется стойкость BN-волокна к действию ядерного излучения и электронов высокой энергии. Предполагается использовать эти волокна для изоляции каналов ускорителей элементарных частиц. Перечисленные многие возможности использования BN-волокон должны быть проверены на практике, после чего выявятся те области, в которых их применение будет наиболее оправдано.

Металлические волокна могут применяться в качестве наполнителей композиций, придавая им большую теплопроводность, электропроводность, магнитные свойства и др.

Усы будут применяться для армирования полимеров, металлов и керамики. Пока они выпускаются еще в ограниченных объемах, и стоимость их очень высока [16]. Изготовление композиций с применением усов сопряжено с большими, непреодоленными пока трудностями: достижение параллельного расположения усов в композиции (хаотическое расположение усов снижает механические свойства композиций), а также требуемой степени наполнения

композиций усами. Пока удалось получить композиции, содержащие не более 20 объемн. % усов. Увеличение содержания усов влечет за собой повышение давления при формовании композиций, что приводит к разрушению усов и ухудшению механических свойств композиции. Размеры усов ( $l/d$ , где  $l$  — длина,  $d$  — диаметр) должны быть достаточными, чтобы обеспечить передачу усам напряжения через матрицу аналогично тому, как это происходит при использовании непрерывных волокон. По указанным причинам ценные механические свойства усов в композициях реализуются явно недостаточно. Механические показатели эпоксипластиков, несмотря на высокую прочность и модуль упругости усов, почти такие же, как для стеклопластиков, но значительно уступают показателям для эпоксиглепластиков, а тем более для боропластиков.

Бесспорно, усы являются ценным материалом для изготовления конструкционных композиций. И все же из-за высокой стоимости подобные композиции будут иметь ограниченное применение, преимущественно для особых целей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Современные композиционные материалы. Под ред. Л. Браутмана и Р. Крока. М., «Мир», 1970, 315 с.
2. Хок В. в кн.: Новое в производстве химических волокон. Под ред. З. А. Роговина и С. П. Папкова. М., «Мир», 1968, с. 148.
3. Экономн, Андерсон. В кн.: Новое в производстве химических волокон. Под ред. З. А. Роговина и С. П. Папкова. М., «Мир», 1968, с. 208.
4. Келси Р. В. в кн.: Современные композиционные материалы. Под ред. Л. Браутмана и Р. Крока. М., «Мир», 1970, с. 282.
5. Fellow B., Sterry J. «Polycrystalline Ceramic Fibers; Am. Ceram. Soc. Symposium», Philadelphia, May, 1965.
6. Гуняев Г. М. и др., «Механика полимеров», 1970, № 6, с. 1126.
7. Hamling B., Naumann A., Drescher W., Polymer Prepr., 1968, v. 9, с. 1449.
8. Экономн Д., Андерсон Р., «Химия и технология полимеров», 1967, № 7, с. 79.
9. Schaffer P., J. Am. Ceram. Soc., 1965, v. 48, p. 508.
10. Самсонов Т. В., ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1960, т. 5, № 5, с. 515.
11. Росс В. в кн.: Новое в производстве химических волокон. Под ред. З. А. Роговина и С. П. Папкова. М., «Мир», 1968, с. 130.
12. Композиционные материалы волокнистого строения. Под ред. И. П. Францевича и Д. М. Карпиносса. Киев, «Наукова думка», 1970. 380 с.
13. Brenner S., J. Appl. Phys., 1962, v. 33, p. 33.
14. Hasellman D., Batha H., Appl. Phys. Lett., 1963, v. 28, p. 111.
15. Chem. Eng. News, 1967, v. 45, № 42, p. 28.
16. Манцер В. Е., «Порошковая металлургия», 1969, № 11, с. 45.
17. Тарнопольский Ю. М. и др., «Механика полимеров», 1971, № 4, с. 676.