

ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОКОМІЦНОГО ВОЛОКНА ЛУ-2, ОТРИМАНОГО ЗА ХМА-ТЕХНОЛОГІЄЮ, МАС-СПЕКТРАЛЬНИМ МЕТОДОМ

Вступ

Створення композиційних матеріалів на основі вуглецевих волокон та полімерів за хемо-механо-активаційною - технологією (ХМА-технологією) [1] вимагає проведення низки операцій із волокнами: просочування антипіренами, відпалення при 723 – 3473 К, видалення поверхневих проміжних сполук, хемо-механічної активації поверхні волокон дробленням у ножових дробарках, дисембраторах або дезінтеграторах при надвисоких швидкостях руху робочих органів (порядку 5000 – 25000 обертів за хвилину) та додаткове дроблення в кульових млинках тощо.

За даними роботи [2, 3] активна поверхня графіту складає ~ 3,7 % від загальної. Відповідно, відкривається можливість збільшення активної поверхні графітових матеріалів при подрібненні їх у пристроях із високими обертовими робочими органами. Тому, дослідження впливу інтенсивного механічного руйнування, якому піддаються вихідні матеріали, на стан та активність поверхні наповнювача представляє науковий інтерес.

Експериментальна частина

Досліджували мас-спектральним методом газовиділення із високоміцного графітованого волокна, отриманого зі стрічки ЛУ-2, із температурою кінцевої термообробки в азоті 2400⁰С, на основі поліакрилонігрільного волокна (ПАН-волокна). Вихідні волокна додатково піддавали інтенсивному механічному руйнуванню у кульовому млинку (КМ) протягом 60 год. Робоча частина камери кульового млинка була виконана з термообробленої сталі 45 (HRC 45-48) діаметром 65 мм і висотою 25 мм; кількість кульок зі сталі ПІХ-15 (HRC 60) діаметром 12,7 ± 0,05 мм дорівнювало 35; число обертів 20 - 30 за хвилину; газове середовище - вологе повітря.

Волокно тканини ЛУ-2 мало діаметр $d_B = 6$ мкм та відповідні показники відносного подовження при розриві $\epsilon = 0,8$ %, міцності при розтягуванні $\sigma_B = 2,25 \pm 0,25$ ГПа, модуля пружності $E_B = 240 \pm 40$ ГПа.

Мас-спектральний аналіз волокон здійснювали на модифікованому спектрометрі МХ-7301, зі спеціально розробленою вакуум-комутаційною системою напуску газів [4]. Спектрометр мав такі параметри: максимальний робочий тиск в області джерел іонів 10^{-12} Па; діапазон змін за масовими числами 1 - 400; здатність до розв'язання на рівні 50 % від інтенсивності ліній мас-спектра 1 а.о.м. Реєстрація й обробка мас-спектрів проводилася з використанням системи обробки даних Д-50 на базі ЕОМ „Нова 2110”.

Результати представляли в системах координат $J/J_0 - m/e$ та $J/J_{\max} - m/e$, де J/J_0 – інтенсивність поліізотопного піку молекулярних іонів, в. о.; J/J_{\max} – інтенсивність піку молекулярних іонів відносно максимального, %; J_{\max} – найбільший пік при заданій температурі; m/e – масове число.

За допомогою форвакуумного та іонного насосів та прогріву до 1073 -1273 К у камері для аналізу досягали вакууму: при відсутності натікання газів $1 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст., та при натіканні – $2,2 \cdot 10^{-9}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. при 373 - 1073 К.

Дослідження проводили при температурі 473, 573 та 773 К і наважці 4 та 8,4 мг.

Результати та обговорення

Мас-спектральний аналіз. На мас-спектрах вихідного волокна виявлено такий набір масових чисел: 1, 2, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 27, 28, 32, 40, 41, 42, 43, 44, найбільш інтенсивні серед яких 1, 2, 17, 18, 28, 44, а для волокна, яке піддали операції помелу в КМ: 1, 2, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 27, 28, 29, 30, 32, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, найбільш інтенсивні серед яких 2, 16, 18, 28, 29, 30, 40, 42, 43, 44, 45, 57, 58 (рис.1).

При температурі 573 – 773 К спостерігались піки 23, 24, 25, 26, 59, 79, слабкої інтенсивності для волокон, підданих механічному руйнуванню, та 26 слабкої інтенсивності для вихідних волокон. Віднесення масових чисел молекулярних іонів здійснено за [5 - 12] і представлено в табл. 1.

Дослідження мас-спектру графітованого волокна ЛУ-2 показало, що операція помелу у КМ збільшує інтенсивність всіх піків. Найбільше вона впливає на інтенсивність лінії спектру, що відповідає масовому числу 29 для температури 773 К (рис. 1, б). Також значно розширився діапазон масових чисел представлених на мас-спектрах волокна підданого механічному руйнуванню. Це пояснюється тим, що інтенсивне подрібнення призводить до взаємодії поверхневих груп волокна з киснем та іншими газами повітря й утворення на поверхні кисневих та інших сполук. Таким чином, значно підвищується активність поверхні графітованого волокна, що у свою чергу позначається на загальному вигляді мас-спектрограм.

Крім того, підвищення температури аналізу від 473 до 773 К веде до збільшення інтенсивності ліній спектру: 12, 14, 17, 18, 27, 28, 44 для вихідного волокна ЛУ-2 та практично всіх ліній спектру волокна, яке помелене у КМ.

Результати розподілу інтенсивностей піків відносно максимального представлені на рис. 2. Бачимо, що для вихідних волокон (рис. 2, а, б) зі збільшенням температури експозиції від 473 до 773 К поступово зростають інтенсивності ліній спектру 44 (від 15 до 45 %), 28 (від 70 до 100 %), та зменшуються інтенсивності ліній 1 (від 40 до 12,5 %), 2 (від 50 до 18 %) і 18 (від 100 до 90 %). При цьому залишаються практично незмінними закономірності у розподілі інтенсивностей решти ліній мас-спектру та їх розподіл у цілому.

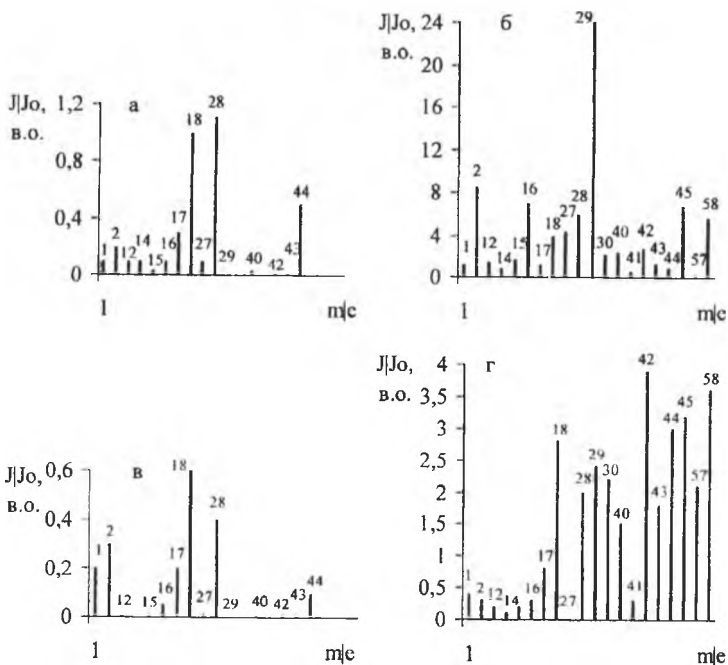


Рис. 1. Мас-спектр вихідного (а, в) і після дроблення (б, г) волокна ЛУ-2 при температурах випробувань 773 К (а, б) та 473 К (в, г).

Віднесення масових чисел молекулярних іонів

Таблиця 1

Масові числа	Віднесення	Масові числа	Віднесення
1	H	39	(C ₂ O), (CO ₂)
2	H ₂	40	(C ₃ H ₄), (C ₂ O), (CO ₂)
12	C	42	((CH ₂) ₃), (CO ₂), ((C ₂ (H ₂ O)), (C ₂ (OH)))
14	C, (CH ₂), N	43	(CO ₂), (C ₃ H ₇)
15	(CH ₃), C, (CH ₄)	44	(CO ₂)
16	(CH ₄), O	45	(CO ₂), (CO ₂ H)
17	(H ₂ O), (OH), (CH ₄), O	51	(C ₄ H ₃)
18	(H ₂ O)	52	((CH) ₄)
25	(C ₂ H)	53	(C ₄ H ₅)
26	((CH) ₂), (CO)	54	(C ₄ H ₆)
27	(CO), (N ₂), (C ₂ H ₃)	55	(C ₄ H ₇)
28	(CO), (N ₂), ((CH ₂) ₂)	56	((CO) ₂), (C ₄ H ₈), (C ₃ H ₄ O)
29	(CO), (N ₂), ((CH ₂) ₂), (C(OH))	57	(C ₄ H ₉)
30	(CO), ((CH ₂) ₂), (C ₂ H ₆)	58	(C ₄ H ₁₀), (C(OH)) ₂
32	(O ₂)	59	(C ₄ H ₁₀), (C ₂ O ₂ H ₃), (C(H ₂ O)) ₂ , (C ₃ H ₇ O)
38	(C ₃ H ₂)	79	((C ₂ O) ₂)

Для додатково оброблених у КМ волокон, окрім піків, що відповідають масовим числам 1, 12, 14, 15, 38, 39, 41, 51, 52, 53, 54, 55 (із відносно незначною інтенсивністю), зі зміною температури не спостерігається загальних закономірностей у розподілі інтенсивностей піків відносно максимального. При температурі 473 К пік 42 має максимальне значення (100 %) яке різко знижується при досягненні 773 К (28 %). Натомість пік 29, який при 473 К становить 61 % стає максимальним при 773 К (100 %). Також при збільшенні температури від 473 до 773 К зростають інтенсивності ліній спектру: 2, 16, 27, а інтенсивності ліній: 17, 18, 28, 30, 40, 43, 44, 45, 57, 58 – знижуються. Це вказує на те, що на поверхні адсорбуються продукти розпаду каталізаторів графітації і самого вуглецевого матеріалу та інших сполук, що утворюються під час процесу відпалення і графітації. При термічному мас-спектральному аналізі кисневі поверхневі комплекси розкладаються і перетворюються в кінцеві продукти як на поверхні, так і в об'ємі. При збільшенні температури ці процеси проходять інтенсивніше.

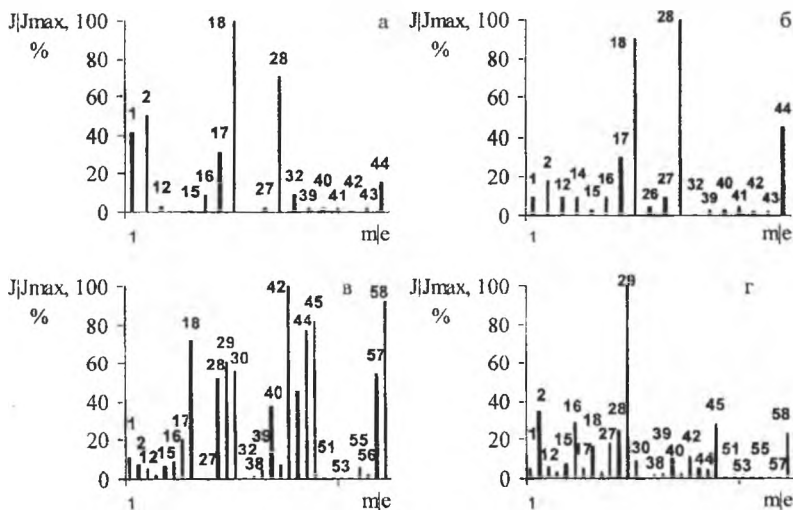


Рис. 2. Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку в мас-спектрі вихідного волокна (а, б) і волокна після помелу в КМ (в, г) при температурі 473 К (а, в) і 773 К (б, г); наважка 8,4 мг (а, б), та 4 мг (в, г).

Висновки

Застосування ХМА-технології значно підвищує активність поверхні графітованого волокна, що відбивається на мас-спектрограмах: збільшуються інтенсивності всіх піків, значно розширюється діапазон масових чисел представлених на мас-спектрах волокна підданого механічному руйнуванню.