

ИЗМЕНЕНИЕ НАНОТЕКСТУРЫ И ПАРАМАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕКА ПРИ ФОРМОВАНИИ ВОЛОКНА

А.А. Близнюк, В.П. Бербено

ВВЕДЕНИЕ

Эволюция упорядочения текстурных фрагментов пека при формировании волокна заложена в основу получения широкого класса материалов – углеродных волокон. Дефектность, упорядоченность текстуры волокон в значительной мере определяет их эксплуатационные свойства. По D.P. Riley (1943) [1], P. V. Hirsch (1954) [2] углеродные материалы, в том числе и угли, состоят из элементарных текстурных фрагментов (ЭТФ) – ассоциатов из трёх – семи молекул аренов.

Ключевыми структурными параметрами, определяющими в значительной мере свойства углеродного волокна (электропроводность, прочность, электронообменные, магнитные характеристики) являются количество и размер молекул в ЭТФ [3,4], и соотношение упорядоченной и разориентированной частей в волокне – ядра и оболочки. Соотношение упорядоченной и разориентированной частей в волокне определяется составом пека (молекулярно-массовым распределением, температурой его размягчения) и условиями формирования пекового волокна (фильерной вытяжкой, условиями теплообмена волокна и атмосферы в подфильерном пространстве). Для углеродных материалов с разными по размеру молекулами в ЭТФ параметры линии спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), различны. До настоящего времени взаимосвязь парамагнитных характеристик и упорядочения текстуры волокна из изотропного каменноугольного пека – предшественника углеродного, детально не исследована.

Углеродное волокно из изотропного каменноугольного пека используют в качестве керны при получении карбидокремниевых волокон, для создания композитов. Разрывная прочность, электропроводность углеродного керны являются критическими характеристиками, которые зависят от дефектности текстуры углеродной матрицы волокна. Эффективность обменных взаимодействий между р-электронами полисопряженных систем ароматических молекул различных элементарных текстурных фрагментов определяется копланарностью их плоскостей, и в конечном счете, дефектностью, упорядочением ЭТФ вдоль оси волокна. Эффективность обмен-

ных взаимодействий возможно оценить на основе изучения зависимостей ширины и интенсивности линий спектров ЭПР пека и пекового волокна от мощности СВЧ радиоизлучения в резонаторе спектрометра ЭПР.

Цель работы - оценка изменения упорядочения нанотекстуры пека при формировании из него волокна на основе анализа изменения ширины и амплитуды линий ЭПР от мощности СВЧ радиоизлучения в резонаторе спектрометра ЭПР.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы пека и пекового волокна получены по методике, представленной в [5-7]. По данным элементного анализа пек содержит углерода С 92,15%, водорода Н 4,35% и кислорода О 12,20% массовых. В пековом волокне содержание С 93,35%, Н 4,42%, О 11,07%. Изучали волокнообразующий пек с температурой размягчения 245 °С. Перед формированием волокна пек медленно нагревают до температуры на 30 - 40 °С выше температуры размягчения. Чтобы в расплаве не было пузырьков воздуха, при нагреве его вакуумируют. Расплав выдавливают поршнем через отверстие в фильере. Струю расплава пека наматывают на бобину с варьируемой скоростью вращения. При вытяжке расплав образует моноволокно, уменьшается от 0,3 мм до 0,03 мм в диаметре, и застывает на воздухе, затем наматывается на бобину. При вытяжке можно получать волокна разного диаметра, варьируя скорость намотки.

Спектры электронного парамагнитного резонанса образцов пека, пекового волокна записывали на ЭПР – спектрометре Radio PAN с максимальной мощностью электромагнитного излучения 35 мили ватт. Для уплотнения образца в ампуле образцы измельчали и протирали через сито с ячейками размером 50 мкм. Использовали прямоугольный резонатор типа Н₁₀₂. Измерения проводили при комнатной температуре, в воздухе. В качестве стандарта по полю использовали ионы марганца Mn²⁺ в окиси магния MgO. Двухлористую медь CuCl₂*2H₂O

использовали в качестве стандарта при оценке амплитуды спектра, резонансные переходы электронов двухлористой меди не насыщаются при максимальной достижимой спектрометром мощности СВЧ. Обработывали спектры с помощью программы WinEPR фирмы Bruker.

Спектр ЭПР представляет собой первую производную линии поглощения (рисунок 1). Фиксировали ширину линии H_{pp} - расстояние между точками максимальной кривизны линии поглощения, или величину изменения поля между экстремумами первой производной линии поглощения, интенсивность I_{pp} - размах между экстремумами первой производной линии поглощения.

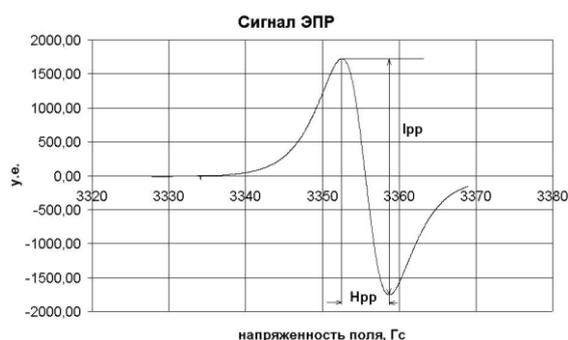


Рисунок 1. Спектр ЭПР пекового волокна

Ширина линии на полувысоте при насыщении резонансных переходов неспаренных электронов избыточной мощностью СВЧ излучения, равна: $\Delta H = (T_1 + T_{и}) / (\gamma_e T_1 T_{и})$, где $T_{и} = 1 / \pi \gamma_e^2 N_1^2$, где T_1 - время спин-решеточной релаксации, γ - гиромагнитное отношение свободного электрона, N_1 - амплитуда переменного магнитного поля СВЧ-излучения. Критерием насыщения является изменение нормированной амплитуды в зависимости от мощности СВЧ излучения подводимого в резонатор спектрометра ($T_{и}$ сопоставима по значению с T_1). При условии отсутствия насыщения $T_{и} \ll T_1$. При насыщении часть неспаренных электронов не успевает рассеивать энергию поглощенного электромагнитного излучения. Эта часть неспаренных электронов выбывает из спектра, амплитуда линии при этом уменьшается. При записи спектров в условиях исключаящих насыщение все неспаренные электроны успевают рассеивать поглощенную энергию. Время рассеяния поглощенной энергии определяется обменными взаимодействиями неспаренных электронов с матрицей (время спин-решеточной релаксации T_1) и обмена энергией неспаренными электронами между собой

(время спин-спиновой релаксации T_2). T_1 связано с размерами областей полисопряжения молекул, составляющих углеродную матрицу, и с расстоянием между молекулами и ЭТФ. T_2 также связано с копланарностью молекул и ЭТФ в матрице. Амплитуда линии ЭПР определяется концентрацией неспаренных электронов в углеродной матрице и связана с формой и шириной линии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализировали четыре образца - исходный волокнообразующий пек (94-1), пек после фильеры, свободно истекающий из отверстия, представляющий собой гранулы диаметром около миллиметра (94-2), толстые пековые волокна, диаметром около 50 мкм (94-3), и тонкие пековые волокна, диаметром около 30 мкм (94-4).

С ростом подаваемой в резонатор мощности наблюдали увеличение ширины линии H_{pp} , обусловленное насыщением [8] (рисунок 2), во всех образцах.

Также видно, что H_{pp} у линии пека меньше, чем у остальных образцов. Молекулярный состав всех образцов идентичен. Ориентация ЭТФ в пеке и пеке после фильеры хаотична, в пековом волокне с уменьшением диаметра упорядоченность возрастает: в волокне диаметром около 33 мкм плоскости молекул в ЭТФ ориентированы преимущественно вдоль оси волокна. Несмотря на то, что в исходном пеке по данным элементного анализа растворено большее количество кислорода, чем в волокне, ширина линии его спектра меньше. Упорядоченность в пеке, не прошедшем вытяжку, отсутствует, и аналогична таковой в пеке.

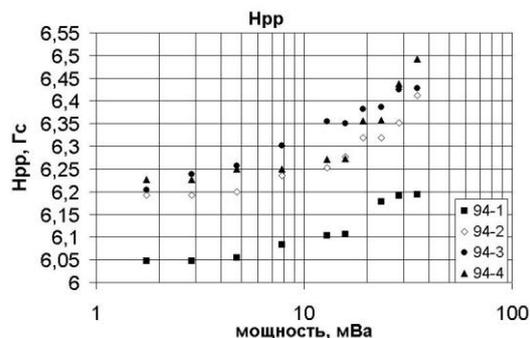


Рисунок 2. Изменение ширины линии в зависимости от мощности радиоизлучения в резонаторе спектрометра: (пек волокнообразующий (94-1) и после фильеры (94-2), толстое (94-3) и тонкое пековое волокно (94-4))

ИЗМЕНЕНИЕ НАНОТЕКСТУРЫ И ПАРАМАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕКА ПРИ ФОРМОВАНИИ ВОЛОКНА

Очевидно, что в процессе формования происходит изменение образца. Изменения происходят, во-первых, во время плавления и вакуумирования, во-вторых, при вытяжке волокнообразующего пека. При плавлении пек нагревали до 300 °С в вакууме. При этом он теряет часть кислорода (с 12,20% до 11,07%), но размеры ароматических молекул при плавлении изменяться не могут. Большее содержание кислорода в пеке должно было бы привести к противоположному изменению ширины линии – к её увеличению [9], т.к. кислород увеличивает обменные взаимодействия.

Ширина линии связана с количеством взаимодействующих с неспаренным электроном протонов ароматической молекулы [10]: $\Delta H_6 = \delta / (2(n-1))^{1/2}$, где δ – суммарное расщепление между линиями разрешенного спектра ароматической молекулы со сверхтонкой структурой (около 22,5 Гс), n – количество взаимодействующих с неспаренным электроном протонов. При уменьшении количества связанного с ароматическими молекулами кислорода количество протонов, участвующих в обменном взаимодействии, увеличивается. Но это также не может объяснить увеличение ширины линии. Но на опыте наблюдаем уменьшение ширины линии за счет большего содержания кислорода в пеке (в сравнении с остальными образцами). Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные недостаточны для объяснения увеличения ширины линии спектра ЭПР образцов пека после фильеры и пекового волокна.

Относительная амплитуда линий спектра ЭПР образцов при формовании пекового волокна увеличивается от 1,58 в пеке волокнообразующем до 1,76 в пеке после фильеры, и до 2,18 в тонком пековом волокне (рисунок 3). При этом химический состав пека и пекового волокна почти один и тот же, размеры молекул и системы полисопряжения в молекулах не изменяются. При формовании волокна химических превращений (кроме разложения части кислородсодержащих функциональных групп), сопровождающихся увеличением размеров ароматических молекул из-за малости температуры нет. Поэтому изменение спектров может происходить только за счёт упорядочения во время фильерной вытяжки вдоль оси волокна молекул в ассоциаты, располагавшихся в пеке в неассоциированной части, и элементарных текстурных нанофрагментов параллельно друг к другу. Но это изменение,

также как и уменьшение ширины линии пека и пекового волокна после фильеры, остается предметом дальнейших исследований.

Из данных, представленных на рисунке 3, следует, что во всех образцах имеются два типа парамагнитных центров. Один из них еще виден при 1,7 мВт СВЧ излучения в резонаторе спектрометра, но уже насыщающийся полностью и исчезающий при 2,8 мВт. Не насыщающийся в этих условиях спектр парамагнитных центров начинает насыщаться после подведения 12,8 мВт.

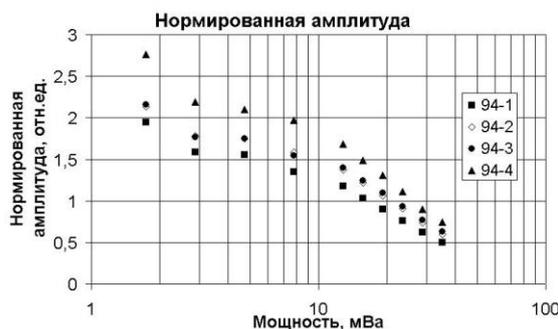


Рисунок 3. Зависимость амплитуды спектра ЭПР образцов, нормированной по отношению к амплитуде спектра не насыщающегося образца – Cu²⁺ в CuCl₂·2H₂O: (пек волокнообразующий (94-1) и после фильеры (94-2), толстое (94-3) и тонкое пековое волокно (94-4))

Из отношения ширин линий при насыщении спектра ЭПР установили относительное изменение времени спин-решеточной релаксации (T_1 рисунок 4). Ширина линии в условиях максимума амплитуды при насыщении задается формулой $H_{pp}^2 = 4/3\gamma^2 T_2^2 + 4H_1^2 T_1 / 2T_2$, подставляя $T_1 = 1/2H_1^2 \gamma^2 T_2$, получим $T_{1a}/T_{16} = H_{ppa}^2 / H_{ppb}^2$, где T_{1a} , T_{16} – времена спин-решеточной релаксации образцов (а,б), H_{ppa} , H_{ppb} – ширины спектров (а,б). Время спин-решеточной релаксации изменяется незначительно это, по-видимому, связано с малыми деформациями ЭТФ.

При записи спектров ЭПР в условиях, исключающих насыщение резонансных переходов, амплитуда пропорциональна времени спин-спиновой релаксации T_2 : $I_{pp} = T_2^2 \sqrt{3}/\pi$, отношение $T_{2a}/T_{26} = \sqrt{I_{ppa}/I_{ppb}}$ (T_2 , рисунок 4). В спектрах рассмотренных образцов T_2 вероятно, также отражает изменение упорядочения ЭТФ между собой: чем больше упорядоченность, тем большее число ЭТФ расположено параллельно друг другу, что приводит к увеличению

взаимодействия больших областей делокализации с малыми, сформировавшимися из неупорядоченных в процессе ориентационной вытяжки.

сопровождается увеличением относительной амплитуды линий их спектров ЭПР.

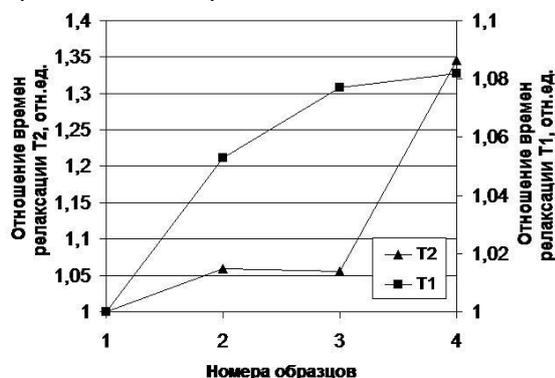


Рисунок 4. Относительное изменение времен релаксации. Значения приведены относительно времен релаксации исходного волокнообразующего пека (пек волокнообразующий (1) и после фильеры (2), толстое (3) и тонкое пековое волокно (4))

ВЫВОДЫ

1. Ширина линии чувствительна не только к текстуре, но и к составу пека: изменение содержания кислорода на 1% приводит к существенному её увеличению.

2. Установлено наличие в образцах пека и пекового волокна двух типов центров с разными временами релаксации: один из них насыщается при мощности СВЧ излучения 2,8 мВа.

3. Для увеличения ширины линии, сопровождающего уменьшение содержания кислорода при термовакуумировании пека перед формованием, нами не найдено приемлемого объяснения. Этот эффект остается предметом дальнейшего изучения.

4. Из сравнения спектров пека после фильеры и тонкого пекового волокна установлено, что упорядочение ЭТФ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. L. Riley, H. E. Blayden, J. Gibson An X-Ray study of the structure of coals, cokes and chars// «The ultra-fine structure coals and cokes» Proceeding of a conference. London: The British coal utilisation research association, 1944.
2. P. B. Hirsch Proc. Roy. Soc.,A226,143,1956 цит. по W. Francis Coal its formation and composition/ London: Edward Arlond (publishers)LTD 1961 с. 806.
3. Kogodeev S.E., Berveno V.P., Shchukin L.I., Kornievich M.V., Berveno A.V. Carbon fiber nanofragments formation at a pitch spinning // CESEP'07: The 2nd Int. Conf. on Carbon for Energy Storage and Environment Protection. Book of Abstr., 2-6 Sept. 2007, Krakow (Poland), 2007. P. 3.
4. Берлин А.А. // Высокомолекулярные соединения. 1971. Т.13. №11. С. 2429-2439.
5. Joo L.A. City J. McKee J.A. US Patent 3595946, 1971.
6. McKee J.A. Joo L.A. New carbon monofilament substrate for chemical vapor deposition.// In Proc. Ann. Tech.Conf. of RP/Composites Inst., The Society of Plastic Ind. New York 1972;27:536-551.
7. Derbyshire F. Andrews R. Jacques D. Jagtoyen M. Kimber G. Rantell T. Synthesis of isotropic carbon fibers and activated carbon fibers from pitch precursors.// Fuel 2001;80:345-356.
8. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР // «Мир» Москва 1975г. с.548.
9. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение Электронного парамагнитного резонанса в химии. // издательство сибирского отделения АН СССР Новосибирск 1962г. с 240.