

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕКА И ПЕКОВОГО ВОЛОКНА ОКИСЛЕННЫХ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ.

В.М. Григорьев, В.П. Бербено, Т.М. Наймушина

Анализировали изменение сорбции воды образцами волокнообразующего пека, нестабилизированного и стабилизированного пекового волокна после окисления в низкотемпературной кислородной плазме (НТКП). Установили, что окисление изучаемых образцов в выбранных условиях сопровождается формированием пор в материале, а не обгаром с поверхности; скорость и объём сорбции воды образцами пека и волокна из него в зависимости от степени их обгара в НТКП изменяются ступенчато: они минимальны в образцах с обгаром до 1/3 массы, средние – от 1/3 до 2/3 обгара, и максимальны в образцах с большим обгаром. Это указывает на формирование в пеке и волокне из него при окислении в НТКП пор с тремя размерами; после окисления в НТКП и формирования пористой структуры материала со временем проходит релаксация со схлопыванием пор.

Ключевые слова: углеродные материалы, углеродное волокно, низкотемпературная кислородная плазма, сорбция.

Одной из основных характеристик углеродных материалов, эксплуатируемых при высокой температуре в окислительной атмосфере, является устойчивость к окислению, длительность сохранения при этом механических, тепловых свойств. Кроме этого, прочность углеродного волокна из изотропного каменноугольного пека зависит от длительности окисления в воздухе исходного пекового волокна при термоокислительной стабилизации: с увеличением времени обработки она сначала увеличивается, далее - падает. Рост прочности УВ определяется эффективностью сшивки ароматических молекул в матрице пекового волокна кислородом, а уменьшение - формированием пустот.

Целью данной работы является изучение изменений пористости с помощью анализа сорбционных характеристик волокнообразующего пека, стабилизированного и не стабилизированного пекового волокна окисленных в низкотемпературной кислородной плазме (НТКП) до различной степени потери массы - обгара.

По D.P. Riley (1943) [1], P. V. Hirsch (1954) [2] пеки, углеродные материалы, полученные при карбонизации и активации до 800-900°C, как и ископаемые угли, состоят из трехслойных ассоциатов аренов с размером L_a до 2-3нм. Молекулярные поры образуются при выгорании центральных и сохранении внешних молекул в ассоциатах – элементарных фрагментах углеродной матрицы, как было установлено по данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в 1989 г. M. Oberline [3].

Окисление проводили при давлении кислорода – 1мм рт. ст., скорости подачи кислорода – 5мл/мин, температуре от 50°C до 90°C, и 100мг загрузке исследуемого образца. Для равномерного распределения образца по поверхности реактора, для равномерного обгара реактор вращали и образец перемешивали стержнем [4-7].

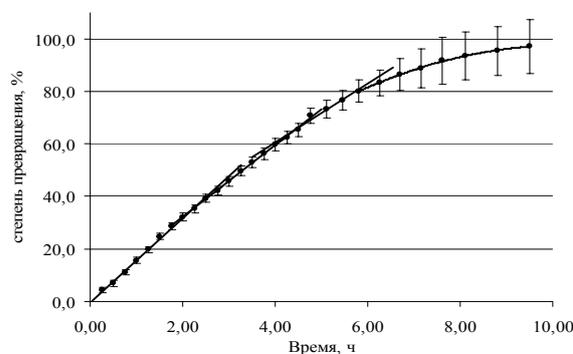


Рисунок 1. Степень превращения не стабилизированного пекового волокна от времени окисления в НТКП при 50°C.

На кинетических кривых уменьшения массы - увеличения степени обгара от времени окисления присутствуют два линейных и 3-ий – логарифмический участок (рисунок 1) [6,7]. Линейность участков обусловлена выгоранием молекул с равной химической активностью. [8]. Анализировали изменение сорбции паров воды окисленными в НТКП образцами пека, не стабилизированного и стабилизированного пекового волокна. в зависимости от времени (рисунок 2). Сорбция воды образцами с увеличением степени обгара в НТКП возрастает. Сорбционная ёмкость образцов в

зависимости от длительности выдержки в парах воды при этом увеличивается при выдержке до 120 часов, затем уменьшается. Ожидали стабилизации значений сорбционной емкости, а не снижения. Это явление можно объяснить тем, что молекулы аренов, составляющих матрицу пека и волокна, со-

храняют свою подвижность. При этом после образования пор система в течение определенного времени релаксирует с схлопыванием части образовавшихся при обгаре в НТКП пор и с восстановлением структуры элементарных текстурных фрагментов.

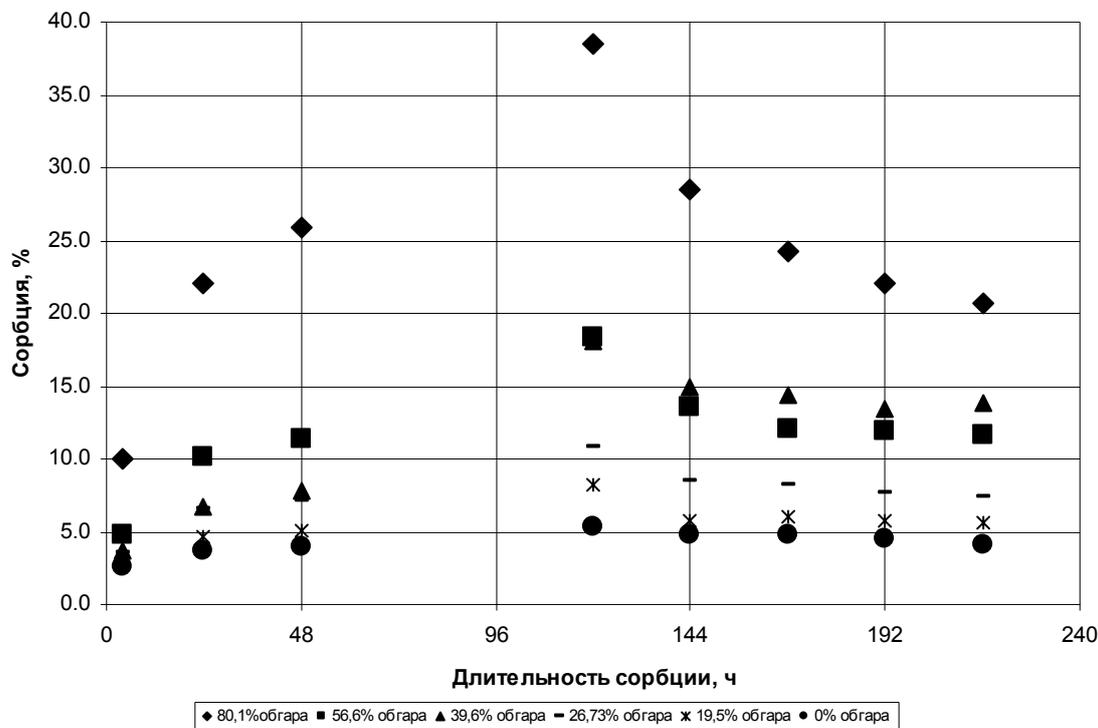


Рисунок 2. Зависимость сорбции воды стабилизированным пековым волокном с разной степенью обгара в НТКП от длительности сорбции.

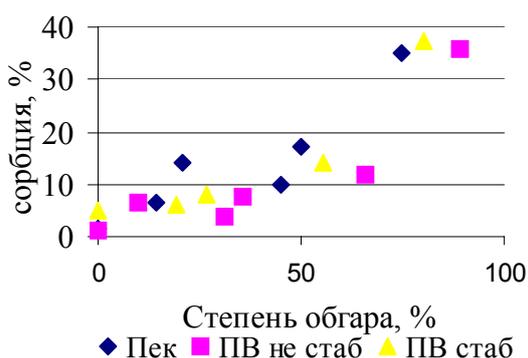


Рисунок 3. Сорбция воды образцами пека, пекового исходного и стабилизированного ПВ-94 после окисления в НТКП при 120 часовой выдержке в парах воды.

Время максимума насыщения не зависит от того, окислялся ли исходный волокнообразующий пек, или уже отформованное волокно (как стабилизированное, так и не стабилизированное). Следовательно, для сохранения

полученной после окисления в НТКП пористости материалов на основе пека необходимо создавать жесткие трёхмерные шивки между молекулами (как при карбонизации).

Из сопоставления координат изломов на кинетических кривых потери массы при окислении в НТКП (рисунок 1) и на линиях изменения сорбционной ёмкости образцов в зависимости от обгара (рисунок 3) следует, что сорбция воды в образцах с обгаром до 30-40% в сравнении с таковой у исходных увеличивается до 7-12%, у последующих образцов - с ростом обгара до 50-60% несколько увеличивается - до 12-17%, и далее значительно возрастает до значений более 35% - у образцов с обгаром более 79%. Скорость сорбции воды окисленными образцами пека и пекового волокна в среднем весьма низкая, причём меньшая - в образцах с обгаром до 30-40%, несколько больше - с обгаром около 60-70%, и существенно большая - с обгаром 80% и более (рисунок 4). Такая малая скорость сорбции возможна при близости размеров моле-

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕКА И ПЕКОВОГО ВОЛОКНА ОКИСЛЕННЫХ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ

кул сорбата и пор в материале, а увеличение скорости свидетельствует о соответствующем росте ширины пор. Таким образом, при окислении пека или пекового волокна в НТКП в пределах первого линейного кинетического участка образуются весьма узкие поры, с сорбционной ёмкостью по воде до 10-12 %, в пределах второго участка - несколько шире, с ёмкостью до 12-17%, и в пределах третьего - ещё шире, с ёмкостью до 35-37%.

Скорость сорбции воды образцами пека и волокна из него в зависимости от степени их обгара в НТКП изменяются ступенчато: она минимальна в образцах с обгаром до 1/3 массы, средняя – от 1/3 до 2/3 обгара, и максимальна в образцах с большим обгаром. Это указывает на формирование в пеке и волокне из него при окислении в НТКП пор с тремя размерами.

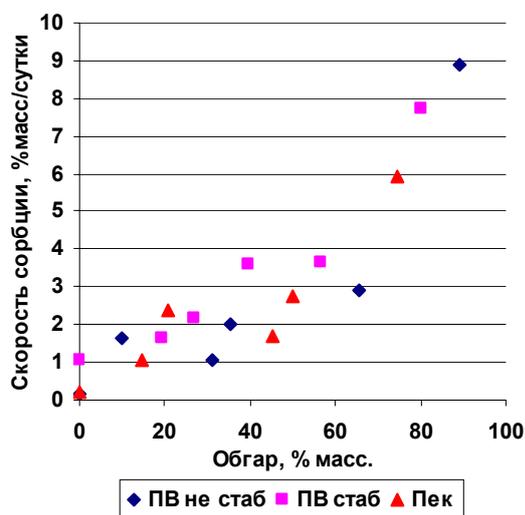


Рисунок 4. Скорость сорбции воды образцами окисленного в НТКП пека, исходного и стабилизированного ПВ-94 в зависимости от степени их обгара.

Сорбционная емкость получаемых материалов может увеличиваться за счет роста пористости, а так же увеличения концентрации гидрофильных групп. Для выяснения природы изменения пористости в зависимости обгара образцов в НТКП размеры и текстуру поверхности пекового волокна рассмотрели с помощью электронного сканирующего микроскопа. Для выяснения роли кислородсодержащих групп в образцах использовали данные их элементного анализа, полученные с помощью энергодисперсионного спектрометра. Внешние размеры пекового волокна даже после потери 78% массы существенно не изменяются (рисунок 5). При этом сорбционная ёмкость образовавшихся пустот в сохраняющем внешние раз-

меры волокне увеличивается в несколько раз до 35% (рисунок 6).

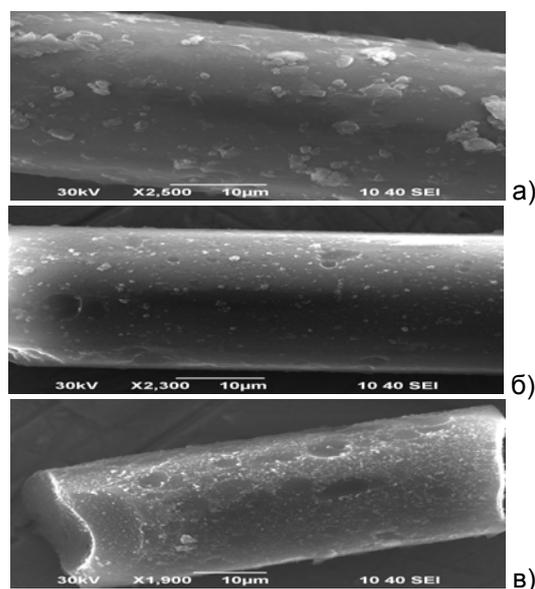


Рисунок 5. Микрофотографии волокна на различных стадиях окисления: а - исходное волокно; б - с обгаром 38,2%; в - 78% (Микроскоп JEOL –JSM 6390 LA).

Следовательно, окисление изучаемых образцов в выбранных условиях сопровождается формированием пор в матрице материала, а не обгаром частиц с поверхности. И увеличение концентрации гидрофильных групп при окислении в НТКП с потерей массы до значений, больших 80%, судя по изменению содержания кислорода в образцах, незначительно, (рисунок 6), и не может быть причиной роста сорбционной ёмкости в несколько раз.

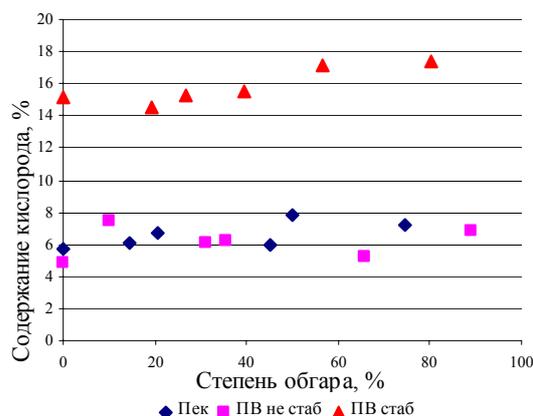


Рисунок 6. Изменение содержания кислорода в зависимости от потери массы при окислении в НТКП пека и ПВ по данным энергодисперсионной спектроскопии (Спектрометр Radio PAN).

Таким образом увеличение сорбционной емкости изучаемых образцов при окислении в выбранных условиях определяется соответствующим ростом объема пор в их матрице.

ВЫВОДЫ

1. Окисление изучаемых образцов в выбранных условиях сопровождается формированием пор в матрице материала, а не обгаром частиц с поверхности.

2. Скорость и объем сорбции воды образцами пека и волокна из него в зависимости от степени их обгара в НТКП изменяются ступенчато: они минимальны в образцах с обгаром до 1/3 массы, средние – от 1/3 до 2/3 обгара, и максимальны в образцах с большим обгаром. Это указывает на формирование в пеке и волокне из него при окислении в НТКП пор с тремя размерами.

3. После окисления в НТКП и формирования пористой структуры материала со временем проходит релаксация с восстановлением структуры элементарных текстурных фрагментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Riley H.L., Blayden H.E., Gibson J. // «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 Arnold (publishers) LTD 1961 с. 806
3. Huttepain, M. and Oberlin, A. (1990). Microtexture of non-graphitizing carbons and TEM studies of some activated samples. Carbon, 28, [1], 103-111.
4. Щукин Л. И., Корниевич М. В., Смотровина О.В. // ХТТ. 1997 №4. с.39.
5. Щукин Л.И., Корниевич М.В., Смотровина О.В., Скутина О.А., Горбунова О.В., Особенности селективного окисления углеродных материалов в низкотемпературной кислородной плазме. ХТТ 1997.
6. Григорьев В.М., Бервено В.П., Корниевич М.В., Щукин Л.И. // Ползуновский вестник. 2008. №3. С.121-125.
7. Григорьев В.М., Бервено В.П., Корниевич М.В., Щукин Л.И. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2008. 5, N 3, с. 52-56, 3 ил.. Библ. 10. Рус.; рез. англ.
8. Berveno, V.P. // CARBON 2004, Extended abstracts of the international conference on carbon held in Providence, Rhode Island, USA, 11-16 July 2004, CD-ROM, J005.

СВЯЗЬ ЗНАЧЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ СМЕСИ И КОМПОНЕНТОВ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА СВЯЗУЮЩЕГО

Т.В. Толмачева, В.П. Бервено, В.М. Григорьев

Выявлено, что значение температуры размягчения (Tr) смеси пеков, расплавленной в СВЧ или ИК печи, является аддитивной суммой значений Tr пеков-компонентов, входящих в её состав. Причём при сплавлении смеси пеков в СВЧ печи значение Tr полученного пека выше средневзвешенной суммы значений Tr компонентов смеси. Определено влияние модификации пека – связующего углеродными нанотрубками на скорость его нагревания в СВЧ печи.

Ключевые слова: каменноугольный пек, температура размягчения, СВЧ - излучение, углеродные нанотрубки, модификация.

Каменноугольный пек - незаменимое связующее в углеграфитовых конструкционных материалах, в специальных электродах для электросталеплавильных печей [1]. Он применяется как связующее для получения прочных вакуум-плотных изделий из углерод-углеродных композитов. Новый уровень свойств пек как связующее, приобретает при его модифицировании углеродными наночастицами.

Одним из важнейших свойств пека является температура размягчения (Tr). Tr - температура, при которой нагреваемый каменноугольный пек приобретает вязкопластические, а затем и вязко-текущие свойства. Её

оценивают по методу кольцо и стержень (ГОСТ № 9950-830) При этой температуре образец пека, заключенный в кольцеобразную форму, продавливается под действием веса стандартного стального стержня (на приборе «Кольцо и стержень»). В процессе получения композитов в некоторых процессах необходимо получить пек с заданной Tr, смешивая пеки с различной Tr.

Целью данной работы является изучение зависимости Tr смеси пеков от Tr пеков, входящих в её состав, для получения связующего с заданной температурой размягчения, а так же