

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ПАН ВОЛОКОН УКН-5000 И ВМН-4 НА МИКРОСТРУКТУРУ И ИХ ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Е.В. Тен, Е.А. Головина, В.Б.Маркин

Алтайский государственный технический университет, г. Барнаул, Россия

Известно, что процесс получения углеродного волокна (УВ) из исходного полиакрилонитрильного (ПАН) сырья сопровождается сложными физико-механическими и термическими преобразованиями, которые оказывают решающее влияние на микроструктуру и соответственно на свойства конечного продукта [1]. Превращение ПАН волокна в углеродное протекает в две стадии – окислирование и карбонизация [2].

Предполагается, что в процессе окислирования происходит сшивка полимера, предотвращающая в последующем чрезмерную деструкцию и потерю массы в результате карбонизации. Повышение прочности УВ происходит вследствие увеличения плотности структуры и соответствующего повышения энергии когезии в волокне при удалении легколетучих соединений при термообработке. Наложение вытяжки при окислировании и карбонизации сопровождается дополнительным повышением прочности и степени ориентации (вероятно, связано с накоплением макромолекул) [1]. Упрочнение полимеров такого типа может осуществляться вследствие самоупорядочения при мезофазном переходе при температурах 400-550 °С. Образующееся при осаждении гелеобразное волокно представляет собой фибриллярную сетку, которая может быть подвергнута ориентационному вытягиванию лишь до определенного предела. Дальнейшее упорядочение структурной организации может быть достигнуто вследствие перехода системы в мезофазное или жидкокристаллическое состояние, при котором упорядочение структуры происходит самопроизвольно.

Повышение степени ориентации путем ориентационного вытягивания сопровождается улучшением физико-механических показателей только до определенного предела связывают с ростом ароматических фрагментов [3], выше которого прочность остается постоянной или даже снижается (вследствие порообразования, связанного с выделением газов при реакции неорганических примесных частиц с углеродом [3]). Это связано с неоднородностью структуры элементарных волокон по поперечному сечению и между разными

элементарными волокнами, в частности, их разной способностью к ориентационному вытягиванию. Например, ядро волокна, для которого характерна крупнофибриллярная структура, обладает меньшей предельной деформацией по сравнению с оболочкой и после достижения такого предела деформации в нем происходит разрушение структуры, хотя процесс вытягивания оболочки продолжается, и общая степень ориентации повышается [4].

Перейдем к непосредственному исследованию микроструктуры ПАН волокон. Многочисленные исследования показали, что полиакрилонитрильное волокно на первой стадии формования (мокрый способ) имеет достаточно ровную, почти гладкую однородную поверхность и рыхлую внутреннюю структуру с многочисленными порами и капиллярами (рисунок 1). При этом выявляется также сформировавшаяся в начальный момент плотная оболочка, ширина которой составляет несколько сотен ангстрем.

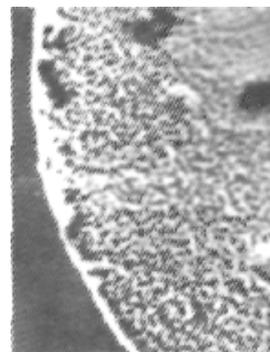


Рисунок 1 – Структура поперечного сечения полиакрилонитрильного волокна на первой стадии формования (X1600).

При воздействии осадительной ванны (смесь диметилацетамид (ДМАА) с водой) на раствор формируется поперечное сечение этого волокна. В жестких условиях осаждения образуется бобовидная форма среза (рис.2, а), а в более мягких условиях - круглая (рис.2, б) с плотной внутренней структурой [5].

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ПАН ВОЛОКОН УКН-5000 И ВМН-4 НА МИКРОСТРУКТУРУ И ИХ ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

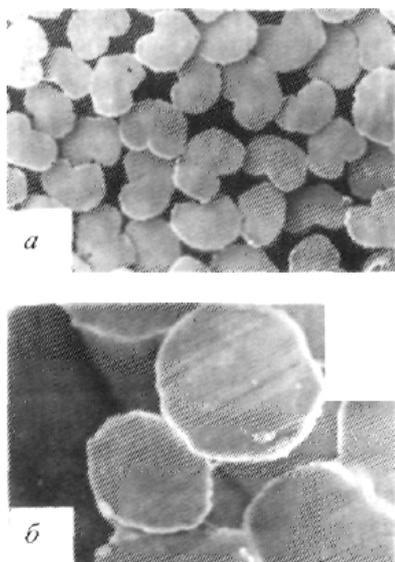


Рисунок 2 – Структура поперечного сечения полиакрилонитрильного волокна на первой стадии формования в "жёсткую" (а, X80) и "мягкую" (б, X500) осадительную ванну

Предварительная термообработка и графитизация в присутствии бора UV волокон марок ВМН-4 и УКН 5000 способствует образованию более ориентированной структуры (рисунок 3), релаксации напряжений и повышению их прочностных характеристик [6]

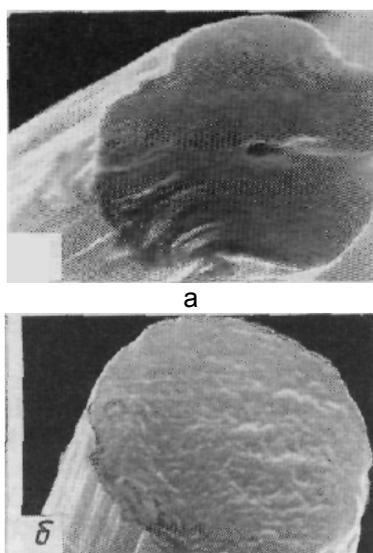


Рисунок 3 – Микрофотографии срезов UV ВМН-4 (а, X6000) и УКН 5000 (б, X7800), графитизированных в присутствии бора при 2800 °С

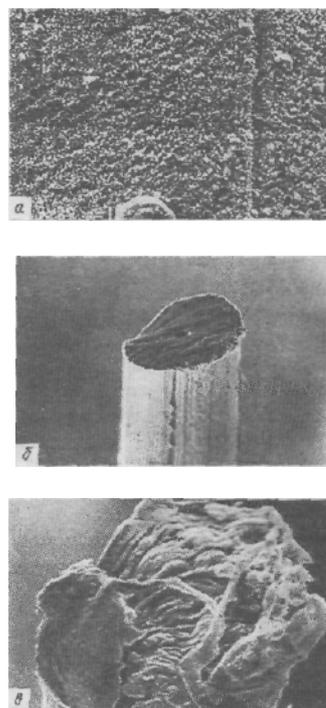


Рисунок 4 – Морфология поверхности ПАН волокна (а), поперечных срезов (б) и обрывов (в). Осадительная ванна - 100 % H₂O.

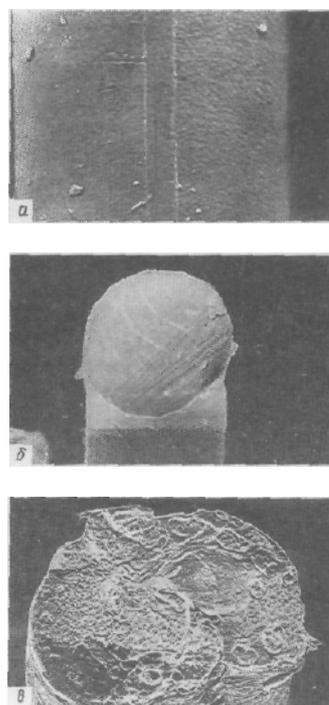


Рисунок 5 – Морфология поверхности ПАН волокна (а), поперечных срезов (б) и обрывов (в). Осадительная ванна 30 % диметилсульфоксид (ДМСО): 70 % H₂O

Для образцов, сформованных в водную осадительную ванну, характерны своеобразная неоднородная поверхность, которая образуется за счет дискретных областей с резкими границами раздела, имеющими вид трещин шириной ~1000 А (рис. 4,а), круглый поперечный срез (рис. 4,б) (на рис. 4 срез выглядит не строго круглым, так как он сделан под некоторым углом) и расщепление при обрыве на макрофибриллы толщиной 5000 А (рис. 4,в). «Смягчение» условий осаждения (осадительная ванна ДМСО : Н₂O=30:70) приводит к образованию волокон с более гладкой поверхностью (рис. 5, а), круглым поперечным сечением (рис. 5, б) и «монолитным» разрывом (рис. 5,в)[7]. Установлено также, что на микроструктуру и деформационно-прочностные свойства УВ ПАН волокон существенное влияние оказывает не только состав и концентрация осадительной ванны, но и способ формования волокон. Так, например, одной из основных особенностей сухо-мокрого способа формования является получение волокон с круглым поперечным сечением независимо от состава осадительной ванны. Известно, что УВ, обладающие высокими физико-механическими показателями, характеризуются также круглым поперечным сечением и гладкой поверхностью волокна [8].

Анализ данных показал, что микроструктура и прочностные свойства ПАН волокон УКН-5000 и ВМН-4 зависят от состава и степени ориентации исходного сополимера, молекулярной массы и концентрации осадительной ванны, способа формования, дефектности и равномерности структуры по поперечному сечению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Назарова В. А., Бондаренко В. М. Структурные преобразования при высокотемпературной обработке окисленных полиакрилонитрильных волокон // Химические волокна. – 1995. – №1. – С. 14-17.
2. Серков А. Т. Углеродные волокна в Мытищах // Химические волокна. – 2001. – № 2. С. 41-44.
3. Симамура. Углеродные волокна. – М., 1987. с.
4. Серков А.Т. Перспективы создания современных углеродных волокон и углепластиков // Химические волокна. – 1991. – № 2. – С. 60-63.
5. Бандурян С.И., Иовлева М.М., Бадуницкий Г.А. Образование первичной надмолекулярной структуры некоторых видов волокон в условиях формования мокрым способом // Химические волокна. – 2003. – № 5. – С. 29- 30.
6. Михайлова В.А. Савостьянова Н.А., Бондаренко И.В. и др. Высокомодульное высокопрочное углеродное волокно на основе полиакрилонитрила // Химические волокна. – 1995. – №1. – С. 29-30.
7. Кручинин Н.П., Спирина Т. А., Медведев В. Л., и др. Морфологические и структурные особенности полиакрилонитрильных волокон, сформированных сухо-мокрым способом // Химические волокна. – 1995. – №1. – С. 19-22.
8. Johnson D. 1. Chemistry and Physics of Carbon. V. 20. Ed. by PA Throwder, - New-York:Dekker, 1987. 275 p.