**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений.– Минск: Наука и техника, 1975., с. 334.
2. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе – М.: Наука, 1965. С. 375.
3. Бунеева Е.И., Воронина С.Г., Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г. // Кинетика и катализ. –1990. – Т.31, №6. – С.1330-1383.
4. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Журн. Прикл. Химии. – 1999. – Т.72, №9. – С. 1409-1419.
5. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Фрейдин Б.Г. // Успехи химии. – 1994.– Т.63, №9. – С.793-809.
6. Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ. – 2002. –Т.43, №6. – С.813-820.
7. Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л. // Журн. Прикл. Химии. – 2002. –Т. 75, №2. –С. 256-262.
8. Пучков С.В., Бунеева Е.И., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ. – 2001. – Т.42, №6. – С.1-8.
9. Непомнящих Ю.В., Боркина Г.Г., Пучков С.В., Перкель А.Л. // Вестник КузГТУ.– 2011, № 2. – С.81-90.
10. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977. с. 658
11. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977. с. 606
12. Борисов И.М., Денисов Е.Т. // Нефтехимия. – 1999. –Т.39, №6. – С. 471-472.
13. Борисов И.М., Денисов Е.Т., Шарафутдинова З.Ф. // Нефтехимия. – 2000. –Т.40, №3. – С. 190-192.
14. Непомнящих Ю.В., Носачева И.М., Перкель А.Л. // Кинетика и катализ. – 2004. – Т.45, № 5. – С.814-821.
15. Москвитина Е.Г., Пучков С.В., Борисов И.М. // Материалы XII Всеросс. науч.-практич. конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» Томск. – 2011. – С.171-173.

# ТЕКСТУРА И КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА В КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ

Квон С.С., Бервено В.П., Наймушина Т.М.

*Анализировали изменение электропроводности, диаметра и текстуры углеродного моноволокна (УВ) из каменноугольного пека при окислении в низкотемпературной кислородной плазме (НТКП) в зависимости от его длительности. Установили, что при окислении УВ в НТКП проявляются два текстурных фрагмента – тонкая оболочка и сравнительно гомогенное ядро. Окисление УВ происходит с поверхности. Скорость реакции окисления УВ выше, чем диффузии кислорода в его матрицу. Неоднородность электропроводности по длине УВ при сохранении постоянным его диаметра определяется включениями высокомолекулярных примесей аренов пека.*

*Ключевые слова: углеродное волокно, окисление, электропроводность, диаметр, текстура, низкотемпературная кислородная плазма.*

Углеродное моноволокно из каменноугольного пека (УВ) используется как электропроводящий носитель, на поверхность которого, при нагреве до 1400 – 1700 ˚С из паров карбидообразующего соединения осаждается карбид кремния [1,2]. Карбидокремниевые волокна используются как армирующий наполнитель металломатричных композитов, применяемых при экстремальных по температуре и окислительному воздействию условиях, в частности в ракетных двигателях [3]. Важнейшими условиями формирования структурно однородного карбидокремниевого покрытия УВ является стабильность температуры поверхности по его длине в процессе нанесения SiC покрытия, гомогенность химического состава и рельефа УВ. Температура УВ, при пропускании через него тока, определяется диаметром поперечного сечения и удельной электропроводностью углеродной матрицы. Удельная электропроводность углеродной матрицы, в свою очередь, связана с гомогенностью текстуры волокна по его длине.

Нами было выявлено, что изменение температуры по длине волокна при его омическом нагреве не всегда совпадает с колебаниями его диаметра. Требовалось выяснить, являются ли причиной этих колебаний электропроводности УВ металлические включения, или сгустки более высокомолекулярной части пека.

Известно, что при взаимодействии низкотемпературной кислородной плазмы (НТКП) с углеродными материалами в результате различия скорости окисления неод-

нородных по реакционной способности и составу текстурных фрагментов проявляются детали их текстуры [4,5]. Обработка НТКП поверхности УВ используется для её модификации кислородсодержащими функциональными группами с целью улучшения адгезии со связующими в композитах [6], а также для анализа реакционной способности и состава текстурных фрагментов углеродных материалов [7–10]. В зависимости от условий окисления, в частности, температуры материала в плазме, процесс окисления может протекать на поверхности или в объеме его матрицы [11–13]. В первом случае – при температурах окисляемого материала больше чем 100 – 250 ˚С, в зависимости от состава и структуры материала скорость реакции активированного кислорода с углеродом выше, чем скорость его диффузии в матрицу. Во втором, напротив, скорость диффузии выше, чем скорость реакции. Удельная электропроводность матрицы в первом случае будет в процессе окисления стабильной, во втором, в расчете на площадь сечения волокна, должна уменьшатся с увеличением дефектности углеродной матрицы.

Цель данной работы:

– выяснить соотношение скорости окисления УВ в НТКП и транспорта кислорода в его матрице;

– отработать методику поверхностного травления УВ НТКП для анализа однородности его состава по длине и сечению.

Для этого анализировали изменение электропроводности, диаметра и текстуры УВ при окислении в НТКП в зависимости от его длительности.

УВ получали методом, подобным [14,15], путём формования расплава волокнообразующего пека через фильеру, и последующей карбонизацией в инертной атмосфере. Полученные УВ имеют диаметр 33±1,5% мкм, удельную прочность при растяжении 65-75 кг/мм², линейное электросопротивление 250-550 Ом/см, непрерывную длину более 1000 м.

Окисление в НТКП проводили при температуре образца 70 ºС, со скоростью подачи кислорода в реактор 5 мл/мин при давлении 1 - 5 мм. рт. ст... Плазму генерировали путём возбуждения молекул кислорода УВЧ электромагнитным полем с помощью генератора УВЧ–30. Схема плазмохимического реактора - на рисунке 1.

Углеродное моноволокно помещали в контактную ячейку из кварцевого стекла. В качестве контактов для подключения измерителя электросопротивления использовали электропроводный клей «Контактол». Измеряли диаметр волокна, зафиксированного в контактной ячейке, затем устанавливали её в реактор и измеряли сопротивление. Далее после каждых 20 минут окисления замеряли сопротивление и диаметр волокна.

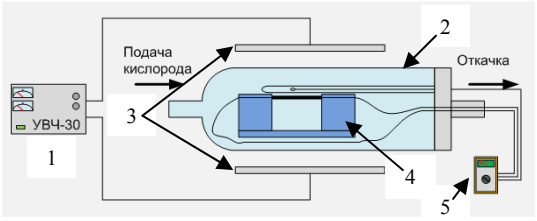


Рисунок 1. Схема плазмохимического реактора окисления УВ в НТКП: 1- генератор УВЧ – 30, 2 – корпус реактора, 3 – контактные пластины, 4 – кварцевая ячейка с волокном, 5 – мультиамперметр АМ-1050.

Диаметр волокна определяли по дифракции луча лазера на волокне из расстояния между экстремальными точками на дифракционной картине. Рассчитывали диаметр УМВ по формуле 1.

$$d = \frac{n \cdot \lambda \cdot L}{S}, \qquad (1)$$

где n – номер дифракционного минимума, λ – длина волны лазера, L – расстояние между волокном и экраном, S – расстояние между главным максимумом и n- ным минимумом.

Распределение концентрации возбуждённого кислорода по реактору, пропорциональной интенсивности свечения, зафиксировано на рисунке 2. Интенсивность свечения плазмы неравномерна в различных частях реактора (рисунок 2). У кварцевых держателей УВ с контактами яркость плазмы меньше, чем вдоль волокна на некотором расстоянии от держателей. Непостоянство концентрации плазмы вдоль УМВ сопровождается неравномерностью его окисления по длине (рисунок 3).

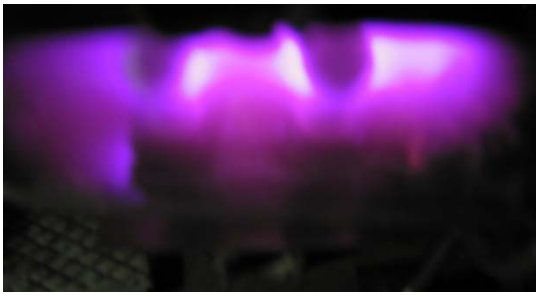

Рисунок 2. Реактор с кислородной плазмой: в нижней части фотографии виден тёмный держатель со слабо заметным УВ.

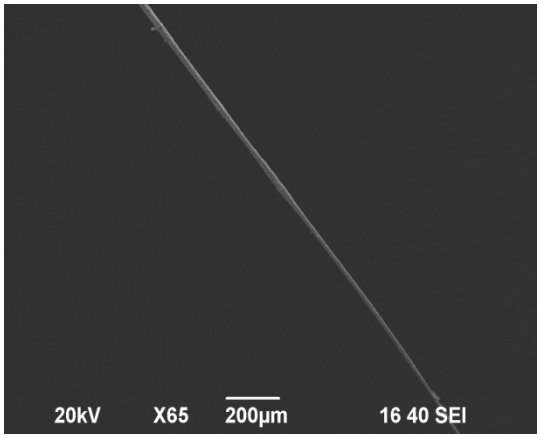


Рисунок 3. УВ, окисленное в НТКП в течении 30 мин.: в верхней части микрофотографии - конец УВ, закреплённый в держателе (Микроскоп JEOL – JSM 6390 LA).

Ближе к середине волокна его диаметр уменьшается при окислении быстрее, чем по краям. Поэтому для расчета удельной электропроводности волокна была принята модель представления её как суммы последовательно соединённых сопротивлений (выражение 2):

$$\sigma_{уд.} = \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{L_1}{S_1} + \frac{L_2}{S_2} + \ldots \frac{L_n}{S_n}\right) \qquad (2),$$

где σ - удельная электропроводность,
- R - линейное сопротивление УВ,
- L - длина измеряемого участка,
- S - площадь поперечного сечения измеряемого участка УВ.

Диаметр волокна промеряли по длине с шагом 1 мм. Анализировали изменение электропроводности волокна при окислении в плазме .

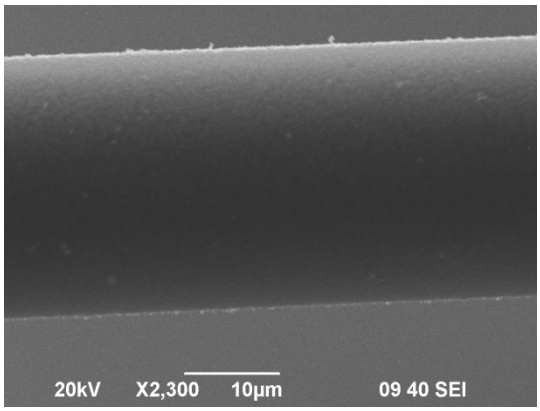


Рисунок 4. Неокисленное УВ (Микроскоп JEOL – JSM 6390 LA).

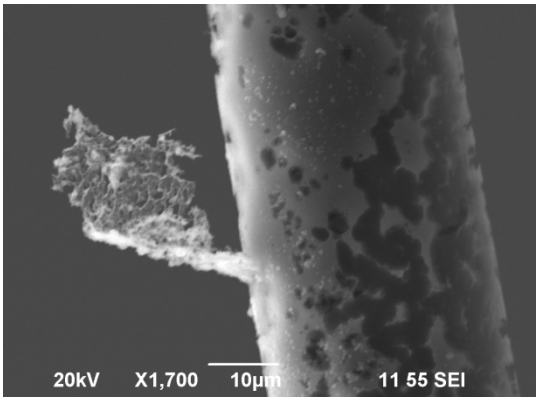


Рисунок 5. Волокно, окисленное в течение 15 мин. (Микроскоп JEOL –JSM 6390 LA).

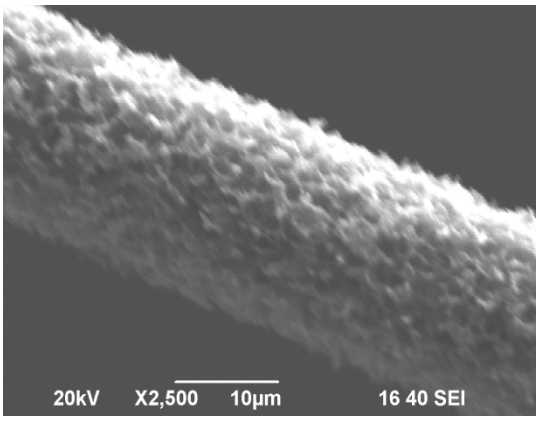


Рисунок 6. Волокно, окисленное в течение 60 мин. (Микроскоп JEOL –JSM 6390 LA).

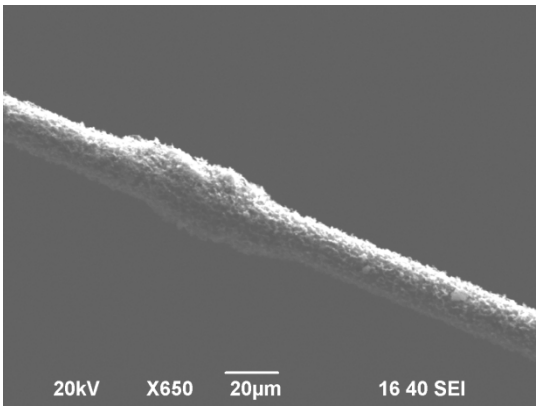


Рисунок. 7 внутренний дефект на волокне окисленном в течение 60 мин. (Микроскоп JEOL –JSM 6390 LA).

До окисления поверхность волокна гладкая и однородная (рисунок 4). В течении 15 мин. окисления происходит отслоение поверхностной оболочки (рисунок 5) сопровождающееся уменьшением удельной электропроводности волока (рисунок 8). При продолжении окисления поверхность волокна становится губчатой (рисунок 6). Однако значительных изменений удельного сопротивления

при этом не происходит. В волокне проявляются внутренние структурные дефекты (рисунок 7), окисляющиеся медленнее остальной его части. Зависимости удельного сопротивления, диаметра и площади поперечного сечения волокна от времени окисления представлены на рисунках 8 и 9.

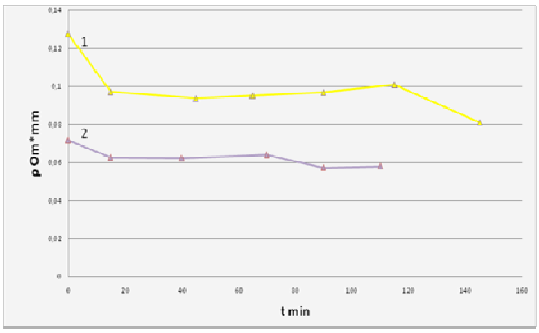


Рисунок. 8 Изменение удельного сопротивления УВ от времени окисления в НТКП: образцы 94-5-7 (1) и 94-6-1 (2).

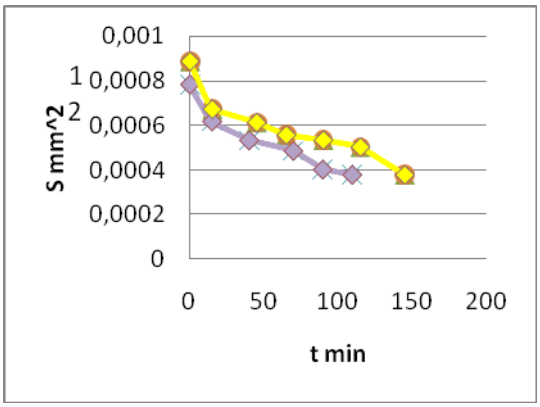


Рисунок. 9 Зависимость площади поперечного сечения волокон от времени окисления в НТКП УВ 94-5-7 (1) и 94-6-1 (2).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

1. Концентрация кислородной плазмы около контактов ячейки ниже, чем на расстоянии более 2 мм от них. В остальной части реактора ее плотность вдоль волокна сравнительно постоянна (рисунок 2). Это определяет сравнительное постоянство изменения диаметра УВ в процессе окисления (рисунки 3, 9).

2. При окислении УВ в НТКП проявляются два текстурных фрагмента – тонкая оболочка и сравнительно гомогенное ядро (рисунок 5). На микрофотографии УВ, окисленного в течении 15 мин, видно отслоившуюся чешуйку от поверхностной оболочки. Это отслоение сопровождается уменьшением диаметра и удельного сопротивления УВ (рисунок 8, 9). При дальнейшем окислении удельное сопротивление УВ не изменяется. Из этого следует, что в волокне присутствуют два различных по реакционной способности и электропроводности макротекстурные фрагмента - оболочка и ядро. Причём удельная электропроводность у оболочки меньше, чем у ядра.

3. Окисление УВ, несмотря на достаточно низкою его температуру - 70 ºС, происходит с поверхности. Стабильность удельного сопротивления при уменьшении диаметра УВ свидетельствует о сохранении структуры внутренней его части, не затронутой окислением, неизменной (рисунок 8), и о локализации зоны реакции на поверхности. Это возможно при условии, что скорость реакции окисления УВ выше, чем диффузия кислорода в его матрицу.

4. И по длине, и по сечению матрица исследованного УВ неоднородна. Помимо различия в реакционной способности и удельной электропроводности поверхностной оболочки и основного объема волокна, неоднородных включений по его длине, следует отметить то, что выгоревшая часть губчатой текстуры окисленного волокна (рисунок 6), на месте которой сформировались пустоты, окисляется быстрее, чем оставшиеся стенки. По длине волокна негомогенность матрицы проявляется в виде разнотолщинности, неравномерной реакционной способности и скорости изменения диаметра волокна в процессе окисления. (рисунок 7).

5. Неоднородность электропроводности по длине УВ при сохранении постоянным его диаметра определяется включениями высокомолекулярных примесей аренов пека.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конкин А.А. «Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы» М. Химия 1974 г. 376 с.
2. Гаршин А.П., Карлин В.В., Олейник Г.С. и др. «Конструкционные карбидокремниевые материалы» Л., Машиностроение, 1975г. 151с.
3. Левит Р.М. «Электропроводящие химические волокна» М. Химия 1986 г. 199 с.
4. Kosaka A. N., Takemura M.O., Ohyama N.N., Hatano M.A. US Patent 4,734,394., Mar. 29, 1988.
5. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. – Новосибирск, изд-во СО РАН СССР, 1962, 240с.
6. Stoeckli F., Daguerre E., Guillot A. The development of micropore volumes and widths during physical activation of various precursors. Carbon 1999; 37: 2075-2077.
7. Stoeckli F., Centeno T. A. On the determination of surface areas in activated carbons. Carbon 2005; 43: 1184-1190.

8. Junpirom S., Do D.D., Tangsathitkulchai C., Tangsathitkulchai M. A carbon activation model with application to longan seed char gasification. Carbon 2005; 43: 1936-1943.
9. Huttepain M., Oberlin A. Microtexture of nongraphitizing carbons and TEM studies of some activated samples. Carbon, 1990, vol. 28, No 1, pp. 103-111
10. Фенелонов В. Б. Пористый углерод. Новосибирск, Наука, 1995, 518 с.
11. Щукин Л.И. Корниевич М.В. Смотрина О.В. Скутина О.А. Горбунова О.В. Особенности селективного окисления углеродных материалов в низкотемпературной кислородной плазме. ХТТ 1997;4:39-42.
12. Щукин Л.И. Корниевич М.В. Безниско С.И. Вартапетян Р.Ш. Волощук А.М. Иванова Т.Н. Связь кинетических параметров окисления активированных углей в низкотемпературной кислородной плазме с микрокристаллической структурой углерода. ХТТ 2000;1:20-25.
13. Щукин Л.И. Безниско С.И. Вартапетян Р.Ш. Король Н.А. Щукин Е.Л. Корниевич М.В. Взаимодействие активированных углей с низкотемпературной кислородной плазмой. ХТТ 2002;2:23-29.
14. 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
15. Bourelle E. Konno H. Inagaki M. Structural defects created on natural graphite surface by slight treatment of oxygen plasma - STM observation -. Carbon 1999; 37:2041-2048.