

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫЕ ВОЛОКНА И УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА НА ИХ ОСНОВЕ КАК НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

(Обзор)

В.Я.Варшавский¹, Е.П.Маянов¹, А.А.Свиридов², А.В.Габерлинг²

¹ОАО «НПК»ХимпромИнжиниринг»

²ООО «Аргон»

подавляющее большинство углеродных волокон получают путем термообработки полимерных волокон, прежде всего на основе полиакрилонитрила (ПАН). Процесс превращения ПАН-волокон в углеродные происходит в твердом теле, а потому исходная структура ПАН-волокна во многом определяет особенности структуры и основные свойства углеродных волокон. В данном обзоре рассматриваются особенности образования наноразмерных элементов структуры ПАН-волокон и углеродных волокон на их основе, а также влияние этих элементов структуры на формирование прочности и модуля упругости углеродных волокон.

NANOSTRUCTURED POLYACRYLONITRILE AND CARBON FIBRES BASED ON IT

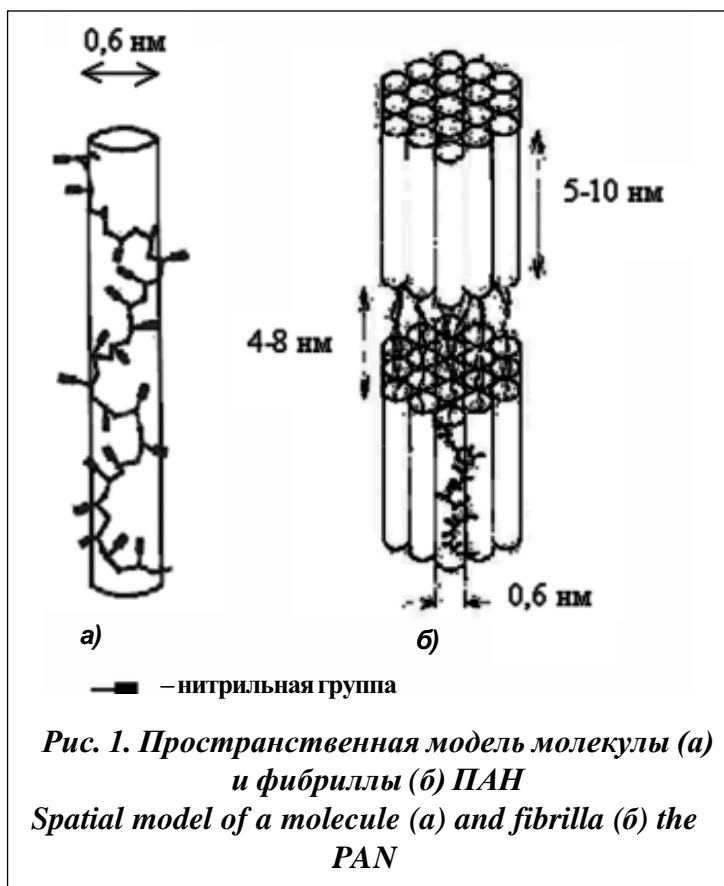
The main bulk of carbon fibres is produced by heat treatment of polymeric fibres, most of which are based on polyacrylonitrile (PAN). The transformation of PAN-fibres into the carbon fibres is going on in a solid state and that is why the microstructure of PAN-fibres determines the microstructure and main properties of carbon fibres to a large degree. In the present review paper, some aspects of the development of nanostructured PAN and carbon fibres as well as an effect of the nanostructure of the fibres on their elastic and strength characteristics of carbon fibres are discussed.

Keywords: carbon fibres, polyacrylonitrile (PAN), strength, elastic modulus.

1. Особенности формирования и свойства элементов наноструктуры ПАН-волокон

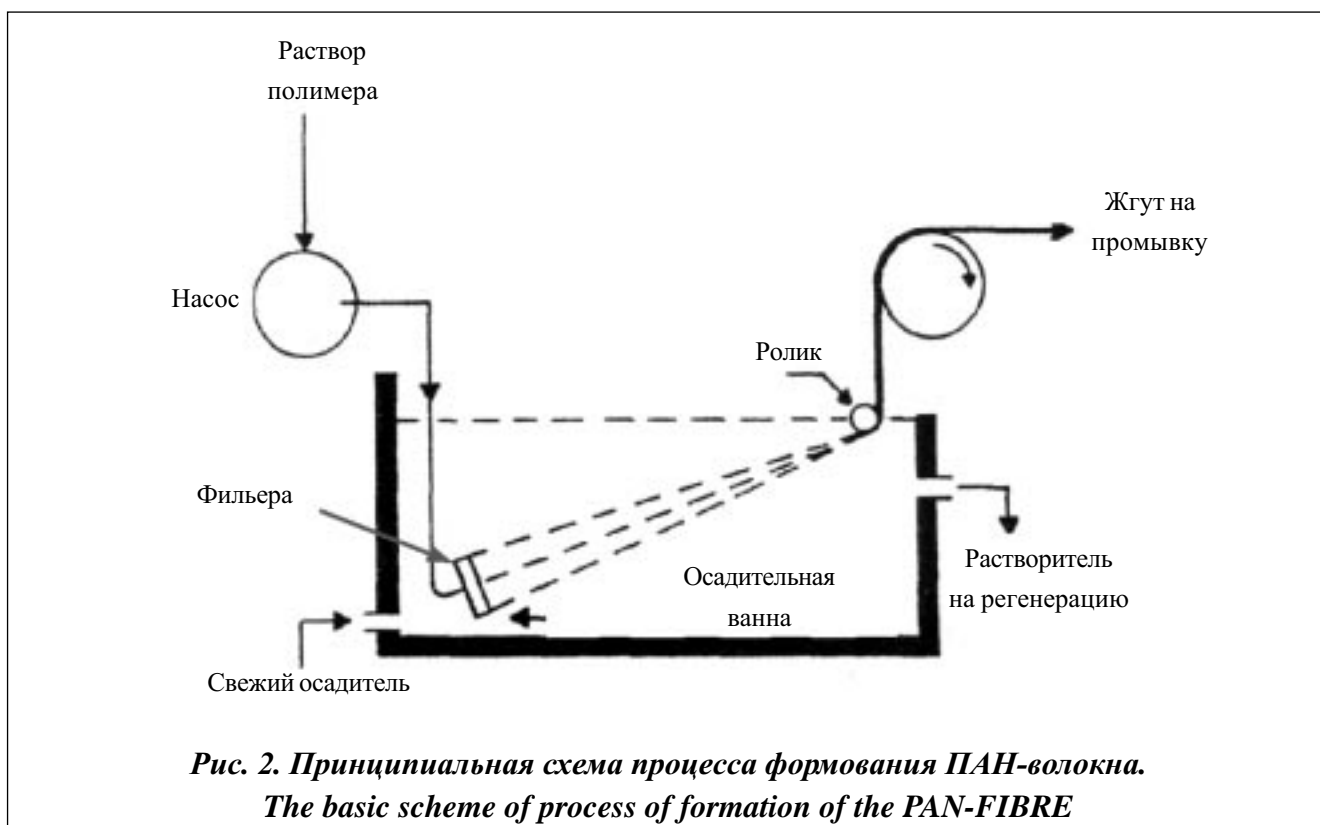
Наноразмерная структура ПАН-волокон закладывается еще на стадии получения полимера – растущие в ходе полимеризации макромолекулы ПАН, вследствие отталкивающего взаимодействия электроотрицательных атомов азота нитрильных групп имеют спиральную форму и становятся жесткими (рис. 1а). Диаметр такой спирали около 0,6 нм, а длина составляет порядка нескольких сотен нанометров. Макромолекулы в ПАН-волокне объединяются в удлиненные первичные надмолекулярные образования – микрофибриллы (рис. 1б). Средний поперечный размер микрофибрилл не превышает 15 нм.

Внутри микрофибрилл вдоль их оси последовательно чередуются дефектные кристаллы – кристаллиты – длиной 5-10 нм и аморфные прослойки между ними длиной 4-8 нм. Все эти элементы структуры имеют специфические наноразмеры.



При получении ПАН-волокон используется ряд методов проведения полимеризации, основными из которых являются суспензионная и растворная. Уже на стадии полимеризации вследствие развитой поверхности макромолекул происходит их объединение в микрофибриллы, которые обладают высокой прочностью и могут частично сохраняться даже при растворении полимера в хорошем растворителе. Поэтому крайне важно проводить полимеризацию с одновременным получением раствора полимера, пригодного для дальнейшего формирования волокна. В этом случае в растворе содержится минимальное число не растворившихся микрофибрилл, попадание которых в ПАН-волокно затрудняет ориентацию его структуры, а затем в ходе превращения в углеродное волокно приводит к снижению его прочностных характеристик.

ПАН-волокно, как правило, формируют из прядильного раствора по мокрому спосо-



бу в жидкую осадительную ванну. Принципиальная схема формования ПАН-волокна показана на рис. 2 .

В ходе формования прядильный насос с прецизионной точностью подает раствор полимера к фильере, которая представляет собой пластинку с отверстиями. Струйки раствора, пройдя отверстия, попадают в осадительную ванну, представляющую собой раствор растворителя и осадителя, чаще всего – воды. При формовании происходит ряд одновременных процессов, связанных не только с вымыванием растворителя из струйки, приводящим к осаждению одиночных волокон (моноволокон), но и с взаимодиффузией растворителя (из струйки) и осадителя (в струйку). Эти процессы протекают во времени, в результате чего на поверхности струйки может образовываться полимерная оболочка полимера, в то время как внутри струйки его осаждение еще не произошло. В зависимости от соотношения скоростей взаимодиффузии и осаждения полимера изменяется толщина, плотность и структура оболочки. На этот процесс определяющее влияние оказывает тип растворителя и состав осадительной ванны. Для получения высококачественного углеродного волокна необходимо, чтобы структура оболочки минимально отличалась от структуры ядра волокна, что достигается использованием в качестве растворителя водного раствора соли (роданида натрия) или (в случае органического растворителя) повышением концентрации растворителя в ванне.

Указанные особенности процесса формования влияют также на усредненную структуру ПАН-волокна, прежде всего на размер его структурных элементов. Для исследования структурных элементов, имеющих наноразмеры, используют электронную микроскопию высокого разрешения и рентгеноструктурный анализ.

Как показано в табл. 1, в ПАН-волокне, сформованном из органического растворителя, размеры кристаллитов (и, соответственно, фибрилл) заметно больше, чем у волокна, сформованного из солевого раствора [2]. Приведенные данные показывают, что изменением типа растворителя можно влиять на структуру ПАН-волокна.

Не меньшее влияние на структуру волокна оказывает состав осадительной ванны. Как видно из рис. 3, изменение концентрации растворителя в осадительной ванне влияет на плотность получаемых ПАН-волокон. Различие в плотности сформованных ПАН-волокон обусловлено наличием в них пор, количество которых, как это следует из приведенных на рис. 3 данных, зависит от состава осадительной ванны. Повышение плотности волокна и, соответственно, снижение его пористости способствует в ходе последующей термообработки формированию беспористого углеродного волокна с более высокими эксплуатационными характеристиками.

Важнейшим показателем структуры волокон является ориентация их анизотропных элементов – макромолекул и фибрилл – вдоль оси волокна. Такая ориентация обеспечивается вытяжкой. Рассматривая структурные особенности процесса вытяжки следует отметить, что для невытянутого

Таблица 1

Влияние типа растворителя при формовании ПАН-волокна на размер кристаллитов в сформованном волокне

№№ п/п	Тип растворителя	Размер кристаллита, нм
1	Органический	10
2	Раствор соли	6

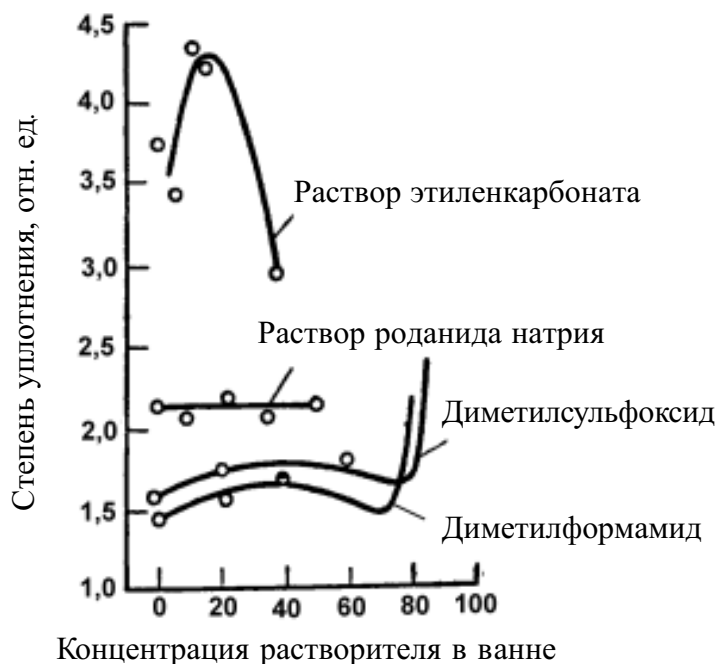


Рисунок 3. Зависимость степени уплотнения ПАН-волокна от содержания растворителя в осадительной ванне. Растворители указаны на рисунке

Dependence of degree of consolidation of the PAN-FIBRE on the solvent maintenance in a spinning bath. Solvents are specified in drawing

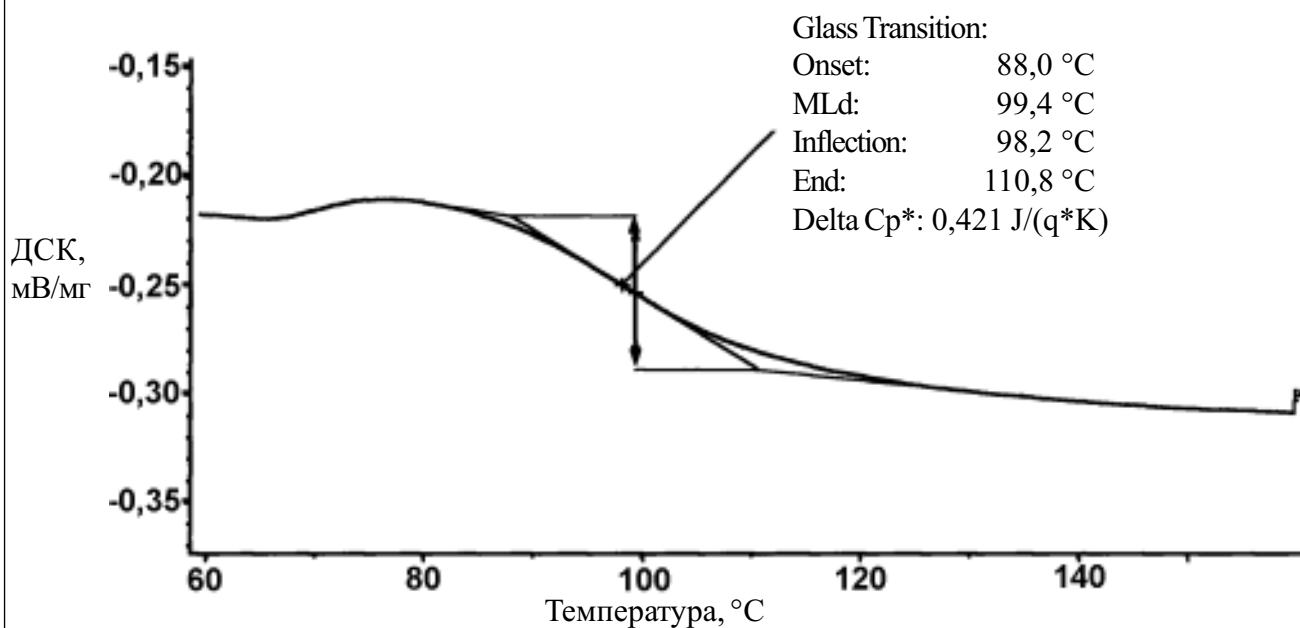


Рисунок 4. Кривая ДСК ПАН-волокна, сформованного с органическим растворителем
DSC Curve of the PAN-FIBRE spinned with organic solvent

волокна характерно неупорядоченное расположение кристаллитов и аморфных областей. В процессе получения ПАН-волокна реализуются три последовательных стадии вытяжки. Фильерная вытяжка осуществляется между фильерой и первым приемным роликом (рис.2). Сформованное волокно после предварительной промывки подвергается пластификационной вытяжке. В качестве пластификатора в процессе такой вытяжки используются остатки растворителя, содержащиеся в волокне после предварительной промывки. После пластификационной вытяжки волокно окончательно отмывают от растворителя и сушат. Сушка ПАН-волокна проводится на нагретых роликах. В результате фильерной и пластификационной вытяжек в волокне возникает некоторая упорядоченность аморфных и кристаллических участков, однако ориентационные эффекты выражены недостаточно.

После окончательной сушки волокно подвергают термической вытяжке. При термовытяжке из-за жесткости макромолекулы ПАН возможно ее перенапряжение, приводящее при последующей термообработке к деструкции и появлению дефектов, снижающих прочность УВ. Для уменьшения уровня перенапряжения при получении ПАН-волокна используют ряд приемов. Прежде всего, для получения волокна используют не гомополимер акрилонитрила, а сополимер, вводя при полимеризации второй сомономер, чаще всего метилакрилат, который обеспечивает так называемую внутримолекулярную пластификацию.

В свою очередь, проведение вытяжки в активной среде – перегретом паре – способствует одновременному протеканию релаксационных процессов. Одновременно с ориентацией кристаллитов они сопровождаются некоторой разориентацией макромолекул в неупорядоченных (аморфных) областях структуры, что и представляет собой структурное следствие процесса релаксации возникающих в ходе вытяжки внутренних напряжений.

Перечисленные выше особенности изменения тонкой структуры ПАН-волокна, состоящей из элементов, имеющих наноразмеры, контролируются в ходе процесс получения волокна. Такой контроль осуществляется как непосредственно с помощью электронно-микроскопических и рентге-

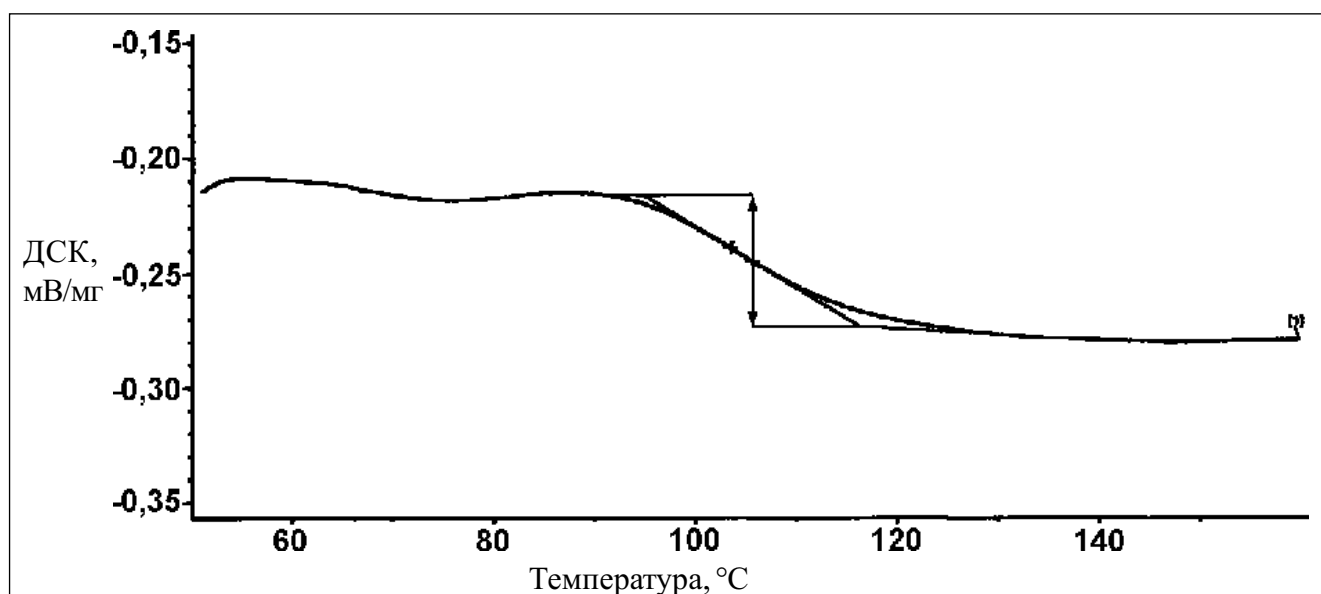


Рисунок 5. Кривая ДСК ПАН-волокна, сформованного из водно-солевого раствора
DSC Curve of the PAN-FIBRE spinned with water-salt solution

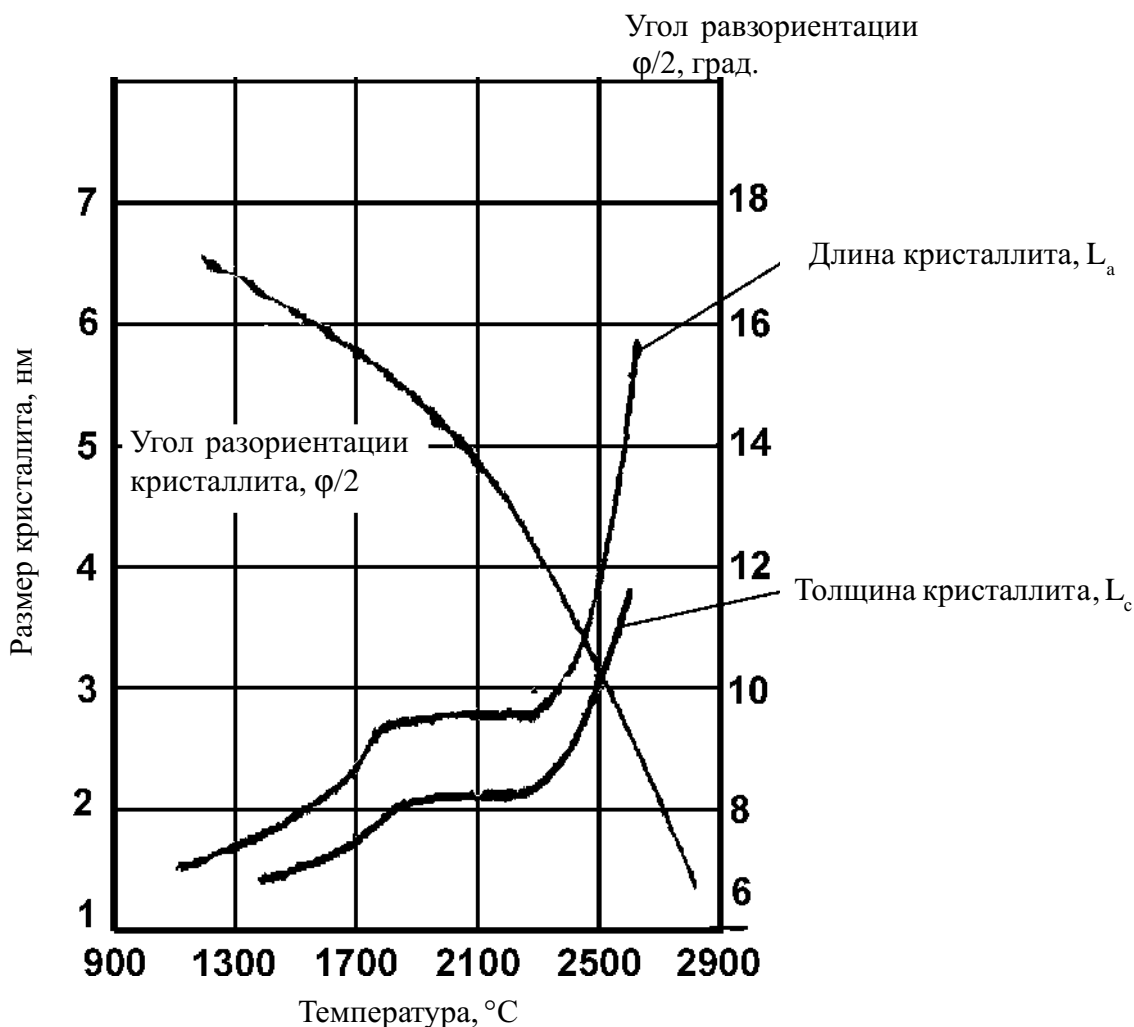


Рисунок 6. Изменение размеров и ориентации кристаллитов с ростом температуры обработки углеродного волокна
A variation of the sizes and crystallite orientation with growth of temperature of processing of a carbon fibre

Таблица 2

Результаты калориметрии ПАН-волокон

Тип образца	Характерные температуры области перегиба, °C				Теплоемкость C_p , Дж/г.К
	Начало	Середина	Конец	Точка перегиба	
Органический	88,0	99,4	110,8	98,2	0,421
Раствор соли	95,0	105,6	116,3	103,5	0,342

ноструктурных исследований, так и опосредовано при изучении особенностей поведения волокон при его нагреве.

Дополнительно проводятся термомеханические и термогравиметрические исследования. Используются также данные дифференциальной сканирующей калориметрии. В ходе этих анализов определяются внутренние напряжения в волокне и температурные диапазоны тепловых эффектов и потерь волокном массы.

На рис.5 и 6 приведены сравнительные характеристики ПАН-волокон, сформованных из органического растворителя и водного раствора соли, полученные методом ДСК. В табл.2 приведены сводные данные о структурных особенностях указанных волокон [2].

Сравнение характерных температур области перегиба калориметрической кривой позволяют сделать вывод об определяющем влиянии на процесс стеклования полимера растворителя, применяемого при формовании волокна. В случае органических растворителей стеклование протекает при относительно меньших температурах, чем при использовании в качестве растворителя водного раствора соли. Как известно, за процесс стеклования ответственны неупорядоченные аморфные области полимера. В работе [4] на примере ряда полимеров показано, что температура стеклования должна быть прямо пропорциональна энергии, необходимой для изменения подвижности сегмента.

Сравнение данных, приведенных в табл.1 и 2, позволяет сделать вывод, что, несмотря на меньшие размеры кристаллитов при формовании из солевого раствора, подвижность находящихся в аморфной фазе молекул ПАН в этом случае ниже подвижности молекул ПАН в волокне, сформованном из раствора в органического растворителя. Из приведенных данных следует возможность влияния на плотность и, соответственно, подвижность аморфных участков наноструктуры ПАН-волокон путем подбора соответствующего растворителя.

Полученный результат подтверждается сравнением значений теплоемкости, которая является одной из важных показателей структуры полимерных волокон. Известно, что многообразные различия в свойствах полимеров определяются взаимным расположением молекулярных цепей, их гибкостью и энергией межмолекулярного взаимодействия. При этом значения теплоемкости непосредственно зависят от гибкости молекулярных цепей и их агрегатов в аморфной области, и они тем меньше, чем больше жесткость полимерных цепей [4]. Действительно, волокна, сформованные из солевого раствора, имеют меньшую теплоемкость, чем волокна, сформованные из органического растворителя, что подтверждает большую жесткость их сегментов в аморфной области и меньшую склонность к разориентации при горячей вытяжке.

2. Особенности формирования и свойства наноструктуры углеродного волокна

При получении углеродных волокон процесс структурообразования направлен на превращение полимерной структуры в графитоподобную. Однако этот процесс по своей природе является твердофазным, а потому протекает в объеме не только полимерного волокна, как физического тела, но и внутри тех структурных образований, которые присущи полимерным волокнам. Поэтому рассмотренные изменения имеющих наноразмеры элементов тонкой структуры ПАН-волокна, оказывают определяющее влияние на формирование наноструктуры и зависящих от нее упругопрочностных свойств получаемого углеродного волокна.

Твердофазная природа процесса превращения полимерной структуры в углеграфитовую имеет ряд принципиальных особенностей. Прежде всего, процесс превращения ПАН-волокон при термообра-

ботке протекает неодновременно по всему объему волокна [5]. Процесс начинается в аморфных участках структуры, при этом кристаллиты остаются незатронутыми и играют роль «держаших» элементов структуры. При достижении определенной глубины превращения в аморфных участках процесс начинается в кристаллитах, а превращенные аморфные участки начинают играть роль «держаших» элементов структуры. Начиная с этого этапа, все дальнейшие термопревращения происходят ступенчато и различные по строению участки структуры в этих превращениях одновременно не участвуют.

В результате вышеперечисленной специфики при превращении ПАН-волокон в углеродные волокна последние сохраняют ряд особенностей структуры исходных полимерных волокон, прежде всего их фибриллярное строение. Поэтому образующиеся графитоподобные плоские молекулы развиваются внутри фибрилл, сохранившихся в наследство от ПАН-волокон с линейными макромолекулами, что придает ориентацию растущим углеграфитовым структурам. Это явление носит название псевдоморфизма, поскольку для плоских молекул углеграфитовых материалов (графенов) характерна не фибриллярная, а чешуйчатая надмолекулярная структура

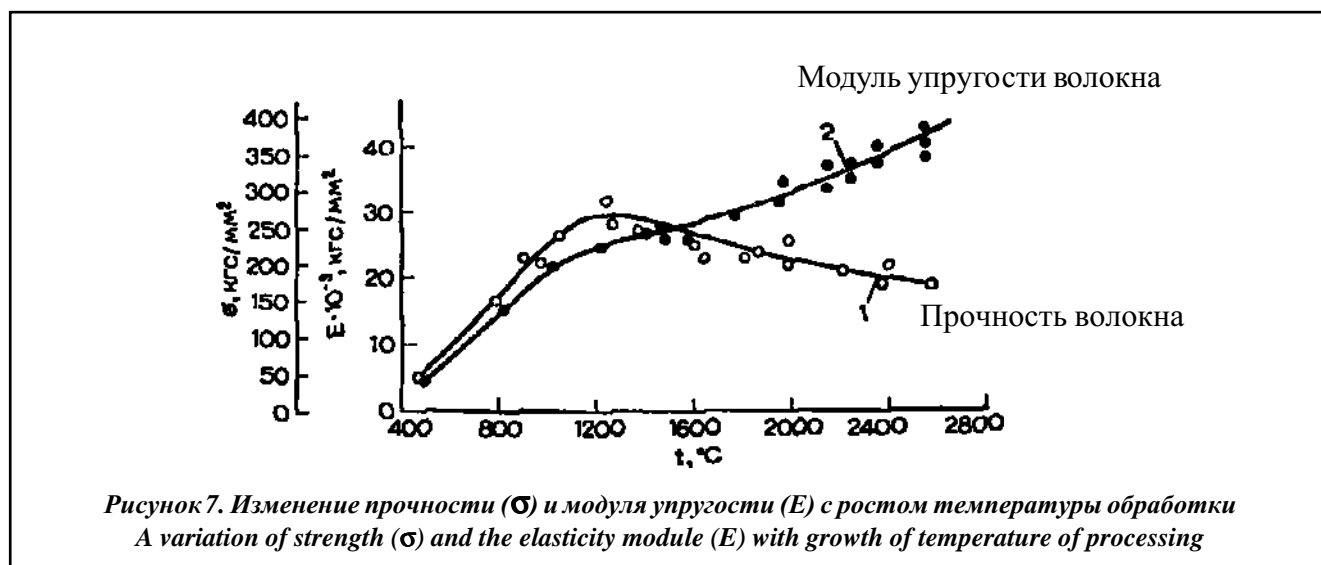
При термопревращении ПАН-волокон в углеродные необходимо обеспечить такие условия термообработки, при которых формируется высокоориентированная упорядоченная структура углеродного волокна. Такие условия определяются параметрами процесса термообработки – конечной температурой, скоростью нагрева, составом газовой среды, деформацией волокна.

Специфическая структура углеродного волокна состоит из имеющих наноразмеры элементов, наследованных от структуры ПАН-волокон. К таким элементам, прежде всего, относятся фибриллы [6, 7].

Отмеченные элементы структуры углеродного волокна, имеющие наноразмеры, оказывают определяющее влияние на его основные свойства. Так увеличение температуры карбонизации с 1700 до 2700°C приводит к росту размеров кристаллитов с 2-2,5 нм до 4-6 нм и снижением величины угла их разориентации (рис. 6 [5]).

Не меньшее влияние на ориентацию оказывает деформация волокна при термообработке. В ходе высокотемпературной обработки углеродного волокна при 2500°C увеличение вытяжки с 2 до 5% приводит к заметному падению угла разориентации кристаллитов ($\varphi/2$) с 10° до 6°.

Совершенствование структуры и ориентация кристаллитов сопровождается ростом модуля упругости углеродного волокна с 220 ГПа до 300 ГПа (рис. 7), а увеличение вытяжки с 300 до 350



ГПа. В то же время прочность углеродных волокон не растет с увеличением температуры получения волокна свыше 1200-1500 °С (рис. 7).

Прочность углеродного волокна зависит от наличия в волокне дефектов структуры и ее напряженности. Как уже указывалось, снижение напряженности в углеродном волокне зависит от напряженности исходного ПАН-волокна и наноразмеров его кристаллитов, а также от ориентации структурных элементов в углеродных волокнах. Ориентация структуры углеродного волокна достигается проведением процесса термообработки под контролируемым напряжением. Падение ориентации кристаллитов при снижении вытяжки углеродного волокна сопровождается падением его прочности с 4 ГПа до 3,2 ГПа. В то же время рост размеров кристаллитов в ходе графитации отрицательно влияет на прочность углеродного волокна, поскольку при этом возрастают внутренние напряжения в его структуре. Так повышение температуры термообработки, приводящее к увеличению размера кристаллита с 2 нм до 5 нм приводит к снижению прочности волокна с 3,0 ГПа до 2,0 ГПа.

Не меньшее значение имеет однородность структуры ПАН-волокна в поперечном сечении, определяющая однородность структуры углеродного волокна. Сравнение структуры двух типов волокон: среднепрочного Т-300 (прочность 3,2 ГПа) и высокопрочного Т-1000 (прочность 5,7 ГПа) [8] показывает, что для достижения высокой прочности наноструктура углеродного волокна должна быть мелкокристаллической и однородной.

Суммируя приведенные выше данные, можно сделать вывод, что основные упруго-прочностные показатели углеродного волокна зависят от параметров его структурных элементов, имеющих наноразмеры. Эти параметры, в свою очередь, определяются соответствующими характеристиками структуры исходного ПАН-волокна, характеристики которых зависят от параметров технологических процессов получения исходного ПАН-волокна и углеродного волокна на его основе.

Библиографический список

1. Bashir Z. // Carbon. – 1991. – V.29. № 8. – P.1081.
2. Варшавский В.Я., Свиридов А.А., Селезнев А.Н. и др. //Химические волокна – 2009 - № 4. С. 14.
3. Пакшвер Э.А. Полиакрилонитрильные волокна. В кн. Карбоцепные синтетические волокна, под ред. К.Е.Перепелкина. М.: Химия, 1973, с. 7.
4. Файнберг Э.З. Исследование структуры химических волокон термодинамическими методами. Дисс. докт. хим. наук. Мытищи. ВНИИВ. 1969 г. 389 с.
5. Варшавский В.Я. // Углеродные волокна. изд. 2, М. – 2007, 499 с.
6. Diefendorf R.J., Tokarsky E. High performance carbon fibers. // Polym. Eng. Sci. 1975.- N 15(3), p. 150.
7. Bennett S.C. Strength structure relationships in carbon fibres, PhD Thesis, University of Leeds, 1976.
8. Naito K., Tanaka Y., Yang J.-M., Kagawa Y. // Carbon. 2008. V. 46, № 2. P. 189-195.

Сведения об авторах

В.Я.Варшавский: докт. техн. наук, академик РАЕН, главный специалист ОАО «НПК»Химпроминжиниринг», г. Москва, Россия, Varshavskiy.V.Y@khpe.ru.

Е.П.Маянов: Генеральный директор ОАО «НПК»Химпроминжиниринг», г. Москва, Россия. Mayanov.E.P@khpe.ru.

А.А.Свиридов: Канд. техн. наук, директор ООО «Аргон», г. Балаково Саратовской обл., Россия, Sviridov.A.A@rus-carbon.ru.

А.В. Габерлинг: Начальник лаборатории ООО «Аргон», г. Балаково Саратовской обл., Россия, Gaberling.T.A@rus-carbon.ru.