



Конструкционные функциональные волокнистые КОМПОЗИТЫ

Микрюков Константин Валентинович

тел. 231-89-39,

e-mail: mikrukov@kstu.ru



УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА

1. Понятие УВ
2. Технология получения волокон
3. Основные свойства
4. Применение



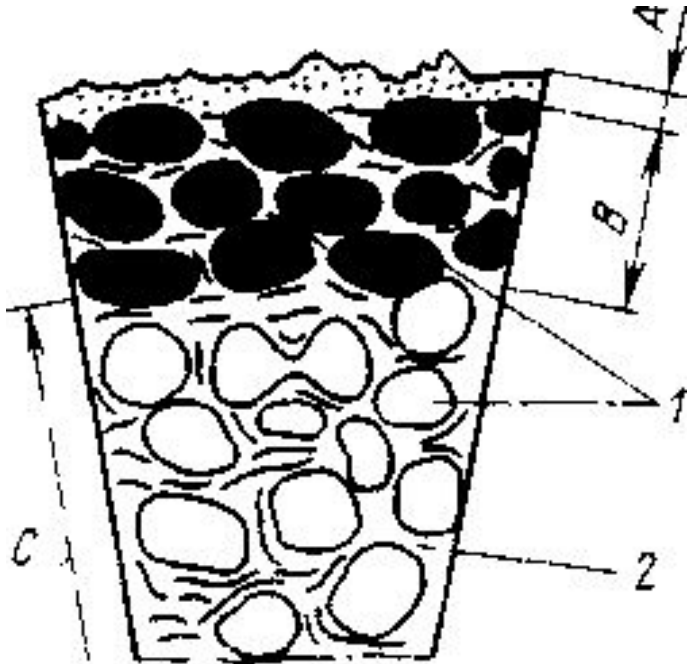
Особенности УВ

- ✓ высокие прочность и модуль упругости
- ✓ низкая плотность (высокие удельные показатели)
- ✓ высокая теплостойкость
- ✓ электрофизические свойства - от полупроводников до проводников с проводимостью, характерной для металлов)
- ✓ могут иметь сильно развитую поверхность (1000 - 2000 м²/г).



Структура углеродного волокна

- ❑ УВ относятся к гомогенно-неграфитирующимся формам углерода
- ❑ Структура УВ наследуется от исходного сырья
- ❑ УВ анизотропны
- ❑ Характерный элемент структуры - закрытые поры, которые могут занимать до 33% объема волокна. Увеличение числа пор снижает прочность волокна при растяжении
- ❑ УВ на основе пеков и фенольных смол изотропны и представляют собой типичный стеклоуглерод.



- А - поверхностный слой
- В - высокоориентированная зона
- С - низкоориентированная зона
- 1 - микрофибриллы
- 2 - аморфный углерод



Требования к органическим волокнам для производства УВ

- исходные волокна должны сохраняться как единое целое на всех стадиях производства;
- не должны образовывать «расплава» ни на одной из стадий производства.
- в процессе пиролиза не должно происходить слишком большого испарения летучих, чтобы выход волокна после обработки был бы экономически оправдан;
- атомы углерода в процессе пиролиза должны иметь тенденцию к образованию графитовых плоскостей, определяющих оптимальные свойства;
- максимально низкая цена;



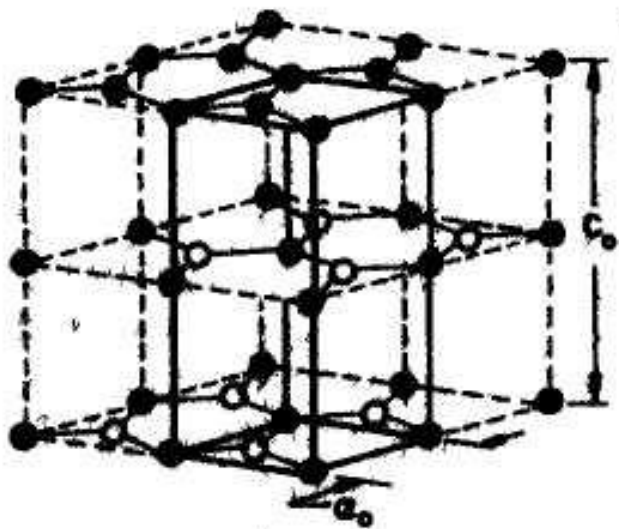
Основное сырье для УВ

- УВ из полиакрилонитрила (ПАН)
- Углеродные волокна из пеков
- УВ из ГТ –В
- Фенольные смолы
- Фураны

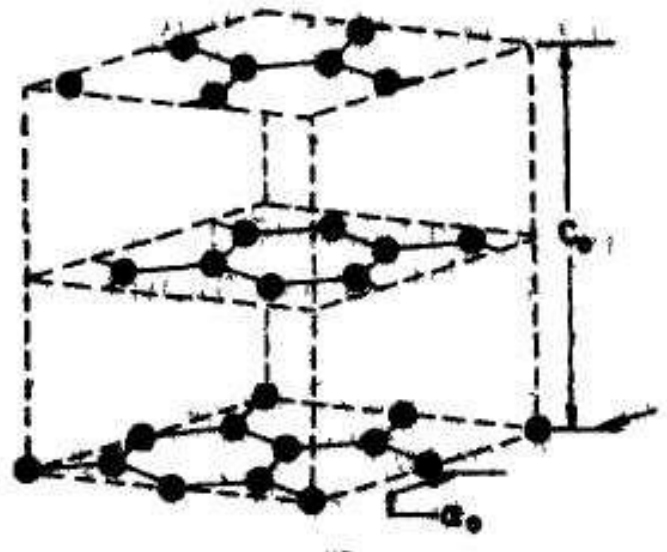


Кристаллографическая структура

- ⇒ Процесс получения УВ - высокотемпературная обработка (карбонизация и графитизация) органического волокна, при которой в результате термической деструкции осуществляется переход от органического к УВ.
- ⇒ Карбонизация заканчивается в интервале температур $1173 \div 2273$ К, содержание углерода в волокне - $80 \div 99$ %. (карбонизованное волокно).
- ⇒ Графитизация проводится при температурах до 3273 К (графитированное УВ), содержание углерода в волокне – 99 %



идеального кристалла
графита



графита с турбостратной
структурой



Технологические операции получения УВ

❖ Карбонизация

❖ Графитация

- строго регулируемых температурно-временных режимах в вакууме и различных средах
- одновременное вытягиванием волокна
- на стадии карбонизации часто применяются катализаторы и вещества, модифицирующие УВ

❖ Другие операции

- предварительное окисление
- обработка для удаления примесей
- из пеков и фенольных смол волокна предварительно формуют
- могут быть включены текстильная подготовка исходного волокна, текстильные операции на отдельных технологических переходах
- для модификации теплофизических, электрофизических и других свойств УВ в прядильный раствор вводят тугоплавкие и термостойкие соединения
- модификация свойств УВ методом газофазового нанесения на поверхность карбонизованных волокон пироуглерода, карбида кремния, нитрида бора

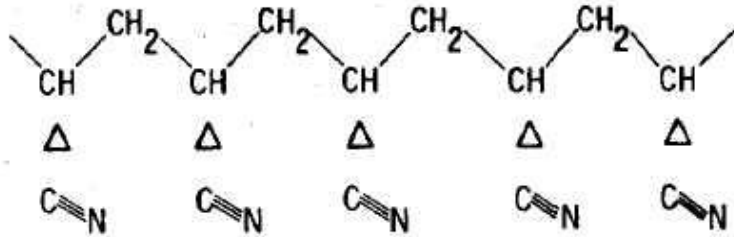


Процесс переработки ПАН в УВ

- А. Формование исходного ПАН-волокна;
- В. Предварительная вытяжка;
- С. Стабилизация при 220 °С на воздухе под натяжением;
- Д. Карбонизация при 1500 °С в атмосфере инертного газа;
- Е. Графитизация при 3000 °С в атмосфере инертного газа.



Процесс переработки ПАН в УВ



Структура идеальной ПАН-молекулы

Формование исходного ПАН-волокна в основном по мокрому способу: (полимер растворяется, и прядильный раствор, пройдя через фильеру в осадительную ванну, образует волокно. Затем волокно проходит стадию промывки, вытяжки и сушки. Изменяя скорость формования, параметры осадительной ванны и скорость приема волокна, можно влиять на образование надмолекулярной структуры ПАН-В)

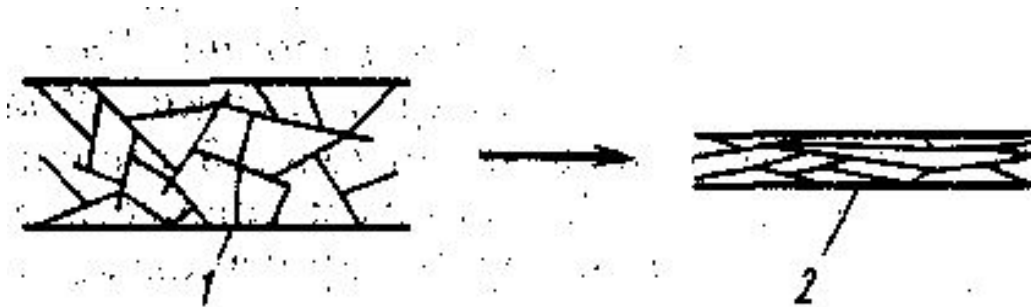
Молекулярная структура и свойства волокна зависят от технологии его получения

Результатом процесса мокрого формования является образование ориентированных структур в волокнах ПАН



Ориентационная вытяжка

Ориентация фибрилл при образовании трехмерной сетки может быть повышена вытяжкой волокна в осадительной ванне (при формовании) и из сополимера в горячей воде.



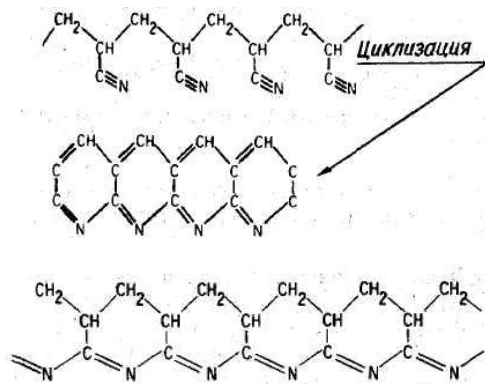
1- исходная фибриллярная сетка; 2 - вытянутое волокно

Вытяжка повышает механические свойства волокна



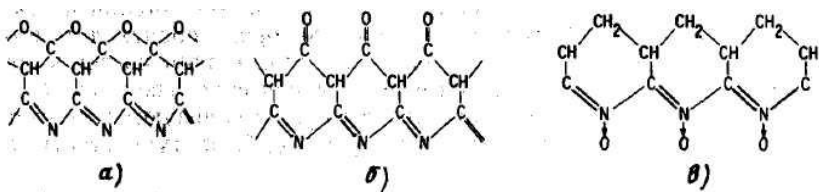
Стабилизация полимера

Цель — уменьшение гибкости макромолекул ПАН или по пути «связывания» молекул вместе для практически полного исключения релаксационных процессов и возможности дезориентации цепей. Образование лестничных структур в полимерах значительно повышает термическую стабильность материалов за счет образования более жестких «перемычек» из сильных углеродоуглеродных двойных связей.

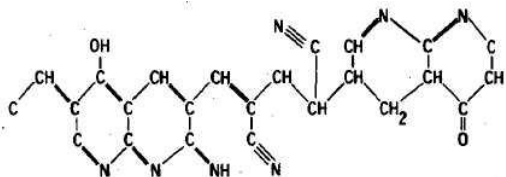


Образование лестничной структуры полимера в процессе циклизации ПАН

Идеальная структура ПАН, подвергнутого циклизации в атмосфере инертного газа (в изотермических условиях при температуре ниже 270 °С цианистого водорода образуется значительно меньше (потеря нитрильных групп приведет к низким механическим свойствам УВ)



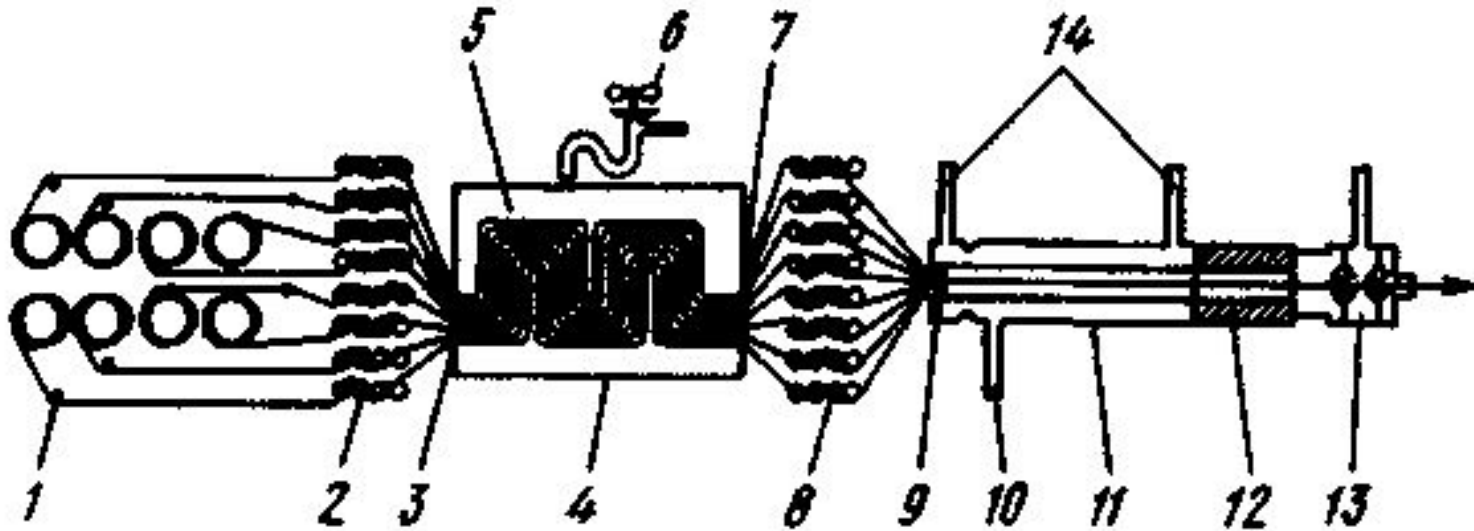
Процесс структурообразования при окислении ПАН (при стабилизации ПАН-В на воздухе проходит не только реакция циклизации, но и взаимодействие между полимером и кислородом среды)



Молекулярно-структурная модель окисленного ПАН



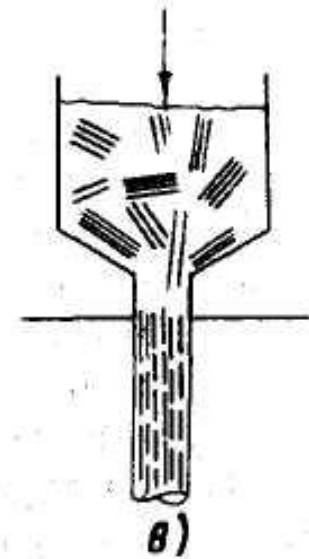
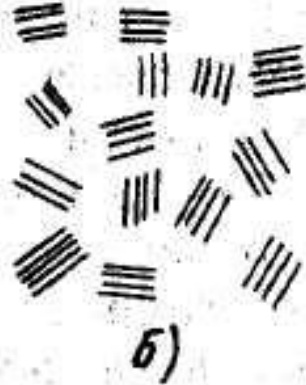
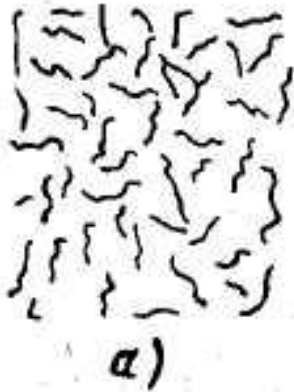
Схема совмещенного окисления и карбонизации ПАН-волокна



- 1 - шпулярник; 2 - система питающих роликов; 3 - впускное устройство; 4 - печь окисления; 5 - комплект роликов; 6 - вентилятор; 7 - выпускное устройство; 8 - система тянущих роликов; 9 - приемные вальцы; 10 - штуцер для подачи инертного газа; 11 - печь карбонизации; 12 - высокотемпературная зона печи карбонизации; 13 - вакуумная камера; 14 - штуцера для отвода отходящих газов



Процесс получения волокна из жидкокристаллических пексов



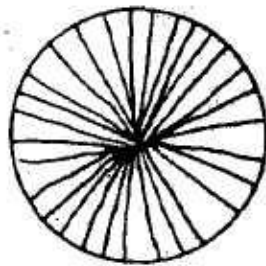
а – изотропный расплав, **б** – жидкокристаллическая (мезоморфная) фаза, **в** – ориентированное волокно



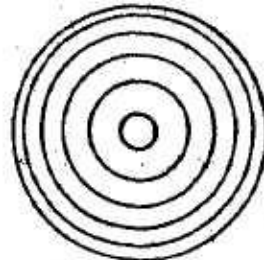
Структура УВ при вытяжке

Скорость формования УВ 127 м/мин, степень фильерной вытяжки выбирается $\sim 1000:1$. Конечный диаметр волокон - $10 \div 15$ мкм

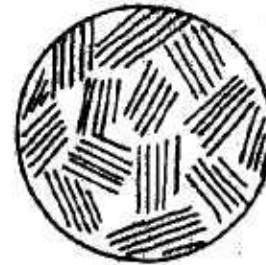
При высоких степенях вытяжки образуется структура оболочка - ядро. Молекулярная ориентация неоднородна и уменьшается к центру волокна. Волокна, подвергнутые сильной вытяжке и обладающие высокой степенью молекулярной ориентации, оказываются более однородными.



а)



б)



в)

а - радиальная; б - луковичная; в - радиально-изотропная
Структуры УВ, полученных из пекон



Окончательная обработка УВ

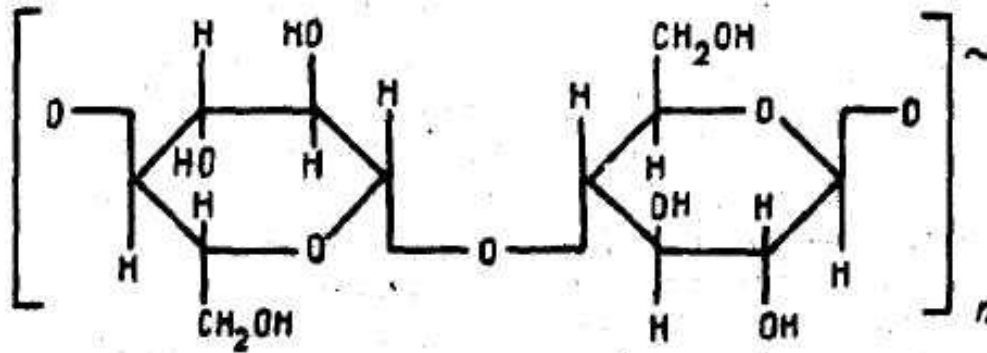
- ✓ Термообработка при температуре ~ 300 °С в кислородсодержащей атмосфере с целью сшивки пеков (для избежания протекания релаксационных процессов при высоких температурах)
- ✓ В результате обработки большие блюдцеобразные молекулы, соединенные вместе в мезофазной структуре, сшиваются под влиянием окислительной полимеризации и образуют стабилизированное волокно.
- ✓ Термоотверждение 950 °С (быстрое выделение летучих и продуктов, образовавшихся при сшивке волокна, возникают структурные дефекты в виде пузырей и трещин)
- ✓ Печь предкарбонизации 1000 °С
- ✓ Печь графитизации (термообработка при 1200÷3000 °С определяет свойства УВ)



УВ из ГЦ

Волокна на основе ГЦ получаются методом мокрого формования из древесной целлюлозы.

Промышленность выпускает несколько видов ГЦВ. Хорошим сырьем для получения УВ с очень высокими свойствами являются полиинозные и вискозные волокна с высокими степенями полимеризации.



Молекулярная структура гидрата целлюлозы

Основной факторов, ограничивающих применение ГЦВ - выход УВ 10÷30 %.



Стадии получения УВ из ГЦВ

- формование;
- стабилизация;

на воздухе нагрев со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ до температуры $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ протекает большое число реакций (физическая десорбция воды, образование воды в результате отщепления гидроксильных групп от основной цепи полимера, деполимеризация, с выделением H_2O , CO и CO_2 , циклизация и образование графитоподобных сложных структур)

Вытяжка неэффективна

Т.к. летучие вещества, содержащие углерод; испаряясь, уменьшают выход УВ, то необходимо ингибирование образования летучих смол газовой атмосферой, предварительная химическая обработка волокна и т.д).

Время стабилизации ГЦВ от 20 мин до 10 ч

- карбонизация $1000\div 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере инертного газа под натяжением, при натяжении происходит перестройка графитовой структуры, что повышает физико-механические свойства графитизированных моноволокон.
- графитизационное вытягивание при $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Волокна находятся при этой температуре очень короткое время, но могут быть дополнительно вытянуты на 100 %. Вытяжка обеспечивает ориентацию, позволяющую достичь высоких физико-механических свойств УВ. (E вытянутого УВ 700 ГПа, E для невытянутого УВ ~ 70 ГПа)



Обработка УВ

Нанесение замасливателей (0,5-7%):

Применяются поливиниловый спирт, эпоксидные смолы, полиимиды и воду.

Покрытие наносят как на подвергшуюся обработке, так и на исходную поверхность волокна.

Замасливатели не только улучшают перерабатываемость и абразивную стойкость УВ, но и повышают его адгезию к полимерной матрице

Поверхностная обработка - окисление, нанесение органического или неорганического покрытия, вискоризация или облучение.

Идеальная поверхностная обработка волокон должна приводить к увеличению сдвиговых характеристик волокон при очень малом влиянии на продольные физико-механические свойства. Она должна быть кратковременной, хорошо контролируемой и недорогостоящей. Наиболее распространенной является жидкостная окислительная термообработка. Газовое («сухое») окисление связано с большими трудностями контроля



Обработка УВ

Обработка	Влияние на механические свойства
<i>«Мокрое окисление»</i>	
HNO_3	Возрастает предел прочности при межслоевом сдвиге на 25÷200%. Снижается предел прочности при растяжении. Эффект связан со степенью графитизации и свойствами исходного волокна
$\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$	Возрастает предел прочности при межслоевом сдвиге на 100÷200%. Уменьшаются пределы прочности и текучести при растяжении
Гипохлорит, NaClO	На 30÷100% возрастает предел прочности при межслоевом сдвиге
Хромовая кислота	Уменьшается предел прочности при растяжении. Волокно разрушается
Электролитический NaOH	На 70÷120 % возрастает предел прочности при межслоевом сдвиге, но снижается предел прочности при растяжении
<i>«Сухое» окисление»</i>	
Вакуумная десорбция	На 20 % повышается предел прочности при межслоевом сдвиге
Воздух	На 10÷200 % возрастает предел прочности при межслоевом сдвиге, но процесс трудно контролируется
Кислород или озон	На 20÷40 % повышается предел прочности при межслоевом сдвиге, но процесс трудно контролируется
Каталитическое окисление	На 50÷100 % возрастает предел прочности при межслоевом сдвиге
<i>Покрытие»</i>	
HNO_3 -f- полимерное покрытие	Возрастает предел прочности при межслоевом сдвиге значительно, чем при обработке только HNO_3
Воздух (или другие газы, содержащие свободный кислород) и блоксополимеры	Возрастает предел прочности при межслоевом сдвиге на 50÷100 %
<i>Нанесение покрытия из газовой фазы»</i>	
Пиролитический углерод	На 25÷60 % возрастает предел прочности при межслоевом сдвиге в зависимости от типа волокна
Кремний (силиконы)	Небольшое возрастание предела прочности при межслоевом сдвиге. Возрастает стойкость к окислению
Металлы	Возрастает стойкость к окислению
Вискеризация	На 200÷400 % возрастает предел прочности при межслоевом сдвиге для различных типов волокон
Радиационная обработка	Наблюдается слабое возрастание пределов прочности при межслоевом сдвиге и изгибе



Механические свойства УВ

Марка волокна	d, мкм	γ , 10^3 кг/м ³	E, ГПа	σ_B , 10^2 МПа	δ , %
РФ					
ВМС-3	7,0	...	250	14,3	...
ВМН-4	6,0	1,71	270	22,1	...
ВЭН-210	9,9	...	343	14,7	...
Кулон	...	1,90	400 - 600	20,0	...
ЛУ-2	...	1,70	230	20 - 25	...
ЛУ-3	...	1,70	250	25 - 30	...
ЛУ-4	...	1,70	250	30,1 - 35	...
Урал-15	...	1,50 - 1,60	70 - 80	15 - 17	...
Урал-24	...	1,70 - 1,80	150 - 200	17 - 20	...
Элур	...	1,6	150	20,0	...
Великобритания					
Графил-А	...	1,76	192	25,5	...
Графил-HMS	...	1,88	365 - 400	20,0	0,5÷0,7
Графил-HTS	8,0	1,77	240	25 - 29	1
Модмор I	7,8	2,0	400 - 450	17 - 25	0,5
Модмор II	8,1	1,8	270	28,0	0,8 - 1,0
RAE-I	7,8	1,99	407	17,4	...
RAE-II	8,1	1,74	240	29,2	...



Механические свойства УВ

США					
Тип ВМ	7,5	1,94	380	18,9	...
Тип ВП	7,5	1,84	259	20,7	...
Торнел-40	6,9	1,56	276	17,2	0,8
Торнел-50	6,6	1,63	345	19,7	0,8
Торнел-75	...	1,86	525	24,5	...
Торнел-100	9,4	1,95	690	34,5	...
Торнел-БОБ	...	1,67	392	19,6	...
Торнел-758	...	1,82	540	23,5	...
Торнел-300	...	1,70	225	20,6	0,8
Торнел-400	...	1,78	206	27,5	1,0
Франция					
Ригилор-АС	12,4	1,75	200	20,0	1,5
Ригилор-АG	11,0	2,0	420	19,0	0,6
Япония					
Карболон-Z	6,0	1,95	380	24,15	...
Торейка-Т-300А	8,4	1,75	220÷250	25÷31	0,91÷2
Торейка-М-40А	7,9	1,80	370÷430	20÷25	0,5÷1,7
Тормолон-S	414	17,9	...



Физические свойства УВ

УВ	$\gamma, 10^3 \text{ кг/м}^3$	$T_{\text{субл}}, \text{ К}$	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$\Gamma, \%$	$c, \text{ кДж}/(\text{кг}\times\text{К})$
Графитированное	1,3÷1,9	3873	0,15÷3,0	1,0	0,66
Карбонизованное	1,30÷1,65	...	0,3÷1000	0,1÷10	0,66

УВ	$c, \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м}\times\text{К})$	$\rho, 10^{-5} \text{ Ом}\times\text{м}$	$\text{tg } \alpha' \text{ при } 10^{10} \text{ Гц}$
Графитированное	2	83,74÷125,6	0,003÷0,6	0,25÷0,33
Карбонизованное	4	0,837÷20,934	0,4÷70	0,17÷0,42

Примечание. $T_{\text{субл}}$ - температура сублимации; $S_{\text{уд}}$ - удельная поверхность;
 Γ — гигроскопичность.



Химические свойства УВ

Реагент	d, мкм	T, К	E, ГПа	σ_B , МПа
Без реагента	6,2	...	404	2144
50 % -ный раствор				
HCl	5,9	323	414	1882
H ₂ SO ₄	6,3	323	400	1538
HNO ₃	6,8	323	338	1469
NaOH	6,5	323	365	1772
H ₄ P ₂ O ₆	6,5	323	421	1586
H ₃ PO ₄	6,5	323	421	1710
CH ₃ COOH (ледяная)	6,1	...	434	1965
HCOOH (90 %-ный раствор)	6,1	293	421	1848
Сульфобензойная кислота (32 % -ный раствор)	6,5	...	441	2055

Примечание. Продолжительность воздействия реагента 257 суток.



Применение

- Нити бесконечной длины
- Жгуты
- Войлок
- Лента
- Ткань разнообразного ассортимента
- Трикотажные изделий