

Выводы

ПДМА обладает хорошей растворимостью в воде при обычной температуре, имеет характеристическую вязкость, превышающую вязкость в хорошем растворителе – ацетоне, проявляет полиэлектролитный эффект, постепенно гидролизуется в воде, образуя полимерное аммонийное соединение (соль третичного амина и очень слабой кислоты – воды), сначала мутнеет, а затем выпадает в виде гелеобразной массы при нагревании водного раствора до 38°C (фазовое разделение) и снова растворяется в воде при охлаждении раствора до температур ниже 38°C (подобный эффект повторяется многократно).

Список литературы

- [1] Аскаров М.А., Мухитдинова Н.А., Назаров А.А. Полимеризация аминоалкилакрилатов. Ташкент: ФАН, 1977. 176 с.
- [2] Ефимова Д.Ю., Шибалович В.Г., Николаев А.Ф., Андреева Е.Д. // ЖХХ. 1995. Т. 31. № 12. С. 1864–1865.
- [3] Ермилов Ф.В. Закономерности гомополимеризации N,N-диметиламиноэтилметакрилата диметилсульфата и его сополимеризация с акриламидом: Автореф. канд. дис. Л., 1992. 21 с.
- [4] Клопова Т.Ю. Флокулянты на основе сополимеров N- trimетиламиноэтилметакрилата метилсульфата с акрилонитрилом: Автореф. канд. дис. Л., 1992. 20 с.
- [5] Polyelectrolytes and their applications / Eds. A. Rembaum, E. Selegny. Dordrecht; Boston: D. Reidel Publ. Co., 1975. 343 р.
- [6] Панарин Е.Ф. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 2. С. 629–630.
- [7] Choudhary M.S., Varta J.K. // J. Macromol. Chem. 1983. V. A20. N 9. P. 941–956.
- [8] Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971. 536 с.
- [9] Брок Т. Мембранные фильтрации / Под. ред. Б.В.Мchedlishvili. М.: Мир, 1987. 464 с.
- [10] Кленин С.И., Барановская И.А., Валуаева С.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35А. № 7. С. 838–843.
- [11] Асеев В.О., Барановская И.А., Кленин С.И. // Высокомолекуляр. соединения. 1996. Т. 38А. № 6. С. 1038–1042.
- [12] Бунэ Е.В., Шейнкеч А.П., Изюмников А.Л. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25А. № 1. С. 93–98.
- [13] Зильберман Е.Н., Казанцев О.А., Салов В.Н., Лебедева И.В. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Горьков. гос. ун-т, 1987. Вып. 15. С. 68–71.
- [14] Корыта И. Ионы, электроды, мембранны / Под. ред. Ю.А.Чизмаджев. М.: Мир, 1983. 264 с.
- [15] McCornic C.L., Nonaka Takamasa, Johnson C.B. // Polymer. 1988. V. 29. N 4. P. 731–732.
- [16] Kungwatcharin Dawan, Jrie Masahiro // Macromol. Chem. Rapid Commun. 1988. V. 9. N 4. P. 243–246.
- [17] Binker Jh. Oberreich J., Meewes M., a. oth. // Macromolecules. 1991. V. 24. N 21. P. 5806–5810.
- [18] Егоян Р.В., Григорян В.В., Сафарян Г.Э. // Арм. хим. журн. 1985. Т. 38. № 10. С. 611–614.

Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. Вып. 8

УДК 546.26:536.425

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

© Е.А.Беленков, В.А.Тюменцев, С.А.Подкопаев, Ю.А.Крестьянников,
А.Н.Селезнев, В.Г.Шеррюбл, П.В.Семенов, Д.Н.Шибаленков

Челябинский государственный университет

Челябинский электродный завод

Уральский электрохимический комбинат, Челябинск
АО «Углеродпром», Челябинск

Поступило в Редакцию 24 июня 1997 г.

Методами рентгеноструктурного анализа изучены закономерности структурных преобразований высокомодульного углеродного волокна в процессе высокотемпературной (>3000 °C) термомеханической обработки, взаимосвязь структуры и свойств материала.

Углеродные высокомодульные волокна получают в процессе высокотемпературной обработки углеродсодержащих полимерных волокон при температурах выше 2500°C [1, 2]. Уникальные физико-механичес-

кие свойства углеродного волокна обусловлены особенностями его микроструктуры, в том числе высокой степенью текстуры углеродных лент (слоев) относительно оси филамента, которая формируется в

Таблица 1

Изменение физико-технических характеристик и параметров* структуры высокомодульного волокна в зависимости от нагрузки и вытяжки

№ образца	T	Удлинение, %	$\gamma, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$E_{\text{уд}}$, ГПа	$d_{002}, \text{нм}$	$L_c, \text{нм}$	F	$d_{110}, \text{нм}$	$L_a, \text{нм}$
Первая серия, нагрузка 1.5 кг									
1	T_1	5.5	—	—	0.3467	6.32	4.42	0.1223	9.9
2	T_2	6	—	—	0.3460	7.02	16.55	0.1224	12.4
3	T_3	6.5	—	—	0.3451	7.83	17.88	0.1227	14.1
4	T_4	7	—	—	0.3450	7.82	17.20	0.1227	15.4
5	T_5	7.5	—	—	0.3449	9.41	47.03	0.1228	22.2
6	T_6	8	—	—	—	—	—	—	—
7	T_7	8.5	—	—	—	—	—	—	—
Вторая серия, нагрузка 0.75 кг									
1	T_1	—	1.95	470	0.3468	6.78	21.77	0.1224	11.8
2	T_2	—	—	—	—	—	—	—	—
3	T_3	—	1.95	490	0.3455	7.13	10.22	0.1226	14.4
4	T_4	—	—	—	—	—	—	—	—
5	T_5	—	1.99	530	0.3448	8.57	16.98	0.1229	17.4
6	T_6	—	1.99	540	0.3452	7.75	17.63	0.1227	14.5
7	T_7	—	1.99	540	0.3440	8.90	17.28	0.1229	20.3
Третья серия, нагрузка 0.375 кг									
1	T_1	3.2	1.89	430	0.3467	7.04	—	0.1226	13.7
2	T_2	—	—	—	—	—	—	—	—
3	T_3	3.3	1.93	460	0.3465	7.02	—	0.1226	12.3
4	T_4	—	—	—	—	—	—	—	—
5	T_5	3.7	1.88	410	0.3464	6.82	—	0.1225	12.4
6	T_6	4.5	1.94	480	0.3460	7.09	—	0.1226	13.8
7	T_7	3.8	1.94	470	0.3454	7.43	—	0.1226	14.9
Четвертая серия, нагрузка 0.125 кг									
1	T_1	2.2	1.88	420	0.3470	6.66	8.10	0.1224	11.9
2	T_2	2.3	1.90	410	0.3466	6.48	8.14	0.1224	11.3
3	T_3	2.2	1.91	430	0.3458	7.17	11.73	0.1224	13.4
4	T_4	2.3	1.86	380	0.3469	6.38	11.23	0.1223	11.3
5	T_5	2.7	1.94	450	0.3453	7.61	9.72	0.1226	14.6
6	T_6	2.63	1.95	460	0.3453	7.67	9.96	0.1226	13.8
7	T_7	2.68	1.96	480	0.3452	7.80	13.90	0.1226	15.3

* d_{002} , d_{110} – межслоевое расстояние; L_c , L_a – средние размеры ОКР; F – степень текстуры – отношение суммы интегральных интенсивностей, равное отношению суммы интегральных интенсивностей максимумов 002 I_{002} областей когерентного рассеяния, ориентированных под углами $\phi = 0, 5$ и 10° , к сумме I_{002} областей когерентного рассеяния, ориентированных под углами $\phi \geq 15^\circ$; γ – удельная плотность; $E_{\text{уд}}$ – модуль Юнга.

процессе высокотемпературной термомеханической обработки (ТМО) углеродного жгута, испытывающего вытягивающую нагрузку.

В данной работе исследовано влияние температурного и механического воздействия на формирование микроструктуры высокомодульного углеродного волокна, синтезируемого при температурах выше 3000°C.

Экспериментальная часть

Синтез четырех серий образцов высокомодульного углеродного волокна проводили путем высокотемпературной ($>3000^\circ\text{C}$) термомеханической обработки

волокна ВМН-4 (жгут 7.2 К) в вакууме при постоянной нагрузке на жгут 1.5, 0.75, 0.375 и 0.125 кг. Температурные режимы обработки, одинаковые для одинаковых номеров каждой серии, устанавливали следующим образом. К протягиваемому через высокотемпературную печь жгуту из углеводородного волокна ВМН-4 прикладывали вытягивающую нагрузку 1.5 кг и увеличивали температуру печи до T_1 , при которой относительное удлинение волокна составило 5.5%. После этого нарабатывали 100 м высокомодульного углеродного волокна (образец 1.1). Затем увеличивали температуру нагрева печи до T_2 , при которой относительное удлинение составляло 6%, и вновь нарабатывали 100 м волокна, и т.д. Для

синтеза образцов 2.1, 3.1 и 4.1 волокна второй–четвертой серий первоначально устанавливали вытягивающую нагрузку на жгут 1.5 кг и, контролируя его относительное удлинение, увеличивали температуру в печи до T_1 (относительное удлинение 5.5%). Затем, не изменяя температуры, нагрузку на жгут уменьшали до 0.75, 0.375 или 0.125 кг и нарабатывали по 100 м углеродного волокна (табл. 1). Для синтеза последующих образцов волокна второй–четвертой серий также при стандартной вытягивающей нагрузке 1.5 кг поднимали температуру нагрева печи до T_2 , T_3 , ..., T_7 и нарабатывали по 100 м высокомодульного волокна при соответствующих вытягивающих нагрузках. Таким образом были синтезированы образцы углеродного волокна четырех серий при одинаковой температуре, но различной механической нагрузке. Относительное удлинение жгута ВМН-4 при соответствующем режиме ТМО приведено в табл. 1.

Для рентгеноструктурного анализа и определения физико-механических свойств высокомодульного углеродного волокна готовили образцы в виде прямоугольных по сечению балочек путем прессования в специальной матрице параллельно расположенных и пропитанных эпоксидной смолой жгутов волокна по методике, описанной в работе [3]. Для текстурных исследований (аппарат ДРОН-3, $\text{Co}_{K\alpha}$ и $\text{Cu}_{K\alpha}$, фильтрованное излучение) из каждой балочки готовили серии образцов, различающихся углом ϕ плоскости среза к оси филаментов (0, 5, 10, 15, 20, 25 и 30°). Профили дифракционных максимумов 002 записывали в одинаковых условиях при скорости вращения гониометра 0.25 град·мин⁻¹. Информацию о форме профилей дифракционных максимумов для их последующей математической обработки вводили с шагом 0.05°. Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по интегральной ширине линии [4], межплоскостное расстояние – по центру тяжести максимума. В качестве эталона использовали дисперсный кремний. Текстуру образцов высокомодульного углеродного волокна анализировали по профилям максимумов 002 [5].

Положение центра тяжести максимума 002 образца 1.1 (нагрузка на жгут P 1.5 кг, вытяжка 5.5%) соответствует $2\theta = 29.92^\circ$, интегральная ширина максимума $\beta = 1.68^\circ$. Рассчитанные значения d_{002} и L_c составляют соответственно 0.3467 и 6.3 нм (табл. 1). При повышении температуры обработки наблюдается плавное увеличение интенсивности дифракционного максимума 002, смещение положения его центра тяжести в сторону увеличения 2θ и уменьшение интегральной ширины β . Для образца волокна, относительное удлинение которого составило 7.5%, значение d_{002} уменьшается до 0.3449 нм ($2\theta = 30.08^\circ$), L_c увеличивается до 9.4 нм ($\beta = 1.10^\circ$). Уменьшение нагрузки на жгут до 0.75, 0.375 и 0.125 кг при тех же температурах синтеза обусловило понижение отно-

сительного удлинения волокна в процессе термообработки в 2–3 раза. При этом произошло увеличение межслоевого расстояния d_{002} . В частности, для ОКР, ориентированных вдоль оси филамента ($\phi = 0$), значение d_{002} увеличилось в зависимости от температуры обработки на 0.0003–0.0006 нм (табл. 1, рис. 1). Уменьшение механической нагрузки на жгут приводит к тому, что зависимости L_c и L_a от температуры синтеза становятся более пологими (при нагрузке 0.75 кг и менее средние размеры ОКР L_c и L_a изменяются незначительно). Повышение температуры обработки стимулирует уменьшение d_{002} для образцов второй, третьей и четвертой серий от 0.3468 до 0.3440, от 0.3467 до 0.3454 и от 0.3470 до 0.3452 нм соответственно (рис. 1, табл. 1). Синхронно с изменением значения d_{002} величина L_c увеличивается от 6.8 до 8.9, от 7.0 до 7.4 и от 6.7 до 7.8 нм для волокон, полученных под нагрузкой 0.75, 0.375 и 0.125 кг соответственно.

Следует отметить, что изменение режима ТМО оказывает наибольшее влияние на параметр L_a при нагрузках на жгут 1.5 и 0.75 кг, эта величина при повышении температуры увеличивается в 2 раза (табл. 1, примерно от 10 до 20 нм).

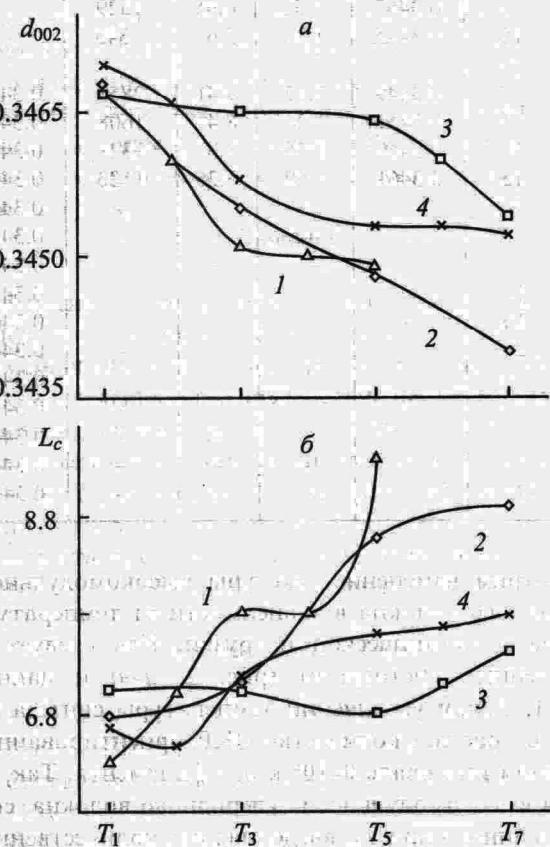


Рис. 1. Зависимость средних межслоевых расстояний d_{002} (нм) (а) и размеров ОКР L_c (нм) (б) от температуры обработки T_1 – T_7 для высокомодульных волокон, полученных при различной нагрузке на жгут.

Нагрузка на жгут (кг): 1 – 1.5, 2 – 0.75, 3 – 0.375, 4 – 0.125.

Таблица 2

Изменение параметров структуры высокомодульного волокна в зависимости от нагрузки, угла ориентации ϕ и вытяжки

T	ϕ , град	d_{002} , нм	β , град	L_c , нм	I_{002} , отн.ед.	d_{002} , нм	β , град	L_c , нм	I_{002} , отн.ед.	d_{002} , нм	β , град	L_c , нм	I_{002} , отн.ед.
		при нагрузке, кг											
		1.5				0.75				0.125			
T_1	0	0.3467	1.68	6.32	1775	0.3468	1.34	6.78	1944	0.3470	1.36	6.66	2160
	5	0.3472	1.95	5.43	1762	0.3459	1.29	7.01	1343	0.3463	1.36	6.63	1501
	10	0.3471	2.13	4.97	1441	0.3477	1.42	6.35	740	0.3480	1.52	5.94	866
	15	0.3480	1.97	5.38	870	0.3466	1.60	5.66	185	0.3483	1.66	5.45	439
	20	0.3483	1.83	5.79	257	—	—	—	—	0.3475	1.80	5.04	120
T_2	0	0.3460	1.51	7.02	1870	—	—	—	—	0.3466	1.40	6.48	1977
	5	0.3469	1.59	6.67	1387	—	—	—	—	0.3476	1.46	6.21	1531
	10	0.3479	2.23	4.75	385	—	—	—	—	0.3482	1.56	5.82	896
	15	0.3473	2.03	5.22	220	—	—	—	—	0.3488	1.73	5.22	378
	20	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3488	1.79	5.06	163
T_3	0	0.3451	1.35	7.83	2810	0.3455	1.27	7.13	2043	0.3458	1.26	7.17	2297
	5	0.3461	1.39	7.62	1609	0.3456	1.25	7.25	1934	0.3465	1.31	6.91	1625
	10	0.3465	1.37	7.69	1105	0.3470	1.46	6.21	938	0.3473	1.40	6.45	853
	15	0.3469	1.61	6.56	309	0.3481	1.55	2.74	383	0.3483	1.57	5.78	310
	20	—	—	—	—	0.3480	1.80	2.52	98	0.3474	1.73	5.25	97
T_4	0	0.3450	1.35	7.82	2540	—	—	—	—	0.3469	1.42	6.38	1943
	5	0.3461	1.36	7.77	1831	—	—	—	—	0.3470	1.46	6.17	1409
	10	0.3467	1.52	6.95	1529	—	—	—	—	0.3478	1.54	5.88	770
	15	0.3475	1.86	5.69	343	—	—	—	—	0.3493	1.83	4.96	257
	20	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3476	2.02	4.47	110
T_5	0	0.3449	1.12	9.41	2856	0.3448	1.06	8.57	2431	0.3453	1.19	7.61	1998
	5	0.3451	1.26	8.41	1608	0.3451	1.13	7.99	1529	0.3461	1.21	7.46	1347
	10	0.3459	1.26	8.37	1321	0.3458	1.29	7.04	1050	0.3469	1.35	6.69	795
	15	0.3461	1.69	6.26	123	0.3470	1.37	6.58	275	0.3473	1.55	5.86	324
	20	—	—	—	—	0.3450	1.58	5.72	20	0.3463	1.76	5.15	102
T_6	0	—	—	—	—	0.3452	1.17	7.75	2115	0.3453	1.18	7.67	2059
	5	—	—	—	—	0.3453	1.12	8.07	1503	0.3460	1.23	7.33	1185
	10	—	—	—	—	0.3459	1.19	7.60	948	0.3471	1.38	6.55	669
	15	—	—	—	—	0.3466	1.41	6.43	234	0.3486	1.55	5.83	307
	20	—	—	—	—	0.3448	1.61	5.63	25	0.3473	1.73	5.24	86
T_7	0	—	—	—	—	0.3440	1.02	8.90	2542	0.3452	1.16	7.80	2415
	5	—	—	—	—	0.3449	0.97	9.32	1961	0.3453	1.18	7.65	1456
	10	—	—	—	—	0.3449	1.25	7.26	578	0.3464	1.24	7.31	951
	15	—	—	—	—	0.3449	1.22	7.40	245	0.3474	1.44	6.61	252
	20	—	—	—	—	0.3440	1.50	6.04	49	0.3467	1.67	5.41	95

Рассмотрим изменение текстуры высокомодульного углеродного волокна в зависимости от температуры синтеза и механической нагрузки. Как следует из приведенных гистограмм (рис. 2, а-в) и данных табл. 1, 2, при увеличении температуры синтеза волокна возрастает количество ОКР, ориентированных в угловом интервале 0–10° к оси филамента. Так, если для высокомодульного углеродного волокна, синтезированного при T_1 , введенная для количественной оценки текстуры величина F порядка 10, то для высокомодульного волокна, полученного при T_5 , она приближается к 50. В частности, для образцов, синтезированных при нагрузке на жгут P 1.5 кг, параметр F увеличивается пропорционально росту тем-

пературы обработки от 4.4 (при T_1) до 47 (при T_5). Для волокна, полученного при нагрузке на жгут 0.75 и 0.125 кг (образцы второй и четвертой серий соответственно), параметр F также постепенно растет примерно от 10 (при T_3) до 17 (при T_7) и от 8.1 (при T_1) до 14 (при T_7). Степень текстуры образцов, как следует из данных, приведенных на рис. 2, а-в, повышается не только с ростом температуры обработки, но и с увеличением вытягивающей нагрузки, приложенной к жгуту во время высокотемпературной обработки. Максимальное значение параметра текстуры соответствует серии, полученной при нагрузке на жгут P 1.5 кг (F 47). В то же время наибольшее значение F для образцов высокомодульного

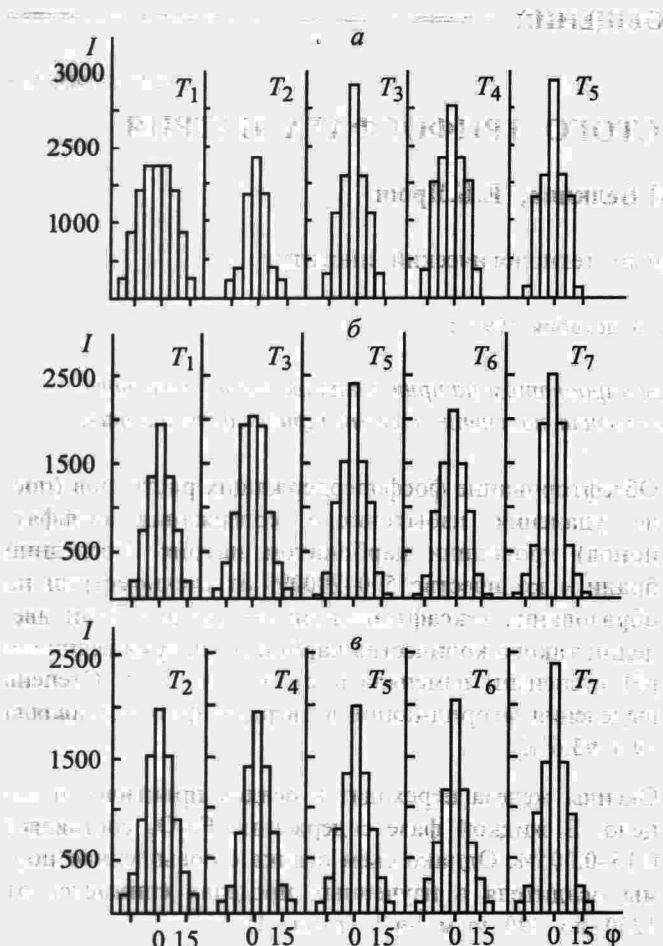


Рис. 2. Зависимость интенсивностей I (отн. ед.) дифракционных максимумов 002 от угла ориентации ϕ (град) областей когерентного рассеяния к оси высокомодульного волокна, полученного при различной нагрузке на жгут.

Нагрузка на жгут (кг): а – 1.5, б – 0.75, в – 0.125.

углеродного волокна, полученных при $P = 0.125$ кг, оказалось почти в 4 раза меньше (табл. 1). Отметим, что для всех исследованных образцов наблюдается уменьшение средних размеров ОКР L_c и увеличение межслоевого расстояния d_{002} по мере увеличения угла ϕ (табл. 2).

Рассмотрим взаимосвязь структурных параметров и физико-механических свойств высокомодульного углеродного волокна. Как следует из данных табл. 1, удельная плотность γ образцов углеродного волокна второй серии, прошедших ТМО в интервале температур T_1-T_3 , равна $1.95 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, в интервале температур T_5-T_7 достигает $1.99 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. В первом интервале температур $E_{\text{уд}} \sim 480 \text{ ГПа}$, во втором достигает значения приблизительно 540 ГПа . Удельная плотность γ образцов углеродного волокна третьей и четвертой серий достигает своего максимального значения $1.95 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ только в температурном интервале T_5-T_7 . На гистограммах образцов второй серии, прошедших ТМО при температурах выше T_5 , также наблю-

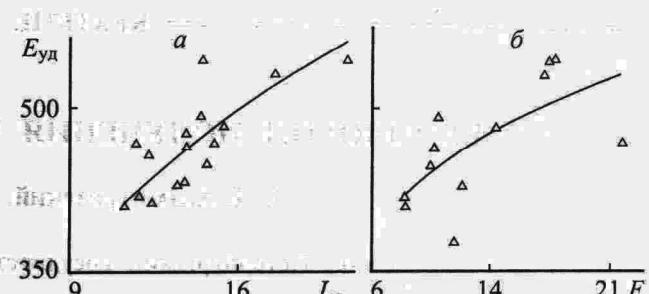


Рис. 3. Взаимосвязь модуля Юнга $E_{\text{уд}}$ (ГПа) с размерами областей когерентного рассеяния L_c (нм) (а) и степенью текстуры филамента F (б).

дается резкое уменьшение количества ОКР, ориентированных на угол $\phi = 20^\circ$ относительно оси филамента (рис. 2, б), величина фактора F достигает 17 (табл. 1). Для образцов четвертой серии фактор F даже после ТМО жгута при T_7 не превышает 14. Интервал температур ТМО, соответствующий резкому увеличению $E_{\text{уд}}$ (механическая нагрузка на жгут 0.75 кг), совпадает с таковым активного роста ОКР вдоль оси a (табл. 1). Таким образом, наряду с температурным механическое воздействие оказывается важнейшим фактором, обуславливающим формирование микроструктуры высокомодульного углеродного волокна, обеспечивающей высокие эксплуатационные характеристики. Полученные данные свидетельствуют также о наличии достаточно четкой взаимосвязи между модулем Юнга высокомодульного углеродного волокна, средними размерами ОКР в направлении кристаллографической оси a и степенью текстуры F (рис. 3, а, б).

Выводы

Повышение температуры обработки углеродного волокна стимулирует рост средних размеров ОКР и уменьшение межслоевых расстояний d_{002} . Механическое вытягивающее воздействие на жгут оказывает заметное влияние на рост средних размеров ОКР вдоль осей a и c и определяющее влияние на фактор F , характеризующий текстуру филамента. По мере увеличения угла отклонения ОКР относительно оси филамента средние размеры L_c уменьшаются, межслоевое расстояние d_{002} увеличивается.

Список литературы

- [1] Варшавский В.Я. // Хим. волокна. 1994. № 2. С. 6–12.
- [2] Варшавский В.Я. // Хим. волокна. 1994. № 3. С. 9–16.
- [3] Справочник по композиционным материалам. Т. 1 / Под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988. 448 с.
- [4] Плещаков В.Ф. // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 4. С. 866–871.
- [5] Тюменцев В.А., Подкопаев С.А., Беленков Е.А., Фотиев А.А. // ЖПХ. 1995. Т. 68. № 8. С. 1398–1400.