Конструкционные функциональные волокнистые композиты

Микрюков Константин Валентинович

тел. 231-89-39,

e-mail: mikrukov@kstu.ru

УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА

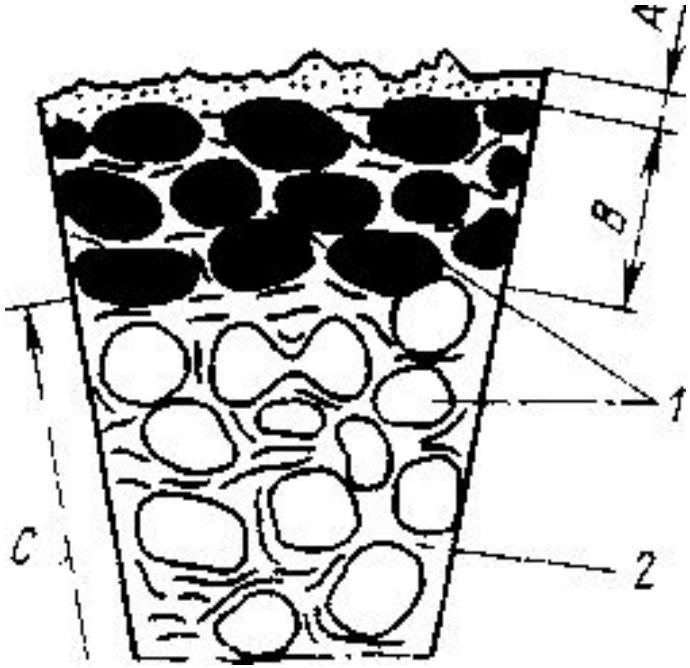
1. Понятие УВ
2. Технология получения волокон
3. Основные свойства
4. Применение

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 $м^2/г$).

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.



A - поверхностный слой
B - высокоориентированная зона
C - низкоориентированная зона
1 - микрофибриллы
2 - аморфный углерод

Требования к органическим волокнам для производства УВ

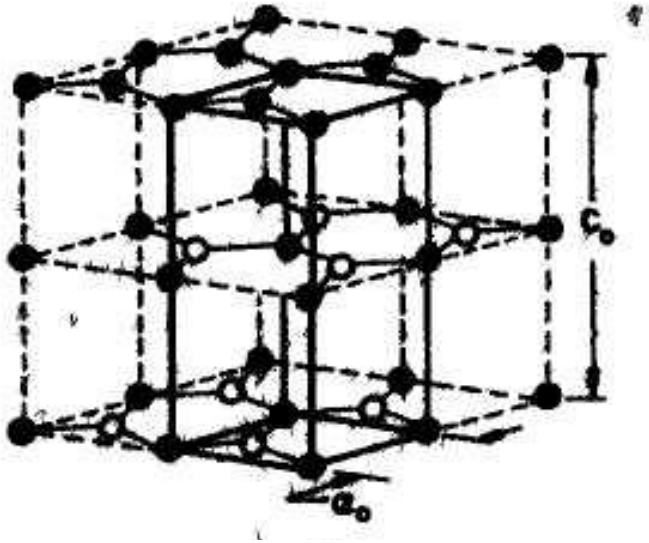
- **исходные волокна должны сохраняться как единое целое на всех стадиях производства;**
- **не должны образовывать «расплава» ни на одной из стадий производства.**
- **в процессе пиролиза не должно происходить слишком большого испарения летучих, чтобы выход волокна после обработки был бы экономически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

Основное сырье для УВ

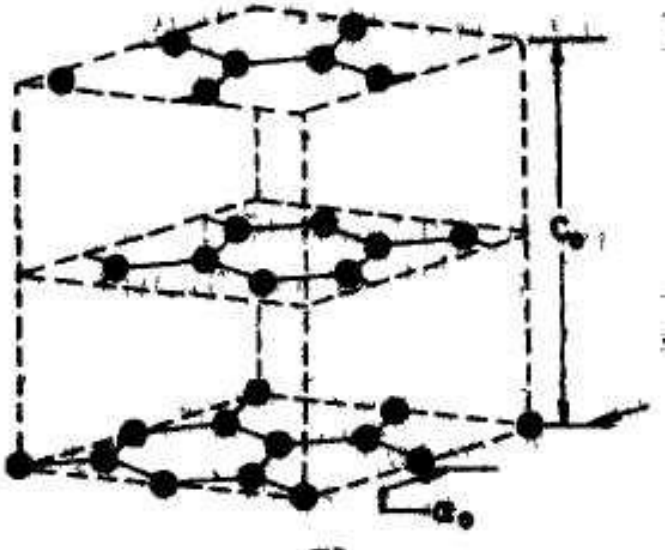
- УВ из полиакрилонитрила (ПАН)
- Углеродные волокна из пеков
- УВ из ГТ –В
- Фенольные смолы
- Фураны

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÷2273 К, содержание углерода в волокне - 80÷99 %. (карбонизованное волокно).
- Графитизация проводится при температурах до 3273 К (графитированное УВ), содержание углерода в волокне – 99 %



идеального кристалла графита



графита с турбостратной структурой

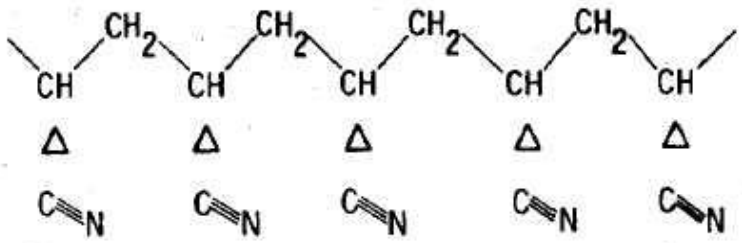
Технологические операции получения УВ

- 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

A. Формование исходного ПАН-волокна;
B. Предварительная вытяжка;
C. Стабилизация при 220 °C на воздухе под натяжением;
D. Карбонизация при 1500 °C в атмосфере инертного газа;
E. Графитизация при 3000 °C в атмосфере инертного газа.

Процесс переработки ПАН в УВ



Структура идеальной ПАН-молекулы

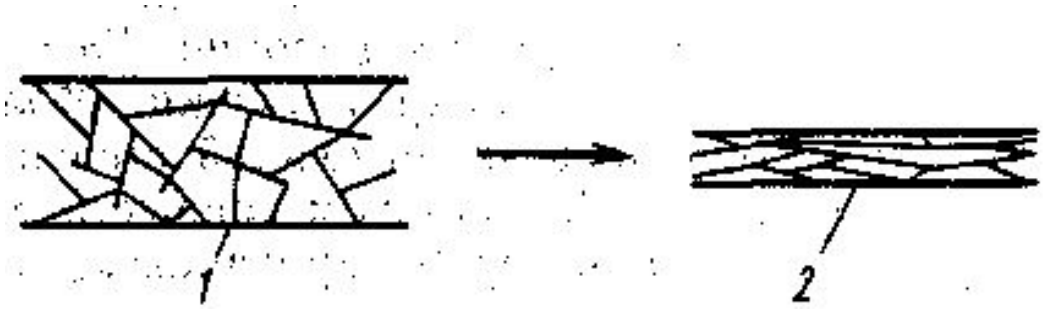
Формование исходного ПАН-волокна в основном по мокрому способу: (полимер растворяется, и прядильный раствор, пройдя через фильеру в осадительную ванну, образует волокно. Затем волокно проходит стадию промывки, вытяжки и сушки. Изменяя скорость формования, параметры осадительной ванны и скорость приема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

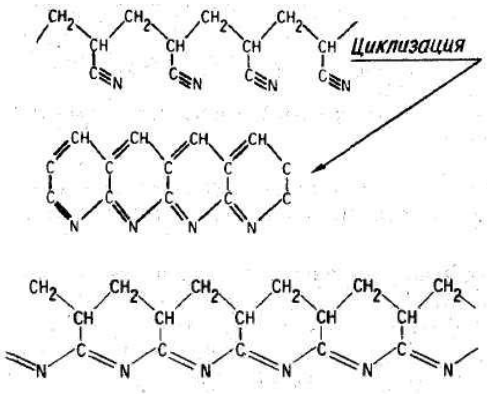


1- исходная фибриллярная сетка; 2 - вытянутое волокно

Вытяжка повышает механические свойства волокна

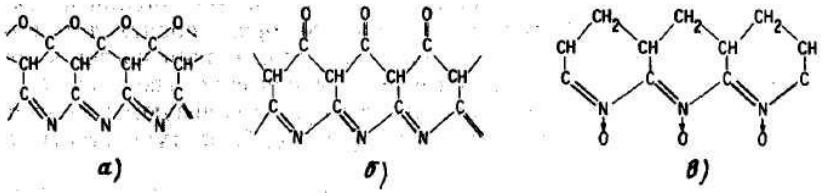
Стабилизация полимера

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 углеродоуглеродних двойных связей

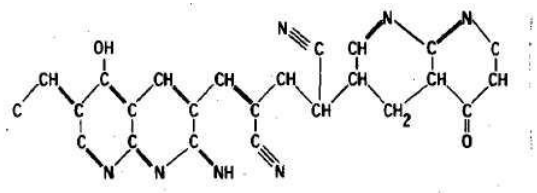


Образование лестничной структуры полимера в процессе циклизации ПАН

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)

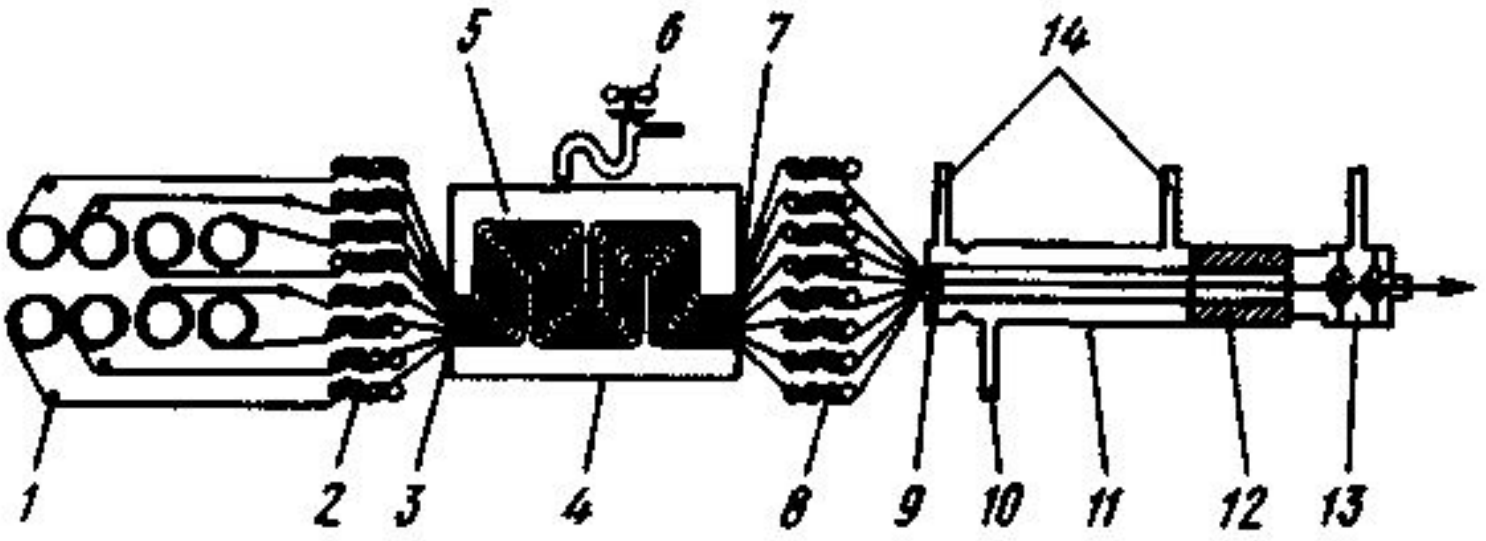


Процесс структурообразования при окислении ПАН (при стабилизации ПАН-В на воздухе проходит не только реакция циклизации, но и взаимодействие между полимеров и кислородом среды)



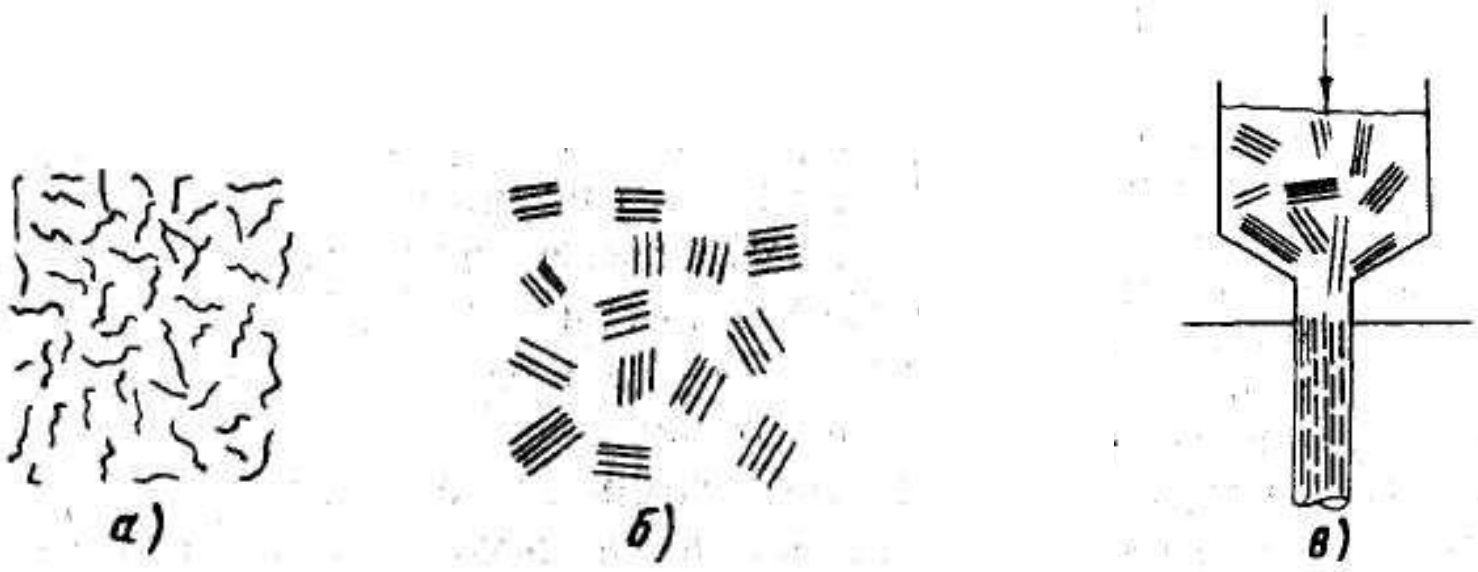
Молекулярно-структурная модель окисленного ПАН

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 пеков

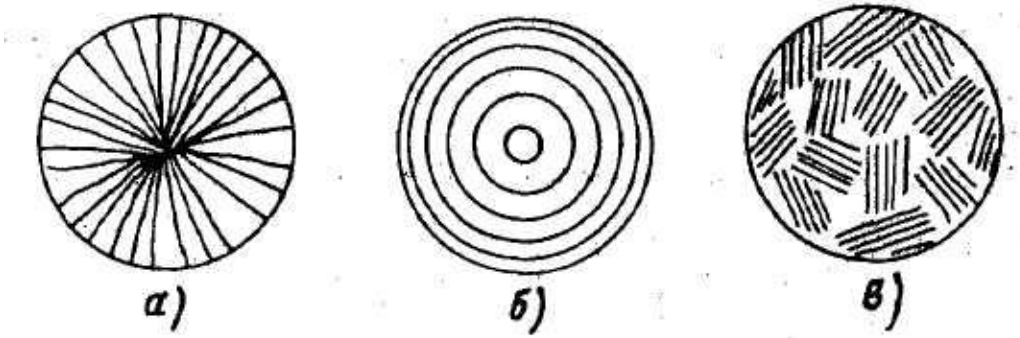


а – изотропный расплав, б – жидкокристаллическая (мезоморфная) фаза, в - ориентированное волокно

Структура УВ при вытяжке

Скорость формования УВ 127 м/мин, степень фильерной вытяжки выбирается ~1000:1. Конечный диаметр волокон - 10÷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 - радиальная; б - луковичная; в - радиально-изотропная
Структуры УВ, полученных из пеков

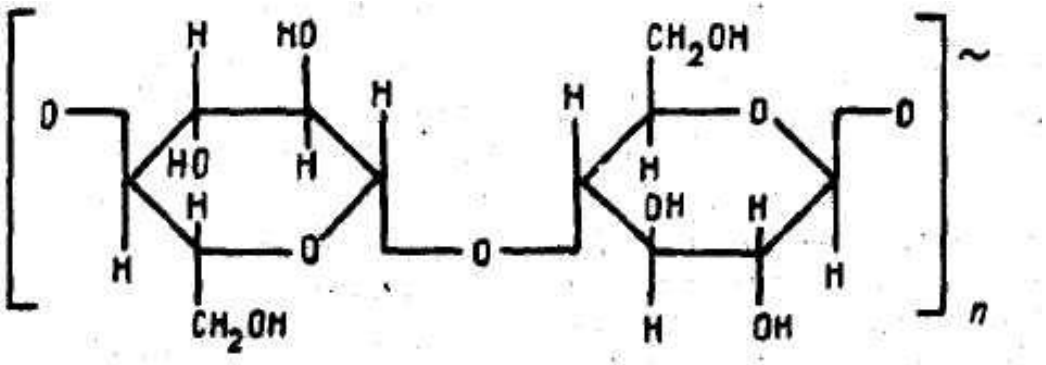
Окончательная обработка УВ

- 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 °С/ч до температуры 400 °С

протекает большое число реакций (физическая десорбция воды, образование воды в результате отщепления гидроксилов 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÷1500 °С в атмосфере инертного газа под натяжением, при натяжении происходит перестройка графитовой структуры, что повышает физико-механические свойства графитизированных моноволокон.
- графитизационное вытягивание при 2800 °С.

Волокна находятся при этой температуре очень короткое время, но могут быть дополнительно вытянуты на 100 %. Ввытяжка обеспечивает ориентацию, позволяющую достичь высоких физико-механических свойств УВ. (Е вытянутого УВ 700 ГПа, Е 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
«Мокрое окисление	
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
$KMIKVH_2SO_4$	Возрастает предел прочности при межслоевом сдвиге на 100÷200%. Уменьшаются пределы прочности и текучести при растяжении
Гипохлорит, NaCl O	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
«Сухое» окисление	
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
Покрытие	
HNO_3 -f- полимерное покрытие	Возрастает предел прочности при межслоевом сдвиге значительнее, чем при обработке только HNO_3
Воздух (или другие газы, содержащие свободный кислород) и блоксополимеры	Возрастает предел прочности при межслоевом сдвиге на 50÷100 %
Нанесение покрытия из газовой фазы	
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	$\sigma_в$, 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-AG	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	γ, 10^3 кг/м^3	$T_{субл}$, К	$S_{уд}$. м^2/г	Г, %	с, кДж/ (кг×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	с,×10^{-6} К$^{-1}$	λ, Вт/(м×К)	ρ, 10^{-5} Ом×м	tg α’ при 10^{10} 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. $T_{субл}$ - температура сублимации; $S_{уд}$ - удельная поверхность;

Г — гигроскопичность.

Химические свойства УВ

Реагент	d, мкм	Т, К	Е, ГПа	$\sigma_в$, МПа
Без реагента	6,2	…	404	2144
50 % -ный раствор				
HC1	5,9	323	414	1882
H_2SO_4	6,3	323	400	1538
HNO_3	6,8	323	338	1469
NaOH	6,5	323	365	1772
$H_4P_2O_6$	6,5	323	421	1586
H_3PO_4	6,5	323	421	1710
CH_3COOH (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