

05;12

Фазовые превращения материала полиакрилонитрильной нити в процессе термомеханической обработки

© А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев

Челябинский государственный университет,
454001, Челябинск, Россия
e-mail: fazlitdinovaag@mail.ru

(Поступило в Редакцию 17 марта 2011 г.)

С помощью метода рентгеноструктурного анализа рассмотрено изменение фазового состава, средних размеров областей когерентного рассеивания (ОКР) и текстуры полиакрилонитрильной (ПАН) нити в процессе термомеханической обработки. На начальной стадии процесса наблюдается рост размеров ОКР и текстурирование материала нити. Увеличение вытягивающей нагрузки стимулирует повышение текстуры. Фазовый переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна происходил путем формирования в локальных микрообъемах размером порядка 1 нм новой высокодисперсной фазы. Увеличение количества таких микрообъемов сопровождалось постепенным диспергированием ОКР и нарушением текстуры не вступившего во взаимодействие полиакрилонитрила.

Введение

Углеродные волокна с высокими упругопрочностными свойствами получают на основе полиакрилонитрильных нитей (ПАН) путем многостадийной термомеханической обработки (ТМО) при температурах до $\sim 3000^\circ\text{C}$. Одной из важнейших технологических операций в формировании структуры углеродных волокон является окислительная термостабилизация. Процесс развивается в твердой фазе, сопровождается протеканием реакций циклизации, дегидрогенизации и окисления [1–4], в результате в объеме исходного ПАН-волокна при температуре 200–300 $^\circ\text{C}$ формируется новая наноструктура термостабилизированного волокна.

Исследованию особенностей химических преобразований материала на стадии термостабилизации посвящено достаточно большое количество публикаций, например [1–9]. В [10] показано, что на начальном этапе изотермической обработки под действием вытягивающей нагрузки наблюдается пластическое течение материала волокна, которое вследствие протекания циклизации постепенно замедляется и сменяется усадкой. Однако закономерности трансформации структуры исходного ПАН в наноструктуру термостабилизированного волокна остаются недостаточно изученными.

В настоящей работе с помощью метода рентгеноструктурного анализа детально рассмотрены особенности изменения фазового состава, средних размеров областей когерентного рассеивания (ОКР) и текстуры полиакрилонитрильной нити в процессе изотермической термомеханической обработки.

Объекты и методы исследования

Исследования выполнены на ПАН-нитях (содержание метилакрилата 5 wt.%), изготовленных с применением диметилсульфоксида (ПАН¹) и диметилформамида

(ПАН²), пикнометрическая плотность волокон γ равна 1.175 и 1.182 g/cm³ соответственно. Термостабилизацию жгутика, состоящего из 500 нитей диаметром $\sim 12\ \mu\text{m}$, проводили в изотермических условиях при температуре 255 $^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха и при постоянной вытягивающей нагрузке 10, 30 или 50 g. Жгутик, закрепленный в держателях, в течение 2–3 s перемещали в предварительно нагретую печь. Точность поддержания температуры составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

Структурные исследования волокон выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (фильтрованное CuK_α -излучение, программный пакет Diffuc Plus, анализ профиля дифракционного максимума 010 ПАН проводили, используя Origin 8). В процессе текстурных исследований материала по заданной программе были записаны профили дифракционного максимума 010 ПАН, формируемого ОКР, ориентированными относительно оси нити под углом $\varphi = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$ и $\pm 5^\circ$. Для характеристики текстуры материала, аналогично [11], использовали величину $2Z$ — ширину (в deg) на половине высоты зависимости интенсивности дифракционного максимума 010 ПАН ($2\theta = 16.8^\circ$) от угла φ -ориентировки ОКР относительно оси нити. Вычисленное таким образом значение $2Z$ соответствует текстуре, при которой $\sim 75\%$ материала ОКР полиакрилонитрила ориентировано относительно оси нити в угловом интервале $\pm Z$. Межплоскостное расстояние и средние размеры ОКР вычисляли по центру тяжести и интегральной ширине дифракционных максимумов (полагаем, что физическое уширение максимума обусловлено только дисперсностью). Индекс ароматичности термостабилизированных нитей вычисляли по формуле: $\text{AI} = I_a / (I_a + I_k)$, где I_a, I_k — интенсивности максимумов вновь формирующейся (ароматической) структуры и исходного полиакрилонитрила ($2\theta \sim 25.5$ и $\sim 17^\circ$ соответственно) [9].

Влияние вытягивающей нагрузки (**P**) на изменение размеров ОКР ($L_{\varphi=0}$), межплоскостного расстояния ($d_{\varphi=0}$) и индекса ароматичности (**AI**) в процессе изотермической обработки ПАН-волокна

P, g	Продолжительность термообработки	L, nm			$d, \text{Å}$			AI, %
		ОКР1	ОКР2	ОКР3	ОКР1	ОКР2	ОКР3	
Волокно ПАН ¹								
	исходное волокно	13.2	0.9	1.7	5.289	5.235	3.378	—
10	10 min	16.9	1.0	1.4	5.278	5.258	3.376	—
	20 min	16.9	1.1	1.4	5.265	5.327	3.398	—
	40 min	16.0	1.2	1.3	5.281	5.303	3.402	—
	1 h	14.2	1.6	1.3	5.339	5.250	3.466	—
	2 h	11.3	1.6	1.1	5.303	5.279	3.473	21
	4 h	—	1.3	1.0	—	5.444	3.578	48
30	10 min	18.2	1.0	1.4	5.290	5.478	3.392	—
	20 min	17.4	1.0	1.5	5.295	5.365	3.425	—
	40 min	16.6	1.3	1.6	5.281	5.197	3.418	—
	1 h	14.2	1.8	1.4	5.332	5.234	3.514	—
	2 h	9.2	1.4	0.9	5.357	5.384	3.499	26
	4 h	—	1.3	0.9	—	5.386	3.582	50
50	10 min	17.9	1.0	1.1	5.269	5.390	3.460	—
	20 min	14.5	0.9	1.3	5.270	5.300	3.459	—
	40 min	15.1	1.3	1.4	5.281	5.269	3.470	—
	1 h	12.7	1.7	1.3	5.351	5.237	3.512	—
	2 h	4.5	1.2	1.0	5.366	5.389	3.513	39
	4 h	—	0.9	1.2	—	5.404	3.496	57
Волокно ПАН ²								
	исходное волокно	14.4	1.3	1.3	5.297	5.304	3.337	—
10	10 min	19.1	1.3	1.1	5.273	5.506	3.468	—
	20 min	18.7	1.1	1.2	5.276	5.435	3.411	—
	40 min	17.7	1.0	1.2	5.297	5.283	3.389	—
	1 h	16.4	1.1	1.2	5.309	5.311	3.439	—
	2 h	12.6	1.5	1.2	5.320	5.279	3.526	14
	4 h	—	1.3	0.9	—	5.460	3.542	44
30	20 min	22.7	1.3	1.4	5.276	5.177	3.376	—
	1 h	18.2	1.3	1.4	5.305	5.147	3.377	—
	2 h	12.4	1.8	1.3	5.335	5.261	3.556	14
	4 h	—	1.2	0.9	—	5.443	3.575	46
50	10 min	19.6	1.0	0.9	5.301	5.411	3.352	—
	20 min	20.7	1.2	1.2	5.296	5.392	3.386	—
	40 min	19.6	1.2	1.4	5.296	5.285	3.402	—
	1 h	18.4	1.3	1.4	5.301	5.258	3.380	—
	2 h	12.0	1.5	1.4	5.325	5.251	3.554	14
	4 h	—	1.4	0.9	—	5.464	3.583	47

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Профиль экспериментально наблюдаемого на рентгенограмме дифракционного максимума 010 полиакрилонитрила в процессе фазового перехода остается асимметричным, что может быть обусловлено наложением максимумов ОКР, отличающихся размерами и межплоскостным расстоянием. Результаты разложения, характерного для структуры полиакрилонитрила максимума 010, на

минимальное число максимумов, описываемых функцией Лоренца [10], показывают, что кристаллическая составляющая материала исходных ПАН-волокон может быть представлена двумя видами ОКР, средние размеры которых ОКР1 и ОКР2 порядка 13–14 и 1 nm соответственно (см. таблицу). По мере увеличения угла ориентировки ОКР1 относительно оси нити φ от 0 до 5° средние размеры L исходных ПАН¹ и ПАН² уменьшаются практически линейно от 13.5 до 9.4 и от 13.9 до 10.0 nm соответственно (рис. 1). При этом

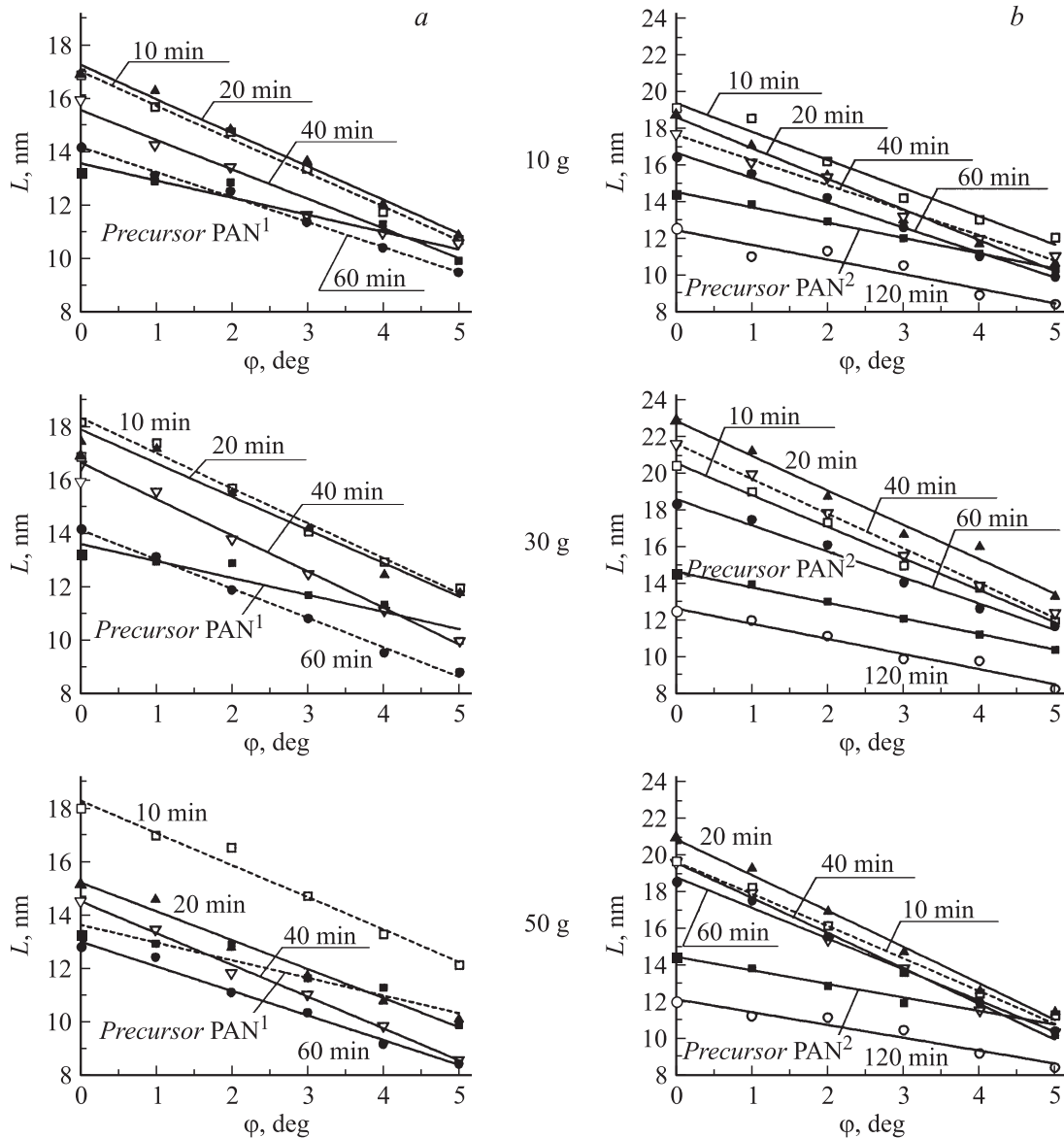


Рис. 1. Зависимость средних размеров L от угла ориентировки ϕ ОКР относительно оси нити материала ПАН¹ (а) и ПАН² (б). Precursor — исходная нить.

количество вещества, формирующего крупные ОКР1, также уменьшается в ~ 2 раза.

Рассмотрим изменение дисперсного и фазового состава материала в процессе изотермической ТМО. На начальной стадии, совпадающей с временным интервалом пластического течения полимера [10], наблюдается существенное увеличение средних размеров ОКР1. Так, в процессе термообработки ПАН¹ в течение 10 min и при вытягивающих нагрузках на жгут 10, 30 или 50 g средние размеры ОКР1 $L_{\phi=0}$, ориентированных вдоль оси нити, возрастают приблизительно на 28, 38 и 36% соответственно. Изменение L в процессе термостабилизации также зависит от угла ориентации ОКР относительно оси нити. При $\phi = 5^\circ$ размеры $L_{\phi=5}$ возрастают всего лишь на 10–20% (рис. 1, а и 2, а).

Количество вещества, формирующего крупные ОКР1, после 10 min ТМО увеличивается приблизительно на 5 и 16% при вытягивающих нагрузках 30 и 50 g соответственно. Этот процесс сопровождается уменьшением количества материала ОКР2 (рис. 3, а). По-видимому, на этой стадии ТМО рост размеров ОКР1 развивается вследствие частичной перекристаллизации вещества ОКР2.

Продолжение термообработки обуславливает циклизацию материала, индекс ароматичности (AI) ПАН¹ через 2 и 4 h (нагрузка на жгут 10 g) составляет 21 и 48%. Увеличение вытягивающей нагрузки до 30 или 50 g стимулирует процесс, значение AI за те же промежутки времени возрастает до 26 и 50% или 39 и 57% соответственно (см. таблицу). В этом же

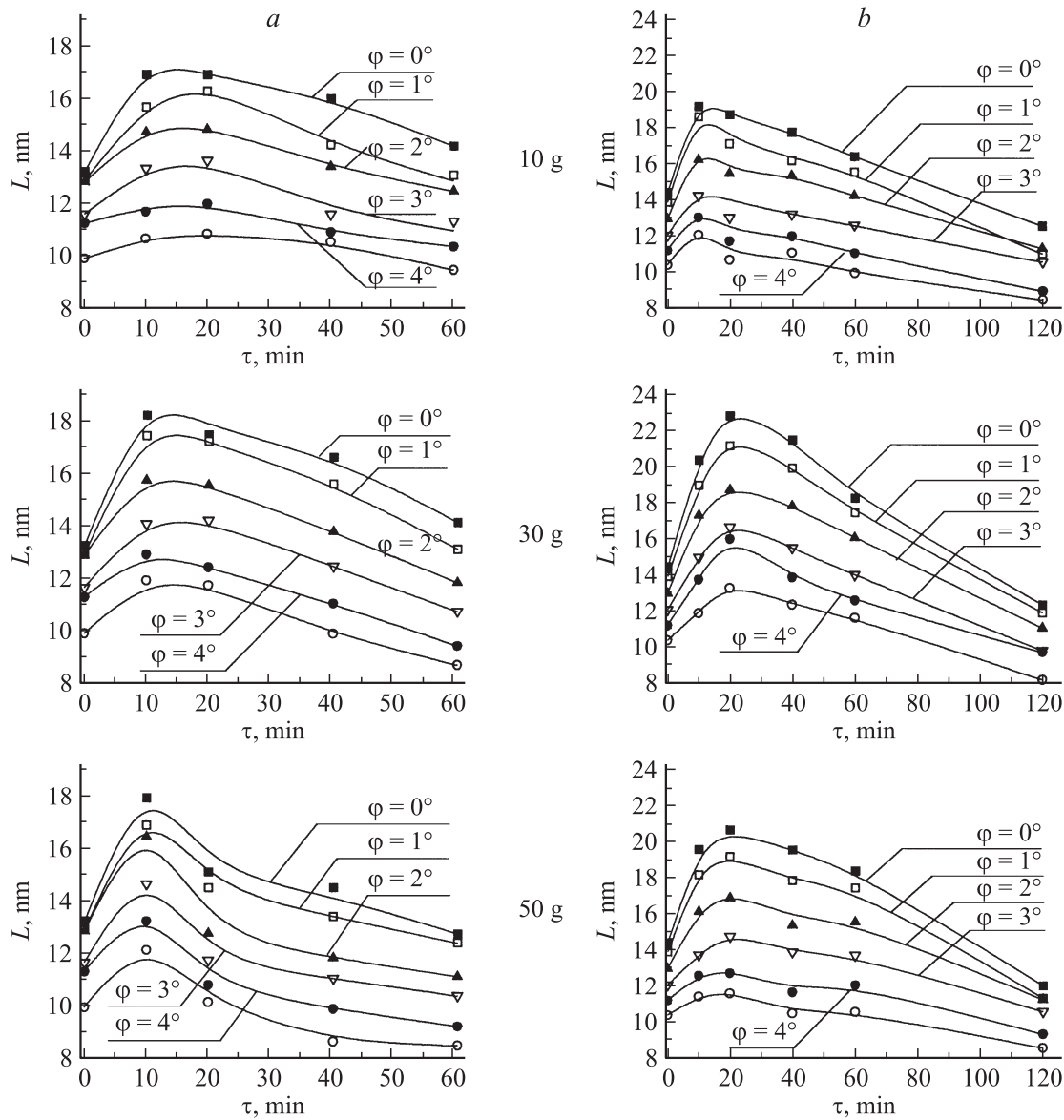


Рис. 2. Изменение средних размеров ОКР1 материала ПАН¹ (а) и ПАН² (б) в процессе ТМО при вытягивающих нагрузках 10, 30 и 50 g.

временном интервале наблюдается образование областей когерентного рассеяния новой фазы — ОКР3 (на рентгенограмме отчетливо начинает формироваться широкий дифракционный максимум при $2\theta \sim 25.5 \text{ deg}$). По мере увеличения продолжительности ТМО количество вещества ОКР1 достаточно быстро уменьшается, одновременно увеличивается количество наноструктурированного материала наиболее дисперсных фаз — ОКР2 и ОКР3. Так, после ТМО в течение 2 h при нагрузках на жгут 10, 30 или 50 g количество вещества ОКР1, содержащегося в термостабилизируемом ПАН¹ волокне, составляет всего 11.7 и 5% соответственно. Соотношение фаз ОКР3/ОКР2 при тех же нагрузках равно 51/38, 53/40 и 52/43. После термостабилизации в течение 4 h ОКР1 в волокне не обнаруживаются,

соотношение фаз ОКР3/ОКР2 (нагрузки на жгут 10, 30 и 50 g) составляет 58/42, 62/38 и 51/49.

Фазовый переход сопровождается постепенным уменьшением средних размеров ОКР1. Этот процесс развивается более активно в материале, находящемся под нагрузкой 50 g, через 2 h ТМО величина $L_{\varphi=0}$ уменьшается до 4.5 nm. В волокне, прошедшем такую же термообработку при действии вытягивающей нагрузки на жгут 30 и 10 g, средние размеры ОКР достаточно плавно уменьшаются приблизительно до 9.2 и 11.3 nm соответственно (рис. 2, а). Средние размеры наиболее дисперсной составляющей ОКР2 и ОКР3 в процессе термостабилизации существенно не изменяются, остаются в пределах 1–1.5 nm (см. таблицу).

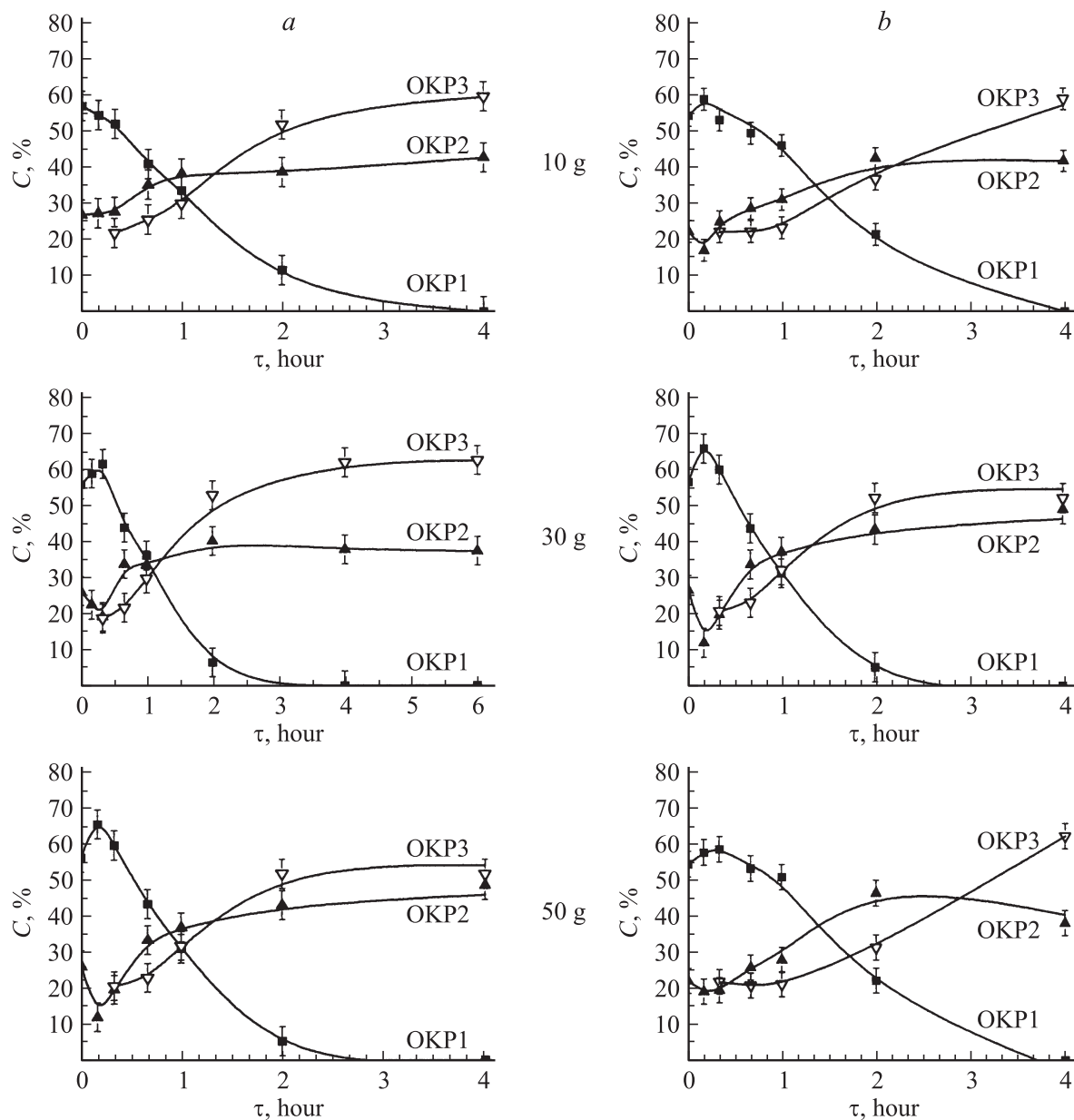


Рис. 3. Изменение фазового состава материала ПАН¹ (a) и ПАН² (b) в процессе ТМО при вытягивающих нагрузках 10, 30 и 50 г.

Временной интервал увеличения средних размеров ОКР1 материала ПАН² на начальном этапе ТМО при тех же режимах в 2 раза больше (см. таблицу). При этом также отчетливо прослеживается зависимость роста размеров ОКР от угла φ (рис. 1, b и 2, b). При действии вытягивающей нагрузки на жгут 10 г (термообработка в течение 20 min) среднее значение $L_{\varphi=0}$ возрастает на 30%. В волокне, находящемся под действием вытягивающей нагрузки 30 или 50 г, происходит увеличение средних размеров $L_{\varphi=0}$ приблизительно на 58 и 44%, в то время как значение $L_{\varphi=5}$ увеличивается всего лишь на 15%. Количество вещества крупнокристаллической фазы (ОКР1) после 20 min ТМО увеличивается на 19 и 8% (вытягивающие нагрузки 30 и 50 г соответственно),

при этом количество полимера, содержащегося в ОКР2, уменьшается на такую же величину (рис. 3, b).

Дальнейшее продолжение ТМО обуславливает развитие циклизации ПАН², индекс ароматичности материала при нагрузке на жгут 10 г через 4 h достигает 44%. Увеличение вытягивающей нагрузки до 30 и 50 г стимулирует процесс, AI возрастает до 46% (см. таблицу). Через 2 h ТМО отчетливо регистрирует появление новой фазы ОКР3, а количество вещества ОКР1, содержащегося в термостабилизируемом волокне при нагрузках на жгут 10, 30 и 50 г, уменьшается на 61, 58 и 60% соответственно. Соотношение фаз ОКР3/ОКР2 при тех же нагрузках равно 37/41, 37/40 и 31/46. После термостабилизации в течение 4 h ОКР1 в волокнах не

обнаруживаются, соотношение фаз ОКР3/ОКР2 составляет 59/41, 54/46 и 62/38.

Диспергирование ОКР1 в процессе фазового перехода также зависит от ориентировки φ относительно оси нити и развивается более активно в материале, находящемся под нагрузкой 50 г, а $L_{\varphi=0}$ и $L_{\varphi=5}$ через 2 h ТМО уменьшается до 12.0 и 8.6 nm. В волокне, прошедшем такую же термообработку при действии вытягивающей нагрузки на жгут 30 и 10 г, средние размеры $L_{\varphi=0}$ плавно уменьшаются до 12.4 и 12.6 nm соответственно. При тех же значениях вытягивающей нагрузки значения $L_{\varphi=5}$ уменьшаются до 8.3 и 8.5 nm (рис. 2, b).

Рассмотрим изменение текстуры ПАН-волокна в процессе термостабилизации. Параметр Z , характеризующий текстуру материала исходной ПАН¹-нити, равен 5.0 deg (рис. 4). При нагрузке на жгут 10 г максимальная текстура ПАН¹-волокна достигается после термостабилизации в течение 20 min (значение Z уменьшается до 4.1 deg (рис. 5, a)). При более высоких нагрузках (30 и 50 г) наименьшее значение Z , соответственно равно 3.8 и 3.45 deg, регистрируется после ТМО в течение 10 min. При этом, как уже отмечалось выше, количество исходной крупнокристаллической фазы увеличилось приблизительно на 5 и 16% соответственно.

При продолжении термообработки развивается переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна, который сопровождается диспергированием ОКР1. В результате значение Z , характеризующее текстуру ПАН, не испытавшего к этому моменту времени фазового перехода, начинает увеличиваться и после 1 h ТМО находится в пределах от 4.2 до 4.5 deg. Количество крупнокристаллической фазы (материала ОКР1) при этом сокращается до 33%.

Материал исходной ПАН²-нити более текстурирован, значение Z равно 4.35 deg. После 20 min термостабилизации при вытягивающей нагрузке 10 г величина Z уменьшается до 3.85 deg (рис. 5, b). При более высоких механических нагрузках (30 и 50 г) максимальная тек-

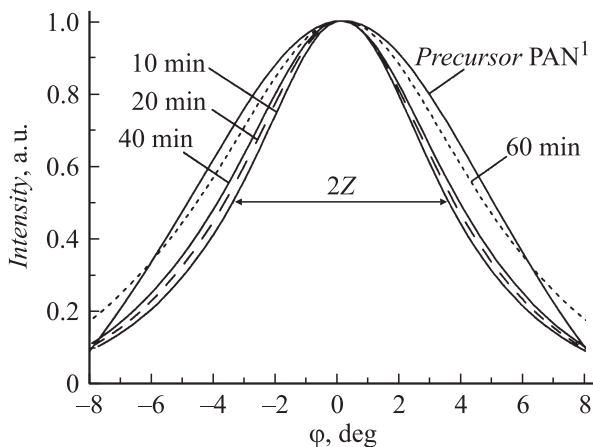


Рис. 4. Зависимости интенсивности дифракционного максимума 010 ПАН¹ ($2\theta = 16.8^\circ$) от угла φ -ориентировки ОКР относительно оси нити. Вытягивающая нагрузка 50 г.

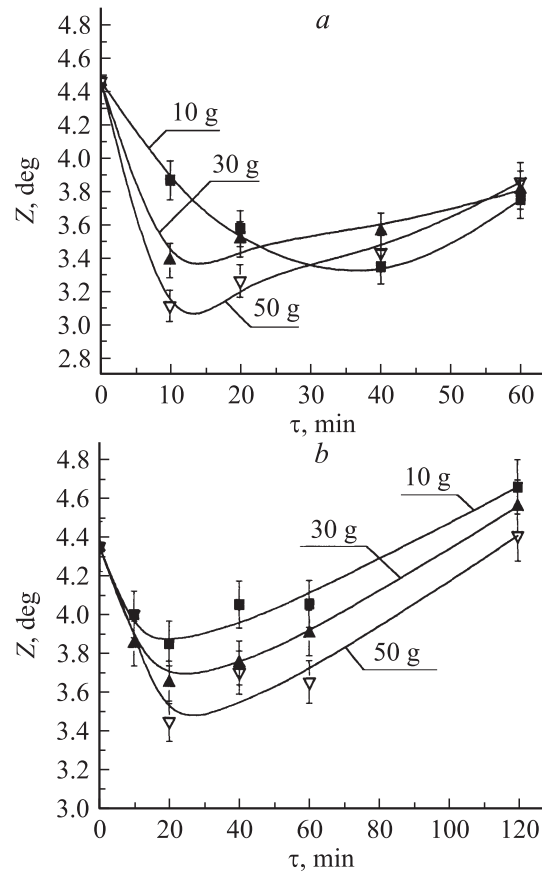


Рис. 5. Изменение параметра текстуры Z в процессе изотермической обработки при 255°C материала ПАН¹ (a) и ПАН² (b).

стура регистрируется также после 20 min ТМО (значение Z равно 3.65 и 3.45 deg соответственно). Дальнейшее продолжение термостабилизации обуславливает постепенное нарушение текстуры материала. После ТМО в течение 2 h параметр Z волокна ПАН² находится в пределах от 4.4 до 4.65 deg, при этом количество не испытавшего фазового превращения материала ОКР1 составляет 22%. При увеличении продолжительности термостабилизации ПАН² до 4 h происходит полное диспергирование ОКР1, в термостабилизированном волокне наблюдаются только две наиболее дисперсные фазы.

Таким образом, на начальной стадии ТМО, соответствующей пластическому течению материала, развивается процесс упорядочения молекулярной структуры, сопровождающийся увеличением размеров ОКР и повышением текстуры. Дальнейшее продолжение ТМО обуславливает формирование в локальных микрообъемах размером порядка одного нанометра новой высокодисперсной фазы — ОКР3. Увеличение количества локальных микрообъемов, в которых прошел фазовый переход, сопровождается постепенным диспергированием ОКР1, нарушением текстуры не вступившего во взаимодействие ПАН и ростом количества ОКР2.

Повышение вытягивающей нагрузки на жгут на стадии пластического течения материала стимулирует процессы, обуславливающие увеличение средних размеров, текстуры и количества вещества ОКР1. Во время дальнейшей термообработки фазовый переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна развивается активнее в материале, находящемся под действием более высокой вытягивающей нагрузки.

Заключение

Структура кристаллической составляющей исходной нити представлена двумя видами ОКР полиакрилонитрила, отличающимися на порядок средними размерами.

На начальной стадии изотермической ТМО наблюдается совершенствование структуры ПАН-нити — увеличение размеров крупных ОКР1 и повышение текстуры материала. При этом происходит наиболее активный рост размеров ОКР, ориентированных параллельно оси нити. Увеличение вытягивающей нагрузки способствует повышению текстуры ПАН-нити.

Фазовый переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна развивается путем формирования в локальных микрообъемах размером порядка одного нанометра новой высокодисперсной фазы.

Увеличение количества таких локальных микрообъемов сопровождается постепенным диспергированием крупных ОКР1, нарушением текстуры не вступившего во взаимодействие ПАН и ростом количества ОКР2.

Список литературы

- [1] *Ji M., Wang C., Bai Y., Yu M., Wang Y.* // *Polymer Bulletin*. 2007. Vol. 59. P. 527–536.
- [2] *Dalton S., Heatley F., Budd P.* // *Polymer*. 1999. Vol. 40. P. 5531–5543.
- [3] *Mathur R.B., Bahl O.P., Mittal J., Nagpal K.C.* // *Carbon*. 1990. Vol. 29. P. 1059–1061.
- [4] *He D.X., Wang C.G., Bai Y.J., Lun N., Zhu B., Wang Y.X.* // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. P. 7402–7407.
- [5] *Takaku A., Shimizu J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1984. Vol. 29. P. 1319–1326.
- [6] *Yu M., Wang C., Bai Y., Wang Y., Wang Q., Liu H.* // *Polymer Bulletin*. 2006. Vol. 57. P. 525–533.
- [7] *Fitzer E., Mullier D.J.* // *Carbon*. 1975. Vol. 13. P. 63–69.
- [8] *Yu M., Wang C., Bai Y., Wang Y., Xu Y.* // *Polymer Bulletin*. 2006. Vol. 57. P. 757–763.
- [9] *Jing M., Wang C.G., Bai Y.J., Zhu B., Wang Y.X.* // *Polymer Bulletin*. 2007. Vol. 58. P. 541–551.
- [10] *Fazlitdinova A.G., Tyumentsev V.A., Podkopayev S.A., Shveikin G.P.* // *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. P. 3998–4005.
- [11] *Dongfeng L., Haojing W., Xinkui W.* // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. P. 4642–4649.