

Влияние температуры термостабилизации на изменение текстуры полиакрилонитрильного волокна

© А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев

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

(Поступило в Редакцию 13 января 2015 г.)

Методом рентгеноструктурного анализа рассмотрено влияние температуры изотермической обработки на изменение размеров областей когерентного рассеяния L_{010} и текстуры материала полиакрилонитрильной нити в процессе перехода в структуру термостабилизированного волокна. Повышение температуры термостабилизации при постоянной вытягивающей нагрузке стимулирует на начальной стадии одновременно более активный рост размеров L_{010} и текстурирование полиакрилонитрильных нитей. Активное развитие фазового превращения при температурах 275–290°C в процессе дальнейшей термостабилизации сопровождается существенным уменьшением текстуры полимера, не испытывавшего к этому моменту времени фазового перехода.

Введение

Структура углеродного волокна, полученная из полиакрилонитрильного (ПАН) полимера $[-CH_2CH(CN)-]_n$, определяет его физико-механические свойства и существенно зависит от состава, структуры и условий окислительной термостабилизации полиакрилонитрильных нитей [1–4]. При температуре 200–300°C развивается изменение химического состава, циклизация и окисление полимера, формируется новая наноструктура термостабилизированного волокна. На этот процесс существенное влияние оказывает ориентация цепей лестничного полимера относительно оси нити. Так, в [5] отмечается, что уже при термостабилизации в изометрических условиях нанотекстура ПАН полимера выше по сравнению с таковой, формируемой в условиях свободной усадки. Текстурирование материала на стадии термостабилизации обуславливает повышение анизотропии (нанотекстуры) конечного углеродного волокна, которая влияет на модуль Юнга и его электро- и теплопроводность.

В [6,7] рассмотрено влияние вытягивающей нагрузки на жгут при термостабилизации. Показано, что увеличение нагрузки стимулирует удлинение жгута на начальной стадии термостабилизации и обуславливает формирование существенно более текстурированного ПАН полимера. Температурные режимы изотермической термостабилизации также влияют на удлинение жгута на начальном этапе термостабилизации и должны оказывать влияние на текстуру материала. Однако этот вопрос остается недостаточно изученным.

В настоящей работе методом рентгеноструктурного анализа рассмотрены особенности изменения фазового состава, средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и текстуры полиакрилонитрильной нити в процессе изотермической термомеханической обработки при температурах в интервале 245–290°C.

Объекты и методы исследования

Исследования выполнены на ПАН нитях (содержание метилакрилата 5 wt.%), изготовленных с применением диметилсульфоксида, пикнометрическая плотность и степень кристалличности волокна равны 1.175 g/cm³ и 75% соответственно. Термостабилизацию жгутика, состоящего из 500 нитей диаметром $\sim 12 \mu\text{m}$, проводили в изотермических условиях при температурах 245, 255, 265, 275, 285 и 290°C (комплексную нить в течение 1–2 s перемещали в предварительно нагретую трубчатую печь) в атмосфере воздуха при постоянной вытягивающей нагрузке 30 g. Точность поддержания температуры 1°C.

Структурные исследования волокон выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение, анализ профиля дифракционного максимума 010 ПАН проводили, используя программу Origin 8). В процессе текстурных исследований материала были записаны профили дифракционного максимума 010 ПАН, формируемого ОКР, ориентированными относительно оси нити под углом φ от 0 до $\pm 5^\circ$. Параметр текстуры Z , межплоскостное расстояние и средние размеры ОКР ПАН волокна по заданной программе, определяли аналогично [7] (в угловом интервале $\pm Z$ ориентировано $\sim 75\%$ материала ОКР полиакрилонитрила).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На начальном этапе изотермической термостабилизации ПАН нити при температуре 245°C и постоянной вытягивающей нагрузке 30 g наблюдается увеличение ее длины, максимальная вытяжка через 15 min составляет $\sim 1.8\%$ (рис. 1). Процесс сопровождается повышением степени кристалличности материала (табл. 1). Протекающая параллельно циклизация полиакрилонитрила

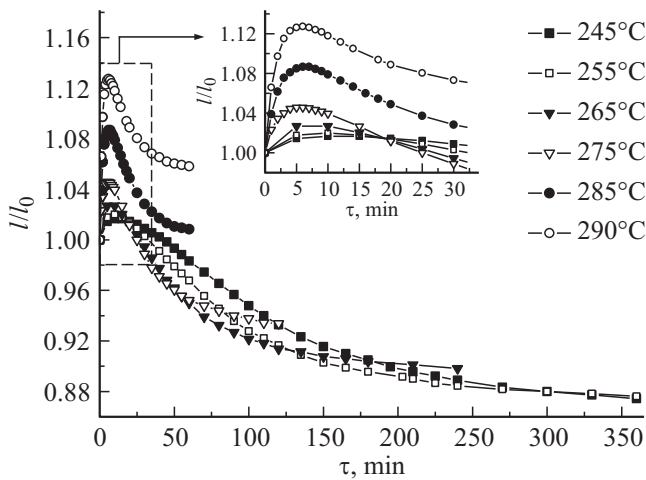


Рис. 1. Изменение линейных размеров комплексной ПАН нити в процессе изотермической обработки при постоянной вытягивающей нагрузке 30 g.

обуславливает замедление вытяжки, а затем сокращение длины волокна. Усадка через 300 min термообработки достигает 14%. Индекс ароматичности, характеризующий степень химических преобразований материала волокна и рассчитанный по данным рентгеноструктурного анализа, равен 53% (табл. 2).

Таблица 1. Изменение степени кристалличности ПАН волокон в процессе термомеханической обработки

Температура, °C	Степень кристалличности (%) после термообработки в течение:						
	10 min	20 min	30 min	40 min	1 h	2 h	4 h
245	—	83	—	—	72	53	43
255	84	83	—	80	75	47	—
265	80	81	79	71	62	—	—
275	84	73	66	—	49	—	—
285	75	—	50	—	—	—	—
290	75	—	46	—	—	—	—

Таблица 2. Изменение значения индекса ароматичности (AI) ПАН волокна в процессе термомеханической обработки

Температура, °C	Индекс ароматичности (%) после термообработки в течение:					
	30 min	40 min	1 h	2 h	4 h	6 h
245	—	—	—	—	40	53
255	—	—	—	26	48	58
265	—	—	18	46	56	—
275	—	23	31	53	—	—
285	26	—	51	—	—	—
290	37	—	54	—	—	—

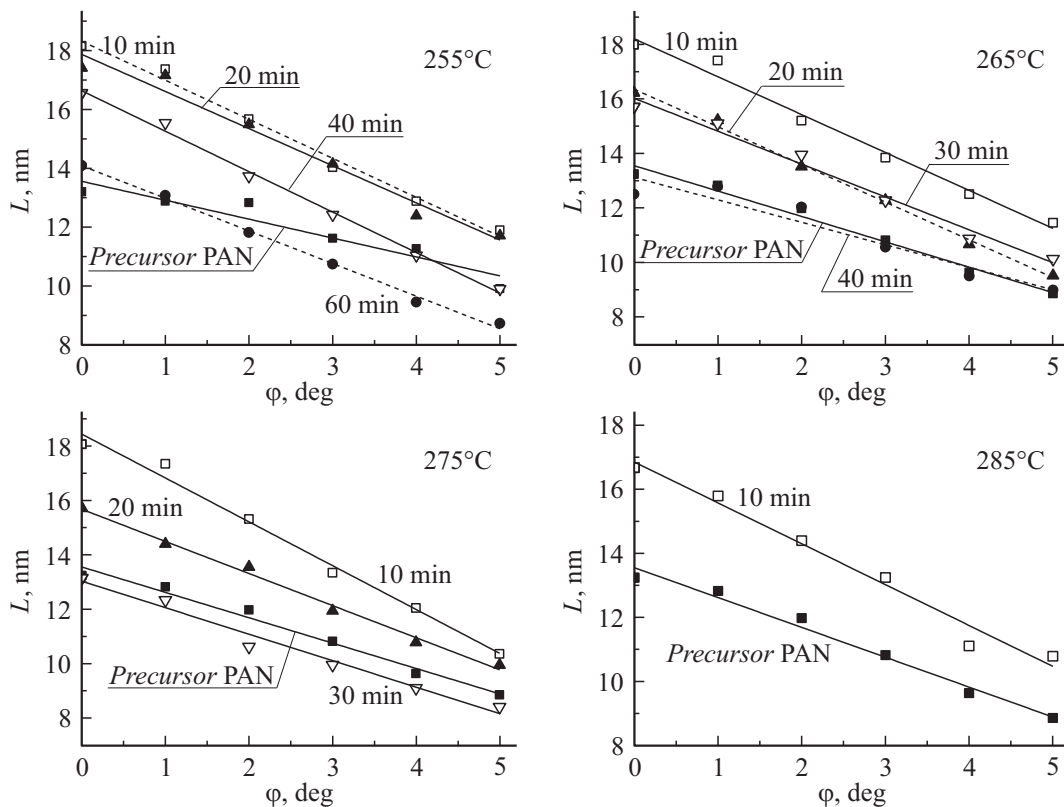


Рис. 2. Зависимость средних размеров L от угла ориентировки φ ОКР относительно оси нити материала ПАН. Precursor — исходная нить.

Таблица 3. Влияние температуры (T) на изменения размеров ОКР ($L_{\varphi=0^\circ}$), межплоскостного расстояния ($d_{\varphi=0^\circ}$) в процессе изотермической обработки ПАН волокна

$T, ^\circ\text{C}$	Продолжительность термообработки	L, nm			$d, \text{Å}$		
		ОКР1	ОКР2	ОКР3	ОКР1	ОКР2	ОКР3
Исходное волокно		13.2	0.9	—	5.289	5.235	—
245	20 min	17.3	1.0	—	5.309	5.179	—
	1 h	15.4	1.8	—	5.346	5.200	—
	2 h	9.8	1.4	0.9	5.354	5.297	3.505
	4 h	9.3	1.4	0.9	5.369	5.405	3.532
	6 h	—	1.2	0.9	—	5.401	3.574
255	10 min	18.2	1.0	—	5.290	5.478	—
	20 min	17.4	1.0	—	5.295	5.365	—
	40 min	16.6	1.3	—	5.281	5.197	—
	1 h	14.2	1.8	—	5.332	5.234	—
	2 h	9.2	1.4	0.9	5.357	5.384	3.499
	4 h	—	1.3	0.9	—	5.386	3.582
265	10 min	18.0	1.1	—	5.302	5.322	—
	20 min	16.2	1.1	—	5.276	5.406	—
	30 min	15.7	1.4	—	5.323	5.234	—
	40 min	12.5	1.5	—	5.322	5.282	—
	1 h	11.2	1.8	1.2	5.330	5.292	3.518
	2 h	—	1.4	0.9	—	5.440	3.583
	4 h	—	1.0	0.9	—	5.548	3.581
275	10 min	18.1	1.0	—	5.269	5.367	—
	20 min	15.7	1.5	—	5.314	5.259	—
	30 min	13.2	1.7	—	5.320	5.282	—
	40 min	11.6	1.7	1.3	5.344	5.359	3.591
	1 h	10.1	1.2	0.9	5.313	5.384	3.493
	2 h	—	1.0	1.0	—	5.470	3.555
285	10 min	17.3	1.3	—	5.278	5.303	—
	30 min	9.5	1.2	0.9	5.320	5.411	3.460
	1 h	—	1.0	0.9	—	5.561	3.569
290	10 min	16.2	1.0	—	5.283	5.285	—
	30 min	10.8	1.3	0.9	5.342	5.402	3.529
	1 h	—	1.0	0.9	—	5.598	3.574

Повышение температуры изотермической обработки ПАН нити до 255, 265 и 275 $^\circ\text{C}$ обуславливает вначале процесса вытяжку на ~ 2.5 , ~ 3 и $\sim 4.5\%$ соответственно. При этом величина усадки после термообработки в течение 6, 4 и 2 h составляет ~ 14 , ~ 13 и $\sim 11.5\%$, а значение \mathbf{AI} достигает 58, 56 и 53% (табл. 2). Дальнейшее повышение температуры обработки до 285 и 290 $^\circ\text{C}$ стимулирует увеличение величины вытяжки на начальном этапе обработки до ~ 8.5 и $\sim 13\%$, которая уже не компенсируется последующей усадкой нити, протекающей во время термообработки в течение 1 h. Индекс ароматичности материала таких волокон составляет 51 и 54%.

Рассмотрим структурные изменения ПАН в процессе термостабилизации. Профили характерного для кристаллической структуры полиакрилонитрила дифракционного максимума 010 несколько асимметричны и уширены в основании, что, как показано в [4], обусловлено наложением максимумов ОКР, отличающихся размерами и межслоевым расстоянием. Результаты разложения таких

профилей на минимальное число максимумов, описываемых функцией Лоренца, и вычисления параметров структуры ОКР, ориентированных параллельно оси нити ($\varphi = 0^\circ$), приведены в табл. 3. В исходном ПАН волокне регистрируются ОКР1 и ОКР2, средние размеры которых ~ 13 и ~ 0.9 nm. По мере увеличения угла φ ориентировки ОКР1 относительно оси нити от 0 до 5 $^\circ$ размеры $L_{\varphi=0^\circ}$ уменьшаются практически линейно до ~ 9.5 nm (рис. 2). Количество вещества, формирующего такие ОКР1 $_{\varphi=5^\circ}$, сокращается в ~ 2.3 раза.

На начальной стадии, совпадающей с временным интервалом пластического течения полимера, наблюдается существенное увеличение средних размеров ОКР1. Так, в процессе термообработки ПАН волокна в течение 20 min при 245 $^\circ\text{C}$ средние размеры ОКР1 $L_{\varphi=0^\circ}$ возрастают на $\sim 31\%$ (степень кристалличности увеличивается на $\sim 11\%$). Повышение температуры изотермической обработки ПАН нити до 255, 265 и 275 $^\circ\text{C}$ обуславливает ускорение структурных изменений. Средние размеры ОКР1, ориентированных вдоль оси волокна, увеличива-

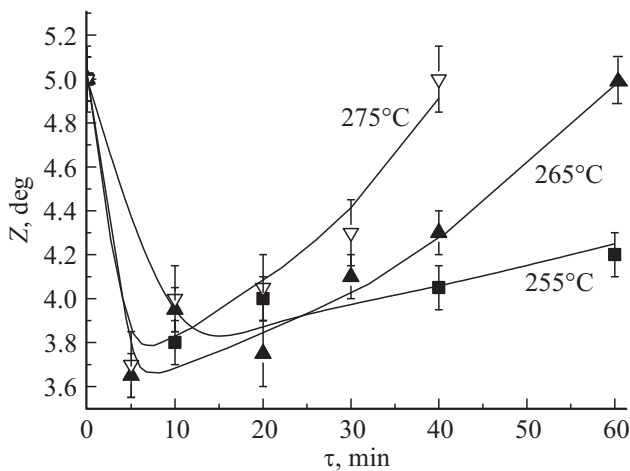


Рис. 3. Влияние температуры изотермической термостабилизации на изменение параметра текстуры Z ПАИ волокна.

ются после термостабилизации в течение 10 min одинаково на $\sim 38\%$. Однако рост средних размеров L_{φ} материала ПАИ волокна зависит от угла ориентировки и при $\varphi = 5^\circ$ составляет всего ~ 33 , 28 и 16% при температуре 255, 265 и 275°C соответственно (рис. 2). Дальнейшее продолжение термостабилизации обуславливает постепенное диспергирование ОКР1. Этот процесс развивается более активно при $\varphi = 5^\circ$ (рис. 2). Временной интервал регистрации ОКР1 в ПАИ волокне при 275°C сокращается в ~ 4 раза по сравнению с таковым при 245°C.

Повышение температуры обработки ПАИ нити до 285 и 290°C существенно активизирует структурные преобразования материала. В этом случае, по-видимому, наибольших размеров ОКР1 достигают при максимальной вытяжке (через 5–6 min). После термостабилизации при таких температурах в течение 10 и 30 min значения $L_{\varphi=0^\circ}$ составляют ~ 17 и ~ 10 nm соответственно (рис. 2).

Таким образом, увеличение средних размеров $L_{\varphi=0^\circ}$ на начальном этапе изотермической обработки, соответствующем пластическому течению полимера, слабо зависит от температуры термостабилизации. Активность последующего диспергирования ОКР1 зависит от температуры обработки и угла ориентировки относительно оси волокна.

Параметр Z , характеризующий текстуру материала исходной ПАИ нити, равен 5° (рис. 3). При температуре 255°C максимальная текстура материала ПАИ достигается после термостабилизации в течение ~ 10 min (значение Z уменьшается до 3.8°). При более высоких температурах обработки 265 и 275°C наименьшее значение Z , равное 3.65 и 3.7° соответственно, достигается через ~ 5 min. В состоянии максимальной текстуры материала интенсивность дифракционного максимума 010 ПАИ, обусловленного дифракцией на ОКР1, увеличилась приблизительно на 60, 52 и 34% (температуры 255, 265 и 275°C соответственно).

Продолжение термообработки сопровождается фазовым переходом структуры ПАИ в структуру термостабилизированного волокна (на рентгенограмме начинает отчетливо регистрироваться дифракционный максимум при $2\theta \sim 26^\circ$). Средние размеры ОКР3 новой фазы ~ 0.9 nm (табл. 3). Значение угла Z , характеризующее текстуру ОКР1 полиакрилонитрила, не испытывавшего к этому моменту времени фазового перехода, начинает увеличиваться (рис. 3). К моменту времени разрушения $\sim 80\%$ ОКР1 (через 60 и 40 min, температуры 265 и 275°C) значение Z оказалось равными 5° , а средние размеры ОКР1 ПАИ составляют 11.2 и 11.6 nm соответственно.

Таким образом, увеличение температуры обработки активизирует процесс упорядочения молекулярной структуры, сопровождающийся ростом размеров ОКР1 и повышением текстуры материала на начальном этапе термостабилизации. Однако более активное развитие фазового превращения в материале ПАИ при температурах 275–290°C в процессе дальнейшей изотермической термостабилизации сопровождается быстрым нарушением текстуры ПАИ. При этом материал нити теряет пластичность, усадка жгута сокращается с $\sim 14\%$ (245 и 255°C) до ~ 12 и $\sim 7\%$ (275 и 290°C).

Выводы

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

Повышение температуры на начальной стадии изотермической термостабилизации стимулирует совершенствование структуры ПАИ нити — увеличение размеров крупных ОКР1 и повышение текстуры материала. При этом происходит наиболее активный рост размеров областей когерентного рассеяния, ориентированных параллельно оси нити.

Активное развитие фазового превращения в материале ПАИ при температурах 275–290°C в процессе дальнейшей термостабилизации сопровождается существенным уменьшением текстуры полимера, не испытывавшего к этому моменту времени фазового перехода.

Список литературы

- [1] Dalton S., Heatley F., Budd P. // Polymer. 1999. Vol. 40. P. 5531–5543.
- [2] Fitzer E., Mullier D.J. // Carbon. 1975. Vol. 13. P. 63–69.
- [3] Mathur R.B., Bahl O.P., Mittal J., Nagpal K.C. // Carbon. 1990. Vol. 29. P. 1059–1061.
- [4] Fazlitdinova A.G., Tyumentsev V.A., Podkopyayev S.A., Shveikin G.P. // J. Mater. Sci. 2010. Vol. 45. P. 3998–4005.
- [5] Laffont L., Monthieux M., Serin V., Mathur R.B., Guimon C., Guimon M.F. // Carbon. 2004. V. 42. P. 2485–2494.
- [6] Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А., Маянов Е.П., Подкопаев С.А. // ЖПХ. 2011. № 4. С. 666–672.
- [7] Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 12. С. 70–76.