

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 10

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.(64+12.034)547.458

О РОЛИ ДАВЛЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА ГИДРАТЦЕЛЛЮЗНЫХ ВОЛОКОН

И. Н. Андреева, С. П. Папков

В последнее время проявляется значительный интерес к углеродным волокнам, получаемым пиролизом таких исходных полимерных материалов, как полиакрилонитрильные и гидратцеллюзные (вискозные) волокна [1]. При этом обращается внимание на то, что потеря веса при пиролизе и свойства получаемых углеродных волокон зависят от структурных особенностей исходных волокон и соответственно от условий их получения.

Следует указать, что кроме температурно-временного режима пиролиза важным фактором, определяющим скорость и последовательность многих частных реакций пиролитического распада исходного полимера, может являться давление, которое развивается в замкнутых порах волокон при протекании реакций с выделением газообразных продуктов. Здесь полностью применимо известное правило смещения равновесия Ле-Шателье — Брауна [2]. Ниже приводятся некоторые экспериментальные данные, подтверждающие обоснованность гипотезы о связи между структурой исходных гидратцеллюзных волокон и свойствами углеродных волокон, обусловленной регулирующей ролью давления в реакционном объеме волокна при пиролизе.

Проверку роли давления на процессы пиролиза гидратцеллюзных волокон можно осуществить экспериментально путем проведения пиролиза при высоком внешнем давлении.

Если в волокне, пиролизуемом без внешнего давления, смещение равновесия и изменение скоростей реакций может осуществляться только в замкнутых порах, то при приложении внешнего давления эти изменения происходят также и в той части полимера, которая находится на поверхности волокна или связана с внешней средой открытыми порами. При этом следует ожидать соответствующих изменений в свойствах волокон, полученных при избыточном внешнем давлении и без него.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Были проведены опыты по пиролизу различных исходных гидратцеллюзных волокон в автоклаве в атмосфере азота под давлением 100 ати при 600°. Контрольный опыт в автоклаве при нормальном давлении был осуществлен с тем же температурно-временным режимом нагрева.

В качестве исходных объектов были выбраны два типа волокон (табл. 1): кордное волокно, прочное, но с относительно небольшим модулем упругости и высокомодульное, высокопрочное полинозное волокно.

Результаты опытов, проведенных в автоклаве (табл. 2), показали, что первая стадия пиролиза гидратцеллюзного волокна (процессы дегидратации, дегидрирования и связанные с ними процессы перестройки структуры волокна) зависит от давления. Обращают на себя внимание более высокие механические и эластические свойства волокон, обработанных при

избыточном давлении. Волокно, подвергнутое пиролизу без внешнего давления, имеет пониженную механическую прочность, а в случае образца кордного волокна — вообще очень хрупкое.

Эти результаты подтверждаются и рядом других наблюдений. В частности, в реальных гидратцеллюлозных волокнах имеется широкий набор пор, значительная часть которых имеет открытый характер. Не исключено, что различие в поведении изученных типов волокон объясняется разным соотношением закрытых и открытых пор, что особенно отчетливо

Таблица 1
Характеристика исходных волокон

Волокно	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Средний угол разориентации структурных элементов *, ϕ°	Прочность, $\text{кГ}/\text{мм}^2$	Удлинение, %	Модуль упругости, $\text{кГ}/\text{мм}^2$
Кордное	1,51	11	62	15,5	1000
Полинозное	1,55	8	80	5,3	3000

* Определен рентгенографически.

Таблица 2
Влияние условий пиролиза на свойства волокон

Волокно	Пиролиз при избыточном давлении 100 ати		Пиролиз при нормальном давлении	
	прочность, $\text{г}/\text{на нить}$	удлинение, %	прочность, $\text{г}/\text{на нить}$	удлинение, %
Кордное	110,5	3,4	Нить хрупкая, ломается	
Полинозное	89,1	6,0	65,8	6,8

обнаруживается при оценке так называемой «доступности» целлюлозного материала для реагентов и, в частности при этерификации. Из-за малой скорости диффузионного проникновения жидкости внутрь волокна время протекания реакции этерификации или степень ее протекания почти полностью определяются капиллярным проникновением реагента через открытые микрокапилляры и поры.

Сопоставление хода и результатов пиролиза со структурой исходных гидратцеллюлозных волокон, характеризуемой количеством и типом пор, приводит к выводу о справедливости высказанных выше предположений. Так водная обработка, приводящая к активации материала, т. е. к раскрытию капиллярно-пористой системы, ухудшает результаты пиролиза. Наборот, обработка, способствующая «закрытию» пор, в частности предварительные пропитки растворами веществ, заплавляющих поры при нагревании (например фосфатов, боратов, рекомендуемых в [3]), улучшает результаты пиролиза. Что касается приведенных выше прямых экспериментов, то следует заметить, что примененное в этих экспериментах давление значительно меньше тех давлений, которые, судя по нашим расчетам, могут развиваться в замкнутых порах волокна. Они могут достигать нескольких сотен атмосфер, причем из-за малых радиусов пор и относительно больших толщин прослойки целлюлозного материала между ними механическая прочность системы оказывается достаточной для того, чтобы выдержать давления, превышающие 1000 ати.

Следует попутно отметить, что роль внешнего давления может объясняться и тем, что оно предупреждает частичное разрушение пиролизуемого волокна, которое наблюдается в результате скопления в замкнутых порах волокна газообразных продуктов пиролиза, о чем свидетельствуют электронно-микроскопические снимки поверхности пиролизованных волокон (рис. 1). Двуступенчатые реалики были сняты по известной методике

К статье И. Н. Андреевой и С. П. Панкова



а



б

Рис. 1. Микрофотографии реплик с поверхности углеродного волокна, полученного обработкой кордного волокна до 600° при избыточном (100 атм) (а) и нормальном давлении (б)

[4]. В качестве исходного служило одно и то же кордное гидратцеллюлозное волокно. При рассмотрении указанных снимков следует обратить внимание на наличие более ровной поверхности у углеродного волокна, полученного под давлением. Волокно, пиролизованное при нормальном давлении, показывает всучивание поверхности и образование разорванных участков (каверн). Можно допустить (рис. 1), что если внутренние давления достигают некоторых критических значений, в особенности если они развиваются в порах, близко примыкающих друг к другу или к поверхности волокна, то такие давления могут приводить к явлениям своеобразного «взрыва» с локальным разрушением структуры волокна.

Характер пористости образцов исследовался также методом сорбции паров метанола [5]. В качестве примера приведем данные по исследованию пиролизованного полинозного волокна, имеющего невысокую исходную удельную поверхность и обладающего хорошо упакованной ориентированной фибриллярной структурой. Как видно из рис. 2, кривые сорбции сравниваемых образцов углеродных волокон (при избыточном давлении и без него) существенно различаются. Сорбция паров метанола на углеродном волокне, полученном при нормальном давлении, происходит в основном в области малых концентраций, что свидетельствует о наличии значительного объема мелких пор. Сорбция на волокне, полученном при избыточном давлении, протекает как в области малых, так и больших относительных давлений. Это можно объяснить наличием в образце переходной и макропористости. В процессе пиролиза при нормальном давлении сильно увеличивается удельная поверхность ($s_{уд} = 344,5 \text{ м}^2/\text{г}$) и общий объем пор ($V = 0,176 \text{ см}^3/\text{г}$). При пиролизе под давлением процесс протекает с меньшим развитием пористости ($V = 0,148 \text{ см}^3/\text{г}$) и со значительно меньшим увеличением удельной поверхности ($s_{уд} = 248 \text{ м}^2/\text{г}$).

Следовательно, обнаруженные различия в пористости волокон свидетельствуют о роли давления как одного из важных параметров процесса пиролиза.

Выводы

1. Высказано предположение о влиянии давления, развиваемого в замкнутых порах гидратцеллюлозных волокон, подвергаемых пиролизу, на свойства полученных углеродных волокон.

2. Приведены некоторые прямые и косвенные экспериментальные данные, подтверждающие эти предположения.

Всесоюзный научно-исследовательский институт лакокрасочной промышленности

Поступила в редакцию
28 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Сб. Новое в производстве химических волокон, изд-во «Мир», 1968, стр. 169.
- Курс физической химии, под ред. Я. Н. Герасимова, изд-во «Химия», 1970, стр. 148.
- Пат. США 3235329, 1966.
- В. М. Лукьянович, Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, Изд-во АН СССР, 1960.
- М. М. Дубинин, Ж. физ. химии, 34, 305, 1965.

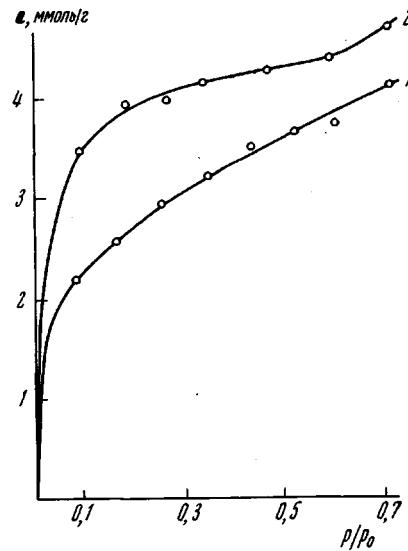


Рис. 2. Изотермы сорбции паров метанола на углеродном волокне, полученном обработкой полинозного волокна до 600° при избыточном давлении 100 ати (1) и без него (2)