

УДК 541.64:536.7

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЗНАЧЕНИЯ
ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА
НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

***М. А. Козыкина, Э. З. Файнерг, С. П. Папков,
И. Л. Кумок, В. Я. Варшавский, А. А. Конкин***

Рассмотрена возможность применения термохимического метода определения энталпии сгорания для исследования процессов структурообразования в углеродных волокнах на основе полиакрилонитрила. На основании полученной зависимости энталпии сгорания от температуры термообработки волокон сделано заключение о наличии двух стадий процесса структурообразования, отличающихся физической природой протекания процесса: I стадия – 1500–1800°; II стадия (2100–2700°) отвечает процессу кристаллизации. Область температур 1800–2100° рассматривается как пограничная, в которой завершаются предкристаллизационные процессы.

Известно, что в процессе термообработки происходит карбонизация ПАН-волокна с последующим переходом его в графитоподобное состояние.

Условия обработки определяют степень приближения к структуре графита как наиболее совершенной и равновесной для материалов подобного типа. Полезную информацию о степени совершенства структуры углеродного волокна дает метод рентгенографии [1]. Вместе с тем тонкие различия во влиянии условий термообработки на структуру волокна с помощью этого метода не всегда можно обнаружить, поскольку он не учитывает изменений в малоупорядоченных областях.

В данной работе для рассмотрения процессов структурообразования в углеродных волокнах использован термохимический метод (определение теплоты сгорания), который применялся, в частности, Касаточкиным для изучения процессов графитации различных углеродных материалов [2].

Применение указанного метода для выявления энергетических различий между исследуемыми образцами волокна осложняется необходимостью оперировать с малыми величинами тепловых эффектов, получаемыми из разности больших абсолютных значений энталпии сгорания.

Решение этой задачи, естественно, возможно только при проведении измерений с достаточно высокой точностью.

В работе использован калориметр с изотермической оболочкой, температура которой автоматически поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,003^\circ$. В качестве датчика температуры оболочки был применен термистор ММТ-4, включенный в один из плеч моста.

Сжигание вещества производили в самоуплотняющейся бомбе конструкции лаборатории термохимии МГУ [3] при начальном давлении кислорода в бомбе 30 атм. Объем бомбы – 314 мл. Количество воды, вводимое в бомбу, – 1 мл. Начальная температура опыта 25°. Измерение температуры производили с точностью $\pm 0,0005^\circ$. Тепловое значение калориметра определяли по стандартной бензойной кислоте (теплота сгорания 6318,1 кал/г). С целью получения воспроизводимых результатов при проведении измерений соблюдали следующие условия: а) измерения проводили в

интервале температур, близком к таковому при определении теплового значения калориметра ($\Delta T = 0,8^\circ$); б) условия проведения опыта обеспечивали полное сгорание вещества в бомбе.

Вышеперечисленным условиям отвечали навески волокна в пределах 0,28–0,32 г; взвешивание производили с точностью $2 \cdot 10^{-5}$ г. Общая ошибка при определении теплоты сгорания не превышала по бензойной кислоте $\pm 0,02\%$, а по углеродному волокну $\pm 0,04\%$. Поправка на приведение опытных данных к стандартным условиям составляла 0,09%. При определении теплоты сгорания важное значение имеет чистота образца, а в случае карбонизованных волокон — содержание в них углерода. Анализ литературных и полученных экспериментальных данных позволил прийти к заключению, что структурные перестройки при термообработке углеродных волокон происходят одновременно с изменением их состава. Поэтому для сравнительного рассмотрения энталпий сгорания исследуемых образцов мы считали целесообразным относить результаты ко всей навеске вещества.

Объектами исследования являлись углеродные волокна на основе ПАН, прошедшие стадию высокотемпературной обработки в интервале температур 1500–2700° в течение 1 и 90 мин. В процессе термообработки варьировалась усадка образцов.

Результаты измерений представлены в табл. 1–3 и на рисунке.

На рисунке приведены данные по влиянию температуры обработки углеродного волокна на энталпию его сгорания.

Как видно из рисунка, характер изменения энталпии сгорания различен для области, предшествующей графитации и отвечающей стадии графитации.

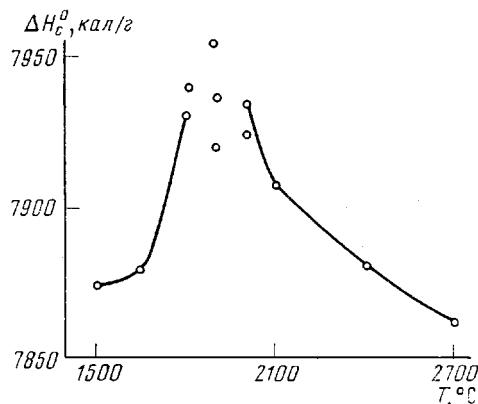
Область температур 1800–2100° можно рассматривать как пограничную, в которой завершаются предкристаллизационные процессы и начинается стадия графитации. Помимо различного характера изменения энталпии сгорания на этих участках, они отличаются таким важным обстоятельством, как чувствительность к условиям термообработки.

В области температур до 1800° значение энталпии существенно зависит от времени термообработки (табл. 2). С повышением времени термообработки значения энталпии увеличиваются. В меньшей степени на значения энталпии сгорания оказывают влияние условия деформации (табл. 3).

Заметная зависимость значения энталпии сгорания от условий термообработки позволяет высказать предположение, что структурный переход в области температур от 1500 до 1800° не связан с преодолением энергетического барьера и имеет кинетический характер.

Вероятно, начиная с температуры 1500°, а возможно, и ниже, и до температуры 1800° образуется один тип структуры, скорость образования которой при более низкой температуре ($< 1800^\circ$) заторможена, и для завершения процесса при этих температурах необходимо большее время термического воздействия.

Для температурной области 2100–2700° наблюдается другая закономерность. С повышением температуры термообработки значение энталпии непрерывно снижается, приближаясь к значению энталпии сгорания графита. Значительно меньшее влияние оказывают время термообработки и условия деформации, что указывает на достижение более устойчивой структуры волокна и на то, что переход от одного состояния к другому связан с преодолением энергетического барьера. Полученные результаты по энталпии сгорания углеродных волокон с температурой



Зависимость энталпии сгорания углеродного волокна ΔH_c° от температуры термообработки T

обработки выше 2100° позволяют формально подойти к оценке их степени графитации. При этом исходили из следующего.

1. По мере совершенствования структуры значения энталпий сгорания образцов должны приближаться и в пределе быть равными значению энталпии сгорания графита ($\Delta H_c^\circ = 7837 \pm 2$ кал/г) [4].

2. В качестве модели углеродного, полностью неграфитированного материала принят исходный нетермообработанный пироуглерод, полученный при термическом разложении метана (1000°). Экспериментально определенное значение энталпии сгорания для него оказалось равным 8074 ± 3 кал/г.

Таблица 1

Влияние температуры термообработки на энталпию сгорания ΔH_c° углеродного волокна (время 1 мин.)

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c^\circ \pm 3, \text{кал/г}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c^\circ \pm 3, \text{кал/г}$
1500	7874	2100	7906
1650	7878	2400	7880
1800	7929	2700	7862
2000	7935		

Таблица 2

Влияние температуры и продолжительности τ обработки на энталпию сгорания ΔH_c° углеродного волокна

$\tau, \text{мин.}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c^\circ \pm 3, \text{кал/г}$
1	1500	7874
90	1500	7934
1	2400	7880
90	2400	7862

Таблица 3

Влияние температуры обработки и усадки углеродного волокна на его энталпию сгорания ΔH_c°

$T, ^\circ\text{C}$	Усадка, %	$\Delta H_c^\circ \pm 3, \text{кал/г}$	$T, ^\circ\text{C}$	Усадка, %	$\Delta H_c^\circ \pm 3, \text{кал/г}$
1500	5,5	7914	1800	13	7930
1500	14	7892	2400	0,1	7873
1800	1,0	7937	2400	6,6	7876
1800	7,7	7920	2400	11	7878

3. Энталпия сгорания полностью отражает структурные изменения в образцах. Конечно, это не означает, что для перехода в структуру графита достаточно только одного температурного воздействия. Вместе с тем приближенная оценка структуры может быть сделана на основании полученных данных. Она справедлива в той степени, в какой энергетические изменения отражают структурные различия. Как следует из рисунка, такая зависимость прослеживается довольно четко.

Учитывая практически линейную зависимость ΔH_c° от температуры термообработки (рисунок), по аддитивной схеме рассчитана степень графитации X

$$X = \frac{\Delta H_{\text{н}y} - \Delta H_{\text{y}b}}{\Delta H_{\text{н}y} - \Delta H_{\text{р}p}},$$

где $\Delta H_{\text{н}y}$, $\Delta H_{\text{y}b}$, $\Delta H_{\text{р}p}$ — энталпии сгорания пироуглерода, углеродного волокна и графита соответственно.

Рассчитанные значения степени графитации углеродного волокна при температурах обработки 2100, 2400, 2700° оказались соответственно равными 0,705; 0,819; 0,895.

Эти данные показывают, что с увеличением температуры термообработки степень графитации повышается.

На основании полученных результатов можно прийти к заключению, что значения энталпии сгорания углеродных волокон, подвергнутых термическому воздействию до 1800°, не являются постоянными при данной температуре, а зависят от кинетических условий процесса термообработки.

Более стабильные значения энталпии сгорания характерны для образцов, прошедших стадию термообработки при температурах выше 2100°. Как отмечалось выше, это связано с различным характером протекания процесса в указанных температурных областях. Можно полагать, что переход к структуре графита в процессе термообработки (при $T > 2100^\circ$) проходит через ряд устойчивых квазиравновесных состояний.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
29 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Литвинова, В. И. Касаточкин, Сб. Структурная химия углерода и углей, «Наука», 1969, стр. 35.
2. В. И. Касаточкин, М. Ф. Галиакберов, М. Е. Казаков, З. С. Смуткина, Сб. Структурная химия углерода и углей, «Наука», 1969, стр. 27.
3. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во МГУ, 1954, стр. 614.
4. С. В. Шулепов, Физика углеграфитовых материалов, «Металлургия», 1972, стр. 158.