

4. C. S. Paik Sung, N. S. Schneider, Polymer Preprints, 15, 625, 1974.
5. Т. В. Козлова, Н. И. Наймарк, В. В. Жарков, Высокомолек. соед., А17, 1277, 1975.
6. Т. В. Козлова, В. В. Жарков, Сб. Поверхностные явления в полимерах, «Наукова думка», 1976, стр 51.

УДК 541.64:539.3:547.458.84

ОБ АНАЛОГИИ ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И УГЛЕЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ И ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Левит Р. М.

Углеродные волокна обычно подразделяют на два больших подкласса: анизотропные и изотропные [1]. К первому — относятся углеродные волокна, полученные из полиакрилонитрильных (ПАН), гидратцеллюлозных (ГЦ), поливинилспиртовых (ПВС) и других видов высокоориентированных органических волокон, обладающих фибрillлярной структурой и соответственно ярко выраженной анизотропией свойств вдоль и поперек волокна. Ко второму подклассу относятся углеродные волокна, полученные из нефтяных и каменноугольных пеков, смол и лигнина сульфитных щелоков целлюлозно-бумажного производства [1]. Эти волокна не имеют фибрillлярной структуры и по своим свойствам близки к изотропным, хотя имеются сведения, что некоторые из них путем специальной обработки могут быть превращены в анизотропные волокна со сравнительно высокими механическими показателями [2].

На основании изучения литературы и многолетнего опыта исследования технологии получения, структуры и свойств углеродных волокон и различных углей, полученных пиролизом веществ растительного происхождения, можно сделать вывод об определенной аналогии между элементами структуры и свойствами анизотропных углеродных волокон и древесным углем и соответственно между изотропными углеродными волокнами и гранулированным углем из гидролизного лигнина (табл. 1, 2). Речь идет не только о значительной аналогии между структурой и свойствами углеродных волокон на основе ГЦ-волокон и древесного угля или углеродных волокон из лигнина сульфитных щелоков и угля из гидролизного лигнина, где много общего в морфологии соответствующих материалов. Изучение модели структуры углеродных волокон на основе ПАН [3], полимера совершенно отличного от ГЦ, позволяет заключить о ее сходстве с макроструктурой древесного угля [4] и соответственно с древесиной [5]. По нашему мнению, это связано с определенной аналогией в процессах формирования вторичной структуры этих полимерных материалов. Древесный уголь сохраняет практически все особенности макроструктуры древесины [4]. Волокнистое строение последней обусловлено тем, что от 85 до 94% ее объема приходится на долю проэнхимных тканей, состоящих из вытянутых клеток, ориентированных вдоль ствола (ветви) [5]. Рост этих клеток происходит по механизму «скользящего роста» или «роста вторжением» [6], связанным с продольным напряжением и приводящим к ориентации большинства микрофибрилл в стенках клетки в направлении ее оси (оси ствола), что имеет отдаленное сходство с ориентационной вытяжкой в технологии химических волокон.

Что же касается аналогии в процессах формирования вторичной структуры изотропных углеродных волокон и гранулированного лигнинового угля, то в обоих случаях углеграфитовые тела получают на основе полимеров ярко выраженного ароматического характера сравнительно небольшой молекуллярной массы и нерегулярной структуры. При формировании исходного волокна из пеков, смол и других материалов [1] и при

Таблица 1

Некоторые свойства анизотропных углеродных волокон и древесного угля

Свойства	Анизотропные углеродные волокна	Древесный уголь
Основные факторы, влияющие на выход и физико-механические свойства карбонизованного остатка при пиролизе	Наличие примесей (добавок) и влаги в исходном сырье; коэффициент заполнения объема печи, равномерность температурного поля; скорость подъема температуры, ее максимальное значение; продолжительность выдержки при этой температуре, химический характер окружающей среды; давление в печи карбонизации; возможность быстрого удаления летучих из реакционного пространства [1, 4]	
Элементный состав органической массы	Для исходного полимера данного химического строения однозначно определяется температурой термообработки и продолжительностью выдержки при данной температуре	Является функцией термообработки и времени выдержки [4]
Фибриллярность	Фибриллы ориентированы параллельно оси волокна, имеют «наследственную» структуру (псевдоморфизм). Диаметр фибрилл 500–1000 Å, диаметр микрофибрилл 50–100 Å. Текстура волокон аксиальная, кольцевая [1, 10]	Волокна ориентированы преимущественно в направлении оси ствола (ветви) в исходной древесине («наследственная» структура) [4]. Диаметр волокон в древесине 14–75 мкм, фибрилл – 1000–3000 Å, микрофибрилл – 35–240 Å [7]. Текстура угля относительно ствола аксиальная, кольцевая [4, 11]
Пористость	Пористость $\geq 13\%$ [12]. Поры игловидные, ориентированные в основном по оси волокна; диаметр пор зависит от температуры термообработки [13, 14]. Пористость бидисперсная: до 66% объема пор приходится на макропоры и до 33% на микропоры с $r=2,9$ –6,8 Å [15] и более [16]	Пористость березового угля ~70%. Термообработка при 550° дает характерную бидисперсность: ~90% объема пор приходится на макропоры и ~10% – на микропоры [17]
Плотность	В зависимости от вытяжки и температуры термообработки 1,50–1,95 г/см ³ [1]	В зависимости от породы древесины и температуры термообработки для 350–900° 1,16–1,87 г/см ³ [17]
Усадка при получении из исходных материалов	Усадка для термообработки при 300–600° в зависимости от исходного полимера по длине волокна 4–40%, по диаметру – 45–60% [1]	Усадка древесины при переувлажнении в зависимости от породы для термообработки при 300–600° вдоль волокон 5–18%; поперек – 22–30% [4]
Механические свойства	Сопротивление растяжению вдоль волокна 20–350 кГ/мм ² , сопротивление сжатию меньше, но точные данные отсутствуют; модуль Юнга вдоль волокна $(1–70) \cdot 10^3$ кГ/мм ² [1]. Прочность поперек волокна существенно иная, но данные ввиду трудности измерения отсутствуют	Сопротивление сжатию березового угля при температуре термообработки 600° вдоль волокон 200, поперек – 29 кГ/см ² [4]. Попротивлению растяжению данные отсутствуют. Данных по модулю Юнга для угля нет, но для исходной древесины модуль вдоль волокон в 4 раза выше, чем поперек [18]

Таблица 1 (окончание)

Свойства	Анизотропные углеродные волокна	Древесный уголь
Графитируемость Кристаллографические параметры	Гомогенно-неграфитирующаяся форма углерода [1, 24] В зависимости от исходного полимера при термообработке 900–1000° $d_{002}=3,66\text{--}3,72 \text{ \AA}$, $L_a=20\text{--}30 \text{ \AA}$; $L_c=10\text{--}22 \text{ \AA}$ [20, 21]; при термообработке 1500–2500° $d_{002}=3,39\text{--}3,65 \text{ \AA}$, $L_a=30\text{--}200 \text{ \AA}$, $L_c=30\text{--}120 \text{ \AA}$ [19, 20]	Для термообработки при 700–1600° $d_{002}=3,99 \text{ \AA}$ (800–950°) [22], $L_a=35,4 \text{ \AA}$ (700°) [23], $L_c=10 \text{ \AA}$ 1000° $d_{002}=3,99 \text{ \AA}$ (80–9050°) [22],
Электрические свойства	Удельное электросопротивление углеродных волокон из ГЦ для термообработки при 400–1000° $10^8\text{--}10^{-1} \text{ ом}\cdot\text{см}$ [9], а для углеродных волокон из ПАН $10^{14}\text{--}10^{-2} \text{ ом}\cdot\text{см}$ [21]	Удельное электросопротивление березового угля вдоль волокон при изменении термообработки в пределах 400–1000° равно $0,5\text{--}10^9\text{--}1\cdot10^{-1} \text{ ом}\cdot\text{см}$ [25]

Таблица 2

Некоторые свойства изотропных углеродных волокон и гранулированных лигниновых углей

Свойства	Изотропные углеродные волокна	Лигниновый гранулированный уголь
Основные факторы, влияющие на выход и физико-механические свойства карбонизованного остатка	Аналогично указанному в табл. 1, п. 1 [1, 8, 26, 29]	
Элементный состав органической массы	Для исходного вещества данного химического состава однозначно определяется температурой термообработки и продолжительностью выдержки при этой температуре [1, 25]	
Фибрillлярность	Отсутствует	
Пористость	Прямых данных нет	Пористость 35–50%, имеет бидисперсный характер (макро- и микропоры) [26]
Плотность	В зависимости от температуры термообработки 1,4–1,7 [1, 21] При 600–900° усадка по длине волокна 15–19% [1]	В зависимости от температуры термообработки для 450–800° 1,4–1,8 [26, 27] При 600–700° усадка по диаметру и длине гранул 25–31% [28]
Усадка при получении из исходных материалов		
Механические свойства	Сопротивление растяжению вдоль волокна 30–275 кГ/мм ² , модуль Юнга вдоль волокна 500–7000 кГ/мм ² [1]	Для гранул угля диаметром 15 мм сопротивление сжатию вдоль оси формования 47, попечек – 41 кГ/см ² [8]
Графитируемость Кристаллографические параметры	Гомогенно-неграфитирующаяся форма углерода Большое сходство со стеклоуглеродом. Для 1000° в зависимости от исходного сырья $d_{002}=3,72\text{--}3,95 \text{ \AA}$, $L_a=16\text{--}39$, $L_c=11\text{--}12 \text{ \AA}$; для 2500° $d_{002}=3,43\text{--}3,60 \text{ \AA}$; $L_a=33\text{--}72$, $L_c=21\text{--}27 \text{ \AA}$ [1]	Данных нет
Электрические свойства	Удельное электросопротивление в интервале 650–1000° изменяется от 10^5 до $10^{-2} \text{ ом}\cdot\text{см}$ [29]	Удельное электросопротивление в интервале 450–1000° изменяется от 10^9 до $10^{-1} \text{ ом}\cdot\text{см}$ [8, 25]

получении гранулированного гидролизного лигнина (без связки, за счет его пластичности) [8] молекулы исходных полимеров располагаются в основном беспорядочно относительно оси формования. Такого рода структура типична и для соответствующих углеродных материалов.

Ленинградский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
и проектного института искусственного волокна

Поступила в редакцию
24 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы, «Химия», 1974.
2. Н. М. Haworth, C. Baker, R. M. Bentall, K. R. Linger, Nature, 227, 946, 1970.
3. R. R. Barnet, M. K. Noor, International Conference on Carbon Fibres, their Place in Modern Technology, London, 1974.
4. В. А. Козлов, Пиролиз древесины, Изд-во АН СССР, 1952.
5. Л. М. Перельгин, Древесиноведение, «Лесн. пром-сть», 1969.
6. В. Е. Москалев, Строение древесины и его изменение при физических и механических воздействиях, Изд-во АН СССР, 1957.
7. З. А. Роговин, Химия целлюлозы, «Химия», 1972.
8. Р. М. Левит, Я. З. Сорокин, Б. С. Аранович, С. И. Сухановский, Е. И. Ахмина, Э. Б. Ефтифеева, Гидролиз и лесохим. пром-сть, 5, 13, 1962.
9. С. Г. Зайчиков, А. И. Ветров, Р. М. Левит, В. С. Смирнов, В. Г. Райкин, Всемирный электротехнический конгресс, Москва, 1977.
10. Н. А. Плугалова, Г. В. Скрипченко, Проблемы прочности, 1975, № 11, 75.
11. О. Кауш, Активные угли, Госхимтехиздат, 1933.
12. D. J. Johnson, C. N. Tyson, J. Phys., D3, 526, 1970.
13. G. A. Byrne, R. Jeffries, Chem. Ind., 29, 809, 1971.
14. A. Fourdréaux, R. Perret, W. Ruland, International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications, London, 1971.
15. Р. М. Левит, В. Г. Райкин, I Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974.
16. V. J. Miteault, D. McKel, Nature, 224, 793, 1969.
17. В. Н. Козлов, О. В. Бронзов, Ф. Я. Векшегонов, Изв. вузов, Лесной ж., 1961, № 6, 147.
18. Справочник по деревообработке, «Лесная пром-сть», 1975.
19. А. С. Фиалков, О. Ф. Кучинская, С. Г. Зайчиков, Т. Д. Баевская, И. М. Юрковский, Химия твердого топлива, 6, 191, 1968.
20. J. B. Donnet, H. Dauksch, Bull. informs sci. et techn. CEA, 155, 21, 1971.
21. К. Миямити, М. Кагаяма, Сб. Структура и формирование волокон, Токио, 1972, № 50, стр. 241; Т. Исикава, Там же, стр. 226.
22. О. В. Морозова, О. В. Бронзов, Н. М. Скорняков, Изв. вузов, Лесной ж., 1976, № 3, 109.
23. Л. Г. Попова, Г. Л. Бурков, В. Н. Пиялкин, Изв. вузов, Лесной ж., 1973, № 5, 105.
24. В. С. Веселовский, Технология искусственного графита, Госгеолиздат, 1940.
25. И. Н. Аграновский, Сб. Химия и технология сероуглерода, ч. II, «Химия», 1970, стр. 51.
26. С. И. Сухановский, Е. И. Ахмина, Ж. прикл. химии, 35, 2754, 1962.
27. Г. И. Бойкова, Л. Н. Пикус, Т. Г. Плаченов, Получение, структура и свойства сорбентов, Труды ЛТИ им. Ленсовета, 1, 22, 1971.
28. Р. М. Левит, Л. И. Фридман, С. И. Сухановский, Е. И. Ахмина, Э. С. Безмозгин, Сб. Химия и технология сероуглерода, ч. II, «Химия», 1970, стр. 70.
29. Проспект фирмы «Ниппон Каяку» на Международной выставке «Химия-70».

УДК 541.64:539.3:547 (313+37)

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Заварова Т. Б., Чернавин В. А., Муратова Н. В.,
Скоробогатова А. Е., Савельев А. П.

Исследование физико-механических свойств материалов на основе смеси ПВХ с сополимерами этилена с винилацетатом (ЭВА) посвящено ограниченное число работ, несмотря на то, что ЭВА давно используются