

УДК 541(64+127): 542.944

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ДЕБРОМИРОВАНИЯ ПЕКОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН¹

© 2000 г. И. В. Клименко, Т. С. Журавлева, С. Б. Бибиков

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 22.04.99 г.
Принята в печать 01.06.99 г.

С помощью метода динамического ТГА (на воздухе и в аргоне) исследован ряд углеродных волокон на основе пека, бромированных в течение разного времени. Проведена оценка кинетических параметров процесса дебромирования углеродных волокон с временем выдержки в броме 2–144 ч. Совокупность полученных данных объяснена с точки зрения процессов, происходящих при бромировании: образования интеркалированного соединения и химической связи С–Br и разрушения структуры волокна.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования физико-химических свойств углеродных материалов, в том числе углеродных волокон (УВ), остаются актуальными и привлекают внимание многих исследователей с различных точек зрения. Особый интерес при изучении электрических свойств УВ вызывает проблема понижения их электрического сопротивления в целях использования УВ в проводящих композиционных материалах. Существуют различные способы увеличения проводимости УВ, в частности за счет введения добавок, интеркалянтов. Одним из способов является бромирование УВ из газовой фазы. Хорошая временная и термическая стабильность свойств бромированных волокон, высокая электропроводность и относительная простота их получения делают эти волокна особенно привлекательными для практического использования.

Ранее мы исследовали исходные и бромированные в течение 2–144 ч УВ на основе пека (температура термообработки 3000°C) с помощью ТГА, микро-КР-спектроскопии, а также методов измерения проводимости в интервале 10–300 К и измерения массы [1–3]. Было обнаружено, что в результате бромирования электрическое сопротивление ρ пековых УВ уменьшилось в 7 раз в

течение первых ~30 ч бромирования (с 1.19 до 0.17 мОм см). Максимальное увеличение массы P на этом временном участке составило 22%. При дальнейшем бромировании сопротивление оставалось неизменным до времени бромирования $\tau_{Br} = 96$ ч, а при $\tau_{Br} > 96$ ч увеличивалось и достигало значения 0.35 мОм см для $\tau_{Br} = 144$ ч. При $\tau_{Br} > 96$ ч масса волокна увеличивалась на 55% по сравнению с исходным значением, и волокно становилось более термостойким. Обнаруженные тенденции в изменении свойств бромированных УВ носят, по-видимому, общий характер, и их знание полезно при решении проблемы получения неметаллических волокон, обладающих высокой проводимостью. Однако до сих пор остался невыясненным ряд вопросов в механизме процесса бромирования: какие процессы происходят в волокне во время бромирования, образуется ли химическая связь С–Br, чем обусловлено появление участка насыщения на кривых зависимости электрического сопротивления и массы волокна от времени бромирования при $30 \text{ ч} < \tau_{Br} < 96$ ч и почему после 96 ч бромирования начинается рост этих параметров. Для решения поставленных вопросов было проведено настоящее исследование, целью которого является получение на основании данных ТГА дополнительной информации о процессах, происходящих при бромировании УВ.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-15-97492) и Международного научно-технического центра (код проекта 872).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования в настоящей работе служили УВ на основе пека отечественного производства с температурой термообработки 3000°C. Бромирование проводили из газовой фазы при комнатной температуре в течение 2–144 ч. Затем бромированные моноволокна помещали в вытяжной шкаф, где при комнатной температуре в течение 3 суток происходила десорбция избыточного брома. Подробная процедура бромирования была описана ранее в работах [1–3]. Перед проведением ТГА образцы бромированных волокон дополнительно выдерживали под вакуумом 0.00133 Па в течение 3 суток, а затем измельчали до длины ~0.5–1.0 мм.

Количественная оценка содержания брома в волокне была получена при измерении массы волокна до и после бромирования [2, 3]. Для изучения кинетики десорбции брома после бромирования, а также термической стабильности бромированного углеродного волокна методом динамического ТГА измеряли потерю массы пекового волокна как функцию температуры в диапазоне 20–830°C.

Эксперимент проводили с использованием анализатора "Perkin-Elmer TGA-7" с чувствительностью 0.1 мкг в инертной атмосфере (струя аргона) и в окислительной атмосфере (струя сжатого воздуха) при скоростях нагревания 10, 20 и 30 град/мин. Платиновую чашу с образцом подвешивали на платиновую проволоку и помещали в кварцевую трубу с внутренним диаметром 25.4 мм. Температуру образца измеряли с помощью хромель-алюминиевой термопары.

Все эксперименты ТГА проводили с навесками 1–2 мг, так как влияние термических эффектов, диффузионных процессов и неравномерности распределения температуры по образцу сводится к минимуму при малых навесках вещества.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Динамический ТГА бромированных пековых волокон

На рис. 1 приведены кривые потерь массы в атмосфере аргона пековых УВ, бромированных в течение различного времени (2–144 ч). Для всех волокон кривые ТГА показывают незначительную потерю массы в области до 100°C. Это свидетельствует о том, что молекулярного брома на поверхности волокна (или в порах) нет, т.е. он десорбирован в процессе получения бромированно-

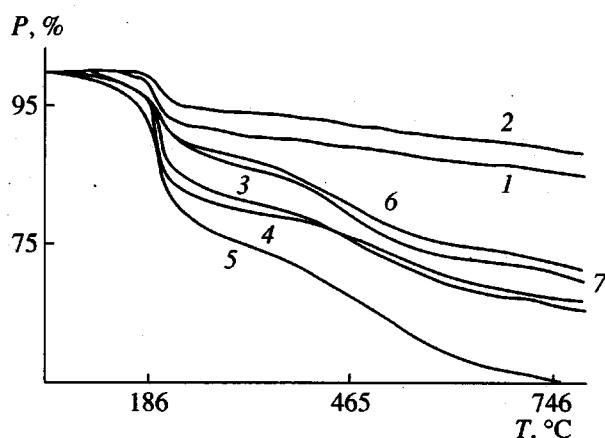


Рис. 1. Кривые ТГА для УВ, бромированных в течение 2 (1), 24 (2), 48 (3), 72 (4), 96 (5), 120 (6) и 144 ч (7).

го волокна. Выполненные нами ранее исследования бромированных УВ с помощью микро-КР-спектроскопии [4] также указывают на отсутствие адсорбированного брома в этих волокнах: линия 323 см⁻¹, соответствующая частоте колебаний свободной молекулы брома, в спектрах бромированных волокон обнаружена не была.

Для всех кривых рис. 1 можно наблюдать три кинетических режима потери массы: 100–250, 300–500 и 650–800°C.

Значительная потеря массы всех бромированных УВ (до 21%) наблюдается в температурном интервале 100–250°C, причем кинетика потери массы подобна кинетике потери массы бромированных волокон марок Р-100 и Р-Х-7 [5]. Небольшие изменения температурной области в нашем случае и некоторые различия в кинетике потери массы на рис. 1 и в работе [5], вероятно, обусловлены различиями в строении волокон, а также большей навеской образца в работе [5]. Температура 100°C считается температурой внутриплоскостного плавления брома, интеркалированного в графит [6, 7]. По аналогии с интеркалированным графитом и данными работы [5] мы так же приписываем изменения массы волокна в области 100–250°C десорбции брома, находящегося в интеркалированном состоянии.

При более высоких температурах (>250°C) скорости потерь массы не так велики. Наибольшая потеря массы зарегистрирована для УВ с выдержкой в броме в течение 96 ч (рис. 1, кривая 5).

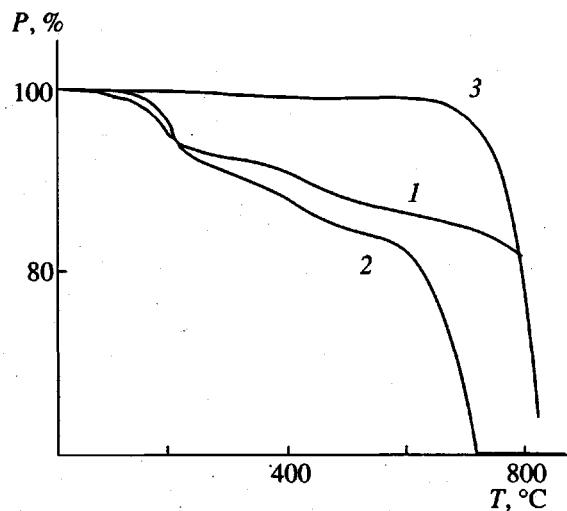


Рис. 2. Термическая стабильность бромированных пековых УВ ($\tau_{Br} = 48$ ч) в аргоне (1) и на воздухе (2), а также исходного УВ на воздухе (3).

После 120 ч выдержки волокно становится более термостойким: при 780°C потеря массы составляет ~30% (кривая 6), а не 45, как для УВ 96-часового бромирования (кривая 5).

Кривые ТГА на рис. 1 можно разбить на две группы: 24–96 и 120–144 ч. В пределах каждой группы потери массы в области 100–250°C возрастают по мере увеличения времени бромирования. Уменьшение потери массы при переходе от одной группы бромированных волокон к другой указывает на повышение термостабильности волокон, что совпадает с результатами работы [5], полученными для волокон других марок.

На рис. 2 показана термическая стабильность бромированных волокон в атмосфере аргона и воздуха (кривые 1 и 2), а также исходного волокна на воздухе (кривая 3). Видно, что потери массы бромированных волокон на воздухе гораздо выше, чем в атмосфере аргона. Для бромированных образцов, исследованных в атмосфере воздуха, как и для образцов в атмосфере аргона (рис. 1), можно выделить три кинетических режима потери массы: 100–250, 300–500 и 650–800°C. Значительные потери массы этих волокон наблюдаются при 100–250°C. До 650°C различия в ходе кривых 1 и 2 незначительны. При температурах выше 650°C для кривой 2 (атмосфера воздуха) значительно возрастает скорость потери массы. В исходном образце (кривая 3) потери массы происходят лишь при температурах выше 650°C, когда,

по-видимому, начинается разрушение структуры волокна. Соответственно третий кинетический режим на кривых рис. 1 и 2 мы приписываем процессу разрушения структуры волокна.

Из рис. 2 следует также, что потеря массы бромированных волокон до 500°C связана с присутствием брома. Наличие двух кинетических режимов потери массы волокна (100–250, 300–500°C), обусловленных присутствием брома, указывает на то, что бром находится в двух состояниях, характеризующихся разной энергией связи, а именно, это интеркалированный бром, а также бром, болееочно связанный с УВ. Последнему состоянию может соответствовать химически связанный с УВ бром, образующий связь С–Br. Подтверждением возникновения связи С–Br может служить наличие колебаний в областях ~ 500 и ~ 750 cm^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния, обнаруженных нами в работах [3, 4], и которые авторы работы [8] отнесли к валентным колебаниям связи С–Br в интеркалированных бромом фуллеренах. На основании приведенных данных мы связываем второй кинетический режим на кривых потери массы рис. 1 и 2 в области 300–500°C с разрывом связи С–Br в бромированных волокнах.

Итак, в процессе нагревания волокна до 830°C кроме разрушения исходной структуры, происходят еще два процесса: разрушение интеркалированного соединения и разрыв химической связи С–Br. Как следует из рис. 1 в диапазоне 100–250°C для волокон с $\tau_{Br} = 24, 48, 72$ и 96 ч значения потерь массы равно 5.3, 17.8, 15.5 и 20.4% соответственно. Потери массы во втором температурном интервале 300–500°C меньше, чем в первом и составляют 2.2, 5.9, 8.1, 10.2% для волокон с $\tau_{Br} = 24, 48, 72$ и 96 ч. Следовательно, при бромировании менее 96 ч значительная часть брома находится в интеркалированном состоянии и всего небольшая его часть образует химическую связь с углеродом.

Потери массы бромированных волокон в температурном интервале 100–250°C сначала возрастают до времени выдержки 48 ч, а затем почти не изменяются в диапазоне $\tau_{Br} = 48$ –96 ч. Это, вероятно, связано с тем, что в ходе бромирования сначала происходит нарастание количества интеркалированного в волокно брома, а затем процесс выходит на стадию насыщения из-за неспособности волокна принять большее количество брома в интеркалированном состоянии. Для бромированных волокон также отмечен рост проводимости при $\tau_{Br} \leq 30$ ч, а затем сопротивление оставалось неизменным в диапазоне ~30–96 ч бромиро-

Значения энергии активации E_a и константы скорости реакции k для распада бромированных пековых УВ в разных температурных интервалах

τ_{Br}	E_a , кДж/моль			k , с ⁻¹		
	100–250°C	300–500°C	650–800°C	100–250°C	300–500°C	650–800°C
2	44.4	13.0	80.9	14.56	0.0002	0.0032
24	62.0	18.0	92.6	1016.68	0.0006	2.34
48	19.7	20.5	90.1	2.08	0.0029	16.67
72	39.4	29.7	81.3	10.79	0.0035	1.66
96	37.3	24.7	81.3	11.38	0.0125	1.66
120	40.2	24.7	68.3	9.38	0.0125	0.045
144	34.4	33.1	70.8	2.04	0.0576	0.44

вания [2]. С увеличением времени бромирования УВ до 96 ч потери массы в диапазоне 300–500°C возрастают, что связано, вероятно, с увеличением количества связей C–Br в волокнах. При этом связь C–Br появляется в волокнах уже на начальной стадии бромирования, что кроме данных потерь массы также подтверждают данные микро-КР-спектроскопии [3].

Для волокон с $\tau_{Br} = 120$ и 144 ч (рис. 1) потери массы в диапазонах 100–250 и 300–500°C порядка 10–11%. Следовательно, можно предположить, что в бромированных более 96 ч волокнах количество химически связанных брома соизмеримо с количеством интеркалированного брома. Увеличение термостойкости волокна после 96 ч бромирования, вероятно, связано с увеличением количества связей C–Br. Какое-то количество брома, связанного в виде C–Br, остается в волокне при нагревании до 830°C, так как, по данным ТГА, потеря массы для волокон с временем выдержки 120–144 ч составляет ~30% при 830°C, а максимальное увеличение массы ~55% [3].

На процесс потери массы в области 150–500°C может также влиять разрушение структуры волокна при бромировании из-за введения брома. Факт разрушения графитоподобной структуры волокна при бромировании подтверждают данные микро-КР-спектроскопии [3].

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

На основании данных метода ТГА (рис. 1 и 2) можно оценить значения кинетических параметров процессов, происходящих при дебромировании.

В работах [7–9], рассмотрены приближенные методы расчета энергии активации, порядка реакции и предэкспоненциального множителя по данным ТГА. Наши расчеты основаны на следующих предположениях.

Реакция разложения полимера проходит так:



Выражение для скорости реакции разложения R_t имеет вид

$$R_t = -\frac{dw}{dt} = kw \quad (1)$$

Здесь w – масса вещества, претерпевающего изменения, равная в нашем случае $(w_i - w_k)/(w_i - w_n)$, где w_i – текущее значение массы волокна, w_k – коначное значение массы волокна, w_n – начальное значение массы волокна; t – время реакции, k – константа скорости реакции. Величина k рассчитывается из выражения

$$k = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где K_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации процесса, k_B – константа Больцмана, T – температура в К, равная $v\tau$ (v – скорость поднятия температуры).

Используя формулы (1) и (2), получаем выражение

$$\ln\left[-\frac{d(\ln w)}{d\tau}\right] = \ln(K_0) - \frac{E_a}{k_B T}, \quad (3)$$

из которого определяем значения E_a и k .

Рассчитанные для разных температурных интервалов значения E_a и k представлены в таблице.

Полученные нами значения E_a (таблица) для температурного интервала 100–250°C сопоставимы со значениями E_a для пековых волокон Р-100, Р-Х-7 [5] и в 2 раза больше, чем значения E_a для высокоориентированного пиролитического графита [5]. Возрастание значений E_a и k (таблица) в этом температурном интервале для волокон с $\tau_{Br} \leq 24$ ч отражает интенсивное образование интеркалированного соединения и хорошо коррелирует с увеличением проводимости [2].

Значение E_a в диапазоне 650–800°C практически одинаково для всех образцов (в среднем 80.7 кДж/моль). Наблюданное для этого интервала значительное увеличение k (более, чем на три порядка) в диапазоне времен бромирования 24–96 ч свидетельствует об интенсивном разрушении структуры волокон, а уменьшение k после 96 ч бромирования – об упрочнении структуры и возрастании термической стабильности.

Величина E_a для процессов, происходящих в области 300–500°C, мало меняется во всем интервале времен бромирования. Значительное увеличение k указывает на интенсивное образование связи С–Br, которая начинает появляться уже при $\tau_{Br} = 2$ часа, но не столь быстро. Наиболее интенсивное образование связи С–Br начинается с 96 ч бромирования (константа k процесса разрыва связи С–Br увеличилась на порядок по сравнению с предыдущим значением). Интенсивное образование связи С–Br после 96 ч также подтверждается данными по проводимости и КР-спектроскопии [3]. Вероятно, что предшествующая деструкция волокна на временном интервале 24–96 ч создала необходимые условия для протекания химической реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование кинетики десорбции брома из интеркалированных в газовой фазе пековых УВ подтверждает высказанное нами ранее предположение [1–3] о том, что во время бромирования в волокне имеют место три процесса: интеркалирование, образование химической связи С–Br и разрушение структуры. При этом процесс интеркалирования для исследованного нами пекового волокна интенсивно происходит до 24–30 ч бромирования, а затем выходит на стадию насыще-

ния из-за невозможности волокна принять бром в интеркалированном состоянии. Время бромирования 24–96 ч характеризуется значительным разрушением структуры волокна. Связь С–Br начинает образовываться в первые часы бромирования, но ее интенсивное образование наблюдается после 96 ч бромирования.

Потери массы в интервале 100–650°C связаны в основном с десорбией брома, происходящей из-за разрушения интеркалированного соединения и разрыва связи С–Br, а в диапазоне 650–800°C – с разрушением структуры волокна. На потери массы в области 100–650°C из-за нарушения структуры волокна в процессе бромирования и присутствия брома в волокне может также влиять и разрушение структуры волокна при бромировании, а потери массы в температурном интервале 650–800°C при больших временах бромирования могут быть частично связаны с разрушением связи С–Br.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klimenko I.V., Shchegolikhin A.N., Zhuravleva T.S. // Synth. Met. 1996. V. 71. P. 1773.
2. Клименко И.В., Журавлева Т.С., Афанасьев Н.И., Jawhari T. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 1336.
3. Klimenko I.V., Zhuravleva T.S., Geskin V.M., Jawhari T. // Mat. Chem. Phys. 1998. V. 56. P. 14.
4. Afanasyeva N.I., Jawhari T., Klimenko I.V., Zhuravleva T.S. // Vibr. Spectr. 1996. V. 11. P. 79.
5. Ho C.T., Chung D.D.L. // Carbon. 1990. V. 28. P. 825.
6. Anderson S.H., Chung A., Chung D.D.L. // Carbon. 1987. V. 25. P. 191.
7. Bardhan K.K., Wu J.C., Culik J.S., Anderson S.H., Chung D.D.L. // Synth. Met. 1980. V. 2. P. 57.
8. Huong P.V. // Solid Stat. Comm. 1993. V. 88. P. 23.
9. Папков В.С., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. 1996. Т. 8. № 1. С. 80.
10. Reich L., Levi D. // Macromol. Rev. 1967. V. 1. P. 174.
11. Вирник Р.Б., Межиковский С.М., Асеева Р.М., Берлин А.А., Ериков Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 5. С. 1125.

Debromination Kinetics in Pitch-Based Carbon Fibers**I. V. Klimenko, T. S. Zhuravleva, and S. B. Bibikov***Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117334 Russia*

Abstract—Brominated pitch-based carbon fibers were studied by dynamic TGA measurements in air and in an argon atmosphere. Kinetic parameters of the debromination process were determined for the fibers brominated for 2–144 h. The whole body of data is explained from the standpoint of a model of the bromination process based on the formation of intercalated compounds and C–Br chemical bonds, followed by degradation of the fiber structure.