

**Геннадій Сіренко
Марія Складанюк
Оксана Комашко**

**ФІЗИКО-ХЕМІЯ ТА ТЕХНОЛОГІЯ
ОРГАНІЧНИХ І НЕОРГАНІЧНИХ
КАРБОНОВИХ ВОЛОКОН**

**Івано-Франківськ
2019**

УДК 678.046.76+678.6+678.7; 621.762:621.763; 678.07:678.01(031); 678.046(031)

ББК 304

С 40

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника: рекомендовано до друку: Вченою радою Інституту природничих наук (протокол №7 від 20.05.2014р.) та кафедрою хімії (протокол №4 від 21.05. 2019р.).

А в т о р и:

Сіренко Геннадій Олександрович, заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії технологічних наук України, доктор технічних наук, професор (м. Івано-Франківськ).

Складанюк Марія Богданівна, кандидат фізико-математичних наук, (м. Івано-Франківськ).

Комашко Оксана Василівна, викладач Івано-Франківського базового медичного коледжу, спеціаліст.

Р е ц е н з е н т и:

Галій П.В., доктор фізико-математичних наук, професор (м. Львів);

Мельник О.Д., кандидат технічних наук, професор (м. Івано-Франківськ);

Миронюк І.Ф., доктор хімічних наук, професор (м. Івано-Франківськ);

Семчук О.Ю., доктор фізико-математичних наук, професор (м. Львів);

Свідерський В.П., кандидат технічних наук, доцент (м. Хмельницький);

Солтис Л.М., кандидат хімічних наук, (м. Івано-Франківськ);

Стасюк З.В., доктор фізико-математичних наук, професор (м. Львів);

Фреїк Д.М., доктор хімічних наук, професор (м. Івано-Франківськ).

С 40. Сіренко Г.О., Складанюк М.Б., Комашко О.В. Фізико-хімія та технологія органічних та неорганічних карбонових волокон: Монографія / За ред. Сіренка Г.О. та Комашко О.В. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2019, 170 с. – Літ. 13б. – Форм. 8б. – Рис. 24. – Табл. 24 – 100 прим.

ISBN 978-617-7468-49-2

У монографії подано теоретичні основи та результати досліджень органічних і неорганічних карбонових волокон. Показана перспектива використання вуглецевих волокон для створення полімерних композитних матеріалів. Монографія адресується науковцям, зайнятих створенням полімерних композитних антифрикційних матеріалів і може бути використана як науково-методичний посібник викладачами та студентами ВНЗ під час вивчення курсів «Фізико-хімія та технологія органічних волокон» та «Фізико-хімія та технологія неорганічних волокон».

**УДК 678.046.76+678.6+678.7; 621.762:621.763;
678.07:678.01(031); 678.046(031)**

**Всі права застережені
All rights reserved**

ISBN 978-617-7468-49-2

© Прикарпатський національний
університет імені Василя Стефаника

© Сіренко Г.О.

© Складанюк М.Б.

© Комашко О.В., 2019

З М І С Т

Передне слово.....	5
Перелік умовних позначень.....	7
Розділ 1. Літературний огляд.....	8
1.1. Поліакрилонітрильні волокна.....	8
1.1.1.Способи одержання поліакрилонітрильних волокон.....	8
1.1.2. Модифікація поліакрилонітрильних волокон.....	11
1.1.3. Фарбування поліакрилонітрильних волокон.....	20
1.1.4. Властивості і застосування поліакрилонітрильних волокон.....	25
1.2. Полівінілспиртові волокна.....	28
1.2.1. Способи одержання полівінілспиртових волокон.....	28
1.2.2. Модифікація полівінілспиртових волокон.....	30
1.2.3. Фарбування полівінілспиртових волокон.....	38
1.2.4. Властивості і галузі застосування полівінілспиртових волокон..	40
1.3. Полівінілхлоридні волокна.....	42
1.3.1. Способи одержання полівінілхлоридних волокон.....	42
1.3.2. Модифікація і фарбування полівінілхлоридних волокон.....	44
1.3.3. Властивості і галузі застосування полівінілхлоридних волокон..	50
1.4. Волокна з фторвмісних полімерів.....	52
1.4.1. Способи одержання волокон із фторвмісних полімерів.....	52
1.4.2. Властивості і застосування волокон із фторвмісних полімерів...	52
1.5. Поліолефінові та полістирольні волокна.....	54
1.5.1. Технологія одержання волокон із поліолефінів та полістиролу...	54
1.5.2. Зміна властивостей поліолефінових та полістирольних волокон.....	57
1.5.3. Властивості і застосування поліолефінових та полістирольних волокон.....	59
1.6. Полімерні волокна технічного і спеціального призначення.....	63
1.6.1. Основні методи отримання волокон зі специфічними властивостями.....	63
1.6.2. Основні види волокон зі специфічними властивостями і галузі	

їх застосування.....	66
1.6.3. Волокнисто-плівкові полімерні зв'язуючі.....	86
1.7. Карбонові волокна.....	90
1.7.1. Фізико-хемія поверхні карбонових волокон.....	90
1.7.2. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі.....	91
Розділ 2. Експериментальна частина.....	95
2.1. Об'єкти дослідження.....	95
2.2. Методи досліджень.....	96
2.2.1. Полярографічна аналіза.....	96
2.2.2. УФ-спектроскопія.....	96
2.2.3. рН-метрична аналіза.....	96
2.2.4. Мас-спектральна аналіза.....	96
2.2.5. Термографічна аналіза.....	97
2.2.6. X проміневий аналіз Пулюя.....	98
Розділ 3. Результати дослідження та їх обговорення.....	100
3.1. Фізико-хемія поверхні карбонових волокон, підданих термічній і механічній діям за ХМА-технологією.....	100
3.2. Вплив температури термообробки на газовиділення із карбонових волокон у високому вакуумі.....	117
3.3. Вплив температури кінцевої термообробки карбонових волокон на стадії карбонізації при 1473-1623 К на газовиділення у високому вакуумі.....	140
3.4. Зміна параметрів турбостратної структури вуглецевих волокон від кінцевої температури термообробки та механічного диспергування за X-проміневим аналізом Пулюя.....	147
Висновки.....	152
Рекомендації.....	152
Список основних використаних джерел інформації.....	154
Авторські джерела інформації.....	161

Передне слово

У монографії вивчені особливості різних видів карбонанцюгових волокон, волокон технічного спеціального призначення та карбонових волокон. При цьому мета монографії полягала в ознайомленні читача з основними типами полімерних карбонанцюгових та технічного спеціального призначення волокон, у дослідженні впливу температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі й аналізі фізико-хімії поверхні карбонових волокон.

Проведений аналіз літературних даних показав, що потреба різних галузей народного господарства у волокнистих матеріалах, що мають різноманітним комплексом властивостей, привела до широкого розвитку наукових досліджень і виробництва великої кількості нових видів полімерних волокон, що мають специфічні властивості.

У монографії частино досліджені карбонізовані, карбонізовані та графітовані волокна, що були отримані з гідратцелюлозної тканини. Вивчено вміст водних, кислотних і лужних витяжок карбонових волокон, досліджено характер змін властивостей волокон за різних кінцевих температур термообробки, подальшої термічної дії та механічного руйнування за активаційної ХМА-технології і терті. В залежності від кінцевої температури термообробки, часу, попередньої механічної активації та термомеханічної дії, на поверхні карбонових волокон утворюються різні кисневі комплекси.

Досліджено вплив температури кінцевої термообробки та випробувань на газовиділення із карбонових волокон на основі гідратцелюлози за допомогою мас-спектральної аналізи. Проаналізовано зміну співвідношення CO/CO_2 від температури випробувань. Приведено результати рН-метричної, полярографічної, мас-спектральної аналізи, термографічної та УФ-спектроскопічної аналізи карбонових волокон.

Дослідження показали, що зі збільшенням температури випробувань від 373 до 1073 К інтенсивність газовиділення з поверхні всіх карбонових

волокон, отриманих за однією технологією й які мають близькі фізико-механічні властивості, у високому вакуумі, зростає, проте зі збільшенням температури карбонізації від 1123 до 2673 К газовиділення зменшується, що пов'язано з упорядкуванням структури волокна. Залежність сумарного газовиділення від температури кінцевої термообробки карбонових волокон є лінійною для всіх температур випробувань.

На співвідношення інтенсивностей газовиділення CO та CO₂ із карбонових волокон впливає температура випробувань та температура їх кінцевої термообробки.

pH-метрична та термографічна аналіза вказує на наявність кислих продуктів на поверхні волокон, які здатні переходити у розчин дистилляту. Механічний вплив на карбонові волокна знижує pH водневих витяжок, що свідчить про активізацію поверхні волокон під час термомеханічної дії, тобто про утворення на їх поверхні кислих, ймовірно кисневих комплексів, які відпалюються при вторинному нагріванні, про що свідчить зміщення екзофектів на термограмах у високотемпературну ділянку.

В процесі активного механічного диспергування модифікованих карбонових волокон активізується карбон і наступне подрібнення в кульовій дробарці приводить до зростання кисневих комплексів, що зменшує pH водних витяжок карбонових волокон.

Термообробка вихідних волокон в інертному середовищі азоту, дозволяє отримати відносно чисті поверхні карбонових волокон, ймовірно покритих туготопкими сполуками: (B₄C)_n, (B₂O₃)_n, поліфосфатними і поліборатними кислотами та поліфосфатами і поліборатами у стані скла.

Авторський внесок у створенні монографії: Комашко О.В. [Розділ 1 (§1.1-1.6)]; Сіренко Г.О., Складанюк М.Б., Комашко О.В. [Розділ 1 (§1.7); Розділ 2; Розділ 3].

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ПАН – поліакрилонітрил;
ДМФА – диметилформамід;
ПВС – полівініловий спирт;
ПВА – полівінілацетат;
ДМІ – 4,4-дифенілметандиізоціанат;
ТДІ – 2,4-толуендиізоціанат;
АТЕС – γ -амінопропілтриетоксисилан;
ММТЕС - γ -метакрилоксиметилтриетоксисилан;
ПВХ – полівінілхлорид;
ПТФЕ – політетрафторетилен;
ПМ – поліамідокислота;
ВПЗ – волокнисто-плівкові полімерні зв'язуючі;
ГЦ – гідратцелюлози;
КМ – кульовий млинок;
КВ – карбонові волокна;
Т – температура, К;
 T_k – температура кінцевої термообробки, К;
 d_B – діаметр, мкм;
 $\epsilon_{відн}$ – відносне подовження при розриві, %;
 σ – міцність при розтягуванні, МПа;
 E_B – модуль пружности, ГПа.

Розділ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Поліакрилонітрильні волокна [1, 2].

1.1.1. Способи одержання поліакрилонітрильних волокон [1, 2].

ПАН волокна є одними із основних видів синтетичних волокон. Відмінною особливістю виробництва ПАН волокон є можливість отримання їх різними методами – із розчинів різних розчинників, мокрим і сухим формуванням.

Волокна, отримані різними методами, успішно конкурують між собою. Причиною такого стану є те, що, по-перше, всі методи дозволяють виробляти волокна хорошої якості, по-друге, економічні показники виробництва волокон такі, що спосіб отримання, очевидно, мало впливає на його конкурентну здатність.

Формування поліакрилонітрильних волокон сухим способом. При формуванні волокон сухим способом використовують розчини з концентрацією полімеру 20-35 % за масою.

Нагріті до 373-413 К розчини пропускають через отвори фільтри в повітряну шахту прядильної машини, де утворюються волокна в результаті випаровування розчинника із струменів розчину. В шахті підтримується температура 473-553 К. Повністю видалити розчинник із полімерних волокон в шахті не вдається, і тому волокна що виходять з неї можуть містити до 12 % (за масою) ДМФА. Їх піддають орієнтаційному витягуванню і приймають на шпулі чи в контейнери зі швидкістю 333-1000 см/с. Наступна обробка волокна ведеться за менших швидкостей.

Операції по обробці включають відмивку від розчинника, сушку, термічну обробку.

При виробництві штапельного волокна нитки зі шпуль чи з контейнера об'єднують в джгути. Подальша обробка джгутів проводиться безперервно на лініях, що включають послідовно розташовані машини і апарати. Окремі

джгути гофрують для надання волокнам закрученості, необхідної при текстильній переробці, і складають в товарний контейнер чи ріжуть на відрізки певної довжини і упаковують.

При сухому формуванні ПАН волокна одночасно протікає ряд процесів. Тісно зв'язаних між собою, які можна розділити за окремими ознаками.

Зміна діаметру нитки. Зміна діаметру під час утворення волокна відбувається головним чином в результаті випаровування розчинника і витягування нитки.

Під час випаровування (видалення) розчинника зменшується об'єм струменя і змінюється його діаметр.

Отже, тільки в результаті випаровування розчинника діаметр волокна повинен зменшитись майже в 2 рази. Подальше зменшення діаметра відбувається в зоні фільтрної витяжки під дією напруги, що виникає при витягуванні нитки в шахті. Таким чином в шахті нитка витягується майже в 10 раз.

Зміна в'язкості струменя. Формування ПАН волокон сухим способом відбувається із концентрованих прядильних розчинів, що містять 20-35 % полімеру. В'язкість цих розчинів за температурою формування 393-408 К рівна 50-100 Па. В результаті такої високої температури розчинник в початковий момент випаровується швидко і температура струменя може знижуватися в залежності від того, наскільки адіабатно протікає процес. У випадку адіабатного процесу випаровування струмінь може охолотитися до 323-333 К, при цьому в'язкість розчину тільки в результаті зниження температури збільшується в 15-16 разів.

Збільшення в'язкості відбувається також через підвищення концентрації полімеру в струмені при випаровуванні розчинника. У відповідності з встановленими концентраційними залежностями в'язкості розчинів ПАН в ДМФА підвищення концентрації полімеру на 8-9 %, яке має місце на

початковій стадії випаровування розчинника, приводить до збільшення в'язкості приблизно в 40 раз.

Зміна об'єму струменя. По мірі проходження струменя прядильного розчину через шахту відбувається безперервне зменшення об'єму. Причини зміни об'єму можуть бути різними: випаровування розчинника, витягування струменя і в деякій степені зміна його структури. Об'єм струменя в результаті випаровування розчинника в шахті прядильної машини знижується приблизно в 3 рази. Настільки ж зменшується об'єм в результаті витягування струменя в шахті.

Сформоване сухим способом не витягнуте волокно відрізняється від волокон, отриманих мокрим способом, відсутністю великих пустот і пор, гантелеподібним поперечним перерізом.

Формування поліакрилонітрільних волокон мокрим способом. При мокрому способі формування волокон використовують розчини з концентрацією полімеру 10-25 % за масою. Розчин пропускають у вигляді струменів через отвори фільтри в осадкову ванну, що представляє собою суміш розчинника з осаджувачем полімера. Як осаджувачі застосовують гексантріол і керосин, температура осадкової ванни при цьому складає відповідно 363-403 К. В результаті дифузного масообміну між струменями розчину і осадковою ванною відбувається зміна складу розчину, що призводить до осадження полімеру у вигляді гель-волокон.

Структура полімеру починає утворюватися в прядильному розчині. При протіканні розчину через отвір фільтри структура полімеру зазнає значних змін, які частково залишаються зафіксованими в волокні. Для формування ПАН волокон застосовують фільтри різної форми: круглі, кільцеві, прямокутні. В залежності від розчинника, що застосовується, фільтри виготовляють із сплавів благородних металів (золота, платини, іридію), нержавіючої сталі і скла.

Свіжоосаджене із розчину волокно (нитка) піддається орієнтаційному витягуванню, відмивці від розчинника, сушінню, термообробці і обробці різними препаратами, після чого волокну надається необхідний товарний вигляд. У всіх цих операціях відбувається зміна структури полімеру, і тому вони в тій чи іншій степені впливають на властивості готового волокна (нитки).

Швидкість формування (виходу з осадкової ванни) полімерних волокон мокрим способом значно нижча, ніж сухим способом, і складає 0,08-0,33 м/с. Швидкість випуску готового волокна складає 0,67-2 м/с.

Специфічною особливістю свіжосформованих полімерних волокон, отриманих мокрим способом, є велика пористість (50-60 % об'єму). Це дає можливість швидкого (на протязі кількох секунд) і рівномірного фарбування, відбілювання, введення в середину волокна різних модифікаторів чи інших добавок, наприклад, солей металів для підвищення електропровідності.

Мокрий спосіб формування ПАН волокон найбільш розповсюджений в промисловості. Це пояснюється тим, що ПАН волокна випускають головним чином у вигляді штапельного волокна. В цьому випадку можливість застосування фільтр з великим числом отворів (більше 100 000) компенсує низьку швидкість формування, і тому цей спосіб економічно рівноцінний високошвидкісному сухому способу формування.

1.1.2. Модифікація поліакрилонітрильних волокон [1, 2].

Фізична модифікація. Фізичні методи модифікації ПАН волокон вельми різноманітні, і отримані волокна можуть значно відрізнятися між собою за пружністю, видовженням, модулем еластичності і іншими показникам.

Всі стадії технологічного процесу, починаючи з синтезу полімеру і закінчуючи витягуванням, сушкою і тепловою обробкою, впливають на міцність, розривне видовження, модуль еластичності, крихкість, усадкові властивості ПАН волокон.

Таким чином, зміна умов витягування і термообробки ПАН волокон є зручним і простим методом фізичної модифікації їх властивостей в широких межах. Так отримують спеціальне волокно, що легко піддається фібрилюванню, для виробництва особливих сортів паперу. Воно формується мокрим способом в порівняно „жорстких” осадкових ваннах. В такому випадку волокно містить велику кількість великих пор, які сприяють фібрилюванню волокна. Крім того, в жорстких умовах формування товщина елементарних фібрил більше 1000 нм, вони щільніші і довші. Волокно можна отримувати із кополімеру акрилонітрилу з вінілацетатом (7 %). Сушіння такого волокна проводять при натягуванні.

Змінюючи умови сушіння і додаткового витягування волокна, отримують волокна, здатні до усадковості в киплячій воді. Якщо усадковість волокна повинна перевищувати 20 %, необхідно застосовувати одночасно і хемічний метод модифікації, тобто змінювати склад кополімеру.

Інші фізичні методи модифікації хемічних волокон, наприклад формування профілірованих волокон, отримання волокон змінної товщини, текстурованих ниток, волокон з жорсткою поверхнею, не знайшли поки що широкого застосування в промисловості. Це пояснюється головним чином високим зчепленням і порівняно високим модулем еластичності цих волокон.

Хемічна модифікація. Можливості хемічної модифікації ПАН волокон практично необмежені. Це пояснюється легкістю кополімеризації різних вінілових мономерів з акрилонітрилом, високою реакційною здатністю нітрільних груп і легкістю перетворення метиленових груп в макромолекулярних ланцюгах ПАН в радикали.

Введення різних ланок в макромолекулярний ланцюг ПАН порушує регулярність будови макромолекул і знижує їх міжмолекулярне зчеплення. В результаті з підвищенням температури і посиленням теплових коливань конформація макромолекул змінюється сильніше, і волокна усаджуються в

більшій мірі, ніж волокна з гомополімерів. Усадкові властивості кополімерних волокон проявляються тим сильніше, чим більший вміст другого мономеру і чим слабше виражені дипольні властивості його функціональних груп. Наприклад, із кополімеру акрилонітрилу (85 %) з вінілацетатом (15 %) можна отримати волокна, усадковість яких в киплячій воді досягає 40-50 %. Піддаючи ці волокна сушінню в вільному стані, можна знизити їх усадковість в киплячій воді до 4 %. Змішуючи обидва волокна (високоусадкове і малоусадкове) і піддаючи пряжу обробці киплячою водою, можна отримати об'ємну пряжу, яка в останні роки знайшла широке застосування в трокотажному і хутровому виробництвах.

Порушення молекулярної структури полегшує дифузію барвників в глибину волокна. Дифузія полегшується також пористістю ПАН волокон, що залежить від умов формування, витягування і термообробки.

Наявність в мономерних ланках груп $-CO$ надає ПАН волокнам спорідненості до дисперсних барвників, наявність основних груп (наприклад, $-NH_2$) зумовлює здатність зв'язувати кислотні барвники, а присутність в макромолекулі кислотних груп $-COOH$, $-SO_3H$ чи інших дозволяє добре фарбувати ПАН волокна катіонними барвниками. Зазвичай для досягнення глибокого тону фарби достатньо мати в кополімері 1-2 % мономерних ланок з кислотними чи основними функціональними групами.

Для надання ПАН волокнам катіоно- чи аніонообмінних властивостей зазвичай вводять в склад кополімеру ті ж кислотні, і відповідні основні компоненти, що і для полегшення фарбування. Однак кількість кислотних чи основних мономерних ланок в кополімері повинно бути в кілька раз більшим для підвищення йонообмінної ємності.

Для надання ПАН волокнам електронообмінних властивостей необхідно вводити в склад кополімеру вінілові мономери з хіноїдними чи іншими окисними чи відновними групами.

Якщо в склад кополімеру вводять вінілові мономері з гідроксильними чи іншими гідрофільними групами, волокна стають гідрофільними, а отже, менше електризуються при переробці і експлуатації. Однак введення великого числа подібних груп недоцільне, оскільки ускладнює формування ПАН волокон у водних осаджувальних ваннах і знижує міцність волокон в мокрому вигляді.

Волокна набувають бактерицидних чи лікувальних властивостей, якщо в склад кополімеру вводять специфічні атоми чи групи, що містять Hg, As і інші, чи лікувальні препарати і медикаменти.

Змінюючи склад кополімеру чи підбираючи спеціальні мономері, можна надати ПАН волокнам також вогнестійкості, негорючості, а також забарвлення і т.п.

Необхідно завжди враховувати, що використання для виробництва ПАН волокон кополімерів змінює умови формування, витягування і термообробки ПАН волокон.

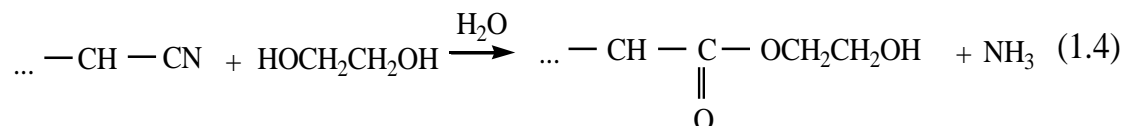
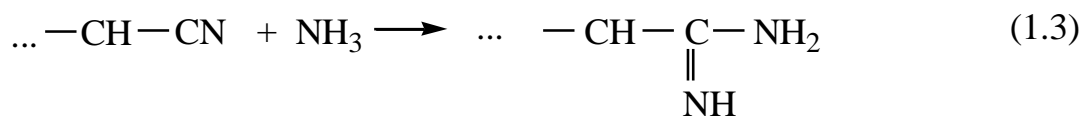
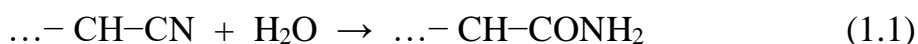
Методи приєднання бокових ланцюгів у виробництві ПАН волокон не знайшли широкого застосування. В принципі до макромолекули ПАН, так як і до інших полімерів, що містять групи $-CH_2$ в α -положенні, можна приєднати бокові ланцюги, що є залишками вінілових мономерів. Для цього ПАН волокна необхідно обробляти солями Se, V чи інших металів змінної валентності, сумішами окисно-відновного характеру (наприклад, $FeSO_4 + H_2O_2$). У всіх подібних випадках група $-CH_2$ перетворюється в активний радикал CH , до якого приєднуються за радикально-ланцюговим механізмом мономерні ланки акрилонітрилу. Довжина бічних (привитих) ланцюгів може перевищувати довжину основного ланцюга.

Модифікація ПАН волокон приєднанням бічних полімерних ланцюгів має таку ж мету, що й формування волокон із кополімерів: введення заданих функціональних груп ($-OH$, $-COOH$, $-HSO_4$, $-NH_2$ та ін.), підвищення гнучкості молекул, надання вогнестійкості і інших спеціальних

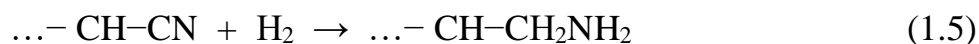
властивостей. Однак при використанні цього методу модифікації виникають серйозні труднощі. Привитий полімер зазвичай втрачає розчинність або ж гірше розчиняється в розчинниках, що застосовуються на виробництві. Порушується також процес формування волокон.

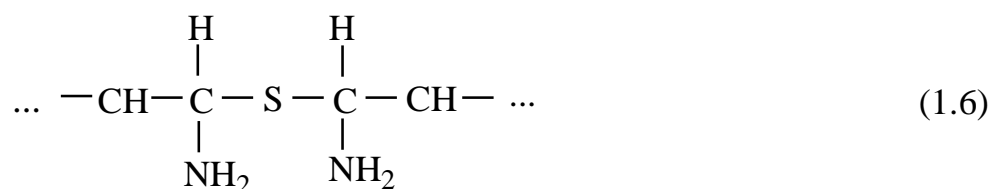
Приєднання тих же мономерів до готових ПАН волокон зазвичай супроводжується уповільненням технологічного процесу, порушенням його безперервності і зниженням міцності волокна. Більш цікавими є методи модифікації ПАН волокон з використанням хемічних реакцій відповідних полімерних перетворень.

Нітрильні групи легко взаємодіють в кислому чи лужному середовищі за схемою (1.1), (1.2), (1.3), (1.4).



Акрилоамідні групи, що утворюються за реакцією (1.1), можуть взаємодіяти, наприклад, з формальдегідом, утворюючи поперечні зв'язки між макромолекулами. Карбоксильні групи (1.2) також можуть вступати в більшість реакцій (естерифікації, приєднання методами поліконденсації і т.ін.). В певних умовах також можуть гідрувати нітрильні групи (1.5) чи зшивати макромолекули, обробляючи ПАН волокна сульфідами, наприклад, Na_2S (1.6).





Подібними способами вдається надавати ПАН волокнам гідрофільності, йонообмінних властивостей, вогнестійкості і т.п., полегшувати фарбування, підвищувати теплостійкість, знижувати електризування.

Аналогічні полімерні перетворення краще виконувати на стадії відмивки свіжосформованих ПАН волокон, так як в цьому стані вони швидше і повніше реагують.

Останнім часом велику увагу приділяють формуванню ПАН волокон із суміші полімерів чи кополімерів. Можливі два випадки розподілення обидвох полімерів по перерізу волокна: більш чи менш рівномірне і двошарове, коли два полімери розміщені один біля одного, але без взаємного проникнення (бікомпонентні волокна).

У першому випадку два чи кілька полімерів розчиняються в спільному розчиннику і в прядильному розчині утворюється рівномірно розподілена суміш. Два полімери рідко повністю суміщаються при розчиненні в спільному розчиннику, і їх термодинамічна сумісність є швидше винятком, ніж правилом.

В розчині добре суміщаються різні кополімери акрилонітрилу, що містять невелику кількість мономерів (10-15 %). Наприклад, у виробництві волокна акрилан 16 використовується суміш кополімерів акрилонітрилу з вінілацетатом і вінілпіридином.

Часто термодинамічно несумісні суміші полімерів в спільному розчиннику суміщаються кінетично. Через високу в'язкість дана суміш практично не розшаровується під час підготовки розчину і формування волокна, і стабільна протягом достатньо довгого проміжку часу. Стабільність подібних сумішей може бути достатньо підвищена додаванням третього полімеру, що містить функціональні групи першого і другого полімеру.

Наприклад, суміш ПАН і діацетату целюлози в ДМФА є більш стабільною при додаванні невеликої кількості того ж ацетату, в якому привиті поліакрилонітрильні бічні ланцюги.

Багаторазові спостереження за формуванням поліефірних, поліолефінових і інших хемічних волокон показали, що введення в суміш 3-5% іншого полімеру значно покращить фізико-механічні показники отриманих волокон, а саме їх еластичні властивості. Це явище зазвичай пояснюється пластифікацією основного полімеру на межі розділу фаз. При цьому основний полімер в процесі формування ущільнюється швидше і твердіє у вигляді більш дрібних структурних утворень (кристалітів, сферолітів). Така надмолекулярна структура надає волокнам підвищену стійкість до деформації.

Крім того, додавання іншого полімеру чи кополімеру дозволяє в широких межах змінювати властивості, надаючи їм здатності до фарбування кислотними чи основними барвниками, гідрофільні чи антистатичні властивості.

В другому випадку, коли отримують бікомпонентні волокна, через отвори фільтр одночасно видавлюють в осадкову ванну чи в прядильну шахту два незмішаних або таких, які повільно змішуються один з одним прядильних розчини. Ці розчини будуть відрізнятися за складом, концентрацією та молекулярною масою двох полімерів. Отримані волокна витягують і відділяють звичайними способами, і за зовнішнім виглядом вони мало відрізняються від звичайних волокон. Часто для формування бікомпонентних волокон застосовують фільтри спеціальної конструкції, хоч в деяких випадках можна обидва прядильні розчини одночасно (двома прядильними насосами) подавати на звичайні фільтри.

Завдяки різній степені усадковості обидвох полімерів за обробки бікомпонентних волокон кип'яченою водою вони осідають нерівномірно по перерізу волокна, завиваючи його.

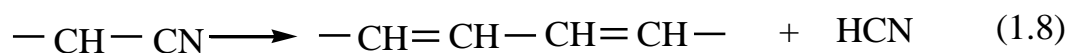
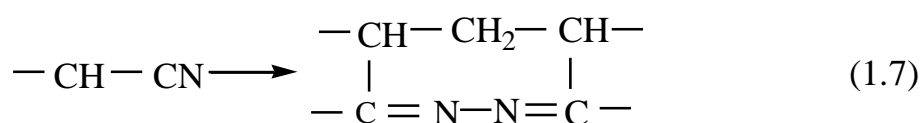
Для отримання бікомпонентних волокон як один компонент береться кополімер, з якого одержується безусадкове волокно, а як другий компонент – кополімер, з якого в тих же умовах утворюється волокно з підвищеною здатністю до усадковості за нагрівання. Другий кополімер може бути того ж складу, але з трохи більшим вмістом іншого компоненту (на 1-3 %). Бікомпонентні волокна можна формувати й з одного кополімеру, готуючи прядильні розчини з різною концентрацією полімеру чи навіть з однаковою концентрацією, але з попередньою термічною чи хемічною обробкою розчину.

Велике значення при одержанні бікомпонентних волокон має конструкція фільтрального вузла прядильної машини. Існують різні способи одночасного формування двох прядильних розчинів без їх змішування. За одним з них в фільтральному комплекті перед отвором фільтри встановлюється розділювач, який ділить кожен отвір на дві частини. За другим два прядильні розчини перед фільтрою диспергуються один з іншим. Не доводячи дисперсію до взаємного розчинення, її продавлюють через звичайну фільтру. При формуванні через першу установку одержуються волокна з однаковим перерізом, що складається ніби з двох половинок вздовж усього волокна. Однак такі установки складні, і їх важко виконати для фільтр з великим числом отворів. Волокно, одержане на установці другого типу, неоднорідне за перерізом, так як в різні моменти часу в кожний отвір може потрапити різна кількість кожного із прядильних розчинів. Установка першого типу дозволяє виробляти волокно, рівномірне за властивостями, але за низької продуктивності, а установка другого типу – неоднорідне волокно за високої продуктивності.

Використовуючи одночасно кополімери з різними функціональними групами, можна надати бікомпонентним волокнам всі характерні властивості, перелічені вище. Крім того, з'являються нові можливості, що базуються на застосуванні двох кополімерів – одного з кислотними, а

другого – з основними функціональними групами. Бікомпонентні волокна з подібних кополімерів фарбуються в одній фарбуючій ванні одночасно катіонними і кислотними барвниками в однакові чи різні тони. Ці ж бікомпонентні волокна є одночасно катіоно- і аніонообмінними, що особливо важливо, наприклад, при знесоленні води чи при одночасному видаленні катіонів і аніонів. Подібні бікомпонентні волокна значно менше електризуються, тому що електростатичні заряди, що виникають, протилежного знаку взаємно нейтралізуються.

Але цим не обмежуються можливості модифікації ПАН волокон. Властивості цих волокон можна змінювати ще двома методами, що базуються на хемічних властивостях нітрильних груп і на мокрому способі формування волокон з розчину. За нагрівання ПАН і кополімерів акрилонітрилу нітрильні групи дещо змінюються (1.7), (1.8).



За температур вище 433-443 К волокна забарвлюються в оранжевий, далі в бурий і за більш високих температур (вище 473 К) в чорний колір внаслідок утворення циклів. Тому ця стадія хемічного перетворення не має практичної цінності, тому що волокно втрачає до 50 % початкової міцності, а нових цінних властивостей не набуває.

ПАН волокна, оброблені бактерицидними препаратами, виявляють бактерицидні властивості протягом тривалого часу. Для цього потрібно ввести в волокно невелику кількість різних добавок (до 1 %) 5-нітрофурилакролеїну чи Аргентуму та ін.

1.1.3. Фарбування поліакрилонітрильних волокон [1, 2].

Фарбування сухого волокна. Після появи ПАН волокон і їх широкого втілення в текстильну промисловість вияснилося, що цей вид синтетичних волокон важко фарбується всіма класами барвників. Відсутність в макромолекулі поліакрилонітрилу кислотних чи основних солетворних груп не дозволяло застосовувати для фарбування основні і відповідно кислотні барвники, а щільна молекулярна структура полімеру ускладнює дифузію прямих, дисперсних, кубових та інших барвників.

Фарбування ПАН волокон можна полегшити:

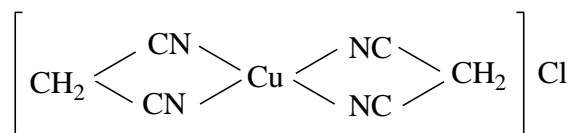
1) перетворюючи нітрильні групи полімеру в більш активні групи, здатні міцно зв'язувати кислотні чи основні барвники (так звана активація нітрильних груп);

2) вводячи в макромолекулу полімеру нові більш активні функціональні групи (застосування кополімерів);

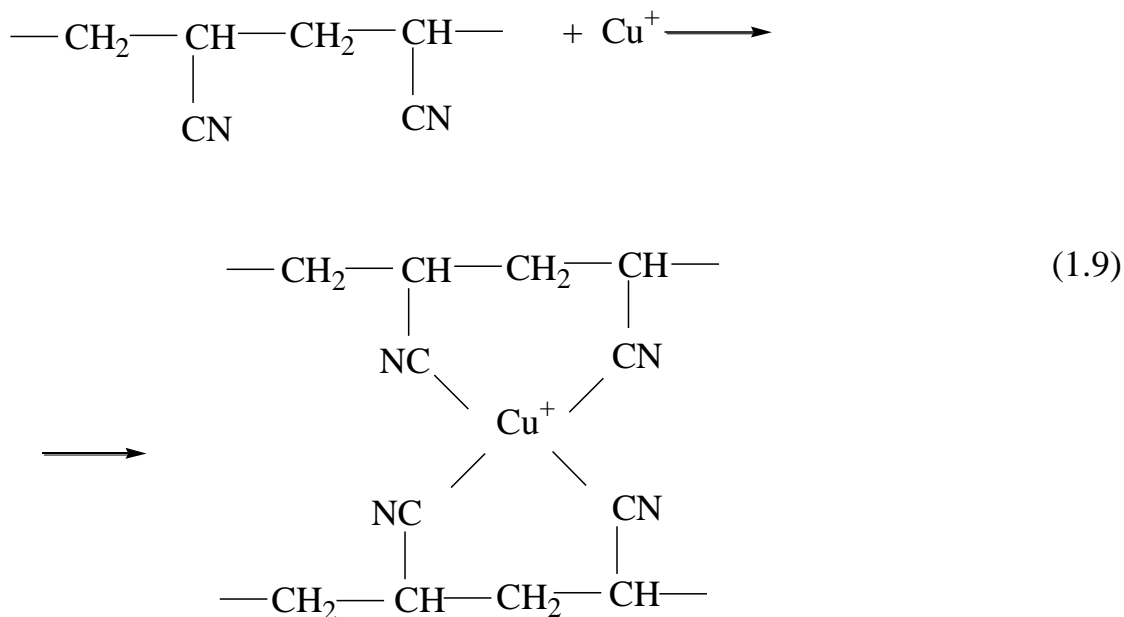
3) розпушуючи молекулярну структуру полімеру.

"Активація" нітрильних груп волокна. Насамперед, для полегшення фарбування ПАН волокон були використані реакції перетворення сильно полярних, але нейоногенних нітрильних груп, в йоногенні карбоксильні (кислі) чи комплексні групи основного характеру з одновалентним Купрумом, амінами чи амонієвими основами.

За купрумійонного фарбування ПАН волокна обробляють солями одновалентного Купруму чи їх стабільними комплексними сполуками, наприклад водними розчинами Cu_2SO_4 , чи в присутності стабільних препаратів малонової кислоти з CuCl_2 типу



Реакція буде йти за рівнянням (1.9):



Комплексні сполуки, утворені нітрильною групою і Cu^+ , значно стійкіші аналогічних комплексів групи CN з Zn та іншими металами. Для $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^+$ константи стійкості відповідно рівні $5,7 \cdot 10^8$; $7,7 \cdot 10^{18}$ і $5,5 \cdot 10^{26}$.

Комплекси з Cu^+ солеподібно зв'язують аніони кислотних барвників, даючи тим самим яскраве і стійке забарвлення. Аналогічні комплекси з Cu^{2+} також зв'язують кислотні барвники, але забарвлення виходить тьмяним.

Введення в молекули волокна активних груп. В ПАН волокнах з гомополімеру міститься деяка кількість йоногенних активних груп HSO_3^- чи HSO_4^- , що розміщені на одному із кінців макромолекули. Ці кінцеві активні групи приєднуються до макромолекули, що росте, в процесі полімеризації як залишки ініціюючої системи ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{NaHSO}_3$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4$; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ і т.д.).

Зі збільшенням числа активних груп HSO_3^- чи HSO_4^- в макромолекулах зростає не тільки кількість рівновагово зв'язаного катіонного барвника, але і швидкість фарбування. Тому уже давно було запропоновано для формування ПАН волокон використовувати не гомополімер, а кополімери акрилонітрилу з вініловими мономерами, що містять сульфо-, карбокси-, піридинові та інші йоногенні групи.

Використання в якості другого (чи третього) мономеру невеликої кількості вініл-, аліл-, стиролсульфонових кислот, метакрилової та інших карбонових кислот, а також вінілпіридину, та інших мономерів основного характеру в кількості 1-2 % значно полегшує умови фарбування катіонними і відповідно кислотними барвниками і дозволяє отримувати забарвлення будь-якої насиченості.

Методи регулювання швидкості фарбування. В зв'язку з тим, що ПАН волокна, які піддавалися термообробці в натягнутому стані, відрізняються щільною молекулярною структурою, було висунуто багато пропозицій по пришвидшенню фарбування за допомогою так званих переносчиків (пришвидшувачів фарбування), які вводять у фарбуючу ванну. Введені в фарбуючу ванну диметилформаїд, диметилацетаїд, етилен- чи пропіленкарбонат, аліфатичні чи ароматичні аміни, феноли, карбаїд, роданідові солі, що викликають значне набухання, здатні руйнувати надмолекулярну структуру ПАН волокон.

Коефіцієнт дифузії, а відповідно і швидкість фарбування ПАН волокон зростають в сотні раз, і стає можливим фарбування за 363-368 К без застосування тиску.

Існує ще й такий шлях регулювання швидкості фарбування ПАН волокон – зменшення розміру частинок барвників у фарбуючій ванні і їх диспергування аж до молекулярних розмірів. Це досягається введенням у фарбуючу ванну поверхнево-активних речовин, які також регулюють швидкість фарбування, оскільки здатні приєднатися до функціональних груп полімеру чи молекул барвника.

У ряді випадків (при застосуванні катіонних барвників, які у водних розчинах дисперговані майже до мономолекулярного стану), нейногенні поверхнево-активні речовини відіграють роль уповільнювачів і вирівнювачів фарбування. Наприклад, при фарбуванні ПАН волокон катіонними барвниками у фарбуючу ванну вводять 0,5 % нейногенного препарату. При

фарбуванні їх кислотними барвниками у ванну додають катіоноактивні речовини (наприклад, 1 г/л меламіну), що утворюють з барвником комплексні сполуки. Для регулювання швидкості фарбування ПАН волокон катіоноактивними барвниками придатні також аніоноактивні речовини, що утворюють комплекси із забарвленим катіоном барвника.

Таким чином, існують реальні можливості прискорювати фарбування ПАН волокон чи регулювати цю швидкість в широких межах, змінюючи молекулярну структуру волокна під час формування чи у фарбуючій ванні або змінюючи розміри зафарбованих комплексів барвника у ванні, тобто швидкість дифузії цих комплексів в середину волокна.

Сучасні ПАН волокна, що випускають для переробки в текстильній промисловості, здатні швидко і глибоко фарбуватися катіонними барвниками протягом 1800-3600 с за 363-368 К, оскільки вихідні кополімери містять 1-2 % вінілових мономерів з карбоксильними чи сульфогрупами.

Процес фарбування ПАН волокон катіонними барвниками включає 4 стадії: дифузій барвника із водного середовища до поверхні волокна, адсорбцію барвника на поверхні волокна, дифузій барвника із поверхневого шару в середину волокна, закріплення його на активних центрах полімера. Лімітуючою стадією процесу фарбування є дифузій барвників в середину волокна, як найбільш повільна. Коефіцієнт вільної дифузії катіонних барвників у воді дорівнює 10^{-5} см²/с, тоді як коефіцієнт дифузії цього ж барвника в середину ПАН волокон складає 10^{-10} - 10^{-11} см²/с.

Швидкість поглинання катіонних барвників на поверхні волокна протікає відповідно за рівнянням (1.10):

$$V = a (c_p + z/a) (c_\infty - c_t) , \quad (1.10)$$

де, V – швидкість фарбування; a – стала, що включає коефіцієнт дифузії барвника у волокно; c_p – концентрація барвника у ванні; z – величина, що включає дзета-потенціал; c_∞ - величина насичення, тобто кількість барвника,

яка може зв'язати 1 г волокна при повному його насиченні; c_t – кількість барвника, що поглинається волокном за час t .

Чим більше від'ємний ζ дзета-потенціал волокна, тим більше z і тим більше барвника сорбується волокном. Сорбційна рівновага встановлюється за 60-120 с і мало залежить від концентрації барвника. Очевидно, що сорбція буде визначатися також і величиною заряду барвника в розчині. Чим він вищий, тим швидше і в більшій кількості сорбується барвник.

Швидкість і рівномірність фарбування визначаються розміром і кількістю пор, а також, надмолекулярною структурою полімеру. І те і інше залежить від складу полімера і умов формування. Тому для рівномірного фарбування ПАН волокон насамперед необхідно, щоб склад кополімеру і параметри формування були постійними.

Температурна залежність дифузії барвника у волокно підпорядковується звичайному експоненціальному закону. Енергія активації цього процесу за 343-373 К дорівнює 209,5-293,3 кДж. При підвищенні температури до 423 К вона знижується до 83,8-113,13 кДж.

Фарбування волокна перед сушінням. Сформовані мокрим способом ПАН волокна відрізняються високою пористістю, ніж до сушіння. Високорозвинена внутрішня поверхня (12000-20000 см²/г) та її доступність дозволяють зафарбовувати таке волокно на протязі дуже короткого проміжку часу (до 60 с) в порівняно глибокі тони. Коефіцієнт дифузії барвника в несуще волокно дорівнює 10^{-7} - 10^{-9} см²/с, тобто в 100 раз вищий, ніж для сухого волокна. При цьому ПАН волокно можна фарбувати кислотними, основними і дисперсними барвниками. Після сушіння барвник, що знаходиться в порах, в результаті їх звуження міцно закріплюється у волокні. Якщо ж барвник має спорідненість до волокна, то забарвлення отримується дуже стійким. Барвники з малою спорідненістю ще до висушування волокна можуть вимиватися з нього.

1.1.4. Властивості і застосування поліакрилонітрильних волокон [1, 2].

Фізичні властивості. ПАН волокна виготовляються у вигляді штапельного волокна, джгута і неперервної нитки. Форма поперечного перерізу волокна змінюється від круглої при формуванні мокрим способом в м'яких осадкових ваннах (нітрон, куртель, екслан, макролон, креслан) до стрічкової при формуванні сухим способом (орлон, дралон, долан). Поперечні перерізи волокон, отримані іншими способами, мають бобоподібну форму (рис.1.1).

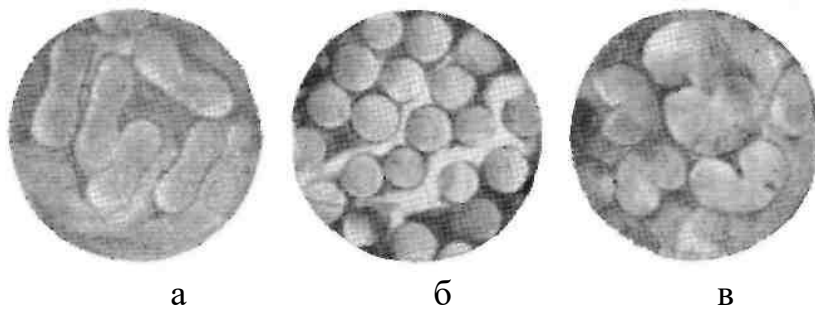


Рис.1.1. Поперечні перерізи різних поліакрилонітрильних волокон:
а – орлон (сухий метод формування); б – нітрон 2 (мокрый метод формування); в – нітрон високоусадковий.

Густина ПАН волокон варіює в межах від 1,16 до 1,18 г/см³, високоорієнтованих і добре термооброблених – від 1,20 до 1,24 г/см³. Густина волокна середньої орієнтації, але з пористою структурою інколи складає 1,12г/см³ (наприклад, волокно такрил).

Вологоємність ПАН волокон невелика. Зазвичай волокна, що застосовують для виготовлення виробів зовнішнього застосування, сорбують за кімнатної температури від 1,5 до 3 % води. Волокна технічного призначення, отримані із гомополімеру чи кополімеру з малим вмістом другого мономеру без гідрофільних груп, поглинають в два рази менше вологи.

Механічні властивості. За своїми механічними властивостями ПАН волокна дуже близькі до шерсті і в цьому відношенні вони випереджують всі інші хемічні волокна. ПАН волокна стійкі до дії сильних кислот середньої концентрації навіть за нагрівання, а також до дії лугів середньої концентрації.

ПАН волокна стійкі до дії багатьох органічних розчинників, в тому числі і тих, які використовуються в хемічній чистці (CCl₄, бензен, ацетон, трихлор- і тетрахлоретилен та ін.), руйнуються в фенолі, м-крезолі, формаліні.

В силу своєї гідрофобности ПАН волокна майже повністю зберігають механічні властивості у вологому стані. Міцність ПАН волокон в мокрому стані на 15-20 % нижча міцности сухого волокна. Усадковість ПАН волокон в киплячій воді, зазвичай, нижча 5 %, але випускають модифікації ПАН волокон з усадковістю до 25 %, призначені для отримання, наприклад, об'ємної пряжі.

Однією з важливих характеристик волокна є його поведінка за підвищених температур, оскільки при цьому відбуваються різні фізичні і хемічні процеси, які в значній мірі змінюють властивості волокна.

При нагріванні волокна під постійною невеликою напругою розтягнення по величині деформації можна прослідкувати за структурними змінами у волокні, для цього отримують термомеханічні криві, що дозволяють прогнозувати поведінку волокна за різних температур.

За температурою склування полімеру (353 К) структура мало змінюється. За подальшого підвищення температури полімер переходить у високоеластичний стан і ПАН волокно стає здатним до високоеластичних деформацій, які у цих волокнах не значні. За 473 К починається інтенсивний процес хемічної зміни ПАН і волокно починає втрачати здатність до деформації.

Тривале нагрівання за 473-573 К ПАН волокон зумовлює часткове окиснення полімеру. При цьому макромолекули поліакрилонітрилу частково зшиваються. Волокно темніє, і на кінець, чорніє. Структурна орієнтація при цьому зберігається. Оброблене таким чином ПАН волокно набуває високої термостійкості і не спалахує на відкритому вогні газового пальника. За подальшого нагріву окиснених ПАН волокон за температурою вище 1273 К вони перетворюються у карбонові волокна, що мають високу міцність і модуль пружності.

Особливістю ПАН волокон є їх висока світлостійкість і стійкість до атмосферної дії та дії мікроорганізмів. Вплив ультрафіолетових променів мало змінює властивості цих волокон. Незначно зменшується стійкість волокна також при тривалому його перебуванні в морській воді.

Галузі застосування поліакрилонітрильних волокон. ПАН волокна широко застосовуються в різних галузях текстильної промисловості і в техніці. Вони застосовуються для виготовлення швейних ниток, гардин, фільтрувальних, а також як сировина для виробництва карбонових волокон.

Велику частину ПАН волокон використовують в чистому вигляді чи в сумішах з шерстю для виготовлення трикотажу.

Трикотажні вироби найчастіше виробляються із пряжі, що складається тільки з ПАН волокон, але зустрічаються також і вироби з пряжі, отриманої із суміші ПАН волокон, хлопка і шерсти.

Штапельні ПАН волокна найбільше застосування отримали при виробництві трикотажних і коврових виробів. В більшості країн до 70 % ПАН волокон використовується для одержання трикотажних виробів – светрів, спортивних костюмів, шарфів, рукавиць, тканин джерсі і для штучного хутра. Велика кількість ПАН волокон застосовується для виробництва декоративних тканин, брезенту і верхнього одягу.

1.2. Полівінілспиртові волокна [1, 2].

1.2.1. Способи одержання полівінілспиртових волокон [1, 2].

Основою для одержання ПВС волокон є полівініловий спирт, який вперше був отриманий Германом і Хевелем в Німеччині в 1924 р. шляхом омилення ПВА.

Цими ж ученими вперше було отримано волокно із ПВС.

Виробництво водорозчинного ПВС волокна під назвою «сантофіл» було освоєно в Німеччині в 1934 р. Однак багатотонажне виробництво і застосування волокон на основі ПВС стало можливим тільки після відкриття методів надання йому водостійкості шляхом ацетилювання формальдегідом.

Вихідною сировиною для виробництва ПВС є вінілацетат, одержаний із ацетилену і етилену. Основні стадії процесу одержання ПВС волокон:

- 1) синтез вінілацетату;
- 2) полімеризація вінілацетату;
- 3) отримання ПВС;
- 4) отримання прядильного розчину або пластифікація ПВС;
- 5) формування волокон;
- 6) термічна і хемічна обробка волокон для надання йому необхідних властивостей.

Волокна з ПВС можуть бути отримані методами мокрого (вінол-М) і сухого (вінол-С) формування.

Формування полівінілспиртових волокон сухим методом. Для формування волокон рекомендується застосовувати 35-47 % розчин ПВС. В прядильний розчин слід додавати розчинники ПВС, наприклад, метиловий і етиловий спирт чи ацетон.

Запропоновано проводити омилення ПВА в розчині аміаку і використовувати отриманий розчин як прядильний. До аміачного розчину рекомендують також додавати біля 10 % (за масою) води чи метилового спирту. Однак, досліди показали, що добитися стабільного формування

волокна із ПВС за сухим методом з добавкою легколетучих розчинників не вдається навіть при зниженні температури до мінімуму. Це пов'язано з високою летучістю застосованих розчинників і виділенням їх при зниженні тиску під час виходу розчину з фільтри. Швидкість формування волокна складає 0,5-4,2 м/с.

Для отримання високоміцних волокон з ПВС як пластифікуючі речовини найкраще використовувати воду.

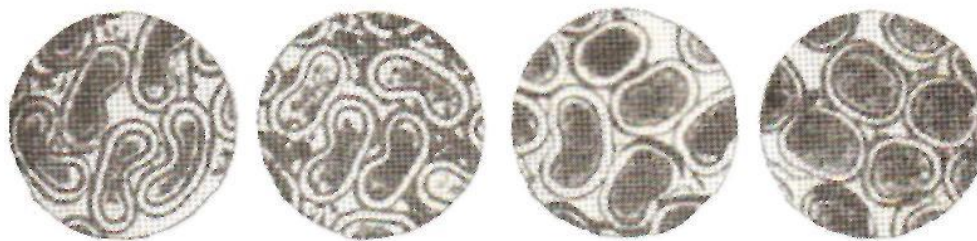
Формування полівінілспиртових волокон мокрим методом. Штапельні волокна формують з 15-20 %-вих розчинів ПВС в усадкову ванну Na_2SO_4 – вода (концентрація солі 400-420 г/л; температура близько 318 К) зі швидкістю 0,12-0,25 м/с з наступною пластифікаційною витяжкою (в водному розчині Na_2SO_4 при концентрації солі 200-400 г/л; 343-353 К).

Формування волокон може відбуватися як по горизонтальній, так і по вертикальній схемі. В промисловому виробництві волокон великої товщини можна використовувати прядильну машину вертикального формування волокна в трубках.

При проведенні процесів термообробки і наступним ацетилюванням формальдегідом чи бензальдегідом волокнам надають водостійкості.

Застосування менш концентрованих розчинів через їх малу в'язкість перешкоджає процесу формування волокна і, крім того, є економічно менш вигідним (збільшує розхід тепла на випарку осадкової ванни). Застосування більш концентрованих розчинів створює додаткові труднощі при їх переробці через їх підвищену в'язкість і гелеутворення (особливо на відкритих поверхнях). Поперечний переріз волокна при зменшенні концентрації сульфату натрію від 410 до 270 г/л змінюється від фасолеподібного до круглого (рис. 1.2).

Мокрим методом одержують також технічні нитки. Процес отримання ниток включає ті ж стадії процесу, що і процес одержання штапельних волокон.



а

б

в

г

Рис. 1.2. Перерізи волокон, одержані при різних концентраціях сульфату натрію в осадковій ванні а - 410 г/л; б - 380 г/л; в - 325 г/л; г - 270 г/л.

Формування і пластифікаційна витяжка ниток також аналогічні до цих же процесів отримання штапельних волокон. Однак наступні стадії процесу, їх обладнання і режим для отримання ниток відрізняються для тих же процесів для штапельного волокна.

Після проведення термовитягування і термообробки нитки стають термостійкими. Для надання більшої водостійкості нитки піддають ацетилюванню.

Одержувати тонкі текстильні нитки мокрим методом недоцільно, оскільки низька швидкість процесу в більшості технологічних операцій робить цей процес неекономічним. Зовсім недоцільно одержувати мононитки мокрим методом в наслідок повільного осадження полімеру і малої швидкості формування.

Волокна, отримані як сухим, так і мокрим методом, піддають додатковому термовитягуванню і термообробці за температури 493-513 К, що підвищує їх міцність і водостійкість.

1.2.2. Модифікація полівінілспиртових волокон [1, 2].

При модифікації ПВС волокон ставлять за мету досягнути потрібної зміни їх властивостей. Як правило, модифікація здійснюється шляхом зміни хемічної структури вже сформованого волокна.

Для модифікації волокон з ПВС знайшли застосування бор-, фосфор-, хром-, і титанвмісні сполуки, молекулярний йод, тіокарбамід, діізоціанати, кремнійорганічні речовини та ін. [2].

Крім реакцій полімераналогічних перетворень з тією ж метою були використані привиті полімеризація і поліконденсація, а також дієнова конденсація дегідратованих ПВС волокон.

Разом з хемічними перетвореннями ПВС волокон розроблені методи їх фізичної (структурної) модифікації. Остання здійснюється шляхом зміни конформації ланцюгів ПВС і характеру надмолекулярних вторинних структур, що досягається, зокрема, витягуванням пластифікованого водою волокна за його нагрівання до температури, близької температурі текучості полімеру (503-513 К). Такого роду умови сприяють переходу частини внутрішніх водневих зв'язків ПВС на міжмолекулярний рівень, що дозволяє зафіксувати досягнуті в процесі витягування сприятливі співвідношення аморфних і кристалічних ділянок і орієнтацію волокон в цілому.

Довгий час процеси модифікації волокон, і зокрема ПВС волокон, головним чином використовували для поліпшення таких властивостей волокнистих матеріалів, як зносостійкість, зафарбовуваність, усадковість.

Від текстильних матеріалів вимагають нових якостей, так званих спеціальних властивостей. Зокрема від волокон вимагаються такі властивості, як біологічна активність (до біологічно активних відносяться антимікробні, протизапальні, анестезуючі, гемостатичні, антимікробні і т.п. волокна), йонообмінна здатність (волокна-катіоніти, аніоніти, полікомплексони або типу полікомплексонів, молекулярні сорбенти), здатність до реакцій окиснення-відновлення (волокна-електронообмінники), вогнестійкість, термостійкість і багато інших.

Для отримання ПВС волокон спеціального призначення придатні всі розглянуті вище методи хемічної модифікації, а також і структурна модифікація, якщо мова йде про отримання надміцних волокон. За хемічної модифікації необхідно лише, щоб модифікуючі агенти містили відповідні функціональні групи, що забезпечують появу відповідних спеціальних властивостей.

Так, етерифікація ПВС волокон малеїновою кислотою забезпечує появу у них катіоногенних карбоксильних груп, котрі можуть бути введені (у ще більшій кількості) в дане волокно також шляхом прищеплення до нього поліакрилової або поліметакрилової кислот, або за реакцією дієнової конденсації частково дегідратованого ПВС з ненасиченими карбоновими кислотами.

Використовувані для модифікації ПВС волокон сполуки Фосфору, такі, як хлороксид фосфору, фосфорна кислота та інші, забезпечують їм не тільки катіонообмінні властивості (фосфорнокислотні волокна — катіонообмінники), але при відповідних додаткових обробках (а у ряді випадків і безпосередньо після фосфорування) ще й вогнестійкість.

Сульфокислотні ПВС волокна одержані шляхом ацеталювання бензальдегіддисульфокислотою, малеїновим диальдегідом (з наступною обробкою бісульфітом натрію), а також сульфування частково дегідратованого ПВС бісульфітом натрію або сульфатною кислотою.

Для надання аніонообмінних властивостей ПВС волокнам, їх ацеталюють амінобензальдегідом, метилпіридинальдегідом, алкілюють етиленіміном, здійснюють приєднання ланцюгів поліметилвінілпіридину. З цією ж метою частково дегідратовані ПВС волокна піддають галогенуванню і потім обробці аміаком, триетиламіном, піридином або за реакцією дієнового синтезу конденсують з аліламінами.

Для надання ПВС волокнам властивостей амфотерних йонообмінників (амфолітів) їх обробляють етиленіміном і прищеплюють поліакрилову кислоту. Селективні волокна — сорбенти можна одержати безпосередньо алкілюванням ПВС волокон етиленіміном і наступною взаємодією з монохлороцтовою кислотою.

Для отримання ПВС волокон, що володіють електроннообмінними властивостями, розроблені способи, що дозволяють вводити сульфогідрильні групи за допомогою обробок тіокарбамідом, етилксантогенатом калію.

Модифікація полівінілспиртових волокон заміщенням гідроксильних груп. Модифікація ПВС волокон може бути проведена не тільки з метою підвищення їх водо- і теплостійкості, але й з метою надання волокнам таких властивостей як покращення зафарбовуваності, негорючості, йонообмінної здатності, біологічної активності і ряду інших. З метою модифікації можуть бути використані різні сполуки, що здатні реагувати з гідроксильними групами ПВС.

Модифіковані ПВС волокна можна отримувати обробкою вихідного ПВС до формування, в процесі отримання волокон чи обробкою готових волокон.

Вихідний ПВС до формування волокон може бути модифікований тільки до невеликих ступенів заміщення, оскільки в іншому випадку різко ускладнюється процес отримання волокон: погіршується розчинність полімеру, ускладнюється формування, орієнтація і термообробка волокон, а також погіршуються їх механічні властивості і водостійкість. Це обумовлено зміною взаємодії заміщеного полімеру з розчинником і осаджувачем, і затрудненням протікання орієнтаційних і кристалізаційних процесів.

Однак обмежена модифікація ПВС до формування допускається. Наприклад, ацеталювання ПВС аміноальдегідами дозволяє отримувати легкофарбуючі волокна з вмістом Нітрогену 0,36-0,64 % за масою. Запропонована також обробка вихідного ПВС фосфатною кислотою.

Реакційноздатні сполуки можна вводити, додаючи їх в прядильний розчин в процесі сухого формування. Таким шляхом (додаючи малеїнову кислоту чи її ангідрид, лимонну і винну кислоти) можна отримувати водостійкі волокна, що одночасно мають йонообмінні властивості.

Застосовувати цей метод при формуванні за мокрим методом складно, оскільки реагент, що додається, легко переходить в осадкову ванну.

Основним методом модифікації ПВС волокон з метою надання їм специфічних властивостей є їх обробка після формування і зміцнення (а часто і після термообробки). Основні види цих обробок наведені в табл. 1.1.

Запропоновано підвищувати водостійкість ПВС волокон з одночасним покращенням процесу фарбування шляхом обробки похідними аліфатичних і ароматичних альдегідів, що містять аміно-, сульфо-, нітро- та інші функціональні групи.

Надання катіонообмінних властивостей ПВС волокнам здійснюється введенням сульфо-, фосфорнокислотних і карбоксильних груп.

Аніонообмінні властивості надаються введенням аміногрупи, атомів нітрогену чи амонійних основ.

Шляхом різних обробок можуть бути отримані волокна, що мають біологічно активні властивості. Лікарські препарати вводять в волокна також шляхом їх зв'язування йонообмінними групами.

Процеси хемічної модифікації ПВС волокон повинні відбуватися тільки в аморфних частинах структури волокон, практично не зачіпаючи кристалічних частин. В іншому випадку різко знижуються фізико-механічні властивості волокон і їх водостійкість. Тому модифікацію ПВС волокон можна легше здійснити, коли вона має за мету обмежене покращення окремих властивостей, наприклад їх здатності до фарбування. За необхідності повної зміни властивостей, що потребує введення в волокна значної кількості реагентів, досить важко зберегти високі фізико-механічні характеристики. Це пов'язано з необхідністю полегшити доступ реагента в волокно (викликати його набрякання), що викликає порушення кристалічної структури волокна і зменшення орієнтації макромолекул.

Особливо сильно порушується структура волокон при застосуванні реагентів з великими геометричними розмірами макромолекул.

Тому слід враховувати, що, проводячи модифікацію ПВС волокон і надаючи їм нові специфічні властивості, можна значно погіршити їх

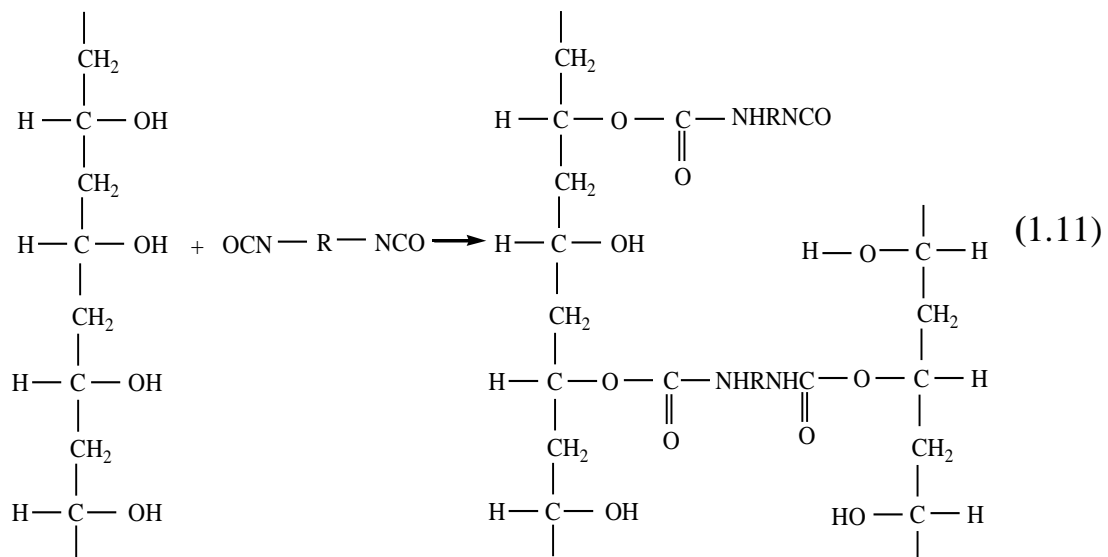
текстильні властивості, тобто ускладнити переробку у виробі і експлуатацію останніх. Саме тому, часто доцільніше проводити модифікацію у виробі, а не у волокні.

Таблиця 1.1

Надання ПВС волокнам специфічних властивостей шляхом хемічної обробки

Сполуки	Вміст у волокні	Досягнутий ефект
Амінобензальдегід, метилпіридинальдегід	—	Надання аніонообмінних властивостей
Хлорбензальдегід, бромбензальдегід	20-30 %	Отримання волокна для подальшої модифікації
Хлорацетальдегід	0,5-1 %	Підвищення водостійкості, покращення зафарбовуваності
Хлоральдегід	—	Підвищення водостійкості, покращення зафарбовуваності
Малеїновий діальдегід з наступною обробкою бісульфітом натрію	вміст Сульфуру 11 %	Надання катіонообмінних властивостей
Фосфатна кислота	вміст Фосфору 2-11 %	Надання катіонообмінних властивостей і вогнестійкості
Малеїнова кислота та інші двоосновні кислоти	12 %	Надання катіонообмінних властивостей
Етиленімін	вміст Нітрогену до 38 %	Надання аніонообмінних властивостей
Акриламід, акрилонітрил, гідроксиламіни	2-6 %	Підвищення водостійкості і покращення зафарбовуваності

Модифікація поверхні полівінілспиртових волокон діізоціанатами. Для даної модифікації ПВС волокон використовують ДМІ та ТДІ у вигляді розчинів в ацетоні. При взаємодії молекул ПВС з діізоціанатами ДМІ та ТДІ останні можуть реагувати як монофункціональні сполуки, але можуть також утворювати поперечні зв'язки між молекулами полімеру (1.11):



Обробку ПВС волокон розчинами діізоціанатів проводять за 291-298К. Час обробки складає 30-60 с, збільшення часу обробки не дає додаткового ефекту.

Взаємодія між гідроксильними групами ПВС волокна відбувається в ванні в процесі наступної термообробки, тому час обробки в розчині визначається тільки повнотою протікання процесу дифузії модифікуючого розчину в нитку.

Збільшення температури термообробки веде до росту кількості препарату, що вступає у взаємодію з волокном, але разом з цим відбувається деяке зниження міцності волокна. Термообробка ДМІ зумовлює меншу втрату міцності, ніж обробка ТДІ. Вже сам процес прописування розчином модифікатора веде до зниження міцності на 4-6 % за обробки ДМІ і на 14-16% за обробки ТДІ.

На першій стадії термообробки через приблизно 300с відбувається часткове (на 2-3 %) відновлення міцності, подальше перебування волокна в зоні з підвищеною температурою веде до зниження міцності. Це відбувається внаслідок дифузії молекул модифікатора з поверхні в глибину волокна і своєрідної розклинюючої дії, що викликає зміну в аморфних чи кристалічних місцях високоорієнтованого ПВС волокна.

Якщо взяти до уваги, що молекула ТДІ майже в два рази менша, ніж молекула ДМІ, стає зрозумілою причина, що викликає значну втрату міцності при обробці ТДІ.

Модифікація поверхні полівінілспиртових волокон силіційорганічними сполуками. Вивчення процесу модифікації високоорієнтованого ПВС волокна силіційорганічними сполуками дало хороший ефект при обробці скловолокон.

Для цієї модифікації застосовують два препарати: АТЕС і ММТЕС. Ці препарати є досить ефективними для обробки скловолокон, призначених для армування епоксидних і фенольних смол. Обробка високо орієнтованого ПВС волокна проводиться 10 % розчинами вказаних препаратів в різних органічних розчинниках і в воді. Найкращих результатів досягають за обробки 8-10 % розчинами цих препаратів.

Було встановлено, що в процесі термічної обробки за 323-353 К препарат вступає в хемічну взаємодію з ПВС волокном. При цьому кількість АТЕС, хемічно зв'язаного з волокном, складає 3-5 %, а кількість ММТЕС 4-6%. Але обробка призводить до значної (15-25 %) втрати міцності волокна.

Збереження міцності волокна при дії на нього кип'яченої води при цьому складає всього 58-62 %.

Волокна з кополімерів вінілового спирту. Поряд з модифікацією властивостей волокон з ПВС шляхом проведення реакцій різних речовин з гідроксильними групами полімеру ефективним є застосування кополімерів і сумішей ПВС з іншими полімерами. Такий метод дозволяє отримувати волокна з різноманітними властивостями завдяки введенню в волокна нових функціональних груп, а також можливості регулювання міжмолекулярної взаємодії, міцності упаковки і гнучкості молекул полімеру.

Також, таким чином можна отримати водорозчинні волокна з низькою температурою розчинення (298-323 К) чи з високою здатністю до фарбування

барвниками різних класів, волокна з підвищеною еластичністю і з термореактивними властивостями.

Покращення зафарбовуваності досягається зазвичай за рахунок введення в полімер функціональних груп, що легко взаємодіють з молекулами барвників, наприклад тих, що містять атоми Нітрогену, з основними властивостями. Одночасно з цим структура волокна виходить дещо більш „пухкою”, що підвищує адсорбцію барвника.

Особливо цікавим є отримання волокон з термореактивними властивостями, що містять карбоксильні, амідні та інші функціональні групи, здатні за нагрівання вступати у взаємодію з гідроксильними групами ПВС чи один з одним з утворенням міжмолекулярних містків. Завдяки цьому може бути отримане повністю водостійке волокно без хемічної обробки (наприклад, без ацеталювання формальдегідом).

З повністю омиленого ПВА можуть бути отримані водорозчинні волокна з різною температурою розчинення в залежності від ступеня заміщення, умов формування і термообробки.

1.2.3. Фарбування полівінілспиртових волокон [1, 2].

Для фарбування ПВС волокон можна застосовувати прямі, кубові, нерозчинні азобарвники, дисперсні барвники. Тип барвника вибирають залежно від застосування виробів.

Для забезпечення інтенсивного і стійкого забарвлення фарбування ПВС волокон слід проводити барвниками з невеликими розмірами молекул.

Для покращення зафарбовуваності рекомендується проводити фарбування волокна в розчинах фенолу (концентрація 3-5 % за 303 К 1800 с), карбаміду або тіокарбаміду, сульфатної чи мурашиної кислот, роданіду амонію.

Покращення зафарбовуваності за такої обробки досягається за рахунок розриву частини міжмолекулярних водневих зв'язків, а за обробки кислотами – також за рахунок часткового дегідрування.

Розроблений спосіб високотемпературного фарбування волокон із ПВС темними барвниками за 383 К в присутності електролітів (наприклад, сульфату натрію). Процес фарбування не виявляє помітного впливу на фізико-механічні властивості волокна, а колір стійкий до різних фізико-хімічних дій.

Волокна з ПВС можна фарбувати основними барвниками безпосередньо чи з застосуванням тканинної протрави. Однак стійкість забарвлення до дії світла і вологої обробки недостатня, і тому основні барвники застосовують рідко.

Сірчисті барвники мають дещо меншу спорідненість до волокон з ПВС. Хорошу сорбцію на волокні із ПВС мають сині сірчисті барвники. Сірчисті чорні барвники дають тільки сіре забарвлення. Очевидно, сірчисті барвники мало перспективні для фарбування ПВС волокон.

Для отримання чорного забарвлення можна використовувати тіоіндігоїдні барвники. Відновниками для них є гіпосульфід натрію і амонію. Стійкість забарвлення може бути підвищена обробкою похідними ціанаміду. Стійкість до світла збільшується за обробки розчином закріплювача, що містить комплекс міді.

Кубові барвники використовують для фарбування в середні і світлі тони. Спорідненість цих барвників до волокон з ПВС дещо нижча, ніж для целюлозних волокон. Способи фарбування приблизно ті ж, що і для целюлозних волокон, але процес доцільно вести за більш високих температур. Доцільна також попередня обробка волокна в розчині гідросульфіту. Фарбування ведеться у ванні, що містить 1-2 % (від маси волокна) барвника, 10 г/л їдкого натру, 3 г/л нейногенної поверхнево-активної речовини і 10-20 % сульфату натрію, протягом 600-1200 с за 363 К. По закінченні фарбування волокно витримують на повітрі, а потім промивають холодною водою.

1.2.4. Властивості і галузі застосування полівінілспиртових волокон [1,2]

Властивості волокон з ПВС залежать від умов термічної і хемічної обробки.

ПВС і волокна на його основі в порівнянні з іншими волокнуотворюючими полімерами і волокнами володіють рядом особливостей.

Насамперед, ПВС є водорозчинним полімером, і волокна формують із його водних розчинів. Тим не менше, шляхом отримання високовпорядкованої структури з високою степінню кристалічності, чи заміщенням частини легкогідратуєчих гідроксильних груп менш полярними (наприклад, ацетальними), або частковим зшиванням макромолекул вдається отримати водостійке волокно.

Тому основну частину в асортименті волокон із ПВС займають частково ацетальовані волокна. Ацетальовані ПВС волокна характеризуються достатньо хорошими еластичними властивостями.

З підвищенням температури міцність ПВС волокон зменшується. Термостійкість волокон може знижуватися в присутності кислих чи лужних сумішів.

Використання в процесі отримання волокна як розчинника води і як осаджувача сульфату натрію робить виробництво ряду асортиментів волокон цілком нешкідливим, а застосовуючий для ацетилювання формальдегід, що частково попадає в стічні води, легко руйнується методами біологічної очистки. Волокна із ПВС поєднують в собі багато позитивних властивостей синтетичних і штучних волокон.

Карбонанціогова структура макромолекул ПВС забезпечує високу хемічну стійкість (кислоти, луги і окисники в помірних концентраціях, малополярні органічні розчинники і нафтопродукти), стійкість до дії світла, мікроорганізмів та інших впливів. Наявність гідроксильних груп, що

викликають сильну міжмолекулярну взаємодію, зумовлює достатньо високі теплостійкість і температуру топлення (493-503 K).

ПВС волокна розчиняються в концентрованих фосфорній, нітратній, сульфатній, хлоридній (концентрація 15 %) за температури 323 K, розчинах фенолу, крезолу.

Завдяки високій регулярності хемічної будови ПВС і гнучкості ланцюга можлива щільна упаковка макромолекул і їх висока орієнтація, що забезпечує високу пружність і модуль деформації волокон.

Також волокна з ПВС володіють високими зносо- і атмосферостійкістю, малою електризацією і добре фарбуються.

Галузі застосування полівінілспиртових волокон. Поєднання високої гідрофільності, стійкості до дії поту, мікроорганізмів, низька електризація – все це робить ПВС волокна найгігієнічнішими серед усіх наявних в даний час хемічних волокон для виробів широкого використання. Тому їх використовують у виробництві тканин для одягу, білизни, штор, у взуттєвій промисловості для підкладки взуття. Також його використовують як основу штучної шкіри.

Високі механічні показники в сукупності з хорошою адгезією, термічною і хемічною стійкістю, відсутністю токсичних продуктів при горінні дозволяє широко використовувати ПВС волокна для технічних цілей. Такі волокна використовують у виробництві технічних тканин (наприклад, брезенти, фільтрувальні, взуттєві тканини), канатів, швейних ниток, шин.

Для виробництва виробів широкого вжитку застосовують блискучі і матові, а також фарбовані в масі штапельні волокна з ПВС.

ПВС волокна є єдиним промисловим видом розчинних волокон, що застосовуються в паперовій і текстильній промисловості.

Порівняно з целюлозними ПВС волокна можуть бути модифіковані по гідроксильним групам. Таким чином отримують волокна, що мають особливі властивості (бактерицидні, йонообмінні та інші).

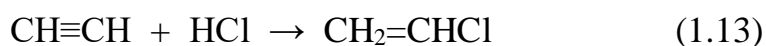
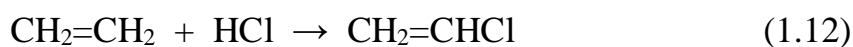
Перспективним є застосування ПВС волокон для виготовлення спецодягу для робітників хемічної, харчової та інших галузей промисловости.

Все це свідчить про перспективи широкого використання ПВС волокон в різних галузях народного господарства.

1.3. Полівінілхлоридні волокна [1, 2].

1.3.1. Способи одержання полівінілхлоридних волокон [1, 2].

ПВХ волокна, в основному, отримують з полівінілхлориду. Для виробництва вінілхлориду використовують етилен (1.12) або ацетилен (1.13).



Можливість отримання волокон із ПВХ була показана ще в 1913 р. Клатте, що отримав перші синтетичні волокна формуванням розчинів ПВХ в хлорбензолі у водні розчини оцтової кислоти. На протязі наступних десятиліть велись і ведуться в наш час роботи по винайденні економічного і достатньо безпечного способу отримання волокон із ПВХ з властивостями, що задовільняли б текстильну промисловість. Стимулом для цього служить те, що ПВХ є одним з найдешевших матеріалів, придатних для виробництва волокон.

ПВХ волокна формують з розчинів ПВХ, перхлорвінілової смоли і кополімерів вінілхлориду.

Формування здійснюється сухим і мокрим методом.

Формування полівінілхлоридних волокон сухим методом. Для формування ПВХ волокон використовують високов'язкі 28-32 % розчини ПВХ в сумішах (1:1) ацетону з CS_2 чи бенzenом.

Формувальний розчин продавлюють через фільтри в шахту прядильної машини, де утворюються волокна, в результаті випаровування розчинника із струменів розчину. Через високу токсичність, пожежо- і вибухонебезпечність

розчинника прядильна машина і процес одержання ПВХ волокон мають специфічні особливості: пароповітряна суміш циркулює в прядильній машині по замкнутому контуру, утвореному шахтою і трубопроводом. Розчинник випаровується в обігрівачу зону шахти, конденсується і виводиться в нижню інтенсивно охолоджуючу зону; звільнене від крапель розчинника повітря, насичене парами розчинника, нагрівається і подається в верхню зону шахти.

Волокна, що виходять з шахти прядильної машини, обробляють антистатиками.

Сформоване сухим методом волокно витягується, піддається термофікації і підготовці до текстильної переробки.

Так як всі волокна на основі полімерів вінілхлориду дуже сильно елекризуються, то їх обробку антистатиками та іншими препаратами обробки проводять не тільки після формування і при підготовці до текстильної переробки, але і при різних окремих операціях.

Формування полівінілхлоридних волокон мокрим способом. ПВХ волокна формують з 20-25 %-вих розчинів ПВХ в ДМФА та із 25-30 %-вих розчинів кополімерів вінілхлориду в ацетоні. ПВХ розчиняють в ДМФА за температури на 293-303 К вище температури склування полімеру, потім розчини охолоджують до 333-353 К. Розчини в ацетоні готують за температури нижчої від температури кипіння розчинника. Розчини фільтрують, видаляють з них повітря і продавлюють через фільтри в осадкові ванни, що є сумішами розчинника з водою. Пучки волокон зі всіх фільтрів збираються в загальний джгут, і наступні операції промивання, витягування, сушіння, термічної обробки і підготовки волокна до текстильної переробки проводяться з джгутом.

Після промивання джгут проходить ванну, що містить емульсію поверхнево-активних речовин. Обробка поверхнево-активними речовинами необхідна для зменшення електризування волокна в наступних операціях, а

також для зменшення можливості склеювання волокна при термовитяжці і термофікації. Термічна витяжка проводиться за температури 373-378 К.

Єдиним видом волокна на основі полімерів вінілхлориду, що отримують мокрим методом, є хлорин.

1.3.2. Модифікація і фарбування полівінілхлоридних волокон [1, 2].

Модифікація властивостей волокон може здійснюватися фізичними, хемічними і фізико-хемічними методами.

Фізична модифікація структури і властивостей волокон досягається зміною умов формування, витягування і термообробки. Для волокон із ПВХ більш суттєві зміни досягаються за теплової обробки. Змінюючи умови (температуру, тривалість, натяг) тільки останньої стадії процесу – термофікації, можна отримати велике число волокон, що відрізняються за фізико-механічними показниками і значенням усадковості. Так, фірма „Ровіль” випускає п'ять видів штапельних волокон з усадковістю за 273 К 55% (фібровіль), 30 % (ретрациль 30), 15 % (ретрациль 15), 5-10 % (ізовіль) і 0 % (термовіль). Напівфабрикатом для виробництва всіх п'яти марок є один і той же джгут волокон з ПВХ, що поступає на термофікацію. [3]

Більш суттєві зміни властивостей ПВХ волокон можуть бути досягнуті зміною складу і будови вихідних полімерів чи готових волокон шляхом синтезу статистичних, привитих чи блок-кополімерів, аналогічних полімерних перетворень, утворення міжмолекулярних хемічних зв'язків, а також формування волокон із суміші полімерів.

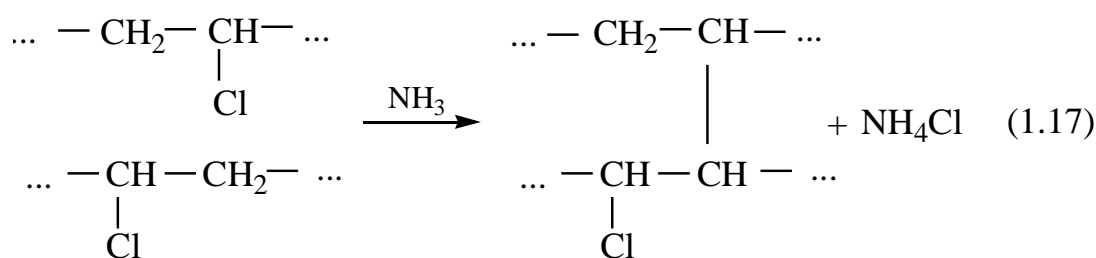
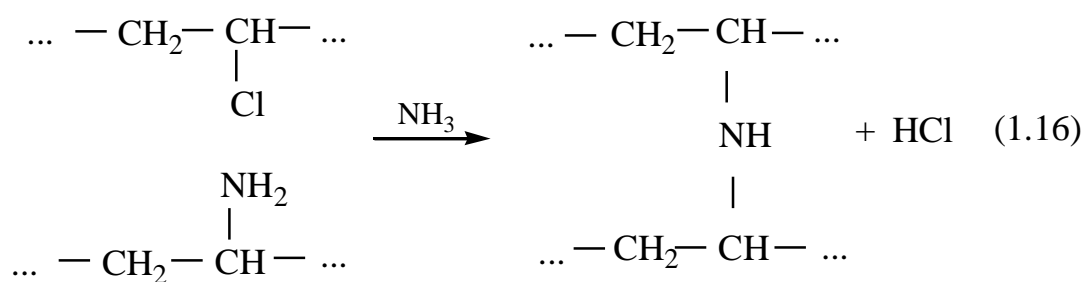
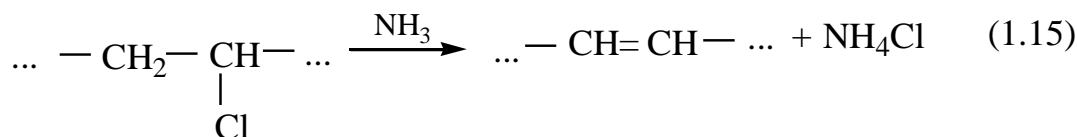
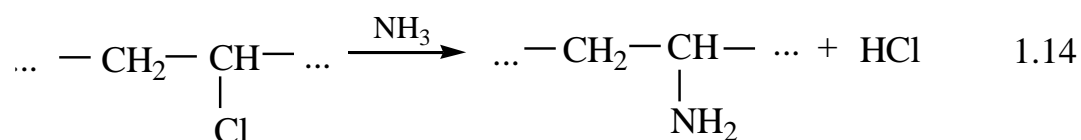
Основними типами реакцій, що проводяться для модифікації волокон із ПВХ, є реакції галогенування, заміщення Хлору на різні функціональні групи і дегідрохлорування.

Хлорування ПВХ широко використовується для одержання волокнуотворюючих полімерів з високою розчинністю чи теплостійкістю. Більший ефект підвищення теплостійкості ПВХ, ніж при проведенні гетерогенного хлорування, досягається в результаті фторування. Відомо, що

при введенні в ПВХ 4,7 % Фтору усадковість волокна знижується з 52 до 0,7%. Фтороване волокно має високу стійкість до дії розчинників і добре зафарбовується.

Одною з основних цілей модифікації ПВХ є покращення зафарбовуваності заміною частини атомів хлору на основні чи кислотні функціональні групи. При взаємодії ПВХ з амінами одночасно протікають реакції заміщення галогену аміном, дегідрохлорування і утворення зшитих структур. Виникнення міжмолекулярних зв'язків може відбуватися в результаті утворення вторинних і третинних аміногруп, а також при взаємодії дегідрохлорованих ділянок ланцюгів.

Наприклад, при взаємодії ПВХ з амоніаком можливі реакції (1.14), (1.15), (1.16), (1.17):



Кінцевий результат визначається відношенням швидкостей різних реакцій і степені перетворення, які в свою чергу залежать від природи аміну, температури, тривалости та інших умов проведення процесу. Чим вища основність аміну, тим в більшій степені проходить дегідрохлорування. Менш основними є ароматичні аміни, котрі реагують з ПВХ за температури приблизно 273 К, а реакції з аліфатичними моноамінами протікають за температури 293-323 К, а з аліфатичними діамінами – за 343-353 К. З підвищенням температури і збільшенням тривалости реакції степінь амінування зростає, але реакція дегідрохлорування при цьому йде швидше і в ще більшій мірі.

Суттєво впливає на процеси амінування гомогенність середовища: найвищі степені перетворення досягаються при проведенні реакції в розчинах з застосуванням розчинників, що добре розчиняють полімер і амін. Особливо інтенсивно протікають реакції амінування і дегідрохлорування ПВХ в диметилформамідних розчинах.

Перспективним методом покращення зафарбовуваности волокон є проведення амінування ПВХ під час приготування прядильних розчинів. Легшим способом це може бути зроблено при отриманні розчинів в диметилформаміді. Однак для практичної реалізації ідеї необхідний підбір умов процесу, за яких практично єдиною реакцією було б амінування з достатньо точним регулюванням степені перетворення.

Волокна з кополімерів вінілхлориду. Волокна з кополімерів вінілхлориду з вінілацетатом є найменш теплостійкими серед ПВХ волокон. Зниження теплостійкості у ряді випадків є бажаним ефектом. Так, волокна з кополімерів вінілхлориду з вінілацетатом з пониженою теплостійкістю використовуються як зв'язуючі у виробництві нетканих матеріалів клеєвим способом.

Якщо кополімери мають функціональні групи, здатні до утворення міцних міжмолекулярних зв'язків, то теплостійкість отриманих з них волокон

може бути вища, ніж теплостійкість волокон з гомополімеру вінілхлориду. Для отримання кополімерів такого типу крім акрилонітрилу важливе значення мають фторвмісні вінілові сполуки. З кополімерів вінілхлориду з фторетиленом, трифторетиленом і різними похідними фторетилену отримані волокна, що мають температуру усадковості на 293-313 К вищу, ніж звичайні ПВХ волокна. Зі зниженням температури кополімеризації теплостійкість волокон помітно підвищується.

Волокна, отримані з потрійних кополімерів вінілхлориду, фторетилену і 2-метил-5-вінілпіридину, характеризуються підвищеною теплостійкістю і хорошою здатністю до фарбування кислотними барвниками. Для виробництва волокон, які добре фарбуються основними барвниками, запропонували кополімери вінілхлориду з 1-10 % мономерів, що містять сульфогрупи.

Кращою є модифікація волокон з ПВХ методами привитої і блок-кополімеризації, які дозволяють отримувати кополімери, побудовані з сегментів полімерів різної природи, і які часто неможливо одержати спільною полімеризацією мономерів. Крім того, привитою полімеризацією можна модифікувати не тільки вихідні полімери, але й готові волокна чи вироби.

Необхідна для проведення привитої кополімеризації активація макромолекул ПВХ може бути досягнута в результаті реакції передачі ланцюга на полімер при полімеризації мономерів в присутності ПВХ, створення в полімері активних центрів шляхом окиснення киснем чи озоном, опромінення і механодеструкції ПВХ. Відомі також методи активації ПВХ, що ґрунтуються на нерадикальній взаємодії полімерів між собою чи з мономерами. Характерна для процесу полімеризації вінілхлориду висока інтенсивність реакції передачі ланцюга дозволяє легко проводити модифікацію ПВХ шляхом полімеризації різних мономерів в латексах чи розчинах ПВХ в присутності ініціаторів радикальної полімеризації. Таким

чином до ПВХ, кополімерам вінілхлориду і перхлорвінілу можуть бути привиті акрилонітрил, 4-вінілпіридин, 2-метил-5-вінілпіридин.

Властивости волокон, одержаних з привитих кополімерів, залежать насамперед від природи полімеру, що прививається. Так, прививка до ПВХ похідних піридину надає волокнам здатности до фарбування кислотними барвниками, а прививка акрилонітрилу підвищує їх світло- і теплостійкість. Не менш важливими є властивости волокон, одержаних з привитого кополімеру полівінілхлориду з поліметакриловою кислотою. Ці волокна мають значно вищу теплостійкість при випробуванні на повітрі: зменшується усадковість, підвищуються температури початку усадковости і її протікання. Теплостійкість волокон з привитих кополімерів у вологому стані практично така ж, як у волокон з гомополімерів вінілхлориду, а при більшому вмісті привитого кополімеру навіть нижча. Підвищення теплостійкості волокна в сухому стані зі збільшенням вмісту поліметакрилової кислоти пояснюється збільшенням міжмолекулярної взаємодії за рахунок утворення водневих зв'язків між карбоксильними групами сусідніх макромолекул. Гідратація карбоксильних груп призводить до ослаблення водневих зв'язків, і теплостійкість волокон різко знижується. Сорбція барвника і вологопоглинання волокон, природно, збільшуються при введенні гідрофільних функціональних груп.

Активація ПВХ в результаті його часткового окиснення киснем чи озоном дає можливість значно розширити коло мономерів, які можуть бути використані для отримання привитих і блок-кополімерів. Однак цей метод не знайшов поки що застосування для модифікації властивостей ПВХ волокон.

Фарбування полівінілхлоридних волокон. Гідрофобність, низька теплостійкість полімерів вінілхлориду і відсутність в них функціональних груп, що сприяють хемічній сорбції барвників, створюють серйозні труднощі при поверхневому фарбуванні ПВХ волокон. Тому основним способом фарбування ПВХ волокон є їх фарбування під час формування в масі.

Забарвлення готових ПВХ волокон в достатньо темні тони може бути проведена дисперсними барвниками для ацетатного волокна і деякими нафтоловими барвниками за 353-373 К за температур нижче 353 К фарбування дисперсними барвниками можливе тільки в світлі і пастельні тони. Фарбування полегшується, якщо в склад фарбуючої ванни вводять змочувачі волокна і “носії”. Як носії використовують хлорорганічні розчинники, такі, як дихлорбутан і хлорбензол, складні ефіри, циклогексанон і його похідні. Для друку на тканинах запропоновані пасти барвників в органічних розчинниках, що викликають набрякання ПВХ.

Поверхнєве фарбування волокон типу ровіля, хлорина, дайнела зазвичай проводиться в тканинах, трикотажних полотнах чи виробах. При цьому крім фарбування досягається зміна структури виробу в результаті усадковості ПВХ волокна: підвищення густини чи об'єму, створення рельєфного рисунку і т.п.

Фарбування волокон з підвищеною теплостійкістю може проводитися за температур навіть вище 373 К (під тиском), що забезпечує можливість їх фарбування дисперсними барвниками в широку гаму тонів.

При фарбуванні дайнелу за температур вище 369 К разом з усадковістю відбувається втрата блиску волокна. Цьому перешкоджає додавання в фарбуючи ванну сульфата натрію. Якщо за умовами фарбування додавати сульфат натрію у ванну неможна, то блиск волокна після фарбування може бути відновлений додатковою обробкою його 30 %-вим розчином сульфату натрію. Для фарбування дайнелу можуть бути використані і деякі дисперсні барвники. Так, як і при фарбуванні ПАН волокон, досить насичені тони при цьому можуть бути отримані за наявності у фарбуючій ванні йонів одновалентного Купруму. Фарбування дайнела в темні тони здійснюють кислотними барвниками в присутності йонів закису міді.

1.3.3. Властивості і галузі застосування полівінілхлоридних волокон [1, 2].

Більша частина ПВХ волокон випускається у вигляді штапельних волокон. Міцність, подовження та інші механічні властивості ПВХ волокон знаходяться на звичайному для штапельних волокон рівні. Найбільшу міцність мають волокна з теплостійкого ПВХ. Найнижча міцність у волокон з перхлорвінілової смоли і звичайного ПВХ.

Дуже важливою характеристикою експлуатаційних властивостей волокон є їх стійкість до багатократних деформацій і стирання.

Полімери вінілхлориду є хорошими діелектриками і в сукупності з їх гідрофобністю це зумовлює велику електризацію волокон, при терті на них накопичується великий від'ємний заряд.

ПВХ волокна характеризуються високою усадковістю, що залежить від ступеня синдіотактичності ПВХ, ступеня хлорування і умов його одержання, складу кополімеру чи суміші кополімерів. Значний вплив на усадковість справляють умови витягування і, особливо, термообробки волокон.

Волокна з ПВХ мають дуже низьку тепло- і електропровідність, високу хемічну стійкість і вони практично не горючі. Вони не руйнуються на холоді при дії абсолютно всіх мінеральних кислот (крім HF), лугів і солей.

Властивості волокна з теплостійкого ПВХ практично не змінюються після кип'ятіння на протязі 3600 с в 30 %-вому розчині сульфатної кислоти і в деякій мірі змінюється при кип'ятінні в 30 %-вому розчині NaOH.

Волокна мають високу стійкість до дії сонячного світла, що обумовлено високою чистотою використовуваних полімерів і застосуванням світлостабілізаторів, серед яких найбільш ефективними є промислові 2-оксибензофенон, 2-оксифенілбензотріазол, ефіри саліцилової кислоти і стануморганічні сполуки.

Досвід експлуатації виробів з нього показав, що вони можуть успішно використовуватися для випуску товарів побутового і технічного призначення досить широкого асортименту. Більш широкому застосуванню волокон з

ПВХ перешкоджає їх низька теплостійкість (що є їх основним недоліком). Усадковість нетермофікованих волокон із звичайного атактичного ПВХ при 373 К досягає 50-60 %. Хоч висока усадковість використовується при отриманні щільних тканин і трикотажу, рельєфних узорів та інших матеріалів, вона обмежує галузі застосування волокон із ПВХ і ускладнює їх фарбування, яке проводиться за температури 363-373 К.

Галузі застосування полівінілхлоридних волокон. Волокна із полімерів вінілхлориду є одними з найдешевших синтетичних волокон, що випускаються в промисловому масштабі. Собівартість волокна з ПВХ близька до собівартості звичайного віскозного штапельного волокна. За цим показником серед інших синтетичних волокон до волокон з ПВХ наближаються тільки поліолефінові. Тому використання волокон з ПВХ зазвичай дає високий економічний ефект. Внаслідок низької вартості волокон з ПВХ їх вигідно застосовувати для виготовлення тепло- і звукоізоляції.

ПВХ волокна використовують для виробництва білизни, фільтрувальних тканин і нетканих матеріалів, негорючих драпірованих тканин, спецодягу. Завдяки здатності до високої усадковості ПВХ волокна використовують для отримання тканин з високою щільністю, наприклад, джинсу, брезенту, замшу, а також тканин з трикотажу підвищеної щільності, о'бємного трикотажу, рельєфних тканин і коврів. Волокна із кополімерів з вінілацетатом використовують як термопластичне зв'язуюче при отриманні нетканих матеріалів і паперу для чайних пакетів.

Суміш ПВХ (10-30 %) з шерстю застосовують для отримання більш дешевих покривал і шерстяних тканин, що мають при цьому кращі експлуатаційні властивості.

Високі температури спалаху (вище 1273 К) зумовлюють широке застосування цих волокон при виготовленні тканин для оббивки меблів і обробки побутових споруд, літаків і пароплавів.

Низька теплопровідність, хороша пружність, гідрофобність, стійкість до гниття і, що дуже важливо, низька вартість дає можливість використовувати волокна з ПВХ як теплоізоляційний матеріал. Виробництво всіх видів виробів засноване на використанні сумішей ПВХ волокон з безусадковими волокнами і проведенні теплової обробки тканини, трикотажного волокна в умовах, коли відбувається усадковість ПВХ волокна і зумовлена цим зміна форми виробів.

Негорючість волокон з ПВХ є основою їх використання для отримання дитячого одягу та іграшок. Введення, порівняно невеликої кількості, ПВХ волокон в суміш з іншими волокнами різко знижує горючість виробів.

1.4. Волокна з фтормістких полімерів [1].

1.4.1. Способи одержання волокон з фтормістких полімерів.

Серед термо- і хемостійких волокон особливе місце займають волокна із фторвмісних полімерів.

ПТФЕ через відсутність текучості вище температури топлення і нерозчинність не може бути перероблений в волокна звичайними методами формування, що призвело до необхідності розробки спеціальних способів отримання волокна із цього полімеру. В той час ведуться роботи по отриманню волокон з інших фтормістких полімерів і кополімерів, які, зберігаючи деякі цінні властивості ПТФЕ, відрізнялися б кращою здатністю до переробки в волокно.

Нижче приведені відомості про способи отримання волокон на основі ряду фторвмісних полімерів і кополімерів (табл.1.2).

1.4.2. Властивості і застосування волокон з фтормістких полімерів [1, 2].

Для волокон із фтормістких полімерів характерна висока хемічна стійкість, а також широкий діапазон робочих температур, практично нульове вологопоглинання, високі електроізоляційні властивості. Міцність волокна з ПТФЕ порівняно невисока.

Таблиця 1.2

Способи одержання волокон з фтормістких полімерів і кополімерів

Волокно	Вихідний полімер	Спосіб формування волокна
Тефлон	ПТФЕ	З водної дисперсії
Поліфен	ПТФЕ	З водної дисперсії
Тойофлон	ПТФЕ	З водної дисперсії
Фторлон	Ацетонорозчинний кополімер	З розчину (мокрый)
	ПТФХЕ	З розплаву
	ПВДФ	З розплаву
	ПВДФ	З розчину (мокрый)
	ПВДФ	З дисперсії
	ПВФ	З високотемпературного розчину

Практично нульове вологополинання забезпечує рівність міцности волокон із фтормістких полімерів в сухому і мокрому стані. Основні характеристики цих полімерів такі як, термо- і хемостійкість, електроізоляційні властивості, аналогічні властивостям отриманих із них волокон. Так, наприклад, зміна пружности волокна з ПТФЕ після обробки в концентрованих кислотах, лугах, окисниках і розчинниках, як правило, не перевищує 10-12 %.

Волокно фторлон практично не поступається волокну з ПТФЕ в стійкості до дії більшості кислот і окисників за кімнатної температури.

Так, зміна міцности волокна з ПТФЕ після обробки в концентрованих кислотах, лугах, окисниках і розчинниках, як правило, не перевищує 10-12 %. Волокно фторлон практично не поступається волокну з ПТФЕ в стійкості до більшості кислот і окисників за кімнатної температури.

Галузі застосування волокон з фтормістких полімерів. Хемічна стійкість волокна з ПТФЕ в сукупності з термостійкістю і теплостійкістю, високими електроізоляційними властивостями, низьким коефіцієнтом тертя і нульовим вологополинанням забезпечує можливість широкого використання його в

різних галузях техніки. Найбільш перспективною галуззю є хемічна промисловість.

Сухі набивки з поліфену, а також набивки, пропитані суспензією фторопласту-4ДП, застосовуються для ущільнення плунжерних насосів високого тиску у виробництві мінеральних добрив.

Зменшення експлуатаційних розходів за рахунок збільшення терміну придатності забезпечує рентабельність виробів з політетрафторетиленового волокна і волокна фторлон, не враховуючи їх більш високу ціну.

Волокно з ПТФЕ виявилось ефективною сировиною для виробництва фільтрів, що можуть працювати в умовах агресивних рідин, а також при фільтрації газів, особливо за високих температур.

Понижена термостійкість і розчинність фторлону в органічних розчинниках (наприклад, в ацетоні) дещо обмежує галузі застосування цього волокна, однак, порівняна простота технологічного процесу і його отримання і відносно високі фізико-механічні показники роблять це волокно одним із конкурентоздатних серед хемічно стійких волокон.

1.5. Поліолефінові та полістирольні волокна [1, 2].

1.5.1. Технологія одержання волокон із поліолефінів та полістиролу [1, 2].

При формуванні волокон в'язкість розплаву полімеру є фактором, що визначає технологічні особливості процесу і, в першу чергу, стійкість формування. Чим нижча в'язкість розплаву полімеру, тим стійкіше відбувається формування волокон. Зниження в'язкості розплаву може бути досягнуто підвищенням температури формування волокна і зменшенням середньої молекулярної маси полімеру.

Кожен з цих методів зменшення в'язкості має свої недоліки. При підвищенні температури формування зростає швидкість деструкції, а при зниженні молекулярної маси полімеру погіршуються фізико-механічні властивості волокон.

В'язкість розплавів полімерів впливає на їх потік через отвори фільтри. При вході розплаву полімеру в отвір фільтри в ньому виникають пружноеластичні деформації, величина яких залежить від в'язкості системи.

Поліолефінові і полістирольні волокна формують із розплаву чи з розчину полімеру. Однак, останній метод не знайшов промислового застосування. Формування волокна з розплаву полімеру має технологічні переваги перед формуванням з розчину, що полягають у відсутності необхідності регенерації розчинника і осаджувача, значному збільшенні швидкості формування, можливості отримання більш широкого асортименту волокон, що включають моноволокно, фібрильовану і пласку нитку.

Одержання філаментних ниток. Формування волокон з розплаву поліолефінів і полістиролу можна здійснювати на прядильних головках, оснащених плавильними решітками і прядильними головками екструзійного типу.

Гранульований і стабілізований полімер поступає з бункера через завантажувальну воронку в канал шнека. Гранули полімеру, рухаючись вздовж каналу шнека, розплавляються і поступають в розчинопровід. Полімер, що знаходиться у в'язкотекучому стані, із розчинопроводу захоплюється прядильним шестиренчастим насосом, що забезпечує рівномірність подачі розплаву полімера на фільтрний комплект.

Застосовують високошвидкісні шнеки, особливістю яких є незначний період перебування полімеру в зоні високих температур, при цьому практично не відбувається деструкція полімеру.

Розплав полімеру поступає на фільтри, що виготовлені із спеціальної сталі, діаметром 0,11 м і вище, в яких є конічні отвори розміром від 0,025 до 0,08 см.

Після охолодження в шахті волокна збираються разом, проходять замаслюючі шайби і намотуються на прийомну бабіну зі швидкістю від 750 до 2500 см/с.

Одержання штапельних волокон. Для одержання штапельного волокна формування відбувається на тому ж обладнанні, яке застосовується для одержання філаментних ниток.

Існують два способи одержання штапельного волокна: з'єднання окремих невитягнутих волокон в загальний джгут з наступним його витягуванням в середовищі пари чи гарячого повітря і витягування волокон на гарячій поверхні.

Однак, в більшості випадків для отримання штапельного волокна застосовують спосіб з'єднання окремих невитягнутих ниток з наступним їх витягуванням.

Спочатку джгут, що одержують, витягують в середовищі водяної пари чи повітря за температури 378-403 К. Після витягування джгут поступає на гофрування для надання волокну завитости. Після гофрування джгут піддають термічній обробці за температури 393-403 К гарячим повітрям чи парю. Після чого джгут поступає на різку. Порізане волокно подається на упаковку.

Одержання моноволокон. Моноволокно діаметром 0,008 см і вище одержують з поліетилену, поліпропілену і полістиролу.

Технологія отримання моноволокон з поліолефінів дещо відрізняється від технології одержання моноволокон з полістиролу. Так, полістирольне волокно на виході з фільтри витягують у високоеластичному стані при 413-433 К на 400-500 %, а поліолефінові волокна, виходячи з фільтри, поступають у водяну ванну з температурою 318-323 К .

Сформоване волокно характеризується неупорядкованою структурою. В неорієнтованому стані поліолефінові волокна володіють низькою міцністю і високими значеннями відносного видовження, а волокна із полістиролу –

високою крихкістю. Витягування поліетиленових моноволокон, зазвичай, проводять у гарячій воді за температури близько 373 К, поліпропіленове моноволокно – в середовищі перегрітої пари чи повітря за температури 378-403 К; витягування моноволокна з полістиролу – в присутності повітря за температурою 413-433 К.

Швидкість витягування моноволокон з поліолефінів і полістиролу досягає 333 см/с.

Термофікація волокна проводиться за температури на 278-283 К вище температури їх витягування в середовищі гарячого повітря.

Одержання фібрильованих і плоских ниток. Спершу для одержання плоских ниток використовували агрегат для отримання моноволокна, обладнавши його фільерами, що мають замість круглих отворів, прямокутні січення. Однак, потім плоскі фібрильовані нитки стали отримувати з плівки.

Регулювати еластичні властивості плівки можна шляхом двохосновного витягування.

Термофікація ниток здійснюється тільки в тому випадку, коли в процесі виготовлення виробів чи при їх експлуатації температура складає вище 343К.

Висока кратність витяжки плівки і наступне її кручення призводить до фібрилювання. Однак, такі нитки використовують тільки для отримання кручених виробів, де потрібна висока міцність і невелика еластичність.

Для рівномірного фібрилювання плоскої еластичної нитки після термофікаційної камери встановлюють спеціальні прилади – фібрилятори, що розщеплюють плівку.

Фібрильована нитка, незалежно від способу її одержання, ніколи не буде однорідною по всій товщині волокна.

Міцність фібрильованої нитки залежить від степені розщеплення.

1.5.2. Зміна властивостей поліолефінових та полістирольних волокон [1, 2].

Привита полімеризація до поліолефінових та полістирольних волокон. В процесі термоокиснюючої і фотохімічної деструкції полімерів, а також при

дії на них йонізуючого випромінювання утворюються вільні радикали, які можуть взаємодіяти з іншими мономерами і тим самим змінювати хемічні, фізичні і механічні властивості поліолефінових і полістирольних волокон. Процес привитої полімеризації супроводжується утворенням гомополімеру, що є небажаним; тому привиту полімеризацію слід здійснювати в таких умовах, при яких гомополімер або не утворюється зовсім, або одержується в невеликих кількостях. Суттєвим недоліком привитої полімеризації є також відсутність можливості регулювання довжини ланцюга привитого полімера.

Привита полімеризація з попереднім окисненням полімерів. При цьому методі макрорадикали утворюються при термічному розкладі гідропероксидних груп в полімері, що утворюються в свою чергу при дії кисню чи озону.

При вивченні направлено пероксидування полімерів (головним чином, пропілену) було встановлено, що пероксидні групи утворюються в основному в аморфних частинах і поверхневому шарі. Пероксидування поліпропілену може проходити без суттєвої деструкції полімеру, якщо його здійснювати за відносно низьких (343-353 К) температур. При розкладі гідропероксидних груп в полімері поряд з макрорадикалом утворюється радикал НО, що сприяє утворенню гомополімеру. Для зниження кількості утворення гомополімеру привиту полімеризацію здійснюють в присутності відновника, наприклад солі Fe (II).

Для зміни властивостей поліолефінових і полістирольних волокон методом привитої полімеризації використовують різні мономері: метилметакрилат, вініліденхлорид, стирол, вінілхлорид, 4-вінілпіридин, малеїновий ангідрид, акрилову і метакрилова кислоти, акрилонітрил та ін.

Більшість досліджень по привитій полімеризації проводилось на волокнах і полімерах, що не містять стабілізаторів, однак волокна, що застосовуються в промисловості містять антиоксиданти і тому спроби

здійснити привиту полімеризацію до поліетиленового і поліпропіленового волокна, що містять ефективні стабілізатори, не дали бажаних результатів.

1.5.3. Властивості і застосування поліолефінових та полістирольних волокон [1, 2].

Механічні властивості. Механічні властивості поліолефінових і полістирольних волокон зумовлюються, головним чином, структурою волокон, що утворюється в процесі формування.

Механічні властивості волокон (модуль, пружність, видовження) головним чином залежать від умов формування, витягування і термофіксації. В залежності від умов витягування можна отримати філаментну нитку з поліетилену високої щільності і поліпропілену з високою пружністю.

Пружність фібрильованої нитки залежить від числа елементарних волокон, на які вона розщеплюється після витягування.

Якість текстильних виробів залежить від еластичних властивостей волокон.

Усадковість волокон залежить від структури вихідних полімерів, молекулярної маси, ступеня і температури витяжки волокон. По стійкості до усадковості за постійної температури волокна можна розподілити в наступний ряд (за полімером, з якого вони одержані): поліетилен низької щільності < кополімер етилену з пропіленом < поліетилен високої щільності < поліпропілен < полістирол < полі-4-метилпентен-1.

Термомеханічні властивості волокон. Однією з важливих характеристик волокон є їх стійкість до дії низьких і високих температур. Поліетиленові волокна мають низьку температуру склування, тому можуть експлуатуватися за температури нижчої -333 К. Поліолефінові волокна мають температуру склування -293 К.

Волокна із поліпропілену і полі-4-метилпентену-1 найбільш стійкі до дії високих температур, тому їх температура топлення вища температури топлення поліетиленового волокна.

Теплостійкість волокна з атактичного полістиролу відповідає температурі його склування (353 К). Вище цієї температури волокно переходить у високоеластичний, а за 413-433 К – у в'язкотекучий стан.

Поліолефінові і полістирольні волокна під дією зовнішніх сил піддаються текучості, величина якої залежить від інтенсивності міжмолекулярної взаємодії. Невисока міжмолекулярна взаємодія в поліолефінових волокнах зумовлює їх високу здатність до текучості. Волокна на основі полістиролу мають меншу величину текучості, порівняно з волокнами із поліолефінів.

Властивості модифікованих волокон. В хемічній технології існують два методи зміни властивостей волокон. Один з них полягає в зміні хемічної природи макромолекул, інший – збереженні хемічної природи молекул полімеру.

Проведені дослідження показали, що незалежно від способу зміни властивостей волокон спостерігається зниження їх механічних властивостей. Це обумовлено тим, що при зміні хемічної природи макромолекул, як правило, зменшується кристалічність полімеру і орієнтація волокон, а при збереженні хемічної природи макромолекул утворюються макронеоднорідності.

В табл. 1.3 наведені методи зміни властивостей поліолефінових і полістирольних волокон. З даних таблиці 1.3 видно, що для підвищення спорідненості поліолефінових волокон з барвниками широко застосовується метод привитої полімеризації.

Для підвищення еластичних властивостей поліпропіленових волокон використовують метод формування із суміші поліпропілену з поліетиленом низької щільності. Теплостійкість поліетиленових волокон можна збільшити шляхом опромінення їх γ -променями.

Поліолефінові волокна володіють комплексом цінних властивостей: низькою густиною, високою міцністю і хемічною стійкістю до лугів, кислот і

органічних розчинників. Така сукупність властивостей характерна тільки для поліолефінових волокон.

Таблиця 1.3.

Методи зміни властивостей поліолефінових і полістирольних волокон.

Спосіб зміни властивостей	Компоненти	Досягнутий ефект
Привита кополімеризація до готового волокна з поліпропілену, поліетилену	Акрилонітрил	Покращення зафарбовування
	Акрилова і метакрилова кислоти	Одержання волокна з катіонообмінними властивостями і покращення зафарбовування
	2-метил-5-вінілпіридин	Одержання волокна з аніонообмінними властивостями і покращення зафарбовування
	Стирол	Одержання волокна з катіонообмінними властивостями
γ-опромінення волокна із поліетилену високої щільності		Підвищення теплостійкості
Формування із суміші полімерів	Поліпропілен і полівінілпіридин	Покращення зафарбовування
	Поліпропілен і кополімер акрилонітрилу зі стиролом	Покращення зафарбовування
	Поліпропілен і поліетилен низької щільності	Підвищення еластичності
	Поліетилен високої щільності і поліетилен низької щільності	Підвищення еластичності
Одержання бікомпонентних волокон	Поліпропілен різної молекулярної маси	Одержання текстурованої нитки

Сукупність високих фізико-механічних властивостей поліолефінових волокон з їх невисокою вартістю і доступністю вихідної сировини дала можливість виключити натуральні волокна (льон, шерсть, джут, сезаль) для виготовлення кручених виробів, упаковочних матеріалів, коврових покриттів та інших виробів.

Як відомо, поліолефінові волокна легко піддаються термоокислювальній і світловій деструкції. Однак, застосування ефективних стабілізаторів дало можливість отримати поліолефінові волокна, що за світло- і термостійкістю не поступаються поліамідним волокнам. Основним недоліком поліолефінових волокон в порівнянні з іншими волокнами є відносно низька температура топлення полімерів. Цей недолік може бути усунений при отриманні волокон із поліолефінів, що мають більш високу температуру плавлення (наприклад, із полі-4-метиленпентилену-1).

Полістирольні волокна за деякими показниками (наприклад, за еластичними властивостями) поступаються поліолефіновим волокнам. Однак, вони мають високі діелектричні і пружні властивості, що дає можливість використовувати їх в електротехніці.

Застосування волокон. Широке застосування волокон із поліолефінів в промисловості обумовлене низькою вартістю вихідної сировини і високими показниками цих полімерів.

В наш час поліолефінові і полістирольні волокна застосовуються як для технічних цілей, так і для виготовлення товарів широкого вжитку.

Застосування волокон в техніці. Моноволокно з атактичного полістиролу знайшло застосування в електротехнічній та радіотехнічній промисловості для виготовлення високочастотних конденсаторів. А також використовується для виготовлення шаруватих пластиків.

Поліолефінові волокна (поліпропілен і поліетилен) знайшли застосування як у вигляді моноволокна, так і філаментного волокна та фібрильованої нитки для виготовлення кручених виробів і риболовних сітей. Вироби володіють достатньо високою пружністю, не тонуть у воді і не піддаються дії мікроорганізмів.

Застосування волокон для виробництва товарів широкого вжитку. Для виробництва товарів широкого вжитку знайшли застосування тільки волокна з поліолефінів.

Поліетиленове волокно не знайшло великого застосування, через відносно низькі температури розм'якшення і воскоутворювані властивості.

Особливо велике застосування поліпропіленове волокно знайшло для ворсу коврових виробів (у вигляді штапельного волокна і неперервної нитки).

Фібрильовані і пласкі нитки з поліпропілену і поліетилену високої щільності використовуються для виготовлення каркасу і ворсу трикотажних коврів замість природних волокон, поліпропіленове волокно застосовується для виготовлення драпірованих тканин, штучного хутра, покривал та інших виробів.

1.6. Полімерні волокна технічного і спеціального призначення [1, 2].

1.6.1. Основні методи отримання волокон зі специфічними властивостями [1, 2].

Потреба різних галузей народного господарства в волокнистих матеріалах, що мають різноманітні властивості, привела до широкого розвитку наукових досліджень і виробництва великої кількості нових видів полімерних волокон.

Одержання волокон, що мають специфічні властивості, можливе різними шляхами, які зумовлюються властивостями вихідних полімерів, можливістю їх переробки в волокна, необхідними властивостями готових волокон і рядом інших умов. Можливі наступні основні шляхи одержання:

1. Підбір вихідних полімерів чи їх модифікація до процесу одержання волокон.
2. Модифікація волокон в процесі їх формування.
3. Проведення реакцій полімераналогічних перетворень зі зміною структури молекулярних ланцюгів.
4. Проведення реакцій полімераналогічних перетворень зі зміною бічних функціональних груп (без зміни структури ланцюгів).

5. Здійснення міжмолекулярного зшивання шляхом застосування бі- і поліфункціональних сполук, що взаємодіють з бічними функціональними групами.

Фізична модифікація полягає в зміні надмолекулярної будови, форми і зовнішньої поверхні нитки (без зміни хемічного складу).

Фізичні методи використовуються на стадії формування чи наступної обробки волокон.

Зміна умов витягування і термообробки в технологічному процесі отримання волокон сприяє покращенню фізико-механічних властивостей волокон. Витягування хемічних ниток здійснюється для перебудови їх первинної структури. В розчині чи в стопі макромолекули мають сильно зігнуту форму і розташовані хаотично. При формуванні степінь витягування ниток невелика, тому молекули в нитках також розташовуються хаотично і є сильно зігнутими. Для випрямлення і переорієнтації макромолекул проводять витягування ниток. В результаті цього нитки стають більш міцними. Надвисокошвидке формування волокон з розплаву змінює умови структуроутворення нитки, в результаті отримують нові типи волокон.

Серед фізично модифікованих волокон і ниток – профіліровані, бікомпонентні, надтонкі (мікрволокна і мікронитки), пористі та ін.

Хемічна модифікація полягає в зміні хемічного складу волокнуотворюючого полімеру.

За хемічної модифікації зміна хемічної будови волокнуотворюючого полімеру відбувається введенням в полімер нових активних груп шляхом кополімеризації (в структуру основного полімеру вводяться ланки кополімеру на стадії підготовки прядильного розчину і формування нитки) чи наступної хемічної обробки уже сформованих волокон чи текстильних полотен (виробів).

Хемічну модифікацію краще проводити на стадії обробки текстильних полотен. При цьому відбувається модифікація саме волокон, хоч говорять

полотен (тканин та ін.). Хемічна модифікація волокон широко використовується на практиці як для полотен на основі синтетичних волокон, так і з природних волокон та їх сумішів. Вона відбувається із застосуванням найрізноманітніших реагентів і методів.

Введення в полімер нових активних груп дозволяє покращити споживчі властивості текстильних матеріалів та виробів: підвищити здатність до фарбування, гігроскопічність, а також надати антистатичності, вогнестійкості, бактерицидності та інші нові функціональні характеристики.

Більшість хемічних волокон і ниток, що випускаються в теперішній час, є модифікованими.

Композиційна модифікація полягає в додаванні до основного волокноутворюючого полімеру дрібнодисперсних чи розчинних компонентів – носіїв нових властивостей.

Модифікація шляхом введення добавок відбувається на стадії підготовки вихідного стопу чи розчину чи безпосередньо перед формуванням волокон. Цей метод широко використовується при отриманні синтетичних, а також віскозних волокон. В полімерний стоп чи розчин можуть вводитися фарбуючі пігменти, антипігменти (уповільнювачі горіння), біологічно активні речовини та інші добавки.

До композиційно-модифікованих волокон відносять інтерактивні волокна (реагують на зовнішню дію): перетворюють світло в теплову енергію („гріючі волокна”), люмінесціюючі, ті, що змінюють яскравість забарвлення чи колір в залежності від температури навколишнього середовища. Такі волокна дозволяють отримувати оригінальні вироби з новими функціональними властивостями.

Слід звернути увагу на дуже важливі особливості деяких процесів отримання волокон із спеціальними властивостями, зокрема на процес хемічної модифікації. Проведення відповідної обробки надає волокнам у ряді випадків нові важливі властивості, проте при цьому часто відбувається

вельми значна втрата загальнотекстильних властивостей (зниження міцності, еластичності, поява крихкості).

Таке погіршення текстильних властивостей значно ускладнює переробку волокон і знижує їх експлуатаційні можливості. Тому доцільність проведення модифікуючих обробок в кожному випадку повинна ретельно з'ясовуватися з урахуванням подальшого використання волокон. В будь-якому випадку, багато процесів модифікації виявляються непрактичними через погіршення текстильних властивостей волокон і складності технологічного оформлення процесу або його неекономічності.

Волокна з особливими геометричними характеристиками. В деяких випадках застосовуються волокна з незвичайними геометричними характеристиками: надтонкі, пористі, а також завиті (текстуровані), профіліровані та ін. Надтонкі волокна виготовляються на основі ПВХ, ПАН і ПВС.

Порожнисті полімерні волокна можуть бути отримані формуванням з розчинів або стопів. Ці волокна формуються з прядильного розчину, що містить дрібнодисперговані бульбашки газу, а також з використанням фільтр з профілірованими отворами.

Порожнисті волокна використовують для очищення води діалізом і гіперфільтрацією, а також у ряді випадків для зменшення ваги виробу і т.п. Формування цих волокон йде менш стабільно, чим аналогічних їм суцільних волокон, тому вони виготовляються в досить обмеженій кількості.

1.6.2. Основні види волокон зі специфічними властивостями і галузі їх застосування [1, 2].

Разом з волокнами широкого застосування стали випускатися волокна, що мають нові специфічні властивості, призначені для вузьких галузей застосування. Народне господарство потребує порівняно невелику кількість волокон цих видів, що складає десятки чи сотні тонн. Для цих волокон разом з комплексом загально текстильних властивостей, що забезпечують

можливість їх переробки і застосування, обов'язкові певні специфічні властивості, наприклад, термостійкість, негорючість, йонообмінна активність, хемічна інертність та ін.

Таблиця 1.4

Класифікація волокон зі специфічними властивостями

Тип волокна	Специфічні властивості і застосування	Приклади
З особливою формою січення		
Профіліровані	Для виготовлення галантерейних виробів	Віскозні
	Для виготовлення трикотажних виробів	Поліамідні
Надтонкі	Для надтонкого фільтрування повітря	Полівінілхлоридні, поліакрилонітрильні та ін.
З особливими механічними властивостями		
Надміцні і високомодульні	Для армування конструкційних пластиків; для тросів та інших виробів, де важливий високий модуль деформації і висока міцність	Органічні–полівінілспиртові, гідратцелюлозні, поліамідні (ароматичні) та ін.
	Для армування пластиків	Карбонові (карбонізовані і графітовані); неорганічні (кварцеві, карбідні, борнітридні та ін.)
Високоеластичні	Для галантерейних і спортивних виробів	Каучукові; поліуретанові
З особливими термічними властивостями		
Термостійкі	Для армування термостійких пластиків і резинових виробів	Ароматичні поліамідні, поліамідні, бензамідазольні, оксазольні та ін.
Вогнестійкі (неспалахуючі)	Для оббивки меблів, занавісок, вогнестійкого одягу та ін.	На основі галогеновмісних чи фосфоровмісних полімерів; ароматичних полімерів
Термопластичні	Як зв'язуючі в нетканих матеріалах і папері	Полівінілхлоридні, поліолефінові, поліамідні та ін. Волокнисті полімерні зв'язуючі
Термогідроластичні	Як зв'язуючі в нетканих матеріалах і папері	Полівінілспиртові

Продовження табл. 1.4

Високоусадкові	Для виготовлення штучної шкіри, для об'ємних виробів	Полівінілхлоридні, поліефірні, поліакрилонітрильні
З особливими електричними властивостями		
Напівпровідникові	Як нагрівачі, поглиначі екранів і т.п.	Карбонові
Діелектрики	Як ізоляція в електро- і радіопромисловості	Поліолефінові, політетрафторетиленові, поліефірні, поліамідні
Біологічно активні		
Бактерицидні, бактеріостатичні, антигрибкові, кровозупиняючі та ін.	Для медичних виробів, перев'язуючих матеріалів та ін.	Модифіковані гідратцелюлозні, полівінілспиртові та ін.
З особливими хемічними властивостями		
Хемічно інертні	Для фільтрування агресивних рідин і газів	Політетрафторетиленові
Йонообмінні	Для отримання йонообмінних шарів (матеріалів)	Модифіковані полівінілспиртові і гідратцелюлозні
Електронообмінні	Для проведення процесів відновлення сполук в розчинах	Модифіковані полівінілспиртові і гідратцелюлозні
Сорбенти	Для одержання сорбуючих шарів (матеріалів) для очистки газів і рідин	Карбонові

Полімерні волокна класифікують зазвичай за хемічною природою, способами одержання чи галузями застосування. Найбільш розповсюдженою є класифікація волокон за їх специфічними властивостями, що відображають в значній мірі галузі застосування. В табл. 1.4 наведена приблизна класифікація мало- і середньотонажних видів волокон.

Надміцні і високомодульні волокна. За останні десятиліття з'явилася велика кількість нових перспективних матеріалів на основі волокнистих структур — волокнистих композиційних (армованих) матеріалів. Це привело до створення нових видів технічних волокон з високою міцністю і високим модулем деформації.

З вже сталих видів волокон до високомодульних і високоміцних відносять льон, скловолокно і азбест. Проте останній використовується головним чином як термостійкий, а не як високоміцний матеріал.

До нових видів високоміцних і високомодульних волокон відносять волокна і нитки на основі лінійних полімерів (целюлозні, полівінілспиртові, поліетилентерафталатні, на основі ароматичних та інших полімерів), і на основі шаруватих («паркетних») і просторових (тривимірних) структур. До останніх двох видів відносять волокна на основі Карбону (графітовані, карбонізовані), на основі Бору, нітриду бору, карбїду силіцію та ін.

Останнім часом з'явився також ряд нових видів волокноподібних структур — голкові кристали («вуса»), які також часто використовуються як волокна з особливими властивостями. За властивостями і застосуванням вони наближаються до штапельних високомодульних волокон.

Особливістю структури всіх вказаних видів волокон є високий ступінь кристалічності і висока молекулярна орієнтація вздовж осі волокна, що наближає їх не тільки до полімерів, але до кристалічних тіл.

Обов'язковою умовою придатності полімерів для отримання високомодульних волокон є їх висока температура склування (вища за температуру експлуатації). Так, ПВС (температура склування 348-403 К) і целюлоза (температура склування приблизно 493-543 К) можуть бути використані для отримання волокон з високим модулем деформації. Шаруваті і тривимірні полімери взагалі не проявляють здатності до переходу у високоеластичний стан.

Серед волокон на основі лінійних полімерів найбільш високий модуль деформації мають волокна на основі ПВС і деякі ароматичні лінійні полімери.

Високий модуль деформації даних видів волокон обумовлює високу жорсткість при вигині, а напруга, що виникає при цьому, і відсутність або

дуже малі значення еластичних деформацій викликають високу ламкість волокон.

Галузі застосування надміцних і високомодульних ниток здебільшого пов'язані з їх використанням як армуючого наповнювача (деякі види гумотехнічних виробів, армовані пластики) або матеріалів, з особливими фізичними властивостями (наприклад, мати, пористі плити, картон і т.п.), в чистому вигляді і в суміші з іншими видами волокон.

Високомодульні волокна з лінійних полімерів (целюлозні, полівінілспиртові і подібні до них), можуть бути перероблені за звичайними схемами в тканини і трикотаж за відсутності різких перегинів в ході текстильних операцій. Проте переробка таких волокон за схемами, прийнятих для звичайних штапельних волокон, вже неможлива. Високомодульні волокна і нитки часто взагалі не вдається перетворити звичайними способами в текстильні матеріали, і вони використовуються або у вигляді системи незв'язаних одна з одною ниток (наприклад, для отримання армованих пластиків), або у формі штапельних волокон – для переробки за схемами нетканої або паперової технології.

Високоеластичні волокна і нитки. Застосування високоеластичних полімерних ниток відоме достатньо давно на прикладі гумових ниток, які випускаються десятки років і широко використовуються для текстильно-галантерейних виробів. Гумові нитки одержуються як розрізанням тонких гумових листів, так і формуванням із каучукових латексів.

Однак, великий поперечний переріз цих ниток (більше 0,03-0,05 см²) обмежує можливості їх застосування в багатьох випадках і робить вироби надто грубими.

Високоеластичні поліуританові волокна за механічними властивостями різко вирізняються серед інших типів волокон. Вони мають високе розривне видовження (500-800 %), низький модуль пружності і високу еластичність. Вони більш перспективні, ніж гумові нитки в багатьох видах виробів, і різко

відрізняються від текстурованих ниток, в яких еластичні властивості обумовлені формою волокон (наявністю значної закрученості чи пружиноподібної структури).

Високоеластичні властивості волокон спандекс пояснюється їх специфічною молекулярною будовою (сукупність жорстких кристалізуючих і гнучких еластичних сегментів). Гнучкі відрізки ланцюгів часто представляють собою полієфіри, жорсткі ділянки включають полікарбамідні угруповання і ароматичні групи.

При розтягуванні волокон відбувається зворотна деформація еластичних ділянок. Жорсткі ділянки ланцюгів завдяки кристалізації і утворенню міжмолекулярних зв'язків перешкоджають в'язкій течії волокон. В деяких випадках для виключення процесу необоротної деформації використовують додаткові хемічні міжмолекулярні зшивки. Еластичні властивості волокон можна регулювати вибором вихідних компонентів (полієфірів, діізоціанатів та ін.), довжини і співвідношення жорстких і гнучких відрізків ланцюгів.

Процес одержання волокон спандекс (що формуються як з розчинів, так і зі стопів) досить складний, одержані полімери недостатньо стабільні, що викликає значні труднощі при одержанні рівномірних за властивостями якісних волокон.

Поліуританові волокна мають задовільну хемічну стійкість і стійкість до старіння. Вони виготовляються у вигляді ниток і штапельних волокон.

Високоеластичні волокна і нитки використовуються для виготовлення спортивного одягу, панчішних виробів, та інших як в чистому вигляді, так і в суміші з волокнами інших видів.

Термостійкі волокна. До термостійких волокон відносяться органічні волокна, що мають температурні межі експлуатації вище 473 К, у ряді випадків досягають 873 К. За більш високих температур практично всі органічні матеріали починають окиснюватися і руйнуватися.

У табл. 1.5 приведені температури експлуатації (I) і топлення або розм'якшення (II) деяких видів термостійких волокон.

Таблиця 1.5

Термостійке волокно	I	II
Зшите поліамідне і поліакрилонітрильне	473-523 К	Не топиться
Політетрафторетиленове	473-491 К	591 К
Поліметафеніленізофталамідне	541-573 К	653-663 К
Полісульфонамідне	573 К	673 К

Термостійкі волокна отримують хемічною або структурною модифікацією органічних волокон, а також формуванням зі ступу або розчинів термостійких полімерів (переважно, ароматичного ряду: поліамідів, полісульфонамідів, поліоксазолів та ін.).

Переробка термостійких полімерів у волокна зі ступу принципово можлива, але ускладнена через високі температури топлення і високу в'язкість розплаву. Найбільш розповсюджений метод формування термостійких волокон з концентрованих розчинів термостійких полімерів. Труднощі, що виникають при отриманні волокон за даним методом, пов'язані, в основному, з поганою розчинністю термостійких полімерів. Як правило, розчинність і число розчинників зменшується з підвищенням температур топлення або розм'якшення полімерів. Для підвищення розчинності термостійких полімерів використовуються методи, що приводять до ослаблення міжмолекулярної взаємодії і порушення регулярності ланцюгів.

Високоміцні і високомодульні волокна виготовляються на основі ароматичних гомополіамідів або полігідразидів. Термостійкі волокна з розчинів ароматичних поліамідів отримують сухим, мокрим і змішаним способами формування. Сухе формування відбувається в обігрівачих шахтах при відповідному розподіленні потоку інертного газу з гарячого

формуючого розчину і подальшою регенерацією розчинника. При намотуванні волокна відбувається його витягування в 4-5 разів. Промите у киплячій воді високоорієнтоване аморфне волокно додатково піддають витягуванню в 1,5 раз за 600-630 К для підвищення ступеня кристалічності. Спосіб сухого формування має суттєвий недолік – складність відмивки від солей, залишок яких знижує термостабільність волокна.

Технологія формування термостійких волокон мокрим способом аналогічна технології формування волокон з ПАН. Високоміцні термостійкі волокна отримують формуванням з анізотропних рідкокристалічних амідних розчинів у водну осаджувальну ванну. Внаслідок орієнтації структурних елементів вздовж осі волокна розривне видовження може досягати 2-6 %.

Комбіновані способи формування включають як стадію сухого, так і стадію мокрого формування. Суть такого формування полягає в тому, що струмені прядильного розчину полімеру при виході з фільтри перед надходженням в осаджувальну ванну проходять через газове середовище, в якому амідний розчинник випаровується з поверхні струменів, утворюючи тонкі зовнішні оболонки. Оболонка внаслідок уповільнення дифузії осаджувача створює умови формування структури волокна [2].

Волокна з ароматичних поліамідів й з інших полімерів для підвищення міцності піддають орієнтаційній витяжці і термофіксації.

Вивчення залежності властивостей термостійких волокон від хемічної будови полімерів дозволило встановити ряд закономірностей. Введення в макромолекули полімерів бензоксазольних імідних циклів приводить до підвищення термостійкості волокон. Для досягнення високої термостійкості на повітрі слід уникати в полімерних ланцюгах дифенілоксидних груп. Окисненими фрагментами є фенольні і метиленові групи.

Вода (після формування) за рахунок утворення енергетично більш вигідних містків викликає покращення бічного розташування сусідніх сегментів ланцюга. Присутність великого числа розтягнутих, зшитих містків

води, молекул є однією з причин високомодульного характеру термостійких волокон. Хороші волокнуутворюючі властивості мають ароматичні поліаміди з містковими гетероциклічними групами: поліоксадіазоли, поліімідоазопіролони, полібензімідазоли і полібензоксазоли. Термостійкі поліоксазольні волокна отримують шляхом відповідних полімерних перетворень полігідразидних волокон. Полібензоксазольні термостійкі волокна формують мокрим способом із амідних розчинів конденсатів дихлорангідридів дикарбонових кислот з діоксиутворюючими тетралінів.

Більшу зацікавленість справляють поліамідні волокна, для отримання яких використовують ПМ на основі піромелітового діангідриду і м-фенілендіаміну. Як волокно утворюючий полімер запропонована також ПМ, що синтезується з діангідриду піромелітової кислоти і 4,4-діамінодифенілоксиду.

Волокна з термостійких полімерів розрізняють за властивостями внаслідок різноманітної технології їх виробництва і рецептури. Поряд з підвищеною термостійкістю такі волокна зберігають високі фізико-механічні показники за підвищених температур, володіють високою стійкістю до дії йонізуючих випромінювань, довготривалою міцністю. Ці волокна мають високу стійкість до дії розбавлених кислот і лугів, розчиняються тільки в концентрованій сульфатній кислоті і нерозчинні в більшості органічних розчинниках (спиртах, кетонах, ефірах), нафтопродуктах (бензин, дизельне паливо) і обмежено розчинні тільки в деяких полярних розчинниках амідного типу (ДМФА, диметилацетамід).

Термостійкі волокна на основі ароматичного поліаміду. Ароматичні поліаміди завдяки їх здатності до утворення водневих зв'язків і впорядкованості структури виявилися придатними для одержання волокон.

Прості ароматичні поліаміди — поліфеніленфталаміди — мають хороші волокнуутворюючі властивості. На основі цього класу ароматичних

поліамідів були створені промислові марки термостійких і високоміцних волокон.

Впорядковані ароматичні кополіаміди мають хороші волокноутворюючі властивості, а волокна з них — високу термостійкість. Кополіаміди такого типу можуть бути основою для створення промислових волокон.

Статистичні ароматичні кополіаміди не знайшли застосування для отримання термостійких волокон промислового значення внаслідок порівняно низьких показників міцності, що зв'язане, в першу чергу, з їх поганою здатністю до впорядкування (орієнтаційної витяжки).

Волокна з ароматичних поліамідів виробляються в низці країн (Росія, США, Японія, Франція) в промисловому і дослідно-промисловому масштабі. Ці волокна відрізняються за властивостями, хоча вони одержані з полімерів однакової будови, що пов'язане з різною технологією їх виробництва і рецептурою.

Яскравим представником волокон даного типу є волокно фенілон, важливими властивостями якого є його здатність зберігати фізико-механічні показники за підвищених температур і радіаційна стійкість.

Волокно фенілон має високу стійкість до дії йонізуючих випромінювань. Воно зберігає вихідні міцність і видовження при поглинутих дозах випромінювання.

Волокно не топиться, горить тільки при внесенні в полум'я і гасне при його винесенні. Втрата ваги волокна (за даними термогравіметричного аналізу) за 673 К складає 6,6 %.

Волокно фенілон відрізняється високою хемічною стійкістю. Воно стійке до дії більшості органічних розчинників (спирти, кетони, ефіри) і нафтопродуктів (вуглеводні нафти, бензин, гас, дизельне паливо). Волокно розчинне тільки в деяких полярних розчинниках амідного типу (ДМФА, диметилацетамід); воно володіє задовільною стійкістю до дії розведених кислот і лугів, розчиняється тільки в концентрованій сульфатній кислоті.

Властивости волокна фенілон багато в чому аналогічні властивостям волокон номекс (США) і конекс (Японія).

Великою перевагою волокон даного типу є їх здатність не топиться аж до температур розкладання. Так, наприклад, волокно сульфон-Т розкладається на повітрі за температури близько 703 К (за даними термогравіметрії, втрати ваги волокна складають 10 % за температури 723 К). Нульова міцність волокна, знайдена методом екстраполяції, складає приблизно 748 К. Волокно не горить: воно тліє в відкритому полум'ї і швидко затухає при винесенні з вогню. Відмінними особливостями волокна є досить високе вологопоглинання, хороша світлостійкість, висока стійкість до радіаційного випромінювання.

Волокна мають малу усадковість: до 573 К усадковість не перевищує 4-6 %, в киплячій воді вона складає 1 %.

Волокно сульфон-Т характеризується хорошою хемічною стійкістю до дії більшості звичайних органічних розчинників. Володіючи високими термомеханічними, електроізоляційними та іншими показниками, волокно сульфон-Т може знайти застосування у виробках, тривало експлуатуючих за температури 573-623 К і короткочасно експлуатуючих — за температури 723К. Слід зазначити, що технологія одержання волокна сульфон-Т значно простіша, ніж технологія отримання волокон на основі гетероциклічних полімерів.

Волокно терлон не топиться аж до температури розкладання. За даними термогравіметричного аналізу, при швидкості нагрівання на повітрі спостерігається втрата маси волокна, починаючи з 773 К; за 803 К втрати маси складають 10 %. Тканина на його основі відноситься до важкогорючих матеріалів.

Таким чином, волокно терлон — високоміцне, термостійке волокно з високою теплостійкістю за підвищених температур; воно може знайти застосування як конструкційний армуючий матеріал (армована пластмаса і

гума) в різноманітних виробках технічного призначення, для виготовлення фільтрувальних тканин, що використовуються при фільтрації гарячих газів (чорна і кольорова металургія) і для інших цілей. Отримують волокно терлон формуванням з розчину полімеру в концентрованій сульфатній кислоті.

Термостійке волокно номекс (Nomex), що випускалося раніше під назвою волокно НТ-1, виробляється фірмою «Дюпон» (США). Одержують з полі -м-феніленізофталаміду.

Такі властивості цього волокна, як висока температура експлуатації (до 533 К), значна міцність, самозатухання, хемічна і радіаційна стійкість.

Тканини з волокна номекс використовуються для виготовлення захисного одягу для пожежників, сталеварів, космонавтів і т.п. Ці тканини можуть бути металізовані для покращення відбивної здатності. З них, окрім верхнього одягу можна виготовити також шкарпетки, рукавички і навіть білизну.

Тканини із волокна номекс використовуються в пасажирських літаках для чохла сидінь, занавісок, килимів і т.п. Вони підвищують безпечність, оскільки не підтримують горіння і виділяють дуже мало диму. Із цих тканин також виготовляють мішки для фільтрування гарячих газів, стійкі до різних хемічних реагентів.

Волокно номекс застосовується для армування гумових матеріалів на основі фторвмісних каучуків (кополімеру вініліденфториду і гексафторпропілену). Одержаний матеріал зберігає міцність і еластичність до 533 К, хемічно стійкий, простий у виготовленні. Рекомендується для виготовлення транспортерних стрічок, ущільнених діафрагм і т.п.

Термостійке волокно конекс випускається фірмою «Тейдзін» (Японія). За хемічним складом і, відповідно, за властивостями воно аналогічне волокну номекс.

Термостійке волокно дюрет (Durette) виробляється фірмою «Монсанто» (США). Очевидно, воно одержується з впорядкованого кополімеру м- і п-фталамідів. За основними показниками воно нагадує волокно номекс.

Високоміцне високомодульне волокно кевлар (Kevlar) і кевлар-49 виробляється фірмою Дюпон (США). Раніше перше із цих волокон випускалось під назвою волокна В (Fiber В), друге – під назвою волокно PRD-49. Очевидно, волокно кевлар одержується із полі-п-бензаміду чи полі-п-фенілентерефталаміду. Волокна типу кевлар можуть в багатьох випадках замінити скловолокно (наприклад, в склопластиках). [3]

Термостійкі волокна на основі ароматичного полііміду. Волокна з ароматичних поліімідів отримують в дві стадії. Спочатку формують поліамідокислотні волокна з розчинів вихідних фторполімерів, а потім піддають їх хемічній, термічній і механічній обробці. Поліамідокислотні волокна формуються звичайним «мокрим» або «сухим» способом.

Головною перевагою поліімідних волокон є їх висока стійкість до нагріву. Поліімідні волокна мають також дуже високий кислотний індекс (що означає вміст O_2 в суміші N_2-O_2 , при якому підтримується стійке горіння речовини). В сукупності ці показники дозволяють віднести поліімідні волокна до найбільш термо- і вогнестійких органічних волокон. «Рекордсменом» в цьому відношенні є термостабілізоване поліімідне волокно арімід Т.

Промислові поліамідні волокна застосовують для електро- і теплоізоляції, для армування гумотехнічних виробів, для виготовлення негорючих тканин і нетканих матеріалів.

Застосування і виробництво волокон з ароматичних поліімідів, не зважаючи на їх високі технічні показники, досить обмежене в порівнянні з іншими видами поліімідних матеріалів. Виробництво цих волокон порівняно дешеве, за рахунок простих вихідних речовин. Конкурувати з поліамідними волокнами поліімідні можуть, коли перед волокнами ставлять особливо

жорсткі вимоги, особливо за термомеханічними показниками, за нагріво-, морозо- і радіаційній стійкості.

Для ароматичних поліамідних волокон знайдені ефективні стабілізатори, що розширюють зону їх експлуатації до 623 К і короткочасно до 673 К. Всі ці волокна, крім високої стійкості до нагріву, мають багато інших цінних експлуатаційних властивостей. [4]

Вогнестійкі волокна. До вогнестійких відносяться ті види волокон, котрі не тліють і не горять за відсутності відкритого вогню, тобто затухають.

Негорючими (вогнестійкими) є всі види галогенвмісних волокон, зокрема полівінілхлоридне і хлорин. Це пояснюється тим, що галогени, як правило, не можуть бути витіснені киснем, навіть за підвищених температур. Волокна із суміші, що містить хлорполімери (наприклад, ацетохлорин), також не горючі.

Проте вказані види галогеновмісних волокон хоча і не горять, але при нагріванні легко відщеплюють галогеноводень, що є їх значним недоліком (утворюють, у випадку пожежі, отруйні пари і газу).

Целюлозним, а також ПВС волокнам може бути надана вогнестійкість, шляхом їх обробки фосфорвмісними сполуками. Однак, не завжди ефект такої переробки достатній. Крім того, проведення вказаних обробок знижує загальнотекстильні властивості матеріалів, зменшує термін їх служби (внаслідок деструктивних процесів) і має ряд інших недоліків.

Вогнестійкі волокна і матеріали на їх основі є необхідними в якості оббивних матеріалів і занавісок на кораблях і літаках, як вогнезахисного спецодягу пожежників, льотчиків та ін.

Вогнестійкі властивості мають деякі термостійкі волокна на основі ароматичних полімерів. У ряді випадків їх обробка, наприклад зшивання неорганічними сполуками (особливо поверхневого шару), зумовлює додатковий ефект вогнестійкості із збереженням хороших еластичних властивостей, що є дуже важливим для отримання текстильних виробів.

Термопластичні волокна. Багато видів хемічних волокон мають термопластичність, тобто здатність до необоротної зміни розмірів і форми під дією механічних навантажень. Такі волокна часто використовуються при одержанні нетканих клеєних матеріалів.

Від термопластичних волокон вимагається порівняно висока температура розм'якшення і достатньо хороша адгезія до опорних волокон в нетканих матеріалах. Як термопластичні волокна використовуються полівінілхлоридні (в тому числі хлорин), поліолефінові, волокна із кополіамідів (з не дуже високою температурою топлення) і деякі інші. Термопластичні волокна додаються в кількості 5-25 % до основної маси волокнистої суміші.

Одним з різновидів даних видів волокон є термогідроластичні волокна, здатні набрякати у воді і розм'якшуватися, не розчиняючись, при нагріванні.

З появою волокон з ПВС спирту їх стали використовувати не тільки як волокна, що повністю розчиняються, але і як термогідроластичні волокна, що зв'язують (приклеюють), доводячи їх тільки до першої стадії розчинення, тобто набрякання. Такі волокна, введені в папір або нетканий текстильний матеріал в кількості 5-20 %, на стадії їх сушіння зв'язують решту волокон, надаючи листам високої міцності і пористості. Ці матеріали дуже хороші як фільтрувальні, особливо для нафтопродуктів, харчових продуктів та інших рідин.

Використання волокон з ПВС, які зв'язують, у виробництві нетканих матеріалів і в паперовому виробництві дозволяє отримувати нові види матеріалів і паперів, що відрізняються високою еластичністю і механічною міцністю за одночасного збереження пористої структури і хорошої вбираючої властивості. Термогідроластичні волокна з ПВС можуть бути застосовані також як зв'язуючі при виробництві штучної шкіри.

Як термопластичні зв'язуючі для виробництва паперу і нетканих матеріалів використовуються також так звані фібриди – волокнисто-плівкові полімерні зв'язуючі, виготовлені на основі термопластичних полімерів.

При відливанні паперу з синтетичних полімерів з введенням 10-30% (за масою) ВПЗ вдається різко підвищити міцність мокрого листа, а потім після сушки ВПЗ отримують механічно міцний матеріал.

Напівпровідникові та електропровідні волокна. Матеріали, що використовуються в електро- і радіотехніці, в тому числі і волокна, можуть бути поділені за своїми електричними властивостями на три класи: провідники, напівпровідники і діелектрики.

Класичними видами електропровідних волокон є металічні нитки, дріт і волокноподібні металічні частинки, що широко використовуються в електро- і радіотехніці, а також інших галузях.

Напівпровідникові волокна можна отримати декількома шляхами. Наповнені полімерні волокна отримують введенням в прядильний розчин або стоп волокноутворюючого полімеру електропровідних частинок в значній концентрації (більше 10-20 % за об'ємом). Такими частинками можуть бути порошки сажі, графіту, металів та інших речовин. Проте такий шлях отримання електропровідних волокон досить складний, він вимагає високої дисперсності наповнювача і навіть за цієї умови різко ускладнюється процес формування і погіршуються механічні властивості волокон.

Напівпровідникові властивості можуть бути надані волокнам шляхом введення в них після формування розчинних солей металів або інших електропровідних речовин.

Проте, найбільш розповсюдженим методом надання напівпровідникових властивостей волокнам є створення системи спряжених подвійних зв'язків методами полімераналогічних перетворень. Наявність в таких системах π -електронів надає їм стійкого ефекту електропровідності. Прикладом

електропровідних волокон і ниток можуть бути дегідратовані ПВС волокна, дегідратовані ПАН волокна, карбонізовані і графітовані волокна.

Вказані види волокон знаходять широке застосування в електро- і радіотехніці у вигляді ниток, джгутів, тканин, нетканих матеріалів, паперу, наповнених пластиків та інших видів. З них можуть виготовлятися нагріваючі костюми, захисні екрани, антистатичні матеріали і багато інших видів виробів.

Біологічно активні волокна. Серед біологічно активних волокон заслуговують уваги антимікробні (бактерицидні), антигрибкові, кровозупинні і багато інших. Їх отримують приєднанням до волокнистих полімерних матеріалів відповідних біологічно активних сполук.

Серед волокнистих матеріалів і виробів з особливими біологічними (медичними) властивостями можна виділити наступні групи:

1) перев'язуючі засоби і матеріали (бинти, тампони, спеціальна вата та ін.); це все матеріали одноразового використання;

2) допоміжні матеріали і вироби одноразового застосування: стерильні упаковочні матеріали, серветки, та ін.;

3) вироби багаторазового використання (білизна, спецодяг та ін.);

4) матеріали і вироби для використання в живому організмі (матеріали для швів, протези кровоносних судин і інші частини внутрішніх органів).

Всі ці види матеріалів потрібні в різній кількості з різноманітним комплексом спеціальних і загальних властивостей. Вони повинні бути більш дешевими, особливо матеріали перших трьох груп.

Одним з важливих аспектів створення біологічно активних волокнистих матеріалів є підбір таких методів закріплення на волокні медичних препаратів, щоб останні поступово в заданій кількості відщеплювалися від волокна і викликали бактерицидну, дезинфікуючу або іншу дію у визначеній зоні навколо себе. Дуже швидке відщеплення приводить до втрати спеціальних властивостей (якщо це виріб неодноразового використання) або

може позначитися на живому організмі через збільшення концентрації препарату вище допустимої дози.

Відомі також біологічно активні волокна, отримані на основі модифікації целюлози і ПВС спирту. Ці волокна поділяють на наступні групи: 1) антимікробні (бактерицидні); 2) з протигрибковими властивостями; 3) з анестезуючими властивостями; 4) з кровозупиняючими властивостями; 5) з антикоагулянтними властивостями; 6) протизапальні волокна; 7) з комбінуючою дією.

Не зважаючи на труднощі в отриманні і застосуванні біологічно активних волокон, є досить доцільним подальше вивчення і дослідження в цьому напрямі.

Хемічно стійкі волокна. До хемічно стійких зазвичай відносять ті види волокон, котрі здатні витримати ту чи іншу дію хемічно активних середовищ. Хемічні дії на волокна, що найчастіше зустрічаються, можна згрупувати таким чином:

- 1) дія кислот і лугів, що викликає гідролітичний розпад ланцюга або відщеплення бічних функціональних груп;
- 2) дія окисників, що викликає окислювальний розпад в основному ланцюзі або бічних функціональних групах;
- 3) дія розчинників, що викликає набрякання (пластифікацію) або, навіть, розчинення волокон;
- 4) дія реагентів, що приєднуються до основного ланцюга з утвореннями, що модифікують функціональні групи; та інші дії.

В більшості випадків вказані дії не зустрічаються в чистому вигляді, а протікають при одночасній дії хемічних реагентів, світлового опромінювання, підвищення температури і т.п.

Більшість ліофобних волокон стійкі до дії багатьох хемічних реагентів за звичайної температури, що зумовлено повільною проникністю у них реагентів. Проте, тільки за такої ознаки волокна не відносять до групи

хемічно стійких. Хемічно стійкими волокнами можна вважати тільки ті, котрі стійкі до достатньо жорстких дій вказаних вище середовищ.

Високу хемічну стійкість мають волокна на основі галогеновмісних полімерів (поліфен, фторлон, ПВХ).

Волокно поліфен, що одержується на основі ПТФЕ, є особливо стійким. Це пояснюється найбільшою електронегативністю флуору серед всіх хемічних елементів, а відповідно утворенням досить міцних хемічних зв'язків Флуор – Карбон. На волокно поліфен практично не діють кислоти, луги, окисники, розчинники, проте процес отримання цього волокна досить складний, через нерозчинність ПТФЕ, а також те що він не топиться. Волокно формується з дисперсій в полімері-загущувачі, потім останній випалюється, а частинки ПТФЕ зіп'яються з утворенням волокна. Тому волокно має невисокі фізико-механічні показники.

Волокно фторлон має достатньо високі показники механічних властивостей і не набагато меншу хемічну стійкість, ніж волокно поліфен (крім стійкості до дії розчинників).

ПВХ волокно у ряді випадків має достатню стійкість до розчинів кислот, солей, лугів (завдяки своїй карболанцюговій структурі) і може бути використане як хемічно стійке.

На основі хемічно стійких волокон виготовляють фільтрувальні матеріали, спецодяг та багато інших видів волокнистих матеріалів і виробів.

Йонообмінні волокна. Дані волокна і вироби з них, порівняно з гранульованими йонообмінними смолами, мають більшу міцність, менші геометричні розміри. Використання їх у вигляді пористих волокнистих шарів (тканин, нетканих матеріалів) відкриває нові можливості в йонообмінній технології (створення безперервних процесів, отримання компактних установок і пристроїв та ін.).

Йонообмінні волокна можуть бути отримані як при модифікації вихідних волокнуотворюючих полімерів, так і за наступної модифікації волокон і виробів з них.

Методи їх отримання аналогічні отриманню біологічно активних волокон. Найбільш поширені види йонообмінних груп (карбоксильні, сульфо-, аміно- і амідні групи, а також деякі інші) можуть бути введені у волокна різними методами.

Йонообмінні волокнисті матеріали найчастіше призначаються для багаторазового використання і тому повинні мати високі йонообмінні властивості (висока обмінна ємність), хороші механічні властивості, достатню хемічну стійкість (незмінність всіх властивостей), а також повинні бути достатньо дешевими. Крім цього, вони обов'язково повинні добре набрякати у водних середовищах, щоб забезпечити доступність йонообмінних функціональних груп для сорбуючого реагенту.

Як і при отриманні біологічно активних волокон, в цьому випадку є ряд суперечливих вимог. Максимальна кількість йонообмінних груп, максимальна їх доступність, а відповідно, максимальний ступінь набрякання перешкоджають отриманню волокон з високими механічними показниками.

Важливою вимогою є також висока хемічна стійкість волокон в агресивних середовищах, в яких проводиться сорбція і регенерація йонообмінних волокон.

Не дивлячись на перелічені труднощі, у ряді випадків застосування йонообмінних волокон є економічно вигідним. У деяких випадках доцільне одноразове використання йонообмінних і електронообмінних волокон, наприклад при видаленні благородних або рідкісних металів з розбавлених розчинів їх солей. Після закінчення процесу сорбції матеріал може бути спалений, а попіл що залишився, легко переробляється.

Багато типів йонообмінних волокон з різноманітними функціональними групами створено на основі целюлозних волокон. В ряді випадків перспективними є волокна на основі ПВС спирту та інших полімерів.

Незважаючи на ряд труднощів, пов'язаних з отриманням йонообмінних волокон і регулюванням їх властивостей, різноманітність практичних завдань показує цілеспрямованість подальших досліджень та пошуків нових галузей їх застосування.

Електронообмінні волокна. Електронообмінні (окисно-відновні) волокна є досить цікавим різновидом „реакційних” волокон. Ці волокна мають ряд переваг перед гранульованими електронообмінними смолами.

Окисно-відновні волокна можуть бути отримані на основі целюлози, ПВС і інших волокнуотворюючих полімерів.

Електронообмінні волокна можуть використовуватись для проведення реакцій окиснення чи відновлення в розчинах, видалення з води вільного кисню і хлору, відновлення металів з їх солей та ін.

Розчинні волокна. В ряді галузей техніки і науки є потреба у волокнах, застосування яких базується на здатності набрякати і легко розчинятися за відповідних умов.

Розчинними волокнами потрібно називати тільки ті, котрі легко розчиняються в доступних розчинниках і перш за все, у водних розчинах чи воді.

Група розчинних волокон об'єднує всього кілька видів волокон натурального і хемічного походження. До натуральних волокон відносять шовк, до хемічних – волокна на основі деяких ефірів целюлози і волокна на основі ПВС (вінол).

1.6.3. Волокнисто-плівкові полімерні зв'язуючі [1, 2].

Фізико-хемічні основи формування волокнисто-плівкових полімерних зв'язуючих. Для одержання ВПЗ можуть бути використані полімери

різноманітні як за своєю хемічною природою, так і за фізичним станом за температур експлуатації.

Найбільш поширеним є отримання зв'язуючих виділенням полімеру із концентрованих розчинів в гідродинамічному полі осадкової ванни.

Для виробництва ВПЗ вказаним методом можна використовувати різні засоби, що дозволяють створювати значну рушійну напругу в рідкому середовищі. Для цієї мети доступні, наприклад, апарати типу бак з перемішуючим пристроєм, струменеві апарати, апарати роторного типу зі складною конфігурацією статора і ротора та ін.

Особлива увага до цього процесу пояснюється тим, що на відміну від виробництва хемічних волокон, де можливе регулювання їх структури і властивостей на наступних технологічних стадіях, формування при отриманні ВПЗ – практично єдиний метод управління їх властивостями. При цьому можна акцентувати увагу на деяких загальних закономірностях процесу формування ВПЗ, не звертаючи увагу на різницю структури і властивостей полімерів і їх розчинів.

Спосіб одержання волокнисто-плівкових полімерних зв'язуючих шляхом виділення полімеру із розчинів в гідродинамічному полі осаджувача зводиться до змішування двох рідких потоків, при взаємодії яких і відбувається утворення волокнисто-плівкових полімерних зв'язуючих.

Фізична картина полягає в наступному: за рахунок розвинутих в потоці осаджувача протидій останні, діючи на полімерний струмінь, викликають втрату його стійкості і руйнування на елементи довільної форми.

Деформація і дроблення струменя чи утворених частинок протікає при накладанні на систему дифузійних процесів і, внаслідок цього, явищ фазових перетворень в системі полімер-розчинник-осаджувач. Таким чином, структура і властивості ВПЗ визначаються суперпозицією ефектів, зумовлених як мінімум вказаними вище процесами.

Співвідношення швидкості процесів гідродинамічного розпаду, дифузії і фазового розпаду складає фізико-хімічну основу формування ВПЗ.

Розглядаючи гідродинамічний процес для потоків осаджувача і полімерного розчину можна записати рівняння (1.18), (1.19).

$$\tau_0 = \eta_0 \gamma_0 \quad (1.18)$$

$$\tau_{р.п.} = \eta_{р.п.} \gamma_{р.п.}, \quad (1.19)$$

де τ – напруга зміщення; η - в'язкість рідини; γ – градієнт швидкості (індекси „о” і „р.п.” відносяться відповідно до осаджувача і розчину полімеру).

В першому наближенні для межі розділу фаз рівняння (1.20):

$$\tau_0 = \tau_{р.п.} \quad (1.20)$$

$$\gamma_{р.п.} = (\eta_0 / \eta_{р.п.}) \gamma_0 \quad (1.21)$$

Якщо уявити, що елементи діючих об'ємів рідин малі, з рівняння (1.21) виходить: швидкість деформації зміщення маси полімерного розчину довільної форми визначається швидкістю зміщення, що залежить від конструктивних елементів апарату, числа обертів мішалки і співвідношення в'язкостей потоків.

У виробництві хемічних волокон в'язкість справляє деяку дію на властивості волокон (підвищення нерівномірності волокон при малій в'язкості розчину) і економічність процесу.

При одержанні ВПЗ в'язкість лімітує можливість здійснення процесу, оскільки при малих в'язкостях утворюється непридатна для переробки у виробу високодисперсна полімерна суспензія; за значних в'язкостей взагалі не вдається зробити струмінь розчину полімеру.

Галузі застосування волокнисто-плівкових полімерних зв'язуючих.
Найбільш широкою галуззю застосування ВПЗ є паперове виробництво. Використання ВПЗ в чистому вигляді або в композиції з синтетичними волокнами дозволяє істотно покращити комплекс експлуатаційних

властивостей паперу. В тому числі, підвищується механічна міцність у сухому і вологому станах; можливе отримання паперу із значними або, навпаки, дуже малими деформаціями, що включає такі небажані для поліграфістів якості, як здатність до скручування, викривлення, зморшкуватість; такий папір відрізняється високою хемічною, біологічною і термічною стійкістю, вони стійкі до світла, до стирання, еластичні, добре вбирають друкарську фарбу; відрізняються високими електроізоляційними властивостями. Дослідження властивостей целюлозного паперу, одержаного з добавкою поліетиленових ВПЗ, показало, що при введенні близько 12 % зв'язуючого, можна отримати матеріал зі збільшенням міцності на розрив на 60 %, розривного подовження на 420 %, міцності на розрив і вигин відповідно на 200 і 350 %.

При цьому добавки ВПЗ в кількості 10-15 %, забезпечуючи покращення властивостей, не спричиняють негативного впливу на такі показники, як придатність для друкування, білизна, глянець, здатність приймати наповнювач.

Комплекс властивостей, отриманих із застосуванням різноманітних ВПЗ, дозволяє використовувати синтетичний папір як картографічний, для виготовлення документального паперу, плакатів для художнього друку, фільтрів для використання у виробництві електричної апаратури та ін. Зокрема, в електротехнічній і інших галузях промисловости використовується папір типу номекс на основі ароматичних кополіамідів, що відрізняється термостійкістю і високими електроізоляційними властивостями.

Папір виготовляється з ВПЗ і волокон (приблизно у співвідношенні 70:30) і випускається в рулонах, стрічках і листах різної товщини двох типів – 410 і 411.

Папір номекс використовується також для ізоляції проводів, ізолюючих гільз у високотемпературних трансформаторах сухого типу потужністю 2000В.

Папір номекс-411 має досить пористу структуру і може бути корисний в тих випадках, коли бажано мати м'який матеріал, що добре пресується, непровідну подушкоподібну упаковку або коли ізоляція повинна бути додатково просочена смолою і механічні властивості мають другорядне значення. Номекс-410 відрізняється високими механічними і електричними показниками, що трохи змінюються за коливань температури від мінусових до 493 К і вологості в інтервалі 0-95 %.

Окрім вказаних двох типів випускається папір Номекс-М, що представляє собою листову структуру, наповнену частинами слюди і призначену для ізоляції.

Для призначень, не пов'язаних з електроізоляцією, папір номекс (або пластики на його основі) застосовують в високотемпературних трубопроводах, вогнезахисних панелях і т.д.

Папір номекс знайшов застосування в авіабудуванні для виготовлення сотових конструкцій. Сотовий матеріал характеризується малою вагою, достатньою міцністю, стійкістю розмірів низькою спалахуваністю.

Щодо ролі ВПЗ і волокон в електроізоляційному папері, слід мати на увазі, що електрична міцність забезпечується присутністю ВПЗ внаслідок створення щільної мало пористої структури паперу. Волокна є армуючими наповнювачами і їх власна механічна міцність може бути реалізована при переході від дискретної структури до структури з неперервною матрицею. На практиці цей перехід забезпечується частковим топленням ВПЗ і збільшенням числа зв'язків в одиниці об'єму.

1.7. Карбонові волокна [5-67].

1.7.1. Фізико-хімія поверхні карбонових волокон [5-67].

Відомо [5-10], що карбонові волокна є ефективними наповнювачами

композитних матеріалів конструкційного призначення на основі полімерних, карбонових, керамічних та металевих матриць. Фізику карбоновографітних матеріалів розглянуто в [11, 12]. Разом з тим, наявність різних сполук, особливо Оксигену з Карбоном, на поверхні карбонових волокон визначає адгезію волокна до матриці, механізми мастильної дії композиту тощо. Хемію поверхні карбоновографітних матеріалів розглянуто в [13-33].

Згідно [13-33], елементний склад карбонових волокнистих матеріалів (КВМ) складається з С, О, Н (на основі ГЦ), С, О, Н, N, S (на основі ПАН) та із залишків речовин мінерального походження (зола). Співвідношення числа атомів С:Н становить (19,7-23,9):1. Домішкові елементи: В, Р, Na, Ca, Al, Cu, Zn, Si, Ti, Mg, Fe.

1.7.2. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі [5-67].

За температур 1473-1623 К процес карбонізації карбонових волокон наближається до завершення [34]. Зокрема, при досягненні кінцевої температури термообробки (T_k) 1473 К зменшується кількість дефектів упаковки шарів та зв'язків сітки. А зі збільшенням T_k до 1623-1823 К досягається максимальна міцність волокна та внаслідок цього зменшується шорсткість поверхні [35].

Досліджено, що зі збільшенням температури випробувань інтенсивність газовиділення з поверхні всіх карбонових волокон, отриманих за однією технологією й які мають близькі фізико-механічні властивості у високому вакуумі, зростає, проте зі збільшенням температури карбонізації від 1123 до 2673 К інтенсивність газовиділення зменшується, що пов'язано з упорядкуванням структури волокна. Залежність сумарного газовиділення від кінцевої температури термообробки карбонових волокон є лінійною для всіх температур випробувань [24].

Призначення твердих мастил – зниження зносу і тертя спряженої пари твердих тіл. Тверді мастила використовують як самостійний сухий

порошковий матеріал, так і як наповнювачі в блочних або плівкових полімерних, металевих або керамічних матричних матеріалах. Низька твердість КВ, низький опір міжшаровому зсуву та ламелярність структури не забезпечують антифрикційні властивості твердих мастил. На ці властивості впливає температура, тиск, фізичні або хемічні активні середовища і вакуум. Роль пари і газів у забезпеченні мастильної дії графіту вперше досліджено в роботі [34]. Але виявилось, що пара і газ у високому вакуумі мало впливають на тертя MoS_2 [35], але для графіту цей вплив значний [34].

Дослідження залежності газовиділення з твердих мастил від температури у вакуумі $1 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. показали, що за сумарним об'ємом газовиділення тверді мастила розташовані у ряд: ПТФЕ > графіт > MoS_2 > WS_2 > $\text{WSe}_2 \approx \text{NbSe}_2$, при цьому в інтервалі температур 523 – 1123 К об'єм газовиділення з графіту зростає на 105 % .

Оцінка газовиділення з твердих мастил, його складу і кінетики зміни з температурою у вакуумі $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. вперше проведена в роботі [15]. Були досліджені порошки графіту, MoS_2 , MoSe_2 , WSe_2 , PbCrO_4 , PbS , Sb_2S_3 , AgJ , GaTe і виявлено, що газовиділення складається з мас $2(\text{H}_2^+)$, $18(\text{H}_2\text{O}^+)$, $28(\text{CO}^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$, $64(\text{SO}_2^+)$. Знайдено, що сумарне газовиділення найбільше з графіту, при цьому зі зростанням температури від 344 до 894 К газовиділення мас $2(\text{H}_2^+)$, $28(\text{CO}^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$ збільшується, $64(\text{SO}_2^+)$ не змінюється та $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ зменшується, а відпалення графіту у вакуумі приводить до відсутності виділення маси $64(\text{SO}_2^+)$, зростання виділення мас $2(\text{H}_2^+)$, $28(\text{CO}^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$ та зменшення виділення маси $18(\text{H}_2\text{O}^+)$.

Разом з тим, автори [17] експериментально дослідили процеси тертя твердих мастил (MoS_2 , WS_2 , CdJ_2 , ViJ_3 , фталоціанін) по Купруму у надвисокому вакуумі 10^{-9} – 10^{-8} мм.рт.ст., при цьому показано, що тверді мастила виділяють помітну кількість газових продуктів, але їх присутність не впливає на антифрикційні властивості цих речовин. Досліджений також процес розколювання піролітичного графіту у вакуумі 10^{-9} – 10^{-8} мм.рт.ст. на

спеціально створеній установці [17]. Процес розколювання певним чином подібний процесам тертя та зношування кристалів при ковзанні по спряженій твердій поверхні, принаймні в обох випадках неперервно оголюються нові поверхні. Окрім того, в процесі отримання піролітичного графіту кристалізація здійснювалася на поверхні, що виключало можливість утворення чаді.

У мас-спектрах вихідного графіту виявлені маси $12(\text{C}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, $28(\text{CO}^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$ і маси скалок діолефінових та ацетиленових вуглеводнів $37(\text{C}_3\text{H}^+)$, $40(\text{C}_3\text{H}_4^+)$, $43(\text{C}_3\text{H}_7^+)$, $49(\text{C}_4\text{H}^+)$, а після відпалення при 3273 К в інертному газі ще й $18(\text{H}_2\text{O}^+)$. Але після прогріву у вакуумній камері маси $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ не виявлено. Розколювання графіту привело до різкого виділення маси $12(\text{C}^+)$, $14(\text{N}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, $28(\text{CO}^+)$. У разі розколювання графіту, відпаленого при 3273 К в інертному газі, в мас-спектрах виявлені маси $12(\text{C}^+)$, $14(\text{N}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, 17 , $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ (максимальна інтенсивність), $28(\text{CO}^+)$.

Дослідженню сумісної дії тертям та надвисокого вакууму на газовиділення з поверхні ПТФЕ, наповненого 25 % карбонового порошку – чаді, присвячена робота [36]. Проведений аналіз складу газів, виділених у надвисокому вакуумі $4 \cdot 10^{-9}$ мм.рт.ст., виявив маси складових карбонового матеріалу: $12(\text{C}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, $18(\text{H}_2\text{O}^+)$, $28(\text{N}_2^+ + \text{CO}^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$, та скалки фторорганічного полімеру ПТФЕ. У процесі тертя у вакуумі зростає маса $28(\text{N}_2^+ + \text{CO}^+)$ та маси 31, 50, 69 та інші, що відносяться до полімеру.

Як показали дослідження [37], наповнення 50 % карбоновим волокном поліацеталю приводить до зростання зносостійкості на 2 порядки, а поліаміду на 5 порядків при терті у вакуумі. Автори [37] пояснюють цей ефект поглинанням карбоновими волокнами водню, що виділяється при терті і створенням, таким чином, умов, що забезпечують пружне фрикційне контактування пари тертя.

Таким чином, з точки зору механізму мастильної дії твердих мастил (особливо вуглецевих матеріалів), правильного вибору або створення їх для

пар тертя головною проблемою є виявлення взаємодії газового середовища з поверхнями твердих мастил.

Особливо складного процесу взаємодії газів і пари та газовиділення у вакуумі можна очікувати для карбонових волокон. Ця взаємодія відбувається в процесі їх отримання, при контакті з оточуючим середовищем та в процесах термомеханічної дії, розмелу, в процесах тертя та зношування тощо.

Процес отримання карбонових матеріалів із ГЦ складається із стадій: обробка антипіренами, окиснення, частинна карбонізація, карбонізація та графітизація в інертному середовищі [38]. За температурою кінцевої термообробки (T_k) карбонові волокнисті матеріали класифікують таким чином: частинно карбонізовані ($T_k = 473 - 823$ К), які містять до 65 % Карбону; карбонізовані ($T_k = 1123 - 1873$ К), які містять до 98 % Карбону; графітовані ($T_k = 2073 - 3473$ К), які містять до 99,9 % Карбону [39]. Час проведення карбонізації та графітизації коливається від декількох секунд до 2,5 год. [38]. Температура кінцевої термообробки впливає на утворення структури карбонового волокна. Температурною межею карбонізованих і графітованих матеріалів прийнято вважати 2073 – 2173 К, виходячи з того, що за цих температур спостерігаються перші ознаки квазіграфітації: структура карбонового волокна наближається до тривимірного упорядкування – турбостратної структури високої міри упорядкування – та мікрофібрилярності. Відповідно T_k впливає на утворення оксигенвмісних та інших комплексів сполук як на поверхні, так і у міжшарових структурах. Ці процеси підсилюються при хемо-механічній дії на карбонові волокна, а також при терті та зношуванні [22].

Розділ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Об'єкти досліджень.

Досліджували частинно карбонізовані, карбонізовані та графітовані волокна, які були отримані з гідратцелюлозної тканини (ГЦ-тканини) із застосуванням суміші антипіренів $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (волокно ОГЦ-2) [22]. Оброблену антипіренами тканину ГЦ-1 (волокно ОГЦ-1) відпалювали за двома технологіями:

1) в середовищі природного газу (CH_4) за температури 723 ± 20 К (отримували тканину УТ-4), далі за 1123 ± 20 К в CH_4 (отримували тканину УТМ-8) і далі за 2673 ± 50 К в середовищі N_2 (отримували тканину ТГН-2м) зі швидкістю протягування тканини через руркову піч опору «Таммана» 10 м/год. На жодній операції не застосовували відмивку (видалення з поверхні сполук взаємодії антипіренів з карбоном та піролізу органічних волокон). Таким чином, було отримано низькомодульні частинно карбонізовану (УТ-4), карбонізовану (УТМ-8) та графітовану (ТГН-2м) тканини. ТГН-2м містила: 96 – 99,5% С; 0,5 – 1,2% золи; 0,2 – 0,3% В; 0,1 – 0,2% Р у вигляді сполук.

2) оброблену антипіренами тканину ГЦ-2 (волокно ОГЦ-2) термооброблювали в N_2 за 723 ± 20 К із протягуванням через руркову піч опору «Таммана» зі швидкістю 4,2 см/с (тканина ТГН-Т-450) із наступною відмивкою – операцією видалення вільних поверхневих сполук (карбонова тканина ТГН-Т-450-В) – і подальшим відпалюванням в N_2 за температур ($1123, 1473, 1623, 1873, 2273, 2573, 2673$) ± 50 К. Відповідно отримували карбонові тканини: ТГН-Т-850; ТГН-Т-1200; ТГН-Т-1350; ТГН-Т-1600; ТГН-Т-2000; ТГН-Т-2300; ТГН-Т-2400. Досліджувані низькоміцні, низькомодульні волокна тканин ТГН-Т мали близькі фізико-механічні характеристики: діаметр $d_b = 9-12$ мкм, відносне подовження при розриві $\varepsilon = 2-5\%$, міцність при розтягуванні $\sigma_b = 0,3 \pm 0,05$ ГПа, модуль пружности $E_b = 30$

± 10 ГПа. Схеми процесу термообробки вихідних ГЦ-волокон приведені на рис.1.

Тканини різали на шматки $\sim 4 \times 4$ см і подрібнювали 180с у дробарці МРП-1 при 7000 обертів руху ножів за хвилину. Таким чином отримували дисперсії карбонових волокон, розподілених за законом Вейбулла за довжинами в межах 20 – 1500 мкм з основною фракцією 300 – 600 мкм. Потім, оброблені таким чином, волокна додатково піддавали інтенсивному механічному руйнуванню у кульовому млинку протягом 70 год. Робоча частина камери кульового млинка була виконана з термообробленої сталі 45 (HRC 60) діаметром 6,5 см і висотою 2,5 см; кількість кульок зі сталі ШХ-15 (HRC 60) діаметром $1,27 \pm 0,005$ см дорівнювала 35; число обертів 20-30 за хвилину; газове середовище – вологе повітря.

2.2. Методи досліджень.

2.2.1. Полярографічний аналіз.

Зйомка полярограм витяжок із вихідних карбонових волокон проведена на приладі hv-1 у максимально можливому для даного фону діапазоні потенціалів на фоні: NH_4OH (1M)+ NH_4Cl (1M); LiClO_4 (1M); 50 % водний розчин $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + LiClO_4 (0,5M).

2.2.2. УФ-спектроскопія.

УФ-спектри водних і спиртоводних витяжок карбонових волокон вивчали на приладі СФ-16 в інтервалі довжин хвиль 195 – 650 нм.

2.2.3. рН-метричний аналіз.

рН-метричний аналіз проводили з метою вивчення зміни кислих і лужних продуктів, які можна виділити з карбонових волокон, при термомеханічній дії на них. рН водних витяжок із волокон знімали на рН-мілівольтметрі марки рН-121 після 900 с екстракції у бідистильованій воді за 293 К (модуль ванни 33).

2.2.4. Мас-спектральний аналіз.

Мас-спектральний аналіз проводили для виявлення інтенсивності

газовиділення, розподілу інтенсивностей молекулярних йонів у спектрі та зміни співвідношення інтенсивностей піків, що відповідають CO/CO₂, від температури випробувань та температури кінцевої термообробки карбонових волокон. Зйомку мас-спектрів здійснювали на модифікованому спектрометрі MX-7301, зі спеціально розробленою вакуум-комутаційною системою напуску газів та пастками [40]. Діапазон вимірювань за масовими числами складав 1 – 400, накладання показань при запису мас-спектрів не більше ± 2,5%; похибка індикації масового числа в діапазоні масових чисел від 1 до 200 не більше ± 5 а.о.м. Спектри знімали в діапазоні температур $T = 373 - 1073$ К.

Для дослідів використовували наважки 0,005 г і 0,015 г, що дозволяло отримати порівнювані і надійні результати. Реєстрація й обробка мас-спектрів проводилася з використанням системи обробки даних Д-50 на базі ЕОМ „Нова 2110”.

Результати представляли в системах координат $J \sim m/e$, $J/J_{\max} \sim m/e$, $\lg J \sim T$, $\xi \sim T$, де J – інтенсивність поліізотопного піку молекулярних йонів, в. о.; J/J_{\max} – інтенсивність піку молекулярних йонів відносно максимального, %; J_{\max} – найбільший пік при заданій температурі; m/e – масове число; $\lg J$ – десятковий логарифм інтенсивності піку молекулярних йонів; ξ – співвідношення інтенсивностей газовиділення CO/CO₂; T – температура випробувань, К.

За допомогою системи pomp, пасток, вентилів та прогріву до 1073 - 1273 К у камері для аналізу досягали вакууму: за відсутності натікання газів $1 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. за 373 - 1073 К відповідно, при натіканні – $2,2 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. при зміні температури випробувань від 373 до 1073 К. Для кожної температури знімали залишковий спектр камери, інтенсивність піків якого складала 0,5 – 10 % від спектру зразка за відповідними масовими числами.

2.2.5. Термографічний аналіз.

Термографічний аналіз проводили з метою виявлення теплових ефектів,

що супроводжують термічні перетворення кисневих та інших комплексів, що утворюються на поверхні карбонових волокон, при термообробці та наступній термомеханічній дії. Динамічний термографічний аналіз вихідних волокон і волокон після 200 год. подрібнення в КМ [41] проводили на термографі ФПК-59 від 293 до 953 К зі швидкістю 0,05 – 0,07 К/с. Після первинної зйомки термограми (що було рівнозначним динамічному відпалюванню волокон від 293 до 953 К зі швидкістю 0,05 – 0,07 К/с на протязі ~ 3,15 год.), проводили повторну зйомку термограми. Тиглі були виконані із порцеляни. Наважка становила $0,20 \pm 0,0002$ г.

2.2.6. X-проміневий аналіз Пулюя.

Для проведення фазового аналізу зразків ВВ та плівок і порошків, які утворилися в процесі тертя та зношування на поверхнях контактної пари, використовували: дифрактометри УРС-50 ІМ, ДРОН-1.0, ДРОН-2.0, ДРОН-3.0 і ДРОН-5.0; використовуючи Cu та $\text{Cr } k_{\alpha}$ -, $\text{Fe } k_{\alpha}$ -випромінювання; селективно-поглинаючий ніколевий фільтр товщиною 20 мкм. Реєстрація спектрів проводилася в інтервалі подвійних 2θ -кутів від $4...^{\circ}$ до $100...^{\circ}$ з кроком $0,02...^{\circ}$. Аналіз профілю спектру, із знаходженням положення ліній та їх індиціювання (hkl) у відповідності з вибраною кубічною моделлю елементарної чарунки, був проведений з використанням програми PCW-2.3. Періоди елементарної чарунки досліджуваних зразків визначали за дифрактограмами. Положення піків на дифрактограмах вимірювалися з точністю до $0,02...^{\circ}$ за кутом 2θ . Періоди чарунок зразків уточнювалися за допомогою програми LATCON. Похибка під час визначення величин: d_{002} не перевищувала 0,03 %; L_c і L_a – 5 %. Форми і розміри турбостратних кристалітів (пакетів шарів гексагонів) характеризується: товщиною пакету L_c (у напрямку вісі c); шириною пакету L_a (у напрямку вісі a) та міжшаровою відстанню d_{002} . Розміри d_{002} [нм] і L_c [нм] визначали за відбиттям X-променів від площини (hkl) 002; L_a – від площин (hkl) 100, 101, 110 за формулами Воррена:

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{d_{002} \cdot \cos \varphi}; \quad (2.1)$$

$$L_a = \frac{1,8\lambda}{d_{hkl} \cdot \cos \varphi}, \quad (2.2)$$

де $d_{hkl}=d_{100}, d_{101}, d_{110}$;

λ – довжина хвилі X-проміневого випромінювання;

$d_{100}, d_{101}, d_{110}$ – кутова напівширина ліній;

φ – бреггівський кут.

Так як у вуглецевих матеріалах перехідних форм (турбостратна структура, аморфний вуглець, надмолекулярні утворення високого та надвисокого порядків, які вивчалися В.І. Касаточкіним), які властиві і ВВ, міститься набір пакетів шарів гексагонів різних розмірів, тому експериментально (фактично) визначали величини d_{002}, L_c, L_a як середньостатистичні, що зрозуміло, так як турбостратна структура відрізняється від кристалічної (тривимірної-упорядкованої) структури графітів двовимірним порядком у шарах гексагонів, яку можна назвати, певною мірою, наближеною до квазіграфітової з параметрами: $d_{002}=0,336-0,347$ нм і більше; $L_c=1-17,5$ нм; $L_a=1,7-13,6$ нм (для графітів $d_{002}=0,335-0,338$ нм; $L_c=15-40$ нм і більше; $L_a=70-300$ нм і більше).

Розділ 3

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Фізико-хемія поверхні карбонових волокон, підданих термічній і механічній діям.

Полярграфічний аналіз. Полярограми розчинів були повністю ідентичні полярограмам фонового електроліту для всіх досліджених волокон, що вказує на відсутність достатньої кількості полярграфічно-активних речовин органічного (спиртоводні розчини) та неорганічного (водні розчини) походження. На полярограмах водних витяжок УТ-4 і УТМ-8 виявлено єдиний пік з потенціалом -1,24 В (на фоні $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) та -0,96 В (на фоні $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiClO}_4$), який показує на катіон Zn^{2+} . Якісний полярграфічний аналіз методом добавок дозволив виявити вміст Zn^{2+} в розчині $\sim(4-8) \cdot 10^6$ моль/л, що у перерахунку на дослідний зразок дорівнює $\sim(4-8) \cdot 10^{-2}$ мг Zn^{2+} /г ВВ, тобто $\sim(4-8) \cdot 10^{-3}\%$. На полярограмах ТГН-Т та ТГН-2м аналогічний пік відсутній.

Оскільки ВВМ УТ-4, УТМ-8 та ТГН-Т виготовлені з різних марок ГЦ та за різними технологіями (ТГН-Т з відмивкою від каталізаторів карбонізації після 723 К, а УТ-4 і УТМ-8 – ні), то наявність йону Zn^{2+} ймовірно пов'язана з вихідними матеріалами та кількістю золи (УТ-4~21%; УТМ-8~22%; ТГН-Т~3%).

УФ-спектроскопія. В УФ-спектрах водних і спиртоводних витяжок КВ не вдалося виявити ніяких смуг поглинання, що вказує на відсутність у розчинах органічних сполук, які виявляють себе в ділянці довжин хвиль 195-650 нм (наприклад, сполуки з групами - COOH , - CONH_2 , $>\text{C}=\text{O}$, - COOC_2H_5 тощо).

Якісний аналіз проведений на деякі катіони й аніони. Результати дозволили зробити висновок про відсутність у витяжках вихідних КВ водних розчинів чутливої кількості CO_3 (CO_2) (проба з HCl і SrCl), CO (проба з PdCl_2), CN (проба з AgNO_3), що не заперечує наявність CO і CO_2 у вигляді

різних стійких комплексів, щільно зв'язаних з поверхнею карбонових волокон.

Йони тяжких металів якісно не визначали, тому що їх відсутність виявлена полярографічним аналізом. Проба з епіохромом виявила наявність малої кількості Ca^{2+} (більше в УТ-4 та УТМ-8, ніж в ТГН-Т), що, ймовірно, пов'язано з вихідними ГЦ-волокнами та кількістю золи в КВ.

Додатково проведено якісний аналіз за допомогою обробки жорсткими реагентами КВ та композитів на основі ПТФЕ+15% УТМ-8 та ПТФЕ+20% УТМ-8, отриманих за ХМА - технологією. Це було виправдано, бо волокна вже були зруйновані. Продукти витримували 2000 год. за 293 та 313 К у 4н HNO_3 та 4н H_2SO_4 . У сильно кислому сульфатному розчині можна очікувати лише визначення йонів Ca^{2+} . Йон Ca^{2+} знайшли висадженням при нагріванні з розчину у вигляді CaCO_3 за допомогою насиченого розчину Na_2CO_3 , у вигляді CaC_2O_4 за допомогою розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, у вигляді $\text{CaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ за допомогою $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

У пробах також знайдено йони Na^+ дією розчину $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Йонів K^+ не виявлено за допомогою $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + \text{CH}_3\text{COONa}$. Спроба знайти у витяжках H_2SO_4 і HNO_3 йони Al^{3+} і Zn^{2+} осадженням гідроксидів дією NaOH ($\text{pH} = 4-5$) або AlPO_4 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, або Na_2HPO_4 не дали позитивних результатів. Присутність Cu^{2+} висадженням $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при дії $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (після осадження Ca^{2+} у вигляді CaC_2O_4) не виявлено, незважаючи на те, що реакція надчутлива до Cu^{2+} .

У витяжках не виявлено Фосфору у вигляді PO_4^{3-} і кислих гідрофосфатів: проба з $\text{NH}_4\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$ та з $\text{MoCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Для УТ-4 і УТМ-8 пробою на H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та $(\text{HPO}_3)_n$ аргентум (I) нітратом не виявлено осадів Ag_3PO_4 (жовтого кольору) та $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Разом з тим проби викликали зсідання осаду яєчного білка, що підтвердило наявність циклічних і лінійних поліфосфорних кислот $((\text{HPO}_3)_n$, H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та їх солі не дали подібної реакції).

Проба на Бор у формі BO_2 , BO_3 , B_4O_7 проведена в азотнокислому розчині за допомогою BaCl_2 . Спостерігалось осадження бору у вигляді невеликої кількості білого осаду $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, оскільки реакція чутлива на велику концентрацію Бору. Проба з $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ і переведення сполук Бору у леткий стан $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ виявила наявність Бору у витяжках УТ-4 та УТМ-8.

pH- метричний аналіз. У табл. 3.1 і 3.2 наведені результати досліджень впливу типу (X_1), партії (X_2), операції відмивки (X_3) волокна та його насипної густини (X_4) після дроблення в дробарці МРП-1 300-900 с при 117 об/с, часу (X_5) та температури (X_7) експозиції, модуля ванни (X_6). Дисперсійний аналіз і ранжування факторів дозволив розташувати їх у ряд збільшення впливу на рН водних витяжок:

$$X_2 < X_6 < X_7 < X_5 < X_3 < X_1 < X_4.$$

Найбільший внесок у зміну рН водних витяжок КВ вносять насипна густина волокна (тобто час дроблення) та тип волокна (тобто вихідне полімерне волокно, технологія та кінцева температура термообробки), менший внесок – відмивка, час та температура експозиції витяжки, а найменший внесок – від модуля ванни та партії КВ. Значних ефектів взаємодії факторів за зменшенням впливу на рН водних витяжок виявлено три: $X_1X_4 > X_1X_3 > X_5X_6X_7$. рН водних витяжок частково карбонізованих волокон лежить в межах 4,8-6,4, карбонізованих 6,4-7,8, графітованих 7,3- 8,3 (табл. 3.1 і 3.2).

Порівняння рН КВ на основі ПАН і ГЦ показує, що вихідні КВ на основі ГЦ мають більш високі значення рН водних витяжок (7,8-8,2 для ГЦ і 7,3-7,9 для ПАН) (табл. 3.2). Покриття графітованого КВ ТГН-2м пірокарбоном (КВ ТМП-3) привело до зменшення рН: активний мілкодисперсний і менше впорядкований карбон має значну частину кислих продуктів. Така ж закономірність спостерігається при переході від КВ на основі ПАН до КВ на основі кополімера ПАН-ГЦ (табл. 3.2). Відмивка частково карбонізованих

волокон від солей-каталізаторів карбонізації і модифікації сильно збільшує рН, а для карбонізованих волокон навпаки – зменшує рН водних витяжок.

Таблиця 3.1

Вплив технологічних параметрів вихідного карбонового волокна та параметрів експозиції на рН водних витяжок

Карбонове волокно (X ₁)	Партія (X ₂)	Операція відмивки (X ₃)	Насипна густина, г/см ³ (X ₄)	Час експозиції у воді, с (X ₅)	Модульвання (X ₆)	Температура експозиції, К (X ₇)	рН
УТ-4	1	-	-	90	33	290	4,8
УТ-4	1	+	-	90	33	290	5,8
УТ-4	2	-	-	30	150	295	6,3
УТ-4	2	-	0,0	30	150	295	6,0
УТМ-8	1	-	-	90	33	290	7,7
УТМ-8	1	+	-	90	33	290	7,0
УТМ-8	1	-	-	36	33	290	7,9
УТМ-8	1	+	-	36	33	290	7,0
УТМ-8	1	-	-	90	33	353	8,2
УТМ-8	1	-	-	36	33	353	8,6
УТМ-8	2	-	-	90	33	290	7,2
УТМ-8	3	-	0,0	30	150	295	7,0
ТГН-2м	1	-	-	90	33	290	7,8
ТГН-2м	2	-	-	30	150	295	7,5
ТГН-2м	2	-	0,0	30	150	295	7,0
ТГН-2м	3	-	0,1	30	25	295	8,2
ТГН-2м	3	-	0,1	12	25	295	7,9

Таким чином, у першому випадку відмиваються кислі агенти, а у другому – основні. Збільшення температури і часу експозиції вихідних КВ сприяє вимиванню основних реагентів, при цьому зростає їх гідроліз.

З метою вивчення природи продуктів водних витяжок, зразки УТМ-8 були оброблені розведеними розчинами (10М) НСІ і КОН (табл. 3.3). Оскільки у даному випадку порівняння абсолютних значень рН не має фізичного смислу, то давали оцінку за величиною зміни рН.

Таблиця 3.2

Результати рН-метричних досліджень* водних витяжок
вихідних карбонових волокнистих матеріалів

Карбоновий волокнистий матеріал	Вихідний волокнистий матеріал	Кінцева температура термообробки КВ, К	рН
УТ-4	ГЦ	723	4,85 ± 0,02
УТМ-8	ГЦ	1123	7,20 ± 0,01
Урал Т-15	ГЦ	1773	7,37 ± 0,04
ДЭА	ПАН	2073	7,30 ± 0,01
Урал Т-24	ГЦ	2673	7,85 ± 0,02
ТГН-2м	ГЦ	2673	7,80 ± 0,02
ТМП-3	ГЦ	2673	7,27 ± 0,04
ВМН-4	ПАН	2673	7,42 ± 0,04
ЛУ-2	ПАН	2673	7,30 ± 0,04
Повсть	ПАН	2873	7,90 ± 0,04
Повсть "Мтилон"	КПАН+ГЦ	2873	7,27 ± 0,04
ТГН-Т	ГЦ	1123	6,50 ± 0,04
ТГН-Т	ГЦ	1873	7,77 ± 0,03
ТГН-Т	ГЦ	2673	8,20 ± 0,02

*експозиція 900 с. при 293 К, модуль ванни 33

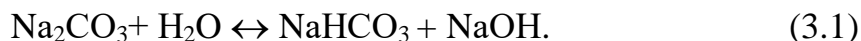
Таблиця 3.3

Зміна рН водних, кислих та лужних витяжок УТМ-8
в залежності від часу обробки

Реагент	Вихідний рН	ΔрН	
		900 с.	3600 с.
H ₂ O	6,42	+0,90	+0,97
HCl	5,22	+2,10	+2,33
KOH	8,75	-0,98	-1,01

Результати, які наведені в табл. 3.3, дозволяють стверджувати, що продукти, які вимиваються з вихідних КВ, мають амфотерний характер, вірніше, буферний з перевагою основних властивостей. Такого роду дії можна віднести до розчинів солей слабких кислот типу Na₂CO₃, Na₂B₄O₇ і т.і.,

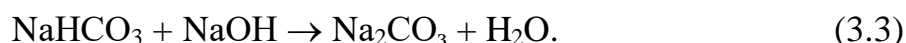
які гідролізуються за основним типом (3.1):



При додаванні до такого розчину кислоти гідроліз посилюється і кислота витрачається за схемою (3.2):



Якщо до розчину додати лугу, то він витрачається на подавлення гідролізу (3.3):



Таким чином, результати експерименту доводять, що у водних витяжках КВ є солі слабких кислот, найбільш імовірно борної та карбонатної, які присутні у розчинах у дуже малих кількостях (CO_3^{2-} аніон якісно не виявлений). Тому, для аналізу речовин, які мають наявні кислотно-основні властивості, використовуємо чутливий метод кількісного аналізу потенціометричне титрування.

Потенціометричному аналізу піддали всі вихідні модифіковані волокна. Потенціометричні криві титрування 0,02н NaOH та 0,02н HCl водних витяжок декількох КВ показані на рис. 3.2. Характер зміни рН при титруванні HCl водних витяжок для більшості волокон однаковий: криві виявляють явний стрибок рН при рН = 4,75-5,25 і близькі за формою.

Для КВ з $T_k > 1473$ К потенціометричні криві (для NaOH) близькі за формою, не виявляють стрибків рН, мають рівний характер. Це підтверджує висновок про основні властивості сполук, які містяться у водних витяжках КВ. Витяжки з ВВ з $T_k < 1400$ К [УТ-4 ($T_k = 723$ К), УТМ-8 ($T_k = 1123$ К), ТГН-Т ($T_k = 1123$ К)] викликають особливий інтерес (рис. 3.2, криві 1,2,3). Зразок УТ-4 єдиний, який дає кислу витяжку. Криві титрування 0,1н NaOH водної витяжки УТ-4 мають два явно виражені стрибки рН при рН = 8 та рН = 10,5 (рис.3.2, крива 1).

За величиною рН, яка відповідає половині відтитрованої кислоти, дамо

оцінку константи дисоціації цієї кислоти. Ці дані свідчать, що перший стрибок рН відповідає титруванню карбонатної кислоти: $pK_1 = 6,8$; табличне значення $[pK_1]_{\text{табл}} = 6,4$ (відхилення від табличного 5,9%). Другий стрибок рН відповідає титруванню борної кислоти: $pK_2 = 9,4$; табличне значення $[pK_2]_{\text{табл}} = 9,3$ (відхилення від табличного 1,1%). За цими даними визначаємо вміст у розчині H_2CO_3 : 4,2 мг-екв./л, H_3BO_3 - 9,1 мг-екв./л (0,3% В).

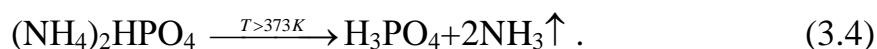
Підтвердити ці дані можливо непрямим титруванням суміші розчинів з гліцеролом (рис. 3.2, крива 1). У цьому випадку борна кислота перетворюється у борногліцеролову (більш сильну, ніж H_3BO_3). H_2CO_3 та H_3BO_3 титруються сумісно: на кривій спостерігається один чітко окреслений стрибок рН при рН = 8,75. Вміст суміші кислот у розчині дорівнює 13,1 мг-екв./л, що збігається з попереднім результатом: $4,2 + 9,1 = 13,3$ мг-екв./л (відхилення 1,5 %). Титрування витяжки УТ-4 0,02н НСІ не дає стрибків рН.

Для зразка УТМ-8 ($T_k = 1123$ К) картина змінюється на протилежну: титрування витяжки NaOH не дає стрибка рН, а НСІ - стрибок рН при рН = 5. Це дозволяє припустити ($pK = 14 - pH_{1/2} = 9$), що титрується сіль борної кислоти, кількість якої оцінюється приблизно 0,2 мг-екв./л. Зразок ТГН-Т ($T_k = 1123$ К) не титрується НСІ, але за кривою титрування NaOH можна припустити наявність у розчині карбонатної кислоти ($pK = pH_{1/2} = 7,2$) в кількості 0,9 мг-екв./л. Титрування витяжок волокон ТГН-Т з $T_k > 1123$ К дозволило визначити вміст солей карбонатної кислоти 0,7; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2 мг-екв./л відповідно для $T_k = 1473; 1623; 1873; 2273, 2573$ та 2673 К.

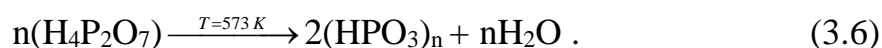
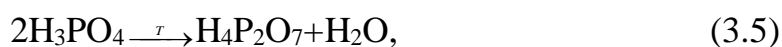
Аналіз результатів потенціометричного титрування та рН-метрії. Зіставлення результатів потенціометричного титрування та рН-метрії різних волокон дозволяє виокремити дві схеми процесу термообробки гідратцелюлозних волокон і, відповідно, отримання водних витяжок (рис.3.1).

Використовуючи [42-47], розглянемо послідовність перетворення антипіренів $(NH_4)_2HPO_4$ і $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, що нанесені на вихідне волокно, в

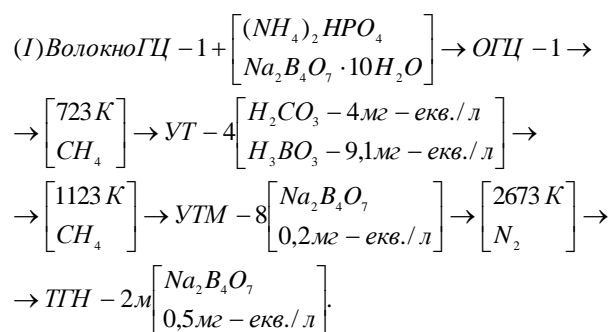
процесах термообробки ГЦ-волокна та карбонового волокна від 723 до 2673К. Зі збільшенням температури вище 373 К $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ розкладається на ортофосфатну монокислоту та амоніак (3.4) [44]:



За 486 К ортофосфатна кислота (температура топлення $T_T = 316$ К [44]) вже втрачає $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ [44] і за 473 К [45], 533 К [44] утворюється димер пірофосфатної кислоти [45] (із $T_T = 334$ К [42-44]) (3.5), з якої при 573 К [44-45] утворюються полімери циклічної метафосфатної кислоти із загальною формулою $\text{H}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$ [42], де $n = 3 - 8$ (3.6). [43]



Полімери $(\text{HPO}_3)_n$ мають $T_T \sim 313$ К і $T_{\text{кип.}} \sim 1073$ К [44]. При подальшому підвищенні температури конденсація приводить до зростання молекулярної маси, зшивки ланцюгів метафосфатної кислоти. Високомолекулярна $(\text{HPO}_3)_n$ при охолодженні досягає стану скла і містить лінійні макромолекули зі зв'язаних у ланцюги фосфатних тетраедрів ($n \leq 90$) та циклічні полімери з $n \geq 3$ [45]. І при подальшому підвищенні температури полімер $(\text{HPO}_3)_n$ втрачає H_2O до утворення фосфатного ангідриду P_4O_{10} [45]. При сильному нагріві полімер $(\text{HPO}_3)_n$ послідовно (частками) втрачає P_4O_{10} , утворюючи полімери $(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7)_n$ і далі $m[\text{H}_3\text{PO}_4]$, яка уявляє собою агрегати молекул із $m = 2 \dots 10^5$ атомів фосфору і $T_T = 315,5$ К [42-44].



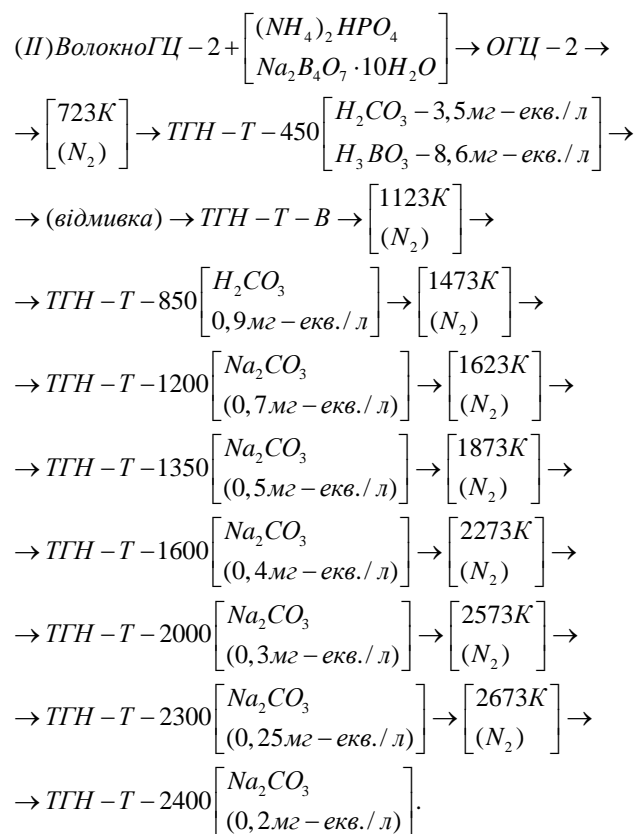


Рис. 3.1. Схеми процесу термообробки вихідних гідратцелюлозних волокон : I – тканина ГЦ-1; II – тканина ГЦ-2

метафосфат $\xrightarrow{\tau}$ пірофосфат $\xrightarrow{\tau}$ ортофосфат.

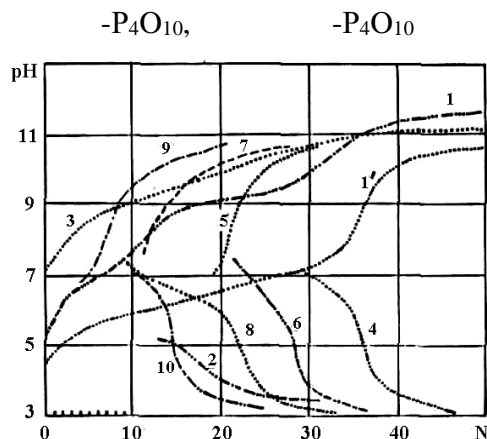


Рис. 3.2. Потенціометричні криві титрування води (9,10) та водних витяжок (експозиція 900 с.) вихідних волокон УТ-4 (ГЦ; $T_k=723$ К) (1, 1', 2); УТМ-8 ((ГЦ; $T_k=1123$ К) (3, 4); ВМН-4 (ПАН; $T_k=2673$ К) (5, 6) та ТГН-T (ГЦ; $T_k=1873$ К) (7, 8) без (1, 2- 10) та з (1') додаванням гліцеролу 1, 1' - 0,1н NaOH; 3, 5, 7, 9 - 0,02н NaOH; 2, 4, 6, 8, 10 - 0,02н HCl.

У разі утворення поліфосфатів на поверхні карбонових волокон при нагріванні відбувається поступовий перехід із відщепленням P_4O_{10} за схемою [43]:

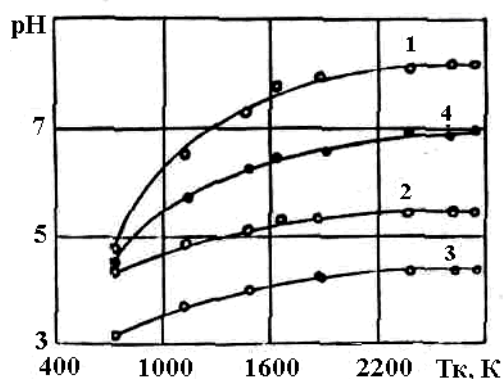


Рис. 3.3. Залежність рН водних витяжок карбонового волокна ТГН-Т від кінцевої температури термообробки КВ: 1 – вихідне волокно; 4 – після 720 с. подрібнення в МРП-1 при $117c^{-1}$; 2 – теж саме, що (4) + дроблення 200 год. в кульовій дробарці в атмосфері повітря; 3 - теж саме, що (4) + дроблення 1050 год. в кульовій дробарці в атмосфері повітря. Експозиція 900 с. при 293 К, модуль ванни 33.

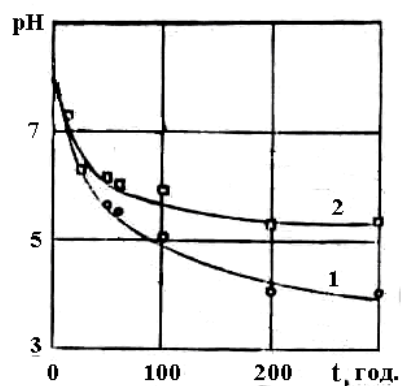
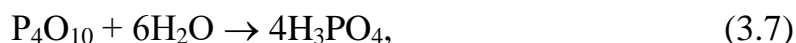


Рис. 3.4. Залежність рН водних витяжок графітованого волокна ТГН-Т від часу дроблення в кульовій дробарці в атмосфері повітря. Експозиція витяжок: 10-300 с, 2 – 350 год.

Солі метафосфатних кислот теж існують у полімерній формі, в т. ч. і фосфат бору $(BPO_4)_n$ ($T_T = 1723$ К) у вигляді тривимірної сітки [45]. Поліфосфатні і поліметафосфатні кислоти та їх солі утворюють на карбоновому волокні фазу скла [43]. При гідратації циклічної $(HPO_3)_n$ утворюються, в першу чергу, полімери лінійної структури. У водних розчинах або при контакті з вологою P_4O_{10} інтенсивно поглинає воду (3.7). [45], а поліфосфатні та поліметафосфатні кислоти при кімнатній температурі ступенями, повільно (місяцями) приєднують воду, перетворюючись у H_3PO_4 [43]. Підтвердженням цього явища є утворення на поверхні виробів із композиту на основі ПТФЕ+20% карбонового волокна УТМ-8, отриманого в

присутності $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ за $T_k = 1123 \text{ K}$ у середовищі CH_4 , крапель в'язкої, добре розчинної у воді, прозорої рідини при зберіганні їх $\sim 0,5$ років у вологому приміщенні. Якісні реакції цієї рідини з AgNO_3 ; $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$; $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$ та яєчним білком показали на йон $(\text{PO}_4)^{3-}$. Фосфати теж повільно гідролізуються у воді. Враховуючи це, можна стверджувати, що у розчинах витяжок із карбонових волокон буде відсутня вільна фосфатна кислота і при титруванні фосфати не виявляються, при цьому врахуємо і процес утворення поліфосфатів за схемою (3.8).

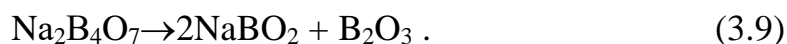


Ці процеси добре відбиваються на кривих титрування.

Відомо [48], що бор при високотемпературному піролізі волокон активно взаємодіє з найбільш реакційно здатним неупорядкованим карбоном. За даними ІЧ-спектроскопії [49], при піролізі фенол-формальдегідних смол за $T > 873 \text{ K}$ водневі зв'язки руйнуються і починається інтенсивне відщеплення водню, який безпосередньо зв'язаний із карбоном бензенового кільця.

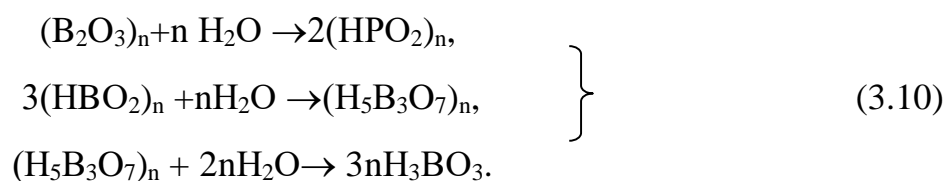
Аналогічно проходять процеси при термообробці карбонових волокон, отриманих із ГЦ і ПАН волокон. Ці процеси приводять до того, що за $T_k = 873 - 1073 \text{ K}$ утворюється активний карбон. Чим більше летких сполук відокремлюється від волокна, тим більше утворюється активного карбону й, як наслідок, зростає взаємодія карбону з бором і сполуками фосфору.

Ці перетворення тетраборату натрію, який вводиться як антипірен та каталізатор карбонізації, можна узагальнити за наступною схемою [42-46]. Антипірен $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ втрачає 10 молекул води вже за $T_k < 673 \text{ K}$ [44]. Тоді перетворення антипірену за $T_k > 673 \text{ K}$ слід розглядати для $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, який має $T_t = 1014 \text{ K}$ [43] і температуру розкладу $T_{\text{кип.}} > T_{\text{розкл.}} = 1848 \text{ K}$ [43]. За низьких температур (до 923-973 K) відбувається розклад тетраборату та зміна кристалічної структури зі звільненням оксиду бору (3.9):

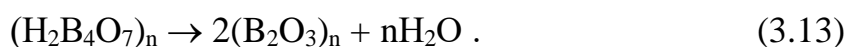
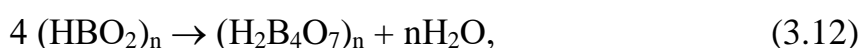
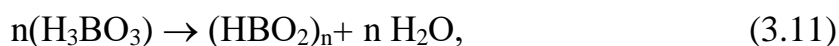


Оскільки температура м'якшення скла B_2O_3 $T_M \sim 873$ К, температура топлення кристалів $T_T \sim 567$ К [43], 573 К [39] та 723 К [42], 738 К [43,44] і температура кипіння $T_{кип.} = 2133$ К [32], 2523 К [31], тому при термообробці при $T_K \geq 723$ К ГЦ-волокна з просоченням тетраборатом натрію, B_2O_3 буде знаходитися у стопленому вигляді і при охолодженні буде утворювати фазу скла [43].

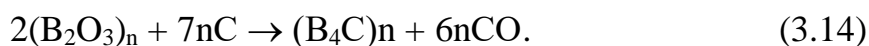
B_2O_3 при взаємодії з H_2O утворює різні поліметаборні кислоти і при подальшому приєднанні води утворюється ортоборна кислота з виділенням $76,5$ кДж тепла (3.10) [42,43]:



Оскільки реакції (3.10) проходять із великою ймовірністю, то карбонові волокна ТГН-Т ($T_K = 723$ К) дають у водній витяжці $pH < 7$. При нагріванні H_3BO_3 починає розкладатися за $T > 343$ К і втрачає вже за 573 К $1,5$ молекули H_2O [44], за подальшого нагрівання ортоборна кислота конденсується в метаборну (3.11) [42-45] і далі - в тетраборну (3.12) [44], і врешті-решт - в борний ангідрид (3.13) [42-44].

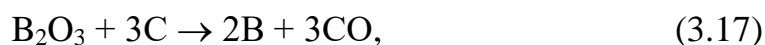
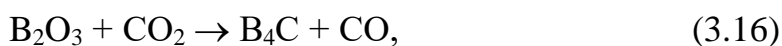
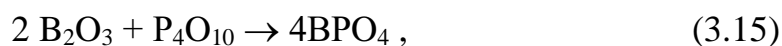


Автори [48,49] довели, що кристалічні фази B_4C у карбонізованих матеріалах починають утворюватися за $1473 - 1573$ К (так, за 10 год. витримки за 1500 К утворюється $40 - 50$ % карбідів) за схемою (3.14)[43]:



Окрім того, для кристалічного B_2O_3 $G_f^0 = -1194$ кДж/моль [43] (де ΔG_f^0 – зміна потенціалу Гіббса в процесі утворення сполуки з простих речовин), то

бор відновлює за високих температур дуже стійкі оксиди P_4O_{10} та CO_2 (після розкладу кисневих комплексів) (3.15), (3.16) [43] і саме тому B_2O_3 не відновлюється карбоном за надвисоких температур [43]. Так, для реакції (3.17) зміна потенціалу Гіббса залежить від температури і підпорядкована рівнянню (3.18) [43].

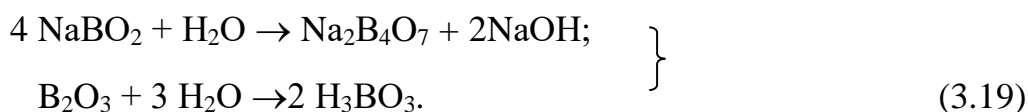


$$\Delta G^0_T = 950 - 0,494 T \text{ [кДж]}. \quad (3.18)$$

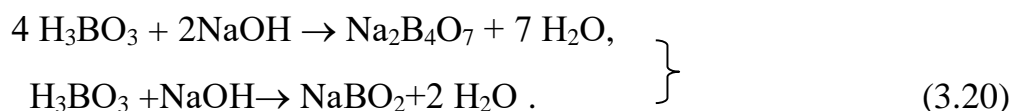
Тоді, за температури м'якшення скла B_2O_3 зміна потенціалу Гіббса дорівнює $\Delta G^0_{873} = + 519$ кДж, за температур топлення кристалів B_2O_3 $\Delta G^0_{567} = +670$ кДж та $\Delta G^0_{738} = +585$ кДж, а за температур кінцевої термообробки карбонового волокна $T_k = 723- 1873$ К ΔG^0_T змінюється від $\Delta G^0_{723} = + 593$ до $\Delta G^0_{1873} = + 25$ кДж. І лише при $T_k = 2273 - 2673$ К виконуються термодинамічні умови принципового здійснення самочильного (без витрат роботи або інших форм енергії) протікання хемічної реакції (3.13) у прямому напрямку ($\Delta G^0_T < 0$) тобто ΔG^0_T змінюється від $\Delta G^0_{2273} = - 173$ до $\Delta G^0_{2673} = - 370$ кДж. Ці температури вище температури кипіння B_2O_3 при $p^\circ = 0,101325$ МПа, для якої $\Delta G^0_{2133} = - 104$ кДж (викликає сумнів, що при таких температурах придатне рівняння $\Delta G^0_T = f(T)$, наведене в [43]).

За $T = 2573 - 2773$ К реакція (3.16) проходить майже з повним виходом. Оскільки температури кипіння $T_{\text{кип.}}(B_2O_3) = 2133$ К, $T_{\text{кип.}}(NaBO_2) = 1707$ К, то $NaBO_2$ частково випаровується за високих температур (1500 - 1700 К) і не накопичується з підвищенням температури (аналогічно і B_2O_3 при $T > 2140 - 2200$ К). Тому показник рН водних витяжок ТГН-Т ($T_k \geq 1473$ К) має $pH > 7$, який зростає з підвищенням кінцевої температури термообробки T_k карбонових волокон, отриманих за однією технологією (рис. 3.3 , крива 1). У

цьому випадку рН водних витяжок зумовлений гідролізом NaBO_2 та B_2O_3 водою за схемою (3.19).



При нейтралізації H_3BO_3 не утворюються тетраборати, які містять йон $(\text{BO}_3)^{3-}$, а кінцевим продуктом реакції є тетраборати, метаборати і солі інших поліборних кислот (3.21) [43], врахуємо при цьому, що водні розчини $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ внаслідок гідролізу дають лужну реакцію [43].



Тому вільного лугу у витяжках із карбонових волокон не виявлено. Так як ТГН-Т піддали відмивці гарячою водою – операції видалення вільних поверхневих сполук після термообробки при $T_k = 723 \text{ K}$, тому в аналітичних розчинах борати містяться в дуже малій кількості. Крім того, в присутності карбонатів та карбонатної кислоти борати погано виявляються.

Таким чином, антипірени (захисники інтенсивного окиснення, каталізатори карбонізації органічних волокон карбонізації і графітації карбонових волокон) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ складним чином взаємодіють із поверхнею карбонового волокна з утворенням термостійких сполук. Як частинне видалення сполук взаємодії карбону з антипіренами на низькотемпературній стадії (після $T_k = 723 \text{ K}$), так і термообробка в інертному середовищі азоту, дозволяє отримати відносно чисті поверхні карбонових волокон ТГН-Т, ймовірно покритих тугоплавкими сполуками: $(\text{B}_4\text{C})_n$, $(\text{B}_2\text{O}_3)_n$, поліфосфатними і поліборатними кислотами та поліфосфатами і поліборатами у стані скла.

рН-метрія водяних витяжок карбонових волокон після хеміко-механо-активаційного диспергування. Порівнюючи рН водяних витяжок різних вихідних модифікованих карбонових волокон, отриманих за однією технологією, є можливість отримати чітку картину зміни рН в залежності від

кінцевої температури термообробки T_k ВВ: із збільшенням T_k рН водних витяжок зростає, причому від T_k 1473 К до 2673 К зміни рН незначні (рис. 3.3, крива 1). Після 720 с. подрібнення КВ в МРП-1 при $f = 117 \text{ с}^{-1}$ рН водних витяжок зменшується (рис. 3.3, крива 4), а якщо ці волокна додатково піддати подрібненню в кульовому млинку, то ефект зниження рН збільшується, і тим більше, чим більший час подрібнення (рис. 3.3, крива 2) (для $t = 210$ год.) і крива 3 (для $t = 1050$ год.).

Такі зміни рН можна пояснити лише одним: в процесі активного механічного диспергування модифікованих КВ активізується карбон і наступне подрібнення в кульовому млинку (модель фрикційного контакту) приводить до зростання кисневих комплексів, що зменшує рН водних витяжок КВ, оскільки частина нетривких кисневих комплексів руйнується до CO і $\text{CO}_2(\text{H}_2\text{CO}_3)$, а кількість $(\text{HPO}_3)_n$ і $(\text{HVO}_2)_n$ не змінюється.

Результати потенціометричного титрування таких волокон підтверджують ці висновки. Результати дослідження зміни рН водних витяжок графітованого волокна ТГН-2м, яке попередньо подрібнено 900 с. при $f = 117 \text{ с}^{-1}$ в МРП-1 до насипної густини $\rho = 0,16 \text{ г/см}^3$, від часу додаткового здрибнення в кульовому млинку в атмосфері повітря наведені на рис. 3.4. Модуль ванни -25, експозиція - 300 і 1260 с. Згідно ґрунтовних досліджень Г. Гороховського в кульовому млинку реалізується складний напружений контакт, який аналогічний фрикційному. Тому дослідження змін властивостей КВ за технологічної обробки необхідно виявляти після дроблення в кульовій дробарці як моделі фрикційного контакту.

Для дослідження вибрана партія КВ з яскраво вираженими основними властивостями. Із зростанням часу дроблення в кульовому млинку сильно активізованого волокна рН водних витяжок зменшується від 8,23 до 4,06 (для повітря).

Час експозиції КВ у воді суттєво і по-різному впливає на рН витяжок: якщо початковий стан характеризувати різницею між рН витяжок за 350 год.

та 300 с. експозиції, то для вихідного волокна $\Delta pH = pH_{350} - pH_5 = - 0,31$, то після 5 год. подрібнення вихідного КВ в кульовому млинку $\Delta pH = - 0,47$; 10 год. $\Delta pH = -0,41$; 25 год. $\Delta pH = +0,33$; 50 год. $\Delta pH = +0,50$; 100 год. $\Delta pH = +0,54$; 90000 с. $\Delta pH = +1,34$ (рис. 3.4, криві 1 і 2). Це вказує на те, що крім CO_2 у розчині накопичуються гідропероксидні і оксидні сполуки, які спроможні до рекомбінацій.

Для підтвердження цього був проведений аналіз на виявлення карбоксильних і карбонільних груп за методом окислювання солянокислим гідроксиламіном в спиртовому середовищі. Для КВ УТМ-8 знайдено, що вихідне волокно має 0,017 мг-екв/г карбоксильних і 0,024 мг-екв/г карбонільних груп, а після 720 с. дроблення в МРП-1 при $f = 117 \text{ с}^{-1}$ їх число збільшується до 0,028 і 0,036 мг-екв/г, а після додаткового 300 год. дроблення в кульовій дробарці в атмосфері повітря їх кількість становила 0,05 і 0,09 мг-екв/г, а в кисні – 0,14 і 0,12 мг-екв/г відповідно.

Наступні дослідження були проведені з волокнами на основі ГЦ УТ-4 ($T_k=723 \text{ K}$), УТМ-8 ($T_k=1123 \text{ K}$) і ТГН-2м ($T_k=2673 \text{ K}$), отриманих за однією технологічною схемою в присутності каталізатора карбонізації $(NH_4)_2HPO_4 + Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (табл. 3.4 і 3.5). Вже попереднє подрібнення волокон в МРП-1 при $f = 117 \text{ с}^{-1}$ до насипної густини $0,08 \text{ г/см}^3$ (для УТ-4) і $0,04 \text{ г/см}^3$ (для УТМ-8 і ТГН-2м) приводить до зменшення відносно вихідних волокон ΔpH на 0,3; 0,43; 0,50 відповідно для УТ-4, УТМ-8, ТГН-2м (табл. 3.4). Як видно з табл. 3.4, будь-які термомеханічні дії на КВ приводять до зниження рН водяних витяжок, при цьому інтегральний ефект більший для малокарбонізованого КВ.

Дамо оцінку абсолютному зменшенню ΔpH (накопиченню кисневих комплексів) і внеску кожної дії у зменшення рН водяних витяжок КВ (табл. 3.5). Для механічної дії (подрібнення в МРП-1; 210 год. подрібнення у кульовому млинку; додаткового 210 год. подрібнення після 20 год. відпалення при 523 K) виявлена така закономірність: більш досконала

турбостратна структура КВ накопичує в більшій кількості кисневі комплекси, які схильні переходити у розчин у формі CO_2 , гідроген пероксиду і гідропероксиду.

Таблиця 3.4

Результати рН-метричних досліджень* водних витяжок карбонових волокон на основі ГЦ після термомеханічних дій на повітрі

Термомеханічна дія	Частковокарбонізоване волокно УТ-4 ($T_k=723 \text{ K}$)	Карбонове Волокно УТМ-8 ($T_k=1123 \text{ K}$)	Графітоване волокно ТГН-2м ($T_k=2673 \text{ K}$)
Вихідне модифіковане волокно	6,35	7,05	7,57
Те ж саме, що й (1) після 300 с. подрібнення в МРП-1 ($f=117 \text{ c}^{-1}$)	6,05	6,62	7,07
Те ж саме, що й (2) + здрібнення 210 год. в кульовому млинку	5,85	6,37	6,78
Те ж саме, що й (2) + здрібнення 1050 год. в кульовому млинку	4,40	5,12	5,62
Те ж саме, що й (3) + відпалення 20 год. при 523 К	3,95	6,02	6,62
Те ж саме, що й (5) + додаткове здрібнення 210год. в кульовому млинку	3,75	5,52	6,09

Можливо, частково карбонізовані і карбованізовані волокна окиснюються інтенсивніше, але утворюють більш стійкі кисневі комплекси. Час попереднього здрібнення КВ при високих частотах в МРП-1 сильно впливає на процес подальшого окиснення.

Так, для ТГН-2м з насипною густиною $\rho = 0,040 \text{ г/см}^3$ зміна ΔpH відносно вихідного волокна становить 0,79, а для $\rho = 0,16 \text{ г/см}^3$ - вже 4,2. Судячи з однакової величини $\Delta\text{pH} = 1,95$ при здрібненні в МРП-1 1050 год. в кульовій дробарці для всіх КВ, можна стверджувати наявність границі насичення поверхні КВ кисневими комплексами. Після 210 год. подрібнення активізованих КВ найбільших змін відбувають частково карбонізовані КВ.

І навпаки, 20 год. відпалення при 523 К приводить подрібнені КВ до накопичення кисневих комплексів, розчинних у воді, більше у частково карбонізованих волокнах, ніж у графітованих.

Оцінка внеску теплової і механічної дії у зменшенні рН водних витяжок карбонових волокон з насипною густиною 0,04 г/см³

Термічна і механічна дія	Зменшення рН (-ΔрН)		
	Карбонове волокно		
	УТ-4 (T _к =723 К)	УТМ-8 (T _к =1123К)	ТГН-2м (T _к =2673 К)
Внесок у ΔрН подрібнення ВВ в МРП-1	-0,30	-0,43	-0,50
Внесок у ΔрН здрібнення 210 год. у кульовому млинку після (1)	-0,20	-0,25	-0,29
Внесок у ΔрН здрібнення 1050 год. (1)	-1,65	-1,50	-1,45
Внесок у ΔрН 210 год. наступного здрібнення після 210 год. попереднього здрібнення у кульовому млинку та (1)	-1,45	-1,25	-1,16
Внесок у ΔрН 20 год. відпалення за 523 К після (1)	-1,9	-0,35	-0,16
Внесок у ΔрН додаткового здрібнення 210 год. у кульовому млинку після 20 год. відпалення за 523 К та (1)	-0,20	-0,50	0,53

З цього можна зробити висновок, що, в залежності від кінцевої температури термообробки, часу, попередньої механічної активізації та термомеханічної дії, на поверхні КВ утворюються різні кисневі комплекси.

3.2. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі

Полярграфічний аналіз. Полярограми витяжок із карбонових волокон були повністю ідентичні полярограмам фоновому електроліту для волокон із T_к = 1473 та 2573 К, що вказує на відсутність у розчинах достатньої кількості полярграфічно-активних речовин органічного (спиртоводяні розчини) та неорганічного (водяні розчини) походження.

УФ-спектроскопія. В УФ-спектрах водних і спиртоводних витяжок карбонових волокон ТГН-Т із T_к = 1123, 1473 та 2573 К не виявлено ніяких

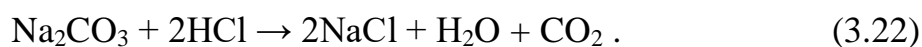
смуг поглинання, що вказує на відсутність у розчинах органічних сполук, які виявляють себе в ділянці довжин хвиль 195 – 650 нм (наприклад сполуки з групами –COOH, -CONH₂, >C=O, -COOC₂H₅ тощо).

pH-метричний аналіз. Результати pH-метричних досліджень (експозиція 300 с. при 293 К, модуль ванни 33) водних витяжок вихідних карбонових волокон ТГН-Т із T_к = 1123, 1873 та 2673 К приведені в табл. 3.6. Як видно з табл. 3.6, pH водних витяжок зростає при збільшенні кінцевої температури термообробки волокон і тільки для T_к = 1123 К вони мають кислий характер, а для T_к = 1473 – 2673 К - основний. Із метою вивчення природи водних витяжок, зразки ТГН-Т були оброблені розведеними розчинами HCl і KOH. Оскільки у даному випадку порівняння абсолютних значень pH не має фізичного смислу, то давали оцінку змінам за величиною зміни pH.

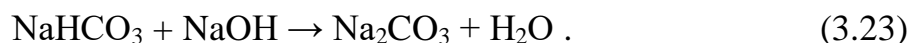
Результати, що наведені в табл. 3.7, дозволяють стверджувати, що продукти, які вимиваються з вихідних карбонових волокон, мають амфотерний характер, вірніше буферний, із перевагою основних властивостей. Їх можна віднести до розчинів солей слабких кислот типу Na₂CO₃, Na₂B₄O₇ і т. і., які гідролізуються за основним типом (3.21):



При додаванні до такого розчину кислоти гідроліз посилюється і кислота витрачається за схемою (3.22):



Якщо до розчину додати лугу, то він витратиться на пригнічення гідролізу (3.23):



Таким чином, результати експерименту доводять, що у водних витяжках карбонових волокон є солі слабких кислот, найбільш імовірно борної та карбонатної, які присутні у розчинах у дуже малих кількостях (CO₃²⁻ аніон

якісно не виявлений). Тому для аналізу речовин, які мають наявні кислотно-основні властивості, використовуємо чутливий метод кількісного аналізу – потенціометричне титрування.

Таблиця 3.6

рН водних витяжок із карбонових волокон ТГН-Т

Карбонове волокно	Тк, К	рН
ТГН-Т – 850	1123	6,50 ± 0,04
ТГН-Т – 1600	1873	7,77 ± 0,03
ТГН-Т - 2400	2673	8,20 ± 0,02

Потенціометричний аналіз. Характер зміни рН при титруванні 0,02 н НСІ водних витяжок для більшості карбонових волокон однаковий: криві виявляють явний стрибок рН при рН = 4,75 – 5,25 і близькі за формою. Для карбонових волокон із $T_k \geq 1473$ К потенціометричні криві (для 0,02 н NaOH) близькі за формою, не виявляють стрибків рН, мають рівний характер. Це підтверджує висновок про основні властивості сполук, які містяться у водних витяжках карбонових волокон.

Таблиця 3.7

Зміна рН водних, кислих та лужних витяжок із волокон ($T_k = 1123$ К) при зміні часу обробки

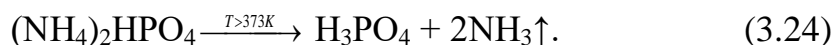
Реагент	Тк, К	Вихідне значення рН	ΔрН після обробки та екстракції	
			300 с.	3600 с.
H ₂ O	1123	6,50 ± 0,04	+ 0,90	+ 0,97
НСІ	1123	5,30 ± 0,02	+ 2,10	+ 2,33
КОН	1123	8,83 ± 0,03	- 0,98	- 1,01

Зразки водних витяжок із ТГН-Т ($T_k = 1123$ К) не титруються НСІ, але за кривою титрування NaOH можна зробити припущення про наявність у розчині карбонатної кислоти ($pK = pN \frac{1}{2} = 7,2$) у кількості 0,9 мг-екв./л. Титрування витяжок із волокон ТГН-Т із $T_k > 1123$ К дозволило визначити

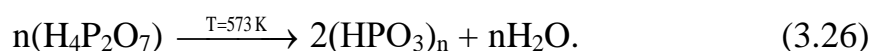
вміст солей карбонатної кислоти 0,7; 0,5; 0,4; 0,3; 0,25; 0,2 мг-екв./л для $T_k = 1473, 1623, 1873, 2273, 2573$ та 2673 К відповідно.

Ці результати дозволяють стверджувати, що взаємодія антипіренів із карбоном C_s поверхні волокон починається вже на стадії отримання частинно карбонізованих волокон при $T_k = 723$ К.

Перетворення та взаємодія антипіренів з карбоном поверхні волокон. Використовуючи [42-47], розглянемо послідовність перетворення антипіренів $(NH_4)_2HPO_4$ і $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, що нанесені на вихідне волокно, в процесах термообробки ГЦ-волокна та карбонового волокна від 723 до 2673К. Зі збільшенням температури вище 373 К $(NH_4)_2HPO_4$ розкладається на ортофосфатну монокислоту та амоніак (3.24) [44]:



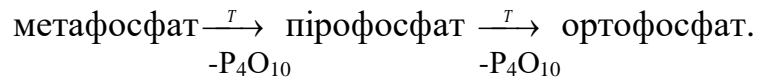
За 486 К ортофосфатна кислота (температура топлення $T_t = 316$ К [44]) вже втрачає $\frac{1}{2} H_2O$ [44] і при 473 К [45], 533К [44] утворюється димер пірофосфатної кислоти [45] (із $T_t = 334$ К [42-44]) (3.25), з якої при 573 К [44,45] утворюються полімери циклічної метафосфатної кислоти із загальною формулою $H_nP_nO_{3n}$ [42], де $n = 3 - 8$ (3.26) [43].



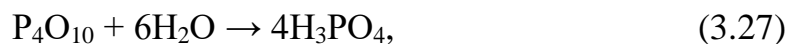
Полімери $(HPO_3)_n$ мають $T_t \sim 313$ К і $T_{кип.} \sim 1073$ К [43]. За подальшого підвищення температури конденсація приводить до зростання молекулярної маси, зшивки ланцюгів метафосфатної кислоти. Високомолекулярна $(HPO_3)_n$ містить лінійні макромолекули зі зв'язаних у ланцюги фосфатних тетраедрів ($n \leq 90$) та циклічні полімери з $n \geq 3$ [44]. І за подальшого підвищення температури полімер $(HPO_3)_n$ втрачає H_2O до утворення фосфатного ангідриду P_4O_{10} [44]. При сильному нагріві полімер $(HPO_3)_n$ послідовно (частками) втрачає P_4O_{10} , утворюючи полімери $(H_4P_2O_7)_n$ і далі $m[H_3PO_4]$, яка уявляє собою агрегати молекул із $m = 2 \dots 10^5$ атомів фосфору і $T_t = 315,5$ К

[42-44].

У разі утворення поліфосфатів на поверхні карбонових волокон при нагріванні відбувається поступовий перехід із відщепленням P_4O_{10} за схемою [43]:



Солі метафосфатних кислот теж існують у полімерній формі, в т. ч. і фосфат бору $(BPO_4)_n$ ($T_T = 1723 \text{ K}$) у вигляді тривимірної сітки [44]. Поліфосфатні і поліметафосфатні кислоти та їх солі утворюють на карбоновому волокні фазу скла [43]. При гідратації циклічної $(HPO_3)_n$ утворюються, в першу чергу, полімери лінійної структури. У водних розчинах або при контакті з вологою P_4O_{10} інтенсивно поглинає воду (3.27) [44], а поліфосфатні та поліметафосфатні кислоти при кімнатній температурі ступенями, повільно (місяцями) приєднують воду, перетворюючись у H_3PO_4 [43]. Підтвердженням цього явища є утворення на поверхні виробів із композиту на основі ПТФЕ +20 % карбонового волокна УТМ-8, отриманого в присутності $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + (NH_4)_2HPO_4$ при $T_K = 1123 \text{ K}$ у середовищі CH_4 , крапель в'язкої, добре розчинної у воді, прозорої рідини при зберіганні їх $\sim 0,5$ років у вологому приміщенні. Якісні реакції цієї рідини з $AgNO_3$; $MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl$; $(NH_4)_2MoO_4 + HNO_3$ та яєчним білком показали на йон $(PO_4)^{3-}$. Фосфати теж повільно гідролізуються у воді. Враховуючи це, можна стверджувати, що у розчинах витяжок із карбонових волокон буде відсутня вільна фосфатна кислота і при титруванні фосфати не виявляються, при цьому врахуємо і процес утворення поліфосфатів за схемою(3.28).



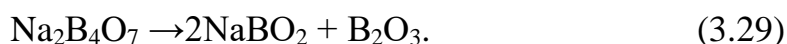
Ці процеси добре відбиваються на кривих титрування.

Відомо [48], що бор при високотемпературному піролізі волокон активно взаємодіє з найбільш реакційно здатним неупорядкованим карбоном.

За даними ІЧ-спектроскопії [49], при піролізі фенол-формальдегідних смол за $T > 873$ К водневі зв'язки руйнуються і починається інтенсивне відщеплення водню, який безпосередньо зв'язаний із карбоном бензольного кільця.

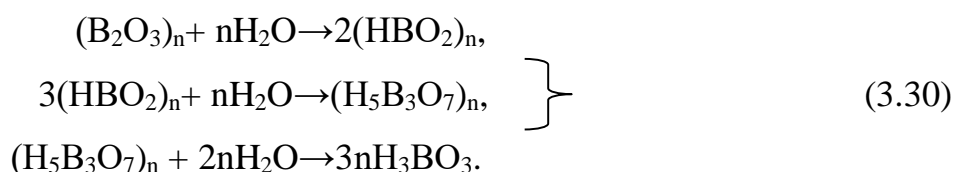
Аналогічно проходять процеси при термообробці карбонових волокон, отриманих із ГЦ і ПАН волокон. Ці процеси приводять до того, що при $T_k = 873 - 1073$ К утворюється активний карбон. Чим більше летких сполук відокремлюється від волокна, тим більше утворюється активного карбону й, як наслідок, зростає взаємодія карбону з бором і сполуками фосфору.

Ці перетворення тетраборату натрію, який вводиться як антипірен та каталізатор карбонізації, можна узагальнити за наступною схемою [42-46]. Антипірен $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ втрачає 10 молекул води вже при $T_k < 673$ К [44]. Тоді перетворення антипірену при $T_k > 673$ К слід розглядати для $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, який має $T_T = 1014$ К [44] і температуру розкладу $T_{\text{кип.}} > T_{\text{розкл.}} = 1848$ К [44]. За низьких температур (до $923 - 973$ К) відбувається розклад тетраборату та зміна кристалічної структури зі звільненням оксиду бору (3.29):



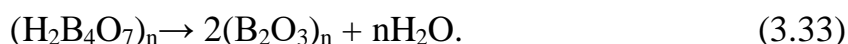
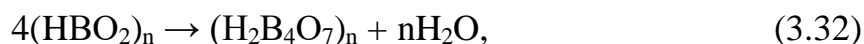
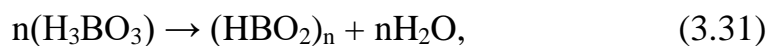
Оскільки температура м'якшення скла B_2O_3 $T_M \sim 873$ К, температура топлення кристалів $T_T \sim 567$ К [44], 573 К [42] та 723 К [43], 738 К [44,45] і температура кипіння $T_{\text{кип.}} = 2133$ К [44], 2523 К [43], тому за термообробки при $T_k \geq 723$ К ГЦ-волокна з просоченням тетраборатом натрію, B_2O_3 буде знаходитися у стопленому вигляді і при охолодженні буде утворювати фазу скла [43].

B_2O_3 при взаємодії з H_2O утворює різні поліметаборні кислоти і при подальшому приєднанні води утворюється ортоборна кислота з виділенням $76,5$ кДж тепла (3.30) [42,43]:

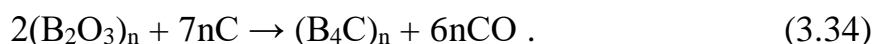


Оскільки реакції (3.30) проходять із великою ймовірністю, то карбонові

волокна ТГН-Т ($T_k = 723 \text{ K}$) дають у водній витяжці $\text{pH} < 7$. За нагрівання H_3BO_3 починає розкладатися при $T > 343 \text{ K}$ і втрачає вже при 573 K 1,5 молекули H_2O [45], за подальшого нагрівання ортоборна кислота конденсується в метаборну (3.31) [42-45] і далі – в тетраборну (3.32) [45], і врешті-решт – в борний ангідрид (3.33) [42-45].



Автори [48,49] довели, що кристалічні фази B_4C у карбонізованих матеріалах починають утворюватися за $1473 - 1573 \text{ K}$ (так, за 10 год. витримки за 1500 K утворюється 40 – 50 % карбідів) за схемою (3.34) [43]:



Окрім того, для кристалічного B_2O_3 $G_f^0 = -1194 \text{ кДж/моль}$ [43] (де ΔG_f^0 – зміна потенціалу Гіббса в процесі утворення сполуки з простих речовин), то бор відновлює при високих температурах дуже стійкі оксиди P_4O_{10} та CO_2 (після розкладу кисневих комплексів) (3.35), (3.36) [43] і саме тому B_2O_3 не відновлюється карбоном при надвисоких температурах [43]. Так, для реакції (3.37) зміна потенціалу Гіббса залежить від температури і підпорядкована рівнянню (3.38) [43].

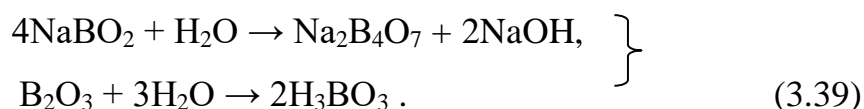


$$\Delta G_T^0 = 950 - 0,494 T [\text{кДж}]. \quad (3.38)$$

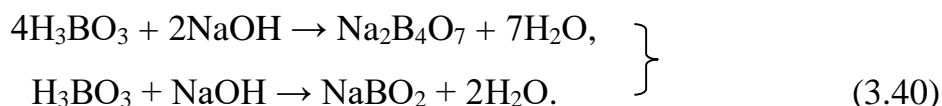
Тоді, за температури м'якшення скла B_2O_3 зміна потенціалу Гіббса дорівнює $\Delta G_{873}^0 = + 519 \text{ кДж}$, за температур топлення кристалів B_2O_3 $\Delta G_{567}^0 = + 670 \text{ кДж}$ та $\Delta G_{738}^0 = + 585 \text{ кДж}$, а за температур кінцевої термообробки карбонового волокна $T_k = 723 - 1873 \text{ K}$ ΔG_T^0 змінюється від $\Delta G_{723}^0 = + 593$ до

$\Delta G^0_{1873} = + 25$ кДж. І лише при $T_k = 2273 - 2673$ К виконуються термодинамічні умови принципового здійснення довольного (без витрат роботи) протікання хемічної реакції (3.37) у прямому напрямку: $\Delta G^0_T < 0$, тобто ΔG^0_T змінюється від $\Delta G^0_{2273} = - 173$ до $\Delta G^0_{2673} = - 370$ кДж. Ці температури вище температури кипіння B_2O_3 при $p^0 = 0,101325$ МПа, для якої $\Delta G^0_{2133} = -104$ кДж (викликає сумнів, що при таких температурах придатне рівняння $\Delta G^0_T = f(T)$, наведене в [43]).

При $T = 2573 - 2773$ К реакція (3.36) проходить майже з повним виходом. Оскільки температури кипіння $T_{кип.}(B_2O_3) = 2133$ К, $T_{кип.}(NaBO_2) = 1707$ К, то $NaBO_2$ частково випаровується за високих температур (1500 – 1700 К) і не накопичується з підвищенням температури (аналогічно і B_2O_3 при $T > 2140 - 2200$ К). Тому показник рН водних витяжок ТГН-Т ($T_k \geq 1473$ К) має $pH > 7$, який зростає з підвищенням кінцевої температури термообробки T_k карбонових волокон, отриманих за однією технологією. У цьому випадку рН водних витяжок зумовлений гідролізом $NaBO_2$ та B_2O_3 водою за схемою (3.39):



При нейтралізації H_3BO_3 не утворюються тетраборати, які містять йон $(BO_3)^{3-}$, а кінцевим продуктом реакції є тетраборати, метаборати і солі інших поліборних кислот (3.40) [43], врахуємо при цьому, що водні розчини $Na_2B_4O_7$ внаслідок гідролізу дають лужну реакцію [42].



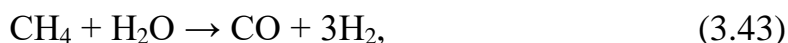
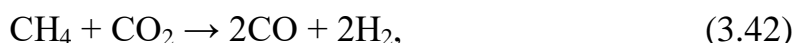
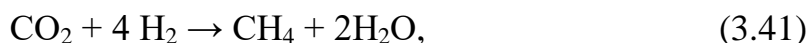
Тому вільного лугу у витяжках із карбонових волокон не виявлено. Так як ТГН-Т піддали відмивці гарячою водою – операції видалення вільних поверхневих сполук після термообробки при $T_k = 723$ К, тому в аналітичних розчинах борати містяться в дуже малій кількості. Крім того, у присутності карбонатів та карбонатної кислоти борати погано виявляються.

Таким чином, антипірени (захисники інтенсивного окиснення, каталізатори карбонізації органічних волокон і графітації карбонових волокон) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ складним чином взаємодіють із поверхнею карбонового волокна з утворенням термостійких сполук. Як частинне видалення сполук взаємодії карбону з антипіренами на низькотемпературній стадії (після $T_k = 723 \text{ K}$), так і термообробка в інертному середовищі азоту, дозволяє отримати відносно чисті поверхні карбонових волокон ТГН-Т, імовірно покритих тугоплавкими сполуками: $(\text{B}_4\text{C})_n$, $(\text{B}_2\text{O}_3)_n$, поліфосфатними і поліборатними кислотами та поліфосфатами і поліборатами у стані скла.

Взаємодія кисню з карбоном. Ненасиченість крайових атомів карбону приводить до взаємодії з іншими атомами (переважно О; Н) з утворенням груп [21, 11-14] за моделлю [6].

Взаємодія кисню з карбоном волокон імовірно відбувається з утворенням простих і складних оксидів карбону (II) і (IV). Утворення простих оксидів карбону веде до газових продуктів. Тепло ΔH^0 при стандартних умовах ($T = 298 \text{ K}$ та тиску $p = 0,101325 \text{ МПа}$), константи рівноваги K_p^0 (при $p = 0,101325 \text{ МПа}$) при 1073 та 1573 K і відносна швидкість хемічних реакцій W за 1073 K та тиску $p = 0,10132 \text{ МПа}$ простих реакцій газо-графітових систем приведені в [13,14]. Узагальнення цих результатів приводить до таких реакцій (табл. 3.8).

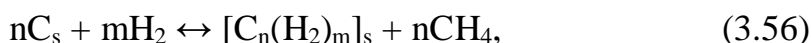
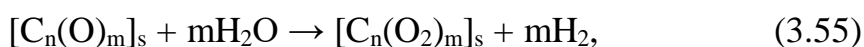
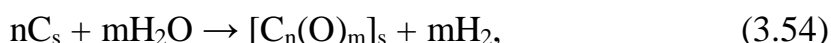
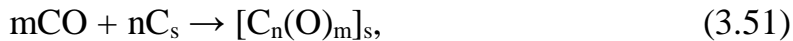
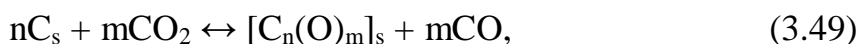
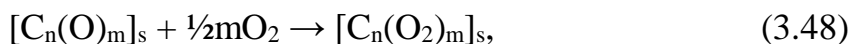
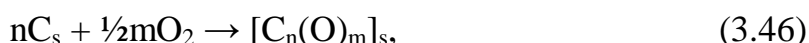
Можливі реакції (3.41), (3.42), (3.43) [12]:



Більшість реакцій екзотермічні. Згідно [14], розпад H_2 , O_2 , H_2O на атоми (а води на H^+ і OH^-) за $T < 1500 \text{ K}$ практично не відбувається. Структура рівноваги продуктів реакцій буде визначатися процесами вторинних реакцій.

У механізмі перетворень простих сумішей C – CO – CO₂ – H₂O – CH₄ необхідно зважити на те, що кисень витрачається лише на утворення CO та (або) CO₂.

Враховуючи дані [11-14] та табл. 3.8, утворення та розклад поверхневих складних комплексів на активних центрах карбонових волокон C_s можна представити рівняннями (3.44) – (3.56):



де $n > m$.

Якщо поверхня графіту сильно дефектна (а поверхня карбонових волокон є такою за технологією отримання та інтенсивним дробленням у високообертovому пристрої МРП-1), то можливе утворення комплексів [C₃(O)₂]_s [13,55].

Поверхневі оксиди карбону є стійкими твердими комплексами, які

руйнуються за нагріву в певній ділянці температур із утворенням H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 та визначеної суміші CO/CO_2 . Молярне співвідношення CO/CO_2 не є сталим за різних температур і тиску, що пояснюється протіканням вторинних реакцій при руйнуванні комплексів [56]. Так, за даними термогравіметричного аналізу в інертному середовищі для чотирьох карбонових волокон VYB, які містили більше 90 % карбону, знайдено, що процес втрати маси починається при 825 – 845 К і максимальна втрата маси спостерігається за 1140 – 1150 К [50]. Особливість цих досліджень полягає в тому, що зразки були нормалізовані за 823 К (виключено вплив вологости зразків) і було забезпечено неперервне видалення газів із реакційної зони волокон, що значно обмежило вторинні реакції.

Таблиця 3.8

Тепло (ΔH^0_{298}), константи рівноваги (K^0_p) і відносна швидкість (W) простих реакцій газо-графітових систем [13, 14]

№ реакції	Реакція	ΔH^0_{298} , кДж	$\lg K^0_p$		W
			1073 К	1573 К	
(16)	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-406,4	17,26	13,18	$1 \cdot 10^5$
(17)	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-246,4	18,15	16,65	
(18)	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	-567,3	14,38	9,70	
(19)	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	-160,9	0,88	3,48	1,0
(20)	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+118,9	0,90	1,0	3,0
(21)	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-42,4	0,02	-0,48	
(22)	$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	+16,3	0,92	2,52	
(23)	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-83,8	-1,35	-2,74	$3 \cdot 10^{-3}$
(24)	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-715	40	30	
(25)	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206,7	-2,23	-5,74	
(26)	$2CO_2 + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-248,4	-2,21	-6,22	
(27)	$\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$	-482,2	-15,66	-15,35	

Втрати маси автор [56] пояснив розкладом поверхневих оксидів карбону [57]. За кривою розподілу Гаусса для залежності першої похідної втрати маси від температури разом із даними газового аналізу (рис. 3.5 [56]) видно, що спостерігається незалежний вихід для оксидів карбону CO і CO_2 у різних температурних ділянках (молярне співвідношення CO/CO_2 тут становило

1,64). При відсутності видалення газів процес розкладу кисневих комплексів та взаємодії С, О₂, СО₂, Н₂О у поверхневих шарах карбонових волокон є складним.

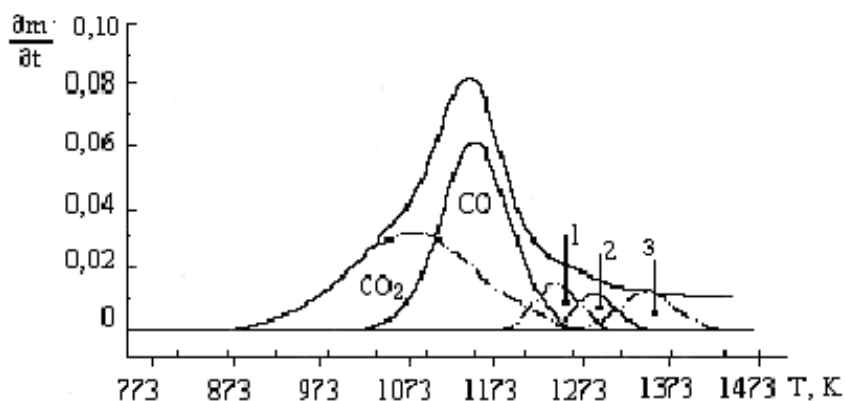
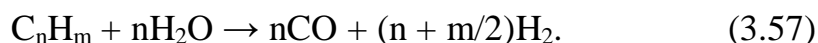


Рис. 3.5. Розподіл Гаусса для залежностей першої похідної втрати маси від температури (за кривою термогравіметричного аналізу) [56]:
1, 2, 3 –високотемпературні ділянки виділення СО₂ і СО.

У приповерхневому шарі карбонових волокон під час розкладу кисневих та інших комплексів можливі вторинні реакції взаємодії кінцевих продуктів розкладу: СО₂, Н₂, Н₂О між собою та з С_s із утворенням СН₄, СН₃ОН, НСООН, СО і Н₂О (табл. 3.8); СО і Н₂ з утворенням С_nН_{2n+1}ОН та СО, Н₂ і С_nН_{2n} із утворенням С_nН_{2n+1}СНО (табл. 3.9) [14]. За [14] можлива реакція (3.57):



Органічні продукти взаємодії при термічній, термомеханічній дії хемічно-активного середовища утворюють гідроперекиси і карбоперекиси, які рекомбінують із виділенням тепла й перетворюються у більш стійкі гетероцикли.

Первинний акт окиснення С_s (до 873 К) зводиться до адсорбції молекул на поверхні, закріплення їх на дефектах або краях кристалітів та хемічної взаємодії з карбоном із утворенням кисневих комплексів. Активні центри карбону вибірково хемосорбують Н₂, Н₂О, СО₂, СО. За даними [21, 11,12,56]

активні центри, які сорбують H_2O , займають $\sim 2\%$ поверхні графіту, а $(\text{CO}_2 + \text{CO}) \sim 0,5\%$.

За термомеханічної дії на графітовій поверхні постійно утворюються активні центри і кожний атом карбону потенційно придатний до реакції окиснення до комплексів. При подрібненні карбонових волокон або терті та зношуванні в окисному середовищі число приєднаних молекул значно зростає в порівнянні з їх числом у статичних умовах.

Механізм взаємодії C_s із O_2 і CO_2 можна представити за механізмом утворення пар Френкеля [58]. Активовані (внаслідок термічної або термомеханічної дії) атоми карбону C_i^* , які є рухливі вже при 293 К, витискують із вузлів кристалічної ґратки неактивовані атоми карбону C_s у міжвузловій позиції C_i . Атоми C_i захоплюються пастками, утворюючи комплекси типу C_i^*C_s , C_i^*O_i , $\text{C}_i^*\text{O}_i\text{V}_2$ та інші [59], де O_i – атом кисню у міжвузлових місцях кристалічної ґратки, а V_2 – дивакансія.

У [60] показано вплив C_i на утворення кисневих донорів в інтервалах температур 573 – 773 К, 873 – 1173 К і преципітації оксигену при 973 – 1373К. Імовірно, що зі збільшенням C_i прискорюється преципітація оксигену. При цьому виникають значні пружні напруги на межі розділу преципітат-матриця, що приводить навіть до локальної пластичної деформації матриці навколо преципітату [61].

Можна допустити, що поруч із преципітацією оксигену проходить процес утворення комплексів типу $[\text{C}_m\text{O}_n]$, з яких самими простими будуть комплекси типу $[\text{C}(\text{O})]$, $[\text{C}(\text{O})_2]$. Комплекси C_sO_i перетворюються у C_iO_i і далі $[\text{C}(\text{O})_m]$, $[\text{C}_n(\text{O})_m]$.

Підтвердженням цьому є оцінка енергії зв'язку комплексів $[\text{C}(\text{O})]$ та $[\text{C}(\text{O}_i)]$ і $[\text{C}(\text{O}_i)_2]$: $E[\text{C}_s(\text{O})] = 1,1$ еВ [38]; $E[\text{C}_s(\text{O}_i)] = 0,8$ еВ [40]; $E[\text{C}_s(\text{O}_i)_2] = 1,0$ еВ [40]. Енергія зв'язку цих комплексів збігається з ентальпією утворення молекул CO [58].

Мас-спектральний аналіз. На мас-спектрах виявлено такий набір

масових чисел: 1, 2, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 22, 26, 27, 28, 29, 32, 39, 40, 41, 42, 43, 44, найбільш інтенсивні серед яких: 2, 12, 14, 16, 17, 18, 28, 44. Ці результати є інтегральними для всіх випробувань. Віднесення масових чисел молекулярних йонів (табл. 3.11) здійснено за [6, 21-23, 11, 12, 14, 17,63-65]. На рис. 3.6 показані мас-спектри та розподіли інтенсивностей піків газовиділення відносно максимального піку при температурах випробувань 573 та 1073 К для карбонових волокон із температурою кінцевої термообробки $T_k = 1123, 1873, 2273, 2573, 2673$ К. Як видно з рис. 3.6, зі зростанням температури випробувань інтенсивність газовиділень із поверхні волокон збільшується, але при зростанні T_k – зменшується.

Таблиця 3.9

Тепло (ΔH^0) та константи рівноваги (K_p^0) вторинних реакцій CO_2 з утворенням органічних продуктів [14]

№ реакції	Реакція	300 К		1000 К	
		ΔH^0 , кДж	$Lg K_p^0$	ΔH^0 , кДж	$Lg K_p^0$
(44)	$CO_2 + H_2 \rightarrow HCOOH$	-14,73	-7,6	+8,58	-6,1
(45)	$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-49,6	0,07	-70,5	-7,7
(46)	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165,1	19,2	-190,6	0,4
(47)	$2CO_2 + 2H_2 \rightarrow HCOOH + CO + H_2O$	39,3	-12,6	+42,9	-6,3
(48)	$2CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3OH + CO + 2H_2O$	-8,4	-5,6	-35,8	-7,8
(49)	$2CO_2 + 5H_2 \rightarrow CH_4 + CO + 3H_2O$	-123,8	14,2	-66,8	0,3
(50)	$CO_2 + C + 4H_2 \rightarrow 2CH_3OH$	-9,0	-12,0	-40,0	-14,8
(51)	$CO_2 + C + 6H_2 \rightarrow 2CH_4 + 2H_2O$	-240	27,4	-280	1,4
(52)	$CO_2 + C + 2H_2 \rightarrow CH_3OH + CO$	+81,6	-16,5	+65,3	-7,1
(53)	$CO_2 + C + 3H_2 \rightarrow CH_4 + CO + H_2O$	-33,8	3,3	-54,8	0,9
(54)	$CO_2 + H_2O \rightarrow HCOOH + \frac{1}{2}O_2$	+256	-	+256	-
(55)	$CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + \frac{3}{2}O_2$	+676	-	+700	-
(56)	$CO_2 + C + H_2O \rightarrow HCOOH + CO$	+146	-23	+144	-5,6
(57)	$CO_2 + 3C + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + 3CO$	+187	-35	+175	-13,0
(58)	$CO_2 + 4C + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 4CO$	+360	-44	+353	2,1

На рис. 3.7 представлені графіки залежностей газовиділень характерних піків молекулярних йонів із масою 2 (H_2^+), 12 (C^+), 28 (CO^+), 44 (CO_2^+) від температури випробувань для карбонових волокон із різною $T_k = 1123$ –

2673К. Інтенсивність газовиділень зі збільшенням температури випробувань зростає, а зі збільшенням T_k – помітно зменшується.

Як видно з рис. 3.6 і 3.7, температура кінцевої термообробки суттєво впливає на інтенсивність газовиділень із поверхні карбонових волокон.

Таблиця 3.10

Тепло (ΔH^0) та константи рівноваги (K_p^0) вторинних реакцій CO з утворенням органічних продуктів [14]

№ реакції	Реакція	300 К		600 К	
		ΔH^0 , кДж	$Lg K_p^0$	ΔH^0 , кДж	$Lg K_p^0$
(59)	$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	-91,9	-	-	-
(60)	$2CO + 4H_2 \rightarrow C_2H_5OH + H_2O$	-255,6	21,2	-271,8	-1,74
(61)	$3CO + 6H_2 \rightarrow C_3H_7OH + 2H_2O$	-409,7	36,1	-432,2	-0,53
(62)	$4CO + 8H_2 \rightarrow C_4H_9OH + 3H_2O$	-553,5	49,8	-587,9	0,04
(63)	$5CO + 10H_2 \rightarrow C_5H_{11}OH + 4H_2O$	-717,1	65,3	-753,5	1,53
(64)	$CO + H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5CHO$	-134,1	10,6	-138,0	-1,2
(65)	$CO + H_2 + C_3H_6 \rightarrow C_3H_7CHO$	-115,1	7,8	-118,0	-3,2
(66)	$CO + H_2 + C_3H_6 \rightarrow (CH_3)_2CHCHO$	-127,0	8,1	-132	-2,8
(67)	$CO + H_2 + C_4H_8 \rightarrow C_4H_9CHO$	-117,0	7,3	-120	-3,1
(68)	$CO + H_2 + C_4H_8 \rightarrow C_2H_5CH(CH_3)CHO$	-129,5	7,8	-132	-2,9

На рис. 3.8 показано графіки залежності сумарного газовиділення з волокон від температур випробувань 393 – 1073 К для температур карбонізації $T_k = 1123 – 2673$ К. Залежність має лінійний характер для всіх температур випробувань. Результати, що представлені на рис. 3.8, показують, що зі збільшенням температури випробувань сумарна інтенсивність газовиділення з поверхні волокон збільшується, а зі збільшенням температури карбонізації – зменшується. Це пов'язано з упорядкуванням структури волокна, зменшенням дефектів (внаслідок чого зменшується кількість твердих кисневих комплексів, утворених на поверхні, сорбованих молекул), що приводить до зниження загальної інтенсивності газовиділення з волокон.

Із розподілу інтенсивностей піків у спектрі відносно максимального (рис. 3.6) видно, що для температури кінцевої термообробки 1123 К

максимальним є пік маси 28 (100 %) при всіх температурах випробувань. Пік маси 2 при температурах до 873 К не перевищує 20 %, але при 873 та 1073 К становить 60 та 80 % відповідно. Пік маси 18 навпаки при 393 К значний (64 %), а при збільшенні температури випробувань становить не більше 20 %. Внесок піку 44 коливається в межах 40 - 60 %.

Для температури кінцевої термообробки 1873 К максимальним є пік маси 28 (100 %) при всіх температурах випробувань, крім 393 К, при якій максимальний пік - 18. Пік маси 2 за температури 393 К становить 25 %, за 473 - 873 К – до 15 %, за 1073 К – 40 %. Внесок інтенсивностей піків мас 18 та 44 зі збільшенням температури випробувань складає близько: 100, 70, 60, 50, 30, 10 % та 45, 75, 80, 80, 65, 35 % для температур 373, 473, 573, 673, 873, 1073 К відповідно.

Для температури кінцевої термообробки 2273 К максимальним є пік маси 28 (100 %) при всіх температурах випробувань. Пік маси 2 при температурах 393 і 1073 К складає ~ 15 %, а при 473 - 873 К – від 5 до 10 %. Зі збільшенням температури випробувань внесок інтенсивностей піків мас 18 та 44 становить: 45, 40, 25, 28, 30, 50 % та 10, 8, 20, 20, 20, 22 % для температур 373, 473, 573, 673, 873, 1073 К відповідно.

Для температури кінцевої термообробки 2573 К зі збільшенням температури випробувань внесок інтенсивностей піків складає: для маси 2-20, 15, 10, 6, 6, 20 %; для маси 18-100, 100, 80, 60, 40, 30 %; для маси 28-80, 90, 100, 100, 100, 100 %, для маси 44-7, 7, 15, 20, 25, 30 % для температур 373, 473, 573, 673, 873, 1073 К відповідно.

Для температури кінцевої термообробки 2673 К максимальним є пік маси 28 (100 %) при всіх температурах випробувань, крім 1073 К, при якій максимальний пік відповідає масі 2. Внесок інтенсивностей піків мас 2, 18 та 44 зі збільшенням температури випробувань складає 10, 22, 30, 85, 90, 100 %; 95, 60, 40, 30, 10, 10 % та 40, 30, 15, 18, 4, 2 % для температур 373, 473, 573, 673, 873, 1073 К відповідно.

Віднесення масових чисел мас-спектральних досліджень карбонових волокон [6, 21-23, 11, 12, 14, 17,64-66]

Масові числа	Віднесення	Масові числа	Віднесення
	H ⁺		(C ₄ H) ⁺ , (CO ₂) ⁺
1	H ₂ ⁺	49	(C ₄ H ₃) ⁺
2	C ⁺	51	((CH) ₄) ⁺
12	C ⁺ , N ⁺	52	(C ₄ H ₅) ⁺
13	C ⁺ , (CH ₂) ⁺ , N ⁺	53	(C ₄ H ₆) ⁺
14	(CH ₃) ⁺ , N ⁺	54	(C ₄ H ₇) ⁺
15	(CH ₄) ⁺ , O ⁺	55	((CO) ₂) ⁺ , (C ₄ H ₈) ⁺ , (C ₃ H ₄ O) ⁺
16	(H ₂ O) ⁺ , (OH) ⁺ , (CH ₄) ⁺ , O ⁺	56	(C ₄ H ₉) ⁺
17	(H ₂ O) ⁺ , O ⁺ , (CH ₄) ⁺	57	(C ₄ H ₁₀) ⁺ , (C(OH)) ₂ ⁺ ,
18	(H ₂ O) ⁺	58	(C ₂ H ₅ COH) ⁺
19	(H ₂ O) ⁺	59	(C ₄ H ₁₀) ⁺ , (C ₂ O ₂ H ₃) ⁺ , (C(H ₂ O)) ₂ ⁺ ,
20	(C ₂ H) ⁺	60	(C ₃ H ₇ O) ⁺
25	((CH) ₂) ⁺ , (CO) ⁺	64	(C ₃ H ₇ OH) ⁺ , (C(H ₂ O)) ₂ ⁺ ,
26	(CO) ⁺ , (N ₂) ⁺ , (C ₂ H ₃) ⁺	68	((CO) ₂ H ₃) ⁺
27	(CO) ⁺ , (N ₂) ⁺ , ((CH ₂) ₂) ⁺	69	(C ₄ O) ⁺
28	(CO) ⁺ , (N ₂) ⁺ , ((CH ₂) ₂) ⁺ ,	72	(C ₃ (O ₂)) ⁺
29	(C(OH)) ⁺	74	(C ₃ O ₂) ⁺
30	(CO) ⁺ , (N ₂) ⁺	76	(C ₃ H ₇ CHO) ⁺ , (C ₂ (O) ₃) ⁺
32	(O ₂) ⁺ , (CH ₃ OH) ⁺ , (CO) ⁺	78	(C ₄ H ₉ OH) ⁺
36	(C ₃ H) ⁺	79	(C ₆ H ₄) ⁺
37	(C ₃ H) ⁺	80	(C ₆ H ₆) ⁺
38	(C ₃ H ₂) ⁺	84	((C ₂ O) ₂) ⁺
39	(C ₃ H ₃) ⁺	86	((C ₂ O) ₂) ⁺
40	(C ₃ H ₄) ⁺ , (C ₂ O) ⁺ , Ar ⁺	87	((CO) ₃) ⁺
42	((CH ₂) ₃) ⁺ , (C ₂ (H ₂ O)) ⁺ ,	88	(C ₄ H ₉ CHO) ⁺
43	(C ₂ (OH)) ⁺ , (C ₃ H ₆) ⁺	92	((CO ₂) ₂) ⁺
44	(C ₃ H ₇) ⁺	94	((CO ₂) ₂) ⁺ , (C ₅ H ₁₁ OH) ⁺
45	(CO ₂) ⁺ , (C ₃ H ₈) ⁺	99	(C ₅ O ₂) ⁺
46	(CO ₂) ⁺ , (CO ₂ H) ⁺	100	(C ₆ H ₅ OH) ⁺
47	(C ₂ H ₅ OH) ⁺ , (НСООН) ⁺ ,	132	(C ₃ O ₄) ⁺
48	(CO ₂) ⁺	136	(C ₃ O ₄) ⁺
	(CO ₂) ⁺		((CO ₂) ₃) ⁺
	(CO ₂) ⁺		((C ₃ O ₂) ₂) ⁺

На рис. 3.9 показано графік зміни співвідношення інтенсивностей піків мас 28 (CO⁺) та 44 (CO₂⁺) при зміні температури випробувань для температур кінцевої термообробки 1123 – 2673 К. Як видно з рис. 3.9, при T_к = 2673 К це співвідношення ξ різко зростає зі збільшенням температури випробувань до 873 – 1073 К. При цих температурах значно зростає інтенсивність газовиділення молекулярного йону з масою 28, у той час як інтенсивність йону 44 залишається практично незмінною. Це вказує на те, що в результаті

термообробки на поверхні утворюються комплекси з СО високої стійкості, які розкладаються при підвищенні температури випробувань.

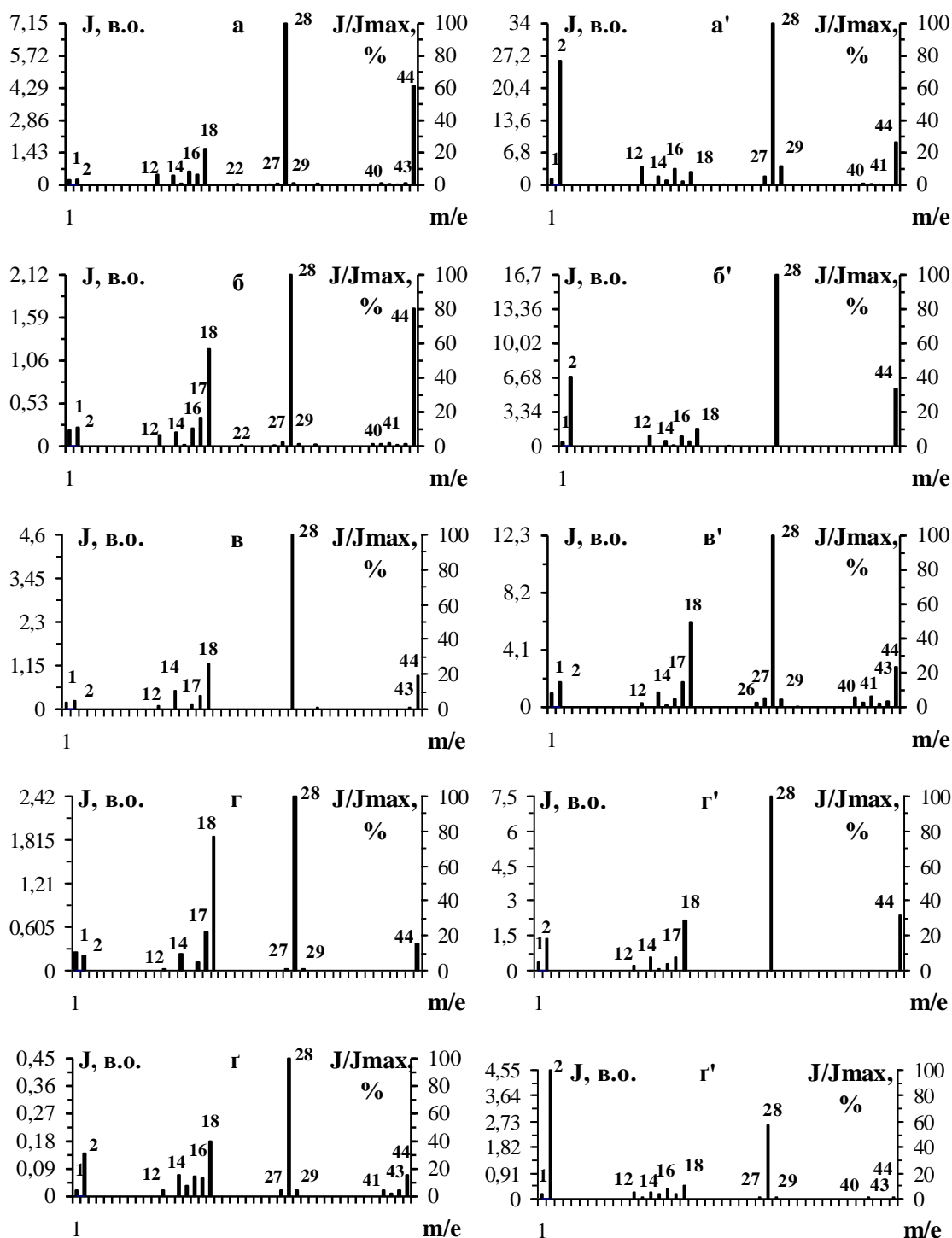


Рис. 3.6. Мас-спектри та розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку при температурах випробувань 573К (а, б, в, г, г) та 1073К (а', б', в', г', г') для карбонових волокон із температурою кінцевої термообробки 1123К (а, а'); 1873К (б, б'); 2273К (в, в'); 2573К (г, г'); 2673К (г, г').

Отже, відпал волокон при різних T_k сприяє утворенню комплексів різного складу та стійкості, наявність яких визначає активність поверхні волокон.

Термографічний аналіз. На рис. 3.10 приведені термограми вихідних волокон, що попередньо подрібнені за 167 обертів ножа за секунду у дробарці до насипної густини $0,04 \text{ г/см}^3$ (1); цих же волокон (1) після динамічного відпалу від 293 до 953 К зі швидкістю $0,05 - 0,07 \text{ К/с}$ (2); вихідних волокон (1), подрібнених 200 год. у кульовому млинку (3); цих же волокон (3) після динамічного відпалу від 293 до 953 К зі швидкістю $0,05 - 0,07 \text{ К/с}$ (4). За цією програмою були досліджені карбонові волокна з температурою кінцевої термообробки $T_k = 1123$ (а), 1473 (б), 1623 (в), 1873 (г), 2273 (г) та 2573 (д) К. Результати розшифровки термограм зведені в табл. 3.12, де позначено: T_{\min} – температура піку ендоефекту; $T_{0\max}$ – температура початку екзоефекту; T_{\max} – температура піку екзоефекту.

Як видно з рис. 3.10 і табл. 3.12, маніпуляції з карбоновим волокном за програмою досліджень виявили такі закономірності. Температура ендоефекту вихідного волокна лежить у межах $368 - 372 \text{ К}$ (до $T_k \leq 1623 \text{ К}$, після $T_k \geq 1873 \text{ К}$ ендоефект відсутній). Після відпалу температура піку ендоефекту лежить у межах $370 - 382 \text{ К}$ і зсувається на $0 - 12 \text{ К}$ у високотемпературну ділянку.

Після 200 год. подрібнення вихідного волокна в кульовому млинку ендоефект поглиблюється і температура піку становить $376 - 388 \text{ К}$ і зсувається у високотемпературну ділянку на $4 - 12 \text{ К}$. Відпал подрібненого волокна ще переміщає цей пік на $0 - 12 \text{ К}$ у високотемпературну ділянку (табл.3.12), при цьому прояв ендоефекту спостерігається в межах $T_k \leq 1873 \text{ К}$ для двох останніх процедур. Цей ендоефект можна віднести до втрати вільної і слабозв'язаної з волокном H_2O .

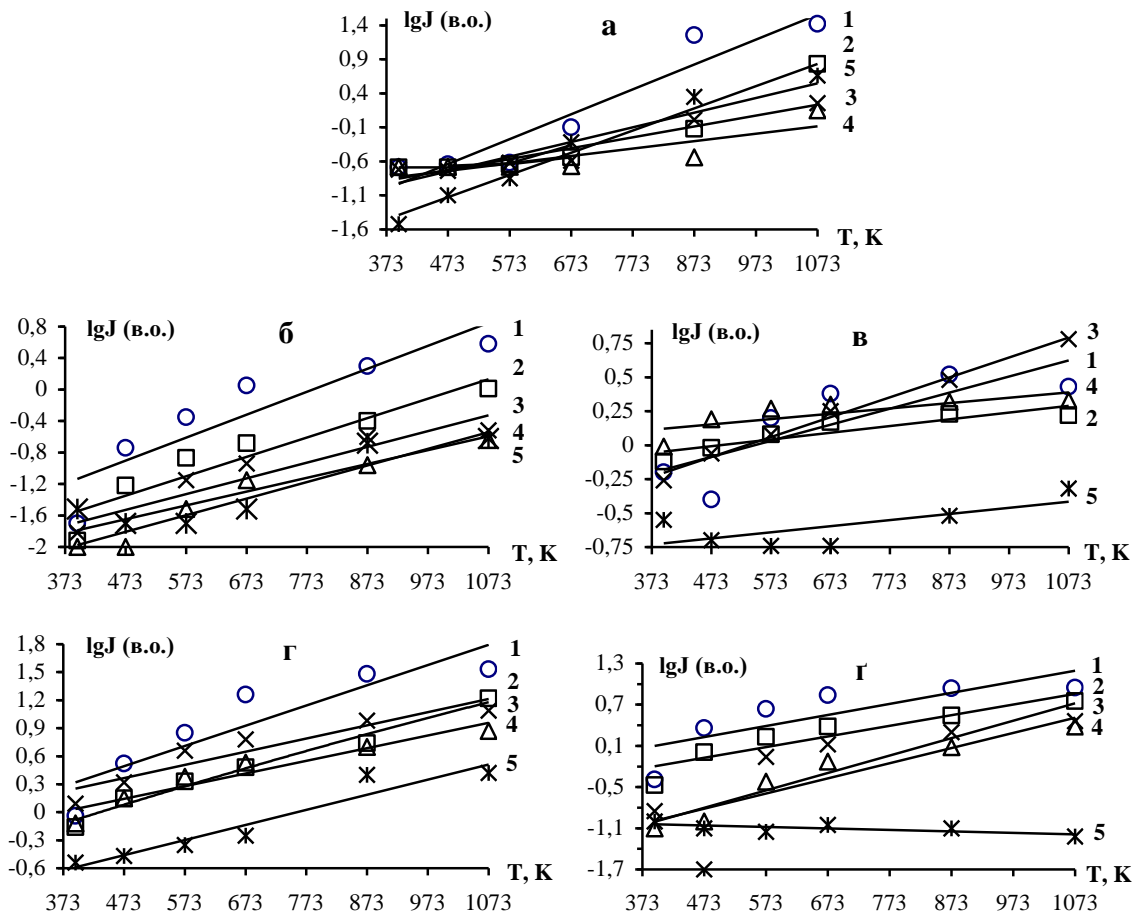


Рис. 3.7. Графіки залежностей газовиділень молекулярних йонів мас $2(\text{H}_2^+)$ (а); $12(\text{C}^+)$ (б); $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ (в); $28(\text{CO}^+)$ (г); $44(\text{CO}_2^+)$ (д) від температури випробувань для карбонових волокон із $T_{\text{к}}$: 1123 К (1), 1873 К (2), 2273 К (3), 2573 К (4), 2673 К (5).

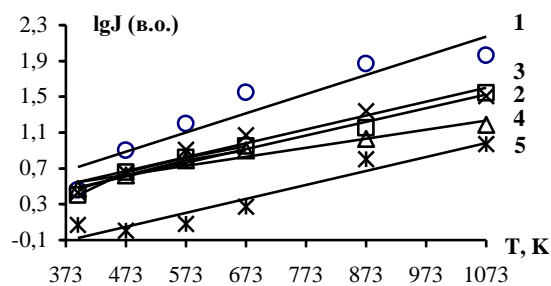


Рис. 3.8. Графіки залежності сумарного газовиділення з карбонових волокон від температури випробувань для карбонових волокон із $T_{\text{к}}$: 1123 К (1), 1873 К (2), 2273 К (3), 2573 К (4), 2673 К (5).

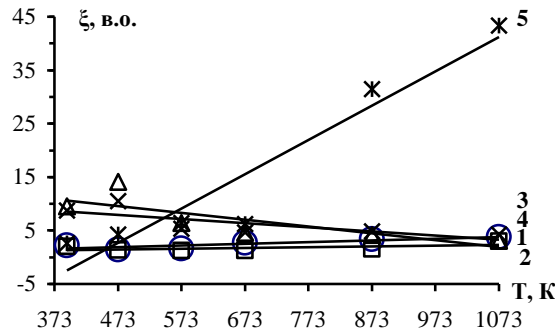


Рис. 3.9. Залежності співвідношення інтенсивностей піків 28 та 44 від температури випробувань для карбонових волокон із T_k : 1123 К (1), 1873 К (2), 2273 К (3), 2573 К (4), 2673 К (5).

Відносно екзоэффекту спостерігається загальна закономірність: відпал вихідного волокна зміщує температури початку T_{0max} і піку T_{max} екзоэффекту у високотемпературну ділянку, а 200 год. подрібнення вихідного волокна у кульовому млинку зміщує ці показники у низькотемпературну ділянку, і тим більше, чим вище T_k ; відпал подрібненого волокна зміщує ці показники у високотемпературну ділянку, але при цьому не досягаються температури вихідного волокна до і після відпалу (рис. 3.10).

Так, температури початку екзоэффекту T_{0max} вихідного волокна зростають від 406 до 675 К, а після відпалу – від 520 до 729 К при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно. Зсув температур ΔT_{0max} у високотемпературну ділянку внаслідок відпалу зменшується від 114 до 54 К відповідно до зростання T_k від 1123 до 2573 (табл. 3.12). Температури піку екзоэффекту T_{max} вихідного волокна зміщуються від 620 до 880 К, а після відпалу – від 757 до 903 К при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно. Але зсув температур ΔT_{max} у високотемпературну ділянку внаслідок відпалу становить 137 К відповідно для волокна з $T_k = 1123$ К і 13 К для волокна з $T_k = 2573$ К, для решти волокон цей зсув відбувається у низькотемпературну ділянку на 0 – 10 К (табл. 3.12).

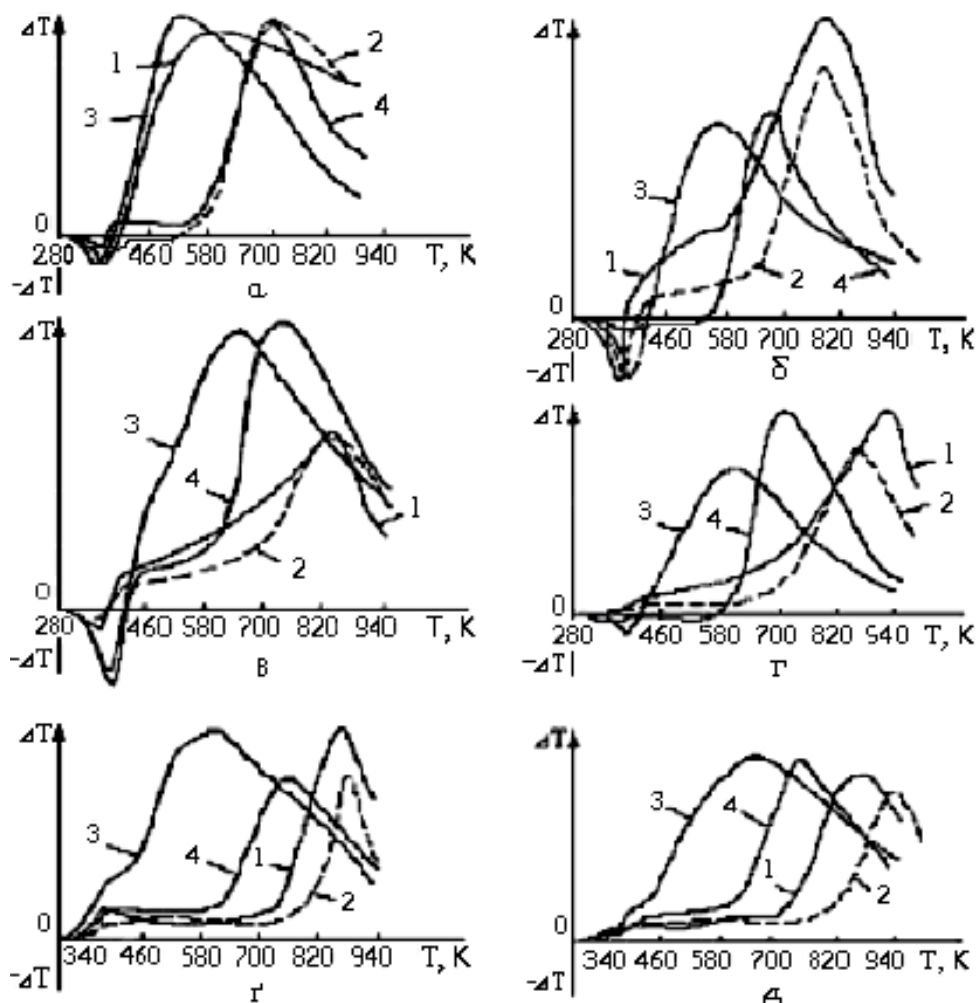


Рис. 3.10. Термограми карбонових волокон ТГН-Т з температурою кінцевої термообробки: а - 1123 К; б - 1473 К; в - 1623 К; г - 1873 К; ґ - 2273 К; д - 2573 К; 1 – вихідне волокно; 2 – теж саме після динамічного відпалу; 3 – вихідне волокно після 200 год. дроблення в кульовій дробарці; 4 – теж саме після динамічного відпалу.

Подрібнення волокна у кульовому млинку привело до таких результатів. Температури початку екзоэффекту T_{0max} подрібненого вихідного волокна зміщуються від 386 до 410 К, а після відпалу – від 510 до 610 К при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно. Зсув температур ΔT_{0max} у високотемпературну ділянку зростає від 124 до 200 К внаслідок відпалу при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно (табл. 3.12). При цьому, зсув температур ΔT_{0max} у низькотемпературну ділянку внаслідок подрібнення вихідного волокна зростає і становить 20 К для волокна з $T_k = 1123$ К та 153 – 265 К при зміні T_k

від 1473 до 2573 К відповідно (табл. 3.12). Після відпалу подрібнених волокон зсув температур $\Delta T_{0\max}$ у низькотемпературну ділянку внаслідок подрібнення вихідного волокна становить 10 К для волокон з $T_k = 1123$ К та 100 – 130 К при зміні T_k від 1473 до 2573 К відповідно (табл. 3.12).

Температури піку екзофекту T_{\max} подрібненого вихідного волокна зміщуються від 542 до 650 К, а після відпалу – від 713 до 770 К при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно. Зсув температур ΔT_{\max} у високотемпературну ділянку зменшується від 171 до 120 К внаслідок відпалу при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно (табл. 3.12). При цьому зсув температур ΔT_{\max} у низькотемпературну ділянку внаслідок подрібнення вихідного волокна зростає від 78 до 230 К із максимумом $\Delta T_{\max} = 255$ К при температурі $T_k = 1873$ К при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно (табл. 3.12). Після відпалу подрібнених волокон зсув температур ΔT_{\max} у низькотемпературну ділянку внаслідок подрібнення вихідного волокна і наступного відпалу зростає від 44 до 133 К при зміні T_k від 1123 до 2573 К відповідно (табл. 3.12).

Ймовірно на поверхні карбонових волокон утворюються комплекси різного ступеня стійкості до теплового впливу. Збільшення тривалості механічної дії приводить до накопичення комплексів, відпалення яких проходить у низькотемпературній ділянці. Тепловий вплив на волокна приводить до того, що початок і максимуми екзофектів зсуваються у більш високотемпературну ділянку. Це можна пояснити високотемпературним відпалом комплексів до сполук, які перетворюються за більш високих температур у газ. Реакційна здатність C_s карбонових волокон до кисню при подрібненні значно зростає, про що свідчить зсув екзофектів у низькотемпературну ділянку.

Результати термографічного аналізу карбонових волокон ТГН-Т

к, К	Термомеханічна дія	Нагрівання					
		первинне			вторинне		
		T _{min} , К	T _{0max} , К	T _{max} , К	T _{min} , К	T _{0max} , К	T _{max} , К
123	(1) вихідне волокно (1) + 200 год. подрібнення в КД	372	406	620	372	520	757
		376	386	542	388	510	713
473	(1) вихідне волокно (1) + 200 год. подрібнення в КД	368	543	798	380	640	795
		388	390	584	388	540	728
623	(1) вихідне волокно (1) + 200 год. подрібнення в КД	370	582	825	370	662	825
		382	396	605	390	545	735
873	(1) вихідне волокно (1) + 200 год. подрібнення в КД	-388	610	870	-386	680	860
			400	615		550	742
273	(1) вихідне волокно (1) + 200 год. подрібнення в КД	-	645	876	-	700	878
		-	405	635	-	600	760
573	(1) вихідне волокно (1) + 200 год. подрібнення в КД	-	675	880	-	729	903
		-	410	650	-	610	770

3.3. Вплив температури кінцевої термообробки карбонових волокон на стадії карбонізації при 1473-1623 К на газовиділення у високому вакуумі.

Мас-спектральний аналіз. На мас-спектрах виявлено такий набір масових чисел: 1, 2, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 22, 26, 27, 28, 29, 32, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 55, 56, 57, 58, 69 найбільш інтенсивні серед яких: 2, 12, 16, 18, 28 та 44 (табл. 3.13). Віднесення масових чисел молекулярних йонів (табл. 3.14) здійснено за [6, 23, 17, 11-14, 65]. Як видно з табл. 3.13, інтенсивність газовиділень із поверхні обох волокон майже однакова і зі зростанням температури випробувань від 393 до 1073 К збільшується, особливо це помітно для більш інтенсивних піків.

На рис. 3.11 показані розподіли інтенсивностей піків газовиділення відносно максимального піку при температурах випробувань 573 та 1073 К для карбонових волокон із кінцевою температурою термообробки $T_k = 1473, 1623$ К. Як видно з рис. 3.11, для кінцевої температури термообробки 1473 К максимальним (100 %) є пік маси 44 при температурах випробувань 393 – 573 К, а при 873 – 1073 К максимальним є пік - 28. Пік маси 2 при

температурах до 873 К не перевищує 11 %, але при 1073 К становить 48 %. Пік маси 18 навпаки при 393 К значний (53 %), а при збільшенні температури випробувань до 1073 К поступово зменшується до 7 %.

Для кінцевої температури термообробки 1623 К максимальним (100 %) є пік маси 28 при температурах випробувань 393, 673, 873 та 1073 К, а при 473 і 573 К – пік 44. Пік маси 2 є значним лише при температурі 1073 К і становить 31 %. Внесок інтенсивності піку маси 18 складає близько: 31, 46, 33, 46, 14, 7 % для температур випробувань 393, 473, 573, 673, 873, 1073 К відповідно.

Таблиця 3.13

Результати мас-спектрального дослідження волокна ТГН-Т

Масове число	Інтенсивність основних піків карбонового волокна ТГН-Т, в.о.							
	T _к = 1473 К				T _к = 1623 К			
	393 К	573 К	873 К	1073 К	393 К	573 К	873 К	1073 К
1	0,36	0,27	0,40	0,80	0,11	0,13	0,41	0,74
2	0,50	0,50	1,90	19,2	0,22	0,21	2,70	15,70
12	0,20	0,70	1,95	3,80	0,03	0,69	1,91	3,60
14	0,08	0,14	0,35	0,70	0,03	0,21	0,36	0,62
15	0,07	0,09	0,18	0,20	0,05	0,12	0,14	0,16
16	0,40	1,07	1,93	2,60	0,08	1,02	2,00	2,8
17	0,75	0,95	0,80	0,70	0,29	0,91	1,00	0,93
18	2,52	3,30	2,98	2,80	0,93	3,03	3,42	3,31
22	–	0,10	0,13	0,07	0,02	0,11	0,16	0,1
26	0,1	0,10	0,21	0,34	0,14	0,13	0,2	-
27	0,44	0,44	0,63	1,28	0,62	0,57	0,62	0,66
28	1,96	5,40	22,80	40	2,96	4,45	24,6	50
29	0,57	0,58	0,70	3,36	0,76	0,60	1,1	-
32	0,02	0,06	-	-	0,05	0,05	0,05	-
39	0,54	0,54	0,44	0,42	-	0,67	0,6	-
40	0,16	0,18	0,15	0,16	-	0,12	3	-
41	1,27	1,14	0,80	0,77	1,15	1,36	0,7	-
42	0,30	0,30	0,22	0,21	0,35	0,26	4,55	-
43	1,00	0,95	0,58	0,56	1,30	1,17	2,1	0,60
44	4,70	11,70	11,90	23,04	2,13	9,14	2,4	9,3
55	-	-	-	-	-	1,07	-	1,19
56	-	-	-	-	-	0,38	-	0,99
57	-	-	-	-	-	0,94	-	-
58	-	-	-	-	-	2,4	-	-
68	-	-	-	-	0,45	0,64	-	-

На рис. 3.12 представлені графіки залежностей газовиділень

характерних піків молекулярних йонів із масою 2 (H_2^+), 12 (C^+), 18 (H_2O^+), 28 (CO^+), 44 (CO_2^+) від температури випробувань для карбонових волокон із $T_k = 1473$ та 1623 К. Залежність має нелінійний характер. Інтенсивність газовиділень зі збільшенням температури випробувань зростає. Для маси 2 різниця між газовиділеннями із волокон спостерігається лише до температури близько 673 К. Така ж закономірність помітна і для маси 12. Для $m/e = 18$ спостерігається падіння інтенсивності газовиділення із поверхні волокон при досягненні температури більше 800 К. А для маси 28 зі збільшенням температури випробувань різниці у газовиділеннях з поверхні волокон практично немає. Для $m/e = 44$ максимум газовиділень досягається за температури близько 750 К. Пошук апроксимації здійснювали для залежностей $\lg J \sim T$ [$y = f(x)$] у вигляді (3.58) – (3.62):

$$y = b_0 + b_1 \cdot x, \quad (3.58)$$

$$y = b_0 + b_1 \cdot \ln x, \quad (3.59)$$

$$y = b_0 \cdot x^{b_1}, \quad (3.60)$$

$$y = b_0 \cdot \exp(b_1 \cdot x), \quad (3.61)$$

$$y = b_0 + b_1 \cdot x + b_{11} \cdot x^2, \quad (3.62)$$

Таблиця 3.14

Віднесення масових чисел мас-спектральних досліджень карбонових волокон [6, 23, 17, 11-14, 65]

Масові числа	Віднесення	Масові числа	Віднесення
1	H^+	32	$(\text{O}_2)^+$, $(\text{CH}_3\text{OH})^+$, $(\text{CO})^+$
2	H_2^+	39	$(\text{C}_3\text{H}_3)^+$
12	C^+	40	$(\text{C}_3\text{H}_4)^+$, $(\text{C}_2\text{O})^+$, Ar^+
14	C^+ , $(\text{CH}_2)^+$, N^+	41	
15	$(\text{CH}_3)^+$, N^+	42	$((\text{CH}_2)_3)^+$, $(\text{C}_2(\text{H}_2\text{O}))^+$,
16	$(\text{CH}_4)^+$, O^+	43	$(\text{C}_2(\text{OH}))^+$, $(\text{C}_3\text{H}_6)^+$
17	$(\text{H}_2\text{O})^+$, $(\text{OH})^+$, $(\text{CH}_4)^+$, O^+	44	$(\text{C}_3\text{H}_7)^+$
18	$(\text{H}_2\text{O})^+$, O^+ , $(\text{CH}_4)^+$	55	$(\text{CO}_2)^+$, $(\text{C}_3\text{H}_8)^+$
22		56	$(\text{C}_4\text{H}_7)^+$
26	$((\text{CH})_2)^+$, $(\text{CO})^+$	57	$((\text{CO})_2)^+$, $(\text{C}_4\text{H}_8)^+$, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})^+$
27	$(\text{CO})^+$, $(\text{N}_2)^+$, $(\text{C}_2\text{H}_3)^+$	58	$(\text{C}_4\text{H}_9)^+$
28	$(\text{CO})^+$, $(\text{N}_2)^+$, $((\text{CH}_2)_2)^+$	68	$(\text{C}_4\text{H}_{10})^+$,
29	$(\text{CO})^+$, $(\text{N}_2)^+$, $((\text{CH}_2)_2)^+$, $(\text{C}(\text{OH}))^+$		$(\text{C}(\text{OH}))_2^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COH})^+$, $(\text{C}_3(\text{O}_2))^+$

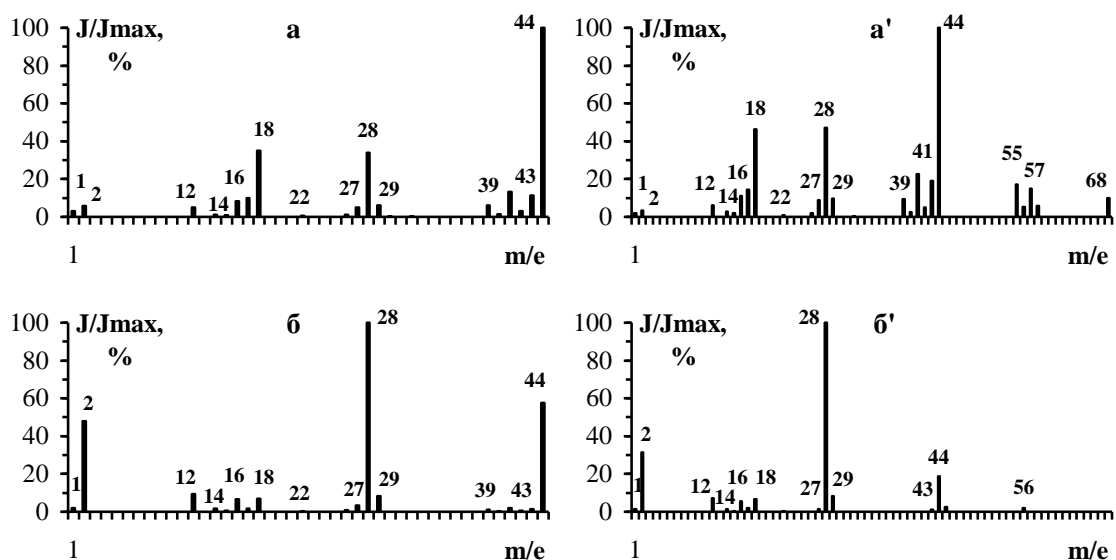


Рис. 3.11. Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку при температурах випробувань 473 К (а, а') та 1073 К (б, б') для карбонових волокон із температурою кінцевої термообробки 1473 К (а, б); 1623 К (а', б').

Таблиця 3.15

Апроксимація результатів мас-спектрального аналізу карбонових волокон з температурами карбонізації $T_k = 1473$ і 1623 К при випробуваннях від 393 до 1073 К

m/e	T_k , К	Апроксимуючий поліном	R^2
2	1473	$\lg J = 1,0247 - 0,0054 \cdot T + (0,5 \cdot T^2) \cdot 10^{-5}$	0,9984
	1623	$\lg J = -0,6160 - 0,0015 \cdot T + (0,3 \cdot T^2) \cdot 10^{-5}$	0,9784
12	1473	$\lg J = -1,5209 + 0,0028 \cdot T + (0,8 \cdot T^2) \cdot 10^{-6}$	0,9956
	1623	$\lg J = -2,0750 + 0,0043 \cdot T + (0,2 \cdot T^2) \cdot 10^{-5}$	0,9906
18	1473	$\lg J = -0,0252 + 0,0015 \cdot T + (0,1 \cdot T^2) \cdot 10^{-5}$	0,7703
	1623	$\lg J = 1,4662 + 0,0053 \cdot T + (0,3 \cdot T^2) \cdot 10^{-5}$	0,7592
28	1473	$\lg J = -1,0481 + 0,0038 \cdot T + (0,1 \cdot T^2) \cdot 10^{-5}$	0,9972
	1623	$\lg J = 1,0247 - 0,0054 \cdot T + (0,5 \cdot T^2) \cdot 10^{-5}$	0,9811
44	1473	$\lg J = 1,0247 - 0,0054 \cdot T + (0,5 \cdot T^2) \cdot 10^{-5}$	0,8354
	1623	$\lg J = 1,0247 - 0,0054 \cdot T + (0,5 \cdot T^2) \cdot 10^{-5}$	0,9012

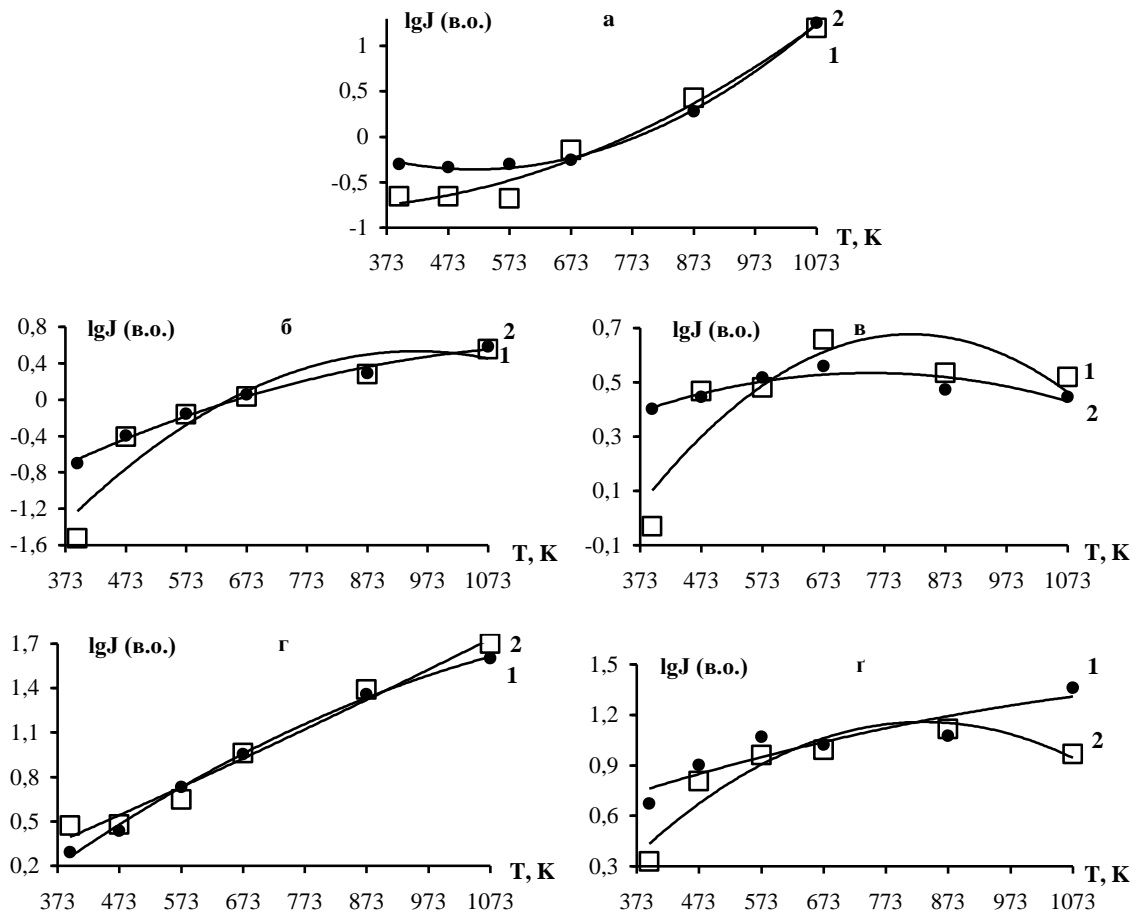


Рис. 3.12. Графіки залежностей інтенсивностей молекулярних йонів мас $2(\text{H}_2^+)$ (а); $12(\text{C}^+)$ (б); $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ (в); $28(\text{CO}^+)$ (г); $44(\text{CO}_2^+)$ (r) від температури випробувань для карбонових волокон із $T_{\text{к}}$: 1473 К (1), 1623 К (2).

Максимальне наближення (оцінка за R^2) було отримане при апроксимації експериментальних даних поліномом 2-го порядку (3.63):

$$\lg J = b_0 + b_1 \cdot T + b_{11} \cdot T^2 \quad (\text{табл. 3.15}), \quad (3.63)$$

де J – інтенсивність газовиділення з карбонових волокон (в.о.);

T – температура випробувань (393 – 1073 К).

Оцінка R^2 [66] наближення полінома 2-го порядку до експериментальних даних для мас $m/e = 2, 12, 28$ і 44 знаходиться в межах $0,8354 - 0,9984$ лише для мас $17, 18$ це наближення становить $0,7592 - 0,7703$ (але і цього достатньо для надійної апроксимації).

Таблиця 3.16

Результати дисперсійного аналізу інтенсивностей піків газовиділення за температурами випробувань 393 - 1073 К для двох температур карбонізації ($T_k = 1473$ і 1623 К)

m/e	S_1^2 ($T_k = 1473$ К)	S_2^2 ($T_k = 1623$ К)	$F_{розр.}$	$F_{табл.}$	ξ
2	56,88372	37,8594	1,501	5,05	-
12	1,8106	1,5812	1,145	5,05	-
14	0,0562	0,0403	1,395	5,05	-
16	0,6857	0,9511	1,387	5,05	-
17	0,0174	0,1009	5,800	5,05	1,15
18	0,1595	1,3918	8,726	5,05	1,73
28	224,7702	349,7525	1,556	5,05	-
44	38,5488	13,6504	2,824	5,05	-

Таблиця 3.17

Результати дисперсійного аналізу інтенсивностей піків газовиділення за масовими числами для двох температур карбонізації ($T_k = 1473$ і 1623 К)

T, К	S_1^2 ($T_k = 1473$ К)	S_2^2 ($T_k = 1623$ К)	$F_{розр.}$	$F_{табл.}$	ξ
393	2,5531	1,1961	2,135	3,79	-
473	6,0000	4,6721	1,284	3,79	-
573	15,5971	9,3101	1,675	3,79	-
673	16,2814	14,9357	1,090	3,79	-
873	61,9248	71,8016	1,159	3,79	-
1073	207,4419	276,5553	1,333	3,79	-

Як видно з рис. 3.11 і 3.12, зміна кінцевої температури термообробки в межах 1473 – 1623 К суттєво (окрім маси 18) не впливає на інтенсивність газовиділень мас 2, 12, 28 та 44 із поверхні карбонових волокон.

На рис. 3.13 показано графік зміни співвідношення інтенсивностей піків мас 28 (CO^+) та 44 (CO_2^+) при зміні температури випробувань для температур кінцевої термообробки 1473 та 1623 К. Як видно з рис. 3.13, при $T_k = 1623$ К це співвідношення ξ різко зростає зі збільшенням температури випробувань до 1073 К. За цієї температури значно зростає інтенсивність газовиділення молекулярного йону з масою 28, у той час як для йону 44 – зміни менші. Це

вказує на те, що в результаті термообробки на поверхні утворюються комплекси з СО високої стійкості, які розкладаються при підвищенні температури випробувань.

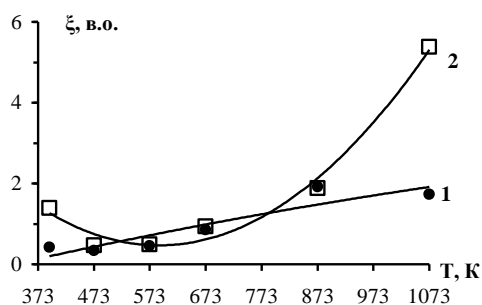


Рис. 3.13. Графіки залежності співвідношення інтенсивностей піків 28 та 44 від температури випробувань для карбонових волокон із T_K : 1473 К (1), 1623 К (2).

Статистичний аналіз різниці інтенсивностей газовиділення за температурами випробувань та за масовими числами здійснено для двох температур карбонізації 1473 та 1623 К за критерієм Фішера за процедурою [67] використовуючи критичне (табличне) значення. Результати дисперсійного аналізу інтенсивностей піків газовиділення за температурами випробувань 393-1073 К для двох температур карбонізації ($T_K = 1473$ і 1623 К) приведені в табл. 3.16. Як видно з табл. 3.16 для мас 2, 12, 14, 16, 28 і 44 розсіяння за температурами випробувань статистично незначуще для температур карбонізації 1473 та 1623 К і лише для мас 17, 18 ця відмінність статистично суттєва (оцінка цієї відмінності дана за коефіцієнтом ξ): $\xi = (F_{\text{розр.}}/F_{\text{табл.}})$, де $F_{\text{розр.}}$ – розрахункове (емпіричне) значення критерію Фішера; $F_{\text{табл.}} \{ \alpha = 0,05; f_{\text{max}} = 5; f_{\text{min}} = 5 \} = 5,05$; α – рівень значущості критерію (імовірність помилки при прийнятті нульової гіпотези); $f_{\text{max}}, f_{\text{min}}$ – число ступенів вільностей.

Результати дисперсійного аналізу інтенсивностей піків газовиділення за масовими числами для двох температур карбонізації ($T_K = 1473$ і 1623 К) приведені в табл. 3.17. Як видно з табл. 3.17 для температур випробувань 393, 473, 573, 673, 873 та 1073 К розсіяння за масами 2, 12, 14, 16, 28 і 44

статистично незначуще для температур карбонізації 1473 та 1623 К ($F_{\text{табл}} \{ \alpha = 0,05; f_{\text{max}} = 7; f_{\text{min}} = 7 \} = 3,79$ вибране зі статистичної таблиці для рівня значущості $\alpha = 0,05$ і числа ступенів вільностей $f_{\text{max}} = 7, f_{\text{min}} = 7$).

3.4. Зміна параметрів турбостратної структури вуглецевих волокон від кінцевої температури термообробки та механічного диспергування (Х-проміневий аналіз Пулюя) [52].

Хемо-механічна та термомеханічна активації вуглецевих волокон, на відміну від графітів, приводять до удосконалення турбостратної структури. Із зростанням кінцевої температури термообробки вуглецевих волокон ТГН-Т відбувається формування двовимірних сіток вздовж осі С, тобто формування визначених відстаней між атомами Карбону у площині ґратки гексагонів. Для ВВ ТГН-Т міжшарова відстань $d(002)$ зменшується (рис. 3.14), а протяжність пакету шарів гексагонів $L_a(100)$ значно зростає під час 200 год. хемо-механічної активації на ВВ у КМ, при цьому обидва параметра значно зменшуються із збільшенням температури T_k (ТТО) ВВ від 1173 до 2673 К. За температури 2573-2673 К відстань між атомами Карбону в ґратці близька до графіту (табл. 3.18). Для ВВ з $T_k=723$ К (УТ-4), 1123 К (УТМ-8), 2673 К (ТГН-2м) збільшення часу хемо-механічної активації на ВВ у КМ від 0 до 2050 год. приводить до зменшення міжшарової відстані $d(002)$ та зростанню товщини $L_c(100)$ (рис. 3.15) та протяжності $L_a(100)$ пакету шарів гексагонів (найбільше для УТМ-8) (табл. 3.19).

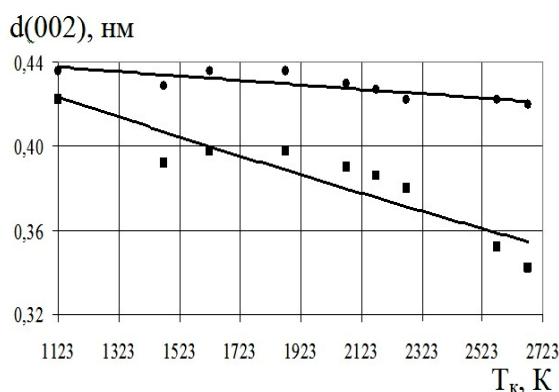


Рис. 3.14. Залежність міжшарової відстані для вуглецевого волокна ТГН-Т після 200 год. хемо-механічної активації у кульовому млинку від кінцевої температури теплової обробки T_k (ТТО): ● – вихідне волокно; ■ – після 200 год. обробки у КМ.

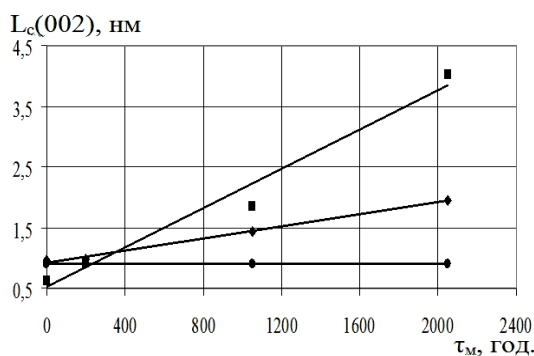


Рис. 3.15. Залежність товщини пакету шарів гексагонів від часу подрібнення вуглецевого волокна у кульовому млинку: УТ-4 – ●; УТМ-8 – ■; ТГН-2М – ◆.

Таблиця 3.18

Вплив кінцевої температури термообробки (T_K) та механічної активації (подрібнення) у КМ на параметри турбостратної структури вуглецевого волокна ТГН-Т на основі ГЦ-волокна (LM)

Кінцева температура термообробки вуглецевого волокна, К	Параметри структури, нм					
	$d(002)$		$d(100)$		$L(100)$	
	вихідне	після подрібнення	вихідне	після подрібнення	вихідне	після подрібнення
1123	0,436	0,422	0,207	0,207	–	–
1473	0,429	0,392	0,205	0,208	4,379	15,020
1623	0,436	0,398	0,207	0,202	2,991	10,542
1873	0,436	0,398	0,207	0,202	2,845	11,716
2273	0,422	0,380	0,205	0,208	5,260	7,030
2573	0,422	0,352	0,208	0,205	5,249	6,585

Таблиця 3.19

Вплив часу подрібнення вуглецевих волокон у кульовому млинку на параметри турбостратної фази

Час подрібнення у кульовому млинку, год.	параметр структури	Розміри турбостратної фази, нм		
		УТ-4 ($T_K=723$ К)	УТМ-8 ($T_K=1123$ К)	ТГН-2М ($T_K=2673$ К)
0	$d(002)$	0,396	0,386	0,351
200	$d(002)$	0,386	0,380	0,351
1050	$d(002)$	0,380	0,365	0,347
0	$d(100)$	–	–	0,210
200	$d(100)$	0,209	0,200	0,209
1050	$d(100)$	0,205	0,204*	0,208 (0,202*)
0	$L_c(002)$	–	0,614	0,958
200	$L_c(002)$	0,905	0,918	0,975
1050	$L_c(002)$	1,800	1,850	1,440
0	$L_a(100)$	–	–	4,37
200	$L_a(100)$	18,0	18,0	5,26
1050	$L_a(100)$	53,0**	53,0**	8,8 (8,75**)

* $d(101)$, решта $d(100)$; ** $L_c(101)$, решта $L_a(100)$

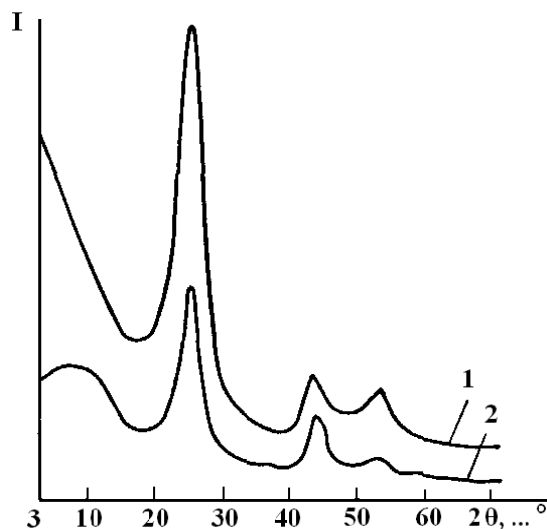


Рис. 3.16. Дифрактограми високомодульного графітованого ПАН-волокна за 2673 К (вуглецеве волокно ВМН-4): 1 – вихідне волокно після 15 хв. подрібнення в дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – (1) + 200 год. механічної активації у КМ (а).

Вихідне високомодульне графітоване волокно ВМН-4 ($\sigma_B=1,43$ ГПа, $E_B=250$ ГПа) на основі ПАН-волокна має порівняно впорядковану турбостратну структуру з параметрами $L_C = L(002) = 2,01$ нм і $L_a = L(100) = 4,55$ нм та незначну кількість аморфної фази (рис. 3.16).

Аналогічні дифрактограми для вуглецевих волокон (типу LM) за різними операціями хемо-термічної та хемо-механічної активації приведені на рис. 3.17-3.22.

Після 200 год. хемо-механічної активації у КМ структурні параметри змінюються, тобто $L_C=L(002) = 2,56$ нм і $L_a=L(100) = 5,85$ нм, що свідчить про вдосконалення турбостратної структури графітованого волокна ВМН-4. Але одночасно суттєво зростає і частка аморфної фази, на що вказує аморфне гало у ділянці $\sim 1,1$ нм. Наявність рефлексів $d(004)$ і $d(006)$ у таких волокнах вказує на суттєву товщину пакету.

Ці результати дослідження підтверджують раніше відкрите явище удосконалення турбостратної (двовимірноупорядкованої) структури вуглецевих волокон під дією хемо-механічних чинників

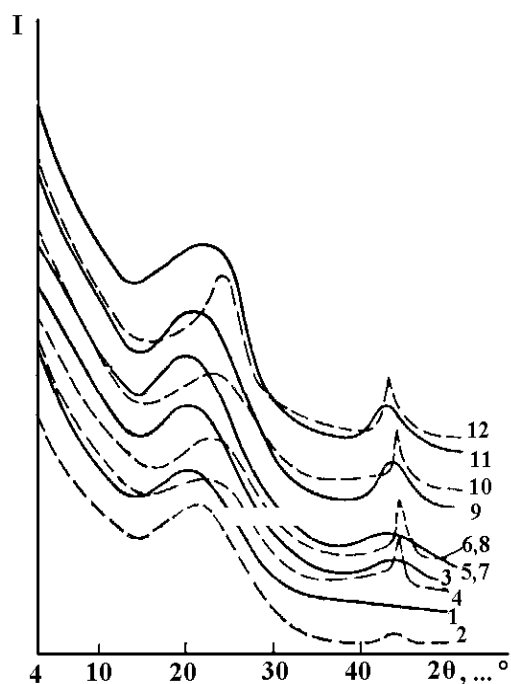


Рис. 3.17. Дифрактограми карбонізованих ГЦ-волокон вуглецевих волокон ТГН-Т з кінцевою температурою термообробки (T_k): 1, 2 – 1123 К; 3, 4 – 1473 К; 5, 6 – 1623 К; 7, 8 – 1873 К; 9, 10 – 2273 К; 11, 12 – 2573 К (суцільні лінії – вихідні волокна після 3,6 хв. подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.); крисковані лінії – те ж саме, після 200 год. механічної активації (подрібнення) у КМ; I – інтенсивність; θ – кут відбивання).

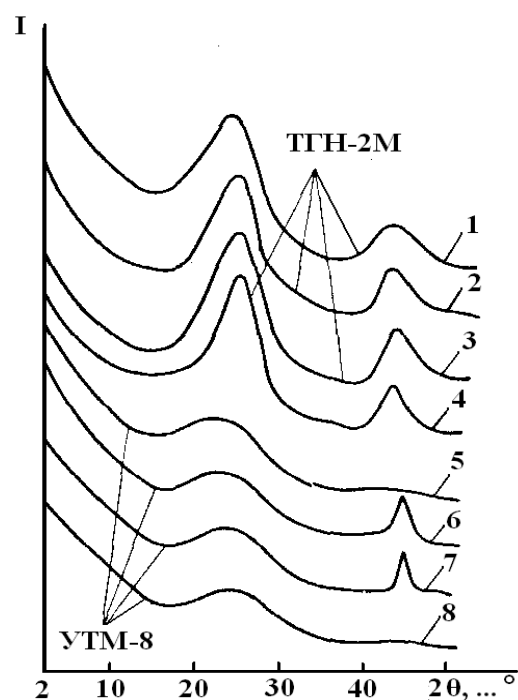


Рис. 3.18. Дифрактограми графітованого ГЦ-волокна за 2673 К (вуглецеве волокно ТГН-2м) (1-4) та карбонізованого ГЦ-волокна за 1123 К (вуглецеве волокно УТМ-8) (5-8): 1, 5 – вихідне волокно після подрібнення 11 хв. в дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2, 6 – волокно (1, 5) + 350 год. механічної активації у КМ; 3, 7 – волокно (2, 6) + ізотермічний відпал за 473 К на протязі 12 год.; 4, 8 – волокно (2, 6) + динамічний відпал від 273 до 813 К зі швидкістю 0,025-0,04 К/с.

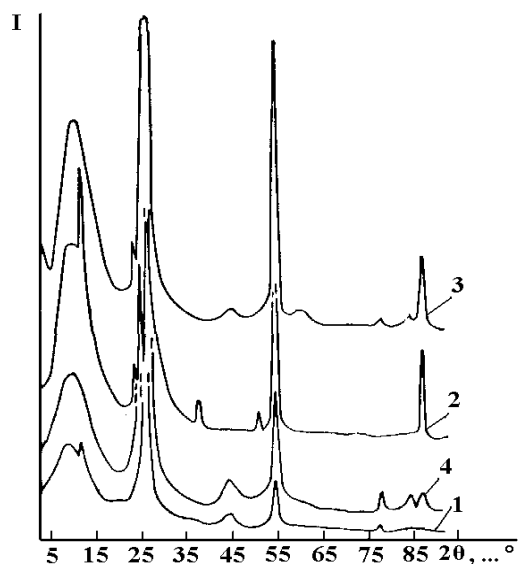


Рис. 3.19. Дифрактограми кристалічного ливарного графіту ГЛ-1 (КЛЗ) (1, 2) та колоїдного графіту С-1 (3, 4) до (2, 3) і після (1, 4) 200 год. механічної активації (подрібнення) у КМ.

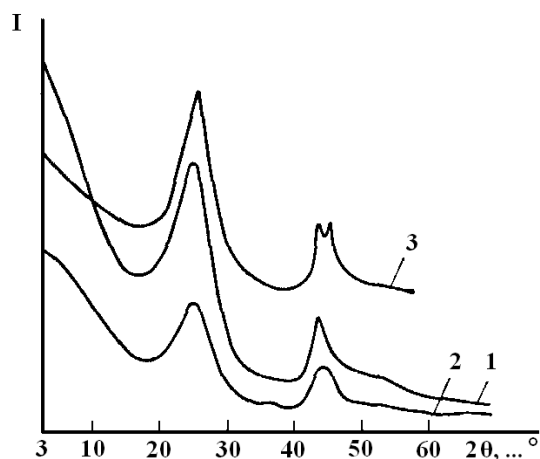


Рис. 3.20. Дифрактограми графітованого ГЦ-волокна за 2673 К вуглецевого волокна ТГН-2м: 1 – вихідне волокно після подрібнення 3,3 хв. у дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – волокно (1) + 200 год. механічної активації у КМ; 3 – волокно (1) + 1050 год. механічної активації у КМ.

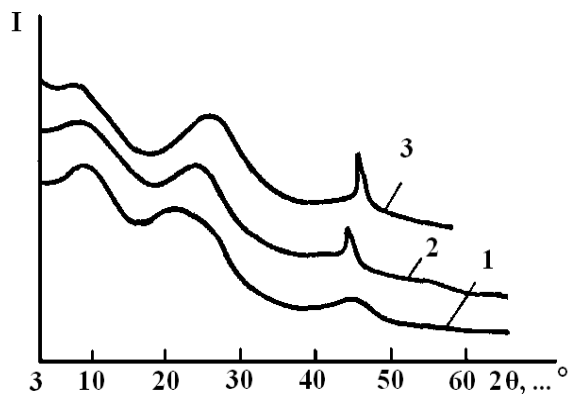


Рис. 3.21. Дифрактограми карбонізованого ГЦ-волокна за 1123 К вуглецевого волокна УТМ-8: 1 – вихідне волокно після подрібнення 3,3 хв. у дробарці МРП-1; 2 – волокно (1) + 200 год. механічної активації у КМ; 3 – волокно (1) + 1050 год. механічної активації у КМ.

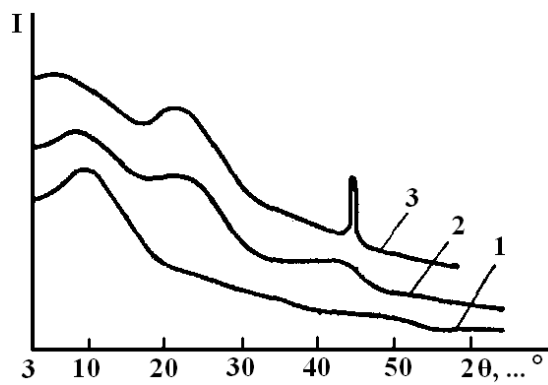


Рис. 3.22. Дифрактограми частково-карбонізованого за 723 К ГЦ-волокна вуглецевого волокна УТ-4: 1 – вихідне волокно після подрібнення 5хв. у дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – волокно (1) + 200 год. механічної активації у КМ; 3 – волокно (1) + 1050 год. механічної активації у КМ.

ВИСНОВКИ

1. Літературний огляд показав, що потреба різних галузей народного господарства в волокнистих матеріалах, що мають комплекс цінних властивостей, привела до широкого розвитку наукових досліджень і виробництва великої кількості нових видів хемічних волокон, що володіють специфічними властивостями.

2. Встановлено, що завдяки модифікації карбонанціогових волокон одержують комплекс цінних фізико-хемічних і фізико-механічних властивостей, що створює умови їх широкого використання в різних галузях промисловости.

3. Вивчено вміст водних, кислотних і лужних витяжок карбонових волокон, досліджено характер змін властивостей волокон за різних кінцевих температур термообробки, подальшої термічної дії та механічного руйнування при активаційній технології і терті. Встановлено, що в залежності від кінцевої температури термообробки, часу, попередньої механічної активації та термомеханічної дії, на поверхні карбонових волокон утворюються різні кисневі комплекси.

4. Термообробка в інертному середовищі азоту, дозволяє отримати відносно чисті поверхні карбонових волокон, ймовірно покритих тугоплавкими сполуками: $(B_4C)_n$, $(B_2O_3)_n$, поліфосфатними і поліборатними кислотами та поліфосфатами і поліборатами у стані скла.

5. Виявлено, що в процесі активного механічного диспергування модифікованих карбонових волокон активізується карбон і наступне подрібнення в кульовій дробарці приводить до зростання кисневих комплексів, що зменшує рН водних витяжок карбонових волокон. В залежності від кінцевої температури термообробки, часу, попередньої механічної активації та термомеханічної дії, на поверхні карбонових волокон утворюються різні кисневі комплекси.

6. рН-метричний та термографічний аналіз вказали на наявність кислих продуктів на поверхні волокон, які здатні переходити у розчин дистилляту. Механічний вплив на карбонові волокна знижує рН водневих витяжок, що свідчить про активізацію поверхні волокон під час термомеханічної дії, тобто про утворення на їх поверхні кислих, ймовірно кисневих комплексів, які відпалюються при вторинному нагріванні, про що свідчить зміщення екзоефектів термограм у високотемпературну ділянку.

7. Виявлено, що зі збільшенням температури випробувань від 393 до 1073 К інтенсивність газовиділення з поверхні карбонових волокон, зростає. Збільшення кінцевої температури карбонізації від 1473 до 1623 К не здійснює суттєвого впливу на газовиділення мас 2, 12, 28 та 44 з поверхні цих волокон, але впливає на інтенсивність газовиділення маси 18. Очевидно, що виділення з поверхні карбонового волокна зв'язаної і сорбційної вологи залежить від температури карбонізації цього волокна. Залежність сумарного газовиділення від температури кінцевої термообробки карбонових волокон є лінійною для всіх температур випробувань.

8. Кінцева температура термообробки помітно впливає на співвідношення інтенсивностей газовиділення CO та CO₂ із карбонових волокон при зміні температури випробувань від 393 до 1073 К.

РЕКОМЕНДАЦІЇ

Результати досліджень рекомендується врахувати при створенні антифрикційних композиційних матеріалів на основі карбонових волокон.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ОСНОВНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Карбоцепные синтетические волокна / Э.И. Пакшвер, К.Е.Перепелкин, В.Д. Фихман и др. / Под ред. К.Е.Перепелкина. – М.: Химия, 1973. – 598 с.: - Библиогр. в конце гл. – Предмет. указ.: с.590 – 597.
2. Новые химические волокна технического назначения. / Под ред. В.С.Смирнова, К.Е.Перепелкина і Л.Н.Фридмана. Л., "Химия", 1973. – 200с.: Библиогр. в конце гл.
3. Термостойкие ароматические полиамиды. М., «Химия», 1975. 256 с, 163 рис, 88 табл., - К., «Техніка», 1978. 246 с. с ил. Список лит.: с. 235—242.
4. Полиимиды — класс термостойких полимеров / Бессонов М. П., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. — Л.: Наука, 1983. — 328 с.
5. Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Складанюк М.Б. Властивості вуглецевих волокон (огляд) // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. – Сер. «Хімія», 2015. – Вип. ХІХ. – С.63-72.
6. Сиренко Г.А., Свидерский В.П., Герасимов В.Д., Никонов В.З. Антифрикционные термостойкие полимеры. – К.: Техніка, 1978. – 246 с.
7. Сіренко Г.О. Зношування металічних поверхонь при мащенні полікомпонентними композиціями на основі хімічно-модифікованої ріпакової оливи / Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко, В.І. Кириченко // Фізика і хімія твердого тіла, 2007. – Т. 8. - №3. – С.641-650.
8. Конструкционные материалы. В 8т./ Под ред. Л. Браутмана, Р.Крока // Композиционные материалы с металлической матрицей / Под ред. К. Крейдера, 1978. – 503 с.
9. Конструкционные материалы и изделия на основе углерода: Каталог-справочник/ М.А. Авдеевко и др. – М.: Металлургия, 1970. – 64 с.
10. Наполнители для полимерных композиционных материалов (справочное пособие)/ Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. – М.: Химия, 1981. – 736 с.

11. Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Складанюк М.Б. Трибологічні властивості вуглецевих волокон у стані вільної дисперсії // Вісник Прикарп. нац. ун-ту імені Василя Стефаника. – Сер. «Хімія», 2015. – Вип. XIX. – С. 73-83.
12. Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Пахомов Ю.Д. Вплив кута орієнтації вуглецевого волокна на інтенсивність зношування карбоволокнитів та карботекстолітів // Вісник Прикарп. нац. ун-ту імені Василя Стефаника. – Сер. «Хімія», 2015. – Вип. XIX. – С. 103-117.
13. Сіренко Г.О., Солтис Л.М. Математичний опис процесів диспергування вуглецевих волокнистих матеріалів та полімерних композицій за хемо-механо-активаційною технологією // Вісник Прикарп. нац. ун-ту імені Василя Стефаника. – Сер. «Хімія», 2016. – Вип. XX. – С. 52-66.
14. Сіренко Г.О. Вплив концентрації вуглецевого, базальтового волокон і графіту на теплопровідність та зношування композиційного матеріалу на основі ароматичного поліаміду / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, В.П. Свідерський, С.М. Тараненко // Полімерний журнал. – 2006. – Т.28. №1. – С.214-222.
15. Chark T.J., Woodley R.E., De Halas D.R. Gas-Graphite Systems// Harford Laboratories General Electric Company. (14), 1972. – pp. 83-108.
16. Yu.M.Zhorov. Thermo-dynamics of Chemical Processes. – М.: MIR, 1987. – 520р.
17. Базальто-волокнистые композиционные материалы и конструкции // Сб. науч. трудов Института прикладных проблем механики и математики НАНУ. – Киев: «Наукова Думка», 1980. – 244с.
18. Magic P.M. A Rewiew of the Properties of Potentials of the New Heavy Metal Derivative Solid Lubricants // Lubric. Eng., 22 (7), 1966.
19. Флом Д.Г., Халтнер А.Д., Гаулин К.А. Трение и раскалывание ламмельярных тел в глубоком вакууме // Новое о смазочных материалах. – М.: Химия, 1967. – с. 200-222.

20. Морозов В.Г., Черненко Н.М., Каверов А.Т., Сиренко Г.А. Графитированная ткань / Сб. «Применение синтетических материалов». – Кишинев.: Картя Молдовеняскэ, 1975. – с. 56-60.

21. Свідерський В., Федоришин О. Аналітичний огляд науково-технічних основ і властивостей антифрикційних карбопластиків. 1. Вуглецеві волокна // Вісник Прикарпат. ун-ту ім. В.Стефаника. Серія «Хімія», (I), 2002. - с.118-132.

22. Shmidt D.L. Plastics reinforced by carbon fibers // Chemical Eng. Progress. 10, 1962. – 42p.

23. Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. – М.: Мир, 1969. – 368с.

24. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Вплив інтенсивної хемо-механічної обробки на поверхневі властивості вуглецевих волокон і графітів // Вопросы химии и химической технологии, №1. - 2004. – с. 134-140.

25. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Вплив операції видалення поверхневих проміжних сполук та термомеханічної дії на активність поверхні частково-карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих із гідратцелюлози // Полімерний журнал, - Т. 26. - №2. - 2004. – с. 93-101.

26. Конструкционные материалы на основе графита // Сб. научных трудов: №2 (1966, 192с.); №3 (1967, 215с.); №4 (1969, 208с.); №6(1971, 192с.); №13 (1978, 160с.) / Отв.ред. №2, №3 – С.Е. Вяткин; Отв.ред. №4, №6 – А.М. Сигарев; Гол.ред. №13 – В.И. Костиков. – Москва: Металлургия.

27. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Газовиділення із вуглецевих волокон повстей на основі полі акрилонітрилу // Вопросы химии и химической технологии, - №1. - 2005. – с. 130-136.

28. Сіренко Г.О., Федоришин О.І., Мідак Л.Я. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // Вісник Прикарпат. ун-ту ім. В.Стефаника. Серія «Хімія», - Вип. V. - 2008. – с.31-46.

29. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Дослідження високоміцного волокна, отриманого за ХМА-технологією мас-спектральним методом // Тези допов. X-ї Україн. конф. з високомолекулярних сполук: м. Київ, 12-14.X.2004р., с.186.

30. Сіренко Г.О, Федоришин О.І. Дослідження мас-спектрів карбонових волокон та графіту після інтенсивного механічного руйнування при терті й ударі // Тези допов. V-ї Міднар. наук.-тех. конф. «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин»: м. Очаків, 17-19.09.2003р., с.26-27.

31. Сіренко Г.О. Мас-спектральний аналіз модифікованих вуглецевих волокон та карбопластиків // Наук. зб. Всеукр. наук. та проф. тов-ва ім. М. Міхновського. - №9. - 1998. – с. 31-52.

32. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Газовиділення з графітових волокон, покритих піровуглецем // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.8. - №2. - 2007. – с. 374-379.

33. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Вплив температури кінцевої термообробки карбонових волокон на стадії карбонізації при 1473-1623 К на газовиділення у високому вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла. - 2007. – Т.-, - №1. - с. 140-146.

34. Федоришин О.І. Мас-спектральний аналіз низькомодульних вуглецевих волокон, отриманих із віскозних волокон // Тези допов. Звітної науков. конф. Прикарп. ун-ту ім. В. Стефаника. – м. Івано-Франківськ.: Секція «Хімія» 15-23.04.2003, с. 36.

35. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Газовиділення з вуглецевих наповнювачів у глибокому вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла. - 2005. – Т.6 - №4. - с. 632-639.

36. Savage R.H. Graphite Lubrication // J. Appl.Phys. - Т.19. - №1.- 1948.

37. Halter A.J. An Evaluation of the Role of Vapor Lubrication Mechanisms in MoS₂ // Wear. – Т.7. - №102. - 1964.

38. Wilkens W., Kranz O. The formation of Gases Due to the Sliding Friction of Teflon on Steel in Ultrahigh Vacuum // *Wear*, 15(3), 1970.

39. Harris C.L., Wyn – Roberts D. Wear of Carbon Fibre reinforced Polymers in a High Vacuum Environment // *Nature*, 217(5132), 1968.

40. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974. – 376 с.

41. Каверов А.Т., Морозов В.Г., Паталах И.И. Углеродные волокнистые материалы и углепластики // Конструкционные углеграфитовые материалы в цветной металлургии. Под общ. Ред. В.П. Соседова, Г.А. Соккера. – М.: Цветметинформация, 1970. – с. 52-53.

42. Федоришин О. Мас-спектральний метод дослідження вуглецевих волокон і карбопластиків, отриманих за ХМА-технологією // Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія «Хімія». Вип.ІІ. - 2002. – с. 64-69.

43. Сіренко Г.О., Шийчук О.В. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнення полімерів // Композиційні полімерні матеріали. – Т.25. - №1. - 2003. – с. 49-53.

44. Глінка М.Л. Загальна хімія. – К.: Вища школа, 1982. – 608 с.

45. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1981. – 632 с.

46. Краткий справочник химика. – М.: Госхимиздат, 1954. – 560 с.

47. Толстогузов В.Б. Неорганические полимеры. – М.: Наука, 1967. – 192с.

48. Замятина В.А. Борсодержащие полимеры// Успехи в области синтеза элементарноорганических полимеров. Наука, 1966. – с. 95-117.

49. Круковский С.П. Фосфорорганические полимеры// Успехи в области синтеза элементарноорганических полимеров. Наука, 1966. – с. 147-166.

50. Медведев Ю.Н. // Неорганические материалы 10 (2), 1974. – с. 2240-2241.

51. Северов А.А.// Пласт. Массы. - 1967. – №1. - с. 49-51.
52. Медведев Ю.Н., Егоров Б.Н., Козлова Е.А. Влияние степени карбидизации на свойства пеноматериалов типа пенокарбидов кремния и бора // Пласт. массы, (2), 1975. – с. 44-46.
53. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. – М.: Metallurgia, 1972. – 256 с.
54. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. – М.: Мир, 1965. – 256 с.
55. Chark T.J., Woodley R.E., De Halas D.R. Gas-Graphite Systems // Harford Laboratories General Electric Company. (14), 1972. – p. 83-108.
56. Zhorov Yu.M. Thermo-dynamics of Chemical Processes. – М.: MIR, 1987. – 520 p.
57. Deitz V.R., Prosen E.J. Grafite // Nature. (181), 1958. – p. 109.
58. Shapiro J. Oxidative characteristics of carbon fibers and graphites // 10-th Biennial Conf. Carbon Amer. Carbon Comm. And Lehigh Univ. Bechlenem, 1971. – p. 83-84.
59. Shapiro J. Surface Oxides on Carbon Fibers by Differential Thermogravimetric Analysis // 73rd Annual Meeting of the American Ceramic Society. Chicago, 1971.
60. Бабицкий Ю.М., Гринштейн П.М., Мильвидский М.Г. Взаимодействие атомов кислорода и углерода в кремнии // изв. АН СССР.Сер. неорганические материалы. - 1985. – Т.21. - №5. - с. 739-743.
61. Lee I.H., Corbett I.W., Brower K.L. EPR of carbon-oxygen-divacancy complex in irradiated silicon // Phys. status Solid (a), 41(2), 1977. – p. 637-640.
62. Lerouelle O. Influence of carbon and oxygen behaviour in silicon // Phys. status Solid (a), 67(1), 1981. – p. 177-180.
63. Tan T.V., Tice W.K. Oxygen precipitation and the generation of dislocation in silicon // Phil. Mag., 34(4), 1976. – p. 615-618.

64. Флом Д.Г., Халтнер А.Д., Гаулин К.А. Трение и раскалывание ламеллярных тел в глубоком вакууме // Новое о смазочных материалах. – М.: Химия, 1967. – с. 201-222.

65. Bean A.K., Newman K.S. The effect of carbon on thermal donor formation in heat treated pulled silicon crystals // J. Phys. And Chem. Solids, 53(2), 1972. – p. 255-258.

66. Крагельский И.В., Любарский И.М., Гусяков А.А. и др. Трение и износ в вакууме. – М.: Машиностроение, 1973. – 216 с.

67. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1980. – 280 с.

68. Сіренко Г.О., Кузишин О.В. Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки мастильних матеріалів: залежність товщини плівок мінеральних олів від навантаження і температури // Фізика і хімія твердого тіла. - 2006. – Т.7. – №3. - с. 593-600.

69. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний. – М.: Машиностроение, 1972. – 232 с.

70. Волокнистые композиционные материалы // Сб. науч. трудов / Перев. с англ. Г.С. Петеленой, Н.Л. Свитлова / Под ред. С.З. Бокштейна. – Москва: «Мир», 1967. – 284с.

АВТОРСЬКІ ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ

1. Сиренко Г.А., Свидерский В.П., Герасимов В.Д., Никонов В.З. Антифрикционные термостойкие полимеры: Монография. – Київ: Техніка, 1978.– 246с.
2. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики: Монографія.- Київ: Техніка, 1985.- 195с.
3. Сіренко Г.О. Властивості мастильних наноплівочок під час надвисоких тисків: Монографія / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, О.В. Кузишин. – Івано-Франківськ: ПП Петраш К.Т., 2015. – 336 с.
4. Сіренко Г.О., Свідерський В.П. Теплофізичні властивості полімерних композитів: монографія / За ред.. Г.О. Сіренка. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2016. – 292с.
5. Сиренко Г.А., Свидерский В.П. Зависимость коэффициента трения фторлон-графитового волокна от температуры // Механика полимеров. - 1973.- №6.- С.1120-1121.
6. Небесенко Л.Ф., Герасимов В.Д., Сиренко Г.А. и др. Свойства антифрикционных пластических масс на основе ароматических полиамидов // Пластические массы.- 1983.- №8.- С.20-21.
7. Сиренко Г.А., Свидерский В.П., Новиков И.И. и др. Влияние динамических нагрузок на изнашивание полимеров, наполненных дисперсными и волокнистыми материалами // Трение и износ.- 1986.- Т.VII, №1.- С.136-147.
8. Сиренко Г.А., Вельбой В.Ф., Таланкин Б.О. и др. Применение новых антифрикционных материалов типа флубон в узлах трения провяочных машин // Техника кино и телевидения.- 1988.- С.52-55.
9. Сиренко Г.А., Свидерский В.П., Тараненко С.Н. Износостойкость композиционных материалов на основе термостойких полимеров в условиях предельных нагрузок и ограниченной смазки // Трение и износ.- 1988.- Т.9, №5.- С.841-851.

10. Вельбой В.Ф., Сиренко Г.А., Сорокатый Р.В. Термическая усадка материала флубон // Пластические массы. – 1990.-№2.- С.51-55.

11. Сиренко Г.А., Свидерский В.П., Намашкалова Н.Л., Дробот О.С. Поиск оптимального состава антифрикционного карбоволокнита при одновременном варьировании количественных и качественных факторов // Трение и износ.– 1990.-№5.- С.903-906.

12. Сиренко Г.А., Сорокатый Р.В., Хрящевская О.М. Исследование технологических свойств наполненных фторполимеров // Химическое и нефтяное машиностроение.–1991.- №4.- С.32-33.

13. Кириченко В.И, Сиренко Г.А., Кириченко Л.М. Получение и работоспособность антифрикционных материалов с медненным наполнителем // Вопросы химии и химической технологии. – 1991.- №94.- С.113-118.

14. Сиренко Г.А., Свидерский В.П., Тараненко С.Н. Теплофизические и антифрикционные свойства композитов на основе термостойких полимеров // Проблемы трения и изнашивания. – 1992.- №42.- С.36-38.

15. Сиренко Г.А., Свидерский В.П., Вельбой В.Ф., Кириченко Л.М. Теплопроводность деформированных антифрикционных полимерных материалов // Композиционные полимерные материалы. – 1992.- Т.14.- С.43-45.

16. Сиренко Г.А., Дробот О.С., Свидерский В.П. Теплопроводность углетекстолигов // Композиційні полімерні матеріали. – 2000.- Т.22, №1.- С.43-46.

17. Сіренко Г.О., Шийчук О.В. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнення полімерів // Композиційні полімерні матеріали. – 2003.-Т.ХХУ.- №1.- С.49-53.

18. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я. Вплив твердого мастила і технологічних параметрів на антифрикційні та інші механічні властивості композиційного

матеріалу на основі політетрафторетилену та карбонового волокна // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004.– Т.5.- №1.– С.162-172.

19. Сіренко Г.О., Свідерський В.П., Караванович Л.В. Залежність теплофізичних властивостей полімерних матеріалів від типу і форми наповнювачів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004.– Т.5.- №3.– С.573-576.

20. Свідерський В.П., Сіренко Г.О., Кириченко Л.М., Квич М.Б., Туржанський І.О. Підвищення щільності і зносостійкості поршневих кілець автомобільних газонаповнювальних компресорних станцій // Проблеми трибології. – 2004.– №4.– С.156-167.

21. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я. Вплив твердого мастила та технологічних параметрів на механічні властивості композиційного матеріалу на основі політетрафторетилену та вуглецевого волокна // Вопросы химии и химической технологии. – 2004.- №3.– С.122-129.

22. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я. Композитний матеріал на основі політетрафторетилену. Вплив ротапринтног нанесення твердого мастила на зношування // Хімічна промисловість України. – 2004.- №5(64).– С.42-46.

23. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Вплив інтенсивної хемо-механічної обробки на поверхневі властивості вуглецевих волокон і графітів // Вопросы химии и химической технологии. – 2004.- №1.– С.134-140.

24. Мідак Л.Я., Сіренко Г.О., Свідерський В.П. Повзучість композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену при одновісному стисненні // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5.- № 4.– С.819-824.

25. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я. Дослідження впливу технологічних параметрів та твердого мастила на тертя, зношування та інші механічні властивості композиційного матеріалу на основі політетрафторетилену та карбонового волокна // Полімерний журнал. – 2004.– Т.26.- №3.– С.186-195.

26. Сіренко Г.О., Свідерський В.П., Мідак Л.Я., Дробот О.С. Вплив орієнтації структурних елементів наповнювачів на триботехнічні властивості полімерних матеріалів // Проблеми трибології. – 2004.- №2.– С.63-72.

27. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я. Вплив технологічних параметрів на антифрикційні властивості композиційного матеріалу на основі ароматичного поліаміду // Полімерний журнал. – 2004.– Т.26.- №2.– С.128-138.

28. Мідак Л.Я., Сіренко Г.О., Свідерський В.П. Повзучість композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену при одновісному стисненні // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004.– Т.5.- №4.– С.819-824.

29. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Вплив операції видалення поверхневих проміжних сполук та термомеханічної дії на активність поверхні частково-карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих із гідратцелюлозних тканин // Полімерний журнал. – 2004.– Т.26.- №2.– С.93-101.

30. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Газовиділення із вуглецевих волокон повстей на основі поліакрилонітрила // Вопросы химии и химической технологии. - 2005.- №1.– С.130-136.

31. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я., Свідерський В.П., Дробот О.С., Караванович Л.В. Вплив суміжних поверхонь на антифрикційні властивості композиційних полімерних матеріалів. Орієнтовані карбопластики // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005.– Т.6.- №2.– С.317-326.

32. Сіренко Г.О., Базюк Л.В., Свідерський В.П., Тараненко Т.М. Залежність теплофізичних властивостей від температури для багатокomпонентної композиції на основі ароматичного поліаміду // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005.– Т.6.- №3.– С.498-506.

33. Сіренко Г.О., Свідерський В.П., Мідак Л.Я., Караванович Л.В. Вплив температури на повзучість композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену при постійному навантаженні // Полімерний журнал. – 2005.– Т.27.- №3.– С.167-173.

34. Сіренко Г.О., Свідерський В.П., Базюк Л.В. Теплофізичні властивості композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду // Полімерний журнал. – 2005.- Т.27.- №4.- С.272-277.

35. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Газовідлення з вуглецевих наповнювачів у глибокому вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла. - 2005.- Т.6.- №4.- С.632-639.

36. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я., Квич М.Б. Пошук оптимального вмісту вуглецевого волокна в полімерній матриці антифрикційного композиту // Фізика і хімія твердого тіла. - 2006.- Т.7.- №1.– С.172 -176.

37. Сіренко Г.О., Федоришин О.І., Мідак Л.Я. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла. - 2006.- Т.7.- №2.– С.274-288.

38. Сіренко Г.О., Базюк Л.В., Свідерський В.П. Зв'язок теплофізичних та антифрикційних властивостей композиційних матеріалів з концентрацією багатокомпонентних наповнювачів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006.- Т.7.- №2.– С.357-366.

39. Сіренко Г.О., Квич М.Б., Кириченко В.І. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна // Фізика і хімія твердого тіла.-2006.–Т.7.-№3.-С.544-550.

40. Сіренко Г.О., Базюк Л.В., Свідерський В.П., Тараненко С.М. Вплив концентрації вуглецевого, базальтового волокон і графіту на теплопровідність та зношування композиційного матеріалу на основі ароматичного поліаміду // Полімерний журнал. - 2006.- Т.28.- №3.– С.214-222.

41. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я. Вплив твердого мастила та технологічних параметрів на тертя, зношування та механічні властивості композиційного матеріалу на основі порошку політетрафторетилену // Порошкова металургія. – 2006.- №5-6.- С.21-32.

42. Сіренко Г.О., Базюк Л.В., Мідак Л.Я. Вплив складу полімерної композиції на основі ароматичного поліаміду на зношування і коефіцієнт

теплопровідності // Вопросы химии и химической технологии. - 2006.- №3.- С.107-117.

43. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Вплив температури кінцевої термообробки карбонових волокон на стадії карбонізації при 1473-1623 К на газовиділення у високому вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла.- 2007.- Т.8, №1.-С.140-146.

44. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Газовиділення з графітованих волокон, покритих піровуглецем // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №2. – С.374-379.

45. Сіренко Г.О., Базюк Л.В. Вплив параметрів графітів на зносостійкість композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №2. – С.397-404.

46. Сіренко Г.О., Базюк Л.В., Шийчук О.В. Залежність показників фізико-механічних властивостей композитного матеріалу на основі політетрафторетилену від параметрів розподілу вуглецевих волокон// Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №3. – С.601-609.

47. Сіренко Г.О., Квич М.Б., Мідак Л.Я. Структура та фазовий склад поверхневих плівок карбонового волокна, омідненого в присутності PbS // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №1. – С.153-161.

48. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я., Федоришин О.І. Фізико-хімія поверхні вуглецевих волокон, підданих термічній і механічній діям // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №3. – С.621-631.

49. Сіренко Г.О., Базюк Л.В. Залежність фізико-механічних властивостей композитного матеріалу від параметрів розподілу волокон за довжинами // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.9. – № 4. – 2008. – С.909–915.

50. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я., Складанюк М.Б. Мас-спектральний аналіз газовиділення з вуглецевих волокон, покритих тонкими шарами міді // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, №1. – С. 215-228.

51. Сіренко Г.О., Базюк Л.В., Мідак Л.Я., Свідерський В.П., Дробот О.С. Залежність антифракційних властивостей карбопластиків з орієнтованими волокнами від температури суміжної поверхні пари тертя // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, №4. – С.929-934.

52. Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Складанюк М.Б., Сабадах Н.І., Свідерський В.П., Кириченко Л.М., Ільницький Р.В. Антифрикційні властивості пластичних мастил, наповнених ламінарними сполуками графіту, які інтеркальовані FeCl_3 та покриті $\text{Cu}^0\text{-Cu}_2\text{O-CuO}$ або $\text{Cu}^0\text{-Cu}_2\text{O}$ // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 4.– С. 904 – 913.

53. Сіренко Г.О., Свідерський В.П., Солтис Л.М., Новіков І.І., Захаренко В.П. Вплив сталих та динамічних навантажень на процеси зношування, тертя та зміну шорсткості поверхонь полімерних композитів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12., №4. – С. 1050-1065.

54. Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Складанюк М.Б. Фізико-хімічні процеси міднення карбонізованих волокон на основі гідратцелюлози та вплив їх на зміну мікрошорсткості спряжених поверхонь полімерний композит – метал під час тертя та зношування Сіренко, // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13. – № 2. – С. 500-508.

55. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я., Кравець І.В. Вплив вмісту компонентів композиційного полімерного матеріалу на основі політетрафторетилену на його протизносні властивості // Математичні методи в хімії і біології. – 2013. – Т. 1, № 1. – С. 156-164.

56. Сіренко Г.О., Базюк Л.В. Вплив параметрів розподілу вуглецевих волокон на фізико-механічні властивості композитного матеріалу на основі політетрафторетилену // Математичні методи в хімії і біології. – 2013. – Т. 1, № 1. – С. 165-174.

57. Сіренко Г.О. , Мідак Л.Я. , Солтис Л.М. , Пахомов Ю.Д. Орієнтація волокнистих наповнювачів полімерного композиту та її вплив на зношування

і параметри мікрошорсткості поверхонь тертя // Математичні методи в хімії і біології. – 2013. – Т. 1, № 2. – С. 55-64.

58. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я., Кравець І.В. Вплив вмісту компонентів композиційного полімерного матеріалу на основі політетрафторетилену на його механічні властивості // Математичні методи в хімії і біології. – 2013. – Т. 1, № 2. – С. 162-168.

59. Сіренко Г.О., Складанюк М.Б., Солтис Л.М. Металізація вуглецевих волокон подвійними та потрійними мідними композиціями // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 1. – С. 185-192.

60. Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Складанюк М.Б., Луцась А.В. Вплив технологічних та трибологічних чинників на ефект післядії та зносостійкість полімерних композитів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 2. – С. 360-372.

61. Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Складанюк М.Б. Кореляційний зв'язок між ефектами післядії за шорсткістю поверхонь металевого контртіла та карбопластика // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 2. – С. 388-397.

62. Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Складанюк М.Б. Вплив природи та твердості поверхонь металевих контртіл на зношування карбоволокниту // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 4. – С. 734-741.

63. Сіренко Г.О., Солтис Л.М. Явище удосконалення турбостратної структури вуглецевих волокон під час динамічного контакту поверхонь твердих тіл // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17, № 1. – С. 134-143.

64. Сіренко Г.О., Сулима І.В., Солтис Л.М., Свідерський В.П. Вплив природи та параметрів розподілу за розмірами частинок графітів на фізико-механічні властивості полімерних композитів на основі ароматичного поліаміду // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т.17. – №4. – С.611-620.

65. Складанюк М.Б. Фізико-хімія металізації поверхонь та трибологічні властивості високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон,

отриманих за хемо-механо-активаційною технологією: автореф. дис. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.18 / ДВНЗ "Прикарпат. нац. ун-т ім. В. Стефаника". – Івано-Франківськ: 2015. – 24 с.

66. Сіренко Г.О. Створення антифрикційних композиційних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. ...доктора техн. наук. – Київ: Ін-т матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 1997. – 431с.

Наукове видання

Геннадій Сіренко
Марія Складанюк
Оксана Комашко

ФІЗИКО-ХЕМІЯ ТА ТЕХНОЛОГІЯ
ОРГАНІЧНИХ І НЕОРГАНІЧНИХ
КАРБОНОВИХ ВОЛОКОН

Редактор – Сіренко Г. О.
Коректор – Складанюк М.В.
Комп'ютерна верстка – Голіней О. М.

Підписано до друку 19.08.2019. Формат 60x84/8
Папір офсетний. Друк цифровий.
Гарнітура «Times New Roman». Ум. друк. арк. 19,56
Наклад 100. Зам. № 104 від 19.08.2019.

Видавець: Супрун В. П.
м. Івано-Франківськ, вул. Володимира Великого, 12а/Х
тел./ф.: (0342) 71-04-40, e-mail: printsv@ukr.net
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготовлювачів
і розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ІФ № 25 від 17.10.2015 р.

Друк: підприємець Голіней О. М.
76008, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128
тел.: (0342) 58-04-32, +38 050 540 30 64