ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 2 (2006) С. 274-288

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 2 (2006) P. 274-288

УДК 543. 51; 544. 173

ISSN 1729-4428

Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак

Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Досліджено вплив температури кінцевої термообробки та випробувань на газовиділення із карбонових волокон на основі гідратцелюлози за допомогою мас-спектрального аналізу. Проаналізовано зміну співвідношення CO/CO_2 від температури випробувань. Приведено результати pH-метричного та термографічного аналізу карбонових волокон.

Ключові слова: карбонові волокна, температура термообробки, температура випробувань, мас-спектри, термограми.

Стаття поступила до редакції 18.12.2005; прийнята до друку 15.02.2006.

Вступ

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 HB, низький опір міжшаровому зсуву та ламелярність структури не забезпечують антифрикційні властивості твердих мастил. На ці властивості впливає температура, тиск, фізичні або хімічні активні середовища і вакуум. Роль пари і газів у забезпеченні мастильної дії графіту вперше досліджено в роботі [1]. Але виявилося, що пара і газ у високому вакуумі мало впливають на тертя MoS_2 [2], але для графіту цей вплив значний [1].

Дослідження залежності газовиділення з твердих мастил від температури у вакуумі $1\cdot10^{-6}$ мм. рт. ст. показали, що за сумарним об'ємом газовиділення тверді мастила розташовані у ряд: ПТФЕ > графіт > MoS_2 > WS_2 > WSe_2 ≈ $NbSe_2$, при цьому в інтервалі температур 523 – 1123 К об'єм газовиділення з графіту зростає на 105 % [3].

Оцінка газовиділення з твердих мастил, його складу і кінетики зміни з температурою у вакуумі $1\cdot10^{-6}$ мм рт. ст. вперше проведена в роботі [4]. 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 $2(H_2^+)$, $18(H_2O^+)$, $28(CO^+)$, $44(CO_2^+)$, $64(SO_2^+)$. Знайдено, що сумарне газовиділення найбільше з графіту, при цьому зі зростанням температури від 344 до 894 К газовиділення мас $2(H_2^+)$, $28(CO^+)$, $44(CO_2^+)$ збільшується, $64(SO_2^+)$ не змінюється та $18(H_2O^+)$ зменшується, а відпалення графіту у вакуумі приводить до відсутності виділення маси $64(SO_2^+)$, зростання виділення мас $2(H_2^+)$, $28(CO^+)$, $44(CO_2^+)$ та зменшення виділення маси $18(H_2O^+)$.

Разом з тим, автори [5] експериментально дослідили процеси тертя твердих мастил (MoS_2, WS_2, CdJ_2, BiJ_3, фталоціанин) по міді 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 [5]. 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 $12(C^+)$, $16(CH_4^+)$, $28(CO^+)$, $44(CO_2^+)$ і маси скалок діолефінових та ацетиленових вуглеводнів $37(C_3H^+)$, $40(C_3H_4^+)$, $43(C_3H_7^+)$, $49(C_4H^+)$, а після відпалення при 3273 К в інертному газі ще й $18(H_2O^+)$. Але після прогріву у вакуумній камері маси $18(H_2O^+)$ не виявлено. Розколювання графіту привело до різкого виділення маси $12(C^+)$, $14(N^+)$, $16(CH_4^+)$, $28(CO^+)$. У разі розколювання графіту, відпаленого при 3273 К в інертному газі, в мас-спектрах виявлені маси $12(C^+)$, $14(N^+)$, $16(CH_4^+)$, 17, $18(H_2O^+)$ (максимальна інтенсивність), $28(CO^+)$.

Дослідженню сумісної дії тертям та надвисокого вакууму на газовиділення з поверхні ПТФЕ, наповненого 25 % карбонового порошку – чаді, присвячена робота [6]. Проведений аналіз складу газів, виділених у надвисокому вакуумі $4 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст., виявив маси складових вуглецевого матеріалу: $12(C^+)$, $16(CH_4^+)$, $18(H_2O^+)$, $28(N_2^+ + CO^+)$, $44(CO_2^+)$, та скалки фторорганічного полімеру ПТФЕ. У процесі тертя у вакуумі зростає маса $28(N_2^+ + CO^+)$ та маси 31, 50, 69 та інші, що відносяться до полімеру.

Як показали дослідження [7], наповнення 50 % карбоновим волокном поліацеталя приводить до зростання зносостійкості на 2 порядки, а поліаміду на 5 порядків при терті у вакуумі. Автори [7] 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 вуглецевих матеріалів із гідратцелюлози (ГЦ) складається зі стадій: обробка антипіренами, окиснення, частинна карбонізація, карбонізація та графітизація в інертному середовищі [8, 9]. За температурою кінцевої термообробки ($T_к$) вуглецеві волокнисті матеріали класифікують таким чином: частинно карбонізовані ($T_к$ = 473 – 823 К), які містять до 65 % карбону; карбонізовані ($T_к$ = 1123 – 1873 К), які містять до 98 % карбону; графітовані ($T_к$ = 2073 – 3473 К), які містять до 99,9 % карбону [10 - 15]. Час проведення карбонізації та графітизації коливається від декількох секунд до 2,5 год. [8, 10]. Температура кінцевої термообробки впливає на утворення структури карбонового волокна. Температурною межею карбонізованих і графітованих матеріалів прийнято вважати 2073 – 2173 К, виходячи з того, що при цих температурах спостерігаються перші ознаки квазіграфітації: структура карбонового волокна наближається до тривимірного упорядкування – турбостратної структури високої міри упорядкування – та мікрофібрилярності. Відповідно $T_к$ впливає на утворення оксигенвмісних та інших комплексів сполук як на поверхні, так і у міжшарових структурах [8, 16]. Ці процеси підсилюються при хемо-механічній дії на карбонові волокна, а також при терті та зношуванні [17].

Мета роботи полягала в тому, щоб дослідити вплив температури кінцевої термообробки (1123 – 2673 К) на інтенсивність газовиділень із карбонових волокон ТГН-Т у високому вакуумі та зміну співвідношення CO/CO_2 при температурах випробувань 373 – 1073 К і термомеханічній дії.

I. Експериментальна частина

Об'єкти досліджень. Досліджували частинно карбонізовані, карбонізовані та графітовані волокна, які були отримані з гідратцелюлозної тканини (ГЦ-тканини) із застосуванням суміші антипіренів $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ та $(NH_4)_2HPO_4$ (волокно ОГЦ-2) [17]. Оброблену антипіренами ГЦ-тканину термооброблювали в азоті при 723 ± 20 К із протягуванням через руркову піч опору „Таммана" зі швидкістю 150 м за годину (тканина ТГН-Т-450) із наступною відмивкою - операцією видалення вільних поверхневих сполук [18] (вуглецева тканина ТГН-Т-450-В) і подальшим відпалюванням в азоті при температурах (1123, 1473, 1623, 1873, 2273, 2573, 2673) ± 50 К. Відповідно отримували вуглецеві 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 [17]: діаметр d_B = 9 - 12 мкм, відносне подовження при розриві ε = 2 - 5 %, міцність при розтягуванні σ_B = 0,3 ± 0,05 ГПа, модуль пружності E_B = 30 ± 10 ГПа.

Тканини різали на шматки ~ 4 × 4 см і подрібнювали 3 хв. 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 [19].

Полярографічний аналіз. Зйомка полярограм витяжок із вихідних карбонових волокон проведена на приладі hν-1 у максимально можливому (для даного фону) діапазоні потенціалів на фоні: NH_4OH (1М) + NH_4Cl (1М); $LiClO_4$ (1М); 50 % водний розчин $C_2H_5OH + LiClO_4$ (0,5М).

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

pH-метричний аналіз проводили з метою вивчення зміни кислих і лужних продуктів, які можна виділити з карбонових волокон, при термомеханічній дії на них. pH водних витяжок із волокон знімали на pH-мілівольтметрі марки pH–121 після 15 хв. екстракції у бідистильованій воді при 293 К (модуль ванни 33).

Потенціометричні криві водних витяжок карбонових волокон знімали титруванням 0,02 н NaOH та 0,02 н HCl.

Мас-спектральний аналіз проводили для виявлення інтенсивності газовиділення, розподілу інтенсивностей молекулярних іонів у спектрі та зміни співвідношення інтенсивностей піків, що відповідають CO/CO_2, від температури випробувань та температури кінцевої термообробки карбонових волокон. Зйомку мас-спектрів здійснювали на модифікованому спектрометрі МХ-7301, зі спеціально розробленою вакуум-комутаційною системою напуску газів та пастками [20]. 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 Т = 373 – 1073 К.

Для дослідів використовували наважки 5 мг, 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 ~ m/e, J/J_{max} ~ m/e, lg J ~ T, ξ ~ T, де J – інтенсивність поліізотопного піку молекулярних іонів, в. о.; J/J_{max} – інтенсивність піку молекулярних іонів відносно максимального, %; J_{max} – найбільший пік при заданій температурі; m/e – масове число; lg J – десятковий логарифм інтенсивності піку молекулярних іонів; ξ – співвідношення інтенсивностей газовиділення CO/CO_2; Т – температура випробувань, К.

За допомогою системи помп, пасток, вентилів та прогріву до 1073 - 1273 К у камері для аналізу досягали вакууму: при відсутності натікання газів $1\cdot10^{-9}$ - $1\cdot10^{-8}$ мм рт. ст. при 373 - 1073 К відповідно, при натіканні – $2{,}2\cdot10^{-7}$ – $2\cdot10^{-6}$ 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 [20].

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 кульовому млинку (КМ) [19] 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 ± 0,0002 г.

II. Результати та обговорення

Полярографічний аналіз. Полярограми витяжок із карбонових волокон були повністю ідентичні полярограмам фонового електроліту для волокон із $T_к$ = 1473 та 2573 К, що вказує на відсутність у розчинах достатньої кількості полярографічно-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, $-CONH_2$, >C=O, $-COOC_2H_5$ тощо).

pH-метричний аналіз. Результати pH-метричних досліджень (експозиція 15 хв. при 293 К, модуль ванни 33) водних витяжок вихідних карбонових волокон ТГН-Т із $T_к$ = 1123, 1873 та 2673 К приведені в табл.1. Як видно з табл.1, 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.2, 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 Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$ і т. і., які гідролізуються за основним типом:

$$Na_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow NaHCO_3 + NaOH. \quad (1)$$

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

$$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2. \quad (2)$$

Якщо до розчину додати лугу, то він витрачатиметься на пригнічення гідролізу:

$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \quad (3)$$

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 (CO_3^{2-} аніон якісно не виявлений). Тому для аналізу речовин, які мають наявні кислотно-основні властивості, використовуємо чутливий метод кількісного аналізу – потенціометричне титрування.

Потенціометричний аналіз. Характер зміни pH при титруванні 0,02 н HCl водних витяжок для

Таблиця 1

pH водних витяжок із карбонових волокон ТГН-Т

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

Таблиця 2

Зміна pH водних, кислих та лужних витяжок із волокон (Тк = 1123 К) при зміні часу обробки

Реагент	Тк, К	Вихідне значення pH	ΔpH після обробки та екстракції	
			15 хв.	60 хв.
H_2O	1123	6,50 ± 0,04	+ 0,90	+ 0,97
HCl	1123	5,30 ± 0,02	+ 2,10	+ 2,33
KOH	1123	8,83 ± 0,03	- 0,98	- 1,01

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

Зразки водних витяжок із ТГН-Т ($T_к$ = 1123 К) не титруються HCl, але за кривою титрування NaOH можна зробити припущення про наявність у розчині карбонатної кислоти (pK = pH ½ = 7,2) у кількості 0,9 мг-екв./л. Титрування витяжок із волокон ТГН-Т із $T_к$ > 1123 К дозволило визначити вміст солей карбонатної кислоти 0,7; 0,5; 0,4; 0,3; 0,25; 0,2 мг-екв./л для $T_к$ = 1473, 1623, 1873, 2273, 2573 та 2673 К відповідно, що відповідає схемі отримання волокна ТГН-Т:

Волокно ГЦ-2 + [$(NH_4)_2HPO_4$ / $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$] → ОГЦ-2 → [723 К ($N_2$)]

→ ТГН-Т–450 [H_2CO_3 (3,5 мг-екв./л); H_3BO_3 (8,6 мг-екв./л)] → (відмивка) →

ТГН-Т-450-В → [1123 К (N_2)] → ТГН-Т-850 [H_2CO_3 (0,9 мг-екв./л)]

→ [1473 К (N_2)] → ТГН-Т-1200 [Na_2CO_3 (0,7 мг-екв./л)] → [1623 К (N_2)]

→ ТГН-Т-1350 [Na_2CO_3 (0,5 мг-екв./л)] → [1873 К (N_2)] →

→ ТГН-Т-1600 [Na_2CO_3 (0,4 мг-екв./л)] → [2273 К (N_2)] →

→ ТГН-Т-2000 [Na_2CO_3 (0,3 мг-екв./л)] → [2573 К (N_2)] →

→ ТГН-Т-2300 [Na_2CO_3 (0,25 мг-екв./л)] → [2673 К (N_2)] →

→ ТГН-Т-2400 [Na_2CO_3 (0,2 мг-екв./л)].

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

Перетворення та взаємодія антипіренів з карбоном поверхні волокон. Використовуючи [21-26], 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 2673 К. Зі збільшенням температури вище 373 К $(NH_4)_2HPO_4$ розкладається на ортофосфатну монокислоту та амоніак [23]:

$$(NH_4)_2HPO_4 \xrightarrow{T>373K} H_3PO_4 + 2NH_3\uparrow \qquad (4)$$

При 486 К ортофосфатна кислота (температура топлення $T_т$ = 316 К [23]) вже втрачає ½ H_2O [23] і при 473 К [24], 533К [23] утворюється димер пірофосфатної кислоти [24] (із $T_т$ = 334 К [21, 23]):

$$2H_3PO_4 \xrightarrow{T} H_4P_2O_7 + H_2O,$$

з якої при 573 К [23, 24] утворюються полімери циклічної метафосфатної кислоти із загальною формулою $H_nP_nO_{3n}$ [21], де n = 3 – 8 [22]:

$$n(H_4P_2O_7) \xrightarrow{T=573K} 2(HPO_3)_n + nH_2O. \qquad (5)$$

Полімери $(HPO_3)_n$ мають $T_т$ ~ 313 К і $T_{кип.}$ ~ 1073 К [23]. При подальшому підвищенні 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 ≤ 90) та циклічні полімери з n ≥ 3 [24]. І при подальшому підвищенні температури полімер $(HPO_3)_n$ втрачає H_2O до утворення фосфатного ангідриду P_4O_{10} [24]. 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…10^5 атомів фосфору і $T_т$ = 315,5 К [21-23].

У разі утворення поліфосфатів на поверхні карбонових волокон при нагріванні відбувається поступовий перехід із відщепленням P_4O_{10} за схемою [22]:

$$\text{метафосфат} \xrightarrow[-P_4O_{10}]{T} \text{пірофосфат} \xrightarrow[-P_4O_{10}]{T} \text{ортофосфат}.$$

Солі метафосфатних кислот теж існують у полімерній формі, в т. ч. і фосфат бору $(BPO_4)_n$ ($T_т$ = 1723 К) у вигляді тривимірної сітки [24]. Поліфосфатні і поліметафосфатні кислоти та їх солі утворюють на карбоновому волокні фазу скла [22]. 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 [24]:

$$P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4,$$

а поліфосфатні та поліметафосфатні кислоти при кімнатній температурі ступенями, повільно (місяцями) приєднують воду, перетворюючись у H_3PO_4 [22]. 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 $T_к$ = 1123 К у середовищі CH_4, крапель в'язкої, добре розчинної у воді, прозорої рідини при зберіганні їх ~ 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 іон $(PO_4)^{3-}$. 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:

$$(4HPO_3)_n + 6nNaOH \rightarrow (Na_6P_4O_{13})_n + 5nH_2O. \qquad (6)$$

Ці процеси добре відбиваються на кривих титрування.

Відомо [27], що бор при високотемпературному піролізі волокон активно взаємодіє з найбільш реакційно здатним неупорядкованим вуглецем. За

даними ІЧ-спектроскопії [28], при піролізі фенол-формальдегідних смол при T > 873 K 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 $T_к$ = 873 – 1073 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 [21-25]. Антипірен $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ втрачає 10 молекул води вже при $T_к$ < 673 K [23]. Тоді перетворення антипірену при $T_к$ > 673 K слід розглядати для $Na_2B_4O_7$, який має $T_т$ = 1014 K [23] і температуру розкладу $T_{кип.} > T_{розкл.}$ = 1848 K [23]. При низьких температурах (до 923 – 973 K) відбувається розклад тетраборату та зміна кристалічної структури зі звільненням оксиду бору:

$$Na_2B_4O_7 \rightarrow 2NaBO_2 + B_2O_3. \quad (7)$$

Оскільки температура м'якшення скла B_2O_3 $T_м$ ~ 873 K, температура топлення кристалів $T_т$ ~ 567 K [23], 573 K [21] та 723 K [22], 738 K [23, 24] і температура кипіння $T_{кип.}$ = 2133 K [23], 2523 K [22], тому при термообробці при $T_к \geq$ 723 K ГЦ-волокна з просоченням тетраборатом натрію, B_2O_3 буде знаходитися у стопленому вигляді і при охолодженні буде утворювати фазу скла [22].

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 [21, 22]:

$$\left.\begin{array}{l}(B_2O_3)_n + nH_2O \rightarrow 2(HBO_2)_n \\ 3(HBO_2)_n + nH_2O \rightarrow (H_5B_3O_7)_n \\ (H_5B_3O_7)_n + 2nH_2O \rightarrow 3nH_3BO_3\end{array}\right\} \quad (8)$$

Оскільки реакції (8) проходять із великою ймовірністю, то карбонові волокна ТГН-Т ($T_к$ = 723 K) дають у водній витяжці pH < 7. При нагріванні H_3BO_3 починає розкладатися при T >343 K і втрачає вже при 573 K 1,5 молекули H_2O [23], при подальшому нагріванні ортоборна кислота конденсується в метаборну [21, 24]:

$$n(H_3BO_3) \rightarrow (HBO_2)_n + nH_2O, \quad (9)$$

і далі – в тетраборну [24]:

$$4(HBO_2)_n \rightarrow (H_2B_4O_7)_n + nH_2O,$$

і врешті-решт – в борний ангідрид [21, 24]:

$$(H_2B_4O_7)_n \rightarrow 2(B_2O_3)_n + nH_2O.$$

Автори [27, 29] довели, що кристалічні фази B_4C у карбонізованих матеріалах починають утворюватися при 1473 – 1573 K (так, за 10 год. витримки при 1500 K утворюється 40 – 50 % карбідів) за схемою [22]:

$$2(B_2O_3)_n + 7nC \rightarrow (B_4C)_n + 6nCO \quad (10)$$

Окрім того, для кристалічного B_2O_3 G^0_f = -1194 кДж/моль [22] (де ΔG^0_f – 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) [22]:

$$2B_2O_3 + P_4O_{10} \rightarrow 4BPO_4; \quad (11)$$

$$B_2O_3 + CO_2 \rightarrow B_4C + CO, \quad (12)$$

і саме тому B_2O_3 не відновлюється карбоном при надвисоких температурах [22]. Так, для реакції

$$B_2O_3 + 3C \rightarrow 2B + 3CO \quad (13)$$

зміна потенціалу Гіббса залежить від температури і підпорядкована рівнянню [22]:

$$\Delta G^0_т = 950 - 0{,}494\ T\ [кДж].$$

Тоді, при температурі м'якшення скла B_2O_3 зміна потенціалу Гіббса дорівнює ΔG^0_{873} = + 519 кДж, при температурах топлення кристалів B_2O_3 ΔG^0_{567} = + 670 кДж та ΔG^0_{738} = + 585 кДж, а при температурах кінцевої термообробки карбонового волокна $T_к$ = 723 – 1873 K $\Delta G^0_т$ змінюється від ΔG^0_{723} = + 593 до ΔG^0_{1873} = + 25 кДж. І лише при $T_к$ = 2273 – 2673 K виконуються термодинамічні умови принципового здійснення довільного (без витрат роботи) протікання хімічної реакції (13) у прямому напрямку:

$$\Delta G^0_т < 0,$$

тобто $\Delta G^0_т$ змінюється від ΔG^0_{2273} = - 173 до ΔG^0_{2673} = - 370 кДж. Ці температури вище температури кипіння B_2O_3 при p^0 = 0,101325 МПа, для якої ΔG^0_{2133} = -104 кДж (викликає сумнів, що при таких температурах придатне рівняння $\Delta G^0_т = f(T)$, наведене в [22]).

При T = 2573 – 2773 K реакція (12) проходить майже з повним виходом. Оскільки температури кипіння $T_{кип.}(B_2O_3)$ = 2133 K, $T_{кип.}(NaBO_2)$ = 1707 K, то $NaBO_2$ частково випаровується при високих температурах (1500 – 1700 K) і не накопичується з підвищенням температури (аналогічно і B_2O_3 при T > 2140 - 2200 K). Тому показник pH водних витяжок ТГН-Т ($T_к \geq$ 1473 K) має pH > 7, який зростає з підвищенням кінцевої температури термообробки $T_к$ карбонових волокон, отриманих за однією технологією. У цьому випадку pH водних витяжок зумовлений гідролізом $NaBO_2$ та B_2O_3 водою за схемою:

$$\left.\begin{array}{l}4NaBO_2 + H_2O \rightarrow Na_2B_4O_7 + 2NaOH; \\ B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3BO_3\end{array}\right\} \quad (14)$$

При нейтралізації H_3BO_3 не утворюються тетраборати, які містять іон $(BO_3)^{3-}$, а кінцевим продуктом реакції є тетраборати, метаборати і солі інших поліборних кислот [22]:

$$\left.\begin{array}{l}4H_3BO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2B_4O_7 + 7H_2O \\ H_3BO_3 + NaOH \rightarrow NaBO_2 + 2H_2O,\end{array}\right\} \quad (15)$$

врахуємо при цьому, що водні розчини $Na_2B_4O_7$ внаслідок гідролізу дають лужну реакцію [21].

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 $T_к$ = 723 K, 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) $(NH_4)_2HPO_4$ і $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ складним чином взаємодіють із поверхнею карбонового волокна з утворенням термотривких сполук. Як частинне видалення сполук взаємодії карбону з антипіренами на низькотемпературній стадії (після $T_к$ = 723 К), так і термообробка в інертному середовищі азоту, дозволяє отримати відносно чисті поверхні карбонових волокон ТГН-Т, імовірно покритих тугоплавкими сполуками: $(B_4C)_n$, $(B_2O_3)_n$, полі фосфатними і поліборатними кислотами та полі-фосфатами і поліборатами у стані скла.

Взаємодія оксигену з карбоном. Ненасиченість крайових атомів карбону приводить до взаємодії з іншими атомами (переважно O; H) з утворенням груп [16, 30 - 33] за моделлю [9].

Взаємодія оксигену 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 К та тиску p = 0,101325 МПа), константи рівноваги K^0_p (при p = 0,101325 МПа) при 1073 та 1573 К і відносна швидкість хімічних реакцій W при 1073 К та тиску p = 0,10132 МПа простих реакцій газо-графітових систем приведені в [32, 33]. Узагальнення цих результатів приводить до таких реакцій (табл. 3).

Можливі реакції [33]:

$$CO_2 + 4\,H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \quad (28)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad (29)$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2\,. \quad (30)$$

Більшість реакцій (16) – (19), (21), (23) – (27) екзотермічні. Реакція (16) на 5 – 8 порядків перевищує інші реакції. Згідно [33], розпад H_2, O_2, H_2O на атоми (а води на H^+ і OH^-) при T < 1500 К практично не відбувається, тоді реакції (16) – (30) до цих температур можна розглядати як молекулярні. Структура рівноваги продуктів реакцій буде визначатися процесами вторинних реакцій. У механізмі перетворень простих сумішей C – CO – CO_2 – H_2O – CH_4 необхідно зважити на те, що оксиген витрачається лише на утворення CO та (або) CO_2. Звідси можливі такі прості вторинні реакції C із H_2O, H_2, CO_2 та інші: (19), (20), (21), (23), (25), (28), (29), при цьому лише реакції (19), (20), (23) є незалежними [33]:

$$(25) = -\,(20) + (23)$$

$$(28) = -\,2(20) + (19) + (23)$$

$$(21) = (20) - (19)$$

$$(29) = (19) - (23).$$

Враховуючи дані [30 - 33] та табл. 3, утворення та розклад поверхневих складних комплексів на активних центрах карбонових волокон C_s можна представити рівняннями:

$$nC_s + mO_2 \rightarrow [C_n(O_2)_m]_s \quad (31)$$

$$[C_n(O_2)_m]_s \rightarrow nCO_2 \quad (32)$$

$$nC_s + ½mO_2 \rightarrow [C_n(O)_m]_s \quad (33)$$

$$[C_n(O)_m]_s \rightarrow mCO \quad (34)$$

$$[C_n(O)_m]_s + ½mO_2 \rightarrow [C_n(O_2)_m]_s \quad (35)$$

Таблиця 3

Тепло (ΔH^0_{298}), константи рівноваги (K^0_p) і відносна швидкість (W) простих реакцій газо-графітових систем [32, 33]

№ реак-ції	Реакція	ΔH^0_{298}, кДж	lg K^0_p		W
			1073 K	1573 K	
(16)	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-406,4	17,26	13,18	$1 \cdot 10^5$
(17)	$C + ½O_2 \rightarrow CO$	-246,4	18,15	16,65	
(18)	$CO + ½O_2 \rightarrow CO_2$	-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)	$½O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$	-482,2	-15,66	-15,35	

$$nC_s + mCO_2 \leftrightarrow [C_n(O)_m]_s + mCO \quad (36)$$

$$[C_n(O)_m]_s \rightarrow nCO + nC_s \quad (37)$$

$$mCO + nC_s \rightarrow [C_n(O)_m]_s \quad (38)$$

$$[C_n(O)_m]_s \rightarrow mCO \quad (39)$$

$$nC_s + mH_2O \leftrightarrow [C_n(H_2O)_m]_s \quad (40)$$

$$nC_s + mH_2O \rightarrow [C_n(O)_m]_s + mH_2 \quad (41)$$

$$[C_n(O)_m]_s + mH_2O \rightarrow [C_n(O_2)_m]_s + mH_2 \quad (42)$$

$$nC_s + mH_2 \leftrightarrow [C_n(H_2)_m]_s + nCH_4, \quad (43)$$

де n > m.

За [32] вода каталізує реакції (16) і (31). Якщо поверхня графіту сильно дефектна (а поверхня карбонових волокон є такою за технологією отримання та інтенсивним дробленням у високообертовому пристрої МРП-1), то можливе утворення комплексів $[C_3(O)_2]_s$ [32, 34].

Поверхневі оксиди карбону є стійкими твердими комплексами, які руйнуються при нагріві 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 при різних температурах і тисках, що пояснюється протіканням вторинних реакцій при руйнуванні комплексів [35]. 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 при 1140 – 1150 К [29]. Особливість цих досліджень полягає в тому, що зразки були нормалізовані при 823 К (виключено вплив вологості зразків) і було забезпечено неперервне видалення газів із реакційної зони волокон, що значно обмежило вторинні реакції.

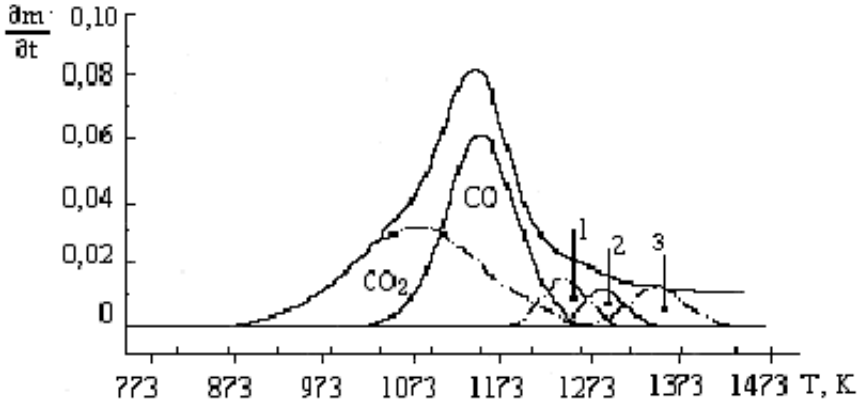

Рис. 1. Розподіл Гаусса для залежностей першої похідної втрати маси від температури (за кривою термогравіметричного аналізу) [35]:
1, 2, 3 –високотемпературні ділянки виділення CO_2 і CO.

Втрати маси автор [35] пояснив розкладом поверхневих оксидів карбону [36]. За кривою розподілу Гаусса для залежності першої похідної втрати маси від температури разом із даними газового аналізу (рис. 1 [35]) 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 C, O_2, CO_2, H_2O у поверхневих шарах карбонових волокон є складним.

У приповерхневому шарі карбонових волокон під час розкладу кисневих та інших комплексів можливі вторинні реакції взаємодії кінцевих продуктів розкладу: CO_2, H_2, H_2O між собою та з C_s із утворенням CH_4, CH_3OH, HCOOH, CO і H_2O (табл. 4); CO і H_2 з утворенням $C_nH_{2n+1}OH$ та CO, H_2 і C_nH_{2n} із утворенням $C_nH_{2n+1}CHO$ (табл. 5) [33]. За [33] можлива реакція:

$$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n + m/2)H_2. \qquad (69)$$

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

Первинний акт окиснення C_s (до 873 К) зводиться до адсорбції молекул на поверхні, закріплення їх на дефектах або краях кристалітів та хімічної взаємодії з карбоном із утворенням кисневих комплексів. Активні центри карбону вибірково хемосорбують H_2, H_2O, CO_2, CO. За даними [16, 30, 31, 35] активні центри, які сорбують H_2O, займають ~ 2 % поверхні графіту, а (CO_2 + CO) ~ 0,5 %.

При термомеханічній 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 [37]. 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 $C_i^*C_s$, $C_i^*O_i$, $C_i^*O_iV_2$ та інші [38], де O_i – атом кисню у міжвузлових місцях кристалічної ґратки, а V_2 – дивакансія.

У [39] показано вплив C_i на утворення кисневих донорів в інтервалах температур 573 – 773 К, 873 – 1173 К і преципітації оксигену при 973 – 1373 К. 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 [40].

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

Підтвердженням цьому є оцінка енергії зв'язку комплексів [C(O)] та $[C(O_i)]$ і $[C(O_i)_2]$: $E[C_s(O)]$ = 1,1 еВ [39]; $E[C_s(O_i)]$ = 0,8 еВ [41]; $E[C_s(O_i)_2]$ = 1,0 еВ [41]. Енергія зв'язку цих комплексів збігається з ентальпією утворення молекул CO [37].

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 інтеґральними для всіх випробувань. Віднесення масових чисел молекулярних іонів (табл. 6) здійснено за [5, 9, 16-18, 30, 31, 33, 41 - 43]. На рис. 2 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 $T_к$ = 1123, 1873, 2273, 2573, 2673 К. Як видно з рис. 2, зі зростанням температури випробувань інтенсивність газовиділень із поверхні волокон збільшується, але при зростанні $T_к$ – зменшується.

На рис. 3. представлені графіки залежностей газовиділень характерних піків молекулярних іонів із масою 2 (H_2^+), 12 (C^+), 28 (CO^+), 44 (CO_2^+) від температури випробувань для карбонових волокон із різною $T_к$ = 1123 – 2673 К. Інтенсивність

Таблиця 4

Тепло (ΔH^0) та константи рівноваги (K_p^0) вторинних реакцій CO_2 з утворенням органічних продуктів [33]

№ 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)	$CO_2 + H_2O \rightarrow HCOOH + {}^1/_2O_2$	+256	-	+256	-
(55)	$CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + {}^3/_2O_2$	+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

Таблиця 5

Тепло (ΔH^0) та константи рівноваги (K_p^0) вторинних реакцій CO з утворенням органічних продуктів [33]

№ 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

газовиділень зі збільшенням температури випробувань зростає, а зі збільшенням $T_к$ – помітно зменшується.

Як видно з рис. 2 і 3, температура кінцевої термообробки суттєво впливає на інтенсивність газовиділень із поверхні карбонових волокон.

На рис. 4 показано графіки залежності сумарного газовиділення з волокон від температур випробувань 393 – 1073 К для температур карбонізації $T_к$ = 1123 – 2673 К. Залежність має лінійний характер для всіх температур випробувань. Результати, що представлені на рис. 4, 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. 2) 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 %.

Таблиця 6

Віднесення масових чисел мас-спектральних досліджень карбонових волокон [5, 9, 16-18, 30, 31, 33, 41 - 43]

Масові числа	Віднесення	Масові числа	Віднесення
1	H^+	49	$(C_4H)^+$, $(CO_2)^+$
2	H_2^+	51	$(C_4H_3)^+$
12	C^+	52	$((CH)_4)^+$
13	C^+, N^+	53	$(C_4H_5)^+$
14	C^+, $(CH_2)^+$, N^+	54	$(C_4H_6)^+$
15	$(CH_3)^+$, N^+	55	$(C_4H_7)^+$
16	$(CH_4)^+$, O^+	56	$((CO)_2)^+$, $(C_4H_8)^+$ $(C_3H_4O)^+$
17	$(H_2O)^+$, $(OH)^+$, $(CH_4)^+$, O^+	57	$(C_4H_9)^+$
18	$(H_2O)^+$, O^+, $(CH_4)^+$	58	$(C_4H_{10})^+$, $(C(OH))_2^+$, $(C_2H_5COH)^+$
19	$(H_2O)^+$	59	$(C_4H_{10})^+$, $(C_2O_2H_3)^+$, $(C(H_2O))_2^+$, $(C_3H_7O)^+$
20	$(H_2O)^+$	60	$(C_3H_7OH)^+$, $(C(H_2O)_2)^+$, $((CO)_2H_3)^+$
25	$(C_2H)^+$	64	$(C_4O)^+$
26	$((CH)_2)^+$, $(CO)^+$	68	$(C_3(O_2))^+$
27	$(CO)^+$, $(N_2)^+$, $(C_2H_3)^+$	69	$(C_3O_2)^+$
28	$(CO)^+$, $(N_2)^+$, $((CH_2)_2)^+$	72	$(C_3H_7CHO)^+$, $(C_2(O)_3)^+$
29	$(CO)^+$, $(N_2)^+$, $((CH_2)_2)^+$, $(C(OH))^+$	74	$(C_4H_9OH)^+$
30	$(CO)^+$, $(N_2)^+$	76	$(C_6H_4)^+$
32	$(O_2)^+$, $(CH_3OH)^+$, $(CO)^+$	78	$(C_6H_6)^+$
36	$(C_3H)^+$	79	$((C_2O)_2)^+$
37	$(C_3H)^+$	80	$((C_2O)_2)^+$
38	$(C_3H_2)^+$	84	$((CO)_3)^+$
39	$(C_3H_3)^+$	86	$(C_4H_9CHO)^+$
40	$(C_3H_4)^+$, $(C_2O)^+$, Ar^+	87	$((CO_2)_2)^+$
42	$((CH_2)_3)^+$, $(C_2(H_2O))^+$, $(C_2(OH))^+$, $(C_3H_6)^+$	88	$((CO_2)_2)^+$, $(C_5H_{11}OH)^+$
43	$(C_3H_7)^+$	92	$(C_5O_2)^+$
44	$(CO_2)^+$, $(C_3H_8)^+$	94	$(C_6H_5OH)^+$
45	$(CO_2)^+$, $(CO_2H)^+$	99	$(C_3O_4)^+$
46	$(C_2H_5OH)^+$, $(HCOOH)^+$, $(CO_2)^+$	100	$(C_3O_4)^+$
47	$(CO_2)^+$	132	$((CO_2)_3)^+$
48	$(CO_2)^+$	136	$((C_3O_2)_2)^+$

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 при температурі 393 К становить 25 %, при 473 - 873 К – до 15 %, при 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.

На рис. 5 показано графік зміни співвідношення інтенсивностей піків мас 28 (CO^+) та 44 (CO_2^+) при зміні температури випробувань для температур кінцевої термообробки 1123 – 2673 К. Як видно з рис. 5, 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 іону з масою 28, у той час як інтенсивність іону 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.

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

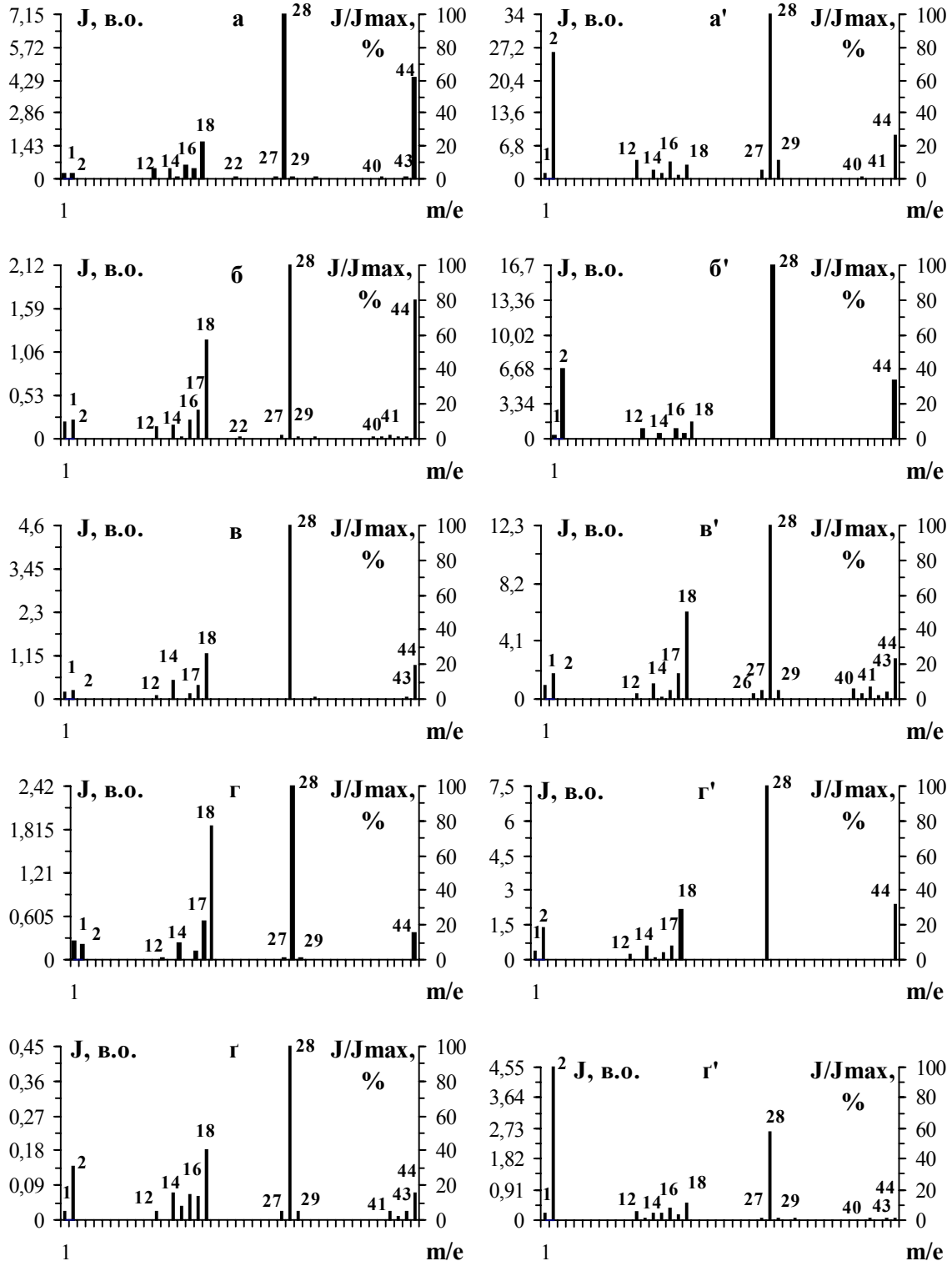

Рис. 2. Мас-спектри та розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку при температурах випробувань 573 К (а, б, в, г, ґ) та 1073 К (а’, б’, в’, г’, ґ’) для карбонових волокон із температурою кінцевої термообробки 1123 К (а, а’); 1873 К (б, б’); 2273 К (в, в’); 2573 К (г, г’); 2673 К (ґ, ґ’).

Термографічний аналіз. На рис. 6 приведені термограми вихідних волокон, що попередньо подрібнені при 7000 обертів ножа за хв. у дробарці до насипної густини 40 кг/м^3 (1); цих же волокон (1) після динамічного відпалу від 293 до 953 К зі швидкістю 0,05 – 0,07 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 К/с (4). За цією програмою були досліджені карбонові волокна з температурою кінцевої термообробки $T_к$ = 1123 (а), 1473 (б), 1623 (в), 1873 (г), 2273 (ґ) та 2573 (д) К. Результати розшифровки термограм зведені в табл. 7, де позначено: T_{min} – температура піку ендоефекту; T_{0max} – температура початку екзоефекту; T_{max} – температура піку екзоефекту.

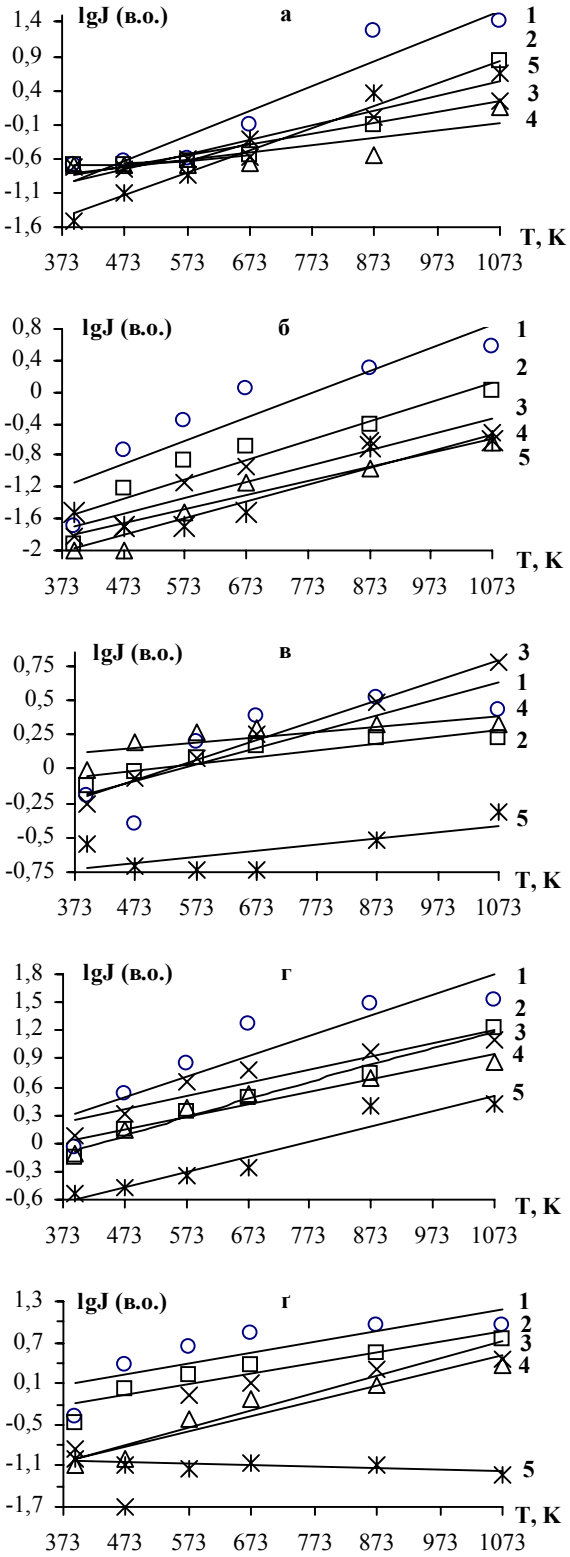

Рис. 3. Графіки залежностей газовиділень молекулярних іонів мас $2(H_2^+)$ (а); $12(C^+)$ (б); $18(H_2O^+)$ (в); $28(CO^+)$ (г); $44(CO_2^+)$ (ґ) від температури випробувань для карбонових волокон із $T_к$: 1123 К (**1**), 1873 К (**2**), 2273 К (**3**), 2573 К (**4**), 2673 К (**5**).

Як видно з рис. 6 і табл. 7, маніпуляції з карбоновим волокном за програмою досліджень

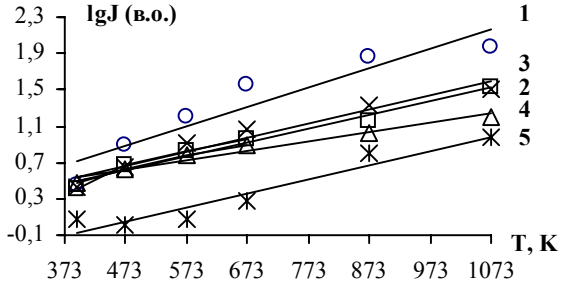

Рис. 4. Графіки залежності сумарного газовиділення з карбонових волокон від температури випробувань для карбонових волокон із T_K: 1123 К (**1**), 1873 К (**2**), 2273 К (**3**), 2573 К (**4**), 2673 К (**5**).

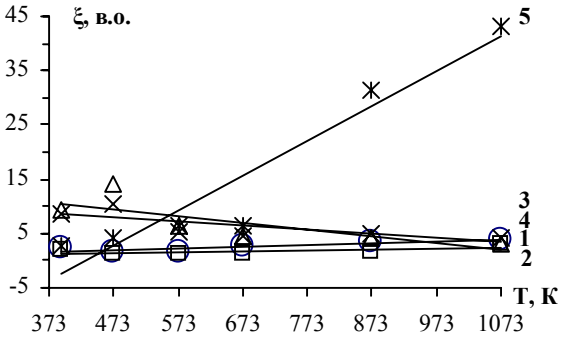

Рис. 5. Графіки залежності співвідношення інтенсивностей піків 28 та 44 від температури випробувань для карбонових волокон із T_K:1123 К (**1**), 1873 К (**2**), 2273 К (**3**), 2573 К (**4**), 2673 К (**5**).

виявили такі закономірності. Температура ендоефекту вихідного волокна лежить у межах 368 – 372 К (до $T_к \leq 1623$ К, після $T_к \geq 1873$ К ендоефект відсутній). Після відпалу температура піку ендоефекту лежить у межах 370 – 382 К і зсувається на 0 – 12 К у високотемпературну ділянку. Після 200 год. подрібнення вихідного волокна в кульовому млинку ендоефект поглиблюється і температура піку становить 376 – 388 К і зсувається у високотемпературну ділянку на 4 – 12 К. Відпал подрібненого волокна ще переміщає цей пік на 0 – 12 К у високотемпературну ділянку (табл.7), при цьому прояв ендоефекту спостерігається в межах $T_к \leq 1873$ К для двох останніх процедур. Цей ендоефект можна віднести до втрати вільної і слабозв'язаної з волокном H_2O.

Відносно екзоефекту спостерігається загальна закономірність: відпал вихідного волокна зміщує температури початку T_{0max} і піку T_{max} екзоефекту у високотемпературну ділянку, а 200 год. подрібнення вихідного волокна у кульовому млинку зміщує ці показники у низькотемпературну ділянку, і тим більше, чим вище $T_к$; відпал подрібненого волокна зміщує ці показники у високотемпературну ділянку, але при цьому не досягаються температури вихідного волокна до і після відпалу (рис. 6).

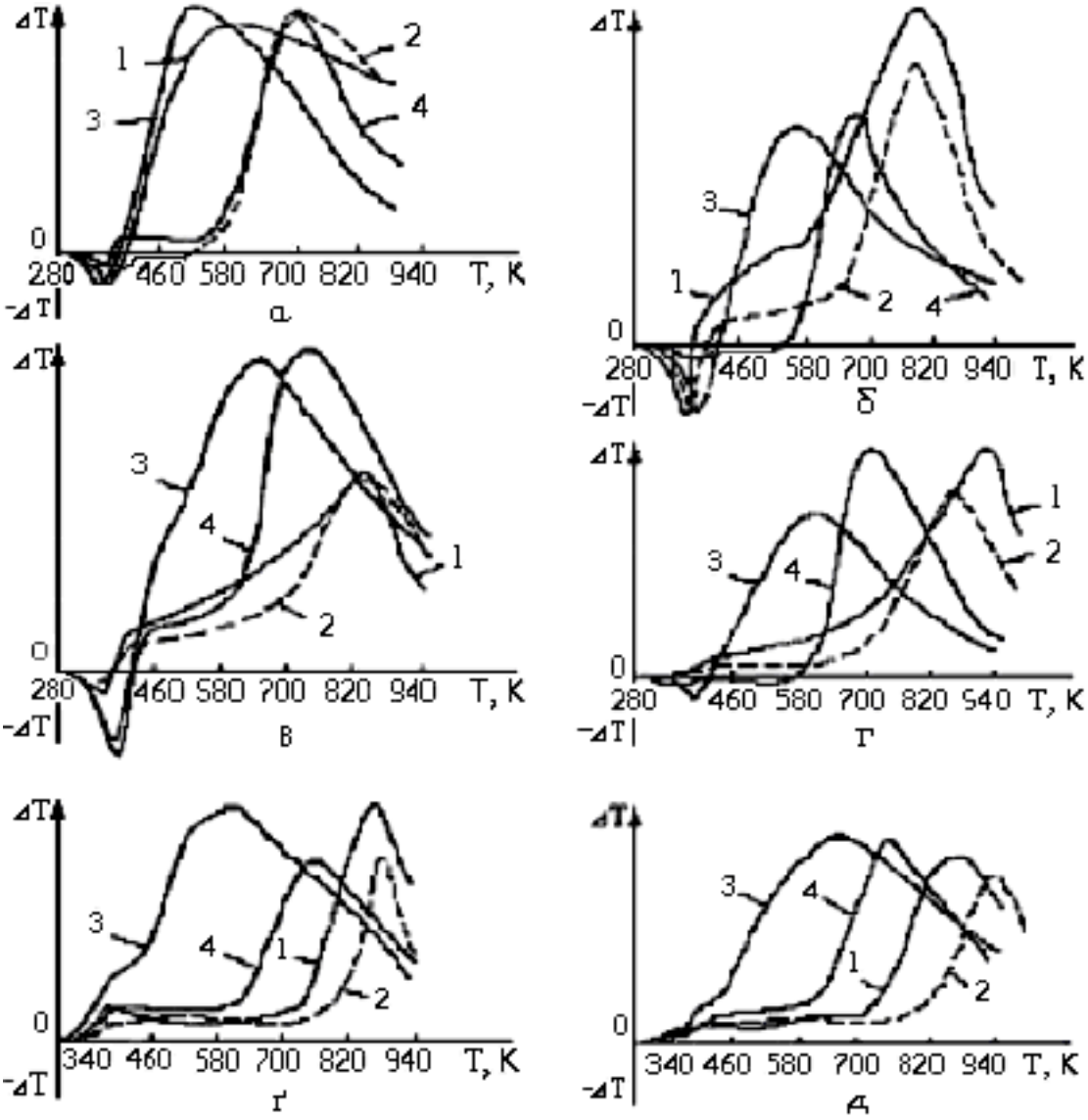

Рис. 6. Термограми карбонових волокон ТГН-Т з температурою кінцевої термообробки: а - 1123 К; б -1473 К; в – 1623 К; г - 1873 К; ґ - 2273 К; д - 2573 К; 1 – вихідне волокно; 2 – теж саме після динамічного відпалу; 3 – вихідне волокно після 200 год. дроблення в кульовій дробарці; 4 – теж саме після динамічного відпалу.

Так, температури початку екзоефекту T_{0max} вихідного волокна зростають від 406 до 675 К, а після відпалу – від 520 до 729 К при зміні $T_к$ від 1123 до 2573 К відповідно. Зсув температур ΔT_{0max} у високотемпературну ділянку внаслідок відпалу зменшується від 114 до 54 К відповідно до зростання $T_к$ від 1123 до 2573 (табл. 7). Температури піку екзоефекту T_{max} вихідного волокна зміщуються від 620 до 880 К, а після відпалу – від 757 до 903 К при зміні $T_к$ від 1123 до 2573 К відповідно. Але зсув температур ΔT_{max} у високотемпературну ділянку внаслідок відпалу становить 137 К відповідно для волокна з $T_к$ = 1123 К і 13 К для волокна з $T_к$ = 2573 К, для решти волокон цей зсув відбувається у низькотемпературну ділянку на 0 – 10 К (табл. 7).

Подрібнення волокна у кульовому млинку привело до таких результатів. Температури початку екзоефекту T_{0max} подрібненого вихідного волокна зміщуються від 386 до 410 К, а після відпалу – від 510 до 610 К при зміні $T_к$ від 1123 до 2573 К відповідно. Зсув температур ΔT_{0max} у високотемпературну ділянку зростає від 124 до 200 К внаслідок відпалу при зміні $T_к$ від 1123 до 2573 К відповідно (табл. 7). При цьому, зсув температур ΔT_{0max} у низькотемпературну ділянку внаслідок подрібнення вихідного волокна зростає і становить 20 К для волокна з $T_к$ = 1123 К та 153 – 265 К при зміні $T_к$ від 1473 до 2573 К відповідно (табл. 7). Після відпалу подрібнених волокон зсув температур ΔT_{0max} у низькотемпературну ділянку внаслідок подрібнення вихідного волокна становить 10 К для волокон з $T_к$ = 1123 К та 100 – 130 К при зміні $T_к$ від 1473 до 2573 К відповідно (табл. 7).

Температури піку екзоефекту T_{max} подрібненого вихідного волокна зміщуються від 542 до 650 К, а після відпалу – від 713 до 770 К при зміні $T_к$ від 1123

Таблиця 7

Результати термографічного аналізу карбонових волокон ТГН-Т

Тк, К	Термомеханічна дія	Нагрівання					
		первинне			вторинне		
		T_{min}, К	T_{0max}, К	T_{max}, К	T_{min}, К	T_{0max}, К	T_{max}, К
1123	(1) вихідне волокно	372	406	620	372	520	757
	(1) + 200 год. подрібнення в КД	376	386	542	388	510	713
1473	(1) вихідне волокно	368	543	798	380	640	795
	(1) + 200 год. подрібнення в КД	388	390	584	388	540	728
1623	(1) вихідне волокно	370	582	825	370	662	825
	(1) + 200 год. подрібнення в КД	382	396	605	390	545	735
1873	(1) вихідне волокно	-	610	870	-	680	860
	(1) + 200 год. подрібнення в КД	388	400	615	386	550	742
2273	(1) вихідне волокно	-	645	876	-	700	878
	(1) + 200 год. подрібнення в КД	-	405	635	-	600	760
2573	(1) вихідне волокно	-	675	880	-	729	903
	(1) + 200 год. подрібнення в КД	-	410	650	-	610	770

до 2573 К відповідно. Зсув температур ΔT_{max} у високотемпературну ділянку зменшується від 171 до 120 К внаслідок відпалу при зміні $T_к$ від 1123 до 2573 К відповідно (табл. 7). При цьому зсув температур ΔT_{max} у низькотемпературну ділянку внаслідок подрібнення вихідного волокна зростає від 78 до 230 К із максимумом ΔT_{max} = 255 К при температурі $T_к$ = 1873 К при зміні $T_к$ від 1123 до 2573 К відповідно (табл. 7). 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 $T_к$ від 1123 до 2573 К відповідно (табл. 7).

Імовірно на поверхні вуглецевих 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 при більш високих температурах у газ. Реакційна здатність C_s карбонових волокон до оксигену при подрібненні значно зростає, про що свідчить зсув екзоефектів у низькотемпературну ділянку.

Висновки

Фосфор- і борвмісні антипірени, що нанесені на поверхню вихідних гідратцелюлозних волокон, в процесі термообробки від 723 до 2673 К в інертному середовищі перетворюються в тугоплавкі полімерні сполуки у фазі скла.

Взаємодія оксигену з карбоном волокон, термооброблених при 723-2673 К відбувається з утворенням в основному простих і складних оксидів карбону, при цьому утворення простих оксидів веде до газових продуктів реакції, а складних – до комплексів, які містять, в основному, оксиген. Ці комплекси розкладаються при відпалі та відновлюються при механічних процесах в середовищах, що містять оксиген і воду.

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 – зменшується, це 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 CO_2 із карбонових волокон впливає температура випробувань та температура їх кінцевої термообробки.

pH-метричний та термографічний аналіз вказують на наявність кислих продуктів на поверхні волокон, які здатні переходити у розчин дистиляту. 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, імовірно кисневих комплексів, які відпалюються при вторинному нагріванні, про що свідчить зміщення екзоефектів термограм у високотемпературну ділянку.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії;
Федоришин О.І. – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії.
Мідак Л.Я. – асистент кафедри теоретичної і прикладної хімії.

[1] R.H. Savage. Graphite Lubrication // *J. Appl.Phys.,* **19**(1), (1948).
[2] A.J. Halter. An Evaluation of the Role of Vapor Lubrication Mechanisms in MoS_2 // *Wear*, **7**(102), (1964).
[3] P.M. Magic. A Review of the Properties and Potentials of the New Heavy Metal Derivative Solid Lubricants // *Lubric. Eng*., **22**(7), (1966).
[4] P.H. Bowen, W.H. Hickam. Machine Design, Friction and Wear Characteristics of Dry Lubricants // *Machine Design*, **35**(16), (1963).
[5] Д.Г. Флом, А.Д. Халтнер, К.А. Гаулин. Трение и раскалывание ламеллярных тел в глубоком вакууме // *Новое о смазочных материалах.* Химия, М. сс. 201-222 (1967).
[6] W. Wilkens, O. Kranz. The formation of Gases Due to the Sliding Friction of Teflon on Steel in Ultrahigh Vacuum // *Wear*, **15**(3), (1970).
[7] C.L. Harris, D. Wyn – Roberts. Wear of Carbon Fibre reinforced Polymers in a High Vacuum Environment // *Nature*, **217**(5132), (1968).
[8] А.А. Конкин. *Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы*. Химия, М. 376 с. (1974).
[9] Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. *Антифрикционные термостойкие полимеры*. Техника, К. 246 с. (1978).
[10] В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сиренко. Графитированная ткань // *Сб. «Применение синтетических материалов»*. Картя Молдовеняскэ, Кишинев, сс. 56-60 (1975).
[11] В. Свідерський, О. Федоришин. Аналітичний огляд науково-технічних основ і властивостей антифрикційних карбопластиків. 1. Вуглецеві волокна // *Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія «Хімія»*, (I), сс. 118-132 (2002).
[12] А.Т. Каверов, В.Г. Морозов, И.И. Паталах. Углеродные волокнистые материалы и углепластики // *Конструкционные углеграфитовые материалы в цветной металлургии*. Под общ. Ред. В.П. Соседова, Г.А. Соккера. Цветметинформация, М. сс. 52-53 (1970).
[13] Конструкционные материалы. В 8т. / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. Машиностроение, М. (1970) // *Композиционные материалы с металлической матрицей* / Под ред. К. Крейдера. **4**, 503 с. (1978).
[14] *Конструкционные материалы и изделия на основе углерода: Католог-справочник*. / М.А. Авдеенко и др. Металлургия, М. 64 с.(1970).
[15] D.L. Shmidt. Plastics rainforced by carbon fibers // *Chemical Eng. Progress*. **10**, 42 p. (1962).
[16] *Химические и физические свойства углерода* / Под ред. Ф. Уокера. Мир, М. 368 с. (1969).
[17] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Вплив інтенсивної хемо-механічної обробки на поверхневі властивості вуглецевих волокон і графітів // *Вопросы химии и химической технологии*, (1), сс. 134-140 (2004).
[18] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Вплив операції видалення поверхневих проміжних сполук та термомеханічної дії на активність поверхні частково-карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих із гідратцелюлози // *Полімерний журнал*, **26**(2), сс. 93–101 (2004).
[19] Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнення полімерів // *Композиційні полімерні матеріали,* **25**(1), сс. 49-53 (2003).
[20] О. Федоришин. Мас-спектральний метод дослідження вуглецевих волокон і карбопластиків, отриманих за ХМА-технологією // *Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія «Хімія»*. (II), сс. 64-69 (2002).
[21] М.Л. Глінка. Загальна хімія. Вища школа, К. 608 с. (1982).
[22] М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. Общая и неорганическая химия. Химия, М. 632 с. (1981).
[23] Краткий справочник химика. Госхимиздат, М. 560 с. (1954).
[24] В.Б. Толстогузов. Неорганические полимеры. Наука, М. 192 с. (1967).
[25] В.А. Замятина. Борсодержащие полимеры // *Успехи в области синтеза элементорганических полимеров*. Наука, М. сс. 95-117 (1966).
[26] С.П. Круковский. Фосфорорганические полимеры // *Успехи в области синтеза элементорганических полимеров*. Наука, М. сс. 147-166 (1966).
[27] Ю.Н. Медведев. // *Неорганические материалы,* **10**(2), сс. 2240-2241 (1974).
[28] А.А. Северов. // *Пласт. массы,* (1), сс. 49-51 (1967).
[29] Ю.Н. Медведев, Б.Н. Егоров, Е.А. Козлова. Влияние степени карбидизации на свойства пеноматериалов типа пенокарбидов кремния и бора // *Пласт. массы,* (2), сс. 44-46 (1975).
[30] С.В. Шулепов. Физика углеграфитовых материалов. Металлургия, М. 256 с. (1972).
[31] А.Р. Уббелоде, Ф.А. Льюис. *Графит и его кристаллические соединения*. Мир, М. 256 с. (1965).
[32] T.J. Chark, R.E. Woodley, D.R. De Halas. Gas-Graphite Systems // *Harford Laboratories General Electric Company*. (14), pp. 83-108 (1972).
[33] Yu.M. Zhorov. *Thermo-dynamics of Chemical Processes*. MIR, M. 520 p. (1987).
[34] V.R. Deitz, E.J. Prosen. Grafite // *Nature*. (181) pp. 109 (1958).
[35] J. Shapiro. Oxidative characteristics of carbon fibers and graphites // *10-th Bienniel Conf. Carbon Amer. Carbon Comm. And Lehigh Univ*. Bechlenem, pp. 83-84 (1971).

[36] J. Shapiro. Surface Oxides on Carbon Fibers by Differential Thermogravimetric Analysis // *73rd Annual Meeting of the American Ceramic Society.* Chicago, (1971).
[37] Ю.М. Бабицкий, П.М. Гринштейн, М.Г. Мильвидский. Взаимодействие атомов кислорода и углерода в кремнии // *Изв.АН СССР.Сер. неорганические материалы,* **21**(5), сс. 739-743 (1985).
[38] I.H. Lee, I.W. Corbett, K.L. Brower. EPR of carbon-oxygen-divacancy complex in irradiated silicon // *Phys. status Solid (a)*, **41**(2), pp. 637-640 (1977).
[39] O. Leroueille. Influence of carbon and oxygen behaviour in silicon // *Phys. status Solid (a)*, **67**(1), pp. 177-180 (1981).
[40] T.V. Tan, W.K. Tice. Oxygen precipitation and the generation of dislocation in silicon // *Phil. Mag.,* **34**(4), pp. 615-618 (1976).
[41] A.K. Bean, K.S. Newman. The effect of carbon on thermal donor formation in heat treated pulled silicon crystals // *J. Phys. And Chem. Solids,* **53**(2), pp. 255-258 (1972).
[42] И.В. Крагельский, И.М. Любарський, А.А. Гусляков и др. Трение и износ в вакууме. Машиностроение, М. 216 с. (1973).
[43] Р.А. Хмельницький, И.М. Лукашенко, Е.С. Бродський. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. Химия, М. 280 с. (1980).

H.O. Sirenko, O.I. Fedoryshyn, L.Ya. Midak

The Influence of the Temperature Treat on the Gas Distinguished from the Carbon Fibers in the High Vacuum

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The research by mass-spectrum analysis of the influence of the last temperature treat and temperature of the investigation on the gas distinguished from the carbon fibers by the hydrocellulose. The analysis change balance of CO/CO_2 from the temperature of the investigation. It is shown the results of the pH-analysis and thermo graphical analysis of the carbon fibers.