

Ольга Федоришин

МАС-СПЕКТРАЛЬНИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН І КАРБОПЛАСТИКІВ, ОТРИМАНИХ ЗА ХМА-ТЕХНОЛОГІЄЮ

Вступ

Вміст вуглецевих волокон у полімерній матриці становить від 2 до 70%. Наприклад, у політетрафторетилені, полііміді, ароматичному поліаміді оптимальний вміст коротких вуглецевих волокон коливається від 10 до 35%, а в термореактивних смолах - довгих вуглецевих волокон коливається від 40 до 65% [1, с.93].

При терті та зношуванні вуглецеві волокна виступають над поверхню і полімерного композиту і піддаються складному термомеханічному напруженому стану, внаслідок чого руйнуються і взаємодіють із середовищем, в якому працює вузол тертя.

За ХМА-технологією [1, с.93] вуглецеві волокна (як на стадіях вихідної, так і кінцевої технологій) піддаються обробці каталізаторами карбонізації та графітації в метані, азоті або інертних газів, а також подрібненню в апаратах при частоті обертання робочих органів до $50-375\text{с}^{-1}$ і максимальній лінійній швидкості до 40-330 м/с, що, у свою чергу призводить до активної хімічної взаємодії поверхні волокон із киснем повітря. Все це призводить до утворення на поверхні вуглецевих волокон кисневих та інших "сполук, які будуть визначати властивості полімерних композитів".

Тому, розробка або удосконалення методів дослідження вуглецевих волокон і карбопластиків, отриманих за ХМА-технологією, є науковим завданням. До таких методів можна віднести мас-спектральний

Мас-спектральний аналіз зразків вуглецевих волокон на приладах . МХ-7301 і МХ-7303

Мас-спектри вихідних і модифікованих вуглецевих волокон, твердих мастил і продуктів зносу карбопластиків знімали за допомогою модифікованих спектрометрів МХ-7301 і МХ-7303. Експериментально досліджували виділення газових продуктів із вихідних вуглецевих волокон, продуктів зношування на повітрі та при зношуванні блочних композитів на

основі термореактивних смол та термопластів, наповнених вуглецевими волокнами та вуглецевих волокон, підданих дробленню в млинку з подовими ножами або в дисмембраторі (чи дезінтеграторі) при частоті обертання робочих органів $50-375 \text{ с}^{-1}$ та максимальній лінійній швидкості $39-330 \text{ м/с}$, а також подрібнених у кульовому млинку. Робоча частина камери кульового млінка була виконана зі сталі 45 (НКС 45-48) діаметром 65 мм і висотою 25 мм ; кількість кульок зі сталі ШХ-15 (HRC60) діаметром $12,7 \pm 0,05 \text{ мм}$ дорівнювало 35; число обертів $20-30$ за хв., газове середовище: вологе повітря, сухий азот, вуглекислий газ, час випробувань від 0 до 1050 год. Після випробувань волокна досліджували методами мас-спектроскопії, рентгеноструктурного і термографічного аналізів, електронної мікроскопії і рН-метріїєю (мілівольметр рН-121) Опис приладів і методики роботи на них та розшифровки спектрограм описані в [2, с.14; 3, с.20; 490.8]

Спектрметри мали такі параметри: максимальний робочий тиск в області джерел іонів 10^{-12} Па ; діапазон змін за масовими числами $1-400$; здатність до розв'язання на рівні 50% від інтенсивності ліній мас-спектра 1 а.е.м. ; чутливість за аргонном не менше 10^{-3} А/Па ; поріг чутливості за аргонном не більше 10^{-8} Па ; накладання показань при запису мас-спектрів не більше $\pm 2,5\%$; похибка індикації масового числа в діапазоні масових чисел від 1 до 200 не більше $\pm 5 \text{ а.е.м.}$; енергія іонізуючих електронів 100 еВ ; швидкість електрона $5,9 \cdot 10^6 \text{ м/с}$ час взаємодії електрона з молекулою складав $\sim 4 \cdot 10^{-17} \text{ с}$.

До спектрометрів були розроблені спеціальні вакуум-комутації системи напуску, система тертя вузла та прилад для розколювання лезом жмута вуглецевих волокон. Система напуску газів складалася із системи вентилів напуску, надвакуумних вентилів, високовакуумних пасток і проміжних об'ємів. Вузол тертя безпосередньо був зв'язаний із системою напуску. Спектрометр МХ-7303 дозволяє знімати мас-спектри без $1(\text{H}^+)$ і $2(\text{H}_2^+)$ - іонів.

За допомогою форвакуумного та іонного насосів і прогріву до $1000 - 1200 \text{ К}$ у камері для аналізу досягати вакууму: при відсутності натікання газів $1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-8} \text{ мм рт. ст.}$ при 273 К , а при натіканні $- 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ мм рт. ст.}$ при 273 К ; $2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ при $473-623 \text{ К}$; $2 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ при 693 К ; $2 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ при 893 К ; $6 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ при 1073 К ; $2 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ при 1273 К . Спектри знімали в діапазоні температур $323 - 1073 \text{ К}$ (для твердих мастил $323 - 1273 \text{ К}$). Для кожної зйомки і температури ($293 - 1273 \text{ К}$) записували фон камери (залишковий спектр). Залишковий спектр складався в

основному з масових чисел 1, 2,12, 16,18, 28, 44, але інтенсивність ліній цих іонів була набагато нижча, ніж для зразка.

Реєстрація і обробка мас-спектрів проводилася з використанням системи обробки даних Д-50 на базі ЕВМ "Нова 2110". Результати мас-спектрального аналізу представляли в системі координат:

$$J_i / \sum J_i = f(m/e),$$

де J_i - інтенсивність поліізотропного піка молекулярних іонів,

J_i - повний іонний потік;

$J_i / \sum J_i$ - відносна інтенсивність піків молекулярних іонів;

m/e - масове число.

Дослідження фону камери при 373 К і 1073 К та мас-спектру графітованого волокна ЛУ-2 типу НМ на основі ПАН-волокна (наважка 20мг), яке термооброблене при 2670 К в азоті, після нагріву при 373 і 1073 К показало, що залишковий спектр за найбільш інтенсивними лініями від ліній зразка ЛУ-2 становив: 5,7% для масового числа 14; 1,3% - 17; 2,5% - 18; 10,2% - 28; 2,5% - 32 при 373 К та 1% для масового числа 2; 5,6% - 12; 1,6% - 15; 3,7% - 16; 9,4% - 17; 4,2% - 18; 10,3% - 28; 6,7% - 29; 4,9% - 32; 14,7% - 44; 0,5% - 52; 0,2% - 78; 2,8% - 90 при 1073 К.

Дослідження фону камери при 393 і 1073 К та мас-спектру вуглецевого волокна УТ-4 типу LM на основі ГЦ-волокна (наважка 5мг), яке термооброблене при 723 К у метані при наявності на поверхні $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (операція відмивки не проводилась), після нагріву при 393 К і 1073 К показало, що залишковий спектр за найбільш інтенсивними лініями від ліній зразка УТ-4 становив: 0,2% - для масового числа 12; 0,6% - 14; 0,6% - 15; 0,3% - 16; 1,3% - 17; 1,7% - 18; 0,3% - 27; 2,7% - 28; 0,2% - 29; 0,1% - 31; 0,3% - 43; 2,5% - 44; 0,3% - 45 при 393 К та 4,1% для масового числа 1; 2,6% - 2; 0,4% - 12; 1,9% - 14; 2,2% - 15; 0,7% - 16; 4,1% - 17; 5,3% - 18; 3,8% - 27; 2,3% - 28; 1,4% - 29; 0,9% - 44; 0,5% - 80 при 1073 К.

Для дослідів використовували кілька наважок від 5 до 190 мг, що дозволяло при обробці даних зменшити вплив залишкового спектру на результати експерименту (50 - 190 мг), досягати вакууму нижче 310^{-4} Па при натіканні газу (5-20 мг) і отримати порівняльні і надійні результати (табл. 1).

Таблиця 1

Відносна інтенсивність піків залишкового спектру камери при 573 К

Масове число	Наважка зразка УТ-4. мг		
	5	15	54
	Фон камери відносно мас-спектра зразка. %		
12	4,2	2,0	0,7
16	6,5	3,3	1,1
18	20,9	16,3	4,5
28	11,3	5,2	2,0
44	3,4	1,4	0,5

Перетворення молекул речовини в іони проходило в джерелі іонів мас-спектрометра, де молекули зазнавали бомбардування електронами. Утворені іони збільшували свою швидкість в електричному полі аналізатора, описуючи складну траєкторію, яка мала в площині вигляд напівсинусоїди. Період напівсинусоїди залежав від співвідношення заряду іона до маси e/m . На напівсинусоїду накладалися високочастотні коливання змінної амплітуди.

Розгортка по масах здійснювалася зміною амплітуди U/V високочастотної напруги U при постійній напрузі V . Аналіз роботи мас-спектрометрів показав, що при $U/V < 0,167$ на колектор поступали тільки однозарядні іони. Експериментально був визначений режим роботи аналізатора при $U/V \approx 0,15$, при якому роздільна і чутлива здатність були оптимальними. Діапазон реєструючих мас розширювали за рахунок зменшення співвідношення U/V . Але при цьому безрозмірна стала мас-спектрограма зменшувалась, що приводило до збільшення чутливої і зменшення роздільної здатності, тому дослідження були обмежені масами 400. Між аналізатором і натікачем була розміщена діаграма товщиною 10 мкм для створення умов молекулярного режиму натікання.

Носіями зразків були корундовий тигель і кварцева колба, які очищалися від залишків попереднього зразка наждачною шкуркою і етиловим спиртом. Обезгажування колби з тиглем проводилися на протязі 1 год. при 700°C і 1 год. при заданій температурі. Решта деталей була виконана з немагнітної високолегованої нержавіючої сталі. Наважка визначалася на аналітичних терезах АДВ-200М з точністю 0,0001 г.

Зразок у тиглі (після приєднання до проміжного об'єму) витримували 10 хв при заданій температурі, відкривали натікач і записували мас-спектр газових компонентів, які були виділені із зразка

Вимірювання температури здійснювали термпарою ХК, контроль тиску в проміжному об'ємі - манометром МАС-33. Напуском каліброваних газів визначали коефіцієнт чутливості мас-спектрометра

Енерго-мас-спектральний аналіз зразків на приладі ЕМАЛ-2

Результати термічної мас-спектроскопії доповнювали результатами на енерго-мас-лазерному аналізаторі. Для підвищення чутливості, забезпечення високої локальності і пошаровості аналізу іонів застосовували потужне імпульсне випромінювання квантового генератора з модульованою добротністю приладу ЕМАЛ-2.

Енерго-мас-аналізатор ЕМАЛ-2 мав індикаторний прилад із лазерним джерелом іонів, із розділенням іонів дослідної речовини в електричному і магнітних полях і реєстрацію іонів на фотопластині.

Пошаровий аналіз забезпечувався вакуумним маніпулятором, який складався зі столика для юстування і механізмів сканування по "x" і "y"-координатах.

Основні параметри ЕМАЛ-2: роздільна здатність - 2000; діапазон вимірювання по масових числах - 1-500; частота разової або безперервної роботи джерела іонів - 25 Гц; локальність плями 50 мкм, густина потоку випромінювання - $2 \cdot 10^4$ ГВт/м².

При такій густині потоку випромінювання енергія, яка внесена лазерним імпульсом на поверхню твердої речовини, викликала в місці взаємодії миттєве безфракційне випаровування і повну іонізацію речовини. Плазма, яка утворювалася при взаємодії когерентного випромінювання з твердою речовиною, містить іони із значним розсіюванням за енергіями і кутами вилітання. Частина плазми, яка була обмежена апертурним кутом, попадала на сітку (енергетичний спектр іонів, знаходився в межах 25-3000 В).

Витягування і формування пучка іонів із границі плазми здійснювали спеціальною системою електродів. Конфігурація електродів і відстань між ними відповідала розподілу потенціалу повного сферичного діода. Внаслідок дії поля такої системи із плазми, обмеженої поверхнею сітки, витягуються

позитивні іони, які формуються по осі електричної системи. При цьому склад пучка був адекватний складу аналізуючої речовини.

1. Полякова А.А., Хмельницький Р.А. Введение в масс-спектрометрию органических соединений.- М.-Л.: Химия, 1996 - С.14.
2. Полякова А.А., Хмельницький Р.А. Масс-спектрометрия в органической химии - Л.: Химия, 1972 - С.20.
3. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений - М.: Химия, 1980 - С.8.

Fedorishyn O. Mass-spectroscopy of carbon fibers and plastics reinforced by carbon fibers obtained by ChMA-technology. Mass-spectral characteristics of carbon fibers and plastics reinforced of carbon fibers are studied on mass-spektrrometer MX-7301 and energy-mass-spektrrometer Emal-2. Hydrogen separation was achieved on modification mass-spektrrometer MX-7303. Mass-spectrograms was used for identification of chemical transformation in film on surface of carbon fibers. Tabl.1, Litr.3.