

УДК 677.46:539.2

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВИНИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА КАК ПРЕКУРСОРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2020 г. Л. К. Голова^{а,*}, И. С. Макаров^а, Г. Н. Бондаренко^а, М. В. Миронова^а, А. К. Беркович^б,
Г. А. Шандрюк^а, М. И. Виноградов^а, М. В. Бермешев^а, В. Г. Куличихин^а

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^б Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991, Москва, Ленинские горы, 1, Россия

*e-mail: glk@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 31.05.2019 г.

После доработки 28.10.2019 г.

Принята к публикации 13.11.2019 г.

Разработан новый способ получения композиционных волокон на основе целлюлозы и винилтриэтоксисилана, формируемых из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде. Введение кремнийорганической добавки способствует активации процессов пиролиза целлюлозы, а ее выбор основывается на наличии двойной связи в винилтриэтоксисилане, способной раскрываться при повышении температуры. Смесевые растворы представляют собой эмульсии с лабильными каплями кремнийорганической жидкости, легко изменяющими форму при деформационных воздействиях. Исследование реологического поведения смесевых растворов целлюлозы с винилтриэтоксисиланом выявило необычный характер изменения вязкости с концентрацией винилтриэтоксисилана — с минимумом при 10–15%. Из совместных растворов сухо-мокрым способом в водную осадительную ванну со скоростью 50–70 м/мин были сформованы композитные волокна. Изучение их термических свойств показало, что добавки винилтриэтоксисилана при термолизе катализируют конденсационные процессы в целлюлозе и приводят к повышению коксового остатка. Методом ИК-спектроскопии впервые проанализированы совокупные химические превращения целлюлозы и винилтриэтоксисилана на всех стадиях термической обработки композитного волокна до 1200°C. Установлено, что в процессе термолиза происходит химическое взаимодействие винилтриэтоксисилана с целлюлозой и формируются углеродные волокна, “сшитые” карбидокремневыми фрагментами.

DOI: 10.31857/S2308113920020035

ВВЕДЕНИЕ

Растущий спрос на углеродные волокна на основе целлюлозы активизировал поиск новых технологических решений для совершенствования существующих промышленных процессов и активную разработку нестандартных подходов по их получению. Основные усилия различных исследовательских групп направлены на модификацию условий подготовки прекурсоров, в частности выбора катализатора, изменение технологии стадии пропитки и температурно-временного режима пиролиза. Другим направлением является развитие новых подходов, включающих введение катализаторов в объем волокна, а также получение прекурсорных волокон из композиционных прекурсоров (волокна на основе целлюлозы с добавками различной природы) [1, 2].

Использование N-метилморфолин-N-оксида (ММО) в качестве прямого растворителя целлюлозы позволяет отказаться от экологически неприемлемого в настоящее время вискозного процесса, основанного на предварительной этерификации целлюлозы сероуглеродом, и получать гидратцеллюлозные волокна класса Лиоцелл (общепринятое название целлюлозных волокон, получаемых по ММО-процессу) [3]. Между тем, до сих пор не решен вопрос о целесообразности использования технических нитей Лиоцелл для получения высокопрочных углеродных волокон. Что касается получения углеродных волокон, то, несмотря на глубокие исследования и оптимизированную технологию процесса карбонизации вискозных волокон, механические свойства получаемых углеродных волокон недостаточно высоки [4–7]. Более совершенная структурная организация волокон Лиоцелл позволяет рассчитывать

на возможность получения из них высокопрочных углеродных волокон. Однако известные из литературы данные ограничиваются только сообщением о не совсем удачной попытке карбонизации этих волокон сотрудниками фирмы “Lenzing” [7].

К углеродным волокнам в зависимости от сферы их применения предъявляются различные требования, а к числу наиболее важных для конструкционных материалов – высокая прочность и жесткость, контролируемый коэффициент термического расширения, высокие теплопроводность и, в целом, теплоизоляционные свойства. Эти показатели учитываются при использовании углеродных волокон совместно с другими волокнами, например базальтовыми, карбидокремиевыми в качестве теплоизоляционного материала в изделиях, подвергающихся переменному воздействию температуры [8].

Переработка целлюлозных волокон в углеродные волокна, как правило, связана с применением различных реагентов, регулирующих термические реакции, в частности, предотвращающие процесс возгорания прекурсоров, что позволяет сохранить большее количество углерода в образце и получить углеродные волокна с требуемым комплексом свойств. Обычно такие реагенты называют катализаторами пиролиза, хотя на самом деле они в основном работают как антипирены, снижающие энергетические эффекты при прохождении реакций деполимеризации и дегидратации и тем самым предотвращающие выгорание целлюлозы. Среди них можно выделить соли переходных металлов, фосфор-, азотсодержащие соединения [4, 7] и т.п. В работах [9, 10] предлагается использовать в качестве перспективных антипиренов кремнийсодержащие соединения, которые наносятся на поверхность прекурсоров методом пропитки. Такой способ нанесения антипиренов не всегда позволяет добиться равномерного распределения активного вещества на поверхности и в объеме волокна.

Как уже указывалось, альтернативой пропитке прекурсоров антипиренами может быть введение активного вещества в целлюлозную матрицу на стадии приготовления прядильных растворов [11]. В предыдущей публикации [12] было показано, что введение в целлюлозную матрицу тетраэтоксисилана позволяет сформировать композиционные прекурсоры с хорошими механическими свойствами и увеличить выход по углероду в ходе термической обработки. Было также установлено, что нагревание композитных прекурсоров до 1000°C приводит к образованию карбида кремния [13].

В отличие от тетраэтоксисилана винилтриэтоксисилан (ВТЭОС) имеет в своей структуре двойную связь, потенциально способную раскрываться и либо формировать макромолекулы, либо встраиваться в целлюлозные цепи в процессе термоллиза, обеспечивая образование связей Si—C.

Основная задача настоящей работы – получение волоконных прекурсоров на основе целлюлозы с добавкой ВТЭОС путем его введения в растворы целлюлозы в ММО и формования композитных волокон, а также анализ структуры и термического поведения композиционных прекурсоров и углеродных волокон, полученных на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формования композиционных волокон использовали предварительно измельченную, порошковую сульфатную целлюлозу Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (Россия) со степенью полимеризации ~600, содержанием влаги ~8% и массовым содержанием альфа-целлюлозы не менее 94%, средний размер частиц ~200 мкм. Растворителем служил N-метилморфолин-N-оксид с содержанием H₂O ~ 8–10% и T_{пл} = 120–160°C (“Demochem”, Китай). В качестве антипиреновой добавки использовали ВТЭОС: (H₂C=CHSi(OC₂H₅)₃) (“Sigma-Aldrich”, США) с M = 190.17, плотностью 0.901 г/см³ и температурой кипения 160.5°C.

18%-ные растворы целлюлозы в ММО с добавками до 30% ВТЭОС в расчете на целлюлозу готовили по методике твердофазного растворения, описанной в работах [12, 14] с последующим нагреванием и формованием при температуре 120°C. Предварительно готовили раствор ВТЭОС в ацетоне, в процессе перемешивания смешивали его с порошком целлюлозы. После испарения ацетона ВТЭОС был иммобилизован на целлюлозе, и данная система подвергалась механохимической обработке вместе с порошком ММО.

Процессы термоокислительной деструкции подавляли введением в прядильные растворы 0.5% пропилгаллата (“Sigma-Aldrich”, США). Полноту растворения целлюлозы и гомогенность полученных растворов контролировали с помощью поляризационного микроскопа “Voetius” (“VEB Kombinat Nadema”, Германия). ВТЭОС не растворим в ММО, поэтому он распределен в растворе в виде капель дисперсной фазы диаметром 1–3 мкм. Капли достаточно подвижные и при сдвиге покровного стекла деформируются. Распределение капель в объеме раствора однородно, гелеобразных частиц (сгустков) замечено не было.

Реологические свойства растворов целлюлозы изучали на ротационном реометре “RheoStress 600” (“Thermo Haake”, Германия). Для измерений использовали рабочий узел конус–плоскость с диаметром 20 мм (угол между образующей конуса и плоскостью 1°). Испытания проводили в условиях стационарного течения в режиме контролируемой скорости сдвига в диапазоне 0.001–100 с⁻¹. Температуру испытаний варьировали в пределах 120–135°C.

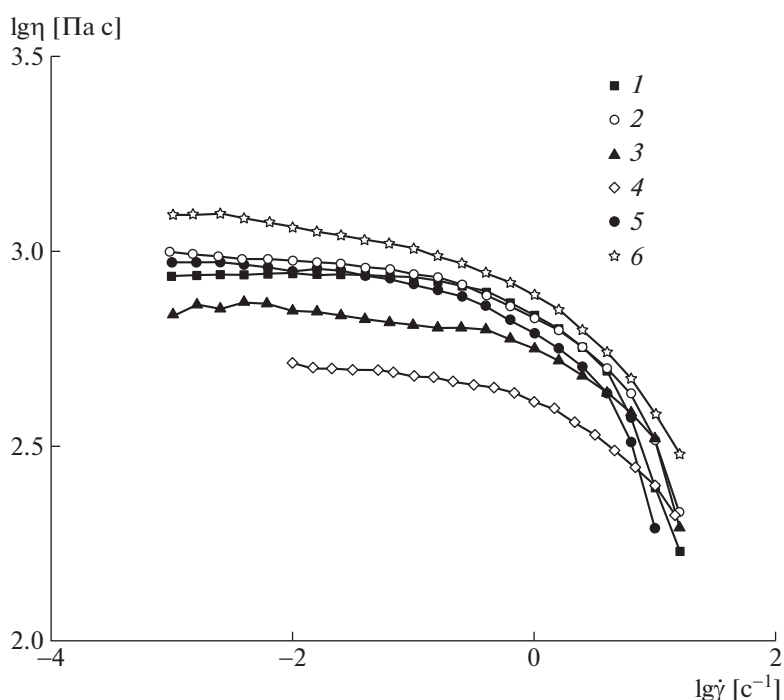


Рис. 1. Кривые течения 18%-ных смесевых растворов целлюлозы при 120°C с содержанием ВТЭОС 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 30% (6).

Формование целлюлозных и композиционных волокон осуществляли сухо-мокрым способом на лабораторном стенде, созданном на базе капиллярного вискозиметра “Rheoscope 1000” (“CEAST”, Италия) (геометрия канала $d = 1$ мм, $l/d = 40$) при температуре 120°C, снабженном осадительной ванной и устройством для приема формирующегося волокна. Выходящий из фильеры раствор с концентрацией 18%, проходя через воздушный зазор и водную ванну, принимали на приемный ролик с линейной скоростью 50–70 м/мин. Последующей промывкой растворитель полностью удаляли из волокна. Сушку волокон проводили при комнатной температуре в свободном состоянии. В работе были получены и исследованы волокна с массовым соотношением компонентов целлюлоза : ВТЭОС = 95 : 5 (ВТ-5) и 90 : 10 (ВТ-10).

Микрофотографии поверхности и поперечных срезов волокон получали на сканирующем электронном микроскопе JSM U-3 (JEOL, Япония). Рентгеноструктурные исследования получаемых волокон проводили на установке с вращающимся медным анодом фирмы “Rigaku” (Япония) в режиме на просвет, при комнатной температуре. Использовали CuK_α -излучение с длиной волны $\lambda = 0.1542$ нм. Для получения экваториальных дифрактограмм использовали параллельно сложенные пучки, состоящие примерно из 100 моноволокон.

Механические свойства волокон определяли на разрывной машине “Instron 1122” (Великобритания) на базе 10 мм при скорости растяжения 10 мм/мин.

Термическое поведение волокон исследовали на приборе термического анализа “TGA/DSC1” (“Mettler Toledo”, Швейцария). Измерения проводили в тиглях из оксида алюминия объемом 70 мкл в диапазоне температур 30–1000°C при скорости нагревания 10 град/мин. Расход инертного газа (аргон) составлял 10 см³/мин. Термогравиметрический анализ проводили на приборе “STA 449 F3 Jupiter” (“Netzsch”, Германия) в температурном интервале 30–1200°C при скорости нагревания 10 град/мин в токе аргона 50 см³/мин. Пиролиз лабораторных образцов нитей проводили в рабочей ячейке прибора термического механического анализа “TMA 402 F1 Hyperion” (“Netzsch”) до 1200°C.

ИК-спектры волокон регистрировали на ИК-микроскопе “HYPERION-2000”, сопряженном с ИК-фурье-спектрометром IFS-66 v/s (“Bruker”) (кристалл — Ge, скан. 50, разрешение 2 см⁻¹, диапазон длин волн 4000–600 см⁻¹).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование реологических свойств 18%-ных растворов целлюлозы с добавками ВТЭОС в ММО на ротационном реометре в режиме непрерывного сдвигового деформирования показало, что введение в растворы кремнийорганической добавки в количестве до 30 мас. % на целлюлозу не приводят к значительному изменению вязкости (рис. 1). С увеличением напряжения сдвига

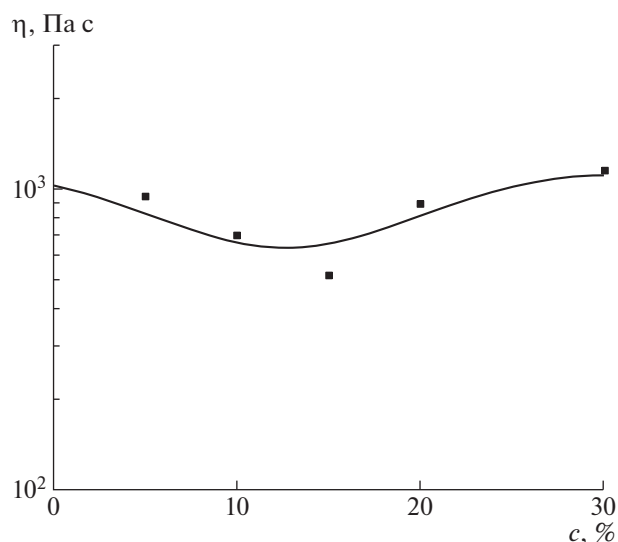


Рис. 2. Зависимость вязкости 18%-ных растворов целлюлозы от содержания ВТЭОС при 120°C.

вязкость снижается. При этом вид кривых течения вне зависимости от количества введенного ВТЭОС сохраняется, т.е. характер течения смесевых растворов определяется реологическим поведением целлюлозной матрицы.

Вязкость в области ньютоновского течения немонотонно зависит от содержания ВТЭОС. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что концентрационная зависимость вязкости (рис. 2) имеет минимум при содержании добавки 10–15%.

Столь необычное реологическое поведение заставляет предположить, что либо морфология эмульсии специфически изменяется с содержа-

нием ВТЭОС, либо он не является простым разбавителем раствора целлюлозы, а вступает во взаимодействие с его компонентами. В настоящее время характер такого взаимодействия не определен, но исследования термических свойств ВТЭОС в присутствии ММО показали, что кремнийорганическое соединение претерпевает кардинальные изменения в процессе выдержки раствора при 120°C. Это следует из термограммы системы моногидрат ММО–ВТЭОС, полученной в ходе развертки во времени при 120°C (типичная температура для растворения и подготовки раствора к формованию) (рис. 3).

Эндо-пики при 34.5 и 73.8°C относятся к плавлению бигидрата и моногидрата ММО соответственно. Что касается растянутого по времени экзо-эффекта, то наиболее вероятно он связан с раскрытием двойных связей и частичной полимеризацией ВТЭОС. Важно, что это происходит только в присутствии ММО, который активизирует данный процесс. Только термического воздействия для этой цели недостаточно. Кроме того, не исключено, что появление неподеленных валентностей при раскрытии винильной группы ВТЭОС в присутствии целлюлозы может инициировать и взаимодействие между указанными компонентами в ходе термоллиза композитного волокна. Анализ его термического поведения и структуры в какой-то мере позволяет прояснить эту картину (см. ниже).

Подобие макрореологического поведения смесевых растворов с исходными целлюлозными растворами позволяет перерабатывать их в волокна в одинаковых условиях. Из приготовленных смесевых растворов методом сухо-мокрого фор-

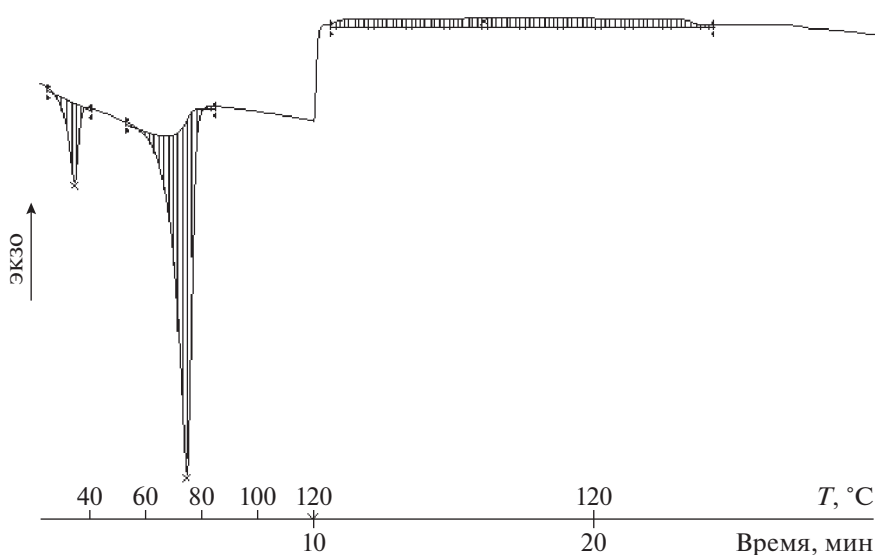


Рис. 3. Температурная зависимость тепловых эффектов системы ММО–ВТЭОС (слева) и временная развертка экзо-эффекта при 120°C (справа). Пояснения в тексте.

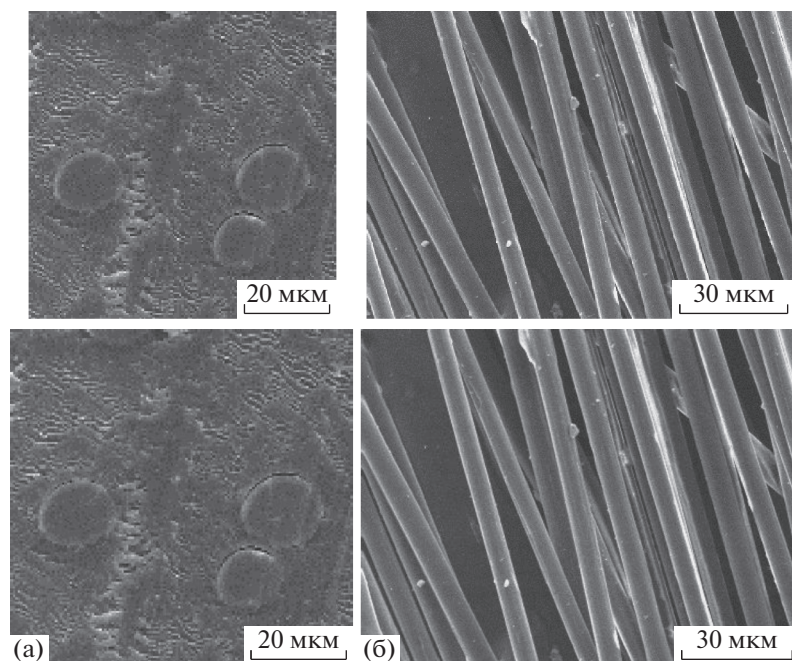


Рис. 4. Микрофотографии композиционных волокон с ВТ-10: а – поперечный срез, б – поверхность.

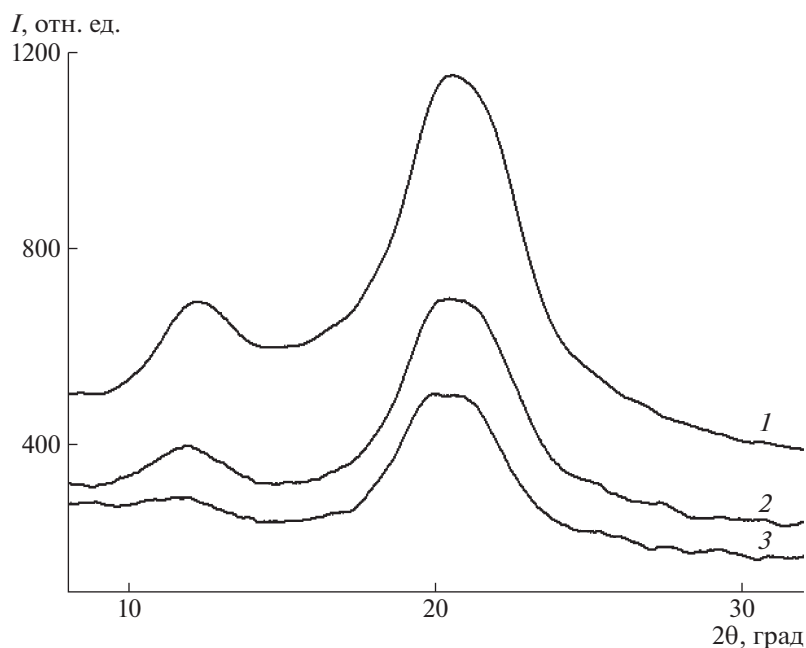


Рис. 5. Экваториальные дифрактограммы целлюлозного (1) и композиционных волокон ВТ-5 (2) и ВТ-10 (3).

мования в водную осадительную ванну получены композиционные волокна.

Морфология композиционных волокон представлена на рис. 4. Как видно, присутствие ВТЭОС в целлюлозной матрице не ухудшает качества волокон: поперечное сечение остается круглым, а поверхность гладкой. Средний диаметр волокон составляет 11–13 мкм.

Исследование образцов композитных волокон методом РСА показало идентичность структуры целлюлозы, которая трансформировалась в процессе формования от полиморфной формы целлюлозы I к целлюлозе II. Об этом свидетельствует неизменность положения основных пиков в областях $2\theta \sim 12^\circ$ и $\sim 20.5^\circ$ на представленных экваториальных дифрактограммах для целлюлозных и композитных волокон (рис. 5). Однако, как сле-

Таблица 1. Механические свойства целлюлозных и композиционных волокон

Волокно	σ , МПа	ε , %	E , ГПа
100% целлюлоза	570–610	10–12	11–12
ВТ-5	460–510	6–8	11–12
ВТ-10	460–550	6–8	11–12

дует из рисунка, интенсивность пиков с увеличением количества вводимой в целлюлозную матрицу добавки уменьшается, что дает основание заключить, что введение ВТЭОС приводит к частичной аморфизации целлюлозы.

Завершая обсуждение структуры и свойств волокон-прекурсоров, необходимо указать, что такие механические характеристики композиционных волокон, как модуль и прочность, уменьшаются в присутствии ВТЭОС незначительно и близки к характеристикам целлюлозных волокон. Наибольшее изменение коснулось относительного удлинения при разрыве, которое снизилось от 10–12 до 6–8 (табл. 1).

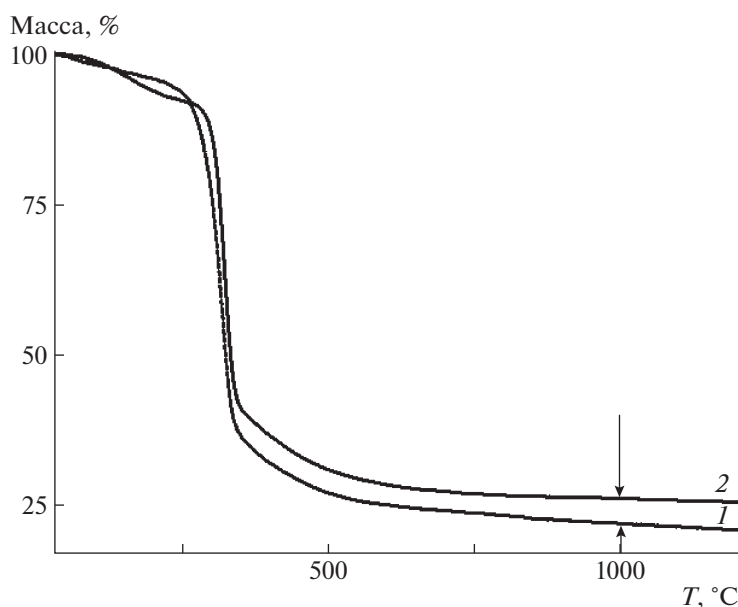
По всей видимости, это происходит либо в результате нарушения структурной упорядоченности, отмеченной выше, либо вследствие специфического взаимодействия ВТЭОС с целлюлозой.

Переходя к карбонизации волокон отметим, что и термические свойства, исследованные с помощью методов ДСК и ТГА, существенно изменяются при переходе от целлюлозных к композиционным волокнам. Термогравиметрические кривые целлюлозного волокна и волокна ВТ-5 приведены на рис. 6. В принципе они носят обыч-

ный характер с медленной потерей массы до температур $\sim 300^\circ\text{C}$ и быстрой – в интервале температур 300–330 $^\circ\text{C}$. На первой стадии удаляется сорбированная влага и начинаются химические взаимодействия, приводящие в конечном счете к развитию реакций дегидратации и деполимеризации.

Отметим, что на первой стадии темп снижения массы для композитного волокна выше, чем для целлюлозного, но начало второй стадии протекает при более высокой температуре и выход по углероду при 1000 $^\circ\text{C}$ достигает величины $\sim 26.2\%$ по сравнению с $\sim 22.0\%$ для целлюлозы. Разница в коксовом остатке не связана с ролью соединений кремния. Проведенный элементный анализ показал, что содержание кремния в углеродном волокне составляет $\sim 0.4\%$ от массы образца, причем он связан с углеродом, т.е. присутствует в виде карбида. Отмеченные особенности указывают на активное влияние ВТЭОС на химические превращения, протекающие при термолитизе целлюлозы.

При термообработке целлюлозы в инертной атмосфере происходят как химические, так и физические процессы, причем все они связаны с поглощением подведенной тепловой энергии [15]. По этой причине кривые ДСК и вискозных, и лиоцельных волокон характеризуются наличием только эндо-пиков (рис. 7, кривая 1). Эндотермический пик с максимумом при 77 $^\circ\text{C}$ на приведенной термограмме соответствует удалению адсорбционной воды из волокна, а пики при 326 и 350 $^\circ\text{C}$ обусловлены протеканием двух конкурирующих реакций, вызывающих основную потерю массы: внутримолекулярной и межмолекулярной дегид-

**Рис. 6.** Термогравиметрические кривые целлюлозного (1) и композитного волокна ВТ-5 (2) при токе аргона 10 см³/мин.

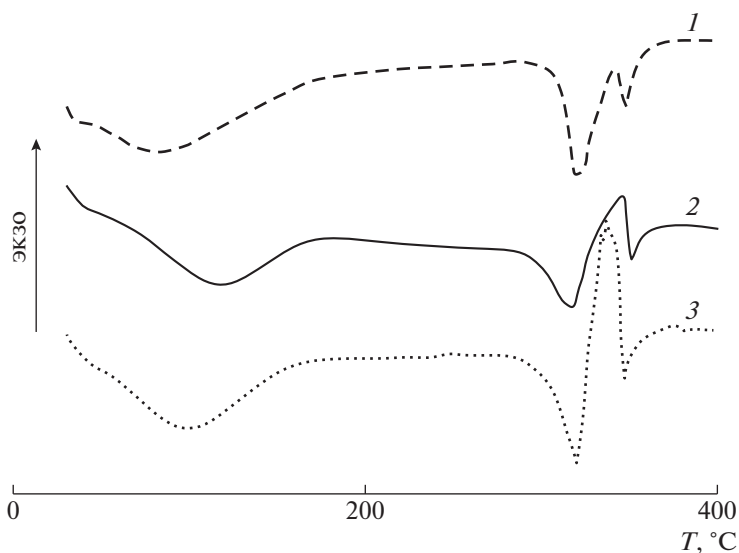
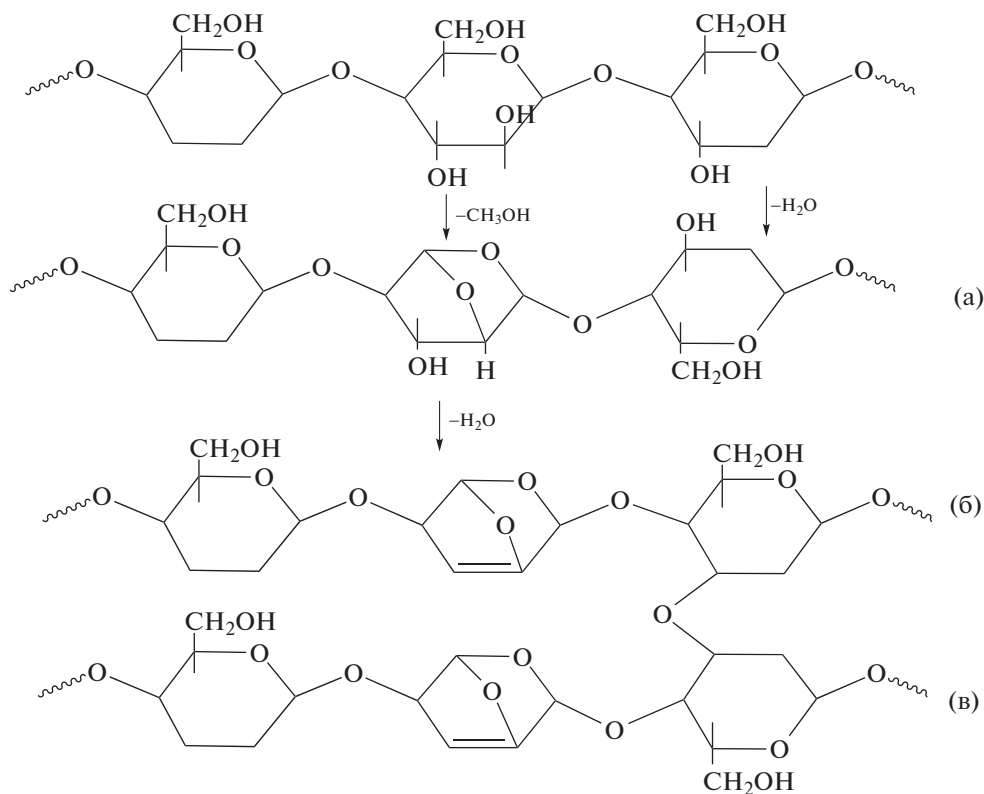


Рис. 7. Термограммы целлюлозного (1) и композиционных волокон ВТ-5 (2) и ВТ-10 (3). Атмосфера: аргон $10 \text{ см}^3/\text{мин}$. Линейное нагревание со скоростью $10 \text{ град}/\text{мин}$.

ратации и деполимеризации макромолекул целлюлозы. Деполимеризация приводит к образованию левоглюкозана и соответственно к уменьшению выхода по углероду.

Дегидратация, протекающая при более низких температурах, препятствует реакции деполимери-

зации, подавляя образование побочных продуктов и обеспечивая тем самым сохранение углеродного остова [16]. Ниже схематически изображены реакции внутрициклической (а), внутримолекулярной (б) и межмолекулярной (в) дегидратации, протекающие при термической обработке целлюлозы.



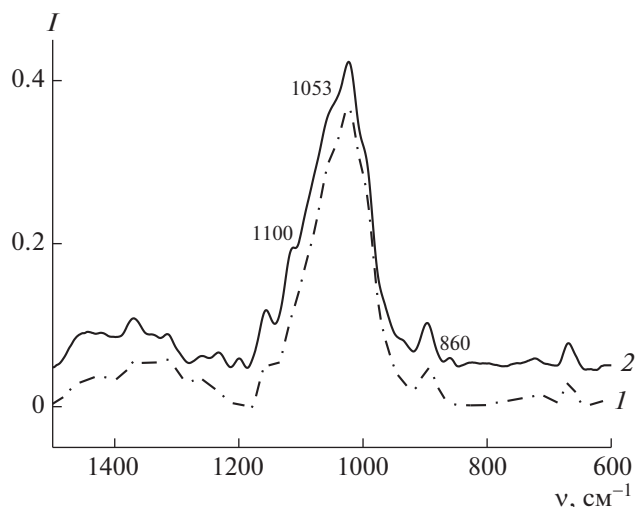


Рис. 8. ИК-спектры целлюлозных (1) и композиционных ВТ-10 волокон (2).

В какой-то мере об интенсивности этих превращений в присутствии ВТЭОС можно судить по эволюции формы термограмм. Так, при введении в целлюлозную матрицу 5% кремнийорганической добавки на термограмме наряду с эндотермическими пиками при 318 и 354°C появляется экзо-пик между ними – при 348°C. Первый эндотермический пик, соответствующий реакции циклодегидратации, имеет теплоту в два раза меньшую по сравнению с соответствующим пиком в целлюлозном образце. Процессы дегидратации в композиционном волокне в отличие от целлюлозного сопровождаются, по всей видимости, более глубокими структурными перестройками глюкопиранозных колец целлюлозы в сопряженные циклические структуры, о чем и свидетельствует появление экзо-пика.

С увеличением содержания ВТЭОС до 10% на ДСК кривой (рис. 7, кривая 3) также идентифицируются три пика, но положение их максимумов сдвигается в сторону более низких температур. Если рассматривать функцию ВТЭОС в композиционном волокне как катализатора конденсационных процессов в целлюлозе, то можно говорить о значительном повышении в его присутствии содержания сопряженных структур, о чем свидетельствует теплота экзо-эффекта, возросшая почти в 4 раза по сравнению с образцом, содержащим 5% ВТЭОС.

С помощью ИК-спектроскопии были проанализированы процессы химических превращений целлюлозы в присутствии кремнийорганического соединения на всех стадиях термической обработки исследуемых волокон: после их термолиза до 400°C, когда в образцах происходит наибольшая потеря массы, и до 1200°C. На рис. 8 представлены ИК-спектры целлюлозного и компози-

ционного ВТ-10 прекурсоров, не подвергнутых термической обработке. Как видно, спектры прекурсоров существенно различаются. Так, в спектре композиционного волокна на плече интенсивной полосы 1021 см⁻¹ от связей С–О в целлюлозе появляются полосы в области 1100 и 1053 см⁻¹, которые отражают наличие связей Si–О. Более того, возникает новая слабая полоса 860 см⁻¹, которая соответствует связям Si–С.

Таким образом, полученные данные указывают на то, что молекулы ВТЭОС или его гидролизованной формы, в которую они могут переходить при контакте с водной осадительной ванной, встраиваются в структуру целлюлозы уже на стадии совместного растворения. Другими словами, двойные связи молекул ВТЭОС способны раскрываться и встраиваться в формирующиеся при термообработке целлюлозы циклические структуры. Учитывая образование при разрыве двойных связей двух неподеленных валентностей, не исключено, что в результате этих процессов образуется частично “сшитое” композиционное волокно. Эффект сшивки может сказываться на снижении величин относительного удлинения при разрыве.

Еще более глубокие процессы структурных перестроек протекают в композиционном волокне в процессе термической обработки до 400°C. Представленные на рис. 9 спектры наглядно демонстрируют структурные изменения компонентов композиционного волокна. Самая интенсивная полоса от связей С–О (1021 см⁻¹), проявляющаяся в спектре любого полисахарида с глюкопиранозными кольцами, имеет в спектре прогретого волокна очень малую интенсивность. В данной области частот появляется ряд новых полос, выше и ниже 1021 см⁻¹. Это является указанием на то, что в системе появляется множество новых связей С–О–С с другими значениями валентных углов. Интенсивная полоса 892 см⁻¹ по положению максимума совпадает с полосами от связей Si–С и, скорее всего, отражает наложение полос от связей Si–С и С–О.

Полоса поглощения гидроксильных групп в спектре прогретого волокна проявляется при 3440 см⁻¹ (в спектре белого волокна эта полоса лежит при 3351 см⁻¹). Две самые интенсивные полосы в спектре волокна после прогревания до 400°C, лежащие при 1585 и 1424 см⁻¹, свидетельствуют о возникновении в полимере сопряженных между собой или с атомом кислорода двойных связей, что еще раз подтверждает природу экзо-эффекта на кривых ДСК композиционных волокон (рис. 7) как следствие трансформации глюкопиранозных колец в ароматические согласно схеме на рис. 8.

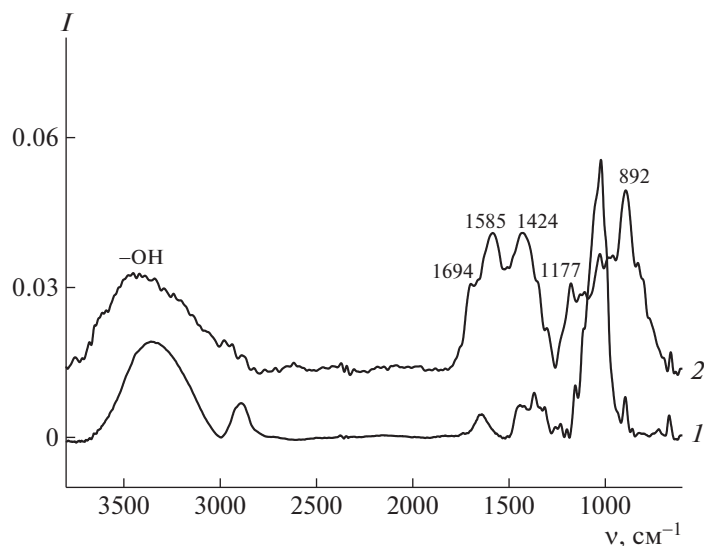


Рис. 9. ИК-спектры композиционного волокна с ВТ-10, белого (1) и черного после прогревания до 400°C (2).

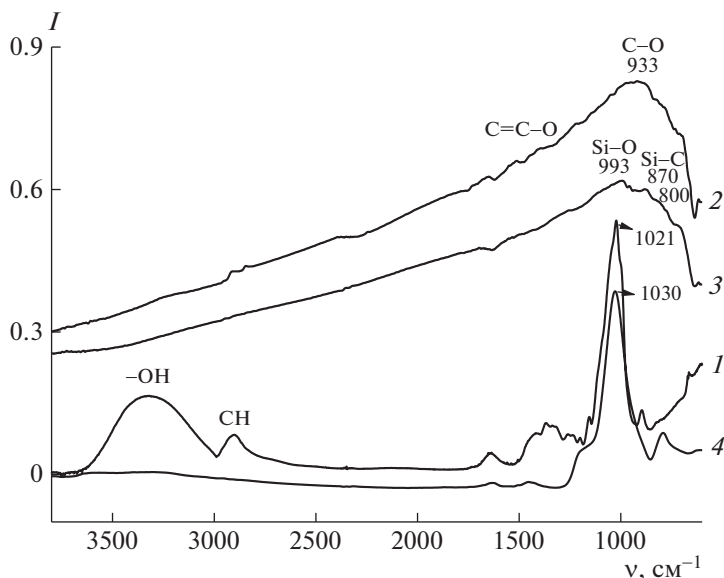


Рис. 10. ИК-спектры исходных целлюлозных волокон (1) и термообработанных до 1200°C целлюлозных (2) и ВТ-10 (3) волокон, а также SiO₂ (4).

Полученные данные в целом соответствуют классической работе по низкотемпературному пиролизу целлюлозных волокон [17].

ИК-спектры карбонизованных волокон после прогревания до 1200°C, как видно на рис. 10, не содержат ни одной полосы, характерной для целлюлозы. Так, в спектре термообработанного композиционного волокна ВТ-10 полностью отсутствуют полосы поглощения связей ОН и СН. Иными словами, после дегидратации и стадии образования сопряженных ароматических колец, которые обычно проявляются в спектре в виде

интенсивных полос в области 1600–1200 см⁻¹, структура целлюлозы трансформирована в слой из насыщенных колец со связями С–О–С. Наряду с уже отмеченными изменениями в спектрах термообработанных композитного ВТ-10 и целлюлозного волокон наблюдается значительный общий фон поглощения в области от 2100 до 800 см⁻¹. Обычно наличие такого фона связывают с образованием межцепных сшивок, т.е. возникновением целого ряда новых связей С–О–С или С–О–Si, сшивающих цепи полимеров. Энергия колебательного движения таких связей может

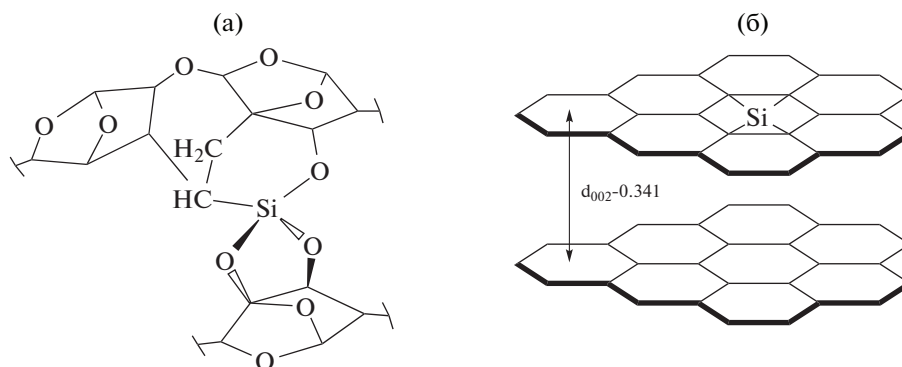


Рис. 11. Схема структурных элементов карбонизованных композитных углеродных волокон.

быть близкой в широком диапазоне энергетической шкалы, поэтому это и проявляется не в виде отдельных полос, а как сплошной фон поглощения.

Таким образом, согласно полученным спектральным данным, черные волокна из целлюлозы (рис. 10, спектр 2) и ВТ-10 (спектр 3) обладают протяженной системой цепей, сшитых связями С–О–С или соответственно С–О–Si, создавая слои или ленты. Проявляющиеся в волокне с ВТ-10 связи Si–O, на что указывает уширение и сдвиг полосы 993 см^{-1} , и Si–C (полосы в области $800\text{--}870\text{ см}^{-1}$), свидетельствуют о том, что тетраэдры с атомами кремния в центре встраиваются в образующиеся слои, формируя структуры, гипотетическая модель которых представлена на рис. 11а, т.е. волокна, образующиеся в процессе карбонизации композиционного прекурсора, содержат углерод-карбидокремниевые фрагменты.

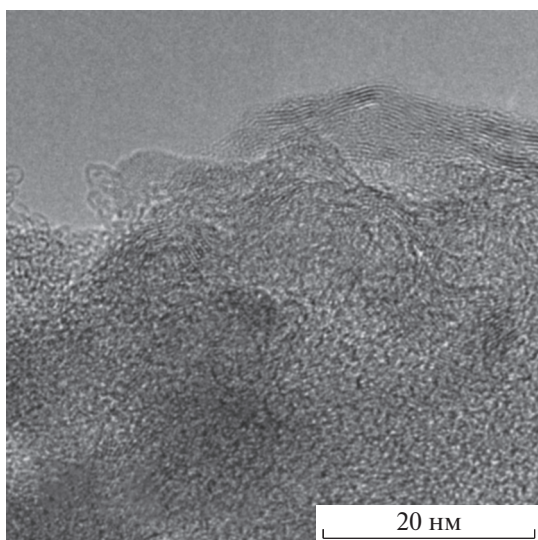


Рис. 12. Микрофотография карбонизованного композитного волокна.

Процесс карбонизации сопровождается многообразием переходных форм углерода и большим разнообразием связей между атомами углерода, приводящих к накоплению в системе углерода, т.е. из пиролизованного композиционного волокна улетучиваются неуглеродные атомы и происходит сшивка остовов полимерных молекул, состоящих из атомов углерода, формируя структуры различной степени упорядочения, в том числе графитоподобные. Микрофотографии различных областей УКВ, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, наглядно демонстрируют реализующийся в волокне набор морфологических структур (рис. 12).

Как видно на рис. 12, наряду с областями, характеризующимися ярко выраженной аморфной структурой, в образце существуют области упорядоченных графитоподобных слоистых доменов с достаточно широким разбросом слоев в пачках, межслоевое расстояние между параллельно уложенными слоями-лентами равно 0.341 нм [18]. При этом, по всей видимости, атомы кремния, подобно атомам углерода претерпевают структурно-химические превращения и встраиваются в слоевые углеродные структуры (рис. 11б).

Картины распределения элементов в черном композиционном волокне, выполненные с помощью мультиэлементного CHNS/O анализатора “Thermo Scientific Flash 2000” (США) показали, что для кислорода и кремния в более-менее однородном поле наблюдаются небольшие участки, в которых данные элементы имеют локально более высокую концентрацию по сравнению с другими областями волокна. Речь идет об областях, размеры которых не превышают 200 нм . Не исключено, что эти области относятся именно к межцепным, углеродокремниевым сшивкам.

Механические характеристики углеродных волокон, полученных из целлюлозных и композитных прекурсоров, приведены в табл. 2. Прочность тех и других черных волокон, полученных в лабораторных условиях (в отсутствие ориентацион-

Таблица 2. Механические характеристики карбонизованных волокон

Волокно	Диаметр, мкм	σ , МПа	ϵ , %	E , ГПа
100% целлюлоза	7.5	1177.6	3.5	38.5
ВТ-5	7.5	865.2	2.0	40.8

ной и термовытяжки и без авиважной обработки), находится на уровне 1 ГПа, что можно считать удовлетворительным результатом. Как и для белых волокон, разрывное удлинение черных композитных волокон существенно ниже, по-видимому, из-за межцепной сшивки.

Таким образом, исследование термических свойств композиционных прекурсорных волокон на основе целлюлозы показало, что вводимые в целлюлозу добавки ВТЭОС при термоллизе являются катализаторами конденсационных процессов. Их присутствие существенно изменяет химизм трансформаций целлюлозных волокон в углеродные.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молекулы ВТЭОС встраиваются в структуру целлюлозы уже на стадии их совместного растворения. Поскольку прядильные системы представляют собой эмульсии с подвижной дисперсной фазой в виде капель ВТЭОС, взаимодействие ВТЭОС с целлюлозой, по-видимому, протекает на межфазных границах.

С реологической точки зрения прядильные системы являются неньютоновскими жидкостями с немонотонной зависимостью вязкости от состава.

После прогревания композиционного волокна до 400°C все глюкопиранозные кольца целлюлозы трансформируются в сопряженные циклические структуры.

При 1200°C композитные волокна обладают протяженной системой цепей, сшитых связями С–О–С или С–О–Si, формируя своеобразные макромолекулярные ленты. Предположительно сшивка осуществляется за счет тетраэдров с атомами кремния, т.е. после термоллиза композитные волокна являются углеродными с карбидокремневыми фрагментами.

Сшивки увеличивают стабильность конформаций целлюлозного остова, что приводит к формированию графитоподобных структур и повышению выхода по углероду на ~20%.

Механические свойства исходных и карбонизованных волокон, полученных в лабораторных условиях, находятся на высоком уровне и по некоторым показателям превосходят вискозные как для белых, так и для углеродных продуктов.

Приготовление совместных растворов, анализ их морфологии и реологических свойств были выполнены в рамках Государственного задания ИНХС РАН (тема № 3), получение композитных волокон и их термические свойства исследованы за счет гранта Российского научного фонда (код проекта 17-79-30108).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mainka H., Täger O., Körner E., Hilfert L., Busse S., Edelmann F.T., Herrmann A.S.* // J. Mater. Res. Technol. 2015. V. 4. № 3. P. 283.
2. *Golova L., Makarov I., Kuznetsova L., Plotnikova E., Kulichikhin V.* // Cellulose – Fundamental Aspects. Rijeka: InTech, 2013.
3. *Golova L.K., Borodina O.E., Kuznetsova L.K., Lyubova T.A., Krylova T.B.* // Fibre Chem. 2000. V. 32. № 4. P. 243.
4. *Черненко Д.Н.* Дис. ... канд. техн. наук. М.: НИИГрафит, 2015. С. 240.
5. *Олри П.* Пат. 2256013 Россия. 2005.
6. *Казаков М.Е., Трушников А.М., Юницкая М.Л.* Пат. 2045472 Россия. 1992.
7. *Goldhalm G.* // Lenzinger Ber. 2012. V. 90. P. 58.
8. *Padmavathia N., Subrahmanyama J., Rayb K.K., Mohanrao R., Ghosal P., Kumaria S.* // J. Mater. Proc. Tech. 2008. V. 204. № 1–3. P. 434.
9. *Трушников А.М., Казаков М.Е., Гридина Ю.Ф., Ваджева Л.Д., Борисова Л.К.* Пат. 2047674 Россия. 1993.
10. *Олри П., Луазон С., Казаков М., Трушников А.* Пат. 2258773 Россия. 2005.
11. *Wizon I., Robertson J.A.* // J. Polym. Sci. C. 1967. № 19. P. 267.
12. *Makarov I.S., Golova L.K., Kuznetsova L.K., Bondarenko G.N., Skvortsov I.Yu., Mironova M.V., Bermeshev M.V.* // Fibre Chem. 2017. V. 49. № 2. P. 101.
13. *Makarov I.S., Golova L.K., Bondarenko G.N., Skvortsov I.Yu., Berkovich A.K., Bermeshev M.V., Mironova M.V.* // Fibre Chem. 2017. V. 49. № 4. P. 231.
14. *Golova L.K.* Пат. 1645308 RF. 1992.
15. *Nakamura K., Hatakeyama T., Hatakeyama H.* // Text. Res. J. 1981. V. 51. № 9. P. 607.
16. *Arseneau D.F.* // Can. J. Chem. 1971. V. 49. P. 632.
17. *Tang M.M., Bacon R.* // Carbon. 1964. V. 2. P. 211.
18. *Makarov I.S., Golova L.K., Mironova M.V., Vinogradov M.I., Bermeshev M.V., Berkovich A.K., Kulichikhin V.G.* // Fibre Chem. 2018. V. 50. № 2. P. 79.