

ВЛИЯНИЕ АКТИВАЦИИ НА УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ И ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ВИСКОЗЫ И ПАН-ВОЛОКНА (УКН-5000)

***В.А. Горина, научный сотрудник, *Е.Г. Чеблакова, старший научный сотрудник, В.Б. Пешнева, студент**

*кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия*

**ОАО «НИИГрафит», Москва, 111524 Россия*

e-mail: labchim76@yandex.ru; granat@gmail.com

Показано, что при активации адсорбционная поверхность углеродных волокон может быть увеличена от 0.3 до 1900 м²/г. Существенное влияние на степень изменения адсорбционной поверхности и пористой структуры волокна оказывает его природа.

Ключевые слова: углеродные волокна, активация, удельная поверхность, сорбционная емкость, пористая структура.

Введение

Углеродные волокна (УВ) являются одними из наиболее важных и интересных материалов, которые применяются в различных отраслях, что обусловлено уникальным комплексом физико-химических характеристик, которыми они обладают.

Исключительно высокая теплостойкость УВ предопределяет возможность их применения при производстве тепловых экранов и теплоизоляционных материалов. Так, углеродные волокна используют для термозащиты космических кораблей, самолетов, ракет, изготовления их носовых частей, деталей двигателей. Высокая сорбционная способность и химическая стойкость УВ позволяют использовать их при фильтрации агрессивных сред, очистки газов, в системах улавливания вредных выбросов и защиты органов дыхания, выделения из технологических газов и жидкостей ценных компонентов. Высокая прочность при растяжении и высокий модуль упругости позволяют успешно применять УВ в качестве армирующих элементов композиционных материалов.

Углеродные материалы также активно используются в медицине. Это связано с тем, что они не токсичны и не канцерогенны, легко и быстро стерилизуются, не подвергаются коррозии и не выделяют экстрагируемых продуктов при контакте с живыми тканями. Углеродные материалы и композиции на основе углеродных волокон с успехом применяются при изготовлении эндопротезов, имплантатов и перевязочных материалов для ортопедии, в травматологии, офтальмо- и нейрохирургии, в челюстно-лицевой хирургии.

При использовании УВ в качестве сорбентов к ним предъявляется особое требование – высокая сорбционная способность, характеризующаяся такими величинами как удельная поверхность и сорбционная емкость.

В настоящее время практически всё производство УВ осуществляется контролируемой термообработкой органических волокон (вискозный корд, полиакрилонитрильное волокно (ПАН) или пек), с целью превращения их в карбонизованные и графитированные материалы [1–4]. Для получения материалов с более развитой поверхностью дополнительно проводят процесс активации – удаление части углеродсодержащего вещества в результате его травления реагентами. В нашем случае имела место химическая газофазная активация.

Экспериментальная часть

В качестве объектов для изучения изменения пористой структуры УВ в процессе их активации были выбраны два волокна – на основе гидратцеллюлозы (вискозы) производства Красноярского завода химических волокон и ПАН-волокно марки УКН-5000.

Активацию проводили в течение 45 мин при температуре 900°C в токе диоксида углерода, расход которого составлял 20 л/ч. Нагрев волокон до температуры опыта и их охлаждение осуществляли в токе аргона.

Удельную поверхность и пористость образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020 фирмы «Micromeritics» США. Изотермы адсорбции-десорбции азота фиксировались в интервале относительных давлений p/p_s 0.05–1 при 77 К.

Удельную поверхность образцов рассчитывали по методу БЭТ, исходя из изотермы адсорбции в интервале относительных давлений 0.05–0.30.

Объем мезопор и их распределение по размерам рассчитывали по методу Баррета, Джойнера и Халенды (ВН) в интервале давлений 0.35–0.95 p/p_s .

Объем микропор и их распределение по размерам рассчитывали методом Хорвата-Кавазое

[5] по изотерме адсорбции-десорбции азота в интервале относительных давлений p/p_s 0.0–0.01.

Результаты и их обсуждение

Характеристики неактивированных волокон представлены в табл. 1.

Неактивированные УВ на основе вискозы и на основе ПАН мало отличаются друг от друга

Таблица 1. Удельная поверхность и сорбционная емкость неактивированных углеродных волокон

Характеристика материала	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Сорбционная емкость, $\text{см}^3/\text{г}$
УВ на основе вискозы	0.32	0.07
УВ на основе ПАН	0.43	0.10

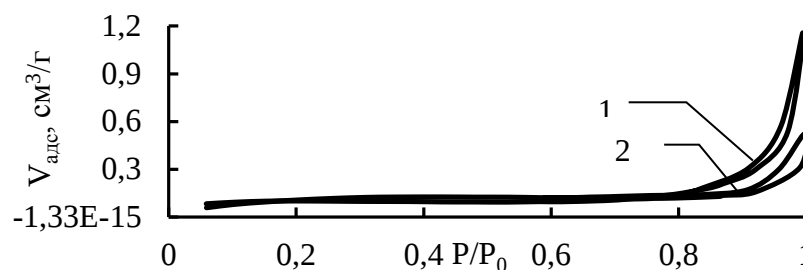


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции исходных неактивированных углеродных волокон: 1 – УВ на основе ПАН; 2 – УВ на основе вискозы.

Распределение мезопор по размерам для каждого из волокон показано на рис. 2.

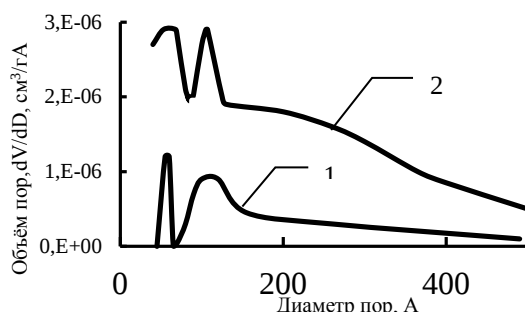


Рис. 2. Распределение относительного объема пор по диаметру для неактивированных углеродных волокон: 1 – УВ на основе ПАН; 2 – УВ на основе вискозы.

В обоих случаях можно отметить наличие нескольких максимумов, что свидетельствует о присутствии в образцах нескольких групп пор, различающихся по среднему значению диаметра. Важно отметить, что максимумы практически совпадают по значениям среднего диаметра, но общий объем мезопор УВ из вискозы ($9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$) больше, чем у УВ на основе ПАН ($3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$).

Условия проведения процесса активации УВ были подобраны таким образом, чтобы после активации УВ имело высокую удельную поверхность и сохраняло высокую механическую прочность. Ранее было установлено, что обработка углеродных волокон CO_2 при 700–800°C сопровождается недостаточным увеличением

по удельной поверхности и являются мало-пористыми веществами. Изотермы адсорбции-десорбции азота исходных волокон представлены на рис. 1. Эти изотермы относятся к 4-му типу изотерм по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДТ) [6]. На адсорбционных ветвях наблюдается медленный рост величин сорбции с увеличением относительного давления азота, а в области давлений, близких к давлению насыщения, адсорбция резко возрастает. Петля гистерезиса указывает на наличие значительного количества мезопор, в которых происходит необратимая капиллярная конденсация. В рассматриваемых изотермах петля гистерезиса соответствует типу В и характерна для материалов со щелевидной формой пор.

их удельной поверхности: от 0.5 до 100–150 $\text{м}^2/\text{г}$ при угарах, не превышающих 50% вес. Повышение температуры активации до 900°C приводит к тому, что одновременно с окислением волокна протекает реакция его карбонизации. Совместное влияние двух процессов вызывает дальнейший рост удельной поверхности до 1400–1800 $\text{м}^2/\text{г}$, однако при этом снижается механическая прочность волокон.

Время активации было подобрано таким образом, чтобы угар составлял не более 50% от первоначальной массы образца, что необходимо для сохранения механической прочности. Влияние режимов активации на удельную поверхность УВ подробно освещено в [7, 8]. Процессы, происходящие при окислении волокон, подробно описаны в работах [1, 9–11].

По разнице веса образцов до и после активации рассчитывали скорость их окисления. При этом предполагается, что наблюдаемая скорость химической реакции соответствует истинной, а сама реакция протекает в кинетической области и не усложняется процессами массопереноса [12].

Установлено, что в выбранных условиях скорость окисления ПАН волокна ($2.38 \cdot 10^{-5} \text{ г/г} \cdot \text{с}$) значительно ниже скорости окисления вискозного волокна ($1.72 \cdot 10^{-4} \text{ г/г} \cdot \text{с}$). Как следствие, угар ПАН волокна составил 6.5%, а вискозного волокна – 48%.

В результате активации волокон существенно изменились значения удельной поверхности и сорбционной емкости (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики углеродных волокон после активации

Характеристика материала	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Сорбционная емкость, $\text{см}^3/\text{г}$
УВ на основе вискозы	1879	432
УВ на основе ПАН	5.02	1.10

Причина существенного различия в значениях удельной поверхности активированных волокон на основе вискозы и на основе ПАН заключается в том, что при окислении исход-

ных волокон образуются поры с различными характеристиками. На рис. 3 приведены изотермы адсорбции активированных УВ.

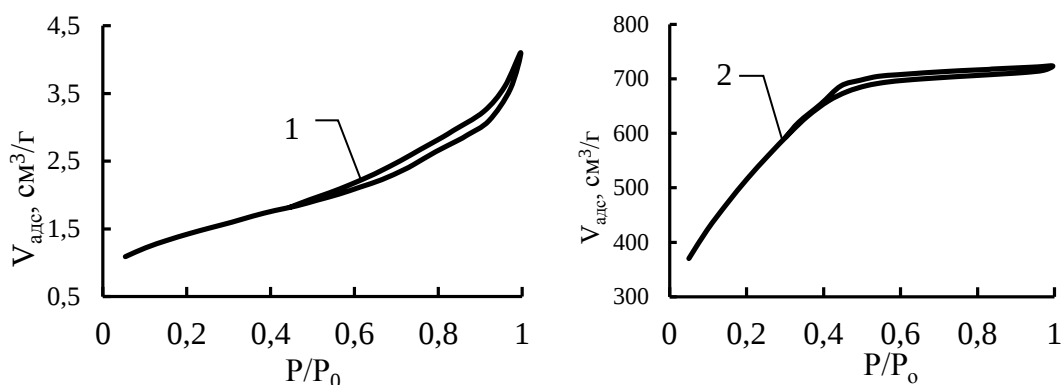


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота на активированных углеродных волокнах: 1 – УВ на основе ПАН; 2 – УВ на основе вискозы.

На изотерме адсорбции азота на активированном вискозном волокне наблюдается крутой подъем при низких относительных давлениях (менее 0.03) и наличие почти горизонтального плато, свидетельствующего о заполнении микропор адсорбатом (азотом). Такой тип изотерм характерен для физической адсорбции микропористыми телами и относится к

1-му типу по классификации БДДТ.

Внешний вид изотермы адсорбции азота на ПАН волокне в результате активации не изменился, что свидетельствует о преобладании в волокне мезопор.

В результате активации изменился характер распределения мезопор по размерам (рис. 4).

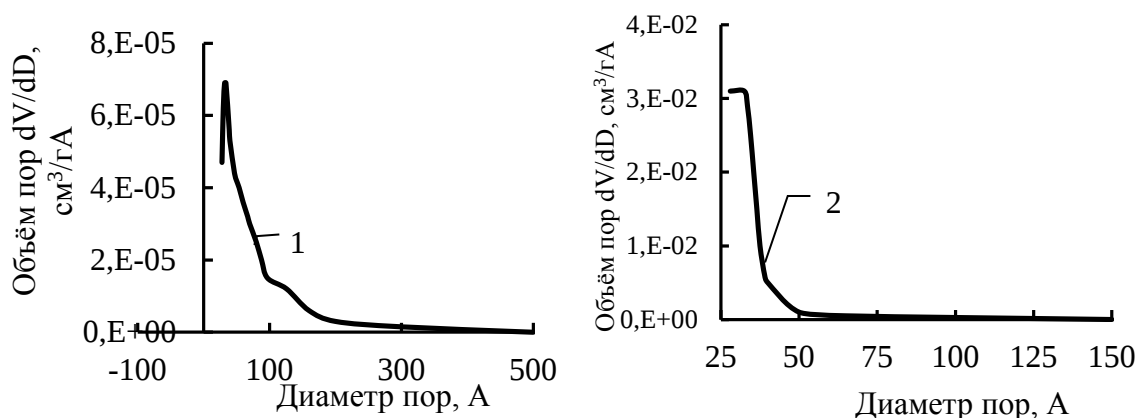


Рис. 4. Распределение относительного объема пор по диаметру для активированных углеродных волокон: 1 – УВ на основе ПАН марки УКН-5000; 2 – УВ на основе вискозы.

В табл. 3 приведена сводная информация о характере пористой структуры волокон до и после их активации.

Можно отметить, что в результате активации произошло смещение максимума распределения мезопор по диаметру в область меньших значений. Это свидетельствует о том, что при активации происходит образование новых

пор, а не развитие старых. Такой вывод подтверждается и тем, что после активации в волокнах были зафиксированы микропоры, ранее практически отсутствовавшие. Особенно это заметно для вискозного волокна.

Распределение микропор по размерам в активированных волокнах показано на рис. 5 (делалось допущение о щелевидной форме микропор).

Таблица 3. Характеристики пористой структуры углеродных волокон до и после активации

Показатель	ПАН-волокно		Вискозное волокно	
	до активации	после активации	до активации	после активации
Общий объем пор размером менее 480 Å, см ³ /г	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	1.12
Средний диаметр пор, Å	352	76	248	35
Общий объем пор размером менее 20 Å, см ³ /г	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	0.7
Средний диаметр пор, Å	–	5.3	–	3.7

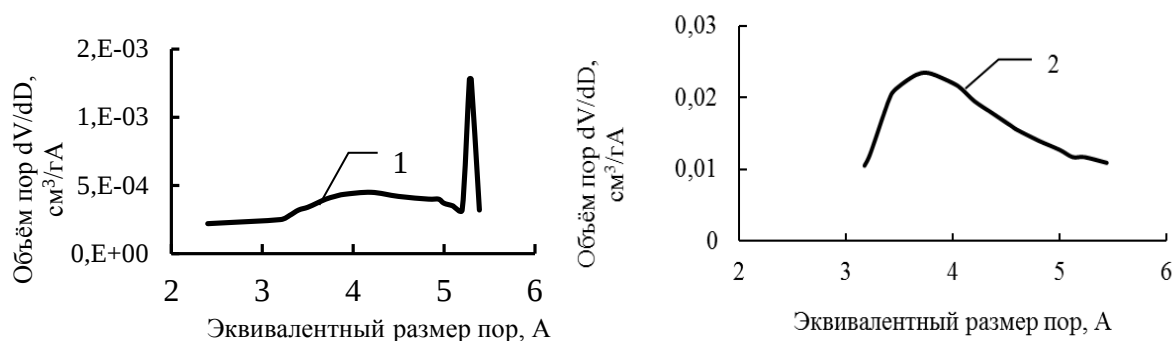


Рис. 5. Распределение относительного объема микропор по их эквивалентному размеру для активированных углеродных волокон. 1 – УВ на основе ПАН; 2 – УВ на основе вискозы.

Видно, что распределение пор по размерам для ПАН-волокна имеет четко выраженный максимум. Это говорит о том, что ПАН-волокно обладает более однородной структурой по сравнению с волокном на основе вискозы. Устойчивость этого волокна к окислению и однородность его структуры связаны с более высокой температурой графитации, чем у УВ на основе вискозы. С повышением температуры графитации число пор и доля аморфного углерода между фибриллами уменьшаются, происходит увеличение степени ориентации базисных плоскостей кристаллитов вдоль оси волокна [1]. Поэтому, в случае применения материала на основе ПАН-волокна в качестве адсорбента, устойчивость его структуры является скорее недостатком, чем достоинством, так как требует более продолжительной по времени активации при прочих равных условиях. Следует также добавить, что практически нереально

достичь у ПАН-волокон таких же значений удельной поверхности, как на УВ на основе вискозы без потери прочности.

Выводы

В результате исследований влияния активации углеродных волокон на основе ПАН и вискозы в токе диоксида углерода на их удельную поверхность и пористую структуру установлено:

1. В процессе активации волокон изменяется их пористая структура. Образуются микропоры, а среднее значение диаметров мезопор смещается в область более низких значений.

2. Природа волокна оказывает существенное влияние на изменение удельной поверхности и пористую структуру УВ. Активированные УВ на основе вискозы имеют существенно большее значение удельной поверхности и большую долю микропор в структуре волокон.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Фиалков А.С. Углеродные материалы. – М.: Энергия, 1979. 320 с.
2. Беляева О.А., Кривцов Д.И., Габерлинг А.В. [и др.] Исследование процесса окисления полиакрилонитридных волокон // Хим. волокна. 2012. № 5. С. 7.
3. Получение и свойства углеродных волокон на основе различных видов сырья. – М.: НИИТЭХИМ, 1978. 27 с.
4. Костиков В.И. Углерод-углеродные композиционные материалы // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. № 5. С. 492–501.
5. Грэг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. 306 с.
6. Дубинин М.М. Основные проблемы теории физической адсорбции. – М.: Наука, 1970.
7. Горина В.А., Чеблакова Е.Г., Золкин П.И. Влияние режимов термической обработки на удельную поверхность и пористую структуру углеродных волокон на основе вискозы // Порошковая металлургия. 2012. № 4. С. 62.

8. Степашкин А.А., Чуков Д.И., Чердынцев В.В. [и др.] Поверхностная обработка углеродных волокон-наполнителей для полимерных матриц // Материаловедение. 2013. № 2. С. 55.
9. Фридман Л.И. // Хим. волокна. 2010. № 5. С. 30.
10. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. – М: Химия, 1976.
11. Shibagaki K., Motojima S. Surface properties of carbon micro-coils oxidized by a low concentration of oxygen gas // Carbon. 2000. V. 38. P. 2087–2093.
12. Киперман С.А. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. – М.: Наука, 1964.

THE INFLUENCE OF ACTIVATION ON THE SURFACE AREA AND POROUS STRUCTURE OF CARBON FIBERS BASED ON VISCOSE AND PAN (UKN-5000)

V.A. Gorina*, E.G. Cheblakova*, V.B. Peshneva

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

**«NIIGrafit», Moscow, 111524 Russia*

@Corresponding author e-mail: labchim76@yandex.ru; granat@gmail.com

The results of a research on the influence of activation of carbon fibers in CO₂ current on the change in their specific adsorptive surface and porous structure are presented. The fibers under study were produced from viscose and polyacrylonitrile. It is shown that as a result of activation the specific surface of carbon fibers can be increased from 0.3 to 1900 m²/g, and the volume of porous space, from 0.1 to 400 cm³/g. It is established that the nature of the initial fiber has an essential influence on the extent of change in specific surface and porous structure. After activation fibers based on viscose have significantly greater values of specific surface and a bigger fraction of micropores in their structure than fibers based on polyacrylonitrile.

Key words: *activation, surface area, sorption capacity, pore volume, pore size.*