

## Особенности фазового превращения материала полиакрилонитрильной нити в структуру термостабилизированного волокна

Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А.

E-mail: fazlitdinovaag@mail.ru

ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет», ул. Бр.Кашириных 129, 454001 Челябинск

## The features of phase transformation of polyacrylonitrile fiber into the structure of thermally stabilized fiber

Fazlitdinova A.G., Tyumentsev V.A.

Chelyabinsk State University, st. Br. Kashirinykh 129, 454001 Chelyabinsk

Рассмотрено влияние вытягивающей нагрузки на изменение фазового состава и средних размеров областей когерентного рассеяния полиакрилонитрильной (ПАН) нити в процессе изотермической обработки. Показано, что повышение вытягивающей нагрузки приводит к существенному ускорению процесса диспергирования кристаллической фазы ПАН и образования новой высокодисперсной фазы.

**Ключевые слова:** структурные преобразования, область когерентного рассеяния, индекс ароматичности.

The influence of stretching load on phase composition and average size of coherent-scattering regions of polyacrylonitrile (PAN) fibers during isothermal treatment is considered. Increase of stretching load leads to significant acceleration of PAN crystal phase dispersion and formation of the new highly dispersed phase.

**Keywords:** structural transformation, coherent-scattering regions, aromatization index.

### 1. Введение

Высокопрочные и высокомодульные углеродные волокна получают путем термомеханической обработки (ТМО) полиакрилонитрильных нитей (ПАН) при температурах ~1500 и ~3000°C. Важной стадией в формировании структуры углеродных волокон является термостабилизация, в процессе которой объеме исходного ПАН при температуре 200-300°C формируется новая наноструктура термостабилизированного волокна [1-8].

На начальном этапе термостабилизации под действием вытягивающей нагрузки наблюдается пластическое течение материала волокна, которое, вследствие протекания циклизации полимера и последующего формирования наноструктуры термостабилизированного волокна, постепенно замедляется и сменяется усадкой [9]. Однако закономерности фазового превращения материала исходного ПАН остаются не достаточно изученными.

В работе детально рассмотрены особенности изменения фазового состава, средних размеров областей ко-

герентного рассеивания (ОКР) и текстуры полиакрилонитрильной нити в процессе ТМО.

### 2. Объекты и методы исследования

Исследования выполнены на ПАН волокнах (содержание метилакрилата 5 вес.%), изготовленных с применением диметилсульфоксида (ПАН<sup>1</sup>) и диметилформамида (ПАН<sup>2</sup>). Термостабилизацию жгутика, состоящего из 500 нитей диаметром ~12 мкм, проводили в изотермических условиях при 255°C в атмосфере воздуха и постоянной вытягивающей нагрузке 10, 30 или 50 г. Жгут в течение 2 – 3 секунд перемещали в предварительно нагретую печь. Точность поддержания температуры составляла  $\pm 1^\circ$ .

Структурные исследования волокон выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (фильтрованное  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, пакет Diffuc Plus, анализ профиля дифракционного максимума 010 ПАН проводили используя Origin 8). При исследовании текстуры записывали профили максимума 010 ОКР, ориентированных относительно оси нити под углом  $\varphi = 0, \pm 1$ ,

$\pm 2, \pm 3, \pm 4$  и  $\pm 5^\circ$ . Для характеристики текстуры материала использовали величину  $2Z$  – ширину (в градусах) на половине высоты зависимости интенсивности дифракционного максимума 010 ПАН ( $2\theta = 16,8^\circ$ ) от угла  $\varphi$  [10]. Значение  $2Z$  соответствует текстуре, при которой  $\sim 75\%$  материала ОКР ориентировано относительно оси нити в угловом интервале  $\pm Z$ . Межплоскостное расстояние и средние размеры ОКР определяли по центру тяжести и интегральной ширине дифракционных максимумов (ошибка при определении центра тяжести экспериментально наблюдаемого максимума 0,001-0,002 ангстрем, размеров ОКР–2-3%). Индекс ароматичности вычисляли по формуле:  $AI = I_a / (I_a + I_k)$ , где  $I_a, I_k$  – интенсивности максимумов формирующейся структуры и исходного полиакрилонитрила ( $2\theta \sim 25,5^\circ$  и  $\sim 17^\circ$  соответственно) [8].

### 3. Результаты и их обсуждение

Фазовый и дисперсный состав ПАН нити рассчитывали в предположении, что асимметрия характерного для структуры полиакрилонитрила дифракционного максимума 010 обусловлена наложением описываемых функцией Лоренца максимумов ОКР, отличающихся размерами и межслоевым расстоянием [9]. Результаты анализа профиля максимумов 010 показывают, что кристаллическая составляющая материала исходных волокон представлена двумя видами ОКР, средние размеры которых  $\sim 13 \div 14$  нм (ОКР1) и  $\sim 1$  нм (ОКР2), табл.1. При этом ОКР1 текстурированы, по мере увеличения угла ориентировки относительно оси нити  $\varphi$  от 0 до 5 градусов размеры  $L$  исходного ПАН<sup>1</sup> и ПАН<sup>2</sup> уменьшаются практически линейно, рис1.

Таблица 1.

Влияние вытягивающей нагрузки ( $P$ ) на изменение размеров ОКР ( $L_{\varphi=0^\circ}$ ), межплоскостного расстояния ( $d_{\varphi=0^\circ}$ ) и индекса ароматичности ( $AI$ ) в процессе термообработки ПАН волокна

Р, г	Продолжительность обработки	L, нм			d, Å			AI, %
		ОКР1	ОКР2	ОКР3	ОКР1	ОКР2	ОКР3	
Волокно ПАН <sup>1</sup>								
Исходное волокно		13,2	0,9	1,7	5,289	5,235	3,378	-
10	10 минут	16,9	1,0	1,4	5,278	5,258	3,376	-
	20 минут	16,9	1,1	1,4	5,265	5,327	3,398	-
	40 минут	16,0	1,2	1,3	5,281	5,303	3,402	-
	1 час	14,2	1,6	1,3	5,339	5,250	3,466	-
	2 часа	11,3	1,6	1,1	5,303	5,279	3,473	21
	4 часа	-	1,3	1,0	-	5,444	3,578	48
30	10 минут	18,2	1,0	1,4	5,290	5,478	3,392	-
	20 минут	17,4	1,0	1,5	5,295	5,365	3,425	-
	40 минут	16,6	1,3	1,6	5,281	5,197	3,418	-
	1 час	14,2	1,8	1,4	5,332	5,234	3,514	-
	2 часа	9,2	1,4	0,9	5,357	5,384	3,499	26
	4 часа	-	1,3	0,9	-	5,386	3,582	50
50	10 минут	17,9	1,0	1,1	5,269	5,390	3,460	-
	20 минут	14,5	0,9	1,3	5,270	5,300	3,459	-
	40 минут	15,1	1,3	1,4	5,281	5,269	3,470	-
	1 час	12,7	1,7	1,3	5,351	5,237	3,512	-
	2 часа	4,5	1,2	1,0	5,366	5,389	3,513	39
	4 часа	-	0,9	1,2	-	5,404	3,496	57

Волокно ПАН <sup>2</sup>								
Исходное волокно		14,4	1,3	1,3	5,297	5,304	3,337	-
10	10 минут	19,1	1,3	1,1	5,273	5,506	3,468	-
	20 минут	18,7	1,1	1,2	5,276	5,435	3,411	-
	40 минут	17,7	1,0	1,2	5,297	5,283	3,389	-
	1 час	16,4	1,1	1,2	5,309	5,311	3,439	-
	2 часа	12,6	1,5	1,2	5,320	5,279	3,526	14
	4 часа	-	1,3	0,9	-	5,460	3,542	44
30	20 минут	22,7	1,3	1,4	5,276	5,177	3,376	-
	1 час	18,2	1,3	1,4	5,305	5,147	3,377	-
	2 часа	12,4	1,8	1,3	5,335	5,261	3,556	14
	4 часа	-	1,2	0,9	-	5,443	3,575	46
50	10 минут	19,6	1,0	0,9	5,301	5,411	3,352	-
	20 минут	20,7	1,2	1,2	5,296	5,392	3,386	-
	40 минут	19,6	1,2	1,4	5,296	5,285	3,402	-
	1 час	18,4	1,3	1,4	5,301	5,258	3,380	-
	2 часа	12,0	1,5	1,4	5,325	5,251	3,554	14
	4 часа	-	1,4	0,9	-	5,464	3,583	47

На начальной стадии изотермической ТМО, совпадающей с временным интервалом пластического течения полимера, наблюдается существенное увеличение средних размеров ОКР1. Так в процессе термообработки ПАН<sup>1</sup> в течение 10 мин и вытягивающих нагрузках на жгут 10, 30 или 50 г средние размеры ОКР1  $L_{\varphi=0^\circ}$  ориентированных вдоль оси нити, возрастают на  $\sim 28, \sim 38$  и  $\sim 36\%$  соответственно. Однако увеличение размеров  $L$  зависит от угла ориентации ОКР относительно оси нити, при  $\varphi$  равном 5 градусам  $L_{\varphi=5^\circ}$  возрастает всего лишь на  $10 \div 20\%$ , рис.1«а».

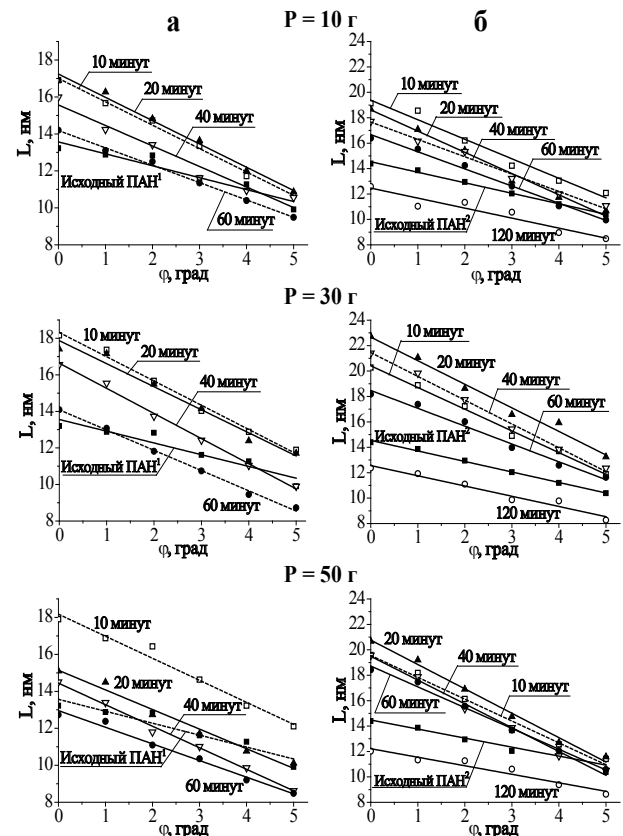


Рис. 1. Зависимость средних размеров  $L$  от угла ориентировки  $\varphi$  ОКР относительно оси нити: а) ПАН<sup>1</sup>; б) ПАН<sup>2</sup>.

Количество вещества, формирующего крупные области когерентного рассеивания, после 10 минут ТМО увеличивается на ~5 и ~16% при вытягивающих нагрузках 30 и 50 г соответственно. Этот процесс сопровождается уменьшением количества материала ОКР2, рис. 2«а». Продолжение термообработки обуславливает циклизацию материала, индекс ароматичности (AI) ПАН<sup>1</sup> через 2 и 4 часа (нагрузка на жгут 10 г) составляет 21 и 48%. Увеличение вытягивающей нагрузки до 50 г стимулирует процесс, значение AI за те же промежутки времени возрастает до 39 и 57% соответственно, табл.1. В этом же временном интервале наблюдается образование областей когерентного рассеивания новой фазы – ОКР3 (на рентгенограмме отчетливо начинает формироваться широкий дифракционный максимум при  $2\theta \sim 26$  град.). По мере увеличения продолжительности ТМО количество вещества ОКР1 достаточно быстро уменьшается, одновременно увеличивается количество наноструктурированного материала наиболее дисперсных фаз ОКР2 и ОКР3. Так после ТМО в течение 2 часов при нагрузках на жгут 10, 30 или 50 г количество вещества ОКР1, содержащегося в термостабилизируемом ПАН<sup>1</sup> волокне, составляет всего 11, 7 и 5% соответственно. Соотношение фаз ОКР3/ОКР2 при тех же нагрузках равно 51/38, 53/40 и 52/43. После термостабилизации в течение 4 часов ОКР1 в волокне не обнаруживаются, соотношение фаз ОКР3/ОКР2 (нагрузки на жгут 10, 30 и 50 г) составляет 58/42, 62/38 и 51/49.

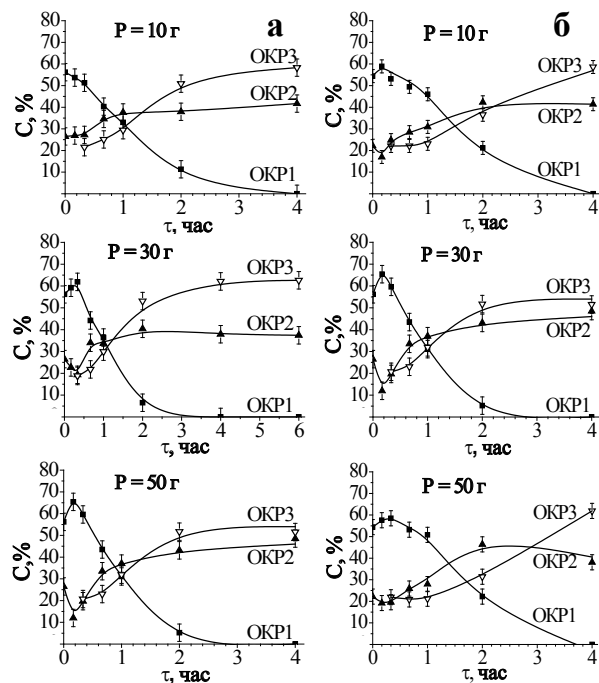


Рис. 2. Изменение фазового состава материала ПАН<sup>1</sup> (а) и ПАН<sup>2</sup> (б) в процессе ТМО при вытягивающих нагрузках 10, 20 и 50 г.

Фазовый переход сопровождается постепенным уменьшением средних размеров ОКР1. Этот процесс развивается более активно в материале, находящемся под нагрузкой 50 г,  $L_{\varphi=0}$  через два часа ТМО уменьшается до 4,5 нм. В волокне, прошедшем такую же термообработку при действии вытягивающей нагрузки на жгут 30 и 10 г, средние размеры ОКР1 достаточно плавно умень-

шаются до ~9,2 и ~11,3 нм соответственно. Средние размеры ОКР2 и ОКР3 в процессе термостабилизации существенно не изменяются, остаются в пределах 1÷1,5 нм. (табл.1).

Временной интервал увеличения средних размеров ОКР1 материала ПАН<sup>2</sup> на начальном этапе ТМО при тех же режимах в два раза больше (табл.1). При этом также отчетливо прослеживается зависимость роста размеров ОКР от угла  $\varphi$ , рис.1«б». При действии вытягивающей нагрузки на жгут 10 г среднее значение  $L_{\varphi=0}$  возрастает через 20 минут на ~30%. В волокне, находящемся под действием вытягивающей нагрузки 30 или 50 г, происходит увеличение средних размеров  $L_{\varphi=0}$  на ~58 и ~44%, в то время как значение  $L_{\varphi=5}$  увеличивается всего лишь на ~15%. Количество вещества крупнокристаллической фазы (ОКР1) после 20 минут ТМО увеличивается на ~19 и ~8% (вытягивающие нагрузки 30 и 50 г соответственно), при этом количество полимера, содержащегося в ОКР2, уменьшается на такую же величину, рис.2«б».

Дальнейшее продолжение ТМО обуславливает развитие циклизации ПАН<sup>2</sup>, индекс ароматичности материала при нагрузке на жгут 10 г через 4 часа достигает 44%. Увеличение вытягивающей нагрузки до 30 и 50 г стимулирует процесс, AI возрастает до ~46%, табл.1. Через 2 часа ТМО наблюдается появление областей когерентного рассеивания новой фазы (ОКР3), а количество вещества ОКР1, содержащегося в термостабилизируемом волокне при нагрузках на жгут 10, 30 и 50 г, уменьшается на 61, 58 и 60% соответственно. Соотношение фаз ОКР3/ОКР2 при тех же нагрузках равно 37/41, 37/40 и 31/46. После термостабилизации в течение 4 часов ОКР1 в волокнах не обнаруживаются, соотношение фаз ОКР3/ОКР2 составляет 59/41, 54/46 и 62/38. Временной интервал, в течение которого формируется двухфазная высокодисперсная структура термостабилизированного волокна ПАН<sup>2</sup> с индексом ароматичности порядка 57% увеличен, по сравнению с ПАН<sup>1</sup>, на 2 часа.

Диспергирование ОКР1 в процессе фазового перехода также зависит от ориентировки  $\varphi$  относительно оси нити и развивается более активно в материале, находящемся под нагрузкой 50 г,  $L_{\varphi=0}$  через два часа ТМО уменьшается до 12,0 нм. В волокне, прошедшем такую же термообработку при действии вытягивающей нагрузки на жгут 30 и 10 г средние размеры  $L_{\varphi=0}$  плавно уменьшаются до ~12,4 и ~12,6 нм соответственно.

Параметр текстуры  $Z$  материала исходной ПАН<sup>1</sup> нити равен 5,0 градусам. При нагрузке на жгут 10 г максимальная текстура ПАН<sup>1</sup> волокна достигается после термостабилизации в течение 20 минут (значение  $Z$  уменьшается до 4,1 градуса). При более высоких нагрузках (30 и 50 г) наименьшее значение  $Z$ , соответственно, равное 3,8 и 3,45 градуса регистрируется после ТМО в течение 10 минут. При этом, как уже отмечалось выше, количество исходной крупнокристаллической фазы увеличилось на ~5 и 16 % соответственно. При продолжении термообработки развивается переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна, который сопровождается диспергированием ОКР1. В результате значение  $Z$ , характеризующее текстуру полиакрилонитрила, не испытывавшего к этому моменту времени фазового перехода, начинает увеличиваться и после

одного часа ТМО находится в пределах  $4,2 \div 4,5$  градусов. Количество крупнокристаллической фазы (материала ОКР1) при этом сокращается до  $\sim 33\%$ .

Материал исходной ПАН<sup>2</sup> нити более текстурирован, значение  $Z$  равно  $4,35$  градуса. После 20 минут термостабилизации при вытягивающей нагрузке  $10$  г величина  $Z$  уменьшается до  $3,85$  градуса. При более высоких механических нагрузках ( $30$  и  $50$  г) максимальная текстура регистрируется также после 20 минут ТМО (значение  $Z$  равно  $3,65$  и  $3,45$  градуса соответственно). Дальнейшее продолжение термостабилизации обуславливает постепенное нарушение текстуры материала. После ТМО в течение 2 часов параметр  $Z$  волокна ПАН<sup>2</sup> находится в пределах от  $4,4$  до  $4,65$  градуса, при этом количество не испытавшего фазового превращения материала ОКР1 составляет  $\sim 22\%$ . При увеличении продолжительности термостабилизации ПАН<sup>2</sup> до четырех часов происходит полное диспергирование ОКР1, в термостабилизированном волокне наблюдаются только две наиболее дисперсные фазы.

Таким образом, структура кристаллической составляющей исходной ПАН нити представлена двумя видами ОКР полиакрилонитрила, отличающимися на порядок средними размерами. На начальной стадии ТМО, соответствующей пластическому течению материала, развивается процесс перекристаллизации, сопровождающийся повышением текстуры. Дальнейшее продолжение ТМО обуславливает формирование в локальных микрообъемах размером порядка одного нанометра ОКР3 – новой высокодисперсной фазы. Увеличение количества локальных микрообъемов, в которых прошел фазовый переход, сопровождается постепенным диспергированием ОКР1, нарушением текстуры не вступившего во взаимодействие полиакрилонитрила и ростом количества ОКР2.

Повышение вытягивающей нагрузки на жгут активирует как увеличение средних размеров, текстуры и количества вещества ОКР1 на начальной стадии термообработки, так и фазовый переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна. Временной интервал, в течение которого формируется двухфазная высокодисперсная структура термостабилизированного волокна сокращается.

#### 4. Выводы

Структура кристаллической составляющей исходной нити представлена двумя видами ОКР полиакрилонитрила, отличающимися на порядок средними размерами.

На начальной стадии изотермической ТМО наблюдается совершенствование структуры ПАН нити (увеличение размеров ОКР1 и повышение текстуры материала). При этом происходит наиболее активный рост размеров областей когерентного рассеивания, ориентированных параллельно оси нити. Увеличение вытягивающей нагрузки способствует повышению текстуры полиакрилонитрильной нити.

Фазовый переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна происходит путем

формирования в локальных микрообъемах размером порядка одного нанометра новой высокодисперсной фазы – ОКР3. Увеличение количества таких локальных микрообъемов сопровождается постепенным диспергированием ОКР1, нарушением текстуры не вступившего во взаимодействие полиакрилонитрила и ростом количества ОКР2.

#### Литературы

1. M. Ji, C. Wang, Y. Bai, M. Yu, Y. Wang. Polymer Bulletin. 59, 527 (2007).
2. S. Dalton, F. Heatley, P. Budd. Polymer. 40, P. 5531 (1999).
3. R.B. Mathur, O.P. Bahl, J. Mittal, K.C. Nagpal. Carbon. 29, 1059 (1990).
4. D.X. He, C.G. Wang, Y.J. Bai, N. Lun, B. Zhu, Y.X. Wang. J Mater Sci. 42(17), 7402 (2007).
5. M.Y. Lv, H.Y. Ge, J. Chen. J. Polym. Res. 16, 513 (2009).
6. M. Yu, C.G. Wang, Y.J. Bai, Y.X. Wang, Q. Wang, H. Liu. Polymer Bulletin. 57, 525 (2006).
7. M.Yu, C.G. Wang, Y.J. Bai, Y.X. Wang, Y. Xu. Polymer Bulletin. 57, 757 (2006).
8. M. Jing, C.G. Wang, Y.J. Bai, B. Zhu, Y.X. Wang. Polymer Bulletin. 58, 541 (2007).
9. A.G. Fazlitdinova, V.A. Tyumentsev, S.A. Podkopayev, G.P. Shveikin. J. Mater. Sci. 45, 3998 (2010).
10. L. Dongfeng, W. Haojing, W. Xinkui. J. Mater. Sci. 42, 4642 (2007).