



УДК 541.64; 542.86; 543.944; 544; 677.014; 678

БРОМИРОВАНИЕ ГРАФИТИРОВАННЫХ ПЕКОВЫХ ВОЛОКОН**THE BROMINATION OF GRAPHITE PITCH-BASED FIBERS****Клименко Инна Валерьевна**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
Институт биохимической физики Российской академии наук
inna@deom.chph.ras.ru

Журавлева Татьяна Стахиевна

доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник,
Институт биохимической физики Российской академии наук,
zhur@deom.chph.ras.ru

Аннотация. В работе проведен анализ состояния производства углеродных волокнистых материалов, в том числе углеродных волокон на основе пека. В целях улучшения электрических характеристик отечественных пековых углеродных волокон предложен способ бромирования углеродных волокон в газовой фазе. Исследованы структура, электрическая проводимость в температурном диапазоне 10–300 К и данные спектроскопии комбинационного рассеяния света полученных бромированных пековых волокон. Результаты объясняются структурными изменениями, происходящими в волокне во время процесса бромирования.

Ключевые слова: углеродные волокна на основе пека, бромирование, физико-химические свойства.

Klimenko Inna Valerievna

PhD in Chemistry, Senior Researcher,
Institute of Biochemical Physics of
the Russian Academy of Sciences
inna@deom.chph.ras.ru

Churavleva Tatiana Stahievna

Doctor of Physical and Mathematical
Sciences, Chief Scientist,
Institute of Biochemical Physics of
the Russian Academy of Sciences,
zhur@deom.chph.ras.ru

Annotation. The paper analyzes the data on the state of production of carbon fiber materials, including pitch-based carbon fibers. In order to improve the electrical characteristics of domestic pitch carbon fibers, a method for the bromination of carbon fibers in the gas phase is proposed. The structure, electrical conductivity in the temperature range of 10–300 K, and Raman spectroscopy data of the obtained brominated pitch fibers were studied. The results are explained by structural changes occurring in the fiber during the bromination process.

Keywords: pitch-based carbon fibers, bromination, physic-chemical properties.

Углеродные волокнистые материалы (УВМ) благодаря их уникальным физико-химическим свойствам находят широкое применение в различных областях, в том числе машиностроении, электротехнической и химической промышленности, в производстве авиационной и ракетной техники, спортивного инвентаря и товаров медицинского и бытового назначения и т.д. Такой широкий спектр применения УВМ объясняется их высокими прочностными характеристиками, возможностью получения различных текстильных форм, стойкостью при высоких температурах и в агрессивных средах, малым удельным весом, высокой тепло- и электропроводностью.

Традиционными видами сырья для производства УВМ являются полиакрилонитрил, гидратцеллюлоза и пек из продуктов переработки каменного угля и нефти. В Российской Федерации УВМ производят ОАО «НПК «Химпромнинжиниринг» (г. Москва), ООО «Аргон» и ООО «Балаково Карбон Продакшн» (Саратовская область, г. Балаково), ООО «Композит-Волокно» (г. Саратов), ООО «Завод углеродных и композиционных материалов» (г. Челябинск), ООО СНВ (г. Саратов), «Алабуга-волокно» (ХК «Композит», Татарстан), АО «Препрег-СКМ» (в т.ч. Препрег-Дубна) (г. Москва), ООО «Порше современные материалы» (Калужская обл.) и т.д. Однако основными видами сырья для получения УВМ на данных производствах является полиакрилонитрил и гидратцеллюлоза. При этом количество производимого углеродного волокна составляет менее 1 % от мирового производства УВМ (~ 400 тонн) [1, 2]

Следует заметить, что в Российской Федерации нет действующих промышленных установок для получения нефтяных пеков, хотя в мировом масштабе доля пекового сырья в производстве УВМ составляет 30 % [1]. Производство каменноугольного пека также неуклонно сокращается. Это связано с большой вредностью технологического процесса, отсутствием оборудования, способного минимизировать вредные выбросы пеко-коксовых заводов в атмосферу, и т.д. Между тем большим преимуществом использования пеков в качестве сырья для производства УВМ является их низкая стоимость и высокое содержание углерода, и, как следствие, большой выход конечного продукта. При этом нефтяные пеки по сравнению с каменноугольными обладают рядом достоинств, в том числе меньшей канцерогенностью и высокой реакционной способностью в термохимических процессах [3, 4].

В настоящее время углеродные волокна из нефтяных пеков получают в Японии, США и некоторых других странах. В России пековое волокно производят очень небольшими опытными партиями, однако имеются значительные предпосылки для создания промышленного производства пековых уг-



леродных волокон, а именно, огромные сырьевые ресурсы, производственные мощности нефтехимических предприятий, большой научный потенциал [1]. В последние годы работы по исследованию свойств углеродных волокнистых материалов, в том числе пековых волокон, возобновляются и ведутся в основном по трем направлениям. Это исследование различных физико-химических свойств новых УВМ и установление их связи со структурой с целью расширения областей применения, поиск путей снижения стоимости УВМ и использование УВМ в различных композиционных материалах, в том числе в углепластиках, где в качестве связующего применяются разнообразные терморективные синтетические смолы и термопласты [2].

Современный уровень знаний позволяет сегодня получать материалы, в том числе композиты и углепластики, обладающие заданными свойствами. Однако комплекс получаемых характеристик все же недостаточно широк. Благодаря использованию углеродных волокон (УВ) в проводящих композиционных материалах особое внимание уделяется снижению электрического сопротивления волокон. Одним из таких способов является бромирование УВ в газовой фазе. При этом, исследование механизма бромирования важно для полного понимания процесса бромирования на микроуровне.

В настоящей работе приведены данные по бромированию в течение 2–144 часов отечественных графитированных пековых волокон, а также представлены результаты исследования с помощью различных методов (измерение темновой проводимости в диапазоне температур 10–300 К, рентгенографический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС) в спектральной области $100\text{--}3200\text{ см}^{-1}$) исходных и бромированных волокон. Графитированные пековые углеродные волокна (УВ) были выбраны для проведения эксперимента благодаря их уникальному сочетанию механических, электрофизических и тепловых свойств, возможности получения различных текстильных форм. Эти волокна относятся к классу электропроводящих химических волокон и для них характерны большие значения удельных прочностных и упругих форм и хорошая электропроводность.

Процесс бромирования пекового моноволокна был проведен при комнатной температуре в небольшом стеклянном сосуде, наполненном газообразным бромом. Диаметр исходных волокон составлял ~ 10 мкм. Волокна выдерживали в сосуде в течение 2, 24, 48, 72, 96, 120, 144 часов. Далее после десорбции избыточного брома в течение 3 суток в вытяжном шкафу образцы перед проведением электрических измерений и определением веса выдерживали под вакуумом в течение 3 суток.

Электрические измерения проводили в криостате марки ROK-300 фирмы «Leybold» с использованием моста постоянного тока 33009 в температурном диапазоне 10–300 К под вакуумом. Измерение электропроводности проводилось на моноволокнах, которые укрепляли на подложке из ситала с напыленными электродами из Cu. Электрические контакты были изготовлены при помощи серебряной пасты SILVER DAG. Вес исходных и бромированных моноволокон определялся с использованием весов марки AD-4 фирмы «PerkinElmer».

Спектры КРС моноволокон регистрировались с использованием спектрометра T640000 фирмы «Jobin Yvon» с двойным монохроматором и охлаждаемым приемником. Источником излучения служил аргоновый лазер с $\lambda = 458\text{ нм}$, размер пятна был менее 2 мкм. Все спектры КРС были записаны при мощности лазера 1,5 мВт. Анализ спектров КРС исходных и бромированных волокон выполнен с помощью программного пакета Origin 7.

Структурные исследования были выполнены на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-1,5» с модифицированной коллимацией на CuK_α -излучении. Излучение CuK_α отфильтровывалось никелевой пластиной толщиной 3 мм. Напряжение на трубке составляло 33 кВ, анодный ток – 27 мА. Использовался сцинтилляционный счетчик с амплитудным дискриминатором. Разрешающая способность дифрактометра повышалась с использованием четырехщелевой системы $0,5 \times 1,0 \times 0,5 \times 2,0\text{ мм}$.

В результате эксперимента было выявлено, что в течение первых ≈ 30 часов происходило увеличение веса пекового моноволокна (рис. 1). Дальнейшая обработка бромом до 96 часов практически не влияла на изменение веса. Максимальное увеличение составило 22 %. При бромировании свыше 96 часов вес пекового волокна увеличился на 55 % по сравнению с исходным значением. Диаметр волокна при бромировании в течение 96 часов также увеличился с 10 мкм до 12 мкм, что учитывалось при расчете значений удельного электрического сопротивления.

Согласно данным рентгенографического анализа, возрастание значений d_{002} при увеличении времени бромирования отражает некоторое разуплотнение графитовой структуры пекового волокна и уменьшение степени графитации. На дифрактограммах фиксируется усиление фона некогерентного рассеяния и появление диффузных областей с $d \approx 3,4\text{ \AA}$, которые, вероятно, соответствуют комплексу с переносом заряда, то есть интеркалированному углероду. В дальнейшем, при увеличении времени бромирования, интенсивность данной фазы уменьшается, но появляются рефлексy с $d = 4,23$ и $2,75\text{ \AA}$, которые, вероятно, соответствуют появлению и интенсивному образованию химической связи C – Br.

Что касается электрических свойств волокон, то исходные пековые волокна имели величину удельного электрического сопротивления $1,19\text{ мОм}\cdot\text{см}$. В течение первых ≈ 30 часов бромирования отмечалось резкое уменьшение (в 7 раз) удельного электрического сопротивления до значений $0,17\text{ мОм}\cdot\text{см}$ с после-



дующим выходом на плато до 96 часов бромирования. При обработке в атмосфере брома свыше 96 часов происходило увеличение сопротивления волокна (значение удельного электрического сопротивления при 144 часах бромирования составляет $0,35 \text{ мОм}\cdot\text{см}$). Температурные зависимости ($10\text{--}300 \text{ К}$) удельного электрического сопротивления бромированных волокон (рис. 2) показали увеличение удельного электрического сопротивления в интервале температур $10\text{--}270 \text{ К}$ с уменьшением температуры. Для образцов с $24\text{--}96$ часовой обработкой это увеличение сопротивления мало, а для образцов с $120\text{--}144$ часовой обработкой наблюдался значительный рост сопротивления с понижением температуры.

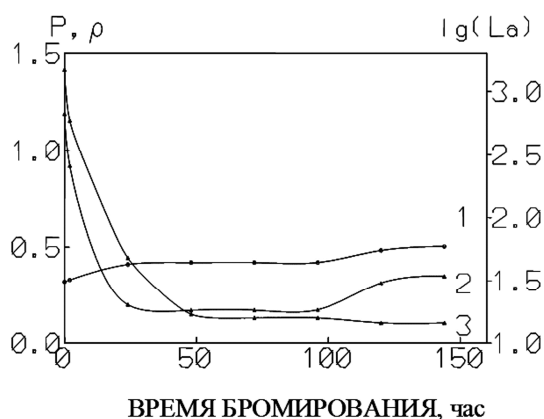


Рисунок 1 – Динамика изменения веса единицы длины волокна P в г/см (1), удельного электрического сопротивления ρ в Ом·см (2) и размера кристаллитов L_a в Å (3) бромированных пековых УВ в зависимости от времени бромирования $t_{бр}$ при комнатной температуре

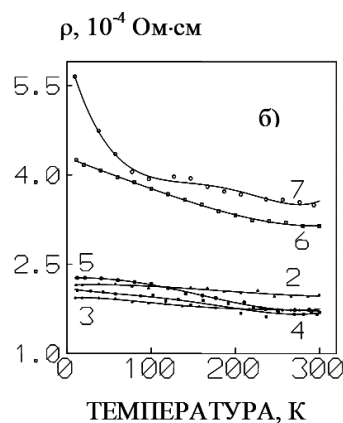


Рисунок 2 – Температурная зависимость удельного электрического сопротивления исходного и бромированных в течение разного времени УВ (экспериментальные данные – точки, математическая обработка – сплошная линия): а) 1 – исходное волокно; б) 2 – 24 часа, 3 – 48 часов, 4 – 72 часа, 5 – 96 часов, 6 – 120 часов, 7 – 144 часа

Спектры КРС для исходных и бромированных в течение 48 часов волокон приведены на рисунке 3а и 3б, соответственно. Из спектров видно, что введение брома в пековое волокно вызывает значительные изменения в спектре КРС: происходит уширение основных линий 1582 см^{-1} (связана с активной КР-модой E_{2g2}) и 2740 см^{-1} (соответствует пику 2730 см^{-1} в спектре второго порядка чистого графита), возрастают интенсивности линий $1360\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ (по аналогии с графитом обычно приписываемые мелкокристаллической и аморфной фазам), и 2480 см^{-1} , появляются новые линии в областях около $\sim 242, 500, 700, 1600\text{--}2000$ и 3000 см^{-1} .

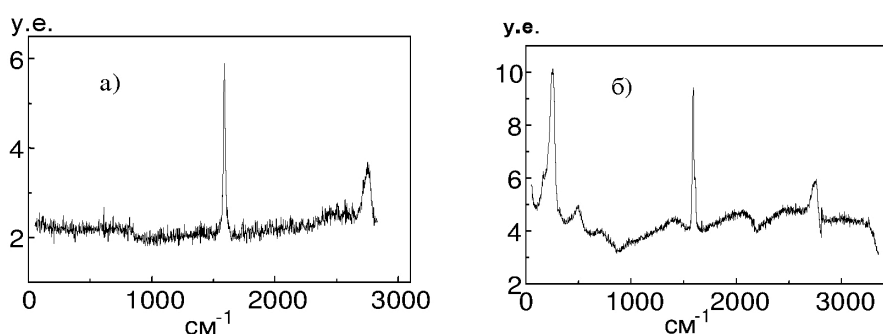


Рисунок 3 – Спектр КРС исходного(а) и бромированного в течение 48 ч (б) УВ на основе пека

Высокочастотная неразрешенная линия 1600 см^{-1} появляется в спектре КРС уже при 2-часовом бромировании. Она обусловлена колебаниями связи $C = C$ в приграничном к бромю слою волокон. Появление колебаний в области 242 см^{-1} является характерным признаком интеркалированного в графит брома. Эти колебания приписывают валентным колебаниям анионов брома Br_3^- и Br_5^- . В нашем случае анионы брома могли появиться в графитовой структуре только из-за переноса заряда (электрона) с графитовых слоев, граничащих с бромом.

Таким образом, были установлены три области бромирования, границы которых обозначены характерными временами 30 и 96 часов. В первой области, до 30 часов, происходит сильное, в 7 раз, уменьшение удельного электрического сопротивления до величины $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Оно обусловлено процессами окисления углеродного материала в ходе реакции (1)



в результате которой на микрокристаллах графитовой сетки (С в формуле), расположенных рядом с парой анионов брома, обнаруживается недостаток двух электронов или появляются две «дырки». При большом количестве Br_3^- в углеродном материале появляется квазиметаллическая область, в которой много «дырок» находятся в кулоновском поле большого числа анионов Br_3^- . С ростом объема квазиметаллической фазы связано уменьшение сопротивления при увеличении времени бромирования УВ. Замедление процесса металлизации УВ и выход сопротивления на плато обусловлен тем, что диффузия брома через окисленную поверхность становится затруднительной, и бром перестает проникать в УВ. При длительном бромировании происходят структурные изменения в волокне: бром в виде Br_2 , Br_3^- , Br_5^- может проникать в кристаллиты графитовой сетки, раздвигать графитоподобные слои и нарушать связь между этими слоями. После 96 часов бромирования из-за нарушений структуры волокно опять становится способным принимать бром. Однако структурные нарушения оказывают большое воздействие на сопротивление, и оно теперь только растет на третьем временном участке бромирования: от 96 до 120 часов.

Результаты экспериментальных исследований показали эффективность применения газообразного брома для снижения электрического сопротивления пековых УВ. Данные свойства бромированного пекового углеродного волокна и самого процесса бромирования носят общий характер и будут полезны при решении проблемы получения неметаллических волокон, обладающих высокой проводимостью.

Литература:

1. Состояние и перспективы производства и потребления углеродных волокон из нефтяных пеков / А.Т. Мухамерзянов [и др.] // Вестник Башкирского Университета. – 2015. – Т.20. – № 4. – С. 1218–1222.
2. Ким С. Сырье композиты углеволокно // The Chemical Journal. – 2014. – № 10. – С. 64–72. – URL : http://tcj.ru/wp-content/uploads/2014/11/2014_10_63-73_PLAST-Syre.pdf
3. Применение метода компаундирования для производства связующих материалов для алюминиевой промышленности / О.И. Дошлов [и др.] // Известия ВУЗОВ. Прикладная химия и биотехнология. – 2014. – № 2 (7). – С. 31–41.
4. Перспективы производства и применения НСД при получении металлургического кокса из шихт с повышенным содержанием слабоспекающихся и неспекающихся углей / Д.Ф. Варфоломеев [и др.]. – М. : ЦНИИТ-Энефтехим, 1990. – С. 40.

References:

1. State and prospects of production and consumption of the carbon fibers from the oil pockets / A.T. Mukhamerzyanov [et al.] // Vestnik of Bashkir University. – 2015. – V. 20. – № 4. – P. 1218–1222.
2. Kim S. Raw carbon fiber composites // The Chemical Journal. – 2014. – № 10. – P. 64–72. – URL : http://tcj.ru/wp-content/uploads/2014/11/2014_10_63-73_PLAST-Syre.pdf
3. Application of the compounding method for production of the binding materials for the aluminum industry / O.I. Doshlov [et al.] // Izvestia Vuzov. Applied chemistry and biotechnology. – 2014. – № 2 (7). – P. 31–41.
4. Prospects of manufacture and application of NSD at reception of metallurgical coke from charge with the raised maintenance of weak sintering and non-sintering coals / D.F. Varfolomeev [et al.]. – M. : CNIITEneftekhim, 1990. – P. 40.