

УДК 662.62

## Нанотекстура углеродного волокна из пека\*

В. П. БЕРВЕНО, Л. В. БРЮХОВЕЦКАЯ, Т. М. НАЙМУШИНА, С. А. СОЗИНОВ, В. Г. ДОДОНОВ, В. М. ПУГАЧЕВ, Л. И. ЦУКИН

Кемеровский филиал Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650099 (Россия)

E-mail: carbnanof@kemnet.ru

(Поступила 14.07.04)

### Аннотация

Однородно-разориентированное углеродное волокно с текстурными блоками размером около 0.5 нм образуется из пекового волокна, сформованного в электростатическом поле из расплава с температурой формования  $T_f$ , превышающей температуру размягчения  $T_p$  на 70 °С. Слоистое углеродное волокно с упорядоченной оболочкой и разориентированным ядром образуется из пекового волокна при его механической вытяжке при  $T_f$ , превышающей  $T_p$  на 40 °С. Средний размер текстурных блоков в нем составляет около 1.0 нм.

### ВВЕДЕНИЕ

Углеродное волокно (УВ) из пеков – многофункциональный материал, который применяется в качестве носителя катализаторов [1], высокомодульного, прочного армирующего наполнителя композитов, молекулярного сита для разделения паров, газов [2, 3], аккумуляции метана, водорода [4, 5], в литиевых источниках тока [6] и электролитических конденсаторах [7]. Многофункциональность УВ обусловлена большими возможностями регулирования текстуры, состава и свойств углеродной матрицы и поверхности стенок пор. В зависимости от типа волокна размер текстурных элементов УВ варьирует от нескольких нанометров до десятков микрон. Текстурные элементы могут быть ориентированы вдоль, поперек оси волокна или беспорядочно. В сорбционных УВ поры могут иметь размеры от долей до сотен нанометров. В матрице на поверхности стенок пор могут быть введены различные функциональные группы, гетероатомы, ионы металлов. Матрица УВ сблокирована из наночастиц, поэтому значительная часть уникальных свойств углеродных наночастиц харак-

терна и для УВ [1, 4–7]. Возможности многотоннажного производства УВ-материалов значительно шире, а стоимость таких материалов многократно ниже по сравнению с фуллеренами, нанотрубками и нановолокнами.

Свойства УВ-сорбентов определяются составом и размерами текстурных блоков (размером и количеством молекул аренов в единичном блоке), типом их упаковки, расстояниями между ними. Размеры пор между разупорядоченными текстурными блоками соответствуют размерам последних. Между субнанометровыми блоками располагаются молекулярные поры размером от десятых долей до нанометра.

Цель настоящего сообщения – исследование процесса формирования нанотекстуры УВ из изотропного пека и некоторых свойств текстурно гомогенных и неоднородных УВ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Волокнообразующий изотропный пек получали из среднетемпературного каменноугольного пека. Арены со средним размером около 0.5 нм с 5–7 ароматическими ядрами выделяли следующим образом. В метил-, этилнафталинах (поглотительная фракция каменноугольной смолы) из исходного каменно-

\*Материалы X Семинара Азиатско-Тихоокеанской академии материалов «Наука и технология наноструктурированных материалов», Новосибирск, 2–6 июня 2003 г.

угольного пека растворяли арены, содержащие менее 7–8 ароматических ядер. Нерастворимый осадок отделяли центрифугированием с последующим фильтрованием раствора пека в поглотительном масле. Далее растворитель и арены, содержащие менее четырех ароматических ядер, отделяли отгонкой в вакууме в тонкопленочном роторном испарителе при температуре до 300 °С. Степень очистки контролировали по изменению температуры размягчения пека  $T_p$ . Волокнообразующий изотропный пек получали с  $T_p$  от 180 до 230 °С, с содержанием нерастворимой в хинолине фракции от 0.1 до 2 %. Волокно из расплава пека формовали механической вытяжкой (с намоткой на бобину) или в электростатическом поле (с упаковкой на сетку). Температура расплава на 40–70 °С превышала температуру размягчения пека. Получали

волокно диаметром 15–20 мкм, которое стабилизовали (переводили в неплавкую форму) окислением кислородом (в воздухе) при 220–330 °С. Затем волокно активировали в парах воды при 500–800 °С. Реакционную способность текстурных фрагментов УВ определяли по уменьшению его массы при взаимодействии с низкотемпературной кислородной плазмой [8].

Адсорбцию бензола и воды из насыщенных паров в воздухе при комнатной температуре определяли эксикаторным методом.

Молекулярно-ситовые свойства УВ оценивали из сравнения скоростей замещения газов с различными размерами молекул по изменению амплитуды спектров ЭПР УВ при вытеснении газов кислородом [9].

Изменение амплитуды спектров ЭПР УВ регистрировали ЭПР-спектрометром Radiopan SE/X 2540 (Польша). Обработку кинетичес-

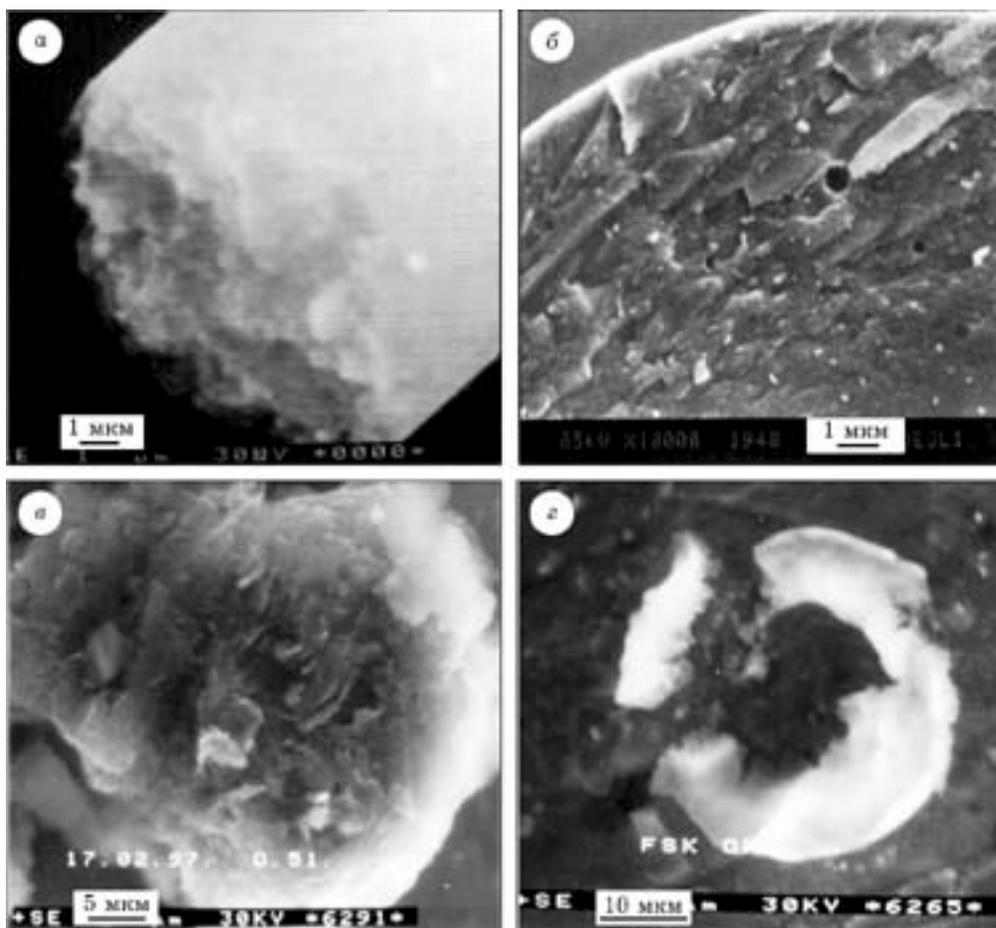


Рис. 1. Микротекстура УВ: а – формованного в электростатическом поле ( $T_f > T_p$  на  $\sim 70$  °С), активированного в парах воды при 800 °С; б–г – при механической вытяжке ( $T_f > T_p$  на 40 °С) (б), окисленного в низкотемпературной кислородной плазме в течение 7 ч (в) и обработанного в воде в ультразвуке (г).

ких кривых замещения газов проводили с использованием программы WIN-EPR фирмы Bruker (Германия).

Размеры текстурных элементов оценивали из дифрактограмм малоуглового рассеяния рентгеновского излучения с помощью дифрактометра ДРОН-2.0.

Текстуру УВ анализировали с помощью электронного сканирующего микроскопа BS-340 фирмы TESLA.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

В электростатическом поле волокно формовали из расплава с температурой, на  $(70 \pm 5)^\circ\text{C}$  превышающей температуру размягчения пека. Активированное в парах воды при  $800^\circ\text{C}$  УВ имеет однородную по сечению структуру (рис. 1, а).

По данным рассеяния рентгеновского излучения на малых углах, размеры текстурных элементов составляют от 0.5 до 1.5 нм (см. рис. 1, б). Текстурные блоки УВ-500 состоят в среднем из двух-трех графеновых слоев высотой около 0.7–1.0 нм. Полученное УВ адсорбирует 90 мг/г воды и 120 мг/г бензола. Размер молекулярных пор составляет около 0.35 нм.

При механической вытяжке волокна температура расплава пека на  $40^\circ\text{C}$  выше температуры его размягчения. У поверхности УВ образуется ориентированная оболочка (см. рис. 1, б-2), которая более устойчива к окислению низкотемпературной кислородной плазмой (скорость окисления 6.5 % в час при  $80^\circ\text{C}$ ). Текстурные блоки в разупорядоченном

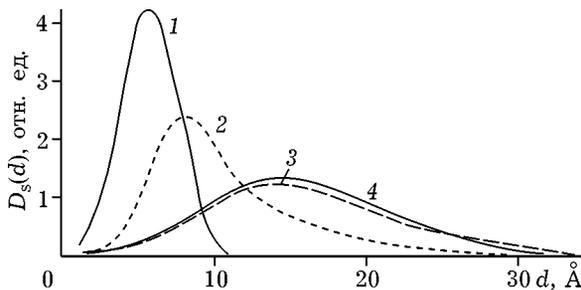


Рис. 2. Распределение неоднородностей в образцах углеродного волокна: 1 – активированного при  $500^\circ\text{C}$ , с однородной текстурой; 2 – то же при  $600^\circ\text{C}$ , слоистого; 3, 4 – окисленного пекового волокна до карбонизации, активации, ориентированного перпендикулярно (3) и параллельно (4) плоскости регистрации.  $d$  – диаметр пластинки.

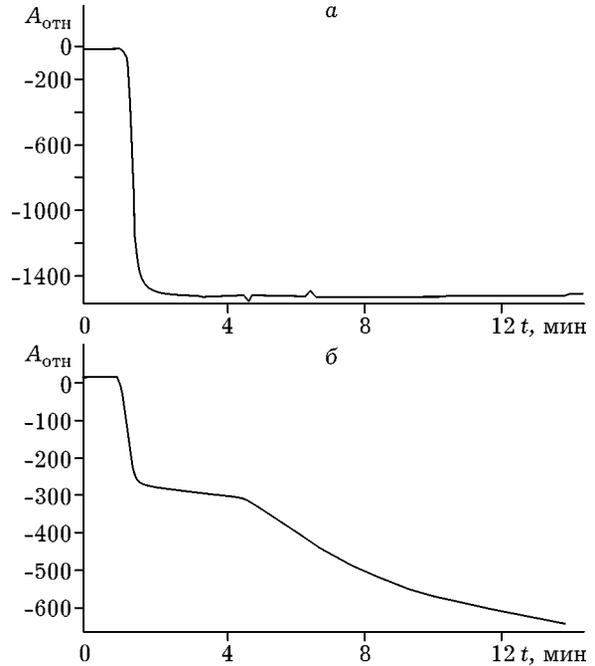


Рис. 3. Кинетические кривые замещения метана кислородом в УВ-сорбенте: а – однородно-пористом, формованном в электростатическом поле, б – бипористом, формованном при механической вытяжке.

ядре окисляются быстрее (9 % в час). Адсорбция бензола и воды в активированном водой при  $500^\circ\text{C}$  УВ составляет 110 и 91 мг/г соответственно. Существенного отличия от значений адсорбции этих паров в однородно-разупорядоченном активированном УВ нет. Средний размер текстурных блоков (рис. 2) в среднем в 2 раза больше (около 1.0 нм), чем у разупорядоченного.

Кинетические кривые замещения метана кислородом в однородном и слоистом УВ представлены на рис. 3. В однородном УВ метан вытесняется кислородом в основном за 2 мин (см. рис. 3, кривая 1). В слоистом УВ этот процесс более длительный и занимает свыше 14 мин. Кинетическая кривая – ступенчатая (см. рис. 3, кривая 2). Слоистая текстура УВ определяет двухстадийную диффузию газа в его порах.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Разупорядоченная по сечению УВ текстура образуется при формовании волокна из расплава изотропного пека с температурой, на  $70^\circ\text{C}$  превышающей температуру его размягчения, а слоистая с упорядоченной оболочкой – при разнице температур в  $40^\circ\text{C}$ .

Средние размеры текстурных блоков в разупорядоченном УВ из изотропного пека составляют 0.5 нм, в слоистом – около 1.0 нм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Zh. Liu, J. Y. Lee, M. Han, L. M. Gan, E 002: Carbon Conf., 2002.
- 2 Pat. 4734394 USA, 1988.
- 3 M. Susuki, *Carbon*, 32, 4 (1994) 577.
- 4 J. Y. Howe, T. D. Burchell *et al.*, D 100: Carbon Conf., 2002.
- 5 P. David, T. Piquero *et al.*, G 044: Carbon Conf., 2002.
- 6 N. Miyalma, H. Hatori, Y. Yamada, D 105: Carbon Conf., 2002.
- 7 Y. J. Kim, H. Ohta, T. Hayashi, M. Endo, G 034: Carbon Conf., 2002.
- 8 Л. И. Щукин, М. В. Корниевич, С. И. Безниско и др., *ХХТ*, 1 (2000) 20.
- 9 V. Berveno, *Fuel*, 77, 7 (1998) 791.