

УДК 543.51: 544.173

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Л.Я. Мідак, І.В. Кравець

Фізико-хімія поверхні карбонізованих та графітованих волокон, отриманих за хемо-механо-активаційною технологією: 1. Теоретична частина та методи випробування

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
буль. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Досліджено хімічні перетворення та взаємодію антипіренів і кисню з карбоном поверхні вуглецевих волокон на стадії хемо-механічної активаційної технології та фрикційних випробувань.

Ключові слова: карбонові волокна, температура термообробки, температура випробувань, мас-спектрометрична аналіза, термографічна аналіза.

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, L.Ya. Midak, I.V. Kravets

Physics and Chemistry of Surface of Carbon and Graphite Fibers Obtained by Chemo-Mechano-Activation Technology: 1. Theoretical Part and Methods of Test

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The chemical conversions and interaction of flame retardants and oxygen with carbon of surface of carbon fibers on the stage of chemo-mechanical activation technology and friction tests have been researched.

Key words: carbon fibers, temperature of thermal treatment, temperature of tests, mass spectroscopy analysis, thermographical analysis.

Стаття поступила до редакції 25.11.2011, прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

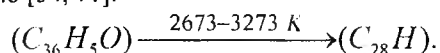
1. Створення композиційних матеріалів на основі карбонових волокон та полімерів за хемо-механо-активаційною технологією (ХМА-технологією) [51] вимагає проведення таких операцій із волокнами: просочування антипіренами, відпалення за 723-3473 К, видалення поверхневих проміжних сполук, хемо-механічної активації поверхні волокон шляхом інтенсивного дроблення у ножових дробарках, дисмембраторах або дезінтеграторах під час надвисоких швидкостей руху робочих органів (близько 5000-25000 об./хв.) та додаткове дроблення в кульових млинках.

2. Карбонові волокнисті матеріали [частинно карбонізовані (ЧКВ), карбонізовані (КВ) зі структурою, близькою до турбостратної, та графітовані (ГВ) із турбостратною структурою або зі структурою, близькою до графітової] отримують термообробкою хімічних та природних волокнистих матеріалів [67]. Термообробку вихідних волокон проводять у вакуумі та у різних атмосферах за нормального або підвищеного тиску [8, 68, 70]. Одержання карбонових волокнистих матеріалів – складний багатостадійний процес, завершальною стадією якого є кінцева високо-температурна обробка карбонізованих волокон [10].

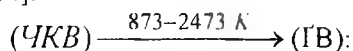
Процес отримання карбонових волокон із гідратцелюлозних (ГЦ) має три стадії: піроліз, карбонізацію, графітизацію [8, 70]. Під час процесу піролізу відбуваються три основні види хемічних реакцій: дегідратація, деполімеризація і більш глибока деструкція целюлози [54]. Термічну обробку на ранніх стадіях піролізу проводять в умовах, при яких переважно проходить дегідратація целюлози. Це досягається попереднім просочуванням її антипіренами, зокрема застосовують суміш $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Видалення або ні поверхневих проміжних сполук та золи здійснюють після часткової карбонізації [69].

На стадії піролізу за 573-873 К проходять основні хемічні реакції, відбуваються найбільші втрати маси целюлози й утворюється вуглецевий залишок, що містить до 60-72% карбону [54]. Карбонізацію проводять за більш високих температур. За температури понад 623 К, поряд із деструкцією целюлози, відбуваються реакції поліконденсації і рекомбінації, що приводять до зародження карбонового скелету [8]. Ароматизація карбону проходить інтенсивно за температури понад 773-873 К з утворенням первинних турбостратних структур [8]. Перехідні форми карбону, що утворилися за 623-723 К, представляють певний науковий інтерес, тому що вони визначають структуру та властивості карбонізованих та графітованих волокон за більш високих температур відпалення.

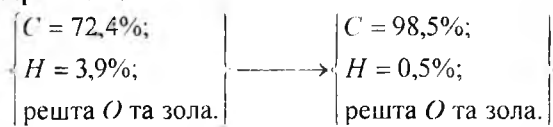
Під час термічного впливу відбуваються фізико-хемічні перетворення частинно-карбонізованих волокон у карбонізовані та графітовані за схемою [54, 71]:



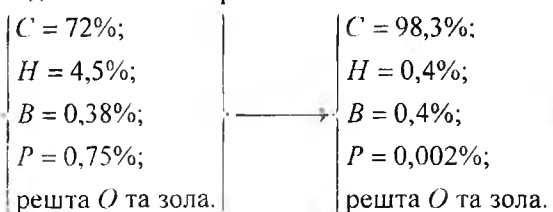
Процеси перетворення ЧКВ у ГВ під час нагріву волокна на основі ГЦ у печі зі швидкістю $30 \pm 5 \text{ K/хв.}$ у середовищі Ar від 873 до 2473 К привело до таких змін у складі карбонового волокна [54]:



а) без обробки волокон на стадії частинної карбонізації за 623 К:



б) з обробкою волокон сполуками В і Р на стадії частинної карбонізації за 623 К:



При цьому, суттєво, що саме на стадії карбонізації від 873 до 1973 К спостерігаються значні фізико-хемічні перетворення: порядок

хемічної реакції (n) та ефективна енергія активації (E), що визначені за ступенем перетворення водню за методом [72], не є сталими в межах температур 873-1473 К та 1473-1973 К [54]:

а) без обробки волокон на стадії частинної карбонізації:

- в інтервалі 873-1473 К:
 $n=0,5; E=0,335 \text{ кДж/моль};$
- в інтервалі 1473-1973 К:
 $n=0,1; E=0,419 \text{ кДж/моль};$

б) з обробкою волокон сполуками В і Р на стадії частинної карбонізації:

- в інтервалі 873-1473 К:
 $n=2; E=62,802 \text{ кДж/моль};$
- в інтервалі 1473-1973 К:
 $n=1; E=34,750 \text{ кДж/моль};$

а константа швидкості процесу перетворення (k) із зростанням температури термообробки зменшується за лінійним законом (рис. 1) [54], при цьому за температури $\sim 1500 \text{ К}$ спостерігається різке зменшення константи швидкості процесу перетворення карбонізованого волокна до самої межі початку графітації (1973-2073 К).

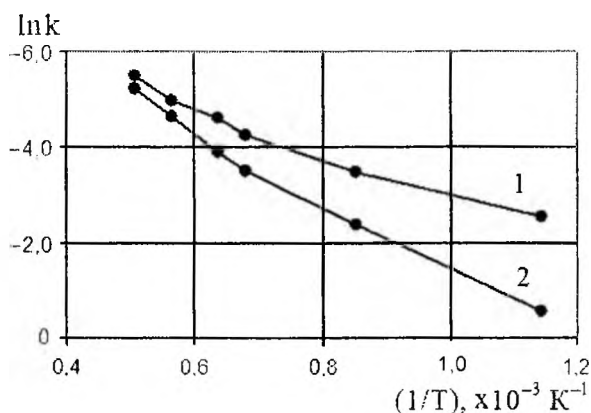


Рис. 1. Залежність натурального логарифма константи швидкості процесу (k в хв.^{-1}) перетворення частинно-карбонізованих волокон у карбонізовані від зворотної температури з урахуванням обробки волокон на стадії частинної карбонізації: 1 – без обробки; 2 – з обробкою сполуками $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (за даними [54]).

Це явище можна пояснити тим, що зростання ступеня перетворення карбонізованої структури зародкової турбостратної стає більш упорядкованою турбостратною, тобто збільшення температури приводить до якісних стрибків удосконалення речовини карбонового волокна і, як наслідок, змінюються і величини параметрів кінетичних характеристик протікання процесів перетворення, досягаючи максимуму за 1873-2073 К, при цьому перетворення у карбонових волокнах, отриманих з частинно-карбонізованих, які піддані обробці антипіренами $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, в цьому температурному інтервалі набагато інтенсивніше, ніж для карбонових волокон без такої обробки. Це й забезпечує високу ступінь перетво-

рень карбонових волокон у графітовані за 2473-2673 К з дійсно досконалою турбостратною структурою. До цього процес перетворень карбонових волокон характеризується: у ~ 188 раз на стадії 873-1473 К та у ~ 83 рази на стадії 1473-1973 К більшою ефективною енергією активації у присутності сполук В, Р, ніж без них. Таким чином, введення сполук В і Р в карбонове волокно значно збільшує ефективну енергію активації та максимальну ступінь перетворення на будь-якій температурній стадії, тому необхідна глибока аналіза хемічних перетворень $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ на поверхні карбонових волокон.

Таким чином, на процеси перетворення $\text{ЧКВ} \rightarrow \text{КВ} \rightarrow \text{ГВ}$ впливають: природа та технологія отримання вихідних органічних волокон, **умови частинної карбонізації** [температура піролізу; природа газів захисного середовища; видалення або ні з поверхонь волокон золи та ін. продуктів попереднього перетворення ЧКВ у КВ та ін., добавки сполук В, Р, Si, тяжких металів тощо]; **умови карбонізації** [температура карбонізації, швидкість руху тканини або волокна через піч - від 10 до 160 м/год. (час термообробки); природа газу захисного середовища; сила натягу та ступінь витяжки волокна тощо]; **умови графітації** [природа газу захисного середовища; температура графітації; швидкість руху тканини або волокна через піч (час термообробки); сила натягу волокна та ступінь витяжки волокна тощо].

3. Особливою властивістю карбонізованих волокон, у порівнянні з іншими волокнистими формами матеріалів, є збереження високих фізико-механічних властивостей у широкому діапазоні температур [9, 10], що важливо при наповненні волокнами полімерної матриці.

4. Фізико-хемічні властивості проміжних плівок, які утворюються на поверхнях пари тертя метал - композит визначаються властивостями карбонових волокон та твердих мастил. При цьому, роля рідини, пари та газів у забезпеченні мастильної дії графіту вперше досліджено в роботі [1]. Але виявилось, що залишкові кількості пари та газів у високому вакуумі мало впливають на тертя MoS_2 [2], але для графіту цей вплив значний [1].

Дослідження [3] залежності газовиділення з твердих мастил від температури у вакуумі $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. показали, що за сумарним об'ємом газовиділення тверді мастила розташовані у ряд: $\text{ПТФЕ} > \text{графіт} > \text{MoS}_2 > \text{WS}_2 > \text{WSe}_2 \approx \text{NbSe}_2$, при цьому в інтервалі температур випробувань 523-1123 К об'єм газовиділення з графіту зростає на 105%.

Дослідження зміни складу та кінетики газовиділення з твердих мастил з температурою у вакуумі $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. вперше проведено в роботі [4]. Були досліджені порошки графіту, MoS_2 , MoSe_2 , WSe_2 , PbCrO_4 , PbS , Sb_2S_3 , AgJ , GaTe , при цьому виявлено, що газовиділення складається з

таких мас: $2(\text{H}_2^+)$, $18(\text{H}_2\text{O}^+)$, $28(\text{CO}^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$, $64(\text{SO}_2^+)$. Знайдено, що сумарне газовиділення найбільше з графіту, при цьому із збільшенням температури від 344 до 894 К газовиділення мас $2(\text{H}_2^+)$, $28(\text{CO}^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$ збільшується, $64(\text{SO}_2^+)$ не змінюється та $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ зменшується, а відпалення графіту у вакуумі приводить до відсутності виділення маси $64(\text{SO}_2^+)$, зростання виділення мас $2(\text{H}_2^+)$, $28(\text{CO}^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$ та зменшення виділення маси $18(\text{H}_2\text{O}^+)$.

Разом з тим, автори [5] експериментально дослідили процеси тертя твердих мастил (MoS_2 , WS_2 , CdJ_2 , BiJ_3 , фталюсіянина) по міді у надвисокому вакуумі 10^{-7} - 10^{-8} мм рт. ст., при цьому показано, що тверді мастила виділяють помітну кількість газових продуктів, але їх присутність не впливає на антифрикційні властивості цих речовин. Досліджений також процес розколювання піролітичного графіту у вакуумі 10^{-9} - 10^{-8} мм рт. ст. на спеціально створеній установці [5]. Процес розколювання певним чином подібний процесам тертя та зношування кристалів під час ковзання по спряженій твердій поверхні, принаймні в обох випадках неперервно оголюються ювінільні поверхні. Окрім того, в процесі отримання піролітичного графіту кристалізація здійснювалася на поверхні, що виключало можливість утворення чаді [5].

У мас-спектрах вихідного графіту виявлені [5] маси $12(\text{C}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, $28(\text{CO}^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$ і маси скалок діолефінових та ацетиленових вуглеводнів $37(\text{C}_3\text{H}^+)$, $40(\text{C}_3\text{H}_4^+)$, $43(\text{C}_3\text{H}_7^+)$, $49(\text{C}_4\text{H}^+)$, а після відпалення при 3273 К в інертному газі ще й $18(\text{H}_2\text{O}^+)$, але, після прогріву у вакуумній камері, маси $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ не виявлено. Розколювання графіту привело до різкого виділення маси $12(\text{C}^+)$, $14(\text{N}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, $28(\text{CO}^+)$. У разі розколювання графіту, відпаленого при 3273 К в інертному газі, в мас-спектрах виявлені такі маси: $12(\text{C}^+)$, $14(\text{N}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, 17 , $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ (максимальна інтенсивність), $28(\text{CO}^+)$ [5].

Дослідженню сумісної дії тертям та надвисокого вакууму на газовиділення з поверхні ПТФЕ, наповненого 25% карбонового порошку - чаді, присвячена робота [6]. Проведена аналіза складу газів, виділених у надвисокому вакуумі $4 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст., виявив маси складових карбонового матеріалу: $12(\text{C}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, $18(\text{H}_2\text{O}^+)$, $28(\text{N}_2^+ + \text{CO}^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$, та скалки фторорганічного полімеру ПТФЕ. У процесі тертя у вакуумі зростає маса $28(\text{N}_2^+ + \text{CO}^+)$ та маси 31, 50, 69 та інші, що відносяться до полімеру.

Як показали дослідження [7], наповнення 50% карбоновим волокном поліацетала приводить до зростання зносостійкості на 2 порядки, а поліаміду на 5 порядків при терті у вакуумі. Автори [7] пояснюють цей ефект поглинанням карбоновими волокнами водню, що виділяється при терті і створенням, таким чином, умов, що забезпечують пружне фрикційне контактування пари тертя.

Таким чином, з точки зору механізму мастильної дії твердих мастил (особливо карбонових матеріалів), правильного вибору їх для створення пар тертя головною проблемою є виявлення взаємодії газового середовища з поверхнями твердих мастил, у першу чергу O_2 атмосфери з карбоном.

Особливо складного процесу взаємодії газів і пари та газовиділення у вакуумі можна очікувати для карбонових волокон як наповнювачів полімерів. Ця взаємодія відбувається в процесі їх отримання, при контакті з оточуючим середовищем та в процесах термомеханічної дії, розмелу, в процесах тертя та зношування тощо.

Процес отримання карбонових волоконних матеріалів (КВМ) із гідратцелюлози (ГЦ) складається з таких стадій: обробка антипіренами, окиснення, частинна карбонізація, карбонізація та графітизація в інертному середовищі [8, 9]. За температурою кінцевої термообробки (T_k) карбонові волокнисті матеріали класифікують таким чином: частинно карбонізовані ($T_k = 473-823$ К), які містять до 65% карбону; карбонізовані ($T_k = 1123-1873$ К), які містять до 98% карбону; графітовані ($T_k = 2073-3473$ К), які містять до 99,9% карбону [10-14]. Час проведення карбонізації та графітизації коливається від декількох секунд до 2,5 год. [8, 10]. Температура кінцевої термообробки впливає на утворення структури карбонового волокна. Температурною межею карбонізованих і графітованих матеріалів прийнято вважати 2073-2173 К, виходячи з того, що за цих температур спостерігаються перші ознаки квазіграфітації: структура карбонового волокна наближається до тривимірного упорядкування – турбостратної (двовимірної) структури високої міри упорядкування – та мікрофібрилярності. Відповідно T_k впливає на утворення оксигенвмісних та інших комплексів сполук як на поверхні, так і у міжшарових структурах [8, 15]. Зокрема виявлено, що ці процеси підсилюються при хемо-механічній дії на карбонові волокна, а також при терті та зношуванні [16].

У низці наших робіт [16-25] вивчалася газовиділення з поверхні карбонових волокон у надвисокому вакуумі.

Мета роботи полягала в тому, щоб дослідити:

1) хемічні перетворення антипіренів, які містять сполуки В і Р, на поверхні карбонового волокна на стадіях 623-2673 К;

2) хемічні взаємодії O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O та інших сполук з карбоном волокна в діапазоні температур 393-1073 К;

3) вплив температури кінцевої термообробки (723, 1123, 2673 К) та температур випробувань 393-1073 К на інтенсивність газовиділення з поверхні карбонових волокон (КВ): частинно карбонізованих УТ-4, карбонізованих УТМ-8, графітованих ТГН-2м відповідно, у високому вакуумі та зміну співвідношення CO/CO_2 при температурах випробувань 373-1073 К і термомеханічній дії,

показати до якого ступеня впливає операція видалення проміжних поверхневих сполук на інтенсивність газовиділення, насамперед, на співвідношення CO/CO_2 .

4) наноструктуру волокон.

I. Експериментальна частина

1.1. Об'єкти досліджень. Досліджували частинно карбонізовані, карбонізовані та графітовані карбонові волокна [8, 54, 55], які були виготовлені термообробкою з гідратцелюлозної тканини (ГЦ) за однією технологією шляхом попереднього просочування 20% водним розчином суміші антипіренів $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ та $(NH_4)_2HPO_4$ у співвідношенні 1:1 (волокна ОГЦ-1). Оброблену антипіренами тканину ГЦ-1 (волокно ОГЦ-1) відпалювали за наступною технологією: у середовищі природного газу (CH_4) послідовно за кінцевими температурами: за температури 723 ± 20 К (отримували тканину УТ-4), далі за 1123 ± 20 К в CH_4 (отримували тканину УТМ-8) і далі за 2673 ± 50 К в середовищі N_2 (отримували тканину ТГН-2м) зі швидкістю протягування тканини через руркову піч опору «Таммана» 10 м/год. На жодній операції не застосовували відмивку (видалення з поверхні сполук взаємодії антипіренів з карбоном та піролізу органічних волокон). Таким чином, було отримано карбонові тканини з низькомодульними волокнами НМ: частинно карбонізовану (УТ-4), карбонізовану (УТМ-8) та графітовану (ТГН-2м). Схема процесу отримання карбонових волокон з гідратцелюлозних волокон приведена на рис. 2.

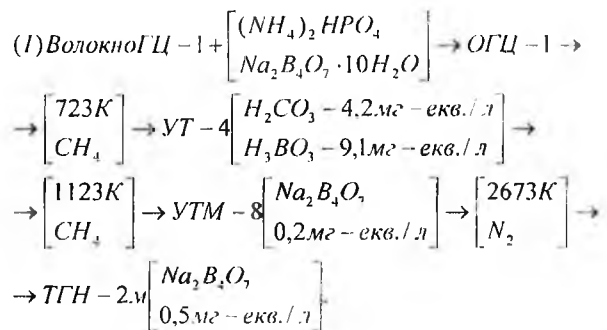


Рис. 2. Схема процесу отримання карбонових волокон з гідратцелюлозних волокон.

Хемічний склад термообробленого волокна ОГЦ-1 (волокно тканини УТ-4) відповідав хемічній формулі $\sim C_{36}H_5O$, а первневий склад: С = 72; Н = 4,5%; В = 0,38; Р = 0,35%, решта кисень і зола (21%) [54]; діаметер волокна $d_b = 12-14$ мкм; межа міцності під час розтягу $\sigma_b = 0,19-0,29$ ГПа; модуль пружності під час розтягу $E_b = 3,9-20$ ГПа; відносне подовження під час розриву $\epsilon_b = 6-8\%$; коефіцієнт теплопровідності $\lambda_b = 0,08$ Вт/(м·К) [9, 10, 54, 64].

З експериментальною метою для видалення золи і незв'язаних сполук фосфору й бору –

тканину УТ-4 відмивали 4 год. у воді та 2 год. у 5%-вому розчині H_2SO_4 за 373 К та 10%-вому розчині $NaOH$ за 363 К [69]. Середнє значення зольності карбонової тканини УТ-4 зменшилося при цьому від 21 до 2,5%.

Карбонова тканина УТМ-8 містила С ~ 75%, В+Р ~ 2% у відповідних сполуках, решта – зола (неорганічні сполуки), О, Н [10, 54, 64]; $d_b=10\text{ мкм}$; $\sigma_b = 0,45\text{-}0,54\text{ ГПа}$; $E_b = 37\text{ ГПа}$; $\epsilon_b = 2,0\text{-}2,5\%$; $\lambda_b = 0,08\text{-}0,12\text{ Вт/(м К)}$; густина $\rho = 1550\text{ кг/м}^3$ [64].

Карбонова тканина ТГН-2м містила: С= 99,2%; В=0,15-0,3%; Н<0,1%; Р<0,1% у вигляді відповідних сполук; золи $\leq 0,5\%$ [10, 54, 64]; $d_b=8\text{-}9\text{ мкм}$; $\sigma_b = 0,45\text{-}0,50\text{ ГПа}$; $E_b=30\text{-}50\text{ ГПа}$; $\epsilon_b=0,5\text{-}1,3\%$; $\lambda_b = 0,151\text{ Вт/(м К)}$ при н.ф.у.; $\rho = 1350\text{ кг/м}^3$; питома теплоємність при н.ф.у. $c_b=0,837\text{ кДж/(кг К)}$; питомий електричний опір $\delta_b = 1 \cdot 10^2\text{ Ом мм}^2/\text{м}$; коефіцієнт лінійного термічного розширення за 393-1273 К $\alpha_b = (2,0\text{-}2,4) \cdot 10^{-6}\text{ К}^{-1}$; об'ємний вихід летких сполук за 1473 К не більше 35 мг/г [9, 10, 51, 54, 64]. Цю тканину за 1123-1473 К покривали 12 % піровуглецю, який утворювався із захисного середовища природного газу, і таким чином, отримували низькомодульну карбонову тканину ТМП-3 із покриттям піровуглецем, основа якої мала кінцеву температуру термообробки 2673 К. Об'єктом дослідження були волокна тканини ТМП-3, які мали відповідні властивості: вміст С=90-92%; міцність при розтягуванні $\sigma_b = 0,50\text{-}0,55\text{ ГПа}$, модуль пружності $E_b = 35\text{-}55\text{ ГПа}$, відносне подовження під час розриву 1,5%, середній діаметр волокна 8 мкм [10, 51].

Тканини різали на шматки від 4x4 до 15x15 см і подрібнювали до довжини волокна 2-20 мм у млинку КДУ-2,0 «Українка» з рухомими молотками, сепаруючим пристроєм у вигляді змінної гратки з діаметром отворів 1,5-5,0 та 0,8-1,5 мм і вентилятором, який гнав повітря через гратки. Діаметр робочих органів з молотками становив 0,48 м, число обертів 2700 за хвилину, що визначало частоту обертання 45 с^{-1} та максимальну лінійну швидкість 67 м/с. Дробарка КДУ 2,0 забезпечувала тонину помелу волокон 3-15 мм. Потім подрібнювали волокна 2-30 хв. (до насипної густини 20-160 кг/м^3) у млинку МРП-1 за 7000 обертів руху ножа за хвилину (частота обертання ножа 117 с^{-1} ; довжина ножа 0,205 м, відповідно, максимальна лінійна швидкість ножа 78,3 м/с). Таким чином отримували дисперсії карбонових волокон, які мали масовий (об'ємний) розподіл за довжинами згідно закону Вейбулла або гамма-закону в межах 20-1500 мкм з основною фракцією 120-160 мкм [53]. Також, після КДУ-2,0 «Українка» (2700 об./хв.) або 5 хв. подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.) КВ були піддані інтенсивній механічній обробці в дисмембраторі D-160Z фірми «Alpine» (ФРН) при швидкості обертання робочого органу (диску) 22.500 обертів за хвилину (частота обертання 375 с^{-1} ; діаметр диску 0,16 м, відповідно, максимальна лінійна швидкість

188.4 м/с; загальна кількість круглих штифтів на рухомому та нерухомому дисках 316; масова швидкість волокна за 1 цикл 8 кг/год.; 2 цикли дроблення).

1.2. Методи досліджень.

Згідно [8, 10, 54, 55] КВ складається з первнів С, О, Н (на основі ГЦ) та С, О, Н, N, S (на основі ПАН) та із залишків речовин мінерального походження (зола). Співвідношення числа атомів С:Н становить від 19,7 до 29,8. Домішкові первні: В, Р, Na, Ca, Al, Cu, Zn, Si, Ti, Mg, Fe. Згідно [62, 63] узагальнені дані за вмістом первнів і золи в КВ становлять: С = 59,5-99,7%; Н = 0,1-3,0%; О = 0,1-8,5%; В = 0,1-3,8%; Р = 0,01-3,7%; зола 0,5-22%.

Мета досліджень: вивчити вміст водяних, кислотних і лужних витяжок КВ, зробивши висновки про характер змін властивостей волокон за різних кінцевих температур термообробки, подальшої термічної дії та механічного руйнування при активаційній техноло́гії та терті. Певно, в цих витяжках можуть бути: карбонатна, борна і фосфорна кислоти та їх солі, карбонові сполуки (кислоти, кетони, альдегіди) та катіони металів із золи.

Завдання дослідження поверхні КВ вирішували полярографічним та УФ- та ІЧ-спектроскопічними методами водяних і спиртоводяних витяжок, рН-метрією та кислотно-лужним потенціометричним титруванням водяних, кислотних і лужних витяжок (перед аналізою пробу КВ переводили у розчин м'якими реагентами (вода, розведені розчини кислот і лугів), щоб запобігти руйнуванню волокон), якісною аналізою, термографічною аналізою, мас-спектроскопією, електронною спектроскопією, рентгенографією, Х-променевою аналізою тощо.

1.2.1. Моделювання фрикційного контакту. За [56, 65, 66] складний напружений стан фрикційного контакту можна моделювати в кульовому млинку під час переміщення та удару кульок, при цьому в контактi шорстких поверхонь кульок спостерігаються всі види деформацій і напружень (стиск, розтяг, зсув, ковзання, кручення, зріз, удар тощо), які властиві фрикційному контакту під час ковзання. Карбонові волокна, які попередньо були подрібнені в МРП-1 (7000 об./хв.) до насипної маси 40-160 кг/м^3 , завантажували у камеру кульового млинка, робоча частина якої була виконана об'ємом 92,66 см^3 зі сталі 45 (HRC 45-48) діаметром 65,5±0,3 мм, висотою 27,5±0,2 мм. У камеру засипали 35 кульок із сталі ШХ-15 (HRC 60-64) діаметром 12,7±0,05 мм (48 об.% заповнення робочої частини млинка). Число обертів млинка становило 20-30 та 125-175 за хвилину. Час випробувань – 5-1050 год., газове середовище – вологе повітря.

1.2.2. Полярографічна аналіза. Зйомка полярограм витяжок із карбонових волокон проведена на приладі hv-1 у максимально можливому для даного фону діапазоні потенціалів на фоні: NH_4OH (1M) + NH_4Cl (1M); $LiClO_4$ (1M); 50%

водний розчин $C_2H_5OH + LiClO_4$ (0,5M).

1.2.3. УФ-спектроскопія. УФ-спектри водяних і спиртоводяних витяжок карбонових волокон вивчали на приладі СФ-16 в інтервалі довжин хвиль 195-650 нм.

1.2.4. рН-метричну аналізу проводили з метою вивчення зміни кислих і лужних продуктів, які можна виділити з карбонових волокон, при термомеханічній дії на них. рН водяних витяжок із волокон знімали на рН-мілівольтметрі марки рН-112 після 5, 15 і 60 хв. та 350 год. екстракції у бідистильованій воді при 290-353 К (модуль ванни 22-150).

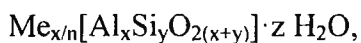
1.2.5. Потенціометричні криві водяних витяжок карбонових волокон знімали титруванням 0,02 н NaOH та 0,02 н HCl.

1.2.6. Термічна мас-спектральна аналіза. Аналізу проводили для виявлення інтенсивності газовиділення, розподілу інтенсивностей молекулярних йонів у спектрі та зміни співвідношення інтенсивностей J піків, що відповідають CO/CO_2 , від температури випробувань та температури кінцевої термообробки карбонових волокон. Зйомку мас-спектрів здійснювали на модифікованих спектрометрах МХ-7301 та МХ-7303 зі спеціально розробленою вакуум-комутаційною системою напуску газів.

Модифікована вакуумна система мас-спектрометра МХ 7304 складалася з механічних, дифузійних, йонно-сорбційних pomp; аргонових ($T_{кип}=87,3$ К), азотних ($T_{кип}=77,4$ К) і водневих ($T_{кип}=20,4$ К) та x, y, z – цеолітових пасток та системи вентилів трьох ступенів:

- механічної форвакуумної помпи, низки азотних пасток та пароструменевої помпи;
- механічної форвакуумної помпи, низки азотних та x, y, z – цеолітових пасток та турбомолекулярної помпи;
- механічної форвакуумної помпи аргонових, азотних (в деяких експериментах – водневих) та x, y, z – цеолітових пасток, турбомолекулярних та йоногетерних pomp.

x, y, z – цеоліти мали загальну хемічну формулу:



де Me – метал;

n – ступінь окиснення металу;

x – число атомів Al;

y – число атомів Si;

z – число молекул зв'язаної води.

x, y, z – цеоліти, що відіграють роль адсорбентів молекулярних сит та селективних йонообмінників, використовували у стані до і після тривалого нагріву для видалення з порожнин цеоліту (вхідні розміри каналів 0,3-1,0 нм) вільної, фізично-сорбованої та хемічно зв'язаної води.

Діапазон вимірювань за масовими числами складав 1-400; здатність до розв'язання на рівні 50% від інтенсивності ліній мас-спектра 1 а.о.м.; чутливість за аргоном не менше 10^3 А/Па; межа

чутливості за аргоном не більше 10^8 Па; накладання показань при запису мас-спектра не більше $\pm 2,5\%$; похибка індикації масового числа в діапазоні масових чисел від 1 до 200 не більше ± 5 а.о.м., енергія йонізуючих електронів 100 еВ; швидкість електрона $5,9 \cdot 10^6$ м/с; час взаємодії електрона з молекулою складав $4 \cdot 10^{-17}$ с. Модифікований спектрометр МХ-7303 дозволяв знімати спектри без мас 1 (H^+) і 2 (H_2^+). Спектри знімали в діапазоні температур $T = 293-1073$ К. Температуру визначали термопарою ХК, контроль тиску в проміжному об'ємі вимірювали манометром МАС-33, напуском газів для калібровки визначали коефіцієнт чутливості мас-спектрометра.

Для дослідів використовували наважки КВ масою 5-62 мг (переважно 5-15 мг), що дозволяло отримати порівнювані та надійні результати. Наважку зважували на електронних аналітичних терезах АДВ-200А з точністю $\pm 0,1$ мг. Реєстрація й обробка мас-спектрів проводилася з використанням системи обробки даних Д-50 на базі ЕОМ „Нова 2110”.

Результати представляли такими залежностями:

$$J_i / J_0 = f(m/e);$$

$$\lg(J_i / J_0) = f(m/e);$$

$$J_i / J_{\max} = f(m/e);$$

$$\xi = \frac{J(CO^+) / J_0}{J(CO_2^+) / J_0};$$

$$\sum_{i=1}^n (J_i / J_0)_i = f(T),$$

де T – температура випробувань, К;

m/e – масове число;

J_i / J_0 – інтенсивність i -поліізотопного піка молекулярних йонів, в.о.;

$\lg(J_i / J_0)$ – десятковий логаритм інтенсивності i -поліізотопного піка молекулярних йонів;

J_{\max} / J_0 – максимальний пік інтенсивності у спектрі (в.о.) за певною температурою випробувань;

ξ – співвідношення інтенсивностей піків молекулярних йонів CO^+ та CO_2^+ ;

$\sum_{i=1}^n (J_i / J_0)_T$ – сума інтенсивностей піків

всіх молекулярних йонів спектру за певною температурою випробувань T .

Носіями зразків були корундований тигель і кварцева колба, які очищалися від залишків попереднього зразка абразивним папером, вайт-спиритом та етиловим спиртом. Обезгажування колби з тиглем проводили на протязі 1 год. за 973-1273 К та за заданої температури випробувань. Зразок у тиглі, після приєднання до проміжного об'єму, витримували 10 хв. за заданої температури випробувань, відкривали натікач і записували мас-спектр газових компонентів, які були виділені із зразка.

За допомогою системи pomp, пасток, вентилів та прогріву за 1073-1273 К у камері для аналізу досягали вакууму: під час відсутності натікання газів – $1 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. за 293-1073 К відповідно, під час натікання – $2,2 \cdot 10^{-7}$ – $2,0 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. при зміні температури випробувань від 373 до 1073 К відповідно. Наприклад, при натіканні від зразка волокна УТМ-8-1 – від $4 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст., а для зразка омідненого волокна УТМ-8-1 (Cu) – від $7 \cdot 10^{-9}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. при зміні температури від 393 до 1073 К відповідно (рис. 3).

Для кожної температури знімали залишковий спектр (фон) камери, інтенсивність піків якого складала 0,2-14,7% від інтенсивності піків спектру зразка за відповідними масовими числами (табл. 1). Наприклад, дослідження фону камери за 373 та 1073 К та мас-спектра графітованого високомодульного волокна ЛУ-2 на основі ПАН-волокна (наважка 20 мг), яке термооброблене за 2673 К в N_2 на всьому температурному діапазоні піролізу, після випробувань за 373 та 1073 К, показало, що лінії залишкового спектру за найбільшою інтенсивністю від лінії зразка ЛУ-2 становили (табл. 1).

Залишковий спектр перед зйомкою спектра зразків складався з масових чисел: УТМ-8-1 (невідміте) 1, 2, 12 – 18, 26 – 28, 32, 44; УТМ-8-1 (відміте) 1, 2, 12 – 18, 26 – 28, 44; УТМ-8-1 (Cu) 1, 2, 12 – 18, 28, 32, 44.

Фон камери за залишковим газовиділенням за температури 1073 К за інтенсивностями піків основних масових чисел (1, 2, 12, 14, 16, 17, 18, 28, 44) складав перед зйомкою спектрів зразків: УТМ-8-1 (невідміте) 0,04 – 1,04%; УТМ-8-1 (відміте) 0,38 – 10%; УТМ-8-1 (Cu) 2,33 – 10% від інтенсивності піків зразків.

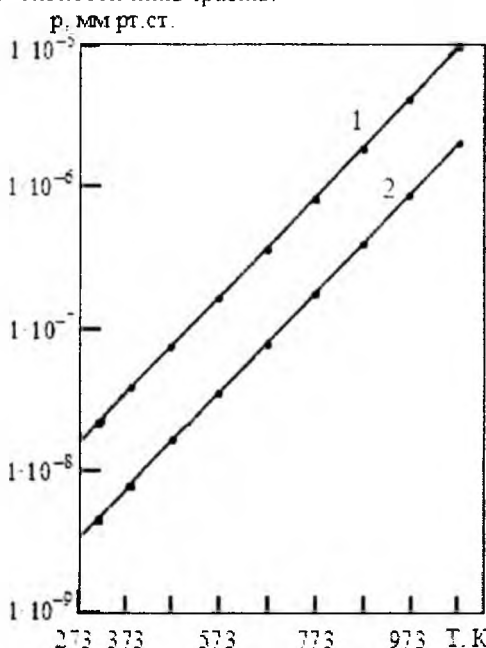


Рис. 3. Вакуум (р, мм рт.ст.) в камері мас-спектрометра під час випробувань зразків дисперсій карбонового волокна УТМ-8-1 (1) та УТМ-8-1(Cu) (2) за температурою (Т, К).

Таблиця 1

Залишковий спектр камери мас-спектрометра МХ-7301 у порівнянні зі спектром волокна ЛУ-2

Масове число	Інтенсивність піків, % спектру залишкового фону від спектру зразка за температури	
	373 К	1073 К
2	–	1,0
12	–	5,6
14	5,7	–
15	–	1,6
16	–	3,7
17	1,3	9,4
18	2,5	4,2
28	10,2	10,3
29	–	6,7
32	2,5	4,9
44	–	14,7
52	–	0,5
78	–	0,2
90	–	2,8

Спектри залишкового газу в камері (спектр фону камери) знімався перед кожним випробуванням напуску газу зразка та температури.

Віднесення масових чисел мас-спектрів до молекулярних йонів під час досліджень карбонових волокон приведені в табл. 2.

1.2.7. Енерго-мас-спектральна аналіза. Енерго-мас-спектри КВ знімали на приладі ЕМАЛ-2, який мав розв'язальну здатність 2000; діапазон вимірювання за масовими числами 1-500; частота разової та неперервної роботи джерела йонів 25 Гц; локальність плями лазерного опромінення – до 50 мкм; густина потоку лазерного випромінювання $2 \cdot 10^4$ ГВт/м². При такій густині потоку випромінювання енергія, яка внесена лазерним імпульсом на поверхню твердої речовини, викликала на поверхні взаємодії миттєве безфракційне випаровування і повну йонізацію речовини.

1.2.8. Термографічну аналізу проводили з метою виявлення теплових ефектів, що супроводжують термічні перетворення кисневих та інших комплексів, що утворюються на поверхні карбонових волокон, при термообробці та наступній термомеханічній дії. Динамічну термографічну аналізу вихідних волокон і волокон після 200 год. подрібнення в кульовому млинку (КМ) проводили на термографі ФПК-59 від 293 до 953 К зі швидкістю 0,05-0,07 К/с. Після первинної зйомки термограми (що було рівнозначним динамічному відпалюванню волокон від 293 до 953 К зі швидкістю 0,05-0,10 К/с на протязі ~ 3,15 год.), проводили повторну зйомку термограми. Тиглі були виконані із порцеляни. Наважка становила $0,20 \pm 0,0002$ г; еталон – Al_2O_3 (термооброблений за 1273 К на протязі 5 год.).

1.2.9. Електронні мікроскопічні дослідження. Поверхні полімерних композитних зразків

тертя, металевих спряжених поверхонь і карбонових волокон досліджували на растровому електронному мікроскопі РЕМ-200 із здатністю до розв'язання об'єкту 30-50 нм та збільшенням від 20 до 26000. Збільшення змінювали ступенями з компенсацією під час зміни прискорюючої напруги і цифровій реєстрації.

Зразки знімали у звичайному режимі та з використанням «у-модуляції». Рівень «у-модуляції» підбирали візуально за знімальним об'єктом (при необхідності навмисно збільшували рівень «у-модуляції» для виявлення ефекту і межі розділу фаз). Поверхня зразка перед зйомкою ретельно очищалася розчином хромпіка та 96%-вим етиловим спиртом. Зразки, які мали великий питомий електричний опір, під дією електронного пучка заряджалися, що приводило до викривлення зображення об'єкту. З метою зняття електричного заряду поверхні таких зразків покривалися шаром золота товщиною 10-12 нм. Термічне напилення золота проводили за допомогою вакуумного універсального приладу ВУП-4.

Для дослідження поверхонь тертя і карбонових волокон у мікроскопі на просвічування зразки отримували шляхом зрізу на ультрамікротомі УМТП-4. Зрізи відловлювали за допомогою електронномікроскопічних сіточок. Зрізи виконували скляними і алмазними зрізувачами при подачі 0,01-0,012 мкм і лінійній швидкості різання 1,5-2 мкм/с. Під час дослідження м'яких матеріалів, порошків та карбонових волокон формувалася жорсткий блок на основі стіракрилу III. Блоку надавали форми правильної чотириохгранної зрізаної піраміди (в меншій основі із стороною 0,2-0,3 мм знаходився дослідний об'єкт). У зв'язку з тим, що зрізи мали неоднакову товщину, вивчали лише зовнішню крайку волокна. Це дозволило дослідити анізотропну шорсткість поверхні волокна при заданому направленні зрізів.

1.2.10. Рентгеноструктурна аналіза. Рентгенограми знімали на установці УРС-60 в хромовому нефільтрованому K_{α} -випромінюванні ($\lambda=0,229092$ нм) методом Дебая-Шеррера в камері РКД (діаметр камери 57,3 мм).

Таблиця 2

Віднесення масових чисел мас-спектрів до молекулярних йонів під час досліджень карбонових волокон [5, 9, 15-25, 35, 36, 38, 46-50]

Масові числа	Віднесення	Масові числа	Віднесення
1	H^+	49	$(C_4H)^+$, $(CO_2)^-$
2	H_2^+	51	$(C_4H_3)^-$
12	C^+	52	$((CH)_4)^-$
13	C^+ , N^+	53	$(C_4H_5)^+$
14	C^+ , $(CH_2)^+$, N^+	54	$(C_4H_6)^+$
15	$(CH_3)^+$, N^+ , C^+	55	$(C_4H_7)^+$
16	$(CH_4)^+$, O^+	56	$((CO)_2)^+$, $(C_4H_8)^-$, $(C_3H_4O)^+$
17	$(H_2O)^+$, $(OH)^+$, $(CH_4)^+$, O^+	57	$(C_4H_9)^+$
18	$(H_2O)^+$, O^+ , $(CH_4)^+$	58	$(C_4H_{10})^+$, $(C(OH))_2^+$, $(C_2H_5COH)^+$
19	$(H_2O)^+$	59	$(C_4H_{10})^+$, $(C_2O_2H_3)^+$, $(C(H_2O))_2^+$, $(C_3H_7O)^+$
20	$(H_2O)^+$	60	$(C_3H_7OH)^+$, $(C(H_2O)_2)^+$, $((CO)_2H_3)^+$
25	$(C_2H)^+$	64	$(C_4O)^+$
26	$((CH)_2)^+$, $(CO)^-$	68	$(C_3(O_2))^+$
27	$(CO)^+$, $(N_2)^+$, $(C_2H_3)^+$	69	$(C_3O_2)^+$
28	$(CO)^+$, $(N_2)^+$, $((CH_2)_2)^+$	72	$(C_3H_7CHO)^+$, $(C_2(O)_3)^+$
29	$(CO)^+$, $(N_2)^+$, $((CH_2)_2)^+$, $(C(OH))^+$	74	$(C_4H_9OH)^-$
30	$(CO)^+$, $(N_2)^+$	76	$(C_6H_4)^+$
31	$(CO)^+$	78	$(C_6H_6)^+$
32	$(O_2)^+$, $(CH_3OH)^+$, $(CO)^-$	79	$((C_2O)_2)^+$
36	$(C_3H)^+$	80	$((C_2O)_2)^+$
37	$(C_3H)^+$	84	$((CO)_3)^+$
38	$(C_3H_2)^+$	86	$(C_4H_6CHO)^+$
39	$(C_3H_3)^+$	87	$((CO_2)_2)^+$
40	$(C_3H_4)^+$, $(C_2O)^+$, Ar^+	88	$((CO_2)_2)^+$, $(C_5H_{11}OH)^+$
42	$((CH_2)_3)^+$, $(C_2(H_2O))^+$, $(C_2(OH))^+$, $(C_3H_6)^+$	92	$(C_5O_2)^+$
43	$(C_3H_7)^+$	94	$(C_6H_5OH)^+$
44	$(CO_2)^+$, $(C_3H_8)^+$	99	$(C_3O_4)^+$
45	$(CO_2)^+$, $(CO_2H)^+$	100	$(C_3O_4)^+$
46	$(C_2H_5OH)^+$, $(HCOOH)^+$, $(CO_2)^+$	132	$((CO_2)_3)^+$
47	$(CO_2)^+$	136	$((C_3O_2)_2)^+$
48	$(CO_2)^+$		

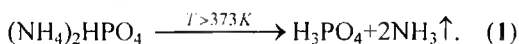
1.2.11. X-промінева аналіза. Для проведення фазової аналізи зразків КВ та плівок і порошків, які утворилися в процесі тертя та зношування вихоростовували: дифрактометри ДРОН-1.0, ДРОН-2.0, ДРОН-3.0 і ДРОН-5.0; $\text{Cu } k_{\alpha}$ -, $\text{Cr } k_{\alpha}$ - та $\text{Fe } k_{\alpha}$ -випромінювання; селективно-поглинаючий нікельовий фільтр товщиною 20 мкм. Реєстрація спектрів проводилася в інтервалі 2θ -кутів від 4° до 100° з кроком $0,02^{\circ}$. Аналіза профілю спектру, із знаходженням положення ліній та їх індиціювання (hkl) у відповідності з вибраною кубічною моделлю елементарної чарунки, була проведена з використанням програми PCW-2.3 [59, 60]. Періоди елементарної чарунки досліджуваних зразків визначали за дифрактограмами. Положення піків на дифрактограмах вимірювалися з точністю до $0,02^{\circ}$ за кутом 2θ . Періоди чарунок зразків уточнювалися за допомогою програми LATCON [61].

Похибка під час визначення величин: d_{002} не перевищувала 0,03%; L_c і L_a – 5%.

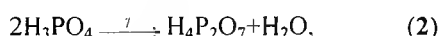
1.2.12. ІЧ-спектри суспензій КВ у вазелиновій оліві знімали на спектрометрі UR-10 у діапазоні частот $400\text{-}4000\text{см}^{-1}$ з призмами: KBr ($400\text{-}800\text{см}^{-1}$); NaCl ($700\text{-}1800\text{см}^{-1}$); LiF ($1800\text{-}4000\text{см}^{-1}$).

II. Теоретична частина

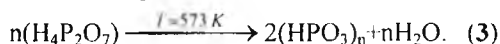
2.1. Перетворення та взаємодія антипіренів з карбоном поверхні волокон. Використовуючи [26-31], розглянемо послідовність перетворення антипіренів $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, що нанесені на поверхню вихідного волокна ГЦ-1, у процесах термообробки ГЦ-волокна та карбонового волокна від 723 до 2673 К. Зі збільшенням температури вище 373 К $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ розкладається на ортофосфатну монокислоту та амоніак [28]:



За 486 К ортофосфатна кислота (температура топлення $T_f = 316\text{K}$ [28]) вже втрачає $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ [28] і за 473 К [29], 533 К [28] утворюється димер пірофосфатної кислоти [29] (температура топлення $T_f = 334\text{K}$ [26, 28]):



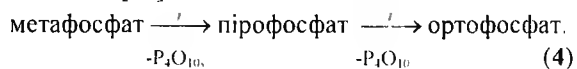
з якої за 573 К [28, 29] утворюються полімери циклічної метафосфатної кислоти із загальною формулою $\text{H}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$ [26], де $n = 3 - 8$ [27]:



Полімери $(\text{HPO}_3)_n$ мають $T_f \sim 313\text{K}$ і $T_{\text{кип}} \sim 1073\text{K}$ [28]. При подальшому підвищенні температури конденсація приводить до зростання молекулярної маси, зшивки ланцюгів метафосфатної кислоти. Високомолекулярна кислота $(\text{HPO}_3)_n$ при охолодженні досягає стану скла і містить лінійні макромолекули зі зв'язаних у ланцюги фосфатних тетраедрів ($n \leq 90$) та циклічні полімери з $n \geq 3$ [29]. Під час подальшого підвищення температури полімер $(\text{HPO}_3)_n$ втрачає H_2O до утворення фосфатного ангідриду P_4O_{10} [29]. Під

час сильного нагріву полімер $(\text{HPO}_3)_n$ послідовно (частками) втрачає P_4O_{10} , утворюючи полімери $(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7)_n$ і далі $m[\text{H}_3\text{PO}_4]$, яка уявляє собою агрегати молекул із $m = 2 \dots 10^5$ атомів фосфору і $T_f = 315,5\text{K}$ [26-28].

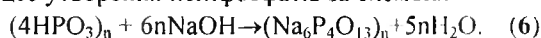
У разі утворення поліфосфатів на поверхні карбонових волокон під час нагрівання відбувається поступовий перехід із відщепленням P_4O_{10} за схемою [27]:



Солі метафосфатних кислот теж існують у полімерній формі, в т.ч. і фосфат бору $(\text{BPO}_4)_n$ ($T_f = 1723\text{K}$) у вигляді тривимірної сітки [29]. Поліфосфатні і поліметафосфатні кислоти та їх солі утворюють на поверхні карбонового волокна фазу скла [27]. При гідратації циклічної $(\text{HPO}_3)_n$ утворюються, в першу чергу, полімери лінійної структури. У водних розчинах або під час контакту з вологою P_4O_{10} інтенсивно поглинає воду [29]:



а поліфосфатні та поліметафосфатні кислоти за кімнатної температури ступенями, повільно (місяцями) приєднують воду, перетворюючись у H_3PO_4 [27]. Підтвердженням цього явища є утворення на поверхні виробів із композиту на основі ПТФЕ+20% карбонового волокна УТМ-8, отриманого в присутності $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ за температури кінцевої термообробки $T_k = 1123\text{K}$ у середовищі CH_4 , крапель в'язкої, добре розчинної у воді, прозорої рідини при зберіганні їх $\sim 0,5$ років у вологому приміщенні. Якісні реакції цієї рідини з AgNO_3 ; $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$; $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$ та яєчним білком показали на йон $(\text{PO}_4)^{3-}$. Фосфати теж повільно гідролізуються у воді. Враховуючи це, можна стверджувати, що у розчинах водяних витяжок із карбонових волокон буде відсутня вільна фосфатна кислота, тому під час титрування фосфати не виявляються, при цьому врахуємо і процес утворення поліфосфатів за схемою:

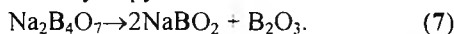


Ці процеси добре відбиваються на кривих титрування.

Відомо [32], що бор при високотемпературному піролізі волокон активно взаємодіє з найбільш реакційно здатним неупорядкованим карбоном. За даними ІЧ-спектроскопії [33], під час піролізу фенол-формальдегідних смол за $T > 873\text{K}$ водневі зв'язки руйнуються і починається інтенсивне відщеплення водню, який безпосередньо зв'язаний із карбоном бензенового кільця.

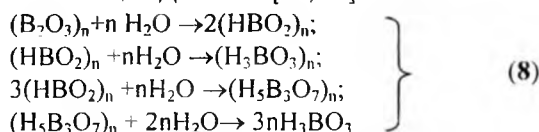
Аналогічно проходять процеси під час термообробки карбонових волокон, отриманих із ГЦ і ПАН-волокон. Ці процеси приводять до того, що за $T_k = 873\text{-}1073\text{K}$ утворюється активний карбон. Чим більше летких сполук відокремлюється від волокна, тим більше утворюється активного карбону й, як наслідок, зростає взаємодія карбону з бором і сполуками фосфору.

Ці перетворення тетраборату натрію, який вводить як антипірен та каталізатор карбонізації, можна узагальнити за наступною схемою [26-30]. Антипірен $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ втрачає 10 молекул води вже за $T_k < 673 \text{ K}$ [28]. Тоді перетворення антипірену за $T_k > 673 \text{ K}$ слід розглядати для $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, який має $T_f = 1014 \text{ K}$ [28] і температуру розкладу $T_{\text{кип}} > T_{\text{розкл}} = 1848 \text{ K}$ [28]. За низьких температур (до $923\text{-}973 \text{ K}$) відбувається розклад тетраборату та зміна кристалічної структури зі звільненням оксиду бору:

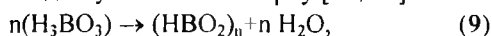


Оскільки температура м'якшення скла B_2O_3 $T_m \sim 873 \text{ K}$, температура топлення кристалів $T_1 \sim 567 \text{ K}$ [28], 573 K [26] та 723 K [27], 738 K [28, 29] і температура кипіння $T_{\text{кип}} = 2133 \text{ K}$ [28], 2523 K [27], тому під час термообробки за $T_k \geq 723 \text{ K}$ ГЦ-волокна з просоченням тетраборатом натрію, B_2O_3 будуть знаходитися у стопленому вигляді і під час охолодження будуть утворювати фазу скла [27].

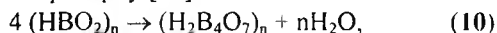
B_2O_3 під час взаємодії з H_2O утворює різні поліметаборні кислоти і при подальшому приєднанні води утворюється ортоборна кислота з виділенням $76,5 \text{ кДж}$ тепла [26, 27]:



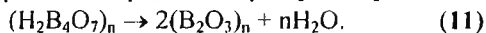
Оскільки реакції (8) проходять із великою ймовірністю, то карбонові волокна ТГН-Т-450 ($T_k = 723 \text{ K}$) дають у водяній витяжці $\text{pH} < 7$. Під час нагрівання H_3BO_3 починає розкладатися за $T > 343 \text{ K}$ і втрачає вже за 573 K 1,5 молекули H_2O [28], а під час подальшого нагрівання ортоборна кислота конденсується в метаборну [26, 29]:



і далі - в тетраборну [29]:



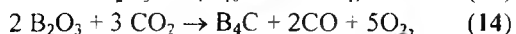
і врешті-решт - в борний ангідрид [26, 29]:



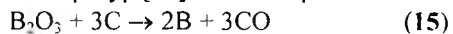
Автори [32, 34] довели, що кристалічні фази B_4C у карбонізованих матеріалах починають утворюватися за $1473\text{-}1573 \text{ K}$ (так, за 10 год. витримки за 1500 K утворюється 40-50% карбідів) за схемою [27]:



Окрім того, для кристалічного B_2O_3 ізобарно-ізотермний потенціал Гіббса $G_f^0 = -1194 \text{ кДж/моль}$ [27] (де ΔG_f^0 - зміна потенціалу Гіббса в процесі утворення сполуки з простих речовин), то бор відновлює за високих температур дуже стійкі оксиди P_4O_{10} та CO_2 (після розкладу кисневих комплексів) [27]:



і саме тому B_2O_3 не відновлюється карбоном за надвисоких температур [27]. Так, для реакції



зміна потенціалу Гіббса залежить від температури

і підпорядкована рівнянню [27]:

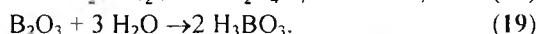
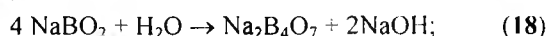
$$\Delta G_r^0 = 950 - 0,494 T \text{ [кДж]}. \quad (16)$$

Тоді, за температури м'якшення скла B_2O_3 зміна потенціалу Гіббса дорівнює $\Delta G_{873}^0 - +519 \text{ кДж}$, за температур топлення кристалів B_2O_3 $\Delta G_{567}^0 = +670 \text{ кДж}$ та $\Delta G_{738}^0 = +585 \text{ кДж}$, а за температур кінцевої термообробки карбонового волокна $T_k = 723\text{-}1873 \text{ K}$ ΔG_r^0 змінюється від $\Delta G_{723}^0 = +593$ до $\Delta G_{1873}^0 = +25 \text{ кДж}$. І лише за $T_k = 2273\text{-}2673 \text{ K}$ виконуються термодинамічні умови принципового здійснення самочинного (без витрат роботи або інших форм енергії) протікання хемічної реакції (15) у прямому напрямку:

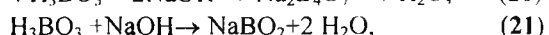
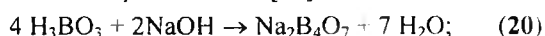
$$\Delta G_r^0 < 0, \quad (17)$$

тобто, ΔG_r^0 змінюється від $\Delta G_{2273}^0 = -173$ до $\Delta G_{2673}^0 = -370 \text{ кДж}$. Ці температури вищі за температуру кипіння B_2O_3 при $p^0 = 0,101325 \text{ МПа}$, для якої $\Delta G_{2133}^0 = -104 \text{ кДж}$ (викликає сумнів, що за таких температур придатне рівняння $\Delta G_r^0 = f(T)$, наведене в [27]).

За $T = 2573\text{-}2773 \text{ K}$ реакція (14) проходить майже з повним виходом. Оскільки температури кипіння $T_{\text{кип}}(\text{B}_2\text{O}_3) = 2133 \text{ K}$, $T_{\text{кип}}(\text{NaBO}_2) = 1707 \text{ K}$, то NaBO_2 частково випаровується за високих температур ($1500\text{-}1700 \text{ K}$) і не накопичується з підвищенням температури (аналогічно і B_2O_3 за $T > 2140\text{-}2200 \text{ K}$). Тому, водневий показник pH водяних витяжок ТГН-Т ($T_k \geq 1473 \text{ K}$) має $\text{pH} > 7$, який зростає з підвищенням кінцевої температури термообробки T_k карбонових волокон, отриманих за однією технологією. У цьому випадку pH водяних витяжок зумовлений гідролізом NaBO_2 та B_2O_3 водою за схемою:



Під час нейтралізації H_3BO_3 не утворюються тетраборати, які містять йон $(\text{BO}_3)^-$, а кінцевим продуктом реакції є тетраборати, метаборати і солі інших поліборних кислот [27]:



врахуємо при цьому, що водяні розчини $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, внаслідок гідролізу, дають лужну реакцію [26]. Тому, вільного луку у витяжках із карбонових волокон не виявлено.

Таким чином, антипірени (захисники інтенсивного окиснення, каталізатори карбонізації органічних волокон, карбонізації і графітації карбонових волокон) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ складним чином взаємодіють із поверхнею карбонового волокна з утворенням термостійких сполук.

2.2. Взаємодія кисню з карбоном. Ненасиченість крайових атомів карбону приводить до взаємодії з іншими атомами (переважно O; H) з утворенням груп [15, 35-38] за моделлю [9].

Взаємодія кисню з карбоном волокон ймовірно відбувається з утворенням простих і складних оксидів карбону (II) і (IV). Утворення простих

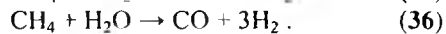
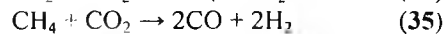
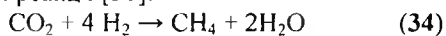
оксидів карбону веде до газових продуктів. Тепло ΔH^0 за стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$ та тиску $p = 0,101325 \text{ МПа}$), константи рівноваги K_p^0 (при $p = 0,101325 \text{ МПа}$) за 1073 та 1573 K і відносна швидкість хемічних реакцій W за 1073 K та тиску $p = 0,10132 \text{ МПа}$ простих реакцій газо-графітових систем приведені в [37, 38]. Узагальнення цих результатів приводить до таких реакцій (табл. 3).

Таблиця 3

Тепло (ΔH^0_{298}), константи рівноваги (K_p^0) і відносна швидкість (W) простих хемічних реакцій газо-графітових систем [37, 38]

№ реакції	Реакція	ΔH^0_{298} , кДж	$\lg K_p^0$		W
			1073 K	1573 K	
(22)	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-406,4	17,26	13,18	$1 \cdot 10^5$
(23)	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-246,4	18,15	16,65	
(24)	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	-567,3	14,38	9,70	
(25)	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	-160,9	0,88	3,48	1,0
(26)	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+118,9	0,90	1,0	3,0
(27)	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-42,4	0,02	-0,48	
(28)	$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	+16,3	0,92	2,52	
(29)	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-83,8	-1,35	-2,74	$3 \cdot 10^{-1}$
(30)	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-715	40	30	
(31)	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206,7	-2,23	-5,74	
(32)	$2CO_2 + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-248,4	-2,21	-6,22	
(33)	$\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$	-482,2	-15,66	-15,35	

Можливі реакції [38]:



Більшість реакцій (22) – (25), (27), (29) – (33) екзотермічні. Реакція (22) на 5 – 8 порядків перевищує інші реакції. Згідно [38], розпад H_2 , O_2 , H_2O на атоми (а води на H^+ і OH^-) за $T < 1500 \text{ K}$ практично не відбувається, тоді реакції (22) – (36) до цих температур можна розглядати як молекулярні. Структура рівноваги продуктів реакцій буде визначатися процесами вторинних реакцій. У механізмі перетворень простих сумішей $C - CO - CO_2 - H_2O - CH_4$ необхідно зважити на те, що кисень витрачається лише на утворення CO та (або) CO_2 . Звідси можливі такі прості вторинні реакції C із H_2O , H_2 , CO_2 та інші: (25), (26), (27), (29), (31), (34), (35), при цьому лише реакції (25), (26), (29) є незалежними [38]:

$$(31) = - (26) + (29)$$

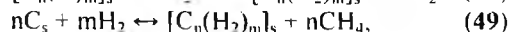
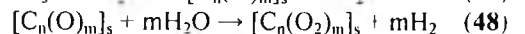
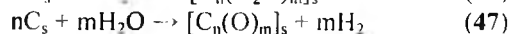
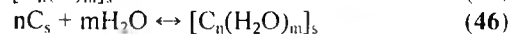
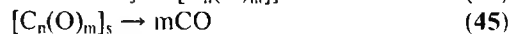
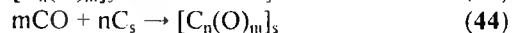
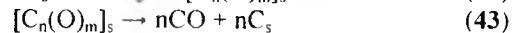
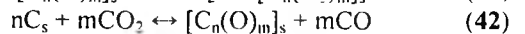
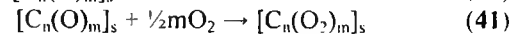
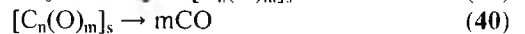
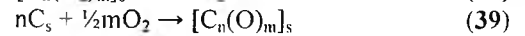
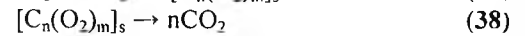
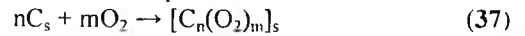
$$(34) = - 2(26) + (25) + (29)$$

$$(27) = (26) - (25)$$

$$(35) = (25) - (29)$$

Враховуючи дані [35-38] та табл. 3, утворення та розклад поверхневих складних комплексів на

активних центрах карбонових волокон C_s можна представити такими рівняннями:



де $n > m$.

За [37] вода каталізує реакції (22) і (37). Якщо поверхня графіту сильно дефектна (а поверхня карбонових волокон є такою за технологією отримання та інтенсивним дробленням у високо-обертвовому пристрої МРП-1; дисмембраторі, дезинтеграторі), то можливе утворення комплексів $[C_3(O)_2]_s$ [37, 39].

Поверхневі оксиди карбону є стійкими твердими комплексами, які руйнуються під час нагріву в певній ділянці температур із утворенням H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 та визначеної суміші CO/CO_2 . Молярне співвідношення CO/CO_2 не є сталим за різних температур і тисків, що пояснюється протіканням вторинних реакцій під час руйнування комплексів [40]. Так, за даними термогравіметричної аналізи в інертному середовищі для чотирьох карбонових волокон VYB, які містили більше 90% карбону, знайдено, що процес втрати маси починається за $825-845 \text{ K}$ і максимальна втрата маси спостерігається за $1140-1150 \text{ K}$ [34]. Особливість цих досліджень полягає в тому, що зразки були нормалізовані за 823 K (виключено вплив вологости зразків) і було забезпечено неперервне видалення газів із реакційної зони волокон, що значно обмежило вторинні реакції.

Втрати маси автор [40] пояснив розкладом поверхневих оксидів карбону [41]. За кривою розподілу Гавса для залежності першої похідної втрати маси від температури разом із даними газової аналізи (рис. 4 [40]) видно, що спостерігається незалежний вихід для оксидів карбону CO і CO_2 у різних температурних ділянках (молярне співвідношення CO/CO_2 тут становило 1,64). При відсутності видалення газів процес розкладу кисневих комплексів та взаємодії C , O_2 , CO_2 , H_2O у поверхневих шарах карбонових волокон є складним.

У приповерхневому шарі карбонових волокон під час розкладу кисневих та інших комплексів можливі вторинні реакції взаємодії кінцевих продуктів розкладу: CO_2 , H_2 , H_2O між собою та з C_s із утворенням CH_4 , CH_3OH , $HCOOH$, CO і H_2O (табл. 4); CO і H_2 з утворенням $C_nH_{2n+1}OH$ та CO , H_2 і C_nH_{2n} із утворенням $C_nH_{2n+1}CHO$ (табл. 5) [38].

Таблиця 4

Тепло (ΔH^0) та константи рівноваги (K_p^0) вторинних хемічних реакцій CO_2 з утворенням органічних продуктів [38]

№ реакції	Реакція	300 К		1000 К	
		ΔH^0 , кДж	$Lg K_p^0$	ΔH^0 , кДж	$Lg K_p^0$
(50)	$CO_2 + H_2 \rightarrow HCOOH$	-14,73	-7,6	+8,58	-6,1
(51)	$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$	-49,6	0,07	-70,5	-7,7
(52)	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165,1	19,2	-190,6	0,4
(53)	$2CO_2 + 2H_2 \rightarrow HCOOH + CO + H_2O$	+39,3	-12,6	+42,9	-6,3
(54)	$2CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3OH + CO + 2H_2O$	-8,4	-5,6	-35,8	-7,8
(55)	$2CO_2 + 5H_2 \rightarrow CH_4 + CO + 3H_2O$	-123,8	14,2	-66,8	0,3
(56)	$CO_2 + C + 4H_2 \rightarrow 2CH_3OH$	-9,0	-12,0	-40,0	-14,8
(57)	$CO_2 + C + 6H_2 \rightarrow 2CH_4 + 2H_2O$	-240	27,4	-280	1,4
(58)	$CO_2 + C + 2H_2 \rightarrow CH_3OH + CO$	+81,6	-16,5	+65,3	-7,1
(59)	$CO_2 + C + 3H_2 \rightarrow CH_4 + CO + H_2O$	-33,8	3,3	-54,8	0,9
(60)	$CO_2 + H_2O \rightarrow HCOOH + \frac{1}{2}O_2$	+256	-	+256	-
(61)	$CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + \frac{3}{2}O_2$	+676	-	+700	-
(62)	$CO_2 + C + H_2O \rightarrow HCOOH + CO$	+146	-23	+144	-5,6
(63)	$CO_2 + 3C + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + 3CO$	+187	-35	+175	-13,0
(64)	$CO_2 + 4C + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 4CO$	+360	-44	+353	2,1

Таблиця 5

Тепло (ΔH^0) та константи рівноваги (K_p^0) вторинних хемічних реакцій CO з утворенням органічних продуктів [38]

№ реакції	Реакція	300 К		600 К	
		ΔH^0 , кДж	$Lg K_p^0$	ΔH^0 , кДж	$Lg K_p^0$
(65)	$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	-91,9	-	-	-
(66)	$2CO + 4H_2 \rightarrow C_2H_5OH + H_2O$	-255,6	21,2	-271,8	-1,74
(67)	$3CO + 6H_2 \rightarrow C_3H_7OH + 2H_2O$	-409,7	36,1	-432,2	-0,53
(68)	$4CO + 8H_2 \rightarrow C_4H_9OH + 3H_2O$	-553,5	49,8	-587,9	0,04
(69)	$5CO + 10H_2 \rightarrow C_5H_{11}OH + 4H_2O$	-717,1	65,3	-753,5	1,53
(70)	$CO + H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5CHO$	-134,1	10,6	-138,0	-1,2
(71)	$CO + H_2 + C_3H_6 \rightarrow C_3H_7CHO$	-115,1	7,8	-118,0	-3,2
(72)	$CO + H_2 + C_3H_6 \rightarrow (CH_3)_2CHCHO$	-127,0	8,1	-132	-2,8
(73)	$CO + H_2 + C_4H_8 \rightarrow C_4H_9CHO$	-117,0	7,3	-120	-3,1
(74)	$CO + H_2 + C_4H_8 \rightarrow C_2H_5CH(CH_3)CHO$	-129,5	7,8	-132	-2,9

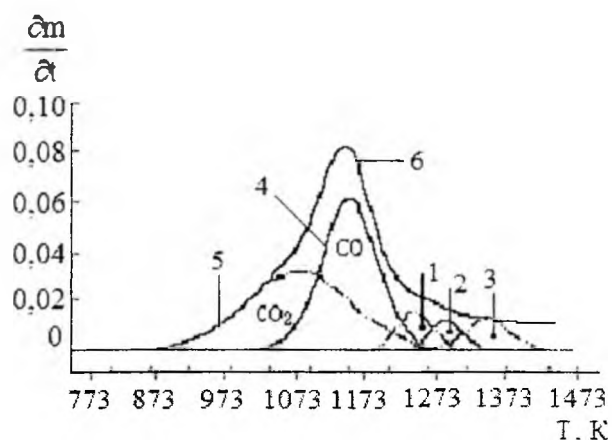
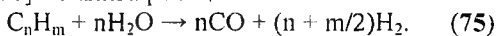


Рис. 4. Розподіл Гавса для залежностей першої похідної втрати маси від температури (за кривою термогравіметричної аналізи) [40]: 1, 2, 3 – високо-температурні ділянки виділення CO_2 і CO ; 4 – крива розподілу виділення CO ; 5 – крива розподілу виділення CO_2 ; 6 – крива розподілу сумарного газовиділення.

За [38] можлива реакція:



Органічні продукти взаємодії при термічній, термомеханічній дії хемічно-активного середовища утворюють гідроперекиси і карбоперекиси, які рекомбінують із виділенням тепла й перетворюються у більш стійкі гетероцикли.

Первинний акт окиснення C_s (до 873 К) зводиться до адсорбції молекул на поверхні, закріплення їх на дефектах або краях кристалітів та хемічної взаємодії з карбоном із утворенням кисневих комплексів. Активні центри карбону вибірково хемосорбують H_2 , H_2O , CO_2 , CO . За даними [15, 35, 36, 40] активні центри, які сорбують H_2O , займають $\sim 2\%$ поверхні графіту, а $(CO_2 + CO) \sim 0,5\%$.

Під час термомеханічної дії на графітовій поверхні постійно утворюються активні центри і кожний атом карбону потенційно придатний до реакції окиснення до комплексів. При подрібненні карбонових волокон або терті та зношуванні в окисному середовищі число приєднаних молекул значно зростає в порівнянні з їх числом у статичних умовах.

Механізм взаємодії C_s із O_2 і CO_2 можна представити за механізмом утворення пар Френкеля [42]. Активовані (внаслідок термічної або термомеханічної дії) атоми карбону C_i^* , які є рухливі вже за 293 К, витискують із вузлів кристалічної ґратки неактивовані атоми карбону C_s у міжвузловій позиції C_i . Атоми C_i захоплюються пастками, утворюючи комплекси типу $C_i^* C_s$, $C_i^* O_i$, $C_i^* O_i V_2$ та інші [43], де O_i – атом кисню в міжвузлових місцях кристалічної ґратки, а V_2 – дивакансія.

У [44] показано вплив C_i на утворення кисневих донорів в інтервалах температур 573–773 К, 873–1173 К і преципітації кисню за 973–1373 К. Ймовірно, що зі збільшенням C_i прискорюється преципітація кисню. При цьому виникають значні пружні напруги на межі розділу преципітат-матриця, що приводить навіть до локальної пластичної деформації матриці навколо преципітату [45].

Можна допустити, що поруч із преципітацією кисню проходить процес утворення комплексів типу $[C_m O_n]$, з яких самими простими будуть комплекси типу $[C(O)]$, $[C(O)_2]$. Комплекси $C_s O$, перетворюються у $C_i O_i$ і далі $[C(O)_m]$, $[C_n(O)_m]$.

Підтвердженням цьому є оцінка енергії зв'язку комплексів $[C(O)]$ та $[C(O)_i]$ і $[C(O)_2]$: $E[C_s(O)] = 1,1$ еВ [44]; $E[C_s(O)_i] = 0,8$ еВ [41]; $E[C_s(O)_2] = 1,0$ еВ [46]. Енергія зв'язку цих комплексів збігається з ентальпією утворення молекул CO [42].

III. Результати та обговорення

3.1. Полярографія. Полярограми розчинів були повністю ідентичні полярограмам фонового електроліту для всіх досліджених волокон, що

вказує на відсутність достатньої кількості полярографічно-активних речовин органічного (спиртоводні розчини) та неорганічного (водні розчини) походження. На полярограмах водяних витяжок УТ-4 і УТМ-8 виявлено єдиний пік з потенціалом $-1,24$ В (на фоні $NH_4OH + NH_4Cl$) та $-0,96$ В (на фоні $C_2H_5OH + LiClO_4$), який показує на катіон Zn^{2+} . Якісна полярографічна аналіза методом добавок дозволила виявити вміст Zn^{2+} у розчині $\sim (4-8) \cdot 10^{-6}$ моль/л, що у перерахунку на дослідний зразок дорівнює $\sim (4-8) \cdot 10^{-2}$ мг Zn^{2+} /г КВ, тобто $\sim (4-8) \cdot 10^{-3}\%$. На полярограмах ТГН-2м анальогічний пік відсутній.

Наявність йону Zn^{2+} , ймовірно, пов'язана з вихідними матеріалами та кількістю золи (УТ-4–21%; УТМ-8–22%).

3.2. УФ-спектроскопія. В УФ-спектрах водяних і спиртоводяних витяжок КВ не вдалося виявити ніяких смуг поглинання, що вказує на відсутність у розчинах органічних сполук, які виявляють себе в ділянці довжин хвиль 195–650 нм (наприклад, сполуки з групами $-COOH$, $-CONH_2$, $>C=O$, $-COOC_2H_5$ тощо).

3.3. Якісна аналіза проведена на деякі катіони й аніони. Результати дозволили зробити висновок про відсутність у витяжках вихідних КВ водяних розчинів чутливої кількості CO_3^{2-} (CO_3) (проба з HCl і $SrCl$), CO (проба з $PdCl_2$), CN (проба з $AgNO_3$), що не заперечує наявність CO і CO_2 у вигляді різних стійких кисневих комплексів, шільно зв'язаних з поверхнею карбонових волокон.

Йони тяжких металів якісно не визначали, тому що їх відсутність виявлена полярографічним аналізом. Проба з епіохромом виявила наявність малої кількості Ca^{2+} (більше в УТ-4 та УТМ-8, ніж в ТГН-2м), що, ймовірно, пов'язано з вихідними ГЦ-волокнами та кількістю золи в КВ.

Додатково проведено якісну аналізу за допомогою обробки жорсткими реагентами КВ та композитів на основі ПТФЕ + 15% УТМ-8 та ПТФЕ + 20% УТМ-8, отриманих за ХМА-технологією. Це було виправдано, бо волокна вже були зруйновані. Продукти витримували 2000 год. за 293 та 313 К у 4н HNO_3 та 4н H_2SO_4 . У сильно кислому сульфатному розчині можна очікувати лише визначення йонів Ca^{2+} . Йон Ca^{2+} знайшли висадженням під час нагрівання з розчину у вигляді $CaCO_3$ за допомогою насиченого розчину Na_2CO_3 ; у вигляді CaC_2O_4 за допомогою розчину $(NH_4)_2C_2O_4$; у вигляді $CaK_2[Fe(CN)_6]$ за допомогою $K_4[Fe(CN)_6]$.

У пробах також знайдено йони Na^+ дією розчину $CH_3COOH + UO_2(CH_3COO)_2$. Йонів K^+ не виявлено за допомогою $Na_3[Co(NO_2)_6]$ і CH_3COONa . Спроба знайти у витяжках H_2SO_4 і HNO_3 йони Al^{3+} і Zn^{2+} осадженням гідроксидів дією $NaOH$ (рН = 4-5) або $AlPO_4$, $Zn_3(PO_4)_2$, або Na_2HPO_4 не дали позитивних результатів. Присутність Cu^{2+} висадженням $Cu_2[Fe(CN)_6]$ при дії $K_4[Fe(CN)_6]$ (після осадження Ca^{2+} у вигляді

CaC₂O₄) не виявлено, незважаючи на те, що реакція надчутлива до Cu²⁺.

У витяжках не виявлено фосфору у вигляді PO₄³⁻ і кислих гідрофосфатів: проба з NH₄MoO₄ + HNO₃ та з MoCl₂ + NH₄OH + NH₄Cl.

Для УТ-4 і УТМ-8 пробою на H₃PO₄, H₄P₂O₇ та (HPO₃)_n аргентум (I) нітратом не виявлено осадів Ag₃PO₄ (жовтого кольору) та Ag₄P₂O₇. Разом з тим проби викликали з'явлення осаду яєчного білка, що підтвердило наявність циклічних і лінійних поліфосфорних кислот [(HPO₃)_n, H₃PO₄, H₄P₂O₇ та їх солі не дали подібної реакції].

Проба на бор у формі сполук BO₂, BO₃, B₄O₇ проведена в азотнокислому розчині за допомогою BaCl₂. Спостерігалось осадження бору у вигляді невеликої кількості білого осаду Ba(BO₂)₂, оскільки реакція чутлива на велику концентрацію бора. Проба з H₂SO₄ + C₂H₅OH і переведення сполук бора у леткий стан B(OC₂H₅)₃ виявила наявність бора у витяжках УТ-4 та УТМ-8.

3.4. ІЧ-спектроскопія. ІЧ-спектральне дослідження (рис. 5) суспензії графітованого волокна ТГН-2м (насіпна густина 120 кг/м³) до (1) та після (2) 300 год. розмелу в кульовому млинку показало, що після механічного впливу на волокно спостерігається: розширення смуг поглинання у ділянці 1130-1250 см⁻¹ і зменшення інтенсивності смуг за 992 см⁻¹, збільшення інтенсивності смуг поглинання за 818 см⁻¹. За [57, 58] зміни у ділянці ІЧ-спектру 820-1250 см⁻¹ відносяться до валентних коливань груп С-О (900-1300 см⁻¹) та С-С (800-1150 см⁻¹) в площинних гексагонах. Інших змін ІЧ-спектру в діапазоні 400-4000 см⁻¹ не спостерігалось.

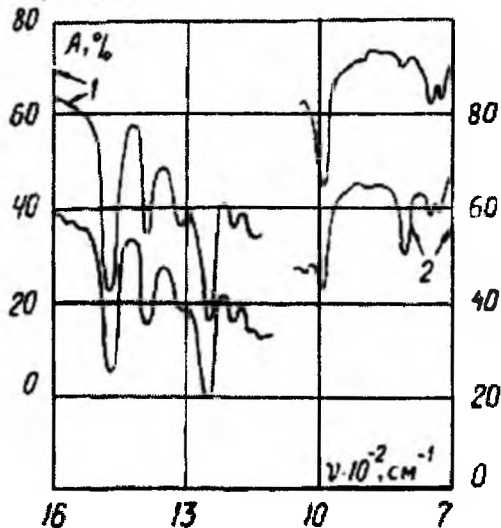


Рис. 5. Фрагмент ІЧ-спектрів суспензії графітованого волокна ТГН-2м у вазелиновій оліві в діапазоні частот 700-1600 см⁻¹: 1 – вихідне волокно (насіпна густина 120 кг/м³); 2 – після 300 год. розмелу в кульовому млинку.

3.5. рН-метрія. Вихідні карбонові волокна. У табл. 6 і 7 наведені результати досліджень впливу на рН водяних витяжок: типу (X₁), партії

(X₂), операції «відмивки» карбонового волокна – видалення поверхневих сполук, розчинних у воді (X₃) та його насипної густини (X₄) після дроблення в кульовому млинку МРП-1 5-15 хв. при 7000 об./хв.; часу (X₅) та температури (X₇) експозиції у воді, модуля ванни (X₆). Дисперсійна аналіза і ранжування факторів дозволила розташувати їх у мажорантний ряд за впливом технологічних операцій на рН водяних витяжок з КВ:

$$X_2 < X_6 < X_7 < X_5 < X_3 < X_1 < X_4. \quad (76)$$

Найбільший внесок у зміну рН водяних витяжок з КВ вносять насипна густина волокна (тобто час їх дроблення) та тип волокна (тобто вихідне полімерне волокно, технольога та кінцева температура їх термообробки), менший внесок – «відмивка», час та температура експозиції витяжки з волокна, а найменший внесок – від модуля ванни та партії КВ. Значимих ефектів взаємодії факторів за зменшенням впливу на рН водяних витяжок виявлено три:

- 1) тип карбонового волокна на його насипну густина [час дроблення (X₁, X₄)];
- 2) тип карбонового волокна на операцію «відмивки» карбонового волокна (X₁, X₃);
- 3) час експозиції волокна у воді на модуль ванни та на температуру експозиції (X₅, X₆, X₇).

За цими ефектами взаємодії можна їх розташувати у мінорантний ряд за впливом на рН водяних витяжок з карбонового волокна:

$$X_1 X_4 > X_1 X_3 > X_5 X_6 X_7. \quad (77)$$

рН водяних витяжок частково карбонізованого волокна УТ-4 лежить у межах 4,85-6,35, карбонізованого УТМ-8 – 7,05-8,63, графітованого ТГН-2м – 7,07-8,23 (табл. 6).

Порівняння рН водяних витяжок карбонових графітованих волокон на основі ПАН і ГЦ показує, що вихідні КВ на основі ГЦ мають більш високі значення рН водяних витяжок, ніж на основі ПАН: 7,8-8,2 для ГЦ і 7,3-7,42 для ПАН (табл. 7). Покриття графітованого волокна ТГН-2м піровуглецем (графітоване волокно ТМП-3) привело до зменшення рН водяних витяжок: активний мілкодисперсний і менше впорядкований вуглець у покритті має значну частину кислих продуктів. Відмивка частково карбонізованих волокон від солей антипіренів-каталізаторів карбонізації і модифікації сильно збільшує рН, а для карбонізованих волокон навпаки – зменшує рН водяних витяжок.

Таким чином, у першому випадку відмиваються кислі агенти, а у другому – основні. Збільшення температури і часу експозиції вихідних КВ сприяє вимиванню основних реагентів, при цьому зростає їх гідроліз.

З метою вивчення природи продуктів водяних витяжок, зразки УТМ-8 були оброблені розведеними розчинами (10⁻⁴М) HCl і KOH (табл. 8). Оскільки у даному випадку порівняння абсолютних значень рН не має фізичного смислу, то давали оцінку за величиною зміни рН.

Таблиця 6

Вплив технологічних параметрів вихідного вуглецевого волокна та параметрів експозиції на рН водяних витяжок

Карбонове волокно (X ₁)	Партія (X ₂)	Операція відмивки (X ₃)	Насипна густина, кг/м ³ (X ₄)	Час експозиції у воді, хв. (X ₅)	Модуль ванни (X ₆)	Температура експозиції, К (X ₇)	рН водяних витяжок із КВ
УТ-4	1	-	80	15	33	290	4,85±0,02
УТ-4	1	+	80	15	33	290	5,80±0,02
УТ-4	2	-	40	5	150	295	6,35±0,03
УТ-4	2	-	80	5	150	295	6,05±0,03
УТМ-8	1	-	40	15	33	290	7,78±0,03
УТМ-8	1	+	40	15	33	290	7,07±0,03
УТМ-8	1	-	40	60	33	290	7,98±0,04
УТМ-8	1	+	40	60	33	290	7,05±0,03
УТМ-8	1	-	40	15	33	353	8,29±0,04
УТМ-8	1	-	40	60	33	353	8,63±0,04
УТМ-8	2	-	40	15	33	290	7,20±0,03
УТМ-8	3	-	40	5	150	295	7,05±0,03
УТМ-8	3	-	80	5	150	295	6,62±0,02
ТГН-2м	1	-	40	15	33	290	7,80±0,03
ТГН-2м	2	-	40	5	150	295	7,57±0,03
ТГН-2м	2	-	80	5	150	295	7,07±0,03
ТГН-2м	3	-	160	5	25	295	8,23±0,04
ТГН-2м	3	-	160	21.000	25	295	7,92±0,04

Таблиця 7

Результати рН-метричних досліджень водяних витяжок вихідних карбонових волокнистих матеріалів (експозиція 15 хв. за 293 К, модуль ванни 33)

Карбоновий волокнистий матеріал	Вихідний волокнистий матеріал	Кінцева температура термообробки КВ, К	рН водяних витяжок із КВ
УТ-4	ГЦ	723	4,85 + 0,02
УТМ-8	ГЦ	1123	7,20 ± 0,01
ТГН-2м	ГЦ	2673	7,80 ± 0,02
ТМП-3	ГЦ	2673	7,27 ± 0,04
Урал Т-24	ГЦ	2673	7,85 ± 0,02
ТГН-Т	ГЦ	2673	8,20 ± 0,02
ДЕА	ПАН	2073	7,30 ± 0,01
ВМН-4	ПАН	2673	7,42 ± 0,04
ЛУ-2	ПАН	2673	7,30 + 0,04

Таблиця 8

Зміна рН водяних, кислих та лужних витяжок КВ УТМ-8 у залежності від часу обробки (експозиції у воді, кислоті та лузі)

Реагент	Вихідний рН	Зміна ΔрН після обробки та експозиції	
		15 хв.	60 хв.
H ₂ O	6,42±0,04	+0,90	+0,97
HCl	5,22±0,02	+2,10	+2,33
KOH	8,75±0,03	-0,98	-1,01

Результати, які наведені в табл. 8, дозволяють стверджувати, що продукти, які вимиваються з вихідних КВ, мають амфотерний характер, вірніше, буферний з перевагою основних властивостей. Такого роду дії можна віднести до розчинів солей слабких кислот типу Na₂CO₃, Na₂B₄O₇ і таке ін., які гідролізуються за лужним типом:



При додаванні до такого розчину кислоти гідроліз посилюється і кислота витрачається за схемою:



Якщо до розчину додати лугу, то він витрачається на подавлення гідролізу:



Таким чином, результати експерименту доводять, що у водяних витяжках КВ є солі слабких кислот, найбільш ймовірно борної та карбонатної, які присутні у розчинах у дуже малих кількостях (CO₃²⁻ аніон якісно не виявлений). Тому, для аналізу речовин, які мають наявні кислотно-основні властивості, використовуємо чутливий метод кількісної аналізи – потенціометричне титрування.

3.6. Потенціометрія. Потенціометричній аналізі піддали всі вихідні модифіковані волокна. Потенціометричні криві титрування 0,02 н NaOH та 0,02н HCl водяних витяжок декількох КВ показані на рис. 6. Характер зміни рН при титруванні HCl водяних витяжок для більшості волокон однаковий: криві виявляють явний стрибок рН при рН = 4,75-5,25 і близькі за формою.

Для КВ з T_к > 1473 К потенціометричні криві (для NaOH) близькі за формою, не виявляють стрибків рН, мають рівний характер. Це підтверджує висновок про основні властивості сполук, які містяться у водяних витяжках КВ. Витяжки з КВ з T_к < 1400 К [УТ-4 (T_к = 723 К), УТМ-8 (T_к = 1123 К), ТГН-Т (T_к = 1123 К)] викликають особливий інтерес (рис. 6, криві 1, 2, 3). Зразок волокна УТ-4 єдиний, який дає кислу витяжку. Криві титрування 0,1н NaOH водяної витяжки УТ-4 мають два явно виражені стрибки рН за рН = 8 та рН = 10,5 (рис. 6, крива 1).

Вміст H₂CO₃, H₃BO₃, Na₂B₄O₇ знайдено за результатами потенціометричної аналізи (див. рис. 2 та рис. 6).

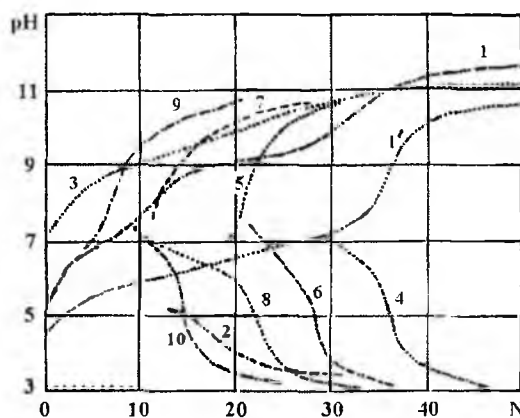


Рис. 6. Потенціометричні криві титрування води (9,10) та водяних витяжок (експозиція 15 хв.) вихідних волокон УТ-4 (ГЦ; T_к=723 К) (1, 1', 2); УТМ-8 (ГЦ; T_к=1123 К) (3, 4); ВМН-4 (ПАН; T_к=2673 К) (5, 6) та ТГН-Т (ГЦ; T_к=1873 К) (7, 8) без (1, 2- 10) та з (1) додаванням гліцеролу 1, 1' 0,1н NaOH; 3, 5, 7, 9 – 0,02н NaOH; 2, 4, 6, 8, 10 – 0,02н HCl.

За величиною рН, яка відповідає половині відтитрованої кислоти, дамо оцінку константи дисоціації цієї кислоти. Ці дані свідчать, що перший стрибок рН відповідає титруванню карбонатної кислоти: рK₁ = 6,8; табличне значення [рK₁]_{табл} = 6,4 (відхилення від табличного 5,9%). Другий стрибок рН відповідає титруванню борної кислоти: рK₂=9,4; табличне значення [рK₂]_{табл} = 9,3 (відхилення від табличного 1,1%). За цими даними визначаємо вміст у розчині H₂CO₃: 4,2 мг-екв./л; H₃BO₃ – 9,1 мг-екв./л (0,3% В).

Підтвердити ці дані можливо непрямим титруванням суміші розчинів з гліцеролом (рис. 6, крива 1). У цьому випадку борна кислота перетворюється у борногліцеролову (більш сильну, ніж H₃BO₃). H₂CO₃ та H₃BO₃ титруються сумісно; на кривій спостерігається один чітко окреслений стрибок рН за рН = 8,75. Вміст суміші кислот у розчині дорівнює 13,1 мг-екв./л, що збігається з попереднім результатом: 4,2 + 9,1 = 13,3 мг-екв./л (відхилення 1,5%). Титрування витяжки УТ-4 0,02н HCl не дає стрибків рН.

Для зразка УТМ-8 (T_к = 1123 К) картина змінюється на протилежну: титрування витяжки NaOH не дає стрибка рН, а HCl – стрибок рН при рН = 5. Це дозволяє припустити (рK = 14-рН_{1,2} – 9), що титрується сіль борної кислоти Na₂B₄O₇, кількість якої оцінюється приблизно 0,2 мг-екв./л.

Для зразка ТГН-2м (T_к = 2673 К) аналогічна оцінка привела до результату за титруванням до вмісту Na₂B₄O₇ – 0,5 мг-екв./л.

Зіставлення результатів потенціометричного титрування та рН-метрії різних волокон дозволило виокремити схему процесу термообробки гідратцелюлозних волокон (рис. 2).

3.7. рН-метрія. Карбонові волокна після хемо-механо-активаційного диспергування. Порівнюючи рН водяних витяжок різних вихідних

модифікованих карбонових волокон, отриманих за однією технологоєю, є можливість отримати чітку картину зміни рН в залежності від кінцевої температури термообробки (T_k) КВ.

Результати дослідження зміни рН водяних витяжок графітованого волокна ТГН-2м за 293 К, яке попередньо було подрібнено 15 хв. за $f=117 \text{ с}^{-1}$ (3000 об./хв.) в МРП-1 до насипної густини $\rho = 160 \text{ кг/м}^3$, від часу додаткового подрібнення в кульовому млинку в атмосфері повітря наведені на рис. 7 (модуль ванни 25, експозиція 5 хв. і 350 год.).

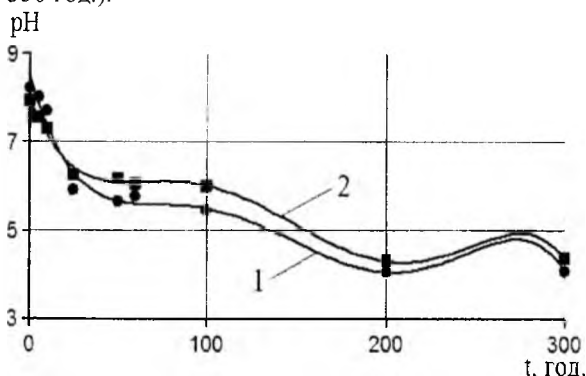


Рис. 7. Залежність рН водяних витяжок графітованого волокна ТГН-2м від часу подрібнення в кульовому млинку в атмосфері вологого повітря. Експозиція витяжок: 1 – 5 хв.; 2 – 350 год.

Залежність рН водяних витяжок графітованого волокна ТГН-2м від часу подрібнення (рис. 7) апроксимовано поліномом 5-го порядку. Рівняння апроксимації:

• для кривої (1):

$$y = -1E-10x^5 + 8E-08x^4 - 2E-05x^3 + 0,0025x^2 - 0,1396x + 8,4956 \quad (R^2 = 0,9800); \quad (81)$$

• для кривої (2):

$$y = -9E-11x^5 + 7E-08x^4 - 2E-05x^3 + 0,0021x^2 - 0,1052x + 7,9993 \quad (R^2 = 0,9945). \quad (82)$$

Для дослідження вибрана партія КВ з яскраво вираженими основними властивостями. Як видно з рис. 7, із зростанням часу подрібнення в кульовому млинку сильно активізованого волокна рН водяних витяжок зменшується від 8,23 до 4,06 (за експозиції 5 хв.) та від 7,92 до 4,35 (за експозиції 350 год.). Час експозиції КВ у воді суттєво і порізно впливає на рН водяних витяжок: якщо початковий стан характеризувати різницею між рН витяжок за 350 год. та 5 хв. експозиції, то для вихідного волокна $\Delta pH = pH_{350} - pH_5 = -0,31$, після 5 год. подрібнення вихідного КВ в кульовому млинку $\Delta pH = -0,47$; 10 год. – $\Delta pH = -0,41$; 25 год. – $\Delta pH = +0,33$; 50 год. – $\Delta pH = +0,54$; 100 год. – $\Delta pH = +0,54$; 200 год. – $\Delta pH = +0,25$; 300 год. – $\Delta pH = +0,29$ (рис. 7, криві 1 і 2). Це вказує на те, що крім CO_2 у розчині накопичуються гідропероксидні і оксидні сполуки, які спроможні до рекомбінацій.

Для підтвердження цього була проведена аналіза на виявлення карбоксильних і карбонільних груп за методом окислювання солянокислим

гідроксиламіном в спиртовому середовищі. Для УТМ-8 знайдено, що вихідне волокно має 0,017 мг-екв./г карбоксильних і 0,024 мг-екв./г карбонільних груп, а після 12 хв. подрібнення в МРП-1 при $f = 117 \text{ с}^{-1}$ їх число збільшується до 0,028 і 0,036 мг-екв./г відповідно, а після додаткового 300 год. подрібнення в кульовому млинку в атмосфері повітря їх кількість становила 0,05 і 0,09 мг-екв./г, а в кисні – 0,14 і 0,12 мг-екв./г відповідно.

Наступні дослідження були проведені з волокнами на основі ГЦ УТ-4 ($T_k=723 \text{ К}$), УТМ-8 ($T_k=1123 \text{ К}$) і ТГН-2м ($T_k=2673 \text{ К}$), отриманих за однією технологою схемою (рис. 2) у присутності каталізатора карбонізації $(NH_4)_2HPO_4 \cdot Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ після 5 хв. подрібнення в МРП-1 до насипної густини 40 кг/м^3 (1) (табл. 9 і 10). Вже додаткове 5 хв. подрібнення волокон в МРП-1 при $f = 117 \text{ с}^{-1}$ до насипної густини 80 кг/м^3 (2) приводить до зменшення відносно вихідних волокон ΔpH на 0,3; 0,43; 0,50 відповідно для УТ-4, УТМ-8, ТГН-2м (табл. 9 і 10). Ще 10 хв. додаткового подрібнення в МРП-1 приводить до отримання волокон з насипною густиною 160 кг/м^3 , що ще знижує ΔpH на 0,25; 0,36; 0,42 відносно волокон (2) УТ-4, УТМ-8, ТГН-2м відповідно (табл. 10). Як видно з табл. 9, будь-які термомеханічні дії на КВ приводять до зниження рН водяних витяжок, причому інтегральний ефект більший для низькокарбонізованого волокна.

Дамо оцінку абсолютному зменшенню ΔpH (накопиченню кисневих комплексів) і внеску кожної дії у зменшення рН водяних витяжок КВ (табл. 10). Для механічної дії (подрібнення в МРП-1; 210 год. подрібнення у кульовому млинку; додаткового 210 год. подрібнення після 20 год. відпалення за 523 К) виявлена така закономірність: більш досконала турбостратна структура КВ накопичує у більшій кількості кисневі комплекси, які схильні переходити у розчин у формі CO_2 , гідроген пероксиду та гідропероксиду. Можливо, частково карбонізовані та карбонізовані волокна окиснюються інтенсивніше, але утворюють більш стійкі кисневі комплекси. Час попереднього подрібнення КВ при високих частотах в МРП-1 сильно впливає на процес подальшого окиснення під час наступних термічних та механічних діях на КВ.

Так, для ТГН-2м з насипною густиною $\rho = 40 \text{ кг/м}^3$, зміна ΔpH під час подрібнення в МРП-1 + 210 год. у кульовому млинку відносно вихідного волокна (2) становить 0,79, а для $\rho = 160 \text{ кг/м}^3$ вже 0,95. Судячи з однакової величини $\Delta pH \approx 1,95$ під час подрібнення в МРП-1 + 1050 год. у кульовому млинку для всіх КВ [порівняно з вихідним волокном (1)], можна стверджувати про наявність межі насичення поверхні КВ кисневими комплексами. Після 210 год. подрібнення активізованих КВ найбільших змін зазнають графітовані волокна (табл. 9 і 10).

Таблиця 9

Результати рН-метричних досліджень водяних витяжок карбонових волокон на основі ГЦ після термомеханічної дії на повітрі (експозиція 5 хв. за 295 К; модуль ванни 150)

№	Термічна та механічна дії	Частково карбонізоване волокно УТ-4 (Т _к =723 К)	Карбонізоване волокно УТМ-8 (Т _к =1123 К)	Графітоване волокно ТГН-2м (Т _к =2673 К)
1	вихідне модифіковане волокно+5 хв. подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.)	6,35	7,05	7,57
2	те саме, що й (1) + 5 хв. додаткового подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.)	6,05	6,62	7,07
3	те саме, що й (2) +10 хв. додаткового подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.)	5,80	6,26	6,65
4	те саме, що й (2) + подрібнення 210 год. у кульовому млинку	5,85	6,37	6,78
5	те саме, що й (4) + відпалення 20 год. за 523 К	3,95	6,02	6,62
6	те саме, що й (5) +додаткове подрібнення 210 год. у кульовому млинку	3,75	5,52	6,09
7	те саме, що й (2) + подрібнення 1050 год. у кульовому млинку	4,40	5,12	5,62
8	те саме, що й (7) + відпалення 20 год. за 523 К	2,80	4,67	5,27
9	те саме, що й (8) + додаткове подрібнення 1050 год. у кульовому млинку	2,50	4,02	4,49
10	те саме, що й (1) + подрібнення в дисмембраторі «Аріпе» (22500 об./хв.; 8 кг/год.; 2 цикли)	–	6,25	–
11	те саме, що й (10) + відпалення 20 год. за 523 К	–	5,86	–
12	те саме, що й (11) + додаткове подрібнення в дисмембраторі «Аріпе» (22500 об./хв.; 8 кг/год.; 2 цикли)	–	5,16	–

Таблиця 10

Оцінка внеску теплової та механічної дії у зменшенні рН водяних витяжок карбонових волокон

Операційна різниця за табл. 9	Термічна і механічна дія	Зменшення рН (-ΔрН)		
		Карбонізоване волокно		
		УТ-4 (Т _к =723 К)	УТМ-8 (Т _к =1123К)	ТГН-2м (Т _к =2673 К)
(2)–(1)	внесок у ΔрН 5 хв. додаткового подрібнення КВ в МРП-1 після (1)	–0,30	–0,43	–0,50
(3)–(2)	внесок у ΔрН 10 хв. додаткового подрібнення КВ в МРП-1 після (2)	–0,25	–0,36	–0,42
(4)–(2)	внесок у ΔрН подрібнення 210 год. КВ у кульовому млинку після (2)	–0,20	–0,25	–0,29
(5)–(4)	внесок у ΔрН 20 год. відпалення за 523 К КВ після (4)	–1,90	–0,35	–0,16

(6)–(5)	внесок у Δp_H додаткового подрібнення 210 год. КВ у кульовому млинку після 20 год. відпалення за 523 К (5) та попереднього подрібнення 210 год. у кульовому млинку (4)	–0,20	–0,50	–0,53
[(4)–(2)]+ +[(6)–(5)]	внесок у Δp_H 420 год. подрібнення КВ у кульовому млинку (4)+(6)	–0,40	–0,75	–0,82
(7)–(2)	внесок у Δp_H 1050 год. подрібнення КВ у кульовому млинку після (2)	–1,65	–1,50	–1,45
(8)–(7)	внесок у Δp_H 20 год. відпалення КВ за 523 К після (7)	–1,60	–0,45	–0,35
(9)–(8)	внесок у Δp_H додаткового подрібнення 1050 год. КВ у кульовому млинку після 20 год. відпалення за 523 К (8) та попереднього подрібнення 1050 год. у кульовому млинку (7)	–0,30	–0,65	–0,78
[(7)–(2)]+ +[(9)–(8)]	внесок у Δp_H 2100 год. подрібнення КВ у кульовому млинку (7)+(9)	–1,95	–2,15	–2,23
(10)–(1)	внесок у Δp_H подрібнення УТМ-8 у дисембраторі (10) після (1)	–	0,80	–
(11)–(10)	внесок у Δp_H 20 год. відпалення УТМ-8 за 523 К після (10)	–	–0,39	–
(12)–(11)	внесок у Δp_H додаткового подрібнення УТМ-8 у дисембраторі після (11)	–	–0,70	–
[(10)–(1)]+ +[(12)–(11)]	внесок у Δp_H 2-х операцій подрібнення у дисембраторі	–	–1,50	–

І навпаки, 20 год. відпалення за 523 К приводить подрібнені КВ до накопичення кисневих комплексів, розчинних у воді, більше у частково карбонізованих волокнах, ніж у графітованих (табл. 10). З цього можна зробити висновок, що, в залежності від кінцевої температури термообробки, часу, попередньої механічної активізації та термомеханічної дії, на поверхні КВ утворюються різні кисневі комплекси.

Порівняння процесів подрібнення карбонізованого волокна УТМ-8 ($T_k=1123$ К) в МРП-1 (15 хв.; 7000 об./хв.), кульовому млинку (1050 год.) та дисембраторі (22500 об./хв.; 8 кг/год.; 2 цикли) привело до таких змін Δp_H : –0,79; –1,5; –0,80 відповідно.

Висновки

1. Узагальненою аналізою виявлені перетворення та взаємодія антипіренів з карбоном поверхні вуглецевих волокон на стадії частинної карбонізації, карбонізації та графітації.

2. Узагальненою аналізою виявлені перетворення та взаємодія кисню з карбоном поверхні вуглецевих волокон на стадіях хемомеханічної активаційної технології отримання та подальшого впливу під час тертя та зношування.

Література

1. Savage R.H. Graphite Lubrication // J. Appl.Phys. – 1948. – Vol. 19, N 1.
2. Halter A.J. An Evaluation of the Role of Vapor Lubrication Mechanisms in MoS_2 // Wear. – 1964. – Vol.102, N 7.
3. Magic P.M. A Review of the Properties and Potentials of the New Heavy Metal Derivative Solid Lubricants // Lubric. Eng. – 1966. – Vol. 22, N 7.
4. Bowen P.H., Hickam W.H. Machine Design, Friction and Wear Characteristics of Dry Lubricants // Machine Design. – 1963. – Vol. 35, N 16.
5. Флом Д.Г., Халтнер А.Д., Гаулин К.А. Трение и раскалывание ламеллярных тел в глубоком вакууме // Новое о смазочных материалах. – Москва: Химия, 1967. – С. 201-222.
6. Wilkens W., Kranz O. The formation of Gases Due to the Sliding Friction of Teflon on Steel in Ultrahigh Vacuum // Wear. – 1970. – Vol.15, N 3.

7. **Harris C.L., Wyp – Roberts D.** Wear of Carbon Fibre reinforced Polymers in a High Vacuum Environment // Nature. – 1968. – Vol. 217, N 5132.
8. **Конкин А.А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – Москва: Химия, 1974. – 376 с.
9. **Сиренко Г.А., Свидерский В.П., Герасимов В.Д.** Антифрикционные термостойкие полимеры. – Київ: Техніка, 1978. – 246 с.
10. **Графитированная ткань** / В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сиренко // Сб. «Применение синтетических материалов». – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С. 56-60.
11. **Каверов А.Т., Морозов В.Г., Паталах И.И.** Углеродные волокнистые материалы и углепластики // Конструкционные углеграфитовые материалы в цветной металлургии. Под общ. ред. В.П. Соседова. Г.А. Соккера. – Москва: Цветметинформация, 1970. – С. 52-53.
12. **Конструкционные материалы.** В 8т. / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. – Москва: Машиностроение, 1970 // Композиционные материалы с металлической матрицей / Под ред. К. Крейдера. – Т. 4. – 1978. – 503 с.
13. **Конструкционные материалы** и изделия на основе углерода: Каталог-справочник / М.А. Авдеенко и др. – Москва: Металлургия, 1970. – 64 с.
14. **Shmidt D.L.** Plastics reinforced by carbon fibers // Chemical Eng. Progress. – 1962. – N 10. – 42 p.
15. **Химические и физические свойства углерода** / Под ред. Ф. Уокера. – Москва: Мир, 1963. – 368 с.
16. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І.** Вплив інтенсивної хемо-механічної обробки на поверхневі властивості карбонових волокон і графітів // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – №1. – С. 134-140.
17. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І.** Вплив операції видалення поверхневих проміжних сполук та термомеханічної дії на активність поверхні частково-карбонізованих карбонових волокон, отриманих із гідратцелюлозних тканин // Полімерний журнал. – 2004. – Т.26. – №2. – С. 93-101.
18. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І.** Газовиділення із карбонових волокон повстей на основі поліакрилонітрила // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – №1. – С. 130-136.
19. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І.** Газовиділення з карбонових наповнювачів у глибокому вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6. – №4. – С. 632-639.
20. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І., Мідак Л.Я.** Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7. – №2. – С. 274-288.
21. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І.** Вплив температури кінцевої термообробки карбонових волокон на стадії карбонізації при 1473-1623 К на газовиділення у високому вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, №1. – С. 140-146.
22. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І.** Газовиділення з графітованих волокон, покритих піровуглецем // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №2. – С.374-379.
23. **Сиренко Г.О., Мідак Л.Я., Федоришин О.І.** Фізико-хімія поверхні карбонових волокон, підданих термічній і механічній діям // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №3. – С. 621-631.
24. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І., Мідак Л.Я.** Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія. – Вип. V. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. – С. 31-46.
25. **Сиренко Г.О., Мідак Л.Я., Складанюк М.Б.** Мас-спектральний аналіз газовиділення з карбонових волокон, покритих тонкими шарами міді // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, №1. – С. 215-228.
26. **Глінка М.Л.** Загальна хімія. – Київ: Вища школа, 1982. – 608 с.
27. **Карапетьяни М.Х., Дракин С.И.** Общая и неорганическая химия. – Москва: Химия, 1981. – 632 с.
28. **Краткий справочник химика.** – Москва: Госхимиздат, 1954. – 560 с. – Имен. указ.: с. 548. Предмет. указ.: с. 549-559.
29. **Толстогузов В.Б.** Неорганические полимеры. – Москва: Наука, 1967. – 192 с.
30. **Замятина В.А.** Борсодержащие полимеры // Успехи в области синтеза элементарорганических полимеров. – Москва: Наука, 1966. – С. 95-117.
31. **Круковский С.П.** Фосфорорганические полимеры // Успехи в области синтеза элементарорганических полимеров. – Москва: Наука, 1966. – С. 147-166.
32. **Медведев Ю.Н.** // Неорганические материалы. – 1974. – Т. 10, № 2. – С. 2240-2241.
33. **Северов А.А.** // Пласт. массы. – 1967. – № 1. – С. 49-51.
34. **Медведев Ю.Н., Егоров Б.Н., Козлова Е.А.** Влияние степени карбидизации на свойства пеноматериалов типа пенокарбидов кремния и бора // Пласт. массы. – 1975. – № 2. – С. 44-46.
35. **Шулепов С.В.** Физика углеграфитовых материалов. – Москва: Металлургия, 1972. – 256 с.
36. **Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А.** Графит и его кристаллические соединения. – Москва: Мир, 1965. – 256 с.

37. **Chark T.J., Woodley R.E., De Halas D.R.** Gas-Graphite Systems // Harford Laboratories General Electric Company. – 1972. – N 14. – P. 83-108.
38. **Zhorov Yu.M.** Thermo-dynamics of Chemical Processes. – М.: MIR, 1987. – 520 p.
39. **Deitz V.R., Prosen E.J.** Grafite // Nature. – 1958. – N 181. – P. 109.
40. **Shapiro J.** Oxidative characteristics of carbon fibers and graphites // 10-th Biennial Conf. Carbon Amer. Carbon Comm. and Lehigh Univ. – Bechlenem, 1971. – P. 83-84.
41. **Shapiro J.** Surface Oxides on Carbon Fibers by Differential Thermogravimetric Analysis // 73rd Annual Meeting of the American Ceramic Society. – Chicago, 1971.
42. **Бабицкий Ю.М., Гринштейн П.М., Мильвидский М.Г.** Взаимодействие атомов кислорода и углерода в кремнии // Изв.АН СССР.Сер. неорганические материалы. – 1985. – Т. 21, № 5. – С. 739-743.
43. **Lee I.H., Corbett I.W., Brower K.L.** EPR of carbon-oxygen-divacancy complex in irradiated silicon // Phys. status Solid (a). – 1977. – Vol.41, N 2. – P. 637-640.
44. **Lerouelle O.** Influence of carbon and oxygen behaviour in silicon // Phys. status Solid (a). – 1981. – Vol. 67, N 1. – P. 177-180.
45. **Тан Т.В., Тисе В.К.** Oxygen precipitation and the generation of dislocation in silicon // Phil. Mag. 1976. – Vol. 34, N 4. – P. 615-618.
46. **Bean A.K., Newman K.S.** The effect of carbon on thermal donor formation in heat treated pulled silicon crystals // J. Phys. And Chem. Solids. – 1972. – Vol. 53, N 2. – P. 255-258.
47. **Трение и износ в вакууме** / И.В. Крагельский, И.М. Любарский, А.А. Гусяков и др. – Москва: Машиностроение, 1973. – 216 с.
48. **Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С.** Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – Москва: Химия, 1980. – 280 с.
49. **Савченко К.В.** Гамма-індукована провідність Ga₂Se₃ // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6, №3. – С. 382-386.
50. **Івашук А.В.** Вплив технології металізації на параметри омичних контактів до GaAs // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5, №2. – С. 382-386.
51. **Сіренко Г.О.** Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та карбонових волокон. Дис... доктора техн. наук: 05.16.06. – К.: Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАНУ, 1997. – 431 с.
52. **Зажигаев Л.С., Кишьян А.А., Романиков Ю.И.** Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. – Москва: Атомиздат, 1978. – 232 с.
53. **Сіренко Г.О., Шийчук О.В.** Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнених полімерів // Композиційні полімерні матеріали. – 2003. – Т. XXV, №1. – С. 49-53.
54. **К вопросу об изучении** процесса превращения углеродистых волокон при высоких температурах / Н.М. Черненко, В.Г. Морозов, А.Т. Каверов, С.Д. Федосеев // Применение синтетических материалов. – Кишинёв: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С. 52-56.
55. **Варшавский В.Я.** Композиционные материалы на основе углеродных волокон // Химия и технология высокомолекулярных соединений: Итоги науки и техники. – Москва: ВИНТИ, 1977. – Т. 9. – С. 161-208.
56. **Гороховский Г.А.** Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов. – Київ: Наукова думка, 1972. – 224 с.
57. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. В.М. Акимовой и др. – Москва: Инлитиздат, 1963. – 591 с. – Библиогр.: после гл. (1816 назв.).
58. **Пентин Ю.А., Вилков Л.В.** Физические методы исследования в химии. – Москва: Мир, АСТ. – 2003. – 683 с. – Библиогр.: с. 658-661 (67 назв.). – (Методы в химии). – ISBN 5-03-003470-6 («Мир»). – ISBN 5-17-018760-2 («АСТ»).
59. **Kraus W., Nolze G.** PowderCell for Windows, version 2.3. – Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germani. – 1999.
60. **Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.** Рентгенографический и электроннооптический анализ. – Москва: МИСИС, 1994. – 328 с.
61. **Schartzenbach D.** LATCON, Xtal 3.7 System, ed. S.R. Hall, D.J. du Boulay and R. Olthof-Hezekamp. – University of Western Australia. – 2000.
62. **Исикава Тосикацу.** Углеродные волокна // Хемэн, 1970. – №9. – С. 543-560 (Пер. с яп. Б П ВИНТИ, Москва, 1972).
63. **Пластики конструкционного назначения** / Л.П. Кобец, Г.М. Гуняев, Е.Б. Тростянская, В.М. Виноградов. – Москва: Химия, 1974. – 245 с.
64. **Конструкционные и углеграфитовые материалы в цветной металлургии.** – Москва: Цветметинформация, 1970. – 110 с.: ил.

65. **Гороховский Г.А.** Полимеры в технологии обработки металлов. – Київ: Наукова думка, 1975. – 224 с.
66. **Гороховский Г.А.** Поверхностная активность полимеров и их влияние на износ металлов // Применение материалов на основе пластмасс для опор скольжения и уплотнений в машинах. – Москва: Наука, 1968. – С. 22-26.
67. **Свідерський В.П., Федоршин О.І.** Аналітичний огляд науково-технічних основ і властивостей антифрикційних карбопластиків: 1. Вуглецеві волокна // Вісник Прикарпат. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія. – Київ: Укр. Видав. спілка, 2001. – Вип. I. – С. 118-132.
68. **Конкин А.А., Коннова Н.Ф.** Углеродные волокна // Журн. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 1972. – Т.17, №6. – С. 632-636.
69. **Черненко Н.М., Морозов В.Г., Каверов А.Т., Федосеев С.Д.** К вопросу о зольности углеродных волокон // Применение синтетических материалов. – Кишинёв: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С. 47-52.
70. **Конкин А.А., Коннова Н.Ф.** Механические и физико-химические свойства углеродных волокон // Журн. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 1978. – Т.23, №3. – С. 259-263.
71. **Аксеева Р.М.** Химия и технология полимеров. – 1963. – №8. – С. 98-106 [54].
72. **Freeman E.S., Carroll B.G.** / J. Phys. Chem. – 1958. – Т. 62. – С. 39 [54].

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Солтис Любов Михайлівна – провідний інженер кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Мідак Лілія Ярославівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Кравець Іван Володимирович – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мазепа І.В. – доктор медичних наук, професор кафедри біохемії і біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.