

ФУЛЛЕРЕНЫ, НАНОТРУБКИ И ОДНОМЕРНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ

УДК 661.66:677.4+621.78

**О.В. Щербицька, В.В. Гарбуз, В.Д. Кліпов, В.П. Сергєєв,
І.В. Кононко, В.М. Клевцов, Т.Ф. Лобунець, І.В. Уварова**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
м. Київ, вул. Кржижановського, 3, Україна, 03680

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ ТА КАРБОНІЗАЦІЇ ГІДРАТЦЕЛЮЛОЗНИХ ВОЛОКОН

Ключові слова: гідратцелюлоза,
термодеструкція, карбонізація,
вуглецеві волокна

У результаті проведених досліджень встановлено залежність термічних перетворень гідратцелюлозного волокна від умов карбонізації, масштабного фактора, наявності активної добавки.

Частина I. Вивчення складу та фізико-хімічних властивостей газоподібних і твердих продуктів термодеструкції гідратцелюлози

Проблема прогнозування властивостей матеріалів і особливо наноматеріалів є центральною у матеріалознавстві. Вирішити її можна тільки на основі певної методології, яка охоплює весь спектр конкретних технологічних прийомів, особливостей апаратурного оформлення та дослідження фізико-хімічних процесів з урахуванням вихідних матеріалів, їхнього хімічного складу, структури тощо. З іншого боку, згідно з роботою [1], нанотехнологію можна визначити як уміння цілеспрямовано створювати об'єкти із заданими складом, структурою та розмірами в діапазоні 1–100 нм. Сьогодні розроблення методів отримання наноструктур здійснюється переважно в напрямі розвитку й удосконалення вже наявних технологій [2–7].

Вуглецеві наноматеріали є базовими об'єктами сучасного матеріалознавства [8]. Поміж них значне місце посідають вуглецеві волокнисті матеріали, отримані на основі гідратцелюлозних волокон (ГЦВ) шляхом піролітичної обробки їх [9–10]. Це зумовлено

© О.В. ЩЕРБИЦЬКА, В.В. ГАРБУЗ,
В.Д. КЛІПОВ, В.П. СЕРГЄЄВ,
І.В. КОНОНКО, В.М. КЛЕВЦОВ,
Т.Ф. ЛОБУНЕЦЬ, І.В. УВАРОВА, 2010

важливою особливістю целюлозних матеріалів, зокрема гідратцелюлозних волокон: при термодеструкції їхня волокниста будова зберігається попри глибокі зміни у хімічному складі, структурі та інших параметрах целюлози. Вуглецеві волокна з фібрилярною структурою й анізотропією фізичних властивостей з огляду на класифікацію наноструктурних систем (НСС) можна зарахувати до групи гранулярно-фібрилярних однокомпонентних багатофазних НСС [11]. Отож технологія одержання вуглецевих волокнистих матеріалів із ГЦВ може бути одним із методів створення наноструктурних матеріалів у замкненому технологічному циклі.

Метою цієї роботи є пошук можливостей керування термодеструкцією гідратцелюлози та одержання волокнистих вуглецевих наноструктурних матеріалів із регульованими наноформами. Для досягнення цієї мети нами було обрано піролітичний метод, що передбачає послідовність окремих технологічних процесів, кожен із яких впливає на структуру та властивості продукту термодеструкції. Це відкриває можливість здійснення керованого технологічного процесу шляхом варіювання умов його перебігу, складу й функціонального призначення апаратурного оформлення тощо. У літературі практично відсутня інформація щодо створення нановуглецевих компактних матеріалів (волокон) із регульованими наноформами. У пропонованій роботі вперше системно досліджуються процеси утворення вуглецевих наноструктурних систем під час карбонізації ГЦВ залежно від умов карбонізації, масштабного фактора, наявності активної домішки й т. ін.

Матеріали та методи досліджень

У роботі досліджено зразки нитки технічної віскозної, номер метричний 5,45/2, й тканини з неї, а також зразки нитки віскозної, яка пройшла вологу обробку спеціальною активною домішкою (АД) з концентрацією 1–4%.

Карбонізацію тканини віскозної здійснювали без доступу кисню в печах двох типів, що мали різні розміри реакційної камери (реактора). Для лабораторного режиму № 1 використовували піч

із камерою 0,2x0,1x0,05 м (обсяг завантаження віскозною тканиною – 2,0% від об'єму камери, що становить 0,018 кг), зразки нагрівали у діапазоні температур 373–1173 К. Карбонізація тривала впродовж 8 год. Для дослідно-промислового режиму № 2 використовували піч закритого типу з камерою 1x1x0,1 м (обсяг завантаження віскозною тканиною – 90,0% від об'єму камери, що становить 30 кг) та системою керування нагріванням для проведення безкисневих процесів у такому ж самому діапазоні температур (373–1173 К) впродовж 106 год. Для обох режимів середовище робочої зони – продукти піролізу.

При дослідженнях було використано такі методи: термогравіметричний аналіз [12, 13] за допомогою S-дериватографа фірми Паулік–Паулік–Ердеї (Угорщина); мас-спектрометрія [14]; ІЧ-спектрометрія [15]; методи аналітичної хімії для визначення хімічного складу [16, 17]; вимірювання міцності [18]. Вихід коксу розраховували за різницею маси зразків до та після карбонізації.

Результати досліджень та обговорення їх

При термодеструкції й поліконденсаційній карбонізації у гідратцелюлозних волокнах відбуваються хімічні та фізичні перетворення, особливості яких визначаються властивостями полімеру, ступенем полімеризації, температурою й часом термообробки. Із метою з'ясування основних закономірностей термодеструкції та поліконденсаційної карбонізації ГЦВ залежно від умов нагрівання й наявності структуровірної активної домішки (АД) методом термогравіметричного аналізу було досліджено вплив швидкості нагрівання волокон на характер кривих ДТА й ДТГ, а методом мас-спектрометрії – склад газової фази продуктів піролізу.

На початковій низькотемпературній (до 673 К) стадії піролізу інтенсивно відбуваються процеси деструкції гідратцелюлози, що супроводжуються ендо- та екзоэффектами, втратою маси, зміною хімічного складу тощо, внаслідок чого утворюється проміжний частково карбонізований передматеріал, від якого залежать влас-

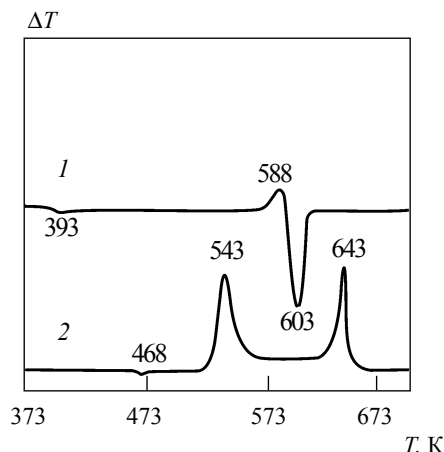


Рис. 1. Криві ДТА розкладання ГЦВ за швидкості нагрівання 10 К/хв (крива 1), 1,5 К/хв (крива 2)

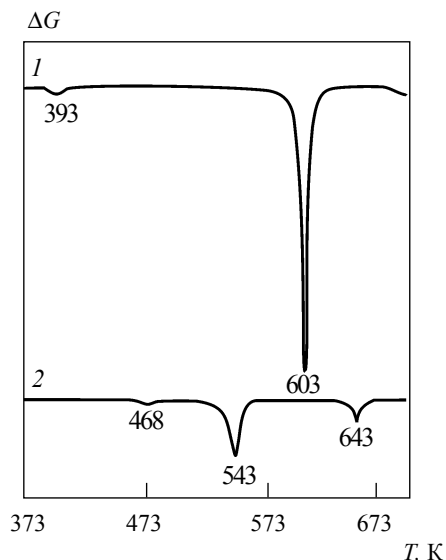


Рис. 2. Криві ДТГ розкладання ГЦВ за швидкості нагрівання 10 К/хв (крива 1), 1,5 К/хв (крива 2)

тивості кінцевого вуглецевого волокнистого матеріалу.

Термогравіметричні дослідження здійснювали при нагріванні зразків ГЦВ зі швидкістю 10 та 1,5 К/хв. Криві ДТА наведено на рис. 1. За швидкості нагрівання 10 К/хв спостерігаються два ендоефекти з максимумами при 393 та 603 К. Перший пов'язано як із десорбцією фізично зв'язаної води, так і з процесом дегідратації, що відбувається спочатку в аморфних ділянках матеріалу, а з підвищенням температури – й у

кристалічних. Унаслідок дегідратації утворюється продукт, який, за О. Конкіним [19], є сумішшю частково дегідратованої та незміненої целюлози. Наявність ендотермічного максимуму при 603 К свідчить про деструкцію й деполімеризацію ГЦВ, що супроводжується втратою маси вихідного матеріалу. У результаті реакції утворюються газо- та смолоподібні продукти з великим вмістом левоглюкозану [20].

Зменшення швидкості нагрівання до 1,5 К/хв призводить до розкладання целюлози з наявністю переважно екзотермічних ефектів із максимумами при 543 та 643 К. На цій стадії піролізу відбувається глибша деструкція дегідроцелюлози, основними продуктами якої є газоподібні сполуки (H_2O , CO , CO_2 та ін.) й вуглецевий залишок (кокс). Саме утворення CO та CO_2 проявляється екзотермічними ефектами на кривих ДТА.

Базові хімічні реакції піролізу, пов'язані зі значною втратою маси матеріалу, відбуваються в інтервалі температур 523–623 К. Диференційні гравіметричні характеристики (ДТГ) наведено на рис. 2. На відміну від перебігу реакцій за умов низької швидкості нагрівання (див. вище), при збільшенні швидкості спостерігається підвищення початкової та кінцевої температур області інтенсивної втрати маси й, відповідно, температури піка максимуму втрати маси (603 К). Швидкостям нагрівання зразків ГЦВ 10 та 1,5 К/хв відповідають максимальні швидкості втрати маси – 20 та 3,3 %/хв відповідно. Це пов'язано з тим, що в результаті помірного нагрівання волокна переважають процеси дегідратації, які гальмують перебіг реакції деполімеризації макромолекул гідратцелюлози.

Ідентифікацію продуктів піролітичних перетворень ГЦВ проведено за допомогою ІЧ-спектрів (рис. 3). У міру зростання температури нагрівання відбуваються структурні перетворення макромолекул гідратцелюлози. В ІЧ-спектрах спостерігаються зменшення та зникнення (при 573 К) смуги валентних коливань ($3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$) гідроксильних груп $\nu(OH)$ та характерної смуги поглинання $\nu(C-C)$ при $950\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$. Сигнал при 3600 cm^{-1} ідентифікує адсорбовану воду [21]. Поява смуг поглинання при 1740 та 1600 cm^{-1}

Таблиця. Температурна залежність виходу й складу твердого залишку при термодеструкції гідратцелюлозних волокон

Температура обробки, К	Лабораторний режим (режим № 1)						Дослідно-промисловий режим (режим № 2)						
	Вихід коксу, мас. %	Елементний склад коксу, %			О/Н	Н/С · 10 ²	Вихід коксу, мас. %	Елементний склад коксу, %			Н/С · 10 ²	О/Н	Концентрація вуглецю в газоподібних продуктах, %
		С	Н	О				С	Н	О			
373	94,5	43,0	6,0	48,0	8,0	13,9	95,0	43,0	6,0	48,0	13,9	8,0	—
423	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
493	—	—	—	—	—	—	87,5	45,9	5,8	45,0	12,5	7,8	3,0
533	80,0	44,0	6,8	48,0	7,0	15,8	—	—	—	—	—	—	—
573	38,0	54,0	6,0	38,0	6,3	11,1	45,4	71,8	4,7	20,0	6,8	4,2	26,0
623	31,0	—	—	—	—	—	43,6	77,5	4,4	15,0	5,7	3,4	22,0
723	—	—	—	—	—	—	30,8	82,6	3,7	11,0	4,5	3,0	29,0
773	28,0	76,0	5,2	17,0	3,3	6,8	29,2	89,3	3,5	4,0	4,0	1,2	24,0
873	26,0	87,0	3,0	8,0	2,7	3,0	—	—	—	—	—	—	—
973	21,0	90,0	2,5	6,0	2,5	2,7	27,8	93,6	1,6	2,0	1,7	1,3	23,0
1173	20,0	95,0	1,5	3,0	1,3	1,6	28,5	96,0	0,8	0,4	0,7	0,5	18,0

характеризує присутність груп $\nu(\text{CO})$ та $\nu(\text{C}=\text{C})$, що, відповідно, і є результатом внутрішньомолекулярної дегідратації.

У процесі піролізу ГЦ-волокон, при формуванні хімічного складу й структури коксового залишку та, як наслідок, фізико-хімічних властивостей вуглецевих наноструктурних матеріалів важливу роль відіграє хімія поверхні й природа полімеру вихідної сировини, а також умови, за яких здійснюється піроліз. Результати дослідження впливу температури термообробки ГЦВ на вихід і склад твердого залишку – коксу наведено в таблиці. При нагріванні ГЦВ у результаті складних фізико-хімічних процесів, що відбуваються як паралельно, так і послідовно, спостерігається цілковите руйнування структури целюлози ($T \sim 573 \text{ K}$), яке супроводжується проявом мінімальної міцності коксу, спрощенням його хімічного складу, виділенням значної кількості газоподібних продуктів та утворенням подрібненої наноструктурної вуглецевої сировини – наношихти (наногрануляту).

Температурна залежність елементного складу та виходу коксу (таблиця, рис. 4, 5) свідчить,

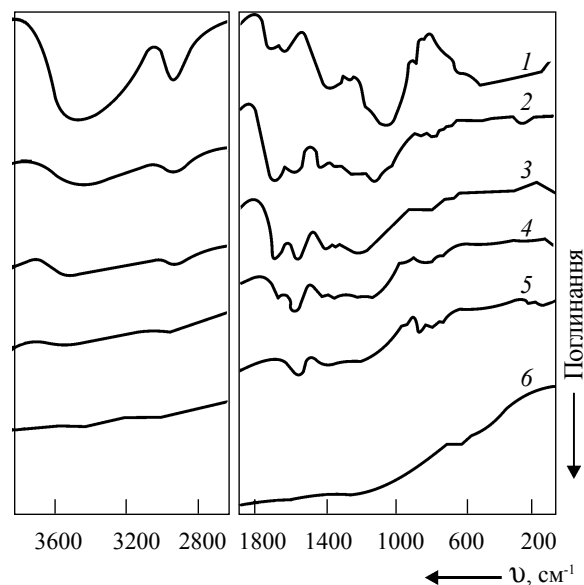


Рис. 3. ІЧ-спектри зразків ГЦВ, термооброблених при 493 (крива 1), 573 (крива 2), 623 (крива 3), 723 (крива 4), 773 (крива 5), 973 (крива 6) К

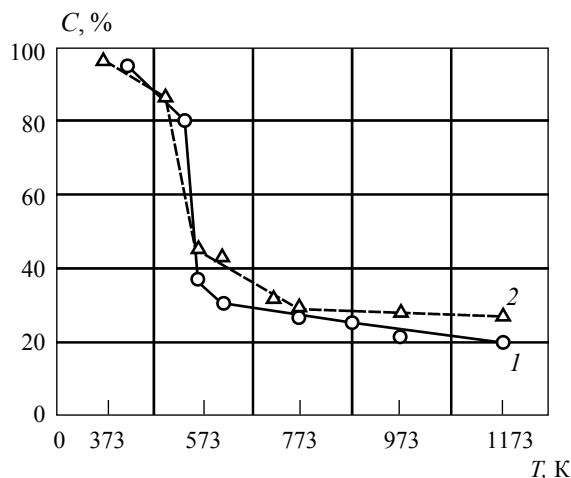


Рис. 4. Температурна залежність виходу коксу в режимі нагрівання № 1 (тривалість нагрівання 8 год) (крива 1); у режимі № 2 (тривалість нагрівання – 106 год) (крива 2)

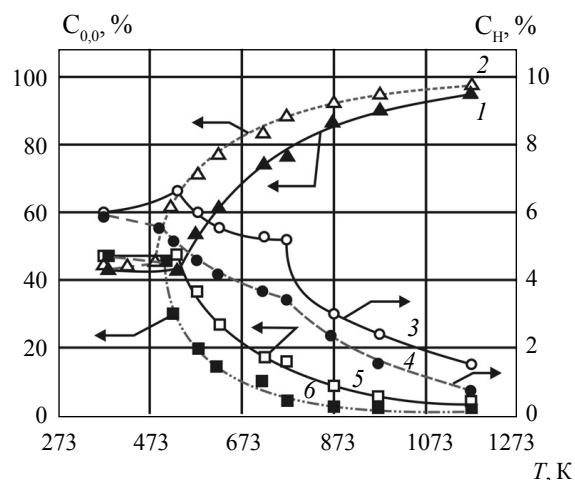


Рис. 5. Температурна залежність вмісту вуглецю (криві 1, 2), водню (криві 3, 4) та кисню (криві 5, 6) у коксі: режим № 1 (криві 1, 3, 5), режим № 2 (криві 2, 4, 6)

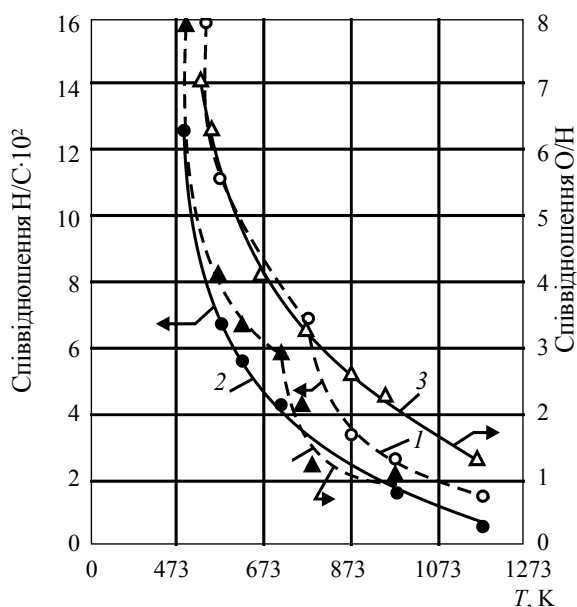


Рис. 6. Температурна залежність співвідношення Н/С (криві 1, 2) та О/Н (криві 3, 4) у коксі: режим № 1 (криві 1, 3); режим № 2 (криві 2, 4)

що перетворення гідратцелюлозних волокон у вуглеці для режиму № 2 відбувається за нижчої температури порівняно з режимом № 1. Режим № 2 також забезпечує вищий вихід коксу. Слід

зазначити, що за температури 773 К (рис. 4) вихід коксу для обох режимів майже однаковий (28,0% – режим № 1 і 29,2% – режим № 2). При цьому кокс, одержаний у режимі № 2 (рис. 5), має вищий вміст вуглецю та нижчий вміст водню й кисню. Із підвищенням температури зростання масової частки вуглецю в складі коксу пояснюється взаємодією газоподібних продуктів розкладання з коксом. З іншого боку, за температури понад 493 К швидкість хімічних реакцій достатньо велика, й це може спричинити розкладання смолоподібних продуктів піролізу з осадженням вуглецю на поверхні коксу, внаслідок чого кокс збагачується вуглецем, а його вихід збільшується.

Залежність співвідношень Н/С і О/Н (рис. 6) і втрати вуглецю (таблиця) від температури підтверджує, що процеси карбонізації целюлози за умов двох досліджених режимів істотно відрізняються. Так, у дослідженому інтервалі температур (особливо при 493–773 К) для режиму № 2 характерні значно більші втрати водню й кисню та менші – вуглецю. В інтервалі температур 493–573 К співвідношення О/Н менше від стехіометричного (4,2–7,8 замість 8,0 для H_2O). Окрім того, при обох режимах відбувається максимальна втрата вуглецю, який відщеп-

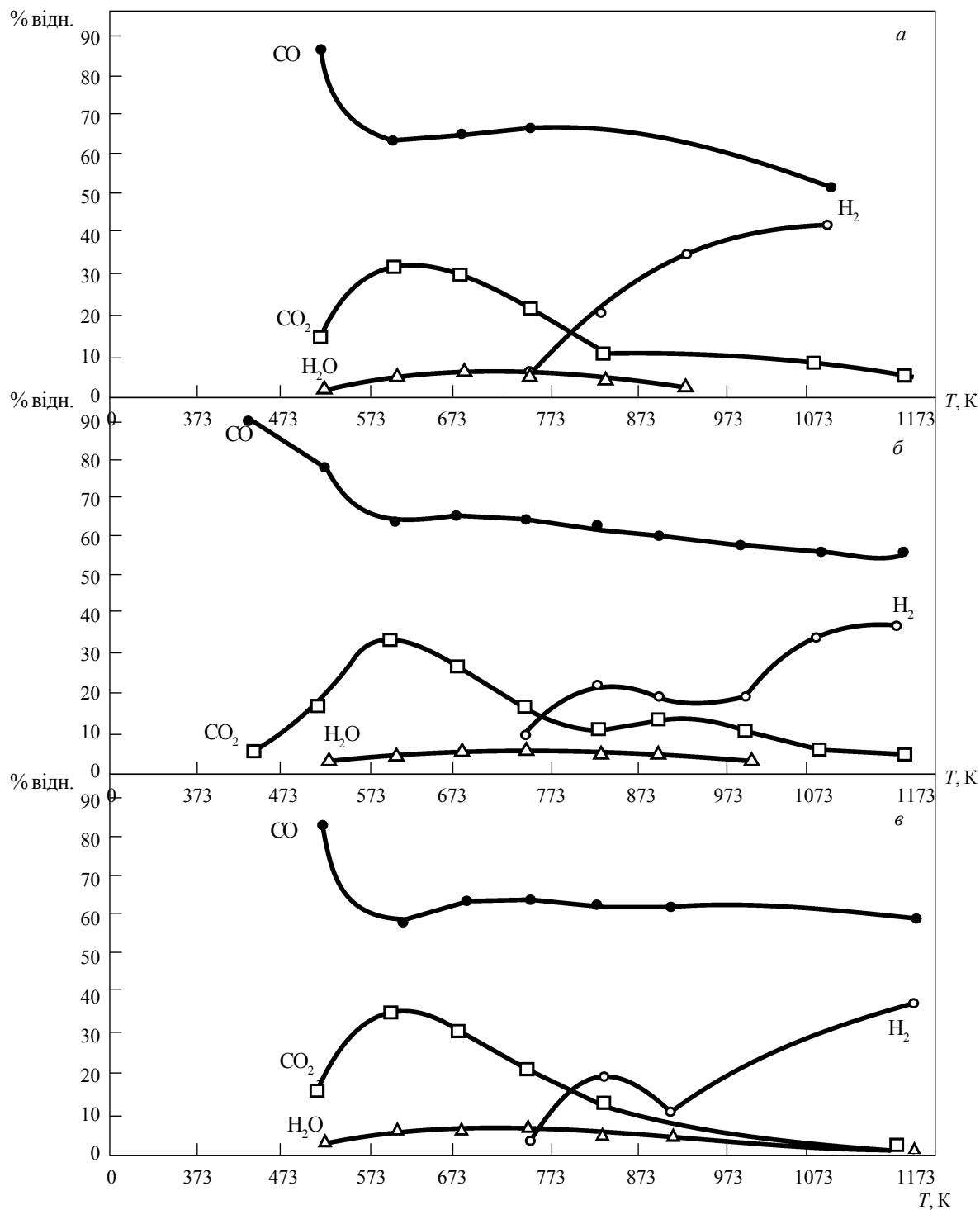


Рис. 7. Температурна залежність вмісту основних компонентів газової фази ГЦВ за даними мас-спектрометрії: вихідне ГЦВ (а); оброблене ГЦВ, вміст АД 1,5% (б); оброблене ГЦВ, вміст АД 4% (в)

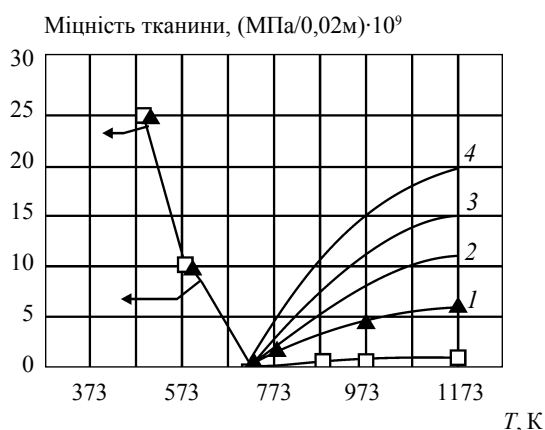


Рис. 8. Температурна залежність міцності коксу від концентрації АД: 1,0% (крива 1); 2,0% (крива 2); 3,0% (крива 3); 4,0% (крива 4). • – вихідне ГЦВ; ▲ – модифіковане ГЦВ

люється у вигляді CO , CO_2 та смолоподібних продуктів. Особливості видалення газоподібних продуктів при розщепленні ГЦВ в пакеті целюлозної тканини (режим № 2) може бути зумовлено дифузією, яка відбувається відносно повільно.

Результати мас-спектрометричних досліджень газоподібних продуктів термодеструкції ГЦВ (рис. 7а) та ГЦВ, оброблених АД (рис. 7б, в), свідчать про стабільність якісного складу газової фази в усіх випадках при незначних кількісних відмінностях. Газова фаза, що виділяється при нагріванні дослідних зразків, складається переважно з CO , CO_2 та H_2 , а також водяної пари. Зазначені закономірності мають загальний характер – основним компонентом газової фази є CO , особливо на початковій стадії нагрівання. Вміст CO_2 досягає максимуму за $T = 573\text{--}673\text{ К}$. Значна кількість водню виділяється зі зразків за температури понад 673 К , а за $T = 1073\text{--}1173\text{ К}$ водень разом із CO переважають у газовій фазі. Вміст водяної пари не перевищує 20%. Таким чином, впливу АД у досліджених концентраціях (1,5% та 4%) на склад газової фази не виявлено.

Також досліджено вплив концентрації активної домішки (1–4%) на міцність вуглецевих волокон (рис. 8). Застосування АД сприяє зростанню міцності вуглецевих волокон (коксу), що є на-

слідком поліконденсаційних процесів і свідчить про структуротвірний вплив домішки. Збільшення концентрації АД в межах цього дослідження зумовлює підвищення міцності коксу.

Висновки

1. Процес термодеструкції ГЦВ без доступу кисню (в середовищі продуктів піролізу) супроводжується зміною хімічного складу та хімії поверхні вихідної сировини, утворенням газо- й смолоподібних продуктів змінного складу, формуванням твердого вуглецевого залишку (коксу) залежно від умов термодеструкції.

2. При підвищенні швидкості нагрівання ГЦВ відбувається переміщення ендотермічних піків та зони інтенсивної втрати маси волокна в область вищих температур. Це зумовлено відмінностями процесів термічних перетворень: повільне нагрівання сприятиме менш глибокому розкладанню полімеру та збереженню вуглецевмісної складової вихідної сировини.

3. При температурах $493\text{--}573\text{ К}$ відбувається глибока деструкція полімеру (наногрануляція), що супроводжується втратою маси, зниженням ступеня полімеризації, міцності волокна та утворенням великої кількості газо- й смолоподібних продуктів розкладання. У зазначеній області температур має прояв істотний вплив газоподібних продуктів розкладання на характер піролітичних перетворень целюлози, що забезпечує значне збагачення коксу вуглецем.

4. Установлено, що активна домішка не впливає на склад газоподібних продуктів піролізу та є важливим компонентом при формуванні структури й міцності вуглецевих волокон функціонального призначення.

Об'єктом подальших досліджень будуть процеси формування вуглецевих наноструктурних матеріалів при піролізі гідратцелюлозних волокон.

В результаті проведених досліджень установлена залежність термічних преобразований гідратцелюлозного волокна от условий карбонизации, масштабного фактора, наличия активной добавки.

Ключевые слова: гидратцеллюлоза, термодеструкция, карбонизация, углеродные волокна

The dependence of thermal transformation of hydrate cellulose fibers from the conditions of carbonization, scale parameters, availability of active additions has been studied.

Key words: hydrate cellulose, termodestruction, carbonization, carbon fibers

1. *Нанотехнология* в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований: Пер. с англ. / Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
2. *Редькин А.Н., Маляревич Л.В.* Получение углеродных нановолокон и нанотрубок методом сверхбыстрого нагрева паров этанола // Неорган. материалы. – 2003. – **39**, № 4. – С. 433–437.
3. *Harris P.J.F.* Carbon nanotube composites // *Int. Mat. Rev.* – 2004. – **49**, N 1. – P. 31–43.
4. *Terrones M.* Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications // *Int. Mat. Rev.* – 2004. – **49**, N 6. – P. 325–377.
5. *Раков Э.Г.* Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Российский химический журнал. – 2004. – **XLVIII**, № 5. – С. 12–20.
6. *Получение* углеродных наноматериалов из растительного сырья / Агабеков В.Е., Солнцев А.П., Жданок С.А. и др. // *Материалы I Междунар. научн. конф. «НАНО-2008»*. – Минск: Белорусская наука, 2008. – С. 425.
7. *Оптимизация* условий направленного синтеза углеродных нанотрубок / Филатов С.А., Ахремкова Г.С., Кучинский Г.С. и др. // *Материалы I Междунар. научн. конф. «НАНО-2008»*. – Минск: Белорусская наука, 2008. – С. 455.
8. *Фуллерены* – основа материалов будущего / Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П. и др. – К.: Адеф – Украина, Издательский дом, 2001. – 148 с.
9. *Гарбуз В.В., Захаров В.В.* Особенности образования и окисления углеродных наноструктурных материалов // *Наноструктурное материаловедение*. – 2007. – № 1. – С. 74–83.
10. *Фридман Л.И., Перлин В.А., Тарасова В.В.* Получение, свойства и применение углеродных волокнистых адсорбентов. – М.: НИИТЭХИМ, 1981. – 27 с.
11. *Скороход В.В., Уварова I.В., Рагуля А.В.* Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. – К.: Академперіодика, 2001. – 180 с.
12. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 368 с.
13. *Шестак Я.* Теория термического анализа, физико-химические свойства твердых неорганических веществ: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 240 с.
14. *Беймон Д.* Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1964. – 280 с.
15. *Жбанков Р.Г.* Инфракрасные спектры и структура углеводов. – Минск: Наука и техника, 1972. – 198 с.
16. *Коришун М.О., Газман Н.Э.* Аппаратура для количественного элементарного микроанализа. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – С. 84–96.
17. *Коришун М.О., Газман Н.Э.* Аппаратура для количественного органического микроанализа. Сообщение I (углерод и водород) // *Заводская лаборатория*. – 1946. – № 1. – С. 109–114.
18. *Козир М., Вайнберг Э.З., Михайлов Н.В.* Измерение плотности полимеров методом электромагнитного поплавок // *Высокотемпературные соединения*. – 1960. – **2**, № 3 – С. 444.
19. *Конкин А.А.* Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. – М.: Химия, 1978. – 424 с.
20. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров. – М.: Мир, 1967. – 328 с.
21. *Бричка С.Я.* Природные алюмосиликатные нанотрубки: структура и свойства // *Наноструктурное материаловедение*. – 2009. – № 2. – С. 40–53.