

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:547.458.8

ПОЛУЧЕНИЕ НЕТКАНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ПОЛОТЕН НА ОСНОВЕ ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВИСКОЗНЫХ ВОЛОКОН

© 2023 г. И. С. Макаров^{а,*}, А. Г. Смыслов^б, Д. Н. Черненко^а, М. И. Виноградов^а,
С. А. Легков^а, И. С. Левин^а, Н. А. Архарова^с, В. Г. Куличихин^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^бОбщество с ограниченной ответственностью “Линум”
454100 Челябинск, ул. Академика Королева, 48, оф. 67, Россия

^сФедеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”.
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук
119333 Москва, Ленинский пр., 59, Россия

*e-mail: makarov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.

После доработки 11.05.2023 г.

Принята к публикации 31.05.2023 г.

Предложен способ получения нетканых углеродных материалов путем постадийной термической обработки целлюлозного войлока. В качестве нетканых прекурсоров использовали полотна, сформированные иглопробивным методом из волокнистой льняной целлюлозы и вискозных волокон. Выбраны оптимальные соотношения компонентов для получения прекурсоров углеродных полотен на основе результатов по формированию нетканых полотен и термического анализа для различных смесевых составов. Показано, что содержание льняных волокон в системе должно быть не менее 50%. Вискозные волокна играют роль армирующего материала и на данный момент не могут быть полностью исключены из системы. С увеличением содержания льняной целлюлозы величина углеродного остатка возрастает. Механические свойства углеродного войлока обеспечиваются физической сеткой фрикционных и дисперсионных контактов между индивидуальными волокнами. При температурной обработке композиционного нетканого материала морфологические особенности прекурсорных волокон сохраняются. С помощью рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии определены межплоскостные расстояния углеродных слоев в углеродном материале. Доля углерода при температурной обработке до 1700°C составляет не менее 90%, после графитации до 2400°C чистота продукта превышает 99%. Максимальные значения углеродного остатка при этой температуре могут достигать 25–27%. Измерены коэффициенты теплопроводности углеродного войлока, полученные значения на 30% меньше по сравнению с показателями для углеродных тканей.

DOI: 10.31857/S2308112023700530, EDN: MLHCHY

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее популярными углеродными материалами являются волокна, ткани, порошки, гранулы и т.д. Их использование возможно в исходном виде, в качестве прекурсоров или наполнителей для композиционных изделий с высоким переделом. Менее известным углеродным продуктом является войлок, который получают из полотна-прекурсора путем термической обработки или формируют из готовых углеродных волокон. Если содержание углерода в волокнах превышает 99%, то их относят к графитированным углеродным волокнам [1]. Основные достоинства углеродных волокон — высокая прочность и жесткость, термическая и химическая стабильность в отсут-

ствии окислительной среды, хорошая электро- и теплопроводность, низкая плотность, незначительное термическое расширение при нагревании и т.д. [2, 3]. Свойства получаемых углеродных волокон зависят от типа прекурсора. Прекурсоры могут быть выполнены из сополимеров полиакрилонитрила, целлюлозы и пек- и ПАН-прекурсоров обладают высокими прочностными характеристиками [9, 10], а из целлюлозных прекурсоров — низкими значениями коэффициента термического расширения и теплопроводности, высокой термостойкостью, радиационной и химической стойкостью, сорбцией и т.п. [11]. Незначительное изменение линейных размеров углеродных волокон при нагревании открывает возможности по

использованию их в качестве армирующей фазы в композитах. Такие композиционные материалы более устойчивы к образованию дефектов вследствие меньшей разницы в коэффициентах термического расширения матрицы и наполнителя в широком температурном диапазоне эксплуатации изделия. Радиационная стойкость позволяет использовать углеродные материалы в “жестких” условиях излучений высокой интенсивности, например теплозащитных контурах атомных реакторов, авиастроении, космонавтике и т.д. Другие приоритетные направления использования углеродных материалов (в том числе нетканых) — медицина, химическая промышленность, строительство, спортивная индустрия и другие [12, 13]. Несмотря на то, что углеродный войлок заведомо имеет невысокие механические свойства по сравнению с углеродными тканями и нитями, он применяется для фильтрации горячих жидкостей и газов, теплозащиты различных объектов. Благодаря развитой межфазной поверхности при невысокой массе углеродный войлок является перспективным и полезным материалом.

Целлюлозные волокна, из которых формируют нетканые материалы, могут иметь натуральное природное происхождение (однолетние и многолетние растения) или быть продуктом переработки из растворов целлюлозы, а также ее производных (искусственные гидратцеллюлозные волокна). Среди гидратцеллюлозных волокон доминирующее положение занимают вискозные [14] и лиоцелльные волокна [15], а среди натуральных волокон наиболее интересными являются льняные и конопляные волокна в силу их структурных, механических и геометрических особенностей [16, 17].

В многочисленных работах [18–20] отмечается, что производство вискозных волокон сопряжено с использованием опасных реагентов в больших количествах, часть из которых не утилизируемые. В зависимости от степени проработанности процесса на одну тонну вискозных волокон требуется от 3 до 5.5 тонн реагентов (щелочь, сероуглерод, серная кислота и другие). Большие объемы выбросов сероуглерода, сероводорода, солей металлов и т.п. стали причиной либо закрытия, либо переноса большинства производств из Европы в Азию, где экологические требования к производствам более мягкие. Тем не менее, благодаря требованиям рынка объемы производства вискозных волокон остаются значительными.

В отличие от искусственных волокон процесс получения натуральных волокон сопровождается меньшим количеством выбросов, особенно углекислого газа. В процессе роста лен потребляет значительно больше углекислого газа, чем выделяется при его выращивании и первичной обработке, т.е. культура является депонирующей угле-

род [21]. Полная или частичная замена вискозных волокон на натуральные в текстильных материалах — интересное и перспективное направление. В работе [22] была рассмотрена возможность получения нетканых материалов на основе только натуральных волокон. Было показано, что использование льняных и конопляных волокон с длиной до 42 мм не позволяет получить бездефектный (монокристаллический) войлок. Применение льняных волокон большой длины нецелесообразно, так как приводит к значительному повышению цены получаемого материала. Для армирования войлока, состоящего из натуральных волокон, необходимы искусственные волокна с длиной не менее 60 мм и достаточной степенью извитости. Среди возможных способов получения нетканых полотен наиболее подходящей технологией оказалась иглопробивная. Целостность полотна обеспечивается созданием многочисленных точек контакта между микроволокнами.

Процесс карбонизации целлюлозных материалов обычно сопровождается использованием специальных веществ — катализаторов пиролиза и антипиренов [23–25]. Было показано, что применение таких катализаторов, как диаммонийфосфат и кремнийсодержащие соединения, позволяет существенно увеличить углеродный остаток при термической обработке прекурсоров [26, 27]. Пионерскими по получению графитированных волокон являются работы [28–30], в которых развиты оригинальные способы термической обработки волокон Лиоцелл.

Большая часть натуральных волокон находит применение в текстильной промышленности. Короткие волокна, образующиеся в технологическом процессе, — мало востребованный продукт. Однако, обладая недостаточной длиной, эти волокна содержат значительное количество целлюлозы, которую возможно использовать, например, для получения прядильных растворов из которых далее формируются гидратцеллюлозные волокна [31]. Кроме того, в ряде работ предлагается использовать очесы натуральных волокон в качестве прекурсоров углеродных сорбентов, материалов для электродов и т.д. [32–35].

Цель настоящей работы — разработка методики и получение из нетканых прекурсоров на основе льняной волокнистой целлюлозы (очесов) и вискозных волокон графитированного войлока, изучение его термического поведения при высоких температурах, выявление структурных особенностей углеродных полотен и их состава, определение плотности и других характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нетканые прекурсоры на основе льняной волокнистой целлюлозы и вискозных волокон фор-

Таблица 1. Результаты количественного химического анализа

Элемент	Содержание в образце, м.д.	
	льняные волокна	вискозные волокна
Al	228	44
Ca	899	105
Fe	130	69
K	102	132
Mg	260	12
Na	614	2785
Zn	13	38

мировали по иглопробивной технологии с плотностью 400 г/м². Льняные волокна в виде очесов со средней длиной до 25 мм получали согласно патенту [36] компании “Линум” (Россия) (линейная плотность 1.2 текс). Закостренность льняной волокнистой целлюлозы составляла 0.13 мас. %. Импортные вискозные волокна поставляла компания “Востокхимволокно” (Россия) (линейная плотность 3 денье). Средний диаметр льняных и вискозных волокон варьировался в диапазоне от 15 до 25 мкм.

Элементный химический состав волокон, оцененный с помощью эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ICPE-9000 фирмы “Shimadzu”, Япония), приведен в табл. 1.

Для всех полученных волокон, согласно ГОСТ [37–40], оценивали содержание альфа-фракции, смол и жиров, адсорбированной влаги, степень полимеризации. Результаты представлены в табл. 2.

Структуру углеродных нетканых материалов исследовали методами PCA, спектроскопии комбинационного рассеяния, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Для рентгеновской дифрактометрии использовали установку “Rigaku Rotaflex RU-200”, оснащенную вращающимся медным анодом (линейный фокус 0.5 × 10 мм, режим работы источника 50 кВ–100 мА, длина волны характеристического CuK_α-излучения λ = 1.542 Å, вторичный графитовый монохроматор), горизонтальным гониометром D-Max/V и сцинтилляционным детектором. Рентгеновскую

съемку производили в геометрии “на отражение” по схеме Брэгга–Брентано в режиме непрерывного θ–2θ сканирования в угловом диапазоне 5°–40°, скоростью 2 град/мин и шагом сканирования 0.04°. Измерения выполняли при комнатной температуре.

Размер кристаллитов оценивали по уравнению Шеррера [41]

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

Здесь D – средний размер кристаллов, K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера) в текущем исследовании равен 0.89, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах и в единицах 2θ), θ – угол дифракции (брэгговский угол).

Для прекурсорных льняных и вискозных волокон размер кристаллитов составляет 40, 42 и 35 Å соответственно. Сравнение значений индекса кристалличности, получаемых из дифрактограмм для натуральных и вискозных волокон, выявило, что для регенерированной целлюлозы они наименьшие.

Межплоскостные расстояния для графитированных полотен рассчитывали по формуле Вульфа–Брэгга

$$d = \lambda/(2\sin\theta), \quad (2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на конфокальном рамановском микроскопе “Senterra II” (“Bruker”) с лазером 532 нм, объективом ×50, разрешением 4 см^{–1} при комнатной температуре.

Морфологию поверхности волокон, составляющих углеродный войлок, исследовали методом низковольтной растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе “FEI Scios” (США) при ускоряющем напряжении менее 1 кВ в режиме вторичных электронов. Визуализацию углеродных слоев и оценку межслоевых расстояний осуществляли с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе “Osiris” (FEI, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Перед оценкой механических характеристик нетканых материалов полотна выдерживали при

Таблица 2. Содержание смол и жиров, альфа-фракции целлюлозы, влаги и степень полимеризации (средние значения) для вискозных и льняных волокон

Тип волокна	Средняя длина, мм	Смолы и жиры, %	Степень полимеризации	α-фракция, %	H ₂ O, %
Льняное	22.3 ± 3	0.37–0.59	>1000	95.5	5.4
Вискозное	65 ± 5	0.22–0.36	260	91.0	12.6

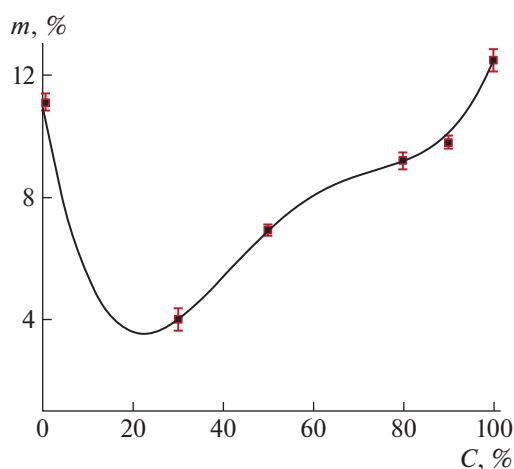


Рис. 1. Зависимость углеродного остатка при температуре 1000°C от содержания льняных волокон в смесевых композициях. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

комнатных условиях (влажность $\sim 60\text{--}65\%$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$) в течение 1 суток. Прочность на разрыв нетканых полотен определяли на разрывной машине “Instron 1122”. Из подготовленных полотен вырезали полоски длиной 5 см и шириной 1 см. Расстояние между зажимами (измерительная база) устанавливали на уровне 10 ± 0.01 мм. Метод оценки механических характеристик заключался в разрушении испытуемого образца в условиях одноосной деформации растяжения с постоянной скоростью движения пневматических зажимов, равной 1 мм/мин. Испытания проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Термическое поведение волокон исследовали методами ТГА и ДСК на приборе термического анализа “TGA/DSC1 Mettler Toledo” (Швейцария). Измерения проводили в тиглях из оксида алюминия объемом 70 мкл в диапазоне температур от 30 до 1000°C при скорости нагревания 10 град/мин. Расход инертного газа (аргон) составлял 10 см³/мин.

Коэффициент теплопроводности определяли на специально созданной установке на базе комбинированного цифрового прибора Щ 301-3 в соответствии с методикой МИ 00200851-125-2007 (методика определения коэффициента теплопроводности при температуре от 293 до 303 К) (“НИИГрафит”, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Длина волокон льняной целлюлозы и содержание в ней костры зависит от технологической подготовки образца. Обычно волокнистая целлюлоза включает целый набор волокон с различной длиной, где доля длинных волокон домини-

рующая. После разделения волокон на длинные (подходящие для текстильной переработки) и короткие волокна (очесы), последние остаются мало востребованным сырьем, содержащим существенное количество костры. Оригинальным решением по использованию очесов является формирование из них войлока. Перед формированием нетканого материала в объем льняных волокон добавляли необходимое количество вискозных штапельных волокон (армирующая войлок фазы), далее смесь механически перемешивали. В результате получали более-менее однородную систему волокон различной природы со случайным распределением целлюлозы II (вискозный штапель) в матрице нативной целлюлозы I. Объемная плотность и механические свойства нетканого материала определяются в значительной степени вискозными волокнами благодаря их большей длине и извитости.

Для выявления оптимальных соотношений компонентов в системе в работе [22] исследовали термическое поведение смесевых композиций. В результате было показано, что при введении в вискозный штапель небольшого количества натуральных волокон углеродный остаток при 1000°C снижается, что, вероятно, связано с изменением системы топологических контактов между вискозными волокнами. При содержании льняных волокон 20–30% значения углеродного остатка достигают минимальных значений. При дальнейшем увеличении доли натуральных волокон в вискозе происходит постепенное возрастание значений углеродного остатка. По достижении степени замещения вискозных волокон до 80–90% значения углеродного остатка практически достигают показателей, характерных для 100%-ных вискозных волокон. И хотя при термоллизе смесевых систем не использовали антипирены и катализаторы пиролиза, для систем исключительно из натуральных волокон удалось достигнуть максимальной массы коксового остатка, составляющей 12.5% (рис. 1).

К сожалению, образцы из 100% льна и смесей с содержанием 10% вискозных волокон не обладают достаточными механическими свойствами и склонны к дезинтеграции с образованием дефектов в полотне. Только при повышении доли вискозы до 30% удалось получить практически бездефектные опытно-промышленные образцы нетканых полотен шириной 1.6 м и поверхностной плотностью 200 и 400 г/м² (рис. 2). Белизна, органолептические и функциональные свойства позволяют говорить о высоком качестве сформированного войлока.

Термическое поведение опытно-промышленного образца исследовали методом ТГА. На рис. 3 приведены результаты, полученные для неткано-



Рис. 2. Фотография нетканого материала, содержащего 70% льняной волокнистой целлюлозы и 30% вискозных штапельных волокон.

го полотна того же состава и с аналогичной плотностью.

Вид кривой ТГА характерен для целлюлозных материалов [42, 43], и на ней можно выделить три участка, соответствующих различным процессам с разной интенсивностью, протекающим в образце при нагревании. На первом участке при линейном нагревании композиционного войлока до 200°C материал теряет 5–6% своей массы. На этой стадии целлюлоза теряет адсорбированную воду. Несмотря на присутствие в системе целлюлозы с различной структурой, а, следовательно, и

содержании влаги, на кривой ДТГ наблюдается один минимум в области 86°C (рис. 3б).

При дальнейшем нагревании войлока в диапазоне температур от 200 до 400°C протекают две конкурирующие реакции – дегидратация и деполимеризация целлюлозы [42]. На данном участке значительно снижается масса образца за счет удаления из системы углерода, кислорода и водорода в виде летучих газов (CO , CO_2 , CH_4 и т.д.) [44]. Регенерированная целлюлоза в большинстве случаев обладает менее упорядоченной структурой по сравнению с нативной целлюлозой. В связи с этим в войлоке, выполненном только из вискозы, деструктивные процессы начинаются при меньших температурах по сравнению с образцами, полученными из льна. Эволюция температуры начала пиролиза в зависимости от степени обработки льна отражена в работе [45]. После декортикации она составляет 297°C, а после обработки водой и котонизации льна увеличивается до 335°C. Для композиционного войлока описанные процессы начинаются в области 240°C и развиваются с небольшой скоростью потери массы. При температуре 300°C термические процессы принимают иной характер, и скорость потери массы образцом становится катастрофической. Максимальная скорость потери массы полотном наблюдается на кривых ДТГ в области 350°C.

Для высокотемпературного участка кривой ТГА (от 400 до 1000°C) наблюдается плавное уменьшение углеродного остатка из-за потери кислорода и водорода. Скорость снижения массы образцом для всего температурного диапазона практически одинакова. Величина углеродного остатка при максимальной температуре обработки у образцов, изготовленных только из льна или вискозных волокон, близка и составляет 11–12,5%. В отличие от образцов из моносырья для композиционных полотен углеродный остаток

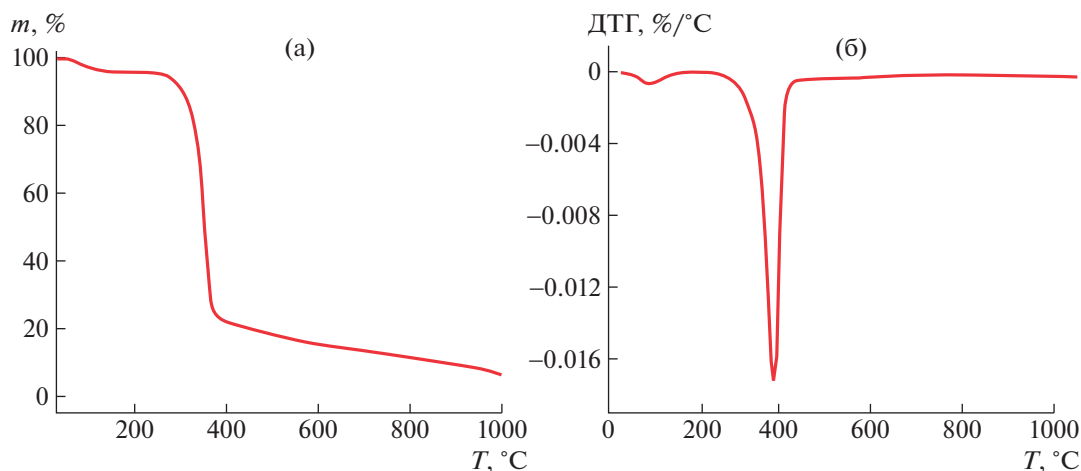


Рис. 3. Кривые ТГА (а) и ДТГ (б) для нетканых полотен, состоящих из 70% льняных и 30% вискозных волокон.

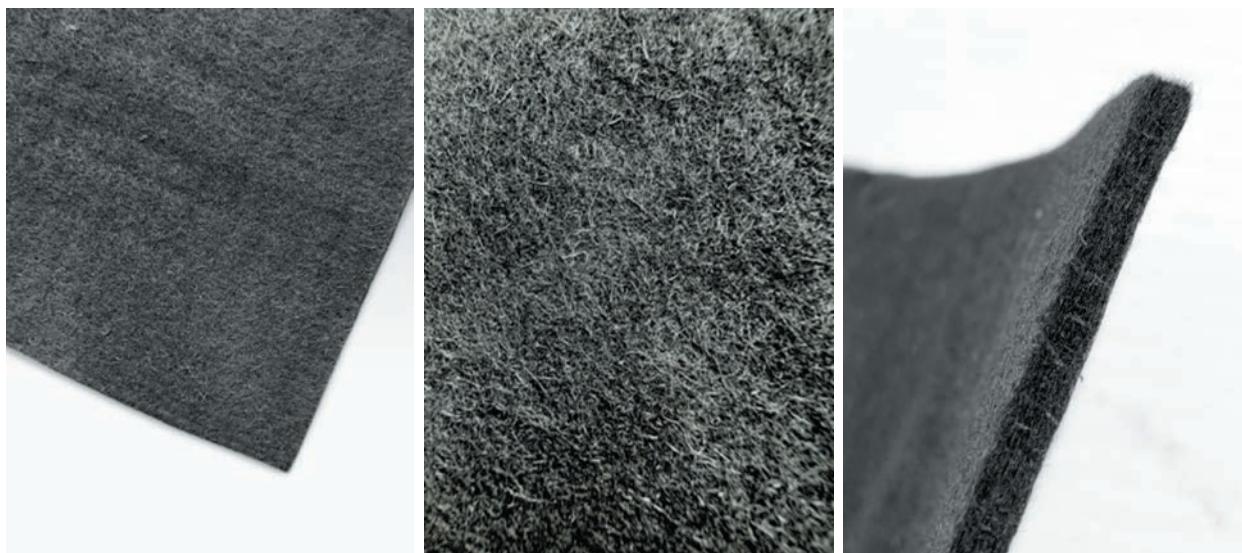


Рис. 4. Фотографии поверхности и торца углеродных полотен, полученных из прекурсорных полотен состава 70% льняных/30% вискозных волокон при термолизе до 2400°C.

меньше и изменяется от 7 до 9%, что связано со статистическим распределением натуральных и вискозных волокон в объеме войлока.

Углеродный войлок получают из целлюлозных нетканых материалов при высокотемпературной обработке (до 2400°C) с использованием, как и в случае углеродных волокон, специально выбранных температурных режимов, катализаторов пиролиза и антипиренов.

Содержание углерода в целлюлозе составляет 44.4%, что является целевым значением, к которому стремятся при карбонизации полимера. Для того, чтобы избежать потери углеродной массы, подбирают специальную среду, в которой происходит карбонизация и графитизация, а также специальные активные вещества, которые предотвращают процессы горения (антипирены) и катализаторы пиролиза [46]. Основными способами их использования являются введение в объем целлюлозы и нанесение их на поверхность. Концентрация ингибиторов горения и катализаторов пиролиза в целлюлозе не превышает нескольких процентов от массы полимера. Однако этих минимальных объемов активных веществ достаточно, чтобы сохранить значительную долю углерода.

К сожалению, подобранные путем проб и ошибок условия карбонизации пока не позволяют достигнуть максимального выхода по углероду, который не превышает 25%. В литературе описывается широкий выбор активных веществ для оптимальной карбонизации целлюлозы, однако они, как и используемые в данной работе, наравне с условиями переработки, являются ноу-хау и не подлежат раскрытию. В связи с этим, не останавливаясь на тонкостях переработки прекурсоров

в углеродный войлок, перейдем к рассмотрению характеристик материалов, полученных при температурах до 2400°C в печах, позволяющих реализовать заданную геометрию полотен шириной 1.6 м и плотностью 400 г/м². На рис. 4 представлены фотографии полученных углеродных полотен. Как видно, толщина углеродного полотна достигает 6 мм. После отжига углеродные волокна имеют практически такую же длину, что и в исходном предшественнике, т.е. дезинтеграции волокон не происходит. Это касается и системы зацеплений/контактов между волокнами, придающих “черному” войлоку достаточные монолитность и прочность, что позволяет их дальнейшую эксплуатацию, например, в качестве изоляционных материалов. Исследование морфологии графитированных полотен с помощью РЭМ дало возможность оценить характер сетки топологических контактов в войлоке (рис. 5).

Как следует из микрофотографий, диаметр образующих сетку филаментов изменяется от 3–5 до 10–15 мкм. Полотно содержит небольшую долю карбонизованной пыли и крупных частиц, которые являются следствием термического воздействия на короткие волокна, оставшуюся костру и т.д. Плотность сетки незначительно отличается от наблюдаемой для прекурсорных полотен. Форма прекурсорных льняных и вискозных волокон практически полностью отражается в карбонизованном волокне. Для льняных волокон с овальным (круглым) поперечным сечением после карбонизации углеродные волокна повторяют форму прекурсора. Похожая эволюция поперечного сечения происходит и для вискозных волокон с облакоподобной формой. Наблюдаемые на поверх-

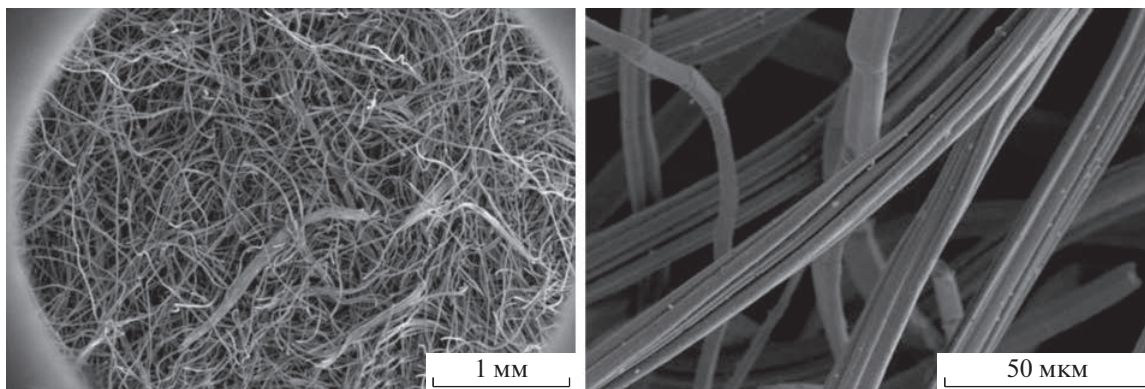


Рис. 5. Микрофотография углеродных волокон при разном увеличении в полученном при высокой температуре полотне.

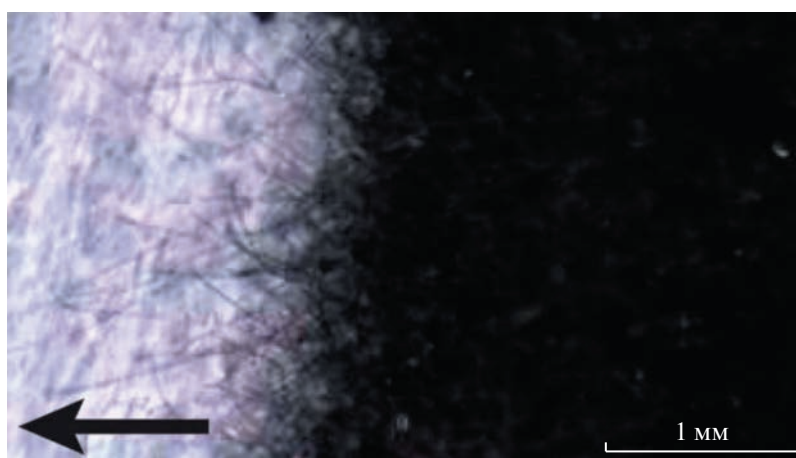


Рис. 6. Фотография зоны разрыва углеродного нетканого материала.

ности дефекты в виде наплывов и частиц, по всей видимости, связаны с карбонизацией низкомолекулярных примесей. В целом топография поверхности углеродных волокон подобна исходным волокнам, и ее можно охарактеризовать как шероховатую.

Для полученных нетканых углеродных полотен механическую прочность оценивали на разрывной машине. Часть разрушенного после разрыва образца показана на рис. 6.

Разрушение нетканого материала происходит за счет преодоления силы трения и дисперсионного взаимодействия между волокнами. При одноосном растяжении, реализуемом на разрывной машине, углеродные волокна, выскальзывая из узлов и системы контактов с другими волокнами, приобретают преимущественную ориентацию в направлении деформирования. Выявленное усилие разрыва полотна находится в диапазоне 0.60–1.30 Н.

Чтобы понять, какая структура сформировалась в углеродных волокнах после термической обработки при высоких температурах, зачастую используют метод рамановской спектроскопии. Анализ спектров позволяет сделать выводы о типе структуры, а именно турбостратной или кристаллитной. Для этого в спектрах комбинационного рассеивания оценивают интенсивность пиков, относящихся к графитовой и аморфной фазе. Это пики *G* и *D* соответственно. *G*-пик наблюдается при 1585 см^{-1} , а *D*-пик – при 1335 см^{-1} .

Измерения спектров комбинационного рассеивания углеродного полотна, полученного из прекурсора, состоящего из 70% льняных и 30% вискозных волокон (плотностью 400 гр/м^2), проводили в режиме непрерывного сканирования (рис. 7).

Спектры комбинационного рассеяния содержат полосы *D* и *G* при стандартных частотах 1335 и 1585 см^{-1} . Это означает, что испытуемый образец содержит как неупорядоченную фазу углеро-

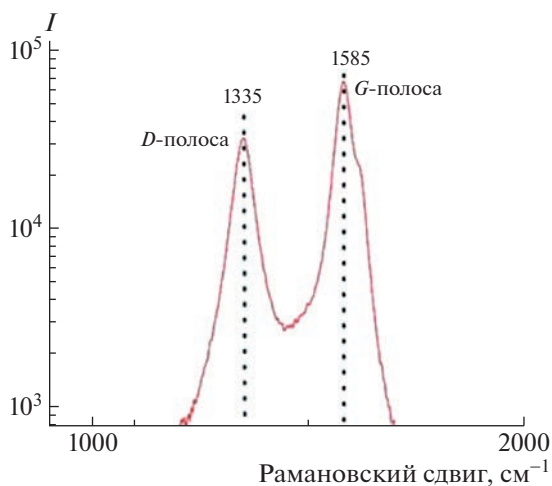


Рис. 7. Спектр КР углеродного войлока, полученного при 2400°C.

да, так и кристаллического графита. Низкая интенсивность *D*-полосы и, наоборот, высокая интенсивность *G*-полосы свидетельствуют о преобладании упорядоченной структуры в полученном углеродном материале.

Более детальную информацию о морфологии и структуре исследуемых волокон, составляющих углеродный войлок, удалось получить с помощью ПЭМ (рис. 8). Чтобы исключить присутствие инородных частиц в образцах, индивидуальные волокна были предварительно обработаны в ацетоне с применением ультразвуковой ванны и высушены.

Детальное изучение сколов углеродного волокна при последовательном увеличении изображения (рис. 8) позволило оценить межплоскостные расстояния между параллельными углерод-

ными слоями, средние значения которых равны 0.34 нм. Протяженность таких слоистых структур может превышать 100 нм, а ширина 10 нм. Углеродные ленты могут состоять из десятков графитоподобных слоев. Преимущественное направление ориентации слоев совпадает с упаковкой кристаллитов в микрофибриллах, т.е. вдоль оси волокна.

Использование метода РСА дало возможность получить информацию как о межслоевой периодичности, так и размерах упорядоченных областей. Дифрактограмма графитированного войлока, зарегистрированная в геометрии “на отражение”, представлена на рис. 9. На дифрактограмме видны два максимума в областях $2\theta \sim 26^\circ$ и 43° , которые соответствуют кристаллографическим плоскостям 002 и 100. Ширина рефлексов позволяет предположить присутствие в углеродном войлоке наравне с упорядоченной углеродной фазой разупорядоченных структур (аморфной фазы) [47]. Оценка межплоскостного расстояния между слоями (d_{002}) по уравнению Вульфа—Брегга показала, что оно составляет $\sim 0.34\text{--}0.343$ нм. Это соответствует данным, получаемым с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера, равен 2.5 нм.

Углеродные материалы с межплоскостным расстоянием d_{002} от 3.440 до 3.350 Å часто относят к графитизированному углероду [48]. Такие материалы являются гетерогенными по структурному составу, поскольку содержат как кристаллическую фазу графита, так и разупорядоченный углерод. Гетерогенность углеродного материала можно оценить за счет структурных различий между упорядоченной фазой и графитоподобной (не графитной) фазой [49]. Степень структурного порядка непосредственно связана с величиной меж-

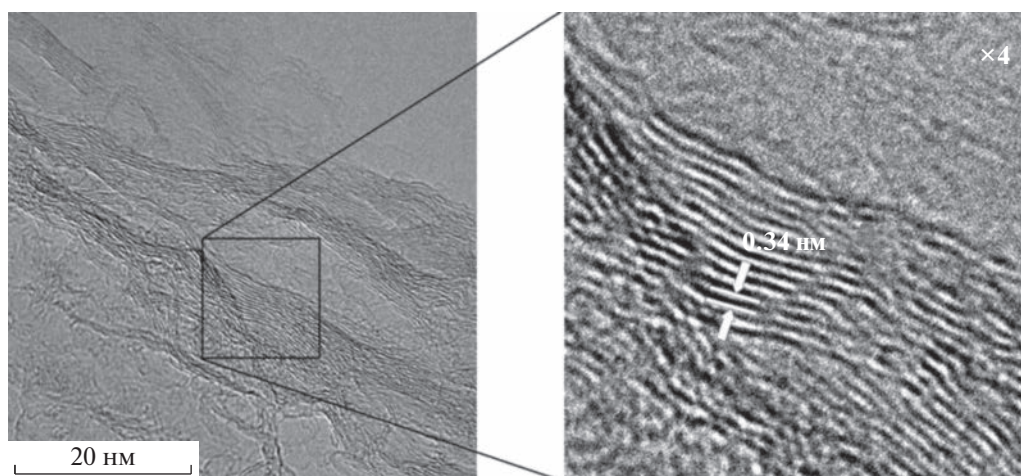


Рис. 8. ПЭМ-микрофотографии при разном увеличении скола углеродного волокна, выделенного из карбонизованного войлока.

плоскостного расстояния d_{002} (Å) и изменяется от нуля ($d_{002} = 3.354$ Å) для графита до единицы ($d_{002} = 3.440$ Å) для полностью разупорядоченного углерода. Для оценки степени графитации Γ в работе [50] предлагается следующее уравнение:

$$\Gamma = (3.440 - d_{002}) / (3.440 - 3.354) \quad (3)$$

Согласно этому уравнению, степень графитации полученного углеродного войлока варьируется в широком диапазоне с наиболее вероятным значением 0.465 (при $d_{002} = 3.4$ Å). В соответствии работы [51], основная часть карбонизованного войлока состоит из мелкокристаллических углеродных агрегатов. Что касается фазового состава, то согласно дифрактограмме, углеродный материал содержит набор углеродных структур от антрацита до графита с преобладающей долей метаантрацита [52].

Углеродным материалам зачастую предъявляют требования по химической чистоте, которая напрямую влияет на термическое поведение материала при эксплуатации. Для оценки чистоты полученного материала осуществляли отбор проб и контроль качества нетканых углеродных материалов на соответствие требованиям технических условий по методикам, изложенным ниже.

Контроль размеров куска войлока по основе и утку проводили по ГОСТ 29104.1 [53] для образцов, отрезаемых от каждого куска нетканого материала на расстоянии 50 мм от сшивки (при наличии таковой) и длиной 500 мм. Контроль содержания золы в войлоке проводили согласно ГОСТ 17818.4 [54]. Объемную плотность войлока определяли согласно ГОСТ Р ИСО 10119 Метод С [55]. Поверхностную плотность войлока оценивали по ГОСТ 29104.1 [53]. Содержание углерода рассчитывали по формуле

$$\omega_c = 100\% - \omega_{\text{зола}},$$

где ω_c — содержание углерода в исследуемом материале (%), $\omega_{\text{зола}}$ — содержание золы в нетканом материале.

В табл. 3 представлены значения содержания золы и углерода для графитированных нетканых материалов, полученных из нетканых полотен на основе льняной волокнистой целлюлозы и вискозных волокон при высокотемпературной обработке. Как видно, термическая обработка нетканых полотен, выполненных с использованием льняной волокнистой целлюлозы и вискозных волокон, при высоких температурах позволяет

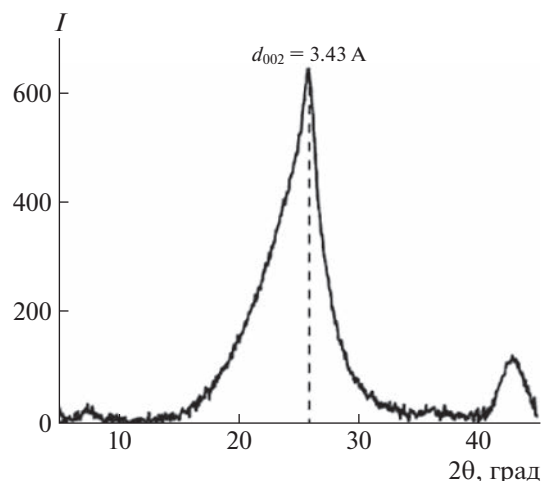


Рис. 9. Дифрактограмма графитированного войлока, полученного из прекурсорного полотна при температурной обработке до 2400°C (геометрия съемки “на отражение”).

достигать чистоты углеродных полотен более 99% (при температуре до 2400°C). Выявленные значения в несколько раз меньше наблюдаемых для антрацитов и графитных материалов природного происхождения, которые содержат до нескольких процентов золы неорганической природы. В состав такой золы могут входить оксиды кремния, алюминия, железа, незначительное количество щелочных и щелочноземельных элементов.

Одно из перспективных направлений применения углеродных нетканых полотен (гибкий войлок) — использование в качестве теплоизоляционного материала для промышленных высокотемпературных агрегатов. Важным параметром, определяющим возможность применения подобного класса материалов при создании тепловых узлов, является коэффициент теплопроводности.

Коэффициент теплопроводности на образцах материала определяли в соответствии с МИ 00200851-125-2007 (Методика определения коэффициента теплопроводности при температуре от 293 до 303 К). Значение коэффициента теплопроводности образцов композитных углеродных нетканых полотен на основе льняного сырья, армированного вискозной фракцией, оказалось равным 0.097 Вт/(м К). Его можно сравнить с коэффициентом теплопроводности углеродных графитированных тканей на основе гидратцеллюлозного сырья — 0.15 Вт/(м К). Благодаря низ-

Таблица 3. Значения содержания золы и углерода для графитированных нетканых материалов

Образец	Плотность, гр/м ²	Содержание золы, %	Содержание углерода, %
30% вискоза/70% льняные волокна	200	0.05	99.95
30% вискоза/70% льняные волокна	400	0.05	99.95

кой теплопроводности углеродная ткань, сложенная в пакеты из нескольких слоев, обладает высокими теплоизоляционными свойствами. Сочетание этой особенности ткани с высокой жаростойкостью в отсутствие окислительной среды позволяет с успехом использовать ее в качестве эффективного теплоизоляционного материала высокотемпературного нагревательного оборудования [27]. В связи с этим применение нетканого углеродного войлока в качестве теплоизоляционного материала видится крайне перспективным.

Продолжая сравнение с углеродными графитизированными тканями на основе гидратцеллюлозного сырья, можно предположить использование композитного углеродного нетканого материала в качестве армирующего наполнителя углепластиковых изделий антифрикционного назначения. Обеспечение самосмазывания в комплексе с низкой теплопроводностью играет исключительно важную роль в проявлении антифрикционных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые показана возможность получения композиционных прекурсорных нетканых материалов на основе льняной волокнистой целлюлозы и вискозных волокон по иглопробивной технологии и их графитизации при температурах до 2400°C. Показано, что на величину углеродного остатка влияет соотношение компонентов, которые характеризуются различным химическим составом и структурой. Определены диапазоны содержания сокомпонентов в полотнах, позволяющие получать материал с хорошими механическими свойствами и высоким выходом углерода. По совокупности различных показателей состав 70% лубяных и 30% вискозных волокон выбран в качестве наиболее приемлемого. Разработан метод карбонизации и графитации (при температурах до 2400°C) нетканых материалов с требуемой геометрией и плотностью 400 г/м². Несмотря на различия химического состава и структуры в используемых натуральной и регенерируемой целлюлозах, разработанные подходы по карбонизации и графитации нетканых прекурсоров дают возможность достигать высокого выхода по углероду.

С помощью методов оптической и электронной микроскопии выявлены структурные особенности сформированного углеродного войлока и составляющих его волокон. Карбонизованные вискозные волокна после термической обработки продолжают играть роль армирующей фазы и обеспечивают механическую целостность материала за счет физической сетки с узлами фрикционной и дисперсионной природы.

Оценка надмолекулярной структуры графитированного войлока методами РСА и ПЭМ позволила определить межплоскостное расстояние d_{002} между углеродными слоями, оно равно 0.34 нм. Показано, что углеродный войлок представляет собой совокупность углеродных фаз с различной степенью упорядоченности от аморфного углерода до графита с преобладающей долей мета-антрацита. Химическая чистота полученных углеродных материалов находится на высоком уровне и превышает 99% для войлока, подвергнутого температурной обработке при 2400°C.

Полученные графитизированные нетканые полотна обладают прочностью, которая дает возможность дальнейшего использования таких материалов в качестве теплозащитных элементов различных конструкций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Общества с ограниченной ответственностью "Линум" в рамках Договора гранта 4409ГС1/72609 от 28.12.2021 и в рамках государственного задания ИНХС РАН, а также в рамках государственного задания Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" в части электронно-микроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fitzer E., Edie D.D., Johnson D.J.* // Carbon Fibers Filaments and Composites. 1st ed. / Ed. by J.L. Figueiredo, C.A. Bernardo, R.T.K. Baker, K.J. Huttering. New York: Springer, 1989. P. 582.
2. *Torokhov V.G., Chukov D.I., Tcherdyntsev V.V., Sherif G., Zadorozhnyy M.Y., Stepashkin A.A., Larin I.I., Medvedeva E.V.* // Polymers. 2022. V. 14. P. 2956.
3. *Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Yu., Mironova M.I., Ozerin A.N., Kurkin T.S., Berkovich A.K., Frenkin E.I., Malkin A.Ya.* // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. № 4. P. 1099.
4. *Grishin D.F., Grishin I.D.* // Fibre Chem. 2019. V. 50. P. 514.
5. Пат. 2045472 Россия 1995.
6. Пат. 2256013 Россия. 2005.
7. *Daulbayev Ch., Kaidar B., Sultanov F., Bakbolat B., Smagulova G., Mansurov Z.* // South African J. Chem. Eng. 2021. V. 38. P. 9.
8. *Naslain R.* // Advanced Inorganic Fibers / Ed. by F.T. Wallenberger, R. Naslain, J.B. Macchesney, H.D. Ackler. Boston: Springer, 2000. P. 346.
9. *Ahn H., Yeo S.Y., Lee B.S.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 2863.
10. *Maksimov N.M., Toms R.V., Balashov M.S., Gervail'd A.Yu., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Kuzin M.S., Skvortsov I.Yu., Kulichikhin V.G., Chernikova E.V.* // Polymer Science. B. 2022. V. 64. № 5. P. 670.
11. *Makarov I.S., Golova L.K., Mironova M.V., Vinogradov M.I., Kulichikhin V.G.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 347. P. 012032.

12. Zaitsev A., Moisan S., Poncin-Epaillard F. // Cellulose. 2021. V. 28. P. 1973.
13. Lysenko V.A., Kriskovets M.V. // Fibre Chem. 2018. V. 50. P. 280.
14. Perepelkin K.E. // Fibre Chem. 2008. V. 40. № 1. P. 10.
15. Golova L.K., Makarov I.S., Matukhina E.V., Kuptsov S.A., Shambilova G.K., Kulichikhin V.G. // Polymer Science. A. 2008. V. 50. № 6. P. 665.
16. Nag S., Mitra J., Karmakar P.G. // Int. J. Agriculture, Environment and Biotechnol. 2015. V. 8. № 4. P. 805.
17. Kukin G.N., Soloviev L.N., Koblyakov L.I. Textile materials science (fibers and threads): Textbook for universities. 2nd ed. Moscow: Legprombytizdat, 1989. P. 352.
18. Golova L.K. // Ross. Khim. Zh. 2002. V. 46. № 1. P. 49.
19. Strunk P., Lindgren A., Eliasson B., Agnemo R. // Cellulose Chem. Technol. 2012. V. 46. № 9–10. P. 559.
20. Hernberg S., Tolonen M., Nurminen M. // Scandinavian J. Work, Environment & Health. 1976. V. 2. № 1. P. 27.
21. Gomez-Campos A., Vialle C., Rouilly A., Sablayrolles C., Hamelin L. // J. Clean. Prod. 2021. V. 281. P. 125177.
22. Пат. 2793403 Россия. 2023.
23. Wizon I., Robertson J.A. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1967. V. 19. P. 267.
24. Golova L.K., Makarov I.S., Bondarenko G.N., Mironova M.V., Berkovich A.K., Shandryuk G.A., Vinogradov M.I., Bermeshev M.V., Kulichikhin V.G. // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 2. P. 152.
25. Пат. 2258773 Россия. 2004.
26. Bai B.C., Im J.S., Lee Y.S. // Carbon lett. 2017. V. 23. P. 69.
27. Черненко Д.Н. Дис. ... канд. техн. наук. М.: НИИ-графит, 2015.
28. Пат. 2429316 Россия. 2010.
29. Пат. 2671709 Россия. 2017.
30. Пат. 2045472 Россия. 1995.
31. Пат. 2748551 Россия. 2021.
32. Fronczak M., Kowalik M., Bystrzejewski M. // Chemistry Select. 2018. V. 3. № 28. P. 8259.
33. Li H., Feng Y., Tang L., Yang F. // BioResources. 2021. V. 16. № 1. P. 1296.
34. Vukcevic M., Kalijadis A., Radisic M., Pejic B., Kostic M., Lausevic Z., Lausevic M. // Chem. Eng. J. 2012. V. 211–212. P. 224.
35. Li Ch., Sun M., Ji X., Han S., Wang X., Tian Y., Feng J. // J. Separ. Sci. 2019. V. 42. № 12. P. 2155.
36. Пат. 2779000 Россия. 2022.
37. ГОСТ 6840-78. “Метод определения содержания альфа-целлюлозы”.
38. ГОСТ 6841-77. “Целлюлоза. Метод определения смол и жиров”.
39. ГОСТ 25438-82. “Методы определения характеристической вязкости”.
40. ГОСТ 16932-93. “Целлюлоза. Определение содержания сухого вещества”.
41. Gindl W., Keckes J. // Polymer. 2005. V. 46. № 23. P. 10221.
42. Capart R., Khezami L., Burnhamb A.K. // Thermochim. Acta. 2004. V. 417. № 1. P. 79.
43. Mironova M., Makarov I., Golova L., Vinogradov M., Shandryuk G., Levin I. // Fibers. 2019. V. 7. P. 84.
44. Wu Ch., Wang Z., Huang J., Williams P.T. // Fuel. 2013. V. 106. P. 697.
45. Zimniewska M., Zbrowski A., Konczewicz W., Majcher A., Przybylski J., Matecki K., Wisniewski M., Kicinska-Jakubowska A., Mankowski J. // Fibres & Textiles in Eastern Europe. 2017. V. 25. № 3 (123). P. 26.
46. Пат. 2502836 Россия. 2013.
47. Cho S.Y., Yun Y.S., Jin H.J. // Macromol. Res. 2014. V. 22. № 7. P. 753.
48. Ergun S. // Carbon. 1968. V. 6. № 2. P. 141.
49. Franklin R.E. // Acta Crystallogr. 1951. V. 4. P. 253.
50. Seehra M.S., Pavlovic A.S. // Carbon. 1993. V. 31. № 4. P. 557.
51. Kwiecinska B., Suarez-Ruiz I., Paluszkievicz C., Rodrigues S. // Int. J. Coal Geol. 2010. V. 84. № 3–4. P. 206.
52. Kwiecinska B. // Prace Mineralogiczne. 1980. V. 67. P. 1.
53. ГОСТ 29104.1. “Ткани технические. Методы определения линейных размеров, линейной и поверхностной плотностей”.
54. ГОСТ 17818.4-90. “Графит. Метод определения зольности”.
55. ГОСТ Р ИСО 10119. “Волокно углеродное. Методы определения плотности”.