

УДК 543.51; 544.173

ISSN 1729-4428

Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.І. Федоришин

Фізико-хімія поверхні вуглецевих волокон, підданих термічній і механічній діям

*Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Вивчено вміст водних, кислотних і лужних витяжок вуглецевих волокон, досліджено характер змін властивостей волокон за різних кінцевих температур термообробки, подальшої термічної дії та механічного руйнування при активаційній технології і терті. В залежності від кінцевої температури термообробки, часу, попередньої механічної активізації та термомеханічної дії, на поверхні ВВ утворюються різні кисневі комплекси.

Ключові слова: карбонове волокно, температура термообробки, термомеханічна дія, кисневі комплекси.

Стаття поступила до редакції 11.02.2008; прийнята до друку 15.06.2008.

Вступ

Відомо [1-6], що вуглецеві волокна є ефективними наповнювачами композитних матеріалів конструкційного призначення на основі полімерних, вуглецевих, керамічних та металевих матриць. Фізичку вуглецевографітних матеріалів розглянуто в [7, 8]. Разом з тим, наявність різних сполук, особливо кисню з карбоном, на поверхні вуглецевих волокон визначає адгезію волокна до матриці, механізми мастильної дії композиту тощо. Хімію поверхні вуглецевографітних матеріалів розглянуто в [9-29].

Згідно [9-29], елементний склад вуглецевих волокнистих матеріалів (ВВМ) складатися С, О, Н (на основі гідратцелюлози(ГЦ)), С, О, Н, N, S (на основі поліакрилонітрилу (ПАН)) та із залишків речовин мінерального походження (зола). Співвідношення числа атомів С:Н становить (19,7-23,9):1. Домішкові елементи: В, Р, Na, Ca, Al, Cu, Zn, Si, Ti, Mg, Fe.

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

І. Експериментальна частина

Об'єкти досліджень. Досліджували частинно карбонізовані, карбонізовані та графітовані волокна, які були отримані з гідратцелюлозної тканини (ГЦ-тканини) просочуванням 20% водним розчином суміші антипіренів $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1:1). Оброблену антипіренами тканину ГЦ-1 (волокно ОГЦ-1) відпалювали за двома технологіями: 1) в середовищі природного газу (CH_4) 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 низькомодульні частинно карбонізовану (УТ-4), карбонізовану (УТМ-8) та графітовану (ТГН-2м) тканини. ТГН-2м містила: 96 – 99,5% С; 0,5 – 1,2% золи; 0,2 – 0,3% В; 0,1 – 0,2% Р у вигляді сполук.

2) Оброблену антипіренами тканину ГЦ-2 (волокно ОГЦ-2) термооброблювали в N_2 за 723 ± 20 К із протягуванням через руркову піч опору «Таммана» зі швидкістю 150 м за годину (тканина ТГН-Т-450) із наступною відмивкою - операцією видалення вільних поверхневих сполук (вуглецева тканина ТГН-Т-450-В) – і подальшим відпалюванням

в N_2 при температурах (1123, 1473, 1623, 1873, 2273, 2573, 2673) ± 50 К. Відповідно отримували вуглецеві тканини: ТГН-Т-850; ТГН-Т-1200; ТГН-Т-1350; ТГН-Т-1600; ТГН-Т-2000; ТГН-Т-2300; ТГН-Т-2400. Досліджувані низькоміцні, низькомодульні волокна тканин ТГН-Т мали близькі фізико-механічні характеристики: діаметр $d_b = 9 - 12$ мкм, відносне подовження при розриві $\varepsilon = 2 - 5\%$, міцність при розтягуванні $\sigma_b = 0,3 \pm 0,05$ ГПа, модуль пружності $E_b = 30 \pm 10$ ГПа. Схеми процесу термообробки вихідних ГЦ-волокон приведені на рис. 1.

Тканини різали на шматки $\sim 4 \times 4$ см і подрібнювали 3 хв. у дробарці МРП-1 при 7000 обертів руху ножів за хвилину. Таким чином отримували дисперсії вуглецевих волокон, розподілені за законом Вейбулла за довжинами в межах 20 – 1500 мкм з основною фракцією 300 – 600 мкм. Потім, оброблені таким чином, волокна додатково піддавали інтенсивному механічному руйнуванню у кульовому млинку протягом 70 год. Робоча частина камери кульового млінка була виконана з термообробленої сталі 45 (HRC 60) діаметром 65 мм і висотою 25 мм; кількість кульок зі сталі ШХ-15 (HRC 60) діаметром 12,7 \pm 0,05 мм дорівнювала 35; число обертів 20-30 за хвилину; газове середовище – вологе повітря.

Завдання вирішували полярографічним та УФ-спектроскопічним методами досліджень водних і спиртоводних витяжок, рН-метрією та кислотно-лужним потенціометричним титруванням водних, кислотних і лужних витяжок. Перед аналізом пробу ВВ переводили у розчин м'якими реагентами (вода, розведені розчини кислот і лугів), щоб запобігти руйнуванню волокон.

Полярографічний аналіз. Зйомка полярограм витяжок із вихідних вуглецевих 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).

УФ-спектроскопія. УФ-спектри водних і спиртоводних витяжок вуглецевих волокон вивчали на приладі СФ-16 в інтервалі довжин хвиль 195 - 650 нм.

рН-метричний аналіз проводили з метою вивчення зміни кислотних і лужних продуктів, які можна виділити з карбонових волокон, при термомеханічній дії на них. рН водних витяжок із волокон знімали на рН-мілівольтметр марки рН-121 після 15 хв. екстракції у бідистильованій воді при 293 К (модуль ванни 33).

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

II. Результати та обговорення

Полярографічний аналіз. 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 водних 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+} . Якісний полярографічний аналіз методом добавок дозволив виявити вміст Zn^{2+} в 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 ВВ, тобто $\sim(4-8) \cdot 10^{-3}\%$. На полярограмах ТГН-Т та ТГН-2м аналогічний пік відсутній.

Оскільки ВВМ УТ-4, УТМ-8 та ТГН-Т виготовлені з різних марок ГЦ та за різними технологіями (ТГН-Т з відмивкою від каталізаторів карбонізації після 723 К, а УТ-4 і УТМ-8 – ні), то наявність йону Zn^{2+} ймовірно пов'язана з вихідними матеріалами та кількістю золи (УТ-4 \sim 21%; УТМ-8 \sim 22%; ТГН-Т \sim 3%).

УФ-спектроскопія. В УФ-спектрах водних і спиртоводних витяжок ВВ 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, - CONH₂, >C=O, - COOC₂H₅ тощо).

Якісний аналіз проведений на деякі катіони й аніони. Результати дозволили зробити висновок про відсутність у витяжках вихідних ВВ водних розчинів чутливої кількості CO₃ (CO₂) (проба з HCl і SrCl), CO (проба з PdCl₂), CN (проба з AgNO₃), що не заперечує наявність CO і CO₂ у вигляді різних стійких комплексів, щільно зв'язаних з поверхнею вуглецевих волокон.

Йони тяжких металів якісно не визначали, тому що їх відсутність виявлена полярографічним аналізом. Проба з епіохромом виявила наявність малої кількості Ca²⁺ (більше в УТ-4 та УТМ-8, ніж в ТГН-Т), що, ймовірно, пов'язано з вихідними ГЦ-волокнами та кількістю золи в ВВ.

Додатково проведено якісний аналіз за допомогою обробки жорсткими реагентами ВВ 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 HNO₃ та 4н H₂SO₄. У сильно кислому сульфатному розчині можна очікувати лише визначення йонів Ca²⁺. Йон Ca²⁺ знайшли висадженням при нагріванні з розчину у вигляді CaCO₃ за допомогою насиченого розчину Na₂CO₃, у вигляді CaC₂O₄ за допомогою розчину (NH₄)₂C₂O₄, у вигляді CaK₂[Fe(CN)₆] за допомогою K₄[Fe(CN)₆].

У пробах також знайдено йони Na⁺ дією розчину CH₃COOH + UO₂(CH₃COO)₂. Йонів K⁺ не виявлено за допомогою Na₃[Co(NO₂)₆] + CH₃COONa. Спроба знайти у витяжках H₂SO₄ і HNO₃ йони Al³⁺ і Zn²⁺ осадженням гідроксидів дією NaOH (рН = 4-5) або AlPO₄, Zn₃(PO₄)₂, або Na₂HPO₄ не дали позитивних результатів. Присутність Cu²⁺ висадженням Cu₂[Fe(CN)₆] при дії K₄[Fe(CN)₆] (після осадження Ca²⁺ у вигляді CaC₂O₄) не виявлено, незважаючи на

те, що реакція надчутлива до Cu^{2+} .

У витяжках не виявлено фосфору у вигляді PO_4^{3-} і кислих гідрофосфатів: проба з $\text{NH}_4\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$ та з $\text{MoCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Для УТ-4 і УТМ-8 пробою на H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та $(\text{HPO}_3)_n$ аргентум (I) нітратом не виявлено осадів Ag_3PO_4 (жовтого кольору) та $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Разом з тим проби викликали зсідання осаду яєчного білка, що підтвердило наявність циклічних і лінійних поліфосфорних кислот $(\text{HPO}_3)_n$, H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та їх солі не дали подібної реакції.

Проба на бор у формі BO_2 , BO_3 , B_4O_7 проведена в азотнокислому розчині за допомогою BaCl_2 . Спостерігалось осадження бору у вигляді невеликої кількості білого осаду $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, оскільки реакція чутлива на велику концентрацію бора. Проба з $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ і переведення сполук бора у леткий стан $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ виявила наявність бора у витяжках УТ-4 та УТМ-8.

pH- метричний аналіз. В табл. 1 і 2 наведені результати досліджень впливу типу (X_1), партії (X_2), операції відмивки (X_3) волокна та його насипної густини (X_4) після дроблення в дробарці МРП-1 5-15хв. при 7000 об/хв., часу (X_5) та температури (X_7) експозиції, модуля ванни (X_6). Дисперсійний аналіз і ранжування факторів дозволив розташувати їх у ряд збільшення впливу на pH водних витяжок:

$$X_2 < X_6 < X_7 < X_5 < X_3 < X_1 < X_4.$$

Найбільший внесок у зміну pH водних витяжок

ВВ вносять насипна густина волокна (тобто час дроблення) та тип волокна (тобто вихідне полімерне волокно, технологія та кінцева температура термообробки), менший внесок – відмивка, час та температура експозиції витяжки, а найменший внесок – від модуля ванни та партії ВВ. Значних ефектів взаємодії факторів за зменшенням впливу на pH водних витяжок виявлено три: $X_1X_4 > X_1X_3 > X_5X_6X_7$. pH водних витяжок частково карбонізованих волокон лежить в межах 4,8-6,4, карбонізованих 6,4-7,8, графітованих 7,3- 8,3 (табл. 1 і 2).

Порівняння pH ВВ на основі ПАН і ГЦ показує, що вихідні ВВ на основі ГЦ мають більш високі значення pH водних витяжок (7,8-8,2 для ГЦ і 7,3-7,9 для ПАН) (табл. 2). Покриття графітованого ВВ ТГН-2м піровуглецем (ВВ ТМП-3) привело до зменшення pH: активний мілкодисперсний і менше впорядкований вуглець має значну частину кислих продуктів. Така ж закономірність спостерігається при переході від ВВ на основі ПАН до ВВ на основі кополімера ПАН-ГЦ (табл. 2). Відмивка частково карбонізованих волокон від солей-каталізаторів карбонізації і модифікації сильно збільшує pH, а для карбонізованих волокон навпаки – зменшує pH водних витяжок.

Таким чином, у першому випадку відмиваються кислі агенти, а у другому – основні. Збільшення температури і часу експозиції вихідних ВВ сприяє

Таблиця 1

Вплив технологічних параметрів вихідного вуглецевого волокна та параметрів експозиції на pH водних витяжок

Вуглецеве волокно (X_1)	Партія (X_2)	Операція відмивки (X_3)	Насипна густина, $\text{кг}/\text{м}^3$ (X_4)	Час експозиції у воді, хв. (X_5)	Модуль ванни (X_6)	Температура експозиції, К (X_7)	pH
УТ-4	1	-	-	15	33	290	4,85±0,02
УТ-4	1	+	-	15	33	290	5,80±0,02
УТ-4	2	-	-	5	150	295	6,35±0,03
УТ-4	2	-	80	5	150	295	6,05±0,03
УТМ-8	1	-	-	15	33	290	7,78±0,03
УТМ-8	1	+	-	15	33	290	7,07±0,03
УТМ-8	1	-	-	60	33	290	7,98±0,04
УТМ-8	1	+	-	60	33	290	7,05±0,03
УТМ-8	1	-	-	15	33	353	8,29±0,04
УТМ-8	1	-	-	60	33	353	8,63±0,04
УТМ-8	2	-	-	15	33	290	7,20±0,03
УТМ-8	3	-	40	5	150	295	7,05±0,03
ТГН-2м	1	-	-	15	33	290	7,80±0,03
ТГН-2м	2	-	-	5	150	295	7,57±0,03
ТГН-2м	2	-	40	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

вимиванню основних реагентів, при цьому зростає їх гідроліз.

З метою вивчення природи продуктів водяних витяжок, зразки УТМ-8 були оброблені розведеними розчинами (10М) НСІ і КОН (табл. 3). Оскільки у даному випадку порівняння абсолютних значень рН не має фізичного смислу, то давали оцінку за величиною зміни рН.

Результати, які наведені в табл. 3, дозволяють стверджувати, що продукти, які вимиваються з вихідних ВВ, мають амфотерний характер, вірніше, буферний з перевагою основних властивостей. Такого роду дії можна віднести до розчинів солей слабких кислот типу Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ і т.і., які гідролізуються за основним типом:

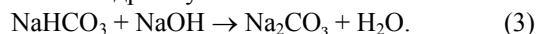


При додаванні до такого розчину кислоти гідроліз

посилюється і кислота витрачається за схемою:



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



Таким чином, результати експерименту доводять, що у водних витяжках ВВ є солі слабких кислот, найбільш імовірно борної та карбонатної, які присутні у розчинах у дуже малих кількостях (CO_3^{2-} аніон якісно не виявлений). Тому, для аналізу речовин, які мають наявні кислотно-основні властивості, використовуємо чутливий метод кількісного аналізу потенціометричне титрування.

Потенціометричному аналізу піддали всі вихідні модифіковані волокна. Потенціометричні криві титрування 0,02н NaOH та 0,02н НСІ водних витяжок декількох ВВ показані на рис. 2. Характер зміни рН

Таблиця 2

Результати рН-метричних досліджень* водних витяжок вихідних вуглецевих волокнистих матеріалів

Вуглецевий волокнистий матеріал	Вихідний волокнистий матеріал	Кінцева температура термообробки ВВ, К	рН
УТ-4	ГЦ	723	4,85 ± 0,02
УТМ-8	ГЦ	1123	7,20 ± 0,01
Урал Т-15	ГЦ	1773	7,37 ± 0,04
ДЭА	ПАН	2073	7,30 ± 0,01
Урал Т-24	ГЦ	2673	7,85 ± 0,02
ТГН-2м	ГЦ	2673	7,80 ± 0,02
ТМП-3	ГЦ	2673	7,27 ± 0,04
ВМН-4	ПАН	2673	7,42 ± 0,04
ЛУ-2	ПАН	2673	7,30 ± 0,04
Повсть	ПАН	2873	7,90 ± 0,04
Повсть "Мтилон"	КПАН+ГЦ	2873	7,27 ± 0,04
ТГН-Т	ГЦ	1123	6,50 ± 0,04
ТГН-Т	ГЦ	1873	7,77 ± 0,03
ТГН-Т	ГЦ	2673	8,20 ± 0,02

*експозиція 15 хв. при 293 К, модуль ванни 33

Таблиця 3

Зміна рН водних, кислих та лужних витяжок УТМ-8 у залежності від часу обробки

Реагент	Вихідний рН	ΔрН	
		15 хв.	60 хв.
H ₂ O	6,42	+0,90	+0,97
НСІ	5,22	+2,10	+2,33
КОН	8,75	-0,98	-1,01

при титруванні НСІ водних витяжок для більшості волокон однаковий: криві виявляють явний стрибок рН при рН = 4,75-5,25 і близькі за формою.

Для ВВ з $T_k > 1473$ 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 водних витяжках ВВ. Витяжки з ВВ з $T_k < 1400$ К [УТ-4 ($T_k = 723$ К), УТМ-8 ($T_k = 1123$ К), ТГН-Т ($T_k = 1123$ К)] викликають особливий інтерес (рис. 2, криві 1,2,3). Зразок УТ-4 єдиний, який дає кислу витяжку. Криві титрування 0,1н NaOH водної витяжки УТ-4 мають два явно виражені стрибки рН при рН = 8 та рН = 10,5 (рис.2, крива 1).

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: $pK_1 = 6,8$; табличне значення $[pK_1]_{\text{табл}} = 6,4$ (відхилення від табличного 5,9%). Другий стрибок рН відповідає титруванню борної кислоти: $pK_2 = 9,4$; табличне значення $[pK_2]_{\text{табл}} = 9,3$ (відхилення від табличного 1,1%). За цими даними визначаємо вміст у розчині H_2CO_3 : 4,2 мг-екв./л, H_3BO_3 - 9,1 мг-екв./л (0,3% В).

Підтвердити ці дані можливо непрямым титруванням суміші розчинів з гліцеролом (рис. 2, крива 1). У цьому випадку борна кислота перетворюється у борногліцеролову (більш сильну, ніж H_3BO_3). H_2CO_3 та H_3BO_3 титруються сумісно: на кривій спостерігається один чітко окреслений стрибок рН при 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 НСІ не дає стрибків рН.

Для зразка УТМ-8 ($T_k = 1123$ К) картина змінюється на протилежну: титрування витяжки NaOH не дає стрибка рН, а НСІ - стрибок рН при рН = 5. Це дозволяє припустити ($pK = 14 - pN_{1/2} = 9$), що титрується сіль борної кислоти, кількість якої оцінюється приблизно 0,2 мг-екв./л. Зразок ТГН-Т ($T_k = 1123$ К) не титрується НСІ, але за кривою титрування NaOH можна припустити наявність у розчині карбонатної кислоти ($pK = pN_{1/2} = 7,2$) у кількості 0,9 мг-екв./л. Титрування витяжок волокон ТГН-Т з $T_k > 1123$ К дозволило визначити вміст солей карбонатної кислоти 0,7; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2 мг-екв./л відповідно для $T_k = 1473$; 1623; 1873; 2273, 2573 та 2673 К.

Аналіз результатів потенціометричного титрування та рН-метрії. Зіставлення результатів потенціометричного титрування та рН-метрії різних волокон дозволяє виокремити дві схеми процесу термообробки гідратцелюлозних волокон і, відповідно, отримання водних витяжок (рис.1).

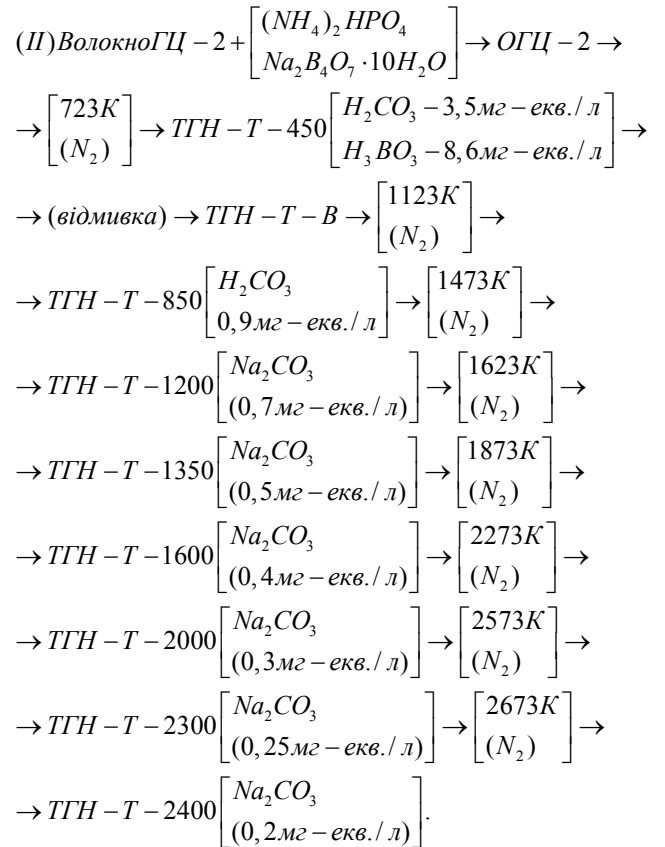
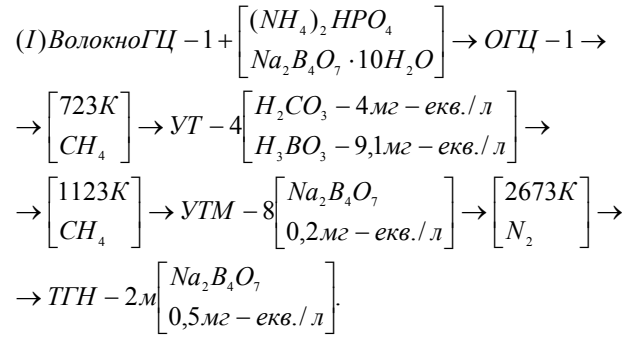
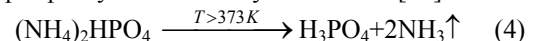
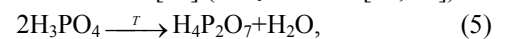


Рис. 1. Схеми процесу термообробки вихідних гідратцелюлозних волокон : I – тканина ГЦ-1; II – тканина ГЦ-2.

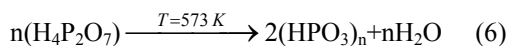
Використовуючи [30-35], розглянемо послідовність перетворення антипіренів $(NH_4)_2HPO_4$ і $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, що нанесені на вихідне волокно, в процесах термообробки ГЦ-волокна та вуглецевого волокна від 723 до 2673 К. Зі збільшенням температури вище 373 К $(NH_4)_2HPO_4$ розкладається на ортофосфатну монокислоту та амоніак [32]:



За 486 К ортофосфатна кислота (температура топлення $T_T = 316$ К [32]) вже втрачає $\frac{1}{2}H_2O$ [32] і за 473 К [33], 533 К [32] утворюється димер пірофосфатної кислоти [33] (із $T_T = 334$ К [30, 32]):

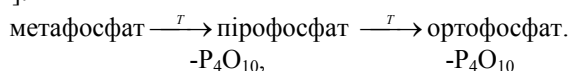


з якої при 573 К [32,33] утворюються полімери циклічної метафосфатної кислоти із загальною формулою $H_nP_nO_{3n}$ [30], де $n = 3 - 8$ [31]:

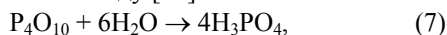


Полімери $(\text{HPO}_3)_n$ мають $T_T \sim 313\text{ K}$ і $T_{\text{кип.}} \sim 1073\text{ K}$ [32]. При подальшому підвищенні температури конденсація приводить до зростання молекулярної маси, зшивки ланцюгів метафосфатної кислоти. Високомолекулярна $(\text{HPO}_3)_n$ при охолодженні досягає стану скла і містить лінійні макромолекули зі зв'язаних у ланцюги фосфатних тетраедрів ($n \leq 90$) та циклічні полімери з $n \geq 3$ [33]. І при подальшому підвищенні температури полімер $(\text{HPO}_3)_n$ втрачає H_2O до утворення фосфатного ангідриду P_4O_{10} [33]. При сильному нагріві 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 $T_T = 315,5\text{ K}$ [30-32].

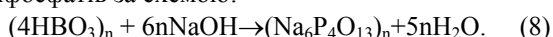
У разі утворення поліфосфатів на поверхні вуглецевих волокон при нагріванні відбувається поступовий перехід із відщепленням P_4O_{10} за схемою [31]:



Солі метафосфатних кислот теж існують у полімерній формі, в т. ч. і фосфат бору $(\text{BPO}_4)_n$ ($T_T = 1723\text{ K}$) у вигляді тривимірної сітки [33]. Поліфосфатні і поліметафосфатні кислоти та їх солі утворюють на вуглецевому волокні фазу скла [31]. При гідратації циклічної $(\text{HPO}_3)_n$ утворюються, в першу чергу, полімери лінійної структури. У водних розчинах або при контакті з вологою P_4O_{10} інтенсивно поглинає воду [33]:



а поліфосфатні та поліметафосфатні кислоти при кімнатній температурі ступенями, повільно (місяцями) приєднують воду, перетворюючись у H_3PO_4 [31]. Підтвердженням цього явища є утворення на поверхні виробів із композиту на основі ПТФЕ+20% вуглецевого волокна УТМ-8, отриманого в присутності $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ за $T_K = 1123\text{ K}$ у середовищі CH_4 , крапель'язкої, добре розчинної у воді, прозорої рідини при зберіганні їх $\sim 0,5$ років у вологому приміщенні. Якісні реакції цієї рідини з AgNO_3 ; $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$; $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$ та яєчним білком показали на йон $(\text{PO}_4)^{3-}$. Фосфати теж повільно гідролізуються у воді. Враховуючи це, можна стверджувати, що у розчинах витяжок із вуглецевих волокон буде відсутня вільна фосфатна кислота і при титруванні фосфати не виявляються, при цьому враховуємо і процес утворення поліфосфатів за схемою:



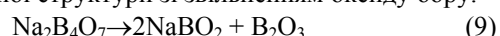
Ці процеси добре відбиваються на кривих титрування.

Відомо [36], що бор при високотемпературному піролізі волокон активно взаємодіє з найбільш реакційно здатним неупорядкованим вуглецем. За даними ІЧ-спектроскопії [37], при піролізі 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 при термообробці

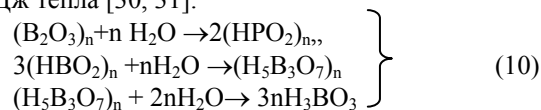
вуглецевих волокон, отриманих із ГЦ і ПАН-волокон. Ці процеси приводять до того, що за $T_K = 873 - 1073\text{ K}$ утворюється активний вуглець. Чим більше легких сполук відокремлюється від волокна, тим більше утворюється активного вуглецю й, як наслідок, зростає взаємодія вуглецю з бором і сполуками фосфору.

Ці перетворення тетраборату натрію, який вводиться як антипірен та каталізатор карбонізації, можна узагальнити за наступною схемою [30-34]. Антипірен $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ втрачає 10 молекул води вже за $T_K < 673\text{ K}$ [32]. Тоді перетворення антипірену за $T_K > 673\text{ K}$ слід розглядати для $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, який має $T_T = 1014\text{ K}$ [32] і температуру розкладу $T_{\text{кип.}} > T_{\text{розкл.}} = 1848\text{ K}$ [32]. За низьких температур (до 923-973 K) відбувається розклад тетраборату та зміна кристалічної структури зі звільненням оксиду бору:

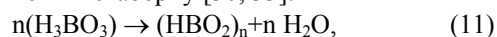


Оскільки температура м'якшення скла B_2O_3 $T_M \sim 873\text{ K}$, температура топлення кристалів $T_T \sim 567\text{ K}$ [32], 573 K [30] та 723 K [31], 738 K [32, 33] і температура кипіння $T_{\text{кип.}} = 2133\text{ K}$ [32], 2523 K [31], тому при термообробці при $T_K \geq 723\text{ K}$ ГЦ-волокна з просоченням тетраборатом натрію, B_2O_3 буде знаходитися у стопленому вигляді і при охолодженні буде утворювати фазу скла [31].

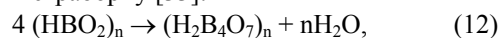
B_2O_3 при взаємодії з H_2O утворює різні поліметаборні кислоти і при подальшому приєднанні води утворюється ортоборна кислота з виділенням 76,5 кДж тепла [30, 31]:



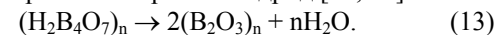
Оскільки реакції (10) проходять із великою ймовірністю, то вуглецеві волокна ГГН-Т ($T_K = 723\text{ K}$) дають у водній витяжці $\text{pH} < 7$. За нагріванні H_3BO_3 починає розкладатися за $T > 343\text{ K}$ і втрачає вже за 573 K 1,5 молекули H_2O [32], при подальшому нагріванні ортоборна кислота конденсується в метаборну [30, 33]:



і далі - в тетраборну [33]:



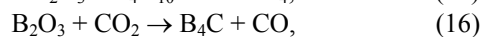
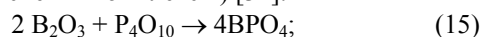
і врешті-решт - в борний ангідрид [30, 33]:



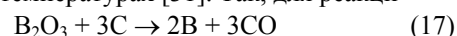
Автори [36, 38] довели, що кристалічні фази B_4C у карбонізованих матеріалах починають утворюватися при 1473 - 1573 K (так, за 10 год. витримки при 1500 K утворюється 40 - 50 % карбідів) за схемою [31]:



Окрім того, для кристалічного B_2O_3 $G_f^0 = -1194\text{ кДж/моль}$ [31] (де ΔG_f^0 - зміна потенціалу Гіббса в процесі утворення сполуки з простих речовин), то бор відновлює при високих температурах дуже стійкі оксиди P_4O_{10} та CO_2 (після розкладу кисневих комплексів) [31]:



і саме тому B_2O_3 не відновлюється вуглецем при надвисоких температурах [31]. Так, для реакції



зміна потенціалу Гіббса залежить від температури і підпорядкована рівнянню [31]:

$$\Delta G^0_T = 950 - 0,494 T \text{ [кДж]}. \quad (18)$$

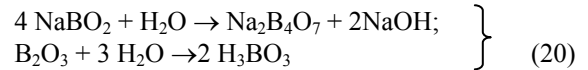
Тоді, при температурі м'якшення скла B_2O_3 зміна і потенціалу Гіббса дорівнює $\Delta G^0_{873} = + 519$ кДж, при температурах топлення кристалів B_2O_3 $\Delta G^0_{567} = +670$ кДж та $\Delta G^0_{738} = +585$ кДж, а при температурах кінцевої термообробки вуглецевого волокна $T_k = 723- 1873$ К ΔG^0_T змінюється від $\Delta G^0_{723} = + 593$ до $\Delta G^0_{1873} = + 25$ кДж. І лише при $T_k = 2273 - 2673$ К виконуються термодинамічні умови принципового здійснення самочильного (без витрат роботи або інших форм енергії) протікання хімічної реакції (13) у пряму напрямку:

$$\Delta G^0_T < 0, \quad (19)$$

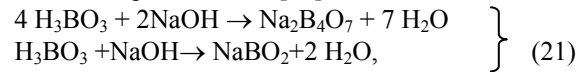
тобто ΔG^0_T змінюється від $\Delta G^0_{2273} = - 173$ до $\Delta G^0_{2673} = - 370$ кДж. Ці температури вище температури кипіння B_2O_3 при $p^o = 0,101325$ МПа, для якої $\Delta G^0_{2133} = - 104$ кДж (викликає сумнів, що при таких температурах придатне рівняння $\Delta G^0_T = f(T)$, наведене в [31]).

За $T = 2573 - 2773$ К реакція (16) проходить майже

з повним виходом. Оскільки температури кипіння $T_{кип.}(B_2O_3) = 2133$ К, $T_{кип.}(NaBO_2) = 1707$ К, то $NaBO_2$ частково випаровується при високих температурах (1500 - 1700 К) і не накопичується з підвищенням температури (аналогічно і B_2O_3 при $T > 2140 - 2200$ К). Тому показник рН водних витяжок ТГН-Т ($T_k \geq 1473$ К) має $pH > 7$, який зростає з підвищенням кінцевої температури термообробки T_k вуглецевих волокон, отриманих за однією технологією (рис. 3 , крива 1). У цьому випадку рН водних витяжок зумовлений гідролізом $NaBO_2$ та B_2O_3 водою за схемою:



При нейтралізації H_3BO_3 не утворюються тетраборати, які містять йон $(BO_3)^{3-}$, а кінцевим продуктом реакції є тетраборати, метаборати і солі інших поліборних кислот [31]:



врахуємо при цьому, що водні розчини $Na_2B_4O_7$ внаслідок гідролізу дають лужну реакцію [31].
Тому вільного луку у витяжках із вуглецевих

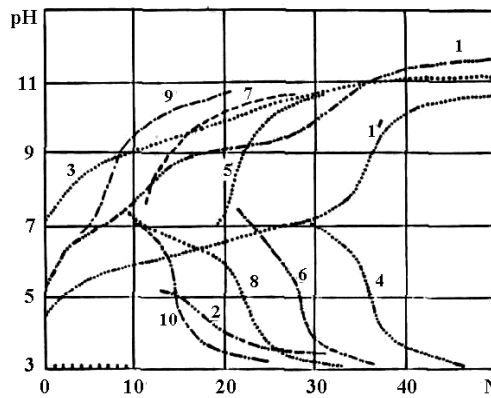


Рис. 2. Потенціометричні криві титрування води (9,10) та водних витяжок (експозиція 15 хв.) вихідних волокон УТ-4 (ГЦ; $T_k=723$ К) (1, 1', 2); УТМ-8 ((ГЦ; $T_k=1123$ К) (3, 4); ВМН-4 (ПАН; $T_k=2673$ К) (5, 6) та ТГН-Т (ГЦ; $T_k=1873$ К) (7, 8) без (1, 2- 10) та з (1') додаванням гліцеролу 1, 1' - 0,1н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

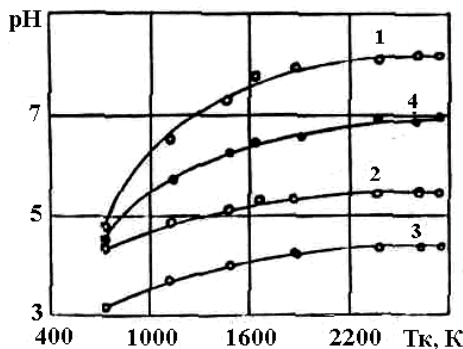


Рис. 3. Залежність рН водних витяжок вуглецевого волокна ТГН-Т від кінцевої температури термообробки КВ: 1 - вихідне волокно; 4 - після 12 хв. подрібнення в МРП-1 при $117c^{-1}$; 2 - теж саме, що (4) + дроблення 200 год. в кульовій дробарці в атмосфері повітря; 3 - теж саме, що (4) + дроблення 1050 год. в кульовій дробарці в атмосфері повітря. Експозиція 15 хв. при 293 К. молуль ванни 33.

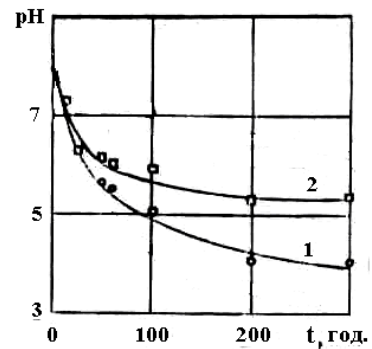


Рис. 4. Залежність рН водних витяжок графітованого волокна ТГН-2м від часу дроблення в кульовій дробарці в атмосфері повітря. Експозиція витяжок: 1 - 5 хв., 2 - 350 год.

волокон не виявлено. Так як ТГН-Т піддали відмивці гарячою водою - операції видалення вільних поверхневих сполук після термообробки при $T_k = 723 \text{ K}$, тому в аналітичних розчинах борати містяться в дуже малій кількості. Крім того, у присутності карбонатів та карбонатної кислоти борати погано виявляються.

Таким чином, антипірени (захисники інтенсивного окиснення, каталізатори карбонізації органічних волокон карбонізації і графітації вуглецевих 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 вуглецевого волокна з утворенням термостійких сполук. Як частинне видалення сполук взаємодії вуглецю з антипіренами на низькотемпературній стадії (після $T_k = 723 \text{ K}$), так і термообробка в інертному середовищі азоту, дозволяє отримати відносно чисті поверхні вуглецевих волокон ТГН-Т, ймовірно покритих тугоплавкими сполуками: $(\text{B}_4\text{C})_n$, $(\text{B}_2\text{O}_3)_n$, поліфосфатними і поліборатними кислотами та поліфосфатами і поліборатами у стані скла.

рН-метрія водяних витяжок вуглецевих волокон після хіміко-механо-активаційного диспергування. Порівнюючи рН водяних витяжок різних вихідних модифікованих вуглецевих волокон, отриманих за однією технологією, є можливість отримати чітку картину зміни рН в залежності від кінцевої температури термообробки T_k ВВ: із збільшенням T_k рН водних витяжок зростає, причому від $T_k 1473 \text{ K}$ до 2673 K зміни рН незначні (рис. 3, крива 1). Після 12 хв. подрібнення ВВ в МРП-1 при $f = 117 \text{ c}^{-1}$ рН водних витяжок зменшується (рис. 3, крива 4), а якщо ці волокна додатково піддати подрібненню в кульовому млинку, то ефект зниження рН збільшується, і тим більше, чим більший час подрібнення (рис. 3, крива 2) (для $t = 210$ год.) і крива 3 (для $t = 1050$ год.).

Такі зміни рН можна пояснити лише одним: в процесі активного механічного диспергування модифікованих ВВ активується вуглець і наступне подрібнення в кульовому млинку (модель фрикційного контакту) приводить до зростання кисневих комплексів, що зменшує рН водних витяжок ВВ, оскільки частина нетривких кисневих комплексів руйнується до CO і $\text{CO}_2(\text{H}_2\text{CO}_3)$, а кількість $(\text{HPO}_3)_n$ і $(\text{HBO}_2)_n$ не змінюється.

Результати потенціометричного титрування таких волокон підтверджують ці висновки. Результати дослідження зміни рН водяних витяжок графітованого волокна ТГН-2м, яке попередньо подрібнено 15 хв. при $f = 117 \text{ c}^{-1}$ в МРП-1 до насипної густини $\rho = 160 \text{ кг/м}^3$, від часу додаткового

здрібнення в кульовому млинку в атмосфері повітря наведені на рис. 4. Модуль ванни -25, експозиція - 5 і 21.000 хв. Згідно ґрунтовних досліджень Г. Гороховського в кульовому млинку реалізується складний напружений контакт, який аналогічний фрикційному. Тому дослідження змін властивостей ВВ при технологічній обробці необхідно виявляти після дроблення в кульовій дробарці як моделі фрикційного контакту.

Для дослідження вибрана партія ВВ з яскраво вираженими основними властивостями. Із зростанням часу дроблення в кульовому млинку сильно активізованого волокна рН водних витяжок зменшується від 8,23 до 4,06 (для повітря).

Час експозиції ВВ у воді суттєво і по-різному впливає на рН витяжок: якщо початковий стан характеризувати різницею між рН витяжок за 350 год. та 5 хв. експозиції, то для вихідного волокна $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{350} - \text{pH}_5 = -0,31$, то після 5 год. подрібнення вихідного ВВ в кульовому млинку $\Delta\text{pH} = -0,47$; 10 год. $\Delta\text{pH} = -0,41$; 25 год. $\Delta\text{pH} = +0,33$; 50 год. $\Delta\text{pH} = +0,50$; 100 год. $\Delta\text{pH} = +0,54$; 300 год. $\Delta\text{pH} = +1,34$ (рис. 4, 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 був проведений аналіз на виявлення карбоксильних і карбонільних груп за методом окислювання солянокислим гідроксиламіном в спиртовому середовищі. Для ВВ 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. дроблення в МРП-1 при $f = 117 \text{ c}^{-1}$ їх число збільшується до 0,028 і 0,036 мг-екв/г, а після додаткового 300 год. дроблення в кульовій дробарці 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 ($T_k = 723 \text{ K}$), УТМ-8 ($T_k = 1123 \text{ K}$) і ТГН-2м ($T_k = 2673 \text{ K}$), отриманих за однією технологічною схемою у присутності каталізатора карбонізації $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (табл. 4 і 5). Вже попереднє подрібнення волокон в МРП-1 при $f = 117 \text{ c}^{-1}$ до насипної густини 80 кг/м^3 (для УТ-4) і 40 кг/м^3 (для УТМ-8 і ТГН-2м) приводить до зменшення відносно вихідних волокон ΔpH на 0,3; 0,43; 0,50 відповідно для УТ-4, УТМ-8, ТГН-2м (табл. 4). Як видно з табл. 4, будь-які термомеханічні дії на ВВ приводять до зниження рН водяних витяжок, при цьому інтегральний ефект більший для малокарбонізованого ВВ.

Таблиця 4

Результати рН-метричних досліджень* водних витяжок вуглецевих волокон на основі ГЦ після термомеханічних дій на повітрі

№	Термомеханічна дія	Частково карбонізоване волокно УТ-4 (T _к =723 К)	Вуглецеве волокно УТМ-8 (T _к =1123 К)	Графітоване волокно ТГН-2м (T _к =2673 К)
1	Вихідне модифіковане волокно	6,35	7,05	7,57
2	Те ж саме, що й (1) після 5 хв. подрібнення в МРП-1 (f=117 с ⁻¹)	6,05	6,62	7,07
3	Те ж саме, що й (2) + здрібнення 210 год. в кульовому млинку	5,85	6,37	6,78
4	Те ж саме, що й (2) + здрібнення 1050 год. в кульовому млинку	4,40	5,12	5,62
5	Те ж саме, що й (3) + відпалення 20 год. при 523 К	3,95	6,02	6,62
6	Те ж саме, що й (5) + додаткове здрібнення 210 год. в кульовому млинку	3,75	5,52	6,09

*Експозиція 5 хв. при 294 К, модуль ванни 150

Таблиця 5

Оцінка внеску теплової і механічної дії у зменшенні рН водних витяжок вуглецевих волокон з насипною густиною 40 кг/м³

№	Термічна і механічна дія	Зменшення рН (-ΔрН)		
		Вуглецеве волокно		
		УТ-4 (T _к =723 К)	УТМ-8 (T _к =1123К)	ТГН-2м (T _к =2673 К)
1	Внесок у ΔрН подрібнення ВВ в МРП-1	-0,30	-0,43	-0,50
2	Внесок у ΔрН здрібнення 210 год. у кульовому млинку після (1)	-0,20	-0,25	-0,29
3	Внесок у ΔрН здрібнення 1050 год. після (1)	-1,65	-1,50	-1,45
4	Внесок у ΔрН 210 год. наступного здрібнення після 210 год. попереднього здрібнення у кульовому млинку та (1)	-1,45	-1,25	-1,16
5	Внесок у ΔрН 20 год. відпалення за 523 К після (1)	-1,9	-0,35	-0,16
6	Внесок у ΔрН додаткового здрібнення 210 год. у кульовому млинку після 20 год. відпалення за 523 К та (1)	-0,20	-0,50	0,53

Дамо оцінку абсолютному зменшенню ΔрН (накопиченню кисневих комплексів) і внеску кожної дії у зменшення рН водних витяжок ВВ (табл. 5). Для механічної дії (подрібнення в МРП-1; 210 год. здрібнення у кульовому млинку; додаткового 210 год. здрібнення після 20 год. відпалення при

523 К) виявлена така закономірність: більш досконала турбостратна структура ВВ накопичує у більшій кількості кисневі комплекси, які схильні переходити у розчин у формі СО₂, гідроген пероксиду і гідропероксиду. Можливо, частково карбонізовані і карбованізовані волокна

окиснюються інтенсивніше, але утворюють більш стійкі кисневі комплекси. Час попереднього здрибнення ВВ при високих частотах в МРП-1 сильно впливає на процес подальшого окиснення.

Так, для ТГН-2м з насипною густиною $\rho = 40 \text{ кг/м}^3$ зміна Δp_H відносно вихідного волокна становить 0,79, а для $\rho = 160 \text{ кг/м}^3$ - вже 4,2. Судячи з однакової величини $\Delta p_H = 1,95$ при здрибненні в МРП-1 1050 год. в кульовій дробарці для всіх ВВ, можна стверджувати наявність границі насичення поверхні ВВ кисневими комплексами. Після 210 год. подрібнення активізованих ВВ найбільших змін відбувають частково карбонізовані ВВ.

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

Висновки

Антипірени $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ складним чином взаємодіють із поверхнею

вуглецевого волокна з утворенням термотривких сполук.

Термообробка в інертному середовищі азоту, дозволяє отримати відносно чисті поверхні вуглецевих волокон, ймовірно покритих тугоплавкими сполуками: $(\text{B}_4\text{C})_n$, $(\text{B}_2\text{O}_3)_n$, поліфосфатними і поліборатними кислотами та поліфосфатами і поліборатами у стані скла.

В процесі активного механічного диспергування модифікованих вуглецевих волокон активізується вуглець і наступне подрібнення в кульовій дробарці приводить до зростання кисневих комплексів, що зменшує p_H водних витяжок ВВ.

В залежності від кінцевої температури термообробки, часу, попередньої механічної активізації та термомеханічної дії, на поверхні ВВ утворюються різні кисневі комплекси.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної і теоретичної хімії;
Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії;
Федоришин О.І. – аспірантка кафедри теоретичної і прикладної хімії

- [1] А.А. Конкин. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. Химия, М.376с. (1974).
- [2] Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. *Антифрикционные термостойкие полимеры*. Техніка, К. 246с. (1978).
- [3] А.Т. Каверов, В.Г. Морозов, И.И. Паталах. Углеродные волокнистые материалы и углепластик // *Конструкционные углеграфитовые материалы в цветной металлургии*. Под общ. ред. В.П.Соседова, Г.А. Соккера. Цветметинформация, М. сс. 52-53 (1970).
- [4] Конструкционные материалы. В 8т./ Под ред. Л. Браутмана, Р.Крока // *Композиционные материалы с металлической матрицей*/ Под ред. К. Крейдера, 4, 503с. (1978).
- [5] *Конструкционные материалы и изделия на основе углерода: Каталог-справочник*/ М.А. Авдеенко и др. Металлургия, М. 64с. (1970).
- [6] Наполнители для полимерных композиционных материалов (справочное пособие)/ Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. Химия, М. 736с. (1981).
- [7] С.В. Шулепов. *Физика углеграфитовых материалов*. Металлургия, М. 256с. (1972).
- [8] А.Р. Уббелоде, Ф.А. Льюис. *Графит и его кристаллические соединения*. Мир, М. 256с. (1965).
- [9] T.J. Chark, R.E. Woodley, D.R. De Halas. Gas-Graphite Systems// *Harford Laboratories General Electric Company*. (14), pp. 83-108 (1972).
- [10] Yu.M.Zhorov. *Thermo-dynamics of Chemical Processes*. MIR, М. 520р. (1987).
- [11] P.H. Bowen, W.H. Hickam. Machine Design, Friction and Wear Characteristics of Dry Lubricant// *Machine Design*, **35** (16), (1963).
- [12] P.M. Magic. A Rewiew of the Properties of Potentials of the New Heavy Metal Derivative Solid Lubricants// *Lubric. Eng.*, **22** (7), (1966).
- [13] Д.Г. Флом, А.Д. Халтнер, К.А. Гаулин. Трение и раскалывание ламмельярных тел в глубоком вакууме// *Новое о смазочных материалах*. Химия, М. сс.201-222 (1967).
- [14] В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сиренко. Графитированная ткань/ *Сб. «Применение синтетических материалов»*. Картя Молдовеняскэ, Кишинев, сс. 56-60 (1975).
- [15] В. Свідерський, О. Федоришин. Аналітичний огляд науково-технічних основ і властивостей антифрикційних карбопластиків. 1. Вуглецеві волокна// *Вісник Прикарпат. ун-ту ім. В.Стефаніка. Серія «Хімія»*, (I), сс.118-132 (2002).
- [16] D.L. Shmidt. Plastics reinforced by carbon fibers// *Chemical Eng. Progress*. **10**, 42р. (1962).
- [17] *Химические и физические свойства углерода*/ Под ред. Ф. Уокера. Мир, М. 368с. (1969).
- [18] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Вплив інтенсивної хемо-механічної обробки на поверхневі властивості вуглецевих волокон і графітів// *Вопросы химии и химической технологии*, (1), сс. 134-140 (2004).

- [19] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Вплив операції видалення поверхневих проміжних сполук та термомеханічної дії на активність поверхні частково-карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих із гідратцелюлози// *Полімерний журнал*, 26 (2), сс. 93-101 (2004).
- [20] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // *Фізика і хімія твердого тіла*, 7(2), сс. 274-288 (2006).
- [21] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Газовиділення із вуглецевих волокон повстей на основі поліакрилонітрилу// *Вопросы химии и химической технологии*, (1), сс. 130-136 (2005).
- [22] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // *Вісник Прикарпат. ун-ту ім. В. Стефаника. Серія «Хімія»*, (V), сс.31-46 (2008).
- [23] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Дослідження високоміцного волокна, отриманого за ХМА-технологією мас-спектральним методом// Тези допов. X-ї Україн. конф. з високомолекулярних сполук: м. Київ, 12-14.X.2004р., сс.186 (2004).
- [24] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Дослідження мас-спектрів карбонових волокон та графіту після інтенсивного механічного руйнування при терті й ударі// Тези допов. V-ї Міднар. наук.-тех. конф. «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин»: м. Очаків, 17-19.09.2003р., сс.26-27 (2003).
- [25] Г.О. Сіренко. Мас-спектральний аналіз модифікованих вуглецевих волокон та карбопластиків// *Наук. зб. Всеукр. наук. та проф. тов-ва ім. М. Міхновського*, (9), сс.31-52 (1998).
- [26] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Газовиділення з графітових волокон, покритих піровуглецем// *Фізика і хімія твердого тіла*, 8(2), сс. 374-379 (2007).
- [27] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Вплив температури кінцевої термообробки карбонових волокон на стадії карбонізації при 1473-1623 К на газовиділення у високому вакуумі// *Фізика і хімія твердого тіла*, 8(1), сс. 140-146 (2007).
- [28] О.І. Федоришин. Мас-спектральний аналіз низькомодульних вуглецевих волокон, отриманих із віскозних волокон// Тези допов. Звітної науков. конф. Прикарп. ун-ту ім. В. Стефаника. Секція «Хімія»: м. Івано-Франківськ, 15-23.04.2003, сс. 36 (2003).
- [29] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Газовиділення з вуглецевих наповнювачів у глибокому вакуумі// *Фізика і хімія твердого тіла*, 6(4), сс. 632-639 (2005).
- [30] М.Л. Глінка. Загальна хімія. Вища школа, К. 608с. (1982).
- [31] М.Х. Карапет'янц, С.И. Дракин. Общая и неорганическая химия. Химия, М. 632с. (1981).
- [32] Краткий справочник химика. Госхимиздат, М. 560с. (1954).
- [33] В.Б. Толстогузов. Неорганические полимеры. Наука, М. 192с. (1967).
- [34] В.А. Замятина. Борсодержащие полимеры// *Успехи в области синтеза элементарноорганических полимеров*. Наука, сс. 95-117 (1966).
- [35] С.П. Круковский. Фосфорорганические полимеры// *Успехи в области синтеза элементарноорганических полимеров*. Наука, сс. 147-166 (1966).
- [36] Ю.Н. Медведев.// *Неорганические материалы* 10 (2), сс. 2240-2241 (1974).
- [37] А.А. Северов.// *Пласт. массы*, (1), сс. 49-51 (1967).
- [38] Ю.Н. Медведев, Б.Н. Егоров, Е.А. Козлова. Влияние степени карбидизации на свойства пеноматериалов типа пенокарбидов кремния и бора// *Пласт. массы*, (2), сс. 44-46 (1975).

H.A. Sirenko, L.Ya. Midak, O.I. Fedoryshyn

Physics-Chemistry of Carbon Fiber Surface in Thermal and Mechanical Actions

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

It is determined that different oxygen complexes are formed on carbon fiber surface and are depended on final temperature of carbonization, time, previous mechanical activation and thermo- mechanical action.