

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи



Трофименко Евгений Александрович

Разработка технологии ускоренной стабилизации ПАН жгута для получения высокопрочных углеродных волокон

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Бухаркина Татьяна Владимировна

Москва 2025

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 ОБЗОР НАУЧНОЙ И ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1 Постановка задачи работы и анализ состояния проблемы.....	12
1.2 Описание технологического процесса производства углеродных волокон..	17
1.2.1 Синтез.....	18
1.2.1.1 Выбор состава сополимера.....	18
1.2.1.2 Процесс полимеризации	24
1.2.2 Формование волокон	32
1.2.2.1 Мокрое формование.....	32
1.2.2.2 Сухое формование.....	36
1.2.2.3 Сухо-мокрое формование	37
1.2.2.4 Формование из расплава	38
1.2.3 Последующая обработка формируемого ПАН-волокна.....	40
1.2.3.1 Промывка.....	40
1.2.3.2 Вытяжка.....	41
1.2.3.3 Отделка.....	42
1.2.3.3 Сушка, усадка, релаксация	43
1.2.4 Температурная обработка	44
1.2.4.1 Основные понятия	44
1.2.4.2 Классификация углеродных волокон	45
1.2.4.3 Окисление (стабилизация).....	47
1.2.4.4 Методики ускорения термостабилизации.....	50
1.2.4.5 Низкотемпературная карбонизация	54
1.2.4.6 Высокотемпературная карбонизация.....	57

1.2.4.7 Поверхностная обработка.....	58
Выводы	59
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	61
2.1 Объект исследования	61
2.2 Методы исследования.....	63
2.2.3 Методика определения плотности.....	67
2.2.4 Методика определения линейной плотности	68
2.2.5 Методика проведения дифференциальной сканирующей калориметрии ..	68
2.2.6 Анализ механических свойств элементарных волокон	71
(монофиламентов).....	71
2.2.7 Испытание физико-механических свойств волокна в микропластике.....	73
2.2.7.1 Пробоподготовка.....	73
2.2.7.1.1 Пропитка	73
2.2.7.1.2 Изготовление накладок (законцовок)	76
2.2.7.2 Определение доли аппретирующего состава.....	77
2.2.7.3 Физико-механические испытания микропластиков.....	78
2.2.7.4 Микроскопия.....	81
2.2.7.5 Исключенные методы анализа.....	83
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	84
3.1. Блок экспериментов №1. Предварительные исследования	84
3.1.1. Эксперимент №1. Определение границ экспериментирования	84
3.1.2. Эксперимент №2. Интенсификация процесса окисления повышением температуры обработки ПАН-волокна.....	89
3.2. Блок экспериментов №2. Разделение химических процессов, протекающих при термостабилизации ПАН-волокна	92

3.2.1. Эксперимент №3. Оценка влияния среды азота на термостабилизацию ПАН-волокна	95
3.2.2. Эксперимент №4. Исследование структуры предварительно термостабилизированного в среде азота ПАН прекурсора от температуры окисления	102
3.2.3. Эксперимент №5. Исследование предварительной кратковременной стадии инициирования окисления ПАН-прекурсора в воздушной среде.....	106
3.2.4. Эксперимент №6. Оптимизация процесса окислительной термостабилизации ПАН прекурсора с целью минимизации эффекта «ядро-оболочка»	115
3.2.5 Эксперимент №7. Подбор условий термообработки волокон с целью минимизации структуры «ядро-оболочка» при ускоренной термостабилизации	120
3.2.6. Эксперимент №8. Влияние снижения финальной плотности окисленного волокна путем перераспределения времени пребывания в зонах на физико-механические свойства углеродного волокна.....	125
3.3. Блок экспериментов №3. Оценка безопасности протекания процесса в лабораторных и опытно-промышленных условиях	130
3.3.1 Эксперимент № 9. Влияние термообработки в азоте на тепловой эффект реакции.....	132
3.3.2. Эксперимент № 10. Опытно-промышленный эксперимент симуляции стабилизации волокна в азоте.....	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	141
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	143
ПРИЛОЖЕНИЕ А ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА НА ООО «АРГОН»	149

ПРИЛОЖЕНИЕ Б РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА, НАРАБОТАННОГО В РАМКАХ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА НА ООО «АРГОН»	150
--	-----

Введение

Развитие современных отраслей промышленности, а именно авиа- и ракетостроения, атомной и возобновляемой энергетики всегда идет параллельно с развитием новых материалов. В этом направлении передовые позиции все чаще занимают композитные материалы, которые частично, а подчас и полностью, вытесняют классические конструкционные материалы.

Пожалуй, одним из перспективнейших композитных материалов является углепластик. Как и все композитные материалы он состоит из матрицы и армирующего наполнителя. Роль армирующего компонента выполняют высокопрочные углеродные волокна, а роль матрицы полимерные связующие различного типа. Получаемый материал выгодно отличается от классических стальных, алюминиевых и титановых сплавов высокой удельной прочностью и жесткостью, химической стойкостью и устойчивостью к усталостным нагрузкам, уступая им только в цене и максимальных температурах эксплуатации.

Несмотря на высокие качественные характеристики весь мировой рынок данного сырья ограничен 70 - 90 тыс. т/год. При этом на долю России приходится всего около 800 т/год потребления. В сравнении с той же сталью, производство которой в 2014 году достигло 1,637 млрд. тонн/год [1], или объемом производства алюминия – 57,6 млн. тонн/год, данное значение является малозаметным. Причиной столь низкого потребления является высокая стоимость исходного сырья и производства. Итоговая цена на углеродное волокно, в зависимости от производителей и свойств варьируется в диапазоне от 15 до 500 долларов США за килограмм [2].

Одним из основных направлений стимулирования спроса, а соответственно и повышения производства, является снижение стоимости углеродного волокна.

Работы по данному вопросу ведутся в двух направлениях:

1. Снижение стоимости сырья.
2. Снижение стоимости переработки акрилонитрила в углеродную нить.

Снижение стоимости переработки ведется по нескольким направлениям: снижение затрат на технологические операции по термообработке, разработка но-

вых методов формования для снижения затрат на регенерацию растворителя, повышение производительности труда на предприятиях, снижение издержек и тд.

В данной работе акцент сделан именно на теме повышения эффективности термообработки получения углеродных волокон на базе ПАН-волокна. Фокус на данной тематике связан с тем, что стадия термообработки, включающая в себя термостабилизацию в окислительной среде и двухстадийную карбонизацию, является наименее производительным этапом. К тому же данная стадия требует огромных капитальных и энергетических затрат, существенных инвестиций в оборудование. И большая часть данных проблем сконцентрирована на стадии термостабилизации ПАН-волокна. К примеру, на сегодняшний день, время термостабилизации, т.е. по своей сути, подготовительной операции для целевого процесса – карбонизации, на промышленных предприятиях составляет около 80 – 100 мин. Сама же стадия карбонизации при этом занимает всего 5 мин.

При этом энергозатраты на производственном объекте с производительностью 800 – 1200 т углеродного волокна в год составляют от 6 МВт·ч. Исходя из этого, можно примерно представить прямые затраты непосредственно на термостабилизацию, что составит 4 – 4,5 МВт·ч.

Основываясь на данном понимании недостатков процессов термообработки ПАН-волокон при получении углеродного волокна, была сформулирована цель данной работы.

Целью работы является разработка технологии получения высокопрочного углеродного волокна ($\sigma = 4,0 - 4,5$ ГПа) со стандартным модулем упругости ($E = 220-270$ ГПа) со сниженной себестоимостью, путем снижения времени термостабилизации (не более 30 мин) промышленно выпускаемого ПАН-волокна.

Выбор в качестве целевого результата исследования волокон с вышеуказанными физико-механическими характеристиками обуславливается их наибольшей распространенностью в промышленности. Относясь к высокопрочным волокнам со стандартным модулем упругости, данный материал используется в авиакосмической, энергетической, судостроительной и прочих сферах.

Для выполнения поставленных целей необходимо решить ряд задач, а именно:

1. Проанализировать варианты снижения себестоимости исходя из стадий процесса, используемых при получении углеродного волокна.
2. Определить критические параметры термостабилизации ПАН- волокна, которые необходимо достичь для последующей устойчивой карбонизации.
3. Теоретически обосновать и подтвердить практически методику разделения процессов, параллельно протекающих на волокне в процессе термостабилизации.
4. Провести оптимизацию температурных условий обработки для получения требуемых физико-механических характеристик в заданные временные параметры.
5. Провести косвенную экономическую оценку влияния разработанной технологии на цену производства углеродного волокна на примере производственных мощностей АО «АЛАБУГА-Волокно».

Объектом исследования является технология получения углеродных волокон на базе полиакрилонитрила (ПАН), в частности стадия термостабилизации; оптимизация отдельных стадий и внесение в технологию новых методик, направленных на ускорение процесса термообработки волокна.

Предметом исследования является процесс окислительной термостабилизации ПАН-волокна и его модификация путем разделения процессов циклизации и дегидрирования, протекающих на поверхности волокна, накопление промежуточного продукта реакции стабилизации ПАН объеме волокна с последующей активизацией процесса, что увеличивает скорость получения стабильного ПАН-волокна.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем.

1. Предложен и экспериментально обоснован подход к разделению процессов термостабилизации на стадии без участия и с участием окислителя. На ба-

зе исследования кинетики терморазложения материала ПАН-волокна выбран температурно-временной режим обработки исходного материала.

2. Впервые представлено развернутое описание методики проведения ускоренной термостабилизации ПАН-волокна, позволяющей повысить производительность получения углеродного волокна с высокими физико-механическими характеристиками.

3. Выявлена связь условий диффузии газа-окислителя с формированием структуры «ядро-оболочка» волокна и показана возможность управления данной структурой.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в следующем.

1. Получены кинетические характеристики процесса термодеструкции в условиях опытной установки с использованием 1-3 жгутов ПАН-волокна. С использованием этих данных обоснована необходимость организации ряда зон температурной обработки с выбором рабочей температуры каждой зоны;

2. Научно обоснован выбор скорости потока газа-окислителя при термостабилизации волокна;

3. Предложена схема формирования гетерогенной структуры волокна и возможности повышения гомогенизации структуры;

4. Разработана опытная технология получения углеродного волокна с заданными характеристиками, потенциально пригодная к масштабированию и внедрению в промышленность при одновременном снижении его себестоимости;

5. Получено высокопрочное углеродное волокно со стандартным модулем упругости из промышленно выпускаемого ПАН-прекурсора с более высоким уровнем свойств, чем публикуемые в иностранной литературе.

Апробация результатов работы проведена на площадке ООО «Аргон» в г. Балаково, где удалось воспроизвести полный цикл получения углеродного волокна с использованием технологии ускоренного окисления. Анализ физико-механических характеристик этих волокон позволил судить о стабильности и эффективности процесса.

Методология и методы исследования

Методология наработки углеродных волокон, ввиду особых требований к чистоте азота во время стабилизации в инертной атмосфере, проводилась в периодическом режиме. В начале происходила стабилизация волокна в печи низкотемпературной карбонизации при температурах (в зависимости от условий эксперимента) до 280 °С с поддержанием чистоты азота в рабочей камере на уровне 99,995% и временем пребывания в печи не более 10 минут. После этого волокно перематывалось и заправлялось в опытную линию получения углеродных волокон (ОЛП УВ), где подвергалось окислению (не более 20 мин) при температурах (в зависимости от условий эксперимента) до 290 °С, а затем низкотемпературной (температуры до 900 °С) и высокотемпературной (температура до 1600 °С) карбонизации, поверхностной обработке и аппретированию.

Полученные образцы исследовали для получения целевых характеристик:

1. Линейная плотность углеродного волокна – по ГОСТ ISO 1889—2013 «Нити армирующие. Метод определения линейной плотности»;
2. Объемная плотность углеродного волокна – по ГОСТ Р ИСО 10119—2012 (метод С) «Волокно углеродное. Методы определения плотности. Метод С – Метод с использованием колонки с градиентом плотности»;
3. Физико-механические параметры УВ (прочность при растяжении и модуль при растяжении) – по ГОСТ Р ИСО 10618-2012 «Волокно углеродное. Метод определения механических свойств пропитанных смолой нитей при растяжении».

Дополнительные анализы (исследования термомеханических свойств, тепловых эффектов реакций по ДСК, оптическая микроскопия) проводилось по внутренним методикам АО «ЮМАТЕКС» при необходимости.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разделение процессов циклизации и дегидрирования, протекающих на стадии термостабилизации ПАН-волокна путем введения стадии термообработки в азоте, позволяет накопить циклизованные структуры в материале волокна. Это

позволяет на последующих стадиях более эффективно проводить окисление волокна, снижая таким образом общее время термостабилизации ПАН.

2. Гетерофазная структура волокна, проявившаяся после стабилизации в азоте, является следствием высокой активности поверхности волокна, что приводит к быстрому окислению волокна в последующих зонах стабилизации. Полностью исключить данный отрицательный эффект не удастся, однако предлагаемый подход позволил снизить его негативный вклад и реализовать заявленные свойства углеродного волокна.

3. Стабильность технологии, с точки зрения свойств продукта, ее безопасность и экономическая эффективность позволяет приступить к ее поэтапному внедрению в промышленность.

Степень достоверности результатов

Обоснованность научных положений, выводов и практических рекомендаций, полученных в данной работе, обеспечивается результатами экспериментальных работ на опытной линии получения углеродных волокон, с последующей проверкой отдельных стадий процесса в условиях промышленного производства. Все полученные значения и характеристики работы получены в полном соответствии с ГОСТами на соответствующие испытания.

Апробация работы

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: LVI Международной научно-практической конференции World Science: Problems and innovations. (г. Пенза, Россия, 2021 г.); V Международной научно-практической конференции «Теория и практика современной науки» (г. Пенза, Россия, 2021 г.); XIII Международной научно-практической конференции «Научные исследования молодых ученых» (г. Пенза, Россия, 2021 г.); VI Международной научно-практической конференции «Теория и практика современной науки» (г. Пенза, Россия, 2021 г.); XIII Международной научно-практической конференции «Наука и инновации в XXI веке: актуальные вопросы, открытия и достижения» (г. Пенза, Россия, 2021 г.).

1 Обзор научной и патентной литературы

1.1 Постановка задачи работы и анализ состояния проблемы

Углеродное волокно, производимое предприятиями на территории Российской Федерации, после распада Советского Союза и попытки переориентировать военное производство на гражданские сектора промышленности, показало свою низкое качество при достаточно высокой цене. Однако производство и разработка технологии получения волокон проводятся как в России, так и во всем мире. Всемирное производство углеродных волокон возрастает с каждым годом и, несмотря на небольшой спад в 2009 году из-за финансового кризиса, каждый год потребление растет, и за десять лет в период с 2010 по 2020 год произошло утроение его мирового потребления (рисунок 1) [1].

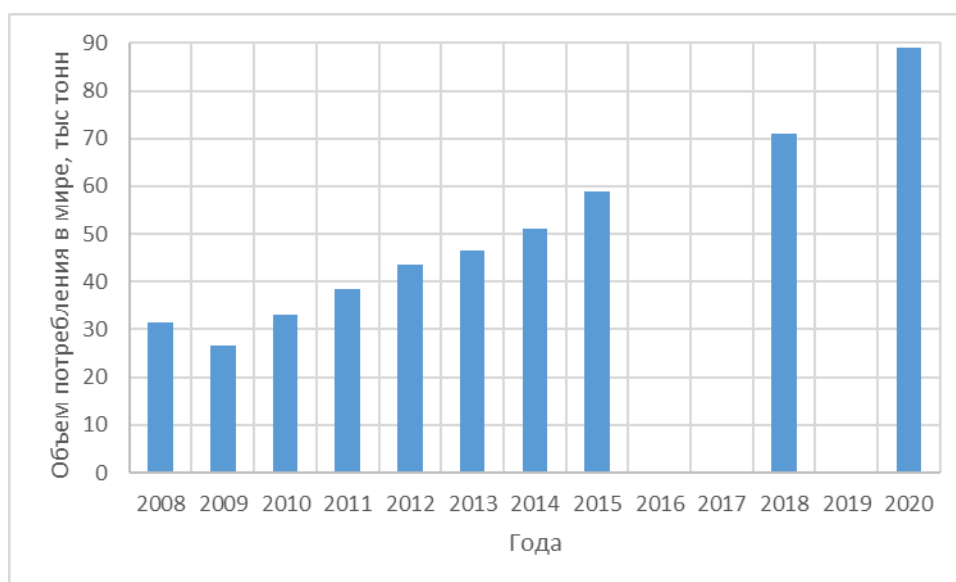


Рисунок 1 — Объем мирового потребления углеродного волокна

Необходимость производства углеродного волокна в 60-х годах была вызвана требованием замены дорогостоящих борных волокон, активно используемых в космических аппаратах, на более дешевый аналог. Однако первые полученные образцы углеродного волокна обходились в 500 американских долларов за килограмм (по курсу 1965 года), что было не сильно ниже стоимости борных волокон. Поэтому долгое время данная тематика развивалась только в узком сегменте военной авиации и космических технологиях. К концу семидесятых годов,

с развитием и отработкой технологии, цена волокна сократилась, однако даже самые дешевые и низкокачественные волокна стоили свыше 100 \$/кг [5]. На сегодняшний день стоимость самого распространенного и продаваемого волокна японской фирмы Тогау марки Т700 колеблется в диапазоне 13 - 15 \$/кг. Распределение затрат на себестоимость волокна представлена на рисунке 2.

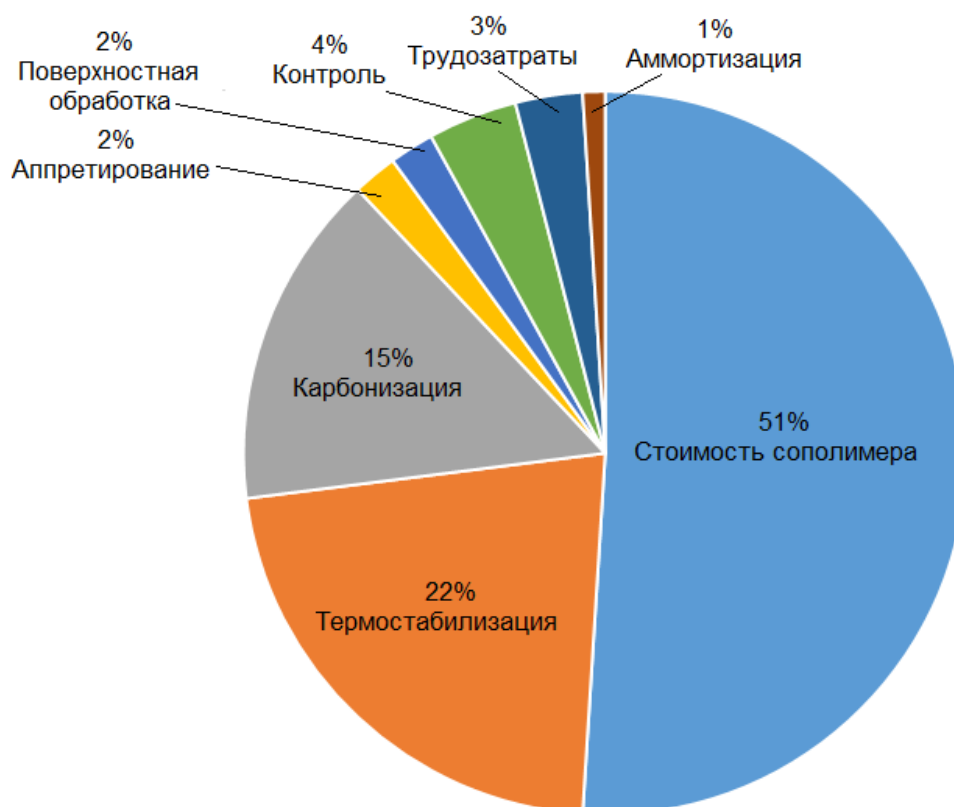


Рисунок 2 — Структура себестоимости производства углеродного волокна

Авиакосмическое направление все так же остается основным направлением потребления УВ, однако такое значительное снижение цены позволило не только нарастить объемы продаж и производства, но и открыть новые сегменты для потребления, недоступные до этого ввиду высокой цены. Объемы набирают такие сегменты, как ветроэнергетика (непосредственно производство лопастей, ребер жесткости, корпусов гондол и тд.), спортивные товары (хоккейные клюшки, лыжи, элементы защиты, в частности шлемы, защита спины «черепашка» и элементов обвеса для мотоспорта и тд.) и автопром (Рисунок 3) [1].



Рисунок 3 — Структура потребления УВ в мире (в натуральном выражении)

Такое снижение цены повлияло и на сам сегмент авиации. Ввиду высокой цены композитные материалы на основе УВ использовались в основном в военной области авиапромышленности и крайне ограниченно в гражданской сфере, однако уменьшение цен стимулировало авиапроизводителей использовать данные материалы в новых широкофюзеляжных лайнерах (Рисунок 4) [4]. Данная стратегия развития позволила сократить расход топлива и дала конкурентное преимущество компаниям-авиаперевозчикам в конечной цене билета. В итоге, на современных самолетах доля композитных материалов, в том числе и на основе УВ, в среднем держится на отметке 25% от общей массы лайнера, но в некоторых моделях данное значение достигает 50% и выше.

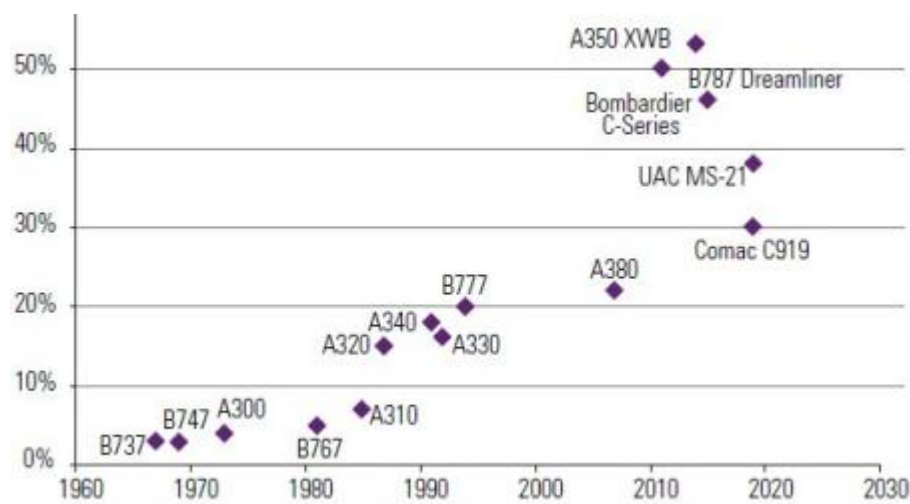


Рисунок 4 — Доля композитных материалов в массе самолета

Однако, несмотря на значительный рост потребления в сегменте гражданской авиации, американские и английские инвестиционные и аналитические агентства прогнозируют будущее кратное увеличение потребления более массовому сегменту производства, а именно автопрому (Рисунок 5) [1].

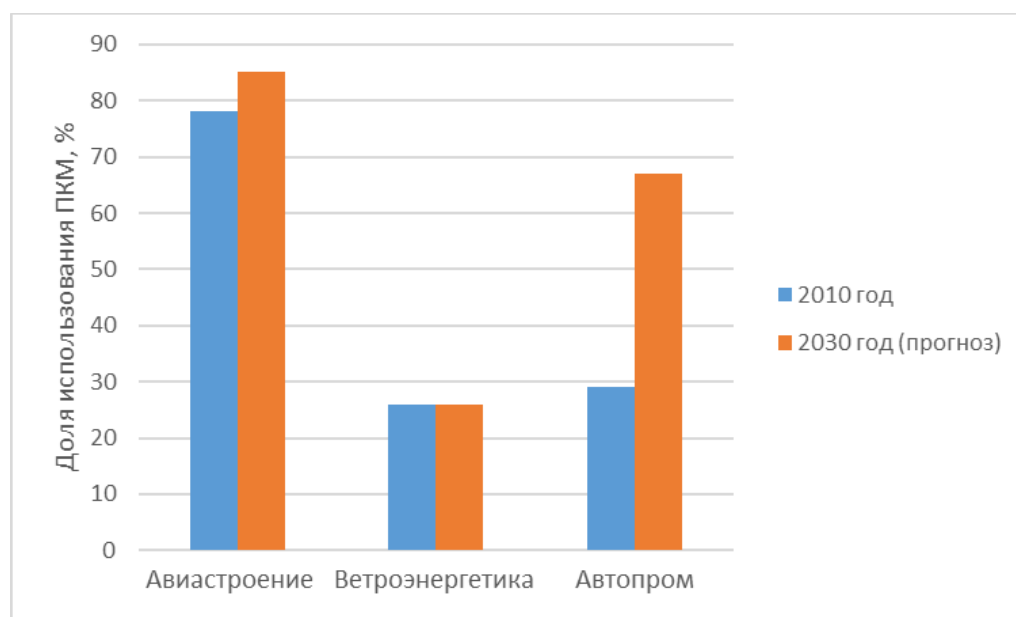


Рисунок 5 — Прогноз по доле использования легких материалов (полимерные композиционные материалы (ПКМ) на базе УВ и стекловолокна)

Ключевой вопрос в распространении УВ в автомобилестроении заключается в цене. Его стоимость значительно выше стали, алюминия и стекловолокна,

однако, как и производителей авиатехники, крупные мировые автоконцерны привлекают:

1. Высокие прочностные показатели, в результате чего можно использовать меньший объем материала на определенных частях конструкции, при сохранении ее общей жесткости и прочности.
2. Низкий удельный вес изготавливаемых деталей одной и той же геометрии в сравнении с аналогичной стальной или алюминиевой, что позволит снизить расходы топлива, а также будет одним из факторов развития электромобилей.

Помимо прочностных характеристик, производителей также привлекают и эстетические характеристики сформованных углепластиков. Специально для данных целей большинство мировых производителей производят ткани и препреги (композиционные материалы-полуфабрикаты, которые представляют собой листы тканых волокнистых материалов, пропитанных неотверждёнными полимерными связующими) с мелким тиснением. Большая частота перегибов нити в плетении незначительно снижает прочностные характеристики будущего изделия, но обладает высокими эстетическими свойствами и более высоким качеством драпируемости. Данные материалы обычно используются на внешних слоях формуемого изделия, скрывая менее эстетичные и хуже драпируемые, но более прочные слои тканей и препрегов с крупным тиснением.

Несмотря на заявленные достоинства использования ПКМ на базе углеродного волокна, у данной концепции имеется и ряд недостатков, таких как:

1. Утилизация. Переработка металлических и пластмассовых деталей, применяемых в автомобилях на сегодняшний день хорошо отработана ввиду их больших оборотов в промышленности. Утилизация же ПКМ является на сегодня все еще открытым вопросом. Причиной малой развитости данной тематики так же является отсутствие достаточно широкого распространения материалов. Однако одним из перспективных направлений в этой области является использование препрегов на базе термопластов [8].

2. Ремонтпригодность. В случае с металлическим сплавом или дюралем, при дорожно-транспортном происшествии (ДТП) происходит его деформация, которая поглощает часть энергии удара, защищая водителя и пассажиров. В случае незначительных повреждений такая деформация может быть устранена рихтованием. В случае существенного повреждения детали на базе ПКМ (к примеру, в результате ДТП) произойдет ее разрушение с образованием крупных трещин и осколков. Устранить такую поломку будет уже невозможно и поврежденную деталь необходимо утилизировать.
3. Низкая автоматизация процесса. На сегодняшний день не проработана технология массового производства крупногабаритных деталей сложной геометрии. Имеющиеся технологии автоматической выкладки или горячего прессования достаточно дорогостоящи и уступают технологиям штамповки и литья металлов в производительности и экономической эффективности [9].

Исходя из приведенных данных можно сделать следующие выводы:

1. Автомобильная отрасль за счет своей массовости может в среднесрочной перспективе произвести качественный скачок в потреблении углеродного волокна, путем его внедрения в производство автомобилей средней ценовой категории.
2. Препятствием на пути развития на данный момент является технологическая сложность формования отдельных элементов в массовом производстве и высокая цена на компоненты для получения ПКМ.

1.2 Описание технологического процесса производства углеродных волокон

Процесс производства углеродного волокна на базе полиакрилонитрила является высокотехнологичным процессом с большим количеством переделов. Однако большинство заявленных патентов стремятся к единой схеме, которую можно назвать классической. Такая схема включает в себя несколько стадий:

1. Синтез полимера (сополимера).
2. Формование нити из полиакрилонитрильного волокна.
3. Термообработка волокна.
4. Постобработка волокна.

1.2.1 Синтез

1.2.1.1 Выбор состава сополимера

Синтез полимера является одной из важнейшей стадий производства углеродного волокна, поскольку оказывает колоссальное влияние на все последующие стадии переработки. Чистый или так называемый «гомополимер» слабо пригоден к производству углеродных волокон, поскольку пик его экзотермической реакции крайне узок, что приводит к тому, что даже незначительное отклонение температуры в печи приводит к лавинообразному ускорению химических процессов и связанному с ними выделению тепла, что в конечном счете может привести к пожару печи. Помимо этого, чистый полимер слабо подвержен ориентационной вытяжке и при приложении к нему усилия может образовывать подрывы элементарных волокон. Для решения этих проблем, используется сополимер акрилонитрила. В качестве мономеров, улучшающих процесс окисления и расширяющих температурный диапазон термообработки используют мономеры с кислородсодержащими функциональными группами, а для улучшения способности к деформации используются внутренние пластификаторы. Однако их доля редко превышает 3-5 % в составе полимера, поскольку будущие физико-механические свойства волокна закладываются именно акрилонитрилом.

Молекулярная масса полимера так же оказывает высочайшее влияние на свойства будущего углеродного волокна. Снижение молекулярной массы ниже 120 тысяч приведет к снижению выхода по углероду и общему уменьшению прочностных характеристик волокна, однако существенное повышение молекулярной массы ведет к снижению растворимости полимера в органических и неорганических растворителях ПАН, росту вязкости прядильного раствора, что вызывает серьезные проблемы на формовании.

В вопросе синтеза полимера одну из важнейших ролей играет исходное сырье, используемое в процессе.

Первым сырьем для получения углеродного волокна стала хлопковая нить. В своей работе над лампой накаливая ее использовал еще Томас Эдисон. Впервые такая нить была получена 21 октября 1879 года. После этого более или менее удачно использовались и другие виды сырья, но на сегодняшний день самым успешным из них является полиакрилонитрил.

ПАН отвечает основным требованиям, предъявляемым к сырью для получения углеродных волокон: относительно легко перерабатывается в углеродное волокно с приемлемым выходом по углероду и, при должной организации производства, позволяет достичь удовлетворительных экономических показателей [10- 12].

Высокое содержание углерода в акрилонитриле ≈ 68 масс.%, после проведения процессов термообработки обеспечивают выход углерода 45-55% с высоким значением модуля упругости.

Стоит отметить, что акриловыми называют волокна, содержащие более 85 % мономера – акрилонитрила. Волокна с меньшим, чем 85 % содержанием мономера называют модакриловыми, и они не подходят для использования в качестве сырья для углеродных волокон, так как влияние сторонних групп в сополимере усиливается и несет различные негативные последствия для переработки, что тем или иным способом снижает качество продукта. Гомополимер также не является предпочтительным для производства. Несмотря на то, что внедрение дополнительных компонентов приводит к снижению механической прочности волокна, ПАН сам по себе довольно сложен в переработке, как на стадии формования, так и на стадии термообработки. Поэтому сегодня большинство производителей производят ПАН в виде двойного или тройного сополимера с долей акрилонитрила на уровне не менее 95 %.

Долгое время в качестве замены ПАН-волокон использовалось сырьё, изготовленное на основе гидратцеллюлозы с химической формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Однако это сырьё имеет важный недостаток перед волокнами из ПАН — значительно более низкое содержание углерода (всего 44,4%). При термической обработке мате-

риала такого состава происходят не только процессы дегидратации, но и более сложные химические реакции. В ходе этих реакций из материала удаляются простые спирты и альдегиды.

Итоговый выход по углероду у волокон из такого сырья составляет 25–30%, что практически в два раза ниже этого же показателя у волокон на базе ПАН, а это, в свою очередь, снижает общие физико-механические характеристики продукции. Пековые волокна, в свою очередь имеют выход по углероду почти в 1,5 раза выше, чем у ПАН, что обеспечивает высокую жесткость получаемых УВ, но приближение структуры такого волокна к модели графита ведет к снижению прочностных характеристик, а слишком высокая жесткость приводит к проблемам при текстильной переработке волокна.

Другие виды сырья, типа поливинилиденхлорида и фенольных смол оказались коммерчески нежизнеспособными.

Производство ПАН-нитей было освоено несколько ранее для нужд легкой промышленности. Однако крупные компании вскоре отказались от покупки массово производимого волокна в пользу более специфичного с особым набором свойств, необходимым при производстве УВ. Зачастую крупные игроки, самостоятельно осваивали процессы синтеза полимера (Таблица 1).

Таблица 1 — Типы полимеризации ПАН у различных производителей УВ

Изготовитель	Торговое название	Тип процесса/ полимеризация	Растворитель	Концентрация раствора, %
Accordis (Courtaulds)	Courtelle	Непрерывный, растворенная	H ₂ O/NaCNS	10-15
Asahi	Cashmilon	Непрерывный, суспензионная	H ₂ O/HNO ₃	8-12
Hexcel	Exlan	Непрерывный, суспензионная	H ₂ O/NaCNS	10-15
Мицубиси	Finel	Непрерывный, суспензионная	ДМАА	22-27
Toho Tenax	Beslon	Периодическая, растворенная	H ₂ O/ZnCl ₂	8-12

Следует отметить, что на качество будущего углеродного волокна влияет не только химический состав (молекулярная структура) ПАН-волокна, но его надмолекулярная структура. Она формируется на всех стадиях синтеза исходного волокна, из которого получается УВ, начиная от синтеза полимера и заканчивая способами вытяжки ПАН-волокна из расплава или раствора. По этой причине в обзоре будет уделено большое внимание синтезу и переработке исходного полимера в ПАН-волокно.

Данная продукция отвечала большому списку требований, важных при процессе производства УВ. Так же стоит отметить, что ни один из указанных производителей не производил гомополимер полиакрилонитрила. Причина кроется в экзотермическом эффекте процесса, который возникает при высокой температуре инициирования (около 200°C) и может привести к термическому травмированию волокна и ухудшить механические характеристики конечной продукции. Для управления и контролирования экзотермического эффекта, который остро проявляется на стадии термостабилизации, используются различные содержащие карбоксильные группы сополимеры, к примеру, итаконовая кислота. Кроме того, растворимость гомополимера существенно хуже растворимости большинства сополимеров. А данный параметр является критическим непосредственно для производства волокна в процессе формования. Для этого используются группы, являющиеся внутренними пластификаторами, например метилакрилат или метилметакрилат.

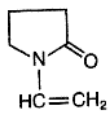
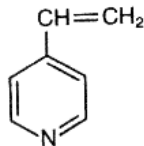
Влияние сополимеров на процесс работы с ПАН действительно велико: часть из них снижает температуру начала процесса окисления ПАН-жгута (термостабилизации), некоторые выступают пластификаторами, что облегчает процесс формования, повышают растворимость для удобства работы с прядильным раствором [13, 14] и тд. Пример основных сополимеров, используемых при синтезе ПАН-волокон представлен в таблице 2.

Таблица 2 — Примеры используемых сомономеров при полимеризации ПАН

Класс	Сомономер	Формула
Кислоты	Акриловая	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$
	Итаконовая	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$
	Метакриловая	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$
Сложные эфиры	Метилакрилат (Метакрилат)	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$
	Этилакрилат	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$
	Бутилакрилат	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
	Метилметакрилат	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$
	Этилметакрилат	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$
	Пропилметакрилат	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
	Бутилметакрилат	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
	β -оксиэтилметакрилат	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
	Диметиламиноэтилметакрилат	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
	2-этилгексилакрилат	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)\text{CH}_3$
	Изопропенилацетат	$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$
	Винилацетат	$\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$
	Винилпропионат	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}=\text{CH}_2$
Виниламиды	Акриламид	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$
	Диацетонациламид	$\text{CH}_2=\text{CHCONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$
	N-метилолакриламид	$\text{CH}_2\text{CHCONHCH}_2\text{OH}$
Винил-галогены	Аллилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$
	Винилбромид	$\text{CH}_2=\text{CHBr}$

	Винилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
--	-------------	---------------------------

Продолжение таблицы 2.

Аммонийные соли виниловых соединений	Четвертичная аммонийная соль аминоэтил-2-метилпропионат	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$
Натриевые соли сульфоновых кислот	Винилсульфонат натрия	$\text{CH}_2=\text{CHSOONa}$
	п-толуолсульфонат натрия	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-\text{SO}_3\text{Na}$
	п-стиролсульфонат натрия	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
	Металлилсульфонат натрия	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$
Другие	2-акриламид-2-метилпропансульфонат натрия	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$
	Метакрилонитрил	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CN}$
	2(1-оксиалкил)акрилонитрил	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}[\text{C}(\text{R})\text{HOH}]\text{X}$ (где: R = $-\text{CH}_3$ или $-\text{C}_2\text{H}_5$ и X = $-\text{CN}$ или $-\text{COOH}$)
	Аллиловый спирт	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$
	Металлиловый спирт	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$
	2-винил-2-пирролидон	
	4-винилпиридин	
2-метилглутаронитрил	$\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2\text{CN}$	

Так как в задачах работы преследуется цель уменьшения времени термостабилизации волокна, хотелось бы отдельно остановиться на некоторых отдельных сополимерах, использование которых в той или иной степени оказывало положительное влияние на изменение времени окисления ПАН.

К примеру, рост содержания итаконовой кислоты (ИК) несколько снижает время, необходимое на стабилизацию ПАН-нити, помимо этого ИК снижает экзотермический эффект, препятствуя образованию локальных перегревов и термическому повреждению волокна [15]. Также повышение концентрации данного сополимера влияет на сополимеризацию, облегчая процесс синтеза. Однако ограничением в использовании ИК в качестве сополимера является его потеря при карбонизации и графитации, что приводит к снижению выхода углерода и снижению прочности волокна [15-18].

Соединения винилфосфоната (например, бис-хлорэтилвинилфосфоната или бис-хлорбутилвинилфосфоната), наряду с ВДХ, рекомендуются в патенте Asahi [2], чтобы уменьшить время окисления.

Тогау ввел новую группу сомономеров, основанных на 2-(1-оксиалкилированном) акрилонитриле, в особенности этил- и метил-производных, с общей формулой: $H_2C=C(X)-R-CHON$.

Согласно утверждаемой информации Тогау, данный сополимер позволяет произвести стабилизацию в более мягком режиме и за менее продолжительный срок. Однако некоторые ограничения накладывает сам процесс, а именно: стабилизация в среде закиси азота в течение 20 мин при активации УФ-светом, после чего 40-минутная выдержка при 140 °С. Однако стоит отметить, что при этом значительно повышался выход углерода- до 68% [2, 19, 20]. Однако данный патент, зарегистрированный в 80-х годах, уже потерял свою актуальность, ввиду появления более простых технологий, в которых не требуется использования специфического для данной области «веселящего» газа.

1.2.1.2 Процесс полимеризации

Непосредственно процесс полимеризации после выбора состава сополимера продолжается выбором технологии полимеризации. Сомономеры акрилонитрила могут вступать в реакцию полимеризации при следующих методах:

1. Растворная или лаковая полимеризация – процесс, средой для проведения которого являются некоторые растворители ПАН. Сегодня для такого типа полимеризации активно применяется диметилсульфоксид (ДМСО) и растворы тиоционата натрия.
2. Суспензионная полимеризация. Проводят в водной среде. Активно применяется в России. Получаемый в процессе порошок полимера можно длительно хранить без ухудшения его качества, кроме того процесс является более легко контролируемым с точки зрения безопасности [3].

Эмульсионная полимеризация позволяет получать только волокна с относительно невысоким содержанием основного компонента (не более 85%) и следовательно неприменима для целей получения УВ. Соответственно, более подробно стоит рассмотреть методы полимеризации в растворе и суспензионную полимеризацию в водной среде.

Метод полимеризации в растворе выгодно отличает то, что результатом полимеризации становится прядильный раствор, из которого после полимеризации достаточно отогнать дистиляцией непрореагировавшие летучие мономеры, провести фильтрацию и деаэрацию раствора полимера, после чего он готов к непосредственно формованию волокна. Выбранный растворитель может быть или очень полярным органическим растворителем (для сольватации очень полярной нитрильной группы) или водным раствором неорганической соли (Таблица 3), причем выбор зависит от константы передачи цепи – процесса, который происходит при полимеризации и ограничивает величину относительной молекулярной массы.

Растворители, которые применяются на практике, имеют низкий коэффициент передачи цепи. По этой причине диметилакриламид (ДМАА) не используется для растворной технологии. Но он может, однако, использоваться как раствори-

тель для получения прядильного раствора из осажденного и высушенного полимера, полученного суспензионной полимеризацией. Для непосредственно растворной технологии сегодня мировыми производителями используются водные растворы неорганических солей – $ZnCl_2$, $NaSCN$, органические растворители – диметилформамид (ДМФА), этиленкарбонат. Неорганические растворители обеспечивают более высокую молекулярную массу из-за их более низких констант передачи цепи. Пропилен- и этиленкарбонаты позволяют получать полимеры с очень высокими относительными молекулярными массами, но неудобны в обращении [2, 20, 21]

Таблица 3 – Типичные растворители ПАН [2]

Растворитель	Формула	Коэффициент переноса полимерной цепи $C_5(10^4)$	Типичная концентрация при 50°C, %
N,N-диметилацетамид (ДМАА)	$CH_3-CO-N(CH_3)_2$	5,00	22-27
N,N-диметилформамид (ДМФА)	$H-CO-N(CH_3)_2$	2,75	28-32
Диметилсульфоксид (ДМСО)	$(CH_3)_2S=O$	0,40	20-25
Этиленкарбонат (ЭК)	$\begin{array}{c} H_2C-O \\ \quad \diagdown \\ H_2C-O-CO \end{array}$	0,43	15-18
Водный раствор тиоцианата натрия (45-55%)	$NaSCN$	низкий	10-15
Водный раствор хлорида цинка (50%)	$ZnCl_2$	0,006	8-12
Азотная кислота (65-75%)	HNO_3	-	8-12

Но все больше производств переходит на ДМСО ввиду его несомненных качеств – нетоксичность (в сравнении с ДМФА), высокая растворяющая способность (вторая после ДМФА), полное отсутствие коррозионных свойств (в отличие от роданидного растворителя). Кроме того, ДМСО довольно легко регенерировать дистилляцией, причем высококипящие компоненты накапливаются на дне куба.

$ZnCl_2$ может быть регенерирован кристаллизацией, а определяющее преимущество использования водного раствора $ZnCl_2$ состоит в том, что в этом случае облегчается последующее окисление ПАН.

$NaSCN$ вызывает сильную коррозию металлов и быстро связывает катионы, например такие, как железо, что может влиять на скорость полимеризации. Растворитель $NaSCN$ регенерируют многоступенчатым процессом выпарки и, так как это повышает содержание примесей, растворитель должен непрерывно очищаться на отдельной стадии процесса регенерации, позволяющей контролировать уровень примесей.

ДМФА вызывает пожелтение полимера, которое, однако, не является проблемой для ПАН-волокна как сырья для получения углеродного волокна. Вместе с тем ДМФА имеет недостатки вследствие высокой константы передачи цепи и остатка высококипящих компонентов.

Примером растворной полимеризации может послужить строящееся производство компании Zhejiang Jingong Integration Technology Co., LTD (КНР), планировавшее в сентябре 2024 года открыть завод в Нанкине.

Технологический процесс производства представляет собой периодическую растворную полимеризацию двойного сополимера акрилонитрила и итаконовой кислоты с использованием ДМСО в качестве растворителя. В реактор полимеризации поступают исходные компоненты: растворитель (ДМСО), акрилонитрил (как свежий, так и полученный после процесса демономеризации раствора полимера), предварительно приготовленный раствор итаконовой кислоты и раствор инициатора – азобисизобутиронитрил (AIBN или порофор ЧХ3-57). При нагревании реакционной массы до температуры 60 – 65 °С происходит термическое разложение порофора с образованием радикалов, инициирующих радикальную цепную полимеризацию синтеза ПАН. При этом происходит выделение большого количества тепла, удаляемого при помощи оборота воды через змеевик или рубашку аппарата для сохранения температуры реакции на уровне 60 – 75 °С. По достижению степени конверсии мономеров 60 – 70 %, раствор полимера в ДМСО отправляется на стадию демономеризации, где из него при пониженном давлении

и нагреве выпаривается акрилонитрил, который после этого конденсируется и возвращается на стадию синтеза, а демономеризированный раствор полимера, пройдя деаэрацию и фильтрацию, поступает в прядильный цех для производства ПАН-волокна.

Технологи производства контролируют характеристики получаемой продукции – средневесовую молекулярную массу полимера, молекулярно-массовое распределение, вязкость прядильного раствора. Регулировка молекулярной массы (ММ) может быть осуществлена при помощи добавления изопропилового спирта, двуокиси тиомочевины или третичного додецилмеркаптана. Для ингибирования реакции после полимеризации для предотвращения неконтролируемого изменения ММ полимера в прядильный раствор добавляют ингибитор, в качестве которого могут выступать гидрохинон, параметоксифенол, трилон Б или купферонат меди. Кроме того, ингибитор используется в экстренных случаях выхода процесса полимеризации из-под контроля и возникновения опасности перегрева и взрыва реактора из-за роста температуры.

Вязкость прядильного раствора на выходе из цеха полимеризации должна быть достаточной для прохождения процесса формования. Данный параметр повышается с ростом концентрации полимера в растворе и его молекулярной массы, кроме того, вязкость раствора полимера возрастает при снижении температуры.

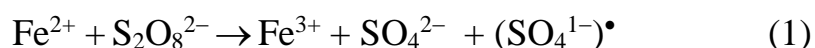
Несомненным достоинством растворной полимеризации, описанной на примере данного завода, является более короткий цикл производства, в сравнении с суспензионной полимеризацией – отсутствует стадия фильтрации, сушки и растворения полимера. Кроме того, растворный тип полимеризации позволил разработчикам отказаться от использования метилакрилата или метилметакрилата в качестве внутреннего пластификатора без потери растворимости итогового полимера, что должно положительно сказаться на прочности углеродного волокна. Однако имеются и недостатки – компоненты ингибиторов, регуляторов молекулярной массы невозможно отделить от полученного прядильного раствора, вследствие чего контроль процесса становится более сложной задачей, которую необходимо решать минимизацией каких-либо добавок в процессе полимеризации.

Вторым методом синтеза полимера, который является одним из самых популярных в промышленности, является метод **суспензионной полимеризации** в воде. Данный метод чаще всего является непрерывным и основан на разности растворимостей мономеров и полимера в воде. Инициатором процесса является окислительно-восстановительная система, эффективно генерирующая свободные радикалы в водной среде при температуре приблизительно 75 °С и значении $\text{pH} < 7$, которая чаще всего состоит из:

1. Окислителя, например, персульфата аммония, калия или натрия.
2. Восстановителя или активатора, например, бисульфита или метабисульфита натрия, или диоксида серы.
3. Катализатора – Fe^{2+} -иона (FeSO_4) в количестве 1 ppm к содержанию мономера.

Реакция проводится в сильноокислой среде ($\text{pH} \approx 3$), для контроля которой используют серную кислоту. Свободные радикалы образуются по одной из двух реакций:

- 1) окисление иона железа персульфат-ионом ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$):



- 2) восстановлением иона железа бисульфит-ионом (HSO_3^-):



При проведении суспензионной полимеризации процесс иницирования начинается с взаимодействия сульфат- и сульфонат-радикалов с мономерными частицами. Это запускает стремительный рост полимерных цепей, который значительно превосходит по скорости аналогичный процесс при растворной полимеризации (примерно в 10 раз).

Особую роль в этом процессе играет бисульфит-ион, который проявляет двойственную активность: он функционирует как восстановитель и одновременно выступает в качестве агента передачи цепи.

Если бы процесс завершался рекомбинацией радикалов, структура полимерных цепей была бы однородной: на каждом конце формировались бы окрашиваемые участки с идентичным соотношением сульфат- и сульфонат-радикалов инициатора, обладающих равной реакционной способностью.

Однако реальный механизм отличается: бисульфит-ион присоединяет к концу растущей цепи атом водорода и иницирует новую цепь с помощью сульфонат-радикала. Это приводит к увеличению количества окрашиваемых участков (в сравнении с одноокрашиваемыми цепями) и снижению молекулярной массы полимера.

Для контроля молекулярной массы критически важно поддерживать высокое соотношение бисульфита калия к персульфату (около 15). Такой подход имеет несколько положительных эффектов: повышение степени конверсии, подавление реакций разветвления и уменьшение пожелтения полимера.

В ходе взаимодействия бисульфита натрия с акрилонитрилом образуются водорастворимые соли, содержащие β -цианоэтилсульфоновую или β -сульфопропионитриловую кислоты. Эти соединения эффективно удаляются на этапе промывки материала.



Для создания хелатного комплекса с ионами железа в реакционную среду вводят раствор соли натрия и этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТК). Образующийся комплекс выполняет функцию агента обрыва цепи в процессе полимеризации.

По завершении процесса формирования полимерных молекул происходит их агрегация. Этот процесс коагуляции существенно зависит от интенсивности перемешивания реакционной массы. В результате образуются сферические частицы со средним размером в диапазоне 20–40 нм.

Полученный продукт подвергается многоэтапной очистке. Отделение частиц от жидкой фазы осуществляется методом двухступенчатой вакуумной филь-

трации. После этого материал тщательно промывается деионизированной водой для удаления остаточных примесей. Завершающим этапом является процесс сушки, в результате которого достигается требуемый уровень влажности – около 0,5 %. Если рассматривать данную схему на примере реальных производств, то хорошим примером может выступить производство ПАН ООО «АЛАБУГА-ВОЛОКНО» в г. Елабуга.

На данном предприятии используется классическая непрерывная суспензионная технология полимеризации. В каскаде из трех реакторов добиваются степени полимеризации около 70 %, причем конверсия в первом реакторе достигает 15 – 20 %, во втором 35 – 45 %. Дозирование в первый реактор компонентов идет непрерывно в определенном соотношении. В качестве инициаторов полимеризации выступает пара-персульфат и бисульфит натрия. Ингибирование реакции производится добавлением гидрохинона или п-метоксифенола, а регулирование молекулярной массы (при необходимости) – добавлением изопропилового спирта. После завершения процесса полимеризации, полученный порошок полимера многократно промывается деионизированной водой, а мономеры, не вступившие в реакцию, возвращаются в процесс полимеризации. Промытый и высушенный полимер растворяют в диметилацетамиде. Для предотвращения образования гелей ДМАА предварительно охлаждается до температуры около $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. После чего идет его подача и смешение с порошком полимера при активном перемешивании. Получаемая суспензия усредняется и поступает в теплообменный аппарат, где происходит ее нагрев до температуры $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ для растворения полимера. Дальнейшие операции по получению прядильного раствора аналогичны методике растворной полимеризации – раствор полимера подвергается деаэрации и ступенчатой фильтрации, после чего поступает в прядильный цех.

Из описанного выше можно сделать выводы о достоинствах суспензионной технологии. Во-первых, полученный порошок полимера можно достаточно долго хранить без потери качества продукции, в отличие от раствора полимера, полученного по растворной технологии. Во-вторых, наличие стадии промывки позво-

ляет более полно удалить из полимера примеси, которые нежелательны на последующих этапах переработки. Основным же недостатком данной технологии, в сравнении с растворной, является наличие дополнительных стадий промывки, сушки и растворения волокна, которые удлиняют и несколько усложняют технологический процесс.

В целом можно отметить, что оба данных способа являются основными и самыми распространенными на сегодняшний момент. Выбор производителем той или иной технологии, как и выбор используемых растворителей, инициаторов и регуляторов основывается на их доступности и цене в том или ином регионе.

Если оценить вклад данного этапа в себестоимость производства углеродного волокна, то непосредственно сам процесс полимеризации не является критически дорогим. Наибольший вклад в стоимость вкладывает цена на исходные компоненты, в частности акрилонитрил. Его цены колеблются в достаточно большом диапазоне от 1,25 до 3,50 тыс. долл. за тонну. Учитывая то, что на производство одного килограмма углеродного волокна уходит 2,05 – 2,10 кг полимера, с учетом потерь на стадии синтеза, формования и термообработки данный коэффициент доходит до 2,15 – 2,20. Следовательно, находясь еще на стадии мономеров, которым предстоит пройти этап синтеза, формования и термообработки, себестоимость углеродного волокна уже находится на уровне не ниже 5 долларов за килограмм.

1.2.2 Формование волокон

С момента начала производства волокон на основе полиакрилонитрила и до нынешнего момента основным методом формования, как наиболее коммерчески успешным, является мокрое формование. Однако все большее распространение получает сухо-мокрое формование, а с 80-х годов отмечались попытки в различных странах освоить и наиболее перспективный метод – расплавное формование, однако дойти до каких-либо производственных мощностей, или даже приблизиться к их реализации в данном направлении пока никому не удалось. [23, 24].

1.2.2.1 Мокрое формование

Для получения прядильного раствора порошок ПАН-сополимера (если синтез был проведен по суспензионной технологии) растворяют в подходящем растворителе, типа ДМФА, ДМСО, ДМАА или в водных растворах солей NaSCN или $ZnCl_2$. Концентрация раствора зависит от типа растворителя (органический или неорганический), молекулярной массы полимера и растворимости в растворе соли выбранной концентрации. Использование высокой концентрации хоть и привлекательно с экономической стороны, но увеличивает риск повышенного образования небольших гелеподобных структур, которые плохо отфильтровываются и засоряют фильеру. Помимо этого возрастает гидравлическое сопротивление при одинаковом диаметре используемых для подвод труб, что вынуждает использовать более мощные насосы. Кроме того, возросшее из-за высокой вязкости давление на стадии формования может привести к порче фильеры. После этого приготовленный прядильный раствор отстаивается для удаления возможных механических примесей, обезвоздушивается при нагреве с перемешиванием под вакуумом, после чего пропускается через конечную фильтрационную систему [25].

Непосредственно в самом начале процесса, перед монтажом фильеры на установку, часть прядильного раствора пропускается по трубкам системы к месту крепления фильеры и удаляется. Это необходимо для удаления воздуха из труб и возможных механических примесей, которые могут засорить или повредить фильеру.

После монтирования фильеры прядильный раствор дозируется насосным механизмом при необходимой температуре процесса, которая зависит от типа выбранного растворителя и концентрации полимера.

Одной из важнейших частей установки формования является фильера. Она представляет собой плоский диск с заданным количеством отверстий, каждое из которых диаметром от 0,05 до 0,25 мм. Число отверстий соответствует номиналу будущего волокна. Традиционными номиналами волокон, которые выпускают практически все производители являются волокна с номиналом 3, 5(6), 12, 24 и 48(50)к, что соответствует трем, пяти (шести), двенадцати, двадцати четырем или сорока восьми (пятидесяти) тысячам монофиламентов. Образцы со значением 1к

и менее, а также свыше 50к достаточно специфичны и используются довольно редко при производстве волокон для переработки в УВ. Однако при изготовлении штапельного или текстильного ПАН, число отверстий в фильере может достигать до 300 тысяч. Отверстия фильеры обычно собраны в сегменты для лучшего распределения в осадительной ванне. Изначально, материалы фильер представляли собой специальные сплавы из благородных металлов, к примеру 70% Au, 29,5% Pt, 0,5% Rh. Использование таких материалов обусловлено требованием устойчивости к среде осадительной ванны. Помимо этого, благородные металлы не подвержены окислению, соответственно не произойдет возможного изменения диаметров отверстий, либо часть из них не будет закрыта оксидной пленкой, а добавка родия и платины повышает твердость изделия для работы с повышенным давлением формования (до 10 атмосфер). На сегодняшний день фильеры изготавливают из тантала с различными добавками. Данный металл позволяет достичь аналогичных показателей, но по цене дешевле золотоплатинового сплава. Отверстия в фильерах изготавливаются набивкой на специализированных станках. Отказ от ранее используемого лазерного сверления связан с тем, что современные требования к фильерам привели к пересмотру сечения их канала. Сегодня каналы фильер представляют из себя сужающийся под углом $15 - 30^\circ$ конус, который на выходе переходит в прямой канал диаметром ~ 50 мкм и длиной $0,5 - 0,7$ мм. Получить такую сложную геометрию лазерным сверлением оказалось невозможно, к тому же лазер может оставлять оплавленные участки, а чистота фильеры является крайне важной, так как забитые отверстия ведут к ухудшению качества волокна.

Фильера погружается в осадительную ванну, обычно содержащую разбавленный водный раствор растворителя, использующийся в качестве осадителя. При этом концентрация растворителя в ванне подбирается для создания оптимальных условий осаждения исходя из характеристик прядильного раствора. Увеличение концентрации растворителя и повышение температуры ванны позволяет получить более мягкие условия осаждения, что скажется на характеристиках волокна. Однако ванну с высоким содержанием растворителя существенно сложнее и дороже регенерировать, поэтому ее параметры подбирают исходя из оптималь-

ного соотношения. Контроль условий осаждения можно проводить по микрофотографиям поперечных срезов волокон. К примеру, монофиламент ПАН-волокна, полученного в слишком жестких условиях, в поперечном сечении имеет форму гантели, а филамент, сформованный в достаточно мягких условиях, имеет круглое сечение. Скорость истечения прядильного раствора из фильеры составляет, приблизительно, 3-16 м/мин. К свежесформованному жгуту постепенно прилагают натяжение, обеспечивая вытяжку по всему процессу для ориентации макромолекул вдоль оси волокна.

На рисунке 6 [2] показана типичная коагуляционная ванна для мокрого формования. Обычно в одной осадительной ванне находится одновременно несколько фильер.



Рисунок 6 — Схема осадительной ванны для мокрого формования

При осаждении вначале образуется оболочка волокна, через которую осадитель диффундирует к его центру, формируя пористую гелевую структуру. Такая структура образуется в результате разделения раствора на две фазы – одну, обогащенную полимером, другую – обогащенную растворителем. Структура волокна представляет собой гелеобразную сетку из связанных между собой фибрилл полимера, разделенных пустотами размером приблизительно 0,3 мкм, или больше [26]. Скорость диффузии растворителя зависит от скорости формования, концентрации прядильного раствора, состава коагуляционной ванны и ее температуры.

Степень коагуляции зависит от состава и температуры осадительной ванны, причем эти параметры необходимо тщательно контролировать, чтобы ограничить формирование внутренних пор и поверхностных дефектов и регулировать структуру ядро-оболочка [27, 28]. Натяжение волокна ограничено скоростями его коагуляции и вытяжки. Вытяжку легче осуществлять при гелеобразном состоянии волокна [26, 29-31], потому что инкапсулированный растворитель ограничивает межмолекулярное взаимодействие, позволяя, таким образом, развернуться цепям и сформировать ориентированную сетку с разумным распределением и размером пор [32].

Независимо от растворителя или системы коагуляции, используемой при мокром формовании, образуется неориентированная фибриллярная структура. Пористость структуры контролируется при коагуляции и снижается при вытяжке и сушке.

Поперечная форма волокна обусловлена соотношением скоростей диффузии осадителя в волокно и растворителя из волокна. Оболочка волокна, являющаяся первой частью волокна, которая образовалась при коагуляции, определяет границы поперечного среза волокна и, если объем удаляемого растворителя большой, то волокно становится некруглым и принимает, в конечном счете, форму боба.

1.2.2.2 Сухое формование

На начальных этапах развития технологии получения ПАН для УВ, активные работы велись по принципу сухого формования. Данный процесс проводился в вертикальных шахтах длиной до 20-30 метров. В верхней части шахты размещался фильерный комплект с дозирующим насосом, который подавал прядильный раствор в рабочую зону установки. В противоток падающим струям раствора при этом подавался сухой и горячий воздух или инертный газ, например азот, при температуре выше температуры кипения растворителя [31]. При этом образовывались пористые волокна, но скорость их формования могла достигать 1 км в минуту. Схема шахты для формования представлена на рисунке 7 [2]. После вытяж-

ки неориентированного сухосформованного волокна развивается ориентированная фибриллярная структура, неотличимая от структуры вытянутого волокна, сформованного по мокрому методу. Следовательно, все акриловые волокна, существенно подобны, независимо от того формовались они по сухому или мокрому методу.

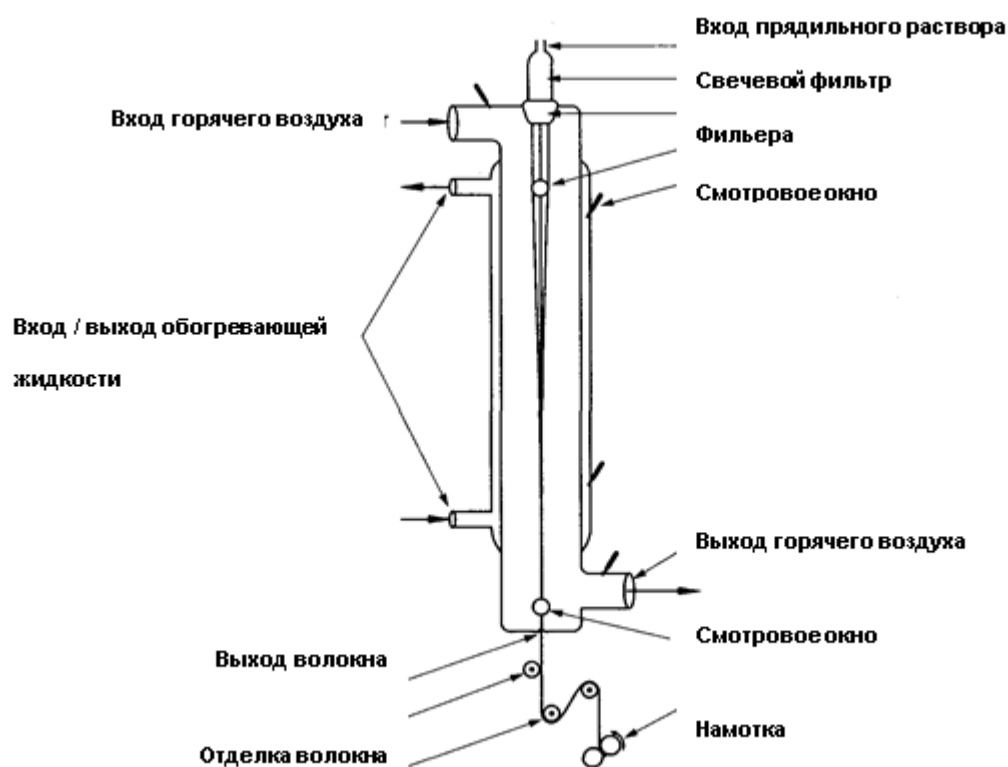


Рисунок 7 — Шахта формования

Однако, несмотря на высокие скорости данного метода формования, высокие расходы, связанные с нагревом большого потока инертного газа для выпаривания растворителя, а также ограничения по числу филаментов, привели к постепенному отказу от сухого метода формования. На сегодня технология мокрого и сухо-мокрого формования прочно укоренились в производственных процессах, поскольку являются более экономичными, чем сухое формование и позволяют достичь больших физико-механических характеристик волокна.

1.2.2.3 Сухо-мокрое формование

Формование с воздушной прослойкой, или сухо-мокрое формование [32], является вариантом мокрого формования и, в частности, пригодно для формования ПАН-волокна для производства УВ. В этом случае фильера размещается менее чем на 2 – 3 мм выше осадительной ванны и волокно экструдируется вертикально по отношению к осадительной ванне. Этот процесс позволяет устанавливать различные температуры прядильного раствора и осадительной ванны и исключает высокие напряжения, вызванные коагуляцией раствора на доннышке фильеры при мокром формовании. Соответственно, может быть повышена концентрация раствора и скорость формования. Однако такой процесс ограничен количеством отверстий в фильере, а потому не может быть использован для получения толстых жгутов и пригоден только для жгутов не более, чем 12к, но наиболее стабилен процесс при формовании волокон более тонких номиналов – до 6к.

Ориентация растет до коагуляции в ванне и, так как гелеподобные нити формируются перед входом в осадительную ванну, структура сформованного волокна подобна структуре волокна, сформованного по сухому методу.

1.2.2.4 Формование из расплава

Термическая деструкция ПАН-волокон начинается при температурах значительно ниже теоретической температуры его плавления (350°C). В связи с этим классическое расплавное формование используемое, к примеру, при производстве полиэтиленовых волокон, к данному сырью неприменимо. Однако выгода от возможности расплавного формования является очевидной, если оценить затраты на производство 1 кг углеродного волокна. Так для производства килограмма УВ потребуется не менее 2 кг ПАН-волокна. Для растворения порошка ПАН, при концентрации прядильного раствора 20%, потребуется 8 кг растворителя, который необходимо направить на регенерацию. А с учетом того, что растворитель для регенерации собирается из ванн коагуляции и промывки, т.е. содержит в себе большое количество воды, требуется направлять на выпарные колонны огромные объемы энергетических ресурсов для получения очищенного растворителя. Кроме того, например при использовании в качестве растворителя ДМАА, в процессе

регенерации растворителя может образовываться уксусный ангидрид, который также требуется удалять из объема. Все это приводит к росту энергетических и финансовых затрат на получение ПАН.

Попытки уйти от растворителя велись еще в 70-80-х годах XX века, в частности, было отмечено, что вода и ПАН при определенном давлении и температуре способны образовывать гомогенный состав, способный к экструдированию и расплавному формованию. Пример фазовой диаграммы, по которой можно отследить состояние системы ПАН- вода представлен на рисунке 8 [2]. Область BCD является областью, в которой система становится способна к экструзии.

Несмотря на то, что технология активно развивалась в Японии, США и Германии, получить какие-либо впечатляющие результаты не удалось [33-42]. Полимер, который был пригоден для расплавленного формования, имел молекулярную массу не выше 60000, что, конечно же, негативно сказывалось на качестве УВ. Повышение молекулярной массы вело к нестабильному формованию, обрывности и ломкости волокон. Кроме того, это требовало крайне высоких давлений – до 50 атмосфер, что требовало пересматривать конструкцию фильер и тд.

Осуществлялись попытки внедрения пластификаторов (спирты различных составов) для снижения требований к условиям формования, однако и эти процессы не дошли до активного промышленного применения.

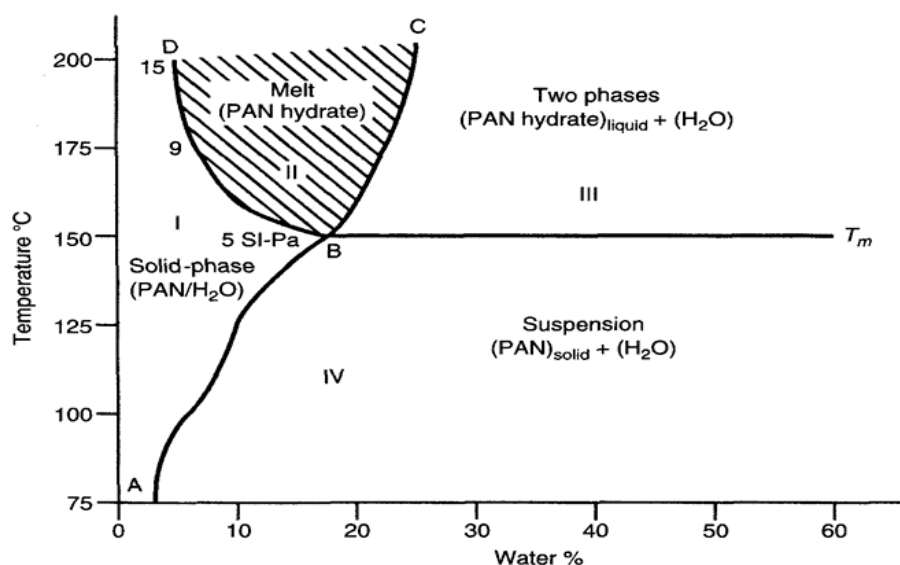


Рисунок 8 — Фазовая диаграмма системы полиакрилонитрил – вода

На сегодняшний день существенного прорыва в данной области все еще нет. Волокна, полученные по данной технологии формования, непригодны для переработки в УВ. Причиной является необходимость использования полимера с очень низкой молекулярной массой, что напрямую влияет на физико-механические свойства углеродного волокна. Кроме того, увеличение доли сомономеров, позволяющих снизить температуру плавления ПАН ниже температуры деструкции, приводит к увеличению внутренних и внешних дефектов, а также снижению выхода по углероду.

1.2.3 Последующая обработка формируемого ПАН-волокна

Стадии обработки сформованного волокна в основном аналогичны вне зависимости от способа формования, хотя его параметры, и даже очередность некоторых стадий могут изменяться в зависимости от выбранного типа формования и некоторых отдельных особенностей выбранного растворителя.

1.2.3.1 Промывка

Задача промывки – удаление остатков неинкапсулированного растворителя с поверхности волокна. Обычно для этих целей используют горячую воду, параллельно проводя еще и вытяжку волокна. Чаще всего волокно проходит через серию ванн, по которым циркулирует деионизированная вода при повышенной температуре, причем направление потока жидкости направлено в противоход движению волокна. В некоторых случаях над транспортными и погружными роликами монтируются форсунки для разбрызгивания циркуляционной воды на волокно при его движении по транспортной системе.

Рост концентрации растворителя в промывочной ванне, который происходит из-за его смыва с поверхности волокна регулируется подачей свежей воды по оборотной системе, при этом часть воды с растворителем отбирается из ванны и отправляется на накопление в промежуточные баки, а затем на очистку.

Однако, к примеру фирма Exlan [44] для промывки волокон использовала 9% раствор сополимера с концевыми тиоэфирными группами, полученными из

водонерастворимого меркаптана, однако широкого распространения данное решение не нашло.

Ориентационная вытяжка также проводится в пластификационных ваннах с деионизированной водой на конечном этапе отмывки. Температура воды в ванне при этом может достигать до 90 – 97 °С за счет обогрева ванн водяным паром.

1.2.3.2 Вытяжка

Вытяжка вдоль полимерных цепей увеличивает прочность за счет ориентации всех фибрилл вдоль одной оси, но снижает удлинение и линейную плотность волокна и, следовательно, диаметр получаемого филамента. Процесс ориентационной вытяжки начинается с момента высаживания волокна в коагуляционную ванну и его заправки на первый транспортный стан. Регулируя скорость истечения полимера из фильеры и скорость его приемки на транспортный стан, осуществляют так называемую фильерную вытяжку волокна. Дальнейшая ориентация волокна осуществляется за счет разности вращения подающих и принимающих станов между каждой функциональной единицей линии формования (к примеру ванна промывки или пластификационная ванна). Общая кратность вытяжки, т.е. соотношения линейной скорости движения готового волокна на стадии приемки на шпули к скорости истечения прядильного раствора из фильеры, является одной из ключевых характеристик процесса формования волокна и, в среднем при производстве ПАН-волокон, колеблется в диапазоне 10 – 17. На рисунке 9 [2] показано воздействие вытяжки на структуру полимера – выстраивание областей высокой кристалличности и аморфных мостиков вдоль оси волокна, формирование пор, заполненных водой. Подвижность молекулярных цепей, позволяет скользить им вдоль друг друга, образуя поперечные связи типа диполь-дипольного взаимодействия и формируя двумерную структуру [43].

Если резюмировать вышесказанное, можно сделать вывод о том, что условия формования ПАН волокна, наравне с синтезом, сильно влияют на уровень получаемых свойств. Большой диаметр филамента ведет к усложнению процесса термообработки, однако сильное снижение диаметра- уменьшает линейную плот-

ность исходного волокна, а соответственно и производительности линии получения УВ.

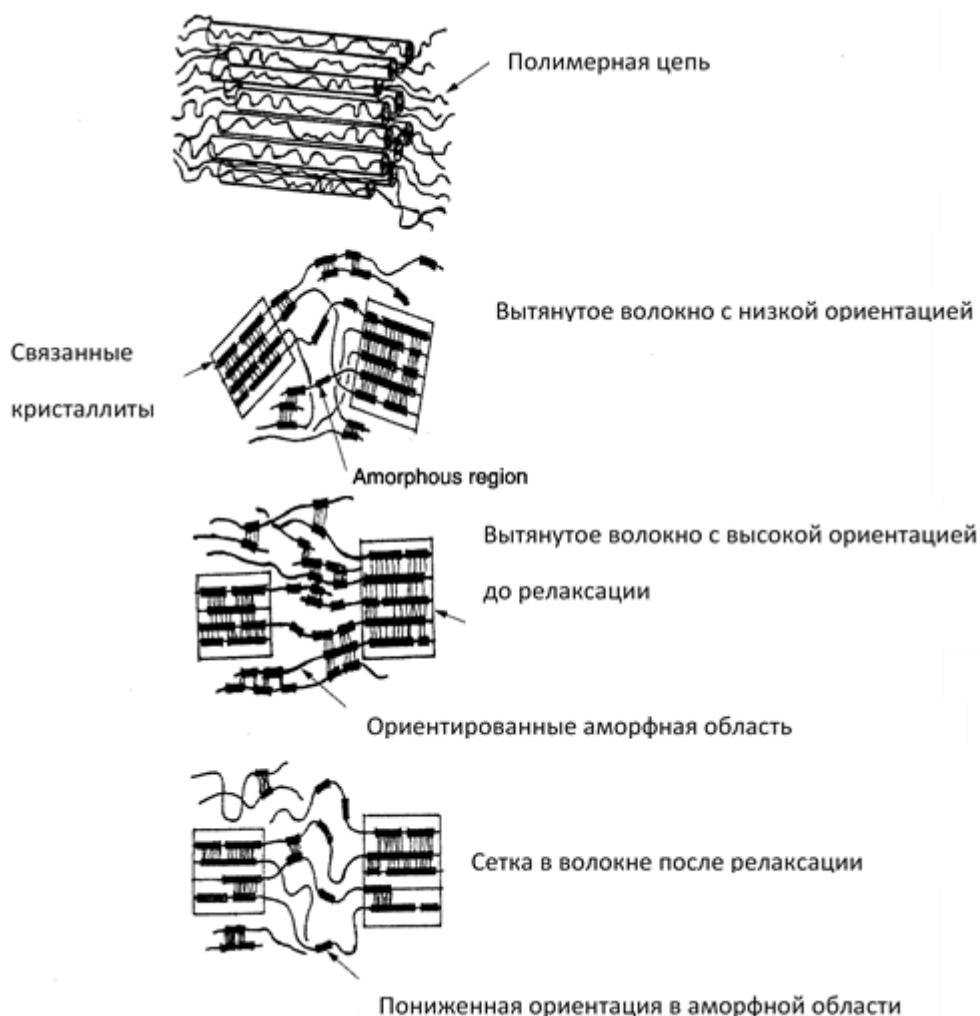


Рисунок 9 — Изменение структуры ПАН-волокон при вытяжке

Кратность вытяжки волокна и его степень ориентации повышает прочностные характеристики УВ, но приводит к снижению возможности вытяжки на окислении и, особенно, на карбонизации, что сильно влияет на уровень будущих физико-механических свойств.

1.2.3.3 Отделка

Отделка волокна, или другим термином, его замасловка – это нанесение на поверхность формируемого ПАН-волокна вспомогательного химического агента – замасливателя. Чаще всего замасливатель представляет собой водную эмульсию с концентрацией активных компонентов 2 – 10 масс. %. Задачи данного агента за-

ключаются в компактизация жгута для удобства его дальнейшей переработки, защите поверхности волокна от перетирания и травмирования при дальнейшем его движении по линии и предотвращении накопления на волокне статического электричества. Кроме того, современные замасливающие композиции способны при последующей термообработке волокна непосредственно в процессе получения УВ встраиваться в формируемую структуру углеродного волокна, снижая ее дефектность, увеличивая тем самым физико-механические характеристики финального волокна.

После нанесения замасливателя на поверхность волокна проводится его сушка, чаще всего на горячих роликах большого диаметра, обогреваемых паром при температуре около 115 – 125 °С для выпаривания воды.

Обычно в качестве замасливателя применяются водные эмульсии эфиров сорбитана и жирных кислот, производные полиоксиэтилена и силиконы, а его содержание на финальном ПАН-волокне при этом составляет 0,5 – 1,5 масс. %.

1.2.3.3 Сушка, усадка, релаксация

Задача сушки – удаление воды с поверхности и из объема волокон. Решение данной задачи имеет множество вариантов, и различные предприятия по своим соображениям используют тот или иной способ. Одним из простейших вариантов считается барабанная сушилка (рисунок 10) [2]. В ней происходит удаление воды из пор (рисунок 11) [2], их коллапс и схлопывание. В результате получается однородная низкопористая структура волокна, с меньшим диаметром.

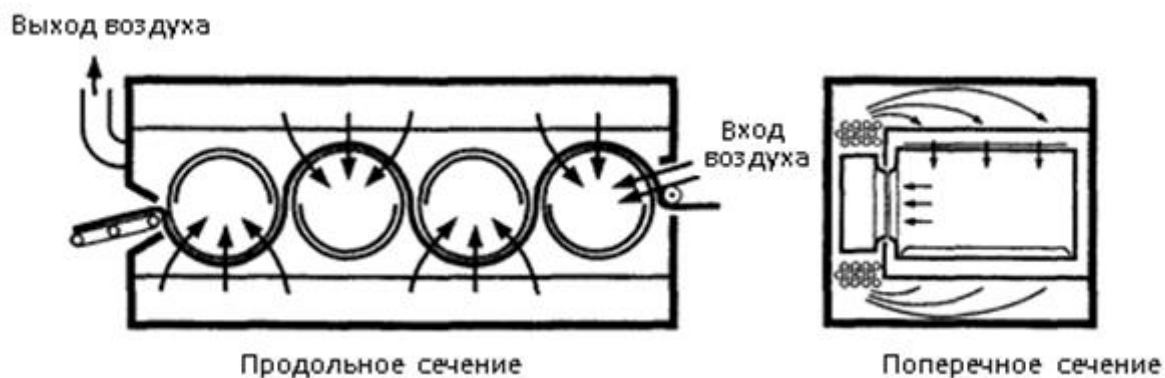


Рисунок 10 — Схема устройства барабанной сушилки

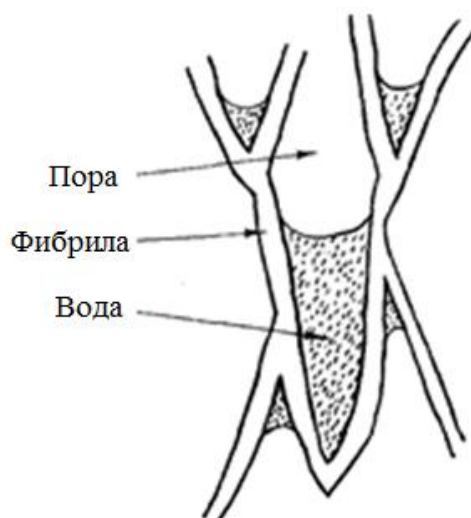


Рисунок 11 — Пример поры, заполненной водой [2]

Считается, что коллапс пор в акриловых волокнах идет двухступенчато [43]: на первой - вытянутые молекулы усаживаются в зависимости от температуры стеклования, которая в воде (в зависимости от ММ и состава сополимера) составляет около 70 °С. После чего образуется сеть объединенных фибрилл, и структура становится стабильной к повторному набуханию. Диаметр волокна быстро снижается при ~ 90°С, а коллапс и усадка заканчиваются при 130 °С. Коллапс сопровождается снижением пористости, а вся сетка ориентируется при вытяжке, поэтому поры становятся вытянутыми вдоль направления вытяжки [46, 47].

1.2.4 Температурная обработка

1.2.4.1 Основные понятия

Углеродные волокна на основе ПАН производят путем окислительной стабилизации полиакрилонитрильных волокон с последующей двухстадийной карбонизацией и дополнительной стадией высокотемпературной обработки в случае, если необходимо получение высокомодульного волокна. Основной задачей процесса является удаление гетероатомов в виде газообразных продуктов и выстраивание структуры волокон.

Впервые углеродное волокно из ПАН получили в Промышленном исследовательском институте Осаки. Однако разработанный процесс не учитывал необ-

ходимость натяжения волокна на стадии предокисления, что в итоге приводило к худшей ориентации углеродных структур вдоль оси волокна и ограничивало возможность достижения высокого модуля упругости. В. Ватт, В. Джонсон и Л. Н. Филипс начали работы по получению углеродного волокна из ПАН в 1963 году и успешно применили натяжение для сохранения ориентации волокна путем предотвращения естественной усадки, и даже обеспечивая некоторую вытяжку на стадии окисления, что позволило исключить горячую вытяжку на заключительных стадиях [48, 49].

Применение термина «графитированное» для высокомодульных углеродных волокон из ПАН необоснованно, и скорее является жаргонизмом, т.к. на самом деле эта форма углеродных волокон содержит структурно-неупорядоченный (турбостратный) углерод с несколько улучшаемым порядком при нагреве свыше 2000°C. ПАН – неграфитируемое исходное сырье, а использование термина «графитированное» лишь указывает на дополнительно проведенную высокотемпературную термообработку с целью получения высокомодульного волокна.

1.2.4.2 Классификация углеродных волокон

Самая распространенная классификация углеродных волокон основана на их физико-механических характеристиках. Чаще всего эта градация основана на параметрах прочности волокна и модуле упругости при разрыве. При этом в отличие, к примеру, от стекловолокон, подобные испытания проводят уже в виде композита, для чего проводят пропитку углеродного жгута связующим с его последующим отверждением. Связано это с низким удлинением волокон: около 1,5 – 1,8 % для стандартного модуля упругости, а для высокомодульных до 0,9 %, что в случае даже незначительной разнотянутости филаментов может привести к неравномерному нагружению элементарных волокон и снизить общие показатели прочности углеродного волокна.

Классификация углеродных волокон по модулю упругости с характеристикой прочности и характерной областью применения представлена в таблице 4.

Таблица 4 — Классификация УВ и сферы применения

Тип УВ	Номинал	Механические свойства		Сфера применения									
		Прочность, ГПа	Модуль, ГПа	Авиация	Космос	Спорт	Судостроение	Ветроэнергетика	Баллоны под давлением	Автопром	Атомная энергетика	Строительство	Нефтедобыча
Стандартный модуль (220-275 ГПа)	3к/6к	3,8-4,5	230-270	+	+					+			
	12к/24к	4,2-4,5	230-270	+		+	+	+			+	+	+
	48(50)к	4,2-4,5	240-270			+	+	+		+		+	+
	12к/24к	4,9	230-270	+		+	+		+		+	+	+
Средний модуль (280-325 ГПа)	12к/24к	5,0-5,3	280-300	+		+	+		+				
	6к/12к 18к/24к	5,5-5,8	275-295	+	+	+	+				+		
	12к/24к	> 6,0	300-310	+	+	+			+		+		
Высокий модуль (325 -450 ГПа)	3к/6к 12к/24к	2,7-4,7	325-395			+						+	+
	6к/12к	4,2-4,7	395-450	+	+	+					+	+	
Сверхвысокий модуль (>450 ГПа)	6к/12к	4,0-4,5	450-600	+	+	+					+		

1.2.4.3 Окисление (стабилизация)

Исходное акриловое волокно стабилизируют, нагревая при температуре 200-300 °С на воздухе, благодаря чему в дальнейшем оно может быть подвергнуто термообработке без плавления или размягчения. Для этого применяют низкую скорость нагрева для исключения локальных перегревов, вызванных экзоэффектами и, как следствие, термическое травмирование, а возможно и обрыв волокна.

Изначально стабилизация проводилась, в том числе в промышленных условиях при получении первых углеродных волокон, в изотермическом режиме. Связано это было с тем, что первые углеродные волокна пытались получать из текстильного ПАН, производство которого в 60 – 70-х годах уже стало повсеместным. Несмотря на то, что изотермический процесс существенно более долгий и неудобный, его использование было скорее вынужденной мерой, так как отсутствие в составе такого сополимера карбоксильных функциональных групп (от итаконовой кислоты или от метакриловой кислоты) приводило к очень узкому, но ярко выраженному пику экзотермической реакции окисления. В связи с этим даже незначительное изменение температурного профиля термостабилизации волокна могло привести к его перегоранию, а в случае промышленного процесса и к пожару в печи. Более практичным является ступенчатый подъем температуры, который начал активно внедряться в производстве после начала выпуска специализированных сополимеров с кислотными функциональными группами, что позволило расширить пик теплового эффекта экзотермической реакции и снизить его интенсивность [50].

На стадии окисления плотность ориентированного ПАН-волокна растет от 1,18 г/см³ до 1,36-1,38 г/см³. Окончательная плотность окисленного волокна зависит от состава сополимера, его молекулярной массы и, в некоторой степени от параметров формования. Использование на стадии карбонизации стабилизированного волокна меньшей плотности может приводить к существенному травмированию жгута и к его обрыву в результате термической деструкции полимера.

В процессе термообработки в печах окисления отмечается постепенное потемнение волокна, вплоть до черного цвета, что свидетельствует о высокой лока-

лизации π -связей, что в свою очередь подтверждает повышение доли ароматических структур в цепочке полимера (рисунок 12).

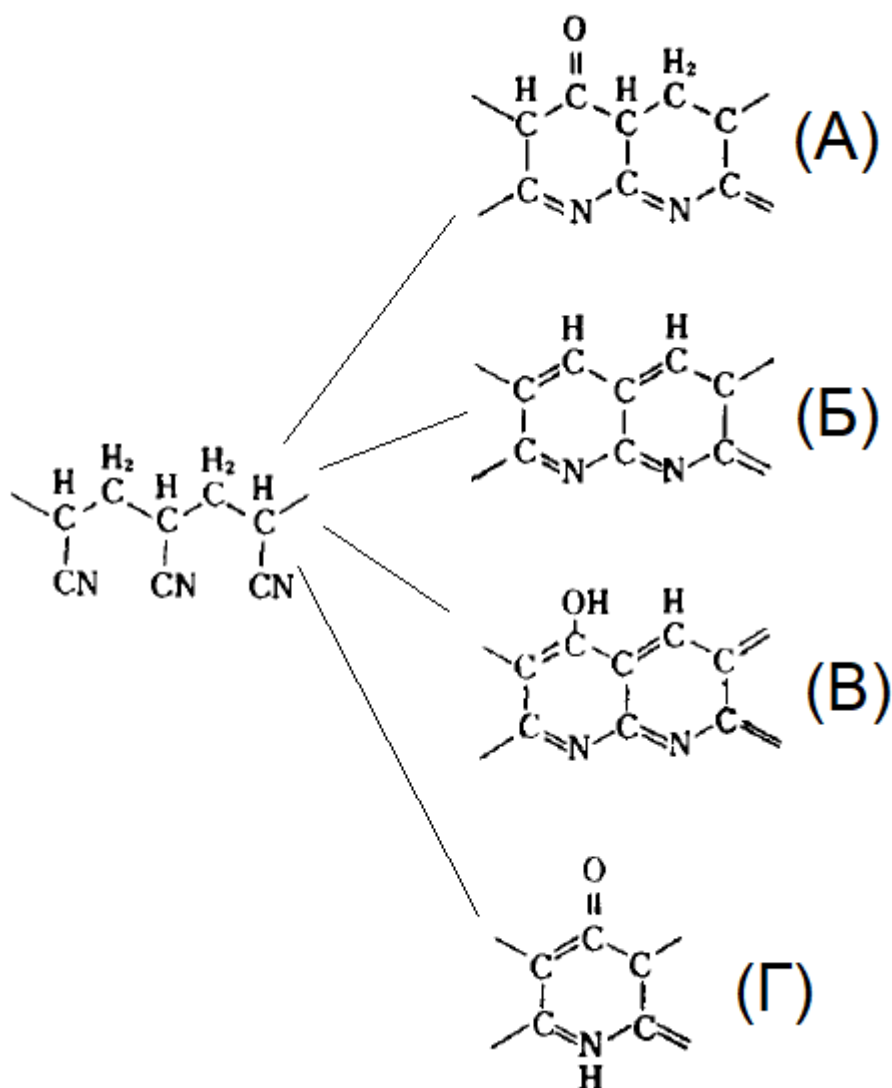


Рисунок 12 — Структуры, образуемые в цепочке полимера во время окисления

Окисление проводят в нескольких печах, пропуская волокно через серию нагретых зон с постепенно повышающейся температурой. Горячий воздух (200-290 °С) нагревает волокно, в результате чего на нем начинают протекать реакции дегидрирования с участием кислорода воздуха, а также циклизация по нитрильным группам. Значительное повышение скорости достигается использованием 4 и более печей. На сегодняшний день классическим стало применение 6 – 8 печей термостабилизации.

Исследование изотермической стабилизации на воздухе при 230 °С выявило, что в процессе происходит усадка волокна. Был построен график, описывающий зависимость получаемого натяжения волокна от времени изотермического нагрева (рисунок 13) [2].

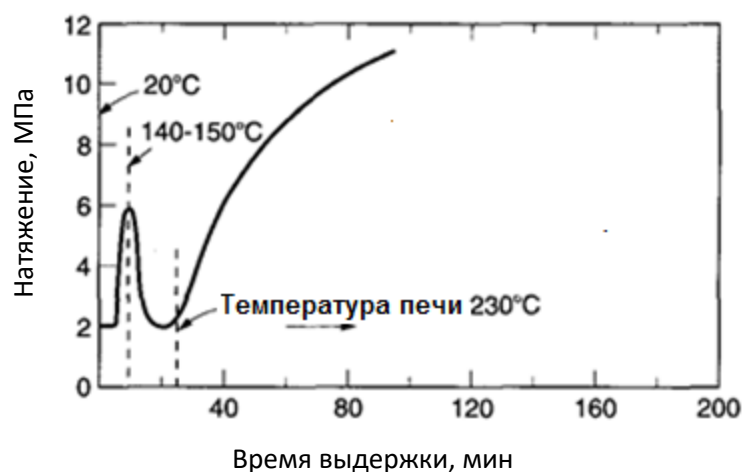


Рисунок 13 — Кривая напряжений при изотермическом нагреве

Первый пик быстрого нарастания напряжения связан с энтропийной усадкой вытянутого ПАН-волокна, он достигает максимума при T_g (примерно 140-150 °С) [51], затем следует стадия релаксации напряжения до примерно исходного уровня с последующим медленным его нарастанием. Эти данные подтверждают необходимость строгого контроля натяжения волокна в печи окисления для предотвращения усадки или, наоборот, разрушения волокна при слишком большом натяжении.

На основании данных о поведении волокна при нагреве в изотермическом режиме подбираются значения вытяжек, задаваемых при помощи транспортной системы линии в процессе окисления волокна [52]. Впервые такую систему применили Toho Beslon в 1978 году [53] Их транспортная система состояла из десяти роликов диаметром 200 мм, скорость которых изменяется независимо путем регулирования мотор-редукторов. Такой подход позволил более точно регулировать деформационные параметры стабилизации волокна на различных этапах его термообработки.

В результате процесса термостабилизации в печах начинают образовываться токсичные газы, которые образуют с воздухом взрывоопасную смесь (HCN (6-41%), CO (12,5-74,2%), NH₃ (15,5-27%)). Для предотвращения опасных ситуаций и для сохранения постоянной концентрации кислорода, необходимого для реакции, в печи постоянно подается свежий подогретый воздух.

Средние значения выделяемых газов при термостабилизации 100 г ПАН-волокна приведено в таблице 5. Эта информация определяет концентрацию газов в печи и, соответственно, показывает необходимое количество воздуха, достаточного для разбавления, исключая, таким образом, образование взрывоопасной атмосферы.

Таблица 5 — Среднее количество образующихся продуктов при окислении 100 г ПАН

Продукт	Масса		Объем, л	
	г	моль	при н.у.	при 230°C
HCN	2,16	0,080	1,79	3,30
H ₂ O	19,6	1,088	24,37	44,89
CO ₂	7,5	0,170	3,81	7,02
CO	1,0	0,036	0,81	1,49
NH ₃	0,19	0,011	0,25	0,46

Газы, выделяющиеся в результате процессов окисления, являются малой частью того, что выделяется на последующих стадиях. Основная масса газообразных продуктов удаляется при температурах 350-700 °С. Данный температурный диапазон специально вынесен в отдельную стадию низкотемпературной карбонизации для более точного контроля процесса.

1.2.4.4 Методики ускорения термостабилизации

Как видно из предыдущего раздела, основной способ термостабилизации является крайне продолжительным. Фактически, в промышленности, он занимает

от 90 до 120 минут и, является причиной крупных капитальных вложений в строительство. Для синхронизации необходимого времени процесса, приходится изготавливать крайне массивные крупные печи, увеличивать размер здания только для проведения, по сути, подготовительной стадии, обеспечивающей целевую операцию – карбонизацию.

В связи с этим понятны попытки многих исследовательских групп тем или иным способом ускорить данный процесс.

Одним из вариантов является предварительная радиационная обработка описанная в статье [54]. В статье исследуется влияние радиационной обработки на полиакрилонитрильные волокна при различных условиях окружающей среды. Авторы облучали волокна гамма-излучением при комнатной температуре в вакууме, на воздухе и в среде кислорода, чтобы изучить процессы радиационного окисления. Установлено, что радиационное окисление происходит преимущественно на поверхности волокон из-за ограниченного проникновения кислорода. При этом толщина окисленного слоя увеличивается с повышением давления кислорода. В окисленной области преобладает разрыв цепей, тогда как во внутренней части волокон происходит сшивание. Последующая термическая обработка при 160°C в атмосфере азота позволяет преобразовать окисленные области в гелеобразное состояние. Авторы обнаружили, что увеличение степени радиационного окисления приводит к росту доли геля при термической обработке. Это открытие может быть полезно для производства углеродных волокон, поскольку предварительная радиационная обработка ПАН волокон перед термическим окислением может улучшить процесс производства.

Эта же группа исследователей развивает свое предложение в статье [55]. Это исследование посвящено изучению влияния радиационной обработки на полиакрилонитрильные ПАН волокна и процесс их предварительного окисления. В ходе работы волокна облучались гамма-лучами в диапазоне доз от 50 до 500 кГр в вакууме, после чего подвергались термическому окислению на воздухе. При низких дозах облучения наблюдалось незначительное изменение кристаллической

структуры и прочности на разрыв. Радиационная обработка существенно повлияла на процесс предварительного окисления, снизив температуру начала циклизации и смягчив экзотермический эффект. Плотность волокон после термического окисления использовалась как показатель степени предварительного окисления. Исследование показало, что радиационная обработка значительно ускоряет процесс предварительного окисления и сокращает необходимое для него время. При этом облучение не разрушает исходную кристаллическую структуру волокон, лишь немного снижая степень кристалличности и ориентационный индекс.

Выводы о положительном эффекте применения гамма-обработки в качестве стадии предшествующей окислению, разделяют и авторы статьи [56]. Авторы использовали различные методы анализа, включая инфракрасную спектроскопию, дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрический анализ. Эксперименты показали, что при облучении волокон происходит формирование лестничной структуры и снижается энергия активации термических реакций волокон, что подтверждается данными дифференциальной сканирующей калориметрии. При этом температура начала экзотермического пика смещается в сторону более низких значений. Анализ термомеханического поведения показал, что облученные волокна демонстрируют меньшую усадку при нагревании по сравнению с необлученными образцами. Рентгеноструктурный анализ выявил уменьшение степени кристалличности и размера кристаллитов с увеличением времени облучения. Авторы пришли к выводу, что гамма-облучение может быть эффективным способом ускорения термической стабилизации ПАН прекурсорных волокон. Полученные результаты открывают новые перспективы для улучшения качества углеродных волокон за счет предварительной радиационной обработки прекурсоров.

Подход с оптимизацией классической технологии представлен в работе [57]. Вследствие направлено на повышение качества и снижение себестоимости углеродных композиционных материалов. В работе детально изучены закономерности гетерогенного процесса термостабилизации ПАН волокон, включая кинетику

окисления по плотности, потере массы и экзоэффекту. Автор разработал математические модели, описывающие основные механизмы процесса, и предложил методологию оптимального управления технологическим процессом. Особое внимание уделено исследованию структуры ПАН волокон и её изменениям в ходе термообработки. Разработаны новые системы автоматического управления температурным и деформационным режимами, обеспечивающие максимальную эффективность процесса. Практическая значимость работы подтверждается внедрением разработанных технологий на производстве, где удалось сократить время окисления с 2 часов до 1,5–1,8 часа и повысить прочность получаемого углеродного волокна до 3,3–3,6 ГПа. Исследование позволило создать теоретические основы для повышения эффективности производства углеродных волокон и снизить их себестоимость.

Сходжий подход применил автор диссертации [58]. Основная цель работы — повышение энергоэффективности печей термостабилизации за счёт исследования процессов тепло- и массообмена в их рабочем пространстве. В ходе исследования доказано, что использование электронагревателей во всём температурном диапазоне процесса термостабилизации позволяет перейти от традиционного конвективного режима к более эффективному радиационно-конвективному. Разработана новая математическая модель процесса термостабилизации, учитывающая различные механизмы теплообмена между волокном и рабочим пространством печи. Предложена инновационная физическая модель процесса, разделяющая его на три последовательных периода: индукционный, окисление летучих веществ и реакции в твёрдой фазе. Практическая значимость работы заключается в создании программного обеспечения для моделирования процесса термостабилизации и разработке рекомендаций по оптимизации режима обработки волокон. Внедрение предложенных решений позволяет сократить энергозатраты при сохранении высокого качества получаемого продукта. Особое внимание уделено проблеме управления экзотермическим эффектом при нагреве волокон, который может привести к их пережогу. Разработанная технология обеспечивает более точный

контроль температурного режима и равномерность обработки по всему сечению волокна.

1.2.4.5 Низкотемпературная карбонизация

Процесс низкотемпературной карбонизации предназначен для удаления большей части гетероатомов из стабилизированного ПАН-волокна путем его обработки при температуре вплоть до 1000 °С в среде азота. Оборудование для данного процесса представляет собой многозонную щелевую печь, нагреваемую электричеством, продуваемую азотом для предотвращения попадания в печь воздуха и удаления образующихся газов. В случае слабого удаления газов из печи, смолистые вещества конденсируются на поверхности печи, загрязняя ее (рисунок 14). В случае накопления таких веществ может происходить травмирование волокна при проходе через печь.



Рисунок 14 — Очистка от конденсированных смолистых веществ входного затвора печи низкотемпературной карбонизации

Температура в печи постепенно поднимается от одной зоны к другой, а конечная температура обработки достигает 1000 °С. Более высокая температура термообработки уже нежелательна, поскольку выше температуры 1000 °С происходит термическая деструкция продуктов пиролиза с конденсацией продуктов разложения на углеродное волокно, что может приводить к их склейке, травмированию и обрывам, особенно в промышленных условиях, когда волокна двигаются плотно друг к другу, образуя единую однонаправленную ленту. Газы, образующиеся при карбонизации до температуры 1000 °С, приведены в таблице 6 с описанием реакций, при которых они образуются. Сотрудники английского университета Харуэлле определили газы, выделяющиеся при карбонизации от 200 до 1000 °С (HCN, NH₃, CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ и более высокомолекулярные соединения).

Так как в процессе работы разные точки муфеля могут иметь существенно отличающиеся друг от друга температуры из-за многозонности таких печей, то в качестве материала муфеля чаще всего используют никелевый сплав. При этом конструкционно муфель жестко закреплен с одной из сторон печи, а другой его конец зачастую установлен на продольные скользящие подшипники для свободного перемещения муфеля вдоль оси движения волокна с целью компенсации его температурного расширения.

Подача инертного газа в рабочую среду всегда ведется через выходной газовый затвор печи, при этом азот движется от горячей и менее загрязненной продуктами пиролиза зоны к более холодной и наиболее загрязненной области. Выход отработанного азота с примесями ведется через одно (реже два) подключения в первой зоне низкотемпературной карбонизации.

Давление в печи поддерживается расходом высокочистого азота (не ниже 99,999 %) на уровне 1,05 – 1,20 атм для предотвращения попадания воздуха внутрь печи из рабочего помещения, что может существенно снизить качество получаемого волокна. Для уменьшения потерь азота, входной и выходной газовые затворы снабжены двумя парами регулируемых по высоте шторок. После заправки волокна и выхода на технологический режим, шторки смыкаются на макси-

мально возможный уровень, но так, чтобы не касаться волокна. Для предотвращения выбросов опасных для здоровья человека продуктов реакции в рабочую атмосферу цеха, газовые затворы снабжаются локальными подключениями к общей аспирации.

Таблица 6 — Продукты карбонизации окисленного ПАН-волокна

$t, ^\circ\text{C}$	Наблюдения	Объяснения
300	Выделяется большие количества CO_2 и H_2O , а также CO , HCN и некоторые нитрилы. Модуль волокна не повышается	CO_2 из групп $-\text{COOH}$ окисленного полимера. Поперечные сшивки не наблюдаются.
400	Выделяются CO_2 , H_2O , CO , HCN и NH_3 , а также небольшие количества смолистых веществ и нитрилов. Повышается модуль	Наблюдается межмолекулярная сшивка, удаляется H_2O
500	Повышенное выделение H_2 , некоторого количества NH_3 и HCN . Модуль повышается	Наблюдаются поперечные сшивки и дегидрогенизация
600	Небольшое выделение H_2 , HCN и следы N_2	Наблюдаются поперечные сшивки и дегидрогенизация
700	Выделяются H_2 , HCN и N_2 . Модуль повышается	Наблюдаются поперечные сшивки и дегидрогенизация. Выделение N_2 .
800	Значительное выделение N_2 . Немного H_2 и HCN . Модуль повышается	Поперечные сшивки и выделение N_2
900	Максимальное выделение N_2 , немного H_2 и HCN . Модуль повышается	Поперечные сшивки при выделении N_2
1000	Снижается выделение N_2 , примерно такое, как при 800°C . Наблюдаются следы H_2 . Модуль повышается	Поперечные сшивки при выделении N_2

В целом процесс низкотемпературной карбонизации является достаточно скоротечным и для него требуется не более 2 мин, что позволяет делать промышленные печи относительно компактными, в сравнении с печами окисления. Однако требования к более высокому нагреву приводят к тому, что потребляемая электрическая мощность у печи низкотемпературной карбонизации, в целом, не более чем на 25 % меньше потребляемой мощности существенно более крупной печи окисления.

Кроме того, процесс низкотемпературной карбонизации интересен тем, что в результате выделения большого количества гетероатомов и активного перестроения химических связей, волокно на данной стадии хорошо подвергается вытяжке и деформации. Коэффициенты вытяжки волокна, в зависимости от параметров состава сополимера, степени ориентационной вытяжки на стадии формования и в процессе термостабилизации, на данной стадии могут достигать до 20 %, что позволяет существенно поднять физико-механические характеристики углеродного волокна.

1.2.4.6 Высокотемпературная карбонизация

Высокотемпературная карбонизация является процессом, направленным на получение более упорядоченной структуры связей в углеродном волокне, для чего происходит его обработка в многозонной щелевой печи при температуре до 1800 °С.

Принципиальная схема конструкции печи высокотемпературной карбонизации практически не отличается от предыдущей стадии – так же можно выделить многозонный муфель, жестко закрепленный с одной стороны и установленный на скользящую опору с другой, два газовых затвора для предотвращения попадания кислорода внутрь и резистивную систему нагрева. Однако имеются в конструкции печей и отличия. Во-первых, ввиду высоких температур технологического процесса, использование металлических сплавов стало невозможным. Для этих целей во всех печах карбонизации в данный момент используется высокочистый

графит. Причем из графита изготавливают не только непосредственно сам муфель, но и нагревательные элементы. Получаемое в ходе карбонизации волокно – хороший проводник электрического тока и не ограничено в скорости нагрева из-за высокой теплопроводности. При скоростях нагрева свыше 20 °С в минуту и температурах выше 1500 °С прочность получаемых углеродных волокон снижается.

Присутствие в исходном волокне натрия создает некоторые проблемы в высокотемпературных печах, например, из-за образования металлического натрия или из-за взаимодействия натрия с HCN с образования цианида натрия. Поэтому предпочтительно минимальное количество натрия в исходном сырье.

Для предотвращения попадания воздуха поток инертного газа вводится с одной стороны печи, образуя газовый затвор. Поток инертного газа вводится на входе в печь для удаления образовавшегося натрия на выходном отверстии печи. Однако количество вводимого инертного газа должно контролироваться с целью поддержания определенной концентрации HCN внутри муфеля, так как присутствие HCN оказывает благоприятное воздействие на удаление поверхностных дефектов волокна, образующихся при удалении углерода. Необходимая величина потока инертного газа должна исключить отложение побочных продуктов на выходном затворе.

1.2.4.7 Поверхностная обработка

Задачей поверхностной обработки является привитие на поверхность волокна химических групп, которые способствовали бы повышению адгезии к будущей матрице. Обычно применяется процесс электрохимической обработки (ЭХО), который хорошо контролируется. Подходящий водорастворимый электролит должен обладать высокой удельной электропроводностью, нетоксичностью и низкой ценой. В ванне ЭХО углеродное волокно выступает в качестве анода, а катоды выполнены, обычно, из графита или титана. Сами ванны рекомендуется выполнять из пластика для предотвращения коррозии материала ван-

ны. При проведении процесса ЭХО стоит выдерживать баланс: избыточные токи приводят к травмированию волокна, что резко снижает его физико-механические свойства, недостаточные же токи не будут оказывать существенного эффекта на адгезию матрицы к волокну.

Ток, необходимый для обработки высокомодульного углеродного волокна относительно выше, чем при обработке волокон со стандартным и средним модулем, что приводит к заметному тепловому эффекту, который снимается охлаждающим электролитом, таким образом, поддержание допустимой температуры определяет скорость обработки. Применение некоторых электролитов обеспечивает охлаждение и предупреждает термическую деструкцию.

Выводы

Процесс производства углеродных волокон является крайне сложным и включает большое количество стадий. Его широкому применению в промышленности препятствует, в первую очередь, высокая стоимость производства, складывающаяся из высокой стоимости исходных веществ, оборудования и энергетических затрат на обработку. В следствии этого работы по удешевлению производства ведутся в нескольких направлениях:

1. Уменьшение стоимости синтеза путем использования более дешевых веществ для получения прядильных составов.
2. Использование новых, более производительных методов формования волокна.
3. Снижение времени термообработки.
4. Удешевление производства аппретирующих составов.

Работа по данной диссертации была сфокусирована именно на снижении времени термообработки, т.к. данная тематика наименее распространена в литературных источниках, а вопросы, связанные с модификацией процессов термостабилизации либо слабо изучены, либо намеренно не раскрываются крупными производителями композитных материалов. Также перспективность данной тематики можно обозначить тем фактом, что уже имеющиеся производственные ли-

нии, в случае внедрения технологических приемов по ускоренному окислению, смогут повысить свою производительность в 2-3 раза без строительства новых цехов и производственных площадок, с затратами лишь на частичную модернизацию оборудования, а увеличение производительности вследствие таких мероприятий позволит значительно снизить себестоимость производства углеродных волокон за счет несырьевых статей расходов (оплата труда, электроэнергия, тепловая энергия и др.).

Целью данной работы является оптимизация процесса и снижение времени протекания стабилизации волокна до 30 мин против 90 мин сейчас, путем использования новых подходов к процессу стабилизации. При этом отработка технологии направлена на получение одного из самых распространенных типов волокон: высокопрочное углеродное волокно (прочность 4,2-4,5 ГПа) со стандартным модулем упругости (220-270 ГПа) номиналом 12 тысяч монофиламентов (12k) с линейной плотностью 780 ± 20 г/км (текс).

2 Экспериментальная часть

2.1 Объект исследования

Объектом исследования является технология получения углеродного волокна с номиналом 12 тысяч филаментов (12k), прочностью 4,2-4,5 ГПа, модулем упругости 220-275 ГПа и линейной плотностью 760-800 г/км (текс). Данное волокно может быть широко применено в конструкции автомобилей, судостроении, ветроэнергетике, нефтедобыче и в других высокотехнологичных областях. Цена его варьируется от 15 до 30 евро/кг.

При проведении предварительных исследований влияния различных сред на стадию термостабилизации волокна было установлено, что проведение стабилизации в инертной среде азота возможно при повышенных температурах, нежели при стабилизации на воздухе, при этом происходит циклизация ПАН и увеличение числа π -связей, что подтверждает изменение цвета волокна и данные спектрометрии. И если непосредственно в стадии стабилизации в азоте не наблюдается повышенная скорость набора плотности, то в последующих стадиях стабилизации в воздушной среде происходит кратное увеличение скорости реакции. Предположительно, данная зависимость обуславливается тем, что в процессе стабилизации в инертной среде не происходит конкурирующих за центры активации реакций циклизации и дегидрирования. Исключая доступ кислорода, мы тем самым полностью используем центры реакций для процессов циклизации. Так как данные процессы менее экзотермичны, чем дегидрирование, то их можно проводить при повышенной температуре, нежели классическую стабилизацию, не опасаясь локального перегрева и обрыва волокна в процессе. При циклизации не происходит удаления газообразных продуктов или потери массы волокна. После спада интенсивности протекания реакций циклизации в азотной среде, на последующей стадии стабилизации на воздухе не происходит конкурирования между процессами циклизации и дегидрирования за поверхностные центры реакции. На поверхности происходят преимущественно процессы дегидрирования с участием кисло-

рода воздуха. При этом значительно возрастает скорость протекания данной реакции, происходит удаление гетероатомов и повышение плотности.

Исходя из данных, полученных в ходе предварительных экспериментов, на территории научно-исследовательского центра Umatex (АО «ЮМАТЕКС») была инициирована научно-исследовательская работа (НИР) «Ускоренное окисление». В данной работе разрабатывался технологический процесс для снижения времени термообработки ПАН-волокна марки Jilin 12k компании Jilin Chemical Fibers Group Co. Ltd. Это волокно было выбрано ввиду наличия опыта работы с ним и ввиду его распространённости на предприятиях Umatex. Основные характеристики волокна приведены в таблице 7.

Таблица 7 — Основные характеристики волокна Jilin 12k

Номинал	Текс	Плотность	Содержание акрилонитрила	Прочность монофиламента сН/текс	Удлинение %
12К	1500-1550	1,180-1,185	>90%	45	>11

Вся экспериментальная работа проводилась на базе волокна из одной партии, для избегания ошибки в эксперименте ввиду возможной нестабильности свойств.

2.2 Методы исследования

2.2.2 Метод наработки углеродного волокна

Наработка углеродного волокна проводилась на территории научно-исследовательского центра Umatex (АО «ЮМАТЕКС») с использованием опытно-промышленной линии получения углеродного волокна (ОЛП УВ). Линия включает в себя 6 печей стабилизации (рисунок 15), печь низкотемпературной и печь высокотемпературной карбонизации, модуль электрохимической обработки и аппретирования волокон. Характеристики линии указаны в таблице 8. Линия для нужд карбонизации подсоединена к станции генерации азота, способной генерировать до 12 м³/ч азота с содержанием примесей 1 ppm. Между печами установлены станы с роликами, скорость на которых можно устанавливать дифференцированно, создавая тем самым натяжение или усадку волокон, что необходимо для ориентации и улучшения физико-механических показателей. Каждая печь оборудована индивидуальной системой электрообогрева, циркуляции воздуха и дымоудаления. Данные с каждого элемента стекаются на единый пульт автоматической системы управления (АСУ), на котором оператор может контролировать показатели всех датчиков, изменять параметры скорости и величины нагрева, движения линии, вытяжек, токов электро-химической обработки и тд. Помимо этого, имеется возможность выведения в графическом виде на экран всех важнейших показателей работы линии в реальном времени для отслеживания тенденций ее работы.



Рисунок 15 — Печи термостабилизации ПАН-волокна

Таблица 8 — Характеристики ОЛП УВ

Характеристика	Показатель
Скорость линии	От 12 до 100 м/ч
Номиналы перерабатываемых жгутиков	От 1 до 48к
Количество одновременно перерабатываемых жгутиков	1-12к — 6 шт; 24к — 3 шт; 48(50)к 1-2 шт/
Количество посадочных мест подающего шпулярика	9
Количество печей (зон) термостабилизации	6
Максимальная температура в зонах стабилизации	До 300°C
Максимальная температура низкотемпературной карбонизации	1000°C
Максимальная температура высокотемпературной карбонизации	1650°C
Количество приемных мест на мотальных машинах	6
Производительность, т/год	1

Непосредственно перед началом процесса запускается азотная станция и включается нагрев печей окисления и карбонизации. Испытуемое волокно вплетается в волокно, проходящее через печи, а в случае отсутствия такового внутри, продевается вручную через каждую печь. Продеть волокно вручную в случае печей окисления достаточно просто, ввиду их конструкции, в отличие от печей карбонизации. Их конструкция максимально замкнута для предотвращения попадания воздуха через щели, который может привести к их выводу из строя, поэтому через печи карбонизации в момент монтажа продевается углеродное волокно, так называемый «трассер». В случае обрывов волокна в какой-либо печи карбонизации, испытуемое волокно вплетается в трассер и проводится через печь, тем самым позволяя возобновить процесс. Наличие трассера крайне необходимо при начале работы с новым волокном или отработке режима карбонизации, т.к. обрывы при такой работе происходят регулярно.

После заправки волокна производится запуск нагревательных элементов и циркуляции в печах. Выделяют две схемы нагрева печей: ступенчатый и непрерывный.

Ступенчатый нагрев применяется в случае, если планируется обрабатывать новый образец ПАН-волокна, температура обработки которого выше (на 10 и более градусов), нежели чем температура обработки образца, протянутого через печи, либо если на выходе из печей окисления находится нестабильное волокно. При таком режиме изначально происходит нагрев печей на максимальной скорости до безопасной температуры 180-200 °С, при которой практически не наблюдается протекание реакций. В дальнейшем запускается транспортная система и начинается плавный поочередный нагрев печей на 2-5 °С с выдержкой 10-15 мин. Такой нагрев позволяет полностью исключить всяческие обрывы и риск возникновения пожара на линии. Особенно данный метод важно использовать на промышленных предприятиях, где количество одновременно находящихся в зонах стабилизации жгутов доходит до нескольких сотен. Операторы и технологи предприятия, основываясь на показаниях ДСК обрабатываемого ПАН-волокна, подбирают оптимальные условия нагрева для предотвращения нештатных ситуаций.

Второй вариант нагрева – непрерывный. Данный вариант вывода печей стабилизации на режим в основном применяется на опытных установках. При таком нагреве внутри печи и на подающем шпулярнике расположено одно и то же волокно. Такая ситуация обычно складывается, когда необходимо продолжить остановленную ранее работу по отработке процесса на волокне. При этом нагрев проводится в одну ступень от комнатной до рабочей температуры на максимальной скорости. При наличии качественных термопар и ПИД-регуляторов погрешность вывода обычно не превышает 2-3 °С. Такой метод значительно быстрее и удобнее при работе.

Одновременно с нагревом печей стабилизации, но только после выхода азотной станции на режим, начинается подготовка печей карбонизации к работе. Первоначально проводится продувка холодных печей карбонизации чистым азо-

том. Продувка холодных печей позволит защитить графитовый муфель и нагреватели высокотемпературной карбонизации от разрушения (рисунок 16).

На поверхности элемента нагревателя отчетливо видны небольшие кратеры и каверны, свидетельствующие о разрушении под действием кислорода. Причиной тому может быть использование низкокачественного азота, некачественная продувка объема печи или временной износ изделия.

Для никелевого муфеля печи низкотемпературной карбонизации такая процедура не столь важна, однако удаление кислорода из объема печи положительно скажется на прочностных характеристиках волокна.

После окончания процедуры продувки печей начинается их нагрев и вывод на режим. Как и в случае с печами стабилизации, используется ступенчатый или непрерывный нагрев.



Рисунок 16. — Пример поврежденного графитового нагревателя (слева) печи высокотемпературной карбонизации в результате воздействия кислорода при температуре процесса

После прохождения процесса карбонизации происходит аппретирование, сушка и намотка волокна на картонные шпули. В ванне аппретирования используется эпокси-совместимый аппрет Chemitylen FS-6. Содержание аппрета в конечном образце углеродного волокна составляет 1,2-1,5 масс. %.

2.2.3 Методика определения плотности

Для определения плотности волокна, как на промежуточных стадиях термообработки, так и после процесса карбонизации, используется градиентная колонка Ray-Ran DGA (рисунок 17). Испытания проводятся по стандарту ISO 10119:2002 [56].



Рисунок 17 — Градиентная колонка Ray-Ran DGA

Автоматическая градиентная колонка предназначена для точного определения плотности небольших твердых образцов любой формы (листы, пленка, гранулы, порошок). Прибор снабжен 3 стеклянными колоннами, встроенный микропроцессор производит определение плотности образца с высокой точностью в диапазоне от 0,7 до 2,2 г/мл, значение отображается на ЖК-экране. Стеклянные колбы прибора заполняются смесью, состоящей из двух жидкостей – легкой и тя-

желой, таким образом, чтобы объемная плотность смеси линейно менялась от нижней части колбы к верхней. После чего в нее помещаются стеклянные калибровочные поплавки с заранее известными значениями объемной плотности, которые тонут до тех пор и до того уровня, пока их плотность не сравняется с плотностью окружающей их жидкости. Калибровка прибора осуществляется относительно плотности данных поплавков путем перемещения оптической трубки на уровень поплавок и введения данных о его объемной плотности. После этого в колбу помещается исследуемый образец, который устанавливает свое положение в течение около одного часа. Зная положение образца относительно двух ближайших к нему поплавков, можно точно вычислить его объемную плотность.

2.2.4 Методика определения линейной плотности

Линейная плотность является одной из важнейших характеристик, используемых в текстильной сфере в целом и в технологии производства углеродной нити в частности. Линейная плотность волокна – значение, характеризующее массу одного километра волокна. Единица измерения г/км или текс.

Испытание проводится согласно ГОСТ 6611.1-73 (ИСО 2060-72) [59].

Для измерения используются мотовило Метротекс МТ541 с диаметром барабана 1000 ± 2 мм и лабораторные весы СартоГосм SE224-С.

На мотовило проводится намотка 10 метров волокна, после чего волокно срезается и взвешивается на весах. Полученное приводится к значению массы 1000 м и округляется до целых. Итоговым значением линейной плотности считается среднее арифметическое значение после измерения трех образцов.

2.2.5 Методика проведения дифференциальной сканирующей калориметрии

Для определения оптимального режима проведения термообработки зачастую используется метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [60]. Данный метод позволяет найти температуру активного протекания реакции, когда повышается влияние экзотермического эффекта реакции, способного при-

вести к локальному перегреву и обрыву волокна. Помимо этого, метод используется для определения степени протекания реакции и завершенности процесса стабилизации волокна. Для этого проводят сравнительный анализ волокна, стабилизированного по стандартному режиму, и волокна, обработанного по экспериментальному режиму. Отношение площадей фигур, образуемых под кривыми теплового потока, используют как значение степени стабилизации.

Для проведения термического анализа используется оборудование TA Instruments Discovery DSC25 (рисунок 18).



Рисунок 18 — Установка ДСК TA Instruments Discovery DSC25

Данное оборудование имеет следующие характеристики:

- Рабочий диапазон температур от -90 до 725°C .
- Возможность использовать различные среды протекания процесса (помимо воздуха из атмосферы, можно подключать любой инертный газ из баллонов).
- Скорость сканирования от $0,01$ до $100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.
- Точность измерения энтальпии $\pm 0,1\%$.
- Точность измерения температуры $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Для проведения исследований используется измерение ДСК по принципу теплового потока. Для измерений используются специализированные тигли с высокой сходимостью по массе.

ДСК теплового потока: измеряется разница температур, обусловленная разницей тепловых потоков к эталону и образцу (рисунок 19).

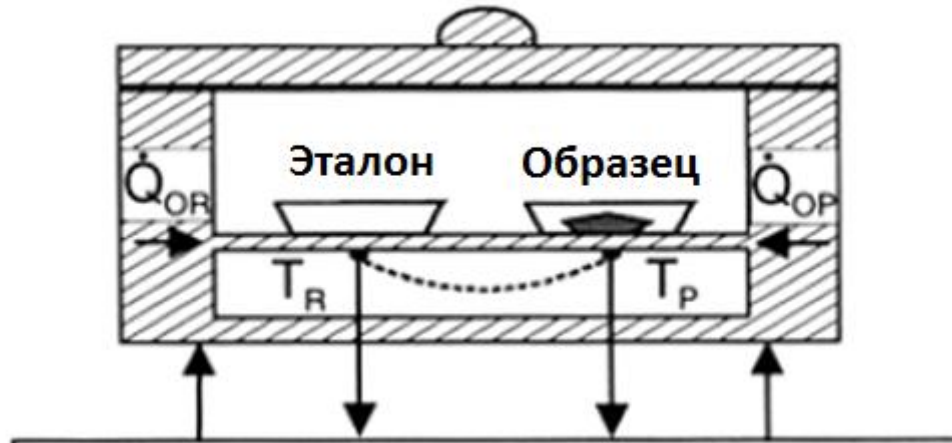


Рисунок 19 — Принцип действия ДСК, где T_R — температура эталона, T_P — температура образца, Q_{OR} — тепловой поток от печи к эталону, Q_{OP} — тепловой поток от печи к образцу.

Устройство анализирующей ячейки ДСК представлено на рисунке 20.

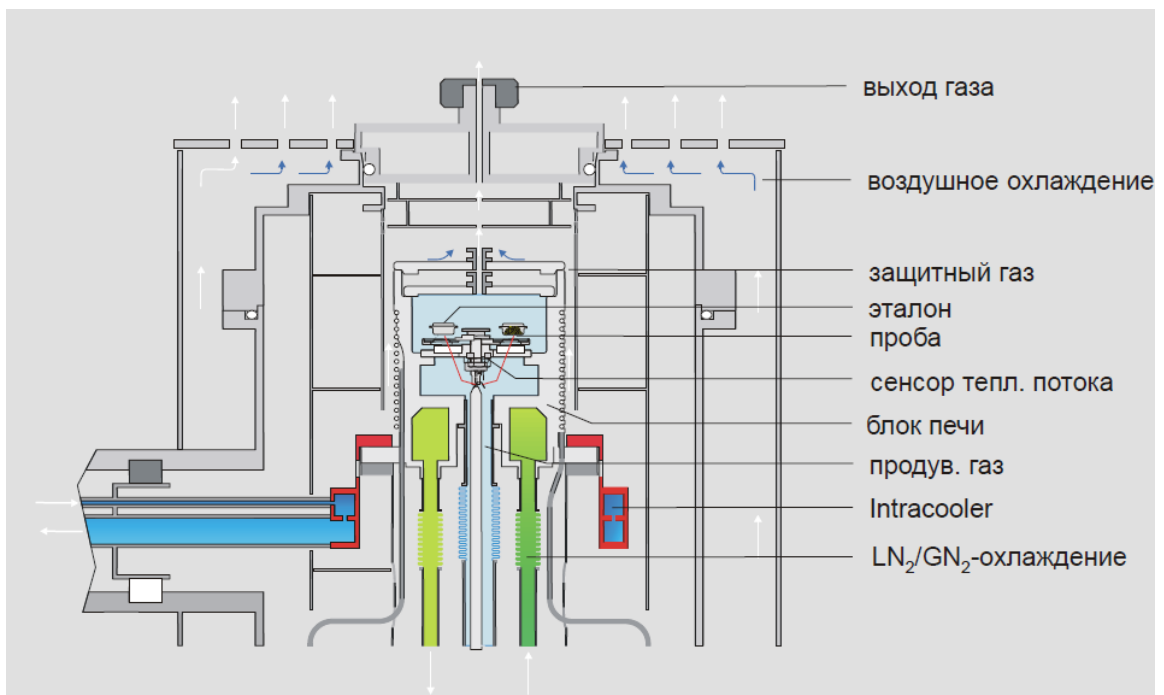


Рисунок 20 — Принципиальная схема устройства анализирующей ячейки ДСК

2.2.6 Анализ механических свойств элементарных волокон (монофиламентов)

Наглядным способом наблюдения изменений при протекании процесса является физико-механический анализ элементарных волокон – монофиламентов. Испытания проводятся с использованием анализатора Textechno Favimat+ с роботизированной системой автозагрузки образцов AIRobot2 (рисунок 21).

Для определения физико-механических характеристик необходимо вручную заполнить кассеты элементарными волокнами и расположить их в накопителе роботизированной станции. После этого в программе управления прибором выбрать испытываемые параметры, указать номера кассет и выставить базу испытания (расстояние между зажимами).

После поступления команды на начало работы прибор в автоматическом режиме проведет калибровку тензодатчиков, расположенных в зажимах ультразвукового измерителя линейной плотности, подвижный манипулятор откалибрует свое положение в пространстве. После проведения калибровок в автоматическом режиме, происходит фиксация кассеты в накопителе и автоматическая очистка зажимов.

Цикл испытания включает в себя несколько последовательных стадий:

1. При помощи подвижного манипулятора происходит перемещение волокна из кассеты в зону испытания и его фиксация в зажимах. Для выравнивания положения, испытываемому образцу в зажимах придается незначительное преднатяжение, после чего происходит удаление манипулятора из зоны испытания и закрытие защитного экрана испытательной зоны
2. Измерение линейной плотности с использованием ультразвукового датчика. Фиксация значения на экране компьютера.
3. Испытание физико-механических свойств. Перемещение нижнего зажима вниз, фиксация данных линейного перемещения и показаний тензометра. Построение графика «Сила – Удлинение» на экране компьютера, автоматический расчет значения прочности и модуля упругости. Испытание прово-

дится до обрыва волокна (резкое падение силы натяжения на тензодатчике выдает команду на завершение процесса испытания).

4. Открытие зажимов, автоматическое удаление остатков волокна с зажимов. Открытие защитного экрана.



Рисунок 21 — Анализатор элементарных волокон Favimat+

Данный цикл повторяется заданное оператором количество раз в автоматическом режиме. После чего формируется отчет и проделанном испытании, включающий в себя как усредненные и просчитанные методами математической статистики данные по физико-механическим характеристикам филаментов, так и данные по каждому филаменту в отдельности.

Стоит отметить, что метод является сравнительным, и судить о ухудшении или улучшении свойств полученного в результате термообработки волокна можно

только в сравнении с волокном-эталоном. В данном случае эталоном выступает волокно, полученное из аналогичного ПАН-жгута при стандартном режиме термостабилизации.

2.2.7 Испытание физико-механических свойств волокна в микропластике

Следующей стадией после наработки углеродного волокна является испытание его физико-механических свойств. Исследования свойств проводятся согласно ГОСТ Р ИСО 10618–2012 [61]. Данные, полученные в результате испытаний, являются ключевыми параметрами, характеризующими углеродное волокно. Однако подготовка и проведение данных испытаний является сложным и долгим процессом.

2.2.7.1 Пробоподготовка

Микропластиком называют образец углеродной нити, пропитанной строго фиксированным количеством полимерного связующего, с его последующим отверждением. Процесс пробоподготовки микропластиков включает в себя две основные стадии: пропитка и изготовление накладок.

2.2.7.1.1 Пропитка

Пропитка проводится на стенде пропитки микропластиков Umatex Carbotest (рисунок 22).

Шпуля с наработанным углеродным волокном устанавливается и фиксируется на бобинодержателе (1) таким образом, чтобы размотка волокна проводилась с ее нижней части. После этого проводится смотка части волокна с поверхности шпули, которая могла повредиться в результате хранения или транспортировки. Смотанное волокно обрезается и выбрасывается. Далее нить вручную проводится через ролик (2) и с помощью пинцета помещается в ванночку (3). Ванночка снабжена специальными роликами, огибая которые все монофиламенты волокна рав-

номерно пропитываются связующим. Для того, чтобы избежать возможного контакта связующего с еще не размотанным волокном, бобинодержатель (1) отделен от ванночки (3) защитным экраном (4). Для улучшения качества пропитки необходимо использовать специализированное низковязкое инфузионное связующее с вязкостью 200 мПа·с. Для проведения испытаний используется инфузионное эпоксидное связующее Umatex IR10/IN11.

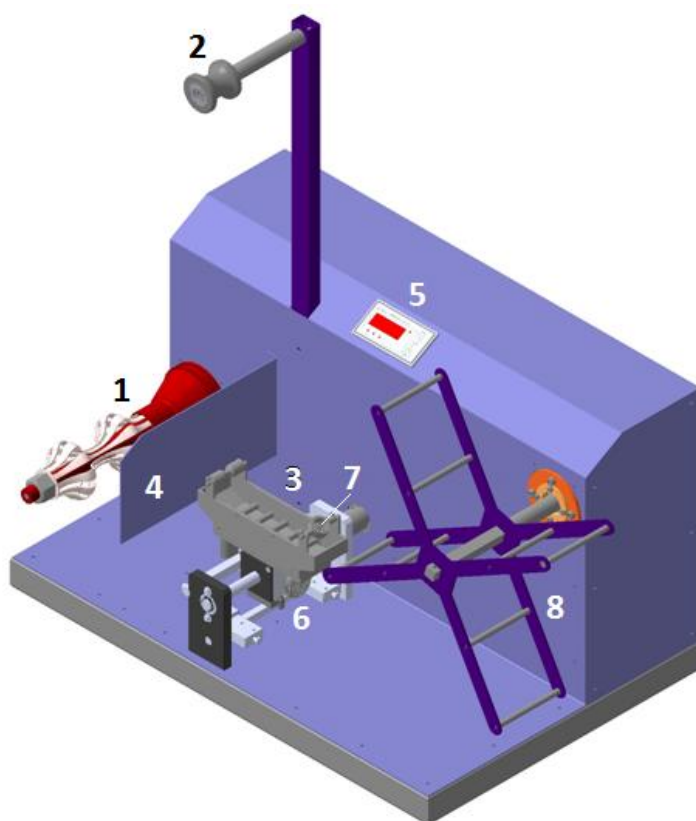


Рисунок 22 — Стенд пропитки микропластиков Umatex Carbotest, где 1 — подающий шпулярник, 2 — ролик, 3 — обогреваемая ванночка пропитки, 4 — защитный щиток, 5 — система управления нагревом, 6 — линейно-реверсионный нитераскладчик, 7 — фильера, 8 — рамка

Данные его реологических испытаний (согласно ISO 3219) свидетельствуют, что такое значение вязкости достигается при температуре 38 °С [62] (рисунок 23). При этом время удвоения вязкости при такой температуре составляет 60 мин, что вполне достаточно для проведения процесса.

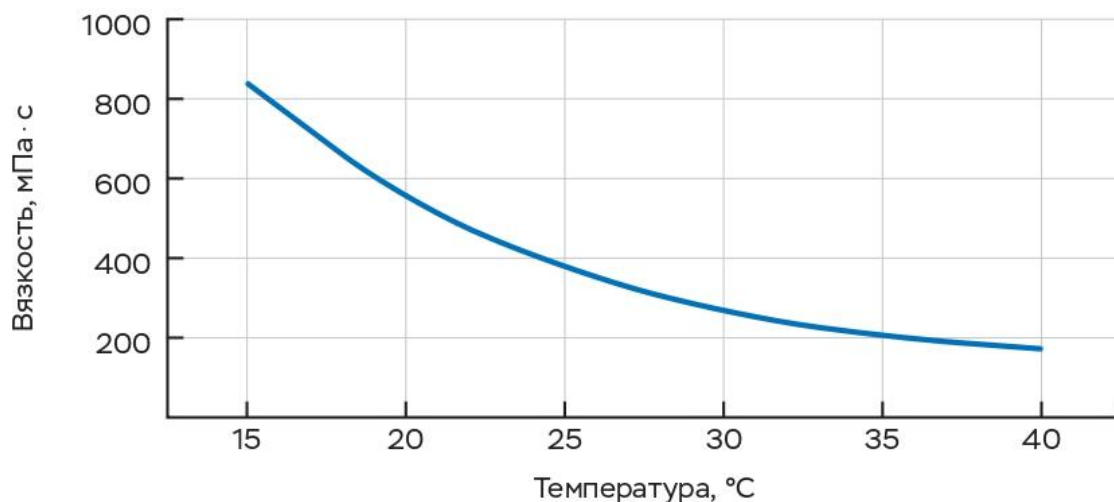


Рисунок 23 — Параметры вязкости системы IR10/И11 при различных температурах

Для поддержания требуемой температуры ванночка (3) снабжена нагревательным элементом, управление которым осуществляется за счет ПИД-регулятора (5). Монтируется ванночка на поверхность каретки линейно-реверсионного нитераскладчика (6). Данное устройство способно переводить вращательное движение вала в продольное движение каретки. Таким образом происходит продольное перемещение ванночки вдоль съемной вращающейся рамки (8), на которую происходит намотка пропитанного волокна. Излишки смолы удаляются при помощи фильеры (7). Фильеры узкоспециализированы, диаметр их отверстия рассчитан только под определенный номинал волокна. При использовании фильеры неподходящего типа в процессе пропитки возможно либо забивание отверстия фильеры ворсом (в случае, если фильера рассчитана под меньший номинал волокна), либо недостаточное удаление смолы с поверхности нити, что негативно сказывается на определении свойств.

На одной рамке можно расположить до 64 микропластиков. Образец наматывается на рамку в 4 витка, формируя таким образом 16 микропластиков. На одной рамке размещается не более 4 образцов. После этого пропитанная углеродная нить в натянутом положении фиксируется на поверхности рамки и отверждается при температуре 60°C в течение 4 ч в сушильном шкафу.

2.2.7.1.2 Изготовление накладок (законцовок)

После отверждения связующего рамки извлекаются из сушильного шкафа, и готовые микропластики срезаются с нее при помощи ручного инструмента (кусачки).

Задачами законцовок являются:

1. Предотвращения раздавливания образца микропластика при его установке в зажимы разрывной машины.
2. Равномерное распределение нагрузки зажимов разрывной машины с целью деформации и разрушения микропластика в зоне испытаний, а не в зоне зажима.

Для формования накладок используется жесткий полиуретановый наливной состав QTP 2040 [63] и тиксотропная добавка Aerosil 300. Заливка накладок проводится в специализированной форме.

В форму укладываются заранее заготовленные картонные полоски, после чего на них равномерно наносится толстый слой полиуретановой смеси. В направляющих размещаются образцы микропластиков, которые утапливаются в полиуретан (рисунок 24).

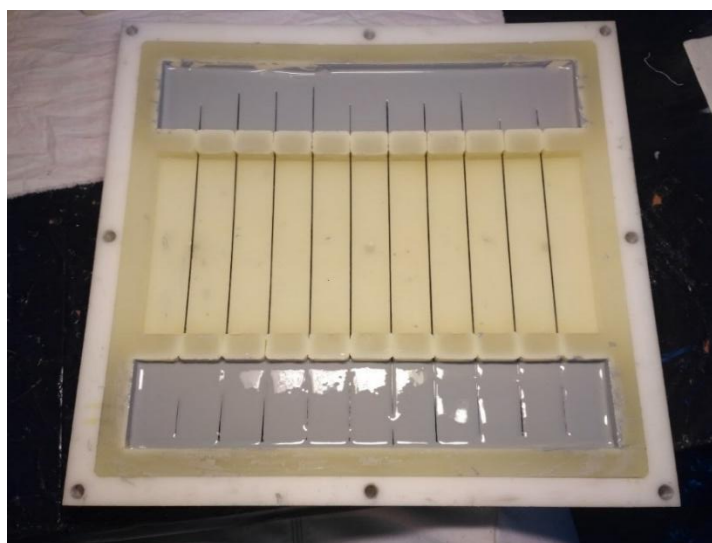


Рисунок 24 — Один из этапов формования накладок

Сверху состав накрывается еще одной картонной полоской. Далее монтируется крышка формы и образцы направляются на отверждение при температуре 60 °С в сушильный шкаф на 6 ч.

2.2.7.2 Определение доли аппретирующего состава

При испытании прочностных характеристик углеродного волокна в микропластике одним из внешних параметров, требуемых для проведения испытания, является линейная плотность волокна. Согласно требованиям ГОСТ Р ИСО 10618-2012, при определении физико-механических параметров не учитывается масса аппретирующего состава на поверхности волокна. Для исключения данной погрешности, перед прочностными испытаниями проводят определение массовой доли аппрета на волокне.

Для этого проводится отмывка волокна в автоматическом экстракторе Gerhardt Soxterm (рисунок 25).



Рисунок 25 — Автоматический экстрактор Gerhardt Soxterm

Перед началом отмывки проводится измерение массы (m_i) волокна с точностью до третьего знака после запятой на лабораторных весах СартоГосм SE224-С.

Отмывка проводится в автоматическом режиме с использованием ацетона марки х.ч. в течении 3 ч. После отмывки волокно в тигле помещается в сушильный шкаф на 1 ч и сушится при температуре 105°C, остужается в закрытом бюксе в эксикаторе до комнатной температуры и повторно взвешивается (m_f). Содержание аппрета (SC) рассчитывается по формуле:

$$SC = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (4)$$

Корректная линейная плотность волокна для проведения физико-механических испытаний высчитывается по формуле:

$$tex' = tex \cdot (1 - SC) \quad (5)$$

Среднее значение содержания аппрета на волокне не превышает 1,2-1,5%.

2.2.7.3 Физико-механические испытания микропластиков

Для определения предела прочности и модуля упругости при растяжении, (деформации при максимальной нагрузке) необходимо знать объемную и линейную плотность нити с поправкой на содержание аппрета.

Испытание образцов должно проводиться в соответствующих климатических условиях: при температуре (23 ± 2) °C и относительной влажности (50 ± 10) %.

Для проведения испытания на разрыв (для определения предела прочности при растяжении) требуется 9 единичных образцов микропластика, ещё 4 образца необходимо для определения модуля упругости при растяжении (рисунок 26).

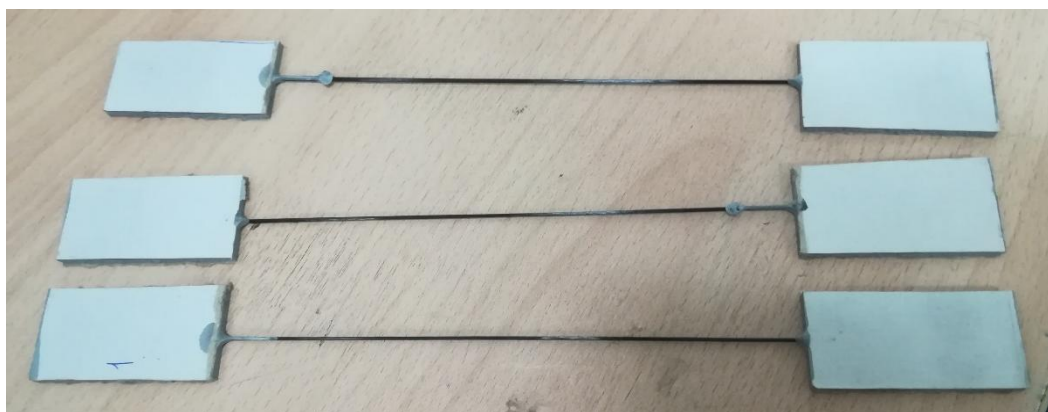


Рисунок 26 — Образцы микропластиков в накладках

Если в процессе обработки результатов часть образцов была отбракована, то испытание можно считать успешным в случае наличия минимум 4 результатов испытаний по прочности и по модулю. Микропластики испытываются с накладками. Расстояние между накладками (база испытания) должно составлять 150 мм. Испытания проводятся на разрывной машине Zwick Z010 (рисунок 27), обладающей следующими характеристиками (таблица 9):

Таблица 9 — Эксплуатационные характеристики разрывной машины Zwick-Roell 010

Максимальная нагрузка	10кН
Максимальная скорость рабочего хода траверсы	1000 мм/мин
Габариты рабочей зоны, мм	440x1050
Класс точности датчика силы и экстензометра	0,5
температура проведения испытаний	Комнатная

Испытание проводится с постоянной скоростью перемещения траверсы при определении прочности на разрыв 10 мм/мин, а при определении модуля упругости: 5 мм/мин. Система зажатия образца должна обеспечивать соосность испытательного образца с осью испытательной машины. Для непосредственного проведения испытания нужно зафиксировать образец между зажимов, ввести данные по линейной и объемной плотности и включить программу. Датчик усилия фиксирует показатели возникающей нагрузки, а пересчет в прочность происходит в автоматическом режиме согласно формуле:

$$\sigma = \frac{F \cdot \rho}{tex'} \quad (6)$$



Рисунок 27 — Испытательная разрывная машина Zwick Z010

σ – прочность на разрыв, Па; F – нагрузка, Н; ρ – объемная плотность г/см³; tex' – линейная плотность с учетом вычета аппрета.

Испытание проводится до разрушения образца. Программное обеспечение испытательной машины фиксирует показатели силы и удлинения образца и выводит на экран значение прочности в графическом виде.

Для определения модуля упругости УВ, в комплектации разрывной машины есть навесной экстензометр DMS ProLine 2, автоматически записывающий удлинение в пределах базовой длины экстензометра в зависимости от силы, прикладываемой к образцу. Для проведения испытания необходимо зажать образец аналогично испытанию на растяжение и установить экстензометр на микропластике. Экстензометр позволяет с большей точностью определить удлинение образца,

нежели встроенный датчик перемещения траверсы. Модуль упругости определяется как тангенс угла наклона линии тренда для участка кривой сила-удлинения на определенном участке удлинения.

2.2.7.4 Микроскопия

Одним из основным методов оценки протекания процесса термостабилизации волокна стала микроскопия поперечного сечения волокон, которая проводилась при помощи оптического микроскопа Olympus BX 51 с цифровой фотокамерой Olympus U-TV0.63XC (рисунок 28).

Для изготовления образцов, пригодных для микроскопии, отрезались отрезки исследуемого волокна длиной не менее 3 см. Такие волокна немного подкручивались и фиксировались при помощи полоски двухстороннего скотча.

Полученные таким образом образцы устанавливались в пластиковую клипсу на 5 позиций, после чего клипса с образцами укладывалась в формовочный стакан и заливалась эпоксидным связующим IR-10/ИН-11. Для удаления пузырьков воздуха из пучка волокон, после заполнения связующим, формовочный стакан оставлялась на 15- 20 мин до удаления пузырьков, а после этого устанавливался на 6-8 ч в сушильный шкаф при температуре 70 °С.

Отвержденная отливка с установленной в ней клипсой с образцами извлекалась и полировалась при помощи радиально-эксцентриковой полировально-шлифовальной машиной Alpha 600 (рисунок 29). После этого образцы исследовались на микроскопе Olympus для определения оптическими методами наличия гетерофазной структуры «ядро-оболочка».



Рисунок 28 — Микроскоп Olympus BX 51 с увеличением 10×10, 10×20, 10×50 и 10×100 крат



Рисунок 29 — Шлифовально-полировальный станок для изготовления шлифов для микроскопии Alpha 600

При помощи микроскопа и встроенных в него оптических фильтров подтверждалось отсутствие или наличие гетерофазной структуры и измерение толщины оболочки, в случае ее наличия (рисунок 30).

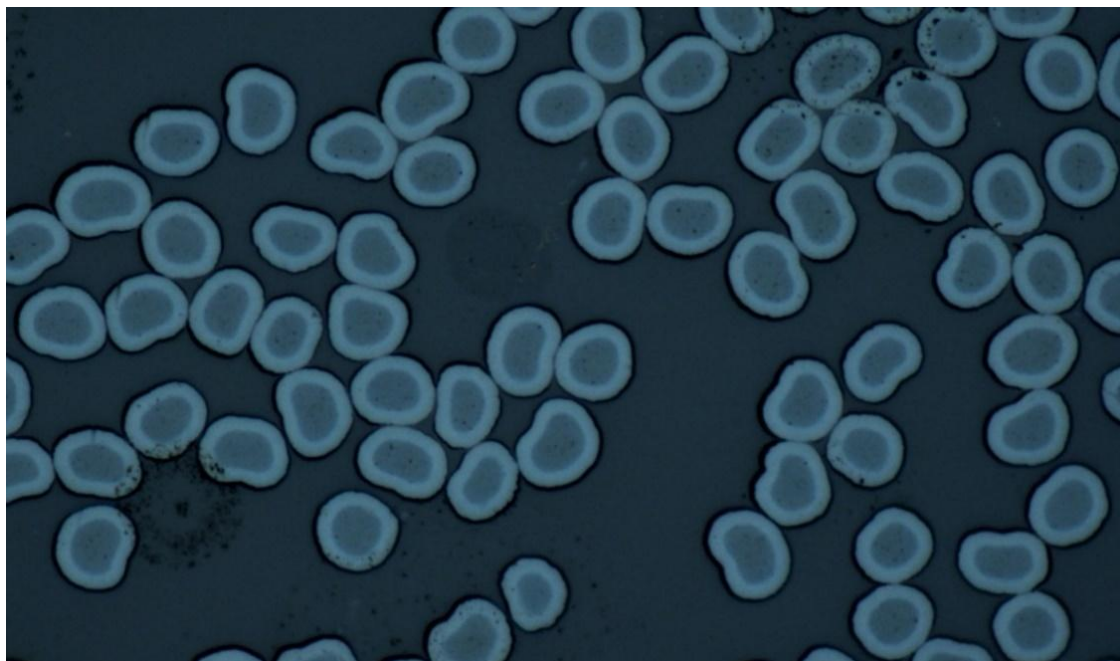


Рисунок 30 — Пример гетерофазной структуры на волокне, обнаруженной при помощи микроскопа

2.2.7.5 Исключенные методы анализа

Анализ научной и патентной литературы показал, что помимо указанных методов анализа, для определения характеристик и параметров стабилизированного ПАН волокна, авторами используется ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия). На начальных этапах проведения исследования, данные методы так же использовались для анализа получаемых волокон, однако в дальнейшем от них было принято решение отказаться, по причине высоких временных затрат на получение и анализ данных, а так же в связи с неоднозначными получаемыми результатами. В качестве основных методов анализа были выбраны методы изучения объемной плотности волокна, ДСК и результаты физико-механических характеристик готового углеродного волокна.

3 Результаты и обсуждение

3.1. Блок экспериментов №1. Предварительные исследования

3.1.1. Эксперимент №1. Определение границ экспериментирования

При проведении экспериментальных работ в первую очередь была поставлена задача определить тот параметр стабилизированного ПАН-волокна, который подтвердит его стабильность и готовность к карбонизации. В литературных источниках и патентах чаще всего при описании процесса окисления волокон, употребляется параметр объемной плотности, до которой следует проводить окисление волокон. В большинстве открытых источников, требуемый уровень объемной плотности варьируется в диапазоне 1,35-1,42 г/см³. При этом точное значение параметра зависит от состава сополимера, используемого для производства ПАН-волокна, а также условия его формования, т.е. являются сугубо индивидуальными для конкретной марки ПАН-прекурсора.

Помимо объемной плотности некоторыми исследовательскими группами предлагается использовать индекс ароматичности, основанный на изменении интенсивности ИК-спектров различных групп, растворимость в различных растворителях, ДСК и иные методы оценки достаточности окисления ПАН-волокна, однако наиболее удобным с практической точки зрения остается все же определение объемной плотности, т.к. данный метод наиболее эффективный с точки зрения информативности и минимизации трудозатрат.

Поэтому, исходя из данного фактора, в качестве основного метода анализа на стадии отработки стабилизации ПАН-волокна был выбран метод определения объемной плотности окисленных волокон, однако в случае необходимости или для проверки отдельных гипотез привлекались в том числе и другие инструменты и методики.

В качестве основного сырья при ведении экспериментальных работ был предложен ПАН-прекурсор Jilin 12k от компании Jilin Chemical Fibers Group Co Ltd. Использование данного прекурсора не случайно – данное волокно достаточно долгое время являлось сырьем для получения высокопрочных углеродных воло-

кон со стандартным модулем упругости как в России в компании АО «АЛАБУ-ГА-Волокно», так и в некоторых других странах мира, но на данный момент в РФ замещается на отечественный аналог. Свойства и параметры переработки этого прекурсора практически совпадают с отечественным аналогом, используемым АО «ЮМАТЕКС», поэтому на основании опыта работы с этим волокном был проведен процесс окисления волокна по стандартному для него режиму с отбором проб волокон для измерения объемной плотности (рисунок 31).

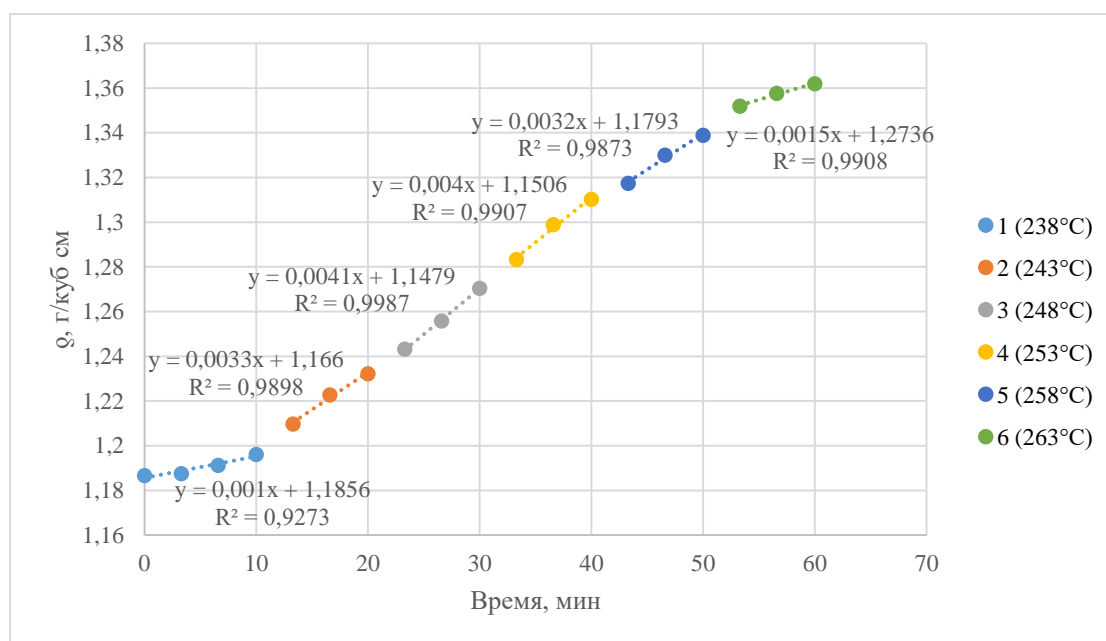


Рисунок 31 — Изменение плотности ПАН-волокна Jilin 12k в результате стандартного режима окисления в 6 печах

Отбор проб волокна проводился после каждого из проходов шести трехпроходных печей окисления, что позволило точно отобразить динамику изменения плотности в каждой из печей. Как видно из графика, стандартный режим окисления позволяет получать плотность стабилизированного волокна $\sim 1,365$ г/см³ за 60-минутный процесс, при этом в большинстве печей наблюдается прирост объемной плотности в сравнении с предыдущей стадией на 0,020- 0,040 г/см³.

Основываясь на данном факте, было предложено оценить минимально допустимую объемную плотность, необходимую для прохождения карбонизации и получения углеродного волокна. Для этого в непрерывном режиме было получено эталонное волокно, окисленное по стандартному режиму, после чего была отклю-

чена и резко охлаждена в печь окисления и при таком режиме были наработаны образцы УВ, далее поочередно отключались все печи до обрыва волокна в карбонизации из-за недостаточной термостабильности. При этом иные условия процесса (деформации, условия карбонизации и т.д.) изменениям не подвергались. Результаты эксперимента представлены в таблице 10. Результаты физико-механических испытаний полученных углеродных волокон представлены в таблице 11.

Таблица 10 — Условия эксперимента №1 и полученные результаты

Образец	Зоны (печи) окисления											
	ПО 1		ПО 2		ПО 3		ПО 4		ПО 5		ПО 6	
	t, °C	ρ , г/см ³	t, °C	ρ , г/см ³	t, °C	ρ , г/см ³	t, °C	ρ , г/см ³	t, °C	ρ , г/см ³	t, °C	ρ , г/см ³
1 (эталон)	238	1,196	243	1,232	248	1,271	253	1,311	258	1,339	263	1,365
2	238	1,196	243	1,232	248	1,271	253	1,311	258	1,339	-	-
3	238	1,196	243	1,232	248	1,271	253	1,311	-	-	-	-
4	238	1,196	243	1,232	248	1,271	-	-	-	-	-	-

Таблица 11 — Результаты физико-механических испытаний образцов, полученных в эксперименте №1

Образец	σ , ГПа	E, ГПа	ЛП, текс	ρ , г/см ³
1 (эталон)	4,71	259	792	1,775
2	4,66	257	718	1,774
3	4,75	253	685	1,787
4	2,91	241	618	1,820

На основании проведенного эксперимента были сделаны следующие выводы:

1. При проведении стандартной термообработки технически возможно проведение карбонизации волокна, предварительно окисленного до плотности не

менее $1,271 \text{ г/см}^3$, однако технологичность, внешний вид и качество получаемого волокна крайне низкие.

2. Стабилизация волокна до большей объемной плотности приводит к возрастанию линейной плотности и снижению объемной плотности, что может быть следствием конденсации на поверхности волокна в виде сажи продуктов термической деструкции недостаточно стабилизированного полимера.
3. Для выполнения комплекса поставленных требований к физико-механическим параметрам углеродного волокна, снижение плотности окисленного волокна ниже $1,360-1,365$ недопустимо, т.к. приводит к резкому снижению важных физико-механических параметров будущего углеродного волокна.
4. Т.к. уменьшение времени обработки путем снижения уровня окисления прекурсора является неперспективным с точки зрения получаемой продукции, было предложено окислять до требуемого уровня плотности путем повышения температур в печах окисления и снижения времени пребывания волокна в каждой из 6 зон путем увеличения линейной скорости движения волокна. Однако данный метод может привести к локальному перегреву волокна и его обрыву, что связано с пиком экзотермической реакции у волокна Jilin 12k начинающегося при температуре $\sim 244 \text{ }^\circ\text{C}$. Данный пик постепенно пропадает при проведении термостабилизации волокна по эталонному режиму (рисунок 32).

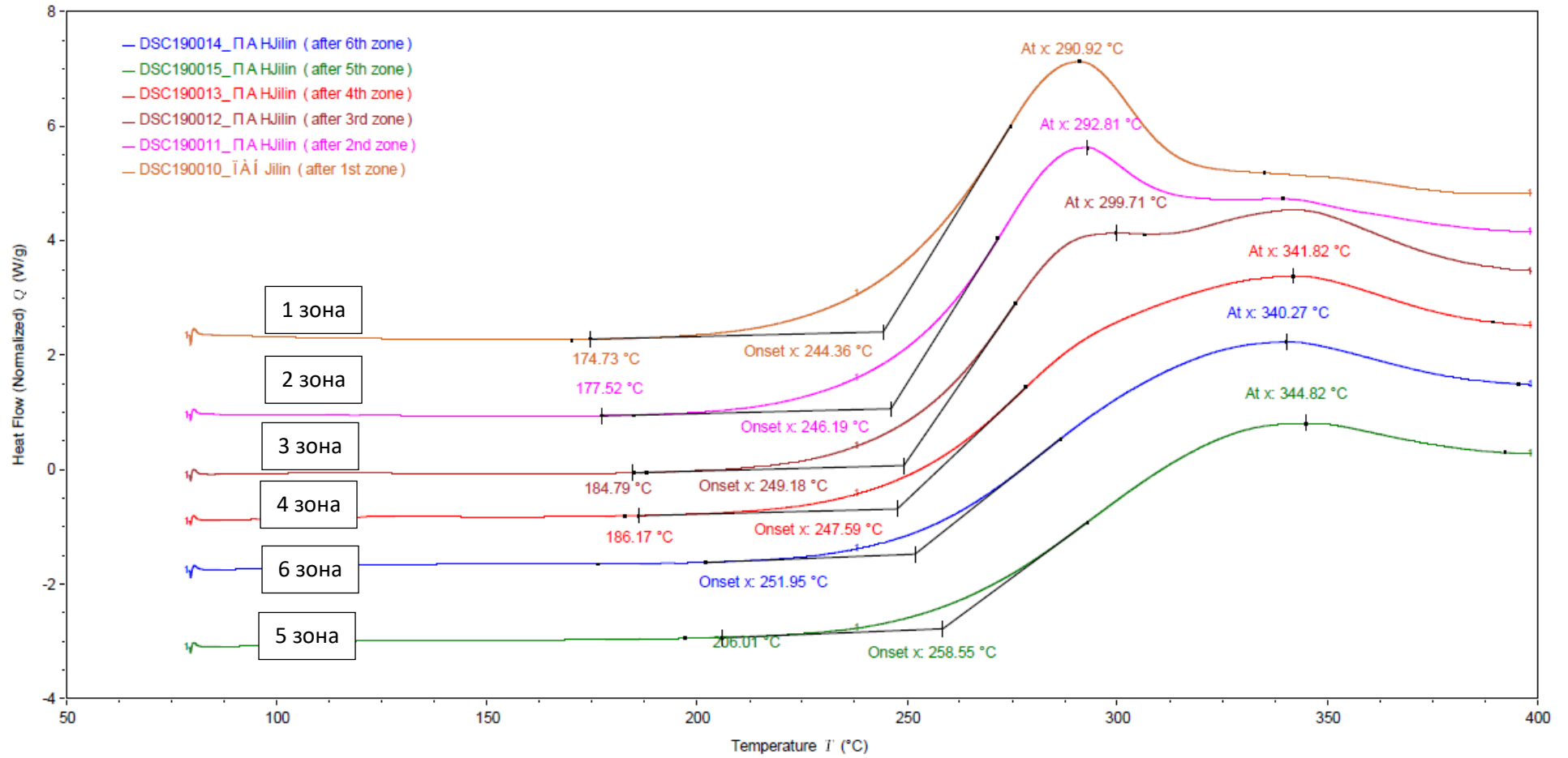


Рисунок 32 — Результаты ДСК образцов стабилизированного волокна после каждой из зон окисления по эталонному режиму

3.1.2. Эксперимент №2. Интенсификация процесса окисления повышением температуры обработки ПАН-волокна

Повышение температуры проведения термообработки должно положительно сказаться на скорости набора плотности ПАН-волокном, однако опасно с точки зрения локальных перегревов и обрывов волокон. Эксперименты с повышением температуры в зонах окисления вполне безопасны при проведении их на небольших экспериментальных линиях, т.к. при самом негативном развитии событий может привести к обрывам одного или нескольких жгутов, однако крайне опасным является промышленное использование такой технологии, поскольку локальный перегрев может привести к подрыву множества волокон и образованию большого количества брака, а в крайнем случае к воспламенению материала внутри печи, что может грозить остановкой и простоем промышленного оборудования для ремонта на достаточно продолжительный срок.

Задача, которая была поставлена перед данным экспериментом заключается в подборе таких условий окислительной термостабилизации ПАН-волокна, при которых происходит набор плотности стабилизированного ПАН до уровня 1,360-1,365 г/см³ за 30 мин. Для того чтобы провести процесс наиболее плавно, было предложено использовать все 6 зо, для создания большего числа ступеней нагрева, а для достижения необходимого времени пребывания была увеличена скорость линии в два раза, в сравнении с экспериментом №1- до 90 м/ч. Для соблюдения единообразия условий проведения карбонизации с экспериментом №1, ввиду увеличения скорости, стабилизированные образцы наматывались на шпулю, после чего при скорости 45 м/ч пропускались через печи низкотемпературной (ПНК) и высокотемпературной карбонизации (ПВК).

Подобранные температурные условия обработки и результаты измерения объемной плотности образцов представлены в таблице 12.

Таблица 12 — Условия обработки волокон по подобранному режиму эксперимента №2

Зона стабилизации	t в зоне, °С	ρ , г/см ³
1	253	1,199
2	258	1,233
3	263	1,270
4	268	1,313
5	273	1,338
6	278	1,365

Стоит отметить, что при проведении эксперимента наблюдались подрывы волокна во всех зонах. Дважды за время ведения процесса происходили обрывы волокна в зонах 3 и 4, что свидетельствует о критическом уровне температур и неприемлемости данного метода ускорения процесса в промышленных условиях.

Однако наработанные образцы были подвергнуты карбонизации в условиях аналогичных карбонизации в первом эксперименте. Стоит, однако, отметить, что прием перемотки окисленного волокна с последующей размоткой волокна и прохождением карбонизации может негативно сказаться на прочности углеродных волокон. Связано это может быть с низким остаточным содержанием замасливателя на волокне, который препятствует травмированию волокна при движении по транспортным станам и роликам. Причина снижения его концентрации связана с тем, что большинство используемых замасливающих композиций для ПАН-прекурсоров деструктируют по основному компоненту при температурах 250-270 °С, в результате чего снижается компактность жгутов, а из-за деградации входящих в состав замасливателей антистатиков, отдельные филаменты могут налипать под действием статического электричества на валы, образуя мелкие и незначительные подмоты. Такие явления могут несколько снизить прочностные характеристики экспериментальных образцов, в диапазоне 0,1- 0,2 ГПа, однако

практически не оказывают влияния на модуль упругости и линейную плотность будущих углеродных волокон.

Результаты физико-механических испытаний углеродных волокон, наработанных в результате двух последовательных съёмов поочередно, полученных по режиму стабилизации эксперимента №2 представлены в таблице 13.

Таблица 13 — Результаты физико-механических испытаний углеродных волокон, полученных по режиму эксперимента №2

Образец	σ , ГПа	E, ГПа	ЛП, текс	ρ , г/см ³
1	4,30	255	736	1,777
2	4,51	257	733	1,778

На основании проделанного эксперимента и выполненных работ по эксперименту № 2 были сделаны следующие выводы:

1. Использование повышенных температур обработки интенсифицирует процесс термостабилизации, однако безопасное проведение такого процесса возможно только на опытных линиях малой загрузки, ввиду его неустойчивости и возможности обрыва жгутов.
2. Окисление волокон за 30 мин до плотности $>1,360$ г/см³ позволило получить достаточно высококачественные образцы с высокой прочностью и стандартным модулем упругости, однако отмечается пониженная примерно на 50 единиц линейная плотность полученных углеродных образцов в сравнении с эталонным образцом, полученным в эксперименте №1.

По результатам блока предварительных экспериментов, включающего в себя эксперименты №1 и 2, можно сделать вывод о том, что использование классического процесса окисления не позволяет достигнуть требуемых параметров получения и свойств углеродного волокна, а, следовательно, требуется поиск альтернативных подходов к решению данной проблемы.

3.2. Блок экспериментов №2. Разделение химических процессов, протекающих при термостабилизации ПАН-волокна

Известно, что при проведении окислительной термостабилизации ПАН-прекурсора в воздушной среде протекают параллельно несколько химических реакций (рисунок 33): циклизация по нитрильным группам, окислительное дегидрирование и различные реакции окисления, приводящие к образованию структуры окисленного ПАН-прекурсора.

При этом стоит отметить, что циклизация по нитрильным группам ПАН проходит без участия кислорода воздуха при высокой температуре 220-280 °С, остальные же химические реакции, протекающие на стадии окислительной термостабилизации ПАН прекурсора, требуют наличия кислорода. При этом образуются различные промежуточные фрагменты структуры, представленные на рисунке 34, а сам процесс окислительной термостабилизации может быть представлен следующим образом (рисунок 35).

Исходя из вышеописанного протекания процесса в воздушной среде, представляет интерес исследование процесса термостабилизации в инертной среде (азот) с целью разделения очередности протекающих реакций на циклизацию и последующее окисление. Разделение процессов с целью накопления промежуточного продукта А позволит увеличить скорость реакции образования стабилизированных структур из «циклизованного» ПАН согласно теории действующих концентраций.

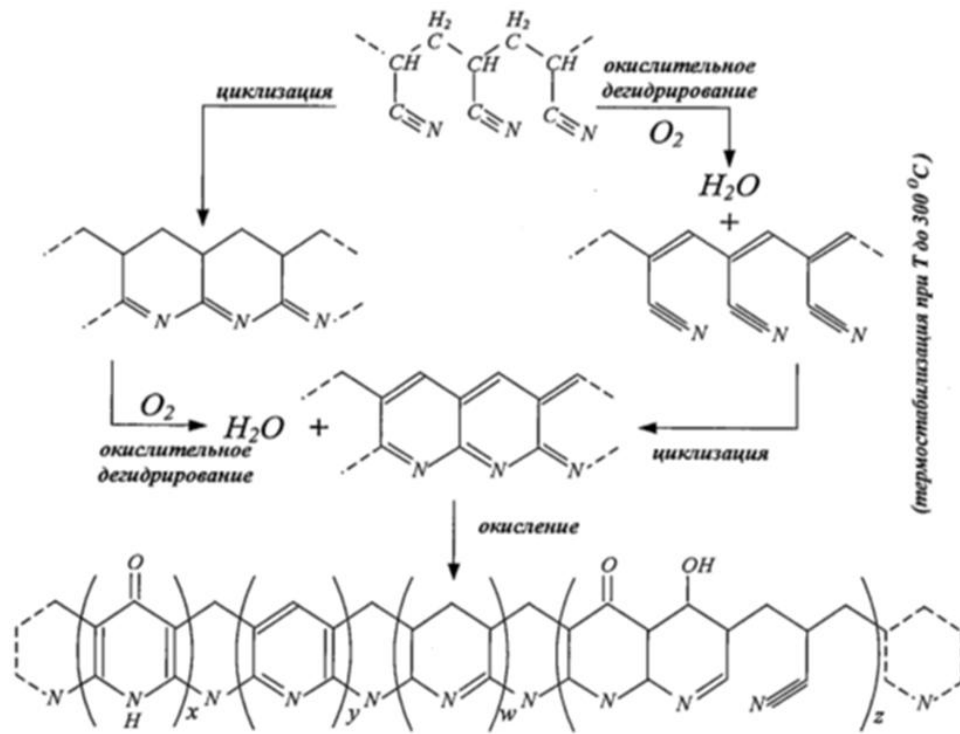


Рисунок 33 — Схематичное изображение протекающих на стадии окислительной термостабилизации ПАН прекурсора реакций в воздушной среде

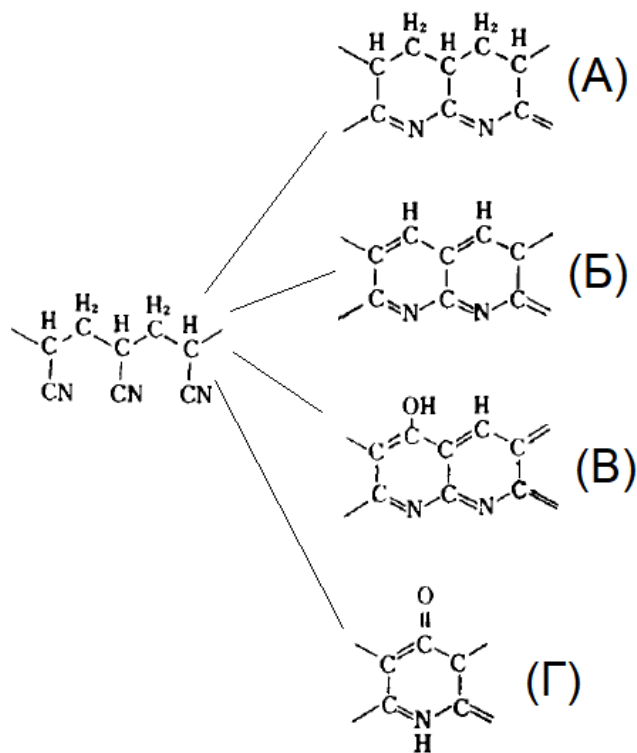


Рисунок 34 — Структуры, образующиеся при окислительной термостабилизации ПАН-прекурсора в воздушной среде

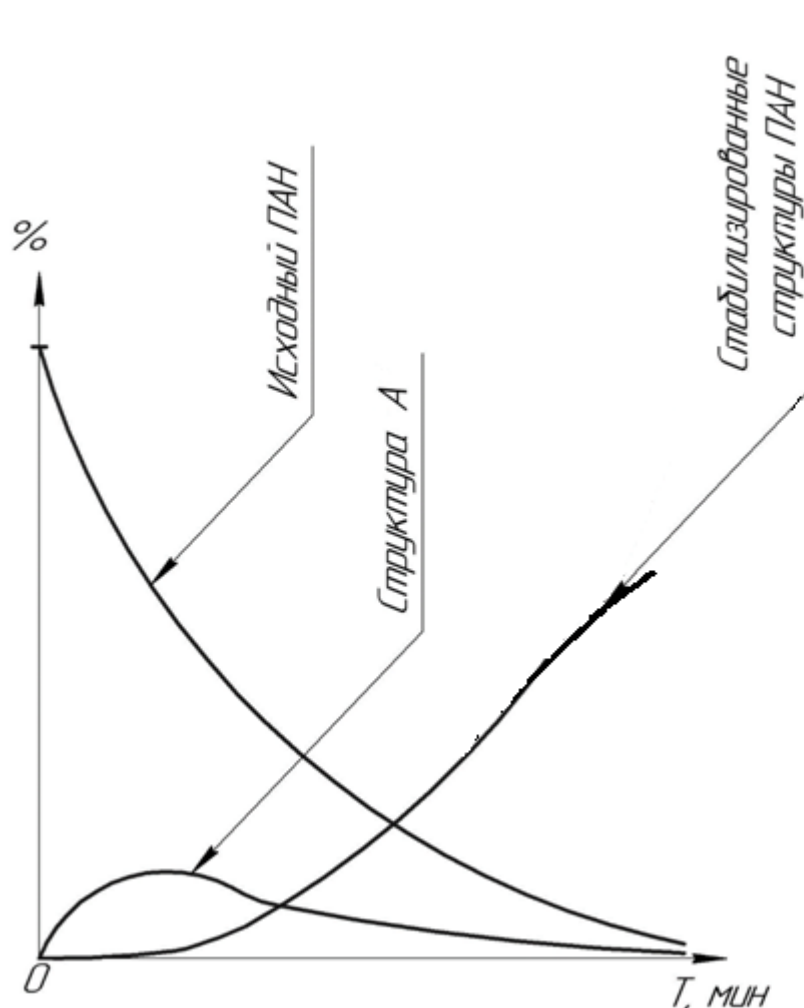


Рисунок 35 — Примерное графическое представление изменения концентраций в системе при протекании процесса окисления (реакция через промежуточный продукт А)

Использования азота или вакуума для обработки ПАН-волокон уже рассматривалось различными исследовательскими командами в прошлом. Данные о различных экспериментах в этом направлении были представлены в [3]. Однако подход, при котором использовалась бы комбинированная обработка материала поочередно в среде азота и воздуха для интенсификации процесса стабилизации, в научной литературе не выявлен, что открывает возможность широкого экспериментирования в данном направлении.

Для оценки влияния инертной среды на процесс термостабилизации волокна был поставлен эксперимент №3 «Оценка влияния среды азота на термостабилизацию ПАН-волокна»

3.2.1. Эксперимент №3. Оценка влияния среды азота на термостабилизацию ПАН-волокна

Для определения предварительного режима термостабилизации в инертной среде было принято решение провести наработку образцов при различных температурах и времени выдержки в азоте на приборе для определения термической усадки TST-2 в изотермических условиях, который позволяет смоделировать температурную среду в печи. Нарботка проводилась при трех температурах: 220 °С, 240 °С и 260 °С при выдержке от 5 до 120 мин. Термостабилизация при температуре свыше 260 °С приводит к получению хрупких образцов, а проведение процесса при температурах менее 220 °С было признано нецелесообразным ввиду низкой скорости протекания процесса. Для каждого полученного образца определялась плотность с использованием градиентной колонки. Изменение плотности ПАН-волокна в зависимости от температуры и времени термостабилизации представлено на рисунке 36.

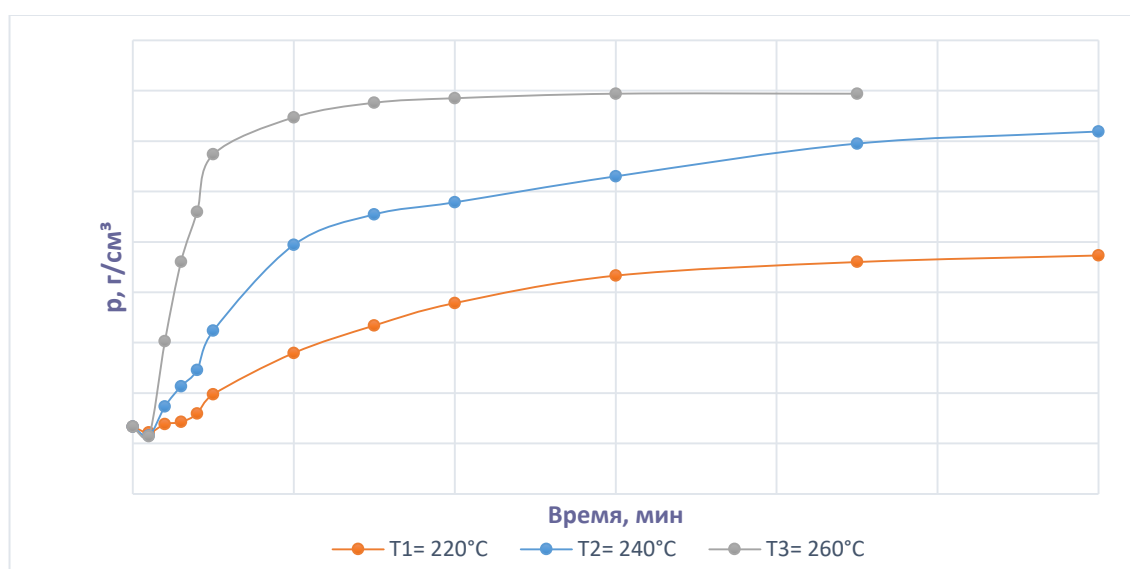


Рисунок 36 — Кривые набора плотности ПАН-волокном при термостабилизации в азоте

Исходя из полученных результатов видно, что оптимальной температурой для проведения термостабилизации в азоте является 260 °С, при этом целесооб-

разно ограничиться продолжительностью её проведения 7,5-10 мин ввиду того, что только на данном участке достигается высокая скорость изменения плотности.

После проведенного предварительного исследования на приборе TST-2, было выполнено исследование процесса термостабилизации ПАН-прекурсора на опытной линии при использовании печи низкотемпературной карбонизации (ПНК) для создания инертной среды в температурно-временных режимах, указанных в таблице 14. Было решено провести исследования процесса в температурном интервале 250-260 °С, т.к. условия эксперимента на приборе TST-2 и в ПНК отличаются вследствие разных габаритов рабочей камеры и организации потоков инертных газов, во временном интервале 5-10 мин. Также в таблице 14 представлены данные по полученным в результате такой обработки объемным плотностям. Видно, что на опытно-промышленном оборудовании увеличение плотности в среде азота идет несколько медленнее, чем на лабораторном приборе TST-2, однако отмечено, что прирост плотности у режимов 3,4 и 5 даже выше, чем полученное значение после 1-ой зоны образца, наработанного по режиму окисления из эксперимента №2 при сопоставимом уровне температур.

Таблица 14 — Температурно-временные режимы термостабилизации ПАН прекурсора

№ режима	Температура, °С	Время, мин	ρ , г/см ³
1	250	4,5	1,191
2	250	7,5	1,203
3	250	10	1,211
4	255	10	1,225
5	260	10	1,231

На рисунке 37 приведены кривые ДСК термостабилизированного в различ-

ных условиях ПАН прекурсора Jilin 12К.

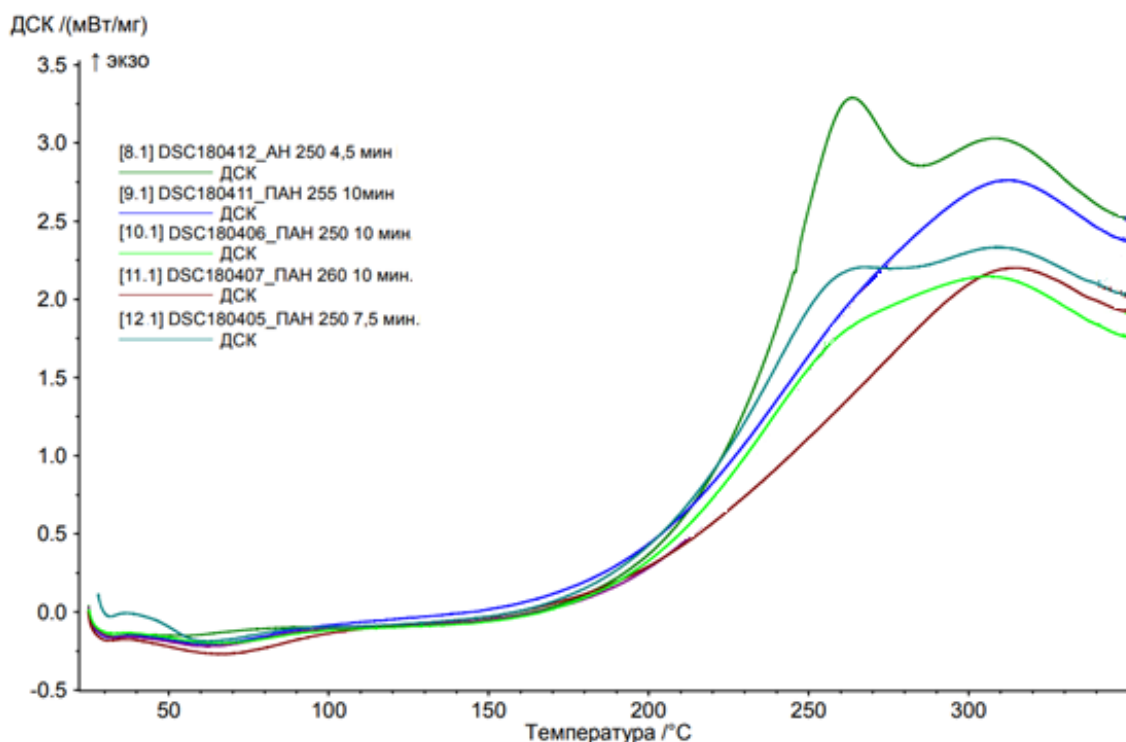


Рисунок 37 — Кривые ДСК волокна Jilin 12К, предварительно стабилизированного в азоте, снятые в интервале температур 25-350°C при скорости нагрева 10 К/мин на воздухе

По результатам эксперимента видно, что краткосрочная предварительная обработка в среде азота при выдержке не менее 7,5 мин при температурах 250-260 °C снимает значительную часть экзотермического эффекта, что позволяет использовать более высокие температуры окисления по сравнению со стандартным процессом, тем самым интенсифицируя процесс окисления ПАН-прекурсора без опасения попасть в область неконтролируемого экзоэффекта. Следует отметить, что предварительная термостабилизация при температурах 255-260 °C в течение 10 мин позволяет получить волокна, на кривых ДСК которых не обнаруживается первый пик экзотермической реакции, что говорит о частичном снятии экзоэффекта процессом стабилизации в азоте. При этом внешний вид образца, полученного при температуре 255 °C, отличался в лучшую сторону, в сравнении с образцом, полученным при температуре 260 °C, отсутствовали оборванные филаменты, «гофрированность» волокна и мелкие подмоты филаментов на транспортной си-

стеме. На основании данных наблюдений, в качестве целевой температуры было предложено использование $t = 255 \text{ }^\circ\text{C}$.

Стоит отметить, что цвет наработанных образцов менялся в зависимости от температуры обработки и времени выдержки в зоне нагрева от светло-желтого до насыщенного медного. При этом при стандартном процессе окисления волокон уже после 20-30 мин обработки волокно имеет черный цвет.

В результате проделанной работы были получены следующие значения плотностей образцов после стабилизации (таблица 15).

Таблица 15 — Изменение плотности образцов в зависимости от времени и температуры обработки в азоте

t , мин	Плотность ρ , кг/м ³		
	$t_3 = 260 \text{ }^\circ\text{C}$	$t_2 = 240 \text{ }^\circ\text{C}$	$t_1 = 220 \text{ }^\circ\text{C}$
810	1324,0	1316,0	-
184	1321,5	1313,2	1268,4
120	1321,0	1303,8	1254,6
90	1319,8	1299,0	1252,0
60	1318,8	1286,0	1246,6
40	1317,0	1275,7	1235,7
30	1315,2	1270,9	1226,8
20	1309,4	1258,8	1215,9
10	1294,7	1224,7	1199,5
8	1271,9	1209,1	1191,8
6	1252,1	1202,7	1188,5
4	1220,6	1194,7	1187,7
2	1182,8	1183,1	1184,3
0	1186,7	1186,7	1186,7

Отсутствие кислорода в атмосфере рабочей зоны ЛТ позволило на 40-60 $^\circ\text{C}$ повысить температуру проведения процесса, в сравнении с классической технологией. Однако увеличение температуры выше 260 $^\circ\text{C}$, при времени выдержки

свыше 8-10 мин, приводило к травмированию образцов. Наблюдалось образование ворса, повышенная хрупкость образцов, местами гофрированные участки жгута, поэтому было принято остановиться на представленных в таблице 15 температурах.

В качестве параметра для кинетического моделирования, было принято решение использовать значение степени превращения (X) исходного ПАН (I) в циклизованную структуру (II) (рисунок 38).

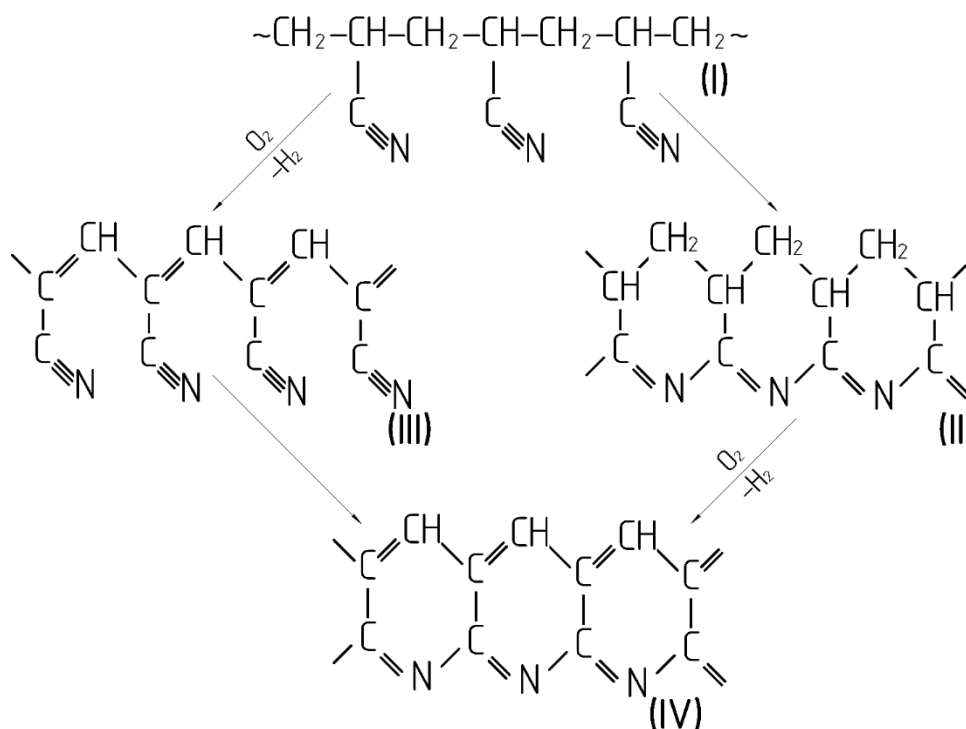


Рисунок 38 — Схема протекания процесса окисления ПАН-волокон

Наибольшая плотность образца, полученная при 810-минутной выдержке при 260 °С, составила $\rho = 1324,0 \text{ кг/м}^3$. Данное значение плотности было принято соответствующим максимальной степени превращения исходного вещества $X=1$. На основании данного допущения и понимания того, что плотность является аддитивной величиной, можно воспользоваться уравнением (7) для расчета степени превращения исходного материала:

$$\rho = \rho_1 \cdot (1 - X) + \rho_2 \cdot X, \quad (7)$$

где ρ – измеряемая плотность образца, ρ_1 – плотность исходного ПАН (для

ориентированного ПАН-волокна, использованного в эксперименте, составляет $1186,7 \text{ кг/м}^3$), ρ_2 – максимальная достигнутая плотность ($1324,0 \text{ кг/м}^3$). Воспользовавшись данным уравнением, получили значения степени превращения исходных структур, которые были линеаризованы в координатах $1/(1-X)=f(t)$, что свидетельствует о втором порядке реакции циклизации ПАН (рисунок 39).

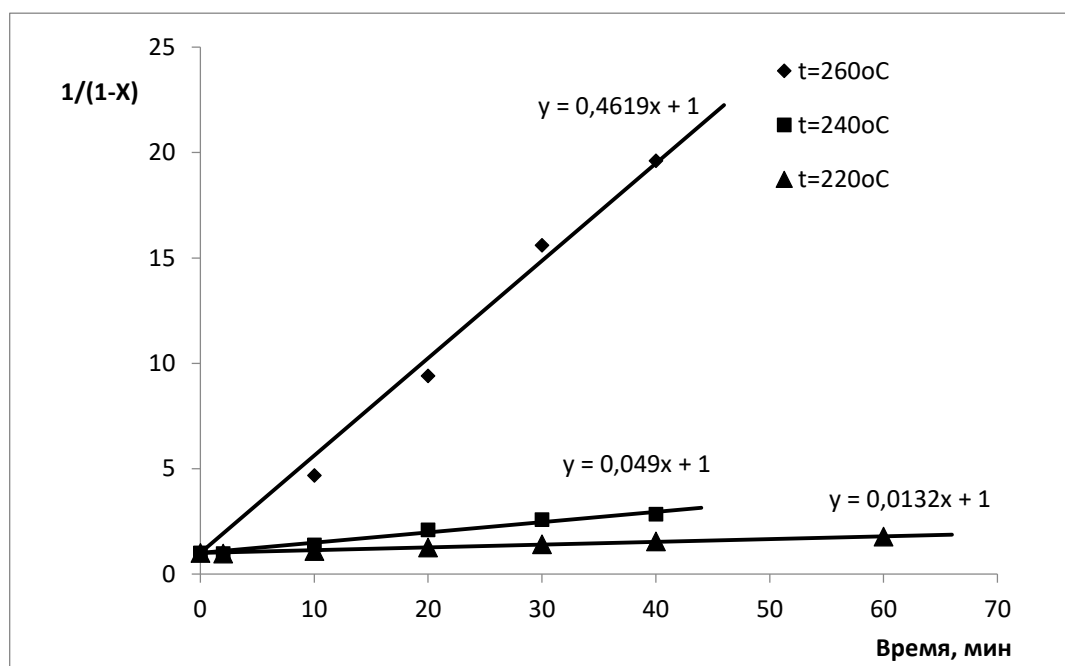


Рисунок 39 — Линеаризация зависимости степени превращения от времени в координатах второго порядка

Значение углового коэффициента k линейного уравнения $y=kx+b$ является значением эффективной константы скорости $k_{\text{эф}}$. Основываясь на этих значениях и температуре каждого из трех процессов, можно определить логарифм предэкспоненциального множителя и энергию активации уравнения Аррениуса (рисунок 40).

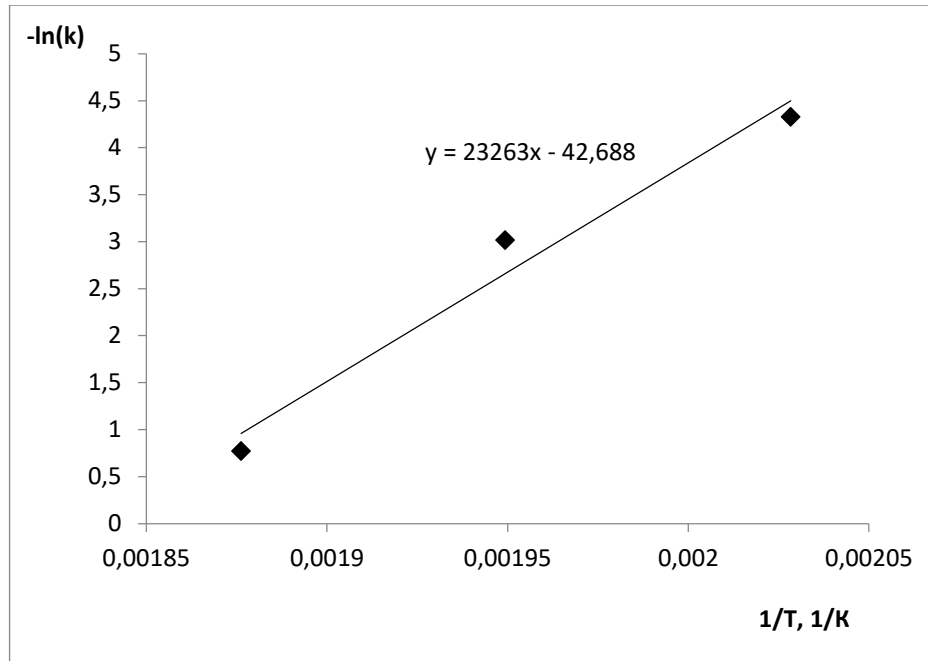


Рисунок 40 — Линеаризация температурной зависимости константы скорости

Следовательно, исходя из логарифмической формы уравнения Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (8)$$

$$Ea = 23263 \cdot R \approx 193400 \text{ Дж/моль}$$

$$\ln A \approx 42,69$$

Константа скорости реакции будет изменяться с температурой следующим образом:

$$k = e^{42,69 - \frac{193400}{RT}} \quad (9)$$

Уравнение скорости увеличения степени превращения исходных структур будет иметь вид:

$$\frac{dX}{dt} = k * (1 - X)^2 \quad (10)$$

По результатам эксперимента №3 можно сделать следующие выводы:

1. Использование азота позволяет на опытно-промышленном оборудовании

безопасно повышать температуру обработки. Обрывов жгутов отмечено не было. Небольшие дефекты волокна наблюдались при температуре от 260 °С.

2. Отмечено снижение пика теплового эффекта реакции при проведении стабилизации в азоте в сравнении со стандартным режимом. такой эффект позволит на последующих стадиях использовать более высокие температуры для обработки для достижения целевого значения плотности волокна.
3. Полученная кинетическая модель термостабилизации ПАН-волокна в среде азота может быть использована для дальнейшего создания математической модели процесса для прогнозирования параметров термообработки прекурсора.

3.2.2. Эксперимент №4. Исследование структуры предварительно термостабилизированного в среде азота ПАН прекурсора от температуры окисления

Исследование набора плотности предварительно термостабилизированного в среде азота ПАН-прекурсора от температуры окисления было выполнено на ОЛП УВ. Для этого ПАН-прекурсор, аналогично предыдущему эксперименту, подвергался двухстадийной термообработке: на первой стадии в ПНК при температуре 255 °С в течение 10 мин в среде азота проводилась стабилизация с последующей намоткой образцов. На второй стадии проходила размотка полученного волокна с окислением в печи окисления при различных температурах от 160 до 250 °С также в течение 10 мин. После этого образцы отбирались для определения их объемной плотности. При наработке образцов по данным режимам на ОЛП УВ были получены следующие результаты (таблица 16).

Исходя из данных таблицы 16 видно, что волокно после проведения предварительной термостабилизации при температуре 255 °С в течение 10 мин в среде азота способно выдержать окисление при температуре 240 °С, при этом при обработке волокна при данной температуре удастся увеличить плотность оксиПАН до

1,295 г/см³. Повышение температуры приводит к образованию ворса, что негативно сказывается на дальнейшей технологичности волокна.

таблица 16 — Плотность образцов при двухстадийной термообработке на ОЛП УВ

№ образца	Скорость линии, м/ч	Температура в ПНК (азот, 10 мин)	Температура в зоне 2 (воздух, 10 мин)	Плотность, г/см ³
1	45	255 °С	160°С	1,227
2			180°С	1,230
3			200°С	1,239
4			220°С	1,261
5			230°С	1,279
6			240°С	1,295
7			250°С	1,315 (Образуется ворс)
8			245°С	1,308 (Образуется мелкий ворс)

Помимо изменения плотности оксиПАН также были изучены поперечные сечения волокон с различной степенью термообработки в воздушной среде на наличие структуры «ядро-оболочка», т.к. в эксперименте использовались достаточно высокие температуры окисления, которые приводят к высокой скорости протекания реакций на поверхности волокна, которая, в свою очередь, может привести к образованию поверхностной структуры, затрудняющей проникновение кислорода внутрь волокна, и, следовательно, получению недоокисленного ядра.

Появление двухфазной структуры «ядро-оболочка» наблюдается на образце, полученном при температуре окисления 230 °С, фотографии поперечных срезов волокон, прошедших температуру окисления 220 и 230 °С, представлены на рисунках 41 и 42, соответственно. В таблице 17 отражена информация по наличию структуры «ядро-оболочка» на образцах, отобранных после каждого прохода печи

окисления. Время пребывания волокна в каждом проходе печи при скорости 45 м/ч составляет 3,33 мин.

Было отмечено, что гетерогенная структура «ядро-оболочка» образуется в диапазоне температур 230-240 °С при времени пребывания свыше 6,6 мин (на третьем проходе печи). С целью предотвращения образования гетерогенной структуры волокна, которая может приводить к снижению упруго-прочностных характеристик углеродных волокон было принято решение исследовать процесс с кратковременной предварительной (перед стадией термостабилизации в азоте) инициацией реакций окисления по всему сечению волокна в среде воздуха.

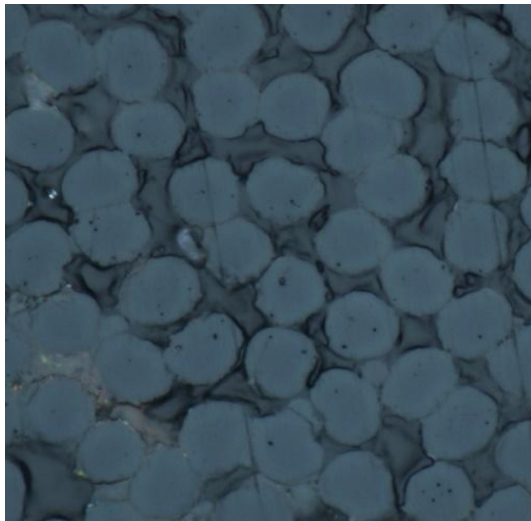


Рисунок 41— Поперечные сечения волокна, прошедшего окисление при температуре 220 °С (после термостабилизации при 255 °С в азоте), «ядро-оболочка» отсутствует

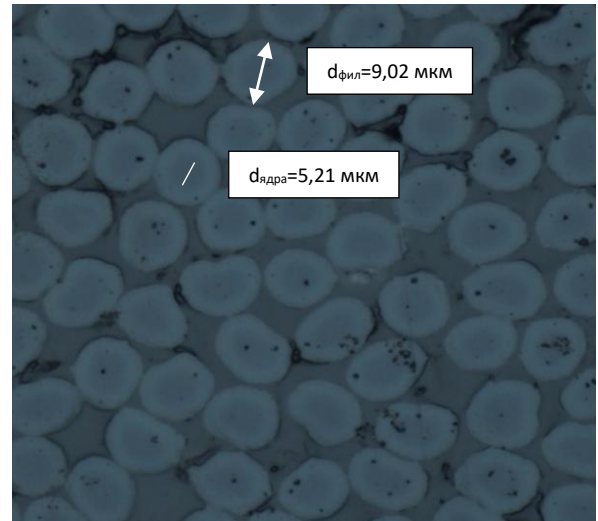


Рисунок 42 — Поперечные сечения волокна, прошедшего окисление при температуре 230 °С (после термостабилизации при 255 °С в азоте), «ядро-оболочка» присутствует

Таблица 17 — Результаты поиска граничных условий образования двухфазной структуры при различных температурах наработки и времени пребывания волокна

температура зоны 1 (3 прохода, среда – азот), °С	Зона 2 (от 1 до 3 проходов, среда – воздух)		Наличие двухфаз- ной структуры
	t, °С	Число проходов	
255	180	1	Нет
		2	Нет
		3	Нет
	190	1	Нет
		2	Нет
		3	Нет
	200	1	Нет
		2	Нет
		3	Нет
	210	1	Нет
		2	Нет
		3	Нет
	220	1	Нет
		2	Нет
		3	Нет
	230	1	Нет
		2	Нет
		3	Да
	240	1	Да
		2	Да
		3	Да

По результатам эксперимента №4 можно сделать следующие выводы:

1. Использование стадии стабилизации в азоте на первом этапе позволяет интенсифицировать процесс последующего окисления. Так, за 20 мин суммарного времени (10 мин обработки в азоте и 10 мин окисления при 240 °С) удалось достигнуть плотности 1,295 г/см³. Данное значение плотности до-

стигается в 4 печи (1-2 проход) окисления при стандартном режиме окисления, представленном в эксперименте №1 (33-36 минуты процесса). При сравнении с экспериментом №2, где использовалась исключительно окислительная атмосфера при обработке волокна, также наблюдается ускорение процесса, но при этом не наблюдается подрывов волокон или иных дефектов.

2. Из потенциальных недостатков процесса можно отметить образование гетерофазной структуры «ядро-оболочка» свидетельствующих о неоднородности протекания процесса в сечении волокна. Данный эффект начинает выражаться на 3 проходе при окислении при температуре 240 °С. Само наличие такой структуры не является критическим, а лишь свидетельствует о неравномерности изменения плотности волокна, однако возможны его негативные последствия, которые будут выражены в нестабильности менее окисленного ядра при проведении карбонизации. Нестабильное ядро может деструктурировать при высоких температурах обработки при карбонизации, что приведет к ухудшению механических свойств образцов и потере выхода волокна по углероду, т.е. к падению линейной плотности.
3. Возможным решением данной проблемы может быть использование кратковременной обработки в воздушной среде при повышенной температуре для образования зародышей и фронта реакции по всей глубине волокна. Для этого был поставлен эксперимент №5.

3.2.3. Эксперимент №5. Исследование предварительной кратковременной стадии иницирования окисления ПАН-прекурсора в воздушной среде

Процесс взаимодействия газов и твердых частиц является топохимическим. Такие процессы начинаются на активных центрах твердого тела, называемых зародышами.

Схематично процесс разрастания зародышей в реакции $A_{(ТВ)} + Y_{(ГАЗ)} \rightarrow B$ представлен на рисунке 43.

Задачей модификации процесса термостабилизации стадией предварительной инициации является активация «зародышей», т.е. образование ядер реакции и, возможно, их частичное слияние с целью образования фронта реакции по всему сечению филамента, что в последующих стадиях должно привести к равномерному протеканию реакции по всему сечению волокна.

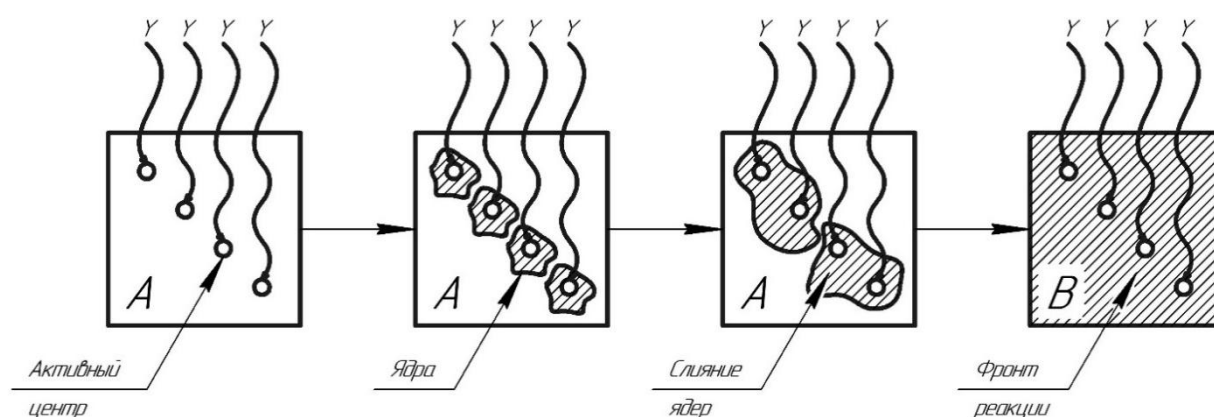


Рисунок 43 — Схема протекания процесса взаимодействия «газ-твердое вещество»

Данный процесс предлагается ввести перед стадией термообработки в азоте и реализовать в виде кратковременного окисления ПАН-волокна в воздушной среде при высокой температуре. Был поставлен эксперимент с варьированием скорости движения волокна, количеством зон и их последовательностью (подача азота во вторую или в третью зону стабилизации). Результаты представлены в таблице 18

В результате проделанной работы было установлено, что использование стадии предварительной инициации позволяет проводить процесс термостабилизации в азоте с последующим окислением при более высоких температурах, получая при этом стабильные образцы без внешних дефектов. В сравнении с предыдущим экспериментом удалось повысить плотность стабилизированных образцов, хотя полученные значения и не являются минимально требуемыми для проведения процесса карбонизации.

Было выяснено, что подобная конфигурация процесса позволяет поднять температуру обработки в азоте до 270 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к ухудшению качества волокна: наблюдаются подмоты и гофрированные участки жгута. Обрывов волокон не наблюдается при всех условиях проведения эксперимента, представленных в таблице 18.

Как и в предыдущих экспериментах, обработка в азоте проводилась путем перемотки образцов и их пропускании через печь ПНК, что сильно замедляло процесс, но позволяло достичь высокой чистоты рабочей атмосферы.

Помимо этого, был сделан вывод, что оптимальным является использование одной зоны инициации. Двухзонные процессы показали худшие результаты набора плотности при одинаковых значениях затраченного времени.

Также отмечено, что набор плотности образцов интенсивно идет не во время стабилизации в азоте, а в последующих стадиях. Поэтому было предложено провести эксперимент с уменьшением времени термостабилизации в азоте, а высвободившееся время использовать для дополнительной стадии окисления. В таблице 19 представлены результаты данного эксперимента.

Таблица 18 — Результаты эксперимента с предварительной инициацией в воздушной среде

Зона			1		2		3		4		5		Итоговая плотность г/см ³	Затраченное время, мин		
Среда в зоне			Воздух		Воздух		Азот		Воздух		Воздух					
Режим №1	Скорость, м/ч	Номер образца	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	Не используется			
	60	1	250	2,5	255	2,5	270	7,5	260	2,5	Не используется				1,2798	15
	45	2		3,3				3,3		10					3,3	1,2984
Среда в зоне			Воздух		Азот		Воздух		Воздух				Воздух			
Режим №2	Скорость, м/ч	Номер образца	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	Итоговая плотность г/см ³	Затраченное время, мин		
	60	3	255	2,5	270	7,5	255	2,5	260	2,5	Не используется				1,2998	15
	45	4		3,3		10		3,3		3,3					1,3176	20
Среда в зоне			Воздух		Воздух		Азот		Воздух				Воздух			
Режим №3	Скорость, м/ч	Номер образца	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	Итоговая плотность г/см ³	Затраченное время, мин		
	60	5	250	2,5	255	2,5	270	7,5	260	2,5	265	2,5			1,3066	17,5
	45	6		3,3		3,3		10		3,3		3,3			1,3151	23,2
Среда в зоне			Воздух		Азот		Воздух		Воздух			Воздух				
Режим №4	Скорость, м/ч	Номер образца	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин п	t, °C	t, мин п	Итоговая плотность г/см ³	Затраченное время, мин		
	60	7	255	2,5	270	7,5	255	2,5	260	2,5	265	2,5			1,3063	17,5
	45	8		3,3		10		3,3		3,3		3,3			1,3382	23,2

Таблица 19 — Результаты эксперимента с уменьшением времени пребывания в зоне с азотом с предварительной инициацией в воздушной среде

Среда в зонах		Зона 1- Воздух		Зона 2- Азот		Зона 3- Воздух		Результат	
Скорость линии, м/ч	Номер образца	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	t, °C	t, мин	ρ г/см ³	Время процесса, мин
45	9	260	3,3	270	6,6	270	10	1,363	20
60	10		2,5		5		7,5	1,354	15

В результате данного эксперимента оба образца показали значение плотности выше минимально требуемых значений. Были сделаны микрофотографии срезов полученных образцов стабилизированного волокна, на которых также наблюдалась двухфазная структура «ядро-оболочка», причем значительно более ярко выраженная (рисунок 44), ядро при этом более крупное, чем в предыдущем эксперименте.

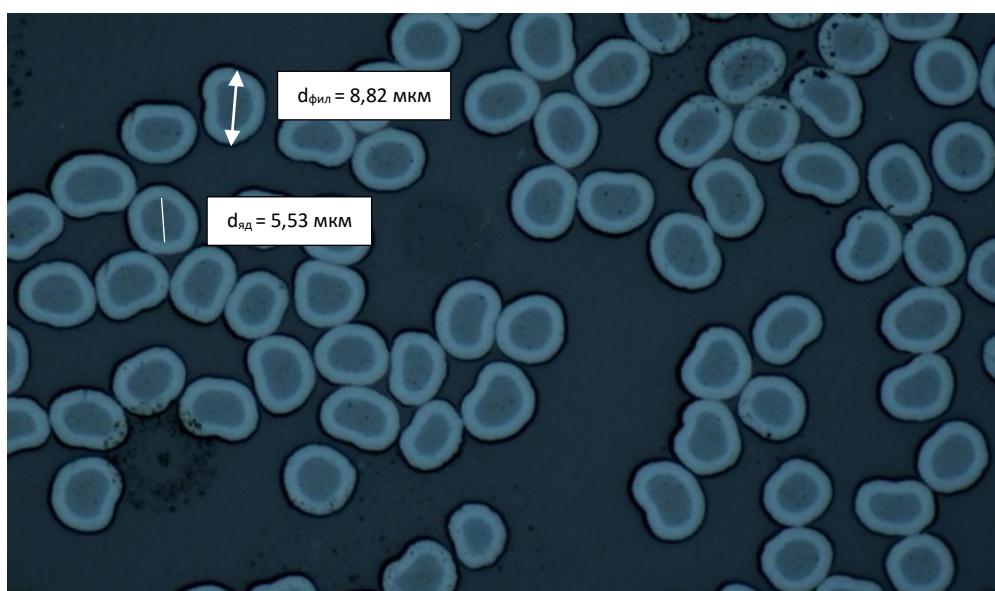


Рисунок 44 — Микрофотография поперечного среза образца стабилизированного волокна

Тем не менее, для оценки уровня физико-механических характеристик УВ и оценки влияния структуры «ядро-оболочка» на свойства УВ было принято реше-

ние провести карбонизацию волокон с разработанными параметрами окислительной термостабилизации ПАН-прекурсора.

При проведении процесса термообработки натяжение в зонах окислительной термостабилизации поддерживалось в диапазоне 1200-1500 сН/жгут, деформация на стадии низкотемпературной карбонизации варьировалась от 6 до 10 %, что основывалось на внешнем виде волокон на стадии окисления, а также на опыте ведения процессов на стандартных режимах. В таблице 20 приведены физико-механические характеристики полученных УВ. Прочность УВ составила 3,3-3,7 ГПа в зависимости от режима карбонизации, при этом было отмечено значительное падение линейной плотности образцов при наработке при скорости 60 м/ч.

Таблица 20 — Физико-механические характеристики образцов серии 1798С – 1803С

№	V, м/ч	Δ% в низкотемпературной карбонизации	ρ, г/см ³	Текс	σ, ГПа	E, ГПа
11	45	6 %	1,789	808	3,71	200
12		8 %	1,789	794	3,30	197
13		10 %	1,789	792	3,29	183
14	60	6 %	1,798	755	3,34	182
15		8 %	1,798	743	3,53	186
16		10 %	1,798	743	3,52	192

Предполагается, что внутренняя фаза – ядро имеет меньшую степень ароматизации чем оболочка, в результате чего при карбонизации возможна термическая деструкция части ядра, что приводит к снижению линейной плотности и ухудшению физико-механических показателей финальных углеродных волокон. Косвенным подтверждением этого является высокая объемная плотность полученного углеродного волокна. Стандартные углеродные волокна такого класса имеют плотность 1,77 – 1,78 г/см³, однако в данном случае плотность варьируется в диапазоне 1,79 – 1,80 г/см³. Плотность является аддитивным свойством, т.е. итоговая

плотность волокна является суммой плотностей его фаз с учетом доли их вклада в конечный параметр.

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i \cdot \omega_i, \quad (11)$$

где n – число компонентов, ρ_i – плотность i -го компонента, ω_i – массовая доля i -го компонента.

Аморфные структуры углерода имеют плотность в диапазоне 1,8 – 1,9 г/см³, поэтому термическая деструкция менее стабильного ядра с последующей конденсацией аморфных углеродных структур может приводить к повышению объемной плотности конечного углеродного волокна.

Исходя из достаточно высоких значений прочности УВ, сам факт наличия двухфазной структуры не является критичным, а является лишь доказательством возможности протекания процесса во внешнедиффузионной, внутридиффузионной, либо кинетической области по модели «сжимающегося ядра», и в случае получения стабилизированного волокна с выраженным разделением двух фаз, каждая из которых будет устойчива к высокотемпературной обработке, это не станет препятствием для получения углеродного волокна с требуемыми физико-механическими характеристиками.

Имея в виду данные предположения, было решено продолжить оптимизацию процесса на скорости 45 м/ч, как более перспективной, и провести наработку образцов с различными деформациями на стадии стабилизации с целью поиска оптимальных условий. При проведении эксперимента волокно подвергалось стабилизации в инертной среде в течении 6,6 мин, что соответствует двум проходам печи окисления при скорости линии 45 м/ч. Условия наработки и полученные результаты физико-механических испытаний представлены в таблицах 21 и 22, соответственно. Также были изучены микрофотографии срезов образцов после стабилизации. Как и в предыдущем эксперименте, на всех образцах серии наблюдается образование двухфазной структуры «ядро-оболочка» (рисунок 45).

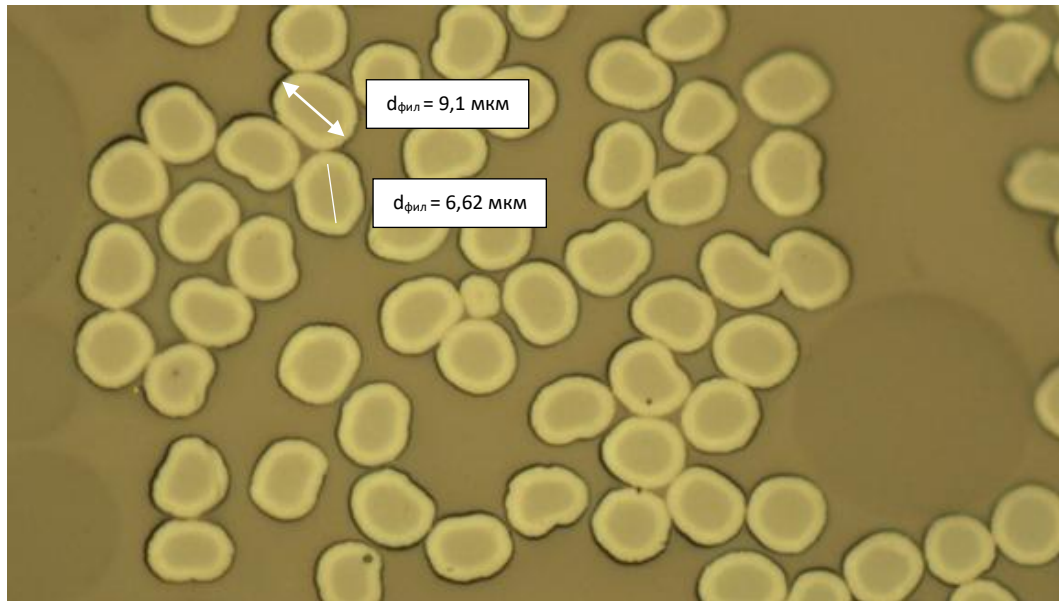


Рисунок 45 — Микрофотография поперечного среза образца стабилизированного волокна из серии 17-21, подвергнутого в дальнейшем карбонизации

После проведенного эксперимента было принято решение зафиксировать значение вытяжки в зоне низкотемпературной карбонизации на уровне 8%. При таком значении не наблюдалось большого количества оборванных или травмированных филаментов.

Было отмечено, что полученные образцы имеют меньшее значение линейной плотности в результате использования большего натяжения на этапе термостабилизации, однако при этом произошло существенное увеличение физико-механических свойств образцов за счет ориентирования волокна вдоль оси.

Значительных изменений в значениях объемной плотности не наблюдается, из чего можно сделать вывод о том, что, как и в предыдущем эксперименте, происходит термическая деструкция ядра с последующей конденсацией аморфных углеродных структур, что приводит к росту плотности и падению физико-механических свойств.

Таблица 21 — Условия проведения эксперимента по оптимизации вытяжек при окислительной термостабилизации

Зона и среда в ней		Зона 1 (воздух)		Время пребывания в зоне, мин	Зона 2 (азот)		Время пребывания в зоне, мин	Зона 3 (воздух)		Время пребывания в зоне, мин	Низкотемпературная карбонизация		Высокотемпературная карбонизация	
Номер образа	V, м/ч	t, °C	F, cN		t, °C	F, cN		t, °C	F, cN		t, °C	ΔL, %	t, °C	ΔL, %
				17			45			260				
18	1500	1800	2000											
19	1800	1800	2000											
20	1800	2000	2000											
21	1800	2000	2200											

Таблица 22 — Результаты физико- механических испытаний

Номер образца	Физико-механические свойства УВ			
	Линейная плотность, текс	ρ , г/см ³	σ , ГПа	E, ГПа
17	757	1,791	3,81	208
18	737	1,791	3,92	214
19	699	1,791	4,14	216
20	697	1,791	4,05	216
21	680	1,791	4,04	224

На основании проведенного эксперимента были сделаны следующие выводы:

1. Несмотря на активный набор плотности, который позволяет достигнуть значения $>1,360$ г/см³ всего за 20 мин, использование высоких температур для инициирования процесса термообработки является неперспективным. Наблюдается низкая линейная плотность образцов УВ при повышенной объемной плотности, что говорит о деструкции ядра стабилизированного волокна. Данное явление сказывается и на модуле упругости – полученные значения ниже установленных требований.
2. Гипотеза о использовании стадии инициации перед обработкой в азоте для создания фронта реакции по всему сечению филамента для избавления от эффекта «ядро-оболочка» оказалась ошибочной. Данное технологическое решение не только не исправило ситуацию, а наоборот усугубило ее. Эффект с образованием гетерофазных структур стал более ярко выраженным.

3.2.4. Эксперимент №6. Оптимизация процесса окислительной термостабилизации ПАН прекурсора с целью минимизации эффекта «ядро-оболочка»

Основываясь на фотографиях поперечных срезов, на которых отчетливо выделяется ядро, был сделан вывод, что процесс протекает по модели сжимающе-

гося ядра, и область протекания реакции является либо внешне- или внутридиффузионной, либо кинетической. Для повышения степени ароматизации ядра было предложено перевести процесс во внутридиффузионную область, однако для этого необходимо установить текущую область протекания реакции окисления непосредственно сразу после зоны термостабилизации в азоте. Согласно теории Я.Б. Зельдовича, области протекания реакции можно выделить по температурной зависимости константы скорости реакции (рисунок 46).

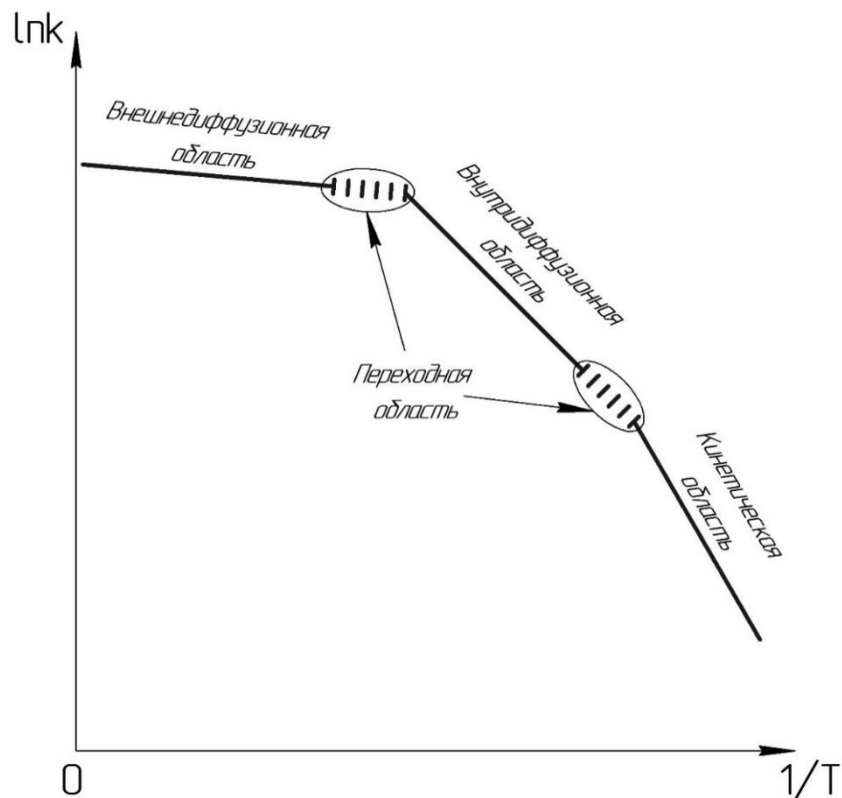


Рисунок 46 — Кривая зависимости области протекания процесса от температуры

Стоит отметить, что согласно работам Зельдовича Я.Б., имеются различные варианты перевода процесса из одной области в другую: изменение диаметра зерна твердого тела, изменение температуры и скорости потока газа.

В данной ситуации снижение диаметра филаментов нецелесообразно, т.к. оно приведет к уменьшению выхода углеродного волокна, следовательно, его повышенной себестоимости.

Изменение скорости потока газов внутри печей возможно в случае работ на опытной линии, однако нежелательно на промышленном производстве. В случае

увеличения скорости потока, возможно перепутывание волокон, которые на производстве идут по линии плотно друг к другу для повышения производительности. Перепутывание в итоге приведет к их взаимному травмированию и даже к обрыву. Уменьшение потока приведет к недостаточно эффективному снятию тепла экзотермического эффекта, образующегося в результате экзотермической реакции и может привести к локальным перегревам и обрывам.

Однако, именно варьирование скорости потока газов внутри печи окисления на опытной линии было предложено для определения области протекания реакции. В общем случае уравнение скорости топочимического процесса на внешней поверхности твердого тела имеет вид:

$$W = \frac{\beta k}{\beta + k} * C \quad (12)$$

где W – скорость процесса, β – коэффициент массоотдачи, k – константа скорости реакции, C – концентрация реагирующего вещества.

Данное уравнение включает в себя факторы как непосредственно протекающей самой реакции, так и диффузии газов к поверхности твердого тела, поэтому при наличии двух различных факторов влияния возможны некоторые граничные области, а именно:

1. *Константа скорости реакции значительно больше коэффициента массоотдачи ($k \gg \beta$).*

При этом влиянием коэффициента массоотдачи в знаменателе можно пренебречь ($\beta \approx 0$), тогда уравнение примет вид:

$$W = \frac{\beta k}{k} * C = \beta C \quad (13)$$

Т.е. лимитирующим фактором скорости процесса в таком случае является коэффициент массоотдачи, и именно она определяет скорость протекания процесса. Такая область протекания реакции называется *внешнедиффузионной областью*.

2. Константа скорости реакции значительно меньше коэффициента массоотдачи ($k \ll \beta$).

В данном случае в знаменателе можно пренебречь влиянием константы скорости ($k \approx 0$), тогда вид уравнения примет следующий вид:

$$W = \frac{\beta k}{\beta} * C = kC \quad (14)$$

Т.е. лимитирующим фактором скорости процесса в таком случае является константа скорости реакции, и именно она определяет скорость протекания процесса. Такая область протекания реакции называется *кинетической областью*.

Известно, что коэффициент массоотдачи представляет собой зависимость коэффициента диффузии (D) и толщины приграничного газового слоя (ПГС) (δ – условный слой, скорость движения потока в котором равна нулю, а перемещение молекул газа из потока F к поверхности твердого тела происходит исключительно за счет диффузии), т.е.:

$$\beta = \frac{D}{\delta} \quad (15)$$

Однако, толщина ПГС является обратной функцией скорости потока ($\delta = f(1/w)$), следовательно, увеличение скорости потока приведет к уменьшению ПГС и повышению β . При этом в случае, если окисление протекает в кинетической области, это не окажет никакого влияния на процесс, ввиду того, что лимитирующей стадией является стадия непосредственно реагирования компонентов, а не массоперенос. Но, в случае с внешнедиффузионной областью протекания увеличение коэффициента массоотдачи приведет к увеличению скорости процесса, что в случае со стабилизацией волокна будет выражено в повышении объемной плотности.

Данный принцип было предложено использовать для определения области протекания реакции. Было наработано два образца волокон, стабилизированных в двух зонах при одинаковых температурах, но различных скоростях потоков (зона 1 – стабилизация в азоте, зона 2 – окисление) (таблица 23).

Таблица 23 — Определение зоны протекания реакции варьированием потока

Образец	ПНК (Азот)		Скорость потока, м/с	Зона 2 (Воздух)		Скорость потока, м/с	ρ , г/см ³
	10 минут			3 прохода (10 минут)			
	t, °С	Частота работы вентилятора, Гц		t, °С	Частота работы вентилятора, Гц		
1	255	10	1,2	260	10	1,2	1,306
2		10			40		

Исходя из полученных данных, видно, что при повышении скорости потока газа в одинаковых температурных условиях происходит рост плотности волокон, что свидетельствует об увеличении скорости процесса. Из этого можно сделать вывод, что окисление волокон протекает во внешнедиффузионной области. Тогда, согласно рисунку 45 следует уменьшить температуру проведения процесса до его перехода во внутридиффузионную область.

На основании результатов проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1. Процесс предварительной инициации в воздушной среде является малоэффективным. Т.к. основной прирост плотности происходит в воздушной среде после проведения термостабилизации в азоте, то нет необходимости проводить термостабилизацию в азоте при столь высокой температуре (270 °С), т.к. это может негативно сказаться при масштабировании процесса при массовом производстве. Соответственно, стадия предварительной инициации, обеспечивавшая стабильность такого процесса, становится излишней. Помимо этого, образовавшийся фронт реакции изолируется от контакта с кислородом образующейся фазой ядра и становится неспособен к реакции из-за отсутствия диффузии кислорода воздуха к нему.
2. Несмотря на то, что использование стадии термостабилизации в азоте позволяет повысить температуру последующего окисления, однако чрезмерное по-

вышение температуры приводит к появлению двухфазной структуры с различной устойчивостью фаз к воздействию высокотемпературной обработки при карбонизации, что негативно влияет на конечные свойства УВ. Для уравнивания свойств волокна по всему сечению филамента необходимо проводить окисление термостабилизированного в азоте волокна при температуре от 220 °С (для внутридиффузионного протекания процесса) до 240 °С (для переходного протекания процесса), с последующим повышением температуры окисления с целью получения устойчивого к карбонизации окисленного волокна.

3.2.5 Эксперимент №7. Подбор условий термообработки волокон с целью минимизации структуры «ядро-оболочка» при ускоренной термостабилизации

Разное время пребывания волокна в разных зонах термообработки, которое использовалось в экспериментах 5 и 6, крайне неудобно с практической точки зрения, поэтому было предложено использовать одинаковое время термообработки на каждой стадии для последующего проведения эксперимента. Т.к. в эксперименте №3 было отмечено, что достаточным для термообработки волокна в азоте является продолжительность 7,5- 10 мин, то было предложено зафиксировать время протекания термообработки в каждой зоне на уровне 7,5 мин. Такое заданное время позволит реализовать 4 зоны термообработки при целевом времени процесса не более 30 мин. Также на основании предыдущих экспериментов были предложены следующие ограничения

1. Использование стадии предварительной инициации волокна в первой зоне с использованием кислорода является неэффективным и неперспективным. Для оптимизации процесса предложено использование схемы «1+3», где происходит одна стадия термообработки волокна в азоте, а потом 3 стадии окисления на воздухе.
2. Исходя из необходимости устранения, либо уменьшения фактора гетерофазной структуры, вторая стадия термообработки должна протекать при температурах, позволяющих перевести процесс окисления во внутридиффу-

зионную либо переходную область для повышения стабильности образующегося ядра (температуры до 240 °С).

3. Последующие температуры окисления должны быть подобраны исходя из необходимости на выходе получить плотность окисленного волокна $\geq 1,36$ г/см³.

Аналогично предыдущим экспериментам, были наработаны образцы стабилизированного в азоте волокна с использованием ПНК. Условия транспортировки волокна через печь были подобраны таким образом, чтобы обеспечить пребывания волокна в рабочей зоне печи 7,5 мин. Обработанные волокна имели насыщенный бронзовый цвет. Не наблюдалось никаких травмированных участков, подрывов или ворса. Объемная плотность наработанного образца составила 1,215 г/см³.

Перемотанные образцы устанавливались на подающий шпулярник и пропускались через 3 печи окисления. Скорость транспортной системы была выставлена таким образом, чтобы обеспечить время пребывания волокна в зоне согласно установленному требованию 7,5 мин.

Все зоны окисления были выведены на температуру 200 °С, после чего поочередно велась подборка условий окисления. Не останавливая линию, проводили отбор небольшой части жгута после 1-ой зоны окисления и измерялась объемная плотность экспериментального образца при помощи градиентной колонки. При подборе условий первой зоны окисления, критичным условием было использование температуры до 240 °С. Желательно при этом было получить плотность окисленного волокна на уровне 1,26- 1,27 г/см³.

Результаты подбора условий 1- зоны окисления представлены в таблице 24.

Таблица 24 — Результаты подбора условий в 1-ой зоне окисления

№	t, °С	ρ , г/см ³
1	220	1,2201
2	225	1,2222
3	230	1,2312
4	235	1,2453
5	240	1,2581

К сожалению, не удалось достигнуть желаемого результата по объемной плотности при максимально допустимой температуре, которая не приводит к критическим последствиям образования гетерофазной структуры. Поэтому в 1-ой зоне окисления была зафиксирована температура 240 °С с учетом необходимости корректирования последующих зоны окисления (3 и 4) для получения финальной объемной плотности не менее 1,36 г/см³.

Подбор условий 2-ой зоны окисления велся исходя из необходимости получить объемную плотность образца на 1,31-1,32 г/см³. Условия термообработки и получаемая плотность образца представлена в таблице 25.

Таблица 25 — Результаты подбора условий в 2-ой зоне окисления

№	t, °С	ρ, г/см ³
1	240	1,2617
2	245	1,2672
3	250	1,2786
4	255	1,2973
5	260	1,3151
6	265	1,3282

Требование по достаточности получаемой объемной плотности после обработки во 2-ой зоне окисления были достигнуты при температуре 260 °С. Данная температура использовалась для дальнейшего подбора температуры 3-ей зоны окисления (таблица 26).

Таблица 26 — Результаты подбора условий в 3-ей зоне окисления

№	t, °С	ρ, г/см ³
1	260	1,3311
2	265	1,3379
3	270	1,3486
4	275	1,3590
5	280	1,3715
6	285	1,3779

Полученная при 280 °С плотность образца стабилизированного ПАН-волокна соответствует требованию для проведения карбонизации. Параллельно были отобраны образцы после каждой зоны стабилизации (включая стабилизацию в азоте) и изготовлены образцы для микроскопии (рисунок 47). Было отмечено постепенное снижение диаметра ядра до минимальных размеров.

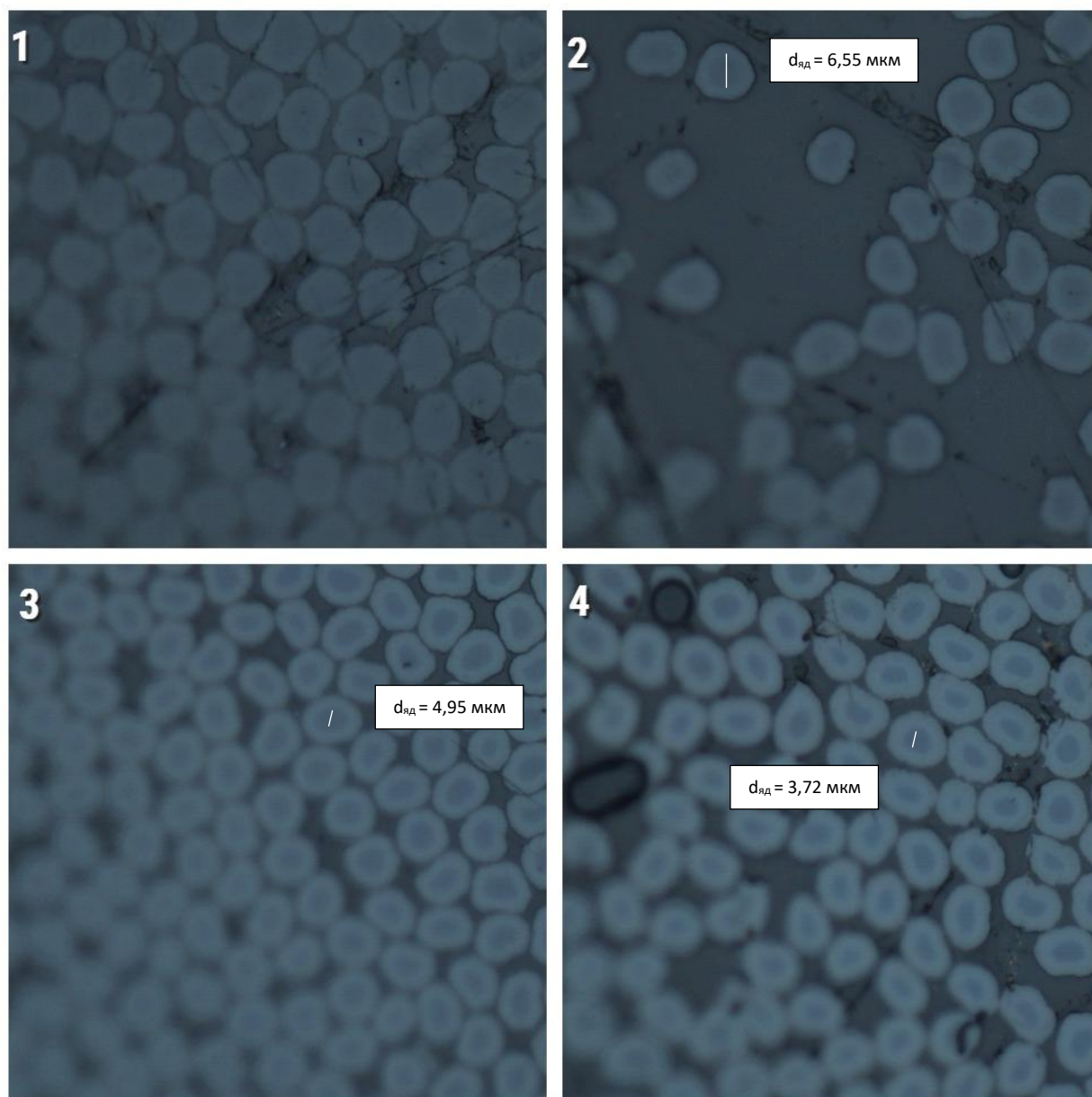


Рисунок 47 — Микрофотографии образцов стабилизированного волокна по зонам: 1- стабилизация в азоте при 255 °С, 2- первая зона окисления при 240 °С, 3- вторая зона окисления при 260 °С, 4- третья зона окисления при 280 °С

Полученное при таких условиях волокно было карбонизовано по стандартным параметрам (таблица 27).

Таблица 27 — Физико-механические свойства УВ, полученного из стабилизированного по режиму эксперимента №7 ПАН-жгута

Режим	№ образца	σ , ГПа	E, ГПа	ρ , г/см ³	ЛП, текс	Примечания
1	1	3,93	235	1,7721	781	
	2	3,87	231	1,7761	788	
2	3	4,32	246	1,7788	753	Оптимизация деформаций
	4	4,41	243	1,7775	760	Оптимизация деформаций

По результатам проведенного эксперимента можно сделать следующие выводы:

1. На микрофотографиях видно, что избавиться от структуры «ядро-оболочка» полностью не удалось. Снижение температуры в первой зоне окисления привело к низкой интенсивности образования гетерофазной структуры, однако дальнейшее увеличение температуры на 20 °С на каждом последующем шаге привело к более отчетливому разделению фаз.
2. Тем не менее, даже при наличии гетерофазной структуры, волокно показало впечатляющие физико-механические свойства. Прочностные характеристики приближены к заданным значениям (4,2 – 4,5 ГПа), а модуль упругости и линейная плотность полностью удовлетворяют ей. С другой стороны, после оптимизации деформационного режима удалось увеличить прочность волокна приблизившись к верхней границе требуемого значения прочности, за счет повышения ориентации волокон вдоль оси, однако такая операция привела к падению линейной плотности ниже целевого значения. Следовательно, результат эксперимента является подтверждением постулата о том, что само наличие гетерофазной структуры не является

«отсекающим» фактором, который не позволит получить волокно заданного качества. Однако наличие данного эффекта требует детальной отработки процесса и каждой его стадии.

3. Продемонстрированные результаты являются подтверждением правильности выбранного направления исследований и основных подходов к решению поставленных задач. Требуется модификация режима эксперимента №7.
4. Ввиду того, что финальная плотность стабилизированного волокна выше минимально требуемого значения ($1,36 \text{ г/см}^3$), следует провести эксперимент таким образом, чтобы уменьшить финальную плотность волокна до плотности не выше $1,365 \text{ г/см}^3$. Несмотря на то, что по результатам эксперимента №6 было предложено использовать единое время пребывания волокна в каждой зоне, стоит уменьшить время в зонах окисления до 6,6 мин на каждую зону и увеличить время стабилизации в азоте до 10 мин. Таким образом удастся получить более активную поверхность волокна перед стадиями окисления и уменьшить время воздействия повышенных температур в окислительной среде. Температуры же было предложено зафиксировать на имеющемся уровне.

3.2.6. Эксперимент №8. Влияние снижения финальной плотности окисленного волокна путем перераспределения времени пребывания в зонах на физико-механические свойства углеродного волокна

На основании выводов по эксперименту №7 было предложено провести перераспределение времени обработки волокна в каждой зоне. Данный фактор не позволит полностью избавиться от структуры «ядро-оболочка», но сможет несколько уменьшить негативные эффекты, возникающие в связи с ее образованием.

Для этого было предложено зафиксировать температуры в каждой зоне, подобранные в эксперименте №7, поднять время обработки в азоте с 7,5 до 10 мин и

снизить время обработки в зонах окисления до 6.6 мин. Суммарное время стабилизации волокна при этом не изменилось и было сохранено на уровне 30 мин.

Образцы после каждой зоны отбирались для оценки плотности, теплового эффекта окисления на ДСК, а также для изготовления шлифов для визуальной оценки образуемой структуры.

Аналогично предыдущим экспериментам проводилась двухстадийная наработка: на первой стадии с использованием ПНК происходила стабилизация волокна в среде азота с заданным временем выдержки при 255 °С и промежуточной намоткой, а на второй стадии волокно пропусклось через 3 печи окисления с температурами 240, 260 и 280 °С соответственно, после чего в непрерывном режиме образцы проходили карбонизацию с получением углеродного волокна. Нарботанные образцы УВ испытывались на прочность.

В таблице 28 представлена информация по плотности волокон после каждой зоны стабилизации:

Таблица № 28 — Температура обработки волокна и получаемая плотность

№ зоны	t, °С	ρ , г/см ³
1	255	1,225
2	240	1,258
3	260	1,326
4	280	1,375

Стоит отметить, что несмотря на то, что время пребывания в зонах окисления было меньше, плотность волокна во всех зонах вышла больше, чем в предыдущем эксперименте и не удалось предложенным приемом снизить конечную объемную плотность стабилизированного ПАН-волокна. Связано данное явление вероятно с накоплением большего количества циклизированных структур ПАН при обработке в азоте, что в конечном счете приводит к получению более реакционноспособной структуры волокна, активно взаимодействующей с кислородом.

Анализ образцов показал линейную зависимость плотности волокна от времени процесса, что является желательным при подборе условий термостабилизации любых ПАН-волокон. Также была отмечена линейная зависимость изменения теплового эффекта окисления стабилизированных до разного уровня образцов (рисунок 48).

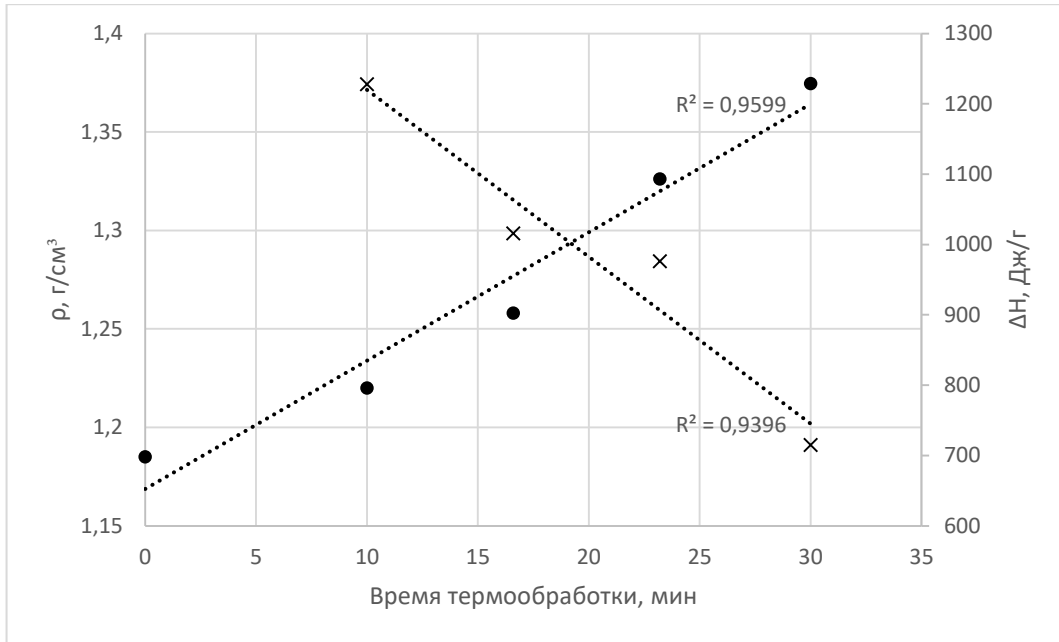


Рисунок 48 — Изменение объемной плотности (●) и теплового эффекта окисления (×) стабилизированного волокна в зависимости от времени протекания процесса

Изучение шлифов подтвердило сохранение структуры «ядро-оболочка» при проведении данного эксперимента. Внешнего изменения в соотношении площади ядра к площади оболочки или иных визуальных проявления обнаружено не было (рисунок 49).

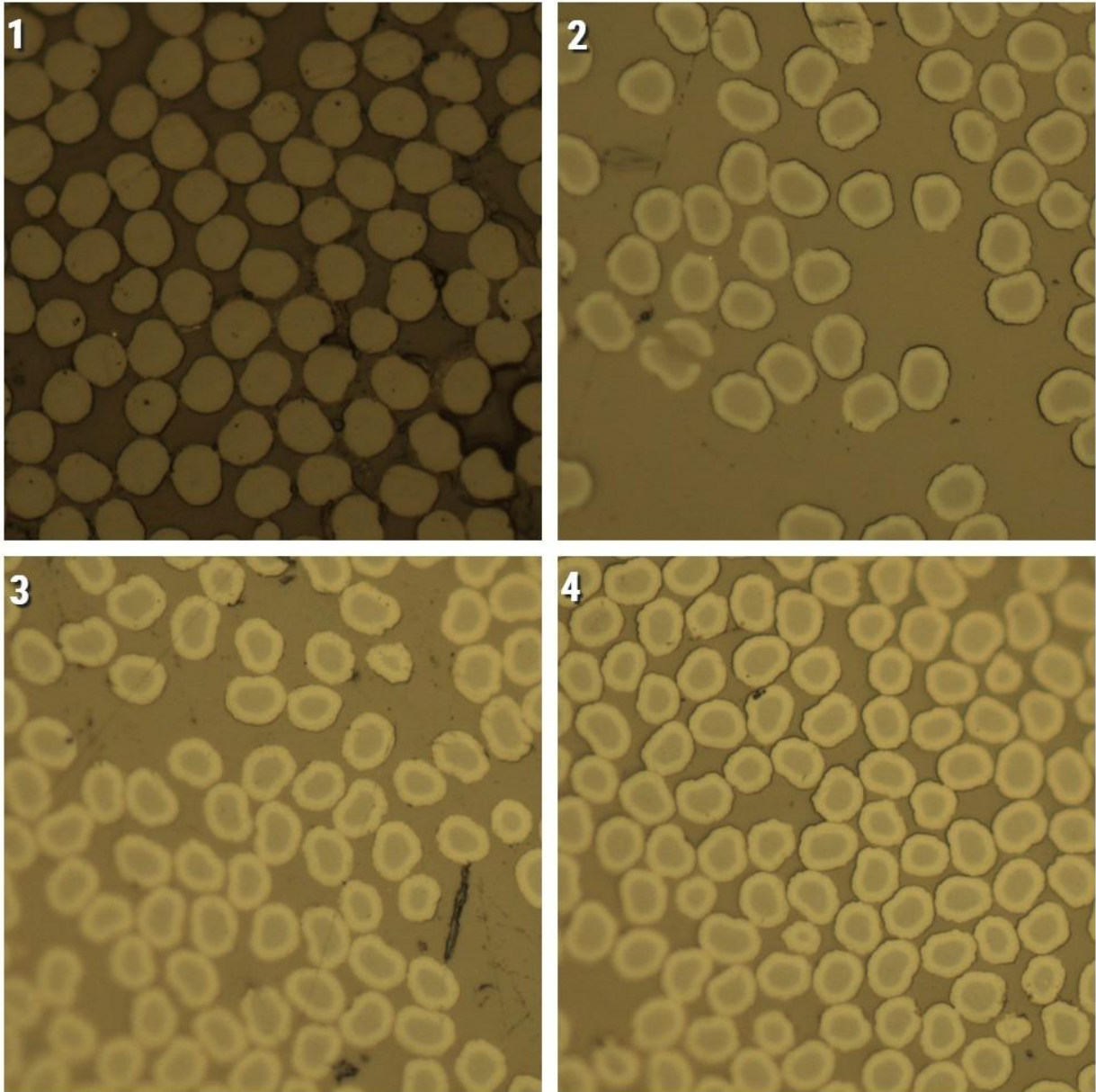


Рисунок 49 — Фотографии срезов стабилизированного волокна после каждой из зон стабилизации по режиму эксперимента №8

Результаты физико-механических испытаний наработанных образцов углеродных волокон представлены в таблице 29. Стоит отметить, что образцы после карбонизации не имели большого количества оборванных филаментов, не образовывали подмотов, не наблюдалось травмированных участков или гофрированных структур. Данный показатель описывается как «технологичность волокна» и является достаточно важным параметром для последующей переработки волокон (изготовление углетканей или намотка готовых изделий).

Таблица 29 — Физико-механические свойства образцов углеродного волокна полученного по режиму эксперимента №8

Образец	ЛП, текс	ρ , г/см ³	σ , ГПа	E, ГПа	Примечание
1	782	1,778	4,39	245	
2	786	1,777	4,21	247	
3	784	1,777	4,35	245	Контрольная наработка из другой партии прекурсора 12k
4	783	1,779	4,33	245	

По результатам проведенного эксперимента можно сделать следующие выводы:

1. Несмотря на первоначально поставленные цели получения объемной плотности на уровне 1,360-1,365 г/см³, достичь данного показателя не удалось, но полученный уровень свойств углеродного волокна соответствует заданным характеристикам при выдерживании требования по общему времени стабилизации.
2. Для подтверждения уровня свойств были наработаны два дополнительных образца из другой партии прекурсора 12k, которые также подтверждают уровень свойств, что исключает возможность объяснения уровня свойств особенностями свойств партии ПАН-прекурсора.

В целом, по результатам экспериментов можно сделать следующие выводы:

1. В результате отработки процесса и оптимизации стадий ускоренного окисления полученные свойства углеродного волокна полностью соответствуют установленным техническим требованиям: прочность 4,2-4,5 ГПа, модуль упругости 240-270 ГПа, линейная плотность 780-820 текс.
2. Полностью выполнено требование по снижению времени стабилизации ПАН-волокна до не более 30 мин. Такой режим при реализации в промышленности позволит в 2,5-3 раза сократить время термообработки волокна и нарастить производительность промышленной линии.

3. Не удалось полностью избавиться от гетерофазной структуры, однако удалось уменьшить ее негативное влияние, позволяющее получать требуемый уровень свойств углеродного волокна.
4. Необходима оценка безопасности процесса при масштабировании загрузки волокном в опытно-промышленных условиях.

3.3. Блок экспериментов №3. Оценка безопасности протекания процесса в лабораторных и опытно-промышленных условиях

Эксперименты, представленные выше в данной работе, проводились на опытной линии получения углеродных волокон. Модульная система, включающая в себя все необходимое оборудование, позволяет во многом моделировать процесс промышленной наработки УВ на таком заводе, как АЛАБУГА-Волокно. Однако линия изначально проектировалась под минимальную загрузку - не более 3 жгутов ПАН-волокна с номиналом 12к и линейной плотностью 1500- 1550 текс. Для исследовательских работ такого числа непрерывно обрабатываемых волокон вполне достаточно, однако не позволяет оценить риск масштабирования отдельной технологии в плане безопасности.

В частности, использование повышенных температур на стадии стабилизации в промышленных условиях крайне нежелательно, особенно на начальных стадиях. Так, в случае непредвиденного развития событий на опытной линии и обрыве одного жгута в результате локального перегрева, восстановление нормальной работы линии (подвязка жгута, выход на нужный температурный режим) происходит за 20- 30 мин. К тому же объем выделяемых в результате протекающих реакций газов минимален (в основном от деструкции компонентов замасливателя ПАН-волокна) по отношению к объему печи. Стоит также отметить, что малая загрузка линии приводит к достаточному расстоянию между параллельно движущимися жгутами (2-2,5 см), что минимизирует тепловые воздействия от протекающих процессов на одном волокне к другому.

В промышленном же масштабе производства жгуты идут плотно друг к другу, т.к. загрузка может достигать 300-500 штук одновременно движущихся волокон, выделение газообразных продуктов распада компонентов замасливателя весьма весомое в сравнении с объемом печи, а обрыв даже одного жгута может привести к перепутыванию нескольких соседних жгутов, что приведет к получению некондиционной продукции и в конечном счете может привести к множеству негативных последствий, включая пожар в печи.

Особенно опасными для возникновения пожара являются 1-2 зоны стабилизации волокна, поскольку в дальнейшем волокно с каждой последующей зоной окисления все хуже и хуже поддерживают горение, а тепловые эффекты от процесса окисления становятся ниже, минимизируя возможность локального перегрева стабилизируемого ПАН-волокна.

Поэтому для оценки безопасности были проведены эксперименты по сравнению уровня тепловых эффектов волокна при окислительной стабилизации и при использовании азота, а также оценка влияния повышенной загрузки волокна на опытно-промышленной линии при моделировании зоны предстабилизации в азоте.

3.3.1 Эксперимент № 9. Влияние термообработки в азоте на тепловой эффект реакции

Данный эксперимент был направлен на оценку безопасности протекания процесса термостабилизации в азоте с точки зрения теплового эффекта реакции последующего окисления.

Эксперимент проводился в два этапа: нарабатывались образцы стабилизированного в азоте ПАН-прекурсора по температурному режиму, представленному в режиме эксперимента №8, исследовалась объемная плотность образца и выполнялся анализ ДСК.

Далее, в первой печи из того же ПАН-прекурсора проводилась термообработка волокна в воздушной среде таким образом, чтобы полученная объемная плотность волокна была равна плотности стабилизированного ПАН с точностью $\pm 0,005$ г/см³. Полученный таким образом образец также анализировался на ДСК. При этом при наработке обоих типов образцов отмечался внешний вид волокна: его цвет, наличие или отсутствие подорванных участков и тд. Стоит отметить, что время пребывания волокна в печах было одинаковым и составило 10 мин.

Сравнение тепловых эффектов окисления по ДСК образцов с одинаковой плотностью, наработанных в разных средах, позволило судить о безопасности последующих процессов окисления.

В таблице 30 представлены результаты по объемной плотности и наблюдения в процессе получения образцов волокон после термообработки в 1 печи (ПНК или 1 зона окисления).

Стоит отметить, что окисление в первой зоне при такой температуре, которая была использована при наработке образца №1, в промышленных условиях является небезопасным, однако опыт, наработанный в процессе разработки технологии ускоренной термостабилизации, а также особенности ОЛП УВ, позволили наработать вполне качественный образец без каких-либо серьезных внешних недостатков.

Таблица 30 — Условия наработки, объемная плотность и наблюдаемые эффекты при проведении однозонной стабилизации волокна в разных средах с целью получения одинаковой плотности

Образец	Среда обработки	Температура обработки, °С	ρ , г/см ³	Наблюдения при наработке
1	Воздух	245	1,2265	Темно-коричневый цвет, незначительное число травмированных филаментов.
2	Азот	255	1,2241	Бронзовый цвет, без травмированных филаментов.

Проведенный в дальнейшем анализ ДСК в воздушной среде отобранных образцов представлен на рисунке 50. Для удобства восприятия тепловые эффекты были построены в единой системе координат. Были оценены высоты образующихся пиков, отмечена их интенсивность, а также проведен анализ теплового эффекта реакции.

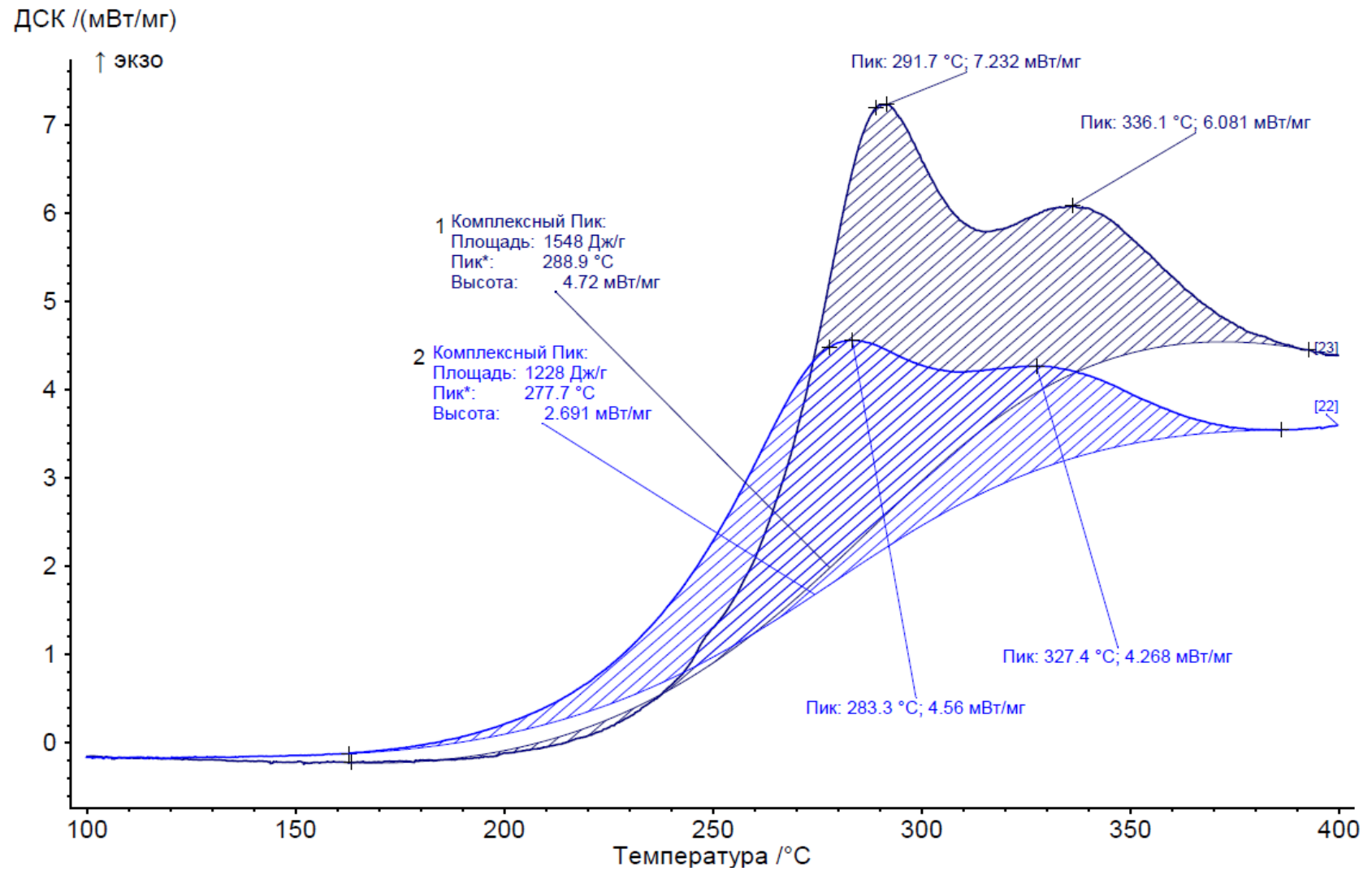


Рисунок 50 — Сравнение графиков ДСК образца №1 (фиолетовый) и образца №2 (голубой)

Стоит отметить, что на графике образца, полученного путем окисления ПАН прекурсора, четко выражены 2 пика в районах 292 и 336 °С, являющиеся характерными для данного ПАН-прекурсора. С другой стороны, на ДСК образца, стабилизированного в азоте, эти пики также наблюдаются, однако их интенсивность значительно ниже. При этом тепловыделение образца при окислении смещается в область более низких температур, что подтверждает большую реакционную способность волокна, стабилизированного в азоте.

Однако самым главным наблюдением является то, что тепловой эффект окисления образцов волокна по ДСК у волокна, стабилизированного в азоте, более чем на 20% ниже, чем у волокна, окисленного на воздухе, при идентичном значении объемной плотности.

На основании данных наблюдений можно сделать следующие выводы о результатах эксперимента №9:

1. Меньший тепловой эффект окисления по ДСК стабилизированного в азоте волокна косвенно подтверждает большую устойчивость волокна к последующему его окислению.
2. Смещение тепловыделения в область более низких температур у образца, стабилизированного в азоте, подтверждает тезис о том, что волокно является более реакционноспособным.
3. Данные факты являются косвенным подтверждением того, что использование азота на начальной стадии позволяет вести процесс более безопасно и быстрее, чем по классической технологии. Однако для подтверждения данного факта требуется более масштабный эксперимент с увеличением объема загрузки на опытно-промышленном оборудовании.

3.3.2. Эксперимент № 10. Опытно-промышленный эксперимент симуляции стабилизации волокна в азоте

Разработанная технология безопасна в лабораторных условиях, что было подтверждено многократными и многочасовыми процессами на ОЛП УВ, с получением результатов, аналогичных тем, что представлены в эксперименте №8. Однако в условиях опытной линии нет возможности серьезно увеличить загрузку, чему препятствуют технические ограничения всей линии и печей окисления, в частности. Для дальнейшего развития тематики требовалось проведение эксперимента на промышленном оборудовании, который был выполнен в августе 2020 года на предприятии ООО «Аргон» в городе Балаково. Целями данного эксперимента являлось:

1. Проверка безопасности процесса стабилизации волокна в азоте при увеличенной загрузке с использованием промышленного оборудования.
2. Формирование базовых технических требований к печам стабилизации в азоте.

Чтобы не мешать производственному процессу остановкой основных линий для проведения эксперимента, сотрудниками предприятия была расконсервирована и установлена в одном из цехов печь низкотемпературной карбонизации АПК, используемая до модернизации предприятия. Данная печь является двухзонной предназначена для работы в температурах до 1000 °С в среде азота. Общая длина печи составляет 4,0 м, длина рабочей зоны 3,0 м, длина входного и выходного затворов по 0,5 м. Помимо самой печи, сотрудниками предприятия была подключена и необходимая обвязка для ее работы- подающий шпулярник на 50 мест, транспортные станы с каждой стороны от печи, намоточные устройства на 30 мест, а также подвод азота с азотной станции предприятия.

В качестве подготовительных мероприятий перед началом эксперимента были перемотаны образцы ПАН Jilin 12k на 30 отдельных бобин длиной по 500 м на каждой, а также выполнены работы по техническому обслуживанию печи АПК и ее обвязки для подготовки к работе. За 12 ч до начала эксперимента, началась продувка печи АПК и при помощи заправочного троса были пропущены все

30 жгутов ПАН Jilin 12k, установленные на подающем шпудлярнике. Через 9 ч после начала продувки начался плавный нагрев печи АПК до температуры 230 °С в обеих зонах печи.

Далее, совместно с сотрудниками ООО «Аргон», была проведена предстартовая проверка оборудования: при помощи внешней термопары длиной 1 м с температурным диапазоном 0-300 °С, а также при помощи портативного анализатора Zirox SGM5 была оценена фактическая температура и состав среды внутри рабочей камеры.

К сожалению, добиться идеальных условий не удалось, ввиду неприспособленности работы печи к достаточно низким для нее температурам. Температурное поле печи АПК при выходе на заданную рабочую температуру представлено на рисунке 51.

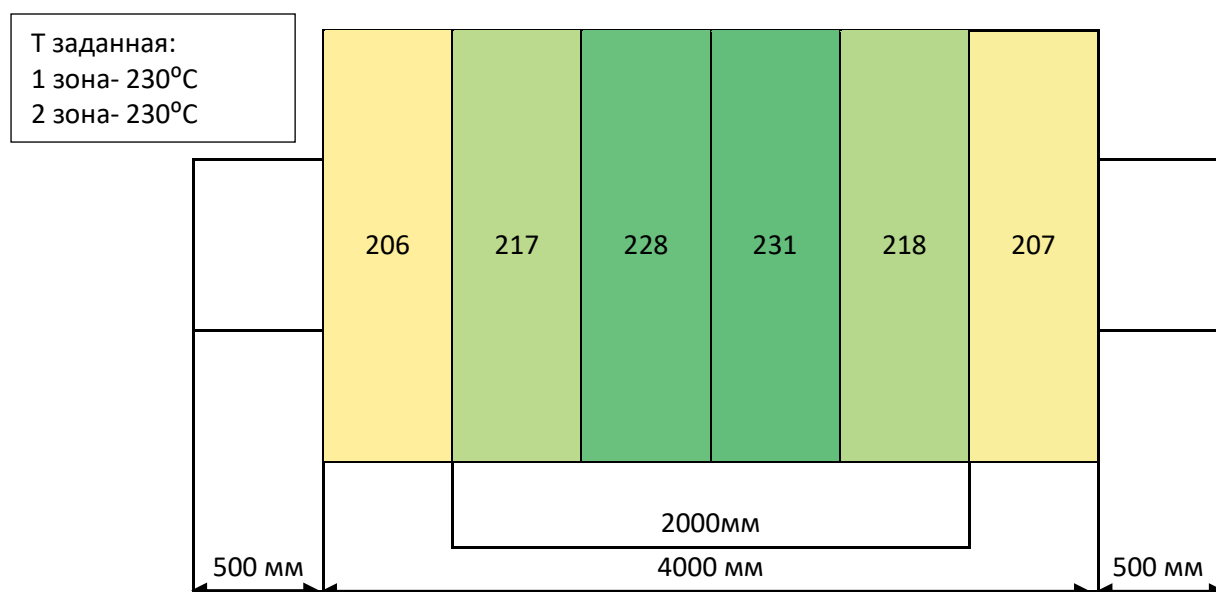


Рисунок 51 — Температурное поле печи АПК при измерении с внешней термопары, в зависимости от глубины измерения

При измерении температуры в центральной части печи измеряемая температура практически полностью соответствовала заданной, однако на расстоянии более 0,5 м ближе к затвору, температура падала на 10-15 °С. При измерении на

глубине 0,5 м от затвора, данное значение проседало вплоть до 25 °С, что является критическим.

Попытка уменьшить разность температур путем более интенсивного продувания печи азотом не привело к положительному результату: при незначительном корректировании расхода эффекта практически не наблюдалось, а при полном открытии ротаметров наблюдалось интенсивное колебание волокон проходящим газом, что могло привести к перепутыванию волокна, а эффект от стабилизации температурного поля при этом был незначительным.

Содержание кислорода в рабочей камере печи также было получено на уровне 3%, хотя желательным его значение должно быть не более 0,1 %. Связаны данные факторы с тем, что печь работает не в характерном для нее диапазоне температур 300- 1000 °С, а в низком, в результате чего мощность нагревателей колебалась на уровне 8-10% от номинальной мощности, соответственно, поступающий рабочий объем азота не расширялся в результате нагрева до нужного объема и не вытеснял остатки воздуха.

Несмотря на это, все же было предложено провести запланированный эксперимент со следующими допущениями:

1. Рабочей зоной печи считать 2 м в центральной камере печи, ввиду критического падения температуры возле затворов.
2. Отмечать содержание кислорода при помощи портативного анализатора после изменения температурного режима в печи.

С учетом данных допущений был частично скорректирован первоначальный план экспериментов и сформулирована следующая последовательность действий:

1. Вывод печи на заданный режим температуры. Фиксация усредненного значения температуры по длине. Фиксация содержания кислорода в печи.
2. Запуск транспортной системы для обеспечения 10-минутного пребывания волокна в печи АПК.
3. Отбор образцов после печи. Параллельный анализ ДСК и объемной плотности.

4. Остановка транспортной системы. Увеличение рабочей температуры в печи.
Выдержка для стабилизации температурного поля АПК.

Реализация эксперимента проводилась с шагом в 10 °С до достижения температуры обрыва волокна в печи. Отбор образцов велся с краев и с центра. Условия эксперимента, наблюдения и свойства наработанного материала представлены в таблице 31.

Таблица 31 — Условия проведения и результаты эксперимента на промышленном оборудовании

№	$t_{\text{зад.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{усред.}}, ^\circ\text{C}$	$\text{C}(\text{O}_2), \%$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\Delta\text{H}, \text{Дж/г}$	Примечания
1	230	224	3,0	1,191	1959	Не травмирован
2	240	232	2,8	1,208	1673	Не травмирован
3	250	246	2,5	1,232	1480	Не травмирован
4	260	255	2,1	1,241	1390	Незначительный ворс
5	270	267	1,7	-	-	Частичный обрыв волокна

Несмотря на довольно жесткие условия, включая присутствие некоторого количества кислорода в АПК во время процесса, удалось получить сопоставимый с лабораторными условиями образец (по уровню плотности и внешнему виду) (режим №3).

По проведенному эксперименту № 10 можно сделать следующие выводы:

1. Практически доказана возможность проведения процесса термостабилизации 30 жгутов ПАН-волокна в инертной среде без его деструкции.
2. Полученные значения плотностей совпадают со значениями объемной плотности, полученными на ОЛП УВ в НИЦ при аналогичных температурных режимах и времени пребывания в зоне нагрева 10 м (таблица 3).

3. Несколько большее значение теплового эффекта реакции связано с повышенным уровнем кислорода в АПК.
4. При переключении и нагреве печи между режимами транспортная система останавливалась и волокно находилось 40- 60 мин в зоне нагрева. При этом не наблюдалось обрывов жгутов, что свидетельствует о достаточной стабильности процесса.

Заключение

Проведенный комплекс работ по разработке технологии получения высокопрочного ($\sigma = 4,0-4,5$ ГПа) углеродного волокна со стандартным модулем ($E = 220-270$ ГПа) и линейной плотностью 780 ± 20 текс с общим временем термостабилизации не более 30 мин можно считать успешно выполненным. Цель работы выполнена в полном объеме. Поставленные задачи решены успешно, а именно:

1. Проанализированы варианты снижения себестоимости исходя из стадий процесса, используемых при получении углеродного волокна. Выбран наиболее перспективный вариант снижения себестоимости путем снижения времени термостабилизации волокна с используемых в промышленности 90 мин до 30 мин.

2. Критическим параметром для стабилизированного волокна признана его объемная плотность, которая по результатам термостабилизации должна составлять не менее $1,36$ г/см³.

3. Для достижения вышеуказанной объемной плотности за 30 мин была теоретически обоснована и подтверждена практически методика разделения процессов, обычно параллельно протекающих на волокне в процессе термостабилизации. Разделение процессов проведено при помощи внедрения стадии стабилизации с азотом, которая приводит к накоплению циклизированных образований в структуре волокна. При помощи данной стадии удалось увеличить эффективность термообработки волокна, снизив тем самым общее время стабилизации до 30 мин.

4. Проведена оптимизация температурных условий обработки для получения требуемых физико-механических характеристик в заданные временные параметры. Была решена основная проблема с образованием гетерофазной структуры «ядро-оболочка», которая приводила к существенному падению уровня свойств углеродных волокон. Путем оптимизации температурно-деформационных режимов удалось получить требуемый уровень свойств углеродного волокна за заявленное время.

Несмотря на заявленные достоинства технологии, автор хотел бы отметить отдельные существенные недостатки технологического процесса, которые требуют дальнейшей доработки и исследований:

1. Высокая разница температур между зонами (до 20 °С) стабилизации является нежелательным явлением, поскольку это значительно повышает риск образования мелкого ворса или подмотов в результате термического травмирования волокна, при даже незначительном отклонении физико-механических характеристик исходного ПАН-прекурсора.

2. Конечная температура стабилизации в 280 °С является более высокой, чем традиционно используемая температура на предприятии АО «АЛАБУГА-Волокно» или ООО «Аргон». Данный факт потребует большего внимания персонала при перезаправке печей, определении параметров их работы, остановки, чистки и тд.

Список литературных источников

1. Ревинская Л. Ю. Тенденции развития мировой и российской черной металлургии в кризисный период // Экономические науки. – 2015. – №. 123. – С. 72-77. Обзор рынка углеволокна в мире и СНГ / ООО «Исследовательская группа Инфомайн». – Москва. -2017. – 144 с.
2. Morgan P. Carbon Fibers and Their Composites. – 2005.
3. Углеродные волокна и углекомпозиаты: Пер. с англ./ Под ред. Э.Фитцера. – М.: Мир, 1988. -366с.
4. University of Cambridge, Mirova (2013) Sustainable mobility. Lightweighting: the players, the stakes and the keys to unlocking potential gains.
5. Heuss R. et al. Lightweight, heavy impact // How carbon fiber and other lightweight materials will develop across industries and specifically in automotive. – 2012. – С. 1-21.
6. Сироткин О.С. Новые конструкционные и функциональные ПКМ на основе термопластов и технологии их формования. / Сироткин О.С., Андрюнина М.А., Бейдер Э.Я. // Авиационная промышленность. -2012. -№4. – 42- 45 с.
7. Umatex. Технический паспорт на препреги серии PM18. 2017. 2 с.
8. Masson J.C. ed., Acrylic Fiber Technology and Applications, Marcel Dekker, New York, p.44, 1995.
9. Frushhour B.G. Knorr R.S. Acrylic Fibers, Lewin M and Pearce EM eds., Handbook of Fiber Chemistry, Marcel Dekker, New York, 869-1070, 1998.
10. Bahl O. P., Manocha L. M. Shrinkage behaviour of polyacrylonitrile during thermal treatment // Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics. – 1975. – Т. 48. – №. 1. – С. 145-159.
11. Fitzer E., Müller D. J. The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of PAN as carbon fiber precursor // Carbon. – 1975. – Т. 13. – №. 1. – С. 63-69.
12. Gupta A. K., Paliwal D. K., Bajaj P. Acrylic precursors for carbon fibers // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. – 1991. – Т. 31. – №. 1. – С. 1-89.

13. Bhat G. S. Stabilization of pan-based precursors for carbon fibers. – Georgia Institute of Technology, 1990.
14. Abbasi R., Nodehi A., Atai M. Synthesis of poly (acrylic-co-itaconic acid) through precipitation photopolymerization for glass-ionomer cements: Characterization and properties of the cements //Dental Materials. – 2020. – T. 36. – №. 6. – C. 169-183.
15. Tsai J. S., Lin C. H. Polyacrylonitrile precursors by copolymer and additive with itaconic acid //Journal of materials science letters. – 1990. – T. 9. – №. 8. – C. 869-871.
16. Satoh K. Controlled/living polymerization of renewable vinyl monomers into bio-based polymers //Polymer journal. – 2015. – T. 47. – №. 8. – C. 527-536.
17. Toray Industries Inc., Brit. Pat. 1,254,166.
18. Minagawa M., Iwamatsu T. Relation between the thermal behavior of polyacrylonitrile and polymerization factors //Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1980. – T. 18. – №. 2. – C. 481-494.
19. Saito K., Ogawa H. U.S. Pat., 4,397,831, 1983.
20. Prasad G. Wet spinning of acrylic fiber and effects of spinning variables on fiber formation //Synthetic Fibers. – 1985. – T. 1. – C. 6-15.
21. Carl W. Acrylic fibres and their familiar modifications //Chemiefasern/Textilindustrie. – 1980. – T. 30. – №. 82. – C. 518-520.
22. Capone G.J. Wet-spinning Technology, Masson J.S. ed., Acrylic Fiber technology and applications, Marcel Dekker, New York, 1995.
23. Capone G. J. Wet-spinning technology //Acrylic fiber technology and applications. – 1995. – C. 69-103.
24. Masson J. Acrylic fiber technology and applications. – CRC Press, 1995.
25. Beder N. M., Kabanova D. M., Dvoeglazova I. N. A method of investigating the structure-formation process of unoriented polyacrylonitrile specimens //Fibre Chemistry. – 1986. – T. 18. – C. 108-110.

26. Wagner W, Comparison of further development of wet and dry spinning processes for acrylic fibre, Second International Conference on Man-made Fibers, Beijing, Nov 1987.
27. Eberhard P, Anneliese P, Hartig S, A process for the manufacture of void free and constant cross sectional shaped polyacrylonitrile fibers with high packing densities, East German Pat., No. 78624, 20 Dec 1970.
28. Paul D. R. A study of spinnability in the wet-spinning of acrylic fibers // Journal of Applied Polymer Science. – 1968. – T. 12. – №. 10. – C. 2273-2298.
29. Padhye M. R., Karandikar A. V. Effect of thermal and solvent treatment on the viscoelastic behavior of PAN fiber in the glass-rubber transition region // Journal of applied polymer science. – 1987. – T. 33. – №. 5. – C. 1675-1682.
30. Falkai B, Dry spinning technology, Masson JC ed., Acrylic Fiber Technology and Applications, Marcel Dekker, New York, 105–165, 1995.
31. East G. C., McIntyre J. E., Patel G. C. 20—The Dry-Jet Wet-Spinning of an Acrylic-Fibre Yarn // Journal of the Textile Institute. – 1984. – T. 75. – №. 3. – C. 196-200.
32. Baojun Q., Ding P., Zhenqiou W. The mechanism and characteristics of dry-jet wet-spinning of acrylic fibers // Advances in Polymer Technology. – 1986. – T. 6. – №. 4. – C. 509-529.
33. Porosoff H, Melt-spinning acrylonitrile polymer fibers, American Cyanamid Company, U.S. Pat., 4,163,770, 7 Aug 1979.
34. Pfeiffer R. E., Roberts R. W. Melt-spinning acrylonitrile polymer fiber using spinnerette of high orifice density : пат. 4220616 США. – 1980.
35. Pfeiffer RE, Peacher V, Process for melt-spinning acrylonitrile polymer fiber, American Cyanamid Company: пат. 4220617 США. – 1980.
36. Daumit G. P. et al. Formation of melt-spun acrylic fibers which are particularly suited for thermal conversion to high strength carbon fibers : пат. 4921656 США. – 1990.

37. Daumit G. P. et al. Formation of melt-spun acrylic fibers which are well suited for thermal conversion to high strength carbon fibers : пат. 4933128 США. – 1990.
38. Daumit G. P. et al. Melt-spun acrylic fibers which are particularly suited for thermal conversion to high strength carbon fibers : пат. 4981751 США. – 1991.
39. Daumit G. P. et al. Formation of melt-spun acrylic fibers which are well suited for thermal conversion to high strength carbon fibers : пат. 4981752 США. – 1991.
40. Daumit G. P. et al. Melt-spun acrylic fibers possessing a highly uniform internal structure which are particularly suited for thermal conversion to quality carbon fibers : пат. 5168004 США. – 1992.
41. Cline E. T., Cramer F. B. Process for melt spinning acrylonitrile polymer hydrates : пат. 4238442 США. – 1980.
42. Henrici-Olivé G., Olivé S. The chemistry of the catalyzed hydrogenation of carbon monoxide. – Springer Science & Business Media, 2012.
43. Dumbleton J. H., Bell J. P. The collapse process in acrylic fibers //Journal of Applied Polymer Science. – 1970. – T. 14. – №. 9. – С. 2402-2406.
44. Japan Exlan Co. Limited, Process for producing Carbon Fibers, U.S. Pat., 3,993,719, Nov 1976.
45. Shindo A. Report of the government industrial research institute //Osaka.(317). – 1961.
46. Floyd K. L., Taylor H. M. Industrial applications of textiles //Textile Progress. – 1974. – T. 6. – №. 2. – С. 1-38.
47. Fitzer E. Carbon fibres—present state and future expectations //Carbon fibers filaments and composites. – Dordrecht : Springer Netherlands, 1990. – С. 3-41.
48. Warner S. B., Peebles L. H., Uhlmann D. R. Oxidative stabilization of acrylic fibres: Part 1 Oxygen uptake and general model //Journal of Materials Science. – 1979. – T. 14. – С. 556-564.

49. Jain M. K., Abhiraman A. S. Conversion of acrylonitrile-based precursor fibres to carbon fibres // *Journal of materials science*. – 1987. – Т. 22. – №. 1. – С. 278-300.
50. Saito K, Ogawa H, Process for producing carbon fibers, Toho Beslon Co, U.S. Pat., 4069297, Jan 1978.
51. Bromley J. Carbon fibres, their composites and applications // *Proc. Int. Carbon Fibre Conf.*, London. – 1971. – С. 3.
52. Warner S. B., Peebles L. H., Uhlmann D. R. Oxidative stabilization of acrylic fibres: Part 2 Stabilization dynamics // *Journal of Materials Science*. – 1979. – Т. 14. – С. 565-572.
53. Pico D., Steinmann W. Synthetic fibres for composite applications // *Fibrous and textile materials for composite applications*. – 2016. – С. 135-170.
54. Liu, W., Wang, M., Xing, Z., Wu, G. Radiation oxidation and subsequent thermal curing of polyacrylonitrile fiber // *Radiation Physics and Chemistry*. — 2014. — Vol. 94. — P. 9-13. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.06.015
55. Liu W., Wang M., Xing Z., Qi Y., Wu G. Radiation-induced crosslinking of polyacrylonitrile fibers and the subsequent regulative effect on the preoxidation process // *Radiation Physics and Chemistry*. 2012. Vol. 81. P. 622–627. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.02.029
56. Tan L.J., Wan A.J. Structural changes of polyacrylonitrile precursor fiber induced by γ -ray irradiation // *Materials Letters*. 2011. Vol. 65, Issue 20. P. 3109-3111. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.06.090
57. Бирюков, В. П. Оптимизация процесса термостабилизации при получении углеродного волокна на основе ПАН : дис. д-ра техн. наук / Бирюков Владимир Петрович. – Москва, 2002. – 298 с.
58. Исаев, А. С. Совершенствование тепловой работы печи термостабилизации при производстве углеродных волокон с целью сокращения энергозатрат : дис. канд. техн. наук / Исаев Андрей Сергеевич. – Москва : Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 2016. – 127 с.
59. ISO 10119:2002 Carbon fiber. Determination of density.

- 60.ГОСТ 6611.1-73 (ИСО 2060-72) «Нити текстильные. Метод определения линейной плотности» (с Изменениями N 1, 2, 3, 4, 5).
- 61.ГОСТ Р ИСО 10618–2012 «Метод определения механических свойств пропитанных смолой нитей при растяжении».
- 62.Umatex. Технический паспорт на инфузионное связующее Umatex IR10/ИН11. 2018 г. 2 с.
- 63.Quality Technology Professionalism. Техническая информация на жесткий токоотводящий полиуретановый наливной состав QTP 2040. 2018 г. 6 с.
- 64.Evonic. Техническая информация на тексотропный наполнитель Evonic Aerosil 300. 2015 г. 2 с.
- 65.ISO 10548 Волокно углеродное. Определение содержания аппрета.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Техническое заключение по результатам опытно-промышленного эксперимента
на ООО «АРГОН»

Акционерное общество «ЮМАТЕКС»
(АО «ЮМАТЕКС»)

Волгоградский просп., д. 42, корп. 13,
Москва, 109316
Телефон +7 (495) 777-01-23
E-mail: official-mail@umatex.ru
ОКПО 86396208, ОГРН 1087746570383
ИНН 7706688991, КПП 772601001

Председателю диссертационного совета
РХТУ.2.6.02
Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева
д.х.н. профессору Бухаркиной Т.В.

№ _____
На № _____ от _____

Техническое заключение

Уважаемая Татьяна Владимировна!

В середине декабря 2022 года на предприятии ООО «Аргон», являющимся дочерней компанией АО «ЮМАТЕКС» были проведены опытно-технологические работы по апробации на промышленном оборудовании технологии ускоренной термостабилизации ПАН прекурсора, описанной в кандидатской диссертации Трофименко Е.А. «Разработка технологии ускоренной стабилизации ПАН жгута для получения высокопрочных углеродных волокон». Сотрудниками предприятия, совместно с автором работы, отработаны все основные стадии термостабилизации волокна, описанные в диссертации. Подтверждена стабильность протекания процесса и высокий уровень физико-механических характеристик углеродного волокна при существенном снижении (с 90 до 30 минут) времени термообработки.

В данный момент рассматривается вопрос о внедрении технологии ускоренной термостабилизации в промышленное производство.

Заместитель
генерального директора—
технический директор

Директор по
исследованиям и
разработкам

Ю.С. Свистунов

Д.И. Кривцов

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Результаты испытаний углеродного волокна, наработанной в рамках опытно-промышленного эксперимента на ООО «АРГОН»

ООО «Аргон»

УТВЕРЖДАЮ
 Генеральный директор
 _____ М.Ю. Друзь
 « ____ » _____ 2022 г.

Отчет

по теме:

«Опытно-технологические работы по термообработке ПАН волокна с использованием ускоренного способа термостабилизации на промышленном оборудовании.»

Руководитель:
 Заместитель генерального
 директора по качеству-
 технологии
 _____ Е.В. Николаева
 « ____ » _____ 2022г

Ответственные исполнители:
 И.о. начальник ТО
 _____ Г.Е. Политова
 « ____ » _____ 2022г

Инженер - технолог
 _____ Т.Н. Долгих
 « ____ » _____ 2022г

Балаково 2022

Результаты испытаний наработанных экспериментальных образцов УВ

Результаты испытаний физико-механических свойств углеродных волокон, полученных с использованием технологии ускоренной термостабилизации представлены в таблице 4.

Таблица 4 — Результаты физико-механических испытаний УВ.

№ жгута в тесемке	Линейная плотность, текс	Плотность, г/см ³	Прочность при растяжении, ГПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Удельный динамический модуль упругости, разр.км	Сод-ие аппрета, %
2	784	1,77	4,61	266	14067	
3	784	1,77	4,49	267	13733	
6	781	1,774	4,53	267	13783	0,94
9	790	1,774	4,43	262	13667	1,1
11	780	1,78	4,56	267	13800	
12	784	1,78	4,59	262	13683	
16	767	1,782	4,45	270	13983	0,91
20	774	1,782	4,24	266	13683	
21	778	1,774	4,47	263	13617	
22	783	1,774	4,24	262	13983	
Мин. значение	767	1,77	4,24	262	13617	
Среднее значение	781	1,776	4,46	265	13800	0,98
Макс. значение	790	1,782	4,61	270	14067	
Станд. откл	6,4	0,0046	0,13	2,8	157	
Козф. вариации, %	0,8	0,3	2,9	1,0	1,1	