

**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

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

Москва – 2026

Работа выполнена на кафедре химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор, Бухаркина Татьяна Владимировна, профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
Официальные оппоненты	доктор технических наук, профессор, Бейлина Наталия Юрьевна ведущий научный сотрудник НУИЛ «Физико-химия углей» НИТУ МИСИС  Кандидат химических наук Малахо Артем Петрович, ведущий научный сотрудник лаборатории химии и технологии углеродных материалов Химического факультета ФГБОУ ВО МГУ имени М.В. Ломоносова
Ведущая организация	ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов имени Н. С. Еникколопова РАН

Защита состоится 9 апреля 2026 г. в 11.00  
на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.02 федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9, конференц-зал (ауд.  
№443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте  
[https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse\\_announcements/](https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/) федерального  
государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский  
химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан \_\_\_\_\_

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ 2.6.02

д.х.н., профессор



Козловский Р.А.

## **Актуальность темы исследований**

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что выдающиеся физико-механические свойства углеродсодержащих композитных материалов объясняют высокую заинтересованность в них многих высокотехнологичных компаний. Однако в сравнении с «классическими» конструкционными материалами (стали, сплавы алюминия, пластики и т.д.) использование углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) крайне ограничено, что обусловлено их относительно высокой ценой. Снижение себестоимости углеродного волокна как основы для их создания должно привести к расширению областей использования УУКМ в массовом секторе экономики. Работа, направленная на сокращение продолжительности цикла получения углеродного волокна из полиакрилонитрила (ПАН) при одновременном снижении его энергоемкости, востребована и своевременна.

Углеродные волокна (УВ) и композиты на их основе начали активно применяться в 60-х годах XX века, в первую очередь, в сферах авиакосмического и оборонно-промышленного комплексов за счет их выдающихся физико-механических характеристик. Узкая область применения первых промышленных волокон связана с их крайне высокой себестоимостью на момент появления, поскольку цена на базовые марки УВ доходила вплоть до 1000 \$/кг.

Однако развитие технологии получения углеволокна не только повысило его качество и физико-механические параметры, но и позволило существенно снизить себестоимость его производства до современных 15-25 \$/кг. За счет этого материал стал доступен для новых отраслей применения и начал активно внедряться в судостроении, ветроэнергетике, спортивных товарах и строительстве, что привело к кратному росту производства волокон относительно 60-х годов.

Потенциальным новым огромным рынком распространения углеволокна могут стать автомобилестроение, беспилотная и малая авиация. Только эти три направления в короткий срок могут практически удвоить мировые потребности в УВ при условии снижения себестоимости материала до уровня 10-11 \$/кг.

Осознавая этот факт, большинство крупных мировых компаний-производителей углеродных волокон (Toray, Toho Tenax, Dow Aksa и др.) ведут исследования, направленные именно на снижение себестоимости углеволокна.

Стадия окислительной термостабилизации является самой долгой и энергоемкой стадией термообработки ПАН-волокон и занимает 90 – 120 мин, что составляет около 90% времени всего процесса.

В данной работе предлагаются к рассмотрению результаты исследования и разработки процесса ускоренной термостабилизации ПАН-волокна, которую удалось сократить до 30 мин, с сохранением высоких физико-механических характеристик волокон.

### **Степень разработанности темы**

Тематика снижения себестоимости производства углеродных волокон является крайне важной темой исследований, однако большого количества публикаций в открытых источниках найти не удалось, что связано с коммерческими интересами крупных мировых производителей.

Тематика данного исследования является глубоко проработанной. Уровень технологии удалось довести до уровня УГТ 7 (по результатам эксперимента на заводской линии ООО «Аргон»). В предложенной конфигурации технология является самодостаточной, однако работы продолжаются для ее дальнейшего развития и улучшения. В частности, исследования продолжаются в рамках адаптации технологии на ПАН-прекурсор отечественной разработки, производства АО «Алабуга-Волокно». Данный прекурсор по своим характеристикам должен позволять получать более высокопрочные углеродные волокна. Кроме того, в составе используется активный фосфорорганический замасливатель, позволяющий интенсифицировать процесс термостабилизации, что также требует изучения в рамках развития технологии.

**Целью исследования** является разработка технологии получения высокопрочного углеродного волокна ( $\sigma = 4,0-4,5$  ГПа) со стандартным модулем упругости ( $E=220-270$  ГПа) со сниженной себестоимостью и стандартной линейной

плотностью (760-780 текс) путем снижения времени термостабилизации (не более 30 мин) промышленно выпускаемого ПАН-волокна.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Проанализированы варианты снижения себестоимости исходя из стадий процесса, используемых при получении углеродного волокна.
2. Определены критические параметры термостабилизации ПАН-волокна, которые необходимо достичь для последующей устойчивой карбонизации.
3. Теоретически обоснована и подтверждена практически методика разделения процессов, параллельно протекающих на волокне в течение термостабилизации.
4. Проведена оптимизация температурных условий обработки для получения требуемых физико-механических характеристик в заданные временные параметры.

**Объектом исследования** является технология получения углеродных волокон на базе 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 стадий циклизации и дегидрирования, протекающих на поверхности волокна, накопление промежуточного продукта реакции стабилизации ПАН в 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 базе 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 воспроизведен 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 мин. 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 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 экспериментов 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.

**Личный вклад автора.** Автором проанализирована тематика получения углеродных волокон и выбрано направление, позволяющее снизить стоимость их производства. Проведен анализ имеющихся публикаций и предложен оригинальный метод ускорения процесса термостабилизации. Проведена отработка и отладка стадий данного процесса, что позволило получать стабильно высокий уровень свойств углеродного волокна при ограничении времени на термостабилизацию. Предложена кинетическая модель процесса. По результатам работы спланирован и реализован эксперимент на промышленном оборудовании с получением углеродного волокна со сниженным временем термостабилизации.

### **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.).

### **Публикации**

Основные положения диссертации получили полное отражение в 5 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Chemical Abstracts. Получен 1 патент. Результаты работы представлены в виде докладов на 5 конференциях.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературных источников. Материал изложен на 152 страницах и включает в себя 51 рисунок и 31 таблицу. Список литературных источников содержит 65 позиции.

### **Основное содержание работы**

Во **введении** обосновывается актуальность исследуемой тематики, определяются цели и задачи работы, а также устанавливается предмет и объект исследования.

Углеродные волокна на базе полиакрилонитрила являются быстро растущим сегментом конструкционных материалов. Развитие техники и технологий в данном направлении ведется не только и не столько в направлении увеличения физико-механических характеристик волокна, сколько в направлении снижения себестоимости. Низкая цена самых массовых углеродных волокон (с прочностью 4,0 – 4,5 ГПа и модулем упругости 220 – 270 ГПа) сегодня более предпочтительна, чем получение еще более высокопрочных материалов (с прочностью свыше 7,0 ГПа), поскольку это откроет множество сфер применения композитов, в частности в автомобиле- и судостроении, позволит увеличить их использование в авиастроении, в том числе и в малой авиации, найти новые способы применения, ранее не свойственные углепластикам, к примеру, в дизайне.

В первой главе «Обзор научной и патентной литературы» производится более детальная постановка задачи и анализ исследуемой проблемы. Описывается современное состояние науки и техники в сфере получения углеродных волокон на базе ПАН. Описываются основные стадии производства углеродного волокна от синтеза до термообработки с указанием наиболее применимых стадий с точки зрения технологичности, качества получаемой продукции. С точки зрения экономики рассматривается влияние каждой стадии передела на суммарную стоимость производства волокна. Выделены 4 потенциальных направления, перспективных с точки зрения снижения себестоимости углеродных волокон, а именно:

1. Уменьшение стоимости синтеза путем использования более дешевых компонентов для получения прядильных составов.
2. Использование новых, более производительных методов формования волокна, либо переход на принципиально новые типы формования без использования дорогих в регенерации растворителей.
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 линии, 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. Такое увеличение производительности позволит значительно снизить себестоимость производства углеродных волокон за счет несырьевых статей расходов (оплата труда, электроэнергия, тепловая энергия и др.).

Во второй главе «Экспериментальная часть» приводится описание основных методик наработки и анализа образцов, использованных при проведении экспериментальных работ. В частности, описано устройство и основной порядок управления опытной линией получения углеродных волокон (ОЛП УВ) установленной в научно-исследовательском центре НИЦ АО «ЮМАТЕКС», при помощи которой нарабатывались образцы стабилизированного ПАН- и углеродного волокна (рисунок 1). Так как в качестве способа снижения времени термообработки была предложена система предварительной стабилизации волокна в среде высокочистого азота, в разделе подробно описывается порядок наработки такого волокна с использованием наиболее подходящего для этой цели оборудования – печи низкотемпературной карбонизации.



Рисунок 1 – Печи термостабилизации ПАН-волокна, входящие в состав ОЛП УВ

Там же описываются основные методики пробоподготовки и анализа образцов волокон. В частности, особое внимание уделяется процессу изготовления образцов пропитанной связующим нити – микропластика. Данный многостадийный процесс включает в себя комплекс действий для получения образцов для испытания прочности и модуля упругости комплексной нити согласно ГОСТ Р ИСО 10618-2012.

Помимо испытаний комплексной нити на прочность, описаны стандартизованные по ГОСТ методики исследования объемной и линейной плотностей, а также метод оценки содержания аппретирующей композиции.

Кроме того, описаны не стандартизированные по ГОСТ методики, основанные на различных СТО АО «ЮМАТЕКС», в частности, анализ механических свойств монофиламента, исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а также изготовление шлифов и микроскопия срезов волокна.

В третьей главе «**Результаты и обсуждение**», приводятся данные по условиям проведения и результатам десяти крупных экспериментов, условно разделенных на три блока.

В первом блоке экспериментов – «Предварительные исследования», описываются условия протекания и результаты двух экспериментов, в которых определялись критические параметры стабилизации ПАН-волокна, достижение которых гарантированно позволит проведение карбонизации с получением углеродного волокна (Эксперимент №1). Для этого был выставлен режим классической 6-зонной окислительной термостабилизации волокна, после чего жгуты были пропущены через печи карбонизации. Далее был проведен отбор проб для измерения плотности образцов после каждой из 6 зон окисления. Поочередно, начиная с 6 зоны окисления, проходило отключение и резкое охлаждение печей термостабилизации с целью выведения их из процесса обработки волокна. При этом осматривался внешний вид получаемого углеродного волокна и оценивались физико-механические параметры по стандарту ГОСТ Р ИСО 10618-2012. Снижение плотности окисленного волокна ниже  $1,36 \text{ г/см}^3$  позволяло провести карбонизацию волокон (вплоть до падения плотности до  $1,30 \text{ г/см}^3$ ), но при этом крайне резко падали параметры прочности и линейной плотности. Поэтому на основании данного эксперимента и литературных источников было принято, что минимальный параметр плотности термостабилизированного ПАН волокна, до которого требуется вести процесс термостабилизации данного конкретного прекурсора, составляет  $1,36 \text{ г/см}^3$ , что также подтверждено и литературными данными.

В дальнейшем проводился эксперимент, в котором проверялась возможность интенсификации процесса термостабилизации ПАН-волокна исключительно за

счет увеличения температуры окисления. Экспериментально был подобран 6-зонный режим, а время пребывания волокна в зонах термообработки было уменьшено в 3 раза (таблица 1).

Таблица 1 – Условия термообработки и свойства получаемых образцов в эксперименте 2

Зона стабилизации	Температура в зоне, °С	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>
1	253	1,199
2	258	1,233
3	263	1,270
4	268	1,313
5	273	1,338
6	278	1,365

Однако результаты эксперимента оказались неудовлетворительными, несмотря на достижение требуемого уровня плотности, процесс оказался нестабильным. Волокна образовывали большое количество пуха и обрывались в процессе окисления внутри печей. Попытка перезаправить «перегоревшие» концы путем подвязывания их к уже заряженным жгутам, зачастую приводила к обрыву последних. В лабораторных условиях данные явления не могут влиять на безопасность персонала и проведение процесса, однако в условиях плотной загрузки промышленной печи, где зачастую через зону нагрева движутся сотни жгутов, такая нестабильность может, как минимум, привести к увеличению брака, а как максимум – к крупному пожару. В связи с этим было принято решение модифицировать процесс путем внедрения стадии предварительной термообработки в среде азота.

Второй блок экспериментов, «Разделение химических процессов, протекающих при термостабилизации ПАН-волокна», включает в себя основные экспериментальные работы. В него включены эксперименты по определению оптимальных параметров термообработки с включением стадии термообработки в азоте.

В частности, в данном разделе представляется теоретическое обоснование возможности ускорения процесса, за счет разделения стадий циклизации и

дегидрирования путем удаления окислителя из атмосферы, тем самым повысив количество циклизированных структур ПАН, менее активных к последующему окислению.

Данное теоретическое обоснование подтверждается экспериментально (Эксперимент №3) путем моделирования стадии предстабилизации в азоте, где были выбраны оптимальные температурно-временные условия для проведения предстабилизации: десятиминутная обработка в среде азота при температуре 255 °С. При этом было отмечено: данные ДСК показывают, что предварительно стабилизированный в азоте образец дает более широкий пик теплового эффекта реакции в сравнении с классическим окислением при достижении сопоставимого уровня объемной плотности, что позволяет интенсифицировать процесс за счет повышения температур на последующих стадиях с меньшим риском перегорания жгута (рисунок 2).

Проведение в дальнейшем окисления образцов, предварительно стабилизированных в азоте (Эксперимент №4), показывает их повышенную реакционную способность, что позволяет быстро увеличивать объемную плотность, даже при невысоких температурах, однако приводит к образованию гетерофазной структуры «ядро-оболочка» у стабилизированного волокна (рисунок 3). Данная гетерофазная структура свидетельствует о разной степени стабилизации волокна по сечению и, несмотря на достижение требуемой объемной плотности, плотность волокна по сечению непостоянна, что приводит к частичной термической деструкции ядра и к общему снижению прочностных характеристик волокна. При этом было отмечено, что гетерофазная структура образуется на стадии окисления уже после предстабилизации в азоте при температурах 230-240 °С. Дальнейшее протекание процесса делает оболочку более выраженной и яркой.

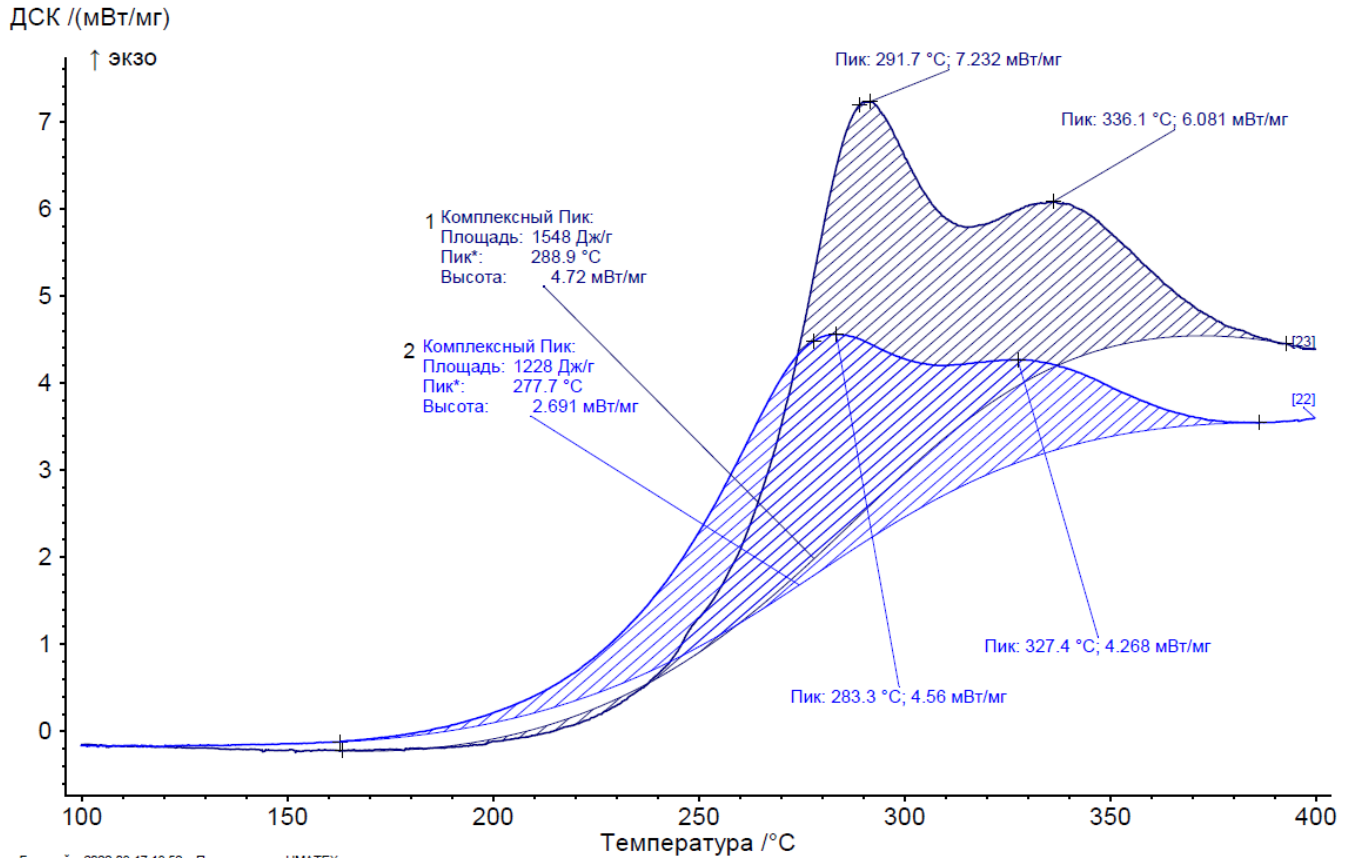


Рисунок 2 – Тепловые эффекты реакций термостабилизации в азоте (2) и окисления образцов (1) до одинакового уровня плотности

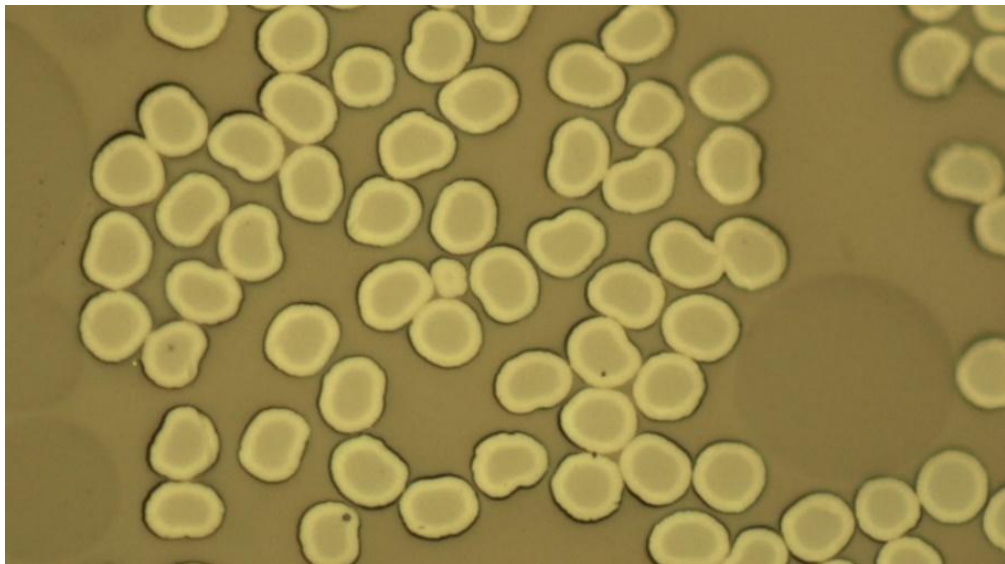


Рисунок 3 – Образование структуры «ядро-оболочка» в процессе стабилизации ВОЛОКОН

В дальнейшем эксперименте предложено проведение активации поверхности волокна по всему сечению путем кратковременного окисления волокна при повышенной температуре с последующей стабилизацией в азоте и дальнейшим окислением до требуемой объемной плотности (Эксперимент 5). Предполагалось, что активация поверхности должна была создать дополнительные центры реакции для образования фронта реакции и более стабильного течения процесса по всей глубине, однако данное предположение не подтвердилось и не привело к желаемому эффекту, вследствие чего это направление было исключено из программы исследований.

С целью борьбы с явлением образования гетерофазных структур проведен анализ причин их образования (Эксперимент №6). Было отмечено, что топахимический процесс взаимодействия волокна с кислородом воздуха протекает по схеме сжимающегося ядра либо во внешнедиффузионной, либо в кинетической области протекания реакции. Для влияния на образование гетерофазной структуры является крайне важным узнать область протекания процесса. Для этого был проведен эксперимент с обработкой предварительно стабилизированного в азоте волокна в воздушной среде. При этом моделировалась стандартная и увеличенная скорость движения потока воздуха в печи. Более существенный прирост плотности образцов при ускоренном движении газового потока свидетельствует о зависимости скорости окисления от коэффициента массоотдачи, а следовательно, о внешнедиффузионной области протекания реакции (таблица 2).

Отдельно стоит отметить очень важный фактор процесса – его стабильность. На всем протяжении эксперимента волокно не образовывало подрывов и пуха, не наблюдалось травмированных или гофрированных участков, а на роликах не образовывалось подмотов оборванных филаментов. Углеродное волокно было компактным, но не подклеенным. Данные характеристики редко описываются в научной и технической литературе, но крайне важны для промышленной переработки углеродных волокон – ткачества и производства препрегов.

Таблица 2 – Условия и результаты эксперимента № 6

Образец	Печь низкотемпературной карбонизации (Азот)		Скорость потока, м/с	Печь окисления (Воздух)		Скорость потока, м/с	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
	10 мин			10 мин			
	t, °C	Частота работы вентилятора, Гц		t, °C	Частота работы вентилятора, Гц		
1	255	10	1,2	260	10	1,2	1,306
2		10			40		3,2

Базируясь на предыдущем опыте, был проведен эксперимент с целью перевода протекания процесса окисления во внутридиффузионную или кинетическую область (Эксперимент №7), для чего были подобраны соответствующие условия в 1-3 зонах окисления (240, 260 и 280 °C) соответственно, что позволило получить волокно со все еще выраженной гетерофазной структурой, но при этом с достаточно высокими, но все еще недостаточными физико-механическими характеристиками (таблица 3). Прочность волокон ( $\sigma$ ) и модуль упругости (E) максимально приблизились к целевым значениям. При этом значения линейной плотности (ЛП) находились на целевом уровне. Однако, повышение вытяжки на волокне (режим 2) для лучшей ориентации и повышения физико-механических характеристик, привело к снижению ЛП ниже целевого уровня.

Из таблицы 3 видно, что образцы демонстрируют достаточно высокие физико-механические свойства (особенно по результатам режима №2), однако не удается получить совокупность требуемых свойств. Линейная плотность ниже 760 текс является неудовлетворительной для углеволокон данного класса. Для компенсации этого недостатка был проведен эксперимент №8, в котором более детально (в сравнении с режимом №2 эксперимента №7) была проведена ориентационная деформация на всех стадиях.

Таблица 3 – Физико-механические характеристики углеродных волокон, полученных в результате эксперимента №7

Режим	№ образца	$\sigma$ , ГПа	$E$ , ГПа	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	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	Повышенная вытяжка волокна относительно режима 1
	4	4,41	243	1,7775	760	

Изменение деформации волокна в зонах термообработки вносит незначительное изменение во время пребывания жгутов в каждой из печей за счет изменения скорости вращения транспортных станков. Для контроля процесса были отобраны данные по объемной плотности образцов и сделаны исследования ДСК (рисунок 4).

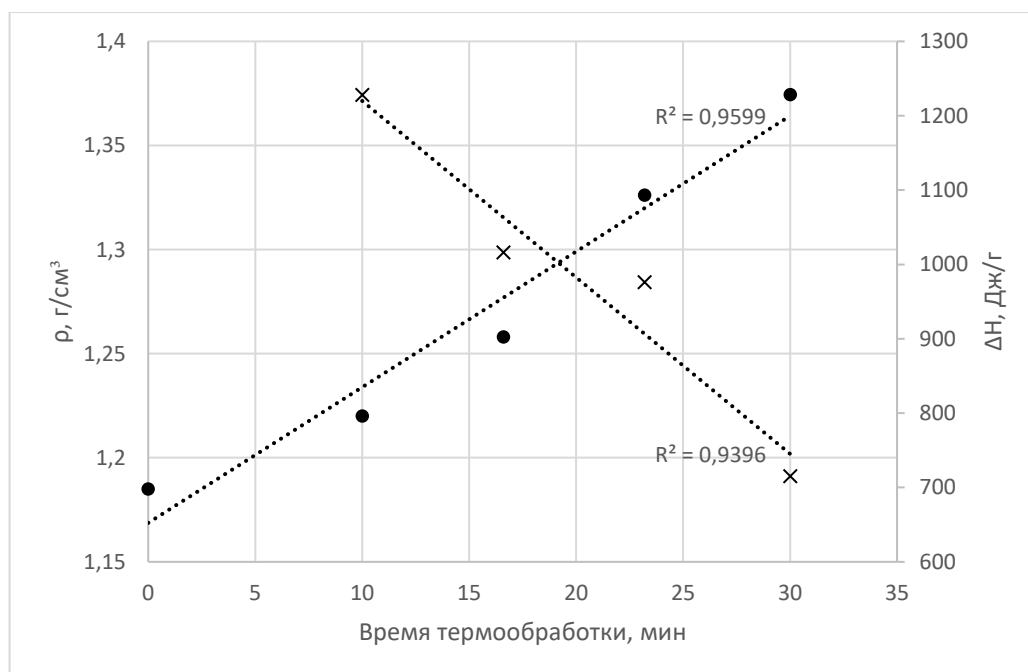


Рисунок 4 – Изменение объемной плотности (●) и теплового эффекта окисления (×) стабилизированного волокна в зависимости от времени протекания процесса

По результатам карбонизации были получены физико-механические параметры углеродных волокон по совокупности свойств, отвечающие всем требованиям технического задания к данному материалу (таблица 4).

Таблица 4 – Физико-механические свойства образцов углеродного волокна полученного по режиму эксперимента №8

Образец	ЛП, текс	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma$ , 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	

Третий блок экспериментов «Оценка безопасности протекания процесса в лабораторных и опытно-промышленных условиях», включает в себя два эксперимента, основными целями которых является оценка безопасности промышленного внедрения технологии при масштабировании уровня загрузки печей с лабораторного (1-3 жгутов) до промышленного (30-500 жгутов).

Были отобраны образцы волокна, стабилизированного по финальному режиму в азоте, и проведен анализ объемной плотности и ДСК. После чего из того же ПАН-прекурсора после подбора температуры окисления были наработаны образцы окисленного волокна. Время термообработки образцов, стабилизированных в азоте и окисленных, а также их объемные плотности были идентичны. Анализ ДСК показал, что несмотря на одинаковую объемную плотность, тепловыделение при окислении образцов, прошедших предварительную стабилизацию в азоте, начинается при меньших температурах и является более плавным, чем у образцов, полученных в окислительной среде (Эксперимент №9). По-видимому, вероятность локального перегрева волокна, и, как следствие, перегорание и обрыв, при последующем окислении стабилизированного в азоте волокна значительно меньше, чем полученного путем классической окислительной термостабилизации.

Для дальнейшей проверки безопасности процесса на промышленном оборудовании завода компании ООО «Аргон» был поставлен эксперимент по моделированию процесса стабилизации в азоте (Эксперимент №10) с использованием в качестве первой зоны термостабилизации в азоте печи низкотемпературной карбонизации (ПНК). По результатам данного эксперимента несмотря на то, что полностью смоделировать лабораторный процесс на промышленном оборудовании не удалось в полной мере, была подтверждена стабильность и безопасность процесса при использовании большей загрузки печи (30 жгутов) и достижение волокном основных свойств как по ДСК, так и по плотности. Кроме того, анализ физико-механических характеристик углеродных волокон, наработанных в данном процессе, подтвердил стабильность технологии, с точки зрения получаемых результатов и качества углеродного волокна.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проведенный комплекс работ по разработке технологии получения высокопрочного ( $\sigma = 4,0-4,5$  ГПа) углеродного волокна со стандартным модулем упругости ( $E = 220-270$  ГПа) и линейной плотностью 760-780 текс с общим временем термостабилизации 30 мин можно считать успешно выполненным. Цель работы достигнута в полном объеме. Целевые характеристики волокна полностью соответствуют техническим требованиям.

В качестве перспективного направления развития работы предлагается рассмотреть возможность создания градиента концентрации кислорода в печах термостабилизации. Постепенный рост концентрации кислорода от первой к последней печи термостабилизации видится в качестве решения проблемы образования гетерофазной структуры «ядро-оболочка» для более равномерной структуры волокна.

Вторым направлением развития технологии может быть ее адаптация к новому отечественному сырью на базе ПАН-прекурсора, производимого АО «Алабуга-Волокно». Данный прекурсор используется для получения волокон более высокого класса прочности, в том числе с прочностными характеристиками  $\geq 5,5$  ГПа и модулем 290 ГПа. Оптимизация технологических решений по

ускоренной термостабилизации с учетом использования нового, более качественного типа прекурсора позволит снизить стоимость производства более высококачественных волокон.

Третьим направлением дальнейшего развития технологии может стать разработка специализированного состава исходного сополимера, ориентированного на дальнейшую переработку с учетом ускоренной термостабилизации.

Четвертым направлением развития технологии может быть выбрано ее совмещение с дорогостоящими технологиями по получению защитных покрытий на углеродных волокнах. Например, полученные в рамках ускоренной технологии углеродные волокна перспективно использовать для нанесения металлических (медное или никелевое) барьерных покрытий для общего снижения себестоимости модифицированного углеродного волокна.

### **Выводы:**

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

2. Критическим параметром для стабилизированного волокна признана его объемная плотность, которая по результатам термостабилизации должна составлять не менее  $1,36 \text{ г/см}^3$ .

3. Для достижения вышеуказанной объемной плотности за 30 минут была теоретически обоснована и подтверждена практически методика разделения процессов, 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.

### Список работ, опубликованных автором

**Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:**

1. Трофименко Е.А. Модификация ускоренной термостабилизации полиакрилонитрильных волокон созданием градиента концентрации кислорода при получении углеродного волокна. / **Е.А. Трофименко**, Т.В. Бухаркина, С.В. Вержичинская. // Тонкие химические технологии. – 2023. – Т.18. – №3. – С. 243-253. (**Scopus**)

2. Трофименко Е.А. Кинетическая модель термостабилизации полиакрилонитрильных волокон в атмосфере азота / **Е.А. Трофименко**, Т.В. Бухаркина, С.В. Вержичинская, Ю.В. Гаврилов // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2021. – №6 (396). – С 129-135. (**Scopus, Chemical Abstracts**)

3. Трофименко Е.А. Ускоренная стабилизация полиакрилонитрильного волокна для получения высокопрочных углеродных волокон / **Е.А. Трофименко**, Т.В. Бухаркина, С.В. Вержичинская, И.А. Козловский // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2022. – №3 (399). – С 172-179. (**Scopus, Chemical Abstracts**)

4. Трофименко Е.А. Влияние продолжительности карбонизации при ускоренной термостабилизации полиакрилонитрильных волокон на свойства углеродных нитей / **Е.А. Трофименко**, Т.В. Бухаркина, С.В. Вержичинская, Д.В. Староверов // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – №2. – С 16-19. (**Chemical Abstracts**)

5. Трофименко Е.А. Применение углеродных волокон, полученных по ускоренной технологии термостабилизации для производства композитных материалов с металлической матрицей. / **Е.А. Трофименко**, И.Д. Петухов, Т.В. Бухаркина, С.В. Вержичинская // Химическая промышленность сегодня. – 2024. - № 3, – С 42- 48. (**Chemical Abstracts**)

**Публичные доклады на всероссийских и международных научных мероприятиях (конференциях, съездах, симпозиумах, конгрессах):**

1. Трофименко Е.А. Оптимизация процесса высокотемпературной карбонизации при производстве углеродных волокон на базе полиакрилонитрила / **Е.А. Трофименко** // World Science: problems and innovations: Сборник статей LVI Международной научно-практической конференции, Пенза, 30 августа 2021 года. – Пенза: Наука и Просвещение, 2021. – С 12-15.

2. Трофименко Е.А. Влияние деформации при низкотемпературной карбонизации на свойства углеродного волокна / **Е.А. Трофименко** // Теория и практика современной науки: сборник статей VI Международной научно-практической конференции. В 2 частях, Пенза, 20 ноября 2021 года. Том 1. – Пенза: Наука и Просвещение (ИП Гуляев Г.Ю.), 2021. – С 24-27.

3. Трофименко Е.А. Влияние тока электрохимической обработки углеродных волокон на свойства полимерного композиционного материала (ПКМ) / **Е.А. Трофименко**, Т.В. Бухаркина // Теория и практика современной науки: сборник статей V Международной научно-практической конференции, Пенза, 23 июня 2021 года. – Пенза: Общество с ограниченной ответственностью «Наука и Просвещение», 2021. – С 22-29.

4. Трофименко Е.А. Влияние тока электрохимической обработки углеродных волокон на свойства полимерного композиционного материала при использовании разбавленных растворов гидрокарбоната аммония / **Е.А. Трофименко**, Т.В. Бухаркина // Научные исследования молодых ученых: сборник статей XIII Международной научно-практической конференции, Пенза, 27 июля 2021 года. – Пенза: Наука и Просвещение», 2021. – С 10-15.

5. Трофименко Е.А. Влияние тока электрохимической обработки углеродных волокон на свойства полимерного композиционного материала при использовании растворов азотной кислоты / **Е.А. Трофименко** // Наука и инновации в XXI веке: актуальные вопросы, открытия и достижения: сборник статей XXVI Международной научно-практической конференции, Пенза, 25 августа 2021 года. –Пенза: Наука и просвещение», 2021. – С 24-28.

#### **Патент**

1. Патент № 2 818 920 С1 Российская Федерация, МПК С22 47/20; С22С 47/12; С22С 49/11; С22С 49/14; С22С 121/02. Способ получения композиционного материала на основе титана и углеволокна: № 2023131608: заявл. 23.11.2023: опубл. 07.05.2024 / Милейко С.Т., Колчин А.А., Петухов И.Д., Малышев В.Ю., Прокопенко Н.А., Шахлевич О.Ф., Алиханов Р.Б., Кривцов Д.И., Трофименко Е.А. – 8 с.