

*На правах рукописи*

**Петрова Дарья Александровна**

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
ВОЛОКОН-КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, НАПОЛНЕННЫХ  
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка  
полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

- Научный руководитель: **Лысенко Александр Александрович**  
 доктор технических наук, профессор,  
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», заведующий кафедрой наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов
- Официальные оппоненты: **Кадыкова Юлия Александровна**  
 доктор технических наук, доцент,  
 Энгельсский технологический институт (филиал) федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.", профессор кафедры "Химические технологии"
- Мизеровский Лев Николаевич**  
 доктор химических наук, профессор,  
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», профессор-консультант, лауреат премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии»

Защита диссертации состоится 14 июня 2016 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. 241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, <http://sutd.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь  
 диссертационного совета

Полякова Екатерина Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Разработка технологий получения конструкционных материалов является одним из приоритетных направлений развития науки и техники. Важнейшим компонентом композитов конструкционного назначения являются армирующие волокна, в качестве которых обычно используют стеклянные, базальтовые, арамидные и углеродные волокна. Перспективными армирующими материалами являются углеродные волокна (УВ), так как они обладают комплексом уникальных свойств: высокими удельными прочностными характеристиками, высокой термостойкостью, устойчивостью к химическим и другим внешним воздействиям. В настоящее время в мире выпускается более 116 тыс. тонн УВ, основным прекурсором для производства которых являются полиакрилонитрильные (ПАН) волокна. Процесс получения углеродных волокон с высокими физико-механическими характеристиками из полиакрилонитрильных волокон требует больших энергетических затрат при проведении термических обработок (термо-окислительной стабилизации, карбонизации и графитации), в связи с этим продолжается поиск способов сокращения этих затрат. Одним из актуальных направлений, приводящим к снижению энергетических затрат, является получение полиакрилонитрильных волокон и углеродных волокон на их основе из полимерных прекурсоров общетехнического назначения, армированных углеродными нанотрубками (УНТ). Диссертационная работа, в частности, направлена на разработку импортозамещающих технологий.

Об актуальности работы свидетельствует также то, что она проводится в рамках: • научно-технической межгосударственной программы (Россия – Беларусь) «Разработка инновационных технологий и техники для производства конкурентоспособных композиционных материалов, матриц и армирующих элементов на 2012 – 2016 годы»; • федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007 – 2012 годы»; • проекта № 2233 «Разработка фундаментальных и прикладных основ получения наноструктурных, полимерных и композиционных материалов со специальными свойствами» в рамках государственного задания (2014 – 2016 годы).

Направление диссертационной работы соответствует ряду критических технологий, утвержденных Указом Президента Российской Федерации 7 июля 2011г. № 899. Работа поддерживалась грантами СПГУТД для аспирантов и молодых ученых (2011, 2012 г.) и стипендией Правительства РФ (Приказ Минобрнауки № 874 от 29.10.2012 г.).

**Цель диссертационной работы** состоит в получении волокон-композитов, наполненных углеродными нанотрубками, на основе доступных сополимеров акрилонитрила, исследовании параметров их формования, термо-окислительной стабилизации и карбонизации.

Основными задачами исследования являются: • анализ научно-технической информации о технологиях получения полиакрилонитрильных волокон-композитов, в частности для получения на их основе углерод-углеродных волокон-композитов; • изучение свойств углеродных наночастиц (углеродных нанотрубок и технического углерода) и оценка возможности их применения в качестве дисперсных наполнителей для полиакрилонитрильных волокон-композитов; • исследование реологических характеристик растворов сополимеров акрилонитрила, наполненных УНТ, получение из них пленок-композитов – модельных объектов по отношению к волокнам-композитам, и изучение их свойств; • разработка основных технологических параметров формования волокон-композитов на основе ПАН и изучение свойств полученных волокон; • изучение влияния углеродных наночастиц в составе волокон на процесс их термо-окислительной стабилизации и карбонизации; • получение и исследование свойств углерод-углеродных волокон-композитов.

**Научная новизна работы:** • Впервые показано экстремальное влияние УНТ на вязкость растворов ПАН в диметилформамиде: введение углеродных нанотрубок в количестве от 0,1 до 0,8 % (масс.) может снижать вязкость таких растворов по сравнению с ненаполненными растворами до 40 %, объяснена природа данного явления. • Установлено, что окисление поверхности углеродных нанотрубок приводит к увеличению прочностных характеристик волокон-композитов и к ускорению процесса их термо-окислительной стабилизации. • Впервые выявлено, что увеличение количества кислородсодержащих групп на поверхности углеродных нанотрубок приводит к увеличению скорости термо-окислительной стабилизации.

**Практическая значимость и реализация результатов работы:** • Предложен метод модификации углеродных наночастиц, основанный на их окислении, позволяющий повысить физико-механические характеристики волокон-композитов. Показано, что полиакрилонитрильные волокна, наполненные УНТ, являются перспективными прекурсорами для получения термостабилизированных и карбонизованных волокон. • Предложены способы сокращения времени термо-окислительной стабилизации, основанные на использовании углеродных нанотрубок и углеродных наночастиц. • Разработан технологический комплекс формования волокон-композитов на основе полиакрилонитрила и углеродных нанотрубок и получения на их основе углерод-углеродных волокон-композитов. • Разработанная технология и полученные углерод-полимерные и углерод-углеродные волокна-композиты внедрены на ОДО «Технологии химической физики», что подтверждено соответствующими актами. • Новизна и оригинальность полученных результатов подтверждены 2 патентами на изобретения.

**Положения, выносимые на защиту:** • Специфика влияния углеродных нанотрубок на вязкость растворов полиакрилонитрила при различных температурах. • Закономерности увеличения физико-механических характеристик волокон-композитов на основе ПАН, наполненных углеродными

нанотрубками с различным количеством кислородсодержащих групп на поверхности. • Способ окислительной стабилизации волокон-композитов из полиакрилонитрила, наполненных углеродными нанотрубками.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается сопоставимостью и согласованностью данных и выводов с теоретическими представлениями и практическими достижениями мирового уровня; воспроизводимостью и взаимной дополняемостью статистически обработанных результатов, полученных с использованием современных методов и средств исследований; широкой апробацией на всероссийских и международных конференциях.

**Личный вклад автора.** На всех этапах выполнения работы автор под руководством научного руководителя принимал личное участие в разработке стратегии исследования, планировании и выполнении экспериментов, обсуждении полученных результатов и формулировании выводов, подготовке материалов для публикаций совместно с соавторами.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на • Конференции молодых ученых в рамках XVII и XIX Региональных Каргинских чтений (Тверь, 2011 и 2012 г.); • VII и VIII Всероссийской студенческой олимпиаде и семинаре с международным участием «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы» (Санкт-Петербург, 2011 и 2012 г.); • Международной научно-практической конференции-семинаре «Перспективные технологии и оборудование для производства и переработки волокнистых и пленочных материалов. «Волокна и пленки 2011»» (Могилев, 2011 г.); • Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2014 г.); • Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) и школы молодых ученых «Получение и модифицирование синтетических волокон и нитей для инновационных материалов, композитов и изделий» («Волокна и композиты-2015») (г. Плес Ивановской обл., 2015 г.).

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 16 научных работах, включая 7 статей (в том числе 5 статей в научных журналах из перечня ВАК РФ), 7 тезисов докладов на конференциях и 2 патента на изобретения РФ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 разделов, заключения, списка литературы (151 наименование), 3 приложений. Работа изложена на 145 страницах без учета приложений, включает 57 рисунков и 31 таблицу.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дана краткая характеристика диссертационной работы, показаны ее актуальность, научная новизна и практическая значимость.

**В разделе 1** приведены аналитические исследования различных технологий получения полиакрилонитрильных волокон, проанализированы их достоинства и недостатки. Показано, что введение в состав ПАН волокон

углеродных нанотрубок может существенно увеличить их физико-механические характеристики. Рассмотрены различные механизмы протекания процесса термо-окислительной стабилизации и проанализировано влияние состава сополимеров акрилонитрила и газовой среды, в которой проходит процесс, на скорость протекания термо-окислительной стабилизации и на свойства получаемого волокна. Рассмотрены характеристики различных углеродных нанотрубок и их влияние на свойства волокон-композитов на основе ПАН, приведены прочностные характеристики волокон-композитов, а также данные о свойствах углерод-углеродных волокнистых материалов.

На основе аналитического обзора сформулированы цель и задачи работы.

**В разделе 2** описаны объекты и методы исследований.

В качестве исходных объектов для получения волокон-композитов выбраны углеродные нанотрубки производства ОДО «Технологии химической физики» (УНТ-1) и ООО «НаноТехЦентр» (УНТ-2), технический углерод (ТУ) (наполнители волокон-композитов) и тройные сополимеры акрилонитрила различного состава, произведенные в России (ПАН-1) и Белоруссии (ПАН-2) в качестве полимерной матрицы волокон-композитов.

В работе использованы гостированные методы определения свойств наполнителей (влажность, насыпная плотность, объем сорбционного пространства, удельное электрическое сопротивление) и физико-механических свойств пленок и волокон, а также методы электронной сканирующей микроскопии (сканирующий электронный микроскоп JSM 6390, Япония); рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр Axis Ultra DLD, KRATOS Analytical Ltd., Великобритания); реологии (вискозиметр SVM 3000 Stabinger, Германия), термогравиметрического и дифференциально-термического анализа (дериватограф C1500, MOM, Венгрия); термомеханического анализа (термомеханический анализатор TMA 402 F1 Nuregon фирмы NETZSCH, Бавария); определения кислородного индекса (аппарат по определению кислородного индекса «Oxygen Index» фирмы Fire Testing Technology, Англия).

**В разделе 3** приведены результаты исследований свойств дисперсных наполнителей, включая их морфологию и химический состав поверхности, влияния наночастиц на реологию растворов полиакрилонитрила, физико-механических свойств модельных пленочных композитов.

#### *Свойства углеродных наночастиц*

Результаты морфологических исследований показали, что частицы ТУ размером до 200 нм агломерированы в крупные образования. УНТ-1 представляют собой углеродные нанотрубки различного диаметра (45 - 60 нм) и длины. УНТ-2 –переплетенные, а иногда плотно «спаяные» между собой, углеродных нанотрубки с диаметром 96 - 250 нм.

Важным фактором, определяющим диспергируемость наночастиц и их взаимодействие с полимерной матрицей, является химический состав их поверхности.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлено, что количество кислорода на поверхности нанотрубок обоих типов превышает количество кислорода на поверхности ТУ (рис. 1). Показано, что наибольшее количество кислорода на поверхности УНТ-1 содержится в виде  $\equiv\text{C}-\text{OH}$  (531,8 эВ), на поверхности УНТ-2 – в виде  $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  (532,6 эВ) и на поверхности ТУ – в виде  $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$  (533,4 эВ).

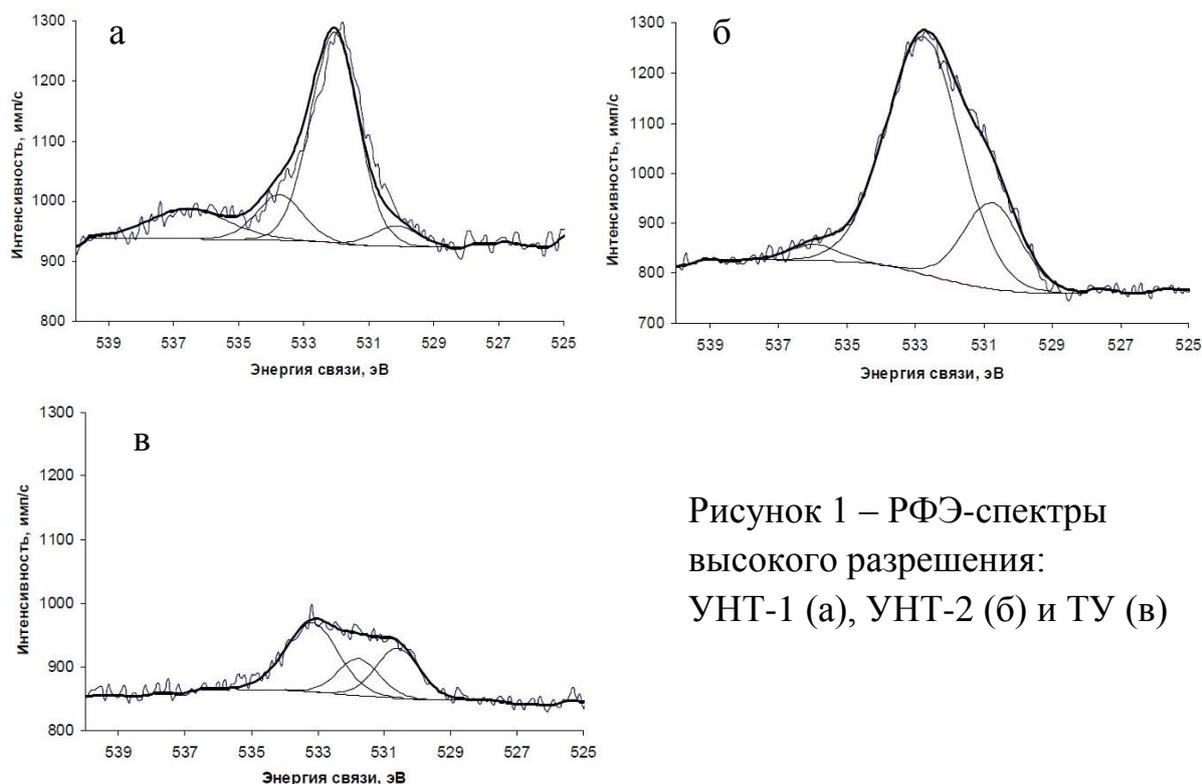


Рисунок 1 – РФЭС-спектры  
высокого разрешения:  
УНТ-1 (а), УНТ-2 (б) и ТУ (в)

Для получения композиционных материалов с высокими эксплуатационными свойствами, необходимо равномерное распределение наполнителя в объеме полимера. В связи с этим изучали диспергирование углеродных материалов в диметилформамиде (ДМФА), диспергирование проводили ультразвуковым погружным диспергатором UP200S фирмы Hielscher в течение 30 минут, затем оценивали скорость седиментации частиц. Исследования показали, что частицы УНТ-2 полностью оседают в течение 3 часов после ультразвукового воздействия, дисперсии ТУ и УНТ-1 более устойчивы (время седиментации 50 % массы частиц составляет 45 и 39 часов, соответственно). Таким образом, УНТ-2 образуют неустойчивые суспензии, что затрудняет работу с данными нанотрубками.

#### *Выбор сополимера акрилонитрила*

Вязкость полимерных растворов существенно влияет на процессы формования, поэтому были оценены свойства модельных (пятипроцентных) растворов сополимеров акрилонитрила в ДМФА с различным содержанием ТУ и УНТ-1. Растворы, содержащие в своем составе ТУ (рис. 2 а, б), ведут себя логично, т.е. вязкость растворов, в состав которых входят твердые частицы, увеличивается с увеличением содержания частиц.

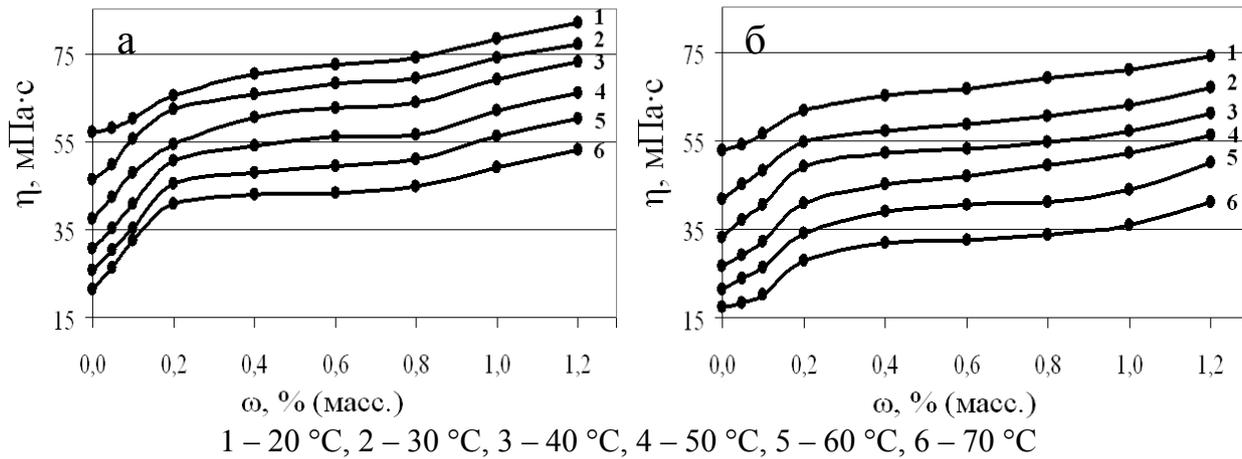


Рисунок 2 – Зависимость динамической вязкости ( $\eta$ ) растворов ПАН-1 (а) и ПАН-2 (б) от содержания ( $\omega$ ) ТУ и температуры

В то же время выявлено anomальное поведение разбавленных растворов ПАН-1 и ПАН-2 в присутствии УНТ-1. Показано экстремальное влияние количества УНТ-1 на вязкость растворов в исследуемом диапазоне температур (рис. 3 а, б).

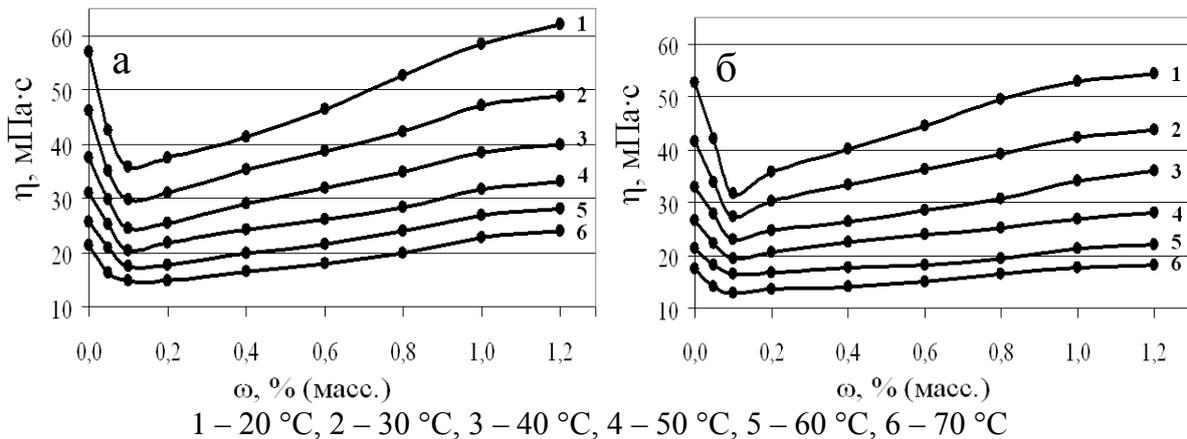


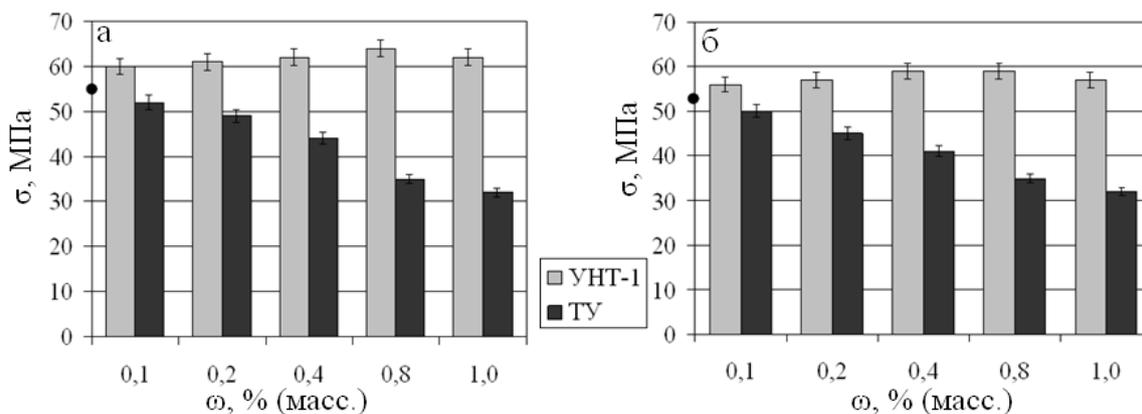
Рисунок 3 – Зависимость динамической вязкости ( $\eta$ ) растворов ПАН-1 (а) и ПАН-2 (б) от содержания ( $\omega$ ) УНТ-1 и температуры

Объяснение такой аномалии может быть следующим: размеры частиц соизмеримы с размерами межструктурных областей полимера, поэтому частицы наполнителя, равномерно распределяясь в этих областях, раздвигают полимерные цепочки и разрывают часть связей между ними. Благодаря этому при малом содержании наполнителя (0,1 % (масс.)) такие образования получают большую, чем в отсутствие наполнителя, свободу перемещения при течении. При дальнейшем наполнении вязкость растворов возрастает, что связано со взаимодействием и образованием связей между поверхностью наполнителя (УНТ-1) и макромолекулами полимера, а также взаимодействием между самими наночастицами.

Показано, что введение малых количеств УНТ-1 в растворы ПАН-1 приводит к значительному снижению вязкости, при этом для рабочих температур формования волокон (50 - 60 °С) это снижение достигает 1,5 раз, это позволит формовать волокна из более концентрированных растворов, что крайне важно с технологической точки зрения.

#### *Пленки-композиты на основе полиакрилонитрила и углеродных наночастиц*

В качестве модельных объектов исследования волокон-композитов с прогнозируемыми свойствами использовали пленки-композиты. Формирование пленок-композитов из полиакрилонитрила проводили путем полива растворов с последующей коагуляцией. Затем было проведено изучение физико-механических свойств полученных композитов, содержащих в своем составе УНТ-1 и ТУ (рис. 4). При использовании в качестве наполнителя УНТ-2 происходило разрушение образцов при их закреплении в зажимах разрывной машины.



● – разрывное напряжение ненаполненных образцов

Рисунок 4 – Разрывные напряжения ( $\sigma$ ) композитных пленок на основе ПАН-1 (а) и ПАН-2 (б) с различным содержанием ( $\omega$ ) УНТ-1 и ТУ

Показано, что использование УНТ-1 приводит к увеличению разрывного напряжения пленок-композитов до 16 - 18 % по сравнению с ненаполненными образцами. Использование технического углерода в качестве наполнителя приводит к снижению разрывного напряжения пленок-композитов.

Для увеличения взаимодействия между полимером и наполнителем была проведена модификация УНТ-1 путем окисления их поверхности. Экспериментально установлено, что лучшим окислителем для УНТ-1 является концентрированная азотная кислота, а оптимальное время модификации на водяной бане при 96 - 98 °С – 2 часа.

Установлено, исходя из результатов РФЭС, что после модификации на поверхности УНТ-1 происходит образование функциональных групп, также происходит увеличение объема сорбционного пространства УНТ-1, что связано с частичным травлением поверхности нанотрубок. Далее на основе матриц ПАН-1 и ПАН-2 и окисленных УНТ-1 (УНТ-1(ок)) были получены пленки-композиты и исследованы их разрывные напряжения (рис. 5).

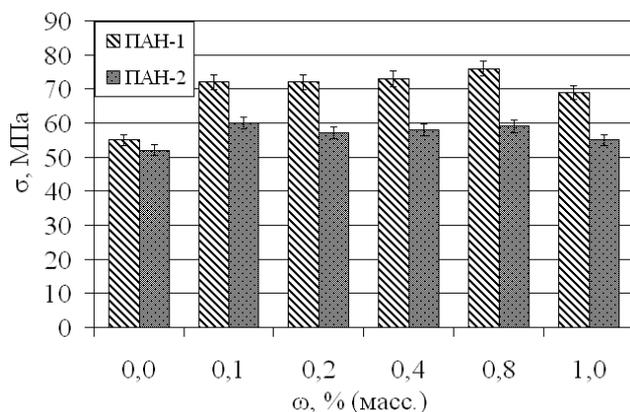


Рисунок 5 – Разрывные напряжения ( $\sigma$ ) пленок-композитов на основе ПАН-1 и ПАН-2 с различным содержанием ( $\omega$ ) УНТ-1(ок)

Показано, что введение в пленочные композиты окисленных УНТ-1(ок) приводит к увеличению их разрывного напряжения до 40 % по сравнению с ненаполненными образцами, что говорит о лучшем взаимодействии между матрицей и наполнителем, чем в случае введения неокисленных нанотрубок. Для пленок из сополимера ПАН-1 этот эффект более выражен, чем для пленок из сополимера ПАН-2.

Таким образом, в дальнейшем для получения волокон-композитов в качестве наполнителя использовали предварительно окисленные углеродные нанотрубки (УНТ-1(ок)), в качестве матрицы – сополимер ПАН-1.

**В разделе 4** представлены результаты исследований и разработки технологии получения волокон-композитов на основе полиакрилонитрила и УНТ-1(ок) на специально созданном технологическом комплексе формования. Проведены исследования влияния параметров формования на характеристики получаемых волокон: концентрации полимера в растворе, скорости подачи прядильного раствора, состава и температуры осадительной ванны, концентрации углеродных нанотрубок, степени пластификационной вытяжки.

Установлено, что на разработанном технологическом комплексе формования оптимальной является концентрация ПАН-1 в диметилформамиде 15 - 17 % (масс.), так как при данном содержании полимера в растворе наблюдался стабильный пучок нитей вплоть до сматывающей катушки, также при данной концентрации единичные филаменты могут быть легко отделены от общего пучка, что говорит о полной коагуляции полимера в осадительной ванне.

Исследования влияния скорости подачи прядильного раствора на стабильность формования нити показали, что при подаче прядильного раствора существует оптимум скорости подачи при прочих неизменных условиях. При недостаточной скорости подачи происходит обрыв по причине утончения скоагулированных нитей. Максимальная скорость подачи прядильного раствора ( $4 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) привела к образованию сильно усаженных волокон. В связи с этим в последующих исследованиях скорость подачи прядильного раствора на фильере поддерживали на уровне  $3 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

Данные, полученные при исследовании различного соотношения растворитель:осадитель и температуры осадительной ванны,

свидетельствуют о том, что наиболее благоприятным соотношением ДМФА:Н<sub>2</sub>О является соотношение 60:40, а температура осадительной ванны лежит в интервале 10 - 15 °С. В этом случае наблюдалась равномерная коагуляция нитей по длине ванны, также в таких условиях формирования не наблюдалось склеивания филаментов.

Основываясь на особенностях реологического поведения растворов, содержащих углеродные нанотрубки (раздел 3), были проведены исследования возможности увеличения концентрации полимера в растворе при введении УНТ. Установлено, что введение в раствор ПАН-1 УНТ-1(ок) позволяет увеличить концентрацию полимера в прядильном растворе за счет снижения вязкости, при этом обеспечивая стабильное формирование. Стабильное формирование ненаполненного раствора ПАН-1 наблюдается при концентрации полимера 15 - 16 % (масс.), а при содержании УНТ-1(ок) в количестве от 0,1 до 0,8 % (масс.) стабильное формирование волокон-композитов происходит из растворов с большей концентрацией полимера: до 19 - 20 % (масс.), т.к. при такой концентрации обрывность филаментов была минимальна. В этой связи дальнейшее получение волокон-композитов вели из растворов с концентрацией полимера 19 - 20 % (масс.).

Изучение влияния параметров пластификационной вытяжки на свойства ПАН-1/УНТ-1(ок) волокон показало, что кратность вытяжки играет определяющую роль на прочностные характеристики как ненаполненных волокон, так и волокон-композитов. Прочность волокон-композитов при восьмикратной вытяжке и содержании окисленных нанотрубок 0,8 % (масс.) составила 63 сН/текс, в то время как прочность ненаполненных волокон при восьмикратной вытяжке составила 47 сН/текс.

**В разделе 5** исследовано влияние термообработок на свойства волокон-композитов с целью получения из них углерод-углеродных волокон-композитов.

*Исследование процесса термо-окислительной стабилизации волокон на основе полиакрилонитрила в статических условиях*

Разработан режим получения в статических условиях термостабилизированных волокон на основе ПАН-1 и получены данные о влиянии величины нагрузки и содержания наполнителя в термостабилизированных волокнах на их разрывное напряжение и усадку.

Процесс термо-окислительной стабилизации (ТОС) жгутиков ПАН-1 и ПАН-1/УНТ-1(ок), состоящих из 5000 филаментов, осуществляли при постоянном натяжении с нагрузкой до 4,0 Н, термостабилизацию проводили по трехступенчатому режиму от 150 до 300 °С с выдержкой при 150 °С 40 мин, при 225 °С – 40 мин, и при 300 °С – 35 мин. Результаты исследований показали, что максимальное значение разрывного напряжения (36,8 сН/текс) наблюдается при нагрузке 3,5 Н и содержании УНТ-1(ок) в волокне 0,8 % (масс.), однако эксперимент с большей нагрузкой привел к частым обрывам: более 55 % случаев.

Были проведены исследования влияния концентрации углеродных нанотрубок и химического состава их поверхности на процесс термо-

окислительной стабилизации. Так как термостабилизация характеризуется образованием трехмерно сшитых неэкстрагируемых структур, то о ее полноте можно судить по количеству экстрагируемых диметилформамидом полимерных структур: чем полнее проходит термо-окислительная стабилизация, тем полнее сохраняется образец. На рисунках 6 и 7 представлены кинетические кривые, характеризующие скорость термо-окислительной стабилизации для волокон, содержащих углеродные нанотрубки в зависимости от количества введенных УНТ-1 и УНТ-1(ок), соответственно.

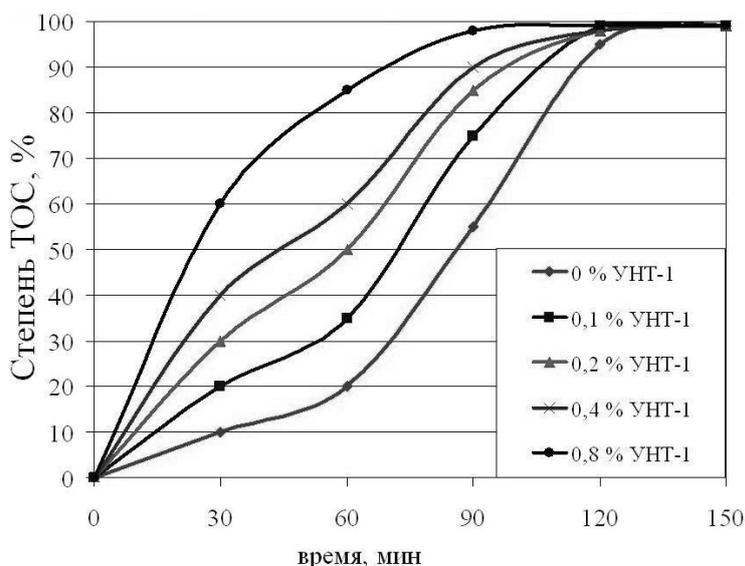


Рисунок 6 – Кинетика термо-окислительной стабилизации при различном содержании УНТ-1 в волокнах

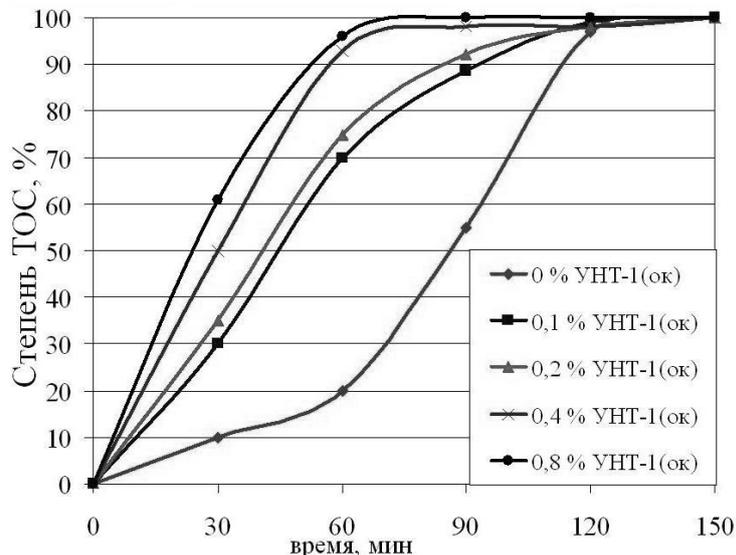


Рисунок 7 – Кинетика термо-окислительной стабилизации при различном содержании УНТ-1(ок) в волокнах

Экспериментально показано, что увеличение содержания нанотрубок в волокнах-композитах приводит к сокращению времени термо-окислительной стабилизации. При этом введение УНТ-1(ок) приводит к существенному сокращению времени ТОС с 120 до 60 минут. Этот эффект, вероятно, обусловлен совместным участием в процессе термостабилизации ПАН-1 кислорода воздуха и кислорода, находящегося на поверхности нанотрубок.

На разработанный способ термостабилизации волокон из полиакрилонитрила получен патент на изобретение.

*Исследование процесса термо-окислительной стабилизации волокон на основе полиакрилонитрила в динамических условиях*

Термо-окислительную стабилизацию в динамических условиях проводили в разработанной трехсекционной печи с длиной каждой секции 1 м.

На основании критериев оптимизации (100 % степень термо-окислительной стабилизации, минимальная продолжительность процесса, прочность термостабилизированных волокон-композитов, кислородный индекс выше 25 %, безобрывность элементарных волокон), а также на основании экспериментальных данных статического режима ТОС были найдены оптимальные для динамического режима температурно-временные параметры печей и скорости протяжки жгута. Таким образом, оптимальные параметры ТОС следующие: температура в первой секции печи 180 °С, во второй – 210 °С, в третьей – 260 °С; время процесса 60 минут, скорость протяжки жгута 3,5 м/ч; содержание УНТ-1(ок) в волокнах 0,8 % (масс.).

Были получены термостабилизированные волокна с различным содержанием УНТ-1(ок) от 0 до 1,0 % (масс.) при различной скорости протяжки жгутов, их физико-механические характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние содержания УНТ-1(ок) в волокнах на физико-механические характеристики термостабилизированного волокна

Содержание УНТ-1(ок) в волокнах, %	Прочностные характеристики жгутов	
	Прочность, сН/текс	Разрывное удлинение, %
0	15,7 ± 0,4	8,5 ± 0,2
0,1	22,3 ± 0,7	8,8 ± 0,3
0,2	26,5 ± 0,8	8,9 ± 0,3
0,4	29,3 ± 0,9	9,1 ± 0,3
0,6	30,4 ± 0,9	9,6 ± 0,3
0,8	33,4 ± 1,0	10,7 ± 0,3
1,0	27,2 ± 0,8	13,5 ± 0,4

Таким образом, исследования показали, что оптимальная концентрация, приводящая к максимальной прочности термостабилизированных волокон-композитов, лежит в диапазоне 0,4 - 0,8 % (масс.), дальнейшее увеличение концентрации наночастиц снижает эту характеристику. Разрывное удлинение образцов волокон увеличивается по мере увеличения содержания УНТ-1(ок) в образцах.

*Углерод-углеродные волокна-композиты на основе полиакрилонитрила и окисленных углеродных нанотрубок*

Карбонизацию термо-окисленных волокон-композитов проводили в шестизонной печи карбонизации с конечной температурой термообработки (КТТО) 1200 °С в инертной среде, со скоростью протяжки жгутов из 5000 филаментов 3 м/ч.

Показано, что введение УНТ-1(ок) приводит не только к сокращению времени ТОС волокон-композитов, но и к увеличению выхода углеродного остатка при их дальнейшей карбонизации (рис. 8).

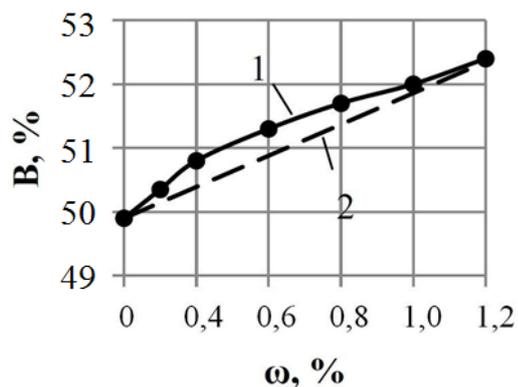


Рисунок 8 – Зависимость выхода карбонизованного остатка (B, %) при КТТО 1200 °С ПАН-1 волокон от содержания УНТ-1(ок) (ω, %)

1 – экспериментальные данные;  
2 – расчетные данные

Установленное явление увеличения выхода карбонизованного остатка объясняется влиянием кислородсодержащих групп, носителем которых является УНТ-1(ок), на карбонизацию ПАН-1. Обнаруженное явление внутреннего окисления способствует протеканию процессов карбонизации с увеличением выхода карбонизованного остатка, при содержании УНТ-1(ок) 0,2 - 0,8 % (масс.).

Были исследованы прочностные характеристики углерод-углеродных волокон-композитов на основе ПАН-1, наполненных УНТ-1(ок) (табл. 2).

Таблица 2 – Прочностные характеристики углеродных композитных волокон, полученных из прекурсоров, содержащих различное количество УНТ-1(ок)

Содержание УНТ-1(ок) в волокнах-прекурсорах, % (масс.)	Прочностные характеристики	
	Разрушающее напряжение филамента, ГПа	Модуль упругости, ГПа
0	1,9 ± 0,1	180 ± 6
0,1	2,1 ± 0,1	198 ± 6
0,2	2,2 ± 0,1	204 ± 7
0,4	2,4 ± 0,1	209 ± 7
0,6	2,5 ± 0,1	212 ± 8
0,8	2,5 ± 0,1	215 ± 8
1,0	2,4 ± 0,1	218 ± 8
1,2	2,3 ± 0,1	221 ± 9

Показано, что прочностные характеристики углерод-углеродных волокон, как и в случае волокон-прекурсоров, возрастают с увеличением содержания наночастиц от 0,1 до 0,8 % (масс.). Максимальное разрушающее напряжение единичной нити составило 2,5 ГПа для волокон с содержанием 0,6 - 0,8 % (масс.) УНТ-1(ок).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

• Анализ научных публикаций позволил выбрать наиболее приемлемый способ получения волокон-композитов, а также показал, что волокна на основе ПАН, наполненные углеродными нанотрубками, обладают повышенными прочностными характеристиками и являются перспективными прекурсорами высокопрочных углеродных волокон. • Изучены свойства (включая морфологию, химический состав поверхности, устойчивость суспензий) двух типов углеродных нанотрубок. Показано, что наиболее

устойчивые суспензии при диспергировании образуют УНТ-1; используемые углеродные нанотрубки, модифицированные окислением, позволяют получить модельные пленки-композиты с более высокими прочностными характеристиками (до 30 %), чем у пленок с немодифицированными УНТ.

- Установлено, что введение нанотрубок в количестве 0,1 % от массы полимера в растворы ПАН снижает динамическую вязкость растворов на 40 %, этот эффект позволил сформировать волокна из более концентрированных растворов, чем без наполнителя. Дальнейшее увеличение содержания УНТ в растворах приводит к увеличению динамической вязкости, объяснена природа данного явления.
- Разработан и внедрен технологический комплекс формования волокон-композитов на основе ПАН и получения на их основе углерод-углеродных волокон-композитов, включающий аппаратное оформление и технологический режим.
- Определены основные параметры формования волокон-композитов на основе ПАН-1 и УНТ-1(ок) на разработанном технологическом комплексе формования в заводских условиях. Установлено, что введение окисленных углеродных нанотрубок приводит к увеличению прочности волокон-композитов на 40 % по сравнению с ненаполненными волокнами, оптимальным содержанием УНТ-1(ок) является 0,4 - 0,8 % от массы полимера.
- Разработан способ ТОС волокон из полиакрилонитрила, наполненных углеродными нанотрубками, позволяющий сократить продолжительность этого процесса со 120 до 60 минут.
- Получены углерод-углеродные волокна, которые могут быть использованы в качестве волокон конструкционного назначения.

## **СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **Статьи в журналах, входящих в «Перечень...» ВАК РФ**

1. Житенева, Д. А. Углеродные нанотрубки: морфология и свойства / А.А. Михалчан, В.А. Лысенко, Н.Ш. Мурадова, Д.А. Житенева, Е.В. Саклакова, А.А. Лысенко // Химические волокна. – 2010. - № 5. – С. 18 – 22.
2. Житенева, Д.А. Получение полиакрилонитрильных волокон, наполненных углеродными нанотрубками / С.А. Жданок, Д.А. Житенева, С.С. Янченко, А.А. Лысенко, В.А. Лысенко // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2011. - № 2. - С. 25 – 30.
3. Житенева, Д.А. Полиакрилонитрильные волокна, наполненные углеродными нанотрубками. Получение и свойства / Д.А. Житенева, О.В. Асташкина, Л.И. Фридман // Химические волокна. – 2015. - № 2. – С. 25 – 27.
4. Житенева, Д.А. Вязкость растворов полиакрилонитрила, содержащих углеродные наночастицы / Д.А. Житенева, А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, Л.И. Фридман // Химические волокна. – 2015. - № 4. – С. 23 – 24.
5. Житенева, Д.А. Новое в окислительной стабилизации полиакрилонитрильных волокон / Д.А. Житенева, А.А. Лысенко // Дизайн. Материалы. Технология. – 2015. - № 5. С. 19 – 21.

### **Статьи в журналах и научных сборниках:**

6. Житенева, Д.А. Термические свойства полиакрилонитрильных волокон, модифицированных наночастицами углерода / П.Ю. Сальникова, Д.А. Житенева, В.А. Лысенко [и др.] // Вестник СПГУТД. – 2010. – № 4(22). – С. 8 – 12.
7. Житенева, Д.А. Морфология и некоторые свойства углеродных волокон из полиакрилонитрила / Я.О. Перминов, Д.А. Житенева, А.А. Лысенко // Вестник СПГУТД. – 2013. - № 4. – С. 3 – 6.

### Тезисы докладов и материалы конференций:

8. Житенева, Д.А. Электропроводность полимерных пленок, наполненных техническим углеродом / Житенева Д.А., Сальникова П.Ю. // Областная научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» (XVII Региональные Каргинские чтения - 2011): тезисы докладов – Тверь. С. 74
9. Житенева, Д.А. О термостабильности волокон-композитов на основе полиакрилонитрила и армирующих нанодисперсий / Д.А. Житенева // VII Всероссийская студенческая олимпиада и семинар с международным участием «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы»: тезисы докладов – Санкт-Петербург, 2011. С. 15
10. Житенева, Д.А. О термостабильности полимерных пленочных композитов, наполненных углеродными нанотрубками / А.А. Михалчан, Д.А. Житенева, М.О. Басок // Международная научно-практическая конференция-семинар «Перспективные технологии и оборудование для производства и переработки волокнистых и пленочных материалов. «Волокна и пленки 2011»»: тезисы докладов – Могилев. С 56.
11. Житенева, Д.А. Реология разбавленных растворов полиакрилонитрила, содержащих углеродные нанотрубки / Д.А. Житенева // Областная научно-техническая конференция молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» (XIX Региональные Каргинские чтения - 2012): тезисы докладов – Тверь. С. 28
12. Житенева, Д.А. Исследование вязкости растворов полиакрилонитрила, содержащих углеродные наночастицы / Д.А. Житенева // VIII Всероссийская студенческая олимпиада и семинар с международным участием «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы»: тезисы докладов – Санкт-Петербург, 2012. С. 14
13. Житенева, Д.А. Разработка углерод-углеродных композитов с повышенной электропроводностью для топливных элементов водородной энергетики / П.Ю. Сальникова, Д.А. Житенева, М.В. Крисковец // Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие технологии функциональных материалов»: тезисы докладов – Санкт-Петербург, 2014. С. 44
14. Житенева, Д.А. Некоторые особенности получения термостабилизированной композитной полиакрилонитрильной нити / Д.А. Житенева, А.А. Лысенко // Всероссийская научно-практическая конференция (с международным участием) и школа молодых ученых «Получение и модифицирование синтетических волокон и нитей для инновационных материалов, композитов и изделий» («Волокна и композиты-2015»): тезисы докладов – г. Плес Ивановской обл., 2015. С. 63 – 64.

### Патенты и свидетельства об интеллектуальной собственности:

15. Пат. РФ 2534779 С1, МПК D01F9/22; B82B1/00; D01F1/10; D01F6/18. Способ окислительной стабилизации волокон из полиакрилонитрила, наполненных углеродными нанотрубками / П.Ю. Сальникова, Д.А. Житенева, А.А. Лысенко [и др.], заявитель и патентообладатель СПГУТД. – 2013121957; заявл. 13.05.2013; опубл. 10.12.2014 // БИ № 34, 2014.
16. Пат. РФ 2535797 С1, МПК D01F9/22; B82B1/00; D01F1/10; D01F11/04. Способ окислительной стабилизации волокон из полиакрилонитрила, наполненных углеродными наночастицами / П.Ю. Сальникова, Д.А. Житенева, А.А. Лысенко [и др.], заявитель и патентообладатель СПГУТД. – 2013119304; заявл. 25.04.2013; опубл. 20.12.2014 // БИ № 35, 2014.

*Автор выражает глубокую благодарность за помощь в проведении исследований и научные консультации Щукареву А.В., профессору Тиранову В.Г., профессору Цобкалло Е.С. и профессору Гребенникову С.Ф.*

---

Подписано в печать 12.04.2016    Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>    Цифровая    Печ. л. 1.0  
Тираж 100 экз.                      Заказ № 12/04                      печать

---

Типография «Фалкон Принт»  
(197101, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Пушкарская, д. 41, литер Б,  
сайт: [falconprint.ru](http://falconprint.ru))