

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук

На правах рукописи

УДК 541.64:677.494

Петкиева Диана Викторовна

**КАРБОНИЗАЦИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ
ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫХ ВОЛОКОН, ПРОПИТАННЫХ
ГИДРОСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ**

Научная специальность 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
чл.-корр. РАН, доктор химических наук

Озерин Александр Никифорович

Москва – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | Стр. |
|--|------|
| Введение..... | 4 |
| Глава 1. Литературный обзор..... | 13 |
| Глава 2. Экспериментальная часть..... | 19 |
| 2.1. Аппаратура и методы исследования..... | 19 |
| 2.2. Объекты исследования..... | 23 |
| 2.2.1. Исходные ПВС-волокна..... | 23 |
| 2.2.2. Пропитанные ПВС-волокна..... | 27 |
| Выводы по материалам главы 2..... | 34 |
| Глава 3. Структурные изменения в ПВС-волокнах при их термообработке в различных условиях | 35 |
| 3.1. Предварительная термостабилизация П-ПВС-волокон..... | 35 |
| 3.2. Термостабилизация П-ПВС-волокон..... | 49 |
| 3.3. Карбонизация ПВС-волокон..... | 63 |
| 3.3.1. Карбонизация ПВС-волокон после их термостабилизации в воздушной среде. Профиль воздух – воздух – аргон для стадий предварительная термостабилизация – термостабилизация – карбонизация..... | 63 |
| 3.3.2. Карбонизация ПВС-волокон после их термостабилизации в инертной среде. Профиль воздух – аргон – аргон для стадий предварительная термостабилизация – термостабилизация – карбонизация..... | 70 |
| 3.4. Исследование структуры карбонизованных ПВС-волокон..... | 78 |
| Выводы по материалам главы 3..... | 86 |
| Глава 4. Химические процессы, сопровождающие карбонизацию ПВС-волокон..... | 89 |
| Выводы по материалам главы 4..... | 91 |

| | |
|--|-----|
| Глава 5. О возможности реализации непрерывного процесса получения углеродных волокон на основе ориентированных ПВС- волокон, модифицированных гидросульфатом калия | 93 |
| Выводы по материалам главы 5..... | 98 |
| Выводы..... | 99 |
| Заключение..... | 102 |
| Список сокращений и условных обозначений..... | 103 |
| Благодарность..... | 104 |
| Список литературы..... | 105 |

Введение

Актуальность

Известно, что прекурсорами (лат. *praecursor* – предшественник, предтеча) для получения углеродных волокон (УВ), обладающих высокой термостойкостью и химической инертностью, могут служить волокна из полимеров самой разнообразной химической структуры. По ряду причин современное промышленное производство УВ преимущественно использует волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН) и его сополимеров в качестве прекурсоров. Тем не менее, поиски вариантов, альтернативных использованию ПАН-прекурсоров, направленных на решение экологических проблем и снижение себестоимости производства УВ, продолжают весьма интенсивно до настоящего времени.

В этом отношении интересной для исследования задачей является возможность использования поливинилового спирта (ПВС) в качестве прекурсора для получения УВ.

Действительно, ПВС – крупнотоннажный и доступный полимер, для которого освоена промышленная технология получения ориентированных волокон. Содержание углерода в ПВС (55%), хотя и уступает содержанию углерода в ПАН (68%), но все же ПВС остается технологически привлекательным с точки зрения получения потенциально высокого выхода коксового остатка после пиролиза ПВС-волокон.

Вместе с тем сам процесс карбонизации ПВС-волокон до сих пор остается слабо изученным. Кроме того, давно известным существенным фактором, осложняющим карбонизацию ПВС-волокон, является их низкая стабильность при высоких температурах, необходимых для переработки в УВ, что требует использования специальных стабилизирующих модификаторов, влияющих на процессы термоокислительной деструкции и структурирования ПВС при его термообработке. В качестве таких модификаторов могут быть использованы многие соединения, однако предпочтительными будут те из них, которые

способны, после введения, полностью удаляться затем из системы в виде летучих продуктов, в частности азот-, фосфор- и серусодержащие соединения.

Наиболее полно к настоящему времени исследовано действие фосфорсодержащих модификаторов термоокислительной стабилизации ПВХ-волокон – фосфатов и полифосфатов, однако их использование было ограничено лишь задачей получения активированных углеродных волокон (АУВ) с невысокой прочностью, развитой удельной поверхностью и системой пор для использования в качестве сорбентов и функциональных носителей. Результаты исследований, посвященные получению упрочненных УВ из ПВХ с использованием фосфатов и полифосфатов в качестве модификаторов, в литературе не описаны.

Нами было установлено, что предварительная пропитка (импрегнирование) ПВХ-волокон водным раствором гидросульфата калия KHSO_4 (ГСК), в сочетании с предварительной термостабилизацией модифицированных волокон ниже температуры плавления ПВХ, является эффективным приемом снижения термопластичности ПВХ-волокон во время термической обработки при последующих высоких температурах на воздухе и способствует получению непористых карбонизованных волокон с высоким выходом коксового остатка.

Вместе с тем, решение проблемы получения карбонизованных волокон на основе ПВХ с упруго-прочностными характеристиками, характерными, как минимум, для УВ общего назначения, потребовало проведения дополнительных детальных исследований, с привлечением комплекса физико-химических методов.

В этой связи, **основной задачей** настоящей работы являлось подробное изучение структурных превращений ориентированных ПВХ-волокон, пропитанных ГСК, на всех стадиях получения карбонизованных волокон (предварительная пропитка, предварительная термостабилизация, термостабилизация, карбонизация), **с целью** определения оптимальных

параметров процесса получения упрочненных карбонизованных волокон общего назначения на основе ПВС в качестве прекурсора.

Для достижения указанной цели работы решали следующие задачи:

- исследование структурных превращений на стадии предварительной термостабилизации ориентированных ПВС-волокон, пропитанных ГСК;
- исследование структурных превращений на стадии термостабилизации ориентированных ПВС-волокон, пропитанных ГСК;
- исследование структурных превращений после стадии карбонизации ориентированных ПВС-волокон, термостабилизированных в воздушной среде;
- исследование структурных превращений после стадии карбонизации ориентированных ПВС-волокон, термостабилизированных в инертной среде;
- исследование структуры карбонизованных ПВС-волокон;
- исследование химических процессов, сопровождающих карбонизацию ПВС-волокон;
- исследование возможности реализации непрерывного процесса получения карбонизованных УВ на основе ориентированных ПВС-волокон, модифицированных ГСК.

Научная новизна работы

Научной новизной данного исследования является то, что:

- впервые выполнено комплексное исследование структурных и химических превращений, сопровождающих карбонизацию ориентированных ПВС-волокон, пропитанных ГСК,
- впервые подобрана и оптимизирована схема термомеханической обработки для проведения предварительной термостабилизации ПВС-волокон, пропитанных ГСК;
- впервые подобрана и оптимизирована схема термостабилизации ПВС-волокон посредством термообработки ПВС-волокон, пропитанных ГСК, в интервале температур 215-400°C по температурно-силовому профилю с оптимизированной нагрузкой на воздухе;

- впервые выполнены подробные исследования структурных изменений и химических превращений, сопровождающих термостабилизацию ПВС-волокон;

- впервые выполнено сравнительное исследование карбонизации ПВС-волокон после их термостабилизации как в воздушной, так и в инертной среде;

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы заключается в том, что по результатам выполненного исследования предложен способ (схема) реализации непрерывного процесса получения углеродных волокон на основе ориентированных ПВС-волокон, модифицированных ГСК, оригинальность которого подтверждается патентом РФ на изобретение.

Положения, выносимые на защиту:

1. Впервые выполнено комплексное исследование структурных и химических превращений, сопровождающих карбонизацию ориентированных ПВС-волокон, пропитанных ГСК, результатом которого явилась разработка способа (схемы) реализации непрерывного процесса получения углеродных волокон на основе ориентированных ПВС-волокон.

2. Впервые на основе серии последовательных экспериментов с контролем содержания ГСК и изменения ориентации в пропитанных волокнах, установлены оптимальные параметры пропитки ПВС-волокон водным раствором ГСК.

3. Впервые подобрана и оптимизирована схема термомеханической обработки для проведения предварительной термостабилизации ПВС-волокон, пропитанных ГСК, которую проводили в воздушной среде при 215°C в течение 1 ч с приложением контролируемой растягивающей нагрузки. Оптимальная температура обработки лежит на 20°C ниже температуры плавления модифицированного ПВС-волокна, что позволяет провести термостабилизацию с одновременным сохранением высокой степени ориентации волокон.

Последнее обстоятельство является важным для получения волокон с высокими физико-механическими характеристиками на последующих

высокотемпературных стадиях карбонизации термостабилизированных волокон.

4. Показано, что пропитка ПВС-волокон ГСК, в сочетании с дополнительной термостабилизацией модифицированных ПВС-волокон при температуре ниже температуры плавления ПВС-волокон, является эффективным приемом снижения термопластичности ПВС-волокон в процессе их термообработки при повышенных температурах в воздушной среде и способствует высокому выходу коксового остатка после термообработки вплоть до 600°C.

5. Впервые подобрана и оптимизирована схема термостабилизации ПВС-волокон посредством термообработки ПВС-волокон, пропитанных ГСК, в интервале температур 215-400°C по температурно-силовому профилю с оптимизированной нагрузкой на воздухе, обеспечивающему прецизионное управление температурно-силовым профилем процесса и минимизацию, как усадки, так и молекулярной разориентации волокон.

6. На основании полученных результатов предложен гипотетически оптимальный простейший «усредненный» температурно-временной профиль термостабилизации ПВС-волокон, в котором присутствуют всего две стадии: нагрев ПВС-волокон до 215°C с выдержкой при данной температуре, затем - относительно быстрый нагрев до 400°C с последующей непродолжительной выдержкой при 400°C. Такой профиль термомеханической обработки для получения термостабилизированных ПВС-волокон может быть рекомендован для использования в реальном технологическом процессе.

7. Выполнены подробные исследования структурных изменений и химических превращений, сопровождающих термостабилизацию ПВС-волокон.

8. Впервые выполнено сравнительное исследование карбонизации ПВС-волокон после их термостабилизации как в воздушной, так и в инертной среде. Установлено, что проведение термостабилизации ПВС-волокон в инертной среде, в отличие от термостабилизации в воздушной среде, позволяет получить

карбонизованные волокна с относительно высокой разрывной прочностью (до 210 МПа, при модуле упругости 12.5 ГПа), что является технологически привлекательным результатом и позволяет отнести полученные материалы к маркам общего назначения (general purpose grade).

9. Впервые выполнено исследование структуры карбонизованных ПВХ-волокон. Сравнение найденных нами значений структурных и прочностных характеристик карбонизированных ПВХ-волокон с известными из литературных данных значениями для карбонизованных волокон, полученных из различных прекурсоров, показало, что структура карбонизованных ПВХ-волокон наиболее близка к структуре углеродных волокон (в виде технических комплексных нитей), полученных из целлюлозного прекурсора, например - промышленных графитированных вискозных углеродных волокон УРАЛ™ Т-15А (производство ОАО «СветлогорскХимволокно», Беларусь).

10. Предложена схема химических превращений, сопровождающих карбонизацию ориентированных ПВХ-волокон, модифицированных ГСК, не противоречащая всему массиву полученных в работе массиву экспериментальных данных.

Наиболее важной в предлагаемой схеме является роль стабилизирующей пиролитической добавки – гидросульфата калия, которая не только облегчает процесс дегидратации и дальнейшей термостабилизации модифицированного волокна ПВХ, но и тормозит, за счет химической сшивки, окислительную деструкцию волокна ПВХ с образованием различных карбонилсодержащих соединений и карбоновых кислот.

11. Предложен способ (схема) реализации непрерывного процесса получения углеродных волокон на основе ориентированных ПВХ-волокон, модифицированных ГСК, оригинальность которого подтверждается патентом РФ на изобретение.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных методов исследования, использованием аттестованного оборудования и измерительной аппаратуры, применением современных методов обработки и анализа экспериментальных данных.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались на:

Третьей Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты» (2011 год) и Четвертой Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты» (2012 год).

Основные результаты работы опубликованы в 3-х статьях в журналах, рекомендованных ВАК и в 2-х сборниках тезисах докладов на профильных всероссийских конференциях с международным участием, одном Патенте РФ на изобретение. Всего опубликовано 3 статьи, 1 Патент РФ на изобретение, 2 тезиса докладов и сделан 1 доклад на конференции.

Статьи в журналах

1. Petkieva D.V, Alkhanishvili G.G, Kurkin T.S, Ozerin A.N, Perov N.S, Rudakova T.A. Change in the structure of oriented poly(vinyl alcohol) fibers impregnated with potassium bisulfate during heat treatment in air. // Polym. Sci. Ser. A. – 2013. – V. 55. – P. 121–126.

2. Petkieva D.V, Golubev E.K, Kurkin T.S, Kechek'yan A.S, Rudakova T.A, Beshenko M.A, Ozerin A.N. Carbonized fibers based on polyvinyl alcohol. // Dokl. Chem. – 2017. – V. 477. – P. 274–277.

3. Petkieva D., Ozerin A., Kurkin T., Golubev E., Ivan'kova E., Zelenetskii A. Carbonization of oriented poly(vinyl alcohol) fibers impregnated with potassium bisulfate. // Carbon Lett. -. 2020. – V. 30. – P. 637–650.

Патенты

Петкиева Д.В., Озерин А.Н., Куркин Т.С., Голубев Е.К., Зеленецкий А.Н. Способ модификации (варианты) ориентированных ПВХ-волокон и способ получения карбонизованных волокон (варианты) с использованием модифицированных ПВХ-волокон в качестве предшественника. Патент РФ 2 722 507. Опубликовано: 01.06.2020, Бюл. № 16.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в проведении литературного поиска и теоретического анализа проблемы, разработке методики и подготовке образцов для исследований, проведении эксперимента, в обработке и теоретическом анализе экспериментальных данных, в подготовке публикаций по результатам исследований, а также подготовке и проведению докладов по результатам исследований.

Работа выполнена в лаборатории структуры полимерных материалов (лаборатория № 2) ИСПМ РАН в соответствии с утвержденными планами фундаментальных научных исследований:

- План научно-исследовательских работ ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им.Н.С.Ениколопова Российской академии наук на 2013-2020 годы. Раздел V. "Химические науки и науки о материалах", подраздел 45 "Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов" Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы. Тема № 45.6. Создание нового поколения экологически безопасных высокотехнологичных полимерных и композиционных материалов, обладающих высокими механическими и специальными функциональными свойствами на основе гибко- и жесткоцепных полимеров различной природы.

- Программы фундаментальных исследований РАН. Тема 0086-2014-0007.
Создание нового поколения экологически безопасных высокотехнологичных полимерных и композиционных материалов, обладающих высокими механическими и специальными функциональными свойствами на основе гибко- и жесткоцепных полимеров различной природы.

- Программы фундаментальных исследований РАН. Тема 0086-2018-0030.
Создание нового поколения экологически безопасных высокотехнологичных полимерных и композиционных материалов, обладающих высокими механическими и специальными функциональными свойствами на основе гибко- и жесткоцепных полимеров различной природы

- Программы фундаментальных исследований РАН. Тема 0086-2019-0007.
Создание нового поколения экологически безопасных высокотехнологичных полимерных и композиционных материалов, обладающих высокими механическими и специальными функциональными свойствами на основе гибко- и жесткоцепных полимеров различной природы.

Глава 1. Литературный обзор.

Углеродные волокна (УВ) обладают уникальным комплексом механических, термических и электрических свойств и широко используются в производстве современных материалов ответственного и специального назначения [1]. Однако высокая стоимость их производства значительно ограничивает крупнотоннажное использование таких волокон в материалах и изделиях общего назначения.

По ряду причин, современное промышленное производство УВ основано, преимущественно, на использовании полиакрилонитрила (ПАН) и его сополимеров в виде ориентированных волокон и нитей в качестве прекурсоров. Однако поиск прекурсоров УВ, альтернативных ПАН, продолжается достаточно интенсивно вплоть до настоящего времени и направлен, прежде всего, на решение проблем, связанных с экологией процессов производства УВ и снижением стоимости их производства.

В принципе, прекурсорами для производства УВ, обладающих высокой прочностью, термической стабильностью и химической инертностью, могут являться полимеры с различной химической структурой. Так, например, комплексные исследования [2, 3] предоставляют данные о более чем двух десятках типов прекурсоров УВ, которые были изучены и описаны к настоящему времени. К сожалению, практически все публикации о прекурсорах, альтернативных ПАН, обсуждают в основном способы их получения и свойства УВ, полученных на их основе, не уделяя большого внимания изучению последовательности химических и структурных превращений, происходящих на стадии термостабилизации и карбонизации таких прекурсоров, что является критически важным для контролируемого управления процессами, сопровождающими карбонизацию и, в конечном счете – свойствами УВ.

В то же время, даже для наиболее изученного прекурсора на основе ПАН, к настоящему времени уже предложено [2] более тридцати семи различных и

достаточно хорошо обоснованных структурно-химических схем термостабилизации ПАН и огромное количество сопутствующих явлений и химических превращений при термообработке исходных («белых») волокон с получением термостабилизированных волокон. Очевидно, что для новых типов предлагаемых к разработке перспективных прекурсоров УВ такую работу еще только предстоит выполнить.

С методологической точки зрения, для более общего понимания механизмов комплекса сложных и, как правило, многостадийных процессов термической стабилизации и карбонизации любых новых типов прекурсоров для производства УВ, большой интерес представляет использование прекурсоров с наиболее простой химической структурой. Этот подход позволяет наиболее надежно интерпретировать результаты, получаемые для таких систем с одновременным использованием различных экспериментальных методов, и идентифицировать наиболее общие закономерности процессов термостабилизации и карбонизации прекурсоров, которые впоследствии могли бы быть распространены на другие системы с более сложной химической структурой.

В качестве таких прекурсоров УВ с «простой» химической структурой могут быть рекомендованы к исследованию карбоцепные полимеры линейного строения, например – полиолефины и поливиниловый спирт (ПВС), которые не содержат галогенсодержащих фрагментов (снижение рисков для экологии производства УВ), а также гетероатомов и циклических структур в основной цепи (упрощение схем возможных структурных превращений при термообработке прекурсоров в процессе их термостабилизации и карбонизации).

Полиолефины, особенно полиэтилен (ПЭ), как и ПВС, имеют очевидный потенциал использования для производства УВ в качестве прекурсоров, альтернативных ПАН, и в первую очередь потому, что технология получения ориентированных волокон на их основе хорошо изучена, а сам процесс их получения имеет относительно низкую себестоимость.

К настоящему времени предложено несколько интересных подходов [4–10] к получению УВ общего назначения на основе ПЭ, которые в некоторых случаях позволяют получить УВ с упруго-прочностными характеристиками (разрывная прочность до 2 ГПа и модуль упругости до 200 ГПа), представляющими интерес для практического использования.

Главным ограничением для масштабирования рассматриваемых подходов являлась необходимость использования принципа предварительного сульфирования [11] для модификации поверхности и стабилизации полимерных волокон, который, в условиях проведения подобной обработки, мог быть выполнен только в процессе высокотемпературной (вплоть до 1700°C) обработки волокон концентрированными высококоррозионными реагентами, такими как серная кислота (H_2SO_4), хлорсульфоновая кислота (HSO_3Cl) или дымящая серная кислота (олеум, раствор триоксида серы SO_3 в безводной серной кислоте).

Дополнительным осложнением проведения процесса сульфирования ПЭ-волокон с использованием жидких реагентов является гетерофазный характер этого процесса, который проходит в неравновесных условиях. По этой причине трудно ожидать, что проведение процесса сульфирования ПЭ-волокон можно провести контролируемым образом с получением гомогенной структуры карбонизованного материала, поскольку свойства как растворителя, так и прекурсора оказывают сильное влияние на кинетику гетерофазных реакций при пиролизе модифицированного прекурсора [12].

В то же время следует отметить, что детальное изучение процессов сульфирования ПЭ привело к пониманию некоторых общих закономерностей его последующего пиролиза при термообработке, которые, в том числе, могут быть использованы для описания структурно-химических превращений при термообработке прекурсоров УВ с другой исходной химической структурой.

Так, в частности, в работах [6, 13, 14] была теоретически и экспериментально доказана способность триоксида серы отщеплять водород в

карбоцепных линейных полимерах по радикальному механизму, схема которого представлена на рисунке 1.1.

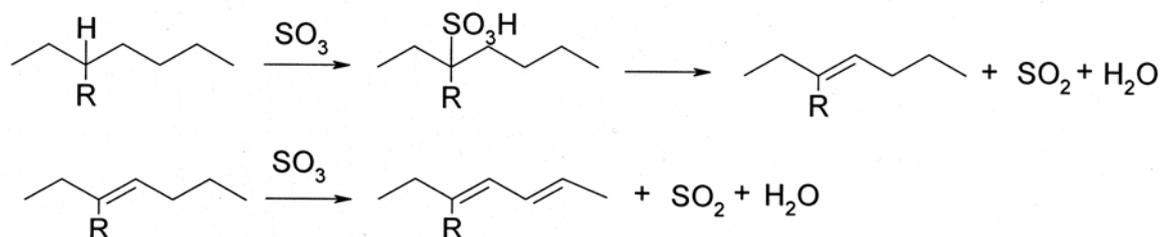


Рисунок 1.1 - Схема отщепления водорода в линейных полиолефинах триоксидом серы [6, 13, 14].

Прекурсоры на основе ПВС, как и прекурсоры на основе ПЭ, также были достаточно широко исследованы как потенциальные прекурсоры для производства УВ.

Первые эксперименты по получению УВ углеродных волокон из ПВС были описаны более 50 лет назад [15, 16]. Упруго-прочностные характеристики (прочность на разрыв 1.69 ГПа и модуль упругости Юнга 431 ГПа) полученных из ПВС УВ [16] уже тогда представляли определенный интерес для конечных пользователей.

Однако процессы дегидратации и карбонизации ПВС-волокон были выполнены в вакууме [15] или в парах газообразного HCl [16] при высоких температурах, что в значительной мере осложняло возможности масштабирования этих процессов.

Из анализа результатов других опубликованных работ [17-28] в области изучения прекурсоров УВ на основе ПВС следует, что главный интерес исследователей в последние два десятилетия был сосредоточен, в основном, на новых методах производства эффективных углеродных сорбентов (активированные углеродные волокна - АУВ) из дешевых и высокопрочных ПВС-волокон в качестве прекурсора. Все упомянутые выше исследования [17-28] предполагали стадию введения специальной стабилизирующей

пиролитической добавки в ПВХ-волокна, влияющей на процессы термоокислительной деструкции и структурирования ПВХ-волокон в процессе их термообработки, которые обеспечивали высокий коксовый остаток карбонизованных волокон и высокую пористость АУВ.

В качестве таких пиролитических добавок, разлагающихся при термообработке модифицированных ими ПВХ-волокон с выделением газообразных летучих продуктов, использовали такие соединения, как гидрофосфат аммония, ортофосфат аммония, сульфат аммония, йодид аммония.

К сожалению, механические характеристики полученных АУВ на основе ПВХ в работах [17-28] не обсуждали. Можно лишь предположить, что поскольку высокопористые АУВ не обладали идеальной ориентацией микроструктуры, как это обычно имеет место для высокоупорядоченного графита, то их упруго-прочностные характеристики вряд ли могли бы иметь высокие значения [29].

Ранее нами было показано [30, 31], что модификация ПВХ-волокон посредством пропитки водным раствором гидросульфата калия KHSO_4 (ГСК), в сочетании с предварительной термостабилизацией модифицированных волокон ниже температуры плавления ПВХ, является эффективным приемом снижения термопластичности ПВХ-волокон во время термической обработки при последующих высоких температурах на воздухе и способствует получению непористых карбонизованных волокон с высоким выходом коксового остатка.

Вместе с тем, задача получения карбонизованных волокон на основе ПВХ с упруго-прочностными характеристиками, характерными, как минимум, для УВ общего назначения, в работах [30, 31] не была решена, что потребовало проведения дополнительных детальных исследований, с привлечением комплекса физико-химических методов.

В этой связи, основной задачей настоящей работы являлось подробное изучение структурных превращений ориентированных ПВХ-волокон, пропитанных ГСК, на всех стадиях получения карбонизованных волокон (предварительная пропитка, предварительная термостабилизация,

термостабилизация, карбонизация), с целью определения оптимальных параметров процесса получения упрочненных карбонизованных волокон общего назначения на основе ПВС в качестве прекурсора.

Глава 2. Экспериментальная часть.

2.1. Аппаратура и методы исследования

Пропитку ПВС-волокон используемыми в работе модификаторами термоокислительных процессов (ГСК и ДАФ) проводили в термостатированной ванне, содержащей водный раствор модификатора необходимой концентрации.

Предварительную термическую стабилизацию пропитанных ПВС-волокон осуществляли в лабораторной печи с принудительной конвекцией с приложением растягивающей силы в течение заданного времени в воздушной атмосфере.

Термическую стабилизацию и карбонизацию ПВС-волокон проводили в нагреваемой ячейке термомеханического анализатора фирмы NETZSCH 402 f3 Hyperion (“NETZSCH-Gerätebau GmbH”, Германия). Ячейка позволяла прецизионно менять температуру обработки, прикладываемую для предотвращения усадки волокна нагрузку и состав газовой среды (воздух или инертная среда, по выбору). Ячейка позволяла работать с длиной измерительной базы волокна до 20 мм. Схема ячейки приведена на рисунке 2.1.

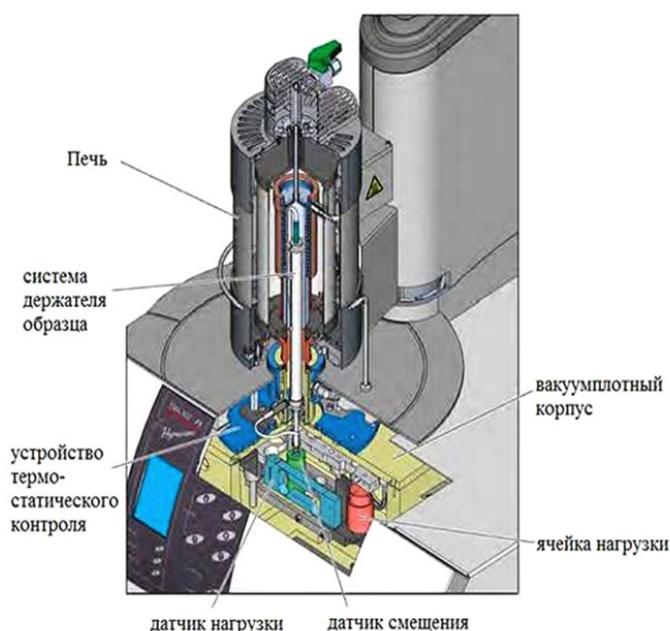


Рисунок 2.1- Схема ячейки термомеханического анализатора фирмы NETZSCH 402 f3 Hyperion.

Анализ газообразных веществ, образующихся при термической обработке модифицированных ПВС-волокон, проводили с помощью прибора QMS 403 CF Aeolos (квадрупольный масс-спектрометр, "NETZSCH-Gerätebau GmbH", Германия, анализ газовой системы 1-300 а.е.м) с капиллярной подачей газа, нагреваемой до 300°C, синхронно подключенным к нагревательной ячейке термомеханического анализатора NETZSCH TMA 402 F1 Hyperion.

Несколько экспериментов по карбонизации ПВС-волокон были выполнены с использованием опытного оборудования АО «НИИГрафит»¹.

В качестве экспериментальных методов исследования структуры и свойств ПВС-волокон на всех стадиях их превращения в карбонизованные волокна был выбран ряд информативных методов, адекватных поставленным задачам исследования.

Структура и фазовый состав ПВС-волокон были исследованы методом рентгеновской дифракции в больших и малых углах рассеяния.

Интенсивность малоуглового рассеяния для исследованных объектов регистрировали на установке Bruker-AXS Nanostar (CuK α излучение, трехточечная схема коллимации, двумерный газовый детектор HI-STAR фирмы "Bruker-AXS" Германия) в диапазоне значений углов рассеяния $2\theta = 0.1 \div 3^\circ$.

Для расчета величины большого периода L фибриллярной структуры ориентированного ПВС-волокна использовали соотношение

$$L = 2\pi/s_m ,$$

где $s_m = 4\pi \sin(\theta_m) / \lambda$, $\lambda = 0.1541$ нм – длина волны CuK α излучения, θ_m – угол дифракции, соответствующий положению меридионального максимума на малоугловой дифрактограмме образца.

Регистрацию рентгеновской дифракции в больших углах проводили с использованием дифрактометра "D8 Advance" фирмы "Bruker AXS", Германия (CuK α -излучение, схема съемки "на просвет", фокусирующий германиевый монохроматор на первичном пучке) в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$.

¹ Автор искренне благодарит д.т.н. Н.Ю. Бейлину (АО «НИИГрафит») за содействие в организации экспериментов по карбонизации ПВС-волокон.

Для обработки дифрактограмм, анализа профиля рефлексов и их разделения использовали программы DIFFRAC.EVA и TOPAS (“Bruker AXS”, Германия), а также Origin 2018b (Origin Lab).

Для оценки средних значений размеров областей когерентного рассеяния (кристаллитов) в исследуемых образцах ПВС-волокон использовали формулу Шеррера

$$l_{hkl} = \lambda / (\Delta_{hkl} \times \cos \theta),$$

где l_{hkl} - размер кристаллита для кристаллографического направления $[hkl]$ кристаллической решетки ПВС, λ - длина волны излучения, θ - угол дифракции, Δ_{hkl} - интегральная ширина (в радианах) рефлекса с соответствующими индексами hkl .

Степень кристалличности W по фибрилле для ПВС-волокон рассчитывали из соотношения

$$W = l_{020} / L ,$$

где l_{020} - размер кристаллита для продольного кристаллографического направления $[020]$ кристаллической решетки ПВС, L - величина большого периода.

Расчет структурных параметров карбонизованных волокон (межплоскостные расстояния, размеры кристаллитов) проводили по стандартной методике [32].

Теплофизические характеристики волокон были измерены на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 (“NETZSCH-Gerätebau GmbH”, Германия), с одновременным выполнением термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) со скоростью нагрева образцов 10 К/мин.

Спектры поглощения карбонизованных ПВС-волокон в УФ-видимом диапазоне длины волны излучения регистрировали² на спектрометре Shimadzu

² Автор благодарит к.х.н. Н.М. Сурина (ИСПМ РАН) за проведение УФ-видимых спектроскопических измерений и помощь в обработке результатов.

UV-2501 PC (“Shimadzu Corp.”, Япония) с использованием стандартной кварцевой ячейки (в качестве дисперсионной среды использовался вазелин).

ИК-Фурье спектры поглощения исходных, пропитанных и термообработанных ПВХ-волокон измеряли³ как при комнатной температуре (Фурье спектрометр инфракрасный Nicolet iS50 фирмы "Thermo Fisher Scientific", США), так и непосредственно в процессе термообработки ПВХ-волокон с использованием нагреваемой ячейки диффузного отражения Praying Mantis™ спектрометра Bruker Tensor 27 FT-IR (“Bruker-AXS” Германия). Нагревание волокон до заданной температуры проводили внутри измерительной ячейки в атмосфере воздуха со скоростью 5 К/мин, после чего измерительную ячейку термостатировали в течение 5 мин с последующей регистрацией спектров диффузного отражения в спектральном диапазоне 500-4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹.

Спектры комбинационного рассеяния карбонизованных ПВХ-волокон регистрировали⁴ на Рамановском спектрометре Renishaw InVia (“Renishaw plc”, Великобритания, длина волны лазерного излучения 514 нм).

Для измерения физико-механических характеристик (разрывные прочность и удлинение, модуль упругости, сила сокращения при термообработке) исходных, пропитанных и карбонизованных ПВХ-волокон использовали универсальную испытательную машину “Shimadzu AGS 10 с термокамерой. Конкретные условия измерений характеристик (длина испытательной базы, скорость движения зажимов, величина предельной деформации) устанавливали в зависимости от типа исследуемых материалов.

Микрофотографии поверхности и низкотемпературных поперечных сколов исходных и карбонизованных ПВХ-волокон были получены на сканирующем электронном микроскопе Supra-55VP (Carl Zeiss, Германия). Для снятия заряда статического электричества и улучшения контраста на поверхность волокна

³ Автор благодарит к.ф.-м.н. Т.С.Куркина (ИСПМ РАН) за проведение ИК- спектроскопических измерений и помощь в обработке результатов.

⁴ Автор благодарит к.х.н. Д.В. Иткиса (Химфак МГУ) за регистрацию Рамановских спектров образцов карбонизованных ПВХ-волокон.

наносили слой платины толщиной ~ 10 нм с помощью напыляющей установки Quorum Q150T ES (Quorum Technologies, Великобритания) с турбомолекулярной откачкой при токе распыления 30 мА. Низкотемпературные сколы образцов проводили непосредственно в жидком азоте. Полученные образцы наклеивали на специальный столик, помещали в рабочую камеру микроскопа и проводили электронно-лучевое сканирование поверхности и поперечных сколов образцов в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Исследования количественного состава образцов ПВХ-волокон методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили при помощи рентгеновского фотоэлектронного спектрометра PHI5500VersaProbeII (Physical Instruments AG, Германия), источник возбуждения монохроматизированное Al K α излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ), мощность пучка 50 Вт, диаметр пучка 200 мкм.

Для количественного определения содержания в ПВХ-волокнах таких элементов, как H, C и S, использовали также анализатор Vario El Cube ("Elementar Analysensysteme GmbH", Германия) с детектором по теплопроводности.

2.2. Объекты исследования

2.2.1. Исходные ПВХ-волокна

В данной работе в качестве прекурсора для получения УВ использовали промышленные ПВХ-волокна марки «Kuralon» в виде комплексной технической нити марки Kuralon 5508-1 производства фирмы "Kuraray Co., Ltd.", Япония. Характеристики нити (по данным производителя) представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Характеристики комплексной технической нити Kuralon 5508-1.

| Характеристика | Единица измерения | Значение |
|-----------------------|-------------------|----------|
| Линейная плотность | текс | 110 |
| Число монофиламентов | штук | 600 |
| Диаметр монофиламента | мкм | 13 |
| Крутка | | нет |
| Разрывная прочность | ГПа | 1.23 |
| Разрывное удлинение | % | 9.0 |
| Степень омыления | % | 100 |

Выполненные нами дополнительные контрольные ИК-спектроскопические измерения и результаты элементного анализа подтвердили заявленное производителем отсутствие неомыленных ацетатных групп в структуре ПВС. Измеренные значения механических характеристик нити составили: разрывная прочность – 1.25 ГПа, модуль упругости – 22 ГПа, разрывное удлинение – 9%, что также подтверждало заявленные производителем значения этих характеристик.

Микрофотографии, полученные с использованием метода СЭМ, показали (рисунок 2.2), что индивидуальные монофиламентные ПВС-волокна имели круглое поперечное сечение со средним диаметром порядка 13 мкм и характеризовались микрофибриллярной структурой с высокой степенью ориентации микрофибрилл в направлении оси волокна.

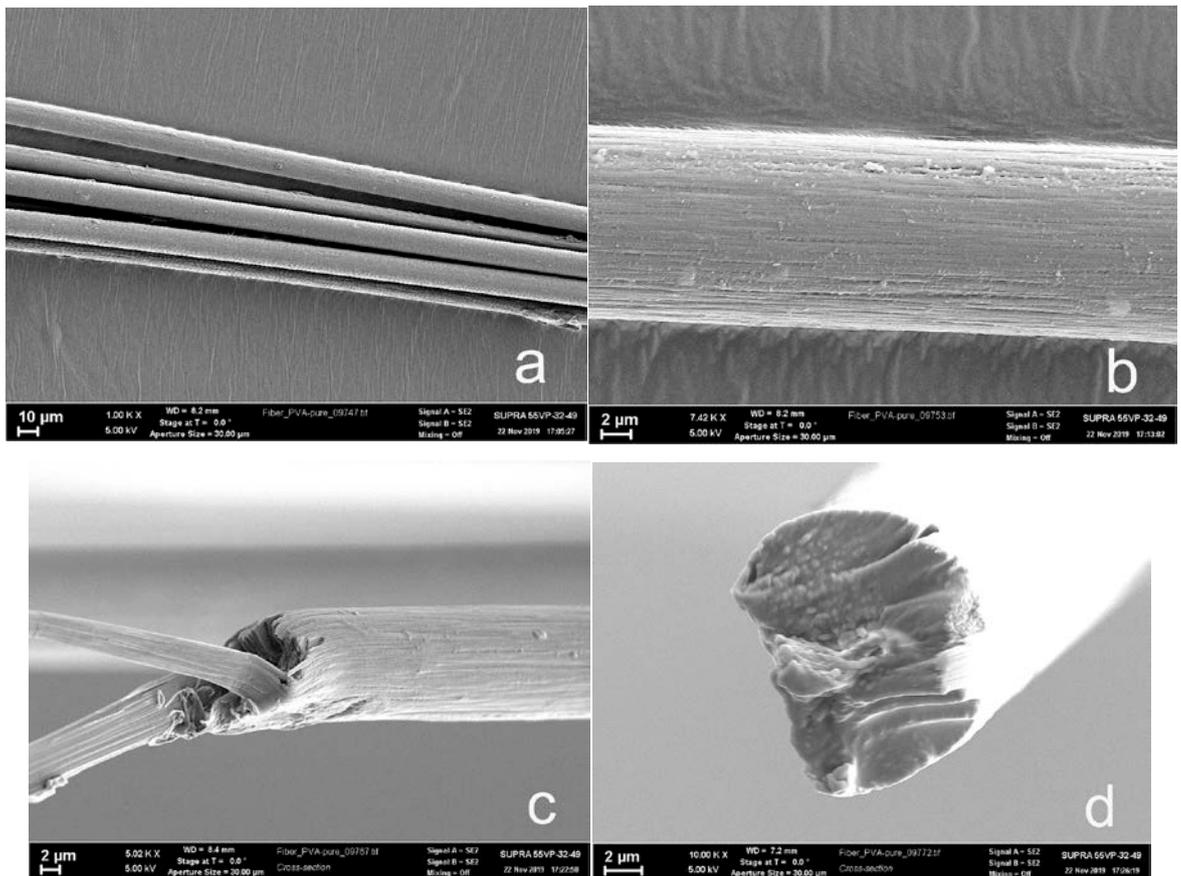


Рисунок 2.2 - Электронные микрофотографии поверхности (a, b) и низкотемпературных поперечных сколов (c, d) ПВХ-волокон. Размер метки 10 мкм (a) и 2 мкм (b-d).

Исследованные в данной работе ПВХ-волокна обладали высокоориентированной аморфно-кристаллической структурой.

Так, на рисунке 2.3 приведены дифрактограммы ПВХ-волокон в больших углах дифракции, измеренные для экваториального (перпендикулярно оси волокон) и продольного (вдоль оси волокон) направлений. Наблюдаемое на дифрактограммах (рисунок 2.3а) расщепление кристаллографических дублетов моноклинной фазы ПВХ с индексами 10-1 и 101, а также 20-1 и 201, указывает на высокую степень кристалличности и высокоориентированное состояние исходных ПВХ-волокон.

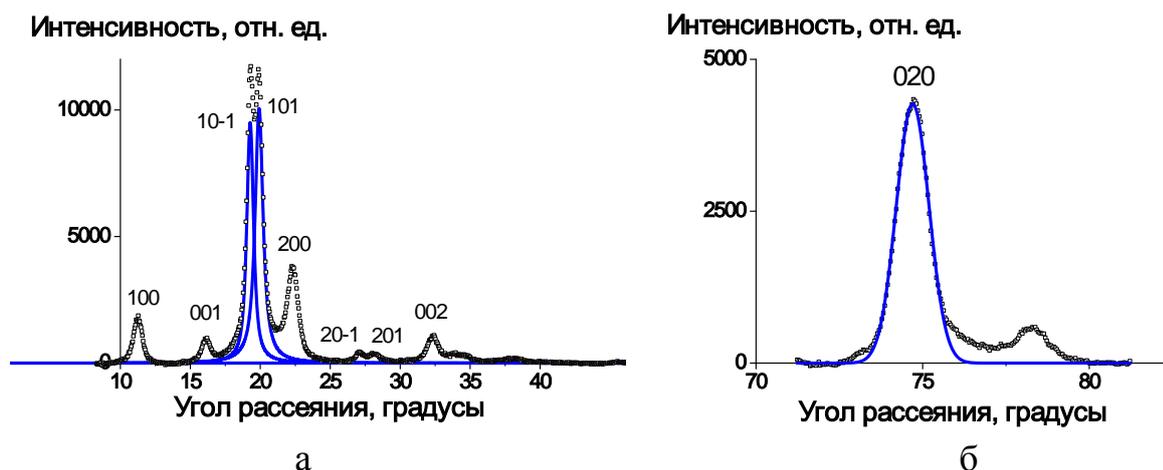


Рисунок 2.3 - Дифрактограммы ПВС-волокон, измеренные в экваториальном (а) и меридиональном (б) направлениях. Индексирование рефлексов в соответствии с работой [33].

Распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для тех же ПВС-волокон показано на рисунке 2.4.

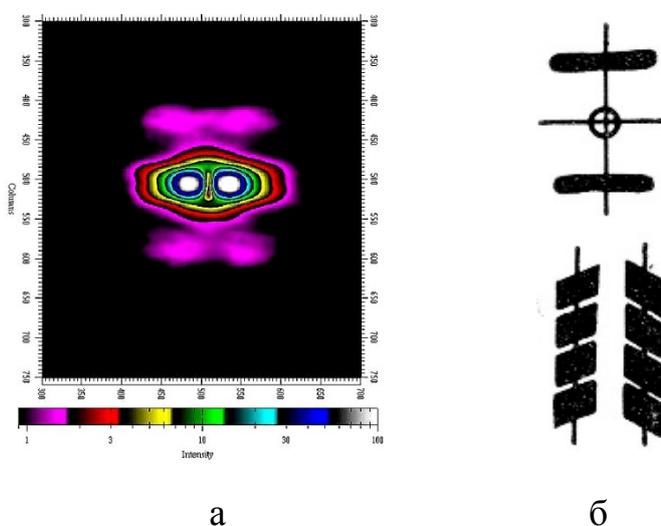


Рисунок 2.4 - 2D-распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния ПВС-волокон (а) и соответствующая ему модель пространственной структуры ориентированной фибриллы со скошенными гранями кристаллитов (б), объясняющая возникновение четырехточечного меридионального рефлекса. Оси волокон – вертикально.

Присутствующий на малоугловой дифрактограмме (рисунок 2.4а) меридиональный четырехточечный рефлекс соответствует системе, строение которой описывается моделью аморфно-кристаллической фибриллы со скошенными торцевыми гранями кристаллитов моноклинной кристаллической

фазы ПВС, а наблюдаемой экваториальное рассеяние может быть объяснено наличием в ПВС-волокнах некоторого количества вытянутых по форме пор, ориентированных в направлении оси ориентации волокон.

На основе полученных рентгенографических данных были рассчитаны значения размеров кристаллитов l_{002} в продольном и l_{101} в поперечном направлениях (рефлексы 002 и 101 , соответственно), а также величина так называемого большого периода L вдоль оси фибриллы и степень кристалличности W по фибрилле (таблица 2.2).

Таблица 2.2 - Структурные параметры комплексной технической нити Kuralon 5508-1.

| Характеристика | Единица измерения | Значение | Относительная ошибка измерения |
|--|-------------------|----------|--------------------------------|
| Продольный размер кристаллита, l_{002} | нм | 15 | $\pm 2\%$ |
| Поперечный размер кристаллита, l_{101} | нм | 10 | $\pm 2\%$ |
| Большой период, L | нм | 18 | $\pm 3\%$ |
| Степень кристалличности по фибрилле, W | % | 83 | $\pm 5\%$ |

Температура плавления ПВС-волокон, измеренная методом ДСК, составила $(232\pm 2)^\circ\text{C}$.

В качестве модификаторов процессов термостабилизации ПВС-волокон использовали гидросульфат калия KHSO_4 (ГСК) (степень чистоты ч, ГОСТ 4223-75, Лабтех, Россия) и диаммонийфосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ДАФ) (степень чистоты ч, ГОСТ 3772-74, Лабтех, Россия) без дополнительной очистки.

2.2.2. Пропитанные ПВС-волокна

Модификацию ПВС-волокон проводили способом пропитки (*синонимы* – импрегнирование, насыщение) водными растворами модифицирующих агентов

(ГСК и ДАФ), который в данной работе был реализован в «мягких» условиях, минимизирующих возможные изменения структуры исходных ориентированных волокон.

Для предотвращения усадки волокон в процессе пропитки, исходные ПВС-волокна в виде некрученной технической нити равномерно наматывали на стеклянную трубку диаметром 40 мм в один слой, фиксируя при этом концы наматываемого отрезка на поверхности трубки, что позволяло исключить усадку и потерю ориентации волокон в процессе обработки. Закрепленные на стеклянной трубке волокна помещали в термостатированную при заданной температуре ванну, содержащую водный раствор с заданной концентрацией модификатора и выдерживали в ванной определенное время, после чего волокна извлекали из ванны и сушили в воздушной атмосфере в изометрических (без усадки) условиях при выбранной температуре.

Типичная кривая кинетики пропитки ПВС-волокон с использованием ГСК в качестве модификатора, измеренная по привесу волокон, показана на рисунке 2.5.

Весовое содержание БСК, %

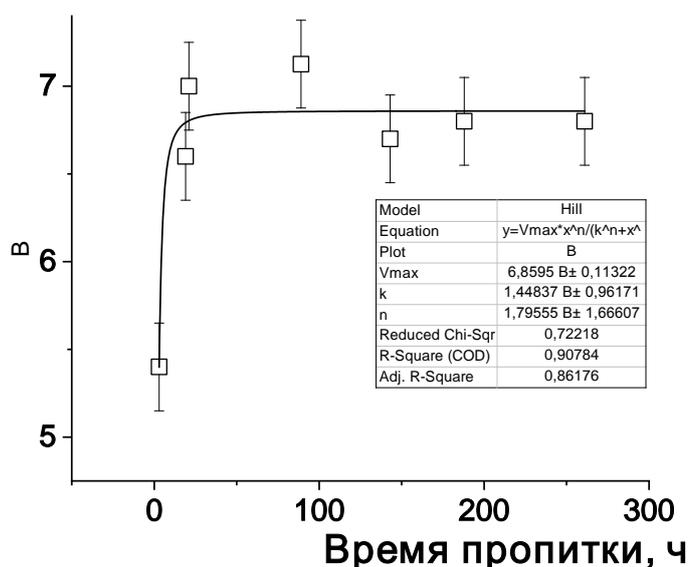


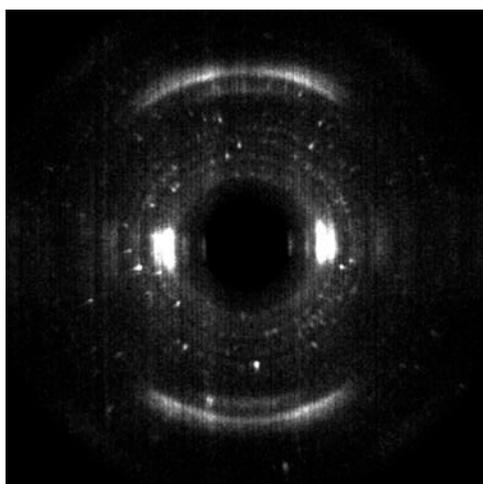
Рисунок 2.5 - Кинетика пропитки ПВС-волокон с использованием ГСК в качестве модификатора. Насыщенный раствор ГСК в воде, температура ванны 25°C.

Кинетическая кривая на рисунке 2.5 достаточно хорошо описывается функцией Хилла-Ленгмюра (обобщенная форма изотермы Ленгмюра).

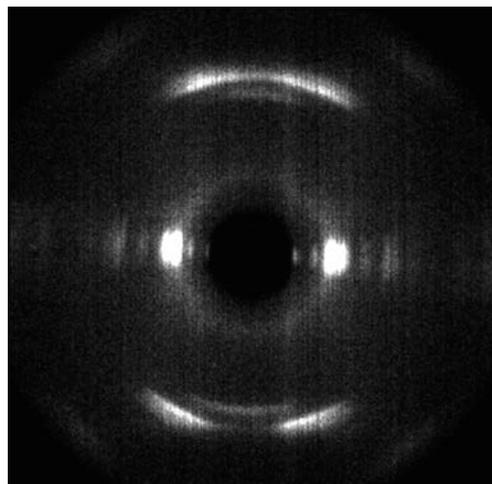
Как следует из данных на рисунке 2.5, «технологически эффективное» время пропитки в нормальных лабораторных условиях для исследуемой системы составляет в этом случае 18-20 часов.

Поскольку скорость пропитки, которую, по сути, определяет скорость диффузионных процессов, может ожидаемо увеличиваться при увеличении температуры, в данной работе в качестве «рабочей максимальной» температуры модификационной обработки была выбрана температура ванны 40°C, превышение которой уже вызывало экспериментально регистрируемую дезориентацию исходных ПВС-волокон.

В этом случае максимальный привес волокон после обработки составлял уже 34%, а не 7%, как на рисунке 2.5 при 25°C. Однако, пропитанные при 40°C ПВС-волокна, как показали рентгенографические данные (рисунок 2.6а), содержали избыточное количество ГСК в виде кристаллов (яркие точки на рентгенограмме), которые не были тонко диспергированы в структуре волокон.



а



б

Рисунок 2.6 - Фоторентгенограммы ПВС-волокон, пропитанных ГСК: а - насыщенный раствор ГСК в воде, температура ванны 40°C, охлаждение до комнатной температуры, сушка; б - после удаления избыточной соли быстрой промывкой. Оси волокон расположены вертикально.

Возможным объяснением этого артефакта является высокая растворимость ГСК в воде при повышенных температурах, что вызывает его кристаллизацию с образованием поликристаллов на поверхности волокон, пропитанных и смоченных водным раствором ГСК, при охлаждении системы до комнатной температуры (рисунок 2.7а). Для удаления избыточной соли с поверхности волокон использовали промывку дистиллированной водой в контролируемых условиях (рисунок 2.7б).

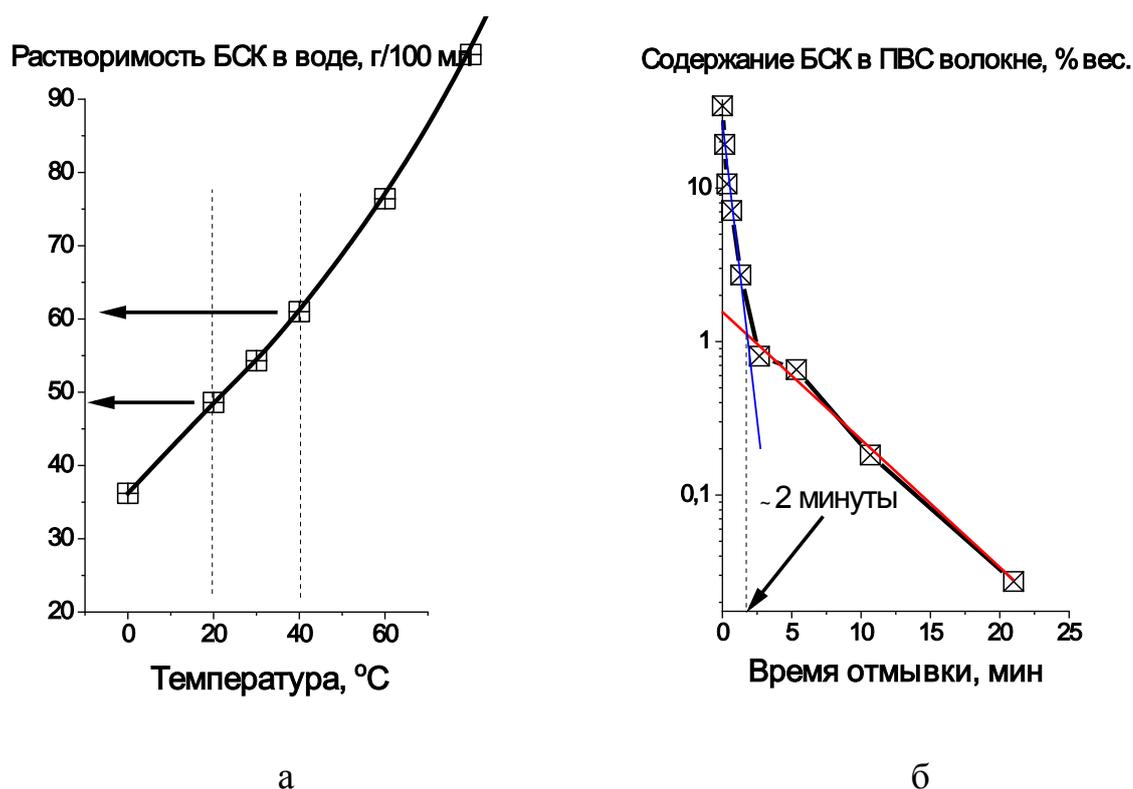


Рисунок 2.7 - а – растворимость ГСК в воде [34]; б – изменение содержания ГСК в пропитанном при температуре 40°C ПВХ-волокне в зависимости от длительности последующей промывки в дистиллированной воде при той же температуре 40°C.

Зависимость изменения содержания соли в волокне от времени промывки (рисунок 2.7б) демонстрирует наличие двух участков: быстрое уменьшение содержания соли (наиболее вероятно – растворение и удаление поликристаллов ГСК с поверхности волокон), и более медленный процесс, который, по нашему мнению, связан с удалением соли из внутренней части волокон. Из данных,

представленных на рисунке 2.7б, можно выбрать время отмывки ~ 2 мин в качестве «технологически приемлемого» времени отмывки.

После такой обработки наличие ГСК в виде поликристаллов на дифрактограмме ПВС-волокон не наблюдали (рисунок 2.6б), то есть его содержание было меньше порога чувствительности метода рентгенофазового анализа (1-2% масс.)

На основе выполненных нами серии последовательных экспериментов с контролем содержания ГСК и изменения ориентации в пропитанных волокнах, были установлены оптимальные параметры пропитки ПВС-волокон водным раствором ГСК:

- концентрация раствора ГСК в воде 15% масс.;
- температура ванны 35 °С;
- время пропитки 18 часов с постоянным перемешиванием раствора;
- отмывка избытком дистиллированной воды при комнатной температуре в течение 2 минут;
- сушка в вакуумном шкафу при 50°С до постоянной массы;
- обработка по всем стадиям проводится с сохранением исходной длины образца (усадка исключается).

Приготовленное в соответствии с описанной выше процедурой ПВС-волокно, пропитанное ГСК, являлось исходным стандартным образцом для всех его последующих термомеханических обработок, исследованных и описанных в данной работе. В последующем изложении материала данной работы, для обозначения этого стандартного образца использовано словосочетание «пропитанное ПВС-волокно» (сокращенно – **П-ПВС-волокно**).

Для более точной оценки остаточного количества ГСК в П-ПВС-волокне дополнительно использовали методы ИК-спектроскопии диффузного отражения, элементного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

На рисунке 2.8 представлены ИК-Фурье спектры диффузного отражения для исходных ПВС-волокон (спектр *а*) и П-ПВС-волокон (спектр *б*).

Появление в спектре *б* на рисунке 2.8 полосы на 621 см^{-1} и дополнительной полосы на 1112 см^{-1} (характеристические полосы гидросульфата калия) могло бы служить подтверждением наличия соли в П-ПВС-волокне. К сожалению, в немодифицированном ПВС-волокне (рисунок 2.8, спектр *а*) также присутствует sdвоенная полоса поглощения в интервале $1112\text{—}1120\text{ см}^{-1}$, которая в этом случае соответствует валентным колебаниям СО-связи в поливиниловом спирте.

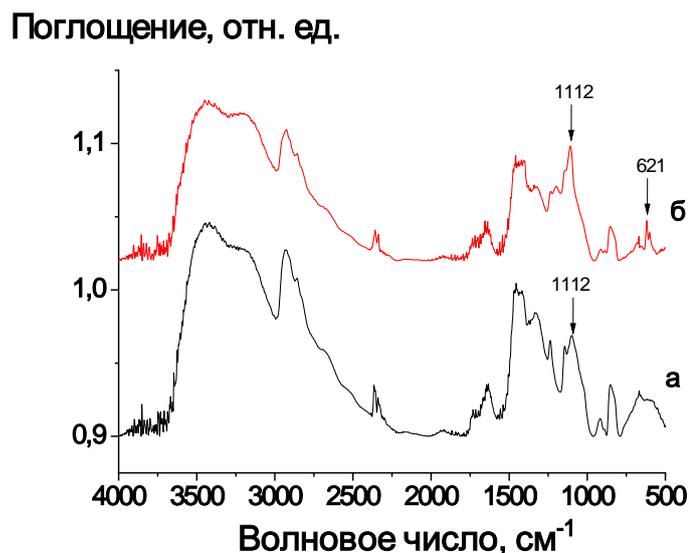


Рисунок 2.8 - ИК-Фурье спектры диффузного отражения для ПВС-волокон (*а*) и П-ПВС-волокон (*б*). Температура в измерительной кювете спектрометра $T=23^{\circ}\text{C}$.

Это обстоятельство, а также невозможность корректно нормировать спектры диффузного отражения на рисунке 2.8, не позволяет достаточно уверенно определить содержание ГСК в П-ПВС-волокне с использованием метода ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения.

Элементный анализ П-ПВС-волокон с использованием прибора Vario El Cube со стандартным анализатором в CHNS моде выявил наличие элементной серы на пороге чувствительности анализатора, что дает, в перерасчете на ГСК, 1.3% масс. его содержания в П-ПВС-волокне.

Данные РФЭС (рисунок 2.9), полученные на приборе PHI5500 VersaProbeII, показали содержание серы на поверхности П-ПВС-волокон

порядка 0.2% масс. (что соответствует 0.84% масс. в перерасчете на ГСК), наличие калия не было диагностировано.

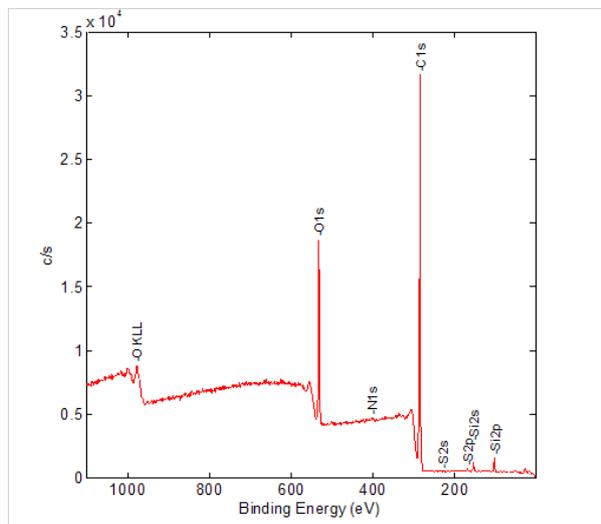


Рисунок 2.9. Рентгеновский фотоэлектронный спектр поверхности П-ПВС-волокон.

Таким образом, ни один из доступных нам методов количественного определения содержания ГСК в П-ПВС-волокне не позволил определить его с достаточной точностью. В этом случае мы были вынуждены ограничиться его оценкой «сверху», которая составляет примерно 1.5-2% масс., что следует из данных рисунка 2.7б и не противоречит данным, полученным с использованием других упомянутых выше экспериментальных методов количественного анализа.

Указанная неопределенность в определении содержания модификатора в составе П-ПВС-волокон не является критической для дальнейшего анализа результатов работы, поскольку предложенная в данной работе процедура получения П-ПВС-волокон действительно обеспечивала воспроизводимость свойств в многочисленных циклах их получения и, как будет показано дальше, ГСК расходуется на всех стадиях термостабилизации и карбонизации П-ПВС-волокон в каталитических количествах, а увеличение содержания ГСК в П-ПВС-волокнах сверх «стандартного», характерного для принятой процедуры приготовления П-ПВС-волокон, не только не приводило к заметному

увеличению прочности карбонизованного ПВХ-волокна, но и заметно снижало значение этой важной характеристики.

Для получения ПВХ-волокон, пропитанных ДАФ, которые были в дальнейшем использованы в контрольном эксперименте, использовали ту же описанную выше процедуру, что и для получения ПВХ-волокон, пропитанных ГСК.

Для целей дальнейшего сравнительного анализа (см. раздел 3.2 настоящей работы) были приготовлены образцы ПВХ*-волокон, полученные по описанной выше оптимальной температурно-временной схеме пропитки ПВХ-волокон водным раствором ГСК, но без добавления ГСК (в чистой воде).

Выводы по материалам главы 2

1. На основе серии последовательных экспериментов с контролем содержания ГСК и изменения ориентации в пропитанных волокнах, установлены оптимальные параметры пропитки ПВХ-волокон водным раствором ГСК.

Глава 3. Структурные изменения в ПВС-волокнах при их термообработке в различных условиях

3.1. Предварительная термостабилизация П-ПВС-волокон [30, 31]

Термостабилизация – необходимая и важная стадия процесса получения углеродного волокна из прекурсоров любого типа. Предварительное окисление на этой стадии облегчает последующую дегидратацию прекурсора при повышенных температурах обработки, и, что особенно важно, на стадии термостабилизации возникают предструктуры, обеспечивающие образование оптимальной структуры углерода и высокие значения физико-механических характеристик углеродного волокна.

Известно, как это показано на примере ПАН в работе [35], что превращение исходного волокна в углеродное можно осуществить, не используя предварительное окисление. Однако с практической точки зрения такой способ не представляет интереса, так как в данном случае резко возрастает продолжительность процесса и, кроме того, получаются углеродные волокна с низкими физико-механическими характеристиками.

Термообработка ориентированных ПВС-волокон при повышенных температурах, особенно вблизи их температуры плавления, сопровождается усадкой волокон и разориентацией макромолекул, в результате чего резко ухудшаются физико-механические характеристики материала. Поэтому термообработку необходимо проводить при некотором приложенном к волокну растягивающем напряжении, препятствующем разориентации макромолекулярных цепей.

Для оценки напряжений, развивающихся в ПВС-волокне при термообработке, была измерена сила сокращения волокон при их нагревании в изометрических (постоянная длина) условиях. Измерения проводили в термокамере универсальной испытательной машины “Shimadzu AGS10”.

На рисунке 3.1 показана температурная зависимость силы сокращения волокон. На основании результатов, представленных на этом рисунке, выбирали величину нагрузки на волокна на различных стадиях их термообработки.

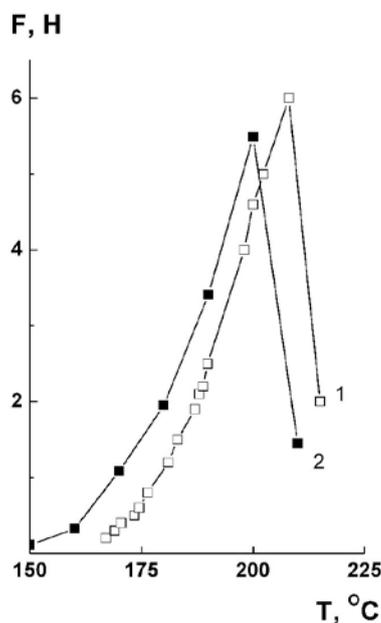


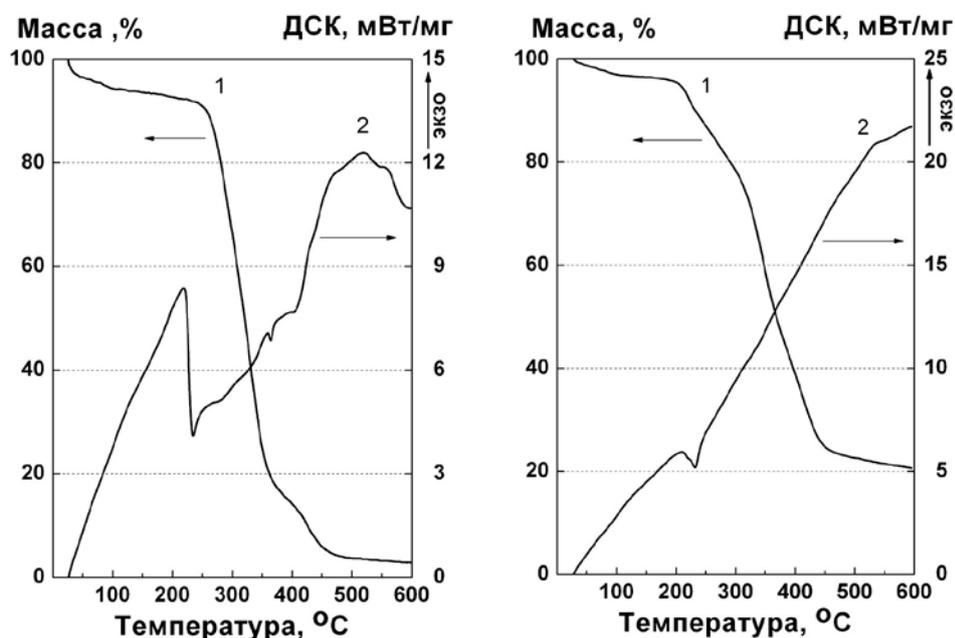
Рисунок 3.1 - Температурная зависимость силы сокращения ПВХ-волокон (1) и П-ПВС-волокон (2) при постоянной длине образца между зажимами 20 см.

Термообработку П-ПВС-волокон осуществляли в ступенчатом режиме на воздухе в лабораторной печи с принудительной конвекцией. Режимы термообработки задавали с помощью температурного контроллера. Отрезки волокон длиной 20 см закрепляли в держателе и подвергали статическому нагружению с помощью груза, величину которого подбирали из условий минимальной усадки и исключения обрыва волокон при термообработке.

Немодифицированные ПВХ-волокна могли быть обработаны до температуры не выше 230°C (температура плавления ПВХ), после чего они обрывались при любых приложенных нагрузках с последующей термической деструкцией, что являлось ожидаемым результатом для нестабилизированных волокон.

Очевидно, что для исследуемых в настоящей работе волокон на основе ПВС, как и для других типов прекурсоров углеродных материалов, выполнение предварительной термоокислительной стабилизации является необходимой стадией, обеспечивающей безобрывность волокон и возможность проведения их последующей термообработки при повышенных температурах с получением карбонизованных материалов.

Действительно, ТГА/ДСК кривые исходных ПВС-волокон (рисунок 3.2а) свидетельствуют о том, что их термообработка в воздушной среде (без предварительного термоокисления) в режиме линейного увеличения температуры сопровождается сложными теплофизическими процессами, которые развиваются выше температуры плавления материала (232°C). Отдельные волокна при этом самопроизвольно фрагментируются на мелкие части, происходит значительная потеря их массы, достигающая 95% при температуре 450°C .



а

б

Рисунок 3.2 - Кривые ТГА (1) и ДСК (2) для ПВС-волокон (а) и П-ПВС-волокон (б).

Пропитка ПВС-волокон ГСК существенно подавляет пик плавления в области 230°C (рисунок 3.2б) и заметно снижает потерю массы П-ПВС-волокон при их термообработке в тех же условиях, что и на рисунке 3.2а для исходных ПВС-волокон.

Ранее в работе [18] наблюдали подавление пика плавления ПВС и потерю термопластичности после термообработки ПВС-волокон, пропитанных солями хрома и фосфора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, что объясняли протеканием реакции дегидратации с участием гидроксильных групп, сопровождающейся межмолекулярной циклизацией. Полагаем, что подобные процессы также могут происходить и при термообработке исследуемых в настоящей работе П-ПВС-волокон. Более подробно изучение химических превращений П-ПВС-волокон при термообработке будет описано ниже.

Пропитка ПВС-волокон ГСК, как и пропитка ДАФ в цитированной выше работе, приводило к уменьшению их термопластичности в процессе последующей термообработки, но не устраняло ее полностью. Для решения данной задачи необходимо провести предварительную термостабилизацию П-ПВС-волокон.

Известно также [2], что плотностная гетерогенность исходного волокна существенно влияет на структуру и свойства конечного углеродного волокна, а именно - чем выше гетерогенность термоокисленного волокна, тем ниже прочностные свойства полученного на его основе углеродного волокна.

Таким образом, в процессе термоокисления исходных волокон необходимо подобрать такие условия, чтобы не только подавить термопластичность волокон, но и обеспечить минимальный уровень плотностной гетерогенности термостабилизированных волокон. В настоящей работе режимы термостабилизации волокон выбирали, используя метод малоуглового рентгеновского рассеяния.

Рентгенографические измерения показали, что П-ПВС-волокна характеризуются гетерогенной аморфно-кристаллической фибриллярной структурой. В процессе термообработки, в результате термоокислительных

процессов, изменяется плотность как аморфных, так и кристаллических областей фибриллярной структуры, что сопровождается изменением интенсивности малоуглового меридионального рефлекса (рисунок 3.3).

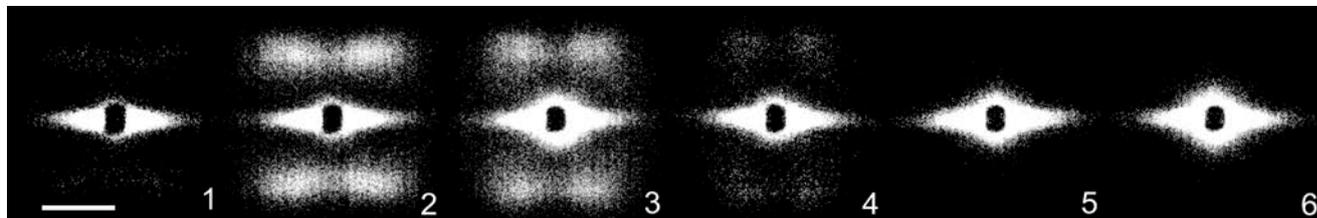


Рисунок 3.3 - 2D-малоугловые рентгенограммы П-ПВС-волокон после термообработки при 20 (1), 190 (2), 200 (3), 210 (4), 215 (5) и 240°C (6). Время обработки 1 ч. Направление вытяжки волокон – вертикально. Размер масштабной метки соответствует 0.5 nm^{-1} . Для наглядности, интенсивность дифрагированного излучения (яркость рассеяния) представлена в логарифмической шкале.

На основании данных, приведенных на рисунке 3.3, было измерено изменение интегральной интенсивности $I_{\text{инт}}$ малоуглового меридионального рефлекса П-ПВС-волокон после термообработки при разной температуре, которое представлено на рисунке 3.4.

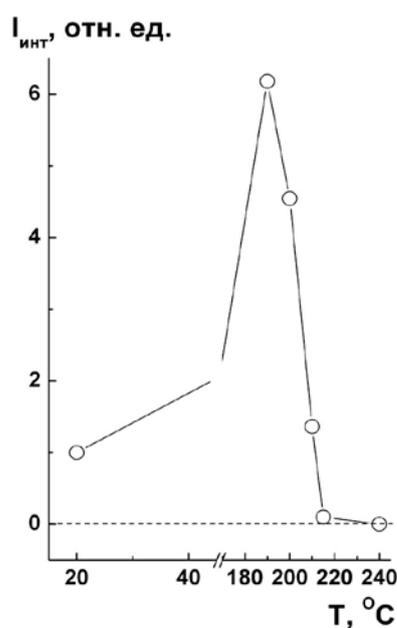


Рисунок 3.4 - Изменение интегральной интенсивности $I_{\text{инт}}$ малоуглового меридионального рефлекса П-ПВС-волокон после термообработки при разной температуре.

Видно, что первоначальный рост величины $I_{\text{инт}}$ в диапазоне температур термообработки от комнатной до 190°C , который обусловлен протеканием рекристаллизационных процессов в ориентированных волокнах при отжиге, при более высоких температурах термообработки сменяется ее падением, вплоть до полного исчезновения регистрируемой интенсивности меридионального рассеяния при температуре 215°C и выше.

Отметим, что исходные немодифицированные ПВС-волокна, обработанные при температуре исчезновения малоуглового рефлекса для П-ПВС-волокон (215°C), все еще остаются гетерогенными по структуре (рисунок 3.5).

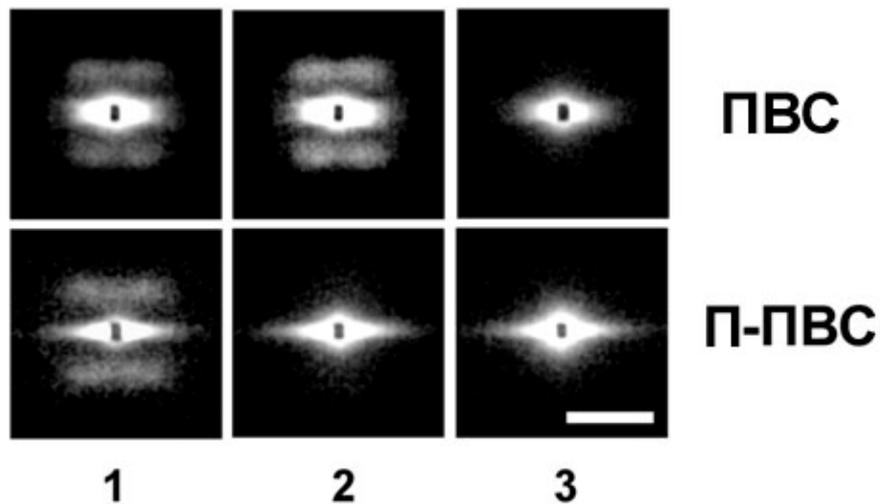


Рисунок 3.5 - $2D$ -малоугловые рентгенограммы ПВС-волокон (верхний ряд) и П-ПВС-волокон (нижний ряд) после термообработки при: 1 – 20°C , 2 – 215°C и 3 – 240°C . Время обработки $0,5$ часа. Ось волокна вертикальна. Масштабная метка соответствует $0,5 \text{ нм}^{-1}$.

Известно, что факт наличия малоуглового рефлекса на дифрактограммах, сам по себе, однозначно свидетельствует о существовании в волокне регулярного чередования областей с разной плотностью. Согласно работе [36], большие периоды в окисленных волокнах – это чередование уплотненных, вследствие окисления, аморфных участков и изначально плотных областей с кристаллической (паракристаллической) структурой. По мере увеличения

степени окисления аморфных областей и их плотности, процесс окисления волокон распространяется на весь объем волокна и захватывает кристаллические (паракристаллические) области, что, в конечном счете, приводит к гомогенизации (выравниванию разности плотностей) надмолекулярной структуры и к исчезновению малоуглового рентгеновского рефлекса.

Таким образом, процесс термоокисления исследуемых П-ПВС-волокон, как и волокон-прекурсоров карбонизованных волокон другого типа (например, ПАН-волокон [2], гидратцеллюлозных волокон [36]), является гетерогенным и начинается в межкристаллитных аморфных участках. Можно предположить, что в случае П-ПВС-волокон наблюдаемое увеличение плотности межкристаллитных аморфных участков (снижение интенсивности меридионального рефлекса) происходит за счет активного присоединения кислорода и образования карбонильных и карбоксильных групп, присутствие которых облегчает впоследствии дегидратацию ПВС и образование предструктур, необходимых для превращения карбоцепной структуры в сопряженные графитовые плоскости углеродного волокна.

Предложенная нами схема предварительной термостабилизации П-ПВС-волокон при 215°C является действительно эффективной, что следует из результатов теплофизических измерений (рисунок 3.6).

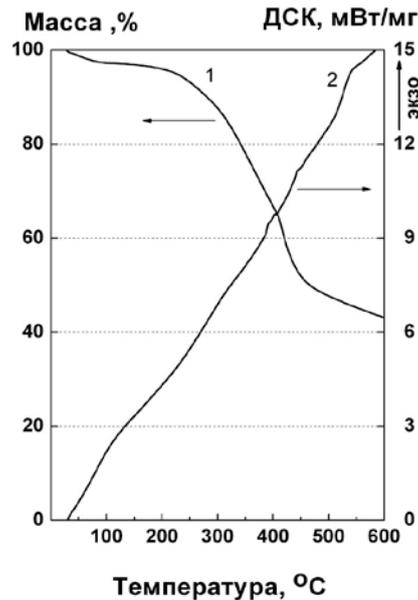


Рисунок 3.6 - Кривые ТГА (1) и ДСК (2) для П-ПВС-волокон, обработанных при 215°C.

Пик плавления (термопластичность) П-ПВС-волокон при выбранном варианте термостабилизации подавляется полностью, а выход коксового остатка составляет 48% при 500°C и 43% при 600°C от массы термостабилизированного волокна, при значении расчетной величины содержания углерода в ПВС 54.5%.

Сам кокс сохранял при этом форму волокна, хотя и не обладал высокой прочностью.

На основании всей совокупности полученных результатов, для проведения предварительной термостабилизации П-ПВС-волокон была зафиксирована следующая схема:

- термообработка в воздушной среде при 215°C;
- время обработки в течение 1 ч;
- приложение определенной растягивающей нагрузки, выбранной из условия безобрывности волокна в течение всего времени обработки при минимально возможной в этих условиях его усадке.

В дальнейшем, в качестве «стандартного» предварительно термостабилизированного исходного материала для всех последующих

термообработок при повышенных температурах использовали П-ПВС-волокна, термообработанные при 215 °С на воздухе в соответствии с зафиксированной выше схемой (далее по тексту **ПТ-ПВС-волокна**).

Исследование особенностей стадии предварительной термостабилизации ориентированных и модифицированных ПВС-волокон позволяет не только определить условия получения гомогенной структуры термостабилизированного ПВС-волокна, но и подобрать соответствующую максимально эффективную пиролитическую добавку (модификатор термоокислительной стабилизации).

Так, например, использование ДАФ в качестве такой добавки для исследуемых в настоящей работе ПВС-волокон не является оптимальным. Действительно, заметное термическое разложение ДАФ с выделением большого количества летучих веществ начинается уже при температуре его плавления 130°С (рисунок 3.7, кривая 1), то есть задолго до температуры плавления ПВС-волокон (232°С). Выделяющиеся летучие вещества приводят к образованию высокопористой волокнистой структуры, которая, по этой причине, не обладает высокой прочностью. При дальнейшей карбонизации таких волокон формируется структура низко прочного активированного углеродного волокна, и применение таких материалов обычно ограничивается лишь сорбционными процессами.

В этом отношении, ГСК является более термостабильным соединением, по сравнению с ДАФ (рисунок 3.7, кривая 2) и его применение обеспечивает высокий выход карбонизированных волокон при последующей термообработке (рисунок 3.7, кривые 3–5).

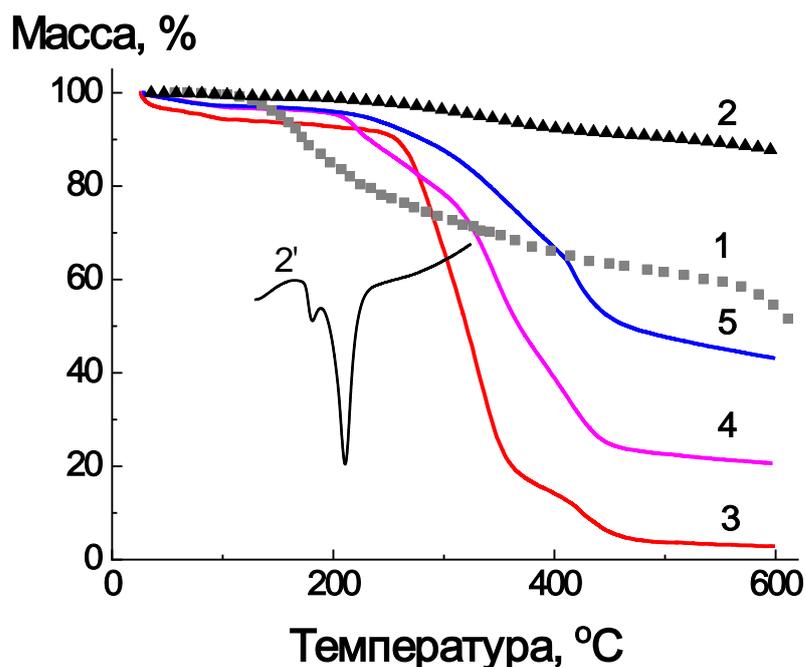


Рисунок 3.7 - Кривые ТГА: 1 — ДАФ (для сравнения); 2 — ГСК; 3 – ПВС-волокна; 4 – П-ПВС-волокна; 5 — ПТ-ПВС-волокна. На вставке 2' дополнительно представлена ДСК кривая плавления ГСК.

Известно [37], что ГСК разлагается при плавлении ($T_{\text{пл}} = 215^{\circ}\text{C}$) с выделением серной кислоты,



которая, в свою очередь, является сильным дегидратирующим агентом. По этой причине модифицированные волокна сразу после предварительной термостабилизации при 215°C приобретали темно-коричневый цвет, свидетельствующий о глубоких преобразованиях в структуре ПВС.

Наблюдаемое изменение окраски ПТ-ПВС-волокон может быть объяснено их интенсивной дегидратацией с образованием полиеновых структур, о чем свидетельствует, в частности, появление дополнительного поглощения в области 300–450 нм УФ-видимых спектров поглощения ПТ-ПВС-волокон (рисунок 3.8).

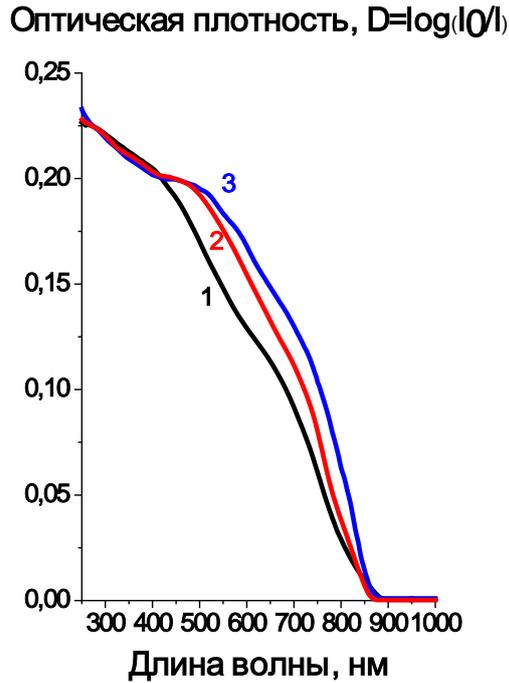


Рисунок 3.8 - Спектры поглощения в УФ-видимой области образцов термостабилизированных ПВС-волокон, полученных в разных условиях обработки: 1 (сравнительный эксперимент) – пропитка ПВС-волокон 0.1N H_2SO_4 , $T_{обр} = 215^\circ C$; 2 - пропитка ГСК, $T_{обр} = 205^\circ C$; 3 - пропитка ГСК, $T_{обр} = 215^\circ C$.

В соответствии с работой [38], это поглощение соответствует поглощению полиеновой структуры со средним числом сопряженных двойных связей, равным 6–8.

На рисунке 3.8, в качестве сравнительного примера, приведен также спектр поглощения для термостабилизированных ПВС-волокон, полученного методом «простой» пропитки ПВС-волокон 0.1N серной кислотой, который также имеет измененную окраску и демонстрирует соответствующее поглощение полиеновых структур (рисунок 3.8, спектр 1).

Однако приведенный здесь «простой» в реализации способ пропитки ПВС-волокон водными растворами серной кислоты, описанный ранее, например, в работах [17, 39] оказался неэффективен в отношении предварительной термостабилизации исследуемых ПВС-волокон. Структура волокна после такой

пропитки оставалась неоднородной, что приводило к низкому выходу коксового остатка после карбонизации ПВС-волокон.

В отличие от «простой» прямой пропитки раствором серной кислоты, в предложенном в данной работе способе использования ГСК в качестве эффективной пиролитической добавки, дегидратирующий агент (H_2SO_4) изначально находится в «скрытом законсервированном» состоянии в составе соли, и выделяется в объем волокна только при оптимальной температуре ($215^{\circ}C$), обеспечивающей необходимую однородность модифицированных волокон.

На основании всех полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод о том, что установленная нами и зафиксированная для дальнейшего применения температура обработки $215^{\circ}C$ является действительно оптимальной для предварительной термостабилизации волокон ПВС, пропитанных ГСК, поскольку она в полной мере позволяет использовать ГСК в качестве функционального сульфатирующего молекулярного контейнера, настроенного на конкретную оптимальную температуру применения.

Для выявления более тонких структурных превращений, протекающих в П-ПВС-волокнах при их термостабилизации, использовали метод ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения.

На рисунке 3.9 представлены спектры поглощения для П-ПВС-волокон и ПТ-ПВС-волокон. Измерения проводили в кювете, термостатированной при $100^{\circ}C$ для гарантированного удаления воды, адсорбированной на поверхности волокон.

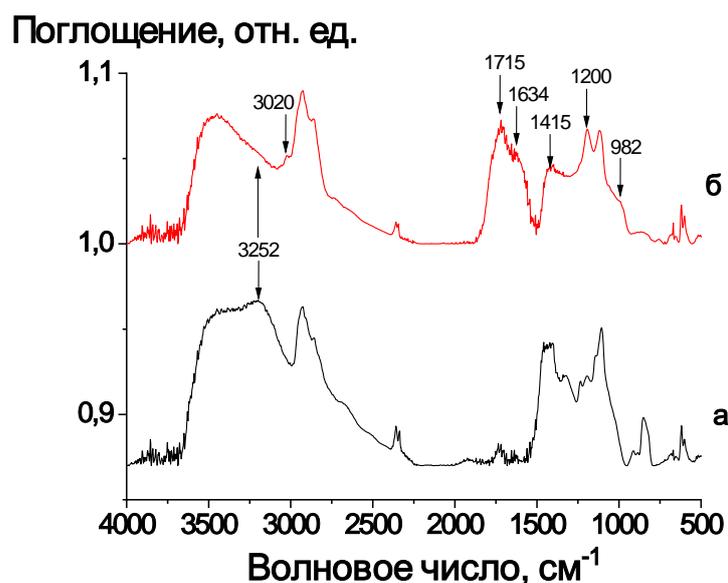


Рисунок 3.9 - ИК-Фурье спектры диффузного отражения для П-ПВС-волокон (а) и ПТ-ПВС-волокон (б). Температура в измерительной кювете спектрометра $T=100^{\circ}\text{C}$.

Качественный анализ спектров поглощения на рисунке 3.9 позволил выделить ряд важных структурных изменений, возникающих в волокнах П-ПВС-волокон при их термической стабилизации.

Существенное уменьшение оптической плотности диффузной полосы поглощения на 3252 см^{-1} (валентные колебания ОН-групп поливинилового спирта) свидетельствует об интенсивном протекании процессов дегидратации, имеющих важное значение при последующем высокотемпературном пиролизе волокон. Интенсивное поглощение на 1634 см^{-1} можно отнести к возникновению сопряженных полиеновых структур $\text{C}=\text{C}-\text{C}$, в пользу чего также свидетельствует появление полосы на 3020 см^{-1} (соответствующей валентным колебаниям СН-групп в полиеновой структуре [40]). Комбинация полос на 1200 и 1415 см^{-1} позволяет предположить образование «мостиковой» структуры типа $\text{C}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{C}$ (по некоторым данным, полоса $1187-1200\text{ см}^{-1}$ может соответствовать симметричным колебаниям SO_2 -группы в такой структуре, а полоса $1390-1415\text{ см}^{-1}$ – асимметричным колебаниям этой группы) [40]. Это предположение также согласуется с появлением «плеча» на 982 см^{-1} (колебания

вдоль связи S=O). Полосу поглощения на 1715 см^{-1} , по-видимому, следует отнести к возникновению фрагментов типа алифатических альдегидов или алифатических кетонов, образующихся при дегидратации цепи поливинилового спирта. В этом случае, для алифатических альдегидов следовало бы ожидать появление полос поглощения на 1419 см^{-1} (валентные колебания СН-групп в альдегидах) и $2730\text{—}2770\text{ см}^{-1}$ (обертоны валентных колебаний и деформационные колебания альдегидных СН-групп). К сожалению, выделить эти полосы на фоне поглощения на 1415 см^{-1} (см. выше) и широких интенсивных полос поглощения, соответствующих валентным симметричным и асимметричным колебаниям СН_2 -групп поливинилового спирта ($2840\text{--}2935\text{ см}^{-1}$) не представлялось возможным.

Вместе с тем, предположение об образовании фрагментов альдегидного типа косвенно подтверждается данными масс-спектрометрии (см. следующий раздел данной диссертационной работы), что может служить подтверждением справедливости данной гипотезы.

3.2. Термостабилизация П-ПВС-волокон [41]

Описанная выше термическая обработка П-ПВС-волокон на стадии предварительной термостабилизации при 215°C в воздушной среде, с получением ПТ-ПВС-волокон, сопровождалась их усадкой и разориентацией макромолекул, что приводило к заметному снижению значений физико-механических характеристик ПТ-ПВС-волокон, по сравнению как с ПВС*-волоконками, так и с П-ПВС-волоконками (рисунок 3.10).

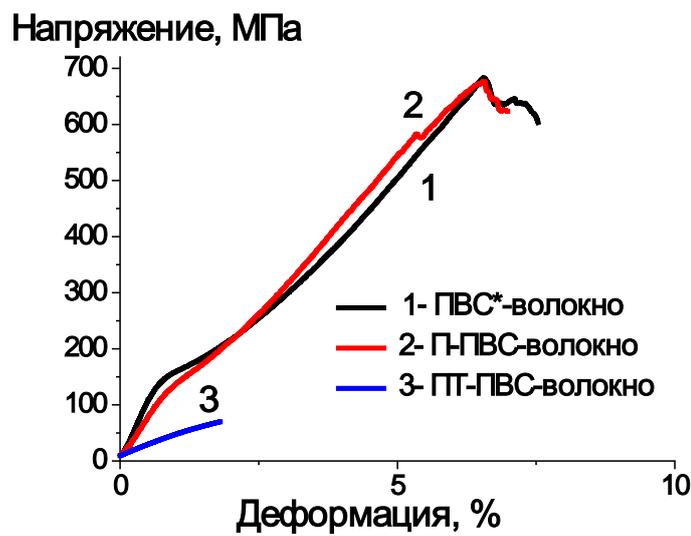


Рисунок 3.10 - Кривые «напряжение–деформация» при растяжении образцов ПВС*-волокон (1), П-ПВС-волокон (2) и ПТ-ПВС-волокон (3). Деформация при комнатной температуре.

Этот результат является достаточно общим и сопровождает практически все известные процессы термостабилизации и карбонизации ориентированных волокон, независимо от типа и химической структуры прекурсора, как это продемонстрировано и обсуждено в работе [42] на примере ПАН-волокон, используемых в качестве прекурсора для получения на их основе карбонизованных волокон (см. рисунок 3.11).

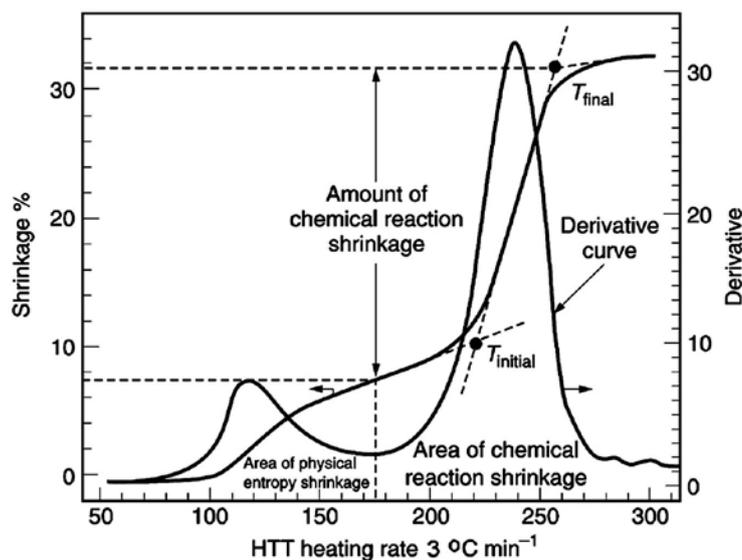


Рисунок 3.11. Зависимость усадки ориентированных ПАН-волокон от температуры обработки [42].

На подобных кривых усадки, как правило, можно выделить две температурные области. Первая (низкотемпературная) область связана с «физической» усадкой ориентированных волокон, которая происходит за счет как чисто энтропийного фактора, характерного для выпрямленных ориентированных линейных макромолекул, так и возможной рекристаллизации волокон при их термообработке. Вторая (высокотемпературная) область, которая часто вносит основной вклад в величину суммарной усадки, обусловлена «химической» усадкой за счет изменения длины химических связей в процессе химических превращений в ходе термообработки (образование сопряженных и/или циклических структур).

«Физическая» усадка волокон может быть минимизирована или полностью исключена за счет выбора соответствующего температурно-силового профиля процесса термообработки ориентированных волокон. В то же время, «химическая» усадка не может быть меньше некоторой, вполне определенной величины, определяемой изменением длины химических связей в процессе химических превращений. Попытка воспрепятствовать усадке волокна в области температур «химической» усадки приложением растягивающего

напряжения, может привести к обрыву волокна, если величина этого напряжения превзойдет максимально допустимую величину.

В связи с этим, для решения задач настоящего исследования критически важным являлся выбор соответствующей экспериментальной схемы проведения термообработки П-ПВС-волокон, которая могла бы обеспечить прецизионное управление температурно-силовым профилем процесса и минимизацию, при этом, как усадки, так и молекулярной разориентации волокон.

Всем перечисленным выше требованиям отвечала выбранная в данной работе схема термостабилизации П-ПВС-волокон, которую осуществляли в термокамере термомеханического анализатора NETZSCH TMA 402 F3 Hyperion с держателем для измерения деформации и нагрузки в режиме растяжения на воздухе. Выбранная схема являлась основной для получения большинства результатов, описываемых далее в тексте настоящей диссертационной работы.

Отметим, что приложение растягивающей нагрузки к ПВХ-волокну во процессе его термостабилизации являлось абсолютно необходимой операцией.

Действительно, без приложения растягивающей нагрузки исходные ПВХ-волокна при термообработке показывали большую (~ 40%) усадку при повышении температуры вплоть до температуры плавления ПВХ-волокон (232 °С), а при нагревании выше температуры плавления обрывались и усаживались полностью (см. штрихпунктирная кривая на рисунке 3.12, слева).

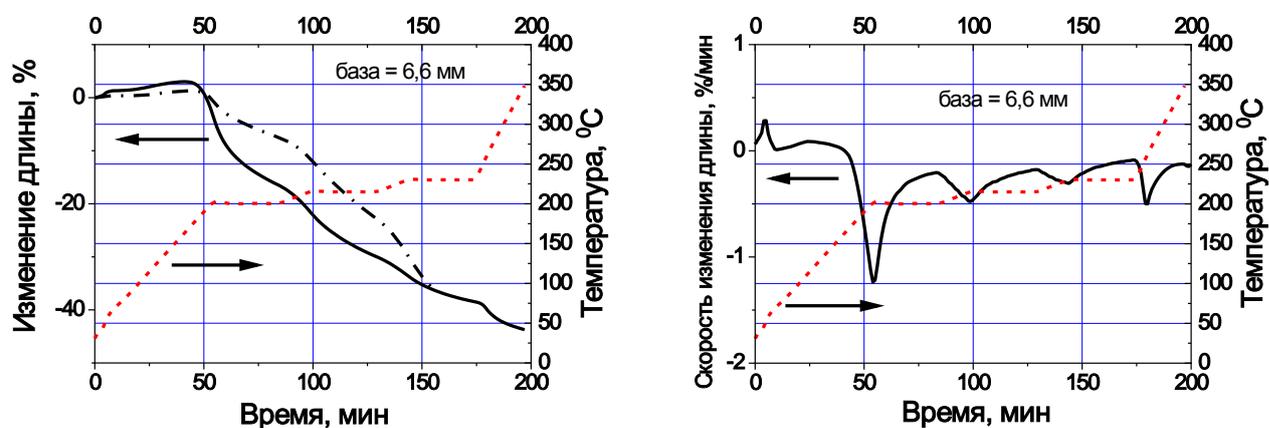


Рисунок 3.12 - Слева – изменение длины исходного ПВХ-волокна

(штрихпунктирная линия) и П-ПВС-волокна (сплошная линия) в зависимости от температуры обработки в воздушной среде (температурно-временной профиль обозначен штриховой линией). Режим свободной усадки, без приложения растягивающей силы.

Справа – скорость изменения длины П-ПВС-волокна в зависимости от температуры обработки в воздушной среде (температурно-временной профиль обозначен штриховой линией). Режим свободной усадки, без приложения растягивающей силы.

В свою очередь, модифицированные П-ПВС-волокна также сильно усаживались (~ 40%), однако не обрывались, при нагреве до 350°C без приложения растягивающей нагрузки. Наибольшая скорость усадки П-ПВС-волокна была зарегистрирована в области температур 200-235°C (см. рисунок 3.12, справа), которая включает температуру плавления 215°C для ГСК и температуру плавления 232°C для ПВС-волокна. В этой области происходила интенсивная «физическая» усадка, что приводило к разориентированию П-ПВС-волокна и, в свою очередь, к ухудшению механических характеристик волокна при его дальнейшей термообработке.

Для определения оптимального рабочего температурно-силового профиля термостабилизации П-ПВС-волокон, с приложением растягивающей нагрузки, была выбрана схема непрерывного последовательного ступенчатого нагрева волокон в воздушной среде с относительно быстрым переходом от одного изотермического режима к другому.

В качестве «опорных» температур изотермических режимов были выбраны следующие температуры:

$T_1 = 200^\circ\text{C}$ – область начала предплавления ПВС;

$T_2 = 215^\circ\text{C}$ – область плавления ГСК;

$T_3 = 230^\circ\text{C}$ – область плавления ПВС;

$T_4 = 280^\circ\text{C}$ – область «выгорания» органической составляющей ПВС;

$T_5 = 350\text{-}400^\circ\text{C}$ – область завершения термостабилизации П-ПВС.

Выбор «опорных» температур в данной работе был обусловлен известными общими рекомендациями [42] о том, что области температур

фазовых переходов и существенных структурных превращений в термостабилизируемом волокне необходимо проходить с минимально возможными скоростями нагрева, желательно – в изотермическом режиме.

Выбранная нами для решения задач данной работы длительность каждой изотермической стадии составляла 30 мин, скорость перехода от одной стадии к другой устанавливалась равной 3 град/мин, что моделировало длительность всего процесса термостабилизации в пределах технологически приемлемого времени 2-2.5 часов для стадии термостабилизации П-ПВС-волокна в условиях реального промышленного производства.

Сводные условия выбранных в данной работе режимов термостабилизации П-ПВС-волокон приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Режимы термостабилизации П-ПВС-волокон в воздушной среде.

| Стадии обработки | Начальная температура, °С | Конечная температура, °С | Скорость нагрева до конечной температуры | Продолжительность выдержки при конечной температуре |
|------------------|---------------------------|--------------------------|--|---|
| 1 | 20 | 200 | 3 град/мин | 30 мин |
| 2 | 200 | 215 | 3 град/мин | 30 мин |
| 3 | 215 | 230 | 3 град/мин | 30 мин |
| 4 | 230 | 280 | 3 град/мин | 30 мин |
| 5 | 280 | 350-400 | 5 град/мин | 1 мин |

Для оптимизации температурно-силового профиля каждой из стадий 1-5 термостабилизации, отрезки П-ПВС-волокна с измерительной базой ~6,6 мм закрепляли в держателе термокамеры, прикладывали заданную статическую нагрузку и выполняли последовательное прохождение каждой стадии (прогон) в соответствии с режимами, указанными в таблице 3. Указанную обработку для каждой стадии повторяли несколько раз, изменяя величину заданной статической нагрузки. В качестве нагрузки, оптимальной для каждой

отрабатываемой стадии термостабилизации, фиксировали величину нагрузки, при которой обрывность волокна не наблюдалась, а усадка была минимальной по величине.

После завершения оптимизации режимов текущей стадии, переходили к оптимизации следующей стадии, сохраняя оптимизированные режимы предыдущих стадий фиксированными.

Всего было выполнено более 90 индивидуальных прогонов для всех стадий 1-5 из таблицы 3, прежде чем был получен суммарный оптимальный температурно-силовой профиль для непрерывного ступенчатого процесса термостабилизации, который позволил получить для П-ПВС-волокна на выходе, при температуре обработки на последней стадии 400°C , практически нулевую усадку волокна. Полученные таким способом термостабилизированные П-ПВС-волокна, для дальнейшего изложения, будут иметь **обозначение Т-ПВС-волокна**.

Результаты последовательной оптимизации всех стадий термостабилизации П-ПВС-волокон представлены на рисунке 3.13-3.20.

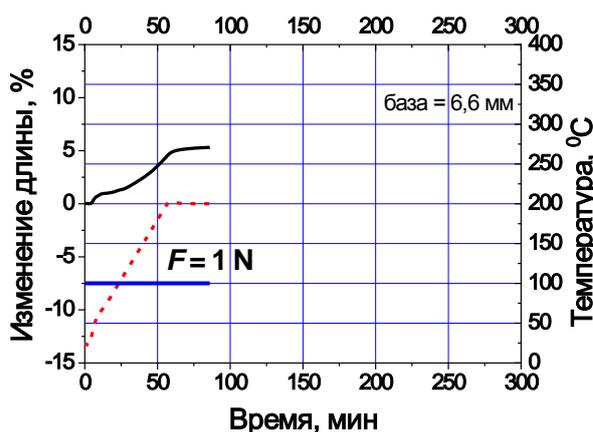


Рисунок 3.13 - Оптимальный температурно-силовой профиль для П-ПВС-волокон при нагреве до 200°C с приложением растягивающей силы $F = 1 \text{ N}$. Изменение длины волокна – сплошная линия, температурно-временной профиль – штриховая

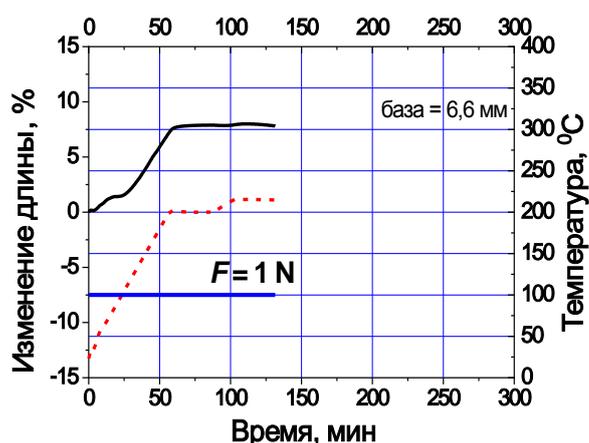


Рисунок 3.14 - То же самое, при нагреве до 215°C с приложением растягивающей силы $F = 1 \text{ N}$.

линия, горизонтальная сплошная
линия – растягивающая сила.

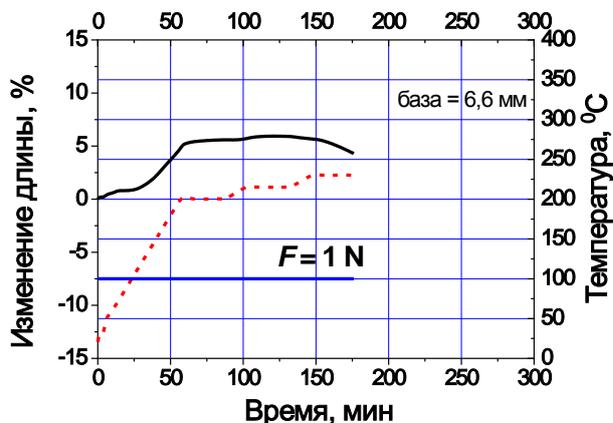


Рисунок 3.15 - То же самое, при нагреве до 230°C с приложением растягивающей силы $F = 1\text{ N}$.

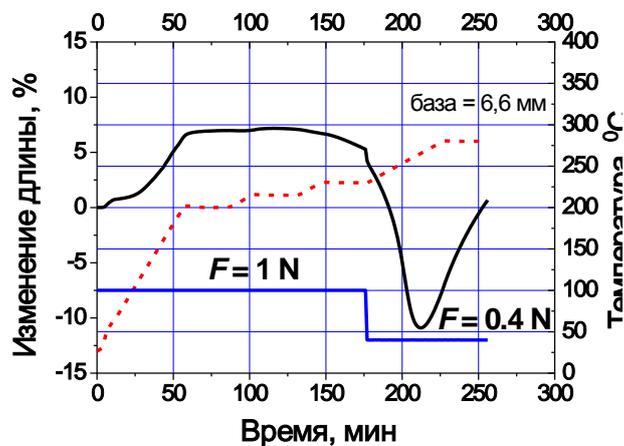


Рисунок 3.16 - То же самое, при нагреве до 280°C с приложением переменной растягивающей силы F .

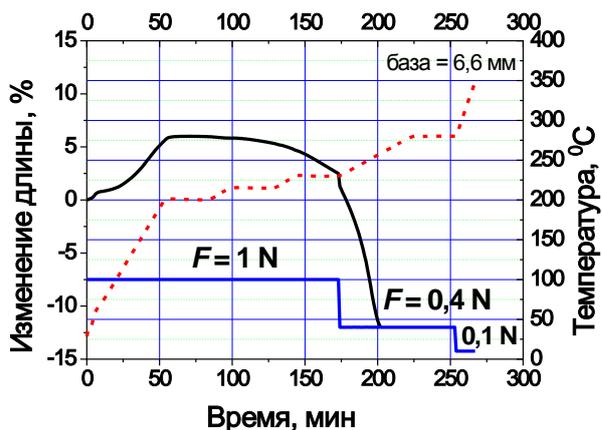


Рисунок 3.17 - То же самое, при нагреве до 350°C с приложением переменной растягивающей силы F .

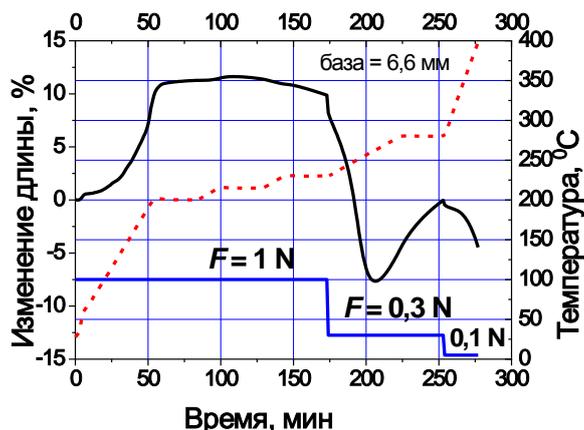


Рисунок 3.18 - То же самое, при нагреве до 400°C с приложением переменной растягивающей силы F .

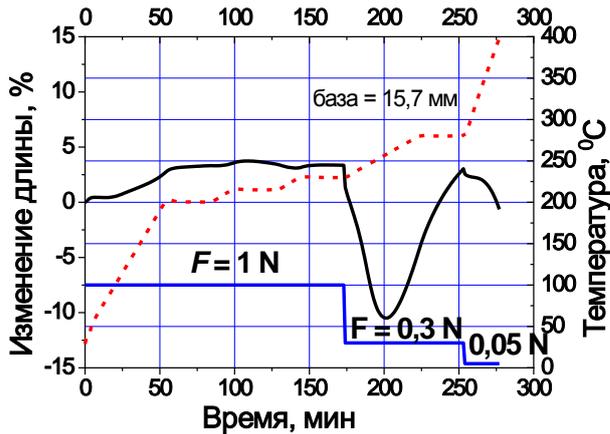


Рисунок 3.19 - Окончательно оптимизированный экспериментальный температурно-силовой профиль для температурной обработки П-ПВС-волокон до 400°C.

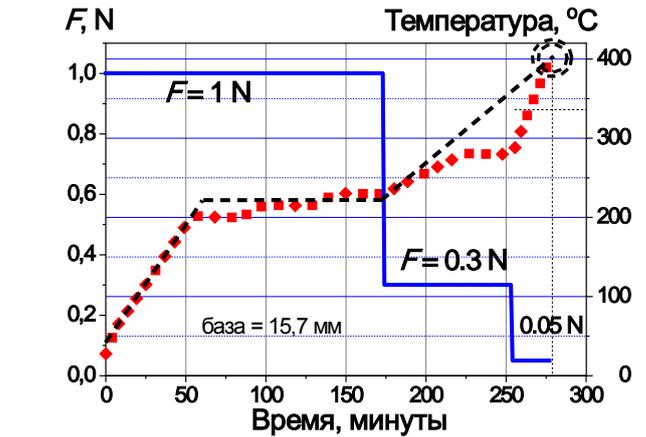


Рисунок 3.20 - Оптимизированный температурно-силовой профиль термостабилизации П-ПВС-волокон: пунктирная линия – температура (эксперимент); сплошная линия – растягивающая сила; штриховая линия – гипотетически оптимальный простейший температурно-временной профиль.

Видно, что оптимизированный экспериментальный температурно-силовой профиль (рисунок 3.20) термостабилизации П-ПВСМ-волокон получился нетривиальным, и его, по всей видимости, достаточно сложно реализовать в условиях реального производства.

Поэтому, для реальной технологии может быть предложен гипотетически оптимальный простейший «усредненный» температурно-временной профиль (рисунок 3.20), в котором присутствуют всего две стадии: нагрев до 215°C с выдержкой при данной температуре, затем относительно быстрый нагрев до 400°C и непродолжительной выдержкой при 400°C.

Интересно, что режимы первой стадии установленного нами «упрощенного» процесса термостабилизации П-ПВС-волокон, по своей сути, являются режимами получения предварительно термостабилизированных ПТ-ПВС-волокон, описанных выше в разделе 3.1. данной диссертации. Таким образом, если есть возможность независимо приготовить для лабораторных

экспериментов достаточное количество ПТ-ПВС-волокон, их можно сразу быстро нагреть в воздушной среде до 400°C и получить Т-ПВС-волокна, что существенно ускоряет в условиях лабораторного эксперимента переход к стадии **карбонизации Т-ПВС-волокон с получением карбонизованных К-ПВС-волокон** на основе Т-ПВС-волокон.

Термическая обработка ориентированных волокон П-ПВС-волокон при повышенных температурах, проводимая в соответствии с оптимальным температурно-силовым профилем (рисунок 3.20), сопровождалась существенными изменениями структуры ориентированных волокон, для анализа которых были использованы результаты, полученные с использованием метода дифракции рентгеновского излучений в больших углах (рисунок 3.21 и 3.22), ИК-Фурье-спектроскопии и масс-спектрометрии.

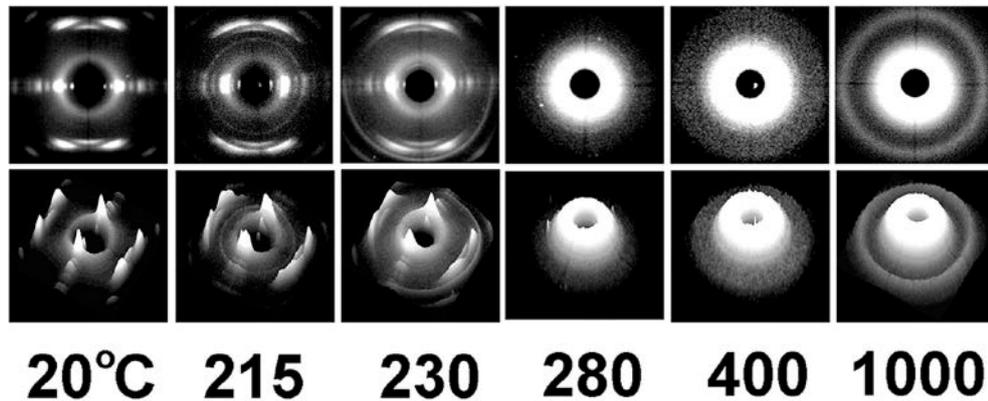


Рисунок 3.21 - 2D (верхний ряд) и 3D (нижний ряд) фоторентгенограммы в больших углах дифракции волокон ПВС (20°C) и П-ПВС-волокон после термообработки при указанных температурах (°C). Для большей детализации интенсивность рассеяния (почернения) представлена в логарифмическом масштабе. Температура обработки 1000°C приведена здесь справочно.

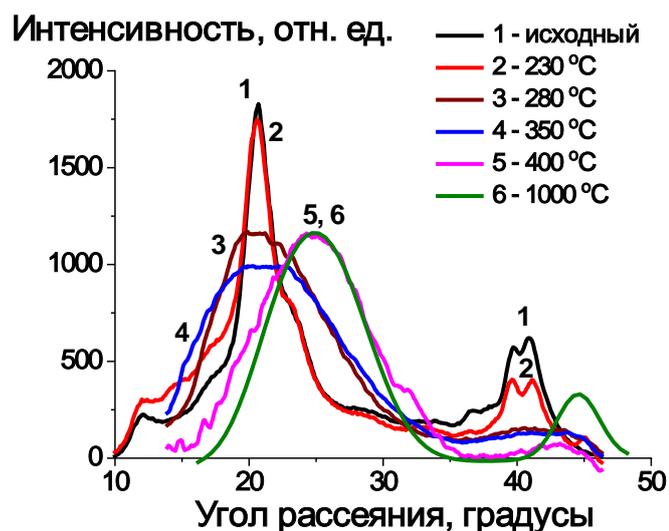


Рисунок 3.22 - Радиальное распределение интенсивности рентгеновского рассеяния в больших углах дифракции для ПВХ-волокон (1) и П-ПВХ-волокон после их термообработки при температурах 230 (2), 280 (3), 350 (4), 400 (5) и 1000°C (6). Интенсивность рассеяния проинтегрирована по азимутальному углу. Температура обработки 1000°C приведена здесь справочно.

Как следует из данных, представленных на рисунок 3.21 и 3.22, повышение температуры термообработки П-ПВХ-волокон с 215 до 350°C сопровождается дезориентацией и аморфизацией волокон.

Анализ изменения углового положения и интенсивности наиболее сильного рефлекса на рентгенограммах и дифрактограммах в больших углах рассеяния термообработанных П-ПВХ-волокон (рисунок 3.21 и 3.22) показывает, что в интервале температур 350-400°C процесс дегидратации ПВХ-волокон завершается, и начинает формироваться карбонизированная структура, которая становится более совершенной при дальнейшем повышении температуры термообработки до 1000°C.

Для оценки степени завершенности стадии термостабилизации модифицированных ПВХ волокон использовали величину, аналогичную так называемому “индексу ароматизации”, который обычно применяется для анализа структурных превращений при получении углеродных волокон из ПАН-прекурсоров [43].

В нашем случае величину индекса ароматизации A рассчитывали по соотношению

$$A = \frac{I_{002}^C}{I_{001+101+10\bar{1}+200}^{ПВС} + I_{002}^C} \times 100\%$$

где I_{002}^C - интегральная интенсивность рефлекса с индексами 002 (положение максимума при $2\theta \sim 25^\circ$) от возникающих при термообработке неупорядоченных циклических углеродных структур, $I_{001+101+10\bar{1}+200}^{ПВС}$ - суммарная интегральная интенсивность наиболее сильных рефлексов кристаллической фазы ПВС с индексами 001, 101, $10\bar{1}$ и 200 ($2\theta \sim 16.1^\circ, 19.5^\circ, 20.0^\circ$ и 22.8° , соответственно) [33].

Значения индекса ароматизации, рассчитанные в соответствии с методикой [43] из данных, представленных на рисунок 3.22, свидетельствуют о том (рисунок 3.23), что в Т-ПВС-волокнах, полученных термообработкой П-ПВС-волокнах в воздушной среде до 400°C , степень ароматизации структуры является высокой.

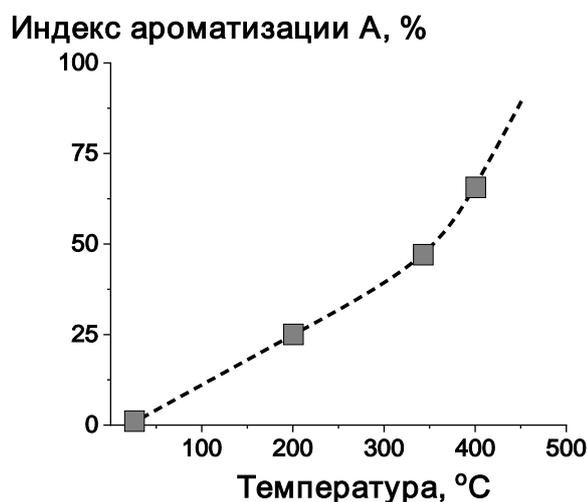


Рисунок 3.23 - Зависимость индекса ароматизации A от температуры термообработки П-ПВС-волокон.

Фоторентгенограммы (рисунок 3.20) П-ПВС-волокон после термообработки при 400 и 1000°C внешне выглядят как фоторентгенограммы

неориентированной (изотропной) структуры. Однако измеренной нами азимутальное распределение интенсивности наиболее сильного отражения 002 ($2\theta \sim 25,2^\circ$) графитовой фазы для этих образцов показало (рисунок 3.24), что карбонизированные Т-ПВС-волокна содержат, наряду с изотропным материалом, некоторую одноосную структуру, ориентированную в направлении оси ориентации исходного волокна ПВС.

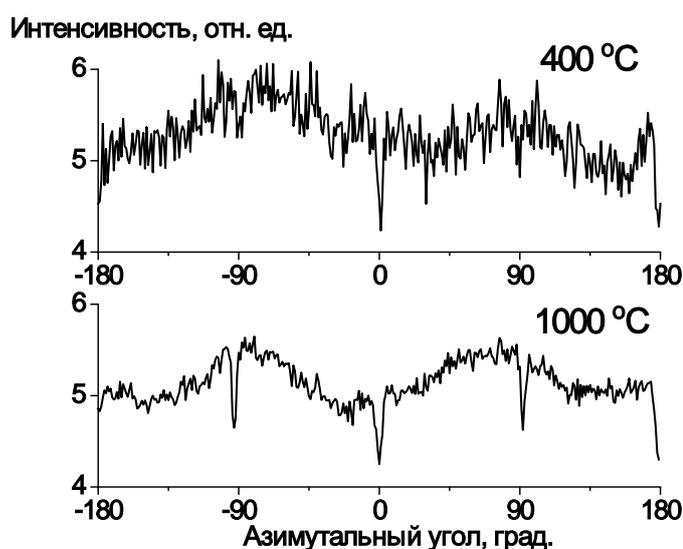


Рисунок 3.24 - Азимутальное распределение интенсивности отражения 002 графитовой фазы для Т-ПВС-волокон после термообработки при температурах 400 и 1000 °С.

На рисунке 3.25 приведены ИК-Фурье-спектры П-ПВС-волокон, измеренные при разных температурах. Полосу поглощения при 619 см^{-1} [$\delta(\text{SO}_4)$] использовали в качестве внутреннего стандарта для нормировки спектров, так как K_2SO_4 , который является [37] продуктом разложения KHSO_4 в области температур около 215°C , термически стабилен до 1069°C и, поэтому, заведомо не претерпевает никаких структурных изменений при нагревании в условиях нашего эксперимента до 350°C .

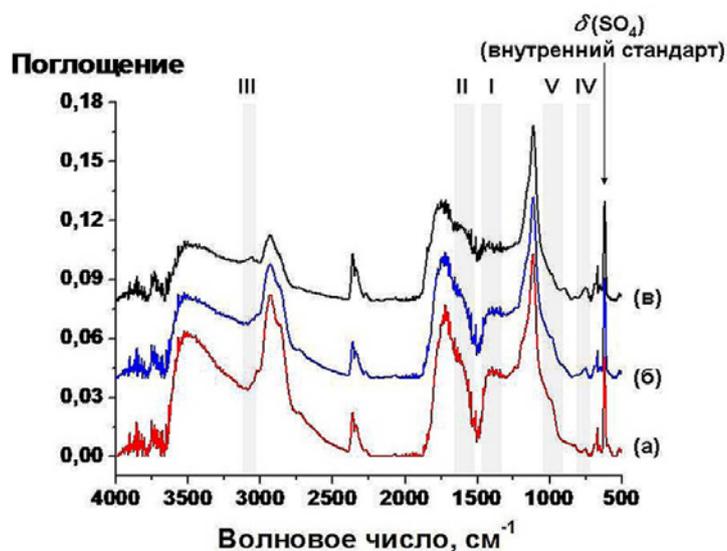


Рисунок 3.25 - ИК-Фурье-спектры П-ПВС-волокон. Температура в измерительной кювете спектрометра: 215°C (а); 280°C (б); 350°C (в).

Результаты, представленные на рисунке 3.25, свидетельствуют о том, что дегидратация ПВХ продолжается при нагревании до 350°C, так как наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения 1417-1461 см^{-1} [$\delta(\text{CH}_2)$] (область I). Однако дегидратация выше 280°C не дает дополнительного поглощения при 1640-1680 см^{-1} [$\nu(\text{-C=C-})$] (область II), что, вероятно, означает участие полиеновых последовательностей в процессах ароматизации. Об образовании ароматических структур свидетельствуют слабая полоса поглощения 3040-3100 см^{-1} [ароматические $\nu(\text{C-H})$] (область III), а также возрастающая полоса поглощения 748 см^{-1} [$\omega(\text{C-H})$] (область IV), что можно объяснить соседним колебанием водорода в замещенном бензоле. При 350°C появляется дополнительная полоса при 880-900 см^{-1} (область V), которая, вероятно, связана с $\sim 9-10$ изолированными атомами водорода в структуре алкилзамещенного антрацена [40].

Результаты ИК-Фурье-спектроскопии, указывающей на то, что П-ПВС-волокна претерпевают значительные структурные изменения во время термообработки до 350°C, находятся в качественном согласии с результатами рентгенографического анализа тех же волокон (рисунок 3.21-3.23).

Для анализа выхода летучих продуктов реакций при термообработке на воздухе П-ПВС-волокон использовали метод масс-спектрометрии (рисунок 3.26).

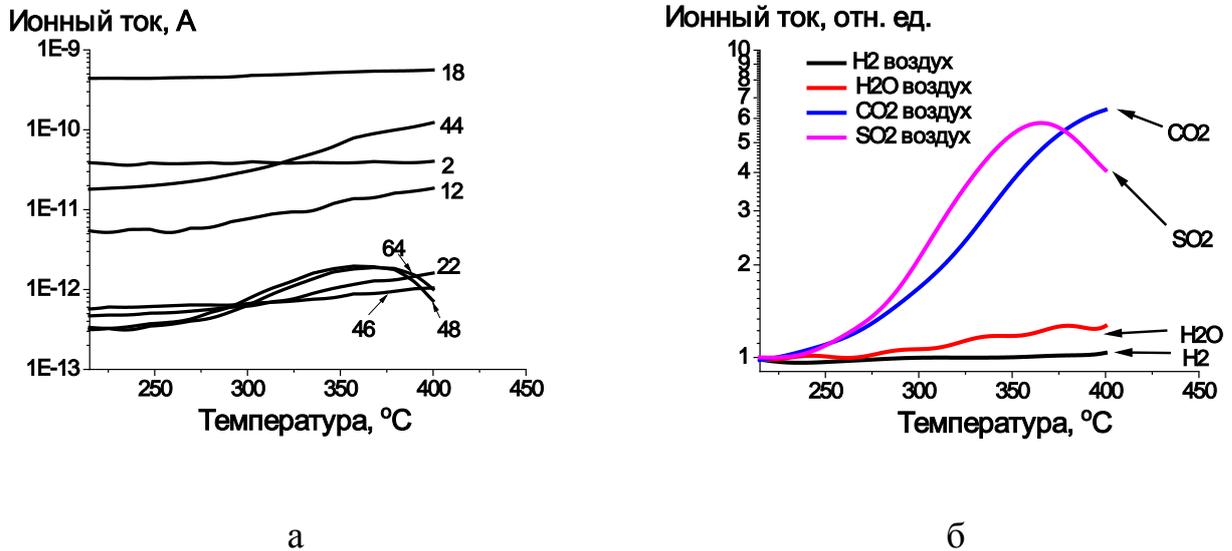


Рисунок 3.26 - Выход летучих продуктов при термообработке П-ПВС-волокон на воздухе. Скорость нагрева 10К/мин. а – экспериментальное значение ионного тока, цифры рядом с каждой кривой указывают значение m/z ; б – ионный ток нормирован на значение при 215°С.

Обнаруженные летучие продукты были идентифицированы согласно [44] как достаточно простые соединения: водород H₂ ($m/z = 2$), вода H₂O ($m/z = 18$), углекислый газ CO₂ ($m/z = 44, 22, 12$), диоксид серы SO₂ ($m/z = 64, 48$), муравьиная кислота ($m/z = 46$). Кроме того, были зафиксированы следы других соединений, таких как ацетальдегид и этилметилкетон.

Термостабилизированные Т-ПВС-волокна, полученные термообработкой волокон П-ПВС-волокон в интервале температур 215-400°С по температурно-силовому профилю с оптимизированной нагрузкой на воздухе (рисунок 3.20), использовали в качестве стабилизированного исходного материала для последующей карбонизации с получением карбонизованных **К-ПВС-волокон**.

3.3. Карбонизация ПВС-волокон [41]

3.3.1. Карбонизация ПВС-волокон после их термостабилизации в воздушной среде. Профиль воздух-воздух-аргон для стадий предварительная термостабилизация-термостабилизация-карбонизация.

Карбонизацию Т-ПВС-волокон в интервале температур 400-1000°С в условиях лабораторного эксперимента проводили в измерительной ячейке термокамеры термомеханического анализатора NETZSCH TMA 402 F1 Hyperion.

Ранее нами, на основании экспериментально определенного достаточно сложного оптимизированного температурно-силового профиля термостабилизации П-ПВС-волокон, для получения в условиях лабораторного эксперимента Т-ПВС-волокон было предложено использовать гипотетически оптимальный простейший «усредненный» температурно-временной профиль, в котором присутствуют всего две стадии: (1) нагрев до 215°С с выдержкой при данной температуре с приложением определенной растягивающей нагрузки, и (2) последующий относительно быстрый нагрев до 400°С и непродолжительной выдержкой при 400°С также с приложением определенной растягивающей нагрузки (см. рисунок 29 выше). При этом режим первой стадии установленного нами «упрощенного» процесса термостабилизации П-ПВС-волокон, по своей сути, являлся режимом получения «стандартных» предварительно термостабилизированных ПТ-ПВС-волокон, независимо установленным и описанным выше в разделе 3.1. данной диссертации.

В первой серии экспериментов карбонизацию П-ПВС-волокон до температуры 1000°С в лабораторных условиях проводили в 3 стадии.

На первой стадии, «стандартный» для всех последующих режимов термообработки образец ПТ-ПВС-волокон, готовили в лабораторной печи посредством нагрева образца П-ПВС-волокон, с приложением нагрузки 1 Н, в воздушной среде от комнатной температуры до 215°С со скоростью нагрева

3°C/мин, с последующим выдерживанием образца при 215°C в течение 60 мин, после чего образец охлаждали до комнатной температуры. Длина приготовленного таким образом образца ПТ-ПВС-волокон составляла около 200 мм. Свод условий приготовления ПТ-ПВС-волокон приведен в таблице 3.2.

На второй стадии, от приготовленного образца ПТ-ПВС-волокон отрезали часть, длина которой была достаточна для его заправки в держатель измерительной ячейке термокамеры термомеханического анализатора NETZSCH TMA 402 F1 Hyperion, технические характеристики которого позволяли использовать для последующей термообработки образцы, рабочая длина которых не превышала 16 мм. Нагрев образца ПТ-ПВС-волокон, в описываемом в данном разделе эксперименте, проводили в воздушной среде с приложением нагрузки 0.1 Н от комнатной температуры до температуры 400°C со скоростью нагрева 6°C/мин, с последующим выдерживанием образца при 400°C в течение 60 мин, после чего образец охлаждали до комнатной температуры, открывали термокамеру и проводили инспекцию полученного образца Т-ПВС-волокон. В случае отсутствия артефактных обрывов монофиламентов комплексной нити, переходили к третьей стадии термообработки.

На третьей стадии, образец Т-ПВС-волокон, приготовленный на второй стадии, нагревали без приложения растягивающей нагрузки в ячейке термокамеры ТМА в атмосфере аргона от комнатной температуры до 1000°C со скоростью нагрева 10°C/мин, с последующими выдерживанием образца при 1000°C в течение 5 мин, после чего образец охлаждали до комнатной температуры.

Таким способом был получен карбонизованный образец К1-ПВС-волокон.

Свод условий приготовления К1-ПВС-волокон приведен в таблице 3.2. Температурно-временной профиль 215-400-1000°C (воздух-воздух-аргон) приготовления образца К1-ПВС-волокон представлен на рисунке 3.27.

Таблица 3.2 - Условия и параметры режимов термостабилизации и карбонизации ПВС-волокон.

| Параметры | ПТ-ПВС | К1-ПВС |
|-------------------|--------|------------|
| Термостабилизация | | |
| T^a , °C | 215 | 400 |
| v_h^b , °C/мин | 3 | 6 |
| t^c , ч | 1 | 1 |
| Газовая среда | воздух | воздух |
| Нагрузка, Н | 1 | 0.1 |
| Оборудование | печь | ячейка ТМА |
| Карбонизация | | |
| T^a , °C | | 1000 |
| v_h^b , °C/мин | | 10 |
| t^c , ч | | 0.1 |
| Газовая среда | | аргон |
| Нагрузка, Н | | - |
| Оборудование | | ячейка ТМА |

где: T^a - конечная температура обработки; v_h^b - скорость нагрева до температуры T^a ; t^c - время обработки при температуре T^a .

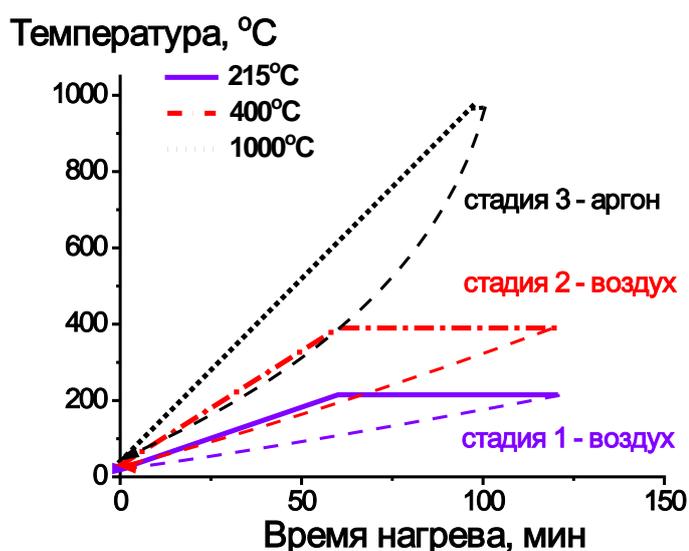


Рисунок 3.27 - Температурно-временной профиль 215-400-1000°C (воздух-воздух-аргон) получения карбонизованного образца К1-ПВС-волокон.

К сожалению, выход (коксовый остаток) полученного таким способом карбонизованного образца К1-ПВС-волокон оказался невысоким (не более 10% от веса исходного П-ПВС-волокна), а сами К1-ПВС-волокна оказались дефектными (см. рисунок 3.28а) и низко прочными (14 МПа, см. рисунок 3.29).

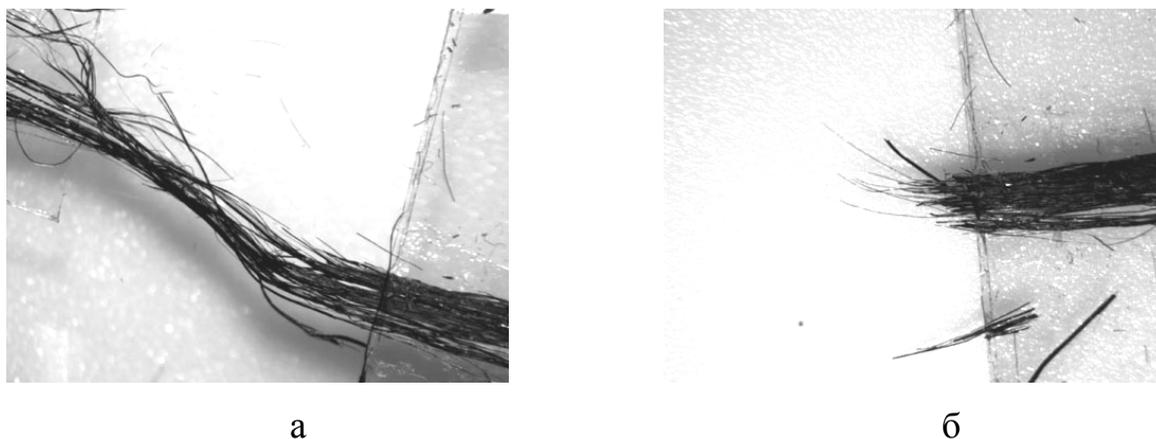


Рисунок 3.28 - Оптические фотографии К1-ПВС-волокон до (а) и после (б) испытаний на разрыв.

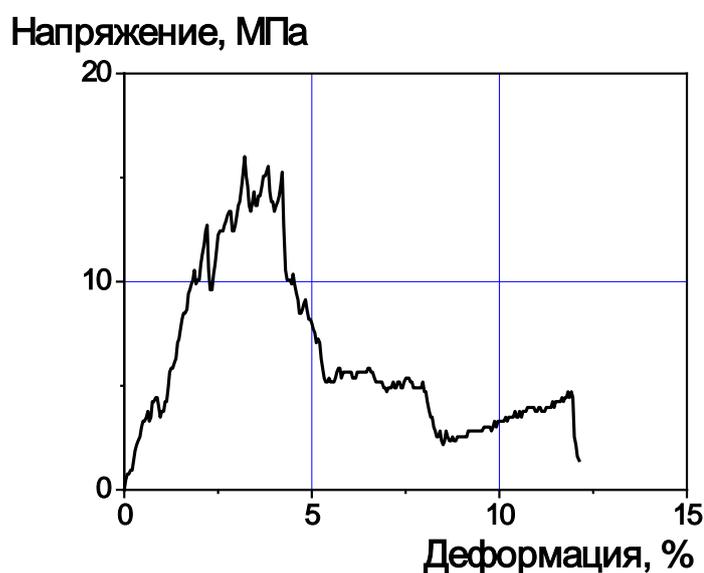


Рисунок 3.29 - Деформационная кривая образца К1-ПВС-волокон.

Анализ полученных результатов позволил предположить две возможные и наиболее простые причины низких значений упруго-прочностных характеристик, которые были получены для образца К1-ПВС-волокон.

Первая возможная причина является, по своей сути, артефактным эффектом, поскольку конструкция использованного нами держателя измерительной ячейки термокамеры термомеханического анализатора не в полной мере соответствовала требованиям обеспечения бездефектного и надежного закрепления ориентированных образцов в ячейке (керамические губки зажимов, керамические крепежные винты, необходимость закрепления образцов в виде петли с узлом, малая величина рабочей длины образца и т.п.), что, так или иначе, травмировало образцы, и могло приводить, в итоге, к низкому выходу карбонизованного волокна с низкой прочностью.

Вторая, известная и хорошо исследованная [2] причина, могла быть связана с тем, что стадия термостабилизации (предкарбонизации) самых различных волокон-прекурсоров для получения углеродного волокна всегда сопровождается протеканием двух основных конкурирующих химических процессов: (1) - дегидратации с образованием полиеновых структур, внутримолекулярных и межмолекулярных циклических структур, приводящие к упрочнению карбонизованного материала и (2) - термоокисления, которые приводят к деструкции макромолекул полимера.

Очевидно, что процессы деструкции макромолекул на стадии термостабилизации могут являться основной причиной снижения выхода карбонизованных волокон и потери их прочности при последующей высокотемпературной обработке на стадии карбонизации.

Для исследования первой возможной причины выявленной низкой прочности образца К1-ПВС-волокон, его получение было выполнено повторно с изменением, прежде всего, рабочей длины образца.

Как и выше, карбонизацию П-ПВС-волокон до температуры 1000°C и проводили в 3 стадии.

На первой стадии использовали такой же «стандартный» образец ПТ-ПВС-волокон, как и в предыдущем случае. Длина приготовленного таким образом образца ПТ-ПВС-волокон составляла около 200 мм.

На второй стадии, длинный образец ПТ-ПВС-волокон помещали в лабораторную нагревательную печь, прикладывали нагрузку 0.1 Н и нагревали в воздушной среде от комнатной температуры до температуры 400°C со скоростью нагрева 10°C/мин, с последующим выдерживанием образца при 400°C в течение 30 мин, после чего образец охлаждали до комнатной температуры.

На третьей стадии, для проведения карбонизации термостабилизированного таким способом образца ПВС-волокон, использовали возможности опытного стенда карбонизации АО «ВИИГрафит»⁵.

Соответствующие режимы карбонизации термостабилизированных образцов ПВС-волокон можно было охарактеризовать в этом случае следующим образом: нагрев без приложения растягивающей нагрузки в атмосфере аргона от 400°C до 1000°C со скоростью нагрева 10°C/мин, с последующим выдерживанием образца при 1000°C в течение 30 мин, после чего образец охлаждали до комнатной температуры.

Таким способом был получен карбонизованный образец К2-ПВС-волокон.

Свод условий приготовления К2-ПВС-волокон приведен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Условия и параметры режимов термостабилизации и карбонизации ПВС-волокон.

| Параметры | ПТ-ПВС | К1-ПВС | К2-ПВС |
|-------------------|--------|------------|--------|
| Термостабилизация | | | |
| T^a , °C | 215 | 400 | 400 |
| v_h^b , °C/мин | 3 | 6 | 10 |
| t^c , ч | 1 | 1 | 0.5 |
| Газовая среда | воздух | воздух | воздух |
| Нагрузка, Н | 1 | 0.1 | 0.1 |
| Оборудование | печь | ячейка ТМА | печь |

⁵ Автор искренне благодарит д.т.н. Н.Ю. Бейлину (АО «НИИГрафит») за содействие в организации проведении экспериментов по карбонизации ПВС-волокон.

| Карбонизация | | | |
|------------------|--|------------|---------------|
| T^a , °C | | 1000 | 1000 |
| v_h^b , °C/мин | | 10 | 10 |
| t^c , ч | | 0.1 | 0.5 |
| Газовая среда | | аргон | аргон |
| Нагрузка, N | | - | - |
| Оборудование | | ячейка ТМА | опытный стенд |

где: T^a - конечная температура обработки; v_h^b - скорость нагрева до температуры T^a ; t^c - время обработки при температуре T^a .

Выход (коксовый остаток) полученного таким способом карбонизованного образца К2-ПВС-волокон оказался заметно выше, по сравнению с образцом К1-ПВС-волокон, а его разрывная прочность выросла с 14 до 125 МПа (рисунок 3.30).

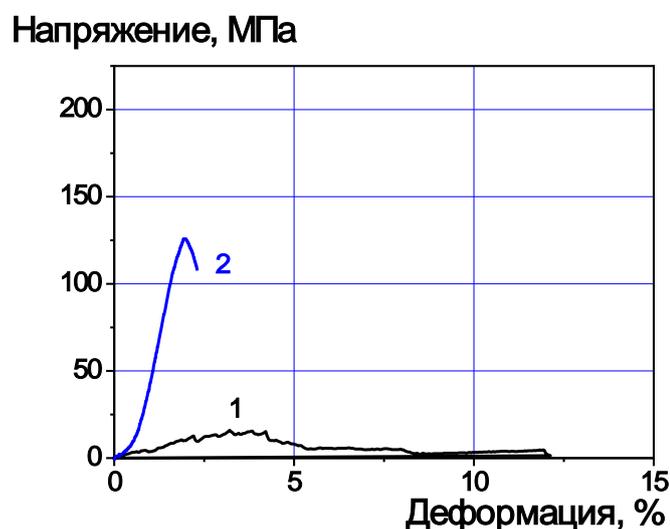


Рисунок 3.30 - Деформационные кривые образцов К1-ПВС-волокон (1) и К2-ПВС-волокон (2).

Таким образом, реализованная в описанном выше эксперименте возможность устранения дополнительной дефектизации (изгибы, надломы и т.д.) на всех стадиях термообработки ПВС-волокон действительно способствует

существенному повышению прочности карбонизованных ПВХ-волокон, что, в общем-то, является хорошо известным и ожидаемым результатом.

С другой стороны, возможность минимизации протекания деструктивных процессов на стадии предкарбонизации, например, посредством изменения состава газовой среды, в которой проводится термообработка волокон, являлась не столь очевидной, что потребовало дополнительного исследования, результаты которого изложены ниже.

3.3.2. Карбонизация ПВХ-волокон после их термостабилизации в инертной среде. Профиль воздух-аргон-аргон для стадий предварительная термостабилизация-термостабилизация-карбонизация.

Во второй серии экспериментов карбонизацию П-ПВХ-волокон до температуры 1000°C в лабораторных условиях проводили также в 3 стадии, как и в первой серии экспериментов, описанных выше.

На первой стадии, «стандартный» для всех последующих режимов термообработки образец ПТ-ПВХ-волокон, готовили в лабораторной печи посредством нагрева образца П-ПВХ-волокон, с приложением нагрузки 1 Н, в воздушной среде от комнатной температуры до 215°C со скоростью нагрева 3°C/мин, с последующими выдерживанием образца при 215°C в течение 60 мин, после чего образец охлаждали до комнатной температуры. Длина приготовленного таким образом образца ПТ-ПВХ-волокон составляла около 200 мм. Свод условий приготовления ПТ-ПВХ-волокон приведен в таблице 3.3.

На второй стадии, от приготовленного образца ПТ-ПВХ-волокон отрезали часть, длина которой была достаточна для его заправки в держатель измерительной ячейки термокамеры термомеханического анализатора NETZSCH TMA 402 F1 Hyperion. Нагрев образца ПТ-ПВХ-волокон, в описываемом в данном разделе эксперименте, проводили в среде аргона с приложением нагрузки 0.1 Н от комнатной температуры до различных температур, вплоть до 400°C со скоростью нагрева 6°C/мин, с последующим выдерживанием образца при конечной температуре в течение 60 мин, после

чего образец охлаждали до комнатной температуры, открывали термокамеру и проводили инспекцию полученного образца Т-ПВС-волокон. В случае отсутствия артефактных обрывов монофиламентов комплексной нити, переходили к третьей стадии термообработки.

На третьей стадии, образец Т-ПВС-волокон, приготовленный на второй стадии, нагревали без приложения растягивающей нагрузки в ячейке термокамеры ТМА в атмосфере аргона от комнатной температуры до 1000°C со скоростью нагрева 10°C/мин, с последующим выдерживанием образца при 1000°C в течение 5 мин, после чего образец охлаждали до комнатной температуры.

Таким способом были получены карбонизованные в инертной среде образцы ПВС-волокон.

Температурно-временной профиль 215-400-1000°C (воздух-аргон-аргон) приготовления типичного образца карбонизованных в инертной среде ПВС-волокон представлен на рисунке 3.31.

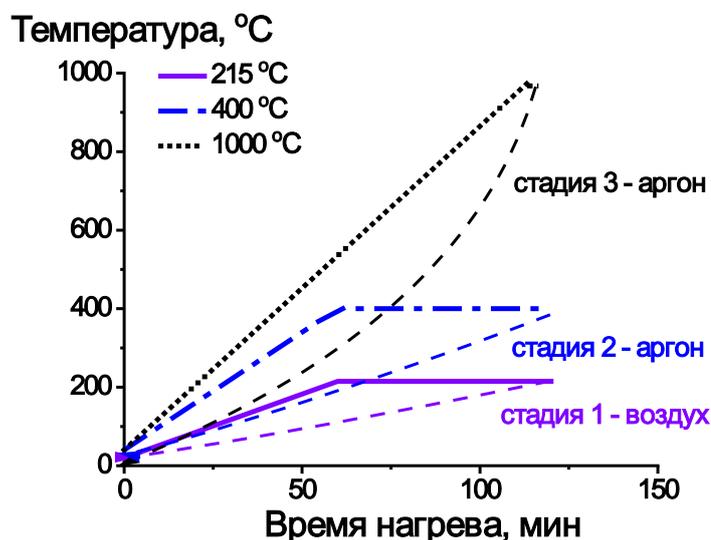


Рисунок 3.31 - Температурно-временной профиль 215-400-1000°C (воздух-аргон-аргон) получения карбонизованного в инертной среде образца ПВС-волокон.

Выход (коксовый остаток) полученного таким способом карбонизованных в инертной среде образцов ПВС-волокон оказался достаточно высоким и

практически значимым. По этой причине, протекающие при такой обработке химические и структурные превращения были изучены более подробно.

На рисунке 3.32а приведены результаты сравнительных измерений ТГА–ДСК, выполненные для образца П-ПВС-волокон при его нагревании до 600°C в среде воздуха и аргона.

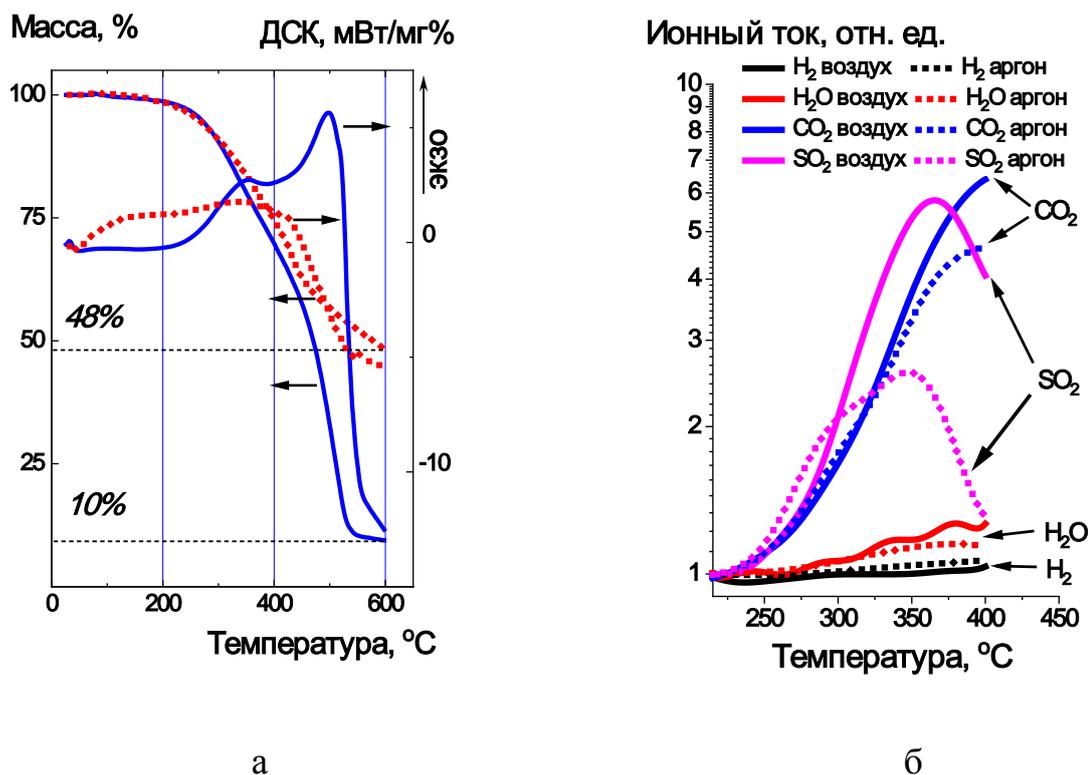


Рисунок 3.32 - а – Кривые ТГА и ДСК для образца П-ПВС-волокон, измеренные при нагревании до 600°C в среде воздуха (сплошные линии) и аргона (пунктирные линии). б - Выход летучих продуктов при термообработке П-ПВС-волокон в среде воздуха (сплошные линии) и аргона (пунктирные линии). Скорость нагрева 10К/мин. Ионный ток каждого продукта нормирован на значение при 215°C.

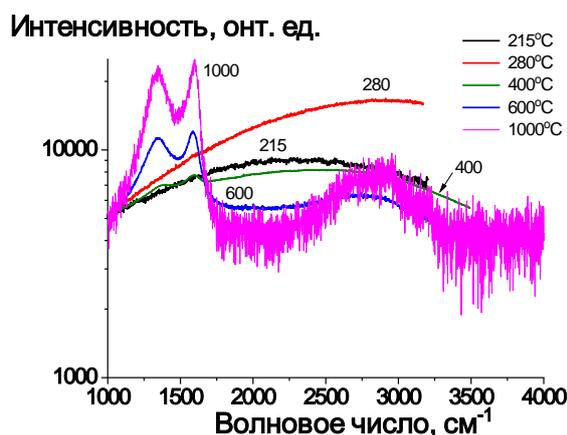
Видно, что термообработка П-ПВС-волокон в среде аргона сопровождается существенно меньшими экзотермическими эффектами и дает намного более высокий выход коксового остатка (48%, при теоретическом содержании углерода 55% в структуре ПВС), по сравнению с термообработкой в воздушной среде (10%).

В свою очередь, данные масс-спектрометрии (рисунок 3.32б) показывают, что термическая обработка П-ПВС-волокон в среде инертного газа заметно снижает, при прочих равных условиях, выход летучих продуктов деструкции, что, несомненно, должно способствовать повышению предела прочности карбонизированного волокна, термостабилизированного в инертной атмосфере, по сравнению с термообработкой в воздушной среде.

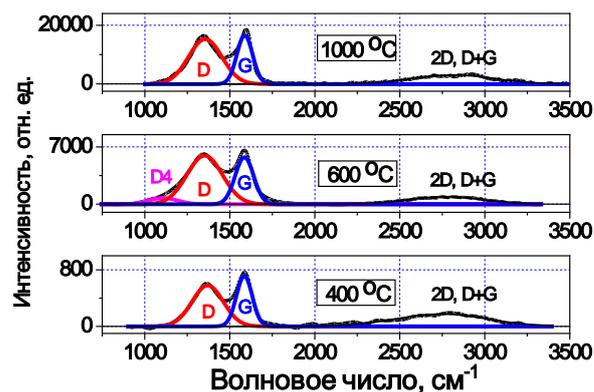
Наблюдаемый высокий выход коксового остатка для карбонизированных ПВС-волокон, термостабилизация которых была выполнена в инертной среде, позволил наработать в контролируемых условиях измерительной ячейки термокамеры ТМА представительную серию образцов, пригодных для последующего структурного анализа, карбонизация которых была проведена при различных температурах.

В качестве метода структурного анализа, для решения задач настоящего исследования, использовали неразрушающий метод рамановской спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния - КР) света, который является быстрым и информативным методом получения структурной информации с высоким разрешением для углеродных материалов [45, 46]

На рисунке 3.33 представлены спектры КР образцов ПВС_волокон, карбонизированных при различных температурах (температура последней стадии термообработки) в инертной среде.



а



б

Рисунок 3.33 - Спектры КР образцов ПВС-волокон, карбонизованных при различных температурах в инертной среде: а – интенсивность рассеяния, нормализованная на интенсивность при значении волнового числа 1000 см^{-1} ; б - интенсивность рассеяния после вычитания фонового рассеяния.

Видно, что в спектрах КР исследованных образцов присутствуют несколько характеристических пиков, интенсивность которых зависит от температуры карбонизации, отнесение которых можно выполнить, например, в соответствии с работой [47]: пик G (1580 см^{-1}), обусловленный деформацией валентных связей всех пар атомов углерода с sp^2 -гибридизацией как в циклических, так и линейных полиеновых структурах; пик D (1350 см^{-1}), связанный с “дыхательной” колебательной модой атомов углерода с sp^2 -гибридизацией в циклических структурах; пик 2D (2690 см^{-1}) – второй порядок (обертон) пика D; составной пик D + G (2940 см^{-1}).

Согласно общепринятым представлениям [45-49], спектры КР, представленные на рисунок 3.33, являются характерным для углеродных материалов с “высокой” плотностью дефектов, структура которых является промежуточной между нанокристаллическим графитом и “аморфным” углеродом с sp^2 -гибридизацией атомов.

Представленные на рисунке 3.33б спектры КР карбонизованных ПВС-волокон выглядят, на первый взгляд, почти идентичными друг другу, с одинаковыми спектральными параметрами (положением полос, полной

шириной на полувысоте и соотношением интенсивностей). Однако более детальный анализ этих спектров позволяет отметить два важных, для дальнейшего обсуждения, обстоятельства.

Во-первых, интегральная интенсивность характеристических пиков на спектрах КР карбонизованных ПВХ-волокон значительно возрастает при повышении температуры карбонизации от 400 до 1000°C. С учетом одинаковых спектральных параметров для всех зарегистрированных спектров, это означает, что формирование углеродной структуры в ПВХ-волокнах носит выраженный интенсивный, а не экстенсивный характер. Иными словами, в процессе карбонизации образуются одни и те же само подобные области углеродного упорядочения в структуре карбонизованных ПВХ-волокон, количество которых возрастает с повышением температуры карбонизации.

Во-вторых, в спектре КР ПВХ-волокон, карбонизированных при 600°C, присутствует полоса D4 при $\sim 1120 \text{ см}^{-1}$, которую обычно относят к полиенам [50] или трансполиацетиленам [51].

Эти два наблюдения являются важными для последующего обоснования схемы химического превращения при карбонизации волокон ПВХ, которая будет представлена ниже в данной работе.

Как и в случае карбонизации ПВХ-волокон после их термостабилизации в воздушной среде (см. выше, раздел 3.3.1.), для исключения влияния артефактных эффектов малой рабочей длины карбонизованных волокон, термостабилизацию которых проводили в инертной среде, на измеряемые упруго-прочностные характеристики, для проведения карбонизации ПВХ-волокон с большой рабочей длиной использовали возможности опытного стенда карбонизации АО «ВИИГрафит»⁶

Соответствующие режимы карбонизации термостабилизированных образцов ПВХ-волокон можно было охарактеризовать в этом случае следующим образом: нагрев без приложения растягивающей нагрузки в

⁶ Автор искренне благодарит д.т.н. Н.Ю. Бейлину (АО «НИИГрафит») за содействие в организации проведении экспериментов по карбонизации ПВХ-волокон.

атмосфере аргона до 400°C со скоростью нагрева 2°C/мин, с последующими выдерживанием образца при 400°C в течение 30 мин, последующий нагрев от 400°C до 1000°C со скоростью нагрева 10°C/мин, с последующими выдерживанием образца при 1000°C в течение 30 мин, после чего образец охлаждали до комнатной температуры.

Таким способом был получен карбонизованный образец К3-ПВС-волокон.

Температурно-временной профиль приготовления образца К3-ПВС-волокон, карбонизованных в инертной среде, представлен на рисунке 3.34.

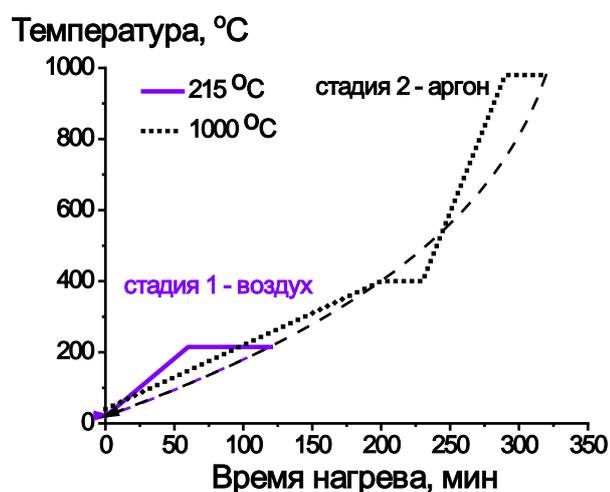


Рисунок 3.34 - Температурно-временной профиль получения карбонизованного в инертной среде образца К3-ПВС-волокон.

Свод условий приготовления К3-ПВС-волокон приведен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Условия и параметры режимов термостабилизации и карбонизации ПВС-волокон

| Параметры | ПТ-ПВС | К1-ПВС | К2-ПВС | К3-ПВС |
|------------------|-------------------|--------|--------|--------|
| | Термостабилизация | | | |
| T^a , °C | 215 | 400 | 400 | 400 |
| v_h^b , °C/мин | 3 | 6 | 10 | 2 |
| t^c , ч | 1 | 1 | 0.5 | 0.5 |
| Газовая среда | воздух | воздух | воздух | аргон |

| | | | | |
|------------------|--------------|------------|---------------|---------------|
| Нагрузка, Н | 1 | 0.1 | 0.1 | - |
| Оборудование | печь | ячейка ТМА | печь | опытный стенд |
| | Карбонизация | | | |
| T^a , °C | | 1000 | 1000 | 1000 |
| v_h^b , °C/мин | | 10 | 10 | 10 |
| t^c , ч | | 0.1 | 0.5 | 0.5 |
| Газовая среда | | аргон | аргон | аргон |
| Нагрузка, Н | | - | - | - |
| Оборудование | | ячейка ТМА | опытный стенд | опытный стенд |

где: T^a - конечная температура обработки; v_h^b - скорость нагрева до температуры T^a ; t^c - время обработки при температуре T^a .

Измеренное для образца К3-ПВС-волокон значение разрывной прочности составило 210 МПа (при модуле упругости 12.5 ГПа), что являлось максимально высоким значением прочности карбонизованных волокон, достигнутым в ходе выполнения настоящей работы (рисунок 3.35).

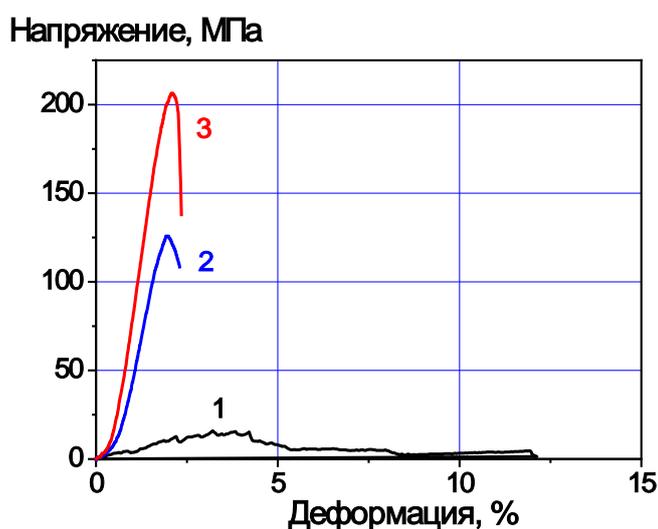


Рисунок 3.35 - Деформационные кривые образцов К1-ПВС-волокон (1), К2-ПВС-волокон (2) и К3-ПВС-волокон (3).

Спектр КР карбонизованного образца КЗ-ВПС-волокон (рисунок 3.36) оказался полностью идентичным спектру ПВС-волокон, карбонизованных при 1000°C в измерительной ячейке термокамеры ТМА в инертной среде (ср. рисунок 3.33 выше).

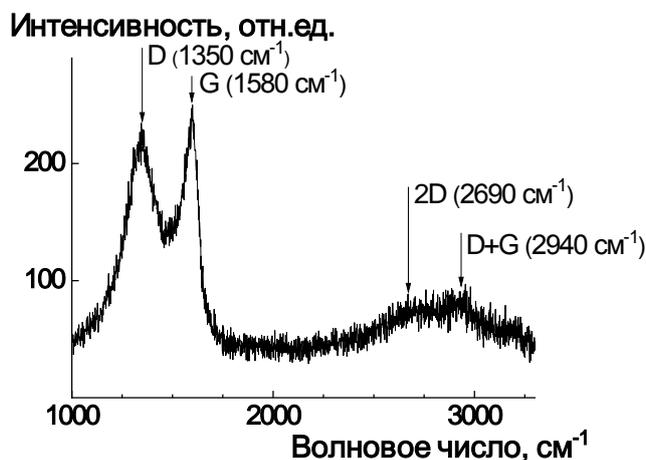


Рисунок 3.36 - Спектр КР карбонизованного образца КЗ-ПВС-волокон.

Поскольку максимальная температура карбонизации волокон, которая могла быть реализована в рамках выполнения данной работы, составляла 1000°C , возможность получения еще более прочных карбонизованных ПВС-волокон при более высоких температурах карбонизации остался открытым для возможных дальнейших исследований.

Для более полного исследования структуры и определения различных структурных характеристик, полученных в работе карбонизованных ПВС-волокон использовали наработанные, в соответствии с описанной выше процедурой, образцы КЗ-ПВС-волокон. Результаты исследования представлены в следующем разделе 3.4. данной работы.

3.4. Исследование структуры карбонизованных ПВС-волокон [41]

Для определения структурных характеристик карбонизованных КЗ-ПВС-волокон использовали результаты, полученные с использованием методов дифракции рентгеновского излучения в больших углах и КР.

Рентгенодифрактограмма в больших углах дифракции карбонизованного образца КЗ-ПВС-волокон приведена на рисунке 3.37. Там же представлены дифрактограммы двух эталонных образцов сравнения С и А из работы [32]: кристаллического графита (С) и аморфного углерода (“glass-like” carbon - А).

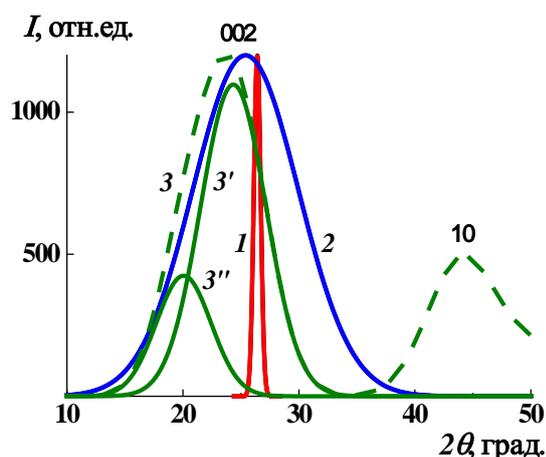


Рисунок 3.37 - Интенсивность рентгеновской дифракции образцов: 1- кристаллический графит (образец С); 2- “glass-like” carbon (образец А); 3- КЗ-ПВС-волокна. Рефлексы (3') и (3'') являются результатом разделения составного рефлекса (3).

На дифрактограмме образца КЗ-ПВС-волокон (рисунок 3.37) присутствовали два основных рефлекса графитоподобной фазы: 002, который является отражением от пачек, образованных параллельно упакованными поликонденсированными ароматическими планарными структурами, и 10, обусловленный внутримолекулярным рассеянием.

Из данных рентгеновского рассеяния, следуя хорошо известным процедурам, можно рассчитать ряд структурных параметров графитоподобной фазы, таких как:

- межплоскостное расстояние d_{002} слоев графита в стопке

$$d_{002} = \lambda / 2 \sin(\theta_{002}),$$

где $\lambda = 0.1541$ нм – длина волны используемого $\text{CuK}\alpha$ -излучения, θ_{002} – угол дифракции для рефлекса 002;

- толщина стопки полиареновых слоев $L_c(002)$

$$L_c(002) = 0.9 \lambda / (\Delta_{002} \times \cos(\theta_{002})),$$

где Δ_{002} – интегральная ширина рефлекса 002;

- размер стопки в плоскости полиареновых слоев La(10)

$$La(10) = 1.84 \lambda / (\Delta_{10} \times \cos(\theta_{10})),$$

где Δ_{10} – интегральная ширина рефлекса 10;

- плотность упаковки слоев

$$\rho = 0.762 / d_{002};$$

- число полиареновых слоев в стопке

$$N = Lc(002) / d_{002} + 1.$$

Измеренное значение межплоскостного расстояния d_{002} , отвечающего расстоянию между пачками графитовых слоёв, для исследованного образца КЗ-ПВС, составило 0.355 нм, что было близко к значению $d_{002}(A) = 0.351$ нм для эталонного образца А [32] аморфного углерода и существенно превышало величину $d_{002}(C) = 0.338$ нм для образца кристаллического графита С [32].

Рассчитанные значения размера кристаллитов $Lc(002)$ в направлении, перпендикулярном плоскости слоев (толщина пачки), равнялись 1.2 нм (что эквивалентно 4–5 параллельно уложенным графитовым слоям), 2 нм и 31 нм для образцов КЗ-ПВС, А и С, соответственно.

Рассчитанное значение размера кристаллитов La(10) в направлении вдоль плоскости слоёв (средний диаметр пачки) для образца КЗ-ПВС равнялось 4.5 нм.

Численные значения структурных характеристик, рассчитанные для графитоподобной фазы образца КЗ-ПВС из рентгенографических данных, сведены в табл. 3.5.

Туда же нами дополнительно были добавлены значение $La(R) = 4.6$ нм, рассчитанное по соотношению интенсивностей пиков $R = I_D / I_G = 0,94$ между полосами D и G в спектре комбинационного рассеяния КЗ-ПВС-волокон (рисунок 3.36) в соответствии с общепринятой процедурой [46], а также значение удельной электропроводности $\sigma = 0.5$ С/см, оцененное нами для этих волокон методом двухточечных измерений. Отметим, что значение

электропроводности КЗ-ПВС-волокон, по своей величине, практически совпало с известным из литературы значением электропроводности традиционных карбонизованных при 1000 °С волокон на основе полиакрилонитрила [52].

Таблица 3.5 - Структурные характеристики графитоподобной фазы карбонизованных волокон

| Характеристика | Тип волокна | |
|----------------------------|-------------|------------|
| | КЗ-ПВС | Урал Т-15А |
| $2\theta_{002}$, градусы | 25.05 | 25.24 |
| d_{002} , нм | 0.355 | 0.351 |
| L_{c002} , нм | 1.2 | 1.5 |
| La_{10} , нм | 4.5 | 4.3 |
| ρ , г/см ³ | 2.15 | 2.17 |
| N, штук | 4-5 | 5-6 |
| $La(R)$, нм | 4.6 | - |
| σ , С/см | ~ 0.5 | 0.02 |

Данные таблицы 3.5 свидетельствуют о том, что графитоподобная структура в образце КЗ-ПВС-волокон достаточно хорошо упорядочена, что согласуется с относительно низким значением отношения интенсивностей пиков $R = 0,94$ между D- и G-полосами в спектре КР, которое служит общепринятым индикатором степени упорядоченности графитовой фазы [53].

В то же время качество графитоподобной структуры в образце КЗ-ПВС-волокон далеко от идеального.

Сравнение найденных нами значений структурных и прочностных характеристик с известными из литературных данных значениями для карбонизованных материалов, полученных из различных прекурсоров, показало, что структурные параметры d_{002} , L_{c002} и La_{10} графитоподобной фазы и

значения разрывной прочности образца карбонизированных КЗ-ПВС-волокон наиболее близки к параметрам графитоподобной фазы углеродных волокон (в виде технических комплексных нитей), полученных из целлюлозного прекурсора (см. рисунок 3.38 и таблицу 3.6).

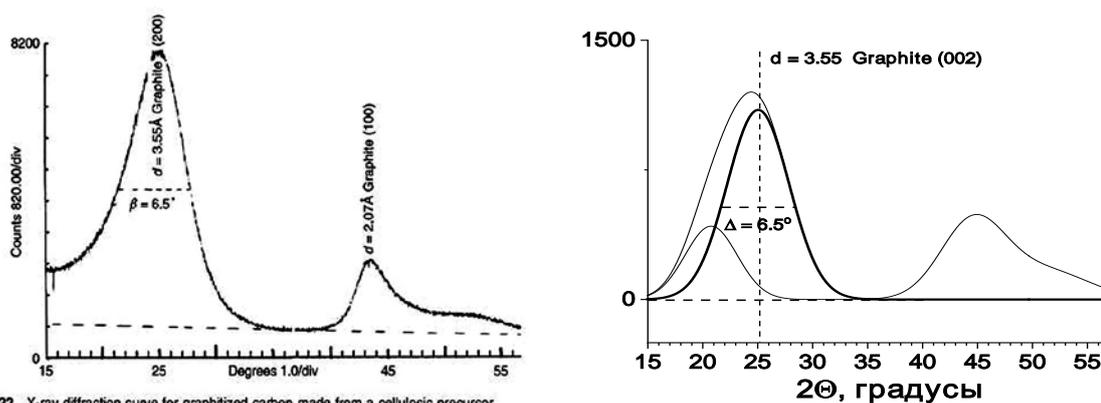


Figure 12.22 X-ray diffraction curve for graphitized carbon made from a cellulosic precursor.

а

б

Рисунок 3.38 - Дифрактограммы: а – графитированного углеродного волокна на основе целлюлозы [2]; б – образца КЗ-ПВС-волокон.

Таблица 3.6 - Свойства углеродных волокон на основе целлюлозы [2].

Table 20.1 Properties of cellulose based carbon fibers

| Company | Grade | Breaking Strength Kg | Specific Gravity g/cm ³ | Tex | Yarn Tensile strength GPa | Filament Tensile strength GPa |
|-------------------------|-------|----------------------|------------------------------------|------|---------------------------|-------------------------------|
| Polycarbon Inc. | | | | | | |
| Carbon yarns | C- 5 | 9.3 | 1.40 | 310 | 0.42 | 0.76 |
| | C-10 | 11 | 1.42 | 680 | 0.23 | 0.76 |
| | C-20 | 20 | 1.44 | 1280 | 0.23 | 0.76 |
| Graphite yarns | G-5 | 7.7 | 1.35 | 310 | 0.34 | 0.72 |
| | G-10 | 10 | 1.35 | 620 | 0.22 | 0.66 |
| | G- 20 | 14 | 1.40 | 1260 | 0.16 | 0.66 |
| RK Carbon Fibers Grayon | | | | | | |
| Carbon yarns | CA 5 | 10 | 1.4 | 310 | 0.45 | 0.82 |
| | CA10 | 13.6 | 1.4 | 630 | 0.30 | 0.82 |
| | CA 20 | 25 | 1.4 | 1300 | 0.27 | 0.82 |
| Graphite yarns | RG 5 | 10 | 1.4 | 300 | 0.47 | 0.82 |
| | RG 10 | 13.6 | 1.4 | 620 | 0.31 | 0.82 |
| | RG 20 | 2 | 1.4 | 1290 | 0.02 | 0.82 |

Source: Reprinted from manufacturer's technical literature.

© 2005 by Taylor & Francis Group, LLC

Прочность нитей 160-450 МПа

**Morgan P. // Carbon Fibers and Their Composites.
 Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.**

В подтверждение этого наблюдения можно также отметить, что значения структурных характеристик графитоподобной фазы, рассчитанные нами из измеренных в тех же условиях, что и для образца КЗ-ПВС-волокон, дифрактометрических кривых для образцов промышленных графитированных вискозных углеродных волокон УРАЛ™ Т-15А (производство ОАО «СветлогорскХимволокно», Беларусь), практически полностью совпали (рисунок 3.39, таблица 3.5) со значениями, полученными для образца КЗ-ПВС-волокон.

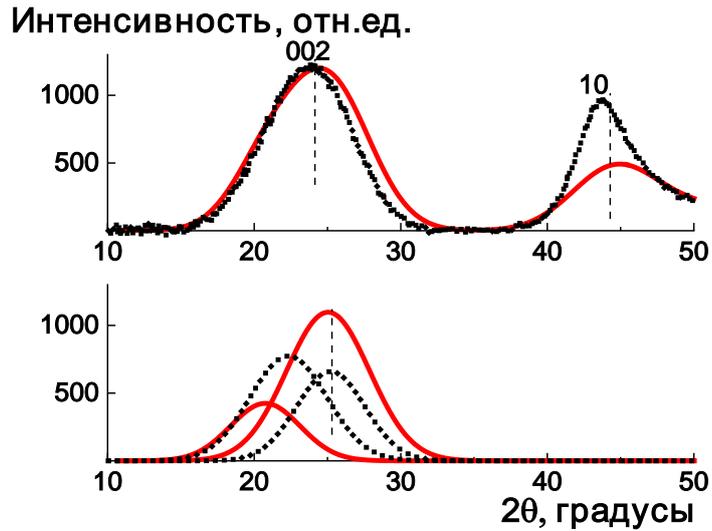


Рисунок 3.39 - Интенсивность рентгеновской дифракции карбонизованных образцов КЗ-ПВС-волокон (сплошные линии) и углеродных волокон на основе вискозы марки УРАЛ Т-15А (пунктирные линии). Вверху – огибающий профиль, внизу – разделение на составляющие в области основного рефлекса графитовой фазы 002.

Исходя из определенных нами структурных характеристик графитоподобной фазы карбонизованных КЗ-ПВС-волокон (таблица 3.5) и известных кристаллографических данных для кристаллографической ячейки графита, была выполнена визуализация размеров упорядоченных графитоподобных областей в образце КЗ-ПВС-волокон, представленная на рисунке 3.40.

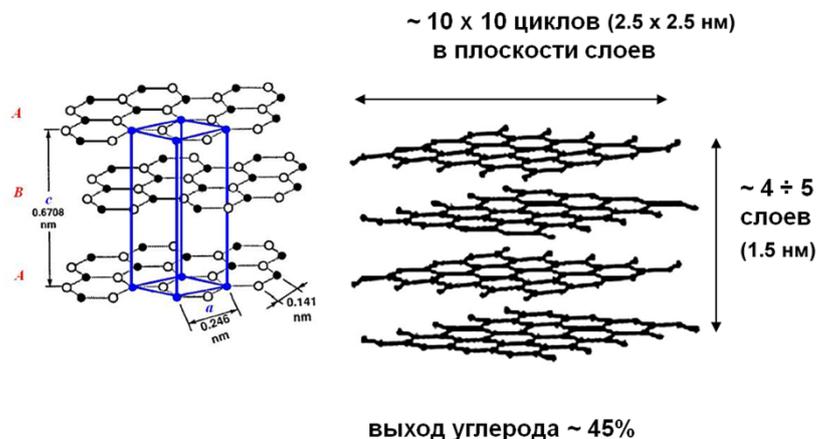


Рисунок 3.40 - Кристаллографическая ячейка графита (слева) и размеры упорядоченных графитоподобных областей в образце КЗ-ПВС-волокон (справа), восстановленные из рассчитанных структурных характеристик (табл. 3.5).

Микрофотографии поверхности и приготовленных при температуре жидкого азота поперечных сколов КЗ-ПВС-волокон представлены на рисунке 3.41.

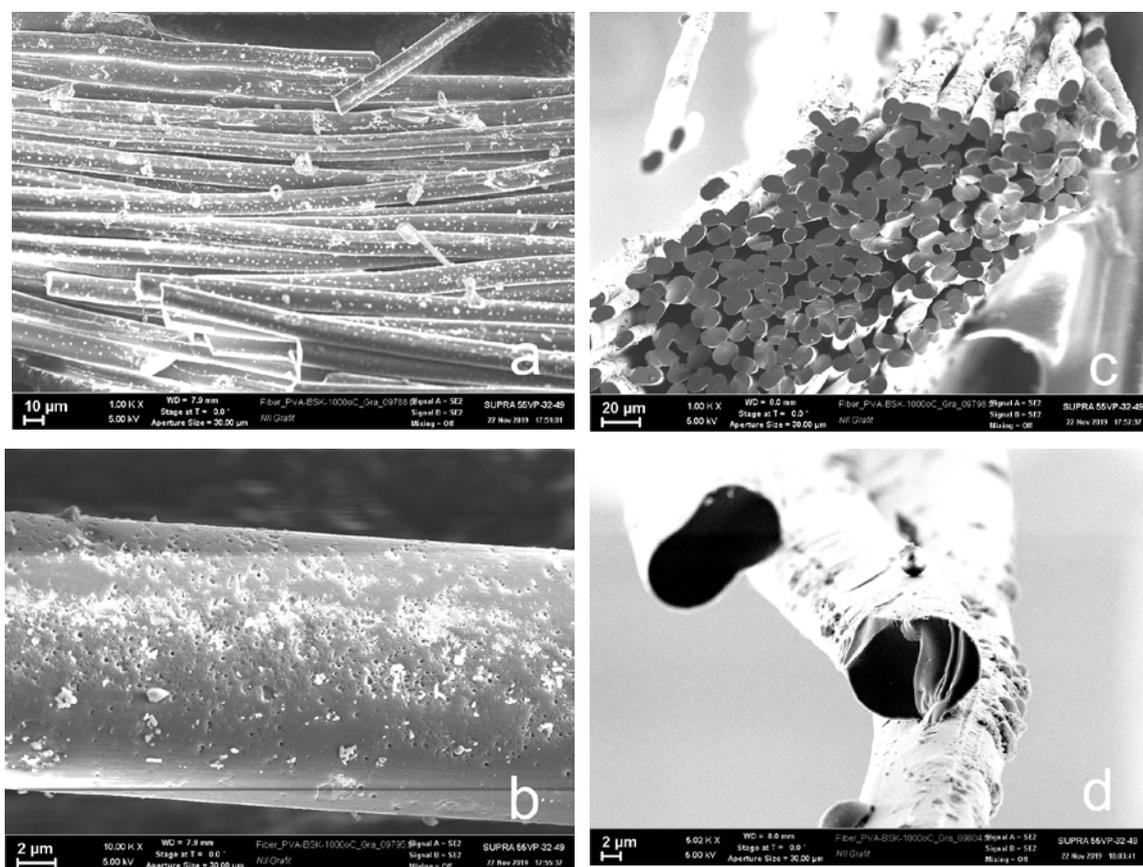


Рисунок 3.41 - Электронные микрофотографии поверхности (a, b) и низкотемпературных поперечных сколов (c, d) КЗ-ПВС-волокон. Размер метки 10 мкм (a), 20 мкм (c) и 2 мкм (b, d).

КЗ-ПВС-волокна имели некруглое однородное поперечное сечение. В целом, это форма «фасоли» или эллипса, с размером 13 мкм в направлении большой оси эллипса, что практически совпадает с диаметром исходных ПВС-волокон, и 7-8 мкм в направлении малой оси эллипса, что составляет примерно половину диаметра исходных ПВС-волокон. Наблюдаемое уменьшение площади поперечного сечения КЗ-ПВС-волокон в два раза, по сравнению с площадью поперечного сечения исходных ПВС-волокон, хорошо коррелирует с

выходом коксового остатка для карбонизированных волокон, который составляет 48 % (см. рисунок 3.32а выше).

Следует отметить, что форма и степень однородности поперечного сечения карбонизированных КЗ-ПВС-волокон принципиально отличаются от формы и степени однородности поперечного сечения активированных углеродных волокон (АУВ), полученных на основе ПВС-волокон [28]. В последнем случае АУВ имели S-образное сечение, а активирующее действие продуктов разложения фосфатов аммония и вторичных реакций пиролиза ПВС-прекурсора приводило к образованию пористой структуры, в результате чего сечение таких АУВ становилось неоднородным.

Можно ожидать, что механические характеристики полученных таким образом АУВ, которые, к сожалению, не приведены в цитируемой выше работе, будут заметно ниже механических характеристик КЗ-ПВС-волокон.

Полученные и описанные в этом и предыдущих разделах данной работы результаты позволяют предложить схему химических превращений, сопровождающих карбонизацию ориентированных ПВС-волокон, модифицированных гидросульфатом калия, не противоречащую всему массиву экспериментальных данных.

Описание предлагаемой схемы превращений изложено в следующем разделе работы.

Выводы по материалам главы 3

1. Подобрана и оптимизирована схема термомеханической обработки для проведения предварительной термостабилизации ПВС-волокон, пропитанных гидросульфатом калия, которую проводили в воздушной среде при 215°C в течение 1 ч с приложением контролируемой растягивающей нагрузки. Оптимальная температура обработки лежит на 20°C ниже температуры плавления модифицированного ПВС-волокна, что позволяет провести

термостабилизацию с одновременным сохранением высокой степени ориентации волокон.

Последнее обстоятельство является важным для получения волокон с высокими физико-механическими характеристиками на последующих высокотемпературных стадиях карбонизации термостабилизированных волокон.

2. Показано, что пропитка ПВС-волокон гидросульфатом калия в сочетании с дополнительной термостабилизацией модифицированных ПВС-волокон при температуре ниже температуры плавления ПВС-волокон является эффективным приемом снижения термопластичности ПВС-волокон в процессе их термообработки при повышенных температурах в воздушной среде и способствует высокому выходу коксового остатка после термообработки вплоть до 600°C.

3. Подобрана и оптимизирована схема термостабилизации ПВС-волокон посредством термообработки ПВС-волокон, пропитанных гидросульфатом калия, в интервале температур 215-400°C по температурно-силовому профилю с оптимизированной нагрузкой на воздухе, обеспечивающему прецизионное управление температурно-силовым профилем процесса и минимизацию как усадки, так и молекулярной разориентации волокон.

4. На основании полученных результатов предложен гипотетически оптимальный простейший «усредненный» температурно-временной профиль термостабилизации ПВС-волокон, в котором присутствуют всего две стадии: нагрев ПВС-волокон до 215°C с выдержкой при данной температуре, затем - относительно быстрый нагрев до 400°C с последующей непродолжительной выдержкой при 400°C. Такой профиль термомеханической обработки для получения термостабилизированных ПВС-волокон может быть рекомендован для использования в реальном технологическом процессе.

5. Выполнены подробные исследования структурных изменений и химических превращений, сопровождающих термостабилизацию ПВС-волокон.

6. Выполнено сравнительное исследование карбонизации ПВС-волокон после их термостабилизации как в воздушной, так и в инертной среде. Установлено, что проведение термостабилизации ПВС-волокон в инертной среде, в отличие от термостабилизации в воздушной среде, позволяет получить карбонизованные волокна с относительно высокой разрывной прочностью (до 210 МПа, при модуле упругости 12.5 ГПа), что является технологически привлекательным результатом и позволяет отнести эти материалы к маркам общего назначения (*general purpose grade*).

7. Выполнено исследование структуры карбонизованных ПВС-волокон. Сравнение найденных нами значений структурных и прочностных характеристик карбонизованных ПВС-волокон с известными из литературных данных значениями для карбонизованных волокон, полученных из различных прекурсоров, показало, что структура карбонизованных ПВС-волокон наиболее близка к структуре углеродных волокон (в виде технических комплексных нитей), полученных из целлюлозного прекурсора, например - промышленных графитированных вискозных углеродных волокон УРАЛ™ Т-15А (производство ОАО «СветлогорскХимволокно», Беларусь).

4. Химические процессы, сопровождающие карбонизацию ПВХ-волокон [41]

Изучение изменения физико-химической структуры ПВХ-волокон в процессе их термообработки до 1000°C дает основание предложить следующую возможную схему химических превращений, достаточно полно и последовательно описывающую преобразование их структуры в процессе от исходных «белых» ПВХ-волокон, до карбонизованных «черных» «волокон».

Наиболее важной в предлагаемой схеме является роль стабилизирующей пиролитической добавки ГСК, которая, как мы полагаем, не только облегчает процесс дегидратации и дальнейшей термостабилизации модифицированного ПВХ-волокна, но и тормозит, за счет химической сшивки, окислительную деструкцию ПВХ-волокна с образованием различных карбонил-содержащих соединений и карбоновых кислот.

Схемы предлагаемых реакций представлены ниже на рисунках 4.1-51.

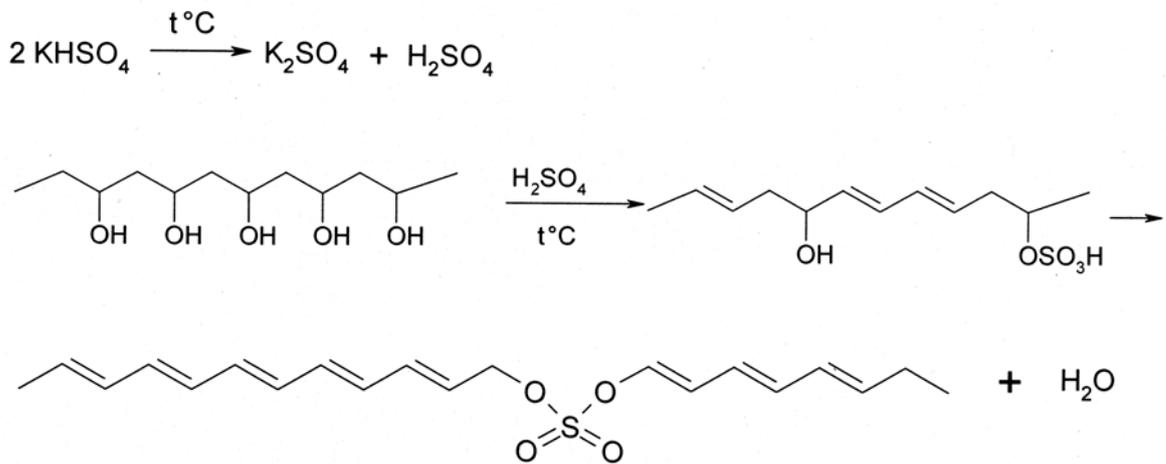


Рисунок 4.1 - Схема термостабилизации ПВХ.

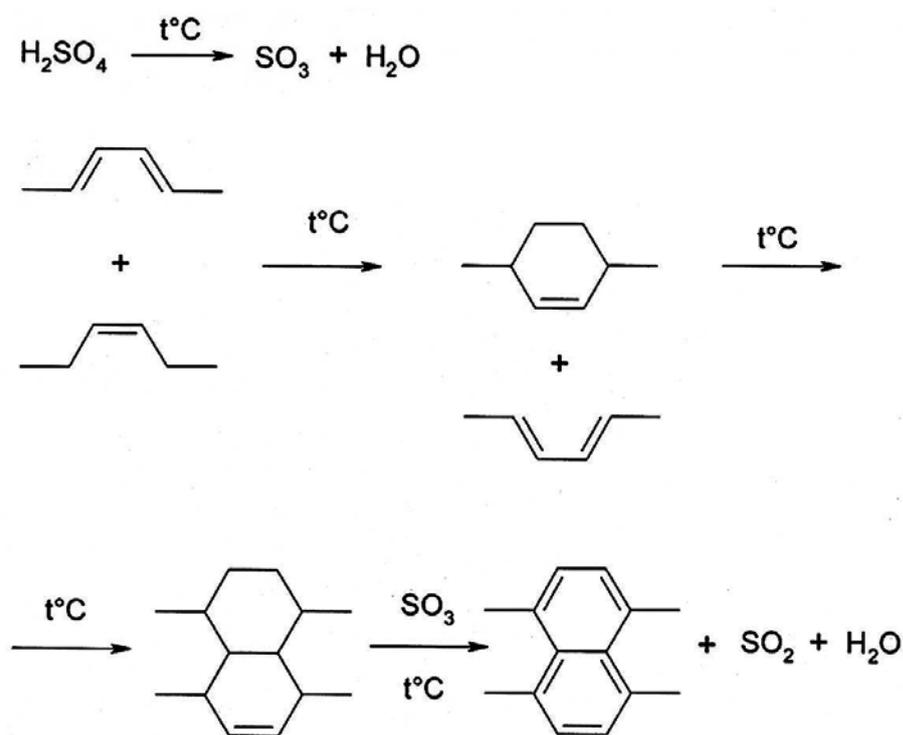


Рисунок 4.2 - Схема циклизации ПВС.

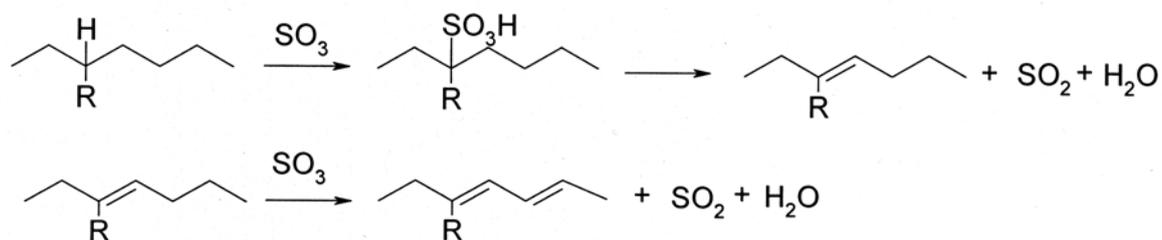


Рисунок 4.3 - Схема отщепления водорода в линейных полиолефинах триоксидом серы [6, 13].

А. Термическая стабилизация.

Полагаем, что начальная стадия дегидратации в приведенной выше схеме протекает по механизму E2, а последующая дегидратация может идти с ускорением за счет образования сопряженной системы (рисунок 4.1).

Возможные побочные реакции, в том числе деструкция полимерных цепей, не способствующие образованию целевого продукта –

термостабилизированного ПВХ, достаточно полно описаны в литературе [54, 55], и в данной работе не обсуждаются.

Б. Циклизация.

Полиеновые структуры, образующиеся на стадии термостабилизации ПВХ-волокон, способны образовывать межмолекулярные циклические структуры в соответствии с реакцией Дильса – Альдера (рисунок 4.2).

Способность трехокиси серы отщеплять водород по радикальному механизму, как предполагается на схеме (рисунок 4.3), была показана ранее в [6, 13] при изучении сульфирования полиэтилена

Представленные на рисунке 4.1-4.3 реакции хорошо согласуются со всей совокупностью экспериментальных данных по изменению физико-химической структуры ПВХ-волокон при их карбонизации, полученных различными методами.

Отметим, что неочевидная, в отношении возможности реализации в твердой фазе, начальная стадия реакции циклизации по механизму Дильса-Альдера, которая требует строгого пространственного соответствия между полиеновыми структурами соседних полимерных цепей, тем не менее, может быть вполне успешно реализована в случае термостабилизированных ПВХ-волокон, поскольку ориентированная аморфно-кристаллическая структура исходных ПВХ-волокон, содержащая области кристаллического упорядочения (кристаллиты), может выступать своего рода «темплатом» на протяжении всего процесса карбонизации.

Выводы по материалам главы 4

1. Предложена схема химических превращений, сопровождающих карбонизацию ориентированных ПВХ-волокон, модифицированных гидросульфатом калия, не противоречащая всему массиву полученных в работе массиву экспериментальных данных.

Наиболее важной в предлагаемой схеме является роль стабилизирующей пиролитической добавки – гидросульфата калия, которая не только облегчает процесс дегидратации и дальнейшей термостабилизации модифицированного волокна ПВХ, но и тормозит, за счет химической сшивки, окислительную деструкцию волокна ПВХ с образованием различных карбонил- содержащих соединений и карбоновых кислот.

Глава 5. О возможности реализации непрерывного процесса получения углеродных волокон на основе ориентированных ПВХ-волокон, модифицированных гидросульфатом калия [41].

Результаты данной работы показывают, что ориентированные ПВХ-волокна, модифицированные ГСК, могут быть обоснованно предложены в качестве перспективных альтернативных прекурсоров для получения на их основе углеродных волокон, которые относятся к маркам общего назначения (general purpose grade).

Такие карбонизированные волокна в виде комплексной технической нити с пределом прочности нити при растяжении более 200 МПа и электропроводностью не менее 0,5 См/см могут быть получены при использовании относительно простой схемы термообработки модифицированных ПВХ-волокон в атмосфере инертного газа, описанной в данной работе.

Очевидно, при этом, что основным недостатком обсуждаемого способа получения карбонизированных ПВХ-волокон является большая продолжительность стадии модификации ориентированных ПВХ-волокон и, в частности, **пропитки (введения ГСК в структуру ПВХ-волокон способом пропитки)**. Это ограничение не позволяет включить стадию пропитки в какой-либо эффективный непрерывный технологический процесс.

Напомним, что способ пропитки ПВХ-волокон ГСК с получением П-ПВС-волокон, использованный в данной работе (раздел 2.2.2.), основан на некотором «квазиравновесном» процессе, который проводили при следующих условиях, впервые оптимизированных и описанных нами в работе [30]:

- концентрация раствора ГСК в воде 15% масс.;
- температура ванны 35 °С;
- время пропитки 18 часов с постоянным перемешиванием раствора;
- отмывка избытком дистиллированной воды при комнатной температуре в течение 2 минут;

- сушка в вакуумном шкафу при 50°C до постоянной массы;
- обработка по всем стадиям проводится с сохранением исходной длины образца (усадка исключается).

Любые альтернативные варианты быстрого способа модифицирования ориентированных ПВС-волокон с использованием ГСК позволили бы организовать технологический процесс получения карбонизированных волокон на основе ПВС-прекурсора с повышенной эффективностью производства.

Ожидаемым техническим результатом, на достижение которого должен бы быть направлен такой предлагаемый вариант, является существенное ускорение процесса физического соединения (смешения) ГСК и ПВС-волокна в количествах, пригодных для дальнейшей операции предварительной термообработки, предпочтительно, при 215°C, что позволило бы выстроить все этапы производства карбонизированного ПВС-волокна в единый технологический процесс.

Нами было установлено, что медленная стадия пропитки ПВС-волокон ГСК, с достижением содержания соли в волокне на уровне 1-2 % масс., может быть с успехом заменена на быструю и простую в реализации стадию **нанесения (англ. – deposition)** того же количества ГСК из пересыщенного раствора на поверхность ПВС-волокон по следующей схеме [56]:

- нанесение ГСК на поверхность ПВС-волокон;
- высушивание ПВС-волокон при температуре 20°C - 80°C до постоянного веса (до выпадения кристаллов ГСК на поверхность ПВС-волокон), с приложением растягивающей нагрузки с усилием, противодействующим усадке ориентированных ПВС-волокон при их высушивании и исключаяющей ее.

Указанное нанесение ГСК на ПВС-волокна включало следующие стадии:

- предварительное создание насыщенного раствора ГСК при температуре, превышающей температуру окружающей среды, как минимум, на 2°C, но не выше 100°C, предпочтительно при 40°C;

- погружение ПВС-волокон в указанный насыщенный раствор и выдерживание в нем в течение времени, минимально необходимого для их полного смачивания (обычно 2 - 5 мин);

- извлечение смоченного ПВС-волокна из указанного пересыщенного раствора, охлаждение до температуры 15°C - 25°C, вследствие чего раствор становится пересыщенным, до выпадения (осаждения) на поверхности ПВС-волокон кристаллов ГСК в количестве, по крайней мере, 2% от массы волокон.

Таким способом были получены модифицированные ПВС-волокна с нанесенным на их поверхность необходимым количеством ГСК (**Н-ПВС-волокна**), отличающиеся от пропитанных ГСК П-ПВС-волокон способом пространственного размещения модификатора (рисунок 5.1).

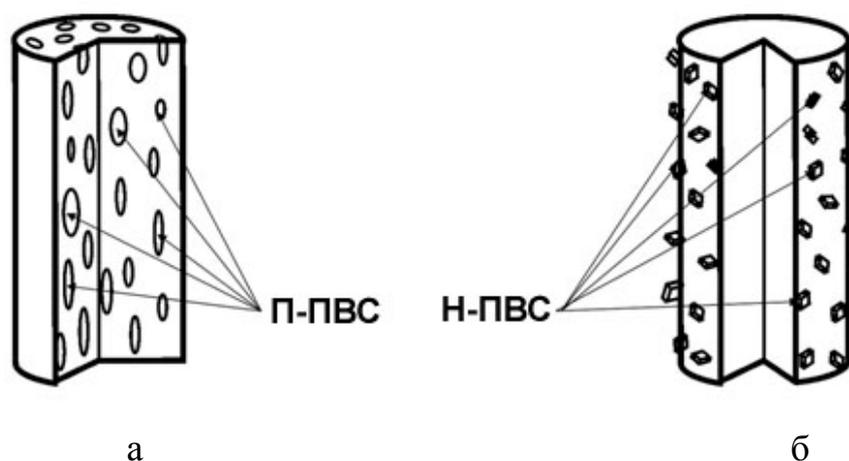


Рисунок 5.1 - Пространственное размещение ГСК в ПВС-волокнах: а – П-ПВС, пропитанное ГСК; б – Н-ПВС, с нанесенным на поверхность ГСК [56].

Установлено, что последующая предварительная термостабилизация с получением ПТ-ПВС-волокон по схеме, описанной в разделе 3.1, и термостабилизация с получением Т-ПВС-волокон по схеме, описанной в разделе 3.2., приводило к получению термостабилизированных волокон, глубина химических превращений в которых, а также комплекс физико-механических характеристик не зависели от того, использовали ли П-ПВС-волокна или Н-ПВС-волокна в качестве исходного материала, то есть способ «нанесения» модификатора является несомненно эффективным.

Можно предположить, что наблюдаемое ускорение процесса введения необходимого количества ГСК в структуру ПВХ-волокон, для варианта его «нанесения», связано с **быстрой диффузией** ГСК внутрь монофиламента из расплавленного, **при высокой (215°C) температуре** проведения стадии предварительной термостабилизации ПВХ-волокна, тонкого слоя соли, который обволакивает (смачивает) монофиламент. Такой процесс должен протекать намного быстрее, чем **медленный процесс диффузии** ГСК из раствора в монофиламент при **низкой (35°-40°C) температуре**.

Поскольку две основные стадии предлагаемого нового процесса модификации ПВХ-волокон способом нанесения модификатора на поверхность волокон, а именно - нанесение ГСК на поверхность ПВХ-волокон и высушивание ПВХ-волокон при температуре 20°C - 80°C до постоянного веса, могут быть организованы как быстрые, длительность которых может быть порядка 10 мин, и не являются лимитирующими по времени, появляется возможность вставить стадию модификации по схеме «нанесения» в схему непрерывного процесса «модификация» - «предварительная термостабилизация» - «термостабилизация» - «карбонизация» получения карбонизованных волокон на основе высоко ориентированных ПВХ-волокон, используемых в качестве прекурсора.

Предполагаемая схема процесса приведена на рисунке 5.2.

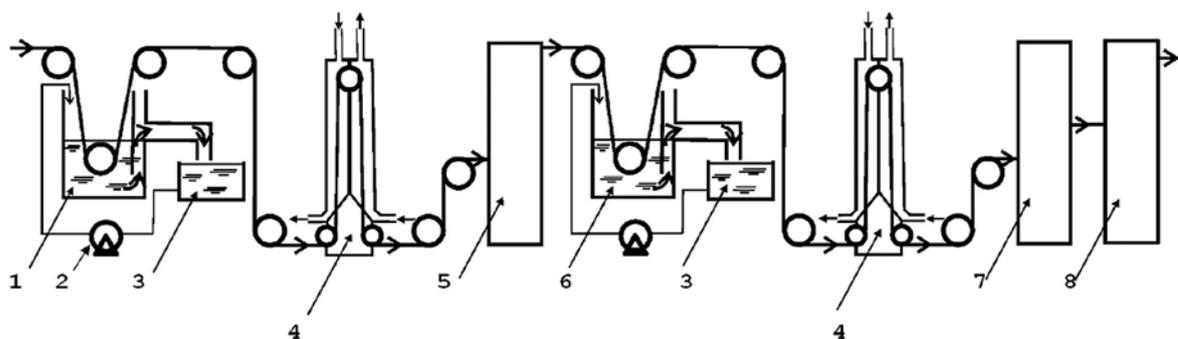


Рисунок 5.2 - Схема процесса получения карбонизированных ПВХ-волокон. 1 – ванна с ГСК; 2 – насос; 3 – сборная емкость; 4 – сушильный шкаф (сушка); 5 – печь предварительной термостабилизации (215°C); 6 – ванна с водой (промывка); 7 – печь термостабилизации (400°C); 8 – печь карбонизации (1000°C = 1500°C).

Обсуждаемый вариант быстрой модификации ПВХ-волокон посредством «нанесения» модификатора на поверхность волокон с последующим использованием модифицированных ПВХ-волокон в качестве прекурсора для получения карбонизированных волокон является оригинальным, что подтверждается соответствующим патентом на изобретение [56].

Оценивая весь массив полученных и описанных в этом и предыдущих разделах данной работы результатов, можно заключить, что ориентированные ПВХ-волокна, модифицированные гидросульфатом калия, могут быть обоснованно предложены в качестве перспективных альтернативных прекурсоров для получения на их основе в непрерывном процессе углеродных волокон, которые относятся к маркам общего назначения (*general purpose grade*).

Очевидно также, что для проверки возможности практической реализации такого процесса необходимо проведение дополнительных обширных научных исследований и технологических проработок.

Выводы по материалам главы 5

1. Предложен способ (схема) реализации непрерывного процесса получения углеродных волокон на основе ориентированных ПВС-волокон, модифицированных гидросульфатом калия, оригинальность которого подтверждается патентом РФ на изобретение.

Выводы

1. Впервые выполнено комплексное исследование структурных и химических превращений, сопровождающих карбонизацию ориентированных ПВХ-волокон, пропитанных ГСК, результатом которого явилась разработка способа (схемы) реализации непрерывного процесса получения углеродных волокон на основе ориентированных ПВХ-волокон.

2. Впервые на основе серии последовательных экспериментов с контролем содержания ГСК и изменения ориентации в пропитанных волокнах, установлены оптимальные параметры пропитки ПВХ-волокон водным раствором ГСК.

3. Впервые подобрана и оптимизирована схема термомеханической обработки для проведения предварительной термостабилизации ПВХ-волокон, пропитанных ГСК, которую проводили в воздушной среде при 215°C в течение 1 ч с приложением контролируемой растягивающей нагрузки. Оптимальная температура обработки лежит на 20°C ниже температуры плавления модифицированного ПВХ-волокна, что позволяет провести термостабилизацию с одновременным сохранением высокой степени ориентации волокон.

Последнее обстоятельство является важным для получения волокон с высокими физико-механическими характеристиками на последующих высокотемпературных стадиях карбонизации термостабилизированных волокон.

4. Показано, что пропитка ПВХ-волокон ГСК, в сочетании с дополнительной термостабилизацией модифицированных ПВХ-волокон при температуре ниже температуры плавления ПВХ-волокон, является эффективным приемом снижения термопластичности ПВХ-волокон в процессе их термообработки при повышенных температурах в воздушной среде и способствует высокому выходу коксового остатка после термообработки вплоть до 600°C.

5. Впервые подобрана и оптимизирована схема термостабилизации ПВС-волокон посредством термообработки ПВС-волокон, пропитанных ГСК, в интервале температур 215-400°C по температурно-силовому профилю с оптимизированной нагрузкой на воздухе, обеспечивающему прецизионное управление температурно-силовым профилем процесса и минимизацию, как усадки, так и молекулярной разориентации волокон.

6. На основании полученных результатов предложен гипотетически оптимальный простейший «усредненный» температурно-временной профиль термостабилизации ПВС-волокон, в котором присутствуют всего две стадии: нагрев ПВС-волокон до 215°C с выдержкой при данной температуре, затем - относительно быстрый нагрев до 400°C с последующей непродолжительной выдержкой при 400°C. Такой профиль термомеханической обработки для получения термостабилизированных ПВС-волокон может быть рекомендован для использования в реальном технологическом процессе.

7. Выполнены подробные исследования структурных изменений и химических превращений, сопровождающих термостабилизацию ПВС-волокон.

8. Впервые выполнено сравнительное исследование карбонизации ПВС-волокон после их термостабилизации как в воздушной, так и в инертной среде. Установлено, что проведение термостабилизации ПВС-волокон в инертной среде, в отличие от термостабилизации в воздушной среде, позволяет получить карбонизованные волокна с относительно высокой разрывной прочностью (до 210 МПа, при модуле упругости 12.5 ГПа), что является технологически привлекательным результатом и позволяет отнести полученные материалы к маркам общего назначения (*general purpose grade*).

9. Впервые выполнено исследование структуры карбонизованных ПВС-волокон. Сравнение найденных нами значений структурных и прочностных характеристик карбонизированных ПВС-волокон с известными из литературных данных значениями для карбонизованных волокон, полученных из различных прекурсоров, показало, что структура карбонизованных ПВС-

волокон наиболее близка к структуре углеродных волокон (в виде технических комплексных нитей), полученных из целлюлозного прекурсора, например - промышленных графитированных вискозных углеродных волокон УРАЛ™ Т-15А (производство ОАО «СветлогорскХимволокно», Беларусь).

10. Предложена схема химических превращений, сопровождающих карбонизацию ориентированных ПВС-волокон, модифицированных ГСК, не противоречащая всему массиву полученных в работе массиву экспериментальных данных.

Наиболее важной в предлагаемой схеме является роль стабилизирующей пиролитической добавки – гидросульфата калия, которая не только облегчает процесс дегидратации и дальнейшей термостабилизации модифицированного волокна ПВС, но и тормозит, за счет химической сшивки, окислительную деструкцию волокна ПВС с образованием различных карбонил- содержащих соединений и карбоновых кислот.

11. Предложен способ (схема) реализации непрерывного процесса получения углеродных волокон на основе ориентированных ПВС-волокон, модифицированных ГСК, оригинальность которого подтверждается патентом РФ на изобретение.

Заключение

Углеродные волокна, обладающие уникальным комплексом механических, теплофизических и электрических свойств, широко используются в индустрии современных материалов для ответственного или специального применения. Однако высокая стоимость их производства существенно ограничивает использование таких волокон в материалах и изделиях общего назначения.

В настоящей работе впервые показано, что карбонизованные волокна в виде комплексной технической нити с разрывной прочностью выше 200 МПа и удельной электропроводностью не менее 0.5 См/см могут быть получены в рамках простой и экологически безопасной схемы термообработки ориентированных волокон из поливинилового спирта (ПВС) в инертной газовой среде, которая, в том числе, использует стадию предварительной пропитки ПВС-волокон гидросульфатом калия – эффективным модификатором термоокислительных и структурирующих процессов, сопровождающих проведение карбонизации ПВС-волокон при повышенных температурах.

Карбонизованные ПВС-волокна могут быть предложены для разработки на их основе различного рода сенсоров, саморегулирующихся нагревательных элементов, материалов и покрытий, защищающих от воздействия электромагнитного излучения.

Список сокращений и условных обозначений

2D-распределение – двумерное распределение

а.е.м – атомная единица массы

АУВ – активированные углеродные волокна

ГСК – гидросульфат калия

ДАФ – диаммонийфосфат

ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия

ИК спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

КР – комбинационное рассеяние

ПАН – полиакрилонитрил

ПВС – поливиниловый спирт

РФЭС - рентгенофотоэлектронная спектроскопия

СЭМ - сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТМА – термомеханический анализ(атор)

УВ –углеродные волокна

УФ – ультрафиолет

П-ПВС-волокна – пропитанные ГСК ПВС-волокна

ПВС*-волокна – исходные ПВС-волокна, полученные по температурно-временной схеме пропитки ПВС-волокон ГСК, но без добавления ГСК (в чистой воде)

ПТ-ПВС-волокна – предварительно термостабилизированные ПВС-волокна

Т-ПВС-волокна - термостабилизированные ПВС-волокна

К-ПВС-волокна – карбонизованные ПВС-волокна

Благодарность

В заключение данной диссертационной работы автор выражает глубокую благодарность всем сотрудникам лаборатории структуры полимерных материалов ИСПМ РАН за постоянное внимание и помощь в организации и проведении экспериментальной части работы.

Автор искренне благодарит к.х.н. Сурина Николая Михайловича (ИСПМ РАН) за проведение УФ-видимых спектроскопических измерений и квалифицированную помощь в обработке результатов.

Отдельная благодарность автора - научному руководителю, д.х.н., член-корр. РАН Озерину Александру Никифоровичу, за всестороннюю помощь на всех этапах выполнения данной работы.

Список литературы

1. Zhang J., Terrones M., Park C.R., Mukherjee R., Monthieux M, Koratkar N., Kim Y.S., Hurt R., Frackowiak E., Enoki T., Chen Yu., Chen Yo., Bianco A. Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives. // Carbon. - 2016.- V. 98. - P. 708-732.
2. Morgan P. Carbon fibers and their composites. // Taylor and Francis, Boca Raton. -2015.
3. Frank E, Steudle L.M, Ingildeev D, Spörl J.M, Buchmeiser M.R. Carbon fibers: precursor systems, processing, structure, and properties. // Angew. Chem. Int. Edit.- 2014.-V.53. –P.5262–5298.
4. Zhang D, Sun Q. Structure and properties development during the conversion of polyethylene precursors to carbon fibers. // J. Appl. Polym. Sci. -1996.-V.62. – P. 367-373.
5. Hunt M.A, Saito T, Brown R.H, Kumbhar A.S, Naskar A.K. Patterned functional carbon fibers from polyethylene. // Adv. Mater. – 2012. – V. 24. – P. 2386-2389.
6. Kim K.W, Lee H.M, Kim B.S, Hwang S.H, Kwac L.K, An K.H, Kim B.J. Preparation and thermal properties of polyethylene-based carbonized fibers. // Carbon Lett. -2015. – V. 16. – P. 62-66.
7. Kim J.W, Lee J.S. Preparation of carbon fibers from linear low density polyethylene. // Carbon. – 2015. –V. 94. – P. 524-530.
8. Wortberg G, De Palmenaer A, Beckers M, Seide G, Gries T. Polyethylene-based carbon fibers by the use of sulphonation for stabilization. // Fibers. – 2015. – V. 3. – P. 373-379.
9. De Palmenaer A, Wortberg G, Drissen F, Seide G, Gries T. Production of polyethylene based carbon fibres. // Chem. Engineer. Trans. – 2015. – V. 43. – P. 1699-1704.

10. Choi D, Kil H-S, Lee S. Fabrication of low-cost carbon fibers using economical precursors and advanced processing technologies. // *Carbon*. – 2019. – V. 142. – P. 610-649.
11. Kaneko M, Sato H. Sulphonation of poly(propylene)films with fuming sulfuric acid. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2015. – V. 206. – P. 456-463.
12. Chen X.Y, Patton J, Barton B, Lin J.C., Behr M, Lysenko Z. In situ raman spectroscopy monitoring of the reaction of sulfur trioxide with polyethylene fibers in chlorinated solvents. // *Spectroscopy*. – 2017. – V. 32. – P. 42-47.
13. Younker J.M, Saito T, Hunt M.A, Naskar A.K, Beste A. Pyrolysis pathways of sulfonated polyethylene, an alternative carbon fibre precursor. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 6130–6141.
14. Barton B. E, Patton J, Hukkanen E, Behr M, Lin J-C, Beyer S., Zhang Y., Brehm L., Haskins B., Bell B., Gerhart B., Leugers A., Bernius M. The chemical transformation of hydrocarbons to carbon using SO₃ sources. // *Carbon*. – 2015. – V. 94. – P. 465-471.
15. Shindo A, Nakanishi Y, Soma I . Highly crystallite-oriented carbon fibers from polymeric fibers. // *Appl. Polym. Symp.* – 1969. – V. 9. – P. 305–313.
16. Shindo A., Sawada Y. Orientation structure in transverse sections of carbon fibers from dehydrated polyvinyl alcohol. // *Carbon*. – 1980. – V. 18. – P. 419–425.
17. Tolkachev A.V, Druzhinina T.V, Nazar'ina L.A . Thermal properties of polyvinyl alcohol fibres in the presence of a phosphorus-containing catalyst. // *Fibre Chem.* – 1997. – V. 29. – P. 26-30.
18. Savel'eva E.Yu, Druzhinina T.V. Effect of phosphorus and chromium compounds on thermooxidation of polyvinyl alcohol fibres. // *Fibre Chem.* – 2003. – V. 35. – P. 17-20.
19. Savel'eva E. Yu, Druzhinina T.V, Kharchenko I.M . Fabrication of carbon fibre materials made from polyvinyl alcohol fibre impregnated with phosphorus compounds. // *Fibre Chem.* – 2004. – V. 36. – P. 26–29.
20. Tovmash A.V, Polevov V.N, Mamagulashvili V.G, Chernyaeva G.A., Shepelev A.D. Fabrication of sorption-filtering nonwoven material from ultrafine

polyvinyl alcohol carbonized fibers by electrospinning. // *Fiber Chem.* – 2005. –V. 37. – P. 187–191.

21. Zhang S.J, Quing H and Feng H. PVA based activated carbon fibers with lotus root like axially porous structure. // *Carbon.* – 2006. – V. 44. – P. 2059–2068.

22. Bin Y, Chen Q, Nakamura Y, Tsuda K and Matsuo M. Preparation and characterization of carbon films prepared from poly(vinyl alcohol) containing metal oxide and nanofibers with iodine pretreatment. // *Carbon.* – 2007. –V. 45. – P. 1330–1339.

23. Zhang S.J, Feng H.M, Wang J.P, Yu H.Q. Structure evolution and optimization in the fabrication of PVA-based activated carbon fibers. // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2008. –V. 321. – P. 96-102.

24. Feng H.M, Zhang S.J, Chen Y.Z, Ding Y.W, Yu H.Q, Lam M.H. Fabrication and evaluation of mesoporous poly(vinyl alcohol)-based activated carbon fibers. // *Ind Eng. Chem. Res.* – 2009. – V. 48. – P. 3398-3402.

25. Nakano Y, Matsuo M. Carbonized properties of iodine-incorporated poly(vinyl alcohol) composite films prepared by gelation/crystallization from solution. // *Langmuir.* – 2010. – V. 26. – P. 2857-2863.

26. Fatema U.K., Tomizawa C., Harada M., Gotoh Y. Iodine-aided fabrication of hollow carbon fibers from solid poly(vinyl alcohol) fibers. // *Carbon* – 2011. – V. 49. – P. 2158-2161.

27. Fatema U.K, Ahmed J.U, Uemura K, Gotoh Y. Fabrication of carbon fibers from electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers. // *Text. Res. J.* – 2011. – V. 81. – P. 659-672.

28. Druzhinina T.V, Kharchenko I. M. General characteristics of chemical and structural transformations of polyvinyl alcohol fibre in conditions of high-temperature treatment. // *Fibre Chem.* - 2011. –V. 42. – P. 293-296.

29. Penev E.S, Artyukhov V.I, Yakobson B.I. Basic structural units in carbon fibers: Atomistic models and tensile behavior. // *Carbon.* – 2015. – V. 85. – P. 72-78.

30. Petkiewa D.V, Alkhanishvili G.G, Kurkin T.S, Ozerin A.N, Perov N.S, Rudakova T.A. Change in the structure of oriented poly(vinyl alcohol) fibers

impregnated with potassium bisulfate during heat treatment in air. // *Polym. Sci. Ser. A.* – 2013. – V. 55. – P. 121–126.

31. Petkiewa D.V, Golubev E.K, Kurkin T.S, Keček'yan A.S, Rudakova T.A, Beshenko M.A, Ozerin A.N. Carbonized fibers based on polyvinyl alcohol. // *Dokl. Chem.* – 2017. – V. 477. – P. 274–277.

32. Iwashita N., Park C.R., Fujimoto H., Shiraishi M., Inagaki M. Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. // *Carbon.* - 2004. - V. 42. - № 4. - P. 701–714.

33. Cho J.D., Lyoo W.S., Chvalun S.N., Blackwell J. X-ray analysis and molecular modeling of poly(vinyl alcohol)s with different stereoregularities. // *Macromolecules.* -1999. -V. 32. - P.6236–6241.

34. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Л.: Химия, 1977.

35. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокна. М.: Химия, - 1974.

36. Добровольская И.П. // Дис. ... д-ра физ.мат. наук. СПб: ИВС РАН, 2006.

37. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. / Под ред. Р.А. Лидина. - М.: Химия, 2000. 480 с.

38. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. - М. : Мир, 1974. - 295 с.

39. Толкачев А.В., Дружинина Т.В., Назарьина Л.А., Мосина Н.Ю. Окисление волокон поливинилового спирта в присутствии фосфорсодержащих соединений. // *Химические волокна.* - 1997. - № 2. - С. 14.

40. Colthup N., Daly L., Wiberley S. // *Introduction to infrared and raman spectroscopy*, Academic press, 1964.

41. Petkiewa D., Ozerin A., Kurkin T., Golubev E., Ivan'kova E., Zelenetskii A. Carbonization of oriented poly(vinyl alcohol) fibers impregnated with potassium bisulfate. // *Carbon Lett.* -. 2020. – V. 30. – P. 637–650.

42. Fitzer E., Frohs W., Heine M. Optimization of stabilization and carbonization treatment of PAN fibres and structural characterization of the resulting carbon fibres. // *Carbon*. – 1986. – V. 24. – P. 387-395.

43. Devasia R., Reghunadhan Nair C.P., Sadhana R., Babu N.S., Ninan K.N. // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2006. - V. 100. - № 4. - P. 3055.

44. Wallace WE. "Mass Spectra" by NIST Mass Spectrometry Data Center in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.

45. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Pöschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. // *Carbon*. -2005. – V. 43. – P. 1731–1742.

46. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. // *Solid State Commun.* – 2007. – V. 143. – P. 47–57.

47. Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. // *Nat. Nanotechnol.*- 2013. - V. 8. - № 4. - P. 235–246.

48. Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R.L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. // *Chem. Mater.* – 1990. – V. 2. – P. 557–563.

49. Cuesta A., Dhamelincourt P., Laureyns J., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. Raman microprobe studies on carbon materials // *Carbon*. – 1994. V. 32. P. 1523–1532.

50. Dippel B., Jander H., Heintzenberg J. NIR FT Raman spectroscopic study of flame soot. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 1999. – V. 1. P. 4707–4712.

51. Ferrari A.C., Robertson J. Origin of the 1150-cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond. // *Phys Rev B*. – 2001. V. 63. - 121405(R).

52. Kim C., Park S.H., Cho J.I., Lee D.Y, Park N.J., Lee W.J., Yang K.S. Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning. // *J. Raman Spectrosc.* - 2004. - V. 35. - № 11. - P. 928–933.

53. Quan Y., Liu Q., Shilong Z., Shuai Z. Comparison of the morphology, chemical composition and microstructure of cryptocrystalline graphite and carbon black. // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 445. P. 335–341.

54. Thomas P.S., Guerbois J.P., Russell G.F., Briscoe B.J. FTIR study of the thermal degradation of poly(vinyl alcohol). // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2001. – V. 64. P. 501-508.

55. Holland B.J., Hay J.N. The thermal degradation of poly(vinyl alcohol). // *Polymer.* - 2001. – V.42. – P. 6775-6783.

56. Петкиева Д.В., Озерин А.Н., Куркин Т.С., Голубев Е.К., Зеленецкий А.Н. Способ модификации (варианты) ориентированных ПВХ-волокон и способ получения карбонизованных волокон (варианты) с использованием модифицированных ПВХ-волокон в качестве предшественника. Патент РФ 2 722 507. Опубликовано: 01.06.2020, Бюл. № 16.