

На правах рукописи

Петкиева Диана Викторовна

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

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в лаборатории структуры полимерных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

**Научный
руководитель:**

Озерин Александр Никифорович

главный научный сотрудник, доктор химических наук,
чл.-корр. РАН,
ФГБУН Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

**Официальные
оппоненты:**

Карпачева Галина Петровна

главный научный сотрудник лаборатории химии
полисопряженных систем, доктор химических наук,
профессор,
ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева Российской академии наук

Черникова Елена Вячеславовна

Профессор кафедры высокомолекулярных соединений,
доктор химических наук, профессор РАН
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова», Химический факультет

**Ведущая
организация:**

**ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева"**

Защита состоится «___» _____ 2023 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета 24.1.116.01 в ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393 г. Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и на сайте Института:
<https://ispm.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.116.01,
доктор химических наук



Борщев О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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 этой связи 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. Исследование возможности использования ПВС-волокон в качестве прекурсора УВ является весьма актуальной задачей, особенно с учетом того обстоятельства, что производство другого прекурсора среднепрочных УВ – вискозных волокон, в настоящее время в Российской Федерации практически полностью остановлено.

Степень разработанности темы исследования. Процесс карбонизации ПВС-волокон до сих пор остается слабо изученным. Исходно низкая стабильность ПВС-волокон при высоких температурах, необходимых для их переработки в УВ, требует использования специальных стабилизирующих модификаторов, влияющих на процессы термоокислительной деструкции и структурирования ПВС при его термообработке. Наиболее полно к настоящему времени исследовано действие фосфорсодержащих модификаторов термоокислительной стабилизации ПВС-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.

Нами было установлено, что предварительная пропитка (импрегнирование) ПВС-волокон водным раствором гидросульфата калия KHSO_4 (ГСК), в сочетании с предварительной термостабилизацией модифицированных волокон ниже температуры плавления ПВС, является эффективным приемом снижения термопластичности ПВС-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 ПВС с упруго-прочностными характеристиками, характерными, как минимум, для УВ общего назначения, потребовало проведения дополнительных детальных исследований, с привлечением комплекса физико-химических методов.

Целью работы являлось определение оптимальных параметров процесса получения упрочненных карбонизованных волокон общего назначения на основе ПВС в качестве прекурсора.

Задачи исследования. 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 заключается в том, 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 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.

Объекты и методы исследования.

Объектами исследования являлись промышленные ПВС-волокна марки «Kuralon» в виде комплексной технической нити марки Kuralon 5508-1 (производство фирмы “Kuraray Co., Ltd.”, Япония) и те же волокна, предварительно пропитанные ГСК, на всех стадиях их структурных превращений от исходного («белого») до карбонизованного («черного») волокна.

Термическую стабилизацию и карбонизацию ПВС-волокон проводили в нагреваемой ячейке термомеханического анализатора NETZSCH 402 f3 Nuregon. Несколько экспериментов по карбонизации ПВС-волокон были выполнены с использованием опытного оборудования АО «НИИГрафит».

Анализ газообразных веществ, образующихся при термической обработке ПВС-волокон, проводили с помощью прибора QMS 403 CF Aeolos (квадрупольный масс-спектрометр), синхронно подключенного к нагревательной ячейке термомеханического анализатора. Структура и фазовый состав ПВС-волокон были исследованы методом рентгеновской дифракции в

больших (дифрактометр "D8 Advance") и малых (установка Bruker-AXS Nanostar) углах рассеяния. Теплофизические характеристики волокон измеряли на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3. Спектры поглощения карбонизованных ПВС-волокон в УФ-видимом диапазоне длины волны излучения регистрировали на спектрометре Shimadzu UV-2501 PC. ИК-Фурье спектры поглощения волокон измеряли как при комнатной температуре (Фурье-спектрометр Nicolet iS50), так и непосредственно в процессе термообработки ПВС-волокон с использованием нагреваемой ячейки диффузного отражения Praying Mantis™ спектрометра Bruker Tensor 27 FT-IR. Спектры комбинационного рассеяния карбонизованных ПВС-волокон регистрировали на Рамановском спектрометре Renishaw InVia (длина волны лазерного излучения 514 нм). Для измерения физико-механических характеристик волокон использовали универсальную испытательную машину "Shimadzu AGS 10. Микрофотографии поверхности и низкотемпературных поперечных сколов исходных и карбонизованных ПВС-волокон были получены на сканирующем электронном микроскопе Supra-55VP. Исследования количественного состава образцов ПВС-волокон методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии проводили с использованием спектрометра PHI5500VersaProbeII. Для количественного определения содержания в ПВС-волокнах таких элементов, как Н, С и S, использовали анализатор Vario El Cube.

Положения, выносимые на защиту, сформулированы в Выводах.

Обоснованность и достоверность результатов обеспечивается использованием современных методов исследования, использованием аттестованного оборудования и измерительной аппаратуры, применением современных методов обработки и анализа экспериментальных данных. Результаты работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях.

Апробация результатов и публикации. Основные результаты диссертационной работы докладывались на: Третьей Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (2011 год) и Четвертой Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты 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.

Личный вклад автора. Автор принимал личное участие во всех этапах выполнения работы: от постановки задачи исследования, формирования плана работ, проведения патентного поиска и анализа научно-технической литературы по проблеме, разработки методик исследования, подготовки образцов для исследований, до проведения эксперимента, обработки и теоретическом анализе экспериментальных данных, обсуждения результатов и подведения итогов исследования, подготовки публикаций по результатам исследований.

Благодарности. Автор искренне благодарит к.х.н. Н.М. Сурина (ИСПМ РАН) за проведение УФ-видимых спектроскопических измерений и помощь в обработке результатов, к.ф.-м.н. Т.С.Куркина (ИСПМ РАН) за проведение ИК-спектроскопических измерений и помощь в обработке результатов, к.х.н. Д.В. Иткиса (Химфак МГУ) за регистрацию Рамановских спектров образцов карбонизованных ПВС-волокон, д.т.н. Н.Ю. Бейлину (АО «НИИГрафит») за содействие в организации экспериментов по карбонизации ПВС-волокон.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа изложена на 110 страницах машинописного текста и содержит 56 рисунков и 6 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 56 наименований.

Структура диссертации включает введение, литературный обзор (глава 1), экспериментальную часть (глава 2), полученные результаты и их обсуждение (глава 3), анализ химических процессов, сопровождающих карбонизацию ПВС-волокон (глава 4), обсуждение возможности реализации непрерывного процесса получения углеродных волокон на основе ориентированных ПВС-волокон, модифицированных гидросульфатом калия (глава 5), выводы, заключение, список сокращений и условных обозначений, список литературы.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Материалы диссертации соответствуют следующим направлениям исследований паспорта научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»: п. 4. Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов; п. 9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их

применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники; п. 10 Решение технологических и экологических задач, связанных с первичной и вторичной переработкой полимерных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН (темы рег. № 0086-2014-0007, № 0086-2018-0030, № 0086-2019-0007).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности диссертационной работы, указаны ее цель и задачи, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1 является литературным обзором, в котором приведены опубликованные результаты по получению углеродных волокон из прекурсоров с «простой» химической структурой, отличающейся от ПАН, таких как полиэтилен и ПВС. Описаны последовательные стадии, выполнение которых является абсолютно необходимым для выполнения поставленных задач исследования: предварительная модификация прекурсора для повышения его термостабильности, предварительная термостабилизация, термостабилизация и карбонизация. По итогам выполненного анализа опубликованных данных сформулированы основная задача исследования и цель диссертационной работы.

Глава 2 (экспериментальная часть) содержит описание использованных в работе научной аппаратуры, методов исследования и объектов исследования, которыми являлись промышленные ПВС-волокна марки «Kuralon» в виде комплексной технической нити марки Kuralon 5508-1 и те же волокна, предварительно пропитанные ГСК, на всех стадиях их структурных превращений от исходного («белого») до карбонизованного («черного») волокна.

Модификацию ПВС-волокон в данной работе проводили способом пропитки (синонимы – импрегнирование, насыщение) водными растворами ГСК, который в данной работе был реализован в «мягких» условиях,

минимизирующих возможные изменения структуры исходных ориентированных волокон.

На основе серии последовательных экспериментов с контролем содержания ГСК и изменения ориентации в пропитанных волокнах, были установлены оптимальные параметры режима пропитки ПВС-волокон водным раствором ГСК, обеспечивающие как сохранение высокой исходной ориентации волокон, так и введение во внутреннюю аморфно-кристаллическую структура волокон ГСК в количестве 1-2 масс.% (рис. 1).

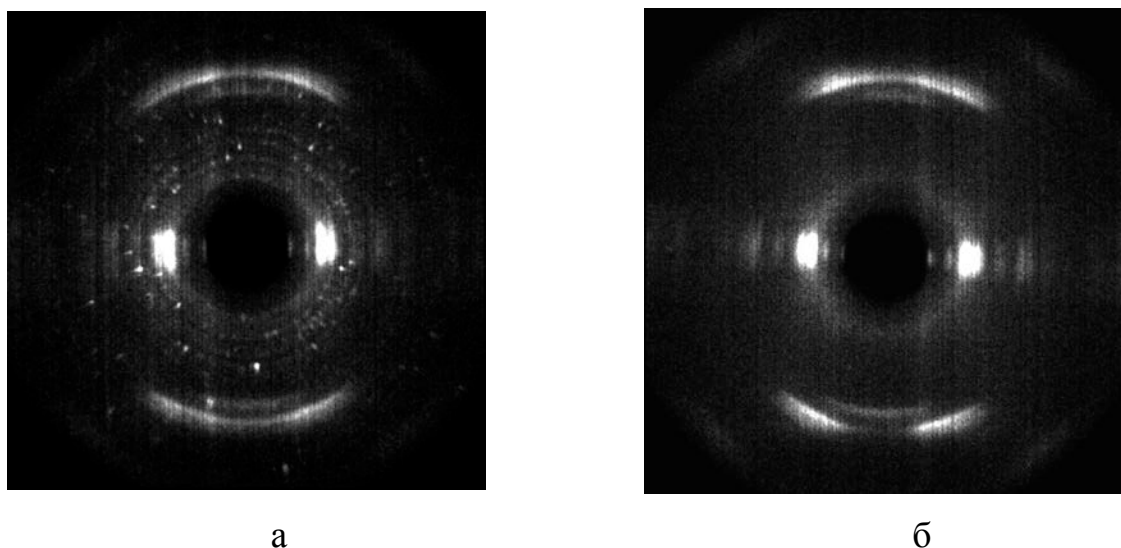


Рисунок 1 - Фоторентгенограммы ПВС-волокон, пропитанных ГСК: а - насыщенный раствор ГСК в воде, температура ванны 40°С, охлаждение до комнатной температуры, сушка; б – после удаления избыточной соли быстрой промывкой. Оси волокон расположены вертикально.

Приготовленное в соответствии с установленной процедурой пропитанные ПВС-волокна (сокращенно – **П-ПВС-волокна**) являлось стандартным исходными образцами для всех его последующих термомеханических обработок, исследованных в данной работе.

В **главе 3** диссертации, которая включает в себя **четыре раздела**, представлены результаты, полученные при изучении структурных изменений в ПВС-волокнах при их термообработке в различных условиях, и их обсуждение.

Раздел 3.1. Предварительная термостабилизация П-ПВС-волокон

Для отработки режимов предварительной термостабилизации 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 закрепляли в держателе и подвергали статическому нагружению, величину которого подбирали из условий минимальной усадки и исключения обрыва волокон при термообработке.

Немодифицированные ПВХ-волокна могли быть обработаны в этих условиях до температуры не выше 230°C (температура плавления ПВХ), после чего они обрывались при любых приложенных нагрузках с последующей термической деструкцией.

Очевидно, что для исследуемых в настоящей работе волокон на основе ПВХ 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 ПВХ-волокон (рисунок 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) со значительной потерей массы, достигающей 95% при температуре 450°C.

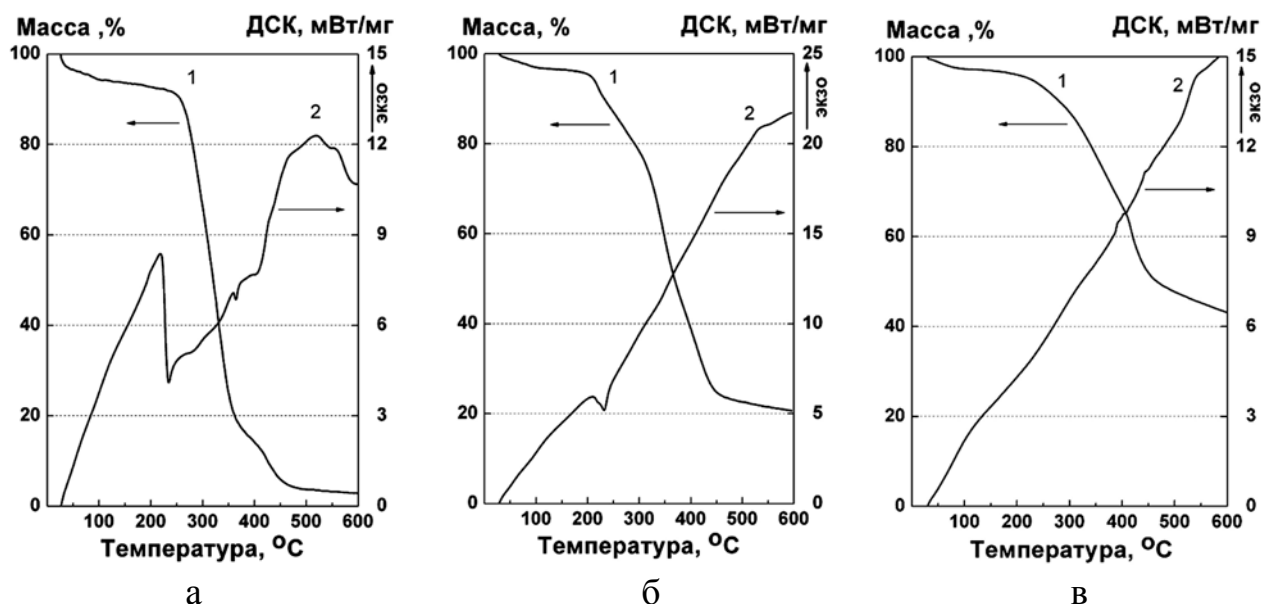


Рисунок 2 - Кривые ТГА (1) и ДСК (2) для ПВХ-волокон (а), П-ПВХ-волокон (б) и ПТ-ПВХ-волокон.

Пропитка ПВС-волокон ГСК существенно подавляет пик плавления в области 230°C и заметно снижает потерю массы П-ПВС-волокон при их термообработке в тех же условиях (рисунок 2б).

Нами было установлено, что дополнительная предварительная термостабилизация П-ПВС-волокон по схеме:

- термообработка П-ПВС-волокон 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

приводит к полному подавлению пика плавления (термопластичности) П-ПВС-волокон, а выход коксового остатка составляет при этом 48% при 500°C и 43% при 600°C от массы термостабилизированного волокна (рис.2в).

В дальнейшем, в качестве «стандартного» предварительно термостабилизированного исходного материала для всех последующих термообработок при повышенных температурах использовали П-ПВС-волокна, термообработанные при 215 °C на воздухе в соответствии с зафиксированной выше схемой (далее по тексту **ПТ-ПВС-волокна**).

Таким образом, нами впервые была подобрана и оптимизирована схема термомеханической обработки для проведения предварительной термостабилизации П-ПВС-волокон. Экспериментально установленная оптимальная температура обработки 215 °C, которая в нашем случае, как оказалось, совпадала с температурой плавления ГСК, лежит на 20°C ниже температуры плавления модифицированного П-ПВС-волокна, что позволило провести эффективную предварительную термостабилизацию волокон. Однако подобная термообработка П-ПВС-волокон все же сопровождалась их усадкой и разориентацией макромолекул, что приводило к заметному снижению значений физико-механических характеристик ПТ-ПВС-волокон, по сравнению, как с исходными, так и с П-ПВС-волокнами, что потребовало дополнительного исследования в части уточнения температурно-силового профиля процесса термостабилизации.

Раздел 3.2. Термостабилизация П-ПВС-волокон

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 с измерением кривой усадки волокон в воздушной или инертной атмосфере при контролируемой температуре и нагрузке.

В качестве примера, ниже приведены кривые усадки для исходного ПВС-волокна и П-ПВС-волокна в отсутствие растягивающей нагрузки (рис. 3а), а также для П-ПВС-волокна при приложении растягивающей нагрузки 1 Н (рис. 3б).

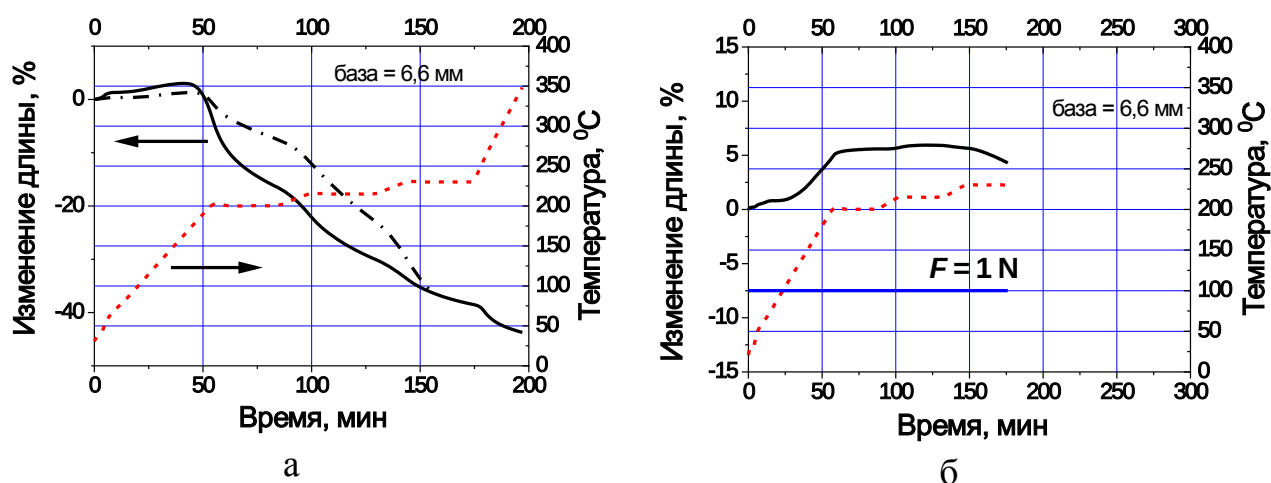


Рисунок 3 – (а) Изменение длины исходного ПВС-волокна (штрихпунктирная линия) и П-ПВС-волокна (сплошная линия) в зависимости от температуры обработки в воздушной среде (температурно-временной профиль обозначен штриховой линией). Режим свободной усадки, без приложения растягивающей силы.

(б) Изменение длины П-ПВС-волокна (сплошная линия) в зависимости от температуры обработки в воздушной среде до 230°C с приложением растягивающей силы $F = 1$ N (оптимизированный температурно-временной профиль обозначен штриховой линией).

Видно, что без приложения растягивающей нагрузки как исходные ПВС-волокна, так и П-ПВС-волокна показывали большую усадку при повышении температуры термообработки (рис. 3а), в то время как оптимизация температурно-силового профиля процесса позволила практически исключить усадку волокон при термообработке (рис. 3б).

Всего по ходу выполнения работы было выполнено около 100 отдельных экспериментов по оптимизации условий термостабилизации П-ПВС-волокон, прежде чем был получен суммарный оптимальный температурно-силовой профиль для непрерывного ступенчатого процесса термостабилизации, который позволил получить для П-ПВС-волокон на выходе, при температуре обработки на последней стадии 400°C, практически нулевую усадку волокон (рис. 4а). Полученные таким способом термостабилизированные П-ПВС-волокна, в последующем изложении, будут обозначены как **Т-ПВС-волокна**.

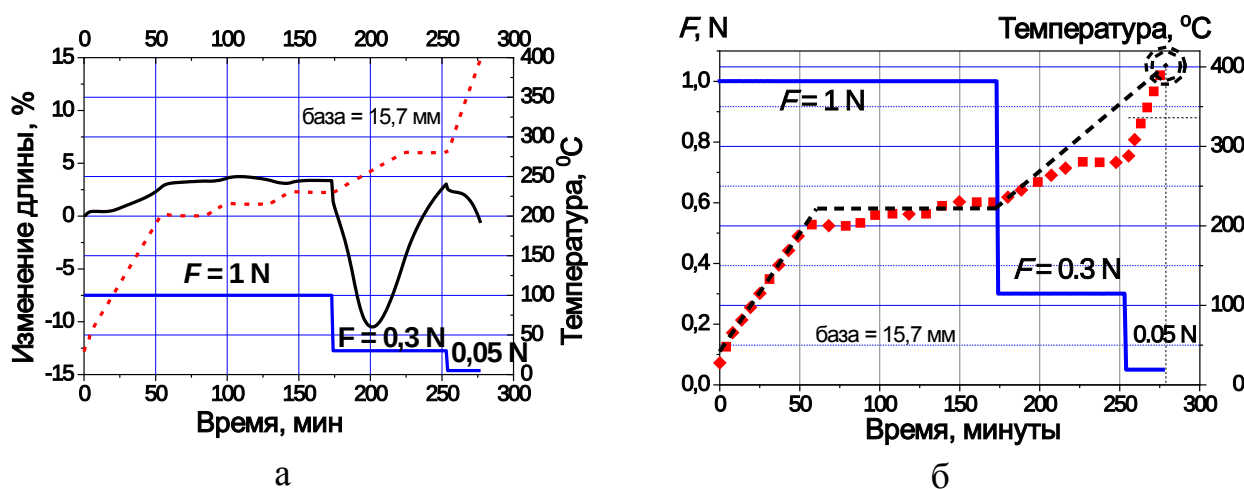


Рисунок 4 – (а) Оптимизированный экспериментальный температурно-силовой профиль для температурной обработки П-ПВС-волокон до 400°C.

(б) 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 (рис. 4а) термостабилизации П-ПВСКМ-волокон получился нетривиальным, и его, по всей видимости, достаточно сложно реализовать в условиях реального производства.

Поэтому, для практического использования нами было предложен гипотетически оптимальный простейший «усредненный» температурно-временной профиль (рис. 4б), 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.

Выполненный нами анализ изменения углового положения и интенсивности наиболее сильного рефлекса на рентгенограммах и дифрактограммах в больших углах рассеяния термообработанных П-ПВС-волокон, ИК-Фурье-спектров П-ПВС-волокон, измеренных при разных температурах, анализа выхода летучих продуктов реакций при термообработке П-ПВС-волокон методом масс-спектрометрии показал, что в интервале температур 350-400°C процесс дегидратации П-ПВС-волокон завершается, и начинает формироваться карбонизированная структура, которая становится более совершенной при дальнейшем повышении температуры термообработки до 1000°C.

Термостабилизированные Т-ПВС-волокна, полученные термообработкой волокон П-ПВС-волокон в интервале температур 215-400°C по температурно-силовому профилю с оптимизированной нагрузкой на воздухе (рисунок 4б), использовали в качестве стабилизированного исходного материала для последующей карбонизации с получением карбонизированных **К-ПВС-волокон**.

Раздел 3.3. Карбонизация ПВС-волокон

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

В первой серии экспериментов карбонизацию П-ПВС-волокон до температуры 1000°C в лабораторных условиях проводили в 3 стадии, в соответствии с температурно-временным профилем, схема которого приведена на рис. 5а (карбонизованный образец **К1-ПВС-волокно**).

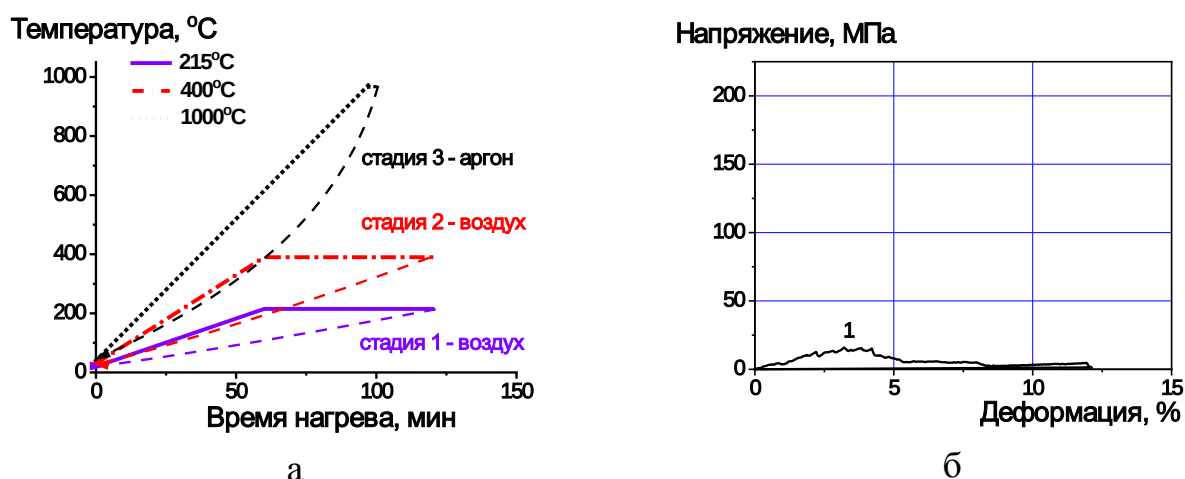


Рисунок 5 – (а) Температурно-временной профиль 215-400-1000°C (воздух-

воздух-аргон) получения карбонизованного образца К1-ПВС-волокон.

(б) Деформационная кривая 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 и низко прочными (14 МПа, см. рис. 5б).

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 – артефактная, связанная с конструкцией держателя измерительной ячейки термокамеры термомеханического анализатора. Вторая - процессы деструкции макромолекул на стадии термостабилизации и предкарбонизации.

Для исследования первой возможной причины выявленной низкой прочности образца К1-ПВС-волокон, его получение было выполнено повторно с увеличением рабочей длины образца. Для этого стадию термостабилизации с получением Т-ПВС-волокон проводили в нагревательной печи в соответствии с гипотетически оптимальным простейшим «усредненным» температурно-временным профилем (рис. 4б), а для проведения последующей карбонизации Т-ПВС-волокон использовали возможности опытного стенда карбонизации АО «ВИИГрафит». Температурно-временной профиль процесса изображен на рис. 5а. Таким способом был получен карбонизованный образец **К2-ПВС-волокон**, для которого выход (коксовый остаток) оказался заметно выше, по сравнению с образцом К1-ПВС-волокон, а его разрывная прочность выросла с 14 до 125 МПа (рис. 6).

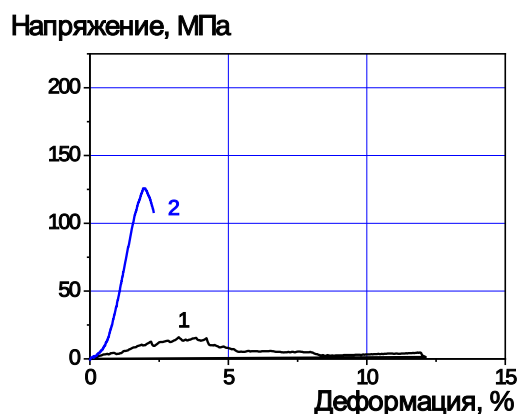


Рисунок 6 - Деформационные кривые образцов К1-ПВС-волокон (1) и К2-ПВС-волокон (2).

Реализованная в описанном выше эксперименте возможность устранения дополнительных дефектов (изгибы, надломы и т.д.) на всех стадиях

термообработки ПВС-волокон действительно привела к существенному повышению прочности карбонизованных ПВС-волокон, что, в общем-то, являлось ожидаемым результатом.

Для исследования второй возможной причины выявленной низкой прочности образца К1-ПВС-волокон, его получение было выполнено повторно с изменением состава газовой среды, в которой проводилась термообработка волокон.

Результаты проведенных нами предварительных сравнительных измерений ТГА–ДСК, выполненные для образца П-ПВС-волокон при его нагревании до 600°C в среде воздуха и аргона, показали, что термообработка П-ПВС-волокон в среде аргона сопровождается существенно меньшими экзотермическими эффектами, меньшим выходом продуктов деструкции и более высоким выходом коксового остатка (48%, при теоретическом содержании углерода 55% в структуре ПВС), по сравнению с термообработкой в воздушной среде (10%) (рис. 7).

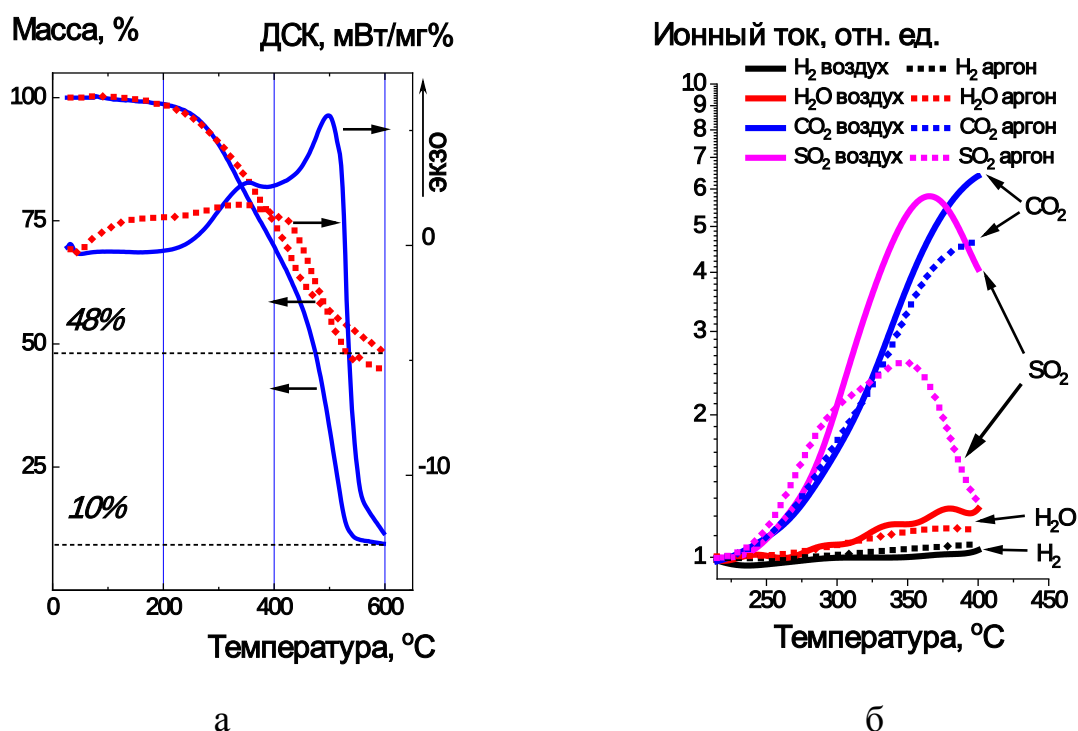


Рисунок 7 – (а) – Кривые ТГА и ДСК для образца П-ПВС-волокон, измеренные при нагревании до 600°C в среде воздуха (сплошные линии) и аргона (пунктирные линии). (б) - Выход летучих продуктов при термообработке П-ПВС-волокон в среде воздуха (сплошные линии) и аргона (пунктирные линии). Скорость нагрева 10К/мин. Ионный ток каждого продукта нормирован на значение при 215°C.

Для проведения карбонизации Т-ПВС-волокон в инертной среде нами была предложена следующая схема: нагрев без приложения растягивающей нагрузки в 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. Температурно-временной профиль процесса приведен на рис. 8а.

Как и в случае карбонизации ПВС-волокон после их термостабилизации в воздушной среде (получение образца К2-ПВС), для исключения влияния артефактных эффектов малой рабочей длины карбонизованных волокон, термостабилизацию которых проводили в инертной среде, на измеряемые упруго-прочностные характеристики, для проведения карбонизации ПВС-волокон с большой рабочей длиной использовали возможности опытного стенда карбонизации АО «ВИИГрафит».

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

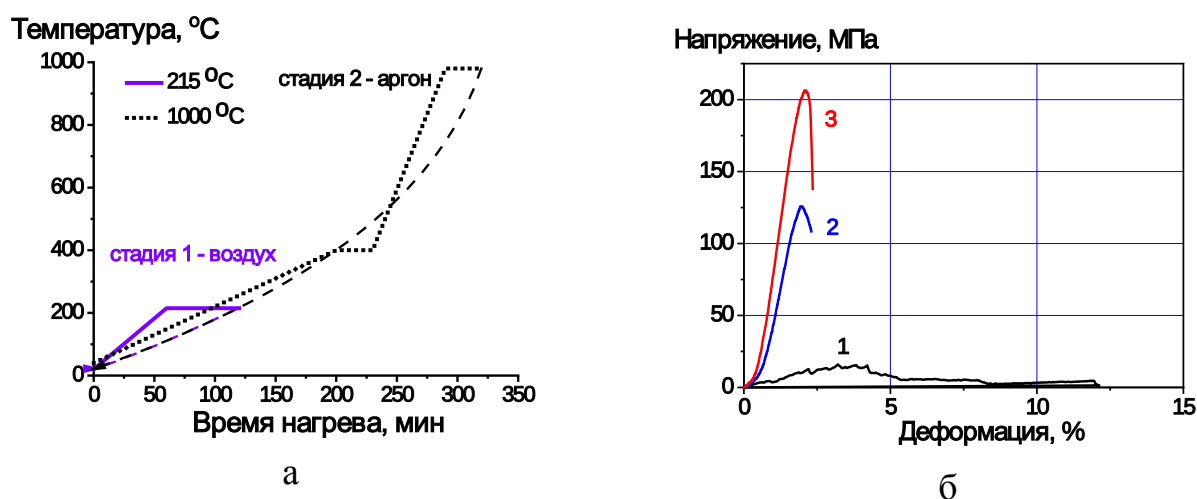


Рисунок 7 – (а) Температурно-временной профиль получения карбонизованного в инертной среде образца К3-ПВС-волокон.

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

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 (рис. 8б).

Для более полного исследования структуры и определения различных структурных характеристик полученных в работе карбонизованных ПВС-волокон, использовали наработанные, в соответствии с описанной выше

процедурой, образы КЗ-ПВС-волокон. Результаты исследования представлены в следующем разделе 3.4. данной работы.

Раздел 3.4. Исследование структуры карбонизованных ПВС-волокон

Для определения структурных характеристик карбонизованных КЗ-ПВС-волокон использовали результаты, полученные с использованием методов дифракции рентгеновского излучения в больших углах и комбинационного рассеяния (КР). Свод результатов определения характеристик графитоподобной фазы карбонизованных волокон представлен в Таблице.

Таблица - 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

Здесь: θ_{002} – угол дифракции для рефлекса 002 графита (CuK α -излучение); d_{002} - межплоскостное расстояние d_{002} слоев графита в стопке; L_{C002} - толщина стопки полиареновых слоев; La_{10} - размер стопки в плоскости полиареновых слоев (рентген); ρ - плотность упаковки слоев; N - число полиареновых слоев в стопке; LaR - размер стопки в плоскости полиареновых слоев (Раман); σ – удельная электропроводность (метод двухточечных измерений).

Данные таблицы 3.5 свидетельствуют о том, что графитоподобная структура в образце КЗ-ПВС-волокон достаточно хорошо упорядочена, но далека от идеальной. 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 графитоподобной фазы и значения разрывной прочности образца карбонизированных КЗ-ПВС-волокон, в целом, наиболее близки к параметрам графитоподобной фазы углеродных волокон (в

виде технических комплексных нитей), полученных из целлюлозного прекурсора, и практически совпадают со структурными характеристиками, измеренными нами для образцов промышленных графитированных вискозных углеродных волокон УРАЛ™ Т-15А производства ОАО «СветлогорскХимволокно», Беларусь (см. Таблицу).

Микрофотографии поверхности и приготовленных при температуре жидкого азота поперечных сколов КЗ-ПВС-волокон представлены на рисунке 8.

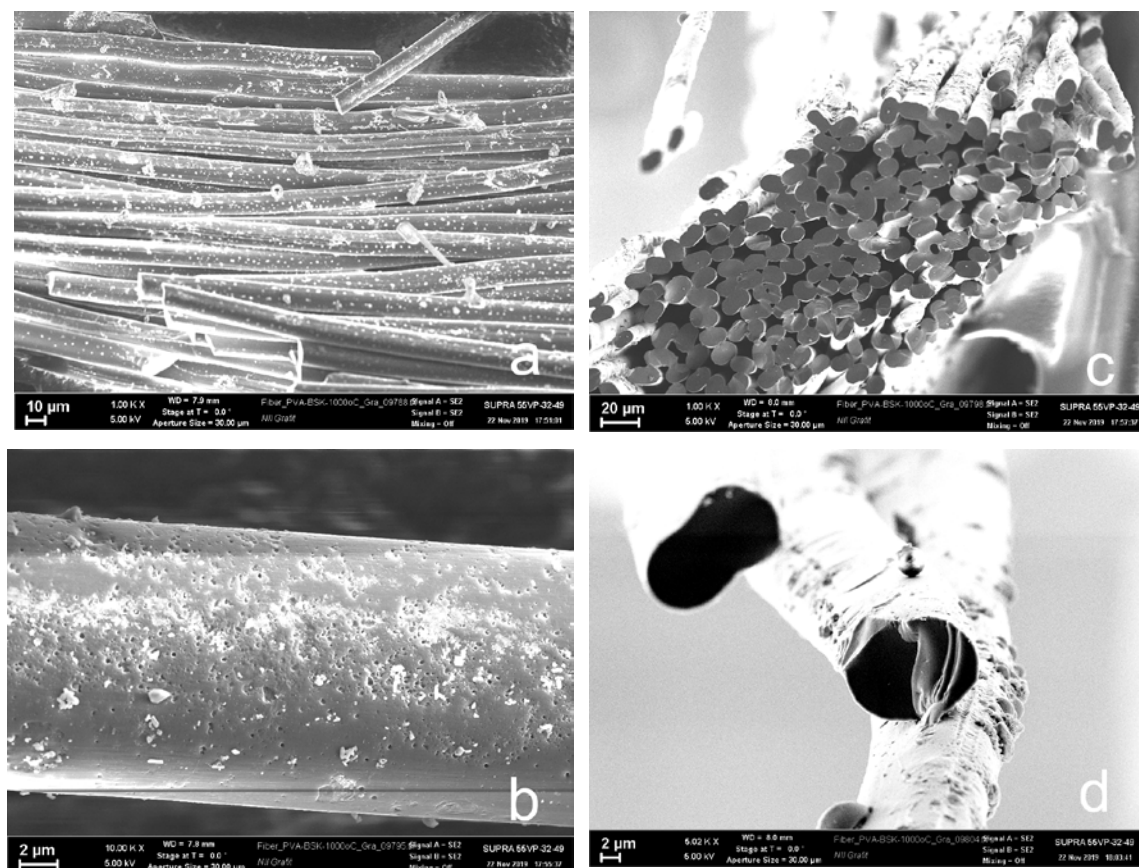


Рисунок 8 - Электронные микрофотографии поверхности (a, b) и низкотемпературных поперечных сколов (c, d) КЗ-ПВС-волокон. Размер метки 10 мкм (a), 20 мкм (c) и 2 мкм (b, d).

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.

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.

Глава 4 содержит описание химических процессов, сопровождающих карбонизацию ПВС-волокон.

Комплексное изучение изменения физико-химической структуры ПВС-волокон в процессе их термообработки до 1000°C с использованием широкого набора экспериментальных методов позволило предложить следующую возможную схему (рис. 9 - 11) химических превращений в процессе карбонизации ПВС-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 ПВС-волокна, но и тормозит, за счет химической сшивки, окислительную деструкцию ПВС-волокна с образованием различных карбонилсодержащих соединений и карбоновых кислот.

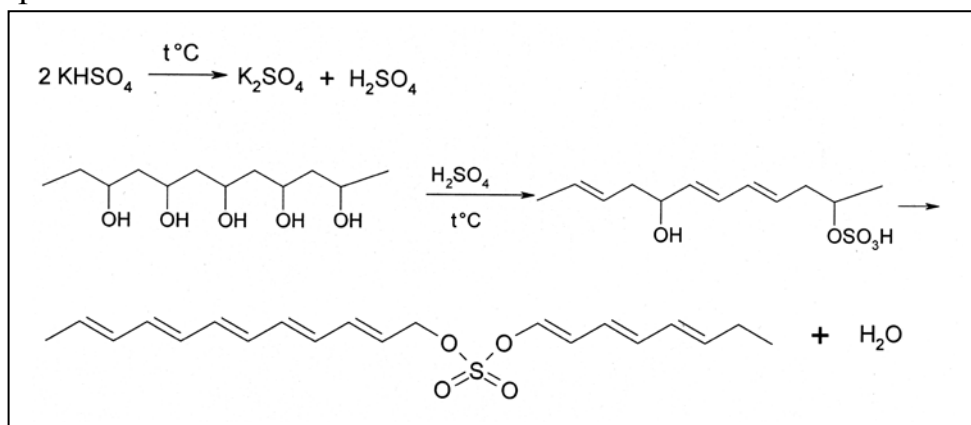


Рисунок 9 – Схема термостабилизации ПВС.

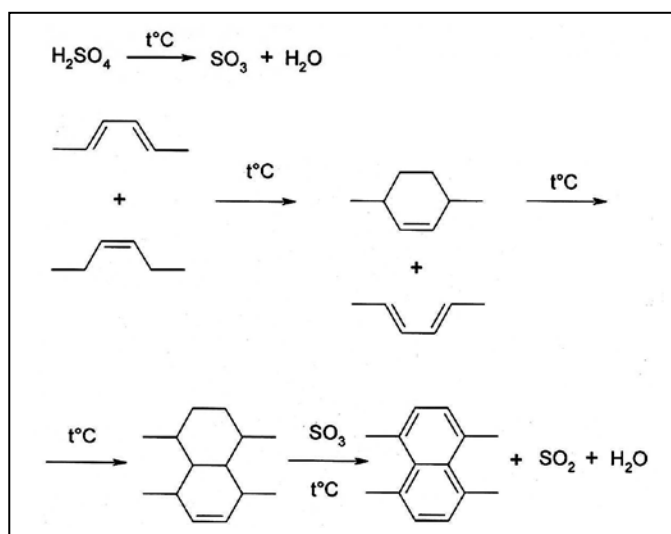


Рисунок 10 - Схема циклизации ПВС.

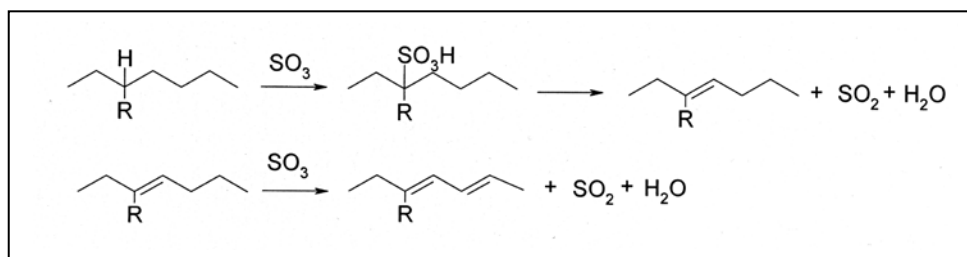


Рисунок 11 - Схема отщепления водорода в линейных полиолефинах триоксидом серы [6, 13].

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 (рис. 9).

Возможные побочные реакции, в том числе деструкция полимерных цепей, не способствующие образованию целевого продукта – термостабилизированного ПВС, достаточно полно описаны в литературе, и в данной работе не обсуждаются.

Б. Циклизация.

Полиеновые структуры, образующиеся на стадии термостабилизации ПВС-волокон, способны образовывать межмолекулярные циклические структуры в соответствии с реакцией Дильса – Альдера (рис. 10).

Способность трехоксида серы отщеплять водород по радикальному механизму, как предполагается на схеме (рис. 11), была показана ранее в [Kim K.W. et al. // Carbon Lett. -2015. – V. 16. – P. 62; Younker J.M. et al. J. Am. Chem. Soc. – 2013. –V. 135. – P. 6130] при изучении сульфирования полиэтилена

Представленные на рисунке 10 - 11 реакции хорошо согласуются со всей совокупностью экспериментальных данных по изменению физико-химической структуры ПВС-волокон при их карбонизации, полученных различными методами.

Глава 5 диссертации посвящена рассмотрению возможности реализации непрерывного процесса получения углеродных волокон на основе ориентированных ПВС-волокон, модифицированных гидросульфатом калия.

Результаты данной работы показывают, что ориентированные ПВС-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).

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

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 (рис. 12.

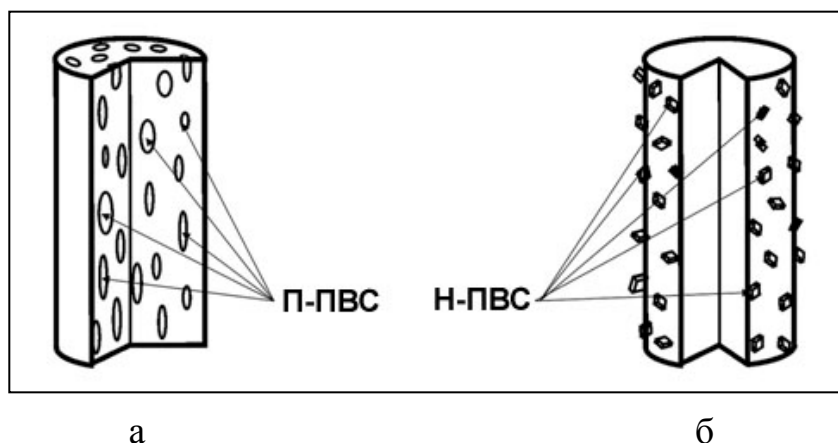


Рисунок 12 - Пространственное размещение ГСК в ПВС-волокнах: а – П-ПВС, пропитанное ГСК; б – Н-ПВС, с нанесенным на поверхность ГСК.

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, несомненно, является эффективным.

Поскольку две основные стадии предлагаемого нового процесса модификации ПВС-волокон способом нанесения модификатора на поверхность волокон, а именно - нанесение ГСК на поверхность ПВС-волокон и высушивание ПВС-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 ПВС-волокон, используемых в качестве прекурсора.

Предполагаемая схема процесса приведена на рис. 13.

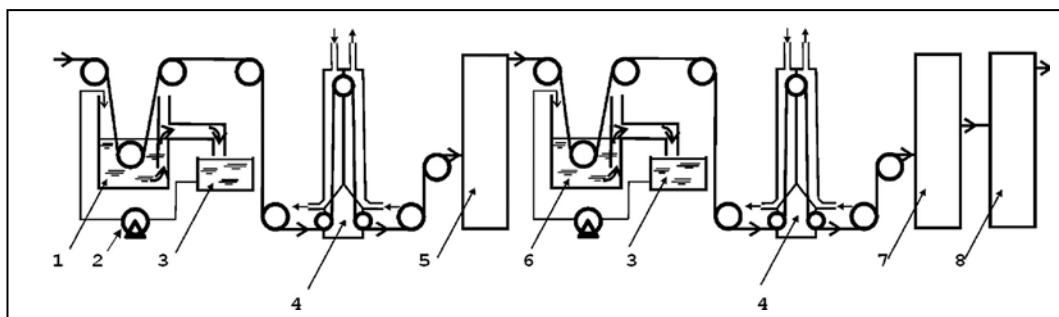


Рисунок 13 - Схема процесса получения карбонизованных ПВС-волокон. 1 – ванна с ГСК; 2 – насос; 3 – сборная емкость; 4 – сушильный шкаф (сушка); 5 – печь предварительной термостабилизации (215°C); 6 – ванна с водой (промывка); 7 – печь термостабилизации (400°C); 8 – печь карбонизации (1000°C = 1500°C).

Обсуждаемый вариант быстрой модификации ПВС-волокон посредством «нанесения» модификатора на поверхность волокон с последующим использованием модифицированных ПВС-волокон в качестве прекурсора для получения карбонизованных волокон является оригинальным, что подтверждается соответствующим патентом на изобретение [Петкиева Д.В. и др. Патент РФ 2 722 507].

ВЫВОДЫ

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 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).

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 карбонилсодержащих 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.

СПИСОК РАБОТ ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Petkueva 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. Petkueva 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. Petkueva 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.

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