

УДК 678.745.32

П.Н. Тимошков¹, Д.В. Севастьянов¹, М.Н. Усачева¹, А.В. Хрульков¹

СУЩЕСТВУЮЩИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПАН-ВОЛОКОН (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-68-74

Сырьем для получения углеродных волокон является прекурсор – полиакрилонитрил, из которого изготавливают полиакрилонитрильные волокна. В данной статье рассмотрены способы сополимеризации полиакрилонитрила (в растворе, в суспензии, в расплаве и в эмульсии) и способы формования из него волокон (методы мокрого, сухого, сухо-мокрого, электроформования, а также перспективный метод получения из расплава), технологический процесс получения волокон. Рассмотрены также преимущества и недостатки способов сополимеризации и методов формования.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, полиакрилонитрильные волокна, углеродные волокна, формование, полимеризация, ПАН-прекурсор.

P.N. Timoshkov¹, D.V. Sevastyanov¹, M.N. Usacheva¹, A.V. Khrukov¹

EXISTING AND PROMISING TECHNOLOGIES FOR PRODUCING PAN FIBERS (review)

The raw material for the production of carbon fibers is a precursor – polyacrylonitrile, from which polyacrylonitrile fibers are made. This article discusses methods for copolymerization of polyacrylonitrile (in solution, in suspension, in melt and in emulsion), and methods for forming fibers from it (wet, dry, dry-wet methods, electrospinning, as well as a promising method for producing from melt), technological process receiving fibers. The advantages and disadvantages of copolymerization methods and molding methods are also considered.

Keywords: polyacrylonitrile, polyacrylonitrile fibers, carbon fibers, molding, polymerization, PAN-precursor.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время композиционные материалы применяются повсеместно. В частности, углепластики применяются для производства пылезащитного устройства вертолетного двигателя [1]; углепластики, которые модифицируют углеродными наночастицами, применяются в разработке молниезащитных систем [2]; углерод-углеродные материалы используют для создания частей воздушно-космических самолетов, газотурбинных двигателей и других теплонагруженных деталей [3]. Для создания углеродных волокон, которые входят в состав этих материалов, необходимо сырье – полиакрилонитрил.

Полиакрилонитрильные волокна являются в настоящее время востребованным сырьем для производства углеродных волокон, используемых в высокотехнологических отраслях промышленности. Однако углеродные волокна на основе ПАН-прекурсора характеризуются высокой стоимостью производства, причем около половины стоимости приходится на изготовление прекурсора – полиакрилонитрильного волокна. Производство ПАН-волокна осуществляется главным образом посредством

дорогостоящей технологии формования из раствора, которая к тому же является экологически небезопасной вследствие использования большого количества летучих органических и неорганических растворителей.

Данный аналитический обзор выполнен в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы», комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [4–6].

Синтез полиакрилонитрила

Различают две группы полиакрилонитрильных волокон: акриловые, которые содержат минимум 85% (по массе) акрилонитрила, и модакрильные, содержащие по меньшей мере 35% (по массе), но не более 85% (по массе) акрилонитрила. Для сомономеризации используют в основном галогенированные этиленовые ненасыщенные мономеры [7].

Полиакрилонитрил получают из акрилонитрила сополимеризацией в эмульсии, в расплаве, в растворе или в суспензии.

В случае сополимеризации в растворе процесс формования волокон полиакрилонитрила отличается от аналогичного процесса для других химических волокон, так как сополимер растворяется в ограниченном числе растворителей, которые являются гидрофильными нелетучими или малолетучими веществами [8]. Растворитель выбирают с учетом используемой фильеры, будущей структуры и физико-механических свойств волокон. Следует использовать растворитель, который растворяет и полимер, и мономер [9].

В промышленности используют следующие растворители: диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО), азотную кислоту, этиленкарбонат, концентрированные водные растворы лиофильных солей. Преимуществом получения полиакрилонитрила в растворе является простота и непрерывность технологии производства и формования полимера. В этом методе отсутствуют несколько операций, которые присутствуют в суспензионном методе: осаждение полимера из суспензии, промывка, сушка, растворение полимера для получения формовочного раствора [9]. Но данный метод имеет несколько недостатков: сложность в достижении высокой молекулярной массы из-за частого обрыва полимерной цепи, тяжелое удаление ионных мономеров и некоторых мономеров, таких как винилацетат и винилхлорид, которые не могут быть использованы из-за медленной скорости реакции [7].

При эмульсионной сополимеризации реакцию проводят в воде с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ) и использованием окислительно-восстановительных инициаторов. Частицы полимера, которые образовались в процессе реакции, выпадают в осадок, но продолжают рост, так как содержат макрорадикалы. В этом методе у полимера получается широкое молекулярно-массовое распределение. Эмульсионная полимеризация используется в основном для формирования модакрильных волокон [7, 10, 11].

При суспензионной сополимеризации получается полимер более высокой молекулярной массы, при этом можно варьировать составы сополимеров в широком диапазоне и применять установки большей мощности [11]. Этот метод имеет ряд достоинств: возможно регулировать получаемый сополимер по составу, осадительную ванну проще регенерировать, готовый полиакрилонитрил не имеет низкомолекулярных остатков.

Полимеризация в расплаве (в массе, в блоке) является доступным методом, но он ограничен из-за автокаталитической природы процесса и высокой вязкости. Полимеризацию ведут до конверсии 40–50%. Метод не применяется в промышленности [7].

Методы формования волокон полиакрилонитрила

В настоящее время в промышленности используют несколько методов формирования ПАН-волокон – из расплава (пока не реализован), мокрый, сухой и сухо-мокрый методы. Сухой метод разделяют на два способа: непосредственно сухой метод и его разновидность – электроформование. Все эти способы (кроме последнего) основаны на продавливании жидкого полимера через отверстия фильеры в раствор, который вызывает коагуляцию полимера, после чего волокна затвердевают [9].

В общем случае технологический процесс получения волокон включает следующие стадии [8, 10]:

- синтез полимера, получение формовочного раствора и подготовка его к формованию;
- продавливание готового раствора через фильеры, формование (коагуляция) волокон, вытягивание, промывка, сушка;
- регенерация растворителя.

При сухом методе производства формование нитей происходит в прядильной шахте. Растворители испаряются из раствора полимера от подведенного тепла. При этом методе формования растворители – неполярные и негигроскопичные, но характеризуются небольшой электропроводностью и электризуются статическим электричеством; для интенсивного испарения в прядильной шахте они должны быть летучими. Для того чтобы использовать растворители повторно, их конденсируют из газовой смеси. После испарения растворителя волокна выводят из шахты, принимают на бобину, вытягивают в 6–7 раз, промывают и сушат [9, 12–14].

Сухой метод формования имеет следующие недостатки: небольшая производительность, сложность в аппаратном оформлении, использование формовочных растворов с высокой концентрацией. Рационально изготавливать этим методом можно нити бесконечной длины, так как из штапельного волокна не удается удалить растворитель [12].

При одной из разновидностей сухого формования – электроформовании – не используют фильеры, волокна формируют под действием электрических сил. Преимуществом данного метода является простота в аппаратном оформлении, высокая эффективность, разнообразный ассортимент выпускаемой продукции за счет изменения толщины, поверхностной плотности и микроструктуры материала. Этим методом получают микро- и наноразмерные волокна [15].

Мокрый метод формования является самым распространенным способом, который не требует охлаждения во время процесса отвердевания жидких нитей. Недостатком такого метода является низкая скорость формования. Для формования требуется определенная молекулярная масса, концентрация полимера 20–23% и, как правило, наивысшая вязкость раствора. Если молекулярная масса полиакрилонитрила будет меньше 10000, то нити не сформируются [9, 12].

При сухо-мокром методе сополимер проходит вначале через небольшой воздушный зазор перед входом в осадительную ванну [7].

Для сухо-мокрого и мокрого методов требуются водные или органические осадительные ванны. В качестве водной ванны используют разбавленный водный раствор органического растворителя, в котором проводилась полимеризация. В качестве коагулянта в такой осадительной ванне применяют воду. В производстве такие ванны не используют, так как это неэкономично. Имеется большое разнообразие органических ванн. В органических ваннах используют коагулянты (глицерин, керосин, изопропиловый спирт и др.), растворенные в растворителе, в котором проводилась полимеризация [9, 13, 16]. Материал, выходящий из осадительной ванны, представляет собой набухший гель, который содержит растворитель и коагулянт [7].

Поскольку сформированные нити являются хрупкими, их вытягивают на 400–1200% для придания прочности и эластичности. У полиакрилонитрила степень вытяжки больше, чем у высокопрочных химических волокон (СВМПЭ, кевлар), что является его характерной особенностью. Вытягивание проводят при нагревании горячим воздухом, водой или пропусканием над горячей поверхностью. Нити вытягивают между двумя роликами или триовальцами [9, 12, 13, 17]. Далее волокна промывают в холодной или горячей воде, при необходимости отбеливают, сушат горячим воздухом и проводят термофиксацию. Последнюю стадию проводят либо с сушкой, либо отдельно после нее. При этом не следует допускать перегрева волокон $>120^{\circ}\text{C}$ из-за возможности пожелтения [8, 9].

В то время как мокрый способ формования является дорогостоящим и к тому же экологически небезопасным, метод формования из расплава не требует растворителей (и их дальнейшей регенерации) и позволяет исключить потери полимера; при этом увеличивается скорость производства. Недостатками метода получения из расплава являются его высокая вязкость (эту проблему можно решить путем полимеризации до конверсии ~50%) и зависимость от температуры (если использовать инициатор с высокой скоростью распада, то скорость полимеризации будет зависеть от количества введенного инициатора) [10].

Метод формования из расплава разработан недавно и основан на разложении нерасплавившегося полимера при температуре $280\text{--}300^{\circ}\text{C}$. Для проведения этого метода можно применять сополимеры акрилонитрила, которые содержат большое количество второго гибкоцепного мономера – например, метилакрилата и других эфиров акриловой кислоты, итаконовой и акриловой кислоты, акриламида, винилацетата, действующих как внутренние пластификаторы [9, 18].

Из готовых волокон полиакрилонитрила изготавливают углеродные волокна, которые используют для изготовления композиционных материалов. В общем случае производство углеродных волокон имеет следующие стадии [19]:

- предварительную обработку, при которой ПАН-волокна нагревают до температуры $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$ для придания огнестойкости (на данной стадии происходит частичное окисление);
- высокотемпературный прогрев, который приводит к получению карбонизированных (если температура прогрева $1000\text{--}1500^{\circ}\text{C}$) или графитизированных (если температура прогрева $2500\text{--}2800^{\circ}\text{C}$) волокон;
- обработку поверхности волокон;
- аппретирование или шлихтование.

За последние 5 лет возможность разработки технологии формования ПАН-волокон из расплава изучалась несколькими научными группами. Так, группа под руководством профессора Йоганна Ганстера из Фраунгоферовского института прикладных исследований полимеров разработала расплавную технологию получения ПАН-прекурсора ComCarbon[®], которая позволяет сэкономить ~60% его стоимости [20]. Технология включает формирование волокон из расплава специально разработанных для этой цели сополимеров ПАН, которые характеризуются заданным составом и пониженным содержанием мономеров. Полученные по расплавной технологии мультифиламентные (комплексные) ПАН-волокна предварительно переводят в неплавкое состояние (в технологии ComCarbon[®] данная стадия носит название пре-стабилизации), а дальше подвергают обычным для производства углеродного волокна стадиям: стабилизации (окисление при средних температурах в диапазоне $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$) и карбонизации при температуре 1600°C . Пре-стабилизацию можно проводить несколькими способами. По одному из них прекурсор переводят в неплавкое состояние благодаря поперечным

внутренним шивкам между молекулами сополимеров ПАН, которые образуются в результате электронно-лучевой или ультрафиолетовой обработки только что сформированных волокон; второй способ предусматривает химическую обработку сформированных волокон, инициирующую циклизацию содержащихся в сополимерах отдельных не ПАН-фракций, благодаря чему волокно переводится в тугоплавкое и даже неплавкое состояние. На данную технологию подана заявка на международный патент [21].

Следует отметить, что в зависимости от содержания сомономеров изменяется характер термического разложения. Наличие сомономеров замедляет образование лестничной структуры на стадии предварительной обработки или уменьшает скорость образования сшитой молекулярной структуры. Следовательно, огнестойкость волокон зависит от содержания сомономеров [19].

При смешении воды и готового полимера полиакрилонитрила, приблизительно равных по массе, снижается температура плавления. Вода оказывает пластифицирующее действие на полиакрилонитрил и блокирует полярное взаимодействие между нитрильными группами, а также приводит к понижению температуры плавления (180°C при 33%-ном содержании воды), что делает возможным получение волокон из расплава. Однако при длительном нагревании >185°C полиакрилонитрил начнет гидролизываться [22].

Успешно проведено также формование волокон из расплава тройного сополимера «акрилонитрил/метилакрилат/метилметакрилат» (с соотношением 93:5,5:1,5) в присутствии 12–28% (по массе) воды с вязкостью 4,5–5,4 г/дтекс [23].

В другом исследовании проведено формование волокон из расплава из смеси полиакрилонитрила и пропиленкарбоната при 190°C [24].

В работе [25] сополимер акрилонитрила (85% мольн.) и метилакрилата (15% мольн.) получали эмульсионной сополимеризацией при температуре 60°C, после чего из готового сополимера расплавленным методом получали полые волокна.

В работе [26] исследовано формование ПАН-волокон из расплава с использованием в качестве пластификатора ионной жидкости, в качестве которой выступает 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид. Указанный запатентованный [27] способ, позволяет не только снизить стоимость ПАН-волокон, но и осуществить их *in situ* модифицирование. В работе [28] той же научной группы исследованы структура и свойства ПАН-волокон, полученных формованием из расплава при температуре 180–200°C.

В статье [29] представлен способ получения углеродных волокон из волокон на основе сополимеров ПАН. ПАН-волокна получали сополимеризацией акрилонитрила (83%) и метилакрилата (16%) с незначительной добавкой итаконовой кислоты (1%) в условиях СВЧ-излучения мощностью 100 Вт. Формование ПАН-волокон проводили в атмосфере азота из расплава при температуре 190°C (скорость нагрева 5°C/мин), которая соответствует температуре плавления сополимера. После формования волокон из ПАН-прекурсора их химически модифицировали посредством обработки водным раствором (3% (по массе)) перманганата калия в течение 4 ч. Затем проводили стабилизацию на воздухе с последующей карбонизацией в атмосфере азота при температуре 800°C. Разработанная технология позволяет получать углеродные волокна приемлемой стоимости с контролируемым размером пор.

В работе [30] сообщается о получении волокон сополимера акрилонитрила с 1-винилимидазолом методом формования из расплава. Указанные волокна используют как прекурсоры для получения углеродных волокон. В качестве пластификатора применяется олигомер, получаемый сополимеризацией акрилонитрила и метил-2-(1Н-имидазол-1-ил) акрилата. Использование пластификатора в количестве 8% (по массе) обеспечивает снижение температуры стеклования сополимера со

115 до 75°C, что увеличивает температурный диапазон формования. Полученные из ПАН-прекурсора углеродные волокна характеризуются пределом прочности при растяжении 1,9 ГПа и модулем упругости 190 ГПа.

Авторы работы [31] исследовали сополимеры акрилонитрила и метилакрилата, используемые как прекурсоры для получения углеродных волокон. Сополимеры синтезировали посредством эмульсионной полимеризации смесей с различным содержанием метилакрилата. Оптимальными признаны составы, содержащие >15% (мольн.) метилакрилата. Установлено, что соответствующие сополимеры подвергаются формованию из расплава при температуре >190°C без поперечной сшивки и циклизации. В результате формования получены волокна плотностью 1,18 г/см³ и диаметром 15–20 мкм. Стабилизацию волокон прекурсора проводили посредством термообработки при температурах до 250°C в условиях облучения электронным пучком, что позволило избежать сплавления волокон. Углеродные волокна получали путем пиролиза стабилизированных ПАН-волокон в атмосфере азота. Синтезированные из ПАН-прекурсора углеродные волокна характеризуются пределом прочности при растяжении 1,37 ГПа и модулем упругости 110 ГПа.

Заключение

Несмотря на существующие проблемы, очевидна необходимость освоения и развития производства полиакрилонитрильных волокон из расплава, так как это позволит снизить стоимость углеродного волокна и повысить возможность более широкого применения его в различных отраслях промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Железина Г.Ф., Соловьева Н.А., Макрушин К.В., Рысин Л.С. Полимерные композиционные материалы для изготовления пылезащитного устройства перспективного вертолетного двигателя // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №1 (50). С. 58–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-58-63.
2. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №5. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
3. Гуняев Г.М., Гофин М.Я. Углерод-углеродные композиционные материалы // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 62–90.
4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
6. Каблов Е.Н. Россия на рынке интеллектуальных ресурсов // *Эксперт*. 2015. №28 (951). С. 48–51.
7. Bunsell A.R. *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibers*. Elsevier, 2018. 1033 p.
8. Пакшвер А.Б., Геллер Б.Э. *Химия и технология производства волокон нитрон*. М.: Госхимиздат, 1960. 148 с.
9. Роговин З.А. *Основы химии и технологии химических волокон в 2 т.* М.: Химия. 1974. Т. 2. 344 с.
10. Беркович А.К., Сергеев В.Г., Медведев В.А., Малахо А.П. *Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон*. М.: Изд-во МГУ, 2010. 63 с.

11. Химическая энциклопедия в 5 т. / гл. ред. Н.С. Зефирова. М.: Большая Российская энциклопедия. Т. 3: Мед – Пол, 1998. 641 с.
12. Волокна из синтетических полимеров / под ред. Р.М. Хилла. М.: Изд-во иностранной лит., 1957. 505 с.
13. Роскин Е.С. Химические волокна. М.–Л.: Химия, 1966. 135 с.
14. Пакшвер А.Б. Карбоцепные волокна. М.: Химия, 1966. 286 с.
15. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов [Электронный ресурс]. URL: <http://electrospinning.ru/elektrophormovanie-voлокnistyh-materialov/> (дата обращения: 22.10.2019).
16. Папков С.П. Полимерные волокнистые материалы. М.: Химия, 1986. 220 с.
17. Монкрифф Р.У. Химические волокна. М.: Изд-во науч.-техн. лит. РСФСР, 1961. 608 с.
18. Златоустова Л.А. Получение полиакрилонитрильных жгутов для углеродных волокон. автореф. ... канд. хим. наук. М., 2006. 16 с.
19. Симамура С. Углеродные волокна. Пер. с яп. / под ред. С. Симамуры. М.: Мир, 1987. 304 с.
20. ILA 2018: Cost-effective carbon fibers for light-weight construction [Электронный ресурс]. URL: https://www.iap.fraunhofer.de/en/press_releases/2018/ILA_2018.html (дата обращения: 22.05.2019).
21. Continuous method for producing a thermally stabilized multifilament thread, multifilament thread, and fiber: pat. WO2018130268A1; filed 10.01.17; publ. 19.07.18.
22. Frushour B.G. Water as a melting point depressant for acrylic polymer // *Polymer Bulletin*. 1982. Vol. 7 (1). P. 1–8.
23. Gupta A.K., Chand N. Effect of copolymerization on the crystalline structure of polyacrylonitrile // *European Polymer Journal*. 1979. Vol. 15 (10). P. 899–902.
24. Atureliya S.K., Bashir Z. Continuous plasticized melt-extrusion of polyacrylonitrile homopolymer // *Polymer*. 1993. Vol. 34 (24). P. 5116–5122.
25. Peng W., Han N., Tang X. et al. Preparation and characterization of melt-spun poly(acrylonitrile-methylacrylate) hollow fiber // *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 332-334. P. 339–342.
26. Tian Y., Han K., Zhang W. et al. Influence of residence time on the structure of polyacrylonitrile in ionic liquids during melt spinning process // *Materials Letters*. 2013. Vol. 92. P. 119–121.
27. Process of melt-spinning polyacrylonitrile fiber: pat. US9644290B2; filed 31.03.09; publ. 09.05.17.
28. Liu S., Han K., Chen L., Zheng Y., Yu M. Structure and Properties of Partially Cyclized Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber-Precursor Fiber Prepared by Melt-Spun With Ionic Liquid as the Medium of Processing // *Polymer Engineering and Science*. 2015. Vol. 55 (12). P. 2722–2728.
29. Chae H.H., Kim B.-H., Lee S.H., Yang K.S. Preparation of carbon fiber from melt-spinnable PAN copolymer // *Journal of the Korean Chemical Society*. 2013. Vol. 57 (2). P. 289–294.
30. Batchelor B.L., Mahmood S.F., Jung M. et al. Plasticization for melt viscosity reduction of melt processable carbon fiber precursor // *Carbon*. 2016. Vol. 98. P. 681–688.
31. Lee J.H., Jin J.-U., Park S. et al. Melt processable polyacrylonitrile copolymer precursors for carbon fibers: rheological, thermal and mechanical properties // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019. Vol. 71. P. 112–118.