

Научная статья

УДК 66.017

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-11-50-60

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ НЕФТЯНЫХ МЕЗОФАЗНЫХ ПЕКОВ

В.В. Викулин¹, А.А. Шавнев¹, Д.В. Сидоров¹, Е.И. Курбаткина¹, Е.С. Пастух¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Проведен сравнительный анализ физико-технических характеристик углеродных волокон, получаемых из нефтяных мезофазных пеков и полиакрилонитрила. Представлены области применения пековых углеродных волокон. Дано объяснение некоторых особенностей технологий, влияющих на достижение уникальных свойств пековых углеродных волокон. Приведено объяснение причин меньшей прочности углеродных волокон на основе мезофазных пеков по сравнению с прочностью углеродных волокон на основе полиакрилонитрила. Рекомендованы новые области применения пековых углеродных волокон.

Ключевые слова: углеродные волокна, пек, мезофаза, домены, полиакрилонитрил (ПАН), кристаллическая решетка, формование, фильеры, окислительная термостабилизация, карбонизация, графитизация, прочность, модуль упругости

Для цитирования: Викулин В.В., Шавнев А.А., Сидоров Д.В., Курбаткина Е.И., Пастух Е.С. Технологические особенности получения углеродных волокон на основе нефтяных мезофазных пеков // Труды ВИАМ. 2025. № 11 (153). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-11-50-60.

Scientific article

TECHNOLOGICAL FEATURES OF CARBON FIBERS PRODUCTION ON THE BASIS OF OIL MESOPHASE PITCHES

V.V. Vikulin¹, A.A. Shavnev¹, D.V. Sidorov¹, E.I. Kurbatkina¹, E.S. Pastukh¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. A comparative analysis of physical and technical characteristics of carbon fibers produced from petroleum mesophase pitches and polyacrylonitrile is carried out. The fields of application of pitch carbon fibers are presented. An explanation of some features of the technologies influencing the achievement of unique properties of carbon pitch fibers is presented. An explanation of the reasons for the lower strength of carbon fibers based on mesophase pitches compared to the strength of carbon fibers based on polyacrylonitrile is given. New fields of application of carbon fibers based on carbon pitches are recommended.

Keywords: carbon fibers, pitch, mesophase, domains, polyacrylonitrile (PAN), crystal lattice, forming, dies, oxidative thermal stabilization, carbonization, graphitization, strength, elastic modulus

For citation: Vikulin V.V., Shavnev A.A., Sidorov D.V., Kurbatkina E.I., Pastukh E.S. Technological features of carbon fibers production on the basis of oil mesophase pitches. *Trudy VIAM*, 2025, no. 11 (153), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-11-50-60.

Введение

В современном мире углеродные волокна занимают значительное место в качестве армирующих наполнителей полимерных композиционных материалов, применяемых в авиастроении, космических кораблях и спутниках, в морском кораблестроении, при производстве газовых баллонов, центрифуг, в энергетике, при производстве потребительской продукции.

Пековые углеродные волокна имеют уникально высокие значения модуля упругости, теплопроводности и электропроводности. Имея высокие значения плотности (на уровне 2,1–2,2 г/см³) и содержания углерода, такие волокна могут применяться в углепластиках в качестве защиты от электромагнитных помех. Высокая электропроводность пековых углеродных волокон позволяет рассматривать возможность создания на их основе углепластиков для молниезащиты авиационной техники.

Например, из пекового углеродного волокна марки CNG 90, имеющего модуль упругости 860 ГПа, теплопроводность 500 Вт/(м·К) и прочность при растяжении 3430 МПа, впервые разработан радиатор с обшивкой из углепластика для космического спутника «Арктика». Масса радиатора снижена на 25 %. Конструкция выдержала 7000 циклов испытаний при изменении температуры от –150 до +50 °С и воздействие ионизирующего излучения $2 \cdot 10^6$ рад. Теплопроводность углепластика в 2 раза выше, чем у алюминиевых сплавов [1].

Основной объем углеродных волокон во всем мире производится на основе полиакрилонитрила (ПАН) и в меньшем объеме – из белой целлюлозы (технической вискозы). В то же время Япония, США и Англия производят углеродные волокна из нефтяных и каменноугольных пеков, объем производства которых в 2011 г. не превышал 3580 тонн, в то время как ежегодное совокупное мировое производство углеродных волокон на основе ПАН в том же году составило 60647 тонн с прогнозом мирового потребления для всех отраслей промышленности в объеме 113500 тонн в 2018 г. и 153680 тонн к 2020 г. [2, 3].

Углеродные волокна на основе полиакрилонитрила имеют более высокую прочность при растяжении и средний модуль упругости по сравнению с углеродными волокнами на основе мезофазных пеков. Так, углеродное волокно фирмы TORAY торговой марки T-1000G имеет предел прочности при растяжении 6370 МПа, а модуль упругости 290 ГПа. Углеродное волокно фирмы TENAX-TOXO торговой марки IMS-65 имеет прочность при растяжении 6100 МПа, а модуль упругости 294 ГПа. Как правило, для таких волокон и углепластиков на их основе теплопроводность и электропроводность не приводятся из-за их низких значений.

Нефтяные мезофазные пеки, получаемые из отходов переработки нефти, состоят из небольших нерастворимых жидких мезофазных сфер, так называемых жидких кристаллов, образующихся при нагревании изотропного пека и имеющих дискообразную форму с размером молекул несколько нанометров, которые при повышении температуры вступают в контакт друг с другом и, постепенно сливаясь, формируют большие массы выровненных плотных углеродных слоев, а при очень высоких температурах – непрерывную графитоподобную решетку углеродного или графитового волокна. В некоторых пеках образуются домены размером от 200 до >1000 мкм. Благодаря такой плотной структуре углеродные волокна на основе мезофазных пеков имеют чрезвычайно высокие теплопроводность, электропроводность, модуль упругости, но среднюю прочность при растяжении [4].

В журналах «Труды ВИАМ» опубликованы обзоры по углепластикам, разработанным в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, на основе высокомодульных полиакрилонитрильных углеродных волокон для изделий гражданской авиационной техники [5, 6].

Технологические особенности получения углеродных волокон

В патенте US 4005183 приведены данные по изменению прочности и модуля упругости при температурах карбонизации и графитации в интервале температур 1200–3000 °С – от 689 до 2068 МПа и от 137 до 689 ГПа соответственно [7].

В монографии [8] дана очень краткая информация по получению углеродных волокон на основе пеков. Приведенные значения прочности углеродных волокон и модуля упругости при растяжении после процесса графитации при температурах 2200–2900 °С и степени вытяжки 180 % при плотности волокна 1,77 г/см³ составляют 2,6 и 630 ГПа соответственно.

В монографии [9] приведен обзор научных публикаций, касающихся исследований механизма образования структуры углеродных волокон на основе ПАН и пековых углеродных волокон, но практически не объясняется влияние их структуры на свойства волокна. Дано также описание технологического оборудования, применяемого при производстве как ПАН, так и мезофазных углеродных волокон.

В зарубежных статьях [10, 11] для волокон марок K-800x и K-1100 приводятся значения модуля упругости (одинаковые для обоих марок) 930 ГПа и прочности при растяжении: 2,9 и 3,1 ГПа при плотности 2,18 и 2,20 г/см³ соответственно. Для материала марки DuPont-experimental даны значения теплопроводности 970 Вт/(м·К) и электросопротивления $100 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, т. е. углеродные пековые волокна обладают очень высокими тепло- и электропроводностью. Там же приводятся достигнутые значения теплопроводности 1000 Вт/(м·К) и электропроводности 5000 См/см.

Такие высокие значения тепло- и электропроводности объясняются тем, что во время формования из расплава волокон мезофазного пека происходит выравнивание мезофазы дискообразной формы вдоль оси волокон, которое приводит к формированию слоев графита, приближающихся к размеру 0,336 нм (близких к размеру слоев графита 0,3354 нм) после графитации при температуре >2700 К, за счет чего повышается скорость передвижения фононов и электронов в кристаллической решетке.

В то же время в большинстве ранних зарубежных патентов и немногочисленных отечественных исследованиях приводятся достаточно низкие значения прочности и модуля упругости углеродных пековых волокон. Так, в патентах US 3974264.1976 [12] и US 4026788.1977 [13] приводятся значения прочности (1179 МПа) и модуля упругости (317 ГПа) для пековых углеродных волокон, прошедших термообработку при температуре 1900 °С [14, 15]. В работе [16] достигнуты характеристики прочности и модуля упругости волокон диаметром 30–80 мкм на уровне 500–900 МПа и 30–70 ГПа соответственно. Следует отметить, что авторы работ [14, 16] указывают на необходимость контроля за содержанием кислорода и температурой в процессе стабилизации волокна после формования, чтобы избежать экзотермической реакции и выгорания углерода, в то время как в научно-технической и патентной литературе отсутствует единое мнение и рекомендации по вопросам концентрации кислорода или озона, времени и температурах стабилизации в случае получения углеродных волокон из мезофазных пеков.

В работах [10, 17] приводится закономерность изменения модуля упругости и прочности при растяжении углеродного волокна, полученного из мезофазного пека. В процессе карбонизации и графитации при температурах от 1400 до 2400 °С происходит рост модуля упругости со 152 до 758 ГПа при переводном коэффициенте M_{si} , в то время как прочность при температурах от 1500 до 2000 °С повышается с 1,72 до 2,48 ГПа при переводном коэффициенте K_{si} , а затем практически не изменяется до температуры 2500 °С (рис. 1). В то же время такая закономерность не характерна для поведения модуля упругости и прочности при растяжении углеродного волокна, полученного из ПАН, когда в процессе графитации модуль упругости растет, а прочность начинает снижаться [18]. В данной работе приведены закономерности изменения модуля упругости и прочности при растяжении двух типов углеродных волокон, полученных

из мезофазного пека и ПАН при температурах карбонизации и графитации 500–2500 °С (рис. 2). В первом случае модуль упругости у пекового углеродного волокна при увеличении температур карбонизации и графитации с 600 до 2500 °С увеличивался с 10 до 500 ГПа, в то время как модуль упругости углеродного ПАН-волокна в том же диапазоне температур изменялся с 70 до 370 ГПа при меньшей скорости роста (рис. 2, а). Изменение прочностных характеристик у этих волокон имело другой характер: прочность пекового углеродного волокна монотонно увеличивалась в том же диапазоне температур – с 0,3 до 2,5 ГПа, а углеродного ПАН-волокна – с 1,7 до 4,3 ГПа при нагревании до температуры 1500 °С, а затем снижалась до 3,5 ГПа (рис. 2, б). По-видимому, в случае с углеродным ПАН-волокном при нагружении при повышенных температурах проявляются дефекты в виде пор, заложенные в процессе формования и стабилизации при начальных температурах карбонизации, в то время как у пековых углеродных волокон такие поры отсутствуют.

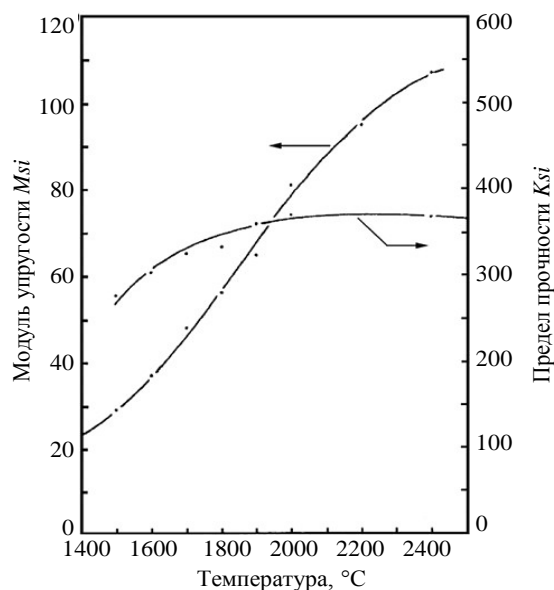


Рис. 1. Влияние температуры карбонизации и графитации на изменение модуля упругости и прочности при растяжении углеродного волокна на основе мезофазного пека (переводные коэффициенты $K_{si} = 6,895$ МПа и $M_{si} = 6995$ ГПа)

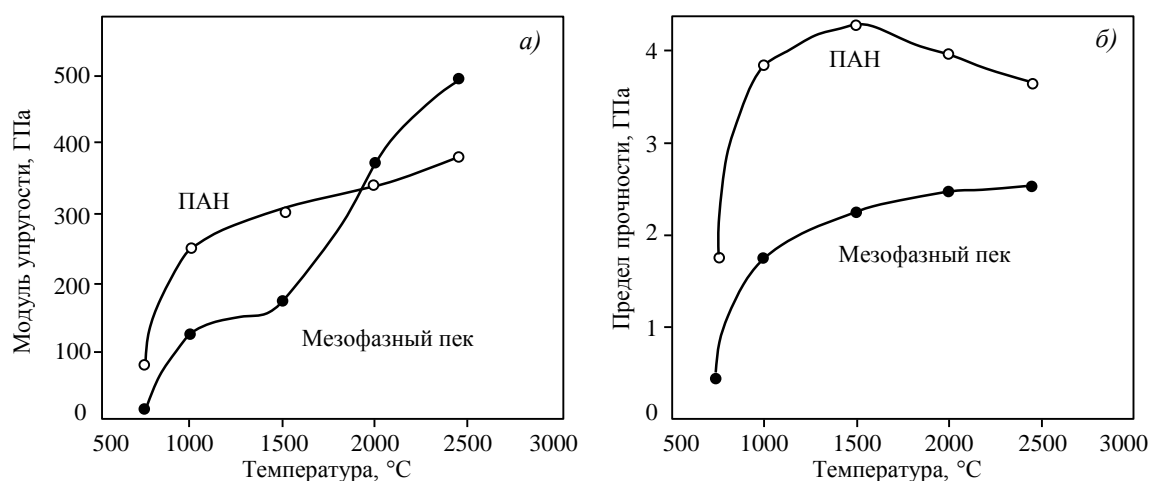


Рис. 2. Влияние температуры карбонизации на изменение модуля упругости (а) и прочность при растяжении (б) углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) и нефтяного мезофазного пека

Скорее всего, дефекты в виде пор и расслоений при разрыве тонких непрочных филаментов у ПАН-прекурсоров могут закладываться в процессах вытяжки волокон после формования, термоокислительной стабилизации и начальной стадии карбонизации, которые приводят к уплотнению волокон и тем самым затрудняют диффузию кислорода в объем волокна в процессе стабилизации и удаления большого количества газообразных продуктов деструкции, хотя на длинные полимерные молекулы, переходящие в графитовую структуру, это оказывает не столь значительное влияние.

Более высокая прочность ПАН-волокна по сравнению с пековыми углеродными волокнами может быть связана с тем, что в случае углеродных ПАН-волокон после стадии окисления и удаления продуктов деструкции протекает реакция цепной радикальной полимеризации с образованием большого количества прочных ковалентных связей и удлиненных молекул-филаментов, которые при вытяжке ориентируются строго вдоль оси волокна, становятся тоньше и плотнее, в результате чего прочность волокон меньшего диаметра повышается. В работе [19] приводится сравнение молекулярной массы ПАН-волокон (25000–100000 г/моль) и мезофазных пеков (1000 г/моль). Отрицательное влияние вытяжки пековых волокон на стадии их формования при получении углеродных волокон косвенно могут подтвердить результаты исследований, проведенных в работе [19].

В вышеуказанной статье обсуждается принципиальный вопрос влияния вытяжки пековых волокон в процессе формования на прочность углеродного волокна, термообработанного при температуре 2100 °С, а также процессов вытяжки во время формования, термоокислительной стабилизации, карбонизации и графитации углеродных ПАН-волокон, у которых происходит повышение прочности благодаря упорядочению структуры волокна в осевом направлении и уменьшению диаметра волокна.

Проведено также сравнение прочности восьми партий пековых углеродных волокон, полученных при формовании расплава пека на фильерах с разными диаметрами (50, 75, 100 и 150 мкм) и различной длиной капилляров, но приблизительно с одинаковыми диаметрами углеродных волокон, получаемых путем разной степени вытяжки в процессе их формования. Так, прочность у пековых волокон со степенью вытяжки 189±29 % составила 1,4±0,2 ГПа, в то время как у волокон со степенью вытяжки 14±2 % прочность была 2,3±0,3 ГПа при практически одинаковом конечном диаметре углеродных волокон (8,5 и 8,3 мкм соответственно). Авторы работы [19] это явление объясняют тем, что жидкие кристаллы-домены, имеющие первоначальный размер несколько нанометров, выравниваются только в момент прохождения через фильеру и капилляры, а в процессе дальнейшей вытяжки и температурной обработки происходит их рост и разориентация в результате затруднения их вращения, в то время как при вытяжке углеродных ПАН-волокон происходит упорядочение молекулярной структуры с повышением прочности.

Возможно, именно с необходимостью первоначальной ориентации доменов связана технология получения мезофазы путем пропускания расплавленного пека с перегретым водяным паром через длинный узкий трубчатый реактор длиной 5,24 м и диаметром 9,52 мм в течение короткого времени (от 0,1 до 10 с) при контроле температур, чтобы перевести изотропную фазу в анизотропную структуру, избежать значительного роста доменов, их разупорядочения и превращения пека в кокс [4].

Снижение доли менее вязкой изотропной фазы в пеке по сравнению с мезофазой, имеющей большую вязкость, необходимо для того, чтобы избежать процесса разориентации доменов в двух несмешивающихся средах во время формования [18]. В данной работе приведен пример быстрого роста и образования непрерывной мезофазы при температуре 500 °С.

Вышеизложенное мнение о важности значения ориентации мезофазы подтверждается результатами измерения угла отклонения углеродных доменов в направлении оси волокон с помощью Рамановской спектроскопии. Так, для углеродного волокна с меньшей прочностью, у которого степень вытяжки составила 189 ± 29 %, угол отклонения доменов составил $13,7 \pm 0,3$ градуса, а для волокна со степенью вытяжки 14 ± 2 %, имеющего бóльшую прочность, угол отклонения составил $6,6 \pm 0,1$ градуса. С другой стороны, на степень ориентации доменов вдоль оси волокна может оказывать большее влияние не вытяжка, а меньший диаметр фильеры при формовании и последующая термообработка, сопровождающаяся удалением из структуры турбостратной углеродной решетки соединений кислорода и водорода.

В работе [18] на поляризационном микроскопе и методом рентгеновской дифракции получены данные для степеней ориентации кристаллов в углеродных пековых волокнах после формования, термостабилизации, карбонизации и графитации: 84, 82, 85 и 98 %, которым соответствует прочность при растяжении 0,3; 2,2; 2,4 и 2,5 ГПа соответственно (рис. 3).

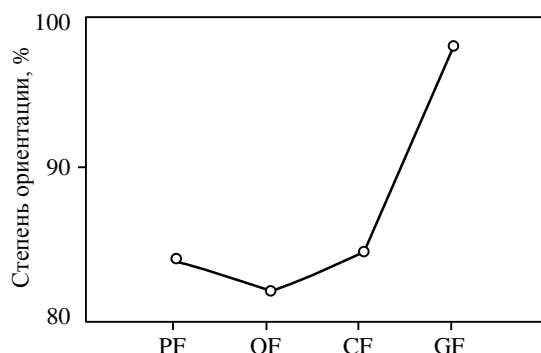


Рис. 3. Степень ориентации кристаллов в углеродном волокне на основе мезофазного пека: PF – после формования; OF – после окислительной термостабилизации; CF – после карбонизации; GF – после графитации

Авторы предыдущей работы [19] рассчитали теоретически, что если пековые мезофазные волокна будут иметь полностью упорядоченную кристаллическую структуру углеродного скелета вдоль оси, то средняя прочность на разрыв, вычисленная по восьми экспериментальным образцам, описанным ранее, с разной степенью вытяжки при одинаковом конечном диаметре, составит 5,4 ГПа при минимальном и максимальном значениях прочности 5,1 и 6,1 ГПа соответственно.

Исходя из вышеизложенного, авторы данной статьи [19] делают вывод, что для всех углеродных волокон прочность должна повышаться с уменьшением их диаметра, но для углеродных волокон на основе мезофазного пека уменьшение диаметра не должно достигаться просто путем увеличения их вытяжки во время пластического формования.

В статье [19] на сканирующем атомном силовом микроскопе AFM получены изображения трехмерной поверхности углеродных пековых волокон с разной степенью вытяжки и разной прочностью, на которых наблюдаются неровности в виде гребней и впадин, которые, по-видимому, могут являться концентраторами напряжений и снижать прочность пековых волокон при нагружении (рис. 4). Когерентная длина кристаллов у волокон с большей прочностью и меньшей степенью удлинения составляла 85 ± 2 нм, у волокон с большей степенью удлинения и меньшей прочностью: 58 ± 1 нм, а точечные поверхностные дефекты у них располагались чаще, чем у более прочных

волокон. Так, расстояние между дефектами поверхности у более прочных волокон составляло 28 ± 1 нм, а у волокон с меньшей прочностью: 23 ± 1 нм. У пековых волокон в процессе формования может не только увеличиваться угол разупорядочения кристаллов, но и могут формироваться поверхностные дефекты при увеличении температуры из-за быстрого роста размеров доменов, затрудняющих ориентацию вдоль оси волокон и контактирующих друг с другом, что и может приводить к появлению дефектов из-за некоторой их пластичности. Последующая вытяжка может несколько упорядочить горизонтальную ориентацию кристаллов решетки, но не сможет убрать дефекты. Возможно, в процессе ориентации кристаллов может иметь значение и разница в коэффициентах теплового линейного расширения, когда этот коэффициент в направлении оси волокна близок к 0, а в трансверсальном направлении составляет до $18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

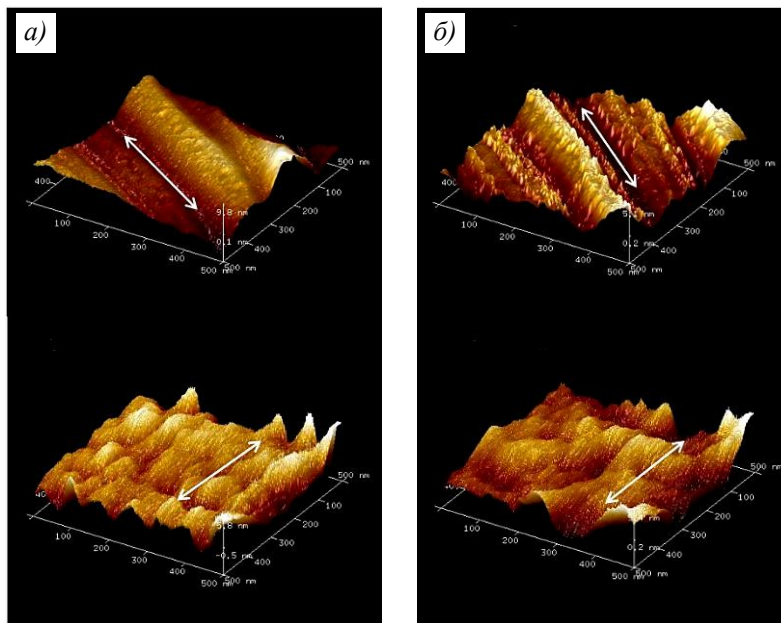


Рис. 4. Фотографии поверхностей углеродных волокон на основе нефтяных мезофазных пеков: с большей степенью вытяжки и меньшей прочностью (а) и с меньшей степенью вытяжки и большей прочностью (б), выполненные на сканирующем атомном силовом микроскопе (AFM) [16]

Анализируя приведенные результаты по структуре поверхности пекового углеродного волокна, можно сделать вывод, что волокно, имеющее в поперечном направлении радиальную структуру, в осевом направлении состоит из множества плотно соединенных через π -связи графитовых решеток, в местах соединения которых и образуются дефекты, являющиеся причиной сниженной прочности пекового волокна, несмотря на его большую плотность по сравнению с углеродным ПАН-волокном.

Несмотря на небольшое количество выделяющихся газообразных продуктов, они также могут препятствовать ориентации и соединению кристаллов углерода в идеальную графитовую решетку.

Для контроля температур и скорости нагрева с целью избежать неконтролируемого роста мезофазы, разрушения волокон и потерь углерода предлагают процесс термостабилизации проводить при температурах $300\text{--}390$ °С при продолжительности от 5 до 60 мин, а процесс карбонизации – после предварительного нагрева до температур $700\text{--}900$ °С в течение времени от 30 с до 5 мин, а также осуществлять далее в интервалах температур $1000\div 1500\div 1700\div 2000$ °С в течение времени от 30 с до 5 мин.

Объяснение причин появления дефектов в углеродных волокнах с точки зрения ранее приведенного высказывания авторов данной статьи о затруднении диффузии кислорода в объем структуры уплотняемых волокон и удалении продуктов деструкции соединений O–H (в случае пековых волокон) и O–H–C–N (в случае ПАН-волокон), теряющих 50–55 % первоначальной массы при термообработке, может привести к выводу, что и в случае получения углеродного волокна из ПАН-прекурсоров, и в случае получения из пековых прекурсоров вытяжку волокон целесообразно осуществлять только после стадии карбонизации, когда процессы удаления продуктов в обоих случаях завершаются, т. е. при температурах 800–1000 °С, когда волокна еще сохраняют некоторую пластичность. Однако следует отметить, что в рассмотренных патентах и обзорных научных публикациях информация по вопросу обоснования необходимости вытяжки пековых углеродных волокон на разных стадиях их получения после формования практически отсутствует. Одновременно отмечено, что вытяжка пековых углеродных волокон практически не оказывает влияния на значения модуля упругости и электропроводности [19].

В патенте [7] и статье [20] приведена информация о том, что после вытяжки пековых углеродных волокон в процессе графитации в диапазоне температур 2000–2800 °С происходит повышение прочности с 1,73 до 2,58 ГПа, а модуля упругости – с 48 до 482,6 ГПа. В то же время приводятся результаты получения пековых углеродных волокон, имеющих прочность и модуль упругости при температуре карбонизации 1200 °С соответственно 689 МПа и 137 ГПа, а при температуре графитации 3000 °С – соответственно 2,1 ГПа и 689 ГПа без вытяжки волокон.

В работе [18] еще в 1985 г. сделан важный вывод о том, что хотя прочность углеродных волокон зависит от удлинения кристаллов, но в большей степени она зависит от наличия дефектов. Так, если удлинение будет постоянным, волокна, имеющие больший модуль упругости, должны иметь и большую прочность при минимальном содержании дефектов. Сделан вывод, что углеродные волокна на основе мезофазных пеков могут иметь более высокие значения прочности и модуля упругости при растяжении, чем углеродные ПАН-волокна, если у пековых волокон будет минимальное количество дефектов.

Обязательное требование для получения высокопрочных углеродных волокон предъявляется к отсутствию нерастворимых в пеке посторонних примесей, являющихся причиной снижения прочности, присутствие которых зависит от процессов полимеризации и конденсации [13]. С этой целью примеси извлекают из пека с помощью растворителя и проводят гидрогенизацию [20–24].

Обращает на себя внимание информация о тщательной подготовке пека, направленной на повышение содержания мезофазы с контролем ее размеров, – если содержание мезофазы составляет 85 %, то такие волокна после формования сохраняют устойчивую форму и их можно направлять на карбонизацию без процесса стабилизации в кислородсодержащей среде [19, 25].

Возможно, что существенное отличие значений прочности и модуля упругости при растяжении в пековых углеродных волокнах, приведенное в ранних патентах и публикациях, от прочностных характеристик торговых марок пековых углеродных волокон, имеющих значительно более высокие физико-технические характеристики, связано с тем, что в процессах оптимизации технологий, заявленных в патентах, были решены вопросы создания технологических условий, при которых формируется более совершенная упорядоченно-ориентированная структура углеродных доменов уже в процессе получения из расплава пековых волокон с сохранением их правильной укладки в углеродных волокнах при дальнейших высокотемпературных процессах.

По-видимому, процессы окисления пековых волокон имеют свои особенности, когда молекулы кислорода только «стягивают» и сшивают ароматические цепочки мезофазы в пековом волокне, а не «расширяют» их пространственно, как в случае длинных полимерных молекулярных ПАН-цепей, которые впоследствии надо «сжимать» путем последующего высокотемпературного дегидрирования, сопровождающегося циклизацией ароматических групп и сшиванием цепей, а также их уплотнением в результате вытяжки как при карбонизации, так и при графитации.

Заключения

Проведенный аналитический обзор научно-технической и патентной литературы показал, что в технологии получения углеродных ПАН-волокон и нефтяных мезофазных пеков существуют значительные различия не только в достигнутых свойствах (по модулю упругости, теплопроводности, электропроводности и прочности), но и в механизмах образования первоначальной структуры волокна в процессе пластического формования, окислительной термостабилизации и необходимости вытяжки волокон на разных стадиях термообработки. Вопросы вытяжки на различных стадиях термообработки в случае с пековыми волокнами мало изучены, не изучены также механизмы перехода менее вязких изотропных пеков в более вязкие анизотропные и условия роста кристаллов мезофазы; недостаточно понятны причины разного поведения тех и других углеродных волокон при определении прочности при температурах графитации и механизмы образования в них дефектов. Российскими учеными поставленные вопросы по углеродным пековым волокнам практически не обсуждаются из-за отсутствия их производства и отечественных разработок в этом направлении.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Список источников

1. Goncharov K., Panin Yu., Balykin M., Khmel'nitsky A. High Thermal Conductive Carbon Fiber Radiators with Controlled Loop Heat Pipes // 46th International Conference on Environmental Systems (Vienna, Austria, 10–14 July, 2016). Vienna, 2016. P. 1–6.
2. Шарипов А., Будник Б., Жирнов В. Современные тенденции развития рынка углеродных волокон на основе нефтяного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 6. С. 30–34.
3. The Global Outlook for Carbon Fiber Composites: Expansion as a Result of Efficiency and Productivity. San Diego, CA, 2009. Part 3. 116 p.
4. Способ получения мезофазного пека (варианты): пат. 2708848 Рос. Федерация; заявл. 14.06.16; опубл. 11.12.19.
5. Гуляев И.Н., Павловский К.А. Высокомодульные углепластики для изделий гражданской авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.03.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-95-106.
6. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6-7 (89). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.03.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
7. High modulus, high strength carbon fibers produced from mesophase pitch: pat. 4005183 US; appl. 05.03.73; publ. 25.01.77.
8. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. 375 с.
9. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский В.Я., 2007. 497 с.
10. Bermudez V., Lurubira S., Ogale A.A. Pith Precursor-Based Carbon Fibers // Comprehensive Composite Materials II. 2018. Vol. 1. P. 41–65.

11. Emmerich F.G. Young's modulus, thermal conductivity, electrical resistivity and coefficient of thermal expansion of mesophase pitch-based carbon fibers // *Carbon*. 2014. No. 79. P. 274–293. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.07.068.
12. Process for producing carbon fibers from mesophase pitch: pat. 3974264 US; appl. 31.10.74; publ. 10.08.76.
13. Process for producing mesophase pitch: pat. 4026788 US; appl. 11.12.73; publ. 31.05.77.
14. Абрамов О.Н., Сидоров Д.В., Апухтина Т.Л., Храмова В.А. Получение пекового углеродного волокна на основе нефтяного сырья // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2015. Т. 58 (5). С. 86–89.
15. Лу Си Лань. Получение углеродного волокна на основе мезофазного пека: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1996. 17 с.
16. Высокотемпературная стабилизация пековых волокон при низкой концентрации окислителя: пат. 2198969 Рос. Федерация; заявл. 01.04.98; опубл. 20.02.03.
17. Diefendorf R.J. Pith precursor carbon fibers // *Comprehensive Composite Materials*. Oxford, 2000. P. 35–83. DOI: 10.1016/B0-08-042993-9/00041-3.
18. Matsumoto T. Mesophase pith and its carbon fibers // *Pure & Applied Chemistry*. 1985. Vol. 57. No. 11. P. 1553–1562. DOI: 10.1351/pac198557111553.
19. Bermudes V., Ogale A.A. Adverse effect of mesophase pith draw-down ratio on carbon fibers strength // *Carbon*. 2020. Vol. 168. P. 328–336. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.06.062.
20. Hawthorne H.M., Baker C., Bentall R.H., Linger K.P. High Strength, high modulus graphite fibers from pith // *Nature*. 1970. No. 227. P. 946–947. DOI: 10.1038/227946a0.
21. Process for producing mesophase pitch: pat. 4017327 US; appl. 31.10.74; publ. 12.04.77.
22. Forming optically anisotropic pitches: pat. 4208267 US; appl. 05.05.78; publ. 17.06.80.
23. Starting pitches for carbon fibers: pat. 4391788 US; appl. 09.04.82; publ. 05.07.83.
24. Pitch-based carbon or graphite fiber and process for preparation thereof: pat. 4628001 US; appl. 03.04.85; publ. 09.12.86.
25. Process for producing carbon fibers from mesophase pith: pat. 3976729 US; appl. 11.12.73; publ. 24.08.76.

References

1. Goncharov K., Panin Yu., Balykin M., Khmel'nitsky A. High Thermal Conductive Carbon Fiber Radiators with Controlled Loop Heat Pipes. *46th International Conference on Environmental Systems (Vienna, Austria, 10–14 July, 2016)*. Vienna, 2016, pp. 1–6.
2. Sharipov A., Budnik B., Zhirnov V. Modern trends in the development of the market of carbon fibers based on petroleum feedstock. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2012, no. 6, pp. 30–34.
3. *The Global Outlook for Carbon Fiber Composites: Expansion as a Result of Efficiency and Productivity*. San Diego, CA, 2009, Part 3, 116 p.
4. *Method for producing mesophase pitch (variants)*: pat. 2708848 Rus. Federation; appl. 14.06.16; publ. 11.12.19.
5. Gulyaev I.N., Pavlovskiy K.A. High modulus carbon plastics for civil aviation equipment (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 21, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-95-106.
6. Kolobkov A.S. Polymer composite materials for various aircraft structures (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 21, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
7. *High modulus, high strength carbon fibers produced from mesophase pitch*: pat. 4005183 US; appl. 05.03.73; publ. 25.01.77.
8. Konkin A.A. *Carbon and other heat-resistant fibrous materials*. Moscow: Khimiya, 1974, 375 p.
9. Varshavsky V.Ya. *Carbon fibers*. Moscow: Varshavsky V.Ya., 2007, 497 p.
10. Bermudez V., Lurubira S., Ogale A.A. Pith Precursor-Based Carbon Fibers. *Comprehensive Composite Materials II*, 2018, vol. 1, pp. 41–65.
11. Emmerich F.G. Young's modulus, thermal conductivity, electrical resistivity and coefficient of thermal expansion of mesophase pitch-based carbon fibers. *Carbon*, 2014, no. 79, pp. 274–293. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.07.068.

12. *Process for producing carbon fibers from mesophase pitch*: pat. 3974264 US; appl. 31.10.74; publ. 10.08.76.
13. *Process for producing mesophase pitch*: pat. 4026788 US; appl. 11.12.73; publ. 31.05.77.
14. Abramov O.N., Sidorov D.V., Apukhtina T.L., Khramkova V.A. Production of pitch carbon fiber based on petroleum feedstock. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2015, vol. 58 (5), pp. 86–89.
15. Lu Xi Lan. *Production of carbon fiber based on mesophase pitch*: thesis abstract, Cand. Sc. (Tech.) thesis. Moscow, 1996, 17 p.
16. *High-temperature stabilization of pitch fibers at low oxidizer concentrations*: pat. 2198969 Rus. Federation; appl. 01.04.98; publ. 20.02.03.
17. Diefendorf R.J. Pith precursor carbon fibers. *Comprehensive Composite Materials*. Oxford, 2000, pp. 35–83. DOI: 10.1016/B0-08-042993-9/00041-3.
18. Matsumoto T. Mesophase pith and its carbon fibers. *Pure & Applied Chemistry*, 1985, vol. 57, no. 11, pp. 1553–1562. DOI: 10.1351/pac198557111553.
19. Bermudes V., Ogale A.A. Adverse effect of mesophase pith draw-down ratio on carbon fibers strength. *Carbon*, 2020, vol. 168, pp. 328–336. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.06.062.
20. Hawthorne H.M., Baker C., Bentall R.H., Linger K.P. High Strength, high modulus graphite fibers from pith. *Nature*, 1970, no. 227, pp. 946–947. DOI: 10.1038/227946a0.
21. *Process for producing mesophase pitch*: pat. 4017327 US; appl. 31.10.74; publ. 12.04.77.
22. *Forming optically anisotropic pitches*: pat. 4208267 US; appl. 05.05.78; publ. 17.06.80.
23. *Starting pitches for carbon fibers*: pat. 4391788 US; appl. 09.04.82; publ. 05.07.83.
24. *Pitch-based carbon or graphite fiber and process for preparation thereof*: pat. 4628001 US; appl. 03.04.85; publ. 09.12.86.
25. *Process for producing carbon fibers from mesophase pith*: pat. 3976729 US; appl. 11.12.73; publ. 24.08.76.

Информация об авторах

Викулин Владимир Васильевич, помощник генерального директора, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шавнев Андрей Александрович, заместитель начальника Научно-исследовательского отделения, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Сидоров Денис Викторович, ведущий научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Курбаткина Елена Игоревна, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Пастух Екатерина Сергеевна, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vladimir V. Vikulin, Assistant Director General, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrey A. Shavnev, Deputy Head of Scientific-Research Bureau, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Denis V. Sidorov, Leading Researcher, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Elena I. Kurbatkina, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ekaterina S. Pastukh, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 18.04.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 05.05.2025.

The article was submitted 18.04.2025; approved and accepted for publication after reviewing 05.05.2025.