

УДК 544.43

DOI 10.47367/0021-3497_2021_6_129

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН В АТМОСФЕРЕ АЗОТА****KINETIC MODEL OF POLYACRYLONITRILE FIBRE THERMOSTABILISATION
IN NITROGEN ATMOSPHERE***Е.А. ТРОФИМЕНКО, Т.В. БУХАРКИНА, С.В. ВЕРЖИЧИНСКАЯ, Ю.В. ГАВРИЛОВ**E.A. TROFIMENKO, T.V. BUKHARKINA, S.V. VERZHICHINSKAYA, YU.V. GAVRILOV*

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

(Russian University of Chemical Technology named after D.I. Mendeleev)

E-mail: e.trofimenko@umatex.com

В статье предлагается модификация метода термостабилизации полиакрилонитрильных жгутов при получении углеродного волокна. Использование на начальном этапе дополнительной стадии обработки в среде азота позволит провести разделение протекающих процессов циклизации и дегидрирования, что даст возможность увеличить скорость протекания реакции и увеличить производительность волокна по углероду. Для этого была проведена стабилизация промышленно производимого полиакрилонитрильного волокна при различных температурах и времени выдержки с последующим измерением объемной плотности образцов. На основании данных об изменении во времени плотности образцов полиакрилонитрильного волокна в течение обработки в азоте была оценена степень превращения исходных линейных структур полиакрилонитрила в циклизованные. На основании полученных данных построена кинетическая модель процесса с определением порядка реакции, константы скорости и энергии активации. Использование такой дополнительной стадии позволит быстрее достигать требуемых значений объемной плотности для получения стабилизированного волокна, способного к прохождению высокотемпературной обработки (карбонизации), и соответственно увеличить производительность оборудования, что в будущем приведет к снижению стоимости производства среднепрочных углеродных волокон.

The article proposes a modification of the method of polyacrylonitrile bundle thermal stabilization in the production of carbon fiber. The use of an additional processing stage in a nitrogen medium at the initial stage will allow to make a separation of the ongoing processes of cyclization and dehydrogenation, which will make it possible to increase the reaction rate and the carbon performance of the

fiber. For this purpose, the commercially produced polyacrylonitrile fiber was stabilized at various temperatures and exposure times, followed by measurement of the volume density of the samples. Based on the data on the time change in the density of polyacrylonitrile fiber samples during processing in nitrogen, the degree of transformation of the initial linear structures of polyacrylonitrile into cyclized ones was estimated. Based on the obtained data, a kinetic model of the process with the determination of the reaction order, the rate constant and the activation energy is constructed. The use of such an additional stage will allow to achieve the required volume density values to obtain a stabilized fiber capable of undergoing high-temperature processing (carbonation) more quickly and, accordingly, increase the productivity of the equipment, which will lead to a reduction in the cost of producing medium-strength carbon fibers in future .

Ключевые слова: кинетика термостабилизации, кинетическая модель, композиты, окисление, полиакрилонитрил, углеродные волокна, энергия активации.

Keywords: thermal stabilization kinetics, kinetic model, composites, oxidation, polyacrylonitrile, carbon fibers, activation energy.

Введение

На сегодняшний день одними из перспективнейших являются композитные материалы на основе углеродного волокна. Их выдающиеся физико-механические свойства, химическая стойкость, низкая плотность позволили частично вытеснить традиционные материалы из различных сфер применения, в частности, аэрокосмической. Однако высокопрочные марки волокон с уникальными свойствами достаточно дороги и не являются необходимыми во всех областях их возможного применения. Например, в массовом автомобилестроении, кораблестроении, использовании в нефтегазовом деле и даже дизайне самым востребованным будет среднепрочное волокно со стандартным модулем упругости ($\sigma = 3,5-4,0$ ГПа, $E = 220-240$ ГПа), но даже его продвижению мешает крайне высокая стоимость производства углеродных волокон в целом. Классическая технология производства углеволокна из полиакрилонитрила (ПАН) по своей сути не менялась с момента получения первых образцов [1...3]. Происходило совершенствование рецептур синтеза прядильного раствора, отрабатывались методики формования, оптимизировались температурно-деформационные режимы температурной обработки волокон, что приводило к постепенному снижению

себестоимости при увеличении физико-механических показателей. Однако ниже определенной точки себестоимость волокна опустить пока не удастся. Основной причиной этому является высокая стоимость акрилонитрила, являющегося продуктом глубокой переработки нефти, однако, помимо снижения стоимости непосредственно прекурсоров, реальным эффективным шагом для преодоления образующегося барьера может стать увеличение производительности имеющегося оборудования путем сокращения продолжительности отдельных стадий, в частности, самой длительной из них – термообработки ПАН-волокна.

Классическая технология получения углеродного волокна из ПАН (в части термообработки) состоит из 3...4 стадий: стабилизации волокна путем его окисления кислородом воздуха в печах окисления, в результате чего волокно становится устойчивым к более высоким температурам обработки низкотемпературной и высокотемпературной карбонизации, проведение которых приводит к удалению гетероатомов, и получения собственно углеродного волокна с определенной структурой. В качестве дополнительной, необязательной стадии, может выступать графитация, задача которой совершенствовать структуру во-

локна и повысить модуль упругости [1...3]. Если рассматривать время пребывания волокна на каждой из стадий, то редко в каких работах предлагается обрабатывать волокно в зонах карбонизации и графитации дольше 5 мин [4], [5]. Данные процессы, ввиду своей высокой температуры, достаточно скоротечны, чего нельзя сказать о процессе стабилизации. Большинство работ предлагает проводить данный процесс 90...120 мин [6...8], что, несомненно, снижает экономическую эффективность процесса. Снижение времени именно данной стадии может в перспективе привести к снижению себестоимости волокон.

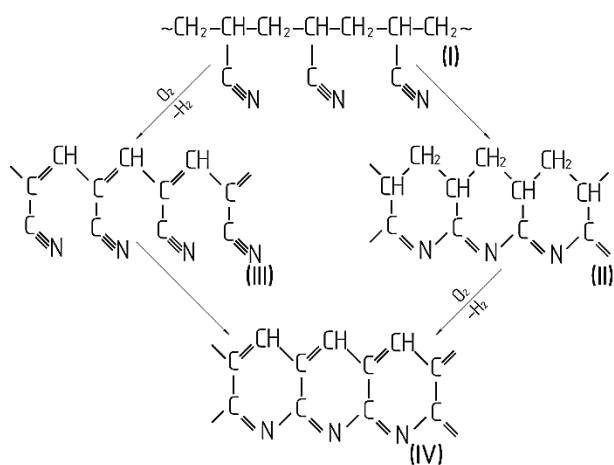


Рис. 1

Рассмотрим процессы, происходящие с волокном во время стабилизации [5]. На рис. 1 представлена схема протекающих реакций. Исходный ПАН (I) реагирует с образованием двух промежуточных структур. При участии кислорода происходит окислительное дегидрирование, приводящее к образованию двойных связей $-C=C-$ с удалением водорода в виде паров воды (III), и одновременно протекает процесс без участия кислорода – происходит раскрытие связи $-C\equiv N$ с замыканием цикла (II). В итоге протекают два параллельных процесса: окислительное дегидрирование и циклизация. Структуры (II) и (III) являются промежуточными продуктами в процессе, в дальнейшем, вне зависимости от того, какой процесс вначале произошел на активном центре реакции, происходят и дегидрирование, и циклизация, приводящая к образованию структуры (IV) стабилизирован-

ного ПАН. Практически все литературные источники, занимающиеся данной тематикой, сходятся во мнении, что о получении необходимой структуры стабилизированного волокна свидетельствует изменение цвета волокна с белого на черный, а также увеличение его плотности до 1360...1400 кг/м^3 [8...17] (исходный ориентированный ПАН имеет плотность $\sim 1180 \text{ кг/м}^3$).

Так как процессы протекают параллельно на одних и тех же активных центрах, и по сути являются конкурирующими, то зависимость концентрации отдельных продуктов от времени процесса графически будет описываться зависимостью концентраций в реакции с промежуточным продуктом (рис. 2 – схематичное представление концентраций различных структур в зависимости от времени реакции).

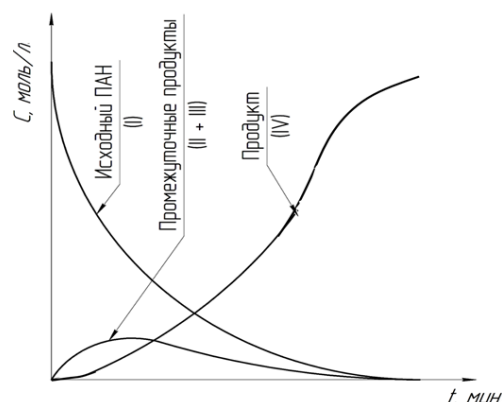


Рис. 2

Исходя из вышесказанного, было выдвинуто предположение, что разделение процессов окислительного дегидрирования и циклизации на отдельные стадии должно увеличить скорость стабилизации волокна, так как:

1. Накопление промежуточного продукта II (циклизованных неароматических структур) на последующей стадии окисления приведет к большей скорости взаимодействия волокна с кислородом из-за повышения концентрации реакционноспособных групп.
2. Удаление окислителя из рабочей атмосферы первой стадии термообработки позволит повысить температуру процесса стабилизации и сделает возможным быстрое повышение значения плотности, тем самым снизив общее время процесса, необхо-

димое для достижения плотности 1360 г/см³. Если на начальной стадии при наличии окислителя температуры свыше 220°C могут спровоцировать перегорание жгута, то при отсутствии кислорода в рабочей зоне следующей граничной точкой процесса будет температура начала деструкции полимера, которая была подобрана эмпирическим путем и находится выше данного значения.

3. Удаление кислорода позволит увеличить выход волокна по углероду, поскольку уменьшится окислительная деструкция полимера на одной из стадий стабилизации (в процессе окисления, помимо аммиака и воды, происходит удаление некоторого количества оксидов углерода II и IV, а также циановодорода) [4].

В итоге, на основании данных предположений, была поставлена задача изучить процесс стабилизации ПАН волокна в азоте, определить основные кинетические зависимости и оценить возможность использования полученных данных для разработки технологии ускоренной стабилизации ПАН волокна с целью получения среднепрочных углеродных волокон.

Методы

Для моделирования процесса стабилизации в бескислородной среде использовалась печь низкотемпературной карбонизации (LT), установленная на опытной линии получения углеродного волокна в научно-исследовательском центре АО "НПК Химпроминжиниринг". LT встроена в единую линию с печами окисления и высокотемпературной карбонизации. Данная печь с рабочим диапазоном температур до 900 С запитывается азотом высокой чистоты, подаваемым с азотной станции. Предварительная продувка оборудования позволяет снизить содержание кислорода в рабочей камере LT до 15 ppm. После каждого функционального элемента оборудования (каждая из печей окисления, низкотемпературная и высокотемпературная карбонизация) установлен транспортный пятивалковый стан с индивидуальным программируемым электродвигателем, который позволяет не только транспортировать волокно в непре-

рывном процессе, но и создавать необходимую деформацию волокна на любой из стадий.

В качестве анализируемого ПАН-волокна использовался промышленно используемый ПАН-прекурсор, являющийся сырьем для получения углеродного волокна с прочностью 4,5 ГПа на предприятии АО "АЛАБУГА- Волокно" под условным обозначением 12k. Габариты печи, а также крайне высокое время выдержки, необходимое для получения отдельных точек, не позволило проводить процесс непрерывно, поэтому образцы волокна нарабатывались в периодическом режиме: волокно пропускалось через холодную, продутую азотом печь, и наматывалось на пятивалковый транспортный стан, после чего запускался нагрев оборудования. При достижении заданной температуры на входе в печь подвизывался узелок углеродного волокна и запускался стан на максимальной скорости. Когда узелок-марка показывался с другой стороны LT, станы останавливались и запускался отсчет времени обработки. По окончании времени обработки, на входе в печь подвизывался следующий узелок-марка, и запускалась транспортная система. Новый вышедший узелок отмечал окончание первого режима выдержки и начало второго.

Сразу же после получения образца волокна из его центра вырезался кусок и измерялась его объемная плотность при помощи градиентной колонки Ray Ran DGA-1. Полученные значения фиксировались в журнале.

Результаты и обсуждение

Цвет наработанных образцов менялся в зависимости от температуры обработки и времени выдержки в зоне нагрева от светло-желтого до насыщенного медного. При этом при стандартном процессе окисления волокон уже после 20...30 мин обработки волокно имеет черный цвет.

В результате проделанной работы были получены следующие значения плотностей образцов после стабилизации (табл. 1 – изменение плотности образцов в зависимости от времени и температуры обработки в азоте).

t, мин	Плотность ρ , кг/м ³		
	T ₃ = 260 °С	T ₂ = 240 °С	T ₁ = 220 °С
810	1324,0	1316,0	-
184	1321,5	1313,2	1268,4
120	1321,0	1303,8	1254,6
90	1319,8	1299,0	1252,0
60	1318,8	1286,0	1246,6
40	1317,0	1275,7	1235,7
30	1315,2	1270,9	1226,8
20	1309,4	1258,8	1215,9
10	1294,7	1224,7	1199,5
8	1271,9	1209,1	1191,8
6	1252,1	1202,7	1188,5
4	1220,6	1194,7	1187,7
2	1182,8	1183,1	1184,3
0	1186,7	1186,7	1186,7

Отсутствие кислорода в атмосфере рабочей зоны ЛТ позволило на 40...60°C повысить температуру проведения процесса, в сравнении с классической технологией. Однако увеличение температуры выше 260 С, при времени выдержки свыше 8...10 мин, приводило к травмированию образцов. Наблюдалось образование ворса, повышенная хрупкость образцов, местами гофрированные участки жгута, поэтому было принято остановиться на представленных в табл. 1 температурах.

В качестве параметра для кинетического моделирования было принято решение использовать значение степени превращения (X) исходного ПАН (I) в циклизованную структуру (II). Наибольшая плотность образца, полученная при 810-минутной выдержке при 260 С составила $\rho = 1324,0$ кг/м³. Данное значение плотности было принято соответствующим максимальной степени превращения исходного вещества X=1. На основании данного допущения и понимания того, что плотность является аддитивной величиной, можно воспользоваться уравнением (1) для расчета степени превращения исходного материала:

$$\rho = \rho_1(1 - X) + \rho_2X, \quad (1)$$

где ρ – измеряемая плотность образца; ρ_1 – плотность исходного ПАН (для ориентированного ПАН-волокна, использованного в эксперименте, составляет 1186,7 кг/м³); ρ_2 –

максимальная достигнутая плотность (1324,0 кг/м³). Воспользовавшись данным уравнением, получили значения степени превращения исходных структур, которые были линеаризованы в координатах $1/(1-X)=f(t)$, что свидетельствует о втором порядке реакции циклизации ПАН (рис. 3 – линеаризация зависимости степени превращения от времени в координатах второго порядка).

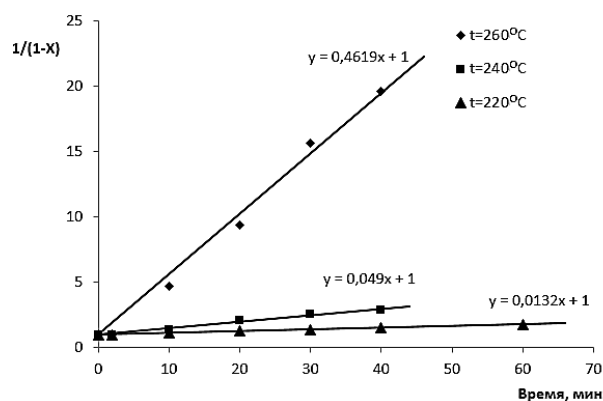


Рис. 3

Значение углового коэффициента к линейного уравнения $y=kx+b$ является значением эффективной константы скорости $k_{эф}$. Основываясь на этих значениях и температуре каждого из трех процессов, можно определить логарифм предэкспоненциального множителя и энергию активации уравнения Аррениуса (рис. 4 – линеаризация температурной зависимости константы скорости.).

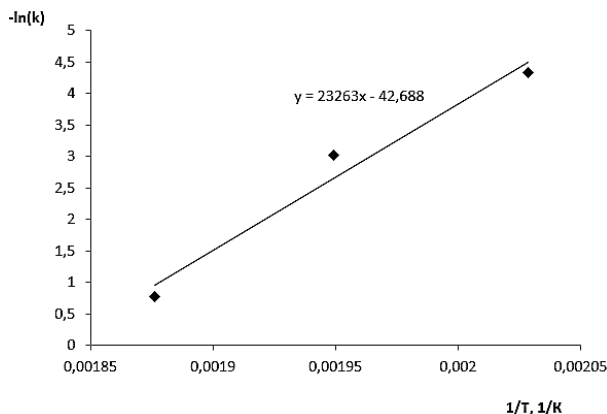


Рис. 4

Следовательно, исходя из логарифмической формы уравнения Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

где $E_a = 23263 \cdot R \approx 193400 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$; $\ln A \approx 42,69$.

Константа скорости реакции будет изменяться с температурой следующим образом:

$$k = e^{42,69 - \frac{193400}{RT}}. \quad (3)$$

Уравнение скорости увеличения степени превращения исходных структур будет иметь вид:

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X)^2. \quad (4)$$

ВЫВОДЫ

На основании проделанной работы можно сделать вывод о том, что использование стадии термообработки в азоте перед окислительной термостабилизацией должно положительно влиять на общее снижение времени проведения процесса стабилизации ПАН-волокна. Так, при использовании классической технологии плотность стабилизируемого волокна 1360...1400 кг/м³ достигается за 90...120 мин, но использование одной стадии стабилизации в азотной среде позволит получать плотность 1294,7 г/см³, что составляет 50...62% требуемого

прироста параметра (относительно плотности исходного ПАН-волокна), за период 10 мин. Использование более высоких температур негативно скажется на свойствах получаемого УВ, а использование выдержки в инертной среде более 10 минут является малоэффективным решением, так как затем наблюдается постепенное торможение функции $\rho = f(t)$, причем этот эффект становится более явным при повышении температуры.

Второй порядок реакции стабилизации свидетельствует о том, что в реакции бескислородной циклизации и ароматизации исходных структур ПАН участвуют два активных центра. Это объясняет относительно быстрое увеличение плотности с последующим резким снижением скорости ее изменения за счет быстрого исчерпания реакционноспособных групп. Достаточно высокая энергия активации реакции, приближающаяся к 200 кДж/моль, говорит об отсутствии диффузионных торможений процесса. Очевидно, можно предположить, что преобразование вещества ПАН на данной стадии происходит в объеме материала без его взаимодействия с газовой фазой.

Следовательно, на основании всего вышесказанного можно считать, что процесс стабилизации в азоте, в комбинации с последующими режимами окисления, может обеспечить снижение времени стабилизации волокна, повысив тем самым производительность имеющегося оборудования, что положительно скажется на экономике процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moss M., Hill C. B., Rowland M. R. Pat. 4100004A USA. 1978.
2. Xu Lianghua, Zhang Kun, Tong Yuanjian, Cao Weiyu, Li Changqing, Zhao Zhenwen. Pat. CN103215692A China. 2015.
3. Xue Zu Biao, Liang Yuxin. Pat. CN102051711B China. 2009.
4. Carbon Fibre and their composites / Peter Morgan. Taylor & Francis Group, 2005.
5. Симакура С. Углеродные волокна / Пер. Ю.М. Товмасян, Э.С. Зеленский. – М.: Мир, 1987.
6. Chen Dong, Zhang Yueyi, Cong Zongjie, Li Songfeng, Sun Jiale, Zhang Dayong, Sun Shaohuan. Pat. CN109252250 A China. 2018.

7. Hiroyasu Ogawa Tetsuro, Shigei Tomoaki Kanno. Pat. US5167945A USA. 1992.
8. Zhang Yue-yi, Cong Zong-jie, Li Song-feng, Cao Ming-hai, Wang Wen-yi, and Wang Wen-yi. Pat. CN106222803A China. 2018.
9. Ogawa H., Shigei T., Sugeno H., Ichimaru K. 1987. Pat. US4671950A USA. 1987.
10. Liu Jie, Zhang Yue Yi, Lian Feng, Ma Siu-kun, Liang Jie-ying. Pat. CN102154740A China. 2011.
11. В.П. Бирюков, А.М. Плотников, С.Л. Кузнецова. Пат. RU2130516C1 РФ. 1996.
12. Charles K. Mullen. Pat. US4610860A USA. 1985.
13. Warren C. Schimpf. Pat. US5004590A USA. 1991.
14. J.D. Cook, T. Taylor, G. Vishnukant, T. Barry, M. Dewayne, S. Craford, S.C. Chiu, B.D. HARMON, A. Thomas. Pat. WO2016144488A1 WO. 2016.
15. Taro Oyama, Rie Kawahito, Hiroshi Kimura. Pat. US8236273B2 USA. 2012.
16. Hidekazu Yoshikawa, Taro Oyama, Hiroshi Kimura. Pat. US8124228B2 USA. 2012.
17. Hidekazu Yoshikawa, Taro Oyama, Takaya Suzuki, Harumitsu Enomoto. Pat. US7638110B1 USA. 2010.

REFERENCES

1. Moss M., Hill C. B., Rowland M. R. Pat. 4100004A USA. 1978.
2. Xu Lianghua, Zhang Kun, Tong Yuanjian, Cao Weiyu, Li Changqing, Zhao Zhenwen. Pat. CN103215692A China. 2015.
3. Xue Zu Biao, Liang Yuxin. Pat. CN102051711B China. 2009.

4. Carbon Fibre and their composites / Peter Morgan. Taylor & Francis Group, 2005.
5. Simamura S. Uglerodnye volokna / Per. Yu.M. Tovmasyan, E.S. Zelenskiy. – М.: Mir, 1987.
6. Chen Dong, Zhang Yueyi, Cong Zongjie, Li Songfeng, Sun Jiale, Zhang Dayong, Sun Shaohuan. Pat. CN109252250 A China. 2018.
7. Hiroyasu Ogawa Tetsuro, Shigei Tomoaki Kanno. Pat. US5167945A USA. 1992.
8. Zhang Yue-yi, Cong Zong-jie, Li Song-feng, Cao Ming-hai, Wang Wen-yi, and Wang Wen-yi. Pat. CN106222803A China. 2018.
9. Ogawa H., Shigei T., Sugeno H., Ichimaru K. 1987. Pat. US4671950A USA. 1987.
10. Liu Jie, Zhang Yue Yi, Lian Feng, Ma Siu-kun, Liang Jie-ying. Pat. CN102154740A China. 2011.
11. V.P. Biryukov, A.M. Plotnikov, S.L. Kuznetsova. Pat. RU2130516C1 RF. 1996.
12. Charles K. Mullen. Pat. US4610860A USA. 1985.
13. Warren C. Schimpf. Pat. US5004590A USA. 1991.
14. J.D. Cook, T. Taylor, G. Vishnukant, T. Barry, M. Dewayne, S. Craford, S.C. Chiu, B.D. HARMON, A. Thomas. Pat. WO2016144488A1 WO. 2016.
15. Taro Oyama, Rie Kawahito, Hiroshi Kimura. Pat. US8236273B2 USA. 2012.
16. Hidekazu Yoshikawa, Taro Oyama, Hiroshi Kimura. Pat. US8124228B2 USA. 2012.
17. Hidekazu Yoshikawa, Taro Oyama, Takaya Suzuki, Harumitsu Enomoto. Pat. US7638110B1 USA. 2010.

Рекомендована кафедрой химической технологии углеродных материалов. Поступила 19.11.21.