

На правах рукописи

**Сидорина Александра Игоревна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
И ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ НАНОВОЛОКОН**

Специальность 05.17.06  
Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

МОСКВА – 2014 год

Работа выполнена на кафедре технологии химических волокон и наноматериалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии»

Научный руководитель: доктор химических наук профессор  
**Дружинина Тамара Викторовна**

Официальные оппоненты: доктор технических наук профессор,  
заведующая кафедрой химической  
технологии Саратовского государст-  
венного технического университета  
имени Ю. А. Гагарина  
**Устинова Татьяна Петровна**

доктор технических наук профессор,  
профессор кафедры наноструктурных,  
волокнистых и композиционных мате-  
риалов имени А. И. Меоса Санкт-  
Петербургского государственного уни-  
верситета технологии и дизайна  
**Буринский Станислав Васильевич**

Ведущая организация: ЗАО «ФГП Энергоконтракт»

Защита состоится «5» июня 2014 г. в 13 часов на заседании диссертаци-  
онного совета Д 212.144.07 в ФГБОУ ВПО «Московский государственный  
университет дизайна и технологии» по адресу:  
115093, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Мос-  
ковский государственный университет дизайна и технологии»

Автореферат разослан «1» апреля 2014 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета

к. х. н. Алексанян К. Г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время среди прекурсоров углеродных волокон доминирующее положение занимают полиакрилонитрильные (ПАН) волокна благодаря высокой способности к карбонизации, малодефектной структуре и уровню упруго-прочностных свойств, в комплексе облегчающих их переработку в углеродное волокно (УВ). Одним из перспективных направлений дальнейшего улучшения свойств и расширения ассортимента углеродных волокон является совершенствование структуры ПАН волокон и снижение их тонины, что стимулирует развитие исследований в области технологии получения ПАН прекурсоров УВ, среди которых особое место занимают полиакрилонитрильные нановолокнистые материалы.

В связи с этим весьма актуальна разработка технологии электроформования (ЭФ) нановолокнистых ПАН материалов, условия которого обеспечивают существенное изменение процесса структурообразования полимера благодаря высокой степени растяжения формуемой струи полимера в электрическом поле, в частности применительно к новому техническому оснащению процесса, основанному на бескапиллярном способе формирования первичных струй раствора. Получение нановолокнистых ПАН материалов, в том числе с наполнителями, позволяет расширить спектр ПАН волокнистых прекурсоров УВ для получения высокоэффективных фильтрующих материалов для жидких сред и газов, носителей катализаторов, наполнителей для электропроводящих композиционных материалов и др.

Данная диссертационная работа выполнялась в соответствии с Государственным заданием Минобрнауки России (шифр проекта 3.1305.2011) по теме «Разработка принципов получения наноструктурированных функционально-активных полимерных материалов».

**Целью работы** являлась разработка технологических основ бескапиллярного электроформования полиакрилонитрильного нановолокнистого материала и установление закономерностей его структурных и химических превращений в условиях высокотемпературной обработки.

*Для достижения поставленной цели:*

– изучено влияние типа растворителя, концентрации полимера и ионов серебра на структурно-реологические свойства и электропроводность растворов полиакрилонитрила и способность их к волокнообразованию в условиях переработки в нановолокнистый материал методом бескапиллярного электроформования;

– оптимизированы условия бескапиллярной технологии электроформования волокнистого полиакрилонитрильного материала из растворов в различных апротонных растворителях;

– исследованы закономерности термохимических превращений нановолокнистого материала из полиакрилонитрила при высокотемпературной обработке;

– исследована возможность получения углерод-углеродных композитов на основе нановолокнистого полиакрилонитрильного прекурсора и рассмотрены области применения получаемых материалов.

**Методы исследования.** При выполнении экспериментальной части диссертационной работы были использованы физико-химические и физические методы исследования (вискозиметрия, химико-аналитические, термогравиметрический анализ, дифференциально-сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия, электронная и атомно-силовая микроскопии, адсорбционная порометрия, кислородный индекс).

#### **Научная новизна работы.**

– Установлена взаимосвязь состава растворов полиакрилонитрила (концентрации полимера, растворителя, содержания наноразмерного наполнителя) с их реологическими свойствами и способностью растворов к волокнообразованию в электростатическом поле в условиях бескапиллярной технологии формования.

– Обосновано использование диметилацетамида в качестве растворителя полиакрилонитрила при получении нановолокнистого прекурсора углеродных волокон, обеспечивающее повышение эффективности процесса карбонизации.

– Установлено влияние геометрических размеров волокон на термокинетику и энтальпию процесса циклизации полиакрилонитрила: смещение в область более низких температур температуры начала тепловыделения и уменьшение величины экзоэффекта для нановолокнистого материала, полученного методом электроформования, по сравнению с полиакрилонитрильным волокном микронного размера.

– Показано эффективное действие наночастиц серебра на процессы химических и структурных превращений полиакрилонитрила при термоллизе в инертной среде, что обеспечивает в условиях карбонизации повышение выхода углеродного волокнистого материала на 20–40 %.

#### **Практическая значимость результатов.**

Разработаны технологические основы бескапиллярного электроформования нановолокнистого материала из растворов полиакрилонитрила в диметилацетамиде и растворов, содержащих ионы серебра.

Определены условия высокотемпературной обработки нановолокнистого полиакрилонитрильного материала, обеспечивающие получение углеволоконистых материалов с высокой электропроводностью.

Разработан процесс получения углеродных волоконистых материалов, содержащих наночастицы серебра, предназначенных для использования в качестве фильтров для обеззараживания воды.

Показана возможность получения на основе нановолокнистого полиакрилонитрильного прекурсора углерод-углеродных электропроводящих пористых композитов для создания газодиффузионных электродов топливных элементов.

Результаты диссертационной работы использованы в образовательной программе магистратуры по направлению 24.01.00 – Химическая технология в курсе «Инновационные технологии в производстве химических волокон».

**Апробация результатов работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на 63-й межвузовской научно-технической конференции молодых учёных и студентов «Студенты и молодые учёные КГТУ – производству», Кострома, 2011; Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль-2011), Москва, 2011; Третьей Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии и наноматериалы», Москва, 2012; Международной научно-технической конференции «Современные наукоёмкие технологии и перспективные материалы текстильной и лёгкой промышленности» (ПРОГРЕСС-2012), Иваново, 2012; Четвёртой Международной конференции по химической технологии ХТ'12, Москва, 2012; Всероссийской молодёжной конференции, посвящённой 80-летию Московского государственного открытого университета имени В. С. Черномырдина, Москва, 2012.

**Публикации.** По результатам проведенных исследований опубликовано 3 статьи в журналах, включённых в перечень ВАК, 3 статьи в журналах, включённых в базу данных Web of Science, и 6 тезисов докладов.

**Структура и объём работы.** Работа содержит введение, литературный обзор, в котором проведён анализ работ в области электроформования и термохимических превращений ПАН прекурсоров углеродных волокон, методическую часть, экспериментальный раздел с обсуждением результатов исследований, выводы, список литературы (144 наименования). Диссертация изложена на 144 листах машинописного текста, содержит 23 таблицы, 56 рисунков и приложение.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### **1 Состав и свойства формовочных растворов ПАН для процесса бескапиллярного электроформования нановолокон**

Важнейшими параметрами, определяющими стабильность процесса электроформования, являются свойства формовочного раствора, такие как вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение и др. Использование при ЭФ волокон менее вязких формовочных растворов, чем в классических процессах формования, потребовало при переходе на бескапиллярный способ получения новых ПАН прекурсоров UV исследовать влияние концентрации полимера и типа растворителя (диметилформамида, диметилацетамида, диметилсульфоксида) на реологические свойства растворов. Показано, что растворы ПАН концентраций 7–12 % в апротонных растворителях при малых градиентах скоростей сдвига (при  $lg\dot{\gamma} < 0,5$ ) ведут себя как ньютоновские жидкости с постоянной вязкостью. Анализ возможных отклонений в свойствах рассматриваемых формовочных растворов проводили, используя значения наибольшей ньютоновской вязкости, которую находили экстраполяцией линейных

участков кривых зависимости  $\lg \eta = f(\dot{\gamma})$  к  $\dot{\gamma}=0$ . Для экстраполяционной оценки наибольшей ньютоновской вязкости использовали и эмпирическое уравнение  $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$  где  $\sigma$  – напряжение сдвига. Установлено, что в исследуемом диапазоне концентраций ПАН величина наибольшей ньютоновской вязкости ( $\eta_0$ ) формовочных растворов изменяется в пределах 0,8–6,3 Па·с (табл. 1), а протяжённость области наибольшей ньютоновской вязкости зависит от содержания полимера в растворах. В области градиентов скоростей сдвига  $0,5 < \lg \dot{\gamma} < 1$  исследуемые полимерные растворы проявляют свойства неньютоновских жидкостей. Система переходит в так называемую структурную область, в которой течение сопровождается изменением вязкости раствора за счёт разрушения межмолекулярных взаимодействий и распрямления гибких макромолекул в направлении потока. С ростом концентрации полимера наблюдается закономерный рост вязкости, особенно значительный для 12 %-ных растворов (рис. 1).

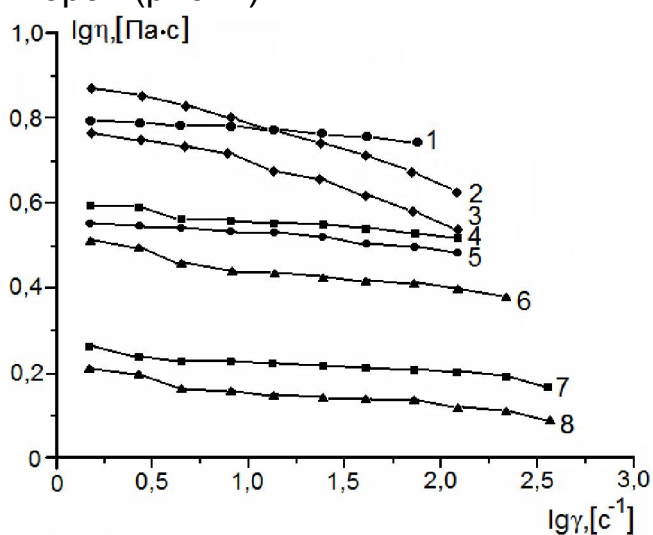


Рис. 1 – Реологические кривые растворов ПАН в различных растворителях – ДМСО (1, 5), ДМАА (4, 7), ДМФА (6, 8) при концентрациях 10 % (5, 7, 8) и 12 % (1, 4, 6)

Реологические кривые 10 %-ных растворов ПАН в ДМАА, содержащих  $\text{AgNO}_3$ , %: 1 (2); 0,5 (3)

Согласно значениям показателя  $n$  – тангенса угла наклона графической зависимости  $\lg \sigma = f(\lg \dot{\gamma})$ , определённого в соответствии со степенным уравнением  $\sigma = k \dot{\gamma}^n$  где  $\dot{\gamma}$  – градиент скорости

сдвига, исследуемые растворы ПАН в области градиентов скоростей  $0,5 < \lg \dot{\gamma} < 1$  характеризуются относительно небольшой степенью аномалии вязкости ( $n=0,94-0,97$ ), которая возрастает с повышением содержания полимера в растворе.

Показано, что на вязкость формовочных растворов ПАН оказывает влияние и химическое строение апротонных растворителей. Рассчитанные относительные вязкости растворов в различных апротонных растворителях с учётом реологических свойств последних свидетельствуют, что уровень структурирования эквиконцентрированных растворов повышается в ряду диметилформаид–диметилацетамид–диметилсульфоксид в среднем в 1,3–1,5 раза. В этом же ряду имеет место и рост наибольшей ньютоновской вязкости исследуемых растворов (в 1,9–2,2 раза) (табл. 1).

Табл.1. Относительная вязкость растворов полиакрилонитрила в различных растворителях

Растворитель	Вязкость растворителя ( $\eta_p$ )·10 <sup>3</sup> , Па·с	Вязкость раствора ( $\eta_0$ ), Па·с при концентрации ПАН, %		Относительная вязкость $\eta_0/\eta_p$ при концентрации ПАН, %	
		10	12	10	12
Диметилформаид	0,802	1,62	3,27	2020	4077
Диметилацетамид	0,920	1,88	3,92	2043	4261
Диметилсульфоксид	1,193	3,56	6,27	2984	5256

Поскольку задачами данной работы предусмотрено исследование возможности получения углеволоконистых материалов с бактерицидными свойствами, было признано целесообразным введение ионов серебра в формовочный раствор, а восстановление его до металлического совместить с процессом термоокисления.

Установлено существенное влияние наноразмерных частиц нитрата серебра на структурирование растворов ПАН в апротонных растворителях и снижение стабильности растворов при введении  $\text{AgNO}_3$  в количестве более 0,5 % к массе полимера. Так, при введении в раствор ПАН в ДМАА нитрата серебра в количестве 1–2 % отмечается 6–8-ми кратное увеличение  $\eta_0$ , что может быть связано с конформационными ограничениями макромолекул полимера вследствие формирования структурной сетки с участием ионов серебра (рис. 1).

Что касается электродинамических свойств раствора ПАН, определяющих в условиях ЭФ способность к волокнуобразованию и процессу ветвления, показано, что электропроводность растворов ПАН в апротонных растворителях примерно на два порядка выше, чем  $\lambda$  чистых растворителей. Введение в раствор ПАН небольшого количества ионов серебра (0,5–1,5 %) не изменяет  $\lambda$  раствора, в то время как введение  $\text{AgNO}_3$  в чистый растворитель резко (с 1,8 до 232,6 мкСм/см) повышает его электропроводность (табл. 2).

Табл. 2. Электропроводность растворов ПАН

Концентрация раствора, %	Содержание $\text{AgNO}_3$ , %	$\lambda$ , мкСм/см
Чистый ДМАА	0	1,8
	0,5	232,6
10	0	233,1
	0,5	216,0
	0,75	228,2
	1,0	212,5

Следует отметить, что растворы ПАН с электропроводностью порядка 215–230 мкСм/см пригодны для переработки их в волокно методом ЭФ.

Устойчивость процесса формования определяется и коэффициентом поверхностного натяжения ( $\alpha$ ), величина которого не должна превышать 0,05 Н/м. Поскольку для исследуемых растворов ПАН коэффициент поверхностного натяжения мало отличается от такового для чистого растворителя, то учитывая значения  $\alpha$  для ДМФА (0,036 Н/м), ДМСО (0,043 Н/м) и ДМАА (0,052 Н/м), можно считать, что растворы ПАН в ДМФА, ДМСО и ДМАА соответствуют этому требованию.

На основании исследования свойств растворов ПАН, предназначенных для получения нановолокнистого ПАН прекурсора УВ методом бескапиллярного ЭФ, показано, что менее приемлемым является ДМСО вследствие существенного повышения вязкости раствора.

## **2 Особенности получения нановолокнистого ПАН материала методом бескапиллярного электроформования**

Поскольку основные закономерности процесса электроформования нановолокон изучены для капиллярного способа, новые конструкторские решения ЭФ, в частности переход на высокопроизводительную бескапиллярную технологию, предопределяет необходимость отработки режимов формования, в нашем случае ПАН нановолокнистого материала – перспективного прекурсора для получения углеволоконистых материалов различного назначения.

Формование проводили на установке «Nanospider™» NS LAB 200S. Для разработки технологических условий бескапиллярного ЭФ нановолокнистого ПАН материала исследовали влияние концентрации полимера и вязкости раствора, строения апротонного растворителя и напряжения электростатического поля на волокнообразующую способность растворов в процессе формования и качество получаемого волокнистого материала. Что касается электропроводности растворов, то независимо от состава растворов, она находилась на уровне 230 мкСм/см.

Показано, что в условиях установки «Nanospider™», где реализован бесфильтренный способ электроформования снизу вверх, с ростом вязкости растворов ПАН до 6,3 Па·с процесс волокнообразования затрудняется. Повышение вязкости растворов до 5–6 Па·с потребовало увеличения приложенного напряжения для генерирования конусов Тэйлора на поверхности растворов. В тоже время, увеличение напряжения свыше критического значения (35–40 кВ) привело не к стабилизации волокнообразования, а к возрастанию изгибной (динамической) неустойчивости струи формовочного раствора, осаждению на подложку большого числа невысохших волокон, и вследствие ухудшения растяжения струй некоторые волокна не достигали подложки.

При исследовании влияния концентрации формовочных растворов ПАН и их реологических свойств на волокнообразующую способность показано, что 10–12 %-ные растворы полиакрилонитрила в ДМФА и ДМАА с вязкостью от 1,6 до 4,0 Па·с обеспечивают стабильность бесфильтренного процесса ЭФ с формированием малодефектного волокнистого материала. ЭФ из 7 %-ного раствора ПАН с  $\eta$  0,8 Па·с осложнено получением волокнистого материала с дефектной структурой, который не отделяется от подложки без потери целостности.

Следует отметить, что в условиях «Nanospider™» в зависимости от химического строения растворителя и вязкости формовочного раствора нановолокнистый ПАН материал со стадии формования может содер-



жать от 10 до 17 % растворителя вследствие высокой температуры кипения используемых апротонных растворителей.

Таким образом, показано, что стабильность режимов бескапиллярного ЭФ для растворов ПАН при установленных рабочих напряжениях (35–40 кВ) и электропроводности полимерной системы определяется преимущественно вязкостью раствора, которая не должна превышать 4 Па·с. Уже при вязкости около 6 Па·с отмечаются нарушения при формировании, независимо от того, за счёт чего произошло это повышение – увеличения концентрации полимера, химического строения органического растворителя или введения  $\text{AgNO}_3$ .

На основании анализа технологических параметров переработки растворов полиакрилонитрила в ДМФА, ДМАА и в ДМСО с концентрацией 7–12 % методом ЭФ установлено, что технологически приемлемыми для переработки на установке «Nanospider™» являются растворы полиакрилонитрила в ДМФА и ДМАА с концентрацией 10–12 %. Из них с технико-экономической точки зрения наиболее целесообразно использование растворов с концентрацией 12 %. Оптимизированные параметры процесса бесфильтрованного ЭФ ПАН волокон из растворов в ДМФА и ДМАА, обеспечивающие стабильность переработки растворов и формирования прочного малодефектного волокнистого материала, приведены в табл. 3.

Табл. 3 – Оптимальные параметры процесса бесфильтрованного электроформования нановолокон из растворов ПАН

Параметры формовочного раствора				Напряжение, кВ		Общая характеристика процесса электроформования
Растворитель	$C_{\text{ПАН}}$ , %	$\eta_0$ , Па·с	$\gamma$ , мкСм/см	Начальное	Рабочее	
ДМФА	12	3,27	225	20–25	33–35	Формование проходит стабильно. Формируется прочный слой волокнистого материала без склеек и с незначительным содержанием дефектов
ДМАА	12	3,92	230	22–25	34–37	

Что касается растворов ПАН в ДМСО, то высокая температура кипения растворителя при данном техническом оформлении процесса не обеспечивает возможности должного удаления растворителя, а высокая вязкость затрудняет переработку растворов методом бескапиллярного ЭФ.

Существенное структурирование растворов ПАН в ДМАА при содержании нитрата серебра свыше 1 % также делает их переработку в нановолокнистый материал невозможной. Способность к переработке методом бескапиллярного ЭФ проявляют только растворы с содержанием нитрата серебра в количестве не более 0,5 %, но и в этом случае процесс формирования может осложняться образованием отдельных толстых струй раствора и формированием неравномерного материала.

### 3 Закономерности термохимических превращений нановолокнистого ПАН материала, полученного методом электроформования

С целью выявления особенностей термохимических характеристик полученных наноразмерных волокон в сравнимых условиях аналогичные исследования были проведены для стандартного ПАН волокна микронного размера.

Одной из основных реакций, протекающих в полиакрилонитриле на начальной стадии термообработки в процессе получения УВ, является циклизация с участием нитрильных групп, приводящая к формированию лестничной структуры полимера, которая во многом определяет последующий процесс карбонизации, выход и свойства УВ. Поскольку при циклизации формируются устойчивые шестизвенные циклы, реакция сопровождается уменьшением свободной энергии и является термодинамически выгодным процессом. Экзотермичность процесса циклизации позволила нам исследовать его в условиях моделирования в температурной области 100–300°C с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) (табл. 4).

Табл. 4. Данные ДСК ПАН нановолокнистого материала, полученного в различных условиях бескапиллярного электроформования

Условия получения волокна		Характеристика экзообласти			
Растворитель	С <sub>ПАН</sub> , %	T <sub>н</sub> , °C	T <sub>к</sub> , °C	T <sub>max</sub> , °C	ΔH, Дж/г
ДМФА	10	206	309	292	342
ДМАА		205	320	290	255
ДМСО		209	309	294	374
ДМАА	12	213	320	290	352
ДМСО		200	311	291	409
Стандартное ПАН волокно		225	313	293	432

Кривые ДСК, снятые в атмосфере азота, показывают, что процессы циклизации для стандартного волокна и ПАН нановолокон проходят в широкой температурной области 200–320°C с чётким максимумом при температуре 290–294°C с различной энтальпией процессов. В большинстве случаев для нановолокон процессы циклизации начинаются при более низкой температуре, чем в случае обычного ПАН волокна. Установлено, что на ширину температурного интервала тепловыделения, регистрируемую на кривых ДСК ПАН нановолокон, условия получения волокон: концентрация формовочного раствора и природа растворителя не оказывают влияния. В тоже время величина экзоэффекта имеет тенденцию к небольшому повышению с увеличением концентрации полимера от 10 до 12 %, по-видимому, в результате изменения структуры волокон.

Несмотря на общность вида кривых ДСК и идентичность положения максимума экзопика для ПАН волокон, полученных бескапиллярным ЭФ и стандартным коагуляционным способом (рис. 2), в случае ультратонких ПАН волокон происходит смещение температуры начала тепловыделения в область более низких температур на 10–15°C, небольшое

снижение высоты экзопика и уменьшение экзоэффекта в среднем на 60–70 Дж/г (табл. 4). Расширение области температур, в которых реализуется процесс тепловыделения, показывает, что реакция циклизации в ультратонких волокнах начинается раньше, а уменьшение энтальпии позволяет проводить её с большей скоростью.

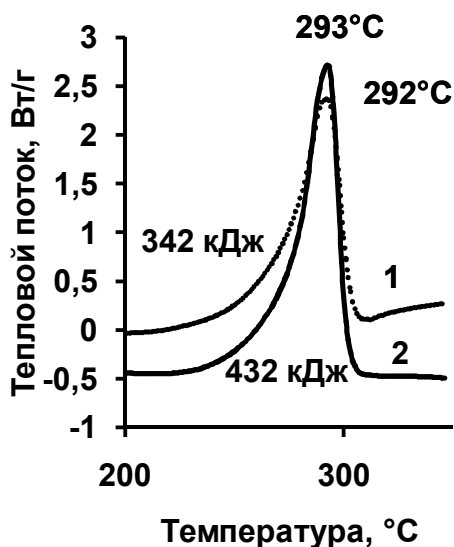


Рис. 2 – Кривые ДСК нановолокнистого ПАН материала (1) и стандартного волокна (2)

Одной из возможных причин выявленных различий в протекании процессов циклизации ПАН, по-видимому, является снижение макронеоднородности структуры ультратонких волокон в поперечном сечении, полученных электроформованием, что создаёт более благоприятные условия для реализации химических и структурных превращений с участием нитрильных групп полимера. При этом известно, что к основным морфологическим особенностям стандартного ПАН волокна относится высокая макронеоднородность в сечении, то-

гда как специфика процесса формирования ультратонких и наноразмерных волокон в электрическом поле предполагает формирование более однородной структуры, т. к. в случае ЭФ к моменту образования твёрдой фазы волокна уже завершаются процессы деформации волокон в жидкой фазе и релаксация напряжений.

При нагреве термоокисленных ПАН нановолокон на кривых ДСК появляется экзопик в области 338°C, что может свидетельствовать о переходе процесса термопревращений на новую стадию, сопровождающуюся протеканием других типов реакций в полимерной системе. Наблюдаемое на кривых ДСК повышение температуры максимума экзопика для термоокисленного нановолокна на 15°C и на 0,5 Вт/г увеличение теплового потока по сравнению со стандартным волокном позволяет сделать вывод о более высокой скорости термохимических превращений в наноматериале (рис. 3).

При исследовании термических свойств методом термогравиметрии показано, что в среднем скорости разложения для всех ПАН материалов невысокие и составляют 6–9 %/мин. Однако температуры максимальной скорости разложения для нановолокнистых материалов более низкие (550–600°C), чем для стандартного ПАН волокна (630°C). Кроме того, данные указывают на более низкую область температур (примерно на 50°C) начала разложения ПАН материалов, полученных ЭФ. Основные процессы разложения в окислительной среде для нановолокнистого ПАН протекают в более узкой области температур по сравнению со стандартным волокном (250–550°C и 300–650°C соответственно), о чём свидетельствуют значения коксового остатка.

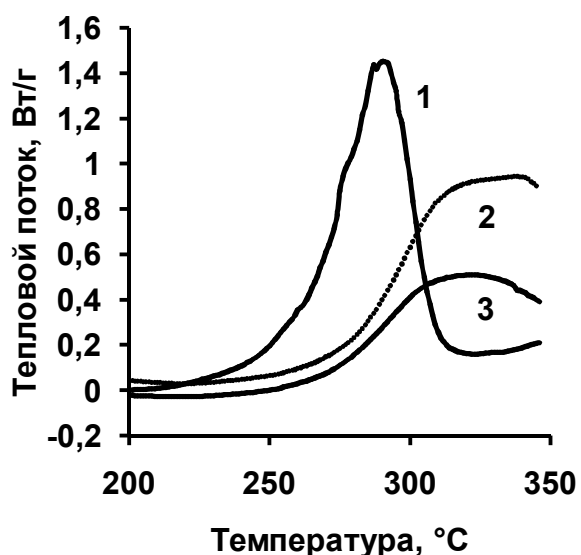


Рис. 3 – Кривые ДСК (инертная среда): нановолокнистого ПАН материала до (1) и после термоокисления (2) и термоокисленного стандартного волокна (3)

При термообработке исследуемых ПАН волокон в инертной среде уже, начиная с 450–500°C, конденсационные процессы, приводящие к структурированию полимера, преобладают над термодеструкцией, результатом чего является более высокий уровень сохранения твёрдого коксового остатка до температуры 800°C, особенно для образца, полученного из растворов ПАН в ДМАА

(45–50 %) (рис. 4).

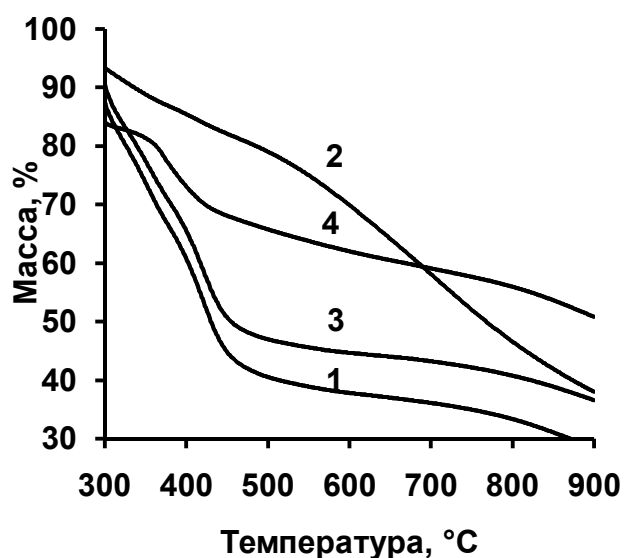


Рис. 4 – Кривые ТГ для нановолокнистых материалов из ПАН (1–3) и стандартного волокна (4) (инертная среда)

Состав формовочного раствора для ЭФ: концентрация – 12 (1, 2), 10 (3) %, растворители – ДМФА (1), ДМАА (2), ДМСО (3)

Наряду с этим происходит смещение максимальной скорости разложения нановолокнистых ПАН материалов в область высоких температур примерно на 50°C. Однако, несмотря на это, в конечном итоге нановолокнистый материал в инертной среде также менее ус-

стойчив к высокотемпературной обработке. Более низкая термическая устойчивость нановолокнистого ПАН возможно является следствием усиления процессов деструкции полимера, что обусловлено меньшими геометрическими размерами волокон.

#### 4 Исследование процесса получения углеродных волокон на основе нановолокнистого полиакрилонитрильного материала

Изучено влияние условий термоокисления и карбонизации нановолокнистого ПАН прекурсора УВ на процессы термохимических превращений и коксообразования.

Критерием при выборе оптимальных условий термоокисления – одной из важнейших стадий технологии получения углеродных волокон из ПАН прекурсора – служили значения коксового остатка, полученные на основе интегральных кривых потери массы в среде азота, и значения кислородного индекса образцов окисленных ПАН волокон. В процессе исследования установлено, что наиболее высокие выходы карбонизо-

ванного продукта и повышение кислородного индекса до 30 % достигнуто при термоокислении в режиме 280°C в течение 20 минут для образца ПАН нановолокнистого материала, полученного из растворов в ДМАА. Это свидетельствует о формировании в принятых условиях термоокисления предструктуры полимера, благоприятной для протекания процессов карбонизации ПАН.

Выявленные отличия в термических свойствах нановолокон от стандартного ПАН волокна в условиях высокотемпературной обработки общи для всех ПАН волокон, полученных ЭФ из растворов полимера в разных растворителях (ДМФА, ДМАА, ДМСО). В тоже время внутри этой группы по ряду показателей выделяются нановолокна, полученные из формовочных растворов в ДМАА. В основном это проявляется в более высокой термической устойчивости волокон в воздушной и инертной средах, в результате усиления процессов химических и структурных превращений полимера. Показано, что коксовый остаток в воздушной среде этого волокна, например, при 600°C в 2–2,5 раза выше, чем для волокон, полученных из растворов в ДМФА и ДМСО. При моделировании процесса карбонизации (инертная среда) выход УВ составляет 73 % (600°C) и 54 % (800°C) вместо 68–69 % (600°C) и 45–50 % (800°C) для нановолокон, полученных с использованием других растворителей, что может быть следствием изменения структуры волокна в процессе электроформования.

В реальных условиях проведения процессов карбонизации (900°C) и графитации (2000°C) показано, что термоокисленный нановолокнистый ПАН материал обладает высокой способностью к карбонизации. Согласно кривой зависимости коксового остатка от температуры (рис. 6) выход углеродного волокна при 800°C составляет около 60 %, а при 2000°C – 50 %. При этом наиболее значительная потеря массы происходит при термообработке до 800°C с последующим небольшим уменьшением выхода углеродного остатка вплоть до температуры 2000°C.

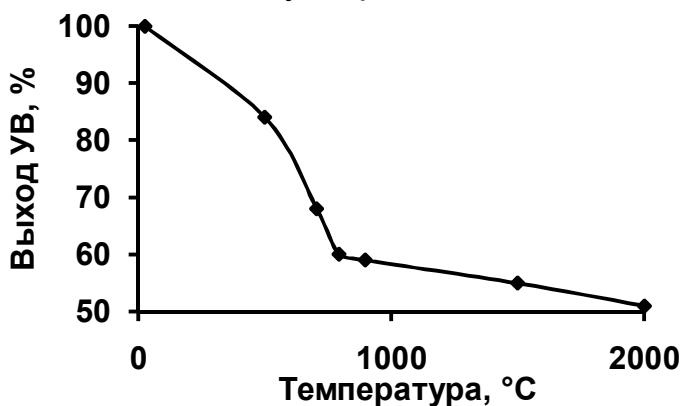


Рис. 6 – Зависимость выхода УВ от температуры термообработки в процессах карбонизации и графитации нановолокнистого материала

В процессе высокотемпературной обработки происходит усадка нановолокнистого материала, основная в области 600–800°C (табл. 5). Последующий нагрев вплоть до 2000°C свидетельствует о стабильности формы материала. Наряду с этим изменяется и поверхностная плотность наноматериала, особенно значительно при температурах 1000–2000°C, что обусловлено потерей массы волокнистым материалом, уменьшении-

ем площади поверхности полотна за счёт усадки и увеличением объёмной плотности элементарных волокон.

Табл. 5. Зависимость усадки нановолокнистого материала от температуры термообработки

t, °C	Усадка, %	t, °C	Усадка, %
200	1	600	8
300	2	700	14
400	3	800	17
500	4	900	19

ПАН волокна, содержащие частицы серебра, получали путём введения нитрата серебра в формовочный раствор, переработки его методом ЭФ с последующим восстановлением ионов серебра до металлического при термообработке материала в условиях проведения термоокисления ПАН.

Согласно данным дифференциальных и интегральных кривых разложения термоокисленных образцов нановолокнистых материалов, содержащих серебро, в инертной среде выявлено существенное снижение температуры максимальной скорости разложения (в среднем на 300°C) и более высокие выходы УВ 62 и 54 % при температурах карбонизации 750 и 900°C соответственно (рис. 7).

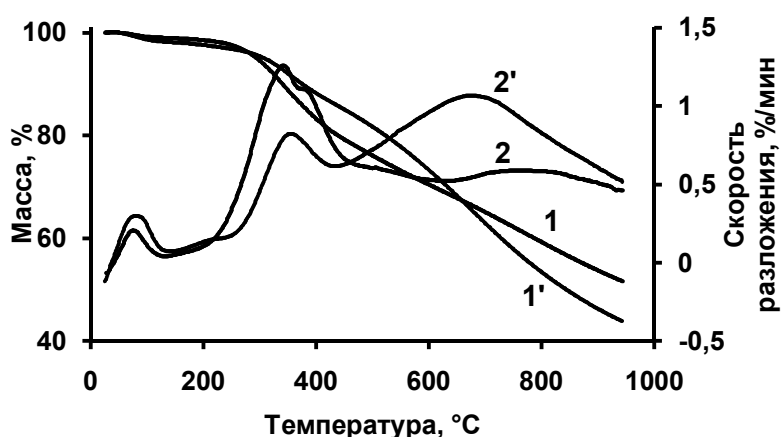


Рис. 7 – Кривые ТГ (1, 1') и ДТГ (2, 2') для термоокисленных ПАН нановолокнистых материалов (инертная среда), содержащего серебро (1, 2), и исходного (1', 2')

## 5 Свойства нановолокнистых материалов из полиакрилонитрила

Исследование поверхностных свойств нановолокнистого ПАН материала (определение удельной поверхности, пористости, объёма пор, распределения пор по размерам) было проведено с использованием метода капиллярной конденсации азота (на приборе «Sorptomatic 1990» фирмы «Thermo Scientific» (США)).

Удельную площадь поверхности волокнистых материалов рассчитывали по уравнениям модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), используя данные сорбции азота образцами ПАН материалов. Расчёт общего объёма и распределения пор по размерам проведён с использованием метода Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ). Кроме того, общий объём пор был рассчитан по методу Гурвича. Полученные результаты представлены на рис. 8 и в табл. 6.

Вогнутый относительно оси P/P<sub>0</sub> вид изотермы сорбции и отсутствие точки перегиба свидетельствует о повышенном взаимодействии адсорбат–адсорбат по сравнению с адсорбат–адсорбент для исследуемых материалов (рис. 8 а). Общий вид полученных изотерм сорбции харак-

теризует исследуемые материалы как малопористые, что позволило для расчёта удельной поверхности использовать метод БЭТ.

По данным исследования сорбции азота ПАН наноматериал характеризуется более высокой удельной поверхностью по сравнению со стандартным волокном. Наряду с этим он примерно на 30–35 % имеет и больший объём пор, чем стандартное волокно, что подтверждается двумя методами расчётов – по Гурвичу и по БДХ. Суммарная площадь пор ПАН наноматериала также превышает таковую стандартного волокна примерно на 25 % (табл. 6).

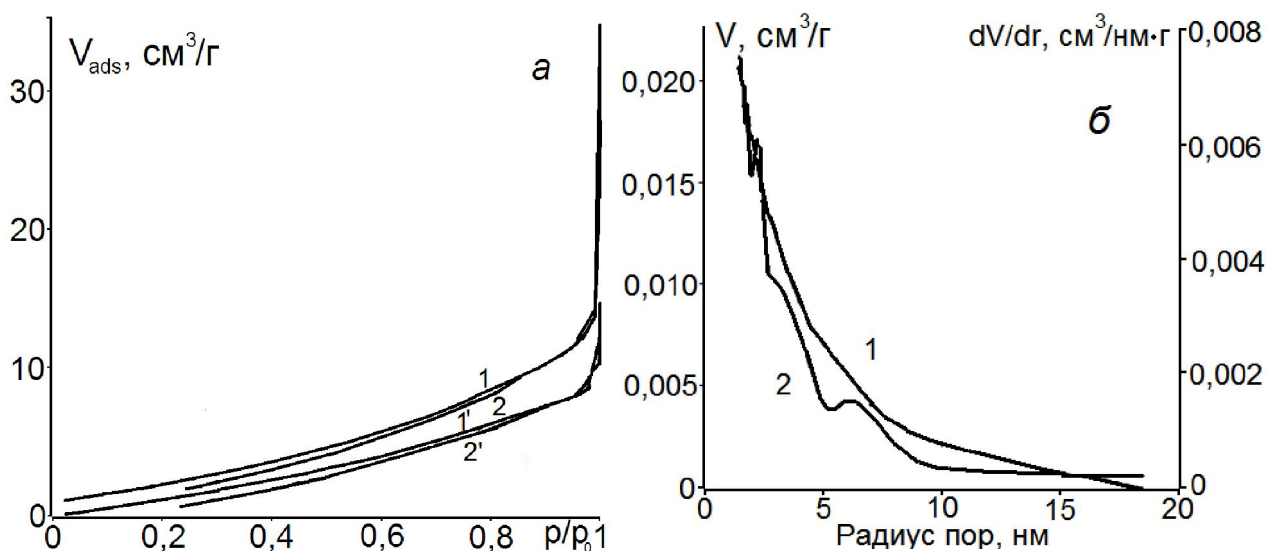


Рис. 8 – Изотермы адсорбции (1, 1') и десорбции (2, 2') азота термоокисленными ПАН нановолокнистым материалом (1, 2) и стандартным волокном (1', 2') (а); б – интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения пор по размерам, определённые по методу БДХ

Табл. 6. Характеристика поверхности термоокисленных ПАН материалов

Образец	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Общий объём пор, см <sup>3</sup> /г		Радиус поры, нм		Общая площадь пор, м <sup>2</sup> /г
		по Гурвичу (при p/p <sub>0</sub> =0,95)	по БДХ	минимальный	средний	
нановолокнистый материал	9,9	0,018	0,021	1,39	3,52	13,1
стандартное волокно	6,6	0,013	0,015	1,58	2,96	10,6

Условия термоокисления: температура 280°C, время 20 минут

На рис. 8 б представлены кривые интегрального и дифференциального распределения объёма пор по радиусам по методу БДХ. Как видно, на поверхности исследуемых материалов преобладают микро- (<2 нм) и мезопоры (2–50 нм) и отсутствуют макропоры (>50 нм). Зависимость объёма пор от радиуса для нановолокнистого материала имеет два локальных максимума – при радиусе пор ~2 нм и ~6 нм. При этом

наибольший объем приходится на поры с радиусом  $r \approx 2$  нм. Для стандартного ПАН волокна зависимость объема пор от радиуса имеет три максимума ( $\sim 1,7$  нм,  $\sim 2,5$  нм и  $\sim 4,8$  нм), из которых в волокне преобладают поры с радиусом  $r \approx 1,7$  нм.

О формировании более развитой макроструктуры нановолокнистого материала указывают и данные по сорбции паров воды (3,7 % вместо 0,5 % для стандартного волокна) и йода (рис. 9).

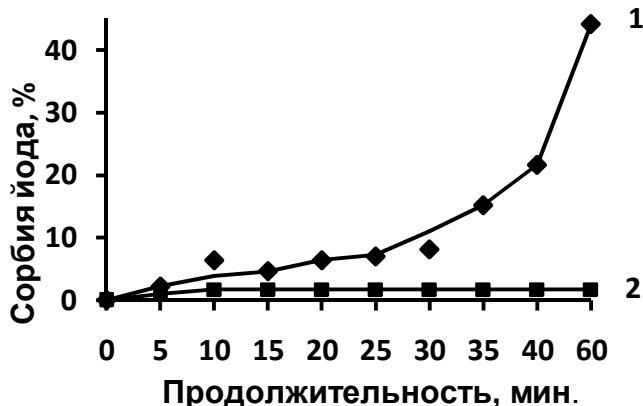


Рис. 9 – Кинетика сорбции йода термоокисленными ПАН нановолокнистым материалом (1) и стандартным волокном (2)

Для визуализации структуры волокнистого материала, полученного электроформованием, и определения диаметра ПАН волокон был использован метод сканирующей электронной микроскопии и АСМ (рис. 10).

Анализ полученных снимков показывает, что формируемый волокнистый материал характеризуется дисперсией по размерам волокон, которые при этом слабо скреплены между собой.

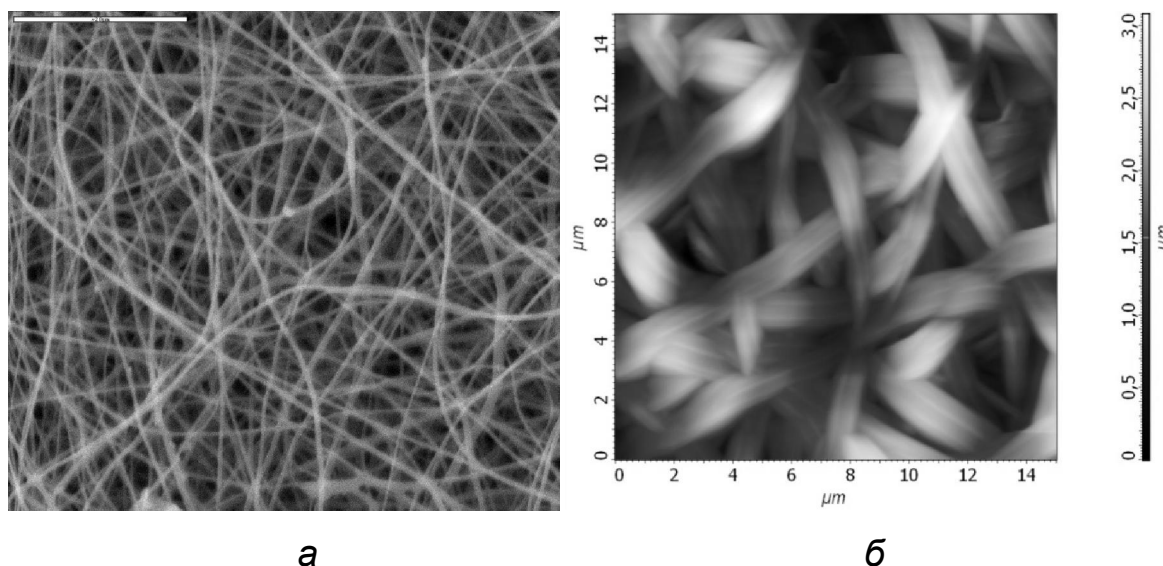


Рис. 10 – Электронные снимки (а) (увеличение 2000 раз) и микрофотография поверхности, полученная на АСМ (б), ПАН нановолокнистого материала

Согласно диаграмме, представленной на рис. 11, подавляющее большинство волокон имеет диаметр 300–450 нм при диаметре стандартного волокна 10,4 мкм. Причиной неоднородности волокнистого материала в плане наличия спектра диаметров генерируемых волокон могут быть случайного характера перераспределения электрических зарядов вдоль образующихся дочерних струй, что вызывает их неполное



расщепление, а также образование петель. Кроме того, возможно слияние волокон при осаждении, которое связано с неполным удалением растворителя.

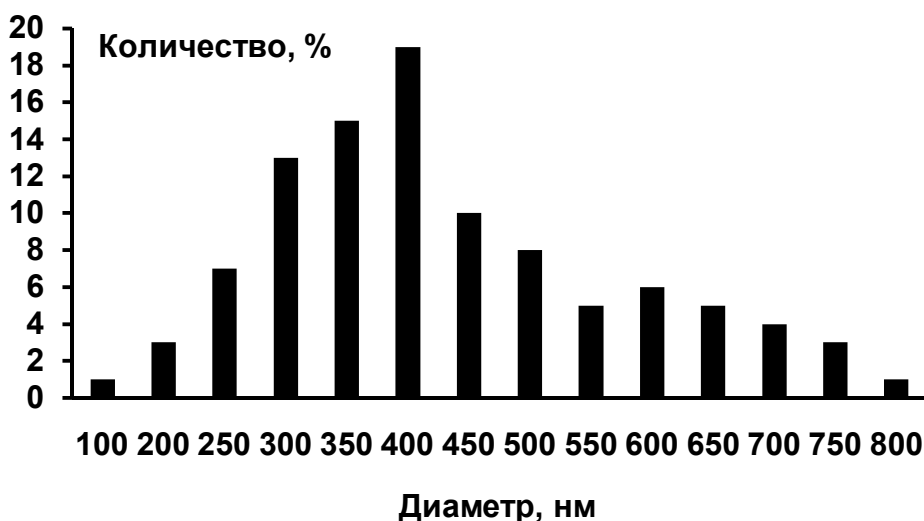


Рис. 11 – Диаграмма распределения волокон по диаметрам в волокнистом ПАН материале

Микрофотографии волокнистого материала, полученного методом ЭФ, приведённые на рис. 12, свидетельствуют о формировании слоистой структуры материала.

Отчётливо виден характер укладки волокон, количество слоёв элементарных волокон в срезе составляет 50–70 при средней толщине материала ~140 мкм.

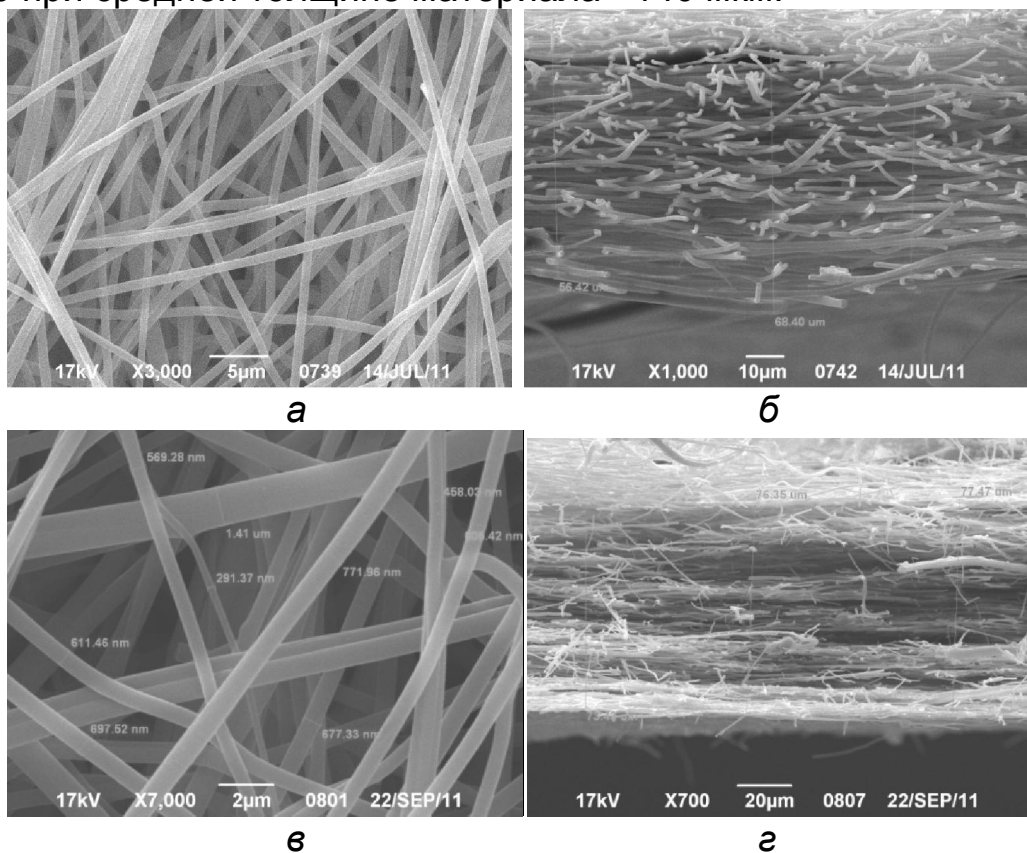


Рис. 12 – Морфология волокнистого материала на различных этапах получения УВМ

После термоокисления (280°C): а – поверхность, б – поперечный срез

После графитации (2000°C): в – поверхность, г – поперечный срез

Углеродный материал из нановолокнистого ПАН прекурсора обладает высокой электропроводностью, которая существенно зависит от

температуры термообработки при карбонизации и графитации. С увеличением температуры обработки от 900 до 2000°C электропроводность материала повышается примерно на порядок, что указывает на возможность регулирования электропроводности углеродных волокон температурой проведения соответствующих процессов (рис. 13).

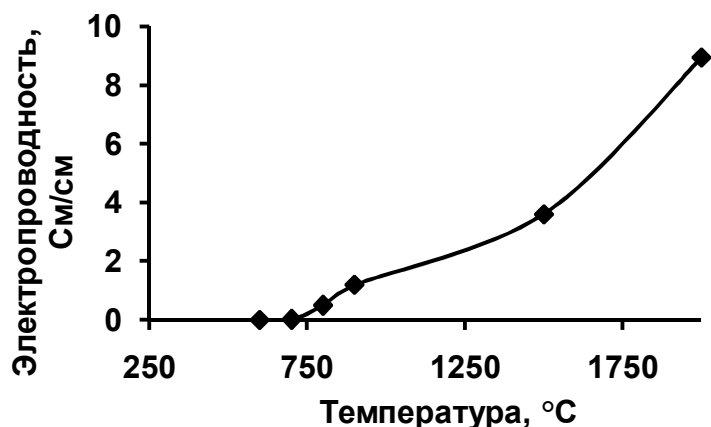


Рис. 13 – Зависимость удельной объемной электропроводности УВМ от температуры термообработки

Исследована возможность использования нановолокнистого углеродного материала в качестве наполнителя для электропроводящих углерод-углеродных композитов. С

этой целью вначале были получены полимерные композиты с фенолоформальдегидной и ПАН матрицами, а затем композиционные материалы последовательно подвергали термообработке в условиях термоокисления (230°C), карбонизации (900°C) и графитации (2000°C).

Показано, что удельная объемная электропроводность полученных углерод-углеродных волокнистых композитов в среднем в 5 раз выше по сравнению с графитированным нановолокнистым материалом, что обусловлено увеличением числа электрически контактирующих волокон за счёт плотного скрепления волокон друг с другом электропроводящим графитированным связующим, а значения пористости полученных углерод-углеродных композитов соответствуют требованиям, предъявляемым к газодиффузионным подложкам топливных элементов. В связи с этим они могут быть использованы в качестве подложки для создания газодиффузионных электродов топливных элементов.

### Выводы

1. Исследованы реологические свойства растворов полиакрилонитрила в апротонных растворителях и показано, что в условиях бескапиллярного электроформования наилучшей способностью к волокнообразованию обладают растворы с вязкостью 1,6–4,0 Па·с.

2. Оптимизированы составы формовочных растворов полиакрилонитрила и технологические параметры бесфильтрного электроформования нановолокон с диаметром 300–450 нм в условиях «Nanospider™».

3. Получены сравнительные данные о влиянии геометрических размеров нано- и микроволокнистых систем полиакрилонитрила, полученных бескапиллярным электроформованием и коагуляционным способом, на процессы термохимических и структурных превращений полимера. Показано, что для нановолокон процессы циклизации полиак-

рилонитрила начинаются при более низкой температуре (на 10–15°C) и протекают с меньшим тепловым эффектом в среднем на 60–70 Дж/г, что связано с меньшей макрогетерогенностью структуры ультратонких волокон в поперечном сечении и более высокой удельной поверхностью.

4. Методом термогравиметрии установлено, что основные процессы разложения в воздушной среде нановолокнистого материала протекают в более узкой области температур по сравнению со стандартным полиакрилонитрильным волокном (250–550°C и 300–650°C соответственно), процессы коксообразования в инертной среде для наноматериала во многом определяются структурой получаемых волокон. Наибольшую термическую устойчивость проявляют нановолокнистые материалы, полученные из растворов в диметилацетамиде, коксовые остатки продуктов разложения которых в инертной среде до температуры 750°C соизмеримы с таковыми для стандартного полиакрилонитрильного волокна, что позволяет рекомендовать их для использования в качестве прекурсора углеродных волокон.

5. Показано, что выбранные условия проведения процессов термоокисления и карбонизации нановолокнистого полиакрилонитрильного прекурсора обеспечивают выход углеродных волокон на уровне 55–60 % при 800°C и 50 % при 2000°C.

6. Из растворов ПАН, содержащих нитрат серебра, методом электроформования и последующей термообработки получен углеволоконистый наноматериал, предназначенный для создания фильтрующего материала с обеззараживающими свойствами.

7. Показано, что нановолокнистый ПАН материал, полученный электроформованием, может быть рекомендован в качестве прекурсора углерод-углеродных электропроводящих пористых композитов, используемых для создания газодиффузионных электродов топливных элементов.

### **Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах**

#### Статьи в изданиях из перечня ВАК

- 1 Дружинина Т. В., Сидорина А. И., Татарникова Е. С. Получение полиакрилонитрильного волокнистого материала бесфильтерным способом электроформования // Хим. волокна. – 2011. – № 5. – С. 3–7.
- 2 Сидорина А. И., Дружинина Т. В. Состав и свойства растворов полиакрилонитрила для процессов электроформования нановолокон // Хим. волокна. – 2012. – № 4. – С. 23–27.
- 3 Углерод-углеродные композиты на основе прекурсоров, полученных электростатическим формованием / Лысенко В. А., Дружинина Т. В., Лысенко А. А., Сальникова П. Ю., Сидорина А. И. // Хим. волокна. – 2013. – № 1. – С. 22–26.

Статьи в изданиях, включённых в базу данных Web of Science:

- 4 Druzhinina T. V., Sidorina A. I., Tatarnikova E. S. Obtaining polyacrylonitrile fiber material by spinneretless electrospinning. – Fibre Chem. – 2012. – Vol. 43. – № 5. – P. 327–331.
- 5 Sidorina A. I., Druzhinina T. V. Composition and properties of polyacrylonitrile solutions for nanofibre electrospinning processes. – Fibre Chem. – 2012. – Vol. 44. – № 4. – P. 221–226.
- 6 Carbon-carbon composites based on precursors obtained by electrostatic spinning / Lysenko V. A., Druzhinina T. V., Lysenko A. A., Sal'nikova P. Yu., Sidorina A. I. // Fibre Chem. – 2013. – Vol. 45. – № 1. – P. 21–24.

Публикации в других изданиях

- 7 Васина (Сидорина) А. И., Татарникова Е. С., Дружинина Т. В. Основные закономерности процесса электроформования ультратонких полиакрилонитрильных волокон // Студенты и молодые учёные КГТУ – производству: материалы 63-й межвузовской научно-технической конференции молодых учёных и студентов. / КГТУ, 2011. – Кострома: Изд-во КГТУ. – 2011. – Т. 2. – С. 70–71.
- 8 Сидорина А. И., Дружинина Т. В. Влияние состава и реологических свойств растворов полиакрилонитрила на их способность к волокнообразованию в условиях электроформования // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (ТЕКСТИЛЬ-2011) – М.: ФГБОУ ВПО «МГТУ им. А. Н. Косыгина». – 2011. – С. 117–118.
- 9 Сидорина А. И., Дружинина Т. В. Термоокисление ультратонких полиакрилонитрильных волокон // Нанотехнологии и наноматериалы: материалы III Международной научно-технической конференции. – М.: Изд-во МГОУ. – 2012. – С. 258–259.
- 10 Сидорина А. И., Дружинина Т. В. Новый материал из полиакрилонитрильных волокон // Сборник материалов Международной научно-технической конференции «Современные наукоёмкие технологии и перспективные материалы текстильной и лёгкой промышленности» (ПРОГРЕСС-2012) – Иваново: ИГТА. – 2012. – Часть 1. – С. 209–210.
- 11 Сидорина А. И., Дружинина Т. В. Электроформование и термические свойства ультратонких полиакрилонитрильных волокон // Химическая технология (Сборник тезисов докладов): IV Всероссийская конференция по химической технологии, Всероссийская молодежная конференция по химической технологии, Всероссийская школа по химической технологии для молодых ученых и специалистов, Всероссийский симпозиум по химии и технологии экстракции и сорбции / Под ред. Ю. А. Заходяевой, В. В. Беловой. – М.: – 2012. – Т. 2 – С. 176–177.
- 12 Сидорина А. И., Дружинина Т. В. Получение и термические свойства нановолокнистого материала из полиакрилонитрила // Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы: материалы Всероссийской молодежной конференции, посвящённой 80-летию Московского государственного открытого университета имени В. С. Черномырдина. – М.: Изд-во МГОУ. – 2012. – С. 96–97.

**Сидорина Александра Игоревна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
И ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ НАНОВОЛОКОН**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Подписано в печать Формат бумаги 60x84/16  
Бумага множ. Усл.печ.л. 1,25 Заказ № \_\_\_\_ Тираж 80  
Редакционно-издательский отдел МГУДТ,  
115093, Москва, ул. Садовническая, 33, стр. 1  
Отпечатано в РИО МГУДТ