

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «РОССИЙСКИЙ ГОСУДАР-  
СТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.Н. КОСЫГИНА  
(ТЕХНОЛОГИИ. ДИЗАЙН. ИСКУССТВО)»

На правах рукописи

Морозова Маргарита Андреевна



**ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННОГО  
ПОЛИКАПРОАМИДНОГО ВОЛОКНА**

Специальность 2.6.11.

Технология и переработка синтетических и природных  
полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, доцент  
Редина Людмила Васильевна

Москва – 2023

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	11
1.1 Общие закономерности получения углеродных волокон.....	11
1.2 Закономерности разложения поликапроамидных волокон .....	21
1.3 Влияние поверхностной модификации на свойства волокон.....	27
1.4 Конструкции печей и способы проведения термической стабилизации волокон .....	34
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	38
2.1 Характеристика сырья и реактивов.....	38
2.2 Методы исследования.....	42
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	56
3.1 Исследование влияния на процесс термоокисления поверхностной модификации поликапроамидных волокон термореактивными смолами .....	56
3.1.2 Получение и изучение свойств предокисленных волокон .....	58
3.1.3 Изучение процесса термолиза модифицированных термореактивными смолами поликапроамидных волокон.....	61
3.2 Исследование влияния на процесс термоокисления поверхностной модификации поликапроамидных волокон силоксановым каучуком и полифосфатом аммония.....	71
3.2.1 Изучение влияния концентрации силоксанового каучука на термоокислительную стабилизацию поликапроамидных волокон .....	71
3.2.2 Изучение влияния концентрации полифосфата аммония на термоокислительную стабилизацию поликапроамидных волокон .....	72

3.2.3 Изучение взаимного влияния полифосфата аммония и силоксанового каучука на термоокислительную стабилизацию поликапроамидных волокон .....	76
3.2.4 Исследование морфологии модифицированных силоксановым каучуком поликапроамидных волокон .....	79
3.2.5 Изучение структуры предокисленных и карбонизованных модифицированных силоксановым каучуком поликапроамидных волокон..	82
3.2.6 Исследование элементного состава предокисленных и карбонизованных модифицированных силоксановым каучуком поликапроамидных волокон..	85
3.3 Математическое моделирование термоокислительной стабилизации модифицированных силоксановым каучуком поликапроамидных волокон.....	87
3.3.1 Определение входных параметров. Плановая и рабочая матрица эксперимента.....	87
3.3.2 Определение выходных параметров термоокисленных поликапроамидных волокон и составление уравнений регрессии .....	91
3.3.3 Оптимизация параметров процесса термоокислительной стабилизации модифицированных поликапроамидных волокон.....	95
3.4 Разработка аппаратного оформления непрерывной термоокислительной стабилизации.....	98
ВЫВОДЫ .....	103
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	105
Приложение А .....	119
Приложение Б .....	120
Приложение В.....	121
Приложение Г .....	122
Приложение Д.....	123

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

- АСМ – атомно-силовой микроскоп;
- ГЦ – гидратцеллюлоза;
- ДТА – дифференциальный термический анализ;
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- КО – карбонизованный остаток;
- МФ – меламинформальдегидная смола;
- ПА6 – полиамид-6;
- ПАН – полиакрилонитрил;
- ПВС – поливиниловый спирт;
- ПКА – поликапроамид;
- ПП – полипропилен;
- ПФА – полифосфат аммония;
- ПЭ – полиэтилен;
- ПЭТФ – полиэтилентерефталат;
- СЭМ – сканирующий электронный микроскоп;
- ТГА – термогравиметрический анализ;
- ТПФН – триполифосфата натрия;
- ФБО – фосфорборсодержащий олигомер;
- УВ – углеродное волокно;
- УВМ – углеродный волокнистый материал.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Существующие промышленные способы получения углеродных волокон (УВ) основаны на использовании в качестве сырья гидратцеллюлозных, полиакрилонитрильных волокон (ПАН) и пеков, однако широкое применение имеющихся прекурсоров ограничивается недостаточной сырьевой базой и высокой стоимостью. В сложившейся в последние годы экономической и геополитической обстановке для Российской Федерации импортозамещение остается одной из важнейших и долговременных задач, стоящих перед отечественной промышленностью, поэтому поиск новых дешевых и доступных источников для получения УВ является актуальной задачей.

К критериям выбора прекурсора относят высокое содержание углерода, неплавкость, высокую степень кристалличности, стоимость сырья, доступность выпускаемых волокон и экологичность производства.

В научной литературе описано использование новых нетрадиционных прекурсоров углеродных волокон на основе полиэтилена [Postema A.R., 1990], поливинилового спирта [Харченко И.М., 2006], полиэтилентерефталат [Ваганов В.Е., 2013], поликарбоната [Mendez-Linan L., 2010], и др. Экономически выгодным может быть применение в качестве прекурсора многотоннажных видов волокон с отлаженной технологией на территории Российской Федерации, например, поликапроамидных волокон (ПКА), которые занимают наибольшую долю рынка технических нитей – 61,1%. Содержание углерода в ПКА (63,7%) сопоставимо с содержанием углерода в ПАН (67,9%), степень кристалличности данных волокон выше, чем у ПАН (ПКА – 70%, ПАН – 65%). Технология получения ПКА волокон более простая и экологичная, так как используется расплавный способ формования. Однако данный полимер является термопластичным, поэтому необходимо добиться перевода его в неплавкое состояние, что может быть достигнуто предварительной поверхностной модификацией и особо тщательным мониторингом параметров процесса термоокислительной стабилизации – первой стадии получения углеродных волокон.

Процесс получения углеродных волокон многоступенчатый и включает следующие стадии: предварительное окисление волокнистого прекурсора, его карбонизацию и графитацию. Наиболее важной стадией, обеспечивающей образование предструктур, оказывающих существенное влияние на формирование структуры углерода, а также определяющей свойства конечного углеродного волокнистого материала, является первая стадия - предокисление или термоокислительная стабилизация. Исследования, направленные на разработку принципов стабилизации поликапроамидных волокон в присутствии модифицирующих добавок с целью сохранения волокнистой структуры при повышенных температурах, являются актуальными, поскольку позволят расширить существующие представления о сложных процессах термохимических превращений полимеров.

Современные конструкционные решения данного технологического процесса предлагают оборудование только для традиционных прекурсоров УВ, однако оно не удовлетворяет требованиям для термопластичных видов волокон, что обуславливает необходимость разработки оборудования, сочетающего новейшие методы и средства автоматизированного контроля и управления с применением компьютерных способов обработки измеряемой информации хода технологического процесса.

Работа выполнялась в соответствии с приоритетными направлениями развития науки, технологий и техники в Российской Федерации в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований: проект № 20-33-90055.

**Цель работы** заключалась в изучении термохимических превращений и разработке принципов стабилизации поликапроамидных волокон в присутствии модифицирующих добавок.

В соответствии с поставленной целью в работе решены следующие **задачи**:

- обоснован выбор типа модификатора для процесса термоокислительной стабилизации поликапроамидных волокон;

- изучены основные закономерности термохимических превращений модифицированных поликапроамидных волокон в процессе термоокислительной стабилизации;

- исследовано влияние поверхностной модификации при температурном воздействии на морфологию волокна;

- установлены оптимальные условия получения стабилизированных поликапроамидных волокон и определены их свойства;

- разработано устройство непрерывной термоокислительной стабилизации, а также схема автоматизированного управления, логирования данных и контроля параметров технологического процесса.

**Научная новизна.** Впервые:

- установлена роль силоксанового каучука в регулировании химических и структурных превращений поликапроамидного волокна при высокотемпературной обработке, обеспечивающих переход линейного термопластичного полимера в пространственно сшитый;

- выявлено увеличение количества двойных связей у термостабилизированных поликапроамидных волокон, способствующих формированию графитоподобных структур;

- показана возможность получения волокноподобного продукта из поликапроамидной технической нити, модифицированной силоксановым каучуком, после карбонизации в инертной среде при конечной температуре 900 °С;

- установлено, что высокотемпературная обработка стабилизированного поверхностно-модифицированного ПКА волокна способствует формированию пористой структуры поверхности, что может быть использовано для получения волокон сорбционного назначения.

**Теоретическая значимость.** Исследования, направленные на изучение стабилизации термопластичных полимеров, позволяют расширить существующие представления о сложных процессах термохимических превращений полимеров в условиях высокотемпературной обработки и могут быть использованы при разработке методов получения углеродных волокон из нестандартного прекурсора.

**Практическая значимость.** Предложены принципы и определены оптимальные условия получения модифицированных силоксановым каучуком термостаби-

лизированных поликапроамидных волокон. Предложено аппаратное оформление процесса непрерывной термоокислительной стабилизации, а также схема автоматизированного управления, логирования данных и контроля параметров технологического процесса, позволяющее диверсифицировать сырье, увеличить выход продукта, а также снизить энерго- и теплотери процесса окислительной термостабилизации за счет автоматического мониторинга и регулирования ряда параметров. Практическая значимость работы подтверждена патентом на полезную модель.

**Методы исследования.** Модификацию ПКА волокон проводили методом пропитки с последующим отверждением состава. Способность к карбонизации волокон оценивали с помощью микроскопа с нагревательным столиком «Бюэтиус» при температуре до 230°C в среде воздуха. Термоокислительную стабилизацию (предокисление) проводили в электрошкафу с вентилятором при постепенном повышении температуры от 180 до 230°C в среде воздуха в течение 6 часов. Термические и кинетические характеристики процесса разложения модифицированного поликапроамидного волокна изучали методом термогравиметрического анализа на TGA Q50 фирмы «TA Instruments» (США) в области температур от 20 до 650°C при скорости нагрева 10°C/мин в воздушной среде. Исследование тепловых эффектов (энтальпии процессов) проводили при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии на DSC Q10 фирмы «TA Instruments». Физико-механические характеристики оценивали с помощью разрывной машины РМ-30. Визуальная оценка морфологии поверхности модифицированных и предокисленных поликапроамидных волокон осуществлялась на атомно-силовом микроскопе фирмы НТ-МДТ на базе платформы «ИНТЕГРА–Прима», на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным катодом QUANTA 650 FEG, а также методом оптической микроскопии. Определение количественного содержания компонентов в анализируемых образцах проводили при помощи рентгеноспектрального анализа элементного состава поверхности образца EDAX. Для определения направлений преобразования структуры ПКА волокна после температурного воздействия использована ИК-



Фурье спектрометрия. С целью оптимизации параметров режима термоокислительной стабилизации поликапроамидного волокна проводили математическое моделирование процесса.

#### **На защиту выносятся:**

Технические и технологические решения в области стабилизации нитей с целью диверсификации сырья при получении полупродуктов для углеродного волокна.

В процессе карбонизации термостабилизированных силоксановым каучуком ПКА волокон происходит увеличение количества двойных связей и образование ароматических структур.

Модификация силоксановым каучуком ПКА волокон позволяет после стадий предоисления и карбонизации получать волокноподобный продукт.

#### **Апробация и реализация результатов работы.**

Результаты работы были изложены на международных научных конференциях: международная научная студенческая конференция «Инновационное развитие легкой и текстильной промышленности» (ИНТЕКС-2018), 17 – 19 апреля 2018 г., Москва, Россия; Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах», 21 – 22 апреля 2020 г., Казань, Россия; Всероссийская научная конференция молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2021)», 12 – 15 апреля 2021 г., Москва, Россия; Третий международный Косыгинский форум «Современные задачи инженерных наук», международный научно-технический симпозиум «Повышение энергоресурсоэффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности», посвященный 110-летию А.Н. Плановского (ISTS «EESTE-2021»), 20 – 21 октября 2021 г., Москва, Россия; Всероссийская научная конференция молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2022)», 18 – 20 апреля 2022 г., Москва, Россия. Всероссийские научные конференции: 70-ая Внутривузовская научная студенческая конференция

«Молодые ученые – инновационному развитию общества (МИР-2018)», 12 – 16 марта 2018 г., Москва, Россия; Всероссийская научная конференция молодых ученых «Инновации молодежной науки», 23 – 27 апреля 2018 г., Санкт-Петербург, Россия; 73-ая Внутривузовская научная студенческая конференция «Молодые ученые – инновационному развитию общества (МИР-2021)», 22 – 26 марта 2021 г., Москва, Россия; 74-ая Внутривузовская научная студенческая конференция «Молодые ученые – инновационному развитию общества (МИР-2022)», 21 – 25 марта 2022 г., Москва, Россия.

**Публикации.** Основные положения диссертации опубликованы в 13 печатных работах, 3 из которых – в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, 9 работ, опубликованных в материалах различных научных конференций и 1 патент на полезную модель.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трёх глав, общих выводов по работе, списка литературы. Работа изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок, 27 таблиц и 5 приложений. Список литературы включает 134 библиографических и электронных источников.

## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Общие закономерности получения углеродных волокон

На стремительное развитие мирового научно – технического прогресса напрямую влияет рост внутреннего рынка в стране новой конкурентоспособной продукции химических волокон и нитей. Примером могут служить углеродные волокна (УВ), которые представляют собой один из основных видов армирующих элементов, которые применяются при создании композиционных материалов. Также УВ имеют ряд важных свойств, выгодно отличающих их от других материалов: высокое значение жесткости и прочности, относительно невысокую плотность, химическую инертность, тепло- и электропроводность и другие (таблица 1) [1 – 5].

Таблица 1 – Сравнительные механические свойства материалов [6]

Материал	Плотность $10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	Прочность при растяжении, ГПа	Модуль упругости, ГПа
Углеродные волокна: высокопрочные	1,74	2,0 – 5,0	230 – 240
высокомодульные	1,95	4,0 – 4,5	370 – 420
Стекловолокно	< 3,5	< 4,5	110
Сталь	7,8	1,2	210
Алюминий	2,8	0,2	73
Стеклопластик	1,4	0,124	32
Углепластик	1,56	1,4	130

Основными сферами применения УВ являются: аэрокосмическая отрасль, оборонная промышленность, автомобиле/кораблестроение, товары для спорта и отдыха, энергетика, в том числе альтернативная, электротехника [2, 7].

Однако непрерывному росту производства углеродных волокон препятствует их высокая стоимость и недостаточная сырьевая база.

УВ получают при помощи термической обработки синтетических, искусственных или природных органических волокон, так называемых прекурсоров или волокон-предшественников. Вследствие такой обработки в материале волокна остаются преимущественно атомы углерода.

В литературе [8] упоминается, что в роли исходного материала для получения УВ могут служить те волокна, которые дают высокий выход коксового остатка и сохраняют волокнистую структуру.

Существует ряд требований, предъявляемых к сырью для получения углеродного волокна:

- высокое содержание углерода;
- содержание минимального количества примесей, например, таких как сера и ионы металлов, которые оказывают отрицательное влияние на качество углеродного волокна;
- стабильный количественный и качественный состав [9];
- неплавкость в процессе термообработки;
- высокий выход коксового остатка [3, 10 – 12].

Перечень волокон, которые служат сырьем для получения углеродного волокна, невелик, в него входят: полиакрилонитрильные, целлюлозные волокна и пекковые прекурсоры.

Наиболее широко используемым среди них является полиакрилонитрильное волокно (ПАН), достоинствами которого являются высокий выход углерода (примерно 40 – 50 % от массы исходного полимера) [13, 14].

Процесс получения углеродных волокон из ПАН-волокна состоит из трех стадий (рисунок 1).

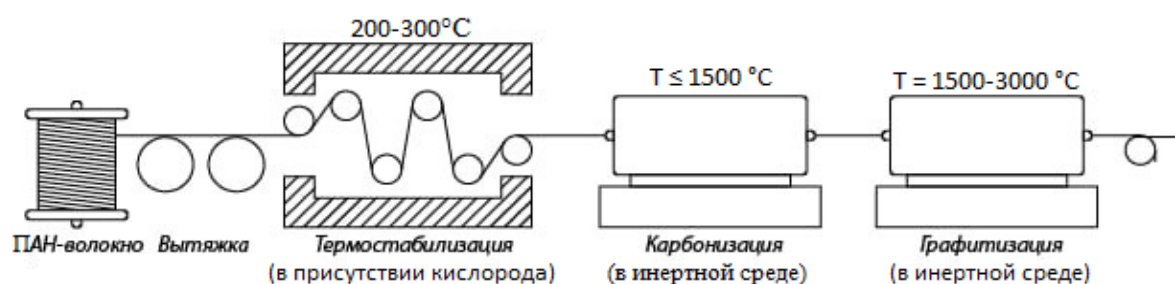


Рисунок 1– Схема получения УВ из ПАН

Первой стадией является процесс окисления (стабилизация на воздухе) – прогрева исходного волокна при температуре 200 – 250 °С. В течение термостабилизации протекают два основных процесса – структурирование и деструкция полимера [15].

При структурировании происходит перестройка линейных макромолекул в молекулы с лестничной структурой. Этот процесс можно считать начальной стадией превращения полимерной структуры в углеродистую. По ходу процесса структурирования протекает окислительное дегидрирование углеводородной цепи макромолекулы с образованием сопряженных связей С=С и полимеризация нитрильных групп [16].

Реакции деструкции приводят к расщеплению химических связей, выделению низкомолекулярных продуктов и деградации структуры волокна (рисунок 2) [17].

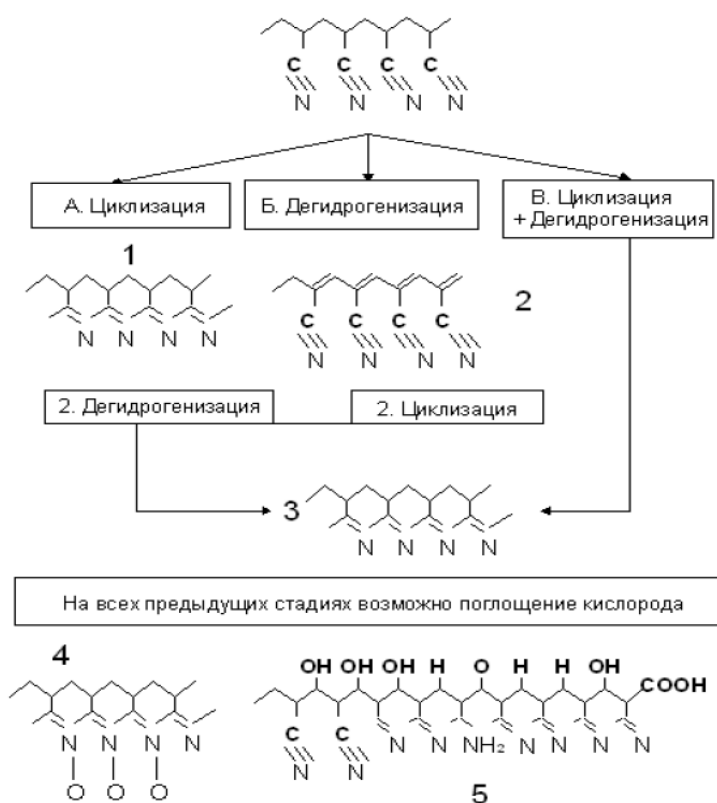


Рисунок 2 – Схема реакций в процессе термостабилизации ПАН-волокна [17]

На рисунке 3 представлена зависимость элементного состава ПАН-волокна от степени его окисления.

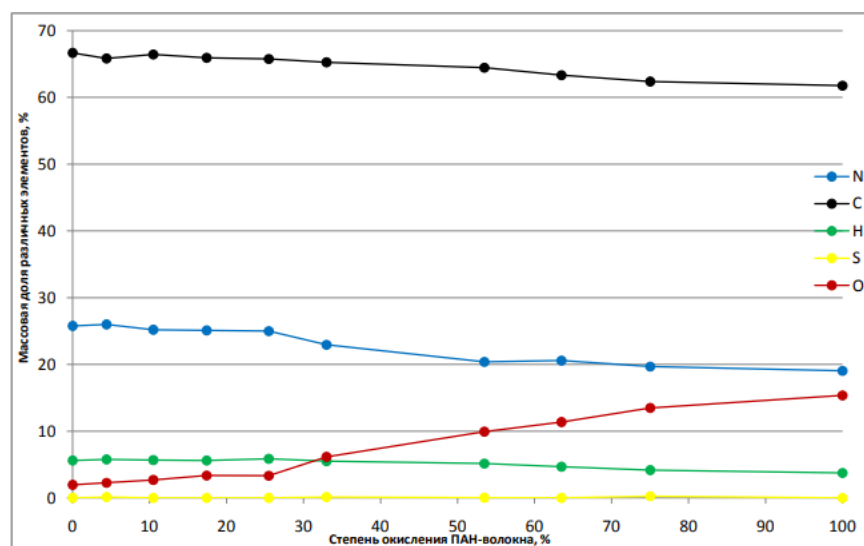


Рисунок 3 – Элементный состав ПАН-волокон после термостабилизации [16]

Следующая стадия – карбонизация. Для получения высокопрочных волокон предпочтительна температура карбонизации в диапазоне 1500 – 1600 °С. На ранних стадиях карбонизации в окисленном ПАН протекают реакции сшивания. Циклическая структура начинает формироваться за счет дегидратации и деазотирования в боковых группах. Плоская структура может быть сформирована с базисными плоскостями, ориентированными вдоль оси волокна.

Наблюдается увеличение прочности углеродного волокна с повышением температуры карбонизации. Слишком высокая скорость карбонизации вносит дефекты в структуру углеродных волокон, в то время как низкая скорость карбонизации вызывает потерю слишком большого количества азота на ранних стадиях карбонизации, определенное содержание которого является предпочтительным для получения высокопрочных углеродных волокон [18].

Процент содержания углерода в волокне зависит от конечной температуры карбонизации и составляет порядка 80 %.

Третью стадию – графитацию проводят при температуре до 2600 – 2800 °С в печах в инертной среде. Волокно теряет в массе 5 – 8 %. Повышение упругости достигается за счет упорядочивания кристаллической структуры и создания преимущественной ориентации кристаллов (рисунок 4). Содержание углерода в графитированном волокне выше 99 % [19].

УВ после проведенной стадии карбонизации по сравнению с графитированными содержат большое количество примесей, представляющие из себя не полностью удаленные коксовые частицы органического полимера. Углеродные волокна имеют хорошо ориентированную структуру, это связано с особенностями расположения графитовых слоев [20].

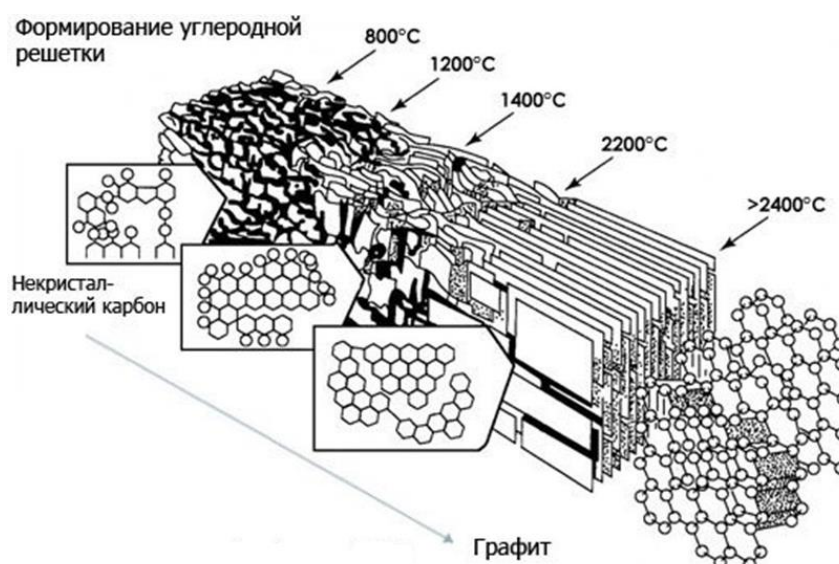


Рисунок 4 – Структурная модель углеродных волокон на стадиях карбонизации и графитации [19]

ПАН-волокна, используемые в качестве прекурсора, получают путем мокрого формования из раствора полимера. Однако это дорогостоящая технология, которая также является экологически небезопасной из-за использования большого количества летучих органических и неорганических растворителей [14].

Другим возможным предшественником для получения УВ является целлюлозное волокно. Преимущество использования целлюлозы заключается не только в низкой стоимости прекурсора, но также в высокой теплопроводности полученных волокон. Разложение целлюлозных волокон в инертной среде проходит при 200 – 380 °С [12].

Механизм пиролиза целлюлозы можно разделить на две стадии. Первая стадия – это реакция дегидратации при низких температурах (300 °С) для стабилизации структуры целлюлозы. На этой стадии происходит отщепление гидроксильных

групп, приводящее к образованию в макромолекуле сопряженных двойных связей, за счет чего в дальнейшем дегидратированное целлюлозное кольцо становится менее доступным для расщепления. Также на стадии дегидратации сохраняется полимерная структура, а благодаря испарению воды происходит потеря массы. На второй стадии пиролиза происходит деполимеризации (расщепление), за счет более высоких температур на ранних стадиях пиролиза при неполном обезвоживании структуры целлюлозы вызывает большую потерю массы. Таким образом, для большего выхода углерода из целлюлозных волокон можно использовать медленный нагрев [21].

Термическая обработка на стадии карбонизации до 900 °С в инертной атмосфере вызывает образование полуупорядоченных углеродистых структур. После этой стадии карбонизированные волокна можно подвергнуть тепловой обработке при более высоких температурах, чтобы инициировать графитацию (рисунок 5). Как правило, графитацию проводят при температуре 900 – 3000 °С для получения высокомолекулярных волокон [10, 22].

Также углеродные материалы (УВМ) на основе целлюлозы зачастую подвергают активации, так как карбонизованное волокно имеет гораздо более низкую прочность по сравнению УВ из ПАН, слаборазвитую пористую структуру и невысокую адсорбционную способность. Процесс активации проводится в присутствии газа-окислителя (водяной пар, углекислый газ, кислород, воздух) при повышенной температуре (700 – 900 °С) до уменьшения массы изделия на 20 – 40 % и развития в материале пористой структуры [23].

Третий прекурсор, который также применяют для получения углеродных волокон – это пеки. Натуральный пек получают деструктивной перегонкой нефти и угля, а синтетический пек получают пиролизом синтетических полимеров. Смола может содержать более 80 % углерода. Состав пека варьируется в зависимости от исходного гудрона и условий обработки. Однако каменноугольный пек часто имеет высокое содержание углеродистых частиц (твердых частиц), что приводит к обрыву волокон при экструзии и термической обработке. Поэтому нефтяной пек предпочтительнее для производства углеродного волокна.



Получение углеродного волокна на основе нефтяных пеков состоит из следующих стадий:

- синтез волокнообразующего пека;
- формование пекового волокна расплавным методом;
- перевод сформованного пекового волокна в неплавкое состояние;
- высокотемпературная обработка неплавкого пекового волокна в среде инертного газа или в вакууме [24].

Преимущество пека в качестве прекурсора заключается в более низкой стоимости, более высоком выходе углерода и более высокой степени ориентации по сравнению с ПАН. Графитовая структура также придает углеродным волокнам на основе пека более высокий модуль упругости и более высокую тепло- и электропроводность вдоль направления волокна. Однако стоимость обработки (в основном за счет очистки пека, формирования мезофазы и формование волокна) для получения высокоэффективных углеродных волокон выше. Пек из нефти и каменноугольной смолы изотропен. Путем выпаривания низкомолекулярных фракций изотропный пек можно превращать из расплава в недорогие универсальные пеки.

Более распространенным способом производства углеродных волокон из пека является использование анизотропного пека, такого как мезофазный пек. Как изотропные, так и мезофазные пеки могут формоваться из расплава. Перед формованием волокна из пека удаляются твердые частицы. Нет необходимости держать волокна прекурсора под сильным натяжением в процессе стабилизации и карбонизации. Мезофаза ориентируется вдоль оси волокна в процессе формования волокна-предшественника [18].

Для придания пеку волокнообразующих свойств из него необходимо удалить низкомолекулярные летучие соединения и для повышения молекулярной массы подвергнуть термической обработке.

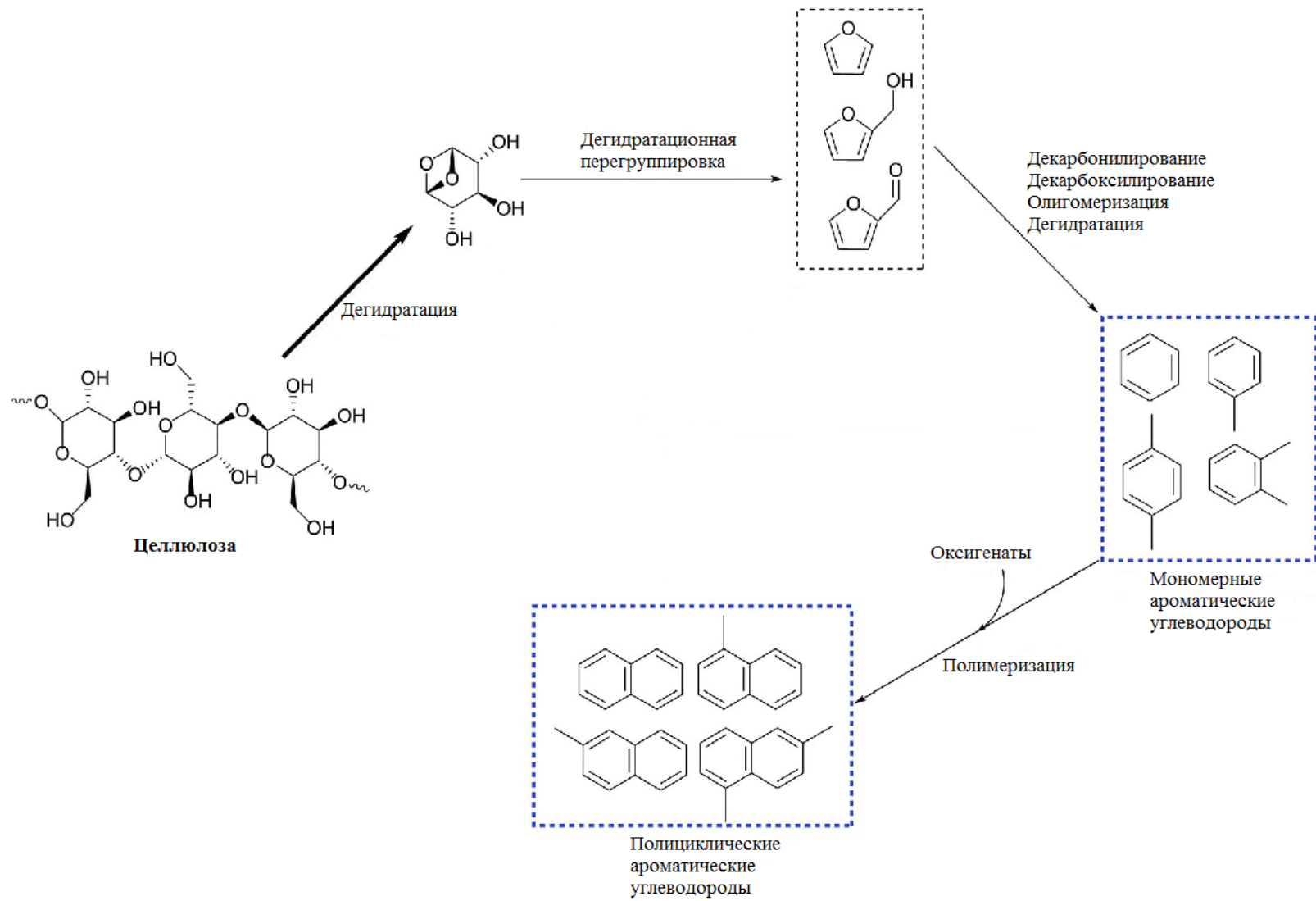


Рисунок 5 – Реакции, участвующие в превращении целлюлозы в углеродные волокна [21]

Температура формования может достигать до 300 – 330 °С, чтобы ее снизить, а также для улучшения способности к формованию перед ним в пек добавляют пластификаторы, отверждающие агенты. Сформованные волокна окисляют в газовой или жидких средах, чтобы повысить прочность и придать неплавкость [25].

Основные стадии получения УВ из различных волокон предшественников не отличаются, однако, в связи с тем, что каждый из прекурсоров обладает своим химическим строением, они отличаются механизмом внутримолекулярных превращений (рисунок 6).

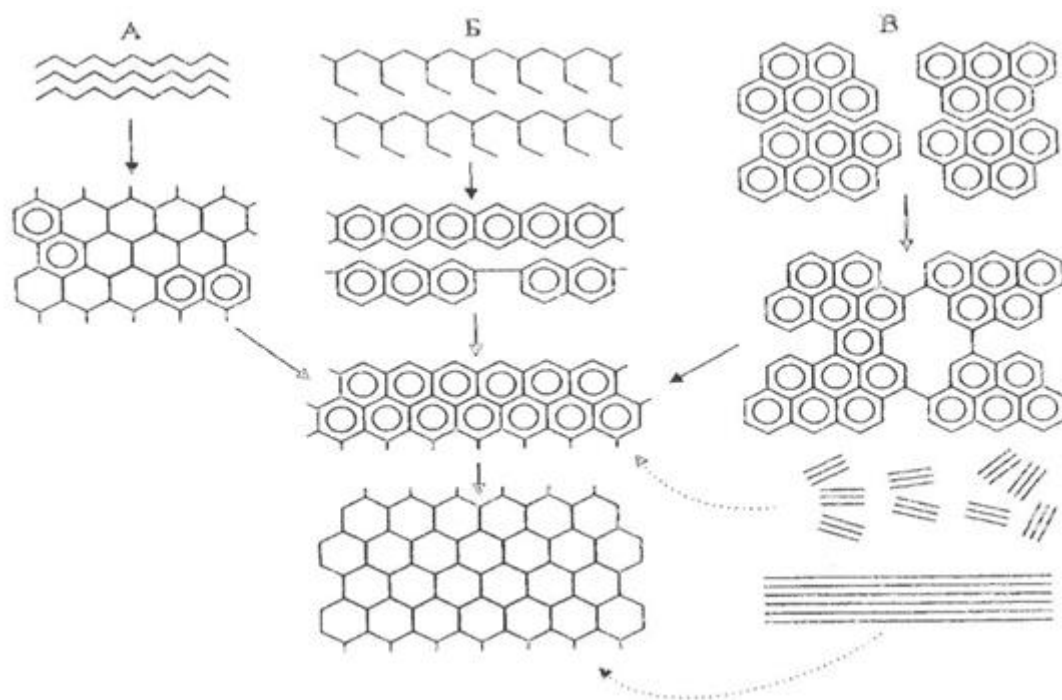


Рисунок 6 – Схема получения УВ для прекурсора: а – полиакрилонитрильного; б – гидратцеллюлозного; в – пекового

Многие другие полимеры также использовались на предмет их потенциального использования в качестве предшественников углеродных волокон. В дополнение к целлюлозным волокнам были исследованы волокна на основе хитозана и эвкалипта, а также натуральные волокна, например, шелк.

Кроме того, были изучены многие линейные и циклические полимеры в качестве прекурсора, включая фенольные полимеры, полифенилен, поливинилловый спирт [26], поливинилиденхлорид, полистирол и полиоксидиазол [27]. Линейные прекурсоры требуют натяжения при термической обработке для получения углеродных волокон, а выход углерода обычно чрезвычайно низок. Полимеры с высоким содержанием ароматических фрагментов чаще всего могут обеспечивать высокий выход углерода и в некоторых случаях легкую стабилизацию. Однако эти полимеры либо имеют высокую стоимость, либо не позволяют производить высококачественные углеродные волокна [28].

Возобновляемый лигнин был исследован в качестве потенциального материала-предшественника для углеродного волокна, поскольку он является наиболее распространенным фенольным соединением в природе и получается как побочный продукт процесса производства целлюлозы [18].

В [29] показана возможность получать УВ из таких видов лигнина как: неочищенный крафт-лигнин, фракционированный и очищенный, химически модифицированный, пластифицированный. Однако полученные волокна имели диаметр более 30 нм, поверхность изобиловала трещинами, а прочность не превышала 0,66 ГПа и модуль менее 45 ГПа.

Среди вышеперечисленных прекурсоров имеется как импортное сырье, так и дорогостоящее отечественное, что не соответствует интересам производителей волокон в России. Также отсутствие единой системы производства УВ в РФ мешает достижению максимально хорошего результата [30 – 32].

Конкурентоспособность зависит как от качества выпускаемых УВ, так и от их себестоимости и цен на рынке, которые имеют тенденцию к снижению с увеличением объемов производства и потребления продукции.

Спрос на УВ в России можно объяснить потребностью продукции с их применением в первую очередь в стратегических отраслях российской промышленности – авиакосмической и атомной, на нужды которых уходит большая часть всех потребляемых углеродных волокон.

Авторы работы [33] утверждают: «Чтобы России сохранить позиции развитой мировой державы необходимо ускоренное формирование современного производства УВ, которое обеспечит выпуск конкурентного по качеству и стоимости сырья и волокна на их основе. Это позволит не только удовлетворить потребности внутреннего рынка, но и даст возможность конкурировать с производителями волокон на мировом рынке».

Из обширного числа новых прекурсоров только немногие могут послужить сырьем для производства углеродных волокон. Поэтому продолжаются поиски прекурсоров УВ с низкой стоимостью, высоким содержанием углерода и отлаженной технологией производства.

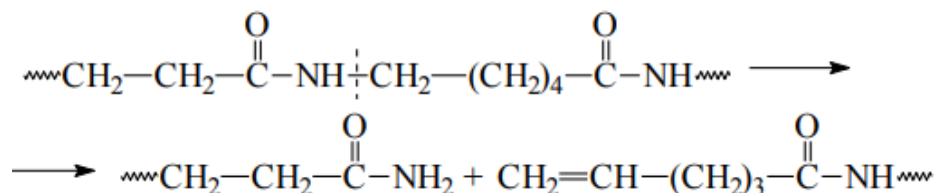
Альтернативным вариантом в качестве прекурсора могут быть использованы поликапроамидные волокна (ПКА), относящиеся к классу многотоннажных волокон, которые по сырьевой базе, технологии производства и свойствам отвечают указанным выше требованиям [30]. Поэтому целесообразно рассмотреть подробнее закономерности разложения ПКА, и возможность его модифицирования для обеспечения термохимических превращений, которые позволят получить на его основе УВ.

## **1.2 Закономерности разложения поликапроамидных волокон**

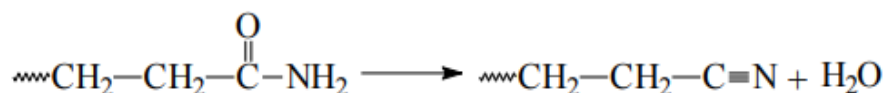
Как было показано ранее, для получения углеродных волокнистых материалов волокно подвергается термической обработке. В ходе них происходят основные химические процессы, наблюдается потеря массы волокна, начинают формироваться предструктуры будущего УВМ. Важно понимать, какие превращения претерпевает волокно в ходе температурного воздействия.

Накопленный годами экспериментальный материал по термической и окислительной деструкции поликапроамидных волокон весьма обширен. Деструкция – это сложный процесс, сопровождающийся большим количеством последовательных и параллельных реакций.

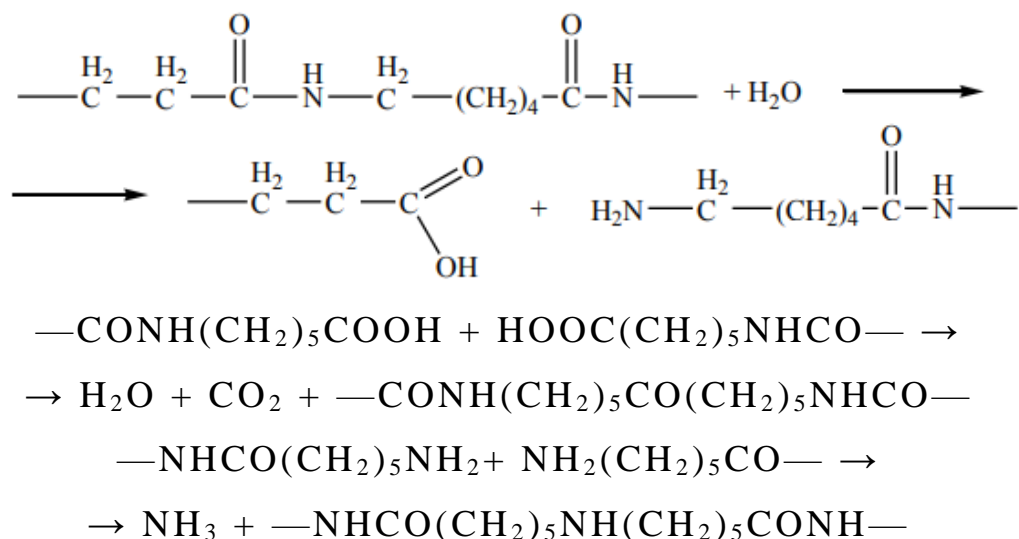
Поликапроамид имеет функциональные группы в главной цепи, эти группы являются слабейшими звеньями и могут участвовать в реакциях, которые не дают радикалов. При термоллизе в инертной среде происходит разрыв по связи C-N [34]:



Амидная группа может подвергаться дегидратации с образованием C≡N связи и выделением воды:



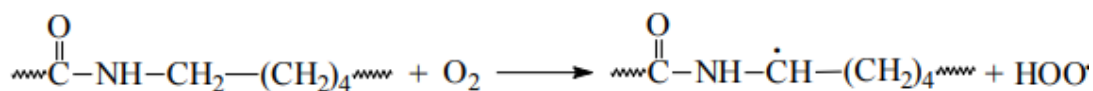
Вместе с тем вода может параллельно инициировать вторичные реакции, взаимодействуя с амидной связью, образуя соединения с карбоксильными и аминогруппами на концах, которые впоследствии взаимодействуя между собой, реагируя с выделением углекислого газа и аммиака, соответственно:



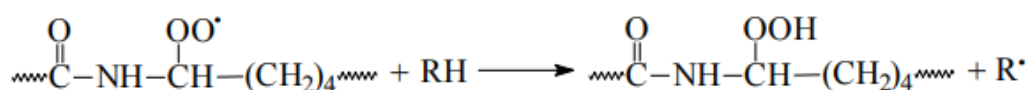
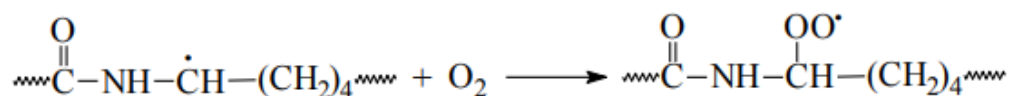
Что касается термоокислительной деструкции, то здесь имеет место целый ряд реакций, который основывается на образовании перекисных радикалов.

Инициирование цепного процесса окисления ПКА происходит за счет обрыва первичного атома водорода молекулой кислорода. Процесс можно разделить на несколько этапов [35]:

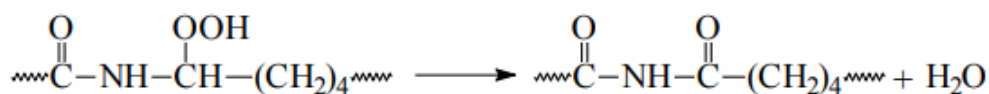
1) Инициирование ближайшего к азоту углерода:



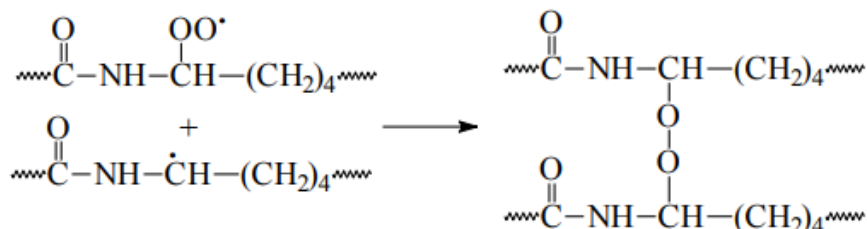
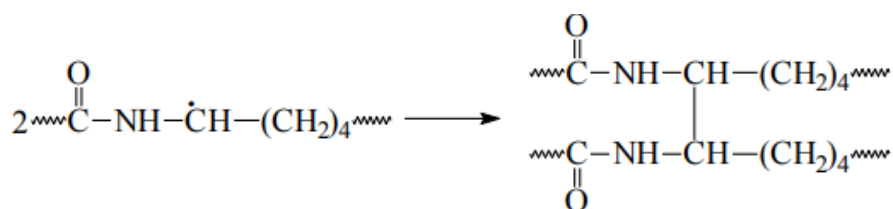
2) Рост цепи:



3) Дегидратация перекисных групп:



4) Обрыв цепи:



Состав низкомолекулярных продуктов термического разложения у гетероцепных полимеров очень неоднороден. В результате протекания различных деструктивных процессов из поликапроамида выделяется значительное количество горючих продуктов разложения (таблица 2).

Таблица 2 – Состав газообразных продуктов термического разложения ПКА волокон [36, 37]

Температура, °С	Смолистые вещества, % масс.	Содержание газов, % масс.						
		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	HCN
560	55,8	39,6	1,6	20,5	4,3	18,0	16,0	0
660	45,4	57,7	2,1	8,7	15,7	5,2	10,5	0
760	24,0	63,3	3,3	8,6	11,9	3,4	7,6	1,8
860	8,8	57,3	4,2	11,1	12,6	6,0	5,8	2,8

Данные термогравиметрического, дифференциально-термического анализа и дифференциально-сканирующей колориметрии поликапроамидных волокон [35] в среде аргона и на воздухе свидетельствуют, что наиболее интенсивная потеря массы начинается при температуре близкой к 300 °С (рисунки 7 и 8).

Условно процесс термолиза можно разделить на несколько стадий:

- 1) удаление сорбированной влаги, определяется эндотермическим эффектом и небольшой потерей массы  $\approx 5\%$ ;
- 2) структурирование – экзотермический пик в районе 190 – 220 °С;
- 3) плавление – эндотермический пик  $\approx 225\text{ °С}$ ;
- 4) удаление летучих продуктов 300 – 500 °С;
- 5) разложение остатка 500 – 600 °С.

Несмотря на то, что кривые, полученные в среде аргона и воздуха близки в присутствии кислорода воздуха, деструкция под действием температуры осложнена реакциями окисления, что прослеживается по ярковыраженному экзотермическому пику на кривой ДСК (рисунок 8).



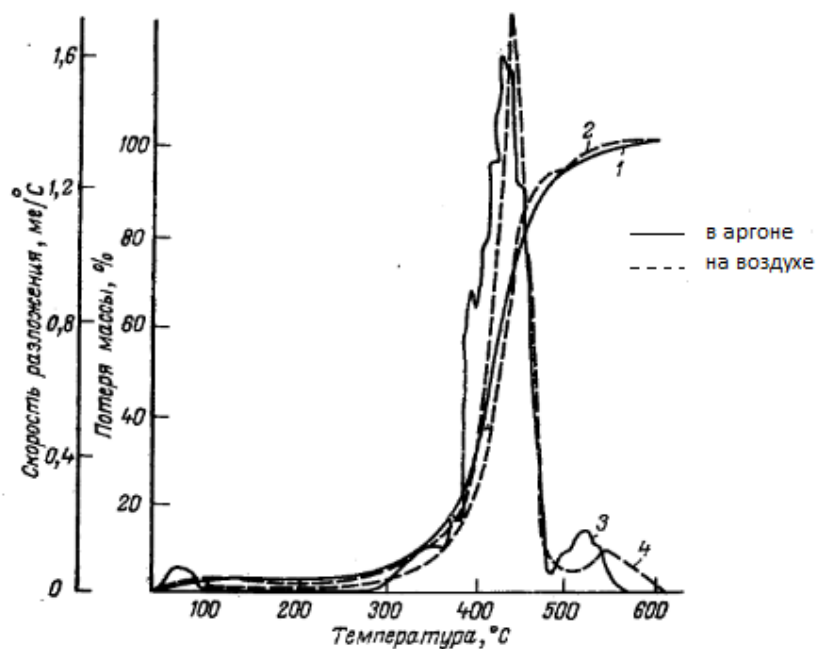
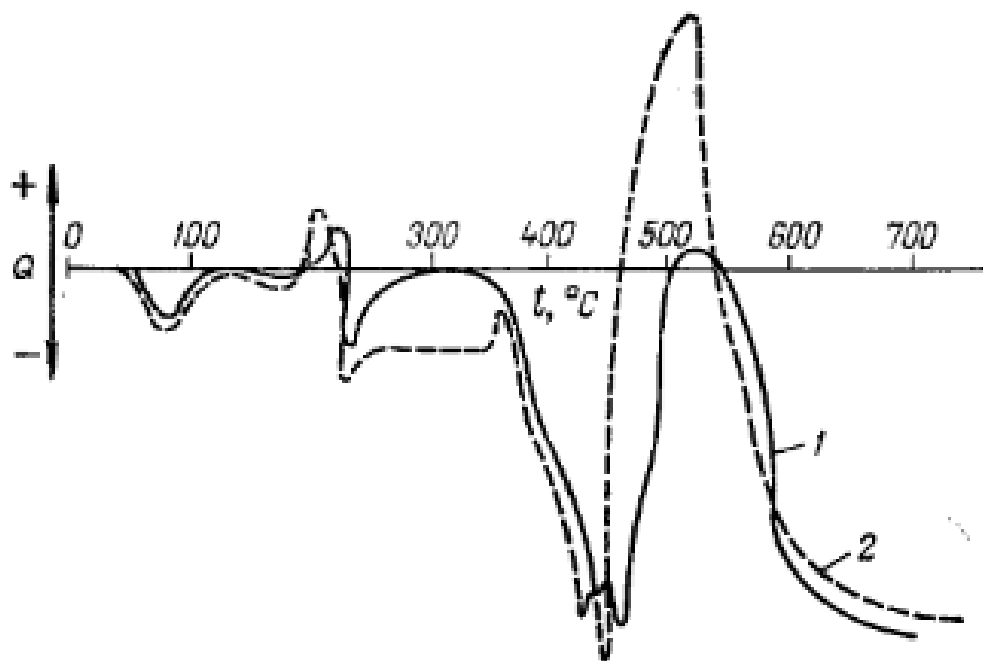


Рисунок 7 – Кривые ТГА (1 и 2) и ДТА (3 и 4) полипропиленового волокна [35]



1 – в аргоне; 2 – на воздухе

Рисунок 8 – Кривые ДСК полипропиленового волокна [35]

В статье [38] изучена термоокислительная деструкция полиамида-6 (ПА6), и проведено сравнение с образцом, стабилизированным антиоксидантом Ирганокс 1010. Исследовано изменение механических свойств исходных

и стабилизированных образцов ПАБ при 110 °С, 130 °С и 150 °С соответственно. Механизм деструкции ПАБ под воздействием тепла и кислорода изучался с точки зрения приведенной вязкости, кристаллизационного поведения, динамического механического поведения и химического состава методами поляризованной световой микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического механического анализа, рентгеновского фотоэлектронного энергетического спектра.

Результаты показали, что на начальной стадии деструкции преобладает реакция сшивки молекул ПАБ, что приводит к увеличению механической прочности, и температуры стеклования образца. Также молекулярная деградация доминировала в последующем процессе деструкции, что приводило к снижению температуры плавления, увеличению кристалличности и образованию оксидов и пероксидов.

Также авторами [39] показано, что ПКА при температурах 270 – 350 °С претерпевает существенную термическую деструкцию, что приводит к потере функциональных концевых групп, гидролизу амидных связей и уменьшению молекулярной массы.

При воздействии на полиамиды ультрафиолетового и радиационного облучения, они подвергаются фотодеструкции или радиационному окислению, в ходе которых происходит образование пятичленных гетероциклических соединений ряда пиррола, что подтверждается пожелтением образцов [40]. Следует отметить, что образование подобных пятичленных гетероциклов происходит и при термохимических превращениях целлюлозы, сопровождающих получение ароматических углеводородов – предшественников структуры УВ.

Большой интерес для усиления процессов структурирования и карбонизации представляет проведение термолиза волокон в присутствии органических и неорганических соединений, проявляющих свойства пиролитических добавок (антипиренов).

В отличие от методов огнезащиты полимерных волокон и текстильных материалов, которые, как правило, для достижения необходимого эффекта

требуют использования большого количества антипиренов, в работах по получению УВМ требуется их меньший расход.

### **1.3 Влияние поверхностной модификации на свойства волокон**

Выбор модификатора определяется задачей, которая стоит перед исследователем, какие свойства готового волокна необходимо получить [41].

Во многих работах по получению УВ показано, что модификация волокон прекурсоров пиролитическими добавками приводит к повышению выхода углеродного остатка. Такая модификация обеспечивает повышение огнезащитного эффекта любых волокон, поэтому эти добавки также называют замедлителями горения или антипиренами [42].

В работах [43 – 45] осуществляли модификацию свежесформованного гель-волокна ПАН с высокоразвитой внутренней пористой структурой. В качестве замедлителей горения применяли фосфорсодержащие вещества. Недостаток модификации на стадии формования состоит в том, что при процессе полимеризации может быть нарушена кристаллическая структура, что и подтверждается в данных работах.

Обработку гель-волокна проводили 3% концентрацией триполифосфата натрия (ТПФН). Результаты показали, что по сравнению с немодифицированным волокном, у обработанного всего лишь незначительно повышается прочность. Но с дальнейшим увеличением содержания ТПФН происходит снижение прочностных характеристик.

Также проводили модификацию свежесформованного гель-волокна с применением фосфолана в качестве замедлителя горения. Данная обработка привела к снижению прочности волокна на 17 %, а удлинения на 8,5 %.

С нарушением структуры волокна при модификации на стадии формования следует ухудшение его прочностных свойств, чего при поверхностной модификации не стоит ожидать.

Результаты поверхностной обработки гидратцеллюлозного волокна водным раствором Duron OS 3151 (смесь гликолевых эфиров жирных кислот)

представлены в публикации [46]. Данная обработка положительно повлияла на показатель относительной разрывной нагрузки, который увеличился на 28%.

В работе [47] рассмотрена предварительная обработка ПАН волокон-прекурсоров сульфатом кобальта (II), что вызывает снижение температуры на 20 °С во время реакций циклизации, а также улучшение механических свойств конечного углеродного волокна.

Исследовано [48] получение УВ из полиамида-6 по многостадийной методике, которая включает предварительную пропитку хлорной медью, окислительную стабилизацию на воздухе при 180 °С, предварительную карбонизацию в среде азота при 250 °С и основную стадию карбонизации в диапазоне температур от 500 °С до 1000 °С.

Полученные результаты на основе данных термического анализа, свидетельствуют о том, что пропитка хлоридом меди повышает термическую стабильность поликапроамидных волокон.

Накопленный в работах [49 – 55] экспериментальный материал свидетельствует о том, что наиболее эффективными и практически универсальными антипиренами являются фосфор- и галогенсодержащие соединения.

Для гидроксилсодержащих полимеров это в основном активные дегидратирующие соединения. Благодаря активации реакций дегидратации подавляется конкурирующая им деполимеризация и создаются более благоприятные условия карбонизации полимеров. Так, фосфорсодержащие пиролитические добавки в виде аммонийных солей при термическом разложении ПВС волокон способствуют потере термопластичности и образованию в полимере на ранних стадиях термообработки ненасыщенных структур, стимулирующих процесс коксообразования. Механизм действия аммонийных солей фосфорных кислот сводится в основном к катализу реакции дегидратации кислотами, образующимися в результате частичного разложения аммонийных солей в условиях теплового воздействия [50].

В работе [49] в качестве модификаторов рассматриваются фосфорборсодержащие олигомеры (ФБО). Модификация волокон проводилась растворами ФБО различных концентраций (5, 10, 15, 20, 25 %), а также фосфорной и борной кислотой 5 % концентрации в течение 5 мин, затем волокно отжималось и высушивалось на воздухе. Модификация ПВС волокна повлияла не только на выход коксового остатка (таблица 3), но и на физико-механические свойства (рисунок 9, 10).

Таблица 3 – Зависимость количества коксового остатка после пиролиза при различных температурах от типа и концентрации пропиточного состава [49]

Модифицирующий агент	Коксовый остаток после пиролиза, %				
	200 °С	300 °С	400 °С	500 °С	600 °С
Отсутствует	94,3	81,3	53,6	2,0	0
5 % раствор $H_3PO_4$	94,7	48,3	64,6	32,5	13,0
5 % раствор $H_3BO_3$	66,2	52,7	49,6	9,3	5,9
5 % раствор ФБО	84,0	60,3	46,2	9,3	15,5
10 % раствор ФБО	90,5	60,9	51,9	31,7	27,0
15 % раствор ФБО	70,7	51,4	60,9	36,9	27,7
20 % раствор ФБО	68,9	50,7	66,7	42,5	42,5
25 % раствор ФБО	71,9	47,9	60,6	41,0	41,0

Как видно из таблицы, при низких температурах ФБО ускоряет процесс пиролиза, в то же время значительно увеличивая выход кокса при высоких температурах, что позволяет считать его катализатором коксообразования.

На гистограммах (рисунки 9, 10) можно наблюдать, что с повышением концентрации ФБО в пропиточном растворе наблюдается ухудшение физико-механических свойств ПВС волокон, что проявляется в снижении разрывной прочности и росте удлинения. Авторы отмечают, что в сравнении с иными модификаторами, взятыми в равных концентрациях, данные изменения имеют меньшие значения.

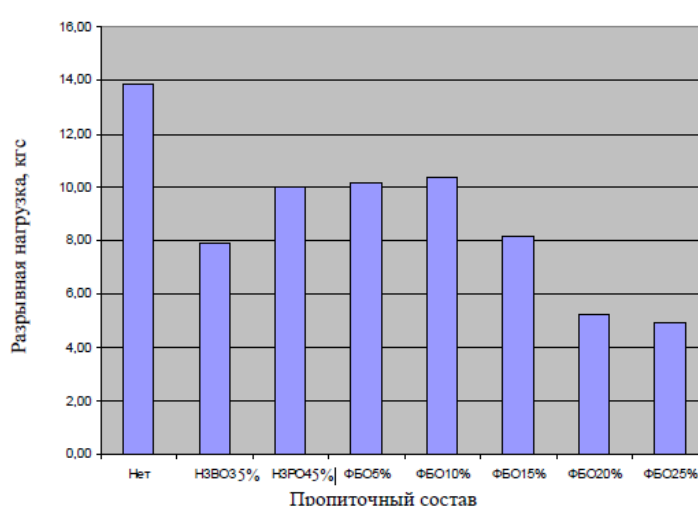


Рисунок 9 – Влияние типа пропитки на разрывную нагрузку ПВС волокон [49]

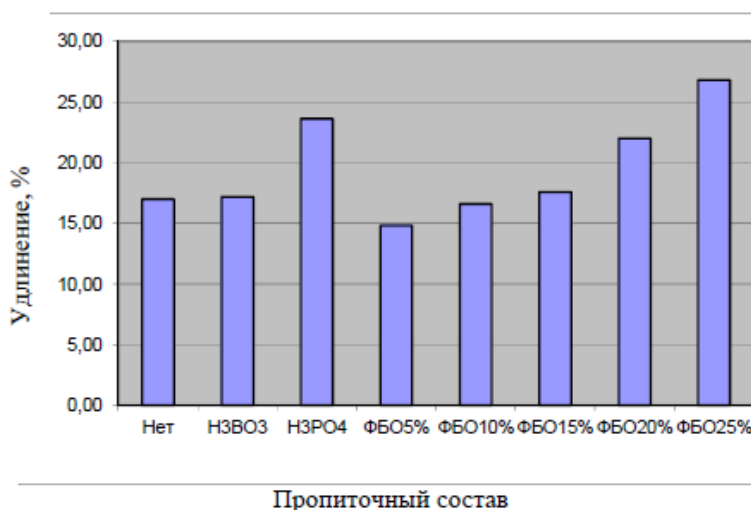


Рисунок 10 – Влияние типа пропитки на удлинение при разрыве ПВС волокон [49]

Для гидратцеллюлозных волокнистых материалов в работе [52] предлагают использовать кремнийорганические добавки СИ-2 (смесь органоалкилсилоксанов). В процессе исходные волокна подвергаются следующим технологическим операциям: отмывка органическими растворителями от аппрета, сушка, пропитка раствором СИ-2, сушка, карбонизация, активация. Получают активированные УВМ. В том числе, в этой же работе, проведены исследования и с неорганическими антипиренами, такими как:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (таблица 4).

Наиболее высокий выход коксового остатка достигается после обработки солями  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Благодаря наличию фосфор/азот содержащих соединений в структуре увеличивается выход углеродного остатка. Однако с точки зрения физико-механических свойств наилучшей является добавка СИ-2. Авторы выдвигают предположение о том, что один из механизмов сохранения структуры и массы УВ – отвод тепла при распаде добавок.

Среди полимерных материалов, используемых в качестве антипиренов, наибольший интерес представляют кремнийорганические (силоксановые) каучуки. Их применяют не только в качестве огнезащитных покрытий для текстиля [56 - 58], но, как было сказано выше, они нашли свое место и при получении УВ [50, 59 – 61].

В зависимости от состава силоксанов, при наличии органических и неорганических элементов, в них могут сочетаться такие свойства, как термостойкость кварца и эластичность, свойственная органическим полимерам. В том числе они обладают важными техническими характеристиками: повышенной термостойкостью, устойчивостью к окислению, малым коэффициентом вязкости [62].

Таблица 4 – Влияние пиролитических добавок на прочность и выход углеродных нитей из ГЦ [35]

№	Пиролитическая добавка	Разрывная нагрузка УВ, $\sigma$ , сН/текс	Выход углеродного остатка, %
1	Без добавки	2,2	8,0
2	СИ-2	10,0	18
3	$\text{NH}_4\text{Cl}$	3,5	30
4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,0	31
5	$\text{H}_3\text{PO}_4$ : М*	2,6	35
6	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	2,0	13
7	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	2,8	36
8	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	2,5	42
9	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Деструкция	30
10	$\text{KHSO}_4$	Деструкция	35

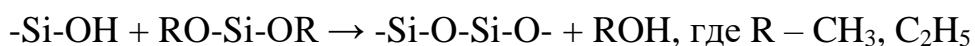
\*М – мочевины (условия: количество добавок на ГЦ 16-18%, КТТО=700°C, карбонизация в среде азота при свободной усадке. Соотношение добавок в смеси 1:1 моль/моль).

Высокомолекулярные кремнийорганические полимеры и композиции на основе низкомолекулярных каучуков (олигосилоксанов) используют для пропитки тканей и создания защитных покрытий.

Низкомолекулярные силоксановые каучуки имеют общее название – СКТН, бывают марок А, Б, В, Г, которые различаются по вязкости и молекулярной массе, содержат силанольные группы Si-OH, за счет которых происходит отверждение каучука.

Композиции на основе олигосилоксанов могут вулканизоваться рядом каталитических систем, на которые не влияет кислород воздуха.

Каучуки СКТН вулканизируются по схеме [62]:



В качестве отвердителя для вулканизации каучука СКТН применяют этилсиликат-32, тетраэтоксисилан, этилсиликат-40, эфиры ортотитановой кислоты и др. Катализатором-ускорителем отверждения выступают соли олова.

Авторы работ [57, 58] изучили деструкцию вулканизованных силоксановых композиций на основе Dow Corning методом инфракрасной спектроскопии. В качестве матрицы для покрытия использовали капроновые ткани. Авторы отмечают, что основные процессы деструкции вулканизованных каучуков идут по связям  $-\text{C}-\text{H}-$ ,  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ,  $-\text{Si}-\text{CH}_3$  и что наиболее интенсивно протекают процессы деструкции с участием силанольных групп  $-\text{Si}-\text{OH}$ . Было отмечено, что термическое окисление капрона приводит к ослаблению амидных полос I и II, NH-полосы, а также появлению полосы поглощения карбонильных групп в результате образования гидроперекисных и простых эфирных связей, а также сшитых структур, а деструкция ПКА идет по связям  $-\text{C}-\text{C}-$  и  $-\text{C}-\text{N}-$ , находящимся в  $\beta$ -положении к карбонильной группе.

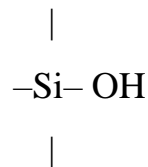
Отвержденные покрытия на основе силоксановых каучуков за счет образования водородных связей между NH-группами капрона и кислородом отвержденного силоксана полностью устраняют плавкость капрона, в связи с чем увеличивается коксообразование.



Повышение прочности волокон при карбонизации материала возможно достигнуть пропиткой кремнийсодержащими добавками [59, 63 – 65]. Упрочнение достигается за счет поперечной сшивки углеродной цепи в ходе ароматизации. Этот эффект наблюдается на поверхности материала, однако при этом происходит снижение дефектов, находящихся на внешних слоях.

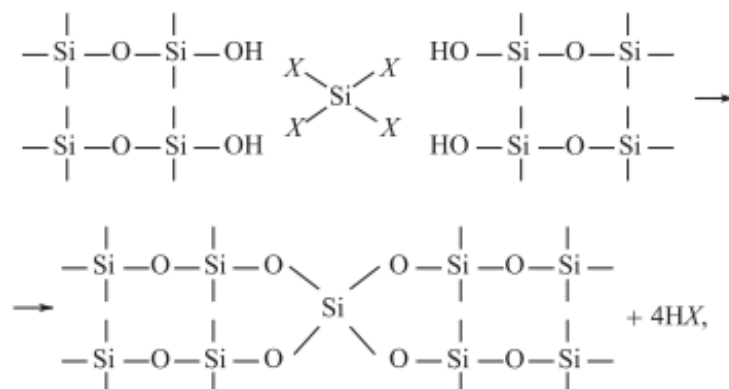
Известно, что низкомолекулярные силоксановые каучуки марки СКТН обеспечивают повышение физико-механических, физико-химических свойств различных полимерных материалов [66, 67].

Вулканизация каучука происходит за счет силанольных групп, которые находятся на концах молекулы:



В качестве структурирующих соединений (отвердители) для СКТН используют тетраэтоксисилан, частично гидролизованый эфир – этилсиликат – 40, эфиры ортотитановой кислоты и др. Катализаторами, которые ускоряют процесс отверждения, служат и соли олова [68].

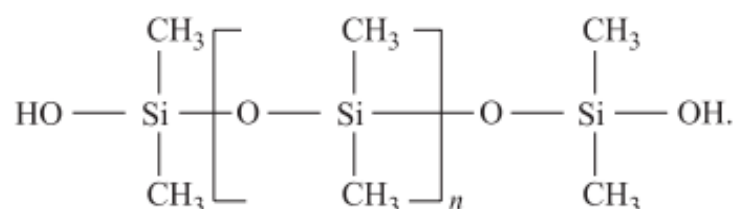
Отверждение силоксановых каучуков осуществляется методом поликонденсации по схеме:



где X= OH, OR, OCOR, NR<sub>2</sub> и другие функциональные группы, которые способны к гидролизу. Реакция имеет ступенчатый характер, и при комнатной температуре сначала образуются растворимые полимеры [69 – 71].

Повышенная термостабильность силиконовых покрытий достигается за счет их молекулярной массы, а также наличия метильных и/или фенильных функциональных групп в химической структуре. Эти характеристики влияют на сохранение устойчивости каучука до температур деструкции целлюлозы. В ходе деструкции между добавками и продуктами разложения могут происходить реакции, которые формируют двойные связи у волокна. Важным технологическим преимуществом добавок является высокая вязкость. Чаще всего целлюлозные волокна обрабатывают растворами с концентрацией каучука от 1 до 10 % мас. Необходимо соблюдать баланс в нанесении покрытия, так как его должно быть достаточно для получения ожидаемого эффекта, но не слишком большим, иначе может наблюдаться эффект нежелательного склеивания.

Силоксановые каучуки производятся в России в промышленном масштабе. Наиболее доступным является низкомолекулярный силиконовый каучук марки СКТН–А, молекулярная масса которого составляет 20000 – 40000 и имеет следующее строение [72]:



#### 1.4 Конструкции печей и способы проведения термической стабилизации волокон

Существуют различные способы и конструкции печей для осуществления процесса термической стабилизации прекурсоров различной природы. Так, например, термическую стабилизацию ПАН волокон по одному из методов [96] предлагается проводить по следующему режиму.

На первой стадии проводить нагрев жгута до температуры 165 – 250 °С за 1,5 – 6 мин и охлаждать до 20 – 26 °С за 11,7 – 46,8 мин.

На второй – нагрев до 180 – 240 °С за 3,3 – 13,2 мин и охлаждение до 165 – 225 °С за 1,5 – 6 мин, повторяя данный цикл пять раз, после чего дополнительное охлаждение до 20 – 26 °С за 13,5 – 54 мин.

На третьей – нагрев до 210 – 250 °С и охлаждение до 165 – 235 °С, также повторяя пять раз. Затем нагрев до 220 – 255 °С и охлаждение до 165 – 245 °С три раза. Далее еще три повторения нагрева до 235 – 300 °С и охлаждения до 165 – 285 °С.

На четвертой стадии выдерживать материал при 165 – 265 °С в течение 4 – 16,2 мин. В процессе данной термообработки для нагрева и охлаждения предлагалось использовать воздух. В результате процесс получался очень долгим и энергоемким, что не могло обеспечить достаточную эффективность в производстве углеродных волокон.

Известен способ окисления полиакрилонитрила, когда исходную нить наматывают на обечайку, выполненную, например, из алюминия, затем эту жесткую паковку помещают в шахтную печь, где в течение многих часов подвергают нагреву от 120 °С до 280 – 290 °С [97]. При данном способе обработки отсутствует возможность управления вытяжкой волокна, что отрицательно сказывается на прочности получаемых из этой нити углеродных волокон.

На другой установке [98], поперечный разрез и вид сверху которой представлены на рисунке 11, предлагалось транспортируемые ПАН нити изолировать от прямого воздействия нагретой до 230 – 280 °С циркулирующей окислительной среды.

Воздух-окислитель нагревают до температуры, достаточной для протекания реакций окисления в полимере, но ниже на 10 – 120 °С температуры экзоэффекта, и продувают через камеру термостабилизации с небольшой скоростью 0,1 – 1,0 м/с. Так как для окисления полимера достаточно кислорода, составляющего по массе 8 – 12 % от массы волокна, нет необходимости в подаче больших количеств воздуха-окислителя, что определяет нижний предел диапазона скоростей воздуха с запасом 30 – 50 % на уровне 0,1 м/с. Скорость

воздуха находится в прямой зависимости от производительности печи термостабилизации: чем больше производительность, тем больше скорость окислителя. Например, при производительности 20 кг/ч требуется 1,54 кг/ч кислорода или 11 м<sup>3</sup>/ч воздуха с температурой 230 – 240 °С, подаваемого со скоростью 0,1 м/с.

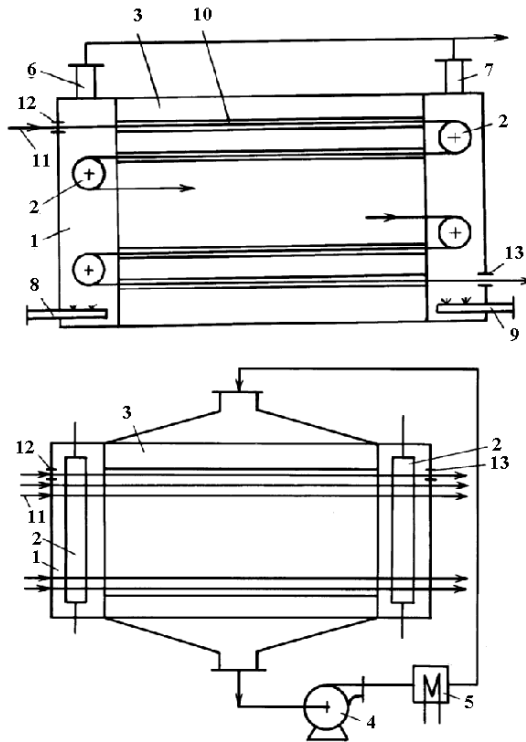


Рисунок 11 – Поперечный разрез и вид сверху установки термостабилизации

ПАН волокон [98]

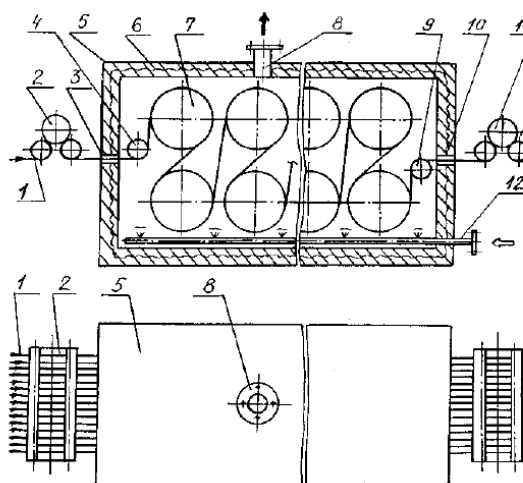


Рисунок 12 – Поперечный разрез и вид сверху установки термостабилизации

ПАН волокон [99]

Вопросы совершенствования процесса получения углеродных волокон с целью снижения себестоимости их производства и повышения его производительности весьма актуальны. В целом следует отметить, что продолжают поиски оптимального способа и конструкции печи для проведения процесса термостабилизации. При этом усилия направлены на разделение функций нагрева жгута и его обеспечения кислородом, создание системы нагрева жгута с регулируемым температурным режимом в пространстве и во времени, обеспечение воспроизводимости температурного режима в рабочем пространстве печи, создание механизма осуществления управляемого натяжения жгутов в ходе их термостабилизации, сокращение энергозатрат на процесс термостабилизации.

Таким образом, рассмотренные литературные источники показывают, что УВ – важный стратегический материал с уникальным комплексом физико-механических свойств, сырьем для которого чаще всего служат полиакрилонитрильные, гидратцеллюлозные волокна и пеки. Однако широкое применение имеющихся прекурсоров ограничивается недостаточной сырьевой базой и высокой стоимостью. Показана возможность использования для получения углеродных волокон многотоннажного ПКА волокна обработанного органическими и неорганическими модификаторами.

Важной стадией их получения является термоокислительная стабилизация, на которой происходит образование предструктуры углеродного волокна. Исследования, направленные на изучение стабилизации термопластичных полимеров, позволяют расширить существующие представления о сложных процессах термохимических превращений полимеров в условиях высокотемпературной обработки и могут быть использованы при разработке методов получения углеродных волокон из нестандартного прекурсора.

## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Характеристика сырья и реактивов

1. Нить поликапроамидная техническая, ПАО «КуйбышевАзот» (ТУ 2272 – 028 – 00205311 – 04):

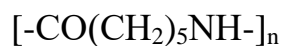


Таблица 5 – Характеристики поликапроамидной высокопрочной технической нити [120]

Наименование показателя	Технические показатели
Линейная плотность, текс	187,0
Число филаментов	280
Отклонение фактической линейной плотности от номинальной, %, не более	± 3,0
Разрывная нагрузка, Н, не менее	150,0
Удельная разрывная нагрузка сН/текс, не менее	82,0
Коэффициент вариации по разрывной нагрузке, %, не более	3,0
Удлинение при разрыве, %, не более	25,0
Линейная усадка нити, %, не более	9,0
Массовая доля замасливателя, %, не более	1,2
Термостойкость, %, не менее	90,0

2. Полифосфат аммония, ООО База химической продукции «Югре-актив» (ТУ 6-47-15-90):

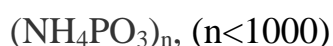
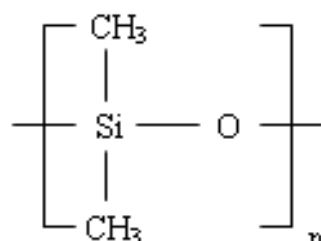


Таблица 6 – Характеристики полифосфата аммония [121]

Наименование показателя	Технические показатели
Внешний вид	белый рассыпчатый порошок
Уровень pH продукта в 10% растворе	5,5 – 8
Кислотность, мг КОН/г	1,0
Растворимость в воде (25°C) г/100мл	2,0
Содержание азота (N), %	14,0 – 15,0
Содержание окиси фосфора (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), %	69,0 – 70,0
Температура начала процесса разложения, °C	280
Средний размер частиц, мкм	9 - 14

3. Каучук синтетический термостойкий низкомолекулярный СКТН А (ГОСТ 13835 – 73):



Производимые на основе каучуков СКТН материалы имеют устойчивость к температурам от – 60 °C до + 300 °C. Данные каучуки обладают высокой гидрофобностью, химической инертностью, диэлектрическими свойствами, вибростойкостью, стойкостью к действию грибков и микроорганизмов, сопротивлением действию озона, окислителей и ультрафиолетовых лучей. Также СКТН каучуки физиологически инертны, ткане- и гемосовместимы, газопроницаемы (наибольшая проницаемость из всех известных полимеров), селективны по газопроницаемости, легко стерилизуются.

Силиконовые каучуки СКТН, в отличие от органических, более эконо-

мичны, надежны и долговечны даже в экстремальных условиях, длительно сохраняют эластичность в широком интервале температур, просты в переработке [122].

Таблица 7 – Характеристики синтетического термостойкого низкомолекулярного каучука [123]

Наименование показателя	Технические показатели
Внешний вид	Вязкая бесцветная мутная жидкость без механических включений
Условная вязкость, с	90 – 150
Потеря массы, % не более	2,0
Термостабильность, % не более	2,0

### 3. Отвердитель катализатор 18 (К-18) (ТУ 6-02-805-78).

Катализатор 18 представляет собой раствор диэтилдикаприлата олова в этилсиликате–32 и предназначается для использования в качестве вулканизирующего агента для изготовления при комнатной температуре, а также для изготовления антиадгезионных покрытий на основе полиметилалюминийсилоксанов и для других целей [124].

4. Латекс фторполимерный ЛФ-2, водная дисперсия полимера, основу которого составляет сополимер 1,1,5-тригидроперфтораамилакрилат и N-метилолметакриламида (98:2):



ЛФ-2 используют для покрытия различных материалов, с целью придания им маслостойкости, водоотталкивающих и огнезащитных свойств [125].



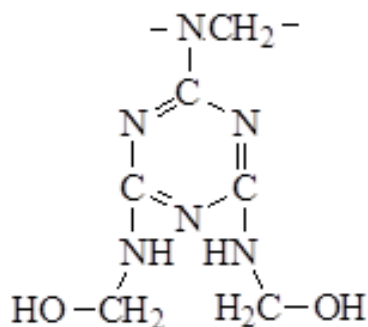
## 5. Ацетон (диметилкетон, пропан-2-он) (ГОСТ 2768 – 84):



Таблица 8 – Характеристики технического ацетона [126]

Наименование показателя	Технические показатели
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
Массовая доля ацетона, %, не менее	99,75
Плотность $\rho_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	0,789 – 0,791
Массовая доля воды, %, не более	0,2
Массовая доля метилового спирта, %, не более	0,05
Массовая доля кислот в пересчете на уксусную кислоту, %, не более	0,001
Устойчивость к окислению марганцовокислым калием, ч, не менее	4

## 6. Меламинформальдегидная смола (МФ) марки К-421-02 (ТУ 6-10-1022-78):



Применяется для производства эмалей и шпатлевок с высокими защитными свойствами, и обладающих высокой атмосферо-, свето- и термостойкостью. Меламинформальдегидная смола является важным термореактивным полимерным материалом с выдающейся прозрачностью и устойчиво-

стью к нагреванию, истиранию, атмосферным воздействиям, кислотам и щелочам [127]. Меламинформальдегидную смолу отверждают при повышенной температуре в присутствии хлорида аммония.

## 2.2 Методы исследования

### *Определение сухого остатка латекса [125]*

Навеску латекса, взятую на аналитических весах, помещали в бюкс и высушивали в термостатируемом сушильном шкафу при температуре 100 -110°C до постоянной массы.

Сухой остаток (%) латекса рассчитывали по формуле:

$$C.O.=(m_1/m_2)*100,$$

где  $m_1$  - масса сухого вещества, г;

$m_2$  - масса латекса, г.

Для определения концентрации латекса в дисперсии использовали весовой метод (таблица 9).

Таблица 9 – Определение сухого остатка латекса

	Образец 1	Образец 2
Вес чаши без латекса, г	0,2343	0,3126
Вес чаши с латексом (не высушен), г	1,4888	2,3050
Вес чаши с латексом (после сушки), г	0,5410	0,8068
Сухой остаток латекса, %	24,45	24,80

Как видно из таблицы концентрация латекса в водном растворе составляет ~24,6%.

***Поверхностная обработка исходного поликапроамидного волокна модифицирующими агентами***

Образец массой 0,1 г (точность взвешивания до 0,001 г) обрабатывали модифицирующим агентом различной концентрации при комнатной температуре. Продолжительность обработки – 1 мин. Затем волокнистый материал отжимали на плюсовке до степени отжима 1, после чего на волокна, модифицированные синтетическим каучуком и меламинформальдегидной смолой наносили отвердители – отвердитель № 18 и хлорид аммония соответственно. После обработки волокна подсушивали на воздухе в течение 1 – 2 часов, а далее в сушильной камере в течение 5 часов при температуре 70°C.

Массу модификатора ( $m_{в-ва}$ ) необходимую для каждой концентрации растворов рассчитывали из формулы:

$$C = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} * 100\% ,$$

где  $C$  – концентрации растворов модификатора, %;

$m_{р-ра} = V * \rho$ , г;

$V$  – объем раствора, мл;

$\rho$  – плотность растворителя, г/см<sup>3</sup>.

После проведенной поверхностной модификации образцы взвешивали с точностью до 0,0001 г.

Привес рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{m_1 - m_0}{m_0} * 100\% ,$$

где  $A$  – привес модификатора по отношению к массе исходного ПКА, %;

$m_0$  – масса исходного образца, г;

$m_1$  – масса высушенного образца обработанного модификатором, г.

### ***Определение способности волокна к карбонизации***

Определение способности волокон к карбонизации проводилось в атмосфере воздуха на нагревательном столике «Бозтиус», совмещенным с микроскопом.

Визуальное устройство микроскопа позволяет проводить одновременное наблюдение образца и термометра в окуляре микроскопа с помощью оптического ввода изображения термометра в окуляр.

Исследуемое модифицированное ПКА волокно, находящееся между предметным и покровным стеклами, помещают на нагревательный столик и включают нагрев. Наблюдение за образцом осуществляется с помощью окуляра микроскопа в проходящем свете при 100-кратном увеличении.

Волокно считается способным к карбонизации, если при медленном нагревании до 300°C в среде кислорода воздуха оно сохраняет волокнистую структуру и не образуется склеек между отдельными элементарными нитями (рисунок 13).

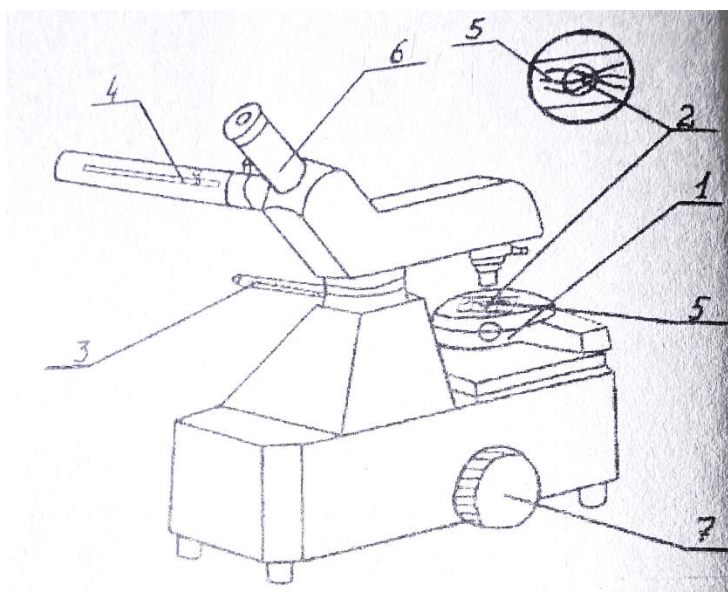


Рисунок 13 – Микроскоп с нагревательным столиком «Бозтиус»:

1 - нагревательный столик; 2 - центральное отверстие; 3 - термометр; 4 - оптический ввод изображения термометра в окуляр; 5 - исследуемое волокно; 6 - окуляр микроскопа; 7 – ручка тумблера фокусировки изображения

### *Проведение процесса термоокисления [128]*

Процесс термоокисления проводили на лабораторной установке (рисунок 14) в воздушной среде при нагревании от 20°C до выбранной температуры в диапазоне 250–300°C со скоростью 6 град/мин. После установления температуры термоокисления образец выдерживали заданное время, по истечении которого выключали термостат. Темперирование волокна достигается за счет конвективного теплообмена путем обдува воздухом, поток которого создает вентилятор.

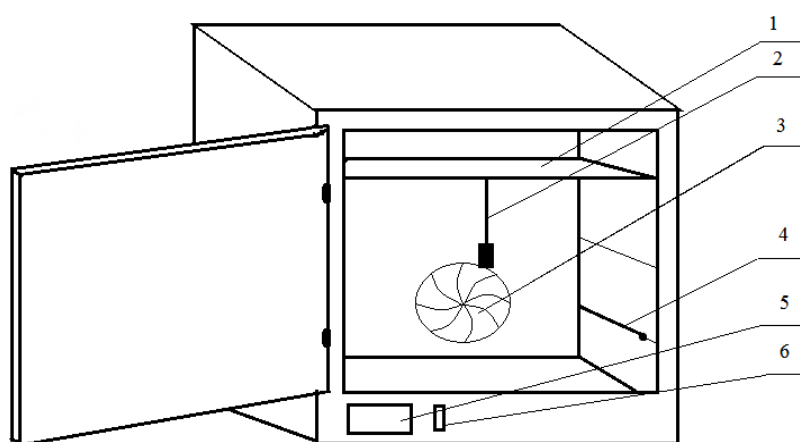


Рисунок 14 – Схема лабораторной установки термоокисления полимерного волокна

1 – съемный лоток для установки образцов, 2 – образец, 3 – вентилятор, 4 – термопара, 5 – терморегулятор, 6 – кнопка включения и выключения

Перед тем как поместить образец в печь предокисления, их взвешивали и измеряли длину.

После окончания термоокисления волокно охлаждали на воздухе и после взвешивали. Потерю массы на стадии термоокисления ( $m_{ок}$ ) рассчитывали по формуле:

$$m_{ок} = \frac{(m - m_1) * 100}{m} \% ,$$

где  $m$  – масса волокна до термоокисления, г;

$m_1$  – масса волокна после термоокисления, г.

Коэффициент усадки на стадии термоокисления ( $Y$ ) рассчитывали по формуле:

$$Y = \frac{L_1 - L_2}{L_1} * 100 \%,$$

где  $L_1$  – длина волокна до усадки, мм;

$L_2$  – длина волокна после усадки, мм.

У волокон до и после термической стабилизации была определена масса с точностью до 0,0001 г и измерена длина в мм.

### ***Проведение процесса карбонизации термоокисленного волокна [128]***

Установка карбонизации периодического действия термоокисленных волокон (рисунок 15) включает реактор поглотитель продуктов пиролиза и систему подачи инертного газа (азота). Реактор помещен в печь сопротивления, осуществляющую нагрев до 800 – 900 °С. Температуру печи регулируют путем изменения напряжения питания автотрансформатором. Нагрев образца осуществляется за счет кондуктивного обмена.

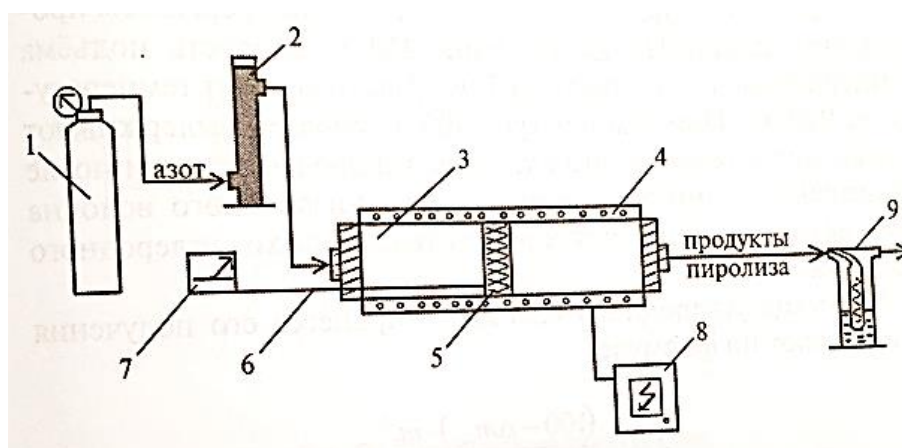


Рисунок 15 – Схема установки карбонизации

1 – баллон с азотом; 2 – колонка с осушителем; 3 – реактор; 4 – печь сопротивления; 5 – карбонизируемый образец; 6 – термопара; 7 – гальванометр; 8 – автотрансформатор; 9 – поглотитель продуктов пиролиза

Для создания благоприятных условий удаления смолистых продуктов пиролиза из реакционной зоны реактор установлен под углом 10 – 15 градусов. Патрубок отвода летучих продуктов соединен гидрозатвором благодаря чему в реакторе поддерживается избыточное давление 50 – 70 Па, что препятствует попаданию в него воздуха и создает благоприятные условия равномерного протекания процесса карбонизации.

Процесс карбонизации проводят следующим образом: образец термоокисленного волокна (точность взвешивания до 0,0002 г) обматывают стеклотканью и помещают в среднюю часть реактора. Реактор с торцов закрывают резиновыми пробками, в которых имеются патрубки для подачи инертного газа-носителя, отвода летучих продуктов пиролиза и термопары, измеряющей температуру непосредственно реакционного пространства, куда помещен образец. Термопара подключена к гальванометру, шкала которого проградуирована в градусах Цельсия. Затем реактор продувают в течение 30 минут азотом для создания инертной среды.

После этого включают печь и нагревают реактор до 450°С со скоростью подъема температуры 3 град/мин: при непрерывном пропускании азота. По достижении 450°С скорость подъема температуры увеличивают до 5 град/мин и доводят температуру до 900°С. При температуре 900°С образец выдерживают в реакторе в течение 30 минут, затем отключают нагрев после охлаждения вынимают образец карбонизованного волокна из реактора, взвешивают и рассчитывают выход углеродного волокна.

Выход углеродного волокна в процессе его получения определяют по формуле:

$$УВ = \frac{(100 - \Delta m_{ок}) * m_2}{m_1}, \%$$

где  $\Delta m_{ок}$  – потеря массы волокна при термоокислении, %;

$m_1$  – масса волокна до карбонизации, г;

$m_2$  – масса волокна после карбонизации, г.

### *Термогравиметрический анализ*

Термогравиметрический анализ полученных нано- и субмикроволокнистых материалов осуществляли с применением термогравиметрического анализатора TGA Q50 фирмы «TA Instruments» (США) в области температур от 20 до 900°C при скорости нагрева 10°C/мин в воздушной среде. Программное обеспечение прибора TGA Q50 позволяет отображать и обсчитывать кривые в процессе их регистрации

Термогравиметрический анализатор представляет собой прибор для проведения термогравиметрического анализа, который измеряет степень и скорость изменения массы образца в зависимости от температуры в среде воздуха или инертного газа. Термогравиметрический анализатор включает шесть основных компонентов: микровесы для измерения массы образца, платформы для установки и снятия образца с весов, печь, кожух, теплообменник и два расходомера, контролирующих подачу с заданной скоростью продувочного газа (воздух или N<sub>2</sub> в зависимости от условий проведения эксперимента) на весы и печь.

Количественная оценка процессов, протекающих при пиролизе испытуемого вещества, производится на основании кривой изменения массы вещества, с помощью которой можно определить соответствующие значения с точностью  $\pm 0,5$  % при навеске анализируемого вещества 100 мг.

В термовесовом блоке располагаются равноплечные аналитические весы, снабженные пневмозатухающим устройством, на одном плече которых находится тигель с исследуемым образцом, а на другом – пустой уравновешивающий тигель. Конец стержня с тиглем содержащим исследуемый образец введен в печь. Магнитная катушка, подвешенная на плечо весов, двигаясь в однородном магнитном поле, индуцирует напряжение, пропорциональное изменению массы пробы.

Для измерения изменения массы служит дифференциальный трансформатор, который преобразовывает движение плеча весов в соответствующее



устройство, в результате чего получают отклонение, пропорциональное изменению массы, то есть кривую изменения массы.

### ***ИК-спектроскопия***

ИК-спектры измерены при комнатной температуре на Фурье спектрометре методом нарушенного полного внутреннего отражения от границы раздела между элементом с высоким показателем преломления и исследуемым объектом (прибор «Nicolet 6700» Thermo Scientific (США) в диапазоне 4000 – 500 см<sup>-1</sup>). Исследовали образцы поликапроамидного волокна на разных стадиях температурной обработки: исходное, модифицированное силиконовым каучуком, предокисленное, карбонизованное для фиксации образовавшихся групп. Волокно предварительно измельчали, прессовали и загружали в прибор. Предварительно производили обнуление по воздуху, чтобы исключить регистрирование содержащихся в нем примесей. Изображения спектров получали при помощи программного обеспечения «OMNIC™ Series Software».

### ***Исследование поверхности волокон атомно-силовой микроскопией***

Для данного исследования в работе использовали атомно-силовой микроскоп фирмы НТ-МДТ на базе платформы «ИНТЕГРА – Прима».

Измерения проводили в полуконтактном и контактном режиме работы с использованием зондовых датчиков: CSG01 (размер - 3.4x1.6x0.3mm, радиус кончика иглы 10 нм, жесткость 0,03 Н/м), NSG30 (размер - 3.4x1.6x0.3mm, радиус кончика иглы 10 нм, жесткость 40 Н/м), NSG10 DLC (размер - 3.4x1.6x0.3mm, радиус кончика иглы 1 нм (углеродная нанотрубка), жесткость 11,5 Н/м). Амплитудные характеристики, параметры обратной связи и значения DFL выставлялись индивидуально для каждого образца. Сканировали квадратные области размером 5 – 10 мкм.

Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зон-

дом (рисунок 16). В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и к изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно получить изображение рельефа поверхности.

Под силами, действующими между зондом и образцом, в первую очередь подразумевают короткодействующие силы Ван-дер-Ваальса. Эти силы включают составляющие разного знака и на больших расстояниях обеспечивают притяжение, а на малых – отталкивание. Используются три режима работы атомно-силового микроскопа: контактный, полуконтактный, бесконтактный.

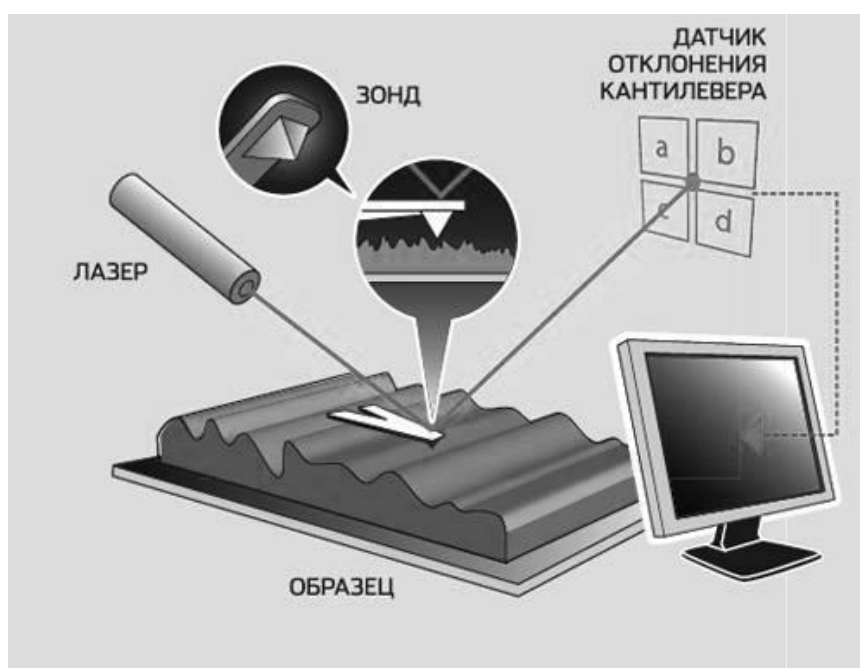


Рисунок 16 – Принцип регистрации сигнала в методе атомно-силовой микроскопии

### ***Измерение разрывной нагрузки и удлинения волокон [129]***

Измерение разрывной нагрузки и удлинения проводили на разрывной машине маятникового типа ИР 5061 – 0,05, изображенной на рисунке 17.

Образец фиксировали в металлических зажимах, расстояние между которыми 100 мм. Затем повернув рукоятку эксцентрика, освобождали пассивный захват и нажимали кнопку «Вниз» – опускается активный захват. В момент разрыва нити машина автоматически останавливается. По получившемуся углу отклонения маятника от вертикального положения определяли силы испытываемого волокна. По шкале силоизмерителя и удлинения устанавливали значения прочности и удлинения.

После чего нажимали кнопку «Вверх» – поднимается активный захват, и возвращали штангу маятника в исходное положение.

Поскольку у разрывных машин маятникового типа погрешность измерения разрывной нагрузки  $\pm 1\%$ , а у измерения длины  $\pm 1$  мм, то за значение фактической разрывной нагрузки (сН/текс) и фактического удлинения (%) при разрыве нитей принимали среднее арифметическое результатов всех первичных испытаний.



Рисунок 17 – Разрывная машина маятникового типа ИР 5061–0,05

### ***Процесс проведения термолиза модифицированных волокон [128]***

Использовали муфельную печь, изображенную на рисунке 18. Перед началом эксперимента взвешивали и прокаливали фарфоровые лодочки при

температурах 150 – 300 °С в течении 15 – 20 минут до постоянной массы, для удаления с их поверхности влаги.

Процесс проводили при постепенном повышении температур: 300, 400, 500 и 600. Выдерживали каждую из температур по 30 минут.

После термолиза тигли с карбонизованным материалом вынимали из печи, охлаждали и взвешивали.

Карбонизованный остаток (КО) вычисляли по формуле:

$$КО = \frac{m_1 * 100}{m_0},$$

где  $m_0$  – масса волокна до термолиза, г;

$m_1$  – масса волокна после термолиза, г.

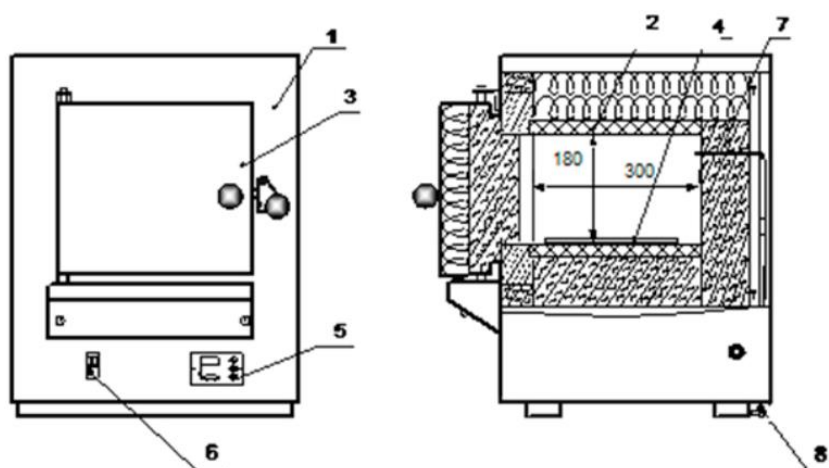


Рисунок 18 – Муфельная печь типа СНОЛ – 1,6.2,5.1/10 – ИЗМ:

- 1 – корпус, 2 – керамический муфель, 3 – дверца, 4 – керамическая подставка,  
5 – регулятор температуры, 6 – выключатель, 7 – термопара,  
8 – зажим защитного заземления

### ***Определение растворимости волокна***

В качестве растворителя выбрали 4,47 М HCL, который используют для распознавания поликапроамидного волокна. Испытание проводили в чашке

Петри при комнатной температуре, погрузив в растворитель образец 0,01 г волокна [129]. Каждые 2 минуты наблюдали за растворимостью волокна.

***Исследование структуры волокон методом оптической микроскопии [130]***

Применяли оптический микроскоп, представленный на рисунке 19. Перед началом работы подготавливали рабочее место, убрав от мусора и пыли.

Исследуемый образец поместили на предметное стекло, предварительно очищенное и поверх накрыли покровным стеклом, для защиты от влияния внешних факторов. Закрепили на предметном столике так, чтобы осветительная система микроскопа охватывала все части объекта.

Винтом грубой регулировки осуществляли фокусировку, приближая и отдаляя образец. Далее винтом тонкой настройки добивались максимальной резкости у картинки.



Рисунок 19 – Оптический микроскоп марки Carl Zeiss Jena Jenaval

***Математическое моделирование. Построение двухфакторной нелинейной модели процесса [131]***

Чтобы уменьшить сложность процесса и сэкономить значительное количество времени, энергии и затрат, использовали математическое моделирование для повышения эффективности процесса подбора оптимальных режимов термоокислительной стабилизации модифицированного ПКА волокна.

Математическое моделирование включает:

- математическое планирование эксперимента;
- проведение оптимизации процесса.

Математическая модель определяет функциональную связь между показателями свойств – параметрами оптимизации «Y» и параметрами процесса – управляемыми факторами «X».

Предварительно выбрав «звездные» точки, находили величину звездного плеча:

$$\pm\alpha = 2^{n/4},$$

где n – число изучаемых факторов.

Определяли по ниже приведенной формуле область экспериментирования с центром (нулевым уровнем) в точке с условным обозначением «O»:

$$"O" = \frac{\alpha_{min} + \alpha_{max}}{2},$$

где  $\alpha_{min}$  и  $\alpha_{max}$  – минимальное и максимальное значения факторов «X» принятые за «звездные» точки.

Затем находили значение шага варьирования «Ш»:

$$"Ш" = \frac{"O" - \alpha_{min}}{\pm\alpha},$$

где «O» – нулевой уровень,

$\alpha_{min}$  – минимальное значение «звездной» точки,

$\pm\alpha$  – значение величины звездного плеча.

Для каждого фактора «X» определяли область изменения, заданную верхним «+» и нижним «-» уровнями. Расчет этих значений производили по формулам:

$$\langle\langle + \rangle\rangle = \langle\langle O \rangle\rangle + \langle\langle Ш \rangle\rangle,$$

$$\langle\langle - \rangle\rangle = \langle\langle O \rangle\rangle - \langle\langle Ш \rangle\rangle.$$

Расчеты коэффициентов уравнения регрессии производили на электронно-вычислительной машине (ЭВМ) с помощью кафедральной программы r2p2fe.exe.

В программу вносили по порядку результаты экспериментов – выбранные параметры оптимизации. ЭВМ выдает полное уравнение регрессии, которое имеет общий вид:

$$y = B_0 \pm B_1 * X_1 \pm B_2 * X_2 \pm B_3 * X_1 * X_2 \pm B_4 * X_1^2 \pm B_5 * X_2^2.$$

Затем оценивали значимость полученных коэффициентов регрессии путем сравнения (больше или меньше) их с доверительными интервалами, что также рассчитывает ЭВМ:

$$B[0] \text{ с } \Delta B_1; B[1] \text{ с } \Delta B_2; B[2] \text{ с } \Delta B_2; B[3] \text{ с } \Delta B_3; B[4] \text{ с } \Delta B_4; B[5] \text{ с } \Delta B_4.$$

Если коэффициент регрессии превышает по абсолютному значению доверительный интервал, то он является значимым.

На основе полученных значимых коэффициентов составляли сокращенное уравнение регрессии. Сопоставив табличный критерий Фишера, равный 6,59 на 5 % уровне значимости, с расчетным, делали вывод об адекватности уравнения.

### **3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Поликапроамид обладает рядом ценных свойств, он отличается высокой прочностью, устойчивостью к истиранию и действию многократной деформации. Однако ПКА по своей природе легкоплавкий полимер, поэтому для рассмотрения возможности его использования в качестве прекурсора для УВ необходимо предотвратить его плавление при высоких температурах. С этой целью волокно необходимо модифицировать.

Поверхностная модификация ПКА волокна – особенно важный этап для преобразования и получения материала с новыми уникальными свойствами, необходимыми в дальнейшем возможном использовании ПКА волокон в производстве УВ.

В работе для поверхностной модификации поликапроамидных волокон были выбраны термореактивные смолы: силоксановый каучук СКТН-А, фторполимерный каучук в форме латекса (ЛФ-2) и меламинформальдегидная (МФ) смола, которые при отверждении образуют пленку на волокне, а также антипирен – полифосфат аммония, обработка которыми может отразиться на термостойкости волокна.

#### **3.1 Исследование влияния на процесс термоокисления поверхностной модификации поликапроамидных волокон термореактивными смолами**

##### **3.1.1 Исследование способности модифицированных термореактивными смолами волокон к карбонизации**

Поверхностную модификацию поликапроамидных волокон проводили методом пропитки с последующим отверждением состава (см. раздел 2.2).

Определение способности волокна к карбонизации основано на визуальном наблюдении за его поведением при нагревании в атмосфере воздуха.

Исследование волокон проводили методом микроскопии с нагревательным столиком. Для эксперимента были взяты исходные образцы поликапроамида и модифицированные термореактивными смолами.



Исследования способности ПКА волокон к карбонизации показали, что исходное волокно полностью расплавилось (рисунок 20 а), а их обработка терморезистивными смолами позволяет сохранить волокнистую структуру без образования склеек элементарных нитей (рисунок 20 б, в), что свидетельствует о возможности получения углеродного волокна из модифицированных поликапроамидных нитей. Однако, для поликапроамидных волокон, обработанных меламинформальдегидной смолой, склейка все же наблюдается (рисунок 20 г).

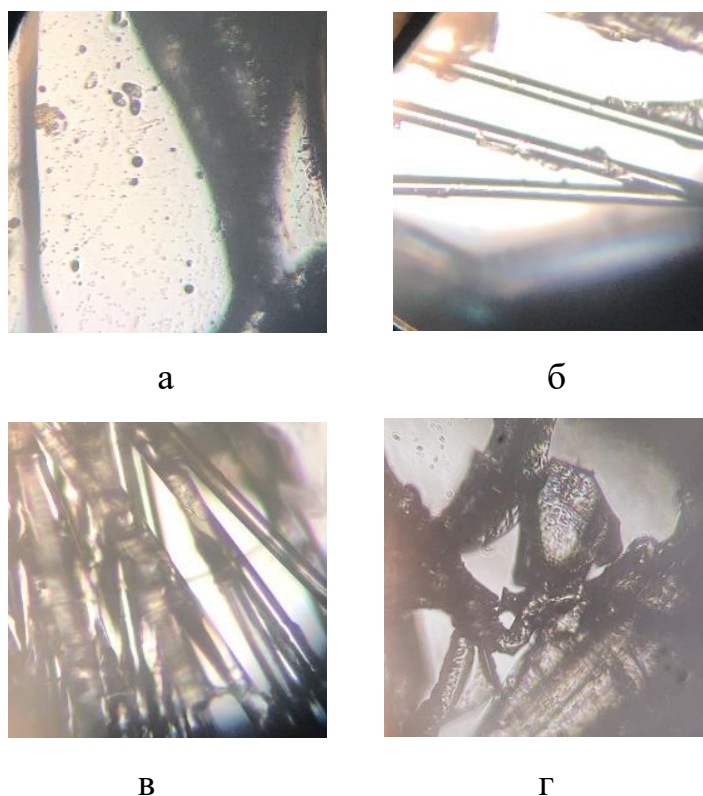


Рисунок 20 – Фотографии ПКА волокон под микроскопом после температурного воздействия на нагревательном столике (230 °С в среде воздуха):

- а – исходного; б – модифицированного силоксановым каучуком;
- в – модифицированного фторполимерным латексом;
- г – модифицированного меламинформальдегидной смолой

Следует отметить, что волокна, обработанные фторполимерным латексом и меламинформальдегидной смолой, после температурного воздействия

на нагревательном столике, потемнели и стали светло-коричневого цвета, что может свидетельствовать о смещении процесса разложения в область более низких температур, оказывая стабилизирующее действие.

### 3.1.2 Получение и изучение свойств предокисленных волокон

Предокисление исходных и модифицированных волокон проводили в электрошкафу с вентилятором при температуре от 180 до 230°C в среде воздуха в течение 6 часов (рисунок 21). В среднем, время нагревания шкафа до заданной температуры составило 15 минут.

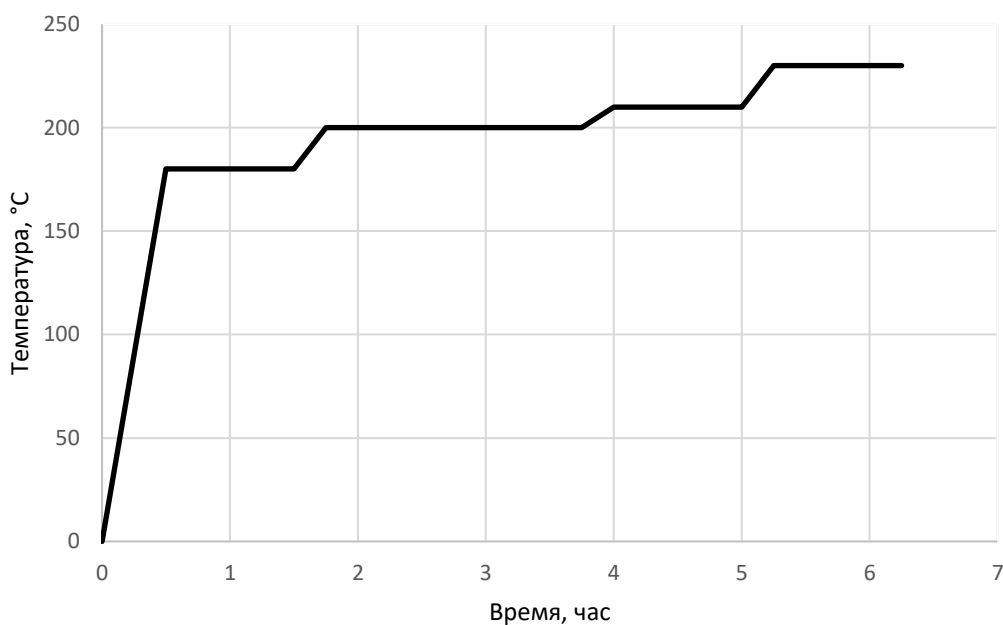


Рисунок 21 – Кривая скорости нагревания в процессе предокисления волокон

После предокисления обработанных терморезистивными смолами ПКА волокон потеря массы оказалась незначительной, особенно для образца, модифицированное силиконовым каучуком (таблица 10).

Таблица 10 – Потеря массы и усадка поликапроамидных волокон после предокисления

Наименование образца ПКА волокна	Потеря массы, %	Усадка, %
Исходное	-	-
Модифицированное силоксановым каучуком	3,6	18,8
Модифицированное фторполимерным латексом	9,8	31,7
Модифицированное меламинформальдегидной смолой	12,7	19,7

По окончании эксперимента исходное волокно полностью расплавилось, в отличие от модифицированных, не выдержав высоких температур, что подтверждает важность и необходимость предварительной поверхностной обработки волокна.

Наиболее сильная усадка наблюдается у волокна, обработанного фторполимерным латексом – после температурного воздействия составила ~ 31,7 %, а силоксановым каучуком ~ 18,8 %. При этом методом оптической микроскопии установлено сохранение волокнистой структуры для предокисленных образцов, модифицированных силоксановым каучуком (рисунок 22).

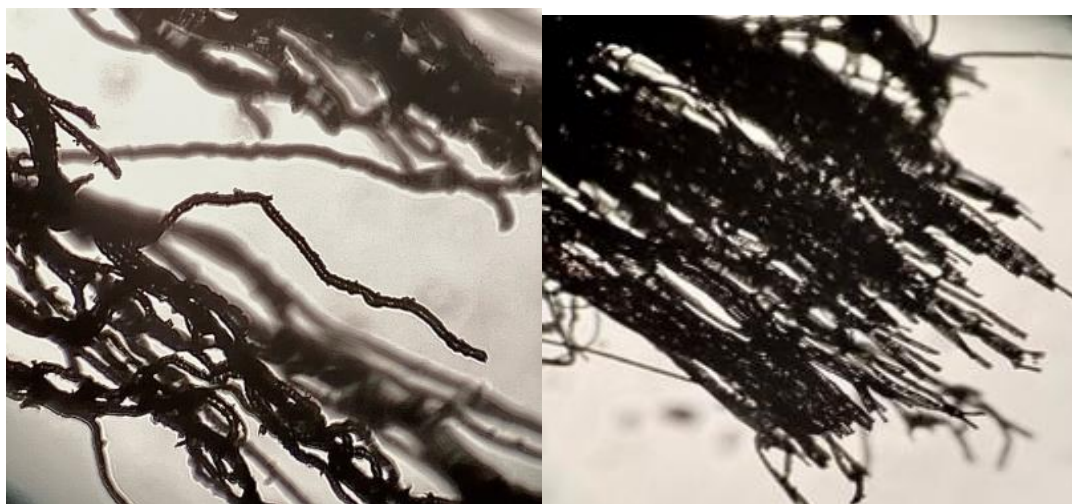


Рисунок 22 – Фотографии предокисленных модифицированных силоксановым каучуком нитей поликапроамида (кратность увеличения 3,2X)

Усадка волокон, модифицированных меламинформальдегидной смолой, составила ~ 19,7 %, после процесса предокисления, волокна оплавилась, потемнели, утратив свои прочностные свойства. МФ смола не обеспечивает волокну требуемые свойства, в сравнении с латексом и каучуком.

Исследование физико-механических свойств даёт более широкое представление о возможной области применения волокон и их поведении в процессах термоокисления и термодеструкции.

Определение физико-механических характеристик модифицированных волокон показывает (таблица 11), что после обработки силоксановым каучуком происходит упрочнение волокна на 18 %, и повышение удлинения на 53 %, что может быть связано с заполнением модифицирующим составом дефектов и неровностей на поверхности волокна [66]. Аналогичная ситуация наблюдается и для волокон, модифицированных меламинформальдегидной смолой, у которых прочность увеличивается на 70%, удлинение на 56 %.

Обработка фторполимерным латексом, напротив, приводит к снижению прочности исходного волокна на 9 %, а удлинение увеличивается на 3 %. Это, возможно, связано с меньшей эластичностью фторполимерного каучука, по сравнению с силоксановым, а также наличием в составе латекса воды, которая вызывает смещение амидного равновесия и уменьшение молекулярной массы ПКА.

После предокисления наблюдается резкое снижение прочности для волокон, обработанных любым из модификаторов, примерно на 85 % по отношению к исходному ПКА волокну. При этом удлинение возрастает: для волокна, обработанного латексом на 25 %, а каучуком – более существенно на 1022 %. Увеличение удлинения может быть связано с разориентацией макромолекул волокна под действием температуры (т.к. конечная температура обработки выше температуры плавления поликапроамида), а также с отсутствием дополнительного натяжения, способствующего сохранению ориентации макромолекул в процессе предокисления.

Таблица 11 – Изменение прочности и удлинения модифицированных волокон до и после предокисления

Наименование образца ПКА волокна		Прочность		Удлинение, %
		Н	сН/текс	
Исходное	до предокисления	57,7	30,0	3,9
	после предокисления	-	-	-
Модифицированное силоксановым каучуком	до предокисления	67,9	10,4	6,0
	после предокисления	8,1	1,0	43,9
Модифицированное фторполимерным латексом	до предокисления	52,8	22,3	4,05
	после предокисления	9,3	3,0	4,9
Модифицированное меламинформальдегидной смолой	до предокисления	98,7	7,1	6,1
	после предокисления	-	-	-

Для снижения усадки, которая возникает вследствие изменения внутренних напряжений в волокне, обусловленных протеканием релаксационных процессов и циклизации, необходимо проводить процесс под натяжением, что требуется предусмотреть при разработке нового устройства для термоокислительной стабилизации. Это может повысить его физико-механические свойства.

### 3.1.3 Изучение процесса термоллиза модифицированных терморезистивными смолами поликапроамидных волокон

Было исследовано влияние поверхностной обработки различными модификаторами: силоксановым каучуком, фторполимерным латексом и меламинформальдегидной смолой, на выход карбонизованного остатка после термоллиза.

Процесс проводили при постепенном повышении температуры: 300 → 400 → 500 → 600 °С в течении 2 часов (по 30 минут при каждом значении температуры) (рисунок 23). Выбор указанных температур был основан на предположительной термостойкости волокон в данном температурном интервале и изучении термического разложения модифицированных образцов. Результаты после проведенного термоллиза образцов приведены в таблице 12.

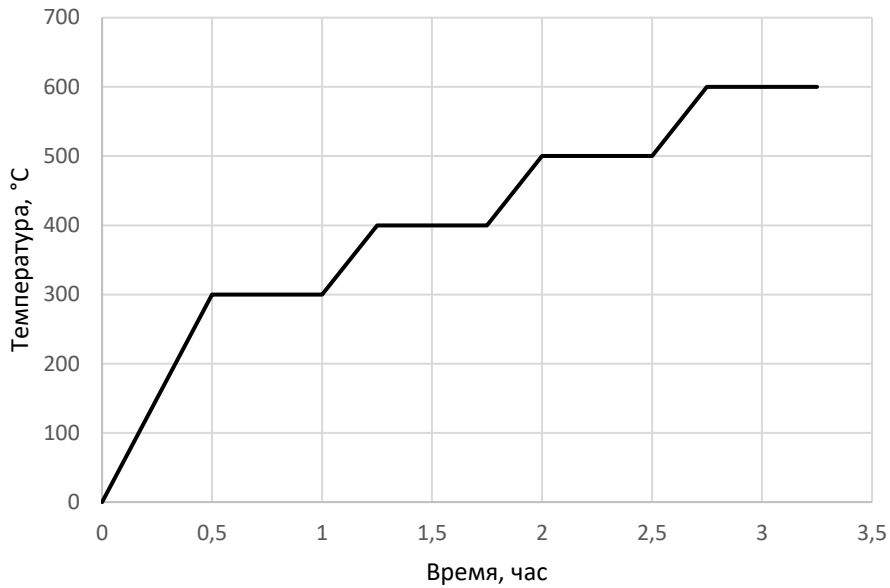


Рисунок 23 – Кривая скорости нагревания в процессе термолиза волокон

Таблица 12 – Влияние поверхностной обработки различными модификаторами на выход карбонизованного остатка после термолиза

Наименование образца ПКА волокна		$m_0$ , г	$m_1$ , г	КО, %
Модифицированное силиконовым каучуком	до предокисления	0,04	0,0065	16,25
	после предокисления	0,016	0,004	25
Модифицированное фторполимерным латексом	до предокисления	0,024	0	0
	после предокисления	0,009	0	0
Модифицированное меламинформальдегидной смолой	до предокисления	0,042	0	0
	после предокисления	0,037	0	0

Как видно из представленных данных после процесса термолиза модифицированных волокон образование карбонизованного остатка наблюдается только у волокон, обработанных силиконовым каучуком. Причем КО предокисленных волокон в 1,5 раза больше, чем у волокон до процесса термоокисления. Можно сделать вывод о том, что предокисленные волокна отличаются более высокой термостойкостью, что подтверждает проведенный термогравиметрический анализ (таблица 13).

Из данных, приведенных в таблице 13, видно, что термическое разложение волокон, модифицированных термореактивными смолами, начинается в

области более низких температур – 225 – 270 °С по сравнению с исходным поликапроамидным волокном. Также следует отметить, что силиконовый каучук оказывает существенное влияние на термолиз поликапроамидных волокон.

Таблица 13 – Влияние модификаторов на процесс термоокисления ПКА волокна в воздушной среде

Наименование образца ПКА волокна		Температура начала разложения, °С	Температура максимальной скорости разложения, °С	Максимальная скорость разложения, %/мин
Исходный		362	444	17,52
Модифицированное силиконовым каучуком	до предокисления	250	429	5,68
	после предокисления	270	440	7,75
Модифицированное фторполимерным латексом	до предокисления	243	439	9,78
	после предокисления	250	442	9,72
Модифицированное меламинформальдегидной смолой	до предокисления	225	313	8,28
	после предокисления	230	311	8,22

Максимальная скорость разложения модифицированных волокон в 2,5 раза ниже, чем у необработанного волокна. Снижение температуры начала и максимальной скорости разложения способствует созданию благоприятных условий для образования предструктур более устойчивых для высокотемпературных воздействий.

На рисунке 24 видно, что термическое разложение предокисленных волокон, обработанных каучуком начинается позже, чем у волокон до предокисления – при 270 °С со скоростью разложения 0,1 %/мин. Также, из данных таблицы 13 можно видеть, что у непредокисленных волокон при 650 °С остается 13 % массы в то время, как у предокисленных при той же температуре – 15 % (рисунок 25), что подтверждает полученные данные в процессе термолиза. Как показывает анализ выхода коксового остатка, определенный по кривым ТГА, способность поликапроамидных волокон к коксообразованию в присутствии силиконового каучука существенно увеличивается.

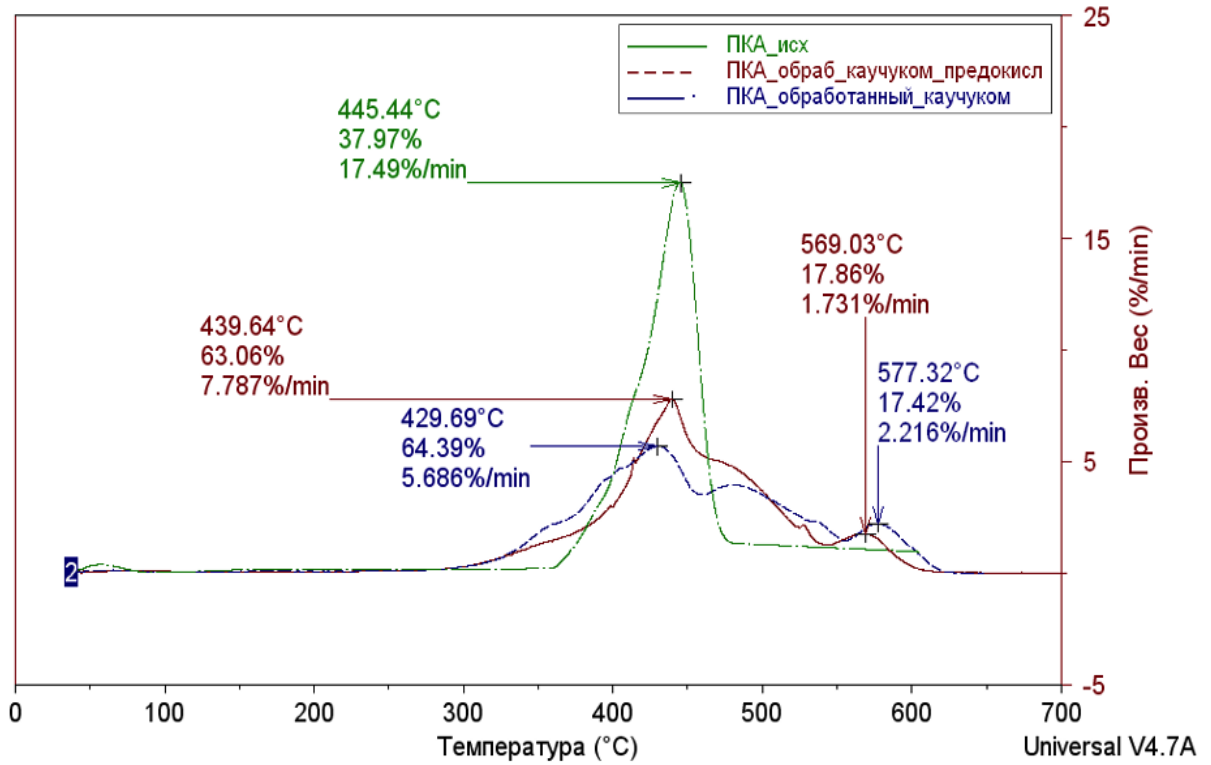


Рисунок 24 – Кривые ДТГ исходного и модифицированных волокон ПКА силиксановым каучуком до и после предокисления

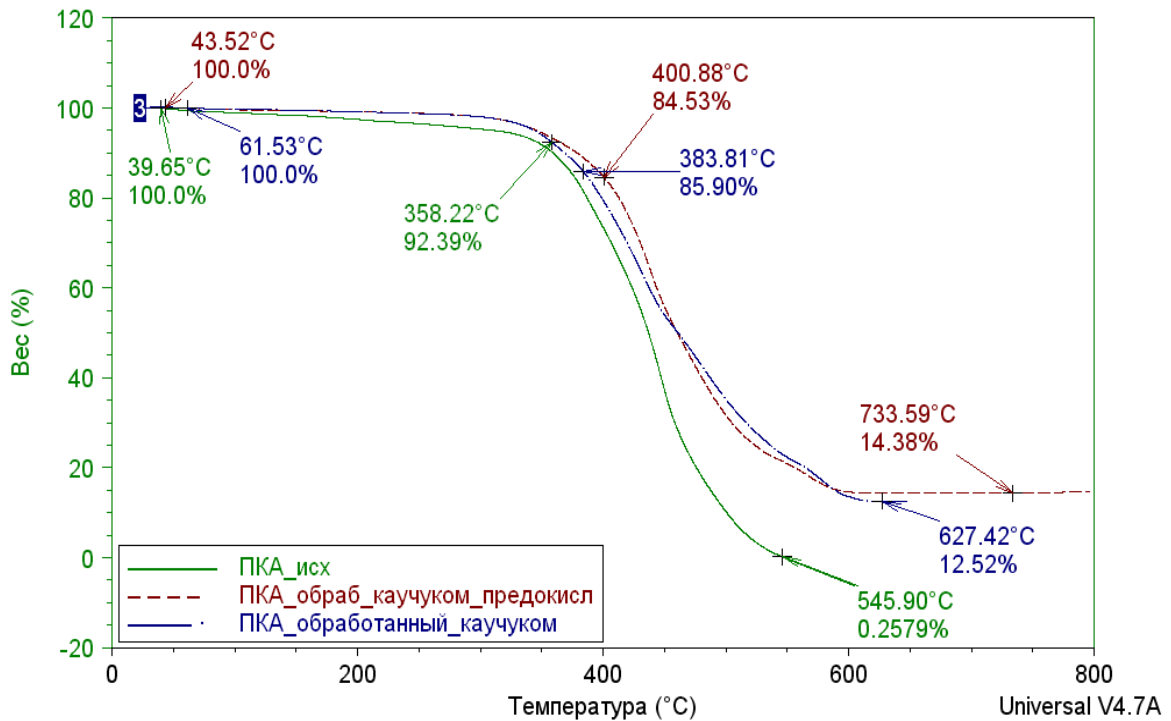


Рисунок 25 – Кривые ТГ исходного и модифицированных волокон ПКА силиксановым каучуком до и после предокисления



Поверхностная модификация ПКА волокон фторполимерным латексом менее существенно повлияла на термическую стабильность поликапроамидного волокна, чем силиконовый каучук. Модифицированное латексом волокно не выдержало высоких температур в процессе термоллиза (таблица 12), кроме того, термическое разложение начинается при еще более низких температурах и проходит при скорости выше, чем у волокон, модифицированных МФ смолой и каучуком.

Сравнивая поведение волокон, обработанных латексом до и после процесса термоокисления, при нагревании, видно, что оно существенно не отличается. Температура максимальной скорости разложения, скорость разложения и температурные интервалы изменения поведения образца имеют лишь незначительные различия (рисунок 26, 27).

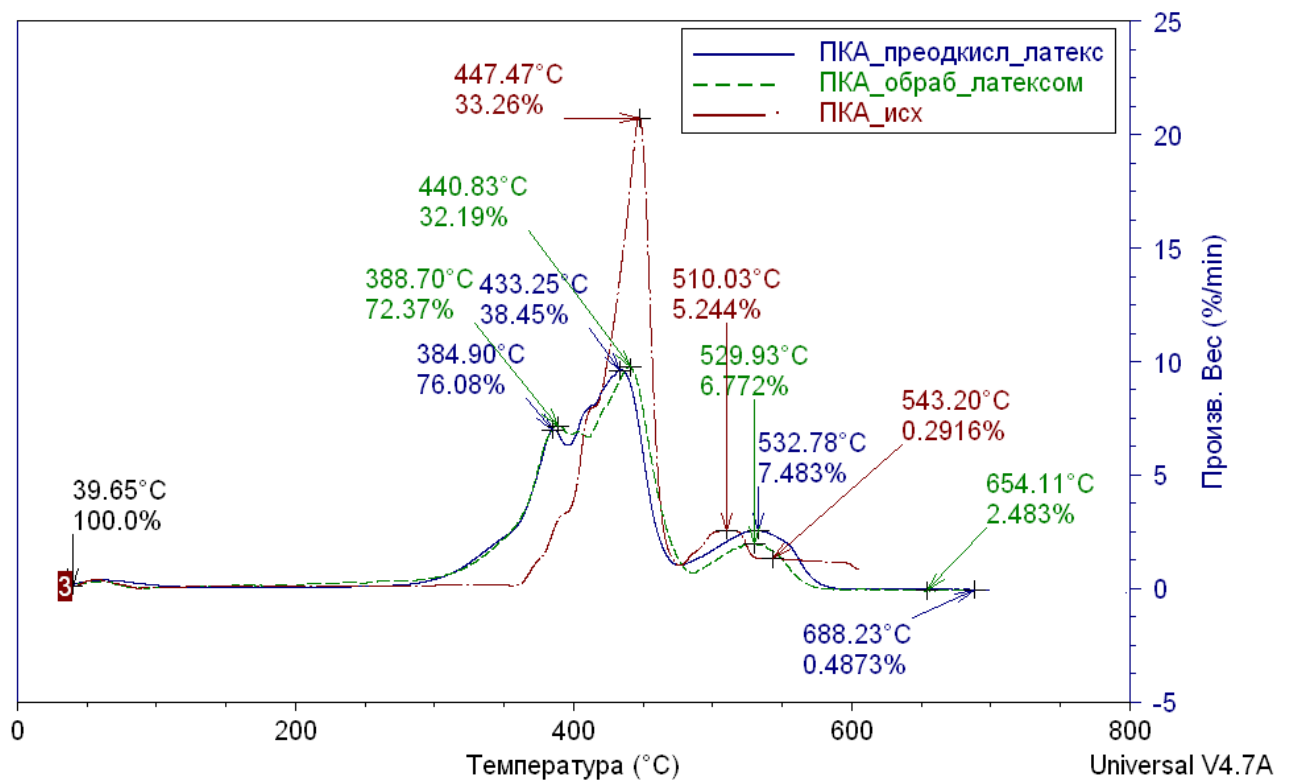


Рисунок 26 – Кривые ДТГ исходного и модифицированных волокон ПКА фторполимерным латексом до и после предокисления

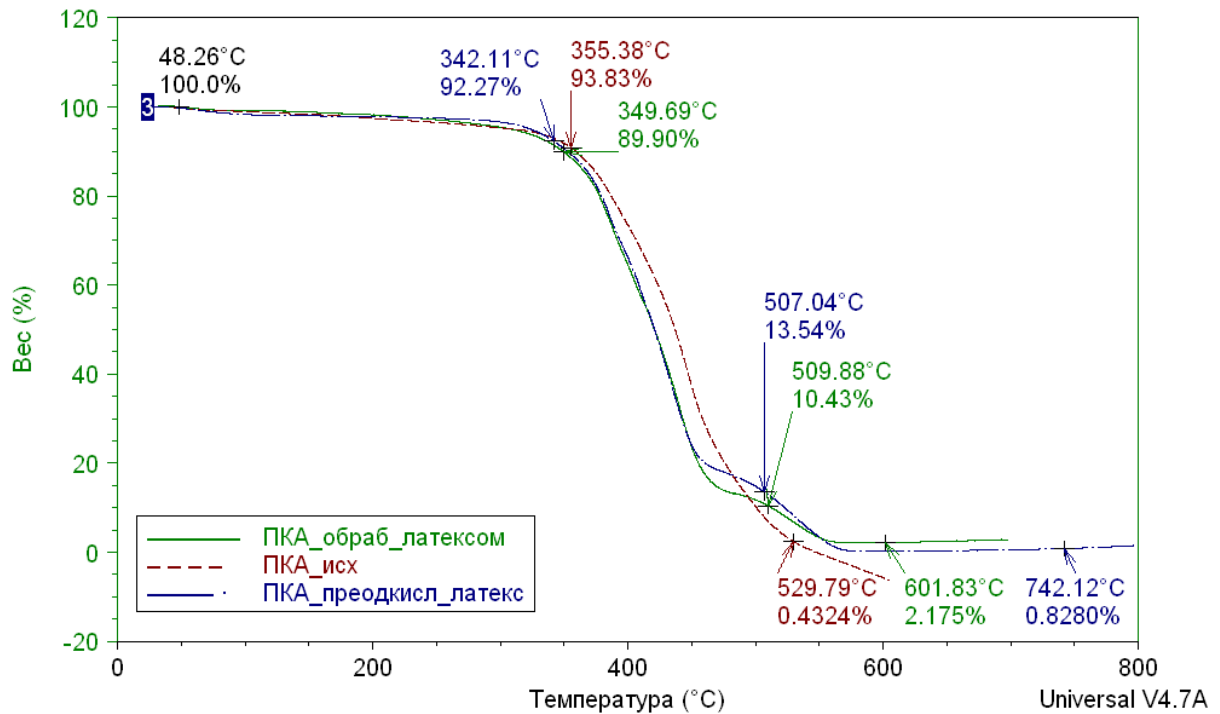


Рисунок 27 – Кривые ТГ исходного и модифицированных волокон ПКА фторполимерным латексом до и после предокисления

Обработка ПКА волокон меламинформальдегидной смолой показала результаты, аналогичные результатам, полученным при модификации волокон фторполимерным латексом.

Меламинформальдегидная смола незначительно улучшила термостойкость ПКА волокон. Модифицированное волокно начало разлагаться при температуре ниже температуры разложения исходного волокна – в интервале 310 – 313 °C со скоростью  $\approx 8$  %/мин (рисунок 28), однако исходное волокно полностью сгорело при температуре 530 °C, в то время, как модифицированные образцы при такой же температуре имели в весе  $\approx 20$  % (рисунок 29).

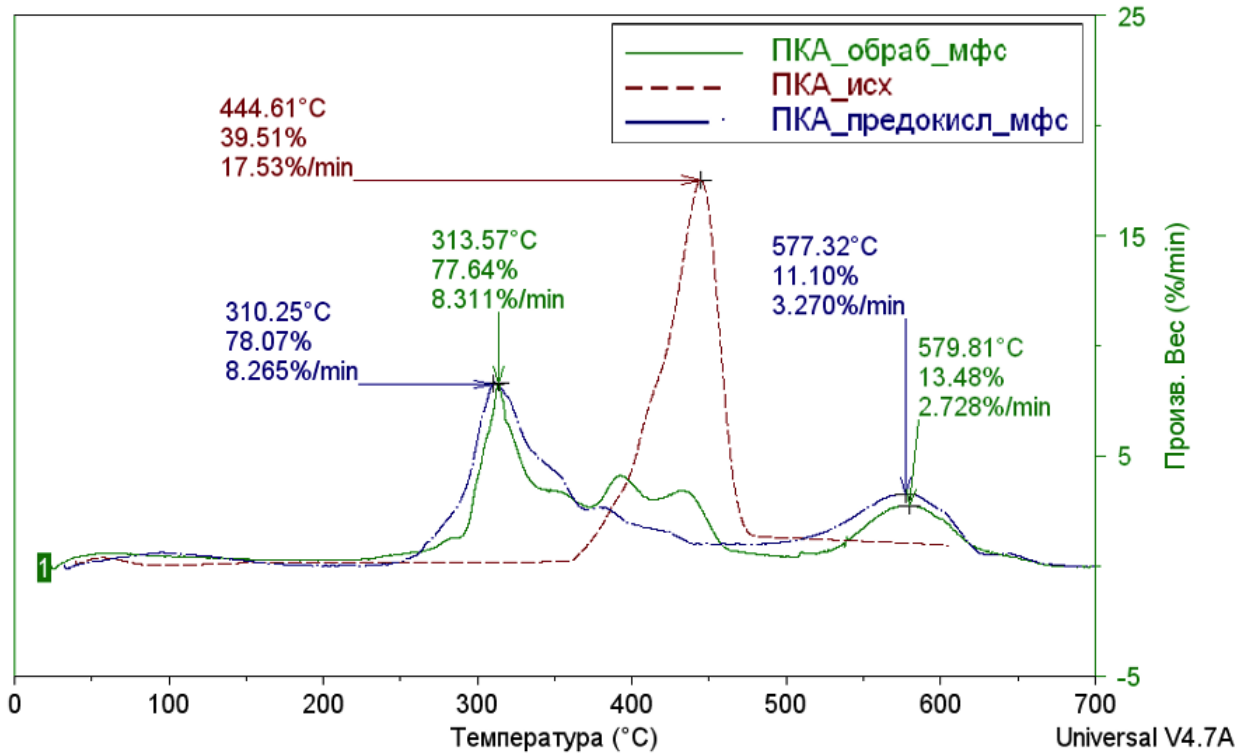


Рисунок 28 – Кривые ДТГ исходного и модифицированных волокон ПКА меламинформальдегидной смолой до и после предокисления

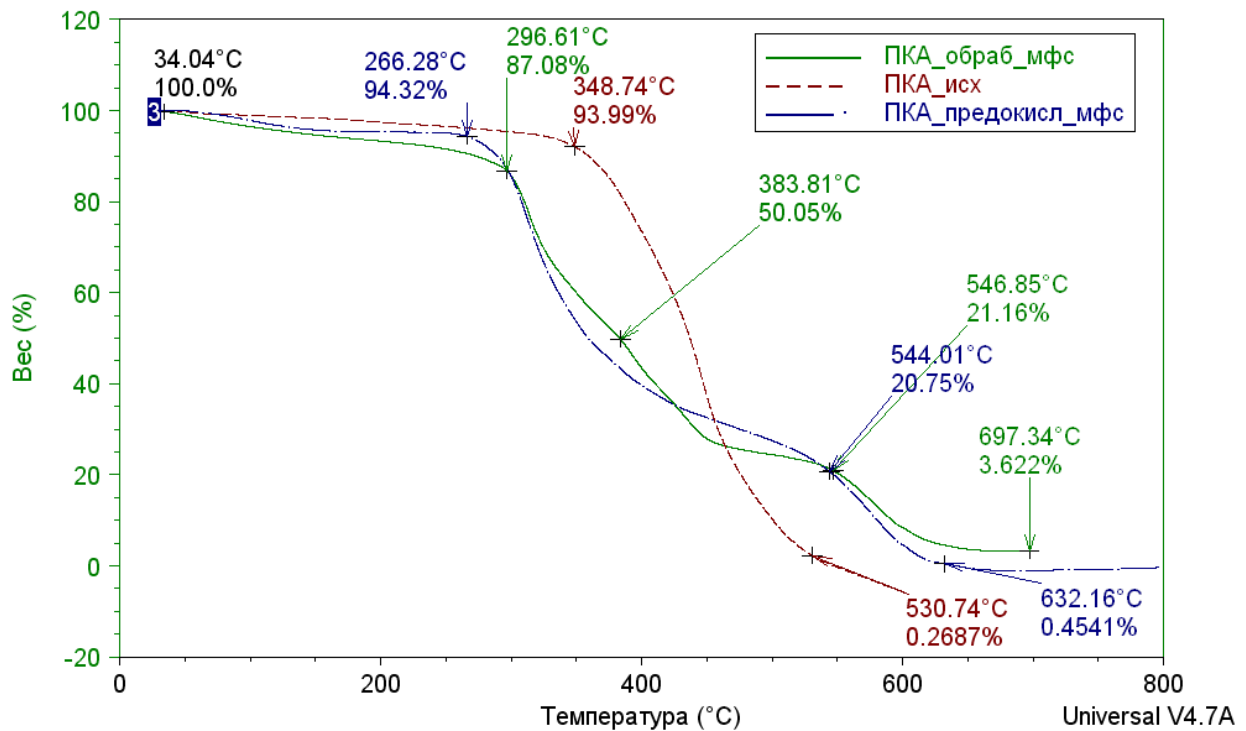


Рисунок 29 – Кривые ТГ исходного и модифицированных волокон ПКА меламинформальдегидной смолой до и после предокисления

Термическое разложение модифицированных ПКА волокон (рисунок 30) начинается на более низких температурах, в сравнении с исходным волокном, в районе 225 – 250 °С. С увеличением температуры скорость разложения снижается, и происходит структурирование полимера с сохранением массы волокна. Так, при температурах 600 – 670 °С модифицированные волокна еще не сгорают и содержат 2 – 12 % от начального веса.

Исследуя влияние модификаторов, используемых для поверхностной обработки ПКА волокон, на термические свойства (рисунок 31), можно сделать вывод о том, что обработка волокон силиконовым каучуком значительно повысила их термостойкость, обеспечив разложение волокна при температуре выше, чем у других модификаторов, за счет низкой скорости разложения. Кроме того, волокна, обработанные силиконовым каучуком, становятся более устойчивым к процессу пиролиза.

Количество карбонизованного остатка сохраняется при разложении волокна и составляет 16,25 %.

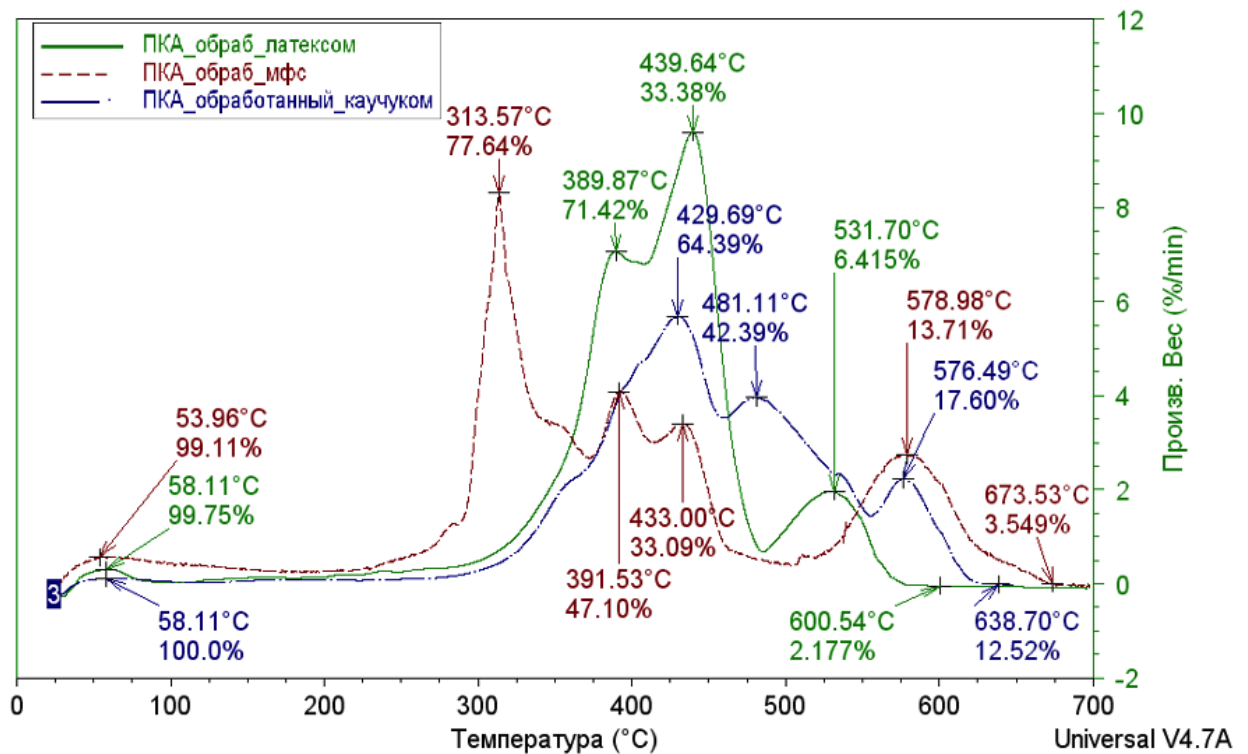


Рисунок 30 – Кривые ДТГ модифицированных ПКА волокон терморезистивными смолами

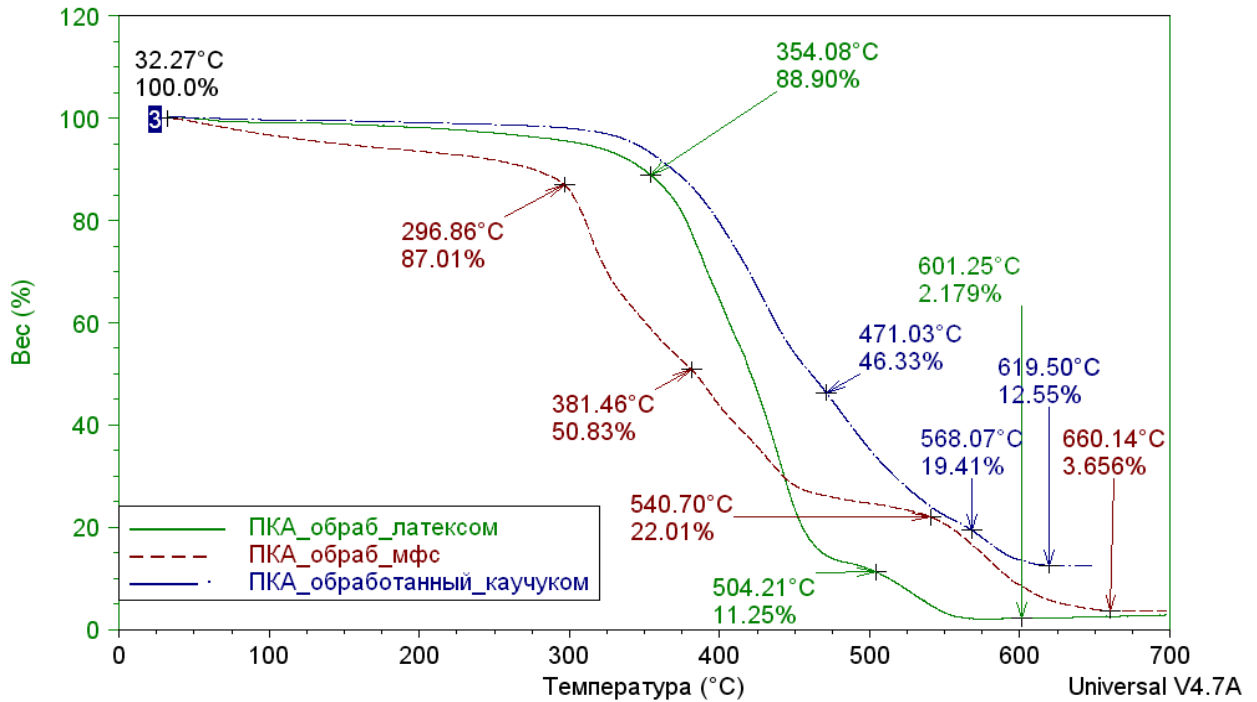


Рисунок 31 – Кривые ТГ модифицированных ПКА волокон термореактивными смолами

Термическое разложение модифицированных ПКА волокон после процесса предокисления начинается при температурах выше на 10 – 30 °С, чем у модифицированных волокон до предокисления.

Наибольшей скоростью разложения обладает волокно, обработанное латексом – 9,5 %/мин при температуре 434 °С. Волокна, модифицированные меламинформальдегидной смолой, до и после процесса предокисления начинают разлагаться раньше, при более низких температурах в сравнении с волокнами, обработанными другими модификаторами (рисунок 32).

Предокисленные волокна, обработанные силоксановым каучуком, за счет снижения скорости разложения и благодаря появлению пика в более низкой температурной области, оказались наиболее термостойкими – при 742 °С у них сохраняется 14 % от начальной массы, в отличие от образцов, обработанных латексом и МФ смолой (рисунок 33). Поэтому данная термореактивная смола является наиболее перспективной в дальнейшем ее использовании для поверхностной модификации поликапроамидного волокна для производства УВ.

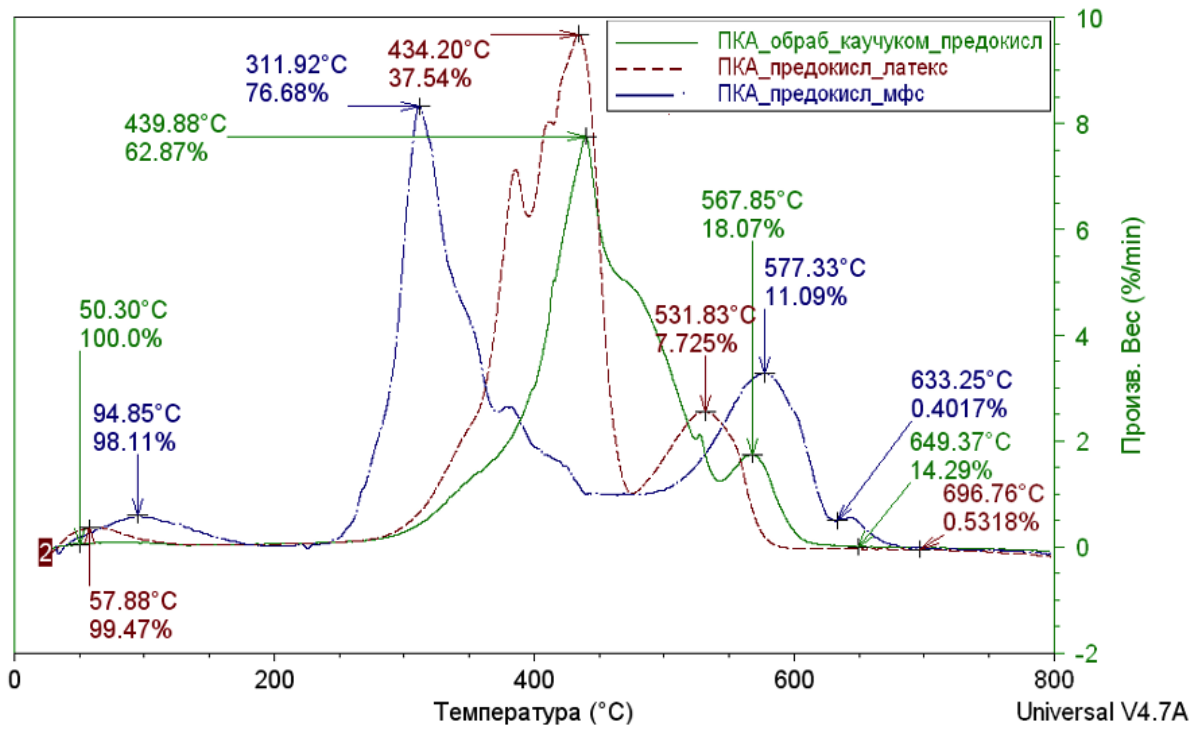


Рисунок 32 – Кривые ДТГ модифицированных ПКА волокон терморезактивными смолами после предокисления

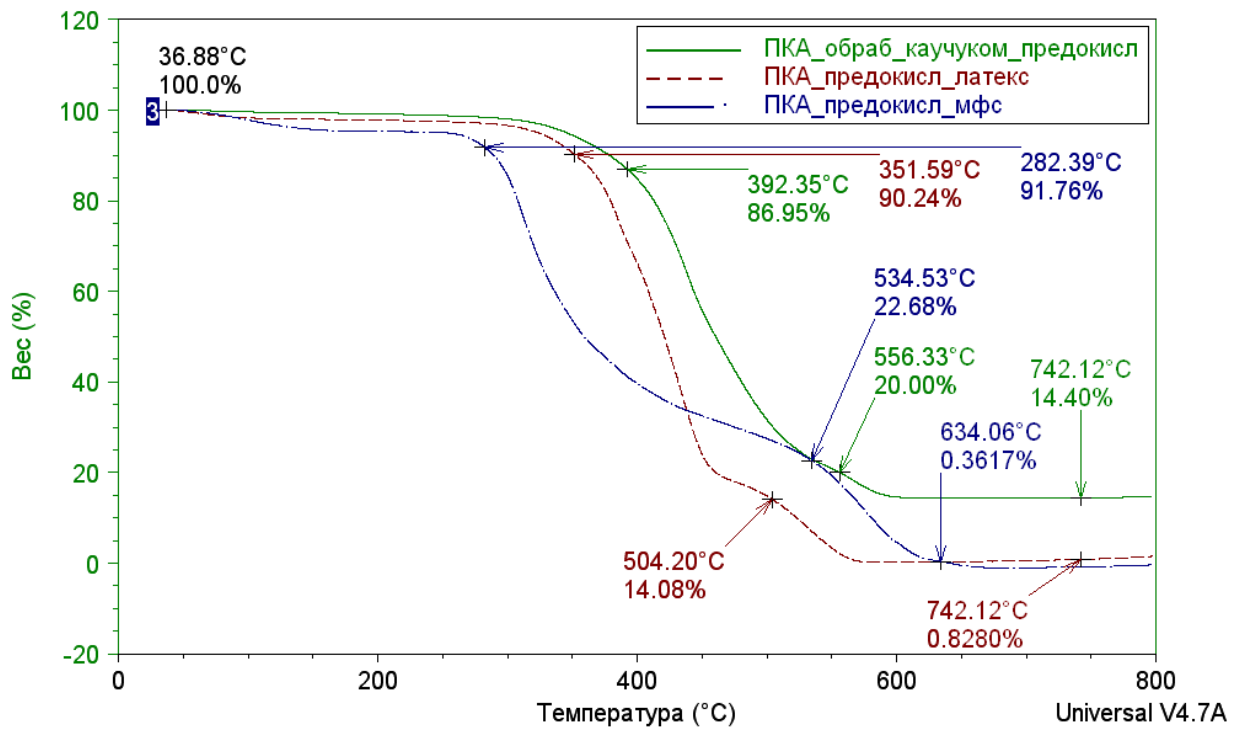


Рисунок 33 – Кривые ТГ модифицированных ПКА волокон терморезактивными смолами после предокисления

### **3.2 Исследование влияния на процесс термоокисления поверхностной модификации поликапроамидных волокон силоксановым каучуком и полифосфатом аммония**

С целью расширения представлений о закономерностях термического разложения линейных полимеров, а также для формирования рекомендаций практического характера при эксплуатации ПКА в условиях повышенных температур, проведены исследования термолиза термопластичного поликапроамидного волокна, поверхностно-модифицированного различного рода добавками: силоксановым каучуком, полифосфатом аммония и их композицией. Выбор обусловлен, с одной стороны, склонностью этих добавок ингибировать термоокислительное разложение ПКА, с другой – доступностью сырья, выпуск которого освоен в промышленном масштабе.

#### **3.2.1 Изучение влияния концентрации силоксанового каучука на термоокислительную стабилизацию поликапроамидных волокон**

При изучении закономерностей термохимических превращений поликапроамидных волокон в присутствии силоксанового каучука его содержание в растворе изменяли от 1 до 20 %. Кривые ТГ и ДТГ для полученных образцов изображены на рисунке 34.

Данные термогравиметрического анализа волокна показывают (таблица 14), что силоксановый каучук оказывает существенное влияние на пиролиз поликапроамидных волокон.

Термоокислительное разложение модифицированных ПКА волокон начинается в области более низких температур по сравнению с немодифицированным поликапроамидным волокном и в интервале 300 – 450°C характеризуется большей потерей массы. С повышением температуры интенсивность разложения падает, а выше 450°C проявляется эффект структурирования полимера, который выражается в большем сохранении массы волокнами. Полученные данные указывают на стабилизирующее действие добавок при термическом разложении поликапроамида, которое усиливается с повышением содержания добавок до 20 % (масс.).

Таблица 14 – Влияние концентрации силоксанового каучука на процесс термоокисления модифицированного поликапроамидного волокна

Образец	Температура начала разложения, °С	Температура максимальной скорости разложения, °С	Максимальная скорость разложения, %/мин	КО (%) при t, °С					
				300	400	450	500	600	700
исходный	375	467	41	100	95	70	7	0	0
1*	350	464	42	100	95	65	10	0	0
10*	250	444	19	97	75	40	25	7	3
15*	250	447	25	95	78	40	23	8	5
20*	300	445	14	97	73	47	37	15	12
каучук		427-500	5	86	72	67	60	55	52

\* концентрация (%) силоксанового каучука в растворе

### 3.2.2 Изучение влияния концентрации полифосфата аммония на термоокислительную стабилизацию поликапроамидных волокон

При изучении закономерностей термохимических превращений поликапроамидных волокон в присутствии полифосфата аммония его содержание изменяли от 1 до 10%.

Кривые ТГ и ДТГ (рисунок 35), полученных для поликапроамидных волокон, поверхностно-модифицированных различным количеством полифосфата аммония, показывают, что температура начала разложения полимера так же как и при обработке силоксановым каучуком сдвигается в область более низких температур на 10 – 40°С.

Как видно из таблицы 15 максимальная скорость разложения снижается в присутствии полифосфата аммония. Но в то же время было отмечено, что с повышением концентрации ПФА на волокне происходит повышение максимальной скорости разложения, однако эти значения все равно ниже, чем у немодифицированного образца. Наряду с этим даже при небольшом количестве (1%) на волокне происходит существенное снижение температуры максимальной скорости разложения, что можно объяснить термостабилизирующим действием полифосфата аммония по отношению к исследуемому волокну.



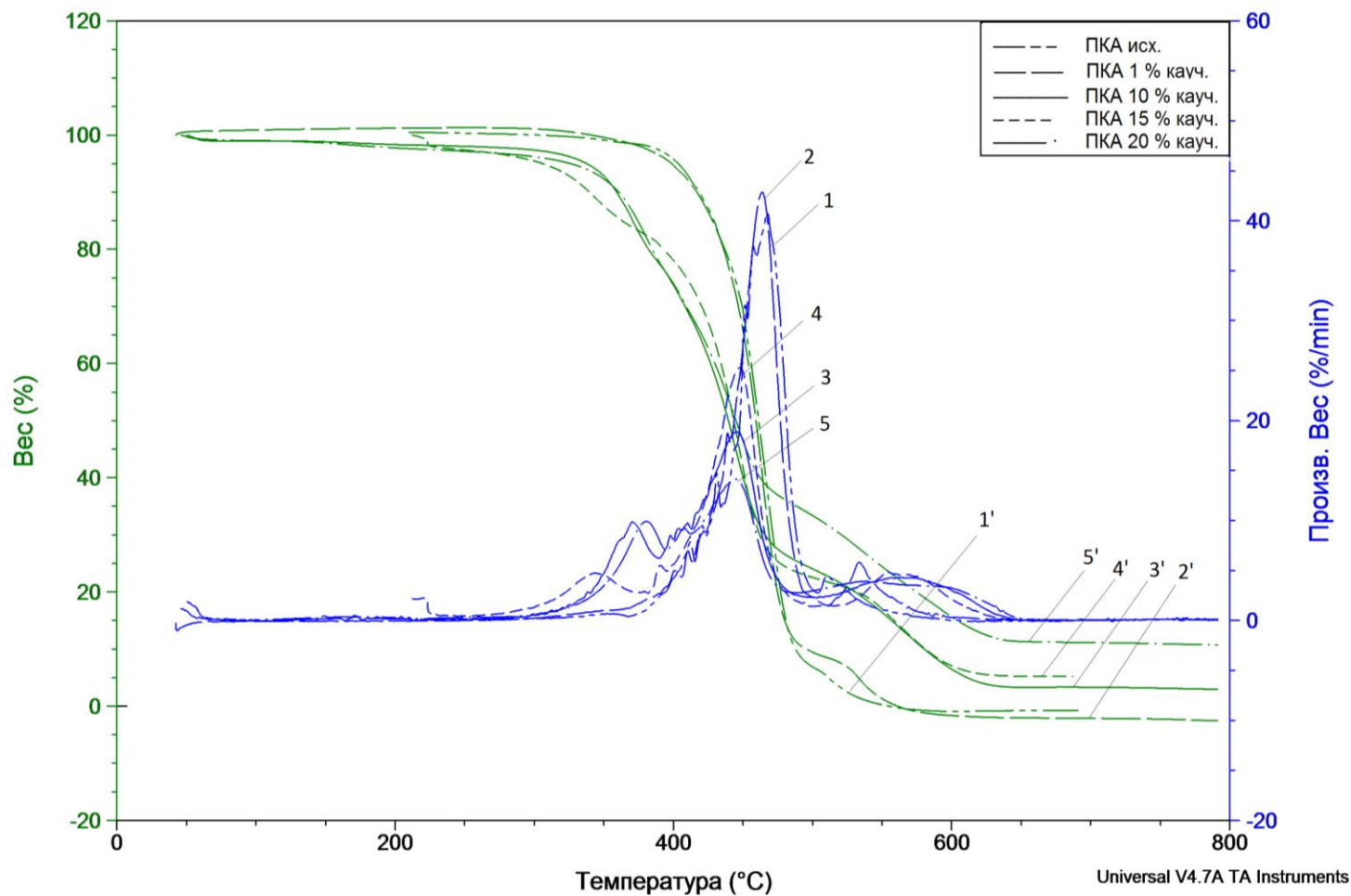


Рисунок 34 – Кривые ТГ (1', 2', 3', 4', 5') и ДТГ (1, 2, 3, 4, 5) исходного ПКА (1', 1) и обработанного 1 % (2', 2), 10 % (3', 3), 15 % (4', 4), 20 % (5', 5) растворами силоксанового каучука

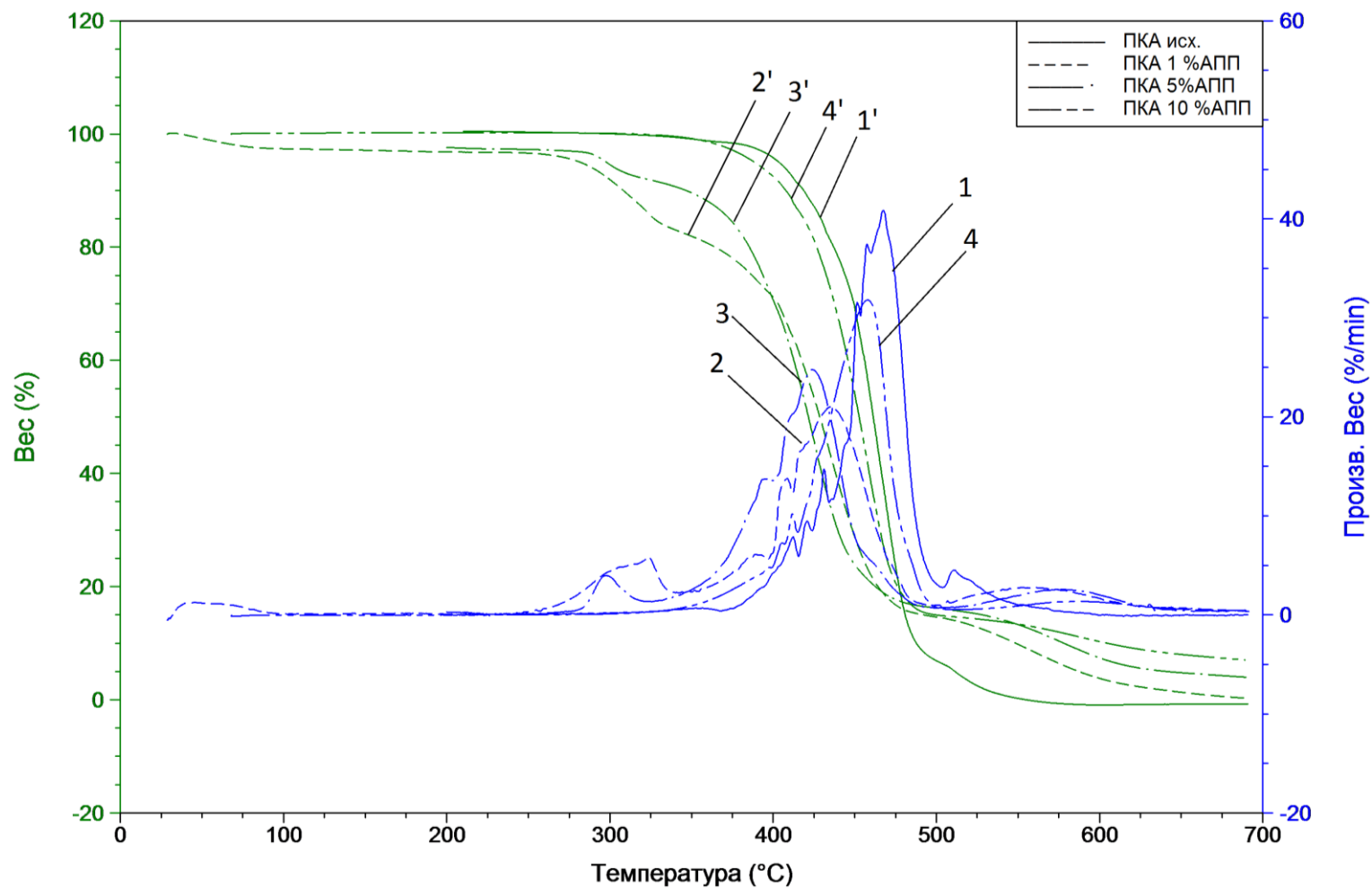


Рисунок 35 – Кривые ТГ (1', 2', 3', 4') и ДТГ (1, 2, 3, 4) исходного ПКА (1', 1) и обработанного 1 % (2', 2), 5 % (3', 3), 10 % (4', 4) растворами полифосфата аммония

Снижение температуры начала и максимальной скорости разложения способствует созданию благоприятных условий для образования предструктур более устойчивых для высокотемпературных воздействий.

Таблица 15 – Влияние концентрации полифосфата аммония на процесс термоокисления модифицированного поликапроамидного волокна

Образец	Температура начала разложения, °С	Температура максимальной скорости разложения, °С	Максимальная скорость разложения, %/мин	КО (%) при t, °С					
				300	400	450	500	600	700
исходный	375	467	41	100	95	70	7	0	0
1*	350	435	21	93	72	27	15	4	0
5*	325	423	25	95	71	24	16	7	4
10*	350	457	32	100	97	55	15	10	7
ПФА	200	645	5,5	86	75	72	68	62	42

\*концентрация (%) водных растворов полифосфата аммония

Как показывают данные анализа выхода коксового остатка, определенных из кривых ТГА, способность поликапроамидных волокон к коксообразованию в присутствии силоксанового каучука и полифосфата аммония существенно увеличивается. Так, если при 600°С величина коксового остатка для исходного волокна составляет от 7 до 15 % для силоксанового каучука и от 4 до 10 % для полифосфата аммония, то без присутствия добавок при данной температуре волокно полностью сгорает.

Большой интерес при использовании полифосфата аммония и силоксанового каучука, как модификаторов поликапроамида, представляет выявление характера взаимного влияния этих антипиренов на термохимические превращения волокна.

### 3.2.3 Изучение взаимного влияния полифосфата аммония и силоксанового каучука на термоокислительную стабилизацию поликапроамидных волокон

Обработку поликапроамидного волокна осуществляли в 5 % растворе полифосфата аммония и в 15 % растворе силоксанового каучука. Причем модификацию проводили в двух вариантах: первый – сначала пропитывали силоксановым каучуком, затем ПФА, второй – сначала полифосфатом аммония, а затем силоксановым каучуком. Это необходимо для оценки влияния порядка обработки на поведение кривых ТГ и ДТГ модифицированного ПКА волокна. В том числе, каждая обработка обязательно включала: пропитку, отжим и сушку и только после завершения всех этапов, наносился второй состав.

Полученные в ходе эксперимента кривые ТГ и ДТГ для сравнения были совмещены на одном графике с термогравиметрическими кривыми необработанного поликапроамида, а также модифицированного 5 % полифосфатом аммония и 15 % силоксановым каучуком. Результаты анализа представлены на рисунке 38 и в таблице 16.

Таблица 16 – Влияние порядка обработки поликапроамидного волокна полифосфатом аммония и силоксановым каучуком на процесс термоокисления

Образец	Температура начала разложения, °С	Температура максимальной скорости разложения, °С	Максимальная скорость разложения, %/мин	КО (%) при t, °С					
				300	400	450	500	600	700
исходный	375	467	41	100	95	70	7	0	0
5% ПФА	325	423	25	95	71	24	16	7	4
15% каучук	250	447	25	95	78	40	23	8	5
5% ПФА / 15% каучук	275	434	24	96	82	36	20	10	5
15% каучук / 5% ПФА	275	443	18	97	72	40	27	8	6

Как видно из рисунка 36 добавление антипиренов в два раза снижает скорость деструкции ПКА (с 40 %/мин она снижается до 20 %/мин). До этого

нами уже обсуждались результаты, полученные для полифосфата аммония и для силоксанового каучука. Однако если рассмотреть более детально кривые ТГ и ДТГ при совместном нанесении этих антипиренов можно проследить разницу в механизме деструкции (рисунок 37). Видно, что при нанесении в порядке каучук – ПФА прослеживается два максимума при 350 °С и при 450 °С, однако при нанесении в порядке ПФА – каучук первого пика не наблюдается. В том числе снижается на 5 %/мин скорость разложения ПКА волокна при обработке каучук – полифосфат аммония. Конечный выход, как для первого, так и для второго варианта обработки практически не отличается и составляет около 6 %.

Однако за счет снижения скорости разложения и благодаря появлению пика в более низкой температурной области, возможно направить процесс в сторону образования более глубоких структурных превращений волокна, в последствии в результате чего коксовый остаток может быть увеличен.

Установлено положительное влияние силоксанового каучука и полифосфата аммония на процессы структурных и химических превращений поликапроамида при термолизе в окислительной среде, выраженное в увеличении термостойкости ПКА волокна. Однако совмещение модификаторов практически не влияет на конечный выход и составляет около 5 – 6 %, что аналогично использованию одностадийной обработки силоксановым каучуком. Поэтому данная терморреактивная смола является наиболее перспективной в дальнейшем ее использовании для модификации поликапроамидного волокна при производстве углеродных волокон.

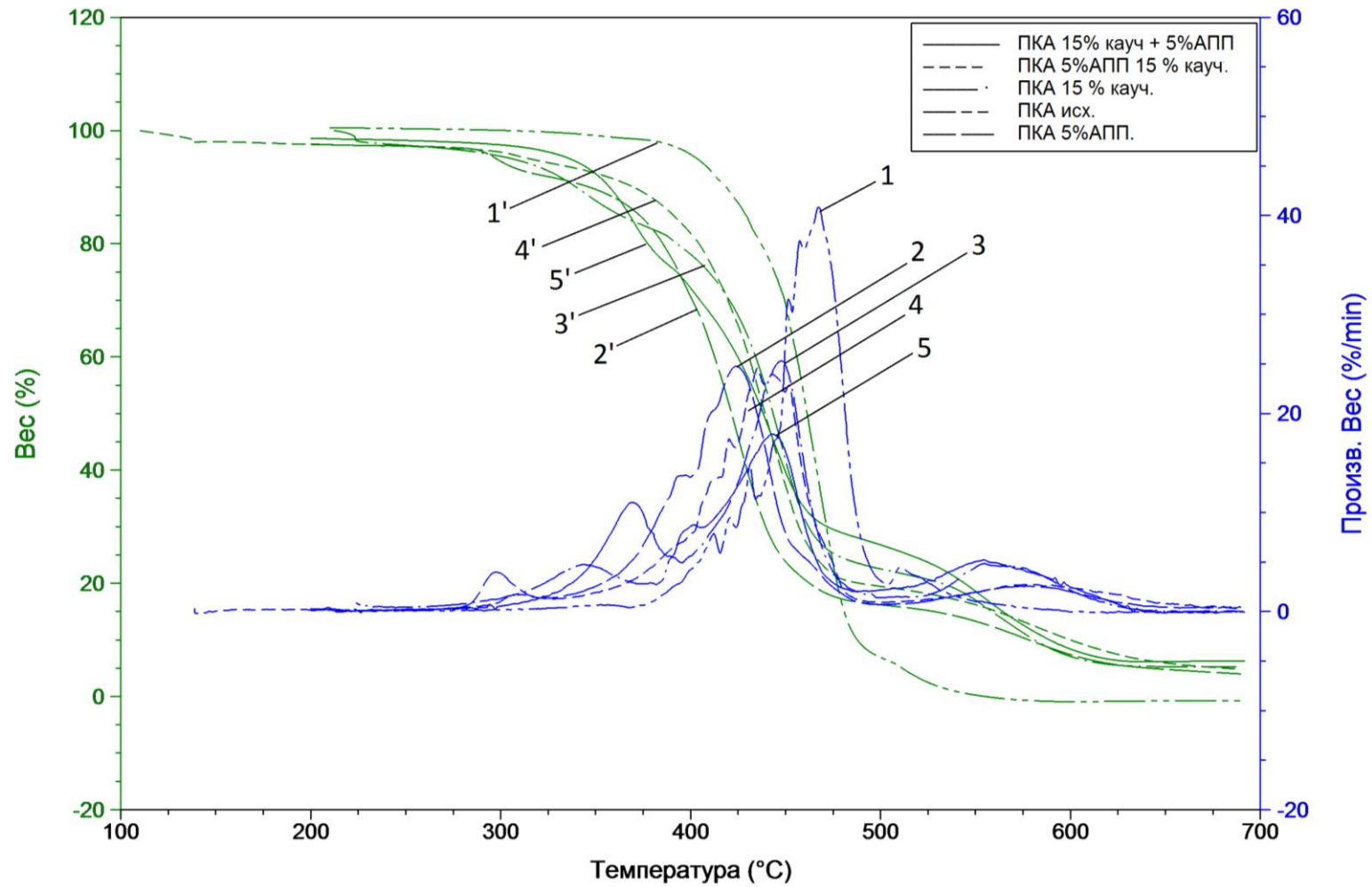


Рисунок 36 – Кривые ТГ (1', 2', 3', 4', 5') и ДТГ (1, 2, 3, 4, 5) исходного ПКА (1', 1), обработанного 5 % раствором ПФА (2', 2), 15 % раствором силоксанового каучука (3', 3), композицией ПФА-каучук (4', 4) и каучук-ПФА (5', 5)

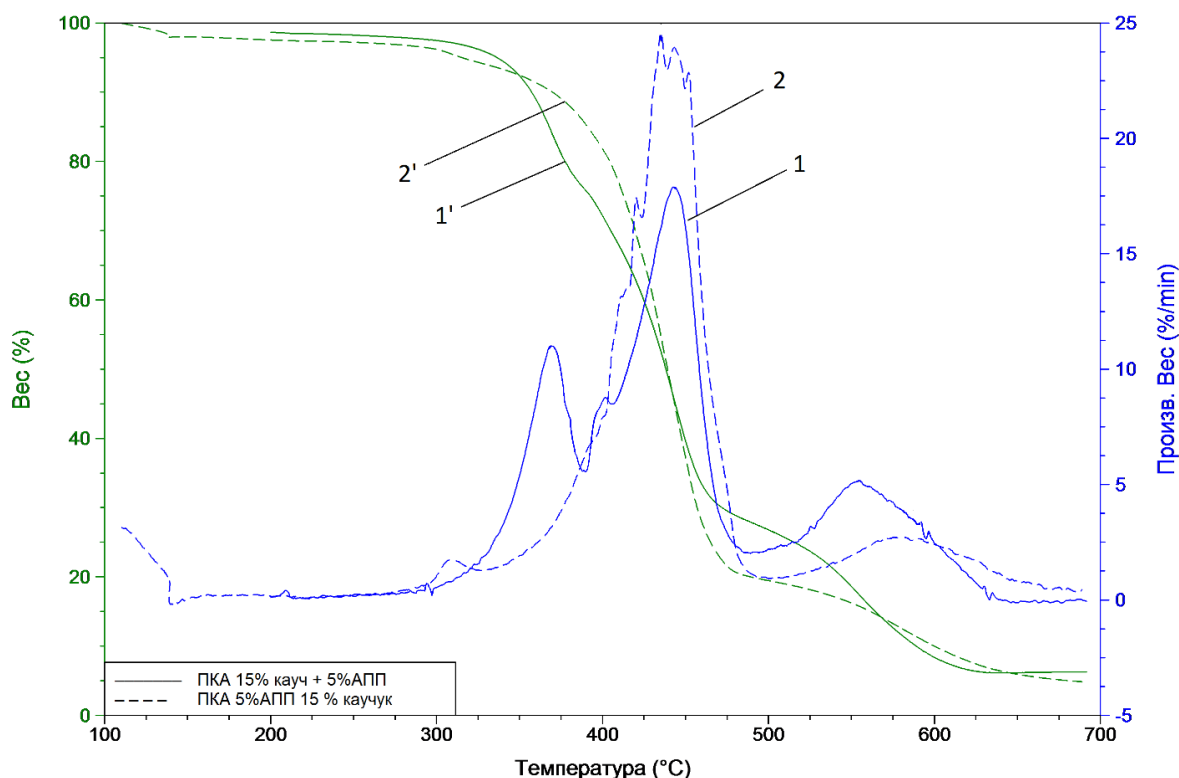


Рисунок 37 – Кривые ТГ (1', 2') и ДТГ (1, 2) поликапроамидного волокна, обработанного в порядке каучук - ПФА (1', 1) и ПФА - каучук (2', 2)

### 3.2.4 Исследование морфологии модифицированных силоксановым каучуком поликапроамидных волокон

Для исследования морфологии ПКА волокон, подвергнутых высокотемпературной обработке, был проведен анализ топографических изображений, полученных с помощью метода атомно-силовой микроскопии. Для исследования были выбраны образцы ПКА исходного, поверхностно-модифицированного 10 % силоксановым каучуком, предокисленного (до 230 °С) и после высокотемпературной обработки в среде азота (до 500 °С). Сканировали квадратные области со стороной 5 – 10 мкм.

Анализ топографических изображений, сделанных методом атомно-силовой микроскопии, показывает, что исходное поликапроамидное волокно имеет относительно гладкую поверхность с небольшими неровностями на поверхности (рисунок

38 а, б). После обработки волокна силиконовым каучуком (рисунок 39, а, б) наблюдается «выравнивание» поверхности. Однако после термоокисления (рисунок 40 а, б) модифицированные поликапроамидные волокна претерпевают изменения. На поверхности начинают появляться неровности и трещины. Высокотемпературная обработка (рисунок 41 а, б), в свою очередь, способствует формированию пористой структуры поверхности волокна, что хорошо прослеживается на рисунке.

Видно, что высота микрорельефа волокна во многом зависит от температурного воздействия. Исходное ПКА волокно имеет высоту 0,6 мкм, что аналогично и для обработанного силиконовым каучуком, а при термоокислении (температура до 300°C) за счет образования трещин и неровностей происходит увеличение высоты до 1,2 мкм, что еще более показательно при высокотемпературной обработке (температура до 900°C).

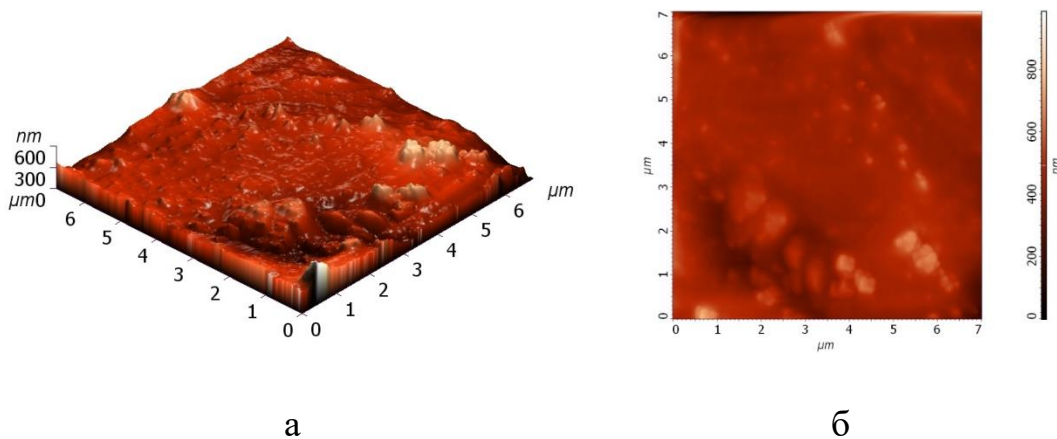


Рисунок 38 – 3D (а) и 2D (б) изображение микрорельефа исходного ПКА волокна

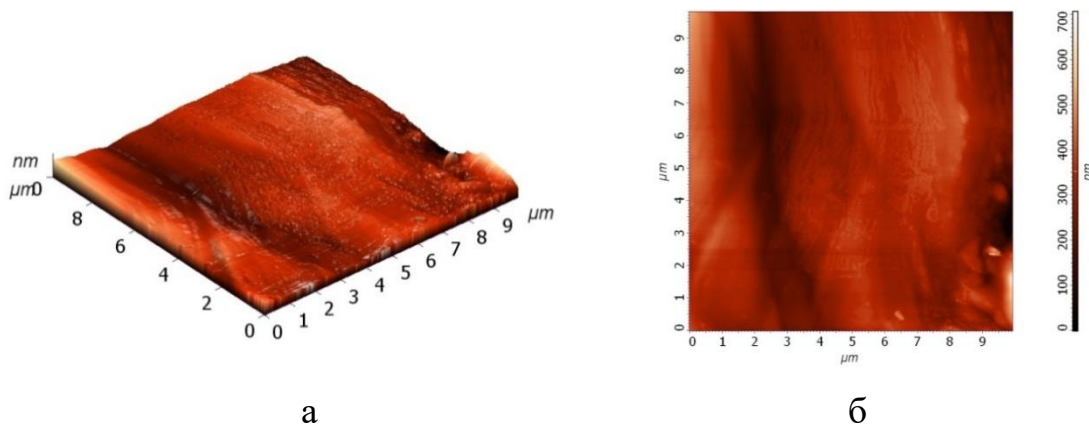


Рисунок 39 – 3D (а) и 2D (б) изображение микрорельефа модифицированного силиконовым каучуком ПКА волокна



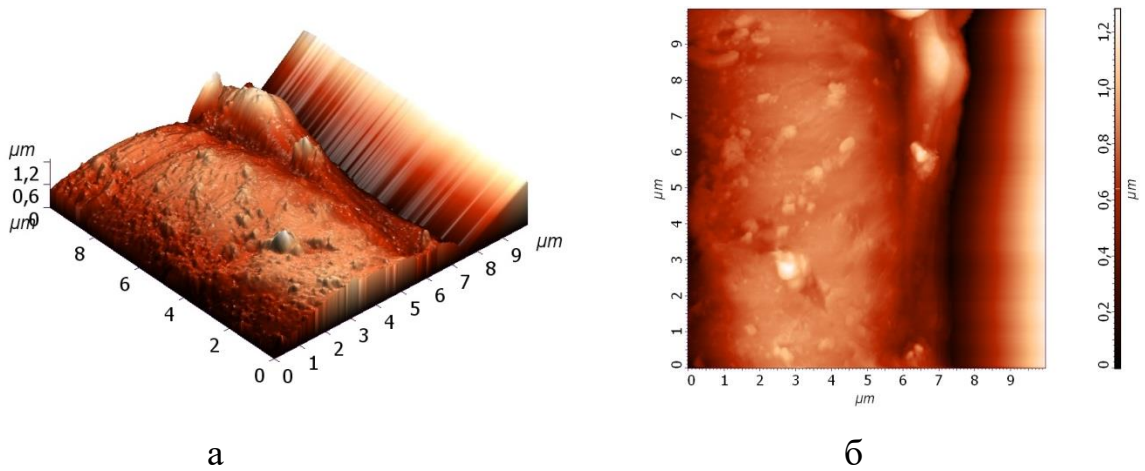


Рисунок 40 – 3D (а) и 2D (б) изображение микрорельефа модифицированного ПКА волокна после предокисления

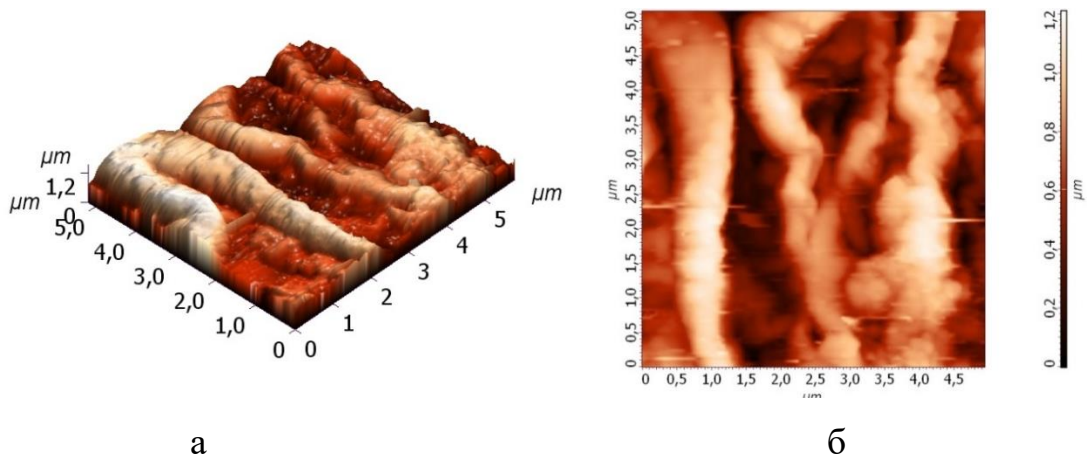


Рисунок 41 – 3D (а) и 2D (б) изображение микрорельефа модифицированного ПКА волокна после высокотемпературной обработки

Предполагается, что после высокотемпературной обработки стабилизированных поверхностно-модифицированных поликапроамидных волокон, они могут быть использованы для сорбции в связи с образованием на поверхности системы пор.

### 3.2.5 Изучение структуры предокисленных и карбонизованных модифицированных силоксановым каучуком поликапроамидных волокон

С целью выявления структурных и химических превращений были исследованы ИК-спектры исходного, модифицированного, предокисленного и карбонизованного ПКА волокна (рисунок 42).

В ИК-спектрах модифицированного ПКА волокна (таблица 17) по сравнению с исходным за счет наложения спектров силоксанового каучука снижается интенсивность полос частотой  $3295\text{ см}^{-1}$ , характерные для групп  $\text{-NH-}$ ,  $\nu = 2937\text{ см}^{-1}$  и  $2865\text{ см}^{-1}$ , характерных для  $\text{-CH}_2\text{-}$  и  $\text{-CH-}$  групп,  $\nu = 1633\text{ см}^{-1}$ , характерных для групп  $\text{-C=O}$ .

Появляются новые полосы поглощения при  $\nu = 1258\text{ см}^{-1}$ ,  $1082\text{ см}^{-1}$ ,  $1012\text{ см}^{-1}$ , характеризующие группы  $\text{-SiO-}$  и  $\text{-SiOSi-}$ , а также интенсивная полоса поглощения при  $\nu = 792\text{ см}^{-1}$ , характеризующая группы  $\text{-SiCH}_3$ . При частоте  $1258\text{ см}^{-1}$  отмечено наличие деформационных симметричных колебаний связи  $\text{-SiCH}_3$  [132]. В литературе [133] указано, что присутствие такой связи приводит к устойчивости полимеров к термоокислению. В том числе предполагается образование водородных связей между группами  $\text{-NH-}$  поликапроамидного волокна и кислородом силоксана, которая оказывается более выгодной, чем связь между группами  $\text{-NH-}$  и  $\text{-C=O}$  двух соседних молекул капрона. Образование водородных связей приводит к смещению полос поглощения в ИК-спектре модифицированного образца и устранению плавкости поликапроамидного волокна [134]. Полученные результаты указывают на перестройку структуры волокна и образование новых связей на стадии предварительной стабилизации, способствующих формированию графитоподобной структуры.

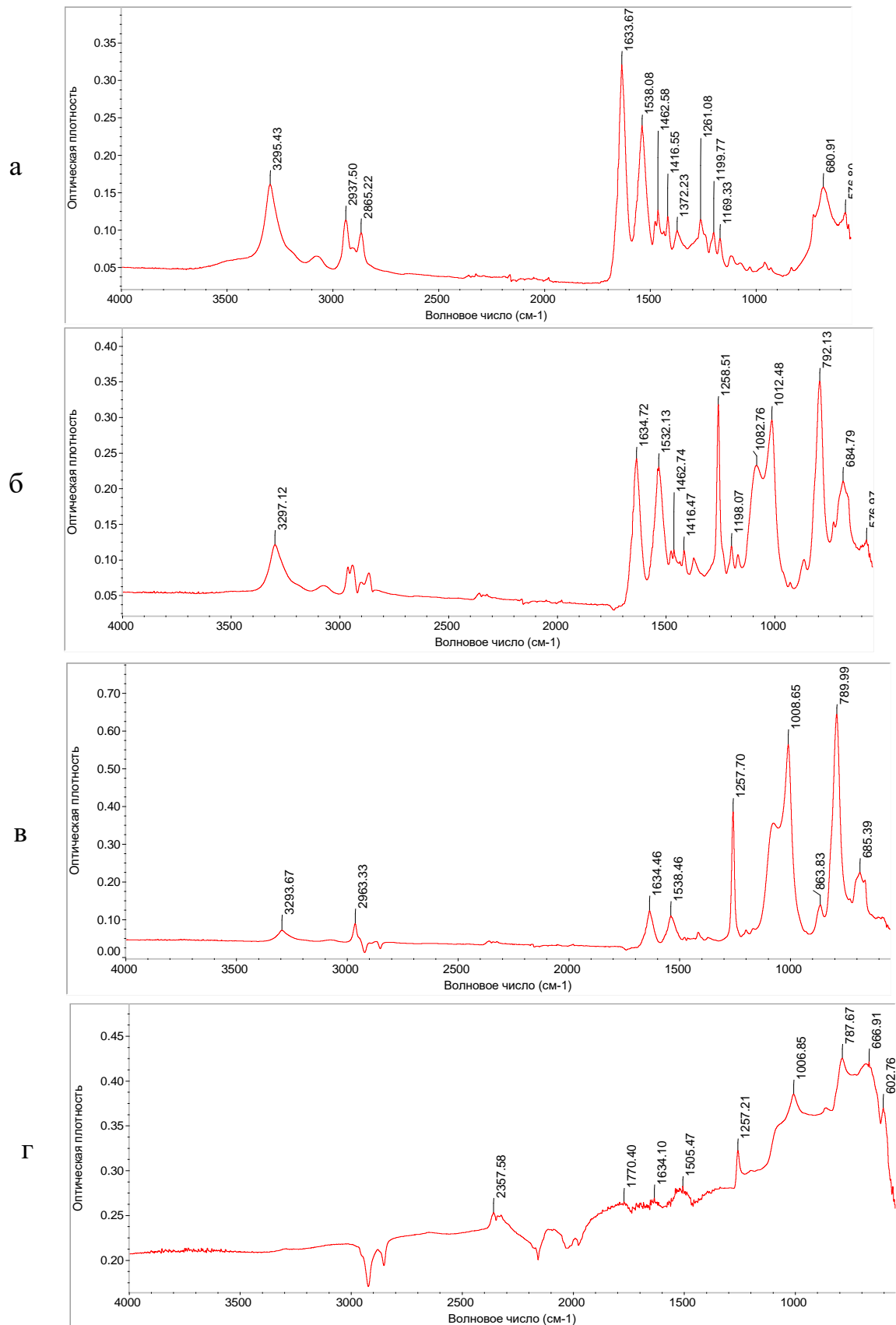


Рисунок 42 – ИК-спектры ПКА волокна: а – исходное; б – модифицированное силиконовым каучуком; в – модифицированное силиконовым каучуком и предокисленное; г - модифицированное силиконовым каучуком и карбонизованное

Таблица 17 – ИК-спектр модифицированного поликапроамидного волокна

Группировка атомов	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Примечание
-NH-	3295	снижается интенсивность полос по сравнению с исходным образцом ПКА
-CH <sub>2</sub> - и -CH-	2937 и 2865	
-C=O	1633	
-SiO- и -SiOSi-	1258, 1082, 1012	новые полосы поглощения
деформационные симметричные колебания связи -SiCH <sub>3</sub>	1258	присутствие такой связи приводит к устойчивости полимеров к термоокислению
-SiCH <sub>3</sub>	792	новые полосы поглощения

Согласно данным ИК-спектроскопии у карбонизованных ПКА волокон (таблица 18) отмечено наличие плоскостных валентных колебаний -C=C- ароматических соединений (1634 см<sup>-1</sup>, 1505 см<sup>-1</sup>), полосы поглощения карбонильных групп -C=O (1770 см<sup>-1</sup>), наличие ароматических структур -CH<sub>2</sub>- (2357 см<sup>-1</sup>), которые указывают на формирование графитоподобной структуры. В том числе на спектре наблюдаются уширенные полосы вторичного амида (667 см<sup>-1</sup>, 603 см<sup>-1</sup>) и групп силоксана (1257 см<sup>-1</sup>, 1007 см<sup>-1</sup>, 788 см<sup>-1</sup>), что может свидетельствовать об образовании водородной связи между этими группами. Наличие простых эфирных связей -C-O-C- (1257 см<sup>-1</sup>) в предокисленных и карбонизованных образцах может свидетельствовать об образовании сшивок, что также подтверждено нерастворимостью полученных волокон в 4,47 М HCl.

Таблица 18 – ИК-спектр карбонизованного поликапроамидного волокна

Группировка атомов	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Примечание
плоскостные валентные колебания -C=C- ароматических соединений	1634, 1505	указывают на формирование графитоподобной структуры
-C=O	1770	
ароматические структуры -CH <sub>2</sub> -	2357	
уширенные полосы вторичного амида	667, 603	может свидетельствовать об образовании водородной связи между этими группами
уширенные полосы групп силоксана	1257, 1007, 788	
простые эфирные связи -C-O-C-	1257	может свидетельствовать об образовании сшивок

### 3.2.6 Исследование элементного состава предокисленных и карбонизованных модифицированных силоксановым каучуком поликапроамидных волокон

Стабилизацию модифицированных поликапроамидных волокон подтверждает факт того, что после карбонизации в инертной среде при конечной температуре 900 °С достигнут выход волокноподобного продукта в 16 %. Элементный анализ образцов представлен в таблице 19. Высокое содержание кислорода в элементном составе карбонизованного образца, вероятно, может быть связано с образованием SiO<sub>2</sub> при деструкции силоксанового каучука.

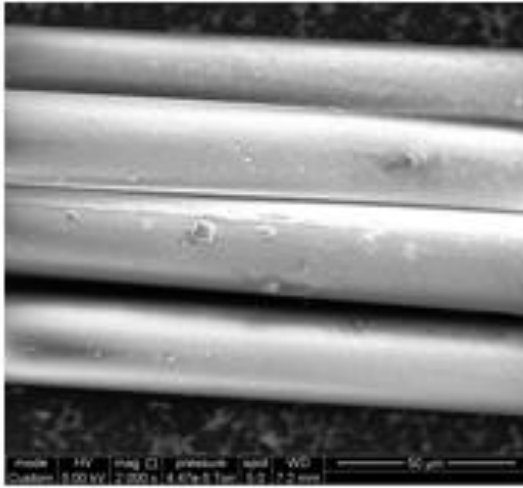
Таблица 19 – Элементный анализ образцов ПКА (масс. %)

	Исходный	Модифицированный силоксановым каучу- ком	Предокисленный	Карбонизован- ный
C	67	54	59	49
N	16	4	8	4
O	17	26	21	30
Si		15	11	15
Примеси		1	1	2

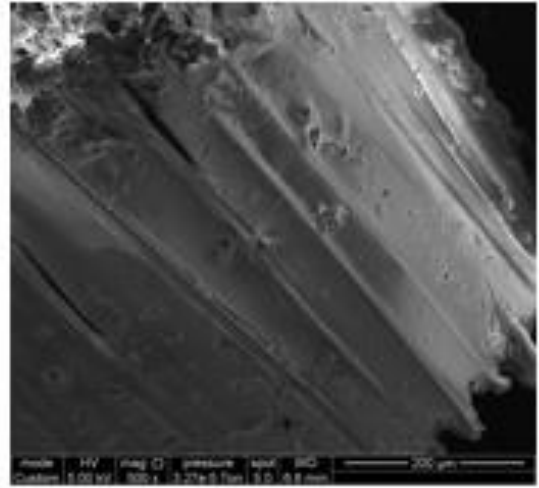
Сохранение волокнистой структуры после карбонизации подтверждается снимками сканирующего электронного микроскопа, на котором видны элементарные нити. Дефектность филаментов обусловлена отсутствием натяжения в процессах предокисления и карбонизации (рисунок 43).

Термоокислительная стабилизация прекурсоров при получении высокопрочных углеродных волокон является сложным процессом, в котором происходят основные внутримолекулярные превращения, влияющие на физико-механические характеристики волокна.

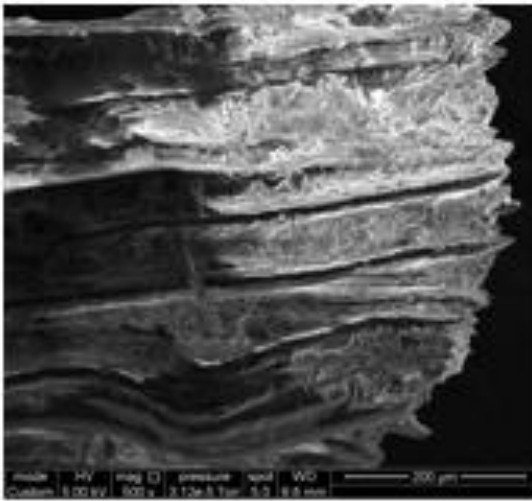
С целью подбора условий проведения термоокислительной стабилизации, необходимых и достаточных для решения поставленной задачи с требуемой точностью, использован метод математического моделирования. Для его проведения была выбрана нелинейная модель двухфакторного эксперимента.



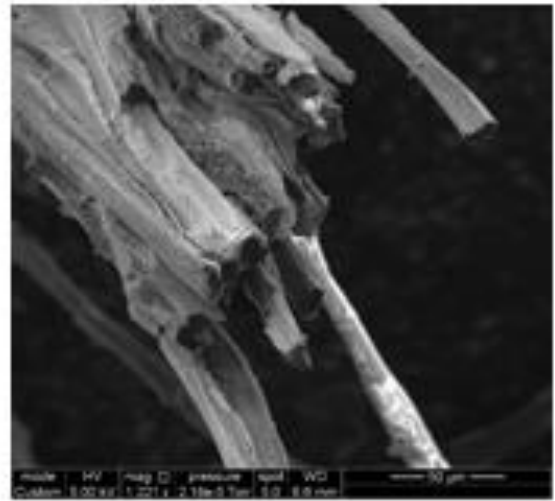
а



б



в



г

Рисунок 43 – СЭМ микрофотографии поликапроамидного волокна

а – исходное ПКА-волокно;

б – ПКА-волокно, модифицированное силоксановым каучуком;

в – предокисленное; г – карбонизованное

### 3.3 Математическое моделирование термоокислительной стабилизации модифицированных силоксановым каучуком поликапроамидных волокон

#### 3.3.1 Определение входных параметров. Плановая и рабочая матрица эксперимента

Одним из входных параметров выбранной модели является привес ( $X_1$ , %), так как показатели основных свойств волокна зависят от количества модифицирующего состава на нем.

Для эксперимента были приготовлены 5 растворов силоксанового каучука в ацетоне с концентрациями: 1, 5, 10, 15, 20 % и проведены по 3 параллельных опыта с каждой концентрацией раствора каучука, для получения более надежных результатов. Был составлен график зависимости привесов на волокне каучука от его концентраций в растворах, видно, что с увеличением концентрации силоксанового каучука растет привес на волокне (таблица 20, рисунок 44).

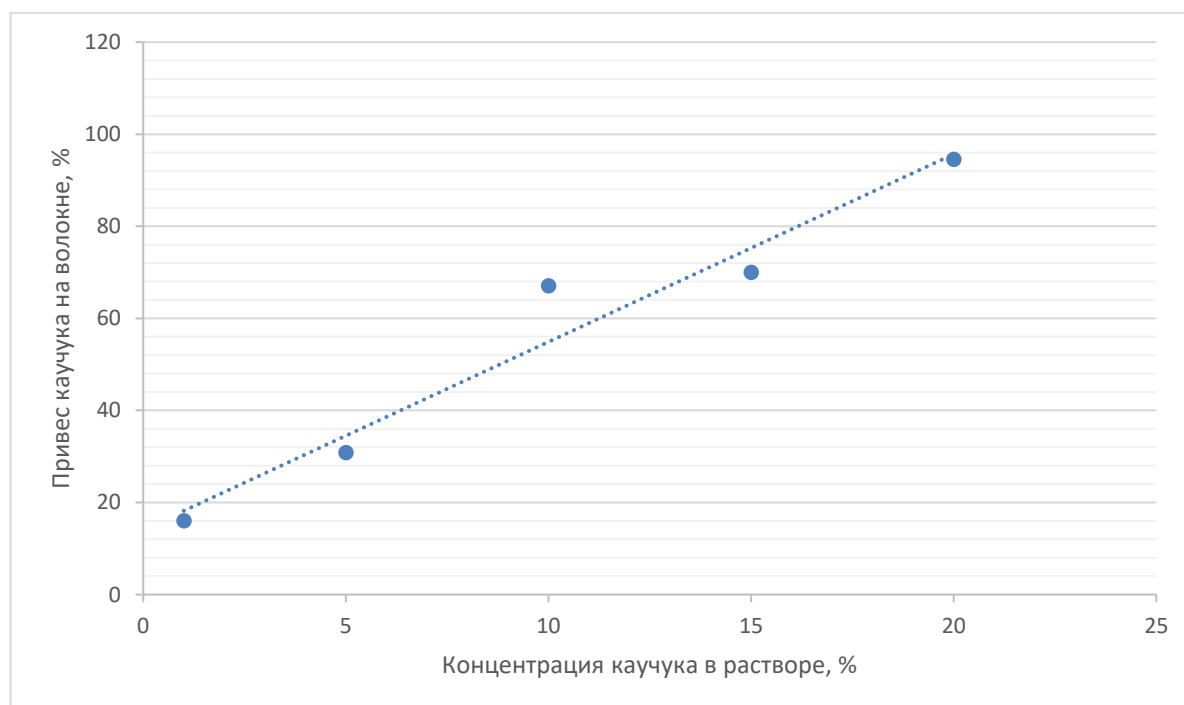


Рисунок 44 – График зависимости привеса от концентраций раствора

Таблица 20 – Привес силоксанового каучука на ПКА волокне

№ образца	Масса исходного поликапроамида $m_0$ , Г	$m_0$ ср., Г	Масса модифицированного волокна $m_1$ , Г	$m_1$ ср., Г	Количество модификатора на волокне, А		
					Г	%	
1	0,1996	0,1990	0,2302	0,2309	0,0306	0,0318	16,03
2	0,201		0,235		0,034		
3	0,1965		0,2275		0,031		
4	0,2004	0,1988	0,255	0,2602	0,0546	0,0614	30,88
5	0,1950		0,2620		0,062		
6	0,201		0,2636		0,0626		
7	0,1965	0,1971	0,302	0,3291	0,1055	0,1226	67,05
8	0,1988		0,33		0,1312		
9	0,1962		0,3272		0,131		
10	0,1976	0,1958	0,33	0,3328	0,1324	0,1370	69,96
11	0,1942		0,333		0,1388		
12	0,1957		0,3356		0,1399		
13	0,1961	0,1967	0,3763	0,3827	0,1802	0,1861	94,56
14	0,1990		0,3920		0,193		
15	0,1950		0,38		0,185		

По данным, приведенным на графике (рисунок 44), были выбраны максимальное и минимальное значения привесов силоксанового каучука на поликапроамидной нити. Эти значения являются «звездными точками» для математической модели. Также были рассчитаны: основной уровень, шаг варьирования, нижний уровень, верхний уровень. По рассчитанным значениям установлены соответствующие концентрации растворов каучука (таблица 21).

Таблица 21 – Концентрации растворов, необходимые для получения привесов

Кодовое обозначение	Привес каучука на волокне, %	Концентрация каучука в растворе, %
-1,414	21,4	1,9
–	35,3	5,5
0	56,7	10,7
+	81,7	16,9
+1,414	92	19,5

\*шаг варьирования (Ш) расчетный 24,9 %.

Для поверхностной модификации поликапроамидного волокна были приготовлены 5 растворов силоксанового каучука в ацетоне с заданными концентрациями. С использованием этих растворов проведена поверхностная обработка ПКА



волокон и после высыхания рассчитаны привесы каучука на них. Результаты представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Привес силоксанового каучука на ПКА волокне

№ образца	Масса исходного поликапроамида $m_0$ , г	$m_0$ ср., Г	Масса модифицированного волокна $m_1$ , Г	$m_1$ ср., Г	Количество модификатора на волокне, А		
					Г	%	
1	0,1898	0,1909	0,2305	0,2317	0,0407	0,0407	21,39
2	0,1920		0,2341		0,0421		
3	0,1911		0,2305		0,0394		
4	0,198	0,1974	0,269	0,2671	0,071	0,0697	35,32
5	0,1974		0,2672		0,0698		
6	0,1978		0,2698		0,072		
7	0,1954		0,2664		0,071		
8	0,1996		0,2668		0,0672		
9	0,1962		0,2634		0,0672		
10	0,1952	0,1955	0,3124	0,3063	0,1172	0,1108	56,67
11	0,1960		0,3029		0,1069		
12	0,1960		0,3042		0,1082		
13	0,1963		0,3051		0,1088		
14	0,1960		0,3021		0,1061		
15	0,1952		0,3076		0,1124		
16	0,193		0,303		0,11		
17	0,1965		0,3059		0,1094		
18	0,1943		0,3129		0,1186		
19	0,1957		0,3112		0,1155		
20	0,1967		0,302		0,1053		
21	0,1916	0,1932	0,3514	0,3509	0,1598	0,1577	81,66
22	0,1953		0,3506		0,1553		
23	0,1948		0,3501		0,1553		
24	0,1921		0,3521		0,16		
25	0,1933		0,3512		0,1579		
26	0,1921		0,35		0,1579		
27	0,1946	0,192	0,3648	0,3684	0,1702	0,1762	91,89
28	0,1929		0,3735		0,1806		
29	0,1890		0,3669		0,1779		

Полученные опытным путём значения привесов силоксанового каучука на поликапроамидной нити совпадают с расчетными значениями, выбранными для планирования матрицы экспериментов.

### *Проведение процесса предокисления поликапроамидных модифицированных волокон*

Наиболее важной стадией при получении УВ – предокисление, на которой происходит образование предструктур. Поэтому вторым входным параметром двухфакторной нелинейной модели являются режимы обработки ( $X_2$ , ч).

Минимальную (1 час 30 минут) и максимальную (6 часов) длительность термообработки выбирали на основе литературных данных [66]. Эти значения служат звездными точками, аналогично были рассчитаны: основной уровень, шаг варьирования, нижний уровень и верхний уровень.

Распределение времени проводили пропорционально для каждого уровня. Выбор температурных интервалов (таблица 23) основывался на свойствах поликапроамидного волокна, в частности, на температуре его плавления. Термостабилизация модифицированного ПКА при температуре (180 °С – 230 °С) близкой к температуре плавления дает возможность провести внутримолекулярные превращения без существенной деструкции волокна.

Таблица 23 – Режимы термоокислительной стабилизации

Кодовое обозначение	Режимы обработки, ч	Время выдержки при заданной температуре, мин			
		180°С	200°С	210°С	230°С
-1,414	1,5	30	30	15	15
–	2,15	43	43	22	22
О	3,75	75	75	38	38
+	5,35	107	107	54	54
+1,414	6	120	120	60	60

Плановая и рабочая матрица представляет из себя собой план экспериментов в виде матрицы и служит для подбора в дальнейшем оптимальных из них режимов (таблица 24).

В качестве параметров оптимизации ( $Y_n$ ) для данной нелинейной двухфакторной модели были выбраны: усадка ( $Y_1$ ), потеря массы ( $Y_2$ ), удлинение ( $Y_3$ ), разрывная нагрузка ( $Y_4$ ) и коксовый остаток ( $Y_5$ ).

Таблица 24 – Плановая и рабочая матрица нелинейной модели второго порядка для двухфакторного эксперимента

Входные параметры	Кодовое обозначение	Привес, % (X <sub>1</sub> )	Режимы обработки, ч (X <sub>2</sub> )		
Основной уровень	О	56,7	3,75 (3ч 45мин)		
Шаг варьирования	Ш	24,9	1,6 (1ч 36мин)		
Нижний уровень	–	35,3	2,15 (2ч 9мин)		
Верхний уровень	+	81,7	5,35 (5ч 21мин)		
"Звездные" точки	-1,414 +1,414	21,4 92	1,5 (1ч 30мин) 6 (6ч)		
Номер опытов	X <sub>1</sub>		X <sub>2</sub>		
	привес, %	код	режимы обработки, ч	код	
«Ядро плана»	1	81,7	(+)	5,35	(+)
	2	35,3	(–)	5,35	(+)
	3	81,7	(+)	2,15	(–)
	4	35,3	(–)	2,15	(–)
«Звездные точки»	5	21,4	(-1,414)	3,75	(0)
	6	92	(+1,414)	3,75	(0)
	7	56,7	(0)	1,5	(-1,414)
	8	56,7	(0)	6	(+1,414)
«Центр плана»	9	56,7	(0)	3,75	(0)
	10	56,7	(0)	3,75	(0)
	11	56,7	(0)	3,75	(0)
	12	56,7	(0)	3,75	(0)
	13	56,7	(0)	3,75	(0)

### 3.3.2 Определение выходных параметров термоокисленных поликапроамидных волокон и составление уравнений регрессии

#### *Определение усадки и потери массы*

Были рассчитаны усадка и потеря массы волокна. Результаты представлены в таблице 25.

На основе полученных результатов был проведен расчет коэффициентов уравнения регрессии на ЭВМ с помощью кафедральной программы r2p2fe-exe (Приложение А и Б).

Таблица 25 – Потеря массы и усадка поликапроамидных волокон после преокисления

Номер опыта	Y <sub>1</sub> , потеря массы, %	Y <sub>2</sub> , усадка, %
1	3,4	10,5
2	3,16	15
3	7,95	30
4	5,27	40
5	2,32	20,6
6	2,1	9,37
7	6,9	40,48
8	3,05	18,18
9	3,6	26,6
10	4,45	18,75
11	3,2	12,5
12	4,2	6,6
13	2,06	6,6

По рассчитанным коэффициентам В[0] – В[5] (Приложение А) составлено полное уравнение регрессии для параметра потери массы:

$$Y_1 = 3,5020 + 0,3261X_1 - 1,5130X_2 - 0,61X_1X_2 - 0,3113X_1^2 + 1,0712X_2^2$$

Оценив значимость коэффициентов уравнения путем сравнения их с доверительными интервалами, получено сокращенное уравнение:

$$Y_1 = 3,5020 - 1,5130X_2 + 1,0712X_2^2$$

Сопоставив расчетное значение критерия Фишера с табличным, сделан вывод об адекватности модели:  $F_t 6,59 > 1,9248 F_p$  – уравнение адекватно.

Так как модель является адекватной, то по сокращенному уравнению регрессии определено влияние входного фактора на параметр оптимизации. При увеличении фактора продолжительности термоокисления ( $X_2$ ) наблюдается рост параметра потери массы ( $Y_1$ ).

Из коэффициентов В[0] – В[5] (Приложение Б) составлено полное уравнение регрессии для параметра усадки:

$$Y_2 = 14,21 - 3,7974X_1 - 9,5040X_2 + 1,3750X_1X_2 + 0,7985X_1^2 + 7,9710X_2^2$$

Оценив значимость коэффициентов уравнения путем сравнения их с доверительными интервалами, получено сокращенное уравнение:

$$Y_2 = 14,21 - 9,5040X_2$$

Сопоставив расчетное значение критерия Фишера с табличным, сделан вывод об адекватности модели:  $F_t 6,59 > 0,1235 F_p$  – уравнение адекватно.

По сокращенному уравнению регрессии сделан вывод о том, что уменьшение продолжительности термоокисления ( $X_2$ ) приводит к увеличению усадки ( $Y_2$ ) нити.

### ***Определение разрывной нагрузки и удлинения***

Определение разрывной нагрузки и удлинение проводилось на разрывной машине маятникового типа ИР 5061 – 0,05 при наличии утяжелителя в 30 Н. Результаты испытаний представлены в таблице 26. На основе данных результатов также проведен расчет коэффициентов уравнения регрессии на ЭВМ с помощью кафедральной программы r2p2fe.exe (Приложение В и Г).

Из коэффициентов В[0] – В[5] (Приложение В) составлено полное уравнение регрессии для параметра удлинение:

$$Y_3 = 2,18 - 0,1117X_1 - 0,1205X_2 - 0,2850X_1X_2 + 0,0898X_1^2 + 0,3023X_2^2$$

Оценив значимость коэффициентов уравнения путем сравнения их с доверительными интервалами, получено сокращенное уравнение:

$$Y_3 = 2,18 - 0,2850X_1X_2 + 0,3023X_2^2$$

Сопоставив расчетное значение критерия Фишера с табличным, сделан вывод об адекватности модели:  $F_t 6,59 > 4,8142 F_p$  – уравнение адекватно.

С помощью сокращенного уравнения регрессии выявлено, что удлинение ( $Y_3$ ) нити в результате термического воздействия также зависит от продолжительности ( $X_2$ ), при увеличении этого фактора наблюдается рост параметра.

Из коэффициентов В[0] – В[5] (Приложение Г) составлено полное уравнение регрессии для параметра разрывной нагрузки:

$$Y_4 = 8,92 + 1,5521X_1 - 0,1964X_2 - 0,2975X_1X_2 + 0,1785X_1^2 - 0,1515X_2^2$$

Оценив значимость коэффициентов уравнения путем сравнения их с доверительными интервалами, получено сокращенное уравнение:

$$Y_4 = 8,92 + 1,5521X_1$$

Таблица 26 – Результаты измерения удлинения и разрывной нагрузки

Номер опыта	Y <sub>3</sub> , удлинение,		Y <sub>4</sub> , разрывная нагрузка, Н
	%	мм	
1	2,26	11,3	10,3
2	3,1	15,5	7,55
3	3,1	15,5	10,5
4	2,8	14	6,56
5	2,25	12	7,5
6	2	10	11,55
7	2,7	13,5	9,7
8	2,4	12	8,03
9	2,2	11	6,8
10	2,2	11	8,2
11	2,2	11	9,7
12	2,4	12	9,7
13	1,9	9	10,2

Сопоставив расчетное значение критерия Фишера с табличным, сделан вывод об адекватности модели:  $F_t 6,59 > 0,3044 F_p$  – уравнение адекватно.

По сокращенному уравнению регрессии установлена зависимость разрывной нагрузки (Y<sub>4</sub>) поликапроамидного волокна от количества модификатора (X<sub>1</sub>) на ней, с увеличением которого прочность повышается.

### ***Определение карбонизованного остатка***

Исследование проводили при постепенном поднятии температуры в диапазоне от 300 до 600 °С, которые были выбраны на основании предположительной термостойкости волокон в данном промежутке (рисунок 23). Был рассчитан КО, результаты приведены в таблице 27.

На базе полученных результатов проведен расчет коэффициентов уравнения регрессии на ЭВМ с помощью кафедральной программы r2p2fe-exe (Приложение Д).

Из коэффициентов В[0] – В[5] (Приложение Д) составлено полное уравнение регрессии для параметра карбонизованный остаток:

$$Y_5 = 7,4940 + 2,2371X_1 + 0,6810X_2 + 0,0612X_1X_2 - 0,3299X_1^2 + 1,5101X_2^2.$$

Таблица 27 – Выход карбонизованного остатка после термолиза

Номер опыта	$Y_5$ , карбонизованный остаток, %
1	10,525
2	8,1
3	9,05
4	6,87
5	2,2
6	11,6
7	9,61
8	11,55
9	6,7
10	6,22
11	10,54
12	7,18
13	6,83

Оценив значимость коэффициентов уравнения путем сравнения их с доверительными интервалами, получено сокращенное уравнение:

$$Y_5 = 7,4940 + 2,2371 X_1.$$

Сопоставив расчетное значение критерия Фишера с табличным, сделан вывод об адекватности модели:  $F_t 6,59 > 1,0452 F_p$  – уравнение адекватно.

На основе сокращенного уравнения обнаружено, что с увеличением количества модификатора ( $X_1$ ) на ПКА нити, увеличивается и показатель карбонизованного остатка ( $Y_5$ ).

### 3.3.3 Оптимизация параметров процесса термоокислительной стабилизации модифицированных поликапроамидных волокон

Для поиска оптимальных условий процесса были построены графические изображения поверхностей отклика для адекватных уравнений регрессии всех выходных параметров  $Y_1 - Y_5$  в трехмерном пространстве, которые представлены на рисунках 45 – 49 соответственно.

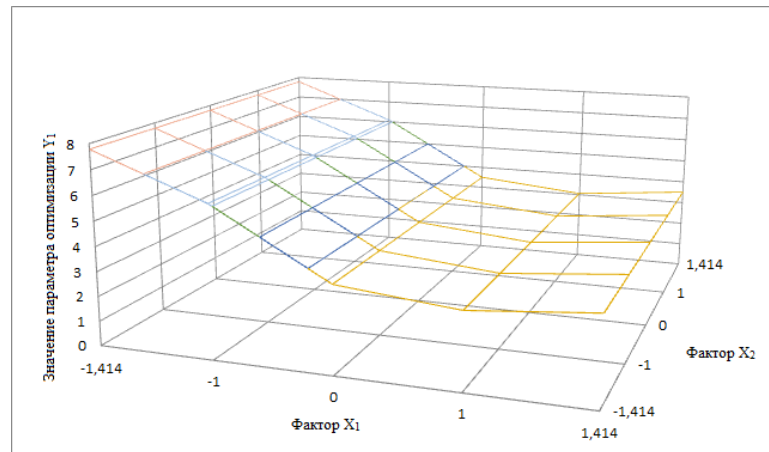


Рисунок 45 – Поверхность отклика в трехмерном пространстве для потери массы ( $Y_1$ )

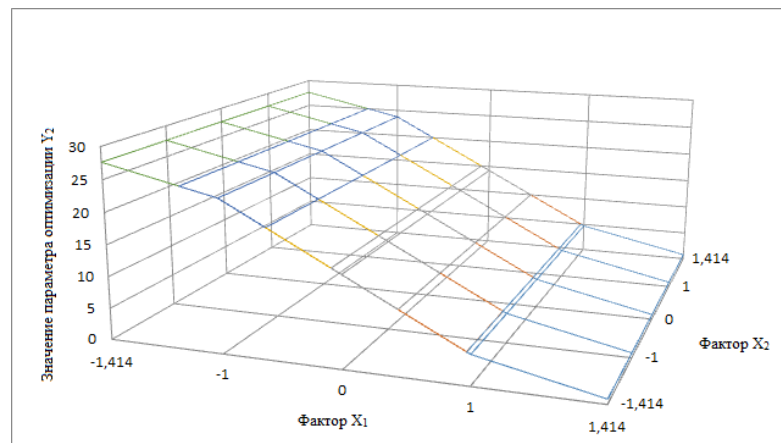


Рисунок 46 – Поверхность отклика в трехмерном пространстве для усадки ( $Y_2$ )

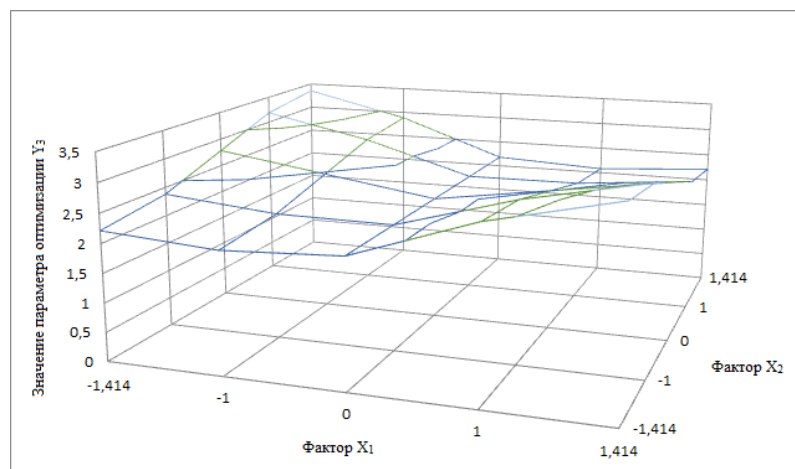


Рисунок 47 – Поверхность отклика в трехмерном пространстве для удлинения ( $Y_3$ )



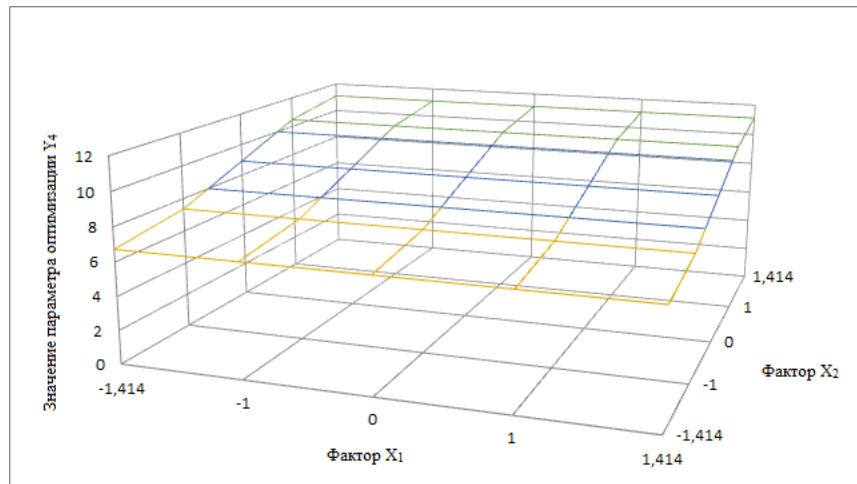


Рисунок 48 – Поверхность отклика в трехмерном пространстве для разрывной нагрузки ( $Y_4$ )

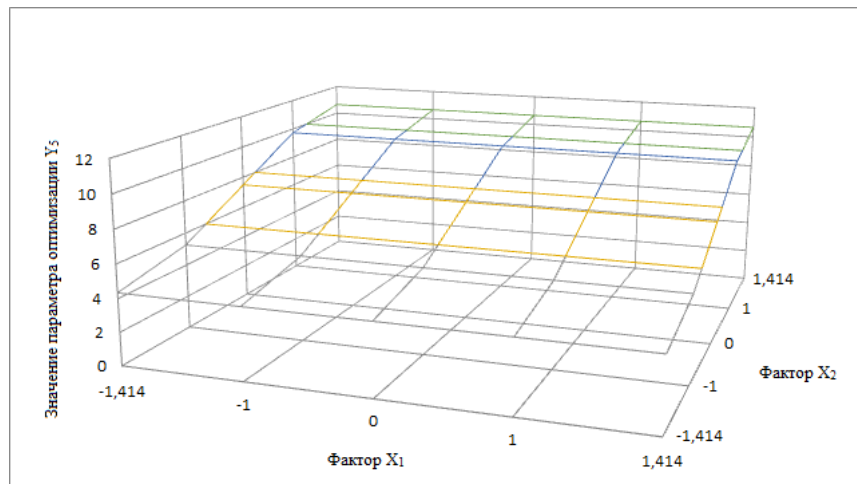


Рисунок 49 – Поверхность отклика в трехмерном пространстве для карбонизованного остатка ( $Y_5$ )

Анализ графических изображений позволил установить оптимальные значения основных параметров процесса:

привес силиконового каучука на волокне – 92 %;

время выдержки – 3,75 ч.

При данных условиях предокисленное модифицированное силиконовым каучуком ПКА волокно будет иметь следующие характеристики:

– потеря массы 3,5 %;

– усадка 14,21 %;

- удлинение 2,18 %;
- разрывная нагрузка 11,11 Н;
- карбонизованный остаток 16 %.

С учетом этих параметров технологический процесс термоокислительной стабилизации включает следующие стадии:

1. Поверхностная модификация поликапроамидной нити 19,5 %-ым раствором силоксанового каучука СКТН-А с использованием отвердителя Катализатор 18;
2. Время выдержки в установке термоокисления с постепенным повышением температуры составляет: 75 минут при температуре 180 °С, 75 минут при 200 °С, 38 минут для 210 °С и также 38 минут для 230 °С.

Для проведения указанного технологического процесса необходимо оборудование с тщательным мониторингом параметров термоокислительной стабилизации. Существующее аппаратное оформление этой стадии применимо в основном для традиционных прекурсоров УВ, однако оно не удовлетворяет требованиям для термопластичных волокон, что обуславливает необходимость разработки оборудования, сочетающего новейшие методы и средства автоматизированного контроля и управления с применением компьютерных способов обработки измеряемой информации хода технологического процесса.

### **3.4 Разработка аппаратного оформления непрерывной термоокислительной стабилизации**

Актуальность использования автоматизированных устройств с каждым годом растет, так как позволяет с помощью саморегулирующих и математических методов повысить точность системы, сделать ее самостоятельной, повышая таким образом качество готовой продукции.

Современный уровень требований, предъявляемый к выпускаемым изделиям, обуславливает необходимость разработки оборудования, сочетающего в своей структуре новейшие методы и средства автоматизированного контроля и управления с применением компьютерных способов обработки измеряемой информации хода технологического процесса.

Для этих целей было разработано и запатентовано (патент на полезную модель № 180584) устройство непрерывной термоокислительной стабилизации длиннономерных волокнистых материалов, позволяющее диверсифицировать сырье, увеличить выход продукта, а также снизить энерго- и теплотери процесса окислительной термостабилизации за счет автоматического мониторинга и регулирования ряда параметров, таких как температурный профиль в каждой термозоне, состав газовой среды, натяжение нити, существенно влияющих на качество продукции. Главным отличием разработанного устройства является то, что оно включает дополнительно камеру сушки и полимеризации модификаторов, поступающих на окислительную термостабилизацию волокна.

В нижнюю часть печи (рисунок 50) интегрирована камера сушки, снабжённая тянущими вальцами. Сушка предварительно обработанного модификатором волокна осуществляется нагретыми отходящими газами из камер термостабилизации, которые движутся в камере сушки противотоком, обеспечивая, в том числе, энергоэффективность устройства. Температура в камере сушки на входе волокнистого материала регистрируется датчиками температуры и автоматически поддерживается на уровне 150 – 180 °С. Степень готовности материала к подаче в камеры термостабилизации определяется газоанализатором, установленным в камере сушки.

Для контроля параметров технологического режима работы устройства термоокислительной стабилизации волокна была разработана схема автоматизированного управления, представленная на рисунок 51.

Контроль и управление температурным режимом осуществляется следующим образом: в каждой обогреваемой секции температура измеряется хромель-алюмелевой термопарой (тип К). Данные с датчика (КТ) передаются на аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) локального контроллера температуры, который используя ПИД-регулирование (пропорционально-интегрально-дифференцированное), обеспечивает поддержание необходимой температуры с погрешностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Два выходных канала контроллера управляют через SSR реле (твердотельное

реле) электрическим нагревателем и через релейный выход электромагнитным пневмоклапаном.

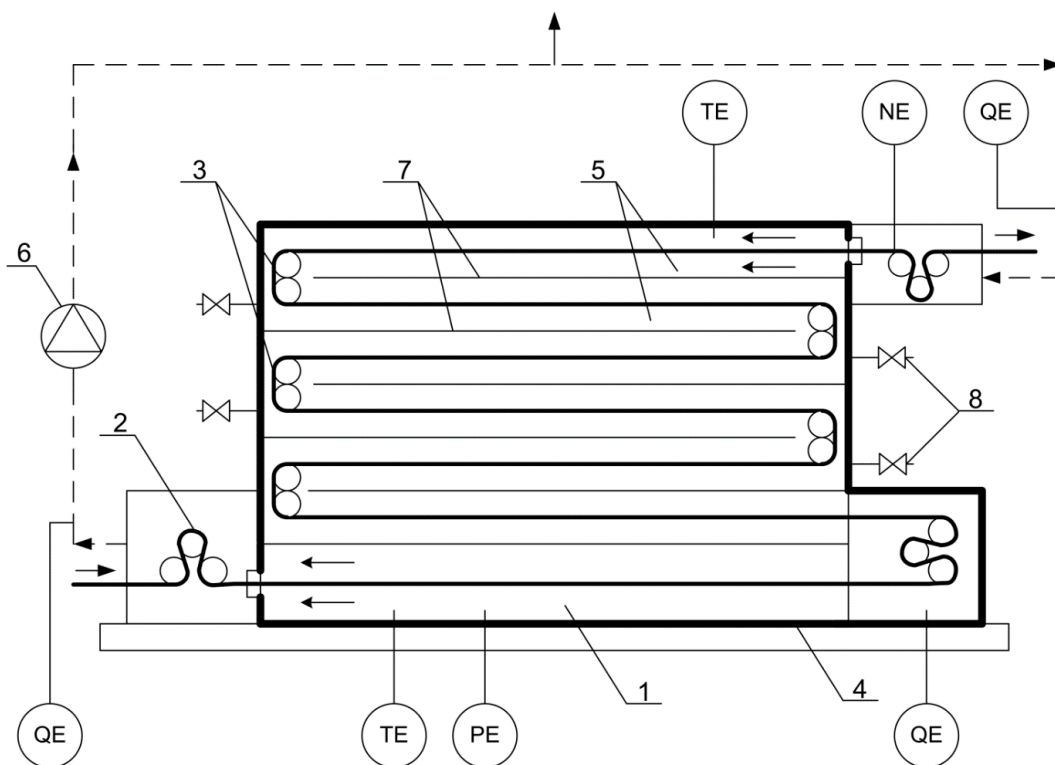


Рисунок 50 – Схема устройства непрерывной термоокислительной стабилизации длинномерных волокнистых материалов

1 – камера сушки; 2 – тянущие вальцы; 3 – направляющие вальцы; 4 – теплоизоляция; 5 – камеры термостабилизации; 6 – вентилятор; 7 – электрические нагреватели; 8 – клапаны; QE – газоанализатор; TE – датчик температуры; PE – датчик давления; NE – датчик натяжения

Для обеспечения дополнительного контроля температуры, осуществления логирования (записи) данных и дистанционного управления функциями системы, сигнал с термопары через спроектированный на микросхеме MCP3421 восьмиканальный модуль АЦП по протоколу I2C передаётся на мультиплексор (Multiplexer I2C), а оттуда на управляющий контроллер.

В качестве газоанализатора применён широкополосный датчик кислорода с аналоговым выходом (ГА). Аналоговый сигнал обрабатывается упомянутым модулем АЦП, поступает на контроллер в цифровом виде и управляет сервоприводом заслонки вентиляторов в зависимости от количества кислорода в газовой среде.

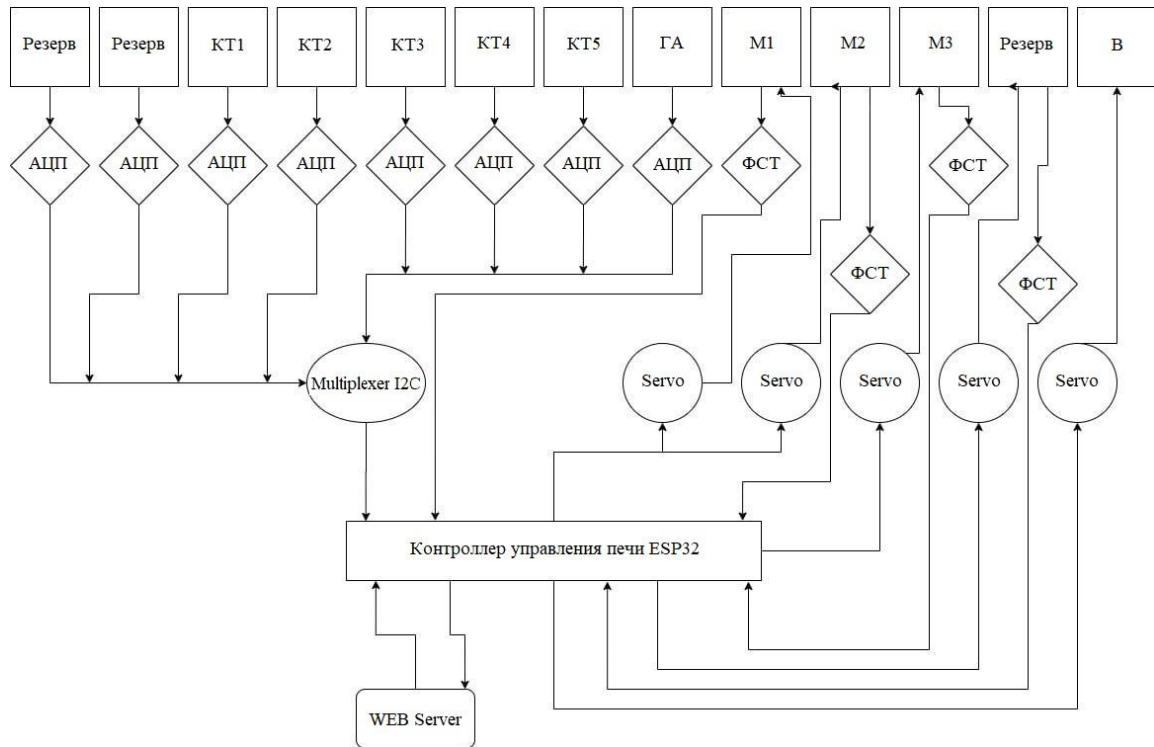


Рисунок 51 – Блок-схема автоматизированного управления, логирования данных и контроля параметров технологического процесса непрерывной термоокислительной стабилизации длинномерных волокнистых материалов

Натяжение нити обеспечено градиентом скорости трёх приводных двигателей (М) с редукторами, данные о скорости вращения которых через модуль формирования сигнала таходатчика (ФСТ), спроектированных на микросхеме MAX 9926, поступают в управляющий контроллер. На пульте управления печи предусмотрена возможность локальной регулировки скорости в режиме «НАЛАДКА». Управление возможно удалённо посредством сервоприводов (Servo), подключённых к потенциометрам регуляторов скорости двигателей.

В качестве управляющего контроллера системы применён ESP32 в виде модуля с необходимой для нормального функционирования обвязкой. Контроллер позволяет управлять системой через локальную сеть (WEB Server), формировать WEB страницу с необходимыми виджетами, поддерживает графический интер-

фейс, логирование данных и OTA-обновление (система распространения обновлений от одного устройства к другому через любой канал доступа в интернет, поддерживаемый данным устройством, например, Wi-Fi, 3G или LTE).

Система снабжена необходимым световым и звуковым оповещением выхода параметров технологического процесса за пределы уставок, а также блокировками.

В перспективе данная схема может быть использована при масштабировании печи непрерывной термоокислительной стабилизации длинномерных волокнистых материалов и использоваться в промышленных объемах.

## ВЫВОДЫ

1. Проведена поверхностная модификация поликапроамидной технической нити терморезистивными смолами (силоксановым каучуком, фторполимерным каучуком, меламинформальдегидной смолой) и антипиреном – полифосфатом аммония. Исследовано влияние поверхностной модификации на закономерности термохимических превращений в процессе термоокислительной стабилизации волокна. Выявлено, что использование силоксанового каучука оказалось целесообразным по сравнению с другими модификаторами.

2. Установлена зависимость термостойкости волокна от количества модификатора и режимов термоокислительной стабилизации. Модифицированные ПКА волокна при температурах близких к температуре плавления сохранили волокнистую структуру.

3. Анализ термогравиметрических кривых показал, что после модификации силоксановым каучуком ПКА наблюдается снижение скорости разложения с 17,52 %/мин до 5,68 %/мин, а также смещение пика максимальной скорости разложения в более низкую температурную область с 444 °С до 429 °С, за счет чего возможно направить процесс в сторону образования более глубоких структурных превращений волокна.

4. После карбонизации поверхностно-модифицированного силоксановым каучуком поликапроамидного волокна в инертной среде при конечной температуре 900 °С достигнут выход 16 % волокноподобного продукта, что подтверждается снимками сканирующего электронного микроскопа.

5. Анализ изображений поверхности модифицированных силоксановым каучуком ПКА волокон, полученных с помощью метода атомно-силовой микроскопии, показал, что высота микрорельефа волокна зависит от температурного воздействия. Высокотемпературная обработка способствует формированию пористой структуры волокна.

6. Анализ ИК-спектров показал, что после карбонизации предварительно стабилизированных модифицированных силоксановым каучуком ПКА волокон происходит увеличение содержания двойных связей и ароматических структур. Наличие простых эфирных связей в предокисленных и карбонизованных образцах может свидетельствовать об образовании сшивок. Полученные результаты указывают на перестройку структуры волокна и образование новых связей на стадии предварительной стабилизации и карбонизации, способствующих формированию графитоподобной структуры.

7. Определены оптимальные параметры процесса термоокислительной стабилизации путем анализа поверхностей отклика в трехмерном пространстве для уравнений регрессии выходных параметров.

8. Разработано устройство непрерывной термоокислительной стабилизации для длинномерных волокнистых материалов, а также схема автоматизированного управления, логирования данных и контроля параметров технологического процесса.



**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Мухамедзянова А.А. Исследование волокнообразующих свойств пеков из тяжелых смол пиролиза углеводородного сырья / А. А. Мухамедзянова, В. А. Будник, А. С. Алябьев, А. А. Хайбуллин, Р. Н. Гимаев // Вестник Башкирского университета. – 2012. – №. 4. – С. 1726 – 1730.
2. Ким С. От углеродных волокон – к нанотрубкам // The Chemical Journal. – 2009. – №. 10. – С. 60 – 61.
3. Сборщиков Г.С. Совершенствование тепловой работы печи термостабилизации при производстве углеродных волокон с целью сокращения энергозатрат: "Промышленная теплоэнергетика": автореф. дис. ... канд. хим. наук / Г. С. Сборщиков. – М., 2016. – 27 с.
4. Валинурова Э.Р. Адсорбционные свойства углеродного гидратцеллюлозного волокна / Э. Р. Валинурова, А. Д. Кадырова, Ф. Х. Кудашева // Вестник Башкирского университета. – 2008. – №. 4. – С. 907 – 910.
5. Окольникова Г.Э. Использование углеродного волокна в конструкциях ветровых электростанций / Г.Э. Окольникова, Д.А. Бронников, Н.И. Щедрин. – М.: Системные технологии. – 2018. – №. 27. – С. 60 – 63.
6. Молчанов, Б.И. Свойства углепластиков и области их применения / Б.И. Молчанов, М.М. Гудимов // ВИАМ. – 1996. – 10 с.
7. Deborah D.L. Chung, Carbon Fiber Composites / D.L. Chung Deborah// Butterworth-Heinemann, 1994. – 215 p.
8. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А. А. Конкин. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
9. Абрамов О.Н. Получение пекового углеродного волокна на основе нефтяного сырья / О.Н. Абрамов, Д.В. Сидоров, Т.Л. Апухтина, В.А. Храмкова//Химия и химическая технология. – 2015. – №. 58. – С. 86 – 89.
10. Frank E. Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties / E. Frank, F. Hermanutz, M. R. Buchmeiser // Macromolecular Materials and Engineering. – 2012. – V. 297. – №. 6. – pp. 493 – 501.

11. Михайлец Н.Р. Получение углеродного волокна на основе нефтяных пеков / Н.Р. Михайлец, С.А. Синицин, Е.А. Данилов // Сборник трудов конференции органические и гибридные наноматериалы. – 2021. – С. 161–163.
12. Ahu G.D. Carbon fibres from cellulosic precursors: a review / G.D. Ahu, A.H. Windle// Department of Materials Science and Metallurgy. – 2012. – №. 47. – pp. 4236 – 4250.
13. Han G.C. Carbon nanotube reinforced small diameter polyacrylonitrile based carbon fiber / G.C. Han, H.C. Young, L.M. Marilyn, K.Satish // Composites Science and Technology. – 2009. – №. 69. – С. 406 – 413.
14. Тимошков П.Н. Существующие и перспективные технологии получения ПАН-волокон (обзор) / П.Н. Тимошков, Д.В. Севастьянов, М.Н. Усачева, А.В. Хрульков // Труды ВИАМ, 2019. – С. 68 – 74.
15. Nunna S. Investigation of progress of reactions and evolution of radial heterogeneity in the initial stage of thermal stabilization of PAN precursor fibres / S. Nunna, M. Naebe, N. Hameed, C. Creighton, S. Naghashian, M. J. Jennings, S. Atkiss, M. Setty, B. L. Fox // Polymer Degradation and Stability. – 2016. – №. 125. – pp. 105 – 114.
16. Тупицина Е.А. Исследование процесса термостабилизации ПАН-волокон / Е.А.Тупицина, Д.И.Кривцов, И.М.Захарова – М.: МХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – С. 99 – 105.
17. Szepcsik Balázs The mechanism of thermal stabilization of polyacrylonitrille / Szepcsik Balázs, Pukánszky Béla// Thermochimica Acta, 2018. – 31 p.
18. Xiaosong, H. Fabrication and Properties of Carbon Fibers / H. Xiaosong // Materials (Basel). – 2009. – V. 2. – №. 4. – pp. 2369 – 2403.
19. Bhupender S. Gupta Polyacrylonitrile fibers / Bhupender S. Gupta, Mehdi Afshari // North Carolina State University, 2018. – pp. 545 – 593.
20. Миронов Ю. М. Оценка структурных дефектов углеродных волокон и полимерных композиционных материалов на их основе / Ю.М. Миронов, Ю. В. Храповицкая, М.О. Макеев, В.А. Нелюб, А.С. Бородулин, И.В. Чуднов, И.А. Буянов // Наука и образование. – 2011. – №. 11. – 5 с.

21. Hongzhang Chen, Lignocellulose biorefinery conversion engineering : Principles and Applications // Springer, 2015. – 510 p.
22. Park S. J. Precursors and production of carbon fibers. / S. J. Park, G.Y. Heo // Springer Series on Materials Science. – 2015. – V. 210. – 36 p.
23. Пат.2141450 РФ, МПК 6С01В31/8, В01J20/20 Способ получения углеродного сорбента / А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, А.О. Шевченко, Н.Н. Удальцова, Р.И. Ибрагимова, Н.В. Храмова, С.И. Тимошенко, О.В. Крюкова. №98114775/12; Заявлено 29.07.96; Опубл. 20.11.99 // Изобретение. 1999. №6. С. 20 – 22.
24. Варшавский В.Я. Углеродные волокна/ В.Я. Варшавский // ФГУП ПИК ВИНТИ, 2007. – 497 с.
25. Мелешко А. И. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты/ А. И. Мелешко, С. П. Половников. – М.: САЙНС-ПРЕСС, 2007. – 192 с.
26. Харченко И.М. Термохимические превращения поливинилспиртового волокна в присутствии пиролитических добавок при получении углеволоконистых сорбентов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.06 / И.М. Харченко. – М., 2006. – 16 с.
27. Крисковец М.В. Разработка и исследование углеродных волокон с низким удельным объемным электрическим сопротивлением на основе полиоксадиазола: дис. ... канд. тех. наук / М.В. Крисковец. – СПб., 2021. – 181 с.
28. Soo-Jin Park. Precursors and Manufacturing of Carbon Fibers / P. Soo-Jin // Springer Series in Materials Science, 2018. – 366 p.
29. Ruiz-Rosas R., Bediu L., Lallave M. et al // Carbon 2010. – V. 48. – 696 p.
30. Перепёлкин, К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепёлкин // Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2002. – №. 1. – С. 31 – 48.
31. Бирюков В.П. Оптимизация процесса термостабилизации при получении углеродного волокна на основе ПАН: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. / В.П. Бирюков. – М., 2002. – 300 с.
32. Отработка технологии получения углеродного волокна (УВ) из опытных образцов ПАН-прекурсора производства ФГУП «ВНИИСВ» в количестве восьми

образцов и определение их физико-механических характеристик. Научно-технический отчет. М.: ОАО «НИИГрафит», 2012.

33. Лебедева И.А. Рынок углеродных волокон: состояние и перспективы/ И.А. Лебедева, В.В. Хлебников // Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии, 2011. – №. 4. – С. 20 – 24.

34. Карасева С. Я. Химические реакции полимеров / С. Я. Карасева, В. С. Саркисова, Ю. А. Дружинина. – СамГТУ. – Самара, 2012. – 127 с.

35. Конкин А. А. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / А. А. Конкин. – М.: Химия, 1978. – 424 с.

36. Гордон Г. Я. Стабилизация синтетических полимеров / Г. Я. Гордон. – М.: Госхимиздат, 1963. – 300 с.

37. Кудрявцев Г.И. Полиамидные волокна / Г.И. Кудрявцев, М.П. Носов, А.В. Волохина – М.: Химия, 1976. – 264 с.

38. Ying Shu, Study on the Long-Term Thermal-Oxidative Aging Behavior of Polyamide 6 / Ying Shu, Lin Ye, Tao Yang // Chengdu, 2008. – pp. 945 – 947.

39. Рафиков С.Р. Высокомолекулярные соединения / С.Р. Рафиков, Р.А. Сорокина. – 1959. – т.1. – С. 549 – 557.

40. Сюй Цзи-пин, Высокомолекулярные соединения / Сюй Цзи-пин, Рафиков С.Р. – 1962. – т. 4. – №. 10 – С. 1474 – 1478.

41. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан, П.Н. Нестеренко, П.Г. Мингалев, Д. Б. Фурман. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.

42. Панова Л.Г. Разработка научных основ огнезащиты полимерных композиционных материалов / Л.Г. Панова // Вестник СГТУ. – №. 4. – 2011. – С. 147 – 151.

43. Пат.2132419 РФ, МПК 6D01F6/40 Модифицированное полиакрилонитрильное волокно / С.Е. Артеменко, Л.Г. Панова. №25047212/23; Заявлено 27.06.99; Опубл. 30.05.2000 // Изобретение. 2000. №11. С.121.

44. Пат.1806227 РФ МКИ 5D01F11/04. Способ получения модифицированного ПАН волокна / С.Е. Артеменко, В.И. Бесшапошникова, Л.Г. Панова, Т.В. Тимошина. Заявлено 22.05.91; Опубл. 30.03.93 // Изобретения. 1993. №9. С.107.

45. Бесшапошникова В. И. Исследование влияния фосфорсодержащих замедлителей горения на структуру, свойства и пиролиз ПАН волокна / В. И. Бесшапошникова. // Химия и химическая технология. – 2005. – №. 2. – С. 67 – 70.

46. Герасимова В. М. Исследование эксплуатационных свойств полимерных композитов на основе модифицированных ГЦ-волокон / В. М. Герасимова, Н. Г. Зубова. // Современная химия: Успехи и достижения: материалы I Междунар. науч. конф. – СПб.: Свое издательство, 2015. – С. 62 – 67.

47. Zhang W.X. Manufacture of Carbon fibers from polyacrylonitrile precursors treated with  $\text{CoSO}_4$  / W.X. Zhang , Y.Z.Wang // App Poly Sci, 2002. – pp. 15 – 158.

48. Ismail Karacan, Characterization of amorphous carbon fibers produced from thermally stabilized polyamide 6 fibers / Ismail Karacan, Hekime Meseli // Sagepub. – 2018. – №. 47(6). – pp. 1185 – 1211.

49. Каблов В. Ф. Получение углеродных волокон для полимерных материалов методом пиролиза модифицированных ПВС волокон / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко // Известия ВолгГТУ. – 2017. – №. 4. – С. 70 – 75.

50. Харченко И. М. Термохимические превращения поливинилспиртового волокна в присутствии пиролитических добавок при получении углеволокнистых сорбентов : автореф. дис. ... кан. хим. наук : 05.17.06 / Харченко Иван Михайлович; МГТУ им. А. Н. Косыгина. – Москва, 2006. – 16 с.

51. Акимова А. А. Модификация полиакрилонитрильных волокон замедлителями горения и исследование закономерностей процесса термостабилизации : автореф. дис. ... кан. тех. наук : 05.17.06 / Акимова Анастасия Александровна; СГТУ. – Саратов, 2012. – 22 с.

52. Лысенко А. А. Основы ресурсосберегающих технологий получения активированных углеродных волокон, их свойства и применение : автореф. дис. ... д-ра

тех. наук : 05.17.06 / Лысенко Александр Александрович; СПГУТД. – Санкт-Петербург, 2007. – 32 с.

53. Зубкова Н. С. Снижение горючести текстильных материалов – решение экологических и социально-экономических проблем / Н. С. Зубкова, Ю. С. Антонов // Рос. хим. ж. – 2002. – №. 1. – С. 96 – 102.

54. Зубкова Н. С. Регулирование процессов термолиза и горения термопластичных волокнообразующих полимеров и создание материалов с пониженной горючестью : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.06 / Зубкова Нина Сергеевна; МГТА им. А. Н. Косыгина. – Москва, 1998. – 34 с.

55. Гоношилов Д. Г. Разработка огнезащитных и адгезионных составов на основе фосфорборсодержащего олигомера для модификации полиамидных нитей / Д. Г. Гоношилов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко // 10-я научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава впи (филиал) ВолгГТУ, г. Волжский, 27-28 янв. 2011 г. – Волгоград, 2011. – С. 308 – 310.

56. Пат. 2460751, Рос. Федерация, МПК С 09 D 183/04; D 06 M 15/693; С 06 M 15/634; С 09 K 21/14; D 06 M 101/34. Композиция на основе жидкого низкомолекулярного силоксанового каучука для огнестойкого материала / Хелевина О. Г. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО ИГХТУ. – № 20011115025/05; заявл. 15.04.11; опубл. 10.09.12; Бюл. №25. – 6 с.

57. Тимофеева С. В. Материалы пониженной пожарной опасности с покрытием на основе жидких силоксановых каучуков, отвержденным методом полиприсоединения / С. В. Тимофеева, А. С. Малясова, О. Г. Хелевина // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – №. 9. – С. 22 – 25.

58. Тимофеева С. В. Деструкция отвержденных силоксановых покрытий и капроновых тканей с отвержденным силоксановым покрытием под действием пламени / С. В. Тимофеева, А. С. Малясова, О. Г. Хелевина // Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – №. 5. – С. 10 – 13.

59. Пат. 2459893, Рос. Федерация, МПК D 01 F 9/16; D 01 F 9/12; D 06 M 15/634. Способ получения углеродного волокнистого материала / Трушников А.

М., Стрельников Р. В., Казаков М. Е. и др. ; заявитель и патентообладатель ООО НПЦ УВИКОМ. – № 20011110192/05; заявл. 18.03.11; опубл. 27.08.12; Бюл. №24. – 8 с.

60. Pat. 7226639, US, Int. Cl. B 05 D 3/02. Carbonization of cellulosic fibrous materials in the presence of an organosilicon compound / P. Orly, H. Plaisantin ; assignee SNECMA Propulsion Solide. – № 10/148778; 05.12.2000; 05.06.2007. – 6 с.

61. Pat. 4830845, US, Int. Cl. D 01 C 5/00; D 01 F 9/12. Precursor for production of preoxidized fibers or carbon fibers / H. Ogawa, T. Shigei ; assignee Toho Belson Co. – № 789243; 18.10.1985; 16.05.1989. – 9 с.

62. Тарахно Е. В. Применение кремнийорганических материалов для огнестойкого защитного обмундирования / Е. В. Тарахно, Л. А. Андрющенко, А. М. Кудин // Проблемы пожарной опасности. – 2014. – №. 36. – С. 243 – 258.

63. Пат. 2490378 Рос. Федерация, МПК D 01 E 9/16, Способ получения углеродного волокнистого материала / Трушников А. М., Копылов В. М., Казаков М. Е., Хазанов И. И., Ратушняк М. А. ; заявитель и патентообладатель ООО НПЦ УВИКОМ – № 2012116374/04 заявл. 23.03.12; опубл. 20.08.2013; Бюл. № 23. – 6 с.

64. Пат. 2258773 Рос. Федерация, МПК D 01 F 9/16. Способ получения углеродного волокнистого материала / Олри П., Луазон С., Казаков М., Трушников А. ; заявитель и патентообладатель Снекма пропюльсьон солид. – № 2002115275/04; заявл. 05.12.2000; опубл. 20.08.2005; Бюл. № 23. – 7 с.

65. Кузнецов А. К. Лабораторный практикум по курсу “Физико-химия полимеров” / А. К. Кузнецов, И. М. Захарова. – ГОУ ВПО «ИГХТУ». – Иваново, 2007. – 96 с. Гордон Г. Я. Стабилизация синтетических полимеров / Г. Я. Гордон. – М. : Госхимиздат, 1963. – 300 с.

66. Giannelis E. P. Silicate dispersion and mechanical reinforcement in polysiloxane / D.F. Schmidt, E.P. Giannelis // Chem. Mater. – 2010. – V. 22. – pp. 167 – 174.

67. Пат. 2101407 Российская Федерация, С1 6Д 06М 15/248, 11/47, 11/71, 13/432, С 09 К 21/14. Огнезащитный текстильный материал/ Журко А.В., Шаталов

Е.В., Дорохов А.М., Холостов В.И., Некраха А.В., Кузьмин А.С. ; заявитель и патентообладатель НПО «Конверсипол», г.Иваново. – № 95119185/04 ; заявл. 13.11.95; опубл. 10.01.98, Бюл. № 1. – 5с.

68. Хелевина О.Г. Структурирование жидких силоксановых каучуков в присутствии металлопорфиразинов / О.Г. Хелевина, Е.И. Пухова. // Изв. вузов. Химия и хим.технология. – 2011. – №. 54(1). – С. 66 – 71.

69. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты / В.Гофман. – СПб.: Химия, 1968. – С. 367 – 369.

70. Hofmann W. Kautschuk-Handbuch / W. Hofmann, S. Bosrtom//Stuttgart, 1961. – №. 4 – pp. 335 – 349.

71. Хелевина О.Г. Низкотемпературная вулканизация жидких полидиметилсилоксандиолов / О.Г. Хелевина, А.С. Малясова // Химия и химическая технология. – 2012. – №. 12. – С. 74 – 78.

72. Тимофеева С.В. Материалы пониженной пожарной опасности на основе отвержденных жидких силоксановых каучуков / С.В. Тимофеева, А.Е. Осипов, О.Г. Хелевина // Пожаровзрывобезопасность. – 2009. – №. 5.– С. 25 – 30.

73. Ruiguang L. Intercalation Structure and Enhanced Thermal Oxidative Stability of Polyamide 6/Graphene Nanocomposites Prepared through in Situ Polymerization / Ruiguang Li, Kaihua Shi, Lin Ye, Guangxian Li // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – V. 56 (46). – P. 13715 – 13724.

74. Mandlekar. Thermal Stability and Fire Retardant Properties of Polyamide 11 Microcomposites Containing Different Lignins / Mandlekar, Cayla, Rault, Giraud, Salaün, Malucelli, Guan // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – V. 56 (46). – P. 13704 – 13714.

75. Gupta A. New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers: II / A. Gupta, J.R. Harrison // Carbon. – 1997. – V.35. – №. 6. – P. 809 – 818.

76. Khayyam H. Dynamic Prediction Models and Optimization of Polyacrylonitrile (PAN) Stabilization Processes for Production of Carbon Fiber / Hamid Khayyam // Transactions on Industrial Informatics. – 2015. – V. 11. – P. 887 – 896.



77. Bajaj P. Thermal stabilization of acrylic precursors for the production of carbon fibers: An overview / P. Bajaj, A. K. Roopanwal // *J. Macromol Sci. C. Polym. Rev.* – 1997. – V. 1. – P. 97 – 147.

78. Damodaran S. Chemical and physical aspects of the formation of carbon fibres from PAN-based precursors / S. Damodaran, P. Desai, and A. S. Abhiraman // *J. Text. Inst.* – 1990. – V. 81. – P. 384 – 420.

79. Xue Y. Correlative study of critical reactions in polyacrylonitrile based carbon fiber precursors during thermal-oxidative stabilization / Y. Xue, J. Liu, J. Liang // *Polym. Degrad. Stab.* – 2013. – V. 98. – P. 219 – 229.

80. Хаматнурова А. Р. Влияние более низких концентраций неорганических добавок на синтез и свойства поликапроамида / А. Р. Хаматнурова, А. Н. Федорчук, А. Р. Шекаева, Р. Р. Спиридонова // *Материалы конференции.* – 2019.

81. Vasilevich E. In situ prepared polyamide 6/DOPO-derivative nanocomposite for melt-spinning of flame retardant textile filaments / E. Vasilevich, M. Kolovich, I. Jerman, B. Simoncic and other // *Polymer Degradation and Stability.* – 2019. – V. 166. – pp. 50 – 59.

82. Семенова Г. Влияние формальдегида на модификацию ПКА волокон / Г. Семенова // *Химия полимерных волокон.* – 1972. – №. 1 – С. 35 – 39.

83. Кудашев С. В. Особенности структурных превращений и свойства поликапроамида, модифицированного полифторированным спиртом, иммобилизованным на монтмориллоните / С. В. Кудашев, И. А. Зверева, М. В. Числов // *Композитные материалы.* – 2020. – №. 93. – С. 854 – 860.

84. Забегаева О. Н. Поликапроамид, модифицированный однослойными углеродными нанотрубками, в качестве защитного покрытия оптического волокна / О. Н. Забегаева, Д. А. Сапожников, Б. А. Байминов, А. В. Крестинин и др. // *Макромолекулярные симпозиумы.* – 2017. – № 375. – С. 1 – 7.

85. Bhoyate S. Highly flame-retardant polyurethane foam based on reactive phosphorus polyol and limonenebased polyol / S. Bhoyate, M. Ionescu, P. K. KaholChen,

S. R. Mishra // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2018. – V. 21. – №. 135. – pp. 87 – 93.

86. Химия привитых поверхностных соединений / под. ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Физматлит. – 2003. – С. 589.

87. Рева О. В. Университет гражданской защиты МЧС Беларуси. Водостойкая огнезащитная обработка полиамидного волокна / О. В. Рева, Д. В. Криваль // Сборник трудов конференции. – 2019. – С.172 – 178.

88. Bagriy Y. I. Adamantany: Polucheniye, svoystva, primeneniye / Y. I. Bagriy // Moskva : Nauka. – 1989. – p. 264.

89. Перевалова Е. А. Приготовление нового функционального материала на основе поликапроамидного волокна / Е. А. Перевалова, Г. М. Бутов, О. М. Иванкина, Г. М. Курунина // Труды международной конференции по последним тенденциям в машиностроении и материализации. – 2019. – С. 156 – 158.

90. Xie A. F. The coordination and phase separation in nyloncopper chloride system / A. F. Xie, D. L. Tao, Z. B. Zhang // *Mol Struct*. – 2002. – V. 613. – pp. 67 – 71.

91. Kudashev S. V. Reducing the combustibility of polycaproamide using a mixture of polyelemental flame retardants / S. V. Kudashev, V. M. Shapovalov, A. M. Valenkov, V. N. Arisova and other // *Fibre Chemistry*. – 2020. – V. 51. – №. 5. – pp. 213 – 218.

92. Дзюра Е. А. Комплекс химических связей в резиноволокнистых композициях, обеспечивающий адгезию армирующих полиамидных волокон к резине / Е. А. Дзюра, И. В. Маркова // Вопросы химии и химической технологии. – 2019. – №. 2. – С. 93 – 98.

93. Kudashev S. V. Methods of introducing poly- and perfluorinated fragments into a macromolecular system / S. V. Kudashev // *Fluorine notes*. – 2020. – V. 130. – №. 3. – pp. 165 – 169.

94. Калашник Т. А. Механизмы усадки в процессах термоокислительной стабилизации акриловых волокон / Т. А. Калашник, О. Н. Паничкина, Г. Я. Рудинская // *Хим. волокна*. – 2001. – №. 2. – С. 45 – 52.

95. Чуриков В. В. Влияние температуры термомеханической обработки на структуру углеродного волокна / В. В. Чуриков, В. А. Тюменцев, Е. П. Маянов // Вестник ЧелГУ. – 2011. – №. 15. – С. 11 – 14.

96. Пат. РФ 2001167 С2, МПК D01F9/22. Способ получения углеродного волокнистого материала / М.Т. Азарова, В.М. Бондаренко, В.А. Назарова и др, заявитель и патентообладатель Бондаренко Владимир Михайлович. – Заявл. 05.06.1992; опубл. 15.10.1993.

97. Каверов А.Т. Взаимосвязь структуры и свойств полиакрилонитрильных и углеродных волокон // Научно-технический сборник НИИТП М.В. Келдыша. – 1987. – С. 62–72.

98. Пат. РФ 2042753 С2, МПК D01F9/14; D01F9/22; D01F9/32. Способ окисления полиакрилонитрильных нитей при производстве углеродных волокон и устройство для его осуществления / А.Т. Серков, Г.А. Будницкий, М.Б. Радишевский, П.М. Шишкин, заявитель и патентообладатель Научно-инженерный центр "Углекимволокно". – Заявл. 07.04.1993; опубл. 27.08.1995.

99. Пат. РФ 2089680 С2, МПК D01F9/22; D01F9/32. Способ получения углеродного волокна и устройство для его осуществления / А.Т. Серков, А.В. Филичев, В.С. Матвеев и др., заявитель и патентообладатель Научно-инженерный центр "Углекимволокно". – Заявл. 24.06.1993; опубл. 10.09.1997.

100. Frank E. Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties / E. Frank, F. Hermanutz, M. R. Buchmeiser // Macromolecular Materials and Engineering. – 2012. – V. 297. – №. 6. – pp. 493 – 501.

101. Newcomb B. A. Processing, structure, and properties of carbon fibers / B. A. Newcomb // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2016. – №. 91. – pp. 262 – 282.

102. Elmar W. T. Composites market report 2016 market developments, trends, challenges and opportunities / W. Elmar, M. Kuhnel // AVK Carbon Composites. – 2016. – №. 8. – pp. 1 – 46.

103. Soo-Jin Park. Carbon Fibers / P. Soo-Jin // Springer Series in Materials Science. – 2018. – p. 366.
104. Diefendorf R. J. High-performance carbon fibers / R. J. Diefendorf, E. Tokarsky // Polymer Engineering and Science. – 1975. – V. 3. – №. 15. – pp. 150 – 159.
105. Беркович А.К. Синтез полимеров на основе акрилонитрила. технология получения ПАН и углеродных волокон. Учебное пособие / А. К. Беркович, В. Г. Сергеев, В. А. Медведев и др.; под ред. Проф. Кафедры – Москва. – 2010. – С. 63.
106. Zhao, J. Reinventing Polyacrylonitrile Copolymer Fiber Preoxidation Pathways / J. Zhao, J. Zhang, T. Zhou, H. Liu // Fourier Correlation Spectroscopy RSC Adv. – 2016. – №. 6. – pp. 4397 – 4409.
107. Lee W. Structural features of carbon fibers based on polyacrylonitrile / W. Lee, D. Long, J. Miyawaki, W. Qiao // Mater Sci. – 2012. – №. 47. – pp. 919 – 928.
108. Hamid K. PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: Experimental and mathematical modelling / K. Hamid, N. Reza, N. Srinivas, G. Gelayol, and other // Progress in Materials Science. – 2020. – V. 107. – pp. 118 – 121.
109. Sabet E. N. Quantitative analysis of the effect of entropic stress on structural rearrangement during preliminary stabilization of PAN precursor fibers Polymer / E. N. Sabet, P. Nurpanakh, S. Arbab. – 2016. – V. 90. – pp. 138 – 146.
110. Golkarnarengi G. Production of low cost carbon fiber by optimizing energy consumption during stabilization / G. Golkarnarengi, M. Naebe, K. Badii, A.S. Milani and other // Materials (Basel). – 2018. – №. 11. – pp. 45 – 51.
111. Songho L. Influence of process conditions on the tensile properties of carbon fibers / Songho Lee, Jihoon Kim, Bon Chol, Junkyung Kim // Carbon Lett. – 2011. – №. 12. – pp. 26 – 30.
112. Blanco C. The stabilization of carbon fibers is studied by microthermal analysis / C. Blanco, S. Lou, S. P. Appleyard, B. Rand // Carbon 41. – 2003. – pp. 165 – 171.
113. Xiaosong H. Fabrication and Properties of Carbon Fibers / H. Xiaosong // Materials (Basel). – 2009. – V. 2. – №. 4. – pp. 2369 – 2403.

114. Keelser F. J. Pyrodynamics Broido. – 1965. – №2. – p. 151.
115. Park S. J. Precursors and production of carbon fibers. / S. J. Park, G. Y. Heo // Springer Series on Materials Science. – 2015. – V. 210. – pp. 83 – 97.
116. Bacon R. Carbon. / R. Bacon, M. M. Tan. – 1964. – № 2. – p. 221.
117. Edie D.D. Carbon Fiber Manufacturing / D.D. Edie, R.J. Diefendorf // Carbon-Carbon Materials and Composites, edited by John D. Buckley and Dan D. Edie, Noyes Publications. – 1993. – pp. 65 – 67.
118. Morgan P. Carbon Fibers and Composites / P. Morgan Chapter // Carbon Fiber Manufacturing Using a Cellulose-Based Precursor: Taylor & Francis Group. – 2005. – V. 6. – pp. 215 – 219.
119. Bacon R. Carbonization of Cellulosic Fibers-I: Low Temperature Pyrolysis, Pergamon Press Ltd / R. Bacon, M. Tang // Carbon. – 1964. – V. 2. – pp. 211 – 220.
120. Нить высокопрочная техническая. – URL: <http://www.kuazot.ru/rus/products/nit> (дата обращения 29.01.2019).
121. Полифосфат аммония. – URL: <https://yugreaktiv.tiu.ru/> (дата обращения 29.01.2019).
122. СКТН Синтетический каучук. – URL: <https://chimtec.ru/chem/sktn-a> (дата обращения 29.01.2019).
123. ГОСТ 13835-73 Государственный стандарт союза ССР. Каучук синтетический термостойкий низкомолекулярный СКТН [Электронный ресурс]: М.: ИПК Издательство стандартов, 1973. – 2 с.
124. Отвердители ООО «Химпродукт». – URL: <https://www.chemproduct.ru/> (дата обращения 29.01.2019)
125. Редина Л. В. Композиции для придания текстильным материалам комплекса защитных свойств / Л. В. Редина, Д. А. Козуб // Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (инновации-2018). – 2018. – С. 165 – 169.
126. ГОСТ 2768-84 Межгосударственный стандарт. Ацетон технический [Электронный ресурс]: М.: ИПК Издательство стандартов, 1985. – 4 с.

127. Смолы карбамидные и меламиновые. – URL: [https://narfu.ru/agtu/www.agtu.ru/etc/36c33b6e15075de317a2163f2c916186smoly\\_karbamidnye\\_i\\_melaminovye.doc](https://narfu.ru/agtu/www.agtu.ru/etc/36c33b6e15075de317a2163f2c916186smoly_karbamidnye_i_melaminovye.doc) (дата обращения 26.01.2021).

128. Дружинина Т.В. Химические волокна: основы получения, методы исследования и модифицирования / Т.В. Дружинина, Л.С. Слеткина, И.Н. Горбачева, Л.В. Редина – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2006. – 472 с.

129. ГОСТ 6611.2-73 Государственный стандарт союза ССР. Нити текстильные. Методы определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве [Электронный ресурс]: М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. – С. 8.

130. Оптический и цифровой микроскопы. – URL: <https://club-dns--shop.ru.turbopages.org/club.dns-shop.ru> (дата обращения 21.05.2021).

131. Зазулина З.А. Методические указания по планированию эксперимента и математической обработке экспериментальных данных на ЭВМ для студентов специальности 0833, – М.: МТИ, 1986. – 36 с.

132. Кросс А.Д. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию / пер. с англ. Ю.А. Пентина. М.: Иностранная литература, 1961. – 110 с.

133. Борисова Н.В. Модификация углеродного наполнителя пропиточными композициями при изготовлении нагревательных элементов // Перспективные технологии и оборудование для производства и переработки волокнистых и пленочных материалов: материалы Междунар. науч.-практ. конф.-семинара «Волокна и пленки 2011». – Могилев: МГУП, 2011. – С. 46 – 48.

134. Тимофеева С.В. Материалы пониженной пожарной опасности с покрытием на основе жидких силиконовых каучуков, отвержденных методом полиприсоединения // Пожаровзрывобезопасность. – Т. 20. – № 9. – 2011. – С. 22 – 25.

Часть 1. Расчет и анализ коэффициентов регрессии для потери массы, %

1. Коэффициенты уравнения регрессии:

$$\begin{array}{lll} B[0]= 3,5020 & B[1]= 0,3261 & B[2]= -1,5130 \\ B[3]= -0,6100 & B[4]= -0,3113 & B[5]= 1,0712 \end{array}$$

2. Значение параметра оптимизации  $Y_0= 3,5020$

3. Дисперсия воспроизводимости для центра плана  $S_0= 0,8915$

4. Дисперсии коэффициентов регрессии

$$S_1= 0,1783 \quad S_2= 0,1114 \quad S_3= 0,2229 \quad S_4= 0,1282$$

5. Доверительные интервалы коэффициентов регрессии

$$\Delta B_1= 1,1739 \quad \Delta B_2= 0,9280 \quad \Delta B_3= 1,3124 \quad \Delta B_4= 0,9954$$

Часть 2. Анализ уравнения регрессии.

1. Предсказанные значения  $Y$

$$\begin{array}{lll} Y_1= 2,4650 & Y_5= 2,4183 & Y_9= 3,5020 \\ Y_2= 3,0328 & Y_6= 3,3405 & Y_{10}= 3,5020 \\ Y_3= 6,7110 & Y_7= 7,7838 & Y_{11}= 3,5020 \\ Y_4= 4,8388 & Y_8= 3,5051 & Y_{12}= 3,5020 \\ Y_{13}= 3,5020 & & \end{array}$$

2. Дисперсия неадекватности

$$\begin{array}{lll} C_1= 0,8741 & C_5= 0,0097 & C_9= 0,0096 \\ C_2= 0,0162 & C_6= 1,5390 & C_{10}= 0,8987 \\ C_3= 1,5351 & C_7= 0,7811 & C_{11}= 0,0912 \\ C_4= 0,1859 & C_8= 0,2071 & C_{12}= 0,4872 \\ C_{13}= 2,0794 & & \end{array}$$

3. Квадратичное отклонение  $SR= 8,7142$

4. Расчетный критерий Фишера  $F= 1,9248$ .

Часть 1. Расчет и анализ коэффициентов регрессии для усадки, %

1. Коэффициенты уравнения регрессии:

$B[0]= 14,2100$	$B[1]= -3,7974$	$B[2]= -9,5040$
$B[3]= 1,3750$	$B[4]= 0,7985$	$B[5]= 7,9710$

2. Значение параметра оптимизации  $Y_0= 14,2100$

3. Дисперсия воспроизводимости для центра плана  $S_0= 73,2180$

4. Дисперсии коэффициентов регрессии

$S_1= 14,6436$	$S_2= 9,1523$	$S_3= 18,3045$	$S_4= 10,5287$
----------------	---------------	----------------	----------------

5. Доверительные интервалы коэффициентов регрессии

$\Delta B_1= 10,6382$	$\Delta B_2= 8,4102$	$\Delta B_3= 11,8939$	$\Delta B_4= 9,0206$
-----------------------	----------------------	-----------------------	----------------------

Часть 2. Анализ уравнения регрессии.

1. Предсказанные значения  $Y$

$Y_1= 11,0530$	$Y_5= 21,1765$	$Y_9= 14,2100$
$Y_2= 15,8978$	$Y_6= 10,4374$	$Y_{10}= 14,2100$
$Y_3= 27,3110$	$Y_7= 43,5906$	$Y_{11}= 14,2100$
$Y_4= 37,6559$	$Y_8= 16,7132$	$Y_{12}= 14,2100$
$Y_{13}= 14,2100$		

2. Дисперсия неадекватности

$C_1= 0,3058$	$C_5= 0,3323$	$C_9= 153,5120$
$C_2= 0,8060$	$C_6= 1,1393$	$C_{10}= 20,6116$
$C_3= 7,2305$	$C_7= 9,6759$	$C_{11}= 2,9241$
$C_4= 5,4950$	$C_8= 2,1514$	$C_{12}= 57,9122$
$C_{13}= 57,9122$		

3. Квадратичное отклонение  $SR= 320,0083$

4. Расчетный критерий Фишера  $F= 0,1235$



Часть 1. Расчет и анализ коэффициентов регрессии для удлинения, %

1. Коэффициенты уравнения регрессии:

$$\begin{array}{lll} B[0]= 2,1800 & B[1]= -0,1117 & B[2]= -0,1205 \\ B[3]= -0,2850 & B[4]= 0,0898 & B[5]= 0,3023 \end{array}$$

2. Значение параметра оптимизации  $Y_0= 2,1800$

3. Дисперсия воспроизводимости для центра плана  $S_0= 0,0320$

4. Дисперсии коэффициентов регрессии

$$S_1= 0,0064 \quad S_2= 0,0040 \quad S_3= 0,0080 \quad S_4= 0,0046$$

5. Доверительные интервалы коэффициентов регрессии

$$\Delta B_1= 0,2224 \quad \Delta B_2= 0,1758 \quad \Delta B_3= 0,2487 \quad \Delta B_4= 0,1886$$

Часть 2. Анализ уравнения регрессии.

1. Предсказанные значения  $Y$

$$\begin{array}{lll} Y_1= 2,0549 & Y_5= 2,5176 & Y_9= 2,1800 \\ Y_2= 2,8483 & Y_6= 2,2017 & Y_{10}= 2,1800 \\ Y_3= 2,8660 & Y_7= 2,9551 & Y_{11}= 2,1800 \\ Y_4= 2,5193 & Y_8= 2,6142 & Y_{12}= 2,1800 \\ Y_{13}= 2,1800 & & \end{array}$$

2. Дисперсия неадекватности

$$\begin{array}{lll} C_1= 0,0421 & C_5= 0,0716 & C_9= 0,0004 \\ C_2= 0,0634 & C_6= 0,0407 & C_{10}= 0,0004 \\ C_3= 0,0548 & C_7= 0,0651 & C_{11}= 0,0004 \\ C_4= 0,0788 & C_8= 0,0459 & C_{12}= 0,0484 \\ C_{13}= 0,0784 & & \end{array}$$

3. Квадратичное отклонение  $SR= 0,5902$

4. Расчетный критерий Фишера  $F= 4,8142$

Часть 1. Расчет и анализ коэффициентов регрессии для разрывной нагрузки, Н

1. Коэффициенты уравнения регрессии:

$$\begin{array}{lll} B[0]= 8,9200 & B[1]= 1,5521 & B[2]= -0,1964 \\ B[3]= -0,2975 & B[4]= 0,1785 & B[5]= -0,1515 \end{array}$$

2. Значение параметра оптимизации  $Y_0= 8,9200$

3. Дисперсия воспроизводимости для центра плана  $S_0= 1,9670$

4. Дисперсии коэффициентов регрессии

$$S_1= 0,3934 \quad S_2= 0,2459 \quad S_3= 0,4917 \quad S_4= 0,2829$$

5. Доверительные интервалы коэффициентов регрессии

$$\Delta B_1= 1,7437 \quad \Delta B_2= 1,3785 \quad \Delta B_3= 1,9495 \quad \Delta B_4= 1,4785$$

Часть 2. Анализ уравнения регрессии.

1. Предсказанные значения  $Y$

$$\begin{array}{lll} Y_1= 10,0051 & Y_5= 7,0823 & Y_9= 8,9200 \\ Y_2= 7,4959 & Y_6= 11,4716 & Y_{10}= 8,9200 \\ Y_3= 10,9929 & Y_7= 8,8947 & Y_{11}= 8,9200 \\ Y_4= 7,2937 & Y_8= 8,3392 & Y_{12}= 8,9200 \\ Y_{13}= 8,9200 & & \end{array}$$

2. Дисперсия неадекватности

$$\begin{array}{lll} C_1= 0,0870 & C_5= 0,1745 & C_9= 4,4944 \\ C_2= 0,0029 & C_6= 0,0062 & C_{10}= 0,5184 \\ C_3= 0,2430 & C_7= 0,6486 & C_{11}= 0,6084 \\ C_4= 0,5384 & C_8= 0,0956 & C_{12}= 0,6084 \\ C_{13}= 1,6384 & & \end{array}$$

3. Квадратичное отклонение  $SR= 9,6641$

4. Расчетный критерий Фишера  $F= 0,3044$

Часть 1. Расчет и анализ коэффициентов регрессии для КО, %

1. Коэффициенты уравнения регрессии:

$$\begin{array}{lll} B[0]= 7,4940 & B[1]= 2,2371 & B[2]= 0,6810 \\ B[3]= 0,0612 & B[4]= -0,3299 & B[5]= 1,5101 \end{array}$$

2. Значение параметра оптимизации  $Y_0= 7,4940$

3. Дисперсия воспроизводимости для центра плана  $S_0= 3,0178$

4. Дисперсии коэффициентов регрессии

$$S_1= 0,6036 \quad S_2= 0,3772 \quad S_3= 0,7544 \quad S_4= 0,4340$$

5. Доверительные интервалы коэффициентов регрессии

$$\Delta B_1= 2,1598 \quad \Delta B_2= 1,7074 \quad \Delta B_3= 2,4147 \quad \Delta B_4= 1,8313$$

Часть 2. Анализ уравнения регрессии.

1. Предсказанные значения  $Y$

$$\begin{array}{lll} Y_1= 11,7536 & Y_5= 3,6710 & Y_9= 7,4940 \\ Y_2= 7,0569 & Y_6= 9,9974 & Y_{10}= 7,4940 \\ Y_3= 10,1690 & Y_7= 9,5513 & Y_{11}= 7,4940 \\ Y_4= 5,8174 & Y_8= 11,4772 & Y_{12}= 7,4940 \\ Y_{13}= 7,4940 & & \end{array}$$

2. Дисперсия неадекватности

$$\begin{array}{lll} C_1= 1,2737 & C_5= 2,1638 & C_9= 0,6304 \\ C_2= 1,0880 & C_6= 2,5682 & C_{10}= 1,6231 \\ C_3= 1,2522 & C_7= 0,0035 & C_{11}= 9,2781 \\ C_4= 1,1080 & C_8= 0,0053 & C_{12}= 0,0986 \\ C_{13}= 0,4409 & & \end{array}$$

3. Квадратичное отклонение  $SR= 21,5338$

4. Расчетный критерий Фишера  $F= 1,0452$