

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» (ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»)

**Научный руководитель:** доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Химия и технология полимерных материалов и нанокompозитов» ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» **Редина Людмила Васильевна**

**Официальные оппоненты:** **Устинова Татьяна Петровна**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

**Щербина Наталья Александровна**, кандидат технических наук, доцент кафедры «Общая химия» ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт»

**Ведущая организация:** **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий»**, г. Воронеж

Защита состоится «26» октября 2023 г. в 10<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета 24.2.368.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 119071, г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина» и на официальном сайте университета [www.kosygin-rgu.ru](http://www.kosygin-rgu.ru).

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета 24.2.368.01  
канд. хим. наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Существующие промышленные способы получения углеродных волокон (УВ) основаны на использовании в качестве сырья гидратцеллюлозных, полиакрилонитрильных волокон (ПАН) и пеков, однако широкое применение имеющих 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 - предоокисление 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 термостабилизированных 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.

**Достоверность и обоснованность** основных результатов, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертационной работе, подтверждаются экспериментальными данными, полученными с помощью современных методов исследования на аттестованных приборах и их согласованностью с литературными данными.

**Методология и методы исследования.** Модификацию ПКА волокон проводили методом пропитки с последующим отверждением состава. Способность к карбонизации волокон оценивали с помощью микроскопа с нагревательным столиком «Боэтиус» при температуре до 230°C в среде воздуха. Термоокислительную стабилизацию (предоисление) 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 предоисленных 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 спектроскопия. 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 энергоэффективности 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, обозначены цели и задачи исследований, отражены научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе**, представленной литературным обзором, проанализированы особенности формирования структуры углеволкнистых материалов из различных прекурсоров, рассмотрены закономерности процесса пиролиза поликапроамидных волокон, а также показана роль модифицирования для регулирования пиролиза полимерных волокон.

**Во второй главе** описаны объекты исследования, методики проведения процесса термостабилизации ПКА, методы определения физико-механических и физико-химических характеристик полученных волокон.

**В третьей главе** представлены результаты и их обсуждение.

**Исследование влияния поверхностной модификации поликапроамидных волокон на процесс термоокисления.** Одно из требований к волокнам, как сырью для получения углеродных волкнистых материалов, состоит в том, что они не должны плавиться при нагревании на стадии термоокисления. Была проведена экспериментальная работа по выбору термореактивной смолы для поверхностной модификации поликапроамидного волокна с целью сохранения волкнистой структуры при повышенных температурах. В качестве модификаторов были использованы: силоксановый каучук (СКТН-А), меламин-формальдегидная смола, фторполимерный каучук в форме латекса (ЛФ-2).

Исследования способности ПКА волокон к карбонизации (рис. 1) показали, что исходное волокно при 230°C полностью расплавилось, а его обработка термореактивными смолами позволяет сохранить волкнистую структуру без образования склеек элементарных нитей, что свидетельствует о возможности получения углеродного волокна из модифицированных поликапроамидных нитей.

Анализ образцов после стадии термоокислительной стабилизации (до 230 °C) показал, что исходное волокно, в отличие от модифицированных, полностью плавится, не выдерживая высокие температуры, что подтверждает важность и необходимость предварительной поверхностной обработки волокна. У обработанных термореактивными смолами ПКА волокон, выявлена незначительная (до 10 %) потеря массы и усадка. Наиболее сильная усадка наблюдается у волокна, обработанного фторполимерным латексом – после температурного воздействия она составила ~ 31,7 %, а силоксановым каучуком ~ 18,8 %.

При этом методом оптической микроскопии установлено сохранение волокнистой структуры для преокисленных образцов, модифицированных силиконовым каучуком (рис. 2).

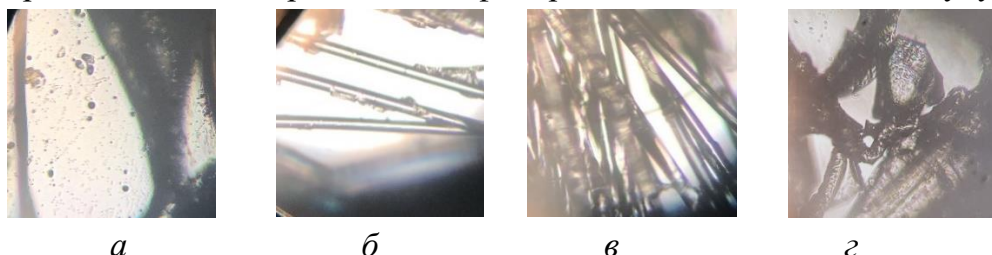


Рис. 1. Фотографии ПКА волокон под микроскопом после температурного воздействия на нагревательном столике (230 °С в среде воздуха)  
 а – исходного; б – модифицированного силиконовым каучуком;  
 в – модифицированного фторполимерным латексом;  
 г – модифицированного меламинформальдегидной смолой

Усадка волокон, модифицированных меламинформальдегидной смолой, составила ~ 19,7 %. После процесса преокисления, волокна оплавилась, потемнели, утратив свои прочностные свойства, таким образом, не обеспечивая требуемые характеристики, в сравнении с латексом и каучуком СКТН-А.



Рис. 2. Фотография преокисленных модифицированных силиконовым каучуком СКТН-А нитей полиакраамида (кратность увеличения 3,2X)

С целью расширения представлений о закономерностях термического разложения линейных полимеров, а также для формирования рекомендаций практического характера при эксплуатации ПКА в условиях повышенных температур, были проведены исследования термолитического разложения поверхностно-модифицированного полиакраамидного волокна различными терморезактивными смолами.

Отмечено, что термическое разложение модифицированных волокон начинается в области более низких температур – 225 – 270 °С по сравнению с исходным ПКА волокном (таблица 1). 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 к высокотемпературным воздействиям.

Таблица 1 – Влияние терморезактивных смол на кинетические параметры процесса термомодеструкции полиакраамидного 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 преокисления	250	429	5,68
	после преокисления	270	440	7,75
Модифицированное фторполимерным латексом	до преокисления	243	439	9,78
	после преокисления	250	442	9,72
Модифицированное меламинформальдегидной смолой	до преокисления	225	313	8,28
	после преокисления	230	311	8,22

Как показывают данные анализа выхода коксового остатка, определенные из кривых ТГА (рис. 3), способность поликапроамидных волокон к коксообразованию в присутствии силоксанового каучука существенно увеличивается.

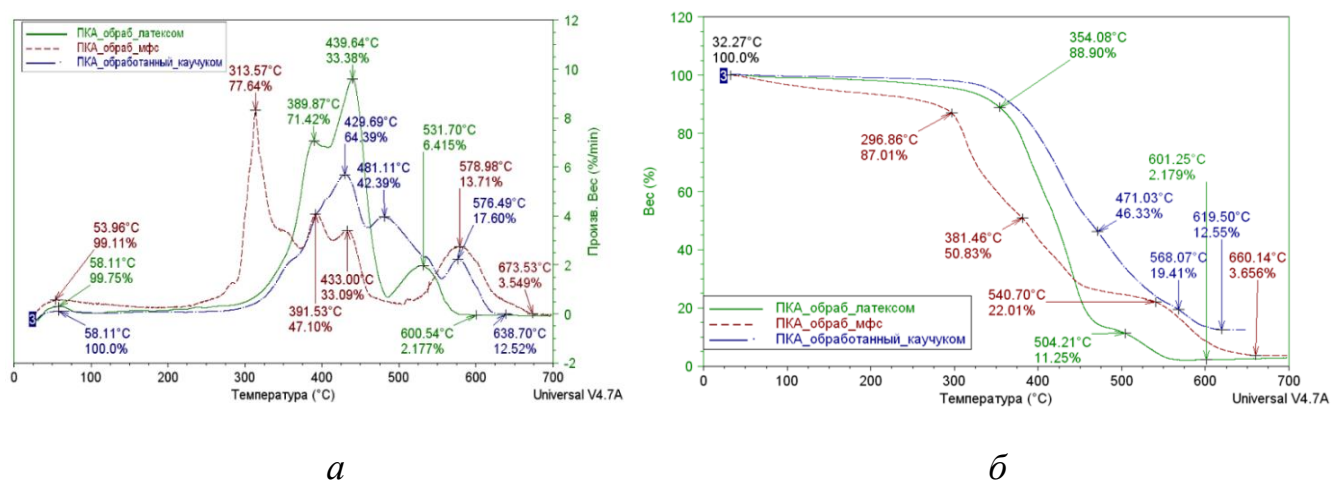


Рис. 3. Кривые ДТГ (а) и ТГ (б) ПКА волокон, модифицированных различными терморективными смолами

Поверхностная модификация ПКА волокон фторполимерным латексом, а также меламинформальдегидной смолой менее существенно повлияла на термическую стабильность поликапроамидных волокон.

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 меламинформальдегидной смолой.

Методом термогравиметрического анализа было исследовано влияние обработки антипиреном, в частности полифосфата аммония, на термостабилизацию поликапроамидной нити, а также проведено сравнение с результатами, полученными при модификации ПКА волокон силоксановым каучуком и полифосфатом аммония в разной последовательности (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние полифосфата аммония, силоксанового каучука и их композиции на кинетические параметры процесса термодеструкции поликапроамидного волокна в воздушной среде

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



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

**Исследование термохимических превращений модифицированных силоксановым каучуком поликапроамидных волокон.** При изучении закономерностей термохимических превращений поликапроамидных волокон в присутствии силоксанового каучука его содержание в растворе изменяли от 1 до 20%. Данные термогравиметрического анализа модифицированного ПКА волокна (таблица 3) показывают, что силоксановый каучук оказывает стабилизирующее действие при термическом разложении поликапроамида, которое усиливается с повышением содержания модификатора. 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.

Таблица 3 – Влияние силоксанового каучука на процесс термоокисления поликапроамидного волокна в воздушной среде

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
силоксановый каучук		427-500	5	86	72	67	60	55	52

\* концентрация (%) силоксанового каучука в растворе

Для исследования морфологии ПКА волокон, подвергнутых высокотемпературной обработке, был проведен анализ топографических изображений (рис. 4), полученных с помощью метода атомно-силовой микроскопии. Для исследования были выбраны образцы ПКА исходного, обработанного 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.

Установлено, что высота микрорельефа волокна во многом зависит от температурного воздействия. Для исходного и модифицированного ПКА волокна этот показатель одинаков и составляет 0,6 мкм, а после термообработки за счет образования трещин и неровностей происходит увеличение высоты в 2 раза до 1,2 мкм. Высокотемпературная

обработка способствует формированию пористой структуры поверхности волокна, что может быть использовано для получения волокон сорбционного назначения.

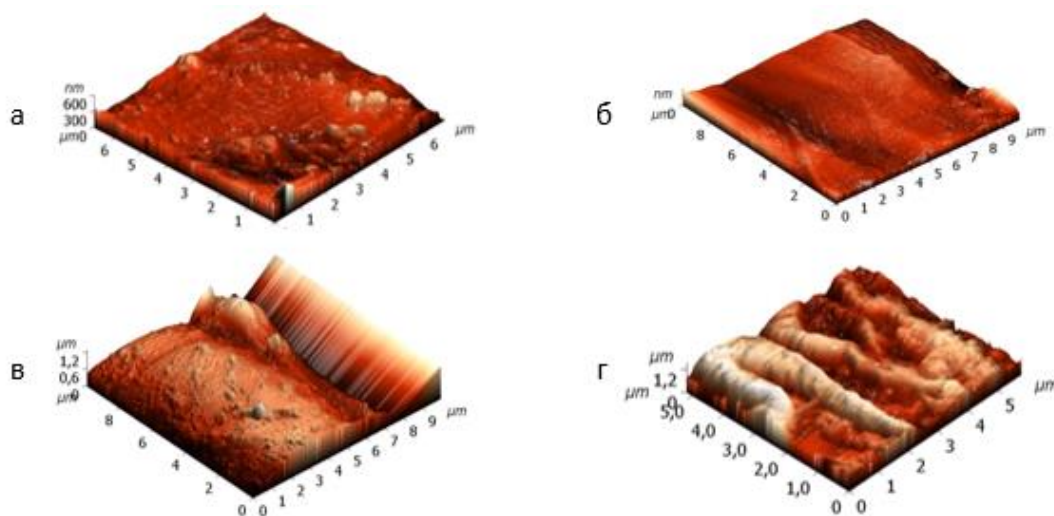


Рис. 4. 3D АСМ-изображения микрорельефа ПКА волокна: исходного (а), обработанного силоксановым каучуком (б), предокисленного (в), карбонизованного (г)

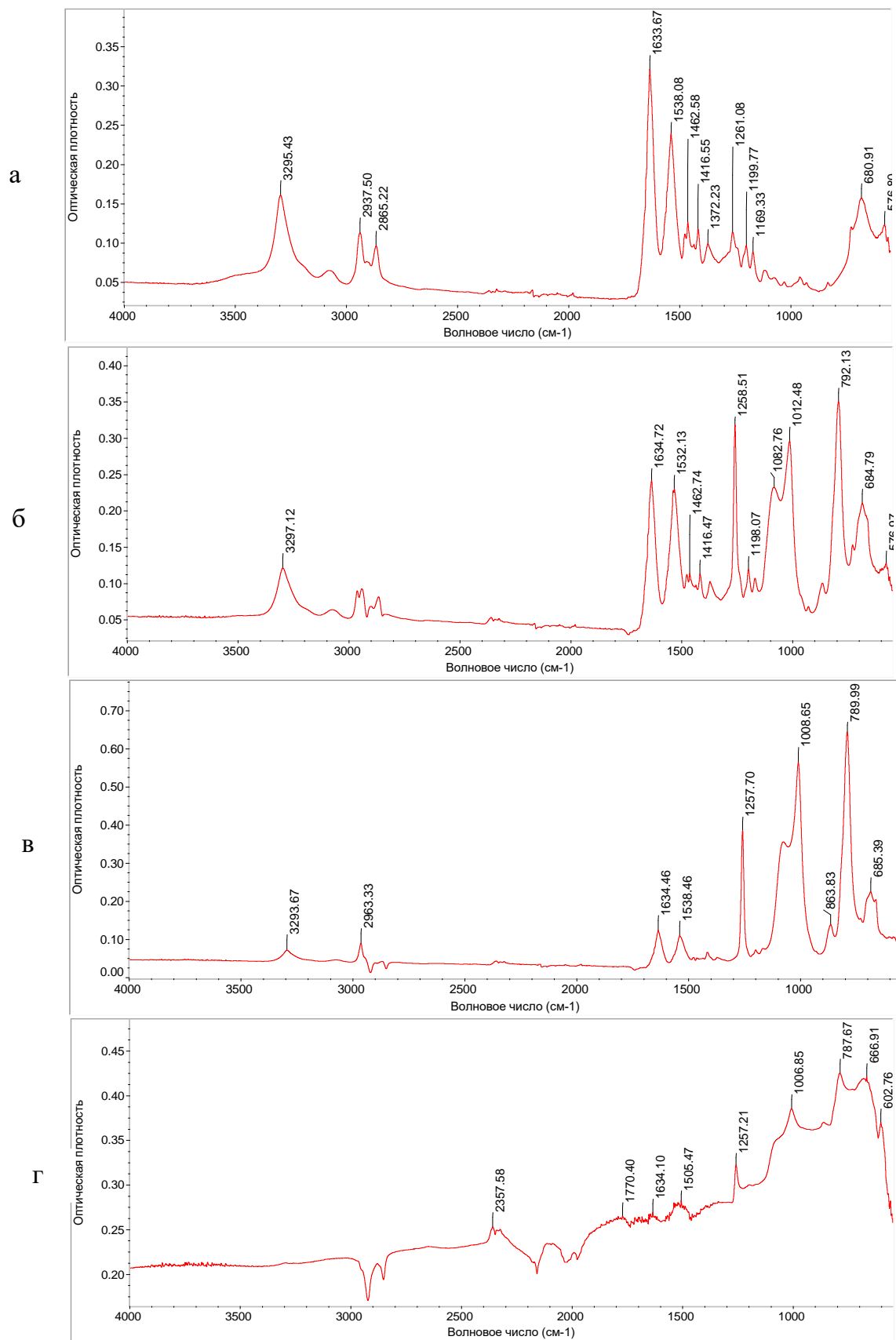
С целью выявления структурных и химических превращений были исследованы ИК-спектры исходного, модифицированного, предокисленного и карбонизованного ПКА волокна (рис. 5).

Согласно данным ИК-спектроскопии у карбонизованных ПКА волокон отмечено наличие плоскостных валентных колебаний  $-C=C-$  ароматических соединений ( $1634\text{ см}^{-1}$ ,  $1505\text{ см}^{-1}$ ), полосы поглощения карбонильных групп  $-C=O$  ( $1770\text{ см}^{-1}$ ), наличие ароматических структур ( $2357\text{ см}^{-1}$ ), которые указывают на формирование графитоподобной структуры. В том числе на спектре наблюдаются уширенные полосы вторичного амида ( $667\text{ см}^{-1}$ ,  $603\text{ см}^{-1}$ ) и групп силоксана ( $1257\text{ см}^{-1}$ ,  $1007\text{ см}^{-1}$ ,  $788\text{ см}^{-1}$ ). Наличие простых эфирных связей  $-C-O-C-$  ( $1257\text{ см}^{-1}$ ) в предокисленных и карбонизованных образцах может свидетельствовать об образовании сшивок, что также подтверждено нерастворимостью полученных волокон в  $4,47\text{ М НСІ}$ .

Полученные результаты указывают на перестройку структуры волокна и образование новых связей на стадии предварительной стабилизации и карбонизации, способствующих формированию графитоподобной структуры.

Стабилизацию модифицированных поликапроамидных волокон подтверждает факт того, что после карбонизации в инертной среде при конечной температуре  $900\text{ °С}$  достигнут выход волокноподобного продукта в  $16\%$ . Элементный анализ образцов представлен в таблице 4. Высокое содержание кислорода в элементном составе карбонизованного образца может быть объяснено деструкцией силоксанового каучука, с образованием  $\text{SiO}_2$ .

Сохранение волокнистой структуры после карбонизации подтверждается СЭМ-изображениями, на которых видны элементарные нити. Дефектность филаментов обусловлена отсутствием натяжения в процессах предокисления и карбонизации (рис. 6).



*Рис. 5. ИК-спектры ПКА волокна: а – исходное; б – модифицированное силиконовым каучуком; в – модифицированное силиконовым каучуком и предокисленное; г - модифицированное силиконовым каучуком и карбонизованное*

Таблица 4 – Элементный анализ образцов ПКА (масс. %)

	Исходный	Модифицированный силоксановым каучуком	Предокисленный	Карбонизованный
<b>C</b>	67	54	59	49
<b>N</b>	16	4	8	4
<b>O</b>	17	26	21	30
<b>Si</b>		15	11	15
<b>Примеси</b>		1	1	2

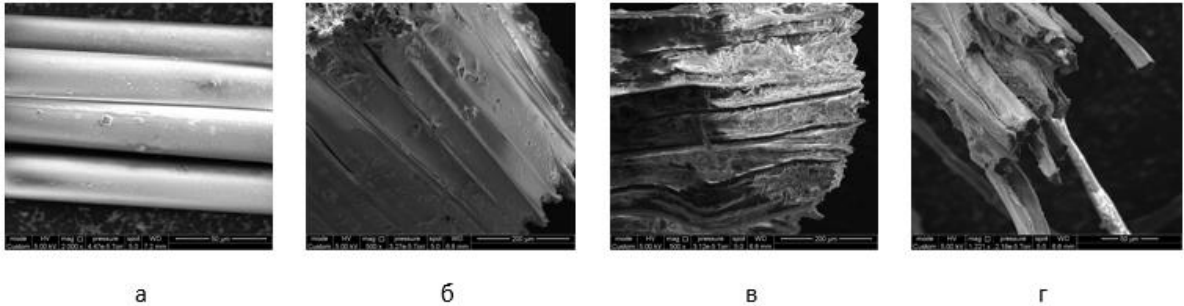


Рис. 6. СЭМ микрофотографии поликапроамидного волокна: а – исходное ПКА-волокно; б – ПКА-волокно, модифицированное силоксановым каучуком; в – предокисленное; г – карбонизованное

**Определение оптимальных параметров термоокислительной стабилизации модифицированной силоксановым каучуком поликапроамидной нити.** С целью выбора оптимальных параметров режима термоокислительной стабилизации поликапроамидного волокна проводили математическое моделирование процесса, для которого был выбран двухфакторный эксперимент нелинейной модели. Основными факторами, определяющими достижение высокого уровня свойств конечного волокна, являются привес модификатора на волокне ( $X_1$ ) и режим (время) термообработки ( $X_2$ ), которые были выбраны в качестве управляемых параметров (таблица 5).

Таблица 5 – Значения параметров процесса на разных уровнях

Входные параметры	Кодовое обозначение	Привес, % ( $X_1$ )	Режимы обработки, ч ( $X_2$ )
Основной уровень	О	56,7	3,75
Шаг варьирования	Ш	24,9	1,6
Нижний уровень	-	35,3	2,15
Верхний уровень	+	81,7	5,35
"Звездные" точки	-1,414	21,4	1,5
	+1,414	92	6

Привес силоксанового каучука изменялся от 21,4 до 92%, что обусловлено минимально и максимально возможным количеством модификатора, которые наносятся на волокно. Выбор температурных интервалов основывался на термических характеристиках поликапроамидного волокна.

В качестве параметров оптимизации ( $Y_n$ ) были выбраны: усадка ( $Y_1$ ), потеря массы ( $Y_2$ ), удлинение ( $Y_3$ ), разрывная нагрузка ( $Y_4$ ) и коксовый остаток ( $Y_5$ ). Был составлен план эксперимента, который включал 13 опытов (таблица 6).

Расчет коэффициентов уравнений регрессии проводился на ЭВМ. Анализ уравнений (таблица 7) позволяет сделать вывод о том, что уменьшение продолжительности ( $X_2$ ) термоокисления приводит к увеличению усадки ( $Y_1$ ) нити. Потеря массы ( $Y_2$ ) и удлинение ( $Y_3$ ) нити в результате термического воздействия также зависит от продолжительности ( $X_2$ ), при увеличении этого фактора наблюдается рост параметров  $Y_2$  и  $Y_3$ . Разрывная нагрузка ( $Y_4$ ) термоокисленной нити и коксовый остаток ( $Y_5$ ) зависят от количества модификатора ( $X_1$ ) на ней, с увеличением которого оба параметра повышаются.

Таблица 6 – Плановая и рабочая матрица нелинейной модели второго порядка для двухфакторного эксперимента

Номер опыта	$X_1$ привес, %		$X_2$ режимы обработки, ч		$Y_1$ удлинение, % мм		$Y_2$ разрывная нагрузка, Н	$Y_3$ потеря массы, %	$Y_4$ усадка, %	$Y_5$ КО, %
«Ядро плана»										
1	81,7	(+)	5,35	(+)	2,26	11,3	10,3	3,4	10,5	10,525
2	35,3	(-)	5,35	(+)	3,1	15,5	7,55	3,16	15	8,1
3	81,7	(+)	2,15	(-)	3,1	15,5	10,5	7,95	30	9,05
4	35,3	(-)	2,15	(-)	2,8	14	6,56	5,27	40	6,87
«Звездные точки»										
5	21,4	(-1,414)	3,75	(0)	2,25	12	7,5	2,32	20,6	2,2
6	92	(+1,414)	3,75	(0)	2	10	11,55	2,1	9,37	11,6
7	56,7	(0)	1,5	(-1,414)	2,7	13,5	9,7	6,9	40,48	9,61
8	56,7	(0)	6	(+1,414)	2,4	12	8,03	3,05	18,18	11,55
«Центр плана»										
9	56,7	(0)	3,75	(0)	2,2	11	6,8	3,6	26,6	6,7
10	56,7	(0)	3,75	(0)	2,2	11	8,2	4,45	18,75	6,22
11	56,7	(0)	3,75	(0)	2,2	11	9,7	3,2	12,5	10,54
12	56,7	(0)	3,75	(0)	2,4	12	9,7	4,2	6,6	7,18
13	56,7	(0)	3,75	(0)	1,9	9	10,2	2,06	6,6	6,83

Таблица 7 – Адекватные уравнения регрессии

Критерии оптимизации	Уравнения регрессии
Потеря массы	$Y_1 = 3,5020 - 1,5130X_2 + 1,0712X_2^2$
Усадка	$Y_2 = 14,21 - 9,5040X_2$
Удлинение	$Y_3 = 2,18 - 0,2850X_1X_2 + 0,3023X_2^2$
Разрывная нагрузка	$Y_4 = 8,92 + 1,5521X_1$
Карбонизованный остаток	$Y_5 = 7,4940 + 2,2371X_1$

Для поиска оптимальных условий были построены графические изображения поверхностей отклика для  $Y_1 - Y_5$  в трехмерном пространстве, а также проведен их анализ, позволивший установить оптимальные значения основных параметров процесса: привес силикоанового каучука на волокне – 92 % и время выдержки – 3,75 ч.

Поскольку процесс термостабилизации необходимо проводить в строго контролируемых условиях было разработано устройство непрерывной термоокислительной стабилизации (рис. 7), 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 предложенного устройства является то, что оно включает дополнительно камеру сушки и полимеризации модификаторов, поступающих на окислительную термостабилизацию волокна (патент на полезную модель № 180584 Российская Федерация).

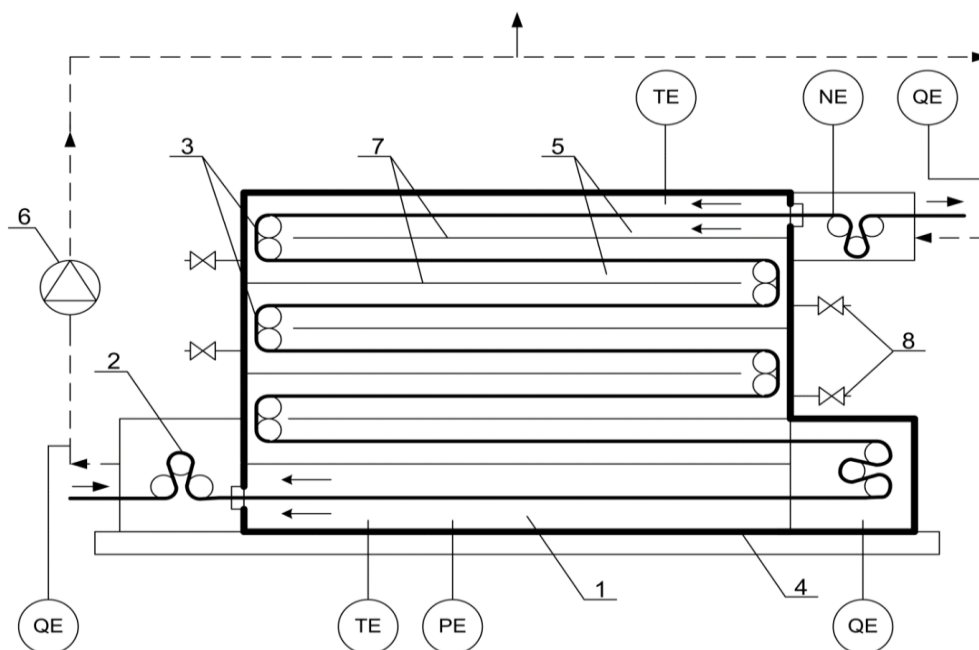


Рис. 7. Схема устройства непрерывной термоокислительной стабилизации длинномерных волокнистых материалов: 1 – камера сушки; 2 – тянущие вальцы; 3 – направляющие вальцы; 4 – теплоизоляция; 5 – камеры термостабилизации; 6 – вентилятор; 7 – электрические нагреватели; 8 – клапаны; QE – газоанализатор; TE – датчик температуры; PE – датчик давления; NE – датчик натяжения

Для контроля параметров технологического режима работы устройства термоокислительной стабилизации волокна была разработана схема автоматизированного управления.

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.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

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.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science:*

1. **Morozova M. A.**, Morozov A. B., Redina L. V. Flow chart of automated control, data logging, and technological parameter monitoring for the continuous oxidative thermal stabilization of long fibrous materials // *Fibre Chemistry*. – 2022. – V. 54. – № 3. – P. 58 – 60.

2. **Морозова М. А.**, Редина Л. В. Влияние поверхностной модификации поликапроамидных волокон терморезактивными смолами на процесс термоокисления // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. – 2021. – № 6 (396). – С. 141 – 145.

3. Rusova N. V., Astashkina O. V., Lysenko A. A., **Morozova M. A.** Oscillating character of adsorption of iron(III) ion by carbon sorbents // *Fibre Chemistry*. – 2018. – V. 50. – № 2. – P. 100 – 103.

*Публикации в прочих изданиях и материалах конференций:*

1. **Морозова М. А.**, Редина Л. В., Блинкова П. О. Оптимизация процесса термоокислительной стабилизации модифицированной ПКА нити // *Инновационное развитие техники и технологий в промышленности: сборник материалов международной научной студенческой конференции. Часть 2*. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2022. – С. 218 – 221.

2. Блинкова П. О., **Морозова М. А.**, Редина Л. В. Математическое моделирование процесса термоокислительной стабилизации ПКА нити, модифицированной силоксановым каучуком // *Тезисы докладов: 74-ая Внутривузовская научная студенческая конференция «Молодые ученые – инновационному развитию общества» (МИР – 2022). Часть 2*. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2022. – С. 191 – 192.

3. **Морозова М. А.**, Морозов А. Б., Редина Л. В. Аппаратурное оформление процесса термоокислительной стабилизации длинномерных волокнистых материалов // Косыгинский Форум. МНТС Плановский-2021. ISTS "EESTE-2021". – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2021. – С. 214 – 216.

4. Егорова Д. И., **Морозова М. А.**, Редина Л. В. Исследование свойств поликапроамидной технической нити, модифицированной терморезактивными смолами // Тезисы докладов 73-ей Внутривузовской научной студенческой конференции «Молодые ученые – инновационному развитию общества» (МИР – 2021)». Часть 1. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2021. – С. 22.

5. **Морозова М. А.**, Редина Л. В., Егорова Д. И. Исследование свойств поликапроамидной технической нити, модифицированной терморезактивными смолами // Инновационное развитие техники и технологий в промышленности: сборник материалов международной научной студенческой конференции. Часть 2. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2021. – С. 223 – 227.

6. **Морозова М. А.**, Редина Л. В. Влияние кремний- и фосфорсодержащих замедлителей горения на термохимические превращения поликапроамидных волокон // Сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах». – Казань: КНИТУ, 2020. – С.23.

7. **Морозова М. А.**, Редина Л. В. Исследование термохимических превращений поверхностно-модифицированного поликапроамидного волокна // Инновационное развитие легкой и текстильной промышленности: сборник материалов Международной научной студенческой конференции. Часть 1. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2018. – С. 185 – 187.

8. **Морозова М. А.**, Редина Л. В., Чернухина А. И. Термохимические превращения модифицированного поликапроамидного волокна // Тезисы докладов 70-ой Внутривузовской научной студенческой конференции «Молодые ученые – инновационному развитию общества (МИР-2018)». Часть 2. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2018. – С. 231.

9. **Морозова М. А.**, Редина Л. В. Исследование топографии поверхностно-модифицированных поликапроамидных волокон // Вестник молодых ученых Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. – СПб.: СПбГУПТД, 2018. – № 1. – С. 335.

#### **Патент:**

1. Патент на полезную модель № 180584 Российская Федерация, МПК D01F 9/00 (2006.01). Устройство непрерывной термоокислительной стабилизации длинномерных волокнистых материалов : № 2017141630 : заявл. 29.11.2017 : опубл. 19.06.2018, бюл. № 17 / Морозов А.Б., **Морозова М.А.** ; заявители и патентообладатели : Морозов А.Б., Морозова М.А. – 9 с.