

Щербина Л.А., Будкуте И.А., Киселева Д.А.  
(Могилевский государственный университет продовольствия)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН С ЦЕЛЬЮ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ИХ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ**

В настоящее время создание композиционных материалов невозможно без применения углеродных волокон (УВ). При их производстве на основе полиакрилонитрильных (ПАН) прекурсоров наиболее продолжительной стадией является термоокислительная стабилизация (или термоокисление), осложняемой тем, что при температурах 230–280°C в волокне протекает экзотермическая реакция полициклизации по нитрильным группам с выделением большого количества тепла. При неуправляемом выделении тепла может возникнуть перегрев обрабатываемого волокна, вплоть до его возгорания. Кроме того, температурный режим на стадии термоокисления оказывает решающее влияние на структуру и, значит, качество получаемого УВ. Это связано с тем, что на этой стадии образуются полинафитиридиновые структуры, являющиеся «зародышами» турбостратной структуры УВ. С одной стороны, данный процесс должен быть доминирующим по причине необходимости обеспечения образования полициклических структур. С другой стороны, экзотермический эффект данной реакции должен быть «размыт» во времени с целью предотвращения возгорания волокна.

Поэтому целью данной работы явилось изучение температурных режимов процесса термостабилизации для поиска оптимальных решений в аспекте проявления экзотермического эффекта. Объектом исследования явились ПАН волокна на основе сополимеров акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и кислотного мономера: 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты (АМПС) или итаконовой кислоты (ИтК).

На основе термограмм, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, определены температуры начала ( $T_{\text{нач}}$ ), максимума ( $T_{\text{max}}$ ), окончания ( $T_{\text{кон}}$ ) и значения теплового эффекта ( $S$ ) полициклизации в полимерах при различных скоростях нагрева (таблица). При этом были апробированы плавный и ступенчатый режимы подъема температуры.

Анализ полученных данных показал, что при повышении скорости нагрева для всех исследованных образцов наблюдается повышение температур начала, максимума и окончания процесса полициклизации. При этом для сополимера, содержащего в качестве кислотного мономера АМПС, характерны более высокие значения данных пока-

зателей, по сравнению с сополимером, содержащим ИтК. Повышение скорости подъема температуры приводит к увеличению площади экзотермического эффекта.

**Таблица – Значения  $T_{нач}$ ,  $T_{мах}$ ,  $T_{кон}$  и тепловых эффектов термоокислительной стабилизации ПАН волокон при различных температурных режимах**

Скорость нагрева, °С/мин	$T_{нач}$ , °С	$T_{мах}$ , °С	$T_{кон}$ , °С	$\Delta T$ , °С	S, Дж	S/ $\Delta T$ , Дж/°С
поли [АН-со-МА-со-АМПС]						
1	234,0	262,8	273,2	39,2	4,8	0,12
2	244,0	278,4	343,3	99,3	8,2	0,08
4	244,1	293,0	372,1	128	16,3	0,13
8	248,2	309,8	369,4	121,1	27,2	0,22
16	255,0	334,9	393,1	138,1	36,6	0,27
32	275,5	333,3	387,8	112,3	36,7	0,33
64	276,9	365,5	419,7	142,8	57,5	0,40
поли [АН-со-МА-со-ИтК]						
1	210,0	248,7	318,4	108,4	6,5	0,06
2	215,5	260,6	344,1	128,6	10,3	0,08
4	237,5	275,5	336,2	98,7	15,3	0,16
8	235,2	285,4	386,7	151,1	19,7	0,13
16	237,9	299,8	383,4	145,5	37,6	0,26
32	244,0	314,1	385,0	141	53,5	0,38
64	245,9	340,0	395,5	149,6	87,2	0,58

Удельное значение экзотермического эффекта (S/ΔT) показывает, что при скорости подъема температуры выше 8–16°С/мин наблюдается резкое увеличение выделяющейся энергии реакции полициклизации на каждый градус подъема температуры.

В ходе исследований были апробированы ступенчатые режимы подъема температуры на 10°С с выдержкой по 2 и 5 мин. между каждым очередным подъемом температуры. При этом установлено, что с увеличением продолжительности выдержки образцов полимеров на каждой температурной стадии площадь экзотермического пика уменьшается, а температуры начала, максимума и окончания практически не изменяются. Наблюдается меньший общий экзотермический эффект при более длительной выдержке образцов полимеров на каждой из температурных ступеней. По всей видимости, по этой причине меньше общее удельное тепловыделение на каждый градус температурного диапазона, связанного с экзотермическим эффектом, при более длительной выдержке на каждой температурной ступени.

Так, в большинстве случаев при термоокислении поли[АН–со–МА–со–ИтК] наблюдается более активное тепловыделение. Чем медленнее поднимается температура и чем дольше выдерживается полимер на каждой температурной ступени, тем меньший общий тепловой поток регистрируется прибором. По всей видимости, это может быть объяснено рассеиванием энергии в результате тепловых потерь, что приводит к кажущемуся уменьшению общей величины тепловых пиков в случае малых скоростей подъёма температур. Аналогично будет рассеиваться тепло в реальной производственной печи при проведении термоокислительной стабилизации. При высокой скорости подъёма температуры теплота экзотермических процессов, протекающих в полимерном субстрате, выделяется одновременно.

Как следует из рассмотренных выше экспериментальных данных, наблюдается резкое увеличение интервала проявления теплового эффекта до скорости нагрева  $8\text{--}10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , при дальнейшем увеличении скорости нагрева разница между началом и концом экзотермического эффекта практически не изменяется. По всей видимости, при скорости подъёма температуры  $8\text{--}10^\circ\text{C}/\text{мин}$  устанавливается состояние, близкое к равновесному, характеризующееся равенством скоростей потоков теплопередачи от источника тепла в окружающую среду (рассеивание энергии) и скорости выделения тепла в результате химической реакции.

Таким образом, при организации процесса термоокислительной стабилизации с использованием производственного оборудования придется исходить из теплового баланса между приходом теплоты в результате химических процессов и её отдачи в окружающую среду. Если не создать необходимый теплоотвод и не регулировать скорость термохимических процессов, то автотермическая природа реакции полициклизации в ПАН волокне приведёт к возгоранию полимерного материала. Другим важным аспектом, который следует отметить на основе результатов проделанной работы, является то, что не все термохимические процессы, протекающие при термоокислительной стабилизации ПАН волокон, запускаются (активируются) при какой-то одной температуре.

В целом, полученные в ходе результаты указывают на существоющую зависимость величин регистрируемых тепловых эффектов как от химического состава полимера, так и от скоростного режима изменения температуры процесса.