

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ  
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**  
**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS  
AND POLYMERIC COMPOSITES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-3-243-253>



УДК 544.43

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Модификация ускоренной термостабилизации  
полиакрилонитрильных волокон созданием градиента  
концентрации кислорода при получении углеродного волокна**

**Е.А. Трофименко<sup>✉</sup>, Т.В. Бухаркина, С.В. Вержичинская**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047  
Россия

<sup>✉</sup> Автор для переписки, e-mail: e.trofimenko2016@yandex.ru

**Аннотация**

**Цели.** Модифицировать технологию ускоренной термостабилизации полиакрилонитрильного (ПАН) волокна при производстве высокопрочных углеродных волокон, при помощи которой удастся уменьшить образование гетерофазной структуры «ядро–оболочка» путем создания градиента концентрации кислорода в печах термообработки при сохранении общего времени термостабилизации ПАН (30 мин); оптимизировать процесс на основании предлагаемого режима с целью получения более мягких условий термостабилизации: снижения конечной температуры термообработки и разницы температур между зонами термостабилизации при сохранении целевого параметра объемной плотности (относительно ранее разработанной технологии ускоренной термостабилизации).

**Методы.** Термостабилизация промышленно выпускаемого прекурсора марки 12S в различных условиях на опытной линии получения углеродных волокон, последующее измерение объемной плотности, анализ тепловых эффектов реакции окисления методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и изучение микрофотографий шлифов получаемых образцов.

**Результаты.** Определен оптимальный процесс термостабилизации ПАН волокна в 4 зонах стабилизации с использованием подобранных составов, при котором существенно снижается образование структуры «ядро–оболочка» при достижении целевой объемной плотности и теплового эффекта реакции окисления ДСК стабилизируемого полимерного волокна за установленное время (30 мин).

**Выводы.** Полученный технологический режим является перспективным для получения высокопрочных (4.5 ГПа, 4.9 ГПа) ПАН волокон со сниженной себестоимостью. При сохранении общего времени термостабилизации ПАН на уровне 30 мин, что в 3 раза меньше используемых промышленных процессов, удалось снизить образование гетерофазной структуры, уменьшить конечную температуру обработки и снизить перепад температур между зонами стабилизации, что должно положительно сказаться на стабильности и безопасности ведения промышленного процесса и качестве получаемой продукции.

**Ключевые слова:** композиты, полиакрилонитрил, углеродные волокна, стабилизация, карбонизация


*Для цитирования:* Трофименко Е.А., Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В. Модификация ускоренной термостабилизации полиакрилонитрильных волокон созданием градиента концентрации кислорода при получении углеродного волокна. *Тонкие химические технологии.* 2023;18(3):243–253. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-3-243-253>

## RESEARCH ARTICLE

# Modification of accelerated thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers by creating an oxygen concentration gradient in the production of carbon fiber

Evgeny A. Trofimenko , Tatyana V. Bukharkina, Svetlana V. Verzhichinskaya

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

 Corresponding author, e-mail: e.trofimencko2016@yandex.ru

### Abstract

**Objectives.** The work set out to modify the technology of accelerated thermal stabilization of polyacrylonitrile (PAN) fibers used in the production of high-strength carbon fibers by reducing the formation of a heterophase core–shell structure to create an oxygen concentration gradient in heat treatment furnaces while maintaining a total thermal stabilization time of 30 min. The optimized process conditions led to milder thermal stabilization conditions, reducing both the final heat treatment temperature and the temperature difference between the thermal stabilization zones while simultaneously maintaining the target volume density parameter with respect to the previously developed accelerated thermal stabilization technology.

**Methods.** The thermal stabilization study of an industrially produced 12S precursor under different conditions on an experimental carbon fiber production line included measurement of bulk density, analysis of the thermal effects of the oxidation reaction by differential scanning calorimetry (DSC), and a study of micrographs of the resulting samples.

**Results.** The optimum process of thermal stabilization of PAN fiber was determined in four stabilization zones using selected compositions. The formation of the core–shell structure is significantly reduced when the target volume density and DSC thermal oxidation reaction effect of the stabilized polymer fiber are achieved in a given time (30 min).

**Conclusions.** The resulting technology regime is promising for the production of high strength (4.5 GPa, 4.9 GPa) PAN fibers at a reduced cost. While maintaining the total thermal stabilization time of PAN at the level of 30 min, which is three times less than the industrial processes used, it was possible to reduce the formation of a heterophase structure, as well as lowering the final processing temperature and reducing the temperature difference between the stabilization zones. This is promising in terms of a positive effect on the stability and safety of the industrial process, as well as ensuring the quality of the obtained products.

**Keywords:** composites, polyacrylonitrile, carbon fibers, stabilization, carbonation

**For citation:** Trofimenko E.A., Bukharkina T.V., Verzhichinskaya S.V. Modification of accelerated thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers by creating an oxygen concentration gradient in the production of carbon fiber. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(3):243–253 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-3-243-253>

## ВВЕДЕНИЕ

Разработка технологий, направленных на снижение стоимости производства углеродного волокна (УВ), является на сегодняшний день одним из самых востребованных направлений в промышленности. Такие технологии не ставят перед собой задачи получения сверхвысокопрочных продуктов (с прочностью от 4.5 ГПа и выше), а скорее нацелены на более массовый рынок. При существенном снижении себестоимости волокна с прочностью 4.0–4.2 ГПа станут более востребованными в автомобилестроении, производстве спортивного инвентаря, строительстве, судостроении и ветроэнергетике, что будет способствовать развитию новых конструкторских решений в этих отраслях и позволит увеличить внедрение углекомполитов в повседневную жизнь каждого человека.

Совокупность затрат на производство килограмма УВ складывается из большого числа факторов. Сюда входит цена прекурсоров (акрилонитрила, метилакрилата, итаконовой кислоты и др.), стоимость растворителей (хлорида цинка, диметилацетамида, роданида натрия и др.) для мокрого формования — самого распространенного метода в отрасли, цена

вспомогательной химии (замазливателей, антистатиков и аппретирующих композиций), амортизационные расходы на дорогостоящее оборудование, электроэнергия, в большом количестве расходуемая как непосредственно на основные технологические процессы (синтез, формование и термообработку), так и на вспомогательные (регенерацию растворителя).

Во всех направлениях, связанных с вышеупомянутыми факторами, ведутся работы, направленные на снижение затрат и повышение экономической эффективности. Научный интерес авторов данной статьи лежит в области термообработки полиакрилонитрила (ПАН) с целью получения конечных УВ. В ранее опубликованных нами работах выносились и подтверждались на практике [1–3] предложения по изменению классической технологии получения УВ с целью снижения времени термостабилизации волокна перед прохождением карбонизации. Ускоренная термостабилизация ПАН с использованием предварительной стабилизации волокна в азоте с последующим окислением «предстабилизированных» волокон позволила сократить продолжительность процесса до 30 мин без потери качества продукции. Если сравнивать

предложенный режим с классической промышленной технологией, основанной исключительно на процессе окисления, то снижение времени термостабилизации является трехкратным. При этом прочность получаемых волокон находится на уровне 4.3 ГПа, а модуль упругости на уровне 240 ГПа. При использовании номинала 12K (12000 монофиламентов) удалось сохранить стандартную для таких типов волокон линейную плотность – 785 текс (г/км), что является крайне важным показателем при промышленном производстве<sup>1,2,3,4</sup>.

При внедрении описываемой технологии может быть разработана схема промышленной линии с повышением скорости прохождения волокна до 2.5–3 раз по сравнению с действующей схемой. По расчетам авторов, цена производства УВ при этом может упасть на 40%, что станет серьезным стимулом в развитии композитной отрасли.

Однако, несмотря на достаточно высокие результаты механических испытаний и оценки экономической эффективности, предложенная авторами в статьях [1–3] технология имеет ряд недостатков:

- высокий перепад в температурах между зонами печи, достигающий до 20 °С, что вызывает определенные опасения со стороны производства, поскольку такой скачок температур может привести к неконтролируемому локальному перегреву волокон из-за протекающих на его поверхности экзотермических реакций. Данный эффект может привести к обрыву волокна в промышленной печи, что может увеличить брак и простои линии для перезаправки;

- образование гетерофазной структуры «ядро–оболочка», приводящей к снижению физико-механических свойств волокна на стадии термообработки.

Эти два серьезных недостатка в технологии получения УВ с использованием ускоренной термостабилизации, которые наблюдались авторами при проведении исследований, стали причиной продолжения развития тематики ускоренной термостабилизации с целью устранения негативных последствий процесса.

Опыт работы над ускоренным окислением показал, что после предстабилизации волокна в азоте, ПАН становится крайне реакционноспособным и быстро реагирует с кислородом

воздуха при попадании последнего в печь окисления. С одной стороны, такая высокая активность позволила интенсифицировать протекание процесса, сократить общее время стабилизации и уменьшить число необходимых печей до 4 (стандартная схема термообработки в воздушной среде включает в себя 6–8 печей окисления [4–6]). С другой стороны, такое быстрое реагирование, даже при относительно невысоких температурах, приводит к образованию на поверхности монофиламента оболочки из более стабилизированного ПАН, которая является слабопроницаемой для газов, в частности кислорода, необходимого для протекания реакций термостабилизации в образовавшемся ядре. Появление такой оболочки приводит к необходимости значительно повышать температуру на последующих зонах, чтобы довести конечную объемную плотность стабилизированного волокна до 1.36 г/см<sup>3</sup> (минимальное значение плотности, достаточное для безопасной карбонизации волокна) [7, 8]. В итоге, в зависимости от радиуса монофиламента можно различить две явно выраженные фазы: ядро и оболочку. Менее плотное ядро является менее стабильным и в процессе карбонизации может частично деструктурировать, приводя к снижению физико-механических свойств конечного УВ.

Проведенные ранее работы позволили подобрать такие режимы термообработки, которые бы минимизировали данный негативный эффект, но полностью устранить его не удалось [2]. Сохранение эффекта «ядро–оболочка» привело к необходимости значительного увеличения разницы температур между зонами, как было указано выше.

Для снижения этого эффекта и уменьшения разницы температур между зонами хотя бы до 10 °С была предложена серия экспериментов с градиентом концентраций кислорода между зонами (далее эксперимент «Градиент»). Суть данных экспериментов заключалась в том, чтобы уменьшить образование газонепроницаемой оболочки на поверхности филамента на начальных стадиях окисления за счет снижения его скорости, не увеличивая градиент температур. Учитывая исследования [9–11], использование стабилизации в азоте (или при разреженной атмосфере воздуха) позволяет повысить выход волокна по углероду, что означает повышение производительности линий производства УВ и также является положительным экономическим фактором. Поэтому первую после предстабилизации в азоте стадию окисления провели в обедненной кислородом среде. Предполагалось, что сниженная концентрация кислорода уменьшит интенсивность образования гетерофазной структуры, что несколько увеличит его диффузию к центру монофиламента и позволит интенсифицировать набор объемной плотности.

<sup>1</sup> <https://www.torayca.com/en/download/>. Дата обращения 10.08.2022. / Accessed August 10, 2022.

<sup>2</sup> <https://umatex.com/production/fiber/>. Дата обращения 10.08.2022. / Accessed August 10, 2022.

<sup>3</sup> <https://www.dowaksa.com/aksaca/>. Дата обращения 10.08.2022. / Accessed August 10, 2022.

<sup>4</sup> <https://www.teijincarbon.com/ru/produkcija/uglerodnye-volokna-tenaxr/zhguty-tenaxr/>. Дата обращения 10.08.2022. / Accessed August 10, 2022.

На первых этапах исследования определялись параметры проведения термостабилизации, в частности температуры и концентрации кислорода в указанной зоне термообработки. Исходя из свойств волокна в дальнейшем подбирались условия окисления в последующих зонах.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методы наработки и исследования образцов описаны в статье [2].

Все работы и эксперименты проводились на площадке научно-исследовательского центра (НИЦ) компании АО «ЮМАТЕКС», которая является частью дивизиона «Новые материалы и технологии» ГК «Росатом» (Россия). НИЦ оборудован опытной линией получения УВ (ОЛП УВ), которая снабжена комплектом из 6 трехпроходных печей окисления, печью низкотемпературной карбонизации (ПНК), печью высокотемпературной карбонизации (ПВК), модулем поверхностной обработки и приемными устройствами. Помимо этого, линия снабжена необходимым вспомогательным оборудованием, в первую очередь, азотной станцией, позволяющей обеспечить работу линии высокочистым азотом (>99.9999%). Экзотермический эффект реакции окисления стабилизированных до разных плотностей образцов ПАН определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC214 (*Netzsch*, Германия). Объемную плотность твердых материалов измеряли на градиентной колонке RR/DGA (*Ray-Ran Test Equipment*, Великобритания), которую использовали с целью определения изменения объемной плотности материала в зависимости от условий термообработки. Для сравнительной оценки образования гетерофазных структур «ядро-оболочка» у образцов, наработанных по классическому ускоренному окислению, и при отработке стадий экспериментального режима «Градиент» применялись система изготовления шлифов Tegramin-20 (*Struers*, Франция) и микроскоп Olympus BX-51 с камерой U-TV0.63XC (*Olympus*, Япония).

В качестве базового прекурсора, аналогично предыдущим экспериментам, использовался промышленно выпускаемый ПАН прекурсор Jilin 12k. Данное волокно до последнего времени использовалось на крупнейшем предприятии в России по производству УВ ООО «АЛАБУГА-Волокно». Характеристики и параметры данного ПАН позволяли на промышленной линии получать на его основе УВ с прочностью 4.5 ГПа, модулем упругости 250 ГПа и линейной плотностью  $800 \pm 20$  текс, что является достаточно массовой нишей УВ.

Предстабилизация ПАН-жгута проводилась в высокочистой среде азота с использованием печи ПНК. При помощи транспортной системы ОЛП УВ создавалось непрерывное движение волокна через печь карбонизации, продуваемую азотом. При этом работа транспортной системы была организована таким образом, чтобы обеспечить 10-ти минутное пребывание волокна в рабочей камере печи при температуре 255 °С. Данный параметр не изменялся, так как был принят оптимальным по результатам предыдущих исследований [1, 2]. Предстабилизированное волокно наматывалось на шпулю при помощи автоматического приемного устройства, после чего шпуля устанавливалась на подающий шпулярник, где проходила размотка волокна и пропускание его через зоны термостабилизации.

В качестве камеры для термостабилизации с пониженным содержанием кислорода была использована одна из печей окисления. При проектировании и постройке данных печей не закладывалось требование о возможности подключения иных газов, кроме атмосферного воздуха, поэтому была сделана врезка и смонтирован фитинг в трубу забора окружающего воздуха ниже уровня регулируемой задвижки. Для обеспечения системы инертным газом были проложены трубки от азотной станции к печам окисления. На самой азотной станции было сделано разделение системы подачи газа отдельно на печи ПНК и ПВК и отдельно к печи окисления. Установленным между газификатором азотной станции и трубками, ведущими к печам окисления, редуктором поддерживалось питающее давление азота на уровне 3 атм. На конце системы перед подачей азота в печь окисления № 1 (ПО1) с установленным фитингом, закреплялся ротаметр с пропускной способностью 150 л/мин для регулирования расхода подаваемого азота и получения требуемого уровня чистоты. Непосредственно перед процессом перекрывалась задвижка забора окружающего воздуха и поднимался расход азота на ротаметре. Контроль за концентрацией азота в ПО1 велся при помощи внешнего анализатора кислорода SGM7T (*Zirox*, Германия), трубка забора анализируемого газа которого была вставлена в рабочую зону печи. Изменяя расход азота на ротаметре, можно контролировать состав среды по газоанализатору и достигать требуемых значений содержания кислорода в рабочей атмосфере.

Подобные изменения коснулись только ПО1. Остальные зоны термостабилизации (печи окисления ПО2 и ПО3) работали в штатном режиме без дополнительной подачи инертного газа.

Транспортной системой обеспечивалось одинаковое время пребывания волокна в каждой из трех зон ПО1–ПО3 в течение 6.6 мин. Суммарное время

пребывания волокна в зоне термообработки с учетом времени предстабилизации в азоте и последующей обработки в печах окисления, составило ~30 мин.

Образцы нарабатывались при различных температурах в ПО1–ПО3 и различной (5.5 и 11%) концентрации кислорода в ПО1.

Образцы, наработанные по эксперименту «Градиент», анализировались на DSC214 и сравнивались с данными дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученными по режиму ускоренного окисления. Также анализировалась их объемная плотность и внешний вид монофиламента под микроскопом на различных стадиях обработки.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Плотность предстабилизированного в азоте волокна составила 1.225 г/см<sup>3</sup>. Следовательно, для достижения объемной плотности ≥1.36 г/см<sup>3</sup> требуется в каждой из трех последующих зон повышать плотность волокна не менее чем на 0.045 г/см<sup>3</sup>.

При помощи установленной системы снабжения ПО1 азотом была создана рабочая атмосфера с содержанием кислорода на уровне 5.37–5.49%, что достаточно близко к целевому значению. Температура внутри печи была поднята до 240 °С. По результатам измерения объемной плотности после прохождения термообработки в ПО1 принималось решение о изменении ее температуры. Результаты подбора условий работы ПО1 с данными по измерению объемной плотности полученных образцов и тепловых эффектов реакции по ДСК в воздушной среде ( $\Delta H_{ox}$ ) представлены в табл. 1.

Характеристики образцов № 3 и 4, наработанных соответственно при температурах 250 и 260 °С, приближены к образцу сравнения № 6 (табл. 1).

На рис. 1 представлены шлифы микрофотографий образцов, наработанных по представленным в табл. 1 режимам (также добавлена микрофотография образца сравнения при стандартном ускоренном окислении).

Из рис. 1 следует, что градиент концентраций кислорода в печах ПО1 и ПО2 позволяет получать существенно менее выраженную структуру «ядро–оболочка» при сопоставимых значениях объемной плотности и тепловых эффектах окисления по ДСК. Само наличие подобной структуры не является отсекающим фактором для получения качественного волокна и связано с высокой реакционной активностью поверхности филаментов, препятствующей диффузии кислорода к центральной части элементарного волокна [12].

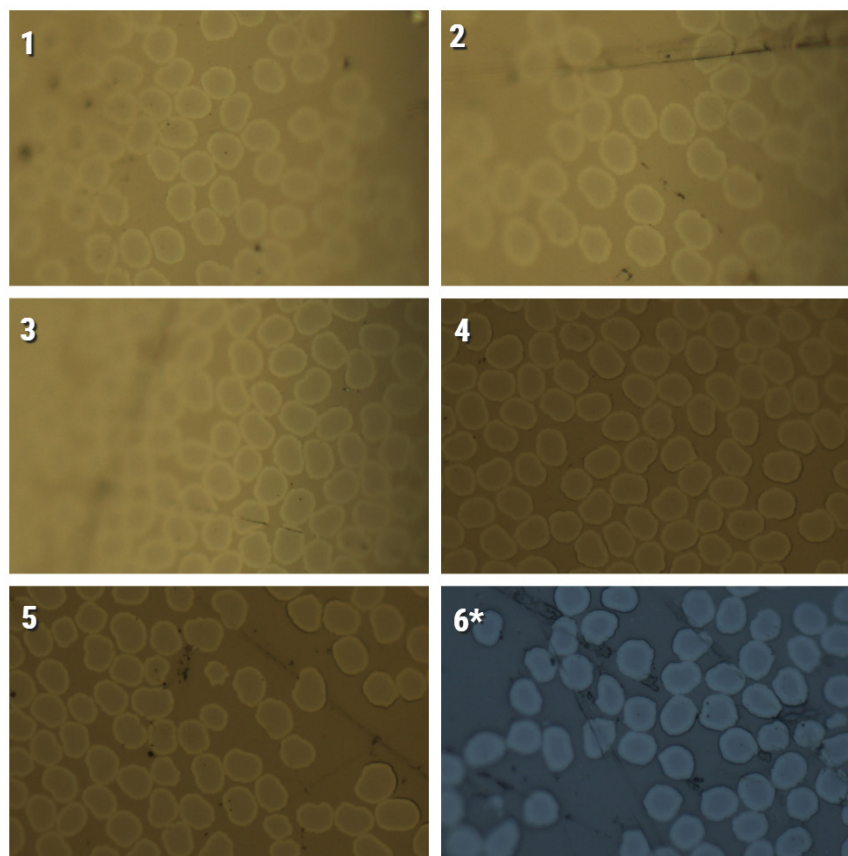
На втором этапе эксперимента было проанализировано изменение параметров волокон при различной температуре обработки в рабочей среде с концентрацией кислорода на уровне 11%. Результаты подбора условий в ПО1 представлены в табл. 2.

Стоит отметить тот факт, что при использовании концентрации 11%, изменение  $\Delta H_{ox}$  при повышении температуры проходит через минимальную точку (образец 2), после чего начинает расти. Предположительно это может быть связано с крайне быстрым образованием структуры «ядро–оболочка» при высоких температурах и повышенном содержании кислорода в атмосфере процесса по сравнению с предыдущей серией опытов. Это подтверждается развитой гетерофазной структурой образцов, представленных на рис. 2.

**Таблица 1.** Результаты подбора режима термообработки в ПО1 при концентрации кислорода ~5.5%  
**Table 1.** Results of the heat treatment mode selection in oxidation furnace №1 (OF1) at an oxygen concentration of ~5.5%

Номер образца Number of sample	Температура $T_{\text{ПО1}}$ , °С Temperature $T_{\text{OF1}}$ , °С	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup> Density $\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	$\Delta H_{ox}$ , Дж/г $\Delta H_{ox}$ , J/g
1	240	1.2445	1282
2	245	1.2456	1266
3	250	1.2581	1110
4	260	1.2676	1096
5	270	1.2786	1069
6*	240	1.2580	1016

\*Данный образец является образцом сравнения. Его свойства характерны для волокна после первой зоны окисления по режиму ускоренного окисления, представленному в [2] – «стандартное» ускоренное окисление. / This sample is a sample for comparison. Its properties are typical of the fiber after the first oxidation zone according to the accelerated oxidation mode presented in [2] – standard accelerated oxidation.



**Рис. 1.** Микрофотографии образцов стабилизированного при различных температурах волокна при концентрации кислорода в ПО1 5.5%: 1 – 240 °С, 2 – 245 °С, 3 – 250 °С, 4 – 260 °С, 5 – 270 °С, 6\* – образец сравнения.

**Fig. 1.** Photomicrographs of fiber samples stabilized at different temperatures in an oxygen concentration of 5.5% in OF1: 1 – 240 °C, 2 – 245 °C, 3 – 250 °C, 4 – 260 °C, 5 – 270 °C, and 6\* – comparison sample.

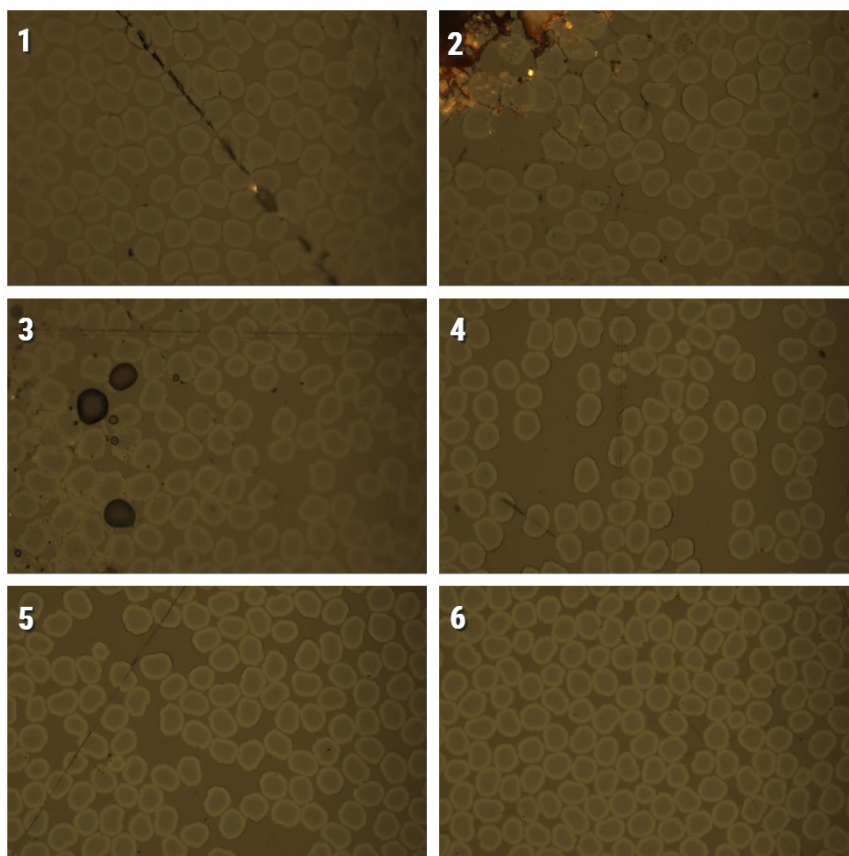
**Таблица 2.** Результаты подбора режима термообработки в ПО1 при концентрации кислорода ~11%  
**Table 2.** Results of the heat treatment mode selection in OF1 at an oxygen concentration of ~11%

Номер образца Number of sample	Температура $T_{\text{ПО1}}$ , °С Temperature $T_{\text{OF1}}$ , °С	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup> Density $\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	$\Delta H_{\text{ox}}$ , Дж/г $\Delta H_{\text{ox}}$ , J/g
1	240	1.249	1081
2	245	1.260	929
3	250	1.267	950
4	255	1.273	1060
5	260	1.283	1141
6	270	1.301	1297
7*	240	1.258	1016

\*Данный образец является образцом сравнения. / This sample is a sample for comparison.

Из представленных для сравнения данных можно сделать вывод о том, что использование режима с 11% содержанием кислорода в ПО1 является менее перспективным, поскольку не препятствует образованию гетерофазной структуры. Дальнейший подбор режимов осуществлялся при

концентрации кислорода 5.5%. Объемная плотность стабилизированного ПАН, наиболее приближенная к целевому значению, была получена при температуре 260 °С. Данная температура в ПО1 использовалась в дальнейшем для отработки процесса.



**Рис. 2.** Микрофотографии образцов стабилизированного при различных температурах волокна при концентрации кислорода в ПО1 11%: 1 – 240 °С, 2 – 245 °С, 3 – 250 °С, 4 – 255 °С, 5 – 260 °С, 6 – 270 °С.  
**Fig. 2.** Photomicrographs of samples of fibers stabilized at different temperatures in an oxygen concentration of 11% in OF1: 1 – 240 °С, 2 – 245 °С, 3 – 250 °С, 4 – 255 °С, 5 – 260 °С, and 6 – 270 °С.

Подбор условий проведения процесса в ПО2 и ПО3 проводился последовательно. Результаты отработки условий работы ПО2 представлены в табл. 3.

Наиболее приближенные к требуемым свойства объемной плотности отмечены при температуре 260 °С. При этом наблюдалась высокая

технологичность волокна: отсутствовали поврежденные филаменты и травмированные участки жгута. Для отработки условий термообработки в зоне ПО3 температура ПО2 была зафиксирована на уровне 260 °С. Результаты подбора условий ПО3 представлены в табл. 4.

**Таблица 3.** Результаты подбора режима термообработки в ПО2  
**Table 3.** Results of the heat treatment mode selection in oxidation furnace № 2 (OF2)

Номер образца Number of sample	Температура $T_{\text{ПО2}}, ^\circ\text{C}$ Temperature $T_{\text{OF2}}, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$ Density $\rho, \text{g/cm}^3$
1	210	1.2855
2	220	1.2848
3	230	1.2910
4	240	1.3002
5	250	1.3192
6	260	1.3309

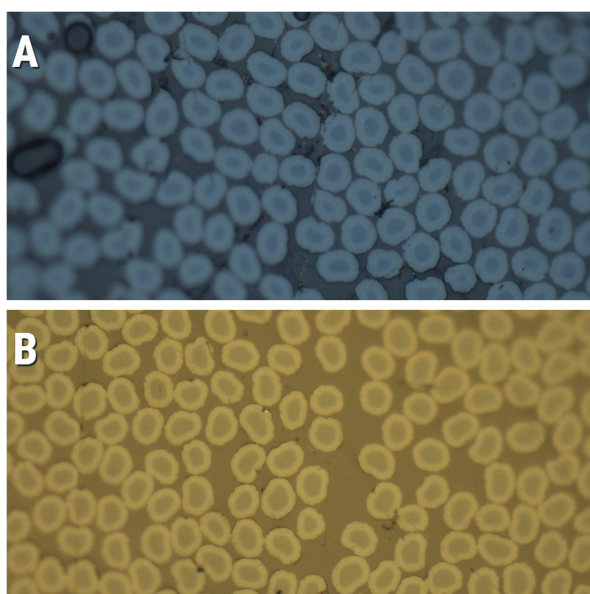


**Таблица 4.** Результаты подбора режима термообработки в ПОЗ  
**Table 4.** Results of the heat treatment mode selection in oxidation furnace № 3 (OF3)

Номер образца Number of sample	Температура $T_{\text{ПОЗ}}, ^\circ\text{C}$ Temperature $T_{\text{OF3}}, ^\circ\text{C}$	Плотность $\rho, \text{г/см}^3$ Density $\rho, \text{g/cm}^3$	$\Delta H_{\text{ox}}, \text{Дж/г}$ $\Delta H_{\text{ox}}, \text{J/g}$
1	250	1.3380	874
2	255	1.3405	856
3	260	1.3498	848
4	265	1.3547	861
5	270	1.3616	754
6*	280	1.3672	715

\*Данный образец является образцом сравнения. / This sample is a sample for comparison.

При температуре процесса 270 °С в последней зоне термостабилизации удалось получить объемную плотность выше требуемого значения 1.36 г/см<sup>3</sup>. При этом отмечена высокая технологичность жгута на выходе из зон окисления. Также стоит отметить меньший размер оболочки в гетерофазной структуре, что при сопоставимых значениях линейной плотности и теплового эффекта реакции окисления по ДСК может свидетельствовать о более высокой стабильности ядра (рис. 3).



**Рис. 3.** Сравнение шлифов стабилизированного волокна по стандартной технологии ускоренной термостабилизации (А) [2] и результаты эксперимента «Градиент» (В).

**Fig. 3.** Comparison of stabilized fiber pulps using standard accelerated thermal stabilization technology (A) [2] and the results of the Gradient experiment (B).

В качестве недостатка предлагаемого решения видится повышенный расход азота, однако данная проблема может быть частично решена на промышленной линии путем рекуперации части азота из зоны предстабилизации и возврат его в зону ПО1.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты показали, что использование в ПО1 атмосферы с обедненным содержанием кислорода при сохранении зоны с предстабилизацией в азоте позволяет уменьшить образование гетерофазной структуры и получить более стабильное ядро волокна. Предложенный в эксперименте «Градиент» температурный профиль процесса термостабилизации обладает преимуществами по сравнению с классической ускоренной стабилизацией, рассмотренной авторами в предыдущих работах, поскольку конечная температура термообработки ниже на 10 °С, а разница температур между двумя соседними стадиями термостабилизации не превышает 10 °С, что препятствует травмированию и обрыву волокна на технологической линии. Использование подобного температурного профиля в промышленном процессе является более безопасным, поскольку существенно снижает риск локального перегрева и обрыва волокон. Данный момент становится особенно актуальным, учитывая тот факт, что для увеличения производительности заводские линии получения УВ работают в режиме «полотна», когда отдельные жгуты идут максимально близко друг к другу практически образуя широкую ленту обрабатываемого материала. Снижение конечной температуры обработки даже на 10 °С существенно снизит опасность неконтролируемого экзотермического перегрева и самовоспламенения материала.

При этом процесс по режиму «Градиент» унаследовал от классической ускоренной стабилизации самое главное достоинство – короткое время проведения процесса, которое уменьшено до 30 мин. Трехкратное снижение времени термостабилизации в сравнении с общепринятой технологией окисления дает существенную экономию капитальных затрат, требуемых для строительства более крупных цехов, уменьшение количества печей и общего энергопотребления производства.

Более высокая безопасность протекания процесса по режиму «Градиент» в сравнении с классической ускоренной стабилизацией, а также больший, чем в общепринятой технологии окислительной стабилизации ПАН, экономический потенциал, делают режим «Градиент» перспективным для внедрения в промышленное производство.

### Благодарности

Авторы выражают свою благодарность коллективу научно-исследовательского центра АО «ЮМАТЕКС» ГК «Росатом» за предоставленное оборудование и консультации в вопросах определения границ технологических режимов.

### Acknowledgments

The authors thank the staff of the YUMATEX research center of Rosatom for the provided equipment and advice in determining the boundaries of technological regimes.

### Вклад авторов

**Е.А. Трофименко** – разработка концепции экспериментов, проведение экспериментов, анализ результатов, написание статьи.

**Т.В. Бухаркина** – внесение правок в структуру экспериментов, анализ результатов, разработка концепции дальнейших работ.

**Т.В. Вержичинская** – анализ результатов, корректировка программы дальнейших работ, редактирование статьи.

### Authors' contributions

**E.A. Trofimenko** – study concept, conducting experiments, analyzing the results, and writing the text of the article.

**T.V. Bukharkina** – refining the structure of experiments, analyzing the results, and developing the concept of further study.

**T.V. Verzhichinskaya** – analyzing the results, correcting the program of further study, and editing the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трофименко Е.А., Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Гаврилов Ю.В. Кинетическая модель термостабилизации полиакрилонитрильных волокон в атмосфере азота. *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. 2021;396(6):129–135. [https://doi.org/10.47367/0021-3497\\_2021\\_6\\_129](https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_6_129)
2. Трофименко Е.А., Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Козловский И.А. Ускоренная стабилизация полиакрилонитрильного волокна для получения высокопрочных углеродных волокон. *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. 2022;399(3):172–178. URL: [https://tp.ivgpu.com/wp-content/uploads/2022/08/399\\_28.pdf](https://tp.ivgpu.com/wp-content/uploads/2022/08/399_28.pdf). Дата обращения 01.10.2022.
3. Трофименко Е.А., Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Староверов Д.В. Влияние продолжительности карбонизации при ускоренной термостабилизации полиакрилонитрильных волокон на свойства углеродных нитей. *Химическая промышленность сегодня*. 2022;(2):16–19. [https://doi.org/10.53884/27132854\\_2022\\_2\\_16](https://doi.org/10.53884/27132854_2022_2_16)
4. Minus M.L., Kumar S. The processing, properties, and structure of carbon fibers. *JOM*. 2005;57(2):52–58. <https://doi.org/10.1007/s11837-005-0217-8>

## REFERENCES

1. Trofimenko E.A., Bukharkina T.V., Verzhichinskaya S.V., Gavrillov Yu.V. Kinetic model of polyacrylonitrile fibers thermostabilization in nitrogen atmosphere. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Tekhnologiya tekstil'noi promyshlennosti = Proceedings of the Higher Educational Institutions. Textile Industry Technology*. 2021;39(6):129–135 (in Russ.). [https://doi.org/10.47367/0021-3497\\_2021\\_6\\_129](https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_6_129)
2. Trofimenko E.A., Bukharkina T.V., Verzhichinskaya S.V., Kozlovskii I.A. Accelerated stabilization of polyacrylonitrile fiber for the production high-strength carbon fibers. *Izvestiyavysshikh uchebnykh zavedenii. Tekhnologiya tekstil'noi promyshlennosti = Proceedings of the Higher Educational Institutions. Textile Industry Technology*. 2022;399(3):172–178 (in Russ.). URL: [https://tp.ivgpu.com/wp-content/uploads/2022/08/399\\_28.pdf](https://tp.ivgpu.com/wp-content/uploads/2022/08/399_28.pdf). Accessed October 01, 2022.
3. Trofimenko E.A., Bukharkina T.V., Verzhichinskaya S.V., Staroverov D.V. Effect of carbonation duration during accelerated thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers on the properties of carbon filaments. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya = Chemical Industry Developments*. 2022;(2):16–19 (in Russ.). [https://doi.org/10.53884/27132854\\_2022\\_2\\_16](https://doi.org/10.53884/27132854_2022_2_16)

5. Warner S.B, Peebles L.H., Uhlmann D.R. Oxidative stabilization of acrylic fibers. 1. Oxygen-uptake and general-model. *J. Mater. Sci.* 1979;14(3):556–564. <https://doi.org/10.1007/BF00772714>
6. Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polym. Degrad. Stab.* 2007;92(8):1421–1432. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023>
7. Jie L., Yueyi Z., Lianfeng, Zhaokun M., Jieying L. *Method for preparing high-strength carbon fiber*: Pat. CN102154740A China. Publ. 13.05.2011.
8. Cook J.D., Taylor T., Deshpande G.V., Tang L., Meece B.D., Crawford S., Chiu S.C., Harmon B.D., Thomas A. *Manufacture of intermediate modulus carbon fiber*: Pat. WO2016144488A1. Publ. 15.09.2016.
9. Qin X., Lu Y., Xiao H., Song Y. Improving stabilization degree of stabilized fibers by pretreating polyacrylonitrile precursor fibers in nitrogen. *Materials Letters.* 2012;76:162–164. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.02.103>
10. Atkiss S.P., Maghe M.R. *Precursor stabilisation process*: Pat. AU2022287549A1 Australia. Publ. 12.12.2022.
11. Keller A., Fauth G., Ziegler U. *Method and device for stabilizing precursor fibers for the production of carbon fibers*: Pat. US11486059B2 USA. Publ. 01.11.2020.
12. Lv M-y., Ge H-y., Chen J. Study on the chemical structure and skin-core structure of polyacrylonitrile-based fibers during stabilization. *J. Polym. Res.* 2009;16(5):513–517. <https://doi.org/10.1007/s10965-008-9254-7>
4. Minus M.L., Kumar S. The processing, properties, and structure of carbon fibers. *JOM.* 2005;57(2):52–58. <https://doi.org/10.1007/s11837-005-0217-8>
5. Warner S.B, Peebles L.H., Uhlmann D.R. Oxidative stabilization of acrylic fibers. 1. Oxygen-uptake and general-model. *J. Mater. Sci.* 1979;14(3):556–564. <https://doi.org/10.1007/BF00772714>
6. Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polym. Degrad. Stab.* 2007;92(8):1421–1432. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023>
7. Jie L., Yueyi Z., Lianfeng, Zhaokun M., Jieying L. *Method for preparing high-strength carbon fiber*: China Pat. CN102154740A. Publ. 13.05.2011.
8. Cook J.D., Taylor T., Deshpande G.V., Tang L., Meece B.D., Crawford S., Chiu S.C., Harmon B.D., Thomas A. *Manufacture of intermediate modulus carbon fiber*: Pat. WO2016144488A1. Publ. 15.09.2016.
9. Qin X., Lu Y., Xiao H., Song Y. Improving stabilization degree of stabilized fibers by pretreating polyacrylonitrile precursor fibers in nitrogen. *Materials Letters.* 2012;76:162–164. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.02.103>
10. Atkiss S.P., Maghe M.R. *Precursor stabilisation process*: Australia Pat. AU2022287549A1. Publ. 12.12.2022.
11. Keller A., Fauth G., Ziegler U. *Method and device for stabilizing precursor fibers for the production of carbon fibers*: Pat. US11486059B2 USA. Publ. 01.11.2020.
12. Lv M-y., Ge H-y., Chen J. Study on the chemical structure and skin-core structure of polyacrylonitrile-based fibers during stabilization. *J. Polym. Res.* 2009;16(5):513–517. <https://doi.org/10.1007/s10965-008-9254-7>

#### Об авторах:

**Трофименко Евгений Александрович**, аспирант кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: e.trofimenko2016@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 9855-0716, <https://orcid.org/0000-0003-0084-9103>

**Бухаркина Татьяна Владимировна**, д.х.н., профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: tvb\_53@mail.ru. Scopus Author ID 55925186900, SPIN-код РИНЦ 1138-2040

**Вержичинская Светлана Владимировна**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9). E-mail: verlanasv@muctr.ru. Scopus Author ID 6504274958, SPIN-код РИНЦ 8957-0316

#### About the authors:

**Evgeny A. Trofimenko**, Postgraduate Student, Department of Chemical Technology of Natural Energy Sources and Carbon Materials, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). E-mail: e.trofimenko2016@yandex.ru. RSCI SPIN-code 9855-0716, <https://orcid.org/0000-0003-0084-9103>

**Tatyana V. Bukharkina**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Chemical Technology of Natural Energy Sources and Carbon Materials, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). E-mail: tvb\_53@mail.ru. Scopus Author ID 55925186900, RSCI SPIN-code 1138-2040

**Svetlana V. Verzhichinskaya**, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemical Technology of Natural Energy Sources and Carbon Materials, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia). E-mail: verlanasv@muctr.ru. Scopus Author ID 6504274958, RSCI SPIN-code 8957-0316

Поступила: 07.10.2022; получена после доработки: 15.11.2022; принята к опубликованию: 25.05.2023.  
The article was submitted: October 07, 2022; approved after reviewing: November 15, 2022; accepted for publication: May 25, 2023.