

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

*На правах рукописи*  
УДК 541.64.678.661.

**САЙФИЕВА АЗИЗА БАХТИЯРОВНА**

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО  
ВОЛОКНА И СТРУКТУРНЫЕ  
ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание академической степени магистра

Специальность: 5А320402 – Химическая технология органических веществ  
(технология химических волокон)

Научный руководитель  
д.х.н., профессор

Худойбердиева Д. Б.

**Ташкент - 2014**

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1 Получение, формование и свойства полиакрилонитрильного волокна.....	8
1.1.1. Приготовление прядильного раствора.....	8
1.1.2. Формование и свойства полиакрилонитрильного волокна .....	11
1.2. Органические растворители, используемые для получения ПАН волокон.....	22
1.3. Способы получения химических волокон на основе акрилонитрила.....	26
1.4. Структура полиакрилонитрила.....	38
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	44
2.1. Объекты исследования.....	44
2.2. Приготовление прядильного раствора.....	44
2.3. Перегонка растворителей.....	44
2.4. Выбор и характеристика используемых веществ.....	44
2.5. Формование волокна на малой лабораторной установке (МУЛ).....	45
2.6. Сушка волокна.....	46
2.7. Термическая обработка.....	46
2.8. Физико-механические исследования.....	46
2.8.1. Разрывная нагрузка и удлинение при разрыве.....	46
2.9. Рентгенографические исследования.....	47
2.10. Сорбционные исследования.....	47
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	49
3.1. Влияние сушки и термообработки на физико-механические свойства ПАН волокна. Макроструктура высушенных ПАН волокон .....	49
3.2 Влияние термической обработки на структурно-сорбционные свойства ПАН волокна.....	54
3.3. Влияние термической обработки на механические свойства волокна.....	57

3.4. Влияние термической обработки на структуру волокна .....	58
ВЫВОДЫ.....	62
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	63
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	72

## ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное социально-экономическое развитие Республики Узбекистан обуславливает необходимость разработки новых технологий, ориентированных на расширение ассортимента текстильных материалов с высокими эксплуатационными свойствами, импортнезависимостью и экспортоориентированностью.

Президент Республики Узбекистан И.А. Каримов в своей публикации «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана» указывает дальнейшее ускоренное проведение модернизации, технического и технологического перевооружения предприятий. Широкое внедрение современных гибких технологий это, прежде всего, касается базовых отраслей экономики, экспортоориентированных и локализуемых производств.[1]

В связи с этим в условиях экономического кризиса особое место занимает вопрос разработки технологии рационального использования вторичных волокнистых ресурсов и создание новых ассортиментов текстильного материала на основе местного сырья.

Свойства полиакрилонитрильных волокон можно изменять в широких пределах, используя различные методы их модификации. Из модифицированных волокон наибольший интерес представляют: волокна из сополимеров акрилонитрила; волокна из привитых сополимеров полиакрилонитрила; волокна из смесей полиакрилонитрила с другими полимерами.

Придание волокну тех или иных свойств осуществляется изменением целого ряда технологических параметров, в том числе и параметров термической обработки волокна. Значительная зависимость физических и механических свойств полиакрилонитрильных (ПАН) волокон от условий формования требует, чтобы технология термической обработки учитывала

предысторию их формирования с целью получения готовых волокон с такими свойствами, которые диктуются условиями его переработки и эксплуатации. Разработка модели процесса, позволяющей прогнозировать технологические параметры производства волокон с заданными свойствами, приобретает важное значение в связи с развитием в стране крупнотоннажного производства ПАН волокон водно-диметилформамидного способа формирования. Серьезное внимание уделяется использованию ПАН волокон для получения углеродных волокон.

Легкая текстильная промышленность Узбекистана, в частности, текстильный сектор, входит в число динамично развивающихся отраслей национальной экономики. Предоставленные льготы и преференции для местных производителей, которые отвечают мировым стандартам и составляют достойную конкуренцию зарубежным аналогам.

Стремительный рост текстильной промышленности повлиял на развитие собственной индустрии моды, укрепляя роль Узбекистана как одного из культурных центров мира. В стране появился широкий класс потребителей, отдавший предпочтение качественным, а главное экологичным тканям и одежам, что послужило импульсом для притока в страну продукции известных мировых брендов. Это еще раз подтверждается многочисленным участием зарубежных представителей Центральноазиатских международных выставках «Текстильное оборудование и технологии – САITME 2012» и «Текстильная индустрия – TextileExspoUzbekistan 2012».

**Актуальность работы.** Наличие крупнотоннажного производства полиакрилонитрильных (ПАН) волокон на базе АО «Нитрон» «Навоиазот» в Республике Узбекистан предопределяет необходимость всестороннего развития фундаментальных и прикладных научно-исследовательских работ, направленных на создание волокон с заданным комплексом свойств. Возможности улучшения качества и расширения ассортимента ПАН волокон

обусловлены уровнем знания закономерностей влияния направленного модифицирования на структуру и свойства высокомолекулярной матрицы. В этом отношении особый интерес представляют вопросы изучения формоустойчивости ПАН волокон, то есть сохранению длины, объемности, извитости, механических показателей. Характер межмолекулярных связей и энергия их взаимодействия, а также надмолекулярная структура волокон, является основными факторами, определяющими формоустойчивость ПАН волокон и их поведение при нагревании. Формоустойчивость ПАН волокон в значительной степени зависит от наличия в их строении аморфных областей. Надмолекулярная структура волокон закладывается при их формировании, но может быть в значительной степени изменена и упрочнена в процессе последующей тепловой обработки – сушки и термофиксации.

Проведение этих обработок в условиях, наиболее благоприятных для уплотнения аморфных областей и кристаллизации полимера, может в значительной мере повысить формоустойчивость ПАН волокон. В аспекте решения проблемы повышения формоустойчивости ПАН волокон методами физической модификации путем термофиксации готовых волокон проведены исследования влияния температурных обработок на структурно- и термомеханические свойства ПАН волокон .

**Объект и предмет исследования.** Объект исследования – ПАН волокна, сформованные на малой лабораторной установке по диметилформамидному способу из 13% растворов полимеров на основе волокна Нитрон, кратность вытяжки 9, а также промывки сформованных волокон которые сушились при варьировании условий сушки: 60°C, 80°C, 100°C.

**Предмет исследования** – формоустойчивость ПАН волокон, то есть сохранение длины, объемности, извитости, механических показателей, изменение и упрочнение в процессе последующей тепловой обработки – сушки и термофиксации.

**Целью данной работы** является модификация ПАН волокон и улучшение их термомеханических свойств при высоких температурах.

**Задачи исследования:**

- разработка модели процесса, позволяющей прогнозировать технологические параметры производства волокон с заданными свойствами;
- разработка метода регулирования структурно-механических свойств ПАН волокон термофиксационными обработками.

**Научная новизна.**

Разработаны научные методы регулирования комплексов структурно-механических свойств ПАН волокон термофиксационными обработками. Предполагаемый способ не требует высоких экономических затрат.

**Апробация работы.** Результаты экспериментальных работ, явившиеся основой диссертации, доложены, обсуждены и одобрены на заседаниях кафедры «ТашТХТИ», «ТИТЛП», институт ФХП 2014г.; научно-практической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата, республиканской научно-технической конференции.

**Публикация.** По материалам диссертации опубликованы две научные работы в сборниках трудов научно-практической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата, республиканской научно-технической конференции «Роль полимерных материалов в инновационном развитии промышленности» 23.05.2014 .

**Объем и структура диссертации.** Диссертация изложена на 72 страницах и состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, выводов. Библиографический список включает 72 источника, в том числе 43 иностранных авторов. Работа иллюстрирована 4 таблицами и 3 рисунками.

## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Получение, формование и свойства полиакрилонитрильного волокна

#### 1.1.1. Приготовление прядильного раствора

Получения прядильного раствора и подготовки его к формованию полиакрилонитрильного волокна принципиально не отличается от аналогичных схем, применяемых при формовании искусственных и других синтетических волокон из растворов. При получении прядильного раствора полиакрилонитрила необходимо учитывать следующие особенности. Для приготовления прядильного раствора полиакрилонитрила, синтезированного методом суспензионной полимеризации, в качестве растворителя используют диметилформамид. Содержание воды в диметилформамиде не должно превышать 1%. При увеличении количества воды растворяющая способность диметилформамида понижается и соответственно увеличивается минимальная температура, необходимая для полного растворения полиакрилонитрила[2].

Кроме того, при наличии воды в диметилформамиде снижается стабильность получаемых прядильных растворов. Чем больше содержится воды в прядильном растворе, тем быстрее повышается его вязкость во времени. Чем выше молекулярный вес полимера и чем выше концентрация полимера в растворе, тем ниже должно быть предельное содержание воды в растворе [3], в противном случае резко повышается вязкость раствора, что приводит к его застудневанию. Значительное изменение растворимости полиакрилонитрила и температуры, необходимой для его растворения, а также стабильности этих растворов во времени при сравнительно-небольшом изменении содержания воды в диметилформамиде необходимо учитывать при установлении параметров процесса растворения полиакрилонитрила. Поэтому для получения стандартных и воспроизводимых результатов при приготовлении прядильных растворов, если используется полимер,

полученный методом суспензионной полимеризации, необходимо применять диметилформамид с постоянным содержанием влаги и тщательно высушенный полиакрилонитрил. Содержание влаги в полимере не должно превышать 0,5%. Скорость самопроизвольного повышения вязкости концентрированного раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде зависит от полидисперсности полимера и температуры, при которой производится растворение. Чем меньше полидисперсность полиакрилонитрила, тем ниже скорость желатинирования раствора [4]. При температуре растворения 80—115°C образуются растворы, более стабильные, т. е. обладающие меньшей скоростью желатинирования, чем растворы, полученные при температурах растворения ниже 70 и выше 120 °C. Причины этого явления пока не выяснены.

Растворение полиакрилонитрила (точнее, его набухание) в диметилформамиде начинается при нормальной температуре, но затем в большинстве случаев температуру растворения повышают до 80—90 °C. При этой температуре процесс длится 2—5 ч. В последнее время все более широкое распространение получает метод непрерывного растворения в шнеках. Продолжительность процесса при этом сокращается до 10—30 мин. Состав и свойства прядильного раствора (концентрация полимера в растворе и вязкость) зависят от метода формования волокна. Так же как и при получении всех других химических волокон, прядильный раствор, применяемый для формования полиакрилонитрильного волокна сухим способом, обладает значительно более высокой вязкостью, и соответственно концентрация полимера в растворе выше, чем при формовании мокрым способом. При формовании полиакрилонитрильного волокна мокрым способом вязкость прядильного раствора составляет 300—500 с, а при формовании сухим способом — 600—1000 с (при молекулярном весе полимера 40 000—60 000). Концентрация полиакрилонитрила в прядильном

растворе при формовании мокрым способом достигает 18—20%, а при сухом способе —30—32%. Так как в большинстве случаев выпускается матированное полиакрилонитрильное волокно, в прядильный раствор добавляют 0,7—1%  $\text{TiO}_2$  (от массы полимера).

Как уже указывалось выше, вязкость эквипонцентрированных растворов одного и того же полимера или сополимера акрилонитрила в значительной степени зависит от характера применяемого растворителя. Влияние природы растворителя на вязкость 10%-ных растворов сополимера акрилонитрила и метилакрилата характеризуется определенными данными [5] .

Вязкость эквипонцентрированных растворов сополимера в концентрированной азотной кислоте при мерно в 50 раз выше, чем в диметилформамиде. Необходимо отметить, что вязкость растворов полимера в водных растворах этилен карбоната и  $\text{HNO}_3$  значительно снижается при изменении со держания воды в этих растворителях. Например, при повышении концентрации  $\text{HNO}_3$  в водном растворе с 59 до 67% вязкость эквипонцентрированного прядильного раствора снижается с 400 до 150 с, а при повышении концентрации этилен карбоната в водном растворе с 82 до 87% вязкость снижается в 2—2,5 раза. При дальнейшем повышении концентрации  $\text{HNO}_3$  или этиле карбоната в водном растворе вязкость прядильных растворов снова повышается.

Вследствие применения прядильных растворов повышенной вязкости увеличивается и давление при фильтрации. При формовании волокна мокрым способом фильтрация производится под давлением 10—20 кгс/см<sup>2</sup>. Для ускорения удаления воздуха из прядильного раствора обезвоздушивание его можно проводить под вакуумом при повышенных температурах (45—50°C). Прядильный раствор после однократной фильтрации при повышенной температуре (70—75 °C) и обезвоздушивания подается на прядильную машину.

### **1.1.2. Формование и свойства полиакрилонитрильного волокна**

Одним из основных моментов формования волокна является высаживание полимера из раствора. При этом протекают различные взаимосвязанные процессы. Свежевысаженное из раствора волокно подвергают ориентационному вытягиванию, отмывке от растворителя, сушке, термообработке и отделке различными препаратами, после чего волокну придается необходимый товарный вид. Во всех этих операциях происходит изменение структуры полимера, и поэтому все они в той или иной степени влияют на свойства готового волокна.

В настоящее время наиболее распространен в промышленности мокрый способ формования ПАН волокон. До недавнего времени достоинством растворов роданистого натрия как растворителя являлась возможность синтеза ПАН методом полимеризации в растворе, что позволяло значительно сократить технологию получения прядильного раствора ПАН. Следует отметить, что применение водных солей роданида натрия в технологии прядильного раствора ПАН сопряжено с рядом негативных моментов. Это, во-первых, сложная и многостадийная регенерация отработанного растворителя; во-вторых, повышенная коррозионность оборудования, что требует соответствующего аппаратного оформления, в-третьих, неидеальные санитарно-гигиенические условия труда: работа с NaSCN приводит к кожным заболеваниям и заболеваниям внутренних органов, большие энергетические затраты.

Анализ литературных сведений свидетельствует о том, что:

- мокрое формование ПАН волокон из диметилформаида обеспечивает их высокие эксплуатационные характеристики;
- диметилформаид является более технологичным и менее токсичным растворителем по сравнению с водным раствором роданида натрия. При его

использовании не требуется изменения в технологии получения ПАН волокон;

- при диметилформаamidном способе процесс регенерации отработанных ванн достаточно и заключается в испарении избытка воды с последующей перегонкой растворителя. В этом случае примеси остаются в кубовом остатке.

В связи с этим в качестве растворителя для синтезированных волокнообразующих сополимеров на основе акрилонитрила с четвертичной солью диметиламиноэтилметакрилата с изопропил йодистым и сополимера на основе акрилонитрила с изогексилметакриловым эфиром выбран диметилформамид. Для уменьшения гидролиза диметилформаamида его перегонку проводили под вакуумом при 90-100 °С.

Наиболее распространенной производственной схемой формования волокна является осаждение ПАН из растворов в водных осадительных ваннах. Применение этих ванн позволяет упростить систему регенерации растворителя и осуществить полный противоток в прядильно-отделочном агрегате, начиная с промывки и кончая осадительной ванной. Формование в водных осадительных ваннах производится, как правило, при комнатной или несколько пониженной температуре (8-15°С). В этих условиях не требуется подогревать прядильные насосы и гарнитуру. Состав осадительной ванны подбирается таким образом, чтобы создать наиболее мягкие условия коагуляции прядильной струи. Установлено [6], что в водно-диметилформаamidной ванне, содержащей 50-70% растворителя, вся имеющаяся вода связывается диметилформаamidом в сольваты (ассоциаты). В результате формование осуществляется практически в органическую ванну, что обеспечивает получение волокна с плотной однородной структурой и требуемым комплексом свойств.

Формование волокон проводилось на лабораторной установке по водно-диметилформамидному способу. В качестве осадителя ванны использован 30%-ный диметилформамидный раствор. При этом для изготовления раствора выбраны следующие параметры:

- концентрация раствора для формования волокон, %	13-15
- температура раствора для формования волокон, °С	80
- вязкость раствора при 25 °С, Па с	7,56-6,40
- температура, °С,	10
- скорость поъема волокна, м/мин	5
- концентрация диметилформамида в пластификационной ванне, %	25
- температура пластификационной ванны, °С	92-95
- пластификационная вытяжка волокна	7 раз
- температура кипения, °С	105
- время кипячения, мин	30

Опытные образцы волокна нитрон и модифицированных волокон были получены на одноместной лабораторной прядильной установке ЛПУ, сконструированной ЭКБ ВНИСВА, изготовленной Киевским экспериментальным мастерским КЭМ (рис.2).

Прядильный раствор после обезвоздушивания подается в бачок 1, где создается и поддерживается давление  $4,0 \cdot 10^5 - 6,0 \cdot 10^4$  Па сжатым воздухом. Далее раствор подается напорным насосом 2 к дозирующему насосу 3, а затем через фильтр-палец 4 на фильеру 5. По выходу из фильеры струйки прядильного раствора попадают в осадительную ванну 6, где и происходит волокнообразование. Для поддержания нужной температуры осадительная ванна снабжена змеевиком. Волокно по выходе из осадительной ванны принимается через направляющую палочку на цилиндр 8, оттуда волокно попадает во вторую осадительную ванну 9 и через направляющую палочку принимается на приемную галету 10, где волокно вытягивается на 67-330%.

Вытяжка в пластификационной ванне 9 осуществляется между приемной 8 и вытяжной галетой 10. Кратность вытяжки в пластификационной ванне от 6 до 330%. При этом общая вытяжка варьировалась от 220 до 620%. После вытяжного диска волокно поступает на отделочные цилиндры 12.

Во время протекания прядильного раствора по капиллярам фильеры происходит значительное изменение структуры растворенного полимера, что отражается в первую очередь на реологических свойствах раствора. Кроме свойств ПАН и растворителя решающую роль в изменении структуры полимера в капилляре играют условия протекания раствора: размеры капилляра, скорость продавливания раствора, продолжительность нахождения раствора в капилляре и, конечно, температурные условия. Кроме того, значительное влияние оказывают также условия на входе и выходе раствора из капилляра. Выявить степень влияния каждого из параметров процесса течения раствора через капилляр не всегда удастся, поэтому некоторые из них рассматриваются в совокупности с другими. Прядильный раствор около отверстия капилляра фильеры имеет изотропную структуру. Попадая в капилляр, раствор испытывает мгновенное воздействие касательных напряжений. Под действием этих напряжений начинает формироваться профиль скоростей потока и одновременно создается поле градиентов скоростей, сначала очень значительное около стенок капилляра, которое постепенно частично выравнивается, приобретая параболический профиль. В результате воздействия градиентного поля элементы структуры раствора подвергаются послойной продольной ориентации в наибольшей степени около стенок и в меньшей степени - вдоль оси капилляра. Этот процесс сопровождается, в свою очередь, изменением касательных напряжений, развивающихся в растворе.

Если проследить за изменением напряжения по длине капилляра во время протекания раствора, то оказывается, что сначала оно быстро растет, а

затем постепенно падает до определенной, постоянной при данных условиях величины. В момент увеличения напряжения раствор ведет себя как эластичное тело, так как скорость приложения к нему нагрузки на входе в капилляр очень высока. По мере дальнейшего продвижения раствора по капилляру, когда дополнительного нагружения нет, часть напряжений в растворе имеет возможность релаксировать благодаря его пластичности. Релаксация протекает не до конца, а до уровня напряжения, соответствующего вязкостному сопротивлению раствора при установившемся течении.

В момент выхода прядильного раствора из канала капилляра на стенке струйки перестают действовать напряжения. Это состояние передается к центру струйки, и одновременно ориентированная структура раствора стремится вернуться в первоначальное изотропное состояние, т.е. отрелаксировать. Процесс релаксации деформации элементов структуры сопровождается как бы усадкой струйки раствора и соответственно ее расширением.

Так как на степень ориентации элементов структуры оказывают влияние время пребывания раствора в капилляре, значение градиента скоростей течения и свойства растворенного полимера, такое же влияние эти параметры оказывают и на степень максимального расширения струйки раствора на выходе из фильеры. С увеличением времени пребывания раствора в капилляре, выраженного в пропорциональных ему величинах  $l : d$ , степень максимального расширения струйки сначала увеличивается, а затем уменьшается до некоторого предела.

Из фильеры струйка прядильного раствора попадает в среду, осаждающую полимер из раствора, поэтому одновременно с релаксационным процессом на поверхности волокна начинается процесс высаживания полимера и тем самым закрепления ориентированного состояния элементов

структуры. Кроме того, на раствор, вытекающий из фильеры, начинает действовать растягивающая сила, которая также способствует протеканию ориентационных процессов. Оба фактора могут в значительной степени снижать эффект расширения струйки.

Струйка прядильного раствора при вытекании из отверстия фильеры в осадительную ванну значительно расширяется. Одновременно с расширением на поверхности жидкой струйки начинается высаживание полимера. Таким образом, в зависимости от скоростей осаждения полимера и расширения струйки раствора задается первоначальный объем струйки прядильного раствора. Чем жестче условия осаждения полимера, тем меньше расширение струйки прядильного раствора и соответственно меньше первоначальный объем волокна. Однако образующееся в таких условиях студнеобразное волокно трудно деформируется, и поэтому при прохождении через осадительную ванну практически не изменяет своего объема. По мере увеличения концентрации растворителя в осадительной ванне первоначальный объем волокна возрастает вследствие расширения струйки, причем образующийся студень содержит больше растворителя и поэтому обладает большей способностью деформироваться под нагрузкой. При достижении такого момента, когда студень может легко деформироваться под действием усилий, прилагаемых при отводе нити из осадительной ванны, объем нити будет непрерывно уменьшаться на участке от максимального расширения струйки после выхода из фильеры до выхода из ванны. Такой момент наступает при формовании волокна из диметилформамидных и диметилсульфоксидных растворов ПАН при содержании в ванне 80% растворителя, а при формовании из водно-роданидных растворов - 17% роданида.

Скорость мокрого формования ПАН волокон зависит в первую очередь от двух факторов: величины расширения струйки прядильного раствора при

выходе ее из отверстия фильеры и способности свежесформованного студнеобразного волокна к растяжению. Остальные многочисленные параметры формования в той или иной степени определяют указанные два фактора. Их влияние можно регулировать или совсем исключить изменением конструкции прядильной машины и ее деталей.

Увеличение концентрации растворителя в осадительной ванне снижает скорость осаждения полимера из прядильного раствора и тем самым способствует развитию релаксационных процессов в вытекающей струйке, т.е. ее расширению, что, в свою очередь, приводит к снижению скорости формования. При уменьшении осаждающей способности осадителя точка изменения механизма формования смещается в сторону меньшего содержания растворителя в осадительной ванне.

При диметилформаamidном способе осадительная ванна представляет собой водно-диметилформаamidный раствор с 60%-ным содержанием растворителя.

При поступлении прядильной струйки в осадительную ванну происходит ее коагуляция (затвердевание), заключающаяся в резком увеличении эффективной вязкости раствора в результате диффузии растворителя в осадительную ванну и, наоборот, при этом прядильная масса делится на 2 фазы: гель-волокно - набухший сополимер с небольшим количеством растворителя и смесь растворителя с осадителем практически без сополимера. Чем мягче условия осаждения сополимера и меньше скорость удаления растворителя, тем стабильнее процесс формования, тем пластичнее волокно или нить, тем меньше дефектов в его струйке.

Анализ экспериментальных данных позволяет отметить следующие особенности резонанса вытягивания струи при формовании растворов ПАН в ДМФА:

- критическая кратность растяжения струи (кратность, при которой наблюдается возникновение колебаний) возрастает с увеличением длины струи и уменьшением вязкости раствора;
- амплитуда колебаний диаметра струи уменьшается с увеличением длины струи и уменьшением вязкости раствора;
- частота колебаний диаметра струи уменьшается с увеличением длины струи и вязкости раствора.

Следует отметить, что выделенные закономерности совпадают в качественном отношении с экспериментальными данными, полученными для расплавов полимеров, формируемых в условиях, близких к изотермическим.

Во время осаждения полимера из прядильного раствора изменяется объем системы. Образующийся студень занимает меньший объем, чем исходный раствор. Уменьшение объема, вызываемое десольватацией полимера, сопровождается появлением высоких внутренних напряжений, которые могут привести к образованию внутренних разрывов. В результате студнеобразное волокно представляет собой пористую структуру, с довольно большим объемом пор. Однако после высаживания полимера поры заполнены жидкостью, а растворитель, кроме того, может быть частично связан с полимером. Изменение плотности волокна можно характеризовать изменением объемной концентрации полимера при высаживании его из раствора. Эта величина, названная степенью уплотнения волокна, зависит от целого ряда факторов: вида полимера и растворителя, молекулярного веса полимера, а также от состава и температуры осадительной ванны.

Зависимость степени уплотнения волокна при формировании от типа растворителя и температуры осадительной ванны приведена в таблице 1.1..

Таблица 1.1

Зависимость степени уплотнения волокна при формировании от типа растворителя и температуры осадительной ванны

Температура, °С	Растворители			
	диметилформамид	диметилсульфоксид	51%- ный раствор NaCNS	этилкарбонат
10	1,63	1,60	2,08	-
20	-	1,86	1,87	3,80
35	1,58	1,90	1,89	-
40	-	-	-	4,10
60	-	-	-	3,70
80	-	-	-	4,30

Формование ПАН полимера из раствора с применением различных растворителей и водных осадительных ванн приводит к разной степени уплотнения волокна. Так как объем студнеобразного волокна обратно пропорционален степени уплотнения

Изменение концентрации полимера в прядильном растворе практически не влияет на степень уплотнения волокна. При увеличении молекулярного веса полимера этот показатель возрастает в результате того, что структура высокомолекулярных полимеров обладает большей способностью к эластической деформации, а, следовательно, и к более глубокой релаксации.

Во время быстрого высаживания полимера из волокна, что является обычным при формировании волокон из растворов ПАН в диметилформамиде, на поверхности волокна образуется пленка, которая быстро становится относительно жесткой. Последующее осаждение полимера из внутренних слоев струйки прядильного раствора происходит медленнее и сопровождается уменьшением объема. Так как осаждение во внутренних слоях протекает медленнее, то напряжения, которые возникают при

сокращении объема полимера, не успевают быстро зафиксироваться и распространяются от центра к периферии волокна, создавая радиальное силовое поле. Это силовое поле при достаточно жесткой внешней оболочке способно создавать некоторое разрежение в пространстве под оболочкой. Внешняя оболочка, как у всех студней, высаженных из растворов, пористая. Под действием внутреннего разрежения осадительная ванна прорывается в одну из наиболее крупных пор оболочки внутри волокна. Вокруг прорвавшейся порции осадительной ванны быстро образуется новая плотная оболочка. Однако внутренняя оболочка образуется в условиях отличных от образования внешней оболочки. Отличие заключается в концентрации осадителя. В результате внутренняя оболочка в периферийной своей части образуется быстрее и при сжатии как бы притягивает к себе остальную часть внутренней оболочки, тем самым, расширяя ее. Процесс формования идет с отрицательной фильерной вытяжкой, обеспечивающей наилучшие условия релаксации напряжений, возникающих в прядильной струе в капилляре фильеры. Длина пути коагулирующей струйки в осадительной ванне - 0,25-0,5 м. Скорости формования составляют 5-8 м/мин. В результате коагуляции прядильной струйки изменяется агрегатное состояние полимера, то есть протекает физический процесс, который завершается в пластификационной ванне или ванне преднагрева.

Таким образом, формование ПАН волокон сопровождается сложными физико-химическими и физическими процессами, зависящими от свойств прядильного раствора, геометрических характеристик фильер, условий формования.

Свойства. Оптимальный молекулярный вес полиакрилонитрила, используемого для получения волокна, составляет 40 000 – 60 000 [7]. При молекулярном весе выше 70 000 уменьшается прочность получаемого волокна [8] вследствие необходимости понижения концентрации

полиакрилонитрила в растворе. Однако эти данные не являются бесспорными, так как исследователи [9] показали, что при увеличении молекулярного веса полиакрилонитрила с 100 000 до 600 000 прочность получаемого волокна повышается, особенно при его значительном вытягивании. Одновременно возрастает число двойных изгибов, выдерживаемых волокном.

При определении молекулярного веса полиакрилонитрила в растворах диметилформамида вискозиметрическим методом рекомендуется пользоваться уравнением:

$$[\eta] = M^{\alpha} K \cdot 10^{-4}.$$

Полиакрилонитрил растворяется в ограниченном числе растворителей. Он растворим в концентрированной серной кислоте, в некоторых неорганических солях в приведенных выше органических соединениях.

В концентрированных растворах (50-60%-ных) перхлоратов (Na, Ca, Ba, Mg, Al) и роданидов (Na, K, NH<sub>4</sub>, Ca), а также в растворе ZnCl<sub>2</sub> или смеси ZnCl<sub>2</sub> с другими солями (NaCl, Ca Cl<sub>2</sub>) полиакрилонитрил растворяется при повышенных температурах неограниченно, образуя вязкие концентрированные растворы [10].

В работе Хаутца [11] описано более 30 органических веществ, растворяющих полиакрилонитрил, и приведены интересные данные о влиянии функциональных групп в молекуле этих соединений на их растворяющую способность. Все органические соединения, растворяющие полиакрилонитрил, представляют собой сильнополярные жидкости (например, диметилсульфон, диметилсульфоксид и диметилформамид).

Интересно отметить, что ни формамид, ни диэтилформамид почти не растворяют полиакрилонитрил [11], и в этом отношении диметилзамещенные формамида обладают особыми свойствами. Полиакрилонитрил растворяется также в капролактаме, *m*- и *n*- нитрофеноле (в *o*- нитрофеноле не

растворяется); в *o*-, *m*- и *n*-фенилендиамине, бутиролактоне, 2-пирролидоне и в ряде других растворителей [12].

## 1.2. Органические растворители, используемые для получения ПАН волокон

Из большого числа веществ, в которых растворяется ПАН, практическое распространение нашли органические растворители – диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО) и этиленкарбонат [13]. Полимеризация ПАН в диметилформамиде. ДМФА является одним из наиболее доступных и широко используемых, отличается высокой растворяющей способностью, то есть характеризуется минимальной вязкостью эквипонцентрированных растворов по сравнению с другими растворителями (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Вязкость растворов ПАН в различных растворителях при 40 °С

Растворитель	Вязкость раст-ворителя, $\eta_p$ , П	Вязкость 10%-ного раствора ПАН, $\eta_0$ , П	Относительная вязкость $\eta_p / \eta_0 \times 10^{-2}$	Концентрация раствора ПАН при вязкости 315 П
Диметилформамид	0,73	18	15	18,2
Диметилсульфоксид	1,76	65	37	14,9
Этиленкарбонат	1,99	127	63	11,6

В связи с этим концентрация полимера в прядильном растворе при ДМФА-ном способе составляет:

при мокром- 20 – 25%;  
формовании  
при сухом- 30 – 32%.  
формовании

Достоинством ДМФА как растворителя в производстве полиакрилонитрильных волокон является и возможность применения более эффективного сухого метода формования и сравнительная простота регенерации этого растворителя.

Основные сложности при ДМФА-ном способе сводятся к следующему:

- необходимость контроля содержания воды в растворителе, так как повышенное количество влаги в ДМФА (более 0,5%) уменьшает его растворяющую способность, повышает минимальную температуру растворения сополимера, снижает стабильность прядильного раствора, причем чем выше молекулярная масса ПАН и его концентрация в растворе, тем ниже должно быть предельное содержание воды в ДМФА во избежание желатинизации прядильного раствора;
- ограниченность использования ДМФА в качестве растворителя из-за его токсичности, что, к сожалению, характерно практически для всех растворителей;
- токсичность продуктов его регенерации. При ректификации ДМФА образуется диметиламин – сильнотоксичный продукт. Однако его образование можно исключить, если вести регенерацию ДМФА при температуре 90 - 100°C (температура кипения 150 - 152°C) в условиях вакуума;
- необходимость специальной футеровки ректификационных колонн из-за повышенной коррозионности оборудования в результате образования муравьиной кислоты при регенерации ДМФА [14].

Основным недостатком ДМФА является малая скорость полимеризации акрилонитрила (до 16 – 24 ч при конверсии мономера 70%), что в 8-10 раз превышает продолжительность в большинстве других растворителей. Такая низкая скорость полимеризации объясняется наличием в ДМФА примесей аминов, которые обрывают растущую цепь и ингибируют процесс радикальной полимеризации. Однако в последние годы стал возможен выпуск ДМФА высокой степени чистоты и осуществление непрерывной полимеризации ПАН.

Полимеризация ПАН в диметилацетамиде. По сравнению с ДМФА диметилацетамид обладает несколько меньшей растворяющей способностью, но менее токсичен и агрессивен, меньше разрушает ректификационные колонны. Недостатком ДМАА является более высокая вязкость эквипонцентрированных растворов, что обуславливает необходимость понижения концентрации полимера в растворе на 1-2% и увеличения объема отработанной осадительной ванны, поступающей на регенерацию. Кроме того, у ДМАА более высокая температура кипения, чем у ДМФА (165 вместо 151°C). ДМАА образует с водой азеотроп, устойчивый до 100°C. Поэтому для полного отделения воды от ДМАА его подвергают повторной ректификации при температурах выше 100°C.

Полимеризация ПАН в диметилсульфоксиде. ДМСО является одним из сравнительно доступных растворителей ПАН. По своей растворяющей способности ПАН диметилсульфоксид следует за диметилформамидом. Поэтому в последнее время этот растворитель начали применять в промышленности полиакрилонитрильных волокон.

Преимуществом ДМСО при использовании его в качестве растворителя при синтезе полимера в растворе является высокая скорость полимеризации акрилонитрила. Продолжительность процесса при конверсии 70% и температуре полимеризации 70°C не превышает 1,5-2 ч [13].

Также из литературных данных следует [15-17], что растворы ПАН ДМСО более стабильны, чем в ДМФА.

Наличие кислорода в реакционной среде при полимеризации акрилонитрила в растворе ДМСО, особенно при температурах ниже 60°C, сильно замедляет и даже ингибирует процесс. Поэтому полимеризацию в среде ДМСО проводят в среде инертного газа. Используемый в качестве растворителя ДМСО должен содержать минимальное количество воды и диметилсульфида. При наличии в ДМСО 5% воды прядильный раствор желатинизирует уже на третий день [13]. Другое преимущество ДМСО заключается в том, что он не вызывает коррозии аппаратуры при формовании волокна и регенерации отработанной ванны.

Недостатками ДМСО являются:

- повышенное количество акрилонитрила (до 3% от массы ДМСО), поступающего вместе с растворителем в виде азеотропа в прядильный раствор и затем в осадительную ванну. Это количество акрилонитрила выделяется при формовании волокна и регенерации осадительной ванны, что резко повышает вредность работы в прядильном цеху;
- неприятный запах и повышенная токсичность при разложении ДМСО при формовании волокна, т.к. выделяется небольшое количество диметилсульфида;
- более высокая вязкость эквипонцентрированных растворов ПАН в ДМСО (табл.1), значительно превышающая вязкость растворов в ДМФА, что обуславливает необходимость снижения концентрации полимера в прядильном растворе. Полимеризация ПАН в этиленкарбонате. Этиленкарбонат является хорошим растворителем для полимеров и сополимеров акрилонитрила.

Основными преимуществами этиленкарбоната являются низкая токсичность, отсутствие коррозии аппаратуры и высокая скорость

полимеризации (1,5-2 часа при конверсии 60-70% акрилонитрила). К недостаткам этиленкарбоната относятся:

- высокая температура плавления (36°C), что обуславливает необходимость обогрева всех аппаратов и трубопроводов, по которым поступает этот растворитель;

- высокая вязкость прядильных растворов и сравнительно легкий гидролиз растворителя при повышенных температурах, в частности при ректификации [13,18]. Таким образом, анализ промышленных растворителей ПАН показывает большую эффективность ДМФА как растворителя в производстве ПАНВиН. Более того, можно отметить, что ДМФА является более технологичным и менее токсичным растворителем по сравнению с водными растворами роданида натрия.

### **1.3. Способы получения химических волокон на основе полиакрилонитрила и исследование их свойств**

Для модификации полиакрилонитрильных волокон использовали соли гидроксиламина, а в качестве нейтрализующих агентов для этих солей применяли гидроксид натрия, соду кальцинированную, алифатические амины и другие соединения. С целью снижения набухаемости сорбционноактивных волокон и повышения их прочности в ряде случаев применяли соли гидразина. Как показали последующие исследования, на сорбционную активность модифицированных волокон существенное влияние оказывает рН среды модифицирующей ванны, время модификации и соотношение компонентов в ванне. Полученные сорбенты эффективно извлекают из водных растворов соли тяжелых металлов [19].

Путем модифицирования продукта высокого гидролиза отхода волокна нитрон (ВГ ВРП) госсиполовой смолой получен термо- и солеустойчивый препарат МС-1. Найдены условия оптимального модифицирования ВГ ВРП госсиполовой смолой и показано, что полученный продукт представляет

поликомплекс, существенно отличающийся по физико-химическим характеристикам от ВГ- ВРП [20].

Углеродные нановолокна с нанопористыми и полыми каналами получают с проведением разделении фаз на основе бинарных полиакрилонитрильных систем. Исследована структура нановолокон и их вариации при проведении электропрядения бинарных смесей полиакрилонитрила и полиэтиленоксида, ацетил целлюлозы или ПММА, отделения полимера и карбонизации остаточного полиакрилонитрила [21].

Изобретение может быть использовано при получении композиционных материалов с высокой жесткостью. Полиакрилонитрильный волокнистый материал термостабилизируют на воздухе в течение 1-4 часов при 170-290 °С и деформации до 30%. В качестве волокнистого материала можно использовать комплексные нити, тканые и нетканые изделия. Затем пропитывают 1-20%-ным раствором плава мочевины и борсодержащего соединения в соотношении от 1:4 до 4:1 при 20-100°С в течение 0,1-40 минут. Перед пропиткой термостабилизированный материал можно промыть водой со щелочностью 4,0-7,0 мг-экв/л, жесткостью 0,03-0,15 мг-экв/л при температуре 10-100°С в течение 1-40 минут. Графитацию пропитанного и высушенного волокнистого материала проводят при 1800-2800 °С в течение 0,2-5 минут при деформации материала от минус 8 до плюс 15%. Полученный углеродный волокнистый материал имеет прочность до 4,0 ГПа и модуль упругости до 600 ГПа [22].

Исходные ПАН волокна сшивали гидразингидратом и аминировали диэтилентриамином. Привес волокна растет при снижении филаментности и увеличении температуры и продолжительности реакции [23].

ПАН волокна (Вл) формовали из раствора в ДМФ, ТГФ и ДМСО. Диамет. Вл растет с ростом концентрации раствора и падает с ростом напряжения при формовании; расстояние от отверстия фильеры до приема Вл слабо влияет на

диам Вл. Полученные ПАН Вл окисляли при 240° и карбонизовали до 900 °С [24].

Рассмотрено получение электроореол жидкостей, содержащих многостенные углеродные нанотрубки и частицы ПАН, образованные в присутствии Кт на основе Со. Свойства частиц, имеющих на поверхности ОН- и NH<sub>2</sub>-группы, исследовали методами сканирующей электронной микроскопии [25].

Для получения негорючего углеродного волокна нити и волокна из ПАН, Ц и регенерированной Ц наматывают на металлические шпули и обрабатывают воздухом с температурой 180-300° под давлением, после чего обрабатывают паром, электролитами и щелочами [26].

Исследовали 5 типов углеродных волокон из ПАН, отличающихся модулем упругости, разрывным удлинением и ориентацией кристаллитов. Негуковское поведение определяли при растяжении, сжатии и модифицированном изгибе по кривым напряжения — деформация эпоксиуглепластиков. Зависимость модуля упругости от деформации определяли при растяжении моноволокон. Методом рентгеновской дифракции определяли межслоевое расстояние и размер кристаллита L<sub>c</sub>. Зависимость модуль — деформация коррелировали с величинами разрывной деформации и средним значением модуля, а также со структурными параметрами [27].

На основании экспериментальных моделей класса передаточных функций построена математическая модель объекта управления деформационным режимом, в пространстве состояния выполнен синтез многомерного регулятора с наблюдающим устройством на основе фильтра Калмана. Математическое моделирование работы многомерного регулятора показало, что влияние возмущающих воздействий на выходную переменную

существенно снизилось. Это свидетельствует об эффективности разработанной системы управления [28].

Сообщается об изготовлении и исследованиях волокон полиакрилонитрила (PAN) при диапазоне времени пребывания 2-5 сек. Волокна изучались, используя сканирующую электронную микроскопию (SEM), FTIR-ATR и испытания на растяжение. SEM фотографии обнаружили, что поперечные сечения у всех образцов волокон PAN не имеют крупных пустот. Установлено, что время пребывания в 3 сек является наиболее подходящим при изготовлении волокон PAN в коагуляционной ванне. Данные FTIR-ATR показывают, что волокна PAN обладают лучшей молекулярной ориентацией и обнаруживают самый высокий модуль Юнга, равный 2,55 ГПа [29].

Рассмотрен управляемый синтез линейных полианилиновых трубок с каналом диам 2-3 мм и трёхмерных дендрических волокон различной длины полимеризацией анилина с добавкой стеариновой кислоты при комнатной температуре. Свойство и морфологию трубок и волокон исследовали методами электронной микроскопии, спектроскопии поглощения в УФ-видимой области и спектроскопии комбинационного рассеяния. Показано, что такие волокна электропроводны и имеют эмеральдиновую структуру [30].

Методами ЛСК и ТГА авторы исследовали влияние добавок ( $\text{SiO}_2$ , гидроксипатит, монтмориллонит) на термические свойства PAN волокна. Определяли термостойкость волокна в нейтральной атмосфере [31].

Методами рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и электронной микроскопии исследованы композиции на основе анионного полиакрилонитрила и углеродных нановолокон. Изучено влияние углеродных нановолокон на особенности процессов циклизации и карбонизации анионного полиакрилонитрила в области температур до 550 °C [32].

Сообщается об исследовании влияния температуры коагуляционной ванны на пористость, сорбционную способность и разрывные характеристики полиакрилонитрильных нитей, содержащих монтмориллонит. Установлено, что нити, сформованные при температуре 26°C, характеризуются максимальной разрывной нагрузкой, составляющей 19 сН/ текс. Получение нитей с увеличенным общим объемом пор до 0,34 см<sup>3</sup>/г. которые успешно используются в медицине в виде углеродных нитей, полученных из полиакрилонитрильных нитей, достигается при проведении процесса затвердевания в коагуляционной ванне при температуре 35°C [33].

ПАН волокна (Вл) пропитывали 8%-ным раствором KMnO<sub>4</sub> и перерабатывали в углеродное волокно. Исследованы структура и свойства исходных и углеродных Вл. Прочность углеродных Вл выросла на 31, 25%, разрывное удлинение — на 77,78%. модуль Юнга, соответственно упал на 52% [34].

Исследовали влияние поверхностного натяжения, вязкости и содержания различных солей (LiCl, NaNO<sub>3</sub>, NaCl, CaCl<sub>2</sub>) на морфологию и свойства ПАН волокна, получаемого электроформованием. Свойства волокна исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что диаметр волокна зависит от вида соли — добавки диаметра волокна уменьшается в ряду LiCl > NaNO<sub>3</sub> > CaCl > NaCl [35].

Огнестойкие полимеры, разпадающиеся с выделением аминов (ПАН), растворяют в полярных органических растворителях, нагревая до 300 °C со скоростью 50° /мин. Из раствора получают листы толщиной ≤ 5 мм с размерами кристаллитов  $L_c \leq 30 \text{ \AA}$  и содержанием N, определяемым соотношением  $N \geq 0.04 (L_c - 30)$  и прогревают до получения углеродных отливок [36].

Волокна из смеси ПАН и ацетата Ц (АЦ), взятых в соотношении от 95:5 до 75:25, формовали из раствора в ДМФА, используя в качестве коагулянта

воду. Совместимость ПАН и АЦ в волокнах исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, ДСК и ИКС. Показано, что волокна из смеси полимеров имеют повышенное влагопоглощение и более низкую прочность по сравнению с волокнами из ПАН. ПВ волокон из смеси ПАН и АЦ содержит макрополости и микротрещины [37].

Указанное волокно (Вл) стабилизировали на воздухе и карбонизовали в Аг до 1100 С. Методами ДСК и ИК-спектроскопии показано влияние нанотрубок (Нт) на процесс окисления ПАП-Вл. Карбонизованные Вл имели диам. 10-30 нм и содержали фибриллы, а контрольные Вл без Нт не имели фибрилл. Вл с нанотрубками содержали хорошо развитые графитоподобные структуры, а Вл без Нт были менее упорядоченными, соотв. прочность Вл составляла 250 и 168 сНУтекс, а модуль упругости — 1,8 и 1,1 Н/текс. Введение 1% Нт повышает прочность Вл на 64% и модуль упругости на 49% [38].

Композит (Кп) состоит из углеродного волокна (УВ) на основе пека, ПАН или вискозного волокна и соединенной с ним матрицы (Мт), имеющей поры размером 3,5-100 нм. Кп имеет поры размером 4-60 мкм Мт — ФФС, ЭС или фурановая смола. Кп готовят, вводя УВ, лучше короткое, в Мт, нагревают смесь под давлением, вынимают, лучше в среде инертного газа, изделие из формы и используют как деталь для мокрого трения. Приведены схема узла для мокрого трения и характеристики пористой структуры композита [39].

Изобретение может быть использовано при получении композиционных материалов с высокой жесткостью. Полиакрилонитрильный волокнистый материал термостабилизируют на воздухе в течение 1-4 часов при 170-290° С и деформации до 30%. В качестве волокнистого материала можно использовать комплексные нити, тканые и нетканые изделия.. Затем пропитывают 1-20%-ным раствором сплава мочевины и борсодержащего

соединения в соотношении от 1:4 до 4:1 при 20-100°C в течение ОД— 40 минут. Перед пропиткой термостабилизированный материал можно промыть водой со щелочностью 4,0-7,0 мг-экв/л, жесткостью 0,03-0,15 мг-экв/л при температуре 10-100°C в течение 1-40 минут. Графитацию пропитанного и высушенного волокнистого материала проводят при 1800-2800°C в течение 0,2-5 минут при деформации материала от минус 8 до плюс 15%. Полученный углеродный волокнистый материал имеет прочность до 4,0 ГПа и модуль упругости до 600 Па [40].

Проведены сорбционные исследования образцов исходного ПАН волокна после обработки его гидроксиламином (ГА) и получения на его основе йодированного комплекса ( $J_2$ ), а также после дополнительной их обработки раствором ХЗ (куколки). Для исходного ПАН волокна характерна низкая сорбционная способность (0,65% при 65% относительной влажности), что связано с гидрофобностью ПАН волокон и обуславливает низкие значения удельной поверхности (12,302 м<sup>2</sup>/г) и объема пор (0,015 см<sup>2</sup>/г). При введении гидрофильного ГА сорбционная способность,  $S_{уд}$  и  $W_0$  ПАН-ГА волокна повышаются почти в 2,5 раза (1,70% при 65% относительной влажности, 30,5 м<sup>2</sup>/г и 0,036 см<sup>2</sup>/г). Дальнейшая модификация ПАН-ГА  $J_2$  комплексом практически не изменяет значения влагопоглощения и сорбционных параметров (1,50%; 30,0 м<sup>2</sup>/г и 0,035 см<sup>2</sup>/г соответственно). Дополнительная обработка ХЗ, полученным из куколок тутового шелкопряда, более существенно повышает сорбционную способность как исходного ПАН-волокна, так и ПАН-ГА, ПАН-ГА  $J_2$  образцов, что особенно выражено при относительно высоких влажностях (при 65% относительной влажности значения сорбционной способности 1,20%; 2,40%. 2,90%, а при 100% относительной влажности 7,10%; 16,30%; 17,20% соответственно) [41].

Указанное волокно (Вл) стабилизировали на воздухе и карбонизовали в Аг до 1100 С. Методами ДСК и ИК-спектроскопии показано влияние

нанотрубок (Нт) на процесс окисления ПАП-Вл. Карбонизованные Вл имели диам. 10-30 нм и содержали фибриллы, а контрольные Вл без Нт не имели фибрилл. Вл с нанотрубками содержали хорошо развитые графитоподобные структуры, а Вл без Нт были менее упорядоченными, соотв. прочность Вл составляла 250 и 168 сНУтекс, а модуль упругости — 1,8 и 1,1 Н/текс. Введение 1% Нт повышает прочность Вл на 64 % и модуль упругости на 49% [42].

Исследовали свойства ПАН волокна, содержащего функциональные группы, включающие в себя атомы N и O, и гетероциклические группы [43]. Показано, что такое волокно имеет высокие антибактериальные группы.

Методами ДСК, спектроскопии фотоэлектронов, выделяющихся под действием рентгеновских лучей, спектроскопии в УФ-видимой области и оптической микроскопии исследованы свойства смесей натриевых солей (полиакриловой кислоты или СПЛ акриловая кислота) акрилонитрил с молекулярным весом 2000-15 000. Рассмотрено взаимодействие таких смесей с частицами солей Fe или Se с размерами частиц  $\leq 750$  мкм. Рассмотрено выделение энергии при взаимодействии так ил смесей с внешними электрическими полями [44].

Методами ИКС с Фурье-преобразованием, рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии исследовали свойства волокна, состоящего из 17 видов аминокислот, акрилонитрила и молочных белков типа казеина. Рассмотрена кристалличность такого волокна. Показано, что кристалличность волокна достигает 54,34% [45].

ПАН волокно (Вл) пропитывали 8%-ным раствором  $\text{KMnO}_4$  и перерабатывали в углеродное волокно. Исследованы структура исходных и углеродных Вл. Прочность углеродных Вл выросла на 31, 25%, разрывное удлинение — на 77-78%, модуль Юнга, соответственно упал на 52% [46].

Исследовали свойства электрич, конденсаторов с электродами из угля, полученного каобонизацией ПАН волокна, использующих в качестве электролита раствора  $H_2SO_4$ . Рассмотрено влияние пористости материала электродов. Конденсаторы имеют макс, ёмкость 290 Ф/г, которая достигается при удельной поверхности угля  $\geq 1300 \text{ м}^2/\text{г}$  (по БЭТ) [47].

Методами элементного анализа и спектроскопии фотоэлектронов, выделяющихся под действием рентгеновских лучей, исследовали свойства углеродного волокна, полученного термообработкой ПАН и шёлкового волокна при  $600-1100^\circ$  в атмосфере  $N_2$ . Свойства волокна определяли по абсорбции бензола,  $CH_4$  и паров воды. Показано, что углеродное волокно, полученное из ПАН волокна, имеет размер пор  $29-30 \text{ \AA}$ , из шёлка  $30-45 \text{ \AA}$ . Рассмотрено содержание фенольных групп в обоих типах углеродного волокна [48].

Методами титрования  $KMnO$  исследовали коагуляцию ПАН в ДМСО при влажном формовании. Свойства ПАН волокна исследовали методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и определения мех. свойств отдельных волокон [49].

Исследовали влияние гидролиза в щелочной и кислотной среде на прочность ПАН волокна. Показано, что частичная замена групп  $CN$  на  $COOH$  приводит к получению ПАН волокна с прочностью  $96 \text{ сН/д текс}$ , ёмкости  $0,026 \text{ ммолб/г}$ , удельной поверхности  $0,58 \text{ м}^2/\text{г}$  (по БЭТ) [50].

Методами ДСК, ТГА и термомеханического анализа исследовали свойства волокна ПАН/казеин при термических воздействиях на воздухе и в воде Варьировали температуру и продолжительность воздействия [51].

ДСК и незначительное влияние на эффекты при больших температурах. Рассчитаны ароматический индекс, выход углерода и потеря массы. Полученные углеродные волокна имели прочность  $3,56-4,16 \text{ ГПа}$  и модуль  $235-243 \text{ ГПа}$  [52].

Исследовали свойства электрических конденсаторов с электродами из угля, полученного карбонизацией ПАН волокна, использующих в качестве электролита раствора  $H_2SO_4$ . Рассмотрено влияние пористости материала электродов. Конденсаторы имеют макс, ёмкость 290 Ф/г, которая достигается при удельной поверхности угля  $\geq 1300 \text{ м}^2/\text{г}$  (по БЭТ) [53].

Методами рентгеноструктурного анализа исследовали свойства волокна ПАН, полученного электроформованием из раствора, содержащего 1-4% LiCl. Показано, что химический состав и электропроводность волокна не зависят от содержания LiCl. Содержание LiCl влияет на степень кристалличности ПАН волокна [54].

Методами элементного, рентгеноструктурного и механического анализа исследовали влияние температуры ( $\sim 60^\circ$ ) и концентрации коагуляционной ванны ( $\sim 65\%$ ) на структуру и свойства ПАН волокна [55].

Методами широкоугольной рентгеновской дифракции и рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами исследовали деформацию волокна, полученного формованием из геля. Рассмотрено влияние кристалличности геля и расположение фибрилл в геле на характеристики деформации волокна [56].

Методами ИКС с Фурье-преобразованием и элементного анализа исследовали влияние состава атмосферы, состоящей из смеси  $O_2$  и  $N_2$  Рассмотрены свойства ПАН волокна, полученного полимеризацией в атмосфере содержащей 0-100%  $O_2$ . Показано, что волокно, полученное в атмосфере 100%  $N_2$ , проявляет не самую высокую стабильность [27].

Методами рентгеноструктурного анализа исследовали влияние температуры на изменение структуры ПАН волокна при растяжении и на форму образующихся при этом микропор [57].

Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и ДСК исследовали кристалличность волокна

из СПЛ акрилонитрил / итаконовая кислота при коагуляции в ванне вода/ДМСО во время формирования волокна [58].

Авторами разработана технология модификации ПАН волокон гибридными системами, обеспечивающей получение волокон полиакрилонитрильных с пониженной горючестью текстильного и технического назначения. Установлено влияние замедлителей горения на физико-химические процессы при пиролизе и горении. Замедлители горения инициируют процессы циклизации, о чем свидетельствует снижение температуры начала циклизации, уменьшение экзотермичности и энергии активации циклизации. Определена большая эффективность влияния ЗГ, введенного в свежесформованное волокно. Это связано с различиями в структуре и механизме фиксации замедлителя горения в волокне. Выявлены преимущества переработки модифицированных волокон в углеродное волокно, приводящие к повышению выхода углеродного волокна за счет инициирования процессов циклизации при термоокислении и снижение скоростей деструкции модифицированного ПАН волокна [59].

Авторы исследовали способ получения углеродных волокон из полиакрилонитрильных волокон, в частности, получение структурно-однородных волокон с микрофибриллярной структурой по всему поперечному сечению волокна, из которых по стандартной технологии производят углеродные нити и жгуты с прочностью выше 5,0 ГПа [60]. Полиакрилонитрильные волокна формируют из гомогенных прядильных растворов, содержащих дисперсные частицы размером 0,1-0,5 мкм в количестве 10000-50000 в 1 см<sup>3</sup> и концентрацией осадителя в коагулирующей ванне на 2-12% выше его пороговой концентрации осаждения. Дисперсные частицы вводят в реакционную смесь до полимеризации или в прядильный раствор.

В работе разработан способ получения гидрофильного полиакрилонитрильного волокна омылением исходного волокна раствором гидроксида натрия, отличающийся тем, что омыленное волокно сначала обрабатывают 3-7%-ным водным раствором хлористого кальция в течение 10-20 мин, а затем пропитывают 1-5%-ным водным раствором альгината натрия [61]. Предлагаемый способ подтверждает достижение технического результата, т. е. по сравнению с прототипом происходит значительное повышение влагопоглощения при контакте с водой более чем в 2 раза за 10 мин и более чем в 4 раза за 60 мин. Обычное (неомыленное) ПАН волокно, обработанное раствором альгината натрия в предлагаемых условиях, имеет влагопоглощение 158% (10 мин) и 205% (60 мин), омыленное ПАН-волокно с альгинатом натрия имеет влагопоглощение 370% и 200% соответственно. Омыленное ПАН волокно, обработанное хлористым кальцием, имеет максимальное влагопоглощение при концентрации хлористого кальция 3% и 570% при 10 мин и 450% при 60 мин. Волокно, обработанное по разработанному способу, перспективно при создании перевязочных материалов, изготовлении различных гигиенических и технических влагопоглощающих средств.

Авторами изучены основные закономерности взаимодействия полиакрилонитрильного гель-волокна и антибактериального препарата катамин АБ, относящегося к катионным поверхностно-активным веществам и представляющий собой четвертичную аммониевую соль (ЧАС) - алкилбензилдиметиламмоний хлорид [63]. Катамин АБ активен в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий. Выбор данного препарата обусловлен его экологичностью, отсутствием мутагенного, канцерогенного и эмбриотоксического эффектов. В результате проведенных исследований установлено, что статическая обменная емкость (СОЕ) этого волокна составляет 0,08 ммоль/г, а его удельная внутренняя поверхность,  $S_{уд}$ ,

достаточно велика и достигает  $12,6 \text{ м}^2/\text{г}$ . Процесс сорбции в системе «ПАН гель-волокно- водный раствор ЧАС» протекает сравнительно быстро: в течение 90 мин. достигается равновесие. При этом содержание катамина АБ в волокне существенно зависит как от температуры обработки, так и от концентрации сорбата в растворе. Так, повышение температуры с 60 до 80 °С приводит к увеличению количества сорбированного препарата (концентрация раствора - 5,0 % (масс.) ПАН гель-волокном с 1,0 до 1,9 % (масс.). Авторы объясняют, что взаимодействие ЧАС с ПАН волокном происходит в результате образования ионных связей между препаратом и функциональными группами волокнообразующего сополимера.

#### **1.4 Структура полиакрилонитрила**

Полиакрилонитрил – труднокристаллизующийся линейный, карбоцепный полимер белого цвета.

Методом ЯМР удалось установить, что микроструктура полиакрилонитрила зависит от условий полимеризации акрилонитрила. В присутствии радикальных инициаторов (например, перекиси бензоила, окислительно-восстановительных систем) при 40–80°C, а также анионных катализаторов (бутиллития) излучения при -78°C образуется полиакрилонитрил одновременно синдио- и изотактической структуры (1:1). При получении полиакрилонитрила в канальных комплексах (например, в комплексе акрилонитрила с мочевиной) при -78°C и радиационном иницировании доля изотактической структуры возрастает до 75–90%.

В зависимости от условий полимеризации акрилонитрила могут быть получены полимеры различного молекулярного веса (20000–350000).

Зависимость между молекулярной массой и характеристической вязкостью [64], определяемой в диметилформамиде ( $C=2-20 \text{ г./л}$ ) при 20°C, в котором  $K$  соответственно попарно равны: 1,75 и 0,66; 2,5 и 0,66; 0,233 и 0,75;

0,166 и 0,81; 0,392 и 0,75; 0,34 и 0,73; 0,317 и 0,746; 0,278 и 0,76 величины этих коэффициентов зависят от способа приготовления раствора акрилонитрила .

Молекулярно-массовое распределение полиакрилонитрила, соответствующее преобладающему способу обрыва цепи (рекомбинацией), характеризуется кривой с одним максимумом в случае гомогенной полимеризации (при отсутствии модифицирующего действия среды, например, диметилформамида или роданидов) и кривой с тремя максимумами в случае гетерофазной полимеризации. Специальные виды волокон (прочные, термостойкие) формируют из полиакрилонитрила, характеризующегося узким молекулярно-массовым распределением, т. к. максимально возможная при вытяжке ориентация уменьшается с увеличением полидисперсности. Полиакрилонитрил с наиболее узким молекулярно-массовым распределением образуется при анионной полимеризации акрилонитрила. При радикальной полимеризации акрилонитрила в гетерогенных условиях образуется полиакрилонитрил с наиболее широким молекулярно-массовым распределением.

Значение стерического фактора (гибкости) макромолекулы полиакрилонитрила равна 2,5–3,2, а длина сегмента Куна 3,17 нм.

### *Структура невытянутого волокна*

В ПАН волокнах, полученных формованием в водно-диметилформамидных ваннах концентрации от 0 до 70%, можно увидеть три характерных морфологических элемента структуры: мембрану, радиальные капилляры и полимерную сетку. С повышением содержания растворителя в осадительной ванне мембрана становится тоньше, а резкая линия, ограничивающая радиальные капилляры, переходит в разорванную сетку. При содержании диметилформамида 80% и выше в полимерной сетке

радиальные капилляры отсутствуют. Наряду с радиальными крупными порами, в ПАН волокнах встречаются поры, расположенные внутри волокна, ближе к его центру. Такие внутренние поры располагаются, как правило, беспорядочно.

Изменение пористой структуры сухих ПАН волокон в зависимости от параметров процесса осаждения и степени их пластификационной вытяжки с помощью косвенных характеристик (плотности волокна во взвешенном состоянии), степени водопоглощения[65], интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей[66]. Результаты согласуются с результатами детального исследования влияния параметров процесса осаждения полимера из прядильных растворов в вводно-диметилформаидные ванны на морфологическую структуру свежесформованного волокна с помощью прямых методов измерения пористости. Из параметров процесса осаждения на пористую структуру волокна наибольшее влияние оказывают концентрация осадительной ванны и ее температура, что связано с соответствующими изменениями соотношения скоростей диффузии осадителя и растворителя. Влияние состава осадительной ванны на сорбцию азота ПАН волокнами, сформованными в вводно-диметилформаидные ванны. Высокие значения удельной поверхности и объема пор свидетельствуют о наличии большого количества пор капиллярного характера. При увеличении содержания диметилформаида в осадительной ванне наблюдается возрастание пористости волокна. Так, с увеличением концентрации растворителя в осадительной ванне с 40 до 70% удельная поверхность волокна возрастает с 0,1 до 0,13 м<sup>2</sup>/кг. Этот же вопрос рассмотрен в работе Зверева, которыми была изучена сорбция бензола невытянутыми волокнами. Оказалось, что волокна, полученные в мягких условиях, имеют более высокую сорбционную способность, чем аналогичные волокна, сформованные в воду. При застудневании жидкой нити в

осадительной ванне создается не только макроструктура, но возникают и микроструктурные особенности, которые во многом определяют свойства готового волокна. При отверждении нити надмолекулярные образования, содержащиеся в прядильном растворе, становятся составными частями пространственной сетки геля, размеры и форма структурных элементов которой зависят от условий осаждения.

При организации микроструктуры волокна можно условно подразделить последнюю по ее размеру на ряд уровней.

Наиболее мелкий размер, измеряемый десятками нанометров, обусловлен величиной надмолекулярных образований, которые имеются в исходном прядильном растворе. Более крупными являются образования, которые появляются при высаживании полимера на первичных структурах и вместе с ними составляют остов полимерной сетки волокна. Размер их достигает 5-15 нм и обуславливается скоростью осаждения полимера из прядильного раствора.

#### *Структура вытянутого волокна*

Полиакрилонитрильные волокна вытягивают, так же как и другие карбоцепные волокна, между двумя или несколькими парами вытяжных дисков или между вытяжными вальцами при сравнительно невысоких скоростях. Характерной особенностью процесса вытягивания полиакрилонитрильных волокон является значительно более высокая степень вытягивания, чем при получении даже высокопрочных гетероцепных синтетических волокон. Средняя степень вытягивания полиакрилонитрильных волокон составляет 600-800%. Вытягивание волокна, осуществляемое при повышенных температурах, может быть проведено в одну или две стадии в различных вариантах.

Технологические операции растяжения (вытяжки) происходят, как правило, в неизотермических условиях и сопровождаются изменением

состава и строения деформируемого материала. Другой важной особенностью технологических процессов ориентирования является зависимость как условий проведения процесса, так и свойств вытянутых волокон от предыстории получения волокна [67].

Вытягивание в одну стадию при 90-100 °С проводится в горячей воде, содержащей небольшое количество растворителя.

Максимально возможная степень вытягивания полиакрилонитрильного волокна зависит от температуры. Например, при 100, 140 и 158°С в пластификационной ванне волокно можно вытянуть соответственно на 675, 1220 и 2040%. В результате вытягивания значительно уплотняется структура волокна.

При вытягивании волокон происходит повышение степени ориентации. Эффективное проведение ориентационного вытягивания возможно только при достаточной молекулярной подвижности, т.е. в высокоэластичном состоянии, что достигается двумя путями: 1) нагревом в среде горячего (инертной) или контактом с нагретой поверхностью до температур, лежащих между температурами стеклования; 2) пластификацией низкомолекулярной или с целью снижения температур стеклования и, что позволяет существенно снизить температуру обработки.

Вытягивание проводят обычно при получении волокон по мокрому методу, причем второй процесс иногда совмещают со стадией .

Общие закономерности одноосновного растяжения справедливы для вытяжки волокон получаемых по различным методам формования. Но ориентационное упрочнение волокон, формируемых из растворов полимеров по мокрому способу, имеет некоторые особенности, обусловленные их строением и составом. Переход струя-волокно в осадительной ванне осуществляется в результате изменения состава раствора и распада его на две фазы. Полимерная фаза в волокне является дисперсной средой, в которой

диспергирована низкомолекулярная жидкость, образующая поры, вакуоли и другие дефекты сплошности полимерной фазы [68].

Ориентационное вытягивание может быть одно- и двухстадийным с общей кратностью вытяжки, определяемой соотношением скоростей выхода в 2 и входа в 1 нитей в зоне вытягивания. Кратность вытяжки составляет от 1,3 до 12 и более, время процесса вытягивания, необходимое для структурных перестроек, составляет от сотых долей секунды до несколько секунд .

Ориентационное вытягивание приводит к повышению и снижению деформативности (росту модуля и уменьшению удлинения при разрыве). Однако одновременно увеличивается неравновесность структуры и возрастают внутренние напряжения, что вызывает усадочность волокон, особенно заметную при малых временах вытягивания.

Степень ориентации и механические свойства волокон возрастают до определенного предела, ограничиваемого величиной механического напряжения, приводящего к обрывам волокон в местах имеющих . В процессе вытягивания микроструктура волокон существенно не изменяется, хотя может несколько увеличиться поперечная гетерогенность. Чем более однородна и менее дефектна микроструктура волокон, тем выше их механические свойства.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объекты исследования

ПАН волокна, сформованные на малой лабораторной установке по диметилформамидному способу из 13% растворов полимеров на основе волокна нитрон, кратность вытяжки 9.

### 2.2. Приготовления прядильного раствора

Изучение влияния условий формования и модификации ПАН волокна в авиважной ванне путем формования 13%ного раствора ПАН на малой установке лабораторной (МУЛ). Прядильный раствор готовили растворением полимера в диметилформамиде.

Расчетное количество измельченного воздушно-сухого ПАН волокна помещали в круглодонную колбу со шлифом и добавляли расчетное количество растворителя. Растворение проводили при 80<sup>0</sup>С в течение 120 мин. Прядильный раствор после охлаждения оставили для обезвоздушивания.

### 2.3. Перегонка растворителей

Перегонку низкокипящих органических растворителей проводили на приборе для фракционной перегонки [69]. Объем перегонной колбы выбирали в зависимости от количества перегоняемой жидкости и от температуры её кипения. При этом жидкость занимала не более 2/3 объема колбы.

### 2.4 Выбор и характеристика используемых веществ

Для формования ПАН-волокон использовали диметилформамид (ДМФА).

**N,N-Диметилформамид** (ДМФ; диметиламид муравьиной кислоты)  
 $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ;  $M=73,09$ ; бц. ж.;  $d=0,9445^{25}_4$ ;  $n=1,4269^{25}$ ;  $t_{\text{пл}}=-61,0$  °С;  
 $t_{\text{кип}}=153,0$ ;  $76^{39}$  °С;  $t_{\text{всп}}=59$ ;  $t_{\text{свспл}}=420$  (паров в воздухе);  $\epsilon=36,71^{25}$ ;  $\mu=3,82$ ;  
 $\eta=0,796^{25}$ ; растворяется в воде, этаноле, эфире, ацетоне.

## 2.5 Формование волокна на малой лабораторной установке (МУЛ)

Полиакрилонитрильная нить была получена мокрым способом из растворов полиакрилонитрила в диметилформамиде. Формование волокна на малой лабораторной установке (МУЛ)

Опытные образцы исходного и модифицированного полиакрилонитрильного волокна были получены на одноместной малой лабораторной установке МУЛ. МУЛ, сконструированной ЭКБ ВНИСВа, изготовленной киевским экспериментальным мастерским КЭМ. Схема формования нитей представлена на рис.2.1.

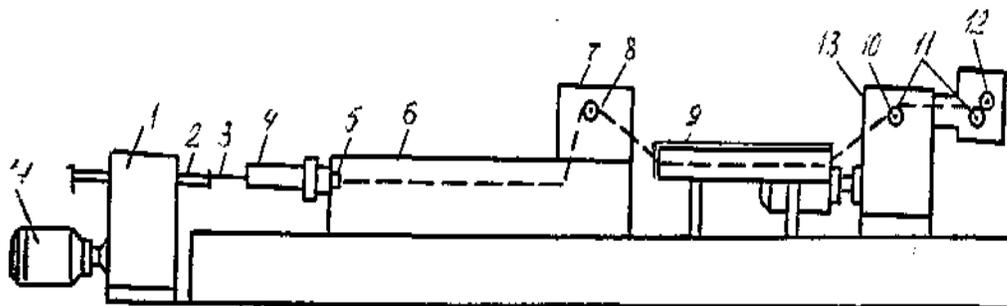


Рис.2.1 . 1,7,13-редуктор; 2-толкатель; 3-шток; 4-шприц; 5-фильерный комплект; 6-осадительная ванна; 8-прядильный диск; 9-пластификационная ванна; 10 - вытяжной диск; 11-нитераскладчик; 12-бабина; 14- электродвигатель.

Прядильный раствор после обезвоздушивания наливается в шприц и устанавливается в корпус оборудования. Объем шприца рассчитан на 80 мл раствора. Шприц состоит из корпуса, оснащенный рубашкой, поршнем и гнездом для фильерного комплекта. Прядильный раствор поршнем с помощью толкателя равномерно выдавливается через фильеру и попадает в осадительную ванну. В качестве осадительной ванны используется водный раствор диметилформамида. Прядильный раствор, попадая в осадительную ванну, осаждается в виде нити и принимается в прядильный диск. Затем гель волокно, проходя пластификационную ванну, направляется во второй

вытяжной диск и с помощью нитераскладчика наматывается на бобину. За счет разницы линейных скоростей прядильного и вытяжного диска гель волокно вытягивается.

## **2.6. Сушка волокна**

Вытянутое и промытое волокно обрабатывалось водным раствором, и затем поступало на сушку при температуре 60°C, 80°C, 100°C.

## **2.7. Термическая обработка**

Термообработка полиакрилонитрильного волокна производилась в сушилках при 115°C и 125°C.

## **2.8. Физико-механические исследования**

### **2.8.1. Разрывная нагрузка и удлинение при разрыве**

Прочностные характеристики нитей определили по ГОСТу 6611.2-73 на разрывной машине «Statimat C», «AUTOGRAPH-H»

«Statimat C» предназначен для измерения разрывных характеристик нитей, пряжи и т.д. Прибор является автоматической разрывной машиной, которая работает по принципу постоянной скорости деформации согласно стандартам DIN 51 221, DIN 53 834, ISO 2062. Нагрузка: 0,1 - 100 Н; Удлинение: 0,1-800%. Точность измерений: разрывной нагрузки 0,1 % от мощности измерительной головки; удлинения 0,1 % от заданного значения.

Разрывная машина «AUTOGRAPH AGS-H» предназначена для измерения разрывных характеристик нитей, пряжи из различных волокон. Разрывная машина «AGS-H» работает с помощью специальной компьютерной программы. На них отображается следующая информация: разрывная нагрузка, Н; разрывное удлинение, %. Коэффициент вариации: диапазон измерений прибора- 0,1 Н - 20 Н; расстояние между зажимами-5 - 50 см; точность измерений:  $\pm 0,1$  Н.

## 2.9. Рентгенографические исследования

Проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН – 3М с монохроматизированным  $\text{CuK}\alpha$  – излучением при 22 кВ и силе тока 16 мА. Образцы исследовались в виде пленок. Съёмку проводили в интервале  $2\theta=10^\circ$  -  $45^\circ$ .

Принцип рентгенографии основан на рассеянии рентгеновских лучей исследуемым образом с последующей фиксацией рассеянных лучей ионизационным счетчиком. Длина волны обычно используемого для исследования полимеров рентгеновского излучения составляет  $1,54 \text{ \AA}$  (Излучение  $\text{CuK}$ ). Рентгенографические данные быстро и вполне однозначно позволяют решить вопрос о том, является ли полимер аморфным или кристаллическим, точнее аморфно-кристаллическим. Расчет СК проводили по оценке интенсивности максимального пика и по формуле [ 70 ]:

$$\text{СК (\%)} = \frac{J_k - J_a}{J_k} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $J_k$  и  $J_a$  – интенсивности кристаллического рефлекса и аморфного рассеяния, соответственно.

## 2.10. Сорбционные исследования

Проводили на высоковакуумной установке с ртутными затворами и кварцевыми весами Мак-Бэна. Измерения проводились при 298К и остаточном давлении воздуха  $10^{-3}$  –  $10^{-4}$  Па. При достижении необходимого вакуума, с помощью катетометра КМ-8 фиксировали изменение кварцевых весов и по разности показателей катетометра до и после высокого вакуума определяли вес сухой навески по уравнению [71] :

$$g_c = g_{вл} - \frac{r \Delta h}{\rho} \quad (2)$$

Рассчитывали значения химического потенциала растворителя. По уравнению Гиббса-Дюгема находили химический потенциал полимера:

$$\Delta \mu_2 = - \int_{\omega_2}^{\omega_1} (d \Delta \mu_1) \quad (3)$$

Среднюю свободную энергию смешения полимер – растворитель определяли по уравнению:

$$\Delta g_m = \omega_1 \Delta \mu_1 + \omega_2 \Delta \mu_2 \quad (4)$$

По концентрационной зависимости  $\Delta g_m$  графически находили значения энергии Гиббса  $\Delta G_1$ .

Рассчитав значения  $\Delta g_m$  для всех значений относительного давления паров, строим график зависимости  $\Delta g_m = f(W_2)$ .

Рассчитав потенциалы Гиббса ( $G_1$ ) для исходных полимеров и для смесей данных полимеров, по уравнению Тагер находим среднюю свободную энергию смешения полимер-полимер  $\Delta g_x$ :

$$\Delta g_x = \Delta G_{111} - (\Delta G_1 \omega_1 + \Delta G_{11} \omega_{11}) \quad (5)$$

где  $\Delta G_1$  – исх. полимера;  $\Delta G_{11}$ ,  $\Delta G_{111}$  – свободная энергия смешения одного грамма соответственно второго полимера и смеси полимеров при данном соотношении.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1. Влияние сушки и термообработки на физико-механические свойства. Макроструктура высушенных ПАН волокон

Придание волокну тех или иных свойств осуществляется изменением целого ряда технологических параметров, в том числе и параметров термической обработки волокна. Возможности улучшения качества и расширения ассортимента ПАН волокон обусловлены уровнем знания закономерностей влияния направленного модифицирования на структуру и свойства высокомолекулярной матрицы. В этом отношении особый интерес представляют вопросы изучения формоустойчивости ПАН волокон, то есть сохранению длины, объемности, извитости, механических показателей. Характер межмолекулярных связей и энергия их взаимодействия, а также надмолекулярная структура волокон, является основными факторами, определяющими формоустойчивость ПАН волокон и их поведение при нагревании.

Формоустойчивость ПАН волокон в значительной степени зависит от наличия в их строении аморфных областей. Надмолекулярная структура волокон закладывается при их формировании, но может быть в значительной степени изменена и упрочнена в процессе последующей тепловой обработки – сушки и термофиксации.

Проведение этих обработок в условиях, наиболее благоприятных для уплотнения аморфных областей и кристаллизации полимера, может в значительной мере повысить формоустойчивость ПАН волокон. В аспекте решения проблемы повышения формоустойчивости ПАН волокон методами физической модификации путем термофиксации готовых волокон проведены исследования влияния температурных обработок на структурно- и термомеханические свойства ПАН волокон, сформованных в лабораторных условиях.

ПАН волокна сформованы на малой лабораторной установке по диметилформамидному способу из 13% растворов полимеров на основе волокна Нитрон (Навоиазот) [72], кратность вытяжки 9. После промывки сформованные волокна сушились при варьировании условий сушки: 60°C, 80°C, 100°C. Термофиксация высушенных волокон проводилась при 115°C и 125°C. В таблице приведены результаты структурно-механических исследований:

Таблица 3.1

Структурно-механические параметры ПАН волокон, подвергнутых тепловой обработке

№	Образцы	Усадка при 100°C, %	Текс	№	Разрывная нагрузка, сN	Удлинение при разрыве, %
1	2	3	4	5	6	7
1	Исходный	21	30	33	239.93	9.30
	Термофиксация при 115°C	-	-	-	-	-
2	60°C	18	22	45	330.91	17.00
3	80°C	20	22	45	182.03	17.39
4	100°C	21	22	45	262.80	18.00
	Термофиксация при 125°C	-	-	-	-	-
5	60°C	14	22	45	550	18.72
6	80°C	15	22	45	482	16.23
7	100°C	14	22	45	336	8.10

Исходное волокно, не подвергнутое термообработкам, характеризуется высокой пористостью и аморфностью структуры. При нагревании волокон в сухом виде поры уплотняются, рыхлые структурные области изменяют свое расположение. Благодаря усилению тепловых колебаний межмолекулярные взаимодействия и звенья макромолекул приобретают способность изменять свои расположение и форму. Усиление межмолекулярных взаимодействий, например, образование более прочных водородных или циан-циановых связей или химических сшивок между макромолекулами, повышает формоустойчивость химических волокон и их сопротивление различным воздействиям при эксплуатации текстильных изделий. Такой эффект наблюдается для образцов с термофиксацией 115°С (табл. 3.1) когда возникающие в результате увеличения числа межмолекулярных связей надмолекулярные структурные элементы образуют более прочные структуры. Однако повышение температуры приводит к образованию менее совершенной структуры, вследствие чего разрывные нагрузки уменьшаются. Относительные удлинения при термообработках увеличиваются. Поскольку термофиксация волокон была проведена в температурных режимах, недостаточных для полной термической обработки (140°С), и завершении релаксационных процессов усадки исходного и термофицированных образцов при 115°С, усадка образцов остается постоянно высокой около 20%. При повышении температуры до 125°С релаксационные процессы усиливаются и величина усадки снижается.

Таким образом, показано, что условия тепловых обработок оказывают сильное влияние на надмолекулярную структуру химических волокон, что, в свою очередь, отражается на структурно-механических и усадочных свойствах ПАН волокон.

На основании литературных сведений и полученных экспериментальных данных можно представить следующую модель строения ПАН волокон (рис.

3.1). Как известно, основным морфологическим типом структуры волокон мокрого способа формования является полимерная сетка из структурных элементов надмолекулярного уровня. Сплошность полимерной сетки ПАН волокон, сформованных по водно-диметилформаидному способу, нарушается за счет образования макропор.

Радиальные макропоры с уплотненным слоем, составляющим их внутренние стенки, вместе с поверхностным уплотненным слоем (мембраной) образуют как бы каркас полимерной сетки. Так как внутренние макропоры располагаются беспорядочно в продольном направлении сечения волокна, их можно считать дефектами каркасной структуры волокна. Каркас предохраняет элементы сетки, которые находятся в стеклообразном состоянии, от разрушения под действием сил капиллярной контракции, развивающихся при сушке невытянутого волокна водно-диметилформаидного способа формования. Таким образом, структура высушенных ПАН волокон представляет собой «склеенную» когезионными силами напряженную систему. Напряженность этой системы зависит от организации макроструктуры и деформационного режима сушки волокна.

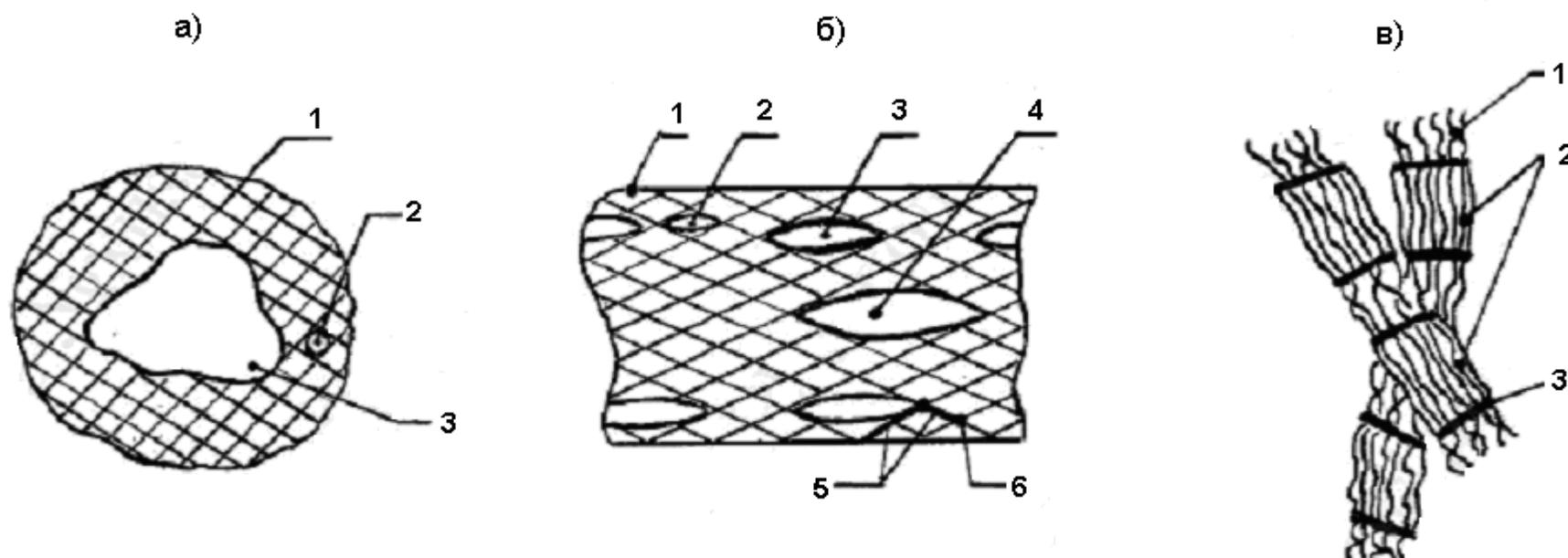


Рис. 3.1 Модель организации макро- и микроструктуры волокна

а) Структура невытянутого волокна (срез по вырыву капиллярной поры).

1-остов полимерной сетки; 2- микропора; 3-макропора.

б) Структура вытянутого волокна.

1-мембрана; 2-микропора; 3- макропора; 4- внутренняя макропора (пустоты).

в) Структура элементов сетки.

1- проходные участки цепей; 2 – надсегментальные структуры; 3 – кристаллит.

### **3.2 Влияние термической обработки на структурно-сорбционные свойства ПАН волокна**

Изучение надмолекулярной организации, в волокнах как из гомополимеров, так и из сополимеров акрилонитрила, сформованных по водно-солевому способу показало, что ПАН в процессе волокнообразования способен к образованию как глобулярных, так и фибриллярных структур. Плотность и пористость волокон на различных стадиях технологического процесса и способа формования отличаются. Образовавшаяся структура фиксируется в процессе термообработки, которая в дальнейшем оказывает существенное влияние на процесс отделки.

Для оценки влияния колебаний температуры сушки и термообработки изучены сорбционные свойства ПАН волокон, подвергнутых сушке при 60°C, 80°C, 100°C и термофиксации при 115°C и 125°C. Температура сушки и термофиксация являются наиболее существенными параметрами, влияющими на структуру ПАН волокна, о чем свидетельствуют данные, приведенные на рис.3.2.

Из рис.1 видно, что для исходного образца ПАН-волокна характерна низкая сорбционная способность (0,65% С относительной влажностью 65 %), что связано с гидрофобностью волокон и обуславливает низкие значения удельной поверхности (13,92 м<sup>2</sup>/г) и объема пор (0,02 см<sup>3</sup>/г).

Полученные данные показывают, что при сушке и термофиксации происходит уменьшение сорбции паров воды. Так, для волокна при термофиксации в 115°C и температурах сушки 60°C, 80°C, и 100°C сорбционная способность при 65% относительной влажности составляет 0,7%, 0,5%, 0,4%, соответственно.

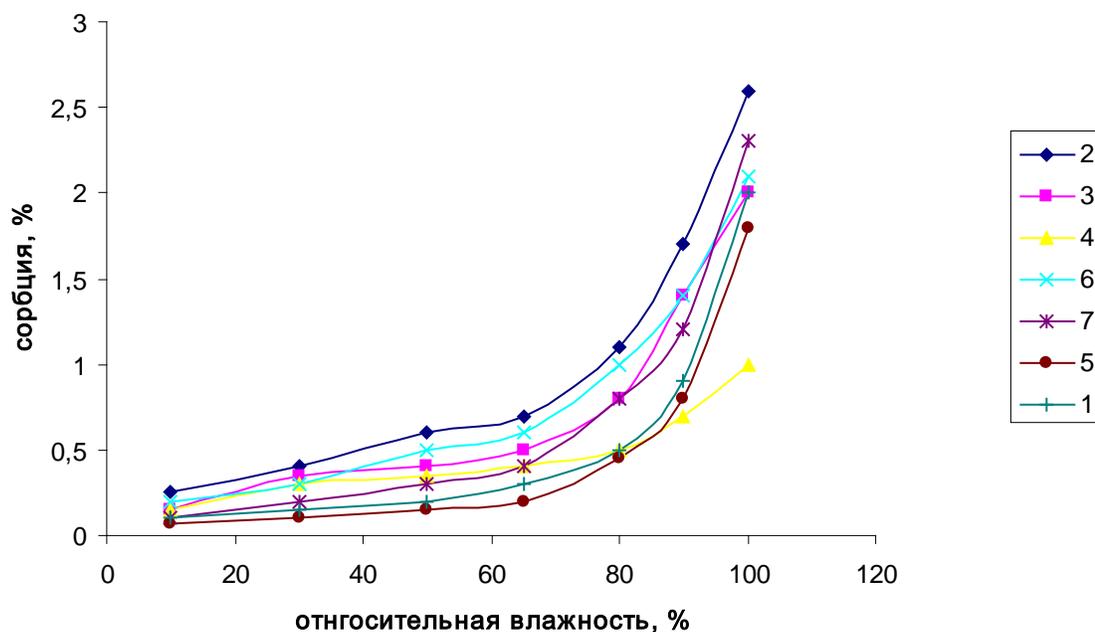


Рис.3.2. Изотермы сорбции паров воды образцами ПАН волокон при 25°C

- 1- исходный образец
- 2- термофиксация 115°C, сушка 60°C
- 3- сушка при 80°C
- 4- сушка при 100°C
- 5- термофиксация 125°C, сушка 60°C
- 6- сушка при 80°C
- 7- сушка при 100°C

При термофиксации в 125°C и сушке при тех же температурах сорбционная сорбция принимает значения 0,6%, 0,4%, 0,2%, соответственно.

В таблице 3.2 приведены сорбционные характеристики образцов ПАН волокон.

Таблица 3.2

Сорбционные характеристики образцов

Образец	Емкость г/г	Удельная поверхность Sуд, м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем пор W <sub>0</sub> , см <sup>3</sup> /г	Радиус капилляров r <sub>k</sub> , Å
Исходный	0,0011	13,92	0,026	102,0
Термофиксация при 115°C				
60°C	0,0031	10,89	0,026	47,72
80°C	0,0034	11,95	0,020	33,47
100°C	0,0025	8,79	0,010	22,75
Термофиксация при 125°C				
60°C	0,0007	2,56	0,018	140,6
80°C	0,0022	7,73	0,021	54,33
100°C	0,0017	6,11	0,023	15,57

При сушке волокно уплотняется. Об этом свидетельствует уменьшение объема пор в термофиксированных образцах ПАН волокон в сравнении с исходным образцом.

Сравнение результатов сорбционных характеристик при изменении температуры сушки и термофиксации волокон показало влияние на удельную поверхность и объем пор. Значения этих параметров снижаются с

увеличением температуры сушки и термообработки: при термофиксации 115°C  $S_{уд} = 10,89-8,79 \text{ м}^2/\text{г}$ , при термофиксации 125°C  $S_{уд} = 7,73-2,56 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Исходное волокно, не подвергнутое термообработкам, характеризуется высокой пористостью и аморфностью структуры. При нагревании волокон в сухом виде поры уплотняются, рыхлые структурные области изменяют свое расположение. Благодаря усилению тепловых колебаний межмолекулярные взаимодействия и звенья макромолекул приобретают способность изменять свои расположение и форму. Усиление межмолекулярных взаимодействий, например, образование более прочных водородных или циан-циановых связей или химических сшивок между макромолекулами, повышает формоустойчивость химических волокон и их сопротивление различным воздействиям при эксплуатации текстильных изделий.

Изучением сорбционных свойств образцов ПАН волокон, подвергнутых сушке и термообработке при различных температурных интервалах, показано, что в процессе термообработки происходит уплотнение структурных элементов.

### **3.3. Влияние термической обработки на механические свойства волокна**

Термофиксация волокна имеет существенное значение для повышения межмолекулярного взаимодействия и степени кристалличности волокна. Термофиксация (терморелаксация) – снятие внутренних напряжений волокна в результате его нагревания: сопровождается усадкой волокна и улучшением формоустойчивости, изгибоустойчивости и устойчивости к истиранию.

В результате терморелаксации и обусловленной этой обработкой увеличения интенсивности межмолекулярного взаимодействия значительно повышается термостойкость волокна. Так, например, если температура, при которой начинается усадка, у вытянутого непрогретого ПАН волокна составляет 75°C, то у терморелаксированного волокна она достигает 125°C.

Условия проведения процесса терморелаксации оказывают существенное влияние не только на величину усадки в горячей воде несшитого волокна, но и на усадку после последующего процесса ацетилирования.

При увеличении продолжительности термофиксации существенных изменений в прочности и удлинении волокна не наблюдается, а устойчивость к многократным деформациям возрастает почти вдвое.

В результате термофиксации в свободном состоянии при 140°C улучшается устойчивость волокон к многократным деформациям и одновременно значительно снижается прочность. Следовательно, более благоприятными условиями для термофиксации волокон из блоксополимера является термофиксация на жестком каркасе. Наиболее целесообразно термофиксации подвергать высушенное волокно.

В результате термообработки резко уменьшается усадка в горячей воде и таким путем получается безусадочное волокно.

Условия, в которых производится термообработка волокна, оказывают существенное влияние на улучшение комплекса свойств ПАН волокна.

### **3.4. Влияние термической обработки на структуру волокна**

Введение молекул воды в пористые зоны предохраняет структуру волокна от поперечной усадки в процессе термообработки. В то же время вода, действуя как пластификатор, облегчает движение структурных элементов волокна. Независимо от среды термообработки поры исчезают в ядре волокна и сосредотачиваются в основном в его оболочке. Особенно четко это наблюдается при термообработке в напряженном состоянии. Более мелкая пористость оболочки наблюдается при обработке в первой среде по сравнению с воздушной. Вместе с тем развитая поверхность и меньшая плотность волокна способствуют лучшему проникновению воздуха в массу материала и делают возможным протекание химических процессов при более

низких температурах. Это соответствует образованию менее совершенных упорядоченных участков меньших размеров в поперечном направлении.

Методом рентгеноструктурного анализа исследовано поведение ориентированного ПАН волокна при нагревании до 473 К. Показано, что ориентация волокна практически не меняется. Подъем температуры до 523 К приводит к исчезновению характерного порядка ПАН на рентгенограммах. Эта температура ниже температуры плавления ПАН и неясно, является ли наблюдаемое нарушение порядка (аморфизация) плавлением или связано с медленным химическим преобразованием полимера.

При термообработке увеличиваются степень кристалличности (СК) и размеры надмолекулярных структур, происходит уменьшение дефектности надмолекулярных образований и полидисперсности их размеров, сопровождающееся увеличением плотности полимера. Так, степень кристалличности исходного образца составляет 52 %. При термофиксации в 125 °С образца, высушенного при 60 °С, значение этого показателя составило 64 %. Увеличение температуры сушки приводит к снижению степени кристалличности волокна, в частности для образца высушенного при 80 °С СК=58 %, высушенного при 100 °С СК=54 %. При нагревании волокон в сухом виде поры уплотняются, рыхлые структурные области изменяют свое расположение.

У образцов с термофиксацией 115°С надмолекулярные структурные элементы, возникающие в результате увеличения числа межмолекулярных связей, образуют более прочные структуры. Однако повышение температуры приводит к образованию менее совершенной структуры, вследствие чего разрывные нагрузки уменьшаются, относительные удлинения при термообработках увеличиваются.

Изучение же термоусадки ПАН волокна в интервале температур 333-443 К показало, что показатель ориентации, отражающий ориентацию в

аморфных областях, уменьшается от 0,80 до 0,15, в то время как ориентация кристаллитов изменяется от 0,89 для исходного до 0,86 для максимального (20%) усаженного волокна. Характер изменения ориентации кристаллитов при термообработке ПАН волокна в свободном состоянии объясняется снижением молекулярной ориентации в аморфных областях с одновременным растяжением кристаллита. При этом наблюдается уменьшение энтропии, которой обладают кристаллиты в сильно растянутом состоянии. В результате взаимодействия этих двух факторов наблюдается либо уменьшение, либо увеличение показателя ориентации кристаллитов в волокне.

При термообработке с усадкой и в фиксированном состоянии уменьшение прочности волокна с повышением температуры и времени обработки связано с дезориентацией макромолекул в аморфных областях волокна. Снижение прироста прочности с увеличением времени растяжения при температурах 393-433 К связано, очевидно, с соотношением ориентационных и дезориентационных процессов, протекающих в волокне при термической вытяжке на 20%. Независимость прочности готового волокна от времени обработки при 473 К связана с кристаллизацией волокна и, по-видимому, с совершенством образующихся кристаллитов, которые препятствуют дальнейшей дезориентации макромолекул в аморфных областях при увеличении времени обработки с 9 до 30 сек.

Изменение ориентационного порядка в волокнах при термообработке может быть различным и зависит от условий процесса. При термообработке с усадкой происходит дезориентация аморфных и кристаллических участков структуры, особенно вблизи температуры плавления. Однако при общем падении средномолекулярной ориентации в определенных условиях обработки оказывается, что ориентация кристаллических участков структуры

увеличивается. Для слабокристаллизующихся и особенно для аморфных полимеров снижение ориентации оказывается более значительным.

Если релаксационные процессы при термообработке прошли достаточно полно и структура близка к равновесной, полученное при этом волокно достаточно стабильно по своим свойствам и условия охлаждения на них мало влияют.

## ВЫВОДЫ

1. Определены условия получения ПАН волокон с повышенной разрывной прочностью из полимеров промышленного производства.

Показано, что для этого необходимо:

- формование волокна проводить в осадительную ванну с содержанием диметилформамида 60 % с кратностью вытяжки 9, позволяющей реализовать максимальную прочность волокна на этой стадии;

- сушку волокна проводить в условиях его полной усадки с последующей термовытяжкой в интервале температур 60-100 °С;

- непосредственно перед термической вытяжкой проводить предварительный нагрев волокна при температуре рястяжения в течение не менее 30 сек.

2. Исследована взаимосвязь технологии получения ПАН волокон с их свойствами. При этом показано, что:

- для получения безусадочного волокна с заданным комплексом свойств термофиксацию волокна проводить в области температур 125 - 140 °С.

3. Разработана технология получения ПАН нити линейной плотности 1000 – 3000 текс по вводно-диметилформамидному способу формования.

4. Показано, что условия тепловых обработок оказывают сильное влияние на надмолекулярную структуру химических волокон, что, в свою очередь, отражается на структурно-механических и усадочных свойствах ПАН волокон.

5. Изучением сорбционных свойств образцов ПАН волокон, подвергнутых сушке и термообработке при различных температурных интервалах, показано, что в процессе термообработки происходит уплотнение структурных элементов.

6. В результате термообработки резко уменьшается усадка в горячей воде и таким путем получается безусадочное волокно.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И. А. «Узбекистан по пути углубления экономических реформ» // Т.; Узбекистан, 2003. 246 с.
2. Hunjar A., Moller W., Faserforsch. u. Textiltechn., 2001, Bd. 6, S. 442-446
3. Пакшвер Э.А., Геллер Б.Э., Виноградов Г.В., Хим. волокна, 1989, №2, с. 21-29.
4. Lost K., «Reyon Zellwolle», 2006, Bd. 9, N 1, S. 29-32
5. Циперман В.Л., Пакшвер А.Б., Пакшвер Э.А. В кн.: Карбоцепные волокна. М., «Химия», 1999, 158-166.
6. Увеличение прочности поли-L-лактидов реакционным смешением с сополимером акрилонитрила, бутадиена и стирола: морфология и свойства. Li Yongjin, Shimizu Hiroshi Fur РЫт. J. 2009 45, с 738-746.
7. Koch P., «Fibres», 2006, v. 16, p. 314-318.
8. Hunjar A., Faserforsch. u. Textiltechn., 2001, Bd. 6, S. 30-34.
9. Камалов С., Коротков А. А., Красулина В.Н. и др., Хим. волокна, 2005, с. 9-12.
10. Hunjar A., Grobe V., Faserforsch. u. Textiltechn., 2002, S. 496-498.
11. Hautz R., Text. Res. J., 2005, p. 786-790.
12. Hunjar A., Reichert H., Faserforsch. u. Textiltechn., 2006, S. 165-169.
13. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон / З.А. Роговин. – М: Химия, 1989. – Т.2. – 344
14. Устинова Т.П. ПАН волокна: технология, свойства, применение / Т.П.Устинова, Н.Л. Зайцева. – Саратов: СГТУ, 2002.- 40 с.
15. Ассоциация макромолекул полиакрилонитрила / Л.В. Дубровина, Л.М. Бронштейн, Т.П. Брагина, П.М. Валецкий // Высокомолекулярные соединения. – Т. 40, №3. – С.472-477.

16. Иовлева М.М. К вопросу о растворимости полиакрилонитрила / М.М. Иовлева, В.Н. Смирнов, Г.А. Будницкий // Химические волокна. – 2001. - №4. – С. 16-18.
17. Иовлева М.М. Фазовые диаграммы волокнообразующих полимеров / Иовлева М.М. // Химические волокна. – 2000. - №4. – С. 20-25.
18. Карбоцепные синтетические волокна / под ред. К.Е. Перепелкина. – М.: Химия, 1999. – 589 с.
19. Модификация полиакрилонитрильных волокон с целью придания им сорбционноактивных свойств. Быков В. Ю., Зикеева Д. Л. Молодежь и XXI век: Тезисы докладов 36 Межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов в области научных исследований. Курск. 19-22 мал. 2008. Ч. 1. Курск КГТУ 2008. с 57.
20. Получение термостойкого полиэлектролита МС-1 модифицированием продукта высокого щелочного гидролиза отхода волокна "Нитрон" госсиполовой смолой. Муинов Б. Б., Максумов Ф. Б., Муинов Б. Х., Агзажходжаев А. А., Хамраев С. С. Композиц. матер 2009, с 51-56.
21. Углеродные нановолокна с нанопористыми и полыми каналами на основе бинарных полиакрилонитрильных систем. Zhang Lifeng, Heieh You-Lo Eur. Polym. J. 2009 45, с. 47-56
22. Способ получения углеродного волокнистого материала: Пат. 2314995 Россия, МПК С 01 В 31/04 (2006.01), D 01 F 9/22 (2006 01) ООО НПЦ УВИ-КОМ, Казаков М. Е. Азарова М. Т., Варшавский В. Я. Опубл 20.01.2008 .
23. Получение ионообменных по отношению к слабой щелочи волокон из полиакрилонитрила. Dong Jing, Wei Jun-fu, Li Hai-jing, Wei Li. Tianjin gongye daxue xuebao=J. Tianjin Polytechn. Univ. 2007. с. 8—11

24. Получение углеродных нановолокон с использованием электроформования [волокон из] по-лиакрилонитрила. Shi Tiejun, Liao Ruogu, Wang Peng. Huagong xuebao J. Chem. Ind. and Eng. (China). 2007 58, с 507-513.
25. Электрореологические свойства полиакрилонитрильных микросфер с покрытием, содержащим многостенные углеродные нанотрубки. Han Seung-Jin, Kim Витай, Suh Kyung-Do Mater. Lett. 2007 61. с. 3995-3999
26. Термическое окисление нитей и волокна из полиакрилонитрила, целлюлозы и регенерированной целлюлозы воздухом под давлением на шпулях с целью получения негорючего углеродного волокна. Заявка 102005032573 Германия, МПК<sup>8</sup> D 01 F 9/14 (2006.01), D 01 F 9/16 (2006.01). Wehning Thomas № 102005032573.4, Заявл 22.09 2005; Опубл. 05 04 2007.
27. Нелинейное упругое поведение углеродных волокон с различной структурой и механическими свойствами. Non linear elastic behaviour of carbon fibres of different structural and mechanical characteristic. Djordjevic Iaidor M., Sekulic Daniela R., Stevanovic Momcilo M. J. Serb.chem. Soc. 2007 72, с. 513-521
28. Система управления деформационным режимом процесса окисления полиакрилонитрильного волокна. Климов А. П., Бирюков В. П., Артеменко С. Е. Хим. волокна 2008, с. 60-64.
29. Влияние времени пребывания на физические характеристики волокон на основе полиакрилонитрила полученных при использовании процесса свободной от растворителя коагуляции. Rahman M A., Ismail A. F., Mustafa A. Mater. Sci. and Eng. 1 200/ 448, с. 275-280
30. Управляемый синтез линейных полианилиновых трубок и дендритных полианилиновых волокон при использовании стеариновой кислоты.

Wang Xiacong, Liu Jing, Huang Xigen, Men Lihong, Guo Minjie, Sun Donglan. Polym. Bull. 2008 .60, с. 1-6.

31. Влияние типа нанодобавок на термические свойства полиакрилонитрильного волокна. Japowska Grazyna, Mikotajczyk Teresa, Bogun M. J. Therm. Anal and Calorim. 2007 89, с. 613-618.
32. Особенности процессов циклизации и карбонизации анионного полиакрилонитрила в присутствии углеродных нановолокон. Губанова Н.У., Григорьев Н. И., Сазанов Ю. Н. Новоселова А. В, Грибанов А. В., Федорова Г. Н., Кутин А. А., Суханова Т. Ж. Ж. прикл химии. 2008. 81, с. 971-975.
33. Влияние температуры коагуляционной ванны на пористость и разрывную нагрузку полиакрилонитрильных нитей. Boguri Maciej, Mikotajczyk Teresa (Technical University of Lodz, Poland). Fibres and Text. East. Eur. 2006 14 с 19-22.
34. Влияние модификации после формования на ПАН-сырье и полученные из него углеродные волокно. Effect of pc bon fining modification on the PAN. Zhang Wangxi, Liu Jie. J. Kd. 2006 21, с. 44-48.
35. Влияние различных солей на электроформование волокна из растворов полиакрилонитрила Qin Xiao-Hong, Yang En-Long, Li Ni, Wang Shan-Yuan ./ Appl Polym. Set. 2007 103, с. 3865-3870.
36. Растворы, содержащие огнестойкие полимеры, и углеродные отливки, полученные из этих растворов. Заявка 1717252 ЕПВ. МПК С 08 F 8/32 (2006 01), С 01 В 31/02 (2006 01) TORAY IND., INC., Higuchi Tetaunovx, Yarnaaki Katsumi, Yamaoka Koichi, Iahida Tomitixro № 05710397.0; Заявл 18 02.2005; Оpubл. 02 11 2006.
37. Получение волокон из смеси полиакрилонитрила и ацетата целлюлозы методом мокрого формования. Barani H., Bahrami S. H. J. Appl. Polym. Sci. 2007 103, с. 2000-2005.

- 38.**Стабилизация и карбонизация сформованного из геля [волокна] из композита ПАН/од-ностенные углеродные нанотрубки. Chae Han Gi, Minus Marilyn L., Rasheed Asif, Kumar Satish. Polymer. 2007 48, с. 3781-3789.
- 39.**Углеволоконистый композит и деталь для мокрого трения. Заявка 1679337 ЕПВ, МПК С 08 J 5/04 (2006.01). Honda Motor Co., Komori Kentaro, Yoshida Satoshi, Takahashi Atsushi № 05025363.2, Заявл. 21.11.2005; Оpubл. 12.07.200.
- 40.**Способ получения углеродного волокнистого материала: Пат. 2314995 Россия, МПК С 01 В 31/04 (2006 01), D 01 F 9/22 (2006 01). ООО НПЦ УВИ-КОМ, Казаков М. Е., Азарова М. Г., Варшавский В. Я. М 2006103667/15, Заявл 08.02.2006; Оpubл. 20.01.2008.
- 41.**Сорбционные исследования взаимодействия модифицированного полиакрилонитрильного волокна с хитозаном. Тураханова И. В., Вороное-ва Н. Л., Мусаев У. Н., Рашидоев С. Ш. Материалы. Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006" - Химия, Москва, 12-15 апр., 2006. Т. 1. М.: МГУ. 2006, с. 194.
- 42.**Стабилизация и карбонизация сформованного из геля [волокна] из композита ПАН/одностенные углеродные нанотрубки. Chae Han Gi, Minus Marilyn L., Rasheed Asif, Kumar Satish. Polymer. 2007 48, с. 3781-3789.
- 43.**Получение и свойства антибактериального полиакрилонитрильного волокна, содержащего разнообразные функциональные группы. Xiao Ya-shan, Zheng Han-min. Gongneng gaofenzi xuabao-J.Funct. Polym. 2001. 14. с. 109-111.
- 44.**Материал с градиентном свойств, вызываемых биовоздействием, из смесей биоэлектролитов, и использование электрических сил.

- Bronstein Lyudmila M., Ivanovskaya Anna, Mates Tom, Holten-Andersen Niels, Stucky Galen D. *J. Phys. Chem. H* 2009 113. с 647-655
- 45.**Композиция и структура волокна на основе акрилонитрила и казеина. Wang Ni, Ruan Chaoming, Yu Yanping, Zheng Yu, Yu Jianyong *Chem. Fiber. Int.* 2009. 59, с 88-89.
- 46.**Влияние модификации после формования на ПАН-сырье и полученные из него углеродные волокна. Zhang Wangxi, Liu Jie. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed* 2006 21. с. 44-48
- 47.**Характеристики электрического двойного слоя конденсаторов на оснопористого углерода, полученного из ПАН-волокна и фенолформаль-дегидной смолы. Wang Kai-Ping, Teng Hsisheng. *Carbon.* 2006 44, с. 3218-3225.
- 48.**Микроструктура и поверхностные свойства углеродного волокна, полученного термообработкой волокна ПАН и шёлка. Chiang Yu-Chun, Lee Chien-Cheng, Lee Hung-Chih. *J. Porous Mater.* 2007. 14, с. 227-237.
- 49.**Исследование процесса коагуляции полиакрилонитрильного волокна образующегося при влажном формовании. Dong Xing-Guang, Wang Cheng-Guo, Juan Chen *Polym. Bull.* 2007. 58, с. 1005-1012 [10
- 50.**Свойства частично гидролизованного ПАН-волокна. Chen Zhao-wen, Хи Wen-gxio. *Beijing ligong daxue хuebao Trans. Beijing Inst. Technol.* 2008. 28. с. 177-180.
- 51.**Термические свойства полиакрилонитрил/казеинового волокна. Thermal properties of acrylonitrile based casein fibers Wang Ni, Ruan Chaoming, Yu Jianyong *Chem. Fiber. Int.* 2008. 58, с. 34-36.
- 52.**Исследование превращения полиакрилонитрильного волокна в углеродное методом высокотемпературной ДСК. High-temperature DSC study of polyacrylonitrile precursors during their conversion to carbon fibers.

Wang YanXiang, Wang Cheng-Guo, Wu Ji- Wei, Jing Min. J. Appl. Polym Sci. 2007 106, с. 1787-1792.

- 53.** Характеристики электрического двойного слоя конденсаторов на оснопористого углерода, полученного из ПАН-волокна и фенолформальдегидной смолы. Wang Kai-Ping, Teng Hsisheng. Carbon. 2006 44. с. 3218-3225.
- 54.** Внутренняя структура нановолокна полиакрилонитрила содержащего LiCl. LiCl. Qin Xiao-Hong, Wang Shan-Yuan Mater. Lett. 2008. 62, с. 1325-1327.
- 55.** Влияние параметров коагуляционной ванны на структуру и свойства ПАН волокна. Dong Xing-guana, Wang Cheng-guo, Cao Wei-wet, Chen Juan. Gaofenzt cailxao kexue yu Qongchenq-Polym Mater. Set. Technol. Eng. 2007 23. с 170-173.
- 56.** Исследование Деформации полиакрилонитрильного волокна, армированного углеродными нанотрубками. Wang Wenjie. Murihy N. Sanjeeva Ch Han Gi. Kumar Satish. J. Folum. Sci. B 2009 с. 2394-2409.
- 57.** Влияние атмосферы на стабил ность полиакрилонитрильного волокна Sun Tongqing. Hou Yongping. Wang Haojing J. Macromol. Sci.A 2009 46. с. 807-816.
- 58.** Влияние температуры вытяжки на изменение формы микропор. образующихся в ПАН волокне при растяжении. Li Yan-gen, Huang Zu-fei, Wang Chun-zhong. Jilin daxue хuebao. Lixut ban=J. Jilin Univ. Sci. Ed. 2009 47. с. 1054-1056.
- 59.** Кристалличность, развивающаяся в полиакрилонитрильном волокне при коагуляции. Dong Xing-guang, Wang Cheng-guo, Chen Juan, Cao Wei-Wei. Cellulose. 2008. 15, с. 125-130.

60. Щербина Н.А. Модификация полиакрилонитрильного волокна с целью снижения горючести с использованием гибридных огнезамедлительных систем. Автореф. канд. дисс., 2009. -20 с.
61. Серков А.Т., Будницкий Г.А., Медведев В.А., Радишевский М.Б. Способ получения полиакрилонитрильных нитей и жгутов, пригодных для производства высокопрочных углеродных волокон. Патент Российской Федерации № 2122607, 1998.
62. Вайнбург В.М., Штягина Л.М., Колесникова О.А., Илларионова Е.Л., Чуфаровская Т.И., Писемская О.В. Способ получения гидрофильного полиакрилонитрильного волокна. Патент Российской Федерации № 2146312, 10.03.2000.
63. Набиева И. А. Модификация волокна нитрон отходами натурального шелка и разработка технологии отделки смесовых материалов на его основе / Автореферат на соискание ученой степени докт. техн. наук. - Ташкент: ТИТЛП, 2010. - 36 с.
64. Юркевич.В.В., Пакшвер А.Б. Технология производства химических волокон //М.: Химия. 1987.с 203.
65. Hosemann DR.R. Kristallinitat in Hochpolymeren besonders Fasern. – Chamiefaser, 1999, vol. 13, n 2, s. 123-128.
66. Mann G., Grobe Y. Uber die Strukturbildung beim Napspinneb von Polyacrylnitrillosungen. – Faserf. u.. Textilt., 1996, vol. №7, S. 315-322.
67. Папков С.П. Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон. – М.: Химия, 1989, - 312 с.
68. Фихман В.Д. Одноосное растяжение расплавов и растворов полимеров. – В кн. : Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. / Под ред. А.Я.Малкина и С.П.Папкова. – М.: Химия, 1990, с. 229-273.
69. Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В. Практикум по органической химии. Органический синтез// М.: Высшая школа. -1991.

- 70.** Иолева М.М. О морфологии структуры полиакрилонитрильных волокон. Иолева М.М., Бондурян С.И., Златоустова Л.А. // Химические волокна. – 1999. -№2. – С. 41-43
- 71.** Модификация полиакрилонитрильных волокон с целью придания им сорбционноактивных свойств. Быков В. Ю., Зикеева Д. Л. Молодежь и XXI век: Тезисы докладов 36 Межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов в области научных исследований. Курск. 19-22 мал. 2008. Ч. 1. Курск КГТУ 2008. с 57.
- 72.** «Свойства и особенности переработки химических волокон» Под редакцией А.Б. Пакшвера М., «Химия»; 1975. 496 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ