

Химические аспекты выбора полимеров-
предшественников для получения
углеродных волокон

А.А.Кузнецов

ИСПМ им. Н.С.Ениколопова

План доклада

1. Основные структурные характеристики УВ волокон;
2. Прекурсоры, используемые в промышленном производстве УВ: стадии процесса получения УВ и механизм реакций;
3. Другие полимерные прекурсоры
4. Выводы: общие требования к прекурсорам

Характеристики углеродных волокон

Идеальный кристалл графита:

$$c = 0.3354$$

$$\sigma = 100 \text{ ГПа}$$

$$E = 1000 \text{ ГПа}$$

$$\rho = 2260 \text{ кг/м}^3$$

Углеродные волокна:

турбостратная

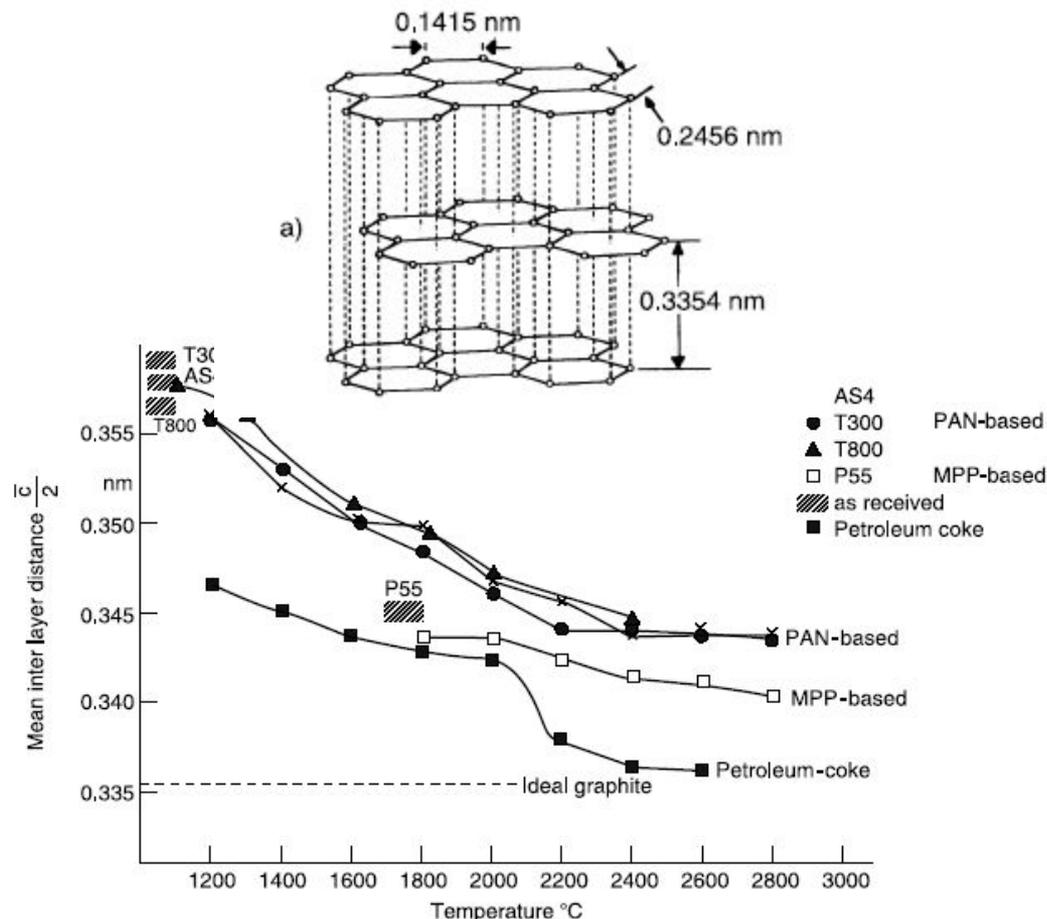
структура

$$c = 0.34 - 0.345 \text{ нм}$$

$$\sigma = 2 - 8 \text{ ГПа}$$

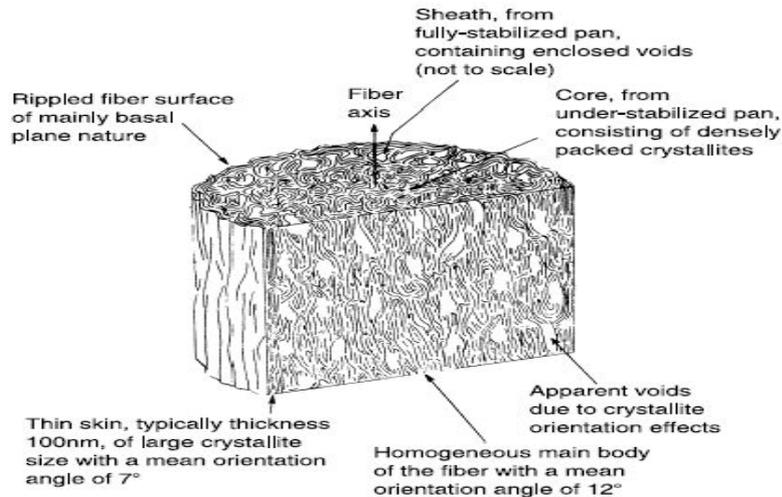
$$E = 200 - 800 \text{ ГПа}$$

$$\rho = 1700 - 2100 \text{ кг/м}^3$$

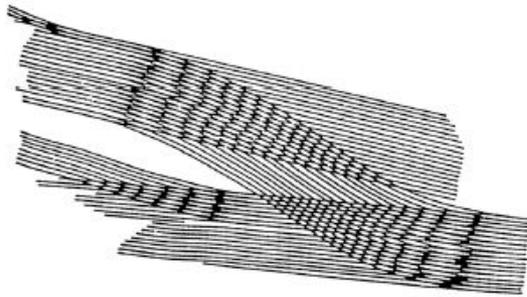
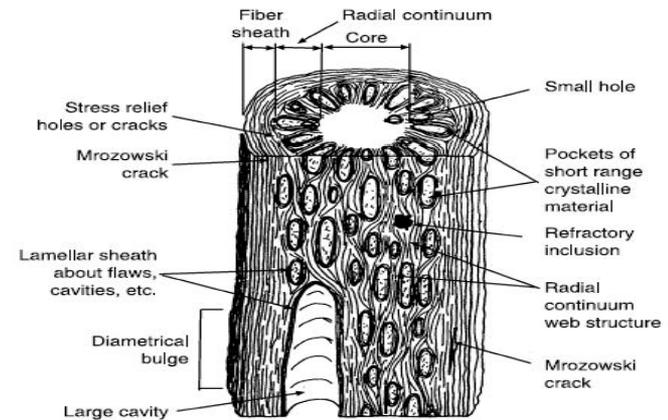


The mean interlayer spacing of PAN based and MPP based carbon fibers in comparison with a well graphitizing coke. *Source:* Reprinted with permission from Fitzer E, PAN-based carbon fibers-present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and control the fiber properties by the process parameters, *Carbon*, 27(5), 621–645, 1989. Copyright 1989, Elsevier.

Морфологическая структура УВ



Schematic representation of a proposed three dimensional structure of a PAN based HM carbon fiber. *Source:* Reprinted from Bennett SC, *Strength structure relationships in carbon fibres*, PhD Thesis, University of Leeds, 1976.



Interlinked structure and resulting void in an idealized structure of carbon fiber. *Source:* Reprinted from Johnson DJ, *Structure property relationships in carbon fibres*, *J Phys D Appl Phys*, 20(3), 285-291, 1987.

Сырье для получения УВ

- Органические волокна;
- Тяжелые продукты перегонки нефти (пеки);
- Газообразные углеводороды ;
- Лигнин

Органические волокна

- гидратцеллюлоза (вискоза)
- полиакрилонитрил
- Полиэфиры
- Полиамиды
- Поливиниловый спирт
- поли-п-фенилен
- фенольные смолы
- полиэтилен
- Полиимиды
- Полибензтиазолы
- И т.д.

Критерии отбора органических волокон из полимеров прекурсоров для получения УВ:

- должны сохраняться как единое целое на всех стадиях получения УВ;
- не должны образовывать расплава ни на одной из стадий;
- высокое содержание углерода;
- не должно происходить резкого выделения большого количества летучих;
- промежуточные продукты пиролиза должны иметь тенденцию к образованию графитовых плоскостей;
- по возможности низкая цена.

Результаты: по технологическим и экономическим критериям наиболее подходят: ПАН, вискоза, пек.

Основные технологические стадии изготовления УВ на основе ПАН волокна

Синтез ПАН (полимеризация, выделение)

Прядение волокна (приготовление раствора, прядение,
сушка)

Ориентационная вытяжка 25°С

Стабилизация 200-270° С

Карбонизация 600-1500° С

Графитизация 2000-3000 °С

Стадия синтеза ПАН: Факторы, влияющие на ММ, микроструктуру цепи

- Температура;
- Коэффициент передачи цепи на растворитель;
- Конечная степень конверсии (передача цепи на полимер);
- Тип сомомера, константы сополимеризации, характер введения сомомера;
- Способ проведения полимеризации:
- в растворе,
- в водно-мономерной дисперсии;
- в массе.
- Технологическое оформление процесса:
- периодический
- непрерывный

Требования к сополимеру АН как прекурсоры УВ

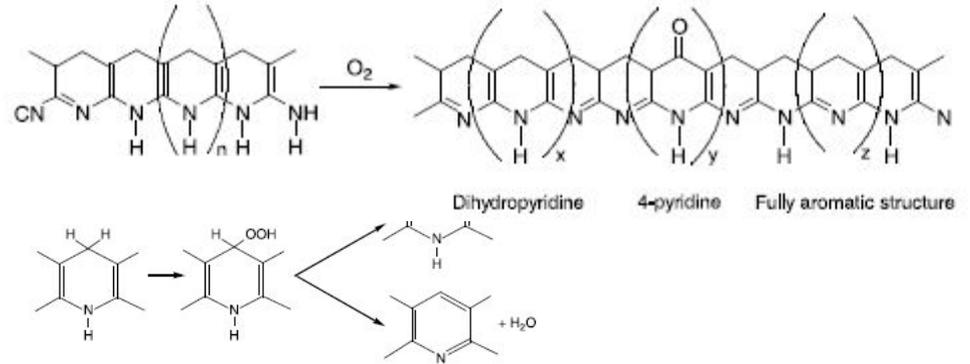
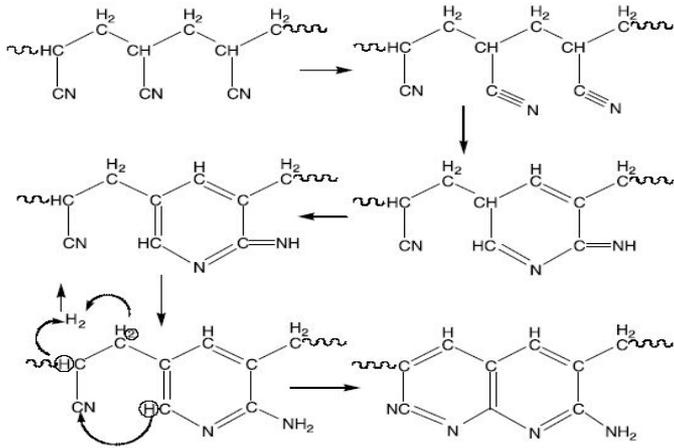
- 1) Содержание звеньев АН в сополимере 90-95%;
- 2) $M_w \sim 90\ 000-140\ 000$; $M_w/M_n \sim 1.5-3.0$;
- 3) Концентрация прядильного раствора $\sim 15\%$;
- 4) Растворитель –лучше органический, так как ионы Na и Zn влияют на термические свойства;
- 5) Фрагменты модифицирующих сомономеров должны подбираться таким образом, чтобы улучшить растворимость и технологичность прядения (итаконовая кислота, метилакрилат, метилметакрилат). Пластифицирующее действие, снятие сильного экзотермического эффекта;
- 6) Должна обеспечиваться возможность получать волокна с диаметром менее 10 мкм;
- 7) Нужна тщательная очистка от ионов.

Химические дефекты в цепи ПАН, образующиеся на стадии полимеризации

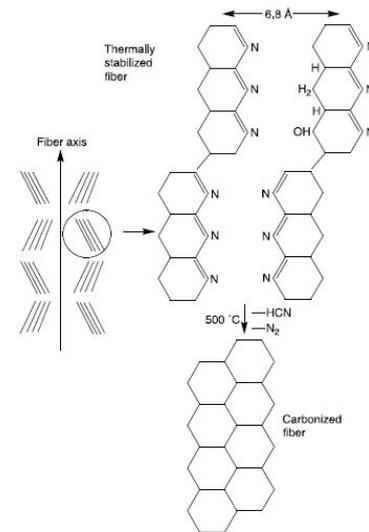
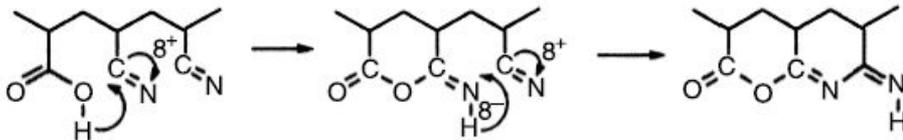
- Концевые группы
- Фрагменты голова-голова
- Привитые цепи
- Сшитые фрагменты (микрогели)

Механизм образования лестничной структуры на стадии стабилизации ПАН-волокна

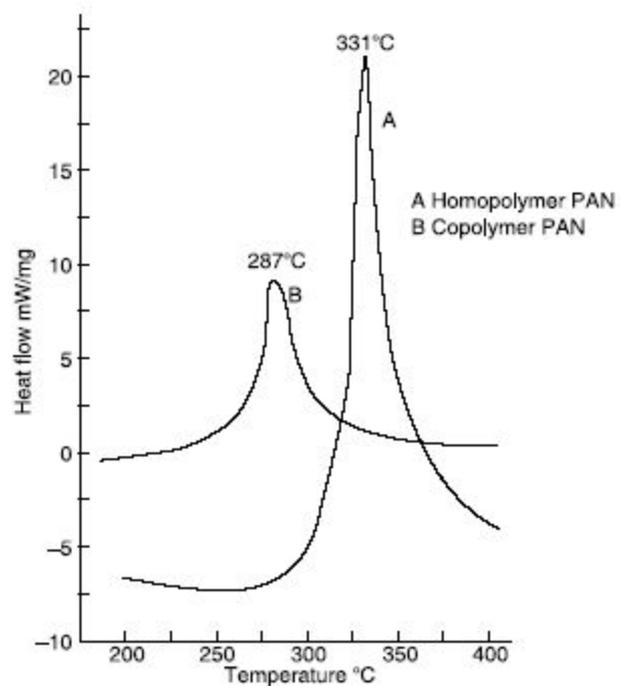
ЦИКЛИЗАЦИЯ



Катализ циклизации карбоксильной группой

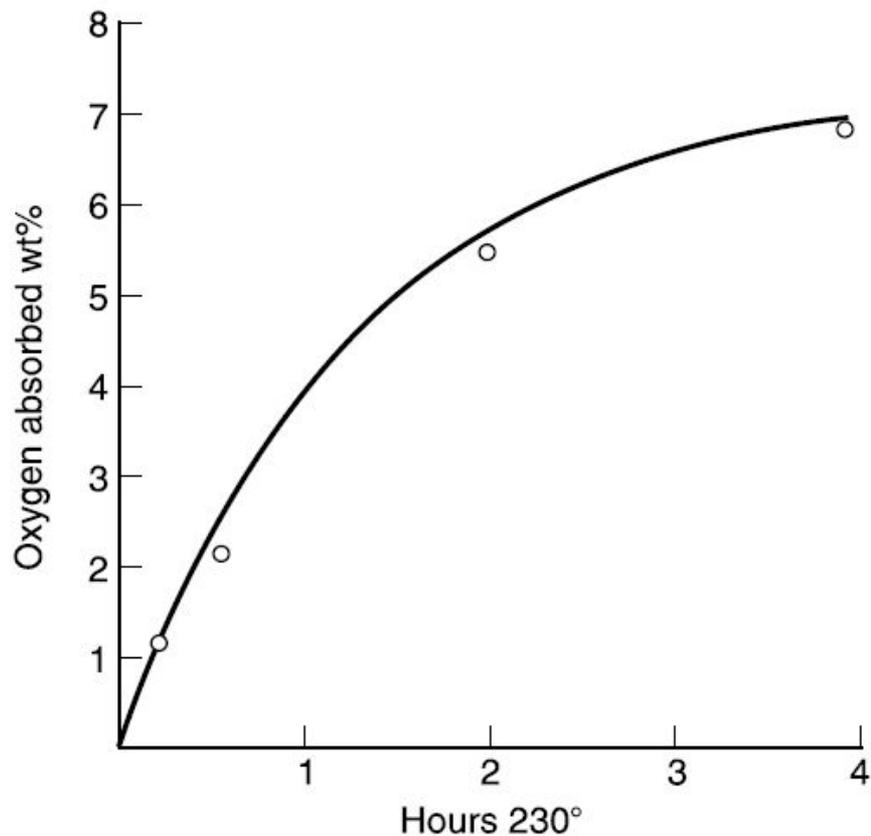


Стадии стабилизации ПАН волокна: влияние введения звеньев сомономера на тепловыделение



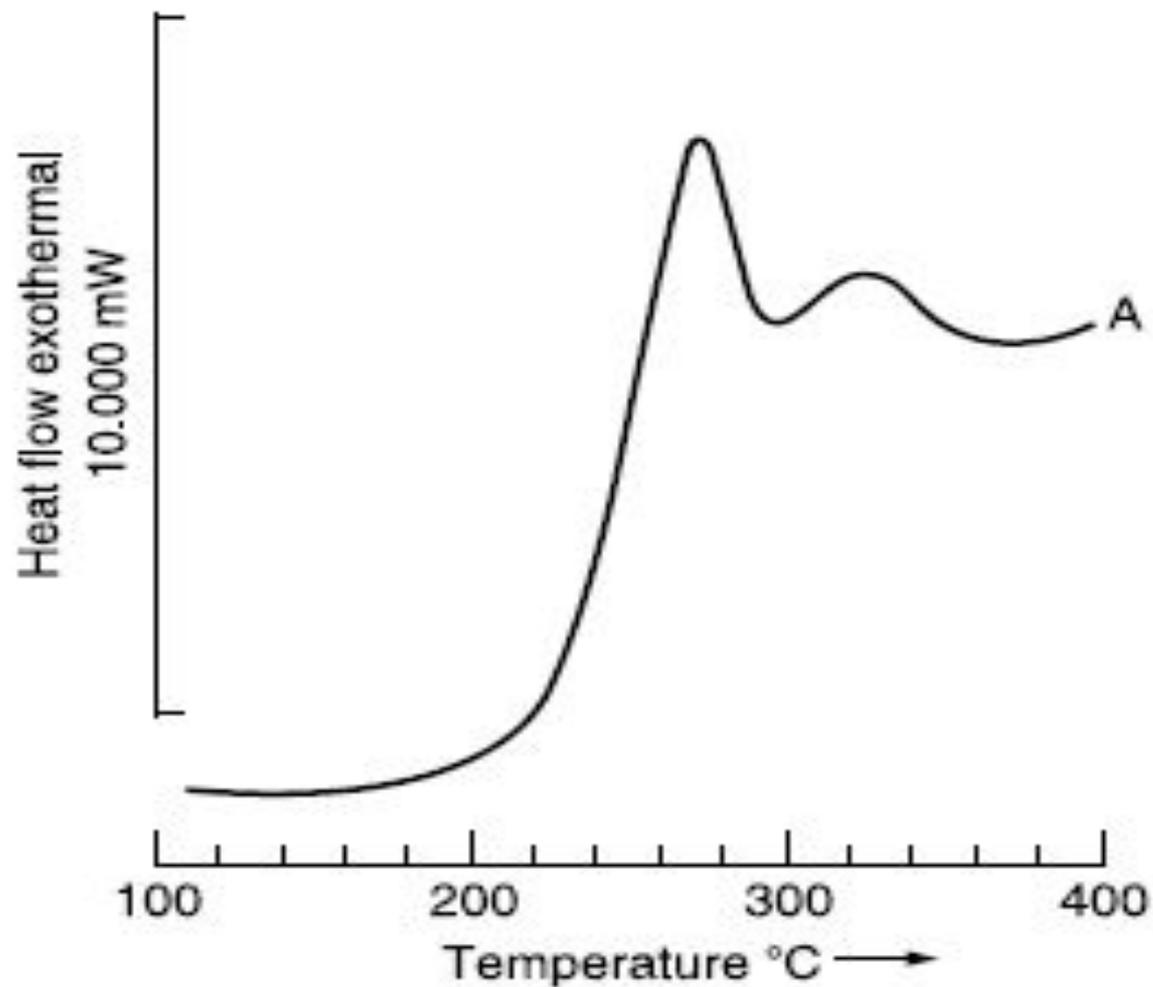
Differential Scanning Calorimeter plots of homopolymer and copolymer PAN.

Увеличение содержания атомов кислорода в ПАН- волокне при стабилизации

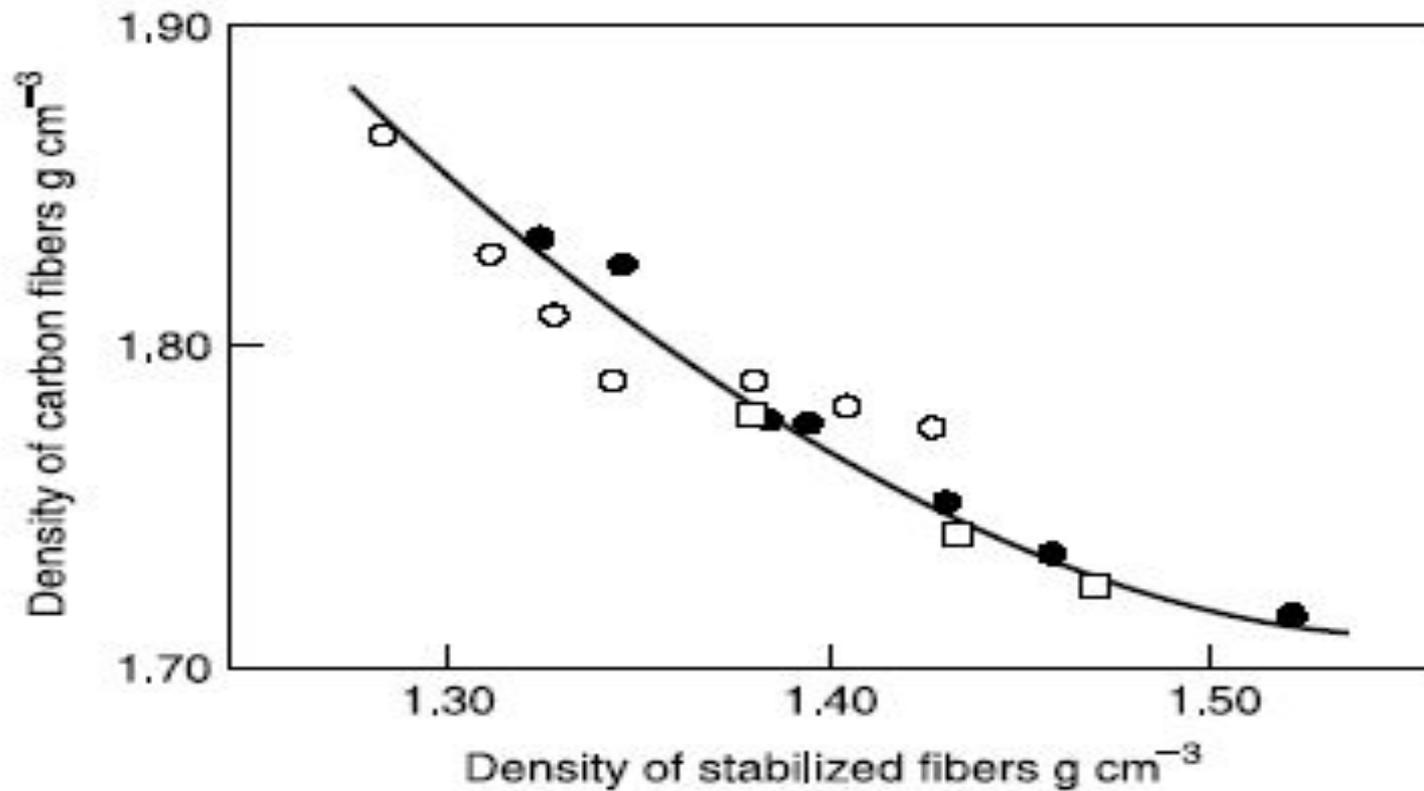


Oxygen uptake vs time of 1.5 denier Courttelle in air at 230°C. *Source:* Adapted from Watt W, Johnson W, *Nature*, 257, 210, 1975.

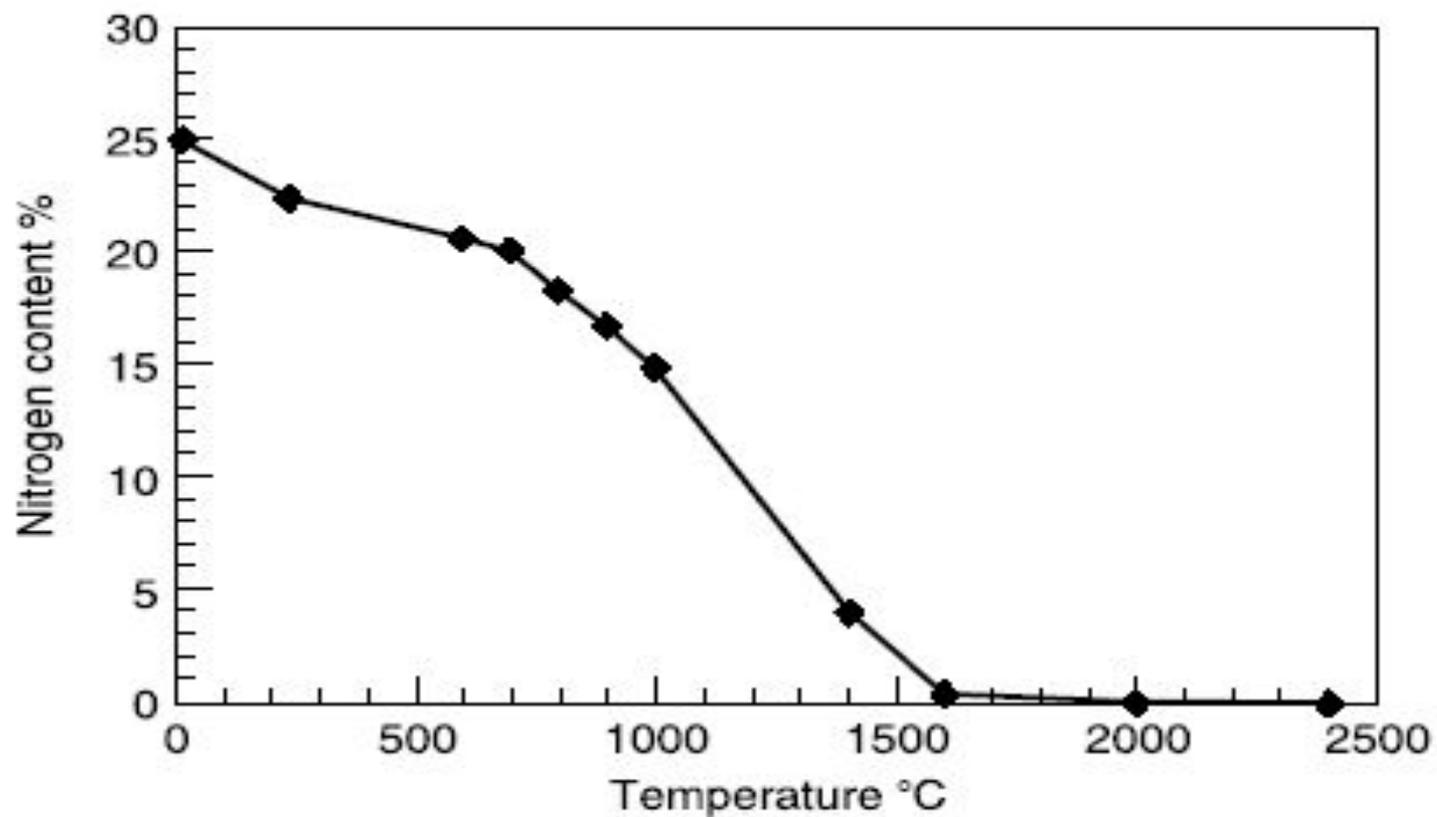
DSC scan of PAN precursor showing second small exotherm at about 350°C. Source: Reprinted from Mathur RB, Bahl OP, Mittal J, Nagpal KC, *Carbon*, 29(7), 1059, 1991.



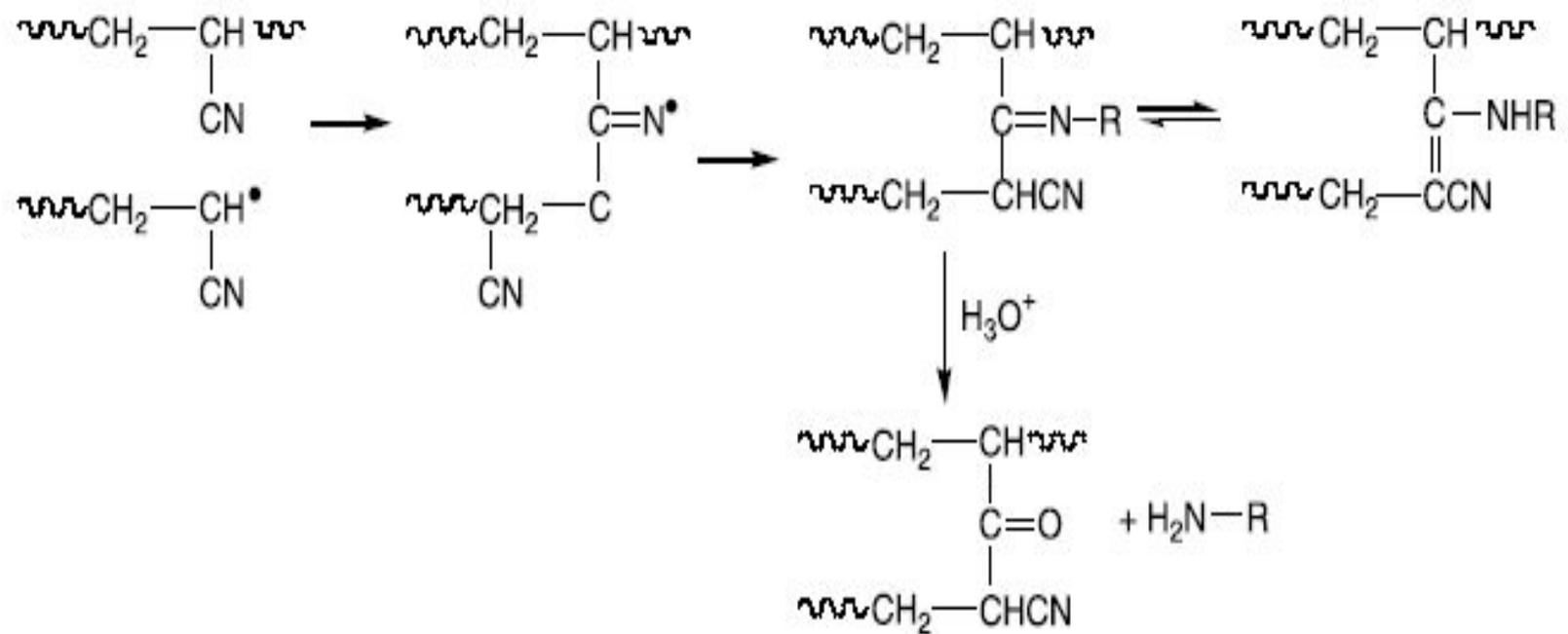
Density of carbon fibers as a function of the density of stabilized fibers obtained from an AN/MA acrylic precursor fiber. *Source:* Reprinted with permission from Takaku A, Hashimoto T, Miyoshi T, *J Appl Polym Sci*, 30, 1565, 1985. Copyright 1985, John Wiley & Sons Ltd.



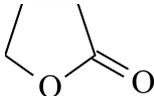
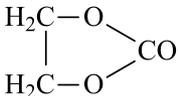
The nitrogen content of carbonized PAN fibers up to 2500°C. *Source:* Collated from information supplied by RK Carbon Fibres and Courtaulds.



defects originate from a side reaction during the free radical polymerization of PAN.



Растворители для синтеза ПАН

Растворитель	Формула	$k_s (10^4) \text{ л/моль*с}$	концентрация 50°C
γ-бутиролактон		0.7	—
N,N-ДМАА	$\text{CH}_3\text{—CO—N(CH}_3)_2$	5.0	22-27
N,N-ДМФА	$\text{H—CO—N(CH}_3)_2$	2.75	28-32
ДМСО	$(\text{CH}_3)_2\text{S=O}$	0.4	20-25
Этиленкарбонат		0.43	15-18
Водный раствор роданида натрия (45-55%)	NaSCN	low	10-15
Водный раствор хлорида цинка (50%)	ZnCl_2	0.006	8-12
HNO_3 (65-75%)	HNO_3	—	8-12

Стадия	Процесс	Преимущества	Недостатки
Метод полимеризации	Водно-дисперсионный	(1) Примеси в маточном растворе (2) Высокая конверсия (3) Высокая молекулярная масса	(1) Необходимо повторное растворение (2) Высокое содержание геля (3) Высокое содержание газа
	Растворный	(1) Не требуется сушка или повторное растворение полимера (2) Отсутствие геля (3) Малое содержание газа	(1) Примеси, остающиеся в растворителе (2) Необходимость контроля уровня загрязненности растворителя
Тип процесса	Периодический	(1) Восстановление продукта (2) Контроль загрузки мономеров	(1) Широкое ММР
	Непрерывный	(1) Подходит для больших партий	(1) Затрудненный контроль при малых загрузках (2) Постоянное образование геля (3) Различное качество продукта

Acrylic precursor manufacturing processes

Manufacturer	Trade name	Polymerization system	Solvent	Typical % polymer
Accordis (Courtaulds)	Courtelle	Continuous solution	NaCNS	10-15
Asahi	Cashmilon	Continuous aqueous dispersion	H ₂ O/HNO ₃	8-12
Hexcel (Hercules/Sumitomo)	Extan	Continuous aqueous dispersion	H ₂ O/NaCNS	10-15
Mitsubishi	Finel	Continuous aqueous dispersion	H ₂ O/DMAc	22-27
Toho	Beslon	Continuous solution	ZnCl ₂	8-12
Torae (and Amoco)	Toraylon	Batch solution	DMSO	20-25

Газообразные продукты при изготовлении УВ из ПАН-волокна

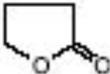
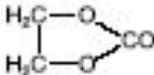
Газ	Вес, г	Объем при н.у., л
HCN	2.16	1.79
H ₂ O	19.6	24.37
CO ₂	7.5	3.81
CO	1.0	0.81
NH ₃	0.19	0.25

Газообразные продукты при карбонизации стабилизированного ПАН-волокна

Температура, °С	Наблюдение	Интерпретация
220	HCN выделяется, химически связанный кислород	Лестничная структура полимера и окисление полимера
260	Изменения незначительные. Модуль не увеличивается	Не происходит разрушение цепи
300	Выделение большого количества CO ₂ и H ₂ O, CO, HCN и нитрилов. Модуль не увеличивается	CO ₂ из –COOH групп в окисленном полимере. Нет сшивания
400	Выделение CO ₂ , H ₂ O, CO, HCN и NH ₃ , небольших количеств C3 углеводородов и нитрилов. Модуль увеличивается.	Межцепная сшивка при выделении воды
500	Увеличение выделения H ₂ , некоторого количества HCN и NH ₃ . Модуль увеличивается.	Сшивка при дегидрировании.
600	Уменьшение выделения H ₂ , HCN и следы N ₂ .	Сшивка при дегидрировании.
700	Выделение N ₂ , HCN и H ₂ . Модуль увеличивается.	Сшивка при дегидрировании и с выделением N ₂ .
800	Сильное увеличение выделения N ₂ , H ₂ и выделение HCN. Модуль растет.	Сшивка с выделением N ₂ .
900	Максимальное выделение N ₂ , некоторого количества H ₂ и следов HCN. Модуль растет.	Сшивка с выделением N ₂ .
1000	Выделение N ₂ снижается до уровня при 800 ⁰ С. Выделяются следы H ₂ . Модуль возрастает.	Сшивка с выделением N ₂ .

Растворители для ПАН

Table 4.5 Typical solvents used for dissolving PAN

Solvent	Formula	Solvent chain Transfer polymer coefficient $C_5(10^4)$	Typical % concentration at 50°C
γ -butyrolactone		0.70	—
<i>N,N</i> -dimethylacetamide (DMAC)	$\text{CH}_3\text{—CO—N}(\text{CH}_3)_2$	5.00	22–27
<i>N,N</i> -dimethylformamide (DMF)	$\text{H—CO—N}(\text{CH}_3)_2$	2.75	28–32
dimethylsulfoxide (DMSO)	$(\text{CH}_3)_2\text{S=O}$	0.40	20–25
ethylene carbonate (EC)		0.43	15–18
aq. sodium thiocyanate (45–55%)	NaSCN	low	10–15
aq. zinc chloride (50%)	ZnCl_2	0.006	8–12
nitric acid (65–75%)	HNO_3	—	8–12

Source: Reprinted with permission from Frushour BG, Knorr RS, Acrylic fibers, Lewin M and Pearce EM eds., *Handbook of Fiber Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 869–1070, 1998. Copyright 1998, CRC Press, Boca Raton, Florida.

Растворители, используемые в
промышленных процессах получения
ПАН

Table 4.2 Acrylic precursor manufacturing processes

Manufacturer	Trade name	Polymerization system	Solvent	Typical % polymer
Accordis (Courtaulds)	Courtelle	Continuous solution	NaCNS	10–15
Asahi	Cashmilon	Continuous aqueous dispersion	H ₂ O/HNO ₃	8–12
Hexcel (Hercules/Sumitomo)	Exlan	Continuous aqueous dispersion	H ₂ O/NaCNS	10–15
Mitsubishi	Finel	Continuous aqueous dispersion	H ₂ O/DMAc	22–27
Toho	Beslon	Continuous solution	ZnCl ₂	8–12
Toray (and Amoco)	Toraylon	Batch solution	DMSO	20–25

Сравнение способов полимеризации акрилонитрила

Table 4.4 Factors influencing the production of a PAN precursor for the manufacture of carbon fibers

Stage	Process	Advantages	Disadvantages
Method of polymerization	Aqueous dispersion	(i) Impurities left in mother liquor	(i) Re-dissolving process necessary
		(ii) High percentage conversion	(ii) High gel content
		(iii) High molecular weight	(iii) High gas content
	Solution	(i) No drying polymer or re-dissolving required	(i) Impurities retained in the solvent
		(ii) Reduced gel problems	(ii) Must control the solvent impurity level
		(iii) Low gas content	
Polymer process	Batch	(i) Reproducible product	(i) Wide molecular weight spread
		(ii) Accurate batch preparation	
	Continuous	(i) Satisfactory for large scale production	(i) Difficult to control on a small scale
			(ii) Continuous formation of gels
		(iii) Variable product quality	

Газообразные продукты при изотоплении УВ из ПАН- волокна

Table 5.7 Products formed from 100 g Courtelle

Product	Weight g	Weight g mol	Volume at STP liters	Vol at 230°C liters
HCN	2.16	0.080	1.79	3.30
H ₂ O	19.6	1.088	24.37	44.89
CO ₂	7.5	0.170	3.81	7.02
CO	1.0	0.036	0.81	1.49
NH ₃	0.19	0.011	0.25	0.46

Source: Reprinted with permission from Compiled from Bromley J, Gas evolution processes during the formation of carbon fibers, *Int Conf on Carbon Fibers, their Composites and Applications*, The Plastics Institute: London, 1971, Bromley J, Jackson EE, Robinson PS, The carbonization stage of carbon fiber manufacture Part 1: Gas evolution, *United Kingdom Atomic Energy Authority Report*, AERE R6297 Harwell, 1970. Copyright 1970, AEA Technology plc.

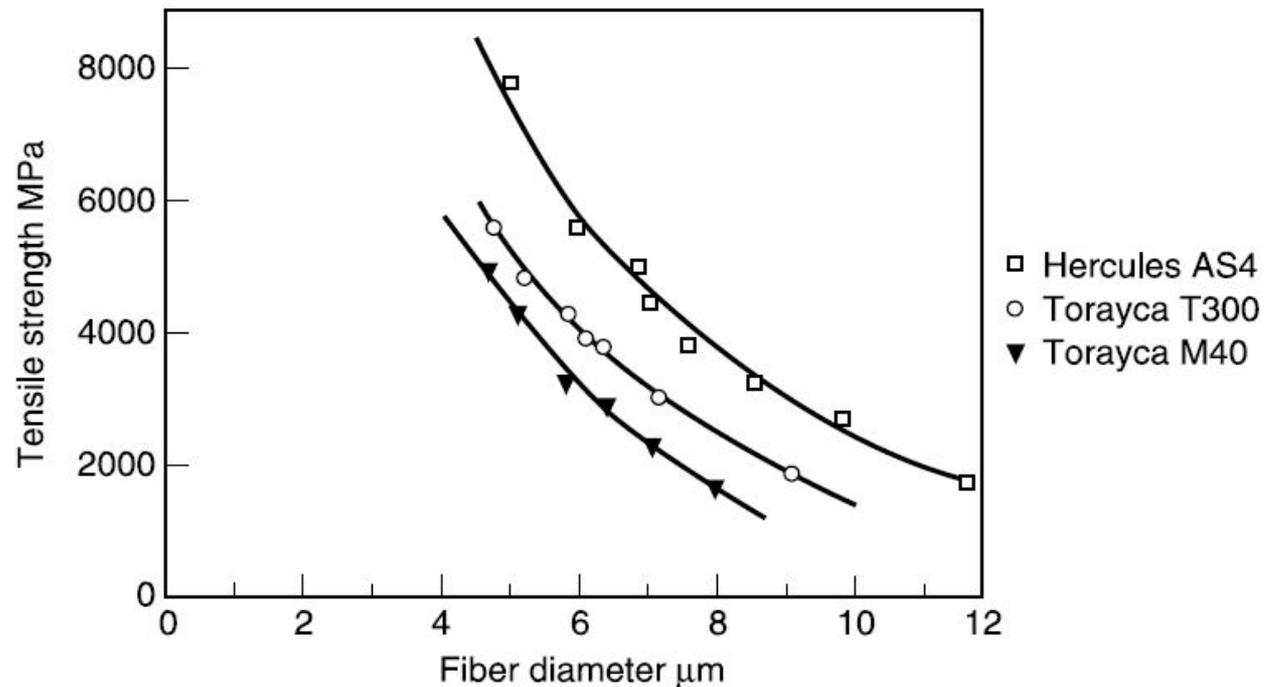
Газообразные продукты карбонизации стабилизированного ПАН-волокна

Table 5.8 Carbonization products of oxidized PAN fiber

Temperature °C	Observation	Interpretation
220	HCN evolved and O ₂ chemically bonded	Ladder polymer formation and oxidation of polymer
260	Little change. No modulus increase	No chain scission
300	Large CO ₂ and H ₂ O evolution, also CO, HCN and some nitriles. No modulus increase	CO ₂ from –COOH groups in oxidized polymer. No cross-linking
400	CO ₂ , H ₂ O, CO, HCN and NH ₃ evolved. Small evolution of C3 hydrocarbons and nitriles. Modulus increase	Cross-linking by intramolecular H ₂ O elimination
500	Increased H ₂ evolution. Some NH ₃ and HCN evolved. Modulus increase	Cross-linking by dehydrogenation
600	Reduced H ₂ evolution. HCN and trace N ₂	Cross-linking by dehydrogenation
700	N ₂ , HCN and H ₂ evolution. Modulus increase	Cross-linking by dehydrogenation and evolution of N ₂
800	Large increase in N ₂ . H ₂ and HCN still evolved. Modulus increase	Cross-linking by evolution of N ₂
900	Maximum evolution of N ₂ , some H ₂ , traces HCN. Modulus increase.	Cross-linking by N ₂ elimination
1000	N ₂ evolution decreases to about the same as at 800°C. Trace H ₂ evolved. Modulus increase.	Cross-linking by N ₂ elimination

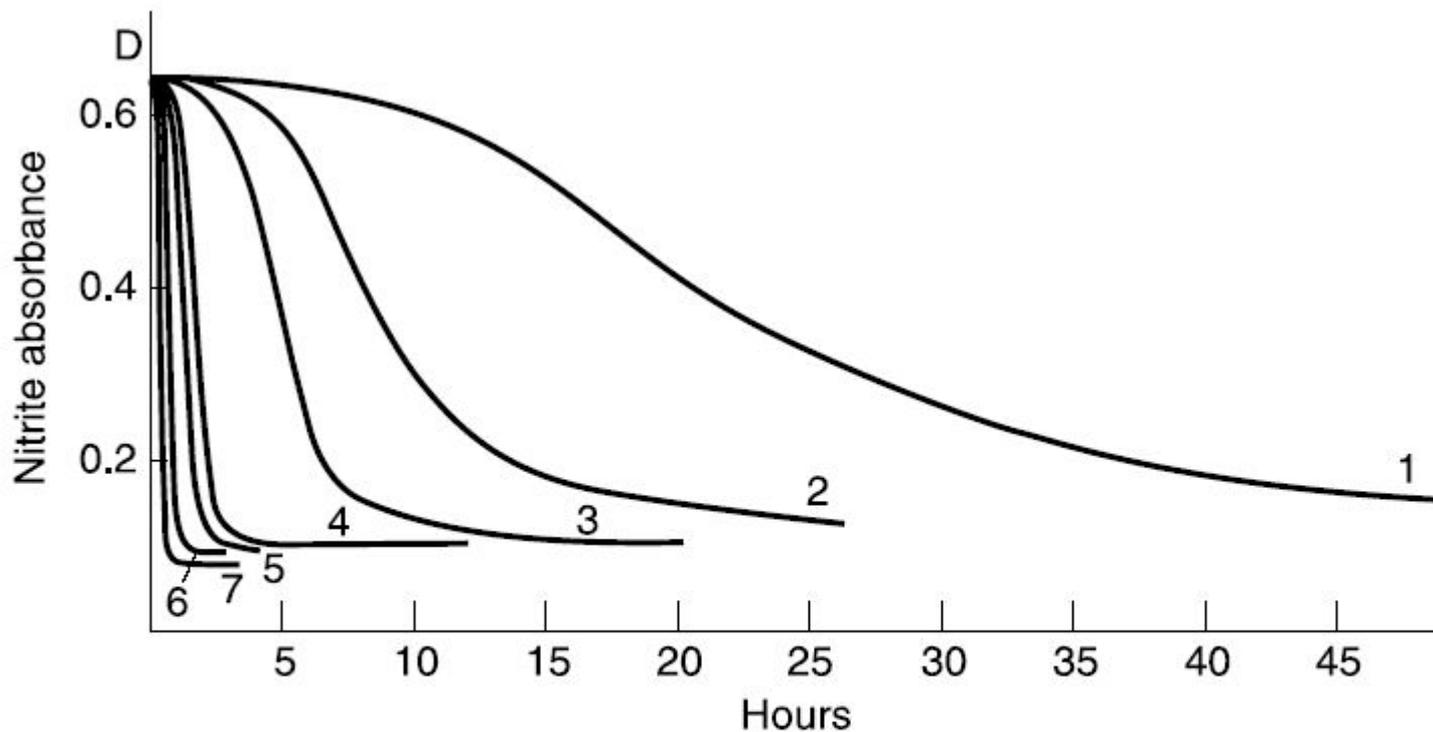
Notes: Fiber yield 53.6%, 5.0% nitrogen content.

Влияние диаметра УВ на прочность



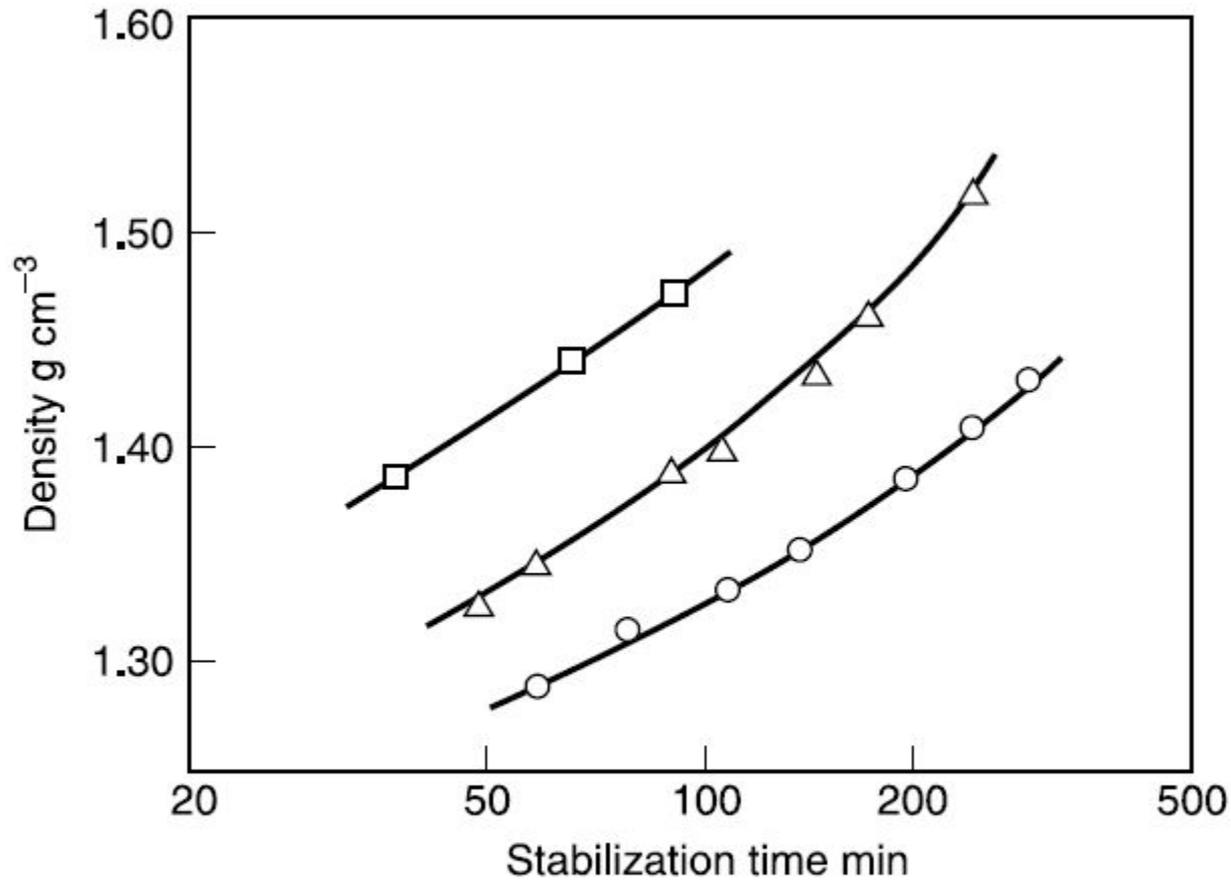
Tensile strength of carbon fiber monofilaments as function of fiber diameter. *Source:* Reprinted with permission from Fitzer E, PAN-based carbon fibers-present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and control the fiber properties by the process parameters, *Carbon*, 27(5), 621–645, 1989. Copyright 1999, Elsevier.

Кинетика расходования CN –групп в ходе стабилизации ПАН-волокна



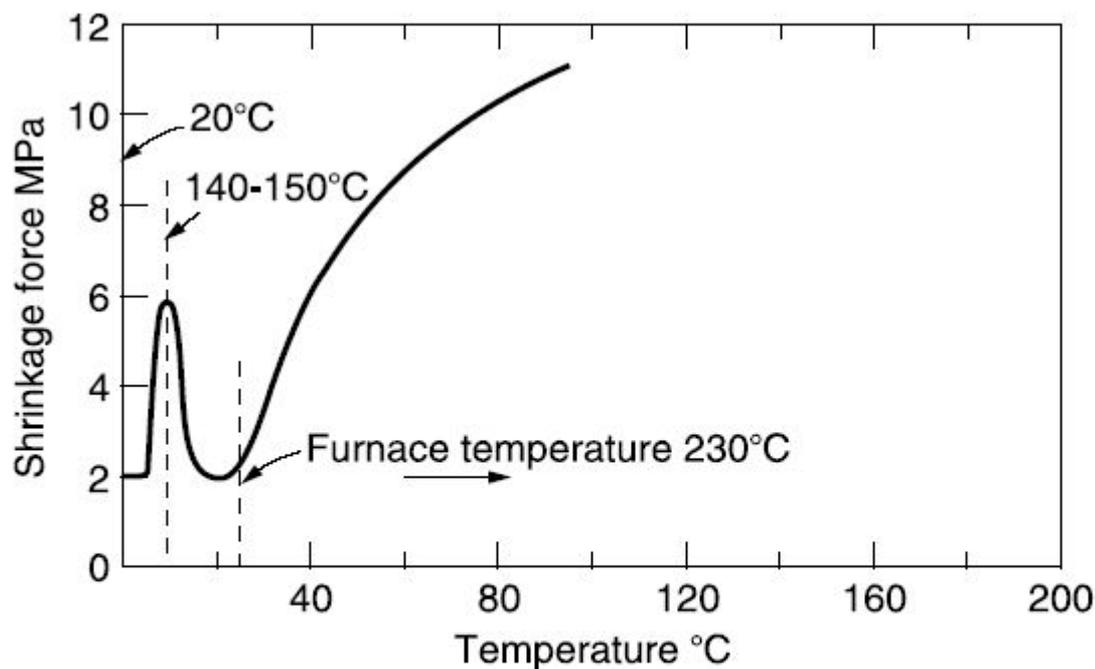
Decay of —CN IR absorbancies during stabilization of PAN. 1. 205°C; 2. 215°C; 3. 225°C; 4. 235°C; 5. 245°C; 6. 270°C. *Source:* Reprinted from Kubasova NA, Kusakov MM, Shishkina MV, *Vysokomelek yarnyi Soldininiya*, 3, 193, 1969.

Изменение плотности ПАН волокна в процессе стабилизации



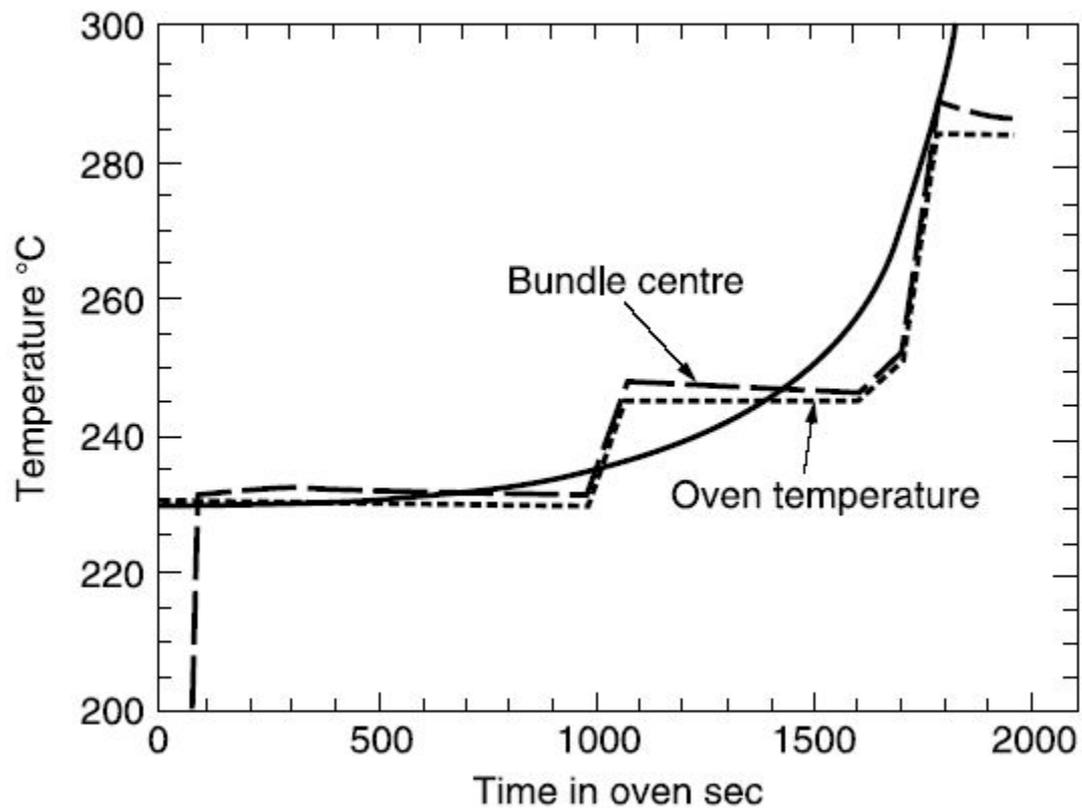
Density as a function of stabilization time for acrylic precursor fiber containing AN/MA at stabilization temperatures of ○, 240°C; △, 255°C; □, 270°C. *Source:* Reprinted from Bajaj P, Roopanwal AK, *Polym Sci*, 1, 368, 1994.

Напряжение усадки в процессе стабилизации ПАН -волокон



Isothermal stress development in air at 230°C of Courtelle, a terpolymer PAN fiber. *Source:* Reprinted with permission from Warner SB, Peebles LH, Jr., Uhlmann DR, *J Mater Sci*, 14, 565, 1979. Copyright 1979, Springer.

Температурный профиль процесса стабилизации



Контролируемая радикальная полимеризация акрилонитрила с комплексом кобальта (II)

Table 1. CMRP of AN initiated by V-70 at 30 °C in DMF.^[a]

Entry	<i>t</i> [h]	Conv ^[b] [%]	<i>M</i> _{nSEC} ^[c] [g mol ⁻¹]	<i>M</i> _{n th} ^[d] [g mol ⁻¹]	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n
1	2	2	2960	200	1.20
2	4	11	4020	1100	1.64
3	7	35	7200	3500	1.72
4	17	64	9800	6500	1.80
5	22	87	10 100	8800	1.89

[a] Conditions: DMF/AN: 50/50 (v/v), AN (5.0 mL, 76 mmol), [Co(acac)₂] (0.40 mmol), V-70 (0.40 mmol), 30 °C. [b] Monomer conversion determined by gravimetry. [c] The number-average molar mass determined by size exclusion chromatography (*M*_{nSEC}) in DMF with a poly(methyl methacrylate) calibration corrected by the Mark–Houwink equation (see experimental section). [d] Theoretical molar mass calculated based on the [AN]/[Co] ratio and conversion.

Заключение

- 1) процесс полимеризации лучше проводить в органическом растворителе в гомогенном режиме;
- 2) конверсия мономера должна быть не более 60%;
- 3) температура полимеризации должна быть по возможности более низкой (окислительно-восстановительная система).
- 4) удаление мономера является проблемой.

Спасибо за внимание !