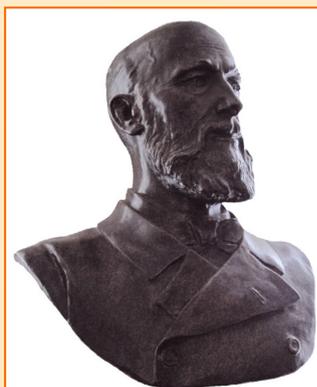
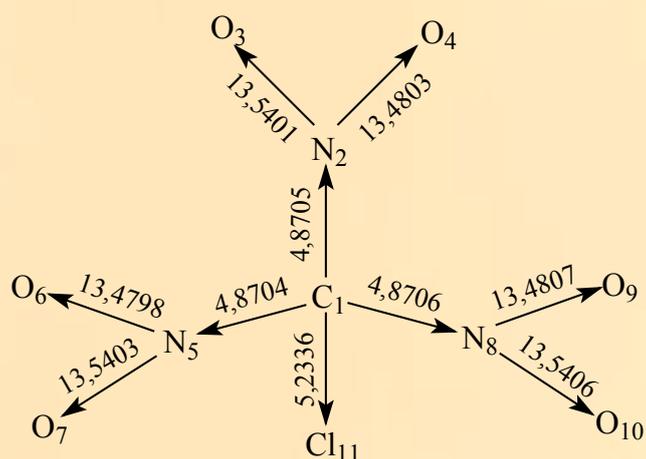


# Бутлеровские сообщения

№5, том 62. 2020



ISSN 2074-0212



ISSN 2074-0948

International Edition in English:  
**Butlerov Communications**



*Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является  
ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”*

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве.

В 2020 году соучредителями журнала являются:

1. Бурятский государственный университет,
2. Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,
3. Ивановский государственный университет,
4. Институт химии нефти СО РАН,
5. Кемеровский государственный университет,
6. Научный фонд им. А.М. Бутлерова,
7. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,
8. Пермская государственная фармацевтическая академия,
9. Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
10. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
11. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
12. Самарский государственный технический университет,
13. Самарский государственный университет,
14. Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
15. Саратовский государственный университет,
16. Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
17. Тульский государственный университет,
18. Федеральное казенное предприятие “НИИ химических продуктов” (г. Казань),
19. Челябинский государственный университет,
20. Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Главные редакторы: Миронов Владимир Фёдорович и Самуилов Яков Дмитриевич

Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

**Адрес редакции:**

*ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.*

**Контактная информация:**

Сот. тел.: 8 917 891 2622

Электронная почта: [butlerov@mail.ru](mailto:butlerov@mail.ru) или [journal.bc@gmail.ru](mailto:journal.bc@gmail.ru)

Интернет: <http://butlerov.com/>

*Свободная цена.*

*Тираж – менее 1100 шт.*

*Тираж отпечатан 31 мая 2020 г.*

## Углеродное волокно. Получение, модификация, свойства, области применения.

© Нурмухаметова<sup>1+</sup> Анна Наилевна, Хамидуллин<sup>2</sup> Артур Равилевич  
и Зенитова<sup>2\*</sup> Любовь Андреевна

<sup>1</sup> ООО «Алабуга-Волокно», Umatex group. ГК «Росатом», территория ОЭЗ «Алабуга», ул. Ш-2, строение 11/9. Елабужский р-н, 423601. Республика Татарстан. Россия.

Тел.: (8555) 753 400 доб. 6114. E-mail: a.nurmukhametova@umatex.com

<sup>2</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. Тел.: (843) 231-42-51. E-mail: zenit@kstu.ru.

\*Ведущий направление; <sup>†</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** полиакрилонитрильный прекурсор, углеродное волокно, модификация.

### Аннотация

В работе представлены основные способы получения полиакрилонитрильного прекурсора, методы получения углеродного волокна, его свойства, области применения. Проведены патентные исследования в области получения полиакрилонитрильного прекурсора и углеродного волокна. Определены технологические задачи в предметной области, а именно разработка технологий и оборудования для получения высокопрочного углеродного волокна, разработка технологий и оборудования для снижения себестоимости производства углеродного волокна, разработка технологий повышения качества композитов на основе углеродного волокна, приведены основные пути их решения.

Пути для их решения является разработка технологии производства полиакрилонитрильного прекурсора для получения высокопрочных углеродных волокон методом мокрого формования, отработка «сухо-мокрого» способа получения полиакрилонитрила, разработка высокопроизводительного оборудования для получения технического полиакрилонитрильного прекурсора в виде жгутов, разработка технологий и оборудования для эффективной регенерации и утилизации отходов, тепловыделений и выбросов, образующихся при производстве углеродных волокон, разработка новых составов прекурсоров и переход на материалы большей линейной плотности, оптимизация структуры углепластика с целью повышения прочности, разработка технологий и создание производства современных типов связующих, в том числе с добавлением наночастиц.

Рассмотрены основные методы модификации поверхности углеродного волокна, существующие на данный момент.

### Содержание

#### Введение

#### 1.1. Получение ПАН волокон

#### 1.2. Обзор научно-технической информации и патентной литературы по ПАН-прекурсор

#### 2.1. Углеродное волокно. Свойства, назначение и области применения углепластиков.

#### 2.2. Обзор научно-технической информации и патентной литературы по УВ

#### 2.3. Модификация поверхности углеродного волокна

#### Заключение

### Введение

Полиакрилонитрильные волокна и нити (ПАН) в настоящее время представляют наиболее распространенный вид промышленно освоенных карбоцепных синтетических волокон. Это связано с особыми свойствами ПАН-волокна: низким коэффициентом теплопроводности, пушистостью, объемностью, которые делают ПАН-волокна практически равноценными заменителями шерсти. Кроме того, этот полимер при определенных условиях обладает способностью к циклизации, что определяет такой ассортимент производства ПАН, как технический жгут, используемый в качестве сырья для углеродных волокон.

Термин «полиакрилонитрильное волокно» обычно употребляется по отношению к волокнам, содержащим не менее 85% звеньев акрилонитрила (АН). По отношению к волокнам, доля АН в которых составляет от 35% до 85%, употребляется термин «модакриловое (modacrylic) волокно». Модакриловые волокна содержат значительное количество галогенпроизводных мономеров и применяются в случаях, когда необходимо повысить огнестойкость материала.

Технологический процесс получения ПАН включает следующие основные стадии:

- синтез полиакрилонитрила, получение прядильного раствора и подготовка его к формированию – это осуществляется в химическом цехе производства;
- формование, ориентационное вытягивание и отделка волокна или нити – прядильно-отделочный цех;
- регенерация растворителя – цех регенерации растворителя.

### 1.1. Получение ПАН волокон

В мире существует ряд компаний, занимающихся производством и реализацией полиакрилонитрильного (ПАН) прекурсора для компаний, производящим углеродное волокно (УВ). Однако, крупнейшие игроки на рынке поставок УВ имеют собственные производственные площадки ПАН прекурсора.

Промышленные технологии производства ПАН прекурсора делятся по трем основным технологическим решениям:

- тип полимеризации;
- используемый в технологии растворитель;
- метод формования.

В промышленности используют два типа полимеризации: суспензионная (Toray-Zoltek, Toho Tenax, Mitsubishi Rayon, SGL, Hexcel и пр.) и растворная (Toray, Cytec, Hyosung, Bluestar и прочее). При проведении растворной и суспензионной полимеризаций может быть использован как непрерывный, так и периодический режим работы. Оба типа полимеризации имеют как преимущества, так и недостатки. Основным преимуществом растворной полимеризации является отсутствие дополнительных стадий, связанных с выделением, промывкой, сушкой и растворением полимера. К недостаткам же относят: высокую вязкость раствора, получаемого при полимеризации, что приводит к необходимости решения проблем с отводом тепла из реакционной массы; наличие примесей в прядильном растворе, которые содержались в компонентах реакционной массы, что приводит к необходимости более тонкой фильтрации высоковязких растворов. Преимуществами суспензионной полимеризации считаются: высокая конверсия процесса сополимеризации; возможность хранения сухого полимера в течение длительного времени без потерь качественных характеристик; примеси, содержащиеся в реакционной массе, отделяются от полимера вместе с жидкой фазой. К недостаткам суспензионной полимеризации относят: необходимость дополнительных стадий, связанных с выделением, промывкой, сушкой и растворением полимера; сложность реализации процесса растворения полимера без образования гель-частиц.

В промышленности используют как органические, так и неорганические растворители.

Органические растворители:

- диметилсульфоксид (Toray, Cytec, Hyosung);
- диметилформамид (Toray-Zoltek, Formosa Plastics, EPG);
- диметилацетамид (Mitsubishi Rayon, SGL, Dow Akxa).

Неорганические растворители:

- водный раствор роданистого натрия (Hexcel, Bluestar);
- раствор хлорида цинка (Toho Tenax).

Следует отметить, что, несмотря на возможность использования различных типов полимеризации и растворителей, что приводит к достаточно большому количеству комбинации, это в первую очередь сказывается на конкретных режимах работы оборудования, а не на принципиальной возможности получения качественных характеристик ПАН прекурсора. То есть используя любой тип полимеризации или растворителя, можно производить качественный ПАН прекурсор, обеспечивающий получение высокопрочного УВ.

При формировании ПАН прекурсора могут быть использованы два технологических подхода: мокрое и сухо-мокрое формование. Мокрое формование получило наибольшее распространение

*УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО. ПОЛУЧЕНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ.* \_\_ 1-42 при производстве ПАН прекурсоров для УВ, благодаря более простой реализации технологического процесса и возможности формирования волокна различного номинала. Сухо-мокрое формирование реализовано на небольшом количестве производств в виду сложности реализации данного технологического процесса. Однако, сухо-мокрое формирование позволяет производить прекурсоры с операционными затратами ниже, чем у мокрого. УВ, произведенное из прекурсора полученного по сухо-мокрому способу, обладает более высокими прочностными характеристиками. Недостатком сухо-мокрого формирования помимо сложности технологического процесса также является получение ПАН прекурсора номиналом не более 6К (6 000 филаментов).

Основным сырьем для производства высокопрочных высокомодульных УВ является полиакрилонитрильное (ПАН) волокно [1-3]. Его достоинствами являются высокий выход углерода (около 40-50 % от массы полимера) [4] и предварительно зациклизованные макромолекулы, являющиеся предматериалом, расположенные параллельно друг другу и оси волокна. Вытягивание при термообработке и образование межмолекулярных связей способствует сохранению ориентации макромолекул. Благодаря этому в дальнейшем облегчается образование организованной формы углерода и упрощается технологический процесс получения углеродного, особенно высокопрочного волокна [5]. Производство УВ с высокой прочностью заложено также в особенностях химического состава и надмолекулярной структуры исходного волокна [3, 6].

Стоимость ПАН волокон в мире в 2007 году варьировалась в пределах 2300-2850 долл/т [7]. По данным источников [8, 9] мировое производство ПАН волокон в 2007 году составляло около 2400 тыс. т. Затем наблюдался некоторый спад и в 2012-2013 годы объем производства ПАН волокон не превышал 2000 тыс. т в год [10, 11]. В России этот показатель был существенно ниже – 0.4 тыс. т, в то время как потребление составляло 8 тыс. т [12], что связано с отставанием от мирового уровня по всем показателям: объемам, ассортименту, качеству волокон, структуре отрасли, инновациям и тому подобное [13]. В настоящее время на территории РФ существуют два промышленных предприятия, производящих ПАН прекурсор: ООО «Композит Волокно» (на территории «Саратоворгсинтеза») и ОАО «ВНИИСВ», г. Тверь. ООО «Композит Волокно» производит ПАН прекурсор номиналом 1-48К с использованием растворной полимеризации и мокрого формирования, применяя в качестве растворителя водный раствор роданистого натрия. Предприятие ОАО «ВНИИСВ» специализируется на выпуске ПАН прекурсора тонких номиналов (33.3 текс – 0.3К и 50 текс – 0.45К) по технологии, предусматривающей использование суспензионной полимеризации и органического растворителя для формирования.

Полиакрилонитрил – это трудно кристаллизующийся линейный, карбоцепной полимер белого цвета [14-16]. Наличие нитрильных групп обеспечивает относительно сильное межмолекулярное взаимодействие, что выражается в достаточно высокой температуре стеклования ПАН (около 120 °С) [14].

Основной стадией получения ПАН волокон является формирование, задача которого – придание полимеру такой физической структуры, которая обеспечивала бы требуемые физико-механические свойства волокна. Структура полимера начинает создаваться еще в прядильном растворе. При протекании раствора через отверстия фильеры структура полимера претерпевает значительные изменения, которые частично остаются зафиксированными в волокне. Одним из основных моментов формирования волокна является высаживание полимера из раствора. При этом протекает несколько взаимосвязанных процессов. Свежевысаженное из раствора волокно (нить) подвергают ориентационному вытягиванию, отмывке от растворителя, сушке, термообработке и отделке различными препаратами [14, 17, 18]. Во всех этих операциях происходит изменение структуры полимера, и поэтому все они в той или иной степени влияют на свойства готового волокна.

При формировании ПАН волокон из растворов могут быть использованы сухой, сухо-мокрый и мокрый способы получения волокон [19]. Наиболее распространен в промышленности мокрый способ формирования ПАН волокон. В этом случае возможно применение фильер с большим числом отверстий (более 100000). Во время протекания прядильного раствора по капиллярам фильеры происходит значительное изменение структуры растворенного полимера. Кроме свойств ПАН и растворителя решающую роль в изменении структуры полимера в капилляре играют условия протекания раствора: размеры капилляра, скорость продавливания раствора, продолжи-

тельность нахождения раствора в капилляре и, конечно, температурные условия. Кроме того, значительное влияние оказывают также условия на входе и выходе раствора из капилляра.

Струйка прядильного раствора при вытекании из отверстия фильеры в осадительную ванну значительно расширяется. Одновременно с расширением на поверхности жидкой струйки начинается высаживание полимера. В соответствии с законом фазового равновесия прядильная струя переходит в гелеобразное состояние. Под действием воды как осадителя прядильная струйка как система переходит в неравновесное состояние и распадается на две фазы: первая фаза с высокой концентрацией полимера представляет собой плотный каркас, обуславливающий механические свойства гель-нити; вторая (жидкая) фаза распределяется в виде микроучастков внутри каркаса геля. Полученная гель-нить проходит стадии промывки, вытяжки и сушки. Вытяжка необходима для повышения степени ориентации макромолекул в волокне, что способствует в дальнейшем образованию графитовых плоскостей в УВ.

Свойства УВ в немалой степени зависят от дефектности и текстильной формы ПАН волокна [20-25]. Текстильная форма ПАН определяется назначением и способом получения УВ. Она же, в большей степени, определяет затраты на производство и стоимость УВ. ПАН волокна, используемые в производстве УВ, отличаются от коммерческих, используемых в текстильной промышленности, по химическому составу, типу, содержанию сомономеров и физико-механическим характеристикам [15]. В специальных ПАН волокнах в качестве сомономеров содержатся карбоновые кислоты, бромид винила, акриловая, метакриловая и итакановая кислоты. Сомомеры действуют, как катализаторы процессов, протекающих при выработке УВ, поэтому подбираются специальные типы сомономеров. Специальные ПАН волокна, которые обычно используются для производства УВ, имеют круглую форму поперечного среза, диаметр до 15 мкм, площадь поперечного сечения до 180 мкм<sup>2</sup> и низкую линейную плотность – до 0.17 текс.

Среди большого числа дефектов, присущих ПАН волокнам, наиболее сильно влияющими на качество УВ, являются пористость и неравномерность по диаметру элементарных нитей (филаментов) [3]. Поскольку в структуре УВ сохраняются особенности структуры исходного ПАН волокна, сохраняется и пористость, вызывая неравномерность внутренних напряжений УВ, что приводит к увеличению его хрупкости и уменьшению прочности [5, 15, 26], тем самым понижая качество продукции. Поры также служат зародышами или центрами начала термоллиза ПАН волокна. При их наличии снижается термостойкость ПАН волокна, то есть уменьшается значение температуры термического разложения полимера. Неравномерность филаментов по диаметру обычно характеризуется коэффициентом вариации линейной плотности филаментов  $K_v$ . При высоком его значении в ПАН жгутах присутствует большое количество филаментов с диаметром 18-20 мкм и линейной плотностью 0.3 текс, которые с трудом перерабатываются по технологии, рассчитанной на применение филаментов с меньшей линейной плотностью [23, 24].

Промышленные технологии производства ПАН прекурсора делятся по трем основным технологическим решениям:

- тип полимеризации;
- используемый в технологии растворитель;
- метод формования.

В настоящее время на территории РФ существуют два промышленных предприятия, производящих ПАН прекурсор: ООО «Композит Волокно» и ОАО «ВНИИСВ».

## 1.2. Обзор научно-технической информации и патентной литературы по ПАН-прекурзору

В патенте РФ 2549075 [27] «Способ выделения полимера из раствора при формовании ПАН-прекурсора для получения углеродных волокон» изобретение касается технологии получения волокон из полимеров на основе полиакрилонитрила-полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила (АН), а именно к стадии выделения полимера из раствора, и может быть использовано в производстве материалов для текстильной промышленности и прекурсоров для получения высокопрочного углеродного волокна нового качества, применяемого в различных областях техники. Способ выделения полимера на основе полиакрилонитрила из 15-22 об.% раствора при формовании ПАН – прекурсора для получения углеродных волокон включает собственно выделение полимера из его раствора без применения осадителей и последующее удаление раство-

УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО. ПОЛУЧЕНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ. \_\_ 1-42  
рителя путем обдува волокна струей воздуха. Выделение полимера из раствора осуществляют под воздействием механических напряжений при температуре ниже температуры кипения растворителя на 150 °С, при 8-12-кратной вытяжке до получения свежесформованного волокна, с остаточным содержанием растворителя не выше 1%. Обеспечивается значительное ускорение формирования волокон, резкое упрощение и ускорение процесса выделения полимеров, исключение необходимости многоступенчатой вытяжки волокна, упрощение процесса регенерации растворителя.

В патенте РФ 2541473 [28] «Способ получения раствора сополимера на основе акрилонитрила в *n*-метилморфолин-*n*-оксиде» изобретение описывает способ получения раствора сополимера на основе акрилонитрила, пригодного для получения полиакрилонитрильных волокон – прекурсоров углеродных волокон. Способ получения раствора сополимера заключается в том, что проводят твердофазное смешение сополимера на основе акрилонитрила с содержанием сомономеров не более 8 % масс. с гидратом *N*-метилморфолин-*N*-оксида, содержащим 5-13.3 % масс. воды, при комнатной температуре до полной гомогенизации смеси. Далее полученную смесь нагревают до температуры 80-135 °С. Сополимер на основе акрилонитрила берут в количестве 20-50 масс. %, остальное – гидрат *N*-метилморфолин-*N*-оксида. Изобретение позволяет повысить концентрацию раствора ПАН при его приготовлении экологически чистым способом.

В патенте РФ 2702642 [29] «Нетканый теплоизоляционный огнестойкий дугостойкий материал» изобретение касается области текстильных материалов специального назначения и нетканого теплоизоляционного дугостойкого материала. Нетканый материал выполняют в виде изотропной структуры – сплошной пористой среды, сформированной из смеси волокон, одними из которых являются окисленные полиакрилонитрильные волокна из прекурсоров для углеволокна. Заявленное решение может быть использовано при теплоизоляции изделий, объектов, зданий, сооружений, конструкций, композиционных изделий для защиты от воздействия повышенных и пониженных температур, а также термических рисков электрической дуги. Изобретение обеспечивает повышение огнестойкости материала при воздействии открытого пламени и дугостойкости материала – термических рисков электрической дуги.

В патенте РФ 2497587 [30] «Способ получения мембранного катализатора и способ дегидрирования углеводородов с использованием полученного катализатора» изобретение относится к области создания и использования катализаторов дегидрирования углеводородов, представляющего собой пористую подложку из нержавеющей стали, никеля или меди, на одну сторону которой нанесен слой пиролизованного инфракрасным излучением полиакрилонитрила (ИК-ПАН), а на другую сторону – слой, содержащий наночастицы сплавов Pt-Ru, Pt-Re, Pt-Rh или Pd-Ru, распределенные в пленке ИК-ПАН. Способ получения катализатора включает нанесение на подложку слоя ПАН из его раствора в органическом растворителе, сушку, облучение ИК светом. Нанесение на другую сторону подложки прекурсора – совместного раствора ПАН и соединений Pt или Pd с Ru или Re, или Rh в соотношении Pt(Pd):Ru(Re,Rh)=(7-10):1 с введением в раствор мелкодисперсного углеродистого материала. Постадийное облучение ИК-светом происходит при определенной интенсивности на каждой стадии, и далее охлаждение. Способ дегидрирования углеводородов осуществляют в установке с проточным мембранным реактором, где полученный катализатор разделяет установку на зону дегидрирования и зону, в которую избирательно диффундирует водород. Технический результат – повышение производительности и стабильности катализатора и эффективности дегидрирования.

В патенте РФ 2647861 [31] «Полиакрилонитрильные (пан) полимеры с низким индексом полидисперсности (ипд) и получаемые из них углеродные волокна» изобретение относится к способу получения полиакрилонитрильного полимера с узким молекулярно-массовым распределением и к способу получения УВ из ПАН-полимера. Способ получения полиакрилонитрильного полимера заключается в том, что объединяют акрилонитрильный мономер с растворителем по меньшей мере одним сомономером и тиокарбонилтиосоединением. Полученный раствор нагревают до температуры от 40 °С до 85 °С. Затем к раствору добавляют инициатор для регулирования реакции полимеризации. Полимеризация регулируется путем контролируемой/живой радикальной полимеризации, в которой тиокарбонилтиосоединение действует в качестве агента передачи цепи с обратимым присоединением-фрагментацией (RAFT). Сономер выбирают из группы, состоящей из виниловых кислот, виниловых сложных эфиров и виниловых производных.

Инициатор представляет собой азосоединение или органический пероксид. Способ получения углеродного волокна заключается в том, что вначале получают раствор вышеуказанного полимера. Далее осуществляют формование путем мокрого формования или формования с воздушным зазором с образованием предшественника полиакрилонитрильного волокна, который коагулируют в коагуляционной ванне. Далее вытягивают предшественник волокна из коагуляционной ванны роликами через промывную ванну для удаления излишка коагулянта. Затем растягивают предшественник волокна в ваннах с горячей водой для придания молекулярной ориентации в волокнах. После этого осуществляют сушку вытянутых предшественников волокон. Затем проводят окисление предшественника волокна под напряжением в одной или более печах, в которые подают нагретый воздух. Далее проводят карбонизацию окисленного предшественника волокна в одной или нескольких печах, имеющих инертную, свободную от кислорода, атмосферу. Изобретение позволяет получить полиакрилонитрильный полимер, который имеет низкий индекс полидисперсности 2 или менее и молекулярную массу в диапазоне от 60 кг/моль до 500 кг/моль, и получить углеродные волокна с улучшенными механическими свойствами, постоянным поперечным сечением и небольшими микродефектами.

В патенте CN 206457564 [32] «PAN precursor coagulating bath corridor degree of depth gradual change formula adjusting device» полезная модель представляет собой устройство для регулирования постепенного изменения глубины коагулирующей ванны ПАН прекурсора.

В патенте CN 106480515 [33] «Filtering device for PAN-based carbon fiber precursor spinning» раскрывается фильтрующее устройство для формования исходного углеродного волокна на основе ПАН прекурсора, относится к фильтровальному устройству и устраняет недостаток, заключающийся в закупорке отверстий фильеры, что делает его непригодным для формования углеродных волокон. Фильтрующее устройство содержит фильтрующий сетчатый элемент, который выполнен в виде бамбукового соединения, состоящий из четырех фильтрующих сеток, общий диаметр фильтрующих сеток уменьшается изнутри наружу, а фильтрующая сетка на самом внутреннем слое выполняет функцию поддержки. Фильтрующий элемент прост по конструкции, имеет хорошую фильтрующую способность и эффективно уменьшает закупорку отверстий фильеры, повышая производительность и снижая себестоимость производства.

В патенте CN 104231158 [34] «Preparation method of PAN precursor for carbon fiber» изобретение предлагает способ получения прекурсора полиакрилонитрила (ПАН) для УВ. В соответствии с этим способом полимер ПАН вначале получают с помощью технологии полимеризации в водной фазе. В частности, реакцию сосополимеризации с использованием сульфата аммония-бисульфата натрия-сульфата железа, используемого в качестве иницилирующей системы, винилацетата, используемого в качестве второго сомомера, винильного соединения карбоновой кислоты, используемого в качестве третьего сомомера, серной кислоты, используемой в качестве модификатора pH, и акрилонитрила, проводят в водной фазе с ее значением pH 2-5; после реакции проводят подщелачивающую обработку в реакционной системе с использованием аммиачной воды; разделение, промывку и сушку последовательно проводят с получением порошка ПАН-полимера; порошок ПАН-полимера растворяют в полярном органическом растворителе для получения прядильного раствора; ПАН прекурсор получают с помощью технологии мокрого прядения. Способ имеет преимущества – низкая стоимость и высокая эффективность производства. Полученный ПАН-прекурсор имеет хорошую структуру и может удовлетворять требованиям промышленного производства УВ. Способ полезен для повышения производительности углеродного волокна и снижения производственных затрат.

В патенте KR101161094 [35] «The method for preparing the dope of pan precursor for carbon fiber» предлагается способ получения прекурсора на основе полиакрилонитрила для УВ для увеличения выхода непрореагировавших мономеров и снижения стоимости производства. Способ получения прекурсора на основе полиакрилонитрила для УВ включает: этап подачи прядильного раствора в устройство для испарения тонкой пленки с испарительным распылением для нанесения прядильного раствора на внутреннюю стенку устройства для обесцвечивания; этап нагревания нанесенного прядильного раствора для испарения; и этап сбора выпаренного растворителя и непрореагировавших мономеров.

В статье [36] «Полиакрилонитрильные волокна и углеродные волокна на их основе как наноструктурированные материалы» показано, что подавляющее большинство углеродных воло-

УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО. ПОЛУЧЕНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ. — 1-42  
кон получают путем термообработки полимерных волокон, прежде всего на основе полиакрилонитрила. Процесс превращения ПАН-волокон в углеродные происходит в твердом теле, а потому исходная структура ПАН-волокна во многом определяет особенности структуры и основные свойства углеродных волокон. В данном обзоре рассматриваются особенности образования наноразмерных элементов структуры ПАН-волокон и углеродных волокон на их основе, а также влияние этих элементов структуры на формирование прочности и модуля упругости УВ.

Наноразмерная структура ПАН-волокон закладывается еще на стадии получения полимера – растущие в ходе полимеризации макромолекулы ПАН, вследствие отталкивающего взаимодействия электроотрицательных атомов азота нитрильных групп имеют спиральную форму и становятся жесткими (рис. 1а). Диаметр такой спирали около 0,6 нм, а длина составляет порядка нескольких сотен нанометров. Макромолекулы в ПАН-волокне объединяются в удлиненные первичные надмолекулярные образования – микрофибриллы (рис. 1б). Средний поперечный размер микрофибрилл не превышает 15 нм.

Внутри микрофибрилл вдоль их оси последовательно чередуются дефектные кристаллы – кристаллиты – длиной 5-10 нм и аморфные прослойки между ними длиной 4-8 нм. Все эти элементы структуры имеют специфические наноразмеры.

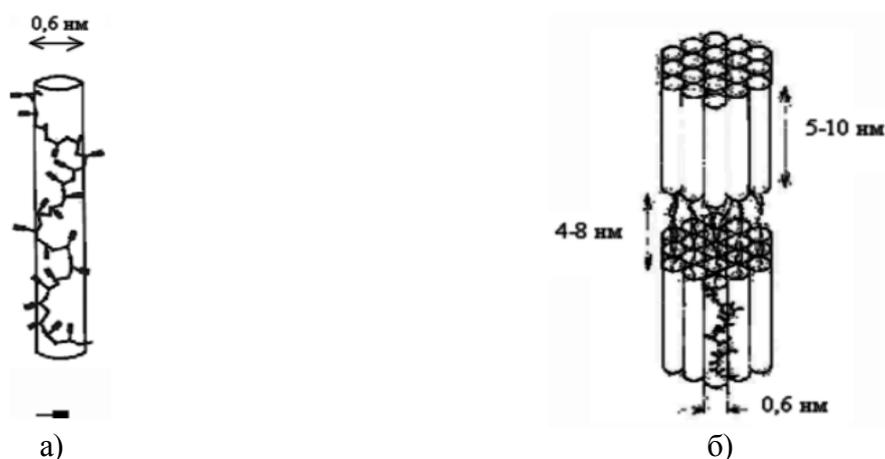


Рис. 1. Пространственная модель молекулы (а) и фибриллы (б) ПАН

При получении ПАН-волокон используется ряд методов проведения полимеризации, основными из которых являются суспензионная и растворная. Уже на стадии полимеризации вследствие развитой поверхности макромолекул происходит их объединение в микрофибриллы, которые обладают высокой прочностью и могут частично сохраняться даже при растворении полимера в хорошем растворителе.

Поэтому крайне важно проводить полимеризацию с одновременным получением раствора полимера, пригодного для дальнейшего формования волокна. В этом случае в растворе содержится минимальное число не растворившихся микрофибрилл, попадание которых в ПАН-волокно затрудняет ориентацию его структуры, а затем в ходе превращения в углеродное волокно приводит к снижению его прочностных характеристик.

ПАН-волокно, как правило, формируют из прядильного раствора по мокрому способу в жидкую осадительную ванну. Принципиальная схема формования ПАН-волокна показана на рис. 2.

В статье [37] «Investigating the Spinnability in the Dry-Jet Wet Spinning of PAN Precursor Fiber» была исследована прядомость прядильного раствора с использованием ДМСО в качестве растворителя для сухо-мокрого прядения волокна ПАН-прекурсора. Среди многих переменных отвечающих за прядомость, условия коагуляции, длина воздушного зазора, содержание нерастворителя при прядении и температура прядения были рассмотрены и исследованы как ключевые факторы. Однако, в отличие от мокрого прядения, прядомость в сухо-мокром прядильном процессе была под влиянием коагулирующих условий, вероятно, из-за существования воздушного зазора. Однако прядомость ухудшалась, когда воздушный зазор был больше 30 мм. Качество прядильного раствора ухудшилось с увеличением содержания воды в нем. Прядомость улучшается при поддержании температуры прядения между 60 и 72 °С и один раз снизили температуру ниже 72 °С. Результаты эксперимента указывают на то, что все факторы должны быть всесторонне рассмотрены для обеспечения хорошей прядильности в процессе сухо-мокрого прядения.

В статье [38] «Thermal Stabilization study of polyacrylonitrile fiber obtained by extrusion» авторы показали, что низкая стоимость и экологичность процесса экструзии полимера полиакрилонитрила была достигнута, используя 1,2,3-пропантриол (глицерин) в качестве пластификатора. В настоящей работе объектом исследования была характеристика волокон.

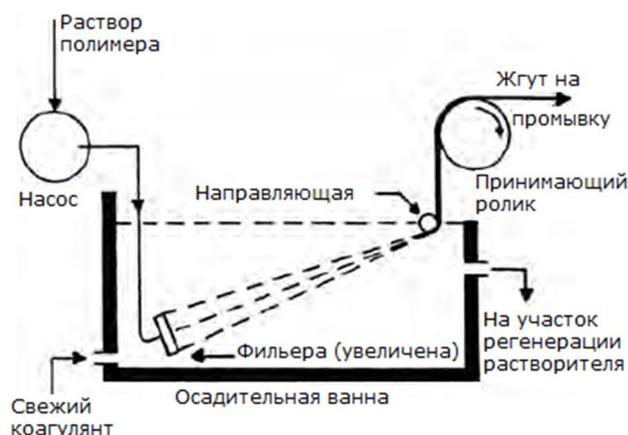


Рис. 2. Принципиальная схема процесса формирования ПАН волокна

Волокна ПАН подвергали термообработке в интервале от 200 до 300 °С, что является температурным диапазоном, связанным со стадией стабилизации/окисления. Это ограничивающий этап при переработке углеродного волокна. Характеристика волокон была осуществлена с использованием инфракрасной спектроскопии, термического анализа и микроскопии. Термогравиметрический метод анализа показал, что разложение экструдированных ПАН-волокон между 250 и 350 °С соответствует потере веса на 9% до анализа образцов в окислительной атмосфере и 18%, когда образцы анализировали в инертной атмосфере. Метод DSC показал, что экзотермические реакции на экструдированных ПАН-волокнах при окислении воздухом были более широкими и циклизация началась при более низкой температуре по сравнению с испытаниями в инертной атмосфере. Кроме того, FT-IR анализ коррелировал с термическим анализом и показал, что процесс стабилизации/окисления экструдированного ПАН-волокна согласуется с другими работами, в которых использовались ПАН-волокна, полученные другими способами прядения.

В статье [39] изучено влияние активности наполнителя, а также структурных параметров композиционного волокнистого материала, полученного путем введения сорбционно-активного наполнителя различного гранулометрического состава внутрь и на поверхность полимерного волокна в процессе аэродинамического формования из раствора полимера, на его физико-химические и физико-механические свойства.

Автор Небрятенко М.Ю. и другие в статье «Органические растворители и свойства прядильных растворов» [40] отразили основные аспекты выбора растворителей при создании фильтрующих материалов ФП (Фильтр Петрянова®). Представлены результаты исследования, характеризующие растворитель как эффективный инструмент [41, 42], позволяющий совмещать полимеры через растворы и получать прядильные растворы, используемые в ЭФВ-процессе (процессе электроформования волокнистых материалов).

В статье [43] «A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber» разработка углеродного волокна из волокна на основе полиакрилонитрила обычно подвергается трем процессам, а именно стабилизации, карбонизации, и графитизации в контролируемых условиях. ПАН волокно сначала растягивается и одновременно окисляется в диапазоне температур 200-300 °С. Эта обработка превращает термопластичный ПАН в непластичный циклический или лестничный полимер. После окисления волокна процесс карбонизации проходит примерно при 1000 °С в инертной атмосфере, которая обычно представляет собой азот. Затем, чтобы улучшить упорядочение и ориентацию кристаллитов в направлении оси волокна, волокно должно быть нагрето до 1500-3000 °С, пока содержание полимера не будет 92-100%.

Высокотемпературный процесс, как правило, приводит к более высокомолекулярным волокнам, которые удаляют примеси в цепи как летучие побочные продукты. Во время тепловой обработки волокно сжимается в диаметре, переходит в большую структуру и повышает прочность,

УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО. ПОЛУЧЕНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ. \_\_ 1-42 удаляя начальное содержание азота в ПАН-прекурсор и сроки подачи азота. После этого процесса пиролиза при более контролируемых условиях прочность волокна может достигать до 400 ГПа.

В статье [44] «Исследование влияния параметров модификации пан-жгутика аппретурирующими составами на его свойства» исследованы механические и адгезионные свойства модифицированного полиакрилонитрильного технического жгутика аппретурирующими составами. Анализ приведенных данных свидетельствует о повышении прочностных характеристик модифицированных волокон по сравнению с исходным ПАН-жгутиком. Определены оптимальные параметры модификации волокон.

В статье [45] «The effect of flow rate, concentration, and voltage on diameter of pan precursor fiber by electrospinning technique» исследовано волокно ПАН-прекурсор, полученный методом электроформования, обрабатывается при различных параметрах, включая приложенное напряжение, скорость потока и концентрацию полимера, которые влияют на диаметр электроформованных ПАН-нановолокон. Результаты демонстрируют, что диаметр волокна увеличивается с ростом скорости потока и концентрации, а уменьшается с увеличением приложенного напряжения. Особый интерес продемонстрирован, что при контроле приложенного напряжения можно контролировать морфологию волокна и концентрация гранул. В этой статье исследовали физические свойства волокна ПАН-прекурсора методами сканирующей электронной микроскопии и термогравиметрическим анализом. Основным вкладом в этом исследовании было определение условий для контролируемого получения волокон, которые являются гладкими и имеют диаметры в диапазоне от 588 до 800 нм.

В статье [46] «Formation Mechanism of Skin-Core Chemical Structure within Stabilized Polyacrylonitrile Monofilaments» говорится, что несмотря на то, что прошло уже полвека с тех пор, как впервые были разработаны углеродные волокна на основе полиакрилонитрила, точный механизм формирования скин-сердцевинной структуры углеродных волокон на основе ПАН, особенно стабилизированных волокон ПАН, до сих пор не очень хорошо прояснен с точки зрения химической структуры. Чтобы решить эту проблему, необходимо было применить для картирования химического вещества мощный инструмент с наноразмерным разрешением, названный фотоиндуцированной силовой микроскопией.

Метод позволил определить распределение групп в поперечном сечении стабилизированных волокон ПАН и выявить механизм эволюции структуры «оболочка-сердцевина» на протяжении всего процесса стабилизации. Результаты показали, что формирование структуры «оболочка-сердцевина» стабилизированного волокна ПАН обусловлено сложными и перекрывающимися химическими реакциями, вызванными градиентом кислорода вдоль радиального направления и формирования плотного кристаллического слоя на границе раздела между оболочкой и сердцевинной ядра. В заключение, кристаллический слой был разрушен, и мононити имели тенденцию быть гомогенными с дальнейшим окислением.

В статье [47] «Formation of Surface Morphology in Polyacrylonitrile (PAN) Fibers during Wet-Spinning» авторы исследовали влияние концентрации диметилсульфоксида (ДМСО) в коагуляционной ванне, степени вытяжки и скорости экструзии на шероховатость поверхности волокон полиакрилонитрила, полученных методом мокрого формования и сухо-мокрого формования. Шероховатость поверхности была намного выше для волокон ПАН, полученных мокрым способом, чем сухо-мокрым. Шероховатость поверхности волокна линейно возрастала с увеличением концентрации ДМСО в коагуляционной ванне. Более высокая шероховатость наблюдалась при более высоких коэффициентах вытяжки во время формования. Шероховатость поверхности ПАН волокон сначала снижалась, а затем увеличивалась при дальнейшем увеличении скорости экструзии до 90 м/ч. Предложен механизм формирования морфологии поверхности волокон ПАН, основанный на деформации мягких оболочек отдельных волокон при затвердевании раствора ПАН/ДМСО, вызванной напряжением, перпендикулярным оси волокна. Напряжение возникает в результате восстановления выровненных макромолекул ПАН из-за сдвига в фильтре во время экструзии.

Работы по получению ПАН прекурсора направлены на получение ПАН прекурсора с узким молекулярно-массовым распределением, дальнейшим получением углеродного волокна, усовершенствованием аппаратного оформления, применения растворителей и методов их исследования.

## 2.1. Углеродное волокно. Свойства, назначение и области применения углепластиков.

Атомы углерода могут образовывать различные аллотропные модификации (алмаз, графит и так далее). Из широкого ряда форм углерода особую роль играют углеродные волокна (табл. 1), применяющиеся в производстве полимерных композиционных материалов – углепластиков.

Табл. 1. Сравнение видов углеродных волокон

Наименование	Вид углеродного волокна			
	на основе ПАН волокна	на основе вискозного волокна	на основе пекового волокна	волокно из газовой фазы
Прочность, ГПа	1.8-7.0	0.35-0.70	1.4-4.0	1.0-4.0
Модуль упругости, ГПа	200-600	20-60	140-930	200-300
Цена, \$/кг	40	20	300	нет данных
Объем рынка потребления	*** <sup>1</sup>	*	*	**
Отработанность технологии	***	**	-	-
Выход волокна из сырья	***	*	**	-
Наличие сырья и производства в РФ	***	*	-	-
Биосовместимость	-	*	-	-

<sup>1</sup> – знак \* – наличие признака, \*\*\* – высокая, \*\* – средняя, \* – низкая, - – показатель отсутствует.

Согласно результатам исследования [183], для углеродных волокон на основе ПАН существует наиболее широкий рынок – от массовых до специальных применений. Эксперты считают целесообразным использование углеродных волокон на основе вискозы в медицине, а также в тех областях, где применение именно этого типа УВ установлено нормативно.

Волокна на основе пека имеют достаточно ограниченное применение, главным образом специального характера (в частности, возможно сочетание волокон на основе ПАН и пека при производстве газовых центрифуг).

Технология производства углеродных волокон из газовой фазы в настоящее время находится в стадии разработки, поэтому такие волокна на рынке отсутствуют. Однако, как показало исследование, УВ из газовой фазы имеет перспективы широкого применения, что объясняется его ожидаемой низкой ценой при сравнительно высоких характеристиках.

Согласно результатам исследования [182], для углеродных волокон на основе ПАН существует наиболее широкий рынок – от массовых до специальных применений.

В ходе исследования выделены семь основных областей применения УВ:

- аэрокосмическая отрасль;
- строительство;
- энергетика;
- промышленность;
- спорт и досуг;
- добыча и транспортировка нефти и газа;
- медицина.

По итогам исследования выявлено, что целесообразно расширять сферу применения УВ в промышленности для изготовления оборудования с высокими рабочими характеристиками, в частности в автомобилестроении (например, с целью значительного снижения веса автомобиля), судостроении (главным образом, для обшивки корпуса).

Результаты проведенного исследования [183] свидетельствуют о том, что применение УВ целесообразно для производства медицинских товаров (лечебные салфетки, инвалидные коляски), товаров для спорта и досуга.

Результаты исследования [183] свидетельствуют о том, что для существенного увеличения объемов производства УВ и повышения его качества необходим комплекс мероприятий, направленных на решение ключевых технологических задач.

Основные усилия должны быть сосредоточены на повышении прочности УВ, снижении себестоимости их производства и повышении качества композитов на основе УВ. Перечень ключевых технологических задач [183] представлен в табл. 2.

Табл. 2. Технологические задачи для предметной области

№ п/п	Задача	Пути решения
1	Разработка технологий и оборудования для получения высокопрочного УВ	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Разработка технологии производства ПАН-прекурсора для получения высокопрочных УВ методом мокрого формования.</li> <li>2. Отработка «сухо-мокрого» способа получения ПАН.</li> <li>3. Разработка технологий снижения дефектов и примесей ПАН-волокон и УВ.</li> <li>4. Отработка технологических режимов термоокисления и карбонизации ПАН-нитей и жгутов.</li> <li>5. Разработка высокопроизводительного оборудования для получения высокопрочных УВ в виде жгутов.</li> </ol>
2	Разработка технологий и оборудования для снижения себестоимости производства УВ	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Разработка высокопроизводительного оборудования для получения технического ПАН-прекурсора в виде жгутов</li> <li>2. Снижение удельной нормы расходов сырья.</li> <li>3. Создание оборудования для производства ПАН-жгута и УВ на основе текстильного ПАН-жгута.</li> <li>4. Разработка технологий и оборудования для эффективной регенерации и утилизации отходов, тепловыделений и выбросов, образующихся при производстве УВ.</li> <li>5. Разработка новых составов прекурсоров и переход на материалы большей линейной плотности.</li> </ol>
3	Разработка технологий повышения качества композитов на основе УВ	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Оптимизация структуры углепластика с целью повышения прочности.</li> <li>2. Разработка технологий и создание производства современных типов связующих, в том числе с добавлением наночастиц.</li> <li>3. Разработка технологий поверхностной обработки и оптимизация составов замазливателей, используемых при получении УВ.</li> </ol>

УВ при промышленном производстве получают термической деструкцией в инертной среде или вакууме органических волокон, волокон нефтяных и каменноугольных пеков, фенольных смол и других углеродсодержащих веществ. УВ получают только из волокнистых полимеров, не плавящихся при термообработке, обеспечивающих высокий выход углерода и требуемые механические свойства [20, 48].

Так, по данным Markets&Markets ожидается, что потребление карбонового волокна в мире в ближайшем десятилетии будет активно расти: с \$3.5 млрд. в 2018 году до \$8 млрд. в 2026 (рис. 3).

Прогноз динамики мирового рынка углеродного волокна, \$ млрд.

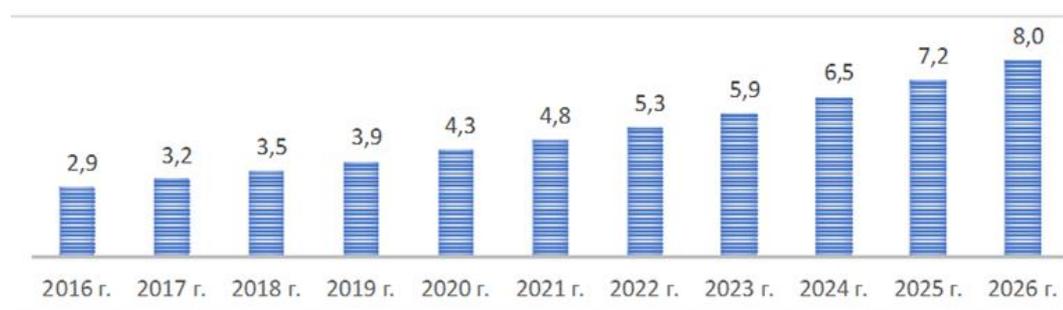


Рис. 3. Прогноз динамики мирового рынка УВ, \$ млрд.

Ключевыми драйверами роста станут цифровые, высокотехнологичные отрасли. Отдельно необходимо выделить бионику (биомеханику) – производство протезов нового поколения, управляемых «силой мысли», за счет считывания и обработки нервных импульсов. Преимуществом карбона здесь является не только его легкость, но и очень высокая биосовместимость.

Производство УВ – это сложный и высокотехнологичный процесс. Как следствие, основные экспортные объемы этого материала, а также других близких по технологии изделий из графита, поставляются компаниями промышленно развитых стран – США, Германии, Японии.

Важные примеры здесь – Вьетнам и Румыния, сумевшие за последние 10 лет создать существенный потенциал поставок УВ на экспорт.

На фоне ведущих игроков Россия успешно наращивает экспорт УВ, но по общим объемам пока уступает ряду стран, в том числе Беларуси. Развитие этой отрасли может не только укрепить высокотехнологичный экспорт, но и простимулировать развитие внутри страны производств современной, высокотехнологичной и конкурентоспособной продукции, использующей в конструкции карбоновые пластики (табл. 3).

**Табл. 3.** Динамика производства материалов из карбона

**Динамика производства материалов из карбона, в т.ч. углеродного волокна, товарная позиция 681510, тыс. долларов США**

№	Экспортеры	2007	2018	Динамика роста, раз
1	США	691 334	1 259 652	1,8
2	Германия	407 422	1 064 122	2,6
3	Япония	599 212	782 326	1,3
4	Франция	311 750	506 780	1,6
5	Великбритания	330 789	454 969	1,4
6	Испания	35 668	200 511	5,6
7	Южная Корея	65 593	198 324	3,0
8	Венгрия	111 718	146 099	1,3
9	Мексика	15 939	124 897	7,8
10	Голландия	18 114	121 102	6,7
11	Чехия	27 395	104 932	3,8
12	Польша	10 383	82 704	8,0
13	Италия	41 258	81 638	2,0
14	Китай	2 111	55 082	26,1
...				
22	Вьетнам	41	26 670	650,5
23	Румыния	25	22 750	910,0
24	Беларусь	9 633	22 560	2,3
...				
28	Россия	6 601	17 868	2,7

Процесс масштабного производства волокон включает высокотемпературную обработку (карбонизацию и графитизацию) органических волокон [3]. Карбонизация осуществляется в интервале температур 900-2000 °С (содержание углерода 80-99%), а графитизация проводится при температурах до 3000 °С (содержание углерода выше 99 %). Для получения УВ более высокого качества карбонизация и графитизация проводятся с одновременным вытягиванием волокон на выходе из фильер, что способствует улучшению структуры и совершенствованию их механических свойств [20, 48-51].

Уникальность композиционных материалов состоит в том, что можно заранее спроектировать материал таким образом, чтобы придать изделию из него свойства, необходимые для конкретной области применения [52-54].

Согласно работам [20, 54-56] одним из уникальных свойств КМ можно выделить способность перераспределять энергию удара, в результате чего, композитный элемент деформируется, гася приложенную силу удара.

Обладая таким набором свойств, они могут применяться практически во всех отраслях промышленности. Например, для современной ракетно-космической техники характерно интенсивное использование новых материалов, технологий и перспективных конструкций на их основе.

Из композитов на основе УВ изготавливают оболочки головных обтекателей, обтекатели ступеней, приборные рамы и воздухопроводы ракет-носителей; оболочки, трубы, силовые профили для космических телескопов и спутников; тепловые панели систем терморегулирования космических аппаратов; теплозащитные покрытия для космических аппаратов и так далее [54, 57].

Мировое авиастроение в настоящее время активно осуществляет переход от металлов к композитным материалам, содержащим в качестве армирующих элементов УВ. Экономия на эксплуатационных расходах образуется за счет более низких затрат на топливо и меньшей потребности в материально-техническом обслуживании, необходимость которого возникает при использовании металлов из-за их усталости и коррозии [58].

Композитные материалы (КМ) помимо высоких прочностных характеристик, обладают высокой коррозионной стойкостью и гидрофобностью, что обуславливает их применение в судостроении. Применение композитов также позволяет снизить вес конструкций, в результате чего уменьшается расход топлива и увеличивается маневренность судов [59-61].

Композиты широко применяются при производстве деталей и узлов в автомобилестроении и сельскохозяйственном машиностроении. Основные достоинства композитов для данных отраслей промышленности: коррозионная стойкость, повышенная стойкость к повреждениям, звукопоглощение, экономичность. Благодаря использованию легких композитов снижается общий вес автомобильной и сельскохозяйственной техники, а значит, экономится топливо при его эксплуатации [62].

В гражданском строительстве КМ на основе УВ применяются в качестве усиливающих элементов строительных материалов различного назначения, готовых изделий для благоустройства прилегающих к зданиям и сооружениям территорий, а также в жилищно-коммунальной сфере. Применение КМ обеспечивает сокращение общих расходов на строительство и последующую эксплуатацию, повышение производительности, снижение веса конструкций и изделий, устойчивость конструкций к коррозии и их долговечность, а также решает проблему изношенности трубопроводных систем [63]. Для примера из таких КМ изготавливают: соединительные элементы для трехслойных ограждающих конструкций, арматуру для армирования бетона, профили для окон, внешние трубопроводные системы для водоснабжения и канализации, детские площадки, бассейны, фонтаны, скамейки и так далее.

УВ производят из волокон полиакрилонитрила, жидкокристаллических пеков и обычных пеков. Согласно [64, 65] прежде всего, изготавливаются исходные волокна, которые затем прогревают в воздушной среде до 200-300 °С. Такая обработка для волокон из полиакрилонитрила называется предварительной обработкой или обработкой для придания огнестойкости, а для пековых волокон – обработка для придания неплавкости. В ходе обработки происходит окисление УВ. Затем такие окисленные волокна подвергаются высокотемпературному нагреву. Процесс нагрева в зависимости от режима может привести к карбонизации или графитизации структуры волокна. На заключительной стадии процесса осуществляют обработку поверхности карбонизованных или графитизированных волокон, после чего поверхность аппретируют или шлихтуют [20, 48, 66, 67] (рис. 4).

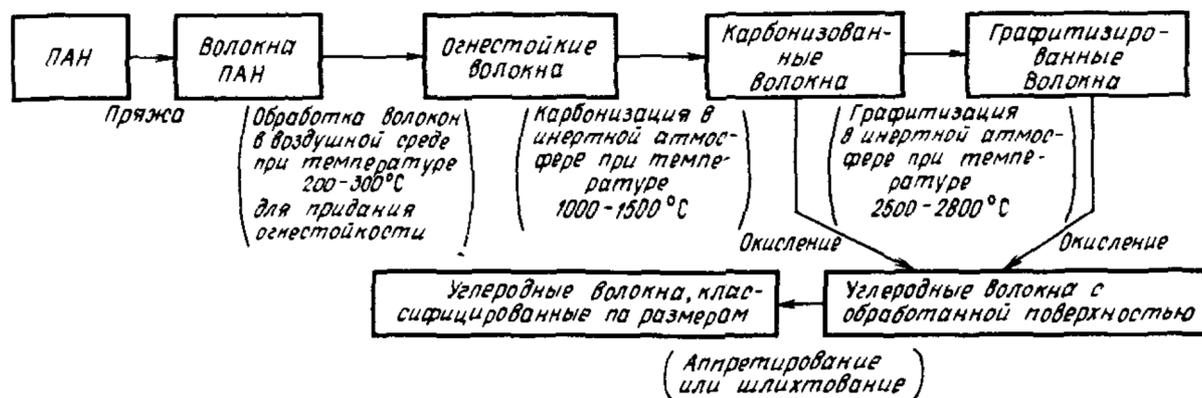
Обработка в воздушной среде придает УВ огнестойкость за счет частичного окисления, межмолекулярного сшивания и другие. При этом увеличивается стойкость волокон к плавлению при нагревании и удерживается нежелательно большое удаление атомов углерода. При карбонизации по мере увеличения температуры происходит газификация и удаление атомов органического полимера, за исключением атомов углерода. Образовавшиеся УВ состоят из фрагментов полициклических ароматических молекул, имеющих плоскую шестиугольную сотовую структуру. При графитизации накапливаются ароматические фрагменты. При этом повышаются модуль упругости и электропроводность волокон [20, 48, 49, 68].

На стадии карбонизации эти волокна в среде азота обрабатывают при температуре 1000 - 1500 °С. Исходя из работ [20, 48, 49, 69], температура нагрева для получения УВ с высокими упруго-прочностными характеристиками составляет 1200-1400 °С. Высокомодульные УВ производят при более высокой температуре – около 2500 °С. В ходе предварительной обработки волокна ПАН окисляются и приобретают лестничную структуру. Такая структура возникает из-за внутримолекулярной конденсации в процессе карбонизации; при этом образуется полициклическое ароматическое химическое соединение. По мере увеличения температуры увеличивается и доля циклических структур. В волокнах, после всех стадии термообработки, молекулы или ароматические фрагменты расположены так, что главные оси молекул или циклических структур параллельны оси волокон. При нагреве создается натяжение волокон, так что степень их ориентации не уменьшается. По мере увеличения натяжения волокон ПАН при указанной предварительной обработке возрастает их модуль упругости и соответственно увеличивается модуль упругости углеродных волокон [20, 62, 63, 70].

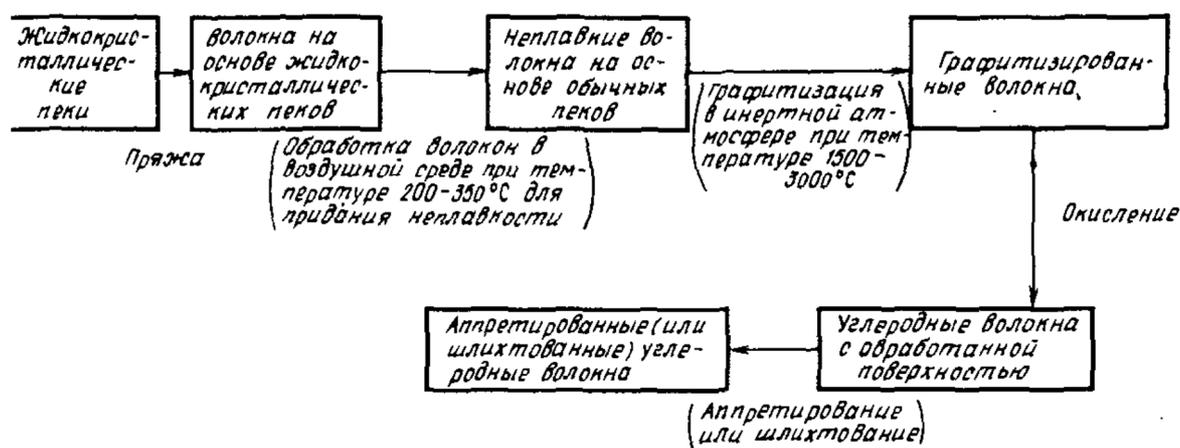
Модуль упругости УВ увеличивается с ростом температуры нагрева (рис. 5). Согласно работам [49, 50, 71], прочность при растяжении увеличивается с ростом температуры нагрева в процессе карбонизации и снижается в процессе графитизации (рис. 6).

Улучшение модуля упругости, на стадии карбонизации, связывают с увеличением ароматических фрагментов, которыми образованы УВ, с процессом взаимного сшивания этих фрагментов, повышением степени ориентации, усложнением текстуры волокон и другими факторами

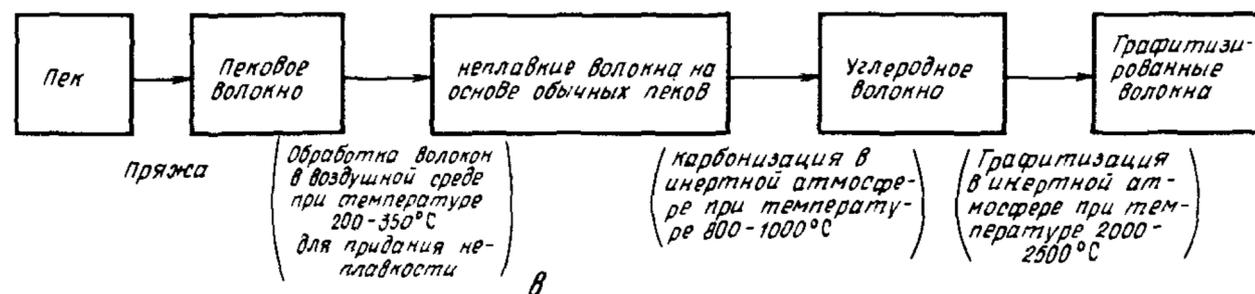
[98, 72, 73]. Снижение модуля упругости при дальнейшем увеличении температуры происходит из-за порообразования, связанного с выделением газов при реакции неорганических примесных частиц с углеродом. На рис. 12 показаны зависимости прочности при растяжении от температуры прогрева для УВ, полученных из обычных волокон ПАН, в сравнении с углеродными волокнами на основе волокон ПАН, полученных прядением в особо чистых условиях из прядильного раствора, из которого специальным фильтрованием удалены примесные частицы [20, 48, 74, 75]. Из данных, приведенных на рис. 7, можно сделать вывод о том, что примесные частицы сильно влияют на прочность при растяжении УВ. Используя волокна ПАН, внутри которых нет примесных частиц и поверхность которых не загрязнена, можно увеличить прочность углеродных волокон. Таким образом, прочность при растяжении УВ в значительной мере определяется наличием дефектов, и поэтому на всех этапах их производства (получения исходных волокон ПАН, термообработки, поверхностной обработки и так далее) следует предотвращать возможность образования неорганических примесных включений, появление и развитие пор и других дефектов [48].



а



б



в

Рис. 4. Стадии производства углеродных волокон на основе ПАН (а), жидкокристаллических (б) и обычных (в) пеков. Согласно [48].

В табл. 4 приведены характеристики УВ [48, 49]. Они обладают низким значением плотности и высоким значением прочности при растяжении и модулем упругости. Характерной особенностью УВ является их высокая удельная прочность при растяжении. Именно это позволяет с успехом использовать УВ для армирования материалов конструкционного назначения [50, 76]. УВ имеют также относительно высокую электропроводность (0.0015-0.0015 Ом·см) и отрицательный коэффициент термического расширения (вдоль волокон)  $(-0.7-1.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ . УВ нестойки к окислению в воздушной среде. УВ обладают высокой химической стойкостью к воздействию кислот и щелочей. Кроме того, они имеют очень высокую теплостойкость [57, 77-79].

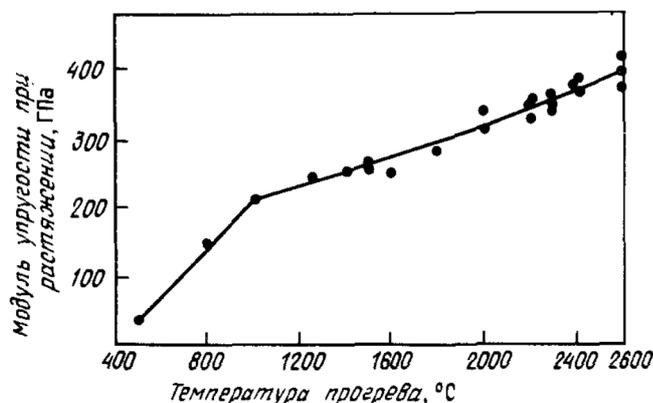


Рис. 5. Зависимость модуля упругости при растяжении углеродных волокон на основе ПАН от температуры прогрева [48]

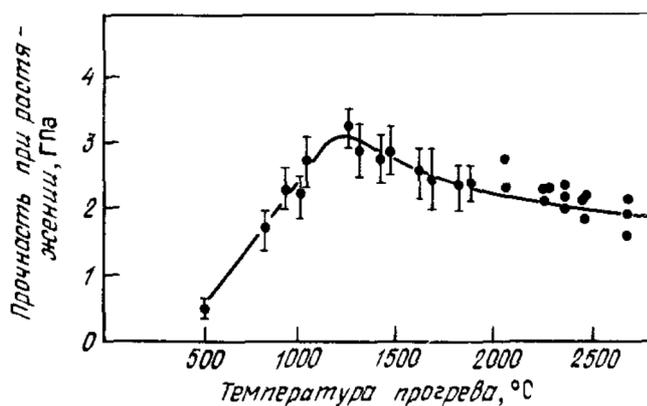


Рис. 6. Зависимость прочности при растяжении УВ на основе ПАН от температуры прогрева (доверительный интервал рассчитан с вероятностью 95%) [48]

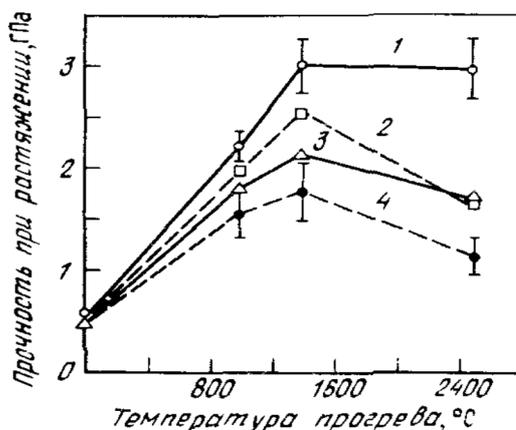


Рис. 7. Влияние температуры прогрева на прочность при растяжении УВ на основе волокон ПАН, полученных при различных условиях прядения из расплава [48].

- 1 – Прядение из профильтрованного прядильного раствора в особо чистом помещении;
- 2 – прядение из нефильтрованного прядильного раствора в особо чистом помещении;
- 3 – прядение из профильтрованного прядильного раствора в обычной воздушной среде;
- 4 – прядение из нефильтрованного прядильного раствора в обычной воздушной среде.

Табл. 4. Характеристики высококачественных УВ [48]

Характеристика	Волокна на основе ПАН		
	Высокопрочные	С высокими удлинением	Высокомодульное
Диаметр волокна, мкм	7-8	6-7	6-7
Модуль упругости при растяжении, ГПа	230-240	230-250	350-450
Прочность при растяжении, ГПа	2.0-5.0	4.0-4.5	2.0-2.5
Разрывное удлинение, %	1.3-1.4	1.7-1.8	0.5-0.6
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.74-1.78	1.74-1.78	1.78-1.84

Модуль упругости при растяжении (модуль Юнга) высококачественных УВ высокопрочного типа (на основе ПАН) составляет 200-250 ГПа, высокоомодульного типа (на основе ПАН) – около 400 ГПа, а УВ на основе жидкокристаллических пексов – 400-700 ГПа [48-50, 57, 81].

Как было установлено Диенфендорфом Р. и Токорски Е. [81], высококачественные УВ состоят из слоев ароматических шестиугольных ячеек, атомные плоскости которых ориентированы параллельно оси волокна. При высокой температуре нагрева эти плоскости имеют большую протяженность и высоко ориентированы. В поперечном сечении УВ атомные плоскости располагаются в беспорядке, а структура обычно подобна структуре луковицы, то есть повторяет в объеме структуру наружного слоя (рис. 8).

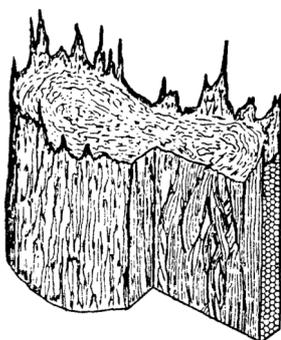


Рис. 8. Модель структуры высокоомодульных УВ на основе ПАН [48]

Модуль упругости при растяжении поперек (модуль жесткости при изгибе) волокон падает с ростом модуля упругости при растяжении вдоль волокон (рис. 9). Для УВ на основе ПАН он выше, чем для волокон на основе жидкокристаллических пексов [20, 48, 49, 83, 84].

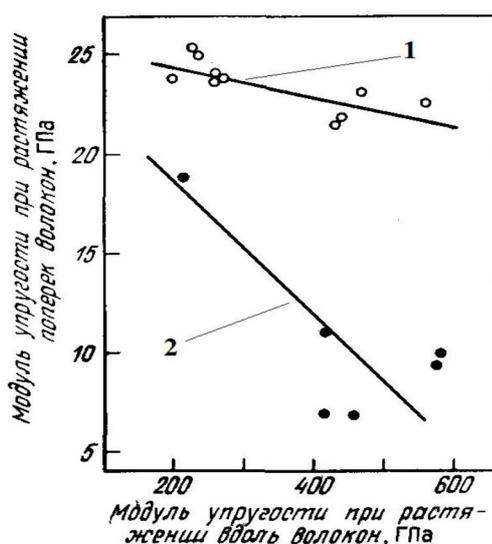


Рис. 9. Модуль упругости при растяжении вдоль и поперек волокон.

1 – волокна на основе ПАН; 2 – волокна на основе жидкокристаллических пексов [48].

Прочность при растяжении вдоль оси УВ на основе ПАН составляет 2.0-5 ГПа, волокон с высоким удлинением 4.5 ГПа и высокоомодульных волокон 2.0-2.5 ГПа. Высокотемпературная

УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО. ПОЛУЧЕНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ. \_\_ 1-42  
 обработка волокон с высоким удлинением позволяет получить высокомодульные волокна с прочностью при растяжении приблизительно 3 ГПа. Прочность волокон на основе жидкокристаллических пеков обычно равна 2.0 ГПа. Прочность углеродных волокон зависит от условий их производства и микроскопических дефектов [20, 48-50, 85-94].

Приведены различные УВ на основе ПАН волокна, вискозного волокна, пекового волокна и волокна из газовой фазы.

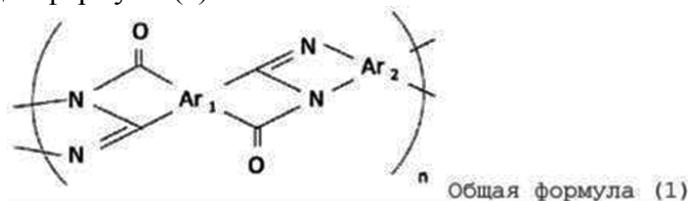
Определены три основные задачи для предметной области, а именно разработка технологий и оборудования для получения высокопрочного УВ, разработка технологий и оборудования для снижения себестоимости производства УВ, разработка технологий повышения качества композитов на основе УВ.

## 2.2. Обзор научно-технической информации и патентной литературы по УВ

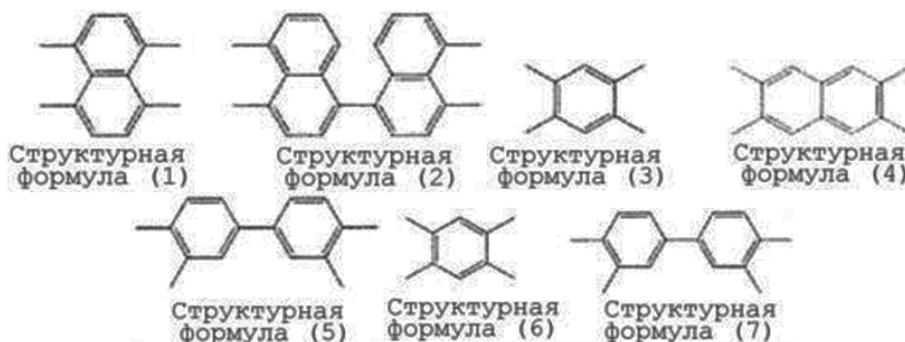
В патенте РФ 2497587 [95] «Способ связывания волокнистого пан материала при проведении стадий получения из него углеродного волокна» изобретение относится к производству высокопрочных углеродных жгутов, применяемых для производства высококачественных композитов и касается способа связывания волокнистого полиакрилонитрильного (ПАН) материала при проведении стадий получения из него УВ.

Способ при проведении стадий, требующих непрерывности процесса при получении из него УВ или получения экспресс – образцов для отработки стадийных режимов и исследования ПАН – прекурсора на пригодность заключается в подвязке к длиномерной волокнистой ПАН-нити коротких углеродных нитей узлом косичка, состоящим их двух углеродных нитей и одной исследуемой таким образом, чтобы углеродная нить была промежуточным звеном между ПАН - нитями, длина узла не менее 100 мм с количеством переплетений 3-4 на 1 см. Изобретение обеспечивает высокое содержание УВ в композите и максимальную реализацию механических свойств композиционного материала.

В патенте РФ 2605973 [96] «Волокно – предшественник для углеродных волокон, углеродное волокно и способ получения углеродного волокна» изобретение относится к волокну – предшественнику для УВ, к УВ и к способу его получения. Волокно -предшественник УВ содержит полимер общей формулы (1):

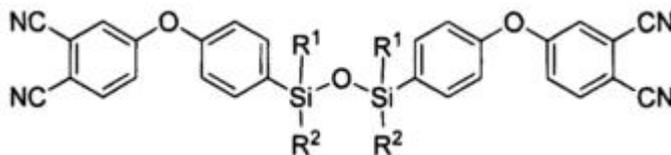


где Ar<sub>1</sub> представляет собой арильную группу, выраженную любой из структурных формул (1)-(5), и Ar<sub>2</sub> представляет собой арильную группу, выраженную структурной формулой (6) или (7), за исключением комбинации, где Ar<sub>1</sub> представляет собой группу, выраженную структурной формулой (3), и Ar<sub>2</sub> представляет собой группу, выраженную структурной формулой (6), и комбинации, где Ar<sub>1</sub> представляет собой группу, выраженную структурной формулой (1), и Ar<sub>2</sub> представляет собой группу, выраженную структурной формулой (6):

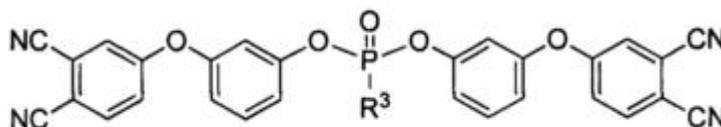


Техническим результатом является получение углеродного волокна с превосходной механической прочностью без неплавкой обработки.

В патенте РФ 2694030 [97] «Аппретированное углеродное волокно и способ его получения» изобретение относится к области полимерных композиционных материалов (ПКМ), а именно к аппретированию УВ, предназначенных для получения материалов, которые могут быть использованы в химической, нефтяной и металлургической промышленности, авиатехнике для создания изделий и элементов конструкций, подвергающихся воздействию повышенных температур. Агент для аппретирования УВ представляет собой, по меньшей мере, одно соединение формулы



где  $R^1 = R^2$  и представляет собой метил или фенил или в случае, когда  $R^1$  представляет собой метил, то  $R^2$  – фенил; и/или по меньшей мере одно соединение формулы



где  $R^3$  выбирают из группы, включающей арил, арилокси или алкилокси заместители.

Изобретение также относится к аппретированному УВ, покрытому слоем указанного агента и ПКМ в виде ленты, или полотна, или ткани, который содержит аппретированное УВ и фталонитрильное связующее.

Технический результат – повышение прочности, а также улучшение совместимости волокон со связующим и повышение физико-механических характеристик композиционных материалов. Фталонитрильные мономеры для аппретирования УВ за счет улучшения совместимости (адгезии) аппретированного волокна со связующими позволяют получить материал, сохраняющий свои механические свойства при высоких температурах (до 450 °С).

В патенте РФ 2034813 [98] «Композиционный материал» изобретение предназначено для производства изделий, работающих в окислительных средах при высоких температурах.

Задача изобретения: создать композиционный материал, содержащий чередующиеся слои карбидкремневой матрицы, содержащей волокно карбида кремния SiC-SiC с по крайней мере одним внутренним слоем, содержащим частично карбидизованное УВ и кокс связующего в матрице карбида кремния. При этом поверхностный слой обеспечивает надежную защиту от окисления при высоких температурах, а внутренний – повышенную стойкость к деформации и термоциклам всего материала. Материал создается известным способом, включающим получение углепластиковой заготовки, ее карбонизацию и силицирование. Различие состава в поверхностных и внутренних слоях материала достигается при использовании при изготовлении углепластиковой заготовки препрега из ткани на дешевом УВ, соответственно не содержащим или содержащим барьерное к жидкому кремнию покрытие, например, из пироуглерода. Возможно также и чередование в материале по толщине этих разноставных слоев, а также чередование их в каждом слое материала.

В патенте РФ 2560362 [99] «Углеродное высокомодульное волокно с модифицированной поверхностью для армирования композитов и способ ее модификации» рассмотрена технология получения УВ в виде нитей, жгутов и касается углеродного высокомодульного волокна с модифицированной поверхностью для армирования композитов и способа ее модификации. Волокно имеет поверхность с гребневидными образованиями в виде гофров, трапецеидальных в сечении вдоль оси волокна высотой до 1.0 мкм с вершинами округлой формы, которые упорядоченно расположены на образующей поверхности волокна и сопрягаются в основаниях своими образующими по окружностям с радиусом закругления не более 50 нм. Высокомодульное углеродное волокно получают модификацией поверхности, заключающейся в изменении топографии и удельной поверхности волокон, подвергают ионному облучению при непрерывном транспортировании ионами инертных газов.

В патенте РФ 2687939 [100] «Способ упрочнения армированных углеродным волокном полимерных композиционных материалов» описана технология изготовления изделий из армированных УВ ПКМ, а именно к электрофизическому упрочнению окончательно сформированных изделий различной сложности и может быть использовано в при изготовлении деталей транспортных машин, в частности – летательных аппаратов, к прочности и выносливости которых предъявляются повышенные требования. Способ включает в себя операции пропитки волокнистого наполнителя эпоксидным связующим, формообразования и отверждения заготовки при воздействии магнитного поля. После окончательного отверждения и формообразования изделия окончательно сформированное изделие помещают под рупорную излучающую антенну СВЧ технологической установки на расстояние от плоскости антенны, равное 190-210 мм, и воздействуют на него электромагнитным полем частотой 433-2450 МГц в течение времени, при котором температура поверхности образца достигает уровня (28-30) °С. В случае большой площади поверхности изделия (например – элементы обшивки фюзеляжа или ферменные конструкции плоскостей и стабилизатора и тому подобное) используют сканирование излучающей антенны по поверхности, обеспечивая равномерное покрытие пятном облучения всех необходимых участков, при этом смещение антенны на следующую позицию осуществляют после достижения на предыдущей позиции температуры поверхности, равной (28-30) °С.

Технический результат изобретения заключается в увеличении прочностных характеристик по напряжениям межслоевого сдвига на (40-48)% окончательно сформированных конструкций из отвержденных многослойных композиционных материалов, армированных УВ, за счет применения дополнительной финишной операции сканирующего воздействия СВЧ электромагнитного поля на окончательно сформированное и обработанное изделие.

В патенте РФ 2500697 [101] «Способ получения композиционных материалов на полимерной основе, армированных углеродными волокнами» изобретение относится к способам получения композиционных материалов на полимерной основе, армированных волокнами, и может быть использовано для получения полимерматричных композитов с улучшенными физико-механическими и трибологическими характеристиками. Способ заключается в получении композита на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, армированного УВ, со степенью наполнения не более 30 % масс., посредством формования композита твердофазным деформационным методом, который заключается в совместном помоле порошка термопласта и углеродных волокон в ножевой мельнице. Получение монолитных образцов из композиционного порошка реализуют методом термопрессования при температуре 160 °С и давлении 60 МПа. Результатом является получение композитов с улучшенными физико-механическими и трибологическими характеристиками.

В патенте РФ 2687930 [102] «Способ упрочнения армированных углеродным волокном полимерных композиционных материалов» изобретение относится к способу упрочнения изделий из армированных УВ полимерных композиционных материалов. Техническим результатом является повышение прочности готовых изделий. Технический результат достигается способом упрочнения изделий из армированных УВ ПКМ на основе эпоксидного связующего, который включает операции пропитки волокнистого наполнителя эпоксидным связующим, формообразования и отверждения заготовки при воздействии магнитного поля. Причем после окончательного формообразования и отверждения изделия проводят дополнительное воздействие на него СВЧ электромагнитным полем, используя частоту 433-2450 МГц при толщине изделия, находящейся в диапазоне от 30 до 5-7 мм, с подводимой мощностью излучения, исключающей нагрев изделия выше 35-40 °С. При этом пучностью электромагнитной волны сканируют по обрабатываемой поверхности, обеспечивая перекрытие пятна воздействия не менее чем на 50% и суммарное время обработки в каждом пятне облучения поверхности, равное 1-2 минутам.

В патенте АС 1840615 [103] «Способ получения углеродного волокна» предложена технология получения углеродных волокон. Способ заключается в следующем: термостабилизированное волокно из гомо- или сополимеров акрилонитрила термообработывают при нагревании до 1200-2400 °С с удалением продуктов пиролиза противотоком инертного газа. В зоне максимальной температуры скорость потока газа повышают в 4-7 раз с 18 до 72-126 м/мин. Время термообработки волокна в этой зоне составляет 10-20% от общего времени термообработки.

Характеристика полученного продукта: содержание натрия понижается с 0.3% в исходном акрилонитрильном волокне до 0-0.02% в УВ. Температура начала горения УВ повышается до 480-660 °С против 450 °С в случае постоянства скорости подачи инертного газа и повышения при этом содержания натрия с 0.1% в исходном акрилонитрильном волокне до 0.14% в УВ.

В патенте РФ 2535797 [104] «Способ окислительной стабилизации волокон из полиакрилонитрила, наполненных углеродными наночастицами» изобретение относится к области химии и касается способа окислительной стабилизации волокон из полиакрилонитрила, наполненных углеродными наночастицами. Сформированные волокна подвергают термообработке в воздушной среде при нагреве. Волокна с введенными углеродными наночастицами, в качестве которых используют технический углерод в количестве 0.2-10%, с поверхностью, содержащей кислород в количестве не менее 4.8 атомных %, подвергают окислительной стабилизации при повышении температуры от 180 до 230 °С со скоростью 0.5 °С в минуту в течение 90-110 минут. Изобретение обеспечивает полное проведение процесса окислительной стабилизации волокон из ПАН, наполненных техническим углеродом (углеродными наночастицами), а также упрощение технологии за счет уменьшения времени проведения процесса, при одновременном снижении теплопроводности волокон, достигнутом за счет введения в волокна технического углерода, что необходимо для дальнейшего получения углеродного материала, используемого в качестве теплоизоляции печей инертной среды.

Заявляемый способ осуществляется следующим образом. В прядильный раствор полиакрилонитрила вводят технический углерод. Из прядильного раствора формируют волокно из полиакрилонитрила с линейной плотностью 0.2-2.1 текс, наполненное техническим углеродом, при этом содержание технического углерода составляет 0.2-10%. Используют технический углерод, содержащий на своей поверхности не менее 4.8 атомных % кислорода, что определяют по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, анализируя фотоэлектронную линию кислорода на спектрах высокого разрешения. Технический углерод имеет аморфную структуру с размером частиц по данным сканирующей электронной микроскопии 20-80 нм, то есть лежащим в нанодиапазоне. Частицы образуют агломераты размером 100-200 нм. Такая структура обладает меньшей теплопроводностью по сравнению с такими углеродными материалами, используемыми для теплоизоляции печей, как УВ, графит, имеющими кристаллическую графитоподобную структуру. Затем волокно из полиакрилонитрила, наполненное техническим углеродом, подвергают окислительной стабилизации. Волокно заправляют в нагретую до 180 °С трубчатую печь. Процесс проводят в одну стадию при нагреве волокна от 180 до 230 °С со скоростью 0.5 °С в минуту в течение 90-110 минут.

В патенте РФ 2416682 [105] «Способ стабилизации углеродсодержащего волокна и способ получения углеродного волокна» изобретение относится к области получения высокопрочных УВ, преимущественно изготавливаемых из органического исходного материала (предшественника), в частности к способу стабилизации углеродсодержащего волокна и способу получения углеродного волокна. Способ стабилизации включает помещение углеродсодержащего волокна в газовую среду, обработку его микроволновым излучением с одновременным нагревом газовой среды. Волокно в частном случае помещают в рабочую камеру с расположенной внутри нее газовой средой, нагрев газовой среды осуществляют путем нагрева камеры (ее стенок) одновременно с обработкой волокна микроволновым излучением. Способ получения УВ включает в себя, по крайней мере, этапы стабилизации и карбонизации волокна. Стабилизацию предшественника осуществляют вышеописанным способом. После карбонизации волокна возможна его дополнительная графитация. Можно проводить комплексную обработку микроволновым излучением с одновременным нагревом среды, в которую волокно помещено для карбонизации/графитации. Изобретение обеспечивает снижение времени стабилизации волокон предшественников, что влечет за собой снижение энергозатрат и повышение производительности процесса получения УВ.

В патенте РФ 2534779 [106] «Способ окислительной стабилизации волокон из полиакрилонитрила, наполненных углеродными нанотрубками» предложен способ окислительной стабилизации волокон из полиакрилонитрила, наполненных углеродными нанотрубками. Сформированные волокна подвергают термообработке в воздушной среде при нагреве с сохранением постоянной длины. Содержание углеродных нанотрубок в волокнах составляет 0.3-0.5%.

*УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО. ПОЛУЧЕНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ.* \_\_ 1-42  
Поверхность нанотрубок содержит кислород в количестве не менее 3.5 ат. %. Окислительную стабилизацию проводят при повышении температуры от 180 до 230 °С со скоростью 0.5 °С в минуту в течение 110-130 минут. Изобретение обеспечивает упрощение технологии за счет уменьшения времени проведения процесса и увеличение прочностных характеристик волокон из ПАН за счет невысокого содержания углеродных нанотрубок.

В патенте РФ 2615427 [107] «Углеродное волокно для композитных материалов с улучшенной электропроводностью» изобретение относится к электропроводящему, состоящему из нитей углеродного волокна. Описано электропроводящее УВ, состоящее из нитей УВ, которые включают в себя металлическое покрытие, в котором нити УВ включают в себя присутствующий на металлическом покрытии состав на основе по меньшей мере одного полимерного связующего, которое содержит электропроводящие наночастицы, и концентрация металлического покрытия составляет 8-25 % масс., а концентрация электропроводящих наночастиц – 0.1-1 % масс., в каждом случае считая на массу УВ, снабженного металлическим покрытием и составом. Также описан способ изготовления УВ для композитных материалов и армированных волокнами композитный материал. Технический результат: получен композитный материал с улучшенной электропроводностью.

В патенте РФ 2343235 [108] «Способ получения высокопрочного и высокомодульного углеродного волокна» предложена технология получения высокопрочных, высокомодульных УВ. Способ включает окисление предшественника и его последующую высокотемпературную обработку под натяжением, обеспечивающим вытяжку волокна. Предварительно волокно-предшественник обрабатывают СВЧ-излучением. Затем на первой стадии термообработки производят окисление волокон в неравновесной низкотемпературной плазме до получения волокон с показателем плотности 1.38-1.43 г/см<sup>3</sup>. На второй стадии термообработку ведут в инертной среде при давлении от 20 до 750 торр или в вакууме с давлением ниже 10-2 торр, при этом нагревают окисленное волокно до 400-450 °С. На третьей стадии волокно нагревают до температуры 600-650 °С. На четвертой стадии термообработки волокно обрабатывают при температуре 1100-4500 °С. Полученное высокопрочное, высокомодульное углеродное волокно обладает прочностью 400-510 кг/мм<sup>2</sup> и модулем упругости 39000-49000 кг/мм<sup>2</sup>. Обеспечивается непрерывность получения волокна, что позволяет повысить производительность и снизить затраты энергии при получении волокна.

В патенте РФ 2634598 [109] «Углерод-углеродный композиционный материал» изобретение относится к области углеродных композиционных материалов и может быть использовано в ракетно-космической технике. Углерод-углеродный композиционный материал содержит пироуглеродную или коксопироуглеродную матрицу и углеродный наполнитель слоистой или слоисто-прошивной структуры на основе ткани, получаемой ткачеством высокомодульных УВ при их однослойном переплетении, и прошивной нити или без таковой. УВ в ткани представляют собой ленту, полученную плетением волокон круглого сечения, волокна в ткани имеют редкое, через 20-27 мм, переплетение, а толщина ткани не превышает 0.1-0.16 мм. Технический результат изобретения – расширение возможностей использования получаемого материала, повышение размерной точности изготавливаемых из него изделий.

В патенте РФ 2658858 [110] «Углерод-углеродный композиционный материал и способ изготовления из него изделий» изобретение относится к области углерод- углеродных композиционных материалов (УУКМ) и может быть использовано в ракетно-космической технике. Углерод-углеродный композиционный материал содержит каркас в виде иглопробивного материала из дискретных по длине УВ и пироуглеродную матрицу, имеющую изотропную структуру. Для получения УУКМ дискретные по длине УВ фрагментируют по толщине вплоть до филаментов, объединяют в тонкие полотна, из полотен формируют каркас в виде иглопробивного материала и насыщают пироуглеродом термоградиентным методом при избыточном давлении 0.025-0.03 атм. в среде метана. Технический результат изобретения – снижение проницаемости изделий до герметичности без увеличения длительности их изготовления.

В патенте РФ 2631037 [111] «Устройство для мерной резки углеродного волокна» изобретение относится к области машиностроения, а именно к устройству для мерной резки углеродного волокна, и может быть использовано при производстве УВ и изделий из ПКМ, упрочненных УВ.

Задачей изобретения является разработка устройства для мерной резки УВ, техническим результатом при использовании которого является повышение срока службы за счет снижения износа используемых ножей, значительное расширение диапазона длин разрезаемого УВ, устранение технологических затруднений в процессе замены режущих ножей при изменении диапазона длин разрезаемого УВ, а также обеспечение герметичности при работе с разрезаемым и мерным УВ. Технический результат достигается тем, что предложено устройство для мерной резки УВ, содержащее оснащенный электроприводом блок резки УВ, бункер-накопитель мерного УВ, оснащенный фильтром и соединенный транспортирующим трубопроводом с блоком резки УВ, а также соединенный воздухопроводом с бункером-накопителем мерного УВ, промышленный пылесос циклонного типа во взрывобезопасном исполнении, при этом блок резки УВ оснащен двумя направляющими роликами и прижимным роликом, а также содержит выполненный из полиуретана с твердостью 80-85 ед. по Шору приводной опорный вал перемещения подлежащего мерной резке УВ и прижимной вращающийся комбинированный режущий барабан, ось которого расположена перпендикулярно направлению движения разрезаемого УВ, при этом прижимной вращающийся комбинированный режущий барабан выполнен в виде расположенного на оси вращения с подшипниками двухслойного цилиндра, внутренний слой которого выполнен металлическим с кольцевыми проточками на его внешней поверхности шириной 30-40 мм и глубиной 12-15 мм, а наружный кольцевой слой выполнен из полиуретана с твердостью 80-85 ед. по Шору и толщиной 5-6 мм, при этом полиуретаном заполнены кольцевые проточки внутреннего металлического слоя, в наружном кольцевом слое на всю его глубину выполнены продольные пазы шириной 0.2-0.5 мм, в которых размещены с натягом металлические пластинчатые ножи, при этом в зависимости от заданной длины разрезаемого УВ количество металлических пластинчатых ножей выбрано от 48 при длине реза 10 мм до 240 при длине реза 2 мм, а ножевой вал оснащен цилиндрическими крышками фиксации наружного кольцевого слоя из полиуретана с размещенными в нем металлическими пластинчатыми ножами, при этом блок резки УВ оснащен размещенным непосредственно в зоне резки УВ щелевым отверстием отбора разрезанного УВ в бункер-накопитель через транспортирующий трубопровод под действием вытяжного потока воздуха промышленного пылесоса циклонного типа во взрывобезопасном исполнении. При этом наружный диаметр комбинированного ножевого вала по режущим кромкам металлических пластинчатых ножей составляет 152.8 мм.

В патенте РФ 2568733 [112] «Углерод-углеродный композиционный материал и способ изготовления из него изделий» изобретение предназначено для использования в химической, химико-металлургической, в авиационной и космической отраслях промышленности. Формируют каркас углерод-углеродного композиционного материала из низкомолекулярных УВ, заполняют его поры дисперсным углеродным наполнителем путем выращивания в них каталитическим методом в газовой фазе наноразмерного углерода в форме частиц, волокон или трубок до его содержания 3.7-10.9% от веса волокнистого каркаса. Затем насыщают матрицей из пироуглерода термоградиентным методом при избыточном давлении метана 0.025-0.03 кгс/см<sup>2</sup>, температуре в зоне пиролиза 840-920 °С и скорости ее передвижения 0.1-0.25 мм/ч. Полученный УУКМ содержит указанные компоненты в следующем количестве, вес. %: УВ – 38.7-46.1; нанодисперсный наполнитель – 1.7-4.2; пироуглеродная матрица – 49.7-59.6; имеет плотность 1.41-1.55 г/см<sup>3</sup>. Нанодисперсный углеродный наполнитель содержится как в межволоконных порах каркаса, так и в межфиламентных порах УВ. Технический результат – повышение прочностных свойств УУКМ без ухудшения других эксплуатационных характеристик.

В патенте РФ 2687648 [113] «Способ разделения углеродного волокна и установка для его осуществления» изобретение относится к способу и устройству получения однонаправленного углеродного волокна нитей. Способ включает лазерную резку УВ и вакуумную обработку места реза УВ. Осуществляют непрерывное или периодическое прямолинейное перемещение однонаправленного УВ, в процессе которого осуществляют плоское УВ, лазерную резку вдоль оси УВ. Дополнительная обработка разрезанного УВ включает обработку аппретом, сушку и плетение и затем намотку готовых УВ. Технический результат изобретения заключается в обеспечении возможности разделения вдоль оси однонаправленного УВ с большим количеством филаментов на однонаправленные УВ с меньшим количеством филаментов с сохранением микроструктуры

УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО. ПОЛУЧЕНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ. \_\_ 1-42  
получаемых однонаправленных УВ и исключением термического удара УВ, не находящегося в  
зоне реза, при одновременном обеспечении необходимого количества филаментов в получаемых  
однонаправленных УВ.

В патенте РФ 2614679 [114] «Способ получения ткани из углеродного волокна и ткань, полученная указанным способом» изобретение относится к способу получения ткани из УВ. Описан способ получения ткани из УВ, в котором ткань (1) из УВ пропитывают силиконовой, полиуретановой или акриловой эмульсией (4), которую затем сушат вместе с тканью (1), в котором по меньшей мере один защитный слой (2), содержащий пленку, тканый материал или нетканый материал, наносят на одну сторону ткани (1). Также описаны ткань (1) из УВ и облицовка для автомобилей. Технический результат: получена ткань из УВ с улучшенными свойствами.

В патенте РФ 2601761 [115] «Материал основы из прошитого углеродного волокна и влажный препрег с его использованием» изобретение может быть использовано в аэрокосмической промышленности, в производстве спортивных товаров и товаров для отдыха. Препрег, обладающий формуемостью, содержит материал основы из прошитого УВ. Множество листовых материалов 1 расположены слоями и затем прошиты и объединены вместе в прошитый материал основы с использованием прошивной нити 2, вплетаемой при прохождении через листовые материалы 1. Каждый листовой материал 1 сформирован посредством расположения линий 11 УВ параллельно друг другу. Направление расположения линий 11 УВ каждого листового материала 1 образует угол в диапазоне от  $\pm 30^\circ$  до  $\pm 60^\circ$  с направлением продвижения вплетения прошивной нити 2. Степень растяжения прошитого материала основы в его продольном направлении в случае, когда определенную нагрузку на дюйм ширины прошитого материала основы прикладывают в направлении продвижения вплетения прошивной нити 2, равна или ниже 4%, когда нагрузка составляет 5 Н, и равна или выше 10%, когда нагрузка составляет 25 Н. Препрег сформирован посредством импрегнирования материала основы из прошитого УВ, в котором множество листовых материалов 1 расположены слоями и затем прошиты и объединены вместе с использованием прошивной нити 2, вплетаемой при прохождении через листовые материалы 1, термоотверждающейся смолой в диапазоне от 30 % масс. до 50 % масс. Изобретение позволяет получить материал основы из прошитого УВ, который имеет высокую стабильность формы и формуемость и обеспечивает удобство при обработке влажного препрега, облегчает получение трехмерной формы.

В патенте РФ 2601761 [116] «Способ получения непрерывного углеродного волокна с высоким модулем упругости» изобретение относится к области металлургии, в частности к способам получения углеродного непрерывного волокна с повышенным модулем упругости. На основе комплексных ПАН-нитей линейной плотностью не ниже 50 текс готовят толстый ПАН-жгут линейной плотностью 800 или 1200 текс. Затем его термостабилизируют в изометрических условиях в атмосфере воздуха по следующему ступенчатому режиму: 180 °С – 1 ч, 200 °С – 1 ч, 220 °С – 1 ч, 240 °С – 4 ч до плотности 1.43-1.45 г/см<sup>3</sup>. Далее проводят высокоскоростную термомеханическую обработку полученного ПАН-жгута в изометрических условиях в среде азота при температуре 2200 °С в течение примерно 10 с со скоростью подъема температуры 1900-2000 град/мин. Затем углеродный жгут подвергают дополнительной обработке в среде аргона при температуре выше 3000 °С. Использование изобретения позволяет на тех же производственных мощностях повысить объемы производства высокомодульного УВ.

В патенте РФ 2534794 [117] «Способ связывания волокнистого пан материала при проведении стадий получения из него углеродного волокна» изобретение относится к производству высокопрочных углеродных жгутов, применяемых для производства высококачественных композитов и касается способа связывания волокнистого полиакрилонитрильного материала при проведении стадий получения из него УВ. Способ при проведении стадий, требующих непрерывности процесса при получении из него УВ или получения экспресс – образцов для отработки стадийных режимов и исследования ПАН-прекурсора на пригодность заключается в подвязке к длинномерной волокнистой ПАН-нити коротких углеродных нитей узлом косичка, состоящим их двух углеродных нитей и одной исследуемой таким образом, чтобы углеродная нить была промежуточным звеном между ПАН-нитями, длина узла не менее 100 мм с количеством пере-

плетений 3-4 на 1 см. Изобретение обеспечивает высокое содержание УВ в композите и максимальную реализацию механических свойств композиционного материала.

В патенте РФ 2042753 [118] «Способ окисления полиакрилонитрильных нитей при производстве углеродных волокон и устройство для его осуществления» использование: окисление ПАН-нитей при производстве УВ высокого качества. Сущность изобретения: транспортируемые нити с выделяющимися газообразными продуктами пиролиза изолируют от прямого воздействия нагретой до 230-280 °С циркулирующей окислительной среды, при этом газообразные продукты пиролиза отводят из зоны окисления в зоны отсоса. Устройство для осуществления способа содержит предкамеры 1 с транспортирующими роликами 2 и патрубками 6 и 7 для отсоса газообразных продуктов и камеру окисления 3 со средствами для обогрева и циркуляции окисляющей среды. Камера 3 снабжена щелевыми каналами 10 для перемещения нитей и локализации газовыделений. Каждый щелевой канал образован двумя плоскими пластинами, которые могут быть сопряжены с одного или с обоих торцов.

В патенте РФ 2578283 [119] «Способ модификации углеродных волокон и углеродных нанотрубок» изобретения относятся к химической промышленности и нанотехнологии. УВ наматывают на плоскую или круглую вращающуюся шпулю и с двух сторон и изнутри подвергают нейтронному облучению. По другому варианту углеродные нанотрубки насыпают в горизонтальный вращающийся барабан, во время вращения которого их подвергают нейтронному облучению. Изобретения обеспечивают получение модифицированных УВ или нанотрубок с повышенной прочностью и термостойкостью.

В патенте РФ 2578283 [120] «Способ модификации УВ и углеродных нанотрубок» изобретение относится к технологии получения высокомодульных УВ из среднепрочных волокон на основе полиакрилонитрильных жгутиков и может быть использовано для производства высококачественных композитов. В качестве исходного сырья используют среднепрочное УВ с линейной плотностью 200-1600 текс и модулем упругости 200-250 ГПа.

Это волокно подвергают крутке до величины 30-60 круток/м при содержании в нем аппрета более 1%. Дополнительно аппретируют волокно при содержании аппрета менее 1%. Затем подкрученный жгут подвергают первичной термообработке при 2300-2500 °С в течение 1-10 мин до мод значения модуля упругости углеродного жгута не менее 300 ГПа. Затем проводят вторую термообработку при температуре не ниже 3000 °С в течение 1-20 с при вытяжке жгута до 10% до возрастания модуля упругости углеродного жгута до величины не менее 450 ГПа. Высокое качество достигается за счет компактной формы получаемых углеродных жгутов, обеспечивающей высокое содержание УВ в композите и максимальную реализацию механических свойств композиционного материала.

В патенте РФ 2413799 [121] «Способ упрочнения углеродных волокон» изобретение относится к области технологических процессов производства УВ, в частности к их упрочнению при помощи температурной обработки. Способ упрочнения УВ содержит термообработку в две стадии, включающие нагрев до температур 500-1200 °С и последующее охлаждение до 30-100 °С в течение 1.5-15 мин. При этом нагрев и охлаждение производят в инертной атмосфере путем протягивания волокон через градиентную печь, содержащую различные температурные зоны, со скоростью движения 2-25 см/мин. Изобретение позволяет получить углеродные волокна с повышенной в 1.4-1.7 раза прочностью.

В патенте РФ 2127335 [122] «Способ получения полиакрилонитрильных нитей, пригодных для производства тонких высокопрочных углеродных лент» Изобретение относится к производству химических волокон, в частности к получению полиакрилонитрильных нитей, пригодных для производства тонких высокопрочных углеродных лент, и может быть использовано при изготовлении высококачественного спортивного инвентаря, в авиации. Получают раствор сополимера растворением полиакрилонитрильного волокна "Нитрон" в присутствии 0.5-3.0 % масс. хлористой соли щелочного или щелочноземельного металла. "Нитрон" предварительно можно обработать аммиаком, амином или четвертичным аммониевым основанием. Раствор формуют в осадительную ванну с низкой осаждающей способностью. Полученную нить отделяют и сушат. Изготовленные из нитей углеродные ленты имеют прочность на растяжение 154-180.3 кгс/мм<sup>2</sup>.

В патенте РФ 2523483 [123] «Способ упрочнения углеродного волокна» изобретение относится к технологии получения углеродных волокнистых композиционных материалов, в

УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО. ПОЛУЧЕНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ. \_\_ 1-42  
частности к способу упрочнения УВ, и имеет широкий спектр применения от спортивного инвентаря до деталей самолетов. Способ включает пропитку УВ раствором С60 или коллоидным раствором (золе) фуллеренсодержащей сажи или черни. Дополнительно можно проводить активацию фуллерена С60 или частиц фуллеренсодержащей сажи или черни, нанесенных на УВ, облучением. Использование изобретения позволяет получить УВ с повышенным значением предельной прочности на разрыв до 11-18% и повышенным значением модуля упругости до 5-7%.

В патенте РФ 2167225 [124] «Способ окисления полиакрилонитрильного жгута и устройство для его осуществления» изобретение относится к технологии получения УВ. Полиакрилонитрильные жгуты окисляют на теплопроводной поверхности нагревателя в воздушной среде. Скорость воздушной среды 0.1-1.0 м/с, температура на 10-120 °С ниже температуры максимума экзотермической реакции окисления волокнообразующего полимера, при этом экзотермическое тепло используют для нагрева теплоносителя, непрерывно циркулирующего в нагревателе. Соотношение скоростей окислителя и теплоносителя составляет 0.01-0.25 при скорости теплоносителя 4-10 м/с. Окисление на поверхности нагревателя происходит под действием нормальной нагрузки  $0.275 \cdot 10^{-5}$ - $1.100 \cdot 10^{-5}$  н/текс.

Устройство для осуществления способа содержит камеру окисления с системой контактирующих со жгутом нагревателей, с транспортирующими роликами и средствами для подачи окислителя и отсоса продуктов пиролиза. Нагреватели выполнены в виде коробов с теплопроводной поверхностью, имеющих внутри распределительную решетку и продольные ребра жесткости. Нагреватели установлены в регулируемых по высоте опорах. Достигается равномерность характеристик получаемого окисленного волокна. Процесс интенсифицируется, снижаются энергозатраты, повышается экологическая безопасность производства.

В патенте US 10442934 [125] «Methods of using N-containing compounds with carbon black to replace pan and form carbon fibers» описывается способ получения ПАН прекурсора для изготовления УВ, включающий технический углерод, модифицированный по меньшей мере одним промотором циклического соединения. Источником технического углерода могут быть переработанные материалы, такие как переработанные шины или переработанные пластмассы. Технический углерод модифицируется путем присоединения, по меньшей мере, одного промотора циклического соединения к внешней периферии технического углерода.

В патенте KR 20180126202 [126] «PAN PAN-based carbon fiber whose electro conductive is controlled and method for manufacturing the same» описывается способ изготовления УВ на основе ПАН с отрегулированной электропроводностью, который включает: первый этап изготовления композитного соединения углерод-нанотрубка-металл путем изменения видов и количества металлов таким образом, чтобы УВ на основе ПАН придало электрическую проводимость; второй этап введения композитного материала углеродная нанотрубка-металл в количестве, равном заданному количеству, в полимерный растворитель, чтобы позволить УВ на основе ПАН иметь заданную прочность, и диспергирование его ультразвуковыми волнами; третий этап помещения полимерного растворителя, в котором композит углерод-нанотрубка-металл диспергируют в реакторе, и его перемешивания; четвертую стадию образования композиции мономера путем смешивания акрилонитрила, метилакрилата, итаконовой кислоты и азобисизобутиронитрила, который является инициатором; пятая стадия образования раствора прекурсора путем добавления мономерной композиции в реактор, в котором полимерный растворитель, в котором диспергирован композит углерод-нанотрубка-металл, перемешивается и сополимеризуется; шестой этап формирования коагулированной пряжи путем прядения, промывки, удаления растворителя и растяжения раствора прекурсора; и седьмой этап карбонизации коагулированной пряжи путем стабилизации окисления.

В патенте CN 104630937 [127] «Polyacrylonitrile (PAN)-based high-strength and high-modulus carbon fiber» изобретение обеспечивает получение высокопрочного и высокомодульного УВ на основе ПАН. Высокопрочное и высокомодульное УВ на основе ПАН получают с помощью следующих этапов: (1) получение прядильного раствора ПАН; (2) прядение волокна ПАН; (3) составление исходного волокна; (4) приготовление ПАН УВ; (5) проведение обработки поверхности; (6) намотка, для получения ПАН УВ готового продукта. Высокопрочное и высокомодульное УВ на основе ПАН имеет характеристики высокой прочности и высокого модуля.

Авторы в статье [128] «Effect of additional heat-treatment temperature on chemical, microstructural, mechanical, and electrical properties of commercial PAN-based carbon fiber» в настоящей работе эффект дополнительной термообработки (АНТ) в диапазоне от 1800 до 2400 °С по химическому составу, морфологии, микроструктуре, свойств на растяжение, удельное электрическое сопротивление и термическая стабильность коммерческого полиакрилонитрила – углеродные волокна на основе были исследованы с помощью элементного анализа, электронной микроскопии, испытание на растяжение одиночного волокна, испытание на удельное электрическое сопротивление с двумя зондами, и термогравиметрический анализ. Результаты согласовывались с таковыми других авторов.

Результаты показали, что АНТ до 2400 °С вносит значительный дополнительный вклад не только в повышение содержания углерода, морфологию волокон и модуль упругости при растяжении, а также в уменьшение диаметра волокна, расстояния между слоями графена, и удельное электрическое сопротивление УВ по сравнению без использования АНТ. Настоящее исследование наводит на мысль, что ключевые свойства коммерческих УВ на основе ПАН-волокна промежуточного сорта может быть улучшено путем добавления собственной термообработки без применения напряжения в технологическом периодическом процессе.

В статьях [129-131] «О графитируемости углеродных волокон из полиакрилонитрильных волокон» методом Риетвелда (полнопрофильного анализа) исследованы структуры графитированных УВ, содержащих внедрения соединения бора. Метод Риетвелда подтвердил способность борсодержащих УВ к графитации при высокой температуре и позволил выявить, что структура волокон лучше описывается в ромбоэдрической модели структуры графита.

В авторефератах [132, 133] рассмотрены структура и свойства композиционных материалов функционального назначения на основе эпоксидной и полиамидной матриц и модифицированного ПАН-прекурсора и проведено исследование процессов получения и термохимических превращений полиакрилонитрильных нановолокон.

В работе [134] разработан процесс электрохимической модификации поверхности УВ с целью увеличения прочности углепластиков. Показано, что работа проводилась в следующих направлениях:

- Разработка электролитов для электрохимической обработки УВ на основе водного раствора гидрокарбоната и оксалата аммония, солянокислого анилина, пиррола. Установление закономерностей, связывающих прочность КМ на основе УВ и полимерного связующего от состава электролита и технологических параметров процесса анодной обработки УВ;
- Оптимизация процессов электрохимической обработки УВ;
- Проектирование и создание пилотной установки, подтверждение уточнение полученных закономерностей и результатов на пилотной установке, оптимизация разработанных технологических процессов для промышленных условий.

В работе [135] было проведено создание волокнистых материалов на основе комплексообразующих водорастворимых полимеров методом электроформования. В результате выполнения работы предложены составы формовочных растворов интерполимерных комплексов и технологические решения получения на их основе нетканых материалов для производства распределительных слоев средств детской гигиены (подгузников).

В статье [136] «Influence of  $\text{KMnO}_4$  concentration and treatment time on PAN precursor and the resulting carbon nanofibers' properties» авторы рассмотрели полиакрилонитрильные нановолокна, полученные методом электроформования и которые были пропитаны  $\text{KMnO}_4$  в различных условиях концентрации и времени. Морфологические структуры, химические и термические свойства были изучены сканирующей электронной микроскопией, инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье и дифференциальной сканирующей калориметрией. Исходные и предварительно окисленные образцы были стабилизированы и карбонизированы. Окраску, прибавку в весе также оценивали и растворимость в *N,N*-диметилформамиде.

Чистота пика при  $2340 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий сопряжению  $\text{MnO}_4\text{-C=N}$ , вместе с широким пиком при  $1650 \text{ см}^{-1}$ , был выявлен в ИК-спектре предварительно окисленных образцов. Основанные по результатам ДСК, реакции циклизации в предварительно окисленном образцы были ускорены путем инициирования экзотермической реакции при более низких температурах.

Модифицированные образцы имели более высокие время реакции и значения  $\Delta H$ , широкие экзотермы, меньшее начальное время индукции и более низкие значения  $T_i$ , чем необработанные.

В статье [137] «PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: Experimental and mathematical modelling» авторы в качестве образца для исследования выбрали полиакрилонитрил, который является универсальным искусственным полимером и используется в большом количестве в качестве продукта с момента его первого массового производства в середине 40-х годов. Эта статья является первым всеобъемлющим обзором, который дает общее понимание связей между структурой волокна ПАН, свойства и процесс его стабилизации наряду с использованием математического моделирования как мощного инструмента прогнозирования и оптимизации вовлеченных процессов.

В статье [138] «Simulation Model for Stabilization of Carbon Fibres» авторы обозначили, что в настоящее время не существует модели для математического описания модели стабилизации. Первые шаги к анализу были проведены Данхэмом и Эдди в 1992 году для описания метода стабилизации с помощью дифференциального уравнения. В этом проекте применяется численный подход, основанный на их работе. Тем не менее, существуют некоторые проблемы, с которыми необходимо справиться, пока не понят и описан процесс стабилизации.

В статье [139] «Состояние и перспективы производства и потребления УВ из нефтяных пеков» проведен анализ литературных данных по состоянию производства, рынка сбыта и потребления УВ. Показано, что спрос на УВ на мировом рынке значительно вырос за последние годы. Эта тенденция сохранится и в дальнейшем. Показаны преимущества использования нефтяного сырья для получения углеродных волокон. Отмечено, что производство УВ из нефтяных пеков в настоящее время налажено и интенсивно развивается рядом зарубежных фирм. В России промышленное производство УВ из нефтяных пеков отсутствует.

В статье [140] «Модифицированные сорбционно-активные углеродные волокнистые материалы» рассмотрена модификация углеродных волокнистых материалов, которые в дальнейшем используются в качестве сорбентов.

В статье [141] «PAN based carbon fibre manufacturing» в производстве углеродного волокна обычно используется ПАН-прекурсор получаемой в процессе трехпроцессной полимеризации, карбонизации и термической обработки. Процесс окисления является первым и самым первым этапом изготовления ПАН, а затем он проходит карбонизацию. До карбонизации, важным этапом процесса является процесс стабилизации, который выполняется как часть процесса окисления. Стабилизация осуществляется с помощью температур от 200 °C-250 °C. Полученное УВ имеет плотность 1.75-1.76 г/см<sup>3</sup> и прочность на разрыв 3.5-3.8 ГПа.

В статье [142] «Fabrication and Properties of Carbon Fibers» автор рассматривает исследования и разработки, проведенные в течение последних несколько десятилетий на углеродных волокнах. Два самых важных прекурсора в УВ в промышленности являются полиакрилонитрил и мезофазный пек. Структура и состав прекурсора значительно влияют на свойства образующихся УВ. Хотя основные процессы производства УВ похожи, разные прекурсоры требуют разных условий обработки для достижения улучшенной производительности. В этом обзоре обсуждаются усилия по оптимизации процесса. В обзоре также предпринята попытка охватить исследования других разработанных материалов-прекурсоров в основном с целью снижения затрат.

Также работы по УВ докладывались на многих конференциях и печатались в журналах по прикладной химии [143-147].

Очень много работ по исследованию и использованию УВ, которое находит свое применение в различных средах и становятся объектами докладов конференций, объектами исследований, представленных в авторефератах и статьях. Одним из приоритетных направлений является модификация УВ.

### 2.3. Модификация поверхности углеродного волокна

Современное научное сообщество признает необходимость модификации существующих полимерных волокон и материалов из них с целью придания им дополнительных эксплуатационных и технологических свойств. Модификацию волокон проводят на разных этапах производства: во время синтеза волокнообразующего полимера; в процессе переработки полимера в

волокно или нить; на стадии заключительной отделки сформованного волокна или непосредственно перед использованием готового волокна.

Выбор метода модификации зависит от структуры полимера, экономических аспектов и назначения готового продукта. Методы модификации волокон, нитей и материалов из них принято разделять на следующие группы:

- методы химического модифицирования;
- методы композитного модифицирования;
- методы физического (структурного) модифицирования;
- методы электрофизического (поверхностного) модифицирования [3, 148].

Так, [149] активированные УВ являются перспективными сорбционными материалами для удаления различных компонентов из водных растворов, а также эффективны в качестве носителей для катализаторов вследствие развитой пористой структуры, большой удельной поверхности, высокой сорбционной ёмкости. Они обладают хорошими кинетическими характеристиками и особой поверхностной реактивностью [150-153].

Для получения из УВ ионообменников волокна подвергают окислительной обработке реагентами или электроокислению. Причем сорбционная емкость по отношению к металлам существенно зависит от выбранного способа обработки [151], что связано с изменением химии поверхности волокна [150, 151], а в случае окислительной обработки, и с изменением структуры пор [154]. Другим приемом модифицирования УВ является осаждение на поверхности волокна дополнительных компонентов – плёнок оксидов металлов или полимеров с получением тонкослойных неорганических сорбентов (ТНС) [155].

Традиционные методы исследования текстуры высокодисперсных и пористых тел (адсорбционный, метод ртутной порометрии, рентгеновские методы и другие) не могут быть применены по разным причинам к изучению сложных композитных материалов для адекватного описания их текстуры. При этом под термином текстура понимается структура пористого пространства, каркас твердой фазы, пространственное расположение и распределение по размерам всех компонентов, фаз, и другие геометрические характеристики надатомного масштаба [156].

Универсальными методами визуального анализа формы и взаимного расположения пор и частиц являются электронно-микроскопические методы [156, 157], а также, в особенности, активно развивающиеся в последние два десятилетия методы атомно-силовой микроскопии [158] и сканирующей туннельной микроскопии [159].

Изучение волокон проводилось на электронном сканирующем микроскопе (ЭСМ) LEO-430 германского производства и на атомно-силовом микроскопе (АСМ) фирмы *NT-MDT* (г. Зеленоград, Россия). АСМ съемки проводились контактным и полуконтактным способами, выбирались изображения в наиболее информативных представлениях.

Образцы исследуемых тонкослойных неорганических сорбентов получали методом химической модификации углеродных материалов по способу, описанному в патенте [160] и путем электрохимического осаждения гидроксида титана на углеродный материал по способу [161].

В качестве исходного УВ для обработки использовалось жгутовое углеродное волокно АКТИЛЕН-Б производства *ЛенНИИ “Химволокно”*.

Согласно полученным данным атомно-силовой микроскопии УВ АКТИЛЕН-Б имеет не менее, чем двухуровневое иерархическое блочное строение. Система микропор и субмикропор формируется между блоками различного уровня. Микропоры сужаются книзу. Система макропор формируется в местах изломов волокон и между микрофибриллами.

Поверхность волокна, в том числе и поверхность макро- и микропор покрыта субмикропорами.

Окисление волокна АКТИЛЕН-Б сопровождается деформацией микроблоков, проявляющейся в их набухании, и увеличением размера макропор.

Покрытие на основе гидроксида титана на волокне АКТИЛЕН-Б, полученное электрохимическим способом, сформировано в основном в виде относительно ровной пленки, составленной из блоков примерно одинаковой высоты. Но встречаются и отдельные “островковые” частицы околомикронных размеров.

Модификация волокна гидроксидом титана приводит к созданию двойного сита, включающего в себя систему пор в покрытии и под ней систему пор исходного волокна.

Покрытие на основе гидроксида титана, полученное химическим способом, имеет хорошо выраженный рельефный вид, по отношению к такому покрытию полученному способом электрохимическим, и составлено, во многом, из ассоциатов частиц околомикронных размеров.

Исследование адгезии компонентов в углепластиках, в зависимости от различных методов модификации поверхности при изготовлении и эксплуатации ПКМ, весьма актуально и способствует решению проблемы создания высокопрочных композитов конструкционного назначения. Следовательно, важнейшей задачей на сегодняшний день, в области создания и применения армированных пластиков, является совершенствование методов поверхностной обработки волокнистых наполнителей, изучение нахождения возможностей корреляционной зависимости прочности КМ от силы адгезионного взаимодействия на основании закономерностей физико-химического взаимодействия компонентов пластика [162].

Исследованы [163] интерфейсные защитные покрытия на основе наноразмерных тугоплавких соединений на углеродных жгутах и лентах. Рассмотрены возможности нанесения тонких слоев, состоящих из тугоплавких оксидов алюминия, циркония, кремния, на непрерывные УВ и ленты с использованием золь-гель метода. Для нанесения двухслойных покрытий, состоящих из карбида и оксида циркония, были использованы газотранспортные химические реакции. Изучены морфологические особенности, фазовый и элементный состав покрытий с помощью рентгенофазового, электронно-микроскопического анализа высокого разрешения и качественного энергодисперсионного анализа. Показано, что покрытия на основе тугоплавких оксидов равномерно распределены по толщине и длине отдельных волокон. Они обладают хорошей адгезией к волокну, не отслаиваются, толщина не превышает 200-300 нм. Изучена окислительная устойчивость углеродных материалов с покрытиями различного типа.

Так авторами [164] рассмотрены процессы модификации УВ ионно-лучевой обработкой ионами аргона, азота и кислорода. Показано, что метод [165-170] является перспективным для управления поверхностной структурой и адгезионными свойствами углеродных волокнистых материалов. Изучено изменение гидрофильно-гидрофобных свойств УВ с помощью контроля краевого угла смачивания в зависимости от параметров модификации (время, энергия ионов, среда обработки), а также проведено исследование морфологии поверхности УВ методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что наиболее эффективное удаление загрязнений с поверхности УВ происходит при ионно-лучевой обработке в средах аргона и азота.

Методом [171] электрохимической обработки УВ, полученного двухстадийной термостабилизацией и карбонизацией полиакрилонитрильного волокна, проведена модификация его поверхности с целью усиления адгезии с эпоксидной матрицей.

Так в ряде работ [172-174] исследовано влияние низкотемпературной плазменной обработки в высокочастотном емкостном разряде при пониженном давлении углеродных тканей на механические свойства углепластиков на их основе. Установлено повышение показателей механических свойств.

В качестве объектов исследования были выбраны модифицированные УВ [175-181]. Рассмотрены строение, состав и способы формирования неорганических пористых материалов и композитов на их основе, приведены области их потенциального применения. Охарактеризованы композиты на основе активированных УВ с оксидами металлов (Ti, Mn, Ni) и природного биополимера хитозана.

Проанализированы [183] физико-химические основы модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов наноразмерными оксидами металлов и изучены механизмы межчастичного взаимодействия нанобъектов и влияния модификации на сорбционные и каталитические свойства материалов.

В патенте РФ 2560362 «Углеродное высокомодульное волокно с модифицированной поверхностью для армирования композитов и способ ее модификации» изобретение относится к технологии получения УВ в виде нитей, жгутов и касается углеродного высокомодульного волокна с модифицированной поверхностью для армирования композитов и способа ее модификации. Волокно имеет поверхность с гребневидными образованиями в виде гофров, трапециевидальных в сечении вдоль оси волокна высотой до 1.0 мкм с вершинами округлой формы, которые упорядоченно расположены на образующей поверхности волокна и сопрягаются в

основаниях своими образующими по окружностям с радиусом закругления не более 50 нм. Высокотехнологичные УВ получают модификацией поверхности, заключающейся в изменении топографии и удельной поверхности волокон, подвергают ионному облучению при непрерывном транспортировании ионами инертных газов [184].

В патенте РФ 2012696 «Способ обработки поверхности углеродных волокон» использование: материалы технического назначения. Сущность изобретения: на поверхность углеродного волокнистого материала наносят стимулирующий агент из раствора галоидного соединения в органическом растворителе. Сушат, восстанавливают галоидное соединение до соответствующего элемента в токе водорода при 600-1273 К и давлении 0.25-13.5 кПа. Затем осуществляют осаждение покрытия из карбида кремния и нитевидных кристаллов при 1473-1673К и давлении не более 13.5 кПа используют газовую смесь тетрахлорида кремния, моносилана, метана, аргона и водорода в соотношении от 1 : 20 : 160 : 180 : 200 до 1 : 10 : 200 : 200 : 1000. Галоидным соединением являются хлориды железа, никеля, кобальта, сурьмы, висмута, лантана, теллура, кремния [185].

В патенте РФ 2578283 [186] «Способ модификации углеродных волокон и углеродных нанотрубок» углеродные волокна наматывают на плоскую или круглую вращающуюся шпулю и с двух сторон и изнутри подвергают нейтронному облучению. По другому варианту углеродные нанотрубки насыпают в горизонтальный вращающийся барабан, во время вращения которого их подвергают нейтронному облучению. Изобретения обеспечивают получение модифицированных УВ или нанотрубок с повышенной прочностью и термостойкостью.

В патенте РФ 2538687 [187] «Способ определения степени пропитки жгутов УВ пеками и установка для его осуществления» изобретение относится к области производства углерод-углеродных композиционных материалов различного назначения, предназначено для сравнительной оценки пропитки жгутов УВ расплавами пеков и может быть использовано при отработке технологий производства углерод-углеродных композиционных материалов, имеющих различные свойства, посредством модификации или замены пекового связующего и/или углеродного волокна, например, в научных лабораториях, в частности, при проведении лабораторных работ. Для определения степени пропитки жгутов УВ пеками жгут УВ помещают в стеклянную трубку так, чтобы конец жгута выступал из стеклянной трубки, а УВ в жгуте были ориентированы по оси стеклянной трубки, при этом толщину жгута выбирают таким образом, чтобы он плотно держался в стеклянной трубке, выступающий конец жгута углеродного волокна приводят в соприкосновение с расплавленным пеком и выдерживают в таком положении, затем жгут УВ извлекают из трубки и определяют высоту пропитки жгута УВ пеком. Достигается упрощение и ускорение определения.

В патенте РФ 2475463 [188] «Способ модифицирования поверхности неорганического волокна, модифицированное волокно и композиционный материал» изобретение относится к модифицированию поверхности неорганического волокна путем формирования высокоразвитой поверхности неорганического волокна, используемого в качестве наполнителя, за счет формирования на волокнах углеродных наноструктур (УНС) и может найти применение в производстве высокопрочных и износостойких волокнистых композиционных материалов. Способ модифицирования поверхности неорганического волокна включает следующие стадии: (а) пропитку неорганического волокна раствором  $\alpha 2$  фракции пека в органических растворителях; (б) последующую сушку пропитанного волокна; (в) термообработку пропитанного неорганического волокна при 300-600 °С; (г) нанесение на поверхность термообработанного в соответствии со стадией (в) волокна соли переходного металла; (д) восстановление соли переходного металла с получением наночастиц переходного металла; (е) осаждение углерода на наночастицы переходного металла с получением углеродных наноструктур на поверхности волокна. Композиционный материал содержит модифицированное волокно, изготовленное вышеизложенным способом, и матрицу из полимера или углерода. Технический результат изобретения: повышение прочности композиционного материала в поперечном направлении относительно плоскости армирования за счет предотвращения разрушения поверхности волокон при модификации углеродными наноструктурами.

В патенте РФ 2402584 [189] «Модифицированные углеродные продукты и их применение» модифицированный углеродный продукт включает углеродный носитель, органическую функциональную группу с циклическим фрагментом, присоединенную к его поверхности, и металлическую группу, ковалентно присоединенную к указанной функциональной группе. Металлическая группа является источником металла, выбранного из серебра, меди, никеля, европия, железа, алюминия, родия, кобальта, рутения, магния, кальция и платины. Углеродным носителем может быть технический углерод, активированный или насыпной уголь, углеродные чешуйки, УВ или углеродные нанотрубки. Для получения модифицированного углеродного продукта осуществляют следующие стадии: подготовку углеродного носителя, модифицирование его функциональной группой, присоединение к ней металлической группы. Стадию присоединения можно проводить в жидкой среде, в паровой или газовой фазе. Изобретение позволяет получить широкий ряд материалов, имеющих преимущества перед известными.

Проанализировав патентную базу, становится понятным, что лидером по патентованию своих изобретений становится Китай. Описаны и химический метод модификации в патентах [190-193] CN 106867199 «Oriented graphene oxide modification carbon fibre composite material and preparation method thereof», CN103321035 «Surface modification method of carbon fibre plasma grafted graphene oxide», CN101348953 «Surface modification method of polyacrylonitrile fiber for producing high performance carbon fibre», CN1250116 «Active carbon fiber surface modifying method», так и физический метод модификации, например, плазмой, который описан в патенте CN101412592 «Surface modification method for basalt fibre by using plasma treatment and carbon nano-tube coating» [194].

Изобретение, по патенту CN101412592 [194], обеспечивает способ модификации поверхности УВ углеродной нанотрубки с плазменной прививкой, и способ включает следующие этапы: помещение углеродного волокнистого материала в плазменную атмосферу, при этом мощность устройства генерации плазмы составляет 100-1000 Вт. и время обработки составляет 10-900 с; сушка обработанного углеродного волокнистого материала в вакууме при 40-60 °С до постоянного веса; затем добавление аминированной углеродной нанотрубки в органический раствор и ультразвуковая обработка в течение 10-50 мин для получения раствора золя с концентрацией 0.01-10 г/л; наконец, добавление углеродного волокнистого материала в раствор золя углеродной нанотрубки, добавление поверхностно-активного агента к смеси, где массовое отношение поверхностно-активного агента к углеродной нанотрубке аминирования составляет 1:1, ультразвуковая обработка полученной смеси раствор в течение 10-50 минут, повышение температуры до 50-100 °С, проведение реакции при постоянной температуре в течение 9-12 часов, а также промывку и сушку. Согласно изобретению углеродная нанотрубка используется в качестве материала для прививки поверхности из УВ; поверхность УВ модифицируется с помощью плазмы; на поверхность волокна вводится много полярных групп, поэтому УВ прививается с помощью аминированной углеродной нанотрубки; затем прививают углеродную нанотрубку.

Увеличение объема выпуска высококачественных полимеров с заданными техническими характеристиками, включая синтетические волокна, относится к числу основных задач экономического и социального развития нашей страны на долгосрочный период. На данном этапе необходима модификация существующих полимерных волокон и материалов из них с целью придания им дополнительных эксплуатационных и технологических свойств.

Свойства полиакрилонитрильных волокон можно изменять в широких пределах, используя различные методы их модификации. Из модифицированных волокон наибольший интерес представляют следующие:

- волокна из сополимеров акрилонитрила;
- волокна из привитых сополимеров полиакрилонитрила;
- волокна из смесей полиакрилонитрила с другими полимерами.

## Заключение

Результаты исследования свидетельствуют о том, что для существенного увеличения объемов производства УВ и повышения его качества необходим комплекс мероприятий, направленных на решение ключевых технологических задач. Основные усилия должны быть сосре-

доточены на повышении прочности УВ, снижении себестоимости их производства и повышении качества композитов на основе УВ.

Ключевыми технологическими задачами являются разработка технологий и оборудования для получения высокопрочного УВ, разработка технологий и оборудования для снижения себестоимости производства УВ, разработка технологий повышения качества композитов на основе УВ.

Пути для их решения является разработка технологии производства ПАН-прекурсора для получения высокопрочных УВ методом мокрого формования, отработка «сухо-мокрого» способа получения ПАН, разработка высокопроизводительного оборудования для получения технического ПАН-прекурсора в виде жгутов, разработка технологий и оборудования для эффективной регенерации и утилизации отходов, тепловыделений и выбросов, образующихся при производстве УВ, разработка новых составов прекурсоров и переход на материалы большей линейной плотности, оптимизация структуры углепластика с целью повышения прочности, разработка технологий и создание производства современных типов связующих, в том числе с добавлением наночастиц.

По итогам исследования выявлено, что целесообразно расширять сферу применения УВ в промышленности для изготовления оборудования с высокими рабочими характеристиками, в частности в автомобилестроении (например, с целью значительного снижения веса автомобиля), судостроении (главным образом, для обшивки корпуса).

## Литература

- [1] Мачалаба Н.Н., Генис А.В. Состояние и перспективы научно-производственной деятельности ФГУП «ВНИИСВ». *Химические волокна*. **2011**. №1. С.3-10.
- [2] Свиридов А.А., Варшавский В.Я., Селезнев А.Н. и др. Структурные и термические характеристики полиакрилонитрильных волокон как сырья для получения углеродных волокон. *Химические волокна*. **2009**. №4. С.14-16.
- [3] P. Morgan. Carbon fibers and their composites. *Boca Ration: Taylor&Francis*. **2005**. 1153p.
- [4] Перепелкин К.Е. Углеродные волокна со специфическими физическими и физико-химическими свойствами на основе гидратцеллюлозных и полиакрилонитрильных прекурсоров. *Химические волокна*. **2002**. №4. С.32-40.
- [5] Комарова Т.В. Углеродные волокна: текст лекций. М.: *РХТУ им. Д.И. Менделеева*. **1994**. 52с.
- [6] *Холдинговая компания «Композит»* [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://compozit.su> (дата обращения: 15.01.2020).
- [7] Айзенштейн Э.М. Рынок синтетических волокон и нитей во II полугодии 2007 г. *Химические волокна*. **2008**. №2. С.3-10.
- [8] Айзенштейн Э.М. Мировой и Российский рынки химических волокон и нитей в 2007 г. *Химические волокна*. **2008**. №6. С.49-59.
- [9] Айзенштейн Э.М. Полиэфирные волокна продолжают уверенно лидировать в мировом балансе текстильного сырья. *Химические волокна*. **2009**. №1. С.5-10.
- [10] Айзенштейн Э.М. Мировая и отечественная промышленность химических волокон в 2013 г. *Химические волокна*. **2014**. №5. С.3-7.
- [11] Айзенштейн Э.М. Полиэфирные волокна в 2012 году. *Химические волокна*. **2014**. №1. С.3-6.
- [12] Айзенштейн Э.М. Химические волокна в 2012 г. на мировом и российском рынках. *Химические волокна*. **2013**. №6. С.3-8.
- [13] Айзенштейн Э.М. Мировое производство химических волокон в 2011 г. *Химические волокна*. **2012**. №3. С.3-7.
- [14] Сидоренко Ю.Н. Конструкционные и функциональные волокнистые композиционные материалы: учебное пособие. Томск: *Изд-во ТГУ*. **2006**. 107с.
- [15] R. Eslani Farsani, A. Shokuhfar, A. Sedghi. Процесс изготовления углеродных волокон на основе коммерческих полиакрилонитрильных волокон мокрого формования. *Химические волокна*. **2006**. №5. С.31-33.
- [16] N. Yusof, A.F. Ismail. Preparation and characterization of polyacrylonitrile / acrylamide-based activated carbon fibers developed using a solvent-free coagulation process. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*. **2010**. No.1. P.79-84.
- [17] Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. М.: *Химия*. **1974**. Т.2. 344с.
- [18] Устинова Т.П., Зайцева Н.Л. ПАН волокна: технология, свойства, области применения: курс лекций. Саратов: *Саратовский государственный технический университет*. **2002**. 40с.

- [19] Перепелкин К.Е. Карбоцепные синтетические волокна. М.: Химия. 1973. 589с.
- [20] Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: ФГУП ПИК ВИНТИ. 2007. Изд.2. 500с.
- [21] Каверов А.Т., Селиванова Л.Ф. и др. Изменение структуры и физико-механических свойств полиакрилонитрильного волокна при термообработке. *Московская международная конференция по композитам: тезисы докладов*. М. 1990. С.9.
- [22] Каверов А.Т. Взаимосвязь структуры и свойств полиакрилонитрильных и углеродных волокон. *Научно-технический сборник НИИТП М.В. Келдыша*. 1987. С.62-72.
- [23] Серков А.Т., Будницкий Г.А., Радишевский М.Б. и др. Пути совершенствования технологии получения углеродных волокон. *Химические волокна*. 2003. №2. С.26-30.
- [24] Радишевский М.Б., Серков А.Т., Будницкий Г.А. и др. Совершенствование технологии получения высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон. *Химические волокна*. 2005. №5. С.11-15.
- [25] Златоустова Л.А. Получение полиакрилонитрильных жгутов для углеродных волокон: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.06. М. 2006. 271с.
- [26] Баурова Н.И., Зорин В.А., Приходько В.М. Оценка влияния структурных дефектов углеродных волокон на их сенсорные свойства методами растровой электронной микроскопии. *Химические волокна*. 2014. №5. С.13-17.
- [27] Пат. 2549075 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> D01D 5/00, D01F 6/18, B01D 43/00. Способ выделения полимера из раствора при формовании пан-прекурсора для получения углеродных волокон. Куличихин Валерий Григорьевич, Семаков Александр Васильевич, Малкин Александр Яковлевич, Скворцов Иван Юрьевич; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук. № 2013137256/12; заявл. 09.08.2013; опубл. 20.04.2015; Бюл. №11. 10с.
- [28] Пат. 2541473 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> D01D 1/02, D01F 6/18. Способ получения раствора сополимера на основе акрилонитрила в n-метилморфолин-n-оксиде. Макаров Игорь Сергеевич, Голова Людмила Константиновна, Кузнецова Людмила Кузьминична, Шляхтин Андрей Владимирович, Нифантьев Илья Эдуардович, Куличихин Валерий Григорьевич; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук. № 2013126904/04; заявл. 13.06.2013; опубл. 20.02.2015; Бюл. №5. 8с.
- [29] Пат. 2702642 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> D01F 6/18. Нетканый теплоизоляционный огнестойкий дугостойкий материал. Махов Сергей Александрович, Мезенцева Елена Викторовна, Гонтарь Виктор Анатольевич, Назарцев Андрей Андреевич, Иванов Владислав Викторович; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Термопол". № 2019110895; заявл. 11.04.2019; опубл. 09.10.2019; Бюл. №28. 12с.
- [30] Пат. 2497587 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> B01J 21/18, B01J 23/40, B01D 71/00, B82B 3/00, C07B 35/04. Способ получения мембранного катализатора и способ дегидрирования углеводородов с использованием полученного катализатора. Ермилова Маргарита Мееровна, Ефимов Михаил Николаевич, Земцов Лев Михайлович, Карпачева Галина Петровна, Орехова Наталья Всеволодовна, Терещенко Геннадий Федорович; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук. №2011145690/05; заявл. 11.11.2011; опубл. 10.11.2013; Бюл. №31. 17с.
- [31] Пат. 2647861 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C08F 2/06, C08F 2/38, C08F 220/44, C08F 6/00, D01D 5/06, D01F 9/22. Полиакрилонитрильные (ПАН) полимеры с низким индексом полидисперсности (ипд) и получаемые из них углеродные волокна. Тан Лунгуй, Томас Алан Д., Хармон Билли Д.; заявитель и патентообладатель САЙТЕК ИНДАСТРИЗ ИНК. №2016129965; заявл. 21.11.2014; опубл. 21.03.2018; Бюл. №9. 25с.
- [32] Пат. 206457564 Кумай, МПК<sup>7</sup> D01D13/02; D01D5/06. PAN precursor coagulating bath corridor degree of depth gradual change formula adjusting device. Liu Hui; Lian Xinshu, Kong Lingqiang, Leng Xiaogui; заявитель и патентообладатель PETROCHINA CO LTD. №201621313428; опубл. 01.09.2017.
- [33] Пат. 106480515 Кумай, МПК<sup>7</sup> D01D1/10, D01F9/12. Filtering device for PAN-based carbon fiber precursor spinning. Meng Fanjun, Meng Zishun; заявитель и патентообладатель HARBIN TIANSHUN CHEMICAL TECH DEV CO LTD. № 201610926380; опубл. 08.03.2017.
- [34] Пат. 104231158 Кумай, МПК<sup>7</sup> C08F218/08, C08F220/06, C08F220/44, C08F222/02, C08F4/40, C08F6/06, D01D10/02, D01D5/06, D01F6/40, D01F9/22. Preparation method of PAN precursor for carbon fiber. Ouyang Qin, Chen Yousi; заявитель и патентообладатель NINGBO INST MATERIALS TECHNOLOGY & ENG CAS. №201310232529; опубл. 24.12.2014.

- [35] *Пат. 101161094 Корея*, МПК7 C08F20/44, D01D1/02, D01F6/18, D01F9/22. The method for preparing the dope of pan precursor for carbon fiber. Choi Sheong Hyun, Bang Yun Hyuk, Wang Young Soo; заявитель и патентообладатель HYOSUNG CORP. № 20100138321; опубл. 29.06.2012.
- [36] Варшавский В.Я., Маянов Е.П., Габерлинг А.В. Полиакрилонитрильные волокна и углеродные волокна на их основе как наноструктурированные материалы. *Композиты и наноструктуры*. 2009. №4. С.19-27.
- [37] Ribeiro, Luiz Claudio Pardini, Nilton Pereira Alves, Carlos Alberto Rios Brito Júnior. Polímeros Tan, Lianjiang Investigating the Spinnability in the Dry-Jet Wet Spinning of PAN Precursor Fiber. Lianjiang Tan, Huifang Chen, Ding Pan, Ning Pan. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. Vol.110. P.1997-2000.
- [38] Ribeiro, R. F., Pardini, L. C., Alves, N. P., & Brito Júnior, C. A. R. (). Thermal Stabilization study of polyacrylonitrile fiber obtained by extrusion. *Polímeros*. 2015. 25(6). P.523-530. doi:10.1590/0104-1428.1938
- [39] Генис А.В., Кузнецов А.В. Взаимосвязь активности наполнителя и структуры полимерной матрицы со свойствами волокнистого композиционного материала. *Пластические массы*. 2016. №11-12. С.27-32.
- [40] Небрятенко М.Ю., Наумова Ю.А., Филатов Ю.Н. Органические растворители и свойства прядильных растворов. *Вестник МИТХТ*. 2008. Т.3. №3. С.32-39.
- [41] Рязов А.Н., Груздев В.А., Бакшеев И.П. Технология производства химических волокон. М.: Химия. 1980. 448с.
- [42] Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М.: Нефть и Газ. 1997. 297с.
- [43] M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, A. Mustafa. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polymer Degradation and Stability*. 2007. Vol.92. P.1421-1432.
- [44] Корчина Л.В., Зубова Н.Г., Устинова Т.П. Исследование влияния параметров модификации пан-жгутика аппретирующими составами на его свойства. *Вестник СГТУ*. 2014. №2. С.83-86.
- [45] Athirah Eleyas, Sharifah Shahnaz Syed Bakar, Norzilah Binti Abdul Halif, Shuhaida Binti Yahud. The effect of flow rate, concentration, and voltage on diameter of pan precursor fiber by electrospinning technique. *Journal of Built Environment, Technology and Engineering*. 2017. Vol.2. P.71-78.
- [46] Yang Sha, Wei Liu, Yue Li1, Weiyu Cao. Formation Mechanism of Skin-Core Chemical Structure within Stabilized Polyacrylonitrile Monofilaments. *Nanoscale Research Letters*. 2019. P.1-7.
- [47] Yu Wang, Yuanjian Tong, Bowen Zhang, Hua Su, Lianghai Xu. Formation of Surface Morphology in Polyacrylonitrile (PAN) Fibers during Wet-Spinning. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2018. Vol.2. P.52-57.
- [48] Симамура С. Углеродные волокна. М.: Мир. 1987. 304с.
- [49] Зазулина З.А., Дружкина Т.В. Основы технологии химических волокон. М.: Химия. 1985. 303с.
- [50] Фитцер Э. Углеродные волокна и углекомпозиаты. М.: Мир. 1988. 336с.
- [51] Беркович А.К., Сергеев В.Г., Медведев В.А., Малахо А.П. Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон. *Уч. Пособие МГУ, М.* 2010. 63с.
- [52] Ананьин С.В., Ананьева Е.С., Маркин В.Б. Композиционные материалы. *Уч. Пособие АлтГТУ. Барнаул*. 2007. 94с.
- [53] Матренин С.В., Овечкин Б.Б. Композиционные материалы и покрытия на полимерной основе. *Уч. пособие, Томск*. 2008. 197с.
- [54] Применение композиционных материалов в технике, под ред. Б. Нотон. Композиционные материалы. М.: Машиностроение. 1978. Т.3. 511с.
- [55] Сато К., Танака Е. Композиционные материалы на основе углерода, упрочненные углеродным волокном. *Дзидося гидзюцу*. 1988. Т.42. №6. С.673-678.
- [56] Кудрявцев Г.И. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. М.: Химия. 1992. 328с.
- [57] Каданцева А.И., Тверской В.А. Углеродные волокна. *Уч. пособие МИТХТ им. Ломоносова*. 2008. 55с.
- [58] Разрушение и усталость. Под ред. Л. Браутман. Композиционные материалы. М.: Машиностроение. 1978. Т.5. 294с.
- [59] Механика композиционных материалов. Под ред. Дж. Сендецки. Композиционные материалы. М.: Мир. 1978. Т.2. 132с.
- [60] Композиционные материалы с металлической матрицей. Под ред. К. Крейдер. Композиционные материалы. М.: Машиностроение. 1978. Т.4. 503с.
- [61] Поверхности раздела в металлических композитах. Под ред. Меткалф. Композиционные материалы. М.: Мир. 1978. Т.1. 438с.
- [62] Васильев В.В., Протасов В.Д., Болотин В.В. Композиционные материалы. Справочник. М.: Машиностроение. 1990. 512с.

- [63] Поверхности раздела в полимерных композитах. Под ред. Э. Плюдеман. Композиционные материалы. М.: Муп. **1978**. Т.6. 275с.
- [64] J.B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C.M. Peng. Carbon fibers, 3rd ed. *New York: Marcel Dekker*. **1998**. P.161-229.
- [65] Бушуев Ю.Г. Углерод-углеродные композиционные материалы. М.: Муп. **1994**. 128с.
- [66] M.R. Alexander, F.R. Jones. Electrochemical modification of surface properties of carbon fibers. *Carbon*. **1994**. Vol.32. P.785.
- [67] Кимура С., Ясуда Э. Композиционные материалы системы углерод-углерод. *Нэцу сепу*. **1986**. Т.26. №4. С.284-288.
- [68] M.R. Alexander, F.R. Jones. ToF SIMS and XPS studies of carbon fiber surface during electrolytic oxidation in 17O/18O enriched aqueous electrolytes. *Carbon*. **1996**. Vol.34. P.1093.
- [69] Пат. 4637925, США Сверхвысокопрочные углеродные волокна. Н. Tohgu, М. Yohji, Н. Tomitake. Toray Ind., Inc.. № 854979. Заявл. 23.04.86, опубл. 20.01.87.
- [70] Кикиути С. Современные разработки в области углерод-углеродных композиционных материалов. *Ниппон фукуго дзайре гаккай си*. **1985**. Т.2. №2. С.56-64.
- [71] E. Theodoridou, A. D. Jannakoudakis. Carbon fibre-supported noble metal catalysts: optimization of fibre pretreatment. *Phys. Chem. N.F.* **1982**. Vol.132. P.175.
- [72] Пат. 5589055 США Method for preparing carbon fibers. М. Kobayashi, М. Itoh, Y. Matsuhisa, К. Shimizu. МПК 6 С 25 F 1/00. Toray Ind., Inc.. N 460917; Заявл. 5.6.95; Опубл. 31.12.96.
- [73] M. Blazewicz, S. Blazewicz, C. Wajler. Chemically and physically functionalized carbon composites – a prospective material for tissue treatment. *Ceram. Int.* **1994**. Vol.20. P.99-103.
- [74] Комарова Т.В. Углеродные волокна. *Текст лекций. РХТУ им. Д.И. Менделеева, М.* **1994**. 52с.
- [75] C.U. Jr. Pittman, G.-R. He, B.Wu, S.D. Gardner. Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetra ethylenepentamine. *Carbon*. **1997**. Vol.35. P.317-331.
- [76] W. Zhihong, U. Charles, Jr. Pittman. Reactions of defined oxidized carbon fiber surfaces with model compounds and polyurethane elastomers. *Carbon*. **1995**. Vol.33. P.597-605.
- [77] S.K. Eung, H.L. Tae, J.K. Eun, Y. Jin-San. Surface Modification of Carbon Fiber and the Mechanical Properties of the Silicone Rubber. *Carbon Fiber Composites. Journal of Applied Polymer Science*. **2012**. Vol.126. P.410-418.
- [78] Тихомиров А.С., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В. Модифицирование поверхности углеродного волокна растворами азотной кислоты. *Неорган. матер.* **2011**. №6. С.684-688.
- [79] F. Severinia, L. Formarob, M. Pegoraro. Chemical modification of carbon fiber surfaces. *Carbon*. **2002**. No.40. P.735-741.
- [80] Рашкован И.А. Влияние модификации поверхности на свойства углеродных волокон и реализацию их прочности в однонаправленных полимерных композитах. *Автореферат, Мытищи*. **1993**.
- [81] S. Lee, T.R. Kim, A.A. Ogale. Surface and structure modification of carbon nanofibers. *Synth. Mater.* **2007**. Vol.157. P.644-650.
- [82] R.J. Diefendorf, E. Tokorsky. High-performance carbon fibers. *Polym. Eng. Sci.* 1975. Vol.15. P.150-159.
- [83] C.U. Pittman, Jr. Wu, Z. Jiang, et al. Reactivities of amine functions grafted to carbon fiber surface by tetra ethylenepentamine. Designing interfacial bonding. *Carbon*. **1997**. Vol.35. P.929-943.
- [84] A.J. Klein. Carbon-carbon composites. *Metal prog.* **1986**. Vol.130. No.5. P.64-68.
- [85] D. Lozano-Castello, D. Cazola-Amoros. Usefulness of CO<sub>2</sub> adsorption at 273K for the characterization of porous carbons. *Carbon*. **2004**. Vol.42. P.1233-1242.
- [86] P. Bajaj, A. Dhawan. PAN-based activated carbon fibers: Production, characterization and applications. *Indian jour. Of Fibre & Textile research*. **1997**. Vol.22. P.222-235.
- [87] Заявка 62149971, Япония. Способ получения углеродного волокна высокой прочности. Нориаки Т., Тору Х., Томисо Х.; Горэ К. Заявл. 25.12.85, опубл. 3.07.87.
- [88] Синельникова Р.М. Термоэлектрическая обработка углеродных волокон и технология получения высокопрочных карбопластиков. *Автореферат, Москва*. **1998**.
- [89] Заявка 6276075 Япония, МПК 4 D 06 M 10/00. Способ получения углеродного волокна. Уно Х., Асаи Х., Накано Ф. Мицубиси рэйон к. к.. N 62-7008; Заявл. 14.1.87; Опубл. 30.11.87.
- [90] M. Fujihira, T. Osa. New challenges in organic electrochemistry. *Prog. Batteries Solar Cells*. **1979**. Vol.2. P.244.
- [91] W. Song, C. Zhao-Hui. Influence of heat treatment on physical-chemical properties of PAN based carbon fiber. *Ceram. Int.* **2006**. Vol.32. P.291-295.
- [92] Я. Эйити, С. Кимура. Углерод-углеродные композиционные материалы. *Тансо*. **1987**. №130. С.22-33.
- [93] Афанасьев А.В., Рабинский Л.Н., Шершак П.В. Экспериментальное определение деформационных и прочностных характеристик полимерных композиционных материалов. *Механика композиционных материалов и конструкций*. **2010**. Т.16. №2. С.214-222.

- [94] Солодилев В.И., Горбаткина Ю.А. Свойства однонаправленных углепластиков на основе эпоксидной смолы, модифицированной полисульфоном или эпоксиретановым олигомером. *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2008. Т.14. №2. С.36-41.
- [95] Пат. 2534794 Российская Федерация, МПК7 D01F 9/22, D04G 5/00. Способ связывания волокнистого ПАН материала при проведении стадий получения из него углеродного волокна. Вербец Дмитрий Борисович, Картазаева Зоя Валерьевна, Николаева Анастасия Васильевна, Щербакова Татьяна Сергеевна; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита". №2013112659/05; заявл. 21.03.2013; опубл. 10.12.2014; Бюл. №34. 8с.
- [96] Пат. 2605973 Российская Федерация, МПК7 D01F 9/24, D01F 6/74, C01B 31/02. Волокно - предшественник для углеродных волокон, углеродное волокно и способ получения углеродного волокна. Ирисава Тосихира, Хатори Хироаки, Сонеда Ясуси, Кодама Масая; заявитель и патентообладатель НЭШНЛ ИНСТИТЮТ ОФ ЭДВАНСТ ИНДАСТРИАЛ САЙЕНС ЭНД ТЕКНОЛОДЖИ. №2015125543; заявл. 25.11.2013; опубл. 10.01.2017; Бюл. №1. 26с.
- [97] Пат. 2694030 Российская Федерация, МПК7 C08J 5/06, C08J 5/24, D06M 13/07, C08L 79/08, C08K 7/02. Аппретированное углеродное волокно и способ его получения. Булгаков Борис Анатольевич, Бабкин Александр Владимирович, Кепман Алексей Валерьевич, Авдеев Виктор Васильевич, Джеваков Павел Борисович, Коротков Роман Федорович; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество "Институт новых углеродных материалов и технологий". № 2017137965; заявл. 31.10.2017; опубл. 08.07.2019; Бюл. №19. 30с.
- [98] Пат. 2034813 Российская Федерация, МПК7 C04B 35/56. Композиционный материал. Емяшев А.В., Костиков В.И., Колесников С.А.; заявитель и патентообладатель Государственный научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита. №5055630/33; заявл. 11.07.1992; опубл. 10.05.1995.
- [99] Пат. 2560362 Российская Федерация, МПК7 D01F 9/12. Углеродное высокомодульное волокно с модифицированной поверхностью для армирования композитов и способ ее модификации. Черненко Николай Михайлович, Черненко Дмитрий Николаевич, Бейлина Наталья Юрьевна, Елизаров Павел Геннадиевич, Борисов Анатолий Михайлович, Машкова Евгения Сергеевна, Андрианова Наталья Николаевна; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИГрафит". №2014116089/05; заявл. 23.04.2014; опубл. 20.08.2015; Бюл. №23. 13с.
- [100] Пат. 2687939 Российская Федерация, МПК7 C04B 35/56. Способ упрочнения армированных углеродным волокном полимерных композиционных материалов. Злобина Ирина Владимировна, Бекренев Николай Валерьевич; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А." №2018124713; заявл. 05.07.2018; опубл. 16.08.2015; Бюл. №14. 16с.
- [101] Пат. 2500697 Российская Федерация, МПК7 C08L 23/06, C08J 5/04, C08J 5/06, C08K 3/04, B02C 18/00. Способ получения композиционных материалов на полимерной основе, армированных углеродными волокнами. Чуков Дилос Ирекович, Калошкин Сергей Дмитриевич, Чердынцев Виктор Викторович, Степашкин Андрей Александрович, Максимкин Алексей Валентинович; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС". №2012126857/05; заявл. 27.06.2012; опубл. 10.12.2013; Бюл. №34. 5с.
- [102] Пат. 2687930 Российская Федерация, МПК7 B29C 71/04. Способ упрочнения армированных углеродным волокном полимерных композиционных материалов. Злобина Ирина Владимировна, Бекренев Николай Валерьевич; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.". №2017142074; заявл. 01.12.2017; опубл. 16.05.2019; Бюл. №14. 12с.
- [103] Пат. 1840615 СССР, МПК7 D01F 9/22. Способ получения углеродного волокна. Бондаренко Владимир Михайлович, Шибаева Галина Андреевна, Азарова Майя Тимофеевна, Назарова Валентина Александровна, Будьлина Елена Григорьевна; заявитель и патентообладатель Научно-производственное объединение "Химволокно". №3027991/04; заявл. 19.10.1981; опубл. 27.08.2007; Бюл. №24. 4с.
- [104] Пат. 2535797 Российская Федерация, МПК7 D01F 9/22, B82B 1/00, D01F 1/10, D01F 11/04. Способ окислительной стабилизации волокон из полиакрилонитрила, наполненных углеродными наночастицами. Сальникова Полина Юрьевна, Житенева Дарья Александровна, Лысенко Александр Александрович, Лысенко Владимир Александрович, Гладунова Ольга Игоревна и др.; заявитель и

- УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО. ПОЛУЧЕНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ. \_\_\_\_ 1-42  
патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна". №2013119304/05; заявл. 25.04.2013; опубл. 20.12.2014; Бюл. №35. 7с.
- [105] Пат. 2416682 Российская Федерация, МПК7 D01F 9/12, D01F 11/16, D01F 9/16, D01F 9/22, D01F 11/10. Способ стабилизации углеродсодержащего волокна и способ получения углеродного волокна. Соболева Марина Владимировна, Усов Виталий Викторович, Шмырев Владислав Васильевич; заявитель и патентообладатель Соболева Марина Владимировна, Усов Виталий Викторович. №2009128759/05; заявл. 28.07.2009; опубл. 20.04.2011; Бюл. №11. 8с.
- [106] Пат. 2534779 Российская Федерация, МПК7 D01F 9/22, B82B 1/00, D01F 1/10, D01F 6/18. Способ окислительной стабилизации волокон из полиакрилонитрила, наполненных углеродными нанотрубками. Сальникова Полина Юрьевна, Житенева Дарья Александровна, Лысенко Александр Александрович, Лысенко Владимир Александрович, Гладунова Ольга Игоревна, Якобук Анатолий Алексеевич и др.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна". №2013121957/05; заявл. 13.05.2013; опубл. 10.12.2014; Бюл. №34. 7с.
- [107] Пат. 2615427 Российская Федерация, МПК7 D06M 11/83, C08K 3/04, B82B 1/00. Углеродное волокно для композитных материалов с улучшенной электропроводностью. Витцель Зилке, Вольманн Бернд, Штюсген Зилке; заявитель и патентообладатель TOHO ТЕНАКС ОЙРОПЕ ГМБХ. №2014127519; заявл. 06.12.2006; опубл. 04.04.2010; Бюл. №10. 14с.
- [108] Пат. 2343235 Российская Федерация, МПК7 D01F 9/22, D01F 9/12, D01F 9/14. Способ получения высокопрочного и высокомодульного углеродного волокна. Харитонов Андрей Алексеевич; заявитель и патентообладатель Харитонов Андрей Алексеевич. №2007130808/04; заявл. 14.08.2007; опубл. 10.01.2009; Бюл. №1. 9с.
- [109] Пат. 2634598 Российская Федерация, МПК7 C04B 35/83, C04B 35/528. Углерод-углеродный композиционный материал. Судюков Павел Александрович, Кайсина Татьяна Владимировна, Докучаев Андрей Георгиевич, Бушуев Вячеслав Максимович; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов". №2016134382; заявл. 22.08.2016; опубл. 01.11.2017; Бюл. №31. 8с.
- [110] Пат. 2658858 Российская Федерация, МПК7 C04B 35/83. Углерод- углеродный композиционный материал и способ изготовления из него изделий. Судюков Павел Александрович, Кайсина Татьяна Владимировна, Некрасов Вадим Александрович, Бушуев Вячеслав Максимович; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов". №2016135477; заявл. 31.08.2016; опубл. 25.06.2018; Бюл. №18. 8с.
- [111] Пат. 2631037 Российская Федерация, МПК7 D01G 1/00, B26D 1/14. Устройство для мерной резки углеродного волокна. Озолин Александр Александрович, Лазарев Михаил Николаевич; заявитель и патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. №2015145574; заявл. 14.06.2016; опубл. 15.09.2017; Бюл. №26. 10с.
- [112] Пат. 2568733 Российская Федерация, МПК7 C01B 31/02, C04B 35/83, B82B 1/00, B82B 3/00, B82Y 40/00. Углерод- углеродный композиционный материал и способ изготовления из него изделий. Никулин Сергей Михайлович, Бушуев Вячеслав Максимович, Рожков Алексей Валерьевич, Турбина Елена Юрьевна; заявитель и патентообладатель Открытое Акционерное Общество "Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов". №2014115831/05; заявл. 18.04.2014; опубл. 20.11.2015; Бюл. №32. 10с.
- [113] Пат. 2687648 Российская Федерация, МПК7 D02J 1/18, D06H 7/00, B23K 26/38. Способ разделения углеродного волокна и установка для его осуществления. Мари Джакомо, Хлебников Владимир Викторович, Меламед Леонид Борисович; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Холдингвая компания "Композит". №2018123947; заявл. 02.07.2017; опубл. 15.05.2019; Бюл. №14. 21с.
- [114] Пат. 2614679 Российская Федерация, МПК7 D06M 15/263, D06M 15/643, D06M 17/00, D06M 17/04, D06M 17/10, D06N 7/00, D06M 15/564. Способ получения ткани из углеродного волокна и ткань, полученная указанным способом. Мазини Аттилио; заявитель и патентообладатель Аутомобили Ламборгини С.П.А. №2014138134; заявл. 11.02.2013; опубл. 28.03.2017; Бюл. №10. 7с.
- [115] Пат. 2601761 Российская Федерация, МПК7 B32B 5/12, B29B 15/08, B32B 5/28, B29C 70/22, B32B 5/26, B32B 7/08, D04B 21/16, D04H 3/10, C08J 5/24. Материал основы из прошитого углеродного волокна и влажный препрег с его использованием. Цуття Йосинобу, Касакава Хидетоси, Мурата Масахико, Сигенари Ю, Сатох Хироюки; заявитель и патентообладатель АйЭйчАй АЭРОСПЕЙС КО., ЛТД., АйЭйчАй КОРПОРЕЙШН. №2015105369/05; заявл. 18.07.2013; опубл. 10.11.2016; Бюл. №31. 26с.

- [116] Пат. 2330906 *Российская Федерация*, МПК7 D01F 9/22. Способ получения непрерывного углеродного волокна с высоким модулем упругости. Подкопаев Сергей Александрович, Тюменцев Василий Александрович; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Завод углеродных и композиционных материалов". №2007110120/04; заявл. 19.03.2007; опубл. 10.08.2008; Бюл. №22. 5с.
- [117] Пат. 2534794 *Российская Федерация*, МПК7 D01F 9/22, D04G 5/00. Способ связывания волокнистого ПАН материала при проведении стадий получения из него углеродного волокна. Вербец Дмитрий Борисович, Картазаева Зоя Валерьевна, Николаева Анастасия Васильевна, Щербакова Татьяна Сергеевна; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИГрафит". №2013112659/05; заявл. 21.03.2013; опубл. 10.12.2014; Бюл. №34. 8с.
- [118] Пат. 2042753 *Российская Федерация*, МПК7 D01F 9/14, D01F 9/22, D01F 9/32. Способ окисления полиакрилонитрильных нитей при производстве углеродных волокон и устройство для его осуществления. Серков А.Т., Будницкий Г.А., Радишевский М.Б., Шишкин П.М.; заявитель и патентообладатель Научно-инженерный центр "Углекимволокно". №93018601/05; заявл. 07.04.1993; опубл. 27.08.2005.
- [119] Пат. 2578253 *Российская Федерация*, МПК7 C01B 31/02, B82B 3/00, B82Y 40/00. Способ модификации углеродных волокон и углеродных нанотрубок. Староверов Николай Евгеньевич; заявитель и патентообладатель Староверов Николай Евгеньевич. №2015106734/05; заявл. 26.02.2012; опубл. 27.03.2016; Бюл. №9. 3с.
- [120] Пат. 2400577 *Российская Федерация*, МПК7 D01F 9/22, D01F 9/21, D01F 9/12. Способ получения высокомодульного волокна из среднечечных углеродных волокон. Балахонов Юрий Андреевич, Подкопаев Сергей Александрович, Степаненко Алексей Анатольевич, Виноградов Олег Владимирович; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Завод углеродных и композиционных материалов". №2008134392/04; заявл. 21.08.2008; опубл. 27.09.2010; Бюл. №27. 8с.
- [121] Пат. 2413799 *Российская Федерация*, МПК7 D01F 9/12. Способ упрочнения углеродных волокон. Карпейкин Игорь Сергеевич, Сироткин Олег Сергеевич, Либкинд Евгений Азарьевич, Кобец Леонид Павлович, Трофимова Мария Владимировна, Лукьянов Сергей Николаевич, Бактенков Александр Васильевич; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Национальный институт авиационных технологий". №2010116839/12; заявл. 29.04.2010; опубл. 10.03.2011; Бюл. №7. 8с.
- [122] Пат. 2127335 *Российская Федерация*, МПК7 D01F 6/40. Способ получения полиакрилонитрильных нитей, пригодных для производства тонких высокопрочных углеродных лент. Серков А.Т., Матвеев В.С., Будницкий Г.А., Захаров А.Г., Златоустова Л.А., Калачева А.В.; заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт полимерных волокон с опытным заводом. №96122271/04; заявл. 20.11.1996; опубл. 10.03.1999.
- [123] Пат. 2523483 *Российская Федерация*, МПК7 D01F 11/16, B82B 3/00, C08B 31/02. Способ упрочнения углеродного волокна. Урванов Сергей Алексеевич, Бланк Владимир Давыдович, Хасков Максим Александрович, Караева Аида Разим кызы, Мордкович Владимир Зальманович, Альшевский Юрий Львович; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов". №2012155621/05; заявл. 21.12.2012; опубл. 20.07.2014; Бюл. №20. 11с.
- [124] Пат. 2167225 *Российская Федерация*, МПК7 D01F 9/00, D01F 9/22, D01F 9/32. Способ окисления полиакрилонитрильного жгута и устройство для его осуществления. Паничкина О.Н., Серков А.А., Серков А.Т., Будницкий Г.А., Сеитова Л.Н.; заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт полимерных волокон с опытным заводом. №99121459/04; заявл. 11.10.1999; опубл. 20.05.2001; Бюл. №14.
- [125] Пат. 10442934 *США*, МПК7 C08F 120/44, C09C 1/48, D01F 1/10, D01F 9/127, D01F 9/22. Methods of Using N-Containing Compounds with Carbon Black to Replace Pan and Form Carbon Fibers. Kemp Richard Alan, Taha Mahmoud Reda; заявитель и патентообладатель STC UNM. №2020002543; заявл. 16.06.2017; опубл. 15.10.2019. 13с.
- [126] Пат. 20180126202 *Корея*, МПК7 D01F 9/22; H05K 9/00. PAN PAN-based carbon fiber whose electro conductive is controlled and method for manufacturing the same. Kim Won Seok, Kim Ji Yeon; заявитель и патентообладатель Korea institute of Carbon Convergence Tech. №20170060903; опубл. 27.11.2018. 13с.
- [127] Пат. 104630937 *Китай*, МПК7 C08F 220/14, C08F 220/46, C08F 222/02, D01D 10/06, D01D 5/06, D01D 5/14, D01F 11/12, D01F 6/38, D01F 9/22. Polyacrylonitrile (PAN)-based high-strength and high-

- УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО. ПОЛУЧЕНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ. \_\_\_ 1-42  
modulus carbon fiber. Zhu Aimin; заявитель и патентообладатель NANTONG SUZHONG TEXTILE  
CO LTD. №20151072166; опублик. 20.05.2015.
- [128] Donghwan Cho, Sung Bong Yoon, Chae Wook Cho, Jong Kyoo Park. Effect of additional heat-treatment temperature on chemical, microstructural, mechanical, and electrical properties of commercial PAN-based carbon fiber. *Carbon Letters*. 2011. Vol.12. No.4. P.223-228.
- [129] Варшавский В.Я., Морозов В.А. О графитируемости углеродных волокон из полиакрилонитрильных волокон. *Композиты и наноструктуры*. 2012. №1. С.2-8.
- [130] Козыкина М.А., Файнберг Э.З., Папков С.П., Варшавский В.Я., Радимов Н.П., Конкин А.А. Термодинамика органических соединений. *Горький: ГТУ*. 1976. 79с.
- [131] Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокна. М.: Химия. 1974. 376с.
- [132] Зубова Н.Г. Структура и свойства композиционных материалов функционального назначения на основе эпоксидной и полиамидной матриц и модифицированного ПАН-прекурсора: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06. ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.». Саратов. 2012. 21с.
- [133] Сидорина А.И. Исследование процессов получения и термохимических превращений полиакрилонитрильных нановолокон: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06. ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии». Москва. 2014. 21с.
- [134] Губанов А.А. Разработка процесса электрохимической модификации поверхности углеродного волокна с целью увеличения прочности углепластиков: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06, 05.17.03. ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева». Москва. 2015. 148с.
- [135] Рылкова М.В. Создание волокнистых материалов на основе комплексообразующих водорастворимых полимеров методом электроформования: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06. Московский государственный университет дизайна и технологии. Москва. 2014. 121с.
- [136] Shamim Zargham, Saeed Bazgir, Ali Asghar Katbab, Abosaeed Rashidi. Influence of KMnO<sub>4</sub> concentration and treatment time on PAN precursor and the resulting carbon nanofibers' properties. *e-Polymers*. 2014. No.14. P.363-372.
- [137] Hamid Khayyama, Reza N. Jazara, Srinivas Nunnab, Gelayol Golkarnarenjib, Khashayar Badiib, Seyed Mousa Fakhrhoseinib, Satish Kumarc, Minoos Naebeb. PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: Experimental and mathematical modelling. *Progress in Materials Science*. 2020. Vol.107. P.1-39.
- [138] Musa Akdere, Felix Pohlkemper, Gunnar Seide, Thomas Gries. Simulation Model for Stabilization of Carbon Fibres. *Marmara Journal of Pure and Applied Sciences*. 2015. Special Iss.1. P.19-22.
- [139] Мухамедзянов А.Т., Мухамедзянова А.А., Гимаев Р.Н., Галиахметов Р.Н. Состояние и перспективы производства и потребления углеродных волокон из нефтяных пеков. *Вестник Башкирского университета*. 2015. Т.20. №4. С.1218-1222.
- [140] Земскова Л.А., Шевелева И.В. Модифицированные сорбционно-активные углеродные волокнистые материалы. *Российский химический журнал*. 2004. Т.XLVIII. №5. С.53-57.
- [141] Lokeshwari N., Keshava Joshi, Ashwini Bharadwaj, Anusha Shirkol. PAN based carbon fibre manufacturing. *International Journal For Research In Applied And Natural Science*. 2016. Vol.2. P.43-52.
- [142] Huang Xiaosong. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials*. 2009. Vol.2. P.2369-2403.
- [143] Клеусов Б.С., Меламед А.Л., Чеблакова Е.Г. Определение температуры термообработки углеродного волокна из пан-прекурсора по данным рентгенофазового анализа. *Сборник тезисов докладов II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов*. 2019. С.141-143.
- [144] Мадоян А.М., Попова Н.А., Молоткова Н.Н. Кремнийсодержащий полиакрилонитрил – прекурсоры для углеродных волокон. *Сборник тезисов докладов II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов*. 2019. С.181-183.
- [145] Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Кочетков В.Г. Исследование влияния углеродного микроволокна на свойства эластомерных огнезащитных материалов. *Журнал прикладной химии*. 2018. Т.91. №7. С.1024-1028.
- [146] Воронина С.Ю., Власов А.Ю., Ворончихин В.Д. Определение поверхностных свойств углеволокна в процессе контактного взаимодействия с полимерными связующими. *Журнал прикладной химии*. 2018. Т.91. №8. С.1148-11153.
- [147] Asma A. Eddib, D.D.L. Chung. Electric permittivity of carbon fiber. *Carbon*. 2019. Vol.143. P.475-480.
- [148] Сергеева Е.А., Абдуллин И.Ш., Зенитова Л.А., Костина К.Д. Анализ способов модификации волокнистых материалов. *Вестник технологического университета*. 2015. Т.18. №20. С.164-167.
- [149] *Электронный научный журнал «Исследовано в России»*  
<http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/190.pdf> / Морфология поверхности исходных и

- модифицированных углеродных волокон АКТИЛЕН-Б по данным электронной сканирующей и атомно-силовой микроскопии (дата обращения 25.01.2020)
- [150] S.-J. Park, B.-J. Park, S.-K. Ryn. *Carbon*. **1999**. Vol.37. P.1223.
- [151] Z.R. Yue, W. Jang, L. Wang et all. *Carbon*. **1999**. Vol.37. P.1607.
- [152] E. Ayranci and B.E. Corway. *J. of Applied Electrochemistry*. **2001**. Vol.31. P.257.
- [153] E. Theodoridou, A.D. Jannokoudokis, P.D. Jannokoudakis et all. *Can. J. of Chemistry*. **1991**. Vol.69. P.1881.
- [154] C.V. Pittman, H.W. Jiang, Z.R. Yue, at all. *Carbon*. **1999**. Vol.37. P.85.
- [155] Земскова Л.А., Щевелёва И.В., Глущенко В.Ю. Сорбционные свойства активированных хитина и хитозана. *Химическая технология*. **2004**. №7. С.6-11.
- [156] Фенелопов В.Б. Пористый углерод. *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*. **1995**.
- [157] Черкасов А.Н., Пасечник В.А. Мембраны и сорбенты в биотехнологии. *Химия, Ленинград*. **1991**. 240с.
- [158] Бухараев А.А., Овчинников Д.В., Бухараева А.А. Диагностика поверхности с помощью сканирующей силовой микроскопии (обзор). *Заводская лаборатория*. **1997**. №5. С.10-27.
- [159] Бахтизин Р.З. Сканирующая туннельная микроскопия - новый метод изучения поверхности твердых тел. *Соровский образовательный журнал*. **2000**. Т.6. №11. С.1-7.
- [160] Пат. 2026732 Российская Федерация, МПК7 В01J 20/06. Способ получения сорбента для выделения белков. Василевский В.А., Авраменко В.А., Земскова Л.А., Сокольниковская Т.А. заявитель и патентобладатель Институт химии Дальневосточного отделения РАН. №5009327/26; заявл. 03.10.1991; опубл. 20.01.1995; Бюл. №2.
- [161] Пат. 2075170 Российская Федерация, МПК7 В01J 20/06, В01J 20/30. Способ получения тонкослойных неорганических сорбентов. Земскова Л.А., Якимович Е.Л., Авраменко В.А., Железнов В.В., Глущенко В.Ю.; заявитель и патентобладатель Институт химии Дальневосточного Отделения РАН. № 94026992; заявл. 18.07.1994; опубл. **1997**; Бюл. №7.
- [162] Ананьева Е.С., Ананьин С.В. Плазмохимическая модификация поверхности углеродных волокон. *Ползуновский Вестник*. **2009**. №4. С.220-222.
- [163] Защитные покрытия для углеродных волокон (электронный ресурс) <https://www.viam.ru/public/> (дата обращения 25.01.2020)
- [164] Достанко А.П., Коробко А.О., Завадский С.М., Кречетень Н.А. Свойства углеродных волокон, модифицированных ионно-лучевой обработкой. *Вестник полоцкого государственного университета*. **2009**. №8. С.2-6.
- [165] Перепелкин К.Е. Химические волокна: настоящее и будущее. *Химические волокна*. **2000**. №5. С.3-17.
- [166] S. Zhang [et al.]. Improving the adhesion of amorphous carbon coatings on cemented carbide through plasma cleaning. *Surface and Coatings Technology*. **1999**. Vol.113. P.120-125.
- [167] S.-J. Park [et al.]. Influence of oxygen plasma treatment on impact behaviors of carbon fibers-reinforced composites. *Solid State Phenomena*. **2007**. Vol.119. P.159-162.
- [168] Земскова Л.А. Электрохимические методы концентрирования на электродах из углеродных волокнистых материалов. *Химическая технология*. **2004**. №7. С.6-11.
- [169] Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы (ПМК). *Соровский образовательный журнал*. **1995**. №1. С.57-65.
- [170] Бахтизин Р.З. Сканирующая туннельная микроскопия – новый метод изучения поверхности тел. *Соровский образовательный журнал*. **2000**. Т.6. №11. С.1-7.
- [171] Страхов И.С., Губанов А.А., Коршак Ю.В. и др. Электрохимическая обработка углеродного волокна, с целью увеличения прочности микропластиков. *Успехи в химии и химической технологии*. **2013**. Т. XXVII. №7. С.18-21.
- [172] Гарифуллин А.Р., Каримуллин И.И., Карноухов А.Е., Шаехов М.Ф. Исследование механических свойств углепластиков на основе углеродных тканей, модифицированных низкотемпературной плазмой. *Вестник технологического университета*. **2016**. Т.19. №22. С.78-80.
- [173] Гарифуллин А.Р., Абдуллин И.Ш., Скидченко Е.А. Исследование плазменного воздействия на прочность соединения углеродного волокна с эпоксидной матрицей при получении композиционных материалов. *Вестник технологического университета*. **2014**. Т.17. №21. С.69-70.
- [174] Гарифуллин А.Р., Абдуллин И.Ш. Исследование свойств углеродных волокон, модифицированных высокочастотным емкостным разрядом. *Вестник Казанского технологического университета*. **2014**. Т.17. №18. С.32-34.
- [175] Земскова Л.А. Модифицированные углеродные волокна: сорбенты, электродные материалы, катализаторы. *Вестник ДВО РАН*. **2009**. №2. С.39-52.
- [176] Земскова Л.А., Шевелева И.В. Модифицированные сорбционно-активные углеродные волокнистые материалы. *Рос. хим. журн*. **2004**. Т.48. №5. С.53-57.

- УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО. ПОЛУЧЕНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ. \_\_\_ 1-42
- [177] Земскова Л.А., Шевелева И.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А., Войт А.В., Железнов С.В. Оксидно-марганцевые углеродные волокнистые материалы. *Журн. прикл. химии*. **2008**. Т.81. №7. С.1109-1114.
- [178] Земскова Л.А., Шевелева И.В., Войт А.В., Сергиенко В.И., Плевака А.В. Сорбционные материалы на основе углеродных волокон. *Сорбционные и хроматографические процессы*. **2006**. Т.6. Ч.3. С.1169-1174.
- [179] Земскова Л.А., Войт А.В., Шевелева И.В., Миронова Л.Н. Сорбционные свойства хитозан-углеродных волокнистых материалов. *Журн. физ. химии*. **2007**. Т.81. №10. С.1856-1859.
- [180] Земскова Л.А., Шевелева И.В., Войт А.В., Емелина Т.Б., Глушченко В.Ю. Сорбция и электросорбция Cu(II) модифицированными углеродными сорбентами. *Цветные металлы*. **2007**. №2. С.57-60.
- [181] Лысенко А.А. Перспективы развития исследований и производства углеродных волокнистых сорбентов. *Химические волокна*. **2007**. №2. С.4-11.
- [182] Кривошапкин П.В. Физико-химические основы модификации поверхности целлюлозных, углеродных и керамических материалов наноразмерными оксидами металлов : *Дис. ... докт. хим. наук* : 02.00.04; институт химии федерального исследовательского центра «Коми научный центр уральского отделения Российской академии наук». *ФГАОУ ВО «Санкт-петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»*. Санкт-Петербург. **2019**. 301с.
- [183] Дорожная карта «Использование нанотехнологий в производстве углеродных волокон и продуктов на их основе» (электронный ресурс) <https://www.rusnano.com/upload/OldNews/Files/33652/current.pdf> (дата обращения 25.01.2020)
- [184] *Пат. 2560362 Российская Федерация*, МПК7 D01F 9/12. Углеродное высокомолекулярное волокно с модифицированной поверхностью для армирования композитов и способ ее модификации. Черненко Н. М., Черненко Д. Н., Бейлина Н. Ю., Елизаров П. Г., Борисов А. М., Машкова Е. С.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИГрафит". №2014116089/05; заявл. 23.04.2014; опубл. 20.08.2015; Бюл. №23. 13с.
- [185] *Пат. 2012696 Российская Федерация*, МПК7 D01F 11/10. Способ обработки поверхности углеродных волокон. Килин В.С., Костиков В.И., Демин А.В., Кузьмин А.Г., Морозов В.П.; заявитель и патентообладатель Государственный научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита. №91 5006612; заявл. 17.10.1991; опубл. 20.08.2015; Бюл. №23. 13с.
- [186] *Пат. 2578283 Российская Федерация*, МПК7 C01B 31/02, B82B 3/00, B82Y 40/00. Способ модификации углеродных волокон и углеродных нанотрубок. Староверов Н.Е.; заявитель и патентообладатель Староверов Николай Евгеньевич. №2015106734/05; заявл. 26.02.2015; опубл. 27.03.2016; Бюл. №9. 3с.
- [187] *Пат. 2538687 Российская Федерация*, МПК7 G01N 33/44. Способ определения степени пропитки жгутов углеродного волокна пеками и установка для его осуществления. Малахо А.П., Шорникова О.Н., Калугин Д.И., Галигузов А.А., Кулаков В.В., Авдеев В.В.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Авиационная корпорация "Рубин" (ОАО "АК "Рубин"). №2013102000/15; заявл. 17.01.2013; опубл. 10.01.2015; Бюл. №1. 8с.
- [188] *Пат. 2475463 Российская Федерация*, МПК7 C04B 35/83, D01F 9/127, B82B 3/00. Способ модифицирования поверхности неорганического волокна, модифицированное волокно и композиционный материал. Толбин Алексей Юрьевич, Кепман А.В., Малахо Артем Петрович, Крамаренко Евгений Иванович, Кулаков Валерий Васильевич, Авдеев Виктор Васильевич; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество "ГрАВИОНИКС-К". №2013102000/15; заявл. 23.11.2011; опубл. 20.02.2013; Бюл. №5. 13с.
- [189] *Пат. 2402584 Российская Федерация*, МПК7 C09C 1/44, C09C 3/08. Модифицированные углеродные продукты и их применение. Хэмпден-Смит Марк Дж., Карусо Джеймс, Атанассова Паолина, Кирлидис Агатагелос; заявитель и патентообладатель Кабот Корпорейшн. №2006136378/05; заявл. 15.03.20; опубл. 20.10.2010; Бюл. №5. 46с.
- [190] *Пат. 106867199 Кумай*, МПК7 C08K3/04, C08K7/06, C08L63/00. Oriented graphene oxide modification carbon fibre composite material and preparation method thereof. Shen Xiaojun, Dang Ruiqiong, Yang Xiaohui, Nie Huijie, Dang Chenyang, Mao Kajie; заявитель и патентообладатель UNIV JIAXING. №20171083562; заявл. 16.02.2017; опубл. 20.06.2017. 6с.
- [191] *Пат. 103321035 Кумай*, МПК7 D06M10/06. Surface modification method of carbon fibre plasma grafted graphene oxide. Deng Chao; Jiang Jianjun; Fang Liangchao; Shi Jingwen; Wang Junbiao; заявитель и патентообладатель Univ Northwestern Polytechnic. №201310269829; опубл. 25.09.2013.

- [192] Пат. 1101348953 Kumai, МПК7 D01F11/06; D01F6/18; D01F9/22. Surface modification method of polyacrylonitrile fiber for producing high performance carbon fibre. Xiao Liang, Jianzhong Yuan; заявитель и патентообладатель Univ Northwestern Polytechnic. №20081046042; опубл. 21.01.2009.
- [193] Пат. 1250116 Kumai, МПК7 C01B31/08, D01F11/10, D06M10/00, D01F11/10, D06M10/00. Active carbon fiber surface modifying method. Liu Lang, Li Kaixi, Ling Licheng; заявитель и патентообладатель Shanxi Coal Chem Inst. №19981023523; заявл. 07.10.1998; опубл. 12.04.2000. 6с.
- [194] Пат. 101412592 Kumai, МПК7 C03C25/44. Surface modification method for basalt fibre by using plasma treatment and carbon nano-tube coating. Yingchen Zhang, Hongyan Wu, Yiping Qiu; заявитель и патентообладатель Univ Donghua. №200810202626; заявл. 12.11.2008; опубл. 22.04.2009. 9с.

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-01/20-62-5-1

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-62-5-1

## Carbon fiber. Obtaining, modification, properties, applications.

© Anna N. Nurmukhametova,<sup>1+</sup> Artur R. Khamidullin,<sup>2</sup> and Lubov A. Zenitova<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Limited Liability Company «Alabuga-Volokno», Umatex Group. State Corporation «Rosatom». Territory of the SEZ "Alabuga", Sh-2, construction 11/9. Yelabuga district, 423601. Tatarstan Republic. Russia. Phone: +7 85557 5 34 00 ext. 6114. E-mail: a.nurmukhametova@umatex.com.

<sup>2</sup> Kazan National Research Technological University. K. Marx St., 68. Kazan, 420015. Tatarstan Republic. Russia. Phone: +7 (843) 231-42-51. E-mail: zenit@kstu.ru.

\*Supervising author; †Corresponding author

**Keywords:** polyacrylonitrile precursor, carbon fiber, modification.

### Content

#### Introduction

#### 1.1. Obtaining polyacrylonitrile fibers

#### 1.2. Review of scientific and technical information and patent literature on polyacrylonitrile precursor

#### 2.1. Carbon fiber. Properties, purpose and fields of application of carbon plastics.

#### 2.2. Overview of scientific and technical information and carbon fiber patent literature

#### 2.3. Carbon fiber surface modification

#### Consequence

### Abstract

The main methods for producing a polyacrylonitrile precursor, methods for producing carbon fiber, its properties, and applications are presented. Patent research in the field of polyacrylonitrile precursor and carbon fiber. Technological problems in the subject area are identified, namely the development of technologies and equipment for producing high-strength carbon fiber, the development of technologies and equipment to reduce the cost of carbon fiber production, the development of technologies for improving the quality of carbon fiber-based composites, and the main ways to solve them are given.

Ways to solve them are developing a technology for producing a polyacrylonitrile precursor for producing high-strength carbon fibers by the wet spinning method, developing a “dry-wet” method for producing polyacrylonitrile, developing high-performance equipment for producing technical polyacrylonitrile precursor in the form of bundles, developing technologies and equipment for efficient regeneration and utilization waste, heat and emissions from the production of carbon fibers, the development of new compositions of precursors and the transition to materials with a higher linear density, optimization of the structure of carbon fiber reinforced plastic to increase strength, the development of technologies and the creation of production of modern types of binders, including the addition of nanoparticles.

The main methods for modifying the surface of a carbon fiber that are currently existing are considered.