



Вишняков Л.Р.

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. Украина, г. Киев

## ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ВЫПУСКА В УКРАИНЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПАН-ВОЛОКОН ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

### Анотація

*Проведено аналіз світового виробництва та використання вуглецевих волокон, що одержують із ПАН-прекурсорів, в якості армуючих волокон конструкційних вуглепластиків. З урахуванням потреби промисловості в цих матеріалах зроблено прогноз можливості їх виробництва в Україні. Запропоновано конкретні заходи щодо випуску вуглеволоконної продукції.*

*Головними завданнями роботи є: вибір високоякісних видів вуглецевих волокон, що якнайбільше відповідають технічним завданням промисловості України з урахуванням економічного чинника; визначення можливих промислових майданчиків для створення технологічних ліній ПАН-прекурсора та вуглецевих волокон; уточнення вірогідних виробників та етапності організації виробництва.*

### Abstract

*The analysis is performed relative to the worldwide production volume and use of carbon fibers derived from PAN-precursors as reinforcing fibers for engineering carbon fiber plastics. Considering the need for the industries in these materials, the prognostic evaluation is made as to their potential to be produced in Ukraine.*

*The main tasks of the work are selection of high performance types of carbon fibers that shall mostly correspond to the technical problems of Ukraine with the economic factor included; search and estimation of potential production areas for location of processing lines for PAN-precursor and carbon fibers; accurate definition of potential producers, and landmarks of the production process.*

Цель работы состоит в оценке возможности организации в Украине производства углеродных высокопрочных высокомодульных волокон (УВ) на основе полиакрилонитрильного (ПАН) прекурсора для армирования конструкционных композиционных материалов с полимерной матрицей.

### Основная часть

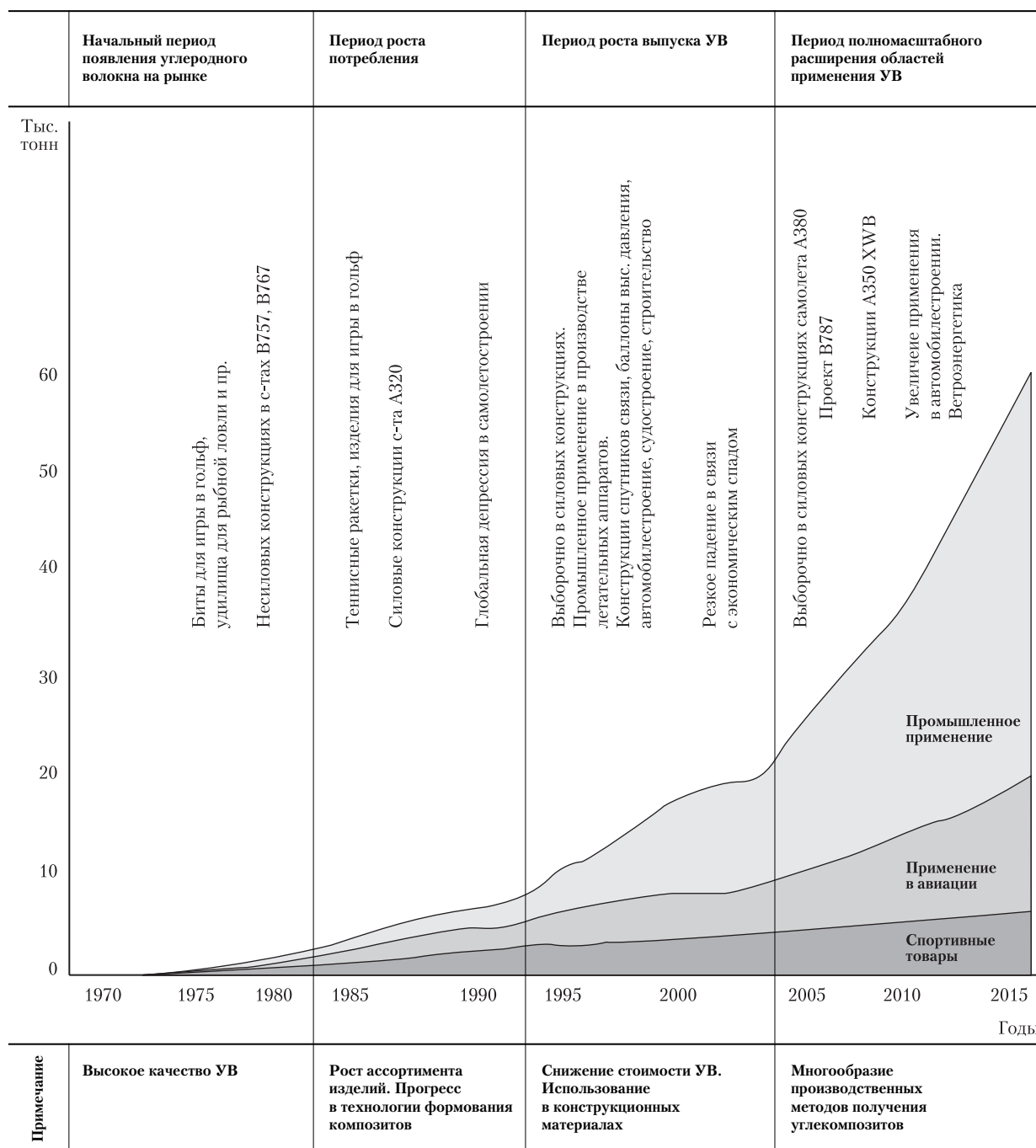
Углеродные высокопрочные высокомодульные волокна (УВ), получаемые из полиакрилонитрильных (ПАН) волокон, всё шире используются произ-

водителями авиакосмической техники, ветроэнергетики, в автомобилестроении, строительстве, машиностроении и в товарах народного потребления. Украина сохранила и развивает эти отрасли и, в первую очередь, производство авиационной и ракетно-космической техники. Поэтому она остро ощущает потребность в УВ для таких конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ), в которых необходимо реализовать высокие прочностные свойства, термостойкость, низкий удельный вес и другие важные характеристики. В настоящее время УВ поступают на украинский рынок, как правило, из Российской Федерации. При стоимости существенно большей, чем мировые цены, эти УВ не обладают высокими характеристиками. Следует отметить, что в бывшем Советском Союзе Украина не располагала производством как УВ, так и ПАН-прекурсора (предшественника) для УВ. В то же время в Украине было создано мощное производство низкомолекулярных углеродных волокон функционального назначения из гидратцеллюлозных (ГЦ) волокон. Выпуск этих УВ осуществлялся на Броварском (ныне Казённом) заводе порошковой металлургии, г. Бровары, Киевской обл. и на Запорожском электродном заводе (ныне ОАО «Углекомполит», г. Запорожье). Оба эти предприятия в настоящее время имеют свободные производственные площади, а по технической специализации являются наиболее близкими к восприятию новой технологии УВ из ПАН-прекурсора.

Развитие мирового рынка УВ представлено на диаграмме (табл. 1). Эти данные показывают, что с момента появления в 1970-ые годы, когда УВ стали использовать в спортивном инвентаре и ненагруженных конструкциях самолётов, наступил период роста потребления, в том числе для несущих конструкций самолётов (Boeing, Airbus), а к 2000-ому году резко возрос выпуск и существенно расширилось потребление УВ не только в производстве летательных аппаратов, но и в автомобиле- и судостроении и строительстве. К концу XX века наблюдалось снижение стоимости УВ при увеличении их выпуска до ~17 тыс. тонн в год. Основными потребителями УВ в этот период являлись производители авиационной техники, изделий общемашиностроительного назначения и спортивных товаров. В наше время наблюдается резкий рост развития мирового рынка УВ. К 2015 году прогнозируется мировой выпуск УВ до 60 тыс. т/год за счёт расширения применения ПКМ

Таблица 1

## Развитие мирового рынка УВ



в ветроэнергетике, автомобилестроении и в изделиях авиационной техники. Настоящий момент также характеризуется многообразием способов получения композитов из УВ и развитием методов текстильной переработки УВ в полуфабрикаты (для препрегов) с использованием новых технологий, включая нанотехнологии.

Предлагаемые для постановки на производство в Украине типы УВ целесообразно выбрать из наиболее освоенных и известных в мире УВ, выпускаемых, например, японской компанией Торей (табл. 2)

или их аналогов. Так, для средненагруженных изделий из композитов можно рекомендовать для будущих украинских производителей — УВ типа T300, а для самолётостроительной и ракетно-космической отраслей — УВ типа T700, T800, которые могут использоваться в нагруженных деталях из ПКМ. Свойства некоторых углеволоконных материалов, производимых в Российской Федерации (табл. 3), свидетельствуют о том, что их номенклатура и уровень характеристик (особенно в составе эпоксиглепластика) требуют улучшения и не могут в пол-



Таблица 2

Типичные свойства УВ, предлагаемых для постановки на производство в Украине  
(аналоги УВ производства фирмы Торей, Япония)

Тип волокна	Кол-во филаментов	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Удлинение, %	Линейная плотность, текс	Плотность, г/см <sup>3</sup>
<b>T300</b>	1000 3000 <sup>1)</sup> 6000 <sup>1)</sup> 12000	3,53	230	1,5	66 198 396 800	1,76
T300J	3000 <sup>2)</sup> 6000 <sup>2)</sup> 12000	4,21	230	1,8	198 396 800	1,78
T400	3000 6000	4,41	250	1,8	198 396	1,80
T600S	24000 <sup>3)</sup>	4,12	230	1,9	1700	1,79
<b>T700S</b>	6000 12000 <sup>3)</sup> 24000 <sup>3)</sup>	4,9	230	2,1	400 800 1650	1,80
<b>T700G</b>	12000 <sup>3)</sup> 24000 <sup>4)</sup>	4,9	240	2,0	800 1650	1,78
<b>T800H</b>	6000 <sup>1)</sup> 12000 <sup>1)</sup>	5,49	240	1,9	223 445	1,81
T1000G	12000	6,37	294	2,2	485	1,80
M35J	6000 12000	4,7	343	1,4	225 450	1,75
M40J	6000 <sup>1)</sup> 12000 <sup>1)</sup>	4,41	377	1,2	225 450	1,77
M46J	6000 <sup>1)</sup> 12000 <sup>1)</sup>	4,21	436	1,0	223 445	1,84
M50J	6000	4,12	475	0,8	216	1,88
M55J	6000	4,0	540	0,8	218	1,91
M60J	3000 6000	3,9	588	0,7	100 200	1,94
M30S	18000 <sup>3)</sup>	5,49	294	1,9	760	1,73
M40	1000 3000 6000 12000 <sup>1)</sup>	2,74	392	0,7	61 182 364 728	1,81

1), 2) – производятся во Франции; 3), 4) – производятся в США.

ной мере удовлетворять потребности развиваемых в РФ стратегических отраслей. Именно это обстоятельство и недостаточные объёмы выпуска УВ в РФ явились основанием для инициативы Российской академии наук объединить усилия с НАН Украины и НАН Беларуси в рамках совместной Программы создания нового производства УВ. Часть этой Программы целесообразно выполнить в ближайшее время в Украине, используя научный и технический потенциал стран-участниц Программы с привлечением зарубежных инвестиций на взаимовыгодных условиях. Отметим, что развитие мировых отраслей, потре-

ляющих УВ, требует увеличения объёмов выпуска этой продукции на 25–30 %.

При организации производства УВ в Украине полезно использовать традиционную технологическую схему (рис. 1), хорошо отработанную в компаниях-производителях УВ. Схема включает следующие основные операции: окисление волокон ПАН-прекурсора при 200–300 °С, низкотемпературную (800–1200 °С) и высокотемпературную (1500–1800 °С) карбонизацию с последующей поверхностной обработкой УВ. Технологическое оборудование для реализации этой схемы включает устройства для вытяж-

Таблица 3

## Углеродные однонаправленные ленты и комбинированные тканые структуры на основе УВ (РФ)

Наименование материала	Ширина, мм	Поверхн. плотность г/м	Толщина многослоя, мм	Свойства в эпоксиглепластике		
				Прочность при растяж., ГПа	Прочность при сжатии, ГПа	Модуль упругости, ГПа
ЛУ-П-01	255±20	30±5	0,11±0,01	0,6–0,7	0,6–0,7	157±25
ЛУ-П-02	255±20	35±5	0,12±0,01	0,6–0,7	0,6–0,7	157±25
ЭЛУР-П	245±30	30±5	0,11±0,01	0,8–0,9	0,8–0,9	145±20
ЭЛУР-008-П	220±20	15±5	0,08±0,01	0,9–1,0	0,9–1,0	145±10
ЛЖУ-М-12	250±20	30±2	0,12±0,015	1,0–1,2	0,8–0,9	130±10
ЛЖУ-М-15	250±25	30±2	0,12±0,015	1,0–1,2	0,7–0,8	160±10
Углеродная ткань УТ900	400–900	200–450	0,20–0,35	0,6**	0,6**	60**

\* — основа — углеродные нити, уток — органические или стеклянные нити.

\*\* — по основе и по утку.

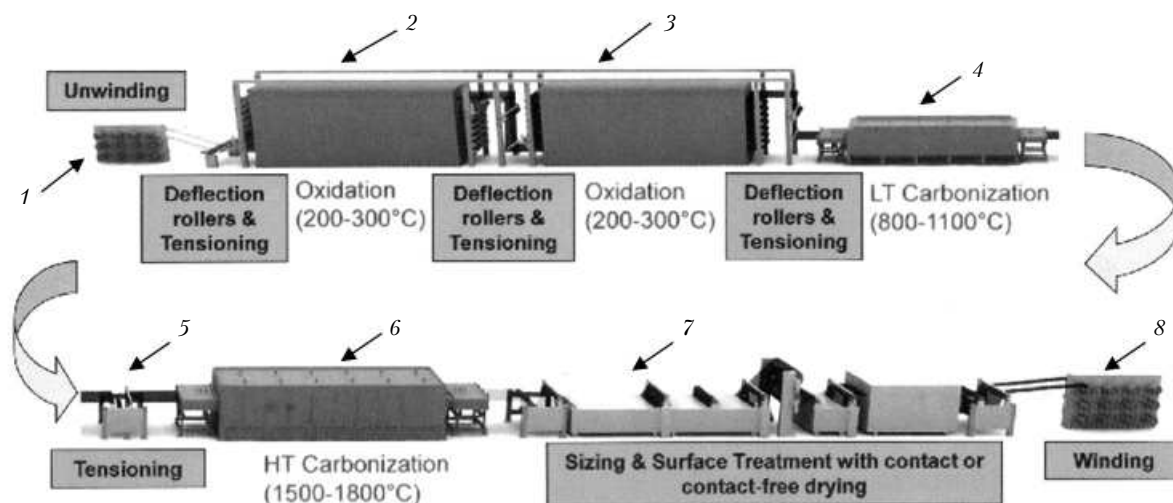


Рис. 1. Технологическая схема получения углеродных волокон из ПАН-прекурсора:

- 1 — разматывание бобин с ПАН-прекурсором; 2, 3 — обработка ПАН-прекурсора в печах окисления; 4 — обработка в печи низкотемпературной карбонизации; 5 — вытяжка; 6 — печь высокотемпературной карбонизации; 7 — придание формы волокну и электрическая обработка поверхности, сушка; 8 — намотка УВ на бобины

ки волокна в процессах термоокисления и карбонизации, что обеспечивается системой передвижения непрерывных нитей с регулируемым натяжением при вытяжке, начиная от их разматывания, прохождения через зоны низко- и высокотемпературной обработки и заканчивая намоткой готовой продукции на бобины. Следует отметить, что в этой технологии при переработке ПАН-прекурсора в УВ производители используют свои «Know how», которые подтверждаются практикой получения УВ. Поэтому детали технологических особенностей процессов получения УВ повышают стоимость оборудования.

Одной из главных особенностей получения качественного УВ является необходимость использования таких ПАН-прекурсоров, которые бы гарантированно обладали достаточно высоким уровнем физико-механических свойств. Поэтому ведущие компании-изготовители УВ стараются обеспечить полный производственный цикл: изготовление ПАН-прекурсора и выпуск УВ.

Другой особенностью изготовления УВ является повышенная экологическая опасность такого производства, вызываемая, в первую очередь, присутствием цианидов, образующихся при окислении и карбо-

низации ПАН-прекурсора. Поэтому такие технологические линии для достижения безопасных условий их эксплуатации требуют обязательного применения оборудования для нейтрализации газообразных выбросов и стоков.

Остановимся на возможности организации производства в Украине ПАН-прекурсора для УВ. Несмотря на отсутствие в прежние годы опыта производства этой продукции, предприятия химического комплекса Украины располагают достаточным потенциалом для выпуска ПАН-волокон. Исходными составляющими для получения ПАН-волокон являются акрилонитрил (94%), метакрилат (4,7%) и итаконовая кислота (1,3%). Кроме того, для ПАН-прекурсоров необходимо использовать прядильные растворы, которыми являются роданид натрия, диметилформамид или диметилсульфоксид. Все эти компоненты ПАН-прекурсора и растворители могут производиться в Украине из исходных продуктов: пропилена, аммиака, метилового спирта и др. На наш взгляд, можно рассматривать вопрос об освоении выпуска ПАН-прекурсоров для УВ на ПАТ «Черниговское Химволокно», г. Чернигов, которое имеет большой опыт производства химических волокон.

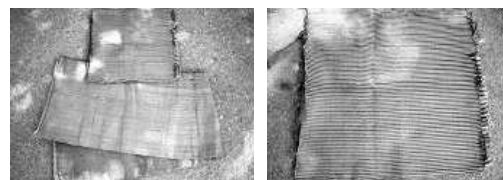
Учитывая острую потребность создания в Украине производства УВ и ПАН-прекурсора для них, предлагается создать технологические линии по производству УВ и ПАН-волокон на свободных

площадях промышленных предприятий Украины в два этапа. На первом этапе предлагается организовать пилотные линии по производству ПАН-прекурсора и УВ. На этих линиях можно будет освоить соответствующие технологии, обучить производственный персонал и осуществлять выпуск продукции (опытных партий) и готовиться к промышленному производству.

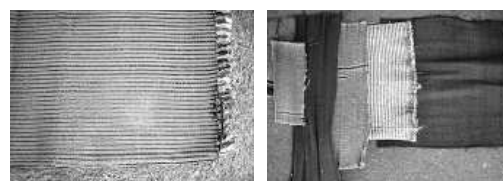
На втором этапе подготовки производства ПАН-прекурсора и УВ предлагается организовать промышленные линии. Продукция УВ, выпускаемых как на пилотных линиях, так и в промышленном масштабе, при получении волокна с характеристиками на уровне свойств волокон Т700 (Т800) может быть использована в авиационной и ракетно-космической отраслях Украины. Кроме того, её можно будет рекомендовать для новых применений с использованием опыта научно-технологических разработок НАН Украины. В частности, в Институте проблем материаловедения НАН Украины разрабатывается технология текстильной переработки высокопрочных УВ в комбинированные ткане-вязанные полотна, в структуре которых наряду с высокомодульными УВ, располагаемыми в основе и утке полотна, низко модульные углеродные нити (из ГЦ) либо стеклянные, базальтовые или органические нити применяют для связывания высокомодульных волокон трикотажными переплетениями (рис. 2).



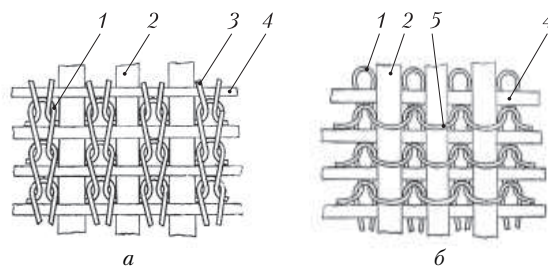
Машина МАР



Образцы комбинированных полотен УВ – стекло

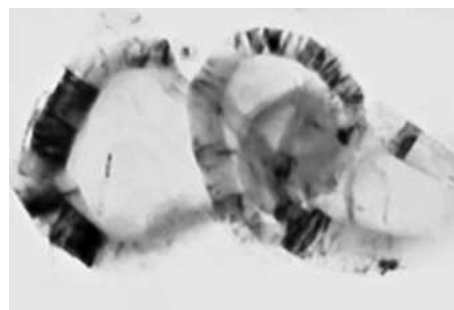


Образцы комбинированных полотен УВ – кевлар

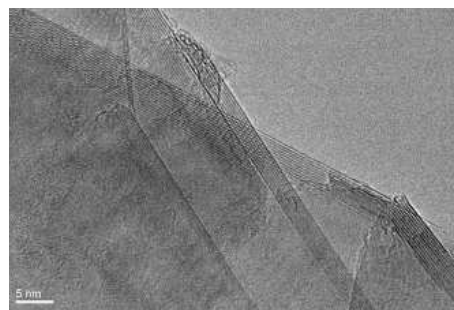


**Рис. 2.** Изготовление комбинированного трикотажа на кругло-вязальных машинах МАР. Материал переплетающих нитей: углерод низко модульный, кевлар, стекло, базальт, полиамид. Структура ткане-вязанного полотна:

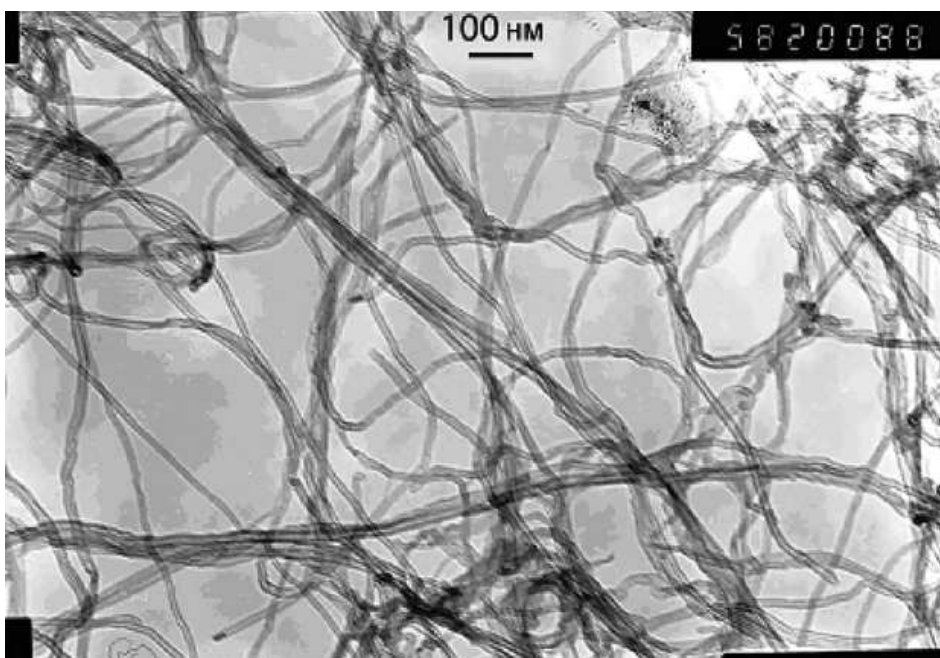
*a* – лицевая сторона; *b* – изнаночная сторона; 1, 3, 5 – петельное переплетение нитей основы и утка; 2 – нити основы (УВ); 4 – нить утка (УВ)



Онионы



Нанографиты



Углеродные нанотрубки

Рис. 3. Электронные изображения углеродных наночастиц

Второй подход к получению современных ПКМ (углепластиков) состоит в модифицировании эпоксидного связующего углеродными наноструктурными частицами. Нами освоена лабораторная технология получения частиц онионоподобной или пластинчатой формы (рис. 3, табл. 4) из отходов сырья растительного происхождения, в частности, из сосновой стружки. Задачей дальнейших исследований новых

углепластиков является повышение адгезионных связей на границе волокно-матрица и, как следствие, увеличение модуля упругости и прочности композитов. При правильной методике введения углеродных наноструктурных добавок (в определённом количестве) в эпоксидное связующее, можно существенно улучшить свойства композитов. Показанные в таблице 5 данные свидетельствуют о возможности



Таблица 4

## Некоторые свойства углеродных наночастиц

Форма частиц	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Размеры частиц, нм	Удельное электрическое сопротивление, Ом·см
Онионы «Углерод наноструктурный онионоподобный» ТУ У 24.1-05416932-004-2009	50–80	Наружный диаметр: 100–300 Толщина: 10–20	10 <sup>-3</sup>
Нанографиты	50–90	Размеры в плоскости: 500–1000 Толщина: 3–10	10 <sup>-3</sup>
«Углеродные нанотрубки» ТУ 26.8-30969031-01402007	20–40	Внешний диаметр: 20–40	5·10 <sup>-2</sup>

Таблица 5

## Свойства образцов углекомполитов со связующим, модифицированным углеродными наноструктурными частицами: углеродными наночастицами онионоподобной формы (УНО), углеродными нанотрубками (УНТ) и частицами нанографита (НГ)

№ образца	Состав композита			Свойства		
	Армировка из углеткани, мас. %	Связующее	Наноструктурные модификаторы	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Модуль упругости, ГПа	Прочность на изгиб, МПа
1	УТ-900, 65	ЭД-20	–	1,39	86	360
2	УТ-900, 67	ЭД-20	–	1,40	87	280
3	УТ-900, 67	ЭД-20	УНО, 1,5 %	1,39	88	290
4	УТ-900, 66	ЭД-20	УНО, 4 %	1,42	102	440
5	УТ-900, 64	ЭД-20	УНТ, 1,2 %	1,42	105	423
6	УТ-900, 65	ЭД-20	УНТ, 3,1 %	1,37	108	419
7	УТ-900, 67	ЭД-20	НГ, 4,5 %	1,39	112	415

*Примечание.* Размеры образцов: для определения модуля упругости 12×150×2,0±2,5 мм; для определения прочности на изгиб 35×12×2,0±2,5 мм.

улучшения механических характеристик углепластиков за счёт более полного использования прочности УВ при их дополнительном нагружении. Это даст возможность рассмотреть вопрос о возможности использования в композитах среднепрочных волокон типа Т300 вместо высокопрочных, высокомодульных УВ, что приведёт к существенной экономии затрат на освоение производства УВ типа Т700 (Т800). Исследование влияния структурных факторов на повышение модуля упругости конструкционных углепластиков, модифицированных наноструктурными наполнителями, входит в программу фундаментальных исследований НАН Украины на ближайшее время.

В результате экспертной проработки перспективы организации в Украине производства УВ и ПАН-прекурсора для них можно сделать заключение, что возможность решения этой важной задачи с учётом экспорта продукции (УВ и ПАН-прекурсоров) в РФ, Республику Беларусь и третьи страны весьма реальна.

## Выводы

1. На основании анализа тенденций мирового развития производства углеродных волокон целесообразно создать такое производство в Украине для обеспечения потребностей внутреннего рынка и реализации экспортных поставок.

2. Местом расположения технологических линий по производству УВ и ПАН-прекурсоров для них, как вариант, могут быть использованы производственные площади украинских предприятий: Казённого завода порошковой металлургии, г. Бровары, Киевской обл., ОАО «Углекомполит», г. Запорожье и ПАТ «Черниговское Химволокно», г. Чернигов и др.

3. Благодаря развитию в Украине работ по нанотехнологиям и материаловедению текстильных материалов существует возможность создания современных полимерных композиционных материалов — углепластиков с улучшенным комплексом физико-механических характеристик.