

УДК 662.749.39

ПЕРЕДУМОВИ ВИКОРИСТАННЯ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПІКУ ЯК ПОЛІМЕРНОГО МАТЕРІАЛУ

Каулін В.Ю., Крутько І.Г.
(ДонНТУ, Донецьк, Україна)

Розглянуто теоретичну можливість використання кам'яновугільного піку як полімерного матеріалу. Зроблено висновки, що для кам'яновугільного піку характерні полімерні властивості, посилюючи які можна використовувати пік в якості полімерного матеріалу.

Створення полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) в останні роки стало генеральною лінією розвитку технології переробки пластмас і розглядається як основний резерв отримання нових матеріалів з покращеними властивостями.

Ще одна світова тенденція - це створення полімерних матеріалів за участі вуглецю (або вуглецевих матеріалів), зокрема використання графіту. Одним з таких вуглецевих матеріалів може бути й кам'яновугільний пік.

Кам'яновугільний пік - наймасовіший продукт переробки кам'яновугільної смоли. Це залишок, отриманий при ректифікації смоли, який являє собою продукт чорного кольору, однорідний за зовнішнім виглядом і складається в основному з висококиплячих багатокільчастих ароматичних і гетероциклічних сполук [1].

Через складність хімічного складу піку його характеризують груповим складом. Пік складається з a_1 -, a_2 -, Р- і у-фракцій. a_2 -фракція вміщує функціональні групи і за хімічним складом це асоціати структурних одиниць, кожна з яких має 6-8 ароматичних ядер, або аліфатичні групи і гетероатоми на периферії. Володіє спікливістю. Р-фракція являє собою плавку речовину чорного кольору с коричневим відтінком та блискучою поверхнею, розчинне в толуолі і нерозчинне в бензині. Р-фракція пластична та може витягуватися в нитки. Молекулярна маса 480-500. Вміщує багатокільчасті ароматичні та гетероциклічні сполуки з числом кілець від 3 до 6, які представлені конденсованою ароматикою, конденсованими гетероциклами та гетероатомами Б, N O і групами СК, КН, СО, у незначних кількостях виявлені гідроароматичні та циклопарафінові сполуки [2,3].

Якщо піку властивий полімерний характер, то полімерні властивості обумовлені передусім фізико-хімічними властивостями Р- і a_2 -фракцій.

Полімерні композиційні матеріали - багатокомпонентні матеріали, які складаються, як правило, з пластичної основи (матриці), яка армована наповнювачами, що володіють високою міцністю, жорсткістю і т.д. Такою полімерною матрицею може служити кам'яновугільний пік, на основі якого можуть бути створені нові полімерні композиційні матеріали. Це твердження можна обґрунтувати тим, що пік володіє деякими властивостями, які характерні полімерам.

Кам'яновугільний пік можна віднести до аморфних полімерів. Як і всі аморфні полімери він може існувати у трьох станах - склообразному, високоеластичному та в'язкотекучому. Для піку характерний відомий температурний інтервал пластичності. Зазвичай він визначається різницею двох умовних температурних точок: температури розм'якшення (текучості) і температури крихкості (склування) і складає 55-65°C. Чим вище полярність полімеру і міжмолекулярні сили, тим вище температура склування.

Для низькомолекулярних сполук величина T_c визначає температуру розм'якшення і теплостійкість матеріалу. Температура склування Р-фракції близька до температури розм'якшення піку, з якого вона виділена. Таким чином температура розм'якшення піку визначається кількістю Р-фракції як полімеру аморфної будови [4].

Кам'яновугільний пік є термопластичним матеріалом. При нагріванні він переходить у рідкий стан, при охолодженні - знов затвердіває. Цей процес може повторюватися багато разів, на відміну від термореактивних матеріалів.

Кам'яновугільний пік представляє собою багатокомпонентну суміш багатоядерних вуглеводнів і гетероциклів, які в результаті міжмолекулярної взаємодії (водневий зв'язок, взаємодія диполів,

дисперсна взаємодія) утворюють надмолекулярні структури з сольватними оболонками навколо них.

Хімія полімерів при всьому різноманітті морфологічних форм виділяє основні форми структурних утворень. До них належать фібрильні, сферолітні, глобулярні та інші структури.

Всі перелічені структури спостерігаються і в кам'яновугільному піці. У розчинах піку виникають окремі фібрили, які, розгалужуючись, утворюють крупні НМС. Доволі часто зустрічаються полосаті структури, не випадковість і частки з характерним мальтійським хрестом. Р-фракція відрізняється різноманіттям структур, але найбільш характерна структура у вигляді сіток, у-фракція має характерну пелюсткову структуру. Ці структури не зникають і після термообробки. При нагріванні до певної температури (біля 450°C) у піці відбуваються мезофазні перетворення. Мезофаза проявляється у вигляді сферолітів, що представляють собою рідкі кристали. При дії розчинниками на пік утворюється мозаїчна структура, що свідчить про існування стійких структурних утворень.

Кам'яновугільний пік можна розглядати як дисперсну гетерогенну систему, в якій роль автопластифікатору виконує у-фракція (20-30%), а автонаповнювача - а-фракція (30-40%). Р-фракцію (40-50%) можна порівняти з полімерною середою, в якій знаходяться перелічені фракції.

Однією зі специфічних особливостей полімерів є їх здатність до різкої зміни властивостей при додаванні незначних добавок низькомолекулярних речовин. Як показали проведені нами дослідження, різні хімічні добавки суттєво впливають на груповий склад кам'яновугільного піку.

Наприклад, при додаванні невеликих кількостей полівінілхлориду (ПВХ) та антраценової фракції до піку істотно змінюється його груповий склад після термообробки. При додаванні до піку антраценової фракції від 5% до 10% відбувається зростання вмісту Р-фракцію від 1% до 4,1%. Додавання ПВХ від 1% до 10% до суміші піку з 10% антраценової фракції призводить до ще більшого накопичення Р-фракції від 4,1% до 10,7%.

Додавання хімічних добавок впливає і на теплостійкість кам'яновугільного піку. Додавання антраценової фракції в кількості від 5% до 10% зменшує температуру розм'якшення піку за Віком після термообробки з 72°C до 39°C. При додаванні до суміші піку і 10% антраценової фракції ПВХ в кількості від 1% до 10% температура розм'якшення збільшується до 51°C. Все це свідчить про зміну структури кам'яновугільного піку при введенні незначних кількостей хімічних реагентів.

Таким чином, можна зробити наступні висновки. Кам'яновугільний пік володіє цілим набором властивостей, характерних для полімерів. Не дивлячись на те, що пік - не класичний полімер, для нього характерні всі три стани аморфних полімерів, він здатен до утворення великого різноманіття надмолекулярних структур, активно змінює склад і властивості при додаванні хімічних добавок. Особливу роль при цьому відіграє Р-фракція. Саме вона надає піку полімерні властивості.

Однак, для того, щоб використовувати кам'яновугільний пік в якості полімерної матриці для створення композиційних полімерних матеріалів, його полімерні властивості слід посилювати. Враховуючи таку властивість, як активна взаємодія з різними хімічними добавками, пік можна піддавати модифікації з метою направленої зміни його властивостей.

Список літератури:

1. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. М.: Металлургия, 1981. - 208с.
2. Литвиненко М.С. Химические продукты коксования для полимерных материалов. - Харьков: Черная и цветная металлургия, 1962. - 428 с.
3. Пітюлін І.Н. Науково-технічні основи створення кам'яновугільних вуглецевих матеріалів для великогабаритних електродів: Монографія. Харків. 2004. - 480с.
4. Марнич Л.И. и др. Исследование состава и структуры каменноугольного пека методом газовой хроматографии// Кокс и химия. 1986.№ 10, с.33-35.
5. Технологія полимерних матеріалів: учеб. Пособие / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов и др.; под общ. ред. В.К. Крыжановского. - СПб: Профессия, 2008. - 544с.