

3. Бутузова Л.Ф. Статистические характеристики состава и свойств низкотемпературных углей Донбасса разных генетических типов / Л.Ф. Бутузова, О.Н. Турчанина, Е.И. Збыковский, Г.Н. Бутузов // Углекимический журнал. — 2003. — № 3–4. — С. 7–12.
4. Справочник по качеству каменных углей и антрацитов Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов. — М.: Недра, 1972. — 168 с.
5. Bechtel, W. Puttmann. Palaeoecanography of the early Zschstein Sea during Kupferschiefer deposition in the Lower Rhine Basin (Germany): A reappraisal from stable isotope and organic geochemical investigations, Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol. 136 (1997) 331–358.
6. Baker, E. W., in Organic Geochemistry—Methods and Results (edit by Eglinton, G., and Murphy, M. J. T.), 464–497 (Springer, Berlin and Heidelberg, 1969).
7. Waples D.W., Machihara T. Application of sterane and triterpan biomarkers in petroleum exploration // Bulletin of Canadian Petroleum Geology. — 1990. — Vol. 38, N 3. — P. 357–380.
8. Organic geochemistry of Cretaceous lamza and Chikila coals upper Benue trough, Nigeria / A. Jauro, N.G. Obaje, M.O. Agho, M.B. Abubaker, A. Tukur // Fuel. — 2007. — Vol. 86, № 4. — P. 520–532.

© Бутузова Л.Ф., Bechtel A., Шакур Ш.М., Бутузов Г.Н., Кипря А.В., 2011

Надійшла до редколегії 24.02.2011

УДК 661.8

І.Г. Крутько, В.Ю.Каулін, К.О.Сацюк (ДонНТУ)

РЕОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ПЕКІВ

Досліджено процес модифікації кам'яновугільного пеку активними добавками. Використовуючи методи реології, досліджено процеси структуроутворення кам'яновугільного пеку під дією різних добавок. Модифікація кам'яновугільного пеку активними добавками дає можливість направлено впливати на його структуру та властивості, що відкриває перспективи використання його хімічного потенціалу при створенні нових композиційних матеріалів.

Ключові слова: кам'яновугільний пек, модифікатор, реологія, в'язкість, швидкість здвигу, крива течії, структура, пекополімер.

Кам'яновугільний пек є продуктом високотемпературного піролізу вугілля — не поновлювального природного ресурсу. У зв'язку з чим кваліфіковане використання кам'яновугільного пеку представляє собою актуальну проблему.

Одним з перспективних напрямків використання хімічного потенціалу кам'яновугільного пеку може бути створення нових кам'яновугільних пекополімерних матеріалів.

Кам'яновугільний пек представляє собою складну гетерогенну систему висококонденсованих ароматичних сполук та гетероциклів, які в результаті міжмолекулярної взаємодії утворюють надмолекулярні структури.

Не дивлячись на велику схожість з полімерами, кам'яновугільний пек не можна вважати класичною високомолекулярною сполукою [1]. Для покращення полімерних властивостей кам'яновугільного пеку його необхідно модифікувати, тобто змінювати хімічний склад та внутрішню структуру.

Кам'яновугільний пек за своєю природою реакційноздатний матеріал, який містить різні функціональні групи. Система кам'яновугільного пеку знаходиться в нерівноважному стані і на будь-яку фізичну чи хімічну дію відповідає незворотними змінами у співвідношенні мономерних, олігомерних та висококонденсованих складників, а також зв'язків між ними.

За хімічним складом пек — складна система, яка складається з конденсованих ароматичних сполук та гетероциклів. Кисень, азот та сірка входять як до складу гетероциклів, так і до функціональних груп. Частина гетероатомів присутня в пеку у складі полярних гетероциклічних сполук і активних функціональних груп. Кисневмісні функціональні групи в пеку представлені кислотними (фенольні OH^-), карбонільними (CO), ефірними ($-\text{O}-\text{O}-$) групами. Азот присутній у пеку у вигляді аміногрупи в циклі піридинових та хінолінових основ, а також алкілованої ароматики; сірка — у вигляді тіоефірної ($-\text{S}-\text{S}-$) та тіофенової ($\text{S}-\text{H}$) груп. Водень представлений у вигляді ароматичного, аліфатичного та зв'язаного з гетероатомами.

Кам'яновугільний пек з точки зору хімічних зв'язків — це система олігомерів з поліспряженими зв'язками, властивості якої визначають міжмолекулярні взаємодії (водневий зв'язок, взаємодія диполів, дисперсна взаємодія) [2].

Рентгеноструктурний аналіз кам'яновугільних пеків показав [3] вміст у них сполук, в основі структури яких знаходяться площини з конденсованих ароматичних кілець, поєднаних у «пакети». Міжплощинна відстань $3,58 \cdot 10^{-10}$ м, і товщина пакету цих площин $21 \cdot 10^{-10}$ м. Для середньотемпературного кам'яновугільного пеку відзначено більш високий вміст сполук з боковими групами атомів у порівнянні з високотемпературним.

Лабораторні дослідження проводили із середньотемпературним кам'яновугільним пеком з температурою розм'якшення 88°C за методом кільця та стрижню. Вміст α -фракції — 35%, β -фракції — 33%, γ -фракції — 32%.

Виходячи з особливостей складу та структури кам'яновугільного пеку були обрані активні добавки для його модифікації: полімерні модифікатори ПМ-ВГ та ПМ-ЕВ, ефіри поліненасичених жирних кислот М-ОЕП, малеїновий ангідрид М-МА та антраценова фракція М-АФ.

Модифікатор ПМ-ВГ — порошок з розміром часток 100–200 мкм, аморфний полярний полімер з високою міжмолекулярною взаємодією, містить галогенні функціональні групи. При нагріванні до $150\text{--}170^\circ\text{C}$ при переході до в'язкотекучого стану ПМ-ВГ починає розкладатися з виділенням хлороводню та утворенням спряжених подвійних зв'язків [4].

Модифікатор ПМ-ЕВ — малеїнізований полімер ряду поліолефінів з розгалуженою структурою та привитими функціональними групами малеїнового ангідриду.

Модифікатор М-ОЕП — представляє собою ефіри поліненасичених жирних кислот — ліолевої, олеїнової, стеаринової та пальмітинової — з трьохатомними спиртами. Наявність спряжених подвійних зв'язків визначає високу реакційну здатність модифікатору М-ОЕП.

Антраценова фракція (М-АФ) — продукт дистиляції кам'яновугільної смоли, густина при 20°C — 1100 кг/м^3 , відгін 300°C — 25%, містить велику кількість метильованих гомологів антрацену, фенатрену та ін.

Малеїновий ангідрид (М-МА) — надзвичайно реакційноздатна речовина внаслідок наявності подвійного зв'язку та особливостей будови молекули.

Вплив активних добавок досліджували в лабораторному реакторі при температурі 170°C, перемішуючи пек на протязі 2-х годин з певною кількістю добавки.

Таблиця 1. Лабораторні дослідження системи пек-модифікатор

№	Температура, °C	Модифікатор 1, %	Модифікатор 2, %
1	-	-	-
2	170	-	-
3	170	ПМ-ВГ, 3	-
4	170	ПМ-ВГ, 3	ПМ-ЕВ, 5
5	170	ПМ-ВГ, 3	М-АФ, 5
6	170	ПМ-ВГ, 3	М-ОЕП, 5
7	170	ПМ-ВГ, 3	М-МА, 3

Для оцінки зміни структури отриманих в результаті експериментальних досліджень сумішей використовували методи реології. Реологічні методи досліджень є одними з найефективніших методів для отримання інформації про структуру матеріалу. Тому їх використання дозволяє судити про зміну структури у складних дисперсних системах, в таких, як, зокрема, кам'яновугільний пек.

Реологічні характеристики досліджували на ротаційному віскозиметрі конус-плита RHEOTEST-2.1, зокрема досліджували в'язкість отриманих модифікованих пеків.

Кам'яновугільний пек відносять до концентрованих дисперсних систем. Висока концентрація дисперсної фази приводить до взаємодії її часток. У колоїдній хімії поняття структура та структуроутворення прийнято пов'язувати з коагуляцією. У процесі коагуляції відбувається утворення просторової структурної сітки з часток дисперсної фази, що різко збільшує міцність системи.

З'явлення та характер утворюваних структур визначають за структурно-механічними властивостями, до яких відносяться в'язкість, пластичність, пружність, міцність.

В'язкість є однією з фундаментальних фізико-хімічних властивостей будь-якої дисперсної системи. Величина в'язкості залежить від хімічного складу та від молекулярно-кінетичних характеристик системи. Взаємодія молекул призводить до утворення надмолекулярних структур, кількість та розмір яких чинить вплив на в'язкість. Таким чином, в'язкість опосередковано характеризує міжмолекулярну взаємодію в пеку, як і у випадку будь-якої іншої конденсованої системи.

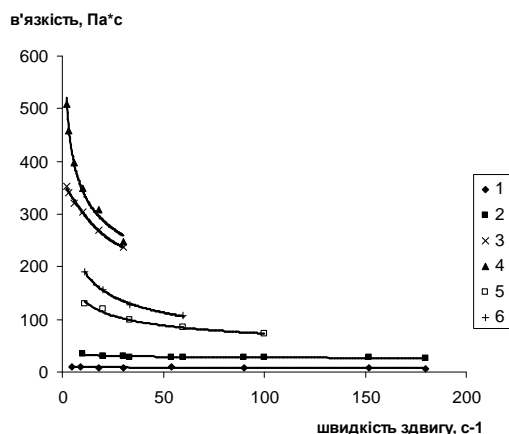


Рис. 1. Залежність в'язкості від швидкості здвигу, $T=135^{\circ}\text{C}$

Найбільш повне уявлення про зміну структури пеку дає вивчення ефекту аномалії в'язкості, тобто зменшення в'язкості із зростанням швидкості здвигу. Дослідження підтвердили, що кам'яновугільний пек відноситься до неньютонівських рідин, ступінь аномальності якого збільшується при зменшенні температури визначення. При температурі 135°C та вище кам'яновугільний пек показує ньютонівську течію (рис. 1, зразок №1), тобто представляє собою повністю зруйновану структуру. В'язкість термообробленого пеку без хімічних

добавок (рис. 1, зразок №2) приблизно в 3 рази більше в'язкості кам'яновугільного пеку, однак у цих умовах його течія також відповідає повністю зруйнованій структурі.

Характер зміни ефективної в'язкості модифікованих пеків у залежності від швидкості здвигу (рис. 1, 2) показує інтенсифікацію процесів структурування під дією активних добавок. Причому міцність структури модифікованих пеків, що

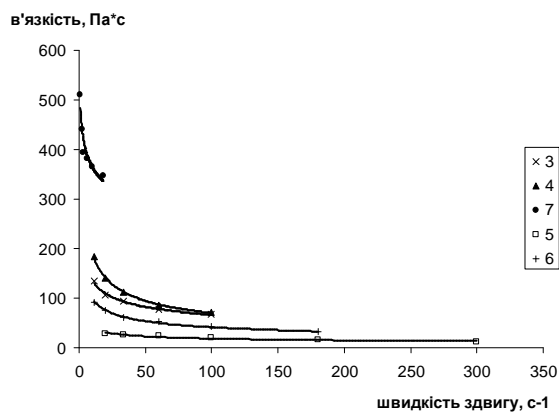


Рис. 2. Залежність в'язкості від швидкості здвигу, $T=145^{\circ}\text{C}$

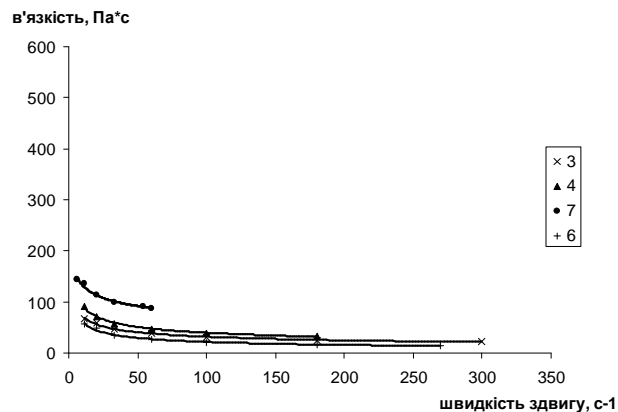


Рис. 3. Залежність в'язкості від швидкості здвигу, $T=155^{\circ}\text{C}$

визначається міцністю міжмолекулярних зв'язків, залежить від виду модифікатору.

Введення до кам'яновугільного пеку модифікатору ПМ-ВГ (зразок №3) приводить до посилення міжмолекулярної взаємодії, що виражається у зростанні в'язкості і аномалії в'язкості (рис. 1, 2) в порівнянні з пеком та термообробленим пеком. Посилює ефект структурування пеку комбінування ПМ-ВГ з полімером ПМ-ЕВ (зразок №4) або малеїновим ангідридом (зразок №7) (рис. 1, 2).

Найбільш жорстка структура утворюється у пеку при взаємодії кам'яновугільного пеку з полімером ПМ-ВГ та малеїновим ангідридом. Для даної композиції відзначено найбільшу в'язкість та аномалію в'язкості.

Добавка до суміші пеку з полімером ПМ-ВГ модифікаторів М-ОЕП (зразок №6) та антраценової фракції (зразок №5) навпаки послаблює сили міжмолекулярної взаємодії. Причому в найбільшому ступені цей вплив чинить антраценова фракція (зразок №5) (рис. 1, 2). Модифікатори М-ОЕП та М-АФ справляють пластифікуючу дію на пекополімер, отриманий з добавкою ПМ-ВГ. Ці добавки як би «розріджують» коагуляційну структуру, зменшуючи сили зціплення часток та збільшуючи рухливість дисперсної системи. Однак М-ОЕП проявляє властивість високомолекулярного пластифікатору, для якого характерно окрім пластифікуючої дії і участь у процесах структуроутворення, завдяки наявності активних ненасичених зв'язків. Це підтверджується тим, що при 145°C пек, модифікований ПМ-ВГ та антраценовою фракцією представляє собою практично повністю зруйновану структуру (течія наближена до ньютонівської). Пек, модифікований ПМ-ВГ та М-ОЕП (зразок №6), проявляє аномалію в'язкості не тільки при 145°C , але й при 155°C та має вищу в'язкість у порівнянні з композицією пек-(ПМ-ВГ)-(М-АФ) (рис. 1, 2).

Особливість реологічної поведінки модифікованих пеків обумовлена тим, що активні добавки ПМ-ВГ, ПМ-ЕВ, М-ОЕП та М-МА суттєво змінюють структуру пеку. По суті це вже не пек, а пекополімер, який володіє аномалією в'язкості та більш високою в'язкістю навіть при 155°C (рис. 1, 2). Величина в'язкості визначається співвідношенням енергії взаємодії та теплового руху. У цих

умовах енергія міжмолекулярної взаємодії перевищує енергію теплового руху, через те що навіть прикладення механічного поля ($\gamma=300 \text{ с}^{-1}$) при 155°C не викликає повного руйнування структури модифікованих пеків.

Структура отриманих пекополімерів відповідає коагуляційній структурі. Для них характерні хімічні зв'язки всередині часток і на порядок менші сили

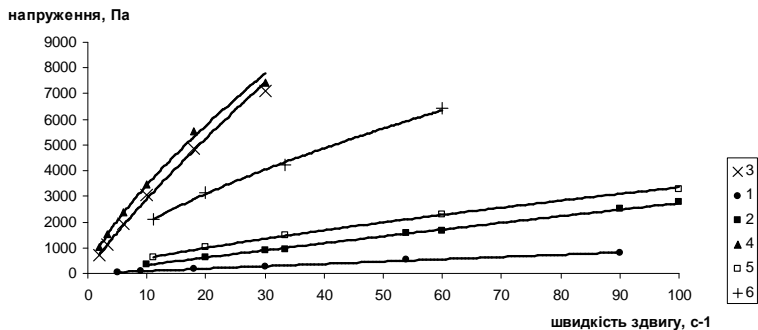


Рис. 4. Залежність напруження від швидкості здвигу при $T=135^\circ\text{C}$

міжмолекулярної взаємодії. Наявність таких функціональних груп, як $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ обумовлює виникнення міцніших водневих зв'язків. Окрім того, не виключена хімічна взаємодія компонентів кам'яновугільного пеку з активними функціональними групами добавок з утворенням макромолекул. З підвищенням температури збільшується кінетична енергія макромолекул та надмолекулярних структур, і при досягненні енергії притягнення відбувається розрив ван-дер-ваальсових зв'язків. В результаті цього з'являється здатність макромолекул та надмолекулярних структур до відносного переміщення. Пекополімери з коагуляційною структурою течуть з підвищенням температури, проявляючи високу еластичність.

Для більш повної характеристики структурних змін модифікованих пеків побудували криві течії — залежність напруження від швидкості деформації $P=f(\gamma)$ (рис. 4–6).

З рис. 4 видно, що при 135°C криві течії для вихідного пеку (зразок №1) та пеку, термообробленого без добавок (зразок № 2) відповідають прямим лініям, які екстраполюються в нуль. Це означає, що за даних умов ці зразки характеризуються ньютонівською течією, яка може реалізуватися тільки при практичній відсутності структури.

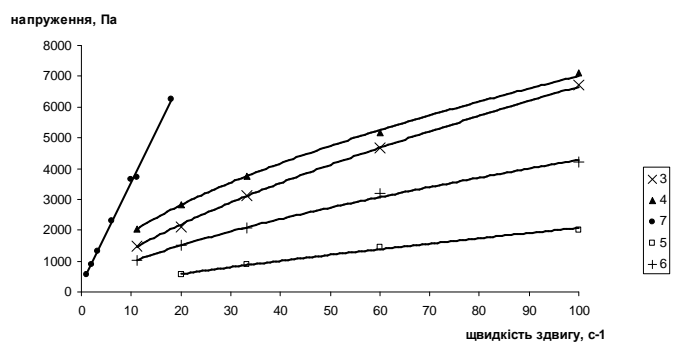


Рис. 5. Залежність напруження від швидкості здвигу при $T=145^\circ\text{C}$

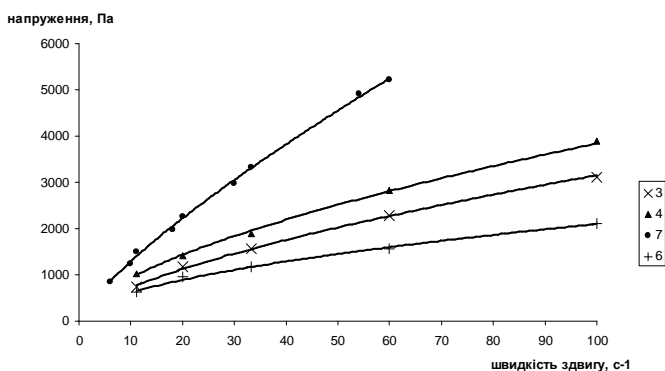


Рис. 6. Залежність напруження від швидкості здвигу при $T=155^\circ\text{C}$

Аналіз кривих течії модифікованих пеків (рис. 4) показав, що при накладенні температурного та механічного полів модифіковані пеки можуть знаходитися в різних структурно-реологічних станах. При малих напруженнях здвигу модифіковані пеки ведуть себе як неньютонівські структуровані рідини. Криві течії на цій ділянці аналогічні кривій псевдопластичної течії. Відмінність полягає

в тому, що в даному випадку в'язкість зменшується внаслідок руйнування коагуляційної структури, яке відбувається в часі (тиксотропія). При псевдопластичній течії в'язкість зменшується в результаті миттєвої орієнтації анізотропних часток. Крива псевдопластичної течії не має ділянки, що відповідає гранично зруйнованій структурі.

При збільшенні напруження структура руйнується (в'язкість зменшується) та відновитися не встигає. Зменшення в'язкості відображається опусканням кривої течії і зменшенням кута нахилу, що відповідає пластичній в'язкості в рівнянні Бінгама — математичній моделі в'язкопластичного тіла:

$$P = P_T + \eta \cdot \dot{\gamma},$$

де η — пластична в'язкість.

Екстраполяція цієї точки кривої до осі напружень дозволяє отримати значення граничного напруження здвигу P_T (межі текучості в рівнянні Бінгама), що характеризує зусилля, необхідне для руйнування структури, тобто міцність структури.

Розрахунок меж текучості при $t = 135^\circ\text{C}$ модифікованих пеків показав, що найменшою міцністю структури володіє пек з додаванням антраценової фракції та ПМ-ВГ — межа текучості $P_T = 750$ Па, а найбільшу міцність структури має пек, модифікований сумішшю ПМ-ВГ та ПМ-ЕВ — $P_T = 2900$ Па. Міцність структури пеків, модифікованих ПМ-ВГ ($P_T = 1500$ Па) та сумішшю ПМ-ВГ з М-ОЕП ($P_T = 1550$ Па), займає проміжне значення. Межа текучості їх у 2 рази більше P_T пеків з добавкою суміші ПМ-ВГ та антраценової фракції, і в 2 рази менше P_T пеків з добавкою суміші ПМ-ВГ та ПМ-ЕВ. Введення активної добавки М-ОЕП до суміші пеків з ПМ-ВГ практично не впливає на міцність структури модифікованого пеків, однак знижує в'язкість матеріалу, тобто здійснює пластифікуючий ефект.

Тенденції в поведінці модифікованих пеків зберігаються і при підвищенні температури до 155°C (рис. 5–6). Однак при підвищенні температури межа текучості пеків зменшується в 1,5–2 рази. Не дивлячись на це структура модифікованих пеків зберігає міцність і повне руйнування її не спостерігається.

Крива течії (рис. 5) для пеків, модифікованих сумішшю ПМ-ВГ та М-МА (зразок №7) має вигляд прямої при $t = 145^\circ\text{C}$ та швидкості здвигу до 20 c^{-1} . Щоб пояснити поведінку цієї системи, використаємо кінетичні уявлення про структуру, яку можна розглядати як структурну сітку з рухливих часток, що піддані броунівському руху [4]. Для виходу часток зі структурного каркасу їм необхідно подолати енергетичний бар'єр. Зі збільшенням напруження здвигу вірогідність руйнування структури зростає. Іншим важливим реологічним параметром є час релаксації, який характеризує швидкість відновлення структури. За малого часу релаксації структура встигає відновитися в процесі течії навіть при великих напруженнях здвигу.

Прямий характер кривої течії (зразок №7) (рис. 5) при малих напруженнях відповідає такому стану системи, коли структурні елементи при течії руйнуються, але час їх відновлення менше часу їх руйнації. У цьому випадку течія фактично відбувається за незруйнованої структури рідкоподібного тіла. Течію, при якій структура встигає зворотно відновитися, прийнято називати повзучістю [5]. Звертаючись до рис. 2, де показана залежність в'язкості від швидкості здвигу для цього зразка, бачимо, що ньютонівською течією це бути не може, адже зі збільшенням швидкості здвигу в'язкість різко падає. Таким чином, швидкості здвигу до 20 c^{-1} і температури до 145°C недостатньо для руйнації структури експ.7, що вказує на її велику міцність.

Вивчення закономірностей реологічної поведінки кам'яновугільного пеку і модифікованих пеків в інтервалі температур 125–155°C показало безперервність зміни їх реологічних властивостей. При підвищенні температури до 135°C для кам'яновугільного пеку та термообробленого пеку спостерігається перехід від пружно-крихких тіл до твердоподібних пластичних і далі до структурованих і ньютонівських рідин, тобто до повністю зруйнованих структур. Інтенсифікація теплового руху в системі модифікованих пеків з підвищенням температури при накладенні механічного поля призводить у підсумку до розвитку в'язкопластичних властивостей, повного руйнування систем не спостерігається. Цей факт підтверджує активний вплив модифікаторів, що вводяться, на процеси структуроутворення та появленню більш міцних міжмолекулярних зв'язків у системі пек-модифікатор.

Залежність в'язкості кам'яновугільних пеків від температури підпорядковується рівнянню Арреніуса [3, 6]:

$$\eta = A \cdot e^{E/RT}$$

Між логарифмом в'язкості і величиною, зворотній температурі, $1/T$ в певному температурному інтервалі спостерігається лінійна залежність. Однак в інтервалі 125–155°C для досліджуваних зразків виявилися точки перегину. Наявність перегинів на лініях залежності $\lg \eta = f(1/T)$ можна пояснити зміною умовної енергії активації в'язкої течії складної системи пеків, яка складається з макромолекул і надмолекулярних структур.

В інтервалі температур 125–155°C встановлено вплив температури на умовну енергію активації в'язкої течії. При збільшенні температури вона знижується, що можна пояснити послідовною участю в процесі новоутворених структурних складників пеку, тобто, вірогідно, відбуваються структурні зміни, пов'язані з ослабленням міжмолекулярних зв'язків та розривом місткових зв'язків надмолекулярних структур.

Кореляційну залежність впливу напруження здвигу в інтервалі швидкостей здвигу до 100 с^{-1} в температурному інтервалі 125–155°C на умовну енергію активації в'язкої течії не виявлено.

Енергія активації в'язкої течії представляє собою енергію, необхідну для переміщення молекулярних комплексів з одного положення в інше. Вона пов'язана з подоланням енергетичного бар'єру в процесі в'язкої течії.

Реологічні дослідження поведінки модифікованих пеків показали, що із введенням активних добавок до кам'яновугільного пеку умовна енергія активації в'язкої течії в інтервалі температур 125–155°C зменшується. Так, в інтервалі 135–145°C для кам'яновугільного пеку $E_a = 177 \text{ кДж/моль}$, для термообробленого пеку 176 кДж/моль . Найнижчу $E_a = 78 \text{ кДж/моль}$ виявляє композиція пеку з модифікаторами ПМ-ВГ та М-АФ, найвищу $E_a = 153 \text{ кДж/моль}$ — пек, модифікований ПМ-ВГ та М-МА. Пек, модифікований ПМ-ВГ, має $E_a = 123 \text{ кДж/моль}$. Пеки, модифіковані сумішшю активних добавок ПМ-ВГ та ПМ-ЕВ, а також сумішшю ПМ-ВГ та М-ОЕП, показали практично однакову E_a , відповідно 100 і 102 кДж/моль.

Течія пеків пов'язана з переміщенням та орієнтацією макромолекул і надмолекулярних структур переважно в одному напрямку (у напрямку дії сили). Великі складні структурні одиниці такого матеріалу, як пек, не в змозі здійснити миттєвий перехід з одного стану в інший. Течія в такій системі проходить за рахунок послідовних переміщень окремих сегментів, а затим всієї структурної одиниці. Можна припустити, що при течії відбувається розправлення макромолекул і надмолекулярних структур, тобто буде проявлятися високо

еластична деформація. Якщо збільшується гнучкість макромолекулярних ланцюгів, то знижується потенціальний бар'єр, необхідний для їх переміщення.

Отримані значення E_a для кам'яновугільного пеку, термообробленого пеку та модифікованих пеків дають підстави вважати, що умовна енергія активації в'язкої течії визначається не тільки величиною сил міжмолекулярної взаємодії, але й будовою макромолекулярних та надмолекулярних структур. Чим менш правильна та менш впорядкована будова структурних одиниць, тим важче відбувається їх переміщення відносно один одного, як у випадку не модифікованих пеків, для яких характерна найвища $E_a = 176\text{--}177$ кДж/моль.

Введення до кам'яновугільного пеку полімерного модифікатору ПМ-ВГ, полярні групи якого вступають до взаємодії з полярними активними функціональними групами пеку, призводить до впорядкування знов утворюваних надмолекулярних структур, підтвердженням чого є зниження $E_a = 123$ кДж/моль у порівнянні з пеком 177 кДж/моль.

Подальше зниження E_a до $100\text{--}102$ кДж/моль спостерігається, якщо пек модифікований сумішшю полімерних добавок ПМ-ВГ та ПМ-ЕВ чи сумішшю полімеру ПМ-ВГ та М-ОЕП. Скоріш за все це відбувається в результаті подальшого впорядкування утворюваних структурних одиниць та збільшення гнучкості макромолекулярних ланцюгів. Таким чином, вказані добавки здійснюють пластифікуючий ефект без зниження міцності структури. Отже розширюється температурний інтервал високоеластичного стану модифікованих пеків. Розширення області високоеластичного стану покращує технологічні властивості пекополімерів, що дуже важливо при їх подальшій переробці.

Антраценова фракція М-АФ значно знижує $E_a = 78$ кДж/моль при її добавленні в композицію пек-ПМ-ВГ (проти 123 кДж/моль). Заповнюючи міжмолекулярний простір, антраценова фракція зменшує міжмолекулярну взаємодію, проявляє пластифікуючу дію, результатом чого є зниження міцності структури та зниження енергії активації в'язкої течії.

Добавка малеїнового ангідриду разом з полімером ПМ-ВГ до кам'яновугільного пеку підвищує умовну енергію активації в'язкої течії модифікованого пеку з 123 кДж/моль до 153 кДж/моль. Це можна пояснити посиленням міжмолекулярних зв'язків внаслідок високої реакційної здатності малеїнового ангідриду. Таким чином, утворюється більш жорсткий матеріал, як відзначено вище з високою аномалією в'язкості і в'язкістю. Не дивлячись на це, $E_a = 153$ кДж/моль модифікованого активними добавками М-МА та ПМ-ВГ пеку виявляється нижче $E_a = 177$ кДж/моль вихідного пеку.

Таким чином, аналіз експериментальних досліджень реологічних характеристик модифікованих пеків дозволяє зробити наступні висновки.

За даних умов проведення реологічних досліджень ($135\text{--}155^\circ\text{C}$) кам'яновугільний пек веде себе як ньютонівська рідина, не має аномалії в'язкості і володіє найменшою в'язкістю з усіх зразків. Енергія активації в'язкої течії вихідного пеку найвища, що пояснюється найменш впорядкованою структурою матеріалу пеку.

Пек, термічно оброблений без хімічних добавок, володіє більш високими значеннями в'язкості, ніж вихідний, але характер течії при $135\text{--}155^\circ\text{C}$ має також ньютонівський. Невелике збільшення в'язкості може пояснюватися зростанням кількості продуктів ущільнення, яке відбулося під час термічної обробки за рахунок реакцій поліконденсації. Але це не вплинуло великим чином на характер структури пеку, що підтверджується також однаковою енергією активації в'язкої течії в порівнянні з вихідним пеком.

Додавання полімеру ПМ-ВГ при термообробці кам'яновугільного пеку сприяє термохімічним перетворенням, які істотно змінюють структуру модифікованого пеку. Завдяки процесам зшивання, посилення міжмолекулярних зв'язків в'язкість отриманого матеріалу збільшується, з'являється аномалія в'язкості, міцність структури зростає. Зниження енергії активації свідчить про більш високий ступінь впорядкованості структури пекополімеру.

При додаванні до суміші пеку з полімерним модифікатором ПМ-ВГ полімеру ПМ-ЕВ ще більше інтенсифікуються процеси структуроутворення, про що свідчить збільшення в'язкості, більш висока аномалія в'язкості та майже вдвічі більша межа текучості, що вказує на більшу міцність структури такого пекополімеру. Про більшу впорядкованість структурних елементів пекополімеру свідчить і подальше зменшення енергії активації в'язкої течії.

Додавання антраценової фракції до пеку в суміші з полімером ПМ-ВГ, зменшує реологічні характеристики пеку, що пояснюється насамперед пластифікуючою дією цієї добавки. Це позначається на зменшенні міцності структури (низька межа текучості), а також на істотному зменшенні енергії активації в'язкої течії.

При додаванні модифікатору М-ОЕП до пеку в суміші з ПМ-ВГ в'язкість та аномалія в'язкості також зменшується, але не настільки сильно, як при додаванні антраценової фракції. Такий ефект може пояснюватися хімічною взаємодією компонентів пеку з ненасиченими зв'язками модифікатору. Межа текучості такого пекополімеру дуже близька до межі текучості пекополімеру без М-ОЕП, а зменшення умовної енергії активації, скоріш за все, може свідчити про пластифікуючий ефект. Таким чином, зменшення в'язкості при введенні М-ОЕП не відображається на міцності структури пекополімеру з ПМ-ВГ.

Найбільші зміни у структурі пеку відбулися при додаванні ПМ-ВГ та малеїнового ангідриду М-МА. Цей матеріал володіє найбільшою в'язкістю, аномалією в'язкості та міцністю структури. Такі структурні зміни можна пояснити високою реакційною здатністю малеїнового ангідриду, яка сприяє ефективній взаємодії компонентів пеку та модифікатору, робить структуру матеріалу більш жорсткою, за рахунок чого спостерігається підвищення енергії активації в'язкої течії в порівнянні з пекополімером без додавання М-МА.

Отже, модифікація кам'яновугільного пеку активними добавками дає широкі можливості впливу на його полімерні властивості, що надалі дозволить використовувати кам'яновугільний пек в якості полімерної матриці при створенні дисперсно-наповнених композитів.

Література

1. Крутько І.Г. Теоретичні передумови використання кам'яновугільного пеку як полімерного матеріалу [Текст] / І.Г. Крутько, В.Ю. Каулін // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2010. — № 15(163). — С. 103–107.
2. Пітюлін І.Н. Науково-технічні основи створення кам'яновугільних вуглецевих матеріалів для великогабаритних електродів / Пітюлін І.Н. — Харків, 2004. — 480 с.
3. Привалов В.Е. Каменноугольный пек / Привалов В.Е., Степаненко М.А. — М.: Металлургия, 1981. — 208 с.
4. Власов С.В. Основы технологии переработки пластмасс / Власов С.В. — М.: Мир, 2006. — 600 с.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Фролов Ю.Г. / Учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.:Химия, 1988. — 464 с.
6. Санников А.К. Реологические свойства каменноугольного пека (Обзор) / А.К. Санников // Кокс и химия. — 1990. — № 4. — С. 15–19.

© Крутько І.Г., Каулін В.Ю., 2011

Надійшла до редколегії 24.12.2010.