

количеством пор в массе полукокса и долей пор размером $< 0,1$ мм. Рассчитан общий объем пор у полукокс из углей восстановленного типа, который в сотни раз выше, чем у полукокс из углей маловосстановленного типа.

Литература

1. Карпин Г.М., Кондратов В.К., Степанов Ю.В., Косарева М.А. Поровая структура — важнейшая характеристика качества углеродных и твердых материалов (Обзор). 1. Существующие представления о поровой структуре углей и коксов // Кокс и химия, 2006. — № 1. — С. 21–26.
2. Тайц Е.М. Формирование пористой структуры кокса // Кокс и химия, 1978. — № 12. — С. 18–21.
3. Мучник Д.А., Каменкер И.Л., Перегудова А.М., Касьян И.И. Интерпретация результатов микроскопического исследования пористости кокса // Кокс и химия, 1987. — № 1. — С. 20–23.
4. Грязнов Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования. — М.:Металлургия, 1983. — 184 с.
5. Геолого-химическая карта Донецкого бассейна. Харьков-Москва: Укргостоптехиздат, 1941. — Вып. V. — 517 с.
6. Штах Э., Маковски М.-Т., Тейхмюллер М., Тейлор Г., Чандра Д., Тейхмюллер Р. Петрология углей. — М.: Мир, 1978. — 560 с.
7. Исаева Л.Н., Турчанина О.Н., Бутузова Л.Ф., Збыковский Е.И. Различия в структуре продуктов термической деструкции, полученных из углей разных генетических типов // Вопросы химии и химической технологии, 2003. — № 4. — С. 124–127.
8. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. — М.:Изд-во Моск. Гос. Ун-та, 2003. — 524 с.
9. Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г. Проблема восстановленности в структурно-химической классификации углей // Химия твердого топлива, 2007. — № 2. — С. 20–26.
10. Филоненко Ю.Я. Определение внутренней удельной поверхности кокса по данным микроскопического анализа // Химия твердого топлива, 1972. — № 1. — С. 136–138.
11. Blümel E. Kennziffern für Siebanalysen und Zahlentafeln ähnlicher Art // Glückauf., 1933. — № 69. — P. 533–537.
12. Еремин И.В., Броневец Т.М. Марочный состав углей и их рациональное использование. — М.: Недра, 1994. — 256 с.
13. Булыга О.С., Бутузова Л.Ф., Исаева Л.Н., Шевкопляс В.Н. Термохимическая деструкция спекающихся и неспекающихся углей с разным содержанием серы // Вопросы химии и химической технологии, 2005. — № 5. — С. 173–176.

© Исаева Л.Н., 2010

Поступила в редакцию 11.01.2010 г.

УДК 661.8

Крутько І.Г., Каулін В.Ю. (ДонНТУ)

ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ВИКОРИСТАННЯ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПІКУ ЯК ПОЛІМЕРНОГО МАТЕРІАЛУ

Розглянуто теоретичну можливість використання кам'яновугільного піку як полімерного матеріалу. На основі хімічного складу, структури та властивостей зроблено порівняльний аналіз піку з полімерами. Зроблено висновки, що для кам'яновугільного піку характерні полімерні властивості, посилюючи які можна використовувувати пік в якості полімерного матеріалу.

Ключові слова: кам'яновугільний пік, полімер, склад, структура, властивості.

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].

За селективною розчинністю в бензині, толуолі та хіноліні в кам'яновугільному піці виділяють чотири групи речовин.

Найменш конденсована γ -фракція — багатоконпонента суміш ароматичних та гетероциклічних сполук з 3–4 бензольними кільцями, що утворюють в'язку маслоподібну фазу із середньою молекулярною масою 200–300.

β -фракція являє собою плавку речовину чорного кольору з коричневим відтінком та блискучою поверхнею, розчинне в толуолі і нерозчинне в бензині. β -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 S, N, O і групами CN, NH, CO, у незначних кількостях виявлені гідроароматичні та циклопарафінові сполуки. У β -фракції присутні також індивідуальні ароматичні вуглеводні, типові для γ -фракції у кількості 10–12% [2, 3].

α -фракція за зовнішнім виглядом — чорний порошок, молекулярна маса 700–800. Складається з α_1 - і α_2 -фракцій. α_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. α_1 -фракція — найбільш високомолекулярна сполука, має впорядковану будову. Це суміш глобулярно-конденсованих ароматичних кілець з атомами водню, пов'язаними з кінцевими атомами вуглецю або що знаходяться в аліфатичних містках [3, 4].

Якщо піку властивий полімерний характер, то полімерні властивості обумовлені передусім фізико-хімічними властивостями β - і α_2 -фракцій.

Полімерні композиційні матеріали — багатоконпонентні матеріали, які складаються, як правило, з пластичної основи (матриці), яка армована наповнювачами, що володіють високою міцністю, жорсткістю і т.д. Варіюючи складом матриці і наповнювача, їх співвідношенням, орієнтацією наповнювача, отримують широкий спектр матеріалів з потрібним набором властивостей.

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.

Важливою відзнакою полімерів є їх молекулярна маса, яка визначається числом структурних ланок, які повторюються в основному ланцюгу макромолекули. Молекулярна маса може бути високою та низькою, складати десятки, сотні тисяч і мільйони вуглецевих одиниць. Полімер завжди складається з набору різних за розмірами макромолекул, тому молекулярна маса є деякою середньою величиною [5].

Проведено багато різних досліджень по визначенню середньої молекулярної маси піку. Отримані дані різняться, що пояснюється складністю хімічного складу піку. За даними [1] молекулярна маса β -фракції піку, для якої

найбільш характерні полімерні властивості, складає 480–500 а.о.м. Виходячи з цього можна сказати, що кам'яновугільний пік є низькомолекулярною речовиною.

Будь-який полімер в тому чи іншому ступені неоднорідний за молекулярною масою, тобто є полідисперсним. Полідисперсність полімерів пов'язана з особливостями їх отримання. Для одного й того ж полімеру середньочисленна та середньомасова молекулярні маси іноді відрізняються у декілька разів [5]. Для кам'яновугільного піку також характерна полідисперсність, про що сказано вище.

З термодинамічної точки зору розрізняють фазові стани речовини. В полімерах може бути присутня і кристалічна, і аморфна фази. Аморфні полімери окрім твердого та рідкого стану можуть знаходитися в специфічному — високоеластичному стані.

З точки зору фізики твердого тіла тверді тіла аморфної структури вважаються рідинами з великою в'язкістю, або переохолодженими рідинами. За фазовим станом кам'яновугільний пік відносять до рідких дисперсних систем, що знаходяться за певних температурних умов у твердому стані.

Аморфні полімери характеризуються поступовою зміною властивостей у залежності від температури, відсутністю фазового переходу. Разом з тим у певному температурному інтервалі спостерігається нелінійна закономірність зміни властивостей.

Для аморфних полімерів існує температурний інтервал ($T_{\text{тек}}-T_c$) — інтервал пластичності або інтервал розм'якшення. Інтервал пластичності відображає молекулярні процеси, які відбуваються в аморфному тілі.

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 β -фракції близька до температури розм'якшення піку, з якого вона виділена. Таким чином температура розм'якшення піку визначається кількістю β -фракції як полімеру аморфної будови [4].

Виходячи з вищевикладеного, кам'яновугільний пік можна віднести до аморфних полімерів. Як і всі аморфні полімери він може існувати у трьох станах. За нормальних умов пік знаходиться у склообразному стані, який зазвичай порівнюють зі станом переохолодженої рідини, висока в'язкість якої виключає її вільну течію, перетворюючи в тверде тіло. У склообразному стані сегменти макромолекул полімерів позбавлені рухливості. При склуванні між макромолекулами не виникає нових типів зв'язків.

Склообразний полімер — це твердий крихкий матеріал, у макромолекулах якого лише атоми або їх групи здійснюють коливальні рухи навколо положень рівноваги. Склообразний стан характеризується температурами склування та крихкості [5].

При нагріванні кам'яновугільного піку він переходить у високоеластичний стан. Високоеластичний стан полімеру характеризується відносно високою рухливістю сегментів макромолекул. Він проявляється тільки тоді, коли макромолекули мають значну довжину (велику молекулярну масу), і особливо властивий гнучколанцюговим полімерам, що характеризуються невеликими силами міжмолекулярної взаємодії [5].

Кам'яновугільний пік не є високомолекулярним гнучколанцюговим полімером, але високоеластичний стан, не дивлячись на це, для нього характерний. Цей стан для піків можна охарактеризувати температурою розм'якшення, яка складає для різних піків 60–80°C.

Окрім вищеперелічених станів полімер може знаходитися також у в'язкотекучому стані. У цьому випадку термопластичний полімер являє собою рідину і здатний незворотно рухатися під дією порівняно невеликих зовнішніх зусиль, тобто проявляти пластичну деформацію [5]. За температур вище температури розм'якшення кам'яновугільний пік також переходить у в'язкотекучий стан.

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 терморективних матеріалів.

Однією з найбільш характерних особливостей як класичних полімерів, так і кам'яновугільного піку є здатність утворювати надмолекулярні структури (НМС). Надмолекулярна структура відображає фізичну організацію макроланцюгів полімеру і властива всім полімерам незалежно від їх фізичного і фазового стану. Причина виникнення НМС полягає в міжмолекулярній взаємодії макроланцюгів. З точки зору морфології НМС полімерів являють собою складні, що просторово виділяються, агрегати різних розмірів та форми, створені укладкою макромолекул певним чином [5].

Кам'яновугільний пік представляє собою багатокomпонентну 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 [3].

Хімія полімерів при всьому різноманітті морфологічних форм виділяє основні форми структурних утворень. До них належать фібрилярні, сферолітні, глобулярні та інші структури [5].

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. β -Фракція відрізняється різноманіттям структур, але найбільш характерна структура у вигляді сіток, γ -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 [6].

Аналіз фракційного складу кам'яновугільного піку дозволяє оцінити вплив кожної групи сполук:

γ -фракція характеризує умови рідкорухливості всієї системи і чинить пластифікуючу дію;

β -фракція як полімер визначає в'язучі властивості піку;

α_1 -фракція не реакційноздатна і вміщує сажеві утворення і домішки пилу, вугілля і коксу.

Виходячи з вищевикладеного, кам'яновугільний пік можна розглядати як дисперсну гетерогенну систему, в якій роль автопластифікатора виконує γ -фракція, а автонаповнювача — α_1 -фракція. β -фракцію можна порівняти 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 [7], 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 β -фракції від 1% до 4,1%. Додавання полівінілхлориду від 1% до 10% до суміші піку з 10% антраценової фракції призводить до ще більшого накопичення β -фракції від 4,1% до 10,7% [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 полівінілхлориду в кількості від 1% до 10% температура розм'якшення збільшується до 51°C [7]. Все це свідчить про зміну структури кам'яновугільного піку при введенні незначних кількостей хімічних реагентів.

Окрім цього різні дослідники проводили експерименти із впливом цілого ряду хімічних добавок на пік. Результати описані в роботі [8]. Все це говорить, про активну взаємодію компонентів піку з хімічними добавками.

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 β -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.

Література

1. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. — М.: Металлургия, 1981. — 208 с.
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. Технология полимерных материалов: учеб. Пособие / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов и др.; под общ. ред. В.К. Крыжановского. — СПб: Профессия, 2008. — 544 с.
6. Мельникова Н.С., Сухоруков И.Ф., Мордухович Б.Ш. Структура каменноугольного пека в растворе // Кокс и химия, 1973. — № 12. — С. 34–36.
7. Крутько І.Г., Каулін В.Ю. Вплив хімічних добавок на груповий склад кам'яновугільного піку. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2009. — № 12(144). — С. 127–131.
8. Бейлина Н.Ю., Островский Д.В., Островский В.С. Модификация пеков // Химия твердого топлива, 2002. — № 6. — С. 62–73.

© Крутько І.Г., Каулін В.Ю., 2010

Поступила в редакцию 29.01.2010 г.