

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Національна металургійна академія України, спеціалізована вчена рада

Д 08.084.05 Міністерство освіти і науки України

**Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису**

Данило Ірина Ігорівна

УДК 662.749.38

ДИСЕРТАЦІЯ
РОЗРОБКА ГАЗОНАПОВНЕНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТІВ НА
ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПЕКУ

Спеціальність 05.17.07 – Хімічна технологія палива і паливно-мастильних
матеріалів

161 – Хімічні технології та інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ **І.І. Данило**

(підпис)

Науковий керівник Крутько Ірина Григорівна,

кандидат технічних наук, доцент

Покровськ – 2020

АНОТАЦІЯ

Данило І.І. Розробка газонаповнених вуглецевих композитів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.07 «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» (161 – Хімічні технології та інженерія). Донецький національний технічний університет, спеціалізована вчена рада Д 08.084.05 при Національній металургійній академії України, Дніпро, 2020.

Захищаються результати теоретичних та експериментальних досліджень процесу отримання вуглецевих твердих пін на основі модифікованого кам'яновугільного пеку з використанням комплексного газоутворювача, що дозволить використовувати їх в якості теплоізоляційних матеріалів.

Встановлено залежність ступеня розкладання комплексного газоутворювача (азодікарбонамід-стеарат цинку) від температури у діапазоні 130 – 150 °C та кількості ініціатору стеарату цинку, що дозволяє визначити оптимальний склад газоутворювача і температуру для досягнення максимального ступеня розкладання.

Експериментально встановлено, що при низькотемпературній модифікації кам'яновугільного пеку з полівінілхлоридом (5 – 20 мас.ч) та поліметилметакрилатом (1 – 5 мас.ч.) підвищується його в'язкість у результаті утворення високомолекулярних конденсованих ароматичних сполук, що підтверджено методами ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу.

Досліджено кінетику спінювання при 150 °C кам'яновугільного пеку, модифікованого полівінілхлоридом і поліметилметакрилатом, комплексним газоутворювачем в кількості 1 – 3 мас. ч. (до 100 мас. ч. модифікованого кам'яновугільного пеку). Кратність спінювання залежить від витрати комплексного газоутворювача, полівінілхлориду та поліметилметакрилату і досягає 2,5 – 3,6. Згідно ІЧ-спектроскопії, при спінюванні модифікованого пеку

протікають деструкція кисневмісних функціональних груп, що призводять до збільшення ароматичності твердих пін. Проведені дослідження дозволили отримати вуглецеві тверді піни з пористістю до 42 % і уявною густиною від 0,76 г/см³ на основі модифікованого кам'яновугільного пеку шляхом його спінювання комплексним газоутворювачем під тиском 0,145 – 0,265 МПа.

Розроблено принципову технологічну схему та тимчасову технологічну інструкцію спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку за допомогою комплексного газоутворювача для створення вуглецевих пінокомпозитів.

Матеріали дисертаційної роботи використовуються на кафедрі хімічних технологій Донецького національного технічного університету при підготовці дипломних та магістерських робіт студентів за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Ключові слова: Кам'яновугільний пек, полівінілхлорид, поліметилметакрилат, модифікація, азодикарбонамід, цинку стеарат, спінювання, вуглецеві піни.

ABSTRACT

Danylo I. Development of gas-filled carbon composites based on modified coal tar pitch. – Qualifying scientific work as a manuscript.

Thesis for the degree of the Candidate of Technical Sciences (PhD) on specialty 05.17.07 – Chemical Technology of Fuels and Lubricants (161 – chemical technologies and engineering). Donetsk National Technical University, specialized academic council D 08.084.05 at the National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro, 2020.

The results of theoretical and experimental studies of the process of producing carbon solid foams based on modified coal tar pitch using a complex blowing agent are defended, which will allow them to be used as heat-insulating materials.

The dependence of the degree of the complex blowing agent (azodicarbonamide-zinc stearate) decomposition on the temperature in the range of 130 – 150 °C and the amount of zinc stearate initiator was established, which allows to determine the optimal

blowing agent composition and temperature to achieve the maximum degree of decomposition.

It was experimentally established that through a low-temperature modification of coal tar pitch with polyvinyl chloride (5 – 20 wt. part) and polymethyl methacrylate (1 – 5 wt. part) its viscosity increases because of the formation of high molecular condensed aromatic compounds, which is confirmed by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis.

The kinetics of foaming at 150 °C of coal tar pitch modified with polyvinyl chloride and polymethyl methacrylate using a complex blowing agent in an amount of 1 – 3 wt. part (per 100 wt. part of modified coal tar pitch) was studied. The foam criterion depends on the amount of the complex blowing agent, polyvinyl chloride and polymethyl methacrylate and reaches from 2.5 to 3.6. Based on IR-spectral analysis, it has been established that the destruction of oxygen-containing functional groups and the removal of methyl groups occur during foaming of the modified pitch, are leading to an increase of the aromaticity of the solid carbon foams. The conducted studies have made it possible to obtain carbon solid foams with porosity up to 42 % and an apparent density from 0.76 g/cm³ based on modified coal tar pitch by foaming using a complex blowing agent at a pressure of 0.145 – 0.265 MPa.

The research results obtained in the thesis are used at the Department of Chemical Technologies of Donetsk National Technical University in the execution of the bachelor's and master's works of the students of the specialty 161 "Chemical Technologies and Engineering".

Keywords: Coal tar pitch, polyvinyl chloride, polymethyl methacrylate, modification, azodicarbonamide, zinc stearate, foaming, carbon foams.

Список публікацій здобувача:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

- у фахових виданнях, які входять до бази SCOPUS:

1. Krutko I. Carbon foams based on coal tar pitch / I. Krutko, I. Danylo, V. Kaulin // Petroleum & Coal, International Journal for Petroleum Processing, Petrochemistry and Coal Processing – 2019. - №61(5). – С. 1102 – 1111.

2. Krutko I. Kinetics Study of Modified Coal tar Pitch Foaming / I. Krutko, I. Danylo, V. Kaulin // Petroleum & Coal, International Journal for Petroleum Processing, Petrochemistry and Coal Processing – 2019. - №61(1). – С. 150 – 159.

3. Krutko I. Kinetics of Azodicarbonamide Decomposition in the Presence of the Initiator for Obtaining Solid Foams / I. Krutko, I. Danylo, V. Kaulin // Issues of Chemistry and Chemical Technology. Ukrainian State University of Chemical Technology – 2019. – №1. С. 26 – 34.

- у вітчизняних фахових виданнях:

4. Данило І.І. Спінювання модифікованого пеку комплексним газоутворювачем / І.І. Данило, І. Г. Крутько // УглеХимический журнал. – Харків, 2018. – С. 8.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

5. Данило І.І. Про можливість отримання твердих вуглеводневих пін на основі кам'яновугільного пеку / І.І. Данило, І.Г. Крутько // Міжнародна міждисциплінарна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених «Science and Scientists» 21–22 грудня 2015 року / Збірник тез доповідей. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 195 – 197.

6. Данило І.І. Про можливість отримання газонаповнених вуглецевих композитів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку / І.І. Данило, І.Г. Крутько // IX українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» / Збірник тез доповідей. – Вінниця, 2016. – С. 227.

7. Danylo I. Preconditions for Preparing Solid Hydrocarbon Foams Based on Modified Coal Tar Pitch / I. Danylo, I. Krutko // VIII міжнародна науково-технічна конференція «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» / Збірник тез доповідей. – Львів, 2016. – С. 147.

8. Данило І.І. Передумови отримання твердих вуглеводневих пін на основі модифікованого кам'яновугільного пеку / І.І. Данило, І.Г. Крутько // Наукова Україна: Збірник статей II Всеукраїнської наукової конференції (з

міжнародною участю) 23-24 травня 2016 року. – Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2016. – С. 96 – 98.

9. Данило І.І. Вплив типу газотворювача на уявну щільність ідеальних твердих піп на основі пеку / І.І. Данило, І.Г. Крутько // VIII Міжнародний науково-практичний форум «Донбас 2020: перспективи розвитку очима молодих вчених» (Красноармійськ 31 травня – 1 червня 2016 р.). – Красноармійськ: «ДонНТУ», 2016. – С. 101 – 107.

10. Данило І.І. Підвищення екологічної безпеки отримання газонаповнених пекокомполітів / І.І. Данило, І.Г. Крутько // II Міжнародна науково-практична конференція студентів, магістрів та аспірантів: Галузеві проблеми екологічної безпеки / Збірник тез доповідей. – Харків, 2016. – С. 54 – 56.

11. Данило І.І. Кінетика розкладання $\text{CH}_3\text{-21}$ як газотворювача для спінювання пекокомполітів / І.І. Данило, І.Г. Крутько // X українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» / Збірник тез доповідей. – Вінниця, 2017. – С. 252.

12. Данило І.І. Вплив стеарата цинку на кінетику розкладання $\text{CH}_3\text{-21}$ для спінювання пекокомполітів / І.І. Данило, І.Г. Крутько // III міжнародна науково-практична конференція: Проблеми техніки і технології переробних виробництв (30-31 травня 2017 р.) / Збірник тез доповідей. – Красноармійськ: «ДонНТУ», 2017. – С. 142 – 145.

13. Krutko I. Pitch-thermoplastic as a compatibilizer for polymer-polymeric compositions / I. Krutko, V. Kaulin, K. Yavir, I. Danylo // 5-th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials / Abstracts. – Tbilisi, Georgia, 2017. – P. 90.

14. Данило І.І. Вплив ініціатора на кінетику розкладання комплексного газотворювача для отримання пекових піп / І.І. Данило, І.Г. Крутько // I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» / Збірник тез доповідей. – Вінниця, 2018. – С. 299.

15. Danylo I. Use of chemical blowing agent for foaming modified coal tar pitch / I. Danylo, I. Krutko // IX міжнародна науково-технічна конференція «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» / Збірник тез доповідей. – Львів, 2018. – С. 61 – 64.

16. Данило І.І. Дослідження розкладання комплексного газотворювача для отримання твердих пінь / І.І. Данило, І.Г. Крутько, В.А. Федоренко // IV міжнародна науково-практична конференція «Проблеми техніки і технології переробних виробництв» / Збірник тез доповідей. – Покровськ, 2018. – С. 116 – 117.

17. Данило І.І. ІЧ-дослідження твердих вуглецевих пінь на основі модифікованого кам'яновугільного пеку / І.І. Данило, І.Г. Крутько, Ю.Ю. Поляков // II Міжнародна (XII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» / Збірник тез доповідей. – Вінниця, 2019. – С. 191.

18. Данило І.І. Отримання газонаповнених вуглецевих матеріалів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку / І.І. Данило, І.Г. Крутько // II Міжнародна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин / Тези доповідей. – Харків, 2019. – С. 20 – 21.

19. Данило І.І. Отримання вуглецевих пінь на основі модифікованого кам'яновугільного пеку під тиском / І.І. Данило, І.Г. Крутько // V Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми техніки і технології переробних виробництв» : зб. тез та доп. (Покровськ, 16 трав. 2019 р.) [Електронне видання]. – Покровськ, 2019. С. – С. 105 – 106.

20. Krutko I. Rheological properties of pitch-thermoplastic as a precursor in the production of carbon materials / I. Krutko, V. Kaulin, I. Danylo, K. Yavir // Sixth International Symposium on Polymers and Advanced Materials (17– 20 July 2019) – Batumi: Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Batumi Shota Rustaveli State University, 2019. – P. 132.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	12
РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	18
1.1 Кам'яновугільний пек як прекурсор газонаповнених матеріалів	18
1.1.1 Характеристика кам'яновугільного пеку	18
1.1.2 Газонаповнені матеріали на основі кам'яновугільного пеку	21
1.2 Методи модифікації кам'яновугільного пеку для отримання прекурсору	23
1.2.1 Термічна модифікація	24
1.2.2 Термоокислювальна модифікація	26
1.2.3 Термохімічна модифікація	27
1.3 Методи отримання газонаповнених матеріалів	32
1.4 Обґрунтування напрямку дослідження	35
Висновки по розділу 1	36
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА МАТЕРІАЛИ	38
2.1 Матеріали	38
2.2 Методика модифікації кам'яновугільного пеку	39
2.3 Методика спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку	40
2.3.1 Методика спінювання під атмосферним тиском	40
2.3.2 Методика спінювання під тиском	41
2.4 Методи дослідження властивостей модифікованого кам'яновугільного пеку і отриманих на його основі твердих пін	45
Висновки по розділу 2	51
РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПІНОУТВОРЕННЯ ТЕРМОПЛАСТІВ	52
3.1 Механізм спінювання: термодинаміка і кінетика процесів піноутворення	52
3.2 Компоненти газонаповнених термопластів	57
3.2.1 Спінуючі агенти	57

3.2.2 Поверхнево-активні речовини	62
3.2.3 Зароджувальні агенти	64
3.3 Вибір газоутворювача	65
Висновки по розділу 3	73
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ	
ГАЗОНАПОВНЕНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ	
КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПЕКУ	75
4.1 Вплив ініціаторів на кінетику розкладання азодикарбонамід	75
4.2 Вплив полівінілхлориду на властивості	
модифікованого кам'яновугільного пеку	85
4.3 Спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під	
атмосферним тиском	94
4.4 Властивості газонаповнених композитів на основі	
модифікованого кам'яновугільного пеку, отриманих під	
атмосферним тиском	103
4.5 Вплив поліметилметакрилату на властивості	
модифікованого кам'яновугільного пеку	105
4.6 Вплив стеаратів кальцію та цинку на властивості	
модифікованого кам'яновугільного пеку	115
4.7 Спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку	
під підвищеним тиском	119
4.8 Властивості газонаповнених композитів на основі	
модифікованого кам'яновугільного пеку, отриманих	
під підвищеним тиском	127
4.9 Окислення твердої піни	130
Висновки по розділу 4	132
РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ	
ГАЗОНАПОВНЕНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ	
МОДИФІКОВАНОГО КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПЕКУ	135
5.1 Розробка принципової технологічної схеми процесу	135

5.2 Оцінка економічної ефективності процесу	140
Висновки по розділу 5	142
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	143
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	146
ДОДАТКИ	161

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КП – кам'яновугільний пек

МКП – модифікований кам'яновугільний пек

ПВХ – полівінілхлорид

ПММА – поліметилметакрилат

АДКА – азодікарбонамід

ГУ – газоутворювач

ХГУ – хімічні газоутворювачі

ФГУ – фізичні газоутворювачі

КГУ – комплексний газоутворювач

ПАР – поверхнево-активні речовини

ТГ – термогравіметрія

ДТГ – диференційна термогравіметрія

ІЧС – інфрачервона спектроскопія

РСА – рентгенівський структурний аналіз

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ППР – показник плинності розплаву

K_c – кратність спінювання

K_c° - кратність спінювання, приведена до н.у.

$K_{\text{макс}}$ – максимальна кратність спінювання

$K_{\text{макс}}^\circ$ – максимальна кратність спінювання, приведена до н.у.

$v_{\text{сп}}$ – усереднена швидкість спінювання

мас.ч., м.ч. – масова частка

$m_{\text{нав}}$ – маса навантаження

ППС – пінополістирол

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Кам'яновугільний пек складається в основному з висококиплячих багатокільчастих ароматичних і гетероциклічних сполук. На сьогоднішній день вітчизняне виробництво кам'яновугільної смоли зазнає ряд змін через мінливість сировинної бази, висування нових вимог до доменного коксу та підвищення температури коксування, що значною мірою впливає на властивості смоли, зокрема зростання густини і вмісту високомолекулярних ароматичних компонентів. Все це впливає й на отримання традиційних марок кам'яновугільного пеку, до якого висуваються жорсткі вимоги за виходом коксового залишку та визначеними інтервалами в'язкості, дотримання яких є досить проблематично для деяких виробників. Таким чином традиційне споживання кам'яновугільних пеків наразі зазнає труднощів.

Вуглецеві піни – одні з найпоширеніших матеріалів сучасності, завдяки своїм унікальним властивостям знаходять застосування в якості теплоізоляційного матеріалу, адсорбентів, носіїв для каталізаторів, високоефективних супер-конденсаторів та ін. Однак їх виробництво є складним процесом, в якому використовуються дорогі полімерні матеріали і високі температури, що визначають їх високу вартість. Синтез більш дешевих вуглецевих твердих пін з прогнозованими характеристиками на основі кам'яновугільного пеку забезпечує нові шляхи використання кам'яновугільних пеків та створює більш економне виробництво легких вуглецевих матеріалів.

Таким чином, набуває важливого значення проведення досліджень з отримання вуглецевих твердих пін на основі кам'яновугільного пеку. До того ж, кам'яновугільний пек характеризується рядом переваг перед сучасними полімерними матеріалами, такими як хімічна та біологічна стійкість, низька теплопровідність та значно нижча вартість. Це дозволить отримати більш дешеві вуглецеві піни з високими теплоізоляційними властивостями та стійкістю до агресивних середовищ. Тому дана тема є актуальною на сьогоднішній день.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі хімічних технологій Донецького національного технічного університету на підставі тематичного плану науково-дослідної роботи за темою «Розробка та дослідження ресурсо- і енергозберігаючих технологій переробки горючих копалин» (Н 4 – 15, номер державної реєстрації 0116U003645; 2015 – 2019 рр.) та науково-дослідної роботи за темою «Розробка науково-технологічних основ ресурсозберігаючого і екологічно безпечного способу створення сучасних вуглецевих композитів» (Д 02 – 18, номер державної реєстрації 0118U000294; 2018 – 2020 рр.), у котрих здобувачка є виконавицею.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка процесу отримання вуглецевих твердих пін шляхом спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку з використанням хімічних газоутворювачів.

Основні завдання роботи:

1. Дослідити теоретично можливість спінювання кам'яновугільного пеку.
2. Розробити методику процесу спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під дією хімічних газоутворювачів.
3. Експериментально визначити ефективний склад комплексного газоутворювача для спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку.
4. Вивчити вплив модифікаторів на реологічні властивості кам'яновугільного пеку та пластифікаторів на в'язкість модифікованих пеків.
5. Дослідити кінетику спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку.
6. Визначити вплив складу модифікованого кам'яновугільного пеку та умов його спінювання на морфологію вуглецевих газонаповнених матеріалів.
7. Розробити принципову технологічну схему процесу спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під дією хімічних газоутворювачів.

Об'єкт досліджень – модифікований активними добавками кам'яновугільний пек.

Предмет досліджень – процес спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під дією хімічних газоутворювачів для отримання газонаповнених вуглецевих матеріалів.

Методи досліджень. Експериментальні дослідження проводилися з використанням сучасних методів термогравіметричного, реологічного та рентгеноструктурного аналізів, інфрачервоної спектроскопії. Для дослідження морфологічних властивостей твердої вуглецевої піни використовували оптичну та скануючу електронну мікроскопію. Для визначення якісних характеристик вуглецевої піни: теплопровідність, міцність на стискання та водопоглинання використовували стандартизовані методики.

Наукова новизна отриманих результатів:

- Вперше встановлено залежність ступеня розкладання комплексного газоутворювача (азодикарбонамід-стеарат цинку) від температури у діапазоні 130 – 150 °C та кількості ініціатору стеарату цинку (0,12 – 1 мас.ч.), що підтверджено результатами кінетичних досліджень та дозволяє визначити кількість стеарату цинку і температуру для досягнення максимального ступеня розкладання комплексного газоутворювача.

- На основі експериментальних даних встановлено підвищення в'язкості кам'яновугільного пеку при низькотемпературній модифікації в результаті його взаємодії з полівінілхлоридом (5 – 20 мас.ч) та поліметилметакрилатом (1 – 5 мас.ч.), яка призводить до утворення високомолекулярних ароматичних сполук, їх впорядкування та збільшення конденсованості модифікованого пеку, що підтверджено методами інфрачервоної спектроскопії, термогравіметричного та рентгеноструктурного аналізів.

- Вперше теоретично обґрунтовано і експериментально доказана можливість спінювання при 150 °C кам'яновугільного пеку, модифікованого полівінілхлоридом і поліметилметакрилатом, комплексним газоутворювачем в кількості 1 – 3 мас. ч. (до 100 мас. ч. модифікованого кам'яновугільного пеку). Встановлена залежність кратності спінювання, яка досягає 2,5 – 3,6, від витрати комплексного газоутворювача, полівінілхлориду та поліметилметакрилату.

- Вперше отримано вуглецеві тверді піни на основі кам'яновугільного пеку, модифікованого полівінілхлоридом і поліметилметакрилатом, шляхом його спінювання комплексним газоутворювачем азодикарбонамід-стеарат цинку під тиском 0,145 – 0,265 МПа. Визначені фізико-механічні показники отриманої піни дозволяють віднести її до теплоізоляційних матеріалів.

Практичне значення одержаних результатів.

На підставі проведених теоретичних і експериментальних досліджень визначено ефективний склад комплексного модифікатора та комплексного хімічного газоутворювача для отримання газонаповнених вуглецевих матеріалів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку. Встановлено закономірності впливу властивостей модифікованого кам'яновугільного пеку і умов спінювання на морфологію вуглецевих пін, що дозволить отримати нову та високоліквідну продукцію з контрольованими властивостями.

Розроблено технологічну схему та тимчасову інструкцію для спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку. Отримано дослідні зразки газонаповнених вуглецевих матеріалів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку під дією комплексного газоутворювача з відповідними морфологічними та фізико-хімічними властивостями.

Отримані експериментальні та теоретичні результати використовуються у навчальному процесі на кафедрі хімічних технологій Донецького національного технічного університету при виконанні дипломних робіт і при викладанні дисциплін «Основи технології переробки твердих горючих копалин», «Сучасні технології переробки горючих копалин» студентам спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок автора для отримання наукових результатів, наведених у дисертації полягає в критичному огляді літератури за темою роботи, розробці методу спінювання на основі модифікованого кам'яновугільного пеку, складанні програм досліджень і їх проведенні, написанні наукових статей, а також презентації результатів досліджень на конференціях і семінарах. Всі експериментальні та розрахункові

роботи автор виконував особисто. Формулювання мети, об'єкту, предмету, задач і методів дослідження, а також обговорення отриманих результатів, формулювання основних гіпотез, механізмів процесу спінювання та висновків виконувались разом з науковим керівником роботи.

У наукових працях автора, які виконані разом зі співавторами, його особистий внесок полягає: у проведенні критичного аналізу даних та встановленні закономірностей процесу спінювання модифікованих кам'яновугільних пеків; у проведенні експериментальних досліджень та встановленні впливу модифікаторів та технологічних добавок на властивості кам'яновугільного пеку як прекурсора для отримання вуглецевих пін; у проведенні експериментальних досліджень та встановленні впливу комплексного хімічного газоутворювача на процес спінювання модифікованого пеку; у проведенні експериментальних досліджень та встановленні впливу умов спінювання на властивості вуглецевих пін (вплив складу модифікованого пеку та тиску); у аналізі, узагальненні отриманих результатів і написанні роботи.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи були повідомлені та обговорені на: Міжнародній міждисциплінарній науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Science and Scientists» 21 – 22 грудня 2015 року (Дніпропетровськ: GlobalNauka, 2015); II Міжнародній науково-практичній конференції студентів, магістрантів та аспірантів «Галузеві проблеми екологічної безпеки» (Харків, ХПІ, 2016); VIII Міжнародному науково-практичному форумі «Донбас 2020: перспективи розвитку очима молодих вчених» (Красноармійськ, ДонНТУ, 2016 р.); II Всеукраїнській науковій конференції (з міжнародною участю) 23-24 травня 2016 року (Дніпропетровськ: Акцент ПП, 2016); Fifth Caucasian International Symposium on Polymers and Advanced Materials 2 – 5 July 2017 (Georgia, Tbilisi 2017); III міжнародній науково-практичній конференції: Проблеми техніки і технології переробних виробництв 30 – 31 травня 2017 р. (Красноармійськ, ДонНТУ, 2017); IX, X, XI, XII (I, II Міжнародній) українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Вінниця, ДонНУ, 2016 р.,

2017 р., 2018 р., 2019 р.); VIII і IX міжнародній науково-технічній конференції «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, Львівська політехніка, 2016 р., 2018 р.); I, II Міжнародній науково-технічній конференції з сучасних технологій переробки паливних копалин (м. Харків, НТУ «ХПІ», 2018 р., 2019 р.); IV, V міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми техніки і технології переробних виробництв» (м. Покровськ, ДонНТУ, 2018 р., 2019 р.); Sixth International Symposium on Polymers and Advanced Materials 17 – 20 July 2019 (Georgia, Batumi 2019).

Публікації. Основні матеріали дисертації представлені у 20 друкованих працях, в тому числі 3 статтях науко-метричної бази Scopus, 1 статті у фаховому журналі та у 16 матеріалах конференцій. Всі публікації містять результати безпосередньої роботи автора на окремих етапах досліджень і відображають основні положення та висновки дисертаційної роботи.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти основних розділів, висновків, налічує 160 сторінок машинописного тексту, містить 18 таблиць, 60 рисунків, бібліографічний список зі 147 джерел і 6 додатків.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1 Кам'яновугільний пек як прекурсор газонаповнених матеріалів

Кам'яновугільний пек широко застосовується в якості прекурсора для отримання вуглецевих пін [1, 2]. Вуглецеві піни – тверді піни – це газонаповнені матеріали, в яких дисперсною фазою служить газ, а дисперсійним середовищем тверде тіло. Унікальні властивості роблять тверді піни ефективними конструктивними матеріалами, і потенційними для застосування в різних галузях промисловості в якості легких заповнювачів конструкцій, тепло- і звукоізоляторів, матеріалів для фільтрації рідин і газів та інші.

Кам'яновугільний пек (КП) – це дешева сировина, але без попередньої обробки не може використовуватися для отримання вуглецевих пінопластів, так як його пластичні властивості зазвичай не відповідають вимогам піноутворення [2]. Попередня обробка полягає в модифікації кам'яновугільного пеку, в результаті якої змінюються його реологічні властивості і структура. Існують різні методи модифікації, що включають полімеризацію або конденсацію пеку, за допомогою термічної обробки або обробкою різними хімічними реагентами для зміни в'язкості і ступеня анізотропії. Модифікований кам'яновугільний пек може бути використаний в якості прекурсора для отримання спінених пекокомпозиційних матеріалів.

1.1.1 Характеристика кам'яновугільного пеку

Кам'яновугільний пек – це залишок, отриманий при ректифікації смоли, який складається в основному з висококиплячих багатокільчастих ароматичних і гетероциклічних сполук [3].

Кам'яновугільний пек має ряд властивостей, що властиві аморфним полімерам. Пек існує в трьох станах відповідно як і аморфні полімери. За нормальних умов пек знаходиться в склоподібному стані, при нагріванні переходить в високоеластичний і в'язкорідкий стан.

В кам'яновугільному пеку виділяють чотири групи речовин за селективною розчинністю в бензині, толуолі та хіноліні [4].

γ -фракція є найменш конденсованою багатокомпонентною сумішшю ароматичних та гетероциклічних сполук з 3-4 бензольними кільцями, яка має середню молекулярну масу 200-300.

β -фракція – плавка речовина чорного кольору з блискучою поверхнею, розчинна в толуолі і нерозчинна в бензині. β -фракція завдяки своїй пластичності здатна витягуватися в нитки. Молекулярна маса 480-500 [4, 5].

α -фракція є чорним порошком з молекулярною масою 700-800 [5, 6].

Фізико-хімічні властивості β - і α_2 -фракцій обумовлюють полімерні властивості пеку.

За даними [4] молекулярна маса β -фракції пеку, для якої найбільш характерні полімерні властивості, складає 480-500 а.о.м. Виходячи з цього можна сказати, що кам'яновугільний пік є низькомолекулярною речовиною.

Для аморфних полімерів існує інтервал пластичності або інтервал розм'якшення, який відображає молекулярні процеси, що відбуваються в аморфному тілі.

Пек також характеризується відомим температурним інтервалом пластичності. Це різниця двох умовних температурних точок: температури розм'якшення (текучості) і температури крихкості (склування) і складає 55 – 65 °С.

Для низькомолекулярних сполук величина температури склування визначає температуру розм'якшення і теплостійкість матеріалу. Температура склування β -фракції близька до температури розм'якшення пеку, тобто температура розм'якшення пеку визначається кількістю β -фракції як аморфного полімеру [6].

Дуже важливий практичний і теоретичний інтерес представляє така властивість пеку як в'язкість. Вивчення загальних закономірностей реологічної поведінки пеків при температурах вище 80 °С дозволило встановити [7], що ці властивості пеків визначаються умовною межею текучості і ефективною в'язкістю (в'язко-текучий стан) або дійсною в'язкістю (текучий стан).

Характер зміни ефективної в'язкості різних пеків показує, що при малих швидкостях деформації настає інтенсивне руйнування структури пеку, що веде до різкого зменшення в'язкості. При подальшому збільшенні швидкості деформації в'язкість змінюється незначною мірою. Проведені дослідження [7, 8] дозволили зробити висновки:

- пеки є неньютонівськими рідинами і мають аномалію в'язкості;
- ступінь аномальності різко зростає зі зниженням температури визначення і підвищенням температури розм'якшення пеку.

Підвищення температури розм'якшення обумовлено зміною хімічного і групового складу (накопичення продуктів ущільнення – α -фракції за рахунок зменшення кількості висококиплячих з'єднань – γ -фракції), що впливає на міцність міжмолекулярних зв'язків, міцність структури пеку і на характер зміни його властивостей від швидкості зсуву і температури [7].

На величину в'язкості пеку після руйнування його структури переважний вплив надають масові частки α - і γ -фракцій. Залежність в'язкості від температури для пеків описується експоненціальним рівнянням [3, 7]:

$$\lg \eta = A \exp \frac{E}{RT}, \quad (1.1)$$

Між логарифмом в'язкості ($\lg \eta$) і зворотною температурою в певному інтервалі температур спостерігається лінійна залежність. Однак в інтервалі температур (80 – 180 °C) залежність переходить в криву з точкою перетину [9], яка вказує температуру перехідного стану: вправо від неї бінгамовська, вліво – ньютонівська течія пеку.

Таким чином, можна зробити наступні висновки. Кам'яновугільний пек володіє цілим набором властивостей, характерних для полімерів. Не дивлячись на те, що пек – 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 пеку полімерні властивості.

Однак, для того, щоб використовувати кам'яновугільний пек в якості прекурсора для створення твердих вуглецевих пінь, необхідно змінювати його реологічні властивості. Враховуючи таку особливість, як активна взаємодія з різними хімічними добавками, пек можна піддавати модифікації з метою направленої зміни його властивостей.

1.1.2 Газонаповнені матеріали на основі кам'яновугільного пеку

Процесу отримання газонаповнених матеріалів на основі кам'яновугільного пеку присвячено ряд наукових робіт, в тому числі зарубіжних дослідників [2, 10-17]. В залежності від галузі застосування виготовляють газонаповнені матеріали відкритої, або закритої коміркової структури; з низькою теплопровідністю і високою міцністю на стискання, завдяки чому отримана вуглецева піна може використовуватися в якості теплоізоляційного матеріалу. Для отримання газонаповнених вуглецевих матеріалів з високою тепловою і електричною провідністю використовують синтетичний мезофазний пек [18, 19]. Вуглецеві піни з високою теплопровідністю стали популярними через їх потенційне застосування як електродних матеріалів для електрохімічних конденсаторів [20] і носіїв для каталізаторів [1, 14, 21-23], адсорбентів [21, 24-26] для поділу рідин [10, 20, 27] і газу [28] або зберігання газу при низькому часі контакту (швидкі періодичні процеси) [18]. До того ж більш високе значення провідності робить позитивний вплив на ефективність екранування електромагнітних перешкод і механізм екранування вуглецевої піни [19, 29-31].

Вуглецеві піни з однорідними відкритими порами були отримані з синтетичного мезофазного пеку і нафтового мезофазного пеку [20]. Вуглецеві піни, отримані з синтетичного пеку, демонстрували менший середній діаметр пор (212 мкм), більш тонкі стінки комірок, більш вузький розподіл діаметрів пор (180-300 мкм) і більш високе відношення відкритих комірок в порівнянні з піною на основі інших пеків.

Вуглецеві піни з високою теплопровідністю на основі мезофазного пеку та пеку Коноко досліджувалися у роботах [18, 19]. Однак є мало повідомлень про інші прекурсори, що використовуються для утворення вуглецевих пін з високою теплопровідністю і питомою поверхнею. В даний час багато дослідників [2, 32, 33] приділяють більше уваги для знаходження інших прекурсорів. Розробка вуглецевої піни з використанням необробленого вугілля, кам'яновугільного пеку і нафтового пеку забезпечують економічний спосіб отримання легкого вуглецевого матеріалу наступного покоління.

Ряд авторів [2, 20, 34] розробили серію вуглецевих піноматеріалів з використанням недорогих прекурсорів, таких як вугілля, сажа, кам'яновугільний пек, нафтовий мезофазний пек і вугільний Сінпек [11, 16, 27, 35, 36]. Властивості вуглецевих пін можна контролювати, регулюючи поведінку термопластичних прекурсорів та умови піноутворення.

Однак авторами [20] було виявлено, що кам'яновугільний пек без попередньої обробки не може використовуватися для отримання вуглецевих пін через більш високий вміст фракції, нерозчинної в хіноліні. Зроблено висновок про те, що прекурсори з низькою молекулярною вагою, вузьким молекулярно-масовим розподілом і низьким вмістом нерозчинної фракції в хіноліні є сприятливими для отримання вуглецевих пін.

Таким чином, високий вміст вуглецю і хороша плинність мезофазних пеків роблять їх кращим кандидатом в якості прекурсора вуглецевих пін. Кам'яновугільні пеки є основною сировиною мезофазних пеків. Метод отримання газонаповнених матеріалів з використанням кам'яновугільного пеку в якості сировини є економічним, а отримані вуглецеві піни демонструють більш високу механічну міцність.

Отже, на відміну від синтетичного мезофазного пеку, який можна спінювати безпосередньо без попередньої обробки, кам'яновугільні пеки необхідно обробити до того, як може бути досягнуто спінювання. Основна проблема з цими необробленими прекурсорами полягає в тому, що їх пластичні властивості зазвичай не відповідають вимогам піноутворення. Попередня обробка, тобто

модифікація кам'яновугільного пеку необхідна для зміни його реологічних властивостей та контролю в'язкості і ступеня анізотропії [16].

1.2 Методи модифікації кам'яновугільного пеку для отримання прекурсору

В процесі модифікації пек оволодіває необхідними реологічними властивостями, що надають можливість його використання в якості прекурсору для виробництва вуглецевих пін. Аналітичний огляд показав, що існують різні методи модифікації кам'яновугільного пеку для направленої зміни його реологічних властивостей: термічні, термоокислювальні та термохімічні. Схема методів модифікації наведена на рисунку 1.1.

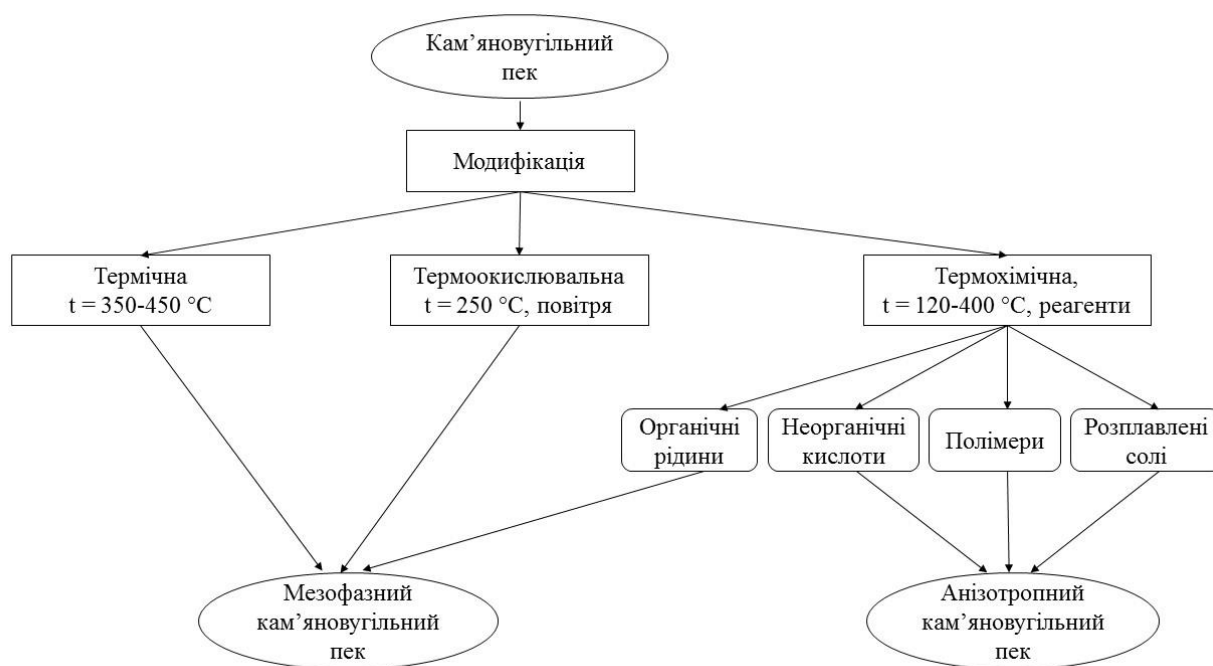


Рисунок 1.1 Схема методів модифікації кам'яновугільного пеку для отримання вуглецевих пін

Термічними та термоокислювальними методами модифікації отримуюють мезофазні кам'яновугільні пеки. Термохімічні методи модифікації пеку здійснюють за допомогою різних реагентів: неорганічних кислот, полімерів, органічних рідин та розплавлених солей, які зазвичай перетворюють

кам'яновугільний пек у анізотропний. Однак за допомогою органічних рідин можливе трансформування кам'яновугільного пеку у мезофазний.

1.2.1 Термічна модифікація

Термічні методи полягають в тому, що кам'яновугільний пек піддають термічній обробці за певних температурних умов. Термічні методи дозволяють отримувати з кам'яновугільного пеку мезофазний пек, який володіє необхідними реологічними властивостями для використання в якості прекурсору для вуглецевих пін.

У роботах [1, 14, 27] кам'яновугільний пек піддавали термообробці, після чого модифікований кам'яновугільний пек був спінений при низькому тиску. Автори зазначили, що отримані вуглецеві піни на основі модифікованого кам'яновугільного пеку завдяки однорідній структурі пор, високій міцності на стискання та низькій теплопровідності можуть використовуватися в якості теплоізоляційного матеріалу, що застосовується в енергозберігаючих будівлях.

Вальтер Фоке з співробітниками [33] перетворювали кам'яновугільний пек в мезофазний при термообробці близько 430 °C та досліджували спосіб отримання вуглецевих пін з використанням графіту, що розширяється. Шляхом карбонізації та графітізації термообробленого пеку отримували піну. Графітова піна, отримана з 5 мас. % графіту, що розширяється, мала об'ємну густину 0,249 г/см³, міцність на стискання 0,46 МПа і теплопровідність 21 Вт · м⁻¹ · К⁻¹.

Тіеху Лі і співробітники [18, 24] шляхом термообробки кам'яновугільних пеків при різних температурах від 380 до 450 °C отримували мезофазні пеки. Результати показали, що хімічний склад і точки розм'якшення пеків коригуються морфологією і властивостями пеків після попередньої обробки. А кількість вторинного хіноліну, нерозчинного в мезофазних пеках, збільшується зі збільшенням температури термообробки. На основі модифікованих мезофазних пеків шляхом спінування і карбонізації було отримано вуглецеві піни з високою механічною міцністю. Авторами [18, 19] було досліджено зв'язок між властивостями модифікованих кам'яновугільних пеків і структурою отриманих

вуглецевих піноматеріалів. Дослідження показали, що склад і точка розм'якшення пеків роблять значний вплив на морфологію і властивості отриманих вуглецевих піл. Крім того, механічна міцність вуглецевої піни також поліпшується за рахунок модифікації пеків.

В роботі [37] показано отримання мезофазного кам'яновугільного пеку, за допомогою термообробки в камері високого тиску та досліджено його використання як прекурсора для виготовлення вуглецевої піни. Результати показують, що мезофазний пек з точкою розм'якшення 300 – 350 °C і вмістом мезофази > 80 % може призводити до гомогенної і ідеальної структури пор. Пористість отриманої піни варіює від 55 % до 75 % і від 75 % до 85 % відповідно.

В роботі [32] вчені вивчали модифікацію пеку методом дистиляції. Температура дистиляції встановлювалася в діапазоні від 100 до 260 °C, а час термічної обробки варіювався від 1 до 5 годин. Потім отримані зразки нагрівали до 350 °C при атмосферному тиску протягом 1 години, а потім до кінцевої температури 450 °C і витримували протягом 4 годин, постійно помішуючи. З обробленого методом дистиляції пеку отримували вуглецеву піну шляхом самоспінювання. Отримана вуглецева піна володіла високою міцністю на стискання і низькою теплопровідністю. В роботі [32] автори досліджували вплив температури дистиляції, а також часу витримки на мікроструктуру, об'ємну густину, пористість, міцність на стискання і теплопровідність піни. Міцність на стискання отриманої вуглецевої піни може досягати 6,29 МПа, а теплопровідність може бути нижче 0,048 Вт · м⁻¹ · К⁻¹.

За результатами досліджень [12] було запропоновано новий підхід модифікації кам'яновугільних пеків за допомогою вакуумування. Регулювання фізичних та хімічних характеристик пеку з високою температурою розм'якшення відбувається за рахунок процесів поліконденсації, які протікають під час модифікації вакуумуванням. Оптимальна точка розм'якшення і масове співвідношення кількості нерозчинного залишку в хіноліні становлять близько 292 °C і 65,7 % відповідно. Отримані даним методом модифікації кам'яновугільні пеки мають оптимальну в'язкість для подальшого їх використання для

виробництва вуглецевих піп. Виготовлена в результаті вуглецева піпа володіє чудовими характеристиками, такими як однорідна структура пор, висока міцність на стискання (4,7 МПа), низька теплопровідність ($0,07 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). Більш того, її можна не обпалювати при високій температурі ($\sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$). Таким чином, автори [12] демонструють новий шлях модифікації пеків, які є потенційними для отримання вуглецевих піп як теплоізоляційного матеріалу для енергозберігаючих будівель.

На підставі критичного огляду літератури можна зробити висновок, що термічні методи модифікації дозволяють отримати кам'яновугільний пек з необхідними властивостями для створення на його основі газонаповнених вуглецевих матеріалів. Однак даний метод модифікації має значні недоліки через використання доволі високих температур, що супроводжується високими енерговитратами, виділенням летких речовин та великим навантаженням на навколишнє середовище.

1.2.2 Термоокислювальна модифікація

Термоокислювальні методи передбачають використання кисню повітря, що дозволяє знизити температуру модифікації пеку до $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Молекулярне зшивання, викликане кисневою функціональністю при низьких температурах, збільшує молекулярну масу деяких молекул, запобігаючи їх дистиляції та видаленню під час карбонізації. Даний тип обробки призводить до збільшення в'язкості модифікованих пеків. Цей фактор обмежує зростання і коалесценцію мезофаз, які утворюються при термообробці пеків як прекурсорів для вуглецевих матеріалів.

В роботі [38] було використано модифікацію кам'яновугільних пеків у потоці повітря при температурах $250 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом $14 - 18$ год. На основі модифікованих таким чином кам'яновугільних пеків було виготовлено газонаповнені карбонові композити і досліджено дію повітря при різних температурах на структуру двох марок модифікованого пеку.

Метод окислення кам'яновугільних пеків за допомогою повітря також

використовувався в роботах [36, 39] для збільшення точки розм'якшення пеку та подальшого його використання в якості прекурсора для отримання вуглецевих піни. Така обробка впливає на властивості вуглецевого матеріалу, оскільки вона викликає значні зміни в хімічному складі пеків. Автори показують, що окислювальна обробка потоком повітря призводить до помітної зміни хімічного складу пеків і призводить до значного збільшення точки розм'якшення.

На підставі вищенаведених досліджень можна зробити висновок, що модифікація кам'яновугільного пеку шляхом окислення повітрям призводить до реструктуризації пеку як прекурсорі і досягненню високої ефективності вуглецевих матеріалів та їх більш низької вартості. Використання даного методу модифікації дозволяє також зменшити температуру обробки кам'яновугільних пеків, однак вона все ж залишається на доволі високому рівні (до 300 °C), що має велике навантаження та негативний вплив на навколишнє середовище.

1.2.3 Термохімічна модифікація

Термохімічні методи модифікації засновані на впливі температури та додаванні різних хімічних реагентів до кам'яновугільного пеку з метою збільшення його в'язкості.

1) Обробка неорганічними кислотами.

Термохімічна обробка є найбільш широко застосовуваною попередньою обробкою для контролю в'язкості і ступеня анізотропії спінуючого прекурсора [24, 26]. Авторами [14, 17, 20, 40-43] проведено дослідження щодо коригування складу і властивостей кам'яновугільного пеку з використанням термоокислювальної модифікації з H_2SO_4 і HNO_3 для формування вуглецевої піни. Ряд дослідників [11, 17, 36] модифікували кам'яновугільний пек за допомогою мінеральних кислот [25]. Синтезовані авторами вуглецеві піни на основі модифікованих пеків після термохімічної обробки, демонстрували видатні механічні властивості, а також гарну продуктивність в якості носіїв для каталізаторів.

В роботі [16] одержано модифіковані кам'яновугільні пеки за допомогою

H_2SO_4 і HNO_3 , з подальшою їх карбонізацією при 1000 °C і 2000 °C, що дало нове уявлення про мікро- і наномасштабні властивості вуглецевих піни на основі даних пеків. Автори досліджували отримані на основі пеків, модифікованих даним методом, вуглецеві піни з упором на кореляцію морфологічних і електронних властивостей. Отримана інформація про мікроструктуру піни важлива для адаптації властивостей прекурсору – кам'яновугільного пеку, щоб отримати високоефективні піноматеріали.

Авторами [24] було модифіковано кам'яновугільний пек з використанням циннамальдегіда і борної кислоти, та шляхом його спінювання і карбонізації отримано вуглецеві піни з високою механічною міцністю. Результати показали, що хімічний склад і точки розм'якшення пеків коригуються шляхом модифікації з різною кількістю циннамальдегіда. Також автори досліджували зв'язок між властивостями модифікованих кам'яновугільних пеків і структурою отриманих вуглецевих піни. Дослідження показало, що склад і точка розм'якшення пеку роблять значний вплив на морфологію і властивості отриманих вуглецевих піни. Крім того, механічна міцність вуглецевої піни також поліпшується за рахунок модифікації пеку.

Отже, процес термохімічної модифікації з використанням неорганічних кислот не вимагає ні стадій стабілізації, ні обробки під високим тиском, що зменшує як час виготовлення, так і вартість вуглецевої піни. Однак використання хімічних реагентів, а саме обробка кислотами є агресивним середовищем та призводить до виникнення відходів під час модифікації кам'яновугільних пеків, що є головним недоліком даного методу модифікації.

2) Метод розплавлених солей.

Серед різних методів отримання мезофазного пеку можна виділити ще один – метод окислення розплавленою сіллю. Синтез розплавленої солі часто використовується для отримання неорганічних матеріалів [30]. Даний метод заснований на тому, що розплавлена сіль виконує ролі розчинника і реагенту. Це покращує дисперсію реагентів в атомному масштабі і знижує в'язкість реакційної системи [34, 44, 45]. В результаті хімічна реакція протікає при більш низькій

температурі і в більш короткі терміни [13]. Приготування мезофазних пеків методом розплавленої солі може значно знизити вартість процесу.

В роботі [13] автори отримували мезофазний пек з кам'яновугільного пеку, шляхом його окислення з використанням суміші розплавленої солі $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ при відносно низькій температурі (220 – 350 °C). Температура плавлення мезофазного пеку зазвичай вище 350 °C [23, 24, 26], а уявна енергія активації вище 100 кДж/моль [21, 25, 28]. Тому значна увага була зосереджена на зниженні температури перетворення мезофазного пеку для підвищення енергоефективності цього процесу. Авторами [13] було виявлено, що AlCl_3 є хорошим каталізатором для полімеризації, оскільки він знижує енергію активації реакції поліконденсації [22, 29, 31, 46]. Експериментальні результати показали, що розплавлена сіль каталізує мезофазний перехід і температура модифікації кам'яновугільного пеку може бути знижена до 250 °C [13].

Метод окислення розплавленою сіллю покращує дисперсію реагентів і знижує в'язкість реакційної системи, що полегшує протікання хімічної реакції отримання мезофазних пеків. Однак доволі високі температури обробки (до 350 °C) та використання хімічних реагентів негативно позначається на стан навколишнього середовища в зв'язку з утворенням відходів під час модифікації та виділенням летких речовин.

3) Обробка полярними полімерами.

У роботах [13, 47-52] для модифікації кам'яновугільного пеку використовували полімерні добавки шляхом низькотемпературної обробки (до 300 °C) з метою впливу на температуру розм'якшення кам'яновугільного пеку, його реологічні властивості (в'язкість, текучість) та механічні властивості в залежності від сфери використання. В якості полімерних добавок використовували полівінілхлорид, перхлорвініл, полістирол, поліпропілен, поліетилентерефталат, поліефіри, целюлоза, стирол-бутадієнові та нітрил-бутадієнові каучуки, малеїнізований етиленвінілацетат [53-59]. Основною відмінністю даного методу є низька температура модифікації, яка в основному не перевищувала 300 °C. Обмеження температурного інтервалу обумовлено

температурами розм'якшення полімерів, що додавалися, та зменшенням інтенсивності небажаних процесів термічного розкладання в процесі модифікації.

Відомо [60], що використання в якості модифікаторів полімерів вінілхлориду (полівінілхлорид, перхлорвініл) дозволяє знизити температуру модифікації до 170 °С.

При введенні полярних полімерів вінілхлориду при термічній обробці кам'яновугільного пеку відбуваються термохімічні перетворення, що суттєво змінюють структуру модифікованого пеку. Збільшення в'язкості отриманого матеріалу відбувається завдяки процесам зшивання та посиленню міжмолекулярних зв'язків.

Процес модифікації полягав [61] в нагріванні суміші кам'яновугільний пек-полімер у електрообігрівальному реакторі з механічною мішалкою на протязі 2 годин за температури 170 °С.

За даними досліджень [62, 63], введення ПВХ в якості модифікатора до кам'яновугільного пеку при температурі 170 °С ініціює процеси синтезу найбільш цінної полімерної складової пеку – β -фракції за рахунок γ -фракції, що призводить до інтенсифікації процесів структурування системи і зростання теплостійкості. Перхлорвініл навпаки інтенсифікує процеси розкладання β -фракції і сприяє високому приросту α -фракції.

Таким чином, при використанні полімерів вінілхлориду в якості модифікаторів можна отримати кам'яновугільний пек із заданими полімерними властивостями при його низькотемпературній обробці (до 170 °С). Низька температура модифікації зменшує інтенсивність небажаних процесів термічного розкладання, а відсутність будь-яких відходів зменшує забруднення навколишнього середовища. При даному методі модифікації відбувається зменшення токсичності пеку, зокрема зменшення вмісту канцерогенних складових пеку, таких як бенз(а)пірен та ін. [64].

4) Обробка органічними рідинами.

Відомо [23, 65], що обробка кам'яновугільних пеків з використанням

органічних розчинників дозволяє отримувати мезофазні пеки, на основі яких можуть бути виготовлені вуглецеві піни.

В роботі [65] вивчався вплив кількості органічного розчинника – толуолу – на властивості модифікованих пеків, які використовували для виготовлення вуглецевих пін. На підставі проведених досліджень встановлено, що різна кількість розчинника витрачена на модифікацію пеків впливає на їх властивості, що призводить до зміни густини і структури отриманих на основі модифікованих пеків вуглецевих пін.

У роботі [23] автори досліджували модифікацію пеку органічним розчинником – тетрагідрофураном та ультразвуком. Оброблені пеки даним методом можуть бути використані для виробництва пористих вуглецевих матеріалів. Для цього модифіковані пеки піддають нагріванню при 700 °C протягом 1 години в атмосфері азоту. Запропонований синтез [23] використовували для виробництва пористих вуглецевих матеріалів і створення на їх основі високоефективних супер-конденсаторів.

Метод обробки кам'яновугільних пеків органічними розчинниками дозволяє отримати модифіковані пеки з відповідними властивостями для подальшого їх застосування в якості прекурсорів для виробництва вуглецевих пін. Однак головними недоліками даного методу є складність проведення процесу модифікації із застосуванням високих температур, тиску, або додаткових стадій обробки, таких як обробка ультразвуком. Та головне те, що в процесі модифікації утворюються додаткові відходи, що має негативний наслідок на навколишнє середовище.

Проаналізувавши існуючі методи модифікації кам'яновугільних пеків можна зробити наступні висновки.

Термічні та термоокислювальні методи дозволяють отримати модифіковані пеки з відповідними реологічними властивостями для подальшого їх використання у виробництві вуглецевих пін. Однак використання доволі високих температур і тиску, супроводжуються високими енерговитратами, виділенням летких речовин та великим навантаженням на навколишнє середовище, що є

основними недоліками даних методів обробки.

Методи термохімічної модифікації відрізняються відносною простотою процесу, який не вимагає ні стадій стабілізації, ні обробки під високим тиском, що зменшує як час виготовлення, так і вартість вуглецевої піни на основі модифікованих даним способом пеків. Однак використання хімічних реагентів, таких як кислоти, солі та органічні розчинники, створюють агресивне середовище та призводять до виникнення відходів під час модифікації, що є головними недоліками даних методів модифікації.

Модифікація кам'яновугільного пеку полярними полімерами при низькотемпературній обробці зменшує інтенсивність небажаних процесів термічного розкладання та виділення летких речовин, а відсутність будь-яких відходів зменшує забруднення навколишнього середовища, що є основними перевагами даного методу. Крім того при даному методі модифікації відбувається зменшення токсичності пеку [64], зокрема зменшення вмісту канцерогенних складових пеку, таких як бенз(а)пірен та ін.

1.3 Методи отримання газонаповнених матеріалів

Модифікований кам'яновугільний пек за своїми властивостями відноситься до термопластичних матеріалів, тому методи отримання газонаповнених матеріалів на його основі буде розглянуто ті, що застосовують при виробництві газонаповнених термопластів. Згідно з літературними даними [66-73] газонаповнені термопласти представляють собою композиційні матеріали, що складаються з полімерної матриці, наповненою газовими включеннями. В залежності від способу спінювання може бути отримано м'які або тверді піни на основі термопластів.

Використовують різні технологічні способи спінювання термопластів: механічне диспергування газу, преполімерний, квазіпреполімерний, методи заливки та метод наплення, одностадійний і двохстадійний пресовий, безпресовий, автоклавний, лиття під тиском, екструзійний та спінювання під атмосферним тиском. Найбільшого поширення знайшли пресовий, безпресовий,

екструзійний способи і лиття під тиском.

Методи механічного диспергування газу в розчині полімерів. Спінювання здійснюється або шляхом вбивання газу (зазвичай повітря) в рідку композицію за допомогою мішалки або шляхом пропускання через рідину стисненого повітря. Метод застосовується для виготовлення еластичних пін, пінотермопласти переважно мають відкритокоміркову структуру.

Преполімерний спосіб. Принцип полягає в тому, що при додаванні хімічних реагентів утворюється преполімер. В залежності від типу газоутворювача, що використовують в процесі, преполімер утворює відповідний пінополімер. Преполімерний спосіб використовується для отримання еластичних пін [74-77].

Сутність квазіпреполімерного способу полягає в тому, що для виготовлення пінотермопластів використовують два компоненти з однаковою в'язкістю. На стадії спінювання, преполімер, що утворився на основі першого компоненту, взаємодіє з другим компонентом та газоутворювачем [75-77]. Даний спосіб застосовується для виготовлення жорстких пін.

Метод заливки [66]. Цим методом отримують блокові і формовані пінополіуретани. Блокові отримують шляхом змішування компонентів композиції з подальшою подачею суміші на конвеєрну стрічку, забезпечену бічними пересувними стінками. По мірі просування стрічки композиція спінюється, і отримана піна потрапляє в камеру для затвердіння. Формовані еластичні і жорсткі пінополіуретани отримують шляхом заливки суміші компонентів в форму.

Метод напилення [66]. Композицію, що піддають спінюванню, наносять на горизонтальні, вертикальні і вигнуті поверхні за допомогою розпилювального пістолета. Метод використовується для виготовлення жорстких пінополіуретанів.

Пресовий метод можна розділити на двох і одностадійний. При одностадійному виділяють 3 стадії: приготування композиції, виготовлення запресованих заготовок під тиском, вільне спінювання заготовок в обмежувальній формі шляхом повторного нагрівання. Сутність двохстадійного способу полягає в тому, що стадія розкладання газоутворювача, розчинення

утвореного в розплаві газу і стадія спінювання розділені в часі. Пресовим методом можна отримувати закритокоміркові еластичні та жорсткі пінопласти практично з будь-якого термопластичного полімеру. У роботі [78] автори використовували одноступінчатий метод спінювання для отримання більш ефективної вуглецевої піни. Після одноступінчастого способу утворена вуглецева піна мала густину $0,677 \text{ г/см}^3$ та міцність на стискання – 3,24 МПа.

Безпресовий метод заснований на отриманні пінопласту з гранул полімеру, що містить фізичний спінюючий агент. Процес отримання пінопласту з таких гранул зазвичай складається зі стадій [76, 77]: попереднього спінювання, витримки на повітрі і остаточного спінювання. Піни отримані даним методом мають доволі невелику міцністю через використання низькомолекулярних полімерів та з'єднання гранул між собою.

Автоклавний метод полягає в насиченні газом розплаву полімерів під тиском [68]. В якості основного обладнання використовується автоклав. Композицію з полімеру та газоутворювача нагрівають під тиском [76, 77], потім розплав випускають і за рахунок майже миттєвого зниження тиску відбувається швидке утворення піни.

Метод лиття під тиском [66]. Лиття під тиском умовно ділять на 3 групи в залежності від тиску, що застосовують: низьке, середнє і високе [68]. Метод полягає в тому, що суміш полімеру з газоутворювачем завантажують до ливарної машини, де відбувається насичення розплаву газом. При потраплянні порції розплаву в ливарні форми відбувається різке зниження тиску, що веде до спінювання розплаву. За допомогою лиття під тиском отримують жорсткі піни.

Метод екструзії [79] полягає в екструзії розплаву термопласту, насиченого газом через формоутворювальну головку і калібруючий пристрій, які геометрично подібні, але мають різні розміри. Існують два різних процеси спінювання: вільне спінювання та спінювання в обмеженому обсязі. У процесі вільного спінювання розплав вільно розширюється після виходу з екструзійної головки. В процесі спінювання в обмеженому обсязі при виході виробу з екструдера калібруючий пристрій обмежує його спінювання. Метод екструзії

підходить для виробництва жорстких пін.

Спінювання при атмосферному тиску – вільне спінювання [79]. При цьому методі спінювання термопласт, що містить хімічний газоутворювач, нагрівається у печі до високої температури (зазвичай 200 °C), внаслідок чого розширення піни відбувається після досягнення температури розкладання газоутворювача в термопласті.

На підставі аналізу існуючих методів отримання газонаповнених термопластів можна зробити наступні висновки.

Методом механічного диспергування газу та преполімерним способом виготовляють еластичні піни, які мають переважно відкритокоміркову структуру. Квазіпреполімерний спосіб застосовується для виготовлення жорстких пін на основі композицій з низькою в'язкістю. Для виробництва еластичних і жорстких пінополіуретанів використовують методи заливки та напилення. Безпресовий метод застосовують при спінюванні фізичними газоутворювачами, а отримані піни мають невелику міцність.

Керуючись реологічними властивостями модифікованого кам'яновугільного пеку доцільно для отримання газонаповнених матеріалів на його основі використовувати спінювання при атмосферному тиску (вільне спінювання) та метод екструзії, які дозволяють отримувати закритокоміркові жорсткі піни практично з будь-якого термопластичного полімеру.

1.4 Обґрунтування напрямку дослідження

Процесу отримання газонаповнених матеріалів на основі кам'яновугільного пеку присвячено багато наукових робіт, зокрема і закордонних дослідників. В залежності від галузі застосування виготовляють газонаповнені матеріали з низькою теплопровідністю і високою міцністю для виробництва теплоізоляційних матеріалів; піни з високою теплопровідністю застосовуються в якості електродних матеріалів для електрохімічних конденсаторів, носіїв для каталізаторів, адсорбентів та ін.

Кам'яновугільний пек це продукт коксохімії, що володіє набором

властивостей, відповідних властивостям термопластів. Кам'яновугільний пек – це дешева сировина, однак для використання пеку в якості композиційних матеріалів і створення газонаповнених вуглецевих матеріалів, необхідно посилювати його термопластичні властивості.

Існує багато методів попередньої обробки – модифікації – кам'яновугільних пеків для зміни реологічних властивостей, однак головними їх недоліками є використання занадто високих температур та агресивних хімічних реагентів, що призводить до утворення летких речовин та відходів в процесі модифікації та негативно впливає на навколишнє середовище. Все це вимагає знаходження більш простого та екологічно безпечного способу отримання газонаповнених матеріалів на основі кам'яновугільного пеку. Найперспективнішим методом для вирішення цієї задачі є низькотемпературна модифікація активними хімічними добавками, а саме полярними полімерами. Низька температура обробки зменшує виділення летких речовин, а відсутність будь-яких відходів має позитивний екологічний ефект, що є основними перевагами даного методу.

Процес модифікації надає можливість отримати модифікований кам'яновугільний пек із заданими властивостями і як наслідок цього створювати на його основі газонаповнені вуглецеві матеріали. Тому головним напрямом досліджень є вивчення впливу властивостей модифікованого кам'яновугільного пеку на процес його спінювання для отримання газонаповнених матеріалів.

Дослідження розробки газонаповнених вуглецевих матеріалів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку розширить галузь застосування пеків та відкриє нові шляхи кваліфікованого та раціонального використання хімічного потенціалу кам'яновугільного пеку для створення пористих вуглецевих матеріалів.

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 1

На основі літературних даних розглянуто склад, структуру та властивості кам'яновугільного пеку. Особливу увагу спрямовано на вивчення реологічних

властивостей пеку, які відповідають властивостям аморфних полімерів, з метою його використання в якості композиційного матеріалу для отримання газонаповнених вуглецевих матеріалів. Аналіз літературних даних показав, що без попередньої обробки пек не може використовуватися для отримання вуглецевих пінопластів, так як його пластичні властивості не відповідають вимогам піноутворення. Попередня обробка полягає в модифікації кам'яновугільного пеку, в результаті якої змінюються його реологічні властивості і структура. Модифікований кам'яновугільний пек може бути використаний в якості прекурсора для отримання газонаповнених матеріалів.

Аналітичний огляд літератури виявив існування різних методів модифікації, що включають полімеризацію або конденсацію пеку, за допомогою термічної обробки або обробкою різними хімічними реагентами для зміни в'язкості і ступеня анізотропії. Дані методи модифікації мають ряд переваг та недоліків, основними з яких є застосування високих температур та утворення відходів через використання хімічних реагентів, що має негативні наслідки з екологічної точки зору. Низькотемпературна модифікація кам'яновугільного пеку полярними полімерами має ряд переваг таких, як низька температур та відсутність будь-яких відходів.

На підставі аналітичного огляду розглянуто та проаналізовано різні технологічні способи для спінювання термопластів. Керуючись реологічними властивостями модифікованого кам'яновугільного пеку обрано найбільш прийнятні способи отримання газонаповнених матеріалів – спінювання при атмосферному тиску (вільне спінювання) та метод екструзії.

Напрямом досліджень є вивчення впливу властивостей модифікованого кам'яновугільного пеку на процес його спінювання для отримання вуглецевих газонаповнених композитів.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА МАТЕРІАЛИ

2.1 Матеріали

Для дослідження використовували гранули (6 – 8 мм) кам'яновугільного пеку (КП) марки В (ГОСТ 10200-83): температура розм'якшення за методом METTLER – 89,5-90 °С; густина 1314 кг/м³; вміст речовин нерозчинних в толуолі – 31,2 %, в хіноліні – 7,3 %; коксовий залишок 56 %; вихід летких речовин – 55,6 %; зольність – 0,16 %; масова доля води (для пеку в твердому виді) – 0,1 %; в'язкість при 160 °С – 1,3 Па · с.

В якості модифікаторів кам'яновугільного пеку використовували полівінілхлорид і поліметилметакрилат.

Полівінілхлорид С-6370-Ж (ПВХ) у відповідності до вимог ГОСТ 14332 – порошок з розміром часток 100 – 200 мкм; густина 1350 кг/м³, насипна густина порошку 550 кг/м³; константа Фікентчера 63; температура плавлення 150 – 220 °С (з розкладанням).

Поліметилметакрилат (ПММА) (C₅O₂H₈)_n (CAS: 9011-14-7). ПММА – (модифікатор ударної в'язкості) порошок з густиною 1188 кг/м³ та температурою плавлення 150 °С. Розчинний в тетрагідрофурані, толуолі, циклогексаноні, етилацетаті і хлороформі. Не розчиняється в воді, спиртах та аліфатичних вуглеводнях.

В роботі використовували газоутворювач – азодікарбонамід (АДКА) NH₂CON=NCONH₂ (CAS: 123-77-3, ТУ 113-38-110-91-94). АДКА – жовто-помаранчева кристалічна речовина без запаху; температура розкладання 210 °С; газове число 218 см³/г; вміст основної речовини 95 %. Оптимальна температура розкладання – 210 °С і вище, реакція є екзотермічною і автокатолітичною.

Для зменшення температури розкладання газоутворювача азодікарбоаміду використовували ініціатор стеарат цинку (C₁₇H₃₅COO)₂Zn (CAS: 557-05-1, ТУ 2432-011-10269039-2013) – білий порошок; температура плавлення 130 °С; вміст цинку – 10,1 %; насипна густина порошку 500 кг/м³.

Як технологічну добавку в роботі використовували стеарат кальцію ($(C_{17}H_{35}COO)_2Ca$) (CAS:1592-23-0, ТУ 2432-005-10269039-05) – білий порошок; вміст стеарату кальцію – 98 %; густина 1035 кг/м³; температура плавлення 150 °С.

2.2 Методика модифікації кам'яновугільного пеку

Проведення процесу модифікації кам'яновугільного пеку активними хімічними добавками нараховує декілька етапів, які проводяться за спеціальних умов.

Процес модифікації кам'яновугільного пеку проводили шляхом низькотемпературної (до 170 °С) модифікації полярними полімерами – полівінілхлоридом і поліметилметакрилатом.

Методика обробки кам'яновугільного пеку була наступна (рис. 2.1).

Першим етапом є подрібнювання вихідного пеку, який знаходиться у вигляді гранул. Основною вимогою на даному етапі є збільшення поверхні контакту пеку з частками модифікаторів. В лабораторних умовах подрібнювання здійснювали за допомогою лабораторного млину з охолодження (ЛМ-202).

Другим етапом є змішування модифікаторів ПВХ та ПММА з пеком. Метою етапу змішування є рівномірний розподіл суміші Пек-ПВХ-ПММА в реакційній масі. До тонкоподрібненого пеку додавали ПВХ в кількості від 3 до 20 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку) та поліметилметакрилат – від 1 до 5 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку).



Рисунок 2.1 – Принципова схема процесу модифікації кам'яновугільного пеку

Наступним етапом модифікації є нагрівання суміші з пеку, ПВХ та ПММА. За для цього суміш переносили до електрообігрівального реактора, який оснащено механічною мішалкою. Після розплавлення пеку вмикали мішалку з метою дотримання умов однорідності суміші та інтенсифікації протікання хімічних реакцій. Розплавлену масу витримували в реакторі на протязі від 45 хвилин до 2 годин за температури 170 °С.

Модифікований кам'яновугільний пек охолоджували при кімнатній температурі та подрібнювали до розміру часток 1 мкм з метою подальшого його використання в якості прекурсора для отримання газонаповнених вуглецевих матеріалів.

2.3 Методика спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку

З аналітичного огляду методів спінювання термопластів обрано найбільш прийнятні способи з точки зору реологічних властивостей модифікованого кам'яновугільного пеку для отримання газонаповнених матеріалів на його основі – спінювання при атмосферному тиску (вільне спінювання) та під тиском з використанням хімічного газоутворювача.

2.3.1 Методика спінювання під атмосферним тиском

Процес спінювання під атмосферним тиском складається з декількох стадій.

Подрібнений модифікований кам'яновугільний пек, отриманий за методикою, описаною в розділі 2.2, змішували у лабораторному млині з охолодженням з комплексним газоутворювачем (КГУ) у кількості 1 – 5 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП). Отриману суміш переносили у форму для спінювання, що представляла собою циліндричну ємність з кришкою (діаметр – 3,5 см, висота – 2 см, об'єм – 19,2 см³). Форму заповнювали порошковою масою та ущільнювали на 2/3 об'єму. Форму попередньо покривали фольгою для запобігання наліпання зразка до форми і полегшення вилучення його з форми. Спінювання відбувалося шляхом нагрівання суміші в повітряному термостаті при атмосферному тиску та

температурі $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в закритій формі. Суміш витримували в термостаті протягом $\tau = 60$ хв. – часу, необхідного для розкладання газоутворювача.

Процес утворення піни на основі модифікованого кам'яновугільного пеку закінчувався після її охолодження до кімнатної температури під струменем проточної холодної води протягом $\tau = 2$ хв.

Для оцінювання ефективності спінювання модифікованого пеку комплексним газоутворювачем використовували величину – кратність спінювання (K_c) [77]:

$$K_c = \frac{V_{\text{сп}}}{V_0}, \quad (2.1)$$

V_0 – об'єм матеріалу без газоутворювача після термічної обробки в формі для спінювання, см^3 ;

$V_{\text{сп}}$ – об'єм матеріалу в присутності газоутворювача після термічної обробки в формі для спінювання, см^3 .

2.3.2 Методика спінювання під тиском

Для здійснення процесу спінювання, спочатку проводили модифікацію кам'яновугільного пеку. Лабораторна установка складається з 3 основних елементів: млин лабораторний ЛМ-202 з охолодженням, реактор з мішалкою для високов'язких матеріалів та камера для спінювання (рис. 2.2).

Реактор з мішалкою для високов'язких матеріалів (позиція 2 на рис. 2.2) використовувався для проведення модифікації кам'яновугільного пеку. Реактор складається з корпусу, сорочки та приводу, на валу якого розташовані лопаті мішалки (частота обертання до 136 об/хв.). Нагрів реактора здійснювався за допомогою теплоносія до температури $t = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під тиском використовували камеру для спінювання – прилад ПРТ-АМ з відповідними змінами (рис. 2.3).

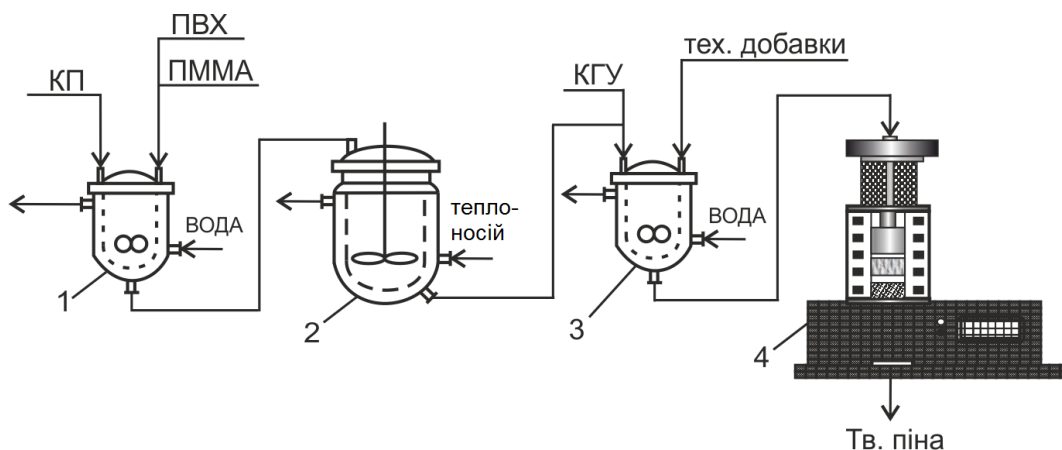


Рисунок 2.2 – Схема процесу модифікації КП і спінювання МКП: 1, 3 – млин лабораторний ЛМ-202 з охолодженням, 2 – реактор з мішалкою для високов'язких матеріалів, 4 - камера для спінювання

Процес спінювання під тиском складався з наступних стадій. Подрібнений модифікований кам'яновугільний пек (методика у розділі 2.2) змішували у лабораторному млині зі стеаратами кальцію та цинку у кількості 0,5 та 1 мас.ч. до 100 мас.ч. пеку ($\text{CaSt}_2 : \text{ZnSt}_2 = 1 : 1$ мас.ч.) як технологічну добавку. А потім цю суміш змішували з комплексним газотворювачем у кількості від 0,5 до 3 мас.ч. до 100 мас.ч. МКП.

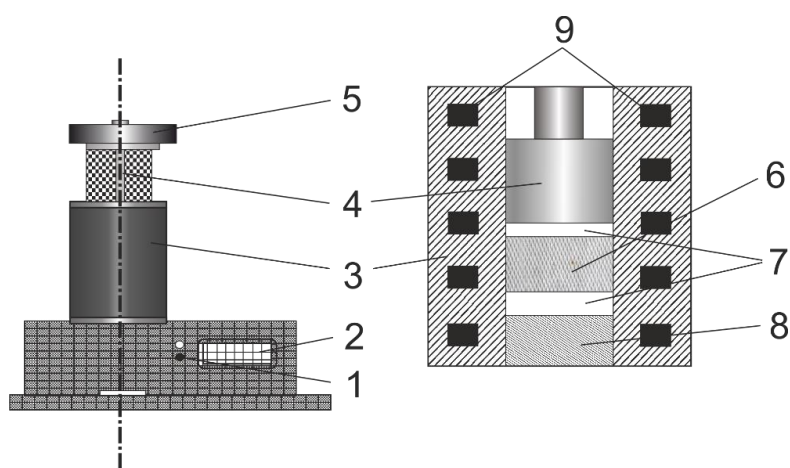


Рисунок 2.3 – Схема камери для спінювання: 1 - кнопки включення і виключення приладу, 2 - система установки заданої температури робочої камери, 3 - робочий канал, 4 - шток, 5 - вантаж, 6 - зразок досліджуваного матеріалу, 7 - ущільнювальні шайби з фторопласта, 8 - сталева заглушка, 9 - електричний обігрів камери

В процесі спінювання досліджуваний матеріал піддавали температурному впливу при дії на нього вантажу певної маси, для створення необхідного тиску спінювання. Вага вантажу і температура були підібрані за результатами попереднього експерименту. Тиск спінювання становив 0,145 і 0,265 МПа, значення температури експерименту становило $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В робочий канал камери для спінювання (рис 2.3), попередньо розігрітий до заданої температури, поміщали наважку зразка ($m = 4\text{ г}$), встановлювали антиадгезійні прокладки (7) і потім шток (4) з вантажем (5) для створення необхідного тиску. Перше показання знімали у той момент, коли шток переставав опускатися і ущільнювати матеріал. Цей час приймався за час плавлення і переходу зразка в стан розплаву. Після зняття першого значення, вимірювання збільшення висоти зразка з вихідної висотою H_0 визначалося через кожну хвилину за положенням вгору штока при його підйомі (ΔH), до тих пір, поки шток не переставав рухатися вгору і зупинявся, або починав рухатися в зворотному напрямку. Після закінчення спінювання відкривали заглушку (8) і виштовхували зразок з камери приладу.

Після закінчення спінювання видаляли з приладу залишки матеріалу. Після кожного випробування канал приладу ретельно прочищався в гарячому стані до дзеркального блиску, а сам поршень витягувався і очищався в гарячому стані тканиною, змоченою в розчиннику.

Млин лабораторний ЛМ-202 з охолодженням (позиція 1, 3 на рис. 2.2) призначено для подрібнення та змішування всіх компонентів для спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку. За допомогою завантажувального бункеру об'ємом 100 мл матеріали загрузали у робочу камеру кількістю від 10 до 80 г, де вони подрібнювалися до заданих розмірів (100 – 200 мкм) та змішувалися при частоті обертів робочого органу 17000 об/хв та споживаній потужності 700 Вт.

В якості камери для спінювання використовували прилад ПРТ-АМ (рис. 2.3). Для цього установку було переобладнано відповідним чином.

Камера (3) представляє собою циліндричний канал (діаметр – 9,55 мм, висота – 152 мм), в який вставляється металевий шток (4) (діаметр – 9,475 мм). В установці застосовували сталеву заглушку (8) та ущільнювальні шайби з фторопласту (7) для запобігання витікання матеріалу. Екструзійна камера обігрівалася підігрівачем до заданої температури 150 °С (точність підтримання температури $\pm 0,2$, споживча потужність 550 Вт). Перед кожним випробуванням проводилася стандартна процедура підготовки приладу і проби. З цією метою прилад встановлювався за рівнем, нагрівався без зразка до заданої температури випробувань і витримувався при цій температурі протягом 15 хв.

Ефективність спінювання характеризували величиною кратності спінювання – K_c (рівняння 2.1). Так як в приладі поперечний переріз зразка не змінюється (вона зростає в жорсткому сталевому каналі діаметром D_k), то:

$$K_c = \frac{V_{\text{сп}}}{V_0} = \frac{\Delta H + H_0}{H_0} = \frac{\Delta H}{H_0} + 1, \quad (2.2)$$

$V_{\text{сп}}$ – об'єм зразка після спінювання в присутності газоутворювача, м^3 ;

V_0 – об'єм зразка після повного розплавлення, м^3 ;

H_0 – висота зразка МКП після повного розплавлення, м;

ΔH – зміна висоти зразка за рахунок виділення газу при розкладанні КГУ за умов проведення дослідів, м.

Для отримання результатів, інваріантних по відношенню до різних температур і тиску, для розрахунку кратності спінювання матеріалу (K_c) виміряні об'єми газів, що виділилися в процесі спінювання приводилися до нормальних умов (0,1 МПа і 297 К) (рівняння 2.3):

$$K_c^\circ = \frac{V_0 + v_0}{V_0} = 1 + \frac{\Delta H T_0 P}{H_0 T P_0}, \quad (2.3)$$

v_0 – приріст об'єму зразка за рахунок виділення газу при розкладанні КГУ, наведене до н.у., м^3 ;

H_0 – висота зразка МКП після повного розплавлення, м;

ΔH – зміна висоти зразка за рахунок виділення газу при розкладанні КГУ за умов проведення досліду, м;

$T_0 = 297$ К;

$P_0 = 0,1$ МПа;

P – тиск в робочій камері, МПа;

T – температура в робочій камері, К.

Тиск в робочій камері (P , Н/м²) визначали за формулою:

$$P = P_0 + \frac{M}{S}, \quad (2.4)$$

S – поперечний переріз робочої циліндричної камери приладу ПРТ -АМ, м²;

M – вага навантаження, Н.

2.4 Методи дослідження властивостей модифікованого кам'яновугільного пеку і отриманих на його основі твердих пін

1) Інфрачервона спектроскопія.

Метод Інфрачервоної спектроскопії (ІЧС) дозволяє визначити основні зміни хімічних зв'язків і функціональних груп, що спостерігаються при спінюванні модифікованого кам'яновугільного пеку. Метод заснований на поглинанні речовиною інфрачервоного випромінювання, що призводить до збудження коливальних рухів молекул або їх окремих фрагментів [80-84].

Експериментальні дослідження проводилися на Фур'є-ІЧ-спектрометрі марки Nicolet iZ10 Spectrometer в діапазоні 500-4500 см⁻¹. «ІЧ-Фур'є спектроскопія» виникла з появою нового покоління приладів, в основі оптичної схеми яких використовуються різного типу інтерферометри.

2) Термогравіметрія.

Термогравіметрія (ТГ) – метод термічного аналізу, при якому реєструється зміна маси зразка в залежності від температури. Метод ефективний за умови, що

зразок виділяє леткі речовини в результаті фізичних або хімічних процесів в ньому [85].

Термогравіметричний аналіз вихідних сумішей пеку, ПВХ та АДКА було виконано для визначення температури інтенсивного газовиділення та оцінки термохімічних перетворень у композиціях модифікований пек-газоутворювач.

Термічний аналіз проводився за допомогою Netzsch TG 409 PC Luxx у динамічному режимі нагрівання до 600 °C у тоці азоту (80 мл/хв) зі швидкістю підйому температури печі 10 °C/хв.

3) Рентгенівський структурний аналіз

Рентгенівський структурний аналіз (РСА) – це метод дослідження структури речовини по розподілу в просторі та інтенсивності розсіяного на аналізованому об'єкті рентгенівського випромінювання. В його основі лежить взаємодія рентгенівського випромінювання з електронами речовини, в результаті якого виникає дифракція рентгенівських променів [86, 87].

Рентгеноструктурний аналіз дозволяє виявити характер структурних фрагментів зразків модифікованого кам'яновугільного пеку. Максимуми інтерференції на рентгенограмах кам'яновугільних пеків (місце розташування, ширина, інтенсивність), а також інтенсивність фону некогерентного розсіювання, що використовується для характеристики регулярної частини (ядра елементарних структурних одиниць) і нерегулярної частини (бічних радикалів). За допомогою γ -смуги характеризували довжину і розгалуженість бічних ланцюгів.

Рентгенівські дослідження проводились на зразках порошків модифікованих пеків за допомогою дифрактометра PANalytical X'Pert PRO у мідному випромінюванні, що генерується при 45 кВ та 40 мА. Структурні параметри проб визначалися за дифракційними профілями (002) і (100) [5].

4) Оптична та скануюча електронна мікроскопія.

Для вивчення морфологічних характеристик отриманих зразків твердих пін використовували скануючу електронну мікроскопію.

СЕМ використовують для отримання інформації про природу об'єкта – форму, склад, кристалічну структуру, електронну структуру та ін. Інформація, отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопа, складається з положень пучка і відповідного набору інтенсивностей сигналів від кожного з використовуваних детекторів [90].

У роботі використовувався скануючий електронний мікроскоп марки VEGA3 SB. Даний прилад призначений для досліджень як під високим, так і під низьким вакуумом. Мікроскоп має класичний вольфрамовий термокатод та предметну камеру SB з максимальною висотою зразка 36 мм.

Також зображення поверхні вуглецевих пін було проаналізовано за допомогою оптичного мікроскопа. Перевагою цього приладу є висока швидкість та простота в експлуатації при отриманні збільшеного зображення матеріалу. У даних дослідженнях використовували мікроскоп марки Bresser LCD, який працює як у прохідному світлі, так і у відбитому. Досліджуваний матеріал підсвічується за допомогою світлодіодів. Зображення виводились безпосередньо на ЖК-дисплей або на екран комп'ютеру за допомогою USB-кабеля [91].

5) Показник плинності розплаву.

Експеримент з визначення ППР розплаву проводили у відповідності зі стандартом ISO 1133, ГОСТ 11645.

Для випробування застосовували матеріал у вигляді порошку, що забезпечує його введення в отвір екструзійної камери приладу ПРТ-АМ (ГОСТ 11645-73).

За температуру випробовування приймали температуру пекокомпозиту в екструзійній камері на відстані 10 мм від верхньої поверхні капіляра. Умови випробовування обиралися оптимальні, щоб матеріал на виході з капіляру камери був однорідним.

Випробовування для визначення показника плинності суміші МКП проводили на установці ПРТ-АМ (рис. 2.4), яка складається з екструзійної камери (3), поршня (2), капіляра (7) і додаткового вантажу (1).

Екструзійна камера представляє собою циліндричний канал (діаметр – 9,55 мм, висота – 152 мм), в який вставляється металевий шток (діаметр – 9,475 мм). В установці застосовували стандартний капіляр із загартованої сталі (діаметр – 2,095 мм, висота – 8 мм).

Установку встановлювали по рівню, нагрівали без матеріалу до відповідної температури випробовування та витримували її при цій температурі протягом 15 хвилин.

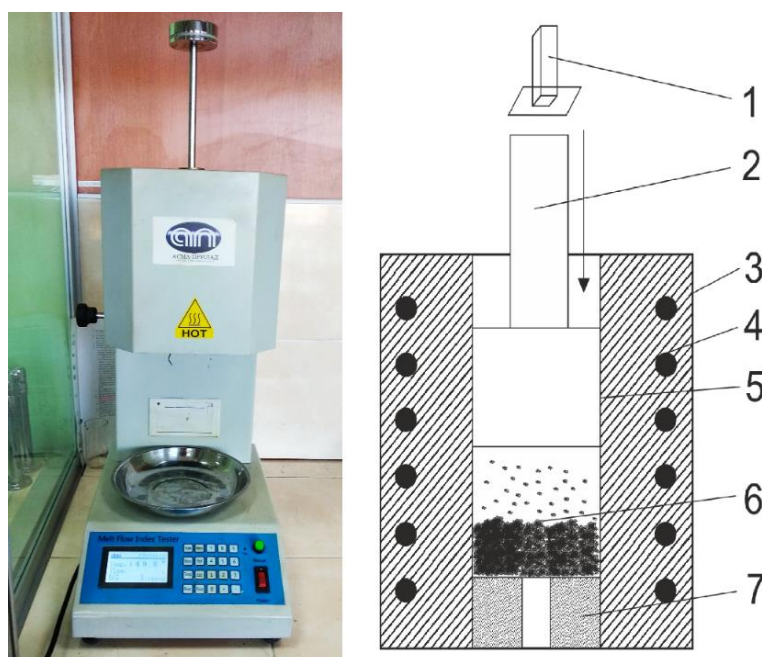


Рисунок 2.4 – Установка ПРТ-АМ: 1 – вантаж, 2 – поршень, 3 – екструзійна камера, 4 - електричний обігрів камери, 5 – робочий канал, 6 - зразок досліджуваного матеріалу, 7 - капіляр

В екструзійну камеру завантажували матеріал масою 4 г та ущільнювали його за допомогою поршню. В камеру встановлювали поршень та поміщали на втулку додаткове навантаження. Час попереднього підігріву матеріалу повинен бути не менш 4 хвилин.

Як тільки нижня відмітка штока поршня опускалася до верхньої кромки екструзійної камери, весь екструдований матеріал зрізали та в розрахунок не приймали. Вимірювання показника плинності розплаву проводили до того, поки верхня мітка на поршні не опускалася до верхньої кромки екструзійної камери.

Після охолодження отримані відрізки зважували кожний в окремості з точністю 0,001 г. Маса відрізки визначалася як середнє арифметичне результатів зважування як мінімум 3-х відрізків.

Після закінчення вимірювань звільняли капіляр та видаляли з установки залишки модифікованого кам'яновугільного пеку.

Значення ППР (г/10 хв.) розраховували за формулою:

$$\text{ППР}_{(T,P)} = \frac{t \cdot m_c}{\tau}, \quad (2.5)$$

T – температура випробовування, К;

P – навантаження, кг;

t – стандартний час, 10 хв.;

m_c – середня маса екструдованих відрізків, г;

τ – інтервал часу між двома послідовними відсіченнями відрізків, хв.

6) Визначення водопоглинання.

Дослідження з визначення водопоглинання зразків твердої піни на основі модифікованого кам'яновугільного пеку проводили згідно з ГОСТом 17177-94.

Суть методу полягає у вимірюванні маси води, поглиненої зразком сухого матеріалу при повному зануренні у воду протягом заданого часу. Для вимірювання використовували циліндричний зразок розміром $d = 17$ мм, $h = 17$ мм. Зразки занурювали на 24 год. в посудину з водою, що має температуру 20 ± 5 °С, і за допомогою вантажу забезпечували їх повне занурення у воду. Вийняті з посудини зразки протирали фільтрувальним папером і зважували з точністю до 0,01 г.

Водопоглинання при повному зануренні зразка $W^п$ у відсотках по масі розраховували за формулою:

$$W^п = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100, \quad (2.6)$$

m_1 - маса зразка після насичення водою, г;

m_2 - маса зразка, попередньо висушеного до постійної маси, г;

7) Визначення теплопровідності.

Дослідження теплопровідності зразків твердої піни на основі модифікованого кам'яновугільного пеку визначали методом джерела модифікованих перехідних площин (MTPS) (ISO 22007-2:2008(E) за допомогою приладу C-Therm TCi.

Принцип дії полягає у застосуванні пристрою з одностороннім міжфазним датчиком відбиття тепла. Теплопровідність зразка піни (λ) вимірювалась безпосередньо.

8) Визначення міцності на стискання.

Дослідження міцності на стискання при 10-% лінійній деформації зразків твердої піни на основі модифікованого кам'яновугільного пеку визначали згідно з ГОСТом 17177-94.

Суть методу полягає у вимірюванні значення зусиль, що стискають і викликають деформацію зразка по товщині на 10 % при відповідних умовах випробування. Для проведення випробування зразок поміщали в машину (швидкість навантаження зразка 1 мм/хв) таким чином, щоб стискаюче зусилля діяло по вертикальній осі зразка, і виміряли навантаження, при якому зразок ущільнився (деформувався) на 10 %.

Міцність на стискання при 10% лінійній деформації (σ_{10} , кгс/см²) обчислювали за формулою:

$$\sigma_{10} = \frac{P}{\pi \cdot r^2}, \quad (2.7)$$

P – зусилля при 10% лінійній деформації, Н (кгс);

r – радіус зразка, см.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

У розділі описано методику модифікації кам'яновугільного пеку за допомогою полярних полімерів (полівінілхлорид і поліметилметакрилат), обрану на підставі аналізу літературних даних.

Розроблено методики спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під атмосферним тиском (вільне спінювання) та під тиском з використанням хімічного газотворювача. Для спінювання модифікованого пеку під атмосферним тиском (вільне спінювання) використовували повітряний термостат. Спінювання під підвищеним тиском проводили за допомогою установки ПРТ-АМ, яку було переобладнано відповідним чином. Для оцінювання ефективності спінювання модифікованого пеку комплексним газотворювачем в якості критерію було обрано показник кратність спінювання.

Вплив модифікаторів та газотворювача на процес спінювання кам'яновугільного пеку вивчався на підставі сучасних методів у відповідності до існуючих стандартів. З цією метою проводили ДТГ аналіз за допомогою приладу Netzsch TG 409 PC Luxx. Для оцінки зміни молекулярного складу та реологічних властивостей модифікованого кам'яновугільного пеку як прекурсора для вуглецевих пін застосовували ІЧ-спектроскопію, дослідження проводилися на Фур'є-ІЧ-спектрометрі марки Nicolet iZ10 Spectrometer. Рентгенівський аналіз визначали на дифрактометрі PANalytical X'Pert PRO у мідному випромінюванні. Показник плинності досліджували на установці марки ПРТ-АМ згідно ГОСТ 11645-73 (ISO 1133). Морфологічні властивості газонаповнених вуглецевих композитів на основі МКП вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу марки VEGA3 SB та оптичного мікроскопу марки Bresser LCD. Фізико-механічні характеристики отриманих твердих пін досліджували згідно ГОСТ 17177-94, (ISO 22007-2:2008(E) на визначення показників водопоглинання, теплопровідності та міцності на стискання при 10 % лінійній деформації.

РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПІНОУТВОРЕННЯ ТЕРМОПЛАСТІВ

Кам'яновугільний пек являє собою термопластичний матеріал. При нагріванні він переходить в рідкий стан, а при охолодженні знову твердне. Характерною особливістю, як полімерів, так і пеку [92] є здатність утворювати надмолекулярні структури в результаті міжмолекулярної взаємодії. Також на полімерну природу пеку вказує наявність в ньому структурних утворень, властивих полімерам (фібрилярні, сферолітні, глобулярні). Саме тому процес піноутворення кам'яновугільного пеку буде розглядатися на прикладі реакцій піноутворення термопластів.

3.1 Механізм спінювання: термодинаміка і кінетика процесів піноутворення

Рідкі і тверді піни, так само як і будь-які інші типи дисперсних систем, можна отримати двома принципово різними шляхами: методом дисперсії і методом конденсації [93]. Перший метод реалізується для низьков'язких систем, а другий для в'язких розплавів термопластів.

При формуванні пін за методом дисперсії газ вводять невеликими порціями в розчин або розплав. Утворені при цьому газові бульбашки мають однакові форму і розміри, що дозволяє отримувати так звані «монодисперсні піни». Одним з варіантів даного методу є введення газу в рідку фазу шляхом її збивання або перемішування. В результаті газові бульбашки, що виходять, мають відносно великі розміри, і піна в загальному випадку не є монодисперсною. Найдрібніші комірочки мають піни, отримані методом конденсації.

Відповідно до другого з них, молекули газу, спочатку розчинені в гомогенному дисперсійному середовищі (молекулярна дисперсія), під впливом зовнішніх факторів (наприклад, зменшення тиску, збільшення температури та ін.) конденсуються і виділяються у вигляді дисперсної фази – газових

бульбашок.

Процес утворення пін і, зокрема, полімерних пін визначається можливістю протікання фазового переходу при перетворенні гомогенного або ж квазігомогенного середовища в двофазну гетерогенну дисперсну систему «газ-рідина (розчин або розплав полімеру)», тобто термодинамічними і кінетичними закономірностями фазових переходів в таких системах, закономірностями виділення, розчинення і проникаючої здатності газу в рідкій полімерній фазі.

Для утворення нової фази необхідно [93, 94]: 1) перевищення хімічного потенціалу компонента (газу), що виділяється, в старій фазі над його хімічним потенціалом в новій фазі; 2) подолання сил поверхневої енергії.

Саме тому навіть в пересичених середовищах для утворення ділянки нової фази необхідно флуктуаційне скупчення досить великого числа молекул нової фази, тільки тоді ця ділянка починає швидко збільшуватися в розмірах до тих пір, поки не зникне пересичення. Таким чином, процес виділення нової фази включає дві стадії: виникнення зародків і подальше зростання ділянок нової фази.

Мимовільне (без участі зовнішніх факторів) протікання процесів фазових переходів в дисперсних системах визначається величиною зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу системи (ΔG) [94]:

$$\Delta G = \sigma_{\text{гр}} \cdot S_{\text{гр}} - \Delta\mu, \quad (3.1)$$

$\sigma_{\text{гр}}$ – поверхневий натяг на розділі газ-рідина;

$S_{\text{гр}}$ – площа поверхні, що утворюється;

$\Delta\mu$ – зміна хімічного потенціалу системи.

На розчинність і дифузію газу через стінки пор впливає хімічна природа термопласту і газу. Для широко застосовуваних неполярних і слабополярних газів (N_2 , CO_2 , H_2) коефіцієнти розчинності і дифузії зменшуються зі збільшенням полярності полімеру.

В процесі піноутворення необхідна відповідність кінетики газовиділення і

зростання комірок зі зміною в'язкості. Асинхронність цих процесів ускладнює отримання піноматеріалу зі стійкою рівномірної комірчастою структурою. У низьков'язкій масі при швидкому розкладанні хімічного газоутворювача руйнуються стінки комірок, газ випаровується і виходить матеріал з крупнокомірковою структурою. Навпаки, виділення газу в високов'язкому середовищі призводить до нерівномірного спінювання, оскільки термопласт не здатен до високоеластичної деформації. Це може привести до отримання важких пін.

Специфіка кінетики спінювання полімерних композицій полягає в тому, що швидкість утворення зародків зменшується в часі не тільки за рахунок зміни термодинамічних і кінетичних параметрів процесу, а й за рахунок зміни в'язкопружних властивостей полімерної фази, наприклад в процесі її структурування. З цієї ж причини на певному етапі спінювання товщина полімерних плівок перестає зменшуватися, а їх міцність зростає [95, 96].

При зменшенні зовнішнього тиску (P_2) або збільшенні температури полімерна фаза стає пересиченою:

$$P_2 < P_1, \quad (3.2)$$

P_1 – тиск газу, відповідний насиченню

При збільшенні P_2 або зменшенні температури – недосиченою:

$$P_2 > P_1, \quad (3.3)$$

У першому випадку відбувається виділення газової фази, у другому - її розчинення в полімерній фазі [97]. При відсутності сторонніх включень (в тому числі і газових) швидкість процесу утворення бульбашок газу залежить від числа і швидкості утворення зародків. Термодинамічні умови цього переходу (перетворення) формуються наступним чином: зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу системи ($-\Delta Z$) в процесі утворення одної бульбашки газу

дорівнює [75]:

$$-\Delta Z = \sigma_{\text{гр}} \cdot S_{\text{гр}} - \Delta\mu \cdot \left(\frac{V_6}{V_M}\right), \quad (3.4)$$

$\sigma_{\text{гр}}$ – поверхневий натяг на межі розділу «газ - рідина»;

V_6 / V_M – відношення об'єму бульбашки (V_6) до об'єму, що займає один грам-моль газу (V_M), дорівнює числу грам-молей газу в бульбашці;

$S_{\text{гр}}$ – величина поверхні розділу фаз «газ - рідина», яка припадає на одну бульбашку;

$\Delta\mu$ – зміна хімічного потенціалу системи при фазовому переході.

Таким чином [75]:

$$-\Delta Z = 4\pi \cdot \left[r^2 \cdot \sigma_{\text{гр}} - \Delta\mu \left(\frac{r^3}{3V_M} \right) \right], \quad (3.5)$$

r – радіус бульбашки.

Величина зміни хімічного потенціалу визначається як [75]:

$$\Delta\mu = RT \cdot \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = RT \cdot \ln \varepsilon, \quad (3.6)$$

$\varepsilon = P_1 / P_2$ – ступінь пересичення або недосичення полімерної фази.

Перша похідна рівняння (3.5) по r дає величину критичного радіуса бульбашки $r_{\text{кр}}$ [75]:

$$r_{\text{кр}} = 2\sigma_{\text{гр}} \cdot \frac{V_M}{\Delta\mu}, \quad (3.7)$$

З формул (3.7) випливає, що тільки при утворенні зародка бульбашки з радіусом, більшим $r_{\text{кр}}$, починається мимовільне зростання бульбашки [75].

Розрахунок за формулою (3.7) показує, що критичні радіуси зародків бульбашок повинні мати величину порядку $10^{-2} - 10^{-1}$ мкм і містити $10^6 -$

10^{11} молекул газу. Однак ймовірність утворення таких зародків близька до нуля [98, 99].

Відразу ж після утворення піни починається процес мимовільного зменшення площі поверхні розділу. Цей процес відбувається за рахунок дифузії газу з дрібних бульбашок в великі, в результаті чого частина бульбашок повністю зникає [100-102].

В окремому випадку, коли поверхня розділу сферична, то надлишковий тиск усередині однієї газової бульбашки радіуса R , що створюється силами поверхневого натягу, перевищує тиск всередині рідини на величину $2\sigma/R$.

При зіткненні двох сферичних бульбашок з радіусами R_1 і R_2 ($R_2 > R_1$) тиск всередині меншої бульбашки перевищує тиск всередині більшої бульбашки і газ дифундує в більшу бульбашку.

Таким чином, в полідисперсній піні при незмінних зовнішніх умовах (тиску, температури) завжди відбувається зникнення маленьких бульбашок і зростання великих, тому розмір газових бульбашок в такій піні залежить від часу. Таким чином, тиск, що викликає дифузію газу, визначається в першому наближенні величиною тиску в маленьких бульбашках, і швидкість їх зникнення залежить від їх розмірів [103, 104].

Загальна кількість газових бульбашок в даному обсязі піни поступово зменшується в результаті зникнення найбільш дрібних бульбашок. Час, необхідний для повного зникнення, залежить від початкового радіуса бульбашки $r_{кр}$, поверхневого натягу плівок і їх товщини. Отже, загальне число газових бульбашок в одиниці об'єму можна виразити як функцію часу, якщо відомо первинний розподіл бульбашок за розмірами і по товщині плівки, що оточує бульбашки [105, 106].

В процесі отримання полімерних пін завжди діють і механічні, і теплові навантаження [98, 107].

Для полімерних пін дестабілізуючий ефект локальних порушень температури в обсязі композиції, яка спінюється, може викликатися не тільки

фізичними, але і хімічними причинами – за рахунок екзо- і ендотермічних реакцій між компонентами рідкої фази.

На локальних порушеннях температури в обсязі композиції заснована одна з найбільш плідних гіпотез про механізм утворення полімерних пін за рахунок виникнення так званих «гарячих точок» [75].

Процес спінювання полімерної фази відбувається в замкнутих або відкритих обсягах. Вид і якість матеріалу конструкції, в якій відбувається спінювання, її форма (що визначає площу зіткнення полімерної композиції з матеріалом конструкції) дуже впливають на швидкість утворення зародків газової фази. Аналогічним чином впливає різноманітність у складі композицій твердих включень: твердих газоутворювачів, металевих порошків, різного роду наповнювачів.

Таким чином, на підставі теоретичного огляду, основний вплив на процес утворення пін мають такі параметри, як температура, тиск, хімічна природа термопласта, його в'язкість, розмір бульбашок газу та наявність у композиції центрів утворення зародків газової фази.

3.2 Компоненти газонаповнених термопластів

Основу газонаповнених термопластів складає матриця, роль якої зазвичай виконують полімери. У даній роботі в якості матриці використовується кам'яновугільний пек, модифікований полярними полімерами. Також для отримання газової структури застосовують спінюючі агенти – газоутворювачі, зароджувальні агенти – нуклеозиди та поверхнево-активні речовини.

3.2.1 Спінюючі агенти

Речовини, які застосовуються для спінювання полімерів, можуть бути розділені на гази і газоутворювачі. Останні, в свою чергу, діляться на хімічні і фізичні.

Як спінюючі гази використовують азот, діоксид вуглецю, водень, аміак, повітря й інші.

Фізичні газоутворювачі (ФГУ) – речовини, що виділяють гази в результаті фізичних процесів (випаровування, десорбція) при підвищенні температури або при зменшенні тиску. При цьому самі фізичні газоутворювачі зазнають хімічних перетворень. Серед них виділяються дві групи:

- низькокиплячі рідини;
- тверді речовини (сорбенти).

ФГУ використовують для отримання полімерних пін на основі полімерів, що мають низьку в'язкість (до $10 \text{ Па} \cdot \text{с}$).

Хімічні газоутворювачі (ХГУ) – речовини і суміші, які виділяють газ в результаті хімічних процесів термічного розкладання або за рахунок різних хімічних реакцій. Хімічні газоутворювачі – переважно тверді речовини. Серед них виділяють три групи [68, 75]:

- речовини, що виділяють газоподібні продукти в результаті зворотного рівноважного термічного розкладання;
- речовини, що виділяють газоподібні продукти в результаті незворотного рівноважного термічного розкладання;
- суміші речовин, які виділяють газоподібні продукти в результаті хімічної взаємодії компонентів.

Модифікований кам'яновугільний пек в діапазоні температур $125 - 155 \text{ }^{\circ}\text{C}$ має в'язкість $55 - 190 \text{ Па} \cdot \text{с}$ [108-112]. Тому для спінювання модифікованого пеку доцільно застосувати хімічні спінюючі агенти.

При виборі хімічних газоутворювачів необхідно враховувати наступні вимоги [66-68, 75]:

1. Температура розкладання хімічних газоутворювачів повинна бути близька до температури плавлення або температури затвердіння полімеру.
2. Газ повинен виділятися в певному вузькому інтервалі температур.
3. Швидкість виділення газу повинна бути досить високою і піддаватися регулюванню температурою, тиском та ініціаторами розкладання.
4. Газ, що виділяється і продукти його розкладання не повинні бути токсичними, легкозаймистими.

5. Хімічні газоутворювачі повинні добре диспергувати або розчинятися в полімерній композиції.

6. Хімічні газоутворювачі і продукти їх розкладання не повинні впливати на швидкість полімеризації (затвердіння) і викликати деструкцію матриці.

7. У нормальних умовах при розкладанні хімічних газоутворювачів газу, що виділяються, повинні мати невелику швидкість дифузії в полімері, тобто досить довго утримуватися всередині маси, яка спінюється.

8. Негазоподібні продукти розкладання хімічних газоутворювачів не повинні надавати небажаного побічного впливу на фізичні і хімічні властивості одержуваного пінопласту (деполімеризація, деструкція).

9. Продукти розкладання хімічних газоутворювачів не повинні мати запаху, не повинні забарвлювати пінопласт.

10. Негазоподібні продукти повинні бути сумісні з полімером.

11. Хімічні газоутворювачі повинні бути дешевими і стійкими при зберіганні і транспортуванні.

Слід зазначити, що до теперішнього часу промисловість пінополімерів не має хімічних газоутворювачів, які відповідають всім перерахованим вимогам.

Найважливішими характеристиками газоутворювачів є наступні [68, 69, 72, 73]:

1. Газове число, тобто число кубічних сантиметрів газу, що виділяється при перетворенні 1 г газоутворювача в одиницю часу при температурі максимального газовиділення.

2. Початкова температура розкладання хімічних газоутворювачів.

3. Температурний інтервал максимальної швидкості розкладання.

4. Швидкість і кінетика газовиділення.

5. Тиск, що розвивається газом.

За термодинамічними характеристиками можна виділити два типи ХГУ, процес розкладання яких є екзотермічним або ендотермічним.

Хімічні газоутворювачі поділяються на неорганічні і органічні.

До органічних хімічних газоутворювачів відносяться азо- і діазосполуки, нітрозосполуки, сульфогідразини, азиди органічних кислот, похідні сечовини та інші сполуки. Переваги органічних газоутворювачів полягають [75]: в незворотному характері реакції газоутворення; в можливості застосування сполук з температурою максимального газовиділення, що наближається до температурного інтервалу плинності полімерних композицій; в можливості рівномірного змішання газоутворювачів з компонентами композиції.

Одним із найрозповсюджених органічних ХГУ є азодікарбонамід $\text{NH}_2\text{CON}=\text{NCONH}_2$, який відноситься до основних типів екзотермічних ХГУ при виробництві пінокомпозитів. Азодікарбонамід (АДКА) – речовина помаранчевого кольору, температура розкладання $190 - 240\text{ }^\circ\text{C}$; газове число $250\text{ см}^3/\text{г}$ [75].

Перевагами АДКА є те, що як екзотермічний ХГУ він має більш вузький діапазон температур розкладання (широкий температурний інтервал переробки) і дає більш високий вихід газу, ніж ендотермічні ХГУ [113]. Припускають [114], що екзотермічні хімічні газоутворювачі більш ефективні в зниженні густини та посиленні розривної міцності, ніж ендотермічні спінюючі агенти.

Відзначається автокаталітичний характер реакції розкладання АДКА, оскільки в процесі розкладання продукти реакції можуть реагувати з непрореагувавшим АДКА, збільшуючи тим самим швидкість газоутворення. Кількість тепла, що виділяється при розкладанні АДКА, становить величину 86 кал/г (10 ккал/моль) [115].

АДКА відповідає більшості вимог, що пред'являються до газоутворювача, зокрема вимогам за температурою розкладання, рівнем газовиділення, складом газу, легкістю диспергування, стабільністю при зберіганні, нетоксичністю і вартістю. Крім того, ця речовина є самозатухаючою при контакті з відкритим полум'ям і не підтримує горіння полімеру. АДКА є найекономічнішим з усіх промислових газоутворювачів [115].

Механізм розкладання АДКА складний і не цілком з'ясований. Основні хімічні перетворення, які супроводжують процес розкладання АДКА, схематично представлені на рисунку 3.1 [116]:

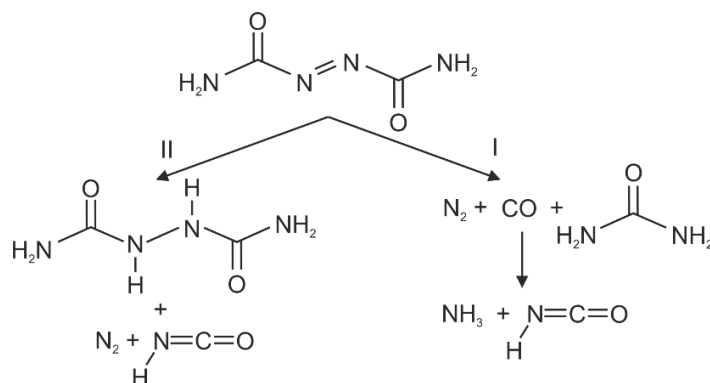
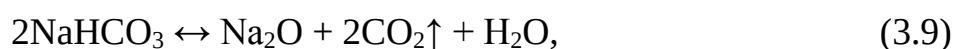
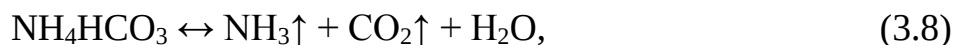


Рисунок 3.1 - Хімізм термічного розкладання АДКА

Хімізм термічного розкладання АДКА [117] протікає в дві стадії: на першому етапі (при температурах 180 – 220 °С) продуктами розкладання є монооксид вуглецю, азот і сечовина. На другому етапі, якому відповідає більш широкий інтервал температур (220 – 320 °С), утворюється газоподібний аміак, а також тверда ізоціанова кислота, яка є продуктом розкладання сечовини. Матеріал не розкладається повністю до газоподібних продуктів. При розкладанні утворюється 32 % газу, 40 % твердого залишку, і 25 % сублімату. Газ складається з 65 % азоту, 32 % оксиду вуглецю і 3 % інших газів, включаючи аміак і діоксид вуглецю. Аміак утворюється, в основному, при високих температурах.

До неорганічних газоутворювачів відносяться [66, 68, 69, 75]:

а) карбонати і гідрокарбонати натрію та амонію:



б) газоутворювачі, що виділяють гази в результаті взаємодії компонентів композиції:

- суміші кислот з металами;
- суміші нітритів;
- суміші органічних кислот з неорганічними карбонатами:



Гідрокарбонати виділяють газоподібні речовини внаслідок оборотного термічного розкладання і мають велике газове число. При застосуванні в якості газоутворювачів вуглекислих солей натрію та амонію пінопласти з мікрокомірчастою структурою повинні володіти кращими показниками, так як в процесі отримання твердих пін на основі пеку внаслідок полімеризації і поліконденсації підвищується міцність матеріалу [69]. Основні гази при розкладанні – діоксид вуглецю та пари води. Однак оборотний характер реакції може призвести до зменшення тиску у комірках та усадці матеріалу.

3.2.2 Поверхнево-активні речовини

Для підвищення стійкості і формостабільності структур до складу спінених композицій вводять поверхнево-активні речовини (ПАР) [68, 105, 106, 118].

Для кожного виду полімерної композиції існує оптимальна концентрація ПАР, нижче якої вплив ПАР незначний, а вище – призводить до появи пластифікуючого ефекту, в результаті чого порушується синхронність швидкостей спінювання і затвердіння.

До ПАР відносяться речовини, що здатні адсорбуватися на поверхнях розділу фаз і призводять до зниження поверхневого натягу. ПАР – це органічні сполуки, молекули яких мають дифільний характер, тобто складаються з полярної (гідрофільної) групи і неполярного (гідрофобного) радикала. Такі речовини поверхнево-активні на кордонах розділу «газ – рідина». За своєю хімічною природою ПАР діляться на чотири групи [119, 120]:

- аніонактивні – диссоціюють у воді з утворенням поверхнево-активних іонів (аніонів);

- катіонактивні – диссоціюють у воді з утворенням поверхнево-активних іонів (катіонів);
- амфолітні – містять дві функціональні групи, одна з яких має кислий, а друга основний характер. Залежно від рН середовища амфолітні ПАР мають або аніонактивні, або катіонактивні властивості;
- неіоногенні – взаємодіючи з водою, не утворюють іонів.

ПАР грають найважливішу роль при отриманні пінопластів, особливо при отриманні пінопластів на основі реакційноздатних олігомерів [68]. Вони дуже впливають на уявну густину, фізико-механічні властивості і співвідношення числа відкритих і закритих пор в пінопласті.

Вибір ПАР залежить від його ролі у процесі виробництва піноматеріалів.

Одним з напрямів використання ПАР в якості внутрішніх змазок є зменшення внутрішнього тертя та тепловиділення у результаті перерозподілу механічної енергії у процесі спінювання композиції, що забезпечує рівномірне та швидке протікання процесу.

Іншим напрямом є зменшення деструкції самого термопласту, особливо при контакті з металом, та для зниження адгезії композиції з металевими поверхнями приладу для спінювання. З цією метою ПАР використовують у якості зовнішніх змазок [121].

Внутрішні змазки повинні мати високу адгезію до термопласту, що спінюється. Зазвичай таку роль виконують полярні органічні сполуки (ефіри гліцерина і жирних кислот, первинні, вторинні та третинні аміді) [96].

До зовнішніх змазок відносяться ПАР, які збільшують поверхневе ковзання композиції та знижують її адгезію до металу. До них відносяться парафіни, стеаринова кислота, кремнійорганічні ПАР, поліетиленоксиди [96, 103, 104].

Найбільшої переваги при виробництві піноматеріалів на основі ПВХ отримали аніонактивні ПАР – стеарати кальцію і цинку завдяки своїй екологічній безпеці та відносно низькій вартості. Однак найголовнішою перевагою є те, що вони демонструють синергічний ефект при їх спільному використанні [122-127].

Отже, в якості технологічної змазки для зменшення внутрішнього тертя у процесі спінювання пеку було обрано стеарати кальцію і цинку.

3.2.3 Зароджувальні агенти

Зароджувальні агенти використовуються при отриманні пінопластів на основі термопластичних полімерів. Зароджувальні агенти – нуклезіати (зародоутворювачі) – застосовуються для отримання однорідної суміші і дрібнопористої структури. Зароджувальні агенти за механізмом їх дії діляться на три групи [66-70, 75]:

- речовини, що створюють пересичений розчин газу в композиції і здатні утворювати в ній дрібні бульбашки до впливу газоутворювача. В якості таких зароджувальних агентів використовуються NaHCO_3 , лимонна кислота, цитрат натрію та інші;

- тонкодисперсні органічні речовини, мінеральні та металеві порошки, що діють за принципом «гарячих точок». Ці речовини мають або велику теплоємність (металеві порошки), або при розкладанні виділяють тепло. При їх наявності (перший випадок) в композиції (в розплаві) при спінюванні, коли розплав охолоджується, вони охолоджуються повільніше, ніж полімерна матриця, і створюють за обсягом розплаву ніби гарячі точки – локальні місця з підвищеною температурою. У цих точках в'язкість полімерної матриці буде менше через підвищену температуру, і вони будуть служити центрами зародження газових бульбашок. У другому випадку (динамічні зароджувальні агенти) в'язкість полімерної матриці знижується за рахунок тепла, яке виділяється при розкладанні зароджувального агента. Тонкодисперсними речовинами, що діють за принципом центрів зародження газової фази («кипілок») є тальк, оксиди кремнію і титану, каолін та ін. Концентрація зароджувальних агентів в композиції складає від 0,01 до 0,5 %.

З групового складу відомо [3], що до складу кам'яновугільного пеку входять компоненти α_1 -фракції, які можуть виконувати функцію зароджувальних агентів.

Дана фракція містить частинки від 1 до 3 мкм та складає 5 – 8 % від вмісту кам'яновугільного пеку.

3.3 Вибір газоутворювача

З огляду на те, що для спінювання кам'яновугільного пеку можна використовувати різні газоутворювачі, першим етапом досліджень було теоретичне визначення характеристик ідеальної піни на основі кам'яновугільного пеку з використанням різних газоутворювачів.

Виходячи з властивостей модифікованого пеку і вимог до ХГУ, для спінювання пеку було теоретично досліджено наступні газоутворювачі: гідрокарбонат амонію, гідрокарбонат натрію та їх суміш, стеаринову кислоту з карбонатом кальцію, азодикарбонамід.

Гідрокарбонати мають велике газове число та при розкладанні, в основному, виділяють діоксид вуглецю.

Азодикарбонамід виділяє газоподібні речовини внаслідок необоротного термічного розкладання. Як екзотермічний ХГУ, АДКА має більш вузький діапазон температур розкладання (широкий температурний інтервал переробки) і дає високий вихід газу [113].

На підставі теоретичних розрахунків було проаналізовано основні характеристики (пористість та густина) ідеальної піни на основі кам'яновугільного пеку та обраних газоутворювачів.

Розрахунки характеристик ідеальної піни, тобто піни отримуваної за ідеальних умов передбачали, що весь обсяг утворюваного газу від розкладання газоутворювача розподілявся в об'ємі кам'яновугільного пеку. Для урахування втрат на розчинення газу в самому кам'яновугільному пеку було прийнято коефіцієнт розчинення, що дорівнював 0,05.

З метою визначення характеристик ідеальної піни в залежності від кількості хімічного газоутворювача варіювали його масу в інтервалі 0,2 – 1 мас. ч. до 10 мас.ч. кам'яновугільного пеку з кроком 0,2. Для кожного типу газоутворювача також було розраховано інтервал значень газових чисел в залежності від

кількості газоутворювача, що використовується для спінювання кам'яновугільного пеку.

Для азодікарбонаміду було прийнято значення газового числа $250 \text{ см}^3/\text{г}$ згідно літературним даним [75].

Газове число (v_0) для неорганічних газоутворювачів (гідрокарбонатів натрію, амонію та суміші стеаринової кислоти з карбонатом кальцію), згідно з рівняннями 3.8 – 3.10, розраховували за формулою, $\text{см}^3/\text{г}$ [75]:

$$v_0 = \frac{v^r \cdot V_m}{v^{ry} \cdot M} \cdot 1000, \text{см}^3/\text{г} \quad (3.11)$$

v^r – кількість молей газу, що утворився при повному розкладанні газоутворювача;

V_m - молярний об'єм газу, що утворився при повному розкладанні газоутворювача за нормальних умов, л/моль;

v^{ry} – кількість молей газоутворювача за реакцією його розкладання;

M – молярна маса газоутворювача, г/моль;

Для суміші гідрокарбонатів натрію та амонію газове число (v_0) розраховували за формулою, $\text{см}^3/\text{г}$:

$$v_0 = \sum(v_i \cdot m_i), \quad (3.12)$$

v_i – значення газового числа кожного з компонентів суміші газоутворювача, $\text{см}^3/\text{г}$;

m_i – масова доля кожного з компонентів суміші газоутворювача.

На процес спінювання найбільший вплив мають температура і тиск. Тому в розрахунках прийняли значення тиску при нормальних умовах $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ та температуру 293 К . З урахуванням цих даних знаходимо за рівнянням стану ідеального газу (закон Клапейрона-Менделєєва) об'єм газу, що утворюється при розкладанні газоутворювача та приведений до $T = 293 \text{ К}$:

$$V_{\phi} = \frac{T_1 \cdot v_0}{T_0}, \quad (3.13)$$

V_{ϕ} – об'єм газу, що утворюється при розкладанні газоутворювача та приведений до $T = 293 \text{ K}$, $\text{см}^3/\text{г}$;

v_0 – газове число при повному розкладанні газоутворювача при $T = 273 \text{ K}$, $\text{см}^3/\text{г}$;

T_0 – температура, значення якої дорівнює 273 K ;

T_1 – температура, значення якої дорівнює 293 K .

Об'єм газу (V_{Γ}), що утворюється при розкладанні газоутворювача з урахуванням втрат на розчинення газу в пеку та кількості витраченого газоутворювача визначали за формулою, см^3 :

$$V_{\Gamma} = v_0 \cdot 0,95 \cdot n, \quad (3.14)$$

v_0 – газове число при повному розкладанні газоутворювача, $\text{см}^3/\text{г}$;

$0,95$ – коефіцієнт газу в комірках ідеальної піни з урахуванням втрат газу на розчинення в кам'яновугільному пеку, які складають $0,05$;

n – кількість витраченого газоутворювача (від $0,2$ до 1 з кроком $0,2$), г.

Об'єм ідеальної піни ($V_{\text{ип}}$) на основі пеку знаходимо за формулою, см^3 :

$$V_{\text{ип}} = V_{\Gamma} + V_{\text{пм}}, \quad (3.15)$$

V_{Γ} – об'єм газу, що утворюється при розкладанні газоутворювача з урахуванням втрат на розчинення газу в пеку та кількості витраченого газоутворювача, см^3 ;

$V_{\text{пм}}$ – об'єм пекоматриці, який складається з об'єму пеку та об'єму твердого залишку газоутворювача після повного його розкладання, см^3 :

$$V_{\text{пм}} = \frac{m_{\text{пеку}} + m_{\text{тв}}}{\rho_{\text{пеку}}}, \quad (3.16)$$

$m_{\text{пеку}}$ – маса пеку, яка дорівнює 10 г;

$m_{\text{тв}}$ – маса твердого залишку газоутворювача після повного його розкладання, г;

$\rho_{\text{пеку}}$ – густина кам'яновугільного пеку, яка дорівнює 1,3 г/см³.

Масу твердого залишку для гідрокарбонатів натрію, амонію та суміші стеаринової кислоти з карбонатом кальцію розраховували за формулою, г:

$$m_{\text{тв}} = \frac{\nu^{\text{тв}} \cdot M_{\text{тв}} + \nu^{\text{в}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu^{\text{гу}} \cdot M} \cdot n, \quad (3.17)$$

$\nu^{\text{тв}}$ – кількість молей твердого залишку газоутворювача після повного його розкладання;

$M_{\text{тв}}$ – молярна маса твердого залишку газоутворювача після повного його розкладання, г/моль;

$\nu^{\text{в}}$ – кількість молей води, яка виділилась за реакцією розкладання газоутворювача;

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярна маса води, яка виділилась за реакцією розкладання газоутворювача, г/моль;

$\nu^{\text{гу}}$ – кількість молей газоутворювача за реакцією його розкаладання;

M – молярна маса газоутворювача, г/моль;

n – кількість витраченого газоутворювача (від 0,2 до 1 з кроком 0,2), г.

Пористість ідеальної піни ($\Pi_{\text{ип}}$) на основі пеку розраховували за формулою:

$$\Pi_{\text{ип}} = \frac{V_{\text{г}}}{V_{\text{ип}}}, \quad (3.18)$$

$V_{\text{г}}$ – об'єм газу, що утворюється при розкладанні газоутворювача з урахуванням втрат на розчинення газу в пеку та кількості витраченого газоутворювача, см³;

$V_{\text{ип}}$ – об'єм ідеальної піни на основі пеку, см^3 .

Густину ($\rho_{\text{ип}}$) ідеальної піни на основі пеку знаходимо за формулою, г/см^3 :

$$\rho_{\text{ип}} = \frac{m_{\text{пеку}} + m_{\text{ТВ}}}{V_{\text{ип}}}, \quad (3.19)$$

$m_{\text{пеку}}$ – маса пеку, яка дорівнює 10 г;

$m_{\text{ТВ}}$ – маса твердого залишку газоутворювача після повного його розкладання, г;

$V_{\text{ип}}$ – об'єм ідеальної піни на основі пеку, см^3 .

На підставі формули 3.11 виконано розрахунки теоретичного газового числа для неорганічних газоутворювачів згідно реакцій їх розкладання (формули 3.8 – 3.10). Результати розрахунків наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

**Теоретичні значення газових чисел неорганічних газоутворювачів
за реакціями їх розкладання**

Тип ГУ	NaHCO_3	NH_4HCO_3	Суміш NaHCO_3 та NH_4HCO_3	Суміш $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ та CaCO_3	АДКА
$v_0, \text{см}^3/\text{г}$	266,67	567,09	416,88	33,53	250,00

Аналізуючи отримані результати (табл. 3.1), спостерігаємо найбільші значення газових чисел, а тобто й об'єм отриманого газу при розкладанні газоутворювача, у гідрокарбонатів амонію та натрію, і їх суміші. Найгірші значення – для суміші стеаринової кислоти та карбонату кальцію, що впливає на значення об'єму піни, що утворюється.

Графіки залежності пористості та густини ідеальної піни від типу та кількості газоутворювача представлено на рисунках 3.2, 3.3.

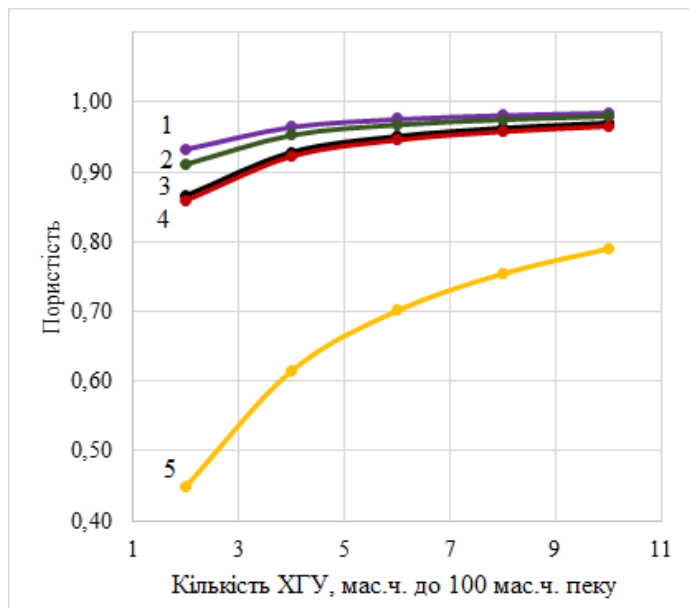


Рисунок 3.2 – Графік залежності пористості ідеальної піни від кількості та типу газотворювача: 1 – значення пористості піни, утвореної гідрокарбонатом амонію, 2 – сумішню гідрокарбонатів натрію та амонію, 3 – гідрокарбонатом натрію, 4 – азодикарбонамідом, 5 – сумішню стеаринової кислоти та карбонатом кальцію

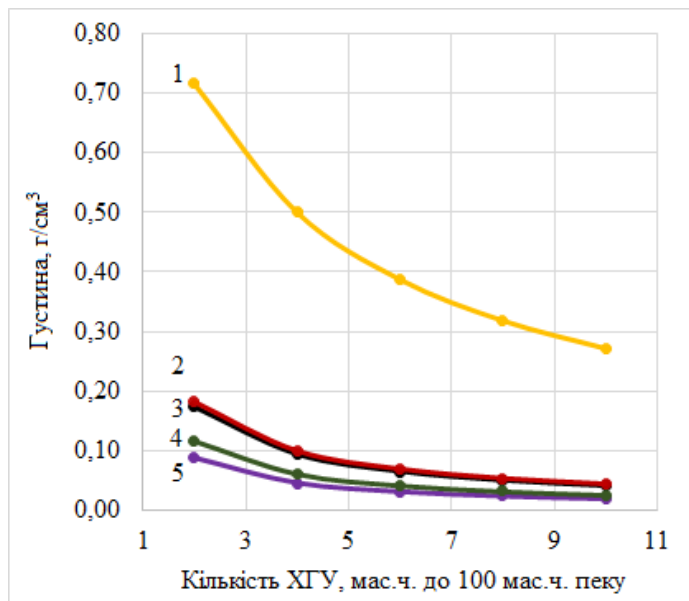


Рисунок 3.3 – Графік залежності уявної густини ідеальної піни від кількості та типу газотворювача: 1 – значення уявної густини піни, утвореної сумішню стеаринової кислоти та карбонатом кальцію, 2 – азодикарбонамідом, 3 – гідрокарбонатом натрію, 4 – сумішню гідрокарбонатів натрію та амонію, 5 – гідрокарбонатом амонію

За результатами графіку 3.2, бачимо, що значення пористості пін, утворених азодикарбонамідом, гідрокарбонатом амонію, гідрокарбонатом натрію та їх сумішшю практично однакові. Найменші показники має тільки піна, утворена при використанні суміші стеаринової кислоти та карбонату кальцію.

Аналізуючи отримані результати за графіком 3.3, бачимо таку саму тенденцію залежності як і для пористості отримуваних пін. Значення уявної густини пін, утворених азодикарбонамідом та гідрокарбонатом амонію є найменшими, а найбільші – сумішшю стеаринової кислоти та карбонату кальцію.

Таким чином, за результатами проведених розрахунків, найкращі показники пористості – 0,97; 0,99; 0,97 та густини 0,0406 г/см³; 0,0175 г/см³; 0,0374 г/см³ мають ідеальні піни, утворені відповідно за допомогою ХГУ – азодикарбонаміду, гідрокарбонатів амонію та натрію, а найменші показники пористості 0,80 та густина 0,2567 г/см³ – суміші стеаринової кислоти з карбонатом кальцію.

Однак гідрокарбонат амонію є нестійкою речовиною та розкладається при температурі 60 – 100 °С, яка є низькою для спінювання кам'яновугільного пеку через невідповідність його реологічних властивостей. Гідрокарбонат натрію при розкладанні утворює твердий залишок Na₂O, що зменшує вихід газу, газоутворювач має здатність до комкування в процесі подрібнення і змішування. Гідрокарбонати амонію та натрію відносяться до ендотермічних спінюючих агентів, які сприяють повільному спінюванню і формуванню більш грубої закритокоміркової структури. При їх розкладанні переважно утворюється CO₂, який вважається менш ефективним спінюючим газом через його розчинення в кам'яновугільному пеку. Всі ці недоліки негативно впливають на вибір даних спінюючих агентів.

Основні переваги азодикарбонаміду наступні: даний ХГУ відповідає більшості вимог, що пред'являються до газоутворювачів, зокрема вимогам за рівнем газовиділення, складом газу, легкістю диспергування, стабільністю при зберіганні, нетоксичністю і ціною. АДКА як екзотермічний ХГУ має більш вузький діапазон температур розкладання (широкий температурний інтервал переробки) і дає більш високий вихід газу, ніж ендотермічні. Азот, що

утворюється при розкладанні АДКА вважається більш ефективним спінюючим газом завдяки більш низькій швидкості його дифузії в полімерній матриці. Екзотермічні хімічні спінюючі агенти більш ефективні в зниженні густини та посиленні розривної міцності, ніж ендотермічні спінюючі агенти і їх суміші [77]. Дані переваги роблять АДКА найбільш підходящим газоутворювачем для отримання спінених композитів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку.

Кількість газоутворювача має великий вплив на значення пористості та уявної густини отриманої піни тільки в діапазоні до 5 мас.ч (до 100 мас.ч. пеку). Тому було зроблено висновок про використання газоутворювача для спінювання кам'яновугільного пеку в кількості від 1 до 5 мас.ч (до 100 мас.ч. пеку).

Ініціювання азодикарбонамідом. Азодикарбонамід є найбільш підходящим газоутворювачем за всіма показниками, окрім температури розкладання, яка складає приблизно 190 – 240 °C [128]. Така температура розкладання є занадто високою для спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку через зміну його реологічних властивостей [112]. Процес спінювання залежить від в'язкості кам'яновугільного пеку. При температурах 130 – 150 °C пек знаходиться в вискоеластичному і в'язкотекучому стані, тобто має в'язкість, що забезпечує утворення піни (в'язкість 55 – 190 Па · с). За температур вище ніж 195 °C, модифікований кам'яновугільний пек показує ньютонівську течію, тобто представляє собою повністю зруйновану структуру [112], а також піддається термоокислювальній деградації.

Відомо, що температура розкладання АДКА може бути знижена введенням ініціаторів – солей цинку і кальцію. Ряд дослідників [129, 130] вважає, що при взаємодії АДКА з солями кальцію або цинку утворюються відповідні солі азодикарбонової кислоти, які діють як ініціатор терморозпаду АДКА. На думку інших дослідників [131] механізм активації процесу розкладання АДКА є кислотно-основна взаємодія по Льюїсу, де метал активуючої добавки діє в якості кислоти Льюїса, будучи акцептором електронів, а АДКА виконує роль основи, тобто є донором електронної пари. Інші вважають, що метали, які мають

заповнені, предзовнішні d-електронні орбіталі, імовірно можуть утворювати π -комплекси, до складу яких в якості лігандів входять молекули АДКА. Утворення π -комплексів призводить до зниження електронної густини між атомами азоту азогрупи і вуглецем, внаслідок чого, розрив $-C-N=$ зв'язку полегшується [132].

Ініціаторами було обрано стеарат цинку ($ZnSt_2$), стеарат кальцію ($CaSt_2$), які також є додатковими термостабілізаторами модифікованого пеку. Крім того в якості ініціатора було обрано ПВХ, який використовується для модифікації кам'яновугільного пеку. При дегідрохлоруванні ПВХ виділяється хлороводень, який в більшій чи меншій мірі може активізувати розкладання АДКА.

Отже, для проведення експериментальних досліджень спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку було обрано в якості газоутворювача азодикарбонамід з використанням ініціаторів його розкладання.

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 3

В даному розділі розглянуто термодинаміку і кінетику процесів піноутворення. На підставі теоретичного огляду досліджено, що основний вплив на процес утворення пін мають такі параметри, як температура, тиск, хімічна природа термопласта, його в'язкість, розмір бульбашок газу та наявність у композиції центрів утворення зародків газової фази.

На основі літературних даних вивчено склад, структуру і властивості твердих пін і її компонентів: модифікованого кам'яновугільного пеку як прекурсора, спінюючих агентів, поверхнево-активних речовин та зароджувальних агентів.

На підставі розрахованої пористості та густини ідеальної піни на основі кам'яновугільного пеку в залежності від типу газоутворювача зроблено висновок, що найкращим газоутворювачем для отримання твердої піни (пористість 0,97 та густина 0,0406 г/см³) є азодикарбонамід. Даний газоутворювач відповідає більшості вимог, зокрема вимогам за рівнем газовиділення, складом газу, легкістю диспергування, стабільністю при зберіганні, нетоксичністю і

ціною. Зважаючи на властивості пеку і азодикарбоаміду з літературного огляду було обрано ініціатори: стеарати цинку і кальцію та ПВХ для зниження температури розкладання АДКА, яка є занадто високою для спінювання МКП через зміну його реологічних властивостей.

В результаті критичного аналізу властивостей кам'яновугільного пеку встановлено, що пек в своєму складі містить компоненти, які можуть виконувати роль нуклезіатів. Такою складовою є α_1 -фракція, що містить частинки від 1 до 3 мкм. Вміст α_1 -фракції в кам'яновугільному пеку складає 5 – 8 %.

Аналітичний огляд літературних джерел дозволив також обрати стеарати кальцію і цинку як технологічну добавку для зменшення внутрішнього тертя у процесі спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку. Стеарати кальцію і цинку демонструють синергічний ефект при їх спільному використанні та є екологічно безпечними і відносно дешевими.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ГАЗОНАПОВНЕНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПЕКУ

Структура і властивості газонаповнених вуглецевих матеріалів залежать від реологічних властивостей модифікованого кам'яновугільного пеку. Регулювання властивостей композиції здійснюється шляхом зміни її складу за допомогою добавок.

Оскільки основним агентом, що забезпечує процес спінювання, в першу чергу є газоутворювач, на початковому етапі досліджень важливо було з'ясувати швидкість та повноту його розкладання. З цією метою було проведено дослідження [133], направлені на вивчення кінетики розкладання газоутворювача АДКА у присутності ініціаторів (ZnSt_2 , CaSt_2 , суміш $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$, ПВХ) для отримання газонаповнених матеріалів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку.

4.1 Вплив ініціаторів на кінетику розкладання азодікарбонамідів

У даній серії експериментів вивчалася кінетика розкладання АДКА з використанням різних типів і вмісту ініціаторів в ізотермічних умовах. Температура досліджень варіювалась в інтервалі 130 – 150 °С. В якості ініціаторів використовували ZnSt_2 , ПВХ та бінарний ініціатор суміш ZnSt_2 та CaSt_2 (співвідношенні $\text{ZnSt}_2 : \text{CaSt}_2 = 1 : 1$ мас. ч.). Кількість ініціатору у комплексному газоутворювачі змінювалась від 0,12 до 1,0 мас. частки по відношенню до 1 мас. частки АДКА.

На рисунках 4.1 – 4.3 представлені кінетичні криві розкладання комплексного газоутворювача: АДКА- ZnSt_2 для температур 130 – 150 °С. Спочатку спостерігається певний індукційний період, потім під дією хімічної реакції відбувається різке збільшення швидкості розкладання комплексного газоутворювача, після чого швидкість знижується і як результат процес газовиділення завершується. З підвищенням температури характер розкладання

кінетичних кривих КГУ зберігається, окрім тривалості індукційного періоду, який зменшується зі збільшенням температури.

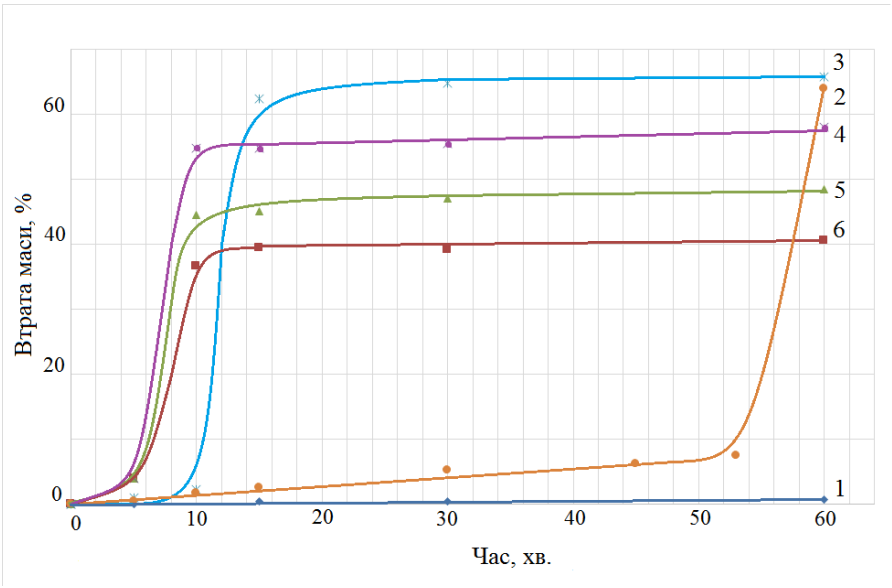


Рисунок 4.1 - Кінетичні криві розкладання КГУ: АДКА-ZnSt₂ при t = 150 °С. Співвідношення АДКА:ZnSt₂ (м.ч.): 1) 1:0; 2) 1:0,12; 3) 1:0,25; 4) 1:0,50; 5) 1:0,75; 6) 1:1

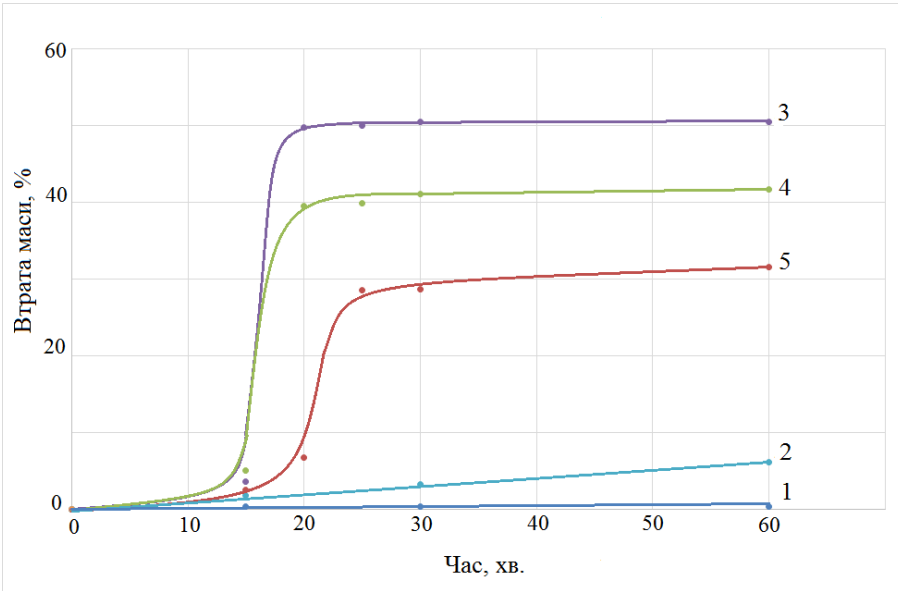


Рисунок 4.2 - Кінетичні криві розкладання КГУ: АДКА-ZnSt₂ при t = 140 °С. Співвідношення АДКА:ZnSt₂ (м.ч.): 1) 1:0; 2) 1:0,25; 3) 1:0,50; 4) 1:0,75; 5) 1:1

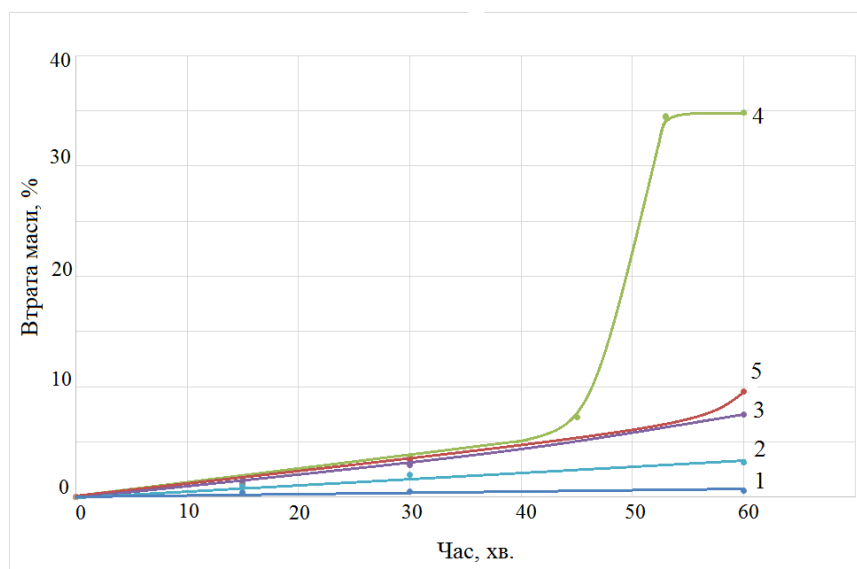


Рисунок 4.3 - Кінетичні криві розкладання КГУ: АДКА-ZnSt₂ при t = 130 °C. Співвідношення АДКА:ZnSt₂ (м.ч.): 1) 1:0; 2) 1:0,25; 3) 1:0,50; 4) 1:0,75; 5) 1:1

Для системи АДКА-ZnSt₂ при температурі 150 °C спостерігається обернено пропорційна залежність індукційного періоду від кількості ZnSt₂, тобто зі збільшенням кількості ініціатора, індукційний період зменшується (рис. 4.1). Індукційний період становить при витраті ініціатора (мас. ч. до 1 мас. ч. АДКА): 0,5 – 1,0 близько 5 хв., 0,25 – 10 хв., 0,12 – 50 хв. Процес розкладання характеризується високою швидкістю і закінчується при витраті ініціатора (мас. ч. до 1 мас. ч. АДКА): 0,5 – 1,0 через 10 хв., 0,25 через 15 хв.

При зниженні температури до 140 °C (рис. 4.2) індукційний період і час досягнення максимального ступеня розкладання КГУ АДКА-ZnSt₂ збільшуються. Для системи АДКА-ZnSt₂ при температурі 140 °C індукційний період становить при витраті ZnSt₂ (мас. ч. до 1 мас. ч. АДКА): 0,5 – 1,0 близько 15 хв., 0,25 – більше 60 хв. Процес розкладання характеризується високою швидкістю і закінчується при витраті ініціатора (мас. ч. до 1 мас. ч. АДКА): 0,5 – 1,0 через 20 хв., 0,25 через 25 хв.

Подальше зменшення температури до 130 °C (рис. 4.3) різко знижує швидкість розкладання, а індукційний період становить більше 60 хв. Тільки при витраті ZnSt₂ 0,75 мас. ч. (до 1 мас. ч. АДКА) спостерігається індукційний період близько 40 хв. і висока швидкість розкладання, яке закінчується через 50 хв.

Для бінарного ініціатора $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$ висока швидкість розкладання та індукційний період 5 хв. спостерігаються тільки при $t = 150^\circ\text{C}$ (рис. 4.4) і витраті ініціатора $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$ 0,5 – 1,0 мас. ч. (до 1 мас. ч. АДКА). Сам процес розкладання закінчується через 20 хв.

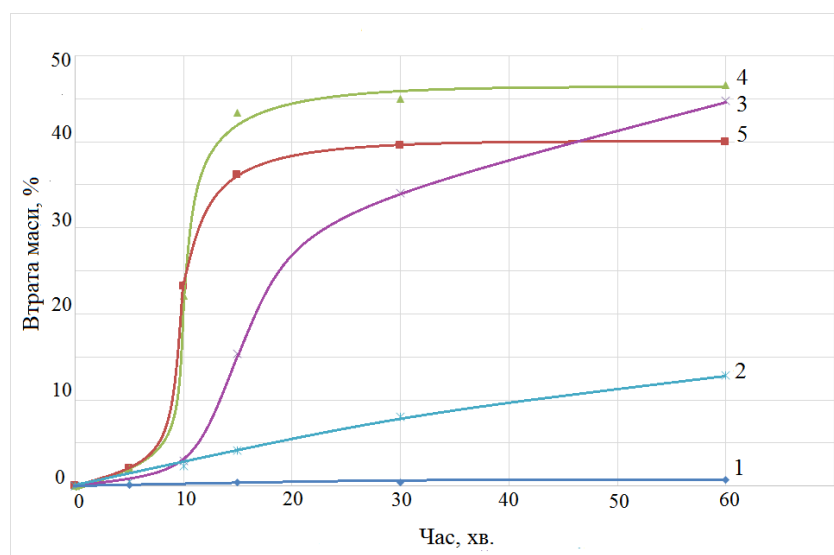


Рисунок 4.4 – Кінетичні криві розкладання КГУ: АДКА- $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$ при $t = 150^\circ\text{C}$. Співвідношення АДКА: $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$ (м.ч.): 1) 1:0; 2) 1:0,25; 3) 1:0,50; 4) 1:0,75; 5) 1:1

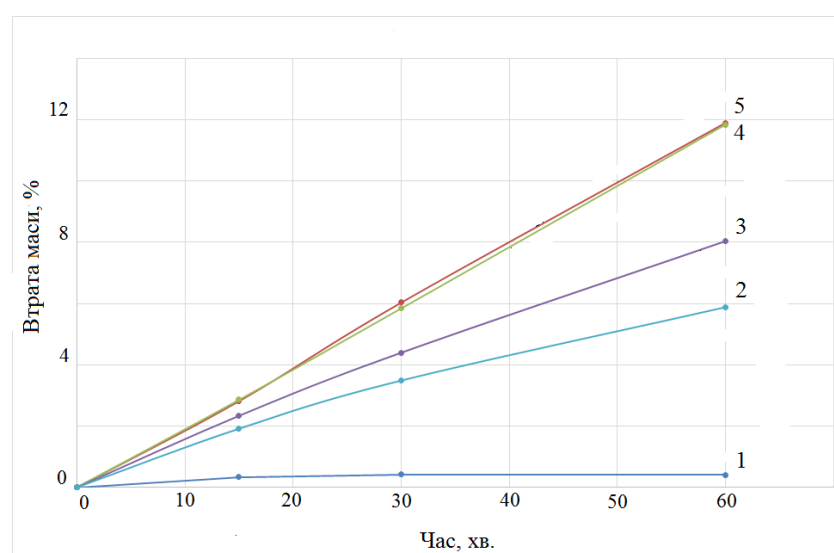


Рисунок 4.5 – Кінетичні криві розкладання КГУ: АДКА- $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$ при $t = 140^\circ\text{C}$. Співвідношення АДКА: $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$ (м.ч.): 1) 1:0; 2) 1:0,25; 3) 1:0,50; 4) 1:0,75; 5) 1:1

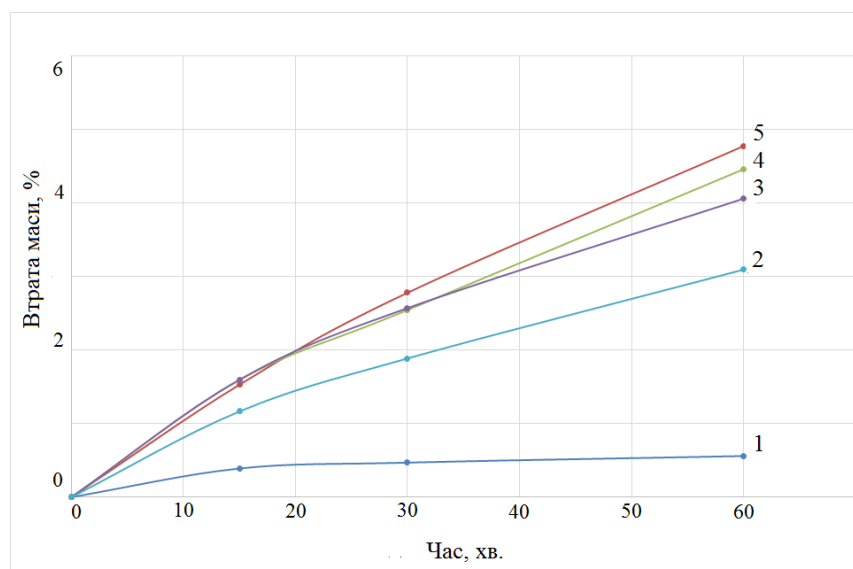


Рисунок 4.6 – Кінетичні криві розкладання КГУ: АДКА-ZnSt₂/CaSt₂ при $t = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Співвідношення АДКА:ZnSt₂/CaSt₂ (м.ч.): 1) 1:0; 2) 1:0,25; 3) 1:0,50; 4) 1:0,75; 5) 1:1

Зі зниженням температури до $130 - 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 4.5 – 4.6) швидкість розкладання суміші АДКА-ZnSt₂/CaSt₂ різко зменшується, а процес не закінчується на 60 хв. Ступінь розкладання суміші АДКА-ZnSt₂/CaSt₂ в залежності від температури зменшується в 3 – 8 разів в порівнянні з такою самою витратою ініціатора при $t = 150^{\circ}\text{C}$.

Аналізуючи кінетичні криві ПВХ (рис. 4.7 – 4.9) можна зробити висновок, що він є слабким ініціатором розкладання АДКА. Максимальний ступінь розкладання суміші АДКА-ПВХ (на 60 хв.) в інтервалі температур $130 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ і витраті ПВХ 0,25 – 1,0 мас. ч. коливається від 0,2 до 0,7 %.

У таблиці 4.1 наведено максимальні швидкості розкладання суміші АДКА-ініціатор в залежності від температури, виду і витрати ініціатора.

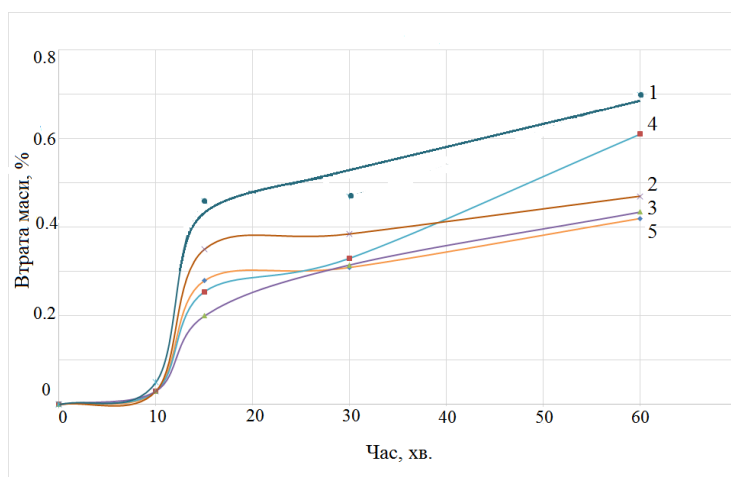


Рисунок 4.7 – Кінетичні криві розкладання КГУ: АДКА-ПВХ при $t = 150$ °C. Співвідношення АДКА:ПВХ (м.ч.): 1) 1:0; 2) 1:0,25; 3) 1:0,50; 4) 1:0,75; 5) 1:1

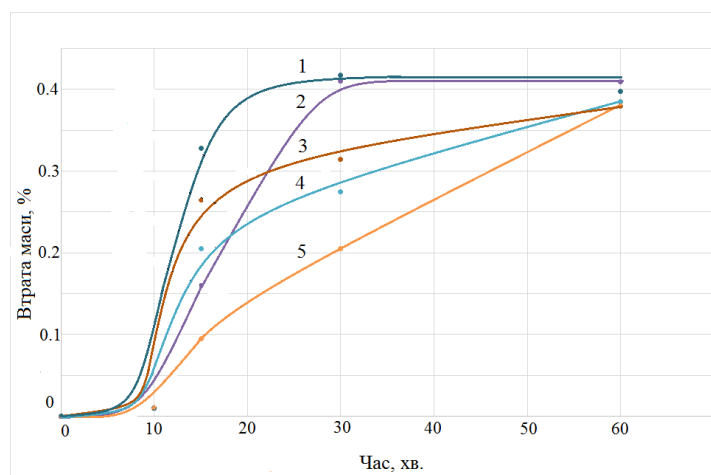


Рисунок 4.8 – Кінетичні криві розкладання КГУ: АДКА-ПВХ при $t = 140$ °C. Співвідношення АДКА:ПВХ (м.ч.): 1) 1:0; 2) 1:0,25; 3) 1:0,50; 4) 1:0,75; 5) 1:1

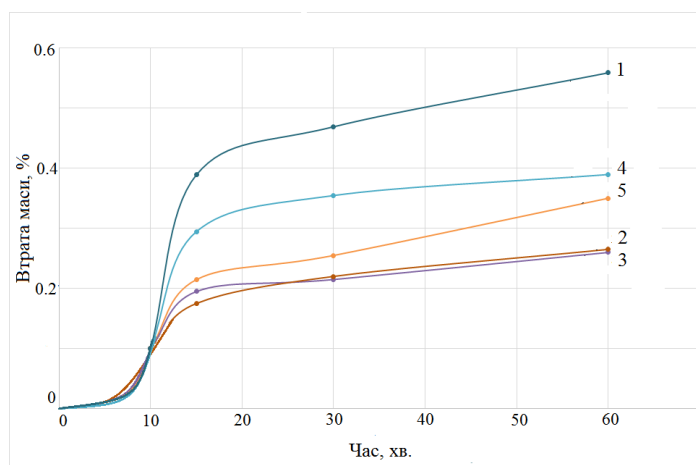


Рисунок 4.9 – Кінетичні криві розкладання КГУ: АДКА-ПВХ при $t = 130$ °C. Співвідношення АДКА:ПВХ (м.ч.): 1) 1:0; 2) 1:0,25; 3) 1:0,50; 4) 1:0,75; 5) 1:1

Таблиця 4.1

Залежність максимальної швидкості розкладання АДКА від температури та кількості ініціаторів при витримці 60 хв.

Темп-ра, °C	Кількість ініціатора, м.ч. до 1 м.ч. АДКА	Максимальна швидкість розкладання, %/хв		
		АДКА-ZnSt ₂	АДКА-ZnSt ₂ /CaSt ₂	АДКА-ПВХ
150	1	6,0	3,85	0,10
	0,75	10,0	6,25	0,09
	0,50	12,0	2,10	0,05
	0,25	14,0	0,28	0,12
	0,12	10,7	-	-
140	1	15,0	0,21	0,01
	0,75	30,0	0,20	0,05
	0,50	30,0	0,13	0,03
	0,25	0,1	0,11	0,09
130	1	0,65	0,10	0,04
	0,75	4,4	0,06	0,06
	0,5	0,1	0,08	0,03
	0,25	0,05	0,06	0,03

Швидкість розкладання суміші АДКА-ініціатор згідно з таблицею 4.1 залежить від температури, ініціатора і його витрати. Підвищення температури майже завжди збільшує швидкість хімічних реакцій розкладання суміші АДКА-ініціатор в досліджуваному інтервалі температур 130 – 150 °C. ZnSt₂ ініціює розкладання суміші АДКА-ініціатор з максимальною швидкістю, бінарний ініціатор ZnSt₂/CaSt₂ уповільнює процес, а ПВХ майже не ініціює розкладання АДКА, що підтверджується дуже малими швидкостями процесу.

Порівняння ступеня розкладання (що досягається через 60 хв.) для різних ініціаторів в ізотермічних умовах показує, що найактивнішим ініціатором є ZnSt₂ (рис. 4.10 – 4.12). Проміжне положення по активності займає бінарний ініціатор ZnSt₂/CaSt₂. Найменшу активність проявляє ПВХ.

Залежність ступеня розкладання суміші АДКА-ZnSt₂ від кількості ініціатора ZnSt₂ і температури має прямо пропорційний характер, тобто з підвищенням температури ступінь розкладання суміші в присутності ZnSt₂ зростає. Залежність ступеня розкладання в ізотермічних умовах від кількості ініціатора

характеризується екстремумом при певних значеннях кількості ініціатора. Для досягнення максимального ступеня розкладання з підвищенням температури з 130 до 150 °С кількість ініціатора ZnSt_2 зменшується.

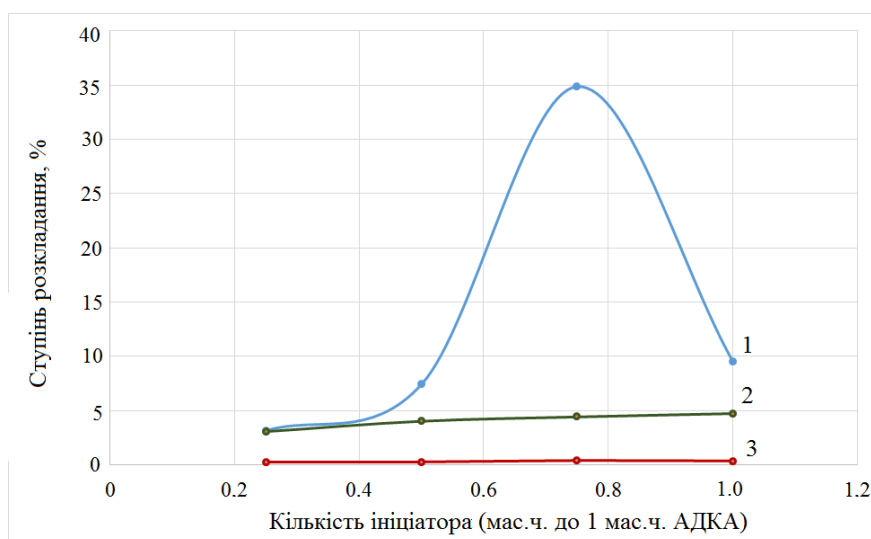


Рисунок 4.10 – Залежність ступеня розкладання КГУ: АДКА-ініціатор від виду та кількості ініціатора (м.ч. до 1 м.ч. АДКА) в ізотермічних умовах ($t = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$): 1) АДКА- ZnSt_2 ; 2) АДКА- $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$; 3) АДКА-ПВХ

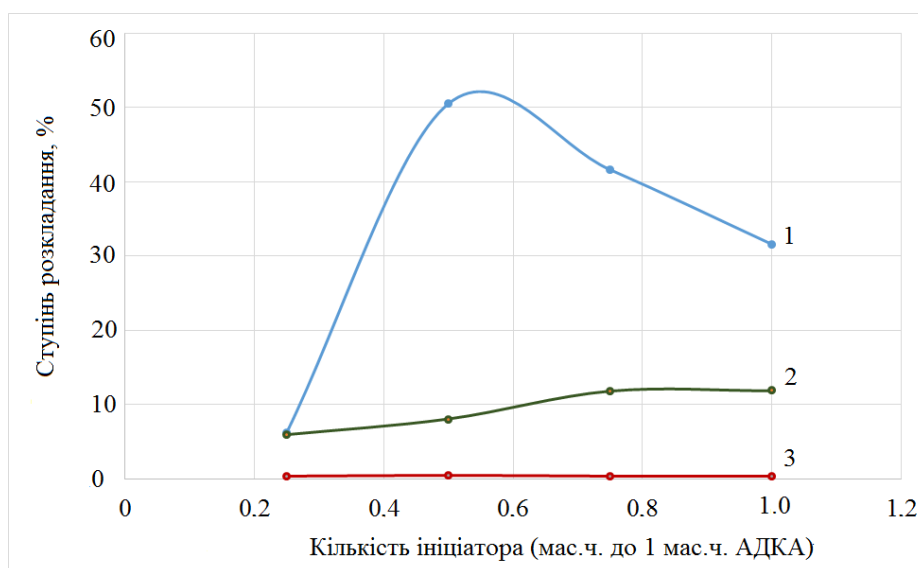


Рисунок 4.11 – Залежність ступеня розкладання КГУ: АДКА-ініціатор від виду та кількості ініціатора (м.ч. до 1 м.ч. АДКА) в ізотермічних умовах ($t = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$): 1) АДКА- ZnSt_2 ; 2) АДКА- $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$; 3) АДКА-ПВХ

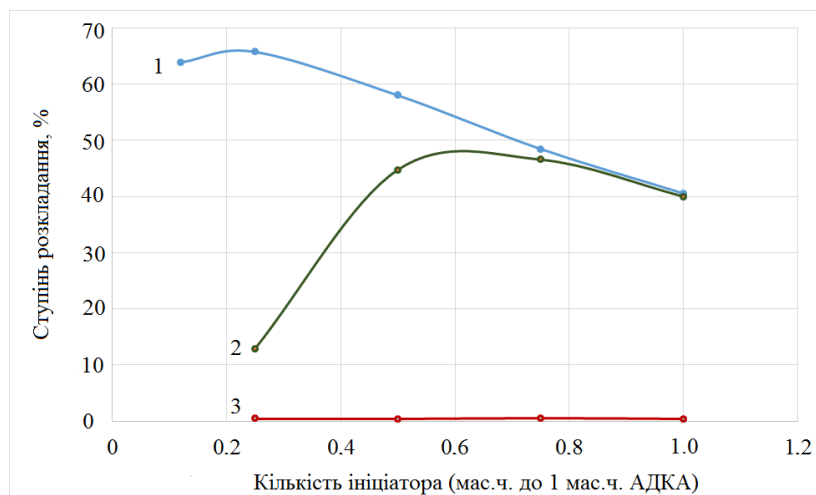


Рисунок 4.12 – Залежність ступеня розкладання КГУ: АДКА-ініціатор від виду та кількості ініціатора (м.ч. до 1 м.ч. АДКА) в ізотермічних умовах ($t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$): 1) АДКА-ZnSt₂; 2) АДКА-ZnSt₂/CaSt₂; 3) АДКА-ПВХ

На рисунку 4.13 наведено залежність ступеня розкладання комплексного газоутворювача АДКА-ZnSt₂ в залежності від температури та кількості ініціатора.

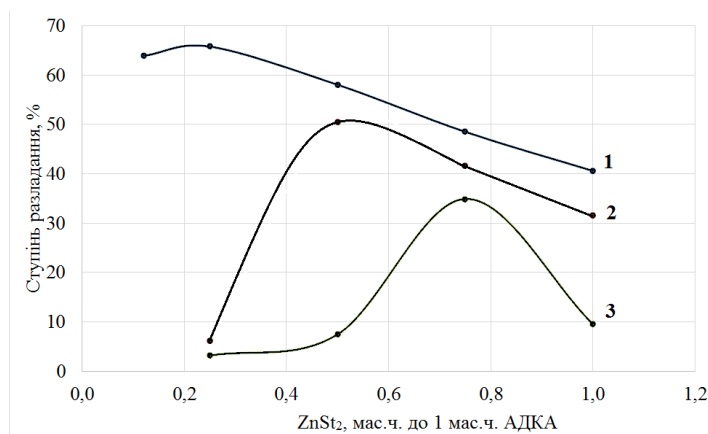


Рисунок 4.13 – Залежність ступеня розкладання КГУ: АДКА-ZnSt₂ від температури та кількості ZnSt₂ (м.ч. до 1 м.ч. АДКА): 1) 150 °C; 2) 140 °C; 3) 130 °C

Для кожної температури є екстремум, який відповідає максимуму ступеню розкладання комплексного газоутворювача АДКА-ZnSt₂ (рис. 4.13). Зі збільшенням температури зменшується кількість ініціатора ZnSt₂ у кожній точці максимуму. Таким чином, спостерігається лінія оптимальної кількості ініціатора

для досягнення максимального ступеня розкладання комплексного газоутворювача АДКА-ZnSt₂ в ізотермічних умовах в інтервалі температур 130 – 150 °С.

На підставі експериментальних досліджень, отримано рівняння залежності оптимальної кількості ініціатора ZnSt₂ (4.1) та максимального ступеня розкладання комплексного газоутворювача (4.2) від температури.

$$A_D = 4 - 0,025 \cdot t \quad (4.1)$$

$$D_A = 1,55 \cdot t - 166 \quad (4.2)$$

A_D – кількість ініціатора ZnSt₂ для отримання максимального ступеня розкладання D_A , мас. ч. до 1 мас. ч. АДКА;

D_A – максимальний ступінь розкладання КГУ при оптимальній кількості ініціатора ZnSt₂, %;

t – температура, °С.

Отримані рівняння дозволяють визначити оптимальну кількість ініціатора ZnSt₂ та максимальний ступінь розкладання комплексного газоутворювача в залежності від температури у діапазоні $t = 130 - 150$ °С.

Визначено газове число комплексного газоутворювача АДКА-ZnSt₂ оптимального складу при 140 і 150 °С. При 140 °С (АДКА : ZnSt₂ = 1 : 0,5) – 148 см³ (в перерахунку на АДКА – 221 см³); при 150 °С (АДКА : ZnSt₂ = 1 : 0,25) – 156 см³ (в перерахунку на АДКА – 195 см³).

Отже, проведені дослідження дозволяють зробити висновок, що найбільш ефективним при найменшій витраті ініціатора є комплексний газоутворювач складу АДКА : ZnSt₂ = 1 : 0,25 мас. ч. при $t = 150$ °С. Даний склад і температуру було обрано для проведення процесу спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку.

4.2 Вплив полівінілхлориду на властивості модифікованого кам'яновугільного пеку

Відомо [60, 109, 133], що полівінілхлорид є активним модифікатором для кам'яновугільного пеку. Саме тому було досліджено вплив ПВХ на структурні зміни пеку та його реологічні властивості.

Реологічні дослідження проводилися згідно описаної методики (розділ 2.4). У даній серії експериментів були отримані і досліджені композиції на основі кам'яновугільного пеку, що містять в якості модифікатора ПВХ в кількості 5, 7, 10, 15, 20 мас. ч. по відношенню до 100 мас. ч. пеку. Порошкоподібні композиції попередньо модифікувалися в термостаті при температурі 170 °С і часі 1,5 – 2 години.

Для дослідження впливу модифікатора ПВХ на реологічні властивості модифікованого кам'яновугільного пеку були визначені показники плинності пеку, модифікованого різною кількістю ПВХ. Проведено ІЧ-спектроскопію та рентгеноструктурний аналіз модифікованих пеків для вивчення зміни будови пеку під дією ПВХ.

Вплив кількості ПВХ на показник плинності розплаву МКП визначали при температурі 150 °С і масі навантаження 10 кг.

За отриманими результатами побудовано графік залежності ППР від кількості ПВХ. Графік представлено на рисунку 4.14.

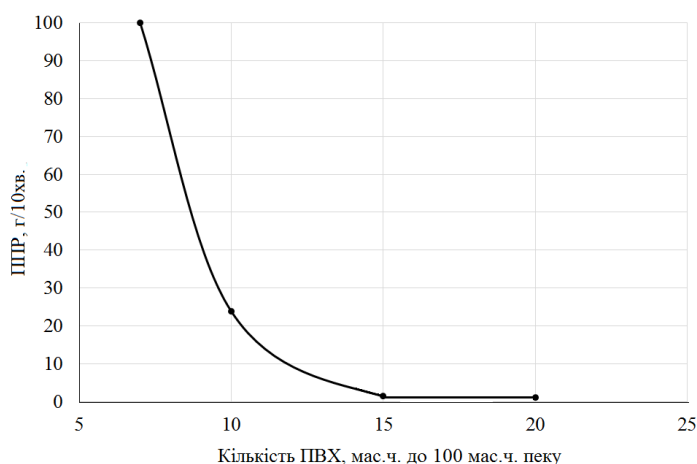


Рисунок 4.14 – Залежність ППР модифікованого пеку від кількості ПВХ. Маса навантаження 10 кг, $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$

Отже з отриманих результатів та графіку залежності ППР модифікованого пеку від кількості ПВХ можна зробити висновок, що зі збільшенням кількості ПВХ у композиційному матеріалі, в'язкість МКП збільшується, що підтверджується зменшенням ППР. При міжмолекулярній взаємодії пеку з ПВХ в інтервалі 10 – 20 мас. ч. спостерігається утворення найбільш міцних структур, про що свідчить різке зменшення значень ППР з 23,81 до 0,55 г/10 хв.

Визначено вплив температури на ППР пеку, модифікованого 10 мас. ч. ПВХ при масі навантаження $m_{\text{нав}} = 10$ кг (рис. 4.15).

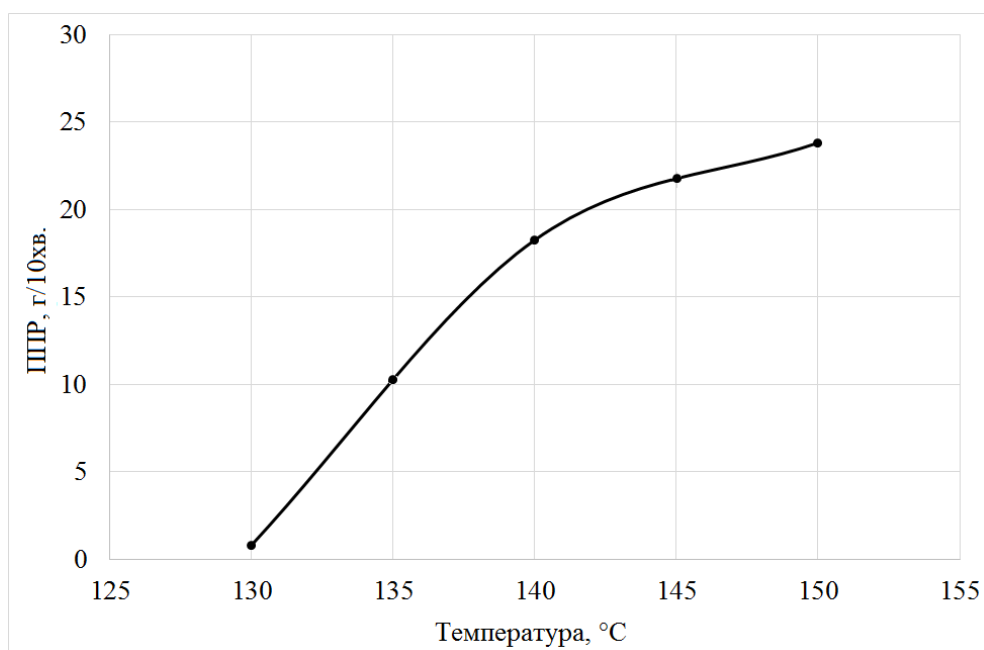


Рисунок 4.15 – Залежність ППР пеку, модифікованого 10 м.ч. ПВХ, (маса навантаження 10 кг) від температури

Таким чином, на підставі проведених досліджень встановлено, що введення модифікатора ПВХ в кількості 7 – 20 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку) впливає на реологічні властивості кам'яновугільного пеку. Збільшення температури в інтервалі 130 – 150 °C при постійній кількості ПВХ (10 мас.ч.) зменшує в'язкість модифікованого пеку, про що свідчить зростання ППР з 0,82 до 23,82 г/10 хв.

Для визначення зміни хімічних зв'язків і функціональних груп кам'яновугільного пеку під дією ПВХ було проведено ІЧ-дослідження.

Кам'яновугільний пек володіє значною ароматичністю, про що свідчать смуги поглинання при 3040 см^{-1} (валентні коливання ароматичного зв'язку CH) та при 1600 см^{-1} (валентні коливання подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$) [135]. Значна інтенсивність смуги 1600 см^{-1} вказує на конденсованість поліциклічних систем в ароматичних кільцях.

Наявність замісників в бензольному кільці характеризують смуги коливання зв'язку CH при $1250\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ (площинні коливання) і $950\text{-}650\text{ см}^{-1}$ (позаплощинні коливання) [6]. Оскільки смуги поглинання $900\text{-}700\text{ см}^{-1}$ найбільш інтенсивні, можна припустити, що пек володіє малоконденсованими високозаміщеними ароматичними кільцями.

Смуги поглинання при 2920 см^{-1} (більш чітко виявлена) та 2850 см^{-1} (слабо виявлена) характеризують валентні коливання аліфатичного зв'язку CH , а саме - метиленову групу CH_2 . Також можемо спостерігати смугу при 2960 см^{-1} , яка характеризує метильну групу CH_3 [136]. Проте найбільшу інтенсивність має смуга поглинання в області 1450 см^{-1} , що відноситься до деформаційних коливань зв'язку CH метильних і метиленових груп [137].

Кисневмісні сполуки спостерігаються у вигляді смуг поглинання валентних коливань зв'язку C-O-C ароматичних ефірів при 1240 см^{-1} (антисиметричне коливання). Карбонільні сполуки у пеку характеризуються коливаннями групи $\text{C}=\text{O}$ при 1720 см^{-1} [138].

Смуги деформаційних коливань зв'язку NH в області $1640\text{-}1560\text{ см}^{-1}$ слабо виражені за рахунок перекриття коливаннями ароматичного циклу при 1600 см^{-1} . Невеликий пік позаплощинних деформаційних коливань зв'язку NH з'являється при 945 см^{-1} . Валентні коливання ароматичного зв'язку CN спостерігаються у вигляді слабких смуг поглинання при 1300 см^{-1} , тобто наявність амінів у пеку є незначною.

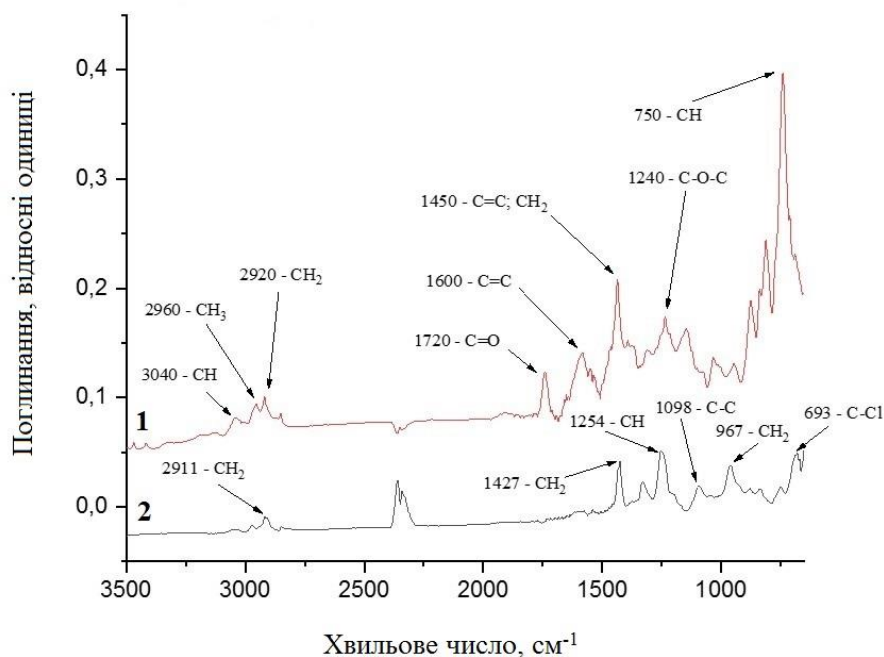


Рисунок 4.16 – Фур'є ІЧ-спектри: 1) кам'яновугільного пеку; 2) ПВХ

ІЧ-спектр ПВХ характеризується смугами поглинання при 2911 см^{-1} (валентні коливання аліфатичної групи структури CH_2), при 1254 см^{-1} (деформаційні коливання CH групи в CHCl) та при 693 см^{-1} (валентні коливання групи з типом зв'язку C-Cl).

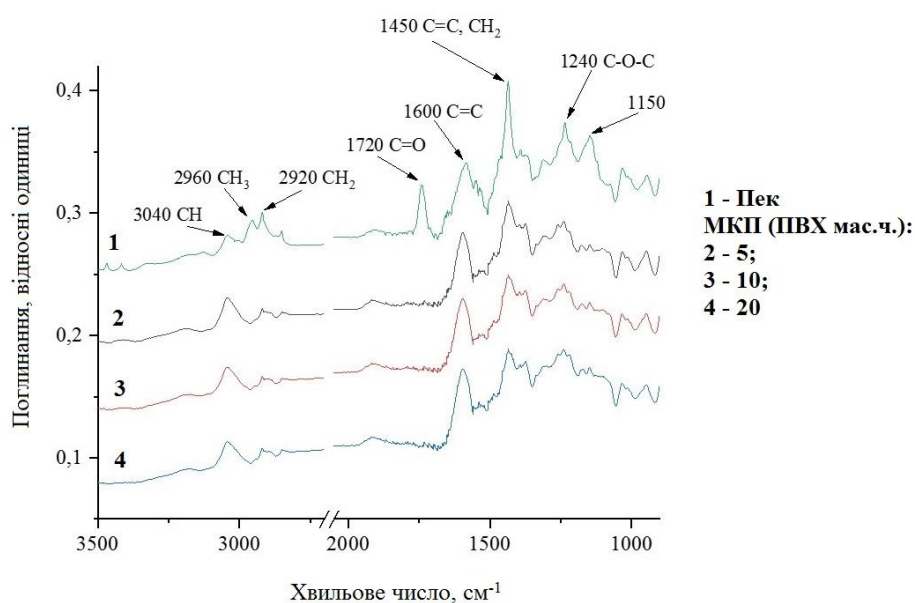


Рисунок 4.17 – Фур'є ІЧ-спектри кам'яновугільного пеку (1) та пеку, модифікованого ПВХ при $t = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2 годин

ІЧ-спектри пеків, модифікованих ПВХ, характеризуються збільшенням інтенсивності смуг поглинання при 3040 и 1600 см^{-1} , що вказує на збільшення ступеня конденсованості у модифікованих пеків. При цьому зменшення інтенсивності смуг валентних коливань при 2920 і 2820 см^{-1} та деформаційних коливань при 1450 см^{-1} свідчить про збільшення долі ароматичного водню за рахунок зменшення вмісту аліфатичних груп CH_2 . Також на спектрах модифікованих пеків відсутня смуга поглинання 1720 см^{-1} (валентні коливання карбонілу $\text{C}=\text{O}$) та слабо виражена смуга 1240 см^{-1} (антисиметричні валентні коливання зв'язку ароматичних ефірів $\text{C}-\text{O}-\text{C}$), що вказує на зменшення кількості кисневмісних сполук у модифікованих пеках. Остання відмінність модифікованих пеків від вихідного – це різке послаблення інтенсивності смуги при 1150 см^{-1} , яка відповідає площинним коливанням замісників в бензольному кільці та свідчить про зменшення їх кількості у модифікованих пеках.

Отже, на підставі даних ІЧ-спектрів можна зробити висновок, що кам'яновугільний пек взаємодіє з ПВХ в основному за рахунок кисневмісних сполук пеку та відриву метиленових і метильних груп з утворенням активних радикалів, внаслідок чого утворюються високомолекулярні конденсовані ароматичні сполуки та збільшується конденсованість модифікованих пеків.

З метою визначення характеру структурних фрагментів зразків модифікованих кам'яновугільних пеків застосовували рентгеноструктурний аналіз.

На рисунках 4.18 і 4.19 представлені вихідна і приведена рентгенограми базового пеку та пеків, модифікованих ПВХ (5 – 20 мас. ч.) при $t = 170\text{ }^\circ\text{C}$.

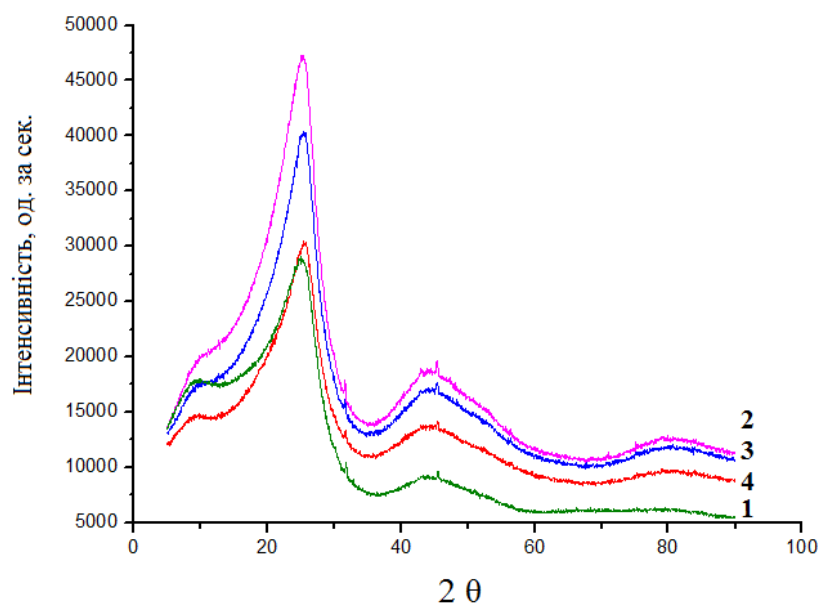


Рисунок 4.18 – Вихідна рентгенограма модифікованих кам'яновугільних пеків. Експериментальні профілі дифракційних максимумів (002), (100) і γ -смуги вихідного пеку (1) і пеку, модифікованого ПВХ (м.ч.): 2) 5; 3) 10; 4) 20

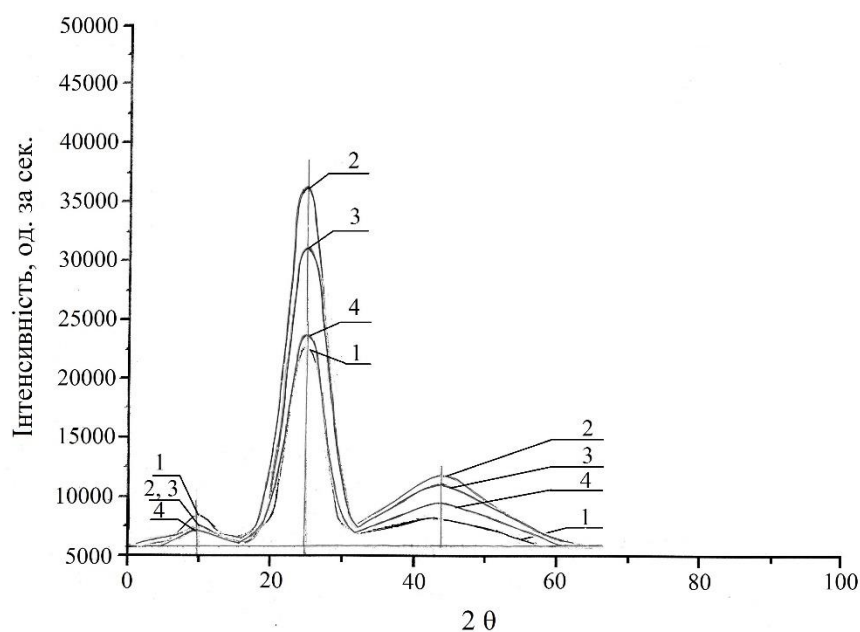


Рисунок 4.19 – Приведена рентгенограма модифікованих кам'яновугільних пеків. Виправлені профілі дифракційних максимумів (002), (100) і γ -смуги вихідного пеку (1) і пеку, модифікованого ПВХ (м.ч.): 2) 5; 3) 10; 4) 20

У таблиці 4.2 наведено структурні параметри, визначені за дифракційними профілями (002), (100) і γ -смуги.

Таблиця 4.2

Структурні параметри базового пеку та модифікованих пеків

№ зразка	Склад зразка, м. ч.		d_{002} -відстань, нм	L_c , нм	L_a , нм	K_γ	n	m
	Пек	ПВХ						
1	100	0	0,355	2,71	3,53	0,08	8,6	12,6
2	100	5	0,363	2,73	3,35	0,04	8,5	12,0
3	100	10	0,353	3,26	5,00	0,05	10,2	14,2
4	100	20	0,358	2,97	3,46	0,04	9,3	12,4

Товщину вуглецевих пачок (блоків) шарів L_c розраховували за формулою [86]:

$$L_c = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B_{002} \cdot \cos \theta_{002}} ; \quad (4.3)$$

B_{002} – кутова полуширина максимуму (002), визначена як інтервал між точками, в яких інтенсивність дорівнює половині максимальної інтенсивності даної лінії, мрад;

λ – довжина хвилі рентгенівських променів (для $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$);

θ – кут, що відповідає максимуму (002), град;

0,9 – фактор форми шарів.

Розрахунок розміру сіток в шарі L_a здійснювали за формулою [86]:

$$L_a = \frac{1.84 \cdot \lambda}{B_{100} \cdot \cos \theta_{100}} ; \quad (4.4)$$

B_{100} – кутова полуширина максимуму (100), мрад;

θ – кут, що відповідає максимуму (100), град.

Ступінь кристалічності n (кількість вуглецевих шарів в пакеті) визначали за формулою:

$$n = \frac{L_c}{d_{002}} + 1, \quad (4.5)$$

L_c – товщина вуглецевих пачок (блоків) шарів, нм;

d_{002} – відстань між сусідніми моношарами по висоті в блоках (пачках), нм.

Ступінь ароматичності (число шестичленних циклів в шарі) визначали за формулою:

$$m = \frac{L_a}{0.28}, \quad (4.6)$$

L_a – розмір сіток в шарі, нм;

0,28 нм – діаметр ароматичного кільця.

Смуга (002) характеризує ступінь упорядкованості розташування сіток в просторі, їх паралельної і азимутальної орієнтації. Смуга (100) вказує на ступінь конденсованості ядерної частини, тобто на розмір сіток в плані по осі а (L_a). Чим більш різкою і вузькою є смуга (100), тим більше розміри сіток.

Середня відстань між сусідніми моношарами (d_{002}) за висотою в блоках (пачках) для пеків, модифікованих 5 – 20 мас.ч. ПВХ, склала 0,353 – 0,363 нм згідно смуги (002) (табл. 4.1). На вихідній рентгенограмі модифікованих пеків (рис. 4.18) спостерігається асиметричність максимуму (002) за рахунок наявності γ -смуги, яка характеризує довжину і розгалуженість бічних ланцюгів. Чим інтенсивніше вона проявляється, тим більше частка в елементарних структурних одиницях макромолекул речовин пеків належить периферійній нерегулярній частини (бічним радикалам) в порівнянні з регулярною їх частиною.

Відносний внесок γ -смуги в інтенсивність загальної смуги обчислювали за формулою [86]:

$$K_\gamma = \frac{S_\gamma}{S_\gamma + S_{002}}; \quad (4.7)$$

S_γ , S_{002} – інтегральні інтенсивності смуг.

Цей показник не має строгого фізичного сенсу, однак дозволяє порівнювати концентрацію упорядкованих аліфатичних груп у кам'яновугільному пеку.

Порівняльна характеристика γ -смуги модифікованих пеків з чистим кам'яновугільним пеком показала, що після модифікації у пеку майже в 2 рази

зменшується частка елементарних структурних одиниць макромолекул, яка належить до периферійної нерегулярної частини (бічним радикалам) в порівнянні з регулярною їх частиною.

Для модифікованих пеків також змінюється середньостатистичний розмір вуглецевих моношарів у площині (L_a) ядерної частини. Так для пеків, модифікованих 10 мас.ч. ПВХ відбувається його збільшення до 5 нм, а при кількості ПВХ 5 і 20 мас.ч. – навпаки зменшення до 3,35 – 3,46 нм в порівнянні з вихідним пеком.

З іншого боку для всіх модифікованих пеків відбувається збільшення товщини вуглецевих пачок (L_c) до 2,73 – 3,26 нм в порівнянні з вихідним пеком, що вказує на зростання взаємної орієнтації шарів (до 10 мас.ч. ПВХ ступінь орієнтації зростає, а потім зменшується, однак залишається вище, ніж для чистого пеку).

Отже, в результаті модифікації пеку ПВХ відбувається збільшення ступеню впорядкованості і взаємної орієнтації вуглецевих сіток в просторі, що підтверджується збільшенням L_c і n та зменшенням K_γ . При витраті ПВХ у кількості 10 мас. ч. відбувається значне збільшення ступеня ароматичності.

Таким чином, рентгеноструктурний аналіз підтверджує взаємодію ПВХ з кам'яновугільним пеком, що супроводжується процесами молекулярно-структурних перетворень у пеку та зміною його надмолекулярної структури.

На рисунку 4.20 наведено СЕМ-зображення пеку, модифікованого різною кількістю ПВХ, за допомогою яких було визначено відмінності у структурі зразків. З рисунку спостерігаємо, що поверхня модифікованого пеку змінюється в залежності від витрати ПВХ.

Частинки, утворені при подрібненні вихідного кам'яновугільного пеку характеризуються хаотичним розподілом сколів, при цьому їх поверхня має нерівний злам з елементами ступінчастості. При додаванні ПВХ у кількості 5 мас.ч. частинки набувають шаруватої структури, при збільшенні ПВХ до 10 мас.ч. спостерігаємо яскраво виражену пластинчасту поверхню подрібнених частинок. Згідно рентгеноструктурного аналізу саме пеки, модифіковані

10 мас.ч. ПВХ мають найбільш впорядковану структуру (табл. 4.2, зразок 3). При збільшенні ПВХ до 20 мас.ч. частинки модифікованого пеку мають шарувату хвилеподібну структуру у вигляді луски, нашарованої одна на одну.

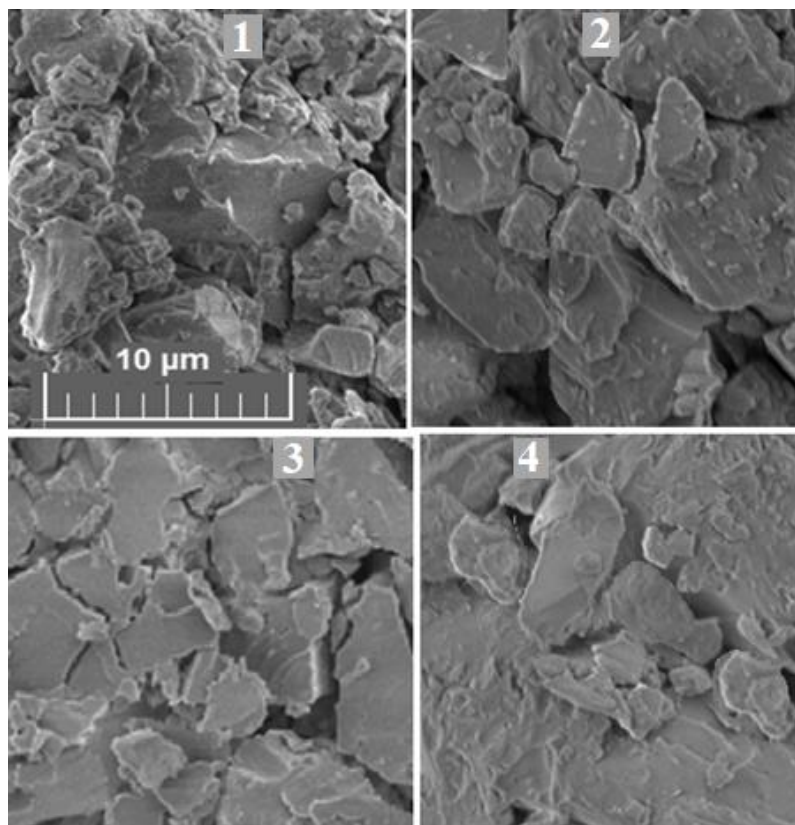


Рисунок 4.20 – СЕМ-зображення зразків вихідного (1) та модифікованого пеку. Кількість ПВХ (м.ч.): 2) 5; 3) 10; 4) 20

4.3 Спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під атмосферним тиском

На першому етапі дослідження процесу спінювання модифікованого пеку під атмосферним тиском було виконано термогравіметричний аналіз сухих сумішей пеку, ПВХ і АДКА з метою визначення температури інтенсивного газовиділення.

Результати термогравіметричного аналізу сухих сумішей кам'яновугільного пеку, ПВХ і АДКА показали, що АДКА (5 мас. ч. до 100 мас. ч. пеку) знижує температуру втрати маси (5 і 10 %) і збільшує швидкість розкладання в порівнянні з кам'яновугільним пеком без газоутворювача (табл. 4.3). Крім того,

в присутності ПВХ спостерігається подальше збільшення швидкості розкладання компонентів сумішей. Отже, можна зробити висновок, що ПВХ ініціює реакції термічної деструкції, що супроводжуються виділенням легколетких речовин.

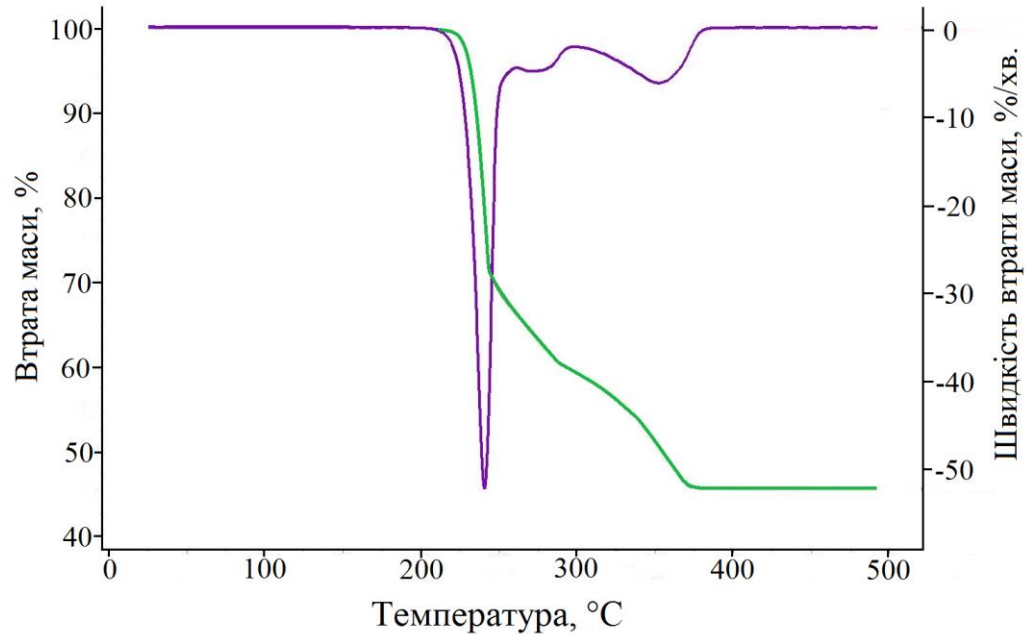


Рисунок 4.21 – Термограма АДКА

Таблиця 4.3

**Результати термогравіметричного аналізу сумішей
кам'яновугільного пеку з ПВХ і АДКА**

№ з\п	Склад суміші, мас. ч			5 % втрати маси		10 % втрати маси	
	Пек	ПВХ	АДКА	t, °C	Швидкість втрати маси v, %/хв.	t, °C	Швидкість втрати маси v, %/хв.
1	100	0	0	266	1,1	301	1,7
2	100	0	5	248	1,6	278	2,5
3	100	5	5	255	2,8	268	5,5
4	100	10	5	255	2,1	280	2,8
5	100	20	5	255	2,8	275	3,5

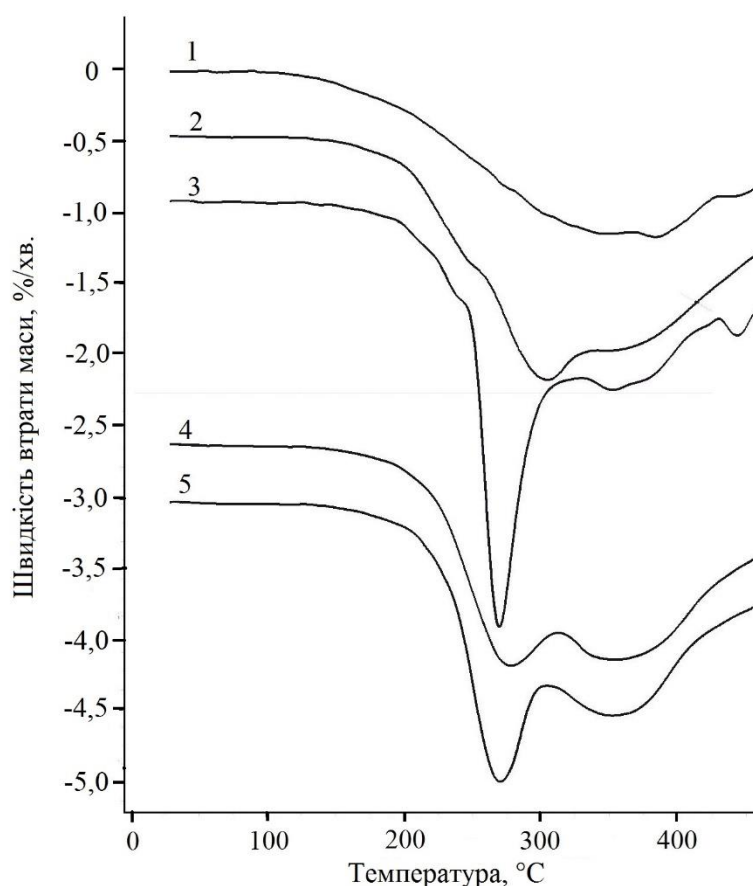


Рисунок 4.22 – ДТГ-термограми кам'яновугільного пеку (1) і сумішей КП, ПВХ і АДКА. Співвідношення КП:ПВХ:АДКА (м.ч.): 2) 100:0:5; 3) 100:5:5; 4) 100:10:5; 5) 100:20:5

З рисунків 4.21 – 4.22 видно, що зміна характеру кривих ДТГ пов'язана з присутністю в сумішах АДКА і ПВХ. Максимальна швидкість втрати маси азодикарбонамід у складає 52 %/хв. і спостерігається при 238 °С (рис. 4.21, втрата маси при цьому складає 34 %). Для сумішей з вмістом ПВХ 5 – 20 мас. ч. (до 100 мас.ч. пеку) максимальна швидкість втрати маси знаходиться в інтервалі 2,8 – 5,5 %/хв, при цьому втрата маси складає близько 10 % (табл. 4.3).

Зрушення температури максимальної швидкості втрати маси сумішей в порівнянні з АДКА в область більш високих температур 268 – 280 °С (рис. 4.22) пояснюється зниженням швидкості хімічних реакцій розкладання газоутворювача у в'язкому середовищі кам'яновугільного пеку та ПВХ. Отже, на підставі проведеного термогравіметричного аналізу сухих сумішей КП, ПВХ і АДКА було доведено, що використання АДКА без ініціатора вимагає для

спінювання суміші КП і ПВХ температуру вище температури розкладання АДКА. Однак при таких температурах кам'яновугільний пек і продукти його взаємодії з ПВХ мають низьку в'язкість, що не дозволяє отримати стійкої піни.

Тому наступним етапом роботи було дослідження впливу комплексного газоутворювача АДКА- ZnSt_2 на кінетику спінювання кам'яновугільного пеку, модифікованого полівінілхлоридом [139].

Дослідження кінетики спінювання кам'яновугільного пеку, модифікованого різною кількістю полівінілхлориду (3 – 20 мас. ч. до 100 мас. ч. пеку), в залежності від витрати КГУ (1 – 5 мас. ч. до 100 мас. ч. МКП) при температурі 150 °С наведено на рис. 4.23 – 4.25.

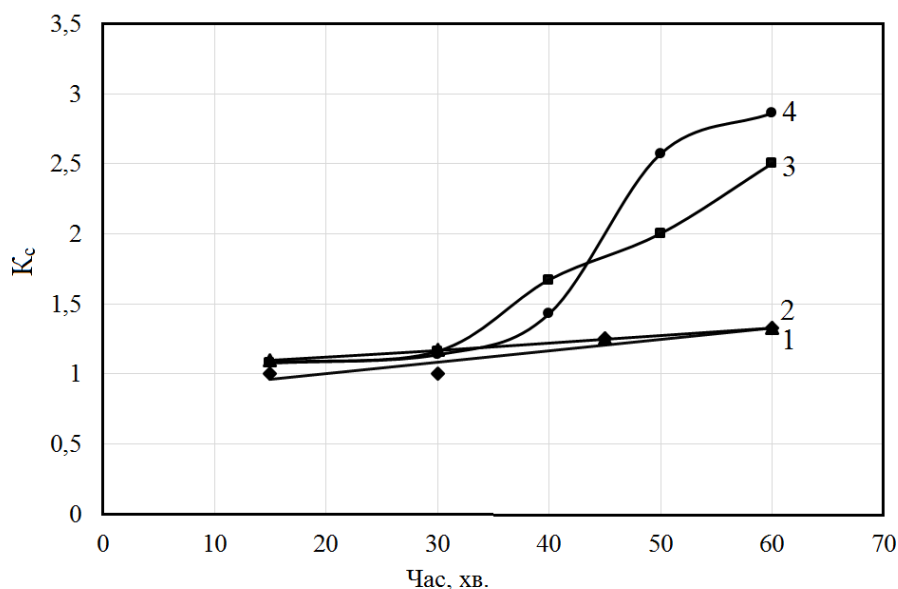


Рисунок 4.23 – Кінетика спінювання МКП при співвідношенні МКП : КГУ = 100 : 1 (м.ч.) при t = 150 °С в залежності від кількості модифікатору – ПВХ (м.ч до 100 м.ч. пеку): 1) 3; 2) 7; 3) 10; 4) 20

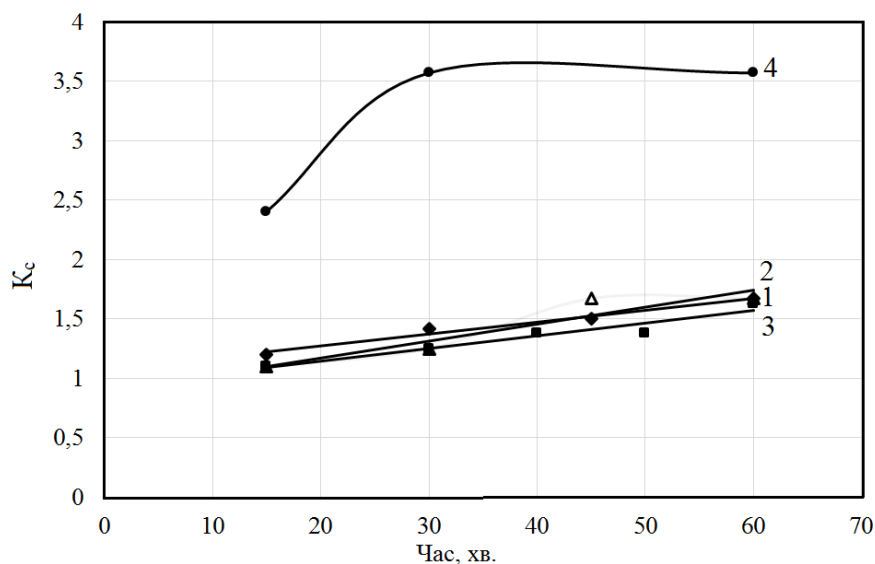


Рисунок 4.24 – Кінетика спінювання МКП при співвідношенні МКП : КГУ = 100 : 3 (м.ч.) при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в залежності від кількості модифікатору – ПВХ (м.ч до 100 м.ч. пеку): 1) 3; 2) 7; 3) 10; 4) 20

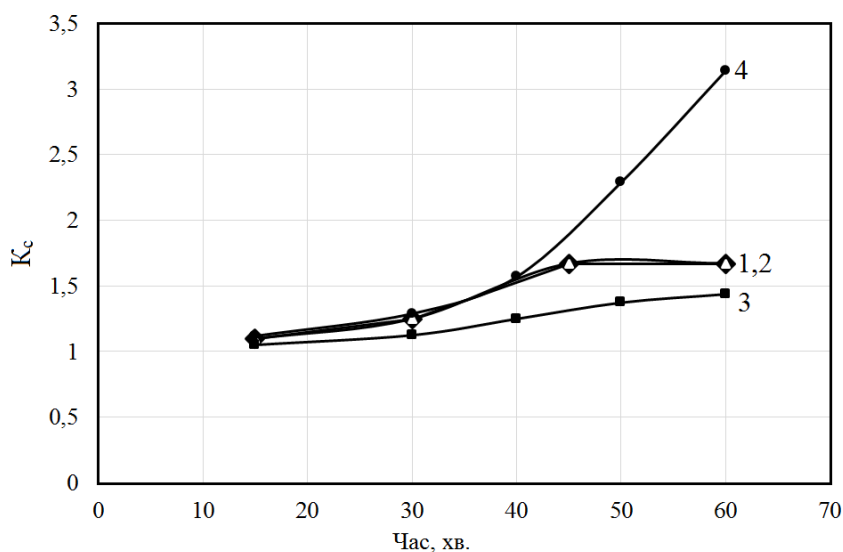


Рисунок 4.25 – Кінетика спінювання МКП при співвідношенні МКП : КГУ = 100 : 5 (м.ч.) при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в залежності від кількості модифікатору – ПВХ (м.ч до 100 м.ч. пеку): 1) 3; 2) 7; 3) 10; 4) 20

В ході експериментів встановлено, що необхідною умовою здійснення процесу спінювання є переведення порошкоподібної композиції в розплав, який займає близько 15 хв. Тільки в розплаві починають активізуватися хімічні реакції, що призводять до виділення газоподібних речовин.

Кінетичні криві (рис. 4.23, 4.25) спінювання МКП при витраті КГУ 1 і 5 мас. ч. до 100 мас. ч. МКП показують наявність індукційного періоду з 15-ї до 30-ї хв., при якому практично не спостерігається утворення піни. Після індукційного періоду активізуються хімічні реакції розкладання КГУ, що підтверджується збільшенням швидкості і кратності спінювання. Швидкість і кратність спінювання залежать від кількості ПВХ, витраченого на модифікацію пеку.

Інший характер мають кінетичні криві спінювання МКП при витраті КГУ 3 мас. ч. до 100 мас. ч. МКП (рис. 4.24). При спінюванні КП, модифікованого 3 – 10 мас. ч. ПВХ, швидкість і кратність спінювання невисокі і практично не залежать від кількості ПВХ. Однак високий вміст ПВХ (20 мас. ч. до 100 мас. ч. пеку) в МКП призводить до того, що вже на стадії розплавлення починається інтенсивне газовиділення, що підтверджується високою швидкістю спінювання, яке закінчується на 30-й хвилині.

Розрахунки усередненої швидкості спінювання ($v_{\text{сп}}$) МКП до досягнення максимального значення K_c при температурі 150 °С показали, що вона залежить як від кількості ПВХ у модифікованому пеку, так і від кількості КГУ (табл. 4.4).

$$v_{\text{сп}} = \frac{\Delta K_{\text{макс}}}{t_{\text{макс}} - t_{\text{інд}}}, \quad (4.8)$$

$v_{\text{сп}}$ – усереднена швидкість спінювання, хв^{-1} ;

$\Delta K_{\text{макс}}$ – зміна кратності спінювання K_c до досягнення максимального значення кратності спінювання,

$t_{\text{інд}}$ – час індукційного періоду, хв.,

$t_{\text{макс}}$ – час досягнення максимального значення кратності спінювання, хв.

Таблиця 4.4

Усереднені швидкості спінювання МКП до досягнення максимального значення K_c при температурі 150 °С в залежності від вмісту ПВХ і КГУ

№ з/п	Склад МКП		Витрата КГУ, мас.ч. до 100 мас.ч. МКП	$K_{\max}$	$v_{\text{сп}}, \cdot 10^{-2},$ хв. ⁻¹
	КП, мас.ч.	ПВХ, мас.ч.			
1	100	3	1	1,3	1,1
2	100	3	3	1,7	0,8
3	100	3	5	1,7	1,4
4	100	7	1	1,3	0,5
5	100	7	3	1,7	1,4
6	100	7	5	1,7	1,4
7	100	10	1	2,5	4,5
8	100	10	2	2,1	2,5
9	100	10	3	1,3	1,3
10	100	10	5	1,4	1,1
11	100	20	1	2,9	5,7
12	100	20	3	3,6	7,8
13	100	20	5	3,1	6,2

Зростання швидкості спінювання спостерігається при збільшенні вмісту ПВХ в складі МКП до 10 – 20 мас. ч. (до 100 мас. ч. пеку). При 20 мас. ч. (до 100 мас. ч. пеку) ПВХ в МКП швидкість спінювання максимальна і в залежності від розходу КГУ становить $5,7 \cdot 10^{-2} - 7,8 \cdot 10^{-2}$ хв.⁻¹ (табл. 4.4 дос.11 – 13).

Слід зазначити, що максимальне значення швидкості спінювання $4,5 \cdot 10^{-2}$ хв.⁻¹ для МКП з вмістом 10 мас. ч. (до 100 мас. ч. пеку) ПВХ було відзначено тільки при витраті КГУ 1 мас. ч. (до 100 мас. ч. МКП). Для такого складу МКП швидкість спінювання падає зі збільшенням витрати КГУ до 5 мас. ч. (до 100 мас. ч. МКП) (табл. 4.4 дос.7 – 10).

Для МКП з низьким вмістом ПВХ (3 – 7 мас. ч. до 100 мас. ч. пеку) швидкість спінювання невисока і коливається в межах $0,5 \cdot 10^{-2} - 1,4 \cdot 10^{-2}$ хв.⁻¹ (табл. 4.4 дос.1 – 6).

Залежність значення максимальної кратності спінювання $K_{\max}$ від вмісту ПВХ і витрати КГУ при $t = 150$ °С та часі витримки 60 хв. представлена на рис. 4.26. Аналіз кривих на рис. 4.26 показав, що для різних складів МКП вплив

КГУ проявляється по різному. Максимальна кратність спінювання 2,9 – 3,6 зазначається для МКП, модифікованого 20 мас. ч. ПВХ, при витраті КГУ 1 – 5 мас. ч. (до 100 мас. ч. МКП). При спінюванні МКП з вмістом ПВХ 15 мас. ч. зі збільшенням витрати КГУ з 1 до 5 мас. ч. кратність спінювання зростає з 1,4 до 2,85. Для МКП, модифікованого 3 – 7 мас. ч. ПВХ, зі збільшенням витрати КГУ (1 – 5 мас. ч. до 100 мас. ч. МКП) відбувається незначне збільшення $K_{\text{макс}}$ з 1,3 до 1,7. Тільки для МКП, модифікованого 10 мас. ч. ПВХ, зі збільшенням витрати КГУ з 1 до 5 мас. ч. спостерігається зниження кратності спінювання з 2,5 до 1,4.

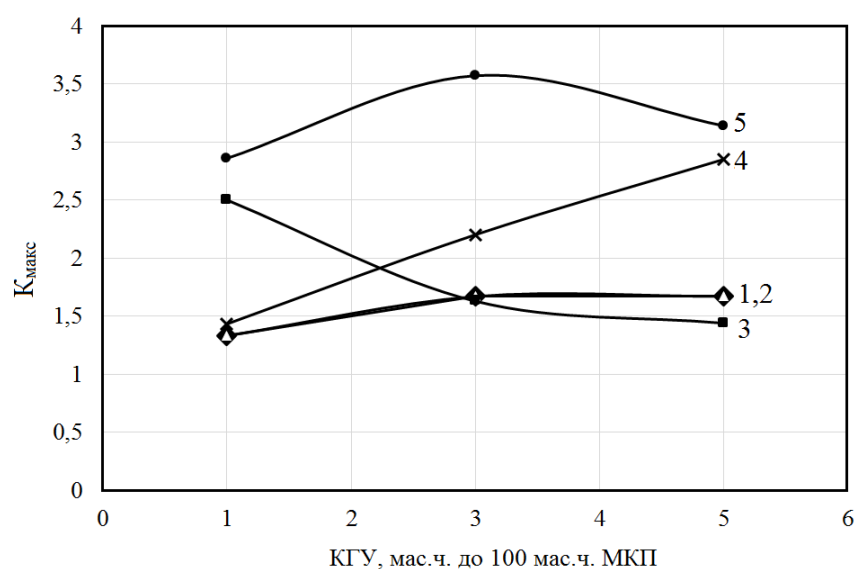


Рисунок 4.26 – Залежність максимального значення кратності спінювання ($K_{\text{макс}}$) для МКП від витрати КГУ при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ та часі витримки 60 хв. МКП з вмістом ПВХ (м.ч. до 100 м.ч. КП): 1) 3; 2) 7; 3) 10; 4) 15; 5) 20

Метод Інфрачервоної спектроскопії дозволив визначити основні зміни хімічних зв'язків і функціональних груп, які спостерігаються при спінюванні МКП (рис. 4.27).

Проаналізуємо ІЧ-спектри вуглеводневих пін на основі кам'яновугільного пеку, модифікованого ПВХ, в кількості 5 – 20 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку). Для цього порівнюємо їх з ІЧ-спектром чистого пеку. Характеристика ІЧ-спектру чистого пеку описано в п. 4.2.

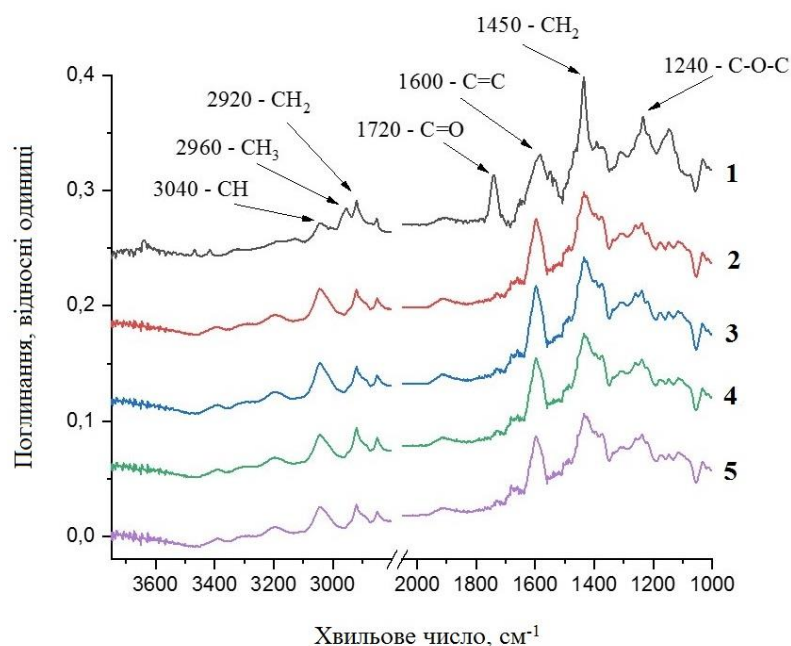


Рисунок 4.27 – ІЧ-спектри вихідного кам'яновугільного пеку (1), спіненого КП (2) (при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ та часі витримки 60 хв.) і твердих пекових пін (витрата КГУ 5 м.ч. до 100 м.ч. МКП). Склад твердих пін на основі МКП (кількість ПВХ, м.ч. до 100 м.ч. КП): 3) 5; 4) 10; 5) 20

Як видно з рисунка 4.27, спектри вуглеводневих пін дуже подібні між собою, тоді як існують явні відмінності зі спектром чистого пеку. Спостерігається збільшення інтенсивності смуг поглинання при 3040 cm^{-1} (валентні коливання ароматичного зв'язку CH) та при 1600 cm^{-1} (валентні коливання подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$), що вказує на збільшення ароматичності для всіх твердих пін в порівнянні з вихідним пеком. Наявність смуг поглинання при 2920 і 1450 cm^{-1} характеризують метиленові групи CH_2 , які, можна припустити, знаходяться у вигляді метиленових містків між системою ароматичних кілець. Проте в результаті утворення твердих пін зникає смуга поглинання при 2860 cm^{-1} , яка відповідає характеристичній групі CH_3 , що свідчить про її відщеплення. Також при спінюванні модифікованого пеку відбувається деструкція кисневих зв'язків з відщепленням кисню в характеристичній групі $\text{C}=\text{O}$, що підтверджується зникненням смуги поглинання при 1720 cm^{-1} . Таким чином, в твердих пінах кисневмісні сполуки представлені групою ароматичних ефірів

зв'язку С-О-С при 1240 см^{-1} , однак інтенсивність цієї смуги поглинання зменшується.

Результати виконаних досліджень показали можливість отримання твердих пін на основі кам'яновугільного пеку, модифікованого ПВХ та спіненого за допомогою комплексного газоутворювача АДКА- ZnSt_2 (в кількості 1 - 5 мас.ч. до 100 мас.ч. МКП) під атмосферним тиском. Дослідження кінетики спінювання МКП показало, що швидкість і кратність спінювання залежать як від витрати КГУ, так і від кількості ПВХ, витраченого на модифікацію пеку. Максимальна кратність спінювання 3,6 і максимальна швидкість спінювання $7,8 \cdot 10^{-2}\text{ хв}^{-1}$ досягалися для модифікованого кам'яновугільного пеку з кількістю ПВХ 20 мас. ч. до 100 мас.ч. пеку.

4.4 Властивості газонаповнених композитів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку, отриманих під атмосферним тиском

Властивості твердої піни, отриманої при спінюванні під атмосферою, залежать як від витрати КГУ, так і від вмісту ПВХ в МКП. При спінюванні МКП з високим вмістом ПВХ (10 – 20 мас. ч. до 100 мас. ч. КП) виходять тверді піни з найвищою пористістю (до 76 %) і низькою уявною густиною (до $0,31\text{ г/см}^3$) (табл. 4.5 дос. 12).

При низькому вмісті ПВХ (3 – 7 мас. ч.) в МКП на властивості твердої піни, в основному, впливає кількість КГУ, чим більше його витрата, тим нижче уявна густина і вище пористість (табл. 4.5 дос.1 – 6). При збільшенні витрати КГУ з 1 до 5 мас. ч. уявна густина знижується з 0,99 до $0,81\text{ г/см}^3$, а пористість зростає з 24 до 39 %.

У процесі досліджень встановлено, що для зразків твердих пін, що містять 3, 7, 15, 20 мас. ч. ПВХ, оптимальна кількість КГУ – 3 мас. ч. (до 100 мас. ч. МКП), а для твердої піни, що містить 10 мас. ч. ПВХ, оптимальна витрата КГУ – 1 мас. ч. (до 100 мас. ч. МКП). Як видно (рис. 4.28), всі отримані зразки піни мають пористу структуру.

Таблиця 4.5

**Характеристика твердих пінь, отриманих шляхом спінювання МКП
комплексним газоутворювачем при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $P_{\text{атм}}$**

№ з/п	Склад МКП		Витрата КГУ, м.ч. до 100 м.ч. МКП	Уявна густина ρ , г/см ³	Пористість П, %
	КП, м.ч.	ПВХ, м.ч.			
1	100	3	1	0,99	25
2	100	3	3	0,81	38
3	100	3	5	0,80	39
4	100	7	1	1,00	24
5	100	7	3	0,81	38
6	100	7	5	0,81	38
7	100	10	1	0,53	60
8	100	10	2	0,65	51
9	100	10	3	0,62	53
10	100	10	5	0,69	48
11	100	20	1	0,40	70
12	100	20	3	0,31	76
13	100	20	5	0,36	73

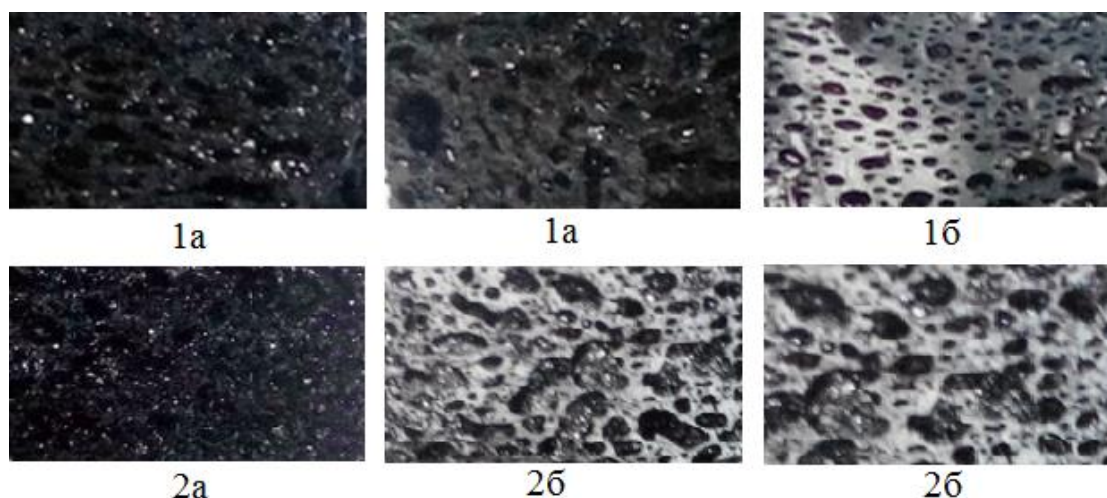


Рисунок 4.28 – Зображення зразків газонаповненого модифікованого кам'яновугільного пеку (3 м.ч. КГУ до 100 м.ч. МКП): а – пори всередині зразка; б – пори на поверхні зразка. Зразки МКП (м.ч. ПВХ до 100 м.ч. КП): 1) 10; 2) 20

Як видно з рисунку 4.28, всі отримані піни характеризуються комірковою структурою з розміром пор від 200 – 500 мкм до 1 мм.

Дослідження структури твердої піни показало, що газонаповнений матеріал характеризується великим розміром пор і неоднорідністю. Це швидше за все обумовлено невідповідністю кінетики газовиділення і зростання комірок зі зміною в'язкості МКП. Спінювання МКП під атмосферним тиском і температурі 150 °С призводить до асинхронності цих процесів, що ускладнює отримання піни зі стійкою і однорідною пористою структурою. При розкладанні КГУ утворюються газові бульбашки, які коалесцують за рахунок їх злиття, утворюючи великі комірки або порожнини всередині зразка. Внаслідок чого, тверді піни на основі модифікованого ПВХ пеку відрізняються високою крихкістю. Для отримання більш міцної твердої піни зі стійкою дрібнопористою і однорідною структурою необхідно оптимізувати умови процесу спінювання МКП. З цією метою було продовжено дослідження з вивчення впливу складу МКП, а також тиску і температури його спінювання на морфологічні характеристики твердих пін.

4.5 Вплив поліметилметакрилату на властивості модифікованого кам'яновугільного пеку

Використання в якості модифікатора кам'яновугільного пеку ПВХ дозволило отримати матеріал з необхідною в'язкістю, що відповідає вимогам піноутворювання. Однак отримані зразки модифікованого пеку характеризувалися значною крихкістю. З метою надання зразкам МКП більшої міцності було прийнято рішення використовувати поліметилметакрилат (ПММА), відомий як модифікатор ударної міцності [134-136]. Саме тому було досліджено вплив ПММА, який використовували разом з ПВХ як комплексний модифікатор, на властивості кам'яновугільного пеку.

На підставі реологічних досліджень було виявлено вплив модифікаторів ПММА і ПВХ на значення показника плинності модифікованих пеків. Дослідження ППР модифікованого пеку складу (мас. ч. до 100 мас.ч. пеку): ПВХ – від 5 до 20 (з кроком 5), ПММА – 1 і 5, проводили при температурі 150 °С і

масі навантаження $m_{\text{нав}} = 5$ кг. Порошкоподібні композиції попередньо модифікувалися згідно методики наведеної у розділі 2.2.

У таблиці 4.6 наведено склад композицій для проведення процесу модифікації.

Таблиця 4.6

**Склад композицій Пек-ПВХ-ПММА для модифікації
та час модифікації при $t = 170$ °С**

№ суміші	Склад композиції, мас.ч.			Час модифікації, хв.
	Пек	ПВХ	ПММА	
1	100	5	1	120
2	100	5	5	120
3	100	10	1	90
4	100	10	5	90
5	100	15	1	60
6	100	15	5	60
7	100	20	1	45
8	100	20	5	45

Результати впливу часу модифікації на ППР суміші Пек-ПВХ-ПММА наведені в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7

**Вплив часу модифікації кам'яновугільного пеку при різній витраті ПВХ і
ПММА на ППР ($t = 150$ °С, маса навантаження $m_{\text{нав}} = 5$ кг)**

№ зразка	Склад МКП, мас.ч.			Час модифікації, хв.	ППР, г/10хв.
	Пек	ПВХ	ПММА		
1	2	3	4	5	6
1	100	5	5	105	36,06
2	100	5	5	112	11,82
3	100	5	5	120	2,59
4	100	10	1	60	107,87
5	100	10	1	60	96,11
6	100	10	1	75	41,99
7	100	10	1	83	3,48
8	100	10	1	90	3,04
9	100	10	5	60	58,43
10	100	10	5	67	43,07
11	100	10	5	75	7,41
12	100	10	5	90	1,59
13	100	10	5	90	1,34

Продовження таблиці 4.7

1	2	3	4	5	6
14	100	15	1	60	5,74
15	100	15	1	30	187,20
16	100	15	1	45	116,64
17	100	15	1	60	8,62
18	100	15	5	30	55,99
19	100	15	5	45	22,14
20	100	15	5	60	3,52
21	100	20	1	60	0,14
22	100	20	1	30	118,07
23	100	20	1	45	6,43
24	100	20	1	60	0,56
25	100	20	5	30	23,42
26	100	20	5	45	7,94
27	100	20	5	60	0,12

За отриманими результатами побудовані кінетичні криві залежності ППР від умов модифікації (час модифікації 30 – 90 хв.) та складу МКП (кількість ПВХ 10 – 20 мас.ч. і ПММА 1 – 5 мас.ч.) на реологічні властивості МКП (рис. 4.29). Також було проведено визначення ППР для МКП складу (мас.ч. до 100 мас.ч. пеку): ПВХ – 5; ПММА – 1; при часі модифікації 120 хв., однак за даних умов матеріал витікав через капіляр і значення ППР неможливо було виміряти.

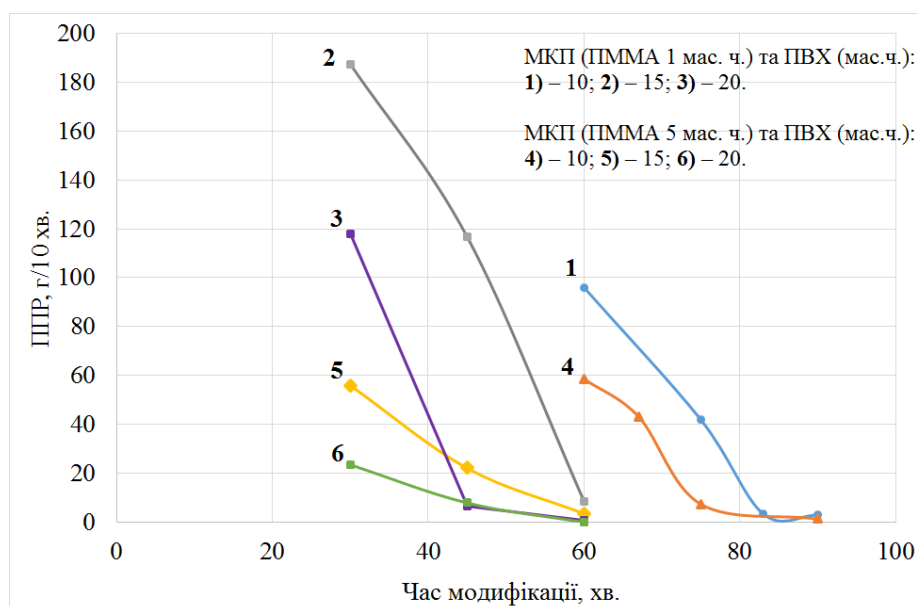


Рисунок 4.29 – Залежність ППР (при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $m_{\text{нав}} = 5\text{ кг}$) МКП від часу модифікації

З графіку (рис.4.29) залежності впливу умов модифікації на ППР МКП спостерігаємо, що при збільшенні часу модифікації в'язкість модифікованих пеків зростає, що підтверджується зменшенням значень ППР (з 187,2 до 0,12 г/10 хв.) в залежності від складу МКП. Найбільше час модифікації має вплив для МКП з вмістом ПММА 1 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку) і ПВХ 15 – 20 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку) (ППР зменшується з 187,2 до 0,56 г/10 хв.).

Зі зменшенням кількості ПВХ в МКП при постійному вмісті ПММА для досягнення певної в'язкості необхідно збільшувати час модифікації пеку. Коли ж вміст ПВХ у МКП збільшується при постійній кількості ПММА та однаковому часі модифікації, то в'язкість модифікованих пеків зростає, що підтверджує зменшення ППР (з 96,11 до 0,56 г/10 хв.) (табл. 4.7, дос. 5, 24).

При збільшенні кількості ПММА в МКП та постійному вмісті ПВХ час модифікації для досягнення певної в'язкості зменшується. Також збільшення ПММА при постійній кількості ПВХ та однаковому часі модифікації призводить до збільшення в'язкості МКП, що підтверджує зменшення значень ППР (з 118,07 до 23,42 г/10хв.) (табл. 4.7, дос. 22, 25).

Залежність ППР (при температурі $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, масі навантаження $m_{\text{нав}} = 5,0\text{ кг}$) МКП (час модифікації 60 хв.) від кількості ПВХ та ПММА наведено на рис. 4.30.

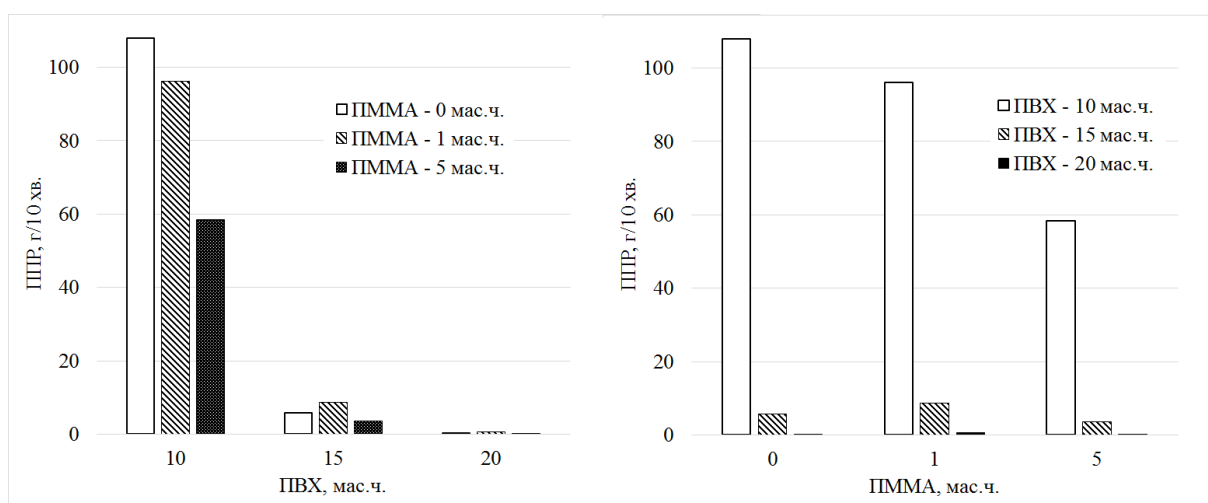


Рисунок 4.30 – Залежність ППР МКП від кількості ПВХ та ПММА

З діаграми (рис. 4.30) можемо зробити висновок, що модифікатор ПВХ в діапазоні 10 – 15 мас. ч. (до 100 мас. ч. пеку) значно збільшує в'язкість модифікованих пеків. При збільшенні кількості ПВХ і ПММА ППР зменшується з 96,11 – 58,43 до 8,62 – 3,52 г/10 хв. (табл. 4.7, дос. 5, 9, 17, 20). При збільшенні кількості ПВХ з 15 до 20 мас. ч. в'язкість модифікованих пеків також зростає (ППР зменшується з 8,62 до 0,56 г/10 хв.) (табл. 4.7, дос. 17, 24).

Модифікатор ПММА (рис. 4.30, табл. 4.7) має значний вплив на в'язкість модифікованих пеків при вмісті ПВХ 10 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку), що підтверджує різке зменшення ППР з 107,87 до 58,43 г/10 хв. (табл. 4.7, дос. 4, 9). В діапазоні 15 – 20 мас.ч. ПВХ, модифікатор ПММА майже не впливає на в'язкість МКП (ППР зменшується з 5,74 до 3,52 г/10 хв.) (табл. 4.7, дос. 14, 20).

На рисунках 4.31, 4.32 наведено номограми залежності ППР пеку, модифікованого 5 – 20 мас.ч. ПВХ і 1 – 5 мас.ч. ПММА (температура модифікації 170 °С) від часу модифікації.

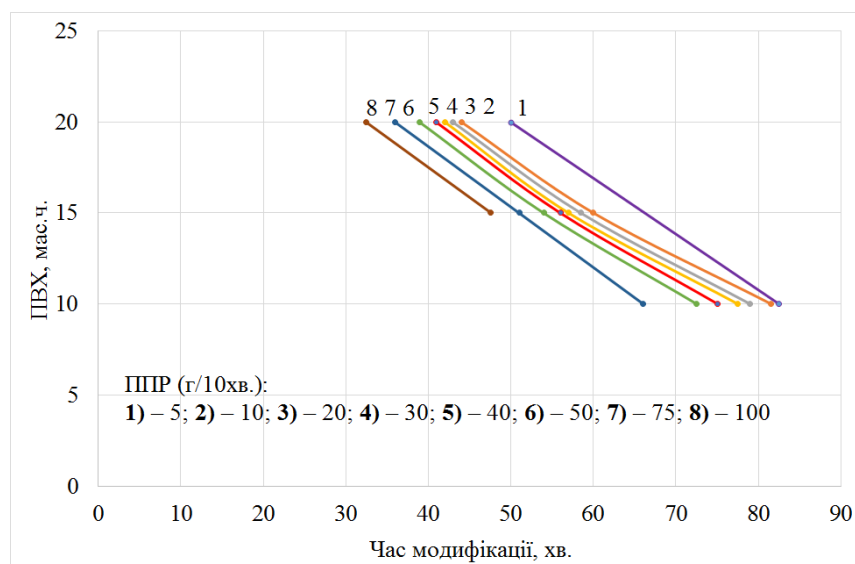


Рисунок 4.31 – Номограма залежності ППР (при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $m_{\text{нав}} = 5\text{ кг}$) (г/10хв.) пеку, модифікованого 10 – 20 м.ч. ПВХ і 1 м.ч. ПММА (до 100 м.ч. пеку) від часу модифікації

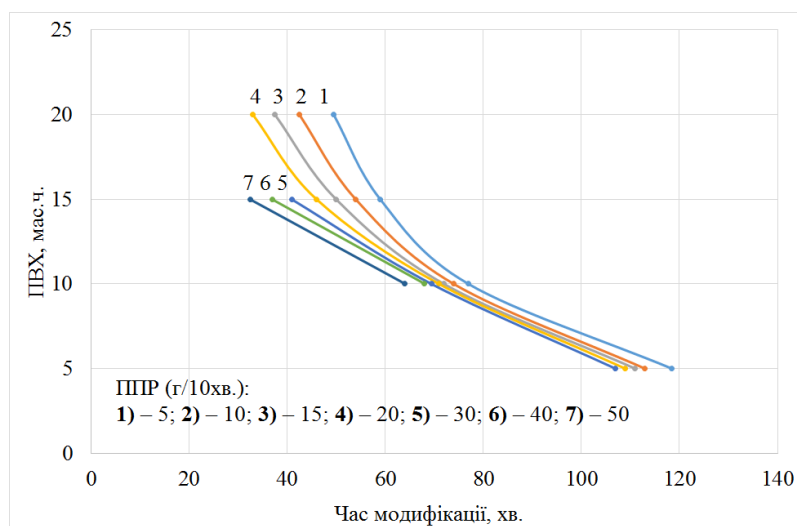


Рисунок 4.32 – Номограма залежності ППР (при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $m_{\text{нав}} = 5\text{ кг}$) (г/10хв.) пеку, модифікованого 5 – 20 м.ч. ПВХ і 5 м.ч. ПММА (до 100 м.ч. пеку) від часу модифікації

Завдяки номограмі можливо визначити час модифікації для кам'яновугільного пеку при різній витраті ПВХ та ПММА для досягнення необхідних значень ППР для різних складів МКП.

Для визначення впливу маси навантаження в ізотермічних умовах ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$) на значення ППР обрано МКП складу (мас.ч. до 100 мас.ч. пеку): ПВХ – 10; ПММА – 1-5; при часі модифікації 60 хв. Маса навантаження варіювалася $m_{\text{нав}} = 1,2; 2,1; 3,0; 5,0\text{ кг}$. Графік залежності наведено на рисунку 4.33.

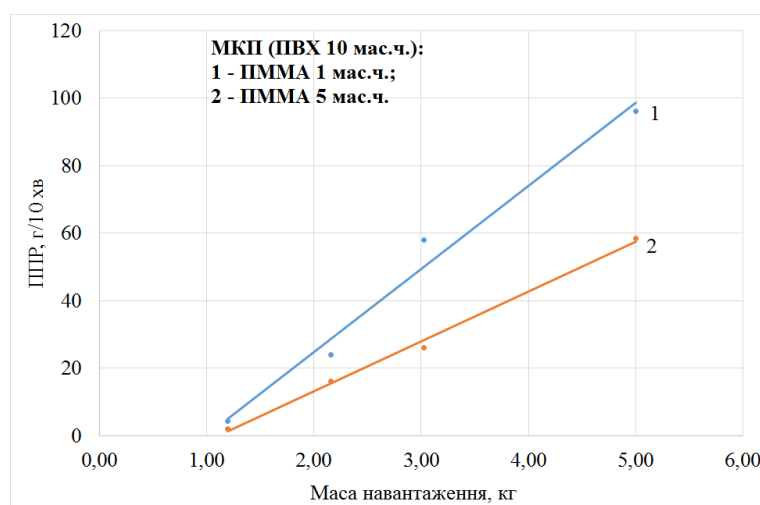


Рисунок 4.33 – Залежність ППР МКП від маси навантаження при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$

Як видно з рисунку 4.33 зі збільшенням маси навантаження при постійній температурі (150 °С) в'язкість модифікованих пеків зменшується незалежно від складу МКП (ППР зростає з 4,44 г/10 хв. до 96,11 г/10 хв.). При підвищенні в МКП кількості ПММА з 1 до 5 мас. ч. зростає в'язкість модифікованих пеків, що підтверджується зменшенням ППР з 96,11 до 58,43 г/10хв. при масі навантаження 5 кг. Можна припустити, що при взаємодії ПММА з молекулами кам'яновугільного пеку та ПВХ відбуваються процеси зшивання і посилення міжмолекулярних зв'язків, завдяки чому в'язкість пеку, модифікованого ПВХ та ПММА, збільшується та зростає міцність всієї структури.

Для дослідження модифікованого ПВХ і ПММА кам'яновугільного пеку було проведено ІЧ-дослідження. Характеристика ІЧ-спектрів вихідного пеку та ПВХ наведено в пункті 4.2.

ІЧ-спектр ПММА (рис. 4.34) характеризується широкою смугою поглинання в області 1060-1200 см^{-1} , що відповідає коливанням зв'язку С-О. Смуга поглинання при 1720 см^{-1} відповідає валентним коливанням карбонільної групи С=О, характерної для ненасичених ефірів. Область поглинання при 1450-1490 см^{-1} відповідає як для зв'язку типу С-С, так й для пов'язаних з подвійним зв'язком коливань групи CH_2 [143].

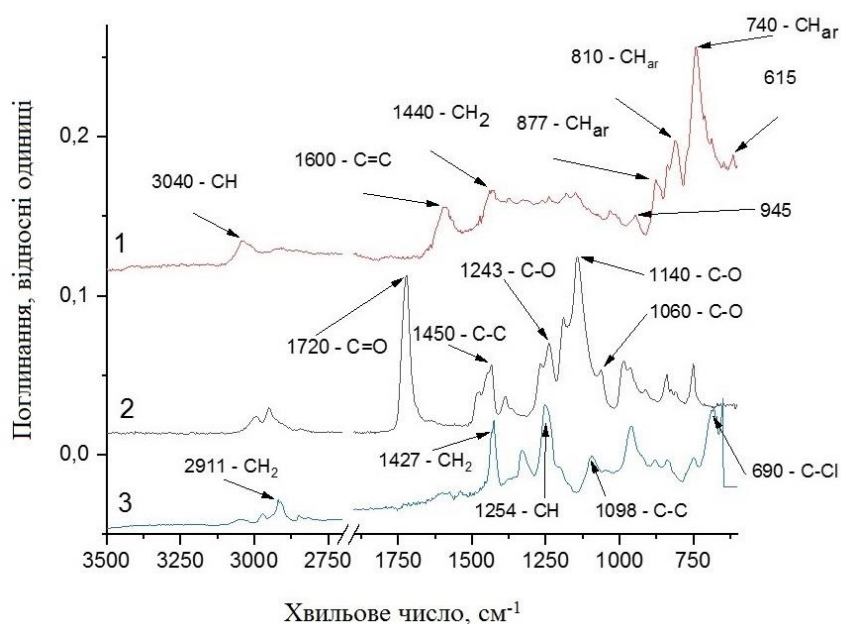


Рисунок 4.34 – ІЧ-спектри: 1) КП; 2) ПММА; 3) ПВХ

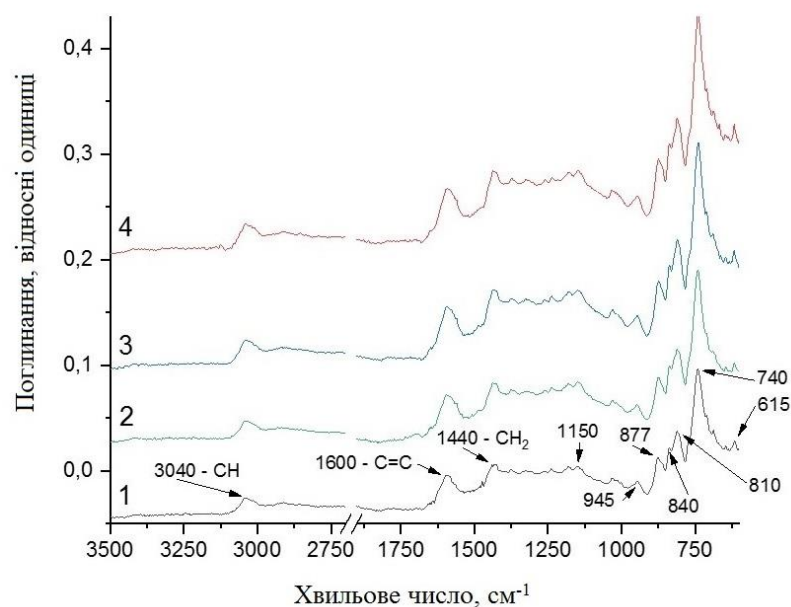


Рисунок 4.35 – ІЧ-спектри вихідного кам'яновугільного пеку (1) та модифікованих пеків ($t = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$) з кількістю ПММА (м.ч. до 100 м.ч. пеку): 2) 5; 3) 3; 4) 1

З рисунка 4.35 спостерігаємо, що введення ПММА в кількості від 1 до 5 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку) призводить до збільшення інтенсивності смуг поглинання при 3040 cm^{-1} (валентні коливання ароматичного зв'язку CH) та при 1600 cm^{-1} (валентні коливання подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$), що вказує на збільшенні міри конденсації ароматичних систем в модифікованих пеках. Остання відмінність модифікованих пеків від вихідного – це збільшення інтенсивності смуги в області $650\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, яка відповідає площинним коливанням замісників в бензольному кільці та свідчить про збільшення їх кількості у модифікованих ПММА пеках.

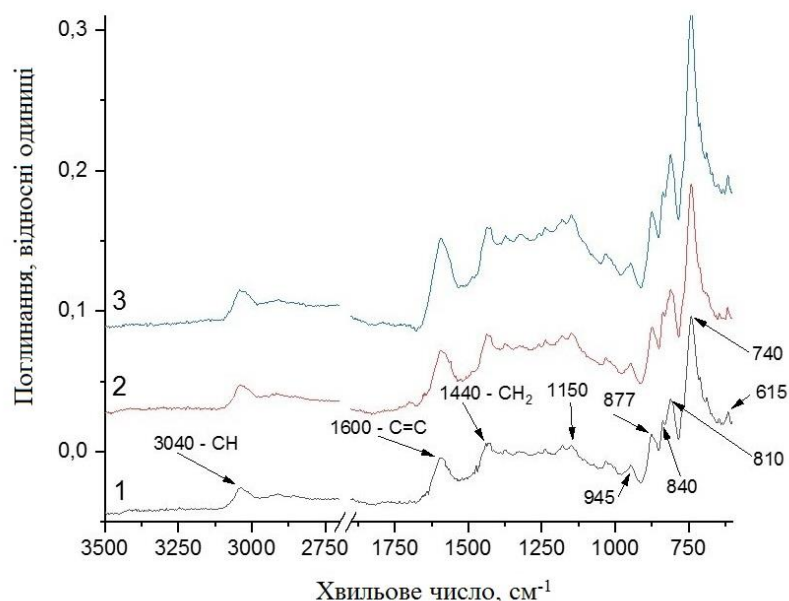
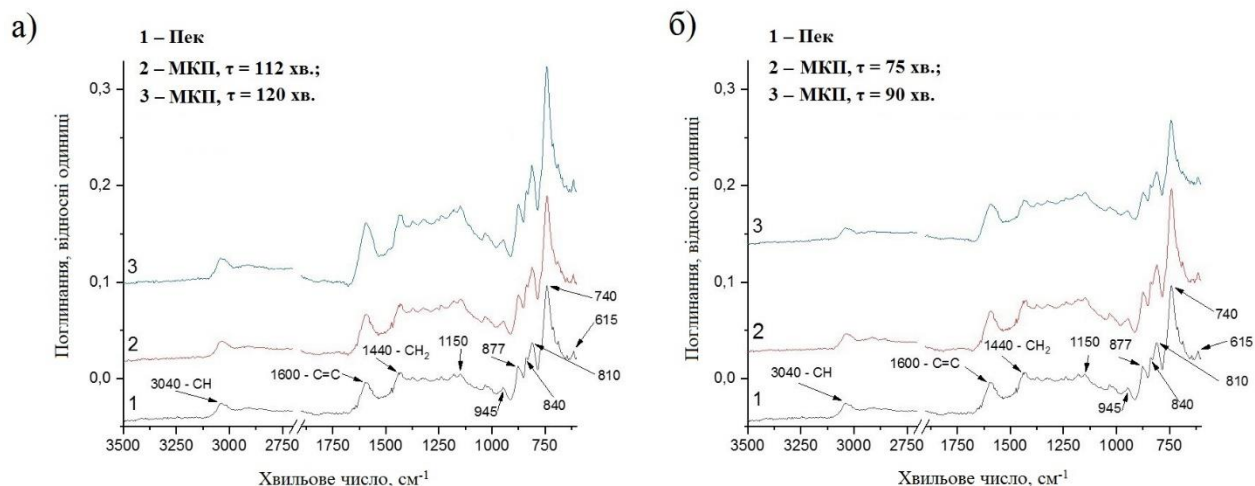


Рисунок 4.36 – ІЧ-спектри КП (1) та модифікованих пеків ($t = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{мод}} = 120\text{ хв.}$) складу (м.ч.): 2) Пек:ПММА = 100:5; 3) Пек:ПВХ:ПММА = 100:5:5

ІЧ-спектри пеків, модифікованих ПВХ і ПММА при часі модифікації 120 хв. (рис. 4.36), характеризуються збільшенням інтенсивності смуги поглинання при 1600 см^{-1} в порівнянні з вихідним пекем, що вказує на збільшення ступеня конденсованості у модифікованих пеків. При цьому також збільшується інтенсивність смуги деформаційних коливань при 1440 см^{-1} , що свідчить про збільшення вмісту аліфатичних груп CH_2 . Крім того, при введенні ПВХ і ПММА відбувається збільшення замісників в бензольному кільці, що підтверджується збільшенням інтенсивності смуг поглинання в області $650\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (площинні коливання замісників в бензольному кільці).

З рисунка 4.37 можемо проаналізувати вплив часу модифікації на структурні зміни пеків, модифікованих 5 і 10 мас. ч. ПВХ і 5 мас. ч. ПММА (до 100 мас. ч. пеку). Так зі збільшенням часу модифікації збільшується ступінь конденсованості модифікованих пеків (збільшення смуги при 1600 см^{-1}). Кількість замісників в бензольному кільці зростає при модифікації 5 мас. ч. ПВХ (збільшення інтенсивності смуг поглинання в області $650\text{--}900\text{ см}^{-1}$), та

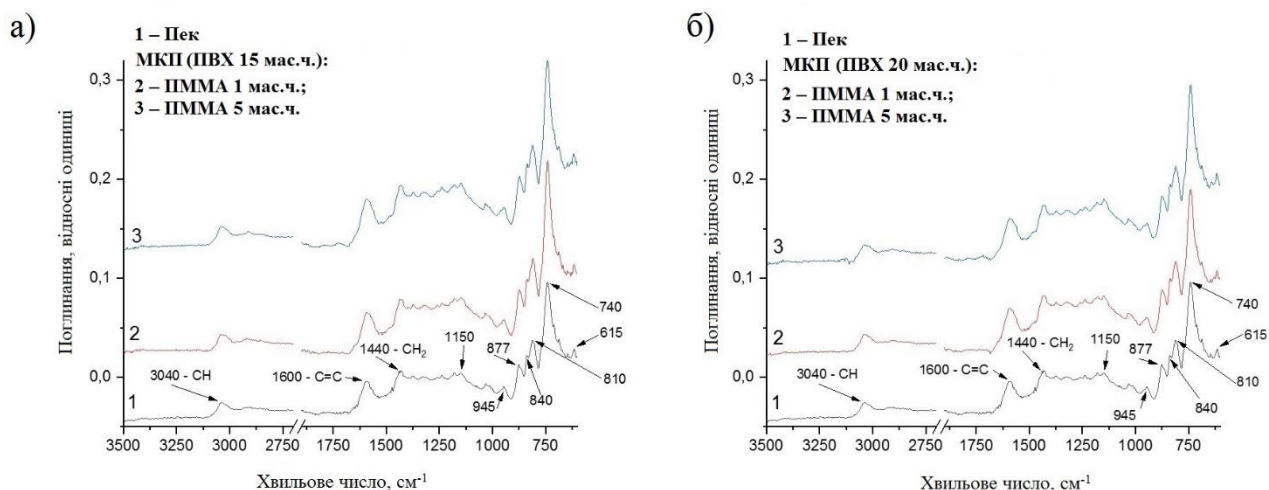
зменшується при модифікації 10 мас. ч., що підтверджується зменшенням смуги поглинання в області 650-900 cm^{-1} .



а) Пек:ПВХ:ПММА=100:5:5 м.ч.;

б) Пек:ПВХ:ПММА=100:10:5 м.ч.

Рисунок 4.37 – ІЧ-спектри вихідного кам'яновугільного пеку (1) та модифікованих (при $t = 170^\circ\text{C}$ і 5 мас. ч. ПММА) пеків в залежності від кількості ПВХ та часу модифікації



а) МКП ($\tau_{\text{мод}} = 60$ хв.)

б) МКП ($\tau_{\text{мод}} = 45$ хв.)

Рисунок 4.38 – ІЧ-спектри вихідного кам'яновугільного пеку (1) та модифікованих (при $t = 170^\circ\text{C}$) пеків в залежності від кількості ПВХ та ПММА

ІЧ-спектри модифікованих пеків з вмістом ПВХ 15 і 20 мас. ч. та ПММА 1 і 5 мас. ч. (рис. 4.38) демонструють збільшення інтенсивності смуг поглинання при 3040 см^{-1} (валентні коливання ароматичного зв'язку CH) та при 1600 см^{-1} (валентні коливання подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$), що вказує на підвищення конденсованості модифікованих пеків. Крім того, збільшення кількості ПММА з 1 до 5 мас. ч. у модифікованих пеках (15 мас. ч. ПВХ) призводить до зменшення замісників в бензольному кільці (смуги поглинання в області $650\text{--}900\text{ см}^{-1}$) і практично не впливає на їх кількість при модифікації 20 мас. ч. ПВХ.

На основі ІЧ-спектрального аналізу встановлено, що час модифікації впливає на структурні зміни модифікованих ПВХ і ПММА пеків. Зі збільшенням часу модифікації збільшується ступінь конденсованості модифікованих пеків та зростає кількість замісників в бензольному кільці. Введення ПММА в кількості від 1 до 5 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку) призводить до збільшення ступеню конденсованості ароматичних систем та змінює кількість замісників в бензольному кільці у модифікованих ПММА пеках. Модифікація пеку ПВХ (5 – 20 мас.ч.) і ПММА (1 – 5 мас.ч.) змінює характер зв'язків і структуру кам'яновугільного пеку, що призводить до збільшення в'язкості МКП.

4.6 Вплив стеаратів кальцію та цинку на властивості модифікованого кам'яновугільного пеку

Як відомо, кінетика процесу спінювання високов'язких полімерних композицій визначається в'язкістю полімерного розплаву [137, 138]. Тверді піни містять ряд добавок, здатних тим чи іншим чином впливати на процес спінювання [134]. До вищеназваних добавок можна віднести зокрема різні типи стабілізаторів, активаторів, зовнішніх і внутрішніх технологічних добавок та ін. Вказані добавки також впливають на структуру і властивості піноматеріалів.

Відомо [138-141], що використання стеаратів цинку та кальцію як технологічних добавок зменшує внутрішнє тертя під час процесу спінювання. Крім того, вони є термостабілізаторами кам'яновугільного пеку. Механізм взаємодії модифікованих пеків та стеаратів цинку і кальцію можна пояснити на

підставі теорії про пластифікацію, яка уявляє розчин полімеру як рідину, насичену порожніми місцями (вільним об'ємом), куди дифундують молекули пластифікатору та послаблюють полімер-полімерну взаємодію (сили Ван-дер-Ваальса), збільшуючи тим самим рухливість полімерних ланцюгів та зменшуючи жорсткість полімеру.

Дослідження з визначення впливу пластифікаторів – стеаратів кальцію і цинку – на показник плинності пеків, модифікованих ПВХ та ПММА ($t = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, час модифікації 45 – 120 хв.) проводили при температурі $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ і масі навантаження $m_{\text{нав}} = 5\text{ кг}$. Склад МКП (мас. ч. до 100 мас. ч. пеку): ПВХ – 5-20; ПММА – 1-5; стеарати кальцію і цинку ($\text{ZnSt}_2 : \text{CaSt}_2 = 1 : 1$ мас. ч.) – 0,5-5 мас. ч. (до 100 мас. ч. МКП).

Результати залежності ППР (при температурі $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ і масі навантаження 5 кг) МКП від кількості стеаратів цинку та кальцію представлені на рисунках 4.39 – 4.40.

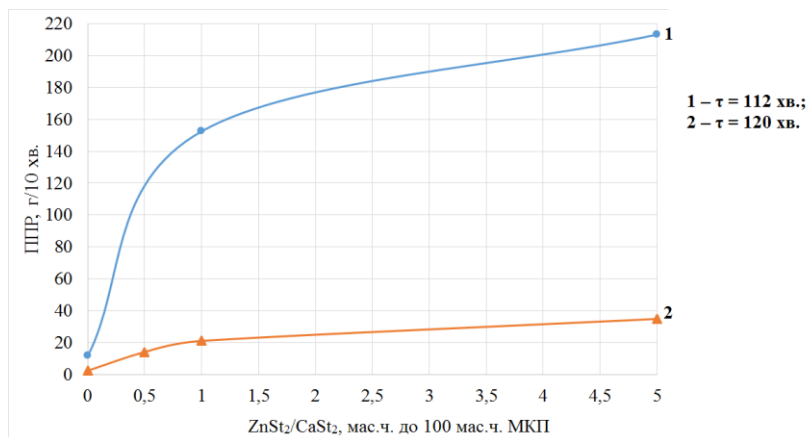


Рисунок 4.39 – Залежність ППР МКП від кількості стеаратів цинку і кальцію та часу модифікації для складів МКП з 5 м.ч. ПВХ і 5 м.ч. ПММА (до 100 м.ч. КП)

З рисунку 4.39 спостерігаємо, що введення стеаратів в кількості 0,5 – 5 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) впливає на модифікований пек, зменшуючи його в'язкість (ППР збільшується з 11,82 до 213,10 г/10 хв.) при часі модифікації 112 хв. Однак значний вплив на в'язкість МКП відбувається при введенні стеаратів до 1 мас.ч., подальше їх збільшення до 5 мас.ч. незначно збільшує ППР

МКП. Вплив стеаратів також зменшується при збільшенні часу модифікації пеків.

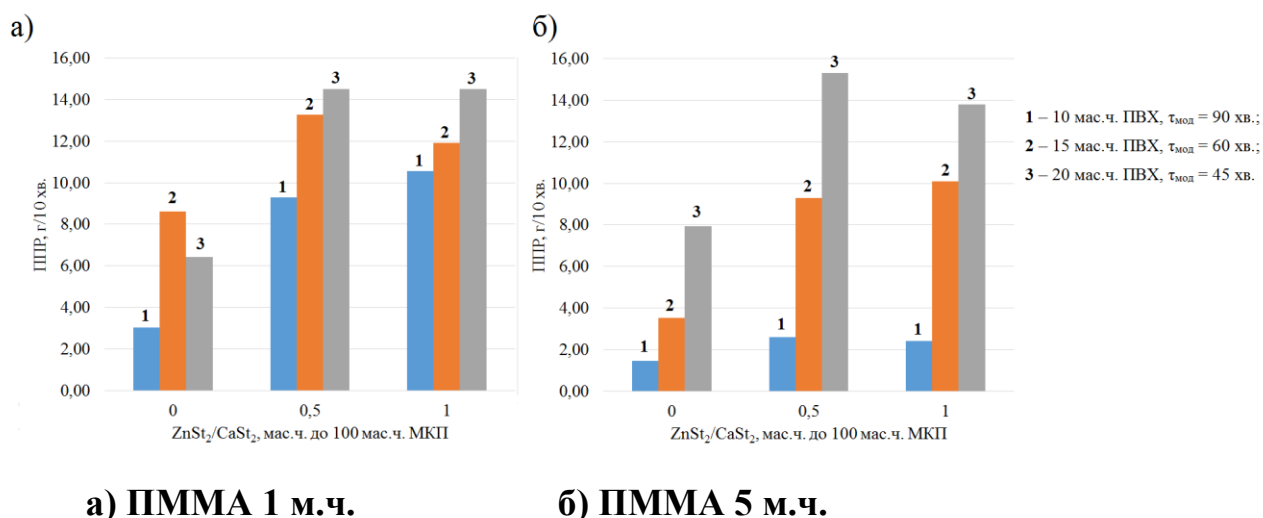


Рисунок 4.40 – Залежність ППР (при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $m_{\text{нав}} = 5\text{ кг}$) МКП від кількості стеаратів цинку та кальцію для різного вмісту ПВХ і ПММА

З рисунку 4.40 бачимо, що не залежно від складу модифікованих ПВХ і ПММА пеків, введення стеаратів у кількості до 1 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) збільшує значення ППР МКП, тобто зменшує їх в'язкість. Однак цей вплив проявляється по різному в залежності від складу МКП. Для пеків, модифікованих 1 мас.ч. ПММА значний вплив стеаратів проявляється при їх введенні до 0,5 мас.ч., значення ППР збільшуються з 3,04 до 9,3 г/10хв. для МКП з 10 мас.ч. ПВХ. Подальше збільшення стеаратів незначно збільшує показання ППР (з 9,3 до 10,56 г/10хв.) для того ж складу МКП. При збільшенні ПММА в МКП до 5 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку) введення стеаратів до 0,5 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) також збільшує значення ППР з 1,47 до 2,6 г/10хв. для МКП з 10 мас.ч. ПВХ. А при збільшенні стеаратів до 1 мас.ч., значення ППР або зменшуються, або майже не змінюються (з 2,6 до 2,42 г/10хв.) для МКП з 10 мас.ч. ПВХ (до 100 мас.ч. пеку). Отже, можемо зробити висновок, що при виборі кількості стеаратів необхідно враховувати склад МКП.

Для визначення впливу часу на ППР модифікованого пеку у присутності стеаратів було обрано склад на основі 10 мас.ч. ПВХ (до 100 мас.ч. пеку) Результати представлено на рисунку 4.41.

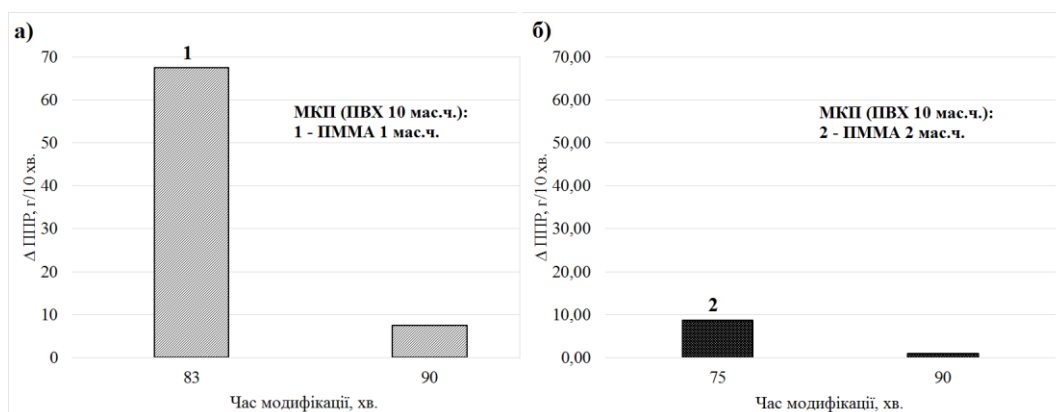


Рисунок 4.41 – Зміна ППР (при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $m_{\text{нав}} = 5,0\text{ кг}$) МКП в залежності від часу модифікації при витраті 1 м.ч. $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$

З рисунка 4.41 бачимо, що зі збільшенням часу модифікації вплив стеаратів зменшується. Зміна ППР відбувається з 67,55 до 0,95 г/10 хв. зі збільшенням часу модифікації від 83 до 90 хв. в залежності від складу МКП. Крім того, зі зменшенням вмісту ПММА в МКП зміна ППР проявляється значно більше (в'язкість збільшується приблизно в 9 разів для МКП з кількістю ПММА 1 мас. ч.). Отже, зі збільшенням часу модифікації в'язкість МКП збільшується, а вплив стеаратів зменшується. Дану тенденцію можна пояснити тим, що зі збільшенням часу модифікації кам'яновугільного пеку підвищується ступінь його конденсованості, що призводить до зменшення вільного об'єму, тим самим зменшується кількість проникаючих молекул пластифікатору – стеарату цинку і кальцію, та їх вплив на модифікований пек зменшується.

На підставі проведених дослідів, можна зробити висновок, що введення стеаратів в інтервалі 0,5 – 5 мас.ч. не залежно від складу МКП зменшує його в'язкість. При кількості стеаратів кальцію і цинку 0,5 – 1 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) відбувається пластифікуюча дія в модифікованих пеках, що підтверджується збільшенням ППР. Подальше збільшення кількості стеаратів

має незначний вплив на в'язкість МКП і значення ППР залишаються майже незмінними, а для деяких складів МКП зменшуються.

4.7 Спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під підвищеним тиском

Збільшення тиску впливає на властивості отримуваних твердих пін і може змінювати їх структуру. Тому були проведені дослідження по спінюванню кам'яновугільного пеку, модифікованого за допомогою комплексного модифікатора (мас. ч. до 100 мас. ч. пеку): ПВХ – 10 - 20; ПММА – 1 - 5; при тиску $P = 0,145$ МПа і $t = 150$ °С. В якості технологічної добавки використовували стеарати цинку і кальцію ($ZnSt_2 : CaSt_2 = 1 : 1$ мас. ч.) в кількості 0,5 – 1 мас. ч. (до 100 мас. ч. МКП). Азодикарбонамід і стеарат цинку (АДКА : $ZnSt_2 = 1 : 0,25$ мас. ч.) використовували як комплексний газоутворювач в кількості 1 – 3 мас. ч. до 100 мас. ч. МКП.

Кінетика спінювання під тиском кам'яновугільного пеку, модифікованого ПВХ (10 – 20 мас. ч. до 100 мас. ч. пеку) та ПММА (1 мас.ч. до 100 мас.ч. пеку) при витраті КГУ в кількості 3 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) при температурі 150 °С та тиску $P = 0,145$ МПа наведено на рис. 4.42.

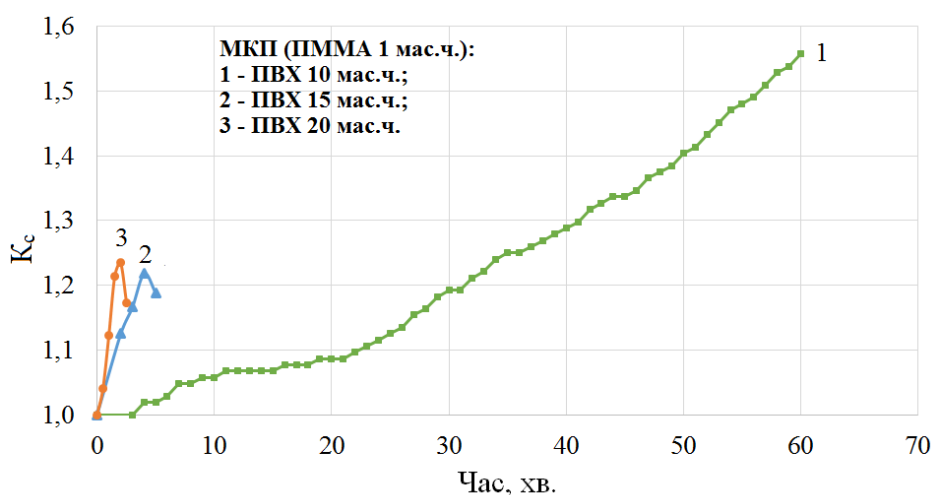


Рисунок 4.42 – Кінетика спінювання МКП при витраті КГУ 3 м. ч. (до 100 м.ч. МКП)

Кінетичні криві спінювання МКП при витраті 15 та 20 мас. ч. ПВХ майже не мають індукційного періоду, через що процес спінювання починається практично одразу. Однак вже на 4 хв. для суміші МКП з 15 мас. ч. ПВХ та на 2 хв. для суміші з 20 мас. ч. ПВХ процес спінювання завершується та кратності спінювання (K_c) дорівнюють 1,22 та 1,23 відповідно. Для суміші з 10 мас.ч. ПВХ спостерігаємо іншу картину. Кінетична крива має певний індукційний період до 4-ї хв., при якому практично не спостерігається підняття штоку. Після індукційного періоду активізуються хімічні реакції розкладання КГУ, що підтверджується підняттям штоку та збільшенням кратності спінювання. Максимальна кратність спінювання даної композиції досягає значення $K_{\text{макс}} = 1,6$ при часі спінювання 60 хв.

Це можна пояснити тим, що пек, модифікований 15 і 20 мас. ч. ПВХ, має низьку в'язкість, значення ППР знаходяться в діапазоні 8,62 – 6,43 г/10 хв. При розкладанні КГУ така в'язкість модифікованих пеків не дозволяє утримати газову фазу всередині матриці і як результат, відбувається швидке спінювання МКП та втрата газової фази ($K_c = 1,22 - 1,23$). При вмісті ПВХ у кількості 10 мас. ч. ППР модифікованого пеку складає 3,04 г/10 хв., що демонструє оптимальну в'язкість для утворення твердої пекової піни ($K_c = 1,6$). Отже для проведення дослідження впливу тиску на процес спінювання МКП було обрано склад на основі 10 мас.ч. ПВХ (до 100 мас. ч. пеку).

В таблиці 4.8 представлено параметри процесу і склади модифікованого пеку з використанням комплексного газоутворювача та технологічної добавки для спінювання під тиском (час модифікації – 90 хв.).

Для дослідження кінетики спінювання під тиском кам'яновугільного пеку, модифікованого полівінілхлоридом та поліметиметакрилатом, було проведено ряд експериментів, в яких використовували комплексний газоутворювач АДКА- $ZnSt_2$ в кількості від 1 до 3 мас. ч. (до 100 мас. ч. МКП) та стеарати цинку і кальцію як добавки для зниження внутрішнього тертя в кількості 0,5 – 1 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП).

Таблиця 4.8

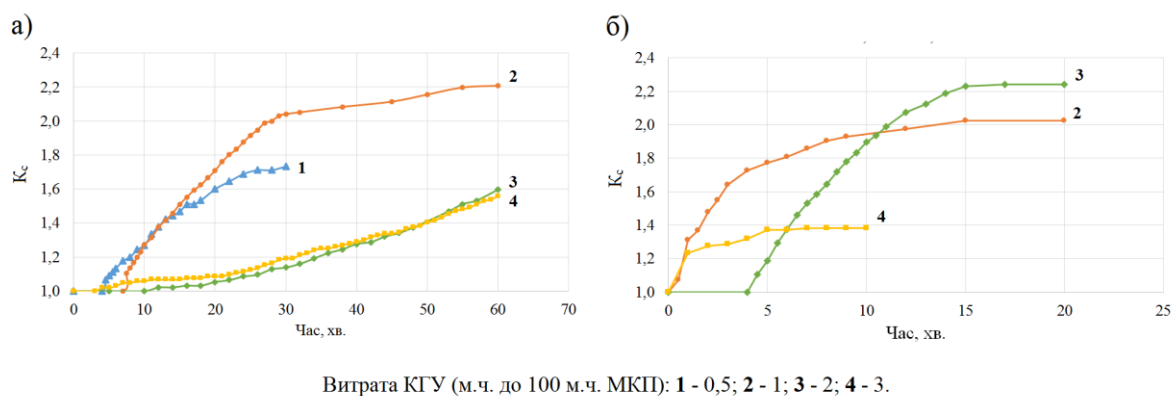
Склад сумішей для спінювання під підвищеним тиском

(P = 0,145 МПа, t = 150 °C)

№ з/п	Склад МКП, мас.ч.			ZnSt ₂ :CaSt ₂ = 1:1 мас.ч., мас.ч.до 100 мас.ч. МКП	КГУ, мас.ч. до 100 мас.ч. МКП
	КП	ПВХ	ПММА		
1	100	10	1	0,5	0,5
2	100	10	1	0,5	1
3	100	10	1	0,5	2
4	100	10	1	0,5	3
5	100	10	1	1	1
6	100	10	1	1	2
7	100	10	1	1	3
8	100	10	2	0,5	0,5
9	100	10	2	0,5	1
10	100	10	2	0,5	2
11	100	10	2	1	0,5
12	100	10	2	1	1
13	100	10	2	1	2
14	100	10	3	0,5	0,5
15	100	10	3	0,5	1
16	100	10	3	1	1
17	100	10	3	1	2

Кінетика спінювання кам'яновугільного пеку, модифікованого 10 мас. ч. ПВХ та різною кількістю ПММА – 1 - 3 мас. ч. (до 100 мас. ч. пеку) в залежності від витрати КГУ та стеаратів цинку і кальцію при температурі 150 °C та тиску P = 0,145 МПа наведено на рис. 4.43 – 4.45.

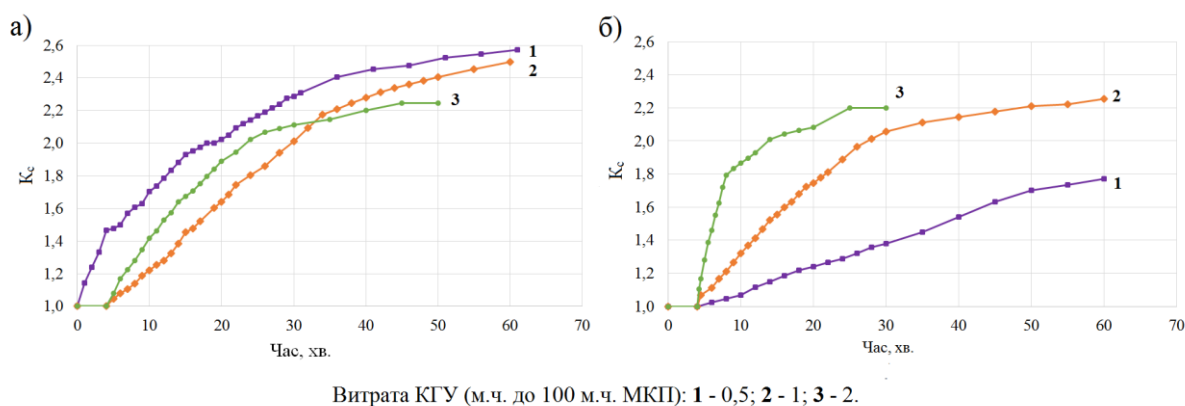
Наявність індукційного періоду з 2-ї до 20-ї хв. спостерігається для всіх складів МКП при витраті КГУ в кількості 0,5 – 3 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП), окрім складів КП : ПВХ : ПММА = 100 : 10 : 1 мас.ч. при витраті КГУ 1 та 3 мас. ч. (рис. 4.43 б) та КП : ПВХ : ПММА = 100 : 10 : 2 мас.ч. при витраті КГУ 0,5 мас. ч. (рис. 4.44 а), для яких індукційного періоду не спостерігається взагалі і процес спінювання починається одразу. Після індукційного періоду активізуються хімічні реакції розкладання КГУ, що підтверджує збільшення швидкості та кратності спінювання (таблиця 4.9).



а) 0,5 м.ч. $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$

б) 1 м.ч. $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$

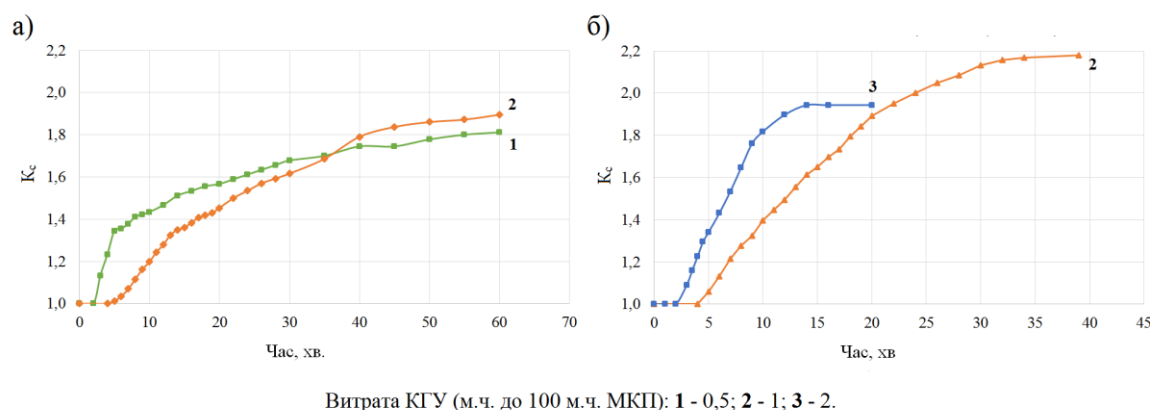
**Рисунок 4.43 – Кінетика спінювання МКП складу (м.ч.):
КП:ПВХ:ПММА=100:10:1, при різній витраті КГУ та $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$**



а) 0,5 м.ч. $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$

б) 1 м.ч. $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$

**Рисунок 4.44 – Кінетика спінювання МКП складу (м.ч.):
КП:ПВХ:ПММА=100:10:2, при різній витраті КГУ та $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$**



а) 0,5 м.ч. $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$

б) 1 м.ч. $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$

**Рисунок 4.45 – Кінетика спінювання МКП складу (м.ч.):
КП:ПВХ:ПММА=100:10:3, при різній витраті КГУ та $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$**

Розрахунки усередненої швидкості спінювання МКП ($v_{\text{сп}}$, формула 4.8) до досягнення максимального значення K_c при температурі 150 °С та тиску $P = 0,145$ МПа показали, що вона залежить як від кількості ПММА та $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$ у модифікованому пеку, так і від кількості КГУ (табл. 4.9).

Таблиця 4.9

Вплив кількості ПММА, стеаратів цинку і кальцію та КГУ на $K_{\text{макс}}$ та усереднені швидкості спінювання для МКП з вмістом ПВХ 10 м.ч.

($t = 150$ °С і $P = 0,145$ МПа)

№ з/п	ПММА м.ч. до 100 м.ч. пеку	Витрата КГУ, м.ч. до 100 м.ч. МКП	К _{макс} при вмісті $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2 = 1:1$ м.ч. до 100 м.ч. МКП		$v_{\text{сп}}, \cdot 10^{-2}, \text{хв}^{-1}$ при вмісті $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2 = 1:1$ м.ч. до 100 м.ч. МКП	
			0,5 м.ч.	1 м.ч.	0,5 м.ч.	1 м.ч.
1	1	0,5	1,7	-	3,5	-
2	1	1	2,1	2,0	2,8	8,3
3	1	2	1,6	2,2	1,3	12,0
4	1	3	1,5	1,4	1,3	8,0
5	2	0,5	2,5	1,7	3,9	2,3
6	2	1	2,4	2,2	3,0	5,7
7	2	2	2,2	2,1	3,3	4,3
8	3	0,5	1,8	2,1	1,7	9,0
9	3	1	1,8	1,9	2,0	8,3

Швидкість та характер кінетичних кривих відрізняються за складом МКП та кількості витраченого КГУ. Збільшення кількості стеаратів у МКП від 0,5 до 1 мас.ч. призводить до зростання швидкості спінювання МКП з 1,3 – 3,5 до 8,0 – $12,0 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ (табл. 4.9, дос. 1 - 4). Швидкість спінювання залежить від кількості ПММА у МКП та витраті КГУ. При збільшенні кількості стеаратів в'язкість МКП зменшується і процес його спінювання стає більш легким, в результаті чого швидкість спінювання зростає, а газова фаза втрачається з матриці МКП. Максимальна швидкість спінювання $12,0 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$ належить МКП з вмістом ПММА 1 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку) та стеаратів цинку і кальцію 1 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) при витраті КГУ 2 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) (табл. 4.9, дос. 3).

Кратність спінювання при кількості ПММА в МКП від 1 до 3 мас.ч. в залежності від витрати КГУ та стеаратів може як зростати, так і зменшуватись,

та знаходиться в діапазоні від 1,4 до 2,5. Максимальна кратність спінювання 2,5 досягається для МКП (Пек:ПВХ:ПММА=100:10:2 мас.ч.) при кількості стеаратів 0,5 мас.ч. та КГУ 0,5 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) (табл. 4.9, дос. 5).

Залежності максимальних значень кратності спінювання $K_{\text{макс}}$ від витрати КГУ при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ і тиску $P = 0,145\text{ МПа}$ для МКП складу (мас.ч. до 100 мас.ч. пеку): ПВХ – 10; ПММА – 1-3; $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$ – 0,5-1 (до 100 мас. ч. МКП) представлені на рис. 4.46.

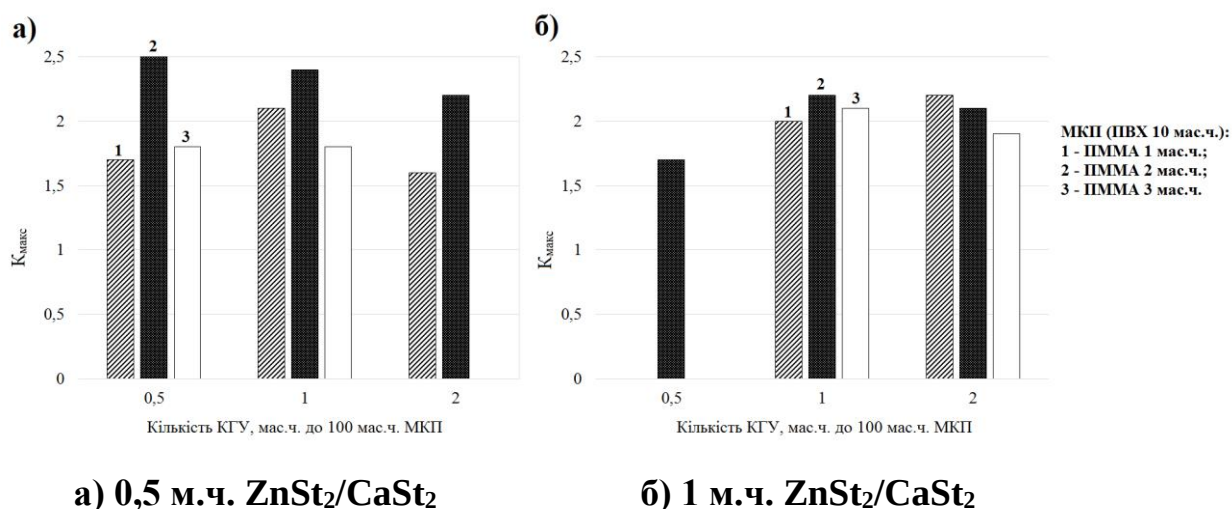


Рисунок 4.46 – Залежність максимального значення кратності спінювання ($K_{\text{макс}}$) МКП від витрати КГУ

Таким чином, витрата КГУ для спінювання МКП залежить від кількості ПММА та стеаратів, які використовуються для отримання необхідної в'язкості модифікованих пеків. Так для пеків, модифікованих 1 – 2 мас.ч. ПММА, при вмісті стеаратів 0,5 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) максимальні значення кратності спінювання ($K_{\text{макс}} = 2,5$) можна досягти при витраті КГУ 0,5 – 1 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) (рис. 4.46 а). А при збільшенні кількості стеаратів до 1 мас.ч. для МКП того ж складу, максимальні значення кратності спінювання ($K_{\text{макс}} = 2,2$) можна досягти при витраті КГУ 1 – 2 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) (рис. 4.46 б). Для МКП з кількістю ПММА 3 мас.ч. значення кратності спінювання практично не залежить від витрати КГУ та стеаратів і знаходяться в діапазоні 1,8 – 2,1.

З наведених експериментальних даних дослідження спінювання МКП під тиском ($P = 0,145$ МПа) спостерігаємо, що найбільш повно використовувати спінюючий потенціал КГУ (при витраті 1 – 2 мас.ч.) дозволяє МКП зі значенням ППР = 3,04 г/10 хв. на основі складу (мас. ч. до 100 мас. ч. пеку): ПВХ – 10; ПММА – 1 - 2; $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$ – 0,5 - 1 (до 100 мас.ч. МКП).

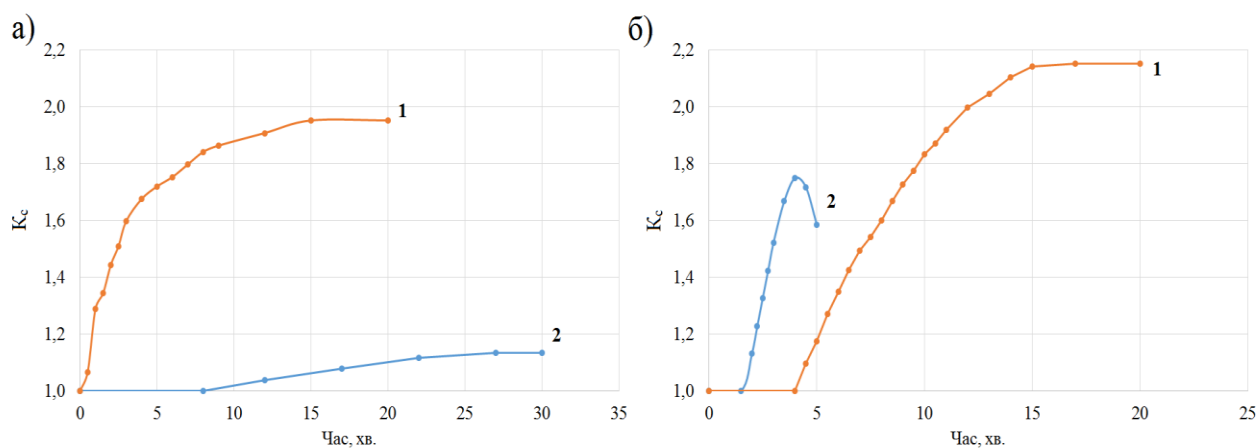
Оскільки, підвищення тиску може впливати на процес спінювання та морфологічні властивості твердої піни, було проведено дослідження зі спінювання МКП під підвищеним тиском.

Дослідження впливу підвищення тиску на процес спінювання модифікованих кам'яновугільних пеків досліджували для складів (мас. ч. до 100 мас. ч. пеку): ПВХ – 10; ПММА – 1 - 2; $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$ – 0,5 - 1 (до 100 мас.ч. МКП), при витраті КГУ 1 - 2 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП). В умовах експерименту температура спінювання дорівнювала $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, а тиск в камері для спінювання змінювали з 0,145 до 0,265 МПа. Методика процесу спінювання під тиском описано в розділі 2.3.2.

Кінетичні криві спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку в залежності від тиску та витрати КГУ при температурі $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ наведено на рис. 4.47 – 4.48.

З рисунків 4.47 – 4.48 бачимо, що з підвищенням тиску до 0,265 МПа змінюється характер кінетичних кривих спінювання, швидкість спінювання може як зростати, так і падати, при цьому кратність спінювання зменшується для всіх складів МКП.

Експериментальні дані впливу тиску на максимальну кратність спінювання МКП, розраховану за рівнянням 2.3 (п. 2.3.2), та усереднену швидкість спінювання МКП ($v_{\text{сп}}$, формула 4.8) за різної витрати КГУ при температурі $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ наведено у таблиці 4.10.

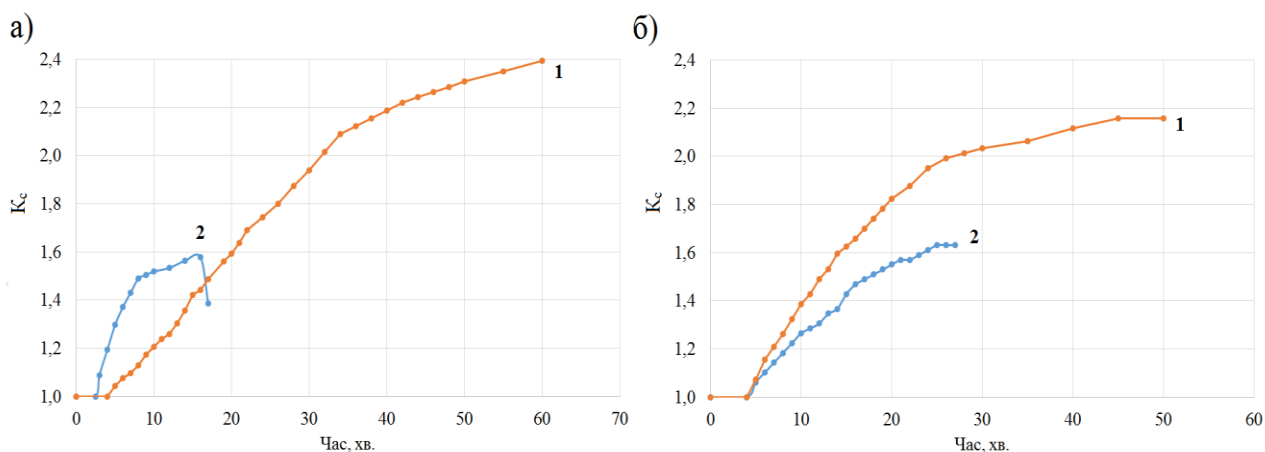


Тиск при спінюванні МКП (МПа): 1 – 0,145; 2 – 0,265.

а) 1 м.ч. КГУ

б) 2 м.ч. КГУ

**Рисунок 4.47 – Кінетика спінювання під тиском МКП складу (м. ч.):
КП:ПВХ:ПММА=100:10:1, при вмісті ZnSt₂/CaSt₂ – 1 м.ч. (до 100 м.ч. МКП)**



Тиск при спінюванні МКП (МПа): 1 – 0,145; 2 – 0,265.

а) 1 м.ч. КГУ

б) 2 м.ч. КГУ

**Рисунок 4.48 – Кінетика спінювання під тиском МКП складу (м. ч.):
КП:ПВХ:ПММА=100:10:2, при вмісті ZnSt₂/CaSt₂ – 0,5 м.ч. (до 100 м.ч. МКП)**

Таблиця 4.10

**Експериментальні дані впливу тиску на кратність спінювання МКП,
модифікованого 10 мас.ч. ПВХ, при температурі 150 °С**

№ з/п	ПММА, м.ч. до 100 м.ч. пеку	ZnSt ₂ /CaSt ₂ , м.ч., до 100 м.ч. МКП	КГУ, м.ч. до 100 м.ч. МКП	K _{макс} фактичне при Р (МПа)		K _{макс} ° приведенне при Р (МПа)		v _{сп} · 10 ⁻² , хв ⁻¹ при Р (МПа)	
				0,145	0,265	0,145	0,265	0,145	0,265
1	1	1	1	2,0	1,1	2,0	1,1	8,3	0,7
2	1	1	2	2,2	1,7	2,2	1,7	12,0	28,0
3	2	0,5	1	2,5	1,3	2,4	1,6	2,8	4,4
4	2	0,5	2	2,2	1,4	2,2	1,6	3,3	3,8

З наведених у таблиці 4.10 експериментальних даних бачимо, що кратність спінювання практично не залежить від кількості ПММА (1 – 2 мас.ч. до 100 мас.ч. пеку) в МКП, витрати КГУ (1 – 2 мас.ч. до 100 мас.ч. МКП) та стеаратів (0,5 – 1 мас.ч. до 100 мас.ч. МКП) при постійному тиску спінювання. Проте підвищення тиску впливає на значення кратності спінювання, зменшуючи її майже в 2 рази з K_{макс} = 2,0 до K_{макс} = 1,1 (табл. 4.10, зраз. 1).

Таким чином, збільшення тиску до 0,265 МПа призводить до зменшення значень кратності спінювання МКП в порівнянні з кратністю спінювання, що досягається при тиску 0,145 МПа.

4.8 Властивості газонаповнених композитів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку, отриманих під підвищеним тиском

Властивості твердої піни, отриманої при спінуванні під підвищеним тиском, залежать як від витрати КГУ, так і від складу МКП. У таблицях 4.11 – 4.12 представлені морфологічні та фізико-хімічні показники спіненого МКП в залежності від тиску спінювання.

Таблиця 4.11

**Морфологічні та фізико-хімічні показники
спіненого при $P = 0,145$ МПа модифікованого 10 мас.ч. ПВХ пеку**

№ комплі- ції	ПММА, м.ч. до 100 м.ч. пеку	КГУ, м.ч. до 100 м.ч. МКП	ППР МКП при кількості стеаратів, г/10 хв.			Уявна густина (г/см ³) при витраті ZnSt ₂ /CaSt ₂ , м.ч. до 100 м.ч. МКП		Пористість (%) при витраті ZnSt ₂ /CaSt ₂ , м.ч. до 100 м.ч. МКП	
			0,0	0,5	1	0,5	1	0,5	1
1	1	1	3,04	9,3	10,56	0,870	0,934	34	29
2	1	2				0,928	0,926	29	29
3	2	1	3,12	4,76	5,42	1,03	0,918	21	30
4	2	2				1,05	0,942	20	28
5	3	1	1,09	1,88	2,86	1,051	1,024	20	22
6	3	2				-	1,08	-	18

При спінюванні під тиском $P = 0,145$ МПа МКП з вмістом ПММА 3 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку) внаслідок високої в'язкості при витраті КГУ 1 – 2 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) пористість зменшується з 22 до 18 %, а уявна густина знаходиться в діапазоні 1,02 – 1,08 г/см³ (табл. 4.11, дос. 5 – 6). Для МКП з ПММА 1 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку) і витраті КГУ 1 – 2 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) в залежності від кількості стеаратів 0,5 – 1 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) значення пористості знаходяться в інтервалі 29 – 34 % та уявної густини 0,87 – 0,93 г/см³ (табл. 4.11, дос. 1 – 2). При кількості ПММА 2 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку), витраті КГУ 1 – 2 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) в залежності від кількості стеаратів 0,5 – 1 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП) пористість має значення 20 – 30 % при уявній густині 0,92 – 1,05 г/см³ (табл. 4.11, дос. 3 – 4).

Вплив тиску на значення пористості залежить від складу МКП та кількості стеаратів і КГУ. Для складу МКП з ПММА 1 мас.ч. підвищення тиску до 0,265 МПа практично не впливає на значення пористості. При цьому тверді піни характеризуються нерівномірним розподілом пор на зламі, ймовірно відбувається їх коалесценція внаслідок низької в'язкості ППР = 9,3 – 10,56 г/10 хв. (табл. 4.11, дос. 1 – 2). Збільшення пористості з підвищенням тиску до 0,265 МПа спостерігаємо для складу МКП з ПММА 2 мас.ч. (табл. 4.12,

дос. 3, 4), зразки піни мають однорідний розподіл пор з дрібнокомірковою структурою на зламі, що підтверджують СЕМ зображення даної піни (4.49).

Таблиця 4.12

**Морфологічні та фізико-хімічні показники спіненого модифікованого
10 мас.ч. ПВХ пеку в залежності від тиску спінювання**

№ КОМП- ції	ПММА, м.ч. до 100 м.ч. пеку	ZnSt ₂ / CaSt ₂ , м.ч. до 100 м.ч. МКП	КГУ, м.ч. до 100 м.ч. МКП	Уявна густина (г/см ³)		Пористість (%)	
				P = 0,145 МПа	P = 0,265 МПа	P = 0,145 МПа	P = 0,265 МПа
1	1	1	1	0,934	0,986	29	25
2	1	1	2	0,926	0,938	29	29
3	2	0,5	1	1,030	1,000	21	23
4	2	0,5	2	1,050	0,878	20	33

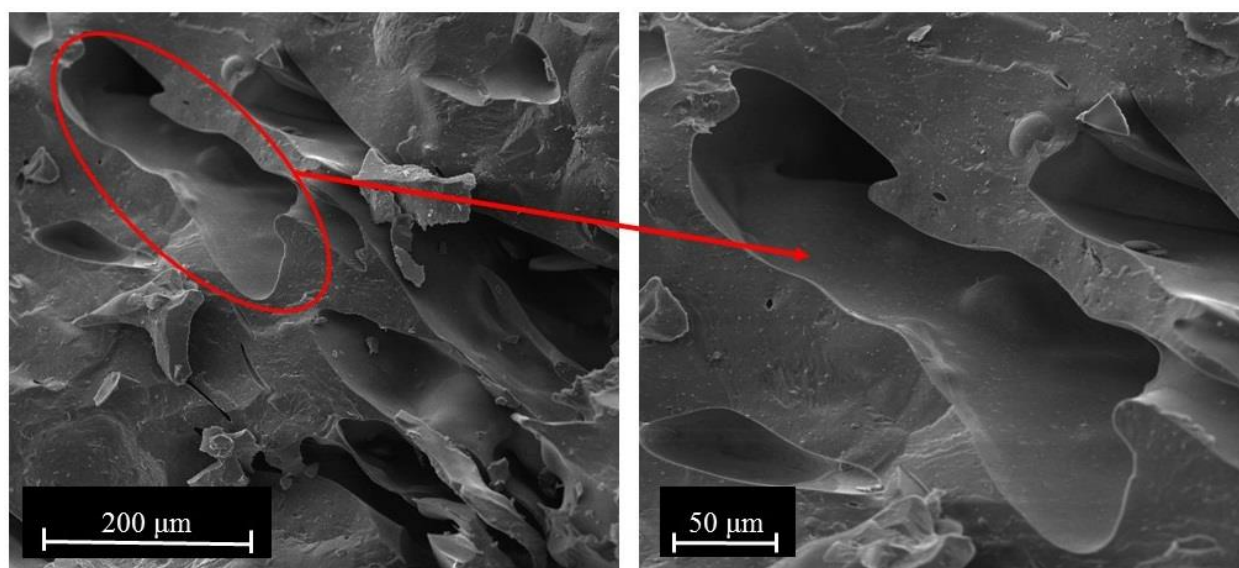


Рисунок 4.49 – СЕМ газонаповненого модифікованого кам'яновугільного пеку ($t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0,265\text{ МПа}$) складу (м.ч. до 100 м.ч. пеку): ПВХ – 10, ПММА – 2. Кількість ZnSt₂/CaSt₂ – 0,5 (до 100 м. ч. МКП) при витраті КГУ – 1 м.ч. (до 100 м.ч. МКП)

Таким чином, за морфологічними показниками кращі властивості мають тверді піни, отримані при спінюванні під тиском $P = 0,265\text{ МПа}$.

За допомогою СЕМ-зображень (4.49) можемо побачити, що внутрішні пори мають витягнутий характер. Це пояснюється способом отримання вуглецевих пінь, під час розкладання комплексного газотворювача в розплаві модифікованого пеку утворюються бульбашки сферичної форми, однак під час видавлювання піни з екструдера відбувається їх витягування під дією власної ваги піни.

У таблиці 4.13 представлені деякі фізико-механічні показники вуглецевої піни ($t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0,265\text{ МПа}$), яка має найкращі морфологічні характеристики, та пінополістирольних теплоізоляційних плит для порівняння.

Таблиця 4.13

**Фізико-механічні показники вуглецевої піни
($t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0,265\text{ МПа}$) та ППС плит**

№ з/п	Показник	Вуглецева піна складу (м.ч.):					ППС марки «20»	ГОСТ
		МКП (м.ч.)			Піна (м.ч. до МКП)			
		Пек - 100	ПВХ - 10	ПММА - 2	Стеарати - 0,5	КГУ - 1		
1	Міцність на стискання при 10% лінійній деформації, кгс/см ²	3,75					0,5	ГОСТ 17177-94
2	Водопоглинення за 24 год, % об.	3,3					5,0	ГОСТ 17177-94
3	Коефіцієнт теплопровідності в сухому стані при температурі 25 ± 5 °С, Вт/м·К	0,081					0,035	ISO 22007- 2:2008(E)

4.9 Окислення твердої піни

З метою підвищення пористості отриманої твердої піни проводили процес її окислення в повітряній камері для спінювання, який супроводжувався подальшим розкладанням комплексного газотворювача. Після екструдера, тверду піну розташовували в повітряній камері при температурі $120 - 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ та часі витримки $26 - 34$ год.

Тверді піни після окислення було проаналізовано за морфологічними та механічними властивостями та порівняно з властивостями твердої піни до проведення процесу окислення. В таблиці 4.14 наведено порівняльну характеристику твердої піни до та після окислення. Склад твердих пін на основі МКП (м.ч. до 100 м.ч. КП): ПВХ – 10; ПММА – 2; при витраті $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$ – 0,5 м.ч. та КГУ – 1 м.ч. (до 100 м.ч. МКП)

Таблиця 4.14

Характеристика піни ($t = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,265\text{ МПа}$) до та після окислення

№ з/п	ППР, г/10хв.	Кс	ρ уявна, г/см ³		П, %		σ, кгс/см ²		λ теплопровідності, Вт/м · К	
			до окис.	після окис.	до окис.	після окис.	до окис.	після окис.	до окис.	після окис.
1	5,04	1,7	1,00	0,76	23	42	3,4	3,4	0,082	0,068
2	4,74	1,9	0,97	0,85	26	36	4,1	3,6	0,080	0,073

За отриманими даними можемо спостерігати, що тверда піна після окислення має вищі показники пористості (з 23 до 42 %, табл. 4.14, дос. 1), в той час як значення механічної міцності практично не змінюються. Діаграми характеристики твердої піни до та після окислення наведено на рисунках 4.50 – 4.51.

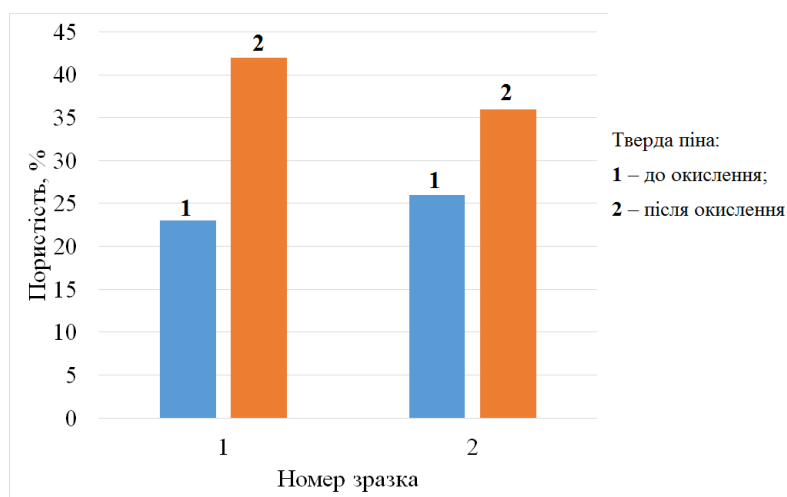


Рисунок 4.50 – Залежність пористості твердої піни до та після окислення складу (м.ч. до 100 м.ч. пеку): ПВХ – 10; ПММА – 2; при витраті $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$ – 0,5 м.ч. та КГУ – 1 м.ч. (до 100 м.ч. МКП)

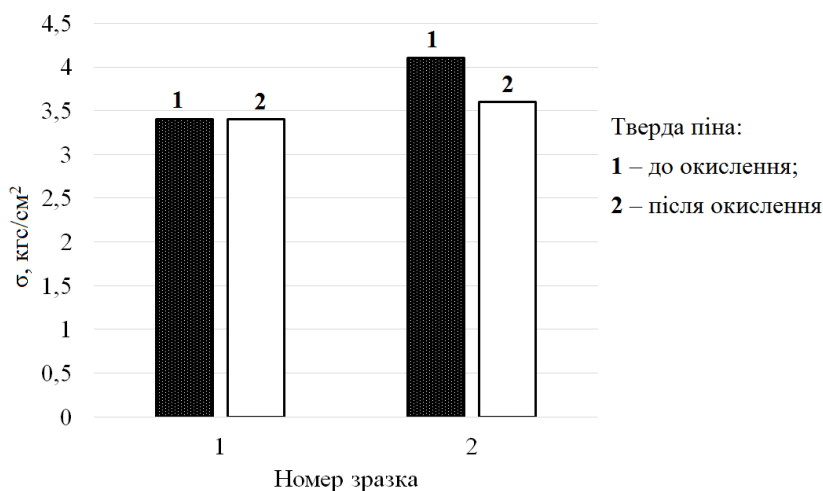


Рисунок 4.51 – Залежність міцності на стискання при 10-% лінійній деформації твердої піни до та після окислення складу (м.ч. до 100 м.ч. пеку): ПВХ – 10; ПММА – 2; при витраті $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$ – 0,5 м.ч. та КГУ – 1 м.ч. (до 100 м.ч. МКП)

Отже, на підставі наведених діаграм, бачимо, що стадія окислення твердої піни підвищує пористість, зменшує уявну густину та водночас практично не впливає на механічні властивості отримуваних пін, що має позитивний вплив для використання даної піни в якості теплоізоляційного матеріалу промислового значення.

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 4

1. Встановлено, що використання АДКА неможливе без ініціатора через високу температуру розкладання, яка перевищує можливий інтервал температур для спінювання МКП в зв'язку зі зміною його реологічних властивостей. Дані термогравіметричного аналізу сухих сумішей КП, ПВХ і АДКА також підтверджують необхідність використання АДКА разом з ініціатором.

2. На підставі досліджень впливу ініціаторів ZnSt_2 , $\text{ZnSt}_2/\text{CaSt}_2$ і ПВХ на кінетику розкладання АДКА встановлено, що найактивнішим ініціатором є ZnSt_2 . Отримано рівняння, що дозволяють визначити оптимальну кількість ініціатора ZnSt_2 та максимальний ступінь розкладання комплексного

газоутворювача в залежності від температури у діапазоні $t = 130 - 150$ °С. Обрано найкращий склад КГУ: АДКА-ZnSt₂ = 1 : 0,25 мас.ч., при якому досягається максимальний ступінь його розкладання 65,8 % при $t = 150$ °С.

3. Встановлено, що введення модифікаторів ПВХ в кількості 10 – 20 мас.ч. і ПММА – від 1 до 5 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку) при низькотемпературній (170 °С) модифікації впливає на реологічні властивості кам'яновугільного пеку. При збільшенні часу модифікації та кількості ПВХ і ПММА збільшується в'язкість МКП, що підтверджується зменшенням ППР (у 8 – 16 раз), однак вплив ПММА зменшується зі збільшенням кількості ПВХ в пеку.

4. Вперше на підставі рентгеноструктурного аналізу виявлено, що в результаті модифікації пеку ПВХ відбувається збільшення ступеня впорядкованості і взаємної орієнтації вуглецевих сіток в просторі, що підтверджується збільшенням товщини вуглецевих пачок шарів (L_c) і ступеня кристалічності (n) та зменшенням відносного внеску γ -смуги (K_γ). При витраті ПВХ у кількості 10 мас. ч. відбувається значне збільшення ступеня ароматичності в модифікованих пеках при найбільш впорядкованій структурі.

5. На підставі даних ІЧ-спектрів підтверджено взаємодію ПВХ і ПММА з кам'яновугільним пеком. Зроблено висновок, що дана взаємодія реалізується в основному за рахунок кисневмісних сполук пеку та відриву метиленових і метильних груп з утворенням активних радикалів. Внаслідок чого утворюються високомолекулярні ароматичні сполуки, збільшується конденсованість модифікованих пеків та змінюється кількість замісників в бензольному кільці.

6. На підставі кінетичних досліджень МКП отримано номограми, які дозволяють визначити необхідний час модифікації при 170 °С для кам'яновугільного пеку при різній витраті ПВХ і ПММА для досягнення певних реологічних властивостей (значень ППР).

7. Дослідження кінетики спінювання пеку, модифікованого за допомогою ПВХ в кількості 10 – 20 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку) при $t = 150$ °С та атмосферному тиску показало можливість отримання твердих вуглецевих пін ($K_{\text{макс}} = 3,6$). Кратність спінювання залежить від кількості ПВХ. Тверді піни характеризуються

пористістю від 24 до 76 % і уявною густиною 0,31 до 1,0 г/см³ в залежності від складу МКП. Однак отримані піни відрізняються підвищеною крихкістю та крупнокомірковою структурою з неоднорідним розподілом пор.

8. Досліджено вплив пластифікаторів – стеаратів кальцію і цинку – на в'язкість пеків, модифікованих ПВХ та ПММА. Встановлено, що введення стеаратів у кількості 0,5 – 1 мас. ч. (до 100 мас. ч. МКП) зменшує їх в'язкість, що підтверджується збільшенням ППР з 3,0 до 9,3 г/10 хв. для МКП з 10 мас. ч. ПВХ.

9. Встановлено, що підвищення тиску спінювання з 0,145 до 0,265 МПа змінює характер кінетичних кривих спінювання МКП: швидкість спінювання може як зростати, так і падати, при цьому кратність спінювання зменшується з 2,0 – 2,4 до 1,1 – 1,7 в залежності від складу МКП та витрати КГУ.

10. Вперше отримано вуглецеві тверді піни на основі кам'яновугільного пеку, модифікованого ПВХ і ПММА, шляхом його спінувати комплексним газоутворювачем АДКА-ZnSt₂ під тиском 0,145 – 0,265 МПа ($K_{\text{макс}} = 2,5$). Тверда піна ($P = 0,265$ МПа) в залежності від складу МКП характеризується пористістю від 23 до 33 %, уявною густиною 0,87 до 1,0 г/см³, міцністю на стискання 3,75 кгс/см², коефіцієнтом теплопровідності 0,081 Вт/м·К та водопоглиненням за 24 год. – 3,3 % об.

11. Експериментально доведено, що процес окислення дозволяє підвищити пористість отримуваної вуглецевої піни до 36 – 42 % при уявній густині 0,76 – 0,85 г/см³, зберігаючи однорідний розподіл пор та дрібнокоміркову структуру піни. Вуглецева піна має досить високу міцність на стискання – 3,5 кгс/см² та низький коефіцієнт теплопровідності 0,070 Вт/м·К.

12. Отримані наукові та експериментальні результати дозволили визначити технологічні параметри (t , P , склад МКП) для спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку за допомогою хімічних газоутворювачів та створити нову наукоємну та високоліквідну продукцію – тверду вуглецеву піну.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ГАЗОНАПОВНЕНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПЕКУ

5.1 Розробка принципової технологічної схеми процесу

На основі проведених експериментальних досліджень розробили принципову технологічну схему процесу спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під дією комплексного газоутворювача.

Основними технологічними параметрами виробництва газонаповнених матеріалів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку є: подрібнення і змішування всіх компонентів МКП у відповідному співвідношенні; регулювання температури та часу модифікації кам'яновугільного пеку; подрібнення МКП та його змішування з технологічною добавкою і КГУ у відповідному співвідношенні; температура та тиск при спінюванні МКП; температура і час при окисленні твердої піни.

Технологія спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку складається зі стадії модифікації кам'яновугільного пеку та спінювання модифікованого пеку і представлена на рисунку 5.1.

Стадія модифікації кам'яновугільного пеку складається з наступних головних етапів:

- Підготовка кам'яновугільного пеку.
- Підготовка комплексного модифікатору.
- Модифікація пеку комплексним модифікатором.
- Отримання модифікованого кам'яновугільного пеку.

Кам'яновугільний пек у вигляді гранул надходить в кульовий млин 1, в якому відбувається подрібнення матеріалу до заданого розміру часток. Подрібнений пек з бункера-дозатора 2 подається до змішувача з охолодженням 9, в який потім вводиться комплексний модифікатор.

Одночасно з пеком йде приготування комплексного модифікатора (ПВХ - ПММА). За допомогою електронних ваг з бункерів 3 і 4 завантажуються ПВХ і ПММА у відповідному співвідношенні в швидкісний змішувач 8 (швидкість обертання мішалки складає 600 – 800 об/хв). Змішання компонентів відбувається протягом 10 хв. Після цього, суміш комплексного модифікатора поступає до змішувача з охолодженням 9, в якому вже знаходиться кам'яновугільний пек.

Сумісне змішування пеку та комплексного модифікатора у змішувачу з охолодженням 9 відбувається протягом 20 хв. при температурі не вище 30 – 40 °С задля уникнення залипання суміші.

Отримана композиція надходить у шнековий екструдер 10, в якому поступово нагрівається до 170 °С, гомогенізується та переходить у в'язкопластичний і в'язкотекучий стан. Витиснення готового модифікованого кам'яновугільного пеку відбувається через багатоканальну голівку з наступним його охолодженням.

Стадія спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку складається з наступних головних етапів:

- Підготовка модифікованого кам'яновугільного пеку.
- Підготовка технологічної добавки.
- Підготовка комплексного газоутворювача.
- Отримання суміші для спінювання.
- Процес спінювання МКП в екструдері.
- Охолодження твердої піни.
- Окислення твердої піни.

Модифікований кам'яновугільний пек у вигляді гранул надходить в кульовий млин 1, в якому відбувається подрібнення матеріалу до заданого розміру часток. Подрібнений модифікований пек з бункера-дозатора 2 подається до змішувача з охолодженням 9, який обладнано водяною сорочкою (швидкість обертання мішалки складає 40 – 60 об/хв).

Паралельно з підготовкою модифікованого кам'яновугільного пеку йде приготування технологічної добавки (стеарат кальцію, стеарат цинку). За

допомогою електронних ваг з бункерів-дозаторів 6, 7 завантажуються стеарати цинку та кальцію у відповідному співвідношенні в швидкісний змішувач 8. Змішування стеаратів відбувається при кімнатній температурі протягом 5 хв. Після цього вимішана суміш технологічної добавки надходить до змішувача з охолодженням 9, в якому вже знаходиться модифікований пек. Модифікований пек та технологічна добавка перемішуються протягом 20 хв. при температурі не вище 30 – 40 °С, щоб не допустити залипання суміші.

Тим часом відбувається приготування комплексного газоутворювача (АДКА, стеарат цинку). За допомогою електронних ваг з бункерів-дозаторів 5, 6 завантажуються АДКА та стеарат цинку у відповідному співвідношенні в швидкісний змішувач 8. Змішування комплексного газоутворювача відбувається при кімнатній температурі протягом 10 хв. Після цього комплексний газоутворювач надходить до змішувача з охолодженням 9, в якому знаходиться суміш модифікованого пеку та технологічної добавки. Всі компоненти композиції для спінювання перемішуються протягом 20 хв. при температурі 30 – 40 °С задля запобігання її залипання.

Отримана суміш подається в бункер двушнекового екструдера 11, в якому при температурі 150 °С і тиску 0,145 – 0,265 МПа відбувається розплавлення технологічної маси та насичення розплаву газом, що утворюється при розкладанні комплексного газоутворювача.

Екструзійна філь'єра 12 надає первинну форму виробу, який може бути у вигляді труби або листів. При проходженні розплаву через неї відбувається процес піноутворення і матеріал починає розширюватися.

Задля уникнення передчасного спінювання всередині екструзійної філь'єри, тиск знижується мінімально доки композиція не досягне зони виходу. Високий тиск розплаву забезпечує зберігання газу в розплаві, що утворився при розкладанні комплексного газоутворювача. Завдяки тому, що основне розширення піни відбувається зовні, філь'єра забезпечує однорідний розподіл комірок, що утворюються.

Для контролювання процесу розширення виріб проходить калібрувальний пристрій 13. Далі виріб поступає до охолоджуваної ванни 14, де охолоджується та стає твердим. Інтенсивність охолодження контролює товщину монолітного шару виробу. Після того як виріб охолодився, він поступає в повітряну камеру для окислення 15 при температурі 120 – 140 °С та часі витримки 26 – 34 год, де відбувається підвищення пористості та зменшення густини отриманої твердої піни.

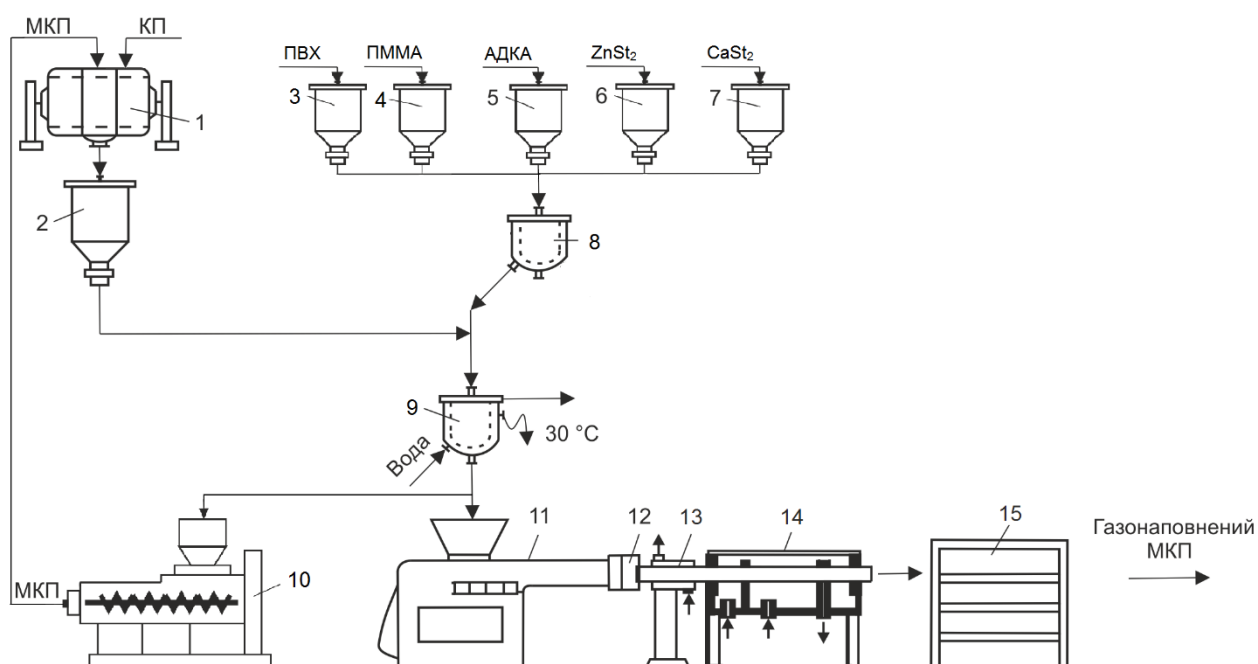


Рисунок 5.1 – Принципова технологічна схема процесу спінювання МКП:
1 – кульовий млин; 2, 3, 4, 5, 6, 7 – бункери-дозатори для вихідних речовин;
8 – швидкісний змішувач; 9 – змішувач з охолодженням, 10 – шнековий екструдер, 11 – двушнековий екструдер; 12 – екструзійна філь'єра; 13 – калібруючий пристрій; 14 – охолоджувальна ванна, 15 – повітряна камера для окислення піни

Матеріальний баланс виробництва вуглецевої піни на основі МКП (мас.ч. до 100 мас.ч. КП): ПВХ – 10, ПММА – 2, при витраті ZnSt_2 : CaSt_2 (1 : 1 мас.ч.) – 0,5 мас.ч. та КГУ – 1 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП), на 100 кг кам'яновугільного пеку наведено у таблиці 5.1

Таблиця 5.1

Матеріальний баланс виробництва твердої піни

Прихід	кг	Витрата	кг
Стадія модифікації:			
Кам'яновугільний пек	100,0	МКП	111,7
ПВХ	10,0	Втрати при модифікації – 0,3 %	0,3
ПММА	2,0		
Разом	112,0	Разом	112,0
Стадія спінювання:			
МКП	112,0	Тверда піна	113,5
Технологічна добавка:		Втрати при спінюванні МКП – 0,1 %	0,1
Стеарат кальцію	0,25		
Стеарат цинку	0,25		
КГУ:			
АДКА	0,9		
Стеарат цинку	0,2		
Разом	113,6	Разом	113,6

Характеристику основного обладнання наведено у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Характеристика основного обладнання

№	Найменування	Кількість	Характеристика
1	Ваги Certus Hercules СНК-150С10	1	0-150 кг ± 10 г
2	Шаровий млин МШН-0,1	2	Продуктивність – 0,1-0,5 т/год., V = 0,1 м ³ , Потужність – 2 кВт
3	Змішувач двостадійний SRL-Z 50/100	1	Загальний об'єм – 50/100 л, Робочий об'єм – 35/70 л
4	Високошвидкісний-змішувач SRL-Z 200	2	Загальний об'єм – 200 л, Робочий об'єм – 140 л
5	Лінія екструзійна JWE 36/44	1	Двошнековий екструдер (L/D = 44, дві зони дегазації), гранулюючий пристрій з сушкою і калібратором, чіллер
6	Лінія екструзійна для виробництва спінених панелей YF600	1	Двошнековий екструдер (SJZ 80/156) з вакуумним калібратором, пристроєм для охолодження та пристроєм, який тягне і ріже матеріал
7	Блок-форма для пінопласта автоматична ППС-2000(а)	1	Продуктивність – 6 - 9 м ³ /год., споживана потужність – 1,5 кВт/год.

Відповідно до принципової технологічної схеми розроблено «Тимчасову технологічну інструкцію дослідної установки з отримання вуглецевих твердих

пін шляхом спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під дією хімічних газоутворювачів», яку наведено в додатку А.

5.2 Оцінка економічної ефективності процесу

На підставі техніко-економічної оцінки розробленої технології можна обґрунтувати цінність вуглецевої піни на основі МКП завдяки використання низькотемпературних умови отримання та забезпечення низьких енергетичних витрат і екологічної чистоти виробництва. Отримані вуглецеві піни можуть скласти конкуренцію на ринку в якості теплоізоляційних матеріалів для промислового обладнання, підземних резервуарів та трубопроводів.

За результатами досліджень прийнято наступний склад композиції для спінювання на основі МКП: - Пек:ПВХ:ПММА=100:10:2 мас.ч. Технологічна добавка – стеарати цинку і кальцію ($ZnSt_2/CaSt_2 = 1 : 1$ мас.ч.) – 0,5 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП). Комплексний газоутворювач – азодикарбонамід і стеарат цинку ($АДКА:ZnSt_2 = 1 : 0,25$ мас.ч.) – 1 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП).

У таблиці 5.3 наведено витрати на сировину для виробництва вуглецевої твердої піни на основі МКП.

Таблиця 5.3

Витрати на сировину в розрахунку на 100 кг кам'яновугільного пеку

Найменування сировини	Потрібна кількість, кг	Ціна, грн/кг	Сума, грн
Стадія модифікації:			
Кам'яновугільний пек	100,0	10,0	1000,0
ПВХ	10,0	45,0	450,0
ПММА	2,0	150,0	300,0
Разом	112,0	-	1750,0
Стадія спінювання:			
МКП	112,0	15,6	1750,0
Стеарат кальцію	0,25	46,0	12,9
Стеарат цинку	0,5	46,3	23,3
АДКА	0,9	43,5	39,0
Разом	113,7	-	1825,2
Разом на 100 кг	-	-	1605,6
Разом на 1 т			16056

Таким чином, собівартість вуглецевої піни на основі модифікованого кам'яновугільного пеку за сировиною складає 16056 грн/т.

Приймаємо інші витрати на виробництво вуглецевої піни, рівними 20 % від витрат на сировину.

Тоді повна собівартість вуглецевої піни на основі модифікованого кам'яновугільного пеку складає:

$$16056 \cdot 1,2 = 19267 \text{ грн/т.}$$

Ринкові ціни на полімерні піни:

- на основі ПВХ – 400000 грн/т;
- на основі ППУ – 150000 грн/т;
- на основі полістиролу – 88096 грн/т

Приймаємо рентабельність виробництва вуглецевої піни на основі МКП 40 %. Ціна твердої піни складе:

$$19267 \cdot 0,4 = 26973,3 \text{ грн/т.}$$

Тоді прибуток з продажу 1 тони продукту становить:

$$26973,3 - 19267 = 7706,6 \text{ грн/т.}$$

Враховуючи, що продуктивність екструзійної установки складає 120 т/рік, річний прибуток складе:

$$120 \cdot 7706,6 = 924797,8 \text{ грн/рік} = 0,925 \text{ млн грн/рік.}$$

Результати досліджень прийняті для проектування дослідно-промислової установки екструзійного отримання газонаповнених матеріалів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку.

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 5.

Розроблено технологічний процес отримання газонаповнених вуглецевих матеріалів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку з використанням комплексного хімічного газоутворювача при відносно низьких температурах спінювання для їх використання в якості теплоізоляційних матеріалів промислового значення. Очікуваний економічний ефект складає близько 1 млн. грн./рік. На підставі результатів досліджень розроблено тимчасову технологічну інструкцію для проектування дослідно-промислової установки екструзійного отримання газонаповнених матеріалів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. У дисертаційній роботі на підставі отриманих наукових та експериментальних результатів розроблено процес отримання вуглецевих твердих пін на основі модифікованого кам'яновугільного пеку з використанням хімічного газоутворювача, що дозволить використовувати їх в якості теплоізоляційних матеріалів.

2. На основі аналізу літературних джерел теоретично обґрунтовано вибір полярних полімерів – полівінілхлориду і поліметилметакрилату для низькотемпературної модифікації кам'яновугільного пеку марки В; хімічного газоутворювача азодікарбонаміду для спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку та ініціаторів: стеаратів цинку і кальцію та полівінілхлориду для зниження температури розкладання азодікарбонаміду, яка є занадто високою для спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку через зміну його реологічних властивостей.

3. Досліджено вплив ініціаторів стеаратів цинку і кальцію та полівінілхлориду на кінетику розкладання газоутворювача азодікарбонаміду при $t = 130 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Встановлено, що найкращим ініціатором є стеарат цинку. Отримано систему рівнянь, що дозволяють визначити оптимальну кількість ініціатора стеарату цинку для досягнення максимального ступеня розкладання комплексного газоутворювача азодікарбонамід-стеарат цинку в залежності від температури у діапазоні $130 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Обрано найкращий склад комплексного газоутворювача: суміш азодікарбонаміду-стеарату цинку = $1,0 : 0,25\text{ мас.ч.}$, при якому досягається максимальний ступінь його розкладання $65,8\%$ при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4. Експериментально встановлено, що полівінілхлорид та суміш полівінілхлориду і поліметилметакрилату взаємодіють з кам'яновугільним пеком марки В при низькотемпературній ($170\text{ }^{\circ}\text{C}$) модифікації і підвищують його в'язкість у результаті утворення високомолекулярних ароматичних сполук та їх впорядкування, збільшення конденсованості модифікованих пеків та зміни кількості замісників в бензольному кільці. Збільшення часу модифікації та

витрати полівінілхлориду (з 10 до 20 мас. ч.) і поліметилметакрилату (з 1 до 5 мас. ч.) збільшує в'язкість модифікованого кам'яновугільного пеку, однак вплив поліметилметакрилату зменшується зі збільшенням кількості полівінілхлориду в пеку.

5. На основі кінетичних досліджень модифікованого кам'яновугільного пеку отримано номограми, які дозволяють визначити час модифікації при 170 °С для кам'яновугільного пеку при різній витраті полівінілхлориду та поліметилметакрилату для досягнення необхідних значень показника плинності розплаву для різних складів модифікованого кам'яновугільного пеку.

6. Вперше доведено, що комплексний газотворювач в кількості 1 – 3 мас. ч. (до 100 мас. ч. модифікованого кам'яновугільного пеку) дозволяє спінювати при 150 °С та атмосферному тиску кам'яновугільний пек, модифікований полівінілхлоридом в кількості 10 – 20 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку). Кратність спінювання залежить від кількості полівінілхлориду і досягає $K_{\text{макс}} = 3,6$. Отримані тверді піни характеризуються пористістю від 24 до 76 % і уявною густиною 0,31 до 1,0 г/см³ в залежності від складу модифікованого кам'яновугільного пеку. Однак отримані піни мають низьку міцність.

7. Досліджено вплив пластифікаторів – стеаратів кальцію і цинку – на в'язкість пеків, модифікованих полівінілхлоридом та поліметилметакрилатом. Встановлено, що введення стеаратів у кількості 0,5 – 1 мас. ч. (до 100 мас. ч. модифікованого кам'яновугільного пеку) зменшує їх в'язкість, що підтверджується збільшенням показника плинності розплаву з 3,0 до 9,3 г/10 хв. для модифікованих пеків з 10 мас. ч. полівінілхлориду.

8. Встановлено, що збільшення тиску з 0,145 до 0,265 МПа змінює характер кінетичних кривих спінювання модифікованого пеку: швидкість спінювання може як зростати, так і падати, при цьому кратність спінювання зменшується з 2,0 – 2,4 до 1,1 – 1,7 в залежності від складу модифікованого пеку та витрати комплексного газотворювача.

9. Вперше отримано вуглецеві тверді піни на основі кам'яновугільного пеку, модифікованого полівінілхлоридом та поліметилметакрилатом, шляхом

його спінювати комплексним газоутворювачем азодикарбонамід-стеарат цинку під тиском 0,145 – 0,265 МПа ($K_{\text{макс}} = 2,5$). Тверда піна ($P = 0,265$ МПа) в залежності від складу модифікованого пеку характеризується пористістю від 23 до 33 % та уявною густиною від 0,87 до 1,0 г/см³. Визначено фізико-механічні показники отриманої піни: міцність на стискання 3,75 кгс/см², коефіцієнт теплопровідності 0,081 Вт/м · К, водопоглинання за 24 год. – 3,3 % об.

10. Експериментально доведено, що процес окислення дозволяє підвищити пористість отримуваної вуглецевої піни до 36 – 42 % при уявній густині 0,76 – 0,85 г/см³, зберігаючи однорідний розподіл пор та дрібнокоміркову структуру піни. Фізико-механічні показники вуглецевої піни: міцність на стискання – 3,5 кгс/см² та коефіцієнт теплопровідності 0,070 Вт/м · К.

11. Розроблено принципову технологічну схему та тимчасову технологічну інструкцію спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку за допомогою комплексного хімічного газоутворювача для створення нової, наукоємної та високоліквідної продукції – вуглецевих пінокомпозитів. Очікуваний економічний ефект виробництва пінокомпозитів складає близько 1 млн. грн./рік.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] P. Zhou, Q. L. Chen, "Preparation and characterization of carbon foam derived from coal pitch," (in English), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 122, pp. 370-376, 2016.
- [2] I. Krutko, I. Danylo, V. Kaulin, "Carbon foams based on coal tar pitch," *Petroleum & Coal*, vol. 61, no. 5, pp. 1102 – 1111, 2019.
- [3] C. Chen, E. B. Kennel, A. H. Stiller, P. G. Stansberry, J. W. Zondlo, "Carbon foam derived from various precursors," *Carbon*, vol. 44, no. 8, pp. 1535-1543, 2006.
- [4] В. Привалов, "Каменноугольный пек: Получение, переработка, применение," - М.: Металлургия, 1981.
- [5] М. Литвиненко, "Химические продукты коксования для полимерных материалов," Харьков: Черная и цветная металлургия, 1962.
- [6] І. Пітюлін, "Науково-технічні основи створення кам'яновугільних вуглецевих матеріалів для великогабаритних електродів: Монографія," Харків, 2004.
- [7] Л. Марнич, "Исследование состава и структуры каменноугольного пека методом газовой хроматографии," *Кокс и химия*, № 10, С. 33-35, 1986.
- [8] А. Санников, "Реологические свойства каменноугольного пека (Обзор)," *Кокс и химия*, № 4, С. 15-19, 1990.
- [9] А. К. Санников, "Исследование в области переработки каменноугольного пека как связующего при производстве углеграфитовых материалов," канд. тех. наук., Свердловск, 1970.
- [10] М. Н. Селиверстов, Н. А. Лапина, "К оценке структурных параметров каменноугольного пека," *Химия твердого топлива*, № 2, С. 25-28, 1989.
- [11] X. Y. Meng, Q. Cao, L. Jin, X. H. Zhang, S. L. Gong, P. Li, "Carbon electrode materials for supercapacitors obtained by co-carbonization of coal-tar pitch and sawdust," *Journal of Materials Science*, vol. 52, no. 2, pp. 760-769, 2017.

- [12] B. Tsyntsarski *et al.*, "Carbon foam derived from pitches modified with mineral acids by a low pressure foaming process," (in English), *Carbon*, vol. 48, no. 12, pp. 3523-3530, 2010.
- [13] X. Liu, Y. L. Wang, L. Zhan, "Carbon foams prepared from coal tar pitch for building thermal insulation material with low cost," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, no. 2, pp. 415-420, 2018.
- [14] Y. L. Cheng, C. Q. Fang, J. Su, R. E. Yu, T. H. Li, "Carbonization behavior and mesophase conversion kinetics of coal tar pitch using a low temperature molten salt method," (in English), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 109, pp. 90-97, 2014.
- [15] Y. L. Wang, Z. G. He, L. Zhan, X. Liu, "Coal tar pitch based carbon foam for thermal insulating material," (in English), *Materials Letters*, vol. 169, pp. 95-98, 2016.
- [16] X. J. He, X. J. Li, X. T. Wang, N. Zhao, M. X. Yu, M. B. Wu, "Efficient preparation of porous carbons from coal tar pitch for high performance supercapacitors," *New Carbon Materials*, vol. 29, no. 6, pp. 493-502, 2014.
- [17] G. Tzvetkov, B. Tsyntsarski, K. Balashev, T. Spasov, "Microstructural investigations of carbon foams derived from modified coal-tar pitch," *Micron*, vol. 89, pp. 34-42, 2016.
- [18] B. Tsyntsarski *et al.*, "Synthesis and characterization of carbon foam by low pressure foaming process using H₂SO₄ modified pitch as precursor," (in English), *Bulgarian Chemical Communications*, vol. 41, no. 4, pp. 397-402, 2009.
- [19] H. G. Liu, T. H. Li, Y. C. Shi, X. L. Wang, J. Lv, W. J. Zhang, "Effect of different secondary quinoline insoluble content on the cellular structure of carbon foam derived from coal tar pitch," (in English), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 108, pp. 310-315, 2014.
- [20] H. G. Liu, J. S. Wu, Q. Zhuang, A. L. Dang, T. H. Li, T. K. Zhao, "Preparation and the electromagnetic interference shielding in the X-band of carbon foams

- with Ni-Zn ferrite additive," (in English), *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, no. 16, pp. 3939-3946, 2016.
- [21] Z.-H. Min, C. Min, S. Zhang, X.-D. Wang, Y.-G. Wang, "Effect of precursor on the pore structure of carbon foams," *New Carbon Materials*, vol. 22, no. 1, pp. 75-79, 2007.
- [22] X. J. He *et al.*, "ZnO template strategy for the synthesis of 3D interconnected graphene nanocapsules from coal tar pitch as supercapacitor electrode materials," (in English), *Journal of Power Sources*, vol. 340, pp. 183-191, 2017.
- [23] C. Gutierrez, M. T. Garcia, R. Mencia, I. Garrido, J. F. Rodriguez, "Clean preparation of tailored microcellular foams of polystyrene using nucleating agents and supercritical CO₂," (in English), *Journal of Materials Science*, vol. 51, no. 10, pp. 4825-4838, 2016.
- [24] J. Q. Shao *et al.*, "Facile Preparation of 3D Nanostructured O/N co-Doped Porous Carbon Constructed by Interconnected Carbon Nanosheets for Excellent-Performance supercapacitors," (in English), *Electrochimica Acta*, vol. 222, pp. 793-805, 2016.
- [25] H. G. Liu, T. H. Li, X. L. Wang, W. J. Zhang, T. K. Zhao, "Preparation and characterization of carbon foams with high mechanical strength using modified coal tar pitches," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 110, pp. 442-447, 2014.
- [26] C. Zeng, Q. L. Lin, C. Q. Fang, D. W. Xu, Z. C. Ma, "Preparation and characterization of high surface area activated carbons from co-pyrolysis product of coal-tar pitch and rosin," (in English), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 104, pp. 372-377, 2013.
- [27] X. J. He, H. H. Yu, L. W. Fan, M. X. Yu, M. D. Zheng, "Honeycomb-like porous carbons synthesized by a soft template strategy for supercapacitors," (in English), *Materials Letters*, vol. 195, pp. 31-33, 2017.
- [28] B. Tsyntsarski *et al.*, "Porosity development during steam activation of carbon foams from chemically modified pitch," (in English), *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 154, pp. 56-61, 2012.

- [29] A. Yadav, R. Kumar, G. Bhatia, G. L. Verma, "Development of mesophase pitch derived high thermal conductivity graphite foam using a template method," (in English), *Carbon*, vol. 49, no. 11, pp. 3622-3630, 2011.
- [30] R. Kumar, S. R. Dhakate, P. Saini, R. B. Mathur, "Improved electromagnetic interference shielding effectiveness of light weight carbon foam by ferrocene accumulation," (in English), *Rsc Advances*, vol. 3, no. 13, pp. 4145-4151, 2013.
- [31] R. Kumar, A. Gupta, S. R. Dhakate, "Nanoparticles-decorated coal tar pitch-based carbon foam with enhanced electromagnetic radiation absorption capability," (in English), *Rsc Advances*, vol. 5, no. 26, pp. 20256-20264, 2015.
- [32] S. Farhan, R. M. Wang, K. Z. Li, "Carbon foam decorated with silver particles and in situ grown nanowires for effective electromagnetic interference shielding," (in English), *Journal of Materials Science*, vol. 51, no. 17, pp. 7991-8004, 2016.
- [33] P. Zhou, Q. L. Chen, "Effects of Varying Processing Conditions on Carbon Foam Properties," in *International Symposium on Materials Application and Engineering (SMAE)*, Chiang Mai, THAILAND, Aug 20-21 2016, vol. 67, CEDEX A: E D P Sciences, in MATEC Web of Conferences, 2016.
- [34] W. W. Focke, H. Badenhurst, S. Ramjee, H. J. Kruger, R. Van Schalkwyk, B. Rand, "Graphite foam from pitch and expandable graphite," (in English), *Carbon*, vol. 73, pp. 41-50, 2014.
- [35] M. Gubernat, J. Tomala, W. Frohs, A. Fraczek-Szczypta, S. Blazewicz, "De-agglomeration and homogenisation of nanoparticles in coal tar pitch-based carbon materials," (in English), *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 18, no. 3, p. 13, 2016.
- [36] A. Arami-Niya, T. E. Rufford, Z. H. Zhu, "Activated carbon monoliths with hierarchical pore structure from tar pitch and coal powder for the adsorption of CO₂, CH₄ and N₂," (in English), *Carbon*, vol. 103, pp. 115-124, 2016.
- [37] M. J. Yoo, C. W. Park, Y. S. Lim, M. S. Kim, "Properties of Coal Tar Pitch Modified with Acid and Oxidation Treatment," (in English), *Current Trends in the Development of Industry, Pts 1 and 2*, vol. 785-786, pp. 735, 2013.

- [38] X. Y. Wang, J. M. Zhong, Y. P. Wang, M. F. Yu, Y. M. Wang, "The study on the formation of graphitic foam," (in English), *Materials Letters*, vol. 61, no. 3, pp. 741-746, 2007.
- [39] J. J. Fernandez, A. Figueiras, M. Granda, J. Bermejo, R. Menendez, "Modification of coal-tar pitch by air-blowing. 1. Variation of pitch composition and properties," (in English), *Carbon*, vol. 33, no. 3, pp. 295-307, 1995.
- [40] J. Kim, S. Lee, J. Choi, Y. Park, "Preparation of carbon solid from dormant mesophase pitch without using a binder," *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 5, pp. 396-402, 1992.
- [41] M. F. Yardim, E. Ekinici, "Carbon Foams; Precursors, Properties and Applications." *Carbon Materials for Today and Future Turkish-Japanese Joint Carbon Symposium*, Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey, p.14, 2010.
- [42] A. Eksilioglu, N. Gencay, M. F. Yardim, E. Ekinici, "Mesophase AR pitch derived carbon foam: Effect of temperature, pressure and pressure release time," (in English), *Journal of Materials Science, Review* vol. 41, no. 10, pp. 2743-2748, 2006.
- [43] B. Tsyntsarski, S. Marinov, T. Budinova, M. F. Yardim, N. Petrov, "Synthesis and characterization of activated carbon from natural asphaltites," (in English), *Fuel Processing Technology*, vol. 116, pp. 346-349, 2013.
- [44] D. Baran, M. F. Yardim, H. Atakul, E. Ekinici, "Synthesis of carbon foam with high compressive strength from an asphaltite pitch," (in English), *New Carbon Materials*, vol. 28, no. 2, pp. 127-133, 2013.
- [45] E. Storti, M. Emrnel, S. Dudczig, P. Colombo, C. G. Aneziris, "Development of multi-walled carbon nanotubes-based coatings on carbon-bonded alumina filters for steel melt filtration," (in English), *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 5, pp. 1569-1580, 2015.
- [46] S. K. Jeoung, Y. J. Hwang, H. W. Lee, S. B. Kwak, I. S. Han, J. U. Ha, "Polypropylenes Foam Consisting of Thermally Expandable Microcapsule as Blowing Agent," in *31st International Conference of the Polymer-Processing-*

- Society (PPS)*, South Korea, Jun 07-11 2015, vol. 1713, MELVILLE: Amer Inst Physics, in AIP Conference Proceedings, 2016.
- [47] S. Farhan, R. M. Wang, H. Jiang, N. Ul-Haq, "Preparation and characterization of carbon foam derived from pitch and phenolic resin using a soft templating method," (in English), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 110, pp. 229-234, 2014.
 - [48] J. Machnikowski, H. Machnikowska, T. Brzozowska, J. Zielinski, "Mesophase development in coal-tar pitch modified with various polymers," (in English), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 65, no. 2, pp. 147-160, 2002.
 - [49] M. M. Maroto-Valer, Y. Zhang, B. N. Shaffer, J. M. Andrésen, "Pyrolysis yields of coal tar pitches: Effect of polymerization additives," *Fuel Chem. Div. Prepr*, vol. 47, no. 1, pp. 185-186, 2002.
 - [50] B. Grzyb, A. Albinia, E. Broniek, G. Furdin, J. F. Mareche, D. Begin, "SO₂ adsorptive properties of activated carbons prepared from polyacrylonitrile and its blends with coal-tar pitch," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 118, no. 1-3, pp. 163-168, 2009.
 - [51] J. Zielinski, B. Pacewska, T. Brzozowska, J. Machnikowski, "Studies on thermal decomposition of pitch-polymer compositions," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 60, no. 1, pp. 293-297, 2000.
 - [52] Q. L. Lin, T. H. Li, Y. B. Ji, W. Z. Wang, X. X. Wang, "Study of the modification of coal-tar pitch with p-methyl benzaldehyde," *Fuel*, vol. 84, no. 2-3, pp. 177-182, 2005.
 - [53] Q. L. Lin, J. T. Li, Y. J. Yang, Z. H. Xie, "Thermal behavior of coal-tar pitch modified with BMI resin," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 87, no. 1, pp. 29-33, 2010.
 - [54] J. Zieliński, W. Ciesińska, J. Polaczek, "Modification of the thermorheological properties of coal tar pitch by adding of selected poly (ethylene terephthalate) process waste product," *Polish Journal of Applied Chemistry*, vol. 44, no. 2-3, pp. 167-171, 2000.

- [55] J. Zielinski, G. Gorecki, "Utilization of coal-tar pitch in insulating-seal materials," *Preprints of papers - American chemical society division fuel chemistry*, vol. 38, pp. 927-927, 1993.
- [56] J. Zielinski, A. Bukowski, B. Osowiecka, "An effect of polymers on thermal-stability of bitumens," *Journal of Thermal Analysis*, vol. 43, no. 1, pp. 271-277, 1995.
- [57] J. W. Mellott, "Coal tar pitch modified by nitrile butadiene rubber," ed: Google Patents, 1998.
- [58] R. E. Parkinson, "Ethylene/vinyl acetate copolymer and coal tar pitch or petroleum pitch composition," ed: Google Patents, 1968.
- [59] G. J. Louis, L. J. E. Gustave, "Composition for protecting electrical equipment comprising polyvinyl chloride, a pitch, and a plasticizer," ed: Google Patents, 1953.
- [60] W. L. Kausch, "Breathable, waterproof sheet materials and methods for making the same," ed: Google Patents, 1989.
- [61] В. Каулін, І. Крутько, "Вплив хлорвмісних полімерів на склад та структуру кам'яновугільного піку," *Вестник национального технического университета ХПИ*, №10, С. 148-151, 2010.
- [62] І. Г. Крутько, В. Ю. Каулін, В. О. Колбаса, "Модифікуюча дія хімічних добавок на кам'яновугільний пек," *І Міжнародна (IV Всеукраїнська) конференція студентів, аспірантів, та молодих вчених з хімічної технології 22 - 24 квітня*, Київ, С. 145, 2009.
- [63] И. Г. Крутько, В. А. Колбаса, "О возможности получения твердых пен на основе модифицированного каменноугольного пека," *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: "Хімія і хімічна технологія"*, № 2, С. 156-161, 2013.
- [64] І. Крутько, В. Каулін, "Теоретичні передумови використання кам'яновугільного піку як полімерного матеріалу," *Наукові праці ДонНТУ, сер. Хімія і хімічна технологія*, №15(163), С. 103-107, 2010.

- [65] J. Zielinski, B. Osowiecka, J. Polaczek, Z. Machowska, " Investigations on the effect of addition of various polymers on the content of benzo a pyrene (BAP) in coal-tar pitch," *Polimery*, vol. 40, no. 10, pp. 591-596, 1995.
- [66] Y. G. Lu, Z. Q. Li, P. Wang, C. L. Yang, "Preparation of Mesophase Pitch-Based Carbon Foams with Supercritical Toluene," (in English), *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 121, no. 1, pp. 336-341, 2011.
- [67] И. Бакирова, Л. Зенитова, "Газонаполненные полимеры: учеб. пособие," Казань: КГТУ, 2009.
- [68] А. Дементьев, "Структура и свойства газонаполненных полимеров: Дис.. д-ра техн. наук," Москва, 1997.
- [69] В. Чухланов, Ю. Панов, А. Синявин, Е. Ермолаева, "Газонаполненные пластмассы: учебное пособие," Владимир: Владим. гос. ун-т, 2008.
- [70] А. А. Берлин, "Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров," М.: Госхимиздат, 1954.
- [71] А. А. Берлин, Ф. А. Шутов, Упрочнённые газонаполненные пластмассы. Москва: Химия, 1980.
- [72] О. Тараканов, Ю. Мурашов, "Пенопласты," М.: Знание, 1975.
- [73] А. Берлин, Ф. Шутов, "Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров," Химия, 296 с., 1978.
- [74] А. Дементьев, О. Тараканов, "Структура и свойства пенопластов," М.: Химия, 139 с., 1983.
- [75] В. Тихомиров, "Пены," М.: Химия, 1975.
- [76] А. А. Берлин, "Химия и технология газонаполненных высокополимеров". Наука, 1980.
- [77] Д. Х. Саундерс, К. Фриш, "Химия полиуретанов" / Под ред. С.Г. Энтелиса, М.: Химия, 470 с, 1968.
- [78] В. А. Воробьев, Р. А. Андрианов, Полимерные теплоизоляционные материалы. Стройиздат, 1972.
- [79] H. L. Hu, J. D. Hwang, T. H. Ko, "The structure of the carbon foam derived from meophase coal-tar pitch," in *4th International Microsystems, Packaging*,

Assembly and Circuits Technology Conference, Taipei, TAIWAN, Oct 21-23 2009.

- [80] Д. Клемпнер, В. Сендижаревич, "Полимерные пены и технологии вспенивания," С-П, 2009.
- [81] Н. Егоров, В. Шагалов, "Инфракрасная спектроскопия редких и рассеянных элементов: Учебно-методические указания по курсу "Физико-химические методы анализа", Томск: Изд-во ТПУ, 2008.
- [82] К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Рипол Классик, 2013.
- [83] Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. Мир, 1971.
- [84] Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер, Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Мир, 2006.
- [85] Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери, Спектроскопия органических веществ. Мир, 1992.
- [86] Т. Шаталова, О. Шляхтин, Е. Веряева, "Методы термического анализа," Метод. разработка. М: Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, 72 с., 2011.
- [87] Б. Г. Трясунов, Методические указания к лабораторной работе по дисциплине «Теоретические основы технологии топлива и углеродных материалов». Рентгеноструктурный анализ углей и коксов. Кемерово: ГУ КузГТУ, 2010.
- [88] В. Лиопо, В. Война, "Рентгеновская дифрактометрия," Гродно: ГрГУ, 2003.
- [89] Б. Г. Трясунов, Методические указания к лабораторной работе по дисциплине «Теоретические основы технологии топлива и углеродных материалов». Рентгеноструктурный анализ углей и коксов. Кемерово: ГУ КузГТУ, 2010.
- [90] Инструкция по применению оптического микроскопа марки Bresser LCD. 2008.
- [91] А. Николаев, В. К. Крыжановский, "Технология полимерных материалов," 2008.

- [92] З. Сюняев, "Нефтяной углерод," М.: Химия, 18 с., 1980.
- [93] В. Кулезнев, В. Шершнев, "Физика и химия полимеров," М.: Высшая школа, 1988.
- [94] Г. Дж, "Термодинамические работы," М.: Гостехиздат, 473 с., 1950.
- [95] Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей. Рипол Классик, 1975.
- [96] Е. Д. Щукин, А. И. Бессонов, А. П. Соломон, Механические испытания катализаторов и сорбентов. Наука, 1971.
- [97] М. Плетнев, А. Трапезников, "В кн.: Пены, их получение и применение," Тез. докл. II Всес. конф. Шебекино, 1979.
- [98] А. П. Карнаухов, Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999.
- [99] И. И. Влодавец, Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев: Наукова думка, 1971.
- [100] J. J. Bikerman, Physical surfaces. Academic Press, 2012.
- [101] К. Е. Перепелкин, Сопоставительные обзоры по отдельным производствам химической промышленности. Москва: НИИТЭХИМ, 1969.
- [102] В. К. Тихомиров, "Пены, теория и практика их получения и разрушения," Москва: Химия, 1975, 178 с.
- [103] М. И. Волков, Н. И. Малофеев, "Пены, получение и применение," (Материалы Всесоюзной научно-технической конференции. Физико-химия пен). Москва, 1974, 161 с.
- [104] А. В. Данилова, О. Г. Тараканов, "Пластмассы," № 1, С. 34 - 36, 1965.
- [105] А. А. Берлин, "Пенопластмассы". Москва: Оборонгиз, 1960.
- [106] М. Корнфельд, "Упругость и прочность жидкостей". Гостехтеориздат, 1951.
- [107] В. Каулін, "Вплив умов отримання нових пекокомпозиційних матеріалів на їх теплостійкість та механічну міцність," *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, № 3 (11), С. 29-35, 2015.

- [108] Каулін В.Ю., "Модифікація кам'яновугільного пеку активними добавками з метою отримання пекокомполімеру," кандидат техн. наук, 05.17.06, Дніпро, 2016.
- [109] І. Крутько, В. Каулін, К. Сацюк, "Термічний аналіз модифікованих кам'яновугільних пеків," *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер.: Хімія і хімічна технологія*, № 19, С. 133-138, 2012.
- [110] I. Krutko, V. Kaulin, K. Satsyuk, "Testing of modified coal tar pitch as polymer matrix in composite materials," *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія*, № 2, С. 21, 2013.
- [111] І. Г. Крутько, В. Каулін, К. Сацюк, "Реологічні дослідження модифікованих кам'яновугільних пеків," *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер.: Хімія і хімічна технологія*, № 16, С. 150-158, 2011.
- [112] S.-T. Lee, C. B. Park, *Foam extrusion: principles and practice*. CRC press, 2014.
- [113] A. K. Bledzki, O. Faruk, "Injection moulded microcellular wood fibre-polypropylene composites," (in English), *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, no. 9, pp. 1358-1367, 2006.
- [114] Х. Цвайфель, Р. Маер, М. Шиллер, "Добавки к полимерам: справочник," СПб.: Профессия, 2010.
- [115] J. A. Reyes-Labarta, A. Marcilla, "Kinetic study of the decompositions involved in the thermal degradation of commercial azodicarbonamide," (in English), *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 107, no. 1, pp. 339-346, 2008.
- [116] N. Petchwattana, S. Covavisaruch, "Influences of particle sizes and contents of chemical blowing agents on foaming wood plastic composites prepared from poly(vinyl chloride) and rice hull," (in English), *Materials & Design*, vol. 32, no. 5, pp. 2844-2850, 2011.
- [117] Д. Билкун, Б. Чистяков, И. Гетманский, "Стабилизация пен некоторыми водорастворимыми полимерами," *Пены. Получение и применение: Материалы Всесоюзн. научн.-техн. конф*, С. 119-123, 1974.

- [118] Р. Э. Нейман, Практикум по коллоидной химии:(Коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ): Учебное пособие. Высшая школа, 1972.
- [119] П. Ребиндер, Е. Щукин, "Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения," *Успехи физических наук*, № 108, (9), С. 3-42, 1972.
- [120] М. И. Рогайлин, В. В. Станкевич, И. Л. Фарбелов, "Химия твердого топлива," *Химия твердого топлива*, № 2, С. 138-141, 1978.
- [121] M. Wang, H. X. Li, X. Tang, X. L. Huang, "Effect of calcium stearates and zinc stearates on polyene formation of poly(vinyl chloride) under degradation," *Journal of Elastomers and Plastics*, vol. 45, no. 2, pp. 173-186, 2013.
- [122] N. S. Vrandecic, I. Klaric, U. Roje, "Effect of Ca/Zn stabiliser on thermal degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 74, no. 2, pp. 203-212, 2001.
- [123] D. Balkose, H. I. Gokcel, S. E. Goktepe, "Synergism of Ca/Zn soaps in poly(vinyl chloride) thermal stability," *European Polymer Journal*, vol. 37, no. 6, pp. 1191-1197, 2001.
- [124] R. Benavides, M. Edge, N. S. Allen, " The mode of action of metal stearate stabilizers in poly(vinyl chloride). 1. Influence of preheating on melt complexation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 44, no. 3, pp. 375-378, 1994.
- [125] R. Benavides, M. Edge, N. S. Allen, " The mode of action of metal stearate stabilizers in poly(vinyl chloride). 2. Influence of preheating on induction times and carbonyl formation," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 49, no. 1, pp. 205-211, 1995.
- [126] R. Benavides, M. Edge, N. S. Allen, M. Shah, M. M. Tellez, " The mode of action of metal stearate stabilizers in poly(vinyl chloride). 3. Influence of preheating on polyene formation and secondary reactions," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 48, no. 3, pp. 377-385, 1995.

- [127] A. Douibi, L. Gouisse, M. Guessoum, D. Benachour, "Effect of PVC resin and its additives on the decomposition temperature of a chemical blowing agent (Azobisformamide)," *Inter. J. Eng. & Techno*, vol. 14, no. 2, pp. 60-64, 2014.
- [128] А. М. Тахсин, "Влияние состава жестких поливинилхлоридных композиций на кинетику вспенивания азодикарбонамидом," канд. тех. наук, 05.17.06, Москва, 2016.
- [129] А. Васин, Г. Макаров, Л. Маринина, З. Якушина, "Кинетика термического разложения азосоединений," *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*, № 23 (9), С. 1074-1079, 1980.
- [130] V. Pastusakova, L. Rychla, J. Svoboda, J. Simone, "Studium kinetikurozkladu azodikarbonamidu metodou DSC, THERMANAL," presented at the Celoslat, konf. term. anal. Bratislava, Bratislava, 1982.
- [131] Р. Гмызина, И. Мишина, Л. Пугачева, "Вспенивающие агенты для поливинилхлоридных пенопластов," М.: НИИТЭХИМ, 1984.
- [132] I. Krutko, I. Danylo, V. Kaulin, "Kinetics of Azodicarbonamide Decomposition in the Presence of an Initiator for Obtaining Solid Foams," *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, no. 1, pp. 26-34, 2019.
- [133] І. Крутько, В. Каулін, К. Явір, К. Сацюк, "Вплив антиоксидантів–донорів водню–на термостабільність пекокомполиту," *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер.: Хімія і хімічна технологія*, № 2, С. 163-172, 2014.
- [134] G. Papole, W. W. Focke, N. Manyala, "Characterization of medium-temperature Sasol–Lurgi gasifier coal tar pitch," *Fuel*, vol. 98, pp. 243-248, 2012.
- [135] I. Krutko, K. Yavir, V. Kaulin, "The influence of the nature of stabilizer on the degradation of coal tar pitch," *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, vol. 4, pp. 97-102, 2018.
- [136] J. Alcaniz-Monge, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, "Characterisation of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation," *Fuel*, vol. 80, no. 1, pp. 41-48, 2001.

- [137] Q.-l. Lin, T.-H. Li, "Synthesis and properties of condensed polynuclear aromatics resin using coal tar pitch as monomer and terephthalic aldehyde as cross-linking agent," *Gaofenzi Cailiao Kexue yu Gongcheng/ Polymer Materials Science & Engineering*), vol. 23, no. 2, pp. 62-64, 2007.
- [138] I. Krutko, I. Danylo, V. Kaulin, "Kinetics study of modified coal tar pitch foaming," *Petroleum & Coal*, vol. 61, no. 1, 2019.
- [139] Ю. Панов, "Влияние компонентов вспенивающихся композиций на разложение азодикарбонамида," *Полимерные материалы. Изделия, оборудование, технологии*, № 3, С. 26, 2008.
- [140] F. Ide, K. Okano, "Effects of blending acrylic polymers on the physical properties and processing behavior of poly (vinyl chloride)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 53, no. 2, pp. 489-499, 1981.
- [141] K. Kitai, P. Holsopple, K. Okano, "Selecting the proper process aid for the application," *Journal of Vinyl Technology*, vol. 14, no. 4, pp. 211-217, 1992.
- [142] С. И. Маракулин, А. А. Серцова, Е. В. Юртов, "Влияние наночастиц оксида цинка на механизм термической деструкции композиционных материалов на основе полиметилметакрилата," *Успехи в химии и химической технологии*, 30, № 12 (181), 2016.
- [143] А. Марков, В. Кулезнев, С. Власов, И. Салман, В. Завгородний, "Исследование процесса вспенивания расплавов полимеров," *Пластические массы*, № 9, С. 37-40, 1997.
- [144] А. Марков, "Технология ориентированных многокомпонентных полимерных пленок: дис.... д-ра техн. наук," *М.: МИТХТ*. 214 с, 2006.
- [145] N. L. Thomas, "Cellular PVC-U: Current technology and future challenges," (in English), *Journal of Cellular Plastics*, Article; Proceedings Paper vol. 43, no. 3, pp. 237-255, 2007.
- [146] К. Минскер, Л. Карпачева, Т. Завазова, Л. Малышев, "Классификация смазок для ПВХ," *Пластические массы*, № 1, С. 29-31, 1977.

- [147] Б. Н. Лапутько, "Оценка эффективности и выбор оптимального количества смазок для переработки непластифицированных композиций ПВХ," *Пластические Массы*, № 7, С. 43-45 1991.

Додатки

Міністерство освіти і науки України
Донецький національний технічний університет

«ПОГОДЖЕНО»

Директор
ТОВ «ВТГЕС»



«ЗАТВЕРДЖЕНО»

Проректор з наукової
роботи ДВНЗ «Донецький
національний технічний
університет»
проф., д-н Подкопаєв С.В.



**Тимчасова технологічна інструкція
дослідної установки з отримання вуглецевих твердих пін
шляхом спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку
під дією хімічних газоутворювачів**

Розроблено:

Кандидат технічних наук,
доцент, доцент кафедри
хімічних технологій

 І.Г. Крутько

Молодший науковий співробітник
кафедри хімічних
технологій

 І.І. Данило

Покровськ – 2019

1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВИРОБНИЦТВА

Дослідна установка з виробництва вуглецевих твердих пін шляхом спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під дією хімічних газоутворювачів призначена для отримання нового матеріалу на основі середньотемпературного кам'яновугільного пеку.

Дослідна установка планується бути розташованою на базі підприємства **ТОВ «ВТГЕС»**. Основні завдання дослідної установки - виробництво вуглецевих твердих пін і відпрацювання в промислових умовах технології та обладнання з метою організації серійного виробництва.

Проектна потужність дослідної установки складає до 120 т вуглецевих твердих пін на рік. Для виробництва теплоізоляційних плит товщиною 0,05 м потужність складає 0,65 м²/год, для захисного покриття товщиною 0,05 м для труб ($d = 0,1$ м) потужність складає 2 погонних метрів на годину. Установка працює в періодичному режимі.

2 ТЕХНІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ І ПРОДУКТІВ

2.1 Вихідна сировина

2.1.1 Кам'яновугільний пек середньотемпературний.

Кам'яновугільний пек – це залишок, отриманий при ректифікації смоли, який складається в основному з висококиплячих багатокільчастих ароматичних і гетероциклічних сполук.

Густина пеку становить 1290-1350 кг/м³, в'язкість при 135 °С – 8-10 Па·с. Пек - пальна вибухобезпечна речовина. Температура спалаху не нижче 210 °С, температура займання не нижче 250 °С, температура самозаймання не нижче 570 °С, область займання парів 125-145 °С.

Таблиця 1 – Технічна характеристика кам'яновугільного пеку згідно ГОСТ 10200-2017

Найменування показника						Метод випробування
	А	Б	Б1	В	В1	
1	2	3	4	5	6	7
1. Зовнішній вигляд	Рідкий або твердий пек					Візуально
2. Температура розм'якшення, °С	65 - 70	67 - 73	72 - 76	85 - 92	90 - 95	ГОСТ 9950
3. Масова доля речовин, що не розчиняються в толуолі (α -фракція), %	24 - 28	25 - 31	26 - 31	Не менше 31	Не менше 32	ГОСТ 7847 ГОСТ 28357

1	2	3	4	5	6	7
4. Масова доля речовин, що не розчиняються в хіноліні (α 1-фракція), % не більше	7	9	12	14	16	ГОСТ 28572
5. Вихід летких речовин, %	59 - 63	58 - 62	Не більше 59	Не більше 57	Не більше 56	ГОСТ 9951
6. Зольність, % не більше	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	ГОСТ 7846
7. Масова доля води у твердому пеку, % не більше	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	ГОСТ 2477
8. Коксове число, % не менше	49,0	51,0	53,0	56,0	58,0	-
9. В'язкість динамічна сП, при температурі	150 °C	-	400-750	-	-	ASTM D 4402/ D4402M
	155 °C	-	-	400-1500	1500-4500	
	185 °C	-	-	100-300	300-550	

Транспортування і зберігання (ГОСТ 10200-2017).

Кам'яновугільний пек транспортують залізничним, автомобільним або водним транспортом відповідно до Правил перевезення вантажів, що діють на даному виді транспорту.

Твердий пек перевозять в упакованому вигляді в чотирьох-або шестишарових паперових мішках по ГОСТ 2226, в поліетиленових мішках по ГОСТ 17811. Поліетиленові мішки повинні бути заварені, а паперові - зашиті або заклеєні. При подвійному пакуванні мішки зашивають разом.

Допускається транспортування пеку в металевій тарі або в м'яких контейнерах для сипучих продуктів в умовах, що виключають забруднення продукту сторонніми речовинами, потрапляння вологи і впливу прямих сонячних променів.

Пек зберігають в неопалювальних складських приміщеннях, обладнаних вентиляційними установками, або під навісом при температурі навколишнього середовища в умовах, що виключають потрапляння вологи, зольних домішок, впливу прямих сонячних променів, атмосферних опадів та ґрунтових вод.

2.1.2 Полівінілхлорид суспензійний

Полівінілхлорид - продукт суспензійної полімеризації вінілхлориду. Полівінілхлорид - аморфний полярний полімер з густиною 1350-1400 кг/м³, білий аморфний порошок з температурою склування 70-80 °С. Температура пластичної течії ПВХ близька до температури розкладання, а часто вище неї. При нагріванні до температур понад 140-150 °С ПВХ переходить у в'язкотекучий стан і починає розкладатися з виділенням хлористого водню. Кислота, що виділяється, прискорює розкладання ПВХ каталітично.

Для виробництва жорстких виробів використовують ПВХ марки ПВХ-С-6388-Ж і ПВХ-С-6370-Ж.

Таблиця 2 - Технічна характеристика полівінілхлориду згідно ГОСТ 14332

Найменування показника	Норма для марки та сорту	
	ПВХ-С-6388-Ж	ПВХ-С-6370-Ж
1. Зовнішній вигляд: колір	Однорідний порошок білого кольору	
кількість забруднень і сторонніх речовин, шт. не більше	20	40
2. Кількість прозорих точок «риб'яче око» в 0,1 см ³ , шт., не більше	Не нормують	
3. Значення К	63-65	63-65
4. Насипна густина, г/см ³	0,60-0,70	0,55-0,65
5. Залишок після просіювання на ситі з сіткою: № 04, %, не більше № 0315, %, не більше № 0063, %, не більше	0,5 Не нормують 80	1 Не нормують Не нормують
6. Сипучість, с, не більше	25	Не нормують
7. Термостабільність плівки при 160 °С, хв, не менше	Не нормують	Не нормують
8. Масова частка вологи і летких речовин, %, не більше	0,4	0,5

Суспензійний полівінілхлорид упаковують: в трьох-шестишарові паперові мішки, поліетиленові мішки або спеціалізовані м'які контейнери згідно з нормативною документацією. Суспензійний полівінілхлорид, упакований в мішки, транспортують залізничним, автомобільним і водним транспортом в критих транспортних засобах відповідно до правил перевезення вантажів, що діють на транспорт даного виду. Допускається за узгодженням зі споживачем транспортування полівінілхлориду автомобільним транспортом у відкритих транспортних засобах.

2.1.3 Поліметилметакрилат (ПММА)

Поліметилметакрилат – синтетичний полярний термопластичний полімер, один з видів полімерів ефірів метакрилової кислоти. Продукт полімеризації метилметакрилату. Для модифікації використовують ПММА у вигляді порошку, отриманого методом емульсійної (латексної) полімеризації.

Розчинний у тетрагідрофурані, толуолі, циклогексаноні, етилацетаті та хлороформі. Нерозчинний у воді, спиртах і аліфатичних вуглеводнях. ПММА є горючим матеріалом, він має високу морозостійкість, стійкість до вологи. Густина становить 1190 кг/м³.

Таблиця 3 - Технічна характеристика поліметилметакрилата згідно ТУ 6-01-1236-89, ТУ 6-02-112-90, CAS: 9011-14-7

Найменування показника	Норма для марки		
	ПММА гранульований Дакрил 61	ПММА гранульований ударостійкий Дакрил КАУ-1Л	порошковий
	ТУ 6-01-1236-89	ТУ 6-02-112-90	CAS: 9011-14-7
1	2	3	4
1. Температура розм'якшення по Віка, °C: не менше	90	100	-
2. Ударна в'язкість по Шарпі, кДж/м ² : не менше	16	30	-
3. Міцність при розтягуванні, МПа: не менше	60	65	-
4. Відносне подовження при розриві, %: не менше	4,0	25	-
5. Показник плинності розплаву при 230 °C і 3,8 кг, г/10 хв.	8,0-15,0	1,8-3,0	-
6. Твердість при вдавлюванні кульки, МПа	150	105	-
7. Зовнішній вигляд			Білий порошок

1	2	3	4
8. Молекулярна маса			120000
9. Густина, кг/м ³	-	-	1188
10. Температура плавлення, °С	-	-	150
11. Температура займання, °С	-	-	250
12. Показник заломлення	-	-	1,49

Перевезення поліметилметакрилату проводиться за допомогою закритого авто та залізничного транспорту. Зберігають ПММА в складських приміщеннях з температурою повітря від 2 до 8 °С. Відносна вологість повітря при цьому не повинна перевищувати 65 %.

2.1.4 Азодікарбонамід (АДКА)

Азодікарбонамід - хімічна формула $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{N}=\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$. Реагент є жовто-помаранчевою кристалічною речовиною без запаху. Він не розчинний в більшості органічних розчинників, проте розчиняється в N,N-діметилформаміді і діметилсульфоксиді. Розчинність в воді при 20 °С незначна, менше 50 мг/л. У гарячій воді розчинність трохи вище. При нагріванні він розпадається з виділенням молекулярного азоту і невеликої кількості аміаку. Оптимальна температура розкладання - 210 °С і вище, реакція є екзотермічною і автокаталітичною. Модифікація властивостей досягається зміною ступеня дисперсності порошкоподібної речовини, а також добавками каталізаторів. З одного грама азодікарбонаміда утворюється сумарно близько 230 мл газу.

Таблиця 4 - Основні фізико-хімічні характеристики АДКА згідно ТУ 113-38-110-91-94, CAS: 123-77-3

Найменування показника	Норма за ТУ
1. Зовнішній вигляд	Кристали білого або світло-жовтого кольору
2. Газове число, мл/г, більш	220
3. Температура розкладання, ° С, не менше	190 – 210
4. Вміст основної речовини, %, не менше	95,0
5. Зольність, %, менш	0,
6. Втрати при нагріванні, %, не більше	0,15

Азодикарбонамід упаковують в паперові багатошарові мішки або картонні коробки. Перевезення АДКА проводиться за допомогою закритого авто та залізничного транспорту. Зберігають на відкритих майданчиках під навісом і на закритих майданчиках, виключаючи попадання вологи, далеко від джерел тепла і відкритого вогню.

2.1.5 Стеарат цинку

Стеарат цинку – аморфний білий порошок. Температура плавлення дорівнює або більше 110 °С. Добре розчиняється в етанолі, метанолі, бензолі, толуолі. У воді не розчиняється: сильно виражені гідрофобні властивості. Також не розчиняється в ефірах, кетонах, частково розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах. Стеарат цинку - це поверхнево-активна речовина.

Таблиця 5 - Основні фізико-хімічні характеристики стеарата цинку згідно ТУ 2432-011-10269039-2013, CAS: 557-05-1

Найменування показника	Норма за ТУ
1. Зовнішній вигляд	Однорідний порошок від білого до жовтуватого-білого кольору
2. Вміст оксиду цинку, %, не менше	13,8
3. Масова частка залишку при просіві через сито з сіткою 200, %, не більше	0,20
4. Масова частка води, %, не більше	0,5
5. Густина, г/см ³	266
6. Температура плавлення, °С	121
7. Вміст вільних жирних кислот, %, не більше	0,41
8. Коефіцієнт омилення, мг КОН/г	200

Стеарат цинку - горюча речовина, пил якої є вибухонебезпечним. Нижня межа вибуху в повітрі: 17,6 г/м³. Температура самозаймання: 900 °С. ГДК_{р.з.} 4 мг/м³, клас небезпеки 3 згідно ГОСТ 12.1.007.

Зберігати стеарат цинку необхідно в щільно закритій тарі, в прохолодному, добре вентильованому місці. Максимальний рекомендований термін зберігання - 3 роки з дати виготовлення при дотриманні умов зберігання.

2.1.6 Стеарат кальцію

Стеарат кальцію є порошкоподібною речовиною дрібної дисперсії, однорідний за консистенцією, білого кольору, який починає плавитися при температурі приблизно від 130 до 150 °С. Стеарат кальцію не розчинний у воді, але розчинний в бензолі, толуолі та етанолі. Речовина не є токсичною, тому допускається його використання і контакт з харчовими продуктами.

Таблиця 6 - Основні фізико-хімічні характеристики стеарата кальцію згідно ТУ 2432-005-10269039-05, CAS:1592-23-0

Найменування показника	Норма за ТУ
1. Зовнішній вигляд	Білий порошок
2. Масова частка кальцію, %, в межах	5,8-7,0
3. Кислотне число в (перерахунку на стеаринову кислоту), %, не більше	0,5
4. Питома електрична провідність, См/м, не більше	0,04
5. Масова частка води, %, не більше	3
6. Температура плавлення, °С, в межах	130-150
7. Масова частка залишку при просіві через сито з сіткою № 0315, не більше	0,5

Стеарат кальцію упаковують у мішки 20 кг з поліетиленовим вкладишем або в поліпропіленові мішки масою 14 кг. Зберігають в критих складських приміщеннях в прохолодному, сухому, добре провітрюваному приміщенні далеко від прямих сонячних променів та джерел займання. Стеарат кальцію транспортується критим транспортом всіх видів, відповідно до правил перевезення.

2.2 Готова продукція

Вуглецеві тверді піни на основі модифікованого кам'яновугільного пеку – це газонаповнені матеріали, виготовлені шляхом спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під дією хімічних газоутворювачів екструзійним способом.

Газонаповнені матеріали призначаються для теплової ізоляції будівельних конструкцій та промислового обладнання при температурі ізольованих поверхонь не більше 70 °С.

За фізико-механічними показниками матеріал повинен відповідати наступним вимогам і нормам:

Таблиця 7 – Вимоги до пінополістиролу згідно ГОСТ 15588

Найменування показника	Норма для ППС марки «20»
1	2
1. Межа міцності при статичному вигині, кгс/см ² , не менше	0,7
2. Міцність на стискання при 10% лінійній деформації, кгс/см ² , не менше	0,5

1	2
3. Водопоглинення за 24 год, % за об'ємом, не більше	5,0
4. Коефіцієнт теплопровідності в сухому стані при температури 25 ± 5 °С, Вт/м · К, не більше	0,041

Таблиця 8 – Характеристика вуглецевої піни

№ з/п	Показник	Вуглецева піна складу (мас.ч.):					ГОСТ
		МКП (мас.ч.)			Піна (мас.ч. до МКП)		
		Пек - 100	ПВХ - 10	ПММА - 2	Стеарати – 0,5	КГУ - 1	
1	Пористість, %	36 – 42					-
2	Уявна густина, г/см ³	0,76 – 0,85					-
3	Міцність на стискання при 10 % лінійній деформації, кгс/см ²	3,5 – 3,75					ГОСТ 17177-94
4	Водопоглинення за 24 год, % за об'ємом	3,3					ГОСТ 17177-94
5	Коефіцієнт теплопровідності в сухому стані при температурі 25 ± 5 °С, Вт/м · К	0,070 – 0,081					ISO 22007- 2:2008(E)

Вимоги безпеки.

Вуглецеві тверді піни не є високотоксичним матеріалом. Їх використання в нормальних атмосферних умовах не вимагає запобіжних заходів.

При переробці матеріалу при температурі вище 170 °С можливо виділення хлористого водню і поліциклічних ароматичних сполук. ГДК хлористого водню в повітрі робочої зони виробничих приміщень не повинна перевищувати 5 мг/м³. У процесі виробництва вуглецевої піни використовують в якості комплексного газоутворювача азодикарбоамід та стеарат цинку, які відносяться до 4 та 3 класів небезпеки відповідно. ГДК шкідливих речовин в повітрі робочої зони для 4 класу

дорівнює більше 10,0 мг/м³, а для 3 класу – 1,1-10,0 мг/м³ згідно ГОСТ 12.1.007-76.

Роботи з матеріалом при підвищених температурах повинні проводитися в приміщеннях, обладнаних витяжною вентиляцією відповідно до вимог санітарних норм. Матеріал не вибухонебезпечний, при внесенні відкритого вогню спалахує і згасає при видаленні з полум'я.

Упаковка, транспортування та зберігання. Транспортування вуглецевих твердих пін повинно проводитися у критих вагонах або в інших закритих транспортних засобах. Зберігають окремо за марками і розмірами в закритих провітрюваних складах або під навісами з дотриманням відповідних заходів протипожежної безпеки.

3 ВИМОГИ ДО ЕНЕРГОРЕСУРСІВ

Електроенергія: напруга 380 В, частота 50 Гц, витрата електроенергії – 1 кВт/кг пеку.

Постачання енергоресурсів безперебійно, цілодобово.

4 ТЕХНОЛОГІЯ ПРОЦЕСУ

Технологія спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку складається зі стадії модифікації кам'яновугільного пеку та спінювання модифікованого пеку.

Стадія модифікації кам'яновугільного пеку складається з наступних головних етапів:

- Підготовка кам'яновугільного пеку.
- Підготовка комплексного модифікатора.
- Модифікація пеку комплексним модифікатором.
- Отримання модифікованого кам'яновугільного пеку.

Таблиця 9 - Режим модифікації кам'яновугільного пеку

Показник	Значення
Час подрібнення кам'яновугільного пеку, хв.	5
Час змішування компонентів комплексного модифікатора, хв.	10
Час змішування всіх вихідних компонентів, хв.	20
Температура модифікації, °С	170
Час модифікації, хв.	90-120

Кам'яновугільний пек у вигляді гранул надходить в кульовий млин 1, в якому відбувається подрібнення матеріалу до заданого розміру часток. Подрібнений пек з бункера-дозатора 2 подається до змішувача з охолодженням 9, в який потім вводиться комплексний модифікатор.

Одночасно з пеком йде приготування комплексного модифікатора (ПВХ - ПММА). За допомогою електронних ваг з бункерів 3 і 4 завантажуються ПВХ і ПММА у відповідному співвідношенні в швидкісний змішувач 8 (швидкість обертання мішалки складає 600 – 800 об/хв). Змішання компонентів відбувається протягом 10 хв. Після цього, суміш комплексного модифікатора поступає до змішувача з охолодженням 9, в якому вже знаходиться кам'яновугільний пек.

Сумісне змішування пеку та комплексного модифікатора у змішувачу з охолодженням 9 відбувається протягом 20 хв. при температурі не вище 30 – 40 °С задля уникнення залипання суміші.

Отримана композиція надходить у шнековий екструдер 10, в якому поступово нагрівається до 170 °С, гомогенізується та переходить у в'язкопластичний і в'язкотекучий стан. Витиснення готового модифікованого кам'яновугільного пеку відбувається через багатоканальну голівку з наступним його охолодженням.

Стадія спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку складається з наступних головних етапів:

- Підготовка модифікованого кам'яновугільного пеку.
- Підготовка технологічної добавки.
- Підготовка комплексного газоутворювача.
- Отримання суміші для спінювання.
- Процес спінювання МКП в екструдері.
- Охолодження твердої піни.
- Окислення твердої піни.

Таблиця 10 - Режим спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку

Показник	Значення
1	2
Час подрібнення модифікованого кам'яновугільного пеку, хв.	10
Час змішування технологічної добавки, хв.	5
Час змішування МКП і технологічної добавки, хв.	20
Час змішування комплексного газоутворювача, хв.	10
Час змішування всіх вихідних компонентів, хв.	20
Температура спінювання, °С	150
Тиск спінювання, МПа	0,145 – 0,265
Час спінювання, хв.	30-60
Температура води для охолодження, °С	25-30

1	2
Температура окислення твердої піни, °C	120 - 140
Час окислення твердої піни, год.	26 - 34

Модифікований кам'яновугільний пек у вигляді гранул надходить в кульовий млин 1, в якому відбувається подрібнення матеріалу до заданого розміру часток. Подрібнений модифікований пек з бункера-дозатора 2 подається до змішувача з охолодженням 9, який обладнано водяною сорочкою (швидкість обертання мішалки складає 40 – 60 об/хв).

Паралельно з підготовкою модифікованого кам'яновугільного пеку йде приготування технологічної добавки (стеарат кальцію, стеарат цинку). За допомогою електронних ваг з бункерів-дозаторів 6, 7 завантажуються стеарати цинку та кальцію у відповідному співвідношенні в швидкісний змішувач 8. Змішування стеаратів відбувається при кімнатній температурі протягом 5 хв. Після цього вимішана суміш технологічної добавки надходить до змішувача з охолодженням 9, в якому вже знаходиться модифікований пек. Модифікований пек та технологічна добавка перемішуються протягом 20 хв. при температурі не вище 30 – 40 °C, щоб не допустити залипання суміші.

Тим часом відбувається приготування комплексного газоутворювача (АДКА, стеарат цинку). За допомогою електронних ваг з бункерів-дозаторів 5, 6 завантажуються АДКА та стеарат цинку у відповідному співвідношенні в швидкісний змішувач 8. Змішування комплексного газоутворювача відбувається при кімнатній температурі протягом 10 хв. Після цього комплексний газоутворювач надходить до змішувача з охолодженням 9, в якому знаходиться суміш модифікованого пеку та технологічної добавки. Всі компоненти композиції для спінювання перемішуються протягом 20 хв. при температурі 30 – 40 °C задля запобігання її залипання.

Отримана суміш подається в бункер двушнекового екструдера 11, в якому при температурі 150 °C і тиску 0,145 – 0,265 МПа відбувається розплавлення технологічної маси та насичення розплаву газом, що утворюється при розкладанні комплексного газоутворювача.

Екструзійна філь'ера 12 надає первинну форму виробу, який може бути у вигляді труби або листів. При проходженні розплаву через неї відбувається процес піноутворення і матеріал починає розширюватися.

Для контролювання процесу розширення виріб проходить калібрувальний пристрій 13. Далі виріб поступає до охолоджуваної ванни 14, де охолоджується та стає твердим. Інтенсивність охолодження контролює товщину монолітного шару виробу. Після того як виріб охолодився, він поступає в повітряну камеру для окислення 15 при температурі 120 – 140 °C та часі витримки 26 – 34 год, де відбувається підвищення пористості та зменшення густини отриманої твердої піни.

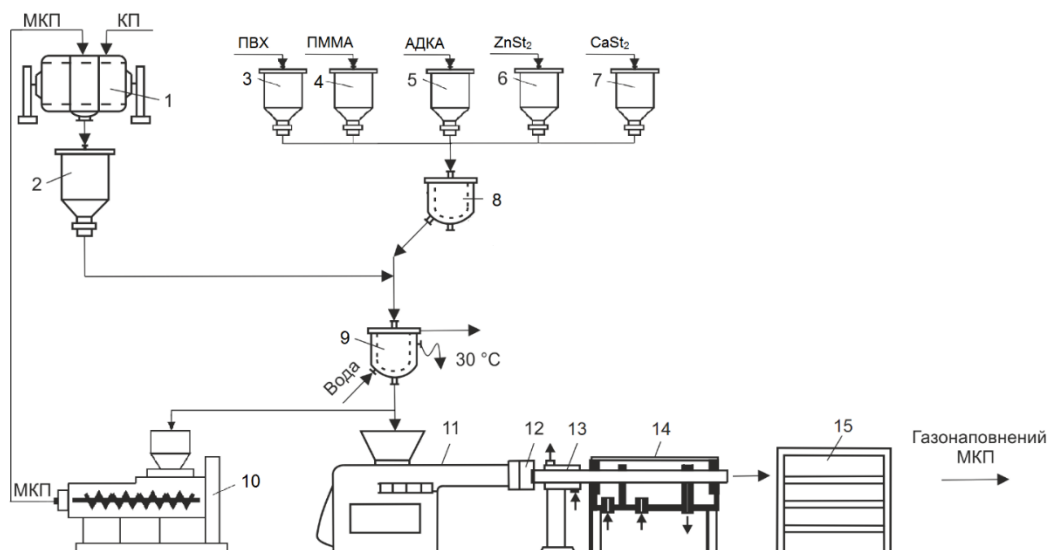


Рисунок 1 – Принципова технологічна схема процесу спінування МКП: 1 – кульовий млин; 2, 3, 4, 5, 6, 7 – бункери-дозатори для вихідних речовин; 8 – швидкісний змішувач; 9 – змішувач з охолодженням, 10 – шнековий екструдер, 11 – двушнековий екструдер; 12 – екструзійна філь'єра; 13 – калібруючий пристрій; 14 – охолоджувальна ванна, 15 – повітряна камера для окислення піни

5. МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС ПРОЦЕСУ ВИРОБНИЦТВА ВУГЛЕЦЕВОЇ ТВЕРДОЇ ПІНИ

Таблиця 11 – Матеріальний баланс виробництва вуглецевої піни на основі МКП (мас.ч. до 100 мас.ч. КП): ПВХ – 10, ПММА – 2, при витраті $\text{CaSt}_2\text{:ZnSt}_2$ (1 : 1 мас.ч.) – 0,5 мас.ч. та КГУ – 1 мас.ч., на 100 кг КП

Прихід	кг	Витрата	кг
Стадія модифікації:			
Кам'яновугільний пек	100,0	МКП	111,7
ПВХ	10,0	Втрати при модифікації – 0,3 %	0,3
ПММА	2,0		
Разом	112,0	Разом	112,0
Стадія спінування:			
МКП	112,0	Тверда піна	113,5
Технологічна добавка:		Втрати при спінуванні МКП – 0,1 %	0,1
Стеарат кальцію	0,25		
Стеарат цинку	0,25		
КГУ:			
АДКА	0,9		
Стеарат цинку	0,2		
Разом	113,6	Разом	113,6

6 КОНТРОЛЬ ВИРОБНИЦТВА І УПРАВЛІННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИМ ПРОЦЕСОМ

Таблиця 12 - Контроль виробництва і управління технологічним процесом

№ з/п	Вимірюване середовище	Тип приладу	Межі вимірювань
1	Вихідна сировина	Ваги електронні	0-5 кг
2	Вихідна сировина, модифікований кам'яновугільний пек	Ваги електронні	0-150 кг
3	Температура в шаровому млині	Термометр	0-50°C
4	Температура в змішувачах	Термометр електронний	0-200°C
5	Температура зон екструдера	Термометр електронний	0-300°C
6	Температура води охолодження	Термометр електронний	0-50°C
7	В'язкість МКП (ППР)	Прилад ПРТ-АМ	2,5-5 г/10мин
8	Тиск дегазації екструдера	Манометр	0-3 атм
9	Швидкість обертання шнеків дозаторів і екструдера	Тахометр електронний	0-50 с ⁻¹

7 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ, ЗБЕРІГАННІ, ТРАНСПОРТУВАННІ МАТЕРІАЛІВ І ПРОДУКТІВ

7.1 Пожежонебезпечні і токсичні властивості сировини, напівпродуктів, готової продукції

Таблиця 13 - Пожежонебезпечні та токсичні властивості сировини, напівпродуктів, готової продукції

Найменування сировини, готової продукції,	Характеристика токсичності	ГДК в повітрі робочої зони вироб. приміщень, мг/м ³	Температура, °C		
			спалаху	займання	самозаймання
1	2	3	4	5	6
1. Сировина:					
КП	II	0,2	200-250	>250	>570

Продовження таблиці 13

1	2	3	4	5	6
ПВХ	III	6	-	310-330	470-490
ПММА	III	10	-	250	460
АДКА	IV	0,5	-	-	-
Стеарат цинку	III	4	-	-	900
Стеарат кальцію	III	10	-	-	-
2. Готова продукція:					
Вуглецева піна	III	0,5	-	-	-

7.2 Основні правила безпечного ведення процесу

Безпека процесу виробництва вуглецевих піл на основі модифікованого кам'яновугільного пеку забезпечується дотриманням інструкцій з техніки безпеки, «Правил технічної експлуатації коксохімічних підприємств», «Правил безпеки в коксохімічному виробництві», «Правил пожежної безпеки для коксохімічних підприємств», «Загальних правил безпеки для підприємств і організацій металургійної промисловості», вимог стандартів безпеки праці, державних санітарних правил для підприємств чорної металургії ДСП 3.3.1.038-99, санітарних правил організації технологічних процесів і гігієнічних вимог до виробничого обладнання №1042-73.

Кам'яновугільний пек - тверде пальне, токсична речовина. Гранично допустима концентрація (ГДК) аерозолів і парів пеку в повітрі робочої зони виробничих приміщень 0,2 мг/м³. За ступенем впливу на організм пек належить до II класу небезпеки за ГОСТ 12.1.007-76. Пек має канцерогенні властивості. Вплив сонячних променів підсилює токсичну дію пеку.

По впливу на організм людини ПВХ відноситься до помірно небезпечних речовин 3-го класу. При нагріванні вище 150 °С суспензійний полівінілхлорид частково розпадається з виділенням хлористого водню і окису вуглецю.

Гранично допустимі концентрації в повітрі робочої зони, мг/м³: хлористого водню - 5; окису вуглецю - 20.

Гранично допустима концентрація пилу полівінілхлориду в повітрі робочої зони виробничих приміщень 6 мг/м³.

Полівінілхлорид відноситься до горючих речовин. Температура займання 310-330 °С, температура самозаймання 470-490 °С. Пилоповітряні суміші полівінілхлориду вибухобезпечні. Поширення полум'я по пилоповітряній суміші не спостерігається до концентрації 300 г/м³ при будь-якій дисперсності. При контакті з водою, кислотами, лугами та киснем повітря полівінілхлорида не горить і вибухобезпечний.

Виробничі приміщення, пов'язані з сушінням, розсіюванням, дробленням, упаковкою полівінілхлориду, за пожежонебезпекою повинні відповідати категорії В, клас приміщення по ПУЕП-11.

Роботи з поліметилметакрилатом проводять з дотриманням правил безпеки, вимог пожежної безпеки та промислової санітарії згідно ГОСТ 12.3.005. Особи, пов'язані з даними роботами, повинні бути забезпечені спецодягом та засобами індивідуального захисту відповідно до ГОСТу 12.4.011.

При тривалій дії підвищених температур (вище 100 °С) можливе виділення парів метилметакрилату. Гранично допустима концентрація в повітрі робочої зони 10 мг/м³. Робота при температурах вище температури розм'якшення повинна проводитися в приміщеннях, забезпечених витяжною вентиляцією і пристроями з відсмоктуванням в місцях газовиділення.

Азодікарбонамід відноситься до речовин 4 класу небезпеки. Допустимі значення концентрація ГДК (мг/м³): максимальна разова – 0,5, середньодобова – 0,3.

Стеарат цинку - горюча речовина, пил якої є вибухонебезпечним. Нижня межа вибуху в повітрі: 17,6 г/м³. Температура самозаймання: 900 °С. ГДК_{р.з.} 4 мг/м³, клас небезпеки 3 згідно ГОСТ 12.1.007.

Стеарат кальцію належить до речовин 3 класу небезпеки. Значення ГДК в повітрі робочої зони – 10 мг/м³.

Вуглецеві тверді піни не є високотоксичним матеріалом. Їх використання в нормальних атмосферних умовах не вимагає запобіжних заходів.

При переробці матеріалу при температурі вище 170 °С можливо виділення хлористого водню, поліциклічних ароматичних сполук, парів метилметакрилату. Область займання парів метилметакрилату у повітрі 1,5-11,6 % (за обсягом). ГДК хлористого водню в повітрі робочої зони виробничих приміщень не повинна перевищувати 5 мг/м³. При розкладанні комплексного газоутворювача утворюється переважно молекулярний азот, який класифікують як речовину 3 класу небезпеки для здоров'я людини.

Вуглецеві тверді піни не вибухонебезпечні, при внесенні відкритого вогню спалахують і згасають при видаленні з полум'я. За ГОСТом 12.1.044 відносяться до важкогорючих.

Роботи при виробництві вуглецевих піл мають проводитися у виробничих приміщеннях, обладнаних витяжною вентиляцією з місцевими відсмоктувачами в місцях пило- та газовиділення. При роботі використовувати спецодяг та засоби індивідуального захисту органів дихання, очей, шкіри рук.

8 ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Стічні води, рідкі та тверді відходи в процесі виробництва вуглецевих піл не утворюються.

З метою запобігання викидів в атмосферу передбачається наявність циклонів у технологічній лінії виробництва вуглецевих твердих піл та дотримання норм технологічного режиму. Викиди в атмосферу повинні

відповідати ГДВ, розрахованому відповідно до вимог ГОСТ 17.2.3.02 і СП №4946.

Контроль за вмістом шкідливих речовин у повітрі робочої зони проводять відповідно до ГОСТ 12.1.016 і МУ №3936. Періодичність контролю - по ГОСТ 12.1.005 і МУ №3936.

9 СПЕЦИФІКАЦІЯ ОСНОВНОГО ОБЛАДНАННЯ

Таблиця 14 - Характеристика основного обладнання

№	Найменування	Кількість	Характеристика
1	Ваги Certus Hercules СНК-150С10	1	0-150 кг ± 10 г
2	Шаровий млин МШН-0,1	2	Продуктивність – 0,1-0,5 т/год., V = 0,1 м ³ , Потужність – 2 кВт
3	Змішувач двостадійний SRL-Z 50/100	1	Загальний об'єм – 50/100 л, Робочий об'єм – 35/70 л
4	Високошвидкісний-змішувач SRL-Z 200	2	Загальний об'єм – 200 л, Робочий об'єм – 140 л
5	Лінія екструзійна JWE 36/44	1	Двошнековий екструдер (L/D = 44, дві зони дегазації), гранулюючий пристрій з сушкою і калібратором, чіллер
6	Лінія екструзійна для виробництва спінених панелей	1	Двошнековий екструдер (SJZ 80/156) з вакуумним калібратором, пристроєм для охолодження та пристроєм, який тягне і ріже матеріал
7	Блок-форма для пінопласта автоматична ППС-2000(а)	1	Продуктивність – 6 - 9 м ³ /год., споживана потужність – 1,5 кВт/год.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор



Сацюк К. О.

2019 р.

впровадження результатів та рекомендацій дисертаційної роботи
молодшого наукового співробітника
кафедри хімічних технологій ДонНТУ
Данило Ірини Ігорівни
**«Розробка газонаповнених вуглецевих композитів на основі
модифікованого кам'яновугільного пеку»**

Результати досліджень, які були виконані Данило І.І., планується використати в якості вихідних даних для виконання проектно-конструкторських робіт для дослідно-промислової установки щодо отримання вуглецевих твердих пін на основі модифікованого кам'яновугільного пеку шляхом його спінювання з використанням комплексного газоутворювача:

- використання модифікованого ($t = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$) полівінілхлоридом та поліметилметакрилатом кам'яновугільного пеку для отримання більш дешевих вуглецевих пін з контрольованими фізико-механічними показниками, що дозволить використовувати її в якості теплоізоляційного матеріалу;
- залежності ступеня розкладання комплексного газоутворювача (азодикарбонамід-стеарат цинку) від температури у діапазоні $130 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ та кількості ініціатору стеарату цинку, що дозволяють визначити кількість стеарату цинку і температуру для досягнення максимального ступеня розкладання комплексного газоутворювача;
- закономірності впливу властивостей модифікованого кам'яновугільного пеку і умов спінювання на морфологію вуглецевих пін;
- «Тимчасова технологічна інструкція дослідної установки з отримання вуглецевих твердих пін шляхом спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під дією хімічних газоутворювачів»

Техніко-економічна оцінка розробленої технології дозволяє отримати економічний ефект близько 1 млн. грн./рік.

Керівник роботи,
кандидат технічних наук, доцент
кафедри хімічних технологій

І. Г. Крутько

УДК 662.741

№ держреєстрації 0116U003645

Державний вищий навчальний заклад

Донецький національний технічний університет

85307, Донецька обл., м. Покровськ, пл. Шибанкова, 2; тел/факс (06239)2-03-09



Затверджую

Проректор з наукової роботи

ДВНЗ «ДонНТУ»,

проф., д.т.н.

(С.В. Подкопаєв)

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РЕСУРСО- І ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ
ТЕХНОЛОГІЙ ПЕРЕРОБКИ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН

(остаточний)

Науковий керівник НДР

к.т.н., доц

(С.І. Збіковський)

2019

Рукопис закінчено «16» грудня 2019 р.

Результати роботи розглянуто Вченою Радою ДВНЗ «ДонНТУ», протокол від
«19» грудня 2019 р. № 10

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР,
завідувач кафедри ХТ,
к.т.н., доцент



(підпис)

(дата)

Є.І. Збиковський
(вступ, висновки,
рекомендації)

Відповідальний виконавець,
доцент кафедри ХТ,
к.т.н., доцент

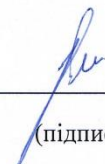


(підпис)

(дата)

І.Г. Крутько
(розділ 1)

Виконавець,
доцент кафедри ХТ



(підпис)

І.І. Швець
(розділ 2)

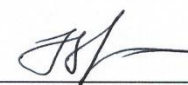
Виконавець,
доцент кафедри ХТ



(підпис)

О.І. Збиковський
(розділ 2)

Виконавець,
доцент кафедри ХТ



(підпис)

В.Ю. Каулін
(розділ 3)

Виконавець,
м.н.с. кафедри ХТ



(підпис)

К.Б. Явір
(розділ 3)

Виконавець,
м.н.с. кафедри ХТ



(підпис)

І.І. Данило
(розділ 4)

Виконавець,
аспірант кафедри ПД



(підпис)

С.М. Шкрильова
(розділ 4)

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи

ДВНЗ «Донецький національний
технічний університет»

проф. д-т.н. Подкопасєв С.В.



«29» 08 2019 р.

Акт

Впровадження результатів та рекомендацій дисертаційної роботи
молодшого наукового співробітника
кафедри хімічних технологій ДонНТУ

Данило Ірини Ігорівни

**«Розробка газонаповнених вуглецевих композитів на основі
модифікованого кам'яновугільного пеку»**

Даний акт складений про те, що при розробці «Тимчасової технологічної інструкції дослідної установки з отримання вуглецевих твердих пін шляхом спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під дією хімічних газоутворювачів» використані результати та рекомендації дисертаційної роботи молодшого наукового співробітника кафедри хімічних технологій Данило І.І.:

- для модифікації кам'яновугільного пеку необхідно вводити комплексний модифікатор наступного складу: полівінілхлорид (ПВХ) 10 м.ч. від пеку, поліметилметакрилат (ПММА) 1 – 2 м.ч. від пеку;
- для спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку необхідно вводити комплексний газоутворювач (КГУ) складу: азодікарбоамід-стеарат цинку 1 м.ч. від модифікованого кам'яновугільного пеку (співвідношення азодікарбонамід : стеарат цинку = 1 : 0,25 м.ч.) та технологічну добавку

складу: стеарат цинку-стеарат кальція 0,5 – 1 м.ч. до модифікованого кам'яновугільного пеку (співвідношення стеарат кальцію : стеарат цинку = 1 : 1 м.ч.);

- процес модифікації кам'яновугільного пеку включає наступні стадії: приготування комплексного модифікатора шляхом змішування ПВХ і ПММА у заданому співвідношенні та отримання порошкоподібної композиції, яка додається до кам'яновугільного пеку з метою проведення низькотемпературної модифікації (170 °C);
- процес спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку складається з наступних стадій: приготування КГУ та технологічної добавки шляхом змішування компонентів у заданому співвідношенні. Додавання до комплексного газоутворювача технологічної добавки та змішування компонентів до отримання порошкоподібної композиції КГУ-технологічна добавка, яка подається до подрібненого модифікованого кам'яновугільного пеку. Отримана композиція піддається процесу спінювання під тиском 0,145 – 0,265 МПа.
- отримана тверда піна піддається процесу окислення в повітряній камері з метою підвищення пористості та зменшення уявної густини піни.

Завідувач кафедри
хімічних технологій,
кандидат технічних наук, доцент



Є.І. Збиковський

Керівник роботи,
кандидат технічних наук, доцент
кафедри хімічних технологій



І. Г. Крутько

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Перший проректор
 ДВНЗ «Донецький національний технічний
 університет»
 К.т.н., Бачурин Л.Л.
 2019 р.

Довідка
 про використання результатів дисертаційної роботи
 молодшого наукового співробітника кафедри хімічних технологій ДонНТУ
Данило Ірини Ігорівни
«Розробка газонаповнених вуглецевих композитів на основі модифікованого
кам'яновугільного пеку»

Результати наукових досліджень щодо розробки процесу отримання вуглецевих твердих пін шляхом спінування модифікованого кам'яновугільного пеку з використанням хімічних газотворювачів, виконані молодшим науковим співробітником кафедри хімічних технологій ДонНТУ Данило І.І. та викладені у фахових наукових виданнях «УглеХимический журнал», «Petroleum & Coal, International Journal for Petroleum Processing, Petrochemistry and Coal Processing», «Issues of Chemistry and Chemical Technology. Ukrainian State University of Chemical Technology» та доповідях на Міжнародних науково-технічних конференціях «International Symposium on Polymers and Advanced Materials» (Georgia, Tbilisi 2017, Batumi 2019); II Міжнародній науково-практичній конференції студентів, магістрантів та аспірантів «Галузеві проблеми екологічної безпеки» (Харків, ХПІ, 2016); IX, X, XI, XII (I, II Міжнародній) українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Вінниця, ДонНУ, 2016 р., 2017 р., 2018 р., 2019 р.); VIII і IX міжнародній науково-технічній конференції «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, Львівська політехніка, 2016 р., 2018 р.); I, II Міжнародній науково-технічній конференції з сучасних технологій переробки паливних копалин (м. Харків, НТУ «ХПІ», 2018 р., 2019 р.); III, IV, V міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми техніки і технології переробних виробництв» (м. Покровськ, ДонНТУ, 2018 р., 2019 р.). Результати дисертаційної роботи дозволять отримати більш дешеві вуглецеві піни з високими теплоізоляційними властивостями, що є актуальною темою на сьогоднішній день.

Робота Данило І.І., освітлена у наведених вище наукових виданнях, дозволяє отримати вуглецеві піни на основі модифікованого кам'яновугільного пеку шляхом його спінування комплексним газотворювачем. На підставі проведених досліджень визначено ефективний склад комплексного модифікатора та комплексного газотворювача для отримання газонаповнених вуглецевих матеріалів на основі модифікованого пеку. Встановлено закономірності впливу властивостей модифікованого кам'яновугільного пеку і умов спінування на морфологію вуглецевих пін, що дозволить отримати нову продукцію з контрольованими властивостями.

Отримані експериментальні та теоретичні результати використовуються у навчальному процесі на кафедрі хімічних технологій Донецького національного технічного університету при виконанні дипломних робіт і при викладанні дисциплін «Основи технології переробки твердих горючих копалин», «Сучасні технології переробки горючих копалин» студентам спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Завідувач кафедри хімічних технологій
 кандидат технічних наук, доцент



Є.І. Збиковський

Декан факультету
 «Машинобудування, екології та хімічних технологій»
 кандидат технічних наук, доцент



А.М. Сурженко



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Перший проректор
Національної металургійної
академії України,
Івашенко В.П.

«10» 09 2019 р.

Довідка

про використання результатів та рекомендацій дисертаційної роботи
молодшого наукового співробітника кафедри хімічних технологій ДонНТУ

Данило Ірини Ігорівни

**«Розробка газонаповнених вуглецевих композитів на основі модифікованого
кам'яновугільного пеку»**

Основні наукові та прикладні результати дисертаційної роботи з створення твердої піни на основі модифікованого кам'яновугільного пеку шляхом його спінювання за допомогою хімічного газоутворювача, виконані молодшим науковим співробітником кафедри хімічних технологій ДонНТУ Данило І.І. та опубліковані у фахових виданнях, перелік яких затверджений МОН України, профільних наукових виданнях та збірниках матеріалів конференцій: «УглеХимический журнал», «Petroleum & Coal, International Journal for Petroleum Processing, Petrochemistry and Coal Processing», «Issues of Chemistry and Chemical Technology. Ukrainian State University of Chemical Technology»; II Міжнародній науково-практичній конференції студентів, магістрантів та аспірантів «Галузеві проблеми екологічної безпеки» (Харків, ХПІ, 2016); VIII і IX міжнародній науково-технічній конференції «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, Львівська політехніка, 2016 р., 2018 р.); «International Symposium on Polymers and Advanced Materials» (Georgia, Tbilisi 2017, Batumi 2019) та ін., є дуже цікавими з точки зору отриманих результатів та актуальними через зміну властивостей кам'яновугільного пеку, що потребує пошуку нових шляхів його раціонального використання.

Роботи Данило І.І., які викладені у вказаних наукових виданнях, дають змогу використовувати модифікований кам'яновугільний пек в якості прекурсора для отримання твердих вуглецевих піни. Встановлені залежності впливу реологічних властивостей кам'яновугільного пеку та умов проведення процесу його спінювання на властивості твердої піни з метою отримання нових теплоізоляційних матеріалів промислового призначення.

Матеріали дисертаційної роботи Данило І.І. використовуються в навчальному процесі викладачами на кафедрі металургійного палива та вогнетривів Національної металургійної академії України.

Завідувач кафедри металургійного
палива та вогнетривів, д.т.н., проф.

А.Г. Старовойт