

М. А. Трофимович¹ (✉), А. А. Галигузов^{1,2}, К. Х. Н. Д. И. Калугин^{1,2},
К. Х. Н. А. П. Малахо^{1,2}, А. Д. Рогозин³

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

² ЗАО «Институт новых углеродных материалов и технологий», Москва, Россия

³ ФКП «Алексинский химический комбинат», г. Алексин Тульской обл., Россия

УДК 665.6-404

СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ: ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И УГЛЕРОДНЫХ АДДИТИВОВ НА СВОЙСТВА СВЯЗУЮЩИХ

Проведено исследование влияния модификации каменноугольных пеков различными аддитивами: поверхностно-активными веществами (ПАВ), углеродсодержащими модификаторами и добавками высокотемпературных связующих. При использовании ПАВ наблюдается уменьшение вязкости системы исходный пек – модификатор, причем при концентрации 7 мас. % наиболее эффективно использование олеиновой кислоты, а при концентрации 10 мас. % — миристиновой кислоты. В обоих случаях вязкость уменьшается почти в 10 раз относительно вязкости исходного пека. В случае углеродсодержащих аддитивов вязкость увеличивается, так же как при использовании высокотемпературного связующего. Было исследовано влияние модификаторов на выход коксового остатка. При модификации пеков ПАВ снижение коксового остатка подчиняется правилу аддитивности, что объясняется полным удалением ПАВ из системы пек – модификатор. При использовании углеродсодержащих модификаторов и высокотемпературного связующего коксовый остаток увеличивается также по правилу аддитивности.

Ключевые слова: каменноугольный пек, вязкость, коксовый остаток, поверхностно-активное вещество, углеродный модификатор.

ВВЕДЕНИЕ

Каменноугольный пек применяется в качестве сырьевого материала в различных областях [1, с. 28; 2, с. 100; 3, с. 991, 992; 4]: в электродной, автомобильной, авиакосмической, ядерной промышленности, в черной и цветной металлургии. Его используют как в качестве связующего-биндера [5, с. 170] (от англ. binder — связующее), так и в качестве пропиточного пека-импреганта (от англ. impregnant) [6, с. 380].

В процессе получения электродной продукции и композиционных материалов различного назначения используются два вида пека: рядовой (выход коксового остатка — 50 мас. %) и высокотемпературный (выход коксового остатка 80–88 мас. %). При этом в качестве связующего на стадии формования первичной заготовки может использоваться пек различных марок — от среднетемпературного до пека с повышенной температурой размягчения. Выбором того или иного пека определяют начало и режим физико-химических процессов карбонизации.

В настоящее время для регулирования показателей свойств пеков применяется их модификация различными аддитивами. При использовании различных типов модификаторов удается получить материалы, которые используются в качестве связующих, входят в рецептуру коксовых и коксопексовых композиций.

Широко используемыми модификаторами являются поверхностно-активные вещества. ПАВ используют при получении композиций с улучшенными адгезионными свойствами для дорожного строительства [7–10]. Смесевые композиции на основе пеков и ПАВ применяют в электродной промышленности [11, 12]. Описано использование ПАВ при формовании пекового углеродного волокна [13]. Отмечается, что введение ПАВ способствует стабилизации процесса вытягивания волокна из расплава. По мнению авторов работ [14, 15], ПАВ способны взаимодействовать с функциональными группами пека, что приводит к изменению физико-химических показателей получаемых материалов. Кроме того, их введение способствует более равномерному распределению частиц твердого модификатора в коксопексовых композициях. Помимо указанных функций ПАВ выполняют следующие [16]:

– экранирование поверхности углеродных порошков, в результате чего снижается способность



М. А. Трофимович
E-mail: faust-arp@yandex.ru

к образованию агрегатов частиц, что обуславливает плотность прессовок;

- дополнительная пластификация композиций и стабилизация их свойств;
- улучшение физико-химических параметров;
- изменение условий коксования связующего, которое оказывает влияние на формирование пористой структуры образующегося пекового кокса и углеграфитового материала в целом.

Используемые в качестве аддитивов твердые углеродные модификаторы оказывают существенное влияние на структуру образующейся углеродной матрицы. Чаще всего для модификации используются коксы [17, 18]. Было замечено, что при использовании угля [19] в качестве модификатора и 100 %-ного мезофазного пека в качестве исходного материала наблюдается снижение содержания мезофазы, однако прочность образующихся углеродных материалов увеличивается. Помимо коксов в качестве аддитивов применяют сажу [20], добавление которой приводит к получению мезофазной структуры с размерами доменов до 40 мкм.

При получении углерод-углеродных композиционных материалов также используются различные наноразмерные аддитивы для модификации свойств матрицы и композитов в целом. При модификации связующих наноаддитивами важное значение имеет способ получения смеси.

При формировании композиции возникает проблема комкования (слипания наночастиц) в агломераты, что значительно усложняет получение однородной смеси [21, с. 27; 22].

При рассмотрении свойств пековых связующих, применяемых как для формирования «зеленых» заготовок и углеродных преформ для композиционных материалов, так и для дальнейших циклов жидкофазного уплотнения пористых полуфабрикатов, важное значение имеют вязкостные свойства прекурсоров, а также величина коксового остатка для образования плотного каркаса матрицы. В настоящей работе было исследовано влияние модификации каменноугольных пеков различными аддитивами: ПАВ, углеродсодержащими модификаторами и добавками высокотемпературных связующих с целью оценки их влияния на свойства композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве пековых связующих использовали каменноугольные пеки с различной температурой размягчения: среднетемпературный ВХ и высокотемпературный НР. В качестве модификаторов применяли различные ПАВ и углеродсодержащие аддитивы. Основные характеристики исходных материалов и модификаторов приведены в табл. 1–4.

Таблица 1. Характеристика исходных каменноугольных пеков

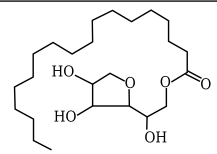
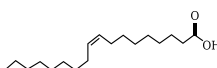
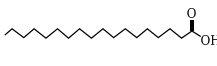
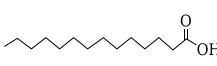
Характеристика	Каменноугольный	
	ВХ	НР
Температура размягчения T_p (по методу «кольца и шара»), °С (ГОСТ 9950, п. 5)	118,3	164,2
Количество веществ, нерастворимых в хинолине α_1 , мас. % (ГОСТ 10200, п. 4.4.1)	4,6	36,9
Количество веществ, нерастворимых в толуоле α , мас. % (ГОСТ 7847)	30,3	51,0
Выход летучих веществ V , мас. % (ГОСТ 9951)	56,9	35,6
Коксовый остаток CV , мас. % (DIN 51905)	60,5	80,1

Таблица 2. Перечень пековых связующих и веществ, используемых для их модификации

Вещество	Характеристика связующего	Производитель
Пековое связующее:		
ВХ95KS	Среднетемпературный связующий пек	Компания «RÜTGERSBasicAromatics GmbH»
НР 180М	Высокотемпературный пек	То же
Модификаторы:		
сорбитан С	Твердый ПАВ*	–
кислота:		
миристиновая	» »	–
стеариновая	» »	–
олеиновая	Жидкий ПАВ*	–
Коноко	Кокс нефтяной игольчатый фракции -63 мкм	«Conoco-Phillips» Inc, США
Ничимен	То же	Компания «Nichimen Corp.», Япония
Carbores P	Модифицирующая добавка для пековых связующих	Компания «RÜTGERSBasicAromatics GmbH»
Таунит	Одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита	ООО «НаноТехЦентр»
Таунит-М	Углеродные нанотрубки	ООО «НаноТехЦентр»

* При нормальных условиях.

Таблица 3. Физико-химические характеристики используемых ПАВ

ПАВ	Внешний вид	Плотность, г/см ³	Класс соединений	Формула		Температура, °С	
				химическая	структурная	плавления	кипения*
Сорбитан-С	Чешуйчатое вещество светло-желтого цвета	1,100	Сложный эфир	C ₂₄ H ₄₆ O ₆		53--56	580/725
Кислота:							
олеиновая	Бесцветная вязкая жидкость	0,895	Кислота	C ₁₈ H ₃₄ O ₂		13	360/487
стеариновая	Чешуйчатое вещество светло-желтого цвета	0,940	»	C ₁₇ H ₃₅ O ₂		70	376/492
миристиновая	То же	0,898	»	C ₁₄ H ₂₈ O ₂		54	320/450

* Числитель — при давлении 0,1 МПа, знаменатель — при 1,0 МПа.

Таблица 4. Паспортные характеристики наноразмерных добавок производства ООО «НаноТехЦентр»

Показатели	Наноразмерный аддитив	
	Таунит	Таунит-М
Диаметр, нм:		
наружный	20–70	30–80
внутренний	5–10	10–20
Длина, мкм	≥2	≥2
Общий объем примесей, %:		
до очистки	≤5	≤5
после очистки	≤1	≤1
Насыпная плотность, г/см ³	0,4–0,6	0,03–0,05
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	120–130	120–180
Термостабильность, °С	≤600	≤600

Для установления влияния различных добавок проводили измерение вязкости при помощи вискозиметра «DV-III Ultra» фирмы «Brookfield». Для каждого пека выбирали определенный температурный интервал, а именно: для ВХ 130–220 °С, для НР 190–280 °С.

Также было исследовано влияние модификаторов на выход коксового остатка согласно DIN 51905.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 представлены кривые зависимости вязкости смесей пека ВХ с различными ПАВ. Видно, что добавление ПАВ приводит к снижению вязкости по сравнению с исходным пеком, причем для всех исследованных добавок наблюдается локальный минимум вязкости в районе 5–7 %. До концентрации 5 мас. % все исследуемые ПАВ примерно одинаково влияют на вязкость пековой смеси. При концентрации ПАВ 7 мас. % наиболее эффективно вязкость снижает олеиновая кислота, при 10 мас. % — миристиновая.

Результаты определения вязкости для смесей пека ВХ с углеродными наполнителями представлены на рис. 4 и 5. Для обеих добавок и для всех рассматриваемых концентраций наблюдается

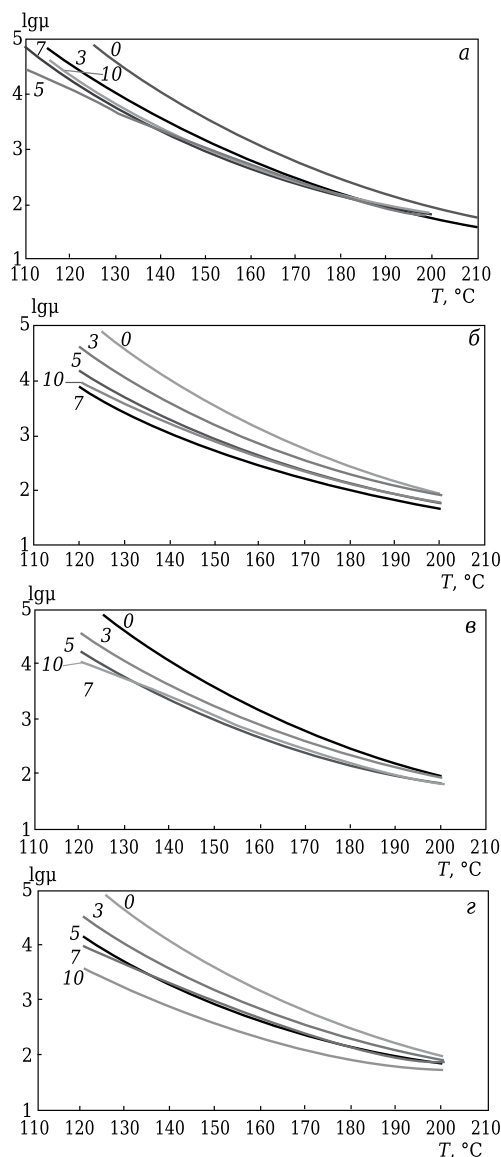


Рис. 1. Температурные зависимости логарифма вязкости $\lg \eta$ смесей пека ВХ с различным содержанием ПАВ (указано на кривых, мас. %): а — сорбитан-С; б — олеиновая кислота; в — стеариновая кислота; г — миристиновая кислота

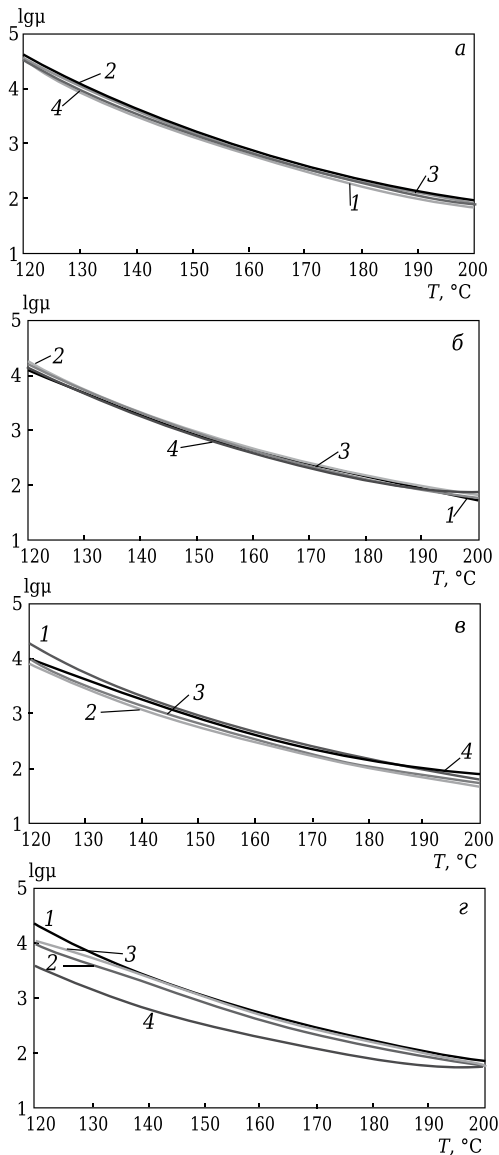


Рис. 2. Влияние природы ПАВ на вязкость смесей пека ВХ с ПАВ (1 — сорбитан С; 2 — олеиновая кислота; 3 — стеариновая кислота; 4 — миристиновая кислота) различного состава. Содержание ПАВ, мас. %: а — 3; б — 5; в — 7; г — 10

увеличение вязкости, за исключением случая с использованием 10 мас. % кокса Ничимен — происходит незначительное уменьшение вязкости по сравнению с этим показателем исходного пека. Вязкость смесей пека с добавкой кокса Ничимен оказывается ниже вязкости смесей пека с Carbores Р при всех изученных концентрациях.

Для пека НР было проведено исследование температурной зависимости вязкости от вида ПАВ с постоянной концентрацией 7 мас. %. На рис. 6 представлены экспериментальные данные по определению вязкости. Так же, как и в предыдущем случае наблюдается снижение вязкости смеси по сравнению с вязкостью исходного пека. Минимальное значение вязкости достигается для смеси с олеиновой кислотой.

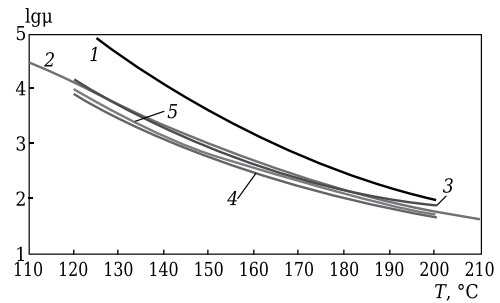


Рис. 3. Сравнение температурных зависимостей вязкости для смесей ВХ и ПАВ в локальном минимуме вязкости: 1 — исходный пек ВХ; 2 — 5 % сорбитана С; 3 — 5 % миристиновой кислоты; 4 — 7 % сорбитана С; 5 — 7 % олеиновой кислоты

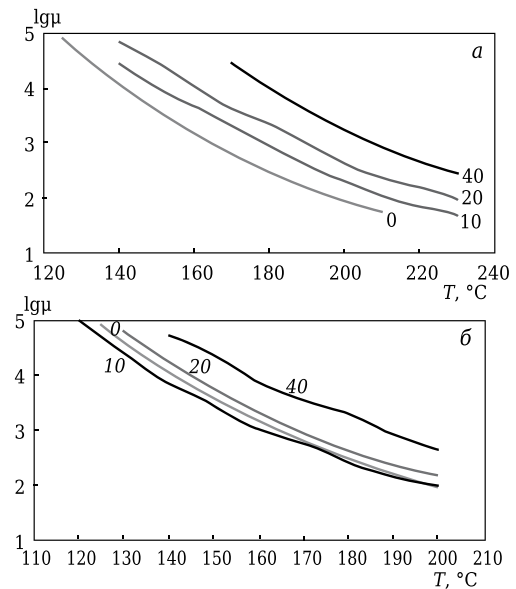


Рис. 4. Температурные зависимости логарифма вязкости смесей пека ВХ с различным содержанием углеродных наполнителей (указано на кривых, мас. %): а — Carbores Р; б — кокс Ничимен

На рис. 7 представлены результаты определения выхода кокса для смесей пека ВХ с ПАВ, углеродными наполнителями и наноразмерными модификаторами. Предварительные эксперименты показали, что выход кокса для самих ПАВ невысок и составляет не более 2 %. С учетом данного обстоятельства значения коксового остатка рассчитывали на чистый пек. Добавление ПАВ приводит к снижению коксового остатка во всех случаях, так как в условиях эксперимента происходит испарение ПАВ (см. табл. 3). Минимальное снижение выхода коксового остатка наблюдается для олеиновой кислоты. Возможно, данный эффект связан с неперелетным характером олеиновой кислоты.

При введении в смесь углеродных наполнителей Carbores Р и кокса Ничимен коксовый остаток нормировался на исходный пек с учетом аддитивного характера значения выхода кокса. Полагали, что при использовании модификатора Carbores Р выход кокса в процессе карбонизации не меняется

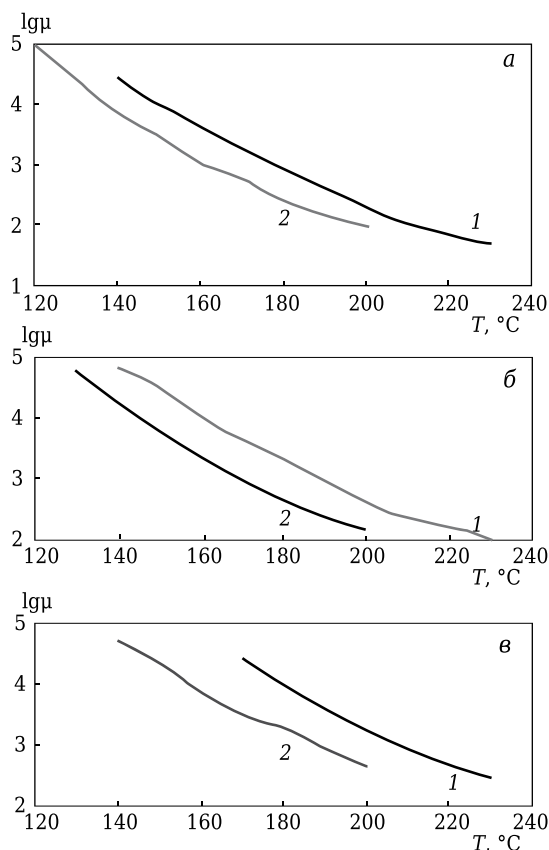


Рис. 5. Сравнение вязкости пековых смесей при разных температурах при использовании твердых углеродных добавок различной природы (1 — Carbores P; 2 — кокс Ничимен) и различного состава. Содержание ПАВ, мас. %: а — 10; б — 20; в — 40

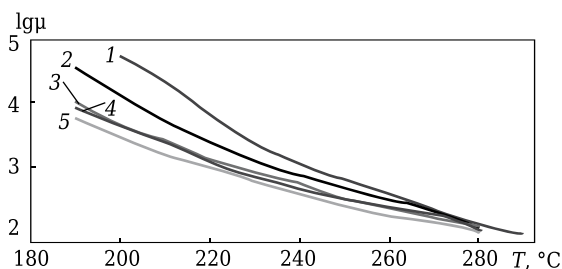


Рис. 6. Сравнение температурных зависимостей вязкости для смесей пека НР и ПАВ при содержании ПАВ 7 мас. %: 1 — исходный пек; 2 — сорбитан С; 3 — стеариновая кислота; 4 — миристиновая кислота; 5 — олеиновая кислота

и составляет 82,3 %, а любые отклонения от аддитивного характера связаны с изменением свойств пека ВХ. В обоих случаях наблюдалось увеличение коксового остатка, но особенно это было заметно для смеси с коксом, так как в условиях проведения эксперимента по измерению коксового остатка с данным наполнителем не происходило никаких изменений. Выход коксового остатка составил 100 %.

При введении наномодификаторов наблюдалось незначительное изменение коксового остатка по сравнению его величиной для исходного пека, причем такая тенденция наблюдалась как в слу-

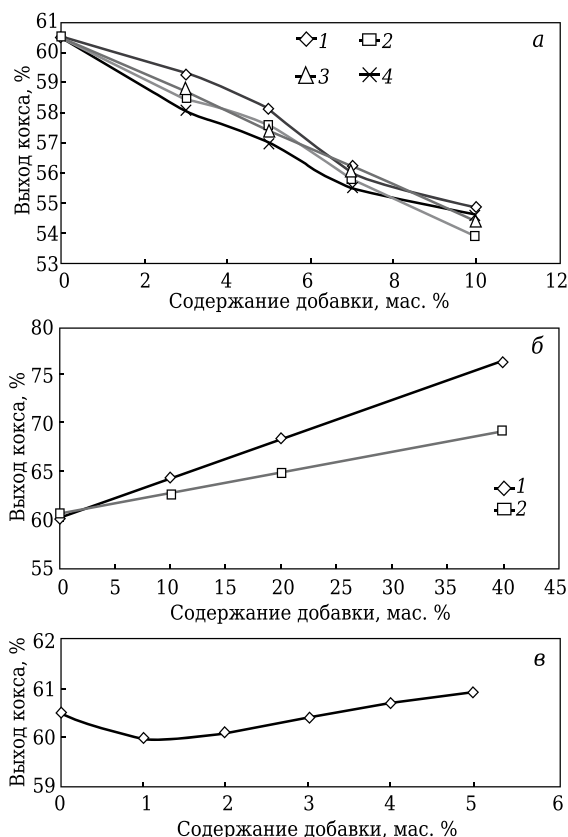


Рис. 7. Влияние различных добавок на выход коксового остатка: а — ПАВ: 1 — сорбитан С; 2 — олеиновая кислота; 3 — стеариновая кислота; 4 — миристиновая кислота; б — углеродные добавки: 1 — кокс Ничимен; 2 — Carbores P; в — наноразмерные модификаторы

чае наноразмерных частиц графита (Таунит), так и в случае нанотрубок (Таунит-М).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью ПАВ можно существенно понизить вязкость пека. В технологии фрикционных композиционных углеродных материалов это выражается снижением температуры на стадиях заливки пеков на 15–20 $^\circ\text{C}$. При этом наблюдается уменьшение коксового остатка пека на 2–4 % при содержании ПАВ 10 мас. %. Максимальный эффект снижения вязкости при введении 10 % ПАВ достигается при использовании миристиновой кислоты.

При добавлении к пеку ВХ95KS углеродных добавок на основе игольчатых нефтяных коксов Ничимен и Коноко повышается только абсолютное значение коксового остатка; значение коксового остатка, нормированное на исходный пек, практически не меняется.

При добавлении к пеку ВХ95KS добавки Carbores P повышается не только абсолютное значение коксового остатка, но и нормированное. Увеличение нормированного коксового остатка составляет 3,0–3,5 % в интервале концентрации добавки 10–20 %. Следует подчеркнуть, что при одной и той же концентрации добавки вязкость смесей пека ВХ95KS с добавкой кокса Ничимен

оказывается ниже, чем вязкость смеси пека с добавкой Carbores P, во всем изученном интервале концентраций добавок.

Влияния добавок наноразмерных частиц графита (Таунит) на выход коксового остатка пека обнаружено не было. Аналогичные результаты получены при использовании нанотрубок (Таунит-М).

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России) в рамках мероприятия 1.3 (Соглашение о предоставлении субсидии с Минобрнауки России № 14.579.21.0028 от 05 июня 2014 г.) Постановления Правительства России от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития коопе-

Библиографический список

1. Чалых, Е. Ф. Обжиг электродов / Е. Ф. Чалых. — М. : Металлургия, 1981. — 116 с.
2. Селезнев, А. Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности / А. Н. Селезнев. — М. : Профиздат, 2000. — 256 с.
3. Morgan, P. Carbon fiber and their composites / P. Morgan. — Boca Raton, Florida : Taylor & Francis Group, 2005. — 1153 p.
4. Гуняев, Г. М. Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков / Г. М. Гуняев, Т. М. Кавун, И. В. Соболев [и др.] // Науч.-техн. сб. ГП ВИАМ. — 1994. — С. 228–231.
5. Savage, G. Carbon-carbon composites / G. Savage. — London : Chapman & Hall, 1993. — 389 p.
6. Rodriguez-Reinoso, F. Introduction to carbon technologies / F. Rodriguez-Reinoso, E. Heintz, H. Marsh. — Spain : Universitat d'Alacant, 1997. — P. 669.
7. Заявка 2007138536 РФ, МПК С 08 L 95/00. Битумная эмульсия / Кемалов Р. А., Гладкий Е. А., Кемалов А. Ф., Петров С. М., Борисов С. В., Ганиева Т. Ф. — № 2007138536/04 ; заявл. 16.10.07 ; опубл. 27.04.09.
8. Заявка 2002133087 РФ, МПК С 04 В 26/26, С 08 L 95/00, Е 01 С 7/00. Композиция для приготовления битумных эмульсий для дорожных покрытий и органических вяжущих / Мурзабекова Т. Г., Бабков И. Б., Лупанов А. П. — № 2002133087/042002133087/04 ; заявл. 11.12.02 ; опубл. 10.05.03.
9. Пат. 2312116, МПК С 08 L 95/00, С 04 В 26/26. Стабилизирующая добавка для щебеночно-мастичной асфальтобетонной смеси и способ ее получения / Нугманов О. К., Григорьева Н. П., Хлебников В. Н., Лебедев Н. А., Каримова А. М. — № 2006142423 ; заявл. 24.11.06 ; опубл. 10.12.07.
10. Пат. 2154039, МПК С 04 В 26/26. Способ приготовления асфальтобетонной смеси / Джаназян Э. С., Саядян А. А., Джаназян С. Э., Григорян А. Р. — № 2000100212 ; заявл. 11.01.00 ; опубл. 10.08.00.
11. Пат. 2397276 РФ, МПК С 25 С 3/12. Анодная масса для формирования самообжигающегося анода алюминиевого электролизера / Лубинский И. В., Дошлов О. И., Лубинский М. И., Лебедева И. П., Лазарев Д. Г., Дошлов И. О., Вершилло Е. А., Рыжов М. Н., Осипов Д. И., Ёлшин Н. А. — № 2009106902 ; заявл. 26.02.09 ; опубл. 20.08.10.
12. Заявка 2002124679 РФ, МПК В 22 С 1/24. Эмульсионное связующее теплового отверждения для изготовления литейных стержней и форм / Радбиль Б. А., Исмагилов Р. М., Радбиль А. Б., Великанов М. Л. —

рации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Номер контракта 02.G36.31.0006.

Работа выполнена в рамках договора между ФКП «Алексинский химический комбинат» и ФГБОУ ВПО «МГУ имени М. В. Ломоносова» по теме «Разработка технологии и организация производства термостойких композиционных пресс-материалов для серийного изготовления облегченных деталей сложной формы, используемых в аэрокосмической технике, наземном и морском транспорте» согласно Постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Договор № 02.G36.31.0006.

- № 2002124679/022002124679/02 ; заявл. 16.09.02 ; опубл. 20.03.04.
13. Пат. 2480509 РФ, МПК С 10 С 3/02, С 10 С 3/08, D 01 F 9/145. Способ получения анизотропного волокнообразующего нефтяного пека экстракцией ароматическими и гетероциклическими соединениями / Мустафин А. Г., Гимаев Р. Н., Алябьев А. С., Мухамедзянова А. А., Хайбуллин А. А., Будник В. А. — № 2012110288/04 ; заявл. 16.03.12 ; опубл. 27.04.13.
14. Фялков, А. С. Влияние поверхностно-активных веществ на свойства углеграфитовых материалов / А. С. Фялков, О. Б. Казакова, И. Н. Галкина [и др.] // Цветные металлы. — 1981. — № 8. — С. 35–39.
15. Фялков, А. С. Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов / А. С. Фялков. — М. : Металлургия, 1965. — 285 с.
16. Фялков, А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А. С. Фялков. — М. : Аспект Пресс, 1997. — 717 с.
17. Lyama, S. Development of anisotropic texture in co-carbonization of low rank coal with pitch-evaluation from hydrogen donor and acceptor abilities of coal and pitch / S. Lyama, T. Yokono, Y. Sanada // Carbon. — 1986. — Vol. 24, № 4. — P. 423–428.
18. Mochida, I. Carbonization of coals to produce anisotropic cokes. 2. Up-grading of modification activities of petroleum process residues and their correlation with structural parameters / I. Mochida, H. Matsuoka, Y. Korai [et al.] // Fuel. — 1982. — Vol. 61, № 7. — P. 595–602.
19. Colin, G. Co-carbonization of pitches with coal mixtures for the production of metallurgical cokes / G. Colin, B. Bujnowska // Carbon. — 1994. — Vol. 32, № 4. — P. 547–552.
20. Forest, M. Growth and coalescence of mesophase in pitches with carbon black additives and in coal / M. Forest, H. Marsh // Fuel. — 1983. — Vol. 62, № 5. — P. 612–615.
21. Балоян, Б. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б. Балоян, А. Колмаков, М. Алымов [и др.]. — М. : Международный университет природы, общества и человека, 2007. — 125 с.
22. Hwang, H. Tribological performance of brake friction materials containing carbon nanotubes / H. Hwang, S. Jung, K. Cho [et al.] // Wear. — 2010. — Vol. 268, № 3/4. — P. 519–525. ■

Получено 10.09.15

© М. А. Трофимович, А. А. Галигузов, Д. И. Калугин, А. П. Малахо, А. Д. Рогозин, 2015 г.