

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

ДАНИЛО ІРИНА ІГОРІВНА

УДК 662.749.38

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

*Спеціальність 05.17.07 – Хімічна технологія палива і
паливно-мастильних матеріалів*

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпро – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Донецькому національному технічному університеті
Міністерства освіти і науки України (м. Покровськ)

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент, с.н.с
Крутько Ірина Григорівна,
Донецький національний технічний університет
МОН України, м. Покровськ
доцент кафедри хімічних технологій

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, старший науковий співробітник,
Чешко Федір Федорович,
Державне підприємство «Український державний
науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)»,
м. Харків,
вчений секретар

доктор технічних наук, доцент
Малий Євген Іванович,
Національна металургійна академія України (НМетАУ),
м. Дніпро,
професор кафедри металургійного палива та вогнетривів

Захист відбудеться «07» квітня 2020 р. о 12.30 годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 08.084.05 при Національній металургійній академії України за адресою:
49600, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4.
Факс: +38 (056) 745 41 96, e-mail: d0808405-nmetau@metal.nmetau.edu.ua.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Національної металургійної
академії України (м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4).

Автореферат розісланий «05» березня 2020 р.

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 08.084.05,
к.т.н., доцент

М.С. Чемеринський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 суперконденсаторів 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 газотворювачів.

Основні завдання роботи:

1. Дослідити теоретично можливість спінювання кам'яновугільного пеку.
2. Розробити методику процесу спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під дією хімічних газотворювачів.

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 °С 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 °С 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження. Наведено об'єкт, предмет і методи досліджень, наукову новизну та практичну цінність, які отримано у роботі, визначено особистий внесок здобувача, представлено відомості про апробацію роботи та її структуру.

У першому розділі наведено аналіз літературних даних про склад, структуру та властивості кам'яновугільного пеку. Особливу увагу спрямовано на вивчення реологічних властивостей пеку, які відповідають властивостям аморфних полімерів, з метою використання кам'яновугільного пеку в якості композиційного матеріалу для отримання газонаповнених вуглецевих матеріалів. З літературного аналізу визначено, що без попередньої обробки пек не може використовуватися для отримання вуглецевих піп, 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. Встановлено, що модифікований кам'яновугільний пек (МКП) 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 внаслідок використання хімічних реагентів, що має негативні наслідки з екологічної точки зору. Низькотемпературна модифікація кам'яновугільного пеку полярними полімерами має ряд переваг таких, як низька температура та відсутність будь-яких відходів.

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.

Обґрунтовано напрям досліджень, який має за мету вивчення впливу властивостей модифікованого кам'яновугільного пеку на процес його спінювання для отримання вуглецевих газонаповнених композитів.

У другому розділі розглянуто методології досліджень і розроблено методики для проведення процесу модифікації кам'яновугільного пеку за допомогою полярних полімерів та його спінювання під атмосферним тиском (вільне спінювання) та під тиском з використанням хімічного газоутворювача. 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.

В роботі для отримання газонаповнених вуглецевих матеріалів було використано кам'яновугільний пек (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 %; в'язкість при 160 °С – 1,3 Па·с; полівінілхлорид С-6370-Ж (ПВХ) (ГОСТ 14332) – насипна густина порошку 550 кг/м³, константа Фікентчера 63; поліметилметакрилат (ПММА) (CAS: 9011-14-7) – порошок з густиною 1188 кг/м³ та температурою плавлення 150 °С; азодикарбонамід (АДКА) (CAS: 123-77-3, ТУ 113-38-110-91-94) – температура розкладання 210 °С, газове число 218 см³/г; стеарат цинку (ZnSt₂) (CAS: 557-05-1, ТУ 2432-011-10269039-2013) – температура плавлення 130 °С; насипна густина порошку 500 кг/м³; стеарат кальцію (CaSt₂) (CAS:1592-23-0, ТУ 2432-005-10269039-05) – температура плавлення 150 °С; густина 1035 кг/м³.

Вплив модифікаторів та газоутворювача на процес спінювання кам'яновугільного пеку, а також властивості отриманих на основі модифікованого кам'яновугільного пеку газонаповнених вуглецевих композитів вивчалися з використанням сучасних методів: термогравіметричного, реологічного, рентгеноструктурного аналізів, інфрачервоної спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії. У відповідності до існуючих стандартів досліджували Індекс плинності на установці марки ПРТ-АМ згідно ГОСТ 11645 (ISO 1133); фізико-механічні характеристики отриманих твердих пін вивчали згідно ГОСТ 17177 (ISO 22007-2:2008(E)).

Для досліджень використовували термоаналізатор марки Netzsch TG 409 PC Luxx, Фур'є-ІЧ-спектрометр Nicolet iZ10 Spectrometer, дифрактометр PANalytical X'Pert PRO у мідному випромінюванні, скануючий електронний мікроскоп VEGA3 SB та оптичний мікроскоп Bresser LCD, установку ПРТ-АМ згідно ГОСТ 11645 (ISO 1133)

У третьому розділі на підставі теоретичного огляду термодинаміки та кінетики піноутворення досліджено, що основний вплив на процес утворення піни мають температура, тиск, хімічна природа і в'язкість термопласту, розмір бульбашок газу та наявність у композиції центрів утворення зародків газової фази.

З літературних джерел вивчено склад, структуру і властивості твердих піни і її компонентів: модифікованого кам'яновугільного пеку як прекурсора, спінюючих агентів, поверхнево-активних речовин та зароджувальних агентів (нуклезіатів).

На підставі розрахованої пористості та густини ідеальної піни на основі кам'яновугільного пеку в залежності від типу газоутворювача встановлено, що найкращим газоутворювачем для отримання твердої пекової піни є азодикарбонамід. Даний газоутворювач відповідає більшості вимог, зокрема вимогам за рівнем газовиділення, складом газу, легкістю диспергування, стабільністю при зберіганні, не токсичністю та ціною. В розділі обґрунтовано вибір ініціаторів: стеаратів цинку і кальцію та ПВХ для зниження температури розкладання АДКА, яка є занадто високою для спінювання МКП через зміну його реологічних властивостей.

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 %.

Обґрунтовано необхідність використання суміші стеаратів кальцію і цинку як технологічної добавки для зменшення внутрішнього тертя у процесі спінювання МКП. Стеарати кальцію і цинку демонструють синергічний ефект при їх спільному використанні та є екологічно безпечними і відносно дешевими.

Четвертий розділ присвячено вивченню процесу модифікації кам'яновугільного пеку, його спінювання та дослідженню властивостей отриманої твердої піни.

Досліджено вплив ініціаторів стеаратів цинку і кальцію та ПВХ на кінетику розкладання газоутворювача АДКА при $t = 130 - 150$ °С. Встановлено, що найкращим ініціатором є стеарат цинку. Встановлено, що для комплексного газоутворювача (КГУ) АДКА-ZnSt₂ існує лінія оптимальної кількості ZnSt₂ для досягнення максимального ступеня розкладання при $t = 130 - 150$ °С (рис. 1).

$$A_D = 4 - 0,025 \cdot t \quad (1)$$

$$D_A = 1,55 \cdot t - 166 \quad (2)$$

де 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.

Отримано систему рівнянь 1 і 2, що дозволяють визначити оптимальну кількість ініціатора $ZnSt_2$ для досягнення максимального ступеню розкладання КГУ в залежності від температури у діапазоні $t = 130 - 150$ °С.

Досліджено вплив складу та умов отримання модифікованого ПВХ пеку на його властивості. Доведено, що введення модифікатора ПВХ в кількості від 10 до 20 мас.ч. (до 100 мас.ч. пеку) впливає на реологічні властивості кам'яновугільного пеку, що підтверджує зменшення показника плинності розплаву (ППР) при температурі 150 °С та навантажені 10 кг (рис. 2).

Методами ІЧ-спектрального та рентгеноструктурного аналізів підтверджено взаємодію ПВХ з кам'яновугільним пеком. За даними ІЧ-спектрів (рис. 3) можна зробити висновок, що кам'яновугільний пек взаємодіє з ПВХ в основному за рахунок кисневмісних сполук пеку (відсутній пік характеристичної групи $C=O$ при 1720 см^{-1}) та відриву метиленових і метильних груп з утворенням активних радикалів, внаслідок чого утворюються високомолекулярні конденсовані ароматичні сполуки та збільшується конденсованість модифікованих пеків (збільшення інтенсивності смуг поглинання при 3040 і 1600 см^{-1}).

Рентгеноструктурний аналіз (рис. 4) показав, що взаємодія ПВХ з кам'яновугільним пеком супроводжується процесами молекулярно-структурних перетворень та зміною його надмолекулярної структури. Відбувається збільшення ступеню 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, що підтверджується пластинчатою поверхнею подрібнених частинок МКП на СЕМ-зображеннях (рис. 5).

Термогравіметричний аналіз сухих сумішей КП, ПВХ і АДКА (рис. 6) підтвердив, що використання АДКА без ініціатора потребує для спінювання суміші КП і ПВХ температуру вище температури розкладання АДКА. Зрушення температури максимальної швидкості втрати маси сумішей в порівнянні з АДКА в область більш високих температур $268 - 280$ °С (рис.6) пояснюється зниженням швидкості хімічних реакцій розкладання газоутворювача у в'язкому середовищі кам'яновугільного пеку та ПВХ. При таких температурах прискорюються небажані процеси деструкції КП і ПВХ. Крім того, низька в'язкість КП і продуктів його взаємодії з ПВХ не дозволить отримати стійкої піни.

Дослідження кінетики спінювання КП, модифікованого за допомогою ПВХ при $t = 150$ °С та атмосферному тиску показало, що максимальна кратність спінювання ($K_{\text{макс}}$) і швидкість спінювання залежать від вмісту ПВХ в МКП і кількості КГУ. При збільшенні вмісту ПВХ в МКП з 3 – 7 до 10 – 20 (мас. ч. до 100 мас. ч. КП) в залежності від витрати КГУ швидкість спінювання зростає в 3 – 9 разів, а кратність спінювання (K_c) в 2 – 3 рази (табл. 1). Максимальна кратність спінювання 3,6 і максимальна швидкість спінювання $7,8 \cdot 10^{-2}\text{ хв}^{-1}$ спостерігалися для газонаповнених композицій, отриманих при спінюванні МКП з вмістом ПВХ 20 мас. ч. до 100 мас. ч. КП (рис. 7).

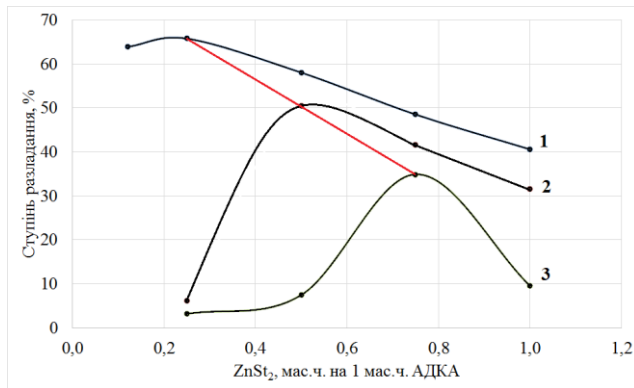


Рис. 1. Залежність ступеня розкладання КГУ АДКА-ZnSt₂ від температури та кількості ZnSt₂: 1) – 150 °С; 2) – 140 °С; 3) – 130 °С.

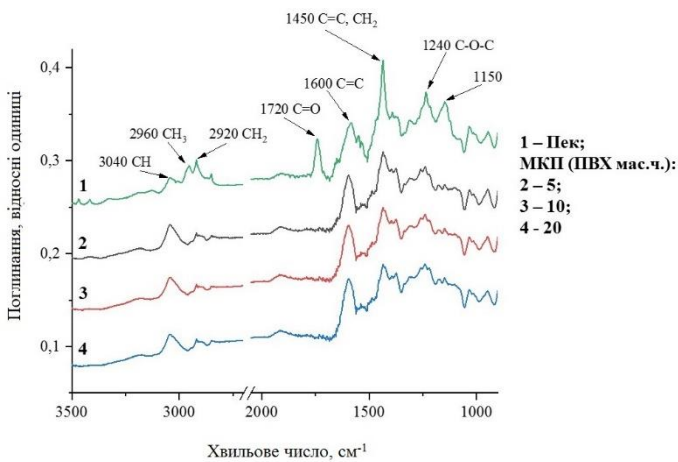


Рис. 3. Фур'є ІЧ-спектри кам'яновугільного пеків (1) та пеків, модифікованого ПВХ при $t = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2 годин

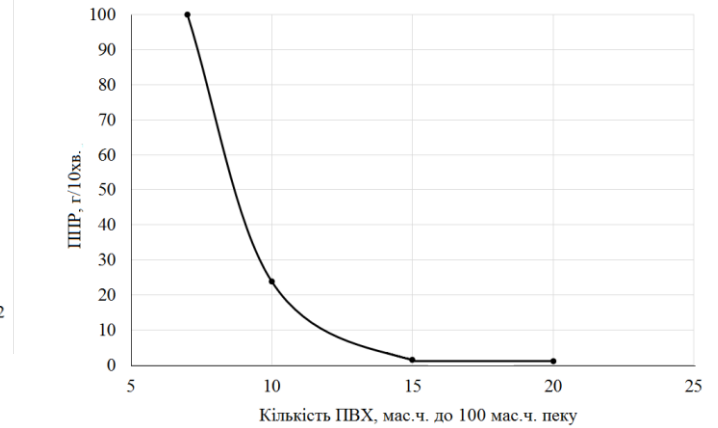
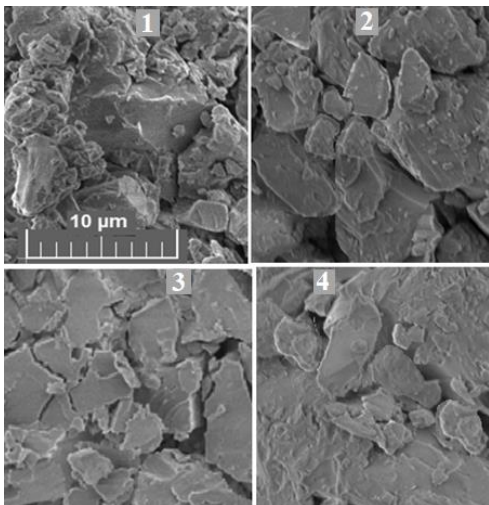


Рис. 2. Залежність ППР МКП від кількості ПВХ ($t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{нав}} = 10\text{ кг}$)

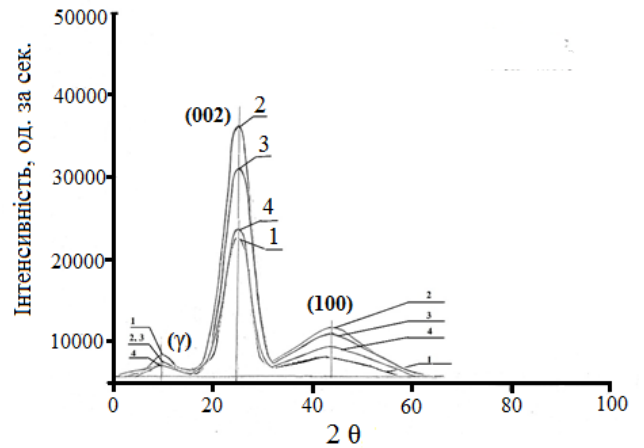


Рис. 4. Приведена рентгенограма модифікованих кам'яновугільних пеків. Виправлені профілі дифракційних максимумів (002), (100) і γ -смуги вихідного пеків (1) і пеків, модифікованого ПВХ (мас. ч.): 2) – 5; 3) – 10; 4) – 20

Рис. 5. СЕМ-зображення зразків вихідного (1) та модифікованого пеків. Кількість ПВХ (мас. ч.): 2) – 5, 3) – 10, 4) – 20

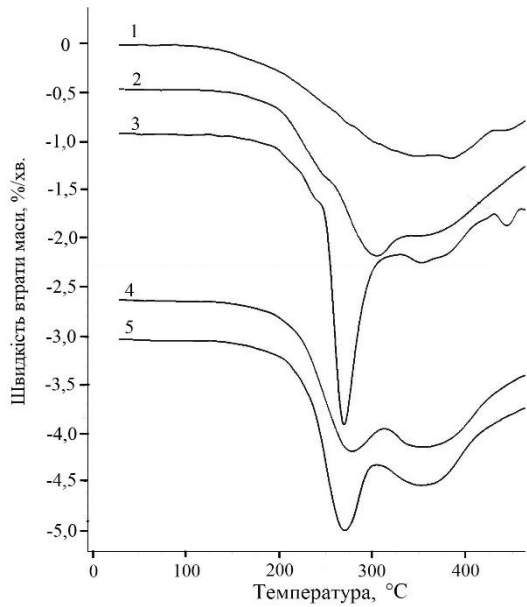


Рис. 6. ДТГ-термограми КП (1) і сумішей КП, ПВХ і АДКА. Співвідношення КП:ПВХ:АДКА (мас. ч.): 2) – 100:0:5; 3) – 100:5:5; 4) – 100:10:5; 5) – 100:20:5

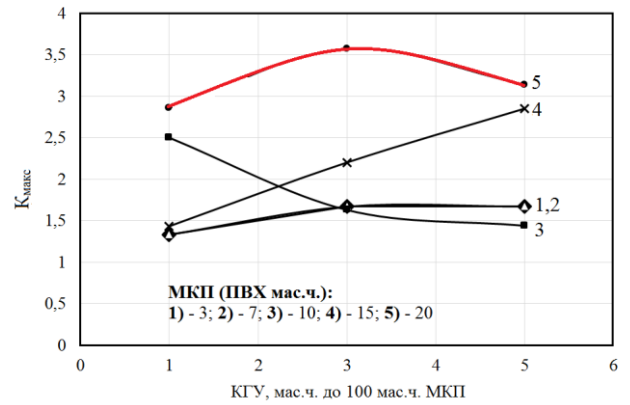


Рис. 7. Залежність максимального значення кратності спінування (K_{\max}) для МКП від витрати КГУ при $t = 150^\circ\text{C}$ та часі витримки 60 хв.

Таблиця 1

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

Склад МКП		Витрата КГУ, мас. ч. до 100 мас. ч. МКП	K_{\max}	$v_{\text{сп}}, \cdot 10^{-2}, \text{хв}^{-1}$
КП, мас. ч.	ПВХ, мас.ч.			
100	3	1	1,3	1,1
100	3	3	1,7	0,8
100	3	5	1,7	1,4
100	7	1	1,3	0,5
100	7	3	1,7	1,4
100	7	5	1,7	1,4
100	10	1	2,5	4,5
100	10	2	2,1	2,5
100	10	3	1,3	1,3
100	10	5	1,4	1,1
100	20	1	2,9	5,7
100	20	3	3,6	7,8
100	20	5	3,1	6,2

Методом Фур'є ІЧ-спектроскопії встановлено, що при спінуванні МКП протікають фізико-хімічні перетворення, зокрема, деструкція кисневмісних функціональних груп і відщеплення метильних груп, що призводять до збільшення ароматичності твердих пекових пін (рис. 8).

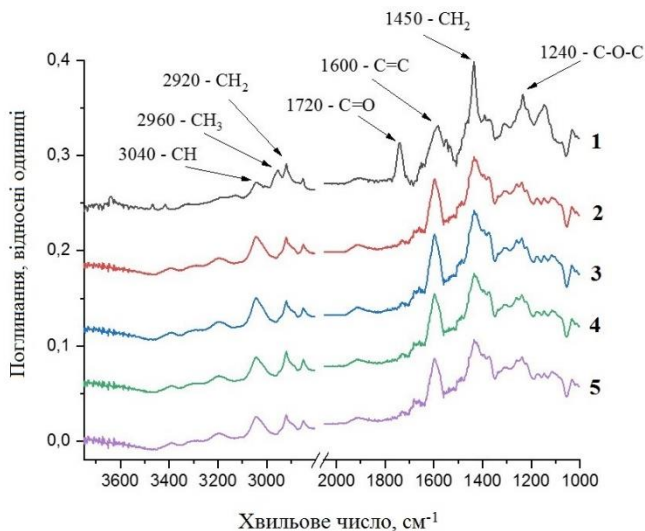


Рис. 8. ІЧ-спектри вихідного кам'яновугільного пеку (1), спіненого МКП (2) (при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ та часі витримки 60 хв.) і твердих пекових пін (витрата КГУ 5 мас.ч. до 100 мас.ч. МКП). Склад твердих пін на основі МКП (кількість ПВХ, мас. ч. до 100 мас.ч. КП): 3) - 5; 4) - 10; 5) - 20

Результати виконаних досліджень показали можливість отримання газонаповненого матеріалу при спінюванні МКП під атмосферним тиском при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ з використанням КГУ. Отримані тверді піни характеризуються пористістю від 24 до 76 % і уявною густиною від $0,31$ до $1,0\text{ г/см}^3$ в залежності від складу МКП (рис. 9). Однак отримані при атмосферному тиску тверді піни на основі кам'яновугільного пеку, модифікованого за допомогою ПВХ, відрізняються високою крихкістю.

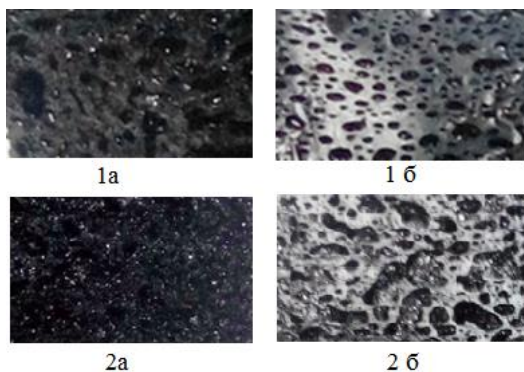


Рис. 9. Зображення зразків газонаповненого МКП (3 мас. ч. КГУ до 100 мас. ч. МКП): а – пори всередині зразка; б – пори на поверхні зразка. Зразки МКП (мас. ч. ПВХ до 100 мас. ч. КП): 1) 10; 2) 20

Для надання зразкам МКП більшої міцності та підвищення його в'язкості використовували поліметилметакрилат (ПММА), відомий як модифікатор ударної міцності. Кінетичні дослідження показали, що в'язкість МКП залежить від кількості ПММА і часу модифікації. Збільшення часу модифікації та витрати ПММА з 1 – 5 мас.ч. (до 100 мас. ч. пеку) збільшує в'язкість МКП (рис. 10). Встановлено, що вплив ПММА зменшується зі збільшенням кількості ПВХ у пеку (рис. 11).

На підставі даних ІЧ-дослідження (рис. 12) зроблено висновок, що ПММА і час модифікації впливають на термохімічні перетворення пеків, модифікованих ПВХ. Зі збільшенням кількості ПММА з 1 до 5 мас. ч. (до 100 мас. ч. пеку) і часу модифікації збільшується ступінь конденсованості ароматичних систем модифікованих пеків (збільшуються інтенсивності смуг 3040 см^{-1} і 1600 см^{-1}) та змінюється кількість замісників в бензольному кільці (смуги поглинання в області $650\text{--}900\text{ см}^{-1}$). Це змінює характер зв'язків і структуру кам'яновугільного пеку, що призводить до збільшення в'язкості МКП.

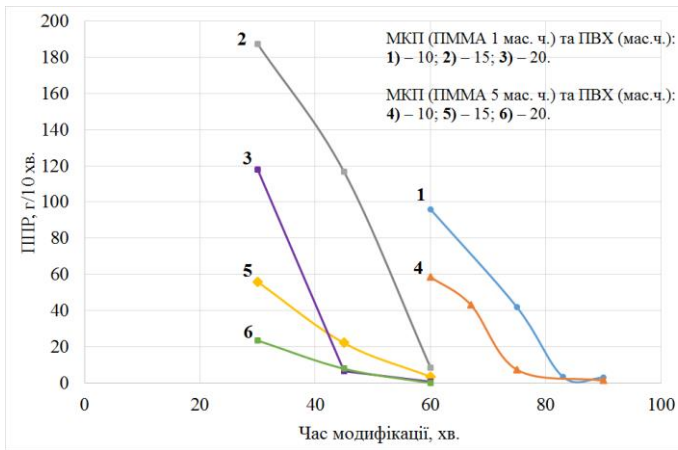


Рис. 10. Залежність ППР (при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $m_{\text{нав}} = 5\text{ кг}$) МКП від часу модифікації

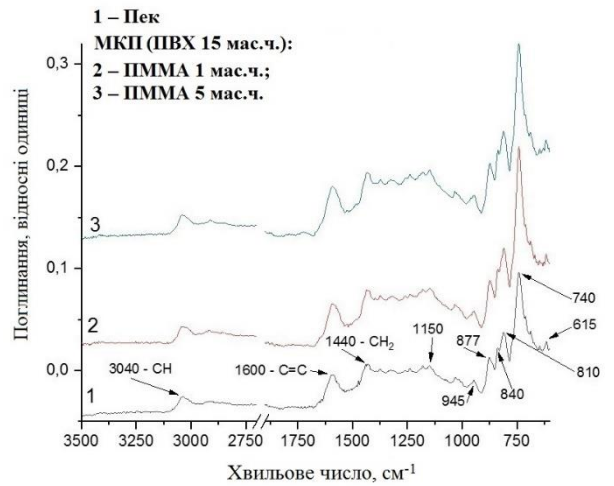


Рис. 12. ІЧ-спектри КП (1) та пеків, модифікованих 15 мас. ч. ПВХ (при $t = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60\text{ хв.}$) в залежності від кількості ПММА

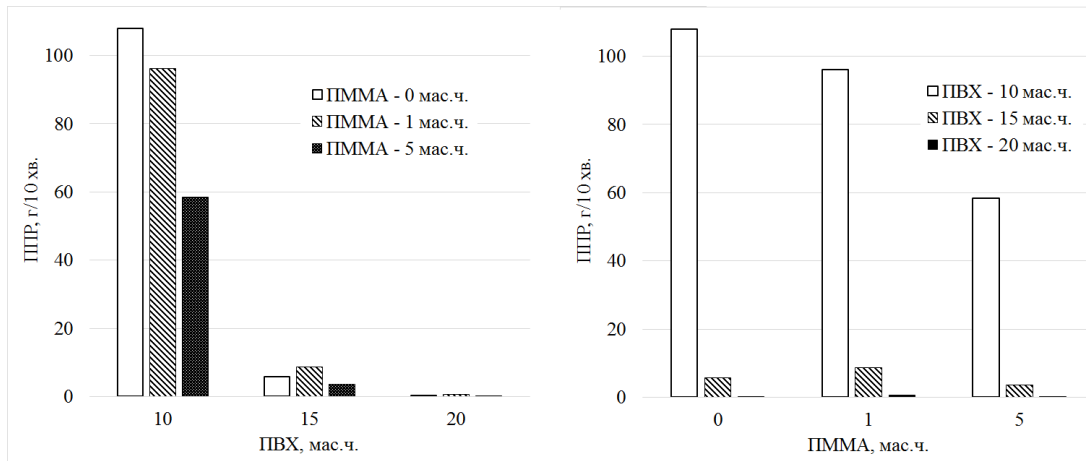


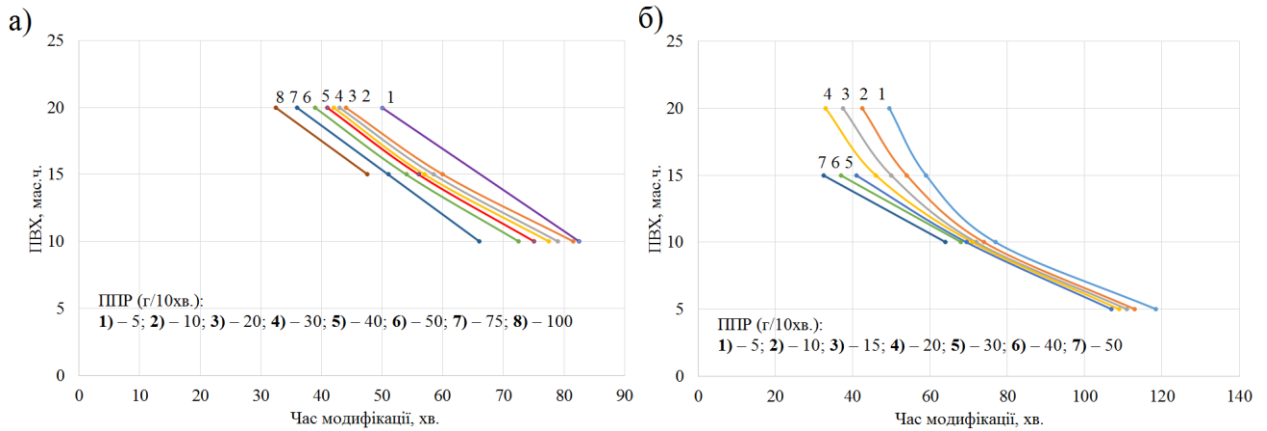
Рис. 11. Залежність ППР (при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $m_{\text{нав}} = 5\text{ кг}$) МКП (час модифікації 60 хв.) від кількості ПВХ та ПММА

На основі кінетичних досліджень побудовані номограми, які дозволяють визначити час модифікації для кам'яновугільного пеку при різній витраті ПВХ та ПММА для досягнення необхідних значень ППР для різних складів МКП (рис. 13).

Досліджено вплив пластифікаторів – стеаратів кальцію і цинку – на в'язкість пеків, модифікованих ПВХ та ПММА (рис. 14). З діаграми 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. 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 з 3,04 до 9,3 г/10хв. для МКП з 10 мас. ч. ПВХ (рис. 14а).

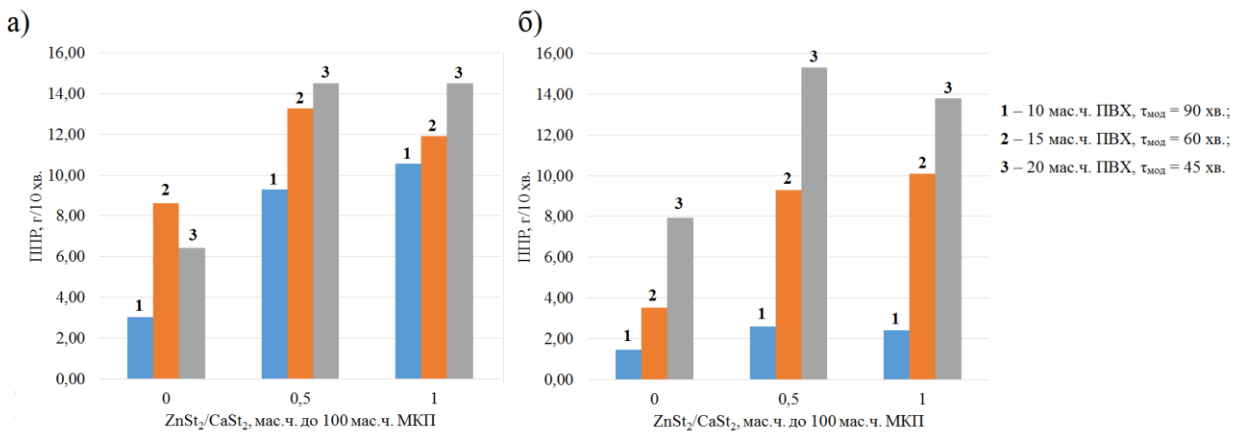
Наступним етапом досліджень було встановлення впливу умов спінювання (тиску) модифікованого ПВХ і ПММА пеку на морфологічні властивості твердих пін. Дослідження кінетики спінювання МКП під тиском ($P = 0,145\text{ МПа}$) показало, що характер кінетичних кривих визначається складом МКП та кількістю витраченого

КГУ. Максимальна кратність спінування ($K_{\text{макс}}$) 2,5 при швидкості $3,9 \cdot 10^{-2}$ хв.⁻¹ досягається для МКП (Пек:ПВХ:ПММА=100:10:2 мас.ч.) при кількості стеаратів цинку і кальцію – 0,5 та КГУ – 0,5 (мас.ч. до 100 мас.ч. МКП) (рис. 15a).



а) ПВХ 10-20 мас.ч.; ПММА 1 мас.ч.; б) ПВХ 5-20 мас.ч.; ПММА 5 мас.ч.

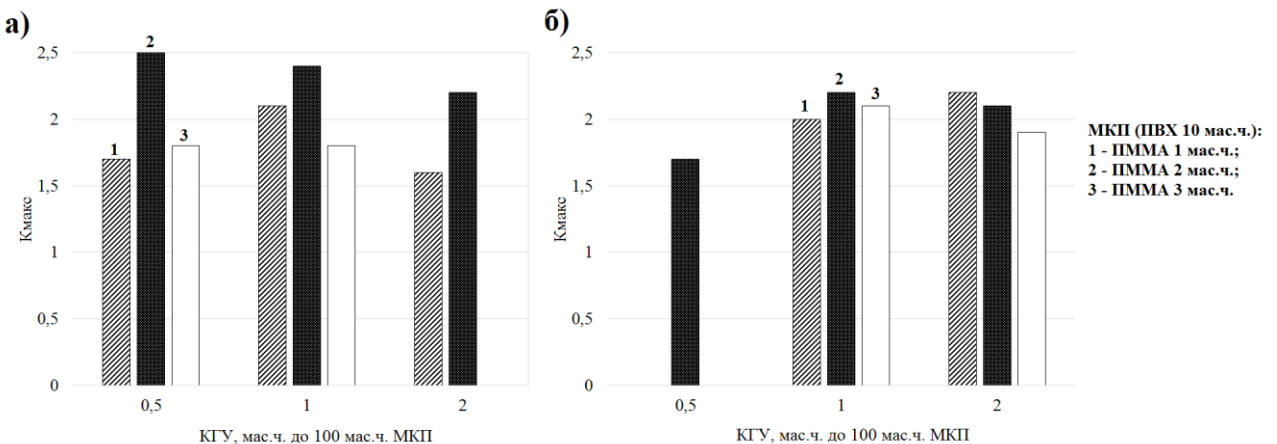
Рис. 13. Номограми залежності ППР (при $t = 150^\circ\text{C}$ і $m_{\text{нав}} = 5$ кг) (г/10хв.) МКП від часу модифікації



а) ПММА 1 мас.ч.

б) ПММА 5 мас.ч.

Рис. 14. Залежність ППР (при $t = 150^\circ\text{C}$ і $m_{\text{нав}} = 5$ кг) МКП від кількості стеаратів цинку та кальцію для різного вмісту ПВХ і ПММА



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

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

Рис. 15. Залежність максимального значення кратності спінування ($K_{\text{макс}}$) МКП від витрати КГУ при $t = 150^\circ\text{C}$ і тиску $P = 0,145$ МПа

Встановлено, що збільшення тиску до 0,265 МПа змінює характер кінетичних кривих спінування, швидкість спінування може як зростати, так і падати, при цьому кратність спінування зменшується для всіх складів МКП (табл. 2, дос. 1).

Властивості твердої піни, отриманої при спінуванні під підвищеним тиском, залежать як від витрати КГУ, так і від складу МКП. Збільшення пористості з підвищенням тиску до 0,265 МПа спостерігаємо для складу МКП з ПММА 2 мас.ч. (табл. 2, дос. 3, 4), зразки піни мають однорідний розподіл пор з дрібнокомірковою структурою на зламі, що підтверджують СЕМ зображення даної піни (рис. 16). Тверда піна характеризується міцністю на стискання 3,75 кгс/см², коефіцієнтом теплопровідності 0,081 Вт/мК, водопоглинанням за 24 год. – 3,3 % об.

Таблиця 2

**Вплив умов спінування на властивості модифікованого пеку
(витрата ПВХ 10 мас. ч.), спіненого при 150 °С під тиском**

№ 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	K _{макс} при P		Уявна густина (г/см ³) при P		Пористість (%) при P	
				0,145 МПа	0,265 МПа	0,145 МПа	0,265 МПа	0,145 МПа	0,265 МПа
1	1	1	1	2,0	1,1	0,934	0,986	29	25
2	1	1	2	2,2	1,7	0,926	0,938	29	29
3	2	0,5	1	2,4	1,6	1,030	1,000	21	23
4	2	0,5	2	2,2	1,6	1,050	0,878	20	33

З метою підвищення пористості отриманої твердої піни проводили процес її окислення в повітряній камері при температурі 120 – 140 °С та часі витримки 26 – 34 год. Тверді окислені піни характеризуються пористістю 36 – 42 % і уявною густиною 0,76 – 0,85 г/см³ в залежності від складу МКП та мають досить високу міцність на стискання – 3,5 кгс/см² і низький коефіцієнт теплопровідності 0,070 Вт/мК.

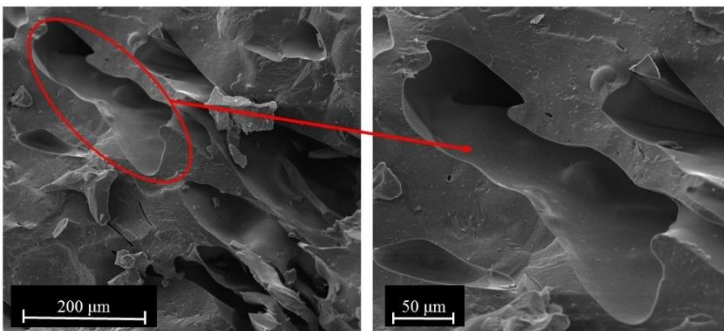


Рис. 16. СЕМ спіненого МКП ($t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0,265\text{ МПа}$) складу (мас.ч. до 100 мас.ч. пеку): ПВХ – 10, ПММА – 2. Кількість стеаратів кальцію і цинку – 0,5 (до 100 мас. ч. МКП) при витраті КГУ – 1 мас.ч. (до 100 мас.ч. МКП)

П'ятий розділ присвячено розробці принципової схеми процесу спінування МКП та отримання газонаповнених композитів на його основі.

На основі проведених експериментальних досліджень розробили принципову схему процесу спінування модифікованого кам'яновугільного пеку під дією комплексного газотворювача.

Технологія спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку складається зі стадії модифікації кам'яновугільного пеку та спінювання модифікованого пеку (рис.17). Процес модифікації кам'яновугільного пеку полягає у приготуванні порошкоподібної композиції ПВХ і ПММА шляхом їх змішування у заданому співвідношенні у швидкісному змішувачі 8, яка подається у змішувач з охолодженням 9 до пеку, подрібненого у кульовому млині 1, з метою проведення модифікації у шнековому екструдері 10 при температурі 170 °С.

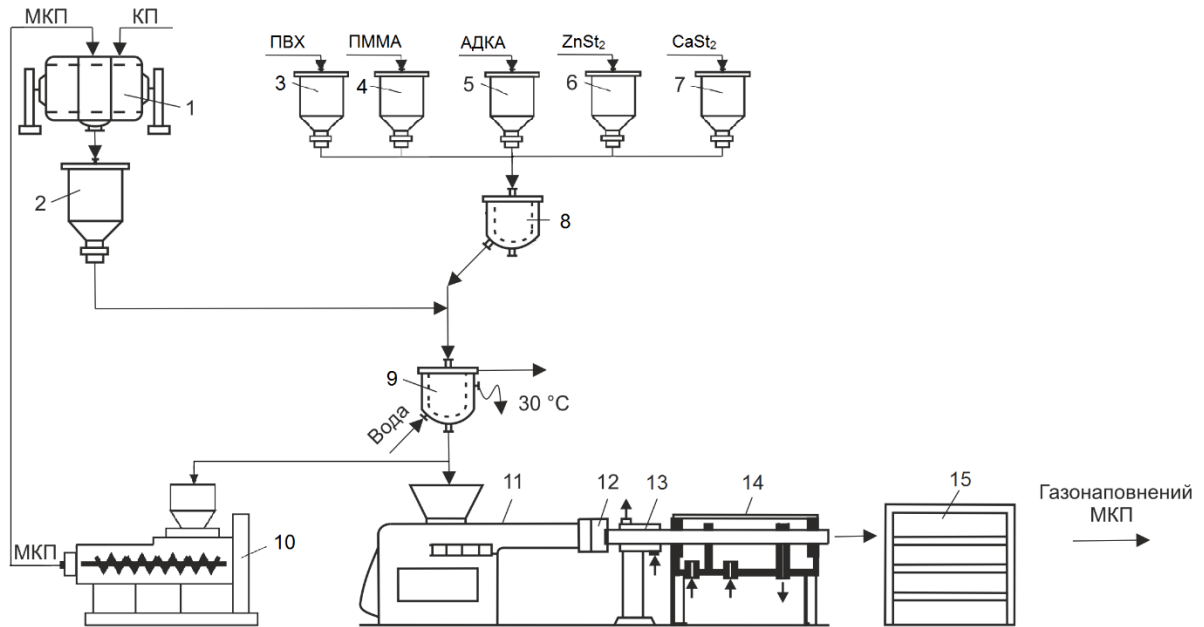


Рис. 17. Принципова технологічна схема процесу спінювання МКП: 1 – кульовий млин; 2, 3, 4, 5, 6, 7 – бункери-дозатори для вихідних речовин; 8 – швидкісний змішувач; 9 – змішувач з охолодженням, 10 – шнековий екструдер, 11 – двушнековий екструдер; 12 – екструзійна філь'єра; 13 – калібруючий пристрій; 14 – охолоджувальна ванна, 15 – повітряна камера для окислення піни

Процес спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку включає: приготування КГУ та технологічної добавки, спінювання МКП та окислення твердої піни. Приготування КГУ здійснюють шляхом змішування АДКА і $ZnSt_2$ у заданому співвідношенні у швидкісному змішувачі 8, після чого подають у змішувач з охолодженням 9 до МКП, подрібненого у кульовому млині 1. Приготування технологічної добавки відбувається змішуванням $CaSt_2$ і $ZnSt_2$ у швидкісному змішувачі 8, після чого подають у змішувач з охолодженням 9 до суміші МКП-КГУ. Отримана композиція піддається процесу спінювання у двушнековому екструдері 12 при температурі 150 °С і тиску 0,265 МПа. Охолоджена тверда піна окислюється в повітряній камері 15 при температурі 120 – 140 °С та часі витримки 26 – 34 год.

Техніко-економічна оцінка розробленої технології дозволяє отримати економічний ефект близько 1 млн. грн./рік. За результатами досліджень розроблено тимчасову технологічну інструкцію дослідної установки з отримання вуглецевих твердих пін шляхом спінювання модифікованого кам'яновугільного пеку під дією хімічного газотворювача.

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 $t = 130 - 150$ °С. 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 °С. Обрано найкращий склад комплексного газоутворювача: суміш азодікарбонаміду-стеарату цинку = 1,0 : 0,25 мас.ч., при якому досягається максимальний ступінь його розкладання 65,8 % при $t = 150$ °С.

4. Експериментально встановлено, що полівінілхлорид та суміш полівінілхлориду і поліметилметакрилату взаємодіють з кам'яновугільним пеком марки В при низькотемпературній (170 °С) 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 газоутворювач 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 газоутворювача.

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

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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). – P. 1102-1111. *Дисертантом виконано аналітичний огляд сучасної періодичної літератури та узагальнено матеріали.*

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). – P. 150-159. *Дисертантом виконані дослідження, розрахунки та узагальнено отримані результати.*

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. Р. 26-34. *Дисертант зробив основний об'єм досліджень та встановив вплив ініціаторів на кінетику розкладання АДКА.*

- 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. *Дисертант визначив мету досліджень та провів експерименти.*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

5. Данило І.І. Про можливість отримання твердих вуглеводневих піп 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. *Дисертант підготував доповідь та провів апробацію роботи.*

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

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. *Дисертантом сформульовані задачі досліджень та зроблені висновки.*

8. Данило І.І. Передумови отримання твердих вуглеводневих піп 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. *Дисертант виконав дослідження та узагальнив отриманні результати.*

9. Данило І.І. Вплив типу газоутворювача 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. *Дисертантом зроблено вибір об'єкта досліджень та проведено аналіз впливу типу газоутворювача на властивості вуглецевої твердої піпи.*

10. Данило І.І. Підвищення екологічної безпеки отримання газонаповнених пекокомполитів / І.І. Данило, І.Г. Крутько // II Міжнародна науково-практична конференція студентів, магістрантів та аспірантів: Галузеві проблеми екологічної безпеки / Збірник тез доповідей. – Харків, 2016. – С. 54 – 56. *Дисертант сформулював мету та задачі підвищення екологічної безпеки створення газонаповнених пекокомполитів.*

11. Данило І.І. Кінетика розкладання ЧХЗ-21 як газоутворювача для спінювання пекокомполитів / 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. *Дисертантом сформульовані задачі досліджень та зроблені висновки.*

12. Данило І.І. Вплив стеарата цинку на кінетику розкладання ЧХЗ-21 для спінювання пекокомполімерів / 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. *Дисертант дослідив вплив стеарата цинку на кінетику розкладання хімічного газотворювача та підготував доповідь.*

13. Krutko I. Pitch-thermoplastic as a compatibilizer for polymer-polymeric compositions / I. Krutko, V. Kaulin, K. Yavir, I. Danylo // 5-th International Caucasion Symposium on Polymers and Advanced Materials / Abstracts. – Tbilisi, Georgia, 2017. – P. 90. *Дисертант виконав дослідження та узагальнив отриманні результати.*

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. *Дисертантом визначено вплив ініціатора на кінетику розкладання комплексного газотворювача з метою створення твердої піпи на основі кам'яновугільного пеку.*

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. *Дисертант підготував доповідь та провів апробацію роботи.*

16. Данило І.І. Дослідження розкладання комплексного газотворювача для отримання твердих піп / 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. *Дисертант дослідив розкладання комплексного газотворювача з метою отримання вуглецевої твердої піпи.*

17. Данило І.І. ІЧ-дослідження твердих вуглецевих піп 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. *Дисертант зробив основний об'єм досліджень та розрахунків.*

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. – *Дисертант визначив мету досліджень і зробив основний об'єм експериментів.*

19. Данило І.І. Отримання вуглецевих піп 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. – *Дисертант виконав дослідження, розрахунки та узагальнив отриманні результати.*

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. *Дисертант сформулював мету та задачі досліджень.*

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 (азодикарбонамід-стеарат цинку) від температури у діапазоні 130 – 150 °С 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 °С 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 study involves the development of process flow diagram and a temporary process instruction for foaming a modified coal tar pitch using a complex blowing agent to create the carbon foams.

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.

Формат 60×90/16. Обл.-вид. арк. 1,24. Тираж 100 прим.

Зам. № 10/20 від 20.02.2020 р.

Видавець та виготовлювач Державний вищий навчальний заклад

«Донецький національний технічний університет».

пл. Шибанкова, 2, м. Покровськ, Донецької обл., 85300, Україна;

тел.: (06239) 2-03-09

Свідоцтво про державну реєстрацію суб'єкта видавничої справи:

серія ДК № 4911 від 09.06.2015 р.