

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

ЯВІР КАТЕРИНА БОРИСІВНА

УДК 662.749.38

**ДЕГРАДАЦІЯ І СТАБІЛІЗАЦІЯ МОДИФІКОВАНОГО
КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПЕКУ ЯК ОСНОВИ КОМПОЗИЦІЙНИХ
МАТЕРІАЛІВ**

05.17.07 – Хімічна технологія палива і паливно-мастільних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпро – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Донецькому національному технічному університеті
Міністерства освіти і науки України

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,
доктор технічних наук

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

Захист відбудеться “ 11 ” квітня 2019 року о 12.00 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 “ 1 ” березня 2019 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 є продуктом переробки кам'яновугільної смоли (вихід 50-60 % по масі). Останнім часом спостерігаються значні зміни в сировинній базі, які приводять до коливань та погіршення якості пеку. Така ситуація приводить до проблем зі збутом пеку та звуження області його застосування. Внаслідок цього дуже важливим стає пошук нових технологічних рішень та напрямків застосування пеку.

Одним з ефективних методів впливу на властивості кам'яновугільного пеку є його модифікації різними активними хімічними добавками. Відомо, що низькотемпературна модифікація пеку полівінілхлоридом дозволяє поліпшити його теплофізичні, реологічні, фізико-механічні та полімерні властивості і отримати модифікований кам'яновугільний пек, який може стати основою для створення нового класу термопластів – пекокомполімерів. Однак отримання модифікованого кам'яновугільного пеку потребує базової стабілізації, з причин погіршення його первинних властивостей під час використання пеку в якості матриці при отриманні пекокомполімеру.

Таким чином, виникає необхідність дослідження процесу деградації і стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку, а також розробки способу його базової стабілізації. Можливим шляхом стабілізації властивостей модифікованого кам'яновугільного пеку є використання стабілізуючих добавок. Це дозволить отримувати композиційні матеріали з необхідними властивостями, які можуть бути використані як основа для широкого асортименту вуглецевих матеріалів. Виробництво нової високоліквідної продукції, використовуючи в якості сировини дешевий кам'яновугільний пек, відкриває широкі перспективи для розширення його ринку збуту, що на даний момент є актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано на кафедрі «Хімічні технології» Донецького національного технічного університету на підставі тематичного плану науково-дослідної роботи за темою «Дослідження впливу активних комплексних добавок на процеси деструкції та полімеризації кам'яновугільного пеку», номер держ. реєстрації 0113U002743 (2010–2015 р.) та науково-дослідної роботи за темою «Розробка науково-технологічних основ ресурсозберігаючого та екологічно безпечного способу створення сучасних вуглецевих композитів», номер держ. реєстрації НДР 0118U000294 (2017–2020 р.). Рівень участі здобувача в даній роботі – виконавець.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка процесу базової стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку як основи пекокомполімеру шляхом використання стабілізуючих добавок для запобігання термоокислювальній деградації матеріалу, а також визначення стійкості отриманого пекокомполімеру до дії рідких агресивних середовищ.

Для досягнення поставленої мети в роботі підлягають вирішенню наступні завдання:

– дослідити теоретично та перевірити практично вплив температури і кисню на вихідний та модифікований кам'яновугільний пек;

- науково обґрунтувати вибір стабілізуючих добавок для базової стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку (МКП) в якості модифікованої пекової матриці (МПМ) в складі пекокомполиту;
- розробити методику експериментальних досліджень впливу стабілізаторів на пек, МКП та пекокомполит при термічній і термоокислювальній деградації;
- визначити вплив стабілізуючих добавок на пек, МКП і пекокомполит при термічній та термоокислювальній деградації;
- експериментально визначити оптимальний склад комплексного стабілізатору для базової стабілізації МКП в якості матриці пекокомполиту;
- розробити принципову технологічну схему та рекомендації для базової стабілізації модифікованого кам'яновугільного в якості МПМ в композиційних матеріалах;
- дослідити вплив неорганічних, органічних і технічних рідких середовищ на стійкість пекокомполиту.

Об'єкт досліджень – модифікований активними добавками кам'яновугільний пек і пекокомпозиційний матеріал на його основі.

Предмет досліджень – процеси деградації і стабілізації модифікованого активними добавками кам'яновугільного пеку як основи пекокомполиту під дією агресивних факторів.

Методи дослідження. Термічні процеси досліджувалися термогравіметричним методом, а термоокислювальні процеси – методом прискореного термічного старіння. Використовуючи метод інфрачервоної спектроскопії було проаналізовано зміну будови пеку та МКП до і після додавання стабілізаторів під час термічної і термоокислювальної деградації. Вивчення впливу неорганічних, органічних і технічних рідких середовищ на стабілізований пекокомполит вивчали згідно стандартних процедур, описаних в ГОСТ 12020 (ISO 62). Зображення поверхні досліджуваного матеріалу під впливом різних агресивних факторів отримували за допомогою оптичної та скануючої електронної мікроскопії.

Наукова новизна отриманих результатів:

– Розглянуто теоретично і досліджено експериментально вплив індивідуальних стабілізаторів (ірганокс, меламін, стеарат кальцію і стеарат цинку) на термоокислювальну деградацію пеку. Встановлено, що стабілізатори взаємодіють з пеком, який супроводжується процесом його деструкції (підтверджується втратою маси і зміною структури пеку).

– Уперше встановлено, що ірганокс, стеарат кальцію і стеарат цинку (у кількості 2–4 м.ч. від пеку) інтенсифікують процеси термоокислювальної деградації модифікованого кам'яновугільного пеку (складу Пек:ПВХ=100:3) і призводять до утворення низькомолекулярних летких сполук і втрати маси, на відміну від меламіну, який уповільнює ці процеси.

– Уперше встановлено синергетичний ефект стабілізуючої дії суміші ірганоксу та меламіну (по 2–4 м.ч. по відношенню до пеку) на МКП, що призводить до уповільнення утворення низькомолекулярних летких сполук в результаті зміни характеру зв'язків і структури МКП.

– Уперше експериментально доведено стабілізуючий ефект комплексного стабілізатора ІМСС: ірганокс 1–2 м.ч. (від пеку); меламін 1–2 м.ч. (від пеку); стеарати кальцію і цинку (по 2 м.ч. по відношенню до ПВХ), що підтверджується збереженням реологічних властивостей пекокомполімеру на основі МКП.

– Встановлено, що пекокомполімер при температурі 20–22 °С стійкий до впливу води, водних розчинів солей, кислот, основ, етанолу, бензину та оливи марки І-20А. При витримці в ацетоні, етилацетаті, толуолі і хлороформі в результаті дифузійних і сорбційних процесів пекокомполімер набрякає та змінює масу.

Практичне значення одержаних результатів:

– На підставі проведених теоретичних і експериментальних досліджень встановлено оптимальний склад комплексного стабілізатора для базової стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку як основи пекокомполімеру. Стабілізація МКП в складі пекокомполімеру дозволить блокувати його термоокислювальну деградацію та отримувати матеріал зі збереженням його реологічних властивостей.

– Розроблено принципову технологічну схему та рекомендації для базової стабілізації пекокомполімеру на основі модифікованого кам'яновугільного пеку. На дослідно-промисловій установці отримано дослідні зразки пекокомполімеру на основі МКП і експериментально доведено стабілізуючий ефект комплексного стабілізатора ІМСС, який забезпечує збереження реологічних властивостей матеріалу. Дослідження впливу неорганічних, органічних і технічних рідких середовищ на стабілізований зразок пекокомполімеру дозволить окреслити діапазон його експлуатаційних можливостей.

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

Особистий внесок здобувача. Внесок автора в отриманні наукових результатів, викладених у дисертації полягає в критичному огляді літератури за темою роботи, розробці способу вивчення процесів деградації і стабілізації кам'яновугільних пекокомполімерних матеріалів, складанні програм досліджень і їх проведенні, написанні наукових статей, а також особистих доповідей на конференціях і семінарах. Всі експериментальні та розрахункові роботи автор виконував особисто. Формулювання мети, об'єкту, задач і методів дослідження, а також обговорення отриманих результатів та формулювання основних гіпотез 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 деградації МКП під час термічної та термоокислювальної дії; у проведенні експериментальних досліджень та встановленні впливу індивідуальних і комплексних стабілізаторів на пек, МКП та пекокомполімер в умовах отримання (вплив високих температур і кисню); у проведенні експериментальних досліджень та встановленні ІПР пекокомполімерів на основі модифікованої пекової

матриці під час термоокислювальної деградації; у проведенні експериментальних досліджень та встановленні впливу різних агресивних середовищ на стабілізований зразок пекокомполімеру.

Апробація матеріалів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи були повідомлені та обговорені на: Днях науки в ДонНТУ «Наука Донбасу – від теорії до практики» (м. Покровськ, ДонНТУ, 2015 р.); International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials (Georgia, Batumi 2015, Tbilisi 2017); IX, X, XI (I Міжнародній) українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Вінниця, ДонНУ, 2016 р., 2017 р., 2018 р.); VIII і IX міжнародній науково-технічній конференції «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, Львівська політехніка, 2016 р., 2018 р.); I Міжнародній науково-технічній конференції з сучасних технологій переробки паливних копалин (м. Харків, НТУ «ХП», 2018 р.); XII Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави» (м. Київ, НАУ, 2018 р.); IV міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми техніки і технології переробних виробництв» (м. Покровськ, ДонНТУ, 2018 р.).

Публікації. Основні матеріали дисертації представлені у 16 друкованих працях, в тому числі 5 статтях у фахових журналах (2 статті входять до наукометричної бази Scopus) та у 11 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, загальних висновків, налічує 155 сторінок машинописного тексту, містить 26 таблиць, 47 рисунків, бібліографічний список зі 170 джерел і 4 додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі наведено загальну характеристику роботи: обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета та основні завдання роботи, визначено об'єкт, предмет і методи досліджень, висвітлено наукову новизну та практичну цінність, отриманих результатів дисертації, визначено особистий внесок здобувача, представлена структура роботи та відомості про її апробацію.

У першому розділі дисертаційної роботи наведений критичний аналіз процесів деградації та стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку (МКП) як матриці пекокомполімерів в процесі їх отримання та експлуатації. На основі літературних даних розглянуті сучасні існуючі модифікації пеку і детально розглянуто склад, структуру та властивості МКП, отриманого в результаті низькотемпературної модифікації пеку полівінілхлоридом (ПВХ), як пекової матриці майбутніх пекокомполімерів. Пекокомполімер – новий клас термопластичних полімерних матеріалів, який складається з модифікованої пекової матриці та наповнювача.

Встановлено, що МКП визначає головні властивості пекокомполімеру, а також є найуразливішою його частиною до дії зовнішніх чинників в процесі отримання або

переробки матеріалу, а саме процесів термічної та термоокислювальної деградації, які приводять до зміни експлуатаційних властивостей всього матеріалу.

З літературного аналізу визначено, що вивченням процесів деградації МКП до цього часу ніхто не займався, тому були теоретично досліджені механізми, які протікають при деградації його складових частин модифікованого кам'яновугільного пеку, а саме кам'яновугільного пеку та ПВХ. Виявлено, що процеси деградації розвиваються по закономірностям радикально-ланцюгових реакцій.

Під дією температури в пеку одночасно відбуваються два складних процеси: деструкції і поліконденсації, тобто процес термічної дегідрополіконденсації. За високої температури в присутності кисню відбувається відщеплення водню та метильних груп від пеку з утворенням радикалів, що рекомбінуються з утворенням молекул великого розміру. Реакція протікає через вільні радикали, що безперервно утворюються під дією кисню.

Розглянуто механізм термічного та термоокислювального розпаду ПВХ. Полівінілхлорид починає розкладатися при температурі вище 140 °С. У присутності кисню збільшується швидкість розкладання ПВХ, оскільки вільні радикали полегшують реакцію відриву атома хлору. Хлоридна кислота, що відділяється від молекули ПВХ стає каталізатором подальшого розпаду з дегідрохлоруванням ПВХ.

Обґрунтовано важливість оцінки стійкості пекокомполімерів на основі МКП до дії різних агресивних рідких середовищ з метою прогнозування довговічності та визначення умов використання матеріалу. Показано, що при деградації пекокомполімеру під дією агресивних середовищ можуть протікати наступні процеси: сорбція компонентів агресивного середовища, десорбція з композитного матеріалу різноманітних домішок, хімічна деструкція та зміна фізичної структури.

Далі розглянуто два напрями сучасної стабілізації матеріалів – базова і спеціальна. З точки зору мети роботи вибір стабілізаторів ґрунтувався на принципах базової стабілізації. На основі критичного та аналітичного літературного аналізу виявлено, що найкращим класом стабілізаторів при термічній та термоокислювальній деградації МКП та пекокомполімерів на його основі є антиоксиданти. Механізм їх дії полягає в інгібуванні протікання вільнорадикальних реакцій. Процес цей може протікати за двома основними механізмами: відрив атомів гідрогену вільним радикалом від молекули антиоксиданту й утворення нейтральних молекул або зв'язування антиоксиданту і вільного радикалу в нові комплексні сполуки. В якості стабілізаторів-антиоксидантів були обрані ірганокс та меламін.

В розділі також обґрунтовано вибір стеаратів кальцію і цинку як інгібіторів хлоридної кислоти, що інтенсивно відщепляється від молекули ПВХ в процесі термоокислювальної деградації.

У розділі детально розглянуті склад, властивості і механізм дії обраних потенційних стабілізаторів (ірганокс, меламін, стеарати кальцію і цинку) модифікованого кам'яновугільного пеку і пекокомполімерів на його основі.

Обґрунтовано вибір напрямку досліджень, а саме, розробка процесу базової стабілізації МКП як основи пекокомполімеру шляхом використання стабілізуючих добавок для запобігання термоокислювальній деградації матеріалу, а також

визначення стійкості отриманого пекокомполиту до дії рідких агресивних середовищ.

У другому розділі розглянуто основи методології досліджень і приведені найважливіші фізико-хімічні властивості матеріалів, використаних для отримання модифікованого кам'яновугільного пеку і пекокомполитів на його основі.

Для отримання модифікованого кам'яновугільного пеку використовувався кам'яновугільний електродний пек марки В з фізико-хімічними показниками відповідно нормам ГОСТ 10200: температура розм'якшення – 89,5-90 °С; масова доля речовин, не розчинних в толуолі (α -фракція) – 31,2 %; масова доля речовин, не розчинних в хіноліні (α_1 -фракція) – 7,3 %; вихід летких речовин – 55,6 %; зольність – 0,16 %; масова доля води (для пеку в твердому виді) – 0,1 %; щільність – 1,303 г/см³. В якості модифікатора кам'яновугільного пеку використовувався полівінілхлорид отриманий суспензійним методом відповідно до ГОСТ 14332 з константою Фікентчера 63 та насипною щільністю 0,45–0,55 г/см³. В якості наповнювача для пекокомполиту було обрано мінеральний волокнистий наповнювач – азбест, а в якості стабілізаторів – ірганокс, меламін, стеарат кальцію та стеарат цинку.

Для оцінки впливу стабілізаторів на модифікований кам'яновугільний пек і пекокомполитів на його основі обрано сучасні методи дослідження у відповідності до існуючих стандартів: термогравіметричний, гравіметричний, ІЧ-спектральний, оптичний та електронно-мікроскопічний методи аналізів, а також метод визначення індексу плинності (ГОСТ 11645 (ISO 1133)) та метод визначення стійкості матеріалів до дії хімічних середовищ (ГОСТ 12020 (MS ISO 175)).

Для досліджень обрано необхідне обладнання: термоаналізатор марки NETZSCH TG 209 F3 Tarsus, камера термічного старіння марки Binder M53, Фур'є-ІЧ-спектрометр марки Nicolet iZ10, лабораторне устаткування згідно з ГОСТ 12020, установка для визначення індексу плинності марки ИИРТ-АМ, оптичний мікроскоп марки Bresser LCD та скануючий електронний мікроскоп марки VEGA3 SB.

Третій розділ присвячено проведенню експериментальних досліджень з вивчення процесу термічної стійкості вихідного та модифікованого кам'яновугільного пеку.

Розроблено методику отримання МКП з додаванням стабілізаторів. Для дослідження ефективності дії стабілізаторів використовувалися два методи: термогравіметричний (у інертному середовищі – термічна деградація) та гравіметричний при термічній витримці в камері старіння (у повітряному середовищі – термоокислювальна деградація). В якості критеріїв оцінки ефективності дії стабілізаторів були обрані: зміна маси та ІПР досліджуваних матеріалів.

Досліджено вплив стабілізаторів на термоокислювальну деградацію кам'яновугільного пеку. Аналіз результатів гравіметричного аналізу (табл. 1) показав, що індивідуальні стабілізатори: ірганокс, меламін, стеарати кальцію і цинку (у кількості 2 м.ч. від пеку) взаємодіють з пеком при 150 °С. Меламін, стеарат кальцію і стеарат цинку уповільнюють деструктивні процеси в пеку (на відміну від ірганоксу), що підтверджує зменшення втрати маси і відхилення від закону

аддитивності. Ірганокс, навпаки, викликає інтенсифікацію деструктивних процесів, які призводять до утворення низькомолекулярних летких сполук і збільшення втрати маси суміші.

Таблиця 1

Вплив стабілізаторів на втрату маси кам'яновугільного пеку при 150 °С і витримці 60 хв

№ досл.	Склад, масові частки					Фактична втрата маси, %	Відхилення втрати маси від адитивності, %
	Пек	Ірганокс	Меламін	Стеарат цинку	Стеарат кальцію		
1	100	0	0	0	0	1,33	–
2	100	2	0	0	0	1,72	+ 31
3	100	0	2	0	0	1,28	– 2
4	100	0	0	2	0	1,25	– 5
5	100	0	0	0	2	1,18	– 15

ІЧ-спектральний аналіз показав (рис.1), що після витримки пеку при $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ зі стеаратом цинку, стеаратом кальцію або меламіном (2 м. ч. від пеку) зменшується конденсованість ароматичних систем пеку, на що вказує зростання інтенсивності піків 2920 і 2850 см^{-1} , які відповідають валентним коливанням аліфатичної групи CH_2 . Завдяки зменшенню конденсованості ароматичних систем пеку гальмуються процеси відриву різних замісників і утворення низькомолекулярних летких сполук, що в результаті зменшує втрату маси.

Дослідження гравіметричним методом термоокислювальної деградації модифікованого кам'яновугільного пеку (складу Пек:ПВХ=100:3) у присутності індивідуальних стабілізаторів-антиоксидантів (рис. 2) показали, що ірганокс у кількості 2–4 м.ч. від пеку інтенсифікує процеси термоокислювальної деструкції компонентів МКП, що викликає утворення низькомолекулярних летких сполук і збільшення втрати маси на 4–9 %. Меламін (у кількості 2–4 м.ч. від пеку), навпаки, уповільнює процеси деструкції та зменшує втрати маси на 9–11 %.

На основі термогравіметричного аналізу показано, що добавки меламіну (2–4 м.ч.) або ірганоксу (2–4 м.ч.) практично не запобігають розкладанню ПВХ з утворенням вуглеводневих радикалів, які взаємодіють з активними радикалами пеку та ініціюють реакції, що призводять до руйнування його первинної структури, відщепленню низькомолекулярних летких сполук і до збільшення втрати маси.

Вивчено вплив суміші антиоксидантів ірганоксу і меламіну (стабілізатор ІМ) на МКП при термоокислювальній дії ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 хв). Вперше встановлено синергетичний ефект стабілізатору ІМ (по 2–4 м.ч. по відношенню до пеку), що призводить до зменшення втрати маси до 40 % (рис. 3).

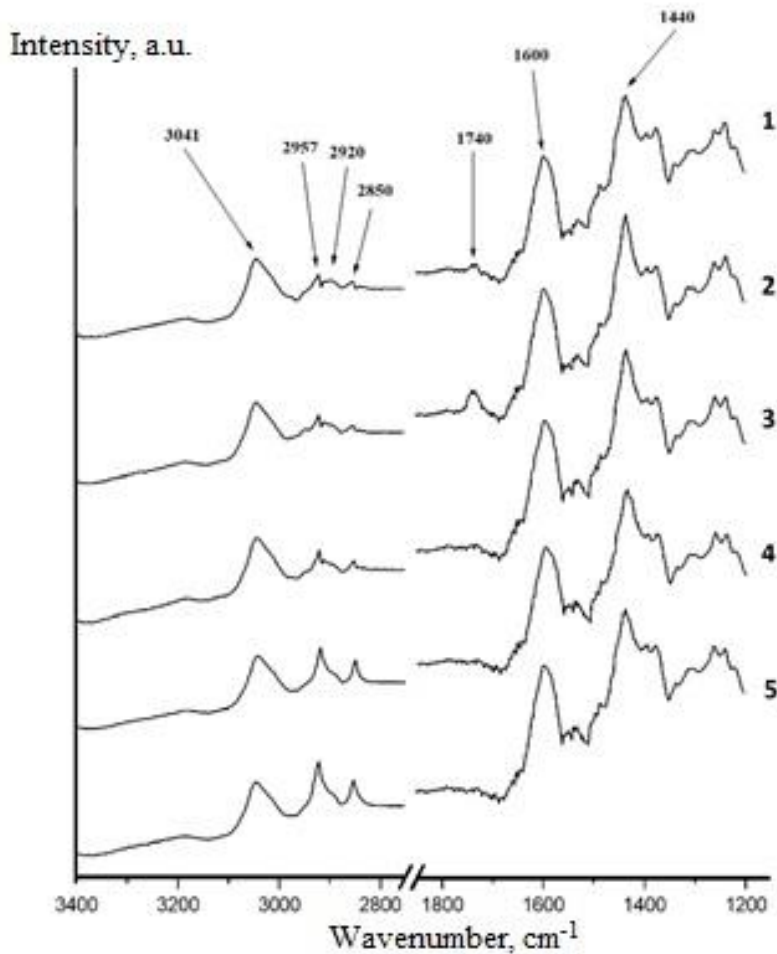


Рис. 1 ІЧ-спектри пеку (1) і суміші пеку зі стабілізатором (2 м.ч. від пеку) – ірганокс (2), меламін (3), стеарат кальцію (4), стеарат цинку (5) після термічної витримки ($T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 хв)

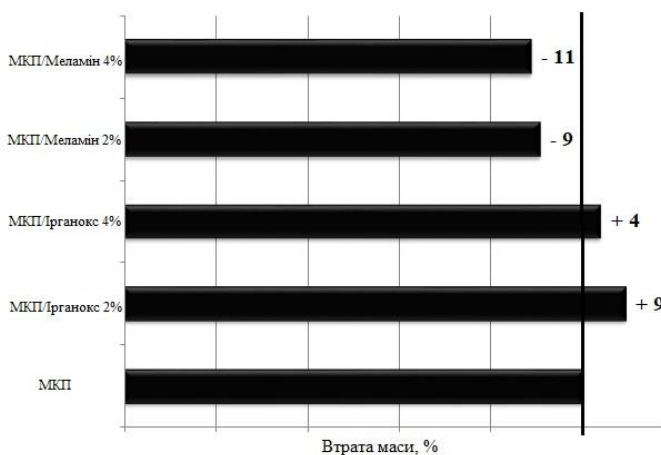


Рис. 2 Втрата маси сумішей МКП (Пек:ПВХ=100:3) – стабілізатор відносно МКП без стабілізаторів після термічної витримки ($T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 хв)

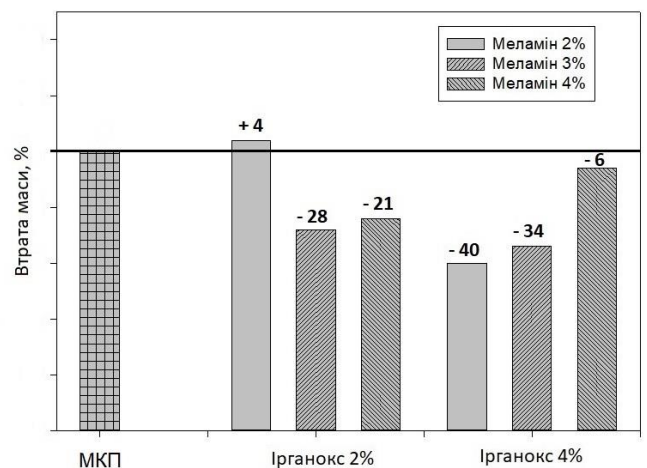


Рис. 3 Втрата маси МКП (Пек:ПВХ=100:3) з сумішшю стабілізаторів ІМ від МКП без стабілізаторів після термічної витримки ($T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 хв)

Аналіз термограм МКП показав, що стабілізатор ІМ може зменшувати або повністю блокувати утворення низькомолекулярних летких сполук в результаті деструктивних процесів, що ініціюються радикалами (які утворюються при

розкладанні ПВХ в МКП), на що вказує зменшення або відсутність піку в інтервалі 235–250 °С (рис. 4). Встановлено, що стабілізатор ІМ уповільнює процеси деструкції МКП при термічній деградації.

На основі ІЧ-спектрального аналізу (рис. 5) встановлено, що стабілізатор ІМ змінює характер зв'язків і структуру МКП. У пробах зі стабілізатором ІМ піки в області 2920, 2850 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням аліфатичної групи CH_2 , більш інтенсивні в порівнянні з пробою без стабілізатору. Звідси можна припустити, що ІМ взаємодіють з компонентами МКП та тим самим знижують конденсованість системи, утворюючи метиленові містки між ароматичними кільцями. Додатково слід відзначити підвищення інтенсивності даних піків при збільшенні кількості меламіну у складі стабілізатору ІМ.

У пробах зі стабілізатором Ірганокс–Меламін зменшується інтенсивність смуг поглинання при 3041 cm^{-1} (валентні коливання ароматичного зв'язку CH) і в області 1600 cm^{-1} (валентні коливання подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$), що свідчить про зменшення конденсованості ароматичних систем МКП. Поява невеликих піків у МКП зі стабілізатором ІМ в діапазоні 1740 cm^{-1} свідчить про валентні коливання карбонілу $\text{C}=\text{O}$. Таким чином, комплексний стабілізатор ІМ знижує ступінь ароматичності та конденсованості системи, з'являються метиленові містки та складноєфірні зв'язки.

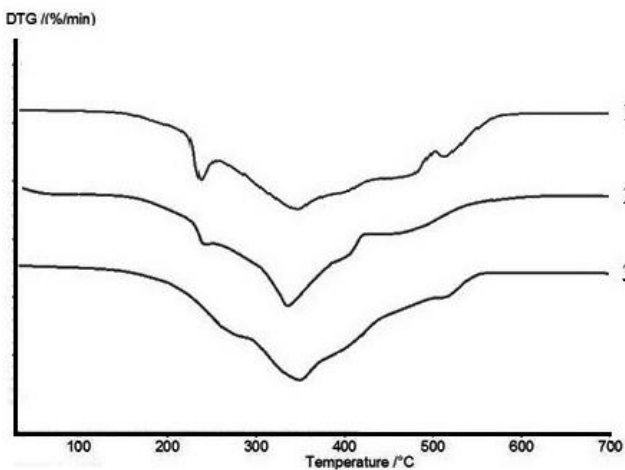


Рис. 4. Криві ДТГ МКП (Пек:ПВХ =100:3) без та зі стабілізатором ІМ (м.ч. від пеку): 1 – МКП; 2 – МКП–Ір-с 2 м.ч.–М-н 2 м.ч.; 3 – МКП–Ір-с 4 м.ч.–М-н 4 м.ч.

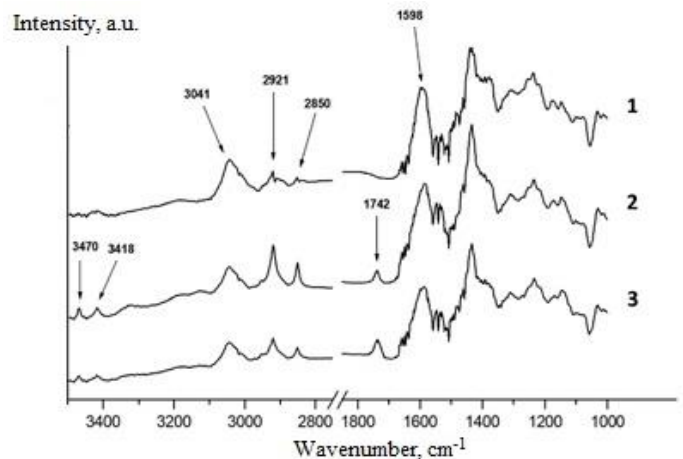


Рис. 5. ІЧ-спектри МКП (Пек:ПВХ= 100:3) без і зі стабілізатором ІМ (м.ч. від пеку): після витримки при $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 хв: 1 – МКП; 2 – МКП–Ір-с 2 м.ч.–М-н 4 м.ч.; 3 – МКП–Ір-с 4 м.ч.–М-н 2 м.ч.

Дослідження МКП з високим вмістом ПВХ (від 3 до 50 м.ч. від пеку) показало, що збільшення долі ПВХ сприяє різкому зниженню фактичної втрати маси (у 2–3 рази) в порівнянні з розрахованою згідно із законом адитивності, що свідчить про активну взаємодію ПВХ з компонентами пеку з мінімальною швидкістю утворення низькомолекулярних летких сполук. Зі збільшенням у складі МКП кількості ПВХ втрати маси під час термічної витримки зменшуються, що є наслідком переважання процесів структурування, а не деструкції. Встановлено, що втрати маси МКП з

високим вмістом ПВХ (25 і 50 м.ч.) по відношенню до МКП з низьким вмістом ПВХ (3 м.ч.) зменшуються на 37 і 49%.

Наступним етапом досліджень було вивчення впливу комплексного стабілізатора Ірганокс–Меламін–Стеарат кальцію–Стеарат цинку (стабілізатор ІМСС) на деградацію МКП (Пек:ПВХ=100:3). Використання стеаратів, як змащуючих речовин є необхідним при отриманні пекокомполиту. У зв'язку з цим виникає необхідність досліджувати взаємодію стабілізатора ІМ і стеаратів на МКП в процесі термоокислювальної деградації. Для забезпечення змащувальної дії стеаратів на пекокомполит, необхідно додавати по 2 м.ч. кожного стеарату від маси ПВХ. Гравіметричним методом встановлено, що введення комплексного стабілізатора ІМСС (ірганокс (1–4 м.ч. від пеку), меламін (1–4 м.ч. від пеку), стеарати кальцію і цинку (по 2 м.ч. по відношенню до ПВХ) в МКП (25, 50 м.ч. ПВХ) незначно впливає на втрату маси, зберігаючи ту ж тенденцію на її зниження по відношенню до МКП з низьким змістом ПВХ (3 м.ч.).

Аналіз ІЧ-спектрів модифікованих кам'яновугільних пеків з різним вмістом ПВХ (3, 25, 50 м.ч. від маси пеку) і з комплексним стабілізатором ІМСС після термоокислювальної деградації ($T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 хв) (рис. 6) показав, що збільшення вмісту ПВХ з 3 до 50 м.ч. сприяє збільшенню аліфатичних груп CH_2 (смуги поглинання 2920 cm^{-1} і 2850 cm^{-1}) та зникненню карбонільного зв'язку $\text{C}=\text{O}$ ароматичних складних ефірів $\text{Ar}-\text{COO}-\text{R}$ (смуга поглинання 1740 cm^{-1}).

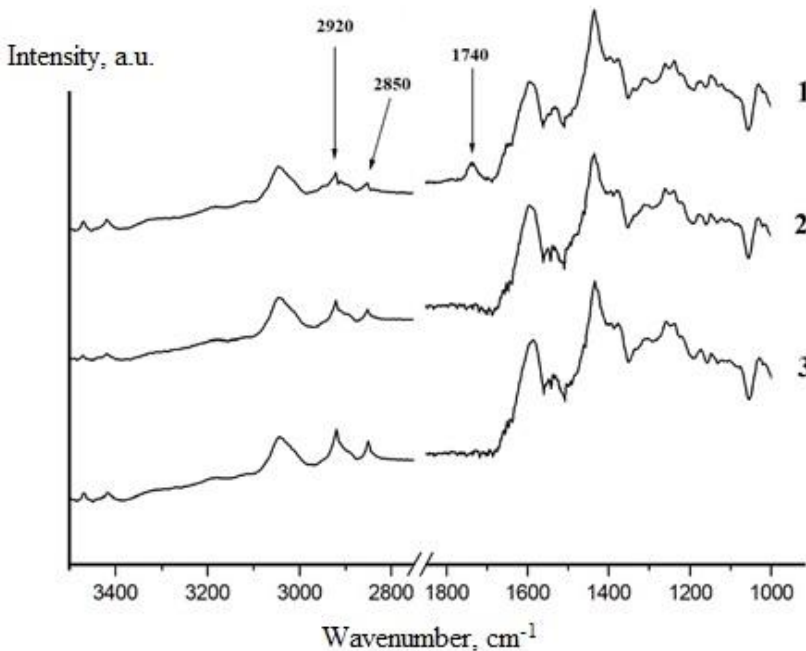


Рис. 6 ІЧ-спектри МКП з різним співвідношенням пеку до ПВХ:
1 – Пек–ПВХ 3 м.ч.–ІМСС;
2 – Пек–ПВХ 25 м.ч.–ІМСС;
3 – Пек–ПВХ 50 м.ч.–ІМСС після термоокислювальної деградації ($T=150^{\circ}\text{C}$, 60 хв)

Четвертий розділ присвячено розробці технологічного процесу базової стабілізації пекокомполиту на основі МКП та визначенню стабілізуючого ефекту комплексного стабілізатора ІМСС на дослідно-промислові зразки.

На основі проведених експериментальних досліджень розроблено принципову технологічну схему (рис. 7) та рекомендації для базової стабілізації пекокомполиту на основі модифікованого кам'яновугільного пеку в процесі його отримання.

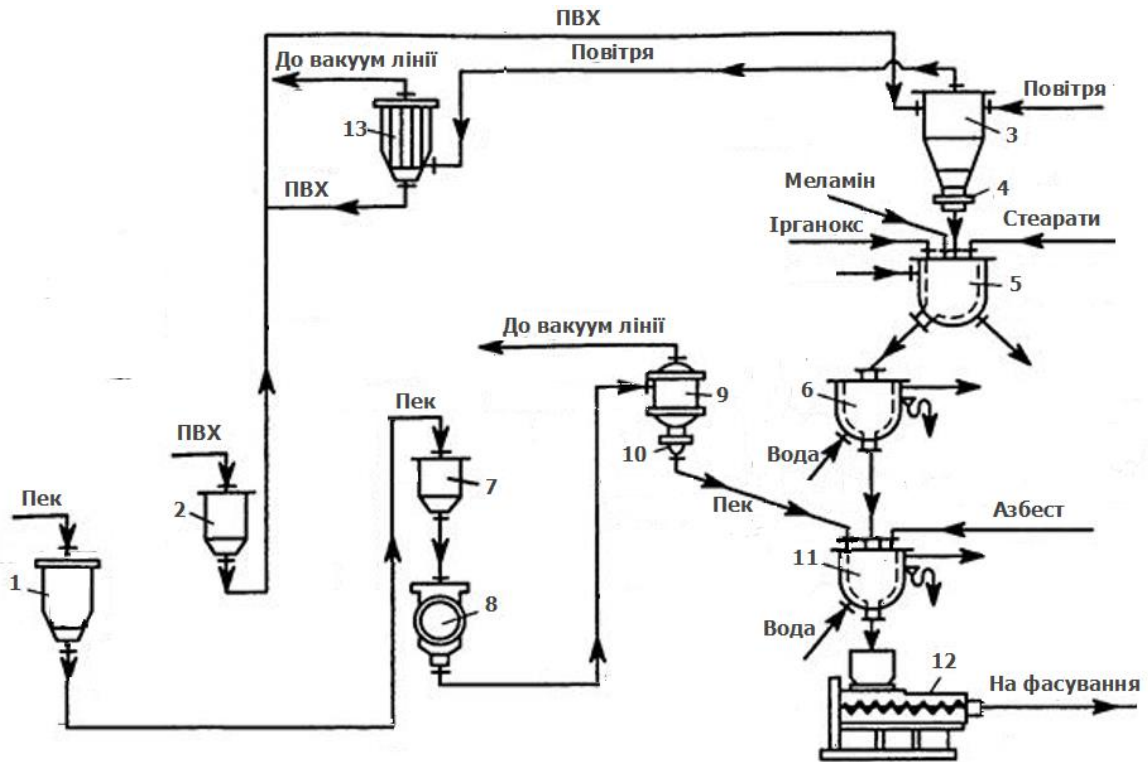


Рис. 7 Принципова технологічна схема базової стабілізації пекокомполімеру на основі МКП в процесі його отримання: 1 – бункер пеку; 2 – бункер ПВХ; 3, 7 – бункери-циклони; 4, 10 – живильники; 5 – високошвидкісний змішувач з обігрівом; 6 – високошвидкісний змішувач з охолодженням; 8 – шаровий млин; 9 – вакуум-приймач; 11 – швидкісний-змішувач; 12 – шнековий екструдер; 13 – рукавний фільтр

Принципова технологічна схема базової стабілізації пекокомполімеру на основі МКП в процесі його отримання складається з чотирьох наступних головних стадій.

I. Підготовка кам'яновугільного пеку. Гранульований кам'яновугільний пек подрібнюється до фракції готового продукту та подається в швидкісний-змішувач, в який потім вводиться суміш модифікатор-комплексний стабілізатор і наповнювач.

II. Підготовка стабілізаторів та модифікатору. Паралельно з пеком йде приготування суміші модифікатора (ПВХ) і стабілізатора ІМСС (ірганокс, меламін, стеарат кальцію, стеарат цинку). В першу чергу готують стабілізатор ІМСС. Спочатку зважується та перемішується ірганокс і меламін, а потім завантажується стеарат кальцію та цинку. Суміш стабілізаторів ретельно перемішується при температурі 70-80 °С. Далі в суміш стабілізаторів вводиться порошкоподібний ПВХ і знову відбувається перемішування при температурі 70-80 °С та одночасне охолодження суміші до температури 35-40 °С. Після цього, суміш модифікатор-комплексний стабілізатор поступає в швидкісний-змішувач, в якому вже знаходиться пек.

III. Отримання суміші пекокомполімеру. Пек та суміш модифікатор-комплексний стабілізатор перемішується при температурі не вище 30-40 °С щоб не допустити залипання суміші. Після цього до змішувача поступає наповнювач і відбувається перемішування компонентів до однорідного стану.

IV. Отримання пекокомполімеру. Після ретельного перемішування композиція надходить в бункер віброційного живильника двухшнекового екструдера. У двухшнековом екструдері порошкоподібна композиція додатково перемішується, поступово нагрівається по мірі пересування в екструдері з 40° С до 130-150 °С, гомогенізується та переходить в в'язкопластичний і в'язкотекучий стан. Після цього через прямоточну багатоканальну голівку відбувається витіснення готового пекокомполімеру. Далі матеріал охолоджується, сушиться і нарізається на гранули (діаметр 3–6 мм). Після нарізання гранули поступають на вібросито для розділення на фракції, а потім готові гранули поступають в контейнер грануляту.

В роботі розраховано очікуваний економічний ефект виробництва пекокомполімерів, який складає 1,25млн грн/рік при продуктивності екструзійної установки 400 т/рік.

В ході промислових досліджень на ТОВ «НПО ТЕХНОДОН» на дослідно-промисловій установці були отримані зразки пекокомполімеру на основі МКП з різним вмістом ПВХ (3, 25, 50 м.ч. від маси пеку) та хризотилового волокнистого наповнювача (азбест). В якості стабілізатора використовувався комплексний стабілізатор ІМСС наступного складу: ірганокс – 1–2 м.ч. від пеку; меламін – 1–2 м.ч. від пеку; стеарат кальцію – 2 м.ч. від ПВХ; стеарат цинку – 2 м.ч. від ПВХ. В якості критерію оцінки ефективності стабілізатора був вибраний показник індексу плинності розплаву (ІПР), який відображає структурні зміни в матеріалі в результаті термоокислювальної деградації та виражається в грамах матеріалу. Отримані дані ІПР для різних складів пекокомполімеру та розрахована зміна ІПР (ΔІПР) представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Вплив комплексного стабілізатора ІМСС на стабільність пекокомполімеру

№ досл.	Пекокомполімер, м.ч.			Комплексний стабіл-р ІМСС				ІПР, г/10 хв		ΔІПР, %
	Пек	ПВХ	Наповнювач	Ір-с м.ч. від пеку	М-н	Ст-т		Вихідний	Повторний ¹	
						Са	Zn			
36	100	3	30	1	2	2	2	1,26	1,11	12
37	100	3	30	2	1	2	2	1,50	1,29	14
38	100	3	30	1	1	2	2	0,94	0,77	18
39	100	25	10	1	2	2	2	2,26	2,06	9
40	100	25	10	2	1	2	2	1,88	1,67	11
41	100	25	10	1	1	2	2	1,19	0,99	17
42	100	50	10	1	2	2	2	1,37	1,30	5
43	100	50	10	2	1	2	2	1,32	1,23	7
44	100	50	10	1	1	2	2	1,13	0,95	16

¹ Показник індексу плинності розплаву після повторного прогону матеріалу.

Промислові випробування комплексного стабілізатора підтвердили результати лабораторних досліджень. Стабілізатор ІМСС при витраті 3 м.ч. (по меламіну та ірганоксу) забезпечує ефективну базову стабілізацію пекокомполімеру, про що свідчить зміна індексу плинності розплаву (Δ ІПР) в межах 5–14 % (що не перевищує норму в 15 %).

Встановлено, що при 2-кратному надлишку меламіну по відношенню до ірганоксу в стабілізаторі ІМСС ефект базової стабілізації вище на 2–3 % (табл. 2, досл. 37, 39, 42). Проте при витраті 2 м.ч. (по меламіну та ірганоксу співвідношення 1:1) комплексний стабілізатор ІМСС не забезпечує достатнього стабілізуючого ефекту на пекокомполімер, на що вказують високі значення Δ ІПР – 16–18 % (табл. 2, досл. 38, 41, 44).

Найменша зміна ІПР спостерігається в зразках пекокомполімеру з модифікованою пековою матрицею, що містить 50 м.ч. ПВХ від пеку (табл. 2, досл. 42, 43). Використання цього складу матриці як основи пекокомполімеру і комплексного стабілізатора ІМСС (що містить 3 м.ч. від пеку Ірганокс–Меламін) забезпечують збереження властивостей пекокомполімеру при його отриманні, на що вказує мінімальна зміна показника ІПР на 5–7 %.

На основі результатів експериментальних досліджень розроблені «Рекомендації щодо базової стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку як основи пекокомполімерних матеріалів (додаток до «Тимчасової технологічної інструкції дослідної установки з виробництва пекопласту»)). Виконано техніко-економічну оцінку розробленої технології. Очікуваний економічний ефект складає 1,25 млн грн/рік при продуктивності екструзійної установки 400 т/рік.

П'ятий розділ присвячено проведенню експериментальних досліджень, спрямованих на вивчення стійкості зразка пекокомполімеру, отриманого на основі МКП (як пекова матриця), до дії на нього рідких агресивних середовищ, з метою визначення експлуатаційних можливостей досліджуваного матеріалу.

В результаті підбору комплексного стабілізатора на дослідно-промисловій установці були отримані зразки пекокомполімеру наступного складу: модифікована пекова матриця – Пек:ПВХ=100:50, комплексний стабілізатор ІМСС (ірганокс – 1 м.ч. від пеку; меламін – 2 м.ч. від пеку, стеарат Са – 2 м.ч. від ПВХ; стеарат Zn – 2 м.ч. від ПВХ) і наповнювач – азбест (10 м.ч. від маси пеку). Дослідження впливу агресивних середовищ проводилися згідно з ГОСТ 12020 (MS ISO 175). Суть методу полягає у визначенні зміни маси та лінійних розмірів зразків матеріалу в ненапруженому стані після витримки впродовж певного періоду часу та температури в різних рідких агресивних середовищах.

Вперше в роботі було досліджено вплив води, неорганічних (водних розчинів кислот (азотної 10, 25 %; сульфатної 10, 20 %; оцтової 5, 9 %), солей (хлориду калію 5, 10 %; хлориду натрію 5, 10 %; дихромату калію 2 %, гідрокарбонату натрію 5 %) та основ (гідроксиду натрію 5, 10 %)), органічних (етанолу, ацетону, етилацетату, хлороформу, толуолу) і технічних (оливи марки І-20А, бензину) рідких середовищ на пекокомполімер.

В ході експериментів виявлено, що пекокомполімер є стійким до дії води, розчинів солей (біхромату калію, гідрокарбонату натрію, хлористого натрію і

калію), основ (гідроксиду натрію) та кислот (сульфатної, азотної та оцтової) при температурі 20–22 °С впродовж 30 днів. В зразках не спостерігалася зміна маси, об'єму і стану поверхні.

При дії органічних і технічних рідких середовищ на пекокомполит при температурі 20–22 °С в ході експериментів було встановлено різний вплив. Визначено, що зразки пекокомполиту є стійкими до дії етанолу, оливи марки І-20 А і бензину. Однак, при витримці в толуолі, етилацетаті, ацетоні, хлороформі спостерігається зміна маси, об'єму і стану поверхні зразків пекокомполиту.

Розрахований ступінь і швидкість набрякання зразків пекокомполиту після витримки в органічних середовищах показав, що найвищі значення спостерігаються в хлороформі і зменшуються в наступній послідовності: хлороформ–ацетон–етилацетат–толуол (рис. 8). Аналогічна закономірність спостерігалася і для розрахованих коефіцієнтів сорбції та проникності, що вказує на інтенсивність протікання сорбції низькомолекулярної речовини пекокомполитом (супроводжується збільшенням його маси, обсягу і зміни структури) або іншими словами інтенсивністю процесу набрякання матеріалу (табл.3).

Розрахований коефіцієнт дифузії показав, що в пекокомполиті дифузія протікає найбільш інтенсивно у випадку ацетону і зменшується в досліджуваних органічних середовищах в наступній послідовності: ацетон–хлороформ–етилацетат–толуол (табл. 3).

Таблиця 3

Характеристика стійкості пекокомполиту до впливу органічних рідин

Агресивне середовище	Коефіцієнт дифузії (D), см ² /с	Коефіцієнт сорбції (S), г/см ³	Коефіцієнт проникності (P), г·см/(см ² ·с)
Ацетон	$3,2 \cdot 10^{-6}$	0,38	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Хлороформ	$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,96	$2,2 \cdot 10^{-6}$
Етилацетат	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,24	$0,4 \cdot 10^{-6}$
Толуол	$0,7 \cdot 10^{-6}$	0,14	$0,1 \cdot 10^{-6}$

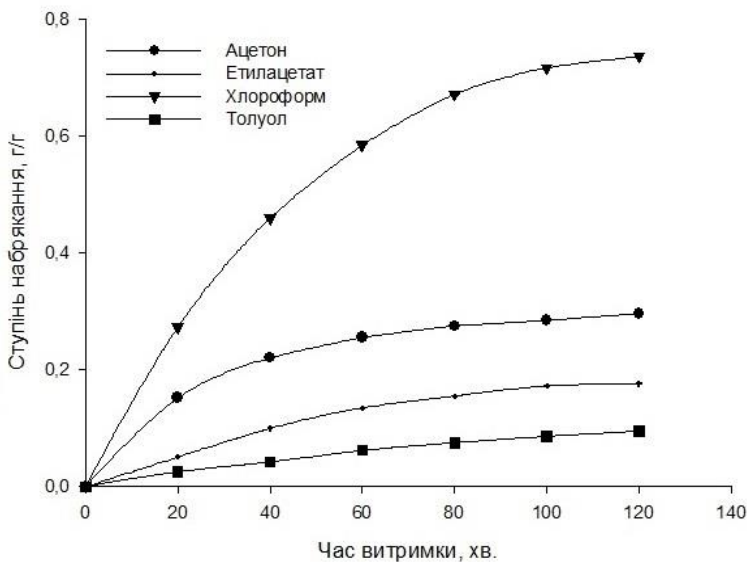


Рис. 8 Кінетика набрякання пекокомполиту в різних рідких органічних середовищах

Отримані мікроскопічні зображення (рис. 9) також підтвердили, що між пекокомполімером і агресивними середовищами (толуол, етилацетат, ацетон, хлороформ) відбуваються взаємодії, які призводять до деформації, зміни та часткового руйнування поверхні і структури пекокомполімеру.

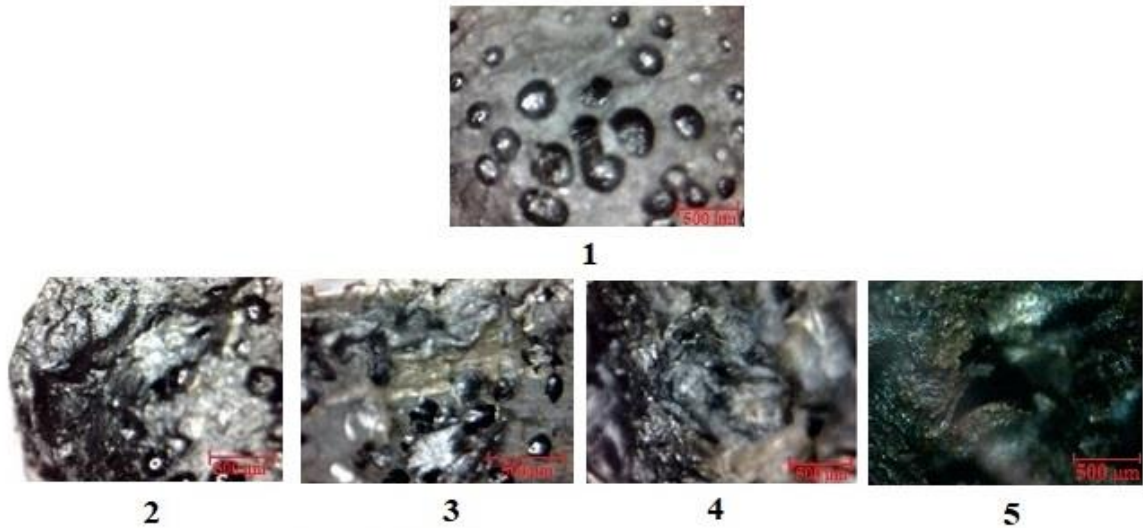


Рис. 9 Поверхня зразка пекокомполімеру до (1) і після витримки в етилацетаті (2), ацетоні (3), хлороформі (4), толуолі (5)

ВИСНОВКИ

1. Отримані наукові та експериментальні результати дозволили розробити склад комплексного стабілізатора ІМСС, що уповільнює процеси деградації МКП у складі пекокомполімеру в умовах його отримання, а також визначити можливість застосування матеріалу в різних агресивних середовищах.

2. На основі аналізу складу, структури, властивостей і механізму деградації компонентів МКП для його базової стабілізації були обрані наступні добавки: ірганокс, меламін, стеарати кальцію і стеарат цинку.

3. Вперше на основі даних гравіметричного та ІЧ-спектрального аналізу встановлено, що вибрані індивідуальні стабілізатори (у кількості 2 м.ч. від пеку) взаємодіють з кам'яновугільним пеком (при 150 °С). Меламін, стеарат кальцію і стеарат цинку уповільнюють деструктивні процеси в пеку (на відміну від ірганокса), що підтверджується зменшенням втрати маси (на 2–15 %) і відхиленням від закону адитивності.

4. Вперше досліджено вплив індивідуальних стабілізаторів (у кількості 2–4 м.ч. від пеку) на модифікований кам'яновугільний пек (складу Пек:ПВХ=100:3) в умовах термічної (термогравіметричним методом) і термоокислювальної (гравіметричним методом) деградації. Встановлено, що меламін уповільнює процеси деструкції і зменшує втрати маси (на 9–11 %), а інші добавки, навпаки, інтенсифікують процеси деградації.

5. Вперше досліджено вплив суміші антиоксидантів ІМ (ірганокс 2–4 м.ч. і меламін 2–4 м.ч. по відношенню до пеку) на МКП і встановлено синергетичний ефект, який призводить до уповільнення процесів деградації та зменшення втрати маси до 40 %. Термогравіметричний аналіз показав, що суміш антиоксидантів ІМ

може зменшувати або повністю блокувати розкладання ПВХ з утворенням вуглеводневих радикалів, які ініціюють деградацію МКП. На основі ІЧ-спектрального аналізу встановлено, що антиоксиданти знижують міру ароматичності та конденсації системи, з'являються метиленові містки і складноєфірні зв'язки.

6. Вперше досліджено вплив комплексного стабілізатора ІМСС на деградацію модифікованого кам'яновугільного пеку. Встановлено, що використання стеаратів (стабілізаторів-мастил) призводить до незначного збільшення втрати маси МКП в порівнянні до втрати маси при використанні стабілізатору ІМ, однак їх використання як мастил є обов'язковим для отримання пекокомполімеру.

7. Досліджено процеси деградації та стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку з високим вмістом ПВХ. Встановлено, що втрати маси МКП з високим вмістом ПВХ (25 і 50 м.ч. від пеку) по відношенню до МКП з низьким вмістом ПВХ (3 м.ч. від пеку) зменшуються на 37 і 49 %, а вплив стабілізатору ІМСС на різний склад МКП зберігає однакову тенденцію.

8. Промислові дослідження показали, що комплексний стабілізатор ІМСС складу: ірғанокс 1–2 м.ч. (від пеку), меламін 1–2 м.ч. (від пеку), стеарати кальцію і цинку (по 2 м.ч. по відношенню до ПВХ) забезпечує базову стабілізацію і призводить до збереження властивостей пекокомполімеру на основі МКП з різним складом модифікованої пекової матриці при його отриманні, що підтверджується зміною показника ІПР в межах 5–14 %.

9. Досліджено, що при температурі 20–22 °С пекокомполімер є стійким до дії води, неорганічних (водних розчинів солей, лугів і кислот), органічних (етанолу) і технічних (оливи марки І-20А, бензину) агресивних середовищ. При витримці в толуолі, етилацетаті, ацетоні, хлороформі з різною інтенсивністю спостерігався процес набрякання пекокомполімеру, на що вказує сорбція низькомолекулярних речовин пекокомполімером, яка підтверджується розрахованими коефіцієнтами сорбції.

10. Розроблено принципову технологічну схему та рекомендації для базової стабілізації пекокомполімеру на основі модифікованого кам'яновугільного пеку. На дослідно-промисловій установці отримано дослідні зразки пекокомполімеру, який зберігав свої реологічні властивості. Очікуваний економічний ефект виробництва пекокомполімерів складає 1,25млн грн/рік при продуктивності екструзійної установки 400 т/рік.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

- у вітчизняних фахових виданнях:

1. Явір К.Б. Вплив антиоксидантів – донорів водню – на термостабільність пекокомполімеру / І.Г. Крутько, В.Ю. Каулін, К.Б. Явір, К.О. Сацюк // Наукові праці ДонНТУ, сер. Хімія і хімічна технологія. – 2014. - №2(23). – С. 163-172. *Дисертант зробив основний об'єм досліджень та розрахунків.*

2. Явір К.Б. Вплив стабілізаторів на пекополімерну матрицю в умовах термічної та термоокислювальної деградації / І.Г. Крутько, К.Б. Явір, В.Ю. Каулін // УглеХимический журнал. – 2018. - №1. – С. 42-48. *Дисертант визначив мету досліджень і зробив основний об'єм експериментів.*

3. Явир Е.Б. Исследование стойкости пекокомпозиата под действием жидких агрессивных сред / Е.Б. Явир // УглеХимический журнал. – 2018. - №3. – С. 39-47. *Дисертантом визначена стійкість пекокомполитів до дії різних органічних рідких агресивних середовищ.*

- у фахових виданнях, які входять до бази SCOPUS:

4. Yavir K. Effect of antioxidants on the stability of pitch-based polymer to thermo-oxidative action / I. Krutko, K. Yavir, V. Kaulin, M. Strankowski // Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Vol. 12, No. 1, P. 109-113. *Дисертантом виконані дослідження, розрахунки та узагальнені отриманні результати.*

5. Yavir K. The stabilizer nature influence on coal tar pitch degradation / I. Krutko, K. Yavir, V. Kaulin // Issues of Chemistry and Chemical Technology. Ukrainian State University of Chemical Technology – 2018. - №4. – P. 97-102. *Дисертант зробив основний об'єм досліджень та встановив вплив стабілізаторів на пек.*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Явір К.Б. Дослідження термоокислювального старіння пекокомполита / К.Б. Явір, К.А. Оврашко, Д.О. Оболенський, І.І. Данило // Дні науки в ДонНТУ «Наука Донбасу – від теорії до практики» / Збірник тез доповідей. – Покровськ, 2015. – С. 281-284. *Дисертант підготував доповідь та запропонував використання комплексного стабілізатора ірганокс – меламін до стабілізації модифікованого кам'яновугільного пек.*

7. Yavir K. Inhibition of thermal - oxidative processes in pitch composite / I. Krutko, K. Yavir, V. Kaulin, K. Satsyuk // 4-th International Caucasion Symposium on Polymers and Advanced Materials / Abstracts. – Batumi, Georgia, 2015. – P. 76. *Дисертант виконав дослідження та узагальнив отриманні результати.*

8. Явір К.Б. Випробування пекокомполіційних матеріалів на стійкість до дії агресивних середовищ / К.Б. Явір, Д.О. Оболенський, В.Ю. Каулін, І.Г. Крутько // ІХ українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» / Збірник тез доповідей. – Вінниця, 2016. – С. 273. *Дисертантом сформульовані задачі досліджень та зроблені висновки.*

9. Yavir K. The stability of composites based on coal tar pitch to adverse factors action / I. Krutko, K. Yavir, V. Kaulin, K. Satsiuk // VIII міжнародну науково-технічну конференцію «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» / Збірник тез доповідей. – Львів, 2016. – С. 35. *Дисертант визначив мету досліджень та провів експерименти.*

10. Явир Е.Б. Влияние стабилизирующих добавок на каменноугольный пек при термической выдержке / Е.Б. Явир, И.Г. Крутько, А.С. Филиппов // X українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» / Збірник тез доповідей. – Вінниця, 2017. – С. 289. *Дисертант підготував доповідь та провів апробацію роботи.*

11. Yavir K. 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 сформулював мету та задачі досліджень.*

12. Явір К.Б. Вивчення впливу комплексного стабілізатора ірганокс-меламін на термічну деградацію пекополімерної матриці / К.Б. Явір, І.Г. Крутько, В.Ю. Каулін, // I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» / Збірник тез доповідей. – Вінниця, 2018. – С. 342. *Дисертант підготував доповідь та запропонував теорію стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку.*

13. Явір К.Б. Вивчення впливу ацетону на стабільність пекокомполімеру / І.Г. Крутько, К.Б. Явір, В.Ю. Каулін // I Міжнародна науково-технічна конференція з сучасних технологій переробки паливних копалин / Збірник тез доповідей. – Харків, 2018. – С. 17. *Дисертант сформульована мета дослідження впливу ацетону на пекокомполімер.*

14. Явір К.Б. Екологічні проблеми використання кам'яновугільного пеку в якості сировини для отримання пекокомполімеру / В.Ю. Каулін, Є.І. Збиковський, К.Б. Явір // XII Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави» / Збірник тез доповідей. – Київ, 2018. – С. 56. *Дисертант сформулював мету та задачі вивчення екологічної проблеми використання пеку як основи пекокомполімерів.*

15. Yavir K. Low-temperature thermochemical transformations of the coal tar pitch by the chemical additives / I. Krutko, V. Kaulin, K. Yavir, K. Satsiuk // IX міжнародну науково-технічну конференцію «Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» / Збірник тез доповідей. – Львів, 2018. – С. 65. *Дисертантом зроблено вибір об'єкта досліджень та проведений аналіз досліджень.*

16. Явір К.Б. Вивчення впливу хлороформу на стабільність пекокомполімеру / К.Б. Явір, І.Г. Крутько, В.Ю. Каулін // IV міжнародна науково-практична конференція «Проблеми техніки і технології переробних виробництв» / Збірник тез доповідей. – Покровськ, 2018. – С. 125-127. *Дисертант підготував доповідь та показав результати досліджень впливу ацетону на пекокомполімер.*

АНОТАЦІЯ

Явір К.Б. Деградація і стабілізація модифікованого кам'яновугільного пеку як основи композиційних матеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.07 «Хімічна технологія палива та паливно-мастильних матеріалів» (161–хімічні технології). Донецький національний технічний університет, спеціалізована вчена рада Д 08.084.05 при Національній металургійній академії України, Дніпро, 2018.

Захищаються результати теоретичних та експериментальних досліджень базової стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку як основи

пекокомпозиту шляхом використання стабілізуючих добавок для запобігання термоокислювальній деградації матеріалу, а також визначення стійкості отриманого пекокомпозиту до дії рідких агресивних середовищ.

Вивчено вплив індивідуальних стабілізаторів (ірганокс, меламін, стеарат кальцію і стеарат цинку) на термоокислювальну деградацію вихідного та модифікованого кам'яновугільного пеку (МКП). Встановлено, що вибрані стабілізатори взаємодіють з пеком, але їх вплив здебільшого призводить до інтенсифікації процесу термоокислювальної деградації, і тільки меламін завжди уповільнює процеси деструкції і зменшує втрати маси матеріалу.

Вивчено вплив суміші антиоксидантів ірганокс-меламін (ІМ) на МКП і встановлено синергетичний ефект, який призводить до уповільнення процесів деградації та зменшення втрати маси (до 40 %). Термогравіметричний аналіз показав, що суміш антиоксидантів ІМ може зменшувати або повністю блокувати розкладання ПВХ з утворенням вуглеводневих радикалів, які ініціюють деградацію МКП. На основі ІЧ-спектрального аналізу встановлено, що антиоксиданти знижують міру ароматичності та конденсації системи, з'являються метиленові містки і складноефірні зв'язки.

Вперше досліджено вплив комплексного стабілізатора ІМСС (Ірганокс–Меламін–Стеарат кальцію–Стеарат цинку) на деградацію модифікованого кам'яновугільного пеку. Отримані наукові та експериментальні результати дозволили розробити склад комплексного стабілізатора ІМСС, що уповільнює процеси деградації МКП у складі пекокомпозиту в умовах його отримання, а також визначити можливість застосування матеріалу в різних агресивних середовищах.

В роботі розроблено принципову технологічну схему та рекомендації для базової стабілізації пекокомпозиту на основі модифікованого кам'яновугільного пеку. В ході промислових досліджень на ТОВ «НПО ТЕХНОДОН» на дослідно-промисловій установці отримано дослідні зразки пекокомпозиту на основі МКП і експериментально доведено стабілізуючий ефект комплексного стабілізатора ІМСС, який забезпечує збереження реологічних властивостей матеріалу. Представлені результати дозволяють використовувати модифікований кам'яновугільний пек як основу для отримання композиційних матеріалів. Результати досліджень прийняті для промислового отримання пекокомпозитів на основі МКП.

Результати досліджень, отримані в дисертації, використовуються у навчальному процесі на кафедрі «Хімічні технології» Донецького національного технічного університету при виконанні дипломних робіт і при викладанні дисципліни «Основи технології переробки твердих горючих копалин», «Сучасні технології переробки горючих копалин» студентам напряму 161 «Хімічні технології та інженерія».

Ключові слова: кам'яновугільний пек, модифікація, полівінілхлорид, деградація, стабілізація, стабілізуючі добавки, композиційні матеріали, пекокомпозит.

ABSTRACT

Yavir K.B. Degradation and stabilization of the modified coal tar pitch as the basis of composite materials. – 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). Donetsk National Technical University, specialized academic council D 08.084.05 at the National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro, 2018.

This study considers the results of theoretical and experimental studies of basic stabilization of the modified coal tar pitch as a basis for pitch-composite by using stabilizing additives to prevent thermal and oxidation degradation of the material, as well as determining the resistance of the resulting pitch-composite to the effect of liquid aggressive media.

The influence of individual stabilizers (irganox, melamine, calcium stearate, and zinc stearate) on the thermal and oxidation degradation of the initial and modified coal tar pitch (MCTP) was studied. It was established that the selected stabilizers interact with the pitch, but their influence in most cases leads to an intensification of the process of thermal and oxidation degradation, and only melamine always slows down the processes of destruction and reduces the mass loss of the material.

The study considered the effect of the mixture of irganox-melamine (IM) antioxidants on MCTP and determined a synergistic effect, which slows down the processes of degradation and reduces mass loss (up to 40%). Thermogravimetric analysis showed that a mixture of IM antioxidants can reduce or completely block the decomposition of PVC with the formation of hydrocarbon radicals, which initiate the degradation of MCTP. Based on IR spectral analysis, it has been established that antioxidants reduce the degree of aromaticity and condensation of the system, and methylene bridges and ester bonds appear.

The effect of the complex IMSS stabilizer (Irganox-Melamine-calcium stearate-zinc stearate) on the degradation of the modified coal tar pitch was studied for the first time. The obtained scientific and experimental results allowed to develop the composition of complex IMSS stabilizer, which slows down the processes of degradation of MCTP as part of pitch-composite under the conditions of its preparation, as well as determine the possibility of using the material in various aggressive environments.

The study involves the development of process flow diagram and recommendations for basic stabilization of pitch-composite based on the modified coal tar pitch. In the course of industrial research at NPO Tekhnodon LLC, the prototypes of pitch-composite based on the MCTP were obtained at the research and industrial plant and the stabilizing effect of the complex IMSS stabilizer, which preserves the rheological properties of the material, was experimentally proved. These results will allow using modified coal tar pitch as the basis for the production of composite materials. The research results are accepted for industrial production of a pitch-composite based on MCTP.

The research results obtained in the thesis are used in the educational process at the Department of Chemical Technologies of the Donetsk National Technical University in the execution of thesis works and in teaching such disciplines as Fundamentals of the Technology of Solid Fuels Processing, Modern Technologies of Combustible Minerals Processing to the students of specialty 161 “Chemical Technologies and Engineering”.

Keywords: coal tar pitch, modification, polyvinyl chloride, degradation, stabilization, stabilizing additives, composite materials, pitch-composite.