

Крутько І.Г., Каулін В.Ю., Сацюк К.О. (ДонНТУ)

ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ МОДИФІКОВАНИХ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ПЕКІВ

Досліджено вплив полівінілхлориду на термохімічні перетворення кам'яновугільного пеку. Методом термічного аналізу системи пек-ПВХ встановлено, що процес розкладання ПВХ ініціює протікання реакцій полімеризації та поліконденсації в системі.

Ключові слова: Кам'яновугільний пек, полівінілхлорид, модифікатор, термічний аналіз.

Сучасне коксохімічне виробництво характеризується значною кількістю хімічних продуктів, виробництво яких перевищує попит, або які можна використовувати більш ефективно. Прикладом такого продукту є кам'яновугільний пек.

Кам'яновугільний пек – найбільш масовий продукт переробки кам'яновугільної смоли. Вихід пеку перевищує 55% від маси смоли, що переробляється. Потенціальні ресурси пеку в коксохімічній промисловості України оцінюється в приблизно 500 тис. т на рік.

Основна маса кам'яновугільного пеку використовується як сировина для виробництва електродної продукції та пекового коксу. Однак зміни у сировинній базі, технологічному режимі процесу коксування та інші фактори призводять до істотного коливання технологічних характеристик отриманого кам'яновугільного пеку і, частіше за все, до погіршення його якості. Це, в свою чергу, викликає звуження області застосування пеку і не дозволяє використовувати цей цінний продукт коксохімії кваліфіковано.

Кам'яновугільний пек – унікальний продукт з багатим набором властивостей, серед яких є полімерні. Використання полімерних властивостей пеку та управління ними дозволить більш повно та кваліфіковано використовувати хімічний потенціал кам'яновугільного пеку завдяки створенню на його основі нових композиційних матеріалів.

Лабораторні дослідження проводили із середньотемпературним кам'яновугільним пеком з температурою розм'якшення 88°C за методом кільця та стрижню. Вміст α -фракції – 35%, β -фракції – 33%, γ -фракції – 32%.

Виходячи з особливостей складу та структури кам'яновугільного пеку для його модифікації було обрано активну полімерну добавку – полівінілхлорид (ПВХ).

Модифікатор ПВХ – порошок з розміром часток 100-200 мкм, аморфний полярний полімер з високою міжмолекулярною взаємодією, містить галогенні функціональні групи. При нагріванні до 150-170°C при переході до в'язкотекучого стану ПВХ починає розкладатися з виділенням хлороводню та утворенням спряжених подвійних зв'язків [1].

Для оцінки термохімічних перетворень, що відбуваються у системі пек-ПВХ, провели термічні дослідження цієї системи, які включають диференційно-термічний та термогравіметричний аналізи. Термічний аналіз проводився на поєднаному термічному аналізаторі STA RT1600 (Linseis, Німеччина) у динамічному режимі нагрівання до 900°C у току аргону (бл/год) зі швидкістю підйому температури печі 5°C/хв та 10°C/хв.

Результат аналізу для вихідних речовин – кам'яновугільного пеку та ПВХ – представлено на рис. 1

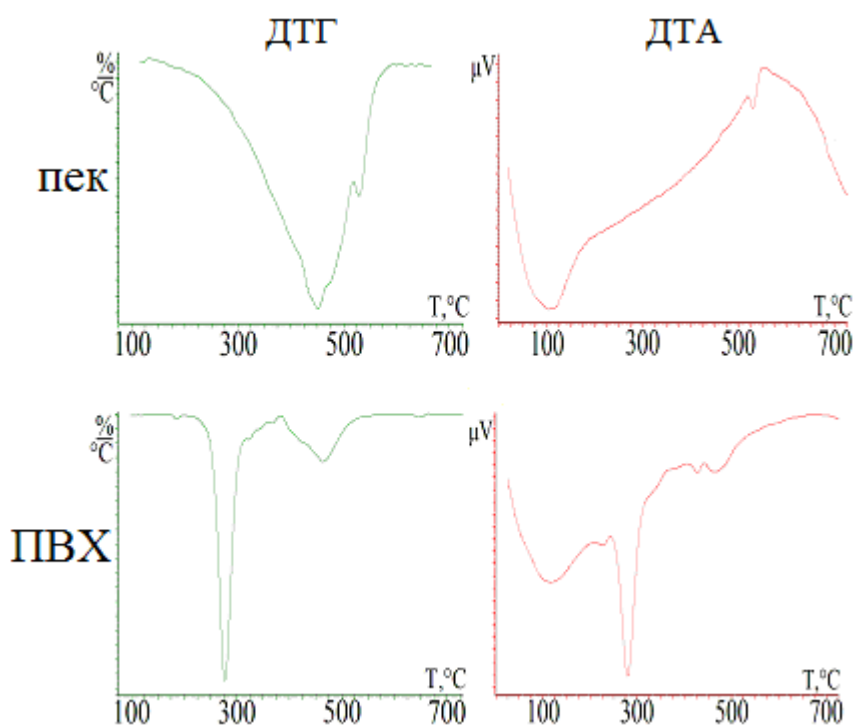


Рисунок 1 – Термічний аналіз вихідного кам'яновугільного пеку та ПВХ (швидкість нагрівання 10°C/хв).

Виходячи з сучасних уявлень [2], аналізуючи термограму вихідного кам'яновугільного пеку (рис. 1), можна виділити такі основні стадії термохімічних перетворень:

- ендопік на початку кривої ДТА характеризує перехід з в'язкотекучого у рідиннорухливий стан, що супроводжується поглинанням енергії і витратою її на збільшення теплових коливань молекул;
- перехід кривої ДТА після ендопіку в широкий екзопік пояснюється структуруванням системи, виділенням надлишкового тепла при реакціях поліконденсації.

Крива ДТГ відзначається широким і досить рівним піком поступової втрати маси, завдяки, як вказано вище, реакціям поліконденсації.

Крива ДТГ ПВХ має 2 характерні піки (рис. 1). Як відомо [3], термічний розпад полівінілхлориду відбувається за вільно радикальним механізмом. ПВХ починає розпадатися при температурах 130-170°C з виділенням хлороводню (перший пік максимум 277°C). У результаті цього утворюється продукт, що містить систему сполучних подвійних зв'язків. Подальше нагрівання призводить до його деструкції (другий пік максимум 460°C).

Характер кривої ДТА ПВХ (рис. 1) підтверджує вищесказане. Перший ендопік (максимум 116°C) відповідає процесам витрати енергії на фазовий перехід полімеру до текучого стану. Другий ендопік (максимум 277°C) викликаний процесами відщеплення хлороводню. Третій ендопік (максимум 460°C) пов'язаний з витратою енергії на процеси деструкції вуглецевого скелету полімеру.

Для визначення впливу ПВХ на хід термохімічних перетворень кам'яновугільного пеку, провели термічний аналіз суміші вихідних компонентів. Для цього в сухому вигляді рівномірно змішали вихідний кам'яновугільний пек та ПВХ (3% від маси пеку). Результат аналізу представлено на рис. 2:

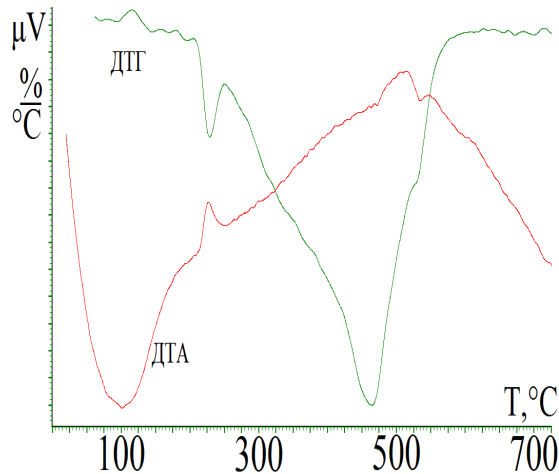


Рисунок 2 – Термічний аналіз суміші компонентів вихідний пек – ПВХ (3%) (швидкість нагрівання 10°C/хв).

Як видно з рис. 2, термограма суміші значно відрізняється від термограми вихідного пеку. Перша відмінність полягає у з'явленні піку втрати маси на кривій ДТГ (максимум 228°C). Друга відмінність – за тієї ж температури (228°C) на кривій ДТА утворюється екзотермічний пік. Для розуміння процесів, які відбуваються у суміші пек-ПВХ необхідно зробити порівняльний аналіз термограм (рис. 1, 2).

Оскільки на кривій ДТГ вихідного пеку (рис. 1) немає піків в області температур 200-250°C, то поява піку на кривій ДТГ суміші пов'язана безпосередньо з присутністю ПВХ у суміші. Температура початку піку на кривій ДТГ суміші (рис. 2) складає 205°C. Температура початку деструкції ПВХ або початку піку на кривій ДТГ ПВХ (рис. 1) також дорівнює 205°C. Отже, при температурі 205°C розпочинається деструкція ПВХ у суміші. Як видно з кривої ДТА ПВХ (рис. 1) деструкція ПВХ потребує витрати енергії, що виражається в ендопіку. Але на кривій ДТА суміші (рис. 2) ендопіку немає, натомість при температурі 210°C з'являється екзотермічний пік, максимум якого співпадає з максимумом піку ДТГ.

Таким чином, відбувається процес втрати маси з виділенням енергії, якому можна дати декілька пояснень:

- відбувається деструкція ПВХ з виділенням хлороводню, що приводить до втрати маси (пік на кривій ДТГ, рис. 2); оскільки процес деструкції відбувається за вільнорадикальним механізмом, то в результаті деструкції в суміші утворюється значна кількість радикалів, які беруть участь у процесах полімеризації, які є екзотермічними (екзопік на ДТА, рис. 2); тобто відбувається хімічна взаємодія між кам'яновугільним пеком та ПВХ, яка виражається вірогідно у приєднанні структурних одиниць пеку до активних полімерних радикалів, які утворюються при деструкції ПВХ;

- відбуваються процеси поліконденсації між ПВХ та кам'яновугільним пеком; процеси поліконденсації супроводжуються виділенням низькомолекулярних компонентів (пік на кривій ДТГ, рис 2) і є екзотермічними (екзопік на кривій ДТА, рис. 2);

- деструкція ПВХ викликає процеси поліконденсації пекової маси;

- відбуваються реакції зшивання, які можуть бути наслідком рекомбінації двох утворених полімерних радикалів або взаємодії полімерного радикалу

одного ланцюга з ненасиченим зв'язком другого ланцюга, які, вірогідно, також протікають за вільнорадикальним механізмом [3].

Таким чином, до температури 205-210°C відбувається перегрупування атомів усередині молекул пеку, тобто йде утворення активного комплексу – це прихований період деструкції пеку без помітної втрати маси.

Підвищення температури призводить до того, що коливальна енергія атомів у бокових ланцюгах та периферії перевищує енергію хімічних зв'язків, у результаті чого відбувається їх розрив. Відщеплюються ті групи атомів, у яких найменш міцні хімічні зв'язки. Накопичення активних комплексів пеку (радикалів) призводить до початку реакцій поліконденсації та полімеризації з радикалами, що утворюються при деструкції ПВХ. Ці процеси супроводжуються екзотермічним ефектом.

Таким чином, при взаємодії пеку з ПВХ протікає складний комплекс хімічних реакцій, як розкладання, так і синтезу.

Для отримання інформації про термохімічні перетворення у системі пек – ПВХ провели термічний аналіз модифікованих пеків та пеку, термообробленого без додавання модифікатора. Результати наведені на рис. 3.

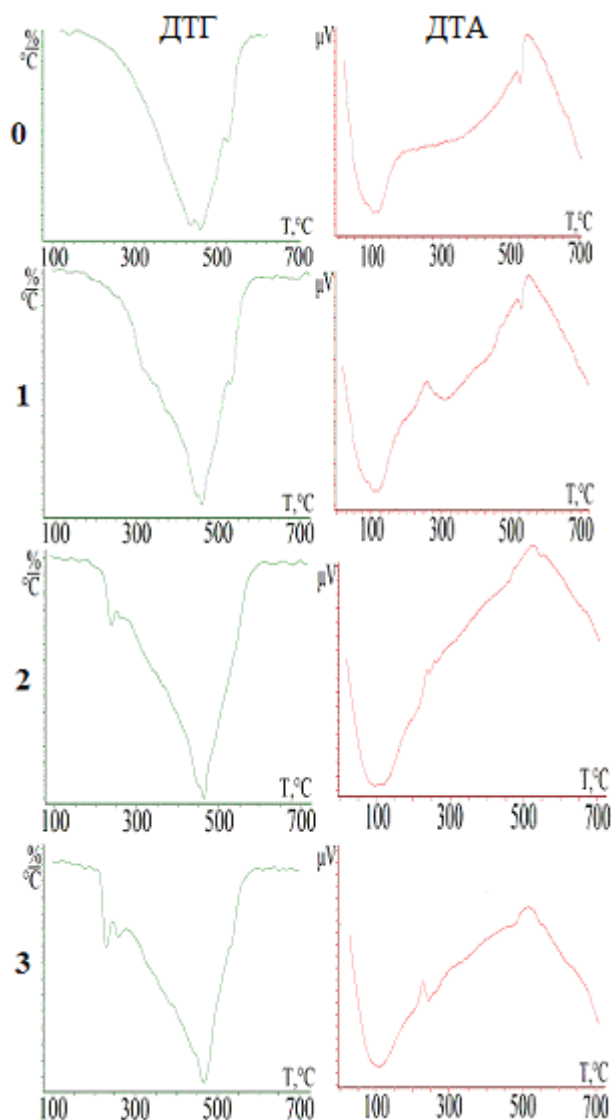


Рисунок 3 – Термічний аналіз пеків, модифікованих ПВХ. Кількість ПВХ: 1– 1%; 2– 3%; 3– 5% (швидкість нагрівання 10°C/хв).

Як видно з рис. 3 термограма пеку, термообробленого без добавок (досл.0), майже не відрізняється від термограми вихідного пеку (рис. 1). Криві ДТГ термообробленого без добавок пеку (досл.0) та пеку з додаванням 1% ПВХ (досл.1) також не мають особливих відмінностей. Однак криві ДТА досл.0 та досл.1 відрізняються появою на останній екзопіку (максимум 239°C). Враховуючи вище зроблені висновки про вплив ПВХ на термохімічні перетворення кам'яновугільного пеку, екзопік на кривій ДТА (досл.1) можна пов'язати з хімічною взаємодією ПВХ та кам'яновугільного пеку в цьому інтервалі температур.

Із зростанням кількості добавки ПВХ (досл. 2, 3) на кривих ДТГ з'являються 2 піки в області температур близько 200-270°C, інтенсивність яких збільшується зі зростанням кількості доданого ПВХ. Чіткіше ці піки вимальовуються при швидкості нагрівання 5°C/хв (рис.4).

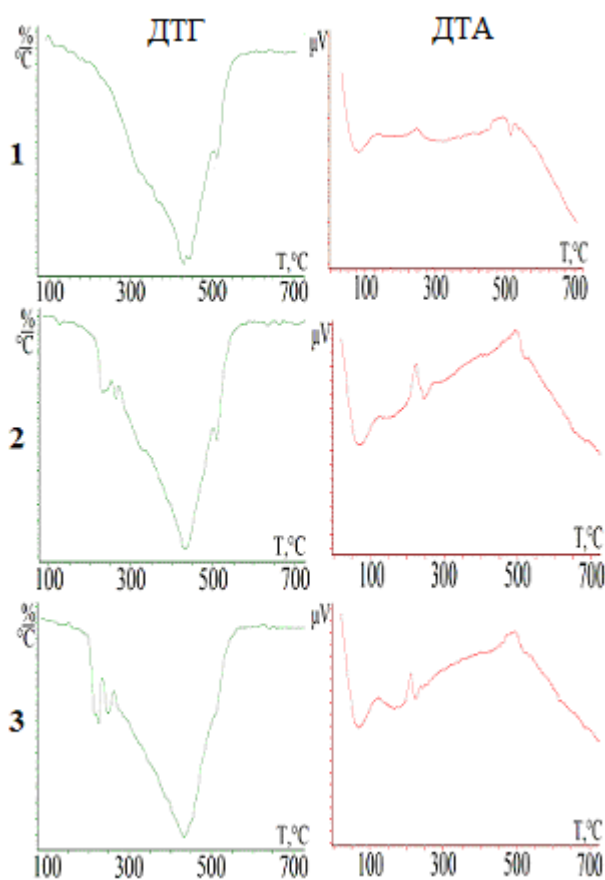


Рисунок 4 – Термічний аналіз пеків, модифікованих ПВХ. Кількість ПВХ: 1– 1%; 2– 3%; 3– 5% (швидкість нагрівання 5°C/хв).

На початку всіх кривих ДТА (рис. 3, 4) проявляється ендопік, який можна пов'язати з процесами розм'якшення та плавлення, що потребують витрати енергії. Але на кривих ДТА модифікованих пеків слідом за першим ендопіком з'являється другий ендопік (рис. 4), який знаходиться в зоні вищих температур і якого немає на кривій ДТА не модифікованого пеку. До того ж зі зростанням кількості доданого ПВХ другий ендопік стає більш виразним, а його інтенсивність збільшується. Це дозволяє зробити припущення, що другий ендопік пов'язаний з додатковою витратою енергії на процес розм'якшення високоструктурованих фрагментів пеку, що утворилися при його модифікації ПВХ. Виходячи з цього, другий пік на кривих ДТГ, вірогідно, характерний процесам деструкції продуктів полімеризації ПВХ та пеку, отриманих в процесі модифікації.

Результати термічних досліджень доповнює структурно-груповий аналіз модифікованих пеків (табл. 2).

Таблиця 2 – Вплив ПВХ на зміну групового складу та температуру розм'якшення кам'яновугільного пеку

№ досл	Модифікатор, % від маси пеку	$\Delta\alpha$, %	$\Delta\beta$, %	$\Delta\gamma$, %	t_p по Віка, °C
0	-	-	-	-	60
1	ПВХ, 1	1,1	2,2	-3,3	61
2	ПВХ, 3	0,7	6,8	-7,5	69
3	ПВХ, 5	3,4	7,6	-11,0	70

$$\Delta\alpha = \alpha - (\alpha_0 + \%ПВХ) \cdot 100 / (100 + \%ПВХ); \quad \Delta\beta = \beta - \beta_0 \cdot 100 / (100 + \%ПВХ);$$

$$\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0 \cdot 100 / (100 + \%ПВХ),$$

де α_0 , β_0 , γ_0 – вміст відповідної фракції у термообробленому кам'яновугільному пеку без добавок, %;

α , β , γ – вміст відповідної фракції у термообробленому кам'яновугільному пеку з ПВХ, %.

Аналіз отриманих даних (табл. 2) показав, що введення ПВХ до кам'яновугільного пеку ініціює процеси синтезу α - та β -фракцій за рахунок складних фізико-хімічних перетворень, що відбуваються з найменш високомолекулярною складовою пеку – γ -фракцією. При цьому зростання кількості модифікатора інтенсифікує ці процеси. Додавання 3% ПВХ (досл.2) у порівнянні з 1% ПВХ (досл.1) істотно збільшує кількість найбільш цінної полімерної складової пеку - β -фракції (на 4,6%), при цьому вміст α -фракції залишається майже незмінним. Збільшення кількості ПВХ до 5% (досл.3) в порівнянні з 3% ПВХ (досл.2) призводить до менш значного зростання β -фракції (на 0,8%), але разом з тим спостерігається різкий стрибок накопичення найбільш високомолекулярної α -фракції (на 2,7%), що є небажаним для полімерних властивостей кам'яновугільного пеку.

Отримані результати термохімічних перетворень у системі пек-ПВХ вказують на те, що між кам'яновугільним пеком та ПВХ відбувається хімічна та фізико-хімічна взаємодія. Зростання більш високомолекулярних фракцій (α і β) пеку за рахунок низькомолекулярної (γ) можна пояснити домінуючими реакціями полімеризації та поліконденсації.

Протікання реакцій полімеризації та поліконденсації підтверджує також збільшення температури розм'якшення по Віка отриманих пекополімерів (табл. 2). При цьому найістотніше збільшення температури розм'якшення відбувається при взаємодії пеку та 3% ПВХ (69°C). Збільшення кількості ПВХ до 5% майже не відзначається на температурі розм'якшення. Підвищення температури розм'якшення можна пояснити процесами структурування та підвищення молекулярної маси кам'яновугільного пеку, який вступає у хімічну взаємодію з модифікатором.

Література.

1. Основы технологии переработки пластмасс / С.В. Власов. // М.: Мир, 2006. – 600 с.
2. Пітюлін І.Н. Науково-технічні основи створення кам'яновугільних вуглецевих матеріалів для великогабаритних електродів: Монографія. Харків. 2004. – 480 с.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Госхимиздат, 1963. – 528 с.

*Крутько І.Г., Каулін В.Ю., Сацюк К.О., 2012
Донецький національний технічний університет
83000, м. Донецьк, вул. Артема 58, тел. 301-03-03*