

И.Г. Крутько, канд. хим. наук., ст. науч. сотр., **В.А. Колбаса**
(ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»)

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПЕН НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

В статье рассматриваются свойства каменноугольного пека как полимерного материала. Представлен механизм образования твердых пен и показана возможность получения пеноматериала на основе модифицированного каменноугольного пека.

Ключевые слова: *каменноугольный пек, модификация, газонаполненные пластмассы, газообразователи, твердые пены.*

Все пеноматериалы искусственного и естественного происхождения – пенопласты, пенокерамика, пеностекло, пенобетон и другие относятся к гетерогенным дисперсным системам, в которых дисперсной фазой служит газ, а дисперсионной средой либо жидкость (жидкие пены), либо твердое тело (твердые пены).

Твердые пены нашли широкое распространение в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов, а также легких конструкционных материалов.

Газонаполненные материалы, содержащие полимерную матрицу – пенопласты – имеют строение отвердевших пен. Пенопласты получают путем вспенивания и последующего отверждения первоначально жидкой или вязко-пластичной композиции.

Каменноугольный пек – наиболее массовый химический продукт, образующийся при производстве кокса из угольной шихты на коксохимических предприятиях. Пек является продуктом высокотемпературного пиролиза угля – невозобновляемого природного ресурса, поэтому квалифицированное использование химического потенциала каменноугольного пека путем создания принципиально новой наукоемкой и высоколиквидной продукции актуально в настоящее время. Каменноугольный пек рассматривается как пространственно дисперсная система, как полициклическая ароматическая система, как полимер.

По химическому составу каменноугольный пек – сложная система высококонденсированных ароматических карбо- и гетероциклических соединений и продуктов их уплотнения с активными функциональными группами. Вся система пека находится в неравновесном состоянии, и на любое химическое воздействие система отвечает необратимыми изменениями в соотношении мономерных, олигомерных и высококонденсированных компонентов.

В работе [1] показана возможность использования каменноугольного пека в качестве полимерного материала. Каменноугольный пек обладает набором свойств, присущих аморфным полимерам. Как и все аморфные полимеры, пек существует в трех состояниях. При нормальных условиях пек находится в стеклообразном состоянии, при нагревании переходит сначала в высокоэластичное, а затем в вязкотекучее.

Каменноугольный пек представляет собой термопластичный материал. При нагревании он переходит в жидкое состояние, а при охлаждении снова затвердевает. Характерной особенностью, как полимеров, так и пека является способность образовывать надмолекулярные структуры в результате межмолекулярного взаимодействия (водородная связь, взаимодействие диполей, дисперсионное

взаимодействие). На полимерную природу пека указывает наличие в нем структурных образований, свойственных полимерам (фибриллярные, сферолитные, глобулярные).

Ввиду сложности состава пека его характеризуют групповым составом. По растворимости в бензоле, толуоле и хинолине в пеке выделяют четыре группы соединений: $\alpha 1$ -фракция, $\alpha 2$ -фракция, β -фракция и γ -фракция.

Исходя из группового состава, пек можно отнести к композиционным материалам: $\alpha 2$ - и β -фракции определяют вязущие свойства пека, $\alpha 1$ -фракция – дисперсный наполнитель (содержит частицы 1-3 мкм и менее), γ -фракция оказывает пластифицирующее действие и обеспечивает условия подвижности всей системы.

Каменноугольный пек – твердый хрупкий материал с невысокими показателями механической прочности. Модификация пека активными добавками открывает широкие возможности для корректировки и изменения свойств пека. При введении в пек полимерных добавок [2-4] активируются реакции полимеризации и поликонденсации по функциональным группам, изменяя структуру и свойства каменноугольного пека. Модифицированный пек обладает целым рядом свойств, которые позволяют прогнозировать его использование в качестве полимерной матрицы в газонаполненных пластических массах ячеистой структуры.

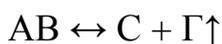
Создание ячеистой (пенистой) или пористой структуры при производстве газонаполненных пластмасс достигается с помощью газообразователей (вспенивающие вещества). Различают физические (ФГО) и химические (ХГО) газообразователи.

Физические вспенивающие агенты – это газы (воздух, азот, диоксид углерода и др.) и вещества (пентан, гексан и др.), выделяющие газы в результате физического процесса: испарения или десорбции при повышении температуры и снижении давления. Полимерные пены с использованием ФГО могут быть получены из полимеров, имеющих низкую вязкость (до 10 Па·с) [5].

Модифицированный каменноугольный пек в диапазоне температур 125-155°C имеет вязкость 55-190 Па·с. Поэтому для вспенивания модифицированного пека целесообразно применить химические вспенивающие агенты.

Химические газообразователи – вещества и их смеси, выделяющие газ в результате процессов термического разложения (порофоры) или химических реакций взаимодействия компонентов композиции. По характеру процесса газообразования ХГО разделяют на три группы [5, 6].

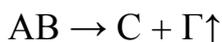
1.Соединения, выделяющие газообразные вещества вследствие обратимого термического разложения. Основными представителями являются карбонаты и бикарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов и аммония. Процесс разложения можно представить схемой:



Выделяющие газы – диоксид углерода, аммиак, пары воды.

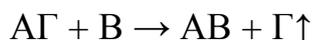
Обратимый характер реакции может привести к уменьшению давления в ячейках пены и усадке материала.

2.Соединения, выделяющие газообразные вещества, в результате необратимого термического разложения. К ним относятся ХГО различные алифатические, ароматические азо-, диазосоединения и ряд других органических соединений, разлагающиеся при повышенной температуре по схеме:



с образованием азота, диоксида углерода, аммиака и др.

3. Комбинации соединений, выделяющие газообразные продукты (CO₂), вследствие химического взаимодействия компонентов, согласно схеме:



К ним относятся смеси органических кислот (стеариновая, абиетиновая, олеиновая и др.) с карбонатами кальция или цинка и с металлами (алюминий, цинк и др.) 2 и 3 группы Периодической системы элементов.

Основные требования к ХГО [5, 6]:

- температура разложения ХГО должна быть близка к температуре полного размягчения термопласта;
- газ должен выделяться в узком интервале;
- разложение газообразователя не должно происходить скачкообразно и вызывать термодеструкцию полимера;
- вспенивающий газ должен быть инертным (предпочтительно азот и диоксид углерода);
- химический вспениватель и продукты его разложения не должны быть токсичными.

Исходя из свойств модифицированного пека и требований к ХГО, для вспенивания пека целесообразно исследовать гидрокарбонат аммония и гидрокарбонат натрия, азодикарбоксамид, стеариновую кислоту с карбонатом кальция. При применении в качестве газообразователей углекислых солей пенопласты с микроячеистой структурой должны обладать лучшими показателями, так как в процессе получения твердых пен на основе пека вследствие полимеризации и поликонденсации повышается прочность материала.

Исследование процесса газообразования в смеси модифицированного пека и 10 % гидрокарбонатов аммония и натрия (соотношение 1:1) методом термического и термогравиметрического анализа (метод ДТА и ДТГ) на термическом анализаторе STA PT 1600 (Linseis, Германия) в динамическом режиме нагревания до 400°C показало, что до 190°C наблюдается полное разложение гидрокарбонатов:



В интервале температур 100–135°C полностью разлагается гидрокарбонат аммония и 27% гидрокарбоната натрия с выделением аммиака, диоксида углерода и воды. Максимальная скорость разложения фиксируется при температуре 126°C. Оставшийся гидрокарбонат натрия разлагается в интервале температур 157–190°C с максимальной скоростью деструкции при температуре 178°C. Разложение сопровождается эндотермическими эффектами.

Термическая диссоциация гидрокарбонатов в смеси с пеком сопровождалась выделением 40 см³ газов (при нормальных условиях) на 1 г смеси. При полном отсутствии диффузии газов из пековой матрицы твердая углеводородная пена имела бы кажущуюся плотность 0,025 г/см³.

Целесообразность использования для вспенивания пека смесей бикарбонатов аммония и натрия подтверждается тем, что при их термической диссоциации не наблюдается слишком быстрое разложение газообразователя. Такие условия позволяют получать материалы с достаточно равномерной структурой и свойствами [5].

Для получения ячеистых твердых пен на основе модифицированного пека были испытаны смеси стеариновой кислоты и мела. При нагревании мела со стеариновой кислотой протекает следующая реакция:



Процесс разложения стеариновой кислоты и мела (стехиометрическое соотношение) в смеси с пеком исследовали методом ДТА и ДТГ в динамических температурных условиях. При нагревании смеси (соотношение пек:ХГО = 10:1) наблюдается потеря массы в интервале температур 90–158°C с максимальной скоростью при температуре 125°C. Потеря массы в пересчете на объем выделившихся газов составила 3 см³ на 1 г смеси. При полной фиксации выделившихся газов в ячейках пековой матрицы кажущаяся плотность полученной твердой пены составила бы 0,33 г/см³. Максимальная скорость газообразования при 125°C для рассматриваемого газообразователя в 5 раз меньше, чем для смеси гидрокарбонатов аммония и натрия при той же температуре.

Несмотря на низкое газовое число и небольшую скорость выделения газов химический газообразователь, состоящий из стеариновой кислоты и мела, может быть рекомендован в качестве вспенивателя для модифицированного пека. Препарация данного вспенивающего агента более активными добавками может значительно улучшить характеристики представленного газообразователя, что будет предметом дальнейших исследований в этом направлении. Кроме того, образующийся в результате разложения стеарат кальция оказывает положительное влияние на свойства пековой матрицы, так как он выполняет функцию термостабилизатора и смазки и вводится в пек при его модификации.

При получении пенопластов на основе термопластичных полимеров используются нуклеирующие агенты. Нуклеирующие агенты – нуклезиаты (зародышеобразователи) – применяются для получения однородной смеси и мелкоячеистой структуры. Тонкодисперсные органические и минеральные вещества действуют по принципу центров зарождения газовой фазы [5]. В каменноугольном пеке компоненты α1-фракции, содержащей частицы 1–3 мкм, могут выполнять функцию нуклеирующих агентов. Содержание α1-фракции в каменноугольном пеке составляет 5–8%.

Таким образом, предварительные исследования показали, что модифицированный каменноугольный пек как термопластичный материал, проявляющий полимерные свойства, может быть использован для получения твердых углеводородных пен.

Испытание смесей гидрокарбонатов аммония и натрия, а также стеариновой кислоты с мелом в качестве химических газообразователей для пека показало, что их разложение с выделением газов наблюдается в температурном интервале 100–190°C. При этих температурах пек находится в высокоэластичном и вязкотекучем состоянии, т.е. имеет вязкость, обеспечивающую образование пены.

Список использованной литературы

1. Крутько І.Г. Теоретичні передумови використання кам'яновугільного піку як полімерного матеріалу / І.Г. Крутько, В.Ю. Каулін // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2010. - №15 (163). – С.126-130.
2. Крутько І.Г. Вплив хімічних добавок на груповий склад кам'яновугільного піку / І.Г. Крутько, В.Ю. Каулін // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2009. - №12 (144). – С.127-131.
3. Крутько І.Г. Реологічні дослідження модифікованих кам'яновугільних пеків / І.Г. Крутько, В.Ю. Каулін, К.О. Сацюк // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2011. - №16 (184). – С.150-158.
4. Крутько І.Г. Термічний аналіз модифікованих кам'яновугільних пеків / І.Г. Крутько, В.Ю. Каулін, К.О. Сацюк // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2012. - №19 (199). – С.133-138.
5. Чухланов В.Ю. Газонаполненные пластмассы: учебное пособие / В. Ю. Чухланов, Ю.Т. Панов, А. В. Синявин, Е. В. Ермолаева // Владим. гос. ун-т. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2008. – 152 с.
6. Цвайфель Х. Добавки к полимерам. Справочник / Х. Цвайфель, Р.Д. Маер, М. Шиллер; перевод с англ. 6 изд. под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 1144 с.