

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Національна металургійна академія України, спеціалізована вчена рада
Д 08.084.05 Міністерство освіти і науки України

**Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису**

Явір Катерина Борисівна

УДК 662.749.38

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

Спеціальність 05.17.07 – Хімічна технологія палива та паливно-мастильних
матеріалів

161 – хімічні технології

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ **К.Б. Явір**

(підпис)

Науковий керівник Крутько Ірина Григорівна,

кандидат технічних наук, доцент

Покровськ – 2018

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 пекокомполиту шляхом використання стабілізуючих добавок для запобігання термоокислювальній деградації матеріалу, а також визначення стійкості отриманого пекокомполиту 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 складнофірні 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 принципovu 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 дозволять 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.

Список публікацій здобувача:

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:
- у вітчизняних фахових виданнях:*

1. Явір К.Б. Вплив антиоксидантів – донорів водню – на термостабільність пекокомпозиту / 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.

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.

3. Явир Е.Б. Исследование стойкости пекокомпозита под действием жидких агрессивных сред / Е.Б. Явир // УглеХимический журнал. – 2018. – №3. – С. 39-47.

- 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.

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.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Явір К.Б. Дослідження термоокислювального старіння пекокомполімера / К.Б. Явір, К.А. Овращко, Д.О. Оболенський, І.І. Данило // *Дні науки в ДонНТУ «Наука Донбасу – від теорії до практики» / Збірник тез доповідей*. – Покровськ, 2015. – С. 281-284.

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.

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

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	12
РОЗДІЛ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	18
1.1 Характеристика модифікованого кам'яновугільного пеку та його компонентів	18
1.1.1 Модифікований кам'яновугільний пек	18
1.1.2 Кам'яновугільний пек	19
1.1.3 Полівінілхлорид	24
1.2 Процеси деградації модифікованого кам'яновугільного пеку	25
1.2.1 Термічна деградація	26
1.2.2 Термоокислювальна деградація	30
1.2.3 Деградація під дією рідких агресивних середовищ	35
1.3 Сучасні методи стабілізації термопластів	38
1.4 Обґрунтування вибору стабілізуючих добавок для базової стабілізації МКП	44
1.5 Обґрунтування напрямку досліджень	48
Висновки до розділу 1	50
РОЗДІЛ 2 ОСНОВИ МЕТОДОЛОГІЇ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА БАЗА ДОСЛІДЖЕНЬ	52
2.1 Характеристика використаного матеріалу	52
2.2 Методи досліджень	57
2.2.1 Базова стабілізація МКП	57
2.2.2 Стійкість до дії агресивних середовищ	58
2.3 Характеристика використаного лабораторного обладнання	62
Висновки до розділу 2	68
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ МКП	69
3.1 Вплив природи і кількості індивідуальних стабілізаторів на термічну стабільність МКП	69

3.1.1	Вплив природи індивідуальних стабілізаторів на процеси деградації вихідного пеку	69
3.1.2	Вплив природи та кількості індивідуальних стабілізаторів на стабільність модифікованого кам'яновугільного пеку	77
3.2	Вплив комплексних стабілізаторів на стабільність МКП	83
3.2.1	Комплексний стабілізатор ІМ	83
3.2.2	Комплексний стабілізатор ІМСС	88
3.3	Вплив комплексного стабілізатора ІМСС на стабільність МКП з високим вмістом ПВХ	90
	Висновки до розділу 3	93
РОЗДІЛ 4 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ БАЗОВОЇ СТАБІЛІЗАЦІЇ МКП ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПЕКОКОМПОЗИТУ		96
4.1	Розробка технологічної схеми процесу базової стабілізації МКП в процесі отримання пекокомполиту	96
4.2	Отримання дослідної партії пекокомполиту та оцінка ефективності комплексного стабілізатора ІМСС на його термічну стабільність	99
4.3	Оцінка економічної ефективності процесу	102
	Висновки до розділу 4	105
РОЗДІЛ 5 ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ ПЕКОКОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ МКП ПІД ДІЄЮ РІДКИХ АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩ		106
5.1	Визначення водостійкості пекокомполиту	106
5.2	Визначення стійкості пекокомполиту до дії водних розчинів солей, лугів та кислот	107
5.3	Вплив органічних рідких середовищ на стабільність пекокомполиту	111
5.4	Порівняння стійкості пекокомполиту до впливу рідких органічних середовищ	130
5.5	Прогнозування розчинності пекокомполиту по	

параметру розчинності рідин	132
Висновки до розділу 5	135
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	137
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	139
ДОДАТКИ	156

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

SEM – скануючий електронний мікроскоп

ДТА - диференціальний термічний аналіз

ДТГ – диференційна термогравіметрія

ІМ – Ірганокс–Меламін

ІМСС – Ірганокс–Меламін–Стеарат кальцію–Стеарат цинку

ІПР – індекс плинності розплава

ІЧ-спектр – інфрачервоний спектр

ІЧС – інфрачервона спектроскопія

КІ – кисневий індекс

МКП – модифікований кам'яновугільний пек

МПМ – модифікована пекова матриця

м.ч. – масова частина

НМС – надмолекулярні структури

ПВХ – полівінілхлорид

ПКМ – пекокомпозиційні матеріали

Стеарат Са – стеарат кальцію

Стеарат Zn – стеарат цинку

ТГ – термогравіметрія

ΔІПР – зміна індексу плинності розплаву

T_{роз.} – температура розм'якшення

δ – показник розчинності

ВСТУП

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 пекокомполиту шляхом використання стабілізуючих добавок для запобігання термоокислювальній деградації матеріалу, а також визначення стійкості отриманого пекокомполиту 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 пекокомполиту на основі МКП.

– Встановлено, що пекокомполит 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 пекокомполит 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 пекокомполиту. Стабілізація МКП в складі пекокомполиту дозволить блокувати його термоокислювальну деградацію та отримувати матеріал зі збереженням його реологічних властивостей.

– Розроблено принципову технологічну схему та рекомендації для базової стабілізації пекокомполиту на основі модифікованого кам'яновугільного пеку. На дослідно-промисловій установці отримано дослідні зразки пекокомполиту 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 пекокомполиту 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 пекокомпозиційних 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 пекокомполит в умовах отримання (вплив високих температур і кисню); у проведенні експериментальних досліджень та встановленні ІПР пекокомполитів на основі модифікованої пекової матриці під час термоокислювальної деградації; у проведенні експериментальних досліджень та встановленні впливу різних агресивних середовищ на стабілізований зразок пекокомполиту.

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.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1 Характеристика модифікованого кам'яновугільного пеку та його компонентів

1.1.1 Модифікований кам'яновугільний пек

Модифікацією кам'яновугільного пеку вчені займаються вже тривалий час. Основними завданнями таких досліджень є поліпшення властивостей матеріалу, розширення діапазонів та напрямів його застосування, а також створення абсолютно нових матеріалів.

Під час літературного аналізу було виявлено, що в останні роки для модифікації пеку науковцями додавалося безліч різних речовин, а саме, вуглецеві нанотрубки [1], полівінілхлорид [2–10], полістирен (вторичного застосування) [11], фенолформальдегідна смола [12], поліетилентерефталат [13], бутадієн-нітрильний каучук [14], етиленвінілацетат [15], йод [16], 4-метилбензальдегід [17], дівінілбензол [18], 3-фенілпропеналь (cinnamaldehyde, коричневий альдегід) [19–22], полівініловий спирт [23], фенольна смола [24], бензоїлхлорид [25], борна кислота [21], сірка [26], поліестер [27], параформальдегід [28], поликарбосилан [29], гідроксид алюмінію [30] поліетилентерефталат (вторичного застосування) [12] та інші полімери [31–33].

Найчастіше для модифікації та впливу на властивості кам'яновугільного пеку в сучасних роботах був використаний полівінілхлорид. В цьому відношенні показовими є результати, представлені в монографії [2]. Метою цієї роботи було вивчення процесу і розробка технології модифікації кам'яновугільного пеку різними активними добавками (малеїновим ангідридом, малеїнізованим етиленвінілацетатом та полівінілхлоридом) для покращення властивостей пеку з метою створення нових композиційних матеріалів. Автором було встановлено, що введення ПВХ в інтервалі температур

140–180 °С ініціює процеси синтезу β -фракції за рахунок γ -фракції, структуроутворення системи, що призводять до інтенсифікації процесів, і збільшення теплостійкості. Термічний аналіз показав, що між пеком і ПВХ відбуваються реакції поліконденсації, що призводять до утворення нових властивостей у сполук.

В роботі [2] також представлені реологічні дослідження, які показали, що з додаванням в пек полівінілхлориду відбувається різке збільшення в'язкості, а також спостерігається зменшення умовної енергії активації в'язкої рідини в інтервалі температур 125–155 °С.

Відомо [34], що енергія активації кам'яновугільного пеку дорівнює $E_a=177$ кДж/моль, а при модифікації пеку полівінілхлоридом – $E_a=123$ кДж/моль [2]. Таке зменшення значення енергії активації В. Ю. Каулін пояснює більш впорядкованою структурою одиниць пеку.

Встановлено [35], що процеси структуроутворення під дією ПВХ збільшує такі теплофізичні та фізико-механічні характеристики кам'яновугільного пеку, як теплостійкість, максимальна напруга стискування, модуль напруги при стискуванні, максимальна напруга згинання і модуль напруги при згинанні.

З проведених досліджень в роботі [2] також відомо, що кисневий індекс системи Пек–ПВХ складає 42,6 %. Цей показник дозволяє віднести його до складногорючих матеріалів, тоді як кисневий індекс поліетилену, поліпропілену, полістиролу складає 17–18 % [36–38], і вони відносяться до горючих пластмас. Ця характеристика системи Пек–ПВХ безумовно є перевагою матеріалу перед іншими термопластичними полімерами.

З отриманих даних можна зробити висновок, що модифікація пеку полівінілхлоридом може в майбутньому використовуватися як матриця для створення нових композиційних матеріалів.

1.1.2 Кам'яновугільний пек

Основним компонентом модифікованого кам'яновугільного пеку є кам'яновугільний електродний пек (далі буде представлений як пек або

кам'яновугільний пек). Пек є побічним продуктом переробки кам'яного вугілля, який утворюється при отриманні коксу для металургійної промисловості та описано в багатьох працях [34, 39–41]. У більш вузькому розумінні згідно з довідником коксохіміка [42] пек є невикипаючим залишком процесу ректифікації кам'яновугільної смоли. В Україні в залежності від технології отримання та призначення випускають кам'яновугільний електродний пек марок А, Б, Б₁ та В [42], нормативні вимоги до яких наведені в ГОСТ 10200-83 [43].

Згідно з В. Є. Приваловим [44] кам'яновугільний пек є складною гетерогенною системою висококонденсованих карбо- і гетероциклічних сполук і продуктів їх ущільнення, що розрізняються мірою ароматичності, складом, властивостями, молекулярною структурою і відношенням до розчинників.

У зв'язку зі складною будовою і великою кількістю різних сполук властивості пеку характеризуються груповим складом. Кам'яновугільний пек – природне джерело поліциклічної ароматики – складається з декількох груп сполук: α_1 -фракція, α_2 -фракція, β -фракція та γ -фракція. В якості розчинників використовувався хиолин, толуол (бензол) та петролейний ефір (бензин) [44, 45]. Груповий склад може відрізнятися в залежності від марки пеку та температури його розм'якшення. Так, у роботі [44] представлено груповий склад кам'яновугільного пеку з різною температурою розм'якшення ($T_{\text{роз.}}$). При $T_{\text{роз.}}$ пеку 75 °С груповий склад пеку був наступним: α -фракція близько 24 %; β -фракція – 38 % та γ -фракція – 38 %, а при $T_{\text{роз.}} = 150$ °С – відповідно 50, 29 та 20 %. З даних видно, що з підвищенням $T_{\text{роз.}}$ пеку різко збільшується вихід не реакційно здатної α -фракції за рахунок двох інших фракцій.

Автори роботи [46], проаналізувавши фракційний склад пеку, визначили характер і властивості кожної фракції пеку. Так, наприклад, α_1 -фракція є не реакційно здатною і містить утворення з сажі, домішки пилу, вугілля і коксу; α_2 -фракція має полімерний характер і обумовлює спекаючу здатність пеку; β -фракція має найбільш виражені полімерні властивості і визначає в'язкі властивості пеку; γ -фракція характеризує умови малорухомості усєї системи і

чинить пластифікуючу дію. В своїх висновках вони зазначили, що кам'яновугільний пек можна розглядати як дисперсну та гетерогенну систему, в якій β -фракція виконує роль полімерного середовища, γ -фракція – пластифікатора, а α -фракція – автонаповнювача.

Пек є горючою невибухонебезпечною речовиною, частково розчиняється в ароматичних вуглеводнях, ацетоні та оліві. Температура спалаху не нижче 210 °С, температура займання – 250 °С, температура самозаймання – 570 °С, область займання парів 125–145 °С [44].

Проведені дослідження по визначенню хімічного складу кам'яновугільних пеків за допомогою газової та жидкісної хроматографій з мас-спектрометрією [47] показали, що матеріал містить велику кількість поліциклічних сполук, які мають більше чотирьох кілець. До них відносяться чотирьох'ядерні вуглеводні – флуорантен, пирен, хризен; п'яти'ядерні – бензофлуорантен, перилен, піцен; семиядерний – коронен і ряд восьмиядерних типу бензокоронена. На даний час ідентифіковано близько 500 речовин [44, 47]. Автори відзначають, що пек є складною системою, до складу якого входить практично безперервний ряд конденсованих ароматичних сполук від двокільчастих до макромолекул, розміри яких обмежені макророзмірами часток напівкоксолової і коксової структури.

У своїй монографії [34] Пітютлін І. Н. зазначає, що вся система пеку знаходиться в нерівноважному стані, і на будь-яку хімічну або фізичну дію система відповідає безповоротними змінами в співвідношення багатовимірних, олігомерних і висококонденсованих складових.

Добре відомо [48, 49], що елементний склад пеку і його фракцій характеризується високим вмістом вуглецю і низьким вмістом водню. З підвищенням температури розм'якшення вміст вуглецю як в пеку, так і в його фракціях помітно збільшується, дані елементного складу кам'яновугільного пеку з температурою розм'якшення 70 °С представлені в табл. 1.1 [44].

Таблиця 1.1

Елементний склад кам'яновугільного пеку та його фракцій

Склад, %	Пек	α	β	γ
C	91,94	92,48	90,81	90,92
H	4,66	3,49	4,63	5,43
S	1,43	1,53	1,52	1,18
N	0,82	0,95	0,82	0,79
O+втрати	1,16	1,55	2,19	1,68

Важливою відмінністю полімерів від інших матеріалів є їх висока молекулярна маса. Проведено багато різних досліджень за визначенням середньої молекулярної маси пеку, і отримані результати суттєво відрізняються, що пояснюється складністю його хімічного складу. В цьому відношенні цікаві результати були отримані в роботах [50, 51], які показали, що молекулярна маса β -фракції пеку, для якої найбільш характерні полімерні властивості, складає 480–500 а.о.м. Це вказує на те, що кам'яновугільний пек є речовиною олігомірної будови.

Кам'яновугільний пек має ряд властивостей, які вказують на його схожість до класичних полімерів. Однією з таких властивостей є здатність пеків утворювати надмолекулярні структури (НМС). Достовірність цих даних підтвержується результатами великої кількості робіт [52–60], в яких відзначається, що кам'яновугільний пек – це багатоконпонентна суміш багатоядерних вуглеводнів і гетероциклів, які в результаті міжмолекулярної взаємодії (водневий зв'язок, взаємодія диполів, дисперсна взаємодія) утворює НМС з сольватними оболонками навколо них. У розчинах кам'яновугільного пеку виникає окрема волокниста структура, яка, розгалужуючись, утворює великі НМС. Часто зустрічаються смугасті структури, а також частки з характерним мальтійським хрестом [34, 44, 61–63]. Найбільш характерна структура для β -фракції – у вигляді сіток, а для γ -фракції – пелюсткова. Ці структури не зникають і після термообробки, а при нагріванні до 450 °С в пеку

спостерігаються мезофазні перетворення (мезофаза проявляється у вигляді сферолітів) [2, 34, 64–66].

Автори робіт [67–70] відзначають, що з термодинамічної точки зору кам'яновугільний пек можна віднести до аморфних полімерів, оскільки він може знаходитися в трьох станах. За нормальних умов пек знаходиться в склоподібному стані, який часто порівнюють зі станом переохолодженої рідини, висока в'язкість якої виключає її вільну течію, перетворюючи на тверде тіло. У склоподібному стані сегменти макромолекул полімерів не мають рухливості, і між макромолекулами не виникає нових видів зв'язків. Цей стан має температуру склування і крихкості. Кам'яновугільний пек не є високомолекулярним полімером, але високоеластичний стан для нього характерний. Цей стан характеризується температурою розм'якшення, яка складає для різних пеків від 60 до 80 °С. При температурі вище за температуру розм'якшення кам'яновугільний пек переходить у в'язкотекучий стан. В цьому випадку він є рідиною і здатний безповоротно рухатися під дією порівняно невеликих зовнішніх зусиль, проявляючи пластичну деформацію. Автори роботи [46], проаналізувавши дані цих робіт, запропонували, що температура розм'якшення пеку визначається кількістю β -фракції як для полімера аморфної структури.

Відомо [44], що кам'яновугільний пек відноситься до термопластичних матеріалів – при нагріванні він переходить в рідкий стан, а при охолодженні – знову твердіє. Цей процес може повторюватися багаторазово, на відміну від термореактивних матеріалів.

Властивості кам'яновугільного пеку не однакові і залежать від якості сировини (кам'яновугільної смоли) і умов його отримання. Щільність кам'яновугільного пеку збільшується з підвищенням температури розм'якшення за лінійним законом [71] та в середньому складає 1,2–1,3 г/см³ [43]. Із зіставлення значень щільності, в'язкості і поверхневого натягу пеку виходить, що при різних температурах нагріву пек має однаковий поверхневий натяг, тоді

як його щільність і в'язкість можуть бути різні. Пек відноситься до поганих провідників тепла, і має низьку теплоємність [34].

Наступною важливою властивістю пеку є в'язкість. Дослідження в'язкості пеку [72, 73] дали можливість визначити, що: 1) пеки є неньютівськими рідинами і мають аномалію в'язкості; 2) міра аномальності різко зростає з пониженням температури визначення і підвищенням температури розм'якшення пеку. Пітюлін І. Н. [34] відзначає, що на величину в'язкості пеку після руйнування його структури переважаючий вплив роблять масові долі α - і γ -фракцій.

Усе вищесказане підтверджує, що кам'яновугільний пек є складним матеріалом, який має цілий ряд полімерних властивостей. Для нього характерні усі три стани аморфних полімерів, він здатний утворити різноманітні надмолекулярні структури, є термопластичним матеріалом, а при додаванні невеликої кількості хімічних добавок [74, 75] активно змінює свій склад і властивості. Проте, для того, щоб використовувати кам'яновугільний пек в якості пекової матриці для отримання нових пекокомпозиційних матеріалів (ПКМ), його властивості слід посилювати, шляхом модифікації пеку активними хімічними добавками за допомогою зміни його структури у бік поліпшення теплофізичних, полімерних, реологічних та фізико-механічних властивостей.

1.1.3 Полівінілхлорид

Модифікований кам'яновугільний пек, що вивчається в даній роботі, був отриманий в роботі [2] шляхом модифікації пеку полівінілхлоридом. Отримана матриця показала добру сумісність речовин і високі фізико-хімічні показники.

Добре відомо [76–78], що полівінілхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ є продуктом полімеризації вінілхлорида $[n\text{CH}_2 = \text{CHCl} \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n]$ та одним з найпоширеніших полімерів у світі. До складу ПВХ належить 43 % етилену та 57 % хлору в зв'язаному стані. Матеріал є лінійним і атактичним з включенням коротких послідовностей синдіотактичних структур. Полярність атомів хлору і взаємодія їх з атомами водню сусідніх ланцюгів обумовлюють велику

щільність упаковки ланцюгів ПВХ, у зв'язку з чим полімер володіє високою межею міцності при стисненні, обмеженою розчинністю і малим подовженням при розтягуванні.

Макромолекула полімеру має незначну розгалуженість (зразкове одне розгалуження на 50–100 мономірних ланок). ПВХ володіє високою температурою склування 75–80 °С, що характеризує малу рухливість ланок ланцюга, обумовлену взаємодією полярних груп (С–Cl) в полімері [77].

Відомо [79–81], що ПВХ є білим, твердим, дрібнодисперсним порошком, який належить до термопластів. Молекулярна маса його складає $(10–150) \cdot 10^3$ г/моль, густина 1,35–1,43 г/см³, насипна густина порошку 0,4–0,7 г/см³, температура текучості 150–220 °С. Розчиняється в дихлоретані, циклогексаноні, хлор- і нітробензолі, ТГФ, ДМФА та обмежено – в бензолі, ацетоні. Не розчиняється у воді, спиртах, вуглеводнях, а також стійкий в розчинах лугів, кислот, солей; атмосферо- і грибостійкий. ПВХ є складногорючою речовиною. При температурах вище 120 °С починається помітне відщеплення HCl, що протікає кількісно при 300–350 °С. При вищих температурах спостерігається розрив полімерних ланцюгів з утворенням вуглеводнів. Фізико-хімічні властивості ПВХ залежать від способу, рецептури і режиму його отримання.

Існує три відомих промислових способа отримання ПВХ [37, 64]: суспензійна полімеризація по періодичній схемі; полімеризація в масі по періодичній схемі в два ступені; емульсивна полімеризація по періодичній і безперервній схемі.

1.2 Процеси деградації модифікованого кам'яновугільного пеку

Дослідних робіт, що займаються тематикою процесу деградації модифікованого кам'яновугільного пеку в ході літературного огляду, не було знайдено. Однак існує велика кількість робіт, що досліджують процеси деградації компонентів МКП: кам'яновугільного пеку [34, 44, 82–85] та ПВХ [79, 80, 86–90].

Добре відомо [91], що всі індивідуальні та композиційні матеріали можуть піддаватися впливу різних негативних факторів: тепла, кисню, вологи, агресивних хімічних агентів, механічних навантажень, світла, проникаючої радіації та інших. Ці чинники можуть викликати в матеріалі розвиток двох типів незворотних хімічних реакцій: деструкцію, коли відбувається розрив зв'язків в основному ланцюзі макромолекули та структуризація – відбувається зрощення ланцюгів. Така зміна молекулярної структури може привести до погіршення ряду фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей пекокомполиту.

Для характеристики процесів, що призводять до зміни властивостей матеріалів при переробці, зберіганні та експлуатації, вживається термін «старіння» або «деградація» [64]. В залежності від типу переважаючої дії деградацію матеріалів ділять на наступні види [92]: термічна, окислювальна, термоокислювальна, механохімічна деградація (під дією механічної напруги), світлова, радіаційна (під дією іонізуючих випромінювань), під дією агресивних середовищ, озонна та біохімічна. Найчастіше спостерігається сукупна дія декількох видів деградацій.

Відомо [64, 93], що при отриманні та переробці пекокомполиту спостерігається, в основному, термічна, термоокислювальна і механохімічна деградація. При експлуатації виробів з пекокомполиту окрім вищезгаданих чинників може мати місце також світлове, радіаційне, біологічне та старіння під дією агресивних середовищ. Згідно з цілями, поставленими в роботі, подальший критичний літературний аналіз був спрямований на вивчення механізму протікання термічної та термоокислювальної деградації в компонентах МКП, а також вплив на них різних агресивних рідких середовищ.

1.2.1 Термічна деградація

З літературних даних [88] відомо, що термічна деградація визначає граничну стабільність матеріалу при дії на нього температури в інертній атмосфері або у вакуумі, при відсутності інших чинників, стимулюючих

процес. Розуміння цього грає важливу роль при визначенні можливостей матеріалу для процесів переробки та виробництва виробів. При високій температурі слабшають не лише головні валентні зв'язки між атомами основного ланцюга, але і у бічних відгалуженнях або групах. Внаслідок цього може статися не лише обрив довгих ланцюгів під дією теплових поштовхів, але і їх перегрупування, в результаті взаємодії активованих атомів і груп атомів з речовинами довкілля або сусідніми ланцюгами.

В залежності від характеру продуктів, що утворюються при руйнуванні ланцюгів полімерних матеріалів при термічній деградації, можуть проходити наступні реакції [88]: 1) деполімеризація – утворення обривів ланцюгів, що строго відповідають будові початковому матеріалу; 2) розкладання – обрив, що супроводжується зміною будови самих обривків, або в межі низькомолекулярних продуктів різної будови, з яких не може бути отриманий початковий матеріал. Найчастіше має місце не один з цих крайніх випадків, а деградація по змішаному механізмі тільки з переважанням деполімеризації або розкладання.

Дослідженням термічної деградації модифікованого кам'яновугільного пеку до цього моменту ніхто не займався, проте в літературі існує інформація на тему термічної деградації компонентів МКП: кам'яновугільного пеку [34, 44, 82] і ПВХ [79, 86, 87, 89, 90].

Розпочнемо з основного компоненту МКП – кам'яновугільного пеку. В працях [2, 82-94] розглянуті термохімічні перетворення пеку в інертному середовищі. На основі термогравіметричного аналізу авторами були виділені основні стадії термохімічних перетворень кам'яновугільного пеку. При нагріванні в інертному середовищі пек переходить з твердого у в'язкотекучий стан, а потім – в рідкотекучий. Процес цей супроводжується поглинанням енергії та витратою її на збільшення теплових коливань молекул (ендопик на кривій ДТА). Після ендопіку крива ДТА характеризується широким екзопіком, що пояснюється структуризацією системи і виділенням надлишку тепла при реакціях поліконденсації. У свою чергу крива ДТГ характеризується широким

піком поступової втрати маси в результаті реакцій поліконденсації. Аналіз термограми показує, що при нагріванні кам'яновугільного пеку в інертному середовищі відбувається відщеплення водню та алкільних груп з утворенням радикалів. Це відбувається внаслідок малої енергії зв'язку C–H у багатоядерних ароматичних сполуках, особливо метилпохідних. Утворений вільний радикал стабілізується за рахунок взаємодії вільного електрону з π -елекtrонами ароматичного кільця. Ущільнення вихідного пеку є наслідком рекомбінації утворюваних вільних радикалів. Під дією температури в пеку одночасно відбуваються два складні процеси: деструкції та поліконденсації або іншими словами процес термічної дегідрополіконденсації.

Другим компонентом модифікованого кам'яновугільного пеку є полівінілхлорид. Відомо [88], що ланцюг ПВХ складається з ланок, що мають лабільні активні групи, схильні до зміни при більш низькій температурі, ніж вимагається для обриву ланцюга, тому в ньому над іншими процесами переважають процеси розкладання.

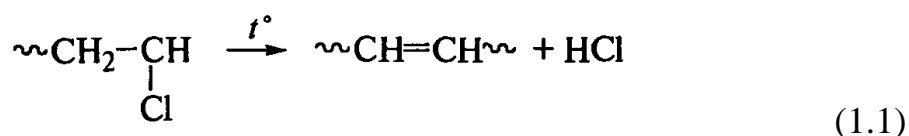
Дослідження показали [89], що джерелом термічної нестабільності ПВХ можуть бути також дефекти його структури, що випадково утворилися в ході полімеризації. З великої кількості робіт відомо [79, 86, 88, 89], що коли ПВХ нагрівається до температури вище 100 °C без стабілізаторів, він виділяє хлоридну кислоту (HCl) та його колір змінюється від ясно жовтого на жовтий → помаранчевий → червоний → коричневий і врешті-решт на чорний колір. Зміна кольору є наслідком пов'язаних послідовностей подвійних зв'язків, що утворюються в ланцюзі ПВХ. Якщо довжина пов'язаних подвійних зв'язків досягає шести або більше, здатність поглинання кольорів стає досить помітною. Коли в ході теплового розкладання ПВХ виділяє 0,1 % атома хлору, то він повністю стає чорним [79]. Автори зазначають, що оскільки ПВХ деградує через стадію виділення HCl, він не здатний деполімеризуватися в усіх температурах переробки.

В роботі [95] відзначається, що при температурі 100 °C реакція розкладання ПВХ протікає дуже повільно, але різко прискорюється із

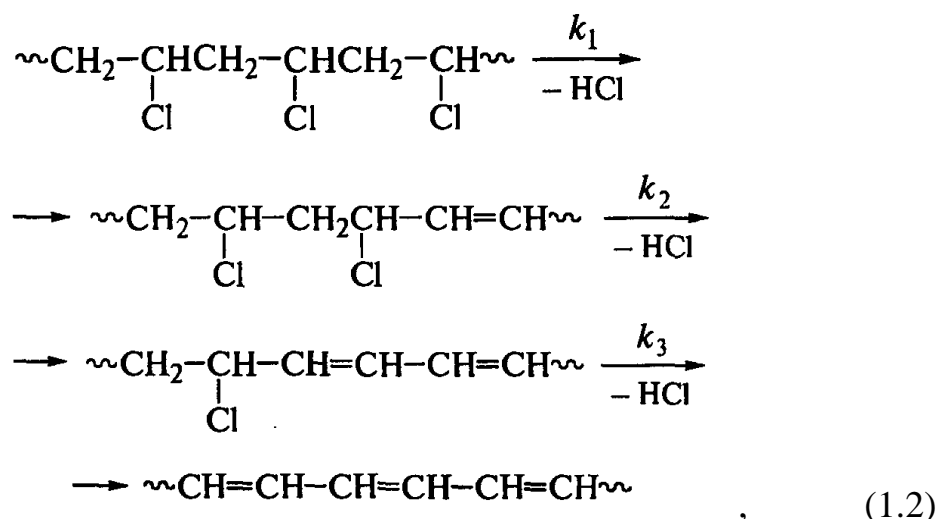
зростанням температури. Згідно з монографією [2] модифікація кам'яновугільного пеку полівінілхлоридом відбувається в температурному діапазоні від 130 до 150 °С, а деградація чистого ПВХ [76, 79] починається при температурі вище 140 °С, але нижче температури плинності (160–170 °С). У зв'язку з чим виникає необхідність введення термостабілізаторів для збереження вихідних властивостей матеріалу.

Механізм деградації ПВХ є предметом активної дискусії між прибічниками іонного, вільно-радикального і комбінованого механізмів [87, 89, 90]. Загальна схема термічної деградації молекул ПВХ при підвищених температурах включає чотири стадії [79, 80]: повільна стадія ініціації, швидка стадія зростання реакційного ланцюга, стадія передачі ланцюга та його обриву.

Розпад ПВХ протікає по наступній реакції:



Хлоридна кислота, що виділяється, є каталізатором подальшого розпаду з дегідрохлоруванням ПВХ, тобто проявляється "ефект сусіда" в прискоренні виділення HCl по сусідству з виниклим подвійним зв'язком в ланцюзі ПВХ :



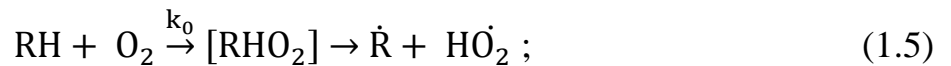
де $k_3 > k_2 > k_1$.

Якщо HCl, що виділяється видаляти, то реакція розпаду сповільнюється, а при додатковому введенні – прискорюється. В результаті цих реакцій виникає система зв'язаних подвійних зв'язків в макромолекулах ПВХ. Далі може

повільно; має місце насичення киснем і можлива дія УФ-світла, атмосфери і т.п. Всі автори наголошують, що окислення може призводити до зміни зовнішнього вигляду матеріалу, а також до втрати механічних властивостей, внаслідок чого матеріал може стати крихким при дуже низьких рівнях окислення.

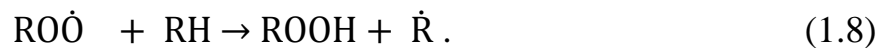
Процес термоокислення за радикально-ланцюговим механізмом складається з наступних елементарних реакцій [97]:

1) Ініціація (зародження ланцюга) – процес полягає в утворенні нестабільних радикалів (\dot{R}) в результаті розпаду макромолекули (RH):



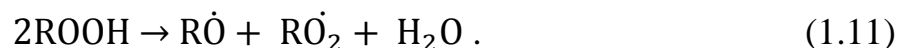
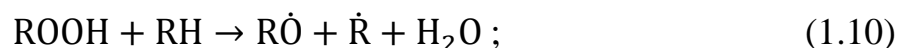
де $[RHO_2]$ – нестабільний пероксидний комплекс.

2) Зростання ланцюга – полягає в утворенні порівняно стабільного пероксидного радикала $RO\dot{O}$ і стійкого гідропероксиду:

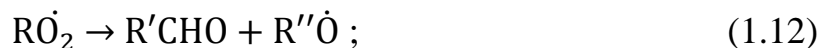


Продуктом цього первинного циклу є полімерний гідропероксид ROOH. Він є нестабільним і може розпадатися з утворенням нових радикалів, які будуть ініціювати нові ланцюгові реакції. Таким чином, виходить ланцюгова реакція, що регенерує свій власний ініціатор, а в результаті відбувається процес самоприскорення.

3) Розгалуження ланцюга:



4) Передача ланцюга:



ROOH \rightarrow молекулярні продукти

Розгалужений характер окислення полягає в тому, що гідропероксид ROOH, що утворюється є нестабільним і розпадається з утворенням нових вільних радикалів $\dot{R}O$, $\dot{H}O$, $RO\dot{O}$. Ці радикали також відривають атоми водню від молекул, і збуджують додаткові вторинні окислювальні ланцюги.

5) Обрив ланцюга:



Обрив реакційного ланцюга відбувається при взаємодії між собою різних радикалів по реакціях їх рекомбінації або диспропорціонування з утворенням речовин, які в умовах реакції не розпадаються на вільні радикали. У джерелі [93] зазначено, що при термоокислювальній деградації відбувається утворення великих кількостей різних низькомолекулярних кисневмісних речовин: води, кетонів, спиртів, кислот, які також можуть бути ініціаторами подальшого руйнування матеріалу.

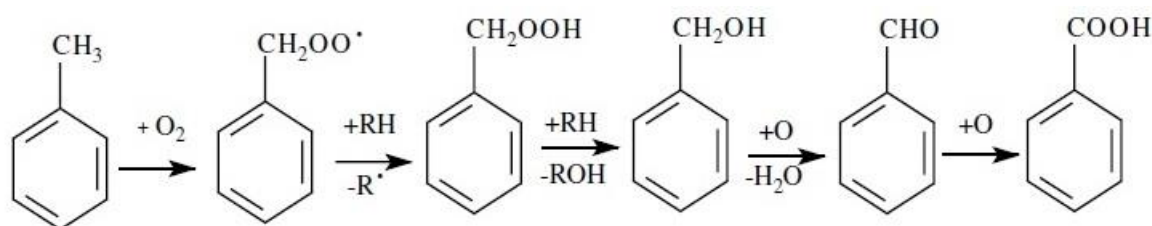
Відомо [95], що відносна концентрація радикалів \dot{R} і $RO\dot{O}$ залежить від відносних швидкостей двох кроків продовження і, отже, від концентрації кисню. В умовах насичення киснем в популяції радикалів повинні домінувати радикали $RO\dot{O}$, але на стадії виробництва, де концентрація радикалів набагато менша, радикали \dot{R} можуть мати набагато більше значення. Це дуже важлива інформація при виборі стабілізаторів.

Процес окислення є радикальним і автокаталітичним, протікаючим з індукційним періодом, впродовж якого поглинається незначна кількість кисню. Проте гідропероксидні і пероксидні радикали, що накопичуються в об'ємі

матеріалу, розпадаючись, прискорюють процес утворення кисневмісних продуктів [88].

З роботи [82] відомо, що у присутності кисню реакційна здатність вуглеводнів кам'яновугільного пеку збільшується. Автори відзначають, що основним процесом при термоокисленні кам'яновугільного пеку – окислювальне дегідрування. За високої температури в присутності кисню відбувається відщеплення водню та метильних груп з утворенням радикалів, які потім рекомбінуються з утворенням молекул великого розміру [84]. Існує інформація [85, 98], що при термоокислювальній деградації повинна мати місце реакція самоприскорення, оскільки більш конденсовані сполуки мають ще вищу енергію делокалізації. Реакція протікає через вільні радикали, що безперервно утворюються під дією кисню, а активні центри не регенеруються в процесі реакції, тому має місце процес поліконденсації, який інакше називають окислювальною дегідрополіконденсацією. На відміну від звичайного дегідрування, окислювальне дегідрування є екзотермічним процесом. Автор роботи [99] підкреслює, що при термоокислюванні деградації кам'яновугільного пеку домінують реакції окислювального дегідрування низькомолекулярних вуглеводнів з утворенням кисневмісних сполук, зокрема води.

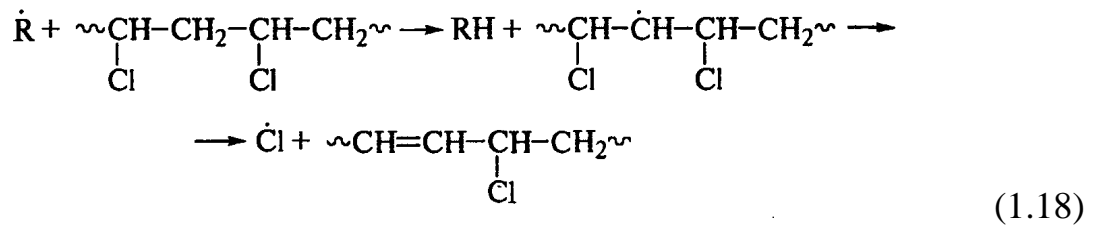
В. Petrova [48], аналізуючи вплив температури та кисня на кам'яновугільний пек відзначає, що в результаті впливу різних окислювальних обробок кам'яновугільного пеку до температури 160 °С призводить до збільшення вмісту ароматичного водню та зниження вмісту аліфатичного водню за рахунок утворення нових кисневмісних структур та радикалів відповідно з наступною схемою:



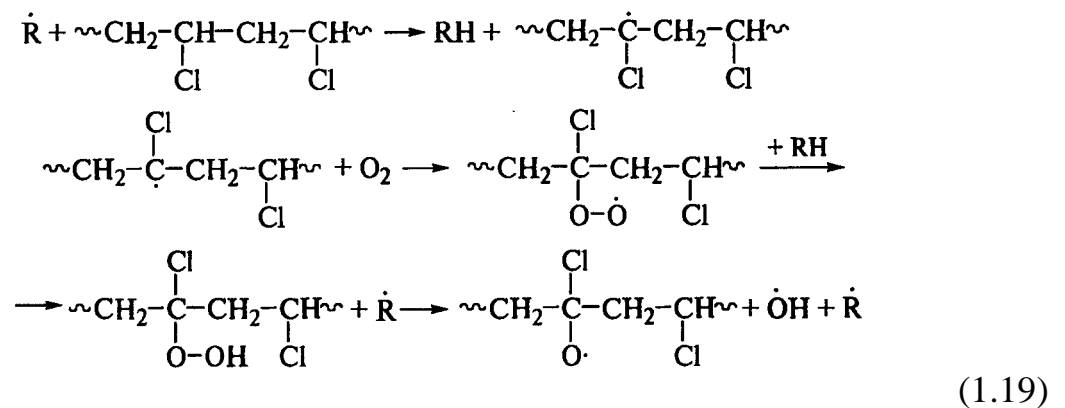
Автори роботи відзначають, що збільшення вмісту ароматичного водню

після термічної обробки зразків є наслідком утворення конденсованих ароматичних структур в результаті поліконденсації, утворюваних кисневмісних сполук і реакцій полімеризації речовин, що містять подвійні зв'язки. Вищенаведені результати показують, що під час окислення і термічної обробки кам'яновугільного пеку протікають реакції, що викликають значні зміни в складі матеріалу.

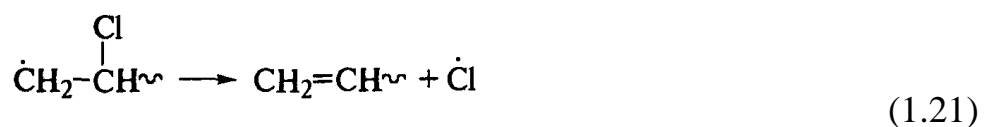
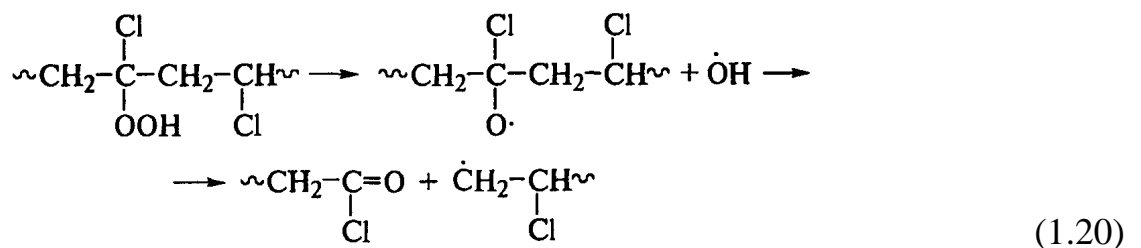
З літературних даних добре відома загальна схема процесу термоокислювальної деградації полівінілхлориду [79, 88–90, 95–96, 100]. У присутності кисню збільшується швидкість дегідрохлорування ПВХ, оскільки вільні радикали полегшують реакцію відриву атома хлору. Нижче представлена найбільш популярна загальна схема окислювальної деградації ПВХ [96]:



або



або



і так далі.

В роботі [79] автори відзначають, що якщо термічний розпад полівінілхлориду розпочинається з ненасичених кінцевих груп, то при термоокислювальному розпаді роль кінцевих груп в реакціях деградації зменшується. Також існує інформація [92], що стійкість матеріалів до термоокислювання підвищується зі збільшенням щільності, оскільки знижується швидкість дифузії кисню в них, при підвищенні міри кристалічності матеріалів (збільшення щільності) зростає їх стійкість до термоокислювальної деградації.

Термічна і термоокислювальна деградація кам'яновугільного пеку і полівінілхлориду розвиваються по закономірностям радикально-ланцюгового процесу та включають стадії ініціації, зростання реакційного ланцюга, передачі ланцюга і його обрив.

1.2.3 Деградація під дією агресивних рідких середовищ

Вивченням впливу агресивних рідких середовищ на модифікований полівінілхлоридом кам'яновугільний пек ніхто не займався. В різних джерелах існує інформація про вплив різних рідких речовин на пек та ПВХ. Так, наприклад, добре відомо [34], що через складність хімічного складу кам'яновугільний пек характеризують зазвичай груповим складом його фракцій, що володіють різною розчинністю в ізооктані, толуолі і хіноліні. Розрізняють: α -фракцію, нерозчинну в толуолі; β -фракцію, нерозчинну в ізооктані; γ -фракцію, розчинну у всіх перерахованих розчинниках. У свою чергу, α -фракцію поділяють на нерозчинну в хіноліні і толуолі (α_1) і розчинну в хіноліні, але нерозчинну в толуолі (α_2), з чого можна зробити висновок, що кам'яновугільний пек частково розчиняється в ізооктані, толуолі і хіноліні. Також відомо [44], що пек є водо-, біо та грибостійким матеріалом. Згідно з ГОСТ 1038 [43] відомо, що пек частково розчиняється в ароматичних вуглеводнях, ацетоні, оливах. А з довідника М. М. Гольдберга [101] відомо, що кам'яновугільний пек практично нерозчинний в спирті і ефірі, частково

розчинний у вайт-спіриті, скипидарі, бензині, проте добре розчиняється в бензолі, ксилолі, сольвенті, сірковуглецю і хлороформі. Деградація кам'яновугільного пеку під дією рідких агресивних середовищ полягає у екстрагованні компонентів пеку під дією органічних розчинників, що призводить до зниження в'язкості та пластичності матерілу.

Існує велика кількість робіт, що вивчають процес розчинності ПВХ в різних агресивних середовищах. Так, у роботі [102] у результаті вивчення ряду розчинників автором було укладено, що найбільш високою розчинністю по відношенню до полівінілхлориду володіють суміші неполярного розчинника з великим поверхневим натягом і полярного розчинника з високою молекулярною поляризацією, яка пов'язана його електронною структурою. Крім цього мають значення стеричні перешкоди, що виникають при наближенні електронно-донорного центру розчинника до молекул ПВХ, а також ефективний обсяг розчинника. З цієї точки зору на думку автора добрими розчинниками ПВХ є циклічні ефіри, циклічні кетони, деякі гетероциклічні сполуки і дизаміщені аміді.

Добре відомо [79], що полівінілхлорид відрізняється хімічною стійкістю до дії води, кислот, лугів, розчинів солей, жирів, спиртів, мінеральних олив, вуглеводнів (в тому числі бензині і гасі) [103]. Однак ПВХ розчиняється в ефірах, кетонах, хлорованих і ароматичних вуглеводнях, циклогексаноні, диметилформаїді, обмежено – в бензолі, ацетоні [79], в хлористому метилені [104], циклогексанолі [105], а при нагріванні матеріал розчинний у дихлоретані, хлорбензолі, тетрагідрофурані [106]. Деградація полівінілхлориду під впливом агресивних рідких середовищ призводить до зміни хімічних та фізичних властивостей – маси, об'єму, структури, твердості матеріалу, в результаті чого змінюються і його експлуатаційні властивості.

З літературних даних відомо [88], що під час експлуатації та зберіганні на матеріали можуть оказувати вплив різні рідкі агресивні середовища, а саме вода, розчини солей, кислот, лугів та органічні рідини (ароматичні сполуки, ефіри, кетони, оливи, рідини нафтового походження та інші). Під дією цих

середовищ в матеріалі може протікати процес деградації, який складається з наступних процесів [95]:

- сорбція компонентів агресивного середовища;
- десорбція з композитного матеріалу різноманітних домішок (стабілізаторів, пластифікаторів, наповнювачів);
- хімічна деструкція;
- зміна фізичної структури.

Внаслідок дії цих процесів можуть змінюватися механічні, оптичні, діелектричні, сорбційні та дифузійні властивості матеріалів, тому дуже важлива є оцінка хімічної стійкості та прогнозування довговічності матеріалів в умовах експлуатації та зберігання.

Якщо при контакті з агресивним середовищем відбувається зниження маси композиційного матеріалу, то це вказує на протікання хімічної деструкції. Цей процес може відбуватися з поверхні матеріалу (зовнішня дифузійно-кінетична область), або по об'єму зразка матеріалу (внутрішня дифузійно-кінетична або кінетична область) [88].

При протіканні деструкції в зовнішній дифузійно-кінетичній області можливі два випадки: 1) продукти деструкції розчиняються в агресивному середовищі, і маса матеріалу значно зменшується, або 2) продукти деструкції практично не розчиняються в агресивному середовищі, і маса матеріалу незначно зменшується.

При протіканні деструкції у внутрішній дифузійно-кінетичній області змінення маси буде залежати від типу розпаду макромолекул та від здатності продуктів деструкції розчинятися в агресивному середовищі. Якщо розклад макромолекул відбувається по закону випадку, то маса полімерного композиційного матеріалу не дуже зміниться, та навпаки, якщо відбувається деполімеризація молекул по закону кінцевих груп, то у випадку розчинення продуктів деструкції маса полімеру значно зміниться. Треба відзначити, що процеси сорбції компонентів середовища та деструкції матеріалу відбуваються одночасно, що призводить до складної залежності змінення маси від часу.

Здатність полімерних композиційних матеріалів фізично поглинати агресивні середовища, а також здатність цих середовищ дифундувати в полімерні матеріали визначається сорбційно-дифузійними властивостями. Ці властивості визначають процеси адсорбції та десорбції агресивного середовища. Сорбція агресивних речовин протікає в аморфних областях матеріалу на його дефектних місцях.

З роботи [107] відомо, що гідролітична деструкція (у основі якої лежить гідроліз) полімерних матеріалів протікає по іонному механізму. Поглинання води може відбуватися без набрякання, аналогічно сорбції інертних газів. Дія води та її пару на матеріали характеризується коефіцієнтом водо- та паропоглинання. Відомо, що розбавлені кислоти можуть взаємодіяти з гетероланцюговими полімерами (такими як ПВХ), призводячи до реакцій гідролізу з супроводом деструкції полімеру. Органічні кислоти не призводять до зміни властивостей і хімічного складу полімерів, але можуть призводити до їх набряканню.

Відомо [96], що глибина деградації матеріалу під дією рідких агресивних середовищ залежить від кількості низькомолекулярного агресивного реагенту і часу його дії. Така деградація може бути зупинена на будь-якій стадії шляхом видалення агресивного реагенту або введенням відповідних стабілізаторів.

1.3 Сучасні методи стабілізації термопластів

З роботи [100] відомо, що сучасний процес стабілізації матеріалів поділюється на два напрямки – "базовий" і "спеціальний". Базова стабілізація є обов'язковою і здійснюється на етапі приготування матеріалу або його грануляції. Ця стабілізація передбачає в основному захист від термічної і термоокислювальної деградації за стандартних умов переробки та експлуатації.

Спеціальна або цілеспрямована стабілізація дозволяє захистити матеріал від індивідуальної дії: підвищеної температури або високої напруги зсуву при переробці матеріалу; при експлуатації – це дія хімічних середовищ, вологи, сонячного, радіаційного випромінювання та механічної напруги. Цей вид

стабілізації часто використовують для отримання спеціальних марок матеріалу з підвищеною стабільністю для конкретних умов переробки і/або експлуатації.

Ці два підходи стабілізації розвиваються не як альтернативні, а як супутні синергетично взаємодоповнюючи один одного. Виходячи з цього, необхідно вибрати клас стабілізаторів, який оптимально би підходив для базової стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку та пекокомполімерів на його основі від впливу різних негативних факторів і тільки після цього доповнювати його іншими стабілізаторами спеціального призначення.

З літературних досліджень було виявлено, що питанням процесу стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку, як і вихідного кам'яновугільного пеку раніше ніхто не займався, що пояснюється відсутністю необхідності таких досліджень у минулому. Проте питанням стабілізації полівінілхлориду протягом багатьох років займалася значна кількість науковців, що призвело до відкриття великої різноманітності видів і складів стабілізаторів для ПВХ. Різні групи вчених і комерційні фірми пропонують велику різноманітність стабілізаторів для ПВХ в залежності від способу його отримання, властивостей та напрямів подальшого застосування [108–117].

Деградація ПВХ [88] розпочинається з втрати лабільних хлоридних груп у вигляді HCl і протікає по ланцюговій реакції, утворюючи все більше HCl і формуючи довгі полієнові послідовності. Процес в цілому прискорюється за рахунок присутності кисню, хлоридної кислоти, солей хлоридної кислоти. У загальному випадку стабілізатор ПВХ повинен видаляти лабільні хлоридні групи, запобігати процесам окислення, абсорбувати HCl і обмежувати зростання полієнових послідовностей без утворення якої б то не було кількості солей хлоридної кислоти, що є кислотами Льюїса, і які призводять до прискорення деградації [118]. Стабілізатор має бути високо активним, здатним функціонувати швидко при низьких рівнях вмісту і без несприятливого впливу на процес переробки ПВХ

В. В. Гузеєв в своїй статті «Рациональный выбор добавок для композиций ПВХ» [80] виділяє 4 основних типи стабілізаторів ПВХ, що перешкоджають розвитку деструктивних процесів в ньому:

- акцептори хлористого водню;
- з'єднання, що заміщають атом хлору в нестабільній α -хлоралільній групі;
- сполуки, що реагують з поліеновими подвійними зв'язками;
- з'єднання, що руйнують гідроперекиси без утворення вільних радикалів.

Відомо [75], що при термостабілізації ПВХ найчастіше застосовуються стабілізатори, що затримують виділення HCl: солі жирних кислот з важкими металами, як правило, барієм, кадмієм, свинцем, оловом, кальцієм і цинком. Дані стабілізатори часто використовуються у поєднанні з антиоксидантами. У простій формі ці солі працюють, захоплюючи хлоридну кислоту, по реакції [118]:



або заміщають лабільні атоми хлору на набагато менш реактивні аніони стабілізатора:



Основна функція цих солей полягає в скріпленні хлоридної кислоти ПВХ, яка виділяється при дії температури та кисню [75]. Хлориди кадмію і цинку є сильними кислотами Льюїса та при взаємодії з ПВХ помітно прискорюють дегідрохлорування.

В роботі [119] в ході експериментів науковцями виявлено синергетичну взаємодію між стеаратами цинку та кальцію, а у книзі [77] автор наводить приклад застосування порівняно дешевих сполук цинку, здатних зв'язувати хлористий водень з солями кальцію, які, очевидно, в результаті утворення комплексних сполук паралізують шкідливий вплив хлористого цинку.

Головними перевагами змішаних стабілізаторів [118] є їх гнучкість і універсальність, оскільки рецептура більшості з них визначається споживачем

для оптимізації бажаних властивостей і зменшення недоліків, в залежності від сфери застосування та мети яку переслідує споживач.

Найчастіше цей клас стабілізаторів використовується без введення яких-небудь інших компонентів. Проте успіх цього класу стабілізаторів залежить від можливості його використання спільно з іншими синергістами, які б сприяли посиленню їх впливу через різні механізми, дія яких не зводиться до взаємодії з хлоридною кислотою. До таких сполук відносяться антиоксиданти. Таким чином, стає можливим зменшення витрати стабілізаторів – акцепторів хлористого водню (на основі металів) і, крім того, істотним чином поліпшити стабілізацію і подовжити термін служби матеріалу.

Велика різноманітність чинників, які можуть викликати деградацію модифікованого кам'яновугільного пеку і пекокомпозиту на його основі, зробила процес стабілізації його властивостей і розробку нових стабілізуючих систем одним з найбільш важливих напрямів в процесі отримання матеріалу. Відомо [88], що для запобігання небажаних процесів, що призводять до зміни властивостей композиційних матеріалів, використовують неорганічні та органічні стабілізатори. Органічні стабілізатори характеризуються наявністю атомів, які легко відщепляються від складу малорухомих молекул або здатністю до ізомеризації під дією зовнішньої енергії. При цьому енергія активації стабілізатору у відповідних процесах має бути менша, ніж енергія активації матеріалу, що стабілізується [80].

Процеси [95], що розвиваються при деградації, як правило, мають радикальний характер, перша стадія яких полягає у збудженні молекули або утворенні радикала (визначається типом зовнішньої дії). Подальший розвиток реакції в повітряному середовищі веде або до виділення низькомолекулярних продуктів, або до утворення гідропероксидів. Для запобігання подальшого розвитку цих процесів вибрані стабілізатори повинні утворювати з цими продуктами стабільні сполуки.

Ефективність стабілізаторів може бути забезпечена тільки при їх рівномірному розподілі в об'ємі композиційного матеріалу (тобто при повній

розчинності в матеріалі), тому для кожного матеріалу потрібний індивідуальний підбір стабілізаторів і стабілізуючих систем [88]. Усе це привело до того, що на даний момент відомо декілька тисяч сполук, що мають властивості стабілізаторів.

Для вибору оптимального стабілізатора для модифікованого кам'яновугільного пеку та пекокомполімерів на його основі, необхідно розглянути існуючі види стабілізаторів і механізм їх дії. У статті [97] приведена загальна класифікація стабілізаторів, які поділяються на:

– первинні стабілізатори – антиоксиданти, механізм дії їх полягає в обриві реакційних ланцюгів, молекули антиоксиданту взаємодіють з активними радикалами з утворенням малоактивних радикалів. До антиоксидантів відносяться феноли з об'ємними заступниками, а також ароматичні аміни;

– вторинні стабілізатори – дія на матеріал полягає у видаленні перекисних радикалів і розкладанню гідроперекисів при їх утворенні. До них відносяться сульфіді, прості ефіри, фосфіти і фосфонати;

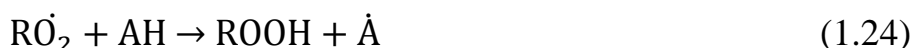
– стабілізатори для галогеновмісних матеріалів, що перешкоджають термоокислювальній та термічній деградації, а також процесу дегідрогалогенуванню. Наприклад, слабкі основні мила, основні солі свинцю, карбоксилати важких металів, кадмієві, кальцеві і цинкові мила та меркаптиди.

З попередніх розділів відомо, що термічна і термоокислювальна деградації кам'яновугільного пеку та полівінілхлориду розвиваються за закономірностями радикально-ланцюгових реакцій. Для уповільнення або запобігання перебігу цих реакцій в модифікованому кам'яновугільному пеку та пекокомполімерах на його основі, необхідно пригнічувати їх, шляхом введення стабілізаторів на стадії отримання матеріалу. Ефективність стабілізатору тим вище, чим менш активний в розвитку ланцюгових реакцій та стійкіший в часі його радикал [120]. В залежності від механізму дії стабілізаторів по захисту від окислювання [95] вони діляться на акцептори низькомолекулярних продуктів деструкції, акцептори радикалів і антиоксиданти.

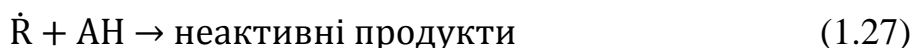
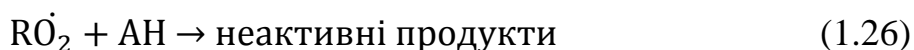
Добре відомо [93], що найбільш популярними по застосуванню стабілізаторами при термоокислювальній деградації є антиоксиданти. Основною їх метою є перешкода протіканню вільно-радикальних реакцій, що призводять до введення атомів кисню в макромолекули.

Антиоксиданти розділяються на два типи по основному механізму інгібування: першого і другого типу. До антиоксидантів першого типу відносяться: заміщені феноли із заступниками, стерично захищаючими ОН-групу (екрановані феноли), і багатоядерні феноли, особливо бісфеноли, а також продукти конденсації фенолів і комплекси з металами; ароматичні аміни, амінофеноли і продукти конденсації ароматичних амінів. До антиоксидантів другого типу відносяться: органічні сірковмісні та фосфорвмісткі сполуки.

Механізм інгібування процесів окислення антиоксидантами першого типу [93] полягає у відриві атома водню радикалом від молекули антиоксиданту (АН):



Активність радикала \dot{A} повинна бути нижчою, ніж активність полімерного радикала $R\dot{O}_2$ або $R\dot{O}$, з яким він взаємодіє. Проте не можна вважати, що відрив водню від молекули антиоксиданту – це єдиний механізм інгібування. Антиоксиданти можуть взаємодіяти з радикалами по наступним реакціям:



В деяких випадках антиоксидант здатний зв'язувати вільний радикал в комплекс або утворювати з пероксидним радикалом за допомогою ковалентного зв'язку сполуку по реакції:



Антиоксиданти першого типу відносяться до сильних стабілізаторів, таких, що мають так звану критичну концентрацію в матеріалі.

Головною перевагою антиоксидантів першого типу є їх висока ефективність. Вони, за рідкісним виключенням, різко зменшують довжину кінетичних ланцюгів термоокислених полімерів, не беручи участь в подальшій передачі ланцюгів. Критичні концентрації цих антиоксидантів малі, навіть незначної їх кількості досить, щоб перевести ланцюговий автокаталітичний процес в повільний стаціонарний.

До серйозних недоліків цих антиоксидантів можна віднести наступні: вони здатні окислюватися по реакції з киснем; при обриві кінетичного ланцюга антиоксидантом утворюються гідропероксиди; продукт, що розгалужує ланцюг, утворюється при взаємодії радикала антиоксиданту з пероксидним; обмежена розчинність в полімері, неоднорідність розподілу, леткість, вимиваємість і «випотівання» з полімерного матеріалу, а також фарбування його продуктами перетворення антиоксиданта – хіноїдними сполуками.

1.4 Обґрунтування вибору стабілізуючих добавок для базової стабілізації МКП

Проаналізувавши широке різноманіття стабілізаторів, їх властивості, структуру, область застосування, переваги і недоліки, сумісність з компонентами МКП було вибрано чотири теоретично імовірних стабілізаторів. Вибір перших двох стабілізаторів був заснований на механізмі деградації кам'яновугільного пеку і полівінілхлориду. З теоретичних даних відомо, що термічна і термоокислювальна деградації матеріалів розвиваються за закономірностями радикально-ланцюгових реакцій. Найкращими інгібіторами протікання цих реакцій є антиоксиданти. З широкого асортименту антиоксидантів було обрано ірганокс, що відноситься до групи фенольних антиоксидантів і меламін з групи ароматичних амінів. Два інших стабілізатора були обрані на основі літературного огляду по темі стабілізації ПВХ. Найбільш часто в якості стабілізаторів ПВХ використовувався стеарат цинку стеарат кальцію, а також у багатьох статтях [108, 110, 114, 119] описується підвищення стабілізуючого ефекту при використанні суміші даних стабілізаторів на ПВХ.

Ірганокс і меламін по механізму дії відносяться до антиоксидантів першого типу, що діють як донори водню. Ірганокс 1010 відноситься до фенольних антиоксидантів, що діють як донори водню [118], вони є найбільш широко використовуваними стабілізаторами полімерів. Ключовою реакцією є утворення гідропероксида з відривом водню від фенольної групи і утворенням фенокси-радикала, як показано на рис. 1.1.

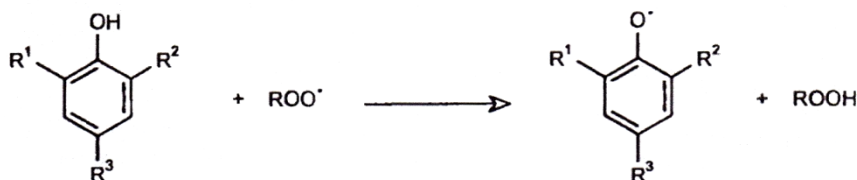


Рисунок 1.1 Просторово утруднені феноли в якості інгібіторів

Стабільність фенокси-радикала залежить від просторової ускладненості заступників в 2,6-положенні. При кімнатних температурах фенокси-радикали не відривають водень від основного полімерного ланцюга. Ефективність дії просторово ускладнених фенольних антиоксидантів найбільша при використанні їх для полімерів, що піддаються тривалій тепловій дії при температурі вище 120–150 °С. Подібні феноли рекомендується використовувати при переробці полімерів, у тому числі ПВХ. Він захищає ці субстрати від термоокислювальної деградації.

Подальші реакції фенокси-радикалів є складовою частиною механізму стабілізації фенольними антиоксидантами. На рис. 1.2 показані можливі реакції просторово утрудненого фенолу з пропіонатним заступником в положенні 4. Подібні феноли є найбільш поширеним класом промислових антиоксидантів, використовуваних для тривалого теплового захисту пластмас при експлуатації і для стабілізації розплавів полімерів при переробці.

Феноксиди з хоча б одним атомом водню на атомі вуглецю, сусідньому з фенольною групою в положенні 4, можуть піддаватися реакції диспропорціонування до початкового фенолу (переформовування) і хинонметида (стехіометричний коефіцієнт фенолу > 1). Хинонметид взаємодіє з

алкільними, алкоксильними і пероксидними радикалами. Проте хинометиди не вважаються інгібіторами автоокислення, а, швидше, сповільнювачами окислювальних реакцій.

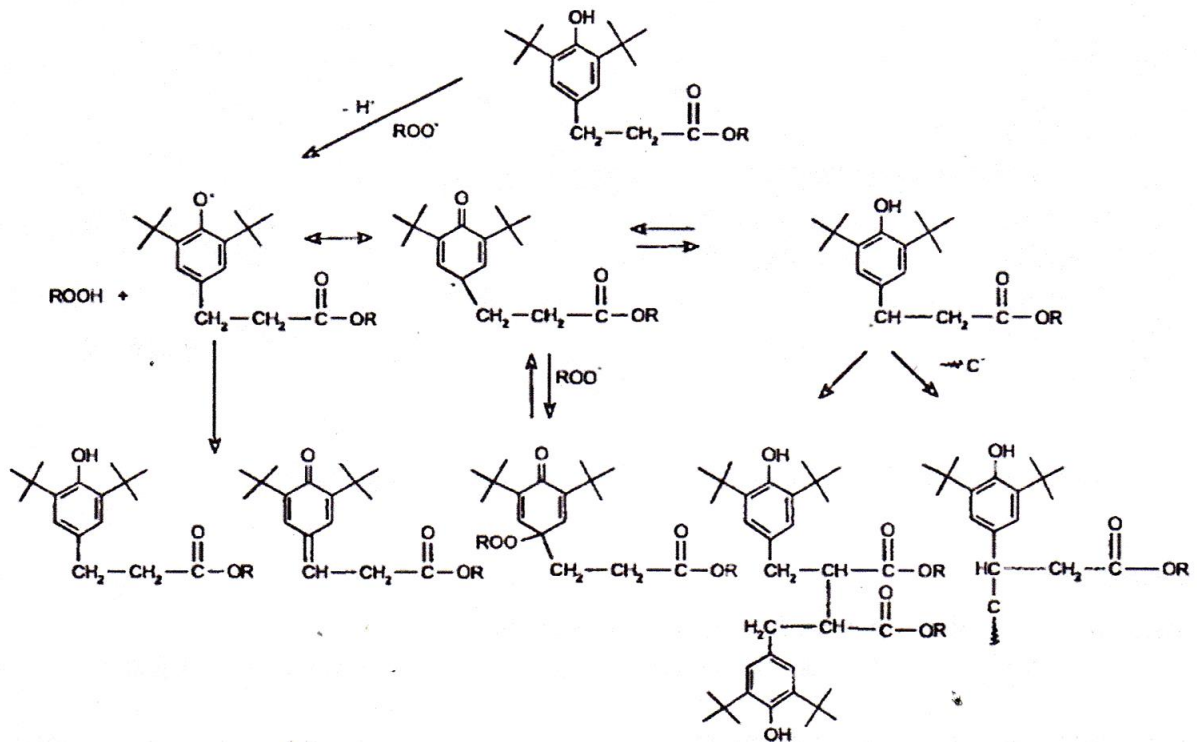


Рисунок 1.2 Реакції інгібування за участю просторових утруднених фенолів

Ірганокс володіє рядом переваг перед іншими стабілізаторами. Він має хорошу сумісність, високу вибірковість і низьку леткість. Ірганокс не має запаху і смаку. Продукт може бути використаний у поєднанні з іншими добавками та стабілізаторами.

Наступний стабілізатор – меламін (2,4,6-триаміно-1,3,5-триазин, триамід ціанурової кислоти). Меламін відноситься до ароматичних амінів, які є чудовими донорами водню. Більшість похідних ароматичних амінів не рекомендована для застосування в умовах непрямого контакту з харчовими продуктами. Загальний механізм дії ароматичних амінів як донора водню, показаний на рис. 1.3.

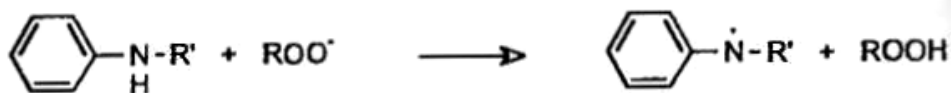


Рисунок 1.3 Реакції інгібування за участю ароматичних амінів

Всі реакції меламіну йдуть по аміногрупах [118]. Відрив водню приводить до утворення амініл- і споріднених мезомерних радикалів з С-центром, які можуть сполучатися по N–N, N–O, N–C та С–С зв'язкам. Такі сполуки проявляють антиоксидантні властивості і перетворюються на нітроксида або бензохінон моноїміди. Обидві речовини можуть далі брати участь в поглинанні С-радикалів (рис. 1.4).

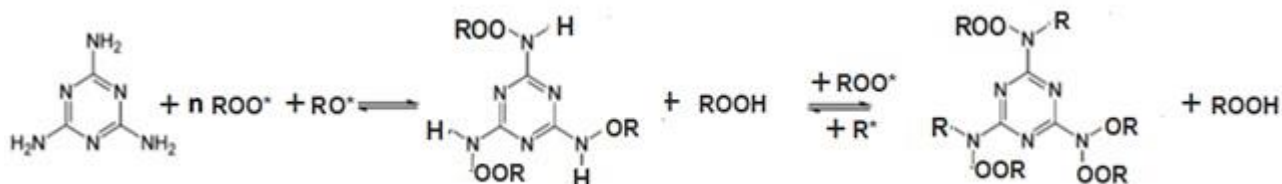
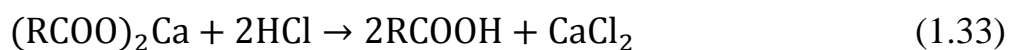


Рисунок 1.4 Реакції інгібування за участю меламіну

Меламін легко реагує з альдегідами, вступає в конденсацію з целюлозою, цукрем, гліколями та іншими органічними сполуками, що містять ОН-групи, з утворенням смолоутворювальних продуктів [118].

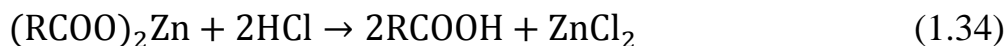
З роботи [2] відомо, що у складі пробних зразків пекокомпозиту обов'язково є присутність стеаратів кальцію і цинку (у співвідношенні 1:1 від маси ПВХ) в якості змащувачих речовин. З літературних даних також виявлено, що стеарати дуже часто використовуються як стабілізатори ПВХ, тому можна припустити, що стеарати в МКП виконуватимуть подвійну функцію стабілізатора-мастила.

Стеарат кальцію (стеарат Ca) має іонний характер і вважається, що він функціонує як стабілізатор ПВХ, в першу чергу за рахунок нейтралізації HCl [95]:

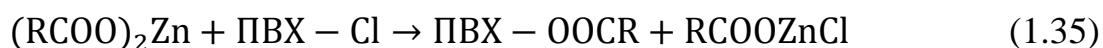


Стеарат кальцію не заміщають лабільні хлориди.

Стеарат цинку (стеарат Zn) здатний нейтралізувати HCl:



Найбільш важливим є те, що стеарат цинку здатний працювати як первинний стабілізатор по нуклеофільному механізму заміщення лабільних хлоридів:



Виходячи з цього, Стеарат Ca та Стеарат Zn були вибрані для досліджень в якості стабілізаторів.

Стеарат цинку для стабілізації ПВХ індивідуально не застосовується, оскільки має низьку ефективність, але широке застосування знаходить в комбінуванні з іншими стабілізаторами. Може застосовуватися як мастило при переробці пластичних мас. Найчастіше стеарат цинку використовується при отриманні нетоксичних композицій [80].

Для стабілізації складних композиційних матеріалів найбільш перспективним є застосування комплексних стабілізуючих систем, що містять стабілізатори різного призначення, у формі концентратів і введення їх в матеріали на стадії виробництва або переробки [92].

При виборі стабілізаторів в роботі ставилася задача забезпечити базову стабілізацію, яка є обов'язковою та здійснюється на етапі отримання матеріалу. Ця стабілізація передбачає в основному захист модифікованого кам'яновугільного пеку від термічної і термокислювальної деградації.

1.5 Обґрунтування напрямку досліджень

Аналіз наукової літератури дозволив встановити, що вивченням модифікації кам'яновугільного пеку різними активними добавками займалася велика кількість людей. Найбільш популярною добавкою був полівінілхлорид, при використанні якого спостерігалось посилення полімерних і механічних властивостей кам'яновугільного пеку. Відомо, що при отриманні матеріал піддається інтенсивному впливу температури і кисню, що призводить до

погіршення його експлуатаційних властивостей. У зв'язку з цим з'являється необхідність уповільнення або запобігання протікання даних процесів, шляхом введення стабілізуючих добавок на етапі одержання матеріалу (базова стабілізація).

Дослідження процесу деградації і стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку є ключовим етапом на шляху його подальшого застосування в якості матриці для створення нових пекокомпозиційних матеріалів (пекокомполімерів). Розуміння процесів деградації при отриманні матеріалу і подальша правильна базова стабілізація дозволить отримати стабільний матеріал із збереженням запланованих в результаті модифікації властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити 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 в якості модифікованої пекової матриці (МППМ) в складі пекокомполімеру;
- розробити методику експериментальних досліджень впливу стабілізаторів на пек, МКП та пекокомполімер при термічній і термоокислювальній деградації;
- визначити вплив стабілізуючих добавок на пек, МКП і пекокомполімер при термічній та термоокислювальній деградації;
- експериментально визначити оптимальний склад комплексного стабілізатору для базової стабілізації МКП в якості матриці пекокомполімеру;
- розробити принципову технологічну схему та рекомендації для базової стабілізації модифікованого кам'яновугільного в якості МППМ в композиційних матеріалах;
- дослідити вплив неорганічних, органічних і технічних рідких середовищ на стійкість пекокомполімеру.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. На основі літературних даних розглянуто склад, структуру та властивості модифікованого кам'яновугільного пеку, отриманого в результаті низькотемпературної модифікації пеку полівінілхлоридом, як пекової матриці майбутніх пекокомпозитів.

2. Встановлено, що МКП визначає головні властивості пекокомпозиту, а також є найуразливішою його частиною до дії зовнішніх чинників в процесі отримання або переробки матеріалу, а саме процесів термічної та термоокилювальної деградації, які приводять до зміни експлуатаційних властивостей всього матеріалу.

3. З літературного аналізу визначено, що вивченням процесів деградації МКП до цього часу ніхто не займався, тому були досліджені механізми, що протікають при деградації його компонентів (пеку та ПВХ). Виявлено, що процеси розвиваються по закономірностям радикально-ланцюгових реакцій та під дією температури в пеку одночасно відбуваються два складних процеси: деструкції і поліконденсації, тобто процес термічної дегідрополіконденсації.

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

5. На основі критичного та аналітичного літературного аналізу обґрунтовано вибір та розглянуто механізм дії потенційних стабілізаторів для МКП та пекокомпозитів на його основі. В якості стабілізаторів-антиоксидантів були обрані ірганокс та меламін, а як інгібітори процесу відщеплення хлоридної кислоти від молекули ПВХ – стеарат кальцію та цинку.

6. Обґрунтовано вибір напрямку досліджень, а саме, розробка процесу базової стабілізації МКП як основи пекокомпозиту шляхом використання стабілізуючих добавок для запобігання термоокислювальній деградації матеріалу, а також визначення стійкості отриманого пекокомпозиту до дії рідких агресивних середовищ.

РОЗДІЛ 2

ОСНОВИ МЕТОДОЛОГІЇ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА БАЗА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Характеристика використаного матеріалу

Для проведення досліджень відносно процесу деградації та стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку і пекокомполиту на його основі у якості основного компонента використовувався кам'яновугільний електродний пек марки В, закуплений в ПАТ «Авдіївський коксохімічний завод», фізико-хімічні показники якого відповідали вимогам і нормам ГОСТ 10200 (табл. 2.1) [43].

Таблиця 2.1

Фізико-хімічні показники кам'яновугільного електродного пеку марки В

Найменування показника	Норма для пеку марки В (ГОСТ 10200)	Фактичні дані з підприємства	Метод аналізу
1	2	3	4
1. Зовнішній вигляд	Розплавлений пек або твердий у вигляді гранул	Гранульований	Візуально
2. Температура розм'якшення, °С	85 – 90	89,5 – 90	ГОСТ 9950
3. Масова доля речовин, не розчинних в толуолі (α -фракція), %	Не менше 31	31,2	ГОСТ 7847
4. Масова доля речовин, не розчинних в хіноліні (α_1 -фракція), %, не більше	12	7,3	ГОСТ 28572

Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4
5. Вихід летких речовин, %	53 – 57	55,6	ГОСТ 9951
6. Зольність, %, не більше	0,3	0,16	ГОСТ 7846
7. Масова доля води (для пеку в твердому виді), %, не більше	4,0	0,1	ГОСТ 2477
8. Щільність, г/см ³	1,28 – 1,3	1,303	ГОСТ 7847

Поверхня використовуваного в цій роботі кам'яновугільного пеку була отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) та представлена на рис. 2.1.

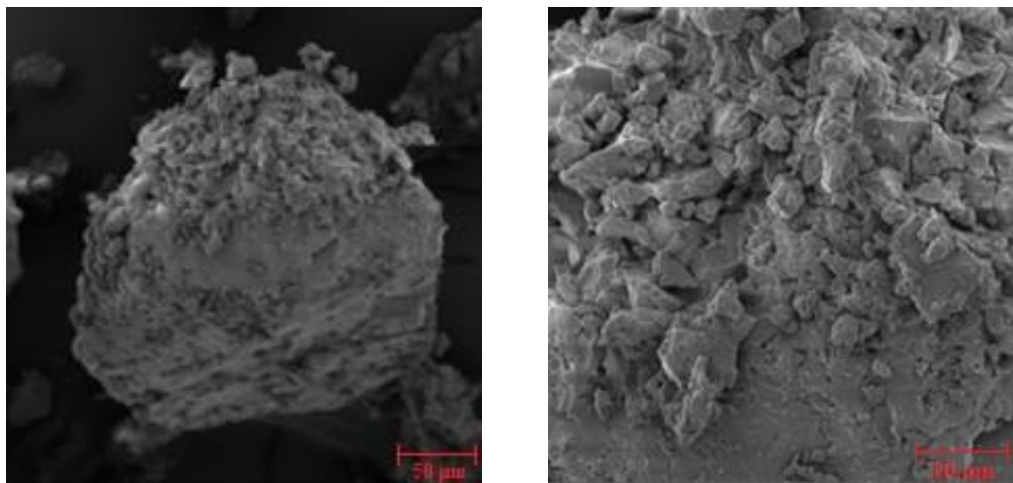


Рисунок 2.1 Зображення кам'яновугільного пеку, отриманого за допомогою скануючого електронного мікроскопа (збільшення в 1270х та 3610х раз)

В якості модифікатора кам'яновугільного пеку використовувався полівінілхлорид отриманий суспензійним методом відповідно до ГОСТ 14332 з константою Фікентчера 63, яка вказує на середню молекулярну масу полімеру; показник насипної щільності 5 – 0,45–0,55 г/см³; показник залишку після просіву на ситі з сіткою № 0063 – 1 – менш або рівне 1 %. На рис. 2.2

представлені зображення використовуваного в цій роботі ПВХ, отримане за допомогою SEM.

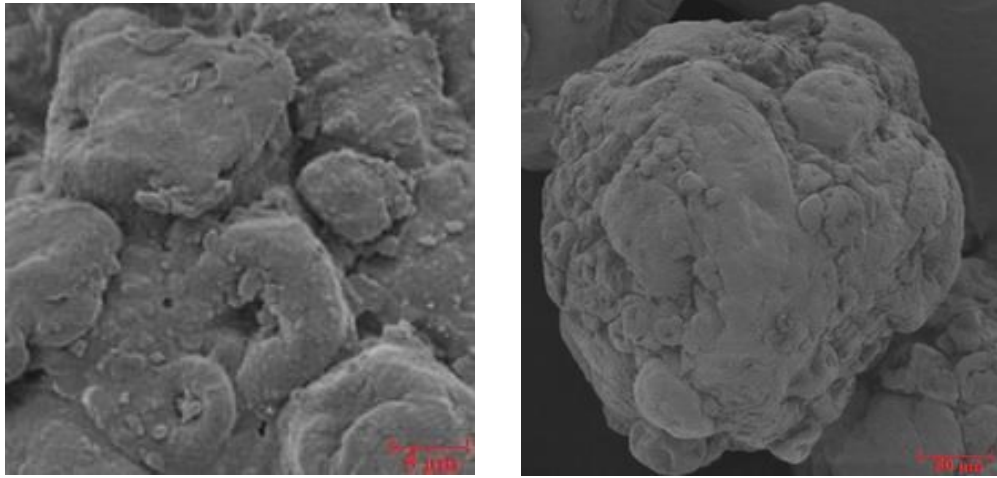


Рисунок 2.2 Зображення ПВХ, отримане за допомогою SEM (збільшення в 10000x та 1000x раз)

В результаті літературного аналізу в якості потенційних стабілізаторів для модифікованого кам'яновугільного пеку та пекокомполімерів на його основі були обрані: ірганокс, меламін, стеарати кальцію і цинку.

Ірганокс (1010) – це просторово утруднений фенольний антиоксидант для первинної обробки та тривалої термічної стабілізації. Він є вельми ефективним, не знебарвлюючим стабілізатором. Хімічна назва ірганокса (1010) – пентаеритрит тетраоксі (3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гідроксіфеніл) пропіонат. Ірганокс – білий, сипкий порошок; молекулярна маса його дорівнює 1178 г/моль; діапазон плавлення складає 110–125 °С; температура спалаху 297 °С; щільність (20 °С) рівна 1,15 г/см³. Розчинність (20°С) г/100 розчину: ацетон 47 г; хлороформ 71 г; етанол 1,5 г; етилацетат 47 г; Н-гексан 0,3 г; метанол 0,9 г; дихлорметан 63 г. Хімічна і структурна формула ірганоксу представлена на рис. 2.3 [91].

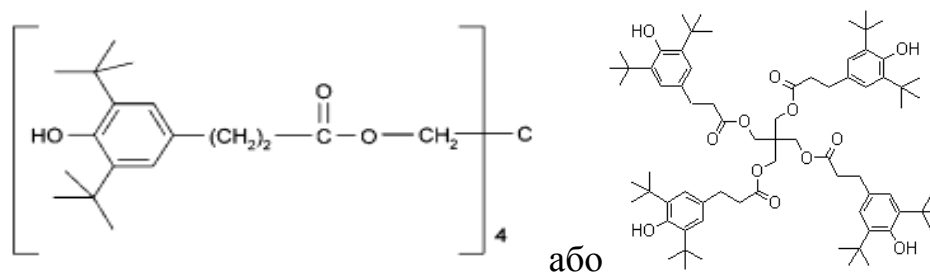


Рисунок 2.3 Хімічна і структурна формула ірганоксу 1010

Меламін (2,4,6-триаміно-1,3,5-триазин, триамід ціанурової кислоти), структурна формула представлена на рис. 2.4. Молекулярна маса 126,13 г/моль; безбарвні кристали; температура плавлення – 354 °С (з розкладанням); щільність – 1,57 г/см³; $\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}} - 1976,2$ кДж/моль, $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}} - 64,3$ кДж/моль; не розчиняється в органічних розчинниках, погано розчиняється в рідкому NH₃, розчиняється у воді: 0,5 % по масі при 20 °С, приблизно 4 % при 90 °С. Меламін з кислотами утворює комплексні солі, а при нагріванні вище 354 °С розкладається з відщепленням NH₃ і утворенням мелема. Всі реакції меламіну йдуть по аміногрупах [118].

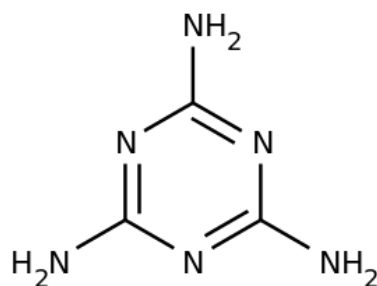


Рисунок 2.4 Структурна формула меламіну

Стеарат кальцію і цинку є солями стеаринової кислоти. Стеарат кальцію ((C₁₇H₃₅-COO)₂Ca) [118] є білим порошком з щільністю 1,04 г/см³ та температурою плавлення 170 °С. Розчиняється в бензолі, толуолі та інших органічних розчинниках і не розчиняється у воді. Стеарат кальцію пожежонебезпечний в звичайних умовах та горить при температурі 75 °С. Пил його вибухонебезпечний, нижня межа вибуху складає 15,6–17,6 г/м³, а температура самозаймання 825–830 °С. Матеріал практично не токсичний і

дозволений для стабілізації полівінілхлориду, що йде навіть на виготовлення тари для харчових продуктів (не містить жирів), з обмеженням дозувань. Стеарат кальцію як стабілізатор-акцептор HCl володіє низькою ефективністю (полівінілхлорид швидко змінює колір), тому його частіше використовують в синергетичних композиціях з іншими стабілізаторами.

Стеарат цинку ($C_{17}H_{35}-COO)_2Zn$) [118] – білий аморфний порошок з температурою плавлення 140 °С. Речовина розчиняється в бензолі, метанолі, етанолі, толуолі, ефірах, кетонах, але не розчиняється у воді. Стеарат цинку малотоксичний та дозволений для стабілізації виробів з полівінілхлориду, призначених для контакту з харчовими продуктами (що не містять жирів), і для полівінілхлоридних труб в системах господарсько-питного водопостачання (з обмеженням дозувань). Вимоги до якості стеарату кальцію і стеарату цинку представлені в табл. 2.2 [121, 122].

Таблиця 2.2

Фізико-хімічні властивості стеарату кальцію та стеарату цинку

Показник	Стеарат кальцію	Стеарат цинку
1. Зовнішній вигляд	білий порошок	білий порошок
2. Масова доля металу, % мас.	~ 7	10,5
3. Температура плавлення, °С	170	140
4. Температура спалаху, °С		
5. Залишок після прокалювання, % мас.	13,0-14,5	9,0-11,0
6. Вміст вільних жирних кислот, % мас., не більше	1,0	0,5
7. Масова доля вологи, % мас., не більше	3,0	1,0
8. Насипна щільність, г/см ³	~ 0,4	~ 0,5
9. Масова доля залишку при просіві крізь сито 325 мкм, %, не більше	1,0	1,0

В якості наповнювача для отримання експериментальних промислових зразків пекокомполиту на основі МКП та подальших дослідів впливу рідких агресивних середовищ, використовувався мінеральний волокнистий наповнювач – азбест. Азбест ($Mg_6[(OH)_4Si_2O_5]_2$) – це мінеральний дисперсний наповнювач, що за формою відноситься до класу хризотилкових волокнистих наповнювачів, а по хімічному складу є сильно гідратованим силікатом магнію (складається з послідовно чергуючих шарів тетраєдрів оксиду кремнію та гідроксиду магнію). Він володіє тепло-, атмосферостійкістю, хімічною інертністю, а також наступними показниками [77]: руйнуюча напруга при розтягуванні – 2,1 ГПа, модуль пружності при розтягуванні – 160 ГПа, густина – 2400–2600 кг/м³, діаметр фібрили – 16–30 нм, питома поверхня – 17–60 м²/г, рН – 10,3, а також висока гнучкість і відсутність великого зносу виробничого устаткування [2].

2.2 Методи досліджень

2.2.1 Базова стабілізація МКП

В ході літературного дослідження для оцінки ефективності дії стабілізаторів на МКП в умовах термічної та термоокислювальної деградації вибрані два методи дослідження: термогравіметричний (інертне середовище – термічна деградація) і гравіметричний (середовище повітря – термоокислювальна деградація).

Методика отримання модифікованого кам'яновугільного пеку, що складається з пеку і ПВХ, полягала в попередньому дисперсійному змішуванні компонентів в заданому співвідношенні в млині до однорідного стану і термічній обробці отриманої суміші при 150 °С.

При використанні стабілізаторів (ірганокс, меламін, стеарат кальцію, стеарат цинку) спочатку готувалася суміш ПВХ зі стабілізаторами, яка потім додавалася до пеку. Шляхом дисперсійного змішування в млині отримували однорідну суміш.

Для оцінки ефективності дії стабілізаторів в якості критерію було вибрано зміну маси досліджуваних матеріалів, у відповідності до вимог ГОСТ 12020 (ISO 11358, DIN 51006, ASTM E 1131) [123]. Відносна зміна маси суміші пеку зі стабілізатором після витримки була розрахована за форм. 2.1.

$$\eta_0 = \frac{m-m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (2.1)$$

η_0 – відносна зміна маси в порівнянні з втратою маси матеріалу (без стабілізаторів), %;

m_0 – втрата маси матеріалу без стабілізаторів, г;

m – втрата маси матеріалу з додаванням стабілізаторів, г.

2.2.2 Стійкість до дії агресивних середовищ

Дослідження же впливу рідких агресивних середовищ на експериментальні промислові зразки пекокомполімеру на основі МКП досліджували згідно з ГОСТ 12020 (ISO 175) [123]. Суть методу полягає у визначенні зміни маси і лінійних розмірів зразків матеріалу в ненапруженому стані після витримки впродовж певного періоду часу в реагентах: рідких неорганічних (вода, розчини солей, кислот і основ), органічних і технічних середовищах. Результати випробувань, отримані за даним стандартом, дозволять встановити порівняльну стійкість пекокомполімеру до впливу різних хімічних середовищ.

Для кожного хімічного реагенту проводили не менш ніж 5 паралельних експериментів. Зразки пекокомполімеру зважувалися з точністю до 0,0002 г і лінійні розміри (довжина, діаметр) визначалися не менше ніж в п'яти точках – з точністю до 0,01 мм. В ході експерименту зразки поміщали в посуд з хімічним реагентом так, щоб вони повністю були занурені в нього (зразки не повинні стикатися один з одним і зі стінками судин), і витримували їх при кімнатній температурі.

Для визначення зміни маси, лінійних розмірів тривалість випробування визначається часом, необхідним для встановлення сорбційної рівноваги або для визначення нестійкості зразків матеріалу в цьому середовищі (явне розчинення або хімічна деструкція). Хімічні реагенти в ході випробування перемішували за

допомогою мішалки не рідше ніж один раз на добу і періодично контролювали його.

Після закінчення випробування зразки обполіскували неагресивною рідиною, при випробуваннях в кислотах, лугах або водних розчинах – водою, а при випробуваннях в нелетких і нерозчинних у воді органічних речовинах – легколетким інертним розчинником. Якщо зразки досліджувалися в легколетких розчинниках, то їх не обполіскували. Потім зразки обтирали не ворсистим матеріалом, зважували і визначали лінійні розміри.

Після виміру маси зразків до і після витримки в агресивних середовищах розраховувалися їх середні значення та зміна маси після кожного періоду випробування згідно з форм. 2.2:

$$\Delta m = m_{\text{ср}} - m'_{\text{ср}}, \quad (2.2)$$

де Δm – зміна маси зразка після кожного періоду випробування, г;

$m_{\text{ср}}$ – середнє значення маси зразків після витримки в агресивному середовищі, г;

$m'_{\text{ср}}$ – середнє значення маси зразків до першого занурення його в агресивне середовище, г.

За отриманими результатами будувалася графічна залежність $\Delta m = f(\tau)$. Для оцінки впливу агресивних середовищ розраховувалися коефіцієнти дифузії, сорбції і проникність хімічного реагенту в зразок пекокомполиту.

Дифузія – це процес взаємного проникнення молекул або атомів однієї речовини між молекулами або атомами іншого, що призводить до мимовільного вирівнювання їх концентрацій за усім займаним обсягом [78]. Кількісною характеристикою швидкості дифузії є коефіцієнт дифузії (D , см²/с). Визначення цього коефіцієнта дозволить охарактеризувати процеси, що відбуваються в пекокомполиті при дії на нього різних агресивних середовищ. Для визначення значення коефіцієнта дифузії, в першу чергу, необхідно по графіку залежності $\Delta m = f(\tau)$ визначити час, за який сталося збільшення маси зразка до величини $m_{\text{max}}/2$, після чого розраховується значення коефіцієнта згідно з наступною формулою:

$$D = 0,0494 \left(\frac{\tau_0}{d^2}\right)^{-1}, \quad (2.3)$$

де τ_0 – час, за який сталося збільшення маси зразка до $m_{\max}/2$, с;

m_{\max} – маса зразка при встановленій сорбційній рівновазі, г;

d – товщина зразка, см.

Далі розраховували коефіцієнт сорбції хімічного реагенту в зразок пекокомполиту (S , г/см³). Цей коефіцієнт вказує на інтенсивність протікання сорбційних процесів між зразком пекокомполиту і досліджуванним агресивним середовищем, при цьому використовується формула:

$$S = \frac{m_p}{V_{\max}}. \quad (2.4)$$

де V_{\max} – об'єм іспитуємого зразка після закінчення витримки, см³.

Масу хімічного реагенту, поглинену випробовуваним зразком (m_p), обчислюють за формулою:

$$m_p = m_{\max} - m'_{cp}, \quad (2.5)$$

де m_{\max} – маса випробовуваного зразка при сорбційній рівновазі, г.

З отриманих значень коефіцієнта дифузії і сорбції розраховується коефіцієнт проникності агресивного середовища через зразки пекокомполиту (P , в г·см/см²·с), згідно з наступною формулою:

$$P = D \cdot S, \quad (2.6)$$

де D – коефіцієнт дифузії, см²/с;

S – коефіцієнт сорбції, г/см³.

Для визначення ступеня набрякання зразків пекокомполиту після впливу агресивних середовищ відбирали гранули з найбільш правильною формою і робили лінійні заміри їх діаметру і довжини не менше ніж в п'яти місцях за допомогою мікрометра або штангенциркулю, після чого розраховували середні значення.

Для визначення об'єму зразка використовували наступну формулу:

$$V_{cp} = \pi \cdot \left(\frac{d_{cp}}{2}\right)^2 \cdot h_{cp}, \quad (2.7)$$

де V_{cp} – об'єм гранули пекокомполиту, мм³;

d_{cp} – середній діаметр гранули пекокомполиту, мм;

h_{cp} – середня довжина гранули пекокомпозиту, мм.

Ступінь набрякання може бути визначений двома методами: ваговим та об'ємним [80, 124]. За об'ємним методом ступінь набрякання розраховується згідно за форм. 2.8:

$$\Delta V = \frac{V_i - V_0}{V_0} \cdot 100, \quad (2.8)$$

де ΔV – ступінь змінення об'єму пекокомпозиту, %;

V_0 – початковий об'єм зразка пекокомпозиту, мм³;

V_i – об'єм зразка пекокомпозиту при i -тому замірі, мм³;

i – порядковий номер заміру.

Ваговий метод оснований на зважуванні зразка до i після набрякання обчислюється за формулою:

$$A = \frac{(m_{cp} - m'_{cp})}{m'_{cp}}. \quad (2.9)$$

Процес набрякання відбувається в часі з певною швидкістю та залежить від природи матеріалу, що набрякає, і розчинника. Процес набрякання протікає як реакція першого порядку:

$$\frac{dA}{dt} = K \cdot (A_\infty - A), \quad (2.10)$$

де K – постійна, залежна від природи матеріалу;

A – кількість поглиненої при набряканні рідини на 1 г сухої речовини (пекокомпозиту);

t – час набрякання;

A_∞ – гранична кількість поглиненої при набряканні рідини.

Інтегруючи рівняння (2.10), отримуємо:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{A_\infty}{A_\infty + A} \quad (2.11)$$

Приведене вище рівняння для швидкості набрякання можна вирішити графічним шляхом. Для цього, необхідно побудувати криву залежності ступеня набрякання (A) від часу (t), і для різних величин A знайти швидкості набрякання проведенням дотичних. А також графічним шляхом визначають постійні A_∞ і K [78, 125].

2.3 Характеристика використаного лабораторного обладнання

Для оцінки впливу стабілізаторів на стійкість модифікованого кам'яновугільного пеку до термічної та термоокислювальної деградації використовували сучасні наукові та стандартні методи дослідження.

Наукові методи використовувалися для діагностування змін у властивостях, складі та структурі МКП після дії на нього різноманітних агресивних чинників, а також після додавання стабілізуючих добавок.

Більшість стандартних методів, використовуваних для вивчення процесів, що відбуваються в полімерах під дією тепла та повітря, можуть бути також застосовані для випробувань на МКП у присутності стабілізуючих добавок.

Для дослідження процесів термічної деградації та стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку використовувалася дериватографія, яка поєднує в собі два методи термічного аналізу – диференціальний термічний аналіз (ДТА) та термогравіметрію (ТГ).

Термогравіметрія (термогравіметричний аналіз, ТГ) – метод термічного аналізу, при якому реєструється зміна маси зразка в залежності від температури. На термоаналізаторі марки NETZSCH TG 209 F3 Tarsus (рис. 2.5) проводилися дослідження зміни маси зразків під впливом температури в середовищі азоту [126] відповідно до вимог стандартів ISO 11358 (ISO/DIS 9924, DIN 51006, ASTM E 1131). В процесі аналізу температура зростала зі швидкістю 10 °C/хв до 800 °C, з паралельною фіксацією зміни маси в залежності від температури. Зі зміною маси зразка нагрів в термоаналізаторі автоматично сповільнюється, що дозволяє з великою точністю встановити температуру, при якій відбувається ця зміна. Результатом аналізу були ТГ і ДТГ криві, інтерпретація яких дозволила визначити залежність маси навішування від температури, а також температуру, при якій спостерігається максимальна швидкість втрати маси.



Рисунок 2.5 Термоаналізатор марки NETZSCH TG 209 F3 Tarsus

Для дослідження процесу термоокислювальної деградації матеріалу і оцінки ефективності дії стабілізаторів використовувався гравіметричний метод. Суть методу полягає в дослідженні зміни маси зразків при дії на них постійної температури впродовж певного часу випробування в середовищі повітря. Дослідження зміни маси зразків модифікованого кам'яновугільного пеку проводилися в повітряному середовищі в камері термічного старіння марки Binder M53 (рис. 2.6) відповідно до вимог стандартів ГОСТ 24813 і ГОСТ 28198. Експериментальні умови: середовище – повітря, температура нагріву – 150 °С, час нагріву – 60 хвилин [127]. Камера M53 призначена для проведення випробувань матеріалів і проб на деградацію при максимальній температурі 300 °С. В камері підтримується рівномірна циркуляція повітря, а наявність потужної повітряної турбіни гарантує її швидкий нагрів.



Рисунок 2.6 Камера термічного старіння

При термоокислювальній деградації в модифікованому кам'яновугільному пеку накопичуються структурні зміни (зниження молекулярної маси, утворення зшитих продуктів), які ведуть до зміни індексу плинності розплаву. Щоб оцінити вплив стабілізаторів на пекокомполімер був також використаний метод реологічного дослідження – визначення індексу плинності розплаву (ІПР). Для виміру цього показника була вибрана установка марки ИИРТ-АМ (рис. 2.7). Виміри проводяться згідно з ГОСТ 11645 (іноземні аналоги цього стандарту ISO 1133, DIN 53735, ASTM D1238). Суть методу полягає у визначенні маси матеріалу в грамах, екструдованого з приладу впродовж 10 хвилин при заданих умовах температури та тиску [92, 128, 129].



Рисунок 2.7 Установка для визначення показника плинності розплаву

В якості методу для дослідження будови молекул МКП до і після дії агресивних чинників, а також після додавання стабілізаторів, був вибраний метод інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопія). Експериментальним результатом цього методу є інфрачервоний спектр – функція інтенсивності пропущеного інфрачервоного випромінювання від його частоти. Аналіз ІЧ-спектру дозволяє по положенню та відносній інтенсивності смуг поглинання зробити висновок про будову зразка, що вивчається. Експериментальні дослідження проводилися на Фур'є-ІЧ-спектрометрі марки Nicolet iZ10 Spectrometer (рис. 2.8) в діапазоні $500\text{--}4500\text{ см}^{-1}\cdot\text{с}$ [130]. Цей спектрометр працює в однопроменевому режимі: по черзі записуються два спектри (із зразком і без нього), а їх різниця дає спектр поглинання зразка. Розшифровка

спектрів проводилася на підставі літературних даних. За допомогою інфрачервоної спектроскопії стає можливим простежити за дуже тонкими структурними змінами в матеріалі при різній глибині його деградації.



Рисунок 2.8 ІЧ-спектрометр з перетворювачем Фур'є

Скануюча електронна мікроскопія (Scanning Electron Microscopy, SEM) була вибрана для аналізу поверхневої структури досліджуваного матеріалу до та після проведення дослідів. SEM дозволяє досліджувати не лише властивості поверхні зразка, але і отримувати інформацію про властивості підповерхневих структур, заглиблених аж до декількох одиниць мікрон. В дослідженнях використовувався скануючий електронний мікроскоп марки VEGA3 SB (рис. 2.9). Робота цього приладу основана на принципі взаємодії електронного пучка з досліджуваним об'єктом. Повністю керований з комп'ютера скануючий електронний мікроскоп з класичним вольфрамовим термокатодом і предметною камерою SB (максимальна висота зразка 36 мм), призначений як для досліджень у високому вакуумі, так і для низьковакуумних операцій. Характерними особливостями цього мікроскопа є: прекрасні оптичні властивості, можливість захоплення зображення і виведення немерехтливого цифрового зображення високого розділення, автоматична система налаштування параметрів мікроскопа і безліч інших автоматизованих процедур. Випробування проводилися на глибині 5–50 нм [131].



Рисунок 2.9 Скануючий електронний мікроскоп марки VEGA3 SB

Зображення поверхні пекокомполиту на різних етапах проведення досліджень проводилося за допомогою оптичного мікроскопа. Цей прилад дозволяє отримати збільшене зображення матеріалу і деталей, невидимих неозброєним оком. У цій роботі використовуватиметься мікроскоп марки Bresser LCD (рис. 2.10), за допомогою якого можна проводити вивчення матеріалів як у прохідному світлі, так і у відбитому. Підсвічування матеріалів, що вивчаються, на цьому мікроскопі здійснюється за допомогою світлодіодів. Нижнє підсвічування використовується для вивчення прозорих об'єктів, а верхнє призначене для дослідження непрозорих об'єктів у відбитому світлі. Зображення виводиться на кольоровий ЖК-дисплей, що дуже зручно при роботі [132].

Пекокомполит під час його експлуатації або зберіганні може контактувати з різними агресивними середовищами. Змінення маси зразку вказує на протікання хімічних або фізичних процесів в матеріалі. Однак гравіметричний метод доцільно використовувати тільки для однокомпонентних агресивних середовищ. Для багатокомпонентних середовищ можлива сорбція різних компонентів з різними швидкостями.



Рисунок 2.10 Оптичний мікроскоп марки Bresser LCD

Визначення стійкості матеріалів до дії хімічних середовищ проводилися згідно з ГОСТ 12020 (MS ISO 175). Суть методу полягає у визначенні зміни маси та лінійних розмірів після витримки впродовж певного періоду часу в реагентах: рідких хімічних речовинах та технічних рідких середовищах (олива, бензин та інші). Результати випробувань дозволяють:

- встановити стійкість матеріалу в різноманітних хімічних середовищах і провести порівняння отриманих результатів;
- встановити вплив введених добавок в матеріал на стійкість в одній або декількох хімічних середовищах;
- визначити зміну маси зразків матеріалів після витримки в хімічних реагентах, а також кількість речовин, що екстрагуються з матеріалу, при дії на них хімічних реагентів.

В ході експериментів пекокомполит піддавався дії води, неорганічних (солей, кислот і лугів), органічних (етанолу, етилацетату, ацетону, хлороформу, толуолу) та технічних рідких середовищ (мінеральної оливи І-20 А, бензину). Час дії змінювався від 15 хвилин до 30 днів, в залежності від агресивного середовища та його впливу на матеріал. Згідно з методикою з отриманих даних були розраховані наступні показники: зміна маси та об'єму зразка матеріалу після кожного періоду випробування, швидкість і ступень набрякання, коефіцієнт дифузії хімічного реагенту в зразок матеріалу, коефіцієнт сорбції

хімічного реагенту в зразок матеріалу та коефіцієнт проникності хімічного реагенту через зразки матеріалу [123].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. В розділі приведені найважливіші фізико-хімічні властивості матеріалів (пек, ПВХ, ірганокс, меламін, стеарат кальцію, стеарат цинку, азбест), використаних для отримання модифікованого кам'яновугільного пеку і пекокомполітів на його основі.

2. Для оцінки впливу стабілізаторів на модифікований кам'яновугільний пек і пекокомполітів 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)).

3. 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.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ МКП

При створенні нових матеріалів одним з ключових етапів є забезпечення його стійкості до дії різних негативних чинників (температури, кисню, дії механічних навантажень, впливу агресивних середовищ та інше). В процесі отримання модифікованого кам'яновугільного пеку основний вплив на матеріал має температура (можливо, як індивідуальний її вплив, так і в поєднанні з киснем повітря).

Першим етапом отримання матеріалу є подрібнення та перемішування компонентів МКП. Високошвидкісне перемішування пеку і ПВХ здійснюється при температурі до 150 °С і супроводжується процесом їх термохімічного перетворення. У зв'язку з цим головним етапом роботи стало вивчення впливу стабілізуючих добавок на процес деградації і стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку в окислювальному та інертному середовищах при дії температури.

3.1 Вплив природи і кількості індивідуальних стабілізаторів на термічну стабільність МКП

3.1.1 Вплив природи індивідуальних стабілізаторів на процеси деградації вихідного пеку

Досліджуваний в даній роботі модифікований кам'яновугільний пек складається з кам'яновугільного пеку і ПВХ. Для вивчення процесів деградації і стабілізації МКП, в першу чергу, необхідно проаналізувати вплив стабілізаторів на її компоненти. Полівінілхлорид – один з найпопулярніших полімерів, і його стабілізацією займалися сотні вчених, що привело до розробки великого числа стабілізаторів, використовуваних для нього в різних сферах діяльності. Використовуючи літературні дані, в попередніх розділах були теоретично описані механізми взаємодії ПВХ з різними стабілізаторами [75, 77,

79]. Аналогічні дослідження для кам'яновугільного пеку в літературі відсутні, тому був проведений ряд експериментів для встановлення загальних закономірностей впливу вибраних стабілізаторів на пек.

В першу чергу, була отримана втрата маси кам'яновугільного пеку після витримки при $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ впродовж 60 хв в камері Binder M53, яка склала 1,33 %. Порівняння ІЧ-спектрів початкового і термообробленого кам'яновугільного пеку представлено на рис. 3.1.

Поглинання в області 3418 cm^{-1} обумовлено валентними коливаннями водню, пов'язаними з азотом в ароматичних амінах, а також показує, що водень знаходиться у формах ОН-груп, пов'язаних водневими зв'язками. Смуга деформаційних коливань зв'язку NH $1560\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ в даному випадку маскується поглинанням, обумовленим коливанням ароматичного циклу з частотою 1600 cm^{-1} . Валентні коливання ароматичного зв'язку C–N спостерігаються у вигляді слабкої смуги в області 1313 cm^{-1} [133].

Зменшення інтенсивності смуги поглинання 3418 cm^{-1} для термообробленого пеку в порівнянні з початковим пеком ймовірно пов'язано з послабленням водневих зв'язків, обумовлених наявністю функціональних груп ОН, NH. Можна припустити, що ці функціональні групи беруть участь в термохімічних перетвореннях органічної речовини пеку, що підтверджує послаблення смуги 1313 cm^{-1} валентних коливань ароматичної C–N.

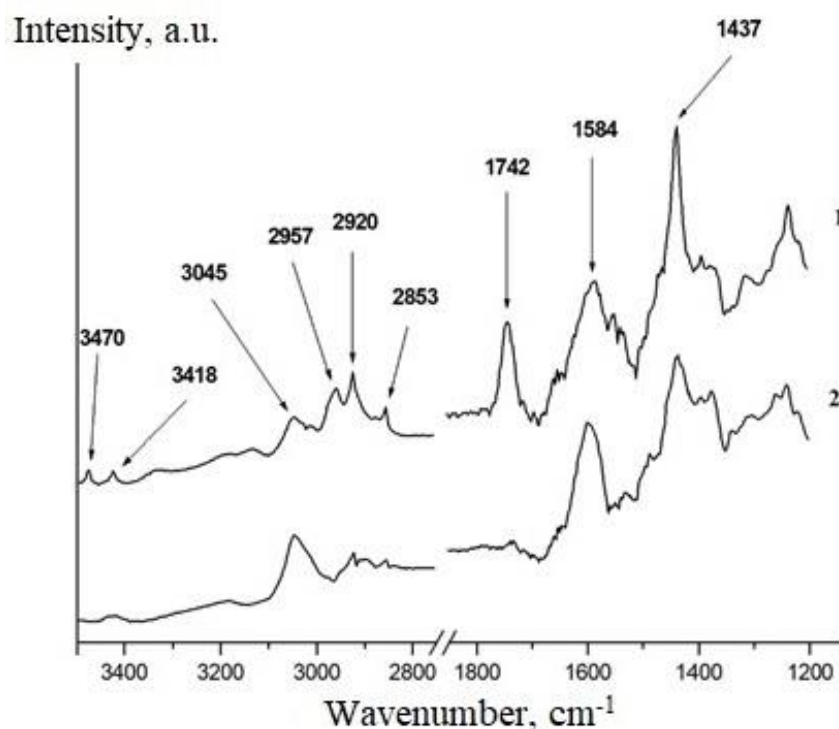


Рисунок 3.1 ІЧ-спектри кам'яновугільного пеку до (1) і після термічної витримки (2)

Для кам'яновугільних пеків характерна висока ароматичність, про що свідчить інтенсивність смуг поглинання при 3040 cm^{-1} (валентні коливання ароматичного зв'язку CH), в області 1600 cm^{-1} (валентні коливання подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$), а також при 1500 cm^{-1} (характеристична смуга бензолового кільця). Збільшення інтенсивності смуги 3045 cm^{-1} після нагріву пеку вказує на збільшенні міри конденсації його ароматичних систем.

Поглинання пеком інфрачервоного випромінювання у вигляді смуг в областях спектру $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, коливань аліфатичного зв'язку C-H , що відповідають валентним, свідчать про наявність в пеку метиленової CH_2 и метильної CH_3 груп атомів [134]. У діапазоні частот $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ виділяються смуги 1380 і 1450 cm^{-1} , що характеризують деформаційні коливання метильної та метиленової груп [135]. Проте на смугу 1450 cm^{-1} накладаються коливання бензолового кільця, тому інтегральна інтенсивність цієї смуги не буде пропорційна кількості аліфатичного вуглецю. Відсутність смуги поглинання 2957 cm^{-1} валентні коливання CH_3 групи у термообробленого пеку і послаблення

смуг 2920 та 2853 cm^{-1} валентні коливання аліфатичної групи CH_2 свідчать про відщеплення цих груп в результаті дії підвищених температур.

У термообробленого пеку відсутній пік 1742 cm^{-1} , що характеризує валентні коливання карбоніла $\text{C}=\text{O}$. Відсутність карбонільних сполук в термообробленому пеку може бути обумовлена розкриттям подвійного зв'язку з утворенням активних радикалів, зв'язку $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ароматичних ефірів або відщепленням кисневмісних сполук [134, 136].

Згідно вище описаної методики проводилися дослідження впливу стабілізуючих добавок на пек під час термічної витримки. В якості стабілізаторів досліджувалися: ірганокс, меламін, стеарат кальцію і стеарат цинку. Усі добавки бралися у кількості 2 масові частки (м.ч.) від маси пеку. Відносна зміна маси суміші пеку зі стабілізатором після витримки при температурі 150 $^{\circ}\text{C}$ протягом 60 хв були розраховані за форм. 2.1. Результати розрахунків зміни маси сумішей відносно втрати маси чистого пеку представлені в табл. 3.1 та у вигляді діаграми на рис. 3.2. Результати розрахунків за законом адитивності, з метою оцінки міри взаємодії компонентів в сумішах пеку зі стабілізаторами після термообробки, представлені в табл. 3.1.

Як видно з даних розрахованих по адитивності усі добавки реагують з компонентами пеку, оскільки фактичні втрати маси відрізняються від розрахункових. При взаємодії пеку з меламіном, стеаратами кальцію і цинку фактична втрата маси менша за розрахункову. У даних випадках переважають конденсаційні процеси.

У разі взаємодії пеку з ірганоксом фактична втрата маси більше розрахованої по адитивності, що може свідчити про те, що ірганокс в значно більшій мірі ініціює реакції деструкції в порівнянні з іншими стабілізаторами. Можна припустити, що ірганокс став своєрідним каталізатором процесу розкладання пеку і прискорив втрату його маси.

Виходячи з отриманих даних, можна зробити декілька висновків. По-перше, в трьох випадках з чотирьох втрати маси сумішей кам'яновугільного пеку зі стабілізаторами (меламін, стеарат кальцію, стеарат цинку) зменшуються

в порівнянні з чистим пеком. Взаємодія пеку з цими стабілізаторами призводить до уповільнення втрати маси, що супроводжується відщепленням низькомолекулярних сполук. По-друге, взаємодія пеку з ірганоксом призводить до збільшення втрати маси [137].

Таблиця 3.1

**Втрата маси сумішей пек–стабілізатор після термічної витримки
(T=150 °C, 60 хв)**

№ досл.	Склад, масові частки					Відносна зміна маси η_0 , %	Відхилення втрати маси від адитивності, %
	Пек	Ірганокс	Меламін	Стеарат Ca	Стеарат Zn		
1	100	0	0	0	0	–	–
2	100	2	0	0	0	+ 29	+ 31
3	100	0	2	0	0	– 4	– 2
4	100	0	0	2	0	– 11	– 5
5	100	0	0	0	2	– 6	– 15

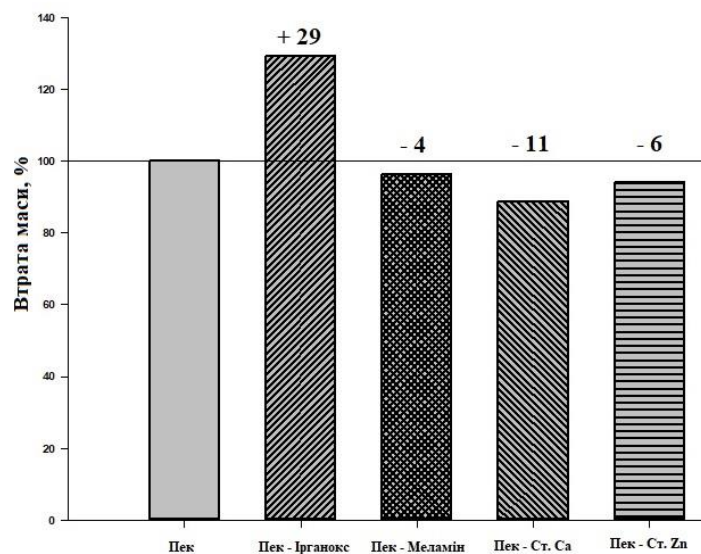


Рисунок 3.2 Втрата маси сумішей пек–стабілізатор по відношенню до пеку без стабілізатора після термічної витримки (T=150 °C, 60 хв)

ІЧ-спектри чистого пеку і пеку зі стабілізаторами після термообробки представлені на рис. 3.3.

У суміші пеку з ірганоксом після термообробки (рис. 3.3, крива 2) з'являється пік 1740 cm^{-1} , що характеризує валентні коливання карбонілу $\text{C}=\text{O}$. Поява карбонільних сполук в термообробленій суміші обумовлена взаємодією ірганоксу з компонентами пеку.

ІЧ-спектри пеку і Пек–Меламін (2 м.ч. від пеку) після термоокислювальної деградації практично ідентичні (рис. 3.3, крива 1, 3).

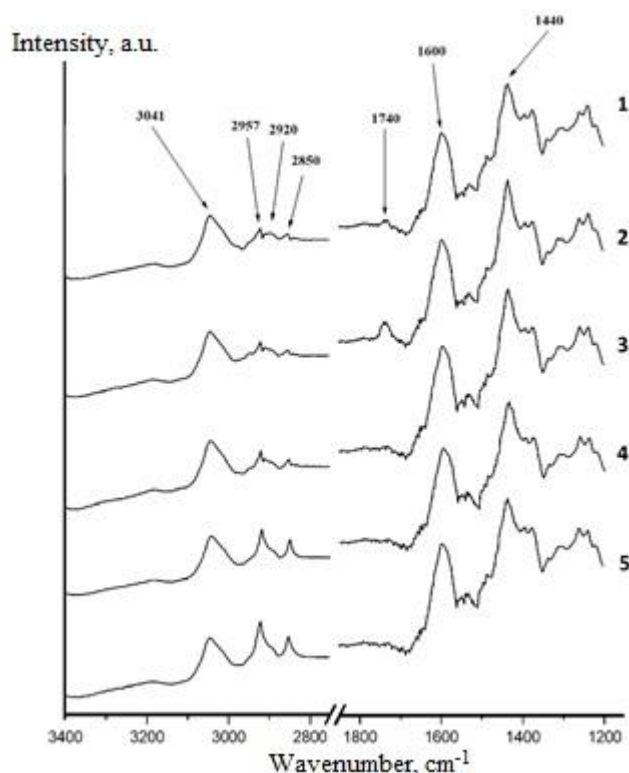


Рисунок 3.3 ІЧ-спектри пеку після термічної витримки ($T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 хв) (1) і суміші пеку зі стабілізатором (2 м.ч. від пеку): ірганокс (2), меламін (3), стеарат кальцію (4), стеарат цинку (5) після термічної витримки ($T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 хв)

З аналізу ІЧ-спектрів Пек–Стеарат Zn і Пек–Стеарат Ca після термоокислювальної деградації (рис. 3.3, крива 4, 5) можна зробити висновок, що їх спектри ідентичні. На відміну від ІЧ-спектру пеку на них з'являються піки 2920 і 2850 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням аліфатичної групи

CH_2 , і трохи зменшується інтенсивність піку 3041 cm^{-1} , що характеризує валентні коливання ароматичного зв'язку $\text{CH}_{\text{ар}}$. Звідси можна припустити, що стеарати цинку і кальцію, взаємодіючи з компонентами пеку, знижують конденсованість системи, утворюючи метиленові містки між ароматичними кільцями [138].

Поверхня зразків після термоокислювальної деградації, отримана за допомогою SEM, представлена на рис. 3.4.

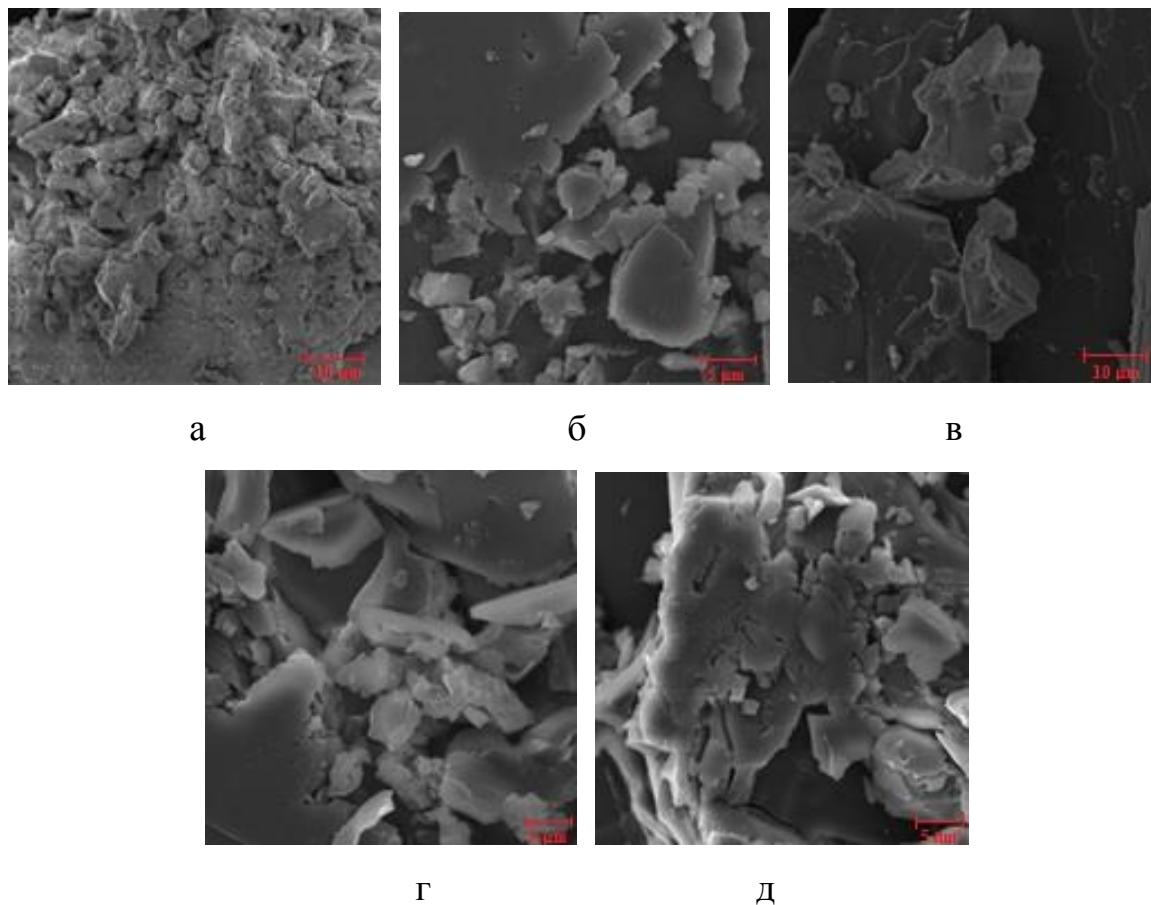


Рисунок 3.4 SEM (збільшення в 3610х, 7000х, 6000х, 9000х, 7000х раз) кам'яновугільного пеку (а) і пеку зі стабілізаторами (2 м.ч. від пеку) після термічної витримки ($T=150\text{ }^\circ\text{C}$, 60 хв): б – Пек–Ірганокс; в – Пек–Меламін; г – Пек–Стеарат Са; д – Пек–Стеарат Zn

На підставі виконаних досліджень показано, що досліджувані стабілізуючі добавки (ірганокс, меламін, стеарат кальцію і стеарат цинку) взаємодіють з пеком при термоокислювальній дії. При взаємодії меламіну, стеаратів кальцію і цинку втрата маси сумішей зменшується. На підставі цього можна припустити,

що ці добавки уповільнюють деструктивні процеси в пеку і, можливо, чинять стабілізуючу дію на нього на відміну від ірганоксу. У присутності ірганоксу втрата маси суміші збільшується, що дає підстави вважати, що, швидше за все, переважають деструктивні процеси, які призводять до утворення низькомолекулярних сполук і збільшення втрати маси суміші.

3.1.2 Вплив природи та кількості індивідуальних стабілізаторів на стабільність модифікованого кам'яновугільного пеку

Основними компонентами модифікованого кам'яновугільного пеку є кам'яновугільний пек і ПВХ. Співвідношення компонентів МКП може варіюватися в широких межах. На початковому етапі досліджували матрицю з низьким вмістом ПВХ (3% по відношенню до пеку). Зображення поверхні МКП (Пек:ПВХ=100:3), отриманого за допомогою SEM, представлено на рис. 3.5.

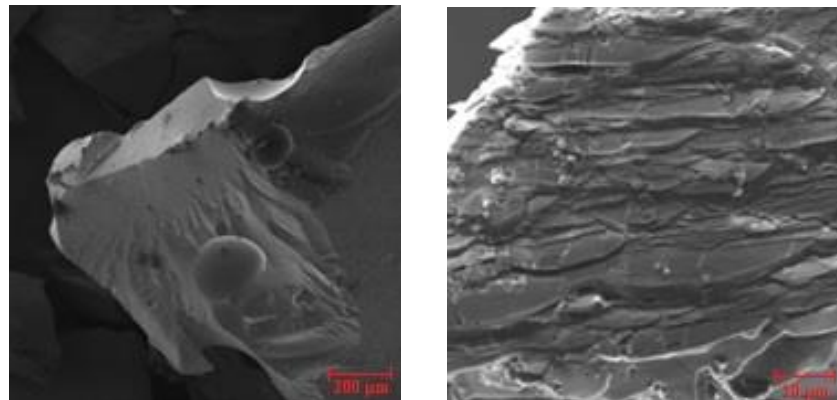


Рисунок 3.5 Зображення поверхні модифікованого кам'яновугільного пеку (Пек:ПВХ=100:3) (збільшення в 290х та 6000х раз)

Під час модифікації пеку полівінілхлоридом під дією температури в суміші протікають одночасно два конкуруючі процеси: деструкція (розрив зв'язків в макромолекулах і надмолекулярних структурах) і структуризація (зшивання – утворення складніших структур). В залежності від умов в сумарній дії може переважати той або інший процес, що буде виражатися в зміні маси досліджуваної суміші. У разі переважання деструктивних процесів маса досліджуваної суміші зменшуватиметься. Хімічні перетворення при отриманні МКП в умовах підвищених температур відбуваються в основному за рахунок

термоокислювальної деструкції.

Термічні процеси в суміші Пек–ПВХ–стабілізатор досліджувалися термогравіметричним методом, використовуючи термоаналізатор марки NETZSCH TG 209 F3 Tarsus. Дослідження проводилися в середовищі азоту із зростанням температури до 800 °С зі швидкістю 10 °С/хв.

На кривій ДТГ (рис. 3.6, крива 2) для суміші Пек–ПВХ (3 м.ч. відносно пеку) в інтервалі 235–250 °С спостерігається пік, що вказує на різке збільшення швидкості розкладання ПВХ з утворенням радикалів, які ініціюють деструктивні процеси розкладання компонентів пеку. На кривій ДТГ чистого пеку (рис. 3.6, крива 1) цей пік відсутній.

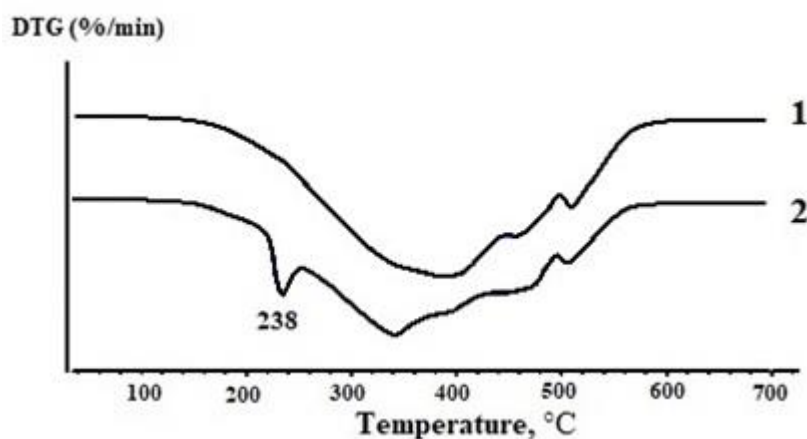


Рисунок 3.6 Крива ДТГ кам'яновугільного пеку (1) та модифікованого кам'яновугільного пеку (Пек:ПВХ=100:3) (2)

Механізм термічної деструкції кам'яновугільного пеку можна представити наступним чином. При нагріванні кам'яновугільного пеку в інертному середовищі водень і алкільні групи відриваються з утворенням радикалів. Відбувається це внаслідок малої енергії зв'язку С–Н у багатоядерних ароматичних сполуках. При розкладанні ПВХ в суміші утворюється значна кількість активних радикалів, які беруть участь в процесах хімічної взаємодії з компонентами пеку. Полімерні радикали ПВХ ініціюють реакції деструкції речовини пеку з утворенням летких низькомолекулярних сполук. Термічна деструкція, а також деструкція кам'яновугільного пеку і полівінілхлориду розвиваються по закономірностям радикально-ланцюгового процесу. У

присутності кисню реакційна здатність вуглеводів пеку збільшується. В результаті поліконденсаційних процесів і рекомбінації утворюваних вільних радикалів утворюються більш конденсовані сполуки. Оскільки більш конденсовані сполуки мають ще більш високу енергію делокалізації на периферії макромолекул посилюються деструктивні процеси. Крива ДТГ (рис. 3.6, крива 2) показує, що зрештою при температурі вище 560 °С цей процес закінчується втратою маси більше 40 %.

Наступним етапом досліджень було визначення впливу індивідуальних стабілізуючих добавок на модифікований кам'яновугільний пек (Пек:ПВХ=100:3) в умовах термічної витримки в камері при температурі 150 °С впродовж 60 хв. Відносна зміна маси суміші МКП зі стабілізаторами розраховувалися згідно з форм. 2.1.

Вплив природи і кількості стабілізуючих добавок на термоокислювальну деградацію пеку приведені в табл. 3.2. З приведених в таблиці даних видно, що розраховані по адитивності втрати маси МКП зі всіма стабілізаторами більше, ніж фактичні втрати маси, отже, відбувається взаємодія компонентів, що приводить до зменшення втрати маси. У даних випадках переважають конденсаційні процеси.

Вплив стабілізаторів-антиоксидантів вивчали, використовуючи ірганокс та меламін, додаючи їх у кількості 2–4 м.ч. від маси пеку в суміш Пек–ПВХ. Інгібування процесу термоокислення антиоксидантами першого типу полягає у відриві полімерним радикалом атома водню від молекули антиоксиданту. Активність радикала антиоксиданта повинна бути нижче активності радикала, з яким він взаємодіє. Антиоксиданти також можуть реагувати з радикалами з утворенням неактивних продуктів.

З отриманих даних видно, що модифікований кам'яновугільний пек у чистому вигляді має меншу втрату маси, ніж з додаванням ірганоксу. Додавання ірганоксу в кількості 2–4 м.ч. від пеку інтенсифікує процеси розкладання МКП, що виражається у збільшенні втрати маси на 4–9 % у порівнянні зі зразком без додавання. Причиною цього може бути здатність

антиоксидантів цього типу окислюватись киснем з утворенням вкрай небажаних активних радикалів, які запускають радикально-ланцюговий механізм термодеструкції модифікованого кам'яновугільного пеку [118]. У результаті цих процесів збільшується кількість низькомолекулярних летких речовин та зростають втрати маси.

Таблиця 3.2

Вплив природи та кількості стабілізаторів на термоокислювальну деградацію МКП (складу Пек:ПВХ=100:3) після термічної витримки (T=150 °C, 60 хв)

№ досл	Склад, масові частки						Відносна втрата маси η , %	Відхилення втрати маси від адитивності, %
	Пек	ПВХ	Ірганокс	Меламін	Стеарат Са	Стеарат Zn		
6	100	3	0	0	0	0	–	– 14
7	100	3	2	0	0	0	+ 9	– 6
8	100	3	4	0	0	0	+ 4	– 2
9	100	3	0	2	0	0	– 9	– 21
10	100	3	0	4	0	0	– 11	– 22
11	100	3	0	0	2	0	+ 8	– 14
12	100	3	0	0	4	0	+ 23	– 7
13	100	3	0	0	0	2	+ 13	– 2
14	100	3	0	0	0	4	+ 8	– 7

Меламін у кількості 2–4 м.ч. від пеку навпаки трохи гальмує деструктивні процеси, що проявляється у зниженні втрати маси на 4–9 % у порівнянні зі зразком без нього. Слід зазначити, що меламін, будучи антиоксидантом (донором водню), здатний також зв'язувати хлорид водню, який утворюється при розкладанні ПВХ. Дія меламіну як антиоксиданту і нейтралізатора HCl

сприяє гальмуванню деструктивних процесів, пов'язаних з утворенням низькомолекулярних речовин і втратою маси [139].

До складу матриці пекокомполімеру входить ПВХ, при деструкції якого спостерігається відщеплення HCl, у зв'язку з цим як стабілізатори були досліджені Стеарат Ca і Стеарат Zn в кількості 2 і 4 м.ч. від маси пеку. Основна функція цих солей – скріплення HCl полівінілхлориду, що виділяється при дії високих температур. З отриманих даних видно, що МКП з додаванням стеарату кальцію або стеарату цинку втрачає більший відсоток маси, ніж в чистому вигляді. Такий вплив стеаратів на модифікований кам'яновугільний пек може бути пов'язаний з їх механізмом дії, спрямованої головним чином на нейтралізацію HCl. Можна припустити, що утворені при розкладанні ПВХ вуглеводні радикали при взаємодії з активними радикалами пеку ініціюють реакції, що призводять до руйнування його первинної структури, відщеплення низькомолекулярних летких сполук і до збільшення втрати маси системи.

Криві ДТГ МКП з ірганоксом і меламіном в кількостях 2 і 4 м.ч. від пеку представлені на рис. 3.7.

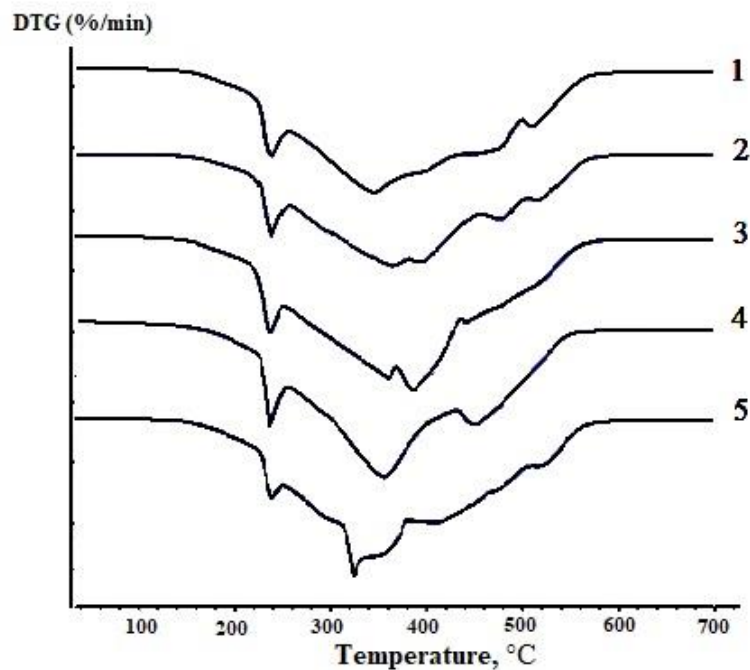


Рисунок 3.7 Крива ДТГ МКП (1) і МКП зі стабілізатором (2 та 4 м.ч. від пеку): ірганокс 2 м.ч. (2); ірганокс 4 м.ч. (3); меламін 2 м.ч. (4); меламін 4 м.ч. (5)

Аналіз кривих показав присутність в інтервалі 235–250 °С піків, що вказують на різке збільшення швидкості розкладання ПВХ. Аналогічні піки спостерігалися на термограмі МКП без антиоксидантів, що може свідчити про те, що добавки меламін (2–4 м.ч. від пеку) або ірганокс (2–4 м.ч. від пеку) практично не запобігають розкладанню ПВХ і розвитку термохімічних деструктивних процесів, що призводять до втрати маси. Проте швидкість розкладання ПВХ дещо відрізняється для різних сумішей (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Вплив природи і кількості стабілізаторів на деструктивні процеси в МКП (Пек:ПВХ=100:3) (термогравіметричний метод)

№ досл.	Склад, масові частки				Темпера тура, °С	Швидкість втрати маси, %/хв	Температ ура втрати 5% маси, °С
	Пек	ПВХ	Ірганокс	Меламін			
15	100	3	0	0	238	1,8	246
16	100	3	2	0	239	1,7	249
17	100	3	4	0	239	1,8	249
18	100	3	0	2	237	1,8	252
19	100	3	0	4	237	1,5	251

З табл. 3.3 видно, що в інтервалі 237–239 °С швидкість втрати маси в результаті деструкції в інертному середовищі складає 1,7–1,8 %/хв у присутності меламіну або ірганоксу, а також без них, хоча при вмісті 4 м.ч. меламіну від пеку вона нижче (1,5 %/хв). Застосування меламіну збільшує температуру втрати 5 % маси на 5–6 градусів.

Вперше досліджено вплив стабілізаторів: ірганокс, меламін, стеарат кальцію і стеарат цинку в кількості 2–4 м.ч. від пеку на МКП в умовах термічної і термоокислювальної деградації. Для цього були використані два методи: термогравіметричний (в інертному середовищі – термічна деградація) і

гравіметричний метод при термічній витримці в камері старіння (в повітряному середовищі – термоокислювальна деградація).

Встановлено, що стабілізуючі добавки ірганокс, стеарат кальцію і стеарат цинку інтенсифікують процеси розкладання компонентів МКП, що виражається в збільшенні втрат маси на 4–23 % в порівнянні із втратами матеріалу без добавок. Виходячи з цього можна зробити висновок, що окремо ці добавки не можуть надавати стабілізуючий ефект на модифікований кам'яновугільний пек.

Доведено, що меламін в кількості 2 та 4 м.ч. від пеку уповільнює процеси розкладання компонентів МКП і зменшує втрату маси на 9 та 11 % відносно.

З кривих ДТГ також видно, що пік при температурі 235–250 °С, що відповідає розкладанню ПВХ, є присутнім в усіх сумішах МКП з ірганоксом і меламіном. І тільки при використанні як стабілізатора меламіну у кількості 4 м.ч. від пеку цей пік значно зменшується, що також підтверджується зменшенням відносної втрати маси на 11 % [140, 141].

3.2 Вплив комплексних стабілізаторів на МКП

3.2.1 Комплексний стабілізатор ІМ

Для подальшого дослідження впливу термічної та термоокислювальної деградації на МКП (складу Пек:ПВХ=100:3) і пошуку ефективного стабілізатора використовували суміш стабілізаторів-антиоксидантів. З попередніх експериментальних досліджень було виявлено, що найкращим стабілізатором для МКП є меламін. Як другий стабілізатор будемо використовувати ірганокс, оскільки він широко використовується для стабілізації ПВХ.

Використання суміші стабілізаторів Ірганокс–Меламін (стабілізатор ІМ) в різних співвідношеннях 2–4 м.ч. від маси пеку представлені в табл. 3.4 та у вигляді діаграми на рис. 3.8.

Таблиця 3.4

Вплив суміші стабілізаторів-антиоксидантів на термоокислювальну деградацію МКП (складу Пек:ПВХ=100:3) після термічної витримки (T=150 °C, 60 хв)

№ досл.	Склад, масові частки				Відносна зміна маси, %	Відхилення втрати маси від адитивності, %
	Пек	ПВХ	Ірганокс	Меламін		
6	100	3	0	0	–	– 14
20	100	3	2	2	+4	– 8
21	100	3	2	3	–28	– 37
22	100	3	2	4	–21	– 25
23	100	3	4	2	–40	– 46
24	100	3	4	3	–34	– 41
25	100	3	4	4	–6	– 13

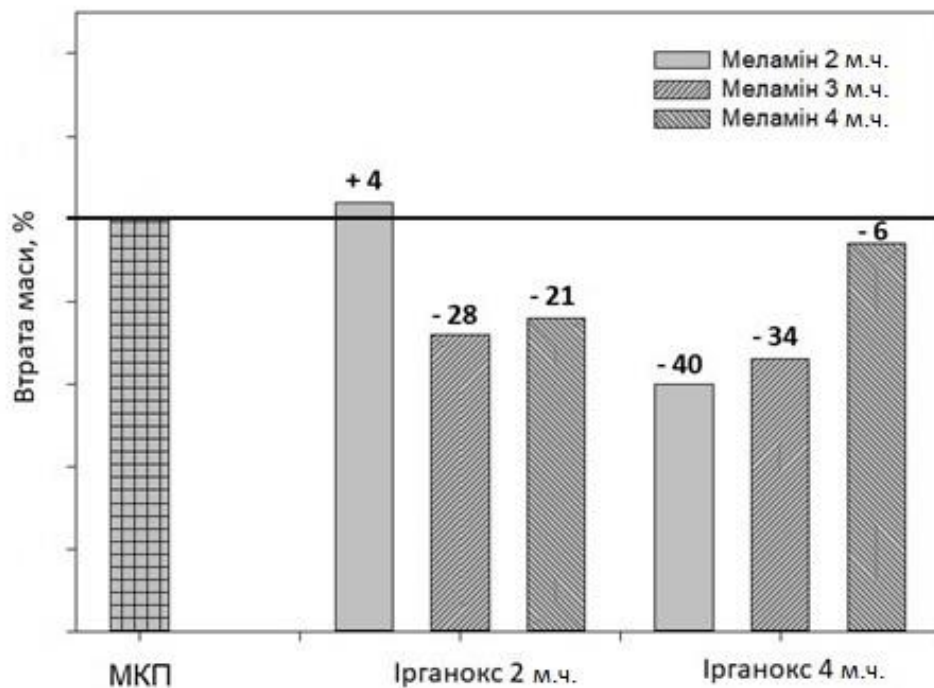


Рисунок 3.8 Втрата маси модифікованого кам'яновугільного пеку з сумішшю стабілізаторів Ірганокс–Меламін по відношенню до МКП без стабілізатора ІМ після термічної витримки (T=150 °C, 60 хв)

Синергічний ефект суміші Ірганокс–Меламін починає проявлятися при кількості стабілізаторів 5 м.ч. від маси пеку (табл. 3.4, досл. 21), на що вказує зменшення втрати маси на 28 % у порівнянні з втратою маси МКП без стабілізатору.

Термодеструкція відбувається як радикально-ланцюговий процес, в якому стадією ініціювання є розпад макромолекул з утворенням радикалів. Під дією пари антиоксидантів (Ірганокс–Меламін) обривання реакційного ланцюгу відбувається вірогідно в результаті рекомбінації та диспропорціювання радикалів. При цьому сумарна швидкість деструктивних процесів знижується в порівнянні зі швидкістю цих процесів у відсутності антиоксидантів. Однак сумарний ефект полягає у переважанні деструктивних процесів (не дивлячись на зниження їх інтенсивності) над поліконденсаційними (спостерігається втрата маси) [142].

Слід відзначити, що збільшення долі меламіну в суміші (табл. 3.4, досл. 21–24) при вмісті ірганоксу 2–4 м.ч. приводить до деякої активації деструктивних процесів, на що вказує показник відносної зміни маси.

При вмісті стабілізаторів 6 м.ч. по відношенню до пеку (табл. 3.4, досл. 22, 23) найбільший синергічний ефект відзначено, якщо в суміші стабілізаторів міститься 67 % ірганоксу та 33 % меламіну (табл. 3.4, досл. 23), так як спостерігається максимальне зниження втрати маси до 40 % (у порівнянні із втратою маси МКП без стабілізаторів).

Аналіз термограм (рис. 3.9) [139, 143], де в якості стабілізатору використано суміш ірганоксу та меламіну показав, що пік в інтервалі 235–250 °С, характерний для модифікованого кам'яновугільного пеку без стабілізаторів (рис. 3.9, крива 1), зменшується (рис. 4.9, крива 2) або взагалі зникає (рис. 3.9, крива 3).

Зменшення інтенсивності або повна відсутність цього піку свідчить про те, що суміш антиоксидантів меламіну та ірганоксу може зменшувати або повністю блокувати утворення низькомолекулярних летких речовин в результаті

деструктивних процесів, що ініціюються радикалами, які утворюються при розкладанні ПВХ в МКП.

З результатів термограм також відомо, що застосування суміші стабілізаторів ІМ збільшує температуру втрати 5 % маси на 4–6 градусів (табл. 3.5) [144]. Таким чином, можна зробити висновок, що комплексний стабілізатор ІМ може уповільнювати процеси деструкції, що приводять до утворення низькомолекулярних летких речовин [140, 143].

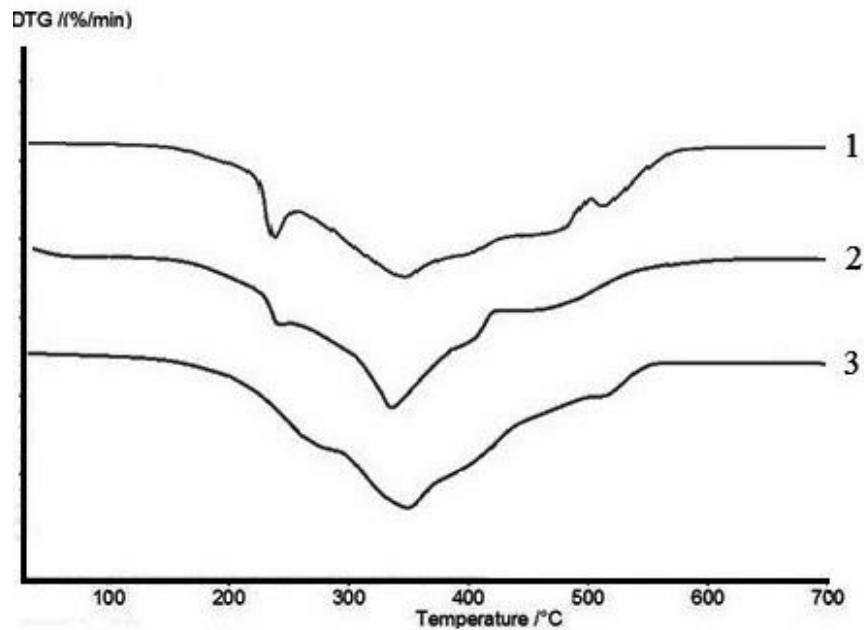


Рисунок 3.9 Криві ДТГ МКП без та зі стабілізатором ІМ (м.ч. від пеку):
1 – МКП (Пек:ПВХ=100:3); 2 – МКП–Ірганокс 2 м.ч.–Меламін 2 м.ч.;
3 – МКП–Ірганокс 4 м.ч.–Меламін 4 м.ч

Таблиця 3.5

Вплив суміші стабілізаторів-антиоксидантів на деструктивні процеси в МКП (термогравіметричний метод)

№ досл.	Склад, масові частки				Температура, °С	Температура втрати 5% маси, °С
	Пек	ПВХ	Ірганокс	Меламін		
15	100	3	0	0	238	246
26	100	3	2	2	237	250
27	100	3	4	4	237	252

Для дослідження змін в МКП (Пек:ПВХ=100:3) були отримані ІЧ-спектри матриці без стабілізаторів і з комплексним стабілізатором Ірганокс–Меламін, які представлені на рис. 3.10.

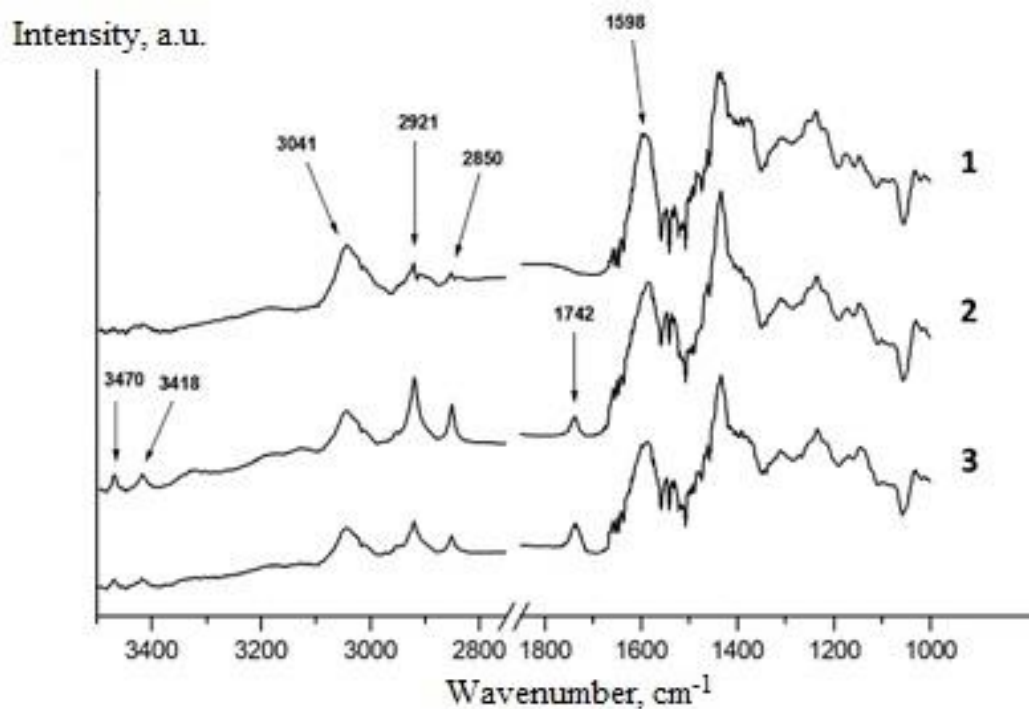


Рисунок 3.10 ІЧ-спектри МКП (1); МКП–Ірганокс 2 м.ч.–Меламін 4 м.ч. (2); МКП–Ірганокс 4 м.ч.–Меламін 2 м.ч. (3) після термічної витримки ($T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 хв)

На ІЧ-спектрах зразків МКП зі стабілізаторами (рис. 3.10, крива 3, 4) спостерігається поява смуг поглинання в області 3418 і 3470 cm^{-1} в порівнянні зі зразком "чистого" МКП (рис. 3.10, крива 2). Причому, інтенсивність цих смуг вище в МКП при 2-х кратному надлишку меламіну (співвідношення Ірганокс:Меламін=1:2). Ця область вказує на присутність в пробах водню, що знаходиться у формах ОН-груп, пов'язаних водневими зв'язками, а також на валентні коливання водню, пов'язаного з азотом в ароматичних амінах. Ці піки спостерігалися на ІЧ-спектрі початкового кам'яновугільного пеку (рис. 3.3, крива 1), проте, після термообробки вони зникли. Можна припустити, що меламін і ірганокс, взаємодіючи з кам'яновугільним пеком, що входить до складу МКП, запобігають відщепленню ОН-груп і руйнуванню зв'язку NH.

У пробах зі стабілізаторами піки в області 2921, 2850 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням аліфатичної групи CH_2 , інтенсивніші в порівнянні з пробєю без стабілізаторів [145]. Звідси можна припустити, що ірганокс і меламін, взаємодіючи з компонентами МКП, знижують конденсованість системи, утворюючи метиленові містки між ароматичними кільцями. Додатково слід зазначити підвищення інтенсивності цих піків при збільшенні кількості меламіну у складі комплексного стабілізатора.

У пробах з ІМ зменшується інтенсивність смуг поглинання при 3041 cm^{-1} (валентні коливання ароматичного зв'язку CH) і в області 1598 cm^{-1} (валентні коливання подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$), що свідчить про зменшення конденсованості ароматичних систем модифікованого кам'яновугільного пеку.

Поява невеликих піків в МКП зі стабілізаторами в діапазоні 1742 cm^{-1} свідчить про валентні коливання карбонілу $\text{C}=\text{O}$, які також спостерігалися в чистому пеку до термообробки. Можливо, комплекс стабілізаторів в ході взаємодії з пеком перешкоджає розкриттю подвійного зв'язку $\text{C}=\text{O}$ в ході термообробки і тим самим перешкоджає утворенню активних радикалів або відщепленню кисневмісних сполук. Крім того, ірганокс містить $\text{C}=\text{O}$ у вигляді складноефірного зв'язку.

Таким чином, на основі ІЧ спектрального аналізу можна зробити висновок, що суміш антиоксидантів ІМ змінюють характер зв'язків і структуру МКП. Антиоксиданти знижують міру ароматичності та конденсування системи, з'являються метиленові містки та складноефірні зв'язки.

3.2.2 Комплексний стабілізатор ІМСС

Наступним етапом досліджень було вивчення впливу комплексного стабілізатора, що складається з ірганоксу, меламіну, стеаратів кальцію і цинку на деградацію модифікованого кам'яновугільного пеку. Використання стеаратів як змащуючих речовин є необхідним при отриманні пекокомполиту. У зв'язку з цим виникає необхідність досліджувати взаємодію комплексного стабілізатора

Ірганокс–Меламін і стеаратів на МКП в процесі термоокислювальної деградації.

З попередніх досліджень встановлено, що індивідуальний вплив стеаратів на МКП був негативним (збільшуючи втрату маси матеріалу). З літературних даних відомо, що при об'єднанні стеарати кальцію і цинку проявляють синергізм і можуть використовуватися для стабілізації ПВХ.

Мінімальна кількість стеаратів для забезпечення змащуючої дії на пекокомполімер складає по 2 м.ч. від маси ПВХ, тому саме така кількість стеаратів була в усіх досліджуваних сумішах. У табл. 3.6 приведені результати зміни маси МКП (Пек:ПВХ=100:3) в залежності від складу і кількості комплексного стабілізатора Ірганокс–Меламін–Стеарат Са–Стеарат Zn (стабілізатор ІМСС) при витримці впродовж 60 хв при $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таблиця 3.6

Вплив комплексного стабілізатора ІМСС на термоокислювальну деградацію МКП (складу Пек:ПВХ=100:3) після термічної витримки ($T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 хв)

№ досл.	Антиоксиданти, м.ч. від пеку		Стабілізатори, м.ч. від ПВХ		Відносна зміна втрати маси, %	Відхилення втрати маси від адитивності, %
	Ірганокс	Меламін	Стеарат Са	Стеарат Zn		
28	2	4	2	2	+ 4	- 7
29	2	1	2	2	+ 1	- 12
30	1	2	2	2	- 1	- 13
31	4	2	2	2	+ 3	- 8

З табл. 3.6 видно, що присутність стеаратів кальцію і цинку у складі комплексного стабілізатора ІМСС призводить до незначної зміни маси (1–4 %) по відношенню до МКП без стабілізаторів. Крім того, при зменшенні

сумарного змісту ірганоксу і меламіну до 3 м.ч. від пеку в стабілізаторі ІМСС (досл. 29–30) зміна маси знижується до 1%.

Попри те, що у присутності стеаратів в стабілізаторі ІМСС збільшується втрата маси МКП в порівнянні з використанням стабілізатора ІМ (без стеаратів), стеарати не можна виключити зі складу комплексного стабілізатора, оскільки вони є обов'язковою технологічною добавкою при промисловій переробці композитів, які містять ПВХ.

При збільшенні кількості ірганоксу від 1 до 4 м.ч. від пеку (при вмісті меламіну 2 м.ч.), також, як і при збільшенні кількості меламіну від 1 до 4 м.ч. від пеку (при вмісті ірганоксу 2 м.ч.) втрата маси по відношенню до МКП без стабілізатора незначно зростає (табл. 3.6).

3.3. Вплив комплексного стабілізатора ІМСС на стабільність МКП з високим вмістом ПВХ

Властивості модифікованого кам'яновугільного пеку можуть змінюватися в залежності від кількості в ньому ПВХ. У цьому розділі вивчено вплив комплексного стабілізатора ІМСС на МКП з вмістом ПВХ – 25 і 50 м.ч. від маси пеку. Використовувався комплексний стабілізатор ІМСС наступного складу – Ірганокс 2 м.ч. і Меламін 4 м.ч. (від маси пеку), стеарат Са і стеарат Zn по 2 м.ч. від маси ПВХ. Умови термічної витримки аналогічні попереднім дослідом: температура витримки – 150 °С і час – 60 хв. Проби були отримані і випробувані за методикою, описаною в пункті 4.1. Результати зміни маси проб представлені в табл. 3.7.

Як видно з табл. 3.7, збільшення долі ПВХ в МКП сприяє різкому зниженню фактичної втрати маси (у 2–3 рази) в порівнянні з розрахованою згідно з законом адитивності, що свідчить про активну взаємодію ПВХ з компонентами пеку з мінімальною швидкістю утворення низькомолекулярних сполук. Крім того, 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 % (досл. 32, 34). Введення комплексного стабілізатора ІМСС в модифікований

кам'яновугільний пек (25, 50 м.ч. ПВХ від пеку) незначним чином впливає на втрату маси, зберігаючи ту ж тенденцію на її зниження (38 і 44 %) по відношенню до МКП з низьким вмістом ПВХ (3 м.ч.). Втрати маси під час термічної витримки зменшуються зі збільшенням у складі МКП ПВХ, з чого можна припустити, що в цих пробах переважають процеси структуризації, а не деструкції.

Таблиця 3.7

Вплив комплексного стабілізатора ІМСС на термоокислювальну деструкцію МКП з різним вмістом ПВХ

№ досл.	Пек, м.ч.	ПВХ, м.ч.	Комплексний стабілізатор ІМСС	Відносна зміна втрати маси (відносно Пек:ПВХ=100:3)	Відхилення втрати маси від адитивності, %
6	100	3	–	–	– 14
28	100	3	+	+ 4	– 9
32	100	25	–	– 37	– 36
33	100	25	+	– 38	– 37
34	100	50	–	– 49	– 39
35	100	50	+	– 44	– 34

Нижче, на рис. 3.11, представлені ІЧ-спектри МКП з комплексним стабілізатором ІМСС і з різним вмістом ПВХ (3, 25, 50 м.ч. від маси пеку) після термічної витримки впродовж 60 хв при температурі 150 °С. Збільшення вмісту ПВХ в МКП з 3 до 50 м.ч. у присутності стабілізатора сприяє збільшенню аліфатичних груп CH_2 (смути поглинання 2920 cm^{-1} і 2850 cm^{-1}) та зникненню карбонільного зв'язку $\text{C}=\text{O}$ (смуга поглинання 1740 cm^{-1}) ароматичних складних ефірів $\text{Ar}-\text{COO}-\text{R}$.

Можна припустити, що збільшення змісту ПВХ в МКП ініціюють реакції розкриття подвійних зв'язків C=O в ході термообробки. В результаті можуть протікати два паралельні процеси: відщеплення від основної молекули кисневмісних сполук і утворення низькомолекулярних летких речовин або утворення нових активних радикалів, сприяючих утворенню нових більш високомолекулярних сполук шляхом зшивання молекул.

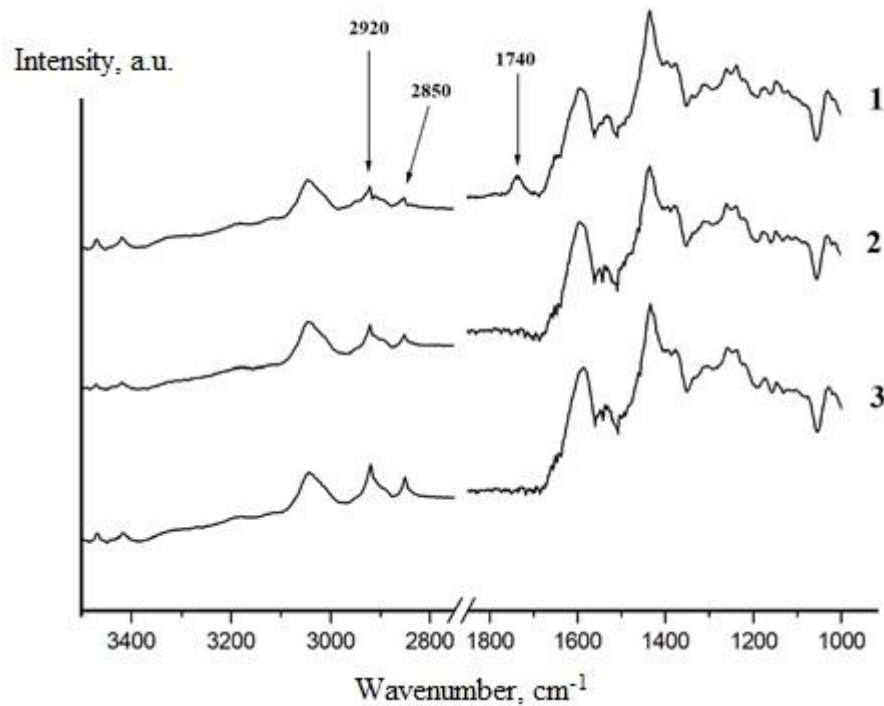


Рисунок 3.11 ІЧ-спектри МКП з різним вмістом ПВХ (м.ч. від пеку):
1 – Пек–ПВХ 3 м.ч.– ІМСС; **2** – Пек–ПВХ 25 м.ч.– ІМСС; **3** – Пек–ПВХ 50 м.ч.– ІМСС після термічної витримки ($T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 хв)

На підставі виконаних досліджень для промислових випробувань був вибраний комплексний стабілізатор ІМСС наступного складу: стеарат Са – 2 м.ч. від ПВХ; стеарат Zn – 2 м.ч. від ПВХ; ірганокс – 1–2 м.ч. від пеку; меламін – 1–2 м.ч. від пеку.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Уперше на підставі даних гравіметричного та ІЧ-спектрального аналізу встановлено, що індивідуальні стабілізатори (ірганокс, меламін, стеарати кальцію і цинку у кількості 2 м.ч. від пеку) взаємодіють з кам'яновугільним пеком при термоокислювальній дії. Меламін, стеарат кальцію і стеарат цинку уповільнюють деструктивні процеси в пеку (на відміну від ірганоксу), що підтверджує зменшення втрати маси і відхилення від закону адитивності. Ірганокс навпаки викликає інтенсифікацію деструктивних процесів, що призводять до утворення низькомолекулярних летких сполук і збільшення втрати маси суміші.

2. Уперше досліджена термічна і термоокислювальна деградація МКП (складу Пек:ПВХ=100:3) у присутності індивідуальних стабілізаторів (ірганокс, меламін, стеарати кальцію і цинку). Встановлено, що ірганокс, стеарати кальцію і цинку у кількості 2–4 м.ч. від пеку інтенсифікують процеси термоокислювальної деструкції компонентів МКП, що викликає утворення низькомолекулярних речовин і збільшення відносної втрати маси на 4–23 %. Меламін (2–4 м.ч. від пеку), навпаки, уповільнює процеси деструкції та зменшує відносні втрати маси на 9–11 %.

3. 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. Проте меламін (4 м.ч.) зменшує швидкість розкладання ПВХ і уповільнює швидкість втрати маси з 1,8 до 1,5 %/хв.

4. Уперше встановлено синергетичний ефект комплексного стабілізатора ІМ (ірганокс 2–4 м.ч. і меламін 2–4 м.ч. по відношенню до пеку), що призводить до зменшення відносної втрати маси МКП до 40 % при термоокислювальній дії (150 °С, 60 хв). Аналіз термограм МКП з комплексним

стабілізатором ІМ показав, що суміш антиоксидантів меламіну та ірганоксу може зменшувати або повністю блокувати утворення низькомолекулярних летких речовин в результаті деструктивних процесів, що ініціюються радикалами, які утворюються при розкладанні ПВХ в модифікованому кам'яновугільному пеку. На основі ІЧ-спектрального аналізу встановлено, що суміш ІМ змінює характер зв'язків і структуру МКП. Антиоксиданти знижують міру ароматичності та конденсації системи, з'являються метиленові містки і складноефірні зв'язки. Комплексний стабілізатор ІМ уповільнює процеси деструкції МКП при термічній і термоокислювальній деградації.

5. Уперше встановлено, що при термоокислювальній дії комплексний стабілізатор ІМСС складу: 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) призводить до незначної зміни маси (1 %) по відношенню до МКП (Пек:ПВХ=100:3) без стабілізатора.

6. Дослідження модифікованого кам'яновугільного пеку з високим вмістом ПВХ (до 50 %) 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 сполук. Зі збільшенням у складі МКП кількості ПВХ втрати маси під час термічної витримки зменшуються, що є наслідком переважання процесів структуризації, а не деструкції. 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 %.

7. Гравіметричним методом встановлено, що введення комплексного стабілізатора ІМСС в МКП (25, 50 м.ч. ПВХ) трохи впливає на втрату маси, зберігаючи ту ж тенденцію на її зниження (38 і 44 %) по відношенню до матриці з низьким змістом ПВХ (3 м.ч.).

8. На основі ІЧ-спектрального аналізу МКП з високим вмістом ПВХ (25–50 м.ч.) після термообробки (150 °С, 60 хв) показано, що добавка стабілізатора

ІМСС збільшує кількість аліфатичних груп CH_2 і зменшує число заступників у бензоловому кільці. Зі збільшенням змісту ПВХ в МКП з 3 до 50 м.ч. у присутності стабілізатора ІМСС зростає число аліфатичних груп CH_2 і зникає карбонільний зв'язок $\text{C}=\text{O}$ ароматичних складних ефірів $\text{Ar}-\text{COO}-\text{R}$.

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ БАЗОВОЇ СТАБІЛІЗАЦІЇ МКП ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПЕКОКОМПОЗИТУ

4.1 Розробка технологічної схеми процесу базової стабілізації МКП в процесі отримання пекокомполиту

Наступним етапом експериментальних досліджень була розробка принципової технологічної схеми базової стабілізації пекокомполиту на основі модифікованого кам'яновугільного пеку в процесі його отримання.

Принципова технологічна схема базової стабілізації пекокомполиту на основі МКП в процесі його отримання представлена на рис. 4.1 та складається з наступних головних стадій:

- підготовка кам'яновугільного пеку;
- підготовка стабілізаторів та модифікатору;
- отримання суміші пекокомполиту;
- отримання пекокомполиту.

Гранульований кам'яновугільний пек зі сховища 1 через бункер-циклон 7 надходить в кульовий млин 8, в якому відбувається подрібнення матеріалу до фракції готового продукту. Після млина пек подається в вакуум-приймач 9, а потім тарілчастим живильником 10 в змішувач 11, в який потім вводиться суміш модифікатор-комплексний стабілізатор і наповнювач.

Паралельно з пеком йде приготування суміші модифікатора (ПВХ) і комплексного стабілізатора ІМСС (ірганокс, меламін, стеарат кальцію, стеарат цинку). В першу чергу готують стабілізатор ІМСС. За допомогою електронних ваг в першу частину з обігрівом двокорпусного вихрового змішувача 5 завантажується ірганокс та меламін. Температура в змішувачі утримується в межах 70-80 °С (швидкість обертання мішалки складає 600-800 об/хв). Змішання компонентів відбувається протягом 5 хв, після чого також за допомогою електронних ваг завантажується стеарат кальцію та цинку, перемішування відбувається ще 10 мін.

Порошкоподібний ПВХ зі сховища 2 через бункер-циклон 3 і барабанний живильник 4 пневмотранспортом направляється в першу частину з обігрівом двокорпусного вихрового змішувача 5. Віднесений повітрям ПВХ з бункера-циклону 3, відокремлюється в рукавному фільтрі 13 і надходить назад в загальний трубопровід ПВХ. Перемішування ПВХ і стабілізаторів відбувається протягом 15 хв при температурі 70-80 °С. Після цього, вимішана суміш модифікатор-комплексний стабілізатор поступає в другу охолоджувану частину змішувача 6, яка обладнана водяною сорочкою. В цій частині змішувача триває перемішування суміші з одночасним її охолодженням до температури 35-40 °С (швидкість обертання мішалки складає 40-60 об/хв). Після цього, суміш модифікатор-комплексний стабілізатор поступає в швидкісний-змішувач 11, в яким вже знаходиться пек.

Пек та суміш модифікатор-комплексний стабілізатор перемішується протягом 20 мін при температурі не вище 30-40 °С щоб не допустити залипання суміші. Після цього до змішувача поступає наповнювач (попередньо зважений за допомогою електронних ваг (в нашому випадку – азбест). Перемішування пеку, модифікатора, комплексного стабілізатора та наповнювача відбувається ще 15 мін до однорідного стану.

Після ретельного перемішування композиція надходить в бункер віброційного живильника двухшнекового екструдера 12. У двухшнековом екструдері порошкоподібна композиція додатково перемішується, поступово нагрівається по мірі пересування в екструдері з 40° С до 130-150 °С, гомогенізується та переходить у в'язкопластичний і в'язкотекучий стан.

Після цього через прямоточну багатоканальну голівку відбувається витіснення готового пекокомполиту. 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.

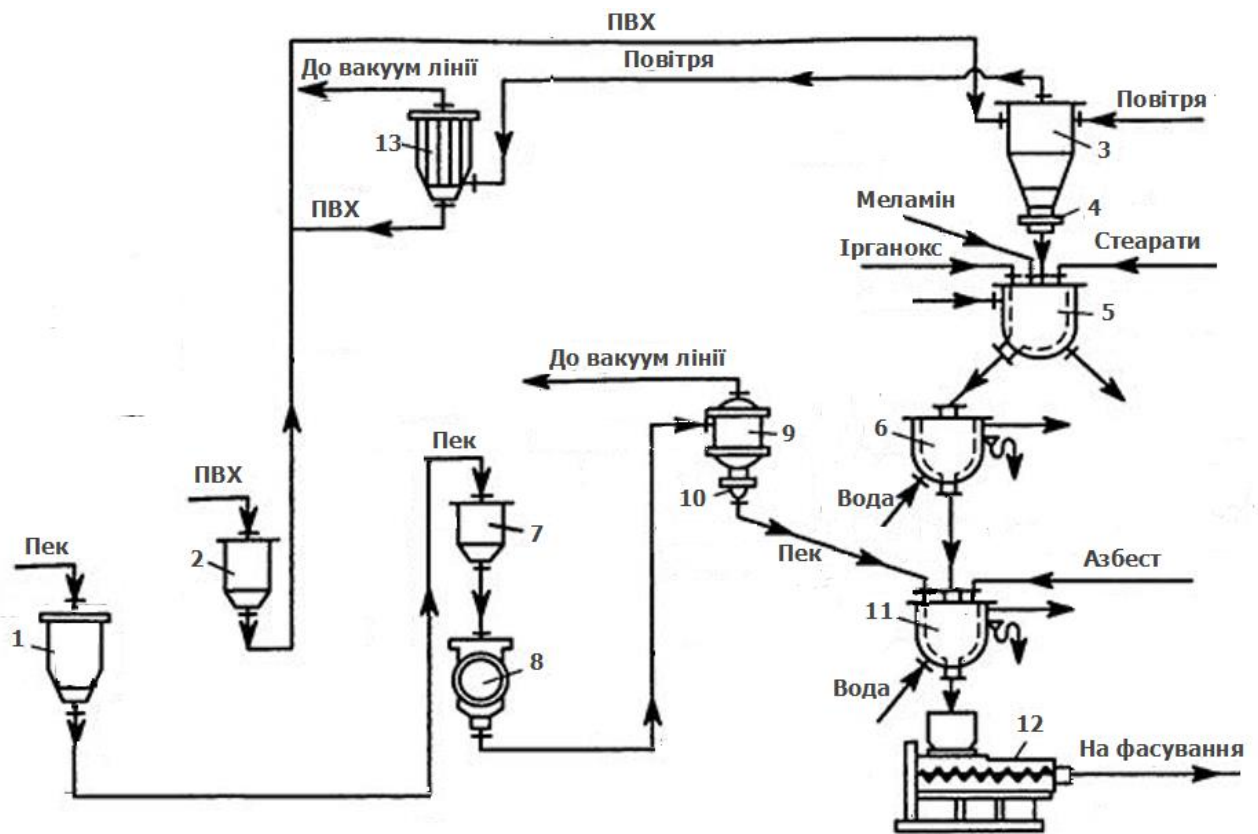


Рисунок 4.1 Принципова технологічна схема базової стабілізації пекокомполімеру на основі МКП в процесі його отримання: 1 – бункер пеку; 2 – бункер ПВХ; 3, 7 – бункери-циклони; 4, 10 – живильники; 5 – високошвидкісний змішувач з обігрівом; 6 – високошвидкісний змішувач з охолодженням; 8 – шаровий млин; 9 – вакуум-приймач; 11 – швидкісний-змішувач; 12 – шнековий екструдер; 13 – рукавний фільтр

Характеристику основного обладнання наведено у табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Характеристика основного обладнання

№	Найменування	Кількість	Характеристика
1	Шаровий млин МШК-50/100	1	Керамічний, V = 100 л
2	Змішувач двостадійний SRL-Z 50/100	1	Загальний об'єм – 50/100 л, Робочий об'єм – 35/70 л
3	Ваги Certus Hercules CHK-150C10	1	0-150 кг ± 10 г
4	Швидкісний-змішувач SRL-Z 200	1	Загальний об'єм – 200 л, Робочий об'єм – 140 л
5	Лінія екструзійна JWE 36/44	1	Двошнековий екструдер (L/D = 44, дві зони дегазації), гранулюючий пристрій з сушкою і калібратором, чіллер

Відповідно до принципової технологічної схеми розроблені «Рекомендації щодо базової стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку як основи пекокомпозиційних матеріалів (додаток до «Тимчасової технологічної інструкції дослідної установки з виробництва пекопласту»)), які приведені в додатку А, полягали в удосконаленні процесу отримання пекокомполита на основі МКП, представленого в роботі [2], шляхом введення етапу базової стабілізації матеріалу.

4.2 Отримання дослідної партії пекокомполиту та оцінка ефективності комплексного стабілізатора ІМСС на його термічну стабільність

В ході промислових досліджень на ТОВ «НПО ТЕХНОДОН» на дослідно-промисловій установці були отримані дослідні зразки пекокомполиту на основі МКП. Для його отримання були використані пек, ПВХ, азбест та стабілізатор ІМСС (ірганокс, меламін, стеарат кальцію та стеарат цинку) згідно з

рекомендаціями щодо базової стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку як основи пекокомпозиційних матеріалів (додаток А).

Наступним етапом експериментальних досліджень було визначення стабілізуючого ефекту комплексного стабілізатора ІМСС для зразків пекокомполиту на основі МКП, отриманих на дослідно-промисловій установці за вищеписаною технологічною схемою. В якості матриці пекокомполиту використовувався модифікований кам'яновугільний пек з різним вмістом ПВХ – 3, 25, 50 м.ч. від пеку. Складом комплексного стабілізатора ІМСС теж варіювали, так кількість ірганоксу та меламіну змінювалась від 1 до 2 м.ч. від маси пеку при кількості стеарату кальцію та цинку по 2 м.ч. від маси ПВХ. Різне співвідношення компонентів пекокомполиту отриманих і досліджених в праці представлена в табл. 4.2.

В якості критерію оцінки ефективності стабілізатора був вибраний показник індексу плинності розплаву (ІПР), який відноситься до реологічних методів аналізу. ІПР – умовна характеристика, що показує швидкість течії розплавленого матеріалу через капіляр певного розміру при визначених температурі та тиску. Показник ІПР відображає структурні зміни в матеріалі в результаті термоокислювальної деградації та виражається в грамах матеріалу. Суть методу полягає у визначенні маси матеріалу в грамах, екструдованого з приладу впродовж 10 хвилин при заданих умовах температури і тиску (при навантаженні 49 Н (5 кгс) і нормальних умовах). Показник вимірювався на установці марки ИИРТ–АМ (згідно з ISO 1133, DIN 53735, ASTM D1238, ГОСТ 11645) [129]. Отримані дані ІПР для різних складів пекокомполиту та розрахована зміна ІПР (Δ ІПР) представлені в табл. 4.2. З літературних джерел відомо [146], що матеріал вважається стабільним при зміні показника ІПР менше ніж 15 %.

Таблиця 4.2

Вплив комплексного стабілізатора ІМСС на стабільність пекокомполімеру

№ досл.	Пекокомполімер			Комплексний стабілізатор ІМСС				ІПР, г/10 хв		ΔІПР, %
	Пек, м.ч.	ПВХ, м.ч.	Напов нювач, м.ч.	Ірган	Мела	Стеарат	Стеарат	Вихі дний	Після повтор ного прого ну	
				окс	мін	Са	Zn			
				м.ч. від пеку		м.ч. від ПВХ				
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

Як видно з табл. 4.2, 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 ΔІПР в межах 5–14 % (що не перевищує норму в 15 %).

Слід зазначити, що при 2-х кратному надлишку меламіну по відношенню до ірганоксу в стабілізаторі ІМСС ефект стабілізації вище на 2–3 % (табл. 4.2, досл. 37, 39, 42). Проте використання 2 м.ч. комплексного стабілізатора ІМСС

(співвідношення Ірганокс:Меламін=1:1) не забезпечує достатнього стабілізуючого ефекту на пекокомпозит, на що вказують високі значення ΔППР – 16–18 % (табл. 4.2, досл. 38, 41, 44).

Найменша зміна індексу плинності спостерігається в зразках пекокомпозиту на основі МКП, що містить 50 м.ч. ПВХ від пеку (табл. 4.2, досл. 42, 43). Використання цього складу МКП як матриці пекокомпозиту і комплексного стабілізатора ІМСС (що містить 3 м.ч. Ірганокс–Меламін) забезпечують збереження властивостей пекокомпозиту при його отриманні, на що вказує мінімальна зміна показника ППР на 5–7 %.

4.3 Оцінка економічної ефективності процесу

Пекокомпозит можна віднести до матеріалів загальнотехнічного призначення, який може використовуватися в різних галузях промисловості та економіки. Прекрасні гідроізоляційні властивості пекокомпозиту можуть бути використані для виробництва труб та їх покриттів, а також різних виробів (фланців, відводів, трійників, переходів, плит, корпусів, люків, тари для різного використання та будівельних елементів різного призначення. В майбутньому пекокомпозити зможуть конкурувати з дорожчими полімерами і композитами, які на даний час використовуються в промисловості (полістирол, полівінілхлорид, поліетилен, поліпропилен). Це відкриває широкі перспективи для отримання нової наукомісткої та високоліквідної продукції з високою доданою вартістю, використовуючи в якості основної сировини відносно дешевий кам'яновугільний пек.

В ході роботи був вибраний найкращий склад пекокомпозиту: пекова матриця (МКП) – Пек–ПВХ 50 м.ч. від маси пеку, комплексний стабілізатор ІМСС (ірганокс – 1 м.ч. від пеку; меламін – 2 м.ч. від пеку, стеарат кальцію – 2 м.ч. від ПВХ; стеарат цинку – 2 м.ч. від ПВХ) і наповнювач – азбест (10 м.ч. від маси пеку). Ціни на компоненти пекокомпозиту і розрахована собівартість пекокомпозиту представлена в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

**Витрати на сировини в розрахунку на 1 т пекокомполиту на основі МКП
складу Пек:ПВХ=100:50**

Найменування сировини	Потрібна кількість, кг	Ціна, грн/кг	Сума, грн
Кам'яновугільний пек	606,0	11,2	6787,2
Полівінілхлорид	303,0	26,6	8059,8
Азбест	60,6	22,0	1333,2
Меламін	12,1	25,2	304,9
Ірганокс	6,1	84,0	512,4
Стеарат кальцію	6,1	39,2	239,1
Стеарат цинку	6,1	25,2	153,7
Разом:	1000	–	17390,3

Таким чином, собівартість пекокомполиту за сировиною складає 17390 грн/т. Інші витрати на виробництво пекокомполиту приймаємо рівними 20 % від витрат на сировину. Тоді повна собівартість пекокомполиту складає 20868 грн/т.

Середні ринкові ціни на деякі полімерні матеріали на 2018 рік:

- Полівінілхлорид – 26600 грн/т;
- Поліетилен – 33600 грн/т;
- Поліпропилен – 39200 грн/т;
- Полістирол – 47600 грн/т.

З поточних цін на ринку полімерів видно, що собівартість всіх представлених полімерів нижче ніж собівартість пекокомполиту. Дана собівартість була розрахована для пекокомполиту на основі МКП складу Пек:ПВХ=100:50, але також може використовуватися матриця з низьким вмістом ПВХ – 3 м.ч. від пеку. Собівартість такого пекокомполиту автоматично

стає трохи нижче – 16098 грн/т (табл. 4.4). В якості матриця пекокомполиту можуть використовуватися обидва склади МКП.

Таблиця 4.4

Витрати на сировини в розрахунку на 1 т пекокомполиту на основі МКП складу Пек:ПВХ=100:3

Найменування сировини	Потрібна кількість, кг	Ціна, грн/кг	Сума, грн
Кам'яновугільний пек	861,3	11,2	9646,6
Полівінілхлорид	25,8	26,6	686,3
Азбест	86,1	22,0	1894,2
Меламін	17,2	25,2	433,4
Ірганокс	8,6	84,0	722,4
Стеарат кальцію	0,5	39,2	19,6
Стеарат цинку	0,5	25,2	12,6
Разом:	1000	–	13415,1

Приймаємо ціну на пекокомполит з МКП з високим вмістом ПВХ (50 м.ч. від пеку) за 24000 грн/т. Тоді прибуток з продажу 1 тони продукту становить:

$$24000 - 20868 = 3132 \text{ грн/т.}$$

Враховуючи, що продуктивність екструзійної установки складає 400 т/рік, річний прибуток складе:

$$400 \cdot 3132 = 1252800 \text{ грн/рік.}$$

Тому, подальше вивчення та вдосконалення властивостей пекокомполиту є важливим науковим завданням, в результаті якого на ринку може з'явитися новий більш дешевий матеріал.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Розроблено принципову технологічну схему та рекомендації для базової стабілізації пекокомпозиту на основі модифікованого кам'яновугільного пеку в процесі його отримання (додаток А).

2. В ході промислових досліджень на ТОВ «НПО ТЕХНОДОН» на дослідно-промисловій установці були отримані дослідні зразки пекокомпозиту на основі МКП з різним вмістом ПВХ (3, 25, 50 м.ч. від маси пеку) та хризотилового волокнистого наповнювача (азбест).

3. Промислові випробування комплексного стабілізатора ІМСС показали, що стабілізатор ІМСС при витраті 3 м.ч. (по меламіну та ірганоксу) забезпечує ефективну базову стабілізацію пекокомпозиту, про що свідчить зміна ІПР в межах 5–14 % (що не перевищує норму в 15 %). Встановлено, що при 2-х кратному надлишку меламіну по відношенню до ірганоксу в стабілізаторі ІМСС ефект базової стабілізації вище на 2–3 %. Проте при використанні 2 м.ч. (по меламіну та ірганоксу при співвідношенні 1:1) комплексний стабілізатор ІМСС не забезпечує достатнього стабілізуючого ефекту на пекокомпозит, на що вказують високі значення Δ ІПР – 16–18 %.

4. Очікувана собівартість пекокомпозиту зі стабільними реологічними властивостями склала 20868 грн/т, що нижче за середні ціни на 2018 рік на такі полімери, як полівінілхлорид, поліетилен, поліпропилен та полістирол. Очікуваний економічний ефект складає 1252800 грн/рік при продуктивності екструзійної установки 400 т/рік.

РОЗДІЛ 5.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ ПЕКОКОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ МКП ПІД ДІЄЮ РІДКИХ АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩ

При експлуатації пекокомполит може підвергатися дії не лише температури та кисню, але також різних рідких агресивних середовищ (води, солей, кислот, лугів і різних органічних сполук).

Як вже було розглянуто раніше, з метою забезпечення стійкості пекокомполиту до дії різних негативних чинників на етапі його отримання вводяться стабілізатори. У розділі 4 було розглянуто вплив вибраних індивідуальних і комплексних стабілізаторів на пекокомполит при термічній і термоокислювальній деградаціях. В результаті підбору комплексного стабілізатору на дослідно-промисловій установці були отримані зразки пекокомполиту. Наступний етап досліджень був оснований на визначенні стійкості зразка пекокомполиту при дії на нього рідких агресивних середовищ, що є необхідним завданням для визначення експлуатаційних можливостей пекокомполиту.

Зразок пекокомполиту був отриманий згідно з принциповою технологічною схемою, описаною в розділі 4.1. Речовини для пекокомполиту використовувалися з аналогічними властивостями, а склад зразка був наступним: пекова матриця (МКП) – Пек–ПВХ 50 м.ч. від маси пеку, 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). Отримані зразки мали форму циліндрів.

5.1 Визначення водостійкості пекокомполиту

Дослідження впливу дистильованої води на пекокомполит проводилося на протязі 30 днів при температурі 20–22 °С. З періодичністю в 7 днів вимірювалися і розраховувалися середні лінійні розміри (довжина і діаметр) та маса зразків пекокомполиту.

Отримані дані показали, що зразок пекокомпозиту під час витримки у воді зберігає свої первинні лінійні розміри та масу: $h_{cp.}=3,75$ мм, $d_{cp.}=2,6$ мм, $m_{cp.}=0,0247$ г. З цього можна зробити висновок, що пекокомпозит при температурі 20–22 °С є водостійким.

5.2 Визначення стійкості пекокомпозиту до дії водних розчинів солей, лугів та кислот

У роботі було досліджено вплив на зразок пекокомпозиту наступних рідких хімічних неорганічних речовин:

- водний розчин хлориду калію 5 % та 10 %;
- водний розчин хлориду натрію 5 % та 10 %;
- водний розчин дихромату калію 2 %;
- водний розчин гідрокарбонату натрію 5 %;
- водний розчин гідроксиду натрію 5 % та 10 %;
- водний розчин азотної кислоти 10 % та 25%;
- водний розчин сульфатної кислоти 10 % та 20 %;
- водний розчин оцтової кислоти 5 % та 9 %.

Зразки пекокомпозиту витримувалися в соляних розчинах впродовж 30 днів при температурі 20–22 °С. Кожні 7 днів проводилися вимірювання лінійних розмірів зразків і розраховувалися середні значення об'єму та маси. Соляні розчини були взяті згідно з ГОСТ 4233 і їх основні властивості, представлені в табл. 5.1.

Протягом 30 днів значення маси та об'єму зразків пекокомпозиту у водних соляних розчинах не змінювалися і склали вихідні значення, представлені в табл. 5.2.

Таблиця 5.1

Основні властивості соляних розчинів

№	Властивості	Хлорид натрію [147, 148]	Хлорид калію [149, 150]	Дихромат калію [151 – 153]	Гідрокарбонат натрію [149]
1	Молекулярна формула	NaCl	KCl	K ₂ Cr ₂ O ₇	NaHCO ₃
2	Колір кристалів речовини	Безбарвні/білі	Білі	Помаранчево-червоні	Білі
3	Молярна маса, г/моль	58,44	74,55	294,19	84,01
4	Щільність, г/см ³	2,17	1,98	2,68	2,20
5	Температура плавлення, °С	801	771	398	50
6	Температура кипіння, °С	1413	~ 1500	~ 500	851

Таблиця 5.2

Середня маса і об'єм зразків пекокомполімеру після витримки у водних соляних розчинах

Водний розчин солі	Концентрація	V _{ср.} , мм ³	m _{ср.} , Г
NaCl	5 %	17,22	0,0209
	10 %	17,17	0,0202
KCl	5 %	16,91	0,0205
	10 %	17,25	0,0214
K ₂ Cr ₂ O ₇	2 %	16,84	0,0229
NaHCO ₃	5 %	17,02	0,0221

У якості лужного середовища обрано водний розчин гідроксиду натрію з концентраціями 5% і 10%. Гідроксид натрію (NaOH) – неорганічна сполука,

являє собою білі, непрозорі та дуже гігроскопічні кристали. Речовина добре розчинна у воді та при з'єднанні речовини з нею виділяється велика кількість тепла. Молярна маса NaOH складає 39,997 г/моль, густина 2,13 г/см³, температура плавлення – 323 °С, температура кипіння – 1388 °С та теплоємність – 3,24 Дж/(моль·К) [154, 155]. В дослідженнях використовувався гідроксид натрію згідно з ГОСТ 4328.

Зразки витримувалися протягом 30 днів при температурі 20–22 °С. Кожні 7 днів в ході експерименту вимірювалися лінійні розміри і маси зразків пекокомполиту і вимірювалися середні значення об'єму і маси. Встановлено, що маса і об'єм зразків пекокомполиту не змінилися і залишилися первісними: в 5-ти % NaOH – $V_{\text{ср.}} = 18,31 \text{ мм}^3$, $m_{\text{ср.}} = 0,0207 \text{ г}$ і в 10-ти % NaOH – $V_{\text{ср.}} = 17,17 \text{ мм}^3$, $m_{\text{ср.}} = 0,0201 \text{ г}$.

Наступними для дослідження впливу агресивних середовищ на пекокомполит були розчини кислот. У якості агресивних рідких розчинів кислот було обрано розчин сульфатної кислоти з концентрацією 10% і 20% (ГОСТ 4204), оцтової – 5% і 9% (ГОСТ 61) та нітратної – 10 і 25 % (ГОСТ 4461). Основні властивості використовуваних кислот приведені в табл. 5.3.

Зразки витримувалися в даних середовищах при температурах 20–22 °С протягом 30 днів. Кожні 7 днів вимірювалися лінійні розміри і маси зразків, після чого розраховували їх середнє значення. У ході експерименту встановлено, що різні кислоти з різною концентрацією при кімнатній температурі не впливають на зразки пекокомполиту, на що вказують незмінні значення маси та об'єму (табл. 5.4).

Таблиця 5.3

Основні властивості сульфатної, оцтової та нітратної кислоти

№	Властивості	Сульфатна кислота [152, 156, 157]	Оцтова кислота [158, 159]	Нітратна кислота [149, 150, 153]
1	Молекулярна формула	H_2SO_4	CH_3COOH	HNO_3
2	Зовнішній вигляд	Прозора оліїста рідина	Безбарвна рідина	Безбарвна, паруюча на повітрі рідина
3	Молярна маса, г/моль	98,08	60,05	63,01
4	Щільність, г/см ³	1,83	1,04	1,51
5	Температура плавлення, °С	10,38	16,64	- 41,59
6	Температура кипіння, °С	279,6	117,87	82,6

Таблиця 5.4

Середня маса і об'єм зразків пекокомполімеру після витримки у водних розчинах кислот

Водний розчин кислот	Концентрація	$V_{\text{ср.}}, \text{мм}^3$	$m_{\text{ср.}}, \text{Г}$
H_2SO_4	10 %	21,13	0,0247
	20 %	14,80	0,0172
CH_3COOH	5 %	13,74	0,0160
	9 %	15,39	0,0186
HNO_3	10 %	14,23	0,0170
	25 %	20,52	0,0211

Проведені дослідження дозволили визначити, що при кімнатній температурі пекокомпозит є стійким до впливу води, водних розчинів кислот, лугів і солей.

5.3 Вплив органічних рідких середовищ на стабільність пекокомпозиту

Під дією органічних рідин слід очікувати, що пекокомпозит може набрякати або розчинятися, якщо матеріал не стабільний в даному середовищі.

Здатність матеріалів розчинятися або набрякати обумовлена багатьма факторами: хімічною природою матеріалу і розчинника; молекулярною масою і гнучкістю ланцюга; щільністю упаковки макромолекул; фазовим станом; неоднорідністю хімічного складу ланцюга; наявністю і частотою просторової сітки; температурою. Причина мимовільного змішування або не змішування речовин для різних речовин залишається до цих пір не до кінця вивченою. Для кожного матеріалу необхідно проводити ряд експериментів та індивідуально визначати закономірності взаємодії досліджуваного матеріалу з різними середовищами і висувати свої гіпотези, які це пояснюють [78, 125].

Процес набрякання – це сорбція (поглинання) низькомолекулярної речовини полімером, що супроводжується збільшенням його маси, об'єму та зміною структури [80].

При розчиненні полімерів можна виділити декілька стадій. Перша стадія – поглинання невеликої кількості розчинника, який утворює мономолекулярну сольватну оболонку у макромолекул. Розчинник в сольватних оболонках міняє свої фізичні властивості: збільшується щільність, а діелектрична проникність і тиск насиченої пари зменшуються. У кінці першої стадії утворюються сольватовані макромолекули матеріалу. Друга стадія – супроводжується поглинанням великої кількості рідини без виділення теплоти і закінчується утворенням еластичного желе.

Залежно від природи матеріалу, його будови і природи розчинника набрякання може бути обмеженим, тобто закінчуватися на стадії еластичних

желе. Якщо ж набрякання матеріалу необмежене, то воно містить третю стадію, яка спостерігається в деяких системах і закінчується утворенням істинного розчину. Процес набрякання є вибірконим процесом і найчастіше спостерігається в рідинах, близьких за природою до полімеру [80, 124].

Знання здатності матеріалів до набрякання в різних рідких середовищах є дуже важливим показником для його майбутнього застосування. Дана здатність оцінюється за ступенем набрякання, яка виражається кількістю поглиненої полімером рідини, віднесеним до одиниці маси або об'єму полімеру.

У роботі було досліджено вплив наступних органічних і технічних рідких середовищ на пекокомполімер: етанол, етилацетат, ацетон, хлороформ, толуол, бензин (чистий), олива мінеральна І-20А. Зразки пекокомполімеру витримувалися в даних середовищах при температурі 20–22 °С впродовж різного часу.

Етанол (етиловий спирт, C_2H_5OH) – органічна сполука, представник ряду одноатомних спиртів. За звичайних умов є безбарвною, легкозаймистою рідиною. Молярна маса етанолу – 46,068 г/моль, густина – 0,789 г/см³, температура плавлення складає –114,14 °С, а температура кипіння – +78,29 °С [154, 160].

Було досліджено вплив етанолу на гранули зразка пекокомполімеру впродовж 120 хв при температурі 20–22 °С. З періодичністю в 15 хвилин проводилися вимірювання лінійних розмірів і маси зразків. У ході експерименту було визначено, що маса і об'єм зразків в ході витримки при кімнатній температурі не змінюється і залишається вихідною, а саме: $V_{cp.}=15,65$ мм³ та $m_{cp.}=0,0179$ г. Поверхня зразків до і після витримки представлені на рис. 5.1.

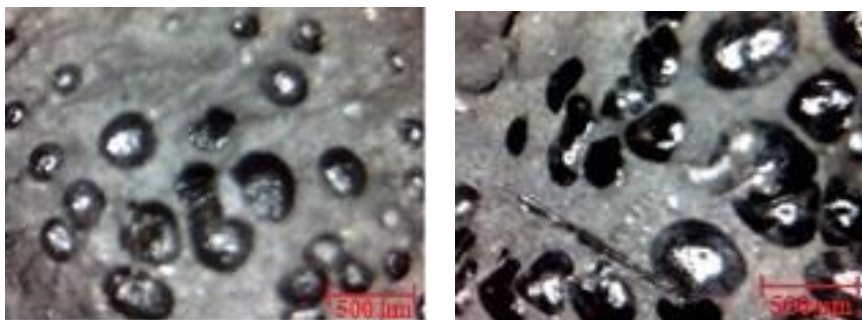


Рисунок 5.1 Стан зразку пекокомполімеру до та після витримки в етанолі

З наведених фотографій видно, що ніяких змін протягом заданого часу зі зразком не відбувалось. Відсутність зміни стану поверхні, маси та об'єму зразків пекокомполиту вказує на його стабільність до дії одноатомного спирту етанолу протягом двох годин при температурі середовища 20–22 °С.

Ацетон (пропанон, C_3H_6O) – перший представник гомологічного ряду аліфатичних кетонів. Безбарвна летка рідина з характерним запахом. Необмежено змішується з водою та полярними органічними розчинниками, також в обмежених пропорціях змішується з неполярними розчинниками. Температура плавлення ацетону складає $-94,9$ °С, температура кипіння – $+56,5$ °С, молярна маса – $58,079$ г/моль та густина – $0,797$ г/см³ [158, 161]. В дослідженнях використовувався розчин ацетону, згідно з ГОСТ 2603.

Зразки пекокомполиту витримувалися в ацетоні при температурі 20–22 °С впродовж 120 хв. Отримані середні значення маси і об'єму зразків пекокомполиту після витримки в ацетоні представлені в табл. 5.5. У цю таблицю також занесені розраховані значення зміни маси і об'єму пекокомполиту після витримки (форм. 2.2 і 2.7), а також ступінь та швидкість набрякання.

Таблиця 5.5

Результати витримки зразків пекокомполиту в ацетоні при $T=20-22$ °С

Час витримки, хв.	Ацетон					
	$V_{\text{ср.}}, \text{мм}^3$	$\Delta V, \text{мм}^3$	$m_{\text{ср.}}, \text{г}$	$\Delta m, \text{г}$	$A, \text{г/г}$	$w (10^{-3}), \text{г/(г}\cdot\text{хв)}$
20	17,60	5,03	0,0167	0,0022	0,1517	4,70
40	19,48	6,91	0,0177	0,0032	0,2207	1,98
60	20,17	7,6	0,0182	0,0037	0,2552	0,98
80	20,30	7,79	0,0184	0,0039	0,2690	0,63
100	20,36	7,86	0,0186	0,0041	0,2828	0,63
120	20,49	7,89	0,0188	0,0043	0,2966	0,63

Залежність зміни маси, об'єму і набрякання пекокомполиту від часу витримки в ацетоні показана у вигляді графіків на рис. 5.2, 5.3 та 5.4. На рис. 5.5 приведені зображення поверхні зразка пекокомполиту до і після витримки в ацетоні.

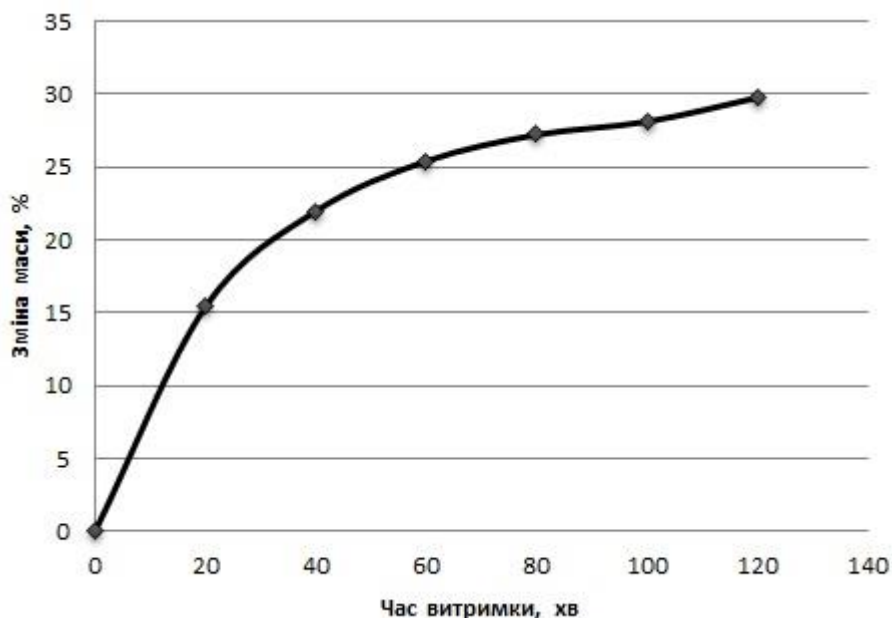


Рисунок 5.2 Зміна маси зразка пекокомполиту після витримки в ацетоні

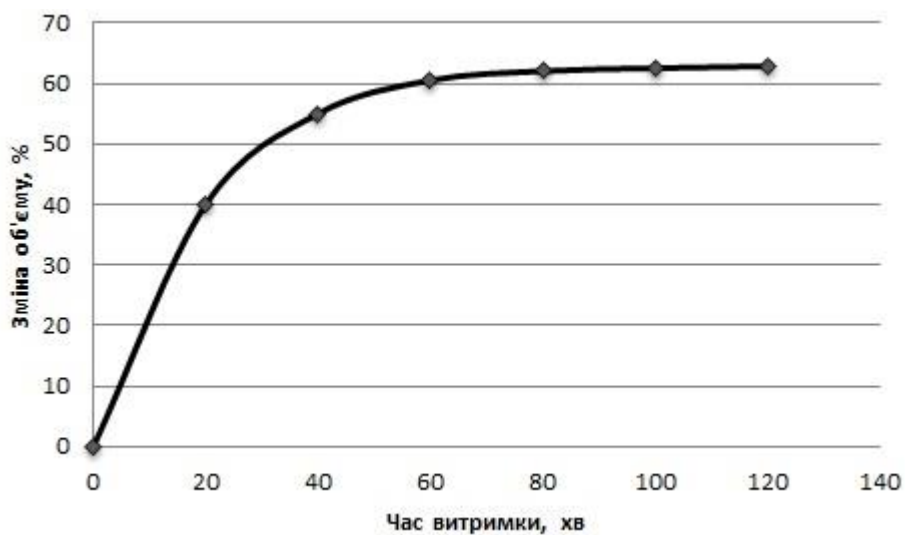


Рисунок 5.3 Зміна об'єму зразка пекокомполиту після витримки в ацетоні

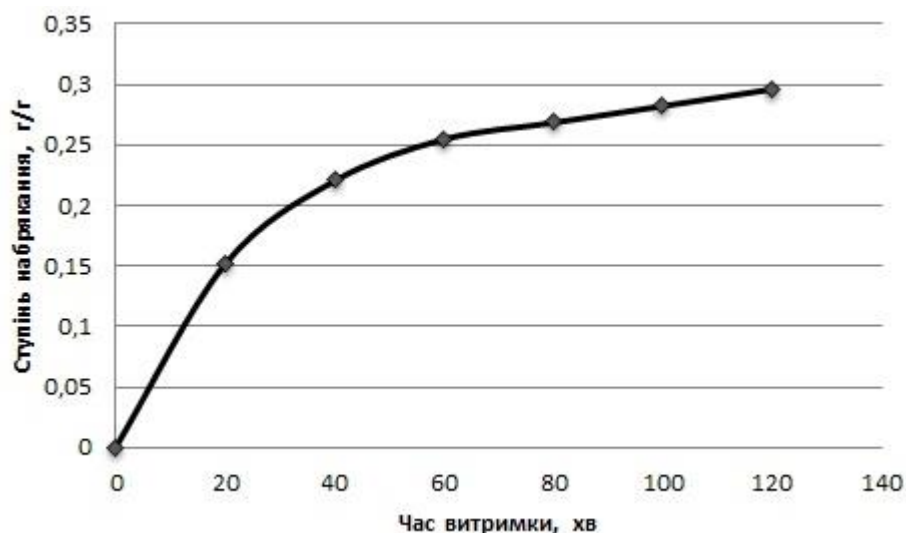


Рисунок 5.4 Кінетика набрякання пекокомполімеру в ацетоні

З отриманих даних видно, що впродовж перших 20–40 хвилин спостерігається інтенсивне збільшення маси на 15–22% і об'єму на 40–55% зразків пекокомполімеру, в результаті дії ацетону. Ступінь набрякання також найбільш інтенсивно збільшується в перші 20 хвилин витримки зі швидкістю 4,7 г/(г·хв). Після цього на 40 хвилині швидкість набрякання зменшується до 1,98 г/(г·хв). Після години витримки зразків пекокомполімеру швидкість набрякання зменшується до 0,63 г/(г·хв) і залишається постійною до кінця витримки, що свідчить про завершення активної частини процесу набрякання.

Подальша витримка пекокомполімеру в ацетоні привела до уповільнення зростання маси, об'єму, ступеня і швидкості набрякання зразків пекокомполімеру. Після витримки впродовж 2 годин відносна маса зразків збільшилася на 30 %, а об'єм – на 63 %.

З отриманих даних видно, що в перші 40 хвилин відбувається проникнення молекул ацетону в простір між молекулами пекокомполімеру. Таке проникнення відбувається завдяки тому, що ланки ланцюга пекокомполімеру не підходять один до одного впритул, а утворюють вільні простори, в які і проникають молекули ацетону. Після заповнення вільних просторів, молекули починають розсовувати ланки ланцюгів пекокомполімеру, утворюючи нові порожнечі, які через деякий час знову заповнюються ацетоном. Проникнення і заповнення ацетоном

вільних просторів в пекокомпозиті відбувається інтенсивно перші 40 хвилин, після чого уповільнюються і поступово закінчуються.

Графічним шляхом було визначено граничну кількість поглиненого при набряканні ацетону $A_{\infty}=0,305$ г/г и постійна $K=31,21$ хв⁻¹, яка залежить від природи матеріалу.

З отриманих зображень на мікроскопі до і після витримки зразків пекокомпозиту в ацетоні (рис. 5.5) видно, що поверхня пекокомпозиту після витримки в ацетоні змінюється. Зображення стають більш розмитими, а зразки м'якшими і рихлішими, що вказує на проникнення ацетону в пекокомпозит і руйнування його первинної структури [162].

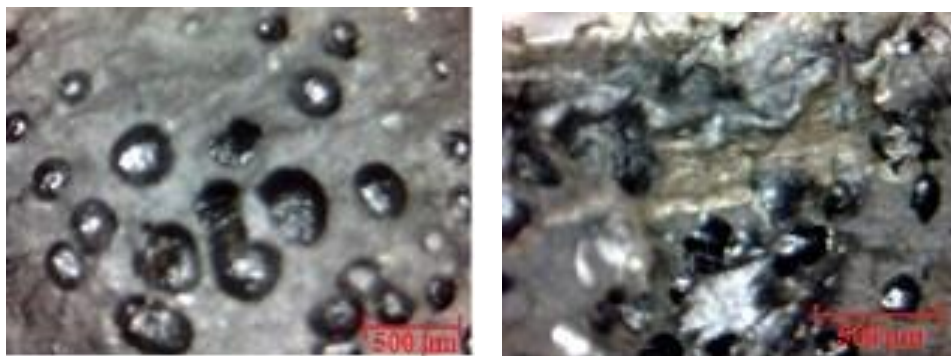


Рисунок 5.5 Поверхня зразка пекокомпозиту до і після витримки в ацетоні

Зміна поверхні, інтенсивне збільшення маси, об'єму, ступеня і швидкості набрякання зразків пекокомпозиту вказують на нестійкість матеріалу до дії на нього ацетону при кімнатній температурі.

Етилацетат ($C_4H_8O_2$) є безбарвною рідиною із фруктовим запахом і відноситься до органічних сполук ряду естерів. Температура плавлення складає $-83,8$ °С, а температура кипіння – $+77,11$ °С. Густина етилацетату при 20 °С складає $0,09003$ г/см³, в'язкість $0,423$ мПа·с, а молекулярна маса $88,106$ г/моль [154, 160]. Використовувався етилацетат згідно ГОСТ 8981.

Гранули пекокомпозиту витримувалися в етилацетаті впродовж 120 хв при температурі $20-22$ °С. Розрахована зміна маси, ступінь і швидкість набрякання пекокомпозиту в різні проміжки часу після витримки в етилацетаті представлені в табл. 5.6. Зміна маси пекокомпозиту впродовж 120 хвилин

зображена у вигляді графіку на рис. 5.6, а залежність ступеня набрякання пекокомполиту від часу витримки в етилацетаті представлені на рис. 5.7.

Таблиця 5.6

**Результати витримки зразків пекокомполиту в етилацетаті при
T=20–22 °C**

Час витримки, хв.	Етилацетат			
	$m_{cp.}, \text{ г}$	$\Delta m, \text{ г}$	$A, \text{ г/г}$	$w, (10^{-3}), \text{ г/(г}\cdot\text{хв)}$
20	0,1266	0,0061	0,0506	2,35
40	0,1325	0,0120	0,0996	1,68
60	0,1358	0,0153	0,1270	1,33
80	0,1392	0,0187	0,1552	1,08
100	0,1413	0,0208	0,1726	0,47
120	0,1417	0,0212	0,1759	0,28

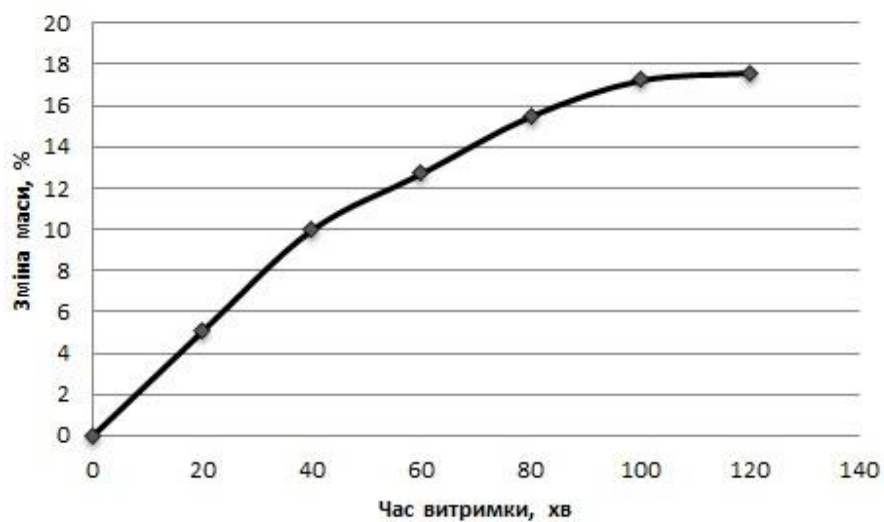


Рисунок 5.6 Зміна маси зразків пекокомполиту після витримки в етилацетаті

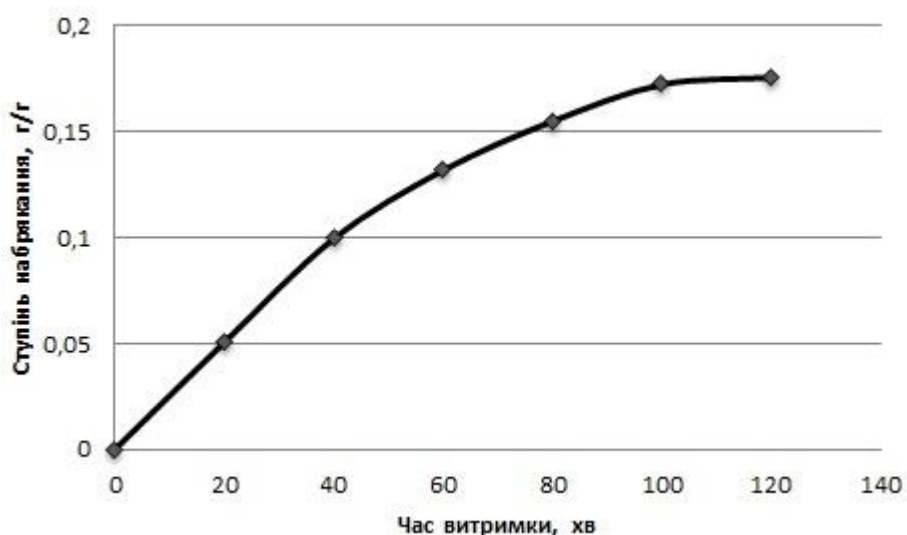


Рисунок 5.7 Кінетика набрякання пекокомполиту в етилацетаті

За графіком кінетики набрякання пекокомполиту в етилацетаті (рис. 5.7) і розрахованими значеннями швидкості набрякання видно, що збільшення ступеня набрякання протягом витримки відбувається поступово з одночасним зменшенням швидкості з 2,35 до 0,28 г/(г·хв), що вказує на поступове проникнення молекул етилацетату в матеріал і заповнення вільних просторів між молекулами пекокомполиту. На 120 хвилині витримки маса зразків збільшується до 18 %, а швидкість зменшується до 0,28 г/(г·хв), що означає практично завершення процесу набрякання.

Графічним шляхом було визначено граничну кількість поглиненої рідини при набряканні $A_{\infty}=0,211$ г/г і постійна $K=15,31$ хв⁻¹, яка залежить від природи матеріалу.

Поверхня зразка до і після витримки в етилацетаті представлена на рис. 5.8. З отриманих зображень видно, що етилацетат взаємодіє з пекокомполитом і призводить до появи на його поверхні нових поглиблень і кратерів. В ході експерименту спостерігалася зміна кольору деяких ділянок зразка з сірого на жовтий. Збільшення маси і зміна поверхні зразка пекокомполиту вказують на руйнування матеріалу під дією етилацетату при температурі 20–22 °С.

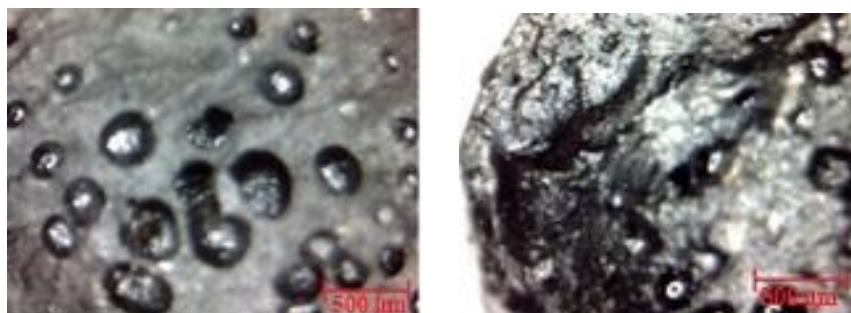


Рисунок 5.8 Поверхня зразка пекокомполиту до і після витримки в етилацетаті

Хлороформ (трихлорометан, CHCl_3) – органічна хімічна сполука, за нормальних умов безбарвна летка рідина з ефірним запахом і солодким смаком. Молекулярна маса його складає 119,38 г/моль, щільність – 1,483 г/см³, практично не розчинний у воді, але змішується з більшістю органічних розчинників. Хлороформ не горючий, температура його плавлення складає – 63,5 °С, а кипіння – +61,2 °С [163, 164].

Зразки пекокомполиту витримувалися в хлороформі впродовж 120 хвилин при температурі 20–22 °С. Середня маса зразків пекокомполиту, а також розрахована зміна маси, ступінь та швидкість набрякання в різні проміжки часу витримки пекокомполиту в хлороформі представлена в табл. 5.7.

Таблиця 5.7

**Результати витримки зразків пекокомполиту в хлороформі при
T=20–22 °С**

Час витримки, хв.	Хлороформ			
	$m_{\text{ср.}}$, г	Δm , г	A, г/г	w, (10^{-3}), г/(г·хв)
20	0,1549	0,0332	0,2728	11,11
40	0,1777	0,0560	0,4601	7,22
60	0,1929	0,0712	0,5850	4,83
80	0,2035	0,0818	0,6721	3,63
100	0,2090	0,0873	0,7173	1,44
120	0,2114	0,0897	0,7371	0,19

Залежність зміни маси і ступеня набрякання пекокомполиту від часу витримки зображено у вигляді графіків на рис. 5.9 і 5.10. На рис. 5.11 наведені зображення зразка пекокомполиту після витримки в хлороформі протягом двох годин.

З кінетики набрякання пекокомполиту в хлороформі (рис. 5.10) видно, що проникнення хлороформу відбувається рівномірно, проте дуже інтенсивно. У перший відрізок часу швидкість набрякання склала 11,11 г/(г·хв), а матеріал збільшився в масі на 27 %. Протягом двох годин у хлороформі маса пекокомполиту збільшилася на 74 %. Таке зростання маси і показника ступеня набрякання вказують на інтенсивне проникнення хлороформу в структуру пекокомполиту. Хлороформ не лише заповнює увесь вільний простір між молекулами пекокомполиту, але і успішно розсовує його молекули, призводячи до появи і заповнення нових порожнеч та руйнуванню структури пекокомполиту. Швидкість набрякання з часом витримки пекокомполиту в хлороформі зменшилася з 11,11 до 0,19 г/(г·хв), що вказує на завершення процесу набрякання зразків.

Значну дію хлороформу на зразки можна побачити на рис. 5.11, поверхня пекокомполиту стала рихлою і розмитою, неначе зразок «розтягнули» зсередини. Також в пекокомполиті спостерігалася зміна кольору окремих ділянок поверхні. Зразок був настільки м'яким, що не було можливості докладно виміряти його довжину і діаметр.

Таке інтенсивне проникнення хлороформу в пекокомполит, можливо, пов'язане з його молекулярною структурою. Відомо, що найбільш інтенсивні процеси набрякання спостерігаються при взаємодії між собою подібних речовин. Пекова матриця досліджуваного пекокомполиту складається на 50 м.ч. з ПВХ по відношенню до пеку, який добре розчиняється в хлороформі. Можливо, це і є головною причиною інтенсивної дії хлороформу на пекокомполит.

Графічним шляхом було визначено граничну кількість поглиненого при набряканні хлороформу $A_{\infty}=0,82$ г/г і постійна $K=20,2$ хв⁻¹.

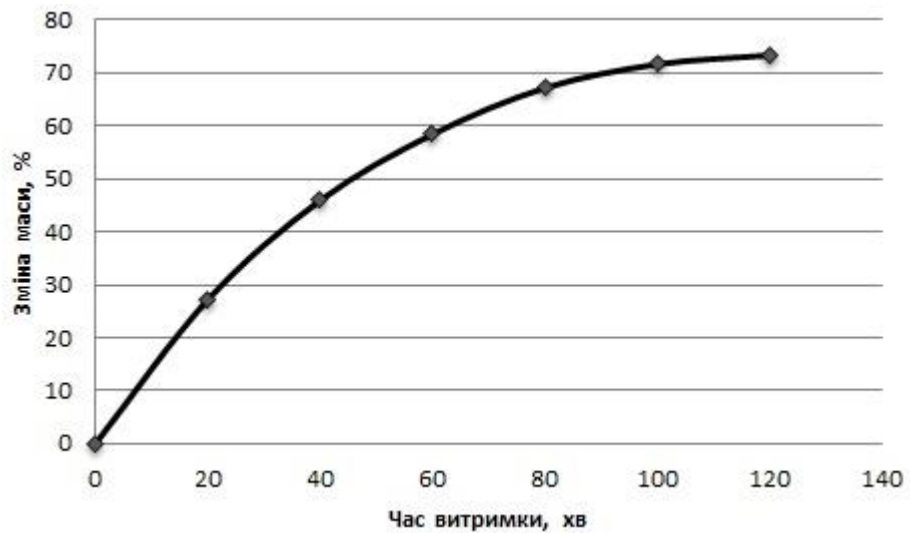


Рисунок 5.9 Зміна маси зразків пекокомполиту після витримки в хлороформі

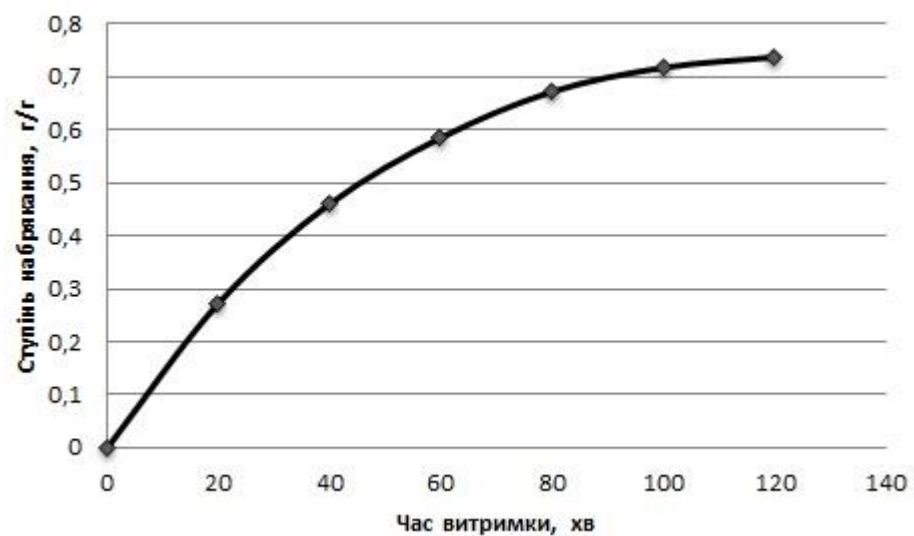


Рисунок 5.10 Кінетика набрякання пекокомполиту в хлороформі

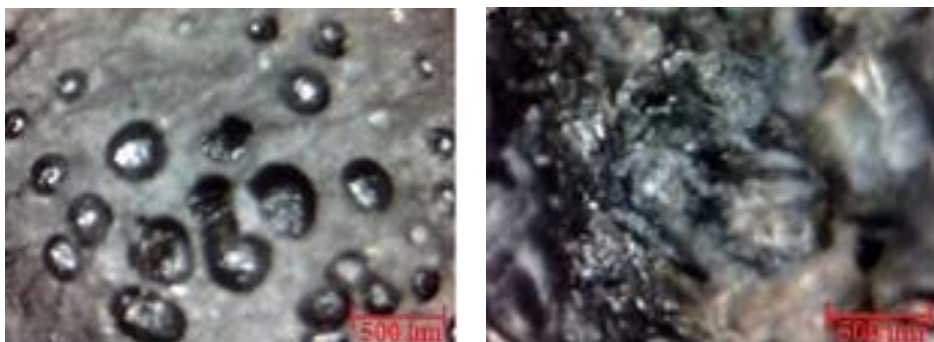


Рисунок 5.11 Поверхня зразка пекокомполиту до і після витримки в хлороформі

Збільшення маси, ступеня набрякання і зміна поверхні зразка пекокомполиту вказують на руйнування матеріалу під дією хлороформу при температурі 20–22 °С [165].

Бензин-розчинник для гумової промисловості БР-1 «Калоша» (ГОСТ 443) – це суміш рідких парафінових і нафтових вуглеводнів, фракція деароматизованого бензину каталітичного реформінгу. Прозора безбарвна, іноді жовтувата, легколетка проникаюча рідина з характерним солодкуватим запахом. Технічні характеристики БР вищого сорту: щільність при 20 °С – не більше 0,70 г/см³, температура початку кипіння – не нижче 80 °С, 98 %, переганяється при температурі – не вище 110 °С, масова доля ароматичних вуглеводнів – не більше 1,5 %, масова доля сірки також складає не більше 0,001 % [166].

Зразки пекокомполиту витримувалися у бензині впродовж 30 днів при температурі 20–22 °С. Зміна маси, об'єму та ступеня набрякання пекокомполиту в ході витримки у бензині представлені в табл. 5.8.

Таблиця 5.8

Результати витримки зразків пекокомполиту в бензині при T=20–22 °С

Час витримки, дні	Бензин			
	V _{ср.} , мм ³	ΔV, мм ³	m _{ср.} , Г	Δm, г
1	17,64	–	0,0192	– 0,0002
3	17,64	–	0,0191	– 0,0003
7	17,64	–	0,0190	– 0,0004
14	16,98	– 0,66	0,0190	– 0,0004
21	16,72	– 0,92	0,0190	– 0,0004
30	16,73	– 0,91	0,0190	– 0,0004

При впливі бензину маса та об'єм зразків пекокомполиту впродовж витримки практично не змінюються (в діапазоні помилки). З рис. 5.12 видно, що видимих змін поверхні пекокомполиту не спостерігається.

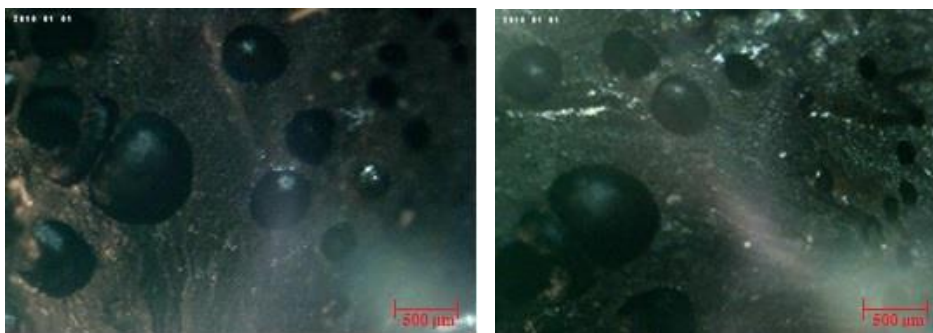


Рисунок 5.12 Поверхня зразка пекокомпозиту до та після витримки в бензині

В дослідженні у масляному середовищі була використана олива марки І-20А. Індустріальна олива є оливою загального призначення, що отримується з сірчистих і малосірчистих нафт за допомогою селективного очищення. До складу цього типу продукту входить дистильована олива або ж суміш дистильованої і залишкової олив з невеликим або середнім вмістом сірки, але не більше 1 % по масі. Індустріальні оливи марки І-20А відповідають групам олив 32, 68 і 100 міжнародної класифікації ISO [167]. Основні технічні характеристики індустріальної оливи І-20А згідно з ГОСТ 20799 приведені в табл. 5.9.

Таблиця 5.9

Основні технічні характеристики оливи І-20А

Найменування показника	Норма згідно з ГОСТ 20799
В'язкість кінематична при 40 °С, мм ² /с	25-35
Зольність, %, не більше	0,005
Вміст води	Сліди
Густина при 20 °С, кг/м ³ , не більше	890
Температура застигання, °С, не вище	-15
Температура спалаху, визначається у відкритому тиглі, °С, не нижче	180
Діапазон робочих температур, °С	від -5 до 70

Дослідження впливу оливи марки I-20A на зразки пекокомполиту проводилися в умовах кімнатної температури 20–22 °С впродовж 30 днів. Вимірювання значення маси і лінійних розмірів зразків проводилися кожні 7 днів та використовувалися для розрахунків середнього значення маси і об'єму. Впродовж 30 денної витримки зразка пекокомполиту в оливі I-20A об'єм ($V_{\text{ср.}}=13,98 \text{ мм}^3$) та маса ($m_{\text{ср.}}=0,0159 \text{ г}$) його не змінилися. Поверхня зразка пекокомполиту також не змінилася (рис. 5.13), а тільки покритася маслянистою плівкою.

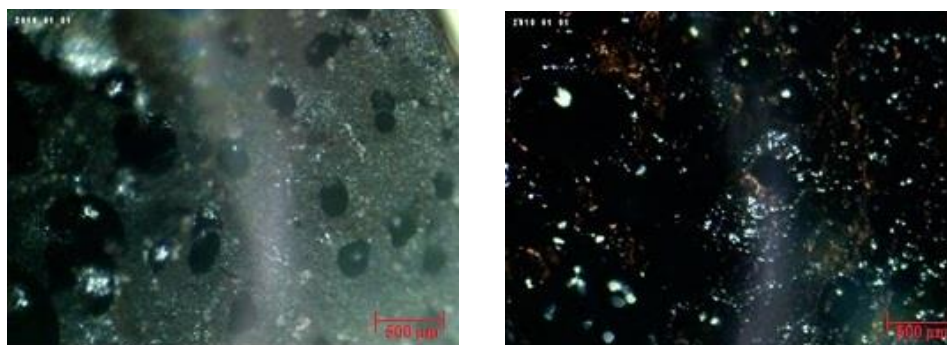


Рисунок 5.13 Поверхня зразка пекокомполиту до та після витримки в оливі марки I-20A

У ході експерименту встановлено, що олива марки I-20A при кімнатній температурі не чинить впливу на зразки пекокомполиту, на що вказують не змінювані значення маси, об'єму і поверхні зразків після витримки.

Толуол (метилбензол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$) – органічна хімічна сполука, що відноситься до аренів. Є безбарвною леткою рідиною з характерним різким запахом. Змішується в необмежених кількостях з вуглеводнями, багатьма спиртами, простими і складними ефірами, не змішується з водою. Основні властивості толуолу наступні: молярна маса – 92,14 г/моль, щільність – 0,867 г/см³, температура плавлення складає –95 °С, а кипіння – +110,6 °С. Речовина є розчинником для різних полімерів, входить до складу різних комерційних розчинників лаків і фарб та використовується як розчинник в хімічному синтезі [168, 169].

Зразки пекокомпозиту витримувалися в толуолі при температурі 20–22 °С впродовж 240 хвилин. Толуол для цих досліджень використовувався згідно з ГОСТ 5789.

Під час витримки в толуолі зразки пекокомпозиту почали практично відразу змінювати масу і об'єм, тому було вирішено зменшити час експерименту до 4 годин. Виміряна в ході експерименту маса і лінійні розміри зразків використовувалися для розрахунку зміни маси і об'єму зразків після витримки (табл. 5.10, 5.11), а також міри та швидкості набрякання (табл. 5.10). Відносна зміна маси, об'єму і ступеня набрякання пекокомпозиту після витримки в толуолі представлені у вигляді графіків на рис. 5.14–5.16 відповідно.

Таблиця 5.10

Результати витримки зразків пекокомпозиту в толуолі при T=20–22 °С

Час витримки, хв	Толуол				
	m'_{cp}	m_{cp}, Γ	$\Delta m, \Gamma$	A, %	w, (10^{-3}), $\Gamma/(\Gamma \cdot \text{хв})$
15	0,0197	0,0202	0,0005	0,0254	1,00
45	0,0236	0,0246	0,0010	0,0424	0,51
90	0,0210	0,0223	0,0013	0,0619	0,31
150	0,0231	0,0251	0,0020	0,0866	0,19
195	0,0209	0,0227	0,0018	0,0861	0,08
240	0,0200	0,0219	0,0019	0,0950	0,008

Таблиця 5.11

Середній об'єм зразків пекокомполиту до та після витримки в толуолі

Час витримки, хв	Толуол		
	$V_0, \text{мм}^3$	$V_{\text{ср.}}, \text{мм}^3$	$\Delta V, \text{мм}^3$
15	17,45	15,65	- 1,8
45	19,69	16,54	- 3,15
90	18,49	14,88	- 3,61
150	19,08	15,45	- 3,63
195	18,74	14,80	- 3,94
240	15,92	12,69	- 3,23

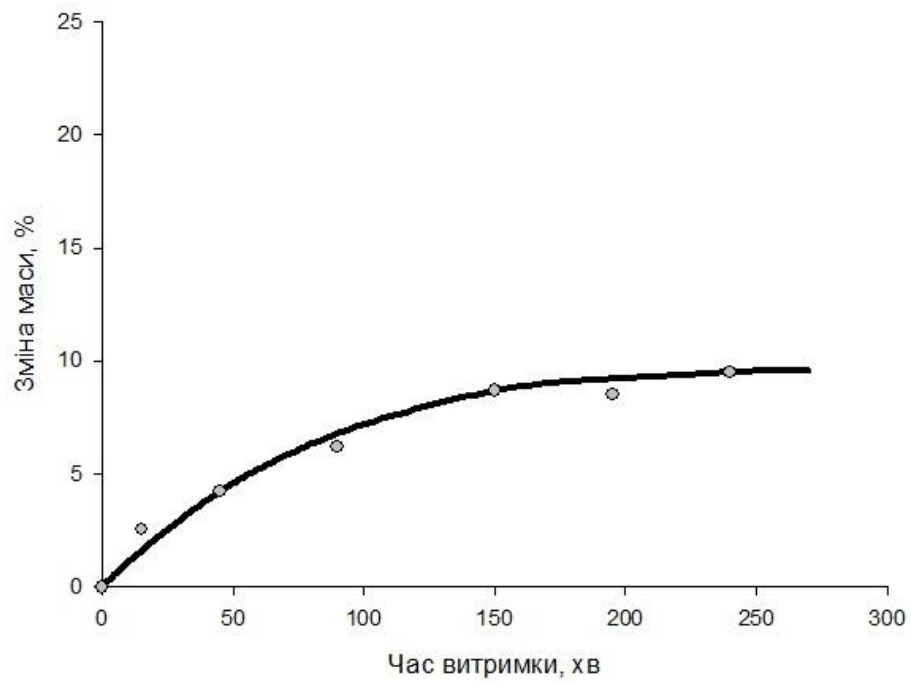


Рисунок 5.14 Зміна маси зразків пекокомполиту після витримки у толуолі

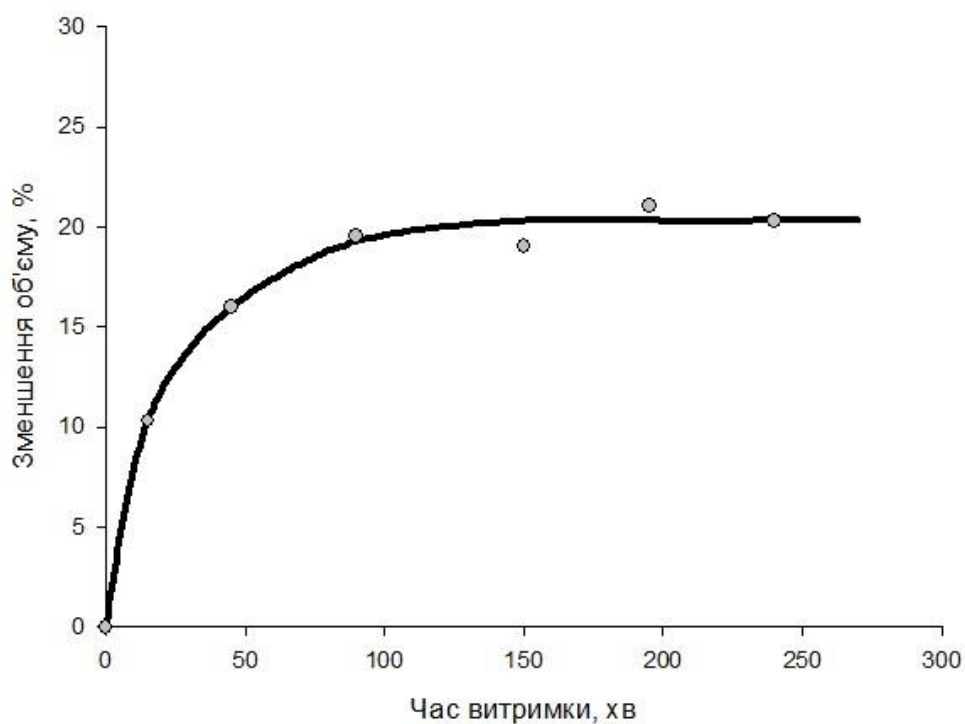


Рисунок 5.15 Зменшення об'єму зразків пекокомпозиту після витримки у толуолі

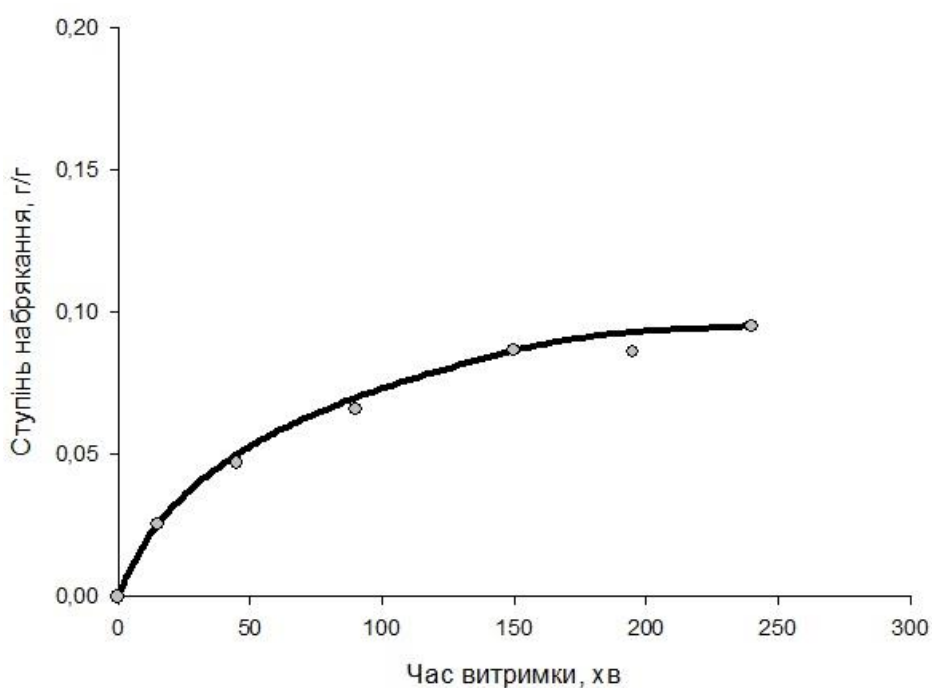


Рисунок 5.16 Кінетика набрякання пекокомпозиту в толуолі

При дії толуолу на зразки пекокомпозиту було помічено збільшення маси з одночасним зменшенням об'єму зразків. В результаті розрахунків було

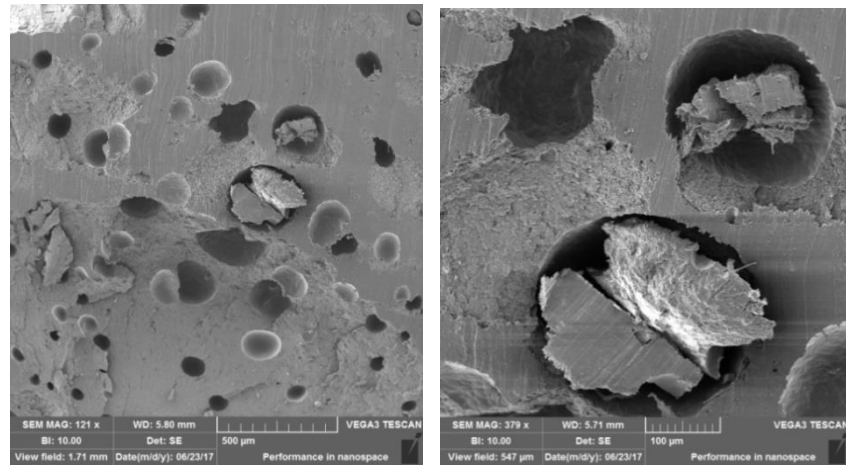
визначено, що відносна маса після 240 хвилин витримки збільшилася на 9,5 %, а об'єм зменшився на 18 %. Крива залежності ступеня набрякання від часу витримки (рис. 5.16) вказує на рівномірне протікання в пекокомпозиті процесу набрякання.

На кривій зменшення об'єму ясно видно, що об'єм пекокомпозиту інтенсивно зменшувався в перші 100 хвилин витримки, а потім практично не змінювався. Можливо, спочатку витримки пекокомпозиту в толуолі відбувалися одразу два процеси: проникнення толуолу в структуру пекокомпозиту (збільшувалися маса) і розчинення пекокомпозиту. Далі толуол все глибше проникав в структуру пекокомпозиту, тим самим заповнюючи вільний простір між макромолекулами і деформуючи їх структуру. В результаті взаємодії толуолу і пекокомпозиту утворюється в'язкий гель (толуол–пекокомпозит). Структура пекокомпозиту пориста (рис. 5.17 (а)), тому утворений гель заповнює вільні пори, а також одночасно призводить до стискання і руйнування пор (рис. 5.17 (б)). Наслідком їх руйнування та розчинення поверхні пекокомпозиту є зменшення об'єму зразка, а проникнувший в структуру толуол і утворення суміші толуол–пекокомпозит одночасно призводить до збільшення маси матеріалу.

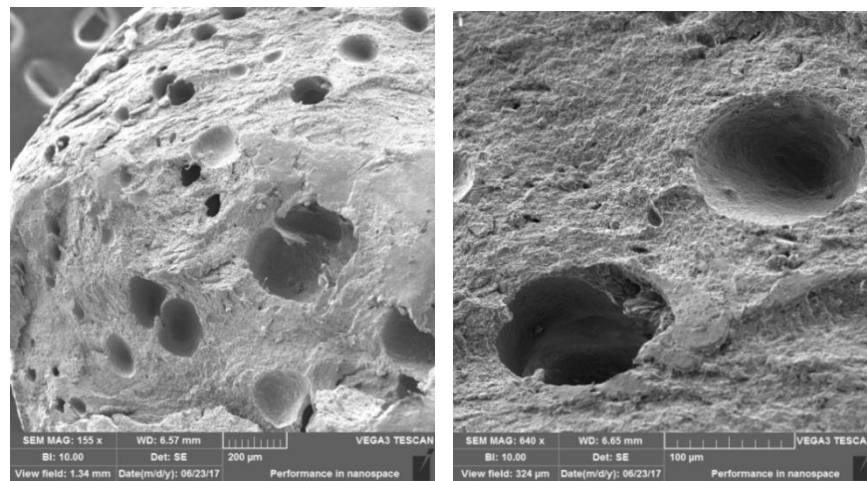
Розрахована швидкість набрякання пекокомпозиту в толуолі є невисокою і становить на початковому етапі лише 1,0 г/(г·хв). З часем витримки швидкість набрякання сповільнюється і після 4 годин становить лише 0,008 г/(г·хв), що вказує на завершення процесу. Розрахована гранична кількість поглиненого при набряканні толуолу $A_{\infty}=0,097$ г/г і постійна $K=11,86$ хв⁻¹.

При витримці зразків в толуолі в першу годину експерименту спостерігалася інтенсивна зміна кольору розчину спочатку на помаранчевий, а з часом витримки – на коричневий колір. Зміну кольору розчину можна пояснити розчиненням компонентів пекокомпозиту в толуолі.

Під дією толуолу зразки змінили свої властивості – втратили міцність і стали м'якими і пластичними. З рис. 5.18–5.19 видно, що поверхня зразків змінилася і стала розмитою і матовою.



а



б

Рисунок 5.17 Зображення початкового зразка пекокомполиту (а, збільшення в 121х і 379х раз) і після витримки в толуолі (б, збільшення в 155х і 640х раз), отримане за допомогою SEM

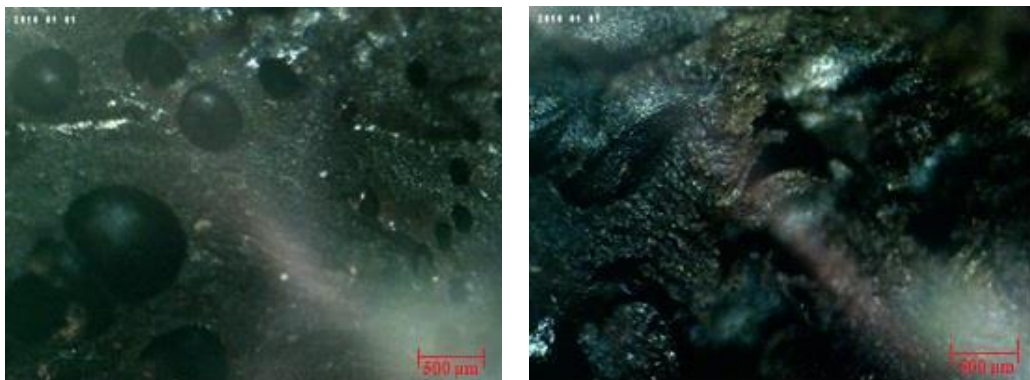


Рисунок 5.18 Поверхня зразка пекокомполиту до та після витримки в толуолі

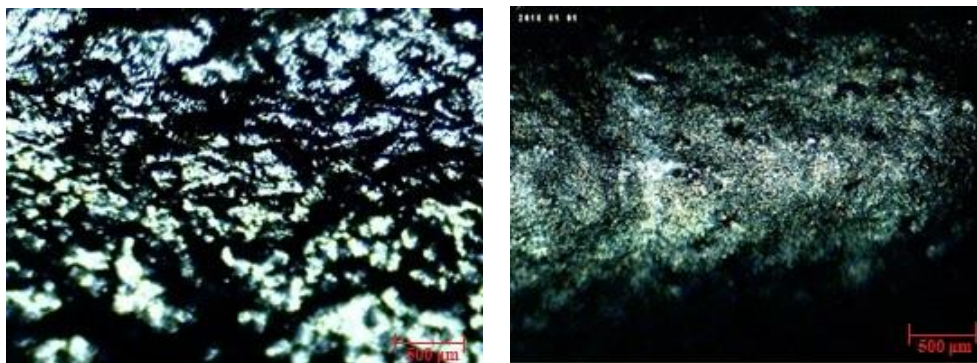


Рисунок 5.19 Бокова поверхня зразка пекокомполиту до та після витримки під дією толуолу

Поверхня пекокомполиту до і після дії толуолу, отримана на SEM (рис. 5.17), дозволила детальніше розглянути зовнішні структурні зміни зразка. Внаслідок проникнення толуолу в структуру пекокомполиту спостерігається деформація його пор і, як наслідок, поверхня його стає шорсткіша і горбиста. Також спостерігається вимивання поверхні пекокомполиту.

З отриманих даних можна зробити висновок, що структура і поверхня пекокомполиту руйнується при дії на нього толуолу при температурі 20–22 °С.

5.4 Порівняння стійкості пекокомполиту до впливу рідких органічних середовищ

Вивчено вплив органічних (етанол, ацетон, етилацетат, хлороформ, толуол) і технічних (олива марки І-20А, бензину марки «Калоша») рідких середовищ на пекокомполит. В ході експериментів визначено, що пекокомполит проявляє стійкість до дії етанолу, оливи марки І-20А і бензину, але є не стійким до дії ацетону, етилацетату, хлороформу та толуолу.

Після витримки пекокомполиту в ацетоні, етилацетаті, хлороформі, толуолі маса і об'єм його змінювалися. Використовуючи отримані експериментальні дані, згідно з ГОСТ 12020 і використовуючи форм. 2.3–2.6, були розраховані значення коефіцієнтів дифузії, сорбції і проникності для пекокомполиту в цих середовищах (табл. 5.12).

Таблиця 5.12

Характеристика стійкості пекокомпозиту до впливу органічних рідин

Агресивне середовище	Коефіцієнт дифузії (D), $\text{см}^2/\text{с}$	Коефіцієнт сорбції (S), $\text{г}/\text{см}^3$	Коефіцієнт проникності (P), $\text{г}\cdot\text{см}/(\text{см}^2\cdot\text{с})$	A_∞ , $\text{г}/\text{г}$	K, хв^{-1}
Ацетон	$3,2 \cdot 10^{-6}$	0,38	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,820	20,20
Хлороформ	$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,96	$2,2 \cdot 10^{-6}$	0,305	31,21
Етилацетат	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,24	$0,4 \cdot 10^{-6}$	0,211	15,31
Толуол	$0,7 \cdot 10^{-6}$	0,14	$0,1 \cdot 10^{-6}$	0,097	14,02

З отриманих даних видно, що найвища швидкість дифузії спостерігається при взаємодії пекокомпозиту з ацетоном, а найменша з толуолом. Швидкість дифузії вказує на інтенсивність проникнення молекул агресивного середовища в структуру пекокомпозиту, а для досліджених середовищ вона збільшується в такій послідовності: толуол–етилацетат–хлороформ–ацетон.

Згідно з розрахованими коефіцієнтами процес сорбції найбільш інтенсивно протікає при взаємодії пекокомпозиту з хлороформом і в досліджуваних середовищах зменшується в наступній послідовності: хлороформ–ацетон–етилацетат–толуол. Показник коефіцієнта вказує на інтенсивність протікання сорбції низькомолекулярної речовини пекокомпозитом, що супроводжується збільшенням його маси, об'єму і зміни структури, або іншими словами, інтенсивністю процесу набрякання матеріалу. Аналогічна залежність спостерігається при розрахунку коефіцієнта проникності [170].

В таблиці 5.12 також наведені розраховані значення константи швидкості (K) і граничної кількості поглиненого при набряканні агресивного середовища (A_∞). Константа швидкості процесу набрякання залежить від природи матеріалу і для досліджуваних агресивних середовищ зменшується в такій послідовності: хлороформ–ацетон–етилацетат–толуол, де максимальне значення константи для хлороформу становить $31,31 \text{ хв}^{-1}$, а мінімальне для толуолу – $14,02 \text{ хв}^{-1}$.

Максимальна ж гранична кількість поглиненого при набряканні пекокомполиту спостерігається в ацетоні – 0,820 г/г і зменшується в такій послідовності: хлороформ (0,305) – етилацетат (0,211) – толуол (0,097).

Порівняння ступеня набрякання пекокомполиту в різних органічних середовищах наочно представлено на рис. 5.20. Найвища ступінь і швидкість набрякання пекокомполиту спостерігається в хлороформі і зменшується в ряду хлороформ – ацетон – етилацетат – толуол. Аналогічна закономірність спостерігається для коефіцієнта сорбції та проникності. Це підтверджує твердження, що процес набрякання пекокомполиту – це сорбція агресивного середовища пекокомполитом.

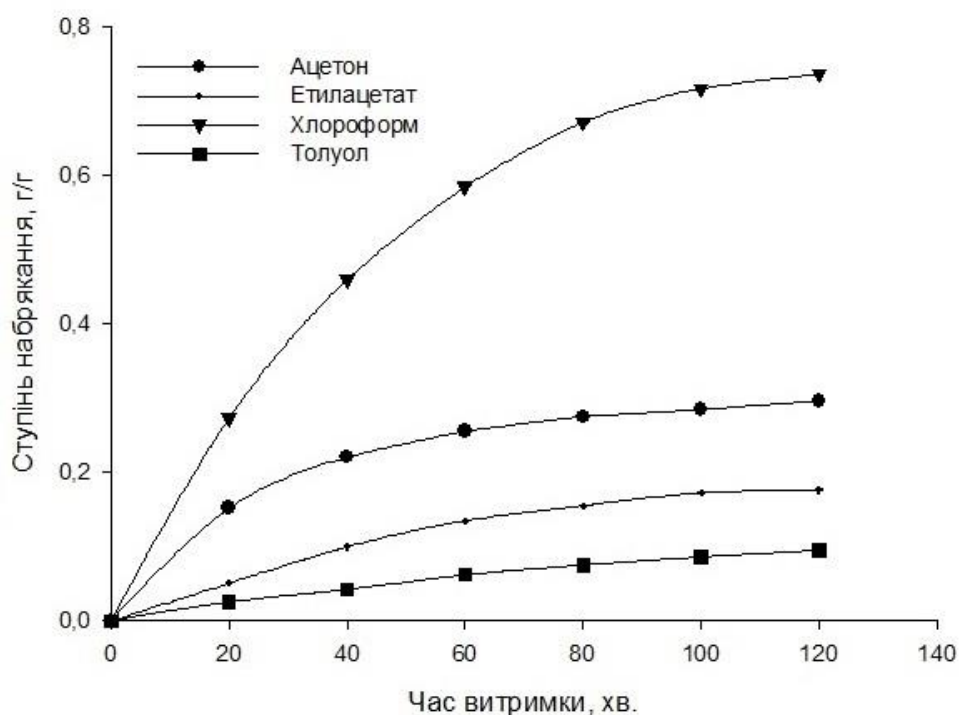


Рисунок 5.20 Порівняння ступеня набрякання пекокомполиту в різних рідких органічних середовищах

5.5 Прогнозування розчинності пекокомполиту по параметру розчинності рідин

Здатність матеріалів розчинятися або набрякати обумовлена багатьма факторами. Одним з основних таких факторів є природа матеріалу і розчинника. У хімії давно відомий постулат, що найкращим чином «подібне

розчиняється в подібному». В якості ознаки «подібності» речовин використовується енергія міжмолекулярної взаємодії.

Відомо, що полярні рідини схильні до взаємодії з рідинами, близькими до них за полярністю, і навпаки. В якості міри міжмолекулярної взаємодії часто використовують параметр розчинності (δ). Малі значення δ характерні для неполярних речовин, великі – для речовин, що володіють дуже великими дипольними моментами або здатними до утворення водневих зв'язків (вода).

Показник розчинності для пекокомполімеру нам невідомий, але ми знаємо його значення для полівінілхлориду – $19,1 \text{ (МДж/м}^3)^{0,5}$ (який входить до складу пекової матриці (50 м.ч. від пеку) пекокомполімеру). Умовно приймаємо дане значення за показник розчинності пекокомполімеру, що відповідає середньополярним матеріалам.

Полімерні матеріали, що містять полярні групи, схильні до взаємодії з рідинами, близькими до них за полярністю. З літературних даних [124] відомо, що δ для досліджуваних агресивних середовищ складають наступні значення ($\text{МДж/м}^3)^{0,5}$: етанол – 25,4; етилацетат – 18,2; ацетон – 20,0; хлороформ – 18,6; толуол – 18,2 і вода – 46,4.

З отриманих експериментальних даних визначено стійкість пекокомполімеру до дії етанолу та води, значення показників розчинності яких є – 25,4 та 46,4 ($\text{МДж/м}^3)^{0,5}$. Якщо нанести всі значення показників розчинності на вектор (рис. 5.21), то можна чітко побачити деякі залежності. Рідини зі значенням показника розчинності вище 25 ($\text{МДж/м}^3)^{0,5}$ швидше за все не будуть взаємодіяти з пекокомполімером, тому що їх значення δ набагато більше, ніж у пекокомполімеру.



Рисунок 5.21 Умовна схема впливу показника розчинності агресивних середовищ на стійкість пекокомпозиту

Найкраща взаємодія спостерігалася в пекокомпозиті з ацетоном і хлороформом. Це означає, що швидше за все наша гіпотеза про те, що показник розчинності пекокомпозиту знаходиться в діапазоні від 18 до 20, підтверджується. Можна зробити теоретичне припущення, що при наближенні значення показника розчинності до $19 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{0.5}$, ступінь впливу середовища на пекокомпозит збільшується. І навпаки, при значенні δ нижче $18 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{0.5}$ вплив агресивних середовищ на пекокомпозит зменшується, а при вище $25 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{0.5}$ – припиняється. Однак не можна стверджувати, що пекокомпозит добре взаємодіє тільки з тими рідинами, чий показник розчинності знаходиться в діапазоні $18\text{--}20 (\text{MJ}/\text{m}^3)^{0.5}$, тому що взаємодія полімерних матеріалів з низькомолекулярними речовинами – це набагато більш складний процес, який зазнає впливу багатьох факторів, а не тільки показник розчинності агресивного середовища.

З усього вищесказаного можна зробити висновок, що стійкість пекокомпозиту при кімнатній температурі в різних рідких органічних середовищах збільшується в такій послідовності: етанол (не змінюється) – бензин (не змінюється) – толуол – етилацетат – ацетон – хлороформ.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Вперше в роботі було досліджено вплив води, неорганічних (водних розчинів кислот, солей, основ), органічних (етанолу, ацетону, етилацетату, хлороформу, толуолу) і технічних (оливи марки I-20A, бензину марки «Калоша») рідких середовищ на пекокомпозит.

2. В ході експериментів виявлено, що пекокомпозит 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 °C впродовж 30 днів. В зразках не спостерігалася зміна маси, об'єму і стану поверхні.

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

4. Розрахований ступінь і швидкість набрякання зразків пекокомпозиту після витримки в органічних середовищах показав, що найвищі значення спостерігаються в хлороформі і зменшуються в наступній послідовності: хлороформ–ацетон–етилацетат–толуол. Розраховані значення константи швидкості процесу набрякання для досліджуваних агресивних середовищ зменшуються в аналогічній послідовності, де максимальне значення константи становить 31,31 хв⁻¹ для хлороформу, а мінімальне для толуолу – 14,02 хв⁻¹. Така сама закономірність спостерігається і для розрахованих коефіцієнтів сорбції та проникності, що вказує на інтенсивність протікання сорбції низькомолекулярної речовини пекокомпозитом (супроводжується збільшенням його маси, обсягу і зміни структури) або іншими словами інтенсивністю процесу набрякання матеріалу.

5. Розрахований коефіцієнт дифузії показав, що в пекокомполіті дифузія протікає найбільш інтенсивно ацетону і зменшується в досліджуваних органічних середовищах в наступній послідовності: ацетон–хлороформ–етилацетат–толуол. Розраховане значення максимальної граничної кількості речовини поглиненого при набряканні пекокомполіту спостерігається в ацетоні – 0,820 г/г і зменшується в такій самій послідовності як коефіцієнт дифузії.

6. Після вивчення впливу різних агресивних рідких середовищ на пекокомполіт з отриманих даних була представлена гіпотеза, що найвищий вплив на матеріал мають речовини з показником розчинності в діапазоні від 18 до 25 (МДж/м³)^{0,5}.

7. Отримані мікроскопічні зображення підтвердили, що між пекокомполітом і агресивними середовищами відбуваються взаємодії, які призводять до деформації, зміни та часткового руйнування поверхні і структури пекокомполіту.

ЗАГАЛЬНІ 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 пекокомполиту.

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: 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) забезпечує базову стабілізацію і призводить до збереження властивостей пекокомполиту 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 пекокомполит 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 пекокомполиту, на що вказує сорбція низькомолекулярних речовин пекокомполитом, яка підтверджується розрахованими коефіцієнтами сорбції.

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

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Хакимов Р. Р. Модификация каменноугольных пеков углеродными нанотрубками / Р. Р. Хакимов, В. П. Бервено, Т. В. Толмачева // Ползуновский вестник. – 2011. – 4. – Р. 27-34.
2. Каулін В. Ю. Модифікація кам'яновугільного пеку активними добавками з метою отримання пекокомполімеру: автореф. дис. На здобуття наукового ступеня канд. техн. наук: 05.17.07 «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» / Каулін В'ячеслав Юрійович; Донец. нац. техн. ун-т. – Захист 26.05.2016. – Дніпропетровськ, 2016. – 20 с.
3. Hlatshwayo S. R. Rheological behavior and thermal properties of pitch/poly (vinyl chloride) blends / S. R. Hlatshwayo, W. W. Focke, S. Ramjee, B. Rand, N. Manyala // Carbon. – 2013. – 51. – P. 64-71.
4. Mochida I. Control of molecular orientations in mesophase pitch-based carbon fibre by blending PVC pitch / I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai, T. Matsumoto // Journal of materials science. – 1989. – 24 (1). – P. 57-62.
5. Mochida I. Blending mesophase pitch to improve its properties as a precursor for carbon fibre. Part 1 Blending of PVC pitch into coal tar and petroleum-derived mesophase pitches / I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai, T. Matsumoto // Journal of materials science. – 1988. – 23 (2). – P. 670-677.
6. Mochida I. A microscopic study on the oxidative stabilization of a coal-tar-based mesophase pitch and its blends with PVC pitch / I. Mochida, H. Toshima, Y. Korai, T. Matsumoto // Journal of materials science. – 1989. – 24 (6). – P. 2191-2198.
7. Altoe G. F. Kinetics and ¹³C NMR study of oxygen incorporation into PVC- and pitch-derived materials / G. F. Altoe, J. C Freitas, A. G. Cunha, F. G. Emmerich, M. E. Smith // Energy & Fuels. – 2009. – 23 (3). – P. 1373-1378.
8. Zielinski J. Utilization of coal-tar pitch in insulation-seal materials / J. Zielinski, G. Gorecki // ASC Division of fuel chemistry. – Chicago, 1993. – P. 927-933.

9. US2635085. International class: H01B3/44. Composition for protecting electrical equipment comprising polyvinylchloride, a pitch, and a plasticizer. Inv: Louis, Gonnard Jean; Gustave, Lahousse Joseph Edouar. Assignee: Rhone, Poulenc SA. Publ. date: 14.04.1953.

10. Andreikov E. I. Modification of coal tar pitch by high-temperature treatment with polyvinyl chloride / E. I. Andreikov, A. A. Lyapkin, I. S. Amosova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – 82 (9). – P. 1624-1629.

11. Cheng X. Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene / X. Cheng, Q. Zha, X. Li, X. Yang // Fuel Processing Technology. – 2008. – 89 (12). – P. 1436-1441.

12. Makomaski G. Thermal properties of pitch-polymer compositions and derived activated carbons / G. Makomaski, W. Ciesińska, J. Zieliński // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2012. – 109 (2). – P. 767-772.

13. Zielinski J. Modification of the thermorheological properties of coal tar pitch by adding selected poly(ethylene terephthalate) process waste product / J. Zielinski, W. Ciesinska, J. Polaczek // Pol. J. Appl. Chem. – 2000. – №44. – P. 161-171.

14. US5854322. International class: C08L95/00. Coal tar pitch modified by nitrile butadiene rubber. Inv: Mellot Joseph W. Assignee: The Garland Company (Cleveland, OH). Publ. date: 29.12.1998. Filing date: 20.08.1997.

15. US3361692. International class: C08L23/08. Ethylene/vinyl acetate copolymer and coal tar pitch or petroleum pitch. Inv: Parkinson, Robert E. Assignee: United States Steel Corp. Publ. date: 02.01.1968.

16. Miyajima N. A role of charge-transfer complex with iodine in the modification of coal tar pitch / N. Miyajima, T. Akatsu, T. Ikoma, O. Ito, B. Rand, Y. Tanabe, E. Yasuda // Carbon. – 2000. – 38 (13). – P. 1831-1838.

17. Lin Q. Study of the modification of coal-tar pitch with p-methyl benzaldehyde / Q. Lin, T. Li, Y. Ji, W. Wang, X. Wang // Fuel. – 2005. – 84 (2-3). – P. 177-182.

18. Lin, Q. Carbonization behavior of coal-tar pitch modified with divinylbenzene and optical texture of resultant semi-cokes / Q. Lin, T Li, C. Zheng,

Y. Zhao, S. Song // *Journal of analytical and applied pyrolysis*. – 2004. – 71 (2). – P. 817-826.

19. Zhang W. Preparation and carbonization behavior of cinnamaldehyde modified coal tar pitch / W. Zhang, T. Li, H. Liu, A. Dang, C. Hou, T. Zhao, G. Li, // *Journal of analytical and applied pyrolysis*. – 2012. – 94. – P. 63-67.

20. Liu H. Preparation and characterization of carbon foams with high mechanical strength using modified coal tar pitches / H. Liu, T. Li, X. Wang, W. Zhang, T. Zhao // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2014. – 110. – P. 442-447.

21. Zhang W. Comparative study of the modification of coal tar pitch for higher carbonization yield and better properties / W. Zhang, L. I. Tiehu, L. U. Meng, H. O. U. Cuiling // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2013. – 21 (12). – P. 1391-1396.

22. Zhang W. J. A comparative study of the characteristics and carbonization behaviors of three modified coal tar pitches / W. J. Zhang, T. H. Li, L. U. Meng, C. L. Hou // *New Carbon Materials*. – 2013. – 28 (2). – P. 140-144.

23. Xue Y. W. Modification mechanism of coal-tar pitch-based carbon microspheres by an emulsion method with petroleum pitch / Y. W. Xue, C. L. Yang, Y. G. Lu, H. Q. Rong, W. A. N. G. Peng, P. A. N. Ding // *New Carbon Materials*. – 2008. – 23 (1). – P. 75-80.

24. Dang A. Preparation and pyrolysis behavior of modified coal tar pitch as C/C composites matrix precursor / A. Dang, H. Li, T. Li, T. Zhao, C. Xiong, Q. Zhuang, X. Ji // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2016. – 119. – P. 18-23.

25. Cao Q. Autocatalytic modification of coal tar pitch using benzoyl chloride and its effect on the structure of char / Q. Cao, L. Guo, Y. Dong, X. Xie, L. E. Jin // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – 129 – P. 61-66.

26. Oh S-M. Comparative studies of the modification of coal-tar pitch / S-M. Oh, Y-D. Park // *Fuel*. – 1999. – 78(15). – P. 1859-1865.

27. Ciesińska W. The rheological properties of coal bitumens modified by polyesters / W. Ciesińska // Polimery. – 2015. – 60.
28. Wang X. Pyrolysis behaviour and kinetic of coal tar pitch modified with paraformaldehyde / X. Wang, Y. Ma, R. Niu, Q. Wang, X. Wang // Waste and Biomass Valorization. – 2017. – 8 (1). – P. 209-216.
29. Czosnek C. Silicon carbide modified carbon materials. Formation of nanocrystalline SiC from thermochemical processes in the system coal tar pitch/poly (carbosilane) / C. Czosnek, J. F. Janik, Z. Olejniczak // Journal of Cluster Science. – 2002. – 13 (4). – P. 487-502.
30. Szychowski D. Methods of preparation and properties of mineral-carbon sorbents obtained from coal-tar pitch-polymer compositions / D. Szychowski, B. Pacewska // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2012. – 109 (2). – P. 789-795.
31. Ciesińska W. Thermal treatment of pitch-polymer blends / W. Ciesińska, J. Zieliński, T. Brzozowska // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2008. – 95 (1). – P. 193-196.
32. GB2122208. International class: C08J5/18. Waterproof sheeting comprising polymer blends. Inv: E.E. Lawrence; S. Ronald; P.D. Watkin; B.R. Louis. Assignee: Coal Ind. Publ. date: 11.01.1984.
33. Zielinski J. An effect of polymers on thermal stability of bitumens / J. Zielinski, A. Bukowski, B. Osowiecka // Journal of thermal analysis. – 1995. – 43. – P. 271-277.
34. Пітюлін І. Н. Науково-технічні основи створення кам'яновугільних вуглецевих матеріалів для великогабаритних електродів: Монографія / І. Н. Пітюлін. – Харків, 2004. – 480 с.
35. 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.

36. Кац Г. С. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие / Г. С. Кац, Д. В. Милевски. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
37. Энциклопедия полимеров: [в 3 т.] / В. А. Каргин (глав. ред.). Т.1. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – 1224 с.
38. Полимерные композиционные материалы / [М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.]. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
39. Granda M. Chemicals from coal coking / M. Granda, C. Blanco, P. Alvarez, J. W. Patrick, R. Menendez // Chem. Rev. – 2014. – 114. – P. 1608-1636.
40. Tiwari H. P. A review of coke making by-products / H. P. Tiwari, R. Sharma, R. Kumar, P. Mishra, A. Roy, S. K. Haldar // Coke and Chemistry. – 2014. – 57 (12) – P. 477-484.
41. Schafer H. G. On the structure of coal-tar pitch / H. G. Schafer, I. Wiecek // Gluckauf-Forschungshefte. – 1977. – 38 (3). – P. 121-129.
42. Справочник коксохимика. В 6-и томах. Том 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования / Под общ. ред. д-ра техн. Наук Е. Т. Ковалева. – Х.: Издательский Дом «ИНЖЭК», 2009. – 432 с.
43. ГОСТ 1038. Пек каменноугольный. Технические условия. (Coal-tar pitch. Specifications), 2002. – 8 с. – (Межгосударственный стандарт).
44. Привалов В. Е. Каменноугольный пек. / В. Е. Привалов, М. А. Степаненко. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
45. Лейбович Р. Е. Технология коксохимического производства. / Р. Е. Лейбович, Е. И. Яковлева, А. Б. Филатов // Учебник для техникумов. Изд. 3-е., доп. и перераб. – М.: Металлургия, 1982. – 360 с.
46. 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.
47. Herod A. A. Characterization of heavy hydrocarbons by chromatographic and mass spectrometric methods: An overview / A. A. Herod, K. D. Bartle, R. Kandiyoti // Energy & fuels. – 2007. – 21 (4). – P. 2176-2203.

48. Petrova B. Effect of different oxidation treatments on the chemical structure and properties of commercial coal tar pitch / B. Petrova, T. Budinova, N. Petrov, M. F. Yardim, E. Ekinici, M. Razvigorova // Carbon. – 2005. – 43 (2). – P. 43261-43267.

49. Alcaniz-Monge, J. Characterisation of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation / J. Alcaniz-Monge, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano // Fuel. – 2001. – 80 (1). – P. 41-48.

50. Martin S. W. Pitch binder coke yields / S. W. Martin, H. W. Nelson // Industrial & Engineering Chemistry – 1958. – 50(1). – P. 33-40.

51. Чистяков А. И. О составе и методах исследования каменноугольного пека / А. И. Чистяков // Известия ВУЗов, сер. Химия и химическая технология. – 1965. – 8 (3). – С. 476-484.

52. Сидоров О. Ф. Донорно-акцепторное взаимодействие – эффективный метод исследования структуры высококонденсированных компонентов / О. Ф. Сидоров // Кокс и химия. – 1995. – №3. – С. 19-24.

53. О пластификации каменноугольных электродных пеков / В. В. Мочалов, В. К. Попов, Н. Д. Русьянова [и др.] // Кокс и химия. – 1985. – №10. – С. 35-40.

54. Физико-химические свойства нефтяного и каменноугольного пеков / В. С. Самойлов, Л. С. Тянь, Л. Д. Чупарова [и др.] // Кокс и химия. – 1977. – №10. – С. 26-28.

55. Красуля М. А. Межмолекулярные взаимодействия компонентов каменноугольной смолы / М. А. Красуля, В. И. Шустиков // Химия твердого топлива. – 1991. – С. 80-87.

56. Сюняев З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сюняев, Р. З. Софиева. – М.: Химия, 1990. – 224 с.

57. Вергазова Г. Д. Структурно-механическая прочность пеков / Г. Д. Вергазова // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – №9. – С. 29-31.

58. Вергазова Г. Д. Влияние надмолекулярных структур на физико-механические свойства пеков: Автореф. дис. на соискание науч. степени канд.

техн. наук: спец. 05.17.07 «Химическая технология топлива» / Г. Д. Вергазова. – М., 1982. – 25 с.

59. Сюняев З. И. Концентрация сложных структурных единиц в нефтяных дисперсных системах и методы ее регулирования / З. И. Сюняев // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – №7. – С. 53-57.

60. Сюняев З. И. Влияние надмолекулярных структур на формирование нефтяного углерода / З. И. Сюняев, Г. Д. Вергазова // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – №3. – С. 45-48.

61. Мочалов В. В. О пластификации каменноугольных электродных пеков / В. В. Мочалов, В. К. Попов, Н. Д. Русьянова и др. // Кокс и химия. – 1985. – №10. – С. 35-40.

62. Самойлов В. С. Физико-химические свойства нефтяного и каменноугольного пеков / В. С. Самойлов, Л. С. Тянь, Л. Д. Чупарова и др. // Кокс и химия. – 1977. – №10. – С. 26-28.

63. Красуля М. А. Межмолекулярные взаимодействия компонентов каменноугольной смолы / М. А. Красуля, В. И. Шустиков // Химия твердого топлива. – 1991. – №2. – С. 80-87.

64. Николаев А. Ф. Технология полимерных материалов: учеб. пособие / А. Ф. Николаев, В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов и др. – СПб: Профессия, 2008. – 544 с.

65. Pérez M. A thermoanalytical study of the co-pyrolysis of coal-tar pitch and petroleum pitch / M. Pérez, M. Granda, R. Santamaría, T. Morgan, R. Menéndez // Fuel. – 2004. – 83 (9). – P. 1257-1265.

66. Shinohara K. The microstructure of highly-oriented graphite tape prepared from mesophase pitch by melt-blowing / K. Shinohara, H. Fujimoto // Carbon. – 2012. – 50 (13). – P. 4926-4931.

67. Гагарин С. Г. Роль невалентных взаимодействий между ароматическими фрагментами угля / С. Г. Гагарин // Химия твердого топлива. – 1990. – №5. – С. 9-13.

68. Гладун Т. Г. Состав и структура фракций каменноугольного пека как спекающей добавки к угольной шихте / Т. Г. Гладун, С. Г. Гагарин // Кокс и химия. – 1997. – №1. – С. 26 – 30.

69. Duffy, J. J. Influence of coal thermoplastic properties on coking pressure generation: Part 2—A study of binary coal blends and specific additives / J. J. Duffy, M. R. Mahoney, K. M. Steel // Fuel. – 2010. – 89 (7). – P. 1600-1615.

70. Świetlik, U. Modification of coking behaviour of coal blends by plasticizing additives / U. Świetlik, G. Gryglewicz, H. Machnikowska, J. Machnikowski, C. Barriocanal, R. Alvarez, M. A. Diez // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1999. – 52 (1). – P. 15-31.

71. Li X. Rheological properties and carbonization of coal-tar pitch / X. Li, Q. Li // Fuel. – 1996. – 75 (1). – P. 3-7.

72. Санников А. К. Исследование в области переработки каменноугольного пека как связующего при производстве углеграфитовых материалов / А. К. Санников // Автореф. дис.канд.тех.наук. – Свердловск. 1970. – 29 с.

73. Санников А. К. Реологические свойства каменноугольного пека / А. К. Санников // Кокс и химия. – 1990. – №4. – С. 15-18.

74. Крутько І. Г. Вплив хімічних добавок на груповий склад кам'яновугільного пеку / І. Г. Крутько, В. Ю. Каулін // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2009. – №12 (144). – С. 127-131.

75. Бейлина Н. Ю. Модификация пеков / Н. Ю. Бейлина, Д. В. Островский, В. С. Островский // Химия твердого топлива. – 2002. – №6. – С. 62-73.

76. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия т. 3 / И. Л. Кнунянц и др. // Меди-Полимерные.: Большая Российская энцикл. – М., 1992. – 639 с.

77. Крыжановский В. К. Технические свойства полимерных материалов: учебно-справ. пособие / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко и др. // – СПб: Профессия, 2005. – 248 с.

78. Тагер А. А. Физико-химия полимеров, 4 изд. Переработанное и дополненное. – М.: Научный мир. 2007. – 576 с.

79. Уилки Ч. Поливинилхлорид / Ч. Уилки, Дж. Саммерс, Ч. Даниэлс (ред.). // Пер. с англ. Под ред. Г.Е. Заикова. – СПб: Профессия, 2007. – 728 с.
80. Гузеев В. В. Рациональный выбор добавок для композиций ПВХ / В. В. Гузеев // Полимерные материалы. – 2010. – № 7-8. – С. 38-48.
81. Тагер А. А. Физико-химия полимеров, 3 изд. Переработанное и дополненное. – М.: Химия. 1978. – 536 с.
82. 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.
83. Каулін В. Ю. Вплив умов отримання нових пекокомпозиційних матеріалів на їх теплостійкість та механічну міцність / В. Ю. Каулін // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 3/11 (75) – С. 29-34.
84. Коган Л. А. О механизме реакций, протекающих при термической и окислительной обработке пека и высококипящих фракций смолы / Л. А. Коган, Е. А. Сухорукова, В. М. Беднов // Химия твердого топлива. – 1971. – № 1. – С. 96-104.
85. Сидоров О. Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков. Ч. 3. Влияние условий окисления на характер термохимических превращений и структуру пека / О. Ф. Сидоров // Кокс и химия. – 2004. – № 6. – С. 24-30.
86. Yu J. Thermal degradation of PVC: A review / J. Yu, L. Sun, C. Ma, Y. Qiao, H. Yao // Waste management. – 2016. – 48. – P. 300-314.
87. Huang J. Thermal decomposition mechanisms of poly (vinyl chloride): A computational study / J. Huang, X. Li, G. Zeng, X. Cheng, H. Tong, D. Wang // Waste Management. – 2018. – 76. – P. 483-496.
88. Черезова Е. Н. Старение и стабилизация полимеров, часть 1 / Е. Н. Черезова, Н. А. Мукменева, В. П. Архиреев. – Казань, 2012. – 139 с.
89. Bacaloglu R. Degradation and Stabilization of Poly(vinyl chloride) I. Kinetics of the Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride) / R. Bacaloglu, M. Fisch // Polym. Deg. Stab. – 1994. – 45. – P. 301-313.

90. Starnes Jr. W. H. Degradation and Stabilization of Poly(vinyl chloride): The Current Status / Jr. W. H. Starnes, S. Girois // Polymer Yearbook. – 1995. – 12. – P. 105-131.

91. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2008. – 557 с.

92. Панова Л. Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов: учеб.пособие / Л. Г. Панова // Саратов: Сарат. гос.техн. ун-т, 2010. – 68 с.

93. Наполнители для полимерных КМ: Справочное пособие / Пер. с англ; Под ред. Л. Г. Бабаевского. М.: Химия, 1986. – 726 с.

94. Крутько І. Г. Вплив антиоксидантів – донорів водню – на термостабільність пекокомполиту / І. Г. Крутько, В. Ю. Каулін, К. Б. Явір, К. О. Сацюк // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2014. – №2 (23). – С. 163-172.

95. Горбунов Б. Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б. Н. Горбунов, Я. А. Гурвич, И. П. Маслова // «Химия», 1981. – 368 с.

96. Справочник химика. Т.3: Химическое равновесие и кинетика. Растворы. Электрохимия. Аналитическая и техническая химия / под ред. Б. П. Никольского. – Ленинград-Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1952. – 1192 с.

97. Смирнова А. И., Жук Н. А. Функциональные материалы в производстве пластмасс: Стабилизаторы: учебное пособие/ВШТЭСПбГУПТД. – СПб, 2016. – 48 с.

98. Сидоров О. Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков. Механизм взаимодействия кислорода с углеводородами пека / О. Ф. Сидоров // Кокс и химия. – 2002. – № 9. – С. 35-43.

99. Сидоров О. Ф. Методологические аспекты термоокисления технических углеводородных смесей / О. Ф. Сидоров // Кокс и химия. – 2006. – № 4. – С. 28-36.

100. Калинин Э. Л. Прогрессивные технологии стабилизации полимерной продукции / Э. Л. Калинин, М. Б. Саковцева, И. В. Павлова, Д. Морат // Полимерные материалы. – 2008. – 7. – Р. 3-14.

101. Гольдберг М. М. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов. Справочное пособие / М. М. Гольдберг, Т. А. Ермолова, М. Л. Лившиц, А. М. Лубман, Н.С. Рассудова, З. И. Сергеева, В. И. Фартунин // Под ред. М. М. Гольдберга. – М.: Химия, 1978. – 512 с.

102. Школина М. А. Химия и технология высокомолекулярных соединений, вып. 9. Карбоцепные полимеры. / М. А. Школина, А. П. Ефимова // М.: Наука, 1967, - 940 с.

103. Сапгира И. П. Лакокрасочные материалы. Сырье и полупродукты. Справочник. – М., 1961. – 349 с.

104. Иванова Л. В. Технология переработки нефти и газа / Л. В. Иванова, И. И. Корнеев, В. Н. Юзбашев // учеб. пособие для нефт. техникумов. – М.: Химия, 1966. – 420 с.

105. Шретер В. Химия. Справочник / В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак // Пер. с нем. 2-е изд., стереотип. – М.: Химия, 2000, - 648 с.

106. Симанова С. А. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / Р. Ф. Абиев, Е. Е. Бибик, Е. А. Власов, Б. С. Ермаков, В. С. Зотиков, В. А. Иванов, С. А. Симанова, К. А. Суворов, К. А. Хохряков, М. А. Яблокова // С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004, – 838 с.

107. Заиков Г. Е. Почему стареют полимеры / Г. Е. Заиков // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – 6 (12). – Р. 52.

108. Castañeda-Facio A. Thermal stability of PVC formulations gamma irradiated at different dose rates / A. Castañeda-Facio, R. Benavides, M. E. Martínez-Pardo // Radiation Physics and Chemistry. – 2014. – 97. – Р. 75-80.

109. Liu J. Enhancing the oxidative stabilization of isotropic pitch precursors prepared through the co-carbonization of ethylene bottom oil and polyvinyl chloride /

J. Liu, H. Shimano, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, J. E. Choi, Y. P. Jeon, S. H. Yoon // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2018. – 67. – P. 358-364.

110. Wallenwein G. PVC stabilizers: a contribution to sustainability / G. Wallenwein // *Plastics, Additives and Compounding*. – 2006. – 8(5). – P. 26-28.

111. Li M. Synthesis of the complex of lanthanum (III) with N-(2-amino ethyl) maleamic acid radical and its application to PVC as thermal stabilizer / M. Li, Y. D. Liang, X. B. Wang, K. S. Li, X. R. Liu // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – 124 – P. 87-94.

112. Ye F. The synergistic effect of zinc urate with calcium stearate and commercial assistant stabilizers for stabilizing poly (vinyl chloride) / F. Ye, X. Guo, H. Zhan, J. Lin, W. Lou, X. Ma, X. Wang // *Polymer Degradation and Stability*. – 2018. – 156 – P. 193-201.

113. Li M. Preparation of a new liquid thermal stabilizer from rosin and fatty acid and study of the properties of the stabilized PVC / M. Li, J. Jiang, J. Zhang, X. Yang, Y. Zhang, S. Li, J. Xia // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – 109 – P. 129-136.

114. Wang M. A novel liquid Ca/Zn thermal stabilizer synthesized from tung-maleic anhydride and its effects on thermal stability and mechanical properties of PVC / M. Wang, J. Xia, J. Jiang, S. Li, K. Huang, W. Mao, M. Li // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – 133 – P. 136-143.

115. Zhu L. Preparation and characterization of zinc-mannitol complexes as PVC thermal stabilizers with high efficiency / L. Zhu, Y. Wu, B. Shentu, Z. Weng // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – 133 – P. 399-403.

116. Yousif E. New stabilizers for PVC based on some diorganotin (IV) complexes with benzamidoleucin / E. Yousif, J. Salimon, N. Salih, A. Jawad, Y. F. Win // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2016. – 9 – P. 1394-1401.

117. Mohamed N. A. Synergistic effect of maleimido phenyl urea derivatives mixed with some commercial stabilizers on the efficiency of thermal stabilization of PVC / N. A. Mohamed, N. A. A. El-Ghany, M. M. Fahmy, M. H. Ahmed // *Polymer Testing*. – 2015. – 44 – P. 66-71.

118. Цвайфель Х. Добавки к полимерам / Х. Цвайфель, Р. Д. Маер, М. Шиллер // Справочник. Пер. англ. 6-го изд. Под ред. В.Б. Узденского, А. О. Григорова – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 1144 с.

119. Wang M. Excellent hydroxyl and nitrogen rich groups-containing tung-oil-based Ca/Zn and polyol stabilizers for enhanced thermal stability of PVC / M. Wang, X. Song, J. Jiang, J. Xia, S. Li, M. Li // *Thermochimica Acta*. – 2017. – 658 – P. 84-92.

120. Сидоров О. Ф. Донорно-акцепторное взаимодействие – эффективный метод исследования структуры высококонденсированных компонентов / О. Ф. Сидоров // *Кокс и химия*. – 1995. – №3. – С. 19-24.

121. Характеристика стеарата кальция марки AKSABCA-3 (CAS: 008013-07-8) производства фирмы Akdeniz Kimyasal Urunler, Турция.

122. Характеристика стеарата цинка марки AKSAB ZN-53 (CAS: 557-05-1) производства фирмы Akdeniz Kimyasal Urunler, Турция.

123. ГОСТ 12020. Методы определения стойкости к действию химических сред. (Plastics. Testing methods of plastics resistance to chemical substances, 1997. – 23 с.

124. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. – М.: Химия. 1981.

125. Григоров О. Н., Карпова И. Ф., Козьмина З. П., Тихомолова К. П., Фридрихсберг Д. А., Чернобережский Ю. М. Руководство по практическим работам по коллоидной химии, издание 2-е переработанное и дополненное, издательство «Химия», М. – 1964. – 326 с.

126. Инструкция по применению термоанализатора марки NETZSCH TG 209 F3 Tarsus, 2009. – 16 с.

127. Инструкция по применению камеры термического старения марки Binder M53, 2005. – 10 с.

128. Инструкция по применению установки по определению индекса текучести марки ИИРТ-АМ, 2015. – 12 с.

129. ГОСТ 11645. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. (Plastics. Determination of flow index of thermoplastics melt by extrusion plastometer), 1994. – 12 с.

130. Инструкция по применению Фурье-ИК-спектрометре марки Nicolet iZ10 Spectrometer, 2008. – 7 с.

131. Инструкция по применению сканирующего электронного микроскопа марки VEGA3 SB, 2007. – 25 с.

132. Инструкция по применению оптического микроскопа марки Bresser LCD, 2008 – 8 с.

133. Papole G. Characterization of medium-temperature Sasol-Lurgi gasifier coal-tar pitch / G. Papole, W. W. Focke, N. Manyala // Fuel. – 2012. – 98. – P. 243-248.

134. Pitiulin I. Naukovo-tekhnichni osnovy stvorennia kamianovuhilnykh vuhletsevykh materialiv dlia velykohabarytnykh elektrodiv. Kontrakt, Kharkiv, 2008. 480 p.

135. Alcaniz-Monge J. Characterization of coal-tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation / J. Alcaniz-Monge, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano // Fuel. – 2001. – 80. – P. 41-48.

136. Lin Q. L. Synthesis and properties of condensed polynuclear aromatics resin using coal tar pitch as monomer and terephthalic aldehyde as cross-linking agent / Q. L. Lin, T. H. Li // Polymer. Materials, Science and Engineering. – 2007. – 23(2). – P. 62-64.

137. 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.

138. 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.

139. 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.

140. 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.

141. 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.

142. 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.

143. Явір К. Б. Дослідження термоокислювального старіння пекокомполімеру / 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.

144. 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.

145. Тарасевич Б. И. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – Москва: МГУ, 2012 – 54 с

146. Власов С. В. Основы технологии переработки пластмасс. / С. В. Власов, Л. Б. Кандырин, В. Н. Кулезнев, А. В. Марков, И. Д. Симонов-Емельянов, П. В. Суриков, О. Б. Ушакова. – М.: Химия, 2004. – 600 с.

147. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Часть 1, монография, 1974, – 1546 с.

148. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т. 2. Изд. 3-е, испр. и доп., М.: Химия, 1973. – 688 с.
149. Деркач Ф. А. Хімія. – Львів: Львівський університет, 1968. – 312 с.
150. Опейда Й. Глосарій термінів з хімії / Й. Опейда, О. Швайка // Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. – Донецьк: Вебер, 2008. – 758 с.
151. Андреас Ф. Химия и технология пропилен / Ф. Андреас, К. Греббе // Ленинград: Химия, 1973. – 368 с.
152. Patnaik P. Handbook of Inorganic Chemicals / P. Patnaik // McGraw-Hill, 2003. – 1086 p.
153. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева // Под ред. Р. А. Лидина. – 3-е. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
154. Lide D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics – 86th. – Boca Raton (FL): CRC Press, 2005. – 2656 p.
155. Myers Richard L. The 100 Most Important Chemical Compounds. – Westport, CT: Greenwood Press, 2007. – 326 p.
156. Справочник сернокислотчика. Коллектив авторов, под ред. проф. К. М. Малина. Издание 2-е, дополненное и переработанное. – М.: Химия, 1971. – 741 с.
157. Riegel E. R., Kent J. A.: Riegel's Handbook of Industrial Chemistry. – Springer, 2003, S. 503. – p. 466-468.
158. Haynes W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics – Boca Raton: CRC Press, 2014. – p. 6-182.
159. Реутов О. А. Органическая химия / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин // – М.: Изд-во МГУ, 1999. – 2336 с.
160. Чирва В. Я. Органічна хімія / В. Я. Чирва, С. М. Ярмолук, Н. В. Толкачова, О. Є. Земляков. – Львів: БаК, 2009. – 996 с.
161. Химическая энциклопедия / Под. ред. Кнунянц И. Л. – Москва: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1.

162. Явір К. Б. Вивчення впливу ацетону на стабільність пекокомполиту / 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.

163. Фармацевтична хімія: Підручник/ Ред. П. О. Безуглий. – Вінниця: Нова Книга, 2008. – 560 с.

164. Максимов Б. Н., Промышленные фторорганические продукты: справочное издание / Б. Н. Максимов, В. Г. Барабанов, И. Л. Серушкин и др.// – 2-е, перераб. и доп. – СПб: «Химия», 1996. – 544 с.

165. Явір К. Б. Вивчення впливу хлороформу на стабільність пекокомполиту / 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.

166. ГОСТ 443. Нефрас С2-80/120 и С3-80/120. Технические условия. (Petroleum solvents С2-80/120 and С3-80/120. Specifications), 1992. – 8 с.

167. ГОСТ 20799. Масла индустриальные. Технические условия. (Industrial oils. Specifications.), 2011. – 8 с.

168. Hancock E. G. Toluene, the xylenes and their industrial derivatives, Chemical engineering monographs, v. 15, Amsterdam; New York: Elsevier, 1982. – 551 p.

169. ГОСТ 14710. Тoluол нефтяной. Технические условия. (Petroleum toluene. Specifications.), 2003. – 5 с.

170. Явір К. Б. Випробування пекокомполіційних матеріалів на стійкість до дії агресивних середовищ / К. Б. Явір, Д. О. Оболенський, В. Ю. Каулін, І. Г. Крутько // IX українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» / Збірник тез доповідей. – Вінниця, 2016. – С. 273.

ДОДАТКИ

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор

ТОВ «НПО ТЕХНОДОН»

 Сацюк К.О.

« 20 »



2017 р.

АКТ

впровадження результатів та рекомендацій дисертаційної роботи
молодшого наукового співробітника кафедри «Хімічні технології» ДонНТУ
Явір Катерини Борисівни
**«Деградація і стабілізація модифікованого кам'яновугільного пеку як
основи композиційних матеріалів»**

Результати досліджень, які були виконані Явір К.Б., використані для розробки рекомендацій щодо базової стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку при отриманні композиційних матеріалів:

- Для базової стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку необхідно вводить комплексний стабілізатор ІМСС складу: 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);
- Процес підготовки кам'яновугільного пеку до модифікації включає наступні стадії: приготування стабілізатору ІМСС шляхом змішування компонентів у заданому співвідношенні. Додання до стабілізатору ІМСС полівінілхлориду. Змішування компонентів до отримання порошкоподібної композиції ПВХ–стабілізатор, в яку додається кам'яновугільний пек, який піддається низькотемпературної модифікації.

Рекомендації були включені до «Тимчасової технологічної інструкції дослідної установки з виробництва пекопласту».

На промислово-дослідної установці була отримана дослідна партія стабільного пекокомполиту, який зберігав свої реологічні властивості.

Керівник роботи,
кандидат технічних наук, доцент
кафедри хімічних технологій



І.Г. Крутько

Міністерство освіти і науки України
Донецький національний технічний університет

«ПОГОДЖЕНО»

Директор
ТОВ «НПО ТЕХНОДОН»
Сацюк К.О.



« 20 » 04 2017 р.

«ЗАТВЕРДЖЕНО»

Проректор з наукової роботи
ДВНЗ «Донецький національний
технічний університет»
проф., д.т.н. Башков Є.О.



« 21 » 04 2017 р.

РЕКОМЕНДАЦІЇ

**щодо базової стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку
як основи некомпозиційних матеріалів**

(додаток до «Тимчасової технологічної інструкції дослідної установки з
виробництва пекопласту)

Розроблено:

Керівник роботи,
кандидат технічних наук, доцент
кафедри хімічних технологій

І.Г.Крутько

Молодший науковий співробітник
кафедри хімічних технологій

К.Б. Явір

Покровськ

РЕКОМЕНДАЦІЇ

щодо базової стабілізації пекокомпозиційних матеріалів на основі модифікованого кам'яновугільного пеку

Метою базової стабілізації пекокомполімеру є збереження його вихідних властивостей від впливу високих температур і кисню в процесі його отримання, шляхом введення до складу стабілізаторів.

В ході експериментальних досліджень розроблено комплексний стабілізатор ІМСС, який рекомендується до застосування при отриманні пекокомполімерів.

Промислові випробування показали, що комплексний стабілізатор ІМСС забезпечує базову стабілізацію і призводить до збереження реологічних властивостей пекокомполімеру на основі модифікованого кам'яновугільного пеку з різним складом матриці при його отриманні, що підтверджується зміною показника індексу плинності розплаву в межах 5–14 % (що не перевищує норму в 15 %).

Характеристика компонентів комплексного стабілізатора ІМСС

До складу комплексного стабілізатора ІМСС входять ірганокс марки 1010, меламін, стеарат кальцію та стеарат цинку в таких пропорціях: ірганокс 1–2 м.ч. від маси пеку, меламін 1–2 м.ч. від маси пеку, стеарати кальцію і цинку по 2 м.ч. від маси ПВХ.

Запропоновані варіанти складу комплексного стабілізатору ІМСС для базової стабілізації пекокомполімеру на основі різного складу пекової матриці представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Запропоновані варіанти складу комплексного стабілізатору ІМСС для базової стабілізації пекокомполімеру на основі різного складу пекової матриці

№ п/п	Комплексний стабілізатор ІМСС (на 100 кг пеку)			
	Ірганокс	Меламін	Стеарат кальцію	Стеарат цинку
Пек:ПВХ=100:3				
Рецептура 1	1 кг	2 кг	0,06 кг	0,06 кг
Рецептура 2	2 кг	1 кг	0,06 кг	0,06 кг
Пек:ПВХ=100:50				
Рецептура 3	1 кг	2 кг	1 кг	1 кг
Рецептура 4	2 кг	1 кг	1 кг	1 кг

Ірганокс 1010 – це просторово утруднений фенольний антиоксидант для первинної обробки та тривалої термічної стабілізації. Хімічна назва ірганокса (1010) – пентаеритрит тетраоксі (3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гідроксіфеніл) пропіонат. Молекулярна маса 1178 г/моль. Вимоги до якості Ірганоксу 1010 представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості стабілізатора Ірганокс 1010

Показник	Норма для Ірганокса 1010
1	2
1. Зовнішній вигляд	білий, сипкий порошок
2. Молекулярна маса, г/моль	1178
3. Температура плавлення, °С	110–125
4. Температура спалаху, °С	297
5. Щільність (20 °С), г/см ³	1,15
6. Розчинність (20°С) г/100 розчину	
Н-гексан	0,3

Продовження таблиці 2

1	2
метанол	0,9
Етанол	1,5
етилацетат	47
Ацетон	47
дихлорметан	63
хлороформ	71

Меламін (C_3N_6H) або 2,4,6-триаміно-1,3,5-триазин, триамід ціанурової кислоти відноситься до ароматичних амінів. Молекулярна маса 126,13 г/моль. Вимоги до якості меламіну представлені в табл. 3.

Таблиця 3**Фізико-хімічні властивості меламіну**

Показник	Норма для меламіну
1. Зовнішній вигляд	безбарвні кристали
2. Молекулярна маса, г/моль	126,1
3. Температура плавлення (з розкладанням), °C	354
4. Вміст вологи, %	0,03
5. Щільність (20 °C), г/см ³	1,6
6. Зола, %	0,002
7. Розчинність (20°C) г/100 розчину	
Вода	0,5
аміак	слабо
органічні розчинники	–

До складу комплексного стабілізатора ІМСС входять стеарат цинку ($C_{17}H_{35}COO$)₂Zn та стеарат кальцію ($C_{17}H_{35}COO$)₂Ca. Вимоги до їх якості представлені в таблиці 4.

Таблиця 4

Фізико-хімічні властивості стеарату кальцію та стеарату цинку

Показник	Стеарат кальцію	Стеарат цинку
1. Зовнішній вигляд	білий порошок	білий порошок
2. Масова доля металу, % мас.	~ 7	10,5
3. Температура плавлення, °С	170	140
4. Температура спалаху, °С		
5. Залишок після прокалювання, % мас.	13,0-14,5	9,0-11,0
6. Вміст вільних жирних кислот, % мас., не більше	1,0	0,5
7. Масова доля вологи, % мас., не більше	3,0	1,0
8. Насипна щільність, г/см ³	~ 0,4	~ 0,5
9. Масова доля залишку при просіві крізь сито 325 мкм, %, не більше	1,0	1,0

Принципова технологічна схема базової стабілізації пекокомполиту на основі МКП в процесі його отримання

До технологічної схеми отримання пекокомполиту згідно «Тимчасової технологічної інструкції дослідної установки з виробництва пекопласту» від 15 березня 2015 року вносяться зміни, що полягають в додаванні етапу приготування та введення стабілізаторів. Принципова технологічна схема базової стабілізації пекокомполиту на основі МКП в процесі його отримання представлена на рис. 1 та складається з наступних головних стадій:

- підготовка кам'яновугільного пеку;
- підготовка стабілізаторів та модифікатору;
- отримання суміші пекокомполиту;
- отримання пекокомполиту.

Гранульований кам'яновугільний пек зі сховища 1 через бункер-циклон 7 надходить в кульовий млин 8, в якому відбувається подрібнення матеріалу до фракції готового продукту. Після млина пек подається в вакуум-приймач 9, а потім тарілчастим живильником 10 в змішувач 11, в який потім вводяться суміш модифікатор-комплексний стабілізатор і наповнювач.

Паралельно з пеком йде приготування суміші модифікатора (ПВХ) і стабілізатора ІМСС (ірганокс, меламін, стеарат кальцію, стеарат цинку). В першу чергу готують стабілізатор ІМСС. За допомогою електронних ваг в першу частину з обігрівом двокорпусного вихрового змішувача 5 завантажується ірганокс та меламін. Температура в змішувачі утримується в межах 70-80 °С (швидкість обертання мішалки складає 600-800 об/хв). Змішання компонентів відбувається протягом 5 хв, після чого також за допомогою електронних ваг завантажується стеарат кальцію та цинку, перемішування відбувається ще 10 мін.

Порошкоподібний ПВХ зі сховища 2 через бункер-циклон 3 і барабанний живильник 4 пневмотранспортом направляється в першу частину з обігрівом двокорпусного вихрового змішувача 5. Віднесений повітрям ПВХ з бункера-циклону 3, відокремлюється в рукавному фільтрі 13 і надходить назад в загальний трубопровід ПВХ. Перемішування ПВХ і стабілізаторів відбувається протягом 15 хв при температурі 70-80 °С. Після цього, вимішана суміш модифікатор-комплексний стабілізатор поступає в другу охолоджувану частину змішувача 6, яка обладнана водяною сорочкою. В цій частині змішувача триває перемішування суміші з одночасним її охолодженням до температури 35-40 °С (швидкість обертання мішалки складає 40-60 об/хв). Після цього, суміш модифікатор-комплексний стабілізатор поступає в швидкісний-змішувач 11, в яким вже знаходиться пек.

Пек та суміш модифікатор-комплексний стабілізатор перемішується протягом 20 мін при температурі не вище 30-40 °С щоб не допустити залипання суміші. Після цього до змішувача поступає наповнювач (попередньо зважений за допомогою електронних ваг, (в нашому випадку – азбест). Перемішування

пеку, модифікатора, комплексного стабілізатора та наповнювач відбувається ще 15 мін до однорідного стану.

Після ретельного перемішування композиція надходить в бункер віброційного живильника двухшнекового екструдера 12. У двухшнековом екструдері порошкоподібна композиція додатково перемішується, поступово нагрівається по мірі пересування в екструдері з 40° С до 130-150 °С, гомогенізується та переходить у в'язкопластичний і в'язкотекучий стан. Після цього через прямоточну багатоканальну голівку відбувається витіснення готового пекокомполиту. 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.

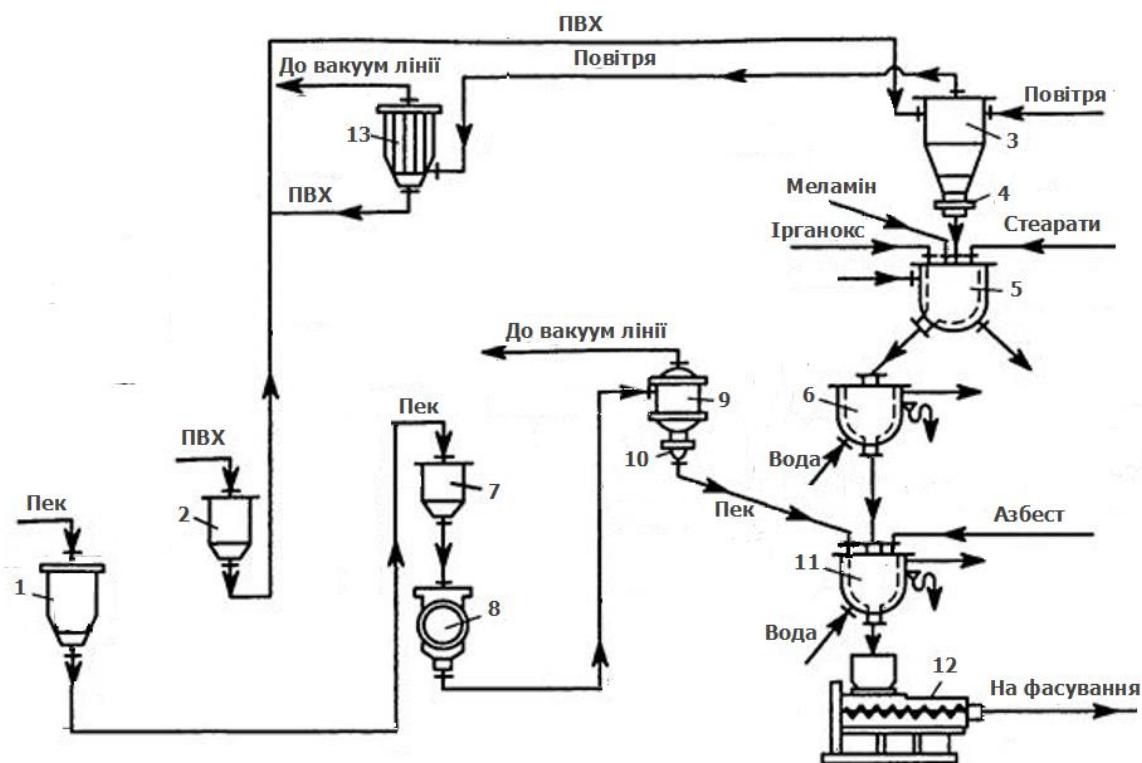


Рисунок 1 Принципова технологічна схема базової стабілізації пекокомполиту на основі МКП в процесі його отримання: 1 – бункер пеку; 2 – бункер ПВХ; 3, 7 – бункери-циклони; 4, 10 – живильники; 5 – високошвидкісний змішувач з обігрівом; 6 – високошвидкісний змішувач з охолодженням; 8 – шаровий млин; 9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

Характеристику основного обладнання наведено у табл. 5.

Таблиця 5

Характеристика основного обладнання

№	Найменування	Кількість	Характеристика
1	Шаровий млин МШК-50/100	1	Керамічний, V = 100 л
2	Змішувач двостадійний SRL-Z 50/100	1	Загальний об'єм – 50/100 л, Робочий об'єм – 35/70 л
3	Ваги Certus Hercules CHK-150C10	1	0-150 кг ± 10 г
4	Швидкісний-змішувач SRL-Z 200	1	Загальний об'єм – 200 л, Робочий об'єм – 140 л
5	Лінія екструзійна JWE 36/44	1	Двошнековий екструдер (L/D = 44, дві зони дегазації), гранулюючий пристрій з сушкою і калібратором, чіллер

Контроль виробництва і управління технологічним процесом

Контрольовані при виробництві пекокомполита параметри обладнання представлені в табл. 6.

Таблиця 6

Контроль виробництва і управління технологічним процесом

№	Вимірюване середовище	Тип приладу	Межа вимірювань
1	Вихідна сировина (всі компоненти пекокомполита), суміш модифікатор–комплексний стабілізатор	Ваги електронні	0–150 кг
2	Температура в млині	Термометр	0–50 °С
3	Температура в змішувачах	Термометр електронний	0–150 °С
4	Температура зон екструдера	Термометр електронний	0–300 °С
5	Температура води охолодження	Термометр електронний	0–50 °С
6	Тиск дегазації екструдера	Манометр	0–1 атм
7	Швидкість обертання шнеків дозаторів і екструдера, а також ножів гранулятора	Тахометр електронний	0–50 с ⁻¹

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Перший проректор
ДВНЗ «Донецького національного
технічного університету»
Ігор Батурич І.І.

«*[підпис]*»

ДОВІДКА

**про використання результатів дисертаційної роботи
молодшого наукового співробітника кафедри «Хімічні технології» ДонНТУ
Явір Катерини Борисівни
«Деградація і стабілізація модифікованого кам'яновугільного пеку як основи
композиційних матеріалів»**

Результати наукових досліджень щодо деградації та стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку як основи композиційних матеріалів, виконані молодшим науковим співробітником кафедри «Хімічні технології» Явір К.Б. та викладені у фахових наукових виданнях «Наукові праці ДонНТУ, сер. Хімія і хімічна технологія», «Chemistry & Chemical Technology», «УглеХимический журнал», «Issues of Chemistry and Chemical Technology. Ukrainian State University of Chemical Technology» та доповідях на Міжнародних науково-технічних конференціях «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.); IV міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми техніки і технології переробних виробництв» (м. Покровськ, ДонНТУ, 2018 р.). Результати є дуже цікавими з точки зору актуальній на цей час мети пошуку нових шляхів використання електродного кам'яновугільного пеку.

Роботи Явір К.Б., які викладені в указаних наукових виданнях, дають змогу оцінити процеси деградації та стабілізації модифікованого кам'яновугільного пеку як основи пекокомполімеру під дією різних агресивних факторів. Отримані наукові та експериментальні результати дозволили розробити склад комплексного стабілізатора, що уповільнює процеси деградації модифікованого кам'яновугільного пеку в складі пекокомполімеру в умовах його отримання, а також визначити можливість застосування матеріалу в різних агресивних середовищах. Стабілізація пекокомполімеру і збереження його властивостей дозволить в майбутньому отримувати широкий асортимент вуглецевих матеріалів на його основі. Отримані результати представляють науковий і практичний інтерес.

Вказані вище наукові розробки Явір К.Б. 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».

Завідувач кафедри
«Хімічні технології»
кандидат технічних наук, доцент

С.І. Збиковський

Декан факультету
«Машинобудування, екологія та хімічні технології»
кандидат технічних наук, доцент

А.М. Сурженко

**Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про
апробацію результатів дисертаційної роботи**

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 пекокомполімеру под действием жидких агрессивных сред / Е.Б. Явир // УглеХимический журнал. – 2018. - №3. – С. 39-47. *Дисертантом визначена стійкість пекокомполімерів 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 пекокомполімера / 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 пеку.*

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 пекокомпозиційних 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 проведено 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 та показав результати досліджень впливу ацетону на пекокомпозит.