

МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ УКРАИНЫ

УКРАИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УГЛЕХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ "УХИИ"

На правах рукописи

ТАРАХНО ЕЛЕНА ВИТАЛЬевна

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ИЗ ИЗОТРОПНОЙ
МАТРИЦЫ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ

Специальность N 05.17.07 - Химическая технология
топлива и газа

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ваша

Харьков - 1994

Работа выполнена в Украинском государственном научно-исследовательском углехимическом институте (УХИИ).

Научный руководитель - профессор, член-корреспондент ИА Украины, доктор технических наук В. И. ШУСТИКОВ.

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор Биржков Ю. В.,
кандидат технических наук, вед. научн. сотр. Улановский М. Л.

Ведущая организация - Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко АН Украины.

Защита диссертации состоится "31" 05 1994 г.
в _____ часов на заседании специализированного совета Д141.05.01
при Украинском государственном научно-исследовательском углехимическом институте.

Адрес: 310023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, УХИИ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Украинского государственного научно-исследовательского углехимического института.

Автореферат разослан "28" 04 1994 г.

Ученый секретарь специализированного
совета, кандидат технических наук

М. И. Рудкевич

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00810397 (S)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Производство пекового кокса, применяемого для изготовления углеродистых наполнителей анодной массы и электродной продукции, является одним из самых крупных потребителей каменноугольного пека. Для получения кокса заданного качества (игольчатого) применяется метод коксования в необогреваемых камерах (замедленное коксование) с последующей прокалкой получаемого продукта. Наибольшее распространение этот метод нашел в нефтехимической промышленности. Однако, прямой перенос опыта работы существующих установок замедленного коксования в коксохимическую промышленность невозможен из-за различной природы сырья и, следовательно, его поведения при нагреве.

Другим перспективным направлением применения каменноугольных пеков является получение прочных высокомодульных углеродных волокон и углерод-углеродных композитов. Однако, имеется ряд осложняющих факторов, тормозящих разработку и широкое освоение технологии производства углеродных материалов на основе пекового сырья. Это, прежде всего, сложность и неопределенность химического строения, изменчивость состава, структуры, свойств пеков в зависимости от исходного каменноугольного сырья и условий его переработки.

Организация производства этих новых для коксохимии материалов, имеющих большое значение для развития базовых отраслей промышленности Украины, невозможна без проведения специальных исследований закономерностей формирования жидкокристаллических структур из изотропной матрицы каменноугольных пеков. Такие исследования составили основу настоящей диссертационной работы и создали предпосылку для решения прикладной задачи - разработки технологии производства игольчатого пекового кокса методом замедленного коксования и мезофазных пеков для углеродных волокон. Это и определяет актуальность выполненного исследования.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Исследование и установление закономерностей образования жидкокристаллических структур из изотропной матрицы каменноугольного пека и разработка на их основе рекомендаций по выбору и формированию состава исходного сырья для производства анизотропных углеродистых материалов и условий реализации физического фазового перехода мезогенных структур исходного сырья в жидкокристаллическую фазу.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. Научно обоснован и экспериментально подт-

вержден необходимый и достаточный набор физико-химических методов анализа, обеспечивающий полноту информации по формированию жидкокристаллических структур из изотропной матрицы каменноугольного пека и оценке мезогенных свойств исходного сырья (ЭПР-радиоспектроскопия, рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия, оптическая спектроскопия в поляризованном свете, дериватография, молекулярная дистилляция).

Обнаружена область термотропного жидкокристаллического состояния при аномально низких температурах (240-380^oC).

Показано, что:

1. Различные способы очистки каменноугольной смолы от *ды* фракции не нарушают в полученных на ее основе мягких пеках однотипности строения структурных фрагментов и сказываются только на кинетические факторы формирования мезофазы.

2. Мезофазный волокнообразующий пек, способный давать высокоориентированную анизотропную структуру, может быть получен на основе антраценовой фракции, термообработанной под давлением, после удаления легких фракций, включающих компоненты с гетероатомами.

3. Высококипящие фракции мягких пеков являются мезогенными и обладают пластифицирующими свойствами (играют роль среды, обеспечивающей рост жидких кристаллов).

4. Проблема получения волокнообразующих пеков связана с целым набором технологических приемов формирования состава сырья, в числе которых отгонка части термообработанной фракции под вакуумом - эффективный способ обогащения сырья мезогенными структурами в контролируемых условиях развития поликонденсационных процессов.

5. Для производства игольчатого пекового кокса оптимальным сырьем является мягкий пек, полученный из очищенной методом фильтрования смеси каменноугольной смолы и антраценовой фракции.

6. Пековый кокс мелкокомовичной структуры формируется в условиях быстрого образования большого числа центров кристаллизации системы, теряющей вследствие этого подвижность, способность к коалесценции и упорядочению структуры внутри сфер мезофазы.

Все эти новые положения **ВНОСЯТСЯ НА ЗАЩИТУ.**

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ исследования заключается в использовании его результатов при разработке промышленной технологии производства пекового игольчатого кокса методом замедленного коксования в части принципов подбора исходного сырья и формирования его

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Производство пекового кокса, применяемого для изготовления углеродистых наполнителей анодной массы и электродной продукции, является одним из самых крупных потребителей каменноугольного пека. Для получения кокса заданного качества (игольчатого) применяется метод коксования в необогреваемых камерах (замедленное коксование) с последующей прокалкой получаемого продукта. Наибольшее распространение этот метод нашел в нефтехимической промышленности. Однако, прямой перенос опыта работы существующих установок замедленного коксования в коксохимическую промышленность невозможен из-за различной природы сырья и, следовательно, его поведения при нагреве.

Другим перспективным направлением применения каменноугольных пеков является получение прочных высокомодульных углеродных волокон и углерод-углеродных композитов. Однако, имеется ряд осложняющих факторов, тормозящих разработку и широкое освоение технологии производства углеродных материалов на основе пекового сырья. Это, прежде всего, сложность и неопределенность химического строения, изменчивость состава, структуры, свойств пеков в зависимости от исходного каменноугольного сырья и условий его переработки.

Организация производства этих новых для коксохимии материалов, имеющих большое значение для развития базовых отраслей промышленности Украины, невозможна без проведения специальных исследований закономерностей формирования жидкокристаллических структур из изотропной матрицы каменноугольных пеков. Такие исследования составили основу настоящей диссертационной работы и создали предпосылку для решения прикладной задачи - разработки технологии производства игольчатого пекового кокса методом замедленного коксования и мезофазных пеков для углеродных волокон. Это и определяет актуальность выполненного исследования.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Исследование и установление закономерностей образования жидкокристаллических структур из изотропной матрицы каменноугольного пека и разработка на их основе рекомендаций по выбору и формированию состава исходного сырья для производства анизотропных углеродистых материалов и условий реализации физического фазового перехода мезогенных структур исходного сырья в жидкокристаллическую фазу.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. Научно обоснован и экспериментально подт-

вержден необходимый и достаточный набор физико-химических методов анализа, обеспечивающий полноту информации по формированию жидкокристаллических структур из изотропной матрицы каменноугольного пека и оценке мезогенных свойств исходного сырья (ЭПР-радиоспектроскопия, рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия, оптическая спектроскопия в поляризованном свете, дериватография, молекулярная дистилляция).

Обнаружена область термотропного жидкокристаллического состояния при аномально низких температурах (240-380^oС).

Показано, что:

1. Различные способы очистки каменноугольной смолы от *ды* фракции не нарушают в полученных на ее основе мягких пеках однотипности строения структурных фрагментов и сказываются только на кинетические факторы формирования мезофазы.

2. Мезофазный волокнообразующий пек, способный давать высокоориентированную анизотропную структуру, может быть получен на основе антраценовой фракции, термообработанной под давлением, после удаления легких фракций, включающих компоненты с гетероатомами.

3. Высококипящие фракции мягких пеков являются мезогенными и обладают пластифицирующими свойствами (играют роль среды, обеспечивающей рост жидких кристаллов).

4. Проблема получения волокнообразующих пеков связана с целым набором технологических приемов формирования состава сырья, в числе которых отгонка части термообработанной фракции под вакуумом - эффективный способ обогащения сырья мезогенными структурами в контролируемых условиях развития поликонденсационных процессов.

5. Для производства игольчатого пекового кокса оптимальным сырьем является мягкий пек, полученный из очищенной методом фильтрования смеси каменноугольной смолы и антраценовой фракции.

6. Пековый кокс мелкомолекулярной структуры формируется в условиях быстрого образования большого числа центров кристаллизации системы, теряющей вследствие этого подвижность, способность к коалесценции и упорядочению структуры внутри сфер мезофазы.

Все эти новые положения **ВНОСЯТСЯ НА ЗАЩИТУ.**

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ исследования заключается в использовании его результатов при разработке промышленной технологии производства пекового игольчатого кокса методом замедленного коксования в части принципов подбора исходного сырья и формирования его

состава, условий термообработки мезогенного сырья, обеспечивающих получение анизотропных структур, а также в разработке условий формирования свойств мезофазных волокнообразующих пеков. Были разработаны методики аналитического контроля содержания α_1 -фракции в каменноугольной смоле с низким ее содержанием (от 0,2 до 1,5%); оценки мезогенности исходного сырья методом дериватографии; экспресс-контроля процесса мезофазных превращений методом ЭПР-спектроскопии.

АПРОВАЦИЯ РАБОТЫ. Материалы работы докладывались на школе-семинаре "Применение физических методов в исследовании углей и их производных" (г. Свердловск, 1989г.), на конференции молодых ученых и специалистов "Молодые коксохимики - научно-техническому прогрессу" (г. Харьков, 1990г.), на VI Всесоюзной научно-технической конференции молодых ученых "Исследование углей, процессов и продуктов их переработки" (г. Свердловск, 1991г.)

ПУБЛИКАЦИИ. Основные положения, излагаемые в диссертации, опубликованы в 6 печатных работах.

ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов, списка литературы и приложения. Всего 173 страницы машинописного текста, из них 23 таблицы, 54 рисунка; библиография включает 103 источника отечественной и зарубежной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Теоретические основы формирования жидкокристаллической фазы из изотропной матрицы каменноугольного пека.

Свойства пекового кокса, также как и углеграфитовых волокон, зависят в числе прочих причин от характера и глубины структурных превращений, которые происходят в пеке в интервале температур 400-550°C.

Исходные мягкие пеки не содержат растворенных мезогенов - молекул, способных образовывать упорядоченную структуру. Жесткие мезогенные фрагменты макромолекул формируются при термообработке непосредственно в исходной аморфной матрице мягкого пека. Такие системы можно рассматривать как термотропные, хемотропные жидкие кристаллы. Когда в результате развития реакций меж- и внутримолекулярной перестройки размер высококонденсированных молекул дости-

гает определенной величины (~ 1000 а. е.), снижается молекулярная подвижность, появляются энергетически благоприятные условия для того, чтобы система претерпела физический фазовый переход в жидкокристаллическую фазу.

Автором проанализированы теоретические основы формирования жидкокристаллической фазы из изотропной матрицы каменноугольного пека, факторы, влияющие на структуру углеродистой мезофазы, особенности волокнообразующего пекового сырья. Обоснован выбор объектов и методов исследования.

Исследование мезофазных превращений мягких пеков как исходного сырья для получения анизотропного пекового кокса

Известно, что мезогенные молекулы обладают анизотропностью строения и планарной геометрией. Наиболее ценными с этой точки зрения являются линейноконденсированные соединения, которые сосредоточены в антраценовой фракции. Это определило применение ее в качестве разбавителя каменноугольного сырья при очистке его от α_1 -фракции, что является необходимым условием для формирования анизотропной структуры, а также как исходный материал для получения мезофазного пека.

В связи с необычайно широким составом каменноугольных пеков анализ их крайне затруднен, поэтому наиболее целесообразна их сравнительная оценка, полученная на основе исследований, выполненных с использованием ряда физико-химических методов.

Известно негативное влияние первичной α_1 -фракции на ход мезофазных превращений в каменноугольных мягких пеках. Для удаления из исходного сырья веществ, нерастворимых в хинолине, применялись различные методы. Так как существующий метод контроля количества α_1 -фракции (ГОСТ 10200-83) регламентирует ее содержание не ниже 1,5% с допустимым расхождением между двумя параллельными измерениями от 0,3 до 0,7%, нами совместно с ВУХИном была разработана методика выполнения измерений массовой доли веществ, нерастворимых в хинолине, в каменноугольной смоле с низким ее содержанием (от 0,2 до 1,5%). Измерение содержания α_1 -фракции производится с применением метода электронного парамагнитного резонанса и основывается на свойстве ЭПР-сигнала α_1 -фракции не насыщаться при увеличении СВЧ-мощности. Мерой концентрации α_1 -фракции принята амплитуда узкого сигнала ЭПР, отнесенная к массе пробы, или шири-

на линии ЭПР, регистрируемой в виде суперпозиции широкого и узкого сигналов.

Исследованы мезофазные превращения, протекающие в мягких пеках, полученных:

- а) из неочищенной от нерастворимых в хинолине веществ каменноугольной смолы (образец 1);
- б) из термообработанной под давлением антраценовой фракции (образец 2);
- из смеси смолы с антраценовой фракцией, очищенной:
- в) методомстойного центрифугирования (образец 3);
- г) методом горячего фильтрования (образец 4);
- д) из смеси смолы с поглотительной фракцией, очищенной методом фильтрования (образец 5);
- е) из каменноугольного сырья, очищенного экстракционным методом (образец 6).

Технологические характеристики мягких пеков приведены в табл. 1.

Таблица 1
Технологические характеристики мягких пеков

№ образца :	α , % :	α_1 , % :	d, кг/м ³ :	Hdaf, % :	Cdaf, % :	атом Н/С
1	13,55	5,51	1262	4,87	92,71	0,63
2	16,64	1,02*	1220	5,35	91,62	0,70
3	7,10	0,22	1219	5,12	91,81	0,67
4	7,87	0,25	1237	5,15	91,88	0,67
5	4,12	0,23	1174	5,71	92,44	0,74
6	2,38	0,38*	1205	5,59	92,47	0,72

*) Содержание веществ, нерастворимых в хинолине, обусловлено наличием вторичной α_1 -фракции.

Компонентный состав образцов исследовался методом аналитической газовой капиллярной хроматографии.

Карбонизационная активность и связанная с ней возможность и динамика образования мезофазы зависят от строения молекул исходного вещества. Для изучения структуры исследуемых пеков, состава и строения функциональных групп, содержащихся в органическом веществе пеков, были сняты их инфракрасные спектры. Показано, что для всех пеков характерна значительная ароматичность и конденса-

рованность полициклических систем. В качестве спектрального параметра η , характеризующего степень ароматичности, рассмотрено отношение оптических плотностей основных полос поглощения ИК-спектров пеков в области валентных колебаний связи CN : 3030 см^{-1} - для ароматического водорода и 2925 см^{-1} - для алифатического. Данные приведены в табл. 2.

Использование метода ЭПР позволяет изучить различные типы взаимодействий в пековой матрице путем анализа ширины и формы линии ЭПР, определения концентрации парамагнитных центров (ПМЦ). Концентрация ПМЦ (параметр N) коррелирует с содержанием высокомолекулярных составляющих органического вещества пека. Так образец 6, имеющий в своем составе наименьшее количество α -фракции, характеризуется минимальным значением параметра N . В то же время концентрация ПМЦ у исходных мягких пеков 1 и 2 выше, чем у других образцов, что соотносится с более высоким содержанием α -фракции. Форма линии для пеков 3-6 близка, что говорит о близком электронном строении этих образцов.

Результаты ЭПР-спектральных исследований согласуются с данными рентгеноструктурного анализа, который показывает, что все образцы характеризуются практически одинаковым набором дифракционных линий, что свидетельствует об однотипности строения их структурных фрагментов. Различные способы очистки исходного сырья приводят к получению мягких пеков, мало отличающихся по своим структурным параметрам, которые приведены в табл. 2.

Применение дифференциально-термического анализа позволяет понять сущность процессов, происходящих при нагреве пека. На кривых ДТА (рис. 1), отражающих изменения внутренней энергии системы, можно выделить три основные стадии термохимических превращений:

- переход из вязкотекучего в жидкоподвижное состояние, сопровождающийся поглощением энергии и расходом ее на увеличение тепловых колебаний молекул (или сегментов олигомеров);
- меж- и внутримолекулярные перестроечные энергоемкие процессы, непосредственно связанные с образованием мезогенов;
- структурирование системы - выделение избыточного тепла при реакциях поликонденсации и образовании энергетически (термодинамически) более выгодной фазы, в том числе жидкокристаллической, если для этого имеются предпосылки.

Существенные отличия в характере кривых ДТА проявляются на втором участке: из сравнения величин эндотермических эффектов

Таблица 2

Структурные параметры углеродного остова различных мягких пеков

N	$\eta = \frac{D_{2050}}{D_{2925}}$	$N \cdot 10^{16}$	ΔH_{pp}	d_{002}	\bar{L}_c	\bar{L}_a	$\frac{I_{002}}{I_{002}^{фон}}$	Вн, %	$d_{002}^{вн}$	Δm	T появ.	ΔT мезофазных превращений
обр.	спин/г	Г	нм	нм	нм	нм			нм	%	МФ, °С	°С
1	2,71	9,64	3,9	0,37	0,77	2,9	1,8	39	0,51	53,5	480	30
2	3,15	9,14	4,2	0,31	0,73	2,2	1,2	15	0,66	56,8	470	55
3	2,63	6,61	5,5	0,38	0,83	2,5	1,3	20	0,56	60,1	470	60
4	2,86	5,95	5,6	0,37	1,00	2,4	1,3	27	0,51	53,8	460	90
5	1,89	5,05	5,2	0,39	0,90	2,3	1,0	18	0,53	70,8	440	110
6	1,76	2,34	5,0	0,39	0,84	2,4	1,2	21	0,54	75,0	470	40

где $\eta = D_{2050}/D_{2925}$ - степень ароматичности;

N - концентрация парамагнитных центров; ΔH_{pp} - ширина линии ЭПР-спектра;

d_{002} - среднее расстояние между соседними плоскостями в блоках когерентного рассеивания (мера совершенства кристаллической решетки углеродистого материала);

\bar{L}_c - среднестатистический размер когерентных областей (блоков) в направлении нормали к плоскости углеродных слоев;

\bar{L}_a - среднестатистический размер углеродных слоев в плоскости;

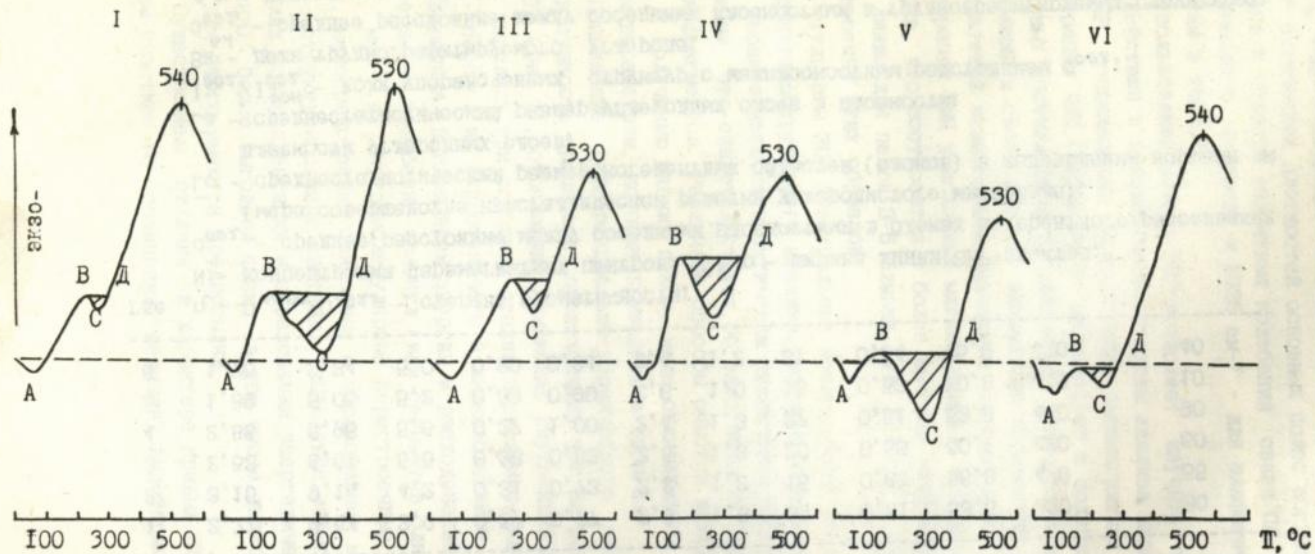
$I_{002}/I_{002}^{фон}$ - доля упорядоченных структур с межплоскостным расстоянием d_{002} ;

Вн - доля труднографитизируемого углерода;

$d_{002}^{вн}$ - среднее расстояние между соседними плоскостями в труднографитизируемых структурах;

Δm - потеря массы образца мягкого пека при нагреве его в инертной среде до 700°С.

Кривые ДТА термодеструкции исходных мягких пеков



I - VI - соответственно исходные мягкие пеки 1 - 6

Рис. I

(площадь ΔH_c) видно, что образцы потребляют различное количество энергии на образование мезогенных структур. Величина эндотермического эффекта прямо пропорциональна количеству и качеству разрушенных химических связей. Таким образом, чем больше энергии поглощается на этом этапе, тем глубже идут реакции перестройки и, следовательно, можно предположить, что тем более мезогенными свойствами обладает мягкий пек.

Абсолютные величины экзотермического пика также различны. Чем экзотермический эффект больше, тем более интенсивно идут процессы образования новых структур. Можно предположить, что при этом мезофазные превращения происходят быстрее и у системы недостаточно времени для формирования протяженных взаимно упорядоченных жидкокристаллических структур. Именно поэтому пеки 3 и 6, характеризующиеся близкими значениями эндотермических эффектов, но отличающиеся величиной экзотермического пика, имеют различную оптическую текстуру.

Результаты термогравиметрического анализа подтверждаются оптическими исследованиями, которые проводили на специально оборудованном нагреваемом предметном столике поляризационного микроскопа в интервале температур 20-600°C. Фиксировали температуры зарождения мезофазы и окончательного формирования анизотропных структур (табл. 2). Температурные интервалы мезофазных превращений у разного сырья различны. Значительно разнятся и "качественные" характеристики текстуры.

Так, в пеке из неочищенной от d_1 -фракции смолы наблюдается интенсивное зародышеобразование во всем объеме и значительная ассоциация появляющихся анизотропных сфер. "Время жизни" мезофазы мало. Образуется мелко мозаичная текстура.

Наибольшей склонностью к образованию мезофазы обладают образцы, очищенные методами фугования, фильтрования, и пек, полученный из термообработанной под давлением антраценовой фракции. Однако, пек, очищенный методом фильтрования с поглотительной фракцией, имеет менее упорядоченную структуру (существенное снижение интенсивности дифракционных профилей), что связано с "разбавлением" поглотительной фракцией областей когерентного рассеяния структурами значительно менее упорядоченными. Этот пек, также как и экстракционный, отличается большим по сравнению с другими проанализированными образцами содержанием линейных алифатических или алициклических заместителей у поликонденсированных аромати-

ческих структур, которые менее термостабильны. Это обуславливает большую потерю массы при термообработке (табл. 2) и, следовательно, выход коксового остатка будет очень низким.

При оптических исследованиях процесса развития мезофазных превращений в мягком пеке из антраценовой фракции обнаружена область существования жидкокристаллических структур, образовавшихся в каменноугольном сырье, при аномально низких температурах. Так, при 240°C в изотропной матрице зарождаются анизотропные структуры, которые увеличиваются с ростом температуры. При 380°C сферулы мезофазы начинают плавиться и исчезают полностью. Вновь анизотропные структуры начинают появляться при 470°C .

Наиболее оптимальным сырьем для производства игольчатого кокса является пек, полученный из очищенной методом фильтрования смеси каменноугольной смолы с антраценовой фракцией. Этот образец имеет наиболее выгодные характеристики: высокая степень ароматичности, небольшая потеря массы, значительный эндотермический эффект, плавный подъем экзотермического пика. При этом будут обеспечиваться больший по сравнению с другими образцами выход коксового остатка, значительная глубина термических превращений, постепенный процесс поликонденсации, что дает возможность формирования необходимой структуры.

Исследование структуры и свойств мезофазных волоконобразующих пеков

Исследования по разработке технологии получения мезофазных пеков для производства графитовых волокон затрудняются отсутствием четко сформулированных технологических требований к качеству подобного сырья. Первоочередным требованием является минимальное содержание в исходном сырье веществ, нерастворимых в хинолине, а также минимальный размер частиц первичной α_1 -фракции. Анализ гранулометрического состава частиц α_1 -фракции, оставшихся в мягких пеках, очищенных различными методами показывает, что пек из термообработанной под давлением антраценовой фракции характеризуется содержанием более мелкодисперсных частиц α_1 -фракции. Учитывая природу исходного сырья и условия образования этого пека, сделан вывод, что вещества, нерастворимые в хинолине, относятся к вторичным, образовавшимся при более низких температурах термообработки и, по сути, представляющими собой зародыши жидкокристалли-

ческих структур.

Для приобретения волокнообразующих свойств мезогенные пеки должны обладать не только оптимальным гранулометрическим составом α_1 -фракции, но и определенными технологическими параметрами: высокой температурой размягчения, низким показателем выхода летучих веществ, оптимальными реологическими свойствами. С этой точки зрения пек из антраценовой фракции превосходит образцы экстракционного пека и пека из фильтрованной смеси смолы с антраценовой фракцией по степени готовности.

Более узкий химический состав (по данным хроматографического анализа) пека из термообработанной под давлением антраценовой фракции обуславливает однородность жидкокристаллических структур, образующихся во всем объеме при термообработке. Отличительной особенностью этого пека является также сочетание таких свойств как высокая степень ароматичности, а также достаточно высокая реакционная способность (интенсивный подъем экзотермического пика на кривой ДТА, обусловленный протеканием реакций поликонденсации). Можно предположить, что этот пек будет хорошим волокнообразующим сырьем, так как в его составе отсутствует первичная α_1 -фракция, которая должна быть полностью удалена при получении углеродных волокон. Особо следует отметить низкое содержание в данном мягком пеке бенз(а)пирена (0,37%), что имеет большое значение при организации промышленного производства этого вида сырья для волокон и композитов.

Представляло интерес провести разделение этого мягкого пека на узкие фракции, рассмотреть свойства отдельных фракций и оценить их роль в процессе формирования анизотропной структуры. Для получения узких фракций использовали метод молекулярной дистилляции. Анализ отгонов и остатков методами ИК-спектроскопии и оптической микроскопии показал, что для получения мезофазного пека, способного давать высокоориентированную анизотропную структуру, необходимо удалять легкокипящие фракции ($t_{отг.} < 170^\circ\text{C}$), имеющие в своем составе большую часть компонентов с гетероатомами, которые приводят к растрескиванию углеродного материала в процессе графитизации. Удаление более высококипящих фракций ($t_{отг.} > 340^\circ\text{C}$), являющихся мезогенными, увеличивает вязкость остатков, что создает кинетические затруднения для свободного перемещения продуктов конденсации и формирования из таких ассоциатов протяженных упорядоченных структур.

С целью повышения температуры размягчения образцов для придания им волокнообразующих свойств сырья, полученное из термообработанной под давлением 70 атм. антраценовой фракции, было подвергнуто дополнительной обработке при различных режимах: из образцов 1 и 2 отгонялась часть фракции при атмосферном давлении, а из образцов 3-10 - под вакуумом (остаточное давление составляло $2 \cdot 10^{-1}$ Па). Варьировались температура и время выдержки. Исходным сырьем для образцов 1-5 служила широкая антраценовая фракция, а для образцов 6-10 - антраценовая фракция с отогнанной легкой частью (пределы выкипания: температура падения первой капли - 320°C , 90% выкипает при 390°C). В результате был получен ряд образцов, характеристики которых представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика высокотемпературных пеков, полученных из термообработанной под давлением антраценовой фракции

N обр.	условия обработки		характеристики технологические				препарированных образцов ЭПР-спектральные			
	T, °C	τ , мин.	выход ВП, %	α , %	α_1 , %	Тразм. °C	Δ Нрр, Г	интен- ть, относ. ед.	N · 10 ¹⁷ спин/г	
1	360	-	70	39,5	5,0	130	4,54	1910	1,75	
2	380	-	50	58,5	27,0	200	3,95	3410	3,98	
3	220	15	72	41,4	9,2	146	4,45	2780	2,55	
4	260	15	70	44,5	9,3	176	4,35	2660	2,80	
5	320	15	66	49,4	12,0	196	4,25	4650	3,53	
6	300	5	44	35,4	3,7	160	4,80	1390	1,58	
7	340	5	38	51,9	7,0	220	4,55	2600	3,00	
8	370	5	34	64,9	27,2	267	4,00	4380	4,09	
9	330	20	36	50,3	10,6	198	4,60	2900	2,96	
10	330	40	35	54,4	13,8	212	4,65	2950	3,11	

Фактор вакуумной разгонки оказывает большое влияние на свойства получаемого пека. Так, образец 8, полученный в условиях разряжения, имеет более высокую температуру размягчения и меньшее количество оптически анизотропной фазы, чем образец 2, полученный при близкой температуре термообработки и атмосферном давлении. Применение вакуума при термообработке позволяет увеличить долю

ценной α_2 -фракции. Это, в свою очередь, должно сказаться на вязкости пека.

Относительно высокую температуру размягчения и наилучшее соотношение между α_1 - и α_2 -фракциями имеет образец 7. ЭПР-характеристики говорят о том, что в данном образце процессы структурирования идут "мягко". Оптические исследования обнаруживают сферулы мезофазы правильной формы и однородных размеров, не превышающих 20-40 мкм.

Увеличение времени выдержки T до 40 мин. незначительно сказывается на технологических характеристиках образцов, однако, увеличивает их пористость, вероятно, за счет явления кавитации.

Удаление легкокипящей фракции из исходного сырья снижает его реакционную способность, что сказывается на более низком выходе высокотемпературного пека, а также на структурированности термообработанных образцов - значения ΔH_{pp} выше (кроме образца 8).

Таким образом, условия вакуумной разгонки позволяют термически подготовить образец так, что при повышении средней молекулярной массы взаимная упорядоченность структурных фрагментов все же недостаточна для их оптического обнаружения, т.е. пек при более благоприятных реологических свойствах обладает формуемостью и сохраняет способность полного превращения в анизотропную структуру при термическом воздействии. Увеличение температуры вакуумной разгонки до 370°C резко повышает концентрацию веществ, нерастворимых в хинолине.

Исследование процесса формирования анизотропной фазы на стадии карбонизации мягких пеков

На процесс формирования анизотропной структуры, кроме свойств исходного сырья, большое влияние оказывают технологические факторы, режим его термообработки. Поэтому представляло теоретический и практический интерес экспериментальное изучение механизма воздействия некоторых технологических факторов на образование микротекстуры полукокса перед затвердеванием мезофазных образований. Детальное изучение процесса мезофазных превращений целесообразно проводить с помощью физических методов, чувствительных к строению продуктов карбонизации, таких как ЭПР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, оптическая микроскопия.

Термообработку мягких пеков проводили на специально создан-

ной лабораторной установке, позволяющей прерывать процесс карбонизации на любой стадии процесса формирования структуры. Серии последовательных образцов получены из мягкого пека, очищенного методом центрифугирования (сырье 1), в инертной среде при температурах изотермической выдержки 350, 430, 480, 500 и 520°C. Время выдержки (t) варьировали от 30 до 360 минут. Нагрев образцов до конечной температуры осуществляли со скоростями - 2, 5, 10, 15, 20°C/мин. Указаны наиболее характерные отличия карбонизованных остатков, полученных из других видов сырья - мягких пеков, полученных из очищенной смеси смолы с антраценовой фракции методом фильтрования (сырье 2) и из каменноугольного сырья, очищенного экстракционным методом (сырье 3).

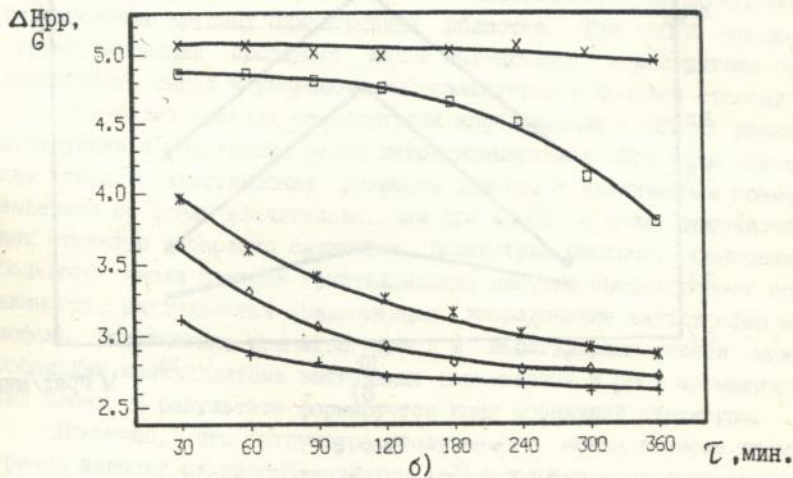
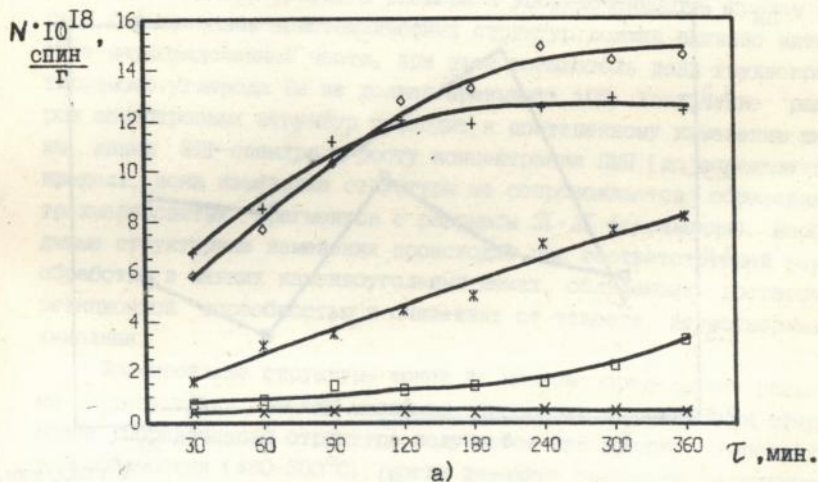
В процессе карбонизации каменноугольного сырья на определенных его этапах образуется и стабилизируется значительное количество ПМЦ. Создание условий, способствующих развитию процессов формирования упорядоченных структур, приводит к усилению парамагнитного эффекта. Различия в размерах элементов структуры с ориентационной упорядоченностью, в их взаимном расположении, сшивание между микродоменами могут обуславливать различные спектры ЭПР.

Ориентационный порядок, связанный с нарастанием системы полисопряжения и напластованием ароматических макромолекул, возникает на ранних стадиях термических превращений, однако не ниже определенной температуры термообработки. С повышением температуры или времени пребывания коксуемого вещества в мезофазном состоянии увеличиваются масштабы упорядоченности. Происходит увеличение системы полисопряжения, т.е. увеличивается область делокализации свободного электрона. При этом увеличивается концентрация ПМЦ; сужается ширина ЭПР-спектра. Изменения параметров N и ΔH_{pp} с выдержкой для различных температур термообработки имеет различный характер (рис. 2). Наибольшие изменения происходят при 480 и 500°C.

Влияние скорости нагрева более четко можно проследить по изменению рентгеноструктурных параметров. Показано, что наибольшие изменения среднестатистических параметров доменов L_c и L_a происходят у образцов, термообработанных со скоростью 5 и 10°C/мин. (рис. 3). Эти образцы также выгодно отличаются содержанием доли упорядоченных структур ($I_{002}/I_{002}^{фон}$) и труднографитируемого углерода (B_n).

Сопоставление данных ЭПР-спектроскопических и рентгеноструктурных исследований позволяет сделать вывод, что для образования

Изменение концентрации ПМЦ (а) и ширины линии ЭПР-спектра (б) образцов, полученных при различных ТТО, с увеличением изотермической выдержки (сырье 1, скорость нагрева 10°С/мин.)



x - 350°С, □ - 430°С, ж - 480°С, ◇ - 500°С, + - 520°С

Рис. 2.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Изменение среднестатистических размеров доменов (\bar{L}_c , \bar{L}_a) карбонизованных остатков в зависимости от скорости нагрева (сырье 1, изотермическая выдержка 360 мин.)

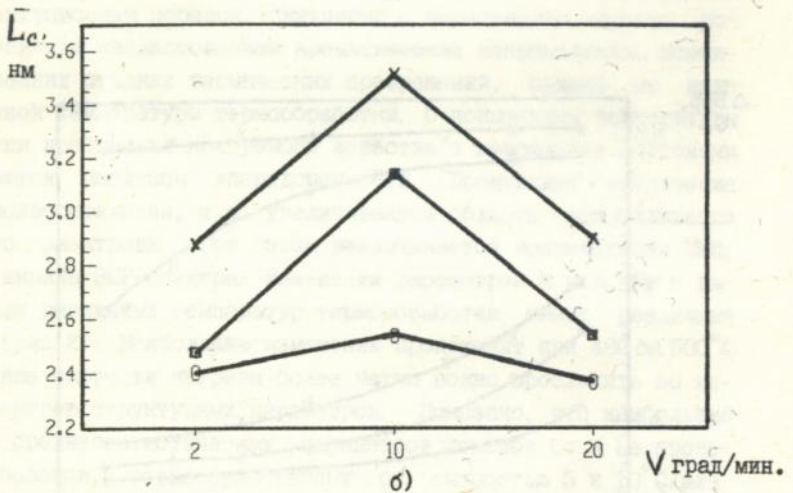
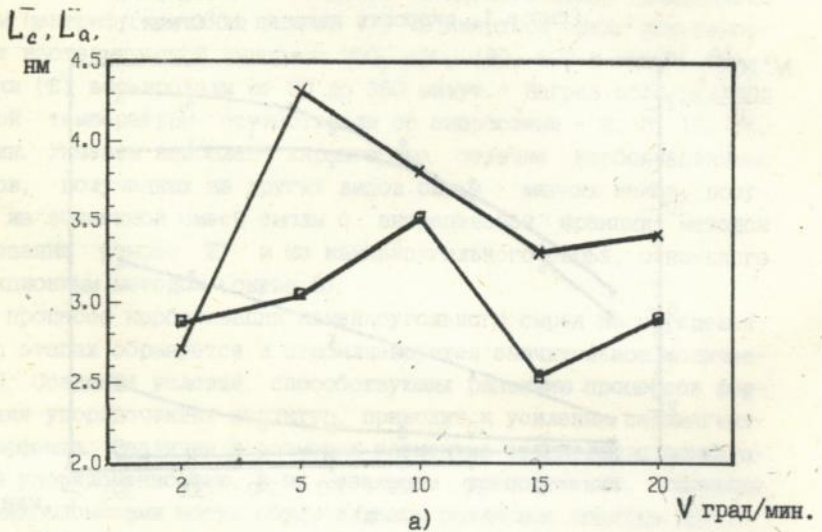


Рис. 3

а) x - \bar{L}_a ; п - \bar{L}_c , ТТО = 480°C;
б) x - 480°C, п - 500°C, о - 520°C.

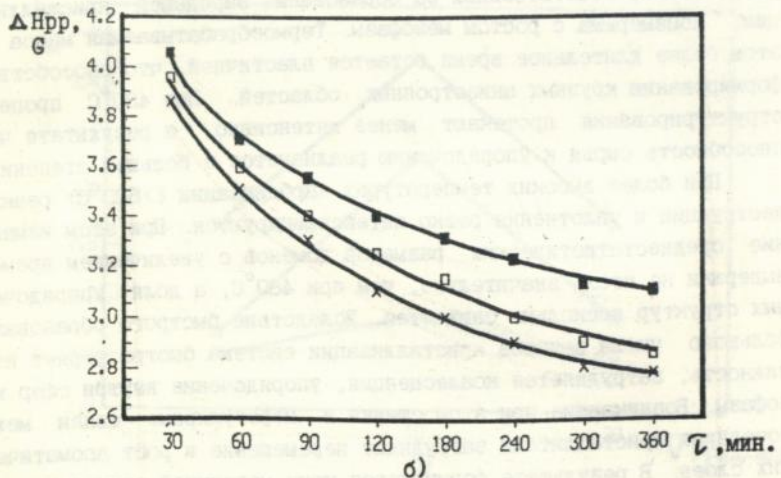
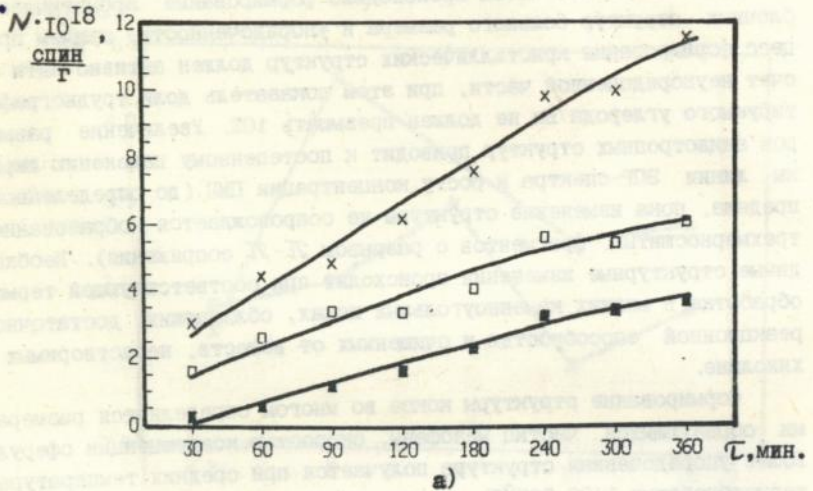
анизотропных структур необходимо так осуществлять процесс переработки мягкого пека, чтобы происходило формирование ароматических блочных структур большого размера и упорядоченности, причем процесс формирования кристаллических структур должен активно идти за счет неупорядоченной части, при этом показатель доли труднографитируемого углерода V_n не должен превышать 10%. Увеличение размеров анизотропных структур приводит к постепенному изменению ширины линии ЭПР-спектра и росту концентрации ПМЦ (до определенного предела, пока изменение структуры не сопровождается образованием трехмерноспитых фрагментов с разрывом π - π сопряжения). Необходимые структурные изменения происходят при соответствующей термообработке в мягких каменноугольных пеках, обладающих достаточной реакционной способностью и очищенных от веществ, нерастворимых в хинолине.

Формирование структуры кокса во многом определяется размерами образующихся частиц мезофазы, скоростью коалесценции сферул. Более упорядоченная структура получается при средних температурах термообработки (480-500°C), когда динамика процессов деструкции и конденсации, ответственных за образование зародышей кристаллизации, соизмерима с ростом мезофазы. Термообрабатываемая масса при этом более длительное время остается пластичной, что способствует формированию крупных анизотропных областей. При 480°C процессы структурирования протекают менее интенсивно, в результате чего способность сырья к упорядочению реализуется в большей степени.

При более высоких температурах карбонизации (>520°C) реакции деструкции и уплотнения резко интенсифицируются. При этом изменение среднестатистических размеров доменов с увеличением времени выдержки не столь значительно, чем при 480°C, а доля упорядоченных структур несколько снижается. Вследствие быстрого образования большого числа центров кристаллизации система быстро теряет подвижность, затрудняется коалесценция, упорядочение внутри сфер мезофазы. Возникающие при этом сшивки и нерегулярные связи между соседними кристаллитами затрудняют перемещение и рост ароматических слоев. В результате формируется кокс мозаичной структуры.

Показано, что структура получаемого кокса в числе прочих причин зависит от способа очистки исходного сырья от веществ, нерастворимых в хинолине. Изменения концентрации ПМЦ и ширины ЭПР-спектра термообработанных образцов различных видов сырья от температуры и времени изотермической выдержки (рис. 4) имеют подобный

Изменение концентрации ПМЦ (а) и ширины линии ЭПР-спектра (б) образцов, полученных из различного сырья, с увеличением изотермической выдержки (скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$, ТТО 480°C)



x - сырье 1; □ - сырье 2; ■ - сырье 3

Рис. 4.

характер. Факт, что кривые зависимости параметра N от времени выдержки сырья при конечной температуре термообработки приблизительно параллельны, подтверждает, что тип и направление реакций, протекающих в этих пеках, одни и те же, однако, различие в значениях концентрации ПМЦ говорит о том, что исходное сырье находится в разной стадии "подготовки" к мезофазным превращениям. Так, сырье, очищенное методом фильтрования, более инертно и, следовательно, радикалы, образовавшиеся в пеке при карбонизации, более стабильны, что обуславливает большие значения параметра N. Это, в свою очередь, обеспечивает возможность реорганизации образующихся макромолекулярных образований в высокоупорядоченные структуры. Оптическая микроскопия также подтверждает, что сырье, очищенное фильтрованием, при карбонизации дает твердый материал с более совершенной текстурой и является более предпочтительным для производства игольчатого кокса.

Была проведена сопоставительная оценка японских игольчатых коксов и образца пекового кокса, полученного на стендовой установке УХИНа. Показано, что прокалка при 1400°C кокса, полученного из сырья, очищенного методом фугования, значительно улучшает его качество. Однако, степень кристалличности этого образца несколько ниже, чем у японских игольчатых коксов, что может быть связано с недостаточной реакционной способностью сырья. По остальным структурным параметрам (d_{002} , La, $I_{002}/I_{002}^{\text{ФОН}}$, Вп) опытный образец не уступает зарубежным аналогам.

Основные выводы

В результате выполненных теоретических и экспериментальных исследований можно сформулировать основные выводы работы:

1. Мягкий пек, полученный из рядовой каменноугольной смолы, содержащей веществ, нерастворимых в хинолине, на уровне 4%, не может быть использован для изготовления таких углеродистых материалов, как игольчатый кокс и, тем более, углеродистое волокно. Увеличивающееся при однократном испарении количество α_1 -фракции резко тормозит образование протяженных жидкокристаллических структур.

2. Рекомендовано применение антраценовой фракции в качестве разбавителя каменноугольной смолы при очистке ее от первичной α_1 -фракции и как компонента, увеличивающего мезогенность смеси.

3. Разработана совместно с ВУХИном методика выполнения измерений массовой доли веществ, нерастворимых в хинолине (α_2 -фракции), в каменноугольной смоле с низким ее содержанием (от 0,2 до 1,5%) при технологическом контроле.

4. Показано, что реакционная способность каменноугольного сырья зависит от способа очистки его от веществ, нерастворимых в хинолине. В качестве наиболее оптимального сырья для производства игольчатого кокса рекомендован мягкий пек, полученный из очищенной методом фильтрования смеси каменноугольной смолы и антраценовой фракции. Подбор технологических условий карбонизации, обеспечивающих продолжительное время пребывания мезофазы в пластическом состоянии (скорость нагрева - $10^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$, температура коксования - 490°C , время выдержки - не менее 6 ч.), позволяет получить структуру игольчатого кокса из этого же сырья, очищенного методом центрифугирования.

5. Обнаружена область термотропного жидкокристаллического состояния при аномально низких температурах ($240-380^{\circ}\text{C}$) при нагреве мягкого пека из антраценовой фракции. Наблюдаемый эффект обусловлен предварительной термообработкой исходного сырья.

6. В качестве волокнообразующего сырья предложено использование пека из термообработанной под давлением антраценовой фракции. Полное отсутствие первичной α_1 -фракции, узкий компонентный состав, низкое содержание канцерогенных веществ, мезогенность составляющих, сочетание высокой степени ароматичности с реакционной способностью - все это дает возможность получать высокотемпературный пек, пригодный для производства углеродного волокна после удаления легких фракций, включающих компоненты с гетероатомами. Мезогенные фракции волокнообразующих пеков обладают пластифицирующими свойствами и играют также роль среды, обеспечивающей рост жидких кристаллов.

7. Проблема получения волокнообразующих пеков связана с целым набором технологических приемов формирования состава сырья, в числе которых отгонка части термообработанной фракции под вакуумом рассматривается как эффективный способ обогащения сырья мезогенными структурами в контролируемых условиях развития поликонденсационных процессов.

8. Показано, что по характеру кривой ДТА мягких пеков можно прогнозировать качество продукта, получаемого при карбонизации.

9. Разработана методика экспресс-контроля процесса мезофазных

превращений методом ЭПР-радиоспектроскопии с математической обработкой спектра ЭПР на ЭВМ по специально созданной программе. По изменению таких параметров как N и ΔN_{pp} в зависимости от условий термообработки исследуемого пека можно определить интервал, в котором происходят мезофазные превращения и оптимальное значение изотермической выдержки.

10. Процесс карбонизации рекомендовано проводить при средних температурах термообработки ($490 \pm 10^\circ\text{C}$), когда динамика процессов деструкции и конденсации, ответственных за образование зародышей кристаллизации, соизмерима с динамикой роста мезофазы. Термообрабатываемая масса при этом более длительное время остается пластичной, что способствует формированию крупных анизотропных областей. При более высоких температурах карбонизации ($> 520^\circ\text{C}$) скорости реакций деструкций и уплотнения резко увеличиваются, что ведет к быстрому образованию большого числа центров кристаллизации. В результате формируется кокс мозаичной структуры.

11. При формировании анизотропной фазы на стадии карбонизации мягких пеков в процесс образования ароматических блочных структур большого размера и упорядоченности активно вовлекается неупорядоченная часть.

12. Рекомендации по формированию состава исходного сырья и условиям его термообработки положены в основу исходных данных для проектирования опытно-промышленной установки по производству пекового игольчатого кокса методом замедленного коксования на Запорожском КХЗ и использованы Гипрококсом для разработки ТЭО ее сооружения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ОТРАЖЕНО В ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Тарахно Е. В., Шмалько В. М. Образование мезофазы в продуктах карбонизации пека // Конференция молодых ученых и специалистов "Молодые коксохимики научно-техническому прогрессу": Тезисы доклада - Харьков, 1990. С. 29.

2. Тарахно Е. В., Шмалько В. М. Изучение методом ЭПР особенностей низкотемпературной карбонизации каменнугольных пеков // VI Всесоюзная научно-техническая конференция молодых ученых "Исследование углей, процессов и продуктов их переработки": Тезисы доклада - Свердловск. 1991. С. 73-74.

3. Тарахно Е. В., Питюлин И. Н., Шустиков В. И. и др. Мезофаз-

ные превращения по данным ЭПР-спектроскопии // Кокс и химия. 1992. №3. С. 30-33.

4. Тарахно Е. В., Шустиков В. И., Питюлин И. Н. и др. Исследование мезофазных превращений в каменноугольных мягких пеках // Кокс и химия. 1992. №11. С. 25-29.

5. Тарахно Е. В., Преображенская Н. А., Шустиков В. И. и др. Исследование структуры углеродных материалов. 1. Анализ мягких пеков // Кокс и химия. 1993. №9-10. С. 31-33.

6. Тарахно Е. В., Преображенская Н. А., Шустиков В. И. и др. Исследование структуры углеродных материалов. 2. Анализ карбонизованных образцов каменноугольных пеков // Кокс и химия. 1993. №11-12. С. 39-42.

Подписано в печать 19.04.94. Формат 60x84/16.0. Сетн. печать
Усл.п.л. 1,0. Уч.-изд.л. 1,0. Тираж 85. Заказ 108.

Харьков-108, рстапринт НЦ ХХТМ.

132952
AB 29.729