

УДК 677.494.745.32

ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИЙ ПЕК НА ОСНОВЕ СМОЛ ПИРОЛИЗА

*д-р техн. наук, проф. Э.М. БАБЕНКО
(Полоцкий государственный университет)*

Рассмотрена возможность получения волокнообразующего пека необходимого качества подбором специальных режимов термополиконденсации и дистилляции.

Углеродные волокна, обладая уникальным комплексом физико-механических и химических свойств, нашли применение, прежде всего, в аэрокосмической и ракетной технике. В качестве исходного сырья для производства таких высокопрочных волокон используют полимерные полиакрилонитрильные (ПАН) и вискозные волокна. На основе углепластиков, армированных углеродными волокнами, а также углерод-углеродных материалов получены композиты для изготовления ответственных деталей летательных аппаратов.

В дальнейшем выявилась возможность использовать в качестве сырья для производства углеродных волокон специально подготовленные продукты переработки смол каменного угля и нефти - пеки. Учитывая большую доступность и низкую стоимость пеков, представляется весьма перспективным использование пековых углеродных волокон в различных областях техники.

Рядом фирм США, Японии и ФРГ были созданы два вида пековых волокон: высокопрочные и высокомодульные волокна из анизотропного мезофазного пека и волокна из изотропного пека. Мезофазные пековые волокна, отличаются исключительно высоким модулем упругости, превосходя по этому показателю волокно на основе полимеров, и могут применяться в качестве армирующего каркаса в композитах, однако стоимость их находится на уровне ПАН-волокон из-за весьма сложной технологии производства.

Более доступными и дешевыми оказались волокна из изотропного пека. Хотя эти волокна отличаются низкими прочностными характеристиками, они обладают рядом ценных эксплуатационных свойств: высокой химической и термической стойкостью, электро- и теплопроводностью, высокой адсорбционной способностью и др. Производство таких волокон в промышленных масштабах освоено некоторыми зарубежными фирмами. Наибольшие объемы изотропного волокна на основе нефтяного пека производит японская фирма «Куреха». В странах СНГ производство такого волокна не организовано. Технологии получения волокнообразующего пека являются предметом ноу-хау и не могут быть воспроизведены по литературным источникам.

В связи с изложенным, учитывая перспективность материалов с использованием изотропного пекового волокна для нашей республики (производство деталей узлов трения, не требующих смазки, теплообменной аппаратуры и запорной арматуры в коррозионных средах, а также для получения дешевых углеволоконистых адсорбентов и в других областях техники), представляется целесообразным изучить возможность получения волокнообразующего пека из сырья предприятий Беларуси.

Критический анализ литературных источников и патентов показал, что в качестве исходного сырья для производства волокнообразующего пека может быть использована тяжелая смола пиролиза углеводородного сырья ОАО «Полимир» (г. Новополоцк), отличающаяся повышенным содержанием полициклических ароматических углеводородов, в настоящее время не имеющая квалифицированного применения.

Предварительные требования к качеству волокнообразующего пека на основе литературных данных могут быть сформулированы следующим образом:

- необходимо получить пек с высокой температурой размягчения, чтобы сформованные нити в процессе термоокислительной обработки не плавилась;
- требуется иметь необходимый уровень пластично-вязких свойств пека, чтобы обеспечить формирование нитей из расплавленного пека;
- в пеке должно быть как можно меньшее содержание неплавких веществ (карбоидов), чтобы не затруднять процесс формирования нитей.

Во многом эти требования противоречивы. Сочетанием процессов термополиконденсации и дистилляции высококипящих фракций тяжелой смолы пиролиза возможно повысить концентрацию в пеке полициклических ароматических структур, обеспечив необходимые для формирования волокон реологические свойства, а также способность к последующему окислению и карбонизации. Однако в этих же условиях происходит образование неплавких компонентов, наличие которых в волокнообразующем пеке

необходимо ограничивать. В связи с этим технологические процессы получения таких пеков включают очистку пеков от карбоидов, например, путем обработки растворителями с последующим фильтрованием. Подобные процессы с использованием растворителей существенно усложняют и удорожают производство пека, требуют дополнительных энергетических затрат, разработки особо сложного фильтрующего оборудования, работающего под давлением.

В настоящей работе изучена возможность получения волокнообразующего пека необходимого качества подбором специальных режимов термополиконденсации и дистилляции, исключая использование растворителей и фильтрования.

Для исследования был взят образец тяжелой смолы пиролиза бензиновых фракций ОАО «Полимир» (г. Новополоцк) со следующими характеристиками (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика образца смолы пиролиза

Характеристика	Данные
Плотность, кг/м ³	1045
Средняя молекулярная масса соединений	206
Йодное число	51
Среднее число циклов в молекуле	3,0
Число ароматических циклов в молекуле	2,2
Коксуемость, %	16,8

Получение волокнообразующего пека из данной смолы проводили в Украинском углехимическом институте (УХИНЕ) на специальной дистилляционной установке*. Особенность её устройства заключается в том, что обрабатываемая смола находится в тонком слое, испарение происходит с поверхности, причем парообразные продукты конденсируются в ловушке и не вступают в дальнейшее взаимодействие с исходным материалом. Таким образом, обработка ведется по принципу молекулярной дистилляции в среде инертного газа, структура пека формируется без участия низкомолекулярных веществ как находящихся в исходной смоле, так и в продуктах деструкции. Для сравнения процессов, происходящих при такой обработке в нефтяных и каменноугольных продуктах, параллельно обрабатывалась каменноугольная смола Днепродзержинского КХЗ со следующими характеристиками, принятыми в коксохимической промышленности для смол: плотность 1196 кг/м³, выход карбоидов (а₁ фракция) - 4,4 %, выход карбенов (ос₂-фракция) - 3,9 %.

Нагревание смол проводили в атмосфере аргона при нормальном давлении со скоростью 3 °С/мин ступенчато: до 200 °С; 200...270 °С; 270...360 °С; затем осуществляли выдержку при 360 °С в течение различного времени.

В таблице 2 приведены данные о выходе дистиллятных фракций при обработке нефтяной пиролизной и каменноугольной смол.

При нагреве до 360 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 30 минут суммарная потеря массы для нефтяной пиролизной смолы значительно больше, чем для каменноугольной (50 % против 30 %).

Таблица 2

Выход дистиллята при термообработке нефтяной и каменноугольной смол

Пределы кипения фракций	Выход фракций, % масс.			
	Нефтяная смола		Каменноугольная смола	
	Дифференцированный выход	Суммарный выход	Дифференцированный выход	Суммарный выход
До 200 °С	11,50	11,50	7,55	7,55
200...270 °С	20,49	31,99	10,81	18,36
270...360 °С	18,20	50,10	12,06	30,42

* Эксперимент проведен Н.А. Кекиным.

Полученные остатки подвергали дальнейшей термообработке при 360 °С и давлении 5 атм. с целью накопления в них полициклических углеводородов и повышения температуры размягчения. Данные о потере массы остатков смол при изотермической обработке и характеристика получаемых пеков представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты изотермической обработки остатка нефтяной и каменноугольной смолы при 360 °С и давлении 5 атм.

Время термообработки, ч	Выход дистиллята к исходной смоле, % масс.		Характеристика пеков			
	дифференцированный	суммарный	температура размягчения, °С	выход веществ, % масс.		
				нерастворимых в толуоле	карбонидов	карбенов
нефтяная смола						
1,5	12,89	62,99	67,5	0,85	0,83	0,02
3,0	10,67	73,66	135,0	4,08	0,98	3,10
5,0	1,00	74,66	156,0	8,74	1,67	6,07
каменноугольная смола						
1,5	7,80	38,22	63,5	20,38	6,97	13,41
3,0	3,55	41,77	72,5	22,96	8,60	14,40
5,0	3,00	44,77	98,5	32,31	9,12	21,19
12,0	9,70	54,47	150,5	41,55	20,21	22,34
16,0	3,33	57,80	155,0	44,85	21,12	23,73

Представленные в табл. 3 результаты свидетельствуют о разном поведении нефтяных и каменноугольных смол при термической обработке, что связано с различием их молекулярной структуры:

- выход дистиллята из нефтяной смолы при одинаковых условиях обработки на 20...30 % выше, чем из каменноугольной;

- в обоих пеках возрастает выход карбонидов и карбенов и повышается температура размягчения.

Однако темпы изменения этих показателей с точки зрения получения волокнообразующего пека свидетельствуют о преимуществах продуктов на основе нефтяной пиролизной смолы. При обработке этой смолы более интенсивно растет температура размягчения остатка, достигаются значения 156 °С уже через 5 часов термополиконденсации, в то время как каменноугольный пек достигает такого показателя после 16 часов обработки. Самое существенное заключается в том, что при выбранных режимах обработки в нефтяном пеке содержание нежелательных карбонидов увеличивается незначительно, в то время как в каменноугольном пеке этот процесс идет более интенсивно. В результате при практически одинаковой температуре размягчения 155...156 °С каменноугольный пек содержит 21,1 % карбонидов, в то время как нефтяной - только 1,67 %.

Выполненные исследования показали принципиальную возможность получения волокнообразующего пека из смолы пиролиза бензинов без использования процессов растворения и фильтрования. Из каменноугольной смолы, содержащей в большом количестве двумерные полициклические структуры и гетероциклические соединения, получение волокнообразующих пеков невозможно без очистки их от неплавких компонентов путем растворения и фильтрования. Вместе с тем высокая растворимость нефтяных пеков в толуоле даже при температуре размягчения 156 °С (см. табл. 3) свидетельствует о недостаточном накоплении в них полициклических ароматических структур при выбранном режиме обработки для получения материалов с хорошими волокнообразующими свойствами; необходимо более продолжительное высокотемпературное воздействие для углубления процессов дегидрополиконденсации арильных радикалов.

Дальнейшие исследования по отработке технологии получения волокнообразующего пека проводили по следующему режиму:

- исходное сырье загружали в реактор и проводили термополиконденсацию и дистилляцию с постепенным нагреванием до 250...270 °С;

- образовавшийся промежуточный продукт - полупек - подвергали дистилляции с инертным газом до 350...380 °С;

- затем вакуумной дистилляцией удаляли легкокипящие фракции, повышая температуру размягчения пека.

В результате были получены образцы волокнообразующего пека. Свойства двух, наиболее перспективных для последующих процессов формования волокон, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Свойства волокнообразующих пеков из смол пиролиза

№ образца	Температура размягчения, °С	Групповой состав, % масс				Выход коксового остатка, % масс.	Температура эквивалентной вязкости, °С	
		карбониды	карбоны	асфальтены	мальтены		10 ² Па с	10 ³ Па с
1	172 °С	0,8	21,6	65,4	12,2	48,8	231	205
2	195 °С	2,4	28,3	58,2	11,1	57,1	262	235

Как видно из представленных данных образец № 1 имеет преимущества в связи с более низким выходом неплавких продуктов, в то время как образец № 2 отличается более высокой температурой размягчения, повышенным содержанием карбенов и, соответственно, большей способностью к коксообразованию. Температура эквивалентной вязкости приведены для определения температур формования. Оба образца пека были направлены в НПО «Химволокно» г. Мытищи для проведения работ по формованию волокон.

Выводы

1. Доказана возможность получения волокнообразующих изотропных пеков, соответствующих по групповому составу и качественным показателям сформулированным требованиям, из смол пиролиза бензинов без дорогостоящих стадий растворения и фильтрации.

2. Проведены сравнительные исследования по молекулярной дистилляции пиролизных нефтяных и каменноугольных смол, выявившие конкретные различия в групповом составе смол и пеков разного происхождения.

3. По уточненным режимам получены образцы волокнообразующих пеков, принятые для формования пековых волокон.