

ПРИМЕНЕНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА КАК АЛЬТЕРНАТИВА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛУ ПРИ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИИ КОМПОЗИТНЫХ ВОЛОКОН

Б.Б. Кайдар^{1,2}, Г.Т. Смагулова^{1,2}, А.А. Имаш¹, З.А. Мансуров^{1,2}

¹ Институт Проблем Горения, Алматы, Казахстан

² Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Аннотация. В статье представлены результаты исследований по синтезу углеродных волокон из полиакрилонитрила и каменноугольных пеков. Каменноугольные пеки были получены методом термической обработки каменноугольной смолы. Углеродные волокна из смеси ПАН/каменноугольный пек были получены методом электроспиннинг. Были исследованы свойства полученного каменноугольного пека методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), Раман-спектроскопии, оптической микроскопии, был проведен ЭДРС анализ. Полученные волокна были исследованы методом СЭМ и сделан ЭДРС анализ.

Ключевые слова: углеродные волокна, каменноугольный пек, электроформования (электроспиннинг), полиакрилонитрила (ПАН), каменноугольная смола.

Введение. Более 100 лет назад Томасом Эдисоном были получены первые углеродные волокна. С тех пор углеродные волокна и материалы на их основе не теряют своей актуальности. В настоящее время 95% всех производимых волокон получают из ПАН-предшественников и 5% в основном из различных пеков [1]. Для производства пеков используют каменноугольную смолу и продукты нефтепереработки. Исходя из этого различают нефтяной или нефтебитуминозный и каменноугольный пеки. Исходя из структуры различают мезофазный (анизотропный) и изотропный пеки. Мезофазные пеки характеризуются улучшенными прочностными характеристиками и представляют значительный практический интерес [2]. В работе [3] рассмотрены характеристики углеродных волокон на основе пеков, показаны основные этапы получения углеродных волокон и влияние различных факторов на свойства углеродных волокон.

Каменноугольную смолу и нефтяной пек принято характеризовать на основе растворимости в ряде растворителей: н-пентан, сероуглерод, четыреххлористый углерод, бензол, толуол, пиридин и хинолин. Фракция нерастворимая в хинолине (quinoline insoluble QI) характеризует возможность формирования мезофазы [4].

Углеродные волокна из мезофазных пеков являются привлекательным материалом для наукоемких технологий. Так, в работе [5] сообщается о перспективности применения углеродных волокон из пеков в автомобильной промышленности. Интересная работа [6] посвящена выделению графена из углеродных волокон, полученных из пеков. В работе [7] авторы получили углерод/углерод композитные волокна путем смешивания фенольной смолы и каменноугольного пека. Содержание пека в волокнах варьировали от 10 до 30%. Были исследованы прочностные характеристики

Источник финансирования исследований:

Работа выполнена в рамках проекта ГФ AP09259842 по теме: «Получение углеродных волокон различного функционального назначения путем переработки каменноугольной смолы и нефтяного битума».

ки полученных волокон. Было установлено, что оптимальное содержание пека составляет 10%. Современные достижения в области получения углеродных волокон из пека обобщены в обзорах [8, 9].

Данная работа посвящена исследованиям по синтезу углеродных волокон из мезофазных пеков, полученных путём переработки каменноугольной смолы. Принципиальное отличие данной работы от ранее проведенных работ [10], заключается в увеличении содержания пека при электроформовании волокна. Таким образом, соотношение волокнообразующего полимера и пека было повышено до 1:1.

Экспериментальная часть. Материалы. Для синтеза композитных волокон на осно-

ве полиакрилонитрила и каменноугольного пека были использованы следующие материалы: каменноугольная смола (Шубаркольского месторождения, Казахстан); полиакрилонитрил (ПАН, молекулярная масса 150 000 г/моль, DFL Minmet Refractories Corp.); диметилформаид (ДМФ, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$, 99,9%, Sigma Aldrich).

Получение композиционных волокон ПАН/КУП методом электроспиннинг. *Синтез каменноугольных пеков методом термической обработки.* Термообработку каменноугольной смолы проводили в трубчатой печи с кварцевым реактором с диаметром 6 см. КУС помещали в реактор и нагревали до температуры 400°C со скоростью нагрева 5°C/мин и выдерживали 60 мин (рис. 1А).



Рисунок 1 – Схематическая иллюстрация основных этапов получения композитных волокон: (А) подготовка каменноугольного пека и (Б) получение композиционных волокон на основе ПАН и КУП

Процесс электроспиннинга. Были получены композиционные волокна ПАН/КУП (рис. 1Б). Для этого был приготовлен 9% волокнообразующий раствор ПАН, который растворяли в ДМФ при постоянном перемешивании в течение 5 часов со

скоростью перемешивания 500 об/мин при температуре 80 °С. После чего в приготовленный раствор ПАН добавляли небольшими порциями КУП, массовое соотношение всех компонентов составляло 1:1 (ПАН:-КУП). Полученную суспензию также непре-

ривно перемешивали в течение 5 часов на магнитной мешалке при скорости перемешивания 500 об/мин, при комнатной температуре.

Полученным раствором ПАН/КУП заполняли медицинский шприц с объемом 5 мл. Процесс электроспиннинга проводили при температуре окружающей среды 20-25°C и влажности 30-35%, напряжение составляло 15 кВ, скорость подачи 1,0 мл/ч, радиус коллектора 23 см, расстояние между иглой и коллектором составляло 15 см, поверхность коллектора для осаждения волокон была покрыта алюминиевой фольгой.

Методы исследования. Исследование структуры, размеров и морфологии полученных образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе марки Quanta 200i 3D (FEI, США) с ускоряющим напряжением в 30 кВ (Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан). СЭМ марки Quanta 200i 3D также оснащен системой энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX). Диапазон определяемых химических элементов – $V \div U$. Разрешение по энергии – 132 эВ (Mn K α). EDAX анализ был использован для определения элементного состава исследуемых образцов.

Для определения образования мезофазных центров в каменноугольных пеках применялся автоматизированный цифровой оптический микроскоп Leica DM 600 M (Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан). Прибор позволяет работать с максимальным увеличением от $\times 150$ до $\times 1500$ раз.

Полученные Раман-спектры комбинационного рассеяния образцов были определены с использованием спектрометра NT-MDT NTegra Spectra (Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан). Спектроскопия комбинационного рассеяния света проводилась при возбуждении неполяризованным излучением полупроводникового диодного лазера на длине волны $\lambda_{exc} = 473$ нм.

Результаты и обсуждение.

Исследование морфологических и физико-химических характеристик каменноугольного пека, полученного термической обработкой

Используемая каменноугольная смола характеризуется низкой плотностью (1039-1061 кг/м³), низким содержанием нерастворимых в толуоле веществ и отсутствием нерастворимых в хинолине веществ, высоким содержанием фенолов и низким содержанием нафталина.

Исследования морфологических свойств КУП проводили на оптическом микроскопе Leica DM 6000 M и сканирующем электронном микроскопе Quanta 200i 3D. Оптическая микроскопия является эффективным методом исследования мезофазных центров в пеках за счет поляризации падающего света. Сканирующая электронная микроскопия позволяет исследовать морфологию и топографию образца при высокой разрешающей способности. Снимки оптической микроскопии (рис. 2а) показали, что при термообработке 400°C увеличивается число мезофазных центров. Диаметры мезофазных частиц составляют от 3 до 16 мкм. Минимальный диаметр мезофазных центров составляет 3 мкм, после чего происходит дальнейшее укрупнение мезофазных центров и их коагуляция до полного перехода исходной изотропной каменноугольной смолы в анизотропную модификацию. Анализ СЭМ снимков (рис. 2б) показывает, что поверхность образца однородная, наблюдается анизотропная структура, в некоторых областях наблюдается слоистая структура, что связано с увеличением степени графитизации образца. В процессе температурной обработки каменноугольная смола из вязкого состояния переходит в конденсированное твердофазное состояние. Образец также имеет пористость, что происходит из-за удаления низкокипящих фракций в виде паров, которые и приводят к образованию рыхлого, губчатого материала.

Был проведен элементный анализ каменноугольного пека методом ЭДРС (рис. 2г). Температурная обработка при 400°C приводит к полному удалению серы из состава каменноугольного пека. Содержание углерода и кислорода в составе пека составляет 92,28 мас. и 7,72 мас. %, соответственно.

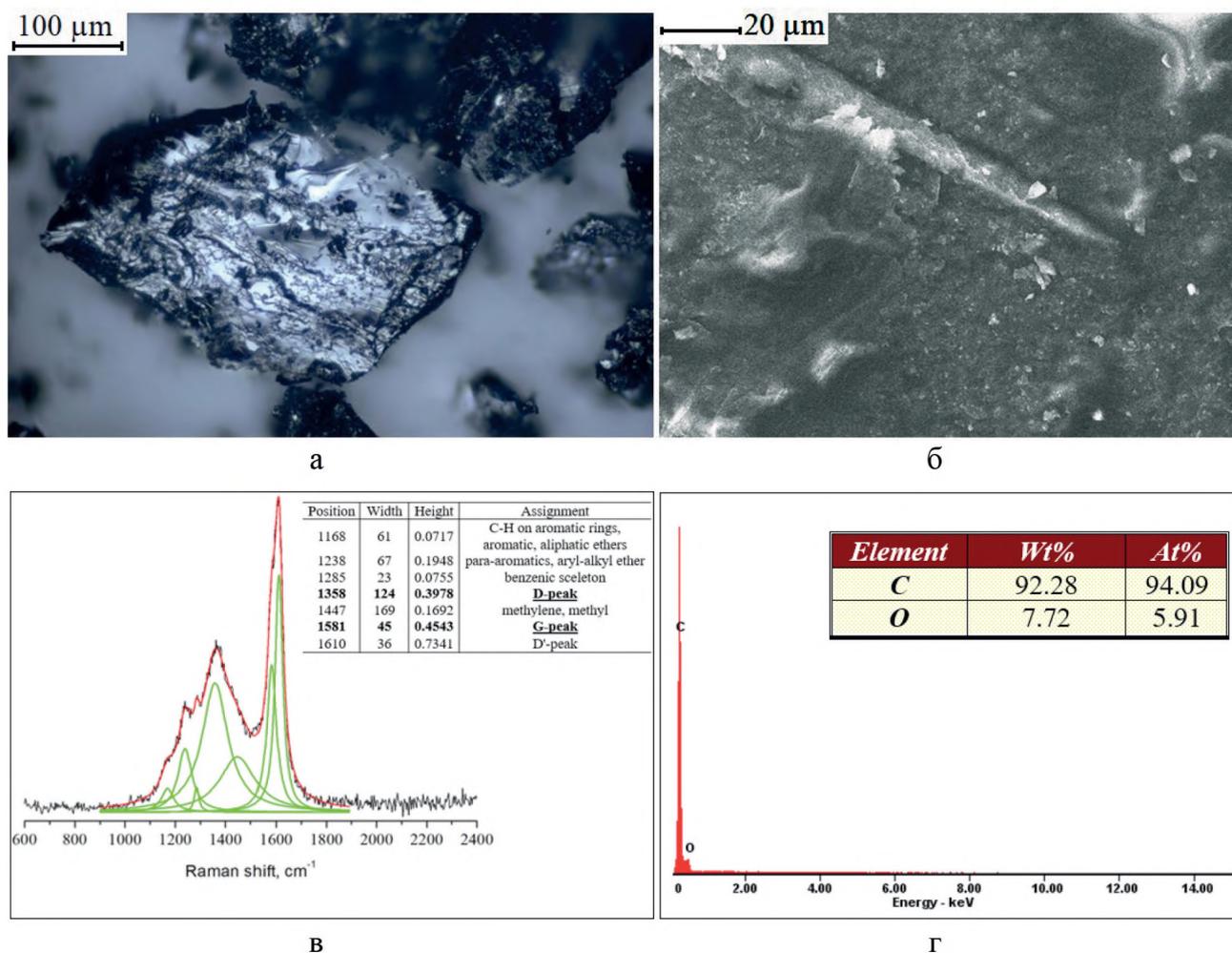


Рисунок 2 – (а) Снимок оптической микроскопии и (б) СЭМ, (в) Раман-спектр и (г) ЭДРС анализ каменноугольного пека, полученного термической обработкой при 400°C

Раман-спектроскопия позволяет оценить степень графитизации каменноугольного пека с зависимости от температуры термообработки. Раман-спектр чистого графита имеет два основных пика: D-пик (Defective Raman zone) при длине волны 1358 cm^{-1} и G-пик (обусловленный наличием атомов углерода, находящихся в sp^2 -состоянии и расположенными в плоскости графитовых сеток) при 1581 cm^{-1} . У исследуемого образца наблюдается изменение интенсивностей и частоты G и D пиков и смещение D пика в область значений 1600-1610 cm^{-1} , что объясняется переходом из неупорядоченной в более упорядоченную структуру и образованием нанокристаллических мезофазных центров. G-пик при 1581 cm^{-1} и D-пик при 1358 cm^{-1} а также отличительные особенности (компоненты на 1610, 1238, 1285 и

1447 cm^{-1}) можно объяснить особенностями строения мезофазной смолы.

Исследование композиционных волокон ПАН/КУП. Анализ СЭМ снимков волокон показал, что диаметр волокон лежит в диапазоне 97-350 нм, средний диаметр волокон 140 нм. Волокна однородные, без дефектов, присутствуют в небольшом количестве сферические и/или глобулярные структуры. Это объясняется высокой вязкостью раствора, из-за чего могут формироваться флуктуации, что приводит к дефектным включениям в структуре волокна.

Как видно из результатов ЭДРС анализа полученные композитные волокна ПАН/КУП состоят из углерода, кислорода и азота. В результате термической обработки полученных волокон отмечается высокое содержание углерода и азота – 67,01 мас. и 22,82 мас. %, со-

ответственно, а также небольшое содержание кислорода – 10,17 мас. %. Присутствие азота

и кислорода объясняется природой происхождения формовочного полимера (ПАН).

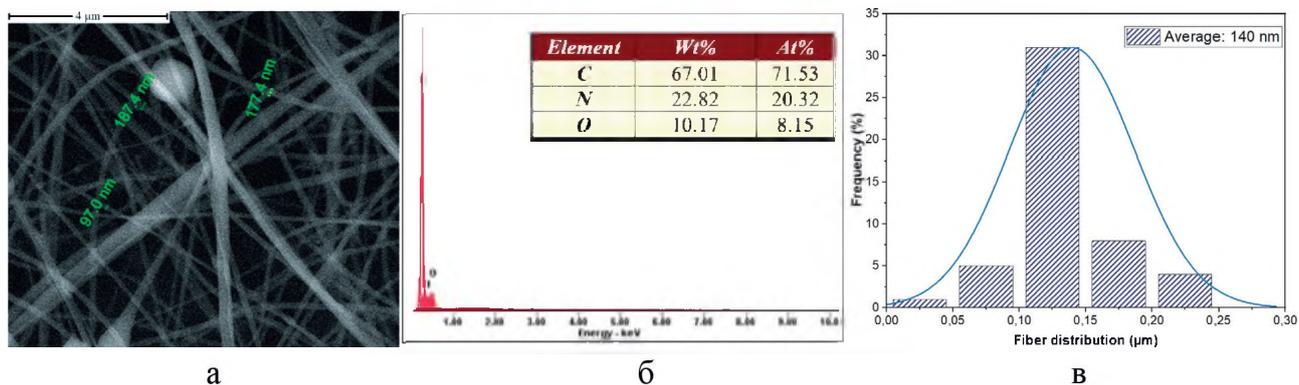


Рисунок 3 – СЭМ-снимок, ЭДРС спектр и распределение волокон ПАН/КУП по диаметру

Заключение (выводы). Был получен каменноугольный пек из отходов каменноугольной промышленности Казахстанского месторождения. Пек был охарактеризован как слоистый материал с высоким содержанием мезофазных частиц размером от 3 до 16 мкм. Было установлено, что температурная обработка каменноугольной смолы при 400 °С была достаточной для удаления летучих фракций, серо- и азот-содержащих соединений. В результате чего содержание углерода и кислорода в составе КУП составляет 92,28 мас. и 7,72 мас. %, соответственно. Полученный каменноугольный пек был использован для получения ПАН/КУП композиционных волокон, путем добавления КУП в раствор ПАН и получения однородной суспензии. Из суспензии ПАН/КУП методом электроспиннинг были получены

волокна. Сканирующая электронная микроскопия показала, что волокна не имеют упорядоченной ориентации, диаметр находится в диапазоне 97-350 нм. Известно, что посредством термических обработок диаметр композиционных волокон может быть значительно уменьшен. Основной идеей данной исследовательской работы является замещение части традиционно используемого прекурсора при получении углеродных волокон – полиакрилонитрила каменноугольным пекком. Таким образом, в результате проведенных исследований было увеличено содержание пека в волокнах до 50%. Утилизация каменноугольной смолы является актуальной проблемой и применение отходов продуктов ее переработки, таких как каменноугольный пек требуют больших исследований в данном направлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Huson M. G. High-performance pitch-based carbon fibers //Structure and properties of high-performance fibers. – Woodhead Publishing. – 2017. – С.31-78.
- 2 Arai Y. Pitch-based carbon fibers //High-Performance and Specialty Fibers. – Springer, Tokyo. – 2016. – С.343-354.
- 3 Liu J. et al. Development of pitch-based carbon fibers: a review //Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. – 2020. – С. 1-21.
- 4 Moriyama R., Hayashi J., Chiba T. Effects of quinoline-insoluble particles on the elemental processes of mesophase sphere formation //Carbon. – 2004. – Т. 42. – №. 12-13. – С. 2443-2449.
- 5 Yang K. S., Kim B. H., Yoon S. H. Pitch based carbon fibers for automotive body and electrodes //Carbon letters. – 2014. – Т. 15. – №. 3. – С. 162-170.
- 6 Miyeon L. et al. Production of graphene oxide from pitch-based carbon fibre //Sci. Reports. – 2015. – Т. 5

7 Jung Y. C. et al. Effects of coal tar pitch addition on the wear behavior of carbon/carbon composites // Carbon letters. – 2016. – Т. 20. – С.62-65.

8 Banerjee C., Chandaliya V. K., Dash P. S. Recent advancement in coal tar pitch-based carbon fiber precursor development and fiber manufacturing process //Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2021. – Т. 158. – С. 105272.]

9 Daulbayev C. et al. The recent progress in pitch derived carbon fibers applications. A review //South African Journal of Chemical Engineering. – 2021. – Т. 38. – С.9-20.

10 Imangazy A., Kaidar B. Химический журнал Казахстана //химический журнал. – 2021. – №. 1. – С. 151-159.

Қайдар Б.Б., Смагулова Г.Т., Имаш Ә.А., Мансуров З.А. КОМПОЗИТТІК ТАЛШЫҚТАРДЫ ЭЛЕКТРО-ФОРМАЛАУ КЕЗІНДЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛГЕ БАЛАМА РЕТІНДЕ КӨМІР ПЕГІН ҚОЛДАНУ

Түйіндеме. Мақалада полиакрилонитрилден және көмір пектерінен көміртекті талшықтарды синтездеу бойынша зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Көмір пектері көмір шайырларын термиялық өңдеу арқылы алынды. ПАН/көмір пек қоспасынан көміртекті талшықтар электроспиннинг әдісімен алынды. Алынған көміртекті пектің қасиеттері сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ), Раман-спектроскопия, оптикалық микроскопия әдістерімен зерттелді, ЭДРС талдау жүргізілді. Алынған талшықтар СЭМ әдісімен зерттелді және ЭДРС талдауы жасалды.

Түйінді сөздер: көміртекті талшықтар, таскөмірлі пек, электроформалау (электроспиннинг), полиакрилонитрил (ПАН), таскөмірлі шайыр.

Kaidar B.B., Smagulova G.T., Imash A.A., Mansurov Z.A. APPLICATION OF COAL TAR PITCH AS AN ALTERNATIVE TO POLYACRYLONITRILE IN ELECTROFORMING OF COMPOSITE FIBRES

Abstract. The paper presents the results of studies on the synthesis of carbon fibers from polyacrylonitrile and coal furnace. Coal tar pitch was produced by the thermal treatment of coal tar. Carbon fibres from a mixture of PAN/coal pitch were obtained by electrospinning. Properties of obtained coal tar pitch were studied by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, optical microscopy; EDAX analysis was carried out. The obtained fibres were examined by SEM and EDAX analysis was done.

Keywords: carbon fibres, coal tar peck, electrospinning, polyacrylonitrile (PAN), coal tar.

Сведения об авторах

КАЙДАР Баян Берикұлы, научный сотрудник, e-mail: kaydar.bayan@gmail.com,

СМАГУЛОВА Гаухар Толбаевна, PhD доктор, старший преподаватель,
e-mail: smagulova.gaukhar@gmail.com,

ИМАШ Айгерим Абайқызы, младший научный сотрудник, e-mail: iimash.aigerim@gmail.com,

МАНСУРОВ Зулхаир Аймухаметович, д.х.н, научный руководитель, e-mail: ZMansurov@kaznu.kz
