*На правах рукописи*

**КАБАК Александр Сергеевич**

**ТЕРМИЧЕСКИЙ СОЛЬВОЛИЗ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ В СРЕДЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА**

05.17.04 Технология органических веществ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург-2021

Работа выполнена в лаборатории органических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук.

|  |  |
| --- | --- |
| **Научный руководитель -** | Доктор химических наук, профессор,  **Андрейков Евгений Иосифович** |
| **Официальные оппоненты:** |  |

Защита состоится «\_\_»\_\_\_\_\_\_\_\_ 20\_\_ года в \_\_\_:\_\_\_ часов на заседании диссертационного УрФУ \_\_\_\_\_\_\_\_ по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира. 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАО ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России   
Б.Н. Ельцина», <http://lib_____________>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Поспелова Татьяна Александровна

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность и степень разработанности темы исследования.** Термореактивные полимеры, в частности эпоксидные и фенолформальдегидные смолы, применяются в производстве полимерных композиционных материалов (ПКМ). В ПКМ полимер армирован стекловолокном, углеродным, кварцевым, арамидным или другими волокнами. ПКМ обладают высокими показателями прочности при малом весе. Это сделало ПКМ предпочтительным материалом в космической, авиационной, автомобильной и других отраслях.

Мировое производство ПКМ, составившее в 2019 году 12 млн. тонн, ежегодно растет, что приводит к образованию большого количества отходов. Входящие в состав ПКМ термореактивные полимеры стойки к воздействию окружающей среды, поэтому захоронение таких материалов не допустимо. Кроме того, отходы ПКМ содержат большое количество ценного наполнителя, что требует разработки методов утилизации ПКМ с извлечением волокна, т.е. методов рециклинга волокон.

Суть рециклинга сводится к разрушению полимерной матрицы ПКМ. Для этого могут быть применены механические, термические и химические методы. Химический метод, заключающийся в обработке ПКМ химически активными растворителями, позволяет полностью разрушить полимерное связующее и выделить наполнитель в чистом виде. Однако высокая стоимость используемых растворителей, их токсичность, необходимость применения аппаратуры, работающей под давлением, затрудняют реализацию данного метода утилизации в промышленных масштабах.

В работе обосновывается использование каменноугольного пека в качестве растворителя при термическом сольволизе ПКМ с целью деструкции термореактивного полимерного связующего и рециклинга волокон. Большая часть полимерных связующих ПКМ представлена термореактивными полимерами на основе эпоксидных и фенолформальдегидных смол. В связи с этим в работе исследовались процессы термического сольволиза эпоксидной и фенолформальдегидной смол и изделий на их основе в среде каменноугольного пека. Ранее в работах ИОС УрО РАН была показана возможность использования каменноугольного пека в качестве высококипящего водороддонорного растворителя для утилизации при атмосферном давлении поликарбоната, в структуре которого, как и в эпоксидной смоле, присутствует бисфенольный фрагмент. Исследование сольволиза фенольной новолачной и эпоксидной диановой смол в среде каменноугольного пека не проводилось.

**Цель работы** – определение закономерностей термического сольволиза фенолформальдегидных и эпоксидных смол в среде каменноугольного пека и разработка метода утилизации ПКМ на их основе.

**Задачи** работы:

1. Установление состава и характеристик продуктов термического сольволиза фенолформальдегидной и эпоксидной смол в среде каменноугольного пека.

2. Определение роли каменноугольного пека в процессе термического сольволиза фенолформальдегидной и эпоксидной смол.

3. Формирование представлений о механизме термического сольволиза фенолформальдегидной и эпоксидной смол в среде каменноугольного пека.

4. Разработка метода утилизации ПКМ, содержащих термореактивные полимеры, на основе термического сольволиза в среде каменноугольного пека.

5. Определение направлений использования продуктов термического сольволиза ПКМ: выделенных наполнителей, жидких продуктов деструкции полимеров и каменноугольного пека после сольволиза.

Объектами исследования являются фенолформальдегидная новолачная (марка СФ-010) и эпоксидная диановая (марка ЭД-20) смолы, среднетемпературный каменноугольный пек марки Б и ПКМ, армированные углеродными и кварцевыми волокнами. В качестве предмета изучения рассматриваются процессы, лежащие в основе деструкции термореактивных полимеров в среде каменноугольного пека при температурах 320-420°С.

**Научная новизна и теоретическая значимость работы.** Впервые установлено, что использование каменноугольного пека в качестве растворителя в процессе сольволиза снижает температуру деструкции фенолформальдегидной новолачной и эпоксидной диановой смол, предотвращает образование углеродистого остатка и способствует повышению выхода фенольных продуктов, преимущественно фенола и метилзамещенных фенолов из новолачной смолы, смеси фенола и *п*-изопропилфенола из эпоксидной смолы. Высокая селективность процесса по фенольным продуктам обусловлена переносом водорода от полициклических ароматических соединений каменноугольного пека к радикальным продуктам термической деструкции исследуемых смол. Одновременно протекают реакции внутри- и межмолекулярной дегидрогенизационной конденсации полициклических ароматических соединений каменноугольного пека.

**Практическая значимость результатов** заключается в разработке эффективного метода утилизации ПКМ с рециклингом армирующего наполнителя. Проведение термического сольволиза ПКМ в среде каменноугольного пека позволяет получить с высоким выходом фенольные продукты деструкции связующего и модифицированный каменноугольный пек, образовавшийся из исходного в результате сольволиза. В работе определены направления использования продуктов, выделенных в результате термического сольволиза ПКМ в среде каменноугольного пека.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Для установления состава летучих продуктов термического сольволиза был использован термогравиметрический анализ с ИК-спектроскопией. Анализ состава дистиллятных продуктов сольволиза проводился с использованием ГХ-МС.

Остатки термического сольволиза были исследованы с использованием термогравиметрического метода анализа, ИК-спектроскопии, анализапо ГОСТ 10200-83 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия».

Исходные, термообработанные и выделенные в результате термического сольволиза ПКМ в среде каменноугольного пека углеродные волокна были исследованы с использованием растровой электронной микроскопии, проведены их физико-механические испытания. Сорбционную активность по йоду сорбентов на основе выделенных углеродных волокон ПКМ определяли согласно методике, описанной в ГОСТ 6217-74 «Уголь активный древесный дробленый. Технические условия».

**Положения, выносимые на защиту**:

1. Результаты исследования состава и характеристик продуктов термического сольволиза фенолформальдегидной и эпоксидной смол в среде каменноугольного пека.

2. Роль каменноугольного пека в процессе термического сольволиза фенолформальдегидной и эпоксидной смол.

3. Новые сведения о механизме термической деструкции фенолформальдегидной и эпоксидной смол в среде каменноугольного пека.

4. Способ утилизации ПКМ с использованием термического сольволиза в среде каменноугольного пека.

5. Направления использования продуктов термического сольволиза: фенольных продуктов и извлеченных углеродных и кварцевых волокон; и каменноугольного пека после сольволиза.

**Степень достоверности результатов.** В работе применены современные методы исследования. Анализ продуктов термического сольволиза осуществлялся на сертифицированных и поверенных приборах Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений». Результаты и выводы не противоречат результатам исследований других авторов.

**Личный вклад автора.** Автором составлен литературный обзор, на всех этапах диссертант принимал непосредственное участие в постановке задач, в выборе объектов и методов исследования, в обсуждении полученных результатов. Экспериментальная часть работ, анализ остатков сольволиза по ГОСТ 10200-83, определение сорбционной активности сорбентов на основе выделенных углеродных волокон выполнены автором самостоятельно.

Автор выражает свою благодарность д.х.н., профессору Е.И. Андрейкову за поддержку исследований, помощь в постановке задач и в обсуждении результатов, с.н.с. М.Г. Первовой за установление качественного и количественного состава дистиллятных продуктов сольволиза с использованием ГХ-МС, м.н.с. А.В. Мехаеву за проведение термогравиметрического анализа с ИК-Фурье спектроскопией, д.т.н., профессору Н.Ю. Бейлиной (АО «НИИграфит», г. Москва) за проведение физико-механических испытаний углеродных волокон.

**Апробация и публикации работы.** Материалы работы представлены на 10 международных (Санкт-Петербург, 2015; Троицк, Пермь, Екатеринбург, 2016; Троицк, Кемерово, 2017; Троицк, Кемерово, 2018; Кемерово, 2019, 2020) и 5 всероссийских (Кемерово, 2015; Екатеринбург, 2018, 2019; Пермь, 2019.) конференциях. По материалам диссертации опубликовано 25 научных трудов, в том числе: 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, 18 тезисов докладов в материалах конференций, получены 2 патента на изобретение.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и библиографического списка из 136 работ. Работа изложена на 99 страницах, содержит 23 рисунка и 14 таблиц.

Настоящая работа выполнена как часть плановых научно-исследовательских работ, проводимых в ИОС УрО РАН по теме «Создание универсальных подходов к переработке техногенных и полимерных отходов как способов их обезвреживания и получения на их основе пригодных для техники материалов» (гос. рег. № 115030310084) и по проектам государственного задания «Термический сольволиз термореактивных полимеров с фенольными структурами в высококипящих растворителях», (гос. рег. № AAAA-A16-116051110066-4).

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных экспериментальных данных. В **обзоре литературы** (глава 1) рассмотрены термические и химические методы деструкции термореактивных полимеров, виды растворителей, используемых при термическом сольволизе термореактивных полимеров, методы утилизации ПКМ, содержащих термореактивные полимеры, с извлечением армирующих наполнителей.

**Глава 2. Экспериментальная часть**

В главе 2 приведена характеристика исходного сырья, описаны методики проведения экспериментов и методы исследования продуктов термического сольволиза.

В работе использованы промышленный среднетемпературный каменноугольный пек, исходные и отвержденные фенолформальдегидная новолачная смола СФ-010 и эпоксидная диановая смола ЭД-20, промышленные образцы ПКМ, армированные кварцевыми и углеродными волокнами, предоставленными ОАО «ОКБ «Новатор» г. Екатеринбург и ФГУП «ВИАМ»   
г. Москва.

Термический сольволиз исследуемых смол проводили в металлическом реакторе в среде каменноугольного пека в интервале температур 320-420°C при атмосферном давлении в течение 60 минут с перемешиванием*.* Выделившиеся из реактора жидкие продукты и остаток в реакторе взвешивали. Количество газообразных продуктов вместе с возможными потерями определяли по разности между массой загрузки и суммой масс дистиллятных продуктов и остатка в реакторе. При термическом сольволизе ПКМ перед загрузкой в реактор образец помещался в металлическую сетчатую ячейку с целью фиксации высвобождающихся в процессе сольволиза волокон. Затем извлеченные волокна отмывали от остатков каменноугольного пека с использованием N-метилпирролидона или поглотительной фракции каменноугольной смолы (Ткип.=230-270°С), обладающих высокой растворяющей способностью по отношению к пеку. Выход волокон определяли, как отношение массы выделенных волокон к массе исходного образца ПКМ.

Для сравнения были проведены опыты по термодеструкции полимеров в отсутствие каменноугольного пека при 380°С. Для этого образец загружали в фарфоровый тигель, который помещался внутри металлического реактора. Термопара помещалась в слой полимера.

Для определения возможного направления использования вторичных углеродных волокон в работе были получены сорбенты на основе углеродных волокон, выделенных в результате сольволиза ПКМ в среде каменноугольного пека, путем их термической обработки с КОН при 800°С.

Для идентификации жидких продуктов пиролиза использовали газовый хроматограф/масс-спектрометр «Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI» (США) (ГХ-МСД). Для количественной оценки содержания продуктов реакций проводили анализ реакционных смесей с использованием газового хроматографа «Shimadzu GC 2010» (Япония). Термогравиметрический анализ проводили на приборе «TGA/DSC1 Mettler Toledo». ИК спектры отходящих паров и газов эпоксидной смолы и смесей эпоксидная смола – каменноугольный пек, образующихся при термогравиметрическом анализе, зарегистрированы на приборе NicoletiS10 с TGA/FT-IR приставкой фирмы ThermoScientific.

Исходный и полученный в результате сольволиза модифицированный каменноугольный пек анализировали по ГОСТ 10200-83 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия».

Исследование морфологии поверхности исходных и вторичных углеродных волокон проводили методом растровой электронной микроскопии в ФГУП «ВИАМ». Механическую прочность углеродных волокон определяли в АО «НИИграфит» на испытательной машине Zwick.

Сорбционную активность сорбентов по йоду определяли по методике, описанной в ГОСТ 6217-74 «Уголь активный древесный дробленый. Технические условия».

**Глава 3. Исследование закономерностей термического сольволиза термореактивных полимеров в каменноугольном пеке**

В главе 3 изложены результаты исследования закономерностей термического сольволиза новолачных и эпоксидных смол в среде каменноугольного пека, предложен механизм процесса.

Кривые ТГ и ДТГ новолачной смолы в присутствии каменноугольного пека и без него приведены на рисунке 3.1.

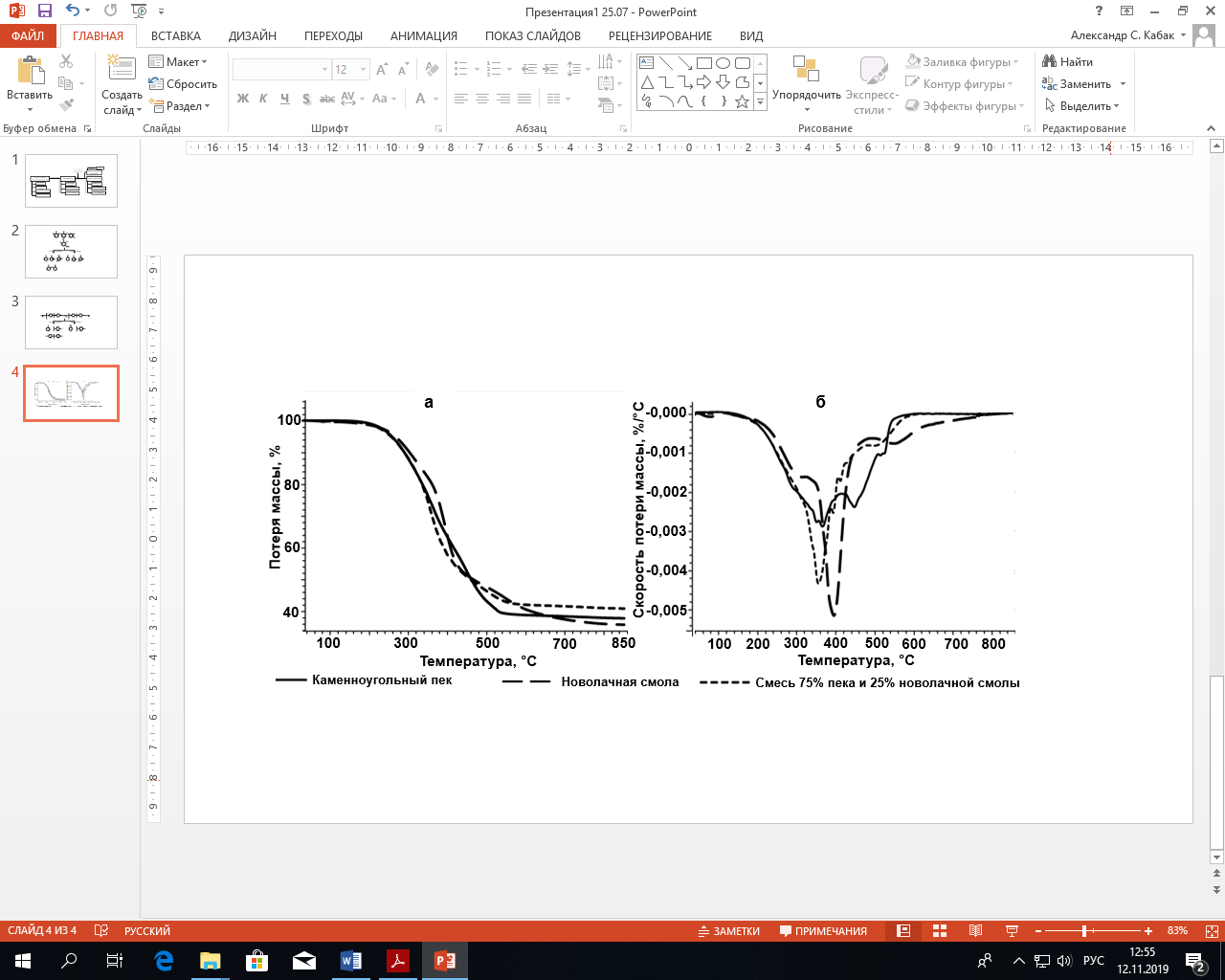
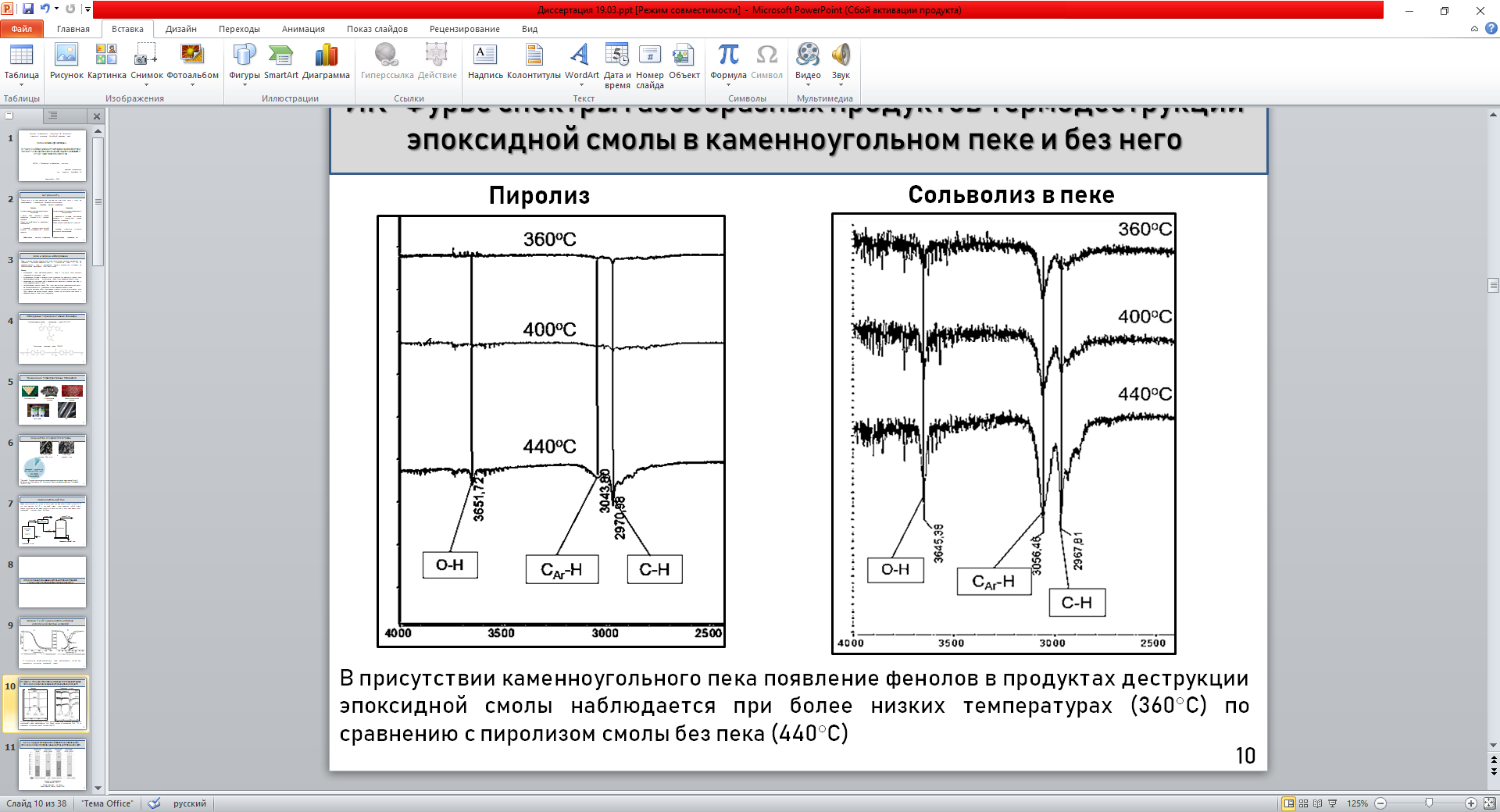


Рис. 3.1. ТГ (а) и ДТГ (б) новолачной смолы и ее смеси с каменноугольным пеком

В присутствии каменноугольного пека фактические значения потери массы при 850°С и температуры максимума скорости потери массы отличаются от расчётных значений. Так, выход нелетучего остатка после термообработки смеси новолачной смолы и каменноугольного пека при температуре 850°С составил 41%, в то время как значение, рассчитанное с учетом свойств индивидуальных веществ и их доли в смеси, составило 37%. Кроме того, наблюдается неаддитивное снижение температуры максимума скорости потери массы для смеси новолачной смолы с каменноугольным пеком, которая составила 350°С, что на 33°С ниже рассчитанного значения. Можно заключить, что в присутствии каменноугольного пека снижается температура деструкции новолачной смолы.

На рисунке 3.2 представлены ИК Фурье спектры соединений, выделяющихся в газовую фазу при нагреве эпоксидной смолы и ее смеси с каменноугольным пеком.



(а) (б)

Рис. 3.2. ИК Фурье спектры газообразных продуктов, образующихся при термообработке эпоксидной смолы (а) и смеси эпоксидной смолы с пеком (б) при 360, 400 и 440°С

Полосы поглощения при 2970, 3050 и 3650 см-1, соответствующие валентным колебаниям связей Сал.-Н, Сар.-Н в ароматическом кольце и О-Н в фенолах, в газообразных продуктах деструкции индивидуальной эпоксидной смолы появляются при 440°С, а при термодеструкции в среде каменноугольного пека - при 360°С. Можно сделать вывод, что, как и в случае с новолачной смолой, использование каменноугольного пека в качестве растворителя снижает температуру деструкции эпоксидной смолы.

Распределение продуктов, образующихся при термообработке исследуемых смол, представлено на рисунке 3.3. Доля смол в смеси с каменноугольным пеком составляла 25%.

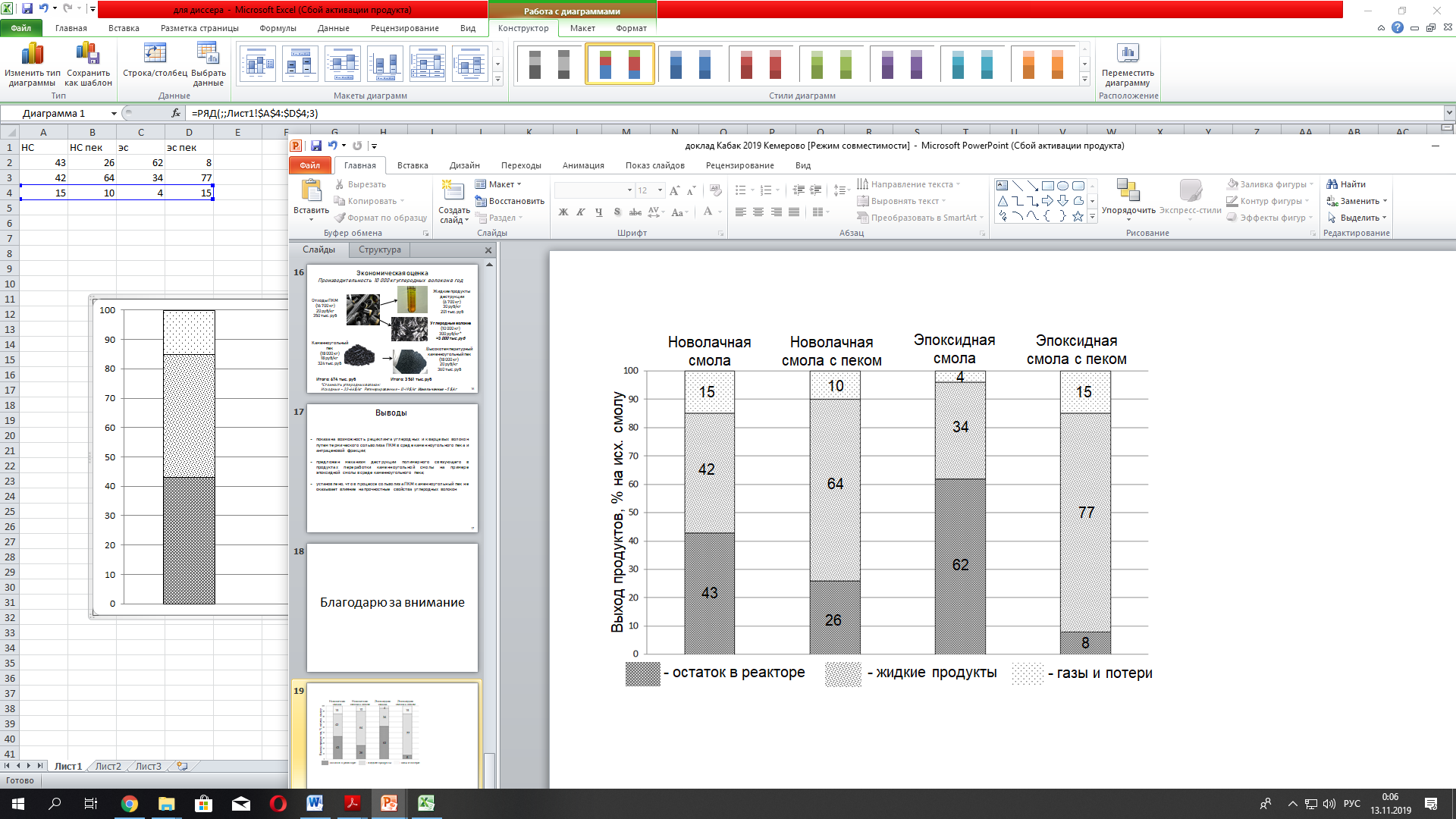


Рис. 3.3.Распределение продуктов, образующихся при термообработке новолачной и эпоксидной смол при 380°С в течение 60 минут в присутствии каменноугольного пека и без него

При термической обработке смол без растворителя основным продуктом является твердый остаток. При термической обработке смол в среде каменноугольного пека наблюдается значительное увеличение выхода жидких продуктов. Жидкие продукты, образующиеся в результате совместной термообработки новолачных и эпоксидных смол в среде каменноугольного пека, представлены в основном продуктами деструкции смол. Доля пека в жидких продуктах не превышает 1%. Количество газообразных продуктов, по сравнению с количеством жидких продуктов, невелико.

На рисунках 3.4 и 3.5 показаны основные соединения, идентифицированные в жидких продуктах термической обработки смол в присутствии каменноугольного пека и без него. Выходы фенольных продуктов указаны в расчете на загруженную смолу.

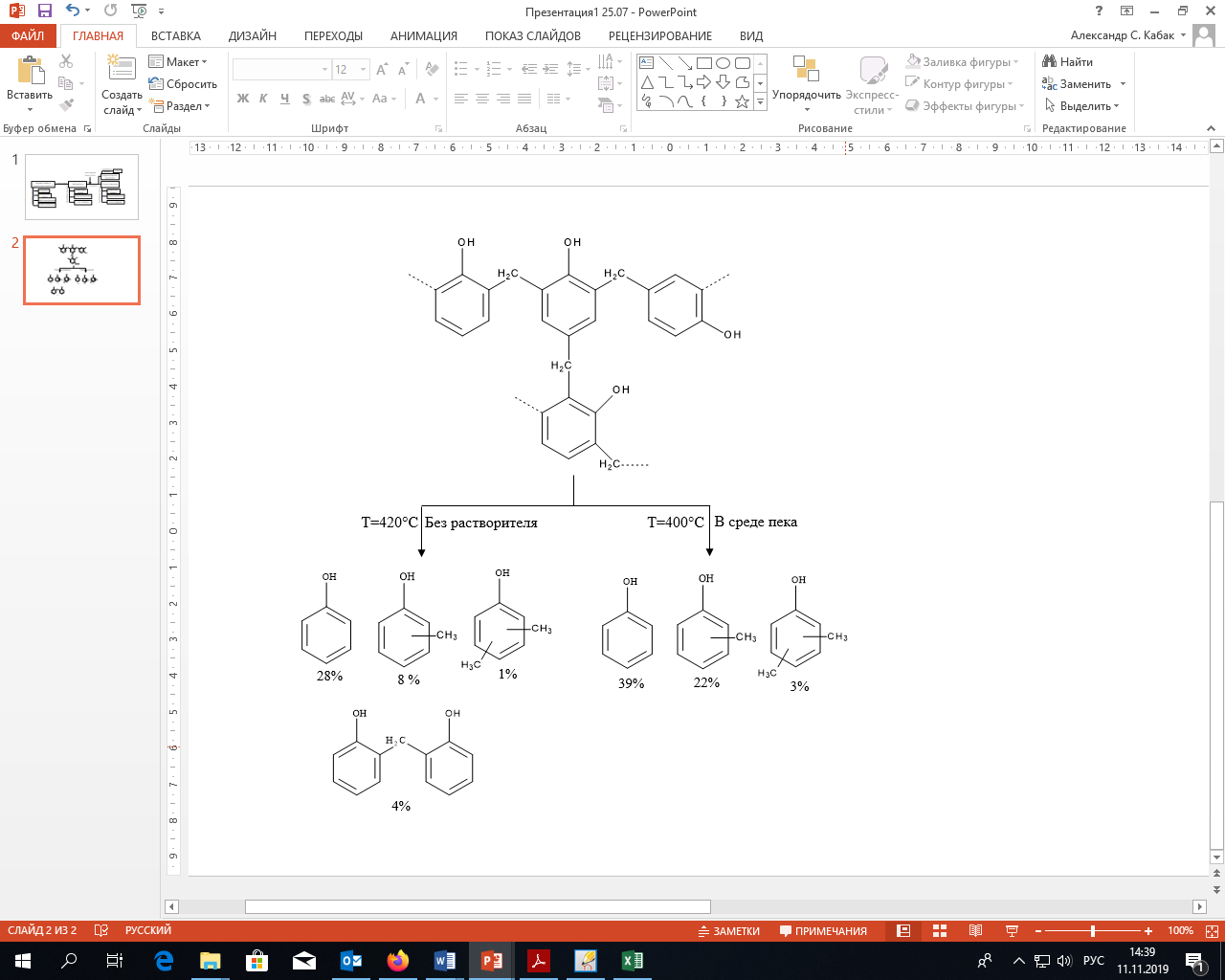


Рис. 3.4. Сравнение выходов фенольных продуктов (в расчете на загруженную смолу) при термической деструкции новолачной смолы в среде каменноугольного пека и без него

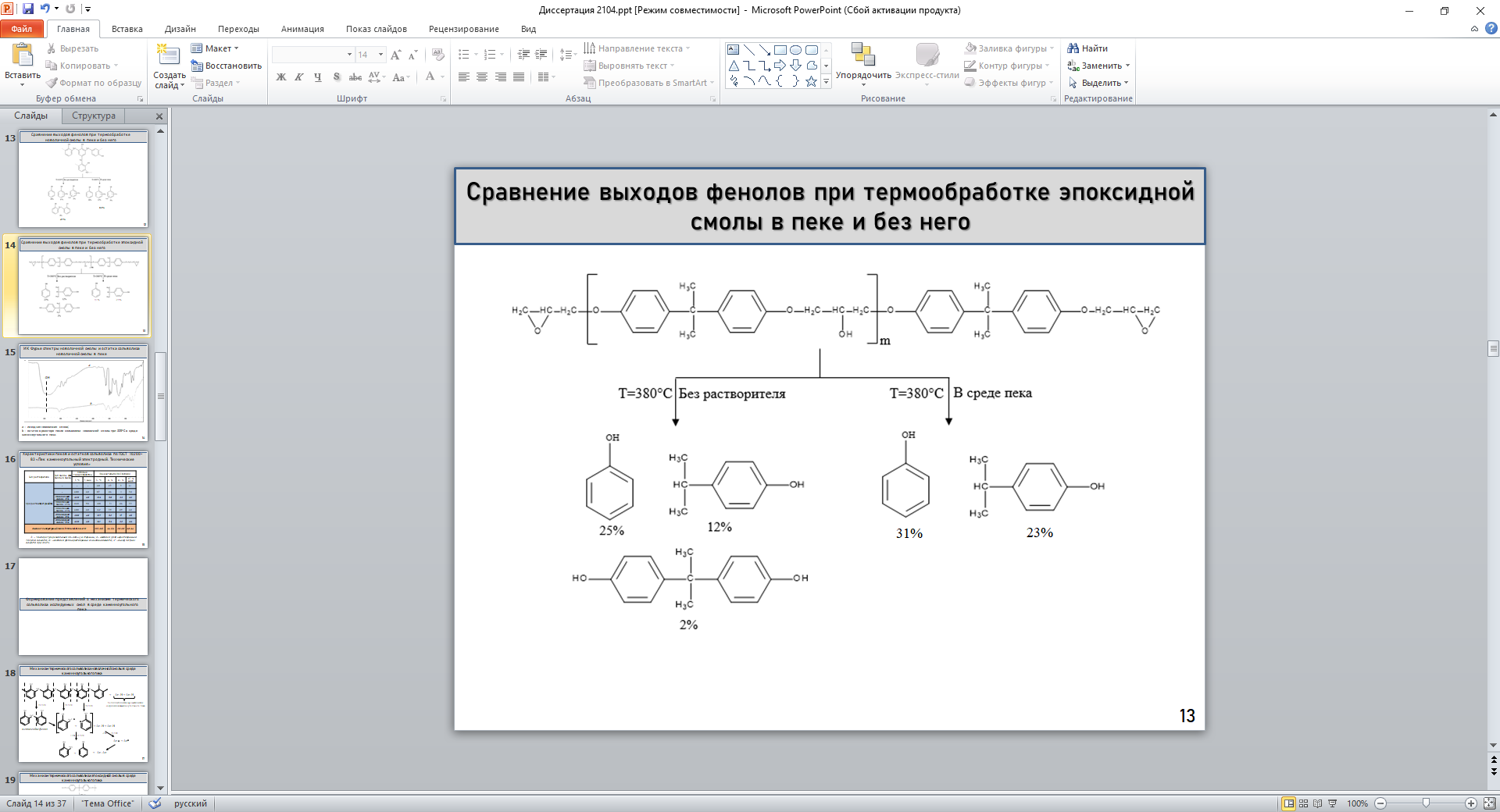


Рис. 3.5. Сравнение выходов фенольных продуктов (в расчете на загруженную смолу) при термической деструкции эпоксидной смолы в среде каменноугольного пека и без него

Основными продуктами деструкции новолачных смол являются фенол и метилзамещенные фенолы. Характерным отличием для продуктов термической обработки новолачной смолы без растворителя является присутствие в них некоторого количества метиленбисфенола. Проведение термической обработки новолачных смол в среде каменноугольного пека увеличивает относительное содержание метилзамещенных фенолов, по сравнению с термической обработкой смолы в отсутствие пека.

Термический сольволиз эпоксидной смолы в среде каменноугольного пека происходит с высокой селективностью по продуктам деструкции бисфенольного фрагмента, состоящим из фенола и *п*-изопропилфенола, выход которых больше, чем при термической обработке смолы без каменноугольного пека. В отличие от термообработки эпоксидной смолы без растворителя в продуктах сольволиза смолы в каменноугольном пеке не был обнаружен бисфенол А, что свидетельствует о полной деструкции бисфенольного фрагмента с получением фенола и *п*-изопропилфенола.

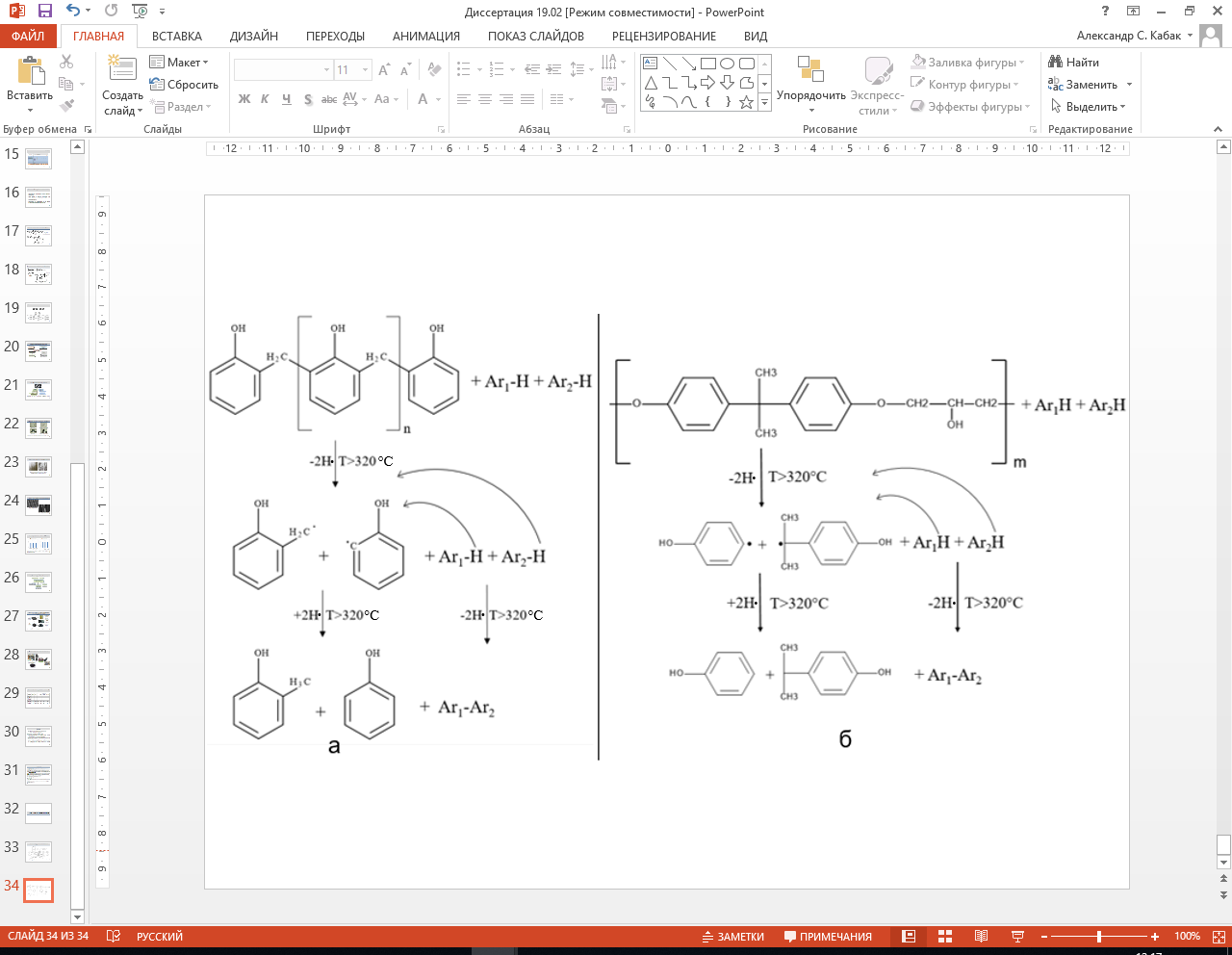
Поскольку остатки, полученные в результате сольволиза новолачных и эпоксидных смол в среде каменноугольного пека, представлены преимущественно соединениями каменноугольного пека, то для их анализа применялись методики, описанные в ГОСТ 10200-83 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия». Результаты анализов приведены в таблице 3.1

Таблица 3.1 **–** Характеристики исходного и термообработанного каменноугольных пеков и остатков сольволиза новолачной и эпоксидной смол в каменноугольном пеке по ГОСТ 10200-83 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия»

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Образец | Условия обработки | | Показатели по ГОСТ 10200-83 | | | |
| Температура, °С | Время, мин | Тp, °C | α, % | α1, % | Vг, % |
| Пек | - | - | 68 | 27 | 5 | 61 |
| 400 | 60 | 87 | 36 | 11 | 53 |
| 75% пека и 25% новолачной смолы | 340 | 60 | 139 | 52 | 36 | 55 |
| 400 | 60 | 162 | 59 | 39 | 43 |
| 75% пека и 25% эпоксидной смолы | 320 | 60 | 92 | 38 | 7 | 59 |
| 380 | 60 | 154 | 55 | 32 | 44 |
| 83% пека и 17% эпоксидной смолы | 380 | 60 | 139 | 54 | 17 | 45 |
| Высокотемпературный пек по ТУ 1104-345352-164-98 |  |  | 135-145 | 46-54 | 20-30 | 40-46 |

*Примечание: Тр – температура размягчения по «Кольцу и стержню»; α – массовая доля нерастворимых в толуоле веществ; α1 – массовая доля нерастворимых в хинолине веществ; VГ – выход летучих веществ при 850°C.*

По сравнению с каменноугольным пеком, обработанным при 400ºC, для остатков сольволиза смол в среде каменноугольного пека сильно возрастают температура размягчения, количества нерастворимых в толуоле и хинолине веществ, а выход летучих веществ снижается. Стоит отметить, что остатки сольволиза, полученные при температуре выше 380°С, состоят преимущественно из соединений исходного пека, претерпевшего химические превращения, поскольку по данным материального баланса в этих условиях лишь незначительная часть продуктов деструкции смол может оставаться в реакторе. На основании полученных данных предложен механизм сольволиза новолачной и эпоксидной смол в среде каменноугольного пека (рис.3.6).



*Примечание: Ar1-H и Ar2-H – ПАУ каменноугольного пека*

Рис. 3.6. Принципиальная схема реакций, протекающих при термическом сольволизе новолачной (а) и эпоксидной (б) смол в каменноугольном пеке

Деструкция смол протекает по радикальному механизму, поскольку процесс проводят в инертной среде при повышенных температурах. На первой стадии под действием высокой температуры происходит гомолитический разрыв наиболее слабых связей смол с образованием реакционноспособных радикалов. На второй стадии образовавшиеся радикалы стабилизируются с получением фенольных соединений преимущественно за счет водорода от соединений каменноугольного пека. Одновременно с образованием фенольных продуктов происходит рекомбинация радикалов, образовавшихся из соединений каменноугольного пека. В итоге в каменноугольном пеке протекают реакции внутри- и межмолекулярной дегидрогенизационной конденсации полициклических ароматических соединений, в результате которых свойства каменноугольного пека изменяются (рис.3.7.).

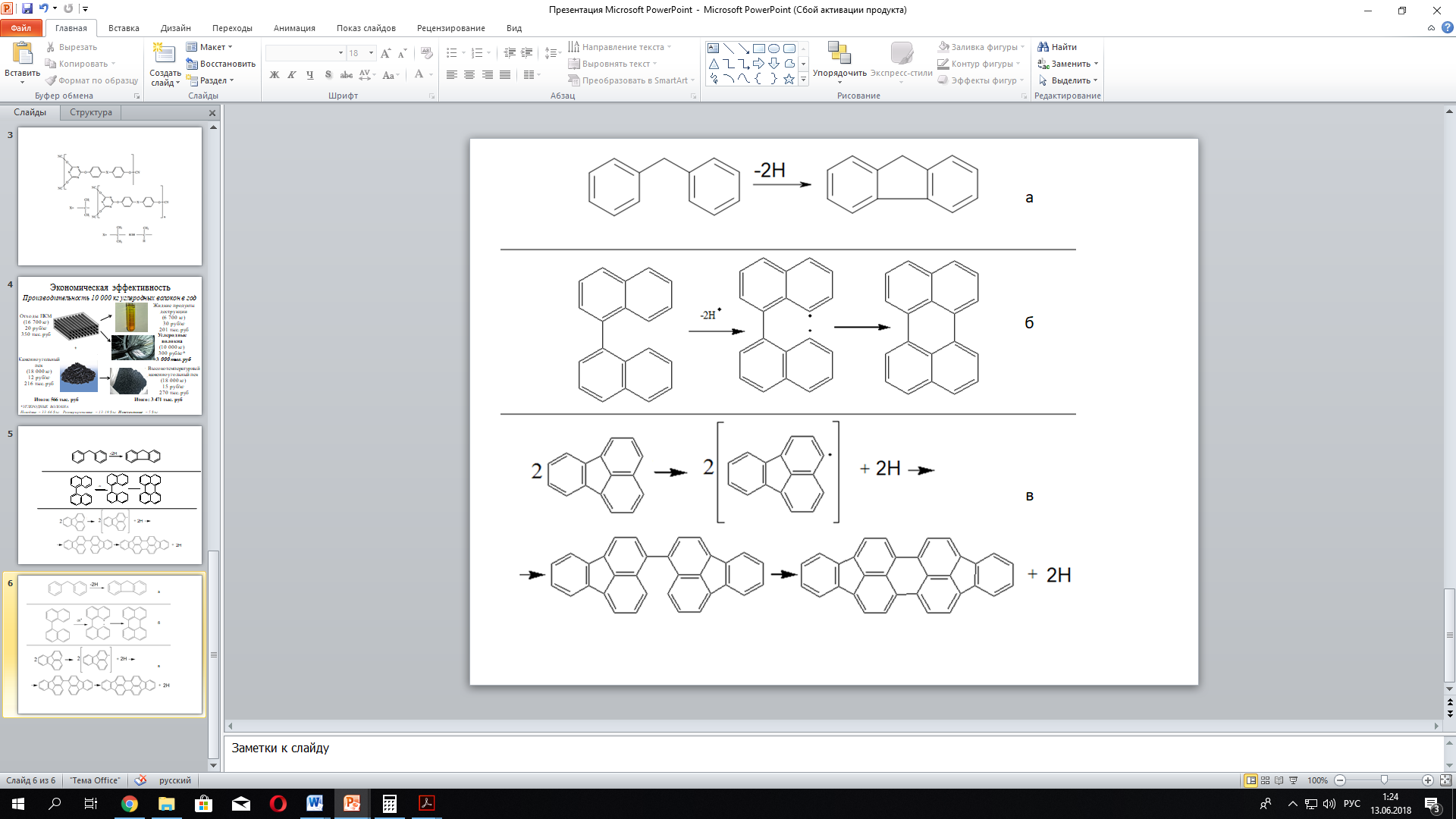


Рис. 3.7. Реакции циклизации (а), внутримолекулярной (б) и межмолекулярной конденсации (в), протекающие в каменноугольном пеке при сольволизе смол

**Глава 4. Термический сольволиз полимерных композиционных материалов (ПКМ) в среде каменноугольного пека**

В главе 4 приведены результаты термического сольволиза образцов ПКМ на основе кварцевых и углеродных волокон в среде каменноугольного пека.

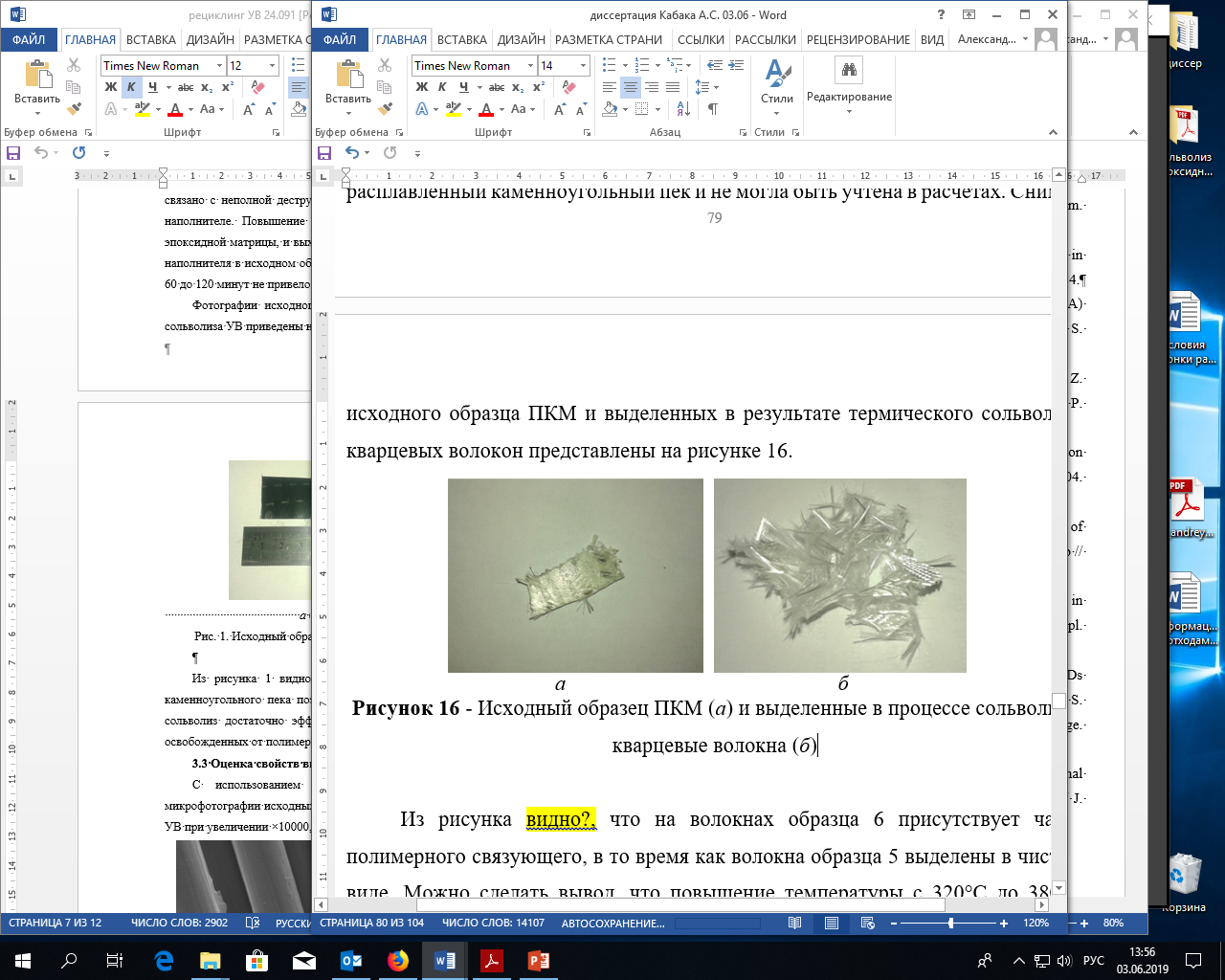
Одним из основных критериев оценки эффективности процесса является выход извлеченных волокон. В таблице 4.1 приведены результаты термического сольволиза образцов ПКМ в среде каменноугольного пека.

Таблица 4.1 **-** Условия термической обработки образцов ПКМ и выход выделенных волокон

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Образец | Условия термического сольволиза | | Выход волокон, % | Содержание волокон в образце ПКМ, % |
| Температура, °С | Время, мин |
| Эпоксидное связующее с кварцевым волокном | 320 | 60 | 70 | 60-70 |
| 360 | 60 | 66 |
| 360 | 120 | 61 |
| 400 | 60 | 56 |
| Эпоксидное связующее с углеродным волокном | 320 | 60 | 82 | 40-65 |
| 340 | 60 | 65 |
| 360 | 60 | 62 |
| 400 | 60 | 52 |

Выход волокон в результате термической обработки образцов при 340-400°С входит в интервал значений, соответствующий содержанию наполнителя в исходном образце. При температуре сольволиза ниже 340°С выход волокон выше этих значений, что объясняется неполной деструкцией полимерного связующего, которое вносит вклад при расчете выхода волокон.

Снимки исходного образца ПКМ и выделенных в результате термического сольволиза кварцевых и углеродных волокон представлены на рисунках 4.1 и 4.2.



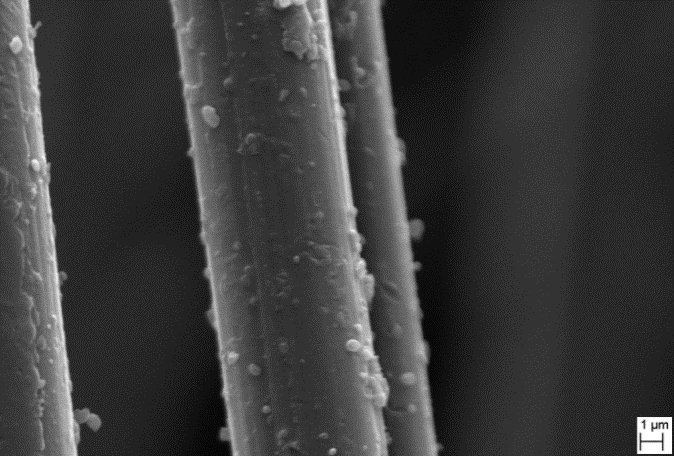
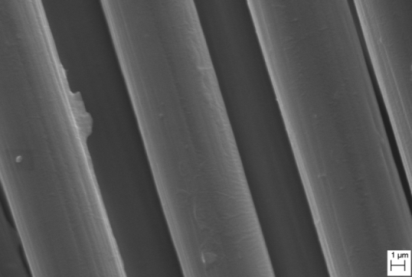
*а б*

Рис. 4.1**.** Исходный образец ПКМ (*а*) и выделенные в процессе сольволиза кварцевые волокна (*б*)



Рис. 4.2.Исходный образец ПКМ и выделенные углеродные волокна

Для определения возможности вторичного использования выделенных в результате термического сольволиза углеродных волокон исследовали их свойства. Снимки исходных и выделенных в процессе сольволиза углеродных волокон, полученных на растровом электронном микроскопе при увеличении х10000, приведены на рисунке 4.3.



*а б*

Рис. 4.3. РЭМ-изображения поверхности исходных (*а*) и выделенных (*б*) углеродных волокон

Признаков повреждения поверхности волокон после термического сольволиза не выявлено, включения, присутствующие на поверхности регенерированных волокон, могут быть остатками аппрета, наносимого на исходные волокна.

С целью определения влияния каменноугольного пека на прочностные свойства волокон были проведены эксперименты по термической обработке исходных углеродных волокон марки SYT45-3K в каменноугольном пеке при 320°С в течение 120 минут и 380°С в течение 120 минут. Определение свойств исходных и обработанных углеродных волокон проведены в АО «НИИграфит». Результаты испытаний представлены на рисунке 4.4

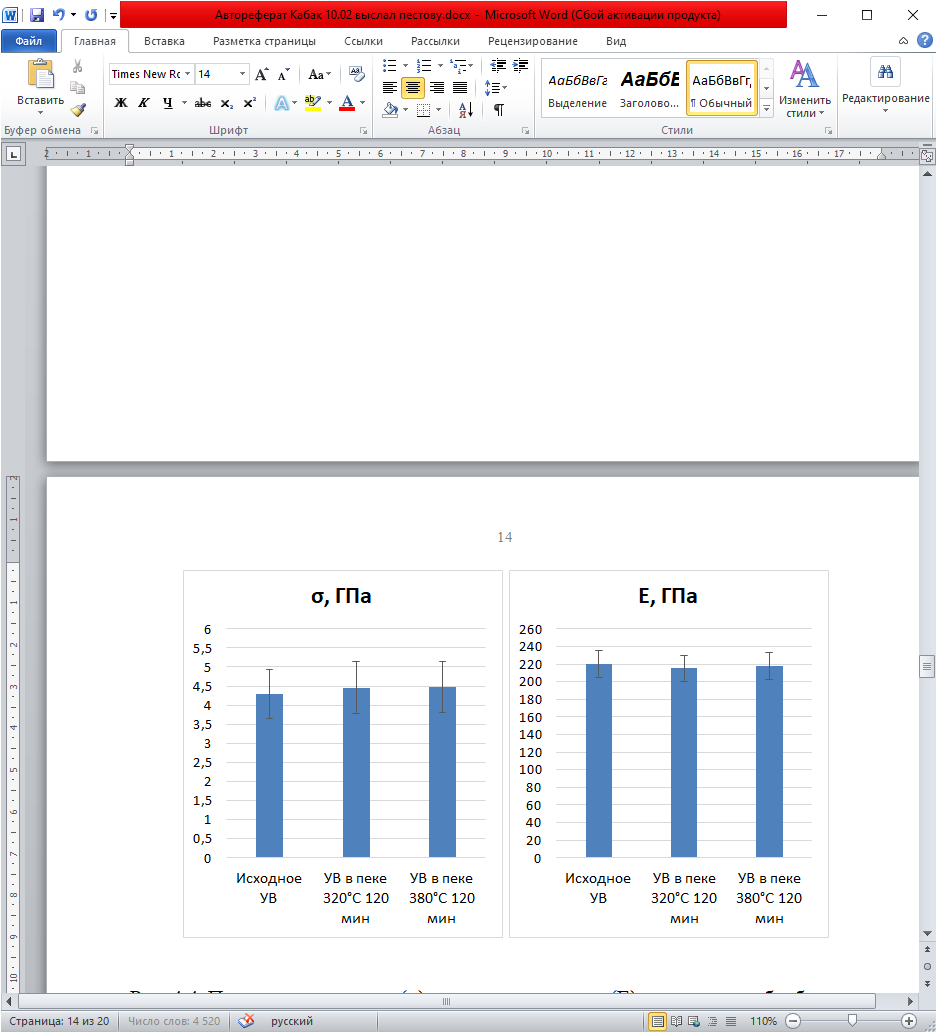


Рис. 4.4. Прочность на разрыв (σ) и модуль упругости (E) исходных и обработанных в каменноугольном пеке углеродных волокон (УВ)

Термическая обработка в среде каменноугольного пека не приводит к заметным изменениям в прочности УВ.

**Глава 5. Направления использования продуктов термического сольволиза термореактивных полимеров и ПКМ на их основе в среде каменноугольного пека**

В главе 5 обоснованы возможные области применения продуктов сольволиза фенолформальдегидных и эпоксидных смол и ПКМ на их основе в среде каменноугольного пека.

В главе 3 было показано, что проведение термического сольволиза новолачной и эпоксидной смол в среде каменноугольного пека позволяет с высоким выходом выделить фенольные продукты. Небольшое количество испарившихся в ходе процесса компонентов каменноугольного пека таких, как антрацен, фенантрен и др., имеющих температуру кипения значительно выше, чем у одноядерных фенолов, может быть отделено от фенольных продуктов ректификацией или с использованием фракционной конденсации дистиллятных продуктов во время процесса термического сольволиза. Полученные фенольные продукты могут быть использованы для повторного синтеза фенольных смол, решая этим задачу рециркуляции исходного химического сырья. Возможность использования смеси фенола и *п*-изопропилфенола в качестве добавки в количестве 20% к исходному сырью при получении фенолформальдегидной новолачной смолы по ГОСТ 18694-80 без изменения свойств конечного продукта показана в диссертационной работе Сафарова Л.Ф. «Термический сольволиз поликарбоната в среде каменноугольного пека».

Модифицированные каменноугольные пеки, полученные в результате термического сольволиза новолачной и эпоксидной смол в каменноугольном пеке, могут быть использованы в качестве промышленного сырья, в частности, высокотемпературного пека.

Выделенные в результате сольволиза ПКМ в среде каменноугольного пека кварцевые волокна могут быть использованы в качестве усиливающей добавки при получении бетонных смесей. Выделенные углеродные волокна могут быть использованы при изготовлении нетканых материалов, композитных пластин, теплоизоляционных материалов. Кроме того, из выделенных углеродных волокон могут быть получены сорбенты. Получены предварительные результаты по получению сорбентов на основе выделенных углеродных волокон путем их химической активации КОН (табл. 5.1).

Таблица 5.1 **-** Условия активации и свойства получения сорбентов на основе углеродных волокон (УВ)

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Углеродное волокно | Массовое отношение КОН:УВ | Такт., °С | tакт., мин | Выход сорбента, % | Адсорбция по йоду, мг/г | Sуд., м2/г |
| Исходное | 2:1 | 800 | 120 | 80 | 160 | 120 |
| 3:1 | 800 | 120 | 78 | 300 | 228 |
| 5:1 | 800 | 60 | 63 | 850 | 641 |
| Вторичное | 5:1 | 800 | 60 | 62 | 600 | 455 |

Результаты экспериментов указывают на возможность получения сорбентов на основе вторичных углеродных волокон*.*

Таким образом, утилизация ПКМ с использованием термического сольволиза в среде каменноугольного пека может быть реализована по схеме, приведенной на рисунке 5.1.

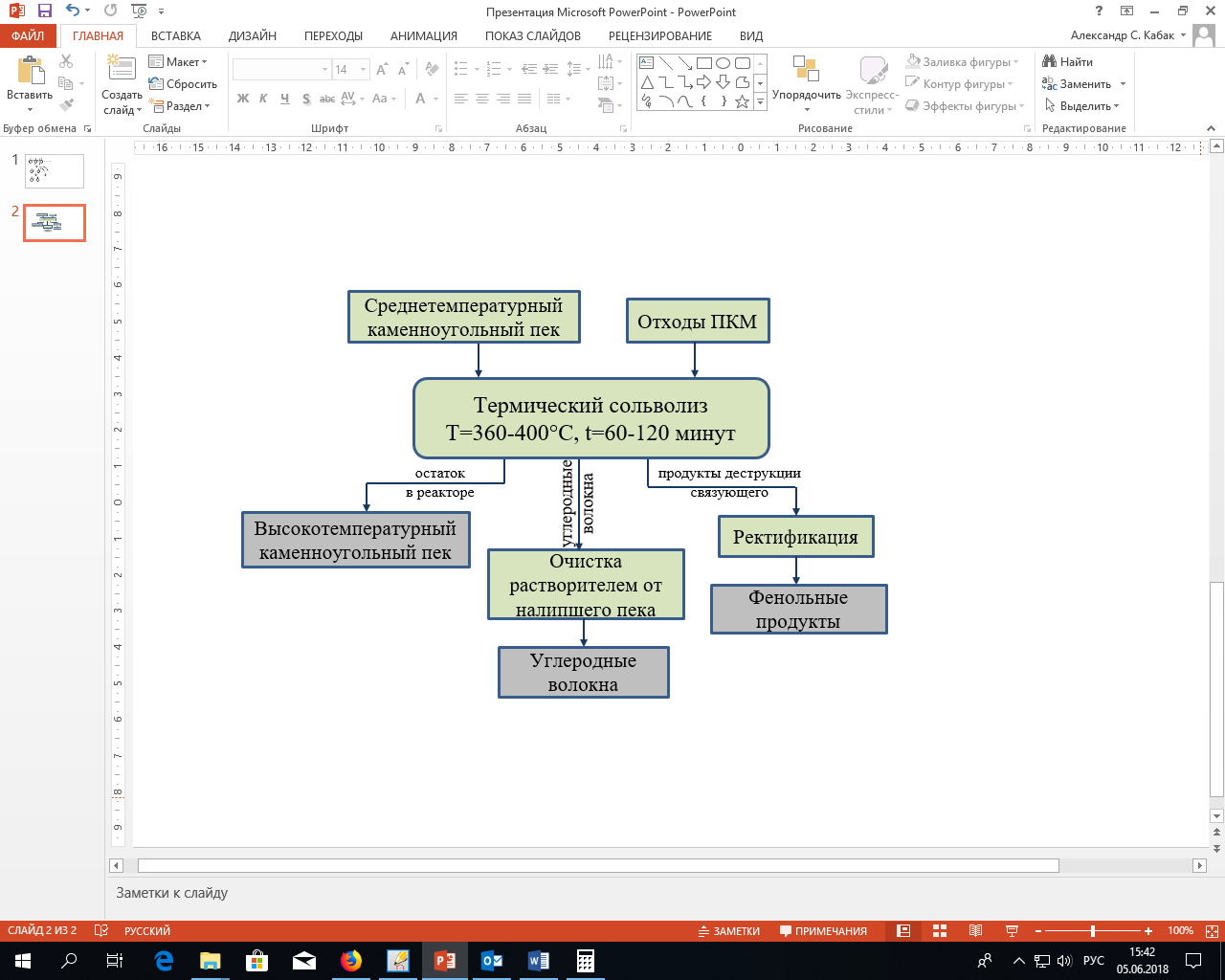


Рис. 5.1. Общая схема предлагаемого способа утилизации ПКМ

Широкое использование углеродных волокон ограничивается их высокой стоимостью, связанной с большими затратами энергии в процессе производства. Предлагаемый метод утилизации ПКМ путем термического сольволиза в среде каменноугольного пека можно рассматривать как дешевый способ получения вторичных углеродных волокон. Цена вторичных углеродных волокон напрямую зависит от их качества. По литературным данным их минимальная стоимость составляет 350 руб/кг (измельченные углеродные волокна). В таблице 5.2 приведена оценка экономической эффективности рециклинга.

Таблица 5.2 – Сравнительная оценка стоимости исходных материалов и продуктов сольволиза при производительности процесса 10 000 кг вторичного углеродного волокна в год

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Сырье | Кол-во, кг | Цена,  руб./кг | Всего, тыс.  руб. | Продукты | Кол-во, кг | Цена,  руб/кг | Всего,  тыс.  руб |
| Отходы ПКМ | 16700 | 40 | 668 | Углеродное волокно | 10000 | 350\* | 3500 |
| Хим.сырье | 6700 | 50 | 335 |
| СТП | 18000 | 32 | 576 | ВТП | 18000 | 40 | 720 |
| ***Итого:*** | | | ***1244*** | ***Итого:*** | | | ***4555*** |

*Примечание: СТП-среднетемпературный каменноугольный пек*

*ВТП – высокотемпературный каменноугольный пек*

\*цена указана для измельченных вторичных углеродных волокон

Расчеты показали, что утилизация ПКМ путем термического сольволиза в среде каменноугольного пека позволяет получить дешевые углеродные волокна, что может расширить области их использования.

**Выводы**

1. Показано, что каменноугольный пек снижает температуру деструкции фенолформальдегидной новолачной и эпоксидной диановой смол и способствует повышению выхода фенольных продуктов. Высокая селективность процесса по фенольным продуктам обусловлена переносом водорода от полициклических ароматических соединений каменноугольного пека к радикальным продуктам термической деструкции исследуемых смол. Предложен механизм термического сольволиза новолачной и эпоксидных смол в каменноугольном пеке.

2. Установлено, что остатки термического сольволиза исследуемых смол в каменноугольном пеке состоят преимущественно из соединений исходного пека, претерпевшего химические превращения. Перенос водорода от соединений каменноугольного пека к радикальным продуктам деструкции полимеров инициирует реакции дегидрогенизационной конденсации и дегидроциклизации, в результате которых свойства каменноугольного пека изменяются.

3. Показана возможность использования каменноугольного пека при утилизации ПКМ с использованием термического сольволиза с целью рециклинга углеродных и кварцевых волокон.

4. Проведена экономическая оценка предлагаемой технологии утилизации ПКМ. Обоснованы направления использования продуктов сольволиза. Установлено, что каменноугольный пек не влияет на прочностные свойства выделенных углеродных волокон. Показана возможность получения сорбентов из выделенных углеродных волокон.

**Перспективы исследований и разработок** в данной области автор видит в исследовании причин активирующей функции каменноугольного пека в реакциях с кислородсодержащими полимерами, совершенствовании процесса термического сольволиза термореактивных полимеров и ПКМ на их основе с использованием других высокоароматизированных растворителей, получаемых на угле- и нефтехимических предприятиях.

**Основные положения работы изложены в следующих публикациях**

***Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:***

1. **Кабак А.С.** Использование каменноугольного пека для утилизации отработанной фенольной смолы / Е.И. Андрейков, А.С. Кабак, М.Г. Первова // Кокс и химия. – 2016. - № 12. – С. 22-27.

2. **Кабак А.С.** Получение высокотемпературных пеков с использованием реакций переноса водорода от каменноугольного пека к реакционноспособным органическим соединениям / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков, Л.Ф. Сафаров // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2017. - Т. 60. - № 9. - С. 5-10.

3. **Кабак А.С.** Утилизация термореактивных полимеров на основе эпоксидной смолы путем термического сольволиза в среде каменноугольного пека с получением химического сырья / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков, М.Г. Первова, С.А. Койтов, А.М. Селезнев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. - № 2. - С. 135-140.

4. **Кабак А.С.** Исследование рециклинга углеродных волокон путем термического сольволиза полимерных композиционных материалов с применением каменноугольного пека / Андрейков Е.И., Кабак А.С., Н.Ю. Бейлина, С.И. Мишкин. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т.26. - № 6. - С. 571-576.

5. **Кабак А.С.** Сравнение каменноугольного и нефтяных пеков в реакциях термического сольволиза термореактивных полимеров / Кабак А.С., Андрейков Е.И. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – № 6. - С. 557-564.

***Патенты:***

6. Пат. 2600637 РФ, МПК C08J 11/20. Способ переработки отходов, содержащих термореактивные полимеры. / В.С. Загайнов, Е.И. Андрейков, А.С. Кабак, И.С. Амосова; заявители и патентообладатели Институт органического синтеза УрО РАН (RU), АО «ВУХИН» (RU). - №2015110013/05; заявл. 20.03.2015 опубл. 10.10.2016.

7. Пат. 2734676 РФ, МПК C08J 11/20. Способ рециклинга наполнителя из отходов полимерных композиционных материалов (ПКМ) / Е.И. Андрейков, А.С. Кабак, Ю.А. Диковинкина; заявители и патентообладатели Институт органического синтеза УрО РАН (RU), АО «ВУХИН» (RU). - №2020107019; заявл. 14.02.2020 опубл. 21.10.2020.

***Научные статьи в сборниках материалов конференций:***

8. **Кабак А.С.** Механизм формирования углеродных материалов при совместном пиролизе каменноугольного пека и фенольных смол / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. IV Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения», Кемерово. – 2015. – С. 25.

9. **Kabak A.S.** Using thermal solvolysis in coal tar pitch medium for recycling of polymer-matrix composite / A.S. Kabak, E.I. Andreikov // Abstract book. 11th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists, Saint-Petersburg. – 2015. – P. 143.

10. **Кабак А.С.** Получение углеродных материалов совместным пиролизом каменноугольных пеков и термореактивных полимеров / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. Десятая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», г. Москва г. Троицк. – 2016. – С. 183-184.

11. **Кабак А.С.** Утилизация полимерных композиционных материалов с регенерацией кварцевого волокна / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков, С.А. Койтов, А.М. Селезнев // Сборник тезисов докладов. V Международной молодежной конференции «Техническая химия. От теории к практике», Пермь. - 2015. – С. 24.

12. **Кабак А.С.** Применение каменноугольного пека с целью утилизации полимеров, содержащих фенольные фрагменты / А.С. Кабак, Л.Ф. Сафаров, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. ХХ Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург. – 2016. – Т. 4. - С. 63.

**Kabak A.S.** Coal tar pitch using for utilization of polymer materials containing phenolic fragments / A.S. Kabak, L.F. Safarov, E.I. Andreikov // Abstract book. XX Mendeleev Congress on general and applied chemistry, Ekaterinburg. – 2016. – V. 4. – P. 62.

13. **Кабак А.С.** Получение высокотемпературных пеков с использованием реакций переноса водорода от каменноугольного пека к реакционноспособным органическим соединениям / А.С. Кабак, Л.Ф. Сафаров, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов, г. Москва г. Троицк. – 2017. – С. 53-54.

14. **Кабак А.С.** Исследование процессов термического взаимодействия каменноугольного пека с реакционноспособными органическими соединениями / А.С. Кабак, Л.Ф. Сафаров, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. Международный Российско-казахстанский Симпозиум «Углехимия и экология Кузбасса», Кемерово. – 2017. – С. 29.

15. **Кабак А.С.** Влияние температуры на термический сольволиз эпоксидной смолы в каменноугольном пеке / Т.В. Торовина, А.С. Кабак // Сборник тезисов докладов. Международная научно-практическая конференция «Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии» – Даниловские чтения, Екатеринбург. – 2017. – С. 629-630.

16. **Кабак А.С.** Рециклинг кварцевого волокна путем термического сольволиза полимерных композиционных материалов в каменноугольном пеке / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков, С.А. Койтов, А.М. Селезнев // Сборник тезисов докладов. 11-я межрегиональная отраслевая научно-техническая конференция «Люльевские чтения», Екатеринбург. – 2018. – С. 117-118.

17. **Кабак А.С.** Термический сольволиз связующих полимерных композиционных материалов в среде каменноугольного пека // Сборник тезисов докладов. XXVIII Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2018. – С.18.

18. **Кабак А.С.** Рециклинг углеродных волокон путем термического сольволиза полимерных композиционных материалов в среде каменноугольного пека / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. 11-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии», г. Москва г. Троицк. – 2018. – С. 194-196.

19. **Кабак А.С.** Применение каменноугольного пека для утилизации термореактивных полимеров и изделий на их основе / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. VII Международный Российско-казахстанский Симпозиум «Углехимия и экология Кузбасса», г. Кемерово – 2018. – С. 43.

20. **Кабак А.С.** Механизм термической деструкции эпоксидной смолы в среде каменноугольного пека / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков, А.В. Мехаев // Сборник тезисов докладов. XXIX Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», г. Екатеринбург – 2019. – С. 28.

21. **Кабак А.С.** Рециклинг наполнителей путем термического сольволиза полимерных композиционных материалов в среде каменноугольного пека / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. VI Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», г. Пермь – 2019. – С. 34.

22. **Кабак А.С.** Эффективная деструкция полимерных матриц полимеркомпозитных материалов в каменноугольном пеке / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. VII Всероссийская научная конференция, посвященная 90-летию К.С. Минскера «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров», г. Уфа – 2019. – С. 14-15.

23. **Кабак А.С.** Пиролиз полимерных композиционных материалов в продуктах переработки каменноугольной смолы / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. VIII Международный Российско-казахстанский Симпозиум «Углехимия и экология Кузбасса», г. Кемерово – 2019. – С. 30.

24. **Кабак А.С.** Исследование деструкции полимеров в высокомолекулярных ароматических растворителях / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. XXX Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 100-летию Уральского федерального университета «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», г. Екатеринбург – 2020. – С. 13.

25. **Кабак А.С.** Сравнение каменноугольного пека и нефтяных пеков в реакциях термического сольволиза термореактивных полимеров / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. IX Международный Российско-казахстанский симпозиум «Углехимия и экология Кузбасса», посвященный 30-летию Кемеровского научного центра СО РАН, г. Кемерово – 2020. – С.