

УДК 539.87

А.В. Насибулин<sup>1\*</sup>, А.В. Петров<sup>2</sup>, Н.Ю. Бейлина<sup>2</sup>, Г.С. Догадин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

<sup>2</sup>Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита АО «НИИГрафит», Россия, Москва, 111524, ул. Электродная, 2.

<sup>3</sup>ФГБОУ ВПО «НИУ «МЭИ», Россия, г. Москва, 111250, Красноказарменная улица, дом 14

\* e-mail: [nasibulinaalexander@gmail.ru](mailto:nasibulinaalexander@gmail.ru)

## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

### Аннотация

Углеродные конструкционные материалы получили широкое применение в различных отраслях промышленности. Постоянное возрастание требований к эксплуатационным характеристикам приводит к поиску новых модифицирующих компонентов. Использование нанодобавок показало значительное улучшение многих эксплуатационных характеристик конструкционных материалов. Однако использование нанотрубок в композитах сталкивается с определенными трудностями, в частности со сложностью равномерного распределения добавки в объеме композита. В статье приводится обзор проведенных методов распределения добавки в объеме материала.

**Ключевые слова:** каменноугольный пек, углеродные нанотрубки, модификация.

### Вводная часть

Создание композиционных материалов на основе углеродных нанопроductов — современное развивающееся направление науки, техники, технологии. Высокие прочностные, тепло- и электрофизические характеристики углеродных продуктов открывают широкие перспективы для создания новых композиционных материалов, при этом возможно формирование и расширение рынков сбыта [1].

Нанодисперсный углерод образует на поверхности связующего наноструктурные элементы, оказывающие влияние на свойства композиции. Добавка, обладая высокой удельной поверхностью, сорбирует легколетучие вещества пека, способствуя их более полной карбонизации при термообработке и приводя таким образом к увеличению эксплуатационных характеристик конечного материала [2].

Необходимость работы определяется исходя из проблемы достижения равномерного распределения нанотрубок в объеме связующего и кокса матрицы композиционных углеродных материалов. В промышленности в основном используется способ смешения расплавленного пека с шихтой кокса или пропитки расплавленным пеком композита [3], а также смешение порошковых компонентов — размолотых предварительно пека и кокса [4], [5]. Поэтому важно предварительное равномерное распределение в пеке наноконцентра до его взаимодействия с наполнителем. В работе предполагается отработка режима распределения нанодобавок в объеме пека различными методами, одним из которых является новый метод с использованием электростатического поля.

### Методика эксперимента

Углеродные наноструктурные добавки вводили в пек различными способами:

- путем механического смешивания с предварительно измельченными до фракции (-300) мкм в шаровой мельнице в течение одного часа с последующим заплывлением полученной смеси;

- нанесением модифицирующей добавки в электростатическом поле на частицы пека фракцией (-300) мкм с последующим заплывлением.

Во втором случае для перемешивания в электростатическом поле смесь частиц пека с УНМ помещается в вертикальную емкость, через которую пропускают газ (инерт) для создания псевдооживленного слоя, при этом материал обрабатывается в униполярном коронном разряде при напряженностях электрического поля от 1 до 6 кВ/см.

### Результаты и их обсуждение

Свойства исходного и модифицированных пеков приведены в таблицах 1-3.

Для всех проб модифицированных пеков характерно повышение температуры размягчения и снижение величины выхода летучих веществ по сравнению с этими показателями для чистого пека, независимо от способа введения нанодобавки.

Пробы пека, модифицированные МНТ, характеризуются повышенной зольностью (0,45-0,48%) по сравнению с этой величиной для чистого пека и пеков модифицированных УНМ «Таунит» (0,3-0,33%).

Фракционный состав модифицированных пеков изменяется в сторону увеличения содержания высококонденсированных структур, причем при использовании электростатического метода введения этот эффект проявляется сильнее. Однако, содержание  $\gamma$ -фракции в модифицированных и исходном пеках практически не меняется (51,5 %). Это сказывается на сохранении хороших реологических свойств в модифицированных образцах, что подтверждается мало изменяющейся величиной краевого угла смачивания для всех исследованных пеков (34 - 37 град).

Таблица 1. Температура размягчения, выход летучих веществ, зольность исходного и модифицированных пеков

Наименование пека	Тр, °С	V, %	Ac, %
Исходный с/т пек	69,0	62,5	0,3
Механическое смешивание			
+0,2% УНМ «Таунита»	71,0	60,0	0,32
+0,3% УНМ «Таунита»	69,5	60,3	0,33
+0,2%МНТ	70	61,3	0,48
+0,3%МНТ	69	61,1	0,48
Смешивание в электростатическом поле			
+0,2 УНМ «Таунита»	71,0	60,5	0,33
+0,3% УНМ «Таунита»	70,0	60,7	0,31
+0,2% МНТ	70,5	60,6	0,46
+0,3% МНТ	70,5	60,6	0,45

Таблица 2. Компонентный анализ, краевой угол смачивания исходного и модифицированных пеков

Наименование пека	Компонентный анализ			θ120°С, град
	α-фр., %	β-фр., %	γ-фр., %	
Исходный с/т пек	27,0	21,5	51,5	34
Механическое смешивание				
+0,2% УНМ «Таунита»	-	-	-	33
+0,3% УНМ «Таунита»	28,2	20,4	51,4	35
+0,2%МНТ	-	-	-	37
+0,3%МНТ	28,1	20,5	51,3	37
Смешивание в электростатическом поле				
+0,2 УНМ «Таунита»	-	-	-	36
+0,3% УНМ «Таунита»	29,3	19,2	51,5	36
+0,2% МНТ	-	-	-	36
+0,3% МНТ	29,3	19,0	51,7	36

Таблица 3. Термический анализ, коксовый остаток исходного и модифицированных пеков

Наименование пека	Термический анализ			
	Потеря массы, %			К.О. при 800 °С
	до 360 °С	360-480 °С	480- 620 °С	
Исходный с/т пек	18,0	34,2	5,5	40,2
Механическое смешивание				
+0,2% УНМ «Таунита»	16,6	33,3	6,5	41,8
+0,3% УНМ «Таунита»	16,0	32,6	6,7	42,3
+0,2%МНТ	16,2	34,6	7,3	40,5
+0,3%МНТ	16,0	31,9	7,8	41,6
Смешивание в электростатическом поле				
+0,2 УНМ «Таунита»	17,5	30,4	7,6	42,9
+0,3% УНМ «Таунита»	18,0	31,1	7,3	42,3
+0,23% МНТ	18,6	30,1	7,1	42,7
+0,3% МНТ	18,0	29,4	7,8	42,2

По результатам термического анализа потеря массы до 360 °С ( $\Delta m_{360}$ ), обусловленная испарением низко-молекулярных составляющих у модифицированных в лабораторных условиях образцов несколько снижается по сравнению с исходным пеком. Для образцов, модифицированных

в электростатическом поле, величина  $\Delta m_{360}$  не меняется. Выход коксового остатка при 800 °С возрастает у всех модифицированных пеков по сравнению с исходным, наибольший эффект наблюдается при электростатическом методе обработки (42,9 % и 40,2 % соответственно).

### **Выводы**

Показано, что для всех проб модифицированных пеков характерно повышение температуры размягчения и снижение величины выхода летучих веществ по сравнению с этими же показателями для чистого пека, независимо от способа введения нанодобавки.

Установлено, что фракционный состав среднетемпературных модифицированных пеков изменяется в сторону увеличения содержания более высококонденсированных структур, причем при использовании электростатического метода нанесения этот эффект проявляется сильнее. При этом содержание  $\gamma$ -фракции в модифицированных и исходном пеках практически не меняется (51,5 %). Это приводит к сохранению хороших реологических свойств в модифицированных образцах.

Показано, что потеря массы до 360 °С, обусловленная испарением низкомолекулярных составляющих у модифицированных образцов несколько снижается по сравнению с исходным пеком. Выход коксового остатка при 800 °С возрастает у всех модифицированных пеков по сравнению с исходным, наибольший эффект наблюдается при электростатическом методе обработки (42,9 % и 40,2 % соответственно). Для всех модифицированных пеков температурная область потери массы шире (на 15-20 °С), чем у исходного; расширение происходит в области высоких температур. В большей степени это наблюдается у пеков, модифицированных УНМ «Таунит» в электростатическом поле.

Достигнуто улучшение технологических свойств наноструктурированной пековой матрицы по сравнению с немодифицированной.

*Насибулин Александр Вахитович аспирант кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва*

*Петров Алексей Викторович начальник отдела Конструкционных графитов АО «НИИГрафит», Россия, Москва*

*Бейлина Наталия Юрьевна д.т.н., АО «НИИГрафит», Россия, Москва*

*Догадин Георгий Сергеевич к.т.н., МЭИ, Россия, Москва*

### **Литература**

1. Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 3. С. 111.
2. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. – Москва, 1981. 208 с.
3. Терентьев А.А., Бейлина Н.Ю. Оптимизация коксопечковых композиций для получения конструкционного графита на основе пекового кокса и каменноугольного пека-связующего // Новейшие процессы и материалы в порошковой металлургии: Тез. докл. межд. конф., 1997. С. 47.
4. Багров Г. Конструкционные материалы на основе углерода. – М.: Металлургия, 1975. 272 с.
5. Островский В.С., Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В., Синельников Л.З. Пековый кокс как наполнитель конструкционных графитов // Химия твердого топлива, 1995. № 21. С. 56-61.

*A.V. Nasibulin\*, A.V. Petrov, N.Y. Beilin, G.S. Dogadin*

*D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.*

*\* e-mail: nasibulinaalexander@gmail.ru*

### **Investigation of the influence of the input method of nano-structured additives on the properties of pitch matrix**

#### **Abstract**

Carbon constructional materials are widely used in various industries. A steady increase in performance requirements leads to the search for new modifying components. Using nano-additives showed a significant improvement in the performance of many construction materials. However, the use of nanotubes in composites facing difficulties, in particular the complexity of uniform distribution of the additive in the amount of the composite. This article provides an overview of the methods of distribution of additives in the material volume.

**Key words:** coal pitch, carbon nanotube, modification.