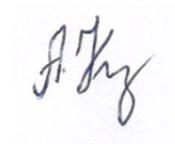


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



**Кабак Александр Сергеевич**

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

2.6.10. Технология органических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена в лаборатории органических материалов ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,  
**Андрейков Евгений Иосифович**

Официальные оппоненты: **Кузнецов Петр Николаевич**, доктор химических наук, профессор, «Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук» – обособленное подразделение федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», г. Красноярск, ведущий научный сотрудник лаборатории гидromеталлургических процессов;

**Магарил Елена Роменовна**, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой экономики природопользования Института экономики и управления;

**Кисельков Дмитрий Михайлович**, кандидат технических наук, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, старший научный сотрудник лаборатории структурно-химической модификации полимеров

Защита состоится «21» февраля 2022 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.03.09 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира. 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»: <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=3324>

Автореферат разослан «\_\_\_» января 2022 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 водороднодонорного растворителя для утилизации при атмосферном давлении поликарбоната, в структуре которого, как и в эпоксидной смоле, присутствует бифенольный фрагмент. Исследование сольволиза фенольной новолачной и эпоксидной диановой смол в среде каменноугольного пека ранее 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 терморреактивные полимеры, на основе термического сольволиза в среде каменноугольного пека.

5. Определение направлений использования продуктов термического сольволиза ПКМ: выделенных наполнителей, дистиллятных 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 терморреактивных полимеров в среде каменноугольного пека при температурах 320-420°C.

**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 *n*-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, анализа по ГОСТ 10200-2017 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия».

Исходные 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, полученных 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 10200-2017, 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. Первой 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 6 всероссийских (Кемерово, 2015; Екатеринбург, 2018, 2019, 2021; Пермь, 2019.) конференциях. По материалам диссертации опубликовано 25 научных трудов, в том числе: 5 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, 18 тезисов докладов в материалах конференций, получены 2 патента РФ на изобретение.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и библиографического списка из 138 работ и 2 приложений. Работа изложена на 92 страницах, содержит 34 рисунка и 16 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. № АААА-А16-116051110066-4).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, 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 дистиллятные 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 ( $T_{\text{кип.}}$  230-270°C), 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°C. 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°C.

Для идентификации дистиллятных продуктов 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 10200-2017 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия».

Исследование морфологии поверхности исходных и вторичных углеродных волокон проводили методом растровой электронной микроскопии в ФГУП «ВИ-АМ». 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 пек

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 1.

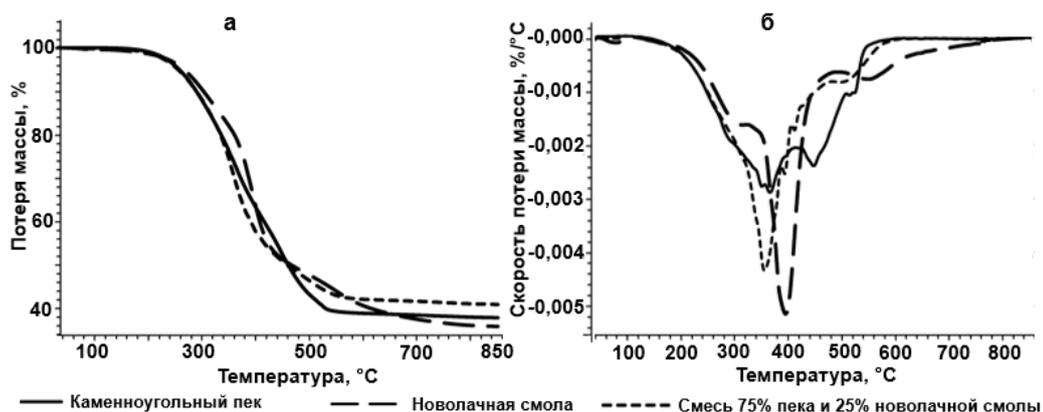


Рисунок 1 – ТГ (а) и ДТГ (б) новолачной смолы и ее смеси с каменноугольным пеком

В присутствии каменноугольного пека фактические значения потери массы при 850°C и температуры максимума скорости потери массы отличаются от рассчитанных по аддитивности значений. Так, выход нелетучего остатка после термообработки смеси новолачной смолы и каменноугольного пека при температуре 850°C со-

ставил 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°C, что на 33°C ниже рассчитанного значения. Можно заключить, что в присутствии каменноугольного пека снижается температура деструкции новолачной смолы.

На рисунке 2 представлены ИК Фурье спектры соединений, выделяющихся в газовую фазу при нагреве эпоксидной смолы и ее смеси с каменноугольным пеком.

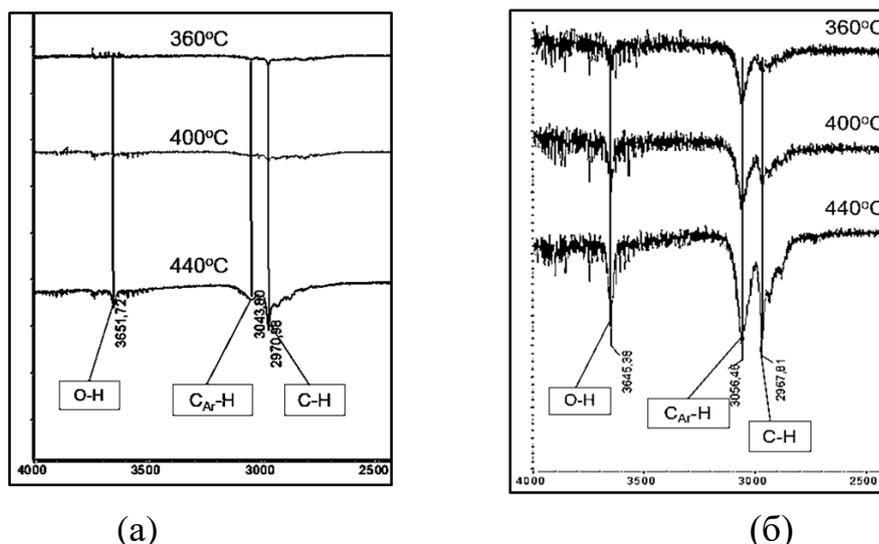


Рисунок 2 – ИК Фурье спектры газообразных продуктов, образующихся при термообработке эпоксидной смолы (а) и смеси эпоксидной смолы с пеком (б) при 360, 400 и 440°C

Полосы поглощения при 2970, 3050 и 3650  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям связей  $\text{C}_{\text{ал.}}-\text{H}$ ,  $\text{C}_{\text{ар.}}-\text{H}$  в ароматическом кольце и  $\text{O}-\text{H}$  в фенолах, в газообразных продуктах деструкции индивидуальной эпоксидной смолы появляются при 440°C, а при термодеструкции в среде каменноугольного пека - при 360°C. Можно предположить, 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. Доля смол в смеси с каменноугольным пеком составляла 25%.

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

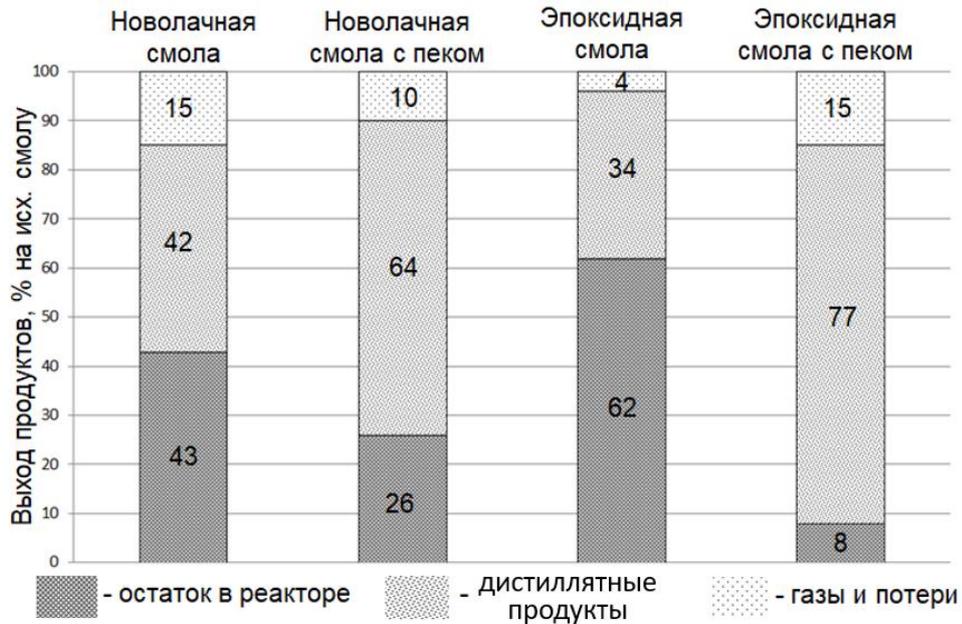


Рисунок 3 – Распределение продуктов, образующихся при термообработке новолачной и эпоксидной смол при 380°C в течение 60 минут в присутствии каменноугольного пека и без него

На рисунках 4 и 5 показаны основные соединения, идентифицированные в дистиллятных продуктах термической обработки смол в присутствии каменноугольного пека и без него. Выходы фенольных продуктов указаны в расчете на загруженную смолу.

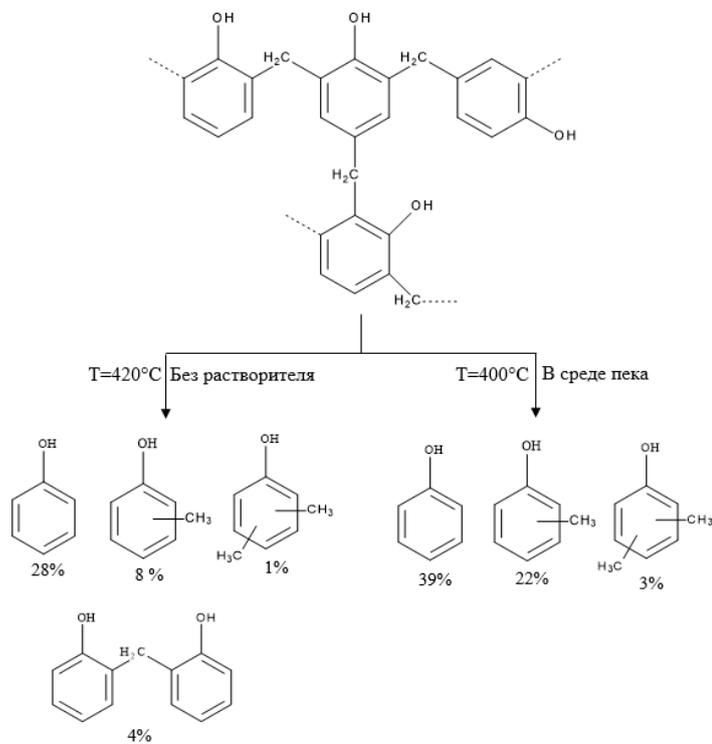


Рисунок 4 – Сравнение выходов фенольных продуктов (в расчете на загруженную смолу) при термической деструкции новолачной смолы в среде каменноугольного пека и без него

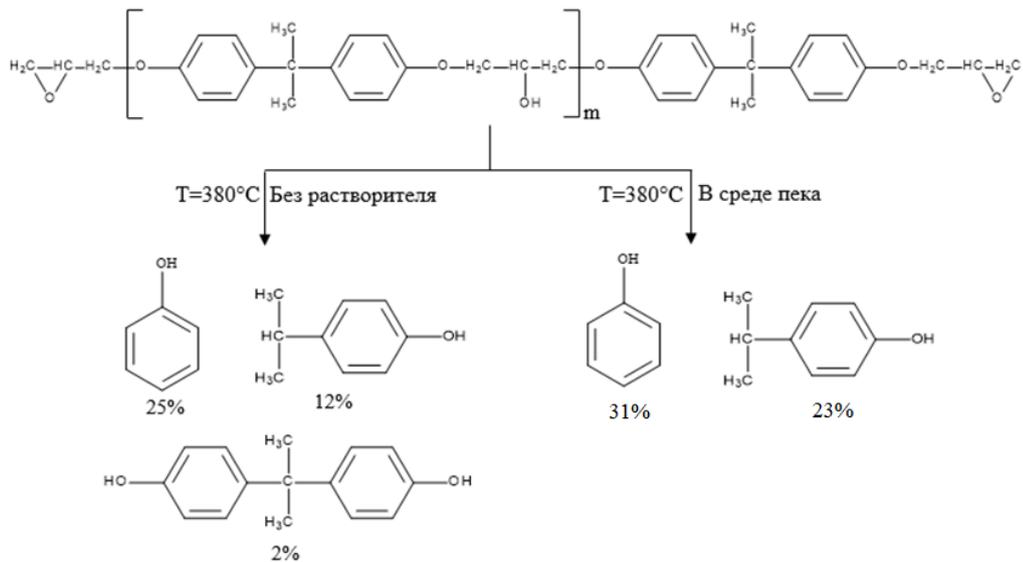


Рисунок 5 – Сравнение выходов фенольных продуктов (в расчете на загруженную смолу) при термической деструкции эпоксидной смолы в среде каменноугольного пека и без него

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 *n*-изопропилфенола, выход которых выше, 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 *n*-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 10200-2017 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия». Результаты анализов приведены в таблице 1

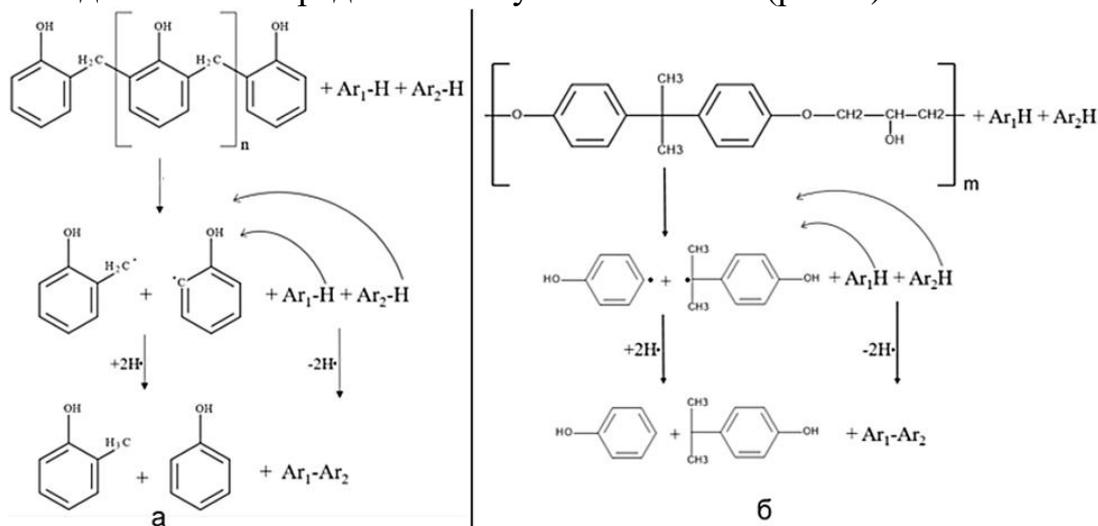
По сравнению с каменноугольным пеком, обработанным при 400°C, для остатков сольволиза смол в среде каменноугольного пека сильно возрастают температура размягчения, количества нерастворимых в толуоле и хинолине веществ, а выход летучих веществ снижается. Остатки сольволиза, полученные при температуре выше 380°C, 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.

Таблица 1 – Характеристики исходного и термообработанного каменноугольных пеков и остатков сольволиза новолачной и эпоксидной смол в каменноугольном пеке по ГОСТ 10200-2017 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия»

Образец	Условия обработки		Показатели по ГОСТ 10200-2017			
	Температура, °С	Время, мин	$T_p$ , °С	$\alpha$ , %	$\alpha_1$ , %	$V^T$ , %
Пек	-	-	68	27	5	61
	400	60	87	36	11	53
75% пека и 25% новолачной смолы	340		139	52	36	55
	400		162	59	39	43
75% пека и 25% эпоксидной смолы	320		92	38	7	59
	380		154	55	32	44
83% пека и 17% эпоксидной смолы	380		139	54	17	45
Высокотемпературный пек по ТУ 1104-345352-164-98			135-145	46-54	20-30	40-46

Примечание:  $T_p$  – температура размягчения по «Кольцу и стержню»;  $\alpha$  – массовая доля нерастворимых в толуоле веществ;  $\alpha_1$  – массовая доля нерастворимых в хинолине веществ;  $V^T$  – выход летучих веществ при 850°С.

На основании полученных данных предложен механизм сольволиза новолачной и эпоксидной смол в среде каменноугольного пека (рис. 6).



Примечание:  $Ar_1-H$  и  $Ar_2-H$  – ПАУ каменноугольного пека

Рисунок 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. Одно-

временно 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.7).

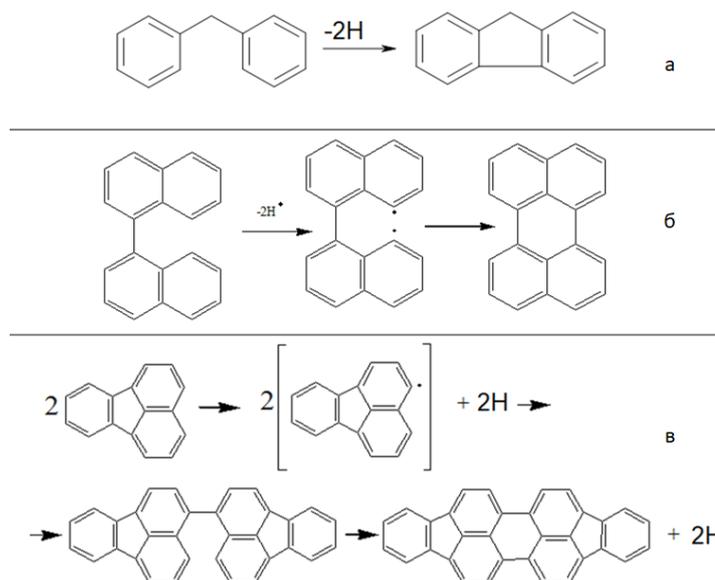


Рисунок 7 – Реакции циклизации (а), внутримолекулярной (б) и межмолекулярной конденсации (в), протекающие в каменноугольном пеке на примере модельных структур

#### 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 2 приведены результаты термического сольволиза образцов ПКМ в среде каменноугольного пека.

Таблица 2 – Условия термической обработки образцов ПКМ и выход выделенных волокон

Состав образца	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°C входит в интервал значений, соответствующий содержанию наполнителя в исходном образце. При температуре сольволиза ниже 340°C выход волокон выше этих значений, что объясняется неполной деструкцией полимерного связующего, которое вносит вклад при определении выхода волокон.

Снимки исходного образца ПКМ и выделенных в результате термического сольволиза кварцевых и углеродных волокон представлены на рисунках 8 и 9.

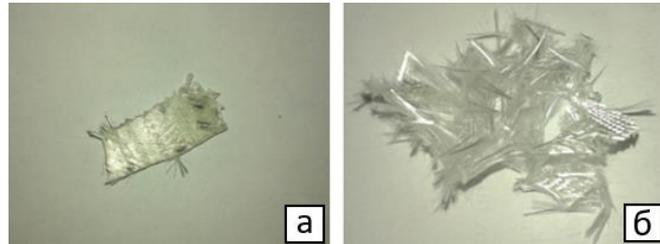


Рисунок 8 – Исходный образец ПКМ (а) и выделенные в процессе сольволиза кварцевые волокна (б)



Рисунок 9 – 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  $\times 10000$ , приведены на рисунке 10.

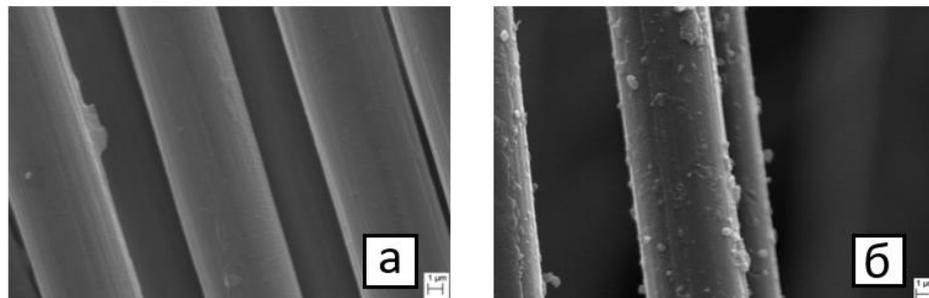


Рисунок 10 – РЭМ-изображения поверхности исходных (а) и выделенных (б) углеродных волокон

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°C и 380°C в течение 120 минут. Определение свойств исходных и обработанных углеродных волокон проведено в АО «НИИГрафит». Результаты испытаний представлены на рисунке 11.

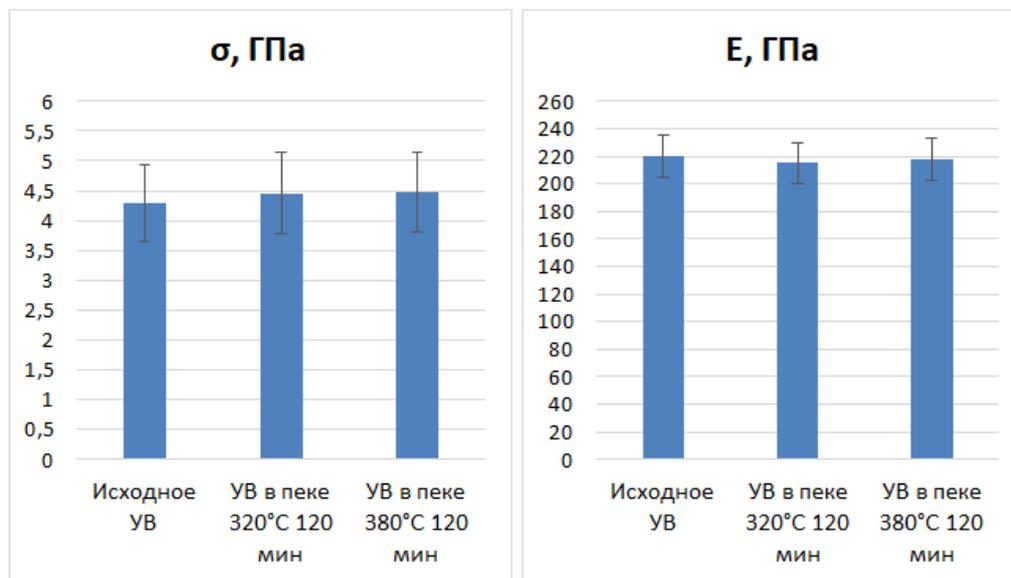


Рисунок 11 – Прочность на разрыв ( $\sigma$ ) и модуль упругости ( $E$ ) исходных и обработанных в каменноугольном пеке углеродных волокон (УВ)

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

### **Глава 5. Направления использования продуктов термического сольволиза термореактивных полимеров и ПКМ на их основе в среде каменноугольного пека и разработка технологии рециклинга углеродных волокон**

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 *n*-изопропилфенола в качестве добавки в количестве 20% к исходному сырью при по-

лучении 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 каменноугольного 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 с использованием КОН при 800°C (табл. 3).

Таблица 3 – Условия активации и свойства полученных сорбентов на основе углеродных волокон (УВ)

Углеродное волокно	Массовое отношение КОН:УВ	Время, мин	Выход сорбента, %	Адсорбция по йоду, мг/г	$S_{уд.}, м^2/г$
Исходное	2:1	120	80	160	120
	3:1	120	78	300	228
	5:1	60	63	850	641
Вторичное	5:1	60	62	600	455

Результаты экспериментов указывают на возможность получения сорбентов на основе вторичных углеродных волокон. Утилизация ПКМ с использованием термического сольволиза в среде каменноугольного пека может быть реализована по схеме, приведенной на рисунке 12.

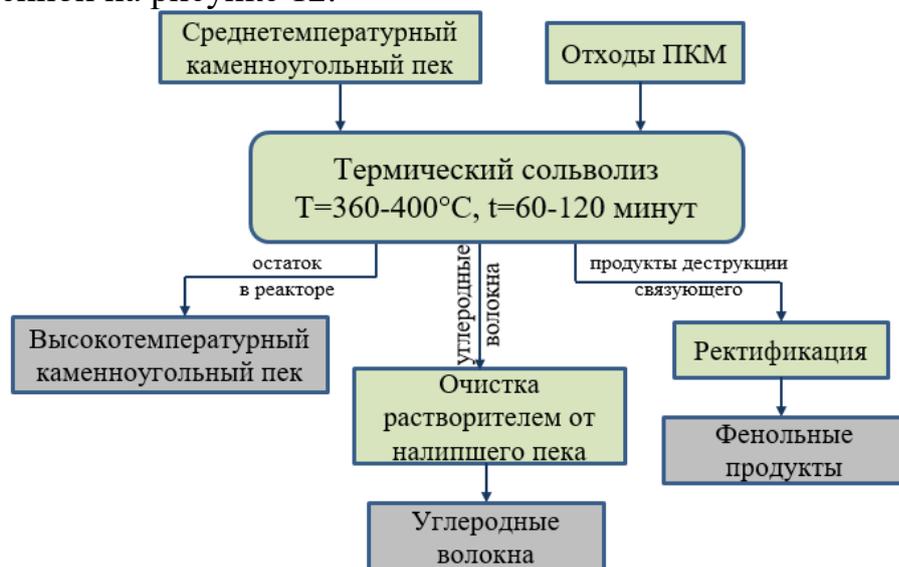


Рисунок 12 – Общая схема предлагаемого способа утилизации ПКМ

Широкое использование углеродных волокон ограничивается их высокой стоимостью. 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 4 приведена оценка экономической эффективности рециклинга.

Таблица 4 – 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
<b>Итого:</b>			<b>1244</b>	<b>Итого:</b>			<b>4555</b>

*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.

### Заключение

1. Показано, что использование каменноугольного пека в качестве растворителя 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 терморективных 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, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:**

1. Андрейков Е.И. 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; (0,50 п.л./0,20 п.л.).

Andreikov E.I. Coal tar pitch use for utilisation of phenolic resin waste / E.I. Andreikov, A.S. Kabak, M.G. Pervova // Coke and Chemistry. – 2016. – V. 59, I. 12. P. 456-460; (0,44 п.л./0,22 п.л.) (Scopus, Web of Science).

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; (0,41 п.л./0,30 п.л.).

Kabak A.S. Obtaining of high-temperature coal-tar pitch by hydrogen transfer reactions from medium-temperature coal-tar pitch to reactive organic compounds / A.S. Kabak, E.I. Andreikov, L.F. Safarov // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii khimii i khimicheskaya tekhnologiya. – 2017. – V. 60, I. 9. P. 5-10; (0,40 п.л./0,24 п.л.) (Scopus, Web of Science).

3. Кабак А.С. Утилизация терморективных 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; (0,46 п.л./0,30 п.л.).

Kabak A.S. Disposal of Thermoreactive Epoxy Resin-Based Polymers by Thermal Solvolysis in Coal Tar Medium Accompanied by Chemical Raw Materials Receipt / A.S. Kabak, E.I. Andreikov, M.G. Pervova, S. A. Koitov, A. M. Seleznev // Chemistry for sustainable development. – 2018. – V. 26, I. 2. – P. 125-130; (0,42 п.л./0,28 п.л.) (Web of Science).

4. Андрейков Е.И. Исследование рециклинга углеродных волокон путем термического сольволиза полимерных композиционных материалов с применением каменноугольного пека / Е.И. Андрейков, А.С. Кабак, Н.Ю. Бейлина, С.И.

Мишкин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26. - №26. – С. 571-576. (0,32 п.л./0,15 п.л.).

Andreikov E.I. Research on Recycling Carbon Fibres by Thermal Solvolysis of Polymer Composites Using Coal Tar Pitch / E.I. Andreikov, A.S. Kabak, N.Yu. Beilina, S.I. Mishkin // Chemistry for sustainable development. – 2018. – V.26, I. 6. – P. 571-575; (0,30 п.л./0,12 п.л.) (Web of Science).

5. Кабак А.С. Сравнение каменноугольного и нефтяных пеков в реакциях термического сольволиза терморепактивных полимеров пека / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – В. 6. - С. 557-564. (0,56 п.л./0,26 п.л.).

#### **Патенты:**

6. Пат. 2600637 РФ, МПК C08J 11/20. Способ переработки отходов, содержащих терморепактивные 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. (0,37 п.л./0,10 п.л.).

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. (0,44 п.л./0,20 п.л.).

#### **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. (0,08 п.л./0,05 п.л.).

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. 11<sup>th</sup> International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists, Saint-Petersburg. – 2015. – P. 143. (0,09 п.л./0,06 п.л.).

10. Кабак А.С. Получение углеродных материалов совместным пиролизом каменноугольных пеков и терморепактивных 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. (0,13 п.л./0,06 п.л.).

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. (0,04 п.л./0,02 п.л.).

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. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург. – 2016. – Т. 4. - С. 63. (0,04 п.л./0,02 п.л.).

**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. (0,04 п.л./0,02 п.л.)

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. (0,12 п.л./0,03 п.л.).

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 «Углекимия и экология Кузбасса», Кемерово. – 2017. – С. 29. (0,06 п.л./0,02 п.л.).

15. **Кабак А.С.** Влияние температуры на термический сольволиз эпоксидной смолы в каменноугольном пеке / Т.В. Торovina, 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. (0,08 п.л./0,04 п.л.).

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. (0,05 п.л./0,03 п.л.).

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. (0,06 п.л./0,03 п.л.).

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. (0,15 п.л./0,07 п.л.).

19. **Кабак А.С.** Применение каменноугольного пека для утилизации термоактивных полимеров и изделий на их основе / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. VII Международный Российско-казахстанский Симпозиум «Углекимия и экология Кузбасса», г. Кемерово – 2018. – С. 43. (0,06 п.л./0,03 п.л.).

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. (0,06 п.л./0,03 п.л.).

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. (0,08 п.л./0,04 п.л.).

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. (0,05 п.л./0,02 п.л.).

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 «Углекимия и экология Кузбасса», г. Кемерово – 2019. – С. 30. (0,07 п.л./0,03 п.л.).

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. (0,06 п.л./0,03 п.л.).

25. **Кабак А.С.** Сравнение каменноугольного пека и нефтяных пеков в реакциях термического сольволиза терморезактивных полимеров / А.С. Кабак, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. IX Международный Российско-казахстанский симпозиум «Углекимия и экология Кузбасса», посвященный 30-летию Кемеровского научного центра СО РАН, г. Кемерово – 2020. – С. 30. (0,08 п.л./0,03 п.л.).