
ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ ПЕКОКОМПОЗИТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЖИДКИХ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

© **Е.Б. Явир**

ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», 85300, Донецкая обл., г. Покровск, пл. Шибанкова 2, Украина.

Явир Екатерина Борисовна, м.н.с. НИЧ кафедры «Химические технологии», e-mail: ekaterinayavir@ukr.net



Изучены границы эксплуатационных возможностей пекокомпозиата при воздействии на него неорганических, органических и технических жидких сред.

Установлено, что пекокомпозиат является устойчивым к воздействию воды, этанола, масла марки И-20А, бензина, а также растворов солей, оснований и кислот при температуре 20-22 °С в течение 30 дней. Однако при выдержке в толуоле, этилацетате, ацетоне, хлороформе наблюдается изменение массы, объема и состояния поверхности образцов пекокомпозиата.

Рассчитанные степень и скорость набухания образцов пекокомпозиата после выдержки в органических средах показали, что наивысшие значения наблюдаются в хлороформе и уменьшаются в следующей последовательности: хлороформ – ацетон – этилацетат – толуол. Рассчитанные значения константы скорости процесса набухания для исследуемых агрессивных сред уменьшаются в аналогичной последовательности. Такая же закономерность наблюдается и для рассчитанных коэффициентов сорбции и проницаемости, что указывает на интенсивность протекания сорбции низкомолекулярного вещества пекокомпозиатом.

Показано, что в пекокомпозиате диффузия ацетона протекает наиболее интенсивно и уменьшается в исследуемых органических средах в следующей последовательности: ацетон – хлороформ – этилацетат – толуол. Аналогично изменяется рассчитанное значение максимального предельного количества вещества, поглощенного при набухании пекокомпозиата. Полученные микроскопические изображения подтвердили, что между пекокомпозиатом и агрессивными средами происходят взаимодействия, которые приводят к деформации, изменению и частичному разрушению поверхности и структуры пекокомпозиата.

Ключевые слова: пекокомпозиат, агрессивные жидкие среды, стойкость, набухание, диффузия, сорбция, проницаемость.

DOI: 10.31081/1681-309X-2018-0-3-39-47

Введение

Пекополимер – новый класс термопластов, который может быть использован в качестве исходного материала для получения широкого ассортимента углеродных материалов: пекокомпозиатов, углеродных пен, адсорбентов, углеродных волокон и т.д. [1, 2]. В будущем новые материалы смогут конкурировать с более дорогостоящими полимерами и композициями, используемыми в настоящее время в промышленности. Это открывает большие перспективы для получения новой наукоемкой и высоколиквидной продукции с высокой добавленной стоимостью, используемой в качестве сырья каменноугольный пек.

Пекокомпозиат – новый класс термопластичных полимерных материалов, состоящий из пекополимерной матрицы, наполнителя и комплексного стабилизатора [1, 3-5]. Пекополимерная матрица – продукт низкотемпературной (до 170 °С) модификации каменноугольного пека активными полимерами [6]. В данной работе используется пекополимерная матрица, состоящая из пека и поливинилхлорида (50 % от массы пека).

При эксплуатации пекокомпозит может подвергаться воздействию разных негативных факторов (температуры, окислителей, механических нагрузок, жидких агрессивных сред), приводящих к ухудшению его эксплуатационных свойств и даже к разрушению. Данная работа посвящена исследованию влияния жидких агрессивных сред (неорганических, органических и технических) на пекокомпозит.

Из литературных данных известно [7, 8], что для нестойкого материала в агрессивных средах характерно протекание процесса набухания (увеличение массы) или растворения (снижение массы) материала. Причина набухания или растворения материала в агрессивных средах обусловлена многими факторами и до сих пор до конца остается не изученной. Для любого материала необходимо проводить ряд экспериментов и индивидуально определять его взаимодействие с различными средами. Знания о способности пекокомпозита оставаться стабильным или набухать / растворяться в разных агрессивных средах является ключевым для определения границ его эксплуатационных возможностей, а также условий и сферы его будущего применения.

Цель работы

Даная работа посвящена изучению стойкости пекокомпозита при воздействии на него различных жидких агрессивных сред с целью определения границ его эксплуатационных возможностей.

Методика проведения экспериментов

Пекокомпозит был получен на экспериментально-промышленной установке согласно методике, представленной в работе [9]. Исследуемый пекокомпозит состоит из: пекополимерной матрицы, наполнителя и комплексного стабилизатора.

В состав пекополимерной матрицы входит 100 м.ч. пека и 50 м.ч. ПВХ. В качестве минерального дисперсного наполнителя пекокомпозита в работе использовался асбест (10 % от

массы пека), а для стабилизации – комплексный стабилизатор ИМСС, включающий ирганокс, меламин, а также стеараты кальция и цинка.

Исследования влияния агрессивных сред проводились согласно ГОСТ 12020 (MS ISO 175) [10]. Суть метода заключается в определении изменения массы и линейных размеров образцов материала в ненапряженном состоянии после выдержки в течение определенного периода времени в жидких неорганических, органических и технических средах. Результаты испытаний, полученные согласно данного стандарта, позволили установить стойкость пекокомпозита к воздействию различных химических сред.

В работе было исследовано влияние воды, неорганических (водные растворы кислот, солей, оснований), органических (этанола, ацетона, этилацетата, хлороформа, толуола) и технических (масла марки И-20А, бензина марки «Калоша») жидких сред на пекокомпозит. В качестве водных растворов неорганических сред использовались: хлорид калия (5 и 10 %-ный), хлорид натрия (5 и 10 %-ный), дихромат калия (2 %-ный), гидрокарбонат натрия (5 %-ный), гидроксид натрия (5 и 10 %-ный), азотная кислота (10 и 25 %-ная), серная кислота (10 и 20%-ная) и уксусная кислота (5 и 9 %-ная).

Согласно методике из полученных данных были рассчитаны следующие показатели: изменение массы и объема образцов материала после каждого периода испытания, скорость и степень набухания, коэффициент диффузии и коэффициент сорбции химического реагента в образец материала, а также коэффициент проницаемости химического реагента через образцы материала. Все расчеты проводились согласно ГОСТ 12020.

Изображения поверхности пекокомпозита на различных этапах исследования выполнялось с помощью оптического микроскопа марки Bresser LCD [11].

Обсуждение результатов



Исследования показали, что при температуре 20-22 °С пекокомпозит является стойким к воздействию воды, водных растворов кислот (азотная, серная и уксусная), солей (хлорид калия, хлорид натрия, дихромат калия, гидрокарбонат натрия) и оснований (гидроксид натрия), поскольку в течение 30 дней не наблюдались изменения массы, объема и состояния поверхности образцов.

В работе было также исследовано влияние этанола, этилацетата, ацетона, хлороформа, толуола, бензина марки «Калоша» и минерального масла марки И-20А на стабильность пекокомпозита. Как и в предыдущих опытах образцы выдерживались в перечисленных средах при температуре 20-22 °С. Время выдержки напрямую зависело от взаимодействия агрессивной среды и пекокомпозита, и эксперимент прекращался в момент установления сорбционного равновесия.

В ходе экспериментов определено, что пекокомпозит проявляет стойкость к воздействию этанола, масла марки И-20А, бензина марки «Калоша», однако является нестойким к воздействию ацетона, этилацетата, хлороформа и толуола.

Под действием органических жидкостей, в случае нестабильности пекокомпозита следует ожидать, что материал будет набухать или растворяться.

Способность материала подвергаться данным явлениям обусловлены многими факторами: химической природой материала и агрессивной среды, молекулярной массой и плотностью упаковки макромолекул, фазовым состоянием материала и температурой исследования.

Для анализа влияния ацетона, этилацетата, хлороформа, толуола на пекокомпозит, согласно формулам, представленным в ГОСТ 12020 [10] были проведены расчеты следующих показателей: изменения массы, объема пекокомпозита после каждого периода испытания, скорости и степени набухания материала, коэффициента диффузии, проницаемости,

сорбции химического реагента в образец пекокомпозита.

Полученные средние значения массы образцов пекокомпозита после выдержки в ацетоне, этилацетате, толуоле, хлороформе при температуре 20-22 °С в течение 120 мин, представлены на рис. 1 в виде графика зависимости изменения массы пекокомпозита от времени выдержки.

Из полученных данных видно, что при увеличении времени выдержки в органической жидкости масса образцов увеличивается, что свидетельствует о проникновении молекул агрессивной среды в пространство между молекулами пекокомпозита и, следовательно, о его набухании. После выдержки в течение 120 мин относительная масса пекокомпозита увеличилась в ацетоне на 30 %, этилацетате – на 18 %, хлороформе – на 74 %, толуоле – на 8 % (см. рис. 1).



Рис. 1 Изменение массы образца пекокомпозита после выдержки в агрессивных средах

Сравнение степени набухания пекокомпозита в разных агрессивных средах наглядно представлено на рис. 2. Кривые зависимости степени набухания от времени выдержки указывают на равномерное протекание в материале процесса набухания в этилацетате, толуоле, и на более резкое и интенсивное – в ацетоне и хлороформе. Наивысшая степень набухания пекокомпозита наблюдается в хлоро-

форме и уменьшается в ряду хлороформ – ацетон – этилацетат – толуол.

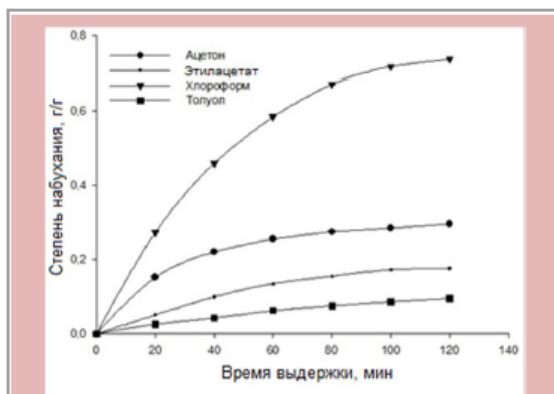


Рис. 2 Сравнение степени набухания пекокомпозиата в жидких органических средах

Расчитанные значение коэффициентов диффузии, проницаемости, сорбции химического реагента в образец пекокомпозиата, а также константа скорости (К) и предельное количество поглощенной при набухании агрессивной среды (A_{∞}) представлены в табл. 1.

Из полученных данных видно, что самая высокая скорость диффузии наблюдается при контакте пекокомпозиата с ацетоном, а наименьшая – с толуолом. Скорость диффузии указывает на интенсивность проникновения молекул агрессивной среды в структуру пекокомпозиата и для исследованных сред она увеличивается в такой последовательности: толуол – этилацетат – хлороформ – ацетон.

В соответствии с рассчитанными коэффициентами процесс сорбции протекает наиболее интенсивно при контакте пекокомпозиата с хлороформом и в данных средах уменьшается в следующей последовательности: хлороформ – ацетон – этилацетат – толуол. Значение коэффициента указывает на интенсивность протекания сорбции низкомолекулярного вещества пекокомпозиатом, что сопровождается увеличением массы, объема и изменением структуры последнего, или, другими словами, набуханием материала. Аналогичная зависимость наблюдается при расчете коэффициента проницаемости, степени и скорости набухания. Это подтверждает утверждение, что процесс набухания – это сорбция агрессивной среды пекокомпозиатом.

Таблица 1

Характеристика стабильности пекокомпозиата к воздействию органических жидкостей

Агрессивная среда	Коэффициент диффузии (D), $\times 10^{-6}$, $\text{см}^2/\text{с}$	Коэффициент сорбции (S), $\text{г}/\text{см}^3$	Коэффициент проницаемости (P), $\times 10^{-6}$, $\text{г}\cdot\text{см}/(\text{см}^2\cdot\text{с})$	A_{∞} , г/г	К, мин^{-1}
Ацетон	3,2	0,38	1,2	0,82	20,2
Хлороформ	2,3	0,96	2,2	0,31	31,2
Этилацетат	1,8	0,24	0,4	0,21	15,3
Толуол	0,7	0,14	0,1	0,10	14,0

В табл. 1 также приведены рассчитанные значения константы скорости и предельное количество агрессивной среды, поглощенное при набухании. Константа скорости процесса набухания зависит от природы материала и

для исследуемых агрессивных сред уменьшается в такой последовательности: хлороформ – ацетон – этилацетат – толуол, где максимальное значение константы для хлороформа составляет $31,2 \text{ мин}^{-1}$, а минимальное для то-

луола – $14,0 \text{ мин}^{-1}$. Максимальное же значение A_{∞} наблюдается в ацетоне (0,82 г/г) и уменьшается в следующем ряду (г/г): хлороформ (0,31) – этилацетат (0,21) – толуол (0,10).

Полученные микроскопические изображения (рис. 3) также подтвердили, что между пекокомпозитом и агрессивными средами происходят взаимодействия, которые приводят к деформации, изменению и частичному разрушению поверхности и структуры пекокомпозита.

Полученные с помощью микроскопа изображения образцов пекокомпозита до и после выдержки в агрессивных средах видно, что на поверхности материала появляются новые углубления и кратеры, а абрисы образца становятся более размытыми, будто бы образец "растянули" изнутри.

В течение выдержки также наблюдалось изменение внешнего вида образцов. Пекокомпозит становился более мягким и рыхлым, что указывает на проникновение агрессивной среды в материал и разрушение его первичной структуры.



Рис. 3 Поверхность образца пекокомпозита до (1) и после выдержки в этилацетате (2), ацетоне (3), хлороформе (4), толуоле (5)

Выводы

В ходе экспериментов выявлено, что пекокомпозит является устойчивым к воздействию воды, растворов солей (бихромата калия, гидрокарбоната натрия, хлористого натрия и калия), оснований (гидроксида

натрия) и кислот (серной, азотной и уксусной) при температуре $20-22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 дней. В образцах не наблюдалось изменение массы, объема и состояния поверхности.

Определено, что образцы пекокомпозиита являются устойчивыми к действию этанола, масла марки И-20А и бензина марки «Калоша». Однако при выдержке в толуоле, этилацетате, ацетоне, хлороформе наблюдается изменение массы, объема и состояния поверхности образцов пекокомпозиита.

Рассчитанные степень и скорость набухания образцов пекокомпозиита после выдержки в органических средах показали, что наивысшие значения наблюдаются в хлороформе и уменьшаются в следующей последовательности: хлороформ – ацетон – этилацетат – толуол. Рассчитанные значения константы скорости процесса набухания для исследуемых агрессивных сред уменьшаются в аналогичной последовательности. Такая же закономерность наблюдается и для рассчитанных коэффициентов сорбции и проницаемости, что указывает на интенсивность протекания сорбции низкомолекулярного вещества пекокомпозиитом.

Рассчитанный же коэффициент диффузии показал, что в пекокомпозиите диффузия ацетона протекает наиболее интенсивно и уменьшается в исследуемых органических средах в следующей последовательности: ацетон – хлороформ – этилацетат – толуол. Аналогично изменяется рассчитанное значение максимального предельного количества вещества, поглощенного при набухании пекокомпозиита. Полученные микроскопические изображения подтвердили, что между пекокомпозиитом и агрессивными средами происходят взаимодействия, которые приводят к деформации, изменению и частичному разрушению поверхности и структуры пекокомпозиита.

Библиографический список

1. *Krutko I. Composite materials based on coal tar pitch / I. Krutko, V. Kaulin, K. Satsyuk / Book "High Performance Polymers for Engineer-*

ing-Based Composites". – Apple Academic Press, Inc. (Taylor & Francis Group), 2015. – P. 265-276.

2. *Крутько И.Г. О возможности получения твердых пен на основе модифицированного каменноугольного пека / И.Г. Крутько, В.В. Колбаса // Наукові праці ДонНТУ. Серія Хімія і хімічна технологія. – 2013. – №2(21). – С. 156-161.*

3. *Крутько І.Г. Теоретичні передумови використання кам'яновугільного пеку як полімерного матеріалу / І.Г. Крутько, В.Ю. Каулін // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хімічна технологія. – 2010. – №15(163). – С. 103-107.*

4. *Каулін В.Ю. Вплив умов отримання нових пекокомпозиційних матеріалів на їх теплотійкість та механічну міцність / Ю.В. Каулін // Східно-Європейський Журнал передових технологій. – 2015. – №3/11(75). – С. 29-35. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.42185*

5. *Yavir K. Effect of antioxidants on the stability of pitch-based polymer to thermo-oxidative action / I. Krutko, K. Yavir, V. Kaulin, M. Strankowski // Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Vol. 12, No. 1, P. 109-113. DOI: 10.23939/chcht12.01.109*

6. *Krutko I. Testing of modified coal tar pitch as polymer matrix in composite materials / I. Krutko, V. Kaulin, K. Satsyuk // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хімічна технологія. – 2013. – №2(21). – С. 161-167.*

7. *Григоров О.Н. Руководство по практическим работам по коллоидной химии / О.Н. Григоров, И.Ф. Карпова, З.П. Козьмина [и др.]. – Москва: Химия, 1964. – 326 с.*

8. *Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – Москва: Научный Мир. 2007. – 576 с.*

9. *Каулін В.Ю. Модифікація кам'яновугільного пеку активними добавками з метою отримання пекокомпозииту: автореф. дис. На здобуття наукового ступеня канд. техн. наук: 05.17.07 «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» / Каулін В'ячеслав Юрійович; Донецьк. нац.*

техн. ун-т. – Захист 26.05.2016. – Дніпропетровськ, 2016. – 20 с.

10. ГОСТ 12020. Методы определения стойкости к действию химических сред. (Plastics. Testing methods of plastics resistance to chemical substances), 1997. – 23 с.

11. Инструкция по применению оптического микроскопа марки Bresser LCD / [Элек-

тронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.bresser-](https://www.bresser-russia.ru/products/materials/0/microscope-bresser-lcd-50-2000x.pdf)

[russia.ru/products/materials/0/microscope-bresser-lcd-50-2000x.pdf](https://www.bresser-russia.ru/products/materials/0/microscope-bresser-lcd-50-2000x.pdf).

Рукопись поступила в редакцию 06.03.2018

THE STUDY OF PITCH COMPOSITE RESISTANCE UNDER THE INFLUENCE OF LIQUID AGGRESSIVE MEDIA

© K.B. Yavir (SHEE “Donetsk National Technical University”)

The boundaries of operational capabilities of pitch composite under the influence of inorganic, organic and technical liquid media have been studied.

It has been established that the pitch composite is resistant to water, ethanol, oils of mark I-20A, petrol as well as salts, alkali and acids solutions at a temperature of 20-22 °C for 30 days. However, a change of mass, volume and surface state of pitch composite samples was observed after soaking in toluene, ethyl acetate, acetone, chloroform.

The calculated degree and the rate of the pitch composite samples swelling after soaking in the organic dissolver showed that the highest values are observed for chloroform and are decreased in the following sequence: chloroform – acetone – ethyl acetate – toluene. The calculated values of swelling process rate constant for the studied aggressive media decrease in a similar sequence. The same regularity is manifested for the calculated coefficients of sorption and permeability. It points to the intensity of low-molecular substance sorption by pitch composite.

It has been shown that the diffusion of acetone into the pitch composite takes place most intensively and decreases in the studied media in the following sequence: acetone-chloroform-ethyl acetate-toluene, i.e. in the same way as for pitch composite swelling. The obtained microscopic images confirmed that interaction occurred between the pitch composite and the aggressive media which led to deformation, change and partial destruction of the surface and structure of the pitch composite.

Keywords: pitch composite, aggressive liquid media, stability, swelling, diffusion, sorption, permeability.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТІЙКОСТІ ПЕКОКОМПЗИТУ ПІД ДІЄЮ РІДКИХ АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩ

© К.Б. Явір (ДВНЗ «Донецький національний технічний університет»)

Вивчено межі експлуатаційних можливостей пекокомпозиту при впливі на нього неорганічних, органічних і технічних рідких середовищ.

Встановлено, що пекокомпозит є стійким до впливу води, етанолу, масла марки I-20A, бензину, а також розчинів солей, лугів і кислот за температури 20-22 °С протягом 30 днів. Однак, при витримці в толуолі, етилацетаті, ацетоні, хлороформі спостерігається зміна маси, об'єму та стану поверхні зразків пекокомпозиту.

Розраховані значення ступеню і швидкості набрякання зразків пекокомпозиту після витримки в органічних середовищах показали, що найвищі значення спостерігаються в хлороформі і зменшуються в наступній послідовності: хлороформ – ацетон – етилацетат – толуол. Розраховані значення константи швидкості процесу набрякання для досліджуваних агресивних середовищ зменшуються в аналогічній послідовності. Така ж закономірність спостерігається і для розрахованих коефіцієнтів сорбції та проникності, що вказує на інтенсивність протікання сорбції низькомолекулярної речовини пекокомпозитом.

Показано, що дифузія ацетону до пекокомпозиту протікає найбільш інтенсивно і зменшується в досліджуваних органічних середовищах в наступній послідовності: ацетон – хлороформ – етилацетат – толуол. Аналогічно змінюється розраховане значення максимальної граничної кількості речовини, поглиненої при набряканні пекокомпозиту. Отримані мікроскопічні зображення підтвердили, що між пекокомпозитом і агресивними середовищами відбуваються взаємодії, які призводять до деформації, зміни та часткового руйнування поверхні і структури пекокомпозиту.

Ключові слова: пекокомпозит, агресивні рідкі середовища, стійкість, набрякання, дифузія, сорбція, проникність.