

УДК 662.749.33 © А.В. Неvedров✉, А.В. Папин, Т.Г. Черкасова,  
В.Г. Михайлов, 2024

UDC 662.749.33 © A.V. Nevedrov✉, A.V. Papin, T.G. Cherkasova,  
V.G. Mikhailov, 2024

ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет  
имени Т.Ф. Горбачева» (КузГТУ), 650000, г. Кемерово, Россия  
✉ e-mail: nevedrov@kuzstu.ru

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU),  
Kemerovo, 650000, Russian Federation  
✉ e-mail: nevedrov@kuzstu.ru

# Исследование мезофазной структуры каменноугольных пеков\*

## Studies of the mesophase structure of coal tar pitches

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2024-11S-15-19>

Мезофазные пеки являются ценным сырьем для производства углеродных волокон, которые имеют уникальные свойства и широкую область применения. Были проведены исследования по получению лабораторных образцов мезофазных пеков из каменноугольной смолы при варьировании температуры и продолжительности стадии синтеза мезофазного пека. Из полученных образцов пеков были изготовлены аншлиф-брикеты и исследованы методом оптической микроскопии в отраженном поляризованном свете с целью определения содержания мезофазы и предельного размера мезосфер по методике ASTM D 4616-95R18. Полученные результаты исследований показали, что температура и время синтеза мезофазного пека являются одними из главных факторов, влияющих на формирование мезофазной структуры каменноугольных пеков.

**Ключевые слова:** каменноугольная смола, каменноугольный пек, синтез, углеродное волокно, мезофазный пек.

**Для цитирования:** Исследование мезофазной структуры каменноугольных пеков / А.В. Неvedров, А.В. Папин, Т.Г. Черкасова и др. // Уголь. 2024;(11S):15-19. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-11S-15-19.

### Abstract

Mesophase pakes are a valuable raw material for the production of carbon fibers, which have unique properties and a wide range of applications. Studies have been conducted to obtain laboratory samples of mesophase pitches from coal tar with varying temperatures and duration of the synthesis stage of mesophase pitch. Anshliff briquettes were made from the obtained peck samples and examined by optical microscopy in reflected polarization light in order to determine the mesophase content and the maximum size of mesospheres according to the ASTM D 4616-95R18 method. The obtained research results have shown that the temperature and time of synthesis of mesophase pitch are one of the main factors influencing the formation of the mesophase structure of coal pitches.

### НЕВЕДРОВ А.В.

Канд. техн. наук, доцент, доцент  
Института химических  
и нефтегазовых технологий  
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный  
технический университет  
имени Т.Ф. Горбачева»,  
650000, г. Кемерово, Россия,  
e-mail: nevedrov@kuzstu.ru

### ПАПИН А.В.

Канд. техн. наук, доцент, доцент  
Института химических  
и нефтегазовых технологий  
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный  
технический университет  
имени Т.Ф. Горбачева»,  
650000, г. Кемерово, Россия,  
e-mail: pav.httt@kuzstu.ru

### ЧЕРКАСОВА Т.Г.

Доктор хим. наук, профессор,  
научный руководитель  
Института химических  
и нефтегазовых технологий  
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный  
технический университет  
имени Т.Ф. Горбачева»,  
650000, г. Кемерово, Россия,  
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

\* Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2022-1193).

**МИХАЙЛОВ В.Г.**

Канд. техн. наук, доцент,  
заведующий кафедрой  
Горного института  
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный  
технический университет  
имени Т.Ф. Горбачева»,  
650000, г. Кемерово, Россия,  
e-mail: mvg.eohp@kuzstu.ru



**Keywords**

Coal tar, coal pitch, synthesis, carbon fiber, mesophase pitch.

**Acknowledgements**

The research was financially supported by a grant from the Russian Ministry of Education and Science (Agreement No. 075-15-2022-1193).

**For citation**

Nevedrov A.V. Papin A.V. Cherkasova T.G. Mikhailov V.G. Studies of the mesophase structure of coal tar pitches. *Ugol'*. 2024;(115):15-19. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-115-15-19.

**ВВЕДЕНИЕ**

Углеродное волокно является одним из самых популярных видов волокон, применяемых в технике. Углеродное волокно используется в авиа-, судо-, ракето- и автомобилестроении, химической и атомной промышленности, строительстве. Волокно применяют для производства углепластиков, в качестве сырья для производства углеродных тканей, препрегов жгутов, фибры, сорбентов, фильтров, теплоизоляции, электродов, электронагревателей, экранов, поглощающих электромагнитное излучение, изделий для электро- и радиотехники, центрифуг ядерных [1, 2, 3, 4].

Исходные вещества, используемые для производства углеродных волокон, должны быть высокомолекулярными соединениями или, по крайней мере, иметь достаточно большую молекулярную массу, что необходимо для их переработки в волокна. Низкомолекулярные соединения непригодны для этих целей, так как получить из них волокна и, соответственно, углерод в виде волокна не представляется возможным.

Волокна, предназначенные для переработки в углеродные материалы, должны не плавиться в процессе карбонизации и давать высокий выход коксового остатка (углеродного волокна).

Углеродные волокна обладают низкой плотностью и высокими упругопрочностными свойствами (модуль упругости у некоторых марок достигает 900 ГПа, а предел прочности – до 4000 МПа и выше). В инертной или восстановительной среде они способны выдерживать температуру 1500-3000°C, что позволяет применять их для создания уникальных теплозащитных и теплоизоляционных материалов [5, 6, 7, 8].

**ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ**

Свойства углеродных волокон значительно зависят от исходного сырья, используемого для их производства. В *табл. 1* представлены основные характеристики углеродных волокон, полученных из разных видов сырья [9].

В настоящее время в России и в мире в целом основным видом сырья для получения углеродных волокон являются полиакрилонитрильные (ПАН) волокна [10, 11]. Гидратцеллюлозы (вискоза) и пеки применяются в значительно меньших объемах. В России промышленное производство углеродных волокон из пекового сырья отсутствует.

Особенностью волокна из мезофазного пека является предельно высокая ориентация графитовых кристаллов по направлению длины волокна, что приближает пековое волокно по свойствам к графит-

Таблица 1

**Характеристики углеродных волокон на основе различных видов сырья**

Characteristics of carbon fibres made from different raw materials

Тип исходного сырья	Модуль упругости, ГПа	Прочность, ГПа	Плотность, г/см <sup>2</sup>
ПАН волокно	200-600	1,9-7	1,75-1,9
Вискозная ткань	20-60	0,35-0,7	1,4-1,5
Пековое волокно	140-930	1,2-4,0	1,9-2,2

ту и придает ему чрезвычайно высокий модуль упругости (теоретически достижима величина в 1000 ГПа). Также волокна на основе пеков обладают высокой теплопроводностью (до 900 Вт/м×К) и хорошими трибологическими и абляционными свойствами [12, 13]. На этих свойствах и основывается большинство областей применения пековых волокон (аэрокосмическая отрасль, энергетика и др.) [14, 15].

Производство углеродного волокна – это сложный и высокотехнологичный процесс. Основные экспортные объемы этого материала поставляются компаниями промышленно развитых стран – США, Германии, Японии. Развитие этой отрасли в России может не только укрепить высокотехнологичный экспорт, но и простимулировать развитие внутри страны производств современной, высокотехнологичной и конкурентоспособной продукции, использующей в конструкции углеродные волокна.

Для производства пековых углеродных волокон в качестве исходного сырья пригоден только мезофазный пек, полученный при переработке каменноугольной смолы или нефтяного сырья.

В Институте химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» были проведены исследования по получению на лабораторной установке переработки каменноугольной смолы образцов мезофазного каменноугольного пека.

Формирование мезофазного пека представляет собой процесс фазовой инверсии (превращение из изотропного в анизотропный), в результате которого прекурсор пека подвергается частичному термическому разложению и термической поликонденсации [16].

Нагревание сырья в диапазоне от 350 до 450°C приводит к образованию мезофазы, скорость формирования которой будет увеличиваться с ростом температуры. Начальная стадия включает в себя реакции поликонденсации и дегидрирования, приводящие к увеличению молекулярной массы [16]. Затем плоские полиароматические молекулы собираются в пакеты, которые впоследствии самоорганизуются в микродомены, которые представляют собой анизотропные сферы. Во время формования волокна эти микродомены деформируются и выравниваются вдоль оси волокна, а при высокотемпературном нагревании они образуют графитированную структуру.

Переработка каменноугольной смолы на лабораторной установке осуществлялась в две стадии. На первой стадии осуществлялась разгонка смолы под вакуумом до достижения конечной температуры в кубовом остатке 420°C. На второй стадии использовался отогнанный дистиллят с первой стадии, за исключением легкой фракции смолы. Данное сырье подвергалось термической обработке в реакторе при температурах 390-450°C под давлением более 50 атм. Термическая обработка проводилась в инертной среде, так как термическое окисление способствует протеканию реакции дегидрополиконденсации, которая подавляет рост мезофазы [17, 18]. В результате в реакторе образовывался мезофазный каменноугольный пек.

Согласно литературным данным [19], на формирование мезофазной структуры пека оказывают большое влияние температура и длительность обработки сырья на второй стадии (стадии синтеза). С целью определения оптимального технологического режима синтеза мезофазного пека исследования на лабораторной установке осуществлялись при варьировании температуры и времени синтеза. Мезофазную структуру пеков можно наблюдать с помощью микроскопа в отраженном поляризованном свете [20].

После синтеза лабораторных образцов пека были сделаны шлифы для исследования методом оптической микроскопии в отраженном поляризационном свете с целью определения содержания мезофазы и предельного размера мезосфер по методике ASTM D 4616-95R18 Standard Test Method for Microscopical Analysis by Reflected Light and Determination of Mesophase in a Pitch [21].

Мезофаза – оптически анизотропная жидкая кристаллическая фаза углерода, которая образуется из каменноугольной смолы в пеке, когда молекулярные размеры, форма и распределение являются благоприятными. На ранних стадиях развития мезофаза обычно проявляется как сфероиды. Плоские молекулы выровнены экваториально. Это экваториальное расположение можно отличить в скрещенном поляризованном свете. При скрещенных поляризаторах можно легко заметить отличительные мезофазные сфероиды.

Мезофаза изначально образуется в виде сфероидов, которые могут слипаться, образуя различные асимметричные формы.

Подготовка образца пека к исследованию микроскопическим анализом осуществлялась через следующие стадии (получение аншлиф-брикета): отбор пробы пека, приготовление спрессованного брикета, полировка брикета.

Для изготовления аншлиф-брикета отбиралась репрезентативная часть пробы каменноугольного пека и тщательно перемешивалась. Высушенная проба пека использовалась для приготовления брикета в прессовальной машине с добавлением в качестве цементирующего материала полиметилметакрилата. Полученный брикет подвергался шлифовке и полировке на шлифовальной машине. Полученная таким образом поверхность аншлиф-брикета каменноугольного пека должна удовлетворять следующим требованиям: плоская поверхность по всей площади; на поверхности не должно быть углублений и сколов; поверхность не должна иметь царапин; поверхность не должна содержать шлифовальных и полирующих соединений.

На *рис. 1* представлен общий вид аншлиф-брикета образца каменноугольного мезофазного пека.

При проведении стадии синтеза мезофазного пека при температуре 390°C в течение 16 часов не были получены какие-либо высокотемпературные фракции пека в процессе термополиконденсации, т.е. мезофазный пек не образовывался. При увеличении времени синтеза до 52 часов при температуре 390°C был получен образец каменноугольного мезофазного пека с мелким размером частиц мезофазы. Данный образец мезофазного пека представлен на *рис. 2*.



Рис. 1. Аншлиф-брикет мезофазного пека  
 Fig. 1. A polished thin section-briquette of the mesophase pitch

Проведение стадии синтеза мезофазного пека при температуре 450°C в течение 16 часов позволило получить каменноугольный мезофазный пек с крупным размером частиц мезофазы. Фотография данного образца в отраженном поляризованном свете представлена на рис. 3.

Результаты исследований показали, что температура синтеза мезофазного пека, равная 390°C, даже при длительном времени синтеза является недостаточной для формирования мезофазного пека с крупными частицами мезофазы. Крупные частицы мезофазы были сформированы при температуре синтеза 450°C.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получение мезофазного пека из каменноугольной смолы является сложным процессом, зависящим от многих факторов: качества исходного сырья, температурного режима процесса, времени синтеза пека и др.

Мезофазную структуру пеков можно исследовать с помощью микроскопа в отраженном поляризованном свете. Результаты исследования образцов каменноугольных пеков, полученных на лабораторной установке по переработке каменноугольной смолы, показали, что температуры синтеза в 390°C недостаточно для формирования мезофазы достаточного размера. При уменьшении температуры и времени синтеза снижаются содержание мезофазы в пеках и размер частиц мезофазы.

Таким образом, температура и время синтеза мезофазного пека являются одними из главных факторов, влияющих на формирование мезофазной структуры каменноугольных пеков.

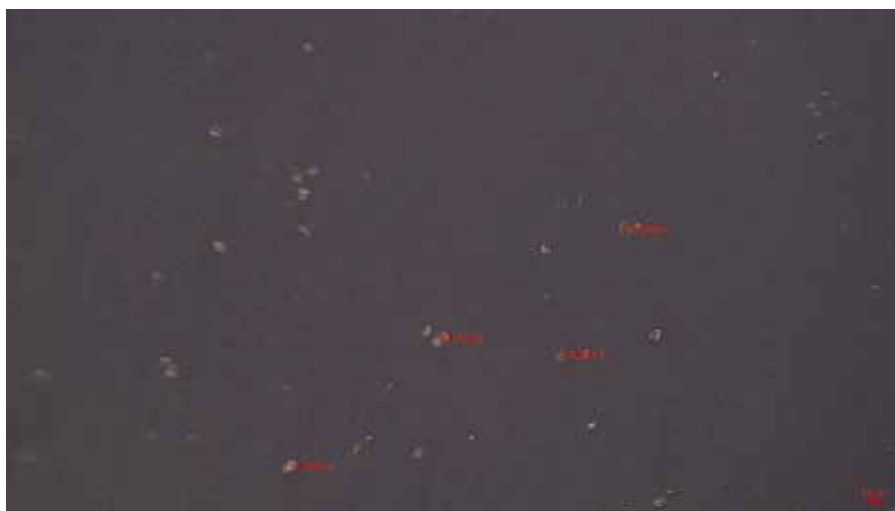


Рис. 2. Образец каменноугольного пека с мелким размером частиц мезофазы  
 Fig. 2. A sample of the coal tar pitch with fine-sized mesophase particles

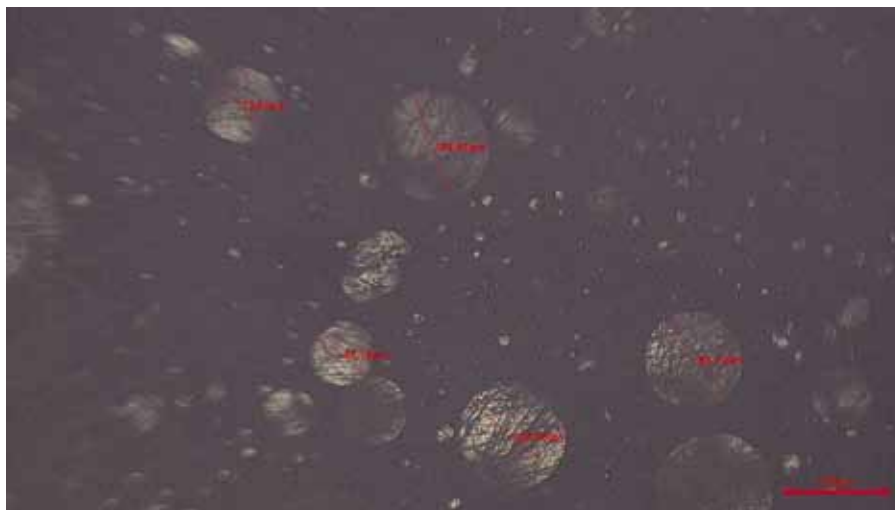


Рис. 3. Образец каменноугольного пека с крупным размером частиц мезофазы  
 Fig. 3. A sample of the coal tar pitch with coarse-sized mesophase particles

**Список литературы • References**

1. Громов А.И. Технология получения и классификация углеродных волокон. М.: Недра, 1986. 421 с.
2. Багазеев В.К., Валиев Н.Г., Бойков И.С. Глубокая переработка углей // Горный журнал. 2012. № 1. С. 82-85.  
Bagazeev V.K., Valiev N.G., Boikov I.S. Deep processing of coals. *Gornyj zhurnal*. 2012;(1):82-85. (In Russ.).
3. Акимов А.В. Углеродные волокна и композиты. М.: Недра, 2014. 412 с.
4. Потапов В.Я., Потапов В.В. Изучение свойств различных видов углеродных волокон // Горный журнал. 2010. № 7. С. 108-114.  
Potapov V.Ya., Potapov V.V. Studying the properties of various types of carbon fibers. *Gornyj zhurnal*. 2010;(7):108-114. (In Russ.).
5. Aizenstein E.M. Chemical fibers in 2012 in the world and Russian markets. *Chemical fibers*. 2013;(6):3-8.
6. Eslani Farsani R., Shokuhfar A., Sedghi A. Carbon fiber fabricating process based on commercial wet-spun polyacrylonitrile fibers. *Chemical fibers*. 2006;(5):32-33.
7. Radishevsky M.B., Serkov A.T., Budnitsky G.A. et al. Improvement of the production technology for high-strength and high-modulus carbon fibers. *Chemical fibers*. 2005;(5):11-15.
8. Varshavsky V.Y., Mayanov E.P., Gaberling A.V. Polyacrylonitrile fibers and carbon fibers based thereon as nanostructured materials. *Composites and nanostructures*. 2009;(4):19-27.
9. Коротева Л.И. Технология и оборудование для получения волокон и нитей специального назначения. М.: ИНФРА-М, 2019. 288 с.
10. Yu Wang, Yuanjian Tong, Bowen Zhang, Hua Su, Lianghua Xu. Formation of Surface Morphology in Polyacrylonitrile Fibers during Wet-Spinning. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2018;(2):52-57.
11. Казаков Л.К. Углеродные волокна. М.: Академия, 2011. 336 с.
12. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: Академия, 2005. 497 с.
13. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: САЙНС-ПРЕСС, 2007. 192 с.
14. Hurt R.H., Chen Z.Y. Liquid crystals and carbon materials. *Physics Today*. 2000;53(3):39-44. DOI: 10.1063/1.883020.
15. Кисельков Д.М., Москалев И.В., Стрельников В.Н. Углеродные материалы на основе каменноугольного сырья // Вестник Пермского научного центра УрО РАН. 2013. № 2. С. 13-22.  
Kiselkov D.M., Moskalev I.V., Strelnikov V.N. Carbonaceous materials based on coal raw materials. *Vestnik Permskogo nauchnogo tsentra UrO RAN*. 2013;(2):13-22. (In Russ.).
16. Greinke R.A. Kinetics of petroleum pitch polymerization by gel permeation chromatography. *Carbon*. 1986;24(6):677-686.
17. Смирнов Б.Н., Тянь Л.С., Фиалков А.С. Современные представления о механизме формирования структуры графитирующегося кокса // Успехи химии. 1976. № 10. С. 1731-1752.  
Smirnov B.N., Tian L.S., Fialkov A.S. Modern ideas about the mechanism of formation of the structure of graphitizing coke. *Uspekhi khimii*. 1976;(10):1731-1752. (In Russ.).
18. Рубчевский В.Н., Чернышов Ю.А., Волох В.М. Разработка технологических приемов производства электродного пека без участия кислорода воздуха для увеличения его товарной ценности // Кокс и химия. 2009. № 4. С. 36-43.  
Rubchevsky V.N., Chernyshov Yu.A., Volokh V.M. Development of technological methods for the production of electrode pitch without the participation of air oxygen to increase its marketable value. *Koks i khimiya*. 2009;(4):36-43. (In Russ.).
19. Соловейчик Э.Я., Уткин Ю.А., Страхов В.М. Влияние условий химической и термической обработки на свойства углеродного волокна // Кокс и химия. 2013. № 1. С. 36-39.  
Soloveitchik E.Ya., Utkin Yu.A., Strakhov V.M. Influence of chemical and heat treatment conditions on the properties of carbon fiber. *Koks i khimiya*. 2013;(1):36-39. (In Russ.).
20. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Издательство МФТИ: Физматкнига, 2001. 287 с.
21. ASTM D 4616-95R18 Standard Test Method for Microscopical Analysis by Reflected Light and Determination of Mesophase in a Pitch. ASTM, 2018, pp. 10.

**Authors Information**

**Nevedrov A.V.** – PhD (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: nevedrov@kuzstu.ru

**Papin A.V.** – PhD (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: pav.httt@kuzstu.ru

**Cherkasova T.G.** – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Scientific Supervisor of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

**Mikhailov V.G.** – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of the Mining Institute, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: mvg.eohp@kuzstu.ru

**Информация о статье**

Поступила в редакцию: 15.09.2024

Поступила после рецензирования: 21.10.2024

Принята к публикации: 31.10.2024

**Paper info**

Received September 15, 2024

Reviewed October 21, 2024

Accepted October 31, 2024