



Обзорная статья

УДК 662.749.33

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-1-08-30

## АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПЕКОВ И ПЕКОВ СВЯЗУЮЩИХ С ПОМОЩЬЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

**Р.Ю. Ковалев**

Родион Юрьевич Ковалев, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник  
ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН», 650991, Россия, Кемерово,  
Советский проспект, д. 18, kovaleviuhm@yandex.ru

---

### Ключевые слова:

каменноугольный пек,  
электродный пек, связующий  
пек, ИК-спектроскопия,  
ЭПР-спектроскопия,  
ЯМР-спектроскопия,  
термическая обработка пеков,  
мезофаза, термоокисление.

**Аннотация.** В данной статье проведен обзор работ по исследованию молекулярной структуры электродных пеков и пеков связующих физико-химическими методами анализа. Показано влияние модификаций на изменение молекулярной структуры пеков связующих с помощью ИК спектроскопии. Представлены результаты работ по определению состава полиароматической структуры пеков. Проведен сравнительный анализ результатов работ по определению структурно-группового состава каменноугольных и нефтяных пеков. Показаны физико-химические методы определения мезофазной структуры пеков.

---

### Для цитирования:

Ковалев Р.Ю. Анализ молекулярной структуры электродных пеков и пеков связующих с помощью физико-химических методов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2026. Т. 7, вып. 1. С. 8-30.  
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>

### Введение

В данной статье отображены физико-химические методы анализа для определения молекулярной структуры связующих пеков. В качестве связующих пеков в получении анодной массы применяют электродные пеки марок Б1 и В [1]. В работах [2-4] показана возможность получения электродного пека напрямую из угля методом термического растворения углей марок Г и ГЖ в антраценовой фракции (соотношение уголь/растворитель = 1/2).

В работах [5-7] экспериментально показана возможность применения пеков с повышенной  $T_p$  и высокоплавких пеков в качестве связующего в получении углеродных материалов. Например, в работе [5] показано, что смесь высокотемпературного пека и нефтяного кокса (в соотношении пек/кокс = 25/75), имела пластичность более 1000 кг·м и вязкость 600 кг·м, что выше чем при применении электродного пека в пекоксковой смеси (25/75), где пластичность 140 кг·м, а вязкость 40 кг·м.



В работе [8] показана возможность использования в качестве связующего пека с  $T_p = 103\text{ }^\circ\text{C}$  и модификаций на его основе. Пек с добавлением растворимой в хинолине, но не растворимой в толуоле  $\alpha_2$ -фракции пека, имел высокий выход кокса, а углеродный блок, полученный карбонизацией этого пека, имел высокий предел прочности при сжатии [8]. Углеродные материалы получали из пеков с температурами размягчения  $T_p = 209\text{ }^\circ\text{C}$  и  $124\text{ }^\circ\text{C}$  их смешиванием с пековыми дистиллятами при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , карбонизацией при  $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$  и графитизацией при  $T = 2700\text{ }^\circ\text{C}$  [9].

Для определения молекулярной структуры пеков применяется метод инфракрасной (ИК) спектроскопии, для установления состава полиароматических соединений пека (ПАУ) – хроматографический метод анализа, для исследования электронной структуры используется метод спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), для структурно-группового анализа – метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Актуальность работы связана с установлением влияния термической обработки или модификации пеков связующих на молекулярную структуру. Также установление влияния модификаций пеков связующих на их канцерогенную активность.

Особый интерес представляет исследование мезофазной структуры пека. Брукс и Тейлор [10, 11] установили (рис. 1), что мезофаза наблюдается при термическом превращении карбонизируемого пека.

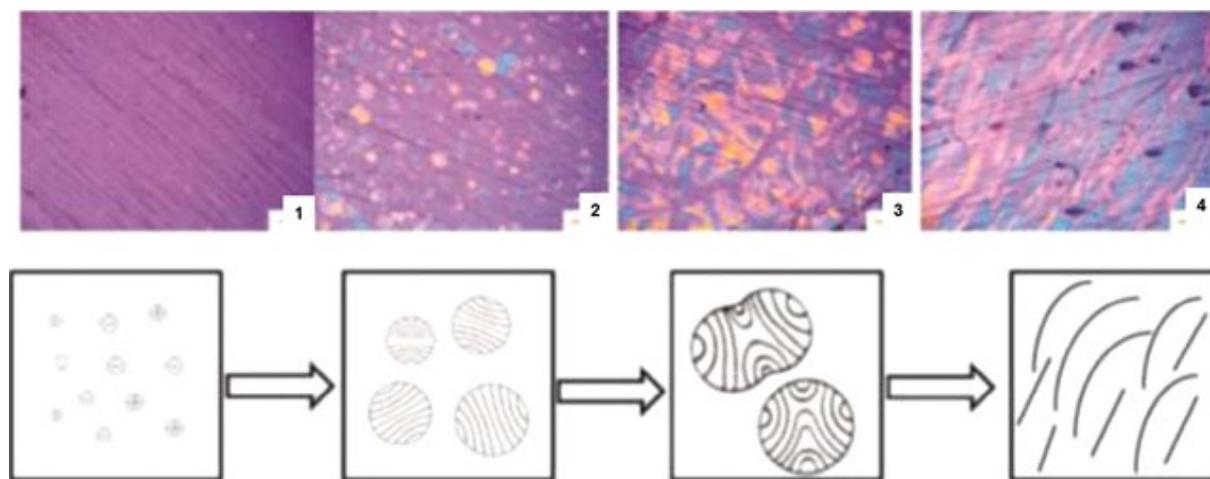


Рис. 1. Формирование и развитие объемной жидкокристаллической фазы в подходящих условиях [10-12]

Была предложена модель формирования мезофазы (рис. 1) в пеке из нафталина: (1) – генерация оптически анизотропных сфер в изотропной матрице, (2) – рост анизотропных сфер в изотропной матрице, (3) – слияние анизотропных сфер в изотропной матрице, и (4) – деформация и разрушение анизотропной слитной сферы с образованием объемной жидкокристаллической структуры [10-12]. Установлено, что углеродистая мезофаза выглядит как промежуточный продукт в процессе карбонизации путем полимеризации основных соединений в каменноугольном пеке [13, 14].

Для получения новых материалов на основе углерода требуется установление ее микроструктуры в том числе и мезофазной.



*Цели работы:* обобщение результатов по физико-химическим методам исследования молекулярной структуры и свойств связующих пеков. Рассмотрение физико-химических методов определения канцерогенной активности пеков связующих. Сравнительный анализ молекулярной структуры для мезофазных пеков.

### Основная часть

**1 Метод ИК-спектроскопии.** Методами ИК-спектроскопии исследовались молекулярные структуры альтернативных пеков из углей [2], связующего пека и выделенных из него фракций [8], модифицированных пеков в работах [15, 16], продуктов термоокисления в работе [21]. Рассматривалось влияние модификаций на интенсивность полос в ИК-спектре пеков [15, 16], а также влияние термоокисления и добавления антраценовой фракции на молекулярную структуру пеков в [21].

На рис. 2 представлены ИК-спектры каменноугольного пека, нефтяного пека и пека полученного методом термического растворения угля.

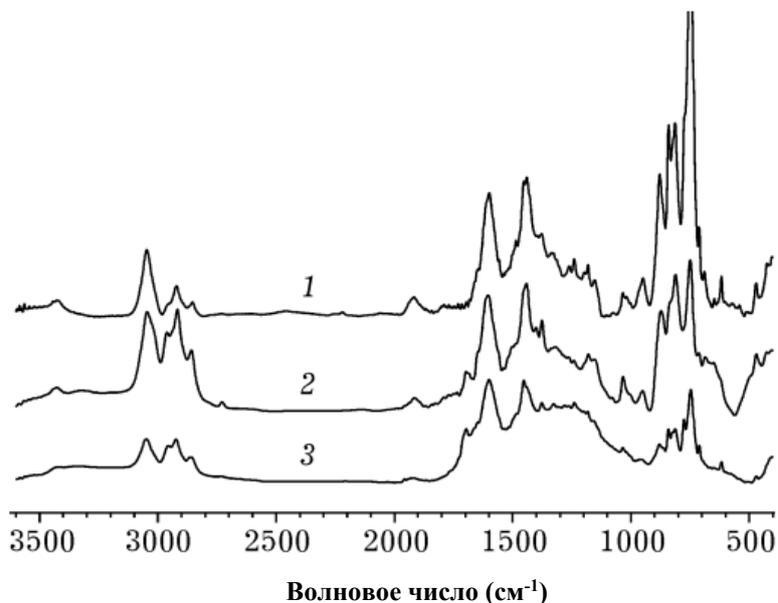


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – каменноугольного пека, 2 – нефтяного пека, 3 – пека, экстрагированного из угля [2].

Линии при  $2854\text{--}2923\text{ см}^{-1}$  и при  $1452\text{ см}^{-1}$  и  $1376\text{ см}^{-1}$  связаны с алифатическими соединениями С-Н [2]. Для пека, экстрагированного из угля, наблюдалась низкая интенсивность колебаний С-Н ( $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ) в ароматической структуре по сравнению с каменноугольным пеком [2]. Низкая интенсивность данных линий и определяет сниженное содержание ПАУ, что характеризует низкую канцерогенную активность пеков. Данный факт определяет перспективу экстрагирования пека из углей, как метода получения связующего с низкой канцерогенной активностью.

В работе [8] проводили анализ молекулярной структуры пека связующего с  $T_p = 103\text{ °C}$  и выделенных из него фракций.

Пек и выделенные из него фракции в основном состояли из ароматических колец, а также водородов, которые не были замещены алифатическими цепями. Во всех фракциях пека большинство линий наблюдалось в диапазоне от  $1700$  до  $700\text{ см}^{-1}$  [8].



Для  $\alpha_2$  фракции интенсивность линии  $1600\text{ см}^{-1}$  была намного больше, чем для других фракций пека [8]. Высокая интенсивность линий при  $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$  характерна для гексан-растворимой  $\gamma$ -фракции пека.

В работах [15, 16] для снижения канцерогенной активности пеков производили модификации исходного сырья. Для исследования изменения молекулярной структуры модификаций пеков использовался метод ИК-спектроскопии. На рис. 4 представлены ИК-спектры среднетемпературного пека и его модификаций йодом при нагревании в течении 12, 24 и 72 ч [10].

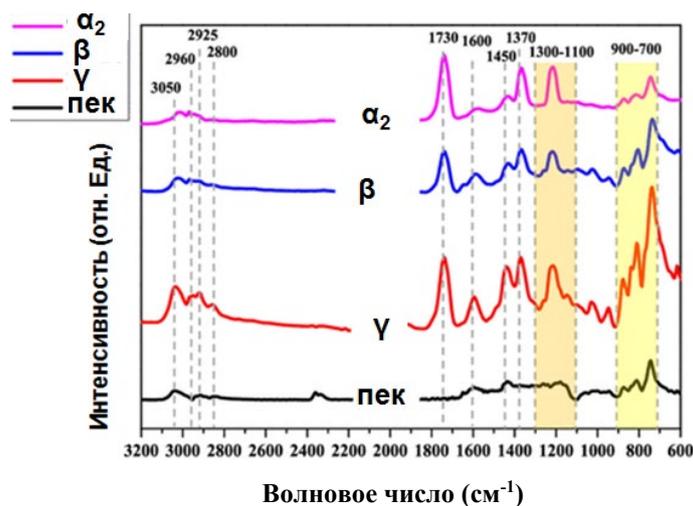


Рис. 3. ИК-спектры: пека связующего; гексан-растворимой фракции ( $\gamma$ ); нерастворимой в гексане, но растворимой в толуоле фракции ( $\beta$ ); нерастворимой в толуоле, но растворимой в хинолине фракции ( $\alpha_2$ ) [8].

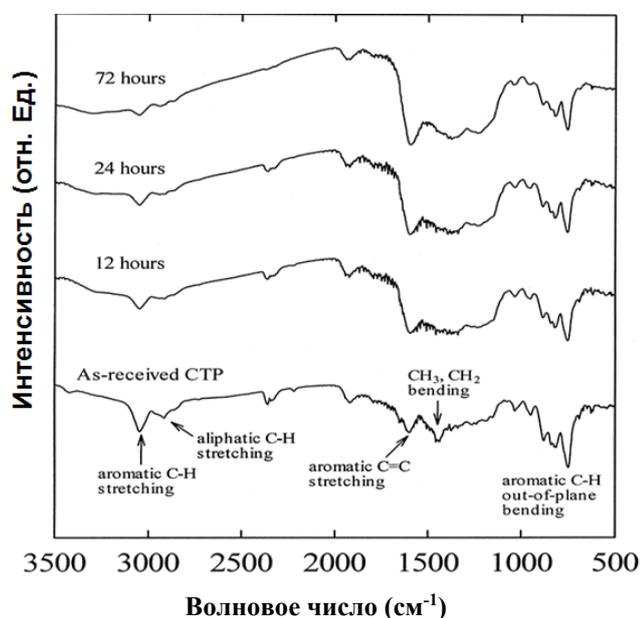


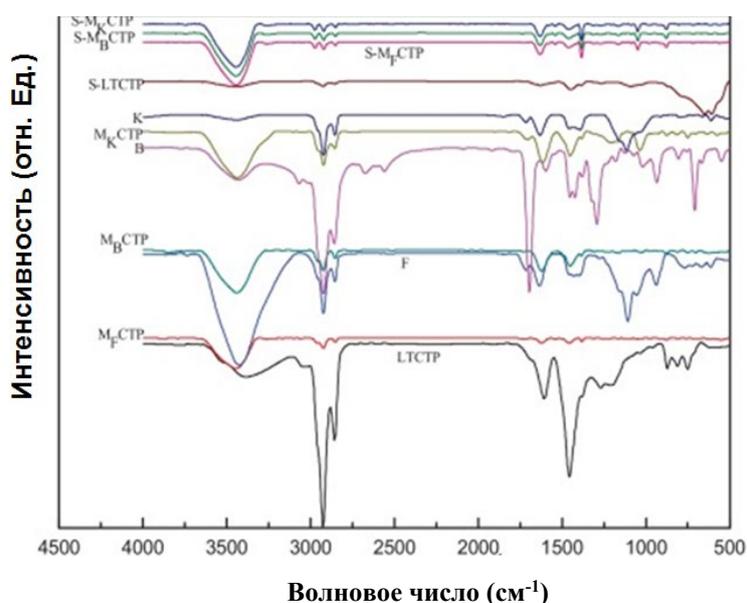
Рис. 4. ИК-спектры среднетемпературного пека и полученных из него модификаций йодом с термообработкой в течении 12, 24, 72 ч при температуре  $373\text{ °C}$  [15].

Из рис. 4 видно, что в ИК спектре пека присутствуют в основном линии, связанные с колебаниями молекул ароматической структуры, только небольшой пик при  $2800\text{ см}^{-1}$  связан с алифатическими колебаниями С-Н [15]. При модификации пека йодом не происходило существенных изменений качественного состава в молекулярной структуре



пека. Наблюдалось только уменьшение интенсивности пика при  $2800\text{ см}^{-1}$  и исчезновение полосы при  $1470\text{ см}^{-1}$ , связанной с изгибом алифатических фрагментов  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  [15]. Предположительно, данные явления не связаны с модифицирующими добавками, а связаны с увеличением времени выдержки при термообработке. Происходило снижение интенсивности линий при  $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ , что может говорить о снижении интенсивности колебания  $\text{C-H}$  в ароматической структуре, что дает перспективы применения данной модификации для снижения содержания ПАУ в пеке.

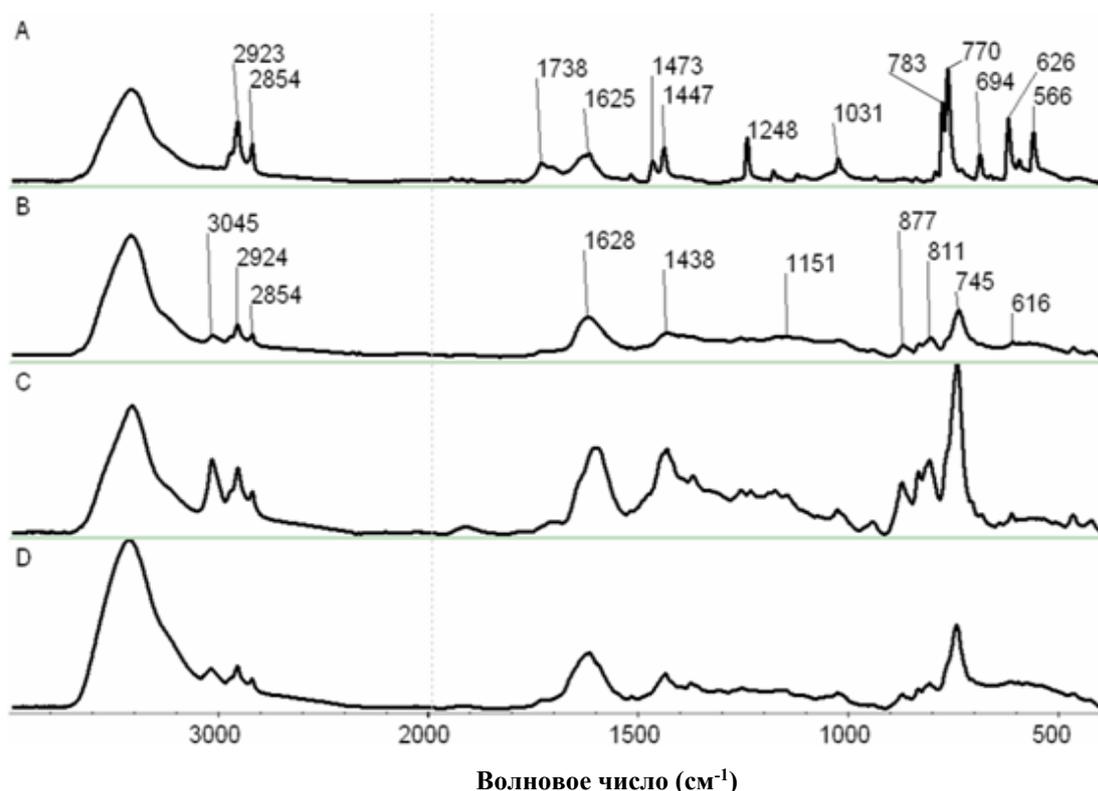
Для пеков, модифицированных альдегидом, бензальдегидом и фурфолом, наблюдались следующие ИК спектры (рис. 5).



**Рис. 5.** ИК-спектры среднетемпературного пека (LTCP), его модификаций ( $M_B$ CTP (модификация бензальдегидом),  $M_F$ CTP (модификация фурфолом),  $M_K$ CTP (модификация альдегидом)), модифицирующих добавок фурфурол-F, бензальдегид-B, альдегид-K и полукоксов на их основе (S-LTCTP, S- $M_B$ CTP, S- $M_K$ CTP, S- $M_F$ CTP) [16].

В ИК-спектре для среднетемпературного каменноугольного пека наблюдаются линии  $\text{CH}$  ( $2790\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ) и линии при  $1633\text{ см}^{-1}$  и  $1460\text{ см}^{-1}$ , которые обусловлены ароматическим валентным колебанием  $\text{C=C}$  [17-20]. При модификации данного пека фурфолом, бензальдегидом и альдегидом наблюдается снижение интенсивности этих полос, но происходит появление полос в интервале  $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , которые принадлежат ассоциации валентного колебания  $\text{OH}$  [17-20]. Также происходит появление полосы при  $1028\text{ см}^{-1}$ , что обусловлено растяжением  $\text{C-O-C}$  связей [17-20]. После модификации происходило появление мостиковой структуры, то есть к ароматическим группам с помощью алифатических мостиков были присоединены карбоксильные и гидроксильные группы. Также происходило снижение интенсивности линий при  $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ , что говорит о снижении ПАУ пеков после модификации. Также для полукоксов, полученных из пековых модификаций, наблюдалось заметное уменьшение интенсивностей данных линий.

Также большой интерес представляет исследование ИК-спектров пека с добавлением антраценовой фракции и продукта его термоокисления.



**Рис. 6.** ИК-спектры для следующих материалов: А – антраценовая фракция, В – каменноугольный пек, С – пек, обдуваемый воздухом при  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  длительностью 2 часа, D – пек с добавлением 39.10% антраценовой фракции с термоокислением при  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  [21].

Из рис. 6 видно, что спектры мало отличаются друг от друга по составу. Для исходного пека обнаружены линии при 745-1000  $\text{cm}^{-1}$ , связанные с изгибом С-Н в ароматической структуре. Линия при 3045  $\text{cm}^{-1}$  связана с колебанием С-Н в ароматической структуре [21]. Линия при  $\sim 1630\text{ }^{\circ}\text{cm}^{-1}$  связана с С=С в ароматической структуре пека [21].

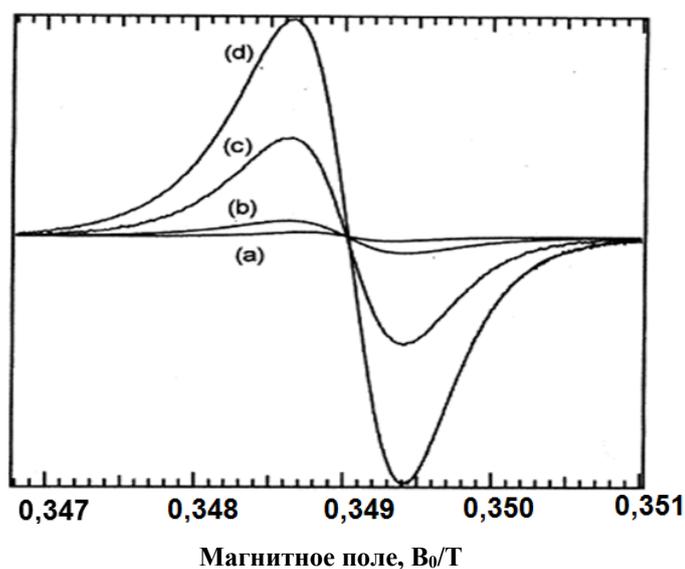
Наблюдается рост интенсивности линий при 745, 811 и 877  $\text{cm}^{-1}$  в ИК спектре для пека после его термоокисления. Также после термоокисления происходило увеличение интенсивности линии при 1630  $\text{cm}^{-1}$ , связанной с колебанием С=С, и интенсивности линий при 3045 и 2924  $\text{cm}^{-1}$ , связанных с ароматической структурой. При этом наблюдался рост интенсивностей линии, связанных с алифатической структурой пека (1473  $\text{cm}^{-1}$ ).

Однако не смотря на наличие высокой ароматичности антраценовой фракции по сравнению с исходным пек, полученный продукт был с низкой ароматичностью по сравнению с антраценовой фракцией [21]. Это связано, предположительно, с тем, что часть антраценовой фракции реагирует с легкой фракцией образуя нефтеновые или алифатические соединения, а также может быть связано с наличием метильной группы, связанной с антраценовой фракцией [21]. Для каменноугольного пека обнаружены линии при 745-1000  $\text{cm}^{-1}$ , связанные с изгибом С-Н в ароматической структуре. Пик при 3045  $\text{cm}^{-1}$  связан с колебанием С-Н в ароматической структуре [21]. Пик при  $\sim 1630\text{ }^{\circ}\text{cm}^{-1}$  связан с С=С в ароматической структуре пека [21].



**2. Метод ЭПР-спектроскопии.** Для определения числа парамагнитных центров и электронной структуры каменноугольного пека связующего используется метод ЭПР-спектроскопии. Особый интерес представляет влияние термической обработки пеков на число парамагнитных центров. В работе [22] была определена концентрация парамагнитных центров для  $\alpha$ -фракций и  $\gamma$ -фракций, которая оказалась равна  $5 \cdot 10^{17}$  и  $10^{16}$  соответственно. Было установлено, что число парамагнитных центров увеличивается при термоокислении ( $360^\circ\text{C}$ ) по сравнению с вакуумной отгонкой пека при высоких температурах, резкий рост парамагнитных центров присутствовал в  $\alpha$ -фракции с 5 до  $8 \cdot 10^{17}$  и в  $\beta$ -фракции от 1 до  $2 \cdot 10^{17}$  [22].

В работе [15] получены спектры ЭПР в зависимости от модификаций исходного пека йодом при температуре  $373^\circ\text{C}$  при разных временах термической выдержки (рис. 7).



**Рис. 7.** Спектры ЭПР: (a) – среднетемпературный пек при комнатной температуре; пек, модифицированный йодом ( $\text{I}_2$ ) в течении 12 ч (b), 24 ч (c), 72 ч (d) при температуре  $373^\circ\text{C}$  [15].

Среднетемпературный каменноугольный пек давал слабый сигнал с шириной  $0,56$  мТл при комнатной температуре [15]. При увеличении времени выдержки пека, смешанного с йодом  $\text{I}_2$ , происходило увеличение ширины ЭПР-спектра до  $0,8$  мТл [15]. Интенсивность сигнала вырастала с увеличением времени выдержки. Увеличение времени выдержки в среде  $\text{I}_2$  увеличивало содержание неспаренных электронов в пеке. С увеличением времени нагрева пека с добавками  $\text{I}_2$  увеличивалось число парамагнитных центров. Это может быть связано с тем, что галогены, а в данном случае  $\text{I}_2$ , являются активными донорами электронов [15].

В работе [23] проводится сравнительный анализ ЭПР-спектров пека и пекового волокна на его основе. Для пека наблюдался спектр с меньшей шириной, чем у пековых волокон. И практически не менялась, незначительные изменения происходили в интервале от  $6.0$  до  $6.15$  Гс ( $0.6$  мТл) в зависимости от подаваемой мощности на резонатор.

Также метод ЭПР спектроскопии применяется при исследовании электродных пеков, содержащих мезофазу в своей микроструктуре, для исследования ее роста при термической обработке. В работе [24] с помощью ЭПР-спектра была определена



концентрация свободных радикалов в мезофазном пеке  $\sim 1.2 \cdot 10^{19} \text{ g}^{-1}$ . Авторы пришли к выводу, что молекулы состоят из относительно небольших ароматических областей, связанных алифатическими и арильными мостиками [24]. Согласно [15, 22, 24, 25], для среднетемпературного пека при его дальнейшей термической обработке в интервале температур 400-450 °С при появлении мезофаз и их дальнейшем росте содержание парамагнитных центров остается неизменным по сравнению с исходным среднетемпературным пеком. В работе [26] авторы предположили, что при появлении мезофазы происходит резкий рост парамагнитных центров. В температурном диапазоне 420-460 °С происходил резкий спад времени спин-решеточной релаксации [26]. Из полученных данных авторы в работе [22] пришли к выводу, что появление мезофазы в пеке вызвано присоединением осколков молекулы в полициклические ароматические соединения (уменьшение числа парамагнитных центров), а наряду с этим процессом проходил процесс дегидрогенизации (увеличение числа парамагнитных центров). Эти два процесса уравнивали друг друга, и поэтому число парамагнитных центров не изменялось [26]. Для электродного пека, содержащего мезофазу, проводили измерения ЭПР-спектра в работе [27]. Измерения ЭПР дают слегка несимметричные сигналы шириной  $5-10 \cdot 10^{-4} \text{ T}$ , форма линий приблизительно соответствует Лоренцевой форме [27].

**3. Метод  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии.** Согласно [2], в ЯМР-спектрах по химическим сдвигам в каменноугольном пеке и в продукте терморастворения обнаружены алифатические группы: 6-7% в продуктах терморастворения; 5-10% в каменноугольном пеке. Ароматический углерод свыше 90% согласно  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии [2].

В работе [28] проводилось исследование методами  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии нефтяного пека, пека из тяжелой смолы пиролиза и промышленного каменноугольного пека. Установлено, что для нефтяного пека доля алифатического водорода (0-5 ppm) – 76.9%, доля ароматического водорода (6-9.5 ppm) – 23.1%. Для промышленного каменноугольного пека доля алифатического водорода (0-5 ppm) – 14.8%, доля ароматического водорода (6-9.5 ppm) – 85.2% [28]. Данный факт может свидетельствовать о низком содержании ПАУ в нефтяном пеке.

**4. Хроматографические методы анализа.** Для установления количественного и качественного содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в пеке, используется хроматографический метод анализа. В работах [29, 30] анализ состава ПАУ в пеке проводили с помощью газовой хроматографии. В работе [29] были определены хроматограммы пека, полученного при низкотемпературном термоокислении ( $T = 275 \text{ }^\circ\text{C}$ ) каменноугольной смолы в течении 20 часов (скорость подачи воздуха 60 л/кг·час).

В рассматриваемых работах были выбраны следующие режимы нагревания образцов для выделения ПАУ: 1. нагрев происходил до температуры 250 °С с выдержкой 30 мин [29]; 2. нагрев происходил от 50 до 260 °С с выдержкой 10 мин, скорость нагрева 4 °С/мин [30].

На рис. 8 представлены хроматограммы смолы и полученного из нее пека.

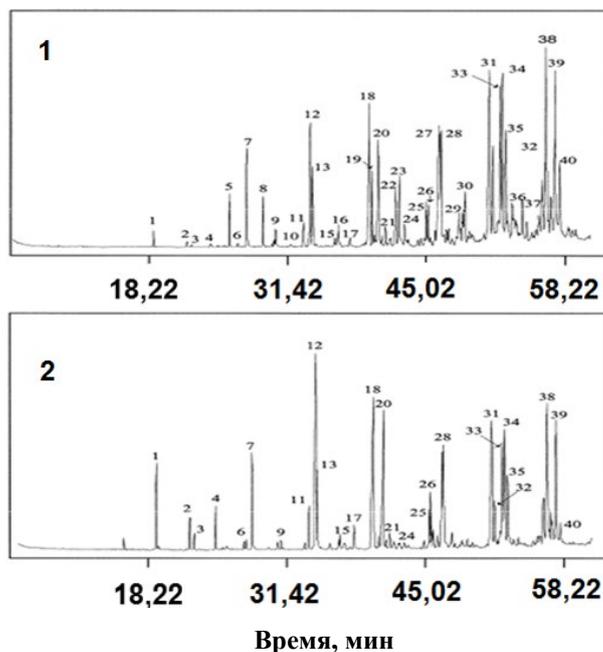


Рис. 8. Хроматограммы растворимой в толуоле фракции исходной смолы (1) и полученного пека (2) [29].

Из рис. 8 видно, что в пеке по сравнению со смолой произошло увеличение содержания нафталина (1), фенантрена (12), 1,2-метилнафталина (2, 3), бифенила (4), 1-фенилнафталина (17) [29]. Полностью в пеке отсутствовали: бензо[а]флуорен, аценафтилен, дигидроантрацен, бензо[а]антрацен, бензоаценафтен, перилен, которые в свою очередь присутствовали в каменноугольной смоле [29]. Уменьшилось по сравнению со смолой содержание бензо[а]пирена (приблизительно на 30%), дибензофурана, метилфлуоренов, бензофлуорантена, инден[1,2,3-*cd*]пирена, бензо[1,2,3]перилена [29].

На рис. 9 представлены хроматограммы исходного пека (P) и пека после низкотемпературного термоокисления в течении 25 часов.

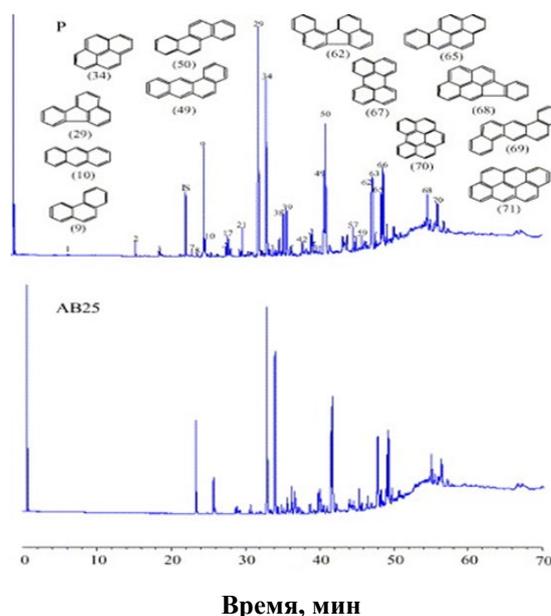


Рис. 9. Хроматограммы исходного пека (P) и пека (AB25) после термоокисления при температуре 275 °С, длительность процесса 25 часов [30].



На рис. 9 можно наблюдать уменьшение бензо[е]пирена с 5.9 до 1.47 и уменьшение бензо[а]пирена с 9.68 до 1.62 [30]. Происходило исчезновение хинолина, аценафтена, флуорена, метилаценафтен, тетрагидроантрацена [30]. Происходило уменьшение фенантрена с 9.9 до 4, флуорантена с 23 до 1.8, пирена с 22.0 до 2.0. Зато происходило увеличение карбозола с 2.66 до 4.0 и метилфенантрена с 0.8 до 3.0 [30].

Уровень содержания бензо[а]пирена после низкотемпературного термоокисления пека уменьшился по сравнению с исходным пеком на 90%, а уровень бензо[а]пирена в пеке полученного термоокислением смолы уменьшился приблизительно на 30%. Из полученных данных можно сделать вывод о эффективности метода низкотемпературного термоокисления пека для снижения содержания бензо[а]пирена в нем.

### 5. Гравиметрический анализ пеков.

В одной из ранних работ [31] показано, что как температура максимальной скорости улетучивания продуктов термолитиза пеков ( $T_m$ ), так и температурный диапазон выделения наибольшего количества летучих веществ пеков ( $\Delta T$ ) также могут быть использованы для описания термической стабильности каменноугольных пеков связующих.

Из литературных данных [25, 32] методом термогравиметрического анализа (ТГА) установлено, что процент тепловых потерь для среднетемпературного пека от 200-500 °С составлял 65%. В работе [33] методом ТГА пеков связующих установлено, что выход пекового кокса увеличивался с увеличением  $\alpha$ -фракции пека.

В работе [9] методом ТГА высокоплавких нефтяных связующих пеков. На рис. 10 представлены данные термогравиметрического анализа связующего пека (СП) с  $T_p = 124$  °С, высокоплавкого пека (ВПП) и модифицированных дистиллятами пеков (МП-1, МП-2, МП-3) [8].

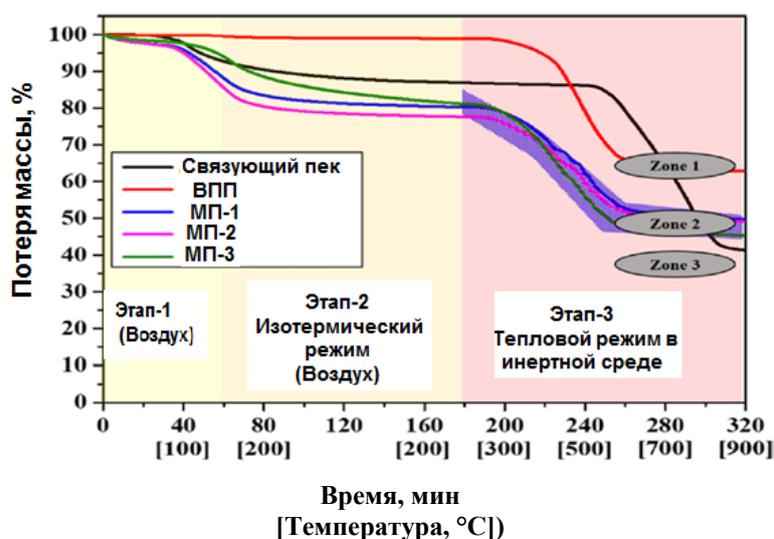


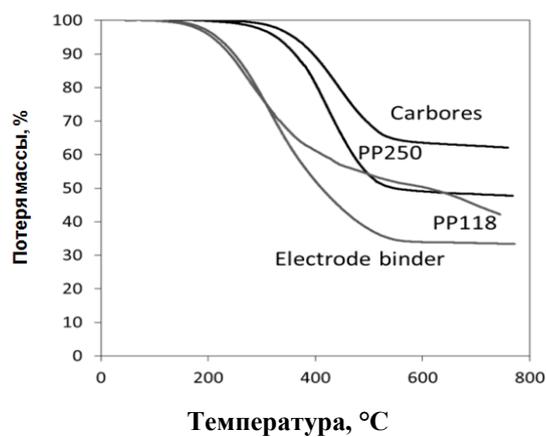
Рис. 10. Величина уменьшения массы пеков с изменением температуры и времени [9].

На этапе 1 (тепловой режим в атмосфере воздуха) (рис. 10) как СП, так и ВПП показали потерю массы до 5 мас.% при достижении температуры 200 °С,



но модифицированные пеки показали потерю массы в 7-16 мас.% в том же температурном диапазоне [9]. На этапе 2 (изотермический режим в атмосфере воздуха) (рис. 10) как СП, так и модифицированные пеки подверглись быстрой потере массы [9]. На этапе 3 (тепловой режим в инертной среде) для пека ВПП потеря массы наступала при 450 °С и продолжалась при достижении температуры 600 °С, процент потерь – 35% [9]. Для пека СП процент потерь – 65%, для пеков, модифицированных дистиллятами, потери в массе начинались при температуре 200 °С [9].

В работе [34] проведен ТГА связующего пека с  $T_p = 115$  °С, высокоплавкого пека с  $T_p = 235$  °С, а также нефтяных пеков связующих с  $T_p = 118$  и 235 °С. На рис. 11 показаны термогравиметрические кривые связующих пеков.



**Рис. 11.** Зависимость величины уменьшения массы связующих пеков от изменения температуры [34]: electrode binder (связующий каменноугольный пек с  $T_p = 115$  °С); carbores (связующий высокоплавкий каменноугольный пек с  $T_p = 235$  °С); нефтяные пеки связующие PP250 и PP118.

Из рис. 11 видно, что максимальный процент потерь массы (~70%) наблюдался у каменноугольного пека связующего с  $T_p = 115$  °С. Процент потерь для нефтяного пека связующего с  $T_p = 118$  °С составлял величину ~60%. Для нефтяного пека связующего с  $T_p = 250$  °С, процент потерь был ~55%, а самый минимальный процент потерь (~40%) наблюдался для высокоплавкого каменноугольного пека связующего. Данные результаты могут быть связаны с различием содержания  $\alpha$ -фракции в данных пеках, что было показано в работе [33].

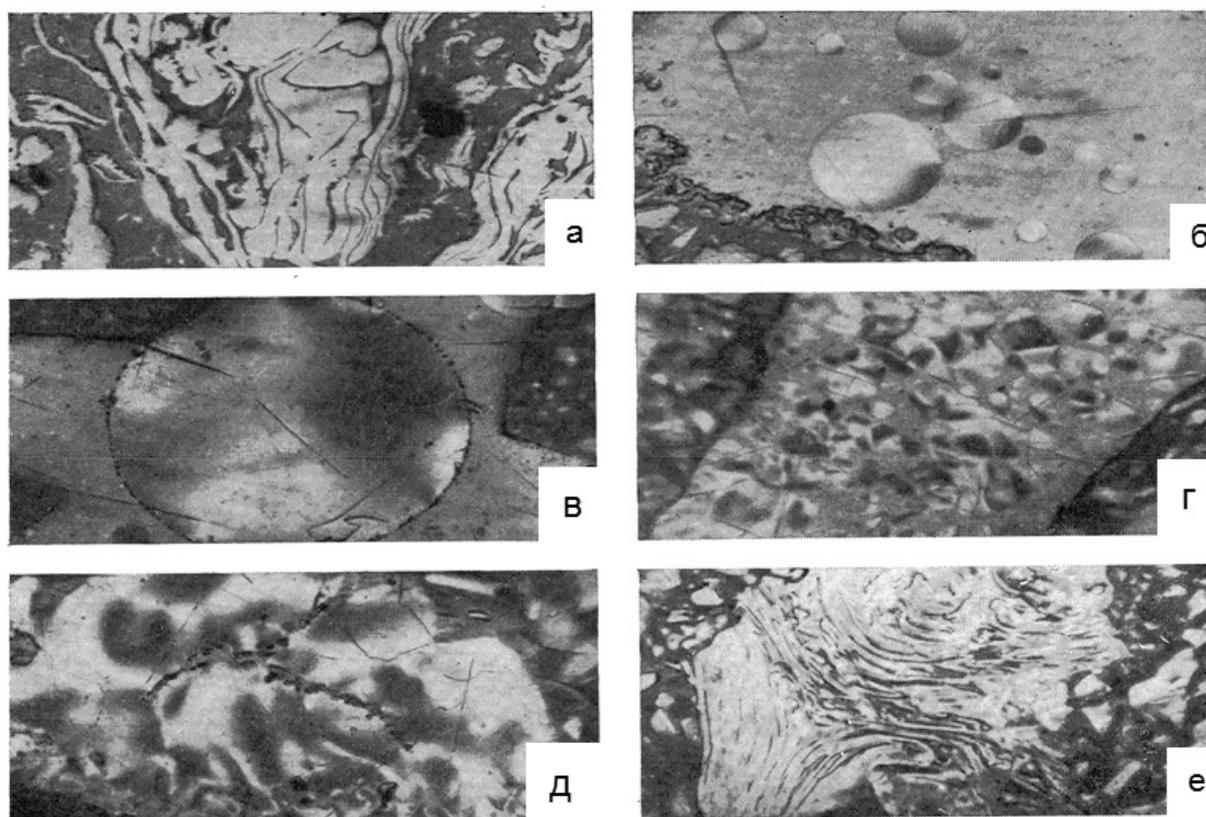
В работе [35] методом ТГА показано, что антраценовая фракция при добавлении ее в пек с дальнейшей термообработкой при 300 °С увеличивает процент уменьшения массы при температурах 250-550 °С.

В работе [36] методом ТГА показано, что процент тепловых потерь при 350-550 °С для среднетемпературного пека ~40%, а для высокотемпературного ~20%. Показано, что термически стабильными являются фракции пека  $\alpha$  и  $\alpha_1$ , а самый высокий процент потерь был характерен для  $\gamma$ -фракции [36]. В работе [37] методом ТГА показано, что по мере увеличения температуры термической обработки с 400 до 480 °С (длительность 5 ч) синтетического пека из антраценовой фракции уменьшается процесс тепловых потерь при  $T \sim 200$ -450 °С с 95 до 2%.

**6. Микроскопические методы анализа пеков.** Особый интерес для исследования представляет мезофазная (жидкокристаллическая, анизотропная) микроструктура



каменноугольных пеков. В работе [38] при анализе микроструктуры электродных и среднетемпературных пеков микроскопическими методами анализа не обнаружено мезофазных сфер в микроструктуре. Появление мезофазных сфер наблюдалось при термической обработке пеков под давлением [39]. При исследовании микроструктуры высокотемпературных пеков наблюдалась мезофазная структура в виде сфер. Установлено, что максимальное число мезофазных структур имело площадь  $5 \text{ мкм}^2$ , а максимальный размер мезофазы имел площадь  $10 \text{ мкм}^2$  [39]. Наличие мезофазной микроструктуры наблюдалось для продуктов термического растворения угля марки Г в работе [40]. Мезофазные сферы и их рост наблюдался при термической обработке синтетического мезофазного пека при  $T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$ , рост мезофазных сфер наблюдался при увеличении длительности термовыдержки пека при  $440 \text{ }^\circ\text{C}$  с 1 до 6 часов [37]. На рис. 12 показаны микрофотографии структуры пека в период зарождения мезофазы.



**Рис. 12.** Формирование мезофазной структуры пека [41]: а – исходный пек; б, в – формирование мезофазных сфер ( $d_{\text{max}} = 40 \text{ мкм}$ ) и их рост до  $\sim 150 \text{ мкм}$  (при  $T = 390\text{-}420 \text{ }^\circ\text{C}$ ); г, д – коалесценция мезофазных сфер ( $420\text{-}425 \text{ }^\circ\text{C}$ ); е – мезофазная структура.

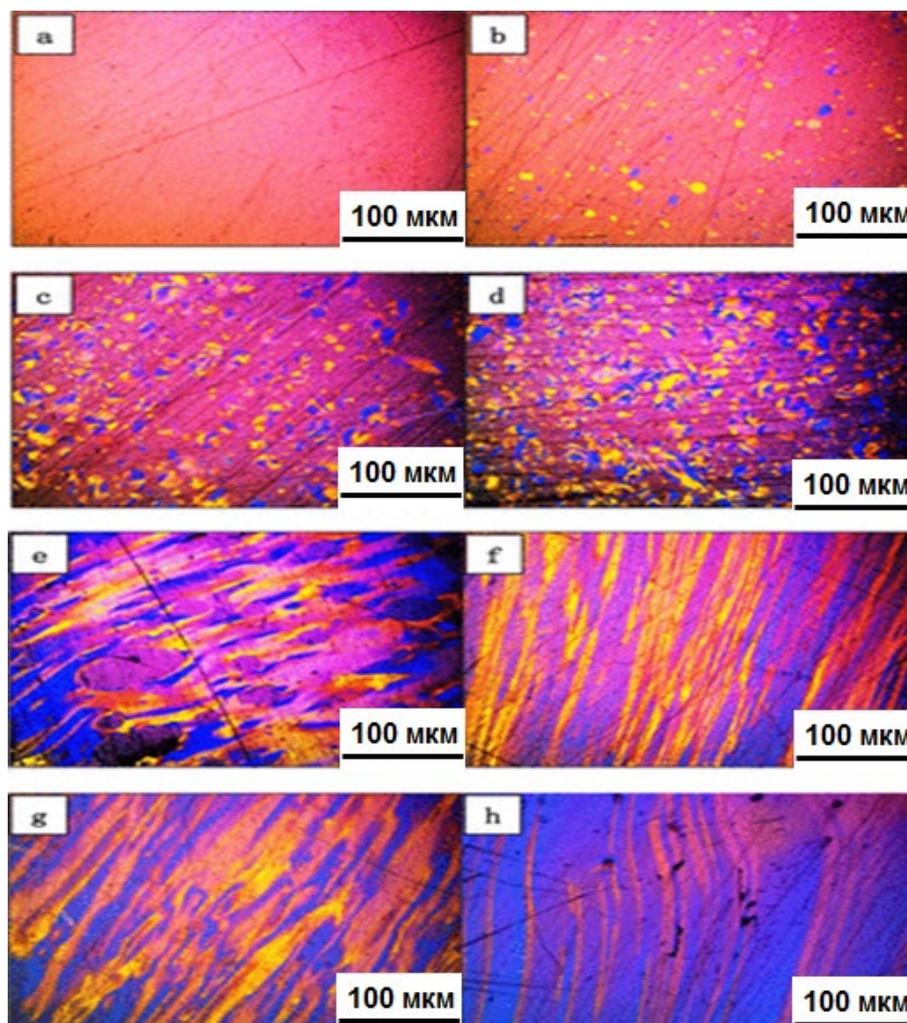
На рис. 12 (а) показана микроструктура изотропного пека, при нагреве от  $390$  до  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит появление мезофазных сфер. Далее при повышении температуры происходит коалесценция сфер с получением объемной мезофазной структуры рис. 12 (е).

На рис. 13 показаны микрофотографии структуры синтетического нафталинового пека и продуктов его термической обработки при  $T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$  в работе [42].

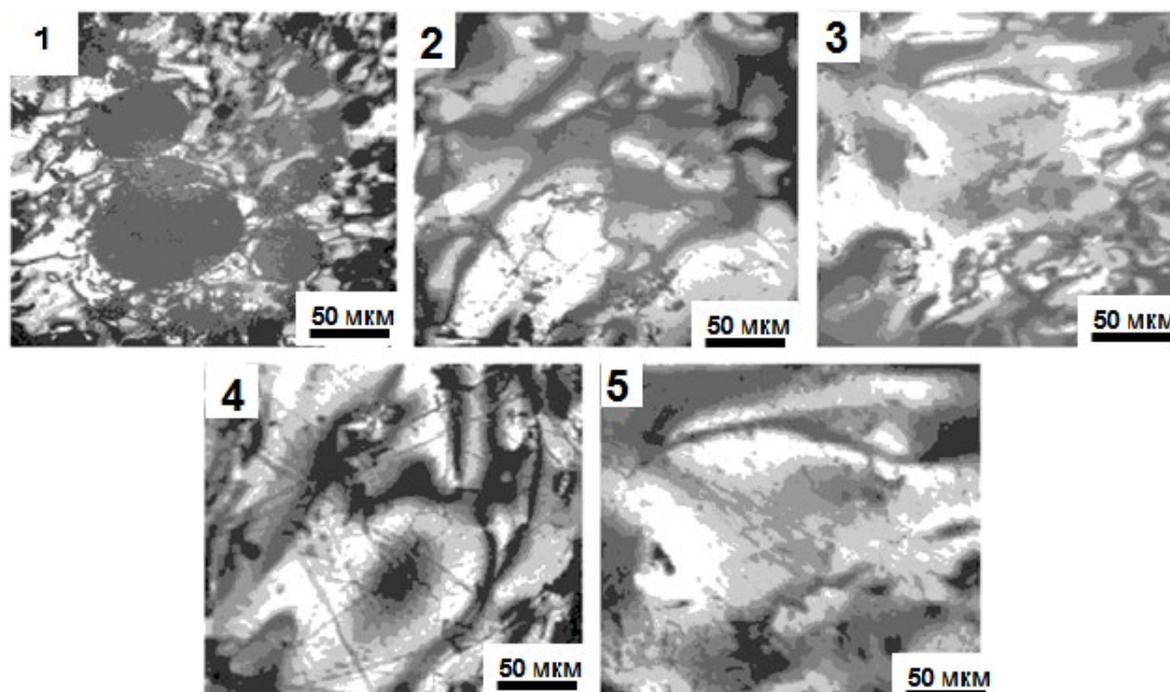
Из рис.13 видно, что исходный пек имел изотропную микроструктуру (без содержания мезофазы), пек, полученный путем термоокисления изотропного пека, имел



в микроструктуре мезофазные сферы (5%). Мезофазные пеки получали при температуре 420 °С (для рисунка 12с – 30 об.%) и 430 °С в течение 4-8 часов (рисунок 12d – g от 50 до 100 об.%). Авторы в [42] получили непрерывную изотропную матрицу пека с армированием мезофаз пека, как показано на рис. 12b и рис. 12с. Когда содержание мезофазы пека увеличивается до ~50 об.% (рис. 12d), присутствуют большие мезофазные сферы и текстура частичного слияния, а изотропный пек по-прежнему остается непрерывной фазой [42]. При дальнейшем увеличении содержания мезофаз до ~75 об.% некоторые изотропные сферические или эллипсоидальные мезофазы явно смешиваются в оптически анизотропной непрерывной фазе, как и показано на рисунке 12e [42]. Пек с высоким содержанием мезофазы ~98 об.% демонстрирует сильно ориентированную мелкую текстуру текучести, как показано на рисунке 12f [42]. Также наблюдалось содержание мезофаз с 100 об.%, как показано на рисунке 12g,h [42]. В работе [43] из выделенной из пека  $\gamma+\beta$ -фракции с добавлением полистирола с нагревом до температуры 430 °С при атмосферном давлении получали мезофазные пеки, со структурой представленной на рис. 14.



**Рис. 13.** Микроструктура исходного пека (a), пека с низким содержанием мезофазы (5 об.%) (b) – пека полученного методом термоокисления исходного пека, и микроструктуры пекон полученных методом термической обработки исходного, демонстрирующие типичное содержание мезофазы (c – 30; d – 50; e – 75; f – 98 и g, h – 100 об.%) [42].



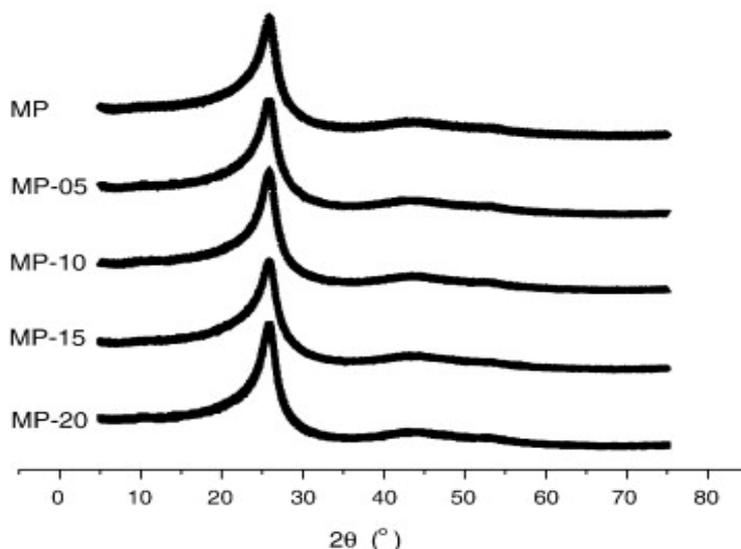
**Рис. 14.** Микрофотографии пеков, приготовленных из  $\gamma+\beta$ -фракции и полистирола: без добавления полистирола (1); с добавлением 5% массы полистирола (2); с добавлением 10% массы полистирола (3); с добавлением 15% массы полистирола (4); с добавлением 20% полистирола (5) [43].

Содержание мезофазы с крупно-мозаичной морфологией в мезофазном пеке без добавок составляет величину  $\sim 74\%$ , здесь мезофаза была незавершенная. Пеки с содержанием мезофазы 100%, наблюдаемые для образцов с содержанием полистирола от 5 до 20%. Это показывает, что коалесценция мезофазы значительно улучшается при добавлении полистирола. Добавки в виде полистирола являются высокоэффективными, так как появление объемной мезофазы наступает уже при 5% добавок по массе.

### 7. Рентгеноструктурный анализ пеков.

Для определения параметров решетки мезофазных пеков использовался метод рентгеновской дифракции. Согласно [25], способность среднетемпературного пека отражать рентгеновские лучи при максимумах (002) и (100) показывает на наличие в структуре пека ароматических колец, объединенных в так называемые пакеты. Пик при (002) отвечает за графитоподобную фазу [25]. В работе [44] для низкотемпературного пека наблюдались пик при (002) и двумерные рефлекс (10). В работе [45] исследованы высокоплавкие пеки содержащие мезофазу. Рентгенограмма пека содержала пики (002), (10) и пик (004), также наблюдалась линия при угле рассеяния 7.5, связанная с углеводородной фазой [45].

На рис. 14 показаны рентгенограммы для мезофазного пека и мезофазных пеков, полученных модификацией полистиролом [43].



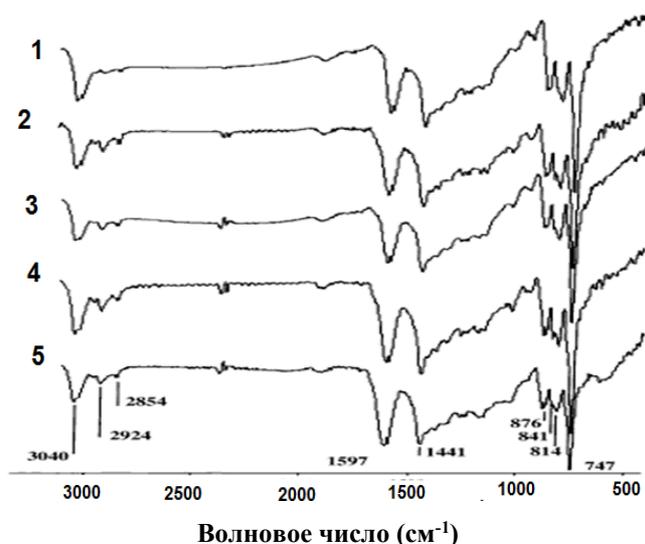
**Рис. 15.** Рентгенограммы мезофазных пеков полученных из  $\beta+\gamma$ -фракции каменноугольного пека и полистирола путем нагрева до 430 °С [43].

Из рис. 15 установлено, что с увеличением мезофазы происходило уменьшение межплоскостного расстояния  $d_{002}$  с 3.45 до 3.43 Å. В тоже время увеличивались размеры упаковки  $L_c$ . Это может быть следствием того, что в результате реакций при термообработке ( $T > 400$  °С) модифицированного пека происходило увеличение числа алкильных групп, присоединенных к ароматическим кольцам, с 23 до 36 Å [43]. Также наблюдался рост интенсивности пика (002), пики при (10) и (100) имели низкую интенсивность [43].

## 8. Спектральные методы определения мезофазной структуры пеков.

### 8.1 Метод ИК-спектроскопии.

Методами ИК-спектроскопии исследовались мезофазные пеки в работах [43, 46].



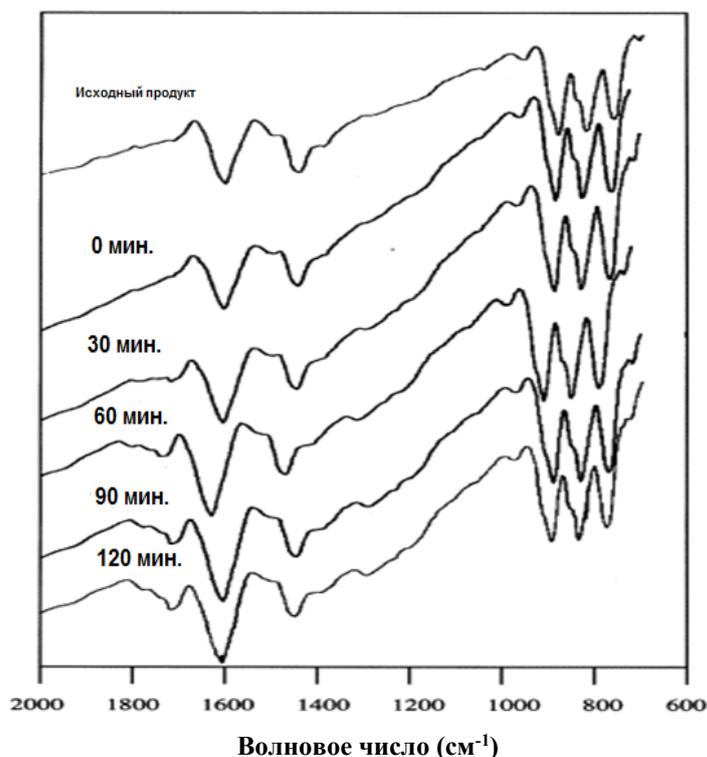
**Рис. 16.** ИК-спектры мезофазных пеков на основе  $\gamma+\beta$ -фракции и полистирола: 1 – мезофазный пек полученный без добавок; 2 – мезофазный пек полученный с 5% добавкой; 3 – мезофазный пек полученный с 10% добавкой; 4 – мезофазный пек полученный с 15% добавкой; 5 – мезофазный пек полученный с 20% добавкой по массе [43].



Установлено, что при увеличении мезофазы в пеке происходит повышение интенсивности линии при  $1600\text{ см}^{-1}$ , а также происходит увеличение интенсивности линий с связанных с алифатическими группами ( $2920\text{ см}^{-1}$ ,  $2850$  и  $1380\text{ см}^{-1}$ ).

На рис. 17 представлены ИК-спектры мезофазных гранул.

Исходный продукт имел линии при  $1600$ ,  $1440$  и  $900\text{-}700\text{ см}^{-1}$  (рис. 17). Первые две линии приписываются ароматическому  $\text{C}=\text{C}$  и метиленовому водороду в плоскости изгиба. Линия при  $900\text{-}700\text{ см}^{-1}$  соответствует ароматическому  $\text{C-H}$  изгибу вне плоскости [46, 48]. Интенсивная линия изгиба метилен-водород при  $1440\text{ см}^{-1}$  (рис. 17) обусловлена значительным количеством нафтеновых колец. Стабилизация при  $270\text{ }^\circ\text{C}$  без выдержки, очевидно, не изменила интенсивности этих линий. Стабилизация в течение 30 минут дала новые линии в интервале  $1730\text{-}1650$  и  $1250\text{ см}^{-1}$  (рис. 17), которые приписываются  $\text{C}=\text{O}$ , в частности, функциональным группам кетона, альдегида и карбоновой кислоты, а также линиям  $\text{C-O}$  и  $\text{O-H}$  [47]. Линии примерно при  $1735$  и  $1770\text{ см}^{-1}$  (рис. 17), приписываемые сложноэфирной и ангидридной функциональности [46, 47], появились после шестидесяти минутной стабилизации, что сопровождалось дальнейшим увеличением интенсивности при  $1710$  и  $1600\text{ см}^{-1}$  (рис. 17), что свидетельствует об образовании сложноэфирной и ангидридной молекулярной системы с более глубокой оксигенацией и окислительной поликонденсацией [46-48]. Более длительная стабилизация, составляющая 90 и 120 минут, неуклонно увеличивала интенсивность этих линий, особенно при  $1730\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ , что позволяет предположить, что образование функциональных групп кетона, альдегида и карбоновой кислоты является преобладающим [46].



**Рис. 17.** ИК-Фурье-спектры свежеприготовленного исходного продукта и стабилизированного продукта в виде мезофазных углеродистых гранул (без технического углерода) при  $270\text{ }^\circ\text{C}$  в разные моменты времени [46].



### 8.2 Метод $^1\text{H}$ ЯМР-спектроскопии.

В работе [43] был проведен анализ  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров для мезофазных пеков, полученных модификацией полистиролом. В таблице 1 приведены данные ЯМР-спектров в зависимости от содержания компонентов в исходном продукте и роста мезофазы.

**Таблица 1.** Анализ данных по  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии для мезофазных пеков полученных из  $\gamma+\beta$ -фракции с добавками полистирола, где МП-0 – пек без добавок полистирола; МП-5, МП-10, МП-15, МП-20 – мезофазные пеки, полученные путем добавления к исходному сырью 5, 10, 15 и 20% полистирола. [43].

Название	$\text{H}_{\text{AR}}$ , %	$\text{H}_{\alpha}$ , %	$\text{H}_{\beta}$ , %	$\text{H}_{\gamma}$ , %
МП-0	88,0	4,4	6,4	0,9
МП-5	84,0	4,5	10,6	0,9
МП-10	81,4	8,7	9,7	0,8
МП-15	78,9	14,2	6,0	0,4
МП-20	66,7	16,0	16,8	0,5

С помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии были определены молекулярные составы по химическому сдвигу: 6.5-9.5 м.д. – ароматический водород ( $\text{H}_{\text{AR}}$ ); 2.1-4.5 м.д. – алифатический водород в положении  $\alpha$  ( $\text{H}_{\alpha}$ ); 1.1-2.1 м.д. – алифатический водород в положении  $\beta$  ( $\text{H}_{\beta}$ ) и 0.5-1.1 м.д. – алифатический водород в положении  $\gamma$  ( $\text{H}_{\gamma}$ ) соответственно [42]. Видно, что содержание ароматического водорода уменьшается с увеличением доли полистирола в исходном веществе и с увеличением мезофазы. Однако при этом происходит увеличение содержания  $\text{H}_{\alpha}$  и  $\text{H}_{\beta}$ . Большинство алкильных групп представляли собой от  $\alpha$ -метилена до ароматических колец [42]. Этот результат согласуется с результатом по ИК-спектроскопии (рис. 16).

В работе [42] методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии обнаружено снижение интенсивности ароматического водорода при увеличении мезофазы с 50 до 98%. При содержании мезофазы 98% происходит уменьшение ароматического водорода и рост содержания алифатического водорода в  $\beta$ -положении в сравнении с исходным изотропным пеком, что может говорить о росте нафтеновых структур для мезофазного нафталинового пека.

### 8.3 Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии).

Проведен анализ молекулярной структуры мезофазных синтетических пеков на основе нафталина методом КР-спектроскопии [49]. Наблюдалась интенсивная линия при  $1580\text{ см}^{-1}$  (полоса G для графита) и большая полоса D (дефект) при  $1350\text{ см}^{-1}$  [49]. Также наблюдались линии  $1609$ ,  $1248$ ,  $1288$  и  $1376\text{ см}^{-1}$ , которые можно объяснить особой структурой мезофазного пека и особенностями сырья, из которого он был получен.

В работе [50] проведен анализ КР-спектров мезофазных пеков (МР, МР-10 и МР-20), полученных термообработкой при  $T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  продукта на основе пека из этиленовой смолы с добавками полистирола. По мере увеличения добавок увеличивался процент содержания мезофазы в пеке. На рис. 18 представлены КР-спектры мезофазных пеков.

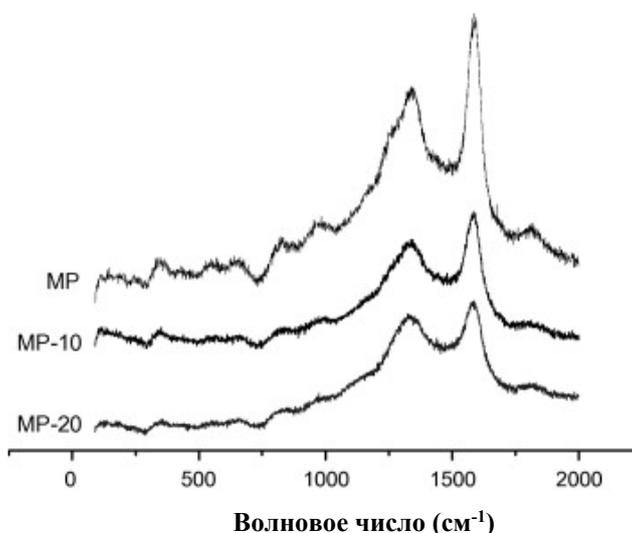


Рис. 18. КР-спектры для мезофазных пеков МР (без добавок), МР-10 (10% добавок), МР-20 (20% добавок) [50].

На рис. 18 наблюдается полоса G около  $1600\text{ см}^{-1}$  и широкая сложная полоса, лежащая между  $1150$  и  $1500\text{ см}^{-1}$ , обычный диапазон волновых чисел для полосы D [50]. Относительная интенсивность полос D и G составляет 4.136 для МР, 6.417 для МР-10 и 7.272 для МР-20, а ширина полосы  $1600\text{ см}^{-1}$  (рис. 18) для МР, МР-10 и МР-20 составляет примерно 45, 75 и 85 (рис. 18) соответственно. Результаты КР-спектроскопии показывают, что в мезофазных пеках МР-10 и МР-20 больше алкильных групп, чем в МР [50].

### Обсуждение

Согласно данным ИК-спектроскопии, молекулярная структура пеков [2, 8, 15, 16, 21] содержит в основном ароматические соединения с меньшим содержанием алифатических. Данные ИК-спектроскопии подтверждаются данными ЯМР-спектроскопии.

Установлено методами ИК и ЯМР-спектроскопии, что нефтяные пеки связующие имеют низкое содержание ПАУ согласно исследованиям [2, 28]. Данный факт подтверждается исследованиями, проведенными в [34], где методами масс-спектрометрии в совокупности с УФ-спектроскопией показано, что нефтяные пеки имели низкое содержание ПАУ по сравнению с каменноугольными пеками связующими.

В работе [16] пеки, полученные модификацией формальдегидом, бензальдегидом и фурфолом, в которых доля ароматических соединений уменьшилась, зато увеличилось число гидроксильных и карбоксильных групп. Согласно исследованиям ИК-спектроскопии, молекулярная структура модифицированного пека имела мостиковую структуру и соответствовала структуре фенольной смолы. Фенолы и ПАУ входящие в состав пека вступали в реакцию полимеризации с альдегидами с образованием в конечном итоге фенольных смол [16]. Данный метод модификации можно использовать, для получения связующего со сниженным содержанием бенз[а]пирена.

Для пека после низкотемпературного ( $250\text{ °C}$ ) термоокисления, согласно ИК-спектроскопии, наблюдался рост интенсивностей линий, связанных с молекулярной структурой ПАУ [21]. Снижение интенсивности данных линий наблюдалось при



модификации пека антраценовой фракции с дальнейшим низкотемпературным термоокислением [21].

Для исследования состава ПАУ применяются хроматографические методы анализа. С помощью хроматографических методов анализа установлено, что эффективным методом снижения бенз[а]пирена является метод низкотемпературного окисления среднетемпературного пека, где уровень содержания бенз[а]пирена может снижаться на 90% [30]. Предположительно, при температуре термоокисления до 300 °С происходило разрушение молекул бенз[а]пирена или его отделение вместе с летучими веществами и легкими компонентами пека или смолы, тем самым снижая его содержание в конечном продукте.

Каменноугольные пеки, модифицированные I<sub>2</sub>, имели тенденцию к увеличению амплитуды в спектрах ЭПР (рис. 7). Этот эффект можно объяснить тем, что I<sub>2</sub> является донором электронов, и при увеличении времени нагрева происходила отдача их молекулам пека с получением различных радикалов, число которых увеличивалось, о чем свидетельствует рост амплитуды и ширины спектра ЭПР (рис. 7). При росте числа неспаренных электронов уменьшалось время релаксации и происходил рост амплитуды ЭПР-спектра (рис. 7). Пек без модификаций имел низкую амплитуду спектра ЭПР, а ширина спектра была 0.6 мТл [15].

Установлено, что для электродных пеков в их микроструктуре отсутствуют мезофазные сферы. Мезофазные сферы и их рост наблюдаются при термической обработке пеков при T > 400 °С. Согласно данным РФА, ЯМР, ИК, КР-спектроскопий рост мезофазы в пеке сопровождался увеличением содержания ароматического углерода и алифатического водорода. Например, при увеличении добавок полистирола к  $\gamma+\beta$ -фракции пека происходило появление полноценной объемной мезофазы (рис. 14). При этом происходило изменение молекулярной структуры. Согласно ИК-спектроскопии, произошло увеличение интенсивности линий, связанных с алифатическими соединениями, что коррелируется с данными ЯМР-анализа. Увеличение числа алифатических групп, по сравнению с ароматическими группами, может быть связано с влиянием модифицирующих добавок к исходному пековому продукту. В результате пиролиза происходило отделение молекул полистирола (алкила и прочих радикалов) и присоединение их к молекулам пекового продукта во время термообработки. Большинство отделившихся радикалов могут представлять собой структуры от  $\alpha$ -метилена до ароматических колец [43]. С увеличением добавок увеличивалось содержание алифатического водорода, согласно ЯМР спектрам. Можно предположить, что наличие большего количества алкильных групп и других радикалов формирует более тесное взаимодействие с низкими молекулами мезофазного пека и улучшает его характеристики. Мозаичная структура в пеках без добавок [43] появлялась при нагреве каменноугольного пека до T = 430 °С. В ИК -спектре для пека с мозаичной структурой (рис. 16) наблюдается линия 2920 см<sup>-1</sup>, которая отнесена к алифатической валентной полосе С–Н, также присутствуют С=С (пик при 1600 см<sup>-1</sup>, рис. 16), линии в интервале от 700 до 800 см<sup>-1</sup> (рис. 16), которые в основном связаны с изгибающими колебаниями в ароматической структуре. Также присутствует линия около 1400 см<sup>-1</sup> (рис. 16), которая



связана с изгибающими колебаниями алифатической структуры. Можно предположить, что при получении мезофазного пека без использования добавок во время нагревания пека до 430 °С происходило зарождение мезофазы в изотропной системе без появления крупных сферолитов и полного структурного «разупорядочивания». Предположительно, при данных условиях в изотропной системе происходит появление зародышей мезофазы, которые, по-видимому, переходят в сферолиты с недостаточно крупными размерами и находящиеся на определенном расстоянии друг от друга. По мере увеличения температуры выше 400 °С данные сферолиты коалесцируют между собой и образуют мозаичную структуру. При введении добавок с последующей термообработкой происходит увеличение числа мезогенов, повышается число сферолитов и их размеры. Происходит их коалесценция с появлением с полноценной объемной мезофазной структурой. При этом меняется молекулярная структура пека, увеличивается число алифатических соединений, присоединенных к ароматическим соединениям. Аналогичный результат наблюдался при модификации нефтяного пека полистиролом с последующей термообработкой в [50]. Также согласно [41, 42], рост мезофазы сопровождался увеличением вторичной  $\alpha_1$ -фракции.

Мезофазный пек из-за максимального содержания  $\alpha_1$ -фракции и максимальной  $T_p$  не может применяться в качестве связующего, но может применяться в качестве сырья для получения игольчатого кокса [50].

### **Заключение**

Представлена информация о молекулярном строении различных пеков из полученных ранее в работах экспериментальных данных с помощью ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии. С помощью ЭПР-спектроскопии установлено, что при термоокислении происходит увеличение числа парамагнитных центров в пеке, особенно большой рост парамагнитных центров происходил в  $\alpha$ -фракции. Установлено, что эффективным методом определения содержания ПАУ является хроматографический метод анализа. Из анализа литературных источников определена возможность снижения содержания бенз[а]пирена в пеке методом низкотемпературного термоокисления. Рассмотрены методы идентификации мезофазной структуры пека и исследования молекулярной структуры мезофазных пеков.

### **Финансирование**

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» проект № 124041100047-4.

### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере



## Список источников

1. Utkin Y.A., Yanko E.A., Soloveichik E.Y., Strakhov V.M. Assessing coal pitch as a binder in anode production. *Coke Chem.*, 2012, 55(9), 342-346. DOI: 10.3103/S1068364X12090098.
2. Кузнецов П.Н., Маракушина Е.Н., Бурюкин Ф. А., Исмагилов З.Р. Получение альтернативных пеков из углей. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2016, 24(3), 325-333. DOI: 10.15372/KhUR20160307.
3. Кузнецов П.Н., Обухова А.В., Кузнецова Л.И., Бурюкин Ф.А., Павленко Н.И., Колесникова С.М., Каменский Е.С., Перминов Н.В. Термическое растворение угля ГЖ в среде различных пастообразователей. *Химия твердого топлива*, 2018, 5, 20-26. DOI: 10.1134/S0023117718050067.
4. Кузнецов П.Н., Перминов Н.В., Кузнецова Л.И., Бурюкин Ф.А., Колесникова С.М., Каменский Е.С., Павленко Н.И. Терморастворение углей ряда метаморфизма в среде тетралина и антраценовой фракции смолы коксования. *Химия твердого топлива*, 2020, 2, 3-11. DOI: 10.31857/S0023117720020073.
5. Шерррюбле В.Г., Селезнев А.Н., Апалькова Г.Д. Вязкопластические свойства масс на основе пеков с различной температурой размягчения. *Химия твердого топлива*, 2003, 5, 17-21.
6. Янко Э.Я. Исследование качества анодной массы, приготовленной на высокотемпературных пеках. *Цветмет*, 1981, 12, 73-76.
7. Ицков М.Л, Свобода Р.В., Фролов В.И. Влияние температуры размягчения связующих материалов на эксплуатационные характеристики анодной массы. *Цветмет*, 1983, 12, 33-35.
8. Cho J.H., Kim M. I., Ji K., Im S. Study of the Molecular-Weight Distribution of Binder Pitches for Carbon Blocks. *ACS Omega*, 2021, 6(15), 10180-10186. DOI: 10.1021/acsomega.1c00323.
9. Cho J.H., Im S. Fabrication of Binder Pitches Allowing for Low-Temperature Formation and High Coking Values and Examination of Mechanical Properties of Artificial Graphite Blocks Made of Binder Pitches. *ACS Omega*, 2022, 7(9), 7845-7852. DOI:10.1021/acsomega.1c06750.
10. Brooks J., Taylor G. The formation of graphitizing carbons from the liquid phase. *Carbon*, 1965, 3(2), 185-193. DOI: 10.1016/0008-6223(65)90047-3.
11. Taylor G. Development of optical properties of coke during carbonization. *Fuel*, 1961, 40(6), 465-72.
12. Yuan G., Cui Z. Preparation, Characterization, and Applications of Carbonaceous Mesophase: A Review. *Liquid Crystals and Display Technology*, 2019, 1-20. DOI: 10.5772/intechopen.88860.
13. Lewis I. Thermal polymerization of aromatic hydrocarbons, *Carbon*, 1980, 18(3), 191-196. DOI: 10.1016/0008-6223(80)90060-3.
14. Lewis I. Chemistry and development of mesophase in pitch. *J. Chim. Phys.*, 1984, 81, 751-758. DOI: 10.1051/jcp/1984810751.
15. Miyajimaa N., Akatsua T., Ikomab T., Itob O., Randc B, Tanabea Y., Yasudaa E. A role of charge-transfer complex with iodine in the modification of coal tar pitch. *Carbon*, 2000, 38(13), 1831-1838. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00022-1.
16. Sun M., Wang L., Zhong J., Yao Q., Chen H., Jiao L., Hao Q., Ma X. Chemical modification with aldehydes on the reduction of toxic PAHs derived from low temperature coal tar pitch. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2020, 148, 104822. DOI: 10.1016/j.jaap.2020.104822.
17. Sun M., Ma X.X., Lv B., Dai X.M., Yao Y., Liu Y.Y., Zhao X.L. Gradient separation of  $\geq 300^\circ\text{C}$  distillate form low-temperature coal tar based on formaldehyde reactions. *Fuel*, 2015, 160, 16-23. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.07.029.
18. Sun M., Ma X.X., Yao Q.X., Wang R.C., Ma Y.X., Feng G., Shang J.X., Xu L., Yang Y.H. GC-MS and TG-FTIR study of petroleum ether extract and residue from low temperature coal tar. *Energ. Fuel*, 2001, 25, 1140-1145. DOI: 10.1021/ef101610z.
19. Sun M., Zhang D., Huang M.H., Chen J., Tang X., He C., Ma X.X. Properties and carbonization behavior of asphalt modified with the THF-soluble fraction of a coal liquefaction residue. *Petrol. Sci. Technol*, 2017, 35, 674-680. DOI: 10.1080/10916466.2016.1271811.
20. Cao G.P., Chen W.J., Liu X.B. Synthesis and thermal properties of the thermosetting resin based on cyano functionalized benzoxazine. *Polym. Degrad. Stabil*, 2008, 93, 739-744. DOI: j.polymdegradstab.2007.10.002
21. Svitilova J., Machovic V., Kolar F. 9,10-bis(chlormethyl)anthracene-curing agent of coal tar pitch. *Acta Geodyn. Geomater*, 2006, 3(2), 57-62.



22. **Фиалков А.С.** Электронный парамагнитный резонанс в каменноугольном пеке. *Химия твердого топлива*, 1967, 2, 108-110.
23. **Близнюк А.А., Бервено В.П.** Изменение нанотекстуры и парамагнитных характеристик пека при формировании волокна. *Ползуновский вестник*, 2008, 3, 141-144.
24. **Delhaes P., Rouillon J.C., Fug G., Singer L.S.** Physical properties of a magnetically-oriented carbonaceous mesophase. *Carbon*, 1979, 17(6), 435-440. DOI: 10.1016/0008-6223(79)90030-7.
25. **Привалов В.Е., Степаненко М.А.** Каменноугольный пек. М.: Metallurgy, 1981, 208 с.
26. **Фиалков А.С., Тянь С., Самойлов В. С., Смирнов Б. Н.** Образование мезофазы и спектры ЭПР при низкотемпературной карбонизации графитирующихся веществ. *Доклады АН СССР*, 1971, 198(3), 649-650.
27. **Drake J. A. G., Jones D. W., Mason C. R.** Mesophase from Electrode-binder Coal-tar Pitch: An Appraisal of Structural Techniques. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1981, 31, 535-540. DOI: 10.1002/jctb.503310172.
28. **Gorovoy V. O., Kolosov A. D., Kondrat'ev V. V., Doshlov O. I.** Studies of the characteristics of compounded pitch by chromatography-mass spectrometry and NMR of carcinogenic activity. *OP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 579, 012092. DOI: 10.1088/1755-1315/579/1/012092.
29. **Bermejo J., Fernández A.L., Prada V., Granda M., Menéndez R.** Monitoring the synthesis of new pitches from coal tar and its fractions by chromatography and related techniques. *J. Chromatogr. A*, 1999, 849(2), 507-519. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)00608-1.
30. **Domínguez A., Blanco C., Santamaría R., Granda M., Blanco C.G., Menéndez R.** Monitoring coal-tar pitch composition changes during air-blowing by gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 2004, 1026(1-2), 231-238. DOI: 10.1016/j.chroma.2003.11.067.
31. **Wallouch R.W., Murty H.N., Heintz E.A.** Pyrolysis of coal tar pitch binders. *Carbon*, 1972, 10(6), 729-735. DOI: 10.1016/0008-6223(72)90080-2.
32. **Москалев И. В., Тиунова Т. Г., Кисельков Д. М., Петровых А.П., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н.** Синтетические пеки на основе антраценовой фракции каменноугольной смолы. *Кокс и химия*, 2014, 11, 19-29.
33. **Hatano H., Sugino H.** Improvement and control of the quality of binder pitch for graphite electrodes. *Fuel*, 1989, 68(12), 1503-1506. DOI:10.1016/0016-2361(89)90287-1.
34. **Apicella B., Tregrossi A., Stanzione F., Ciajolo A., Russo C.** Analysis of Petroleum and Coal Tar Pitches as Large PAH. *Chemical engineering transactions*, 2017, 57, 775-780. DOI: 10.3303/CET1757130.
35. **Москалев И. В., Кисельков Д. М., Абатуров А. Л.** Формирование изотропной микроструктуры кокса. 1. Механизм получения изотропных коксов на основе смесей антраценовой фракции с каменноугольным пеком. *Кокс и химия*, 2020, 10, 29-42.
36. **Москалев И. В., Кисельков Д. М., Абатуров А. Л.** Влияние условий коксования промышленного высокотемпературного пека на микроструктуру получаемого кокса. *Кокс и химия*, 2020, 9, 19-33.
37. **Петровых А.П., Абатуров А. Л., Москалев И. В., Кисельков Д. М., Якушев Р.М.** Термообработка антраценовой фракции под давлением. *Кокс и химия*, 2016, 8, 24-37.
38. **Овчинникова С. А., Чешко Ф. Ф., Питюлин И. Н., Карчакова В. В.** Исследование микроструктуры электродных пеков ОАО "Запорожжкокс". *Кокс и химия*, 2010, 1, 34-38.
39. **Лапина Н. А., Стариченко Н. С., Островский В. С.** Мезофаза в высокотемпературном пеке и ее влияние на свойства искусственного графита. *Кокс и химия*, 2012, 9, 22-24.
40. **Черкасова Т. Г., Субботин С. П., Васильева Е. В., Неведров А. В., Лапин А. В., Солодов В.С., Ветошкина В.С.** Анализ возможности получения мезофазного пека методом термического растворения углей. *Технология органических веществ: Материалы 84-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, посвященной 90-летию юбилею БГТУ и Дню белорусской науки (с международным участием)*. 2020, 215-218.
41. **Мочалов В.В., Пистрова П.Д., Зайдис Е.Г.** Особенности низкотемпературной карбонизации пеков различной степени конденсированности. *Кокс и химия*, 1985,1, 31-35.
42. **Yuan G., Xue Z., Cui Z., Westwood A., Dong Z., Cong Y., Zhang J., Zhu H., Li X.** Constructing the bridge from isotropic to anisotropic pitches for preparing pitch-based carbon fibers with tunable structures and properties. *ACS Omega*, 2020, 5(34), 21948-21960. DOI: 10.1021/acsomega.0c03226.



43. **Cheng X., Zha Q., Li X., Yang X.** Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(12), 1436-1441. DOI: 10.1016/j.fuproc.2008.07.003.
44. **Созинов С. А., Попова А.Н., Исмаглов З.Р.** Исследование морфологии и структуры каменноугольного пека. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2023, 31(2), 255-262. DOI: 10.15372/KhUR2023463.
45. **Васютинская А.Г., Алдашев Р.А., Королев Ю.М., Мансуров З.А.** Рентгенографическое исследование пеков полученных из смол экстракции низкотемпературных саж. *Нефтехимия*, 2000, 40(1), 58-61.
46. **Wang Y.G., Chang Y.C., Ishida S., Korai Y., Mochida I.** Stabilization and carbonization properties of mesocarbon microbeads (MCMB) prepared from a synthetic naphthalene isotropic pitch. *Carbon*, 1999, 37, 969-976. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00292-9.
47. **Drbohlav J., Stevenson W.T.K.** The oxidative stabilization and carbonization of a synthetic mesophase pitch, part I: The oxidative stabilization process. *Carbon*, 1995, 33, 693. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00011-2.
48. **Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C.** Spectrometric identification of organic compounds. New York, 1991, 481.
49. **Dumont M., Chollon G., Dourges M.A., Paillet R., Bourrat X., Naslain R., Bruneel J.L., Couzi M.** Chemical, microstructural and thermal analyses of a naphthalene-derived mesophase pitch. *Carbon*, 2001, 40, 1475-1486. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00320-7.
50. **Cheng X.L., Zha Q.F., Zhong J.T., Yang X.J.** Needle coke formation derived from co-carbonization of ethylene tar pitch and polystyrene. *Fuel*, 2009, 88, 2188-2192. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.05.006.

Поступила в редакцию 07.11.2025

Одобрена после рецензирования 18.02.2026

Принята к опубликованию 04.03.2026