

УДК 541.64:542.954

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНО-ПЕКОВЫХ ДИСПЕРСИЙ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ И КОКСОВАНИЯ

© 1996 г. П. Г. Бабаевский, И. В. Сипливый

Московский государственный авиационный технологический университет им. К.Э. Циолковского
103767 Москва, ул. Петровка, 27

Поступила в редакцию 05.04.95 г.

Динамическим механическим методом исследованы кинетические параметры отверждения и релаксационные переходы в процессе отверждения и в отвержденном состоянии фенолформальдегидно-пекковой дисперсии, полученной диспергированием хиолинрастворимой части каменноугольного пека в расплаве фенола с последующей его конденсацией с формальдегидом. В сочетании с методами электронной микроскопии и рентгенографии установлена гетерофазная структура фенолформальдегидно-пекковой дисперсии, обеспечивающая при термоллизе образование дисперсии упорядоченного графитирующегося кокса в менее упорядоченной неграфитирующейся дисперсионной среде.

Фенолформальдегидные смолы (ФФС) и каменноугольные пеки (КП) являются наиболее распространенными исходными веществами для получения матрицы углерод-углеродных композиционных материалов (УКМ). КП обеспечивают образование высокоупорядоченного кокса на начальных стадиях карбонизации, превращающегося затем в графит при высокотемпературной обработке. Однако термопластичный характер КП и низкая вязкость расплавов затрудняют их использование в качестве связующего волокнистых заготовок в производстве УКМ. ФФС, наоборот, образуют при карбонизации неграфитирующиеся коксы, а в исходном термореактивном состоянии обладают высокой технологичностью. Очевидно, что диспергирование КП в ФФС может обеспечить создание фенолформальдегидно-пекковых композиций с заданным сочетанием термопластичного и термореактивного, графитирующегося и неграфитирующегося компонентов, с новым или необычным сочетанием свойств на различных стадиях их совмещения, отверждения и карбонизации.

Совмещению ФФС с КП посвящено большое число работ [1–9]. Фенолформальдегидно-пекковые композиции обычно получают смешением предварительно синтезированной ФФС с КП в расплаве [1, 6–8], растворе [4, 5] или их совместным вибропомолом [2, 3] с последующей термообработкой. Но данные о молекулярной, надмолекулярной и фазовой структурах таких смесей в исходном состоянии и структурных превращениях в них в процессе отверждения и карбонизации практически отсутствуют. В литературе имеются сведения о возможности химического взаимодей-

ствия ФФС и КП [2, 7], их плохой совместимости [1] и гетерогенной структуре продуктов карбонизации фенолформальдегидно-пекковых композиций [4, 5].

Цель настоящей работы – получение коллоидной дисперсии КП в термореактивной ФФС и исследование ее структурных превращений в процессе отверждения и коксувания. Предварительными исследованиями было установлено, что требуемая фенолформальдегидно-пекковая дисперсия (ФФПД) может быть получена путем совместной конденсации фенола и диспергированной в нем в присутствии ПАВ хиолинрастворимой части пека с параформальдегидом (параформом).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хиолинрастворимую часть высокотемпературного каменноугольного пека марки В (ТУ-14-6-84-72) извлекали из измельченного пека горячим хиолином (при 200°C в течение 5 ч) после экстракции части, растворимой в горячем толуоле. Растворенную в горячем хиолине часть выделяли при охлаждении в виде осадка, который отфильтровывали и сушили. Общий выход хиолинрастворимой части составляет 30–35% от веса исходного пека. Соотношение С : Н в ней, определенное с помощью установки LeCO и автоматического калориметрического титрования, равно 95 : 2.35. ММР хиолинрастворимой части КП определяли методом ГПХ с использованием 1%-ного раствора ее в ТГФ. После разделения получено 13 тонких фракций, численные значения ММ ко-

Таблица 1. Состав и ММР хиолинерастворимой части КП

Фракция, №	Средняя ММ фракции, определенная экспериментально	Содержание фракции, мас. %	Наиболее вероятные соединения, соответствующие экспериментальной ММ (в скобках указана ММ соединения)
1	871	5.3	17-20-ядерные ароматические соединения
2	794	15.3	16-19-ядерные ароматические соединения
3	589	8.8	11-14-ядерные ароматические соединения
4	525	1.1	10-12-ядерные ароматические соединения
5	437	10.1	9-10-ядерные ароматические соединения
6	347	0.3	Бензоперилен, $C_{28}H_{16}$ (352)
7	302	10.4	Коронен, $C_{24}H_{12}$ (300)
8	275	0.7	Пицен, $C_{22}H_{12}$ (278)
9	240	6.6	Бензофлуорантан, $C_{20}H_{12}$ (252)
10	200	6.6	Флуорантен, пирен, $C_{16}H_{10}$ (202)
11	162	4.4	Антрацен, фенантрен, $C_{14}H_{10}$ (178)
12	142	0.4	Нафталин, $C_{10}H_8$ (128)
			Аценафтен, дифенил, $C_{14}H_{10}$ (154)
			Флуорен, $C_{12}H_{10}$ (152)
13	120	29.9	Полярные соединения

торых, их содержание, а также соответствующие им ароматические соединения, приведены в табл. 1.

ФФПД синтезировали введением 30 мас. ч. хиолинерастворимой части пека в 100 мас. ч. расплава фенола при температуре на 5–10°C выше температуры плавления пека. После тщательного диспергирования пека в феноле и стабилизации дисперсии с помощью ПАВ проводили синтез

ФФС резольного типа по общепринятой методике. Непосредственно перед синтезом дисперсии в смесь добавляли 5 мас. ч. на 100 мас. ч. фенола щелочного катализатора. Параформ в реакционную смесь вводили исходя из мольного соотношения фенола и формальдегида, равного 1 : 1.5. Для сравнения аналогичным образом синтезировали ФФС без добавления пека.

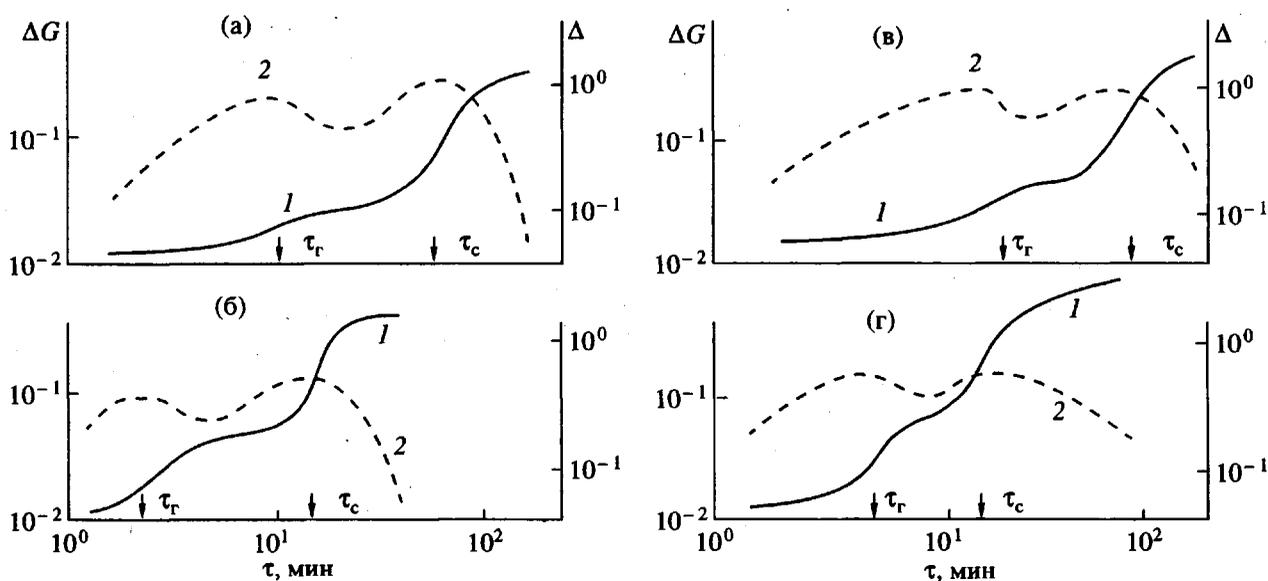


Рис. 1. Кинетические кривые изменения свойств (относительной жесткости ΔG (1) и показателя механических потерь Δ (2)) образцов стекложгута, пропитанных ФФС (а, б) и ФФПД (в, г) в процессе изотермического отверждения при 120 (а, в) и 160°C (б, г).

Процессы изотермического отверждения ФФС и ФФПД изучали методом прямого крутильного маятника по изменению относительной жесткости и показателя механических потерь [10]. Образцом служил отрезок стеклянного жгута длиной 15 см, пропитанный исследуемой композицией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические кривые отверждения ФФС и ФФПД при 120 и 160°C показаны на рис. 1. Характерными для процесса отверждения являются области гелеобразования (G) и стеклования (S).

Анализ температурных зависимостей времени до гелеобразования τ_g показал, что они подчиняются уравнению Аррениуса. Зависимости времени до застекловывания τ_c от температуры отверждения в общем случае носят более сложный характер [11]. Однако в исследованной области температур отверждения (120 и 160°C) эти зависимости также имеют экспоненциальный характер. Математическая обработка зависимостей τ_g и τ_c по уравнению Аррениуса позволила получить параметры этого уравнения, представленные в табл. 2. Сравнение параметров для гелеобразования и стеклования ФФС и ФФПД свидетельствует о том, что присутствие хинолинрастворимой части КП в ФФС ускоряет процесс отверждения и повышает его энергию активации, т.е. делает его скорость более зависимой от температуры.

Методом крутильного маятника определены также температурные зависимости относительной жесткости и показателя механических потерь (динамические термомеханические кривые) отвержденных образцов ФФС и ФФПД (рис. 2), полученных при кинетических исследованиях процессов их отверждения при 160°C и дополнительно отвержденных при 200°C в течение 1 ч. Ступенчатое изменение кривой относительной жесткости и экстремальный характер кривой механических потерь в интервале 80–120°C (рис. 2а) характерно для отвержденных ФФС и соответствуют β -переходу – размораживанию тепловой подвижности, а возрастание механических потерь при температуре выше 160°C соответствуют началу α -перехода, или размягчения. Температура этого перехода в случае предельно отвержденной смолы лежит в области 250°C [12].

На динамических термомеханических кривых отвержденной ФФПД (рис. 2б) проявляются дополнительные изменения параметров ΔG и Δ в области 140°C, вероятнее всего, вследствие размягчения дисперсной фазы, обогащенной пеком, что свидетельствует о гетерогенности структуры ФФПД. По литературным данным [13] T_c хинолинрастворимой части КП лежит в интервале 170–180°C.

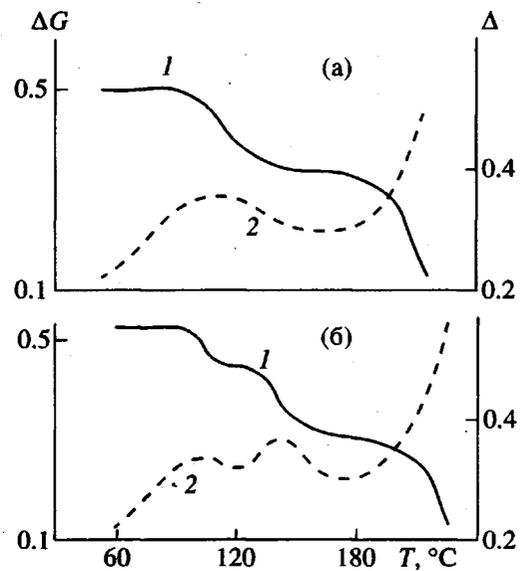


Рис. 2. Температурная зависимость ΔG (1) и Δ (2) отвержденных ФФС (а) и ФФПД (б).

Электронно-микроскопические исследования подтверждают представления о гетерогенной структуре отвержденной ФФПД. Если на микрофотографии поверхности отвержденной ФФС после травления в плазме кислородного разряда (рис. 3а) видна типичная микроглобулярная структура, то на микрофотографии поверхности ФФПД (рис. 3б) четко проявляются дисперсные образования диаметром порядка 1 мкм. Дисперсные частицы фазы, обогащенной пеком, в свою очередь являются гетерогенными, т.е. содержат менее устойчивые к травлению компоненты во внутренних областях. По-видимому, это связано с выделением в них компонентов ФФС или продуктов ее отверждения. Фаза, в которой диспергированы частицы, имеет более резко выраженную микроглобулярную структуру по сравнению с немодифицированной ФФС. Полукоксование ФФС и ФФПД при 400°C, проводимое в засыпке при скорости подъема температуры 100 град/ч с выдержкой после выхода на режим в течение 2 ч, практически не изменяет фазовую структуру ФФС (рис. 3в) за исключением некоторого возрастания микрогетерогенности. Гетерогенная фазовая структура ФФПД (рис. 3г) после полукоксования по тому же режиму также сохранилась с

Таблица 2. Параметры уравнения Аррениуса для времени гелеобразования (в числителе) и времени до застекловывания (в знаменателе)

Композиция	$\tau_0 \times 10^4, \text{с}$	$\Delta E, \text{кДж/моль}$
ФФС	29.3/7.2	40/51
ФФПД	2.7/1.1	50/58

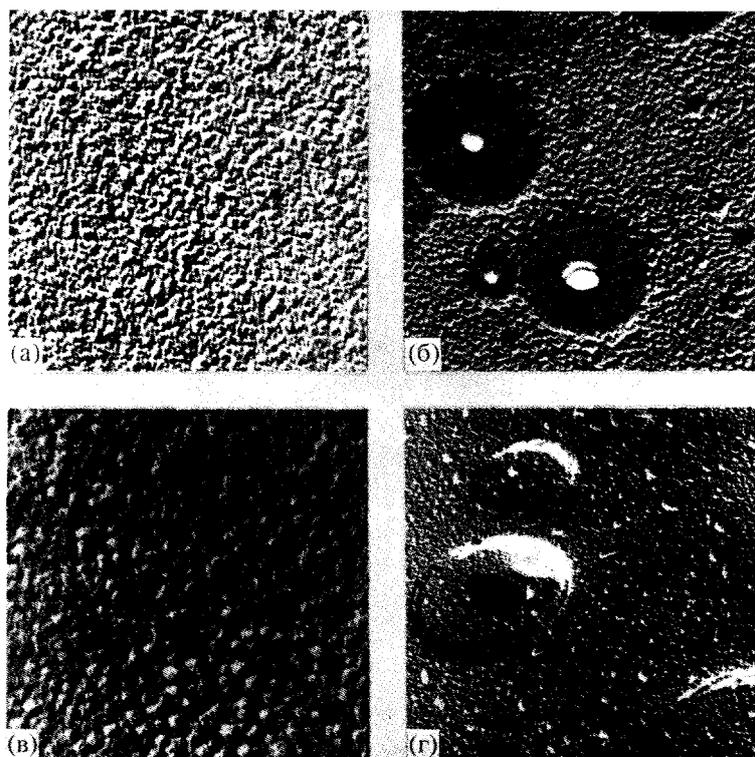


Рис. 3. Микрофотографии поверхности отвержденных ФФС (а, в) и ФФПД (б, г) до (а, б) и после карбонизации при 400°C (в, г), $\times 43000$ (а, б) и 18000 (в, г).

четкой фиксации переходной области между коксом ФФС и частицами фазы пека.

На рис. 4 представлены рентгенограммы хинолинрастворимой части КП, ФФС и ФФПД до и после коксования при 800°C, которое проводили

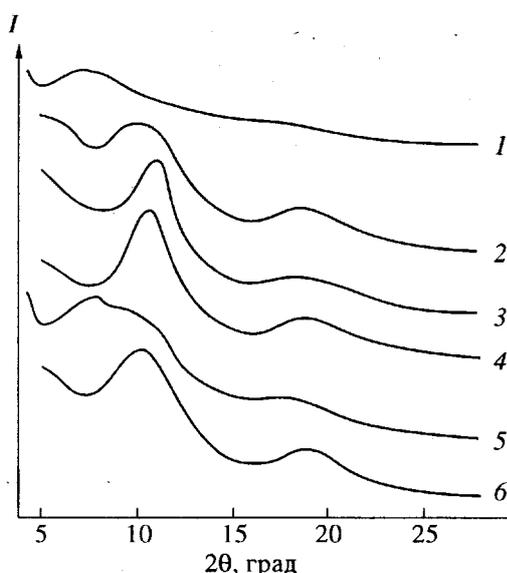


Рис. 4. Рентгенограммы ФФС (1, 2), пека (3, 4), ФФПД (5, 6) до (1, 3, 5) и после карбонизации при 800°C (2, 4, 6).

аналогично полукоксованию. На рентгенограммах присутствуют отражения двух типов (002) и (10) в области углов $2\theta = 5^\circ\text{--}13^\circ$ и $17^\circ\text{--}19^\circ$, обусловленные интерференцией от плоских конденсированных слоев ароматического углерода, сгруппированных в отдельные пакеты, и двумерной дифракцией плоского слоя соответственно [14], а также наблюдается высокий уровень фона, связанный с некогерентным рассеянием рентгеновых лучей ароматически неорганизованным углеродом.

Рентгенограмма отвержденной ФФС до коксования (рис. 4, кривая 1) имеет типичное для подобных материалов аморфное гало, максимум которого соответствует $2\theta = 7.4^\circ$ и $d_{002} = 55$ нм. После коксования (рис. 4, кривая 2) максимум интенсивности аморфного гало смещается в сторону больших углов ($2\theta = 10.4^\circ$, $d_{002} = 39$ нм) и появляется полоса (10). Совокупность этих изменений указывает на завершение формирования структуры кокса, характеризуемой значительной неупорядоченностью, небольшими размерами атомных сеток и их несовершенной упаковкой.

Рентгенограмма хинолинрастворимой части КП до карбонизации (рис. 4, кривая 3) имеет довольно выраженный максимум полосы (002) ($2\theta = 11^\circ$, $d_{002} = 37$ нм) и полосы (10). Это свидетельствует, что эта часть КП состоит в основном из высокоароматических конденсированных моле-

кул, которые образуют при обычной температуре мезофазную структуру. Коксование пека при 800°C мало изменяет вид рентгенограммы (рис. 4, кривая 4). Усиливаются полосы (002) ($2\theta = 10.8^\circ$, $d_{002} = 38$ нм) и полосы (10). Это указывает на фиксирование структуры исходного пека с существенным увеличением размеров слоев и ширины плоскостей кристаллитов углерода, что сопровождается ростом межплоскостного расстояния.

Рентгенограммы ФФПД до и после карбонизации (рис. 4, кривые 5, б) являются комбинациями рентгенограмм ФФС и пека вследствие механического диспергирования пека в ФФС на стадии синтеза с сохранением гетерогенной структуры после термообработки при 800°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонов А.И., Федосеев С.Д., Воробьева Н.Ф. // Химия твердого топлива. 1986. № 2. С. 148.
2. Кулаков В.В., Цирулева И.М., Лапина Н.А. // Химия твердого топлива. 1982. № 4. С. 124; 1984. № 4. С. 112.
3. Кулаков В.В., Бетретдинова Л.Б., Кутеников А.Р. // Химия твердого топлива. 1984. № 1. С. 130.
4. Ferrest M.A., Marsh H. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 973.
5. Ogawa I., Yoshida H., Kabayashi K. // J. Mater. Sci. 1985. V. 20. P. 414.
6. Чупарова Л.Д., Назина Г.А., Суслина В.И. // Цветные металлы. 1986. № 11. С. 47.
7. Демидова А.И., Дорошкіна Л.Е., Перепеченых В.И. // Химия твердого топлива. 1987. № 5. С. 124; 1989. № 1. С. 81.
8. Перельман Е.Б., Дьяченко Н.Л., Макарова И.С. // Новое в производстве и применении фено- и аминопластов. М.: Наука, 1989. С. 36.
9. Шапошникова В.А. // Химия твердого топлива. 1971. № 3. С. 119.
10. Бабаевский П.Г. // Пластики конструкционного назначения / Под ред. Тростянской Е.Б. М.: Химия, 1974. С. 99.
11. Warfield R., Lee G. // J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. № 1. P. 124.
12. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения / Под ред. Тростянской Е.Б. М.: Химия, 1980. С. 219.
13. Маршч Л.И., Жаботинская С.М. // Химия твердого топлива. 1985. № 5. С. 121.
14. Чеканова В.Д., Фиалков А.С., Корковский И.М. // Химия твердого топлива. 1970. № 5. С. 103.

Structural Transformations in Phenol-Formaldehyde-Pitch Dispersions in the Course of Their Curing and Coking

P. G. Babaevskii and I. V. Siplivyi

Tsiolokovsky State Aviation Technology University
ul. Petrovka 27, Moscow, 103767 Russia

Abstract—A dynamic mechanical method was used to study the parameters of curing kinetics and the relaxation transitions during the cure and in the cured state of a phenol-formaldehyde-coal-tar-pitch (PF-CTP) dispersion, obtained by dispersing a quinoline-soluble fraction of a coal-tar pitch in melted phenol, followed by condensation with formaldehyde. Electron microscopy and X-ray diffraction showed a heterophase structure of the PF-CTP dispersion. This structure provides the formation, upon thermolysis, of a dispersion of ordered graphitized coke in a less ordered non-graphitized medium.