

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Х.М. БЕРБЕКОВА»**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

**Новые полимерные
композиционные материалы**

Микитаевские чтения

Материалы

XV Международной научно-практической конференции

Нальчик 2019

ПОРООБРАЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ РЕЗОЛЬНЫХ СМОЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИРОЛИЗАТОВ С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ ТРАНСПОРТНЫМИ СВОЙСТВАМИ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ К ПРОЦЕССАМ КАРБИДООБРАЗОВАНИЯ

**Хасков М.А., Давыдова Е.А., Сорокин О.Ю., Шестаков А.М., Гуляев А.И., Сульянова Е.А.,
Валуева М.И., Пономаренко С.А., Зеленина И.В., Синяков С.Д.**

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов

Рассмотрено получение углеродных матриц с контролируруемыми транспортными свойствами и реакционной способностью к процессам карбидообразования из композиций на основе резольных смол и этиленгликоля после последовательных стадий микрофазового разделения (МФ), доотверждения и пиролиза. Макро- и мезопористость, а также скорость процессов карбидообразования можно варьировать как условиями процессов МФ, так и изменением реакционной способности резолов с помощью частичной замены фенола крезоломи.

Ключевые слова: пористая углеродная матрица; резольные смолы; этиленгликоль; микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией; термический анализ; электронная микроскопия.

PORE-FORMING COMPOSITIONS BASED ON RESOL RESIN FOR FABRICATION OF PYROLYSIS PRODUCTS WITH CONTROLLED TRANSPORT PROPERTIES AND REACTIVITY TOWARDS CARBIDE FORMATION PROCESSES

Khaskov M.A., Davydova E.A., Sorokin O.Yu., Shestakov A.M., Gulyev A.I., Sulyanova E.A., Valueva M.I., Ponomarenko S.A., Zelenina I.V., Sinyakov S.D.

All-Russian scientific research institute of aviation materials

The formation of carbon matrixes with controlled transport properties and reactivity towards carbide formation based on resol resins and ethylene glycol after consecutive stages of polymerization induced phase separation (PIPS), post-curing and pyrolysis is discussed. Macro- and mesoporosity as well as carbide formation rate can be changed by PIPS conditions and by changing the resol reactivity by means of partly substitution of phenol with cresols.

Key words: porous carbon matrix; resol resin; ethylene glycol; polymerization induced phase separation; thermal analysis; electron microscopy.

Введение

В настоящее время углеродные матрицы с развитой пористой структурой, пониженной плотностью и повышенными транспортными свойствами широко используются как для получения легковесных углерод-углеродных композиционных материалов, так и для использования в качестве прекурсоров керамоматричных композиционных материалов (ККМ), получаемых методом реактивной инфильтрации расплавом (РИР) [1]. Для получения углеродных матриц достаточно часто используют пиролиз полимерных прекурсоров, причём одним из наиболее высоких выходов по углероду характеризуются фенолформальдегидные резольные смолы. При пиролизе «обычной» фенолформальдегидной резольной смолы образуется углеродный материал с относительно невысокой пористостью и транспортными свойствами (возможностью массопереноса через её структуру), что затрудняет его использование при дальнейшем получении ККМ методом РИР. В настоящее время известно несколько подходов получения пористых углеродных матриц, которые включают в себя темплатный синтез, направленную кристаллизацию, использование различных органических порообразователей и др. [1]. Одним из удобных методов получения пористой углеродной структуры является использование на этапе полимеризации терморективного полимерного прекурсора явлений микрофазового разделения, позволяющих при относительно мягких условиях контролировать структуру образуемой полимерной матрицы – прекурсора. Одной из часто используемых систем для этих целей является резольная смола/этиленгликоль/катализатор поликонденсации. В процессе поликонденсации резольной смолы и процессов микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП), этиленгликоль выделяется в отдельные домены, определяемые условиями МРИП, которые при дальнейшем доотверждении и пиролизе удаляются, оставляя за собой поры.

Целью данной работы являлось изучение свойств, в том числе транспортных и реакционной способности при карбидообразовании, пиролизатов, полученных после процессов МРИП, проведённых при различных условиях, а также после частичной замены фенола крезоломи на стадии синтеза резольных смол.

Экспериментальная часть

Резольные смолы синтезировали на основе фенола, мета- и пара-крезолов, и параформальдегида в щелочной среде (мольное соотношение гидроксильная группа в ароматических спиртах / карбонильная группа в формальдегиде / NaOH = 1 / 1,7 / 0,024). Образцы полученные на основе чистого фенола и час-

точного замещения фенола мета- и пара-крезолом обозначали как ФФС, мКФС и пКФС, соответственно. Для приготовления порообразующих композиций использовали 20 массовых частей резольной смолы, 20 массовых частей этиленгликоля (Э) и 2,1 массовые части пара-толуолсульфохлорида (Т). Порообразующие композиции, полученные на основе смол ФФС, мКФС и пКФС обозначали как ФФЭТ, мКФЭТ и пКФЭТ, соответственно. Для синтеза углеродных матриц на начальном этапе проводили при выбранной температуре отверждение порообразующей композиции, сопровождаемое МРИП, затем доотверждение при 180°C в течение 6 ч с последующим пиролизом образцов в атмосфере аргона по температурному режиму, предложенному ранее [1], обеспечивающего равномерное изменение плотности образца.

Время гелеобразования определяли на гель-таймере GelNorm. Термогравиметрический анализ проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter в Al₂O₃-тиглях в атмосфере азота при скорости нагревания 5 К/мин. Термомеханический анализ проводили на приборе TMA 402 F1 Нурегіон при скорости нагревания 5 К/мин в атмосфере азота. Термопорометрию проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix в атмосфере аргона при скорости нагревания 1 К/мин. Исследование структуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA. Рентгеновский дифракционный анализ проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600, излучение Cu K α .

Результаты и обсуждения

В процессе отверждения порообразующих композиций происходит поликонденсация резольной фенолформальдегидной смолы с выделением низкомолекулярных продуктов поликонденсации (воды и др.) и испарением образуемой смеси этиленгликоль – вода, что сопровождается появлением невоспроизводимых суперпозиций эндотермических эффектов на экзотермическом пике отверждения. Для предотвращения наблюдаемых артефактов и исследования процессов отверждения методом дифференциальной сканирующей калориметрии использовались тигли высокого давления. Результаты отверждения и определения времени гелеобразования, используемых порообразующих композиций, представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты ДСК отверждения и время гелеобразования полученных связующих на основе резольных смол, этиленгликоля и пара-толуолсульфохлорида

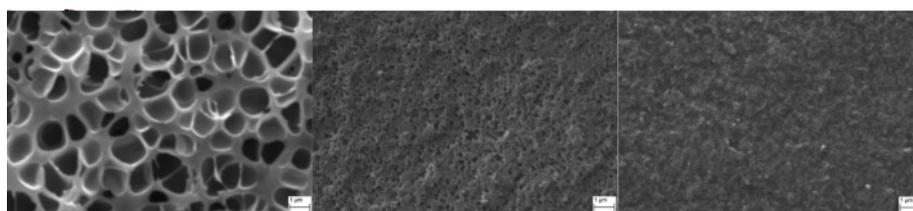
Композиция	T _{начало} ¹ , °C	T _{пик} ² , °C	T _{окончание} ³ , °C	t _{гель} ⁴ при 70°C, мин
ФФЭТ	76±1	109±1	169 ±1	20±2
мКФЭТ	74±1	109±1	149±1	11±2
пКФЭТ	77±1	115±1	186±1	64±2

Примечания: ¹Температура экстраполированного начала эффекта отверждения, ²Температура максимума пика, ³Температура экстраполированного окончания эффекта, ⁴Время гелеобразования.

Как видно из таблицы 1 частичная замена фенола крезолами приводит к изменению кинетики отверждения (смещению температуры начала и окончания реакции, изменению времени гелеобразования), что может быть связано с положительным индуктивным эффектом метильного заместителя, который, в зависимости от местоположения, замедляет или ускоряет электрофильное присоединение метилольных групп в орто- или пара-положения фенольного кольца. К ускорению реакции отверждения также приводит повышение температуры. Так, значения времени гелеобразования порообразующей композиции ФФЭС равны 220±2, 66±2 и 20±2 при температурах 50 °C, 60 °C и 70 °C, соответственно [1].

Как известно микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией (МРИП), зависит от многих факторов, таких как термодинамический, кинетический и вязкоэластичный, что позволяет получать структуры с различной морфологией, варьируя природу компонентов, их концентрацию и условия полимеризации [1]. На рис. 1 представлены микроструктуры пиролизатов, полученных на основе композиции ФФЭТ при различных температурах МРИП.

Как видно из рис. 1 с увеличением температуры МРИП образуемые размеры макропор (поры с диаметром выше 50 нм) уменьшаются. Стоит отметить, что повышение температуры способствует увеличению скорости полимеризации (поликонденсации) терморезактивной составляющей. Изменение скорости реакции, например, посредством увеличения реакционной способности резольной смолы должно приводить к похожему результату. Действительно, как видно из рис. 2 при одинаковой температуре МРИП с увеличением реакционной способности резольной смолы размеры макропор, как и в случае увеличения температуры, уменьшаются.



А Б В

Рис. 1. Микроструктура пиролизатов, полученных на основе композиции ФФЭТ после проведения стадии МРИП при различных температурах: А – 50 °С; Б – 60 °С; В – 70 °С [1].

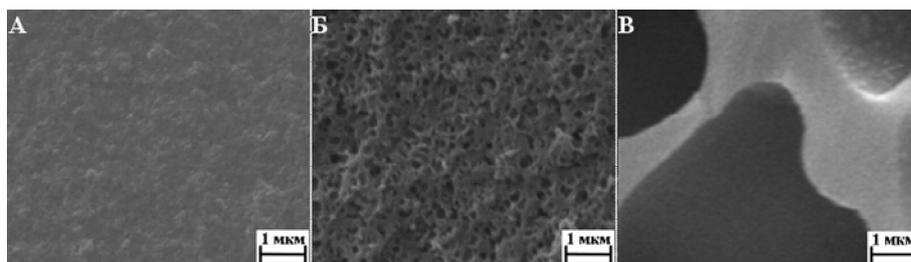


Рис. 2. Микроструктура пиролизатов, полученных на основе различных композиций после проведения стадии МРИП при температуре 60 °С: А – мКФЭТ; Б - ФФЭТ; В – пКФЭТ.

Стоит отметить, что наблюдаемые тенденции хорошо согласуются с математической моделью, разработанной в работе [2], в похожей системе: резольная смола/этиленгликоль/катализатор поликонденсации. При этом, однако, следует подчеркнуть, что при измерении распределения мезопор по размерам полученных пиролизатов, наблюдается совершенно противоположная картина. Так на рис. 3 представлены данные распределения пор по размерам, полученные с помощью метода термoporометрии [1].

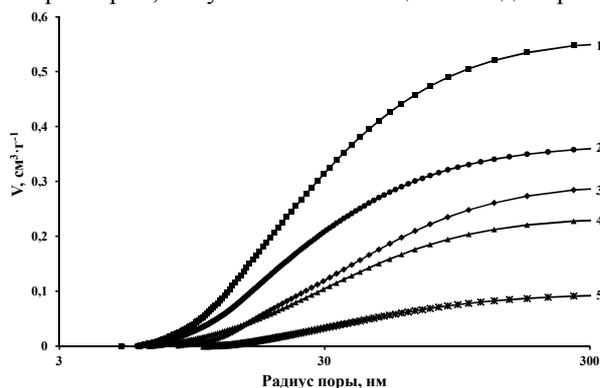


Рис. 3. Интегральные кривые распределения пор по размерам пиролизованных образцов, полученных на основе: 1 – мКФЭТ ($T_{\text{МРИП}}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$), 2 – ФФЭТ ($T_{\text{МРИП}}=70\text{ }^{\circ}\text{C}$), 3 – пКФЭТ ($T_{\text{МРИП}}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$), 4 – ФФЭТ ($T_{\text{МРИП}}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$), 5 – ФФЭТ ($T_{\text{МРИП}}=50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Наблюдаемые закономерности, т.е. увеличение суммарного объема мезопор (от 2 нм до 50 нм) и микропор (от 50 нм до 300 нм) с увеличением температуры МРИП, могут быть связаны с поликонденсацией этиленгликоля [1]. Олигоэтиленгликоль может образовывать области, которые при пиролизе приводят к образованию дополнительных пор. Также повышенная скорость отверждения термореактивной составляющей может обуславливать увеличение интенсивности микрофазового разделения [1], т.е. более полное и равномерное по объему матрицы разделение фаз отвержденного резолы и этиленгликоля. Образующиеся микровключения, обогащенные этиленгликолем, также могут быть причиной дополнительного вклада в суммарную пористость пиролизатов.

На основании полученных кривых распределения пор по размерам, были рассчитаны значения пористости, образуемой порами с радиусом от 5 до 350 нм, а также проницаемость в приближении капиллярной модели с переменным диаметром [3] и геометрическим фактором равным 1/32. Полученные значения представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2 рассчитанная пористость, обусловленная порами с радиусом от 5 до 350 нм, возрастает с увеличением температуры МРИП. Частичная замена фенола крезолы также приводит к незначительному увеличению рассчитанной пористости. Тем не менее, проницаемость пористой структурой с размерами пор от 5 до 350 нм несущественно зависит от температуры МРИП и составляет 5-7

нм². Частичная замена фенола крезоломи также позволяет незначительно увеличить проницаемость углеродной структуры. Увеличение пористости и проницаемости в данном случае может быть связано с повышенной дефектностью отверждённых матриц из фенол-крезольной композиции. Например, выход по углероду после пиролиза отверждённой смолы на основе фенолформальдегидной смолы составляет 52±2 мас. %, тогда как для смолы на основе фенола и мета-крезола он равен 45±2 мас. %. Более того, повышенная дефектность углеродной матрицы, вследствие частичной замены фенола крезоломи, возможно, обуславливает её повышенную реакционную способность в химической реакции с карбидообразующим эвтектическим составом ZrSi₉.

Таблица 2.

Рассчитанные транспортные свойства пиролизованных образцов

Композиция	T _{МРИП} ¹ , °C	Пористость ² , %	Проницаемость ³ , нм ²
ФФЭТ	50	10±1	5±1
ФФЭТ	60	19±4	5±1
ФФЭТ	70	36±4	7±1
МКФЭТ	60	56±6	11±1
ФФЭТ	60	19±4	5±1
пКФЭТ	60	29±5	9±1

Примечания: ¹Температура стадии микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, ²Пористость рассчитана для пор радиусами от 5 до 350 нм, ³Проницаемость рассчитана для пор радиусами от 5 до 350 нм и геометрическим фактором равным 1/32.

Так, на рис. 4 представлены ДСК-кривые процесса карбидообразования при взаимодействии ZrSi₉ и пиролизатов, полученных на основе фенолформальдегидной смолы (кривая 2) и крезол/фенолформальдегидной смолы (кривая 3).

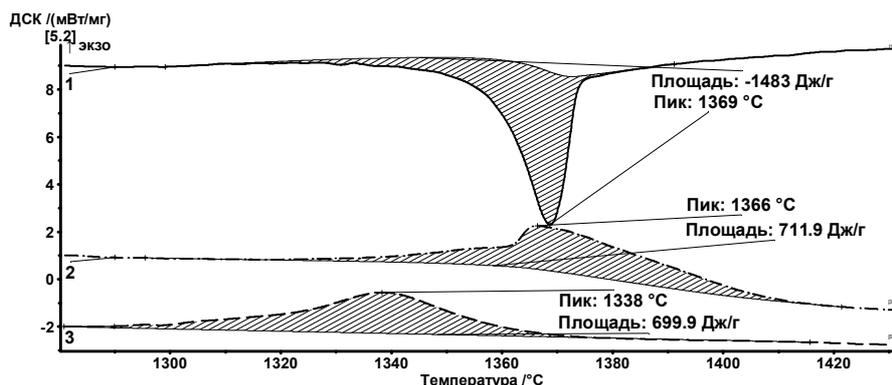


Рис. 4. Кривые ДСК: кривая 1 – плавление эвтектического состава ZrSi₉; экзотермический эффект реакции карбидообразования ZrSi₉ и пиролизата, полученного на основе композиции ФФЭТ (кривая 2) и МКФЭТ (кривая 3).

Как видно из рис. 4 в случае частичной замены фенола крезоломи экзотермический эффект реакции карбидообразования начинается при более низких температурах, что может указывать на повышенную реакционную способность пиролизатов на их основе по отношению к расплаву Zr-Si.

Выводы

Рассмотрено получение углеродных матриц с контролируемыми транспортными свойствами и реакционной способностью к процессам карбидообразования из порообразующих композиций на основе резольных смол и этиленгликоля после последовательных стадий микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП), доотверждения и пиролиза. Размеры макро- и мезопор, проницаемость, а также скорость процессов карбидообразования можно варьировать как условиями процессов МРИП, так и изменением реакционной способности резолов с помощью частичной замены фенола крезоломи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках выполнения проекта № 17-03-01163.

Литература

1. Khaskov M.A., Gulyaev A.I., Sinyakov S.D., Ponomarenko S.A. The using of thermal analysis methods for study of pore formation in the system resol phenol-formaldehyde resin – Ethylene glycol – p-toluenesulfonyl chloride // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 233. P. 236-241.

2. Zhang G., Liu G., Shi Z., Qiao G. Dynamics of spinodal decomposition coupled with chemical reaction in thermosetting phenolformaldehyde resin-based solutions and its application in monolithic porous materials // RSC Advances. 2014. V. 4. P. 7068-7078.
3. Garcia-Bengochea I., Lovell C.W., Wood L.E., Altschaeffl A.G. The relation between permeability and pore size distribution of compacted clayey silts // Interim Report, Purdue University, West Lafayette, Indiana, April 4, 1978. 179 p.