

УДК 546.26543.5762-405.8

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СТАДИИ МИКРОФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ РЕЗОЛЬНАЯ СМОЛА/ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ НА СВОЙСТВА ПИРОЛИЗАТОВ

© 2020 г. М. А. Хасков^{1, *}, Е. А. Сульянова¹, А. И. Гуляев¹, И. В. Зеленина¹

¹Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия

*e-mail: khaskov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.03.2019 г.

После доработки 07.08.2019 г.

Принята к публикации 18.11.2019 г.

Исследовано влияние условий стадии микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП), в системе резольная фенолформальдегидная смола–этиленгликоль на физико-химические свойства углеродных образцов, полученных после доотверждения и пиролиза. Показано, что увеличение температуры стадии МРИП приводит к уменьшению размеров макропор и повышению суммарного объема мезопор. Показано, что пиролиз отвержденных образцов, полученных при времени стадии МРИП, меньшем или равном времени гелеобразования, приводит к “схлопыванию” пористой структуры, образованной на стадии микрофазового разделения. Пиролиз отвержденных образцов после стадии МРИП, длительность которой существенно превышает время гелеобразования, приводит к усадке образцов, при этом их плотность и пористая структура не изменяются. Условия проведения стадии МРИП несущественно влияют на структурные особенности углеродного каркаса, который состоит из рентгеноаморфного углерода с включениями кристаллического графита.

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

DOI: 10.31857/S0002337X20050061

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к получению пористых углеродных матриц обусловлен их широким использованием в различных отраслях промышленности, например, в качестве прекурсоров керамоматричных [1–3] и углерод-углеродных композиционных материалов [4], компонентов топливных элементов и мембран, элементов теплозащиты, в том числе и авиакосмической техники [5]. Одним из методов получения углеродных материалов с развитой пористой структурой является пиролиз полимерных прекурсоров, при этом для контроля и повышения пористости могут использоваться различные порообразующие добавки [6, 7]. Варьируя условия проведения микрофазового (микрофазного) разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП) [8], в системе термореактивный полимер–порообразующая низкомолекулярная добавка, можно в широких пределах контролировать пористую структуру отвержденного и пиролизованного углеродного материала. Одной из возможных систем для получения углеродных матриц с развитой пористой

структурой с использованием процессов МРИП является система на основе резольных фенолформальдегидных смол [11], пиролиз которых характеризуется высоким коксовым остатком, и этиленгликоля, который при пиролизе удаляется с образованием пустот [12]. В работе [9] с использованием математического моделирования показано, что увеличение реакционной способности термореактивной составляющей в данной системе, например посредством повышения температуры, приводит к уменьшению размеров образуемых макропор. В работе [13] также показана возможность управления формой образуемых пор в данной системе с использованием внешнего магнитного поля. Варьированием соотношения фенолформальдегидная смола/этиленгликоль также можно изменять как размеры получаемых пор, так и удельную поверхность углеродного материала [14]. В работе [15] изучено влияние количества используемого катализатора поликонденсации резольной смолы на получаемую пористую структуру. Стоит отметить, что в большинстве работ

Таблица 1. Свойства исходной композиции и продуктов отверждения и пиролиза

$t_{\text{МРИП}}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{гел}}, \text{мин}$	$m_{\text{ост}}, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\pi, \%$	$d_{L-L}, \text{нм}$	$\text{ОКР}_c, \text{нм}$	$P, \%$	$\text{ОКР}_a, \text{нм}$
50	220 ± 2	62.7 ± 0.9	—	—	0.340 ± 0.001	35 ± 4	69 ± 1	31 ± 3
60	66 ± 2	60.3 ± 0.9	0.9 ± 0.1	37 ± 4	—	—	—	—
70	20 ± 2	55.2 ± 0.9	0.9 ± 0.1	36 ± 4	0.340 ± 0.001	33 ± 3	69 ± 1	24 ± 3

Примечание. $t_{\text{МРИП}}$ – температура стадии микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией; $\tau_{\text{гел}}$ – время гелеобразования при температуре МРИП; $m_{\text{ост}}$ – остаточная масса образцов после стадий МРИП и доотверждения; ρ – плотность, измеренная по принципу Архимеда в гексане; π – пористость, рассчитанная на основании плотности отвержденной и пиролизованной исходной резольной смолы; d_{L-L} – межплоскостное расстояние фазы графита; ОКР_c – размеры областей когерентного рассеяния графита вдоль кристаллографической оси c , рассчитанные из рефлекса 002 графитовой фазы; P – степень турбостратности графитовой фазы, рассчитанная на основании уравнения Бэкона [19]; ОКР_a – размеры областей когерентного рассеяния графита вдоль кристаллографической оси a , рассчитанные из рефлекса 100 графитовой фазы.

приводятся только характеристики конечного пористого углеродного материала, тогда как исследования продуктов на промежуточных стадиях и самих процессов пиролиза данных систем в литературе отсутствуют.

Целью данной работы является изучение влияния условий (температуры и времени) проведения стадии МРИП как на свойства конечного углеродного материала, так и на характеристики стадии пиролиза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления резольной смолы использовали фенол, параформальдегид и гидроксид натрия. Синтез резольной смолы проводили при температуре 65°C до достижения значения коэффициента преломления 1.58. Прекурсор для получения углеродных материалов готовили путем смешивания полученной резольной смолы, этиленгликоля и катализатора низкотемпературной поликонденсации (паратолуолсульфохлорида) в массовом соотношении 1 : 1 : 0.1. Время гелеобразования определяли на гель-таймере GelNorm. Для этого 12 г исследуемого вещества помещали в тестовую пробирку и переносили в предварительно нагретую до заданной температуры печь прибора. Доотверждение образца проводили при 180°C в течение 6 ч. Пиролиз образцов осуществляли в атмосфере аргона по температурной программе, предложенной ранее [16] для равномерного изменения плотности образца.

Термогравиметрический анализ проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter в Al_2O_3 -тиглях в атмосфере азота при скорости нагревания 5 К/мин, термомеханический анализ – на приборе TMA 402 F1 Nurelion 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. Перед измерениями образцы помещались в завальцованные алюминиевые тигли с бидистиллированной водой и выдерживались при комнатной температуре в течение суток. Структуру образцов изучали на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA. Рентгеновский дифракционный анализ проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение $\text{CuK}\alpha$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [16], что добавление 50 мас. % этиленгликоля к резольной смоле существенно понижает скорость отверждения, однако использование катализатора низкотемпературной поликонденсации (паратолуолсульфохлорида) позволяет провести гелеобразование системы при температурах, при которых не наблюдается существенной потери массы вследствие выделения низкомолекулярных продуктов поликонденсации [16]. Согласно [17], основные процессы структурообразования вследствие явления МРИП происходят до гелеобразования системы или ее витрификации [18]. Стоит, однако, отметить, что, согласно [17], вторичные процессы МРИП могут происходить и после гелеобразования. Можно предположить, что для образования заданной структуры вследствие процессов МРИП необходимо, чтобы время стадии микрофазового разделения не превышало время гелеобразования. Измеренные значения времени гелеобразования исследуемого прекурсора представлены в табл. 1.

Согласно [16], при использовании времени стадии МРИП, равного времени гелеобразования, при пиролизе образца наблюдается суще-

ственное повышение его плотности, и она становится равной плотности исходного неотвержденного непиролизованного образца. В этой связи для возможного предотвращения “схлопывания” пористой структуры время стадии МРИП было выбрано равным 8 ч, что более чем в 2 раза превышает значение времени гелеобразования системы при минимальной исследованной температуре. На рис. 1 представлены микрофотографии доотвержденных образцов, полученных при различных температурах стадии МРИП.

В процессе микрофазового разделения происходит образование микрофазных областей, обогащенных порообразователем (этиленгликолем), который при температуре доотверждения (180°C) частично удаляется с продуктами поликонденсации резольной смолы (H₂O), оставляя поры. Проведение стадии МРИП при выбранных температурах приводит к образованию макропористой структуры (рис. 1), причем с увеличением температуры стадии микрофазового разделения размеры макропор уменьшаются. Увеличение температуры МРИП приводит к уменьшению степени сегрегации [20] микрофазового разделения. С увеличением температуры стадии МРИП также увеличивается суммарная потеря массы образцов после стадий микрофазового разделения и доотверждения (табл. 1). Данное наблюдение может указывать на уменьшение доли этиленгликоля в фазе, обогащенной резольной смолой, с повышением температуры МРИП. Можно предположить, что увеличение температуры МРИП приводит к увеличению интенсивности сегрегации [20] микрофазового разделения.

Нагрев отвержденных образцов в инертной атмосфере приводит к ступенчатому уменьшению массы и усадке образцов (рис. 2а), причем вследствие асимбатности данных процессов плотность образцов с увеличением температуры изменяется нелинейно, с локальными максимумами и минимумами (рис. 2б).

Если время МРИП равно времени гелеобразования (рис. 2б), происходит уплотнение образца во время пиролиза, тогда как при 7-кратном увеличении времени МРИП по сравнению с временем гелеобразования плотность образца после незначительных флуктуационных изменений становится практически равной плотности исходного непиролизованного образца. Несмотря на то что основные процессы образования структуры протекают до стадии гелеобразования, недостаточно устойчивый фенолформальдегидный каркас, получаемый при малых временах МРИП, приводит к нивелированию практически всей пористой структуры, образованной на стадии МРИП, и су-

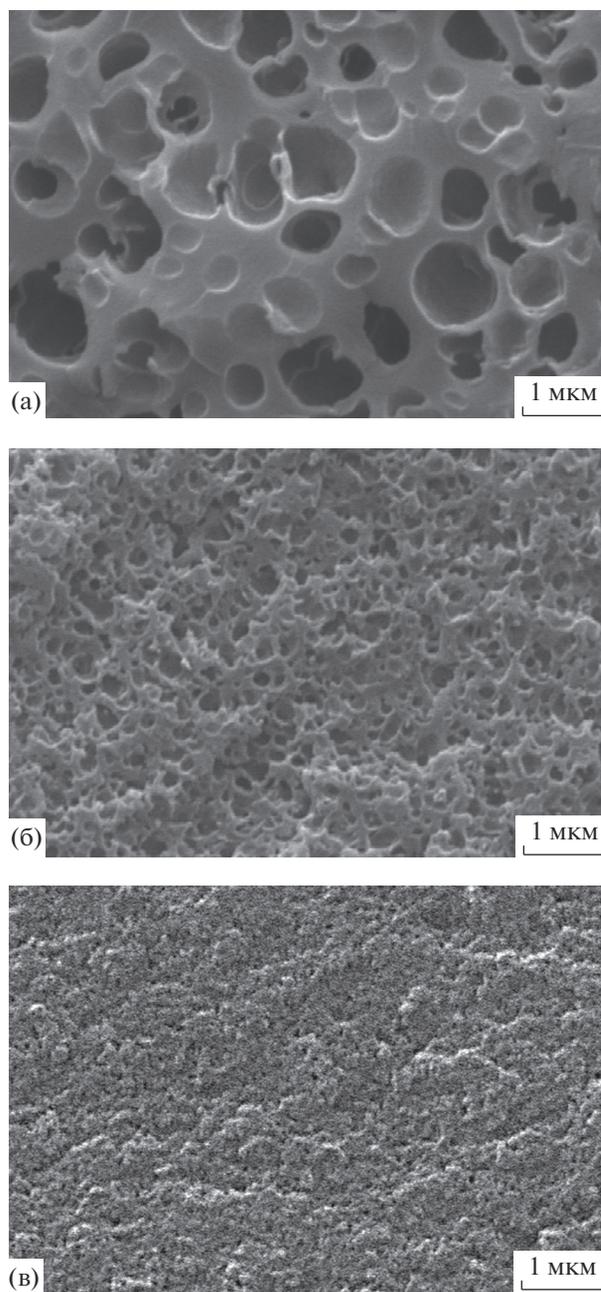


Рис. 1. РЭМ-изображения доотвержденных образцов после проведения стадии МРИП при температурах 50 (а), 60 (б), 70°C (в) в течение 8 ч.

щественному уплотнению образца. Таким образом, время МРИП, равное времени гелеобразования недостаточно для получения устойчивого к пиролизу фенолформальдегидного каркаса. На основании полученных экспериментальных данных по длительности стадии МРИП при различных температурах и исследованию продуктов пиролиза можно предположить, что время стадии МРИП в исследованной системе при исследованных температу-

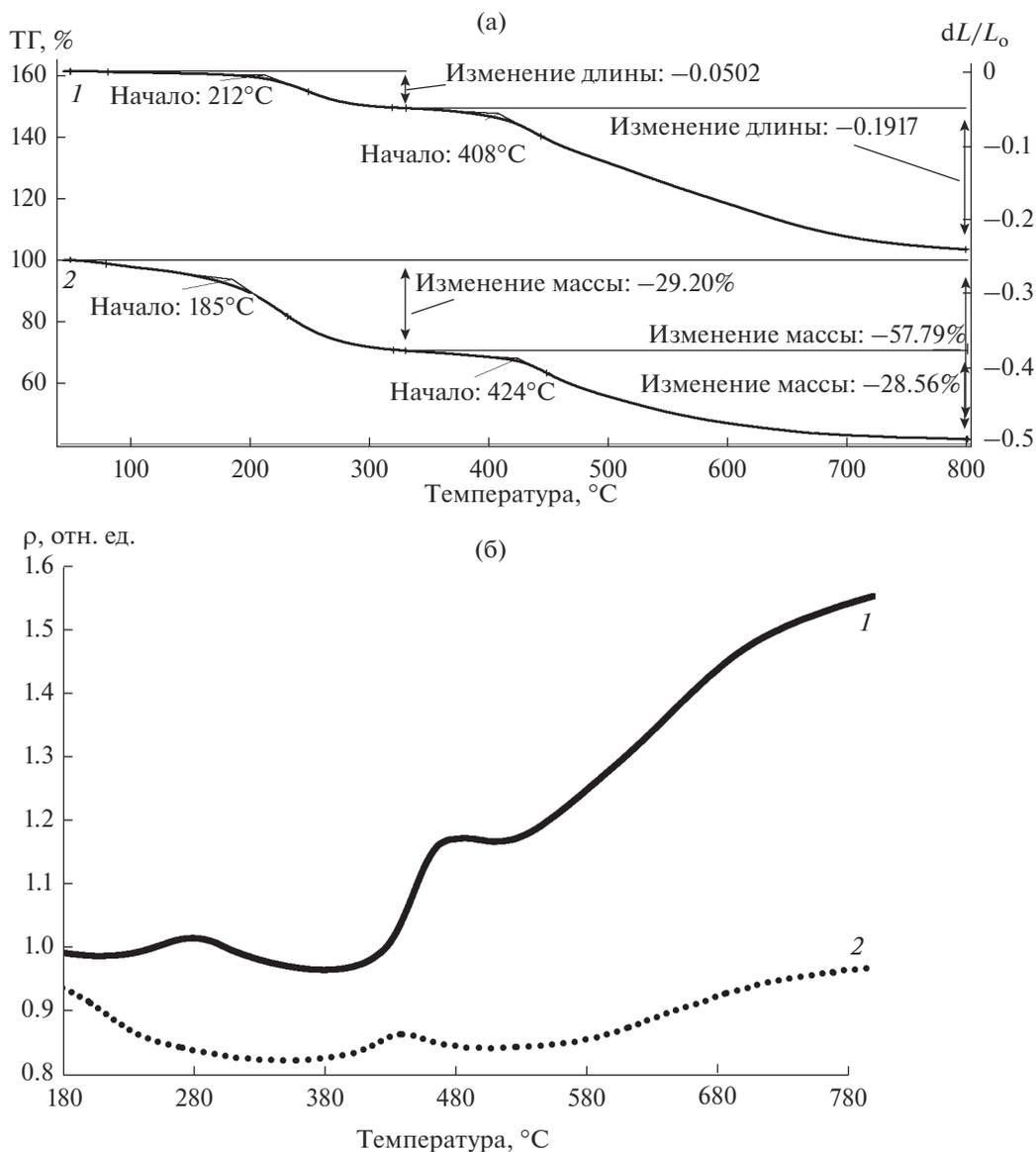


Рис. 2. Кривые линейной усадки (1) и изменения массы (2) при пиролизе отвержденной композиции с $t_{\text{МРИП}} = 60^\circ\text{C}$ (а) и изменение плотности при пиролизе образцов со временем МРИП, равным времени гелеобразования (1) и более 7-кратном превышении времени гелеобразования (2) (б).

рах, двукратно превышающее время гелеобразования, является достаточным для получения устойчивого к пиролизу пористого фенолформальдегидного каркаса.

На рис. 3 представлены микрофотографии пиролизированных образцов с различными значениями температуры стадии МРИП. Пористая структура отвержденных образцов, образованная на стадии МРИП при времени, более чем в 2 раза превышающем время гелеобразования, сохраняется и после пиролиза. При этом средний размер макропор сохраняется, а стенки углеродного каркаса в пироли-

зованных образцах тоньше, чем стенки фенолформальдегидного каркаса в отвержденных образцах.

Для определения размеров мезопор и получения функции распределения пор по размерам была использована термoporометрия с применением бидистиллированной воды. Метод термoporометрии основан на термодинамической зависимости понижения температуры плавления жидкости, занимающей поры, от размера пор. Данную зависимость можно описать модифицированным уравнением Гиббса–Томсона [21]

$$R = 0.68 - \frac{K_{GT}}{(T_m - T_{m0})}, \quad (1)$$

где R – радиус поры (нм), T_m и T_{m0} – температуры плавления льда внутри и снаружи поры соответственно, K_{GT} – константа (для данного случая $K_{GT} = 32.33$ К).

На рис. 4а представлены ДСК-кривые насыщенных бидистиллированной водой и охлажденных до -30°C исследуемых пиролизованных образцов. Для сравнения там же приведена ДСК-кривая плавления кристаллической фазы использованной бидистиллированной воды.

В образцах, насыщенных бидистиллированной водой, эффект плавления кристаллической фазы льда начинается при более низких температурах (рис. 4), причем температура плавления льда уменьшается с увеличением температуры МРИП пиролизованных образцов. Данное наблюдение, возможно, указывает на уменьшение размеров образуемых пор при увеличении температуры МРИП.

Для количественной оценки влияния температуры МРИП на размеры образуемых пор и построения кривых распределения пор по размерам, согласно уравнению (2), рассчитывали изменение объема пор, приходящееся на единицу изменения их радиуса dV/dr [21]

$$\frac{dV}{dr} = \frac{\frac{dq}{d\tau}(T)(T_m - T_{m0})^2}{K_{GT}\rho(T)\beta m\Delta H(T)}, \quad (2)$$

где $dq/d\tau(T)$ соответствует величине теплового потока при температуре T , $\rho(T)$ – плотность льда при температуре T , β – скорость нагревания (для данного случая равная 1 К/мин), m – масса сухого пористого материала, $\Delta H(T)$ – теплота плавления льда при температуре T .

Теплоту плавления льда и его плотность при различных температурах рассчитывали согласно формулам (3) и (4) соответственно:

$$\Delta H(T) = 332 + 11.39(T_m - T_{m0}) + 0.155(T_m - T_{m0})^2, \quad (3)$$

$$\rho(T) = 0.917(1.032 - 1.17 \times 10^{-4}T). \quad (4)$$

Увеличение температуры МРИП приводит к увеличению суммарного объема мезопор (рис. 4б). Стоит отметить, что температура МРИП и размер макропор (рис. 3) имеют обратную зависимость. Таким образом, впервые показано, что с увеличением температуры МРИП увеличивается суммарный объем мезопор.

Согласно данным рентгенографического анализа, пиролизованные образцы представляют собой рентгеноаморфный материал с кристалличе-

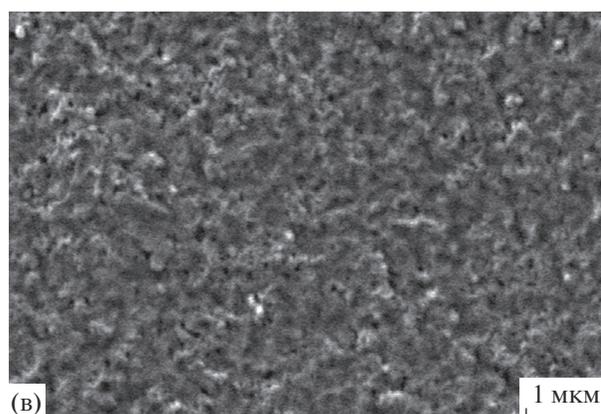
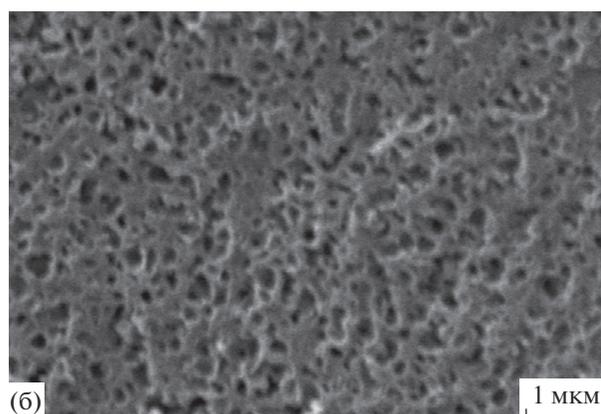
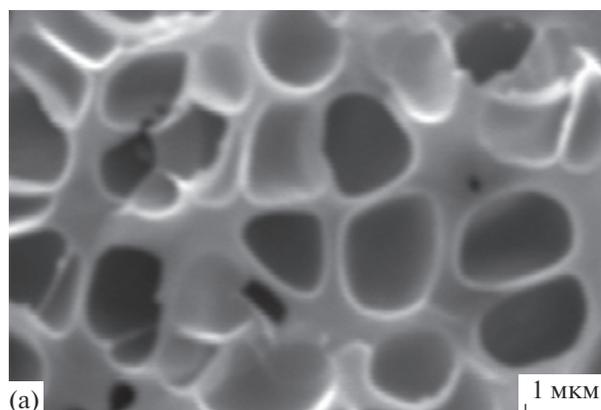


Рис. 3. РЭМ-изображения пиролизованных доотвержденных образцов после проведения стадии МРИП при температурах 50 (а), 60 (б), 70°C (в) в течение 8 ч.

скими включениями графита. На рис. 5 представлены наблюдаемые рефлексы кристаллического графита: 002 (рис. 5а), 100 и 101 (рис. 5б). Исходя из положений рефлексов графита 002 и 100 [22] и их полной ширины на полувысоте были рассчитаны межплоскостные расстояния между плотноупакованными слоями в графите и размер областей когерентного рассеяния кристаллической фазы графита вдоль кристаллографической оси c

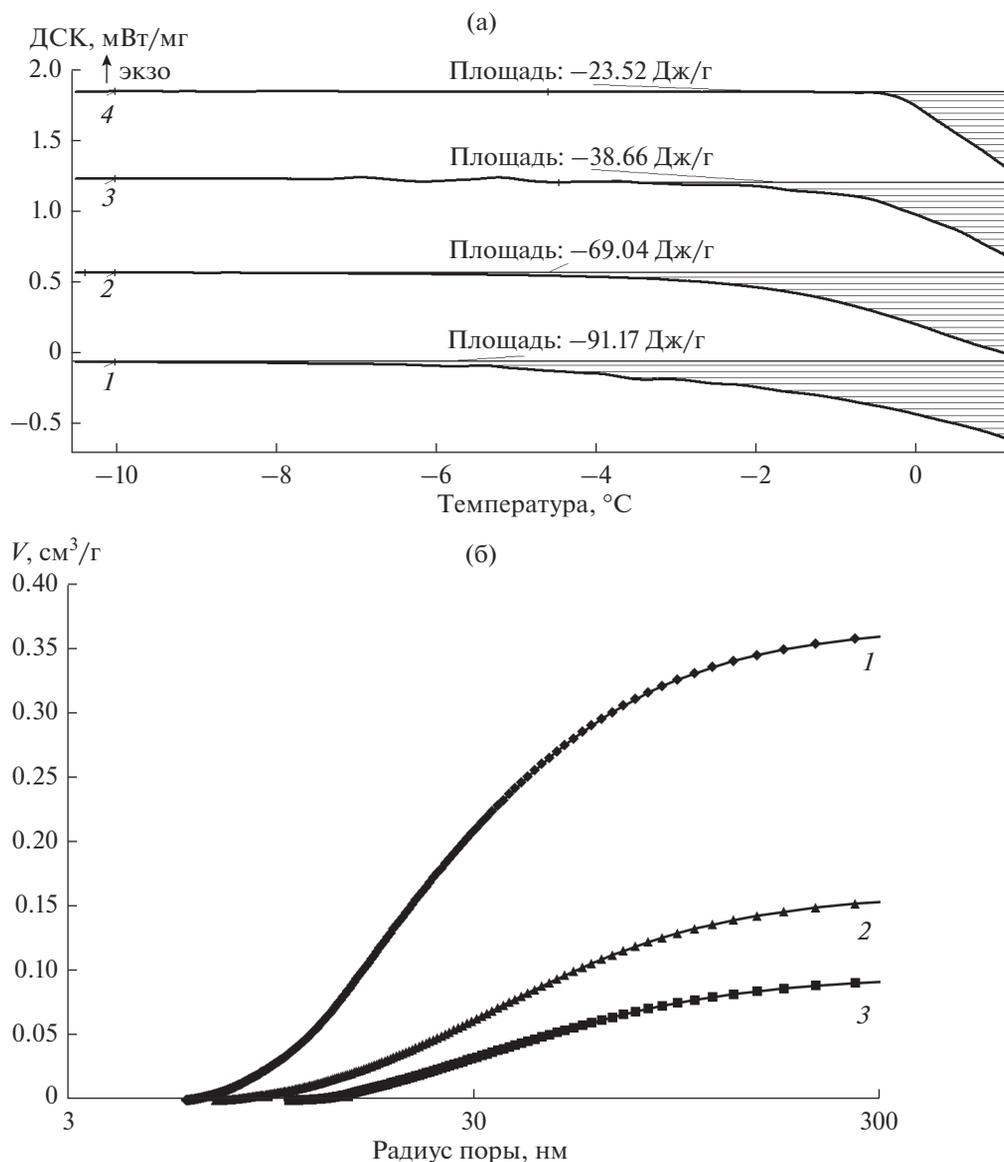


Рис. 4. ДСК-кривые насыщенных бидистиллированной водой пиролизованных образцов с различной температурой МРИП (а) и интегральная кривая распределения пор по размерам пиролизованных образцов с различными температурами МРИП (б): $t_{\text{МРИП}} = 70$ (1), 60 (2), 50°C (3), 4 – чистая бидистиллированная вода.

(табл. 1). Для расчетов использовали формулы Вульфа–Брегга и Селякова–Шеррера [19]. Установлено, что пиролиз исследованных образцов вне зависимости от температуры МРИП приводит к получению кристаллической фазы графита с одинаковым межплоскостным расстоянием и, следовательно [19], одинаковой степенью турбостратности. Стоит отметить, что d_{L-L} и степень турбостратности фазы графита для пиролизованных композиций немного возрастают по сравнению с пиролизованной резольной смолой ($d_{L-L} = 0.339 \pm 0.01$ нм и $60 \pm 1\%$ соответственно). Согласно полученным результа-

там (табл. 1), температура МРИП несущественно влияет на размер ОКР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние температурно-временных условий стадии МРИП в системе резольная фенол-формальдегидная смола–этиленгликоль–пара-толуолсульфохлорид на свойства получаемых пиролизатов. Показано, что увеличение температуры МРИП приводит к уменьшению размера макропор, увеличению суммарного содержания мезопор и повышению интенсивности сегрегации микрофаз-

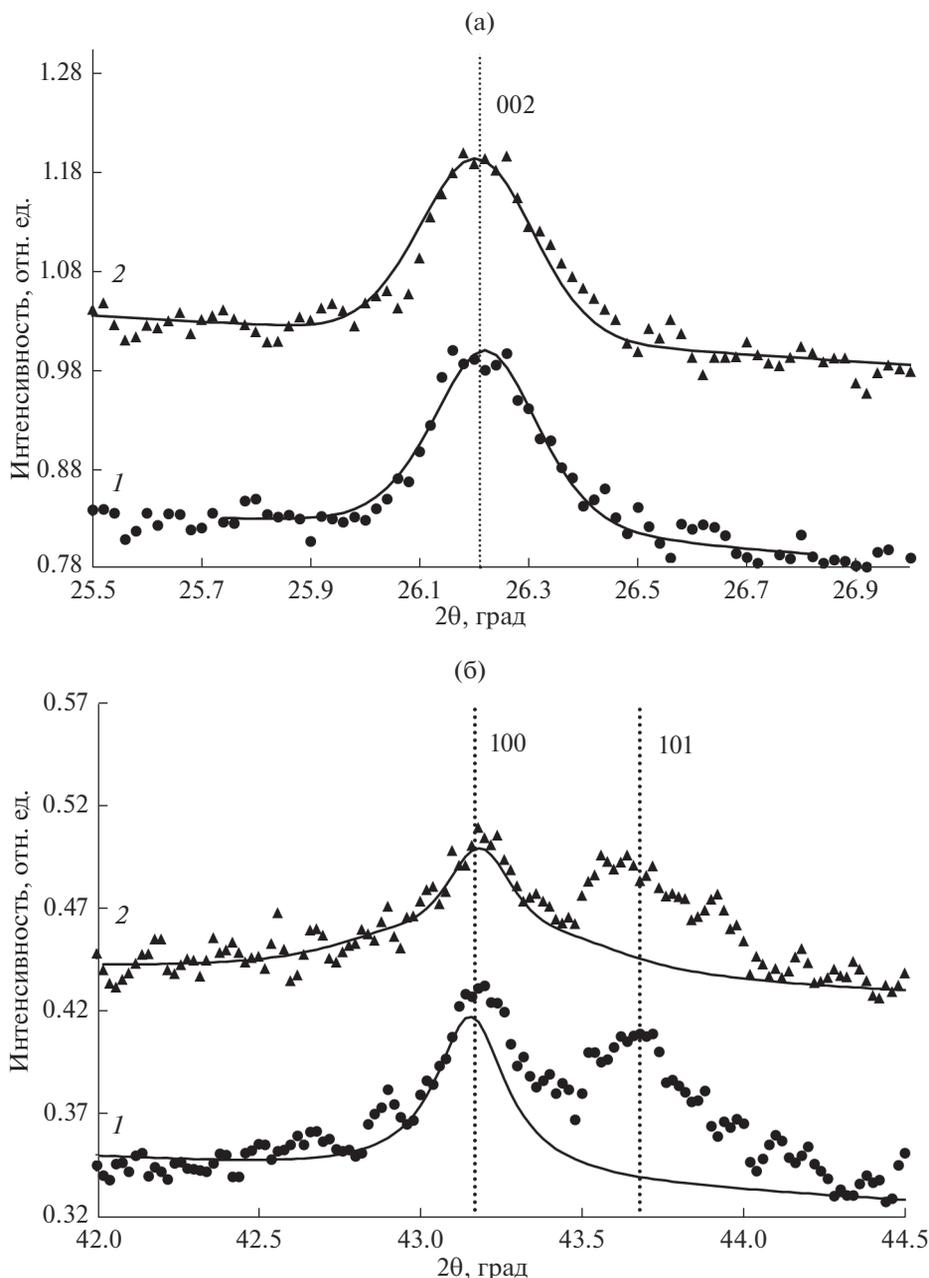


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы пиролизованных доотвержденных образцов после проведения стадии МРИП при 50 (1), 70°C (2) в течение 8 ч в области рефлексов 002 (а) и 100/101 (б) графита: точки – экспериментальные значения, сплошные линии – аппроксимация функцией псевдо-Войта.

вого разделения. Установлено, что синтез образцов с длительностью стадии МРИП меньше длительности стадии гелеобразования приводит к образованию неустойчивого к пиролизу пористого фенол-формальдегидного каркаса. Продуктом пиролиза композиции является рентгеноаморфный материал с включениями поликристаллического графита (размеры ОКР составляют 34 ± 5 и 27 ± 6 нм вдоль кристаллографических осей c и a соответственно). Температура МРИП несущественно влияет на размеры ОКР кристаллических включений.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevast'yanov V.G.* Glass and Ceramics Based High-Temperature Composite Materials for Use in Aviation Technology // *Glass Ceram.* 2012. V. 69. № 3–4. P. 109–112.

2. *Валуева М.И., Зеленина И.В., Хасков М.А., Гуляев А.И.* Подготовка углеродного волокна к нанесению интерфазного покрытия для композиционных материалов с керамической матрицей // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. № 10. Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения 15.02.2019). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-10-9-9>
3. *Прокофьев В.А., Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Лебедева Ю.Е.* Высокотемпературный материал с градиентной структурой, полученный методом жидкофазной инфильтрации расплава // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. № 11. Ст. 06. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения 18.02.2019). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-11-45-53>
4. *Каблов Е.Н.* Материалы для изделия “БУРАНА” – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. № S1. С. 3–9.
5. Доспехи для “БУРАНА”. Материалы и технологии ВИАМ для МКС “ЭНЕРГИЯ-БУРАНА” / Под общ. ред. Каблова Е.Н. М.: фонд “Наука и жизнь”, 2013. 128 с.
6. *Inomata K., Otake Y.* Activation-Free Preparation of Porous Carbon by Carbonizing Phenolic Resin Containing Pore-Forming Substance // *Energy Procedia*. 2012. V. 14. P. 626–631.
7. *Horikawa T., Ogawa K., Mizuno K., Hayashi J., Muroyama K.* Preparation and Characterization of the Carbonized Material of Phenol–Formaldehyde Resin with Addition of Various Organic Substances // *Carbon*. 2003. V. 41. № 3. P. 465–472.
8. *Гуляев А.И., Журавлева П.Л.* Методологические вопросы анализа фазовой морфологии материалов на основе синтетических смол, модифицированных термопластами (обзор) // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. № 6. Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения 15.02.2019). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-6-9-9>
9. *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 Adv*. 2014. V. 4. P. 7068–7078.
10. *Вун Н.-В., Нам Г.-М., Рхым У.-М., Шим С.-Е.* Phenol/Formaldehyde-Derived Macroporous Carbon Foams Prepared with Aprotic Ionic Liquid as Liquid Template // *Carbon Letters*. 2012. V. 13. № 2. P. 94–98.
11. *Сатдинов Р.А., Истягин С.Е., Вешкин Е.А.* Анализ температурно-временных параметров режимов отверждения пкм с заданными характеристиками // Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. Т. 51. С. 85–94. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения 17.12.2018). <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-3-9-9>
12. *Xu S., Qiao G., Wang H., Li D., Lu T.* Preparation of Mesoporous Carbon Derived from Mixtures of Phenol-Formaldehyde Resin and Ethylene Glycol // *Materials Lett*. 2008. V. 62. № 21–22. P. 3716–3718.
13. *Zhang G., Qiao G.* Polymerization-Induced Spinodal Decomposition of Ethylene Glycol/Phenolic Resin Solutions under Electric Fields // *J. Chem. Phys*. 2013. V. 139. 134903(1–8).
14. *Yang X.J., Shang W., Li L., Zhao J.L., Wang X.X., Tang C.C.* Preparation of Mesoporous Carbon Using Phenol-Formaldehyde Resin as Carbon Precursor and Ethylene Glycol as Pore-Forming Agent // *Asian J. Chem*. 2014. V. 26. № 21. P. 7204–7206.
15. *Zhang G., Xiao Z., Qiao G.* Preparation and Mechanism of Interconnected Mesoporous Carbon Monoliths from Phenolic Resin/Ethylene Glycol Mixtures // *Key Eng. Mater*. 2012. V. 512–515. P. 403–406.
16. *Хасков М.А., Шестаков А.М., Синяков С.Д., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Зеленина И.В.* Термокинетические исследования формирования углеродной матрицы – прекурсора для реактивной инфильтрации расплавом // Изв. вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. № 11. С. 31–37.
17. *Swier S., Van Mele B.* In Situ Monitoring of Reaction-Induced Phase Separation with Modulated Temperature DSC: Comparison between High-Tg and Low-Tg Modifiers // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 2689–2699.
18. *Khaskov M.A.* The Using of Thermal Analysis Methods for the Construction of Isothermal Transformation Diagrams of Thermosets // *Polymer Sci., Ser. B*. 2017. V. 59. P. 51–61. <https://doi.org/10.1134/S1560090417010080>
19. *Хасков М.А.* Реакции внедрения и карбидообразования в системах графит–литий и фуллерит (C60; C70)–литий: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2008. 23 с.
20. *Oh J., Rey A.D.* Computational Simulation of Polymerization-Induced Phase Separation under a Temperature Gradient // *Comp. Theor. Polym. Sci*. 2001. V. 11. P. 205–217.
21. *Charmas B., Skubiszewska-Zięba J.* Application of Differential Scanning Calorimetry to Study Porous Structure of Hydrothermally Modified Silicas // *J. Therm. Anal. Calorim*. 2017. V. 129. P. 23–32.
22. *Howe J.Y., Rawn C.J., Jones L.E., Ow H.* Improved Crystallographic Data for Graphite // *Powder Diffraction*. 2003. V. 18. № 2. P. 150–154.