

УДК 541.126+541.64

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПЕКОУГЛЕРОДНОЙ КОМПОЗИЦИИ

И. М. ЛУКАШЕНКО, Г. А. КАЛИНКЕВИЧ, Т. П. МОРОЗОВА, А. А. ШУБИН,  
Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ, В. Т. КРУЧИНИН

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Требования современной техники диктуют необходимость разработки карбонизированных композиционных материалов, состоящих обычно из углеродного волокнистого наполнителя и углеродной матрицы, которой в основном служит коксовый остаток углеродсодержащего связующего [2]. В качестве подобных связующих широко применяются каменноугольные пеки. Свойства углеродных материалов определяются в первую очередь составом и свойствами исходного пека и наполнителя, а также структурой, формирующейся в процессе нагревания композиции. В связи с этим необходимо изучать химические и структурные превращения на разных стадиях термообработки, что и явилось целью настоящей работы. Объектами исследования служили среднетемпературная фракция пека (пек А) и на его основе пекоуглеродная композиция (92 % пека А и 8 % окисленного графита), а также образцы, отобранные в процессе предварительной термообработки композиции в инертной среде со скоростью подъема температуры  $50^\circ$  в 1 ч. Пробы отбирали через каждые  $100^\circ$  начиная с  $200^\circ$ .

При проведении исследований использовался комплекс методов, сочетающий термогравиметрический (ТГ) и дифференциально-термический (ДТА) анализы с методом пиролизической масс-спектрометрии (ПМС), который применялся при изучении динамики выделения структурных фрагментов, образующихся при нагревании анализируемых образцов.

Дериватограммы, полученные на дериватографе фирмы «МОМ» при скорости подъема температуры  $10^\circ$  в 1 мин в среде инертного газа, приведены на рис. 1. Основное выделение продуктов (83—95 % от массы летучих) при нагревании как исходного пека и композиции, так и термообработанных до  $400^\circ$  в несколько стадий образцов происходит примерно в одном и том же температурном интервале (рис. 1). Это отчетливо выражено несколькими максимумами скорости потери массы на кривых ТГ и ДТГ, особенно последних. На кривой ДТГ для пека имеется 8 разрешенных пиков с максимумами температур  $380, 400, 420, 450, 475, 500, 510$  и  $560^\circ$ . При этом наиболее интенсивным является пик с максимумом температуры при  $500^\circ$ , остальные пики, кроме пика с максимумом при  $560^\circ$ , по интенсивности практически не различаются. Количество пиков на кривой ДТГ для исходной композиции снижается до 5, однако температуры основных максимумов ( $400, 450, 500, 510$  и  $560^\circ$ ) и их интенсивность в основном сохраняются. Самые многостадийные процессы происходят при нагревании термообработанных при  $200$  и  $300^\circ$  образцов. При этом у первого увеличивается количество пиков на ДТГ-кривой в относительно низкотемпературной области и исчезает пик при  $550^\circ$ , наличие которого, как и пиков с максимумами при  $450$  и  $510^\circ$ , свойственно практически всем исследуемым образцам. На ДТГ-кривой образца, термообработанного при  $400^\circ$ , отсутствуют пики

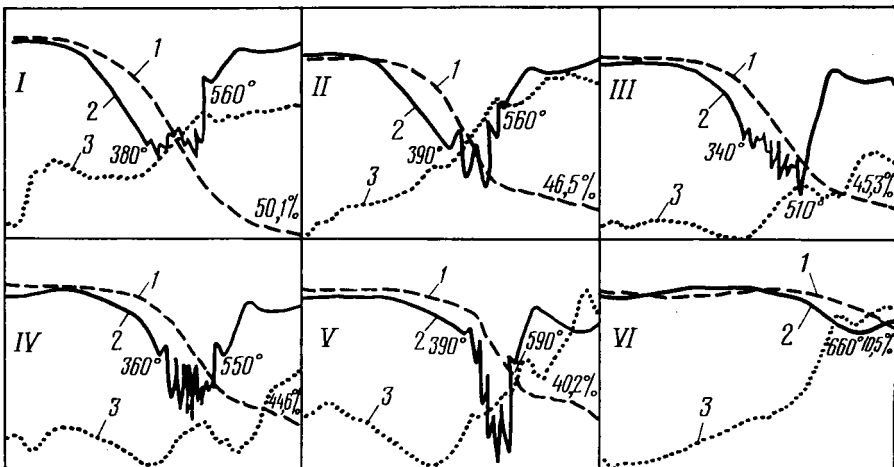


Рис. 1. Дериватограммы пека (I), исходной композиции (II), термообработанных образцов при  $200$  (III),  $300$  (IV),  $400$  (V) и  $500^\circ$  (VI).

1 — ТГ; 2 — ДТГ; 3 — ДТА.

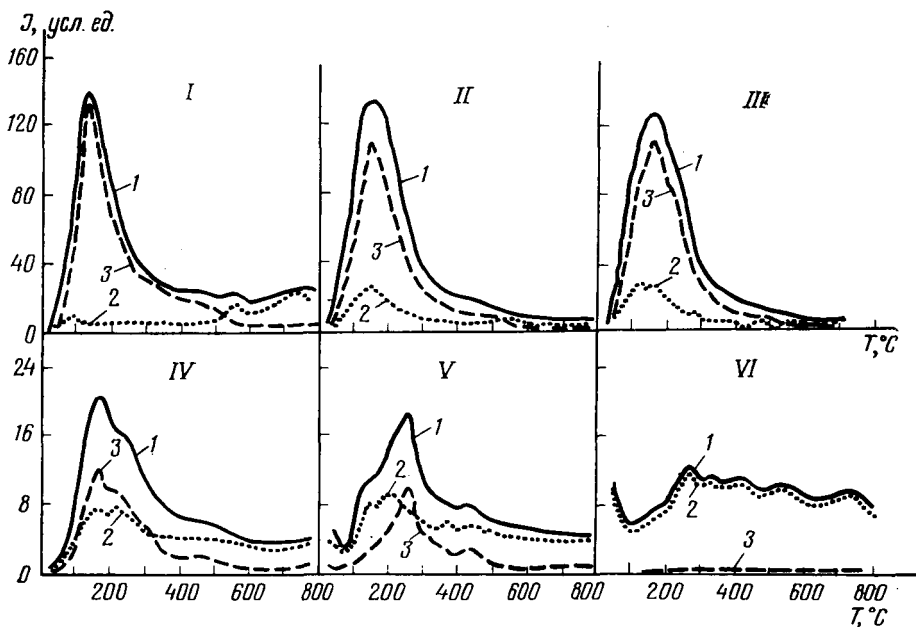


Рис. 2. Масс-термограммы пека, исходной композиции, термообработанных образцов при 200, 300, 400 и 500°.

1 — суммарное газовыделение; 2 — Г продукты; 3 — Ж+Т продукты. Остальные обозначения те же, что на рис. 1.

до температуры нагревания 390° и появляется пик в высокотемпературной области с максимумом при 530°. Для композиции, термообработанной до 500°, газ выделяется в области более высоких температур (400—800°), что выражается одним размытым пиком со слабовыраженным максимумом примерно при 660°.

Общая потеря массы<sup>1</sup> к 800° для пека составляет 50,1%, а для исходной композиции и образцов, термообработанных при температурах 200 и 300°, эти значения несколько ниже и мало различаются между собой (соответственно 46,5; 45,3 и 44,5%). Обработка до 400° приводит к тому, что потеря массы снижается более заметно и составляет уже 40,2%, а для последующего образца (обработанного при 500°) резко уменьшается до 10,5%.

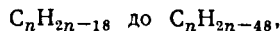
На кривых ДТА четко выраженные эффекты отсутствуют, однако можно отметить общую тенденцию к экзотермичности реакции, которая особенно заметно проявляется при температурах выше 500°. В работе [1] экзотермические эффекты, сопровождающие нагревание пековых фракций, относят к процессам поликонденсационного синтеза, приводящим к образованию карбонизованного остатка.

На основании рассмотренных данных можно сделать вывод о том, что добавление к пеку окисленного графита и уже первые стадии термообработки сказываются на характере термических процессов, особенно резко различающихся при обработке до 500°.

Различия в термическом поведении исследуемых объектов заметно выражены в динамике выхода не только суммарных продуктов, но и отдельных компонентов,

образующихся при нагревании, изучение которых проводилось методом ПМС. Масс-термограммы строились для суммарных продуктов по полному ионному току, а для отдельных компонентов — по интенсивности их характеристических пиков, взятых из периодически снимаемых в процессе эксперимента масс-спектров. Подробно аппаратура, методики эксперимента и расчета описаны в работе [5].

Анализ полученных масс-спектров позволил заключить, что в летучей части, образующейся при нагревании исследуемых образцов, присутствуют в основном полициклические ароматические соединения с эмпирической формулой



при этом для пека наиболее характерно присутствие соединений с массами 178, 202, 228 и 252, а также 28 и 44. Эти же компоненты присутствуют в продуктах, выделяющихся при нагревании остальных образцов, однако их соотношение и динамика выделения различны.

На рис. 2 даны кривые суммарного выделения и выделения продуктов, условно названных газообразными (Г) и жидкими + твердыми (Ж+Т). К Г продуктам термолiza были отнесены CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> и другие углеводородные газы. Их образование связывают с рядом процессов, происходящих при нагреве высокомолекулярных соединений (ВМС) на разных температурных стадиях. На начальной стадии (примерно до 100°) обычно выделяются адсорбированные компоненты. На стадии деструкции выход этих продуктов приурочен к отщеплению концевых и боковых функциональных групп, а также к разрушению слабых связей в макромолекуле ВМС. Последняя стадия приходится на процессы активного коксообразования,

<sup>1</sup> Потеря массы образца дана в процентах к первоначальной.

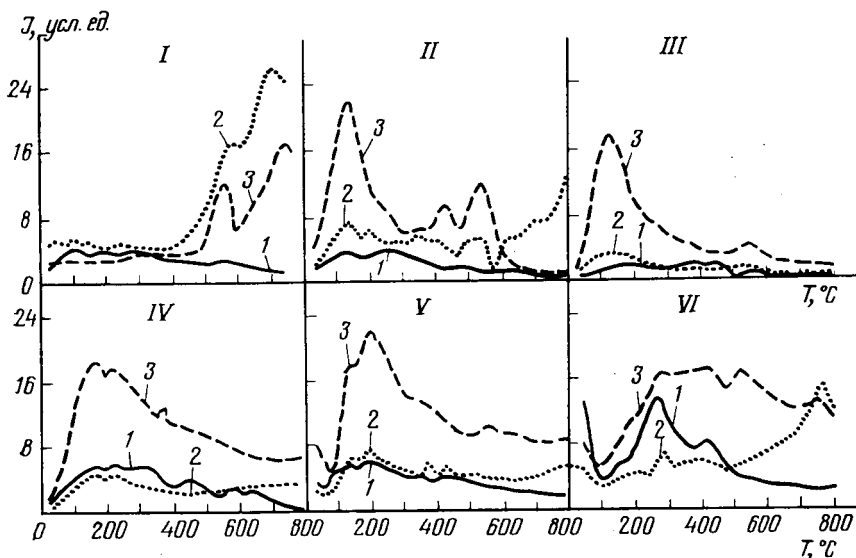


Рис. 3. Динамика выделения  $\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{CO}$  (2) и  $\text{CO}_2$  (3) при нагревании пека, исходной композиции и термообработанных образцов при 200, 300, 400 и 500°.

Остальные обозначения те же, что на рис. 1.

сопровождающиеся, как правило, выделением  $\Gamma$  продуктов. Выделение  $\text{Ж} + \text{T}$  продуктов при термоллизе ВМС обычно вызвано разрушением прочных связей в макромолекулах. В состав  $\text{Ж} + \text{T}$  продуктов входят основные структурные элементы макромолекулы. Как видно на рис. 2, наиболее резко отличается масс-термограмма образца, термообработанного при 500°. На всех остальных масс-термограммах отмечается наличие трех температурных областей — 40—400, 400—600 и выше 600°, при этом продукты в основном выделяются в первом температурном интервале. При схожести характера масс-термограмм и дериватограмм температурные интервалы первых намного меньше, что характерно для нагревания в вакууме [4].

В первой температурной области при нагревании пека преимущественно выделяются  $\text{Ж} + \text{T}$  продукты термоллиза с максимумом при 130°. В интервале температур 400—600° выход этих продуктов значительно ниже (максимум выделения 450°), почти с такой же интенсивностью выделяются  $\Gamma$  продукты, но уже при более высоких температурах с максимумом при 550°. В области температур выше 600° в основном выделяются  $\Gamma$  продукты термоллиза.

Добавление к пеку окисленного графита влияет на характер рассматриваемых масс-термограмм. Максимумы выделения  $\text{Ж} + \text{T}$  продуктов термоллиза находятся несколько выше (при 150° в первой температурной области и при 480° во второй). В первом температурном интервале при нагревании этого образца в заметном количестве выделяются уже и  $\Gamma$  продукты. Второй максимум их выхода приходится, как и для пека, на 550°, однако выше 600° выделение  $\Gamma$  продуктов по сравнению с пеком значительно снижается. Нагревание композиции, предварительно обработанной при 200°, по сравнению с исходной сопро-

вождается некоторым увеличением выхода  $\text{Ж} + \text{T}$  продуктов термоллиза с еще большим сдвигом температур их максимумов выделения (170 и 220° на первой стадии). Кривая выхода  $\Gamma$  продуктов при термоллизе этого образца становится более разрешенной. На ней сохраняется максимум при 550° и несколько увеличивается интенсивность выделения этих продуктов выше 600°. При нагревании образца композиции, термообработанного до 300°, отмечаются те же основные температурные максимумы на всех кривых, причем общий выход  $\text{Ж} + \text{T}$  продуктов термоллиза уменьшается и увеличивается выход  $\Gamma$  продуктов, особенно во втором и третьем температурном интервале. Для образца, обработанного при 400°, характерны сохранение только пика с максимумом 260 и 450° на кривой выделения  $\text{Ж} + \text{T}$  продуктов термоллиза и исчезновение пиков ниже указанных максимумов.  $\Gamma$  продукты термоллиза выделяются в тех же температурных интервалах, но с еще большей интенсивностью. Нагревание образца, термообработанного при 500°, вызывает выделение преимущественно  $\Gamma$  продуктов.

Изучение масс-термограмм и дериватограмм позволило предположить, что пики на ДТГ-кривой в области температур 400—450° связаны с выделением основных структурных фрагментов, соответствующих выходу  $\text{Ж} + \text{T}$  продуктов на масс-термограммах. Однако различия в количестве и интенсивности этих пиков на анализируемых термограммах, по-видимому, объясняются неодинаковыми формами связи фрагментов в макромолекулах изучаемых образцов. Так, уменьшение количества пиков на ДТГ-кривой исходной композиции по сравнению с пеком и увеличение выхода  $\Gamma$  продуктов по данным ПМС указывают на вероятность образования определенных связей между окисленным графитом и пеком в процессе приготовления композиции.

Активное выделение  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , являющихся, наряду с  $\text{H}_2\text{O}$ , основными компонентами  $\Gamma$  продуктов термолитического разложения, на первой температурной стадии (рис. 3) для исходной композиции можно объяснить разрушением ослабленных участков, образованных, по-видимому, за счет кислородсодержащих мостиковых групп, связывающих макромолекулы пека с окисленным графитом. Вероятность наличия связей между пеком и графитом подтверждается также снижением выхода основных ароматических компонентов. Наличие интенсивных пиков выхода  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  на масс-термограммах пека и композиции во втором и третьем температурных интервалах, возможно, следует отнести за счет разрушения более стабильных поперечных сшивок, характерных для угольных продуктов [3]. Влияние добавки графита проявляется также в снижении интенсивности выхода  $\text{CO}$  и отсутствии  $\text{CO}_2$  для композиции по сравнению с пеком в области температур выше  $600^\circ$ . Выход основных структурных компонентов увеличивается при нагревании термообработанной до  $200^\circ$  композиции. При этом заметно снижается общее выделение  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также  $\text{CO}_2$  на

второй температурной стадии. Видимо, предварительное нагревание уже до  $200^\circ$  вызывает хаотичное разрушение ослабленных связей и последующее образование различных по прочности связей участков. Эти процессы при дальнейшем повышении температур обработки приводят, возможно, к накоплению прочных связей в макромолекулах, что подтверждается перераспределением интенсивностей и ходом кривых выхода отдельных компонентов. При переходе температуры обработки от  $400$  к  $500^\circ$  резко усиливаются процессы поликонденсации, приводящие к образованию уплотненной структуры с прочными связями, что подтверждается выделением только  $\Gamma$  продуктов при нагревании термообработанного до  $500^\circ$  образца (рис. 2 и 3).

Таким образом, термообработка пекоуглеродной композиции сопровождается процессами деструкции и поликонденсации. При термообработке до  $300^\circ$  преобладают деструктивные процессы, от  $300$  до  $400^\circ$  они дополняются активными поликонденсационными процессами, выше этих температур идут только процессы коксования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бирюков Ю. В. Термическая деструкция спекающихся углей. М.: Металлургия, 1980. — 2. Гуняев Г. М. и др. Превращение некоторых связующих в процессе высокотемпературной обработки. — Химия и техн. топлив и масел, 1979, № 3, с. 28. — 3. Лапина Н. А., Островский В. С. О физико-химических и структурных превращениях каменноугольного пека при карбонизации. — Химия твердого топлива, 1977, № 4, с. 65. — 4. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики пластмасс. М.: Наука, 1970. — 5. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980.

*Статья поступила 13 сентября 1982 г.*

#### SUMMARY

Through methods of pyrolytic mass-spectrometry and derivatography thermal changes of pitch-carbon composition as well as samples selected in the process of preliminary treatment of the composition were studied. It was shown that thermal treatment of pitch-carbon composition is accompanied with destruction and polycondensation processes. Under thermal treatment of up to  $300^\circ\text{C}$  destructive processes prevail; from  $300$  to  $400^\circ\text{C}$  they are combined with active polycondensation processes; at higher temperatures only coking processes take place.