

УДК 531.64+541.126:543.51

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ
С ДОБАВЛЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕКА

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

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Для получения некоторых видов термостойких конструкционных материалов используются модифицированные связующие, состоящие из пека и различных смол. Ранее было показано [2], что физико-химические характеристики связующих сильно зависят от концентрации и типа добавляемых в пек смол.

Настоящая работа проводилась с целью углубленного исследования термического поведения модифицированных связующих и композиционных материалов в зависимости от соотношения в них смолы и пека. Анализ проводился методами дериватографии и пиролитической масс-спектрометрии (ПМС), методики которых описаны в работах [4, 5].

В качестве объектов исследования использовались связующие, полученные из новолачной смолы СФ 010 с уротропином (образец I), а также при добавлении этой смолы в среднетемпературный пек в количествах 90, 80, 70, 60 и 50 % (соответственно II, III, IV, V и VI). Механическая смесь пека и смолы перетирались в ступке до получения однородной массы. Изучался также исходный среднетемпературный пек (VII). Образцы композиции получали сплавлением исходной смолы и всех описанных выше связующих (пек от 10 до 50 %) при температуре 150°C с углеродной тканью, которая служила армирующим материалом (образцы VIII—XIII).

Анализ дериватограмм образцов I—VI (рис. 1) показал, что при достижении 800° потеря их массы была практически одинаковой (37—39 %), т. е. в пределах ошибки измерения. Характер ДТГ-кривой для всех связующих аналогичен и характеризуется тремя основными эффектами при температурах 220—240°, 405—430 и 540—560°.

Наибольший интерес представляет анализ ДТА-кривых: первая серия пиков в низкотемпературной области при 200 и 300° (эндозффекты) и при 240° (экзоэффект) сохранилась здесь для всех образцов. Сравнение дериватографических данных с данными ПМС исходной смолы [4] позволило отнести эти эффекты к процессам отверждения смолы при помощи уротропина. Слабовыраженные экзоэффекты при 400—420 и 510—530° отражают процессы начала термодеструкции, связанные с распадом концевых групп смолы и нестабильных мостиков. Наиболее интенсивный пик на ДТА-кривой при

570° (540° на ДТГ-кривой), по данным ПМС, соответствует деструкции основной цепи макромолекулы смолы, в этом случае происходит активная перестройка ее структуры. Процессы коксования смолы проходят при температуре выше 600°, чему соответствует экзоэффект при 770°.

Рассмотренные эффекты, отнесенные к процессам отверждения и разрушения смолы при нагревании, характерны практически для всех образцов. Однако начиная с образца II наблюдается появление эндопика на кривой ДТА примерно при 350°. Проведенное нами ранее исследование [3] дериватограммы и соответствующей масс-термограммы среднетемпературного пека показало, что этот эффект на ДТА-кривой и соответствующий пик на ДТГ-кривой обусловлены выделением из пека легких масел. Термограммы анализируемых образцов характеризуются слабой интенсивностью указанных пиков на ДТА-кривых и их отсутствием на ДТГ-кривых. Это свидетельствует о незначительном выделении легких масел из добавляемых пексов и что метод ДТА более чувствителен к происходящим процессам.

Основываясь на анализе термограмм пека [3], можно связать экзопики на ДТА-кри-

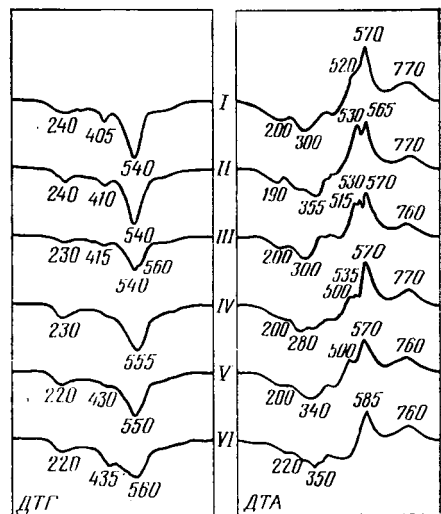


Рис. 1. Дериватограммы образцов I—IV.

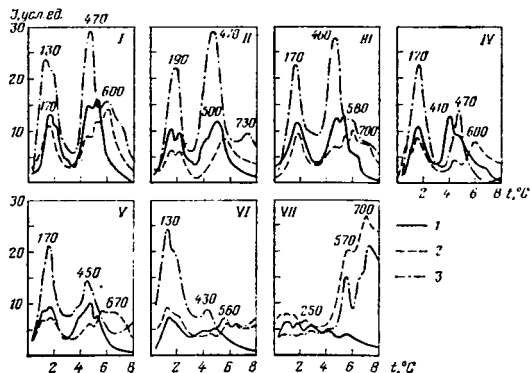


Рис. 2. Динамика выделения фрагментов с массами 18 (1), 28 (2) и 44 (3) при нагревании образцов I—VII.

вых анализируемых образцов (520 и 540°) с процессами деструкции пекового компонента (рис. 1). Сопоставление дериватограмм образцов I—VI показывает, что при относительном увеличении пекового компонента интенсивность данных пиков уменьшается вплоть до исчезновения их на термограмме образца VI, т. е. происходит общее ослабление деструктирующих процессов пековых компонентов в процессе нагревания.

Применение ПМС позволило более полно охарактеризовать процессы, протекающие при термодеструкции. Масс-термограммы строились по полному ионному току (ПИТ), что соответствует выделению суммарных продуктов пиролиза анализируемых образцов и суммарным интенсивностям характеристических пиков ионов, относимых к газообразным (Г) и жидким+твердым (Ж+Т) продуктам. Было показано, что для образцов I—V (от 0 до 40 % пека) характерно наличие двух основных областей на кривой ПИТ с температурными интервалами 100—250 и 400—600° и соответственно максимумами при 160—170 и 520°. Первая температурная область связана в основном с выходом Г продуктов при нагревании указанных образцов, в то время как во второй области в наибольшей степени выделяются Ж+Т продукты. Для образца VI (50 % пека) на первой стадии Г и Ж+Т продукты содержатся примерно в равных количествах. В отличие от всех остальных анализируемых образцов здесь происходит заметное выделение Ж+Т продуктов не только при 520°, но и в области температур 200—500°, т. е. не наблюдается четкого минимума в их выделении между двумя температурными областями. Эти данные позволяют сделать вывод, что резкое изменение относительного содержания пека и смолы сильно влияет на экранирование функциональных групп в пространственной структуре материала.

Для чистого пека (образец VII) на кривой ПИТ характерно наличие наиболее интенсивного пика в области температур 100—250°, связанного с выходом только Ж+Т продуктов. Поэтому выделяющиеся в данной температурной области при нагревании Г продукты обязаны своим происхождением смоле СФ 010 с уротропином. Как было показано ранее [4], выход Г продуктов на этой стадии связан с процессами отверждения смолы уротропином; следовательно, можно полагать, что в области температур

100—250° в образцах I—IV идет отверждение смолы СФ 010 с помощью уротропина, что соответствует и дериватографическим данным, рассмотренным выше. Скорость отверждения смол уротропином у всех изучаемых образцов примерно одинаковая в этой области, что подтверждается ходом кривых в области температур до 250°, построенных по пику иона с массой 44 (рис. 2). Ион с массой 44 характеризует фрагмент, получающийся при термоллизе уротропина, и соответствует процессу отверждения смолы уротропином [4]. Интенсивности пиков на кривой выхода этого фрагмента в первой температурной области одинаковы для образцов II—IV (содержание пека от 10 до 50 %), а во второй температурной области 450—470° резко падают при увеличении содержания пека в связующем, особенно у образца VI. Это позволяет предположить, что добавление пека сверх 20 % подавляет процессы, связанные с разрушением концевых групп смолы и лабильных мостиков, содержащих аминогруппы.

Как следует из рис. 3, максимум выделения компонентов легких масел (массы 178 и 202), образующихся за счет пекового компонента, при нагревании сдвигается в область более высоких температур (выше 200°), тогда как для исходного среднетемпературного пека он проявляется при более низкой температуре (около 130°). Выделение данных продуктов в первой температурной области, ярко проявляющееся при термодеструкции самого пека (рис. 3, VII), обнаруживается также в образцах, содержащих не менее 40 % пека (рис. 3, V и VI). При меньших концентрациях пека (образцы II—IV) смола предотвращает выделение легких масел из пекового компонента.

Содержание фенольных и бензольных компонентов в продуктах пиролиза исходной смолы одинаковое (рис. 3, I), а в образцах II и III (10 и 20 % пека) содержание бензольных компонентов растет, а фенольных — не изменяется. В образцах IV и V (30 и 40 % пека) количество бензольных фрагментов в пиролизатах примерно остается таким же, как и в образце III, а фенольных структур — увеличивается. При добавлении 50 % пека резко снижается выход тех и других структурных компонентов. Наблюдается корреляция динамики выхода фенолов и фрагмента, характеризующегося ионом с массой

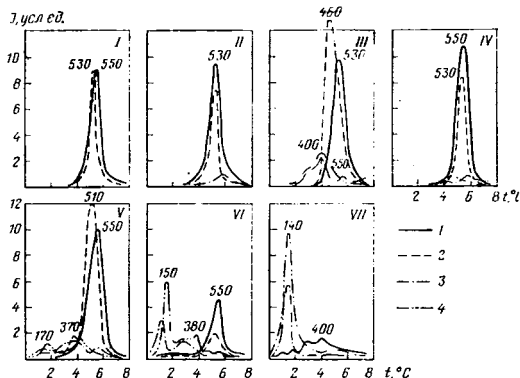


Рис. 3. Динамика выделения фенольных (1), бензолных (2) продуктов и компонентов с массами 178 (3), 202 (4) при нагревании образцов I—VII.

44: с увеличением первого интенсивность иона с массой 44 снижается. Отсюда можно сделать вывод, что добавка пека частично связывает образованные при отверждении смолы уротропином аминокислоты содержащие лабильные мостики и концевые группы, которые у исходной смолы разрушаются при нагревании с вовлечением в процесс структурирования макромолекулы фенольных гидроксидов.

Суммируя полученные данные, можно заключить, что смола и пек, входящие в состав модифицированных связующих, оказывают взаимное влияние на термические характеристики образцов. Взятая в больших количествах смола (>60 %) предотвращает испарение легких масел из пека. Этот процесс становится заметным при содержании пека 40 %. С другой стороны, добавки более 30 % пека в смолу заметно ослабляют процесс разрушения лабильных мостиков и концевых групп, при этом разрыв связей в макромолекулах увеличивается. Из рис. 4 видно, что на кривой ДТГ образцов VIII—X практически отсутствует пик с максимумом при 240°, относимый к процессу отверждения смолы уротропином. Это объясняется тем, что образцы сплавляли при 150° и смола од-

новременно отверждалась. Однако на соответствующих ДТГ-кривых образца XI и т. д. уже фиксируется пик при данной температуре, что свидетельствует о неполном отверждении смолы. На ДТА-кривых в этой температурной области нет четко выраженных эффектов. При температурах выше 300° на кривых ДТГ композиций в отличие от соответствующих кривых связующих не наблюдается четкого пика при 540°. Все же на общем размытом пике кривой ДТГ в области температур 300—600° выделяются три заметных максимума при 370, 570 и 600°. На кривой ДТА видны экзотермические эффекты при 380—400 и 600° и эндотермические при 450—470°. На всех дериватограммах также отмечается наличие экзотермического эффекта на кривой ДТА при 760°. Следовательно, в отличие от чистых связующих, имеющих четко выраженные стадии деструкции, для композиции характерна размытость происходящих эффектов. При этом выявляется тенденция к увеличению потерь массы при нарастании количества пека в образцах от VIII к XIII — соответственно 12,2; 18,3; 18,6; 19,7; 21,9 и 26,3 %.

Анализ масс-термограмм композиций (рис. 5) показывает, что с ростом содержания пека в образце от 10 до 40 % увеличивается выход пексовых фрагментов в области температур выше 200°. При температурах ниже 200° выход компонентов пека, относящихся к легким маслам, отмечается начиная с образца XI (30 % пека), а его максимум — для образца XIII (50 % пека). Наибольший выход фрагментов деструкции смолы происходит при нагревании образцов с содержанием пека 10 и 20 %. Масс-термограммы композиций, как и дериватограммы, имеют более размытый характер, но общие признаки в них сохраняются. По-видимому, взаимное влияние пека и смолы гораздо сильнее влияния угольного наполнителя. Различия в характере масс-термограмм и дериватограмм чистых связующих и композиций объясняются, вероятно, тем, что отверждение смолы в последнем случае происходит до поступления в прибор и ведется совсем в других условиях.

Таким образом, показано, что смола и пек оказывают взаимное влияние на термические характеристики полученных модифицированных связующих: при введении 90—70 % смолы предотвращается испарение лег-

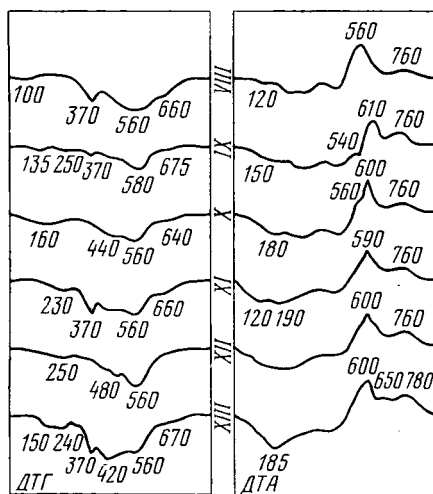


Рис. 4. Дериватограммы образцов VIII—XIII.

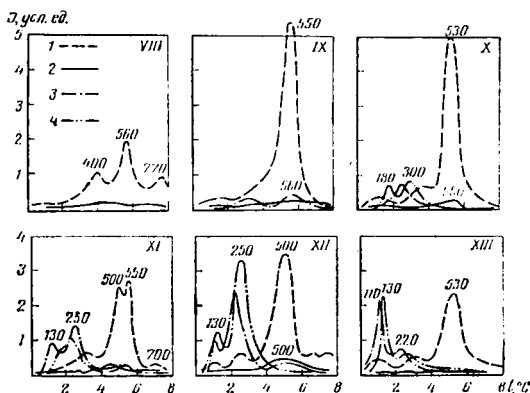


Рис. 5. Динамика выделения фенольных (1), бензольных (2) продуктов и компонентов с массами 178 (3) и 202(4) при нагревании образцов VIII—XIII.

ких масел из пека при нагревании, при 30—50 % пека заметно снижается разрушение лабильных связей и концевых групп в макромолекуле смолы и усиливаются внутримолекулярные деструктивные процессы.

Термическое воздействие влияет на процессы, происходящие при отверждении смоляных частей путем связывания части пеков через образующиеся лабильные мостики и концевые группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бойчер Л. А., Кулак В. В., Валицкий П. М. В кн.: Конструкционные материалы на основе графита. М.: Металлургия, 1978, с. 21—26. 2. Кулаков В. В., Цирулева И. М., Серкина Г. В. — О свойствах пеков, совмещенных с синтетическими полимерами. — Химия твердого топлива, 1982, № 4, с. 126. — 3. Лукашенко И. М., Калинин Г. А., Морозова Т. П., Шубин А. А., Хмельницкий Р. А., Кручинин В. Т. Исследование термических превращений пекоуглеродной композиции. — Изв. ТСХА,

1983, вып. 5, с. 147—150. — 4. Лукашенко И. М., Калинин Г. А., Хмельницкий Р. А., Шубин А. А. Физико-химические превращения при нагревании фенолформальдегидной композиции. — Изв. ТСХА, 1984, вып. 1, с. 164—167. — 5. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980.

Статья поступила 20 июня 1983 г.

SUMMARY

Derivatography and pyrolytic mass-spectrometry methods were used to investigate thermal behaviour of modified fixing and compositional materials depending on the ratio of SF 100 resin and coalter pitch. The article shows how resin and pitch mutually influence the thermal characteristics of modified fixing and compositional materials.