

А. В. Корчун¹, М. А. Трофимович¹ (✉), А. А. Галигузов¹, К. Х. Н. А. П. Малахо¹,
Д. Х. Н. В. В. Авдеев¹, Л. В. Октябрьская²

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

² АО «НПО «СПЛАВ», г. Тула, Россия

УДК 546.26-494:66.094.3].001.5

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИСКРЕТНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Приведены результаты исследования кинетики окисления композиционного материала на основе дискретного углеродного волокна и модифицированной фенолоформальдегидной смолы. По результатам термического анализа в условиях окислительной среды установлена модель окисления как отдельных компонентов, так и композиционного материала в целом. Окисление волокон протекает в одну стадию, смолы — в две стадии, для композита характерен трехстадийный режим окисления. По рассчитанным параметрам реакции построены изотермы для интервала 220–300 °С с шагом 10 °С и выдержкой до 5 ч. Установлено, что при 300 °С в течение 5 ч в результате окисления композит теряет не более 5 % исходной массы.

Ключевые слова: кинетика окисления, композиционный материал, дискретное углеродное волокно, фенолоформальдегидная смола (ФФС).

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы находят широкое применение в авиакосмической, автомобильной и химической отраслях, военной технике и судостроении [1]. Композиционные материалы на основе углеродных волокон обладают рядом перспективных свойств: высокими прочностью, модулем Юнга, коррозионной стойкостью в кислотных и щелочных средах [2], а также низкой массой, что позволяет существенно облегчить конструкции, что является особо важным в аэрокосмической области. Также они устойчивы при высоких температурах, однако только в инертной атмосфере. На воздухе окисление углеродных материалов начинается заметно уже при 200–400 °С [3–5], что сужает область применения таких материалов в технике, так как при окислении и выгорании даже небольшой части материала происходит существенное ухудшение механических характеристик, и срок его эксплуатации значительно снижается [2]. Окислительная стойкость отдельных компонентов композиционного материала существенно влияет также на устойчивость конечного изделия при высоких температурах [6]. Поэтому важной задачей является исследование

стойкости к окислению не только композиционного материала, но и компонентов, из которых он состоит.

Показано [7], что для углеродных волокон, полученных на основе полиакрилонитрила, наблюдается рост энергии активации процесса окисления по мере повышения температуры предварительной обработки волокон, что соотносится с изменением структуры волокон, а именно с переходом от турбостратного углерода к графиту, т. е. с увеличением степени упорядоченности. При окислении фенолоформальдегидной смолы (ФФС) происходит ряд сложных превращений [8]. Механизм реакции, а также состав образующихся продуктов сильно зависят от условий проведения эксперимента [9].

Цель настоящей работы — изучение кинетики кислородного окисления композиционного материала на основе углеродного волокна и ФФС, а также составляющих композита для оценки параметров, используемых в моделировании окислительной стойкости композиционных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для реализации поставленной задачи работа была проведена с использованием дискретного углеродного волокна марки PANEX®35 50K производства компании «Zoltek» (температура предварительной обработки волокна 1500 °С) и отвержденной модифицированной ФФС марки



М. А. Трофимович
E-mail: faust-arp@yandex.ru

СТН-150 производства ФКП «Алексинский химический комбинат», а также микрокомпозита, полученного на их основе. Для получения микрокомпозита ФФС и волокно в массовом соотношении 1:1 смешивали в Z-образном смесителе при 140 °С в течение 1 ч. После смешения получали микрокомпозит путем прессования смеси в цилиндрической пресс-форме диаметром 15 и высотой 10 мм. Пресс-форму помещали в печь для отверждения микрокомпозита по следующему режиму: нагрев до 140 °С, выдержка 2 ч; нагрев до 160 °С, выдержка 2 ч; нагрев до 180 °С, выдержка 16 ч.

Термогравиметрический анализ образцов микрокомпозита, волокна и связующего был проведен по ASTM D 4102–82 [10] на термовесах «TG 209 F3 Tarsus» («Netzsch») в корундовых тиглях в потоке воздуха: скорость потока 100 мл/мин, навеска около 10 мг, скорость нагрева 5, 10 и 15 К/мин, интервал температур 40–900 °С. При помощи программного обеспечения Netzsch Thermokinetics были рассчитаны кинетические параметры реакций окисления.

Морфологию исходных и окисленных волокон изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) марки VEGA 3 («Tescan») с катодом из гексаборида лантана, ускоряющее напряжение 20 кВ, рабочее расстояние 10 мм. Методика подготовки образцов углеродных волокон включала получение изломов в жидком азоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения изломов и поверхности исследуемого углеродного волокна показаны на рис. 1. В процессе окисления происходит образование развитой поверхности, о чем свидетельствуют результаты исследования с применением РЭМ.

Реакционная способность рассматриваемых материалов может быть вычислена на основе скорости выделения газообразных продуктов реакции. Для определения кинетических параметров, таких как энергия активации, предэкспоненциальный множитель и степень пре-

вращения, используются различные модели [11–13]. Уравнение Фридмана

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A f(\alpha) - \frac{E_a}{RT}, \quad (1)$$

и уравнение Озавы – Флинна – Уола

$$\ln \beta = -\ln g(\alpha) + \ln \left(\frac{kE_a}{R} \right) - 5,3305 + 1,052 \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

(где α — потеря массы; t — время; A — предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; β — скорость нагревания; $g(\alpha)$ — интегральная функция превращения; k — константа скорости реакции, позволяют рассчитать энергию активации при растущей скорости превращения (окисления) без каких-либо предположений о модели реакции. Единственным условием применимости этих моделей является то, что изменение скорости реакции нагрева образцов не должно влиять на энергию активации [14].

Можно ожидать, что за счет увеличения поверхности образца скорость реакции будет увеличиваться по мере ее протекания [7]. Эти выводы согласуются с экспериментально полученными данными по термогравиметрическому анализу углеродных волокон. При термическом анализе были получены ТГА-кривые для углеродных волокон. Их обработка позволила установить, что реакция является одностадийной и описывается моделью автокаталитической реакции первого порядка с параметрами $\log A = -0,17$ и $E_a = 70,8$ кДж/моль, коэффициент корреляции 0,990. Экспериментальные и расчетные ТГА-кривые показаны на рис. 2, а.

Для ФФС также были получены ТГА-кривые, на основании которых был произведен расчет кинетических параметров. Затем с использованием полученных кинетических параметров были построены расчетные ТГА-кривые. Сравнение экспериментальных и расчетных кривых показано на рис. 2, б. Для ФФС характерны две стадии окисления. Стадию 1 удовлетворительно описывает модель Аврами – Ерофеева n -го порядка с $\log A = 6,36$, $E_a = 128,8$ кДж/моль. Эта

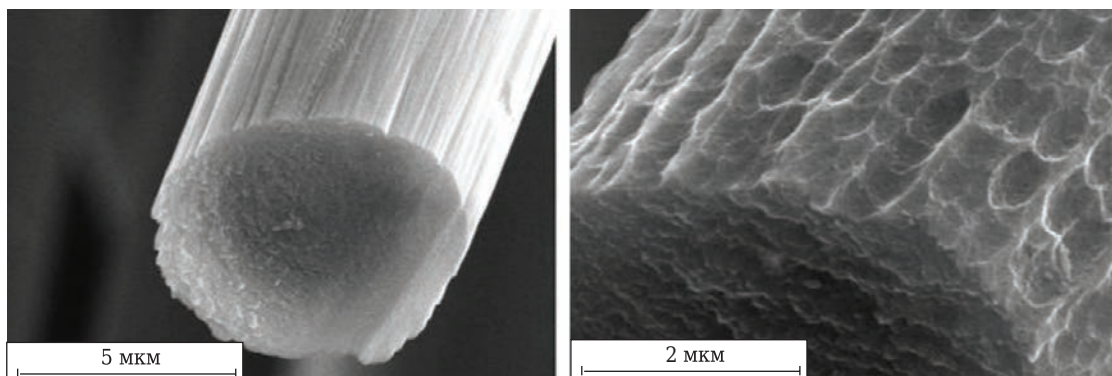


Рис. 1. РЭМ-изображения углеродных волокон: слева — исходный образец; справа — окисленный

стадия соответствует карбонизации ФФС. Стадия 2 описывается моделью реакции n -го порядка с $\log A = 18,53$, $E_a = 363,8$ кДж/моль. Стадия 2 отвечает окислению смолы и кокса, образовавшегося на стадии карбонизации. Коэффициент корреляции 0,997 (табл. 1). Процессы пиролиза и окисления являются комплексными, одновременно могут проходить несколько различных реакций, поэтому описание процесса окисления ФФС двумя стадиями не отражает в полной мере химизм процесса. Однако использовать такой подход для описания экспериментальных кривых и моделирования изменения того же параметра, который был использован в экспериментальных кривых (в данном случае потери массы), в том интервале температур, в котором проводили исходные измерения, можно. Указанные модели для каждой стадии описывают экспериментальные кривые наилучшим образом с точки зрения статистики. По рассчитанным параметрам были построены изотермы для интервала 220–300 °С с шагом 10 °С и выдержкой до 5 ч (рис. 3, а). Построенные изотермы позволяют оценить термостойкость ФФС при различных температурах.

На основании полученных кинетических параметров и знания о количестве стадий реакции окисления для каждого компонента была проведена обработка экспериментальных ТГА-кривых для композита на основе углеродных волокон и ФФС; затем были рассчитаны теоретические ТГА-кривые. Полученные в результате подбора параметры приведены в табл. 2, ТГА-

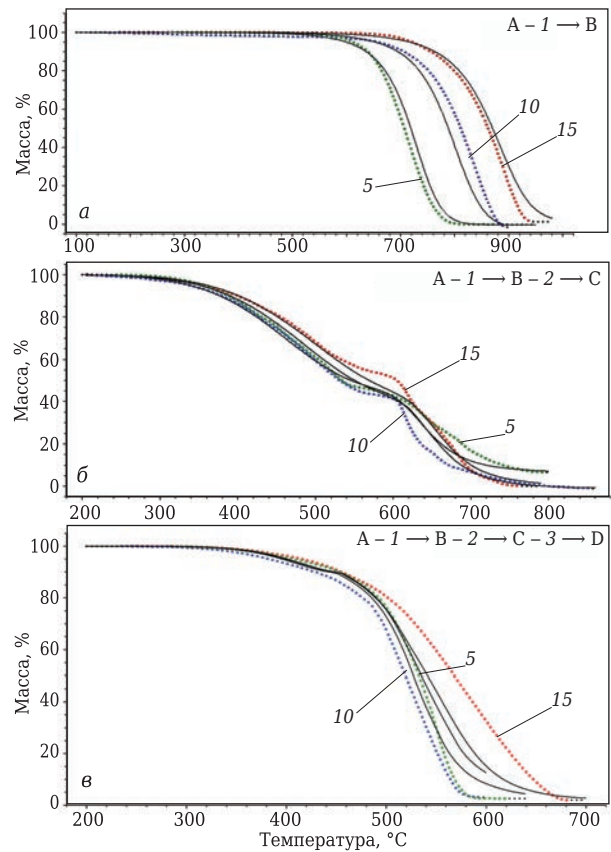


Рис. 2. ТГА-кривые для углеродных волокон (а), ФФС (б) и композита из углеродных волокон и смолы (в); цифры на кривых — скорость окисления, К/мин

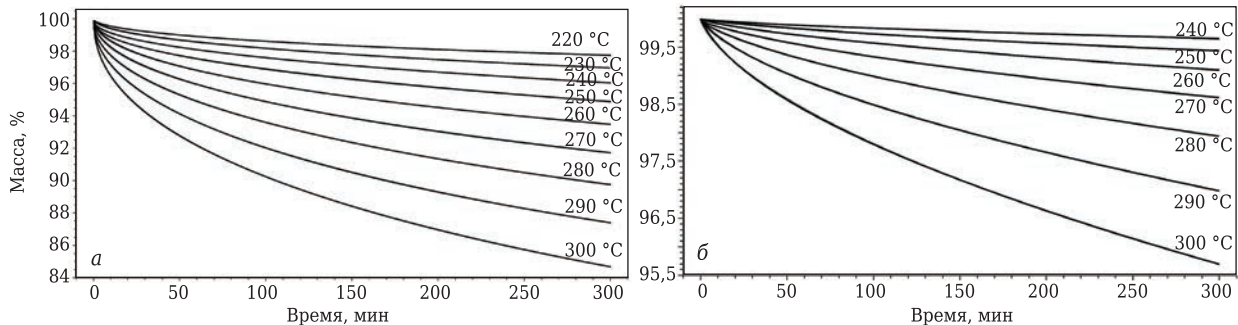


Рис. 3. Изотермы для ФФС (а) и композита (б)

Таблица 1. Кинетические параметры окисления смолы

Стадия	Модель	$\log A$	E_a , кДж/моль	Коэффициент корреляции
1	Аврами – Ерофеева	6,36	128,8	0,997
2	Реакция n -го порядка	18,53	363,8	

Таблица 2. Кинетические параметры окисления композита

Стадия	Модель	$\log A$	E_a , кДж/моль	Коэффициент корреляции
1	Аврами – Ерофеева	10,3	184,7	0,978
2	Аврами – Ерофеева	25,8	421,3	
3	Автокаталитическая 2-го порядка	12,4	230,6	

кривые показаны на рис. 2, в. Как видно из полученных кинетических параметров, реакция окисления композита происходит со значительно более высокими энергиями активации. Объяснением этому явлению может послужить тот факт, что по мере окисления ФФС происходит ее коксование, что приводит к затруднению доступа кислорода к остальной части ФФС, покрытой коксовым слоем, а также к волокнам. На основании полученных кинетических параметров для композита были рассчитаны изотермы, демонстрирующие его термостойкость в интервале 240–300 °С с шагом 10 °С при выдержке до 5 ч (рис. 3, б). Видно, что в данном интервале температур композиционный материал теряет не более 5 % исходной массы, а при 240 °С масса образца практически не изменяется (потери массы 0,5 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом:

– процесс окисления смолы сложен и состоит как минимум из двух стадий, в то время как окисление углеродных волокон укладывается в одну стадию;

– описание процесса окисления композиционного материала на основе углеродных волокон и смолы можно проводить, определяя сначала кинетические параметры окисления отдельных компонентов;

– показано, что композиционный материал на основе углеродных дискретных волокон и модифицированной ФФС при кислородном окислении при 300 °С в течение 5 ч теряет не более 5 % исходной массы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках договора между АО «НПО «СПЛАВ» и МГУ им. М. В. Ломоносова по теме «Разработка технологии изготовления термостойких и химически стойких композиционных компонентов трубопроводов» согласно Постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Договор № 02.G25.31.0169 от 01 декабря 2015 г.

Библиографический список

1. **Morgan, P.** Carbon fiber and their composites / P. Morgan. — Boca Raton, Florida : Taylor & Francis Group, 2005. — P. 1011–1200.
2. **Фалков, А. С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А. С. Фалков. — М. : Аспект Пресс, 1997. — 718 с.
3. **Blanco, C.** The stabilization of carbon fibers studied by micro-thermal analysis / C. Blanco, S. Lu, S. Appleyard, B. Rand // Carbon. — 2003. — Vol. 41, № 1. — P. 165–171.
4. **Boehm, H.** Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment / H. Boehm // Carbon. — 2002. — Vol. 40. — P. 145–149.
5. **Cho, D.** Microstructural evidence for the thermal oxidation protection of carbon/phenolic towpreps and composites / D. Cho, H. Ha, Y. Lim // Carbon. — 1996. — Vol. 34, № 7. — P. 163–190.
6. **Fitzer, E.** The future of carbon-carbon composites / E. Fitzer // Carbon. — 1988. — Vol. 24, № 2. — P. 163–190.
7. **Говоров, А. В.** Исследование кинетики окисления углеродных волокон различных типов / А. В. Говоров, А. А. Галигузов, Н. А. Тихонов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 34–39.
8. **Kimberly, A.** Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite / A. Kimberly, T. Saliba // Carbon. — 1995. — Vol. 33, № 11. — P. 1509–1515.
9. **Wong, H.** Measurement of pyrolysis products from phenolic polymer thermal decomposition / H. Wong, J. Peck, R. Edwards [et al.] // AIAA SciTech. — 2014.
10. ASTM D4102-82(2015). Standard test method for thermal oxidative resistance of carbon fibers, ASTM International : West Conshohocken, PA, 2015 (www.astm.org).
11. **Friedman, H.** Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / H. Friedman // J. Polym. Sci. : Polymer Symposia. — 1964. — Vol. 6, № 1. — P. 183–195.
12. **Ozawa, T.** A new method of analyzing thermogravimetric data / T. Ozawa // Bull. Chem. Soc. — 1965. — Vol. 38, № 11. — P. 1881–1886.
13. **Opfermann, J.** Kinetic analysis using multivariate non-linear regression / J. Opfermann // J. Therm. Anal. Calorim. — 2000. — Vol. 60. — P. 641–658.
14. **Guo, W.** Kinetics and mechanisms of non-isothermal oxidation of graphite in air / W. Guo, H. Xiao, G. Zhang // Corros. Sci. — 2008. — Vol. 50. — P. 2007–2011. ■

Получено 28.08.17

© А. В. Корчун, М. А. Трофимович,
А. А. Галигузов, А. П. Малахо, В. В. Авдеев,
Л. В. Октябрьская, 2017 г.