



УДК 666.762.81:621.742.48

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КОЛИЧЕСТВО КОКСОВОГО ОСТАТКА В СВЯЗУЮЩЕМ НА ОСНОВЕ ПУЛЬВЕРБАКЕЛИТОВ*

Приведены свойства пульвербакелитов. Рассмотрено влияние на величину коксового остатка пульвербакелитов молекулярной массы и размера частиц новолака, количества отвердителя, кислорода в атмосфере во время карбонизации.

Ключевые слова: пульвербакелит, коксовый остаток, связующее, углеродсодержащие огнеупоры.

Пульвербакелиты представляют собой терморезистивный полимер, который обладает высокой прочностью при отверждении и обеспечивает хорошую стабильность получаемого огнеупора. Кроме того, от других связующих для огнеупорных материалов они отличаются повышенной адгезией, высоким коксовым остатком при карбонизации, незначительным выделением опасных веществ.

Основное преимущество пульвербакелитов в качестве связующего для углеродсодержащих огнеупоров заключается в высоком коксовом остатке (см. таблицу).

Предполагаемый механизм карбонизации фенолоформальдегидных смол представлен на рис. 1. Благодаря высокой плотности сшивки и содержанию углерода около 80 % пульвербакелиты способны к легкой карбонизации. Высокая плотность трехмерной сетки полимера создает благоприятные условия для образования углерода в процессе пиролиза (см. рис. 1). Теоретические расчеты показывают, что основываясь на 80 %-ном содержании углерода в идеальном сегменте пульвербакелитов, можно ожидать коксовый остаток при пиролизе на уровне 55–70 %.

Величина коксового остатка пульвербакелитов зависит от молекулярной массы новолака, количества отвердителя, кислорода в атмосфере

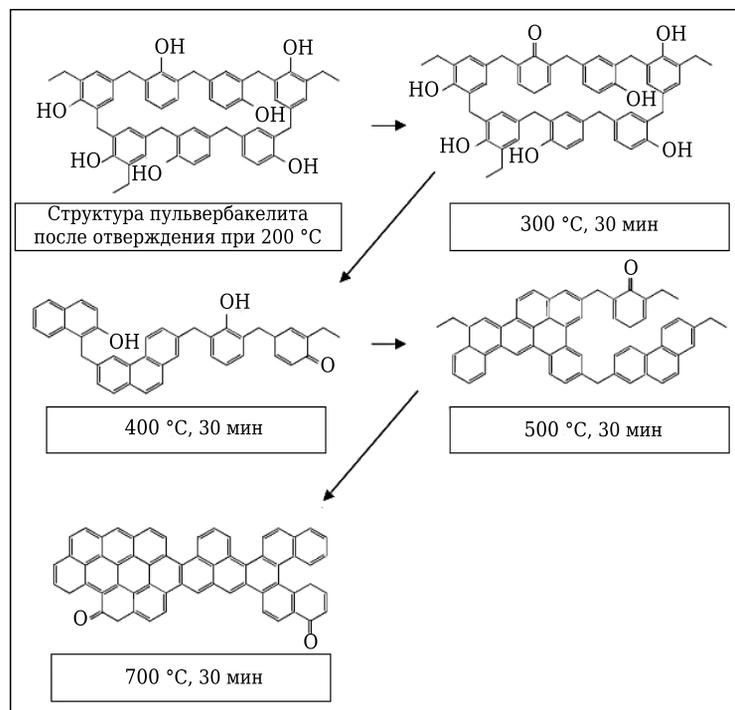


Рис. 1. Механизм карбонизации пульвербакелитов [1]

Коксовый остаток различных органических связующих после термической обработки при 950 °С [1]

Связующее	Коксовый остаток, %	Связующее	Коксовый остаток, %
Каменноугольный пек	52,5	Меламиновые смолы	10,2
Пульвербакелиты	52,1	Эпоксидные смолы	10,1
Фурановые смолы	49,1	Карбамидные смолы	8,2
Полиакрилонитрил	44,3	Природный каучук	0,6
Бутадиеновый каучук	12,1	Полиэфирные смолы	0,3
Ацетилцеллюлоза	11,7		

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (3–4 апреля 2014 г., Москва).

✉
Р. И. Юнусов
E-mail: ruslan.yunusov@metadynea.ru

ре во время карбонизации, а также от размера частиц новолака.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА НОВОЛАКА

Специальные тесты демонстрируют, что коксовый остаток чистого новолака сильно зависит от молекулярной массы. Коксовый остаток составляет около 20 % при молекулярной массе около 400 г/моль и увеличивается до 50 % при молекулярной массе 1000 г/моль (рис. 2).

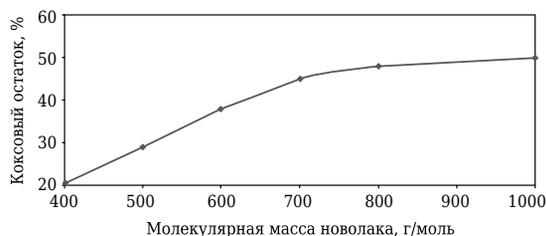


Рис. 2. Зависимость коксового остатка от молекулярной массы новолака [2]

КОЛИЧЕСТВО ОТВЕРДИТЕЛЯ В ПУЛЬВЕРБАКЕЛИТАХ

Пульвербакелиты состоят из смеси фенолоформальдегидной смолы новолачного типа и отвердителя. В качестве отвердителя используют гексаметиленetetрамин, более известный в России под названиями уротропин или сухое горючие. Количество гексаметиленetetрамина оказывает влияние на величину коксового остатка. На рис. 3 показана зависимость между количеством гексаметиленetetрамина, добавленного к новолаку, и коксовым остатком новолаков с молекулярными массами 600 и 750 г/моль. Величина коксового остатка достигает своего максимума, когда количество добавленного гексаметиленetetрамина находится в интервале 7–10 %. Предполагаемая причина в следующем: часть новолака с низкой молекулярной массой, которая обычно испаряется при нагревании, вступает в реакцию с гексаметиленetetрамином и образует нелетучий полимер с более высокой молекулярной массой. Это означает уменьшение части количества летучих компонентов, что приводит к увеличению эффективности пульвербакелитов. Однако при дальнейшем росте количества гексаметиленetetрамина коксовый остаток уменьшается, так как

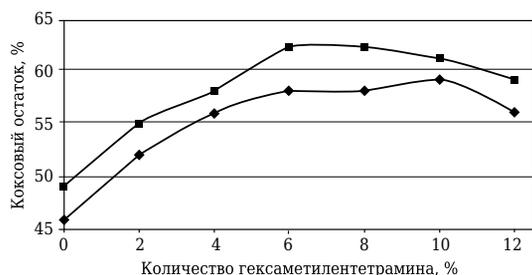


Рис. 3. Зависимость между количеством гексаметиленetetрамина, добавленного к новолаку, и коксовым остатком новолаков с молекулярной массой 600 (♦) и 750 (■) г/моль [1]

коксовый остаток самого гексаметиленetetрамина ничтожно мал. Следовательно, необходимо корректировать количество добавленного к новолаку гексаметиленetetрамина до соответствующего значения с учетом получения необходимого коксового остатка и проведения реакции отверждения.

КОЛИЧЕСТВО КИСЛОРОДА В АТМОСФЕРЕ ВО ВРЕМЯ КАРБОНИЗАЦИИ

Было установлено, что даже незначительное содержание кислорода в атмосфере при карбонизации снижает величину коксового остатка новолаков, отвержденных с уротропином, на 10–30 % (рис. 4). Эффект снижения величины коксового остатка тем сильнее, чем меньше молекулярная масса новолака. Это свидетельствует о том, что оптимальная шивка новолаков увеличивает устойчивость к окислению. Процесс окисления может быть замедлен также добавлением антиокислительной добавки (см. рис. 4).

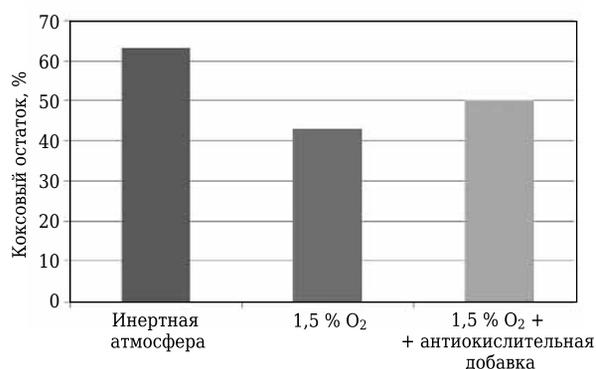


Рис. 4. Коксовый остаток отвержденного пульвербакелита в различных атмосферах [2]

РАЗМЕР ЧАСТИЦ НОВОЛАКА

Размер частиц также имеет влияние на коксовый остаток. Коксовый остаток увеличивается в инертной атмосфере при больших размерах частиц. Эффект обуславливается низкой степенью механической деструкции новолака и малой скоростью диффузии из массы пульвербакелита летучих органических компонентов при большом размере частиц. Этот эффект частично или полностью пропадает в присутствии кислорода.

Таким образом, пульвербакелиты хорошо применимы в качестве связующего в производстве углеродсодержащих огнеупоров. Важно выбрать наиболее подходящую марку пульвербакелита для соответствующего применения, подобрать оптимальные условия отверждения и пиролиза.

Библиографический список

1. Phenolic Resins: A Century of Progress. — Berlin – Heidelberg : Springer-Verlag, 2010.
2. Phenolic resins. — Berlin – Heidelberg : Springer-Verlag, 2000. ■

Получено 10.03.14
© Р. И. Юнусов, 2014 г.