

Д. т. н. Г. Д. Семченко¹ (✉), к. т. н. О. Н. Борисенко², В. В. Повшук¹,
к. т. н. Д. А. Бражник¹, к. т. н. Л. А. Анголенко¹, Е. Е. Старолат¹,
Л. В. Руденко¹, Ю. В. Пермяков¹, О. А. Васюк¹

¹ Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина

² Харьковский национальный экономический университет, г. Харьков, Украина

УДК 665.94:666.368

СТОЙКИЕ К ОКИСЛЕНИЮ НАНОУПРОЧНЕННЫЕ ПУ-ОГНЕУПОРЫ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЕ. Часть 1. Модифицирование фенолформальдегидных смол алкоксидом кремния

Показаны процесс модифицирования фенолформальдегидных смол (ФФС) алкоксидом кремния и превращения при нагревании. Установлены физико-химические процессы при нагревании ФФС, показано преимущество модифицированных смол. Определено повышение стойкости к окислению модифицированных алкоксидом кремния ФФС при нагревании, подтвержден низкотемпературный синтез SiC из них.

Ключевые слова: фенолформальдегидная смола (ФФС), алкоксид кремния, резинная структура, нанореактор, низкотемпературный синтез SiC, углеродистая связка.

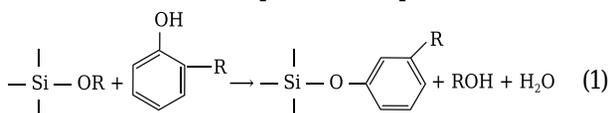
Фенолформальдегидная смола (ФФС) представляет собой олигомерные продукты поликонденсации формальдегида (CH₂O) с фенолом и его гомологами — крезоломи. В промышленности обычно применяют синтетический фенол. Фенол образует бесцветные прозрачные кристаллы с температурой плавления 181 °С, растворимость фенола в воде 8 %, в щелочных растворах она неограниченна. Трикрезол — жидкость с температурой кипения 185–205 °С. Другой компонент, необходимый для получения ФФС, — формальдегид применяется в виде водного раствора, который называется формалином. При получении смол в результате поликонденсации трифункциональных фенолов (*m*-крезолов) с формальдегидом в зависимости от условий реакции получают как термопластичные олигомеры, так и термоактивные.

Поликонденсация продуктов взаимодействия фенола с формальдегидом в кислой и щелочной среде происходит с образованием соответственно линейных и разветвленных полимеров. Образующаяся в кислой среде при избытке фенола в реагирующей смеси смола имеет молекулярную массу 600–1300. Эта смола называется новолачной или новолаком. Продукты, полученные в щелочной среде при взаимодействии формальдегида с фенолом, при поликонденсации образу-

ют разветвленные полимеры — резольные смолы (или резолы) с молекулярной массой от 400 до 1000, т. е. масса резола меньше, чем новолака [1]. В результате полимеризации образуются разветвленные полимеры — резолы. Молекулы резола содержат реакционно-способные метилольные группы (–CH₂OH), поэтому резолы способны при нагревании переходить в пространственные полимеры — резиты.

Линейные новолачные смолы можно перевести в резолы путем взаимодействия новолаков с формалином или введением в систему твердых производных формальдегида — гексаметилен-тетраамина или параформальдегида. Жидкие ФФС содержат до 25 % воды и до 15 % свободного фенола. В результате сушки получают сухие резольные смолы.

При модифицировании ФФС, учитывая присутствие алкоксида кремния и золя в виде поликремниевой кислоты в смеси с формальдегидным полимером, можно предположить образование комплексных соединений в результате раздельного взаимодействия с последним. При комнатной температуре взаимодействие тетраэтоксисилана Si(OR)₄ с ФФС проходит по реакции



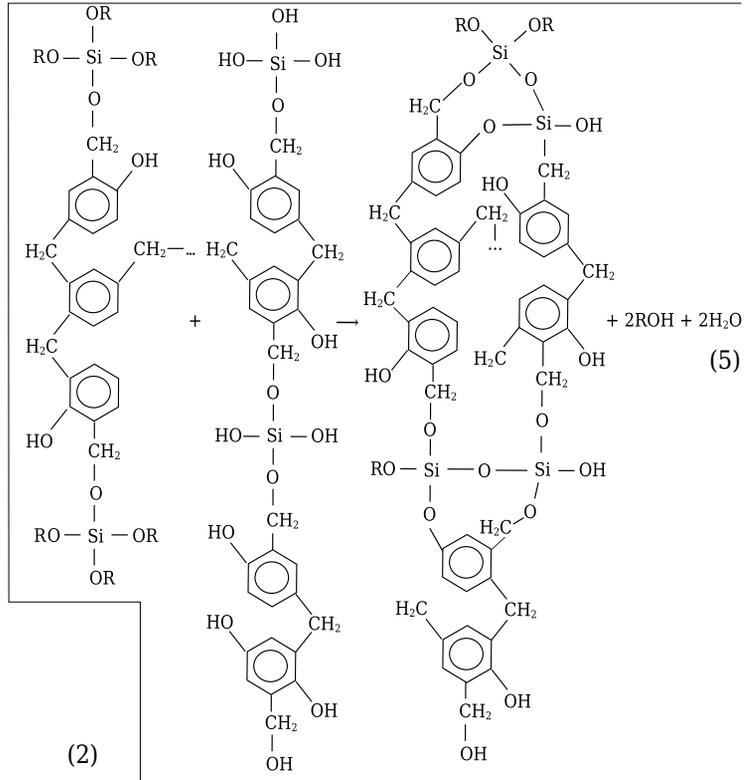
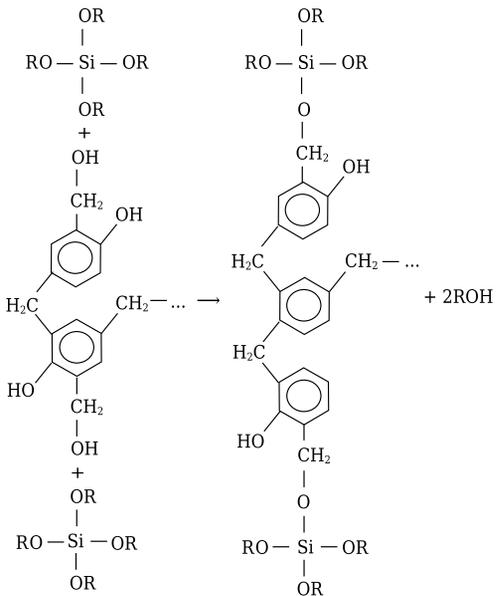
Установлено, что при введении модификатора в количестве более 5 % ФФС теряют свою технологичность. Поэтому для модифицирования использовали элементоорганические вещества в количестве не более 3 %. При использовании малых



Г. Д. Семченко
E-mail: sgd.ceram16@ukr.net

количеств добавки алкоксида кремния наблюдаются разжижение ФФС и повышение их живучести, улучшение смешения с огнеупорными наполнителями. В процессе термообработки происходит встраивание [2] кремнийорганических соединений в структуру ФФС.

Метилольные группы ($-\text{CH}_2\text{OH}$) фенолформальдегидного полимера легко вступают во взаимодействие с гидроксильными группами, но они могут вступать также в реакцию с этоксильными группами. Тетраэтоксисилан (ТЭОС) будет взаимодействовать с формальдегидной смолой следующим образом:

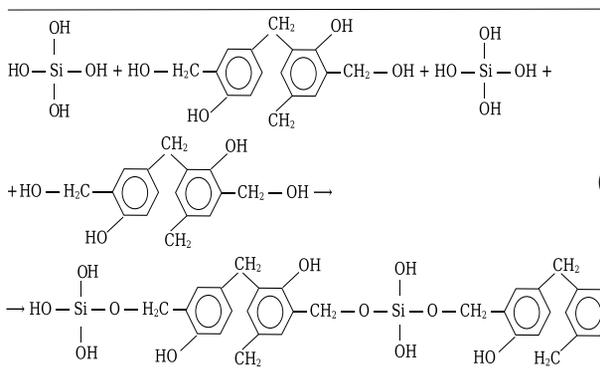


Так как кислотный и щелочной катализатор влияет на протекание взаимодействия между формальдегидом и карбоновой кислотой, образуются разные вещества — новолак и резол, полимеризация и поликонденсация которых приводит к разным структурам органического полимера. Введение модифицирующих добавок может влиять, вероятно, не только на сам процесс синтеза продуктов взаимодействия, но и на процесс сшивания связей $\text{C}-\text{C}$ с полисилоксановыми связями $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ [3]. В результате модифицирования ФФС алкоксидом кремния возможно вшивание связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ в углеродную структуру:

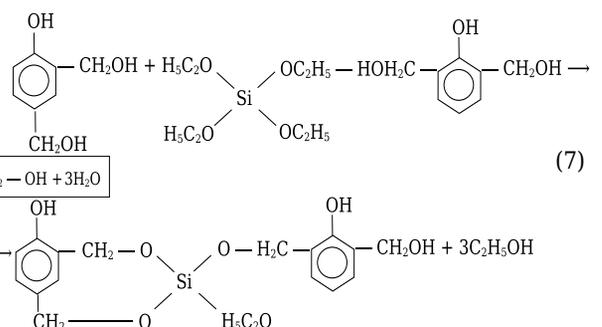
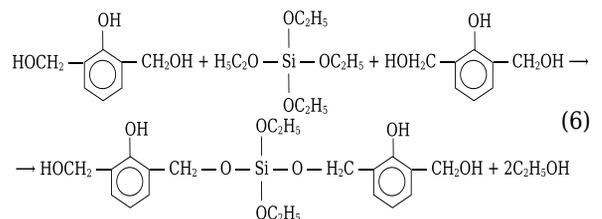
Подобным образом будут взаимодействовать гидроксильные группы поликремниевой кислоты, полученной гидролизом ТЭОС или этилсиликата (ЭС) большим количеством воды:



с метилольными группами формальдегида:

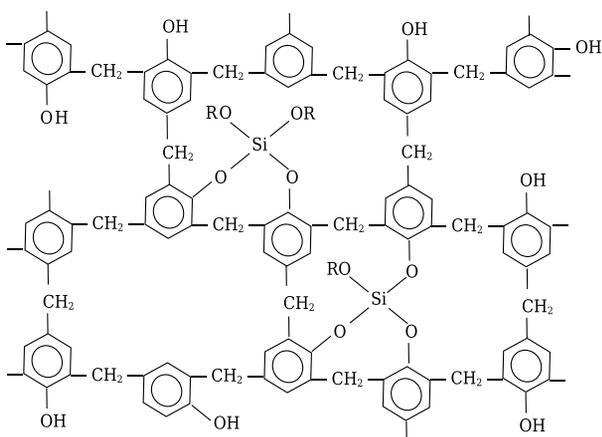


Образующиеся структуры с внедренными полисилоксановыми связями могут взаимодействовать между собой, создавая поликонденсирующиеся объемные структуры с достаточно высокой прочностью:



Учитывая то, что при трехмерном сшивании и образовании резинной структуры формальдегидно-

го связующего внутри остаются группы –ОН, то они могут взаимодействовать с элементоорганическим веществом, создавая условия для внедрения полисилоксановых связей в эту структуру [3]. Внедрение элементоорганического вещества в резинную структуру, полость которой является нанореактором, конденсированной при 180–200 °С смолы сопровождается образованием клатрата:



Клатрат — это соединение внедрения, которое является прообразом органо-неорганического комплекса $(-CH_3)-(SiO_2)_n-C$, из компонентов которого будут синтезироваться при эксплуатации продукции на модифицированной ФФС наночастицы тугоплавкого соединения SiC. Оставшиеся несвязанными группы –OR элементоорганического вещества могут взаимодействовать не только с группами –ОН резолов, но и с самим элементоорганическим веще-

ством, образуя цепочку из полисилоксановых связей $\equiv Si-O-Si \equiv$ внутри трехмерной резинной структуры органического вещества — смолы. Возможность сшивания полисилоксановых связей $\equiv Si-O-Si \equiv$ со связями резинной структуры должна привести к улучшению свойств материалов на этих модифицированных смолах, в первую очередь прочностных. Важно знать, какое количество модифицирующей добавки кремнийорганики и какой способ введения ее более целесообразны для создания сверхпрочной структуры композиции кремнийорганика – ФФС, а также что лучше использовать для модифицирования ФФС: чистое элементоорганическое вещество или его производные.

Так как формальдегид является стабилизатором золей, т. е. он предотвращает образование полисилоксановых связей, то введение свежеприготовленного золя дает возможность внедрения в структуру единичным молекулам золя, а не полимеризованным компонентам, и тогда механизм сшивания золя со связями смолы будет больше похож на образование соединений внедрения [3]. При этом полости резинной структуры будут являться нанореактором для синтеза β -SiC из компонентов созданного клатрата $(-CH_3)-SiO_2$. Кремнийорганическое соединение в процессе карбонизации ФФС вовлекается в резинную структуру, которая создается при карбонизации смолы, образуя химические связи Si–C между тетраэтоксисиланом и продуктом карбонизации смолы, что является прообразом будущего тетраэдра SiC [4], синтезирующегося в нанореакторе дополнительного антиоксиданта β -SiC.

В работе с применением дифференциально-термического анализа (ДТА) изучали взаимодействие ФФС с модификаторами — элементоорганическим соединением (ТЭОС или ЭТС-32) и золям на их основе, фазовый состав продукта взаимодействия исследовали с применением РФА. Для анализа были подготовлены пробы: 1 — отечественная ФФС марки СП 1001/2; 2 — импортная ФФС марки FL 9831; 3 — ФФС марки FL 9831, модифицированная элементоорганическим соединением; 4 — ФФС марки FL 9831, модифицированная золям на основе элементоорганического соединения (корунд использовали как инертный наполнитель проб, так как он в результате нагрева до 1000 °С не претерпевает никаких превращений).

На ДТА-кривых (рис. 1) можно выделить два экзотермических пика при 250 °С для обеих смол (кривые 1 и 2) и при 560 и 540 °С соответственно для смол СП 1001/2 и FL 9831. Незначительный экзотермический пик при 250 °С может быть интерпретирован как результат перестройки структуры ФФС без деструкции (масса остается стабильной). Термодеструкция и последующее окисление ФФС происходят в интервале 400–1000 °С и характеризуются экзотермическими пиками при 560 °С для смолы СП 1001/2 и при 540 °С для импортной смолы. Кривые ДТА для обеих смол идентичны. На основа-

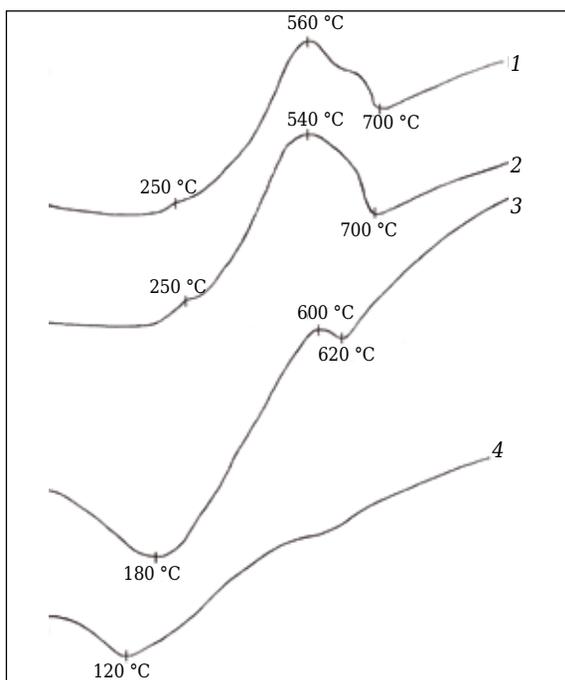


Рис. 1. ДТА-кривые чистых и модифицированных смол: 1 — смола СП 1001/2; 2 — импортная смола FL 9831; 3 — смолы, модифицированные элементоорганическим соединением; 4 — смолы, модифицированные золям на основе элементоорганического соединения

нии анализа ДТА-кривых чистых ФФС установлено, что смолы FL 9831 и СП 1001/2 имеют одинаковый характер поведения при нагревании, т. е. можно утверждать, что обе смолы близки по химическому составу. Следовательно, отечественную смолу СП 1001/2 можно использовать вместо импортной.

У отечественной жидкой ФФС СП 1001/2 потери массы (рис. 2) при термообработке до 1000 °С меньше, чем у жидкой импортной FL 9831, т. е. при термодеструкции смолы СП 1001/2 меньше выделяется газообразных веществ. Это может характеризовать ее как более экологически безопасную при использовании в качестве связующего огнеупорных материалов для футеровки тепловых агрегатов.

При введении модификаторов потери массы при термообработке до 1000 °С уменьшаются еще значительнее: у чистой импортной ФФС потери массы составляют приблизительно 1,8 %, при модифицировании этой смолы элементоорганическим соединением потери массы составляют 0,6 % и при модифицировании смолы золом на основе элементоорганического соединения всего 0,2 % (рис. 3). Это свидетельствует о повышении содержания углерода в коксованных модифицированных смолах и объясняется образованием соединений внедрения элементоорганического соединения в полости резитной структуры, а также вовлечением компонентов композиции ТЭОС–ФФС в синтез β -SiC при нагревании модифицированных смол выше 700 °С. Установлено, что потери массы при нагревании отечественной модифицированной смолы еще ниже — соответственно 0,5 и 0,15 % при полном совпадении ДТА-кривых модифицированных смол.

В результате коксования модифицированной ФФС происходит накопление необходимых прекурсоров для синтеза SiC: углерода за счет рекомбинации радикалов ($-\text{CH}_3$) на углерод и водород, снижения потерь массы при термодеструкции смолы, а также замедления процесса окисления углерода смолы и SiO, образующегося внутри нанореактора в результате восстановления аморфного SiO₂ из ТЭОС или геля. Термодеструкция модифицированных ФФС прекращается при 500–600 °С, что сопровождается стабилизацией потерь массы, в то время как у чистых смол термодеструкция продолжается выше 700 °С.

Образующиеся в процессе карбонизации модифицированных ФФС связи между модификатором и продуктом карбонизации смолы затрудняют доступ кислорода в структуру и способствуют уменьшению выхода CO, CO₂ и фенола в процессе термообработки и эксплуатации безобжиговых огнеупоров (например, периклазоуглеродистых) во внешнюю среду. Это улучшает экологическую обстановку при эксплуатации таких материалов. Следовательно, модифицирование ФФС элементоорганическим

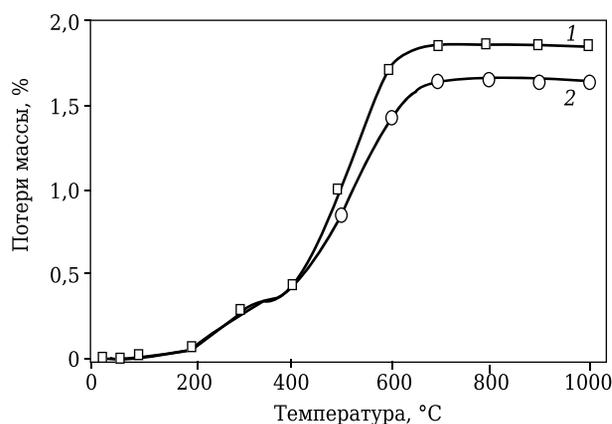


Рис. 2. Зависимость потерь массы чистых ФФС (наполнитель — корунд) от температуры: 1 — импортная смола; 2 — смола СП 1001/2

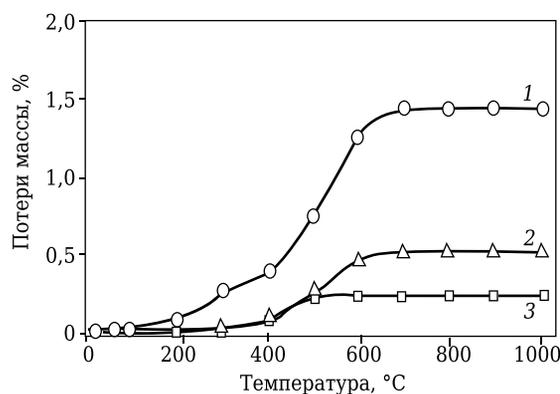


Рис. 3. Зависимость потерь массы чистой и модифицированной импортной ФФС (наполнитель — корунд) от температуры: 1 — чистая смола; 2 — смола, модифицированная золом на основе элементоорганического соединения; 3 — смола, модифицированная элементоорганическим соединением

соединением и золом на его основе приводит к увеличению выхода коксового остатка, замедлению его окисления в процессе термообработки до 1000 °С, а также к снижению выхода вредных соединений [5]. При термообработке модифицированных ФФС элементоорганическим веществом в виде ТЭОС или ЭТС синтезируется нанокарбид кремния. На рис. 4 показаны результаты РФА проб модифицированной 1 % алкоксида ФФС СП 1001/2-1 до и после термообработки. Из компонентов модифицирован-

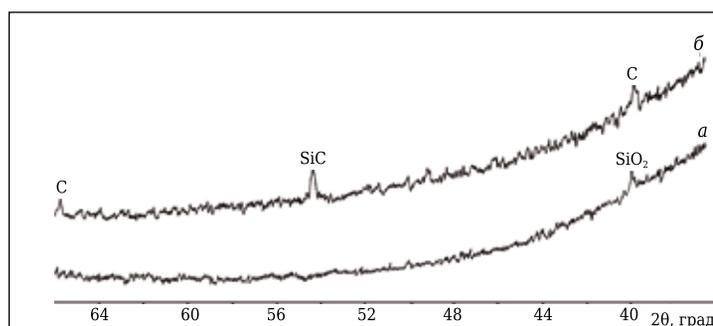


Рис. 4. Дифрактограммы модифицированной алкоксидом кремния ФФС, термообработанной при 180–200 (а) и 1000 °С (б)

ной ФФС синтезирован SiC (см. рис. 4, б) в процессе термообработки при 1000 °С, т. е. наблюдается низкотемпературный синтез карбида кремния из компонентов образовавшегося при модифицировании смол органо-неорганического комплекса $(-CH_3)-(SiO_2)_n-C$ [6].

При использовании модифицированных элементарноорганическим соединением ФФС в качестве связующего ПУ-огнеупоров образовавшаяся при коксовании углеродистая связка при эксплуатации будет самоармироваться синтезирующимися наночастицами карбида кремния. Это улучшает физико-механические свойства материала, а также повы-

шает его стойкость к окислению, так как карбид кремния будет проявлять свойства антиоксиданта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модифицирование ФФС алкоксидом кремния увеличивает срок ее живучести, повышает ее текучесть, улучшает смачивание наполнителей шихт, уменьшает потери массы при нагревании, улучшает экологическую обстановку на производстве с применением этих смол. При службе из компонентов модифицированной ФФС синтезируется нанокарбид кремния, армирующий углеродистую связку и улучшающий физико-механические свойства прессованных изделий.

Библиографический список

1. **Кноп, А.** Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб. — М. : Химия, 1983. — 280 с.
2. **Майборода, А. А.** Новые аспекты повышения прочности безобжиговых магнезиальноуглеродистых огнеупоров / А. А. Майборода, О. Н. Слепченко, Г. Д. Семченко // VI Всероссийская студенческая научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке», 11–12 мая 2005 г. — Томск : интернет-сессия, 2005. (<http://chemstud.chtd.tpu.ru>).
3. **Слепченко, О. Н.** Исследование взаимодействия модифицирующей добавки кремнийорганики с компонентами смоляного связующего / О. Н. Слепченко, Г. Д. Семченко, Т. В. Соловей [и др.] // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». — 2005. — № 27. — С. 51–56.
4. **Пат. 46180 Украина, МПК С 04 В 35/565, В 28 В 1/00.** Способ создания нанореактора для синтеза SiC / Семченко Г. Д., Борисенко О. Н., Муха А. А., Кущенко М. А. ; заявитель и патентообладатель НТУ «Харьков-

ский политехнический институт». — № u200906470 ; заявл. 22.06.2009 ; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 23.

5. **Борисенко, О. Н.** Исследование взаимодействия фенолформальдегидной смолы с модификаторами при производстве периклазоуглеродистых материалов / О. Н. Борисенко // Химические проблемы современности : четвертая Всеукраинская конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, 16–18 марта 2010 г. : тез. докл. — Донецк : Ноулидж, 2010. — С. 176.
6. **Семченко, Г. Д.** Роль созданного органо-неорганического комплекса в нанопроцессе углеродистой матрицы периклазоуглеродистых огнеупоров / Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, В. В. Повшук // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского, Симферополь. — 2011. — Т. 24, № 3. — С. 176–179. ■

Получено 08.04.16

© Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, В. В. Повшук, Д. А. Бражник, Л. А. Анголенко, Е. Е. Старолат, Л. В. Руденко, Ю. В. Пермяков, О. А. Васюк, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Конференция состоится 22–25 ноября 2016 г.

в Москве, в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН.

Направления работы конференции:

- Секция 1 – Фундаментальные основы синтеза нанопорошков
- Секция 2 – Наноструктурные пленки и покрытия
в конструкционных и функциональных материалах
- Секция 3 – Объемные наноматериалы
- Секция 4 – Нанокompозиты
- Секция 5 – Инновационные применения нанотехнологии
(энергетика, машиностроение, медицина и др.)
и развитие методов аттестации наноматериалов

Сборник докладов конференции НАНО 2016
будет размещен в наукометрической базе РИНЦ.

Финансовая и информационная поддержка:

- Российская академия наук - Российский фонд фундаментальных исследований - ФАНО России - Министерство образования и науки РФ -

Контакты:

119334, Москва, Ленинский пр., 49
Институт металлургии
и материаловедения
им. А. А. Байкова РАН
Тел.: (499) 135-7743, (499) 135-4425
Факс: (499) 135-8680
E-mail: nano@imetro.ru
Сайт: www.nano.imetro.ru