

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е.Г. Белякова, О.В. Корякова

Методом ИК спектроскопии изучены процессы, происходящие при отверждении углепластиков на основе феноло-формальдегидного олигомера, уротропина и фурфурола. Показано, что модифицирование связующего фурфуролом обеспечивает улучшенные физико-механические свойства углепластика за счет образования фурфурольных и феноло-фурфурольных полимеров, взаимодействующих с углеродным наполнителем.

Ключевые слова: углепластики, ИК спектры, феноло-фурфурольные полимеры.

Введение

Материалы на основе углеродных наполнителей и органических связующих позволяют получить композиции с высокой прочностью и жесткостью, термостойкостью и стойкостью к воздействию химически активных веществ. Органическая матрица углепластиков состоит из новолачного олигомера и уротропина. Для повышения эксплуатационных свойств материала часто используют модифицирование связующего путем дополнительного введения различных продуктов. Хорошо известны сополимеры, полученные при совместной поликонденсации фенола, формальдегида и фурфурола [1], используемые в производстве прессовочных порошков. Армированные углепластики, применяемые в качестве теплозащитных элементов, формируют из препрега, пропитанного связующим марки СФ. Связующее СФ получают путем растворения олигомера СФ-010 или СФ-010А в этиловом спирте, затем в раствор вводят избыток уротропина и этим раствором пропитывают углеродное полотно. Для повышения прочностных и абляционных свойств углепластика разработан состав связующего ФН, отличающийся тем, что в процессе приготовления связующего к раствору смолы СФ-010 добавляют фурфурол. Известно, что фурфурол обладает высокой реакционной способностью: фурфурольные полимеры могут образовываться даже в процессе хранения продукта [1]. При нагревании фурфурола с уротропином до 120-140 °С можно получить терморезистивные плавкие олигомеры фурфурола, которые отверждаются при 160 °С в течение 7-20 минут [2]. По другим данным, в присутствии уротропина реакция заканчивается при 250-300 °С образованием термостойкого полимера пространственного строения [3].

Цель работы состояла в определении состава связующих СФ и ФН и исследовании закономерностей процессов отверждения углепластиков на основе этих связующих.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований выбран метод ИК спектроскопии, который позволяет определить основные функциональные группы, участвующие в процессе отверждения. Изучены следующие составы:

- композиция 1, состоящая из фенольного олигомера и уротропина, растворенная в этиловом спирте (связующее СФ);
- композиция 2, состоящая из фенольного олигомера и уротропина, растворенная в смеси этилового спирта и фурфурола (связующее ФН);
- композиция 3 - это связующее СФ (композиция 1), отвержденное при 160 °С в течение двух часов;
- композиция 4 - это связующее ФН (композиция 2), отвержденное при 160 °С в течение двух часов;

- композиция 5 - образец углепластика ТЗУ-ПТУ-2А на основе связующего СФ;
- композиция 6 - образец углепластика ТЗУ-2-ПТУ-2А на основе связующего ФН.

ИК спектры исследуемых композиций регистрировались на спектрометре «Nicolet 6700» фирмы (Тепло electron corporation, USA) с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазным кристаллом. Использование программного обеспечения «Omnis», которое позволяет преобразовать спектры НПВО в спектры пропускания, позволило провести сопоставление спектров. Полученные спектры также были сопоставлены со стандартным спектром фурфурола и литературными данными по частотам колебаний фурана [4].

Если спектр связующего СФ представляет собой наложение спектров новолачного олигомера и спирта, то в спектре связующего ФН, содержащей фурфурол, отмечены изменения в области колебаний карбонильной группы. На рис. 1 полоса 1681 см^{-1} , присутствующая в спектре фурфурола, в спектре композиции 2 расщепляется на две (1690 и 1670 см^{-1}), что свидетельствует о химическом взаимодействии фурфурола с гидроксильными группами фенольных ядер и/или амидными группами уротропина.

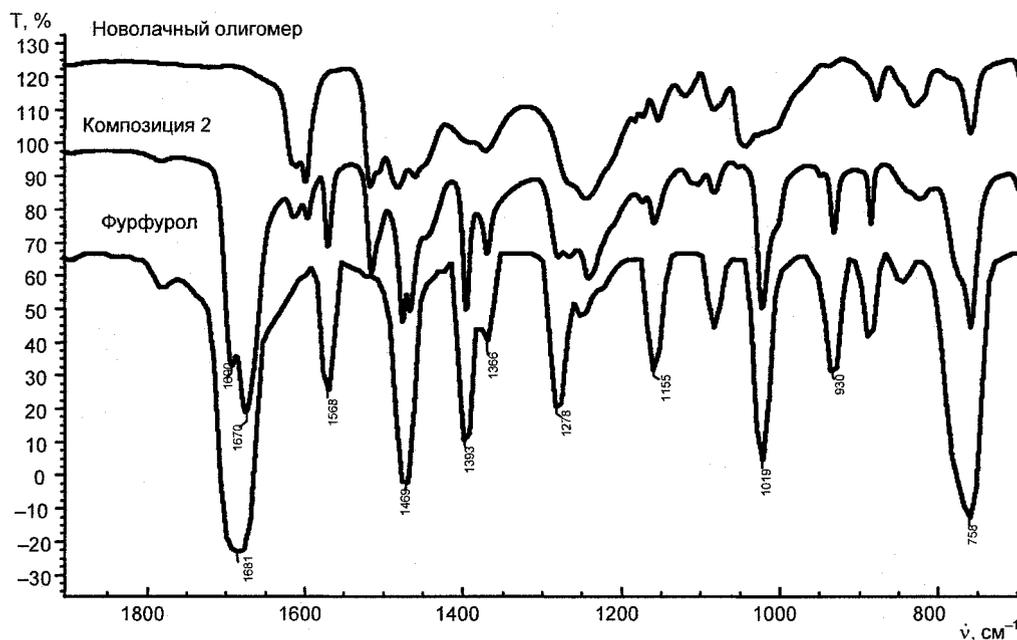


Рис. 1. ИК спектры новолачного олигомера, связующего ФН (композиция 2) и стандартного спектра фурфурола

При изучении ИК спектров композиций 3 и 4 установлено, что в связующих СФ и ФН, отвержденных при $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, происходят изменения, связанные с испарением растворителя и структурированием композиции. В ИК спектре отвержденного связующего СФ (рис. 2, композиция 3) имеется широкое поглощение с максимумами 3480 и 3330 см^{-1} , которое характеризует валентные колебания гидроксильных групп с водородной связью различной энергии. На фоне этого поглощения зарегистрированы полосы 2905 и 2835 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям С–Н связей в метиленовых мостиках, а также полосы 3010 см^{-1} , характеризующие С–Н группы в ароматических кольцах. В спектрах композиции 4 на рис. 2 наряду с полосами валентных колебаний алифатических и ароматических С–Н связей (2850 , 2920 см^{-1} и 3015 см^{-1}) на крыле полосы валентных колебаний гидроксильных групп проявляется дополнительный раздвоенный максимум 3145 и 3125 см^{-1} . Эти полосы следует отнести к валентным колебаниям С–Н связей в фурановом цикле, так как аналогичные полосы присутствуют и в спектре фурфурола.

Согласно литературным данным [4], симметричные и асимметричные колебания фуранового цикла проявляются при частотах 1568 , 1490 , 1460 и 1384 см^{-1} , а при 1019 см^{-1} проявляются дышащие колебания фуранового цикла. В спектре фурфурола, представленном на рис. 1, им соответствуют полосы 1568 , 1469 , 1393 , 1366 и 1019 см^{-1} . Так как колебания пятичленных и шестичленных циклов часто характеризуются одинаковыми частотами, ряд этих полос также присутствует в спектре связующего СФ, однако здесь происходит перераспределение их интенсивностей и появляются другие полосы.

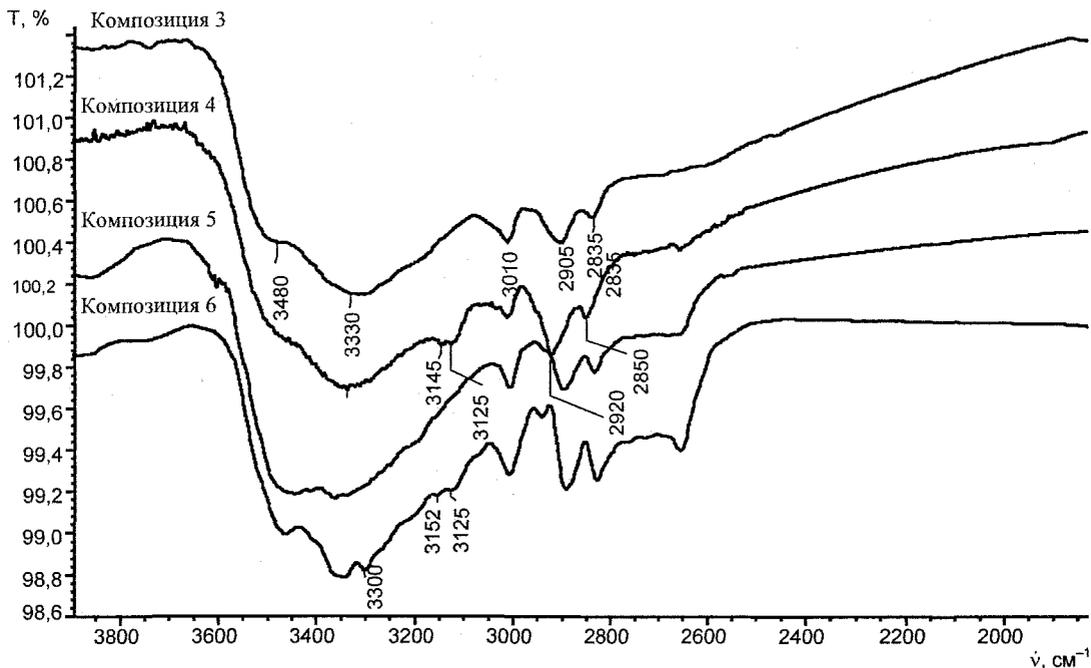


Рис. 2. ИК спектры (НПВО):

- композиция 3 – связующее СФ, отвержденное при температуре 160 ± 5 °С;
- композиция 4 – связующее ФН, отвержденное при температуре 160 ± 5 °С;
- композиция 5 – образец углепластика ТЗУ-ПТУ-2А на основе связующего СФ;
- композиция 6 – образец углепластика ТЗУ-2-ПТУ-2А на основе связующего ФН

В спектре композиции 3, представленной на рис. 3, в области $1850-1300$ cm^{-1} имеется раздвоенная полоса 1609 и 1594 cm^{-1} с уступом при 1634 cm^{-1} , которая может быть обусловлена присутствием воды или колебаниями связи С-Н. При более низких частотах в этом же спектре присутствует триплет с максимумами 1510 , 1474 и 1456 cm^{-1} . Первые два максимума триплета характеризуют колебания фенольного кольца, а последний соответствует колебаниям метиленового мостика.

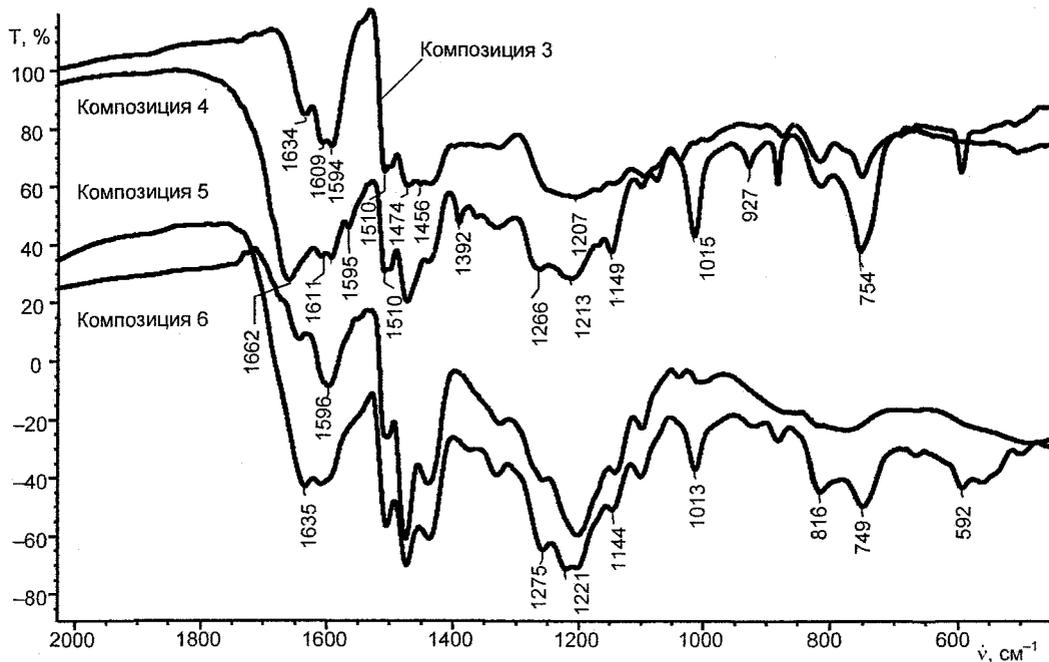


Рис. 3. ИК спектры пропускания:

- композиция 3 – связующее СФ, отвержденное при температуре 160 ± 5 °С;
- композиция 4 – связующее ФН, отвержденное при температуре 160 ± 5 °С;
- композиция 5 – образец углепластика ТЗУ-ПТУ-2А на основе связующего СФ;
- композиция 6 – образец углепластика ТЗУ-2-ПТУ-2А на основе связующего ФН

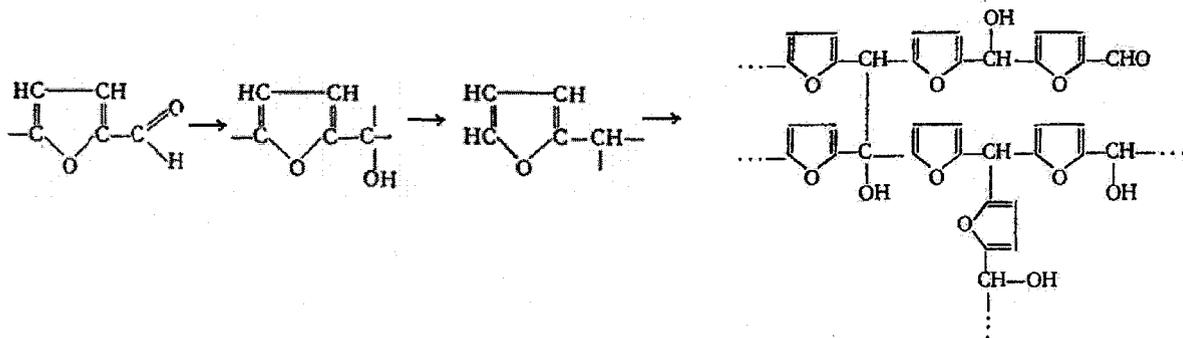
В спектре связующего ФН (рис. 3, композиция 4) сильно меняется форма первой из полос: ее максимум проявляется при 1662 см^{-1} , а интенсивность полос фенильных колец (1611 и 1595 см^{-1}) становятся меньше, причем появляется еще один максимум 1565 см^{-1} . Последний, безусловно, соответствует колебаниям фуранового цикла. Наиболее же интенсивная полоса с максимумом при 1662 см^{-1} , вероятнее всего, относится к карбонилу фурфурола, волновое число которого понижается в результате образования прочных водородных связей либо с гидроксильной группой феноло-формальдегидного полимера, либо гидроксилами, образующимися в результате полимеризации или деструкции фурфурола. О присутствии фуранового цикла свидетельствует также и усиление полосы 1470 см^{-1} и появление максимума 1392 см^{-1} . Кроме того, в спектре отвержденного связующего ФН (рис. 3, композиция 4) в области ниже 1300 см^{-1} проявляются деформационные колебания С-О-Н групп и валентные колебания связей С-О, а также плоскостные деформационные колебания С-Н связей ароматических колец. Здесь также происходят значительные изменения: на краю полосы 1213 см^{-1} фенольных гидроксидов появляется максимум 1266 см^{-1} , что свидетельствует о появлении гидроксильных групп, связанных с пятичленным циклом.

При более низких частотах появляются новые полосы: полоса 1149 см^{-1} характеризует плоскостные деформационные колебания С-Н групп фуранового цикла (ВСН), а полоса 1015 см^{-1} - дышащие колебания фуранового цикла. Кроме того усиливается полоса 754 см^{-1} , характеризующая внеплоскостные деформационные колебания С-Н групп фуранового цикла.

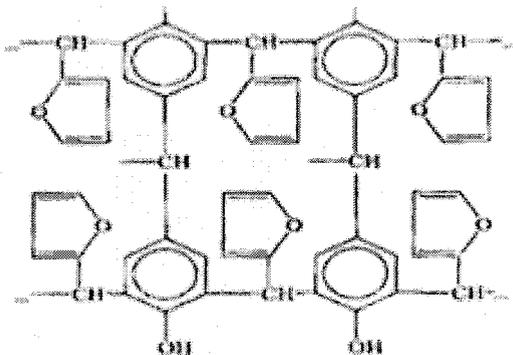
Обсуждение результатов

На основании данных, представленных на рис. 1-3, следует предположить:

1. Изменения, отмеченные при введении фурфурола в состав связующего, скорее всего, вызваны воздействием гидроксильных групп спирта и новолачного олигомера на карбонильную группу и отражают процессы, которые происходят при полимеризации фурфурола:



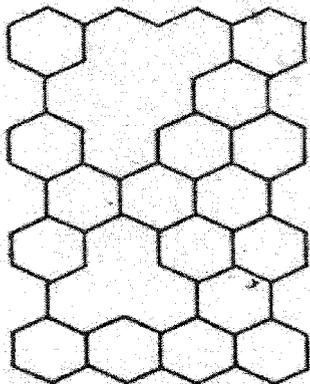
2. После отверждения связующего ФН в композиции 4 наблюдается наличие фрагментов фурфурола (фуранового цикла и его производных), что может свидетельствовать о формировании феноло-фурфурольных полимеров подобного строения:



Присутствие углеродного наполнителя значительно усложняет расшифровку спектров, вследствие сильного собственного поглощения. Однако, с помощью дополнительных функций, предусмотренных программным обеспечением «Omnic», удалось получить вполне разрешенные спектры. В спектрах НПВО, представленных на рис. 2, в спектре углепластика ТЗУ-2-ПТУ-2А

(композиция 6) как и в спектре образца без наполнителя (композиция 4) на фоне широкого поглощения гидроксильных групп присутствует полоса 3125 см^{-1} . Однако максимум полосы, относящейся к карбонилу фурфуrolа, обнаруженный в спектре пропускания композиции 6, (рис. 3) понижается до 1635 см^{-1} , возможно, в результате влияния углеродного волокна.

Наполнителем углепластиков ТЗУ-ПТУ-2А и ТЗУ-2-ПТУ-2А служит углеродное трикотажное полотно УРАЛ ТР-3/2-15ЭХО, содержащее углеродно-графитовые структуры следующего строения:



В составе углеродного полотна также присутствуют гетероатомы азота, кислорода и кремния, а на поверхности волокон могут присутствовать гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и другие функциональные группы [5]. Наличие этих групп способствует образованию прочных водородных связей с гидроксильной группой феноло-формальдегидного полимера, которые усиливаются в присутствии гидроксидов, образующихся в результате полимеризации фурфуrolа.

Об образовании более сильных водородных связей в углепластике на основе связующего ФН свидетельствует появление максимума 3300 см^{-1} на низкочастотном краю полосы поглощения гидроксильных групп продукта 6 на рис. 2.

Взаимодействие связующего ФН и углеродного наполнителя способствует формированию материала ТЗУ-2-ПТУ-2А с более высокими прочностными свойствами по сравнению с углепластиком ТЗУ-ПТУ-2А. Исследования физико-механических свойств углепластиков, представленные в таблице [6], подтверждают это предположение.

Физико-механические свойства углепластиков ТЗУ-ПТУ-2А и ТЗУ-2-ПТУ-2А

Углепластик	ТЗУ-ПТУ-2А	ТЗУ-2-ПТУ-2А
Связующее	СФ	ФН
Плотность $\cdot 10^{-3}$, кг/м ³	1,31	1,42–1,43
Пористость, %	2,8–5,86	1,27–1,31
Разрушающее напряжение при сжатии (нагрузка вдоль слоев ткани), МПа	115,2–127,9	179,4–201,7

Заключение

Обобщая результаты ИК спектроскопии исходных связующих СФ и ФН, продуктов отверждения этих связующих и углепластиков ТЗУ-ПТУ-2А и ТЗУ-2-ПТУ-2А, изготовленных на основе связующих СФ и ФН, установлено:

1. На стадии приготовления и хранения связующего ФН активизируется процесс полимеризации фурфуrolа за счет воздействия гидроксильных групп, содержащихся в спирте и новолачном олигомере.

2. При термическом структурировании связующего ФН создаются условия для одновременного формирования фурфуrolьных, феноло-фурфуrolьных и феноло-формальдегидных полимеров.

3. В процессе отверждения углепластика, углеродный наполнитель которого содержит поверхностные функциональные группы, возможно взаимодействие наполнителя с производными фурфуrolа. При этом формируется материал с улучшенными прочностными характеристиками, используемый в сопловом блоке твердотопливных ракетных двигателей.

Литература

1. Коршак, В.В. Технология пластических масс / В.В. Коршак. - М.: Химия, 1972. - 615 с.
2. Энциклопедия полимеров. — М.: Советская энциклопедия, 1977. - Т. 3. - С. 816.
3. Лосев, И.П. Химия синтетических полимеров / И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская. - М.: Химия, 1964. - 640 с.
4. Физические методы в химии гетероциклических соединений / под. ред. А.Р. Катрицкого. - М.: Химия, 1966. - 660 с.
5. Фитцер, Э. Углеродные волокна и углекомпози́ты / Э. Фитцер, Р. Дифендорф, И. Калнин; под ред. Э. Фитцер. - М: Мир, 1988. - 336 с.
6. Повышение работоспособности углепластиков, установленных в сопловом блоке твердо-топливных ракетных двигателей (РДТТ) / Е.Г. Белякова, Л.Б. Богданова, Е.А. Васильев и др. // Оборонная техника. - 2010. - № 3. - С. 37-41.

Поступила в редакцию 17 сентября 2010 г.

**STUDY OF THE HARDENING PROCESS OF COAL PLASTIC TYPE
USING INFRA RED SPECTROSCOPY TECHNIQUE**

The IR spectroscopy technique was used to study the processes of hardening of coal plastics based on phenol-formaldehyde oligomer, urotropin, and furfurole. It is proved that binder modification by furfurole improves physical and mechanical properties of the coal plastics due to formation of furfurole and phenol-furfurole polymers interacting with carbon binder.

Keywords: coal plastics, IR spectrum, phenol-furfurole polymers.

Belyakova Elena Germanovna - PhD (Engineering), Major engineer, Novator Design Bureau. 18, Kosmonavtov st, Ekaterinburg. 620017.

Белякова Елена Германовна - кандидат технических наук, ведущий инженер, опытное конструкторское бюро «Новатор». 620017, г. Екатеринбург, пр. Космонавтов, 18.

E-mail: main@okb-novator.ru

Koryakova Olga Vasilevna - PhD (Chemistry), Head of IR spectroscopy laboratory, I. Y. Postovsky Institute of organic synthesis, Ural Division of RAS. 22, Sofi Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620990.

Корякова Ольга Васильевна - кандидат химических наук, заведующая лабораторией ИК спектроскопии, институт органического синтеза им. И.Я. Постовского, УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22.

E-mail: ovk@ios.uran.ru