

УДК 541.11:677.46

О.С. Ефимова, Г.П. Хохлова, Л.М. Хицова

## ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ УГЛЕРОДНОЙ СТРУКТУРЫ

Углеродные материалы (УМ) давно используются в различных областях благодаря уникальному комплексу свойств (механическая прочность, стойкость в агрессивных средах, электропроводимость, высокая сорбционная способность). Одной из наиболее актуальных проблем современного материаловедения является разработка УМ с заданными свойствами применительно к конкретным условиям эксплуатации. Модификация УМ различными элементами значительно изменяет их свойства. В частности модификация кремнием резко повышает износостойкость, устойчивость в агрессивных (окислительных) средах, механическую прочность [1].

Однако практически отсутствуют сведения о процессах, протекающих на различных стадиях синтеза модифицированных материалов, о роли модифицирующих кремнийсодержащих добавок в формировании углеродного скелета.

Целью данной работы является исследование влияния природы кремнийсодержащей добавки на процесс формирования углеродной структуры при термопревращениях ряда соединений, обычно используемых для получения УМ. В качестве объектов исследования взяты микрокристаллическая гидратцеллюлоза (МГЦ), каменный уголь марки Д и каменноугольный пек (приготовлен на основе Кемеровского коксохимического завода по методике [2], температура размягчения 180-190<sup>0</sup>). В качестве кремнийсодержащей добавки были исследованы нанодисперсный оксид кремния SiO<sub>2</sub> и поликарбосилан (ПКС) {-(CH<sub>3</sub>)SiH - CH<sub>2</sub>}<sub>m</sub> {-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>}<sub>n</sub> (ММ 800-1500). Количество добавки варьировалось в пределах 1-30 % в пересчете на SiO<sub>2</sub>. Композиции готовили путем смешивания исходных веществ в растворе хлороформа (пек, ПКС) или в виде суспензии в хлороформе (МГЦ, уголь, SiO<sub>2</sub>). После испарения хлороформа образцы растирали в ступке. Термопревращения композиций исследовали методами термогравиметрического и дифференциально-термического

анализа и термо-массспектрометрии на приборе STA 409 PG/PC фирмы «NETZSCH» нагреванием образца в атмосфере гелия при скорости нагрева 10 (данные табл. 1) и 20<sup>0</sup>С/мин (все остальные результаты) до конечной температуры 900<sup>0</sup>С. Данные по выходу углеродных остатков (УО) и летучих продуктов, приведенные ниже, пересчитаны на органическую массу образцов.

Результаты термогравиметрических исследований МГЦ и ее композиции с 5% SiO<sub>2</sub> на рис. 1 и в табл.1.

Согласно принятым представлениям [3], первая стадия термодеструкции целлюлозы - дегид-

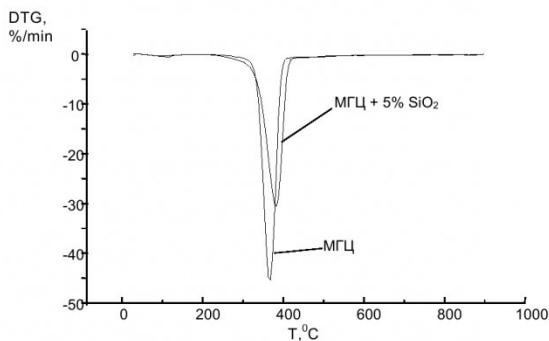


Рис. 1. Термограммы исходной МГЦ и композиции с добавкой SiO<sub>2</sub>

ратация (25-240<sup>0</sup>С). При более высокой температуре (240-400<sup>0</sup>С) происходит распад связей С-С и С-О с образованием летучих продуктов (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и др.), левоглюкозана и высокомолекулярных углеродсодержащих соединений. На этой стадии происходит основная потеря массы целлюлозы. При дальнейшем нагревании (400-700<sup>0</sup>С) в результате реакций ароматизации и конденсации формируется графитоподобная углеродная структура.

Основная потеря массы МГЦ по термограмме наблюдается в интервале температур от 340 до 370<sup>0</sup>С с максимумом при T=357<sup>0</sup>С. Для образцов с кремнийсодержащей добавкой интервал темпера-

Таблица 1. Данные термогравиметрического анализа МГЦ и ее композиций с кремнийсодержащими соединениями

№	Образец	Выход УО при 900 <sup>0</sup> С, %	Сдвиг выхода УО	T <sub>макс</sub> , °C	Сдвиг T <sub>макс</sub>	V <sub>макс</sub> , %/мин	Сдвиг V <sub>макс</sub>
1	МГЦ	5.3	0	357.1	0	24.7	0
12	МГЦ +1%SiO <sub>2</sub>	6.8	+1.5	367.5	+10.4	21.6	-3.1
14	МГЦ +10%SiO <sub>2</sub>	7.3	+2.0	367.2	+10.1	14.5	-10.2
15	МГЦ +1%ПКС	6.4	+1.1	358.8	+1.7	22.8	-1.9
17	МГЦ +10%ПКС	7.0	+1.7	363.5	+6.4	18.7	-6.0

Таблица 2. Данные термогравиметрического анализа различных композиций

Образец	Выход УО при 900°C, %	Сдвиг выхода УО	T <sub>макс</sub> , °C	Сдвиг T <sub>макс</sub>	V <sub>макс</sub> , %/мин	Сдвиг V <sub>разл</sub>	Выход УО теор., %	Отклонение от аддитивности, %
МГЦ	4.8	0	366.6	0	45.7	0		
МГЦ + 5%SiO <sub>2</sub>	9.7	+4.1	382.4	+15.8	30.7	-15.0		
МГЦ + 5%ПКС	7.7	+2.1	366.9	+0.3	39.4	-6.3	4.9	57.2
Уголь Д	60.5	0	454.2	0	4.9	0		
Уголь Д + 30%SiO <sub>2</sub>	55.6	-4.9	463.9	+9.7	3.0	+1.9		
Уголь Д + 30%ПКС	61.6	+1.1	455.4	+1.2	2.9	+2	44.8	37.5
Пек	55.8	0	493.7	0	5.6	0		
Пек + 30%SiO <sub>2</sub>	46.5	-9.3	473.7	-20.0	3.7	-1.9		
Пек + 30%ПКС	51.3	-4.5	486.5	-7.2	2.4	-3.2	41.5	23.6
ПКС	8.1	0	549.1	0	5.9	0		

тур интенсивного разложения несколько шире – от 330 до 390°C.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что добавка как SiO<sub>2</sub>, так и ПКС увеличивает выход УО. Причем большие количества добавок сильнее влияют на выход МГЦ. В случае ПКС сдвиг выхода незначителен. Видно также, что SiO<sub>2</sub> несколько больше, чем ПКС, увеличивает выход УО. При этом пик максимума скорости разложения для всех образцов сдвинут в высокотемпературную область. Для образцов с добавкой SiO<sub>2</sub>, этот сдвиг более значителен и составляет примерно 10°C и практически не зависит от количества добавки. В случае ПКС сдвиг максимума незначителен, особенно при добавке 1%.

Таким образом, природа и количество кремнистодержащей добавки влияет на механизм термопревращений МГЦ, увеличивая выход УО, сдвигая максимум разложения в более высокотемпературную область и понижая скорость разложения образца. То есть уже при низком содержании добавки заметно ее влияние на процесс термодеструкции.

Дальнейшие исследования были проведены с композициями, количество добавки в которых обеспечивало получение углерод-кремниевых композиций с содержанием кремния 15-20%. На основании предварительных исследований было

установлено, что для получения такой композиции в случае МГЦ требуется добавка SiO<sub>2</sub> и ПКС в количестве 5%, а в случае угля и пека – 30%. Результаты термогравиметрического анализа таких композиций представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что в случае композиций на основе МГЦ выход УО увеличивается при добавке как SiO<sub>2</sub>, так и ПКС. Для пековых композиций характерно уменьшение выхода УО в обоих случаях. Для композиций на основе угля при добавке ПКС выход УО меняется мало, в случае добавки SiO<sub>2</sub> – уменьшается. Во всех случаях добавка SiO<sub>2</sub> оказывает более значительное влияние на процесс термодеструкции по сравнению с ПКС.

Поскольку ПКС, в отличие от SiO<sub>2</sub>, при термодеструкции в инертной среде сам образует УО, для его композиций был рассчитан теоретический выход УО на основании выходов УО для индивидуальных компонентов. Для всех композиций рассчитанный выход УО был ниже, чем реальный.

Наиболее значительное превышение выхода УО над теоретически ожидаемым наблюдается для композиции на основе МГЦ – 57,2%; для угля Д и пека отклонение от аддитивности составляет, соответственно, 37,5 и 23,6% (табл. 2), что подтверждает сильное взаимное влияние компонентов смеси в процессе их совместного термопревраще-

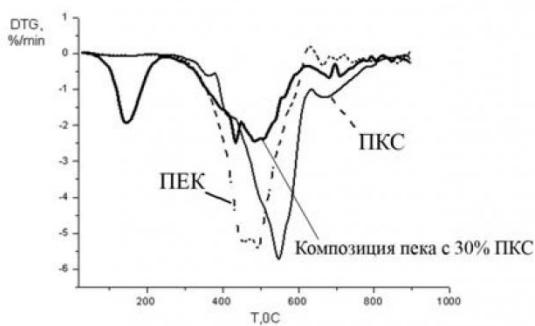


Рис 2. Термограммы пека и ПКС и композиции на их основе

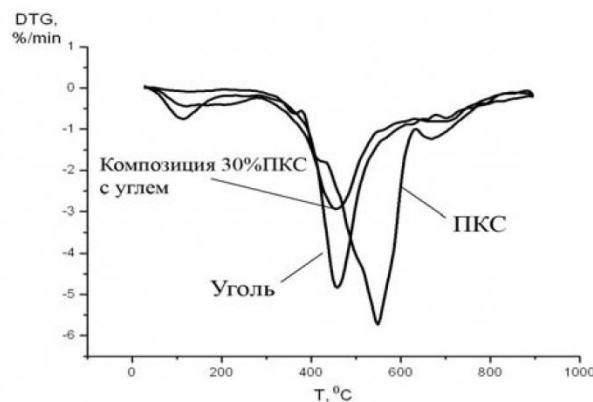


Рис 3. Термограммы угля и ПКС и композиции на их основе

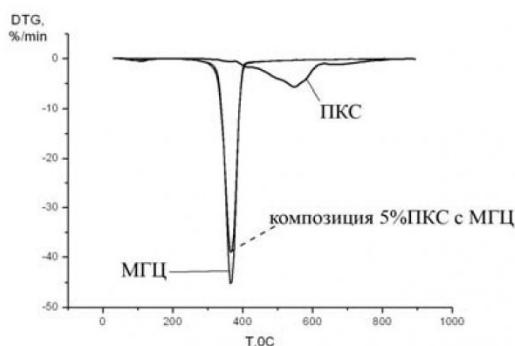


Рис 4. Термограммы МКЦ и ПКС и композиции на их основе

нове МГЦ показали, что основную массу летучих продуктов деструкции составляют соединения с  $m/e$  до 44, хотя в небольших количествах присутствуют и более высокомолекулярные компоненты (например, с  $m/e = 162$ ). По отношению площадей соответствующих пиков в масс-спектрах образцов были получены данные об изменении состава смеси низкомолекулярных летучих компонентов в зависимости от природы композиции (табл. 3). Из таблицы видно, что добавка  $\text{SiO}_2$  вызывает уменьшение относительного содержания продуктов с  $M = 18$  и увеличивает долю продуктов с  $M = 28$  по сравнению с индивидуальной МГЦ. С увеличением количества добавки эти изменения более существенны. Добавка ПКС повышает коли-

Таблица 3. Состав летучих компонентов термодеструкции композиций на основе МГЦ  
(по данным масс-спектрометрии)

M	Возмож- ная струк- тура	МГЦ		МГЦ +1% $\text{SiO}_2$		МГЦ +10% $\text{SiO}_2$		МГЦ +1% ПКС		МГЦ +10% ПКС	
		S*, усл. абс.ед	D**	S, усл. абс.ед	D	S, усл. абс.ед	D	S, усл. абс.ед	D	S, усл. абс.ед	D
16	$\text{CH}_4$	0.88	<b>0.09</b>	1.15	<b>0.09</b>	1.36	<b>0.09</b>	1.68	<b>0.11</b>	1.66	<b>0.10</b>
18	$\text{H}_2\text{O}$	6.08	<b>0.62</b>	7.78	<b>0.58</b>	7.44	<b>0.49</b>	9.05	<b>0.59</b>	9.16	<b>0.56</b>
26	$\text{C}_2\text{H}_2$	0.36	<b>~0.04</b>	0.57	<b>0.04</b>	0.79	<b>0.05</b>	0.67	<b>0.04</b>	0.84	<b>0.05</b>
28	$\text{C}_2\text{H}_4+$ , CO	1.80	<b>0.18</b>	2.90	<b>0.22</b>	3.73	<b>0.25</b>	2.98	<b>0.20</b>	3.36	<b>0.21</b>
32	$\text{CH}_3\text{OH}$	0.07	<b>~0.01</b>	0.12	<b>~0.01</b>	0.15	<b>~0.01</b>	0.07	<b>~0.005</b>	0.10	<b>~0.006</b>
40	$\text{HC}=\text{C}-\text{CH}_3$	0.33	<b>0.04</b>	0.53	<b>0.04</b>	0.87	<b>0.05</b>	0.48	<b>0.03</b>	0.76	<b>~0.047</b>
44	$\text{CO}_2$	0.20	<b>0.02</b>	0.27	<b>~0.02</b>	0.47	<b>0.03</b>	0.22	<b>0.02</b>	0.29	<b>0.018</b>
57	$\text{C}_4\text{H}_9+$	0.08	<b>~0.01</b>	0.14	<b>~0.01</b>	0.25	<b>~0.02</b>	0.14	<b>~0.01</b>	0.18	<b>0.011</b>

S\* - площадь соответствующего пика

D\*\* - доля компонента в составе летучих компонентов с  $M \leq 44$ , представленных в таблице (равна отношению площади соответствующего пика к сумме площадей всех пиков)

ния. На термограммах композиций это проявляется в отсутствии индивидуальных пиков интенсивной термодеструкции отдельных компонентов, вместо которых наблюдается единый пик с меньшей интенсивностью и более плавными формами. Кроме того, эти пики сдвинуты в более высокотемпературную область относительно пика основного компонента (рис 2-4).

Данные масс-спектрометрии образцов на ос-

твоение компонента с  $M=16$ , изменения в количественном составе других летучих продуктов незначительны.

Таким образом, добавка кремнийсодержащего соединения влияет на процесс термодеструкции МГЦ, угля и пека, изменяя выход УО и состав летучих продуктов. В результате совместных термопревращений формируется единая углеродная структура.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишнякова, Е. Л. / Исследование карбонизации гидратцеллюлозы в присутствии диоксида кремния методом ИК-спектроскопии // Е. Л. Вишнякова, Т.В. Томила / Украинский химический журнал, 12, 2003, с. 85 – 90.
2. Бервено В. П. / Получение трубчатого углеродного волокна из каменноугольного сырья // В. П. Бервено, А.А. Щукин, Т.М. Наймушина, Г.Н. Бабенко, С.А. Созинов, М.В. Тихонова, Л.И. Щукин / Тр. 2-го междунар. семинара «Углеродные адсорбенты», Кемерово, 18-21 сентября 2000 г. С 100.
3. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Д. Скот – М: Мир, 1988. – 247с.

□ Авторы статьи:

Ефимова  
Ольга Сергеевна  
- аспирант ИУУ СО РАН

Хохлова  
Галина Павловна  
- канд.хим.наук, с.н.с. лаборатории  
химии и химической технологии  
угля ИУУ СО РАН

Хицова  
Людмила Михайловна  
- ведущий технолог ИУУ СО РАН