

УДК 678.01:54:678.55

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ ФУРАНОВЫХ
ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Н. А. Лапина, В. С. Островский, И. В. Каменский

Как известно, фурфурол вступает в реакцию поликонденсации с альдегидами и кетонами в присутствии кислых или щелочных катализаторов, образуя смолы [1]. В работах [2, 3] приведены данные по исследованию поликонденсации фурфурола с ацетоном в присутствии различных катализаторов. Фурфуролацетоновые полимеры, стойкие к действию кислот и щелочей, нашли применение в производстве пресс-порошков, лаков, клеев, высокоплотных конструкционных материалов [4]. Фурановые смолы начинают также использовать в производстве искусственного графита, в основном как пропитывающие вещества [5, 6].

Основной процесса получения искусственного графита является образование углерода при карбонизации органического вещества. В работах [7—9] и др. указывается, что формирование структуры углерода и способности его графитироваться при высокотемпературной обработке происходят на ранних стадиях карбонизации (300—600°). В этом аспекте представляет интерес изучение процесса карбонизации ряда фурановых полимеров различной исходной структуры, который в настоящее время изучен недостаточно.

Цель работы заключается в попытке установить некоторые закономерности процесса термической деструкции фурановых полимеров в зависимости от их структуры. Объектами исследования служили перечисленные в табл. 1 полимеры, полученные отверждением соответствующих мономеров.

Таблица 1
Характеристика исследуемых полимеров

Мономер	Структура мономера	Т. пл., °С		Обозначение полимера
		найдено	по литературным данным	
Фуриловый спирт		170—172*		ФС
Монофурфурилиден-ацетон		39—40	39—40 [4]	ФА
Дифурфурилиденацетон		60	60—61 [4]	ДФА
Фурфурилиденбензилиденацетон		53	52—53 [4]	ФБА
Фурфурилиденнитробензилиденацетон		130		ФНБА

* Т. кип.

Режим отверждения мономеров соответствовал описанному ранее [10]. В качестве отвердителя использовали 5%-ный спиртовой раствор хлористого цинка. Полученные полимеры подвергали термической деструкции со скоростью 20° / мин. до 800° в атмосфере аргона (150 мл/мин) на дериватографе. Для изучения состава летучих продуктов, выделяющихся при разложении, полимеры нагревали до 850° со скоростью 5° / мин. на установке, описанной ранее [11]. Газообразные продукты деструкции отбирали в определенных температурных интервалах и анализировали на хроматографе ХЛ-4 *.

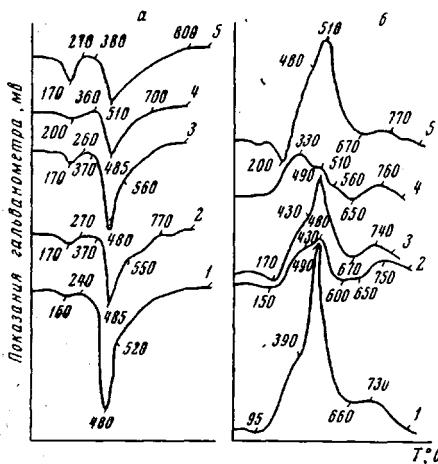


Рис. 1. Дифференциальные термогравиметрические кривые процесса карбонизации (а) и термограммы (б) фурановых смол:

1 — ФС, 2 — ФА, 3 — ДФА, 4 — ФБА,
5 — ФНБА

ным протеканием реакций поликонденсации осколков молекул в сложные гидроароматические комплексы полуоксовой структуры. На кривых ДТА наблюдаются небольшие эндоэффекты, очевидно, связанные с отрывом боковых цепочек с выделением водорода и метана, которые являются основными компонентами газообразных продуктов деструкции, отобранных в этом температурном интервале (рис. 2, а, б).

Таблица 2

Характеристика процесса деструкции и выход коксовых остатков фурановых полимеров

Полимер	Температурный интервал деструкции, °С	Максимальная скорость потери веса, $v \cdot 10^4$, г/мин	Энергия активации, ккал/молъ	Константа скорости реакции $k \cdot 10^3$, сек ⁻¹	Выход коксового остатка при 800°, %
ФС	340—540	25	22,2	3,85	60
ФА	340—530	18	23,8	1,5	69
ДФА	350—500	22	23,0	2,1	68
ФБА	360—500	13	25,5	2,4	72
ФНБА	360—600	37	19,9	5,7	67

С повышением температуры до 800° скорость потери веса становится близкой нулю. Можно предположить, что на этой конечной стадии интенсифицируются процессы конденсации ароматических колец, уплотнения и упорядочения структуры кокса, сопровождающиеся выделением тепла (рис. 1, б).

* В экспериментальной работе принимала участие Т. А. Балашова.

Наибольший интерес представляет область интенсивной деструкции, поскольку ее характер определяет структуру и свойства продуктов карбонизации полимера. Эта область характеризуется максимальными скоростями потери веса (табл. 2). Одновременно с выделением продуктов деструк-

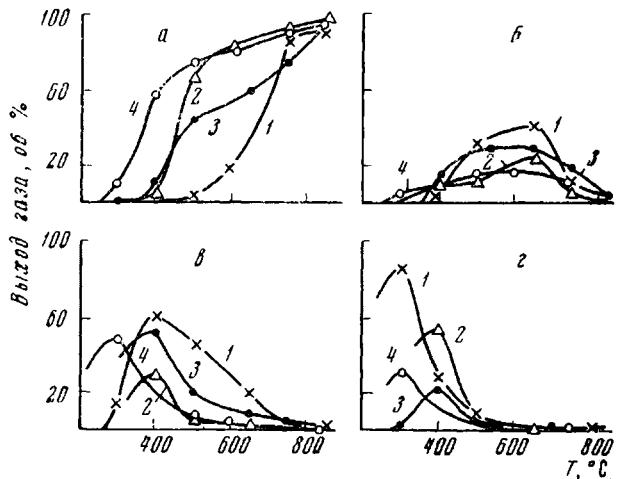


Рис. 2. Содержание компонентов газовой смеси водорода (а), метана (б), окси углерода (в) и двуокиси углерода (г) при карбонизации фурановых смол:

1 — ФС, 2 — ФА, 3 — ДФА, 4 — ФБА

ции протекают и реакции поперечного «спивания» цепей, характерные для термореактивных полимеров и сопровождающиеся выделением тепла (кривые ДТА при $390\text{--}430^\circ$ переходят в экзотермическую область). При $350\text{--}450^\circ$ наблюдается интенсивное газовыделение, наиболее заметное для ФА и ДФА (рис. 3). Основными компонентами газообразных продуктов деструкции в интервале $350\text{--}500^\circ$ для ФС являются окись и двуокись углерода (рис. 2, в, г, кривая 1), тогда как для остальных фурановых полимеров в этом интервале температур характерно также значительное (более 50 %) выделение и водорода. Выше 430° на кривых ДТА имеются четкие экзопики. Температуры их соответствуют температурам максимальных скоростей разложения. Можно предположить, что при $460\text{--}490^\circ$ реализуются реакции, связанные с перестройкой фурановых колец и СН-групп боковой цепи полимера в шестичленные кольца, о чем свидетельствует уменьшение бромных чисел.

Вычисленные по методу [13] значения энергий активации процесса интенсивной деструкции для фурановых полимеров составили от 20 до 25 ккал/моль (табл. 2).

Следует отметить, что исследуемые фурановые полимеры имеют в основном экзотермический характер разложения, связанный, очевидно, с про-

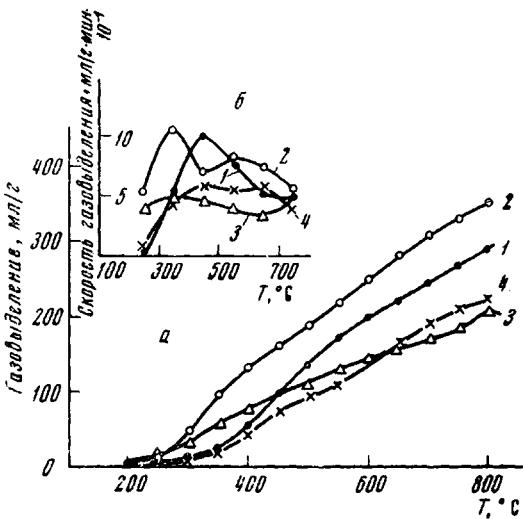


Рис. 3. Кинетика (а) и скорость (б) газовыделения в процессе карбонизации фурановых смол:

1 — ФА, 2 — ДФА, 3 — ФБА, 4 — ФИБА

теканием в процессе низкотемпературной карбонизации (300 — 500°) дальнейшего структурирования их вследствие участия двойных связей фурановых колец [14].

В целом, характер термической деструкции фурановых смол одинаков. Однако различие в структуре исходных мономеров обусловливает и некоторую специфичность разложения каждого из исследованных полимеров. Наличие в структуре ФБА бензольных колец способствует повышению термостабильности данного полимера, увеличению выхода коксового остатка (табл. 2). Введение в бензольное кольцо нитрогруппы (ФНБА) приводит к ослаблению связей бензольного ядра. Величина энергии активации процесса деструкции ФНБА наименьшая, а выход карбонизованного продукта ниже, чем у ФБА.

Наличие в структуре ДФА двух фурановых колец, очевидно, приводит к образованию большего количества поперечных спивок по сравнению с ФА. Экзопик на кривой ДТА, отвечающий образованию поперечных связей, для смолы ДФА достаточно ярко выражен и больше по площади, чем у смолы ФА. У ФБА на термографической кривой тот же экзоэффект (при 510°) выражен очень слабо и приближается по величине к экзоэффекту для ФА.

Выводы

1. Изучен процесс карбонизации фурановых полимеров различной исходной структуры. Показано, что процесс интенсивной деструкции полимеров происходит в области 340 — 600° . Величина энергии активации процесса 20 — 25 ккал/моль.

2. Установлено, что одновременно с деструкцией имеет место образование прочных поперечных связей, обуславливающих высокую термостабильность фурановых полимеров. Изменения структуры исходных мономеров влияют на величину кинетических параметров процесса деструкции и на выход карбонизированного продукта.

Поступила в редакцию
18 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Dunlop, E. Peters, *The Furans*, New-York, 1953.
2. И. В. Каменский, В. И. Итинский, Ю. И. Корзенева, Химия и химич. технология, 11, 89, 1959.
3. И. В. Каменский, Н. В. Унгуреан, Пласт. массы, 1960, № 8, 17.
4. Е. В. Оробченко, Н. Ю. Прянишникова, Фурановые смолы, Гостехиздат, Киев, 1963.
5. W. Watt, W. Jonson, Nuclear Graphite OEEC Dragon Project Symposium, Paris, 1961, p. 101.
6. В. С. Островский, Т. Д. Шашкова, Химия твердого топлива, 1968, № 1, 83.
7. R. Franklin, Acta Cryst., 4, 253, 1951.
8. В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1953, 1401.
9. J. Kipling, P. Shooter, R. Young, Carbon, 4, 334, 1966.
10. И. В. Каменский, Е. П. Смирнова, А. С. Цепелев, Пласт. массы, 1960, № 12, 9.
11. В. С. Веселовский. Угольные и графитные конструкционные материалы, изд-во «Наука», 1966.
12. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 80, 1966; А10, 1204, 1968.
13. D. Dollimore, G. Heal, Carbon, 5, 65, 1967.

GARBONIZATION OF STRUCTURATED FURANE POLYMERS

N. A. Lapina, V. S. Ostrovskii, I. V. Kamenskii

Summary

Studies of carbonization of network furane polymers up to 800°C shows that there occurs exothermic decomposition reaction related to low temperature carbonization (300 — 500°C). Further structuration proceeds due to participation of double bonds in furane cycles. Variations in structure of the monomers effect kinetics of degradation and thermostability of the polymers.