

УДК 541.64 : 620.183

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
ТВЕРДЫХ ОСТАТКОВ КАРБОНИЗАЦИИ  
ПОЛИВИНИЛАЦЕТОФУРАЛЕЙ

*В. С. Островский, Н. А. Лапина, Д. К. Хакимова,  
Е. А. Ионова*

В основе получения углеродных материалов лежит процесс нагревания органических веществ, в результате которого образуется твердый остаток, обогащенный в той или иной мере (в зависимости от температуры) углеродом [1]. При дальнейшем нагревании этого остатка до высоких температур (2000—3000°) в нем может развиваться трехмерно-упорядоченная кристаллическая структура или сохраняться турбостратная структура углерода. Представляет несомненный интерес определить факторы, влияющие на образование кристаллической структуры графита и степень ее совершенства. В работах [2—4] изучена связь между характером реакций, сопровождающих карбонизацию углеродсодержащих веществ, и структурой и свойствами полученных из них твердых остатков.

Цель настоящей работы — изучение зависимости между исходным строением органического вещества, характером термохимических и структурных превращений промежуточных продуктов карбонизации и формированием структуры и свойств высокотемпературных коксов из этих веществ.

Органические вещества, используемые при получении углеродных материалов, имеют сложные составы и различные химические структуры. Поэтому процесс перехода органического вещества в твердый углеродный остаток при нагревании целесообразно изучать на веществах с известной исходной структурой, которую сравнительно легко можно было бы изменять в необходимом направлении. Ранее был изучен ряд поливинилацетофуралей \*, отличающихся содержанием фурфуральных групп, и показана взаимосвязь между их исходным строением и свойствами твердых остатков карбонизации после высокотемпературной обработки [5].

В качестве объектов исследования в данной работе были использованы те же поливинилацетофуралы, полученные при поликонденсации поливинилового спирта (ПВС) с молекулярным весом 80 000 с фурфуролом. Для сравнения был изучен также исходный ПВС.

Термохимические превращения поливинилацетофуралей (ПВФ) при нагревании характеризовали с помощью метода комплексного термического анализа, ИК-спектроскопии и термомеханических кривых. Изменения в структуре промежуточных продуктов карбонизации, а также коксов, термообработанных при высоких температурах, изучали с помощью метода дифракции рентгеновских лучей. Комплексный термический анализ проводили на дериватографе при скорости нагревания 10 град./мин в инертной среде. ИК-спектры поглощения ( $700$ — $5000 \text{ см}^{-1}$ ) получали на спектрофотометре ИКС-14А. Термомеханические кривые снимали на установке термомеханического исследования в условиях постоянного и переменного нагружений. Рентгенограммы получали в камерах РКД-57 на монохроматическом  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучении в атмосфере гелия.

\* Поливинилацетофуралы были синтезированы в МХТИ им. Д. И. Менделеева под руководством И. В. Каменского.

В процессе конденсации ПВС с фурфуролом происходит замещение гидроксильных групп в ПВС на фурфуральные, количество которых можно варьировать изменением времени конденсации. Характеристики ПВФ и процесса их термического разложения приведены в табл. 1.

Как показали исследования, введение в молекулу полимера фурфуральных групп приводит к заметному изменению характера термохимических превращений, сопровождающих процесс карбонизации ПВС (рис. 1). Эндотермическое разложение ПВС постепенно, по мере роста

содержания фурфуральных групп в ПВФ, переходит в экзотермическое, четко проявляющееся на термограммах ПВФ-3 и ПВФ-7. Этому изменению соответствует переход одностадийного процесса потери веса для ПВС в сложный, многоступенчатый для ПВФ. Для ПВФ-3 характерно наличие на термограмме трех обособленных экстремумов потери веса, свидетельствующих о протекании трех различных типов реакций с разными суммарными скоростями и отличающимися кинетическими параметрами. При содержании фурфуральных групп свыше 40% ПВФ приобретают свойства, типичные для фурановых полимеров [6].

По характеру процесса разложения ПВФ-0,7 близок ПВС, и, по-видимому, является промежуточной структурной формой в исследованном ряду ПВФ. Структура ПВФ-3 является стабилизированной, поскольку дальнейшее введение фурфуральных групп не приводит к заметному изменению механизма термохимических превращений (табл. 1, рис. 1). Очевидно, при содержании в ПВФ свыше 40% фурфуральных групп образуется сетчатая структура в исходном полимере. Это подтверждается результатами термомеханического исследования отверженных ПВФ-0,7 и ПВФ-3 (рис. 2). Если при 175° в ПВФ-0,7 развивается 100%-ная деформация, то для ПВФ-3 в тех же условиях она не превышает 5%, а при 400° достигает всего 30%. Такая жесткая структура ПВФ-3 обусловлена не только имеющейся в исходной структуре редкой сеткой, но также и вторичными процессами структурирования, развивающимися в полимере при нагревании. В ПВФ-0,7 из-за малого содержания фурфуральных групп подобных явлений не наблюдается.

Рис. 1. Дифференциальные термогравиметрические (1–4) и термографические (1'–4') кривые ПВС (1, 1'), ПВФ-0,7 (2, 2'), ПВФ-3 (3, 3') и ПВФ-7 (4, 4')

турирования, развивающимися в полимере при нагревании. В ПВФ-0,7 из-за малого содержания фурфуральных групп подобных явлений не наблюдается.

Обнаруживается определенная корреляция между ходом кривых ДТА, ДТГ и термомеханических, снятых для образцов ПВФ-0,7 и ПВФ-3. Однако участки на термомеханических кривых, соответствующие экстремумам на кривых ДТА и ДТГ, несколько сдвинуты в область более низких температур, что вполне объяснимо условиями проведения термомеханических исследований (при постоянном давлении на образец 42 кГ/см<sup>2</sup> и скорости нагревания 1,5 град/мин). Процессу дегидратирования на кривой ДТГ для ПВФ-0,7 соответствует резкий подъем термомеханической кривой до 50°. Второй подъем этой кривой в области 135–155°, очевидно, связан с процессами деструкции фрагментов основной полимерной цепи, характеризующимися четкими максимумами на кривых ДТА и ДТГ при 360° (рис. 1 и 2). Небольшой подъем термомеханической кривой до 150°, наблюдавшийся для ПВФ-3, соответствует потере веса образца в интервале 200–235° (кривая ДТГ), обусловленной реакциями разрыва основной цепи. Далее на термомеханической кривой имеется участок постоянных деформаций (150–225°), связанный с развитием процессов структуриро-

вания; этому процессу на кривой ДТА соответствуют экзоэффекты в области  $390-410^\circ$ .

Образованию сетчатой структуры полимера при введении фурфуральных групп соответствует изменение модуля упругости в ряду ПВФ. При переходе от ПВФ-0,7 к ПВФ-3 модуль упругости, определенный в условиях переменного нагружения при  $150^\circ$ , увеличивается на два порядка. Увеличение содержания фурфуральных групп в отверженных ПВФ сопровождается уменьшением величины эффективной энергии активации (табл. 1), что связано с развитием процессов радикальной поликонденсации, характеризующейся сравнительно небольшими скоростями [7].

Значительный интерес представляло изучение молекулярного и кристаллографического упорядочения структур продуктов карбонизации ПВФ, полученных на различных стадиях карбонизации. С этой целью образцы ПВФ-0,7 и ПВФ-3 термообрабатывали до температур, соответствующих некоторым экстремальным точкам на кривых ДТА и ДТГ. Для рентгеноструктурного анализа отверженные ПВС, ПВФ-0,7 и ПВФ-3 нагревали дополнительно при температурах 1100, 2000 и  $2700^\circ$ .

В ИК-спектрах исходных ПВФ-0,7 и ПВФ-3 обнаруживается интенсивная полоса поглощения  $\sim 3420 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям ОН-групп (рис. 3). Уширение и сильное смещение этой полосы в низкочастотную область относительно поглощения полос свободных ОН-групп ( $3600-3700 \text{ см}^{-1}$ ) можно объяснить тем, что все концевые ОН-группы связаны водородными связями [8, 9]. В рассматриваемых спектрах имеется сложная полоса поглощения в области  $1575-1700 \text{ см}^{-1}$ , состоящая из ряда отдельных максимумов, которые, согласно данным [8, 9], можно отнести к колебанию карбонильных групп насыщенных и ненасыщенных кетонов, альдегидов, ацетальных групп, а также изолированной и сопряженной C=C-связи.

Присутствие фурановых циклов в исследуемых соединениях подтверждается наличием полос поглощения  $880, 1506, 3140 \text{ см}^{-1}$ . Эти полосы, как известно, наиболее характерны для фурановых соединений [8].

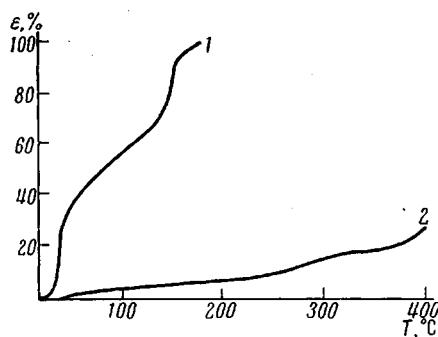


Рис. 2. Термомеханические кривые ПВФ-0,7 (1) и ПВФ-3 (2)

Таблица 1

Характеристика поливинилацетофуранов и процесса их термического разложения

Полимер	Количество фурфуральных групп, %	Состав продуктов карбонизации			$E_{\text{эфф}}^*$ , ккал/моль	Модуль упругости *, кГ/см <sup>2</sup>
		твердый остаток, %	жидкие продукты, %	газ, мл/г		
ПВС	—	1,8	43,5	124	34	88
ПВФ-0,7	15	8,6	32,0	151	26	88
ПВФ-1	21	15,6	30,3	166	25	427
ПВФ-3	41	41,2	26,0	177	21	1428
ПВФ-5	51,5	46,1	—	—	20	2450
ПВФ-7	58,5	46,3	10,0	226	16	2190

\*  $E_{\text{эфф}}$  и модули упругости определены для образцов ПВФ, которые отверждали при  $210^\circ$  и давлении  $260 \text{ кГ/см}^2$ .

Большему содержанию в исходном ПВФ-3 по сравнению с ПВФ-0,7 фурфуральных групп соответствует большая относительная интенсивность полос поглощения, характерных для фуранового кольца. При нагревании до 350° образца ПВФ-0,7 в результате протекания глубоких дест-

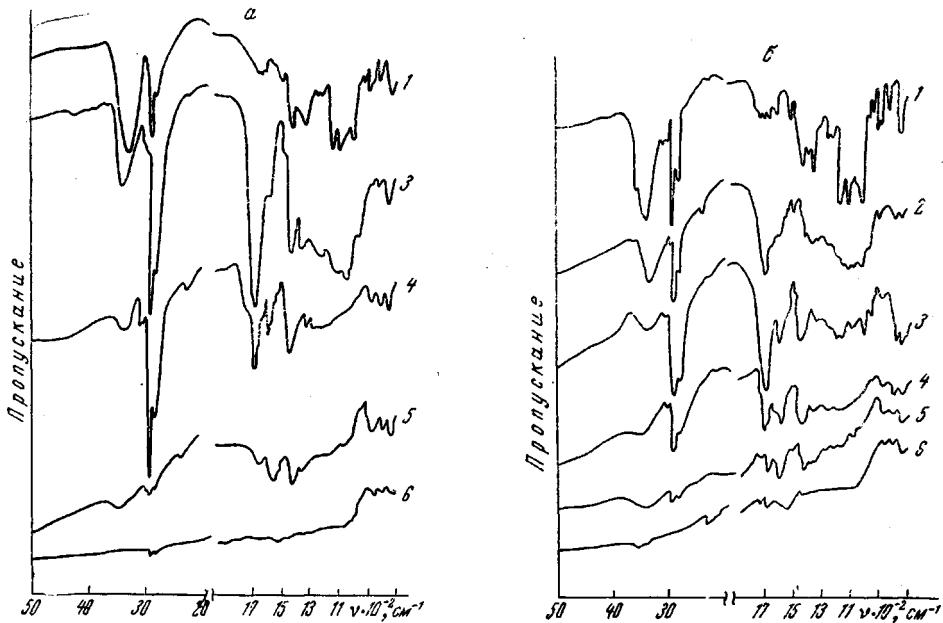


Рис. 3. ИК-спектры ПВФ-0,7 (а) и ПВФ-3 (б):  
1 — исходные образцы, 2 — прогретые при 230, 3 — 350, 4 — 410, 5 — 460, 6 — 600°

руктивных процессов с образованием большого числа участков сопряженных двойных связей последние циклизуются в бензольные кольца. В ИК-спектре этого образца наблюдаются интенсивные полосы поглощения при  $1594 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие валентному колебанию C=C-связей в полиеновых участках полимерной цепи [10]. Вместо полосы поглощения, соответст-

Таблица 2

Элементный анализ продуктов термического превращения  
поливинилацетофуралей

Температура обработки, °С	Найдено, %			C/(H + O)
	C	H	O (по разности), вес. %	
ПВФ-0,7				
250	61,2	8,4	30,4	1,62
450	89,7	4,9	5,4	8,70
600	92,2	3,3	4,5	11,80
ПВФ-3				
250	71,2	6,6	22,2	2,5
390	81,8	6,4	11,8	4,5
440	84,9	5,6	9,5	5,6
600	88,7	3,7	7,6	7,8

вующей колебанию фуранового кольца (ее в спектре ПВФ-0,7, прогретого при 350°, не обнаружено), появляется новая при  $3030 \text{ см}^{-1}$ , характерная для колебания связей C—H бензольного кольца (рис. 3, а). В ИК-спектре ПВФ-3, прогретого при этой же температуре, сохраняются еще полосы по-

глощения, отвечающие колебанию фуранового кольца; последние исчезают в спектре ПВФ-3, прогретого при  $410^\circ$  (рис. 3, б). При температуре выше  $400^\circ$  происходит образование ароматических структур за счет взаимодействия полиеновых участков внутри цепи и между цепями. Это подтверждается наличием в ИК-спектрах обоих образцов, прогретых при температурах выше  $400^\circ$ , полос поглощения при  $3030, 1600—1450, 1200—1000$  и  $900—700\text{ cm}^{-1}$  [8, 9], причем относительная интенсивность этих полос выше для ПВФ-0,7. По-видимому, развивающиеся процессы структурирования в ПВФ-3 несколько заторможивают циклизацию. В ИК-спектре исходного ПВФ-3, наряду с отмеченными, обнаруживается полоса поглощения при  $1725—1740\text{ cm}^{-1}$ , отвечающая колебанию групп СО в ацетоксигруппах; в спектре исходного ПВФ-0,7 такая полоса отсутствует. В спектрах термообработанных образцов ПВФ-3 наблюдается увеличение относительной интенсивности этой полосы поглощения, причем после  $400^\circ$  интенсивность ее несколько уменьшается. Однако ацетоксигруппы остаются в карбонизате ПВФ-3 даже при  $600^\circ$  (рис. 3, б) и, возможно, также способствуют замедлению процесса циклизации этого полимера при нагревании. Термообработка ПВФ-0,7 и ПВФ-3 до  $600^\circ$  способствует развитию процессов ароматической поликонденсации, в результате которой образуются плоские конденсированные ароматические фрагменты, обусловливающие значительный фон поглощения, наблюдаемый на ИК-спектрах ПВФ-0,7 и ПВФ-3, прогретых при  $600^\circ$ . Элементный анализ продуктов карбонизации, полученных на различной стадии термообработки ПВФ-0,7 и ПВФ-3, показывает (табл. 2), что процесс карбонизации более интенсивно протекает для ПВФ-0,7, чем для ПВФ-3. Отношение С / (Н + О) в интервале  $250—600^\circ$  для ПВФ-0,7 растет в 2,5 раза быстрее, чем для ПВФ-3.

Рентгенограммы исходных образцов ПВС, ПВФ-0,7 и ПВФ-3 характеризуются наличием двух широких отражений, угловое положение которых находится в области  $9—11^\circ$  и  $20—22^\circ$ , что свидетельствует о существовании в структуре ближнего порядка, а именно периодичности с некоторой дисперсией как в линейной цепи, так и между цепями. Диффузное рассеяние под небольшими углами на рентгенограммах исходных проб не обнаруживается, что указывает на отсутствие в структуре кристаллографически неупорядоченной фазы [11]. Все это дает основание полагать, что структура исходных образцов обнаруживает двумерную упорядоченность во всем объеме.

Термохимические превращения образцов при нагревании вызывают изменение периодичности в структуре и появление кристаллографически неупорядоченной фазы, что выражается на рентгенограммах термически обработанных ПВС, ПВФ-0,7 и ПВФ-3 в смещении углового положения имеющихся отражений и в возникновении диффузного рассеяния под небольшими углами соответственно.

Если в структуре ПВС уже при  $400^\circ$  имеются полиядерные аромати-

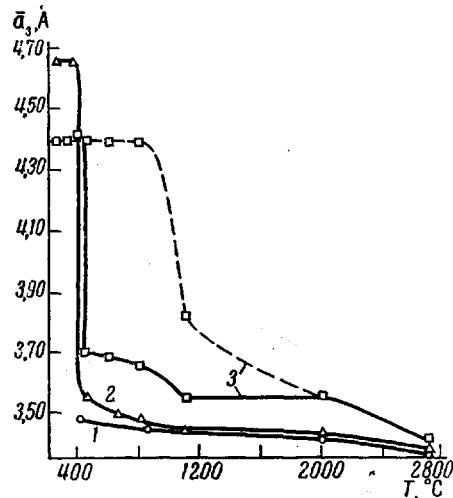


Рис. 4. Зависимость среднего расстояния между структурными фрагментами от температуры обработки в продуктах карбонизации ПВС (1), ПВФ-0,7 (2) и ПВФ-3 (3)

ческие молекулы, преобразующиеся при дальнейшем нагревании в гексагональные слои, то в ПВФ-0,7 и ПВФ-3 они образуются при более высоких температурах. Структурные превращения в карбонизатах ПВФ, обусловленные поликонденсацией ароматических молекул, несколько затруднены по сравнению с карбонизатом ПВС и сдвинуты в область более высоких температур. В ПВФ-0,7 они запаздывают на  $150^\circ$ , а для ПВФ-3 — на  $400^\circ$  по сравнению с ПВС. Изменения в структуре, обусловленные возникновением полиядерных молекул, происходят не во всем объеме кристаллографической фазы, имеющей двумерный порядок, а лишь в некоторой ее части, что особенно отчетливо проявляется в изменении среднего расстояния между структурными фрагментами  $\bar{a}_3$  (рис. 4). Данный параметр для термообработанных до  $400—500^\circ$  образцов ПВС и ПВФ-0,7 и до  $1100^\circ$  образца ПВФ-3 представляет собой расстояние между линейными цепями, а при более высоких температурах — среднее расстояние между ароматическими молекулами и гексагональными слоями для паракристаллического и турбостратного углерода соответственно.

Таблица 3  
Длина связи между атомами углерода в гексагональных слоях в паракристаллическом и турбостратном углеродах, полученных из ПВС и ПВФ

Полимер	Температура обработки, $^\circ\text{C}$	Длина связи, Å
ПВС	400	1,392
	850	1,405
	2000	1,417
ПВФ-0,7	300	1,392
	1100	1,405
	2000	1,417
ПВФ-3	1100	1,398
	2000	1,405

Длина связи между атомами углерода — рассчитывалася по методу Руланда [12] и для некоторых образцов представлена в табл. 3.

Для паракристаллического углерода длина связи составляет 1,392 Å, что характерно для бензольного кольца. Длина связи 1,417 Å для турбостратного углерода не достигается для ПВФ-3 даже при 2000°.

Термообработка при 2000° сглаживает различие в структуре углеродов, образованных из ПВС и ПВФ-0,7 при 1100°, и приводит к образованию турбостратного углерода с довольно совершенными гексагональными слоями. Между тем углерод из ПВФ-3 при 2000° остается паракристаллическим с дефектными слоями.

Рентгеноструктурный анализ углеродов из ПВФ, подвергнутых термообработке при  $2700^\circ$ , показал зависимость между содержанием фурфуральных групп и величиной межплоскостного расстояния ( $d_{002}$ ).

Полимер	ПВС	ПВФ-0,7	ПВФ-1	ПВФ-3	ПВФ-5	ПВФ-7
$d_{002}$	3,367	3,389	3,407	3,417	3,423	3,420

По мере роста содержания фурфуральных групп в термообработанных образцах ПВФ возрастает межплоскостное расстояние и, следовательно, уменьшается степень графитизации. У твердых остатков ПВФ со стабилизированной структурой межплоскостное расстояние остается неизменным.

Таким образом, с увеличением в структуре исходных полимеров степени структурирования процесс низкотемпературной карбонизации все больше приобретает экзотермический характер, связанный с протеканием на этой стадии в основном реакций дальнейшего структурирования. Образующийся пространственный полимер обуславливает высокую жесткость продуктов карбонизации. Последнее затрудняет или делает невозможными процессы переориентации конденсированных ароматических систем с образованием гексагональных слоев и упорядочение имеющихся вплоть до температур графитизации.

## Выводы

1. Изучен процесс карбонизации и формирование структуры твердых остатков на примере поливинилацетофуралей (ПВФ) и показано влияние на него степени структурирования исходного полимера.

2. Степень совершенства структуры углеродов, полученных при высокотемпературной обработке продуктов карбонизации ПВФ, различна: в ряду ПВФ с увеличивающимся содержанием фурфуральных групп наблюдается переход от графитизирующихся углеродов к неграфитизирующимся.

Поступила в редакцию  
23 IV 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Веселовский, Угольные и графитные конструкционные материалы, изд-во «Наука», 1966.
2. В. И. Касаточкин, Докл. АН СССР, 86, 759, 1952.
3. J. J. Kipling, P. V. Shuter, R. N. Young, Carbon, 4, 334, 1966.
4. H. E. Blayden, In «Aspects fondamentaux de la carbonization et de la graphitization», 1969, p. 45.
5. В. С. Островский, Н. А. Лапина, И. В. Каменский, Н. А. Максимова, С. М. Филимонова, Химия твердого топлива, 1970, № 6, 125.
6. Н. А. Лапина, В. С. Островский, И. В. Каменский, Высокомолек. соед., A11, 2073, 1969.
7. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
8. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, изд-во иностр. лит., 1963.
10. Н. П. Кулакова, Диссертация, 1968.
11. R. Diamond, Acta cryst., 11, 129, 1958.
12. W. Ruland, Acta cryst., 12, 679, 1959.

---

## STUDY OF THE CHEMICAL AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF SOLID CARBONIZATION RESIDUES OF POLY(VINYL ACETOFLURALS)

*V. S. Ostrovskii, N. A. Lapina, D. K. Khakimova, E. A. Ionova*

### Summary

A study has been made of the relationship between the nature of the reactions accompanying the carbonization of poly(vinyl acetofurals) (polycondensates of poly(vinyl alcohol) with furfural) and the type of molecular and crystalline ordering of the solid residues obtained. With increasing cross-linking of starting polymer, manifested as a higher content of furfural groups in it, at the low-temperature carbonization stage the nature of the processes changes from endothermic to exothermic due to intensive cross-linking. This leads to formation of a rigid structure of carbonizes in which the reorientation of condensed aromatic systems proceeds with difficulty. These structures undergo heterogeneous carbonization, viz. the structure changes do not occur throughout the whole crystalline phase, with the result that at the graphitization temperatures a paracrystalline carbon with defective layers is formed.