

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1978

УДК 541.64 : 546.26

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ НА ГРАФИТИРУЕМОСТЬ УГЛЕРОДА

Лапина Н. А., Островский В. С., Сысков К. И.

Изучен процесс карбонизации различных классов углеродсодержащих веществ и структура высокотемпературного углерода и получена зависимость между величинами эффективной энергии активации процесса высокотемпературной карбонизации и межплоскостным расстоянием высокотемпературных коксов. На основании полученных данных предложена количественная оценка графитируемости углеродсодержащих веществ по величине эффективной энергии активации низкотемпературной стадии карбонизации.

Химическое строение и закономерности карбонизации органических веществ в основном определяют структуру и свойства высокотемпературного углерода. В работах [1, 2] установлены качественные зависимости между термическим поведением органических веществ и графитируемостью их высокотемпературных коксов. Процесс карбонизации может быть охарактеризован величиной эффективной энергии активации $E_{\text{аф}}$. Эту величину рассчитывают по данным ТГА или ДТА [3, 4]. Наибольшее распространение получили методы определения $E_{\text{аф}}$ из данных ТГА. В этом случае величину $E_{\text{аф}}$ определяют путем решения уравнения формальной кинетики.

В случае описания процесса разложения сложных высокомолекулярных систем, таких как синтетические и природные смолы, продукты переработки угля и нефти, уравнение формальной кинетики справедливо лишь для начальной стадии деструкции, когда скорость реакции зависит от температуры, а порядок реакции, как это показано в работах [5, 6], близок к единице.

В настоящей работе величину $E_{\text{аф}}$ рассматривали в качестве параметра карбонизации. Задачей исследования было найти зависимость между величиной $E_{\text{аф}}$ начальной стадии процесса карбонизации различных классов органических полимеров и структурными параметрами их высокотемпературных коксов. В качестве такого параметра была выбрана величина межплоскостного расстояния d_{002} .

Объектами исследования служили полимеры винилового и фуранового ряда, их поликонденсаты, фенолформальдегидные смолы, олигомерные арилены и сырьевые углеродные материалы — пеки. В ряду виниловых полимеров нами были изучены поливиниловый спирт (ПВС), поливинилхлорид (ПВХ), поливинилиденхлорид (ПВДХ), продукты конденсации ПВС с фурфуролом — поливинилацетофурали с различным содержанием фурановых групп, характеристика которых дана ранее [2].

Фурановые полимеры — продукт полимеризации фурилового спирта (ФС) и продукты его конденсации с ацетоном; характеристика последнего и способ получения описаны в работе [7]. Резольные фенолформальдегидные смолы предварительно отверждали при 200°. Олигомерные арилены были синтезированы способом, описанным в работах [8, 9].

В качестве сырьевых углеродных материалов были взяты каменноугольные и нефтяные пеки и их компоненты — карбоиды, асфальтены и мальтены.

Процесс карбонизации изучали методом комплексного термического анализа на дериватографе. Скорость нагревания составляла 10 град/мин, величина навески испытуемого вещества 300 мг, среда — гелий, подаваемый в реакционное пространство печи со скоростью 15 л/час; чувствительность гальванометров ДТА и ДТГ составляла $2 \cdot 10^{-9} \text{ а.м.м.}$

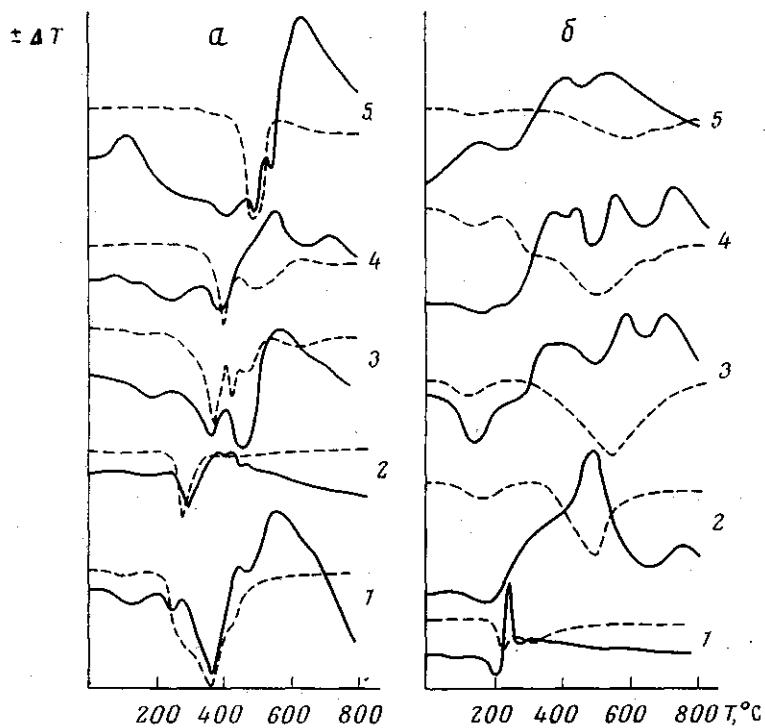


Рис. 1. Термограммы веществ первой (а) и второй группы (б):

а: 1 — ПВС, 2 — ПВХ, 3 — ПВФ-0.7, 4 — СФФС-Р, 5 — нерастворимый ПАТ; б: 1 — ПВДХ, 2 — ФС, 3 — БА, 4 — ФМ-2, 5 — нерастворимый ПАТ. Здесь и на рис. 2 сплошные линии — кривые ДТА, пунктир — ДТГ

Величины E_{af} рассчитывали из кривых ДТГ. Преимущество такого метода расчета в четком разделении отдельных стадий процесса. Зависимость логарифма скорости потери массы от обратной температуры выражается прямой линией, угол наклона которой к оси абсцисс соответствует значению E_{af} .

Остатки после нагревания до 900° термообрабатывали в печи до 2700° со скоростью 40 град/мин в инертной среде. Рентгеноструктурный анализ образцов после обработки проводили на дифрактометре с монохроматическим СиK α -излучением при комнатной температуре.

Степень графитации g (%) высокотемпературных коксов рассчитывали по формуле

$$g = \frac{3,44 - d_{002}}{3,44 - 3,356} \cdot 100,$$

где d_{002} — межплоскостное расстояние между углеродными сетками, Å; 3,44 — величина d_{002} для турбостратного углерода; 3,356 — величина d_{002} для графита.

На рис. 1 представлены две группы термограмм типичных представителей изученных классов полимеров, различающихся характером термического поведения при карбонизации. Для первой группы веществ (рис. 1, а) характерна интенсивная деструкция в области 250—450°, сопровождающаяся эндотермическими эффектами на кривой ДТА. Величины E_{af} , рассчитанные для этих веществ, высоки и соответствуют значению энергии разрыва C—C-связи основной цепи полимера (табл. 1). Для этой группы полимеров характерно значительное выделение летучих продуктов при карбонизации и относительно низкие выходы карбонизованного продукта, который в процессе последующей высокотемпературной обработки переходит в высокоупорядоченный углерод (табл. 1).

Ко второй группе веществ отнесены полимеры, процесс карбонизации которых сопровождается в основном реакцией поликонденсационного синтеза. Ей соответствуют низкие величины E_{af} (табл. 1). Характер кривых ДТА для всех веществ этой группы экзотермичен (рис. 1, б). Превалиро-

Таблица 1

**Характеристика процесса карбонизации и структуры кокса
полимеров первой и второй групп ***

Группа полимеров	Полимер	$E_{\text{эф.}}$, ккал/моль	Выход твердого остатка, %	d_{002} , Å	g, %
I	ПВС	80	2	3,367	88
	ПВХ	60	15	3,373	80
	Поливинилацетофураль (ПВФ-0,7) с 15% ацетальных групп	60	10	3,389	61
	Поливинилацетофураль (ПВФ-1) с 21% ацетальных групп	60	19	3,396	52
	Резольная стирол-фенолформальдегидная смола (СФФС-Р)	70	42	3,381	70
	Полинафтитилен (ПН)	80	20	3,370	83
	Полинафтитиленбензол (ПНБ)	70	40	3,367	88
	Полиантрацен (ПАТ)	70	37	3,368	86
	Поливинилацетофураль с 41% ацетальных групп	20	46	3,420	24
	Полимер на основе фурилового спирта (ФС)	20	60	3,440	0
II	Монофурфурилиденакетон	20	69	3,440	0
	Дифурфурилиденакетон	20	68	3,440	0
	Фурфурилиденбензилиденакетон	25	72	3,440	0
	Бакелит А (БА)	20	59	3,440	0
	Резольная аценафтилен-фенолформальдегидная смола	20	54	3,424	19
	Резольная фенолфурфуролформальдегидная смола	15	55	3,478	0
	Резольная пирен-фенолформальдегидная смола	10	53	3,440	0

*Карбонизацию подвергали полимеры на основе указанных веществ.

Таблица 2

Характеристика процесса карбонизации пеков, их компонентов и структура кокса

Вещество	$E_{\text{эф.}}$, ккал/моль	Выход твердого остатка, %	d_{002} , Å	g, %
Пек каменноугольный	80	38	3,372	81
Пек нефтяной	85	35	3,369	85
Мальтены	70	17	3,369	85
Асфальтены	110	63	3,369	85
Карбоиды	20	93	3,420	24

вание процессов поликонденсационного синтеза обуславливает повышенные выходы твердых остатков. Структура этих коксов характеризуется наименьшей степенью упорядоченности, и при высокотемпературной обработке (до 2700°) соответствует структуре турбостратного углерода с величиной $d_{002}=3,42$ Å и более (табл. 1).

Изучение процесса карбонизации пеков разной природы (каменноугольной и нефтяной) и их компонентов: мальтенов, асфальтенов и карбоидов, также выявило закономерность изменения структуры высокотемпературных коксов из этих материалов в зависимости от характера тепловых эффектов и величины эффективной энергии активации (рис. 2, табл. 2). Эндотермическому характеру процессов деструкции пека и его двух компонентов — мальтенов и асфальтенов — соответствует высокая степень совершенства структуры их коксов. С другой стороны, экзотермический про-

цесс поликонденсации, свойственный карбоидам, обусловливает образование из них неграфитирующихся высокотемпературных коксов (табл. 2).

Сопоставление величин E_{af} основного процесса разложения различных органических веществ как простого, так и сложного строения и состава, показывает, что диапазон значений E_{af} достаточно велик и для исследуемых в настоящей работе объектов лежит в интервале 17–112 ккал/моль. Малым величинам E_{af} соответствуют процессы с преобладанием экзотермических реакций поликонденсации. Эндотермическим реакциям деструкции основных цепей полимера соответствуют высокие значения E_{af} . Фиксируемая скорость потери массы, по которой рассчитывали величину E_{af} , является суммарной скоростью сложного процесса деструкция — синтез. В зависимости от того, какая составляющая процесса преобладает в исследуемом интервале температур, скорость процесса, а, следовательно, и E_{af} , будет меняться в широких пределах.

Отмеченному диапазону значений E_{af} соответствует и диапазон значений степени графитации высокотемпературных коксов от 0 до 90%. Графически эта зависимость представляется в виде двух областей точек, соответствующих плохо и хорошо графитирующими веществам (рис. 3). Малым величинам энергии активации (<30 ккал/моль) соответствует графитируемость до 20%. Степень графитации, превышающая 70%, отвечает величинам E_{af} более 60 ккал/моль.

Развитие деструктивных процессов в области 300–500° благоприятствует образованию упорядоченной структуры углеродного

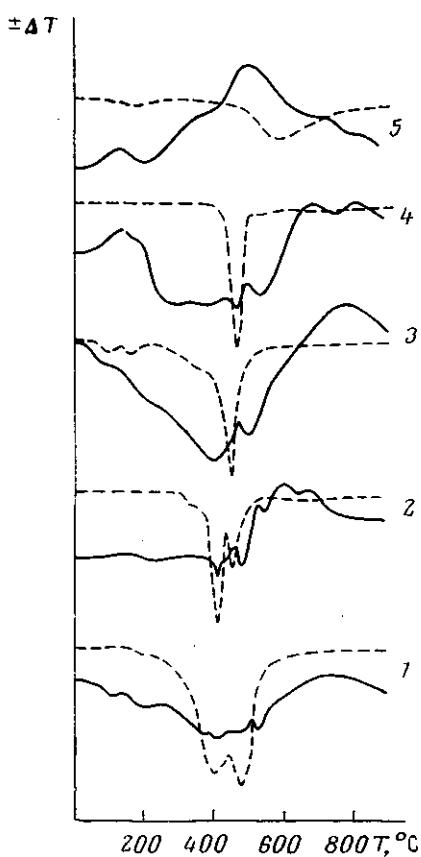


Рис. 2

Рис. 2. Термограммы пеков:
1 — каменноугольного, 2 — нефтяного, 3 — мальтенов, 4 — асфальтенов, 5 — карбoidов

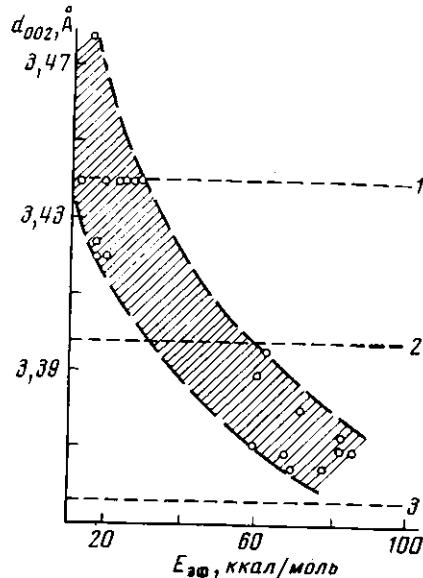


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость между величинами E_{af} , процесса карбонизации различных классов органических веществ и величиной межплоскостного расстояния d_{002} их высокотемпературных коксов; $g=0$ (1), 50 (2) и 100% (3)

остатка, способного переходить в графит. Превалирование процессов низкотемпературной поликонденсации приводит к формированию твердого остатка жесткой структуры, не поддающейся воздействию высоких температур.

Таким образом, величина эффективной энергии активации в начальной области карбонизации может служить количественным критерием оценки органических высокотемпературных веществ с точки зрения их способности к графитации.

Поступила в редакцию
25 III 1977

Литература

1. J. Kipling, P. Shooter, Carbon, 4, 1, 1966.
2. B. C. Островский, Н. А. Лапина, И. В. Каменский, Докл. АН ССР, 197, 1369, 1971.
3. H. Kissinger, Analyt. Chem., 29, 1702, 1957.
4. Л. Райт, Д. Леви, в кн. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 148.
5. В. С. Панков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 80, 1966.
6. K. Huttinger, Bitum., Teere Asph., Pecke und Verw. Stoffe, 21, 528, 1970.
7. Н. А. Лапина, В. С. Островский, И. В. Каменский, Высокомолек. соед., A11, 2073, 1969.
8. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. Е. Скурат, Высокомолек. соед., 8, 1976, 1966.
9. В. А. Григоровская, Н. А. Лапина, В. С. Островский, Д. К. Хакимова, Н. А. Максимова, А. А. Берлин, Химия твердого топлива, 1976, № 3, 121.

INFLUENCE OF SOME PARAMETERS OF CARBONIZATION PROCESS IN THE CARBON GRAPHITIZATION

Lapina N. A., Ostrovskij V. S., Syskov K. I.

Summary

The carbonization process of different classes of carboncontaining substances and the structure of the high temperature carbon were studied. The relationship between the values of effective activation energy of the low temperature carbonization process and X-ray spacings of high temperature coke has been determined. The quantitative evaluation of the carbon graphitization process on the basis of the value of effective activation energy of low temperature stage of the carbonization process has been suggested.
