

УДК 541.64:547.244

**ВЛИЯНИЕ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОДУКТОВ
ПИРОЛИЗА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ**

***Байчер Л. А., Валецкий П. М., Виноградова С. В.,
Златкис А. М., Коршак В. В.***

Исследовано влияние α -карборана и его арильных производных на окислительную устойчивость продуктов пиролиза синтетических термоактивных полимеров. Показано, что α -карборан эффективнее, чем фенил- и дифенил- α -карбораны, повышает окислительную устойчивость продуктов пиролиза.

Расширение областей применения углеродных материалов, получаемых термообработкой органических полимеров, ставит задачу повышения их механической прочности и окислительной устойчивости. Известные в настоящее время материалы с конечной температурой термообработки 2700–3000° начинают окисляться уже при 400–450°. Применение карбонизованных¹ углеродных материалов с температурой термообработки 900–1200°, имеющих более высокую механическую прочность, ограничено тем, что они еще менее стойки к окислению [1, 2].

Поскольку стойкость к окислению конструкционного углеродного материала, состоящего из углеродных наполнителя и связующего, определяется окислительной устойчивостью последнего [3], задача заключается в создании более стойкого к окислению карбонизованного связующего, в частности модификацией его антиокислительными добавками. В качестве антиокислительных добавок применяют тугоплавкие элементы Ti, Si, Hf, Zr, B и другие [4], а также различные соединения фосфора [5]. Из этих добавок наиболее эффективными являются бор и соединения фосфора [4, 6, 7]. Бор в отличие от фосфора, очевидно, может при введении в углеродный материал взаимодействовать с краевыми дефектами решетки по аналогии с описанным ранее [8]. Кроме того, при окислении борированного углеродного материала бор, окисляясь, дает пленку B_2O_3 , блокирующую дефекты структуры и препятствующую проникновению кислорода в поры материала [9]. Сравнение схем механизмов ингибирования окисления бором и фосфорсодержащими соединениями [6–9] дает возможность предположить, что для ингибирования сильно дефектных по структуре карбонизованных углеродных материалов более подходящими являются бор и его соединения.

Ранее было установлено [10], что среди соединений бора наиболее предпочтительными в этом аспекте являются α -карборан и его производные. Так, например, по сравнению с B и B_4C [11, 12] соединения карбона-12 легко взаимодействуют с кислородом и кислородсодержащими соединениями при нагревании [13, 14]. Это приводит, в частности, к резкому увеличению выхода кокса из различных карбонизованных полимеров [13, 15, 16] как в кислородсодержащей, так и в инертных средах.

Наиболее высокие выходы кокса среди углеводородных и кислородсодержащих полимеров отмечают для таких традиционно используемых для получения углеродных материалов связующих [17, 18], как природные пековые и синтетические полимеры фуранового и фенолоформальдегидного типа.

В настоящей работе исследовано влияние α -карборана и его производных на выход кокса и сравнительную окислительную устойчивость продуктов карбонизации традиционно используемых для получения углеродных материалов связующих на основе следующих отверженных соедине-

¹ Карбонизованным называется углеродный материал, получаемый при пиролизе соответствующего органического соединения от 200–250° до 1000–1500°. Коксом называется продукт карбонизации соответствующего органического соединения.

ний: олигомер дифурфурилиденакетона (ДФА) с $M=850-1050$; олигомер монофурфурилиденакетона (ФА) с $M=900-1100$; фурфуриловый спирт (ФС); фенолоформальдегидный резол (СФ-3021) и новолак (СФ-010) с уротропином.

Бор и В₄С вводили в исходные связующие сухим смешением в шаровой мельнице, а о-карборан и его производные – в виде растворов в соответствующие растворы термореактивных соединений (табл. 1). Полученные растворы модифицированных связующих сушили на воздухе до содержания в них растворителя не более 3–8% и

Таблица 1

Способы модификации и режимы отверждения термореактивных соединений фенолформальдегидного и фуранового ряда

Исходный продукт	Способ введения модифицирующей добавки	Режим отверждения *			
		на воздухе		в восстановительной среде **	
		интервал температур, °C	средняя скорость нагревания, град/ч	интервал температур, °C	средняя скорость нагревания, град/ч
Олигомер ДФА (40%-ный раствор в ацетоне)	10%-ный раствор в ацетоне	50–200	10	200–260	8
Олигомер ФА (40%-ный раствор в ацетоне)	То же	50–200	10	200–260	8
Фурфуриловый спирт	Растворен в ФС	80–120 120–180	1,5 10	180–260	8
Фенолоформальдегидный резол (40%-ный раствор в этаноле)	10%-ный раствор в этаноле	50–170	10	170–260	8

* Немодифицированные продукты имели такой же режим отверждения.

** В засыпке из активированного угля.

затем термообрабатывали в соответствии с режимами отверждения, приведенными в табл. 1. Карбонизацию проводили в восстановительной среде (печь обжига с коксовой засыпкой) со средней скоростью подъема температуры 10 град/ч до 1000°. Все продукты карбонизации измельчали до размера частиц 800–1000 мкм. Их навески (1,0–1,2 г) помещали в кварцевые чашечки; при этом они занимали один и тот же объем (1,3 см³) при толщине слоя 0,5 см. (Предварительными опытами было показано, что разброс 0,2–0,3 г по величине навески не влияет на вид кривой потерь веса одного и того же кокса.) Далее их окисляли в кварцевом реакторе при $600\pm2,5^{\circ}$, в потоке предварительно подогретого до той же температуры воздуха (25 л/ч). Скорости окисления определяли на линейных участках кривых изменения веса кокса в области потерь 10–20% [19].

Приведенные в табл. 2 результаты позволяют дополнить ряд по уменьшению скоростей окисления коксов немодифицированных связующих [10]: фенолоформальдегидный резол \approx новолак > высокотемпературный пек > среднетемпературный пек > ДФА > ФА > ФС. Из этого ряда видно, что коксы фурановых соединений обладают наибольшей окислительной устойчивостью.

Для определения наиболее эффективной антиокислительной добавки среди карборансодержащих соединений к синтетическим связующим необходимо было убедиться, что они не ухудшают такой основной параметр карбонизуемого полимера, как выход кокса, который определяется в данном случае при термообработке полимера в восстановительной среде. Кроме того, были определены коксовые остатки полимеров при 950° на воздухе в соответствии с ГОСТ 9951-73. Сравнивая данные по величине

коксового остатка и выхода кокса для модифицированных карбонатсодержащих соединений и немодифицированных полимеров (табл. 3), можно сделать вывод о том, что введение карбонатсодержащих добавок не уменьшает выхода кокса, а в случае фурфурилового спирта, модифицированного *o*-карбонатом, даже увеличивает его на ~18%. Из табл. 3 также видно, что содержание бора в отверженном связующем в случае ДФА и ФС близко к расчетному как для достаточно летучего *o*-карбоната, так и для нелетучего дифенил-*o*-карбоната. Связующее на основе фенолформ

Таблица 2

Эффективность понижения окисляемости коксов на основе разных термореактивных соединений, модифицированных *o*-карбонатом

Исходное термореактивное соединение	Содержание <i>o</i> -карбоната вес. %	Скорость окисления кокса при 600° (град/мин)		$\frac{v_2}{v_1}$
		немодифицированного v_1	модифицированного <i>o</i> -карбонатом v_2	
ФС	2	0,41	0,13	0,32
Олигомер ДФА	0	0,71	—	—
	1	—	0,59	0,83
	2	—	0,21	0,30
	5	—	0,03	0,04
	10	—	0,31	0,43
Олигомер ФА	2	0,50	0,29	0,48
Фенолоформальдегидный резол	2	1,67	0,16	0,10

мальдегидного резола теряет ~15–20% введенного *o*-карбоната при термообработке. Это позволяет заключить, что *o*-карбонат не сублимируется из связующих на основе фурановых термореактивных соединений, в то время как для связующего на основе фенолоформальдегидного резола сублимация имеет место.

Термореактивные соединения фуранового ряда, вероятно, формируют густосетчатые структуры уже при низких температурах отверждения, которые препятствуют сублимации *o*-карбоната. Кроме того, возникновение достаточно прочных водородных связей из-за кислого характера связей C–H *o*-карбоната [20] и высокая химическая активность последнего по отношению к кислороду и кислородсодержащим соединениям [11, 14] способствуют фиксации его в структуре отверждаемых кислородсодержащих многофункциональных соединений.

Более подробно влияние карбонатсодержащих соединений на окисительную устойчивость коксов было исследовано на примере коксов на основе олигомера ДФА. На рисунке приведены кривые изменения веса кокса ДФА, модифицированного различными карбонатсодержащими добавками. При построении кривых учитывался привес от образования минерального остатка B_2O_3 . Так, для кривой 1 рисунка приведен расчет привеса в предположении, что часть бора, соответствующая доле выгоревшего кокса, перешла в B_2O_3 . Полученная при этом кривая 1' практически совпадает с экспериментально полученной. Скорости окисления коксов, рассчитанные исходя из кривых изменения веса (рисунок), приведены в табл. 2. Из рисунка и табл. 2 видно, что введение 1% *o*-карбоната в ДФА (что соответствует 1,00% В коксе) понижает скорость окисления его пиролизата в 1,2 раза, в то время как введение 2% дифенил- и фенил-*o*-карбоната (1,00 и 1,34% В в коксе соответственно) не только не уменьшает

скорость окисления модифицированного пиролизата, а наоборот, повышает ее в сравнении с немодифицированными коксами.

Ранее было установлено [21], что в процессе нагревания в присутствии кислорода *o*-карборан взаимодействует с ним много активнее, чем дифенил-*o*-карборан, выделяя при этом в основном водород и в незначительных количествах CO и CO₂. По-видимому, повышенная реакционная

Таблица 3

Влияние карбонатсодержащих соединений на коксовый остаток, выход кокса и содержание бора в продуктах термообработки

Исходное термо-реактивное соединение	Модифицирующая добавка	Количество добавки, %	Содержание бора по данному элементному анализу *, %				Коксовый **, остаток %	Выход *** кокса, %		
			в исходном соединении		в коксе					
			расчет	найдено	расчет	найдено				
ДФА	Без добавки <i>o</i> -Карборан	— 1,0	— 0,75 0,78 0,79	— 0,77 0,99 1,01	— 1,15 1,86 1,84 1,83	— 1,00 0,99 1,01	55,2 56,5	64,3 65,4		
	<i>Фенил- <i>o</i>-карборан</i>	2,0	1,50 1,35 1,39 1,37	1,50 1,35 1,39 1,37	2,04 1,86 1,84 1,83	— 1,34 1,36 1,32	57,0	68,4		
	<i>Дифенил- <i>o</i>-карборан</i>	2,0	0,98 0,89 0,88 0,92	0,98 0,89 0,88 0,92	1,35 1,34 1,36 1,32	— 1,00 0,98 0,97	57,8	66,2		
ФС	Без добавки <i>o</i> -Карборан	— 2,0	— 1,50 1,48 1,45 1,47	— 1,73 1,74 1,75 1,72	— 1,74 1,75 1,72	— 49,3 —	67,5 85,5	— — —		
Фенолоформаль- / дегидный резол										
Без добавки <i>o</i> -Карборан	— 2,0	— 1,50 1,21 1,18 1,20	— 1,82 1,82 1,53 1,50 1,51	— 1,53 1,50 1,50 1,51	— 55,3 58,1	63,1 65,0	— — —			

* Усредненное стандартное отклонение по 36 вариантам $S_g=0,04$ [23].

** Методика определения по ГОСТ 9951-73.

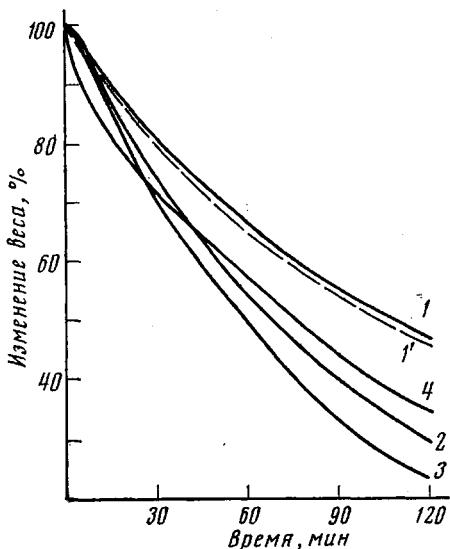
*** Коксы получены термообработкой в восстановительной среде.

способность *o*-карборана по сравнению с его производными, например с дифенил-*o*-карбораном [21], позволяет ему при введении в кислородсодержащие связующие, например в ДФА, активно взаимодействовать с кислородсодержащими группами, что приводит к уплотнению трехмерной сетки отверждаемого полимера, а при пиролизе — к большему изменению структуры кокса на основе модифицированного *o*-карбораном связующего, чем в случае менее реакционноспособных дифенил- и фенил-*o*-карборанов.

Оптимальное количество *o*-карборана, необходимое для максимального повышения устойчивости карбонизированного связующего к окислению, определено в процессе исследования на примере олигомера ДФА. Результаты этого исследования представлены в табл. 2. Оптимальное количество составляет ~5% *o*-карборана. При этом скорость окисления карбонизированного полимера, модифицированного 5% *o*-карборана, уменьшается в 23,6 раза по сравнению с немодифицированным полимером.

Как видно, *o*-карборан является эффективной антиокислительной добавкой и для коксов других термореактивных связующих (табл. 2). При этом величина эффекта понижения скорости окисления карбонизованных модифицированных связующих уменьшается в ряду фенолоформальдегидный резол > ДФА > ФС > ФА. Можно предположить, что приведенный выше ряд, по-видимому, совпадает с рядом изменения дефектности коксов связующих при введении в них *o*-карборана. Действительно, сет-

Кривые изменения веса у модифицированных коксов ДФА в процессе их окисления при 600° (расходе воздуха 25 л/ч). Содержание бора в коксе по данным элементного анализа приведено в табл. 3, скорость окисления кокса немодифицированного ДФА v_1 – в табл. 2: 1 – ДФА+1% *o*-карборана (скорость окисления кокса $v_2 = -0,83 v_1$); 1' – то же за вычетом минерального остатка B_2O_3 , соответствующего доле бора в выгоревшем коксе; 2 – ДФА+ +2% фенил-*o*-карборана ($v_2 = -1,19 v_1$); 3 – ДФА+2% дифенил-*o*-карборана ($v_2 = -1,56 v_1$); 4 – ДФА ($v_2 = v_1$)



чатые полимеры типа фенолоформальдегидного резита, имеющие в своей структуре карбоновые ядра, как показали результаты исследований методом ЭПР [22], гораздо более структурно устойчивы при пиролизе и дают коксы с более плотной структурой, а следовательно менее дефектные. Это подтверждается отсутствием кислородного эффекта для коксов во всем интервале температур пиролиза. Вероятно, введение *o*-карборана позволяет получать тем менее дефектные коксы и тем более эффективно понижать скорость их окисления, чем больше кислородсодержащих функциональных групп будет в соответствующих модифицируемых связующих и чем выше их реакционноспособность.

Из результатов проведенного исследования вытекает, что наиболее эффективной из рассматриваемых антиокислительных добавок по отношению к коксам связующих фуранового ряда является *o*-карборан, а оптимальное его количество, вводимое в исходное связующее, составляет ~5%.

ЛИТЕРАТУРА

- Павлючков А. Ф., Чередник Е. М., Островский В. С., Асатуров С. А. Окисляемость углеродного материала на синтетическом связующем.— В сб.: Конструкционные материалы на основе углерода / Под ред. Багрова Г. Н. М.: Металлургия, 1977, № 12, с. 142.
- Collins A. C., Masterson H. G., Jennings P. P. The Effect of Oxidation on the Compressive Strength of Graphite.— J. Nucl. Mat., 1965, v. 15, № 2, p. 135.
- Островский В. С., Смолякова В. К. Изменение пористости и прочности графита при окислении.— Химия твердого топлива, 1976, № 4, с. 103.
- Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие материалы. М.: Химия, 1974, с. 280.
- Pat. 2897102 (USA). Fisher J. C.— Printed in Chem. Abstrs, 1959, v. 53, p. 20740.
- Васильев Ю. Н., Котосонов А. С., Емельянова В. М., Остронов Б. Г. Влияние дефектов структуры углерода на скорость окисления.— Изв АН СССР. Серия неорганич. материалы, 1974, т. 10, № 11, с. 2082.

7. Васильев Ю. Н., Емельянова В. М. Влияние фосфорных соединений примесей металлов и дефектности структуры на стойкость графита к окислению.— Изв. АН СССР. Серия неорганич. материалы, 1976, т. 12, № 12, с. 2155.
8. Авеенеко М. А. Теплоты хемосорбции простых молекул и некоторые особенности электронной структуры графита.— В сб.: Конструкционные материалы на основе графита / Под ред. Вяткина С. Е. М.: Металлургия, 1967, № 3, с. 63.
9. Allardice D. J., Walker P. L. The Effect of Substitutional Boron on the Kinetics of the Carbon-Oxygen Reaction.— Carbon, 1970, v. 8, № 3, p. 375.
10. Байчер Л. А., Валецкий П. М., Кулаков В. В., Серкина Г. В. О возможности снижения окисляемости углеродных композиций с пековыми и синтетическими связующими.— В сб.: Конструкционные материалы на основе углерода / Под ред. Костикова В. И. М.: Металлургия, 1978, № 13, с. 21.
11. Захаркин Л. И. Строение и свойства карборанов.— Вестник АН СССР, 1974, № 11, с. 16.
12. Осипов О. А., Минкин В. И. Справочник по дипольным моментам. М.: Высшая школа, 1971.
13. Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М., Бекасова Н. И. Карборансодержащие полимеры.— Вестник АН СССР, 1974, № 11, с. 23.
14. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Журавлева И. В., Аюпова Р. С., Валецкий П. М., Калачев А. И., Виноградова С. В., Коршак В. В. Исследование влияния нуклеофильных агентов на термическую деструкцию полимеров с карборановыми группами в цепи.— Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 5, с. 1133.
15. Коршак В. В., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Калачев А. И., Станко В. И. Полиарилаты 1,2-бис-(*n*-карбоксифенил)-*o*-барена.— Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 848.
16. Аксенов А. И., Коломоец Г. А., Голубенкова Л. И., Валецкий П. М., Станко В. И., Виноградова С. В., Коршак В. В. Особенности пиролиза Фенолокарборанформальдегидных полимеров.— Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 3, с. 603.
17. Fitzer E., Terwiesh B. Carbon-carbon Composites Unidirectionally Reinforced with Carbon and Graphite Fibers.— Carbon, 1972, v. 10, № 4, p. 383.
18. Фиалков А. Я. Углеррафитовые материалы. М.: Энергия, 1979, с. 14.
19. Turkdogan E. T., Olsson R. G., Vinters J. V. Pore Characteristics of Carbons.— Carbon, 1970, v. 8, № 4, p. 545.
20. Виноградова Л. Е., Лейтес Л. А., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. Исследование способности *o*-, *m*- и *n*-карборанов к образованию водородных связей методом ИК-спектроскопии.— Изв. АН СССР. Серия химич., 1969, с. 2847.
21. Коломоец Г. А., Комарова Л. И., Блюменфельд А. Б., Голубенкова Л. И., Коварская Б. М., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Химические превращения при нагревании карборансодержащих резолов и резитов.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1386.
22. Стрельченко Л. С., Валецкий П. М., Пшеничкин П. А., Абрамова Т. М., Голубенкова Л. И., Виноградова С. В., Коршак В. В. Исследование изменения парамагнитной восприимчивости в карборансодержащих полимерах при их термообработке.— Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 135.
23. Феннел Р. В., Уэст Т. С. Рекомендации по представлению результатов химического анализа (ИЮПАК).— Ж. анализ. химии, 1971, т. 26, № 5, с. 1021.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
24.VI.1980

INFLUENCE OF CARBORANE-CONTAINING COMPOUNDS ON THE OXIDATIVE STABILITY OF PRODUCTS OF PYROLYSIS OF NETWORK POLYMERS

*Baitcher L. A., Valetskii P. M., Vinogradova S. V.,
Zlatkis A. M., Korshak V. V.*

Summary

The influence of *o*-carborane and its aryl derivatives on the oxidative stability of products of pyrolysis of synthetic thermoreactive polymers has been studied. It is shown that *o*-carborane increases the oxidative stability of pyrolysis products more effectively than phenyl- and diphenyl-*o*-carborane.