

*Д-р техн. наук С. М. Логвинков¹, канд. техн. наук О. Н. Борисенко¹,
канд. техн. наук И. А. Остапенко²*

*(¹Харьковский национальный экономический университет,
г. Харьков, Украина; ²ПАО «Кондратьевский огнеупорный
завод», пос. Алексеево-Дружковка, Донецкая обл., Украина)*

Термолиз фенолформальдегидных связующих корундографитовых огнеупоров

Распространение практики применения фенолформальдегидных связующих в технологиях углеродсодержащих огнеупоров обусловлено высокой прочностью отвержденных полимерных композиций, значительным их коксовым остатком при термообработке и пониженным содержанием свободного фенола в современных марках смол.

Фенолформальдегидные полимеры являются представителями наиболее изученных частосетчатых полимеров, но вопрос их конкретного химического строения остается дискуссионным. Некоторые проблемные позиции удалось разрешить В. И. Кондращенко [1] благодаря применению метода атомных констант при выполнении компьютерных оптимизационных процедур по варьированию пяти типов «элементарных» структур, характерных для фенолформальдегидных полимеров (рис. 1).

Для детализации структурных перестроек фенолформальдегидных связующих (ФФС) при температурных воздействиях, собственно при термолизе, могут быть полезны аналогии в закономерностях пиролиза твердых горючих ископаемых, коксования углей и других видов топлива [2–4]. Целесообразность применения аналоговых принципов в анализе термолиза ФФС несомненна, но только при учете влияния качественного и количественного состава композиции. Конкретные ингредиенты композиции на ФФС не остаются инертными при термообработке, реагируют между собой и с продуктами термолиза ФФС, обуславливая определенные по знаку и величине тепловые эффекты и внося существенные особенности в общий механизм термолиза. При этом лимитирующие стадии отдельных видов взаимодействий находятся в сильной зависимости от характера газовой среды и характеристик порового пространства композиций, которые постепенно изменяются в соответствующих температурных режимах. Некоторые из значимых особенностей механизма

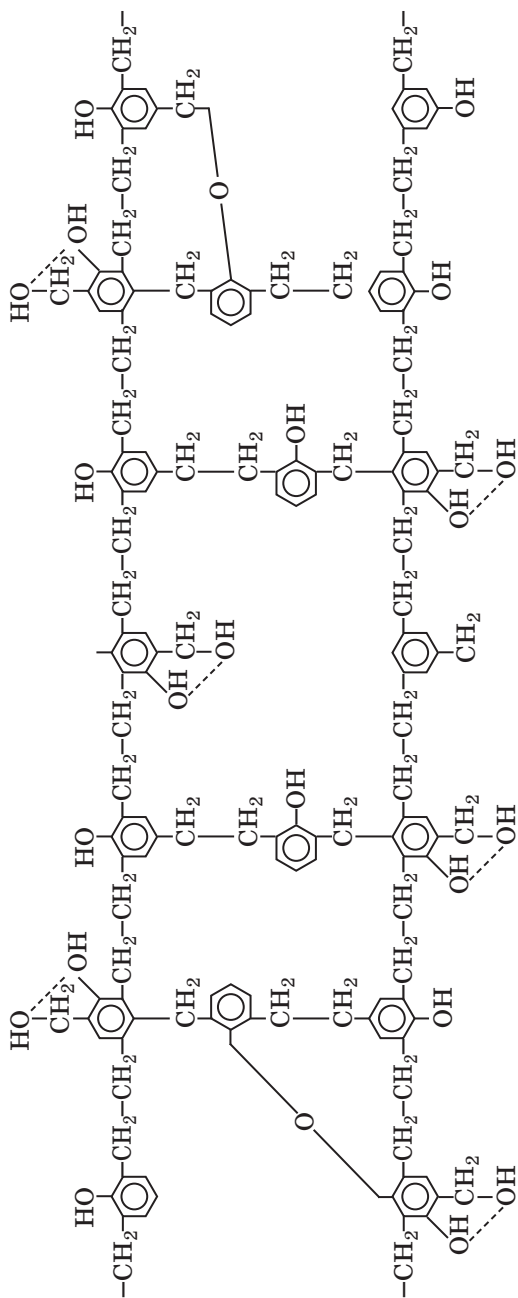


Рис. 1. Химическая структура отвержденной фенолформальдегидной смолы [1]

структурно-фазовых изменений для корундографитовых композиций на ФФС с применением табулярного глинозема в разрабатываемой технологии бикерамических плит шибберных затворов ранее установлены [5—7], что создает необходимые предпосылки для более детального анализа возможных путей развития термоллиза ФФС в таких изделиях.

Целью работы является анализ общих закономерностей термоллиза ФФС в составе корундографитовых огнеупоров и развитие представлений о механизме структурно-фазовых преобразований молекул органических веществ ФФС в зависимости от температуры.

Решение вопроса сопоставимости структурной устойчивости вероятных органических соеди-

нений базировалось на правиле «слабого звена» — деструкция молекулы при термонагрузении происходит по направлениям, требующим наименьшей деформации связей. Следствием этого правила является определенное структурное подобие исходного соединения и продуктов термодеструкции, что традиционно отмечается для процессов пиролиза твердых топлив [2]. Энергетическая оценка путей термолитиза ФФС производилась с учетом средней энергии связи атомов в молекулах различных веществ (Дж/моль):

H—H	431,0;
H—C _{алифатические}	425,1;
H—C _{ароматические}	391,6;
C=O	263,6;
C=C	535,6;
C _{алифатические} —C _{ароматические}	333,2;
C _{алифатические} —C _{алифатические}	297,5;
C _{ароматические} —C _{ароматические}	406,7.

Анализ процессов газообразования проводился на основе результатов хроматографии проб в соответствии с данными [2] по изучению выхода и состава газа при различных температурах пиролиза углей.

Термические процессы в различного рода твердых горючих материалах имеют значительное сходство временных стадий или характерных температурных интервалов [2—4]. Результаты термографического анализа проб корундографитовых композиций на ФФС [7] подтверждают возможность выделения при их термолитизе аналогичных стадий:

1. Сушка (до 200—250 °С), в ходе которой испаряется физическая влага и десорбируются газы (CO₂, CH₄);

2. Первичная деструкция полимера и формирование низко-температурных смолистых веществ (250—350 °С), часто сопровождаемая воспламенением;

3. Размягчение и развитие пластических деформаций (350—500 °С), которое реализуется за счет образования значительного количества летучих продуктов — смол и газов (в т. ч. парафиновые углеводороды и фенолы) с одновременным ослаблением связей между макромолекулами и разрывом некоторых органических связей;

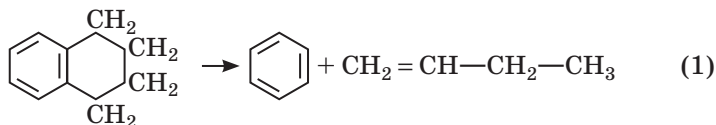
4. Полукоксование (500—600 °С), характеризующееся уплотнением структуры, в т. ч. за счет диспергации твердых частиц в пластичной массе и снижения интенсивности образования низкокипящих смол и других летучих соединений;

5. Коксование (600—1000 °С), которое сопровождается незначительным образованием смол, моноциклических ароматических углеводородов и водорода при продолжении спекания продуктов термолиза.

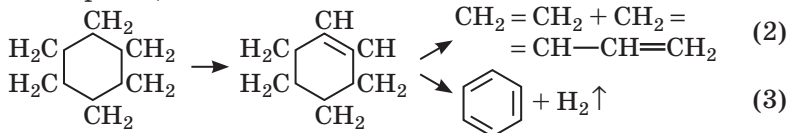
Следует отметить, что, в отличие от твердых горючих ископаемых, в полимерах на основе ФФС как новолачного типа, так и резольного типа количество боковых цепей невелико, углеводородные атомы встроены в объем сетчатой структуры полимера (фенол может реагировать с формальдегидом в орто-, мета- и паразположениях) и на поверхность обращены в основном гидроксильные группы. По этой причине полимеры на основе ФФС относятся к трудновоспламеняемым и трудностораемым [3], дают значительный коксовый остаток, менее подвержены пластическим деформациям на 3 стадии термолиза и, соответственно, имеют меньшую вероятность образования дефектов структуры, обнажающих новые поверхности материала к взаимодействию с окружающей средой. Преимущественное удаление гидроксильных и отдельных карбоксильных групп, а также отрыв менее представленных периферийных групп со входящими в них гетероциклическими кольцами и алифатическими цепями относятся к первичным процессам термолиза. Наиболее вероятен отрыв от основной полимерной матрицы циклов, имеющих с нею кислородные, эфирные и тиоэфирные связи. Это следует из сравнения содержания серы, азота и кислорода в составе полимера при термолизе — после 1 ч пиролиза при 350 °С остается около 62 % серы, 45 % азота и 30 % кислорода.

Первичные процессы термолиза происходят на 1—3 стадиях и обуславливают образование значительного количества свободных валентных связей и возможность участия радикальных остатков во взаимодействиях между собой с уплотнением структуры и параллельным формированием конденсированных смолистых веществ. При этом может происходить и деструкция комплексов многоядерных углеводородов, в первую очередь — через расщепление нафтеновых колец и с образованием парафиновых углеводородов.

В частности, известно [2], что для соединений типа тетралина при термодеструкции характерно разрушение нафтенового кольца:



Парафиновые углеводороды образуются не только из небольшого количества обрывков боковых цепей матричной части полимера на основе ФФС, но и из продуктов расщепления нафтеновых колец, а также за счет частичного гидрирования образующихся олефинов водородом, выделяющимся при термоллизе. К 500 °С термодинамическая вероятность процессов гидрирования снижается и более выгодными становятся реакции дегидрирования нафтенных и циклоолефинов. Так, для циклогексана вероятны реакции:



Более сложные многоядерные соединения — ароматические смолы, образуются преимущественно в более высокотемпературной области.

Оценочный расчет энергии активации термоллиза до 350 °С, выполненный нами по скорости удаления летучих соединений из корундографитовых композиций на ФФС в соответствии с термограммами [7], дает значение 70,3 кДж/моль. Это значение на 6,6 % ниже аналогичной величины для фактически идеально структурированного полимера (соотношение фенола и формальдегида 1:1; смола получена с щелочным катализатором; ступенчатое термическое отверждение с изотермическими выдержками: 0,25 ч при 94 и 107 °С, а затем 0,5 ч при 127 °С и нагрев за 3 ч до 260 °С с выдержкой 2 ч; содержание углерода 77 %, водорода — 6,1 % и кислорода (по разности) — 16,9 %) [3]. Пиролиз этого полимера проводился в вакууме на специальной аппаратуре в Национальном бюро стандартов США и по результатам масс-спектроскопического анализа в отобранных суммарных фракциях (–80 ÷ 25 °С) пиролиза при 350 °С не отмечалось присутствие H₂, CO₂, CH₄. При этом содержание CO₂ — всего 0,5 %, а основными летучими продуктами являлись ацетон (6,7 %), пропилен (4,0 %), пропанола (10,9 %) и бутанола (2,9 %), чем обосновывался основной вклад в выделение свободных H₂, CO, CO₂ и CH₄ полной деструкции бензольного кольца, а также преобладающий характер разрыва связи, отмеченной пунктирной линией:



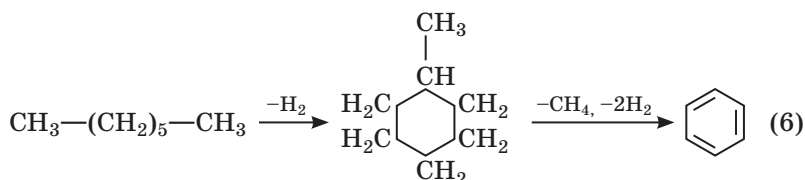
В нашем случае смола новолачная марки СП 1001/3, полученная в кислотной среде и отверждаемая с применением уротропина, что в комплексе с наличием в корундографитовой композиции ингредиентов с фосфатными и сульфатными кислотными группировками обуславливает существенные структурные особенности из-за образования гетеросвязей с участием кислорода, хлора, серы и фосфора. По влиянию на огнестойкость полимерных материалов различных типов фосфор- и галогенсодержащие соединения относят к универсальным антипиренам [3; 8]. Несмотря на то что галогенсодержащие полимеры при термодеструкции уже на 1—3 стадиях теряют основное количество галогенового компонента с образованием галогеноводородов, молекул галогенов и реже сложных летучих соединений, наличие галогенов в газовой среде эффективно ускоряет процесс формирования коксового остатка и снижает общие потери массы. По мнению [3], замена группировок P—O—R на P—R снижает горючесть полимеров и аналогичный эффект достигается с уменьшением длины алкильной цепи R, заменой алкильной группы на фенильную или на ароматические и циклические группировки у атомов фосфора. Вместе с тем, эффект ускорения коксования обусловлен формированием защитных слоев полифосфатов, снижающих доступ кислорода к внутренним слоям материала. Поэтому фосфатные, как и сульфатные [3], группировки способны сохраняться в композиции до более высокотемпературных стадий термоллиза, а совместное присутствие галогенсодержащих групп облегчает образование производных фосфатных кислот (вероятность разрыва связи O—C в группе P—O—C выше), например, фосфоновых кислот по механизму реакции:



Отмеченный выше характер влияния кислорода, серы, фосфора и хлора на термоллиз полимеров обуславливает наличие (об. %): CO₂ — 6,0; CO — 4,3 и H₂ — 3,1 в составе летучих компонентов в наших корундографитовых композициях (350 °С, изотермическая выдержка 1 ч). Соответственно, следует учитывать возможное участие указанных элементов в составе конденсированных продуктов до более высоких температур. Анализ энергии связей C—C и C—H указывает, что в составе образовавшихся смолистых веществ алифатические соединения будут подвергаться деструкции по связи C—C без образования кокса, а ароматические соединения — по связи C—H с образованием поликонденсированных систем в результате ряда последователь-

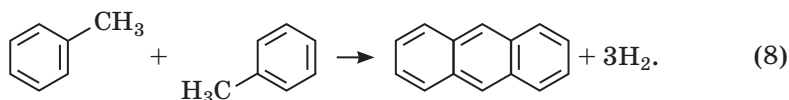
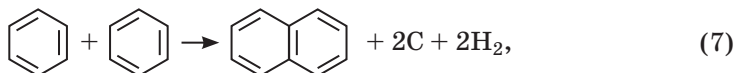
ных преобразований: малоциклические ароматические соединения → высшие ароматические углеводороды → асфальтены → → конденсированные ароматические углеводороды → карбены → карбоиды. Условные границы между отдельными поликонденсированными системами этого ряда иногда устанавливаются по степени воздействия на них растворителей [2; 9], например, карбены растворимы в сероуглероде, а карбоиды — уже не растворимы ни в одном растворителе.

Парафиновые углеводороды с примерно одинаковой термодинамической вероятностью могут разлагаться на две молекулы меньшего размера — одну непредельную, другую предельную или на две непредельные с отрывом молекулы H_2 , которые и далее реагируют вплоть до полного образования водорода, сравнительно устойчивого метана и частично этана. Вместе с тем, парафиновые углеводороды и олефины могут вступать в реакции полимеризации и циклодегидрогенизации, являясь одним из источников образования ароматических углеводородов:



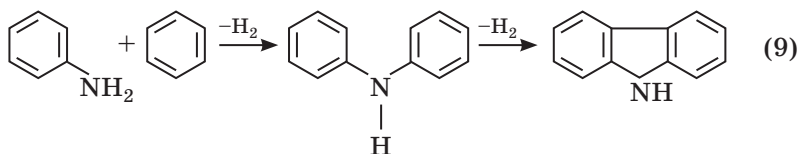
Нафтеновые углеводороды в составе первичной смолы при $700-800^\circ C$ также способны к дегидрированию с образованием ароматических углеводородов, то есть формирование продуктов реакции (2) сменяется на более выгодные продукты реакции (3).

Конденсация малоциклических ароматических углеводородов при повышении температуры на 4 и 5 стадиях термолиза приобретает доминантный характер. Образование высших ароматических соединений реализуется подобно реакциям синтеза нафталина (7) и антрацена (8):

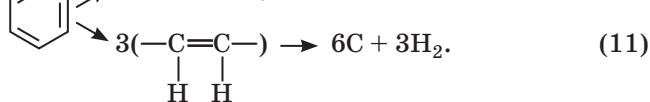


Образование еще более многоциклических ароматических соединений (пирена, пирилена и др.) происходит с участием

продуктов реакции типа (7, 8) по аналогичным механизмам. Гидроароматические и гетероциклические соединения также могут образовываться по механизму реакций дегидрирования, которые характерны для образования карбазола:

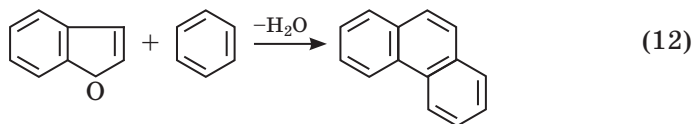


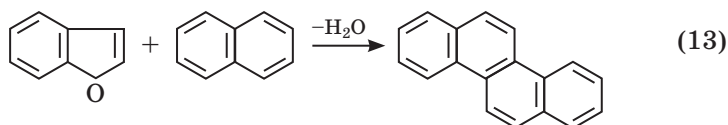
Уплотнение сетчатых структур в полимерах на основе ФФС обеспечивается тенденцией образования ароматических соединений и их конденсаций, в основном за счет реакций дегидрирования. Разрыв кольца с образованием непредельных углеводородов (10) или до непосредственного образования углерода (11) — маловероятен:



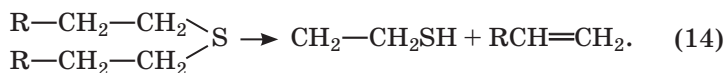
Вышесказанное обосновывается тем, что образующиеся в (10) олефины термодинамически менее стабильны в сравнении с ароматическими углеводородами в рассматриваемом интервале температур [2], а реакция (11) может развиваться лишь при более высоких температурах, и этим обстоятельством объясняется малое образование графита по сравнению с ароматическими углеводородами в коксовых печах.

После завершения первичных процессов термолиза остаточный кислород сохраняется в продуктах, преимущественно в гетероциклических соединениях, в частности, в кумароне. Соединения на 4 и 5 стадиях термолиза также участвуют в общей тенденции образования высококипящих ароматических соединений за счет реакций конденсации и изомеризации при взаимодействии с более простыми ароматическими углеводородами. Например, кумарон в реакции с бензолом образует фенантрен (12), а с нафталином — хризен (13):





Серосодержащие соединения претерпевают ряд превращений в направлении образования сероводорода и лишь в небольшом количестве могут оставаться в продуктах термоллиза, в основном как продукты взаимодействия с антиоксидантными добавками, например $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Реакции разложения сульфидов в рассматриваемом начальном интервале температур сопровождаются образованием меркаптанов и олефинов:

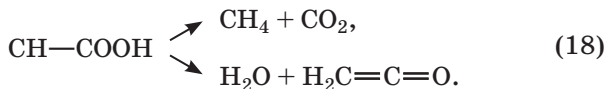
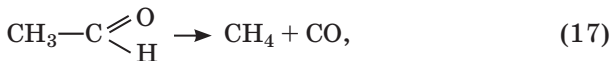
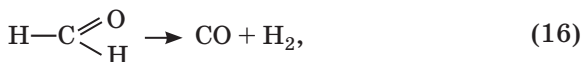


В более высокотемпературном интервале обеспечивается разложение меркаптанов до выделения сероводорода и сажистого углерода:

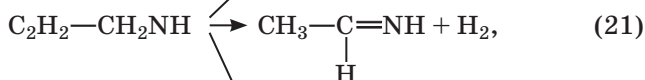
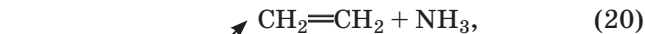


Восстановительная газовая среда 4 и 5 стадий термоллиза в совокупности с возможным присутствием галогенов способствует синтезу из антиоксидантных добавок сначала оксикарбидов, а затем карбидов металлов. Сажистый углерод конденсируется в форме графитовых монослойных структур на различных компонентах корундографитовой композиции и существенно повышает ее прочность. Повышению прочности на заключительных стадиях термоллиза способствует и возможность восстановления других добавок композиции с образованием карбидных соединений, в том числе в структуре матричной части корунда, кальцинированного и спекающего глинозема. Добавки в корундографитовой композиции в форме солей органических и неорганических кислот участвуют в термоллизе, но не изменяют общую направленность 4 и 5 стадий — парафины и олефины первичной смолы, а также значительная часть одноядерных нафтеновых углеводородов полностью разлагаются. Фенолы частично образуют кокс, ароматические углеводороды и низкие фенолы. Алкилированные ароматические углеводороды претерпевают отрыв алкильных боковых цепей с параллельной конденсацией ароматических углеводородов и фенолов в многоядерные ароматические соединения. Дегидрирование многоядерных нафтенов также обеспечивает образование соответствующих ароматических углеводородов с их конденсацией и уплотнением коксового

остатка. Альдегиды, кетоны и низкомолекулярные кислоты в составе первичной смолы ступенчато разлагаются с образованием газов:



Первичные амины при термоллизе могут образовывать нитрилы, водород, этилен и аммиак:



Ди- и триметиламины при 800—1000 °С образуют [2] водород или метан и цианистый водород, например:



Состав газов на 4 и 5 стадиях термоллиза изменяется, в том числе за счет вторичного пирогенетического разложения [4], главным образом метана и этана. При этом выделяется так называемый [4] пиролитический углерод, который отлагается на путях выхода газов. В отличие от сажистого углерода (например, выделяющегося в реакциях (7), (15)) отложения пироуглерода имеют характер циклизующихся в гексагональную сетку тонких слоев (порядка несколько атомных слоев) через конденсационный, в сочетании с радикально полимеризационным, механизм и способствует значительному упрочнению структуры всей корундографитовой композиции. Многие исследователи (например, [4; 8; 9]) сходятся во мнении, что отложение пироуглерода интенсивно происходит выше 850 °С, фактически ингибируется к 1100 °С за счет уменьшения активной поверхности из-за сорбции водорода из газовой фазы и дальнейшее образование пироуглерода возможно лишь при температурах выше 2000 °С.

Таким образом, фактически все компоненты корундографитовых композиций на ФФС участвуют в сложных взаимодей-

ствиях на различных стадиях термоллиза, которые удается анализировать лишь на качественном и сопоставительном уровне структурно-фазовых преобразований.

Библиографический список

1. *Кондращенко В. И.* Оптимизация составов и технологических параметров получения изделий брускового типа методами компьютерного материаловедения: автореф. дис. на соискание ученой степени докт. техн. наук : спец. 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / В. И. Кондращенко. — М., 2005. — 48 с.

2. *Тютюнников Ю. Б.* Раздел «Технология» курса «Техника и технология» : конспект лекций / Ю. Б. Тютюнников, Л. М. Салтвская. — Х. : Изд-во ХНЭУ, 2000. — Ч. 2. — 104 с.

3. *Кодолов В. И.* Горючесть и огнестойкость полимерных материалов / В. И. Кодолов. — М. : Химия, 1976. — 157 с.

4. *Фиалков А. С.* Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов / А. С. Фиалков. — М. : Металлургия, 1965. — 288 с.

5. *Логвинков С. М.* Бикерамические плиты шиберных затворов с применением табулярного глинозема в корундографитовом рабочем слое / С. М. Логвинков, Д. А. Бражник, А. Н. Корогодская, И. А. Остапенко // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — 2011. — № 111. — С. 37—46.

6. *Логвинков С. М.* Выбор рационального гранулометрического состава безобжиговых огнеупоров / С. М. Логвинков, А. Н. Корогодская, Г. Н. Шабанова [и др.] // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. — К. : Знання, 2011. — № 39. — С. 52—57.

7. *Логвинков С. М.* Фазовые изменения модифицированных корундографитовых материалов при термообработке / С. М. Логвинков, Д. А. Бражник, А. Н. Корогодская [и др.] // Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО». — Х. : ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. — № 112. — С. 59—67.

8. *Babyak L.* Conversion of C₄ fraction of hydrocarbon pyrolysis over ZVM + 2 % Zn high-silica zeolite / L. Babyak, O. Matsyak, V. Shevchuk // Chemistry & Chemical Technology. — 2011. — V. 5, № 1. — P. 95—99.

9. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорский ; [пер. с англ., под ред. С. Р. Рафикова]. — М. : Мир, 1967. — 328 с.

Рецензент к. т. н. Криворучко П. П.