

Д-р. техн. наук С.М. Логвинков, канд. техн. наук О.Н. Борисенко,  
канд. техн. наук И.А. Остапенко<sup>1</sup>

(Харьковский национальный экономический университет, г. Харьков, Украина;

<sup>1</sup>ПАО «Кондратьевский огнеупорный завод»,  
пос. Алексеево-Дружковка, Донецкая обл., Украина)

### Термолиз фенолформальдегидных связующих корундографитовых огнеупоров

Распространение практики применения фенолформальдегидных связующих в технологиях углесодержащих 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 Кондращенко В.И. [1] благодаря применению метода атомных констант при выполнении компьютерных оптимизационных процедур по варьированию пяти типов «элементарных» структур, характерных для фенолформальдегидных полимеров (рис. 1).

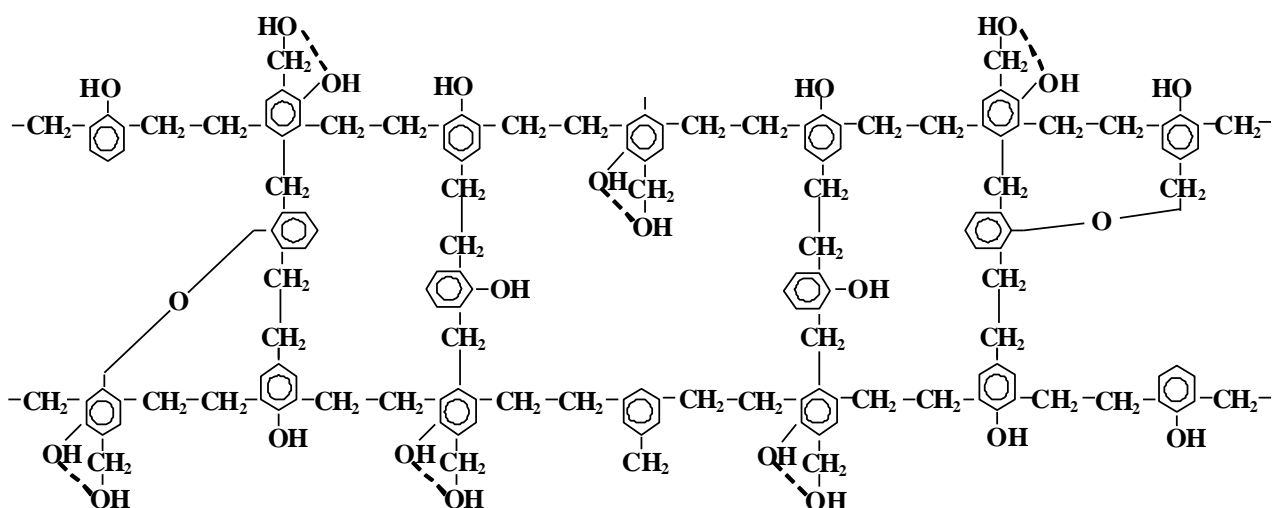


Рис. 1. Химическая структура отвержденной фенолформальдегидной смолы [1]

Для прояснения ряда моментов структурных перестроек фенолформальдегидных связующих (ФФС) при температурных воздействиях, собственно при термолизе, могут быть

полезны аналоги в закономерностях пиролиза твердых горючих ископаемых, коксования углей и других видов топлива [2 – 4]. Целесообразность применения аналоговых принципов в анализе пиролиза 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 структурно-фазовых изменений для корундографитовых композиций на ФФС применением табулярного глинозема в разрабатываемой технологии бикерамических плит шиберных затворов ранее установлены [5 – 7], что создает необходимые предпосылки для более детального анализа возможных путей развития термолиза ФФС в таких изделиях.

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

Решение вопроса сопоставимости структурной устойчивости вероятных органических соединений базировалось на правиле «слабого звена» – деструкция молекулы при термонагрузении происходит по направлениям, требующим направленной деформации связей. Следствием из этого правила является определенное структурное подобие исходного соединения и продуктов термодеструкции, что традиционно отмечается для процессов пиролиза твердых топлив [2]. Энергетическая оценка путей термолиза ФФС производилась с учетом средней энергии связи атомов в молекулах различных веществ (Дж/моль):

H-H	431,0;
H-C <sub>алифатические</sub>	425,1;
H-C <sub>ароматические</sub>	391,6;
C=O	263,6;
C=C	535,6;
C <sub>алифатические</sub> -C <sub>ароматические</sub>	333,2;
C <sub>алифатические</sub> -C <sub>алифатические</sub>	297,5;
C <sub>ароматические</sub> -C <sub>ароматические</sub>	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 в 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 (СО<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>);

2. Первичная деструкция полимера и формирование низкотемпературных 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 оптических связей;

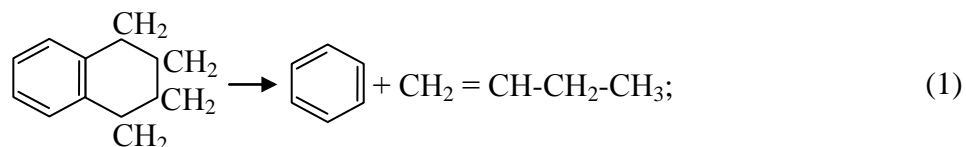
4. Полукоксование (500 – 600 °С), характеризующееся уплотнением структуры, в т.ч. за счет диспергации твердых частиц в пластичной массе и снижения интенсивности образования низкокипящих смол и других летучих соединений;

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

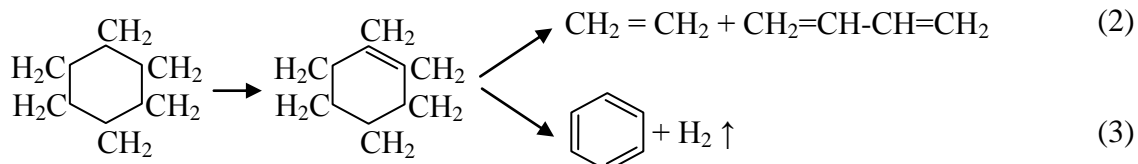
Следует отметить, что в отличие от твердых горючих ископаемых, в полимерах на основе ФФС как новолачного типа, так и резольного типа, – количество боковых цепей невелико, углеводородные атомы встроены в объем сетчатой структуры полимера (фенол может реагировать с формальдегидом в орто-, мета- и пара- положениях) и на поверхность обращены в основном гидроксильные группы. По этой причине полимеры на основе ФФС относятся к трудновоспламеняемым и трудносгораемым [3], дают значительный коксовый остаток, менее подвержены пластическим деформациям на 3 стадии термолитиза 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, с входящими в них гетероциклическими кольцами и алифатическими цепями, – относятся к первичным процессам термолитиза. Наиболее вероятен отрыв от основной полимерной матрицы циклов, имеющих с нею кислородные, эфирные и тиэфирные связи. Это следует из сравнения содержания серы, азота и кислорода в составе полимера при термолитизе – после 1 часа пиролиза при 350 °С остается около 62 % серы, 45 % азота и 30 % кислорода.

Первичные процессы термолитиза 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 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 водородов, выделяющимся при термолизе. К 500 °С термодинамическая вероятность процессов гидрирования снижается и более выгодными становятся реакции дегидрирования нафтенов и циклоолефинов. Так, для циклогексана вероятны реакции:



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

Оценочный расчет энергии активации термолиза 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 часа при 94 и 107 °С, а затем 0,5 часа при 127 °С и нагрев за 3 часа до 260 °С с выдержкой 2 часа; содержание углерода 77 %, водорода – 6,1 % и кислорода (по разности) – 16,9 %). 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 °С – 25 °С) пиролиза при 350 °С не отмечалось присутствие H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. при этом

содержание CO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> полной деструкцией бензольного кольца, а также преобладающий характер разрыва связи, отмеченной пунктирной линией:



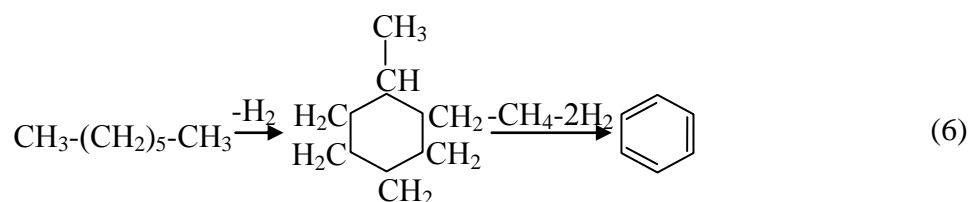
В нашем случае смола новолачная марки СП 1001/3, полученная в кислотной среде и отверждаемая с применением уротропина, что в комплексе с наличием в корундографитовой композиции ингредиентов с фосфатными и сульфатными кислотными группировками, обуславливает существенные структурные особенности из-за образования 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 и внутренним слоем материала. Поэтому фосфатные, как и сульфатные [3], группировки способны сохраняться в композиции до более высокотемпературных стадий термолиза, 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 термолиз полимеров обуславливает наличие (об. %): CO<sub>2</sub> – 6,0; CO – 4,3 и H<sub>2</sub> – 3,1 в составе летучих компонентов в наших корундографитовых композициях (350 °C, изотермическая выдержка 1 час). Соответственно, следует учитывать возможное участие указанных элементов в составе

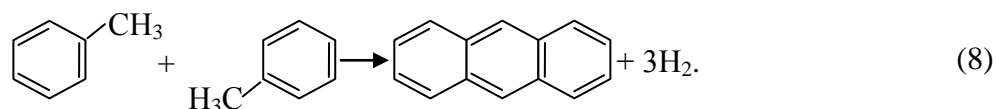
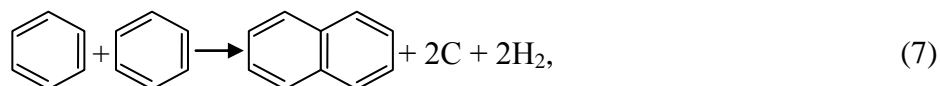
конденсированных продуктов до более высоких температур. Анализ энергии связей C – C и C – H указывает, что в составе образовавшихся смолистых веществ алифатические соединения будут подвергаться деструкции по связи C – C без образования кокса, а ароматические соединения – по связи C – H с образованием поликонденсированных систем в результате ряда последовательных преобразований: малоциклические ароматические соединения → высшая ароматика → асфальтены → конденсированная ароматика → карбены → карбоиды. Условные границы между отдельными поликонденсированными системами этого ряда иногда устанавливают 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<sub>2</sub>, 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:



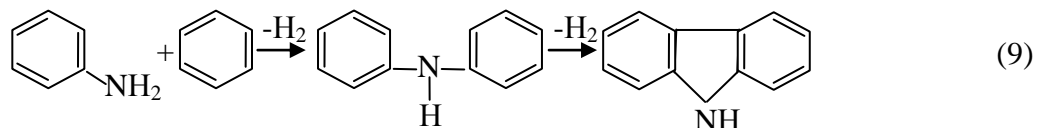
Нафтеновые углеводороды в составе первичной смолы при 700 – 800 °С также способны к дегидрированию с образованием ароматических углеводородов, формирование продуктов реакции (2) сменяется на более выгодные продукты реакции (3).

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

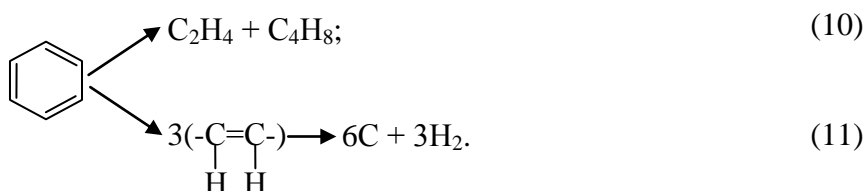


Образование еще более многоциклических ароматических соединений (пирена,

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:

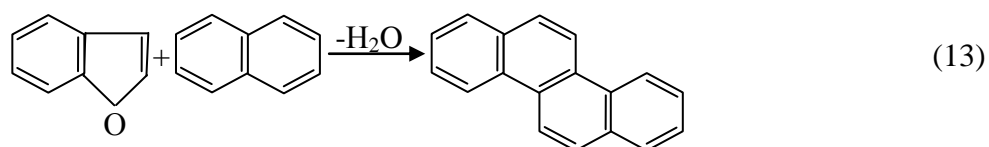
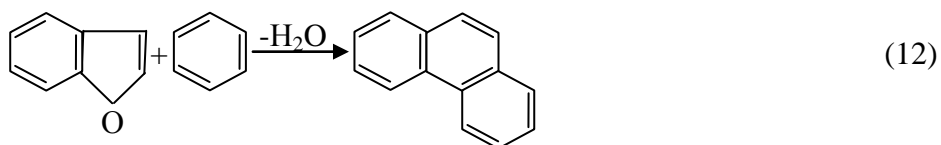


Уплотнение сетчатых структур в полимерах на основе ФФС обеспечивается тенденцией образования ароматических соединений и их конденсацией, в основном, за счет реакций дегидрирования. Разрыв кольца с образованием непредельных углеводородов (10) или до непосредственного образования углерода (11), – маловероятны:



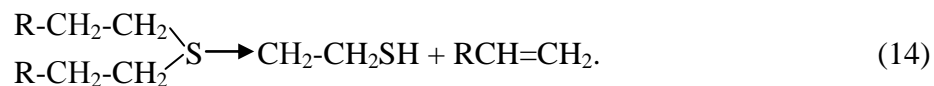
Выше сказанное обосновывается тем, что образующиеся в (10) олефины термодинамически менее стабильны в сравнении с ароматическими углеводородами в рассматриваемом интервале температур [2], а реакция (11) может развиваться лишь при более высоких температурах и этим обстоятельством объясняется малое образование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

После завершения первичных процессов термолиза остаточный кислород сохраняется в продуктах преимущественно в виде гетероциклических соединений, в частности, кумарона. 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 простой ароматикой. Например, кумарон в реакции с бензолом образует фенантрен (12), а с нафталином – хризен (13):

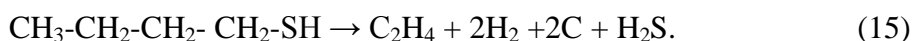


Серосодержащие соединения претерпевают ряд превращений в направлении

образования сероводорода и лишь в небольшом количестве могут оставаться в продуктах термолита, 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 меркантанов и олефинов:



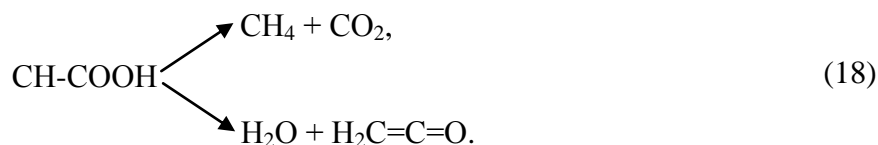
В более высокотемпературном интервале обеспечивается разложение меркантанов до выделения сероводорода и сажистого углерода:



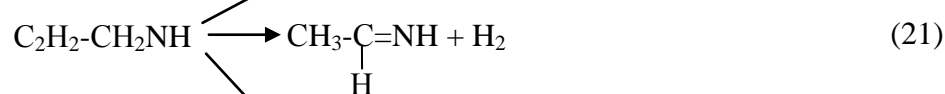
Восстановительная газовая среда 4 и 5 стадий термолита в совокупности с возможным присутствием галогенов способствует синтезу из антиокислительных добавок сначала оксикарбидов, а затем карбидов металлов. Сажистый углерод конденсируется в форме графитовых монослойных структур на различных компонентах корундографитовой композиции и существенно повышает ее прочность. Повышению прочности на заключительных стадиях термолита 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 термолите, 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  $800 \div 1000$  °С образуют [2] водород или метан и цианистый водород, например:



Таким образом, фактически все компоненты корундографитовых композиций на ФФС участвуют в сложных взаимодействиях 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 брусковатого типа методом 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. Салтевская. – Харьков: Изд. 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.: Metallurgy, 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 // Збірник наукових праць ВАТ «Укр. НДІ Вогнетривів імені А.С. Бережного». – 2011. – № 111. – С. 37 – 46.
6. Логвинов С.М. Выбор рационального гранулометрического состава безобжиговых огнеупоров / С.М. Логвинков, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова [и др.] // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – К.: Знання. – 2011. – № 39. – С. 52 – 57.
7. Логвинов С.М. Фазовые изменения модифицированных корундографитовых материалов при термообработке / С.М. Логвинков, Д.А. Бражник, А.Н. Корогодская [и др.] // Збірник наукових праць ВАТ «Укр. НДІ Вогнетривів імені А.С. Бережного». – 2012. – № 112. – С. 59 – 67.
8. Babyak L. Conversion of C<sub>4</sub> 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.