

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БОР-СОДЕРЖАЩЕЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Из всего вышеперечисленного можно сделать следующие основные выводы:

1. Проведен ДТА борсодержащей фенолформальдегидной смолы и отвержденной смолы, в результате которого установлено, что начало интенсивного разложения основной части полимера происходит при 560 °С.

2. Установлено, что ведение в состав связующего борполимера в количестве 0,25 % при испытании образцов суточной выдержки по сравнению с чистым связующим не приводит к значительным изменениям угла отклонения маятника при испытаниях на ударную вязкость и, как следствие, приложенной работы, а увеличение содержания борполимера в образцах до 0,5 % приводит к снижению приложенной работы.

3. Установлено, что при введении борполимера в количестве 0,25 % происходит снижение прочности на изгиб примерно в 2 раза. Однако при увеличении содержания полимера в смоле до 0,5 % прочность на изгиб увеличивается примерно в 3 – 4 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И. Борорганические полимеры. М.: Наука, 1975.
2. Белоусов А.М., Ленский М.А. Синтез термостойкой борсодержащей фенолформальдегидной смолы. Тез. II Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах, СПб, 2006.

АММИАКАТЫ БОРОГИДРИДА МАГНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ВОДОРОДА

Г.Г. Сакович, Р.Г. Никитин

Изучены кинетические особенности процессов термического разложения аммиакатов борогидрида магния различного состава. Показана перспективность использования указанных соединений при создании химических автономных генераторов чистого водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Использование водорода в качестве энергоносителя представляет собой более сложную проблему, чем использование всех других известных видов возобновляемых источников энергии.

Следующая проблема связана с транспортировкой и хранением водорода в газообразном, сжиженном или связанном состоянии. Очевидно, что первые два способа, хотя и не очень удобны, но все же приемлемы в небольших по мощности стационарных или даже автономных энергетических установках.

Учитывая его физико-химические свойства, в частности низкий молекулярный вес, высокую теплотворную способность, экологическую безопасность при сжигании. Разработка составов для автономных энергетических установок представляет несомненный интерес. Таким образом, связанный водород, по-видимому, пока остается наиболее перспективным для решения проблемы хранения

водорода в целом. Что позволит исключить проблему транспортировки и хранения водорода в целом.

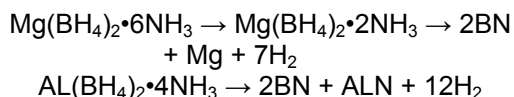
Молекулярные гидриды металлов (2,3 группы) обладают уникальными свойствами, которые обусловлены как очень высоким содержанием водорода, так и его высокой плотностью в связанном состоянии (в некоторых случаях более чем в два раза превосходящей плотность жидкого водорода).

Среди потенциальных источников водорода, которые могут применяться в технологии топливных элементов или иных автономных устройствах, представляют несомненный интерес в качестве перспективного способа получения чистого водорода являются аммиакаты борогидридов легких металлов на сегодняшний день не имеют конкурентов по его массовому содержанию, в ряде случаев по параметрам выделения и по соотношению массовое содержание водорода – плотность.

Содержащие максимальное количество связанного водорода, независимо от способов их разложения могут быть использованы как высокоэффективные водородгенерирующие материалы. Среди рассматриваемых веществ, несмотря на высокую стоимость, в настоящее время наиболее эффективны $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ массовый выход водорода составляет соответственно 17,3мас.%, 16,0мас.%, 9мас.%. Интерес к аммиакатам борогидридов алюминия и магния вызывается также тем, что для их быстрого и полного разложения необходимы относительно невысокие температуры 513 – 673K газовыделение заканчивается за 90 – 150с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Согласно (1) разложение указанных соединений описывается следующими схемами:



Целью настоящей работы явилось изучение кинетических особенностей термического разложения аммиакатов борогидридов магния и влияния температуры разложения на скорость выделения и массовый выход водорода. Ранее кинетические исследования процессов термического разложения аммиакатов борогидрида магния не проводились.

Получение образцов осуществлялось по методике описанной в работе (3) при комнатной температуре в условиях, исключающих контакт с влагой воздуха. Состав образцов контролировался методами рентгенофазного и химического анализа.

Для проведения исследований термического разложения использована установка, схема которой изображена на рис.1.

Выделяющийся газ, проходя через колонки с серной кислотой и хлоридом кальция, был полностью очищен от аммиака и не содержал паров влаги и серной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты определения максимального выхода водорода для соединений $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3$ различного состава приведены в таблице 1. Разложение соединений проводили при температуре около 673K, что позволяло полностью завершить процесс разложения за 150-300с.

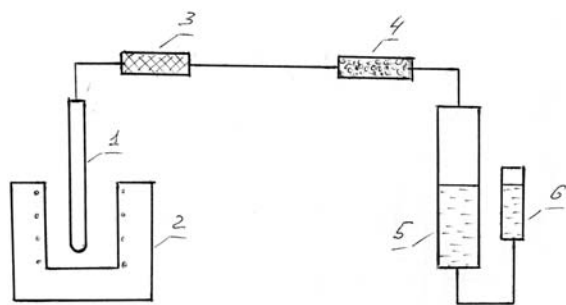


Рисунок 1 – Схема установки для проведения кинетических исследований термического разложения: 1 – кварцевый сосуд, 2 – печь сопротивления, 3 – колонка с H_2SO_4 , 4 – колонка с CaCl_2 , 5 – газовая бюретка, 6 – уравнивающая склянка

Как видно из таблицы, для соединений $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ выход водорода близок к теоретически ожидаемому. Примерно такой же по величине достигается в случае термического разложения $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3$. Для ди- моноаммиакатов выход водорода существенно ниже и заметно отличается ожидаемых $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 16мас.%. максимальный выход водорода (около 12,5мас.%) достигнут при термическом разложении моноаммиаката, полученного путем разложения триаммиаката в вакууме. Приведенные в таблице данные свидетельствуют о том, что массовый выход водорода существенно зависящим от способа получения соединения. Можно предположить, что образование более активно разлагающихся форм наблюдается именно при частичном термическом отщеплении аммиака от соединений с высоким содержанием его в молекуле, а наибольший массовый выход водорода, по всей вероятности, следует ожидать для диаммиаката



При изучении влияния температуры на скорость выделения водорода при термическом разложении соединений использовали, как правило, гранулированные образцы. Результаты представлены на рис.2-4.

Из них следует, что степень разложения соединений с повышением температуры заметно возрастает. Наибольший выход водорода наблюдается в случае разложения $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ при температурах около 400°C, время окончания разложения завершается за 90-210с.

На рис.3 кривые «а» и «б» относятся к разложению при одной и той же температуре

АММИАКАТЫ БОРОГИДРИДА МАГНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ВОДОРОДА

(225⁰С) гранулированного и порошкообразного образцов. Максимальный выход водорода в обоих случаях примерно одинаков, хотя разложение порошкообразного образца, обладающего большей удельной поверхностью, происходит с несколько более высокой скоростью. Проведенный хроматографический анализ газообразных продуктов показал, что основным компонентом газовой смеси является водород.

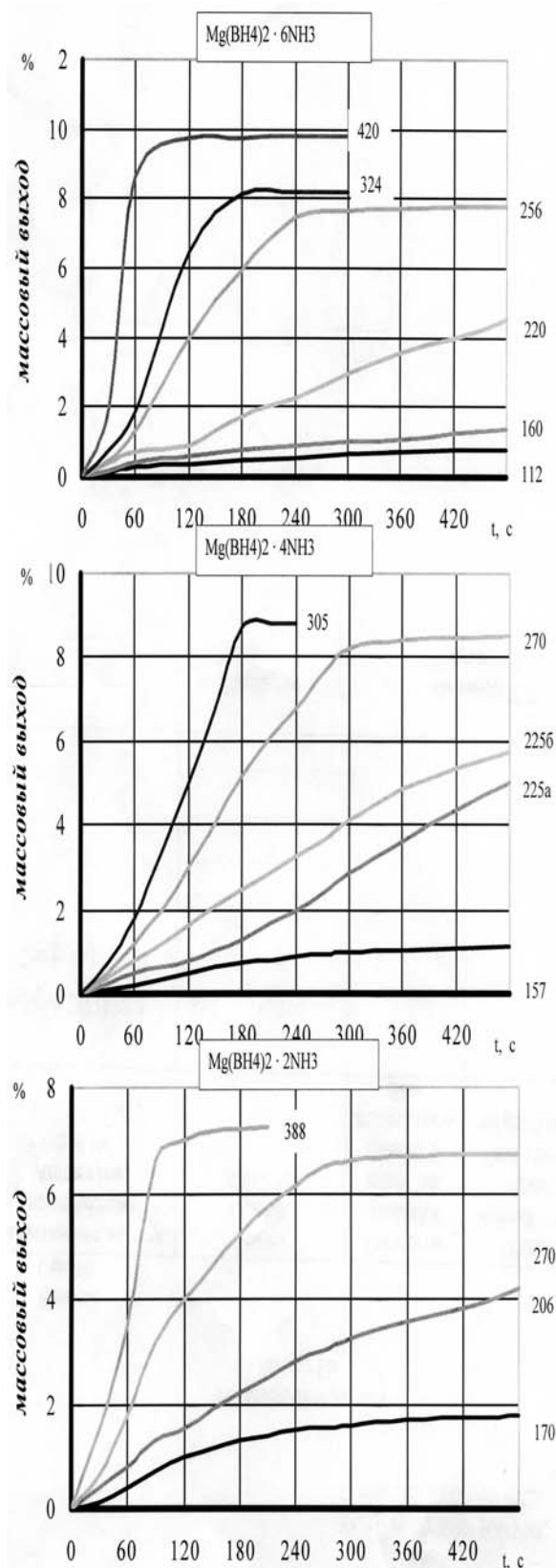
Таблица 1
Результаты определения массового выхода водорода при термическом разложении соединений $Mg(BH_4)_2 \cdot nNH_3$

Соединение	Масса образца, г	Объем выделившегося водорода, мл	Массовый выход водорода, %мас.	
			теоретически	практически
M $g(BH_4)_2 \cdot 6NH_3$	0,0086	10,5		10,9
	0,0225	24,0	9,0	9,5
	0,0190	20,11		9,5
	0,0120	13,1		9,8
M $g(BH_4)_2 \cdot 4NH_3$	0,0440	44,5		9,0
	0,0324	31,7	11,6	8,7
	0,0330	32,5		8,8
	0,0351	33,3		8,5
M $g(BH_4)_2 \cdot 3NH_3$	0,0350	35,5		9,1
	0,0422	42,5	13,4	9,0
	0,0501	49,0		8,7
	0,0563	61,0		9,0
M $g(BH_4)_2 \cdot 2NH_3$	0,0287	21,8		6,8
	0,0295	24,6	16,0	7,3
	0,0264	20,6		7,0
M $g(BH_4)_2 \cdot NH_3$	0,0323	28,0		7,7
	0,0406	35,0	19,9	7,7
	0,0702	42,5		5,4
	0,0342	22,5		5,9
M $g(BH_4)_2 \cdot nNH_3^*$	0,0264	38,2	9,9	12,9
	0,0260	36,5		2,5
	0,081	26,0		12,8
	0,0396	55,5		12,5

Примечание: * результаты термического разложения $Mg(BH_4)_2 \cdot nNH_3$ в вакууме

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторы пришли к выводу, что аммиакаты борогидрида магния представляют определенный интерес в качестве источников водорода в автономных генераторах водорода.



Рисунки 2–4

ЛИТЕРАТУРА

1. Коноплев В.Н., Силина Т.А. Термическое разложение аммиаков борогидрида магния – В кн.: 9 Всес. совещание по термическому анализу, Ужгород, 1985, Киев. – С. 121-122.
2. Полушин Н.И., Бурдина К.П. Термическое разложение тетрааммиаката борогидрида алюми-

ния при высоком давлении – В кн.: Материалы конференции молодых ученых МГУ. Деп. В ВИНТИ №7085-83 деп.

3. Schultz D.R., Parry R.W. Chemical evidence for the structure of the «diammoniate of diborane» 1. Evidence for the borohydride ion and for the dihydrodiammineboron (3) canion. Y/Ameer. Chtm. Soc. 1958, № 80, №1. – P. 4-8.

НИТРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

О.И. Титова, О.А. Панченко, Т.Е. Чен

Исследовано влияние предобработки полимерной композиции древесины березы трифторуксусной кислотой на содержание азота и растворимость продуктов нитрования. Показана возможность получения нитратов целлюлозы с полезными свойствами, исходя из биомассы любого растительного материала без предварительной делигнификации.

ВВЕДЕНИЕ

Древесина представляет собой сложную полимерную композицию. Древесная ткань, имеющая клеточное строение и формирующаяся в процессе фотосинтеза, представляет собой смесь химически связанных между собой высокомолекулярных веществ, которые способны к построению пространственной надмолекулярной структуры за счет сильных межмолекулярных взаимодействий. В связи с этим древесину нужно рассматривать как единый полимер сложного состава и строения. В состав полимерной композиции – древесины березы – входят органические высокомолекулярные компоненты: целлюлоза, лигнин и нецеллюлозные полисахариды (гемцеллюлозы), связанные между собой связями различного типа, что чрезвычайно затрудняет разделение компонентов и выделение их в чистом виде.

Поэтому решение проблемы химической модификации древесины и переработка ее в готовые изделия с целью получения полимеров, по свойствам не уступающих используемым в промышленности производным целлюлозы, является актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали опилки древесины березы размером 0,5 мм. Растительное сырье обрабатывали двумя способами. Растительное сырье обрабатывали смесью азотной и трифторуксусной кислот,

содержащей 60% азотной кислоты и 40% трифторуксусной кислоты при температуре 30°C с различной продолжительностью реакции (жидкостном модуле 50) [1].

Второй способ отличался тем, что растительное сырье предварительно выдерживали в трифторуксусной кислоте, а затем добавляли азотную кислоту [2].

Продукты реакции нитрования древесины обрабатывали в течение двух часов дистиллированной водой при температуре кипения воды, равной 100°C, с целью гидролиза трифторацетильных групп, которые были введены в компоненты древесины на стадии предобработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение нитратов целлюлозы с заданными свойствами из древесины березы зависит от условий и продолжительности взаимодействия растительного сырья с действующими реагентами [3].

Содержание основных биополимеров, входящих в состав исходного растительного сырья, соответствует литературным данным (таблица 1).

Химические реакции высокомолекулярных компонентов древесины, имеющие важное практическое значение, идут главным образом по гидроксильным группам (первичным и вторичным) этих компонентов. Так, при нитровании целлюлозы получается сложный эфир целлюлозы и азотной кислоты, области