

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПИРОЛИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

***В. Б. Рыжов, И. Н. Андреева, Н. В. Михайлов***

За последние годы значительно возрос интерес к материалам, получаемым при высокотемпературной обработке органических соединений до температур порядка 3000°. Образующиеся при этом углеродные и графитовые материалы, находящие в некоторых случаях чрезвычайно важное применение [1], обладают весьма ценным преимуществом перед аналогичными материалами на основе неорганических веществ — сочетанием малой плотности с высокой термостойкостью и достаточно высокой прочностью.

Ранее широкое применение углеграфитовых материалов в новых областях техники в значительной степени сдерживалось их хрупкостью и недостаточной прочностью. Получение углеграфитовых материалов с ориентированной структурой открывает возможность расширения областей их применения. В этом случае значительная эластичность материала достигается за счет эффекта формы и относительно высокой прочности аналогично тому, как это наблюдается для стекловолокна.

Известно, что продукты пиролиза целлюлозных материалов могут содержать до 99,9 % углерода. Вследствие этого такие вещества логично были бы рассматривать как тела, обладающие структурой одной из форм углерода или сочетанием их с соответствующими макропроприями. В предельном случае упорядочения, как, например, при получении искусственных алмазов, углерод обладает вполне определенной кристаллической структурой. Однако в процессе обычной карбонизации, как это следует из рентгенографических данных, получить кристаллический продукт с геометрически правильной решеткой не представляется возможным. Получаемые в этом случае материалы, в значительной степени меняющие свои физико-механические свойства, в зависимости от характера процесса пиролиза и структуры исходных веществ обладают, по-видимому, некоторой промежуточной структурой. В частности, при температурах выше 800° в большинстве случаев и в волокнах из поликарбонитрила происходит образование дискретной сетки конденсированных шестичленных циклов с очень четко выраженной анизотропией свойств [2].

Помимо этого, в этих условиях становится возможным образование не только плоской сетки или системы гексагональных конденсированных колец, но и линейной структуры углерода с сопряженными связями [3]. Иными словами, можно ожидать, что при значительной длине указанных структур возможно существование высокомолекулярного соединения с линейной сопряженной структурой, обладающей свойствами длинноцепочечных полимерных молекул. Вероятность существования подобной структуры, несомненно, весьма заманчивая, должна проявляться и в целлюлозных пиролизованных материалах, но это требует экспериментального подтверждения.

В подавляющем большинстве способов пиролиза, осуществляемых при температурах 800—900°, за исключением процессов конденсации из газовой фазы, образуется структура аморфного материала без значительной анизотропии свойств.

Однако, как показано в работе Каргина и Литвилова [4], по исследованию структуры графитированных и пиролизованных полимерных материалов, в том случае, когда исходный материал имеет значительную анизотропию, она может сохраняться в дальнейшем и после пиролиза.

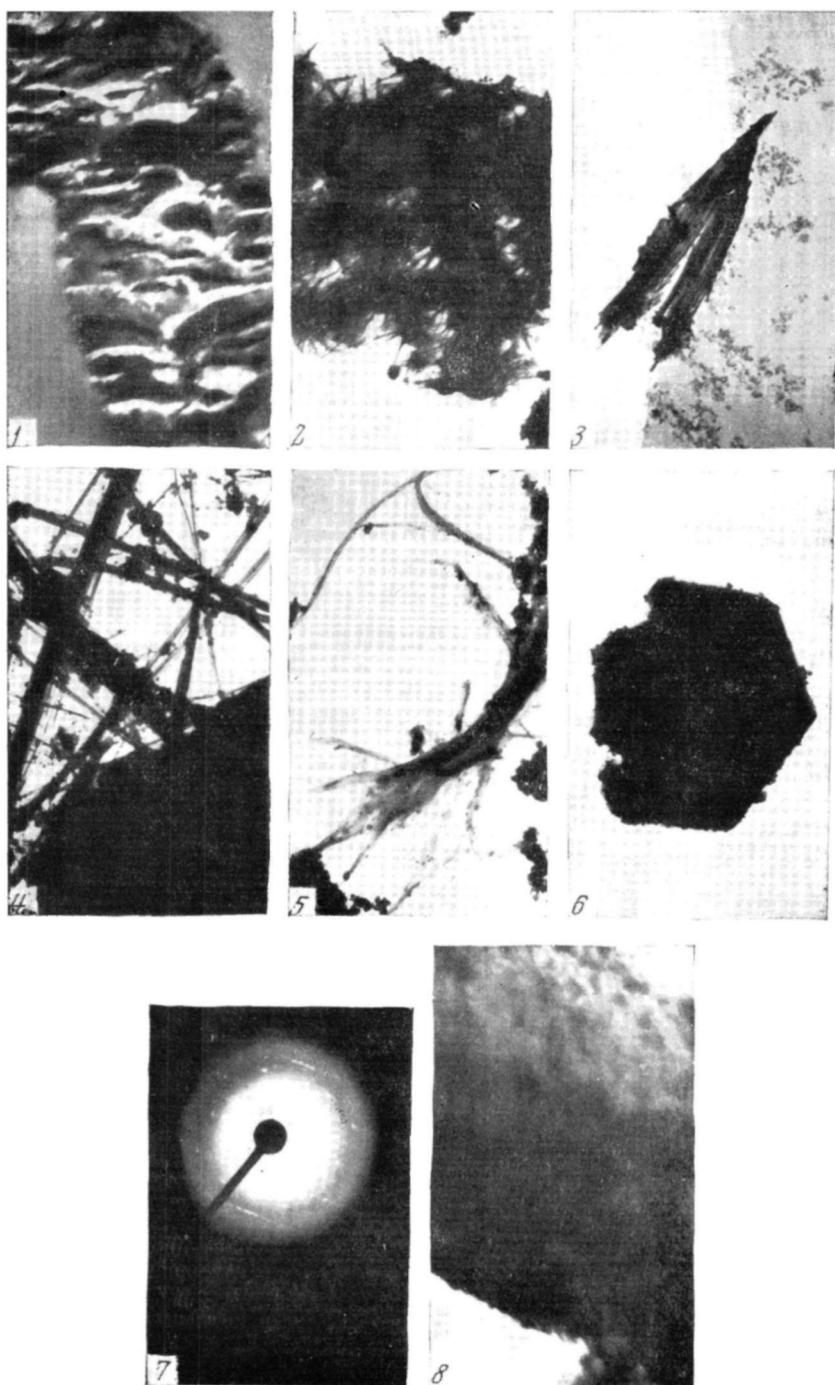


Рис. 1. Поперечный срез ориентированного пиролизованного материала,  $\times 6000$   
Рис. 2. Анизотропия продуктов диспергирования (видны отдельные фибриллы),  
 $\times 15\ 000$

Рис. 3. Фибрillярный характер продуктов диспергирования,  $\times 15\ 000$   
Рис. 4. Два типа продуктов диспергирования пиролизованных гидратцеллюлозных  
образцов,  $\times 15\ 000$

Рис. 5. Более крупные надмолекулярные структуры,  $\times 15\ 000$   
Рис. 6. Гексагональная форма частиц в продуктах диспергирования,  $\times 10\ 000$   
Рис. 7. Электронограмма частиц гексагональной формы  
Рис. 8. Более плотные включения, соответствующие зародышам новой фазы в основ-  
ной массе осколков пиролизованных образцов,  $\times 8000$

По-видимому, достаточную анизотропию углеродистым материалам можно придать также и в процессе пиролиза целлюлозы, в момент «пластического» состояния вещества. Следует отметить также, что приведенные выше данные по пиролизу ориентированных материалов свидетельствуют о том, что процесс пиролиза протекает перпендикулярно к поверхности материала. Это связано, до некоторой степени, с формой исходного материала. Такие представления о процессе пиролиза и структуре пиролизованных материалов указывают как на методическую трудность исследований, так и на необходимость работ в этом направлении, тем более, что ассортимент исходных материалов постоянно увеличивается. В связи с этим не вызывает сомнений необходимость детального исследования как химизма процессов, протекающих в целлюлозных материалах при высоких температурах, так и тех структурных изменений, которые их сопровождают.

### Методика исследования

Вследствие многих причин, и, в частности, ограниченной растворимости продуктов пиролиза, из области исследования выпадает ряд методов, связанных с изучением веществ в растворе и препарирования с помощью перевода их в раствор. Это в значительной степени обедняет возможности эксперимента. Вследствие этого, основными методами в данном случае, по нашему мнению, являются методы ультратонких срезов и диспергирования.

В настоящей работе исследовали целлюлозные волокнистые материалы с различной структурой с применением обычно используемой в электронной микроскопии методики ультратонких срезов [5]. Объект исследования вводили в эпоксид ЭД-5, отверждаемый полиэтиленполиамином. Срезы, полученные на микротоме УМТ-2, рассматривали и фотографировали в электронном микроскопе ЭМ-7 при общем электронно-оптическом увеличении от  $\times 15\,000$  до  $50\,000$ .

Диспергирование образцов осуществляли на механическом диспергаторе (типа высокоскоростной мешалки) со стальными ножами, а затем на ультразвуковом диспергаторе типа УЗДВ-2 в диапазоне частот 0,4–2,0  $\text{КГц}$  при общей длительности облучения до 60 мин. Следует отметить, что диспергирование с помощью ультразвука происходит наиболее интенсивно в том случае, когда объект имеет предварительное измельчение до размеров порядка 0,1–1,0  $\text{мм}$ . Наибольшее воздействие ультразвукового излучения на ориентированные пиролизные материалы наблюдается при низких частотах колебаний. После диспергирования объект в виде суспензии в воде наносили на подложку и после испарения влаги просматривали в электронном микроскопе. Помимо этого, в некоторых случаях измельчение проводили в сухом состоянии, а нанесение осуществляли, помещая сетку с пленкой-подложкой в порошок объекта.

### Результаты исследования и обсуждение

Исследование подвергались материалы, полученные пиролизом при температурах выше  $800^\circ$  гидратцеллюлозных волокон, имевших предварительную ориентацию (см. вклейку к стр. 798, рис. 1–8). На рис. 1 показан срез пиролизованного материала перпендикулярно оси ориентации. При анализе картины этого среза можно прийти к выводу, что в поперечном направлении структура образца по всему объему однородна и легко сминается при срезе с образованием пустот и сгущений. Такая картина свидетельствует, по-видимому, лишь о незначительной плотности материала, содержащего микропустоты молекулярных размеров. Действительно, специальные измерения плотности достаточно однозначно подтверждают этот вывод. Исходя из предположения о том, что в продуктах пиролиза сохраняется анизотропия исходного образца и вследствие этого существует возможность разрушения пиролизованного объекта, вдоль оси ориентации было проведено диспергирование. При исследовании продуктов диспергирования в электронном микроскопе обнаружено существование достаточно четкой анизотропии (рис. 2, 3). Помимо этого, на снимках можно наблюдать существование характерных фибрillлярных структур (рис. 4), существенно отличающихся от основной массы продуктов дробления. Они обладают меньшей оптической плотностью и большей протяженностью

субмикронных размеров. В некоторых случаях такие фибриллярные образования переходят в широкие прозрачные ленты, обладающие неравномерной толщиной (рис. 5). И, наконец, среди многообразия форм продуктов диспергирования можно наблюдать существование надмолекулярных структур пластинчатой гексагональной формы (рис. 6). Поскольку этому соответствует четкая дифракционная картина от электронного пучка (рис. 7) следует предположить, что эти надмолекулярные структуры имеют высокую внутреннюю упорядоченность молекулярных элементов гексагональной симметрии. Вероятно, что именно зародыши таких структур наблюдаются при исследовании на просвет тонких краев крупных частиц в виде темных включений (рис. 8). К сожалению, аморфный фон основной массы вещества не позволяет идентифицировать возможную точечную микродифракцию от таких зародышей.

Таким образом, из экспериментальных данных яствует, что исходная ориентация, существовавшая до процесса пиролиза, сохраняется и впоследствии в виде четкой фибриллярности продуктов диспергирования, пиролизованных гидратцеллюлозных образцов и может приводить при определенных условиях к общей анизотропии полимерного материала в пиролизованном состоянии, что находится в хорошем соответствии с данными, опубликованными ранее [3]. Это обусловлено, по-видимому, тем, что процесс пиролиза начинает интенсивно проходить первоначально в областях с наименьшей плотностью или, используя терминологию пластифициционных процессов, по межпачечному механизму, по поверхности надмолекулярных структур, существующих в исходном образце. По этим причинам и возникают микропустоты, обуславливающие низкую плотность и малую механическую прочность пиролизованных образцов по сравнению с исходным объектом. Неравномерный характер процесса пиролиза в объеме образца проявляется и в том, что существуют два типа частиц в продуктах диспергирования. Наряду с плотными и полностью пиролизованными частицами наблюдаются фибриллярные образования меньшей плотности и, по-видимому, большей эластичности. Природа надмолекулярных образований пока еще неясна и требует дальнейших исследований. Однако, несомненно, что с увеличением числа таких структур механические свойства пиролизованных материалов будут улучшаться.

## Выводы

Анизотропия гидратцеллюлозных образцов, существовавшая до протекания процессов пиролиза, способствует возникновению анизотропии пиролизованных образцов. В продуктах диспергирования пиролизованных гидратцеллюлозных образцов обнаружено два типа фибриллярных надмолекулярных структур и пластинчатых частиц гексагональной формы.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
13 XII 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ц. Кэррол-Порчинский, Материалы будущего, изд-во «Химия», 1966.
2. И. А. Литвинов. Диссертация, 1967.
3. М. М. Танг, Р. Вассон, Carbon, 2, 211, 221, 1964.
4. В. А. Каргин, И. А. Литвинов, Высокомолек. соед., 7, 226, 1965.
5. В. М. Лукьянович. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, Изд-во АН СССР, 1960.