

тур, по-видимому, носят кооперативный характер, в связи с чем его усадка происходит более интенсивно.

Отсутствие теплового эффекта в температурной области плавления свидетельствует о том, что поглощенное количество тепла в начале интенсивной усадки волокон оказывается достаточным не только для завершения этого процесса, но и для перехода полимера в текучее состояние (плавления).

Дагестанский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
9 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. Манделькерн*, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 170.
2. *Т. М. Бирштейн, О. П. Птицын*, Конформация макромолекул, «Наука», 1965.
3. *С. Я. Френкель, Л. В. Кухарева, П. М. Гинзбург, В. И. Воробьев*, Докл. АН ССРР, 165, 149, 1967.
4. *Г. И. Кутягин, Р. С. Уруджев*, Заводск. лаб., 30, 1130, 1964.
5. *Г. И. Кутягин, Р. С. Уруджев*, Пласт. массы, 1965, № 5, 44.
6. *Р. С. Уруджев, С. С. Палладов, Г. И. Кутягин*, Химич. волокна, 1965, № 4, 59.
7. *Р. Хувинк, А. Ставерман*, Химия и технология полимеров, «Химия», 1965, стр. 470.
8. *A. Dulmage, A. L. Gaddes*, J. Polymer Sci., 31, 499, 1954.

УДК 541.64:620.183

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОКСОВЫХ ОСТАТКОВ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛЬНЫХ СМОЛ

Д. К. Хакимова, А. Н. Антонов

В связи с развитием современной техники возникает необходимость получения плотных, однородных по структуре углеродных материалов с высокими прочностными свойствами. Одно из направлений в решении данной задачи – изыскание новых видов связующих. В этом отношении перспективным связующим являются смолы фенольного типа с высоким выходом коксового остатка (до 60%) и хорошей спекающей способностью. Кроме того, качественно иной способ изготовления может привести к получению прочных однородных углеродных материалов. Примером тому служит производство стеклоуглерода, для получения которого используют также и фенольные смолы.

Исследование коксовых остатков различных углеродсодержащих веществ и их поведению при высокотемпературной обработке удалено много внимания при изучении пиролиза ряда естественных и синтетических органических материалов. В работах [1–4] показано влияние химической природы исходного материала на структуру низкотемпературного твердого продукта, а также на его поведение в результате термической обработки при высоких температурах.

Что касается использования в этих исследованиях методов рентгеноструктурного анализа, то они в основном ограничены определением межслоевого расстояния и анализом профиля отражения (002) [5, 6].

Настоящая работа посвящена изучению поведения коксовых остатков полимеров на основе фенольных смол в результате термической обработки с точки зрения происходящих в них структурных преобразований с помощью методов дифракции рентгеновых лучей.

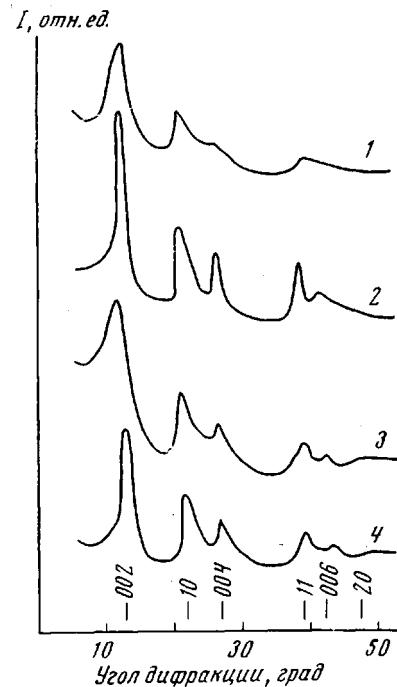
В качестве объекта исследования взяты полимеры, полученные на основе смол: фенолформальдегидной (ФС), фенолфуролформальдегидной (ФФС), фенолформальдегидной (ВИАМ-б) и сополимера на основе смолы ВИАМ-б (87%) с перхлорвиниловой (ПХВ, 13%) (табл. 1).

Карбонизацию полимеров проводили при 850–900° в инертной атмосфере со скоростью подъема температуры 5 град./мин. По достижении температуры карбонизации образцы охлаждали вместе с печью. Полученные коксовые остатки в даль-

нейшем подвергали термической обработке при температурах 2000, 2500 и 3000° в атмосфре аргона.

Экспериментальной основой для проведения рентгеноструктурного анализа служили рентгенограммы, полученные в камере РКД на CuK_α монокроматизированном излучении в атмосфере гелия.

Дифракционные спектры продуктов карбонизации исследуемых образцов, термообработанных при 2000–3000°, идентичны. В качестве примера на рисунке представлены спектры термообработанных при 2000° образцов.



Дифракционные спектры термообработанных при 2000° коксов, полученных из ВИАМ-б (1), ВИАМ-б+ПХВ (2), ФФС (3) и ФС (4)

1,39 Å характерна для бензольного кольца). Термическая обработка при 2000° приводит к увеличению длины связи до величины 1,41–1,42 Å. Полученные значения длины связи между атомами углерода свидетельствуют о наличии в структуре тригональных атомов углерода, находящихся в sp^2 -л-гибридизованном состоянии.

Рассмотрение дифракционных спектров и количественных структурных характеристик (табл. 2) указывает на то, что коксовые остатки рассматриваемых полимеров различного химического строения в результате термической обработки в интервале температур 2000–3000° близки по структуре. Если в термообработанных при 2000° образцах атомы углерода могут быть и в кристаллографически неупорядоченном состоянии, образуя аморфную фазу [8] или неупорядоченные формы углерода [9], вызывая на рентгенограмме диффузное рассеяние под небольшими углами, то в результате термической обработки при 2500 и 3000° атомы углерода полностью упорядочены в гексагональные слои и пакеты из слоев. Между тем в их структуре имеется лишь ближний порядок, так как на рентгенограммах обнаруживаются только три широких отражения. Высокая степень размытия дифракционных отражений, характерная для спектров исследуемых образцов, обусловлена, вероятно, как малыми размерами областей когерентного рассеяния (ОКР), так и наличием микроискажений

Спектры проб характеризуются наличием размытых дифракционных отражений (002) (10), (11). Такие дифракционные спектры характерны для турбостратного углерода, состоящего из неупорядоченных относительно друг друга гексагональных слоев, уложенных в пакеты. Кроме того, на рентгенограммах этих образцов имеется заметное диффузное рассеяние под небольшими углами, которое с ростом температуры обработки до 2500° и выше визуально не обнаруживается.

Для расчета структурных характеристик проведены съемки спектра и отдельных дифракционных отражений на дифрактометре ДРОН-1 с использованием CuK_α - и MoK_α -излучений.

Одним из параметров кристаллографического упорядочения на молекулярном уровне, характеризующим степень совершенства образующихся при карбонизации гексагональных углеродных слоев, является длина связи между атомами углерода. Расчет длины связи для исследуемых проб был произведен по методу Руланда [7]. Оказалось, что в результате термической обработки в интервале 850–1000° длина связи между атомами углерода в гексагональных слоях для всех проб находится в пределах 1,39–1,40 Å (длина связи

Таблица 1
Характеристика исходных полимеров

Полимер	Химическая формула структурной единицы	Примечание
ВИАМ-б	$H-\left[\begin{array}{c} C_6H_2(OH)-CH_2 \\ \\ CH_2OH \end{array}\right]_5-\left[C_6H_3(OH)CH_2\right]_5-OH$ (I)	Плотность 1,29 г/см ³ , смола жидкая; при 100–150° переходит в резину
ВИАМ-б+ПХВ	$I + \dots CH_2-CH\left[\begin{array}{c} CH_2-CH \\ \\ Cl \\ \\ CH_2-CH \\ \\ Cl \\ \\ CH_2-CH \\ \\ Cl \end{array}\right]-$	$M=30\,000$
ФФС	$\begin{array}{c} CH-CH \\ \\ CH \quad C-CH_2- \\ \backslash \quad / \\ O \quad C \\ \backslash \quad / \\ O \end{array}-\left[\begin{array}{c} CH-CH \\ \\ C \quad C-CH_2 \\ \backslash \quad / \\ O \quad O \end{array}\right]_n-\begin{array}{c} CH-CH \\ \\ C \quad C-CH_2OH \\ \backslash \quad / \\ O \quad O \end{array}$	$M=1000$, плотность 1,28 г/см ³
ФС	$H-\left[C_6H_2(OH)-CH_2\right]_3-\left[C_6H_3(OH)CH_2\right]_5-OH$	$M=400-800$, плотность 1,3 г/см ³ , смола твердая

Таблица 2
Структурные параметры термообработанных коксов, полученных из полимеров фенольного класса

Полимер	T, °C	Среднее расстояние между углеродными слоями, Å	Размеры ОКР, Å		Соотношение $(A(004))^2/(A(002))^2$
			в направлении слоя	в направлении, перпендикулярном к слою	
ВИАМ-б	2000	3,530	—	28	0,29
ВИАМ-б+ПХВ		3,562	—	26	0,51
ФФС		3,562	—	22	0,37
ФС		3,550	—	28	0,41
ВИАМ-б	2500	3,453	57	37	0,32
ВИАМ-б+ПХВ		3,453	56	35	0,56
ФФС		3,446	66	32	0,38
ФС		3,446	65	35	0,42
ВИАМ-б	3000	3,440	59	44	0,34
ВИАМ-б+ПХВ		3,440	58	37	0,53
ФФС		3,442	65	56	0,40
ФС		3,444	67	52	0,40

решетки в объеме ОКР. К наличию несовершенств в структуре (смещение углеродных атомов от слоевой плоскости в кристаллографическом направлении *c*) чувствительно отношение интегральных интенсивностей отражений (00*l*) разных порядков. Если интенсивности отражений, например (004) и (002), зарегистрированные для одного и того же образца, исправлены на угловые множители интенсивности и условия съемки (включая поглощение) при каждом угле дифракции в области определения отражения поделены на квадрат фактора атомного рассеяния, то отношение их интегральных интенсивностей $I(004)/I(002)$ равно отношению квадратов геометрических структурных амплитуд $|A(004)|^2/|A(002)|^2$.

При этом величина $|A(00l)|^2 = \left(\sum_z \cos 2\pi lz\right)^2 + \left(\sum_z \sin 2\pi lz\right)^2$ зависит

только от положения z углеродных атомов в элементарной ячейке вдоль оси c . Для структуры графита z принимает значения 0 и $\frac{1}{2}$, квадраты геометрических структурных факторов $|A(00l)|^2$ для отражений $(00l)$, где l принимает значения 2, 4, 6, 8 и т. д., равны между собой, независимо от l . По этой причине, например, отношение $|A(004)|^2/|A(002)|^2$ равно единице. Данное отношение для структуры всех исследуемых проб всегда меньше единицы и находится в области (0,3–0,6) при точности определения $\pm 0,05$. Это может быть объяснено следующим. Если в структуре некоторые атомы углерода смещены вдоль оси c на величину Δz по сравнению с их положением в структуре графита, то величина геометрического структурного фактора становится меньше, чем для графита, и тем меньше, чем больше l . Наличие этих смещений в структуре образцов, термообработанных вплоть до 3000° , указывает на то, что углеродные слои в исследуемых пробах не компланарны между собой, возможно они искривлены, образуя гладкие изогнутые слои или сморщеные. Гладко искривленные углеродные слои и пакеты из слоев наблюдали при электронно микроскопическом исследовании углеродных волокон в работе [10] и ядерного графита в работе [11].

Обнаруженное поведение исследуемых проб, свидетельствующее о высокой стабильности атомно-молекулярной структуры коксов полимеров определяется устойчивостью к термическим воздействиям надмолекулярных образований полимерного углерода [12, 13]. Именно разрушением глобуллярных образований под действием давления на стадии карбонизации в коксах ФФС [14] или при более высоких температурах в стеклоуглероде [15] можно объяснить возникновение способности к графитации, которая в отсутствие давления при термической обработке вплоть до 2700 – 3000° не происходит.

Поступила в редакцию
19 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Winslow, W. O. Baker, N. R. Pape, W. Matreyek, J. Polymer Sci., 12, 101, 1955.
2. F. H. Winslow, W. O. Baker, W. A. Yager, Proceedings of the First and Second Conferences on Carbon, Buffalo, 1956, p. 93.
3. J. R. Dacey, D. A. Cadenhead, Proceedings of the Fourth Conference on Carbon, Buffalo, 1960, p. 315.
4. J. J. Kipling, R. B. Wilson, Residential Conference on Science in the Use of Coal, London, 1958, p. C6.
5. T. Edstrom, J. C. Lewis, Carbon, 7, 185, 1969.
6. L. S. Singer, J. chim. phys. et phys.-chim. Biol., Numero special, 1969, p. 21.
7. W. Ruland, Acta Crystallogr., 12, 679, 1959.
8. R. Franklin, Acta Crystallogr., 3, 107, 1950.
9. Сб. Структурная химия углерода и углей, под ред. В. И. Касаточкина, «Наука», 1969.
10. J. A. Hugo, V. A. Phillips, B. W. Roberts, Nature, 226, 144, 1970.
11. P. A. Thrower, Carbon, 9, 265, 1971.
12. G. W. Wheland, Resonance in Organic Chemistry, N. Y., 1955.
13. A. Fourdeux, R. Perret, W. Ruland, Ninth Conference on Carbon, Boston — Massachusetts, 1969, p. 16.
14. А. С. Котосонов, В. А. Винников, В. И. Фролов, Б. Г. Остронов, Докл. АН СССР, 185, 1316, 1969.
15. T. Noda, Carbon, 6, 125, 1968.