

рид-М,) [8]: $r_1=0,64\pm 0,01$; $r_2=0,26\pm 0,1$. Используя для винилхлорида значения $Q=0,044$ и $e=0,2$ [9], по схеме Алфрея-Прайса найдены удельная активность ($Q_{II}=0,109$) и полярность ($e_{II}=0,828$). Найденные значения констант сополимеризации указывают на то, что оба типа образующихся радикалов активнее в реакции с чужим мономером, чем со своим. Вычисленные по уравнениям работ [10, 11] данные о вероятности внутримолекулярного распределения звеньев по длинам макромолекулярных цепей и их средней длине приведены в табл. 2 и подтверждают факт чередования в сополимере мономерных звеньев. Вероятность присоединения винилхлоридного радикала к своему мономеру больше относительной возможности присоединения II радикала к своему. При содержании II в исходной смеси мономеров 34 мол. % наблюдается образование азеотропного сополимера (рис. 3, кривая 4).

Институт химии
АН УзбССР

Поступила в редакцию
12 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Saidov, E. Shakirova, M. Askarov, A. Bank, J. Polymer Sci., C 40, 199, 1973.
2. M. A. Аскаров, Э. Н. Шакирова, Н. Абдувалиев, А. С. Банк, ВИНИТИ, Деп. № 2153-75, 1975.
3. G. Vidotto, A. Crosato-Arnaldi, G. Talamini, Makromolek. Chem., 114, 217, 1968.
4. А. С. Банк, Б. Д. Сайдов, Э. Н. Шакирова, В сб. Синтез новых мономеров, «Фан», 1973.
5. F. Danusso, G. Moraglio, S. Garrera, Chimica e industria, 36, 883, 1954.
6. А. А. Ким, Кандидатская диссертация, Ташкент, ИХ АН УзбССР, 1976.
7. С. Х. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
8. А. И. Ериев, Э. Л. Брохина, Е. С. Роскина, Высокомолек. соед., A11, 1051, 1969.
9. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
10. F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2050, 1944.
11. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.

УДК 541.64:539.28

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ФЕНОЛКАРБОРАНФОРМАЛЬДЕГИДНОГО РЕЗИТА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

*Стрельченко Л. С., Юрковский И. М., Валецкий П. М.,
Шенечкин П. А., Кучинская Т. К., Виноградова С. В.,
Коршак В. В.*

Поведение карборансодержащих полимеров при термообработке обладает рядом специфических особенностей, существенно отличающих эти полимеры от обычных (не содержащих карборановых групп) органических аналогов сходного строения [1, 2]. На основании данных ЭПР [3] и других методов исследования было высказано предположение, что эти особенности обусловлены структурными превращениями карборансодержащих полимеров, для которых процессы глубокого распада проходят при более высоких температурах, чем в обычных органических полимерах.

Данное исследование посвящено изучению структурных превращений карборансодержащих полимеров в процессе термообработки методом рентгеноструктурного анализа.

Исследовали фенолкарборанформальдегидный резит (ФКФ)* [4] и его органический аналог – фенолформальдегидный резит (ФД), полученный на основе 4,4'-диоксидифенила.

Термообработку образцов ФКФ и ФД в интервале температур 200–1200° проводили в вакууме, образцы ФКФ в этом же интервале температур были приготовлены и термообработкой на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 5°/мин с выдержкой при конечной температуре в течение 1 часа. В интервале температур 1200–2500° термообработку образцов проводили в аргоне, скорость нагрева составляла 500°/час с выдержкой при конечной температуре в течение 30 мин.

Дифрактограммы записаны на дифрактометре ДРОН-1,5 с использованием медного, фильтрованного никелем, излучения. Регистрацию кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей проводили по методу порошка в интервале углов отражения 4–50° в шкале 2θ.

На дифрактограмме отверженного ФКФ (рис. 1) присутствует размытая асимметричная линия с максимумом $2\theta=19^{\circ}36'$ ($d=5,68 \text{ \AA}$), простирающаяся в область углов отражения 2θ от 8 до 30°. Профиль линии асимметричен с крутым подъемом со стороны малых углов и медленным спадом в сторону больших углов, что является характерным для двумерно-упорядоченных структур. С повышением температуры термообработки от 350 до 700° интенсивность отмеченного отражения падает, а профиль размывается, что свидетельствует о прохождении процесса деструкции в исходном материале. При 600° на фоне размытого максимума появляется острый пик $2\theta=28^{\circ}24'$ ($d=3,14 \text{ \AA}$), принадлежащий, по-видимому, соединению H_3BO_3 , что указывает на то, что процесс пиролиза ФКФ сопровождается взаимодействием карборановой группы или продуктов ее превращений с кислородсодержащими радикалами.

Связывание кислорода в неорганические соединения, очевидно, способствует повышению выхода органических продуктов пиролиза при деструкции ФКФ, что проявляется в высоком содержании коксовых остатков (90–95% в вакууме при 900° в условиях динамического ТГА).

При температуре 750° на кривой интенсивности рассеяния рентгеновых лучей отсутствуют отражения в форме интерференций и сильно возрастает диффузное рассеяние в виде фона, особенно на малых углах рассеяния менее 12° (2θ). Диффузное рассеяние рентгеновых лучей вызвано неупорядоченной в кристаллическом отношении фазой, которую, по-видимому, на этой стадии образуют продукты деструкции и одновременного структурирования ФКФ. Такой характер дифрактограмм свидетельствует о распаде исходной структуры ФКФ (750°) и прохождении процесса формирования новой фазы. Указанный процесс протекает в интервале 750–900°.

На дифрактограмме ФКФ, обработанного при температуре 950°, обнаруживается присутствие ароматически организованного углерода, об этом свидетельствует появление отражений 002 и 10, характерных для циклических ароматических углеродных соединений. Повышение температуры термообработки до 1200° способствует протеканию процесса, направленного на совершенствование и рост ароматически организованного углерода, на что указывает рост интенсивностей отражений 002 и 10 и сдвиг отражения 002 в сторону больших углов, что может служить критерием оценки процессов структурного упорядочения при карбонизации.

На рис. 2 представлены кривые интенсивности рассеяния рентгеновых лучей полимером ФД в зависимости от температуры термообработки.

Дифрактограммы ФД и ФКФ после обработки в вакууме при температурах до 400° имеют сходный характер, однако, с повышением температуры термообработки выше 400° появляется различие, свидетельствующее, что структурные превращения протекают в этих полимерах по-разному в зависимости от температуры термообработки. ФКФ обнаруживает полную деструкцию исходной структуры при температуре 750°, аналогичный про-

* Авторы выражают благодарность Т. М. Абрамовой и Л. И. Голубенковой за предоставление образцов ФКФ- и ФД-полимеров.

цесс в ФД заканчивается значительно раньше, при температуре 600°. Циклические ароматические структуры в ФКФ возникают лишь при 950°, аналогичные структуры в ФД возникают при температуре 650°.

Термообработка ФКФ на воздухе характеризуется такими же структурными превращениями, как и при нагревании в вакууме, только сдвинутыми в область более низких температур. У ФКФ после термообработки при 500° на воздухе наблюдается интенсивное образование о-борной кислоты, ее содержание в продуктах пиролиза порядка десятка процентов, при нагреве в вакууме присутствуют лишь ее следы. Ароматически организованный углерод наблюдается на дифрактограммах ФКФ после обра-

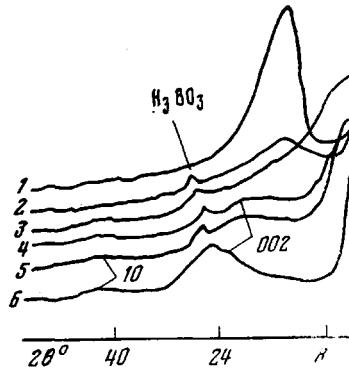


Рис. 1. Дифрактограммы ФКФ, термообработанного при 200 (1), 700 (2), 750 (3), 950 (4), 1000 (5), 1100° (6)

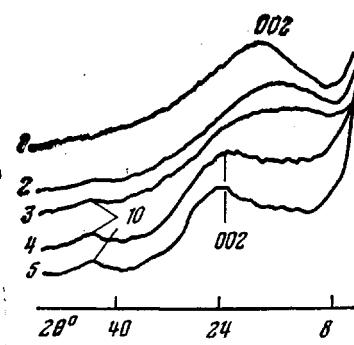


Рис. 2. Дифрактограммы ФД, термообработанного при 400 (1), 600 (2); 650 (3), 1000 (4), 1200° (5)

ботки при температурах 810 и 950° с нагреванием на воздухе и в вакууме соответственно. Видимо, нагревание ФКФ на воздухе ускоряет процесс пиролиза по сравнению с термообработкой в вакууме. Дальнейшее нагревание в аргоне ФКФ при температурах выше 1200° способствует протеканию процессов более глубокой карбонизации, которые характеризуются увеличением содержания углерода, ростом углеродных слоев в направлении диаметра и в перпендикулярном направлении. При температурах нагревания выше 1000° происходит разложение о-борной кислоты на борный ангидрид. Выше температуры 1200° наблюдаются следы карбида бора B_4C , интенсивный процесс образования его проходит при температуре 1700° и выше. При температурах термообработки больших, чем 1800°, происходит графитизация ФКФ. На дифрактограмме ФКФ, обработанном при 2500° в аргоне, присутствуют все отражения, характерные для трехмерно-упорядоченного графита с межслоевым расстоянием $d_{002}=3,360 \text{ \AA}$. Кроме фазы трехмерноупорядоченного графита на дифрактограмме присутствуют отражения от фазы карбида бора. ФД при нагревании до 2500° не графитизируется.

Таким образом, проведенные исследования показали, что высокая теплостойкость материалов на основе ФКФ-резита [5] связана с его повышенной структурной устойчивостью при воздействии температур по сравнению с обычными резитами. Это может быть обусловлено тем, что в результате образования устойчивых $-B-B-$, $-B-O-B-$ [2] и, возможно, $-B-C$ -связей, повышается плотность трехмерной сетки полимера, создающей дополнительный энергетический барьер при перестройке исходной структуры в конденсированные углеродные кристаллиты турбостратной структуры, характерные для органических материалов аналогичного строения. Затрудненность образования полисопряженных структур подтверждается и исследованиями методом ЭПР [3], с помощью которого было установлено, что в области температур 300–500° для ФКФ не обнаружено

парамагнитное поглощение, которое обычно связывают с наличием в продуктах пиролиза органических материалов, фрагментов полисопряженных структур кольчатого типа. В связи с этим следует отметить, что затрудненность образования парамагнитных центров может оказывать определенное воздействие на повышение термической устойчивости ФКФ-резита, так как хорошо известно [6, 7], что накопление таких центров при термообработке способствует в ряде случаев деструкции полимеров, что связано с каталитической активностью полисопряженных структур.

Повышенная по сравнению с ФД способность к графитизации, установленная для ФКФ, обусловлена каталитическим воздействием бора и его соединений [8, 9], образующимися в процессе термообработки. Особенно важную роль в процессе графитизации ФКФ играет, по-видимому, карбид бора [10], так как он относится к типу структур переменного состава [11], для которых характерно наличие вакансий бора и углерода и легкость взаимной диффузии этих элементов между собой. Вследствие этого можно предположить, что в температурном интервале устойчивого существования карбида бора, т. е. до 2300°, трехмерноупорядоченный графит образуется путем диффузии углерода из неупорядоченного состояния через фазу карбида бора. При температурах термообработки, превышающих 2300°, карбид бора плавится, и на этой стадии образование графита может происходить посредством жидкокристаллической графитизации.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-технологический институт
электроугольных изделий

Поступила в редакцию
14 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Валецкий, Т. М. Абрамова, Л. И. Голубенкова, В. И. Станко, С. В. Виноградова, Старение и стабилизация полимеров, Тезисы доклада на IV конференции, Ташкент, 1976, стр. 39.
2. В. И. Станко, П. М. Валецкий, А. И. Климова, Т. П. Климова, Ж. общей химии, 47, 399, 1977.
3. Л. С. Стрельченко, П. М. Валецкий, П. А. Пшеничкин, Т. М. Абрамова, Л. С. Тян, Л. И. Голубенкова, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б19, 323, 1977.
4. Г. А. Коломоец, Л. И. Голубенкова, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, В. И. Станко, В. В. Коршак, Пласт. массы, 1974, № 2, 19.
5. М. Г. Лурье, Д. А. Кардашов, А. П. Петрова, П. М. Валецкий, Л. И. Голубенкова, Г. А. Коломоец, Фенолформальдегидные смолы и клеи на их основе, Тезисы доклада на II конференции, Таллин, 1974, стр. 46.
6. Р. М. Асеева, А. А. Берлин, Г. И. Цвехиховский, А. С. Фиалков, А. И. Базер, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2835.
7. А. А. Берлин, С. И. Басс, Докл. АН СССР, 150, 795, 1963.
8. О. Руфф, Успехи химии, 4, 1552, 1930.
9. R. O. Grisdal, A. S. Pfister, W. Von Roosbreak, Bell System Techn. J., 1, 30, 1951.
10. И. М. Юрковский, В. М. Мельниченко, Д. С. Карпова, Химия твердого топлива, 1978, № 2, 109.
11. Г. С. Жданова, Н. М. Журавлев, Н. Г. Зеван, Докл. АН СССР, 92, 767, 1955.