

УДК 541.64:542.944

## ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН В ПРОЦЕССЕ БРОМИРОВАНИЯ<sup>1</sup>

© 1996 г. И. В. Клименко\*, Т. С. Журавлева\*, Н. И. Афанасьева\*\*, Т. Jawhari\*\*\*

\* Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
117334 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\* Институт спектроскопии Российской академии наук  
142092 Троицк, Московская обл.

\*\*\* Serveis Científico-Tecnics, Universitat de Barcelona/  
08028 Barcelona, Spain

Поступила в редакцию 10.01.96 г.

Исследован ряд углеродных волокон на основе пека, бромированных в течение разного времени. Измерены электропроводность в диапазоне 10–300 К, сняты ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния света, выполнен термогравиметрический анализ для волокон с различным временем бромирования (до 144 ч). Совокупность полученных данных объяснена с точки зрения структурных изменений в волокне при бромировании – разрушения графитовой структуры, роста доли аморфной фазы, увеличения количества графитовых слоев, соседних с бромом.

### ВВЕДЕНИЕ

Графитированные углеродные волокна (УВ) обладают уникальным сочетанием механических, электрических и тепловых свойств [1]. Особое внимание при исследовании электрических свойств УВ уделяют проблеме снижения их электрического сопротивления в целях использования УВ в проводящих композиционных материалах. Существуют различные способы увеличения проводимости УВ, в том числе путем введения добавок, интеркалянтов. Например, при бромировании пековых УВ электрическое сопротивление уменьшается в 3–5 раз [2]. Хорошая временная и термическая стабильность свойств бромированных волокон и относительная простота их получения делают эти волокна особенно привлекательными для практического использования. В последние годы был опубликован ряд работ [2–9], посвященных изучению свойств бромированных волокон с использованием разных методов. Однако в настоящее время в литературе нет полного понимания механизма процесса бромирования УВ на микроуровне: какие изменения происходят в микроструктуре волокна при введении в него брома, в каком состоянии в волокне находится бром и т.д. С целью решения этих вопросов и была проведена настоящая работа.

Для ряда бромированных волокон на основе пека с различным временем выдержки в броме были выполнены измерения электропроводности

в диапазоне температур 10–300 К, проведен термогравиметрический анализ и изучены ИК- и КР-спектры в области 100–3200 см<sup>-1</sup> с использованием микроскопа и с анализом формы линий с помощью графического разложения. Исследование УВ методом микро-спектроскопии КР в таком объеме выполнено впервые. Метод микро-спектроскопии КР оказался наиболее информативным для структурных исследований УВ, так как он позволяет охарактеризовать материал на молекулярном уровне и определить степень упорядоченности графитовых слоев, тип дефектов, состояние добавок и т.д. Согласно работе [10], наиболее полное бромирование происходит в хорошо графитированных УВ. Поэтому в настоящей работе в качестве объекта исследования были выбраны пековые УВ, поскольку они имеют более высокую степень графитизации по сравнению с УВ на основе ПАН и гидратцеллюзы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного волокна использовали отечественные промышленные УВ на основе пека с температурой термообработки 3273 К. Бромирование УВ проводили при комнатной температуре. Моноволокна (диаметр исходных волокон составлял ~10 мкм) помещали в небольшой стеклянный сосуд, наполненный газообразным бромом, и выдерживали от 2 до 144 ч. Затем УВ помещали в вытяжной шкаф, где при комнатной температуре в течение 3 суток происходила десорбция избыточного брома. Образцы бромированных УВ перед проведением электрических измерений и определением веса дополнительно

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08360) и Международного научно-технического центра (код проекта 015).

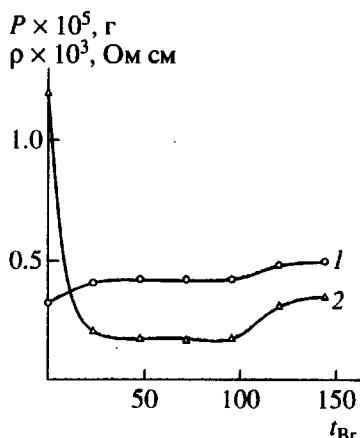


Рис. 1. Изменение  $P$  (1) и  $\rho$  (2) бромированных УВ в зависимости от времени бромирования  $t_{Br}$  при комнатной температуре.

выдерживали под вакуумом 0.00133 Па в течение 3 суток. Все электрические измерения проводили двухзондовым методом в криостате марки ROK-300 фирмы "Leybold" с использованием моста постоянного тока Р3009 в диапазоне 10–300 К. Для электрических измерений моноволокно укрепляли на подложке из ситалла; электрические контакты были сделаны с использованием серебряной пасты. Сопротивление контактов было значительно меньше, чем сопротивление моноволокна, что подтвердили измерения сопротивления пучка волокон. Электрическое сопротивление пучка волокон измеряли двухзондовым и четырехзондовым методами; было найдено, что результаты этих двух методов совпадают. Ошибка электрических измерений составляла 2%. Основной вклад в погрешность вносили нестабильность электрических контактов и температурная нестабильность системы держатель–подложка–образец. Диаметр волокон находили с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ П-311. Измерение диаметра волокна вносило основную ошибку в определение удельного электрического сопротивления, ошибка составляла 15%.

Термическую стабильность УВ исследовали с помощью термоанализатора ТГА-7 фирмы "Perkin-Elmer". Эксперимент проводили в струе аргона, скорость нагревания 10 град/мин, масса образца 4–6 мг.

Спектры КР моноволокон регистрировали на спектрометре T64000 фирмы "Jobin Yvon" с двойным монохроматором и охлаждаемым приемником. Источником излучения служил аргоновый лазер с  $\lambda = 458$  нм, размер пятна был менее 2 мкм. Все спектры КР записывали при мощности лазера 3.6 мВт. Анализ спектров КР исходных и бромированных волокон проводили разложением линий на лоренцевы составляющие. Это разложение лучше

описывало экспериментальную линию по сравнению с разложением на гауссовые компоненты.

ИК-спектры моноволокон снимали на FTIR-спектрофотометре 1725-X с диффузной приставкой фирмы "Perkin-Elmer".

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показана динамика изменения удельного электрического сопротивления  $\rho$  и массы  $P$  от времени выдержки УВ в парах брома при комнатной температуре. В течение первых 40 ч происходит увеличение массы УВ. Дальнейшая обработка бромом до 96 ч почти не влияет на изменение массы УВ. Максимальный рост массы на этом временном участке составил 22%. Это типично для УВ на основе пека [5, 6]. При времени бромирования более 96 ч происходит увеличение массы волокна на 55% по сравнению с исходным значением. В результате бромирования в течение 96 ч диаметр УВ возрастал от 10 до 12 мкм, что учитывалось при расчете значений удельного электрического сопротивления.

В течение первых 40 ч бромирования происходит резкое изменение удельного электрического сопротивления с последующим выходом на плато при времени бромирования 40–96 ч (рис. 1, кривая 2). Значение удельного электрического сопротивления в результате бромирования уменьшилось в 7 раз (от 1.19 до 0.17 мОм см). При обработке в атмосфере брома более 96 ч сопротивление волокна увеличивается (значение удельного электрического сопротивления при 144 ч бромирования составляет 0.349 мОм см).

На рис. 2а приведена температурная (10–300 К) зависимость удельного электрического сопротивления волокон, выдержаных в парах брома в течение разного времени. Для всех образцов в интервале 10–270 К характерен рост удельного электрического сопротивления с уменьшением температуры. Для образцов с 24–96 ч обработкой это увеличение сопротивления мало, как и для небромированного волокна [9]. Для образцов с 120–144 ч обработкой наблюдается значительный рост сопротивления с понижением температуры.

На рис. 2б представлена температурная зависимость приведенного сопротивления (отношение удельного электрического сопротивления при температуре  $T$  к удельному электрическому сопротивлению при 300 К,  $\rho(T)/\rho(300)$ ). В координатах рис. 2б более наглядно проявляются различия сопротивления в зависимости от температуры для УВ с разным временем выдержки в броме. Для волокон, бромированных в течение 24–96 ч, при охлаждении от 300 до 270 К сопротивление плавно уменьшается и проходит через локальный минимум при 270 К, а затем снова увеличивается. Температурные зависимости приведенного

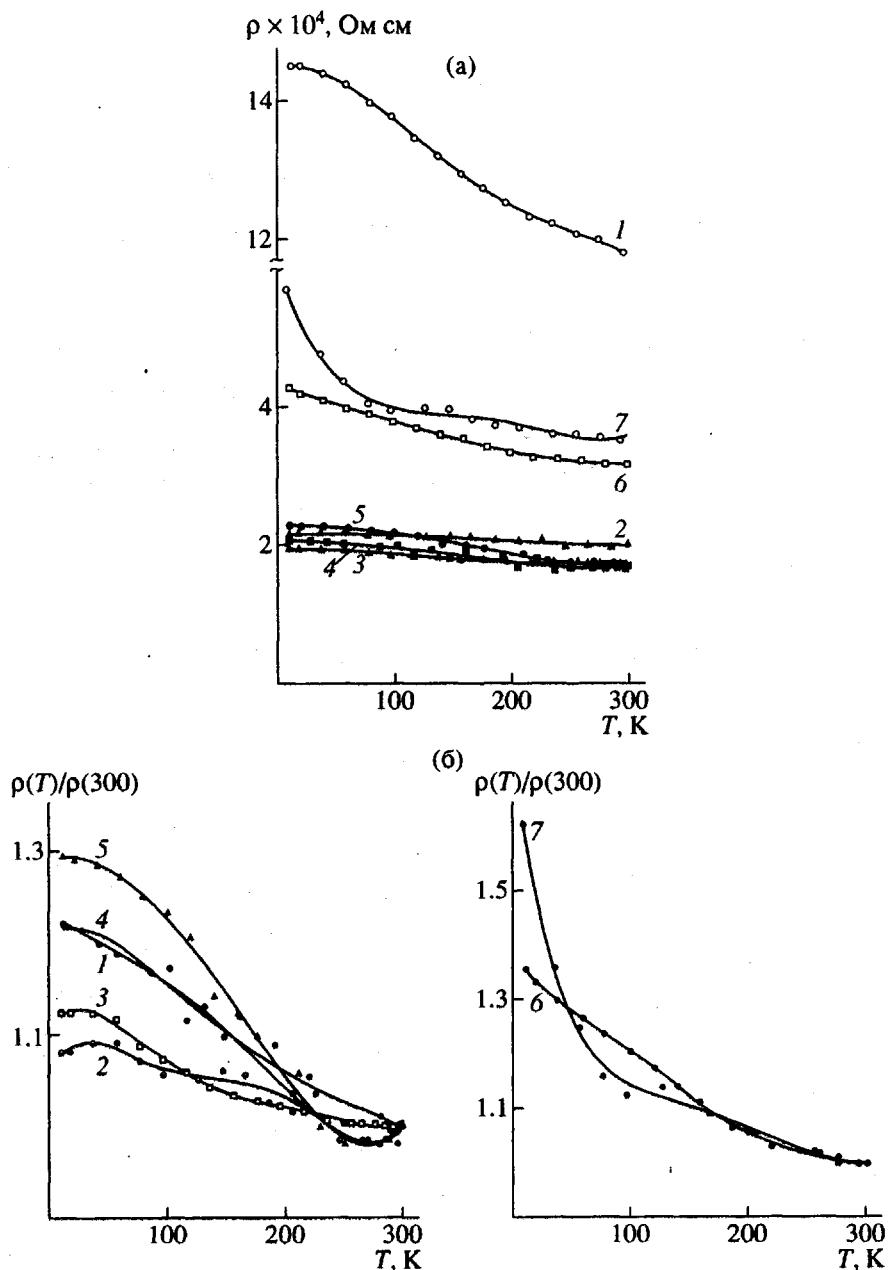


Рис. 2. Температурная зависимость  $\rho$  (а) и приведенного электрического сопротивления  $\rho(T)/\rho(300)$  (б) исходного (1) и бромированных в течение разного времени УВ (2–7). Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – математическая обработка. Время бромирования 24 (2), 48 (3), 72 (4), 96 (5), 120 (6) и 144 ч (7).

сопротивления волокон, бромированных в течение 24, 48, 72, 96 ч пересекаются в одной точке, соответствующей 225 К. На волокнах с выдержкой в атмосфере брома в течение 120 и 144 ч область с локальным минимумом отсутствует, ход зависимости  $\rho(T)/\rho(300)$  от температуры отличается от подобной зависимости для волокон, бромированных в течение 24–96 ч.

На рис. 3 приведены термогравиметрические кривые УВ с различным временем выдержки в броме. Значительная потеря массы наблюдается

в интервале 425–525 К, а при более высоких температурах скорости потери массы уменьшаются. Наибольшая потеря массы зарегистрирована для УВ с 96 ч выдержки в атмосфере брома. После 120 ч выдержки волокно становится более термостойким: при 1055 К потеря массы составила около 30, а не 45%, как для УВ с 96 ч выдержки в атмосфере брома.

Спектры микро-КР для исходных и бромированных в течение 48 ч волокон приведены на рис. 4 и 5 соответственно. В спектре исходного

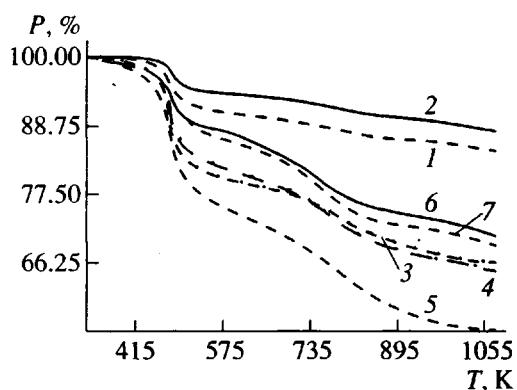


Рис. 3. Термогравиметрические кривые для УВ, бромированных в течение 2 (1), 24 (2), 48 (3), 72 (4), 96 (5) и 120 ч (6).

волокна наблюдаются две интенсивные линии – вблизи  $1582 \text{ cm}^{-1}$  (связанная с активной КР-модой  $E_{2g_2}$ ) и  $2750 \text{ cm}^{-1}$  с плечом в области  $2460 \text{ cm}^{-1}$  (соответствующая пику  $2730 \text{ cm}^{-1}$  в спектре второго порядка чистого графита), а также малоинтенсивная линия в области  $1360\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$  (по аналогии с графитом обычно приписываемая аморфной фазе или области беспорядка). В ИК-спектрах исходных волокон мы наблюдали линию вблизи  $868 \text{ cm}^{-1}$ , которую обычно приписывают поверхностной моде решетки  $\omega_{L_0}$  ( $A_{2u}$ ) [11].

Введение брома в пековое волокно вызывает значительные изменения в спектре КР (рис. 5): происходит уширение основных линий  $1582$  и  $2750 \text{ cm}^{-1}$ , возрастают интенсивности линий  $1360\text{--}1400$  и  $2460 \text{ cm}^{-1}$ , появляются новые линии в областях  $\sim 242$ ,  $\sim 500$ ,  $\sim 700$ ,  $\sim 1600\text{--}2000$  и  $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ .

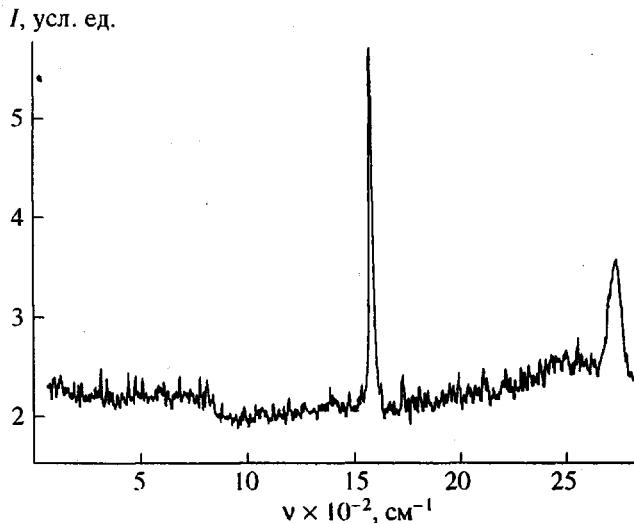


Рис. 4. Спектр КР исходного УВ на основе пека.

Следует отметить, что линии второго порядка шире, чем линии первого порядка как в исходных, так и в бромированных волокнах.

Анализ спектров исходных и бромированных волокон выполнен с помощью разложения линий на лоренцианы. На рис. 6–8 примеры такого разложения приведены пунктиром.

В таблице показано изменение величины отношения интенсивностей линий в спектрах первого и второго порядка в зависимости от времени выдержки в парах брома при мощности лазера  $3.6 \text{ мВт}$ . Существенный рост отношения интенсивностей происходит при времени бромирования 72 ч, тогда как при временах бромирования от 2 до 48 ч изменение отношений незначительно.

В КР-спектрах бромированных волокон (рис. 7, 8) отчетливо видно появление новых линий в низкочастотной области спектра: очень интенсивной линии  $242 \text{ cm}^{-1}$  с плечом в области  $160 \text{ cm}^{-1}$ , менее интенсивных линий в областях  $\sim 500$  и  $700 \text{ cm}^{-1}$ . Отношение интенсивностей низкочастотной составляющей  $160 \text{ cm}^{-1}$  к линии  $242 \text{ cm}^{-1}$  равно 0.4 и не зависит от времени бромирования. При бромировании от 48 до 72 ч увеличивается асимметрия низкочастотного плеча линии  $242 \text{ cm}^{-1}$ , и появляется дополнительная линия при  $210 \text{ cm}^{-1}$  в спектрах при комнатной температуре. Подобную мультиплетность линии  $242 \text{ cm}^{-1}$  наблюдал также в спектрах КР интеркалированного бромом графита при низких температурах [10]. Заметим, что в образцах с временем бромирования до 72 ч, отсутствуют линии в области  $323 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующей частоте колебаний свободной молекулы  $\text{Br}_2$ .

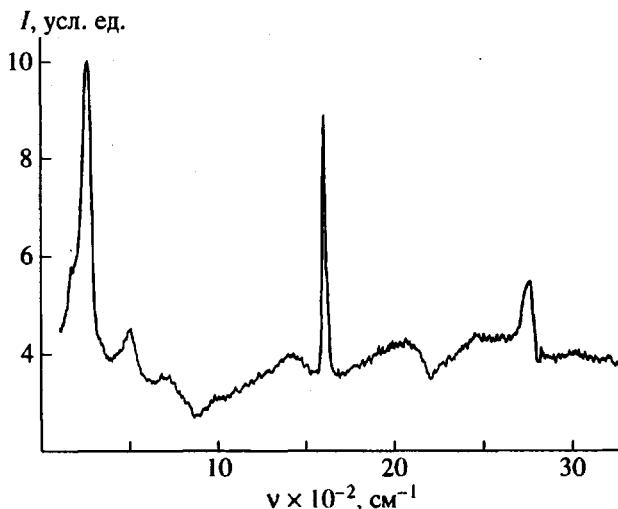


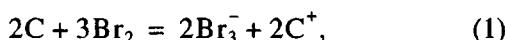
Рис. 5. Спектр КР бромированного в течение 48 ч УВ на основе пека.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показано на рис. 1, динамика изменения сопротивления волокна в зависимости от времени бромирования коррелирует с изменением его массы. Для обеих кривых на рис. 1 изменение характера зависимости происходит при одинаковых временах бромирования — ~40 и 96 ч. Совпадает также временной интервал (40–96 ч), на котором сохраняется постоянство значений сопротивления и массы волокна. Это свидетельствует о том, что наблюдаемые изменения сопротивления волокна связаны с введенным в волокно бромом.

Рассмотрим три области времени бромирования, границы которых обозначены этими характерными временами: 40 и 96 ч. В первой области, при времени бромирования <40 ч, происходит сильное, в 7 раз, уменьшение удельного электрического сопротивления до величины, равной 0.17 мОм см. Эта величина сопоставима со значениями, полученными на пековых волокнах марок P-55 и P-75, но больше соответствующих значений, характерных для пековых волокон марок P-100 и P-120, а также волокон GM, GA, UNL, полученных из газовой фазы [2, 8]. Однако отношение  $\rho_0/\rho_{Br}$  = 7 весьма высоко, и по этому параметру исследованное нами волокно уступает только волокну марки UNL.

Уменьшение сопротивления УВ на участке до 40 ч бромирования (рис. 1) несомненно обусловлено процессами окисления углеродного материала в ходе реакции



в результате которой на микрокристаллах графитовой сетки (С в формуле (1)), расположенных рядом с парой анионов брома, обнаруживается недостаток двух электронов, или появляются две “дырки”. При большом количестве  $Br_3^-$  в углеродном материале формируется квазиметаллическая область, в которой много “дырок” находятся в кулоновском поле большого числа анионов  $Br_3^-$ .

Аналогичная ситуация характерна и для процессов додирования и фотоиндуцирования в проводящих полимерах [12]. С ростом объема квазиметаллической фазы и связано уменьшение сопротивления при увеличении времени бромирования УВ. Замедление процесса металлизации УВ и выход сопротивления на плато обусловлен “неприятием” брома образцом на участке от 40 до 96 ч бромирования (рис. 1). По-видимому, диффузия брома через окисленную поверхность становится затруднительной, и бром перестает проникать в УВ. Мы не будем обсуждать подробнее причину “неприятия” брома волокном, о чем в литературе высказаны разные мнения [13]. Заметим, что при длительном бромировании происходят структурные изменения в волокне: бром в виде  $Br_2$ ,  $Br_3^-$ ,

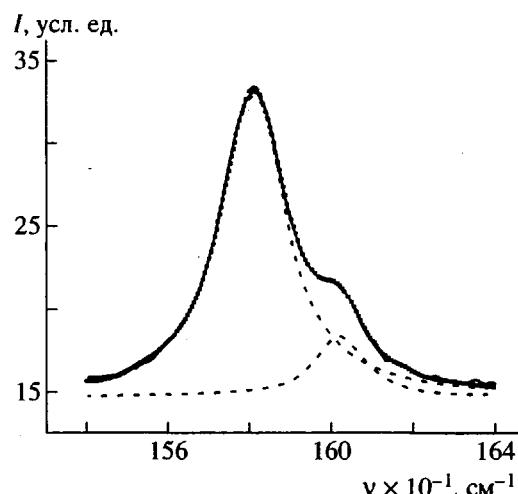


Рис. 6. Участок спектра КР бромированного в течение 48 ч УВ на основе пека в области основной линии. Экспериментальная линия — сплошная кривая, лоренцевы составляющие — пунктирные линии.

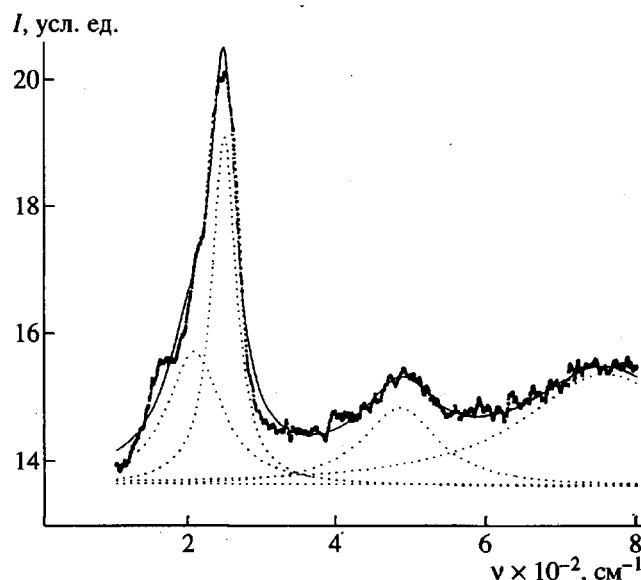


Рис. 7. Спектр КР в области низких частот бромированного в течение 72 ч УВ на основе пека. Экспериментальная линия — сплошная кривая, лоренцевы составляющие — пунктирные линии.

$Br_3^-$  может проникать в кристаллиты графитовой сетки, раздвигать графитоподобные слои и нарушать связь между этими слоями. Это проявляется в уменьшении термостабильности УВ к концу временного интервала выдержки 40–96 ч (рис. 1 и кривая 5 на рис. 3). После 96 ч бромирования из-за нарушений структуры волокно опять становится способным поглощать бром. Однако структурные нарушения оказывают большое воздействие на сопротивление, и оно теперь только растет на

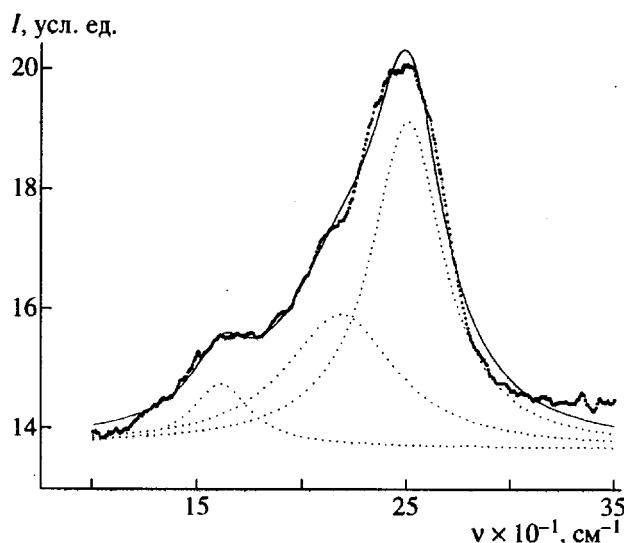


Рис. 8. Мультиплетность линии  $242\text{ cm}^{-1}$  в спектре КР углеродного волокна, бромированного в течение 72 ч. Экспериментальная линия – сплошная кривая, лоренцевы составляющие – пунктирные линии.

третьем временном участке бромирования: от 96 до 120 ч (рис. 1).

Температурные исследования сопротивления волокон подвергнутых бромированию в течение разного времени (рис. 2), подтверждают приведенную схему структурных изменений. Действительно, характер зависимостей сопротивления в приведенных координатах для исходного и бромированных волокон разный. Кривые на рис. 2 можно объединить в две группы по времени бромирования: 24–96 ч и 120–144 ч. Такие температурные зависимости приведенного сопротивления в пределах каждой группы, по-видимому, обусловлены однотипными структурными изменениями. Кривые, соответствующие времени бромирования 40–96 ч на рис. 2б, явно указывают на количественный рост дефектов структуры с увеличением времени бромирования, хотя в этой области

Отношение максимумов лоренцевых составляющих линий в спектрах первого и второго порядка в зависимости от времени выдержки в парах брома (мощность лазера 3.6 мВт)

Время бромирования, ч	$I_{1360}/I_{1582}$	$I_{1600}/I_{1582}$	$I_{2460}/I_{2750}$	$I_{3000}/I_{2750}$
	I порядок		II порядок	
0	0.054	–	0.05	–
2	0.07	0.25	0.07	0.2
24	0.1	0.3	0.1	0.23
48	0.1	0.23	0.1	0.23
72	0.96	1.46	1.02	1.35

абсолютная величина сопротивления не меняется (рис. 1). Пересечение температурных зависимостей приведенного сопротивления бромированных в течение 24–96 ч волокон в одной точке, соответствующей 225 К (рис. 2б), связано, возможно, с какими-то фазовыми переходами в прослойке брома. Иной характер температурной зависимости для времени бромирования более 96 ч отражает появление новых структурных дефектов в УВ. При временах бромирования более 96 ч сопротивление возрастает вследствие разрушения графитовой структуры.

Более детальная информация о микроструктуре исходного волокна и происходящих в нем изменениях при бромировании следует из анализа спектров КР.

Линии в области  $1580$ – $1595\text{ cm}^{-1}$  спектра КР графитированных структур приписывают активной КР-моде  $E_{2g_2}$ , связанной со связью  $\text{C}=\text{C}$  графитовой сетки [10]. Чем меньше частота этого колебания, тем более упорядочена графитовая структура материала [10]. Наблюдаемая в исходном волокне линия при  $1582\text{ cm}^{-1}$  (рис. 4) указывает на довольно высокий уровень порядка в структуре исследованного волокна. Кроме того, для исходных волокон наблюдается очень слабая линия  $1360$ – $1400\text{ cm}^{-1}$ , индуцированная процессом разупорядочения графитовой структуры и связанная с аморфной фазой. Малая величина отношения интенсивностей линий  $1360$  к  $1582\text{ cm}^{-1}$  и  $2460$  к  $2750\text{ cm}^{-1}$  (таблица), также характеризует исследуемое волокно как высокоупорядоченную систему.

По мере увеличения времени бромирования отношение  $I_{1360}/I_{1582}$  возрастает (таблица), что при незначительном уменьшении интенсивности линии  $1582\text{ cm}^{-1}$  (~25%) указывает на рост доли аморфной фазы. Для времени бромирования менее 48 ч это отношение изменяется всего в 2 раза, тогда как при 72 ч бромировании оно возрастает почти в 20 раз, что свидетельствует об интенсивном увеличении доли аморфной фазы. Такой характер изменения отношения  $I_{1360}/I_{1582}$  от времени бромирования хорошо согласуется с данными по проводимости. Некоторое расхождение в величине времени бромирования, определяющее начало значительных разрушений в графитовой структуре, в двух методах исследования связано с их спецификой. Спектроскопия КР характеризует тонкий поверхностный слой толщиной ~0.1 мкм и дает информацию, усредненную по площади пучка лазера ~2 мкм, о структуре волокна на молекуллярном уровне, а проводимость – это усредненный по объему макропараметр волокна.

Линия  $1600\text{ cm}^{-1}$  присутствует только в спектре бромированных волокон и обусловлена, по-видимому, колебаниями связи  $\text{C}=\text{C}$  в приграничном к

брому слое волокон. Появление таких слоев облегчает перенос зарядов в обработанных бромом (до 100 ч) волокнах и приводит к снижению сопротивления бромированных волокон по отношению к исходному волокну. Линия 1600  $\text{cm}^{-1}$  появляется сразу при бромировании в течение 2 ч; интенсивность этой линии в среднем растет с увеличением времени бромирования (небольшое уменьшение интенсивности линии в интервале 2–24 ч бромирования, а затем увеличение интенсивности в пределах до 72 ч бромирования). По-видимому, пограничные слои графита образуются сразу (т.е. формируется линия 1600  $\text{cm}^{-1}$ ), но не столь интенсивно (см. отношение  $I_{1600}/I_{1580}$  в таблице). Значительное повышение интенсивности линии 1600  $\text{cm}^{-1}$  и отношения  $I_{1600}/I_{1582}$ , происходящее при 72 ч бромирования, указывает на интенсивный рост концентрации таких слоев..

Поведение линий второго порядка аналогично поведению соответствующих линий первого порядка при изменении времени бромирования (таблица). Для исходного волокна отношение  $I_{2460}/I_{2750}$  составляет 0.05 и мало меняется в интервале времени бромирования до 48 ч. Линия 3000  $\text{cm}^{-1}$  появляется только в бромированных образцах и отношение  $I_{3000}/I_{2750}$  практически не меняется до 48 ч бромирования. Значительные изменения в величине интенсивностей линий 2460 и 3000  $\text{cm}^{-1}$  происходят при времени бромирования 72 ч. Таким образом, методически возможна аттестация структуры волокон как по первому, так и по второму порядку.

Авторы работ [14–16] колебания в области 242  $\text{cm}^{-1}$  для бромированных графитированных материалов приписывают валентным колебаниям анионов брома  $\text{Br}_3^-$  и  $\text{Br}_5^-$ . Эти колебания являются характерным признаком интеркалированного в графит брома [10]. Появление аналогичных линий в спектре КР исследованного волокна также указывает на возникновение анионов брома. Ионы брома, как отмечено выше, могут появиться в графитовой структуре только из-за переноса заряда (электрона) с графитовых слоев, которые граничат с бромом. Из кривых зависимости сопротивления от времени бромирования волокна (аналогичных кривой 2 на рис. 1) в некоторых случаях удается получить информацию о стадиях интеркалированного соединения. Так, в работе [8] для UNL-волокна на основании существования четырех дискретных стадий в этой зависимости выделили соответственно четыре состояния интеркалирования. Наши пековые волокна, как и волокна марок GA, P-75, P-100, P-120, имеют лишь одно большое плато на кривой зависимости сопротивления от времени бромирования (рис. 1). По увеличению массы волокна в процессе бромирования (рис. 1, кривая I) можно рассчитать концентрацию брома в волокне. Для времени броми-

рования 40–96 ч она составляет 4.5 мол. %, что примерно соответствует структурной формуле интеркалированного соединения  $\text{C}_{22}\text{Br}_2$ . Согласно работам [13, 17], такое соединение можно отнести к третьей стадии интеркалированного соединения.

В ряде случаев информацию о стадии интеркалированного соединения получают также из изменения положения линий КР-спектра. В работе [18] отмечали смещение частот  $\sim 1582$  и  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  при изменении состояния волокна. Для высокоориентированного пиролитического графита и углеродного волокна, полученного из газовой фазы, сдвиг частоты  $1582 \text{ cm}^{-1}$  при переходе от третьей к четвертой стадии интеркалированного соединения лежит в пределах  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  [18]. В условиях нашего эксперимента такой сдвиг оказывается в пределах экспериментальной ошибки.

Наблюдаемая по кривым ТГА на рис. 3 значительная потеря массы в области 425–525 К, по-видимому, обусловлена в основном десорбцией брома, находящегося в интеркалированном состоянии. Согласно исследованиям [19] для бромированных высокографитированных волокон марок Р-100, Р-120, существенная потеря массы приходится на область 373–573 К. Обычно считают, что при 373 К происходит внутриплоскостное плавление брома, интеркалированного в графитовые слои [20]. Небольшие изменения температурной области в нашем случае и некоторые различия в кинетике потери массы на рис. 3 и в работе [19], вероятно, обусловлены различием строения волокон. Более сложная кинетика потери массы в области 425–525 К в нашем случае, возможно, связана с тем, что одновременно с десорбией брома происходит термическое разрушение самого углеродного материала.

Термогравиметрические кривые на рис. 3 можно разбить на две группы: первая представлена УВ с временем бромирования 24–96 ч, вторая – с временем бромирования 120–144 ч. В пределах каждой группы потери массы в области 373–473 К возрастают по мере увеличения времени бромирования. Уменьшение потери массы при переходе от одной группы бромированных волокон к другой указывает на увеличение термостабильности волокон и совпадает с результатами работы [19], полученными для волокон других марок. Меньшая потеря массы для волокон со временем бромирования более 96 ч, по-видимому, указывает на то, что в интеркалированном состоянии брома стало меньше. Возможно, такое уменьшение количества интеркалированного брома обусловлено тем, что бром прореагировал с углеродом и образовалась связь C–Br. Из данных ТГА и спектров КР мы не можем дать однозначного подтверждения появления связи C–Br. Авторы работы [21], исследовавшие интеркалированные

бромом фуллерены, отнесли линии в области  $\sim 500$  и  $\sim 700$  см $^{-1}$  к валентным колебаниям связи С–Br. Но эти же частоты можно рассматривать как  $2\omega_0$  и  $3\omega_0$  частоты 242 см $^{-1}$  [17].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Углеродные волокна и углекомпозиты / Под ред. Фитцера Э.М. М.: Наука, 1988. С. 332.
2. Gaier J.R., Stabe M.E., Shaffer N. // Carbon. 1988. V. 26. № 3. P. 381.
3. Gaier J.R., Jaworske D.A. // Synth Met. 1985. V. 12. P. 525.
4. Ho C.T., Chung D.D.L. // Carbon. 1989. V. 27. № 4. P. 603.
5. Ho C.T., Chung D.D.L. // Carbon. 1990. V. 28. № 6. P. 831.
6. Chiou J.M., Ho C.T., Chung D.D.L. // Carbon. 1988. V. 27. № 2. P. 227.
7. Endo M., Yamanashi H., Doll G.L., Dresselhaus M.S. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. № 6. P. 2995.
8. Gaier J.R. // Synth. Met. 1987. V. 22. P. 15.
9. Klimenko I.V., Schegolikhin A.N., Zhuravleva T.S. // Synth. Met. 1995. V. 71. P. 1773.
10. Дрессельхаус М., Дрессельхаус Дж. Рассеяние света в твердых телах / Под ред. Кардоны М., Гюнтердота Г. М.: Мир, 1985. Вып. III.
11. Nemanich R.J., Lucovsky G., Solin S.A. // Solid State Commun. 1977. V. 23. P. 117.
12. Misurkin I.A., Zhuravleva T.S., Geskin V.M., Gulbinas V., Pakalnis S., Butvilos V. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 11. P. 7178.
13. Chung D.D.L., Dresselhaus M.S. // Physica. B. 1977. V. 89. P. 131.
14. Ho C.T., Chung D.D.L. // Carbon. 1990. V. 28. № 6. P. 815.
15. Ho C.T., Chung D.D.L. // Carbon. 1990. V. 28. № 4. P. 521.
16. Ghosh D., Chung D.D.L. // Mat. Res. Bull. 1983. V. 18. P. 1179.
17. Song J.J., Chung D.D.L., Eklund P.C., Dresselhaus M.S. // Solid State Commun. 1976. V. 20. P. 1111.
18. Dresselhaus M.S., Endo M. Graphite Intercalation Compounds II. Transport and Electronic Properties / Ed. by Zabel H., Solin S.A. Springer-Verlag, 1993.
19. Ho C.T., Chung D.D.L. // Carbon. 1990. V. 28. № 6. P. 825.
20. Anderson S.H., Chung A., Chung D.D.L. // Carbon. 1987. V. 25. № 2. P. 191.
21. Huong P.V. // Solid State Commun. 1993. V. 88. P. 23.

## Variation of the Physicochemical Properties of Carbon Fibers During Bromination

I. V. Klimenko\*, T. S. Zhuravleva\*, N. I. Afanas'eva\*\*, and T. Jawhari\*\*\*

\*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117334 Russia

\*\*Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow oblast, 142092 Russia

\*\*\*Serveis Científico-Technics, Universitat de Barcelona 08028 Barcelona, Spain

**Abstract**—Pitch-based carbon fibers brominated for different time periods were investigated. Their electrical conductivity was measured; IR spectra and Raman spectra were recorded; fibers brominated for different periods of time (up to 144 h) were also studied gravimetrically. The whole body of data was treated from the viewpoint of structural changes that take place in the fiber during the bromination. These changes involve the destruction of the graphite structure, growth of the content of the amorphous phase, and an increase in the number of graphite layers adjacent to bromine.