

А. С. ФИАЛКОВ, Л. С. ТЯН, В. С. САМОЙЛОВ, Б. Н. СМЕРНОВ

**ОБРАЗОВАНИЕ МЕЗОФАЗЫ И СПЕКТРЫ Э.П.Р.
ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ
ГРАФИТИРУЮЩИХСЯ ВЕЩЕСТВ**

(Представлено академиком И. В. Танаевым 14 X 1970)

Способность к переходу в трехмерноупорядоченное состояние при высокотемпературной обработке углеродистых веществ определяется на начальных стадиях нагревания полимерных соединений (¹, ²). Брукс и Тэйлор (³), а также Игнатович с сотрудниками (⁴) показали, что нагревание графитирующихся углеродистых веществ в интервале 350—500° С сопровождается выделением из жидкой изотропной среды сферических образований, названных мезофазой. Последние представляют собой частицы с резко выраженной предпочтительной ориентацией молекулярных слоев, определяющей, по-видимому, способность к переходу в трехмерноупорядоченное состояние при высокотемпературной обработке. У неграфитирующихся веществ образования мезофазы не обнаружено.

В настоящей работе методом э.п.р. исследовались изменения, происходящие в графитирующихся и неграфитирующихся веществах на той стадии низкотемпературной обработки, которой соответствуют мезофазные превращения. Исследования проводились на радиоспектрометре РЭ-1301. Времена спин-решеточной релаксации определялись на супергетеродинном радиоспектрометре методом импульсного насыщения. Частота обмена H_e определялась методом линейных анаморфоз (⁵). В качестве объектов исследования были взяты образцы среднетемпературного и высокотемпературного каменноугольных пеков (с температурой размягчения 75 и 138° соответственно) и поливинилхлорида, относящиеся к классу графитирующихся веществ. Для сравнения исследовались фурфуролафенолформальдегидная (ФФФС) смола, анилинофенолформальдегидная смола (АФФС), вискозное волокно, представляющие собой неграфитирующиеся соединения. Образцы нагревались в кварцевых ампулах, погруженных в термостатированную свинцовую ванну, со скоростью 30 град/час.

На рис. 1 приведены результаты измерения концентрации парамагнитных центров (п.м.ц.) в зависимости от температуры обработки образцов. В неграфитирующихся веществах во всем исследованном интервале температур наблюдается постоянный рост концентрации п.м.ц. (рис. 1, кривые 1—3). В графитирующихся веществах при температурах 390—440° количество п.м.ц. остается неизменным (рис. 1, 4—6).

В указанном интервале температур остаются постоянными и другие параметры э.п.р.: ширина линии и время спин-решеточной релаксации T_1 , в то время как у неграфитирующихся веществ эти параметры изменяются непрерывно. На рис. 2 приведена зависимость изменения времени релаксации T_1 от температуры обработки для двух классов веществ. В интервале 390—440° на образцах графитирующихся веществ наблюдается рост частоты обмена H_e , характеризующей степень делокализации неспаренных электронов (⁵). На рис. 3 на примере среднетемпературного пека показано изменение величины H_e в зависимости от температуры обработки.

Микроскопические исследования, проведенные при помощи светового микроскопа МИМ-8М, показали, что в графитирующихся веществах в интервале 390—440° происходят мезофазные превращения, аналогичные

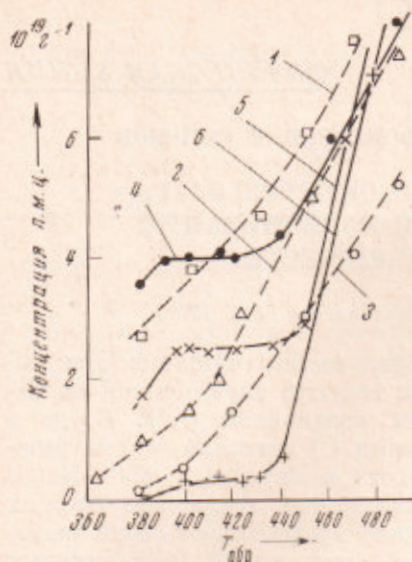


Рис. 1. Изменение концентрации парамагнитных центров в зависимости от температуры обработки в вязкой волокне (1), ФДФС (2), АДФС (3), пеке высокотемпературном (4), пеке среднетемпературном (5) и поливинилхлориде (6)

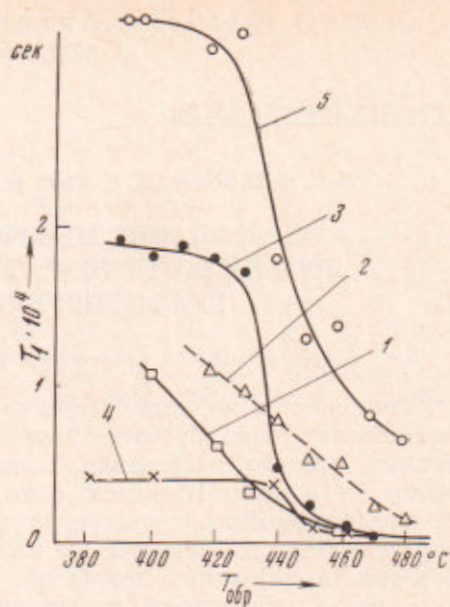


Рис. 2. Зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры обработки в ФДФС (1), АДФС (2), пеке среднетемпературном (3), пеке высокотемпературном (4) и поливинилхлориде (5). Для поливинилхлорида масштаб увеличен в десять раз

тем, о которых сообщалось в работах (3, 4, 6). Дальнейший подъем температуры приводит к интенсивному росту концентрации п.м.ц., резкому уменьшению ширины линии и времени релаксации T_1 .

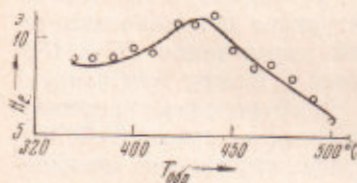


Рис. 3. Изменение степени делокализации (частоты обмена H_e) от температуры обработки у среднетемпературного пека

Полученные экспериментальные данные позволяют считать, что образование частиц мезофазы обусловлено рекомбинацией осколков молекул в ароматические полиядерные соединения (3), что сопровождается падением концентрации п.м.ц. Одновременно с этим протекает процесс дегидрогенизации, приводящий к росту числа п.м.ц. Очевидно, в совокупности оба эти процесса вплоть до завершения формирования мезофазы взаимно компенсируют друг друга и в результате общая концентрация п.м.ц. сохраняется неизменной. Однако при этом меняется характер п.м.ц.

Неспаренные электроны, образующиеся на стадии мезофазных превращений, более делокализованы, на что указывает увеличение H_e (рис. 3). Интенсивный рост п.м.ц. после завершения мезофазных превращений обусловлен, по-видимому, внутримолекулярной перестройкой в самих частицах мезофазы.

Неспаренные электроны, образующиеся на стадии мезофазных превращений, более делокализованы, на что указывает увеличение H_e (рис. 3). Интенсивный рост п.м.ц. после завершения мезофазных превращений обусловлен, по-видимому, внутримолекулярной перестройкой в самих частицах мезофазы.

Поступило
7 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Franklin, Acta crystallogr., 4, 253 (1951). ² R. Franklin, Proc. Roy. Soc. A, 205, 196 (1951). ³ J. D. Brooks, J. H. Taylor, Carbon, 3, 185 (1965). ⁴ M. Innatowicz, P. Chiche et al., Carbon, 4, 41 (1966). ⁵ Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Новосибирск, 1962. ⁶ H. Honda, H. Kimura et al., Carbon, 8, 181 (1970).