

УДК 678.046.2+[661.666.2+662.749.38]
539.194:538.69.083.2

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. С. ФИАЛКОВ, Л. С. ТЯН

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПОЗИЦИИ САЖА — КАМЕННОУГОЛЬНЫЙ ПЕК

(Представлено академиком И. В. Тананаяевым 29 VI 1972)

Выяснение механизма взаимодействия сажи с полимерным связующим, в качестве которого широко используется каменноугольный пек, представляет большой теоретический и практический интерес. Природа связей, образующихся в сажепекowych композициях при их термообработке, остается невыясненной. Особый интерес представляет роль парамагнитных центров (п.м.ц.), которые в значительном количестве содержатся в сажах и пекках (¹⁻³). Для изучения механизма взаимодействия сажи с каменноугольным пекком (⁸) и другими видами полимеров применялся метод э.п.р. (⁴⁻⁷). Однако в исследованиях методом э.п.р. в основном контролировалось изменение концентрации п.м.ц. Количество п.м.ц. может оставаться постоянным, если даже взаимодействие между сажей и полимером будет происходить с участием п.м.ц. (^{1, 4}). Поэтому концентрация п.м.ц. не всегда может служить эффективным параметром при исследовании роли их во взаимодействии.

В настоящей работе представлены результаты исследований методом э.п.р. процессов взаимодействия между компонентами в композиции ламповая сажа — высокотемпературный пек (температура размягчения 138° С) в интервале до 500° С. Исследовалась сажепековая композиция с содержанием сажи 61 вес.%. Методика приготовления образцов описана в (⁸). Э.п.р. измерялся на радиоспектрометре РЭ-1301. Основными параметрами, которые контролировались в процессе термообработки, были форма линии (степень асимметрии) и время спин-решеточной релаксации спинов. Время релаксации измерялось на диспергированных образцах методом непрерывного насыщения (¹³). Исходная ламповая сажа дает широкую линию поглощения ($\Delta H = 34$ э), интенсивность ее в максимуме производной сигнала э.п.р. на порядок ниже, чем в исходном пекке, который дает узкую линию поглощения ($\Delta H = 5,1$ э, рис. 1).

Как было установлено, парамагнитная восприимчивость χ'' пека подчиняется закону Кюри, концентрация п.м.ц. равна $8 \cdot 10^{18}$ спин/г. Парамагнетизм исходной сажи слабо возрастает с повышением температуры измерения, восприимчивость $\chi'' \approx 10^{-8}$ ед. CGSE на 1 г (⁹). Ввиду большой разницы в ширине и интенсивности линий трудно подобрать соответствующие условия записи (развертку магнитного поля, усиление), чтобы без искажений записать сажевую и пекковую компоненты линии э.п.р., учитывая, что g -факторы их совпадают. В связи с этим при исследовании сажепековой композиции изучались изменения, происходящие с более узкой, т. е. пекковой компонентной линией э.п.р., для чего спектры э.п.р. записывались при медленной развертке магнитного поля. Из-за малой интенсивности и большой ширины линии сажи спектр э.п.р. пека записывался без заметных искажений. На кривых 2, 3 рис. 1 нанесены точки, соответствующие лоренцевой кривой. Как видно, форма обеих кривых очень близка к лоренцевой, т. е. действительно в композиции линия э.п.р. пека записывается без заметных искажений. С повышением температуры обработки в саже интенсивность сигнала э.п.р. падает, а ширина линии увеличивается (⁹).

Таким образом, можно полагать, что изменения, происходящие со спектром э.п.р. сажепековой композиции при дальнейшей термообработке, отображают изменения с пековой составляющей. С повышением температуры обработки линия э.п.р. в композиции становится асимметричной и в районе 400°C степень асимметрии A^1/B^1 резко возрастает (рис. 2, I, 1).

Пек не обладает анизотропией g -фактора, поэтому асимметрия линии э.п.р. может быть обусловлена влиянием скин-эффекта и диффузией электронов в скин-слое (¹⁰). Тщательный анализ показал, что форма линии в сажепековой композиции (температура обработки $>400^{\circ}\text{C}$) является дайсоновской. Можно предполагать, что с $\sim 400^{\circ}\text{C}$ создаются условия для диффузии свободных электронов пек в скин-слое.

Были приготовлены образцы с температурой обработки $<400^{\circ}\text{C}$, но имеющие такую же электропроводность, как и образцы с температурой обработки $>400^{\circ}\text{C}$. Это достигалось увеличением давления прессования. Несмотря на совпадение электропроводности и, следовательно, глубины скин-слоя в двух сериях образцов, в образцах, обработанных $<400^{\circ}\text{C}$ отношение A^1/B^1 всегда было меньше 2,7. Таким образом, условия для диффузии свободных электронов пек создаются с повышением температуры обработки $>400^{\circ}\text{C}$.

Пек обладает низкой электропроводностью, которая меняется в интервале от 300 до 500°C в пределах $10^5 - 10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Форма линии э.п.р. сажепековой композиции, как отмечалось выше, определяется неспаренными электронами пек, поэтому только диффузия их в сажевые частицы может дать дайсоновскую ($A^1/B^1 > 2,7$) форму. Диффузия свободных

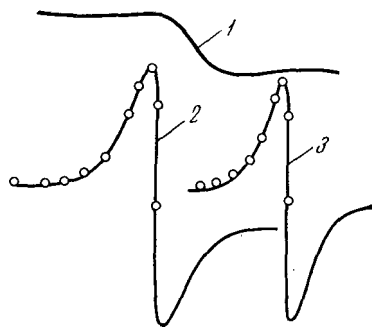


Рис. 1. Спектры э.п.р. ламповой сажи (1), сажепековой композиции (2) и пек (3)

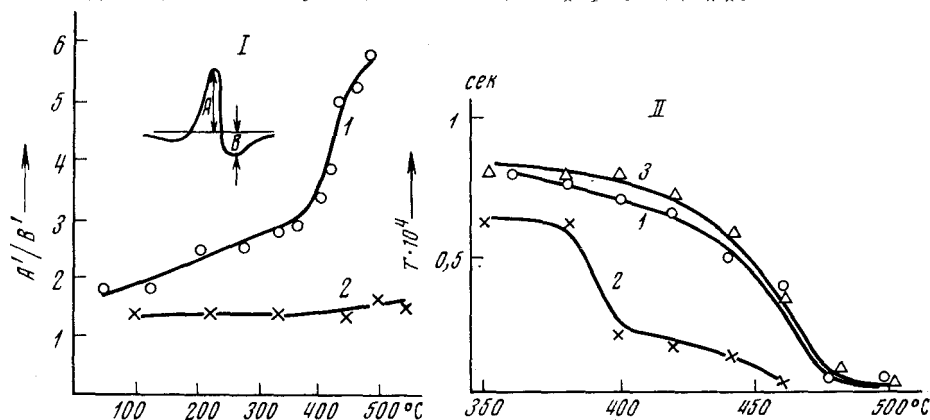


Рис. 2. Зависимость асимметрии линии э.п.р. (I) и времени релаксации (II) от температуры обработки: 1 — смесь сажи исходная — пек; 2 — смесь сажи термообработанная (2800°C) — пек, 3 — пек

электронов пек может произойти только в результате установления межмолекулярных связей между сажевыми частицами и макромолекулами пек. Образование межмолекулярных связей может быть обусловлено межмолекулярным перекрыванием π -электронных орбит, обменным взаимодействием π -электронов (¹⁴). О появлении делокализованных π -электронов в пек $>400^{\circ}\text{C}$ сообщалось ранее в работах (^{11, 12}).

Обменное взаимодействие должно приводить к уменьшению времени релаксации спинов T_1 . Действительно, в сажепековой композиции при т.о.

$\approx 380-400^\circ\text{C}$ происходит резкое укорочение времени релаксации T_1 , в то время как в пеке, обработанном в свободном состоянии, в интервале до 450°C T_1 практически не меняется (рис. 2, II). Предположение об обменном взаимодействии между неспаренными π -электронами пека и сажи подтверждают температурные измерения времени релаксации T_1 . На рис. 3 показано, что меняется отношение времен, измеренных при температурах 78 и 300°K соответственно ($T_1^{78^\circ\text{K}}/T_1^{300^\circ\text{K}}$). Как известно⁽¹⁵⁾, при наличии обменного взаимодействия время релаксации укорачивается и становится менее зависящим от температуры. Кривая 2 (рис. 3) подтверждает, что температурная зависимость времени релаксации в сажепековой композиции становится более слабой с 400°C , в то время как в пеке отношение T_1^{78}/T_1^{300} выше 450°C резко возрастает.

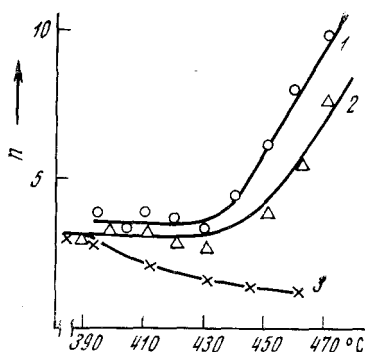


Рис. 3. Изменение отношения времен спин-решеточной релаксации, измеренных при 77 и 300°K (η) с повышением температуры обработки: 1 — пек, 2 — сажа термообработанная — пек, 3 — сажа исходная — пек

симось меняются как в свободном пеке (рис. 2, II, 3). Кроме того, отношение A^1/B^1 во всем исследованном температурном интервале не достигает величины 2,7 (рис. 2, I, 2). Таким образом, методом э.п.р. установлено, что в сажепековой композиции при термообработке образуются межмолекулярные связи между сажевыми частицами и макромолекулами пека с участием п.м.ц., представляющими собой неспаренные π -электроны.

Поступило
5 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Печковская, Сажа как усилитель каучука, 1968. ² Л. А. Коган, В. К. Попов, Химические продукты коксования углей Востока СССР, 3, 1965, стр. 216. ³ А. С. Фялков, Г. С. Галеев, Л. С. Тянь, Химия твердого топлива, № 2, 108 (1967). ⁴ G. Kraus, R. L. Collins, Rubber World, 139, № 2, 219 (1958). ⁵ R. Collins, M. Ball, G. Kraus, J. Appl. Phys., 30, № 1, 59 (1959). ⁶ J. Spackman, Rev. gen. Caout, 41, № 3, 417 (1964). ⁷ J. Spackman, A. Charlesby, Proc. 4th Rubb. Techn. Conference, London, 1962, p. 274. ⁸ А. С. Фялков, Б. Н. Смирнов и др., Неорганические материалы, 3, № 9, 1533 (1967). ⁹ Г. С. Галеев, Л. С. Тянь и др., ЖФХ, 40, № 11, 2814 (1966). ¹⁰ F. J. Dyson, Phys. Rev., 98, 349 (1955). ¹¹ А. С. Фялков, П. А. Пшеничкин и др., Хим. тверд. топлива, № 1, 167 (1971). ¹² А. С. Фялков, Л. С. Тянь и др., ДАН, 198, № 3, 649 (1971). ¹³ Ч. Пул, Техника ЭПР-спектроскопии, М., 1970. ¹⁴ А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 13, № 11, 242 (1971). ¹⁵ C. Hutchisson, J. Chem. Phys., 20, 534 (1952).