

УДК 546.26 + 539.22

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

В. И. КАСАТОЧКИН, З. С. СМУТКИНА, М. Е. КАЗАКОВ,
Н. П. РАДИМОВ, А. П. НАБАТНИКОВ, Т. Д. ЯРЕСЬКО

О МОЛЕКУЛЯРНОМ СТРОЕНИИ АНИЗОТРОПНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 4 I 1972)

Свойства углеродного волокна, наряду со многими другими факторами (внутренние напряжения, надмолекулярная структура и др.), существенно определяются химическим строением элементарного углерода. Основным элементом структуры анизотропного углеродного волокна является молекулярная лента ароматического поликонденсированного углерода, расположенная преимущественно вдоль оси фибриллы. Согласно ранее описанной (¹) совокупности реакций циклизации и дегидрирования исходного волокна полиакрилонитрила (ПАН) на начальных стадиях карбонизации полимера возникает промежуточная ленточная гетероароматическая поликонденсированная структура, включающая атомы азота в циклах с определенным расположением углеродных гексагонов по отношению к оси фибриллы (рис. 1а). Включение азота в циклах определяет преимущест-

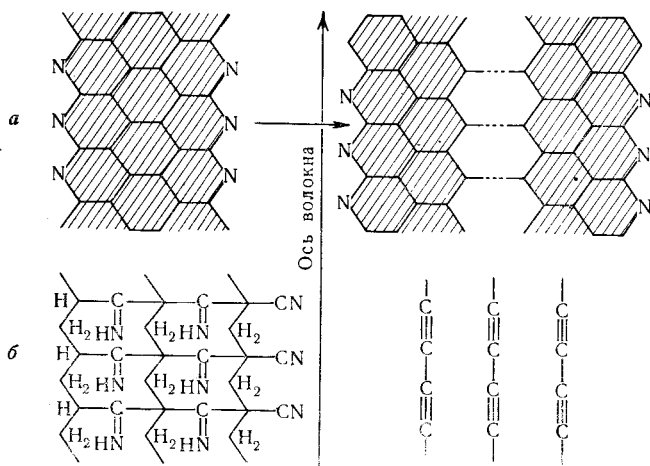


Рис. 1. Схема термического преобразования ПАН-волокна.
а — ароматическая ленточная структура, б — преобразование сшитых участков

венно продольный рост ленточной структуры. Дальнейшее преобразование в поликонденсированные ароматические углеродные ленты связано с удалением азота в интервале 800—1500° и боковым сшиванием ленточных структур, которое ограничивается малым размером поперечника фибриллы и жесткостью углеродной структуры. Рост углеродных лент в продольном направлении ограничивается размерами сохранившихся углеродных цепочек исходного полимера при реакциях термической деструкции, а также размерами углеродных цепочек полимера между участками сшитой структуры (рис. 1б), образующейся благодаря протеканию параллель-

ных реакций межмолекулярного сшивания при относительно низких температурах ⁽²⁾.

Указанное на рис. 1 расположение углеродных гексагонов в ленточной структуре непосредственно подтверждается характером рентгеновской дифракционной картины, полученной при падении монохроматического первичного пучка рентгеновских лучей на волокно и ее регистрации по экватору. Углеродное волокно было получено карбонизацией предварительно окисленного волокна из полиакрилонитрила и дальнейшей термической обработкой в инертной среде до 2750°. Окисление и термическая обработка проводилась в фиксированном состоянии волокна. Углеродное волокно характеризовалось высоким модулем упругости ($E = 1 \cdot 10^5$ кг/мм²) и относительно небольшой величиной разрывного напряжения ($\sigma \simeq 90$ кг/мм²). На дифракционной картине углеродного волокна (рис. 2, 2) наблюдаются отражения от базисных плоскостей (002) и (004), отвечающих межплоскостному расстоянию $d_{002} = 3,39$ Å, и полностью отсутствуют отражения от призматических ($hk0$) и пирамидальных (hkl) плоскостей. Это указывает на высокую степень ориентации молекулярных углеродных лент вдоль оси волокна. Ленты уложены в пачки с достаточно высоким показателем графитирования ⁽³⁾

$$\gamma = (3,43 - d_{002}) / 0,072 = 0,55$$

Приведенная рентгеноструктурная характеристика высокоориентированного образца служит доказательством расположения углеродных гексагонов, соответствующего рис. 1. В отличие от этого на рентгеновской дифракционной картине углеродного волокна с несовершенной молекулярной ориентацией и невысоким модулем упругости ($E = 4 \cdot 10^4$ кг/мм²), кроме отражений от базисных плоскостей, возникают также другие отражения, интенсивность которых зависит от угла дезориентации (рис. 2, 1).

Термическое преобразование областей полимера, включающего межмолекулярно сшитые участки макромолекул на начальной стадии пиролиза, как указывалось ранее ⁽¹⁾, приводит к образованию неароматического цепного углерода (рис. 1б), который, возможно, играет роль связующего звена между фрагментами поликонденсированных ароматических лент. Это предположение получило экспериментальное подтверждение в результате рентгенографического исследования межатомных расстояний в углеродном волокне методом построения кривой радиального распределения электронной плотности. Для образцов углеродного волокна, полученного карбонизацией полиакрилонитрильного волокна до 1000°, наряду с другими, обнаруживаются межатомные расстояния $r_{C-C} = 1,28$ Å, характерные для атомных цепочек углерода ⁽⁴⁾.

Интересные результаты были получены при исследовании методом электронной дифракции диспергированного углеродного волокна. На рис. 3 (см. вклейку к стр. 1075) приводятся электронномикроскопическое изображение диспергированного углеродного волокна (а), описанного выше ($T_{обр} = 2750^\circ$), и точечная электронограмма (б), полученная на электронных микродифракционных снимках. Гексагональная симметрия дифракционных пятен и перечень отвечающих им межплоскостных расстояний (табл. 1) полностью совпадают с аналогичными данными дифракционной

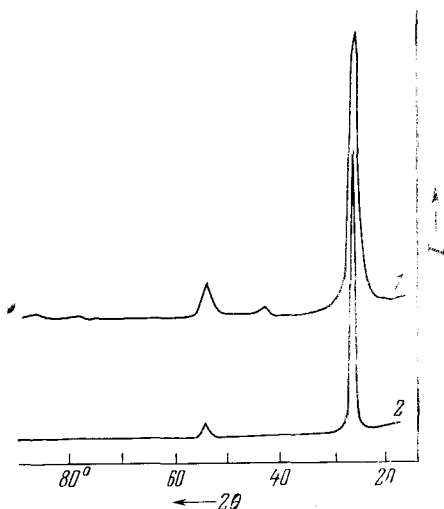


Рис. 2. Рентгеновская дифракционная картина углеродных волокон

Таблица 1

Межплоскостные расстояния кристаллических фрагментов

hkl	$d, \text{\AA}$		hkl	$d, \text{\AA}$	
	изм.	выч.		изм.	выч.
110	4,46	4,460	440	1,12	1,115
300	2,57	2,577	710	1,02	1,023
220	2,23	2,230	630	0,975	0,974
410	1,68	1,686	550	0,892	0,893
330	1,48	1,487	900	0,858	0,858
600	1,28	1,288	820	0,843	0,842
520	1,23	1,237	660	0,743	0,743

картины базисной плоскости ($hk0$) кристаллического цепного углерода карбина (серебристо-белого цвета), который недавно ⁽⁵⁾ был получен осаждением углеродных паров, возогнанных лазерным пучком света, а также ранее ⁽⁶⁾ окислительной дегидрополиконденсацией ацетиленом при его взаимодействии с раствором хлорной меди. После уточнения гексагональная примитивная ячейка карбина имеет параметры: $a = 8,92 \text{ \AA}$, $c = 15,36 \text{ \AA}$, близкие к величинам для природного белого углерода ⁽⁷⁾, а также синтетического белого углерода ⁽⁸⁾.

Полученные результаты показывают, что в фибриллах, наряду с неполно графитированным углеродом в виде пачек поликонденсированных ароматических лент, включены кристаллические фрагменты карбина.

Естественно возникает вопрос о форме их включения. Возможно, что кажущаяся неоднородность плотности фибрилл на электронномикроскопических изображениях с чередованием более темных и светлых полос связана с интенсивным рассеянием электронов при дифракции на кристаллических участках фибриллы. Для получения дифракционной картины базисной плоскости кристалла с гексагональной симметрией дифракционных пятен необходимо, чтобы направление первичного электронного пучка совпадало с направлением гексагональной оси кристалла, которая, как следует предполагать, расположена вдоль волокна. В случае диспергированных частиц это возможно лишь при ориентации базисной плоскости кристалла перпендикулярно направлению первичного пучка электронов.

Возникновение кристаллических фрагментов в фибриллах при термическом преобразовании спитых участков, по-видимому, было связано с включением азота между углеродными цепочками исходного полимера (рис. 16), препятствовавшим переходу в ароматическую структуру в процессе термического дегидрирования.

Хроматографический анализ газов, выделяющихся при термической обработке волокна полиакрилонитрила выше 800° в среде аргона, показывает, что азот выделяется преимущественно в форме HCN ⁽⁹⁾. Эти результаты служат косвенным подтверждением схемы, приведенной на рис. 16.

Институт горючих ископаемых
Министерства угольной промышленности СССР
Москва

Поступило
20 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Касаточкин, В. А. Каргин, ДАН, **191**, № 5, 1084 (1970). ² W. Skoda, I. Schurz, H. Bauer, Zs. Phys. Chem., H. 1/2, 210 (1959). ³ В. И. Касаточкин, Структурная химия углерода и углей, «Наука», 1969, стр. 10. ⁴ А. А. Хоменко, Ю. Е. Смирнов и др., ДАН, **197**, № 5 (1971). ⁵ В. И. Касаточкин, М. Е. Казаков и др., ДАН, **201**, № 5 (1971). ⁶ В. И. Касаточкин, А. М. Сладков и др., ДАН, **177**, № 2 (1967). ⁷ A. El Goresy, G. Donney, Science, **161**, 363 (1968). ⁸ A. Greenville Whittaker, P. L. Kintner, Science, **165**, 589 (1969). ⁹ Е. И. Казаков, М. А. Костомаров и др., Химические волокна, № 4 (1972).