

УДК 541.641+548.517:546.26

ХИМИЯ

Ю. С. ЛОПАТТО, Д. К. ХАКИМОВА, В. К. НИКИТИНА,  
М. А. АВДЕЕНКО, Г. М. ПЛАВНИК

## СТРУКТУРА СТЕКЛОВИДНОГО ПОЛИМЕРА УГЛЕРОДА

*(Представлено академиком И. В. Тананаевым 20 II 1974)*

Среди известных углеродных материалов, широко применяющихся в различных областях техники, стекловидный углерод (СУ) занимает особое положение благодаря своим уникальным свойствам (изотропность, газо-непроницаемость, твердость, прочность, химическая стойкость и др) (<sup>1, 2</sup>).

К настоящему времени в литературе есть много работ, в том числе два обзора (<sup>3, 4</sup>), посвященных исследованию структуры и свойств стеклоуглерода. Данные о структуре СУ получены в основном на атомно-молекулярном уровне (<sup>5-8</sup>) и частично на надмолекулярном (<sup>9, 10</sup>), что не позволяет, однако, представить удовлетворительно его структурную модель. Известные структурные модели СУ базировались на данных только рентгеновской, электронной дифракции (<sup>5-7</sup>), электронно-микроскопических исследований (<sup>9, 10</sup>) или результатах изучения пористой структуры (<sup>11</sup>). Между тем принятое в настоящее время большинством исследователей полимерное строение углеродных тел диктует необходимость при поисках структурной модели знания различных уровней организации.

Настоящая работа предпринята с целью получения информации о структуре СУ с помощью дифракции рентгеновских лучей на больших и малых углах, а также путем проведения электронно-микроскопических исследований и изучения адсорбции гелия этим материалом.

Рассмотрение рентгеновских дифракционных спектров пластинчатых образцов СУ, термообработанных в широком интервале температур (1000—3000°С), показало, что структура СУ на атомно-молекулярном уровне практически не претерпевает существенных изменений, оставаясь паракристаллической, и не обнаруживает признаков графитируемости вплоть до 2700°, как и в большинстве исследований этой структуры с помощью дифракционных методов (<sup>3, 5, 7, 8</sup>). В некоторых случаях в результате термической обработки пластин СУ при температуре выше 2600° на дифракционных спектрах, наряду с турбостратным углеродом, обнаруживается фаза графита. Оказалось, что на поверхности СУ имеется текстурированная пленка, которая может быть отделена при электрохимическом и химическом травлении (<sup>12</sup>). По данным рентгеновской дифракции углеродные слои в пленке расположены параллельно поверхности, а электронно-микроскопические исследования показали, что она имеет слоистое строение, как это было обнаружено ранее при изучении структуры коксов реактопластов (<sup>12</sup>). В пленке при температурах выше 2000° протекает графитация, аналогично графитации анизотропных пиролитических отложений.

Что касается ближнего порядка в углеродных слоях, то для его выяснения был предпринят расчет сферического интеграла Фурье. На кривых радиального распределения атомной плотности, полученных при условии

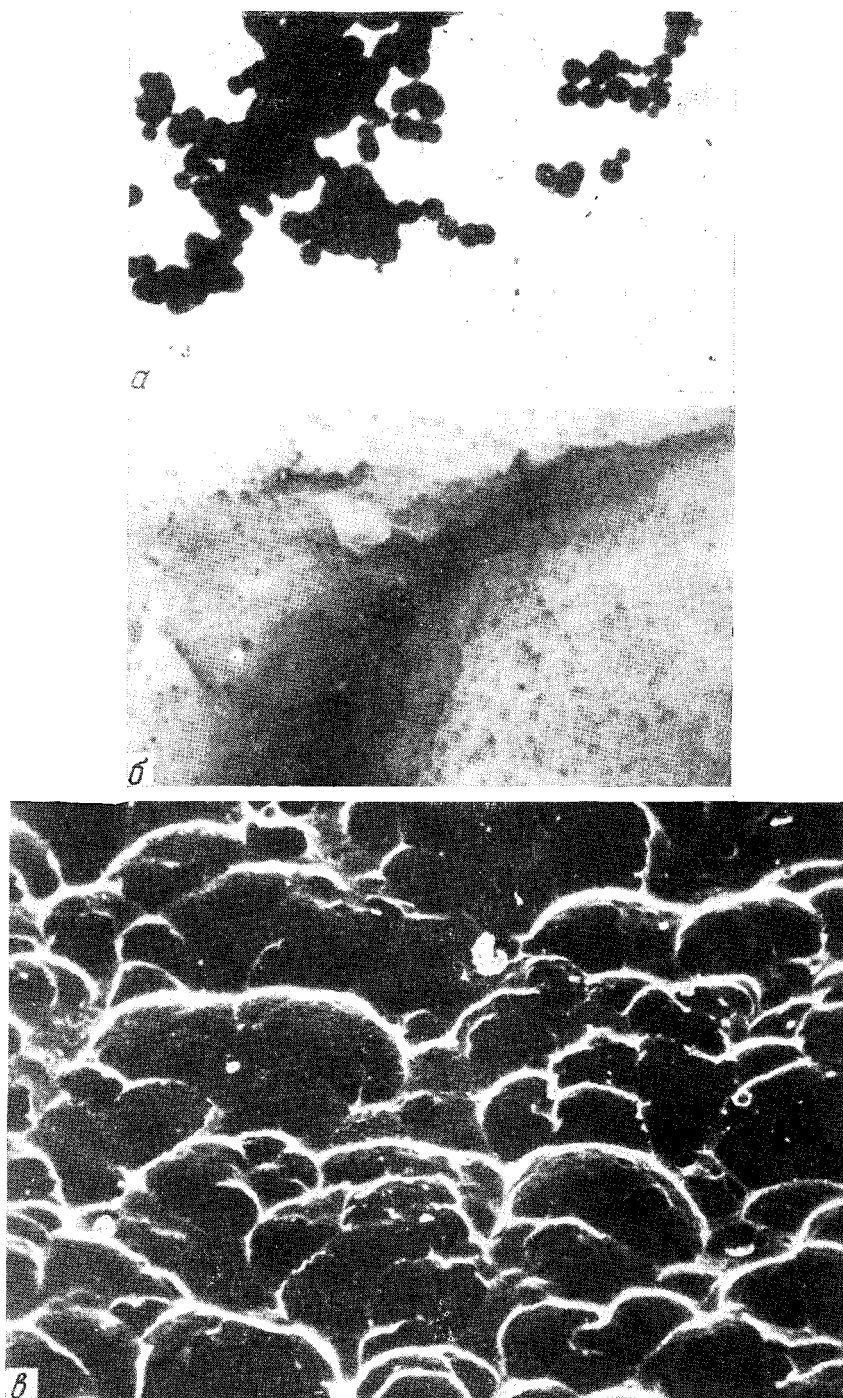


Рис. 1. Электроно-микроскопические снимки выделенных частиц СУ (150 000 $\times$ ) (а), поверхности скола материала после травления (96 000 $\times$ ) (б) и вид поверхности СУ (после снятия пленки) на растровом электронном микроскопе (1000 $\times$ ) (в)

строгого контроля вида интерференционной функции (<sup>13</sup>), обнаружено, что ближний порядок в структуре СУ характеризуется межатомным расстоянием  $1,42 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , как и в структуре графита, но с координационным числом, меньшим трех, а именно 2,4–2,6.

Был проведен сравнительный анализ интегральных интенсивностей отражений типа (00l) для образцов графита и СУ после снятия поверхностной пленки. Оказалось, что отношение интегральных интенсивностей рефлексов (004) и (002) (предварительно исправленных на угловые множители интенсивности), равное отношению квадратов структурных амплитуд, составляет для образцов различных графитов  $\sim 0,8$ , а для всех исследованных проб СУ 0,2–0,4, что указывает на наличие в структуре СУ устойчивых смещений атомов углерода в направлении, перпендикулярном слою. Эти смещения, вероятно, связаны с более высоким уровнем структурной организации СУ — надмолекулярным. Для выяснения этого было проведено электрохимическое травление СУ в 3% растворе HCl после снятия поверхностной пленки. Под электронным микроскопом просматривались как выделенные из электролита частицы, так и травленная поверхность скола СУ. Оказалось, что выделенные из электролита фрагменты представляют собой сферические частицы — глобулы диаметром 200–400 Å (рис. 1а). Сферические частицы подобных размеров обнаруживались и на реплике поверхности скола (рис. 1б). Глобулы в свою очередь образовывали более крупные частицы (1–10 мкм), имеющие форму «коконов», отчетливо видных при рассмотрении травленной поверхности скола на растровом электронном микроскопе (рис. 1в).

С целью обнаружения внутриглобулярных свободных объемов было проведено изучение пикнометрической плотности образцов СУ из реактопласта типа бакелит А на различных стадиях карбонизации и при дальнейшей термообработке его кокса — СУ (рис. 2). Надо отметить, что значения пикнометрической плотности зависят от рабочей среды (в работе использовали нормальный гептан и гелий).

Для получения косвенных данных о структуре СУ исследовалась динамика насыщения СУ гелием и его удаления. Для этих целей использовали СУ с температурой предварительной термообработки 1200–2000° в виде порошка с размером частиц 0,09–0,05 мм. Образцы вакуумировались при температуре 1200–1500° и затем насыщались гелием под давлением в 1 атм. при этой же температуре, которая затем снижалась до комнатной. Динамика удаления поглощенного СУ гелия изучалась на масс-спектрометре марки МИ-1305 при температуре 350–550°. Количество поглощенного гелия в СУ ( $S, \text{ см}^2 \cdot \text{атм} / \text{см}^3$ ) оказалось значительным и достигало 0,1–0,15 атм. (в отдельных образцах до 0,2 атм.). Процесс выделения гелия из СУ был значительно растянут по времени, оценка энергии активации этого процесса дала величину  $E=20$  ккал/моль. Коэффициент диффузии гелия в СУ в названных условиях составлял  $10^{-11} \text{ см}^2 / \text{сек}$ , а проницаемость по гелию  $10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}$ .

Таким образом, можно сказать, что, несмотря на исключительно низкую газопроницаемость, СУ обладает значительным внутренним объемом (10–20%), достигаемым для гелия. Очевидно, что пикнометрические исследования этого материала по гелию без учета динамики поглощения и выделения газа скрытым объемом постоянно имеют погрешность в сторону завышения.

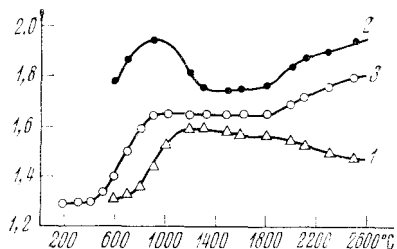


Рис. 2. Изменение пикнометрической плотности СУ (1), СУ по гелию (2) и СУ, термомеханически обработанного на стадии карбонизации (3)

Аномалия изменения пикнометрической плотности по гелию у СУ по мере его термообработки объясняется, очевидно, изменением досягаемости скрытого объема глобул.

Ведение процесса термолитза реактопласта под механической одноосной нагрузкой в  $300 \text{ кг/см}^2$  в условиях подъема температуры аналогично процессу свободной карбонизации этих образцов в защитной среде приводит к увеличению пикнометрической плотности и получению СУ, способного к графитации. Это отмечается и в работе (12). Если же процесс идет в автоклаве при избыточном давлении аргона в  $350\text{--}500 \text{ кг/см}^2$ , никаких изменений свойств у полученного СУ не наблюдается, он сохраняет обычную пикнометрическую плотность и не имеет способности графитироваться. Таким образом, можно говорить, что причиной изменения свойств СУ при термомеханической обработке являются трансляционные перемещения вещества во время процесса, и, что более важно, его конформационные превращения на надмолекулярном уровне.

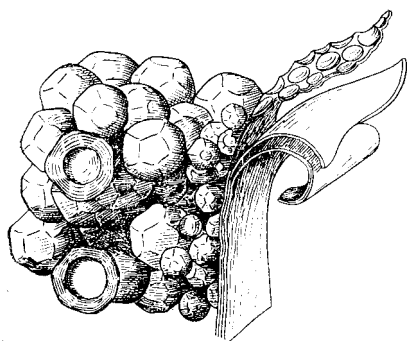


Рис. 3. Модель строения СУ

Низкая объемная плотность СУ ( $1,55 \text{ г/см}^3$ ) по сравнению с пикнометрической ( $1,95 \text{ г/см}^3$ ) и его глобулярное строение позволяют предположить наличие пустот внутри глобул и, возможно, на границе контакта между ними. При этом ориентировочная расчетная величина объема пустот по отношению к общему объему материала составляет  $\sim 20\%$ . Если средний радиус глобул  $100 \text{ \AA}$ , а пустоты сосредоточены только в объеме глобул, то при этом радиус пустот составит  $55 \text{ \AA}$ . Наличие в структуре СУ пустот приводит к появлению перепада электронной плотности, а тем самым и к значительному малоугловому рассеянию рентгеновских лучей, которое обнаруживается для исследуемых образцов, термообработанных вплоть до  $3000^\circ$ . В результате обработки кривых (после вычитания фона) по методу Порода (14) получены значения  $\bar{l}_c$  (линейная характеристика размеров пор) и соответствующие значения радиусов  $R$ , вычисленные в предположении сферической формы пор, которые приведены в табл. 1. Расчеты, выполненные по методике (15) с учетом щелевой коллимации, привели к весьма близким результатам. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ (16, 17).

Таблица 1  
Линейные размеры пор,  $\text{\AA}$

Т-ра обработки стеклоуглерода, $^\circ\text{C}$	$\bar{l}_c$	$R$
1000	18	12
2000	23,4	15,6
3000	25,8	17,2
3000	46,2	30,8

Приведенные исследования позволяют предположить следующую структурную модель СУ, представленную на рис. 3. Именно при таком строении следует ожидать высокую устойчивость структуры при термической обработке, изотропность свойств, малую проницаемость и т. д. Наличие пленки придает СУ химическую стойкость при воздействии на его поверхность агрессивных сред (например, брома, фтора, а также минеральных кислот и их смесей).

При таком строении области когерентного рассеяния, размеры которых устанавливаются с помощью дифракционных методов по уширению отражений типа  $(hk)$  и  $(00l)$ , представляют собой соответственно квази-

кий участок на поверхности глобулы и статистически усредненную толщину стенок глобул, составленных из искривленных углеродных слоев, разделенных межслоевым расстоянием.

Поступило  
25 XII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Конструкционные материалы и изделия на основе углерода. Справочник, М., 1970, стр. 40. <sup>2</sup> Англ. пат. № 860340, 1957. <sup>3</sup> *T. Noda, M. Inagaki, Sh. Yamada*, J. Non-Cryst. Solids, v. 1, 285 (1969). <sup>4</sup> *В. Д. Чеканова, А. С. Фиалков*, Усп. хим., т. 40, № 5, 777 (1970). <sup>5</sup> *T. Nado, M. Inagaki*, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 37, 1534 (1964). <sup>6</sup> *K. Furukawa*, J. Cryst. Japan, v. 6, 101 (1964). <sup>7</sup> *J. Kakinoki*, Acta crystallogr., v. 18, 578 (1965). <sup>8</sup> *Д. К. Хакимова, Э. В. Маслова и др.*, Сборн. Конструкционные материалы на основе графита, № 7, М., 1972, стр. 98. <sup>9</sup> *G. M. Jenkins, K. Kawamura*, Nature, v. 231, 176 (1971). <sup>10</sup> *G. M. Jenkins, K. Kawamura, L. L. Van*, Proc. Roy. Soc. A, v. 327, 501 (1972). <sup>11</sup> *А. С. Фиалков, В. Д. Чеканова и др.*, В кн. Электроугольные материалы и изделия, т. 2, М., 1972, стр. 163. <sup>12</sup> *Ю. С. Лопарто, В. К. Никитина и др.*, ДАН, т. 208, № 2, 369 (1973). <sup>13</sup> *В. Г. Назорный, Д. К. Хакимова, А. Н. Деев*, Кристаллография, т. 18, 6 (1973). <sup>14</sup> *G. Porod*, Koll.-Zs., B. 124, 2, 83 (1951). <sup>15</sup> *Ю. А. Кузин, Е. Н. Сыромолотов и др.*, ДАН, т. 182, № 5 (1968). <sup>16</sup> *W. S. Rathwell*, J. Appl. Phys., v. 39, 3, 1840 (1968). <sup>17</sup> *R. Perret, W. Ruland*, J. Appl. Crystallogr., v. 1, 308 (1968).