

УДК 678.046.2:541.6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯА. С. ФАЛКОВ, Л. С. ТЯН, Р. Н. СИБГАТУЛЛИНА,
Ю. В. АЛЕКСАНДРОВ, В. С. САМОЙЛОВ, Л. Д. ЧУПАРОВА**ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ САЖИ С ПОЛИМЕРНЫМ
СВЯЗУЮЩИМ***(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 II 1975)*

Ранее (¹, ²) было показано, что при термообработке смеси ламповая сажа — каменноугольный пек выше 400°С происходит резкое увеличение асимметрии линии э.п.р. A'/B' , свидетельствующее о диффузии свободных электронов продуктов начальной стадии пиролиза пека в сажевые частицы. На основе этого был сделан вывод об установлении межмолекулярных связей между сажевыми частицами и связующим.

В настоящей работе исследовалось межмолекулярное взаимодействие сажи с графитирующимся (каменноугольный пек) и неграфитирующимся (фурфуроленолформальдегидная смола — ФФФС) связующими. Содержание связующего в смеси сажа — пек составляло 38%, в смеси сажа — ФФФС 20%. Термообработка смесей производилась в защитной среде со скоростью 30°/час. Спектры э.п.р. снимались на радиоспектрометре РЭ-1301. Измерения электросопротивления в переменном поле проводились с помощью высокочастотного моста типа ВМ 431Е.

Карбонизация графитирующихся веществ, в отличие от неграфитирующихся, сопровождается образованием в интервале 400–450° новой фазы (мезофазы). Продукты пиролиза графитирующихся и неграфитирующихся веществ на этой стадии отличаются и по химической реакционной способности, о чем свидетельствуют различия в изменении концентрации свободных радикалов с повышением температуры обработки (³, ⁴). Различия в химической активности продуктов начальной стадии пиролиза проявляются также в процессах взаимодействия сажи со связующим. На рис. 1 показано изменение асимметрии A'/B' линии э.п.р. в исследованных смесях в зависимости от температуры обработки. Обнаружены две существенные разницы в поведении образцов, приготовленных с применением различных связующих.

В смеси сажа — ФФФС асимметрия A'/B' достигает величины 2,7 (признак дайсоновской формы линии) (⁵) при более высокой температуре (~500°), чем в саже-пековой смеси (~400°). Кроме того, в последней смеси кривая A'/B' имеет максимум. Падение электросопротивления с повышением температуры обработки выше 600° замедляется в смеси сажа — пек, в то время как в смеси сажа — ФФФС электросопротивление падает непрерывно.

Электропроводность саженасыщенных смесей во многом зависит от механизма электропереноса между хорошо проводящими сажевыми частицами и плохо проводящей прослойкой связующего. Такая гетерогенная система должна обладать частотной зависимостью электросопротивления. В полимерах с системой сопряжения экспериментально наблюдается такая зависимость (^{6–8}), вызванная наличием в них участков полисопряжения с более высокой проводимостью. В исходных смесях, независимо от

их состава, электросопротивление существенно падает с повышением частоты переменного напряжения. Однако, если при термообработке формируются системы сопряжения между активной поверхностью сажи и связующим, то дисперсия проводимости (т. е. зависимость электросопротивления от частоты переменного поля) должна снижаться или исчезать совсем.

Экспериментальные данные действительно показывают, что при определенных температурах обработки в обеих смесях исчезает частотная зависимость электросопротивления. Из сравнения рис. 1, 2 видно, что электросопротивление перестает зависеть от частоты с того момента, когда асимметрия линии э.п.р. превышает величину 2,7. В смеси сажа — пек

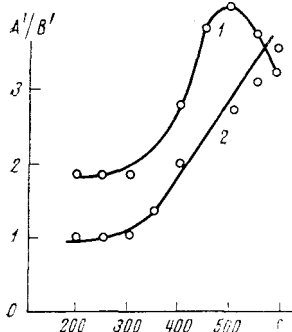


Рис. 1

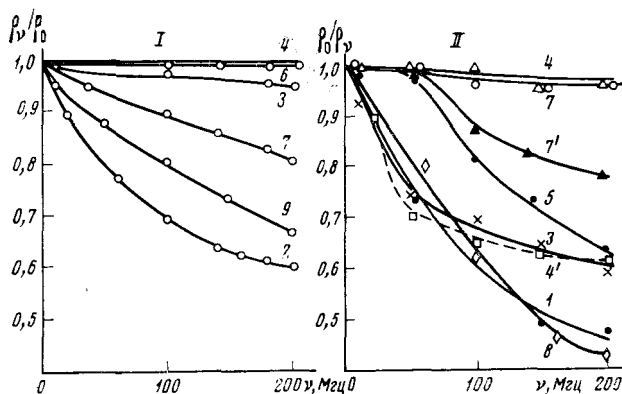


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость параметра асимметрии A'/B' линии э.п.р. в смесях сажи с полимерным связующим. 1 — смесь сажа — каменноугольный пек, 2 — смесь сажа — фурфуроленолформальдегидная смола

Рис. 2. Изменение частотной зависимости удельного электросопротивления от температуры термообработки в смеси сажа — каменноугольный пек (I) и в смеси сажа — ФФФС (II). 1 — 320; 2 — 350; 3 — 400; 4 — 500; 4' — 500° (сажа т.о.=2800°); 5 — 550° (сажа т.о.=2800°); 6 — 600°, 7 — 650°; 7' — 650° (сажа т.о.=2800°); 8 — 120°; 9 — 180°

равной 10 ккал/моль при взаимодействии сажи с пеком и 19 ккал/моль это происходит выше 400° (рис. 2, I), а в смеси сажа — ФФФС — выше 500° (рис. 2, II). Замена исходной сажи на химически неактивную (термообработанную при 2800°) сажу в последней смеси не приводит к исчезновению частотной зависимости электросопротивления (рис. 2, II). Таким образом, ранее сделанные выводы об образовании химических связей между сажей и связующим при термообработке полностью подтверждаются. Из кинетических измерений параметра A'/B' была оценена энергия активации процессов взаимодействия в исследованных смесях. Она оказалась при взаимодействии с ФФФС. Падение величины A'/B' в саже-пековой смеси выше 600° сопровождается усилением частотной зависимости (рис. 2, I). Это может быть следствием того, что в прослойке пека появляется мезофаза, хотя ее образование значительно затруднено присутствием сажи. Электропроводность мезофазы на несколько порядков выше, чем электропроводность изотропной пековой фазы. Таким образом, саже-пековая смесь в отличие от смеси ФФФС — сажи состоит из трех фаз, различающихся электропроводностью. С повышением температуры обработки электропроводность фаз изменяется неодинаковым образом, поэтому при определенных температурах нагрева в смеси сажа — пек происходит усиление частотной зависимости электросопротивления. Однако не исключена и возможность разрыва образовавшихся связей в смеси сажа — пек в результате того, что пек, в отличие от ФФФС, при термообработке обра-

зрет более анизотропный кокс. Анизотропия свойств приводит к анизотропии термических напряжений, которые приводят к частичному разрыву связей. Разрыв связей должен приводить к усилению частотной зависимости электросопротивления.

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектно-технологический институт
электроугольных изделий
Электроугли Московской обл.

Поступило
21 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Фиалков, Л. С. Тян, Г. Ф. Казанова, Хим. тверд. топлива, № 5, 139 (1972).
² А. С. Фиалков, Л. С. Тян, ДАН, т. 208, № 4, 911 (1973). ³ А. С. Фиалков, П. А. Пшеничкин и др., Хим. тверд. топлива, № 1, 167 (1971). ⁴ А. С. Фиалков, Л. С. Тян и др., ДАН, т. 198, № 3, 649 (1974). ⁵ F. I. Dyson, Phys. Rev., v. 98, 349 (1955).
⁶ А. В. Ванников, Н. А. Бах, Электрохимия, т. 1, 617 (1965). ⁷ Н. А. Бах, А. В. Ванников и др., Усп. хим., т. 34, 1733 (1965). ⁸ Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников, «Наука», 1971, стр. 58.