

температуры термической обработки. Из графиков видно, что величины  $N_i$  и  $\Delta H_{pp}$  остаются постоянными — в пределах ошибки измерения (рис. 2). На изменение концентрации ПМЦ скорость нагрева образцов также не влияет (рис. 3).

Парамагнетизм пеков и продуктов их карбонизации, а следовательно, и концентрация ПМЦ обусловлены несколькими факторами: присутствием стабильных радикалов, образовавшихся во время термообработки, наличием полисопряженных систем и спин-орбитальным взаимодействием их  $\pi$ -электронов. Исходя из этого и на основании анализа изложенных экспериментальных данных можно сделать несколько выводов о динамике мезофазных превращений в исследованных каменноугольных пеках.

При 350 °С в течение анализируемой продолжительности термообработки жидкокристаллических структур не образуется, так как одним из необходимых условий образования мезофазы является, как известно, увеличение молекулярной массы пека [5]. Постоянство же всех параметров ЭПР-сигнала свидетельствует о неизменности среднего размера молекул и структуры полученных образцов. Это также подтверждается тем, что количество выделенной  $\alpha$ -фракции и концентрация ее ПМЦ не зависят от времени выдержки пека при 350 °С.

Данные ЭПР-измерений согласуются с оптическими наблюдениями: при исследовании на поляризационном микроскопе «Эпиквант» образцы пека имели полностью изотропную текстуру.

При температуре обработки 430 °С концентрация ПМЦ исследуемых образцов несколько выше, чем при 350 °С, благодаря тому, что при протекании термохимических реакций образуются новые стабильные радикалы. Однако при выдержке 240 мин величина  $N$  мало меняется. По-видимому, постоянно образующиеся радикалы рекомбинируют друг с другом. Эти противоположные процессы как бы уравниваются, но с увеличением времени термообработки в пеке начинает накапливаться достаточное количество ароматических олигомеров — увеличивается  $N$ , происходят структурные изменения — уменьшается  $N_i$ .

Косвенная связь между ростом концентрации ПМЦ и процессами синтеза упорядоченных ароматических структур проявляется в свойстве  $\pi$ -сопряженных систем в силу большой энергии делокализации  $\pi$ -электронов стабилизировать образующиеся при обрыве периферийных атомов или боковых цепочек неспаренные валентности [6]. Другими словами, если имеются структуры, которые могут зафиксировать образовавшуюся в результате разрыва связи неспаренную валентность, то образуется стабильный ПМЦ.

Сужение ЭПР-спектра в анализируемой области, т. е. преобладание в форме линии лоренцевой составляющей, указывает на значительную делокализацию ПМЦ, усиление обменного взаимодействия между одинаковыми спинами. Следовательно, можно предположить, что размер областей делокализации свободного электрона и их концентрация увеличиваются.

Таким образом, в матрице каменноугольного пека во время изотермической выдержки при 430 °С постепенно «нарабатываются» мезогенные

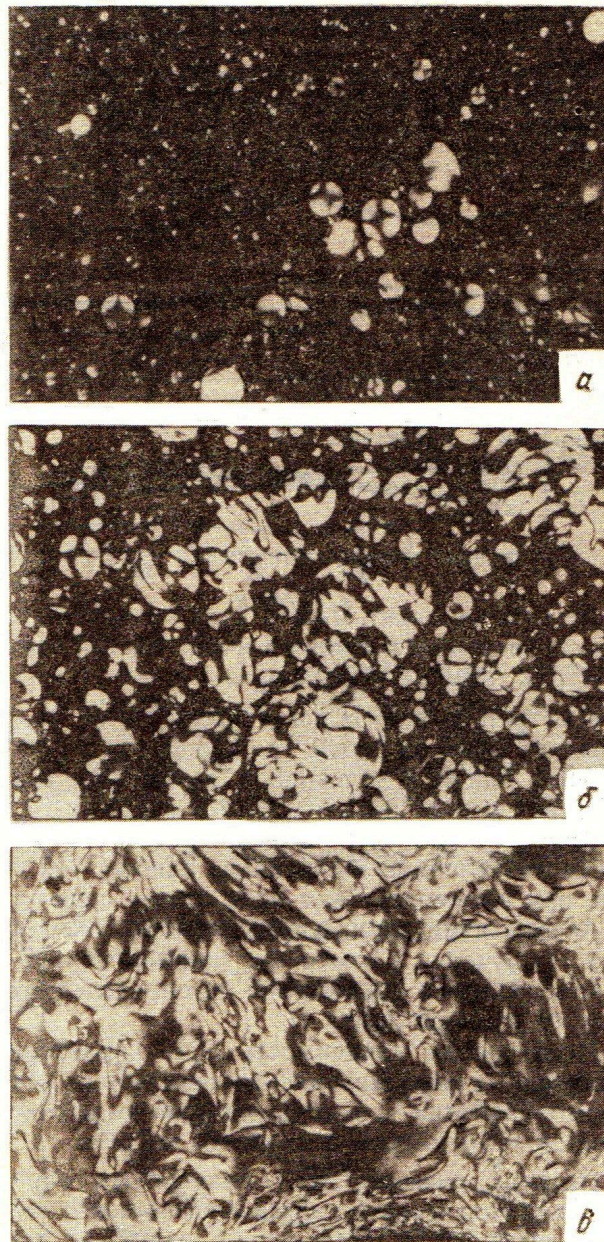


Рис. 4. Оптическая текстура карбонизованных остатков (температура термической обработки 430 °С, скорость нагревания 10 °С/мин), полученных при различной выдержке, мин: а — 120; б — 240; в — 360×100

молекулы, при достижении определенной концентрации которых начинают образовываться жидкокристаллические структуры за счет сил межмолекулярного взаимодействия. При времени термообработки 240—300 мин мезофазные образования преобладают над изотропной частью пека.

Оптически можно наблюдать изменение текстуры полученных аншлифов: от полностью изотропного образца с  $\tau=30$  мин через появление маленьких сферул мезофазы при  $\tau=120$  мин и до формирования анизотропных участков при  $\tau=300$  мин (рис. 4)\*.

Наиболее значительные изменения параметров  $N$  и  $N_i$  происходят при температуре термообработки 480 °С. При этом рост концентрации ПМЦ и сужение формы линии наблюдается в течение всего времени выдержки, т. е. происходит постепенное накопление мезофазных образований — равномерное зарождение и рост сферул. При тем-

\* Оптические исследования проведены Г. А. Гамазиной (УХИН).