

Лекція. 1.

Тема. Структурні форми Карбону.

Мета. Ознайомити студентів з будовою атома Карбону, кристалічними та перехідними формами Карбону, їх фізичними та хімічними властивостями, розглянути теорії графітації, термічні перетворення гомогенно-графітованого Карбону та структуру волокнистих форм Карбону.

Вступ. Останнім часом все більшого поширення набувають термостійкі волокна, а особливо ті з них, в яких термостійкість поєднується з високими фізико-механічними характеристиками. До таких матеріалів відносять неорганічні волокна, які поєднують в собі стійкість до підвищених та надвисоких температур, високі фізико-механічні властивості та хімічний опір. До неорганічних жаро-, термо- та теплостійких волокон відносять: борні, карбамідні, нітридні, вуглецеві, металеві, керамічні, базальтові та ін. волокна. Особливе місце серед таких волокон посідають вуглецеві волокна, які володіють істинно унікальними фізико-хімічними і механічними властивостями. Це визначає різноманітні галузі застосування цих матеріалів від авіаційно-космічної промисловості до виготовлення фільтрів для води; від техніки, де вони застосовуються для екранування електрообладнання до виготовлення морських бурових платформ, та медицини.

План.

Вступ.

1. Загальна характеристика атома Карбону.
 - 1.1. Тетрагональна модель.
 - 1.2. Тригональна модель.
 - 1.3. Дигональна модель.
2. Кристалічні та перехідні форми Карбону. Фізичні властивості.
 - 2.1. Алмаз та його властивості.
 - 2.2. Графіт та його властивості.
 - 2.3. Діаграма стану вуглецю.
 - 2.4. Карбін, фулерен і аморфний вуглець.
 - 2.5. Перехідні форми Карбону.
3. Теорії графітації
4. Термічні перетворення гомогенно-графітованого Карбону.
5. Структура волокнистих форм Карбону.
6. Хімічні властивості простих сполук Карбону.

1. ВСТУП

Чи треба нагадувати, що все живе на Землі побудовано із сполук Карбону, що їх синтез і розпад, перетворення одних речовин в інші – основа основ біохімічних подій в будь-якій клітині будь-якого організму. Це відомо кожному. Жоден елемент Періодичної системи елементів не володіє тим розмаїттям властивостей, іноді прямо протилежних, яке притаманне Карбону. Це еталон прозорості і «абсолютно» чорне тіло; діа- і парамагнетик; діелектрик і метал; напівпровідник і напівметал; надтвердий і зверхм'який матеріал; теплоізолятор і один з кращих провідників тепла. Настільки унікальні властивості – причина того, що і чистий вуглець, і матеріали на його основі служать об'єктами фундаментальних досліджень і застосовуються в незліченних технічних процесах. Все це яскраво свідчить про його важливість для цивілізації.

Значення вуглецю в сучасній науці і техніці важко переоцінити. П.Уокер, колишній редактор книжкової серії "Chemistry and Physics of Carbon", 30 років тому писав, що прогрес у розробці нових вуглецевих матеріалів триватиме як глава загальної історії матеріалознавства і назвав вуглець «старим, але завжди новим матеріалом». Цей вираз, не втратив своєї актуальності і сьогодні, багаторазово підтверджувався протягом всіх минулих років, і, особливо, останніх десятиліть.

2. Загальна характеристика атома Карбону.

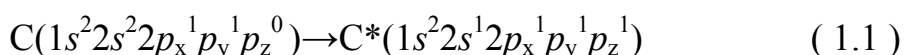
Як хімічний елемент Карбон визнаний французьким хіміком Антуаном Лавуазьє у 1775 р (назва елемента з лат. «carbo» – вугілля).

Карбон – хімічний елемент розміщений у головній підгрупі IV групи другого періоду Періодичної системи елементів. Він належить до *p*-елементів, порядковий номер 6, атомна маса 12,011. Ядро атома складається з шести протонів і шести нейтронів. Нейтральний атом Карбону містить шість електронів.

Два із шести електронів атома Карбону знаходяться поблизу ядра і утворюють перший електронний шар (**K**-шар). Символічно стани перших двох електронів записують так: $1s^2$. Це відповідає головному квантовому числу $n = 1$, і азимутальному квантовому числу $l = 0$. В стані $1s$ знаходяться два електрони, що відображає показник при s . Наступні чотири електрони атома Карбону утворюють другий електронний шар (**L**-шар). Два з чотирьох електронів перебувають в стані $2s$ ($n = 2, l = 0$), а два, що залишилися, – в стані $2p$ ($n = 2, l = 1$).

У нейтральному атомі Карбону розподіл шести електронів представляється конфігурацією $1s^2 2s^2 2p^2$. Вона описує основний стан атома. У цьому стані атом Карбону двовалентний. Проте у більшості хімічних сполук Карбон виступає як чотиривалентний елемент. Чотиривалентний стан атома Карбону виникає під час переходу одного електрону із стану $2s$ у стан $2p$. Збудженому стану атома Карбону відповідає конфігурація $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Очевидно, що хмари p -електронів мають найбільшу густину вздовж трьох осей координат, якщо прийняти за початок Декартової системи координат центр ядра атома. Електронні хмари, що мають вид об'ємних вісімок витягнуті вздовж координатних осей.

Перехід атома Карбону з нормального стану в збуджений за рівнянням



вимагає витрати енергії, рівної 334,9-418,7 кДж/моль. Хоча ця величина енергії і є великою, але вона значно менша, ніж енергія, що виділяється при утворенні хімічних зв'язків атомів чотиривалентного Карбону в різних сполуках. Енергія, витрачена на збудження, перебивається енергією, виділеною при утворенні зв'язків.

У зовнішньому електронному шарі збудженого атома Карбону відсутні як вільні квантові комірки (орбіталі), так і неподілені електронні пари. Тільки для одного елемента, крім Карбону, – Гідрогену – характерний стан атома з таким особливостями. Така електронна будова атома Карбону і розташування посередині шкали електронегативності обумовлюють унікальні властивості

цього елемента, завдяки яким існує величезна різноманітність сполук та структурних утворень.

Проміжне значення електронегативності призводить до того, що Карбон утворює ковалентні зв'язки з усіма реакційноздатними елементами Періодичної системи, тими, які стоять від нього зліва (в тому числі і Н), справа (О, N, галогени) і знизу (Si, Ge, Sn, Pb). Неможливість донорно-акцепторної взаємодії обумовлює приблизно однакову міцність зв'язків (одинарних) з Гідрогеном, у якого нема неподілених електронних пар, і з іншими атомами, у яких є неподілена пара електронів, а також зв'язків С–С. Якби зв'язки різко відрізнялися за міцністю, то певні сполуки були б значно більш стійкішими, а всі решта легко б перетворювались у них. Чотиривалентність Карбону надає широкі можливості для розгалуження ланцюгів карбонових атомів і утворення циклічних структур. Формування ланцюгів $\cdots\text{C}-\text{C}-\text{C}\cdots$ енергетично значно більш вигідно, ніж молекула C_2 , в якій Карбон двовалентний і утворює менш міцний π -зв'язок, ніж σ -зв'язок в ланцюгах $\cdots\text{C}-\text{C}-\text{C}\cdots$.

Відомо, що існує багато різних валентних станів атома Карбону. Від валентних станів залежить характер хімічних зв'язків між атомами Карбону. При утворенні хімічних зв'язків електронні хмари двох зв'язуючих електронів перекриваються. Міцність зв'язків залежить від ступеня перекриття. Витягнуті у вигляді об'ємних вісімок хмари p -електронів утворюють направлені зв'язки.

У карбографітових тілах, алмазах і молекулах органічних сполук немає ізольованих атомів Карбону. Останні не тільки зв'язані між собою, але і чинять вплив на зв'язки, що безпосередньо не прив'язані до них.

1.1. Тетрагональна модель. У далекому 1874 році Вант-Гофф і Ле-Бель незалежно один від одного запропонували тетраедричну модель атома Карбону. Вони задовільно пояснили рівноцінність чотирьох валентностей атома Карбону у хімічних молекулах типу метану CH_4 . У молекулі метану чотири атоми Гідрогену знаходяться на однакових відстанях від атома

Карбону. Кути між направленими валентностями також однакові. Атом Карбону в цьому випадку розташований в центрі тетраедра, в вершинах якого розташовані атоми Гідрогену.

Чотири еквівалентні зв'язки утворились при змішуванні одного s -електрона і трьох p -електронів. Це явище одержало назву sp^3 -гібридизації [4, 7]. У випадку гібридизації відсутній чіткий поділ на s - і p -електрони. Змішування електронних хмар призводить до нового гібридного електронного стану атома. Чотири однакові гібридні електронні хмари витягнуті в напрямку кутів тетраедра (рис.1.1, а)

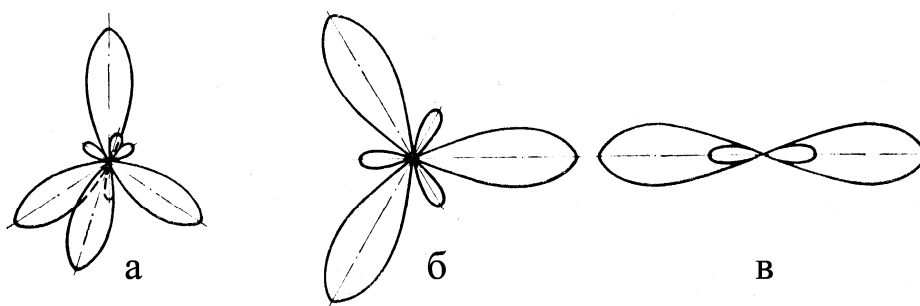


Рис. 1.1. Різноманітні види гібридизації s - і p -електронів

Тетрагональна модель добре пояснює зв'язки атомів Карбону в кристалі алмазу, а також у насичених вуглеводнях. Гібридизація електронів відбувається, ймовірно, під впливом електронів атомів, що вступили в хімічний зв'язок з атомами Карбону.

1.2. Тригональна модель. У ненасичених органічних сполуках з подвійним зв'язком, в ароматичних сполуках і в графіті атоми Карбону знаходяться в іншому валентному стані. Відомо, що в цих речовинах атом Карбону має тільки три рівноцінні валентності, розташовані в одній площині xy і направлені під кутом 120° одна відносно одної. Три рівноцінні валентності утворюються при змішуванні двох p -електронів і одного s -електрону (sp^2 -гібридизація). Четвертий валентний електрон називають π -електрон. Його гантелеподібна симетрична електронна хмара витягнута

вздовж напрямку z , перпендикулярного площині xy , в якій розташовані електронні хмари трьох гібридних електронів (рис.1.1, б).

Тригональна модель атома Карбону дає можливість пояснити будову етилену, графіту, бензену і інших ароматичних сполук. У цих речовинах кожен атом Карбону зв'язаний з іншими атомами трьома σ -зв'язками і одним π -зв'язком.

1.3. Тригональна модель. В молекулах деяких речовин атом Карбону перебуває в третьому валентному стані. Підтвердженням цього є існування молекул з потрійним зв'язком, наприклад, молекули ацетилену ($\text{HC}\equiv\text{CH}$), ціанідної кислоти ($\text{HC}\equiv\text{N}$) і т. под. Складовими потрійного зв'язку є один σ -зв'язок і два π -зв'язки. Тепер уже легко здогадатися, що цей валентний стан атома Карбону виникає при sp -гібридизації. Один s -електрон змішується з одним p -електроном, після чого утворюються дві гібридні електронні хмари, що мають вигляд двох несиметричних гантелей. Останні витягнуті вздовж однієї з осей координат (рис.1.1 в). Ці електрони і беруть участь в утворенні σ -зв'язків. Кут між двома σ -зв'язками в цьому випадку буде рівний 180° . Прикладом цього може слугувати лінійна молекула ацетилену. Електронні хмари двох p -електронів витягнуті вздовж двох інших осей координат. Ці електрони беруть участь в утворенні двох π -зв'язків.

Описані валентні стани атома Карбону можна розглядати як наближену схему, яка більш менш адекватно відображає поведінку атомів Карбону в різноманітних сполуках, а також в кристалах графіту і алмазу. Присутність в молекулах інших атомів (у тому числі і атомів Карбону) впливає на електронний стан атома Карбону і ускладнює його. Валентний стан атома визначається в результаті складної взаємодії всіх атомів, що входять в молекулу органічної сполуки або кристалу.

Дігонський і Крилов, досліджуючи характер міжплощинних зв'язків в графіті, дійшли висновку, що останні можна віднести до зв'язків ковалентного типу, але надзвичайно послаблених. Відомо, що можна оцінити порядок зв'язків між атомами Карбону в структурі третьої лінійної

кристалічної модифікації Карбону – *карбіні*. Наприклад, в структурі лінійного полімеру карбіну найменша відстань між сусідніми ланцюгами складає 0,295 нм. Отже, цій довжині відповідає порядок зв'язку близько 0,2.

Інші характеристики зв'язків (силову сталу, енергію) визначають за відомим порядком зв'язків. Іноді їх знаходять безпосередньо за довжинами зв'язків.

2. Кристалічні та перехідні форми Карбону. Фізичні властивості

У природі чистий вуглець зустрічається як в кристалічному вигляді, так і у великій кількості перехідних форм, причому деякі з них отримані штучним шляхом. До нових структурних форм вуглецю відносяться: піровуглець, графіт, плівки та мембрани, скловуглець, піновуглець, монокристали, волокна та ін. Цей список постійно збільшується. Як зазначає В.І. Касаточкін: «Тут ми зустрічаємося з рідкісним випадком безперервних змін фізичних і фізико-хімічних властивостей однокомпонентної системи, що залежать тільки від структури, а не від складу, як це зазвичай спостерігається для багатоконпонентних систем».

Дотепер існують різні думки про природу вуглецевих тіл, що стоять як би між органічними і неорганічними сполуками. Принаймні, більшість дослідників вважає, що різні форми Карбону (кристалічні і перехідні) являють собою високомолекулярні сполуки – гомоланцюгові неорганічні полімери Карбону. Прості речовини елемента Карбону мають полімерну будову. Адже зв'язок в молекулі C_2 виявляється менш міцним, ніж два σ -зв'язки в гомоланцюгах (кДж/моль):



У відповідності з характерними гібридними станами орбіталей атоми Карбону можуть об'єднуватися в полімерні сполуки координаційної (sp^3), шаруватої (sp^2) і лінійної структури (sp). Цьому відповідають три типи простих речовин: алмаз, графіт і карбін.

2.1. Алмаз. Атоми Карбону в sp^3 -гібридному стані можуть утворювати один з одним тетраедричні σ -зв'язки і в цьому випадку виникає структура типу алмазу (рис. 1.4). Крім того, атоми Карбону, беручи участь в утворенні тетраедричних ковалентних зв'язків, можуть утворювати не тільки кубічну гранецентричну ґратку алмазного типу, але і гексагональну ґратку типу вюрциту. В останньому випадку названа структура виступає як гексагональний поліморф алмазу. За певних умов може відбуватися утворення змішаних структур. Гексагональна форма, співіснуючи в алмазах, викликати в них дефекти.

З точки зору валентності Карбону алмаз представляє дегідрогенізований граничний вуглеводень аліфатичного ряду. Так само як і в аліфатичних вуглеводнях, довжина зв'язку С–С в алмазі рівна 0,15445 нм.

Фізичні властивості. Алмаз – безбарвна прозора речовина, яка здатна сильно заломлювати промені світла. Кожен атом в алмазі утворює рівноцінні міцні зв'язки з чотирма сусідніми. Це обумовлює виключну твердість і відсутність електропровідності за звичайних умов ($\Delta E=5,6\text{eV}$). Про жорстку структуру алмазу свідчить також невелике значення ентропії алмазу – всього 2,4 Дж/(К·моль). Його густина, за кімнатної температури, для ідеального кристалу складає 3515,4 кг/м³

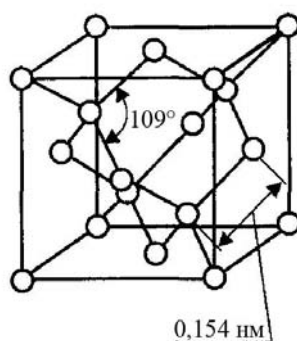


Рис. 1.4. Розміщення атомів Карбону в кристалі алмазу

В деякому відношенні кращі алмази представляють собою найбільш ідеальну кристалічну ґратку, створену природою. Вивчення ультрафіолетового і інфрачервоного поглинання алмазу і рентгенівські

вимірювання на різних кристалах показали, що природні алмази поділяються на два загальні типи. Перший тип більш однорідний і дає виключно різке рентгенівське зображення, характерне для майже ідеальних кристалів. Структура алмазів другого типу більш мозаїчна; деякі кристали відбивають рентгенівські промені в широкому діапазоні кутів. Дослідження процесу розколювання кристалів вказує на великий вміст домішок в алмазах другого типу. У них вивчені напівпровідникові властивості. Розподіл на два самостійних типи є не надто різким.

Алмаз – найдорожчий з дорогоцінних каменів. Огранені та відшліфовані прозорі алмази називають діамантами. Маса алмазів виражають в каратах, 1 карат рівний 0,2 г. Значна частина природних кристалів темні, вони ціняться менше, ніж прозорі ювелірні алмази і використовуються в основному для технічних цілей (обробка особливо твердих матеріалів).

У наш час навчилися одержувати штучні алмази, в тому числі і з новими якостями, що розширюють діапазон їх застосування. Вихідною речовиною служить дуже чистий графіт, який декілька годин витримують в спеціальних камерах під тиском 1 ГПа і 2000°C. З штучних алмазів виготовляють діаманти, але більш широко їх використовують для технічних цілей: з них роблять свердла, різці, шліфувальні порошки, насадки для бурів, з їх допомогою ріжуть скло, шліфують коштовні камені і метали, витягають дріт і т.д. Наприклад, в електроніці завдяки своїй винятковій стабільності алмаз є перспективним електродним матеріалом для теоретичної та прикладної електрохімії. У медицині розроблені ультрадисперсні алмази детонаційного синтезу як засіб корекції перекисного окиснення білків при злоякісному рості (лімфосаркоми). Вони використовуються при створенні лікарських препаратів пролонгованої дії. У хімії алмаз намагаються використовувати як перспективний носій для гетерогенних каталізаторів, хроматографічних сорбентів, присадок до палив.

Освоєно метод отримання алмазів за низького тиску. Нарощування алмазу здійснюється на алмазній затравці в атмосфері вуглеводневого газу

(метан, етан) за температурами близько 1000°C. Отримані таким способом кристали відрізняються високою чистотою.

2.2. Графіт. Атоми Карбону, що знаходяться в sp^2 -гібридному стані, утворюють шаруваті структури. Основною структурною одиницею останніх є шар атомів Карбону, що складається з шестикутних кілець. Якщо шари правильно орієнтовані один відносно одного, то в цьому випадку утворюється структура графіту, тип якої залежить від закону чергування шарів.

Згідно з ідеалізованою кристалічною структурою запропонованою Берналом, атоми Карбону в кожному шарі розташовуються точно над центром правильних гексагонів в сусідньому верхньому шарі (рис. 1.5), причому порядок упаковки виражається чергуванням шарів АВАВАВ... Це означає, що по відношенню до деякої фіксованої осі с третій шар має таке саме розташування атомів, що і перший, і т.д. Подібна структура відповідає гексагональній структурі з чотирма атомами Карбону в елементарній комірці.

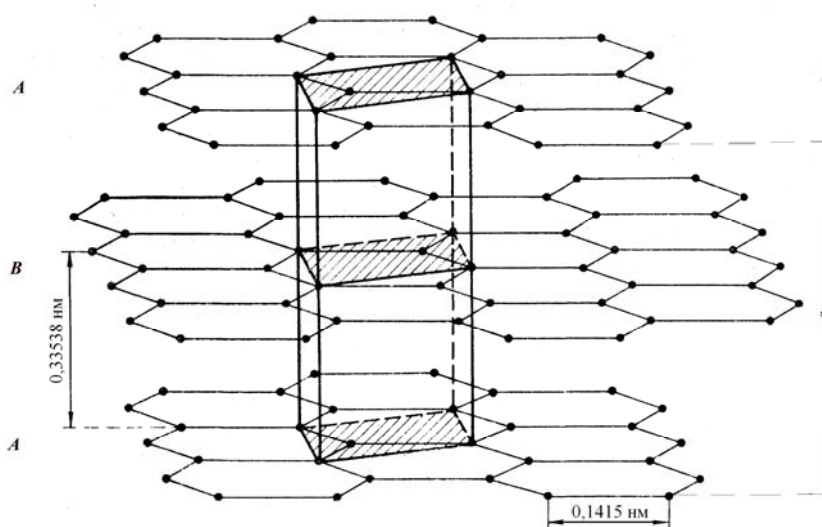


Рис. 1.5. Структура графіту гексагональної модифікації

У іншій ідеалізованій ромбоєдричній ґратці були виявлені такі ж шари шестигранних сіток, проте кожен третій шар перебуває в такому відношенні до другого, в якому другий знаходиться до першого. Тому вздовж осі с спостерігається наступна послідовність шарів: АВСАВС... Відносний вміст

цієї модифікації через зміщення шарів один відносно одного змінюється при механічній і хімічній обробці графіту. Ромбоєдрична упаковка, що зустрічається в графіті після шліфування, також обумовлена деформацією зсуву або кручення. Майже повна відсутність ромбоєдричної упаковки шарів в штучному графіті і перехід ромбоєдричної структури в гексагональну під час нагрівання до температури 2000-3000°C свідчать про більшу стабільність останньої модифікації.

У середині кожного шару атоми Карбону сполучені міцними ковалентними sp^2 -гібридними зв'язками з відстанню C–C, рівною 0,1415 нм. З чотирьох валентних електронів Карбону три беруть участь в утворенні σ -зв'язку, а четвертий – π -зв'язку. Площини являють собою систему спряжених зв'язків Карбону, завдяки чому графіт володіє рядом специфічних властивостей, і зокрема високою теплостійкістю. Відстань між сусідніми шарами велика (в напрямку осі c за кімнатної температури вона рівна 0,33538 нм), і зв'язок між ними слабкий (приблизно 16,7 кДж/моль). Щодо природи цих зв'язків серед дослідників немає єдиної думки. Одні вважають, що це зв'язки Ван дер Ваальсівського типу, інші відносять їх до металічних зв'язків, треті розглядають їх як послаблені хімічні зв'язки ковалентного типу. З одного боку, дійсно, міжшарові зв'язки мають певні ознаки, характерні для перерахованих вище типів зв'язків. З іншого, своєрідність цих зв'язків не дозволяє віднести їх до жодного з трьох вказаних типів. В цьому випадку виявляється обмеженість розподілу всього різноманіття існуючих зв'язків на декілька типів. Подібна структура зумовлює сильну анізотропію фізико-механічних властивостей вздовж паралельних і перпендикулярних напрямів до поверхні кристалу графіту.

На рис. 1.5 зображена ідеальна структура графіту. В дійсності, як і для будь-яких кристалічних тіл, графіту притаманні різні дефекти і перш за все дислокації, через що можуть змінюватись його властивості.

За відсутності закономірностей орієнтації шарів щодо гексагональної осі (вісь симетрії шостого порядку, перпендикулярна шару) шарувата

структура носить назву «турбостратної». Периферійні атоми Карбону можуть знаходитися в *sp*-гібридному стані. В загальному випадку в сконденсованій вуглецевій системі можуть співіснувати (в залежності від умов отримання) одночасно декілька структур. Тип гібридизації атомів Карбону в цих структурах може бути різний.

Фізичні властивості. Завдяки слабким зв'язкам між шарами графіт дуже м'який і володіє змащувальними властивостями. Його стисливість в 30 разів більша за стисливість алмазу. Завдяки делокалізації електронів в шарах графіту він має сірий колір і металічний блиск, його електропровідність і теплопровідність великі: значення першої складає 0,1 електропровідності ртуті, а значення другої в 3 рази перевищує теплопровідність ртуті. Провідність кристалів графіту уздовж шарів в 100 разів вища, ніж в перпендикулярному напрямі.

Теоретична густина природного графіту, обчислена за даними рентгенівського аналізу, виходячи з розмірів кристалічної комірки, складає 2265 кг/м³; практично обчислені значення густини близькі до цієї величини. Штучні графіти через дефекти і пористість мають нижчу густину. Значення ентропії графіту складає 5,74 Дж/(К·моль), що є вищою, ніж для алмазу.

Кристалізацією вуглецю за високої температури можна одержати штучний графіт. Звичайно для цих цілей використовують кокс, вугілля або сажу, які нагрівають у спеціальних електропечах за температури 2500-3000°C. Вихідним матеріалом може слугувати також суміш беззольного коксу або деревного вугілля з піском, яку нагрівають до 2300-2800°C. При цьому SiO₂ відновлюється до кремнію, який утворює з вуглецем силіцій карбід; останній дисоціює, кремній випаровується, а вуглець кристалізується у графіт. Для отримання високоякісного графіту використовують метод піролізу вуглеводнів за температури 2000°C. Графіт можна синтезувати і за кімнатної температури шляхом розкладання меркурій(II)карбіду під тиском 3,55 ГПа.

Практичне використання графіту визначається його високою термостабільністю (температура перегону 3650°C), корозійною стійкістю, електро- і теплопровідністю, а також здатністю уповільнювати нейтрони. З графіту виготовляють електроди, тиглі для керамічної і металургійної промисловості, фарби, олівці, високотемпературні мастила; на його основі готують прекрасні матеріали для захисту хімічної і металургійної апаратури. Тисячі тонн графіту йдуть на установку атомних реакторів, де він грає роль сповільнювача нейтронів. Тут потрібен дуже чистий графіт з низькою газопроникністю. Такий матеріал готують, просочуючи графіт деякими органічними смолами, а потім нагріваючи вище 1000°C . В результаті смола карбонізується в порах графіту.

2.3. Діаграма стану вуглецю. Стабільність графіту і алмазу змінюється залежно від навколишніх умов. Цінну інформацію про термодинамічні параметри, при яких стійкі кристалічні модифікації вуглецю – графіт і алмаз – дає діаграма стану вуглецю. Її розробці сприяли численні експериментальні і теоретичні роботи по синтезу штучних алмазів.

Ідея перетворення графіту в алмаз народилася у 1797 році, коли англійський хімік Теннан спалив алмаз і показав, що останній складається з чистого Карбону.

На основі експериментальних даних, які описують умови рівноваги між різними фазами вуглецю, отримали діаграму стану вуглецю. Така фазова діаграма схематично зображена на рис. 1.6.

З аналізу наведеної діаграми стану витікає, що за звичайних температури і тиску графіт термодинамічно стійкий, а алмаз – ні. Проте швидкість перетворення алмазу в графіт за температур до 1300 K і атмосферному тиску практично дорівнює нулю. За цих умов, як показують спостереження над природними алмазами, останні можуть зберігатися безкінечно довго.

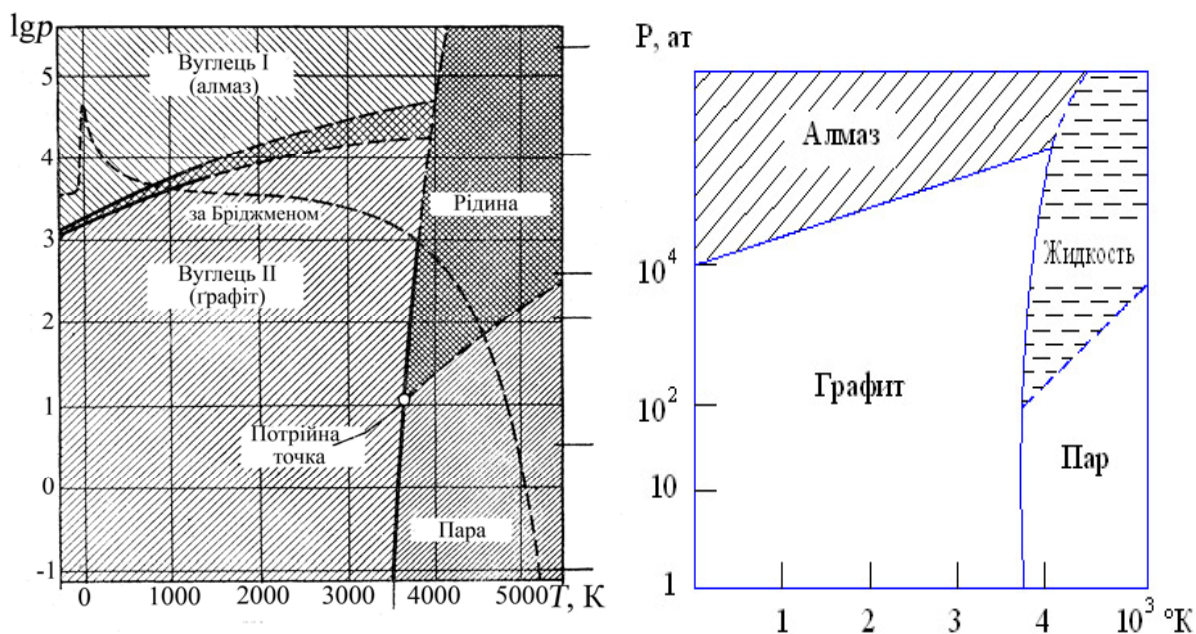


Рис 1.6. Схематичне зображення діаграми стану вуглецю (напівлогарифмічні координати, тиск p [МПа])

2.4. Карбін, фулерен і аморфний вуглець. До початку 60-х років 20 століття вважалося, що в природі існують тільки дві кристалічні форми Карбону, а саме алмаз і графіт. Навіть «аморфний» вуглець довго зараховувався до простих форм. Багато дослідників висловлювали здивування і вважали дещо нелогічним, що існування елемента з найбагатшою хімією з усієї Періодичної системи елементів обмежується лише двома алотропними модифікаціями. Явно не вистачало лінійної форми. Правда, в кінці XIX ст. німецький хімік А. Байєр намагався синтезувати її з похідних ацетилену, але удача не супроводжувала його. Одновимірний (ланцюговий) полімер залишався відсутньою ланкою в алотропії Карбону аж до 1960 року, коли в Інституті елементоорганічних сполук А.М. Сладковим зі співробітниками був відкритий **карбін**. Назва «карбін» трохи невдала, оскільки збігається з терміном, прийнятим для позначення органічних радикалів Міжнародним союзом фундаментальної і прикладної хімії (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC). Незважаючи на це, назва швидко вкоренилася і широко використовується до теперішнього часу дослідниками, які займаються лінійними формами вуглецю.

(див рис. 1.7). Фулерен отриманий під час випаровування графіту і деперегоні його парів в атмосфері гелію за високого тиску.

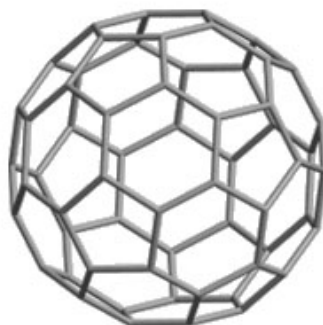


Рис.1.7. Молекула фулерену C_{60}

Фулерен хімічно стійкий. Завдяки сферичній формі молекул $C_{60}(C_{70})$ Фулерен доволі твердий. Він може використовуватися як тверде мастило. Будова молекул фулерену дозволяє вводити в їх внутрішню порожнину інші речовини, утворюючи тим самим принципово нові, в тому числі зверхтверді матеріали. Фулерен можна використовувати для видалення токсичних і радіоактивних речовин. Фулерен – це кристалічна речовина чорного кольору, з густиною 1650 кг/м^3 , стійка на повітрі, напівпровідник.

2.5. Перехідні форми Карбону. Відомо також велике число так званих *перехідних форм Карбону*: аморфних і частково кристалічних. До них належать різні чаді, кокси, продукти термічного перетворення полімерів, скловуглець, вуглецеві волокна, вуглець з різним ступенем метаморфізму. Велика різноманітність перехідних форм Карбону зумовлена співвідношенням атомів Карбону з різним гібридним станом.

Вивчення структури і властивостей перехідних форм Карбону було проведено В.І. Касаточкіним. Згідно розвиненою ним концепції велике різноманіття перехідних форм Карбону зумовлене поєднанням атомів Карбону різного гібридного стану.

Термодинамічно Карбон найбільш стійкий в кристалічному стані. Перехідна форма передбачає можливість перетворення Карбону. Однак через високий кінетичний бар'єр Карбон у стані перехідних форм надзвичайно

стабільний і за звичайних умов може існувати нескінченно тривалий час. Лише під впливом високих температур відбуваються структурні перетворення Карбону.

На рис. 1.8 представлена схематична будова вуглецевих речовин – неграфітованого вуглецю (а) і штучного графіту (б).

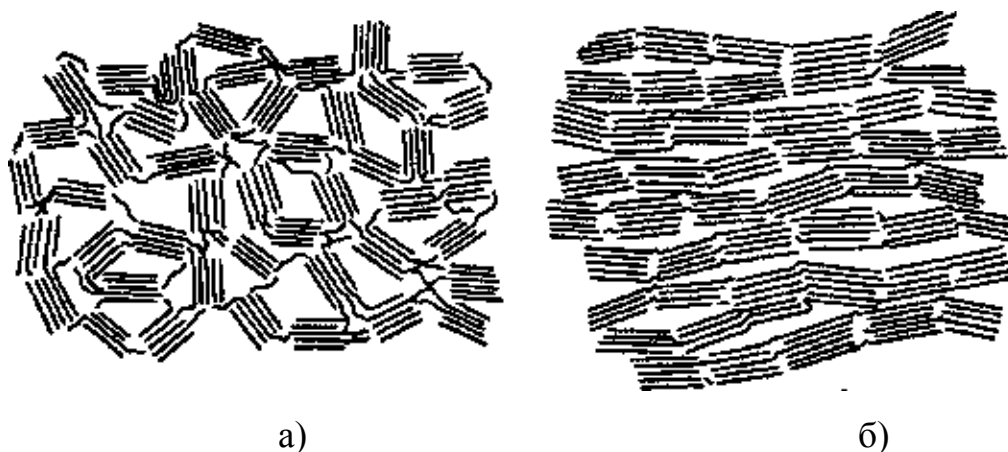


Рис. 1.8. Схема будови вуглецевих речовин:
а – неграфітований вуглець; б - штучний графіт.

Карбон перехідних форм володіє різноманітними фізико-хімічними і механічними властивостями і має велике практичне значення. Широкий діапазон зміни властивостей Карбону пов'язаний з особливостями його структури. Відомі три основних елементи його структури, а саме *турбостратна структура, аморфний вуглець і надатомні сполуки вищого порядку.*

1. *Турбостратною* називається шарувата структура Карбону, в якій, на відміну від структури графіту, відсутня закономірна орієнтація шарів відносно гексагональної осі. Основою турбостратної структури є базисні площини, будова яких аналогічна графітовим площинам. Вони складаються з шестиланцюгових ароматичних циклів (гексагонів) атомів Карбону, з тією ж міжатомною відстанню (0,1415 нм), що і в площинах графіту. Певне число площин, з'єднуючись між собою, утворюють пакети. На відміну від ідеального графіту, в пакетах турбостратної структури площини розташовані

під різними кутами відносно один одного. Схема будови вуглецю з турбостратною структурою зображена на рис. 1.9.

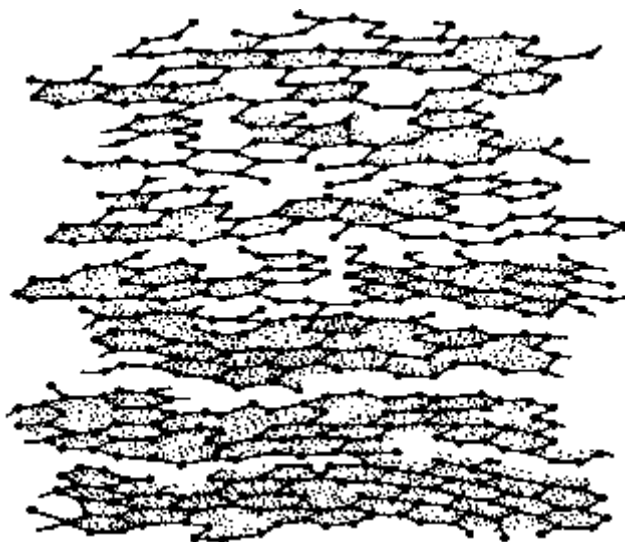


Рис. 1.9. Схема будови двохмірновпорядкованого вуглецю з турбостратною структурою

У строго кристалографічному розумінні пакети за структурою не можна віднести до кристалів, оскільки в них відсутня тривимірна впорядкованість. У кожній площині пакету існує строгий порядок розташування атомів Карбону, тому пакети є як би двомірними кристалами, що і дозволяє в літературі турбостратну структуру вуглецю умовно називати кристалічною.

У перехідних формах Карбону співіснують кристалічні турбостратні структури і аморфний вуглець. Кількісне співвідношення цих фракцій важко оцінити. Є дані, що в коксі, отриманому при термічній деструкції полівініліденхлориду, вміст аморфної фракції досягає 35%. Воно змінюється залежно від виду вихідної сировини для одержання вуглецю, умов його отримання та кінцевої температури обробки.

2. *Аморфний вуглець* утворюється внаслідок нагрівання сполук Карбону без доступу повітря і має приховану кристалічну будову графіту. Чистий аморфний вуглець не розчиняється у звичайних розчинниках, але розчиняється у розплавлених металах (платина, нікель). Густина аморфного вуглецю становить $1800-2100 \text{ кг/м}^3$, температура плавлення 3500°C ; він

погано проводить електричний струм. Залежно від природи вихідних речовин бувають такі види вугілля: деревинне, кісткове, кокс, чадь. Чадь – це найчистіший аморфний вуглець.

Деревинне та кісткове вугілля, що утворюються під час сухої перегонки деревини і кісток, не є чистим вуглецем, а містить домішки. Активоване вугілля готують з деревинного нагріванням його у струмені водяної пари. Воно має високу адсорбційну здатність, ним заповнюють адсорбційно-вбирні коробки протигазів.

Кісткове вугілля застосовується для знебарвлювання різних рідин, оскільки воно має високу здатність адсорбувати органічні речовини.

Кокс добувають під час сухої перегонки кам'яного вугілля і використовують як компонент шихти у чорній металургії та як відновник у процесі виплавляння кольорових металів.

3. Схема будови неграфітованої вуглецевої речовини за Франкліном представлена на рис. 1.10 а; де прямими лініями позначені базисні площини, а звивистими – прошарки аморфного вуглецю між ними. На відміну від схеми Франкліна, для скловуглецю пропонується модель переплутаних стрічок, з'єднаних міжмолекулярними зв'язками з широким набором енергій. Прямі ділянки стрічок мають розмір близько 10 нм, сумірний із значенням L , визначеним рентгенівським методом. Висота пакетів дорівнює 4 нм, що збігається зі значенням L . Стрічки нещільно упаковані, пронизані порами, тому скловуглець характеризується низькою густиною ($1,45 \text{ г/см}^3$). У скловуглецю допускається наявність розгалужених стрічок. Скловуглець представляють і докембрійські шунгітові породи, що містять найдавніший (2 млрд років) некристалічний вуглець.

Недоліком наведених схем є те, що вони не пояснюють природу зв'язків між стрічками в напрямку, перпендикулярному їх площині. Більшість дослідників вважають, що вуглець знаходиться тільки в тригональному стані, і площини між собою з'єднані не хімічними, а слабкими міжмолекулярними зв'язками Ван дер Ваальса.

Можна уявити іншу надатомну організацію вуглецю, де турбостратні пакети, а не окремі шари можуть бути тими структурними одиницями, які беруть участь у побудові структур вищого порядку. Пакети пов'язані між собою різними гібридними формами аморфного вуглецю і утворюють просторовий полімер. У процесі формування ароматичних сіток і їх сполучення у турбостратні пакети на стадії карбонізації виникають граничні дефекти, у тому числі вільні валентності Карбону, до яких приєднуються аморфні ланцюги вуглецю, що зв'язують пакети між собою. Схематично подібна структура вуглецю показана на рис. 1.10.

Аналогічна структурна схема була запропонована В.І. Касаточкіним для вітрени.

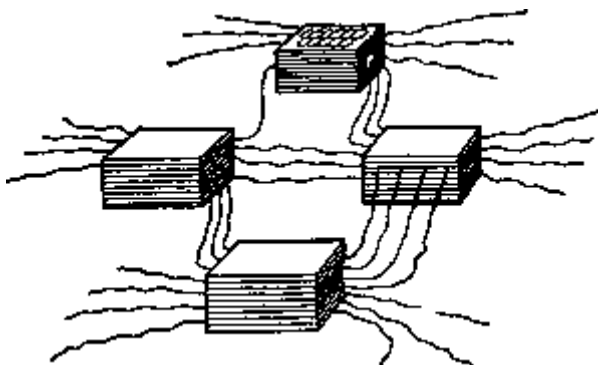


Рис. 1.10. Просторова модель структур вищого порядку вуглецю

Усі так звані перехідні форми Карбону у свою чергу можна розділити на дві великі групи – змішані і проміжні форми.

До першої групи слід віднести «аморфний», алмазний та склоподібний вуглець, а також сажу, кокс і подібні їм матеріали. Такі форми зі змішаним ближнім порядком складаються з більш-менш випадково організованих атомів Карбону різної гібридизації. До цієї ж групи можуть бути віднесені також численні гіпотетичні структури (рис. 1.11): графіни, деякі поліциклічні модифікації у вигляді тривимірних вуглецевих сіток, «металевий вуглець» і подібні з ними структури на основі аленових ($=C=C=$) або діацетиленових ($-CVC-CVC-$) фрагментів, які розташовані між ортогональними полієновими або полідіацетиленовими ланцюгами. «Супералмаз» і шарувато-ланцюговий

вуглець (тобто гібридні карбін-алмазні структури) теж відносяться до змішаних форм Карбону. Методологічні основи синтезу таких форм детально розглянуті в вичерпних оглядах Ф.Дідеріха та І.Рубіна.

Друга група об'єднує проміжні форми Карбону (рис. 1.12). Ступінь гібридизації атомів Карбону в них можна виразити як sp^n , де n – це не ціле, а дробове число: $1 < n < 3$, $n \neq 2$. Цю групу в свою чергу можна розділити на дві підгрупи. Перша з них включає вуглецеві моноцикли, в яких $1 < n < 2$. Іншу підгрупу становлять проміжні форми з $2 < n < 3$, тобто різні замкнуто-каркасні структури, такі як фулерени та вуглецеві нанотрубки.

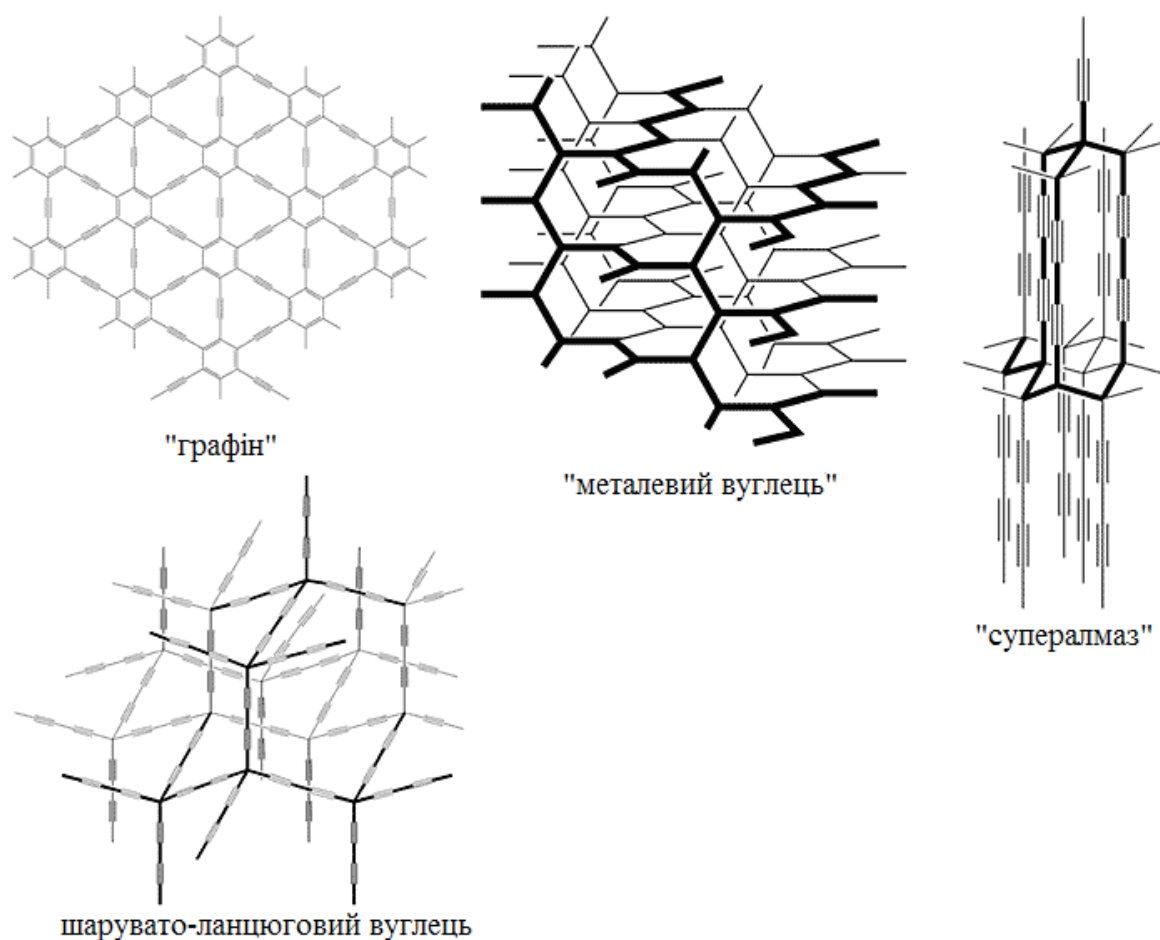


Рис. 1.11. Змішані гіпотетичні форми Карбону: площинний «графін»; тривимірна сітка «металевого вуглецю»; «супералмаз» і карбін-алмазний гібрид (шарувато-ланцюговий вуглець)

Дробовий ступінь гібридизації в проміжних формах – наслідок зігнутості і напруженості вуглецевого скелета. Наприклад, в молекулі C_{60} , найбільш

детально вивченого члену сімейства фулеренів, вона дорівнює 2,28. Деякі гіпотетичні форми у вигляді поліциклічних вуглецевих сіток можуть бути теж приписані до проміжних за умови, що вони містять напружені цикли (рис. 1.13).

У деяких випадках поряд з геометричними параметрами слід брати до уваги і електронні взаємодії. Наприклад, структура «металевого вуглецю», що складається з регулярно зшитих гофрованих шарів ортогональних полієнових ланцюгів (рис. 1.11), вільна від кутових напружень, але не вільна від електронних «*p*-напружень». *p*-Хмари сусідніх полієнових ланцюгів через поперечні зшивки змушені знаходитися дуже близько одна до одної, роблячи тим самим всю структуру «металевою».

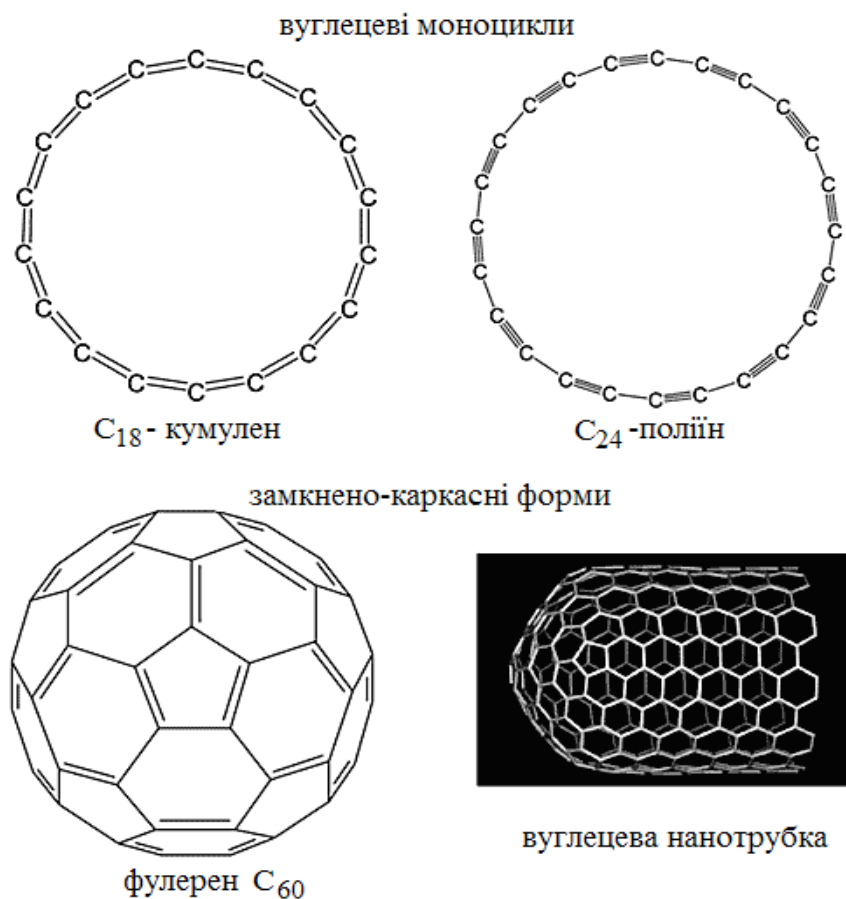


Рис. 1.12. Проміжні форми Карбону: вуглецеві моноцикли і замкнуто-каркасні структури.

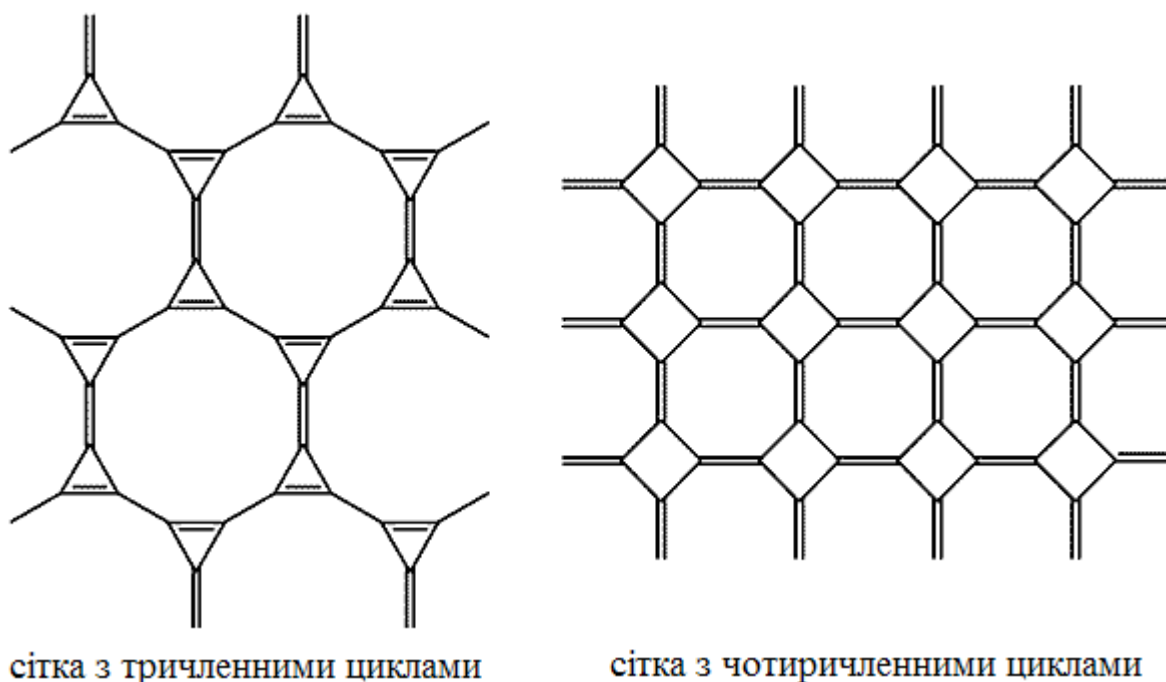


Рис. 1.13. Гіпотетичні форми Карбону у вигляді поліциклічних сіток з напруженими три- і чотиричленними циклами

Наведені тут алотропні форми Карбону укладаються в загальну схему класифікації та споріднену їй, більш наочну, *третинну діаграму* (рис. 1.14). І та, і інша засновані на типі гібридизації валентних орбіталей Карбону. Ця діаграма об'єднує в собі основні алотропні (існуючі та передбачувані), а також всі перехідні (як змішані, так і проміжні) форми Карбону. У вершинах трикутника розташовуються алмаз (разом з лонсдейлітом), графіт і карбін, а по сторонах і всередині – перехідні форми.

Структури зі ступенем гібридизації sp^n ($2 < n < 3$) знаходяться вздовж боку sp^2 - sp^3 (тобто між графітом і алмазом) та об'єднують фулерени, алмазографітні гібриди та вуглецеві нанотрубки. Положення кожного члену C_x сімейства фулеренів на стороні sp^2 - sp^3 залежить від співвідношення п'яти- і шестичленних циклів (або пента- і гексагонів, П/Г) в їхніх молекулах. Якщо співвідношення прагне до 0, це відповідає sp^2 -гібридизації, тобто чистому графіту, за відсутності шестичленних циклів П/Г – як «алмазоподібному» кластері C_{20} , що складається тільки з пентагонів. Внаслідок порушення правила ізольованих п'ятичленних циклів кластер C_{20} нестабільний і можна

було б очікувати його колапсу, перетворення в алмазну структуру. І дійсно, було встановлено, що при осадженні вуглецевих кластерів такого розміру ($\sim C_{20}$), отриманих методом лазерної сублімації, на підкладці утворюється алмазоподібний вуглець з майже чистою sp^3 -гібридизацією.

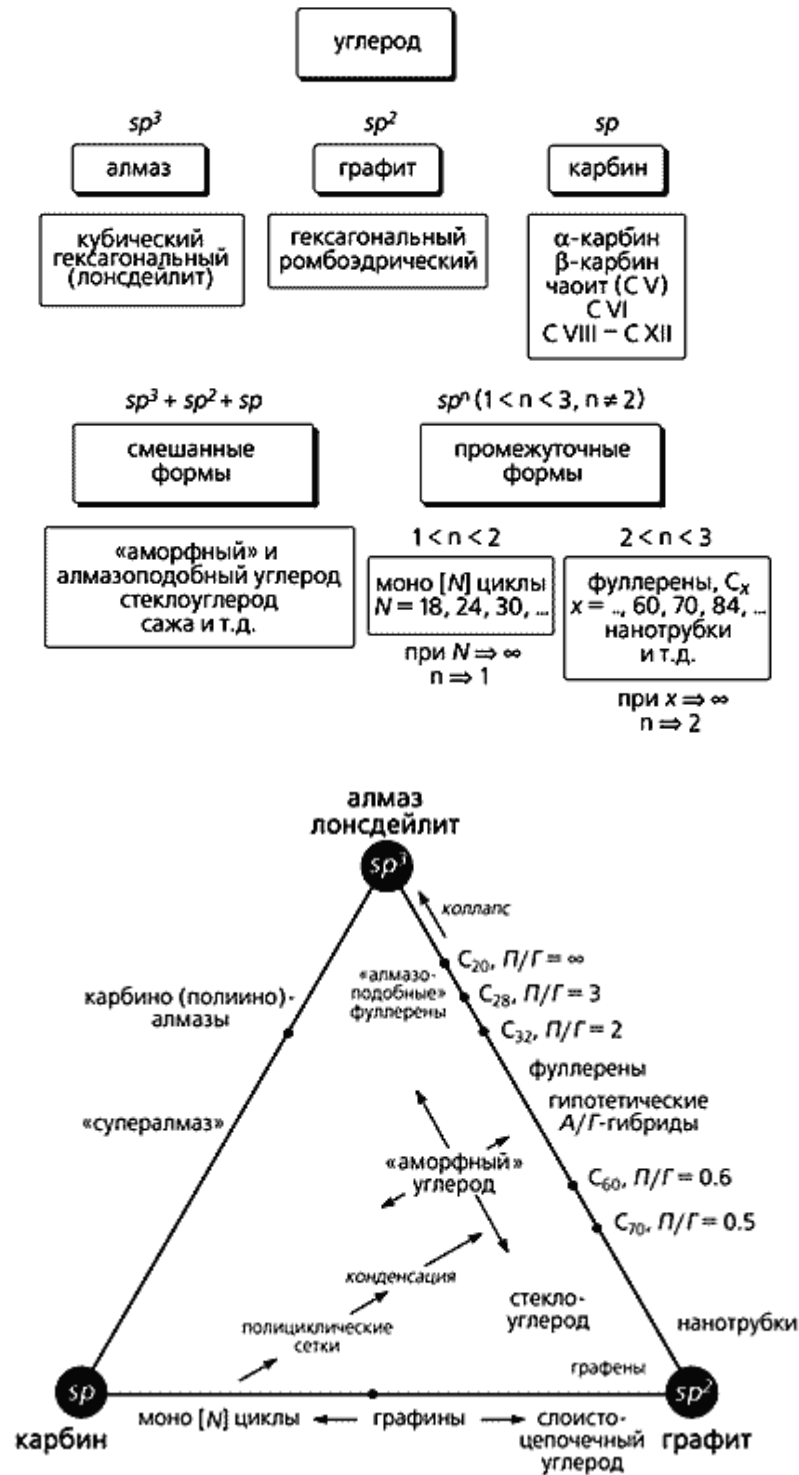


Рис. 1.14. Класифікаційна схема і третинна діаграма алотропних форм Карбону: П / Г – співвідношення пента- і гексагонів; А / Г – алмазо- та графітових гібридів.

На боці трикутника $sp-sp^2$ (між карбіном та графітом) теж розташовуються вуглецеві форми зі ступенем гібридизації sp^n , але за умови $1 < n < 2$. До таких форм належать моно [N] цикли, де N – кількість атомів Карбону в циклі, рівне 18, 24, 30 і т.д. Передбачається, що реакції цих форм відіграють ключову роль в утворенні фулеренів. Коли плоскі вуглецеві цикли зливаються, виникають нові поліциклічні структури, здатні конденсуватися з утворенням фулеренів. Якщо ж ростуть далі, то можуть знову брати участь у процесах полімеризації або служити центрами нуклеації – «зародками», з яких виникають вуглецеві нанотрубки. Поліінові ланцюги (в них чергуються одинарні і потрійні зв'язки) можуть згортатися спіраллю навколо конденсованих ароматичних фрагментів і піддаватися серії послідовних реакцій зшивання (зразок застібки «блискавка»). І в цьому випадку теж утворюються фулерени.

Вуглецеві форми у вигляді напружених поліциклічних сіток з високим ступенем конденсації являють собою «графіни», плоскі багат шарові структури. Їх отримують, якщо одну третину вуглець-вуглецевих зв'язків у шестичленних циклах графіту замінити sp -гібридизованими ацетиленовими (-CC-) фрагментами. Плоскі шари «графіну» пов'язані між собою, як і в графіті, Ван дер Ваальсовими взаємодіями. На відміну від них, гіпотетичні карбіно-графітові гібридні форми Карбону, що характерні так званому шарувато-ланцюговому Карбону, побудовані з високонапружених графітових шарів, які частково з'єднані короткими вуглецевими ланцюгами в напрямку кристалографічної осі c .

Третя сторона ($sp-sp^3$) трикутника, що йде від карбіну до алмазу, до теперішнього часу ще слабо охарактеризована. Крім архетиповою аллотропних форм (алмазу і лонсдейліта) з sp^3 -гібридизацією, виявлена ще одна sp^3 -форма, названа суперкубаном, або C_8 . За густиною вона перевищує навіть алмаз. Спочатку розраховані довжини зв'язків у кубах (0,142 нм) і між ними (0,123 нм) виявилися занадто короткими для алмазної sp^3 -гібридизації. Щоб пояснити настільки щільну упаковку атомів, була запропонована

альтернативна структура, аналогічна високобаричній формі кремнію (g-Si). Довжини зв'язків в кубах такої структури складають 0,154 нм, а шестичленні вуглецеві цикли знаходяться у вигляді скрученої конформації, яка нагадує ванну.

З гіпотетичних форм варто згадати ще карбін (полііно)-алмаз. Припускають, що він відповідає згаданому одномірному «супералмазу» (рис. 1.11): складається з складчастих алмазоподібних шарів, в яких конденсовані вуглецеві цикли мають конформацію крісла і регулярно пов'язані один з одним короткими вуглецевими ланцюгами *sp*-типу, перпендикулярними цим верствам. Такі структури були запропоновані в якості перехідних фаз при перетворенні графіту в алмаз під дією ударної хвилі. Нарешті, можливо також існування тривимірної «супералмазної» ґратки, в якій всі *sp*³-атоми алмазної структури з'єднані між собою діацетиленовими фрагментами.

Форми Карбону, розташовані всередині трикутника (рис. 1.14), характеризуються внеском всіх трьох типів гібридизації в різних комбінаціях. Вони належать головним чином до розглянутих вже змішаних форм. До таких належать, зокрема, «аморфний» і склоподібний вуглець з переважанням *sp*²-гібридизації. Не виключено, однак, що реально існуючі комплексні вуглецеві матеріали і вуглець-вуглецеві композити містять випадково розподілені структурні елементи проміжних типів гібридизації. Будова і кількість цих елементів повинні залежати від методу і умов синтезу.

Можна уявити й інші, ще більш складні вуглецеві матеріали, що складаються із структурних елементів як змішаного, так і проміжного типу. Подібні матеріали можна отримати, наприклад, полімеризацією фулеренових молекул і вуглецевих нанотрубок, а також при взаємних перетвореннях різних форм Карбону: карбін в алмаз або графіт, фулерен в алмаз, графіт або карбін.

Таким чином, поділ вуглецевих форм і матеріалів відповідно до типу гібридизації валентних орбіталей їх атомів представляється найбільш

простою і зручною схемою класифікації. Згідно з цією схемою, все різноманіття форм Карбону можна умовно розбити на дві групи: архетиповою алотропні з цілим показником ступеня гібридизації (алмаз, графіт, карбін) і перехідні. Останні включають змішані форми, що містять структурні елементи всіх архетипових модифікацій в різних комбінаціях, і проміжні форми з дробовим показником ступеня гібридизації (моноцикли, фулерени, нанотрубки та ін.).

Отже, третинна діаграма форм Карбону в повній мірі відображає спільність, взаємозв'язок і різноманіття форм Карбону, демонструючи відоме в філософії єдність загального та особливого, одиничного. Наскільки великий інтерес у всьому світі до різноманітних вуглецевих форм, можна судити хоча б за фулеренами. Вони залучають фахівців з самих різних областей природознавства: хіміків можливістю отримувати величезні, тисячеатомні, молекули і цілеспрямовано модифікувати їх, приєднуючи функціональні органічні фрагменти; фізиків - незвичайними електронними, оптичними і магнітними властивостями газоподібної і твердої фаз; астрофізиків - передбачуванією присутністю в міжзоряних хмарах (тут доречно згадати, що за іронією долі фулерени були відкриті при спробі синтезувати одномірні вуглецеві ланцюги, тобто карбінові структури, які також входять до складу міжзоряної матерії); геологів і мінералогів - існуванням в дуже древніх карельських шунгітами. Зайве говорити про цінності і потенційну користь всього комплексу фізико-хімічних властивостей цих замкнуто-каркасних форм Карбону для матеріалознавців і приладобудівників.

Можна сподіватися, що недалеке майбутнє принесе ще багато несподіваних і вражаючих відкриттів в науці про Карбон, елемент, на якому засноване життя на Землі.

3. Теорії графітації

Існує декілька теорій кристалізації (графітації) вуглецевих матеріалів, найбільш поширеними з них є наступні. На думку Франклін, графітовані вуглецеві матеріали мають турбостратну структуру, що утворюється за

температури близько 1200°C; пакети цієї структури складаються з невеликих ідеальних шарів вуглецю. Ці шари упаковані паралельно, але хаотично зміщені як в площині шару, так і перпендикулярно до нього, тобто відсутня міжплощинна впорядкованість. Франклін допускає, що в обсязі вуглецевого тіла існують атоми, що не упаковані в пакети, а розташовані довільно і створюють газоподібне розсіювання (аморфний вуглець). Аморфний вуглець утворює поперечні зв'язки, які міцно утримують пакети турбостратної структури, що хаотично розподілені в об'ємі матеріалу. Було зроблено припущення, що аморфний вуглець може складатися з ланцюгових і циклічних структур, що містять Гідроген. Для протікання процесу графітації, на думку Франклін, достатні дві умови:

- 1) слабкі поперечні зв'язки у вуглецевому матеріалі;
- 2) переважна орієнтація пакетів турбостратної структури.

Ця гіпотеза підтверджується даними температурної залежності швидкості графітації, згідно з якими енергія активації дорівнює 82 ккал/г-атом. Ця величина мало змінюється для різних вуглецевих матеріалів і близька до значень енергії розриву вуглецевого ланцюга з подвійними спряженими зв'язками.

Мер і Мерінг вважають, на відміну від Франклін, що графітові шари у вуглецевих матеріалах недосконалі за структурою. Атоми Карбону C_{20} в шарах зміщені як в площині шару, так і поза ним, що призводить до спотворення (деформації) шарів. Причиною спотворення шарів є проміжні домішкові атоми (невпорядковані атоми Карбону або Гідрогену), які утворилися внаслідок карбонізації. Процес графітації зводиться до видалення домішок у вуглецевих шарах. При цьому допускається наявність в пакетах трьох типів послідовних шарів: $C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3$. Шари C_1 мають структуру, періодичність якої порушена мікрвикривленнями, що зумовлені домішками. Перетворені в процесі графітації та очищені від домішок шари C_3 здатні переходити в графітову структуру. На думку Мер і Мерінга, механізм графітації полягає в послідовному перетворенні внутрішньої структури

елементарних шарів, в знятті спотворень в шарах і подальшої їх упаковки в графітові кристали. Ідею графітації пакетів Мер і Мерніг замінили ідеєю графітації атомного шару.

Касаточкін В.І. запропонував хімічну модель структури перехідних форм вуглецевих матеріалів, засновану на припущенні, що в неграфітованих та частково графітованих матеріалах полімерно поєднуються атоми, що знаходяться в різних валентних станах (sp^3 -, sp^2 -, sp -гібридизації). У більшості випадків їх структура характеризується сукупністю покладених у пачки паралельних шарів поліконденсованого ароматичного вуглецю, пов'язаних в просторовий полімер бічними атомними ланцюгами. У неграфітованому Карбоні ароматичні моношари зшиті термічно міцними поліїновими $(-C \equiv C - C \equiv C-)_n$ або кумуленовими $(=C=C=C=)_n$ ланцюгами Карбону з 2σ - і 2π -зв'язками в просторовий полімер, гомогенна кристалізація (графітація) якого сильно утруднена. У гомогенно-графітованого вуглецю на передкристалізаційній стадії термічного перетворення шари зшиті менш міцними ланцюгами поліїнового типу з σ -, π -зв'язками. Їх термічна деструкція визначає можливість росту, азимутального повороту і укладання ароматичних шарів у кристаліти графіту.

Різні механізми процесу графітації можна об'єднати в рамках єдиної гіпотези про структуру графітових вуглецевих матеріалів мозаїчної моделі. Річардс вважає, що у графітованого вуглецю на початковій стадії карбонізації виникають великі області порядку, які можуть мати мозаїчну природу. Велика область порядку або окрема мозаїка утворена з майже паралельно розташованих пакетів з турбостратною структурою, розділених невеликими ділянками аморфного вуглецю. Реальні зміни середніх діаметрів цілих мозаїк більше, ніж спостережувані середні значення для діаметрів шарів. Графітація вуглецю полягає головним чином у розвитку та 21 вдосконаленні графітової структури всередині цих великих мозаїк. За Річардсом, саме мозаїки є причиною широкого розмаїття фізичних властивостей; отже, великі області визначають властивості вуглецевого матеріалу. Незалежно від уявлень про

механізм графітації здатність до гомогенної графітації, що протікає за температур вище 1900°C з безперервною зміною структури і властивостей, є виключно цінною властивістю вуглецю.

4. Термічні перетворення гомогенно-графітованого Карбону

Поділ полімерної структури перехідних форм Карбону на ядерну та периферійну частини допомагає зрозуміти їх перетворення за різних умов термічної обробки, якщо врахувати неоднакову реакційну здатність обох частин структури. Слід виділити чотири стадії термічного перетворення органічних речовин у вуглець:

1. Обвуглювання (піроліз, 400-500°C).
2. Карбонізація – утворення турбостратної структури (приблизно до 1500°C).
3. Передкристалізаційна стадія – початок утворення полікристалічного графіту (1500-1900°C).
4. Кристалізація (вище 1900°C).

Початкова стадія термічної обробки полімерних матеріалів призводить до утворення бензенових кілець, площин з паралельним розташуванням, що показують двомірний порядок з переважанням аліфатичної структури. Такий Карбон здатний до графітації. За подальшого підвищення температури виділяються леткі продукти карбонізації (CO, CO₂, CH₄, H₂ та ін.). Звільняються зв'язки, які замикаються на вуглець. При карбонізації спостерігається збільшення середніх розмірів товщини пакету L_c , товщини вуглецевого шару L_a , зменшення міжшарової відстані d_{002} в пачках паралельних вуглецевих шарів до 0,343 нм і збільшення щільності.

У передкристалізаційній стадії подальші хімічні перетворення, пов'язані з деструкцією бічних радикалів, протікають за наявності жорсткого полімерного каркасу, утвореного просторовою структурою щодо термостійких ланцюгів Карбону поліїнової природи. З підвищенням температури процес деструкції бічних радикалів призводить до утворення закритої мікропористості за сталого об'єму. Саме на цій стадії відбувається формування полікристалічного графіту. Утворюється графітоподібна

структура з тривимірним порядком; відбувається зміщення площин та їх упорядкування, при цьому виділяється енергія, яка витрачається на розрив зв'язків С-С між кристалітами.

Гомогенна кристалізація (графітації) включає хімічні реакції термічної деструкції бічних ланцюгів, в результаті яких відбувається руйнування полімерного каркасу і вуглецеві шари звільняються від бічних зв'язків. Значення енергії активації (близько 80 ккал/г-атом) цього процесу підтверджує припущення про його хімічну природу. Внаслідок розриву бічних зв'язків між сітками сусідніх кристалітів можливий поворот плоских вуглецевих шарів; вони набувають рухливості, з'єднуються і утворюють більші шари та орієнтуються в кристалітах з графітовими ґратками. Відбувається безперервне формування тривимірної дифракційної картини графіту. У процесі кристалізації спостерігається зменшення міжшарової відстані d_{002} до граничного значення 0,336 нм (для природного графіту $d_{002} = 0,3354$ нм). Найбільш інтенсивно d_{002} зменшується за температур 2000-2500°C. У процесі графітації також збільшуються розміри кристалітів. Для карбонізованого матеріалу L_a і L_c рівні приблизно 10 нм; на стадії графітації значення їх зростають, причому максимальна швидкість росту L_a і L_c збігається з максимальним зменшенням. Для штучного графіту максимальні значення L_a і L_c складають 23-26 і 15-16 нм відповідно.

Графітація протікає дуже швидко за декілька хвилин. Розміри кристалітів не залежать від швидкості нагріву і визначаються кінцевою температурою обробки. За однакових значень d_{002} , L_a і L_c графіт може володіти різними властивостями, тому швидкість нагріву впливає на полікристалічність штучних графітів. На незначну питому поверхню графіту швидкість нагрівання не впливає.

5. Структура волокнистих форм Карбону

Фізико-хімічні властивості вуглецевих волокон аналогічні властивостям масивних зразків вуглецю, але відрізняються від останніх виключно високими механічними показниками. Якщо порівняти властивості

синтетичних волокон і ливарних виробів, то спостерігається аналогічна закономірність. Міцність волокна на 1-1,5 порядку вища за міцність ливарних виробів. Відомо, що ця відмінність пов'язана з особливостями структури синтетичних волокон. Закономірно скористатися зазначеною аналогією і припустити, що ті ж причини обумовлюють відмінність механічних властивостей волокон і масивних зразків вуглецю. Волокна відносяться до перехідних гомогенно-неграфітованих форм Карбону. У цьому полягає виключно важлива специфіка Карбону волокнистої форми. Якщо б вуглець у процесі високотемпературної обробки (обов'язкової операції при отриманні волокна) піддавався графітації з утворенням структури графіту, то, ймовірно, волокно значною мірою втратило б цінні механічні властивості.

Вуглецеві волокна поділяються на анізотропні та ізотропні. Загальним для обох типів волокон є існування турбостратних елементів та аморфного вуглецю різних гібридних форм. Розміри пакетів ізотропних волокон дещо менші, ніж у анізотропних волокон, але ця різниця не настільки істотна. Найбільш важлива відмінність пов'язана з передісторією волокон. Анізотропні вуглецеві волокна виходять з високоорієнтованих хімічних волокон з розвиненою системою фібрил. Фібрили, присутні у вихідному волокні, у зміненому вигляді зберігаються у вуглецевому волокні, залишаючись орієнтованими уздовж осі волокна.

Сировиною для отримання ізотропних волокон служать нафтові пеки або фенольні смоли. На їх основі спочатку формуються волокна, які потім переробляються у вуглецеві волокна. Вихідні волокна ізотропні, і вони не мають яскраво вираженої фібрилярності. Мабуть, це частково пояснюється тим, що вони виходять не з високомолекулярних сполук, а з олігомерів, не здатних до утворення фібрил. Таким чином, найбільш істотна відмінність між двома типами волокон полягає в тому, що *анізотропні волокна побудовані з фібрил, розташованих паралельно осі волокна; в ізотропних волокнах містяться стрічкоподібні структури, відмінні від фібрил анізотропних волокон.*

Механічні властивості анізотропних волокон визначаються:

- 1) хімічною будовою вуглецевої речовини, тобто розмірами ароматичних вуглецевих шарів, а також природою зв'язку між сусідніми шарами;
- 2) ступенем орієнтації шарів уздовж осі волокна (текстурою);
- 3) надмолекулярною структурою (фібрилярність волокна);
- 4) неоднорідністю розподілу напружень по перерізу волокна (зовнішні і внутрішні дефекти, пористість, межфібрилярні спайки та ін.).

Фібрили у вуглецевих волокнах вперше були виявлені Беканом і Тангом. Пізніше наявність фібрил у волокні була підтверджена багатьма дослідниками. Будова фібрил ще достатньо не вивчена. Слід зазначити, що будова фібрил природних і хімічних волокон вивчається близько 50 років і за цей час було запропоновано велике число схем, кожену з яких важко довести і рівною мірою важко спростувати. Вуглецеві волокна (однокомпонентні) прості за хімічним складом, але через велику різноманітність вуглець-вуглецевих зв'язків і кристалічних структур створюються складні, надатомні структури вищого порядку – фібрили.

Об'єктами досліджень переважно служили анізотропні волокна. Руланд, запропонував наступну модель вуглецевого волокна. Основу вуглецевого волокна становлять плоскі довгі вузькі стрічки поліконденсованого ароматичного вуглецю з переважною орієнтацією уздовж осі волокна. Стрічки мають ширину близько 6-10 нм і довжину кілька сотень нм. Певне число пачок вуглецевих стрічок (три-сім), з'єднуючись між собою, утворюють мікрофібрили. За іншими даними, фібрила побудована з 15-20 пачок, кожна з яких складається з 6-42 моношарів з поперечним розміром 5-8 нм. На електронно-мікроскопічних знімках видно контури великого числа мікрофібрил. У напрямку осі волокна чергуються темні і яскраві області, викликані муаровим ефектом, наявність якого свідчить про неоднорідність структури мікрофібрил. Останні складаються з прямих ділянок (яскраві області), в яких площини добре орієнтовані в напрямку осі волокна, і ділянок

(темні області), в яких фібрили зморщені внаслідок неідеальної упаковки площин у пачках. На кінцях фібрили розділені міжфібрилярним простором, що представляє собою витягнуті пори довжиною 20-30 нм і діаметром 1-2 нм, які, так само як і шари, орієнтовані вздовж осі волокна. Внутрішня поверхня пор зростає зі збільшенням температури обробки, досягаючи максимального значення ($800 \text{ м}^2/\text{см}^3$) приблизно за температури 2000°C . Загальний обсяг пор коливається в межах 5-30% від обсягу волокна.

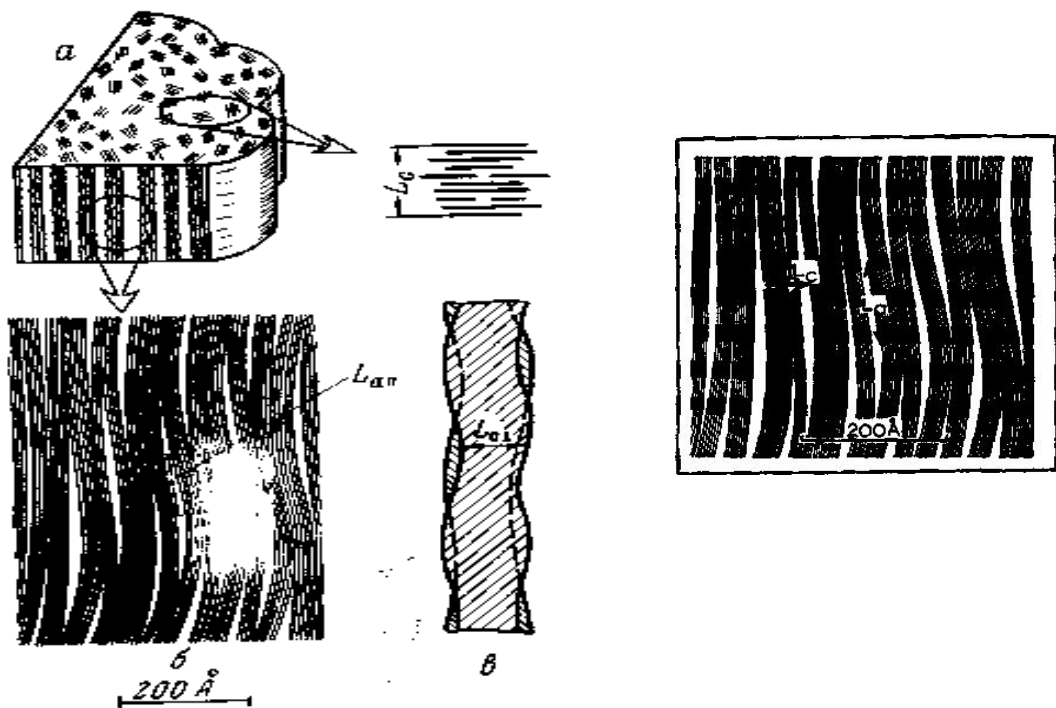


Рис. 1.15. Модель фібрилярної структури вуглецевого волокна за Руландом

Схематично фібрилярна структура вуглецевого анізотропного волокна, запропонована Руландом, показана на рис. 1.15. В процесі витягування відбувається переміщення стрічок одна відносно одної та паралельно осі волокна, що призводить до підвищення орієнтації мікрофібрил і зростання модуля Юнга. Відхилення від закону Гука на початкових стадіях деформації волокна, Руланд пояснює частковим випрямленням зморщених ділянок фібрил.

Модель Руланда в першому наближенні відображає надатомну організацію високоміцного вуглецевого волокна, але вона містить ряд недоліків.

1. Невідомим залишається характер зв'язків між стрічками у мікрофібрилах. У одній з робіт Руланда допускається наявність зв'язків на кінцях фібрил, але не розглядається їх природа, в іншій – заперечується можливість хімічного зв'язку між ними. На його думку, Карбон у волокні міститься тільки в тригональній формі, що мало ймовірно.

2. Виходячи із запропонованої моделі, важко пояснити високу міцність волокна. За відсутності між елементами структури хімічних зв'язків через легкий міжламінарний зсув, який спостерігається у графіті, волокно не може мати настільки високу міцність (200-300 кгс/мм²).

3. З розглянутої схеми випадає карбонізоване волокно, яке, як і графітоване, побудовано з фібрил.

Інша модель вуглецевого волокна запропонована Джонсоном. За Джонсоном, вуглецеве волокно являє собою гетерогенну систему, що складається з пор і Карбону. Залежно від температури обробки відбувається зміна розміру пор і співвідношення між структурними формами Карбону. Основними елементами структури є турбостратні кристаліти (рис. 1.16), з'єднані між собою («кінець до кінця») в пакети.

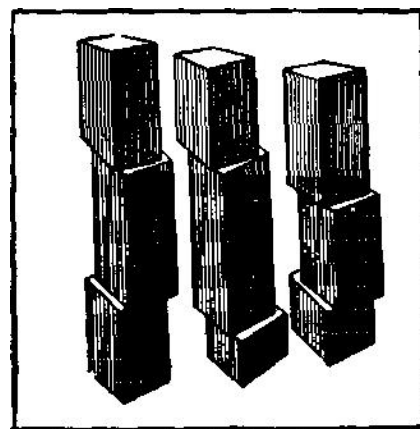
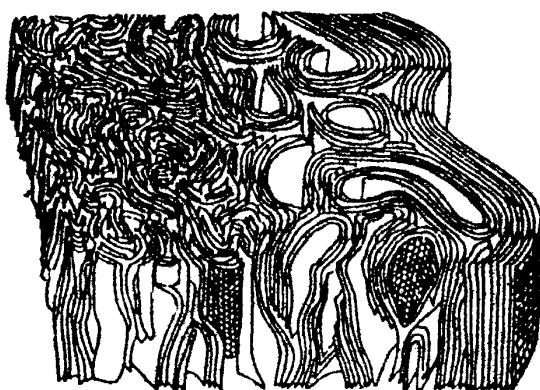


Рис. 1.16. Тривимірна модель структури вуглецевого волокна за Джонсоном

Розмір пакету становить 2-11 нм, але переважно 6,5 нм, що узгоджується зі значенням L_a . Між кристалітами розташовані голкоподібні пори діаметром менш 1 нм. У карбонізованому волокні (температура обробки 1000°C) є розвинена система міжкристалічних хімічних зв'язків і велика кількість дрібних пор. З підвищенням температури обробки (вище 1900°C) відбувається розрив міжкристалічних хімічних зв'язків, внаслідок чого зменшується міцність волокна і порушується залежність $\sigma = f(t_p)$. Одночасно збільшуються розміри кристалітів і поліпшується орієнтація базисних площин уздовж осі волокна, тому модуль Юнга безперервно зростає. Відбувається злиття дрібних пор, зменшення їх числа, збільшення розмірів пор. Перерозподіл пор супроводжується зменшенням внутрішньої поверхні волокна. Вміст аморфного вуглецю в карбонізованому волокні становить 30%, а у волокні, підданому обробці до 2000°C, знижується до 5%, що і є підтвердженням гіпотези про розпад міжкристалічних зв'язків, утворених аморфним вуглецем. Викликає сумнів занадто низький вміст аморфного вуглецю у графітованому волокні. Шляхом графітації під час витягування (ступінь витягування 30%, температура вище 2000°C) вдається підвищити міцність і модуль Юнга волокна. Орієнтаційне витягування знижує дефекти кристалітів, зменшує дислокацію щільності, сприяє орієнтації пор і кристалітів. Завдяки цим структурним перетворенням зростають міцність і модуль Юнга графітованого волокна. Модель Джонсона досить примітивна і, по суті, не розкриває структури фібрил. Їй притаманні деякі недоліки, властиві моделі, запропоновані Руландом; зокрема, для графітованого волокна заперечується наявність міжкристалічних хімічних зв'язків, що важко узгодити з високими механічними властивостями волокна. За формою модель Джонсона відтворює міцелярну структуру целюлози, запропоновану Марком і Мейером близько 40 років тому.

Ще менш вивчена структура і її зв'язок з механічними властивостями ізотропних вуглецевих волокон. Вивчалася структура ізотропних волокон, отриманих без орієнтаційного витягування. Проте залишається нез'ясованою

специфіка структури, яка обумовлює настільки високі механічні властивості ізотропних волокон. Ймовірно, у вуглецевих волокнах існує набір мікрофібрил і фібрил різних розмірів, які визначаються розмірами турбостратних кристалітів, що беруть участь в утворенні мікрофібрил, числом мікрофібрил, що входять до складу фібрил, співвідношенням між вмістом аморфного і кристалічного вуглецю та іншими факторами. Навіть природному графіту властиві дефекти структури (дефекти упаковки, різноманітні дислокації). Ще більшою мірою вони притаманні вуглецевим волокнам. Турбостратні кристаліти, будова мікрофібрил і фібрил, гібридні форми міжфібрилярного аморфного вуглецю, мікро- і макродефекти, пористість визначають властивості вуглецевих волокон.

6. Хімічні властивості простих сполук Карбону

З різних модифікацій Карбону найактивніша є аморфна, менш активним є графіт і ще менш активним алмаз.

Алмаз дуже стійкий проти дії хімічних реагентів, він не окиснюється навіть такими сильними оксидниками, як HClO_3 і HClO_4 . В умовах дуже високих температур здатний сполучатись з киснем, який діє на алмаз тільки з поверхні. Окиснюється флуором під час нагрівання безпосередньо в CF_4 .

Графіт за звичайної температури хімічно інертний. Для нього характерні реакції утворення кристалічних сполук, в яких макромолекулярні шари C_{20} грають роль самостійних радикалів.

Слабкий зв'язок між бензенподібними шарами пояснює здатність графіту поглинати деякі речовини, які упродовжуються між його шарами. При цьому графіт зберігає свою форму, але набрякає, сильно розширюючись в напрямі, перпендикулярному шарам. При дії сильних оксидників, наприклад суміші нітратної і сульфатної кислот, у присутності Калій хлорату утворюється так звана графітова кислота. В цьому випадку між шарами графіту упродовжуються атоми Оксигену, і відстань між шарами росте у міру збільшення кількості Оксигену до 0,6 і навіть 0,11 нм. При цьому графіт набрякає і його колір змінюється від зеленого до коричневого. У графітовій

кислоті зберігаються площини з шестикутних циклів, шари Оксигену чергують з шарами Карбону, а на кінцях останніх з'являються карбоксильні групи -COOH. Графітова кислота у свою чергу може набрякати у воді до тих пір, поки між шарами атомів Карбону не виявиться два шари молекул води.

Графіт, з якого видалений газ, здатний поглинати фтор з утворенням сірої твердої речовини складу $(C_6F_6)_n$. При цьому Карбон переходить з sp^2 - у sp^3 -гібридний стан. У цій речовині відстань між шарами Карбону збільшується до 0,817 нм. Тут, як і у разі графітової кислоти, атоми Флуору вкорінюються між шаруватими макромолекулами графіту, внаслідок чого зникає його характерний блиск та електропровідність. При подальшому окисненні фтором перетворюється в CF_4 .

Графітоване вугілля і графіт поглинають розплавлений металічний Калій, утворюючи сполуки C_8K , $C_{16}K$ і $C_{24}K$. Атоми Калію можна знову видалити з цих речовин і повернутися до вихідного графіту. В першій з вказаних сполук атоми металу розташовані між всіма шарами графіту, в другій чергуються через два шари, а в третій – через три. Так само у графіт включаються хлориди Галію, Індію, Феруму, Натрію і інших металів. При включенні атомів Натрію утворюються сполуки $C_{64}Na$, в якому шари атомів Натрію розділені вісьмома шарами Карбону.

Під час нагрівання графіт реагує з багатьма простими і складними речовинами, виявляючи переважно відновні властивості. При взаємодії з металами і воднем він проявляє оксидаційні властивості, які виражені значно слабше, ніж відновні.

За температури електричної дуги вуглець реагує з воднем, утворюючи метан:



Карбіди добувають під час сильного нагрівання відповідних простих речовин або їхніх оксидів з вуглецем:



Під час нагрівання до 800°C вуглець сполучається з сіркою з утворенням Карбон дисульфїду:



При пропусканні водяної пари крізь розжарене вугілля або кокс за температури вище 1200°C утворюється суміш (так званий «синтез газ») CO і H₂:



Фулерен хімічно стійкий. Утворює забарвлені у малиновий колір розчини у бензені та інших вуглеводневих розчинниках. У внутрішню порожнину молекул фулерену і у вільний простір між ними можна вводити інші речовини, створюючи матеріали з новими унікальними властивостями (надпровідні, надтверді).

Аморфний вуглець (скловуглець), де неупорядковано зв'язані між собою структури і фрагменти алмазу, графіту і карбіну, доволі стійкий в агресивних середовищах (розплавлених лугах і солях, кислотах, окисниках і ін.).

Література

1. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. /А.А. Конкин. – Москва: Химия, 1974. – 376с.: ил. (191 рис.). – Табл. 68. – Список литературы: в конце разд. (539 ссылок).
2. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. – Москва: «САЙНС-ПРЕСС», 2007. – 192 с: ил. – ISBN 5-88070-119-0.
3. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. – Москва: Металлургия, 1972. – 256с.: ил. 130. – Табл. 45. – Библ. 819 назв.
4. Соседов В.П., Чалых Е.Ф. Графитация углеродистых материалов. – Москва: Металлургия, 1987.

Запитання.

1. Яка будова атома Карбону в основному та збудженому станах? Зобразить електронну будову.
2. В чому полягає різниця між тетрагональною, тригональною та дигональною моделями атома Карбону?
3. Охарактеризуйте та зобразить молекули фулерену і карбіну.
4. Які три основних елементи структури Карбону Вам відомі?
5. Яка структура називається турбостатною?
6. Охарактеризуйте фазову діаграму вуглецю.

7. Охарактеризуйте і схематично зобразіть третинну діаграму алотропних форм Карбону.
8. Які кристалічні форми Карбону вам відомі? Дайте коротку характеристику.
9. На які групи поділяють перехідні форми Карбону? Дайте їм коротку характеристику.
10. Які стадії термічного перетворення органічних речовин у вуглець Вам відомі?
11. Що таке фібрили?
12. Зобразіть модель структури вуглецевого волокна за Руландом та Джонсоном.
13. Які недоліки моделі Руланда?
14. Яка структура характерна для ізотропних та анізотропних вуглецевих волокон? Назвіть основну відмінність між цими волокнами.
15. Хімічні властивості алмазу, графіту, фулерену.
16. Які галузі застосування вуглецевих матеріалів?

