

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Вакалюк Анна Василівна

УДК676.03+677.027.622+621.794+
544.55+543.544-414.7+544.47

ДИСЕРТАЦІЯ

МОДИФІКУВАННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Hal-, N- ТА S-ВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН

02.00.04 – фізична хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

(Вакалюк А.В.)

Науковий керівник Діюк Віталій Євгенович, кандидат хімічних наук, доцент

Київ – 2017

АНОТАЦІЯ

Вакалюк А.В. Модифікування та фізико-хімічні властивості Hal-, N- та S-вмісних вуглецевих волокон. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 «Фізична хімія». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2017.

Вуглецеве волокно (ВВ) характеризується унікальним комплексом властивостей: великою питомою поверхнею, розвиненою пористою структурою, значною стійкістю в різних середовищах, високими механічними характеристиками, низьким опором газовим та рідким потокам тощо. Актуальним є розробка та вдосконалення методів цілеспрямованого модифікування поверхні ВВ, що відкриває шляхи для створення на їх основі сорбентів з високою селективністю та кислотно-основних каталізаторів. Основна ідея полягає у контрольованому введенні в поверхневий шар ВВ термічно стійких специфічних N- та S-вмісних функціональних груп, які суттєво змінюють сорбційні та кислотно-основні властивості матеріалу.

Перспективним високоселективним методом модифікування вуглецевих матеріалів, який характеризується значними виходами, є галогенування. Подальше заміщення активного галогену на різні N- та S-вмісні функціональні групи дозволяє отримати матеріали із заданими адсорбційно-каталітичними властивостями. Однак, галогенування з використанням молекулярного броду, хлору, або галогенування в розчині супроводжується значним окисненням вуглецевої поверхні, що потребує розробки нових ефективних методик галогенування. Газофазні методи галогенування, в тому числі і з використанням низькотемпературного газового розряду, не супроводжуються окисненням і можуть бути реалізовані за різних експериментальних умов (температура, час,

концентрація та природа галогенуючого агенту), що позитивно позначатиметься на ефективності галогенування. Газофазний метод модифікування також може використовуватися для введення термічно стійких N- та S-вмісних функціональних груп в поверхневий шар ВВ, що відкриває значні можливості в одержанні нових функціоналізованих вуглецевих матеріалів.

Наукова новизна одержаних результатів. Вдосконалено методики рідкофазного та плазмохімічного галогенування вуглецевих матеріалів, які вперше дозволили отримати на поверхні ВВ до 1,0 ммоль/г хемосорбованого броду та до 2,5 ммоль/г хемосорбованого хлору. Максимальний вміст броду на поверхні ВВ є у 2 рази більшим, в порівнянні з бродованим активованим вугіллям (АВ).

На основі активних Br- та Cl-вмісних прекурсорів уперше одержано N- та S-вмісні волокнисті матеріали зі значною (до 0,95 ммоль/г аміногруп, 0,5 ммоль/г сульфогруп та 2,08 ммоль/г кислотних груп) концентрацією специфічних поверхневих груп.

Показано, що аміновані ВВ є ефективними адсорбентами і можуть використовуватися для вилучення міді з розведених ($0,5 \div 6 \cdot 10^{-4}$ М) водних розчинів.

Вперше при газофазному модифікуванні ВВ парою сірки отримано ефективні гетерогенні кислотно-основні каталізатори, які є активними в реакції дегідратації ізопропілового спирту. Для одержаних каталізаторів температури 100 %-ї конверсії ізопропанолу в пропілен складають 140-160 °С, що на 90 °С нижче, ніж для модифікованого S-вмісного АВ.

Вперше досліджено властивості поверхні бродованого ВВ методом нелінійної оптики (методом лазерного еластичного оптичного розсіювання) та показано, що оптичний метод можна використовувати для детального визначення різних форм (хемо- та фізсорбованого) броду на поверхні ВВ без руйнування структури зразка.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлено, що ефективні методики галогенування забезпечують формування прекурсорів для подальшого отримання N- та S-вмісних волокнистих матеріалів.

На основі N-вмісних ВВ можливе створення сорбентів для вилучення малих концентрацій міді (Cu^{2+}) із водних розчинів.

На основі S-вмісних ВВ отримано ефективні гетерогенні кислотно-основні низькотемпературні каталізатори дегідратації ізопропілового спирту з утворенням пропілену.

Дисертаційна робота присвячена модифікуванню поверхні вуглецевих волокон на основі поліакрилонітрилу та віскози Br-, Cl-, N- та S-вмісними сполуками, дослідженню їхніх фізико-хімічних властивостей та створенню N-вмісних ефективних адсорбентів і S-вмісних низькотемпературних гетерогенних каталізаторів.

Бромування поверхні ВВ виконано рідкофазним і газофазним методами, які були вдосконалені та забезпечили введення 0,11–1,00 ммоль/г бром. Встановлено, що прищеплений бром є достатньо стійким і не гідролізує при тривалому (1-2 роки) зберіганні зразків за кімнатної температури як на повітрі, так і у воді.

При вивченні модифікованих зразків методом ТПДМС показано, що основним Br-вмісним продуктом десорбції є HBr, виділення якого відбувається до 780 °С. Це вказує, що бром є ковалентно закріпленим у поверхневому шарі вуглецевих волокон. Дослідження бромованих ВВ методом РФЕС вказує на утворення, в основному, зв'язків C–Br ($E_{\text{зв.}} \sim 71,0$ еВ відповідає ковалентно зв'язаному бромованню з sp^2 - та sp^3 -гібридизованим атомом вуглецю), невелика частина бромованню знаходиться у вигляді поверхневих комплексів та у фізсорбованій формі ($E_{\text{зв.}} = 68,5$ та $67,4$ еВ, відповідно). Методом ТГА досліджено термічну стійкість бромованих зразків. На диференціальних кривих цих зразків виявлено три температурні ефекти втрати маси: перший – в температурному інтервалі 30–180 °С, відповідає видаленню фізично

сорбованих газів та води з поверхні ВВ; другий – при 180–440 °С відноситься до деструкції низькотемпературних форм брому та оксигеновмісних груп; третій – при 440–850 °С відповідає десорбції високотемпературних форм прищепленого брому та найбільш стійких О-вмісних груп. Ці температурні інтервали задовільно узгоджуються із даними ТПДМС.

Для зразків, модифікованих плазмохімічним методом, на ТПДМС-профілях зареєстровано чотири температурні діапазони, які були віднесені до наступних форм брому: фізсорбований, фізсорбований або інтеркальований в мікропорах, хемосорбований на більш доступній поверхні та хемосорбований у вузьких мікропорах. Показано, що внесок фізсорбованих форм брому зменшується при збільшенні часу обробки ВВ плазмохімічним методом, тоді ж частка хемосорбованих форм збільшується. Методом нелінійної оптики (вивчення еластичного розсіюванням лазерного випромінювання методом індикатрис) підтверджено існування різних форм брому (хемо- та фізсорбованого) на поверхні ВВ.

Хлорування ВВ проведено газофазним методом при різних температурах (300, 450 і 600 °С). Встановлено, що прищеплений хлор на поверхні ВВ є менш хімічно активним, ніж бром та характеризується більш високою термічною стійкістю.

Встановлено, що обробка бромованого волокна спиртовими розчинами амінів призводить до повного видалення брому та утворення N-вмісних функціональних груп у поверхневому шарі ВВ. Методом ТПДМС показано, що термічний розклад прищеплених амінів відбувається в температурному інтервалі 200-400 °С, що підтверджує їх хімічне закріплення на поверхні ВВ.

Адсорбційні властивості N-вмісних ВВ досліджено на прикладі вилучення іонів Cu^{2+} з розведених ($0,5 \div 6 \cdot 10^{-4}$ М) водних розчинів. Встановлено, що основним фактором, який визначає адсорбційну здатність модифікованих зразків, є наявність достатньої кількості специфічних полярних N-вмісних груп, які утворюють стійкі поверхневі комплекси з катіонами міді.

Сульфування вихідного та бромованого ВВ проведено з використанням різних S-вмісних сполук у рідкій (меркаптоацетат та сульфід натрію) та газовій (пари сірки) фазі. В ІЧ-спектрах зразків, які пройшли стадію сульфування та подальше окиснення, наявні інтенсивні смуги поглинання, які відповідають коливанням зв'язків S=O, SO₂ та груп –SO₃H. Методом ТПДМС показано, що основним продуктом деструкції S-вмісних груп є SO₂; що підтверджує формування сульфогруп і узгоджується із даними ІЧ-спектроскопічних досліджень. Показано, що використання бромовмісних прекурсорів, у порівнянні з вихідним ВВ, забезпечує формування більшої концентрації поверхневих кислотних груп, які, до того ж, мають вищу термічну стійкість.

На основі S-вмісних зразків ВВ отримано гетерогенні кислотно-основні катализатори, які є активними в реакції дегідратації ізопропілового спирту. Показано, що найвищу активність мають зразки, модифіковані паром сірки, для них температури 100%-ї конверсії ізопропанолу у пропілен складають 140–160 °С, що на 90 °С нижче, ніж для S-вмісного АВ. Встановлено, що катализаторам, які одержано з використанням плазмохімічного бромовання або газофазного сульфування притаманна найвища термічна стійкість. Поверхневий шар цих катализаторів до 200–250 °С не зазнає руйнування в умовах реакційного середовища.

Ключові слова: вуглецеві волокна, модифікування поверхні, плазмохімічна обробка, галогенування, амінування, сульфування, адсорбенти, гетерогенні кислотно-основні катализатори.

SUMMARY

Vakaliuk A.V. **Modification and physico-chemical properties of Hal-, N- and S-containing carbon fibers.** – Qualification research paper published as the manuscript.

Thesis for a candidate degree in chemistry specialty 02.00.04 Physical Chemistry. Taras Shevchenko National University of Kyiv of MES of Ukraine, Taras Shevchenko National University of Kyiv of MES of Ukraine, Kyiv, 2017.

Carbon fibers (CFs) are characterized by a unique complex of properties: they have a significant specific surface, developed porous structure, show considerable stability in different media, high mechanical characteristics and low gas/liquid flow resistance, etc. Consequently, the development and improvement of the purposeful methods of the surface modification of CFs are actual tasks; this opens new ways for the creation (on their base) of selective sorbents and acid-base catalysts. The main idea of the study consists in the controlled inclusion of thermally stable specific N- and S-containing functional groups into the surface layer of CFs; the groups will gradually change the sorption and acid-base properties of the carbon material.

The halogenation is the promising highly selective method of the carbon materials modification, which is characterized by the highest yields. Followed substitution of the active halogen for various N- and S-containing functional groups allows obtaining materials with the preset adsorption-catalytic properties. However, the halogenation by means of dibromine or dichlorine molecules or the halogenation in the aqueous solution is accompanied by considerable surface oxidation, which requires the development of new effective halogenation methods. Gas-phase halogenation methods, including the low-temperature gas discharge, are not followed by the oxidation and can be fulfilled within various experimental conditions (temperature, time, concentration, and nature of the halogenations reagent), which have a positive impact on the halogenation efficiency. The gas-phase modification method can also be used for the introduction of the N- and S-containing functional

groups into the CFs surface layer, which allows producing new functionalized carbon materials.

Scientific novelty of the obtained results. It was improved techniques of liquid-phase and plasmochemical halogenation of carbon materials, which was the first to allow to obtain up to 1.0 mmol/g of chemisorbed bromine and 2.5 mmol/g of chemisorbed chlorine on the surface of the carbon fiber. The resulting content of bromine on the surface of the CFs is twice as high as on bromated activated carbon (AC).

Based on the active Br- and Cl-containing precursors, N- and S-containing fibrous materials with a significant concentration of the specific surface groups (up to 0.95 mmol/g amino groups, 0.5 mmol/g sulpho groups and 2.08 mmol/g of acidic groups) were obtained.

The gas-phase modification of CFs with sulfur vapors gave effective heterogeneous acid-base catalysts, which are active in the dehydration reaction of the isopropyl alcohol.

It was shown that the aminated CFs are effective adsorbents that can be used for the recovery of copper ions from diluted ($0.5 \div 6 \cdot 10^{-4}$ M) solutions.

At the first, at the gas-phase modification of CFs with sulphur vapour, it was obtained the effective heterogeneous acid-base catalysts that are active in the reaction of isopropanol dehydration. For obtained catalysts, the temperature of 100 % conversion of isopropyl alcohol into propylene is 140-160 °C, 90 °C lower than for the modified S-contained AC.

It was investigated, for the first time, surface properties of bromated CFs by the means of non-linear optics method (by the elastic optical scattering of laser irradiation method) and it is shown that the optical method can be used for detailed determination of various forms (chemo- and physicalsorbed) of bromine on the surface of CFs without destroying the sample structure.

The practical value of obtained results. It has been found that the effective halogenation techniques can provide precursors for the further production of N- and S-containing fibrous materials.

Based on the N-containing CFs, the adsorbents for the uptake of copper ions from diluted aqueous solutions can be produced.

On the basis of the S-containing CFs, the effective heterogeneous acid-base catalysts of the isopropanol dehydration that work in the low-temperature regime were obtained.

This thesis is focused on the modification of the surface of CFs sourced from the carbonized polyacrylonitrile and viscose. The modification with Br-, Cl-, N-, and S-containing compounds, the studies on the physicochemical properties and the preparation of the N-containing and S-containing CFs, which are effective adsorbents and low-temperature heterogeneous catalysts, correspondingly, were reported.

The bromination of the CFs surface is performed through the improved liquid phase and chemical vapor methods giving the bromine addition, of 0.11–1.00 mmol/g. It has been established that the grafting of bromine is sufficiently stable and does not hydrolyze with prolonged (1-2 years) storage of samples at room temperature in air and in water.

From the data of TPD-MS for the modified samples, it was shown that HBr is the major Br-containing desorption product, this product destructs up to 780 °C. This indicates on the fact that the bromine is covalently bonded to the surface layer of fibers. The investigation of the halogenated CFs by using XPS designates the formation of C–Br bonds, the peak at $E_{\text{bind.}} \sim 71.0$ eV; the bromine covalent bonds to sp^2 - and sp^3 -hybridized carbon atoms, and the minor contribution of other bonds, the peak maxima at $E_{\text{bind.}} = 68.5$ and 67.4 eV, the bromine exists as interface complexes and physisorbed bromine, respectively, was observed. The thermal stability of bromine-containing samples was studied using TGA method. Three temperature effects were observed on the differential mass loss curves. The first, within the temperature interval of 30–180 °C, corresponds to the release of physisorbed gases and water from the CFs surface; the second, at 180–440 °C, relates to the destruction of the low-temperature bromine form and oxygen-containing groups; the third, at 440–850 °C, corresponds to the desorption of the high-temperature grafted bromine

forms and the O-containing groups. These temperature intervals satisfactorily agree with the data of TPD-MS.

For the plasma-chemically modified samples, four temperature intervals were registered on the TPD-MS profiles. These intervals were addressed to the following four forms of bromine: physisorbed, physisorbed or intercalated in the micropores, chemisorbed on a more accessible surface, and that chemisorbed in tight micropores, correspondingly. It is shown, that an addition of physisorbed bromine forms reduces with an increase of the time of CFs treatment by the plasmochemical method, at the same time, increases a part of the chemisorbed forms. By the nondestructive non-linear optic method, by the elastic optical scattering of laser irradiation by the surface, is confirmed was differentiated the forms (chemi- and physisorbed) of bromine existed on the CFs surface.

The halogenation was carried out by means of the gas-phase method at different temperatures (300, 450 and 600 °C). It was revealed that the grafted chlorine on the CFs surface is less chemically active than the grafted bromine, and the chlorine is characterized by the relatively high thermally stability.

It is shown that no bromine is observed in the samples after the treatment of the brominated fiber with amine alcohol solutions. The thermal stability of the N-containing CFs was studied by means of the TPD-MS method. It is shown that in the typical TPD-MS profiles are presented the signals of fragments, which are the decomposition products of amino groups from the surface of CFs and confirming the chemical grafting of the N-containing groups.

Adsorption properties of the N-containing CFs were studied in the aqueous ($0,5\div 6\cdot 10^{-4}$ M) solution with respect to Cu^{2+} ions. It was found that the main factor that determines the adsorption ability of the modified samples is the presence of the sufficient number of the specific polar N-containing groups, which form the stable surface complexes with the copper cations.

The sulphurization of the initial and brominated CFs was performed by different S-containing compounds in the liquid phase, by sodium mercaptoacetate and sulfide, and in the gaseous phase, by sulfur vapor. At the study of the modified CFs

by means of the IR-spectroscopy method is found the intensive adsorption bands, which correspond to symmetric/asymmetric vibrations of S=O, SO₂ and–SO₃H groups. It was shown by the TPD-MS method that the main desorption product is SO₂; this agrees with the results of IR-spectroscopy studies. It was revealed that the use of the brominated precursors in the comparison to the initial CFs provides a higher concentration of the surface acidic groups, which, in addition, exhibit a higher thermal stability.

Based on the S-containing samples of CFs were obtained the effective heterogeneous acid-base catalysts, which are active in the propan-2-ol dehydration reaction. It is shown that the samples exhibit the highest activity after the modification with sulfur vapor; in this case, the temperature of 100 % conversion of the isopropyl alcohol into propylene is in the range of 140–160 °C, which is on 90 °C lower than that for the samples obtained after the modification of S-containing AC. It is determined, that the catalysts, which are obtained using the plasmochemical bromination or the gas-phase sulphurization, reveal the highest thermal stability. The surface layer of these catalysts doesn't subject to the destruction up to 200–250 °C under the reaction environment conditions.

Key words: carbon fiber, surface modification, plasmochemical treatment, halogenation, amination, sulphurization, adsorbents, heterogeneous acid-base catalysts.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гріщенко, Л.М.; Задерко, О.М.; Безугла, Т.М.; **Вакалюк, А.В.**; Місчанчук, О.В.; Діюк, В.Є. Фізико-хімічні властивості хлорованого та амінованого активованого вугілля. *Український хімічний журнал*. **2014**, 80. № 11, 19–23.
2. Grishchenko, L.M.; Bezugla, T.M.; **Vakaliuk, A.V.**; Zaderko, A.N.; Mischanchuk, O.V.; Diyuk, V.E. Bromination of carbon fibers as a route to formation of active functional surface. *Каталіз и нефтехимия*. **2014**, 23, 43–45.

3. Грищенко, Л.М.; Безугла, Т.М.; Трачевський, В.В.; **Вакалюк, А.В.**; Задерко, О.М.; Діюк, В.Є.; Іщенко, О.В. Особливості бромовання вуглецевого волокна у рідкій фазі та у низькотемпературному газовому розряді. *Вопросы химии и химической технологии*. **2015**, 1 (99), 13–19.
4. Грищенко, Л.Н.; Безуглая, Т.Н.; **Вакалюк, А.В.**; Радкевич, В.З.; Мисчанчук, Б.Г.; Діюк, В.Є.; Іщенко, Е.В. Функціоналізація поверхності слоя вуглеродного волокна Br- і N-содержащими функціональними групами. *Український хімічний журнал*. **2015**, 81, № 8, 85–90.
5. Грищенко, Л.Н.; Безуглая, Т.Н.; **Вакалюк, А.В.**; Радкевич, В.З.; Мошкова, Н.М.; Іщенко, Е.В. Функціоналізація поверхневого слоя вуглеродного волокна бром- і серосодержащими групами. *Український хімічний журнал*. **2016**, 82, № 3, 49–54.
6. Грищенко, Л.; Безуглая, Т.; **Вакалюк, А.**; Беда, А.; Радкевич, В.; Мисчанчук, А. Модифікування вуглеродного волокна серосодержащими функціональними групами. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*. **2016**, 1 (52), 50–54.
7. Грищенко, Л.; Безугла, Т.; **Вакалюк, А.**; Діюк, В.; Мисчанчук, О.; Іщенко, О. Хімічне модифікування поверхневого шару вуглецевого волокна Br- та S-вмісними сполуками. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*. **2016**, 1 (52), 54–59.
8. Multian, V.V.; Kinzerskyi, F.E.; **Vakaliuk, A.V.**; Grishchenko, L.M.; Diyuk, V.E.; Boldyrieva, O.Yu.; Kozhanov, V.O.; Mischanchuk, O.V.; Lisnyak, V.V. and Gayvoronsky, V.Ya. Surface Response of Brominated Carbon Media on Laser and Thermal Excitation: Optical and Thermal Analysis Study. *Nanoscale Research Letters*. **2017**, 12:146. 1–8.
9. Грищенко, Л.; **Вакалюк, А.**; Беда, О.; Діюк, В.; Мисчанчук, О.; Радкевич, В. Модифікування вуглецевого волокна Cl-, Br- і S-вмісними функціональними групами. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*. **2017**, 1 (53), 51–56.

10. Гріщенко, Л.М.; **Вакалюк, А.В.**; Безугла, Т.М.; Беда, О.А.; Місчанчук, О.В.; Діюк, В.Є. Функціоналізація вуглецевого волокна на основі поліакрилонітрилу S-вмісними групами. *Український хімічний журнал*. **2017**, 83, №3, 37–42.
11. **Вакалюк, А.В.**; Гріщенко, Л.М.; Безугла, Т.М.; Радкевич, В.З.; Діюк, В.Є. Синтез S-вмісних каталізаторів на основі вуглецевого волокна «Бусофі». VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання. – 2015". Харків, 2015, 121-122.
12. **Вакалюк, А.В.**; Грищенко, Л.Н.; Безуглая, Т.Н.; Радкевич, В.З.; Діюк, В.Є. Функціоналізація вуглецевого волокна S-содержащими групами. Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» та семінар «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали». Київ, 2015, 5.
13. **Vakaliuk, A.**; Grishchenko, L.; Bezugla, T.; Radkevich, V. and Diyuk, V. Chemical Modification of the Surface Layer of the Carbon Fibres with Br-containing Compounds. 8th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev. Toulouse, 2015, 141.
14. Bezugla, T.M.; Grishchenko, L.M.; **Vakaliuk, A.V.** Chemical Modification of Carbon Fiber Carriers of Nano-scale Metal Catalysts. International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Nano-2015). Lviv, Ukraine, 2015, 27.
15. Grishchenko, L.M.; **Vakaliuk, A.V.**; Obrazkov, O.G. and Pokrovskiy, V.O. Chemical Modification of Microporous Carbon Fibers with Br- and N-containing Compounds. International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials (CNM 4)". Uzhgorod, Ukraine, 2015, 79.
16. **Vakaliuk, A.V.**; Grishchenko, L.M.; Bezugla, T.M.; Radkevich, V.Z. Modification of Carbon Fibres with S-containing Functional Groups. Ukrainian conference with international participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of

Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. Kyiv, Ukraine, 2016, 49.

17. Павленко, Д.О.; **Вакалюк, А.В.**; Гріщенко, Л.М.; Безугла, Т.М.; Діюк, В.Є. Модифікування вуглецевого волокна сірковмісними функціональними групамию. Сімнадцята міжнародна конференція студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, 2016, 139.
18. Kinzerskyi, F.E.; Multian, V.V.; **Vakaliuk, A.V.**; Grishchenko, L.M.; Diyuk, V.E.; Boldyrieva, O.Yu.; Kozhanov, V.A.; Mishchanchuk, A.V.; Lisnyak, V.V.; Gayvoronskyi, V.Yu. The Surface Response of Brominated Carbon Media on Laser and Thermal Excitation. International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (Nano-2016). Lviv, Ukraine, 2016, 600.
19. **Vakaliuk, A.V.**; Grishchenko, L.M.; Bezugla, T.M.; Radkevich, V.Z. Physicochemical Properties of Carbon Fibres Modified with S-containing Compounds. XV Ukrainian-Polish Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications simultaneously with 2nd Nanobiomat Conference Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. Lviv, Ukraine, 2016, 178.
20. Черемченко, А.А.; **Вакалюк, А.В.**; Гріщенко, Л.М.; Безугла, Т.М.; Діюк, В.Є. Модифікування вуглецевого волокна Сl-вмісними функціональними групами. XVIII Міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, 2017, 149.
21. **Vakaliuk, A.V.**; Grishchenko, L.M.; Bezugla, T.M. Acid-base catalysts based on carbon fibers. Ukrainian conference with international participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” and Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. Kyiv, Ukraine, 2017, 167.
22. **Vakaliuk, A.V.**; Grishchenko, L.M.; Bezugla, T.M. Treatment of carbon materials with sulfur vapor. IX International conference in chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT 9). Kyiv, Ukraine, 2017, 49.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ, ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ

I ТЕРМІНІВ	18
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	27
1.1. Особливості структури вуглецевих матеріалів	27
1.2. Модифікування вуглецевих матеріалів галогеновмісними реагентами	35
1.3. Модифікування вуглецевих матеріалів гетероатомами сірки	44
1.4. Модифікування вуглецевих матеріалів гетероатомами азоту	46
1.5. Адсорбційні властивості модифікованих вуглецевих матеріалів	47
1.6. Каталітичні властивості модифікованих вуглецевих матеріалів	55
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1	62
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИКИ ОБРОБКИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	77
2.1. Вихідні матеріали та реактиви	77
2.2. Методики модифікування зразків вуглецевого волокна	78
2.3. Методи дослідження структурно-сорбційних властивостей поверхні вуглецевого волокна	84
2.3.1. Скануюча електронна мікроскопія	84
2.3.2. Визначення адсорбційних властивостей матеріалів методом теплової адсорбції-десорбції азоту	85
2.3.3. Визначення питомої поверхні методом БЕТ	87
2.3.4. Метод визначення загального об'єму пор	88
2.3.5. Елементний аналіз	88
2.3.6. Вивчення адсорбції Cu^{2+} -іонів із водних розчинів	88
2.3.7. Метод лазерного еластичного оптичного розсіювання	90
2.4. Методи дослідження фізико-хімічних властивостей модифікованого вуглецевого волокна	90
2.4.1. Хімічний аналіз	90
2.4.2. Іон-селективний електрод на іони Cl^-	91

2.4.3. Метод Бьома	92
2.4.4. Термогравіметричний аналіз	94
2.4.5. Метод термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричним аналізом продуктів десорбції (ТПДМС)	94
2.4.6. Інфрачервона спектроскопія порушеного повного внутрішнього відбиття (ІЧ)	95
2.4.7. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС)	95
2.4.8. Методика дослідження реакції дегідратації ізопропілового спирту	96
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2	99
РОЗДІЛ 3. ГАЛОГЕНУВАННЯ ПОВЕРХНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Br- ТА Cl-ВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН	102
3.1. Термодесорбційні властивості бромовмісних ВВ, отриманих бромованням у рідкій фазі	107
3.2. Бромованням ВВПАН у газовій фазі	116
3.3. Термодесорбційні властивості бромовмісних ВВ, отриманих плазмохімічним методом	119
3.4. Оптичні властивості бромовмісних ВВ, отриманих плазмохімічним методом	129
3.5. Термодесорбційні властивості хлоровмісних ВВ, отриманих при хлоруванні в газовій фазі	132
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3	136
РОЗДІЛ 4. МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН N-ВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ ТА ЇХНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ Й АДСОБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ	138
4.1. Модифікування вуглецевого волокна Бус N-вмісними сполуками	138
4.2. Модифікування вуглецевого волокна ВВПАН N-вмісними сполуками	144
4.3. Адсорбційні властивості модифікованих вуглецевих волокон	148
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4	155

РОЗДІЛ 5. МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН S-ВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ, ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА КАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	156
5.1. Модифікування бромовмісних ВВ Бус меркаптоацетатом і сульфідом натрію	157
5.2. Модифікування бромовмісних ВВПАН меркаптоацетатом і сульфідом натрію	166
5.3. Модифікування ВВПАН, отриманих бромованням в умовах низькотемпературного газового розряду сірковмісними сполуками	170
5.4. Модифікування хлорованих вуглецевих волокон Бус і ВВПАН меркаптоацетатом та сульфідом натрію	174
5.5. Сульфурвання вуглецевого волокна Бус парами сірки	177
5.6. Сульфурвання волокна ВВПАН парами сірки	183
5.7. Каталітичні властивості модифікованих вуглецевих волокон	188
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5	200
ВИСНОВКИ	202
ДОДАТОК	204

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ, ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ

I ТЕРМІНІВ

- АВ – активоване вугілля
- Бус – вуглецеве волокно марки «Бусофіт» на основі віскозної нитки
- ВВ – вуглецеве волокно
- ВВПАН – вуглецеве волокно на основі поліакрилонітрилу
- ВМ – вуглецеві матеріали
- ЕА – елементний аналіз
- ІЧ – інфрачервона спектроскопія порушеного повного внутрішнього відбиття
- КАВ – кісточкове активоване вугілля
- Мг – молекулярна маса
- НТГР – обробка ВВ у низькотемпературному газовому розряді (плазмохімічний метод)
- ПАН – поліакрилонітрил як вихідний матеріал для вуглецевих волокон
- ПТ – потенціометричне титрування
- РФЕС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
- СЕМ – скануюча електронна мікроскопія
- ТГА – термогравіметричний аналіз
- ТПДМС – метод термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів десорбції
- ХА – хімічний аналіз
- /HNO₃ – обробка ВВ розчином азотної кислоти
- /H₂O₂ – обробка ВВ розчином пероксиду водню
- /Br₂ – обробка ВВ бромом у рідкій фазі (позначення методу Б2)
- /KBr₃ – обробка ВВ водним розчином бром у розчині броміду калію (Br₂·KBr) (позначення методу Б1)
- /P/Br₂/хв. – обробка ВВ бромом плазмохімічним методом протягом часу (у хвиликах) (позначення методу Б3)

/Br₂/T – обробка ВВ бромом у газовій фазі при температурі T (позначення методу Б4)

/CCl₄1/T – обробка ВВ парами чотирьоххлористого вуглецю при температурі T у потоці аргону (з високотемпературною продувкою аргонном)

/CCl₄2/T – обробка ВВ парами чотирьоххлористого вуглецю при температурі T у потоці аргону зі швидким охолодженням (без високотемпературної продувки аргонном)

/MA – обробка ВВ меркаптоацетатом натрію з наступним гідролізом та окисненням (позначення методу С1)

/Na₂S – обробка ВВ сульфідом натрію з наступним гідролізом та окисненням (позначення методу С2)

/S1/T – обробка ВВ парами сірки при температурі T у потоці аргону (з високотемпературною продувкою аргонном) (позначення методу С3)

/S2/T – обробка ВВ парами сірки при температурі T у потоці аргону зі швидким охолодженням (без високотемпературної продувки аргонном) (позначення методу С4)

/En – обробка ВВ етилендіаміном

/Et₂N – обробка ВВ діетиламіном

/MEA – обробка ВВ моноетаноланіном

/SuEn – обробка ВВ сульфоланілетилендіаміном

/Pi – обробка ВВ піперазином

ВСТУП

Актуальність теми. Вуглецеве волокно (ВВ) характеризується унікальним комплексом властивостей: великою питомою поверхнею, розвиненою пористою структурою, значною стійкістю в різних середовищах, високими механічними характеристиками, низьким опором газовим та рідким потокам тощо. Актуальним є розробка та вдосконалення методів цілеспрямованого модифікування поверхні ВВ, що відкриває шляхи для створення на їх основі сорбентів з високою селективністю та кислотно-основних каталізаторів. Основна ідея полягає у контрольованому введенні в поверхневий шар ВВ термічно стійких специфічних N- та S-вмісних функціональних груп, які суттєво змінюють сорбційні та кислотно-основні властивості матеріалу.

Перспективним високоселективним методом модифікування вуглецевих матеріалів, який характеризується значними виходами, є галогенування. Подальше заміщення активного галогену на різні N- та S-вмісні функціональні групи дозволяє отримати матеріали із заданими адсорбційно-каталітичними властивостями. Однак, галогенування з використанням молекулярного броду, хлору, або галогенування в розчині супроводжується значним окисненням вуглецевої поверхні, що потребує розробки нових ефективних методик галогенування. Газофазні методи галогенування, в тому числі і з використанням низькотемпературного газового розряду, не супроводжуються окисненням і можуть бути реалізовані за різних експериментальних умов (температура, час, концентрація та природа галогенуючого агенту), що позитивно позначатиметься на ефективності галогенування. Газофазний метод модифікування також може використовуватися для введення термічно стійких N- та S-вмісних функціональних груп в поверхневий шар ВВ, що відкриває значні можливості в одержанні нових функціоналізованих вуглецевих матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка

згідно з держбюджетними темами №111БФ037-03 «Фізико-хімія металовмісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій та вирішення екологічних проблем» (2011 – 2015 рр.) № держреєстрації 0111U006260, № 116БФ037-03 «Нові функціональні наноматеріали та нанокompозити на основі гетерометалічних систем» (2016 – 2018 рр.) № держреєстрації 0116U002558.

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи було вивчення умов формування Br-, Cl-, N- та S-вмісних функціональних груп на поверхні вуглецевих волокон, дослідження фізико-хімічних властивостей утворених функціоналізованих матеріалів та вивчення можливості їхнього використання в адсорбції важких металів і гетерогенному каталізі.

Завдання дослідження:

1. Здійснити хімічне модифікування поверхневого шару ВВ бром- та хлоровмісними сполуками з використанням рідкофазного та газофазного методів. Визначити ефективність цих методів модифікування, фізико-хімічні властивості прищеплених галогеновмісних груп та можливість перебігу паралельних процесів окиснення;
2. Визначити умови та ефективність заміщення Br- та Cl-вмісних груп прекурсорів на N- та S-вмісні групи та дослідити термодесорбційні і хімічні властивості одержаних матеріалів;
3. Вивчити адсорбційні властивості N-вмісних ВВ у відношенні до Cu^{2+} -іонів у водних розчинах;
4. Дослідити каталітичну активність модифікованих S-вмісних зразків ВВ у модельній реакції дегідратації ізопропілового спирту.

Об'єкт дослідження: хімічно модифіковані ВВ, прекурсори на основі бромованого та хлорованого ВВ, сорбенти на основі N-вмісного ВВ, каталізатори на основі S-вмісного ВВ.

Предмет дослідження: фізико-хімічні властивості модифікованих ВВ; хімічний склад та термічна стійкість поверхневих функціональних груп

одержаних ВВ, природа активних центрів, адсорбційні та каталітичні властивості функціоналізованих ВВ.

Методи дослідження: загальний об'єм пор вимірювали ексікаторним методом, питому поверхню вихідного та модифікованого ВВ – методом теплової адсорбції/десорбції азоту. Скануючу електронну мікроскопію (СЕМ) використовували для отримання тривимірного зображення поверхні ВВ. Концентрацію бромиду, хлориду та сірки в зразках модифікованого ВВ визначали методом хімічного аналізу (ХА) та за допомогою іон-селективного електроду. Ідентифікацію природи кислотних оксигеновмісних груп та загальну концентрацію сульфогруп визначали методом Бьома. Дослідження термічної стійкості систем проводили за допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА) та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС). Рентген-фотоелектронну спектроскопію (РФЕС) використовували для визначення стану хімічних елементів у поверхневому шарі зразків, інфрачервону спектроскопію порушеного повного внутрішнього відбиття (ІЧ) застосовували для визначення функціональних груп на поверхні модифікованих ВВ. Метод лазерного еластичного оптичного розсіювання з побудовою індикатрис було використано для вивчення оптичних властивостей бромовмісних ВВ. Каталітичну активність S-вмісних ВВ було досліджено в реакції дегідратації ізопропілового спирту в газовій фазі. Адсорбцію міді (II) з водних розчинів вивчали на зразках N-вмісного ВВ.

Наукова новизна одержаних результатів. Вдосконалено методики рідкофазного та плазмохімічного галогенування вуглецевих матеріалів, які вперше дозволили отримати на поверхні ВВ до 1,0 ммоль/г хемосорбованого бромиду та до 2,5 ммоль/г хемосорбованого хлориду. Максимальний вміст бромиду на поверхні ВВ є у 2 рази більшим, в порівнянні з бромованим активованим вугіллям (АВ).

На основі активних Br- та Cl-вмісних прекурсорів уперше одержано N- та S-вмісні волокнисті матеріали зі значною (до 0,95 ммоль/г аміногруп,

0,5 ммоль/г сульфогруп та 2,08 ммоль/г кислотних груп) концентрацією специфічних поверхневих груп.

Показано, що аміновані ВВ є ефективними адсорбентами і можуть використовуватися для вилучення міді з розведених ($0,5 \div 6 \cdot 10^{-4}$ М) водних розчинів.

Вперше при газофазному модифікуванні ВВ парою сірки отримано ефективні гетерогенні кислотно-основні каталізатори, які є активними в реакції дегідратації ізопропілового спирту. Для одержаних каталізаторів температури 100 %-ї конверсії ізопропанолу в пропілен складають 140-160 °С, що на 90 °С нижче, ніж для модифікованого S-вмісного АВ.

Вперше досліджено властивості поверхні бромованого ВВ методом нелінійної оптики (методом лазерного еластичного оптичного розсіювання) та показано, що оптичний метод можна використовувати для детального визначення різних форм (хемо- та фізсорбованого) бромиду на поверхні ВВ без руйнування структури зразка.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлено, що ефективні методики галогенування забезпечують формування прекурсорів для подальшого отримання N- та S-вмісних волокнистих матеріалів.

На основі N-вмісних ВВ можливе створення сорбентів для вилучення малих концентрацій міді (Cu^{2+}) із водних розчинів.

На основі S-вмісних ВВ отримано ефективні гетерогенні кислотно-основні низькотемпературні каталізатори дегідратації ізопропілового спирту з утворенням пропілену.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом проведений аналіз наукової літератури, основний обсяг експериментальних досліджень, обробка та попередній аналіз результатів, що були оформлені у вигляді наукових публікацій. Автором безпосередньо проводилося модифікування зразків та їх підготовка для РФЕС, ІЧ, ТПДМС-досліджень, а також для визначення адсорбційних та оптичних властивостей. Презентації результатів роботи на наукових конференціях різних рівнів здійснювалися здобувачем особисто.

Постановка задачі та розробка експериментальних методик здійснювалась сумісно з науковим керівником к.х.н., доц. В.Є. Дюком та д.х.н., проф. О.В. Іщенко. Аналіз та інтерпретація отриманих результатів проводилися за участі співавторів публікацій. Обговорення результатів хімічного аналізу по визначенню броду в поверхневому шарі ВВ проведено спільно з к.х.н., н.с. О.М. Задерком. Бродування ВВ плазмохімічним методом виконано сумісно із к.х.н., доц. В.В. Трачевським (Національний авіаційний університет, м. Київ, Україна). Зразки вуглецевого волокна «Бусофіт» надані к.х.н., пров.н.с. В.З. Радкевіч (Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі, м. Мінськ, Білорусь). Результати елементного аналізу «Бусофіту» та його адсорбційні характеристики було обговорено з к.х.н., пров.н.с. В.З. Радкевіч. Дослідження адсорбційних властивостей модифікованого ВВ по відношенню до іонів Cu^{2+} у водних розчинах проведено разом з к.х.н., с.н.с. Л.М. Гріщенко. Обговорення результатів дослідження властивостей кислотних груп на поверхні модифікованого ВВ методом Бьома проведено разом з к.х.н., с.н.с. Т.М. Безуглою. Обговорення результатів ТПДМС-дослідження виконано спільно із к.х.н., н.с. О.А. Бедою (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна), пров. інж. Б.Г. Місчанчуком (Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, м. Київ, Україна), пров.інж. О.В. Місчанчуком (Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, м. Київ, Україна) та пров. інж. Н.М. Мошківською (Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, м. Київ). ІЧ порушеного повного внутрішнього відбиття та РФЕС-дослідження виконано на базі устаткування університетів: Пряшевського та Кошицького технічного (Словаччина), за участі д.х.н., с.н.с. В.В. Лісняка (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна). Властивості поверхні бродованого ВВ досліджували методами нелінійної оптики, використавши методику розсіювання лазерного випромінювання та устаткування Інституту фізики НАН України, м. Київ. Лазерну діагностику стану поверхні, дослідження та обговорення результатів проводили сумісно із аспірантом В.В. Мультином

(Інститут фізики НАН України, м. Київ, Україна), студентом Ф.Е. Кінзерським (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна) та д.ф-м.н., с.н.с. В.Я. Гайворонським (Інститут фізики НАН України, м. Київ, Україна), відповідно.

Апробація результатів дисертації. Матеріали роботи обговорювалися на VII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання 2015» (Харків, 20-22 квітня 2015 р.), Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» та семінарі «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали» (Київ, 13-15 травня 2015 р.), 8th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev (Toulouse, 1-4 June 2015, France), International Research and Practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (Nano-2015) (Lviv, 26-29 August 2015, Ukraine), International Meeting «Clusters and Nanostructured Materials (CNM-4)» (Uzhgorod, 12-16 October 2015, Ukraine), Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials (Kyiv, 17-18 May 2016, Ukraine), Сімнадцятій міжнародній конференції студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 18-20 травня 2016 р.), International Research and Practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (Nano-2016) (Lviv, 24-27 August 2016, Ukraine), XV Ukrainian-Polish Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications simultaneously with 2nd Nanobiomat Conference Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials (Lviv, 12-15 September 2016, Ukraine), XVIII Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 17-19 травня 2017 р.), Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» and Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials (Kyiv, 24-25 May 2017, Ukraine), IX International conference in chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9) (Kyiv, 5-10 June 2017, Ukraine).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 10 статей у фахових виданнях, та тези 12 доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається із переліку умовних скорочень, вступу, огляду літератури, методичної частини, оригінального матеріалу, поданого в п'ятьох розділах, та висновків. Роботу викладено на 172 сторінках друкованого тексту, який містить 79 рисунків, 45 таблиці та бібліографію зі 218 джерел.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Вуглецеве волокно (ВВ) є впорядкованим матеріалом і складається з вуглецю майже в чистому вигляді. Цей матеріал отримують шляхом термічної обробки в інертній атмосфері природних і синтетичних волокон (головним чином віскозного й акрилонітрилового), а також волокон, отриманих із нафтових і кам'яновугільних пеків [1-2], фенол-формальдегідних смол, лігніну [3-9]. За температурою обробки (Т) та вмістом вуглецю розрізняють волокно частково карбонізоване ($T < 900$ °С, 85-90 % вуглецю), карбонізоване ($T = 900-1500$ °С, 91-99 % вуглецю), «графітизоване» ($T = 2000-3000$ °С, > 99 % вуглецю). Використовуючи звичайне текстильне обладнання, із вуглецевого волокна виробляють тканини та неткані матеріали [10]. Залежно від призначення його виготовляють у вигляді ниток, джгутів, тканини, стрічок тощо. Вуглецеве волокно має досить високу механічну міцність, високу пружність, стійкість до високих температур, дії хімічних реагентів та ультрафіолетового випромінювання [11-13].

1.1. Особливості структури вуглецевих матеріалів

Вуглецеве волокно – специфічний матеріал, що характеризується волокнистою будовою та турбостратною структурою, якій властиве двовимірне упорядкування графенових шарів [3, 11]. Наряду із загальним терміном «вуглецеве волокно», для волокон на основі пеків з високим ступенем орієнтації та впорядкування використовується термін «графітове волокно» [15]. Вуглецеві волокна є sp^2 -матеріалами та мають невеликий вміст sp^3 -вуглецю. За хімічним складом їх відносять до класу вуглецевих матеріалів, але завдяки впорядкованій мікроструктурі і фізико-хімічним властивостям, ВВ відрізняють від ряду подібних до нього матеріалів [1, 14].

Сировиною для отримання вуглецевих волокон є природні та штучні волокна (волокнопрекурсори). Природні – це гідратцелюлозні волокна, які

поділяються (залежно від способу отримання прядильного розчину) на віскозні та мідноаміачні волокна. Штучні – полімерні матеріали, наприклад, поліакрилонітрил (ПАН) і пеки, що, в свою чергу, є продуктами термічної обробки лігніну, полівінілхлориду, бензилхлориду, бітуму, продуктів хімічної очистки сирої нафти, нафтопродуктів і продуктів екстракції вугілля ароматичними вуглеводнями [3, 5, 6].

У першу чергу, вихідні текстильні волокна повинні задовольняти ряд основних вимог: зберігати високу міцність протягом усього процесу, не плавитися при карбонізації та перетворюватися на вуглецеве волокно, що характеризується високим вмістом (до 99 % по масі) вуглецю та заданими фізико-хімічними властивостями, а також мати низьку вартість [4, 16].

ВВ мають одноосьову анізотропію [7]. Така структура вуглецевих волокон у процесі активації приводить до формування мікро- та мезопор і незначної кількості макропор [17], на відміну від активованого вугілля, яке має ізотропну будову.

Турбостратна вуглецева структура подібна до графіту та представляє собою паралельні шари конденсованих ароматичних вуглецевих кілець, які мають нестрогу паралельну орієнтацію шарів один до одного, як це видно з рис. 1.1:

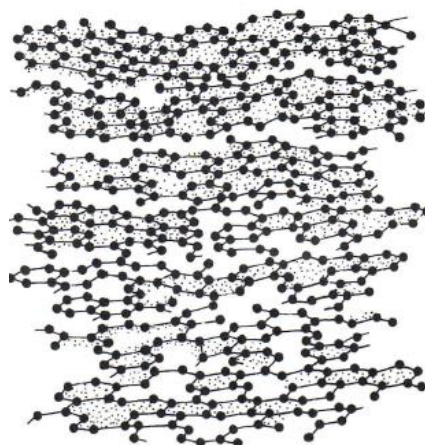


Рис. 1.1. Схематичне зображення двовимірної орієнтації вуглецю з турбостратною структурою.

Отримані спектри конфокальної спектроскопії комбінаційного розсіювання світла вказують, що окремі області ВВ мають впорядковану графітову структуру [18]. На рис. 1.2 представлена елементарна комірка, в якій напрямок площин шарів по відношенню до осі волокна на основі ПАН орієнтований вздовж осі a [19].

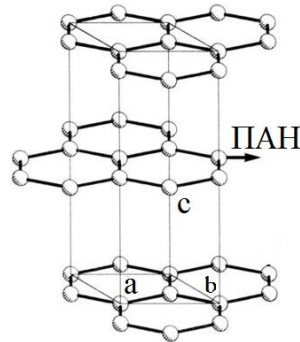


Рис. 1.2. Елементарна комірка ВВ на основі ПАН.

Структуру вуглецевих волокон описують у більшості публікацій як «стрічкоподібну» модель, в основі якої лежать конденсовані шари, що формуються протягом карбонізації у вигляді двовимірних площин з гексагональних ароматичних кілець (рис. 1.2) [8, 9, 11, 20].

Поєднання особливої геометрії, високої повздовжньої міцності та еластичності дозволяє використовувати волокна для створення просторових структур – плоских і тривимірних матеріалів. Для таких структур (поряд із механічними властивостями) характерні особливі хімічні та фізико-хімічні властивості, а також можливість модифікування їх шляхом обробки високорозвиненої поверхні з метою зміни її фізичних і хімічних характеристик.

Відмінності в будові вуглецевого волокна та його поверхні залежать від вихідної сировини, наприклад, молекули поліакрилонітрилу мають зигзагоподібну форму. Розрізняють три випадки розташування функціональних груп навколо центрального ланцюга в кристалічному стані:

1. Ізотактичний – такий, коли всі функціональні групи розташовані по одну сторону від головного карбонового ланцюга. В цьому випадку полімер характеризується кристалічною будовою.

2. Атактичний – коли функціональні групи розташовані неупорядковано, а матеріал характеризується високим ступенем аморфності.
3. Синдіотактичний – групи займають послідовно місця з обох боків відносно полімерного ланцюга.

В акрилових волокнах стереорегулярність відсутня або виявляється малою мірою, однак вони мають високий ступінь впорядкованості та називаються псевдо-кристалічними [9].

Хенрісі-Олівє і Олівє [21] стверджують, що молекула волокна набуває вигляду спіралі (рис. 1.3):

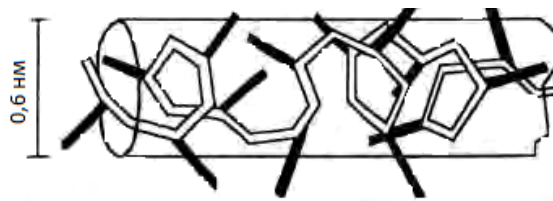


Рис. 1.3. Спіральна конформація молекули ВВ на основі ПАН [21].

Діаметр такого циліндра становить 0,6 нм, а нітрильні групи розташовані ззовні циклічного вуглецевого скелету. В такому випадку відштовхуючі сили мінімізуються.

Ці головні фрагменти будови ВВ можуть мати протяжність до 1000-2000 нм (L_a) та діаметром 6-10 мкм (L_c) (рис. 1.4), утворюючи фібрильну структуру з кристалічною і аморфною областями з різним ступенем дефектності та зігнутості [22]:

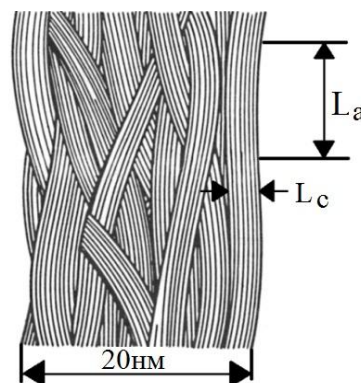


Рис. 1.4. Структурна модель Руленда вуглецевих волокон [22].

У цьому випадку говорять про ізоморфізм внутрішньої структури та зовнішньої будови, оскільки волокна складаються з анізотропних лінійних

полімерних молекул, які об'єднуються в анізотропні по формі надмолекулярні, вище згадані, структури – фібрили. Завдяки такій структурі, ВВ характеризуються значною міцністю та можуть бути використані як композиційні матеріали [23].

Дещо інше уявлення щодо будови ВВ дає модель Джонсона [19]. За цією моделлю вуглецеве волокно являє собою гетерогенну систему з площинами, які нашаровуються та оточені порожнинами (рис. 1.5):

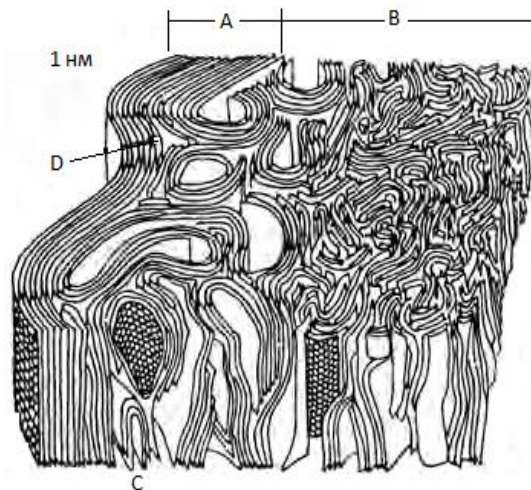


Рис. 1.5. Схематичне тривимірне зображення вуглецевого волокна згідно зі структурою Джонсона [19].

Середній діаметр пор для ВВ, що піддається термічній обробці в ід 900 до 2900 °С, знаходиться в межах 0,6-9,8 нм. Згідно моделі Джонсона (рис. 1.5), різниця полягає у ступені впорядкованості порожнин (D) та серцевини ВВ (B); порожнини представляють футлярну структуру впорядкованих кристалітів (A), що орієнтовані паралельно до поверхні волокна, а серцевина (B) розташована більш безладно.

У роботі [13] запропоновано модель структури волокон (рис. 1.6). Поздовжні графенові області L_a з'єднані між собою дефектами, довжина яких (δ) складає 3 нм. Слід відзначити, що в цих зонах (рис. 1.6 б) помітні порожнини (отвори, пори). Розмір пор можна контролювати різними методами [24, 25] і досягати їхнього рівномірного розташування [26].

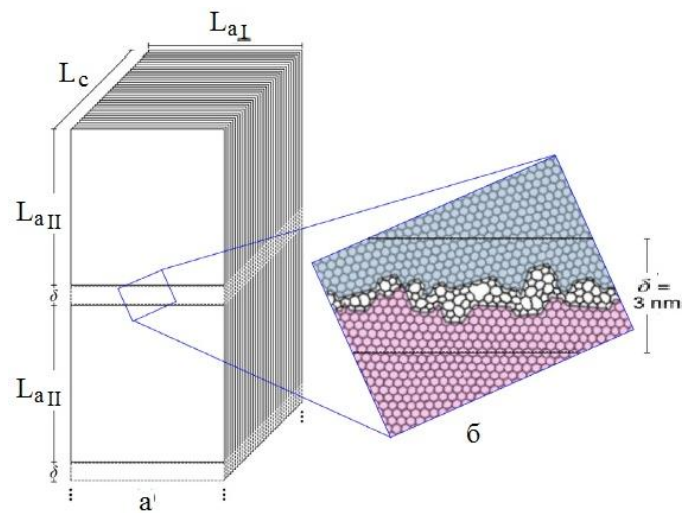


Рис. 1.6. Схематична структура фібрил волокон: (а) графенові L_a і (б) дефектні області δ .

Формуючи фібрильну структуру, поліакрилонітрильне волокно зберігає частковий ступінь кристалічності. На основі цього Фішер і Факіров [27] та Хінрічсен [28] пропонують двофазну будову волокна: ламінарно-кристалічну й аморфну, що містить петлі, складки, ланцюгові закінчення тощо (рис. 1.7):

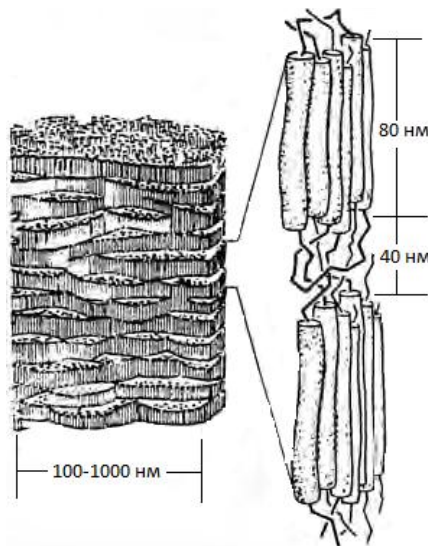


Рис. 1.7. Схематична модель структури ВВ на основі ПАН [27, 28].

На відміну від поліакрилонітрильного вуглецевого волокна, структура віскозного волокна мало відрізняється від вихідного матеріалу (целюлози). Розглядають алотропні форми: гідроцелюлозу, що частково відновлена, та власне целюлозу, які відрізняються параметрами кристалічної ґратки.

Структура початкової алотропної модифікації целюлози показана на рис. 1.8. Пористість структури залежить від швидкості нагрівання, температури карбонізації та активації, а також від типу реагенту, яким активують ВВ [29]. При швидкому нагріванні за низьких температурах відбувається формування ароматичних структур, вміст яких є незначним, а при повільному – ароматичні фрагменти перебудовуються та впорядковуються, що дає більш структуровані волокна.

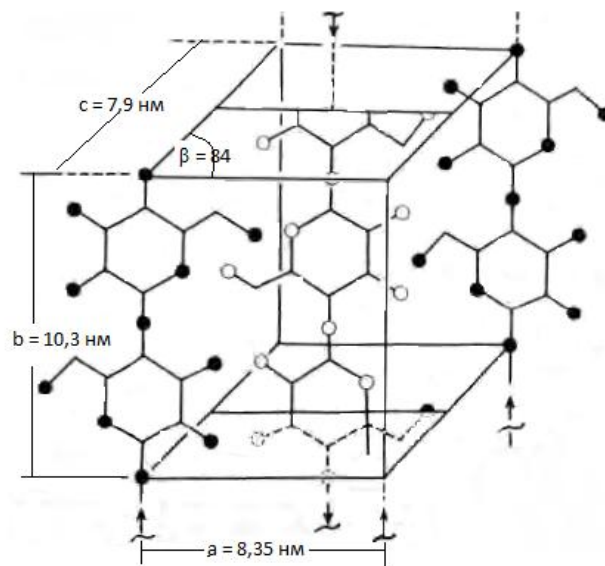
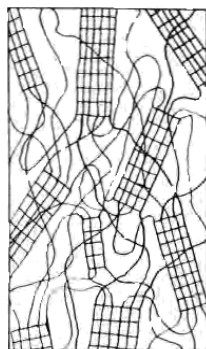
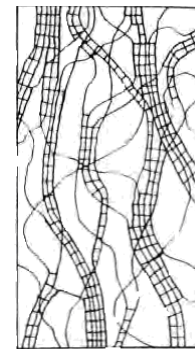


Рис. 1.8. Будова кристалічної ґратки целюлози. [30]

Фібрильну структуру целюлози можна представити як композицію облямованих міцел та фібрил (рис. 1.9) [30-32]:



а – облямовані міцели



б – облямовані фібрили

Рис. 1.9. Будова целюлозних облямованих міцел (а) та фібрил (б) [32].

До класу вуглецевих матеріалів також відносять активоване вугілля (АВ), яке містить не тільки графітові кристаліти, але й від однієї до двох третин аморфного вуглецю. Активоване вугілля (залежно від способу одержання та вихідної сировини) може містити 80-100 % вуглецю, а також кисень (до 20 %), водень (до 5 %), азот, сірку, кремній та інші елементи. На відміну від фібрильної структури ВВ, система такої рихлої структури складається із маленьких вуглецевих частинок розміром 1-3 нм, що обумовлює формальні ознаки віднесення АВ до мікрокристалічних різновидностей вуглецю [33-34].

Графітові кристалічні зони складаються із площин шестичленних циклів, орієнтація яких у перпендикулярному перерізі шарів порушена один відносно одного (рис. 1.10). Відстань між площинами становить 0,344-0,365 нм, діаметр вуглецевого кристаліту досягає 2,5 нм, а висота упаковки таких шарів – 1,0-1,3 нм, тобто графітовий кристаліт АВ містить 3-4 паралельні вуглецеві шари.

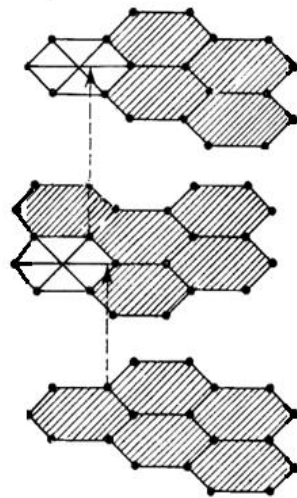


Рис. 1.10. Структура неупорядкованих мікрокристалічних шарів вуглецю в АВ.

У більшості зразків промислового активованого вугілля одночасно присутні пори різної форми, крім того, в багатьох дослідженнях доводиться існування так званих пляшкоподібних пор з вузькими входами, які утворюються, зокрема, в класичному процесі хлорцинкового активування. Розподіл пор за радіусами в різних видах активованого вугілля може бути

досить різноманітним, однак, як це було зазначено, частка мікропор у будь-якому активованому вугіллі є значною [35].

В основі структури кристалічної ґратки ВВ і АВ є конденсовані гексагональні ароматичні кільця, як у графена. Ці шари об'єднуються в пакети, які зв'язані між собою аморфним вуглецем, та утворюють ниткоподібну структуру матеріалу. За рахунок цього волокна мають високу міцність на розтягування. В АВ графітізовані пакети розташовані більш хаотично, за рахунок чого між ними утворюються пори. На стінках пор ароматичні кільця вуглецю, зазвичай, мають розриви та дефекти, які є центрами адсорбції речовин.

Пориста структура різних ВМ теж відрізняється. Пори АВ класифікують за напівшириною: мікропори – менш ніж 1 нм, мезопори – від 1 до 25 нм та макропори – понад 25 нм. За рахунок щільної упаковки пакетів графенових шарів у будові волокна майже відсутні макропори. Завдяки присутності мезо- та мікропор, волокна та вугілля мають високу поглинаючу здатність. Проте, у рідкофазному середовищі ВВ дозволяє швидко пропускати потік рідини (наприклад, при очищенні води) крізь себе, тоді як гранульоване АВ утворює каналний ефект, що зменшує ступінь очистки рідини, або шар дрібного сорбенту не пропускає рідину крізь щілини. Як вже було згадано, до складу ВМ (окрім атомів вуглецю) входять гетероатоми (кисень, азот, сірка та ін.), які суттєво змінюють хімічні властивості поверхні ВМ. Отже, разом із дефектами на краях вуглецевої матриці, гетероатоми є основною причиною взаємодії з різними речовинами, які розширюють галузь застосування ВМ.

1.2. Модифікування вуглецевих матеріалів галогеновмісними реагентами

Швидкий розвиток науки та сучасної техніки постійно потребує нових матеріалів, що мають контрольовані властивості, тому фундаментальні дослідження вуглецевих матеріалів (ВМ), таких як фулерени, нанотрубки, вуглецеві волокна тощо, є актуальними. В різних областях техніки,

промисловості, авіації, машинобудування, металургії вуглецеві волокна допомагають вирішувати ряд питань, зокрема створення легких, довговічних і функціональних матеріалів.

Сучасний рівень знань дозволяє створювати нові матеріали, що мають задані властивості. Тим не менш, комплекс отриманих властивостей не є достатньо широким, тому виникає проблема більш ретельного вивчення зв'язку між фізико-хімічною структурою матеріалу і його електронними властивостями. На сьогодні актуальні питання можна поділити на чотири напрямки: 1 – дослідження різних фізичних властивостей ВВ і встановлення їх зв'язку зі структурою з метою розширення сфер використання [36-44]; 2 – пошук напрямків для зниження вартості ВВ [45]; 3 – вивчення можливостей використання модифікованих ВВ, в тому числі і в композиційних матеріалах [46-52]; 4 – функціоналізація поверхні ВВ для покращення каталітичних [53-58] та сорбційних властивостей [59].

Одним з ефективних способів модифікування вуглецевих матеріалів є бромовання з використанням різних методів (наприклад, електрохімічне введення броду; синтез у газовій та рідкій фазах) [44, 60-62]. Термічна стійкість, досить висока електрична провідність та відносна простота отримання галогенованих волокон роблять ці матеріали особливо привабливими для практичного використання.

Автори [63] проводили бромовання графіту (НОРГ) за різних температур (23, 105, 126 °С). Модифікуючими реагентами були рідкий Br₂ та розчини різного складу Br₂-CCl₄ (50, 20, 10 моль % Br₂). За даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) було показано, що температура впливає на стійкість прищепленого броду на поверхні графіту. Було пораховано зміни ентальпії ($\Delta H \approx -11$ ккал/моль) та ентропії ($\Delta S \approx -30$ ккал/моль·К) реакції інтеркаляції графіту бромом. Поясненням малого від'ємного значення ΔS є конденсація газової фази на поверхні твердого тіла, а значення ΔH можна пояснити слабкою електростатичною взаємодією графіту та молекули броду.

Бромовання активованого вугілля проводили за різних умов: повільне ізотермічне бромовання, швидке бромовання, швидке бромовання з наступним нагріванням до 550 °С. Було показано, що нагрівання сприяє хемосорбції броду, оскільки цей процес має певну енергію активації. Одержаний хемосорбований бром не є реакційноздатним. Модифіковані зразки, отримані при повільному або швидкому бромованні, але без подальшого нагріву, були реакційноздатні, однак, швидко бромовані зразки мають нижчу реакційну здатність, ніж повільно бромовані. Було виявлено, що десорбція броду з поверхні синтезованих зразків пов'язана з пористою структурою вуглецю. Вугілля з більш великим діаметром пор десорбує бром швидше та більшою мірою, ніж вугілля з меншим діаметром пор. Це підтверджується такими спостереженнями: бромоване АВ, отримане повільним бромованням десорбує близько 50 % Вг при кімнатній температурі у вакуумі за 5 год, тоді як бромоване АВ, отримане швидким бромованням з наступним нагріванням, – лише 3,7 % навіть після 24 годин при 500 °С [64].

Перспективним методом модифікування є плазмохімічне введення атому галогену в поверхневий шар вуглецевих матеріалів та полімерів. Цей метод є селективним і приводить до утворення високої концентрації С-Вг груп [41, 65]. Зокрема, розглядають такі вуглецеві матеріали: піролітичний графіт, природній графіт, одностінні нанотрубки, графітізовані вуглецеві волокна. Автори відзначають, що концентрація броду збільшувалась при збільшенні тиску плазми. Показано, що зразки, отримані плазмохімічним методом, мають більший у два рази вміст броду на поверхні ВМ, ніж зразки, отримані при бромованні рідкофазним методом.

Слід відзначити, що на поверхні виявлено один вид функціональних груп, тобто реакція бромовання перебігає без побічних реакцій та утворення інших груп. Висока концентрація та реакційна здатність ковалентно зв'язаного галогену дозволяє використовувати ці матеріали в подальших реакціях модифікування – заміщення броду на органічні молекули, ОН-, NH₂-, N₃- та інші групи. Дж. Ф. Фрієдріч [41] відзначає, що заміщення галогену на NH₂-

групу є ефективнішим методом, ніж пряма взаємодія аміаку з вуглецевою матрицею, яка, в свою чергу, дає незначну концентрацію N-вмісних груп на поверхні, побічні групи та супроводжується окисненням. На основі отриманих зразків створювали «органічні покриття» (1,6-діаміногексаном) для сумісності полярних молекул, а також «неорганічне покриття» ((3-амінопропіл)триетоксисилан) для покращення адгезії [41]. Перспективність таких матеріалів – створення жаростійких композитів, захист поверхні від окиснення (підвищення стабільності до окиснення), світлостабілізаторів.

У роботі [66] досліджували плазмохімічне бромовання одностінних вуглецевих нанотрубок (ОВНТ) для одержання ефективних каталізаторів реакції аеробного окиснення нафтових вуглеводнів у рідкій фазі. Можливий механізм каталітичної дії бромованих нанотрубок передбачає утворення активної форми кисню. Прищеплення бромованих нанотрубок відбувається перпендикулярно відносно площини. У результаті, площа, на якій накопичується бром має меншу електронну густину і більший індуктивний ефект, який, в свою чергу, може сприяти утворенню активної форми кисню. Каталітична активність Br-ОВНТ помітно перевищує активність промислових каталізаторів солей марганцю, що використовуються в процесі рідкофазного окиснення вуглеводнів нафти. Було порівняно бромовані одностінні вуглецеві нанотрубки та бромовані багатостінні вуглецеві нанотрубки. Для обох типів зразків швидкість окиснення зростає та залежить від концентрації бромованих нанотрубок.

Авторами [42] було досліджено бромовання волокон, одержаних на основі смоли. На ІЧ-спектрах вихідних волокон спостерігаються дві інтенсивні смуги при 1582 см^{-1} та 2740 см^{-1} , а також плече поблизу 2480 см^{-1} та низькоінтенсивна смуга при 1360 см^{-1} . Уведення Br_2 приводить до суттєвих змін у спектрах: ширина смуг при 1582 см^{-1} та 2740 см^{-1} зростає, інтенсивність смуг при 2480 см^{-1} та 1360 см^{-1} також зростає, виникають нові смуги при 242, 500, 750, 1600, та 3000 см^{-1} . Смуга, яка спостерігається при 1582 см^{-1} в необробленому волокні, показує, на думку авторів, високий рівень

впорядкованості в графітовій структурі. Положення смуг не залежать від часу бромовання. В усіх спектрах бромованого волокна смуги поглинання при 1600 см^{-1} відповідають коливанням С=C-зв'язку графенового шару, який містить приєднаний Br_2 .

Вуглецеві волокна російського виробництва бромували при кімнатній температурі [67]. Волокна вміщували у невелику скляну ємність, крізь яку пропускали пари броду впродовж 30, 48 та 96 годин. Після цього бромовані волокна витримували у витяжній шафі для десорбції надлишкового броду. Для вихідного волокна ІЧ-спектри містять дві інтенсивні смуги: при 1582 см^{-1} та при 2740 см^{-1} , які відповідає смузі при 2730 см^{-1} у спектрі графіту. Смугу із малою інтенсивністю в області $1360\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ автори відносять до дрібнокристалічної фази, як у графіті. Спектр бромованого волокна відмінний від попередніх зразків.

Основні смуги (1582 та 2740 см^{-1}) – досить широкі, інтенсивність смуг при $1360\text{--}1400$ та 2480 см^{-1} підвищуються і з'являються нові смуги при 242 , 500 , 700 , $1600\text{--}2000$ та 3000 см^{-1} . Положення смуг при 1582 та 2740 см^{-1} практично не залежить від часу бромовання. Положення смуги при 1360 см^{-1} залежить від часу обробки: до 96 год. не змінюється, а при подальшому бромованні смуга зсувається у високочастотну область. Зміни опору волокон (як функція від часу бромовання) корелює зі змінами їх маси та зменшенням розмірів кристалів. Опір та вага волокна залишаються сталими для зразків, бромованих впродовж 30 та 96 год. Автори пояснюють зміну опору волокна із змінами в його складі та структурі внаслідок бромовання. Згідно схеми (1.1) вуглецевий матеріал окиснюється внаслідок бромовання:



Отже, в графітовому кристалі утворюються електронні вакансії, розташовані поруч з бромід-аніонами. Таким чином, коли концентрація Br_3^- є досить високою, утворюється квазіметалічний домен у вуглецевому матеріалі внаслідок достатньої густини дірок у кулонівському полі багатьох аніонів.

Зростання об'єму цієї квазіметалічної фази веде до зниження опору бромованого волокна впродовж першого періоду.

За допомогою дугового розряду в роботі [68] досліджено бромовання вуглецевих нанотрубок. Показано, що бром на поверхні нанотрубок був приєднаний неоднорідно. Після внесення нанотрубок у рідкий Br_2 відбувається фізична адсорбція. Бром легко проникає у пори. Поверхня матеріалу досить реакційно здатна. Перенесення заряду між Br та C робить можливим утворення зв'язку $[\text{C}\cdots\text{Br}_2]$. Після бромовання поверхня вуглецевих нанотрубок має дефекти, появу яких можна пояснити як наслідок бромовання.

Було виявлено, що бромовання ВВ погіршує міцність на розтягування, модуль пружності та стійкість до окиснення. Це погіршення є більш значним, при бромованні парами броду, ніж електрохімічним методом, і пов'язане з фізичними uszkodженнями волокна при бромованні. Крім того, бромовання зменшує питомий електричний опір у 5 разів. [44].

Сталий вміст броду у ВВ є технологічно важливою величиною, оскільки для практичного використання бромованих вуглецевих волокон необхідна їх стабільна форма. З цієї причини проводилося дослідження кінетики десорбції функціональних груп з бромованих ВВ, яку вивчали методом термогравіметричного аналізу (ТГА) бромованих вуглецевих волокон марок Р-100 і РХ-7, де РХ-7 більш графітізованих, ніж Р-100. Порівняння було зроблено з попередніми кінетичними даними високоорієнтованого піролітичного графіту (ВОПГ), модифікованого бродом. Значення енергій активації десорбції броду нижче $100\text{ }^\circ\text{C}$ складали – 9, 12 і 17 ккал/моль, відповідно, для Р-100, РХ-7 і ВОПГ. Значення при температурі вище $100\text{ }^\circ\text{C}$ були: 8, 5 і 4 ккал/моль, відповідно, для Р-100, РХ-7 і ВОПГ [69].

Було досліджено модифікування ВВ бродом у газовій та рідкій фазі. Максимальне поглинання парів було 20-25 %, і майже не залежало від температури модифікування. За допомогою методу ТГА було показано, що велика кількість (до 50 %) броду залишається у волокні до температури порядку $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Вимірювання транспортних властивостей

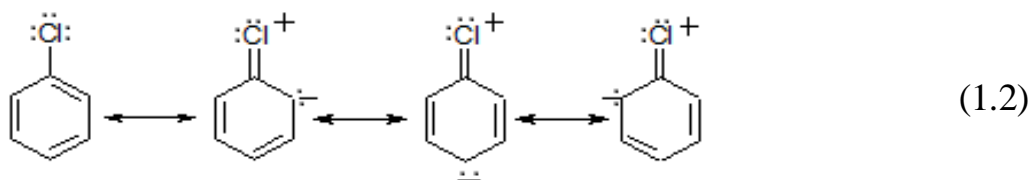
(електропровідність, магнітоопір і коефіцієнт Холла) дозволило оцінити концентрацію і рухливість носіїв заряду та переносу заряду від вуглецю до броду (0,5-0,6 електронних зарядів на Br_2) [70].

Встановлено, що адсорбційна взаємодія залежить не тільки від пористої структури вуглецевих матеріалів, але й від складу поверхневого шару. В роботі [71] досліджувались властивості вугілля, модифікованого киснем та хлором. Встановлено, що збільшення концентрації О-вмісних груп на поверхні вугілля приводить до збільшення адсорбційної здатності поверхні відносно полярних речовин (наприклад, води і 1-бутанолу). Також було розглянуто адсорбційні властивості хлорованих зразків. Результати хлорування показали, в середньому, що площа поверхні вугілля зменшується на 12 %. Автори пояснюють це хімічним приєднанням хлору до поверхні вугілля та блокуванням пор. За даними термопрограмованої десорбції встановлено, що виділення хлору відбувається до максимальної температури 900 °С у вигляді HCl , хоча й не весь хлор десорбується.

Особливий інтерес для нашої роботи мають результати статті [72], в якій досліджено хлорування активованого вугілля. Показано, що після обробки вугілля хлор прищеплений ковалентним зв'язком з C_{sp^2} (≈ 200 еВ) і локалізований на краях графітових шарів. Хлорування проводили при температурі 200 та 400 °С парами хлору, який отримували при взаємодії перманганату калію та хлоридної кислоти. За результатами термопрограмованої десорбції (ТПДМС) було показано, що хлоровані зразки мають нижчу температуру десорбції CO і CO_2 відносно вихідного вугілля. Це передбачає зменшення концентрації поверхневих О-вмісних груп, які, ймовірно, були заміщені атомами хлору, та підтверджує падіння рН у точці нульового заряду та їх каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропанолу в пропілен.

Високі (до 600 °С) температури десорбції хлору з поверхні активованого вугілля вказують, що атоми хлору хімічно адсорбовані. Ці результати показують, що хлорування підвищує кислотність Льюїса активованого вугілля, але знижує кислотність Бренстеда, що пояснюється резонансним ефектом, а не

індукційним. Резонансні ефекти можуть також пояснити зниження термічної стійкості комплексів поверхневого кисню, що відбувається зі збільшенням термічної стабільності зв'язків C-Cl, який можна представити наступною схемою (1.2):



Делокалізація електронів в ароматичних кільцях приводить до послаблення кислотності на O-вмісних групах та збільшення їх стабільності. Звідси випливає, що резонансний ефект збільшує термічну стабільність C-Cl зв'язків та одночасно зменшує стабільність O-вмісних груп.

Більшість взаємодій атому вуглецю у поверхневому шарі із гетероатомами відбувається за рахунок утворення зв'язків, які мають високу енергію. Цей процес можна розглядати як хімічну адсорбцію, що говорить про термодинамічну незворотність реакції. Модифікування проводилося у різних газових сумішах: кисень-аргон, хлор-аргон і кисень-хлор-аргон [73]. Було показано, що окиснення у відсутності хлору починається при температурах 525, 560, 660 °C для сажі, вуглецю (на основі сахарози) та графіту, відповідно. Коли хлор був присутній у газовій фазі, їх окиснення починалось при 650, 590, 770 °C. Звідси випливає, що хлор інгібує реакцію окиснення вуглецю, що супроводжується зменшенням швидкості окиснення та підвищенням температури реакції. При використанні суміші хлор-аргон відбувається хемосорбція хлору на поверхні вуглецю.

У роботах [74, 75] досліджуються особливості механізму хлорування поверхні вуглецевих матеріалів. Було запропоновано три реакції: приєднання по подвійному зв'язку, заміщення водню та дегідратації.

Реакції приєднання по подвійних зв'язках (1.3):



Реакції заміщення (1.4):



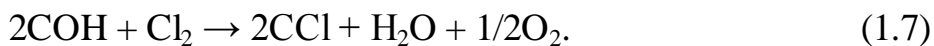
Реакції дегідратації (1.5):



Реакції заміщення в карбоксильній групі (1.6):



Реакції заміщення гідроксильної групи (1.7):



У своїй роботі Тобіас і Соффер [74] вивчали баланс (R – співвідношення Cl_2 і HCl) між приєднаним хлором і відщепленим хлороводнем, що утворюється під час реакції. Дослідження показало, що для реакції (1.3) R складає $\gg 1$, для реакції (1.4) – ≈ 1 , а для реакції (1.5) – $\approx 0,5$. Отже, реакції (1.3) і (1.4) переважають і вони є хімічно оборотними. В результаті реакцій (1.6) і (1.7) через наявність карбоксильних і фенольних груп на поверхні вуглецю, кількість яких залежить від характеристик вугілля, дають 5-10 мас. % прищепленого хлору на поверхні ВМ. Модифіковане АВ є менш гідрофільним, ніж його прекурсори і не схильне до гідратації при зберіганні на вологому повітрі. Гідрофобність можна пояснити заміщенням кисню на хлор у поверхневому шарі вугілля [76].

Багато статей присвячено інтеркаляції (введенню) різних речовин [77, 78], наприклад, Br_2 , ICl , FeCl_3 , CuCl_2 та інших між графітовими шарами вуглецевих матеріалів [77]. Отримані зразки є термічно стабільними до 250°C та вразливими до вологи. Найбільш оптимальним для застосування в авіаційно-космічній промисловості з усіх протестованих матеріалів виявилось волокно, інтеркальоване Br_2 . Зокрема, розглядався питомий опір волокна, яке інтеркальоване бромом, і показано, що він не змінюється, тоді як питомий опір волокон, в які введені CuCl_2 або FeCl_3 , постійно зменшувався (близько 2 % протягом місяця). Це, ймовірно, пов'язано з поглинанням води з атмосфери.

У статті [79] повідомляють, що галогенування мікрохвильовим методом є перспективним способом отримання нових ефективних електродів. Хлорування проводили рідким хлором у скляній ампулі, яка знаходилась у мікрохвильовій печі. Одержаний галогенід графіту легко розшаровується в моношаровий

графен в органічних розчинниках під дією ультразвуку. На поверхні графіту було отримано 44 мас. % хлору та 21 мас. % бром. Більший вміст хлору в зразку пояснюють більшою реакційною здатністю хлору, порівняно з бромом. За даними ТГА показано, що атоми галогену прищеплені на поверхні ковалентними зв'язками, оскільки галогеновані зразки мають високу температуру десорбції та різку втрату маси. Адсорбований хлор та бром на графіті десорбується поступово і при низьких температурах. Хлорований зразок використовували як графеновий електрод, який був порівняний з електродом на основі окисненого графену та із золотим електродом. Також було показано, що атоми галогенів легко замінюються на інші функціональні групи.

1.3. Модифікування вуглецевих матеріалів гетероатомами сірки

Уведення гетероатомів у вуглецеву матрицю створює широкий простір досліджень для матеріалознавства [80, 81]. Гетероатоми можуть вводитися різними методами, наприклад, просоченням, інтеркаляцією, легуванням і функціоналізацією вуглецевих матеріалів (ВМ). Такі модифіковані матеріали є універсальними з широким діапазоном можливих застосувань, включаючи гетерогенний каталіз в органічних реакціях, сорбцію специфічних забруднюючих речовин у рідких і газових фазах, а також області перетворення та зберігання енергії (наприклад, суперконденсатори та батареї), вилучення та зберігання вуглекислого газу та водню.

Уведення поверхневих комплексів сірки в активовані вуглецеві матеріали, як правило, здійснюється в атмосфері різних сірковмісних реагентів, серед яких: водень сульфід (H_2S) [82-84], елементарна сірка (S) [85, 86], сірковуглець (CS_2) і диметилдисульфід ($(CH_3)_2S_2$) [87, 88], оксид сірки (IV) (SO_2) [89-91] і, нарешті, сульфід натрію (Na_2S) та полісульфіди [92, 93].

Розрізняють два основних стани сірки на поверхні ВМ: неорганічну сірку, що міститься на вуглецевій матриці в елементарному стані або у вигляді сполук з металами, та органічну, що перебуває у вигляді поверхневих груп.

Функціональні S-вмісні групи безпосередньо можна розділити на сульфідні та гідросульфідні, C-S-, S-S-, C=S- чи S=O-вмісні групи, S₈-кільця, S₂- та S₆-кільця, сульфоксидні та сульфонові групи. Слід зауважити, що атом сірки та її функціональні групи знаходяться на краях графітових шарів ВМ (рис. 1.11) [94-96], наприклад, сульфід (два різних типи: в площині (1) і поза площиною (2)), сульфонал (3), сульфоксид (4), сульфонові кислоти (5), тіол (6), дисульфід та сульфідні містки (7):

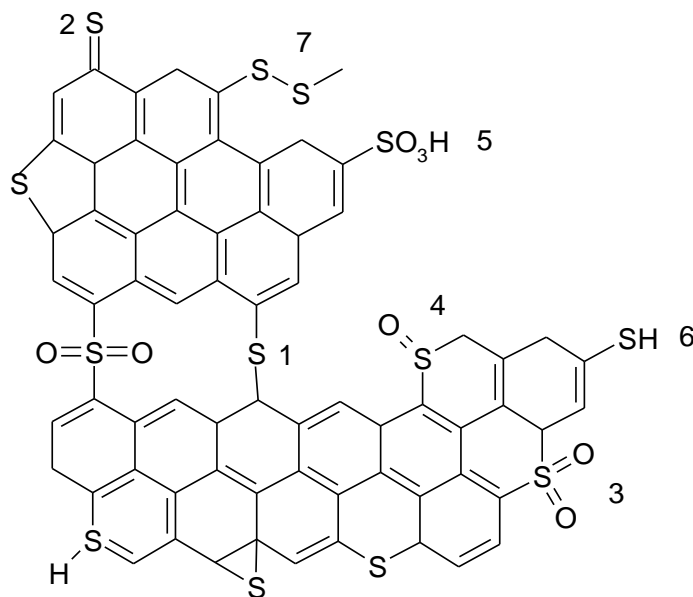


Рис.1.11. Схема можливих сірковмісних груп на поверхні ВМ.

У роботах [97-99] досліджуються особливості синтезу S-вмісних груп на поверхні вуглецевих матеріалів парами сірки. Цікавим фактом є те, що концентрація сірки на поверхні досягає 6,8 ммоль/г, з яких 80% припадає на хемосорбовану, а 20 % на фізично сорбовану сірку.

Одним із простих способів отримання S-вмісних каталізаторів є модифікування ВМ концентрованою сульфатною кислотою [100, 101]. Концентрація кислотних центрів складала 1,9 ммоль/г, що значно перевищує цей самий показник для активованого вугілля. Встановлено, що в результаті такого модифікування нанотрубки не окиснюються, а сульфуються, хоча концентрована кислота є сильним окисником. Отримані матеріали є ефективним каталізатором у реакції етерифікації і є альтернативною рідким кислотним каталізаторам.

1.4. Модифікування вуглецевих матеріалів гетероатомами азоту

N-вмісні ВМ отримують або з матеріалів, до складу яких входить азот, або шляхом взаємодії окисненого вугілля з HCN, NH₃, діазометаном або диметиламіном [102-106].

На рис. 1.12 показані деякі N-вмісні групи, які виявлені у вуглецевій матриці: пірольні, піридинові, піридонові, амідоксильні, піридоксильні стани азоту, аміно-, нітро-, нітросо- та ціаногрупи [107].

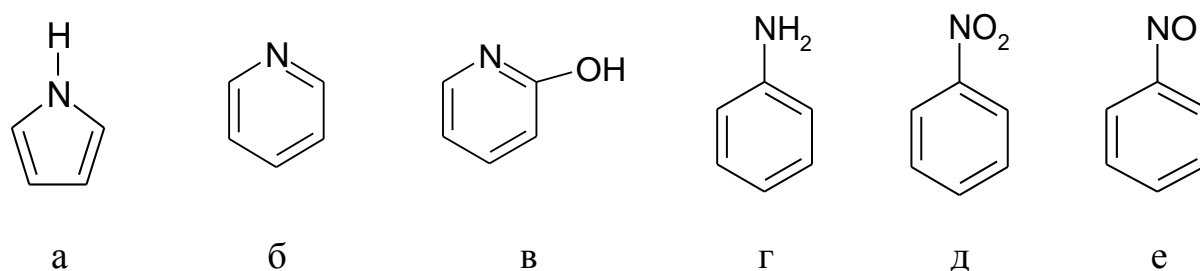


Рис. 1.12. Можливі стани атомів азоту на вуглецевій поверхні: а – пірольний; б – піридиновий; в – піридоновий стани, г – аміно-; д – нітро-; е – нітросогрупи.

Останнім часом вуглецеві матеріали розглядаються як ефективні та зручні матеріали для адсорбції вуглекислого газу з атмосфери, який є головним техногенним газом глобального потепління [108]. У даній роботі досліджують адсорбцію CO₂ на поверхні активованого вугілля, яке функціоналізоване N-вмісними групами. Модифікування АВ проводять такими речовинами: сечовиною, меламіном, поліетиленіміном та 3-амінопропілетоксисиланом. N-вмісні групи сприяють адсорбції газу за кислотно-основною взаємодією. Можна помітити, що питома площа поверхні та об'єм пор зменшується зі збільшенням довжини ланцюга амінів за рахунок блокування мікропор та часткового руйнування стінок пор. Однак, функціоналізація забезпечує кращу адсорбційну здатність, порівняно з вихідним АВ.

У роботі [109] розглядають адсорбцію формальдегиду амінованим активованим вугіллям. Автори [109] стверджують, що NO₂-групи відновлюються до NH₂-груп за допомогою порошкоподібного заліза та соляної кислоти. Модифіковані зразки проявили себе більш ефективними сорбентами

формальдегіду, ніж вихідне АВ. Однак, не можна стверджувати, що обробка азотною кислотою з подальшим відновленням є основним методом амінування поверхні вугілля. Після обробки кислотою на поверхні активованого вугілля утворюються кислотні (О-вмісні) групи, які теж можуть збільшити адсорбційну здатність. Звідси однозначно не можна стверджувати, що адсорбція формальдегіду відбувається завдяки N-вмісним групам.

Показано, що включення азоту та фосфору у вуглецеву матрицю приводить до збільшення питомої поверхні ($S_{\text{пит.}}$), яку визначали методом БЕТ [110]. При збільшенні мольної частки N- чи P-вмісного реагенту при карбонізації збільшується $S_{\text{пит.}}$ для вуглецевих матеріалів. За даними елементного аналізу вміст азоту складає 4,1 мас. %; а за даними індуктивної оптичної емісійної спектрометрії вміст фосфору – 5,7 мас. %. Було показано, що азот хімічно зв'язаний із атомам вуглецю.

Автори [59] показали, що оптимальна температура карбонізації для отримання гнучких пористих вуглецевих волокон становить 850 °С. Зразки карбонізували в потоці азоту протягом 2 годин при різних температурах (550, 700, 850 та 1000 °С). Методом БЕТ було встановлено, що отримані зразки, карбонізовані при 850 °С, мали найбільшу питому поверхню (650 м²/г), а найменшу (310 м²/г) ті, що карбонізовані при 1000 °С. Слід зауважити, що за рахунок великої питомої поверхні та об'єму пор, особливо мікропор та ультрамікропор, дані зразки є ефективними сорбентами.

1.5. Адсорбційні властивості модифікованих вуглецевих матеріалів

Модифікування активованого вугілля для збільшення ефективності вилучення важких металів із водних розчинів є одним із найбільш ефективних методів. Уведення азоту на поверхню АВ покращує його адсорбційну здатність до Cu(II). У статтях [111, 112] було показано, що найкращу адсорбційну здатність має аміноване активоване вугілля, яке попередньо окиснювали.

Однак, модифікування АВ дещо змінює кислотно-основну природу його поверхні та призводить до зменшення питомої поверхні.

Активоване вугілля широко вивчається та використовується як ефективний сорбент для вилучення важких металів із стічних вод. Однак, на ефективність вилучення впливають різні фактори, такі як концентрація, іонна сила та рН розчину, хімічна природа сорбенту [113], також наважка та час контакту АВ із розчином, температура розчину [114]. Особливу увагу приділяли вивченню зв'язків адсорбційної здатності вуглецевих матеріалів із їхніми хімічними, структурними властивостями та поруватою будовою. Звідси випливає, що адсорбційні властивості сорбенту головним чином залежать від функціональних груп на поверхні [113].

У роботі [115] було проаналізовано співвідношення між теоретичними ізотермами адсорбції та експериментальними даними. Ізотерма адсорбції Тьомкіна найбільш точно описує отримані дані по адсорбції міді з водних розчинів на активованому вугіллі. Було встановлено, що максимальна адсорбційна здатність становить 3,93 мг/г, а оптимальні умови поглинання міді в цьому дослідженні: рН 5,0, вихідна концентрація розчину 50 мг/л та наважка зразка 1,0 г. Автори [114] відзначають, що адсорбція важких металів (Cu (II) та Cd (II)) відбувається в діапазоні рН 5-8 при 20 °С. Було показано, що адсорбція збільшується зі збільшенням наважки АВ до певного значення, а потім не відбувається подальшого збільшення адсорбції для будь-якого іону металу (0,5 г/25мл для міді та 1,5 г/25мл для кадмію).

Наявність О-вмісних груп на поверхні АВ сприяє адсорбції металу через утворення комплексу з ним [116, 117]. Цей процес вважається іонообмінною реакцією за участю сильно кислих груп на поверхні (1.8):



АВ було окиснене 50 %-м розчином азотної кислоти, що призвело до незначного зменшення питомої поверхні, але при цьому покращилась адсорбційна здатність окисненого АВ у відношенні до іонів міді. Результати дослідження підтверджують гіпотезу, що окиснення поверхні АВ покращує

адсорбцію міді за механізмом іонообміну, яку можна пояснити більшою кількістю О-вмісних груп на окисненому АВ. Графеновий шар АВ (C_π) діє як основні центри Льюїса, де відбувається протонування поверхні відповідно до рівняння (1.9):

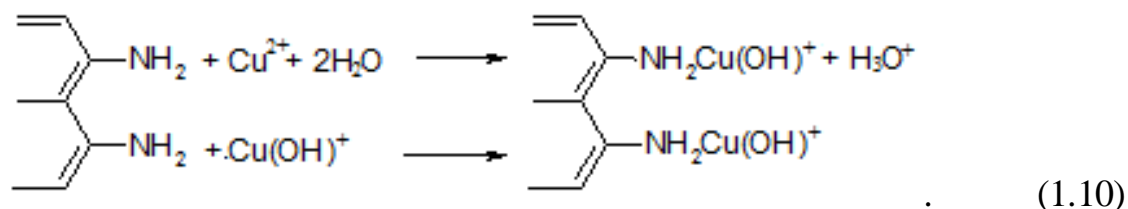


Окиснений зразок вилучає майже 100 % міді. При низьких концентраціях відбувається регенерація вуглецевого адсорбенту, підтверджуючи механізм іонного обміну, як це було запропоновано рівнянням (1.8). Однак, при збільшенні концентрації розчину, десорбція зменшується до 70 % і передбачається зворотний іонообмінний механізм. Для неокисненого АВ десорбція залишилася практично на рівні 40 %. У цьому випадку оборотна адсорбція пояснюється за рахунок того самого внеску невеликої кількості кислотних груп на поверхні вуглецю в процесі іонного обміну [117]. Інформація, отримана в даному дослідженні, дозволяє оптимізувати підготовку адсорбенту, щоб поліпшити регенерацію АВ.

Було створено N-вмісні сорбенти на основі АВ та знайдена лінійна кореляція між адсорбційною здатністю одиниці поверхні модифікованого АВ і кількістю прищеплених піридинових груп. Показано, що ця функціональна група є головним центром адсорбції. Збільшення адсорбційної здатності пояснюється підвищенням π - π -дисперсійної взаємодії між фенолом і основною (базальною) площиною АВ із N-вмісними групами [118].

У роботі [119] на поверхню АВ було введено N-вмісні групи двома способами. Перший метод полягає у хлорванні активованого вугілля з подальшим заміщенням Cl-вмісних груп аміногрупами, а другий метод – нітрування АВ азотною кислотою та відновлення нітрогруп до аміногруп. За даними елементного аналізу, ІЧ- та РФЕС-спектроскопії було підтверджено, що обидві процедури збільшують вміст азоту та приводять до введення аміногруп на поверхню активованого вугілля. Перший спосіб дає більше аміногруп на поверхні активованого вугілля (1,6 мас. %), ніж другий (1,1 мас. %). За методом Бьома та при визначенні рН нульового заряду було показано, що наявність

аміногруп на поверхні адсорбенту є основним фактором, завдяки якому модифіковане АВ є набагато ефективнішим, ніж немодифіковане при адсорбції Cu(II) у межах рН від 2,0 до 5,8. Показано, що введення аміногруп на поверхню АВ значно підвищує адсорбцію іонів Cu(II) із водних розчинів через взаємодію основних аміногруп з іонами Cu(II) (1.10):



Автори [82] вивчали поглинання сірководню вуглецевими матеріалами, щоб дослідити вплив властивостей сорбенту, температури (200-800 °С) та процесу сульфування на вміст і розподіл сірки, її стійкість та можливі механізми формування зв'язків сірки із поверхнею. Об'єктами дослідження було обрано активовані вуглецеві волокна на основі смол, які мають велику площу поверхні та розвинену пористу структуру. Сульфування проводили в газовій суміші сульфідів водню й азоту в кварцовому реакторі, протягом 6 годин при таких температурах: 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 °С. Результати чітко показують, що для всіх вуглецевих матеріалів вміст сірки збільшується, що корелює із площею поверхні вихідних волокон.

Розглядаються особливості пористої структури, яка є одним із основних факторів поглинання сірководню. Іншим фактором збільшення вмісту сірки на поверхні є наявність зв'язків кисень/вуглець, концентрація яких зменшується при збільшенні температури обробки зразків. Таким чином, можна пояснити, що процес сульфування супроводжується розкладанням функціональних груп, що містяться на поверхні, внаслідок чого утворюються активні центри, зв'язані з сіркою. Треба зауважити, що реакція газ-тверде тіло між сірководнем і вуглецем відбувається переважно на зовнішній поверхні, а не в об'ємі. Результати ТГА показують, що утворені зв'язки С-S є значно міцнішими при обробці сірководнем при 600 і 800 °С. Автори пояснюють цю взаємодію сірки із поверхнею ВВ утворенням сполук типу тіофенольних та тіохіноних груп.

S-вмісні ВМ демонструють високу ефективність для вилучення благородних металів (Pd, Ru, Au) з дуже розбавлених водних розчинів. Ці метали мають високу спорідненість до сірки, що підтверджено присутністю сульфідів металів у природі (наприклад, Ag_2S , Cu_2S , CuS , PbS , ZnS , HgS). Згідно з теорією Пірсона, значна спорідненість сірки до важких металів впливає зі взаємодії м'якої кислоти з м'якою основою, де сірка є м'якою основою, а важкі метали є м'якими кислотами [120]. Одним із основних застосувань такої спорідненості сірки до важких металів є закріплення наночастинок металів на вуглецевих сірковмісних матеріалах. З іншого боку, сильна спорідненість також може мати певний негативний вплив – отруєння каталізаторів перехідними металами.

Основним екологічним питанням сьогодення залишається забруднення навколишнього середовища важкими металами, зокрема ртуттю [121-124]. У дослідженні [121] було розглянуто взаємодію бромованого активованого вуглецевого волокна із ртуттю у контрольованому газовому середовищі для з'ясування тенденцій взаємодії компонентів газової суміші.

Було показано, що бромовані вуглецеві волокна краще адсорбують ртуть із газової фази, ніж вихідні [122]. Модифікування проводили різними методами. Відповідно до способів модифікування вміст броду складав 15,5-20,0 мас. %. Зразок, просочений розчином бромиду калію, показав високу ефективність вилучення ртуті (понад 90 %), що у 15 раз краще, ніж для вихідного волокна. Однак, адсорбція ртуті для цього зразка протягом тижня знижується до 30 %. Високу адсорбційну здатність можна пояснити одночасною взаємодією броду та карбонільних груп на поверхні волокна, які поступово окиснюються і вже не беруть участь у адсорбції, що швидко погіршує роботу адсорбента. Два інших зразки, які мають менший вміст броду, адсорбують приблизно 30 % ртуті протягом 3 місяців, що є перспективним у промисловості. Адсорбція ртуті бромованими ВВ передбачає утворення комплексів $[\text{HgBr}]^+$, $[\text{HgBr}_2]$, $[\text{HgBr}_4]^{2-}$.

За даними РФЕС було знайдено окиснену форму ртуті (Hg^{2+}) на поверхні бромованих вуглецевих матеріалів [123], яка координує два атоми броду.

Зв'язки між атомом ртуті й киснем не виявлені. Слід відзначити, що на поверхні вуглецевого матеріалу спостерігається взаємодія між Hg і крайовим атомом C, а далі з одним атомом Br. Ця модель найкраще описується функціональною теорією щільності плоскої хвилі (plane-wave density functional theory) та щільності станів (density of states) і відповідає експериментальним даним розширеної рентгенівської адсорбції тонких станів (EXAFS). Було показано, що Hg-C-зв'язок є досить сильний, тобто ртуть може безпосередньо зв'язуватися з поверхнею вуглецю.

Автори [125] відзначають, що стійкість Hg-C-зв'язку залежить від конфігурації атомів H, O, Br та Hg на краю вуглецевої матриці. Довжина цього зв'язку змінюється від 2,26 до 2,34 Å. Три найбільш стабільні конфігураційні стани представлені на рис. 1.13. Кожен атом Hg, O, H, Br – ковалентно зв'язаний з поверхнею вуглецевого сорбенту, але кожен повною мірою взаємодіє з найближчим і наступним.

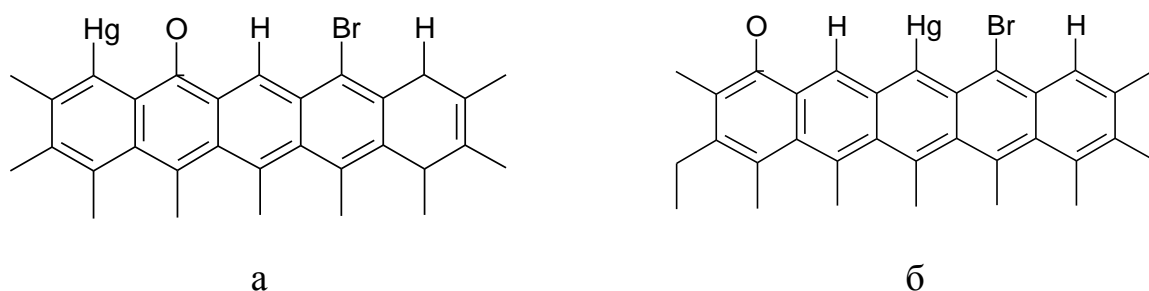


Рис. 1.13. Конфігурація атомів H, O, Br та Hg на поверхні вуглецевого сорбенту: а – Hg···O···H···Br···H; б – O···H···Hg···Br···H.

Енергії даних конфігурацій на поверхні пораховані за допомогою функціональної теорії щільності плоскої хвилі і складають 945,113 еВ для конфігурації Hg···O···H···Br···H (рис. 1.14 а); 944,471 еВ для O···H···Hg···Br···H (рис. 1.14 б), причому конфігурація (а) є найбільш стійкою.

Згідно з В. Фенгом та співавторами [126] сульфовані вуглецеві волокна є ефективними сорбентами газоподібної ртуті. Дослідження показало, що оптимальний діапазон температур для створення ефективних сорбентів становить 400-600 °С. Синтезовані сорбенти можна розмістити в наступний ряд за ємністю поглинання ртуті відповідно до температури синтезу: 600 > 400 >>

300 > 200 >> 800. Було показано, що ємність поглинання ртуті залежить від форми сірки, яка зв'язана з поверхнею вуглецевих матеріалів. Автори припускають, що висока температура сприяє утворенню елементарної сірки у вигляді коротких ланцюгів, яка більш рівномірно розподіляється на вуглецевій поверхні. Слід відзначити, що сірка знаходиться на вуглецевій поверхні в трьох основних формах, як показали дані РФЕС, а саме, елементарної, сульфідів та сульфатів. У незначній кількості також присутні сульфати металів, тіофени, сульфоксиди, сульфони. Однак, полісульфіди та елементарна сірка вважаються ефективними агентами вилучення ртуті, на що вказує взаємодія S^0 із ртуттю при кімнатній температурі. Ця реакція легше перебігає, коли елементарна сірка має короткий ланцюг, у вигляді S_2 - S_4 , ніж довгий. Це дослідження показує, що форми сірки є важливим фактором для сорбції ртуті. Сульфування сірководнем є простим шляхом отримання ефективних сорбентів для вилучення газоподібної ртуті. Крім того, процес сульфування мало змінює пористу структуру вихідних сорбентів.

У роботі [127] досліджували особливості адсорбції газоподібної ртуті активованим вугіллям, яке було просочене сірковмісними сполуками. Реакцію проводили в потоці азоту. Параметри, що контролювалися: температура просочування та концентрація вихідних S-вмісних сполук. Результати показали, що вугілля, просочене сіркою при високій температурі, демонструє високу ефективність вилучення ртуті, тобто температура синтезу зразків – найважливіший фактор отримання сорбентів для поглинання металу.

Згідно з М. Колом та співавторами [128, 129], сорбенти на основі різних типів активованого вугілля мають високу здатність адсорбувати сірководень із газового стану. Дані зразки отримували за допомогою зміни хімії вуглецевої поверхні, використовуючи методи хімічної активації, окиснення поверхні нітратною кислотою, просочення сорбентів металами (Zn і Cu). Запропоновано декілька механізмів, за допомогою яких можливе приєднання сірководню до поверхні вуглецевих матеріалів. По-перше, сірка може адсорбуватися вуглецем

у реакції приєднання безпосередньо за участю сірки і активних центрів вуглецю (1.11):



По-друге, може відбуватися реакція заміщення кисню на сірку (1.12):



По-третє, сірка може з'єднуватися з активним металом (М) (1.13):



Також спостерігається закономірність – чим більше металу міститься на поверхні вуглецевого матеріалу, тим більше сірководню може приєднатися на поверхні сорбенту.

Запропоновано багато механізмів сульфування вуглецю [130], однак, слід відзначити, що сірка перебуває на поверхні ВМ у різних хімічних станах. Було показано, що ковалентні C-S-зв'язки є відносно стабільними, також не розриваються під дією різних розчинників та при нагріванні у вакуумі до 1000°C.

Очищення палива від N-вмісних сполук є актуальним питанням сьогодення. В даній роботі [131] розглянуто адсорбцію хіноліну і індолу на окисненому активованому вугіллі. Адсорбція N-вмісних сполук підпорядковується ізотермі Легмюра. Результати показують, що як і тип, так і кількість функціональних O-вмісних груп на поверхні відіграють важливу роль при визначенні адсорбційної ефективності зразків АВ. За даними ТПДМС було ідентифіковано типи та концентрацію O-вмісних груп. Кислотні функціональні групи, такі як карбоксильні та ангідридні сприяють адсорбції хіноліну, а хінонні – індолу (рис. 1.14):

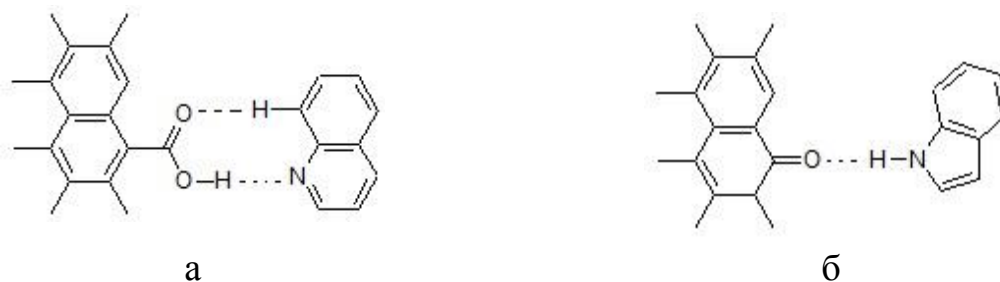
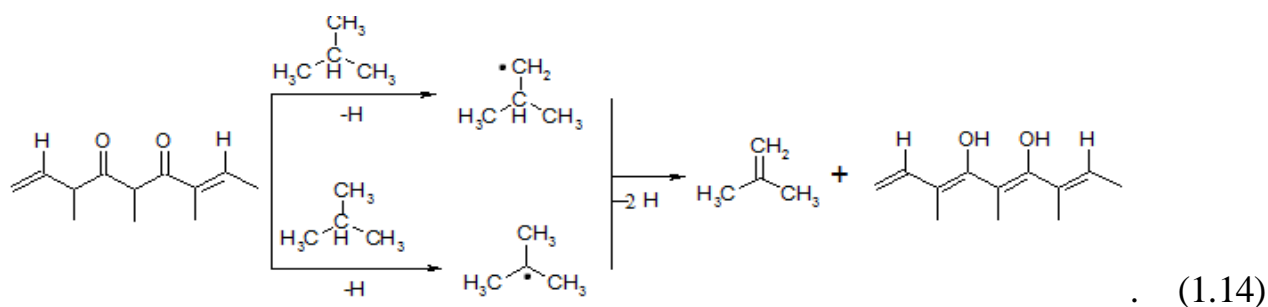


Рис. 1.14. Ілюстрація можливого координаційного адсорбційного стану хіноліну з карбоксильною (а) та індоною (б) групами.

каталізатори на основі гібридного матеріалу. Каталізатор складу Fe_3O_4 -графіт синтезували шляхом співсаджень наночастинок Fe_3O_4 із середнім розміром 14 нм, які диспергуються на поверхню різних типів графену та нанотрубок. Результати показали, що структури графену були щільно зв'язані зі сферичними Fe_3O_4 -наночастинками. Гібридні матеріали демонструють високу каталітичну активність до розкладу пероксиду водню, що свідчить про синергічний ефект між оксидом металу та графеном. Отриманий матеріал має переваги: простота підготовки, відтворюваність синтезу, висока чутливість, селективність до пероксиду водню, стабільність для безперервних аналізів протягом тижня.

Для реакції дегідрування алканів наноструктурні вуглецеві каталізатори є перспективними й альтернативними оксидам металів через стійкість та можливість регенеруватися. Каталітична активність багат шарового графену залежить від О-вмісних функціональних груп на поверхні. Методом ТГА було охарактеризовано присутність усіх можливих О-вмісних груп на поверхні графену: хінонні, фенольні, карбоксильні, ангідридні, лактонні. Авторами [139] було запропоновано механізм каталітичної реакції дегідрування ізобутану (рис. 1.17), в якій хінонні групи є активними центрами.



У статті [140] описується процес синтезу вуглецевих сірковмісних матеріалів, що використовуються як каталізатори для виробництва біопалива з рослинної олії. Цей матеріал отримували шляхом сульфування неповністю карбонізованих природних органічних матеріалів таких як цукор, крохмаль або целюлоза. Отриманий каталізатор є чорним аморфним порошком, що нерозчинний у воді, метанолі, бензолі, гексані, N,N-диметилформаміді й

олеїновій кислоті навіть при температурі кипіння. Синтезований каталізатор характеризується досить високою стабільністю та можливістю регенеруватися, його активність помітно перевищує активність інших твердих кислотних каталізаторів, що застосовуються у виробництві біопалива при переестерифікації олеїнової та стеаринової кислот рослинних олій. Структурний аналіз показав, що в синтезованих зразках атоми вуглецю знаходяться переважно в sp^3 -гібридизованому стані, за винятком невеликих ділянок конденсованих ароматичних кілець та містить фенольні, карбоксильні та сульфогрупи.

Автори [141] отримали нові ефективні каталізатори для реакції перегрупування Бекмана, яка застосовується для виробництва капролактаму з оксиму циклогексанону. Вуглецевий матеріал був оброблений парами SO_3/H_2SO_4 у співвідношенні 1:1. Було отримано 1,2 ммоль/г SO_3H -груп на поверхні ВМ. ІЧ-спектри підтвердили наявність поверхневих SO_3H -груп, яким відповідає смуга поглинання при 1032 см^{-1} та фенольних груп з широким інтервалом поглинання $1566\text{--}1623\text{ см}^{-1}$. Цей газофазний метод був більш ефективний, ніж пряме просочення H_2SO_4 , чи обробка парами SO_3 . Було показано, що каталітична активність S-вмісного мезопористого каталізатора (порівняно із цеолітами та S-вмісними смолами) є вищою.

У роботі Сотова Чіакі та інших [142] досліджували каталітичні властивості різних за складом вуглецевих волокон у реакції дегідрохлорування 1,2-дихлороетану. Було показано, що початкова каталітична активність залежить від кількості азоту, кисню та інших елементів на поверхні ВВ. Встановлено, що більший вмісту азоту у поверхневому шарі волокон відповідає більш значному перетворенню 1,2-дихлороетану у вінілхлорид, водночас величина площі питомої поверхні не впливає на перебіг реакції. Зразок FE-100 ВВ на основі поліакрилонітрилу із містом 8,9 мас.% азоту і питомою площею $450\text{ м}^2/\text{г}$ показує найвищу каталітичну активність, яка відповідає 65 % перетворення 1,2-дихлороетану (при 99,9 % селективності по відношенню вінілхлориду). Проте його каталітична активність була втрачена протягом

3 годин. Перетворення 1,2-дихлороетану для зразка FE-300 із вмістом азоту 4,5 мас. % та питомою поверхнею 850 м²/г складає 50 %, але каталітична активність зразка втрачається протягом 45 годин роботи.

Слід зазначити, що активні центри, а саме азот в ароматичних кільцях, є основною причиною вилучення хлориду водню у реакції. На противагу цьому, четвертинний азот, що існує на поверхні волокна, є неактивним у реакції дегідрохлорування. За даними РФЕС встановлено, що каталітична активність ВВ зменшується впродовж реакції та після термічної обробки повністю не відновлюється. Це пояснюється частковою втратою поверхневого азоту. Частина хлорвінілу, який утворюється під час дегідрохлорування, виходить з пор відразу, однак його невелика кількість залишається в порах, полімеризується в полівінілхлорид (ПВХ), і залишається на стінці пори, таким чином дезактивує активний центр.

Автори роботи [143] розглядають особливості газофазного окиснення сірководню у присутності різних типів активованого вугілля. АВ обробляли 20 %-им розчином азотної кислоти та солями перехідних металів. Перехідні метали (Mo, V, Fe, Mn) осаджували на поверхні АВ шляхом просочення водними розчинами солей металів ((NH₄)₂MoO₄, NH₄VO₃, FeCl₃, Mn(NO₃)₂). Отримані зразки нагрівали для розкладу солей. Синтезовані зразки втратили свою активність після 48 год. без втрати активності. Було показано, що O-вмісні функціональні групи на поверхні АВ відіграють важливу роль у процесі окиснення H₂S. Отже, хімічні властивості та склад вуглецевої матриці також важливі для перебігу реакції. Каталітична активність окисненого АВ збільшується у 2 рази відносно вихідного вугілля. Серед металовмісних каталізаторів найефективнішим виявився V-вмісний із 4,2 % ванадію на поверхні АВ, селективність якого склала 52,4 % для SO_x. Просочення вуглецевої матриці перехідними металами змінює її каталітичні властивості. Використовуючи цей метод, можна синтезувати каталізатори з більш високою селективністю до оксидів сірки та до елементарної сірки. Також було показано,

що у процесі окиснення поверхня вуглецю забруднюється елементарною сіркою та викликає блокування пор і поступове зменшення площі поверхні.

Сульфокатіоніти (СК) – широковідомі промислові каталізатори, які мають невисоку вартість. У роботі [144] були вивчені каталітичні системи на основі волокнистих іонітів у реакціях кислотно-основного і окисно-відновного типів. Було досліджено волокнистий сульфокатіоніт ФИБАН К-1 в Н-формі, як ефективний каталізатор для синтезу метил-*трет*-амілових етерів (МТАЕ). Встановлено, що вміст (%) МТАЕ в каталізаторі досягає 50 %, залежно від еквівалентної адсорбційної здатності та будови (гранульованої та волокнистої) сульфокатіонітів. Було показано, що при синтезі МТАЕ перебігають побічні реакції, обумовлені утворенням ізомерів метилбутенів (міграція подвійного зв'язку). Дегідратація ізобутилену та метилового спирту на сульфокатіоніті К-1 починається при низьких температурах – 60-90 °С. Активність волокнистого СК є вищою, ніж активність промислового гранульованого катіоніту DOWEX M-31, що пов'язано зі зниженням впливу внутрішньодифузійних ускладнень у волокнистих зразках порівняно з гранульованими.

Оглядова стаття [145] узагальнює роботи щодо застосування іонітів як каталізаторів у різних органічних реакціях. За припущенням авторів каталітична дія іонообмінних смол та інших аналогічних речовин полягає в утворенні реакційно здатних допоміжних комплексів. Цей процес представляє собою приєднання рухливих іонів (протиіонів) цих полімерів до молекул одного з реагентів або протонізації електроно-донорних атомів активних груп. Іоніти є більш ефективними каталізаторами, ніж кислоти, які класично використовуються в кислотно-основному каталізі. Переваги іонообмінних смол – простота відділення іонів від продукту, що, в свою чергу, забезпечує вирішення проблеми очистки стічних вод; специфічність каталітичної дії, що підвищує вихід цільових продуктів; можливість проведення каталізу в досить м'яких умовах. Однак слід відмітити, що в деяких випадках каталітичні реакції у присутності іонітів не прискорюються і дають незначний вихід продукту, що зумовлюється стеричним фактором – нездатністю великих молекул реагентів

чи продуктів реакції подолати мікропори і увійти в середину гелевої фази чи вийти із неї. Треба зауважити, що з'являються інші причини пониження каталітичної активності іонів, першою із яких є зменшення обмінної ємності за рахунок заміщення або блокування активних груп компонентами реакційної суміші. Друга причина – можливе заміщення протиіонів H^+ і OH^- на інші іони з утворенням форм, що не каталізують реакцію в умовах експерименту. Третя причина – обмеження осмотичної стійкості іонів, тобто руйнування їх зерен при набуханні у різних середовищах. Четверта – існує температурна межа тривалості експлуатації смол. Можна узагальнити: термін дії каталізаторів залежить від природи іона, розчинника та реакційної суміші, від температурних умов реакцій, від чистоти вихідних речовин і корозійної стійкості матеріалу.

Узагальнюючи проведений огляд літератури можна зробити наступні висновки:

- Каталізатори повинні мати такі характеристики: постійну високу каталітичну активність, селективність, механічну міцність, термостійкість, стійкість до дії каталітичних отрут, значну тривалість роботи, здатність до легкої регенерації та мати невисоку вартість.
- Основною перевагою ВВ у порівнянні з гранульованими вуглецевими матеріалами є можливість їх приготування в технологічно оптимальній формі та контролювати їх механічні та структурно-сорбційні параметри. Вуглецеві волокна, завдяки розвиненій поверхні, пористій структурі, хімічній і механічній стійкості в різних середовищах, є перспективним матеріалом для отримання селективних адсорбентів, каталізаторів і носіїв каталізаторів [146, 147]. Крім розвиненої питомої поверхні та пористості, для ВВ характерна наявність поверхневих груп, склад і концентрації яких визначає їх хімічні властивості. Фізико-хімічні властивості вуглецевих матеріалів можна істотно змінювати за допомогою хімічного модифікування поверхні [108, 148-153].
- Попереднє галогенування (зокрема, бромовання) ВМ є одним із актуальних способів отримати активні центри на поверхні матеріалу, які

можна замінити на інші функціональні групи [154]. При цьому синтезовані зразки часто містять бром в адсорбованих або інтеркальованих формах, а також інертний бром, не здатний до подальших хімічних перетворень [155-158]. Однак, значна частина даних літератури присвячена бромованню вуглецевих матеріалів у жорстких умовах (плазмохімічна обробка або модифікування за допомогою мікрохвильового випромінювання і т.д.), що вимагає складного і дорогого обладнання та спеціальних умов проведення реакції [159-163]. Тому актуальним є застосування методу бромовання, що дозволяє отримати хімічно закріплений бром з істотною концентрацією за м'яких умов проведення реакції.

- При отриманні каталітичних систем на основі вуглецевих матеріалів можна досягти високої концентрації кислотних груп із використанням просочення вуглецевих носіїв потрібними компонентами (кислотами, сполуками металів та іншими) [164], а також за допомогою сульфуровання карбонізованих природних органічних матеріалів, або при карбонізації S-вмісних сполук, зокрема S-вмісних ароматичних вуглеводнів [165-167]. Однак, застосування каталізаторів, отриманих методом просочування гранульованих вуглецевих носіїв, обмежується використанням їх переважно в газофазних процесах, а каталізатори, отримані на основі карбонізованих сполук, мають незадовільні механічні характеристики, що ускладнює їх використання в рідкофазних реакціях, особливо при нагріванні, внаслідок швидкої дезактивації та зменшення каталітичної активності [168, 169]. Тому актуальним є створення гетерогенних каталізаторів для кислотно-основних процесів на основі волокон, які можуть бути альтернативою рідким кислотам, оксидам металів, сульфокатіонітам, що використовуються в таких промислово важливих процесах, як етерифікація, гідроліз, дегідратація, алкілування, ізомеризація і т.д.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Diez, N.; Alvarez, P.; Granda, M.; Blanco, C.; Santamaria, R.; Menendez, R. A novel approach for the production of chemically activated carbon Fibers. *Chemical Engineering Journal*. **2015**, 260, 463-468.
2. Mora, E.; Blanco, C.; Prada, V.; Santamaria, R.; Granda, M.; Menendez, R. A study of pitch-based precursors for general purpose carbon fibres. *Carbon*. **2002**, 40, 2719-2725.
3. Мелешко, А.И.; Половников, С.П. *Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты*; «Саенс-прес»: Москва, **2007**; сс 192.
4. Синдо, А. Карбонизация полимеров и получение карбоновых волокон. *Ж. Успехи химии*. **1973**, XLII, вып. 2, 301-322.
5. Перепелкин, К.Е. *Структура и свойства волокон*; Химия: Москва, **1985**; сс 208.
6. Справочник: *Углерод-углеродные композиционные материалы*; Металлургия: Москва, 1994.
7. Варшавский, В.Я. *Углеродные волокна*; «ВИНИТИ»: Москва, **2007**; сс 500.
8. Donnet, J.-B.; Wang, T.K.; Peng, J.C.M. *Carbon Fibers*; Geneva, Switzerland, **1998**; pp 572.
9. Morgan, P. *Carbon Fibers and Their Composites*; CRC Press Taylor & Francis Group, **2005**; pp 1131.
10. Комарова, Т.В. *Получение углеродных материалов*; РХТУ им. Д.И. Менделеева: Москва, **2001**; сс 95.
11. Ermolenko, I.N.; Lyubliner, I.P., Gulko, N.V. *Chemically Modified Carbon Fibers and Their Application*; Weinheim: New York, **1990**; pp 305.
12. Kochetkov, V.V.; Rybakova, T.V.; Kumok, I.L.; Tarakanova, N.V.; Azarova, M.T. and Ozerin, A.N. Structural features and strength of carbon fibres. *Fibre Chemistry*. **1991**, No. 1, 47-49.
13. Francisco, G.E. Young's modulus, thermal conductivity, electrical resistivity and coefficient of thermal expansion of mesophase pitch-based carbon fibers. *Carbon*. **2014**, 79, 274-293.

14. Бервено, В.П.; Брюховецкая, Л.В.; Наймушина, Т.М.; Созинов, С.А.; Додонов, В.Г.; Пугачов, В.М.; Щукин, Л.И. Нанотекстура углеродного волокна из пека. *Химия в интересах устойчивого развития*. **2005**, *13*, 423-426.
15. Afanasyeva, N.I.; Jawhari, T.; Klimenko, I.V.; Zhuravleva, T.S. Micro-Raman spectroscopic Measurement on carbon fiber. *Vibrational Spectroscopy*. **1996**, *11*, 79-83.
16. Роговин, З.А. *Основы химии и технологии химических волокон*; «Химия»: Москва, **1974**; сс 518.
17. Grebennikov, S.F.; Fridman, L.I. Microstructure of activated carbon fibers. *Plenum Publishing Corporation Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. **1998**, 385-389.
18. Huson, M.G.; Church, J.S.; Kafi, A.A.; Woodhead, A.L.; Khoo, J.; Kiran, M.S.R.N.; Bradby, J.E.; Fox, B.L. Heterogeneity of carbon fibre. *Carbon*. **2014**, *68*, 240-249.
19. Johnson, D.J. Structure-property relationships in carbon fibers. *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **1987**, *20*, 286-291.
20. Pierson, H.O. *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications*; Noyes Publications: New Jersey, **1993**; pp 402.
21. Henrici-Oliver, G.; Oliver, S. Molecular interactions and macroscopic properties of polyacrylonitrile and model substances. *Adv. Polym. Sci.* **1980**, *32*, 123.
22. Bennett, S.C. and Johnson, D.J. Electron-microscopes Studies of Structural Heterogeneity in PAN-based Carbon Fibres. *Carbon*. **1979**, *17*, 25-39.
23. Wiscks, B.J. Direct Observations of the Internal Structure of Carbon Fibres. *Journal of Materials Science*. **1971**, *6*, 173-175.
24. Kyotani, T. Control of pore structure in carbon. *Carbon*. **2000**, *38*, 269-286.
25. Grebennikov, S.F. and Fridman, L.I. Microstructure of Activated Carbon Fibres. *Fibre Chemistry*. **1987**, *No. 6*, 14-16.
26. Huang, Z.-H.; Kang, F.; Huang, W.L.; Yang, J.-B.; Liang, K.-M.; Cui, M.-L. and Cheng, Z. Pore Structure and Fractal Characteristics of Activated Carbon Fibers

- characterized by Using HRTEM. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2002**, 249, 453-457.
27. Fischer, E.W.; Fakirov, S. *J. Mater. Sci.* **1979**, 11, 899.
28. Hinrichsen, G. Structural Changes of Drawn Polyacrylonitrile during Annealing. *J. Polym. Sci.* **1972**, 38, 303-314.
29. Babel, K. Porousstructure evolution of cellulose carbon fibres during heating in the initial activation stage. *Fuel Processing Technology*. **2003**, 85, 75-89.
30. Lewin, M.; Pearce, E.M. *Handbook of Fiber Chemistry*. Marcel Dekker: New York, **1998**; pp 738.
31. Sisson W.A. The Spinning of Rayon as Related to its Structure Wayne and Properties. *Text. Res. J.* **1960**, 30(3), 153-171.
32. Matsumoto, M.; Iwashita, T.; Arai, Y. Effect of spinning conditions on structure of pitch based carbon fiber. *Carbon*. **1993**, 31(5), 715-720.
33. Zimmer, J.E.; White, J.L. Disclination structures in the carbonaceous mesophase. *Adv. In Liq. Crysts.* **1982**, 5, 153-213.
34. Кинле, X.; Бадер, Э. *Активные угли и их промышленное применение*. Химия: Ленинград, **1984**; сс 216.
35. Rodriguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Adv. in Colloid and Interface Sci.* **1998**, 76-77, 271-294.
36. Raghubanshi, H.; Dikio, E.D.; Naidoo, E.B. The properties and applications of helical carbon fibers and related materials: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2016**, 44, 23-42.
37. Peng, J.; Gao, W.; Gupta, B.K.; Liu, Z.; Romero-Aburto, R.; Ge, L.; Song, L.; Alemany, L.B.; Zhan, X.; Gao, G.; Vithayathil, S.A.; Kaiparettu, B.A.; Marti, A.A.; Hayashi, T.; Zhu, J.-J. and Ajayan, P.M. Graphene Quantum Dots Derived from Carbon Fibers. *NanoLett.* **2012**, 12, 844-849.
38. Endo, M.; Kim, Y.A.; Hayashi, T.; Nishimura, K.; Matusita, T.; Miyashita, K.; Dresselhaus, M.S. Vapor-grown carbon fibers (VGCFs). Basic properties and their battery applications. *Carbon*. **2001**, 39, 1287-1297.

39. Magrez, A.; Kasas, S.; Salicio, V.; Pasquier, N.; Seo, J.W.; Celio, M.; Catsicas, S.; Schwaller, B. And Forro, L. Cellular Toxicity of Carbon-Based Nanomaterials. *NanoLett.*, **2006**, 6, No. 6, 1121-1125.
40. Barpanda, P.; Fanchini, G.; Amatucci, G.G. Structure, surface morphology and electrochemical properties of brominated activated carbons. *Carbon*. **2011**, 49, 2538-2548.
41. Friedrich, J.F.; Wettmarshausen, S.; Hanelt, S.; Mach, R.; Mix, R.; Zeynalov, E.B.; Meyer-Plath, A. Plasma-chemical bromination of graphitic materials and its use for subsequent functionalization and grafting of organic molecules. *Carbon*. **2010**, 48, 3884-3894.
42. Klimenko, I.V.; Zhuravleva, T.S.; Jawharib, T. Brominated pitch – based carbon fibers. *Synthetic Metals*. **1997**, 86, 2337-2338.
43. Brieva, A.C.; Jager, C.; Huisken, F.; Siller, L.; Butenko, Y.V. An easy route to covalent functionalization of carbon nanoparticles with aromatic compounds. *Carbon*. **2009**, 47, 2812-2820.
44. Ho, C.T. and Chung, D.D.L. Bromination of Graphitic Pitch-Based Carbon on Fibers. *Carbon*. **1990**, 28, 831-837.
45. Snyder, J.F.; Wong, E.L. and Hubbard, C.W. Evaluation of Commercially Available Carbon Fibers, Fabrics, and Papers for Potential Use in Multifunctional Energy Storage. *Applications Journal of The Electrochemical Society*, **2009**, 156, 215-224.
46. Chand, S. Carbon fibers for composites. *Journal of Materials Science*. **2000**, 35, 1303-1313.
47. Chung, D.D.L. *Applied Materials Science. Applications of Engineering Materials in Structure, Electronics, Thermal, and Other Industries*; CRC Press: New York, **2001**; pp 232.
48. Toma, D.; Brandl, W.; Marginean, G.; Lake, M.L. Surface Modification of Carbon Fibers [Электронный ресурс] **2011**, Режим доступа: http://www.acs.omnibooksonline.com/data/papers/2001_30.5.pdf

49. Morra, M.; Occhiello, E.; Garbassi, F.; Nicolais, L. *Compos. Sci. Technol.* **1991**, *42*, 361-372.
50. Jia, C.; Chen, P.; Liu, W.; Li, B.; Wang, Q. Surface treatment of aramid fiber by air dielectric arrier discharge plasma at atmospheric pressure. *Applied Surface Science.* **2011**, *257*, 4165-4170.
51. Park, S.-J.; Seo, M.-K.; Lee, Y.-S. Surface characteristics of fluorine-modified PAN-based carbon fibers. *Carbon.* **2003**, *41*, 723-730.
52. Severini, F. Formaro, L.; Pegoraro, M.; Posca, L. Chemical modification of carbon fiber surfaces. *Carbon.* **2002**, *40*, 735-741.
53. Venosta, L.; Bracamonte, M.V.; Rodríguez, M.C.; Jacobo, S.E.; Bercoff, P.G. Comparativestudies of hybridfunctional materials based on different carbon structures decorated with nano-magnetite. Suitable applicationas platforms for enzyme-free electrochemical sensing of hydrogen. *Sensors and Actuators B: Chemical.* **2017**, *248*, 460-469.
54. Subramanian, N.P.; Li, X.; Nallathambi, V.; Kumaraguru, S.P.; Colon-Mercado, H.; Wu, G.; Lee, J.-W.; Popov, B.N. Nitrogen-modifiedcarbon based catalysts for oxygen reduction reaction in polymerel ectrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources.* **2009**, *188*, 38-44.
55. Zheng, Y.; Jiao, Y.; Li, L.H.; Xing, T.; Chen, Y.; Jaroniec, M. andQiao, S.Z. Toward Design of Synergistically Active Carbon-Based Catalysts for Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *AcsNANO.* **2014**, *8*, NO. 5, 5290-5296.
56. Kuang, Y.; Islam, N.M.; Nabaee, Y.; Hayakawa, T. And Kakimoto, M. Selective Aerobic Oxidation of Benzylic Alcohols Catalyzed by Carbon-Based Catalysts: A Nonmetallic Oxidation System. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 436-440.
57. Dejong, K.P. and Geus, J.W. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications. *CATAL. REV.—SCI. ENG.* **2000**, *42(4)*, 481-510.
58. Liang, Y.; Li, Y.; Wang, H.; Zhou, J.; Wang, J.; Regier, T. And Dai, H. Co₃O₄ nanocrystals on grapheneas asynergistic catalyst for oxygen reductionreaction. *Nature Materials.* **2011**, *10*, 780-786.

59. Xiao, P.-W.; Meng, Q.; Zhao, L.; Li, J.-J.; Wei, Z.; Han, B.-H. Biomass-derived flexible porous carbon materials and the irapplications insuper capacitor and gas adsorption. *Materials&Design*. **2017**, *129*, 164-172.
60. Ho, C. T. And Chung, D. D. L. Carbon Fibers Brominated by Electrochemical Intercalation. *Carbon*. **1990**, *28*, 521-528.
61. Nascimento, G.M.; Hou, T.; Kim, Y.A.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Endo, M.; Akuzawa, N.; Dresselhaus, M.S. Behavior of the high frequency Raman modes of double-wall carbon nanotubes after doping with bromine or iodine vapors. *Carbon*. **2011**, *49*, 3585-3596.
62. Bulusheva, L.G.; Okotrub, A.V.; Flahaut, E.; Asanov, I.P.; Gevko, P.N.; Koroteev, V.O.; Fedoseeva, Yu.V.; Yaya, A. and Ewels, C.P. Bromination of Double-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Mater*. **2012**, *24*, 2708-2715.
63. Axdal, S.H.A. and Chung, D.D.L. Kinetics and Thermodynamics of Intercalation of Bromine in Graphite – I. Experimental. *Carbon*. **1987**, *25*, 191-210.
64. Morrow, J.I.; Turk, A. and Davis, S. The reactivity of brominated activated carbon (BAC). *Atmospheric Environment Pergamon Press*. **1970**, *4*, 87-91.
65. Friedrich, J.; Wettmarshausen, S.; Hennecke, M. Haloform plasma modification of polyolefin surface. *Surf. Coat Technil* .**2009**, *203(23)*, 3647-55.
66. Zeynalov, E.; Friedrich, J.;Meyer-Plath, A.; Hidde, G.; Nuriyev, L.; Aliyeva, A.; Cherepnova, Y. Plasma-chemically brominated single-walled carbon nanotubes as novel catalysts for oil hydro carbons aerobic oxidation. *Applied Catalysis A: General*. **2013**, *454*, 115-118.
67. Klimenko, I.V.; Zhuravlevaa, T.S.; Geskin, V.M. Jawharib, T. Study of the bromination of pitch-based carbon fibers. *Materials Chemistry and Phisics*. **1998**, *56*, 14-20.
68. Gao, B.; Zhong, J.; Song, L.; Wu, Z.-Y.; Xie, S.; Qian, H.; Luo, Y. Studies of bromine modified single-walled carbon nanotubes using photoelectron spectroscopy and density-functional theory. *Radiation Phisids and Chemistry*. **2006**, *75*, 1939-1942.
69. Ho, C.T. and Chung, D.D.L. Kinetics of intercalate desorption from carbon fibers intercalated with bromine. *Carbon*. **1990**, *28*, № 6, 825-830.

70. Gupta, V.; Mathur, R.B.; Bahl, O.P.; Marchand, F.; Flandrois, S. Structural and transport properties of bromine intercalated carbon fibers. *Carbon*. **1995**, *33*, № 11, 1633-1639.
71. MacDonald, J.A.F.; Evans, M.J.B.; Liang, S.; Meech, S.E.; Norman, P.R.; Pears, L. Chlorine and oxygen on the carbon surface. *Carbon*. **2000**, *38*, 1825-1830.
72. Perez-Cadenas, A.F.; Maldonado-Hodar, F.J.; Moreno-Castilla, C. On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons. *Carbon*. **2003**, *41*, 473-478.
73. Gonzalez, J.; Ruiz, M. del C.; Bohe, A.; Pasquevich, D. Oxidation of carbons in the presence of chlorine. *Carbon*. **1999**, *37*, 1979-1988.
74. Tobias, H.; Soffer, A. Chemisorption of Halogen on Carbons – I stepwise Chlorination and Exchange of C-Cl with C-H Bonds. *Carbon*. **1985**, *23*, No.3, 281-289.
75. Tobias, H.; Soffer, A. Chemisorption of Halogen on Carbons – II Thermal Reversibility of Cl₂, HCl and H₂ Chemisorption. *Carbon*. **1985**, *23*, No.3, 291-299.
76. Hall, C.R.; Holmes, R.J. The Preparation and Properties of Some Activated of Carbons Modified by Treatment with Phosgene or Chlorine. *Carbon*. **1992**, *30*, № 2, 173-176.
77. Gaier, J.R. and Jaworske, D.A. Environmental Stability of Intercalated Graphite Fibers. *Synthetic Metals*. **1985**, *12*, 525-532.
78. Schlogl, R. Modification of the Electronic Structure of Graphite by Intercalation, Chlorination and Iodination. *Surface Science*. **1987**, *189/190*, 861-872.
79. Zheng, J.; Liu, H.-T.; Wu, B.; Di, C.-A.; Guo, Y.-L.; Wu, T.; Yu, G.; Liu, Y.-Q. And Zhu, D.-B. Production of Graphite Chloride and Bromide Using Microwave Sparks. *Scientific Reports*. **2012**, *2*:662, 1-6.
80. Kicinski, W.; Szala, M.; Bystrzejewski, M. Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications. *Carbon*. **2014**, *68*, 1-32.
81. Kumok, I.L.; Chernousova, N.I.; Tichomirova, M.V. Investigation of the Functional Group on the Surface of Modified Fibrous Carbon Material by the Potentiometric Titration Method. *Fibre Chemistry*. **1991**, *3*, 35-36.

82. Feng, W.; Borguet, E.; Vidic, R.D. Sulfurization of carbon surface for vapor phase mercury removal – I: Effect of temperature and sulfurization protocol. *Carbon*. **2006**; *44*, 2990-2997.
83. Feng, W.; Kwon, S.; Feng, X.; Borguet, E.; Vidic, R.D. Sulfur impregnation on activated carbon fibers through H₂S oxidation for vaporphase mercury removal. *J Environ Eng*. **2006**, *132*, 292-300.
84. Guo, J.; Luo, Y.; Lua, A.C.; Chi, R.; Chen, Y.; Bao, X. Adsorption of hydrogen sulphide (H₂S) by activated carbons derived from oil-palms shell. *Carbon*. **2007**, *45*, 330-336.
85. His, H.-C.; Rood, M.J.; Rostam-Abadi, M.; Chen, S.; Chang, R. Mercury adsorption properties of sulfur-impregnated adsorbents. *J Environ Eng*. **2002**, *128*, 1080-1089.
86. Wang, J.; Deng, B.; Wang, X.; Zheng, J. Adsorption of aqueous Hg(II) by sulfur impregnated active carbon. *Environ Eng Sci*. **2009**, *26*, 1693-1699.
87. Asasian, N.; Kaghazchi, T. Comparison of dimethyl for producing mercury adsorbents. *Ind Eng Chem Res*. **2012**, *51*, 12046-12057.
88. Otani, Y.; Emi, H.; Kanaoka, C.; Uchiwa, I.; Nishino, H. Removal of mercury vapor from air with sulfur-impregnated adsorbents. *Environ Sci Technol*. **1988**, *22*, 708-711.
89. Tajar, A.F.; Kaghzchi, T.; Soleimani, M. Adsorption of cadmium from aqueous solutions on sulfurized AC prepared from nutshells. *J Hazard Mater*. **2009**, *165*, 1159-1164.
90. Morris, E.A.; Kirk, D.W.; Jia, C.Q. Roles of sulfuric acid in elemental mercury removal by activated carbon and sulfur impregnated activated carbon. *Environ Sci Technol*. **2012**, *46*, 7905-7912.
91. Macías-García, A.; Valenzuela-Calahorra, C.; Gomez-Serrano, V.; Espinosa-Mansilla, A. Adsorption of Pb²⁺ by heat-treated and sulfurized activated carbon. *Carbon*. **1993**, *31*, 1249-1255.

92. Yuan, C.S.; Lin, H.Y.; Wu, C.H.; Liu, M.H.; Hung, C.H. Preparation of sulfurized powdered activated carbon from waste tires using an innovative compositive impregnation process. *J Air Waste Manage Assoc.* **2004**, *54*, 862-870.
93. His, C.-H.; Rood, M.J.; Rostam-Abadi, M.; Chang, Y.-M. Effects of sulfur, nitric acid, and thermal treatments on the properties and mercury adsorption of activated carbons from bituminous coals. *Aerosol Air Qual Res.* **2013**, *13*, 730-738.
94. Denis, P.A.; Faccio, R.; Mombro, A.W. Is it possible to dope single walled carbon nanotubes and graphene with sulfur. *Chem Phys Chem.* **2009**, *10*, 715-722.
95. Yang, S.; Zhi, L.; Tang, K.; Feng, X.; Maier, J.; Mullen, K. Efficient synthesis of hetero atom (N or S)-doped grapheme based on ultrathin grapheme oxide-porous silica sheets for oxygen reduction reactions. *Adv Funct Mater.* **2012**, *22*, 3634-3640.
96. Yang, Z.; Yao, Z.; Li, G.; Fang, G.; Nie, H.; Liu, Z.; Zhou, X.; Chen, X. And Huang, S. Sulfur-doped grapheme as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction. *ACS Nano.* **2012**, *6*, 205-211.
97. Левит, Р.М.; Фридман, Л.И.; Агеев, А.И. О кинетике синтеза сероуглерода из твердого углеродистого материала и паров серы. *Химия и технология сероуглерода.* **1970**, № 1, 34-43.
98. Фридман, Л.И.; Левит, Р.М. Роль внутренней поверхности твердого углеродистого материала в процессе синтеза сероуглерода. *Химия и технология сероуглерода.* **1970**, № 1, 43-59.
99. Ricardoda Silva, R.; Torres, J.H.S. and Kopelevich, Y. Indication of Superconductivity at 35 K in Graphite-Sulfur Composites. *Physical Review Letter*, **2001**, *87*, N14, 147001-1-147001-4.
100. Peng, F.; Zhang, L.; Wang, H.; P. Lv; Yu, H. Sulfonated carbon nanotubes as a strong protonic acid catalyst. *Carbon.* **2005**, *43*, №11, 2405-2408.
101. Yu, H.; Jin, Y.; Li, Z.; Peng, F.; Wang, H. Synthesis and characterization of sulfonated single-walled carbon nanotubes and their performance as solid acid catalyst. *Journal of Solid State Chemistry.* **2008**, *181*, №3, 432-438.

102. Jurewicz, K.; Babel, K.; Ziolkowski, A.; Wachowska, H. Ammoxidation of active carbons for improvement of supercapacitor characteristics. *Electrochem. Acta.* **2003**, *48*, 1491-1498.
103. Boudou J.P., Chehimi M., Broniek E.; Siemieniewska, T.; Bimer, J. Adsorption of H₂S or SO₂ on an activated carbon cloth modified by ammonium treatment. *Carbon.* **2003**, *41*, № 10, 1999-2007.
104. Li, K.; Ling, L.; Lu, C.; Qiao, W.; Liu, Z.; Liu, L.; Mochida, I. Catalytic removal of SO₂ over ammonia-activated carbon fibers. *Carbon.* **2001**, *39*, № 12, 1803-1808.
105. Kaptejin, F.; Moulijn, J.A.; Matzner, S.; Boehm, H.P. The development of nitrogen functionality in model chars during gasification in CO₂ and O₂. *Carbon.* **1999**, *37*, № 7, 1143-1150.
106. Shafeeyan, M.S.; Daud, W.M.A.W.; Houshmand, A.; Arami-Niya, A. Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: Effect of pre-oxidation. *Applied Surface Science.* **2011**, *257*, 3936-3942.
107. Paraknowitsch, J.P.; Thomas, A. Functional Carbon Materials From Ionic Liquid Precursors. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, I.10-11, 1132-1145.
108. Meng, L.; Cho, K.-S.; Park, S.-J. CO₂ Adsorption of Amine Functionalized Activated Carbons. *Carbon Letters.* **2009**, *10*, № 3, 221-224.
109. Tanada, S.; Kawasaki, N.; Nakamura, T.; Araki, M. And Isomura, M. Removal of Formaldehyde by Activated Carbons Containing Amino Groups. *Journal of Colloid and Interface Science.* **1999**, *214*, № 1, 106-108.
110. Paraknowitsch, J.P.; Zhang, Y.; Wienert, B. and Thomas, A. Nitrogen and phosphorus co-doped carbons with tunable enhanced surface are promoted by the doping additives. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1208-1210.
111. Mahaninia, M.H.; Kaghazchi, T.; Soleimani, M.; Rahimian, P.; Esfandiari, A. Pre-oxidation effect on ammoxidation of activated carbon and its influence on Cu(II) adsorption. *Desalination and Water Treatment.* **2014**, 1-9.
112. Kasnejad, M.H.; Esfandiari, A.; Kaghazchi, T.; Asasian, N. Effect of pre-oxidation for introduction of nitrogen containing functional groups into the structure

of activated carbons and its influence on Cu (II) adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **2012**, *43*, 736-740.

113. Rao, M.M.; Ramesh, A.; Rao, P.C.; Seshiah, K. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. *Journal of Hazardous Materials*. **2006**, *129*, 123-129.

114. Teker, M.; Imamoglu, M.; Saltabas, O. Adsorption of Copper and cadmium ions by Activated Carbon From Rice Hulls. *Turk J Chem*. **1999**, *23*, 185-191.

115. Tumin, N.D.; Chuan, A.L.; Zawani, Z.; Rashid, S.A. Adsorption of Copper from Aqueous Solution by Elais Guineensis Kernel Activated Carbon. *Journal of Engineering Science and Technology*. **2008**, *3*, № 2, 180-189.

116. Strelko, V.; Malik, D.J. and Streat M. Interpretation of Transition Metal Sorption Behavior by Oxidized Active Carbons and Other Adsorbents. *Separation Science and Technology*. **2004**, *39*, № 8, 1885-1905.

117. Mesquita, J.P.; Martelli, P.B. and Gorgulho, H.F. Characterization of Copper Adsorption on Oxidized Activated Carbon. *J. Braz. Chem. Soc*. **2006**, *17*, № 6, 1133-1143.

118. Yang, G.; Chen, H.; Qin, H.; Feng, Y. Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: Effect of nitrogen-containing functional groups. *Applied Surface Science*. **2014**, *293*, 299-305.

119. Mahaninia, M.H.; Rahimian, P.; Kaghazchi, T. Modified activated carbons with amino groups and their copper adsorption properties in aqueous solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. **2015**, *23*, 50-56.

120. Wisniewski, M. Gauden, P.A. Pearson's hard-soft acid-base principle as a mean for interpreting the activity of carbon materials. *Adsorp Sci Technol*. **2006**, *24*, 389-402.

121. Rupp, E.C.; Wilcox, J.; Mercury chemistry of brominated activated carbons – Packed-bed breakthrough experiments. *Fuel*. **2014**, *117*, 351-353.

122. Yao, Y.; Velparib, V. and Economy, J. In search of brominated activated carbon fibers for elemental mercury removal from power plant effluents. *J. Mater. Chem. A*. **2013**, *1*, 12103-12108.

123. Sasmaz, E.; Kirchofer, A.; Jew, A.D.; Saha, A.; Abram, D.; Jaramillo, T.F.; Wilcox, J. Mercury chemistry on brominated activated carbon. *Fuel*. **2012**, *99*, 188-196.
124. Hutson, N.D.; Attwood, B.C. and Scheckel, K.G. XAS and XPS Characterization of Mercury Binding on Brominated Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 1747-1752.
125. Wilcox, J.; Sasmaz, E. and Kirchofer, A. Heterogeneous Mercury Reaction Chemistry on Activated Carbon. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **2011**, *61*, 418-426.
126. Feng, W.; Borguet, E.; Vidic, R.D. Sulfurization of a carbon surface for vaporphase mercury removal – II: Sulfur forms and mercury up take. *Carbon*. **2006**, *44*, 2998-3004.
127. Liu, W.; Vidic, R.D.; Brown, T.D. Optimization of sulfur impregnation protocol for fixedbed application of activated carbon-based or bents for gas-phase mercury removal. *Environ Sci Technol.* **1998**, *32(4)*, 531-538.
128. Cal, M.P.; Strickler, B.W.; Lizzio, A.A. High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon I. Effects of gas composition and metal addition. *Carbon*, **2000**, *38*, 1757-1765.
129. Cal, M.P.; Strickler, B.W.; Lizzio, A.A.; Gangwal, S.K. High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated Carbon II. Effects of gas temperature, gas pressure and sorbent regeneration. *Carbon*. **2000**, *38*, 1767-1774.
130. Calahorro, C.V.; Garcia, A.M.; Garcia, A.B. and Serrano, V.G. Study of Sulfur Intradaction in Activated Carbon. *Carbon*. **1990**, *28*, № 213, 321-335.
131. Almarri, M. Ma, X. and Song C. Role of Surface Oxygen-Containing Functional Groups in Liquid-Phase Adsorption of Nitrogen Compoundson Carbon-Based Adsorbents. *Energy&Fuels*. **2009**, *23*, 3940-3947.
132. Terzyk, A.P. Furtherinsightsin to the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *J Colloid Interface Sci.* **2003**, *268*, 301-329.
133. Chinthaginjala, J. K.; Seshan, K. And Lefferts, L. Preparation and Application of Carbon-Nanofiber Based Microstructured Materialsas Catalyst Supports. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 3968-3978.

134. Bezemer, G.L.; Bitter, J.H.; Kuipers, H.P.C.E.; Oosterbeek, H.; Holewijn, J.E.; Xu, X.; Kapteijn, F.; Josvan Dillen, A. and de Jong, K.P. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *J. AM. CHEM. SOC.* **2006**, *128*, 3956-3964.
135. Rodriguez-Reinoso, F. The role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis. *Carbon.* **1998**, *36*, No.3, 159-175.
136. Stuber, F.; Font, J.; Fortuny, A.; Bengoa, C.; Eftaxias, A. and Fabregat, A. Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in waste water. *Topics in Catalysis.* **2005**, *33*, 1-4.
137. Gomes, H.T.; Machado, B.F.; Ribeiro, A.; Moreira, I.; Rosario, M.; Silva, A.M.T.; Figueiredo, J.L.; Faria, J.L. Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline. *Journal of Hazardous Materials.* **2008**, *159*, 420-426.
138. Pawelec, B.; Mariscal, R.; Fierro, J.L.G.; Greenwood, A.; Vasudevan, P.T. Carbon-supported tungsten and nickel catalysts for hydrodesulfurization and hydrogenation reactions. *Applied Catalysis A: General.* **2001**, *206*, 295-307.
139. Dathar, G.K.P.; Tsai, Y.-T.; Gierszal, K.; Xu, Y.; Liang, C.; Rondinone, A.J.; Overbury, S.H. and Schwartz, V. Identifying Active Functionalities on Few-Layered Graphene Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Isobutane. *Chem. Sus. Chem.* **2014**, *7*, 483-491.
140. Toda, M.; Takagaki, A.; Okamura, M.; Kondo, J.N. Bifunctional catalyst made with sugar catalyst. *Nature.* **2005**, *438*, No.10, 178.
141. Xing, R.; Liu, Y.; Wang, Y.; Chen, L.; Wu, H.; Jiang, Y.; He, M.; Wu, P. Active solid acid catalysts prepared by sulfonation of carbonization-controlled mesoporous carbon materials. *Microporous and Mesoporous Materials.* **2007**, *105*, 41-48.
142. Sotowa, C.; Watanabe, Y.; Yatsunami, S.; Korai, Y.; Mochida, I. Catalytic dehydrochlorination of 1,2-dichloroethane into vinyl chloride over polyacrylonitrile-based active carbon fiber. *Applied Catalysis A: General.* **1999**, *180*, 317-323.
143. Mikhalovsky, S.V. and Zaitsev, Yu.P. Catalytic Properties of Activated Carbons I. Gas-Phase Oxidation of Hydrogen Sulphide. *Carbon.* 1997, *35*, No.9, 1367-1374.

144. Егиазаров, Ю.Г.; Потапова, Л.Л.; Радкевич, В.З. Солдатов, В.С.; Шункевич, А.А.; Черчес, Б.Х. Новые каталитические системы на основе волокнистых ионитов. *Химия в интересах устойчивого развития*, **2001**, 9, 417-431.
145. Полянский, Н.Г.; Сапожников, В.К. Новые успехи катализа ионитами. *Успехи химии*. **1977**, XLVI, вып.3, 226-245.
146. Zverev, M.P. *Fibre Chemistry*. **2002**, 34, № 6, 456-465.
147. Бекман, И.Н.; Балек, В.; Матушек, Г.; Кеттруп, А. *Вестн. моск. ун-та. сер. 2. химия*. **2000**, 41, № 5, 338-342.
148. Marsh, H.; Rodriguez-Reinoso, F. *Activated carbon*; Elsevier: Amsterdam, **2006**; pp 536.
149. Bansal, R.C.; Goyal, M. *Activated carbon adsorption*; Boca Raton: Taylor & Francis, **2005**; pp 497.
150. Badosz, T.J. *Activated carbon surface sinenvironmental remediation. Interface science and technology*; Academic Press: San Diego, **2006**; pp 571.
151. Figueiredo, J.L.; Ribeiro, M.F.R. *J. Energy Chem*. **2013**, 22, 195-201.
152. Liang, C.; Li, Z. And Dai, S. Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2008**, 47, 3696-3717.
153. Shen, W.; Li, Z. and Li, Y. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*. **2008**, 1, 27-40.
154. Diyuk, V.E.; Zaderko, A.N.; Veselovska, K.I.; Lisnyak, V.V. Functionalization of surface of carbon materials with bromine vapour satmediate hightemperature: a thermogravimetric study. *J Therm Anal Calorim*. **2015**, 119, 1-16.
155. Gaier, J.R.; Ditmars, N.F.; Dillon, A.R. *Carbon*. **2005**, 43, 189-193.
156. Jaworske, D.A.; Gayer, J.R.; Maciag, C. and Slabe, M.E. *Carbon*. **1987**, 25, 779-782.
157. Mathur, R.B.; Bahl, O.P.; Kannan, A.; Flandrois, S.; Marchand, A. and Gijpta, V. *Carbon*. **1996**, 34, 1215-1220.
158. Inagaki, M. Carbon materials Structure, textureandintercalation. *Solid State Ionics*.**1996**, 86-88, 833-839.

159. Friedrich, J.F.; Wettmarshausen, S.; Hennecke M. *Surf. Coat. Technol.* **2009**, *203*, № 23, 3647-3655.
160. Friedrich, J.F.; Hidde, G.; Lippitz, A.; Unger, W.E.S. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2013**, *34*, № 3, 621-645.
161. Wettmarshausen, S.; Kühn, G.; Hidde G.; Mittman, H.U.; Friedrich, J.F. *Plasma Processes Polym.* **2007**, *4*, № 9, 832-839.
162. Morales-Lara, F.; Pérez-Mendoza, M.J.; Altmajer-Vaz, D.; García-Román, M.; Melguizo, M.; López-Garzón, F.J. and Domingo-García, M. Function alization of Multiwall Carbon Nanotubes by Ozone at Basic pH. Comparison with Oxygen Plasma and Ozone in Gas Phase. *J. Phys. Chem. C.* **2013**, *117*, 22, 11647-11655.
163. Janas, D.; Boncel, S.; Koziol, K.K.K. Electrothermal halogenation of carbon nanotube films. *Carbon.* **2014**, *73*, 259-266.
164. Lu, W.; Chung, D.D.L. Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation. *Carbon.* **2002**, *40*, 1249-1254.
165. Clark, J.H.; Budarin, V.; Dugmore, T.; Luque, R.; Macquarrie, D.J.; Strelko, V. *Catal.-Comun.* **2008**, *9*, 1709-1714.
166. Nikolsky, B.P.; Romankiv, P.G. *Ion exchangers in chemical technology.* Chemistry : Leningrad; **1982**.
167. Vasiliev A.A. *Synthesis of polymer insoluble sulfonic.* Science: Leningrad; **1971**.
168. Moa, X.; Lopez, D.E.; Suwannakarn, K.; Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwin, Jr.J.G.; Lu C. *J. Catal.* **2008**, *254*, 332-338.
169. Ставицкая, С.С; Стрелко, В.В.; Тарковская, И.А. *Каталитические свойства активных углей, пути их регулирования и использования;* Киев, **1995**; сс 79.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИКИ ОБРОБКИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Вихідні матеріали та реактиви

У роботі було використано, як вихідний матеріал, промислове вуглецеве волокно двох типів. Одним із них є «Бусофіт», яке виготовляється на основі технічної віскозної нитки. Кінцева температура карбонізації волокна становить 600 °С, активування проводилися водяною парою при 870 °С. Надалі у роботі ВВ «Бусофіт» буде позначатися як Бус. Друге вуглецеве волокно, виготовлене на основі поліакрилонітрилу, карбонізували і одночасно активували в атмосфері водяної пари при 1000 °С. Скорочена назва цього ВВ – ВВПАН.

Усі досліді, проведення яких вимагало інертної атмосфери, проводили в потоці аргону. Від домішок (кисню та води) його очищали за допомогою скрубера з нагрітою активованою міддю та скрубера-поглинача, що знаходився в посудині Дьюара, заповненій рідким азотом, відповідно.

Основними реактивами для обробки та аналізу зразків ВВ були: розчин бром у присутності бромиду калію, рідкий бром, який осушували над сульфатною кислотою, оксалат калію («чда», Україна), роданід амонію стандарт-титр $c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,1 \text{ н}$ (ТУ 2642-581-00205087-2007), хлорид кальцію («чда», Росія), карбонат натрію («чда», Україна), гідрокарбонат натрію («чда», Україна), гідроксид натрію («чда», Росія), універсальний індикаторний папір рН 0-12 (Прага), тетрахлорид вуглецю («чда», Україна), нітрат срібла («чда», ДОТРИА), сірка – «осч – 14-4», меркаптоацетат та сульфід натрію «prosynth», соляна кислота (Merck марки «GR foranalysis») та стандарт-титр $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ н}$ (ГОСТ 25794.1-83), хлорид калію («чда», Україна), азотна кислота («ч», Україна), пероксид водню марки («хч», Україна), нітрат міді (SIGMA-ALDRICH, «purity»), купризон (SIGMA-ALDRICH, «purity»), лимонна кислота («чда», Україна), аміак («чда», Україна).

Етиловий та ізопропіловий спирти абсолютизували та зберігали згідно [170].

2.2. Методики модифікування зразків вуглецевого волокна

Вихідне волокно відмивали дистильованою водою до рН промивних вод 5,5 – 6,0. У поверхневому шарі волокна створювали О-, Вr-, Сl-, N- та S-вмісні функціональні групи. Для окиснення ВВ використовували розчини H_2O_2 (10, 25 і 30%) та HNO_3 (5 і 30%) [171], для бромовання – розчин бромиду калію ($\text{Br}_2 \cdot \text{KBr}$), рідкий Br_2 [172, 173] та пари Br_2 [174-176], для хлорування – пари CCl_4 [177]; для амінування – спиртові розчини амінів [178,179]; для сульфування – меркаптоацетат (МА) та сульфід натрію (Na_2S) [173, 176, 180], пари сірки [181,182].

Окиснення азотною кислотою: вихідне ВВ кип'ятили в розчинах HNO_3 різної концентрації протягом 2 год. (співвідношення реагентів – 2 г вуглецевого волокна – 60 мл 5 % або 30 %-м HNO_3). Після цього вуглецеве волокно ретельно промивали дистильованою водою до рН промивних вод 5,5–6,0 і висушували на повітрі при 120 °С. Зразки позначені як ВВ/ HNO_3 /30, де останнє число вказує на концентрацію розчину.

Окиснення пероксидом водню: вихідне ВВ масою 2 г обробляли 50 мл 10 % та 25 %-м розчином H_2O_2 протягом 1 доби. Волокно відфільтровували, промивали водою та висушували на повітрі при 120 °С. Ці зразки позначені як ВВ/ H_2O_2 /30, де останнє число вказує на концентрацію розчину.

Бромовання розчином бромиду калію у водному розчині бромиду калію: зразок волокна масою 5 г обробляли 60 мл бромуючого розчину, який містив 20 г KBr та 10 г Br_2 , протягом години при кімнатній температурі. Після цього зразок обробляли насиченим розчином оксалату калію (200 мл) до припинення виділення газу та потім ще годину, промивали водою до відсутності у промивних водах іонів бромиду та висушували при 120 °С протягом 2 год. Метод далі в роботі позначатиметься як Б1, а одержані зразки як ВВ/ KBr_3 .

Бромовання рідким бромом: зразок волокна масою 5 г обробляли при кімнатній температурі 5 мл рідкого бромом, попередньо висушеного перегонкою над концентрованою сульфатною кислотою, потім обробляли аналогічно приведеній вище методиці. Скорочена назва методу – Б2, а синтезованих зразків – ВВ/Br₂.

Вищезгадані методи обробки ВВ відносяться до рідкофазного синтезу зразків бромом.

Бромовання у низькотемпературному газовому розряді: бромовання поверхні ВВ проводили в умовах високочастотного безелектродного плазмового розряду в атмосфері бромом при тиску 10^{-1} мм.рт.ст та частоті 27,12 МГц.

На рис. 2.1 наведена схема установки для обробки ВВ у низькотемпературному газовому розряді (НТГР):

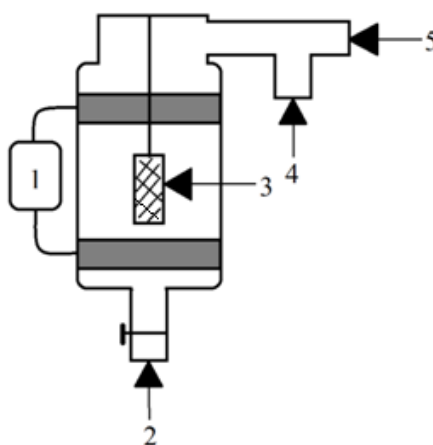


Рис. 2.1. Схема установки для проведення реакції в низькотемпературному газовому розряді: 1 – ВЧ-генератор; 2 – подача парів бромом; 3 – зразок вуглецевого волокна; 4 – вакуумметр; 5 – вихід до вакуумного насоса.

Перед модифікуванням зразки висушували на повітрі при 120 °С протягом 1 год. та вакуумували в установці. Наважка волокна складала 1 г.

Даний метод є плазмохімічною обробкою (Б3) зразків, які надалі будуть позначені як ВВ/Pl/Br₂/5. Останнє число вказує на час (у хвилинах) обробки ВВ Б3 методом.

Бромовання в газовій фазі (Б4) зразків вуглецевого волокна проводили як у неізотермічних, так і в ізотермічних умовах при 200, 300, 400 та 500 °С з гравіметричним контролем проходження реакції. Вказані температури синтезу використані для позначення синтезованих зразків (ВВ/Br₂/Т). Бромовання проводили парами Br₂ у потоці аргону, попередньо висушуючи ВВ у шафі для видалення води. При дослідженнях в умовах неізотермічного бромовання зразки вуглецевих матеріалів нагрівали в атмосфері аргону, що містив пари броду при температурі від 25 до 500 °С зі швидкістю 3 °/хв.

Схема термогравіметричної установки зображена на рис. 2.2:

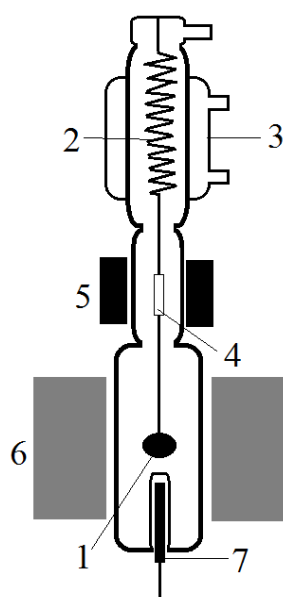


Рис. 2.2. Схема реактора для дослідження бромовання вуглецевих матеріалів: 1 – зразок; 2 – пружина; 3 – скляний термостатований корпус; 4 – стержень; 5 – лінійний трансформатор; 6 – піч; 7 – термопара.

Зміна маси зразка (1) при бромованні приводить до зміни положення пружини (2), що розташована в скляному термостатованому корпусі (3). При цьому відбувається переміщення стержня (4), яке вимірюється за допомогою лінійного трансформатора (5). Деформація пружини, що пропорційна зміні маси зразка, перетворюється в електричні сигнали при русі сердечника (4) лінійного трансформатора. Температура зразка змінюється за допомогою печі (6) і вимірюється хромель-алюмель термопарою (7).

В усіх дослідженнях, як в неізотермічних, так і в ізотермічних умовах швидкість потоку газу носія складала 40 мл/хв. Концентрація бром у в потоці аргону була $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при тиску 8,7 торр. Маса наважки ВВ складала близько 50 мг.

Хлорування чотирьоххлористим вуглецем: зразок волокна масою 5 г продували в потоці аргону парами чотирьоххлористого вуглецю (CCl_4) при 300, 450 та 600 °С протягом 2 годин. Після проведення реакції одну серію зразків охолоджували протягом 1 год. до кімнатної температури, а іншу – швидко, не від'єднуючи від лінії аргону. Хлороване волокно, яке охолоджували годину, позначали ВВ/ CCl_4 1/Т (Т – температура синтезу), а другу серію – ВВ/ CCl_4 2/Т.

Модифікування ВВ меркаптоацетатом натрію (МА) з подальшим окисненням поверхневих S-місних груп: 1 г вихідного ВВ або галогеновмісного прекурсор у заливали концентрованим розчином меркаптоацетату натрію (5 мл) і витримували протягом 15 годин за температури 120 °С. Для гідролізу отриманий S-похідний зразок кип'ятили з 25 %-м розчином хлоридної кислоти 2 години, відмивали від кислоти, обробляли 30 %-м розчином пероксиду водню протягом 1 доби, промивали водою до нейтрального рН та висушували при 120 °С. Метод сульфування МА позначили С1, а одержані зразки – ВВ/МА.

Модифікування ВВ сульфідом натрію (Na_2S) з подальшим окисненням поверхневих S-місних груп: 1 г вихідного ВВ або галогеновмісного прекурсор у сплавили із сульфідом натрію протягом 15 годин за температури 120 °С, потім промивали дистильованою водою, 20 %-м розчином хлоридної кислоти та знову водою для видалення хлоридів. Для окиснення S-вмісних груп зразок обробляли 30 %-м розчином пероксиду водню протягом 1 доби, промивали та сушили аналогічно методиці С1. Синтезовані зразки позначені як ВВ/ Na_2S , а метод С2.

Сульфування в газовій фазі: сульфування вуглецевого волокна проводили парами сірки в потоці аргону в ізотермічних умовах. Температури синтезу складали 400, 500, 600, 700, 800 °С, які були використані для позначення модифікованих зразків. Установка складається з двох нагрівачів, в яких

знаходиться кварцова трубка діаметром 15 мм. Температуру нагріву контролювали за допомогою хромель-алюмель термопари (4, 5). У трубку вміщали зразок наважкою 2,5 г (7), його положення фіксували за допомогою скловолокон. Аналогічним способом вміщали кварцову ємність (6) із сіркою, маса якої складала 1,5 г. Потім трубку розміщували так, щоб ВВ знаходилося в пічці (3), а посудина із сіркою – в пічці (2) (рис. 2.3).

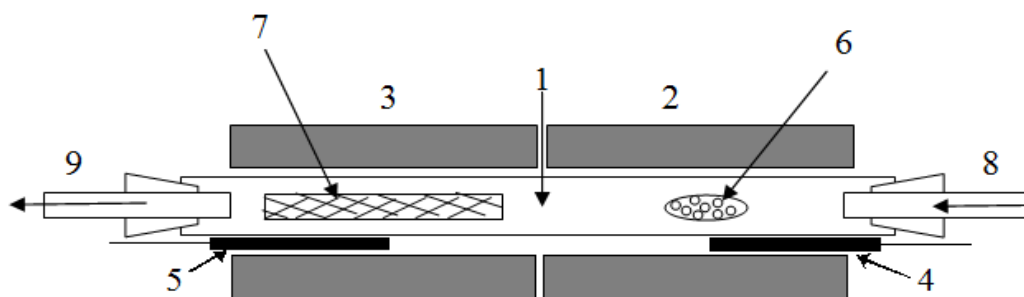


Рис. 2.3. Схема реактора для одержання сірковмісних вуглецевих матеріалів: 1 – реактор; печі 2 – для нагрівання сірки та 3 – зразку; 4, 5 – термопари; 6 – кварцова ємність із сіркою; 7 – зразок; 8 – подача аргону, 9 – вихід газів.

Потік аргону (8) зі швидкістю 50 мл/хв пропускали крізь трубку (1) та вмикали нагрів у такому порядку: спочатку нагрівали піч (3) із вуглецевим матеріалом (7) до заданої температури (400, 500, 600, 700 або 800 °С). Зразок витримували при цій температурі 1 год., потім вмикали піч (2), в якій знаходилась посудина із сіркою (6). У такому режимі зразок витримували ще 1 год., після чого піч (2) вимикали. При цьому сірка протягом всього синтезу повністю випаровувалася. Температуру нагрівача (2) було обрано з урахуванням залежності тиску насиченої пари сірки від температури. Використовували рівняння Антуана (2.1) [183]:

$$\lg P = A - \frac{B}{T+C}, \quad (2.1)$$

де А, В, С – константи, Т – температура, °С, Р – тиск насиченої пари, мм. рт. ст.

Згідно рис. 2.4 при 350 °С тиск пари сірки є оптимальним для проведення синтезу.

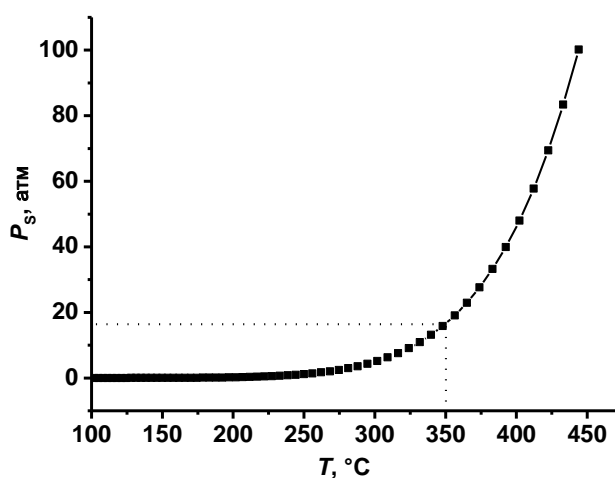
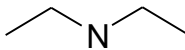
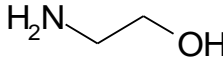
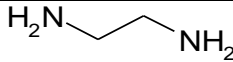
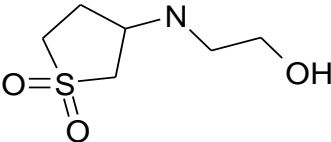
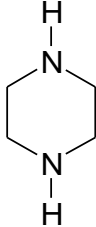


Рис. 2.4. Температурна залежність тиску насиченої пари сірки, одержана з рівняння Антуана.

Першу серію зразків волокон витримували ще 1 год. при температурі синтезу, а потім охолоджували протягом години. Цей метод синтезу позначали як С3, а зразки – ВВ/S1/Т. Другу серію одразу швидко охолоджували, не від'єднуючи від лінії подачі аргону (ВВ/S2/Т). Для окиснення прищепленої на поверхні ВВ сірки, зразок обробляли 30 %-м розчином пероксиду водню протягом доби, промивали та сушили аналогічно попереднім методикам.

Заміщення бромів на аміногрупи проводили за наступною методикою: зразок попередньо бромованого ВВ заливали спиртовим розчином відповідного аміну (табл. 2.1) та нагрівали протягом 15 годин в автоклаві за температури 120 °С. Після охолодження волокно промивали водою, далі розведеною хлоридною кислотою для видалення фізично сорбованого аміну, потім водою, до нейтральної реакції промивних вод.

**Аміни використані для введення аміногруп на поверхню попередньо
бромованих ВВ**

Назва аміну	Формула	Скорочення
Диетиламін		Et ₂ N
Моноетаноламін		MEA
Етилендіамін		En
Сульфоланілетилендіамін		SuEn
Піперазин		Pi

2.3. Методи дослідження структурно-сорбційних властивостей поверхні вуглецевого волокна

2.3.1. Скануюча електронна мікроскопія

Скануючий (растровий) електронний мікроскоп дозволяє одержувати зображення поверхні зразка з великою роздільною здатністю. Одержані за допомогою растрового електронного мікроскопа зображення виглядають тривимірними і є зручними для вивчення структури сканованої поверхні. Скануючий електронний мікроскоп працює у двох режимах роботи: режим відбитих електронів та режим вторинних електронів. Морфологію поверхні зразка добре видно у режимі реєстрації вторинних електронів, а у режимі реєстрації відбитих електронів – гірше, однак інтенсивність сигналу зростає зі зростанням середнього атомного номера елементів на ділянці, з якої реєструється цей сигнал, що пов'язано із кращим розсіюванням електронів важкими елементами.

ЕДС (energy-dispersive spectroscopy, EDS) дозволяє візуалізувати й отримувати інформацію щодо елементний склад поверхневого шару за допомогою реєстрації спектру характеристичного рентгенівського випромінювання елементів. Елемент визначають за енергією випромінювання, з якого воно походить. Інтенсивність випромінювання пропорційна вмісту цього елемента.

Зразки у даній роботі досліджували на скануючому (растровому) електронному мікроскопі моделі Jeol JSM-6490, обладнаному ЕДС-аналізатором серії Inca (Oxford Instruments) з відповідним програмним забезпеченням. Роздільна здатність ЕДС-аналізатора найменшого діаметра ділянки на поверхні зразка складає 1 мкм, найбільша глибина проникнення – 1,5 мкм.

2.3.2. Визначення адсорбційних властивостей матеріалів методом теплової адсорбції-десорбції азоту

Питому поверхню та пористу структуру досліджуваних зразків вимірювали методом теплової адсорбції-десорбції азоту, в якому визначали зміну теплопровідності газового потоку (гелію та аргону), що проходить крізь реактор із зразком. Таким чином визначали кількість аргону, адсорбованого поверхнею зразка з газової суміші при охолодженні його рідким азотом та десорбованого при наступному нагріванні зразка до кімнатної температури.

Для визначення питомої поверхні зразки попередньо прогрівали у потоці гелію при 120 °С протягом 2 годин для вилучення адсорбованих речовин. Визначення питомої поверхні проводили на установці (рис. 2.5) за допомогою хроматографа ЛХД-8МД із детектором за теплопровідністю.

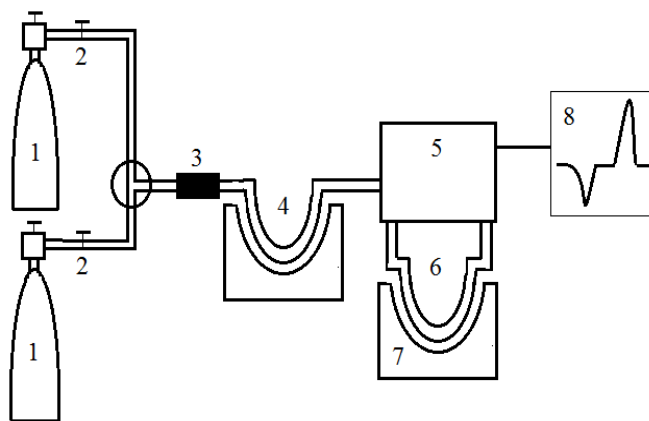


Рис. 2.5. Схема установки для визначення питомої поверхні методом теплової десорбції аргону: 1 – балони з аргоном і гелієм; 2 – крани тонкого регулювання; 3 – осушувач (хлоркальцієва трубка); 4 – скруббер; 5 – детектор за теплопровідністю (у складі хроматографа); 6 – реактор із зразком; 7 – посудина Дьюара; 8 – ПЕОМ.

Суміш складом 80 % гелію (газ-носії) та 20 % аргону (газ-адсорбат) отримували із балонів (1). Швидкості потоку газів контролювали кранами тонкого регулювання (2). За допомогою осушувача (3) та скрубера (4) суміш газів очищали від кисню та води, відповідно. Досліджуваний адсорбент (зразок) знаходився в U-подібному реакторі (6) довжиною 20 см та внутрішнім діаметром 5 мм. Склад газової суміші визначали за теплопровідністю у порівняльній камері хроматографа (5), під час занурення реактора (6) у посудину Дьюара (7) з рідким азотом і після, коли зразок знову нагрівався до кімнатної температури. Детектор з'єднувався із програмним забезпеченням ПЕОМ (8), який фіксував сигнали хроматографа.

Розрахунки поверхні проводили за висотами десорбційних піків, що пропорційні загальній поверхні зразків, використовуючи співвідношення (2.2):

$$\frac{h}{h^{em}} = \frac{S}{S^{em}}, \quad (2.2)$$

де h – висота десорбційного піку, см; $S_{\text{шт.}}$ – питома поверхня зразка, $\text{м}^2/\text{г}$; g – маса зразка, г. Величини з індексом «*em*» відповідають еталонному зразку. Еталонами є оксиди алюмінію із значеннями питомої поверхні: 4,2 та 22 $\text{м}^2/\text{г}$. Використання хроматографічного методу аналізу є похибка 10 % [184].

2.3.3. Визначення питомої поверхні методом БЕТ

Ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту були отримані об'ємним методом за допомогою приладу «Kelvin-1042» (Costech Microanalytical) при температурі кипіння рідкого азоту. При цьому сорбенти попередньо дегазували в потоці гелію при 100 °С протягом години. Об'єм адсорбованого газу визначали на момент встановлення квазірівноваги в потоці газу, що контролювали детектором за теплопровідністю (точність вимірювання $\pm 3\%$). Зручність такого типу установок, передусім, полягає в тому, що вони працюють в автоматичному режимі, дозволяють вивчати адсорбенти з низькими значеннями питомої поверхні та мають програмне забезпечення – як для проведення дослідження, так і для розрахунків з використанням різних моделей адсорбційних процесів.

Величина питомої поверхні $S_{\text{пит}}$ визначали з використанням адсорбції при заповненні мономолекулярного шару a_m . Ємність моношару була визначена за методом БЕТ [185,186]. Питома поверхня обчислюється за рівнянням (2.3):

$$S_{\text{пит}} = a_m N \omega_0, \quad (2.3)$$

де N – число Авогадро; ω_0 – площа, яку займає адсорбована молекула в щільному мономолекулярному шарі.

Величину a_m визначали з рівняння БЕТ, лінійна форма якого має такий вигляд (2.4):

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{a(1 - \frac{P}{P_s})} = \frac{1}{a_m} + \frac{C - 1}{a_m C} \cdot \frac{P}{P_s}, \quad (2.4)$$

де P_s – тиск насиченої пари адсорбату.

Графічний розв'язок цього рівняння дозволяє знайти a_m та константу C . Рівняння може бути застосованим у інтервалі відносного тиску $P/P_s = 0,03-0,35$.

Точність визначення за методом БЕТ має похибку $\pm 20\%$, і є досить точним лише для матеріалів з енергетично однорідною поверхнею зі значними розмірами пор, щоб нівелювати можливу взаємодію між молекулами адсорбату.

Для розрахунків цим методом придатні лише ізотерми II типу за класифікацією IUPAC [287], а в якості адсорбованої речовини можуть бути лише такі, адсорбційна взаємодія в яких здійснювалася б лише за рахунок дисперсійних сил (азот, криптон, *n*-гексан тощо).

2.3.4. Метод визначення загального об'єму пор

Визначення загального об'єму пор здійснювали ексікаторним методом за сорбцією парів води та бензолу. В бюкс вміщали зразок вуглецевого волокна, який висушували при 120 °С. Потім бюкс переносили в ексікатор з CaCl₂ та охолоджували. Після чого його (з охолодженим волокном) зважували (із точністю до 0,0001 г) і вміщали в ексікатор із водою. Через 24 год. бюкс знову зважували та за різницею маси розраховували об'єм пор досліджуваного зразку.

2.3.5. Елементний аналіз

Елементний склад визначали за допомогою приладу Vario MICRO cube (Elementar GmbH, Німеччина) в Інституті фізико-органічної хімії НАН Білорусі, м. Мінськ. Прилад дозволяє визначати мас. % С, Н, N і S у твердих органічних речовинах. Дані по карбону та гідрогену, отримані на vario MICRO CHNS, практично в усіх випадках повністю співпадають із результатами, які отримані на традиційних приладах методом згорання зразків.

Перед аналізом зразки сушили при 105 °С протягом 1 години. Аналіз проводили при температурі 17-19 °С та вологості 25-30 % (відсутність капілярної конденсації).

2.3.6. Вивчення адсорбції Cu²⁺-іонів із водних розчинів

Адсорбційні властивості вихідного та модифікованого ВВ по відношенню до іонів Cu²⁺ у водних розчинах досліджували спектрофотометрично за допомогою UV-Visible спектрофотометра Varian Cary 50 Scan.

Кількість міді (q_e) в рівноважному стані визначали за рівнянням (2.5):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}, \quad (2.5)$$

де C_0 і C_e – концентрація Cu^{2+} -іонів у вихідному розчині та у дослідженому розчині, після адсорбції Cu^{2+} -іонів вуглецевим волокном, моль/л, відповідно; V – об'єм розчину міді, яким заливали наважку адсорбенту, л; m – маса зразка (з точністю 0,0001), г.

Визначення міді проводили за допомогою купризону (бісциклогексаноноксалілдігідрозону) (рис. 2.6) за наступною методикою.

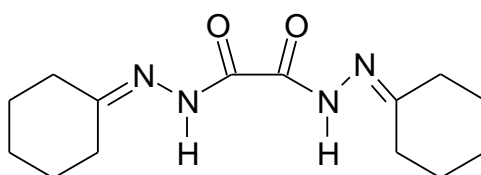


Рис 2.6. Структура молекули бісциклогексаноноксалілдігідрозону.

Купризон масою 0,1 г розчиняли у суміші етанолу та води (1:1) при нагріванні. Буферний розчин готували таким чином: у мірній колбі розчиняли лимонну кислоту масою 75 г у 100 мл води, обережно доливали концентрований розчин аміаку (95 мл) і доводили до мітки 250 мл, рН отриманого розчину складав 8-9.

Попередньо висушені та зважені наважки приблизно 50 мг ВВ заливали розчинами міді різної концентрації по 20 мл та струшували протягом 24 годин при температурі 25 °С. Концентрація розчинів нітрату міді складала $7 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Потім розчин фільтрували і за наступною методикою [188] готували розчини для визначення їх оптичної густини. В мірні колиби об'ємом 25 мл відбирали аліквоту по 2 мл досліджуваного розчину нітрату міді. Потім доливали буферний розчин до рН 8-9, 3 мл розчину купризона і доводили дистильованою водою до мітки. Оптичну густину вимірювали через 10 хв.

Спектри поглинання комплексу міді з купризonom мають максимум поглинання при 600 нм. Стандартні розчини міді використовували для калібрування. Коефіцієнт екстинкції, визначений з калібрувальних

залежностей, дорівнює 16000, що повністю узгоджується з даними літератури [188,189].

2.3.7. Метод лазерного еластичного оптичного розсіювання

Дослідження оптичних властивостей поверхні зразків проводили у відділі нелінійної оптики Інституту фізики НАН України (м. Київ). З метою аналітичного визначення типів брону на поверхні використовували експериментальний прилад з використанням сучасної лазерної методики дослідження еластичного оптичного розсіювання в режимі запису індикатрис [174]. При дослідженні, в якості джерела світла, використано синхронізований лазер, який працює при 532 нм. Кутову залежність вимірювали за допомогою кремнієвого фотодіоду, запис якої проводили з використанням SCD-карти зі швидкістю відбору 1000 в секунду. Кутова залежність реєстрували від 0 до 360° з кроком 0,05°. При дешифруванні одержаних залежностей враховували наявність «сліпого сектору». Зразок розташували по центру на осі обертання установки таким чином, щоб промінь падав на нього під прямим кутом.

2.4. Методи дослідження фізико-хімічних властивостей модифікованого вуглецевого волокна

2.4.1. Хімічний аналіз

Для кількісного визначення вмісту галогену зразки вуглецевого волокна переводили в розчинний стан у розплаві NaOH в скловуглецевому тиглі за температури 400 °С. Після охолодження отриманий розплав розчиняли у воді та кількісно переносили в колбу з дистильованою водою. Далі підкислювали азотною кислотою для видалення залишкових іонів, які також дають нерозчинні солі срібла (наприклад, CO_3^{2-}), і визначали вміст бромід-іонів оберненим титруванням за методом Фольгарда [190]. До отриманого розчину додавали надлишок відтитрованого розчину нітрату срібла, а далі визначали

залишок срібла титруванням 0,05 моль/л розчином роданіду амонію в присутності іонів Fe^{3+} . Після точки еквівалентності з'являється надлишок SCN^- -іонів, які утворюють із Fe^{3+} комплекс червоного кольору $[\text{FeSCN}]^{2+}$.

Розрахунки кількості речовини $\nu(\text{Br}^-)$ (2.6) та концентрації $c(\text{Br}^-)$ (2.7) прищепленого бромиду чи хлориду в поверхневому шарі ВВ проводили за формулами:

$$\nu(\text{Br}^-) = C(\text{Ag}^+) \cdot V(\text{Ag}^+) - C(\text{SCN}^-) \cdot V(\text{SCN}^-), \quad (2.6)$$

де $\nu(\text{Br}^-)$ – кількість прищепленого бромиду в поверхневому шарі ВВ, моль; $C(\text{Ag}^+)$, $C(\text{SCN}^-)$ – концентрації розчинів нітрату срібла та роданіду калію, моль/л, відповідно; $V(\text{Ag}^+)$, $V(\text{SCN}^-)$ – об'єми розчинів нітрату срібла та роданіду калію, л, відповідно.

$$c(\text{Br}^-) = \frac{\nu(\text{Br}^-)}{m_{\text{зр}}}, \quad (2.7)$$

де $c(\text{Br}^-)$ – концентрація прищепленого бромиду в поверхневому шарі ВВ, ммоль/г; $m_{\text{зр}}$ – наважка зразка (з точністю 0,0001) г.

2.4.2 Іон-селективний електрод на іон Cl^-

Електрод іон-селективний кристалічний ЕЛІС-131С1 призначений разом із електродом порівняння для вимірювання активності хлорид-іон у розчинах. Електрод виготовляли згідно із ГОСТ 22261-94 та технічними умовами ТУ 4215-015-35918409-2007. Розмір електрода: діаметр – 10 мм; довжина – 113 мм.

Діапазон вимірювання $p\text{Cl}^-$ при температурі 20 °С від 1,0 до 4,5. Діапазон температур розчинів, які досліджуються, є від 5 до 50 °С. Відхилення електродної характеристики від лінійності в діапазоні вимірювання $p\text{Cl}^-$ при температурі 20 °С не більше ніж ± 6 мВ.

Не допускається присутність у розчині, який аналізується, іонів CN^- , S^{2-} , Br^- , I^- .

Концентрацію іонів Cl^- у розчині з невідомою концентрацією визначали за калібрувальним графіком після вимірювання потенціалу електрода в цьому

розчині. Електрод калібрували розчином хлориду калію різної концентрації ($3 \cdot 10^{-5}$; 10^{-4} ; 10^{-3} ; 10^{-2} ; 10^{-1}).

2.4.3. Метод Бьома

Для визначення концентрації основних типів О-вмісних поверхневих груп використовували метод Бьома. [191]. Даний метод дозволяє визначити групи, які доступні у розчині і здатні брати участь у катіонообмінних процесах.

На рис. 2.7 представлені декілька структур О-вмісних функціональних груп, які можуть знаходитися на краях графенових шарів [192]. Дві сусідні карбоксильні групи (а) можуть утворювати карбонові ангідриди (б). Лактонні (в) групи утворюють фенольна (г) та карбоксильна, якщо розміщені поряд одна з одною. Хінонні групи (д) можуть бути як ізольовані, так і розміщені поряд. Атом вуглецю також може бути замінений на атом кисню (е) етерного типу, який дуже складно виявити.

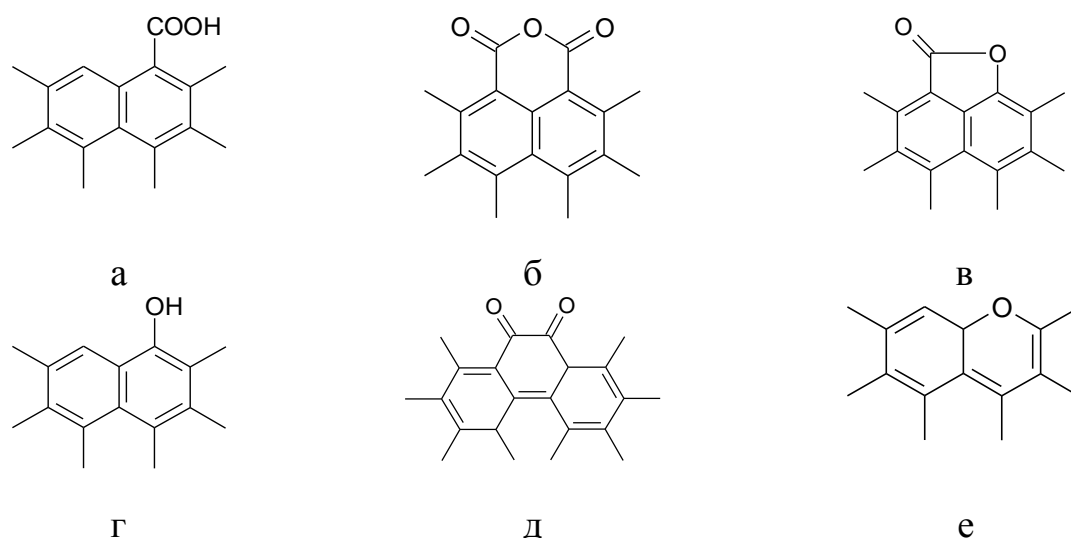


Рис. 2.7. Можливі структури поверхневих О-вмісних груп.

Ці функціональні групи (а-г) розрізняються кислотністю і їх можна нейтралізувати розчинами основ різної сили. Карбоксильні групи є найбільш кислими, вони реагують із NaHCO_3 . Під дією більш сильної основи Na_2CO_3 розкриваються лактонні та ангідридні цикли, а в середовищі NaOH відбувається заміщення протона фенольних груп.

Карбонільні групи, які виявляють менш кислотні властивості, реагують лише із алкоголятом (NaOC_2H_5). Отже, завдяки різній кислотності функціональних груп їх можна диференціювати та визначити концентрації цих груп.

Потенціометричним методом титрування розчину визначали концентрації основ. Для цього використовували рН-метр (рН-340), скляний та хлор-срібний електроди. Для побудови калібрувальних графіків використовували буферні розчини (стандарт-титри, ГОСТ-8.134-74, ГОСТ-8.135-74): рН 1,68 (Тип 1), рН 3,56 (Тип 2), рН 4,01 (Тип 3), рН 6,86 (Тип 4), рН 9,18 (Тип 5), рН 12,45 (Тип 6).

Висушений зразок, наважкою ВВ 0,1 г (із точністю до 0,0001 г), заливали розчином 0,05 М NaHCO_3 , 0,05 М Na_2CO_3 або 0,05 М NaOH , об'ємом 10 мл. Бюкс із сумішшю струшували 24 год. Волокно відокремлювали від розчину декантацією, відбирали аліквоту 2 мл і титрували 0,1 М розчином HCl , щоб визначити об'єм основи, який прореагував з функціональними групами поверхні. Одночасно проводили дослід порівняння.

Концентрацію основи (2.8), що прореагувала з О-вмісними групами волокна, визначали за формулою:

$$C_{\text{осн.}} = \frac{V_{\text{осн.}}(V_{\text{HCl}}^0 - V_{\text{HCl}})C_{\text{HCl}}}{1000mV_A}, \quad (2.8)$$

де $V_{\text{осн.}}$ – об'єм розчину основи, яким заливали наважку волокна, мл; V_{HCl} та V_{HCl}^0 – об'єми кислоти, витрачені на титрування аліквот досліджуваного розчину та розчину порівняння, мл; C_{HCl} – концентрація хлоридної кислоти; m – маса наважки ВВ, г; V_A – об'єм аліквоти досліджуваного розчину основи, мл. Похибка визначення $C_{\text{осн.}}$ складала 2%.

Також, загальну концентрацію поверхневих сульфовмісних груп визначали методом потенціометричного титрування (ПТ) розчину 0,05 н NaOH , яким заливали модифікований зразок. Пробопідготовку та проведення експерименту проводили аналогічно, як для методу Бьома.

2.4.4. Термогравіметричний аналіз

За допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджували термічні перетворення в зразках вихідного та модифікованого ВВ. У цих дослідженнях зразки нагрівали в атмосфері аргону при температурі від 30 до 800 °С із швидкістю 10 °/хв. Наважка зразка складала приблизно 50 мг (з точністю 0,0001 г). Метод ТГА використовували для оцінки термічної стійкості синтезованих зразків та для визначення концентрації деяких типів поверхневих груп. У більшості випадків отримані температурні залежності зміни маси супроводжувались накладанням процесів розкладу різних поверхневих груп, що ускладнює інтерпретацію даних та встановлення концентрації окремих видів груп. Оптимальним вирішенням цієї задачі є розклад температурних залежностей за допомогою функцій Гаусса на складові компоненти з подальшим інтегруванням кожного піку. Для термогравіметричного аналізу використовували ту ж саму установку, що для бромовання ВВ у парах бромю (рис. 2.2).

2.4.5. Метод термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричним аналізом продуктів десорбції (ТПДМС)

Метод полягає в тому, що попередньо вакуумований зразок нагрівають у вакуумі (10^{-4} Па) із заданою швидкістю (10 °/хв, 20-800 °С). Всі леткі продукти десорбції або розкладу аналізуються мас-спектрометрично. Мас-спектри записували в циклічному режимі, що дозволяє одержати набір мас-спектрів газової фази за різних температур зразка. Далі для кожного значення m/z можна побудувати залежність інтенсивності в мас-спектрі від температури зразка (термодесорбційний профіль). За характером профілю можна робити висновки про те, що саме десорбувалося, оскільки співпадіння форм профілів для різних m/z свідчатиме, що це продукти одного й того самого процесу. У роботі використовували однополярний квадрупольний мас-спектрометр MX 7304 A («Селмі», м. Суми, Україна); мас-спектр отримували за допомогою електронної іонізації (70 eV).

2.4.6. Інфрачервона спектроскопія порушеного повного внутрішнього відбиття (ІЧ)

Інфрачервоний Фур'є-спектрометр (ФСМ) у поєднанні з методом багаторазового порушеного повного внутрішнього відбиття (БППВВ) представляють собою ефективний аналітичний інструмент дослідження хімічного складу дрібнодисперсних порошків, волокон і плівок.

ІЧ-спектри модифікованих зразків були отримані за допомогою високоточного ІЧ-(Фур'є)-спектрофотометра IRAffinity-1S в університеті м. Пряшів (Словаччина). Запис і розшифровка спектрів проводили з використанням стандартного пакета програмного забезпечення LabSolutions IR фірми Shimadzu.

Пробопідготовку проводили наступним чином: зразки ВВ розтирали у порошок та наносили на KBr скельце. Фон записували відносно скельця KBr. Зразки вуглецевих волокон, безпосередньо перед вимірами, були прогріті в вакуумній сушильній шафі при температурі 90 °С. Запис спектрів в рамках Фур'є-спектроскопії інфрачервоного відбиття – повного внутрішнього відбиття (DRIFT-ATR) проводився в хвильовому діапазоні 400-4000 cm^{-1} , з кроком 0,5 cm^{-1} , в режимі накопичення 1025 і 3000 сканів, використовуючи приставку Horizontal ATR Basics ATR-8000A, укомплектовану призми на основі селеніду цинку та металевого германію. Десятикратне БППВВ ІЧ-променя реєстрували детектором спектрометра, спектри – підсумовували.

2.4.7. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС)

Даний метод використовується для кількісного визначення поверхневих функціональних груп. Він дозволяє одержати інформацію про розподіл елементів на поверхні та їхній хімічний стан у поверхневому шарі завтовшки (30–40 Å) твердого тіла.

Аналіз РФЕС проводили за допомогою фотоелектронного спектрометра JPS-9030 на AlK α , 1486 eV (*Кошицький технічний університет, Словаччина*).

На основі прямої пропорційності інтенсивності лінії та концентрації досліджуваного елемента проводили кількісний аналіз складу поверхневого шару. Спектри обробляли у програмі XPSpeak 4.1, що дозволяє якісно розшифрувати їх та проводити розділення піків з кількома максимумами.

2.4.8. Методика дослідження реакції дегідратації ізопропілового спирту

Для дослідження реакції дегідратації ізопропілового спирту використовували проточну установку для вивчення кінетики гетерогенно-каталітичних процесів у газовій фазі (рис. 2.8).

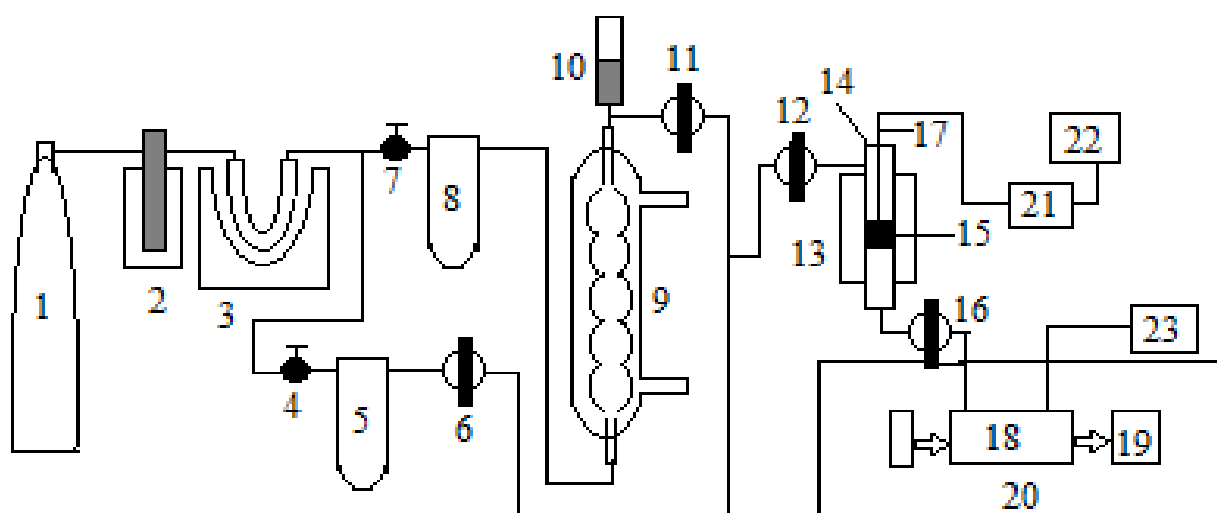


Рис. 2.8. Схема проточної установки для дослідження гетерогенно-каталітичних процесів: 1 – балон з аргоном; 2 – скруббер з активованою міддю; 3 – скруббер, розміщений в дьюарі з рідким азотом; 4, 7 – крани тонкого регулювання; 5, 8 – реометри; 6, 11 – двоканальні крани; 9 – термостатована ємність з SiO_2 для насичення газового потоку парами рідкого реагенту; 10 – ємність для рідкого реагенту; 12, 16 – триканальні крани; 13 – піч; 14 – реактор; 15 – зразок; 17 – термопара хромель-копель; 18 – газова ІЧ-кювета; 19 – детектор; 20 – блок вимірювання ІЧ-спектрометра SPECORD 71 IR; 21 – вольтметр UNI-T UTM161C; 22, 23 – ПЕОМ.

Установка складається з двох газових ліній – спирту та аргону. Аргон (1) з балону очищується від кисню та води за допомогою скрубєрів (2) та (3), відповідно. Далі частина потоку аргону використовується для розведення – об'ємна швидкість задається краном тонкого регулювання (4) і вимірюється реометром (5). Інша частина аргону потрапляє в колонку (9), де відбувається насичення потоку аргону парами спирту. Колонка (9) заповнена силікагелем, що просочується спиртом. Потік аргону, проходячи крізь цю колонку, насичується парами спирту. Вміст спирту визначається температурою колонки, що задається термостатом. Потік компонентів змішується (12) та потрапляє в реактор (14), де при нагріванні відбувається реакція, а потім – у газову ІЧ-кювету (18), що термостатується. Об'єм рідкого спирту до колонки (9) додають за допомогою мірної воронки (10). Двоканальні крани (6) і (11) регулюють подачу аргону та спирту, відповідно.

Концентрацію ізопропілового спирту та пропілену встановлювали за інтенсивністю смуг поглинання в області 3700 см^{-1} (ν_{OH}) та 3105 см^{-1} (ν_{CH}), відповідно.

Зв'язок між кількістю поглиненого світла та концентрацією частинок виражається законом Бугера-Ламберта-Бера (2.9):

$$D = -\ln \frac{I}{I_0} = \epsilon c l, \quad (2.9)$$

де D – оптична густина, I_0 та I – інтенсивність падаючого світла та світла після проходження через зразок, відповідно, ϵ – молярний коефіцієнт екстинкції, c – концентрація речовини, l – довжина ІЧ-кювети.

Концентрацію спирту та пропілену визначали за допомогою калібрувальних залежностей, використовуючи закон Бугера-Ламберта-Бера: $c(\text{моль/л}) = 5,66 \cdot 10^{-4} + 6,47 \cdot 10^{-3} \cdot D$ для ізопропілового спирту; $c(\text{моль/л}) = 6,3 \cdot 10^{-3} \cdot D$ для пропілену. Залежність оптичної густини поглинання від концентрації є лінійною, яка проходять через початок координат. Це свідчить про належний ступінь очищення реагенту, зокрема, від води.

Мірою каталітичної активності в реакції дегідратації спиртів була температура 50 % та 100 % перетворення ($T_{50\%}$ та $T_{100\%}$) їх в продукти.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2

170. Справочник: *Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография*; Мир: Москва, 1976.
171. Яцимирский, В.К.; Гомонюк, Л.Н.; Безуглая, Т.Н.; Дюк, В.Е. Физико-химические свойства и каталитическая активность активированного угля, модифицированного кислотными группами. *Укр. хим. журн.* **2007**, *73*, № 1-2, 25-31.
172. Грищенко, Л.Н.; Безуглая, Т.Н.; Вакалюк, А.В.; Радкевич, В.З.; Мошковская, Н.М.; Ищенко, Е.В. Функционализация поверхностного слоя углеродного волокна бром- и серосодержащими группами. *Укр. Хим. Журн.* **2016**, *Т.82*, № 3, 49-54.
173. Grishchenko, L.M.; Bezugla, T.M.; Vakaliuk, A.V.; Radkevich, V.Z.; Byeda, O.A. and Diyuk, V.E. Functionalization of carbon fibres with Br- and S-containing groups. *Каталізинефтехимія.* **2015**, *24*, 35-37.
174. Multian, V.; Kinzerskyi, F.E.; Vakaliuk, A.V.; Grishchenko, L.M.; Diyuk, V.E.; Boldyrieva, O.Yu.; Kozhanov, V.O.; Mischanchuk, O.V.; Lisnyak V.V. and Gayvoronsky, V.Ya. Surface Response of Brominated Carbon Media on Laser and Thermal Excitation: Optical and Thermal Analysis Study. *Nanoscale Research Letters.* **2017**, *12:146*, 1-8.
175. Грищенко, Л.М.; Безугла, Т.М.; Трачевський, В.В.; Вакалюк, А.В.; Задерко, О.М.; Дюк, В.Є.; Іщенко, О.В. Особливості бромовання вуглецевого волокна у рідкій фазі та у низькотемпературному газовому розряді. *Вопросы химии и химической технологии.* **2015**, *1 (99)*, 13-19.
176. Grishchenko, L.M.; Bezugla, T.M.; Vakaliuk, A.V.; Trachevskiy, V.V.; Byeda, O.A.; Diyuk, V.E. Functionalization of carbon fibres with S-containing groups. *Каталізинефтехимія.* **2015**, *24*, 31-34.
177. Грищенко, Л.М.; Задерко, О.М.; Безугла, Т.М.; Вакалюк, А.В.; Місчанчук, О.В.; Дюк, В.Є. Фізико-хімічні властивості хлорованого та амінованого активованого вугілля. *Укр.хім.журн.* **2014**, *80*, № 11, 19-23.

178. Grishchenko, L.M.; Bezugla, T.M.; Vakaliuk, A.V.; Zaderko, A.N.; Mischanchuk, O.V.; Diyuk, V.E. Bromination of carbon fibers as a route to formation of active functional surface. *Каталіз і нафтехімія*. **2014**, *23*, 43-45.
179. Грищенко, Л. Н.; Безуглая, Т. Н.; Вакалюк, А.В.; Радкевич, В.З.; Мисчанчук, Б.Г.; Діюк, В.Е.; Ищенко, Е.В. Функционализация поверхности слоя углеродного волокна Br- и N-содержащими функциональными группами. *Укр. Хим. Журн.* **2015**, *81*, № 8, 85-90.
180. Грищенко, Л.; Безугла, Т.; Вакалюк, А.; Діюк, В.; Місчанчук, О.; Іщенко, О. Хімічне модифікування поверхневого шару вуглецевого волокна Br- та S-вмісними сполуками. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*. **2016**, *1* (52), 54-59.
181. Grishchenko, L.M.; Bezugla, T.M.; Vakaliuk, A.V.; Radkevich, V.Z., Vyeda, O.A.; Diyuk, V.E. Functionalization of carbon fibres with S-containing groups. *Каталіз і нафтехімія*. **2015**, *24*, 38-40.
182. Грищенко, Л.; Безуглая, Т.; Вакалюк, А.; Беда, А.; Радкевич, В.; Мисчанчук, А. Модифицирование углеродного волокна серосодержащими функциональными группами. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*. **2016**, *1* (52), 50-54
183. Antoine, M.C. Nouvelle Relation Entre les Tensions et les Temperatures. *C. r. held Seanc. Acad. Sci. Paris*. 1888, *107*, 681-684.
184. Мак-Нейр, Г.; Бонелли, Э. *Введение в газовую хроматографию*. Мир: Москва, **1970**; сс 280.
185. Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*, 2nd ed.; Academic Press INC: London, **1982**; pp 313.
186. Авгуль, Н.Н.; Киселев, А.В.; Пошкус, Д.П. *Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях*; Химия: Москва, **1975**; pp 384.
187. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W. [et al.]. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, № 4, 603-619.

188. Марченко, З.; Бальцежак, М.; Бином, М. *Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях*; БИНОМ. Лаборатория знаний: Москва, **2007**; сс 711.
189. Справочник: *Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии*; «Металлургия»: Москва, **1984**; сс 272.
190. Бабко, А.К.; Пятницкий, Н.В. *Количественный анализ*, Редактор Стуковнин, Н.Д.; Государственное издательство «Вышая школа»; Москва, 1962; сс 509.
191. Boehm, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*. 2002, 40, 145-149.
192. Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. **1994**, 32, № 5, 759-769.

РОЗДІЛ 3

ГАЛОГЕНУВАННЯ ПОВЕРХНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Br- ТА Cl-ВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН

Вихідними матеріалами для модифікування було обрано два типи вуглецевої мікропористої адсорбційно-активної тканини: «Бусофіт» (позначено як Бус) та вуглецеве волокно на основі поліакрилонітрилу (позначено як ВВПАН). Ці волокна відрізняються температурою карбонізації та активації (розділ 2). Властивості використаних волокон, у тому числі модифікованих, було порівняно з властивостями кісточкивого активованого вугілля (КАВ), яке активно досліджувалось на кафедрі фізичної хімії [193, 194].

Питома поверхня ($S_{\text{пт.}}$), визначена методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та загальний об'єм пор вихідних вуглецевих волокон Бус та ВВПАН, наведені в таблиці 3.1. Як видно, Бус за своїми структурно-сорбційними характеристиками є подібним до КАВ; це волокно має значну питому поверхню та великий сорбційний об'єм [193]. Щодо питомої поверхні ВВПАН, вона є дещо меншою, ніж у волокна Бус. За зростанням значення загального об'єму пор вуглецеві матеріали можна розташувати у ряд: ВВПАН < КАВ < Бус.

У таблиці 3.1 узагальнено результати, для вихідних волокон, отримані методом Бьома. Загальна концентрація оксигеновмісних поверхневих груп на поверхні Бус є незначною (0,29 ммоль/г). Поверхня ВВПАН є більш окисненою, концентрація О-вмісних груп на поверхні цього волокна становить 0,92 ммоль/г. Як видно, вміст карбоксильних груп майже однаковий для обох волокон. Лактонні й ангідридні групи для Бус практично відсутні, а ВВПАН складають основну частину О-вмісних функціональних груп на поверхні волокна. Таку відмінність можна пояснити різними умовами карбонізації та активування волокон. У порівнянні з КАВ, ВВПАН має дещо більшу концентрацію О-вмісних груп на поверхні, а Бус – майже однакову [193].

Питома поверхня ($S_{\text{пит.}}$), загальний об'єм пор за водою (V_{s1}) та за бензолом (V_{s2}), концентрація оксигеновмісних функціональних груп на поверхні вихідних ВВ, визначена методом Бьома.

Зразок	$S_{\text{пит.}}$, м ² /г	V_{s1} , см ³ /г	V_{s2} , см ³ /г	Концентрація функціональних груп, ммоль/г		
				Карбоксильні	Лактонні та ангідридні	Фенольні
Бус	1380	0,63	0,59	0,11	0,02	0,16
ВВПАН	950	0,19	0,20	0,12	0,50	0,30
КАВ*	1350	0,45	0,48	0,10	~0	0,20

* – дані взято з [195] та [193].

У ТПДМС-спектрах вихідного волокна Бус спостерігаються сигнали незначної інтенсивності моно-, діоксиду вуглецю та води. Як видно з рис. 3.1, на поверхні вихідного волокна Бус присутні кисневмісні групи, розклад яких відбувається з утворенням переважно монооксиду вуглецю ($m/z=28$). О-вмісні групи, деструкція яких відбувається при досить високих температурах (вище 600 °С) з утворенням СО можуть бути ідентифіковані як фенольні групи [196-198]. Десорбція H_2O ($m/z=18$) і CO_2 ($m/z=44$) відбувається при відносно низьких температурах – велика частина їх виділяється при температурі до 200 °С, що свідчить про присутність на поверхні вихідного волокна, переважно, фізично сорбованих форм води та діоксиду вуглецю, а також форм, що утворюються в результаті деструкції поверхневих оксигеновмісних груп. Ці дані корелюють з результатами титрування методом Бьома, згідно з якими на поверхні волокна Бус практично відсутні ангідридні та лактонні групи – поверхневі центри, які розкладаються в температурному інтервалі 200-600 °С.

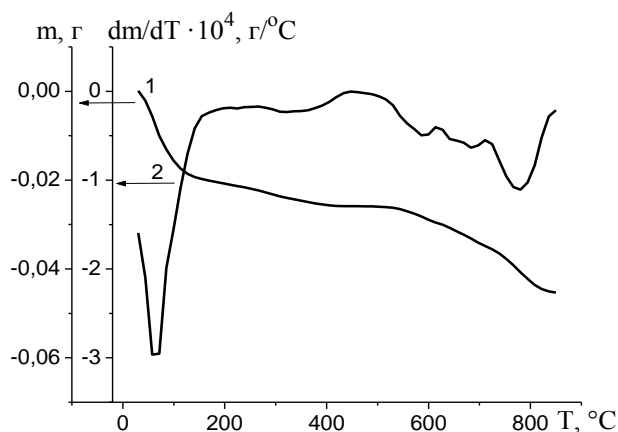
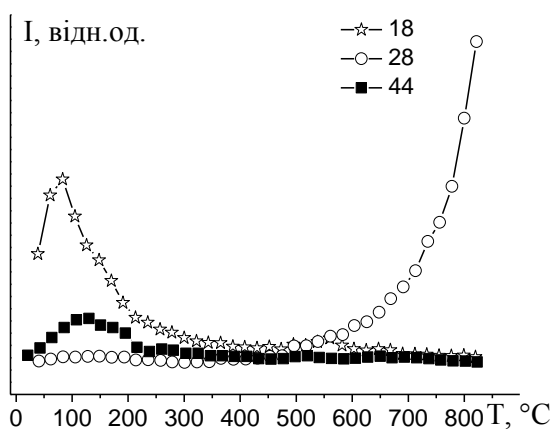


Рис. 3.1. ТПДМС-профілі для вихідного волокна Бус (m/z 18, 28, втрати маси в інтегральній (1) 44). *Інтенсивність виділення CO_2 та диференціальній (2) формі для Бус збільшена в 5 разів.

Згідно з даними ТГА (рис. 3.2), для вихідного зразка Бус спостерігається відносно невелика (близько 4,5 %) загальна втрата маси в усьому температурному інтервалі, що свідчить про присутність незначної кількості поверхневих оксигеновмісних груп і узгоджується з даними ТПДМС та потенціометричним титруванням за методом Бьома.

Згідно даних ТПДМС (рис. 3.3), при нагріванні вихідного волокна ВВПАН спостерігається десорбція CO і CO_2 у широкому температурному інтервалі, що пояснюється розкладанням різних типів поверхневих оксигеновмісних груп. Розкладання термодесорбційних кривих виділення CO та CO_2 за функціями Гаусса підтверджує, що на поверхні ВВ присутні карбоксильні групи (температурний інтервал 100–300 °C), ангідридні та лактонні групи (температурний інтервал 350–550 °C) та фенольні групи (температурний інтервал 500–800 °C) [198, 200].

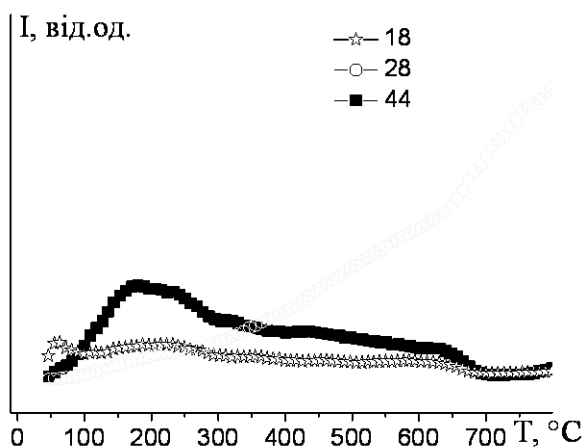


Рис. 3.3. ТПДМС-профілі для вихідного волокна ВВПАН (m/z 18, 28, 44).

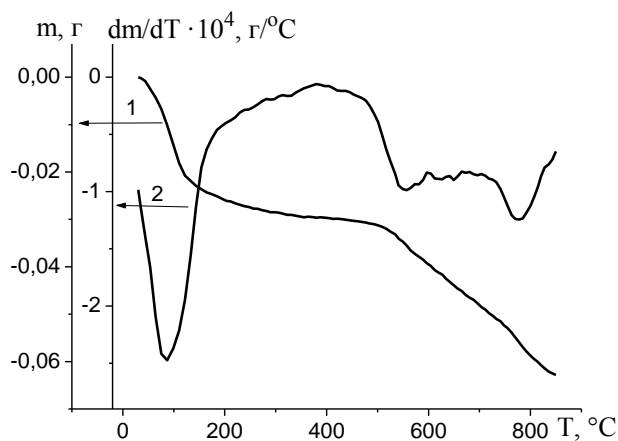


Рис. 3.4. Температурні залежності втрати маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для ВВПАН.

Для вихідного волокна ВВПАН спостерігається втрата маси в температурному інтервалі 30–850 °С, яка складає 6,5 % (рис. 3.4). На диференціальній кривій для вихідного волокна ВВПАН, так і для Бус, спостерігається інтенсивний пік вище 500 °С, що відповідає деструкції високотемпературних поверхневих оксигеновмісних груп. Дані, одержані методами ТПДМС та ТГА, узгоджується з результатами потенціометричного титрування за методом Бьома.

Отже, дані ТПДМС, ТГА та потенціометричного титрування за методом Бьома показали, що на поверхні ВВ як і КАВ присутня незначна кількість оксигеновмісних груп. Хімія поверхні вуглецевого волокна Бус є подібною до КАВ. Ці зразки містять дуже незначну кількість карбоксильних і фенольних груп. ВВПАН містить на поверхні лактонні й ангідридні групи, які практично відсутні для Бус і КАВ.

Як було показано в огляді літератури, одним з розповсюджених підходів, що застосовується в органічному синтезі для одержання різних похідних, є початкове отримання галогеновмісних прекурсорів з подальшим заміщенням активного галогену на різноманітні функціональні групи. Для галогенування вуглецевих волокон було обрано бромовмісні (рідкий бром, пари броду та

розчин бром у водному розчині бромиду калію) та хлоровмісні (пари чотирьоххлористого вуглецю) реагенти (розділ 2). Основною задачею було порівняння ефективності різних методик уведення галогену в поверхневий шар ВВ та визначення особливостей рідкофазного та газофазного методів модифікування.

На рис. 3.5 наведено мікрофотографії вихідного Бус та хлорованого Бус/ $\text{CCl}_4/450$. Як видно, модифікування (на прикладі хлорування парами CCl_4 у газовій фазі) не призводить до помітних змін у макроструктурі волокна.

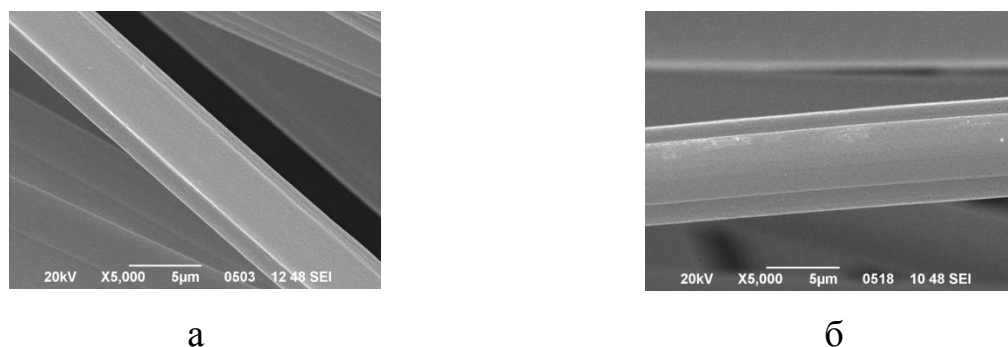


Рис. 3.5. Мікрофотографії ділянок поверхні Бус (а) та Бус/ $\text{CCl}_4/450$ (б) зі збільшенням в 5000 раз.

Згідно з даними ЕА (табл. 3.2), вихідне ВВ (на прикладі Бус) має значний вміст вуглецю та незначну концентрацію Н, S та N, які частково залишаються в матриці після карбонізації та активації текстильного волокна. Атоми галогену відсутні у вихідному волокні. Після бромовання Бус рідким бромом спостерігаємо зменшення вмісту вуглецю, що можна пояснити незначним руйнуванням вуглецевої матриці, а вміст бром у складі 8,6 мас. %. Збільшення вмісту кисню у бромованому волокні свідчить, що модифікування супроводжується паралельним окисненням поверхні ВВ. Хлорування волокна Бус приводить до прищеплення 10,3 мас. % хлору. Оскільки хлорування проводять при температурі 450 °С, частина функціональних груп розкладається, що приводить до зменшення вмісту кисню в хлорованому зразку.

**Вміст вуглецю, гідрогену, сірки, азоту в вихідному та галогенованому ВВ
за даними елементного аналізу.**

Зразок	Результати елементного аналізу, мас. %					
	C	H	S	N	Hal	O
Бус	93,7	0,7	0,1	0,4	-	5,1
Бус/Br ₂	82,1	0,7	0,1	1,3	8,6	7,2
Бус/CCl ₄ /450	81,5	1,0	0,3	0,9	10,3	6,0

Розглянемо особливості галогенування вуглецевих волокон різними галогенуючими агентами.

3.1. Термодесорбційні властивості бромовмісних ВВ, отриманих бромованням у рідкій фазі

Бромовання ВВ проводили з використанням рідкого броду та розчину броду у присутності бродиду калію (розділ 2). Методом ХА було визначено концентрації броду у поверхневому шарі ВВ, бродованих у рідкій фазі табл. 3.3.

Як видно, концентрації броду, введеного в поверхневий шар ВВ є доволі високими та залежать від бродуючого агенту та використаного вуглецевого волокна. В зразках Бус/КВr₃ і Бус/Br₂ міститься 0,5 і 1,0 ммоль/г броду, відповідно; концентрація броду в зразках ВВПАН/КВr₃ і ВВПАН/Br₂ складає 0,4 та 0,5 ммоль/г, відповідно (табл. 3.3). Отже, бромовання ВВ рідким бродом є більш ефективним, ніж бромовання водним розчином Br₂·КВr, хоча у випадку ВВПАН концентрація прищепленого броду не дуже залежить від обраного бродуючого агенту. Порівнюючи ВВ із АВ, бродованих у рідкій фазі, для зразків КАВ вміст броду є 0,52-0,62 ммоль/г [194], що потрапляє всередину інтервалу концентрацій броду в бродованих ВВ.

Концентрація бром у на поверхні ВВ та КАВ, модифікованих в рідкій фазі

Зразок	c_{Br_2} , ммоль/г
Бус/ Br_2	1
Бус/ KBr_3	0,5
ВВПАН/ Br_2	0,5
ВВПАН/ KBr_3	0,4
КАВ/ Br_2^*	0,52
КАВ/ KBr_3^*	0,62

* – дані взято з [194].

Прищеплений бром є достатньо стійким і не гідролізує при тривалому (1-2 роки) зберіганні зразків за кімнатної температури як на повітрі, так і в воді (відсутність бромід-іонів у рідкій фазі). При нетривалому кип'ятінні зразків ВВПАН/ KBr_3 або ВВПАН/ Br_2 у воді не знайдено Br^- -іонів у фільтраті, що також свідчить про відсутність гідролізу прищепленого бром у. Однак, при обробці лугами, особливо при нагріванні, поверхневий бром гідролізує доволі швидко. Так, при обробці бромованого волокна 10 %-им розчином КОН при кімнатній температурі вміст бром у зменшується протягом 5 год. з 0,5 до 0,07 ммоль/г.

За даними методу ТПДМС для зразків Бус/ KBr_3 і Бус/ Br_2 основним Br -вмісним продуктом десорбції є HBr ($m/z = 80$ і 82) (рис. 3.6), який виділяється в досить широкому температурному інтервалі (ΔT) 250-780 °C. Надалі на рисунках буде представлено тільки одну термодесорбційну криву десорбції HBr із $m/z = 80$ тому, що частинки з $m/z = 80$ і 82 містяться в продуктах десорбції в рівній кількості, що відповідає природному співвідношенню ізотопів бром у. Високі температури десорбції HBr (T_{max1} і T_{max2} , табл. 3.4) вказують, що бром є хемосорбованим в поверхневому шарі волокон. Сигнали фрагментів $m/z 79$ і 81 (на графіку $m/z 81$ не показуємо) відносяться до виділення атомів бром у (рис. 3.6), вони є значно менш інтенсивні і симбатні температурним залежностям виділення HBr , що вказує на утворення бром у в результаті

дисоціації в іонізаційній камері мас-спектрометра, а при розкладі інших бромовмісних груп на поверхні волокна.

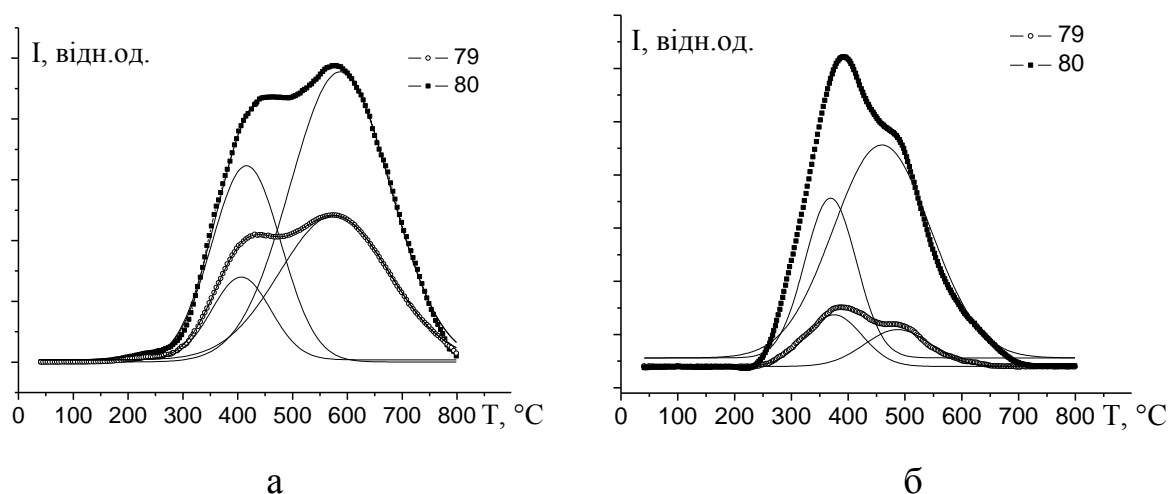


Рис. 3.6. ТПДМС-профілі для зразків Бус, модифікованого рідкофазними методами бромовання: а – Бус/ KBr_3 , б – Бус/ Br_2 ($m/z=79$ і 80).

Криві десорбції HBr характеризуються двома максимумами, що пов'язано з двома формами хемосорбованого бромованого. Температурні інтервали (ΔT) та максимуми виділення бромованого (T_{max1} і T_{max2}) для Бус/ KBr_3 і Бус/ Br_2 , визначені методом ТПДМС, наведені у табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Температурний інтервал (ΔT) та температури максимумів десорбції (T_{max1} та T_{max2}) бромовмісних груп з поверхні бромованого Бус

Зразок	ΔT , °C	T_{max1} , °C	T_{max2} , °C
Бус/ KBr_3	270-780	420	590
Бус/ Br_2	250-700	370	460

Вужчий температурний інтервал ΔT для Бус/ Br_2 можна пояснити утворенням більш енергетично однорідних зв'язків бромованого з вуглецем при бромованні рідким Br_2 , ніж при $\text{KBr} \cdot \text{Br}_2$.

При бромованні волокна Бус у рідкій фазі відбувається часткове окиснення вуглецевої матриці, про що свідчить зміна форми та відносних інтенсивностей виділення CO , CO_2 і H_2O (рис. 3.7). Внаслідок паралельного

окиснення на поверхні Бус/ Br_2 та Бус/ KBr_3 формуються нові CO_2 - та CO -центри, які розкладаються в температурному інтервалі 200-600 °С. Ці центри, згідно з даними літератури, належать до лактонних і ангідридних груп [197], які для вихідного волокна Бус були майже відсутні. Аналіз ТПДМС-профілів вказує, що серед поверхневих окисгеновмісних функціональних груп переважають CO -центри з температурою десорбції 500-800 °С, що пояснює значний вміст фенольних груп на поверхні бромованих зразків. Інтенсивність десорбції CO_2 ($m/z = 44$) з поверхні і для вихідного волокна (рис. 3.1), і для Бус/ Br_2 та Бус/ KBr_3 (рис. 3.7) набагато нижча інтенсивності виділення CO , що свідчить про наявність лише невеликої кількості карбоксильних та ангідридних груп.

Десорбція води спостерігається у всьому досліджуваному інтервалі температур, особливо в області високих температур (> 500 °С), що пов'язано з руйнуванням переважно OH -груп (фенольних) і підтверджується значним виділенням CO в цих умовах. Таким чином, бромовання волокна Бус не приводить до формування значної кількості поверхневих CO_2 -центрів, серед O -вмісних груп на поверхні бромованих зразків переважають фенольні групи.

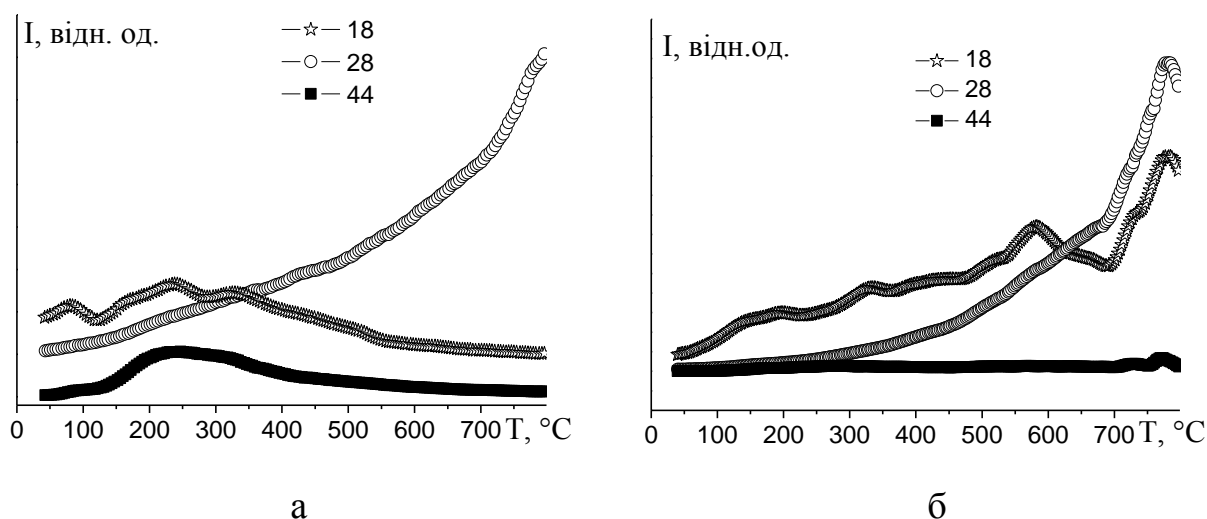


Рис. 3.7. ТПДМС-профілі продуктів розкладу окисгеновмісних груп ($m/z=18$, 28 і 44) для бромованих зразків Бус: а – Бус/ KBr_3 та б – Бус/ Br_2 .

Результати дослідження методом ТГА термічної стійкості бромованих зразків Бус/ Br_2 та Бус/ KBr_3 наведені на рис. 3.8. Як видно, бромовання ВВ

призводить до істотного збільшення загальної втрати маси: до 21 % для Бус/Br₂ і 10,3 % для Бус/КBr₃, що узгоджується із концентрацією прищепленого бром, визначеного ХА. На диференціальних кривих бромованих зразків з'являється новий ефект втрати маси в температурному інтервалі 180-440 °С (рис. 3.8 а, б). На диференціальних кривих бромованого волокна присутні, як правило, три температурних ефекти втрати маси: перший в температурному інтервалі 30-180 °С відповідає виділенню фізично сорбованих газів та води з поверхні зразків; другий при 180-440 °С відноситься до деструкції низькотемпературних форм бром та оксигеновмісних груп; третій при 440-850 °С відповідає десорбції високотемпературних форм прищепленого бром і оксигеновмісних груп. Ці температурні інтервали задовільно узгоджуються із даними ТПДМС.

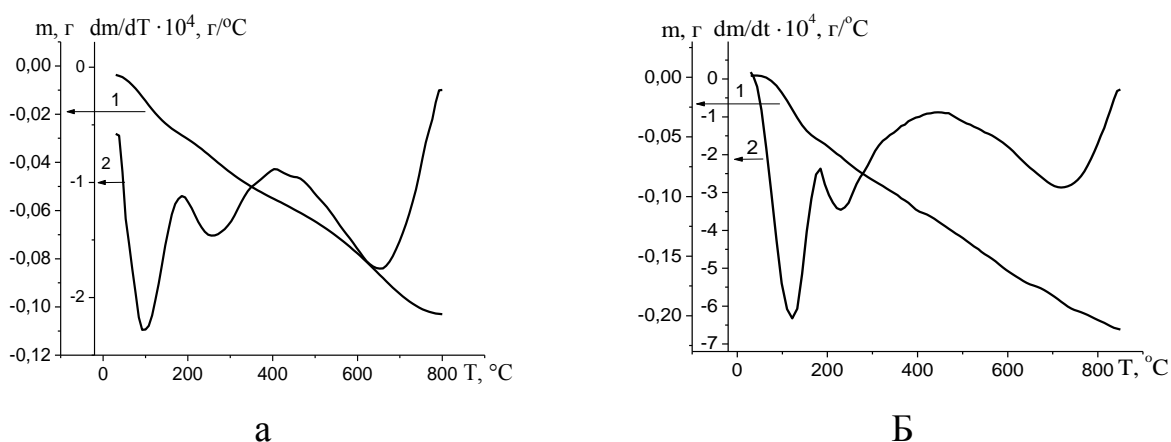


Рис. 3.8. Температурні залежності втрати маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для зразків Бус: а – Бус/КBr₃, б – Бус/Br₂.

Для зразків Бус/Br₂ та Бус/КBr₃ втрата маси, яка відноситься до розкладання поверхневих функціональних груп (другий та третій ефекти), складає 15,8 та 7,5 %, відповідно. Якщо припустити, що прищеплений бром повністю десорбується при нагріванні до 800 °С, то вміст функціональних груп на поверхні складає 7,8 і 3,5 % для Бус/Br₂ та Бус/КBr₃, відповідно. Одержані дані вказують на істотне окиснення поверхні ВВ при бромованні, особливо при застосуванні рідкого бром. Отже, особливістю бромовання ВВ є збільшення інтенсивності окиснення поверхні зі збільшенням вмісту прищепленого бром. Ця особливість може бути пояснена залежністю концентрації прищепленого

бromу від концентрації бром у в бромуючому агенті та гідролізом найбільш активного поверхневого бром у.

З метою вивчення впливу концентрації бром у в бромуючому агенті на ефективність бром ування було приготовлено водні розчини $\text{Br}_2 \cdot \text{KBr}$ різної концентрації (1, 0,7 та 0,4 моль/л). Вміст бром у в зразках ВВ, після їхнього бром ування вказаними розчинами складає 0,5, 0,41 та 0,34 ммоль/г, відповідно. Методом ТПДМС було визначено відносний вміст води, СО та CO_2 ($\omega(\text{H}_2\text{O})$, $\omega(\text{CO})$, $\omega(\text{CO}_2)$) у продуктах десорбції. Величини $\omega(\text{H}_2\text{O})$, $\omega(\text{CO})$ і $\omega(\text{CO}_2)$ визначали (табл. 3.5) як відношення площі під кривими десорбції для $m/z = 18$, 28 та 44 до загальної площі під кривими десорбції бром у ($m/z = 79, 80, 81, 82$), відповідно.

Таблиця 3.5.

Залежність $\omega(\text{H}_2\text{O})$, $\omega(\text{CO})$ та $\omega(\text{CO}_2)$ та концентрації бром у (c_{Br_2}), прищепленого до поверхні «Бусофіту», від концентрації бромуючого розчину

Концентрація розчину, моль/л	c_{Br_2} , ммоль/г	$\omega(\text{H}_2\text{O})$	$\omega(\text{CO})$	$\omega(\text{CO}_2)$
1	0,5	84	64	3,9
0,7	0,41	8,6	13	1,8
0,4	0,34	7,1	8,9	1,7

Як видно з наведених даних, відносний вміст води, СО і CO_2 та концентрація прищепленого на поверхні Бус бром у зменшуються зі зменшенням концентрації бромуючого розчину. Таким чином, чим більшою є концентрація бромуючого агента, тим більшою буде концентрація прищепленого бром у на поверхні Бус, причому найбільш хімічно активний бром буде легко гідролізувати з утворенням оксигеновмісних груп (в переважній більшості фенольних).

Відповідно до одержаних ТПДМС-даних основним бромовмісними продуктом деструкції поверхневого шару зразків ВВПАН/ KBr_3 та ВВПАН/ Br_2 є HBr (рис. 3.9). Криві виділення HBr для ВВПАН/ KBr_3 та ВВПАН/ Br_2 є

подібними, на відміну від Бус. Так само, як і у випадку бромованих зразків Бус виділення броду ($m/z=79$ і 81) є незначним, що пояснюється його утворенням в результаті дисоціації HBr .

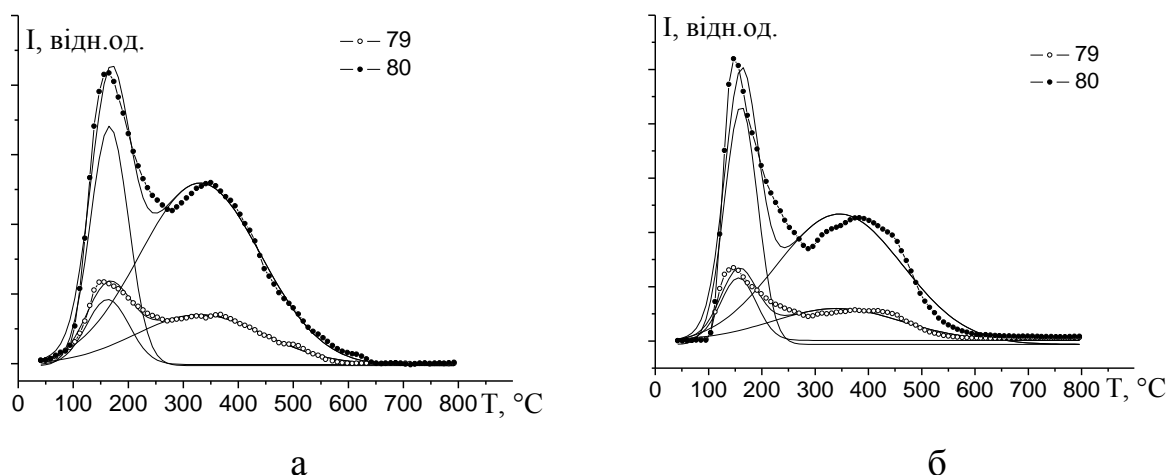


Рис. 3.9. ТПДМС-профілі для зразків бромованих ВВПАН: а – ВВПАН/ KBr_3 та б – ВВПАН/ Br_2 ($m/z=79$ і 80).

Десорбція бромоводню відбувається в досить широкому температурному інтервалі, що свідчить про неоднорідність поверхневих центрів, які беруть участь у бромованні. Термодесорбція HBr з поверхні зразків ВВПАН/ KBr_3 та ВВПАН/ Br_2 відбувається у двох температурних інтервалах: $60-300$ та $300-600$ °C (табл. 3.6). Таким чином, порівняно з бромованими зразками Бус (рис. 3.6 та табл. 3.4), термічна стійкість ВВПАН/ KBr_3 та ВВПАН/ Br_2 є нижчою; розкладання поверхневих форм броду спостерігається за температур, нижчих на $50-200$ °C.

Таблиця 3.6.

Температурний інтервал (ΔT) та температури максимумів десорбції (T_{max1} та T_{max2}) бромовмісних груп з поверхні бромованого ВВПАН

Зразок	ΔT , °C	T_{max1} , °C	T_{max2} , °C
ПАН/ KBr_3	60-580	160	350
ПАН/ Br_2	80-600	150	400

Разом із бромованням ВВПАН зазнає помітного окиснення, внаслідок чого на поверхні бромованих зразків волокна формуються низькотемпературні СО- та СО₂-центри.

Для зразка ВВПАН/Br₂, згідно з ТПДМС-даними, найінтенсивніше відбувається десорбція СО, температурний інтервал якої є досить широким 60–670 °С із двома максимумами при 130 та 430 °С, відповідно (рис. 3.10). Бромовання також призводить до інтенсивного формування карбоксильних груп, про що свідчить виділення СО₂ в температурному інтервалі 60–500 °С з максимумом при 120 °С і пологим плечем (200–500 °С).

Для зразка ВВПАН/KBr₃ спостерігаємо аналогічні ТПДМС-профілі продуктів розкладу окисненовмісних груп, як для ВВПАН/Br₂ (рис. 3.10 б). Десорбція СО₂ відбувається у температурному інтервалі 55–400 °С, який характеризується максимумом при 100 °С і пологим плечем в інтервалі 180–400 °С. Профіль для СО (m/z = 28) є досить широким (55–680 °С) із максимумами 100 та 385 °С, що свідчить про утворення лактонних й ангідридних груп [199].

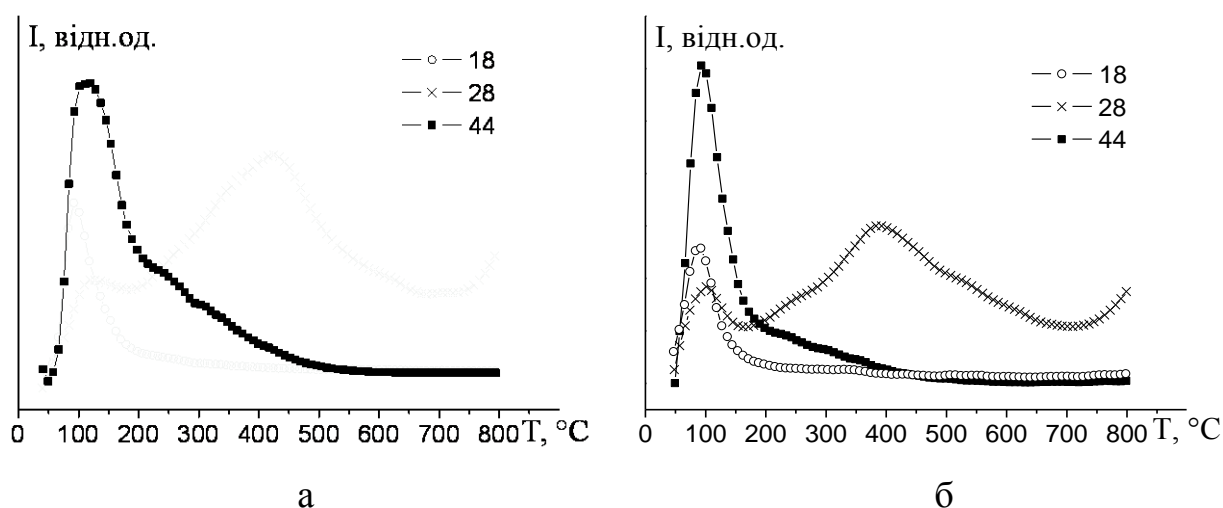


Рис. 3.10. ТПДМС-профілі продуктів розкладу О-вмісних груп (m/z=18, 28 і 44) для бромованих зразків ВВПАН: а – ВВПАН/Br₂ та б – ВВПАН/KBr₃.

Отже, внаслідок окиснення на поверхні ВВПАН відбувається формування лактонних й ангідридних груп; окиснення Бус призводить до утворення, переважно, фенольних груп, які мають вищу термічну стійкість.

Згідно даних ТГА для бромованих зразків волокна ВВПАН, порівняно з вихідним волокном (рис. 3.4), відбувається зміщення максимуму виділення води на 30–50 °С у високотемпературну область, при цьому суттєво зростає кількість адсорбованої води для бромованих зразків: для ВВПАН/ KBr_3 – в 1,7 рази, а для ВВПАН/ Br_2 – більше, ніж вдвічі, що свідчить про підвищення гідрофільності поверхні волокна внаслідок бромовання (рис. 3.11).

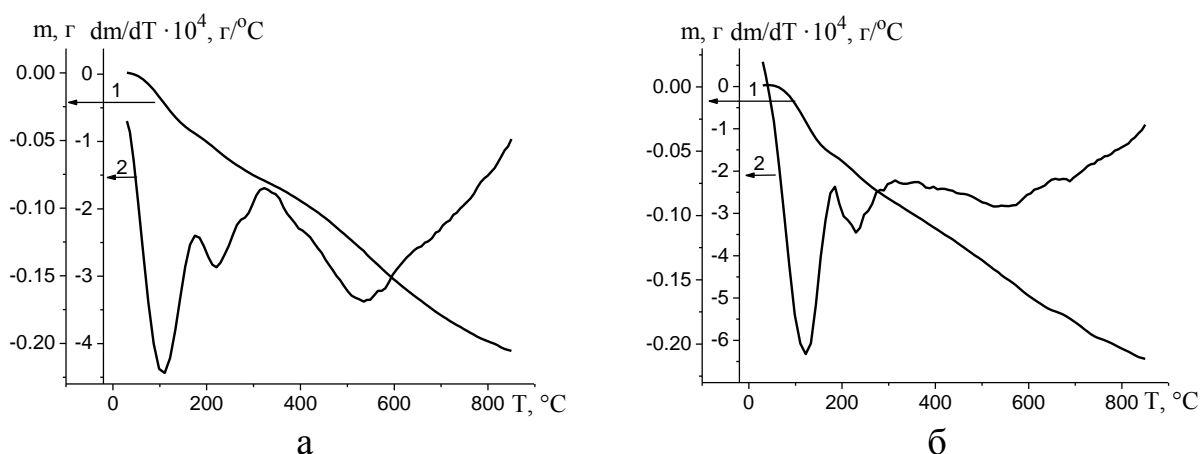


Рис. 3.11. Температурні залежності втрати маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для бромованих зразків ВВПАН: а – ВВПАН/ KBr_3 , б – ВВПАН/ Br_2 .

Загальна втрата маси для ВВПАН/ KBr_3 та ВВПАН/ Br_2 складає 20,7 і 21 %, відповідно. Деструкції О-вмісних функціональних груп та прищепленого броду відповідає ефект втрати маси 16 % ВВПАН/ KBr_3 і 15,9 % для ВВПАН/ Br_2 . Практично однакові ефекти втрати маси цілком узгоджуються з близькою концентрацією прищепленого броду для цих зразків. Внаслідок бромовання ВВПАН додатковий приріст О-вмісних функціональних груп складає 9,2 % для ВВПАН/ KBr_3 і 8,3 % для ВВПАН/ Br_2 , що значно перевищує ефект формування О-вмісних функціональних груп порівняно з Бус.

Отже, поверхня ВВПАН піддається більшому окисненню, що може пояснити менший вміст прищепленого броду до поверхні даного волокна.

3.2. Бромованням ВВПАН у газовій фазі

Оскільки поверхня ВВПАН зазнає значного окиснення при бромованні в рідкій фазі, було проведено бромовання ВВПАН сухими парами бром у інертному середовищі. При неізотермічному модифікуванні ВВПАН парами бром температура залежність зміни маси зразка (рис. 3.12) має два максимуми – в інтервалі 100-200 та 500-700 °С з максимальним значенням концентрації бром 3,3 ммоль/г та 1,3 ммоль/г, відповідно.

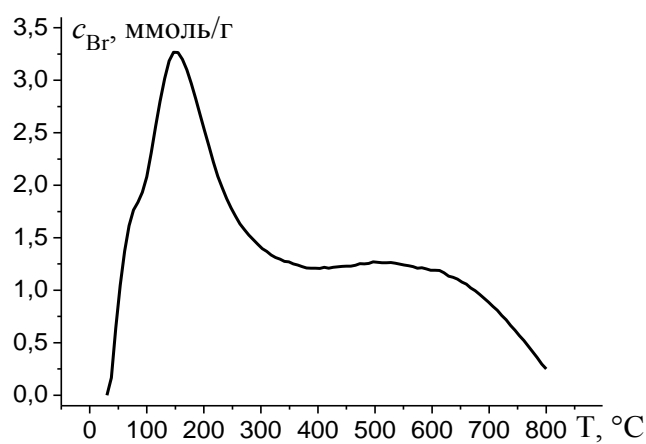


Рис. 3.12. Залежність концентрації приєднаного бром на поверхні ВВПАН від температури при бромованні в неізотермічних умовах.

Враховуючи складність кінетичного опису неізотермічних залежностей, були проведені дослідження кінетики в ізотермічних умовах при 200, 300, 400, 500 °С. Даний температурний інтервал було обрано, оскільки саме в цьому інтервалі відбувається хемосорбція бром на поверхні вуглецевого волокна. В ізотермічних умовах було одержано кінетичні залежності (рис. 3.13), за якими можна визначити кількість приєднаного бром в ізотермічних умовах (табл. 3.7).

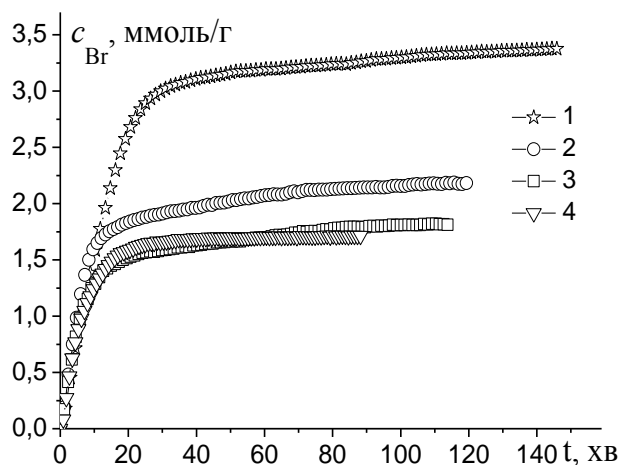


Рис. 3.13. Кінетичні криві бромовання ВВПАН в ізотермічних умовах:

1 – 200 °С; 2 – 300 °С; 3 – 400 °С; 4 – 500 °С.

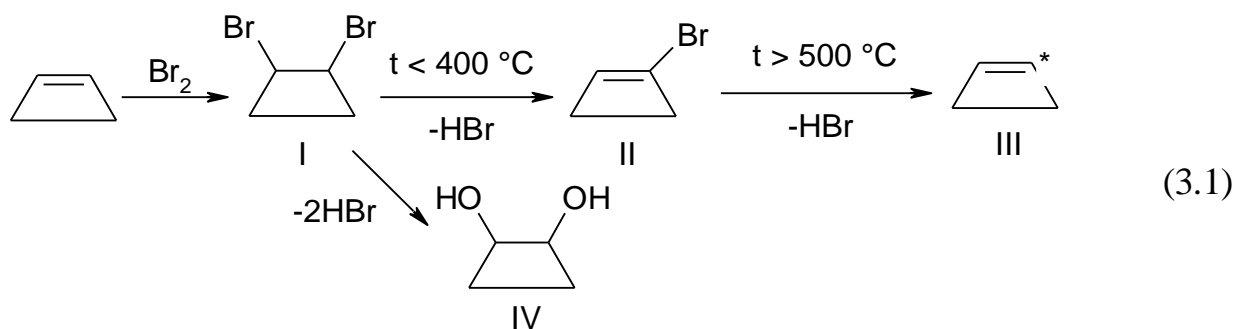
Таблиця 3.7

Концентрація броду на поверхні ВВПАН, модифікованих у газовій фазі

Зразок	c_{Br_2} , ммоль/г
ВВПАН/Br ₂ /200	3,3
ВВПАН/Br ₂ /300	2,2
ВВПАН/Br ₂ /400	1,8
ВВПАН/Br ₂ /500	1,7

З рис. 3.13 видно, що найбільша кількість броду приєднується за найнижчої температури (200 °С), що може бути пов'язано із частковою фізичною сорбцією броду в найменших порах ПАН. При збільшенні температури від 300 до 500 °С максимальна кількість прищепленого броду є трохи меншою, однак практично не залежить від температури в цьому інтервалі. Відсутність залежності процесу бромовання від температури вказує на певну кількість активних центрів в структурі ВВ, які можуть брати участь в бромованні. Можливість приєднання значної кількості броду при 200 °С свідчить про іонний (не радикальний) механізм бромовання. Утворення радикалів броду можливе за високих (> 400 °С) температур, однак це не сприяє збільшенню концентрації прищепленого броду при високих температурах, тому радикальний механізм приєднання броду є малоймовірним. Одержані

результати як рідкофазного, так і газофазного бромовання, можна пояснити загальною схемою [194] (3.1):



Активними центрами як рідкофазного, так і газофазного бромовання, є подвійні зв'язки вуглецевої матриці. Приєднання броду до нього перебігає за іонним механізмом, результатом є продукт I.

Як вже зазначалось, цей продукт при невеликому нагріванні, або в основному середовищі може відщеплювати молекулу HBr з утворенням продукту II. Таким чином, при бромованні паром броду при 400-500 °C весь продукт I, внаслідок відщеплення молекули HBr, перетворюється на продукт II. Це дозволяє оцінити кількість активних центрів (АЦ) – подвійних зв'язків ВВПАН як 1,7-1,8 ммоль/г. Крім того, частина найбільш хімічно активного броду продукту I може гідролізувати при рідкофазному бромованні, що приводить або до утворення продукту II, або до формування фенольних (в більшій мірі), ангідридних та лактонних груп – продукт IV. Якщо припустити, що в результаті рідкофазного бромовання ВВПАН утворюється суміш продуктів I, II і IV, то для зразків ВВПАН/КВr₃ і ВВПАН/Br₂ концентрацію активних центрів можна оцінити в такий спосіб.

Для ВВПАН/КВr₃ концентрація броду (c_{Br}) складає 0,4 ммоль/г. Нехай вміст продуктів I і II складає 50 % кожний. Це дає кількість АЦ_{Br}: $0,2/2+0,2=0,3$ ммоль/г. Для цього зразка втрата маси внаслідок розкладання додатково сформованих О-вмісних функціональних груп складає 9,2 %. Якщо формуються лише фенольні групи (продукт IV), то тоді кількість АЦ_O: $0,092/(2*28)=1,6$ ммоль/г. Разом АЦ = АЦ_{Br}+АЦ_O=1,9 ммоль/г, що непогано співвідноситься із вмістом прищепленого броду в зразках ВВПАН/Br₂/400 або ВВПАН/Br₂/500. Для ВВПАН/Br₂ оцінена кількість АЦ складає 1,85 ммоль/г.

Якщо ж врахувати, що частина фенольних груп окиснюється далі та продуктом їхнього розкладання є CO_2 , то відповідність між кількістю АЦ, задіяних у рідкофазному та газофазному бромованні, буде ще кращою.

3.3. Термодесорбційні властивості бромовмісних ВВ, отриманих плазмохімічним методом

При бромованні ВВПАН у низькотемпературному газовому розряді (НТГР), встановлено, що концентрація приєднаного броду знаходиться в межах 0,11–0,99 ммоль/г і суттєво залежить від часу обробки (табл. 3.8). Як видно, час модифікування немонотонно впливає на концентрацію прищепленого броду, максимальне приєднання броду (0,99 ммоль/г) спостерігається при пробуванні 60 хв.. Обробка ВВПАН парами броду впродовж 15-100 хв. у НТГР приводить до прищеплення 0,46-0,99 ммоль/г броду, що є дещо більшим, ніж в результаті рідкофазного бромовання та менше, ніж при газофазному бромованні.

Таблиця 3.8.

Концентрація броду на поверхні ВВ, модифікованих у газовій фазі

Зразок	c_{Br_2} , ммоль/г
ВВПАН/PI/Br ₂ /5	0,11
ВВПАН/PI/Br ₂ /10	0,21
ВВПАН/PI/Br ₂ /15	0,58
ВВПАН/PI/Br ₂ /30	0,46
ВВПАН/PI/Br ₂ /60	0,99
ВВПАН/PI/Br ₂ /100	0,59

Методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту було показано, що бромовання значно зменшує питому поверхню волокна і значення $S_{\text{пит}}$ зменшується від 900 до 3–10 м²/г. Бром поглинається мікропорами і викликає діелектричні та структурні ефекти, які включають зміну поляризованості поверхні ВВ.

Енергетична природа поверхневого бромиду може бути охарактеризована за допомогою методу РФЕС. Згідно з даними РФЕС, 3d-пік Вг зсувається до більш високих значень енергії зв'язку, після обробки ВВ бромом у НТГР (рис. 3.14).

У статтях [201, 202] пік Вг 3d_{5/2} при 67,4±0,2 еВ відносять до сильно зв'язаного Вг із поверхнею [C_n⋯Br₂]; бром існує у вигляді поверхневих комплексів. Тоді як пік при 69,2±0,2 еВ відповідає фізсорбованому Вг або бромиду, що знаходиться у вигляді поверхнево-зв'язаного НВг. 3d-пік Вг при 71,0±0,2 еВ відповідає ковалентно-зв'язаному бромиду з sp²- та sp³-гібридизованим атомом вуглецю [79, 123, 203]. Це вказує на зміну хімічного стану Вг₂ внаслідок взаємодії бромиду з поверхнею ВВ, внаслідок чого відбувається утворення нанорозмірних ділянок [C_n⋯Br₂] на поверхні волокна. Враховуючи розщеплення ~1,05 еВ між 3d_{5/2} та 3d_{3/2}, РФЕ-спектри рівня Вг 3d вказують на можливість утворення усіх згаданих форм (рис. 3.14).

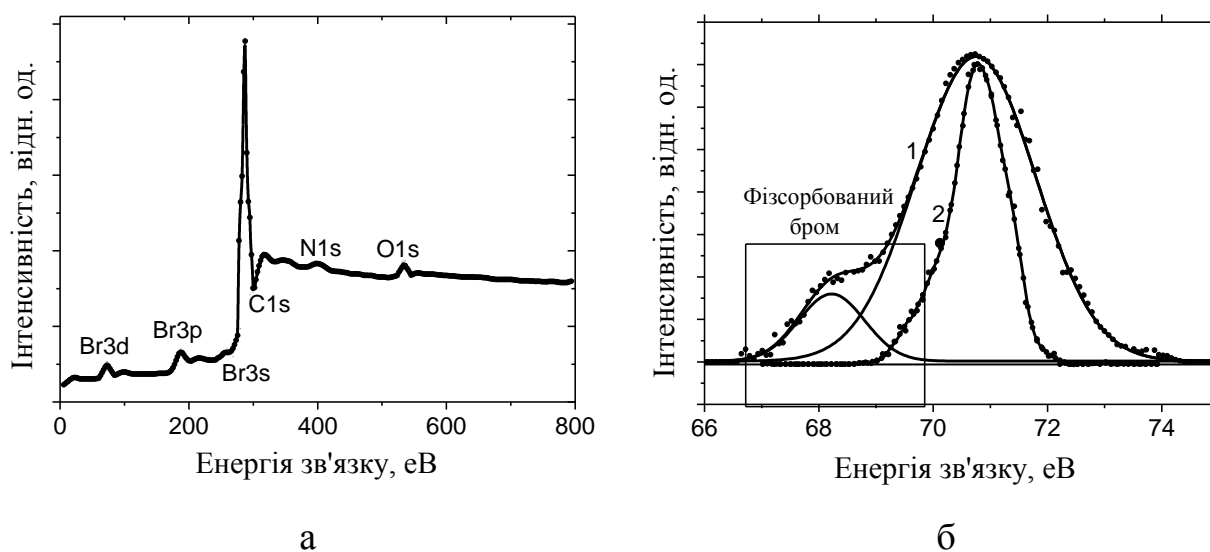


Рис. 3.14. Типові РФЕ-спектри: а – повний спектр для ВВПАН/Р/Вг₂/60; б – РФЕ-спектри Вг 3d основного рівня для ВВПАН/Р/Вг₂/60 (1) та ВВПАН/Р/Вг₂/100 (2). (Усі спектри відкалібровані за енергією зв'язку C_{1s} електронів 284,6 еВ).

Спектр ВВПАН/Р/Вг₂/60 відображає домінуючий прояв Вг-піку, що відноситься до зв'язку С–Вг при ~71,0 еВ [203] та незначного внеску зв'язків з максимумом E_{зв.} = 68,5 еВ для Вг⁻ і E_{зв.} = 67,4 еВ для Вг₂ [79]. Вплив фізично сорбованого бромиду у спектрі для ВВПАН/Р/Вг₂/100 незначний. Мала різниця

між хімічними зсувами для зазначених приєднаного бромів до поверхні ВВ значно обмежує застосування РФЕС для визначення їх походження.

Відповідно до даних ТПДМС, для зразків, бромованих у НТГР, Вг-вмісні функціональні групи десорбуються з поверхні ВВПАН у вигляді Вг ($m/z=79$ та 81) та НВг ($m/z=80$ та 82), як і для зразків модифікованих рідкофазним методом. Типові температурні профілі десорбції Вг і НВг представлені на рис. 3.15. За даними ТПДМС, інтегральні інтенсивності продуктів десорбції НВг ($I_{\text{НВг}}$) та Вг ($I_{\text{Вг}}$) складають 68,5-89,1 та 10,9-31,5 % бромів, відповідно, (табл. 3.9 та 3.10). Отже, головним газоподібним продуктом термодесорбції прищепленого бромів є НВг. Молекула НВг виділяється при температурах 250-700 °С. Профілі десорбції позитивно заряджених частинок Вг (рис. 3.15) можуть бути описані як набір із чотирьох компонентів, що суттєво відрізняються від ТПДМС-профілів для зразків, що бромовані рідкофазним методом (рис. 3.9). Кожен компонент (форма поверхневого бромів) характеризується температурою максимуму T (табл. 3.9).

Розглянемо на прикладі зразка ВВПАН/Р1/Вг₂/15 профілі десорбції різних видів бромів. Було зареєстровано, що в температурних діапазонах 145–195 °С, 228–317 °С, 309–425 °С та 496–564 °С спостерігаються β_1 -, β_2 -, β_3 - та β_4 -форми Вг, відповідно. Їх можна віднести до різних поверхневих центрів, які містять відмінні (за енергією зв'язку) типи приєднаного бромів. Центри на поверхні волокна порівняно міцно зв'язані з певним типом бромів. Вони також мають невеликі відмінності, що спостерігаються під час термічної деструкції зв'язків і вказують на різні енергії десорбції НВг.

Для зразка ВВПАН/Р1/Вг₂/15 ТПДМС-профілі НВг розкладали на набір компонентів: β_1 , β_2 та β_3 у температурних діапазонах 304-385 °С, 397-476 °С, 541-583 °С, відповідно, які зміщені відносно до температурних діапазонів набору $\beta_{\#}(\text{Вг})$ (табл. 3.9 і 3.10). Профілі показують певний розподіл Вг-вмісних груп (центрів), які диференціюються за енергією десорбції.

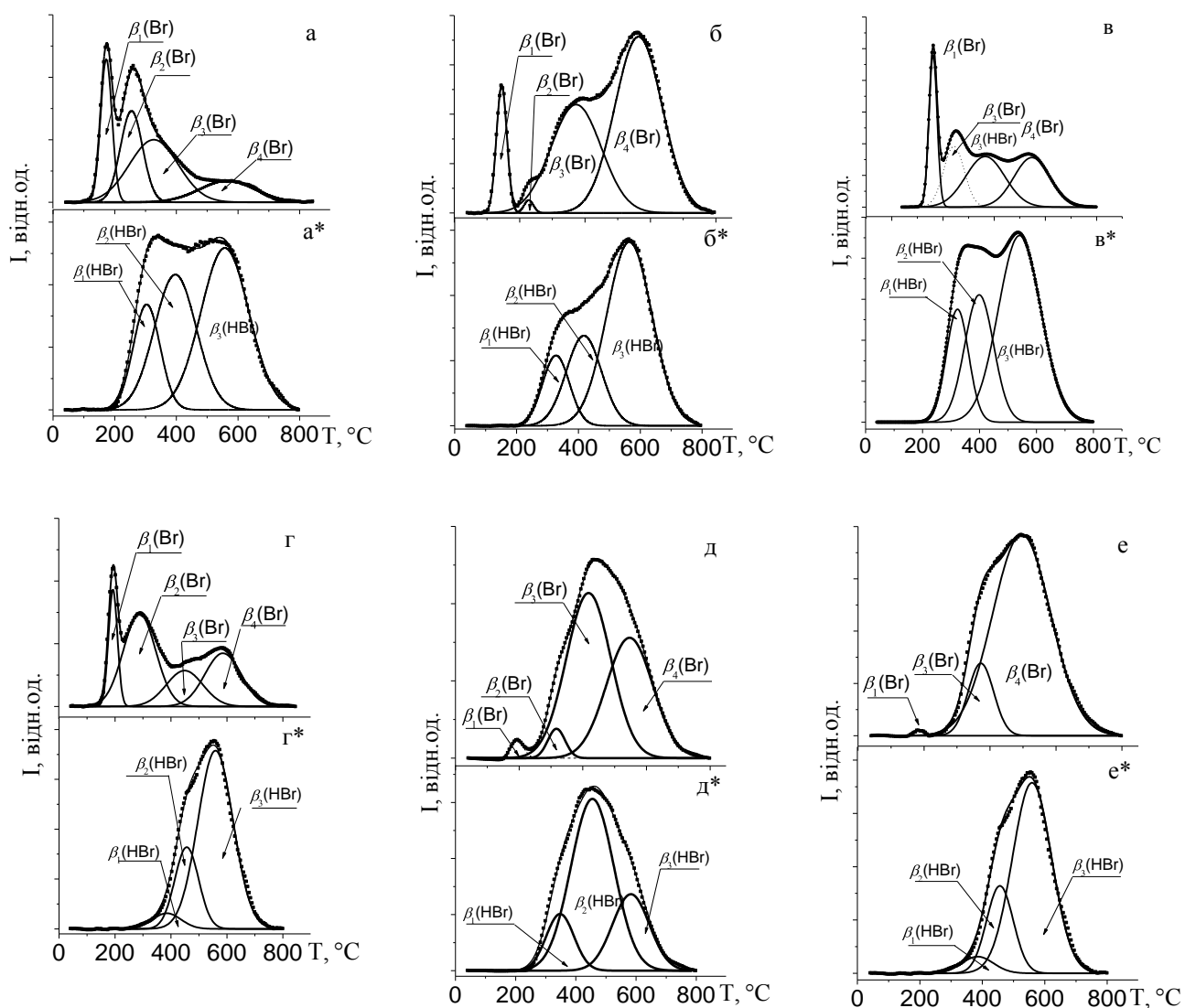


Рис. 3.15. ТПДМС-профілі для зразків ВВПАН, модифікованих плазмохімічним методом а-е – $m/z=79$ та а*-е* – $m/z=80$: а – ВВПАН/P1/Br₂/5; б – ВВПАН/P1/Br₂/10; в – ВВПАН/P1/Br₂/15; г – ВВПАН/P1/Br₂/30; д – ВВПАН/P1/Br₂/60; е – ВВПАН/P1/Br₂/100.

Таблиця 3.9.

Термодесорбційні властивості бромованого ВВПАН. Аналіз профілів ТПДМС при $m/z=79$ та 81

Зразок	c_{Br} , ммоль/г	$\beta_1(Br)$		$\beta_2(Br)$		$\beta_3(Br)$		$\beta_4(Br)$		$Br_{(1+2)}$	$Br_{(3+4)}$	I_{Br}
		%/ $Br_{(1)}$	$T_{(1)}$	%/ $Br_{(2)}$	$T_{(2)}$	%/ $Br_{(3)}$	$T_{(3)}$	%/ $Br_{(4)}$	$T_{(4)}$			
ВВПАН/PI/ $Br_2/5$	0,11	20,7/0,72	164	25,7/0,89	241	38,6/1,34	309	15,0/0,52	535	1,61	1,86	31,5
ВВПАН/PI/ $Br_2/10$	0,21	8,7/0,23	145	0,8/0,02	228	35,8/0,93	373	54,7/143	564	0,25	2,36	12,4
ВВПАН/PI/ $Br_2/15$	0,58	19,6/2,10	161	20,0/2,14	243	31,8/3,39	365	28,5/3,05	547	4,24	6,44	18,4
ВВПАН/PI/ $Br_2/30$	0,48	14,3/1,58	183	41,2/4,54	273	180/1,98	425	26,4/2,90	554	6,12	4,88	23,9
ВВПАН/PI/ $Br_2/60$	0,99	1,6/0,19	195	3,7/0,43	317	53,8/6,23	418	40,9/4,74	547	0,62	10,97	11,7
ВВПАН/PI/ $Br_2/100$	0,59	0,3/0,02	184	0,0/0,0	-	13,6/0,88	372	86,0/5,53	495	0,02	6,41	10,9

Таблиця 3.10.

Термодесорбційні властивості бромованого ВВПАН. Аналіз профілів ТПДМС при $m/z=80$ та 82

Зразок	c_{Br} , ммоль/г	$\beta_1(HBr)$		$\beta_2(HBr)$		$\beta_3(HBr)$		I_{HBr}
		%/ $HBr_{(1)}$	$T^*_{(1)}$	%/ $HBr_{(2)}$	$T^*_{(2)}$	%/ $HBr_{(3)}$	$T^*_{(3)}$	
ВВПАН/PI/ $Br_2/5$	0,11	17,4/1,31	304	34,8/2,63	397	47,8/3,60	558	68,5
ВВПАН/PI/ $Br_2/10$	0,21	14,1/2,60	328	23,7/4,37	418	62,2/11,44	565	87,6
ВВПАН/PI/ $Br_2/15$	0,58	17,8/8,41	323	26,1/12,37	399	56,1/26,55	541	81,6
ВВПАН/PI/ $Br_2/30$	0,48	5,1/1,78	385	22,5/7,88	456	72,4/25,35	559	76,1
ВВПАН/PI/ $Br_2/60$	0,99	13,4/11,69	348	62,7/54,83	455	23,9/20,89	583	88,3
ВВПАН/PI/ $Br_2/100$	0,59	17,5/9,22	370	52,9/27,82	476	29,5/15,53	556	89,1

Компоненти $\beta_1(\text{Br})$, $\beta_2(\text{Br})$, $\beta_3(\text{Br})$ та $\beta_4(\text{Br})$ були ідентифіковані як наступні форми бромю: (1) фізсорбований, (2) фізсорбований або інтеркальований в мікропорах, (3) хемосорбований на більш доступній поверхні і (4) хемосорбований у вузьких мікропорах, відповідно.

Менш інтенсивні та симбатні профілі m/z 79 та 80 (при температурі > 300 °C) можна пояснити дисоціацією HBr в іонізаційній камері мас-спектрометра. При температурі нижче 300 °C профілі десорбції Br та HBr не збігаються внаслідок низькотемпературної десорбції фізико-сорбованої форми β_1 та слабо-зв'язаної форми β_2 бромю.

Внесок форм $\beta_1(\text{Br})$ і $\beta_2(\text{Br})$ зменшується при збільшенні часу обробки ВВ бромом у НТГР, в той же час збільшується частка $\beta_3(\text{Br})$ - і $\beta_4(\text{Br})$ -форм. Абсолютний вміст $\beta_1(\text{Br})$ -, $\beta_2(\text{Br})$ - і $\beta_3(\text{Br})$ -форм у бромованих ВВ проходить через максимуми для зразків оброблених при 15, 30 та 60 хв, відповідно. Абсолютний вміст $\beta_4(\text{Br})$ істотно збільшується з часом обробки, що реєструється як підвищення вмісту HBr у продуктах десорбції (рис. 3.15).

На основі отриманих результатів зразки, бромовані в умовах НТГР, показують поступове перетворення фізсорбованого бромю в хемосорбований, що приєднаний до активних центрів поверхні ВВПАН. Відновні властивості поверхні вуглецю та хемосорбований водень забезпечують утворення HBr , як основного продукту термодесорбції поверхневого бромю. Підвищення температури вище 300 °C сприяє розриву зв'язків $\text{C}-\text{Br}$ та $\text{C}-\text{H}$. Вивільнені заряджені частинки десорбції рекомбінуються до молекулярного HBr , що десорбується в умовах експерименту.

Отже, дослідження РФЕС- та ТПДМС-методами показують, що взаємодія між ВВ та адсорбованим бромом відбувається переважно за рахунок утворення ковалентного зв'язку та фізсорбції бромю. Фізико-сорбований бром, що займає нанопори, індукує діелектричні та структурні зміни на поляризаційну здатність поверхні, що сприяє ефекту її зарядки.

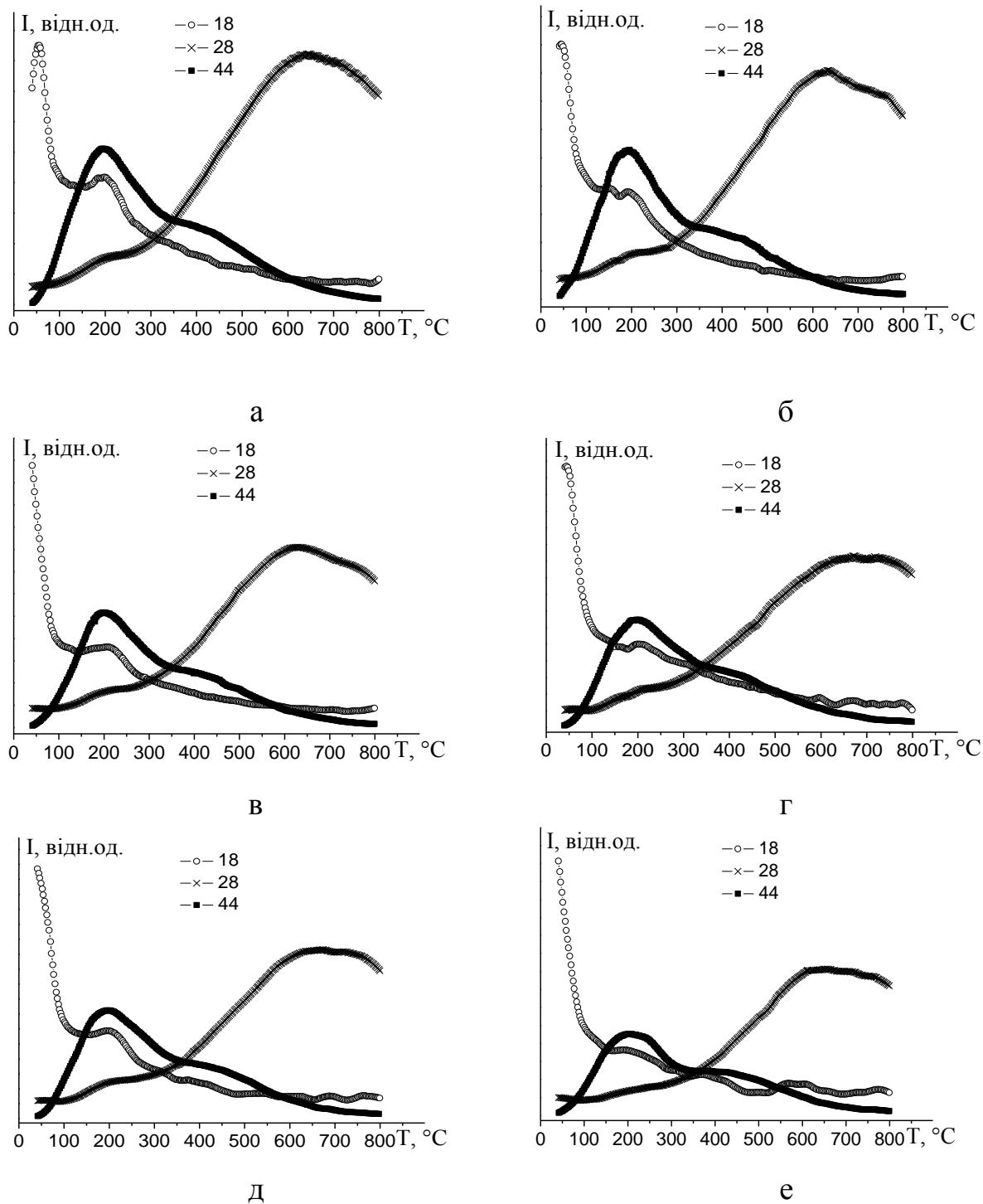


Рис. 3.16. ТПДМС-профілі продуктів розкладу оксигеновмісних груп (m/z 18, 28 і 44) для зразків ВВПАН, модифікованих плазмохімічним методом: а – ВВПАН/РІ/Br₂/5, б – ВВПАН/РІ/Br₂/10, в – ВВПАН/РІ/Br₂/15, г – ВВПАН/РІ/Br₂/30, д – ВВПАН/РІ/Br₂/60, е – ВВПАН/РІ/Br₂/100.

Для зразків ВВПАН, бромованих у НТГР, ТПДМС сигнали, які відповідають десорбції H_2O , CO та CO_2 (рис. 3.16), характеризуються значною інтенсивністю в усьому температурному інтервалі 50-800 °С. На кривих термодесорбції частинок $m/z=18$, 28 та 44 спостерігається пік при 200 °С, що можна віднести до розкладу карбоксильних груп [200].

При температурі вище 300 °С профілі деструкції CO_2 мають менш інтенсивний пік із максимумом при 400 °С, який характерний для руйнування лактонних та ангідридних груп на поверхні ВВ [199]. Також бромовання плазмохімічним методом призводить до інтенсивного формування фенольних груп, про що свідчить виділення CO в температурному інтервалі 300-800 °С із максимумом 600 °С [197]. Бромовання плазмохімічним методом також призводить до окиснення поверхні волокна, як і у випадку рідкофазного модифікування. Однак, на поверхні ВВПАН при обробці рідким бромом збільшується вміст лактонних та ангідридних груп, а для бромовання в умовах НТГР є більш характерне утворення високотемпературних функціональних О-вмісних груп (наприклад, фенольних).

Найбільш ймовірним механізмом формування нових фенольних груп є гідроліз найбільш активного броду та окиснення поверхні бромованих зразків при зберіганні на повітрі.

Методом ТПДМС було визначено відносний вміст H_2O , CO та CO_2 ($\omega(\text{H}_2\text{O})$, $\omega(\text{CO})$, $\omega(\text{CO}_2)$) в продуктах десорбції. Величини $\omega(\text{H}_2\text{O})$, $\omega(\text{CO})$ і $\omega(\text{CO}_2)$ визначали (табл. 3.11) як відношення площі під кривими десорбції для $m/z = 18$, 28 та 44 до загальної площі під кривими десорбції броду ($m/z = 79$, 80, 81, 82), відповідно.

Як видно з наведених даних, відносний вміст води, CO і CO_2 зменшуються, а концентрація прищепленого броду зростає зі збільшенням часу бромовання поверхні ВВПАН в умовах НТГР. Таким чином, чим більшим є час обробки, тим вищою буде концентрація та термодесорбційна стійкість сорбованого броду. Це означає, що ймовірність одержання О-вмісних груп,

внаслідок гідролізу прищепленого бром, зменшується при збільшенні тривалості обробки ВВПАН парами бром у умовах НТГР.

Таблиця 3.11

Залежність $\omega(\text{H}_2\text{O})$, $\omega(\text{CO})$ та $\omega(\text{CO}_2)$ та концентрації прищепленого бром (c_{Br}) від часу бромовання ВВПАН у НТГР

Тривалість обробки, хв	c_{Br} , ммоль/г	$\omega(\text{H}_2\text{O})$	$\omega(\text{CO})$	$\omega(\text{CO}_2)$
5	0,11	41,4	82,6	38,9
10	0,21	14,8	31,7	14,3
15	0,58	11,6	23,8	10,8

При зростанні концентрації прищепленого бром на поверхні ВВПАН, оброблених в умовах НТГР збільшується загальна втрата маси (рис. 3.17, табл. 3.12), яка є значно більшою порівняно з вихідним волокном (рис. 3.4). Ці зразки можна розмістити в ряд за зростанням загальної втрати маси: ВВПАН/PI/Br₂/5 < ВВПАН/PI/Br₂/10 < ВВПАН/PI/Br₂/30 < ВВПАН/PI/Br₂/15 < ВВПАН/PI/Br₂/100 < ВВПАН/PI/Br₂/60 (табл. 3.12).

Таблиця 3.12

Температурний інтервал (ΔT) та температура максимуму (T_{max}) десорбції бромовмісних груп, загальна втрата маси (Δm).

Зразок	ΔT , °C	T_{max} , °C	Δm , г/г
ВВПАН/PI/Br ₂ /5	190-315	250	0,196
ВВПАН/PI/Br ₂ /10	190-330	255	0,206
ВВПАН/PI/Br ₂ /15	230-375	290	0,215
ВВПАН/PI/Br ₂ /30	190-340	260	0,208
ВВПАН/PI/Br ₂ /60	220-390	290	0,263
ВВПАН/PI/Br ₂ /100	175-305	250	0,225

При аналізі кривих ТГА було порівняно температурні інтервали бромованих продуктів десорбції, одержаних методом ТПДМС, та показано, що пік із T_{max} відповідає низькотемпературній формі бром.

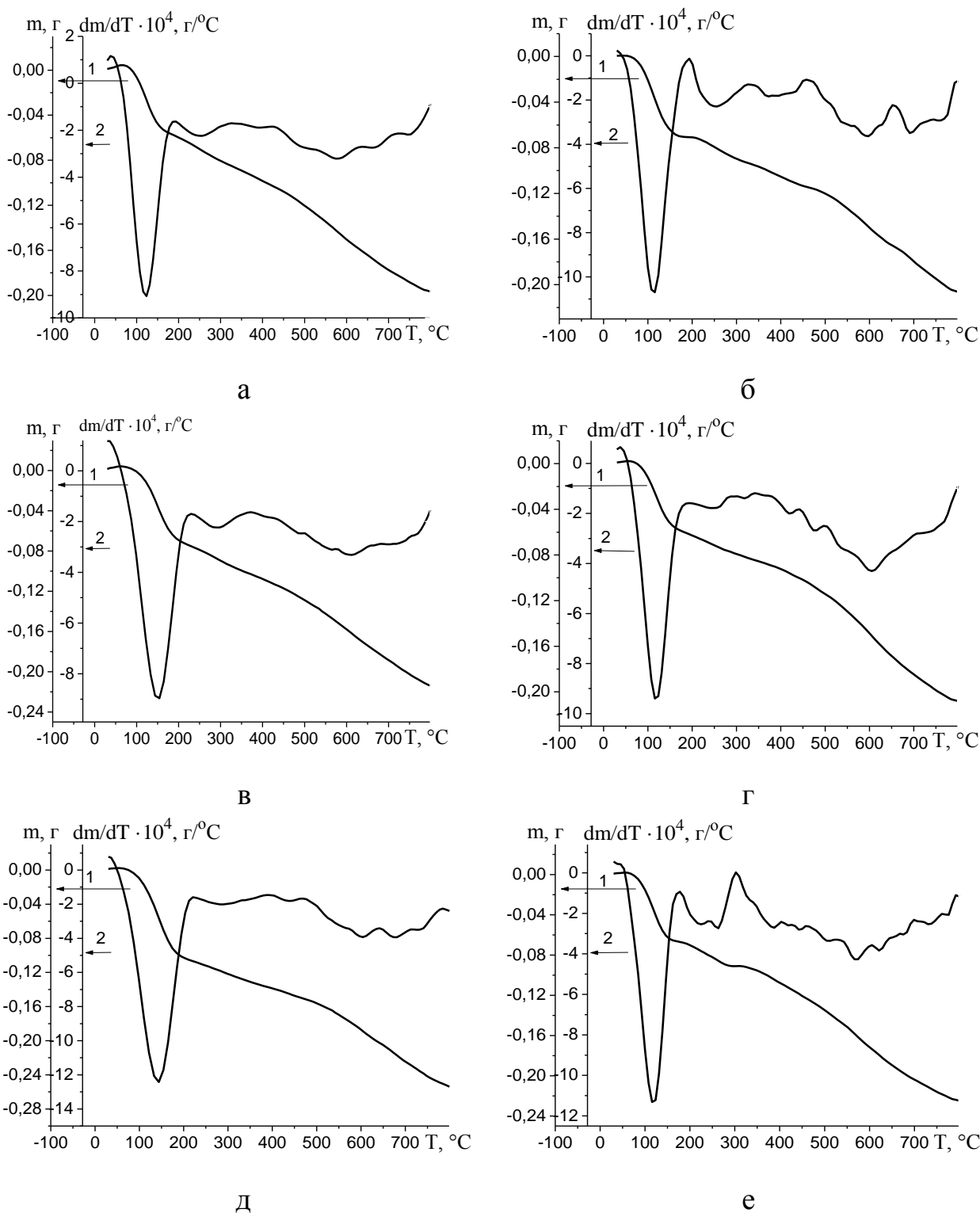


Рис. 3.17. Температурні залежності втрати маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для зразків ВВПАН, бромованих в умовах НТГР: а – ВВПАН/PI/Br₂/5, б – ВВПАН/PI/Br₂/10, в – ВВПАН/PI/Br₂/15, г – ВВПАН/PI/Br₂/30, д – ВВПАН/PI/Br₂/60, е – ВВПАН/PI/Br₂/100.

Для більшості бромованих зразків другий максимум на диференціальних кривих у температурному інтервалі 175-390 °С відповідає температурам другої форми β_2 , що описує розклад низькотемпературної форми броду в зразку.

Аналіз максимуму виділення високотемпературної форми броду ускладнюється паралельним процесом деструкції оксигеновмісних груп, що присутні на поверхні ВВ.

3.4. Оптичні властивості бромовмісних ВВ, отриманих плазмохімічним методом

Оптичні властивості бромовмісних ВВПАН, отриманих в умовах НТГР, досліджували методом індикатрис розсіювання – полярних діаграм, які показують розподіл відносної інтенсивності розсіяного світла за напрямками. Сигнал оптичного розсіювання, який інтегрований у сферичні координати [204, 205], було розділено на сектори А, В, С і D (рис. 3.18).

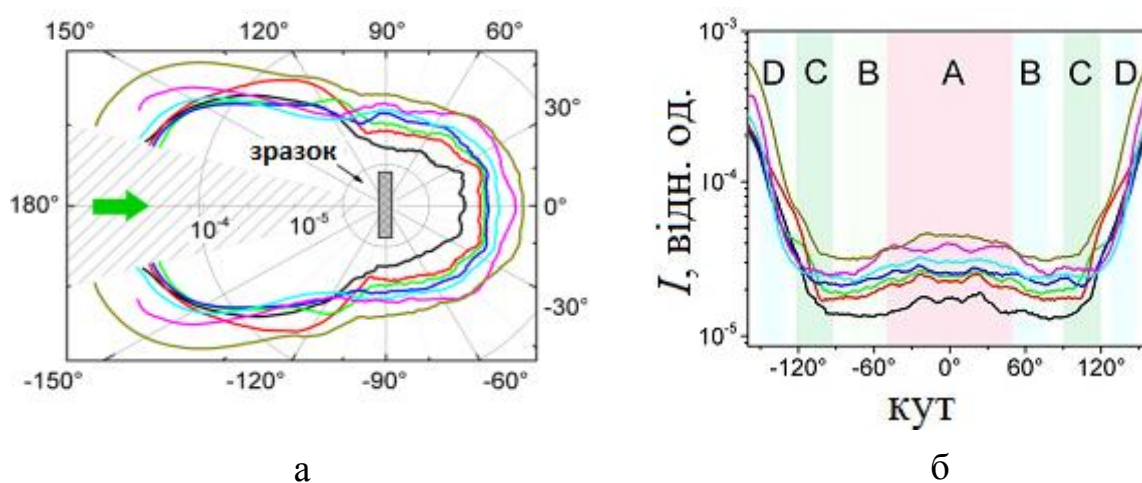


Рис. 3.18. Поперечні розрізи індикатрис пружного оптичного розсіювання на ВВПАН/PI/Br₂ при лазерному збуджуванні при 532 нм у логарифмічній шкалі (а) та декартових координатах (б).

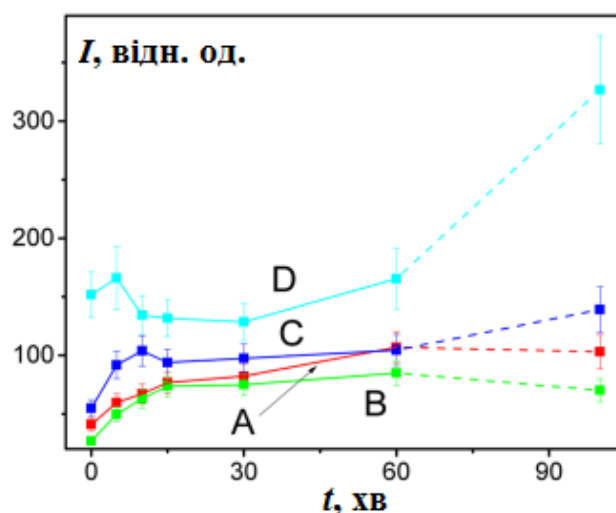


Рис. 3.19. Залежність інтегрального сигналу оптичного розсіювання для різних секторів від часу бромовання ВВПАН в умовах НТГР. А – $|\theta| < 50^\circ$, В – $50^\circ < |\theta| < 80^\circ$, С – $90^\circ < |\theta| < 120^\circ$, D – $130^\circ < |\theta| < 150^\circ$.

Розсіювання у кутовому діапазоні ($0-80^\circ$) (у передній напівсфері, сектори А і В) вказує на монотонне зростання сигналу в залежності від часу обробки зразків бромом (рис. 3.19). У випадку розсіювання для бромованих зразків у кутовому діапазоні ($90-150^\circ$) (у задній півкулі, сектори С і D) величини розсіювання вищі, а сигнал проходить через локальні максимуми та надалі зростає монотонно.

Для того, щоб пов'язати одержані експериментальні дані з концентрацією приєднаного броду, визначеного ХА, був використаний простий регресійний аналіз. Кожна інтегрована крива була проаналізована від концентрації різних видів броду. Найбільш репрезентативні результати запропонованого аналізу представлені на рис. 3.20.

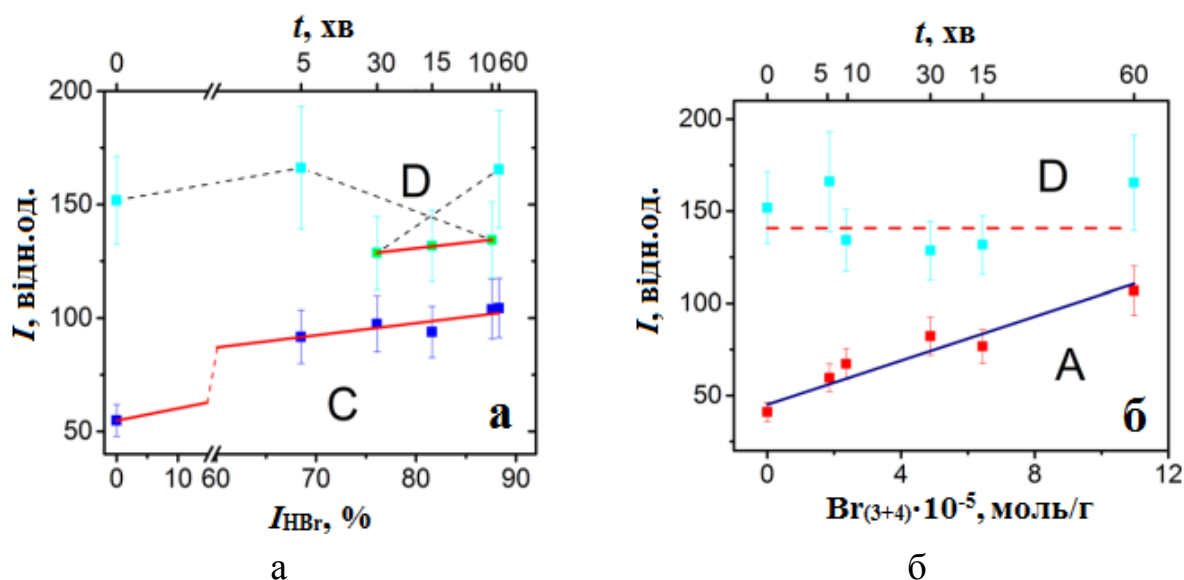


Рис. 3.20. Залежність інтегрального сигналу оптичного розсіювання від: а – інтегральної інтенсивності НВr (I_{HBr}); б – концентрації хемосорбованого бромю ($Br_{(3+4)}$).

Зразок ВВПАН/Р1/Br₂/100 був виключений з аналізованих наборів даних, оскільки він продемонстрував металічні властивості поверхні, розсіювання яких вимагає більш детального вивчення.

Загалом, отримані результати показують кореляцію між вмістом НВr та пружним оптичним розсіюванням в задній оптичній півсфері для великих кутів розсіювання (сектор С на рис. 3.18). Для більших кутів зворотного розсіювання (сектор D) отримана експериментальна залежність ϵ_{sc} (I_{HBr}) є більш складною. У секторі С сигнал розсіювання показує лінійну залежність $\epsilon_{sc} \sim I_{HBr}$ з коефіцієнтом $R^2 = 99\%$. У секторі D залежність ϵ_{sc} від I_{HBr} немонотонна, але для зразків ВВПАН/Р1/Br₂/10, ВВПАН/Р1/Br₂/15 та ВВПАН/Р1/Br₂/30 вона має такий самий нахил, як ϵ_{sc} (I_{HBr}) у секторі С. Отриманий немонотонний характер для сектора D можна віднести до перерозподілу розсіяного світла ("сліпа" зона). Це явище можна пояснити включенням бромю в мікропори та домінуванням прямого "напівметалевого" відбиття від модифікованої поверхні. Останнє припущення вимагає подальших досліджень.

Для прямого розсіювання було показано лінійну кореляцію між концентрацією хемосорбованого $Br_{(3+4)}$ та розсіюванням у менших кутах

напівсфери (сектор А) (рис. 3.20 б). Для великих кутів розсіювання (сектор В) рівень сигналів нижчий і не дозволяє прив'язати його до певного виду бромиду, що міститься у складі бромованих ВВ.

Порівняння світлового потоку та ефективності зворотного розсіювання ϵ_{sc} на менших кутах (сектори А і В) порівняно з концентрацією хемосорбованого $Br_{(3+4)}$ наведено на рис. 3.20 б. Рівень сигналу зворотного розсіювання (сектор D) у 2-3 рази вище в порівнянні з розсіюванням у секторі А. Не виявлено чіткої залежності ϵ_{sc} у секторі D від величини $Br_{(3+4)}$. Слід зазначити, що загальна концентрація бромиду пропорційна концентрації хемосорбованого бромиду ($C_{Br} \sim Br_{(3+4)}$). У секторі А сигнал розсіювання показує лінійну залежність $\epsilon_{sc} \sim Br_{(3+4)}$ з коефіцієнтом $R^2 = 89\%$. Отриманий результат є перспективним щодо використання при неруйнівному експрес-аналізі для визначення концентрації хемосорбованого бромиду в синтезованих зразках ВВ.

Отримані результати аналізу індикатрис пружного оптичного розсіювання демонструють кореляцію між розсіюванням у передній напівсфері (рис. 3.20 б) та концентрацією хемосорбованого бромиду та кореляцію між розсіюванням у задній напівсфері та інтегральною інтенсивністю I_{HBr} в ТПДМС профілях. Отже, аналіз розсіювання в подальшому може бути використаний для характеристики поверхні ВВ та вимірів концентрації фізсорбованого та хемосорбованого бромиду в вуглецевих матеріалах.

3.5. Термодесорбційні властивості хлоровмісних ВВ, отриманих при хлорванні в газовій фазі

Вуглецеві волокна Бус і ВВПАН хлорували при різних температурах 300, 450 і 600 °С протягом 2 годин у потоці аргону, насиченого парами чотирихлористого вуглецю. Після реакції зразки продували аргонном протягом 1 год. За даними хімічного аналізу концентрація прищепленого хлору складає 0,5-2 ммоль/г (табл. 3.13); вона залежить від температури синтезу та природи

матеріалу волокна. При підвищенні температури обробки зразка вміст хлору зменшується.

Таблиця 3.13.

Концентрація прищепленого хлору (c_{Cl}) на поверхні ВВ, визначена методом ХА

Зразок	c_{Cl} , ммоль/г	Зразок	c_{Cl} , ммоль/г
Бус/CCl ₄ 1/300	2,0	ВВПАН/CCl ₄ 1/300	1,7
Бус/CCl ₄ 1/450	1,4	ВВПАН/CCl ₄ 1/450	0,6
Бус/CCl ₄ 1/600	0,5	ВВПАН/CCl ₄ 1/600	0,2

Як видно, концентрації приєднаного хлору для ВВ, виготовленого на основі віскози (Бус), є дещо більшою, ніж для ВВПАН; та ж сама тенденція спостерігається і для рідкофазного бромовання. Порівнюючи із хлорованим КАВ ($c_{Cl} = 4,60$ ммоль/г), [194], ВВ гірше хлоруються за цих умов.

Для порівняння було синтезовано зразок Бус/CCl₄2/450 згідно з методикою, яка передбачає швидке охолодження після хлорування. Охолоджений зразок вакуумували при 80-100 °С протягом 2 годин для видалення фізсорбованого хлоруючого агента та продуктів хлорування. За даними ХА встановлено, що газофазне хлорування без тривалого продування приводить до введення в поверхневий шар волокна до 2,5 ммоль/г хлору, що значно більше ніж для інших хлорованих зразків. Ці результати свідчать про те, що значна частина хемосорбованого хлору має невисоку термічну стійкість (високу реакційну здатність) і видаляється при продувці в аргоні.

Хлороване волокно є стійким у водному середовищі, про що свідчить відсутність хлорид-іонів у воді навіть при нагріванні Бус/CCl₄1/450 до температури 100 °С.

Згідно з даними ТПДМС, десорбція хлору з поверхні зразка Бус/CCl₄2/450 відбувається у вигляді HCl ($m/z=36$ і 38) при температурах, вище 200 °С (рис. 3.21 а). Співвідношення $I_{36}:I_{38}$ становить приблизно 3:1, що відповідає природному співвідношенню ізотопів хлору. У ТПДМС-профілях практично відсутній молекулярний хлор ($m/z = 70, 72, 74$), а виділення

атомарного хлору ($m/z=35$ і 37) значно менш інтенсивне і змінюється синхронно з десорбцією HCl .

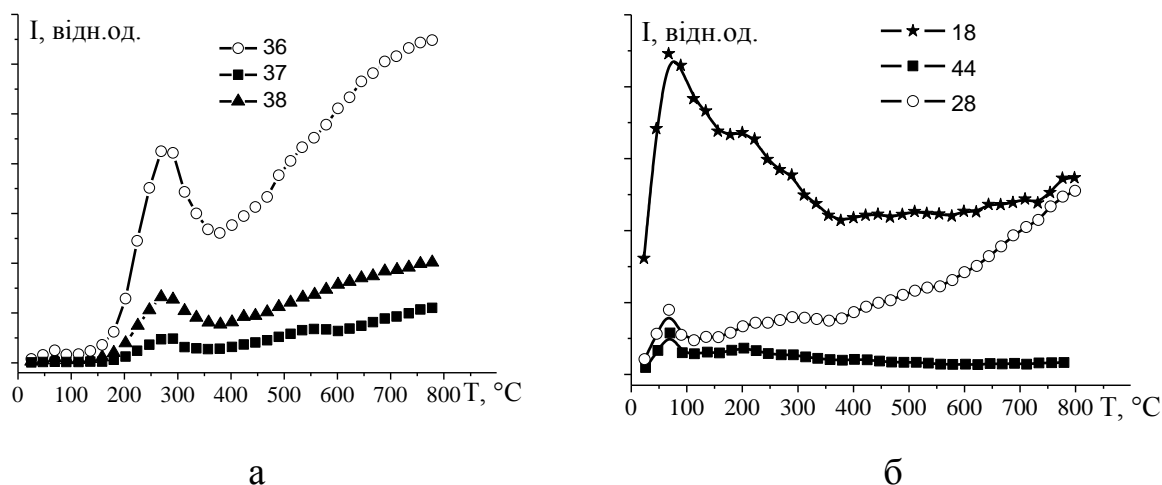


Рис. 3.21. ТПДМС-профілі для зразка Бус/ CCl_4 2/450: а – $m/z = 36, 38$, б – $m/z = 18, 28, 44$.

За результатами ТПДМС, для хлорованого ВВ, у порівнянні з вихідним ВВ, змінюються форма та відносні інтенсивності десорбції оксидів вуглецю та води (рис. 3.21 б). Інтенсивна та практично стабільна десорбція води відбувається в усьому досліджуваному температурному інтервалі. Виділення CO_2 збільшується в порівнянні з вихідним волокном, але залишається мало інтенсивним, що вказує на формування незначної кількості CO_2 -центрів. Помітно збільшується концентрація низькотемпературних CO -центрів, які десорбуються в температурному інтервалі 200-600 °C. Утворення цих центрів відбувається внаслідок старіння зразків після завершення реакції хлорування [193].

ТПДМС-профілі для хлорованого КАВ є подібними до відповідних профілів для Бус/ CCl_4 2/450. Основним хлорованим продуктом десорбції є HCl у температурному інтервалі вище 300-800 °C.

Згідно з даними ТГА, загальна втрата маси для Бус/ CCl_4 2/450 збільшується в порівнянні з вихідним волокном до 8,8 % і значна частина втрати маси (більше 80 %) спостерігається у високотемпературному інтервалі (вище 500 °C), що свідчить про досить високу термічну стійкість Cl -вмісних груп (рис. 3.22).

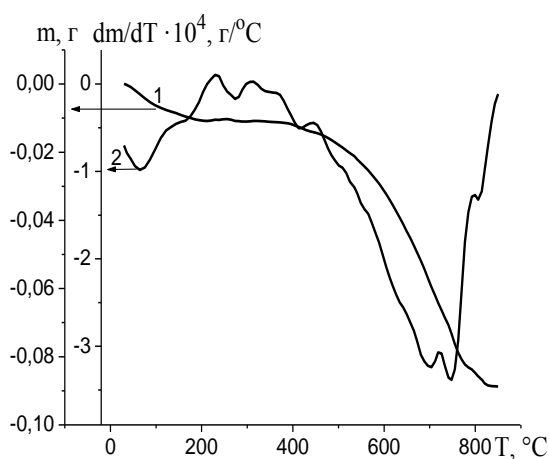


Рис. 3.22. Температурні залежності втрати маси в інтегральній (1) і диференціальній (2) формах для Бус/CCl₄2/450.

Отже, газофазний метод хлорування приводить до приєднання у поверхневому шарі ВВ до 2,5 ммоль/г хлору, концентрація якого зменшується залежно від підвищення температури синтезу. Однак, для АВ (КАВ) вміст прищепленого хлору складає 4,6 ммоль/г, причому 25 % цього хлору є активним у подальшому заміщенні [194]. Як видно, концентрація хімічно зв'язаного хлору залежить від природи вуглецевого матеріалу і вище для АВ. Однак, вуглецеві волокна краще бромуються і було одержано зразки Бус/Br₂ та Бус/PI/Br₂/60 із $c_{Br} = 1$ та 0,99 ммоль/г, відповідно, що, в свою чергу, майже вдвічі вище, ніж для зразка КАВ/Br₂ [194].

Слід відзначити, що бромоване ВВ, на основі віскози, рідкофазним методом, має вищу концентрацію прищепленого бромованого, ніж вуглецеве волокно ВВПАН. Синтезовані галогеновмісні зразки є прекурсорами зі значною частиною галогену, який є активним центром для подальшого заміщення на інші функціональні групи. Також було запропоновано кращий та швидкий метод аналізу фізсорбованого та хемосорбованих форм бромованого на поверхні бромовмісних ВВ за допомогою лазерної методики дослідження еластичного оптичного розсіювання в режимі запису індикатрис.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3

193. Гріщенко, Л.М. *Синтез, адсорбційні та каталітичні властивості активованого вугілля з нанесеними кислотними центрами*. Автореф. дис.: Київ, **2007**, сс 18.
194. Задерко, О.М. *Фізико-хімічні властивості активованого вугілля, модифікованого Hal-, S- та N-вмісними сполуками*; Автореф. дис.: Київ, **2012**; сс 20.
195. Diyuk, V.E.; Zaderko, A.N.; Veselovska, K.I.; Lisnyak, V.V. Functionalization of surface of carbon materials with bromine evaporantmediate hightemperature: a thermogravimetric study. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *120*, 1665-1678.
196. Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F. Active carbon. New York, Basel: Marcel Dekker, **1988**, pp 449.
197. Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Orfao, J.J.M. *Carbon*. **1999**, *37*, 1379-1389.
198. Puri B. R. Surface Complexes on Carbons. Chemistry and Physics of Carbon. New York: Marcel Dekker, **1970**, pp 638.
199. Zhuang, Q.-L.; Kyotany, T.; Tomita, A. DRIFT and TK/TPD Analyses of Surface Oxygen Complexes Formed during Carbon Gasification. *Energy and Fuels*. **1994**, *8*, 714.
200. Zielke, U.; Huttinger, K.J.; Hoffman, W.P. Surface-Oxidized Carbon Fibers: I. Surface Structure and Chemistry. *Carbon*. **1996**, *34*, 983.
201. Papirer, E.; Lacroix, R.; Donnett, J.B.; Nanse, G.; Fioux, P. XPS study of the halogenation of carbon black – Part 1. Bromination. *Carbon*. **1994**, *32*, 1341-1358.
202. Vidic, R.D.; Siler, D.P. Vapor-phase elemental mercury adsorption by activated carbon impregnated with chloride and chelating agents. *Carbon*. **2001**, *39*, 3-14.
203. Hanelt, S.; Friedrich, J.F.; Orts-Gil, G.; Meyer-Plath, A. Study of Lewis acid catalyzed chemical bromination and bromoalkylation of multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*. **2012**, *50*, 1373-1385.

204. Buchenko, V.V.; Rodionova, T.V.; Sutyagina, A.S.; Goloborodko, A.A.; Multian, V.V.; Uklein, A.V.; Gayvoronsky, V.Ya. Optical properties of thin nanosilicon films. *Optic Mater.* **2016**, *62*, 612-620.
205. Gayvoronsky, V.Ya.; Popov, A.S.; Brodyn, M.S.; Uklein, A.V.; Multian, V.V.; Shul'zhenko, O.O. The effect of sintering temperature on linear and nonlinear optical properties of YAG nanoceramics. *Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications.* **2015**, *156*, 147-164.

РОЗДІЛ 4

МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН N-ВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ ТА ЇХНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ Й АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

Крім розвиненої питомої поверхні та пористості, для ВВ характерна наявність поверхневих груп, склад і концентрація яких визначає його хімічні властивості. Фізико-хімічні властивості вуглецевих матеріалів можна істотно змінювати за допомогою хімічного модифікування поверхні. Важливим завданням є функціоналізація поверхневого шару вуглецевого волокна групами, що містять NaI, N, S та інші гетероатоми. Ці поверхневі центри, на відміну від O-вмісних груп, можуть суттєво змінювати кислотно-основні властивості поверхні та виступати більш ефективними центрами адсорбції органічних і металовмісних сполук.

Для формування N-вмісних функціональних груп було використано Br-вмісні прекурсори на основі вуглецевого волокна, в яких активні атоми галогену заміщували на аміногрупи. У цьому розділі проаналізовано особливості амінування ВВ, їхні термодесорбційні й адсорбційні властивості. Обраними аміносполуками були етилендіамін, диетиламін, моноетаноламін, сульфоланілетилендіамін та піперазин. У розділі 2 детально описано методи модифікування ВВ амінами.

4.1. Модифікування вуглецевого волокна Бус N-вмісними сполуками

За даними ХА показано, що після обробки бромованого волокна спиртовими розчинами амінів протягом 15 годин спостерігається повна відсутність броду в зразках. За результатами елементного аналізу (табл. 4.1) за масовим вмістом азоту (%), зразки, модифіковані амінами, можна розмістити у ряд: $E_n > SuE_n > MEA > Et_2N$. Для зразків, модифікованих E_n та SuE_n , спостерігається найбільша концентрація азоту, оскільки дані аміни містять у

своїй структурі 2 атоми нітрогену. У зразках ВВ, модифікованих сульфоланілетилендіаміном, моноетаноламіном та диетиламіном, спостерігається повне заміщення галогену, згідно з елементним аналізом, що узгоджується з результатами ХА.

Таблиця 4.1.

Дані елементного аналізу бромовмісних прекурсорів, модифікованих амінами

Зразок	Результати елементного аналізу, мас. %					
	С	Н	S	N	Br	O
Бус/Br ₂ /En	84,7	1,6	0,1	5,1	0,9	7,6
Бус/Br ₂ /SuEn	76,3	2,1	5,1	4,2	-	12,3
Бус/Br ₂ /MEA	86,1	1,6	0,2	3,1	-	9,0
Бус/Br ₂ /Et ₂ N	87,8	1,5	0,2	2,9	-	7,6

Методом ТПДМС було досліджено термічну стійкість та механізми розкладання поверхневого шару амінованих зразків Бус. Як відомо, інтенсивність піків молекулярних іонів амінів дуже мала внаслідок високої інтенсивності процесів розкладу. Дійсно, для використаних у роботі амінів практично не реєструються сигнали, що відповідають молекулярним іонам (рис. 4.1). Тоді як присутні фрагменти іонів «аміної серії»: NH₂=CH₂, NH₂=CH-CH₃, CH₃-NH=CH-CH₃ із m/z=30, 44, 58, відповідно, які утворюються у результаті α-розривів зв'язків С-С із подальшими перегрупуваннями.

Для зразка Бус/Br₂/En (рис. 4.1 а), десорбція з поверхні фрагментів амінів (m/z = 30, 44) відбувається в температурному інтервалі 130-400 °С і характеризується наявністю двох ефектів – значним максимумом при 250 °С і пологою ділянкою при 280-400 °С (табл. 4.2). У температурному інтервалі 210-280 °С також спостерігається інтенсивне виділення іону з m/z = 18, що відноситься до Н₂О, а десорбція зарядженої частинки СН₂=СН₂ або СО (з m/z = 28) відбувається у температурному інтервалі 130-400 °С, що є продуктами розкладання прищепленого аміну, або поверхневих груп ВВ.

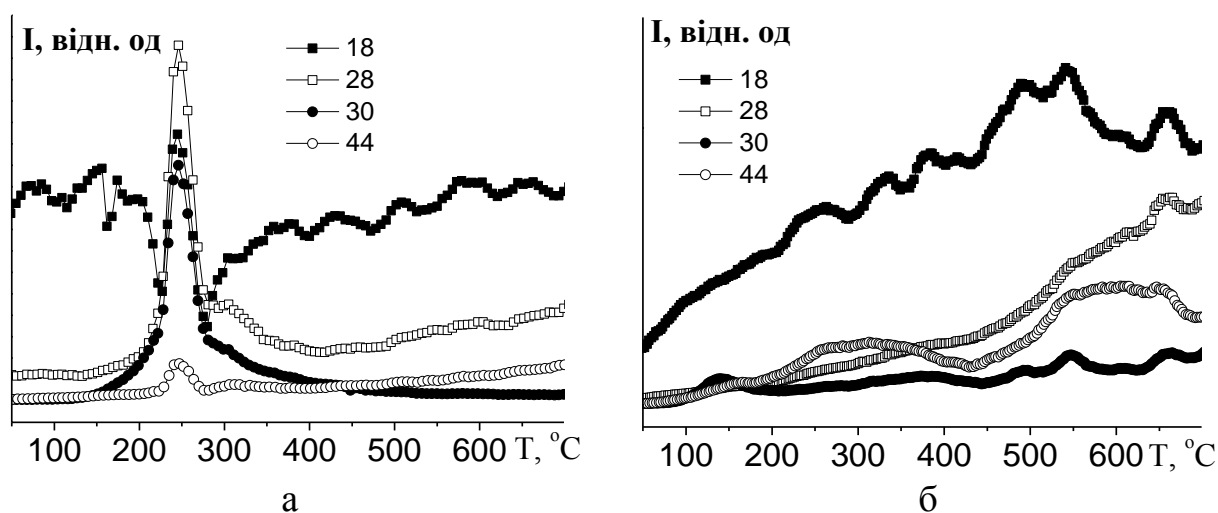


Рис. 4.1. Типові ТПДМС-профілі продуктів розкладу N-груп для зразків: а – Бус/Br₂/En; б – Бус/Br₂/МЕА (а, б – m/z = 18, 28, 30, 44).

Для зразка Бус/Br₂/МЕА спостерігаються менш чіткі піки в ТПДМС-профілях. Виділення фрагментів «аміної серії» (рис. 4.1 б) для Бус/Br₂/МЕА відбувається в температурних інтервалах 100-200, 300-450 та >450 °С, тобто за більш високої температури, порівняно з Бус/Br₂/En. Максимуми виділення фрагменту з m/z = 30 для Бус/Br₂/МЕА складають 140 і 375 °С, що свідчить про високу термічну стійкість деяких форм прищепленого аміну. З поверхні Бус/Br₂/МЕА також відбувається десорбція води, етилену та СО, що підтверджує розкладання прищепленого аміну та поверхневих груп ВВ. Всі одержані дані для амінованих зразків наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2.

Температурний інтервал (ΔT) та температури максимумів (T_{\max}) деструкції аміногруп на поверхні модифікованого вуглецевого волокна Бус, визначені методом ТПДМС.

Зразок	ΔT , °С	T_{\max} , °С
Бус/Br ₂ /En	130-400	250
Бус/Br ₂ /SuEn	120-165	150
Бус/Br ₂ /МЕА	100-200, 300-450, >450	140, 375
Бус/Br ₂ /Et ₂ N	100-150	125

При амінуванні відбувається зменшення питомої поверхні та сорбційного об'єму пор модифікованих зразків (табл. 4.3). Найбільше зменшення $S_{\text{пит.}}$ (на 65 %) спостерігається для зразка Бус/ Br_2 / SuEn , що пов'язане з блокуванням пор досить великими молекулами сульфоланілетилендіаміну. Зменшення $S_{\text{пит.}}$ (приблизно на 40 %) для інших зразків є менш значним. Аналогічним чином відбувається зменшення сорбційного об'єму мікропор: для зразка Бус/ Br_2 / SuEn ця величина є найменшою і складає $0,24 \text{ см}^3/\text{г}$.

Таблиця 4.3.

Питома поверхня ($S_{\text{пит.}}$) та об'єм мікропор ($V_{\text{мікро}}$) амінованих зразків Бус

Зразок	$S_{\text{пит.}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{мікро}}, \text{ см}^3/\text{г}$
Бус	1380	0,63
Бус/ Br_2 / En	830	0,38
Бус/ Br_2 / SuEn	480	0,24
Бус/ Br_2 / MEA	790	0,37
Бус/ Br_2 / Et_2N	880	0,41

На рис. 4.2 наведені термодесорбційні криві для зразків Бус/ Br_2 / En , Бус/ Br_2 / Et_2N , Бус/ Br_2 / MEA , Бус/ Br_2 / SuEn . Згідно з даними методу ТГА, розкладання поверхневого шару модифікованих зразків відбувається в трьох температурних інтервалах. При $30-170 \text{ }^\circ\text{C}$ з поверхні зразків видаляються фізсорбовані форми води, CO_2 , амінів тощо. Ефект втрати маси при $170-460 \text{ }^\circ\text{C}$ можна віднести до процесів деструкції прищепленого аміну та функціональних груп (переважно карбоксильних) поверхні ВВ, оскільки за даними ХА бром у зразках, модифікованих амінами, не знайдено.

Значний ефект втрати маси в температурному інтервалі $170-460 \text{ }^\circ\text{C}$, зафіксований для амінованих зразків, характеризується вищими (на $55-115 \text{ }^\circ\text{C}$) температурами порівняно з температурами десорбції бром у (розділ 3). Розкладання прищеплених амінів в температурному інтервалі $170-460 \text{ }^\circ\text{C}$ узгоджується з даними ТПДМС (табл. 4.2) і підтверджує процес заміщення бром у на N-вмісні групи. Високотемпературний ($T > 450 \text{ }^\circ\text{C}$) ефект втрати маси відповідає розкладу кисневмісних поверхневих груп, до яких можна віднести

ангідридні, лактонні та фенольні групи. Цей ефект втрати маси є близьким до відповідного ефекту для бромованих Бус/ Br_2 та Бус/ KBr_3 , тому можна вважати, що амінування перебігає, в основному, за участі поверхневого броду (рис. 3.8).

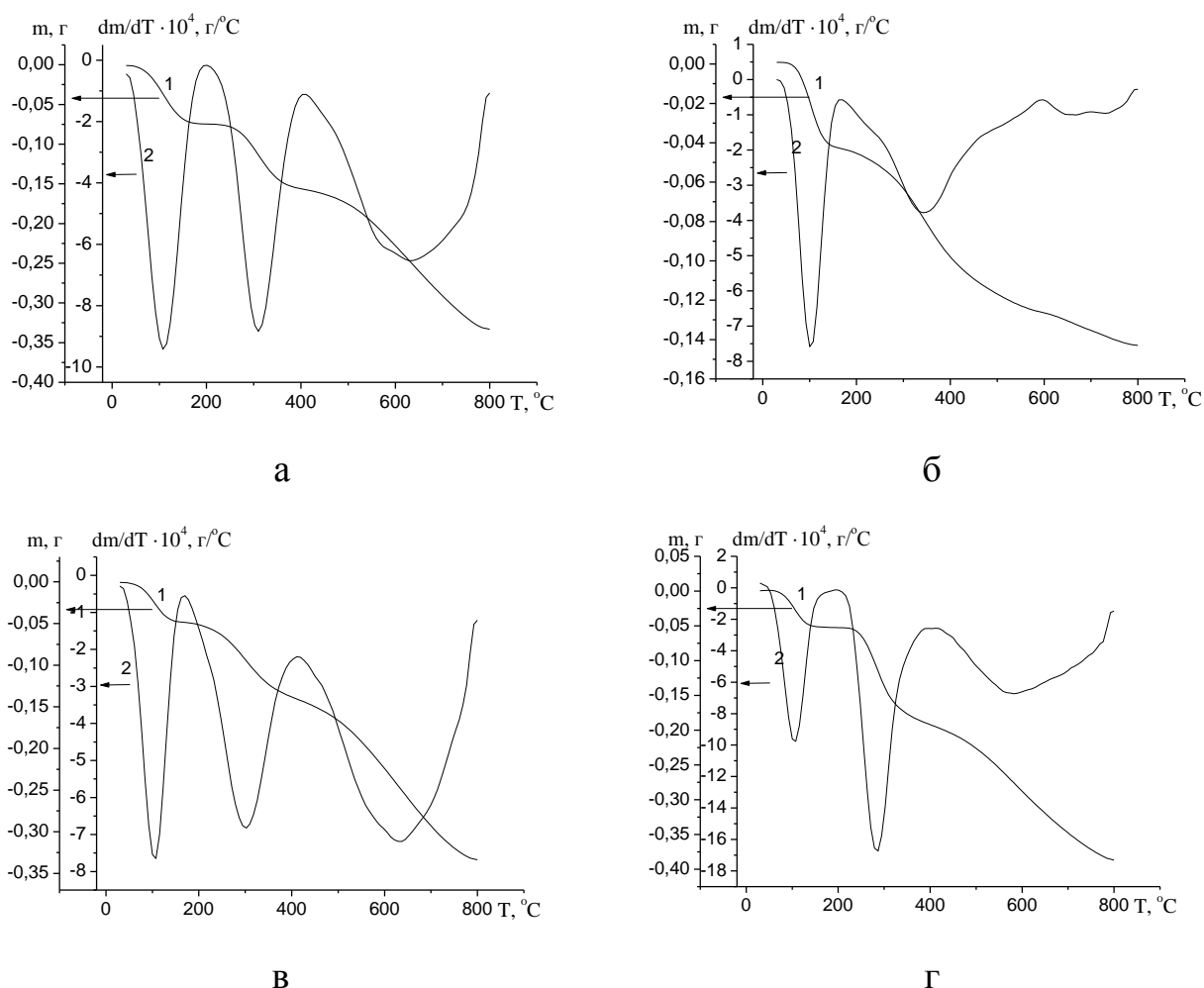
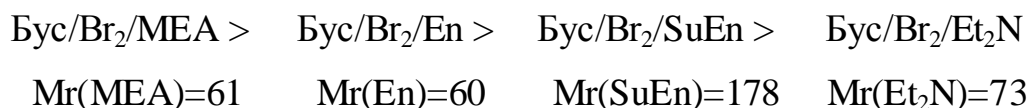


Рис. 4.2. Температурні залежності втрати мас в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для зразків: а – Бус/ Br_2 /Еп; б – Бус/ Br_2 /Et₂N; в – Бус/ Br_2 /МЕА; г – Бус/ Br_2 /SuЕп.

Концентрація N-вмісних груп, які були введені в поверхневий шар Бус, незалежно оцінювалась по втраті маси у вказаному вище температурному інтервалі (170-460 °С). Дані ТГА для амінованих зразків ВВ представлені в табл. 4.4. Як видно, в результаті модифікування на поверхні зразків волокна відбувається утворення N-вмісних груп в кількості 0,62-0,95 ммоль/г. За концентрацією прищепленого азоту зразки можна розмістити в залежності від використаного аміну в ряд*:



* Під кожним позначанням аміну підписана його молекулярна маса (а.о.м).

Однак, кореляція між кількістю прищеплених амінів та їх молекулярною масою відсутня.

Таблиця 4.4.

Загальна втрата маси (Δm), температурний інтервал десорбції N-груп з поверхні волокна (ΔT), температура максимуму десорбції (T_{\max}), концентрація N-вмісних груп (c_N).

Зразок	Δm , г/г	ΔT , °C	T_{\max} , °C	c_N , ммоль/г
Бус/Br ₂ /Ен	0,33	200-405	310	0,87
Бус/Br ₂ /Et ₂ N	0,14	170-460	345	0,62
Бус/Br ₂ /МЕА	0,34	170-415	300	0,95
Бус/Br ₂ /СуЕн	0,38	190-405	285	0,66

За температурами максимумів десорбції N-вмісних груп із поверхні аміновані зразки можна розмісти в такий ряд: Бус/Br₂/Et₂N > Бус/Br₂/Ен > Бус/Br₂/МЕА > Бус/Br₂/СуЕн. Отже, поверхнева концентрація прищеплених N-вмісних груп і температура їхньої деструкції не залежить від природи аміну та його молекулярної маси, що, в свою чергу, підтверджує ковалентний зв'язок аміну з поверхнею волокна. Як вже згадувалось, розрив одного із зв'язків призводить до руйнування всього прищепленого фрагмента, що може пояснити розклад більших за розміром груп при більш низьких температурах, наприклад Бус/Br₂/СуЕн. Велика кількість прищепленого моноетаноламіну, ймовірно, пов'язана із його більш міцною адсорбцією на полярних групах вуглецевого волокна, що узгоджується з даними ТПДМС.

Отримані зразки мають достатню термічну стійкість (130-400 °C) і можуть бути використані як матриці для нанесення металів і безпосередньо як сорбенти для вилучення важких металів (наприклад, Cu²⁺).

4.2. Модифікування вуглецевого волокна ВВПАН N-вмісними сполуками

Обробка зразків ВВПАН/Br₂ спиртовими розчинами амінів забезпечує їх одержання, в яких спостерігається практично повна відсутність бромів. На типових термодесорбційних кривих (рис. 4.3) реєструються сигнали, що відповідають фрагментам, які утворюються при термодесорбції аміногруп (m/z=30, 44) з поверхні волокон.

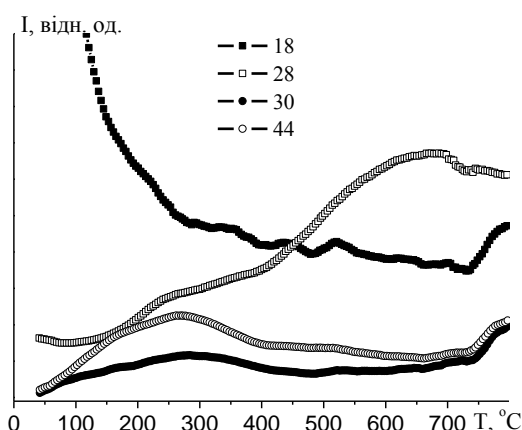


Рис. 4.3. Типові ТПДМС-профілі продуктів розкладу N-груп для зразка ВВПАН/Br₂/En.

Згідно з одержаними даними, деструкція аміногруп з поверхні модифікованого ВВПАН відбувається в широкому температурному інтервалі – 100-500 °C (табл. 4.5.).

Таблиця 4.5.

Температурний інтервал (ΔT) та температури максимумів (T_{\max}) деструкції аміногруп на поверхні вуглецевого волокна, виготовленого з ВВПАН

Зразок	ΔT , °C	T_{\max} , °C
ВВПАН/Br ₂ /En	100-450	290
ВВПАН/Br ₂ /Pi	100-500	310
ВВПАН/Br ₂ /MEA	100-300, > 300	250
ВВПАН/Br ₂ /SuEn	100-500	280

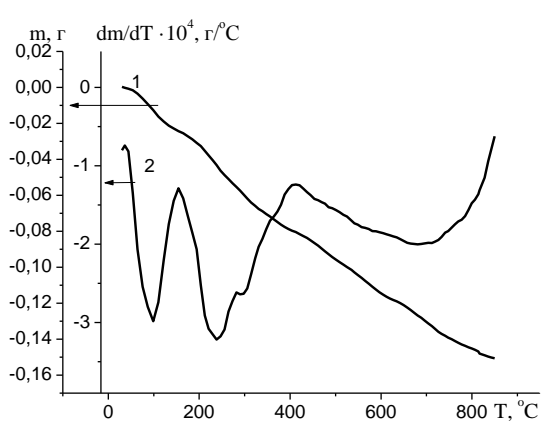
Для зразку ВВПАН/Br₂/En десорбція із поверхні фрагментів амінів ($m/z = 30, 44$) відбувається в температурному інтервалі 100-400 °С з пологим максимумом при 250 °С. У температурному інтервалі 100-400 °С також спостерігається інтенсивне виділення іонів з $m/z = 18$ і 28, які утворюються внаслідок розкладання прищепленого аміну, або поверхневих груп ВВ.

На рис. 4.4 наведено типові температурні залежності втрати маси, отримані при модифікуванні бромовмісного прекурсору на основі ВВПАН (ВВПАН/Br₂) амінами. За даними ТГА після обробки бромованого волокна спиртовими розчинами амінів на кривих втрати маси спостерігається пік в області 140-420 °С, що узгоджується з деструкцією аміногруп за даними ТПДМС. Цей ефект було використано для розрахунку кількості прищепленого аміну. Згідно з даними ТГА, в результаті модифікування на поверхні зразків ВВПАН відбувається утворення аміногруп у кількості 0,44-0,56 ммоль/г (табл.4.6).

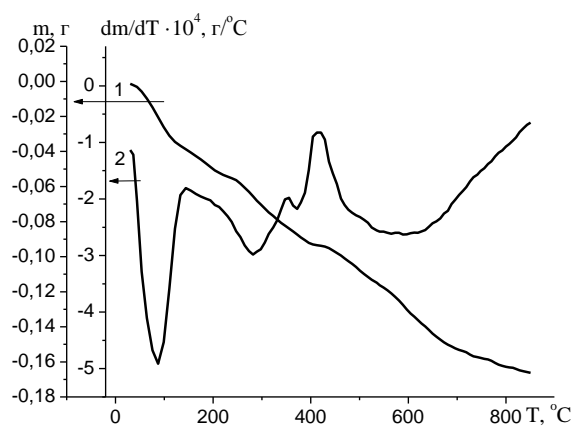
Таблиця 4.6.

Загальна втрата маси (Δm), температурний інтервал десорбції (ΔT) аміногруп із поверхні волокна, температура максимуму десорбції (T_{\max}), втрата маси у вказаному інтервалі ($\Delta m_{\Delta T}$) та концентрація N-вмісних груп (c_N)

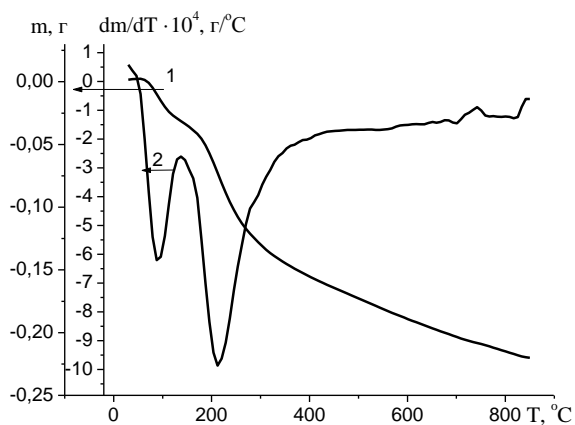
Зразок	Δm , г/г	T_{\max} , °С	ΔT , °С	$\Delta m_{\Delta T}$	c_N , ммоль/г
ВВПАН/Br ₂ /En	0,15	260	150-400	0,050	0,52
ВВПАН/Br ₂ /SuEn	0,22	215	140-410	0,119	0,56
ВВПАН/Br ₂ /Et ₂ N	0,17	280	150-410	0,048	0,44
ВВПАН/Br ₂ /MEA	0,15	290	140-420	0,051	0,55
ВВПАН/Br ₂ /Pi	0,24	260	140-390	0,064	0,53



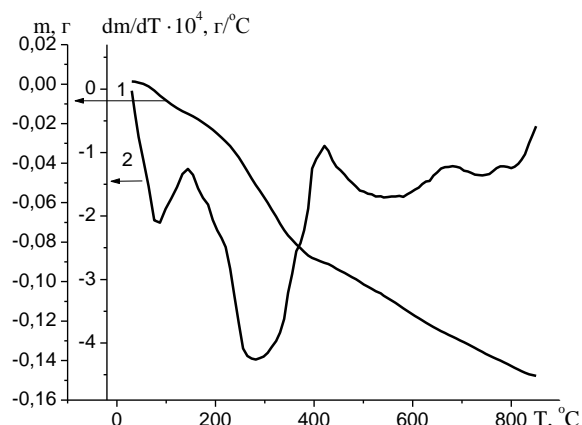
а



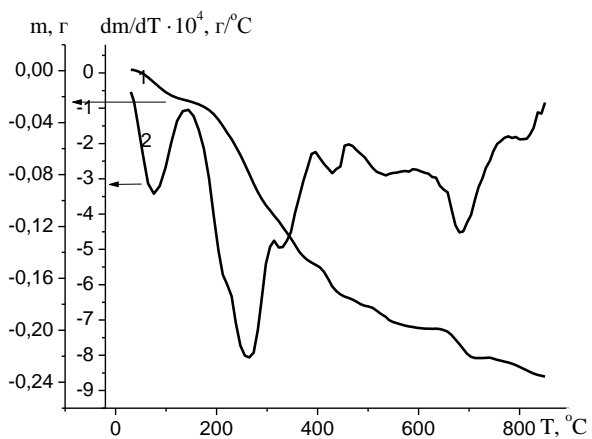
б



в



г



д

Рис. 4.4. Типові температурні залежності втрати маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для зразків амінованого волокна: а – ВВПАН/Br₂/En; б – ВВПАН/Br₂/SuEn; в – ВВПАН/Br₂/Et₂N; г – ВВПАН/Br₂/МЕА; д – ВВПАН/Br₂/Pi.

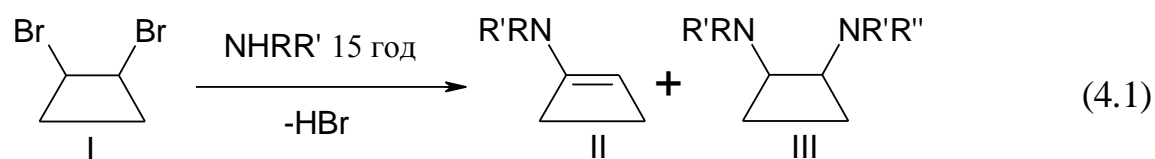
Так само, як і у випадку амінованих зразків на основі ВВ Бус, так і ВВПАН, характеризуються більшою термічною стійкістю в порівнянні з вихідними бромовмісними прекурсорами. Ефект втрати маси в інтервалі 140-420 °С для амінованих ВВПАН спостерігається за температури на 30-60 ° вищої, порівняно з відповідним ефектом десорбції бромовмісних прекурсорами.

Високотемпературний ($T > 420$ °С) ефект втрати маси для амінованих зразків близький до відповідного ефекту для бромованих волокон і пов'язаний з термодеструкцією високотемпературних кисневмісних центрів, переважно фенольних груп [197].

Відповідно до температури максимуму десорбції N-вмісні волокна утворюють ряд: ВВПАН/Br₂/SuEn > ВВПАН/Br₂/МЕА > ВВПАН/Br₂/Рі, ВВПАН/Br₂/En > ВВПАН/Br₂/Et₂N. Визначені методом ТГА температури десорбції прищеплених амінів з поверхні волокна суттєво перевищують температури їх кипіння. Ряд термічної стійкості збігається з рядом за концентрацією прищепленого аміну, що свідчить про хімічне закріплення аміногруп у поверхневому шарі вуглецевого волокна. Поверхневі концентрації прищеплених амінів, як і температури їх деструкції, не сильно залежать від природи аміну і його молекулярної маси, що також підтверджує ковалентне закріплення амінів на поверхні волокна [206].

Отже, при обробці бромованих ВВПАН спиртовими розчинами аміноспролук відбувається заміщення бромовмісних аміногруп, концентрація яких складає 0,44-0,56 ммоль/г, що відповідає вмісту приєднаного бромовмісних амінів на поверхні волокна ВВПАН (0,5 ммоль/г).

Хімічне перетворення поверхневого шару вуглецевого волокна при модифікуванні бромом та амінами можна узагальнити наступною схемою (4.1):



При обробці бромованого ВВ (I) аміносполуками відбувається відщеплення молекули HBr і заміщення другого атому бромовмісних амінів на

аміногрупи (II). Подальше амінування продукту (II) приводить до утворення діамінопохідного продукту (III). Як видно, концентрація прищеплених N-груп на поверхні амінованих зразків на основі ВВ Бус є меншою, ніж бром (розділ 3). Відповідні аміновані зразки містять суміш продуктів II та III. Неповне заміщення бромом на N-групи можна пояснити можливим паралельним процесом відщеплення другого атома бромом в лужному середовищі, а проблема утворення продукту III пов'язана з невисокою реакційною здатністю подвійного зв'язку в процесі приєднання другої молекули аміну.

У випадку амінованих зразків на основі ВВПАН спостерігається практично 100 % заміщення поверхневого бромом на аміногрупи. Більша відносна ефективність амінування у випадку ВВПАН може пояснюватися кращою доступністю бромом, що пов'язано з меншою питомою поверхнею ВВПАН.

Отримані N-вмісні зразки на основі ВВПАН теж характеризуються достатньою термічною стійкістю, як і волокна Бус. Порівнюючи аміновані АВ і ВВ, було показано, що концентрація N-вмісних груп у поверхневому шарі ВВ Бус є дещо вищою [207]. Для зразка КАВ/Br₂/МЕА $c_N = 0,73$ ммоль/г, що на 0,22 ммоль/г менше, ніж у Бус/Br₂/МЕА (табл. 4.4). Однак, ВВПАН має менший вміст функціональних груп (табл. 4.6), ніж у модифікованого АВ і ВВ Бус.

4.3. Адсорбційні властивості модифікованих вуглецевих волокон

Адсорбційні властивості ВВ вивчали на прикладі адсорбції іонів Cu²⁺ з водних розчинів тригідрату нітрату міді в інтервалі вихідних концентрацій 0,5÷6·10⁻⁴ моль/л. Мірою ефективності ВВ у процесі адсорбції міді (II) виступає ступінь вилучення (α). Величину α розраховували за формулою (4.2):

$$\alpha = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\% , \quad (4.2)$$

де C_0 і C_e – вихідна та рівноважна концентрація міді (II) в розчині, відповідно.

Адсорбцію міді (II) вивчали на амінованих зразках ВВ Бус, а також на зразках, які було окиснено пероксидом водню, або нітратною кислотою. Отримані дані щодо адсорбції міді на амінованих зразках порівнювали з відповідними даними для окиснених зразків Бус та активованого вугілля КАВ. На рис. 4.5 і 4.6 наведено залежності ступеня вилучення від вихідної концентрації міді (II) в розчині для амінованих (рис. 4.6) і окиснених зразків Бус та окисненого КАВ (рис. 4.5).

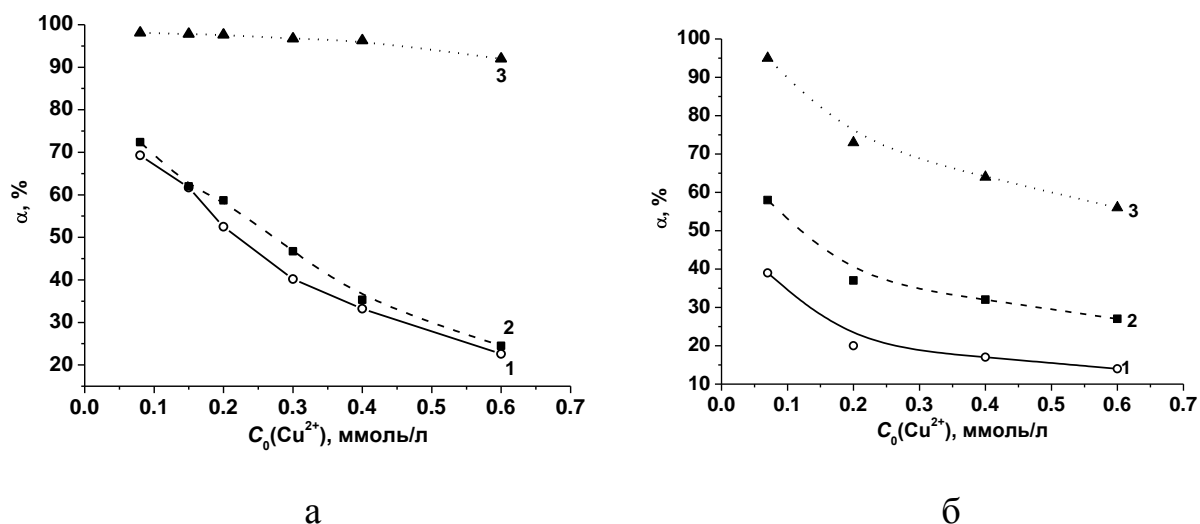


Рис. 4.5. Залежність ступеня вилучення міді від її вихідної концентрації для окиснених зразків: а – Бус, б – КАВ. 1 – вихідний зразок, 2 – окиснений пероксидом водню, 3 – окиснений нітратною кислотою.

Як видно, вихідний Бус є кращим адсорбентом, порівняно з вихідним КАВ. Максимальний ступінь вилучення міді для Бус складає 78 %, а для КАВ лише 39 %. Окиснення поверхні Бус пероксидом водню практично не впливає на адсорбційні властивості волокна, що пояснюється значною інертністю поверхні та невисокою окислювальною здатністю пероксиду. Найбільш ефективними сорбентами міді є зразки КАВ та Бус, окиснені нітратною кислотою. Для них максимальний ступінь вилучення складає 95 % (окиснений КАВ) та 98 % (окиснений Бус) при концентрації розчину 0,1 ммоль/г.

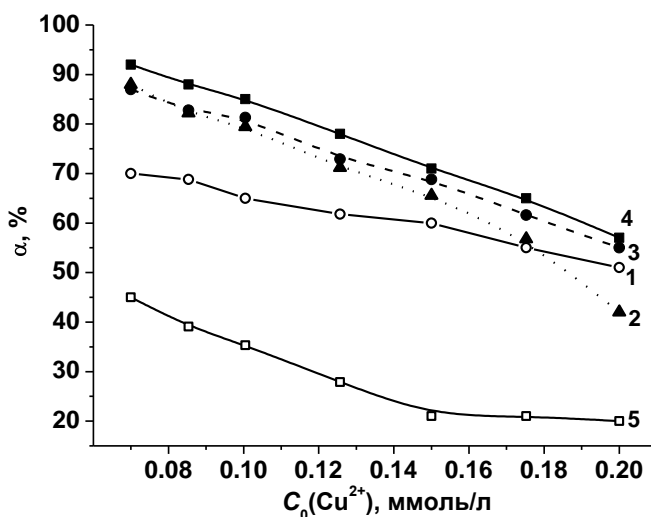


Рис. 4.6. Залежність ступеня вилучення міді від її вихідної концентрації для амінованих зразків Бус: 1 – вихідний Бус, 2 – Бус/Br₂/Et₂N, 3 – Бус/Br₂/En, 4 – Бус/Br₂/MEA, 5 – Бус/Br₂/SuEn.

Для дослідженого інтервалу концентрацій найбільший ступінь вилучення міді (II) для амінованих зразків (рис. 4.6) спостерігається для Бус, модифікованого моноетаноламіном, найменший – для зразка, модифікованого сульфоланлетилендіаміном, що може бути пов'язане стеричними ускладненнями та меншою доступністю адсорбційного центру у випадку амінів, які містять великі органічні ланцюги. За своєю адсорбційною здатністю (ступенем вилучення міді) аміновані зразки Бус можна розмістити в наступний ряд: Бус/Br₂/MEA > Бус/Br₂/En > Бус/Br₂/Et₂N > Бус > Бус/Br₂/SuEn. Найкраща адсорбція на зразку Бус/Br₂/MEA може також пояснюватися утворенням більш стійких поверхневих комплексів внаслідок координації катіонів міді за участі азоту та кисню, представлених в залишку MEA. Таким чином, ступінь вилучення міді для Бус/Br₂/MEA є найбільшим серед трьох адсорбційно-активних амінованих зразків, незважаючи на те, що поверхня для нього є найменшою (див. табл. 4.3). Отже, основним фактором, який визначає адсорбційну здатність модифікованих зразків Бус, є наявність специфічних полярних груп у достатній кількості, які утворюють стійкі поверхневі комплекси з катіонами міді.

Адсорбційні властивості амінованих та окиснених зразків Бус було більш детально досліджено з використанням рівняння Ленгмюра (4.3):

$$a = a_m \frac{KC_e}{1 + KC_e}, \quad (4.3)$$

або у лінеаризованій формі (4.4):

$$\frac{C_e}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} C_e, \quad (4.4)$$

де a – адсорбція, a_m – максимальна адсорбція (ємність моношару), K – константа адсорбційної рівноваги, C_e – рівноважна концентрація міді (II).

Оскільки волокно «Бусофіт» є мікропористим сорбентом, для описання адсорбції міді (II) також використовували рівняння Дубініна-Радушкевича (4.5):

$$\log a = \log a_m - K_{DR} \left(\log \left(\frac{C_m}{C_e} \right) \right)^2, \quad (4.5)$$

де a – адсорбція, a_m – максимальна адсорбція в мікропорах, $K_{DR} = 2,3(RT/E_{DR})^2$, E_{DR} – енергія адсорбції, C_m – максимальна концентрація міді (II) в розчині (6,65 моль/л), C_e – рівноважна концентрація міді (II).

На рис. 4.7 і 4.8 наведено ізотерми адсорбції міді на амінованих та окиснених зразках Бус, відповідно.

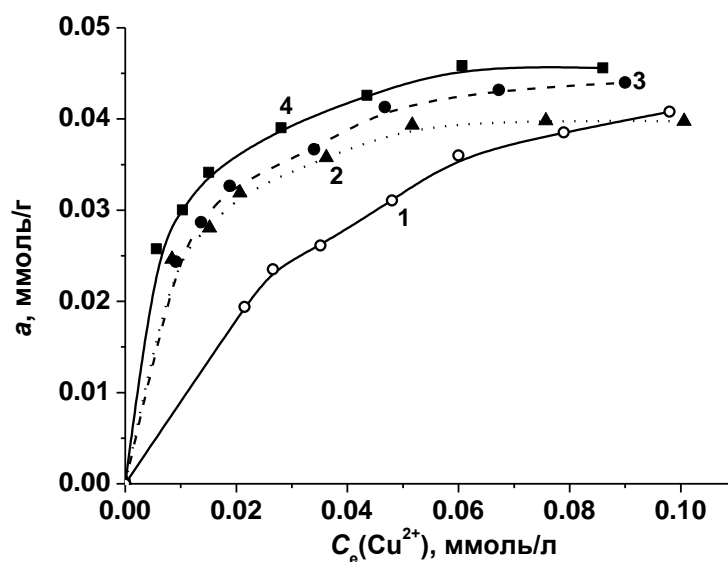


Рис. 4.7. Ізотерми адсорбції міді (II) для амінованих зразків Бус: 1 – вихідний Бус, 2 – Бус/ $\text{Br}_2/\text{Et}_2\text{N}$, 3 – Бус/ Br_2/En , 4 – Бус/ Br_2/MEA .

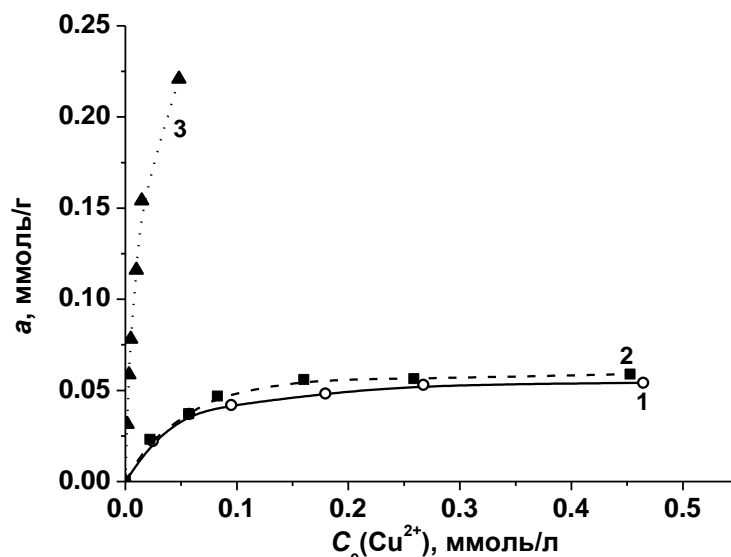


Рис. 4.8. Ізотерми адсорбції міді (II) для окиснених зразків Бус: 1 – вихідний Бус, 2 – Бус, окиснений пероксидом водню, 3 – Бус, окиснений нітратною кислотою.

Ці ізотерми було оброблено в координатах лінеаризованих форм рівнянь Ленгмюра та Дубініна-Радушкевича. Обрані моделі дуже добре описують адсорбцію міді (II) на амінованих та окиснених зразках Бус. Приклади відповідних залежностей наведено на рис. 4.9.

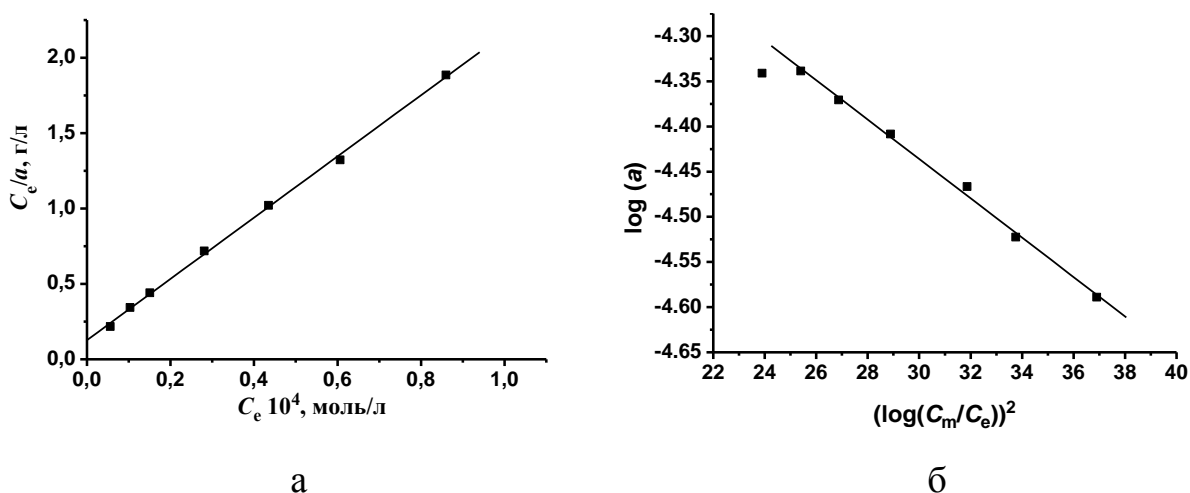


Рис. 4.9. Типові приклади описання адсорбції міді (II) на амінованих та окиснених зразках Бус за допомогою рівнянь Ленгмюра (а) та Дубініна-Радушкевича (б). Зразок Бус/ Br_2 /МЕА.

Результати обробки даних адсорбції міді на модифікованих зразках Бус за допомогою рівняння Ленгмюра наведені в табл. 4.7.

Таблиця 4.7.

Результати обробки даних адсорбції міді на модифікованих зразках Бус за допомогою рівняння Ленгмюра.

Зразок	$1/(a_m K)$	$1/a_m$	$a_m \cdot 10^5$, моль/г	$K \cdot 10^{-3}$ л/моль	R
Бус	$0,717 \pm 0,035$	16900 ± 600	5,91	23,6	0,99691
Бус/ H_2O_2	$0,527 \pm 0,074$	15700 ± 300	6,37	29,8	0,9991
Бус/ HNO_3	$0,044 \pm 0,002$	3610 ± 70	27,7	81,3	0,99925
Бус/ Br_2/En	$0,195 \pm 0,013$	20500 ± 300	4,89	104,9	0,99954
Бус/ Br_2/Et_2N	$0,158 \pm 0,020$	23300 ± 400	4,29	147,4	0,99937
Бус/ Br_2/MEA	$0,127 \pm 0,014$	20300 ± 300	4,92	159,9	0,99938

Як видно з наведених результатів, аміновані зразки характеризуються доволі низьким значенням величини a_m ($4-5 \cdot 10^{-5}$ моль/г), що пояснюється меншою, порівняно з вихідним Бус, питомою поверхнею та невисокою концентрацією аміногруп, які є центрами адсорбції міді (II). Істотне збільшення величини a_m спостерігається для зразка Бус, окисненого азотною кислотою, однак одержане значення ($2,77 \cdot 10^{-4}$ моль/г) є значно нижчим у порівнянні з концентрацією кисневмісних поверхневих груп для цього зразка (3,45 ммоль/г). Отже, ефективність адсорбції міді (II) за участі окисненої поверхні є не дуже значною, що підтверджує необхідність створення більш специфічних сорбентів.

Аміновані зразки Бус, порівняно з вихідним і окисненими, характеризуються більшими значеннями константи адсорбції K , що свідчить про значно сильніше зв'язування міді (II) в поверхневому шарі за участі аміногруп. Хороша відповідність експериментальних даних рівнянню Ленгмюра вказує також на енергетичну однорідність адсорбційних центрів, якими виступають поверхневі групи модифікованого Бус.

Результати обробки даних адсорбції міді на модифікованих зразках Бус за допомогою рівняння Дубініна-Радускевича наведені в табл. 4.8.

Результати обробки даних адсорбції міді на модифікованих зразках Бус за допомогою рівняння Дубініна-Радускевича.

Зразок	$\log(a_m)$	$a_m \cdot 10^4$, моль/Г	$K_{DR} \cdot 10^2$	E_{DR} , кДж/моль	R
Бус	-3,07±0,10	8,49	5,41±0,35	16,1	0,99371
Бус-H ₂ O ₂	-3,27±0,10	5,40	4,52±0,39	17,7	0,99259
Бус-HNO ₃	-2,03±0,08	94,0	5,57±0,21	15,9	0,99795
Бус/Br ₂ /En	-3,64±0,06	2,29	2,80±0,21	22,4	0,99204
Бус/Br ₂ /Et ₂ N	-3,79±0,04	1,63	2,36±0,13	24,4	0,99567
Бус/Br ₂ /MEA	-3,78±0,02	1,65	2,18±0,06	25,4	0,99828

Відповідність експериментальних даних рівнянню Дубініна-Радускевича дозволяє зробити висновок, що адсорбція міді (II) на модифікованих зразках перебігає за участі мікропор. Оцінена максимальна кількість міді, яка може бути адсорбована (a_m), залежить і від величини питомої поверхні і від наявності функціональних поверхневих груп. Визначена енергія адсорбції (E_{DR}) не сильно змінюється при окисненні поверхні Бус. Величина E_{DR} для вихідного та окиснених зразків Бус практично збігається з енергією адсорбції міді (II) на активованому вугіллі КАВ [208], що дозволяє зробити висновок про адекватність запропонованого описання адсорбції як комплексоутворення в поверхневому шарі за участі функціональних груп. Наявність аміногруп приводить до збільшення енергії адсорбції міді (II) в 1,3-1,5 разів, порівняно з кисневмісними. Згідно такого підходу, наявність аміногруп у поверхневому шарі є більш сприятливим для ефективного вилучення невеликих концентрацій міді (II) з розчинів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4

206. Radkevich, V.Z.; Senko, T.L.; Wilson, K.; Grishenko, L.M.; Zaderko, A.N.;Diyuk,V.Y. The influence of surface functionalization of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation. *Appl. Catal. A:Gen.* **2008**, 335, №2, 241-251.
207. Діюк, В.Є.; Гріщенко, Л.М.; Задерко, О.М.; Безугла, Т.М.; Місчанчук, О.В.Галогенування та амінування поверхневого шару активованого вугілля. *Каталіз и нефтехимия.* **2014**, 23, 91-95.
208. Grishchenko, L.M.; Diyuk, V.E.; Konoplitska, O.P.; Lisnyak, V.V.; Maryichuk, R.T. Modeling of copper ions adsorption onto oxidative-modified activated carbons. *Adsorption Science & Technology.* DOI: 10.1177/0263617417729236

РОЗДІЛ 5

МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН S-ВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ, ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА КАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Властивості ВВ можуть істотно змінюватися внаслідок модифікування їхньої поверхні функціональними групами різної хімічної природи. Перспективним напрямком є створення нових активних низькотемпературних гетерогенно-каталітичних систем на основі волокон, що містять ковалентно-закріплені, термічно та гідролітично стійкі центри високої кислотності. Такі гетерогенні каталізатори можуть бути альтернативою рідким кислотам, гетерополікислотам, оксидам металів, сульфокатіонітам та іншим у таких промислово важливих процесах, як етерифікація, гідроліз, дегідратація, алкілування, ізомеризація і т.д.

Важливою задачею роботи є формування в поверхневому шарі ВВ сульфогруп зі збереженням важливих параметрів та характеристик матеріалу. Для модифікування було обрано галогеновмісні прекурсори, які мають різну концентрацію прищепленого бромю ($0,4-1$ ммоль/г) на поверхні ВВ, а саме: Бус/ Br_2 , Бус/ KBr_3 , ВВПАН/ Br_2 , ВВПАН/ KBr_3 , ВВПАН/ $\text{PI}/\text{Br}_2/30$ та ВВПАН/ $\text{PI}/\text{Br}_2/60$ (розділ 3). S-вмісні ВВ були одержані обробкою бромовмісних прекурсорів меркаптоацетатом (МА) і сульфідом натрію (Na_2S); S-вмісні ВВ були гідролізовані хлоридною кислотою, а потім окиснені пероксидом водню (розділ 2). Також для порівняння була проведена функціоналізація вихідного ВВ безпосередньо МА, Na_2S , хлорсульфоноювою кислотою (ClSO_3H) та олеумом (SO_3).

Альтернативою рідкофазному модифікуванню ВВ з використанням галогеновмісних прекурсорів є обробка поверхні ВВ парами сірки за високих температур ($400, 500, 600, 700$ та 800 °C) із подальшим окисненням пероксидом водню з метою одержання сульфогруп на поверхні.

5.1. Модифікування бромовмісних ВВ Бус меркаптоацетатом і сульфідом натрію

Дослідження складу поверхні, визначення концентрацій та термічної стійкості груп, що формуються при модифікуванні бромовмісних ВВ Бус меркаптоацетатом і сульфідом натрію, було проведено з використанням мас-спектрометричного та термогравіметричного методів, потенціометричного титрування та хімічного аналізу. За методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту визначали структурно-поверхневі характеристики модифікованих ВВ.

Методом ХА було встановлено, що обробка бромованих ВВ сірковмісними реагентами приводить до повного видалення бромів зі зразків. Середній діаметр пор (табл. 5.1) для більшості функціоналізованих зразків ВВ складає 1,94-1,99 нм, що є близьким до відповідної величини вихідного Бус (1,97 нм). Внаслідок модифікування значення $S_{\text{пит.}}$ (табл. 5.1) зменшується на 15-20 % порівняно з вихідним ВВ. Як видно, модифікування ВВ хлорсульфоною кислотою або олеумом мало впливає на значення питомої поверхні, а модифікування за допомогою МА і Na_2S призводять до деякого зменшення значень $S_{\text{пит.}}$ та сумарного об'єму пор V_S (табл. 5.1). Вихідне та модифіковані волокна за зменшенням питомої поверхні можна розмістити у ряд: Бус > Бус/ SO_3 > Бус/ ClSO_3H > Бус/ KBr_3/MA > Бус/ Br_2/MA > Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$ > Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$ > Бус/ MA > Бус/ Na_2S .

Хімічним аналізом встановлено, що різні методи сульфування забезпечують прищеплення 0,13-0,5 ммоль/г сірки, причому модифікування за допомогою МА і Na_2S є більш ефективним у порівнянні з обробкою хлорсульфоною кислотою або олеумом (табл. 5.1). Вміст сірки, визначений ХА, в одержаних зразках зменшується в ряду: Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$ > Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$ > Бус/ Br_2/MA > Бус/ KBr_3/MA > Бус/ Na_2S > Бус/ MA > Бус/ SO_3 > Бус/ ClSO_3H . Цей ряд узгоджується із загальною концентрацією кислотних поверхневих груп, визначених потенціометричним титруванням (ПТ), що певною мірою доводить

формування сірковмісних поверхневих кислотних груп. Як видно, зразки, одержані на основі бромовмісних прекурсорів, мають більшу концентрацію сірки на поверхні ВВ, ніж ті, які було одержано сульфуванням вихідного ВВ. Слід відмітити, що внаслідок модифікування сульфідом натрію було одержано зразки з дещо більшим вмістом сірки, ніж при модифікуванні МА.

Таблиця 5.1.

Питома поверхня ($S_{\text{пит.}}$), загальний об'єм (V_S) і середній діаметр пор (d), концентрація сірки (c_S) та загальна концентрація поверхневих кислотних груп ($c_{\text{заг.}}$) на поверхні модифікованих ВВ Бус

Зразок	$S_{\text{пит.}}$, м ² /г	V_S , см ³ /г	d , нм	c_S , ммоль/г	$c_{\text{заг.}}$, ммоль/г
Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$	1075	0,50	1,95	0,50	1,57
Бус/ $\text{Br}_2/\text{МА}$	1105	0,51	1,97	0,38	1,42
Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$	1080	0,50	1,94	0,43	1,53
Бус/ $\text{KBr}_3/\text{МА}$	1160	0,54	1,94	0,36	1,21
Бус/ Na_2S	1035	0,45	1,96	0,27	1,10
Бус/ МА	1060	0,48	1,98	0,21	0,98
Бус/ ClSO_3H	1290	0,59	1,99	0,13	0,22
Бус/ SO_3	1300	0,59	2,02	0,17	0,26

Для КАВ, модифікованого меркаптоацетатом або сульфідом натрію, максимальна концентрація прищепленої сірки (c_S) складає 0,13-0,55 ммоль/г [194]. Таким чином, вміст сірки в модифікованих ВВ і КАВ є близьким.

Визначення поверхневих груп було проведено методом ІЧ-спектроскопії порушеного повного внутрішнього відбиття (ІЧ). У спектрі вихідного волокна Бус (рис. 5.1) присутні широкі смуги поглинання при 1747, 1714 та 1687 см⁻¹, що відповідають поглинанню С=О-групи, яка входить до складу поверхневих хінонних, карбоксильних і лактонних груп. Дві широкі смуги поглинання при 1518 та 1405 см⁻¹ характерні С=C-коливанням вуглецевої матриці. Невелика смуга поглинання при 1180 см⁻¹ відповідає поверхневим фенольним групам. Смуги поглинання при 980 і 740 см⁻¹ відповідають С-Н-зв'язкам, які утворюються за участі поверхневих атомів sp²-вуглецю. [170, 197, 209].

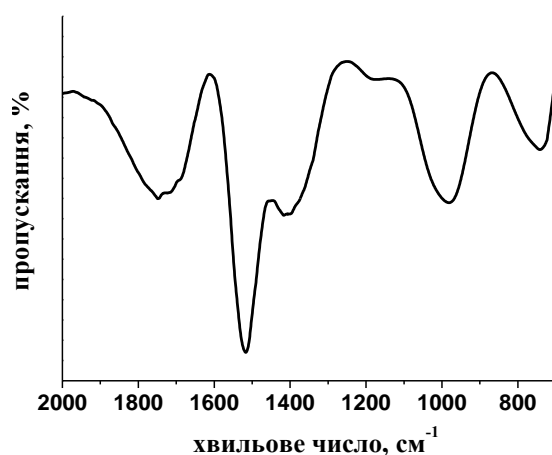


Рис. 5.1. Частина ІЧ-спектру вихідного Бус.

На рис. 5.2 наведені частини ІЧ-спектрів для зразків Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$ та Бус/ Br_2/MA . У спектральній області $900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ (області «відбитків пальців») можна спостерігати коливання SO_3H -груп. Для Бус/ Br_2/MA зареєстровані максимуми смуг поглинання при 1010 , 1085 , 1250 і 1280 cm^{-1} , а для Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$ при 1015 , 1095 і 1265 cm^{-1} .

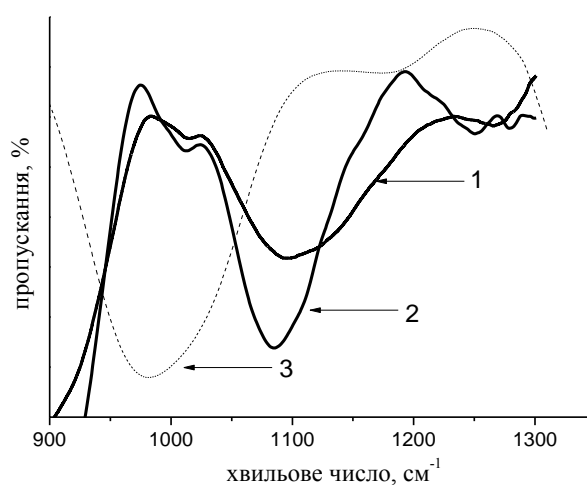


Рис. 5.2. Порівняння ІЧ-спектрів для: 1 – Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$ та 2 – Бус/ Br_2/MA , 3 – Бус.

У табл. 5.2 узагальнені дані ІЧ, що відносяться до симетричних/асиметричних коливань для $\text{S}=\text{O}$, SO_2 і $-\text{SO}_3\text{H}$ та наведено, для порівняння, дані літератури.

Положення в ІЧ-спектах смуг поглинання, які відповідають SO₃H-групам

Функціональні групи	Хвильове число, см ⁻¹	Посилання
-SO ₃ H	1225	[210]
O=S=O	1042	[210]
O=S=O асим.	1221	[211]
S=O сим.	1010	[212]
S=O асим.	1030	
-SO ₃ H	1117, 1184, 1251	
-SO ₃ H	1025 1228	[213]
S=O	1035	[214]
-SO ₃ H	1007, 1037, 1125, 1155	[215]
S=O	1040	[216]
O=S=O	1180	
S=O сим.	1040	[216]
S-O	668	[218]
SO ₂ асим.	1382	
SO ₃ сим.	1009, 1037, 1126, 1186.	
S=O	1013 Бус/Br ₂ /МА, 1013 Бус/КBr ₃ /Na ₂ S.	Наші дослідження
-SO ₃ H	1085 Бус/Br ₂ /МА, 1250 Бус/Br ₂ /МА, 1280 Бус/Br ₂ /МА, 1095 Бус/КBr ₃ /Na ₂ S, 1266 Бус/КBr ₃ /Na ₂ S.	

Таким чином, одержані ІЧ-спектри підтверджують, що модифікування за допомогою МА та Na₂S забезпечує утворення сульфогруп на поверхні ВВ. Однак, незначна різниця між коливаннями сульфо- та оксигеновмісних груп на поверхні ВВ у області 1000-1300 см⁻¹ обмежує застосування ІЧ-методу для точного визначення будови поверхневого шару ВВ.

Згідно з даними ТПДМС (рис. 5.3), деструкція поверхневого шару сірковмісних зразків волокна Бус, модифікованого МА та Na₂S, відбувається з виділенням SO₂ (m/z=64) у температурному інтервалі 80-700 °С, що характерно для розкладання сульфогруп [219].

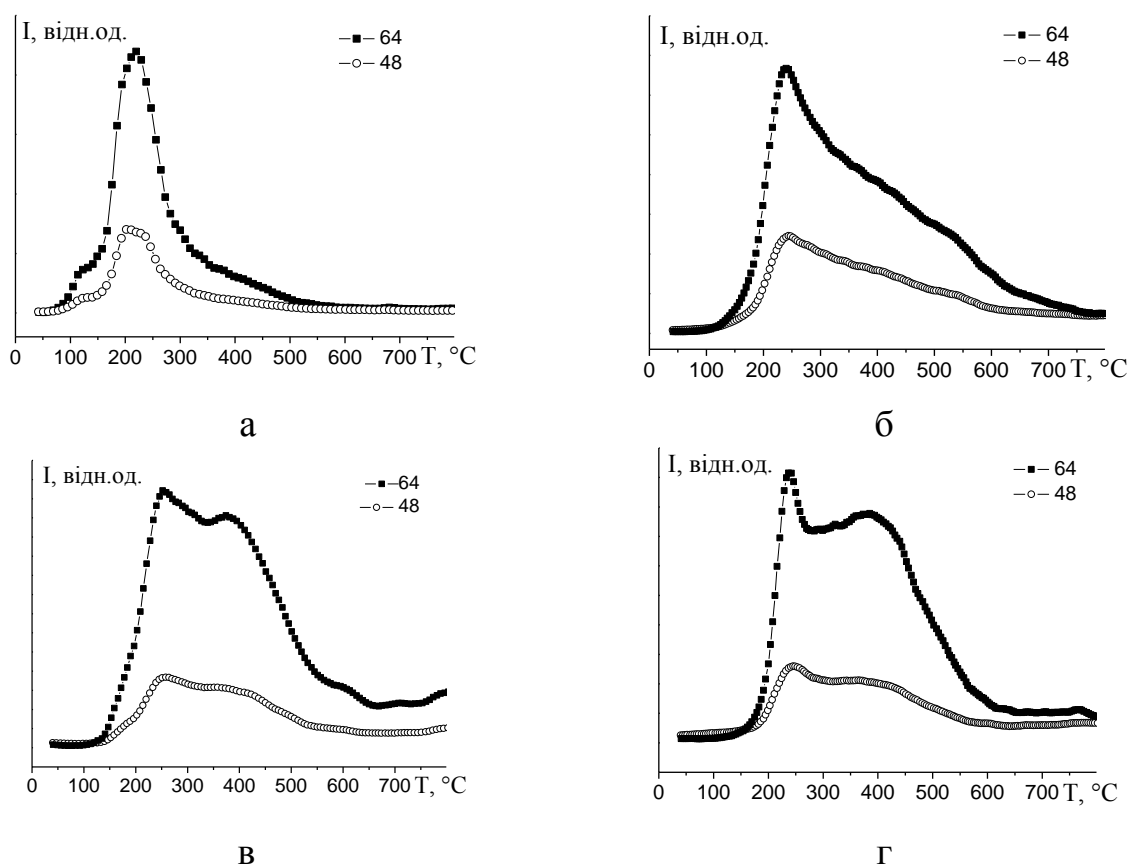


Рис. 5.3. ТПДМС-профілі m/z 64, 48 для зразків S-вмісних зразків ВВ: а – Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$; б – Бус/ Br_2/MA ; в – Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$; г – Бус/ KBr_3/MA .

У ТПДМС профілях присутні також сигнали при $m/z=48$, що відповідають фрагменту SO , але їхня інтенсивність значно менша інтенсивності SO_2 . Термодесорбційні криві виділення монооксиду сірки синхронні з кривими десорбції діоксиду, що свідчить про утворення SO у результаті дисоціації SO_2 в іонізаційній камері мас-спектрометра, а не в результаті розкладання інших можливих сірковмісних груп на поверхні волокна.

Температурний інтервал десорбції SO_2 з поверхні волокна є досить широким і при обробці за допомогою функцій Гаусса дає можливість виділити дві складові з температурами максимумів при $T_{\text{max1}}=220-250$ і $T_{\text{max2}}=340-390$ °C (табл. 5.3). Ці форми можуть бути пов'язані з присутністю SO_3H -груп як в мікропорах, так і на зовнішній поверхні ВВ. Іншим можливим поясненням відмінної температури деструкції SO_3H -груп є їх різне оточення.

Таблиця 5.3.

Температурний інтервал десорбції сульфогруп з поверхні волокна (ΔT), температури максимумів низько- і високотемпературної області десорбції ($T_{\max 1}$ та $T_{\max 2}$), відповідно, визначені методом ТПДМС

Зразок	ΔT , °C	$T_{\max 1}$, °C	$T_{\max 2}$, °C
Бус/Br ₂ /Na ₂ S	80-500	220	340
Бус/Br ₂ /МА	100-700	250	390
Бус/КBr ₃ /Na ₂ S	120-700	250	380
Бус/КBr ₃ /МА	150-650	240	370
Бус/Na ₂ S	100-450	220	-
Бус/МА	120-400	190	-
Бус/ClSO ₃ H	170-450	235	-
Бус/SO ₃	130-470	216	-

ТПДМС-профілі для зразків Бус/Na₂S, Бус/МА, Бус/ClSO₃H і Бус/SO₃ відмінні від вище згаданих (рис. 5.4). Десорбція SO₂ відбувається у вузькому температурному інтервалі (130-470 °C) з інтенсивним максимумом в температурному інтервалі 190-235 °C та невеликим плечем, що свідчить про меншу термічну стійкість поверхневих сульфогруп для зразків, модифікованих прямим методом без попередньої обробки ВВ галогеном.

Для сульфованих зразків у ТПДМС-профілях також спостерігається десорбція оксигеновмісних продуктів (H₂O, CO та CO₂). Розглянемо ТПДМС-профілі m/z 18, 28 та 44 на прикладі Бус/Br₂/Na₂S (рис. 5.5). Виділення води в температурному інтервалі 50-800 °C пов'язано з десорбцією фізсорбованої води та деструкцією оксигеновмісних груп. Десорбція CO₂ спостерігається в широкому температурному інтервалі: максимум при 210 °C відповідає деструкції карбоксильних, а при 680 °C – ангідридних і лактонних груп. Симпатність профілів з m/z=18 і 44 в інтервалі 100-400 °C, вказує на утворення води, внаслідок взаємодії карбоксильних та фенольних груп з утворенням ангідридних та лактонних груп на поверхні ВВ.

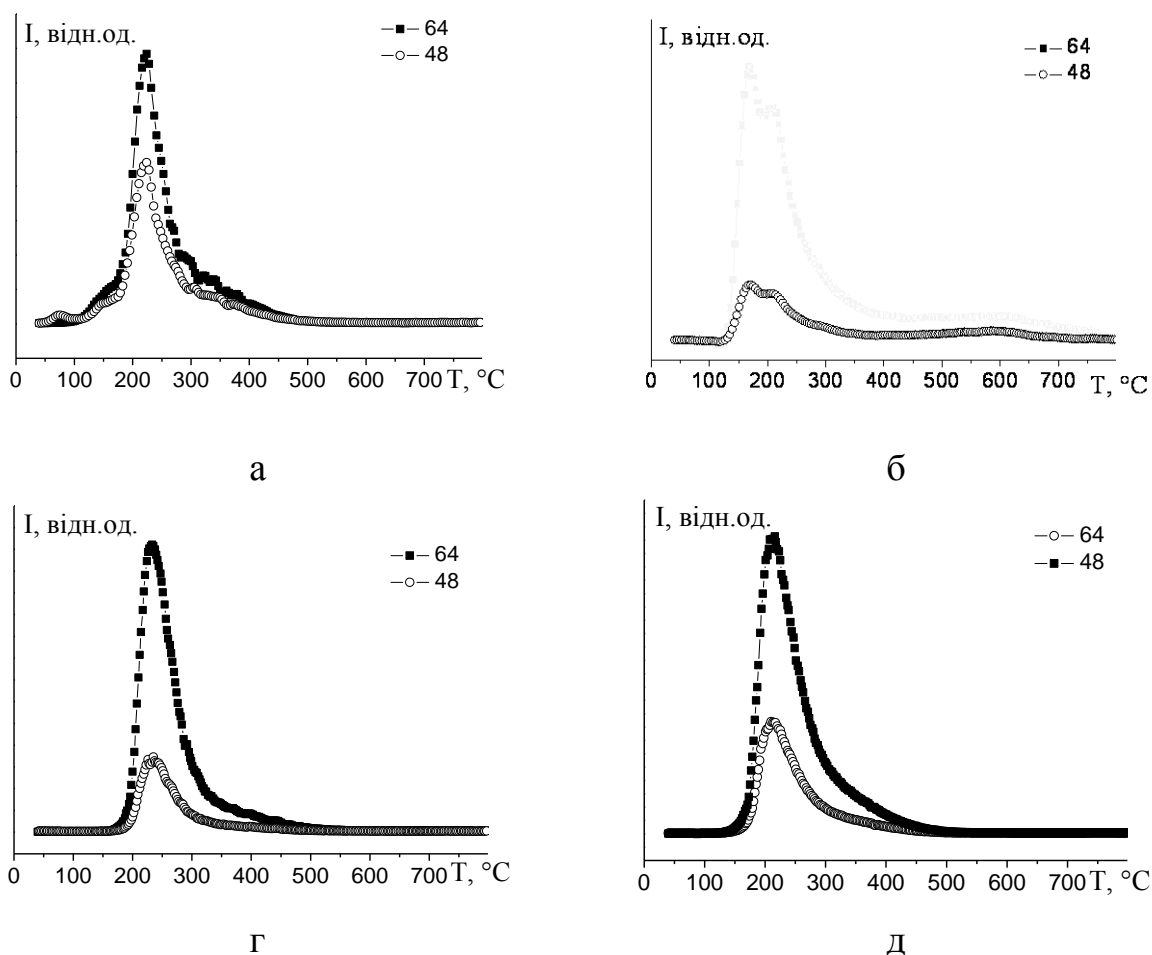


Рис. 5.4. ТПДМС-профілі m/z 64, 48 для зразків *S*-вмісних зразків ВВ: а – Бус/ Na_2S ; б – Бус/МА; г – Бус/ ClSO_3H ; д – Бус/ SO_3 .

Також на поверхні модифікованих зразків спостерігається присутність фенольних і хінонних груп, деструкція яких відбувається при високих (> 500 °C) температурах з виділенням CO [200].

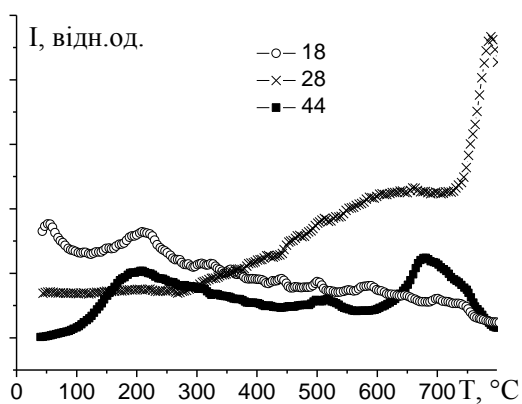


Рис. 5.5. ТПДМС профілі $m/z=18, 28$ та 44 для зразку Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$.

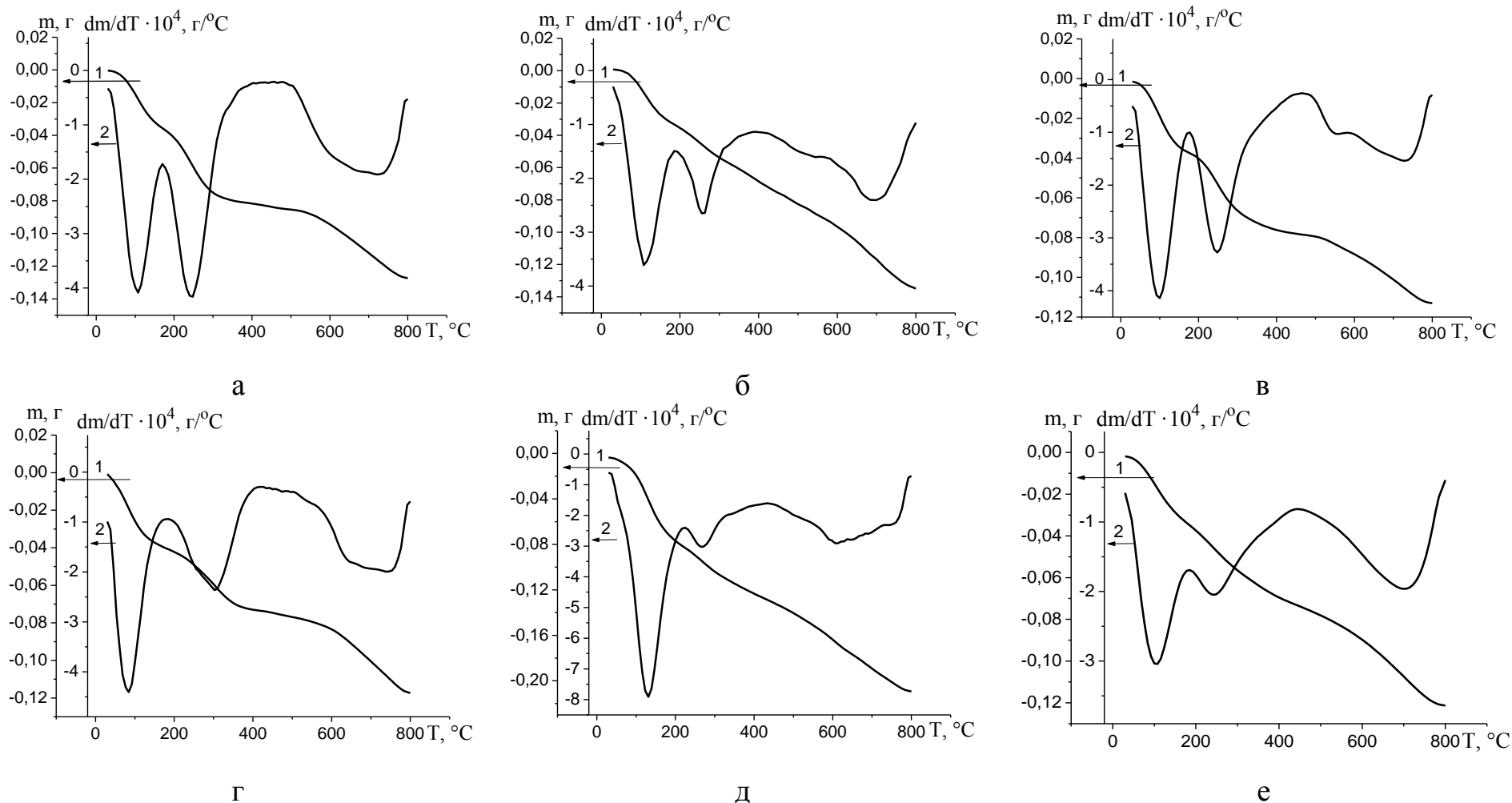


Рис. 5.6. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для модифікованого Бус: а – Бус/Br₂/Na₂S; б – Бус/Br₂/MA; в – Бус/KBr₃/Na₂S; г – Бус/KBr₃/MA; д – Бус/Na₂S; е – Бус/MA.

Метод ТГА було використано для визначення кількісних параметрів деструкції поверхневого шару модифікованих зразків. Для зразків Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$, Бус/ $\text{Br}_2/\text{МА}$, Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$, Бус/ $\text{KBr}_3/\text{МА}$, Бус/ Na_2S , Бус/ МА (порівняно з вихідним Бус (рис. 3.2) і бромовмісними прекурсорами) з'являється новий ефект втрати маси в температурному інтервалі 170-420 °С (рис. 5.6). Враховуючи відсутність бромовмісних груп в сульфурованих зразках та дані ТПДМС (рис. 5.3), у цьому температурному інтервалі відбувається розкладання прищеплених сульфогруп та оксигеновмісних (переважно, карбоксильних) груп, які утворюються внаслідок окиснення поверхні при бромованні та сульфуванні. [161].

Отже, ефект втрати маси (Δm) у температурному інтервалі 170-420 °С відноситься до десорбції як сильних кислотних груп (сульфогрупи), так і слабокислотних (оксигеновмісних). Згідно з отриманими даними, вказаний ефект втрати маси збільшується: Бус/ МА < Бус/ Na_2S < Бус/ $\text{KBr}_3/\text{МА}$ < Бус/ $\text{Br}_2/\text{МА}$ < Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$ < Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$. Зразки, одержані без попереднього галогенування, характеризуються помітно меншим ефектом втрати маси, що означає менший вміст кислотних центрів на їхній поверхні. Одержаний ряд збігається з рядом концентрації сірки та рядом вмісту всіх груп кислотної природи в модифікованих зразках. Отже, метод ТГА може використовуватися для визначення загальної концентрації кислотних центрів на поверхні модифікованих ВВ.

Таблиця 5.4.

Температурний інтервал втрати маси десорбції сульфогруп (ΔT), температура максимуму (T_{\max}), ефект втрати маси у вказаному температурному інтервалі ($\Delta m_{\Delta T}$)

Зразок	ΔT , °С	T_{\max} , °С	$\Delta m_{\Delta T}$, Г/Г
Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$	170-400	245	0,046
Бус/ $\text{Br}_2/\text{МА}$	185-385	260	0,041
Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$	170-450	250	0,044
Бус/ $\text{KBr}_3/\text{МА}$	180-420	300	0,038
Бус/ Na_2S	220-350	250	0,033
Бус/ МА	185-400	245	0,032

Температура максимуму деструкції (T_{\max}) груп в температурному інтервалі 170-420 °С є мірою термічної стійкості поверхневого шару сульфованих зразків (табл. 5.4). Для зразків Бус/МА і Бус/Na₂S T_{\max} складає 245-250 °С. Для зразків, одержаних з використанням бромовмісних прекурсорів T_{\max} знаходиться в температурному інтервалі 245-300 °С, що вказує на більшу стійкість їхнього поверхневого шару в порівнянні з Бус/МА і Бус/Na₂S.

Отже, використання бромовмісних прекурсорів, у порівнянні з вихідним ВВ, забезпечує формування більшої концентрації поверхневих кислотних груп, які, до того ж, мають вищу термічну стійкість.

5.2. Модифікування бромовмісних ВВПАН меркаптоацетатом і сульфідом натрію

Згідно даних хімічного аналізу в зразках ВВПАН/Br₂/Na₂S, ВВПАН/KBr₃/Na₂S, ВВПАН/Br₂/МА і ВВПАН/KBr₃/МА бромовмісних прекурсорів не виявлено, що вказує на високу активність поверхневого галогену в реакції заміщення з сірковмісними сполуками. ТПДМС-дослідження модифікованих зразків ВВПАН було проведено на прикладі ВВПАН/Br₂/Na₂S та ВВПАН/KBr₃/Na₂S (рис 5.7).

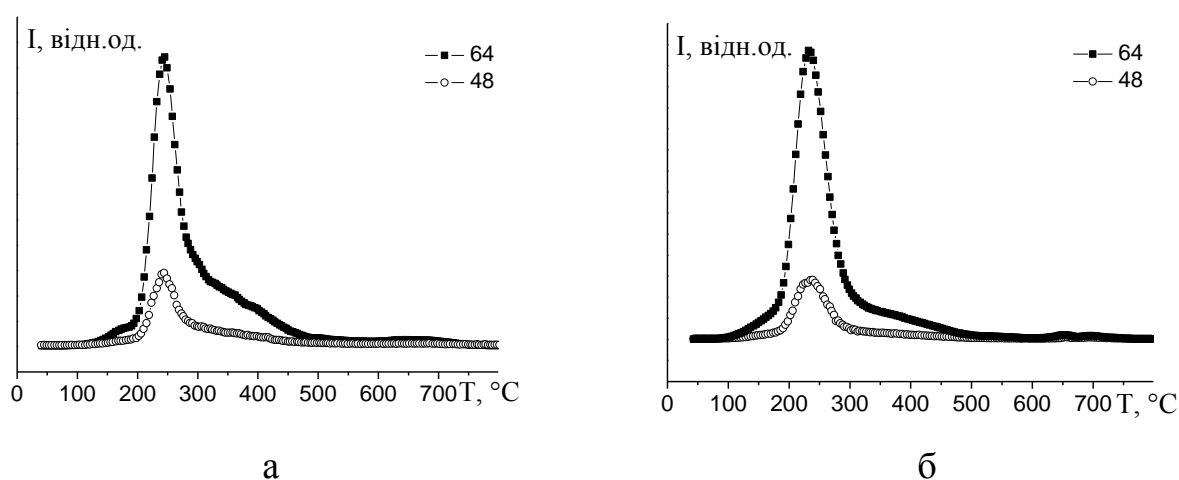


Рис. 5.7. ТПДМС-профілі m/z 64, 48 для зразків ВВ, модифікованих методами С1 і С2: а – ВВПАН/Br₂/Na₂S; б – ВВПАН/KBr₃/Na₂S.

Виділення SO_2 ($m/z=64$), як і для вже розглянутого модифікованого ВВ Бус, відбувається в досить широкому температурному інтервалі ($\Delta T=100-500$ °C), з інтенсивним максимумом при 230-240 °C (T_{max1}) та пологим плечем в інтервалі 300-500 °C (T_{max2}) (рис. 5.7). Як видно, деструкція сульфогруп з поверхні ВВПАН відбувається при нижчих температурах, ніж це спостерігалось для модифікованих зразків на основі Бус (табл. 5.5).

Таблиця 5.5.

Температурний інтервал десорбції сульфогруп із поверхні волокна (ΔT), температури максимумів низько- та високотемпературної області десорбції (T_{max1} та T_{max2}), відповідно, визначені методом ТПДМС.

Зразок	ΔT , °C	T_{max1} , °C	T_{max2} , °C
ВВПАН/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$	100-500	240	320
ВВПАН/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$	100-500	230	300

На рис. 5.8 представлені ТПДМС-профілі деструкції оксигеновмісних продуктів ($m/z=18$, 28 та 44) з поверхні ВВПАН/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$. Ці дані мало відрізняються від результатів дослідження модифікованих зразків Бус, що вказує на формування подібних оксигеновмісних груп, незалежно від використаного волокна.

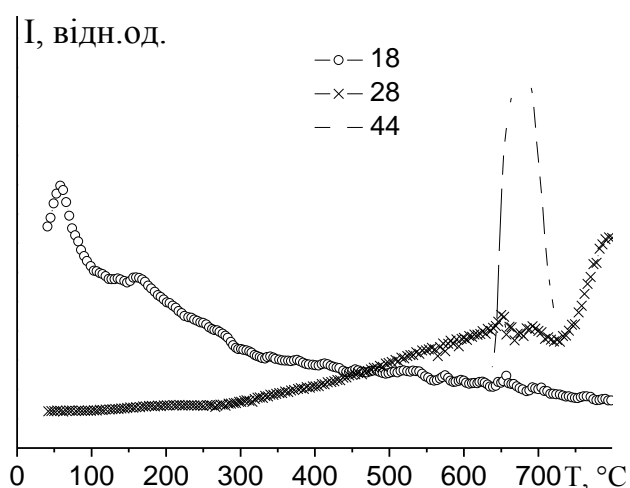


Рис. 5.8. ТПДМС-профілі m/z 18, 28 та 44 для зразка ВВПАН/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$, модифікованого сульфогрупами методом С2.

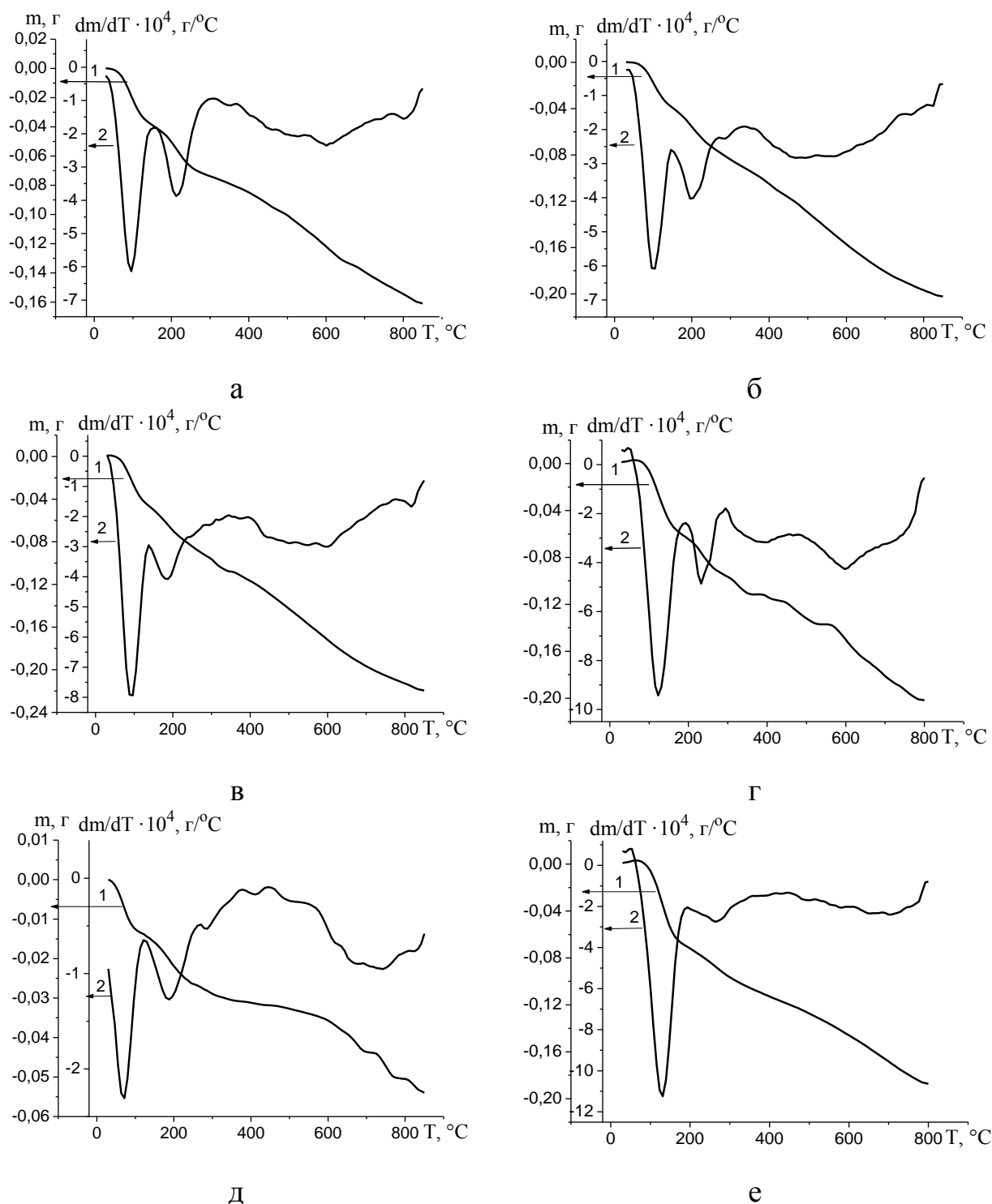


Рис. 5.9. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) і диференціальній (2) формах для ВВПАН, модифікованого методами С1 і С2: а – ВВПАН/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$; б – ВВПАН/ $\text{Br}_2/\text{МА}$; в – ВВПАН/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$; г – ВВПАН/ $\text{KBr}_3/\text{МА}$; д – ВВПАН/ Na_2S ; е – ВВПАН/ МА .

На кривих ТГА для зразків ВВПАН/Br₂/Na₂S, ВВПАН/Br₂/МА, ВВПАН/KBr₃/Na₂S, ВВПАН/KBr₃/МА, ВВПАН/Na₂S, ВВПАН/МА спостерігаються три ефекти втрати маси (рис. 5.9.), як і для модифікованого ВВ Бус.

Температура максимуму (T_{\max}) десорбції сульфогруп і найменш стійких оксигеновмісних груп з поверхні зразків модифікованого ВВПАН відповідає даним ТПДМС, згідно з якими в цьому температурному інтервалі відбувається значне виділення SO₂. Згідно з отриманими даними, зазначений ефект втрати маси у температурному інтервалі 130-370 °С для цих зразків складає 0,049–0,068 г/г (табл. 5.6), а для ВВПАН/МА і ВВПАН/Na₂S – 0,034 та 0,038 г/г, відповідно.

Таблиця 5.6.

Температурний інтервал втрати маси десорбції сульфогруп (ΔT), температура максимуму (T_{\max}), ефект втрати маси у вказаному температурному інтервалі ($\Delta m_{\Delta T}$)

Зразок	ΔT , °С	T_{\max} , °С	$\Delta m_{\Delta T}$, г/г
ВВПАН/Br ₂ /Na ₂ S	150-370	211	0,068
ВВПАН/Br ₂ /МА	140-330	200	0,055
ВВПАН/KBr ₃ /Na ₂ S	130-340	180	0,062
ВВПАН/KBr ₃ /МА	190-370	230	0,049
ВВПАН/Na ₂ S	170-370	200	0,038
ВВПАН/МА	185-350	285	0,034

Як видно, концентрація кислотних груп в отриманих зразках практично не залежить від методу бромовання, але залежить від сульфуючого агента – в обох випадках обробка сульфідом натрію приводить до формування в поверхневому шарі волокна більшої кількості кислотних груп, ніж у випадку застосування меркаптоацетату натрію. Модифіковані зразки на основі ВВПАН мають нижчу термічну стійкість, порівняно з модифікованими зразками Бус. Меншу стійкість поверхневого шару модифікованих ВВПАН можна пояснити значно більшою концентрацією функціональних груп на їхній поверхні, якщо її виразити в моль/м². Висока щільність поверхневих груп буде збільшувати

ймовірність їхньої взаємодії, що сприятиме реакціям розкладання в поверхневому шарі. До того ж, деструкція певної групи буде спричиняти локальні зміни електронної густини матриці, що сприятиме деструкції сусідніх груп. Цими міркуваннями можна пояснити зниження термічної стійкості прищеплених груп при збільшенні їхньої концентрації, що часто спостерігається для модифікованих зразків вуглецевих матеріалів.

5.3. Модифікування ВВПАН, отриманих бромованням в умовах низькотемпературного газового розряду, сірковмісними сполуками

Наступною задачею було порівняти сульфовані зразки, які попередньо бромовали плазмохімічним методом, із вище розглянутими ВВ, бромованих рідкофазним методом. Було обрано зразок ВВПАН/PI/Br₂/30, у якого концентрація прищепленого бромованого приблизно дорівнює вмісту бромованого у ВВПАН/Br₂ (~ 0,5 ммоль/г), а ВВПАН/PI/Br₂/60, як зразок із максимальною кількістю приєднаного бромованого на поверхні ВВ (~ 1 ммоль/г). Ці зразки були оброблені меркаптоацетатом і сульфідом натрію з подальшим гідролізом хлоридною кислотою та окисненням пероксидом водню (розділ 2).

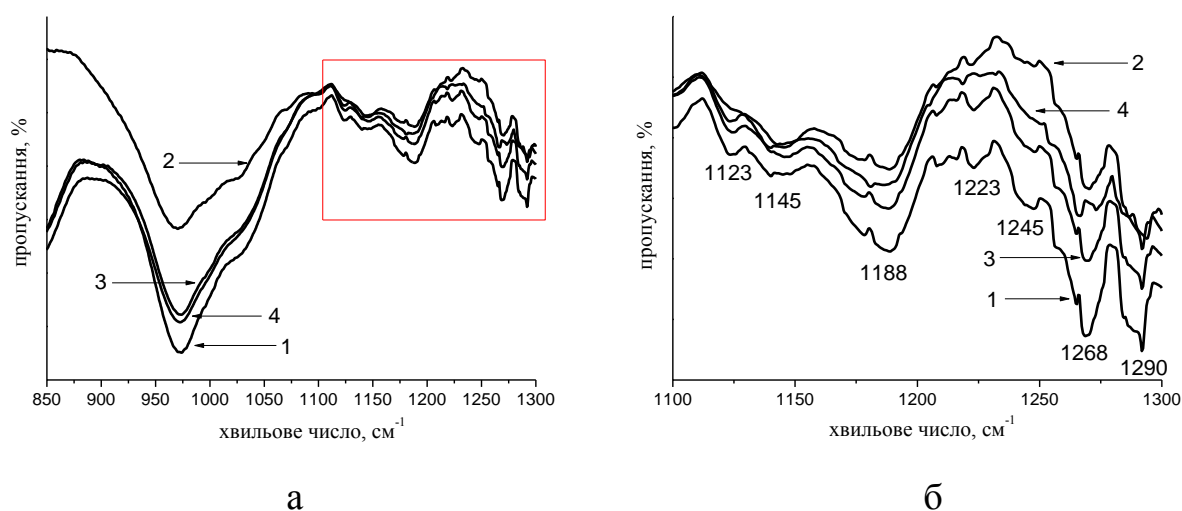


Рис. 5.10. Розширена спектральна область «відбитків пальців» для сульфованих ВВ: 1 – ВВПАН/PI/Br₂/30/Na₂S, 2 – ВВПАН/PI/Br₂/30/МА, 3 – ВВПАН/PI/Br₂/60/Na₂S, 4 – ВВПАН/PI/Br₂/60/МА.

Зразки ВВПАН/РІ/Br₂/30/Na₂S, ВВПАН/РІ/Br₂/30/МА, ВВПАН/РІ/Br₂/60/Na₂S та ВВПАН/РІ/Br₂/60/МА були досліджені методом ІЧ-спектроскопією (рис. 5.10). Сульфовані ВВ були вивчені у широкому спектральному діапазоні 400-4000 см⁻¹, проте найінформативнішою для визначення S-вмісних груп модифікованих ВВ є область спектра в діапазоні 1100–1300 см⁻¹ (рис 5.10 б).

Аналіз ІЧ-спектрів (рис. 5.10 б) виявив смуги, характерні для сульфогруп на поверхні модифікованих ВВ. Смуги поглинання при 1123, 1145, 1245 та 1268 см⁻¹ відповідають деформаційним маятниковим коливанням SO₃H-зв'язків. Наявність смуг поглинання в області 1188 та 1223 см⁻¹ свідчить про присутність у сульфованих ВВ симетричних/асиметричних коливань O=S=O-груп. Смуга поглинання при 1290 см⁻¹ відповідає симетричним валентним коливанням SO₃-групи. Одержані результати узгоджуються із даними літератури (табл. 5.2).

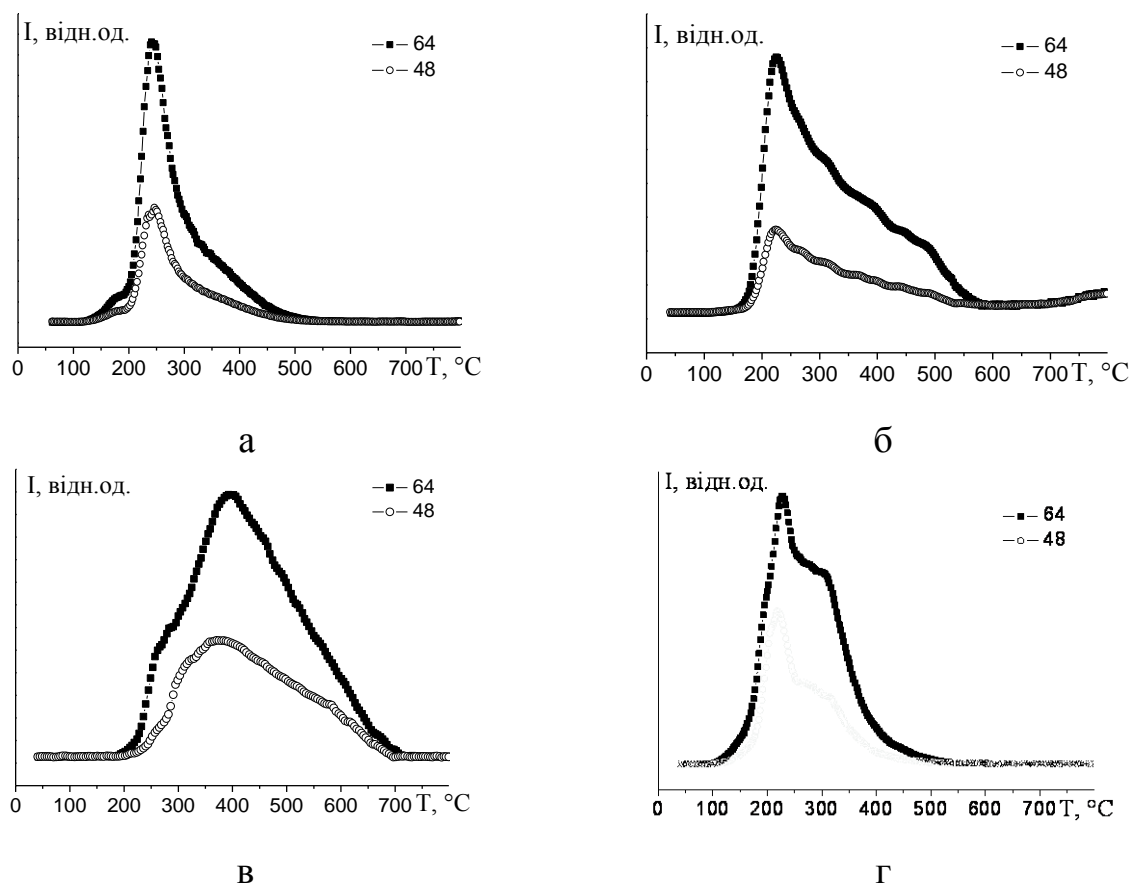


Рис. 5.11. ТПДМС-профілі $m/z=64, 48$ для зразків модифікованих ВВПАН: а – ВВПАН/РІ/Br₂/30/Na₂S; б – ВВПАН/РІ/Br₂/30/МА; в – ВВПАН/РІ/Br₂/60/Na₂S; г – ВВПАН/РІ/Br₂/60/МА.

На рис. 5.11 представлені ТПДМС-профілі сульфованих ВВ, одержаних на основі прекурсорів, бромованих плазмохімічним методом. Як видно, десорбція функціональних поверхневих груп відбувається у вигляді SO і SO₂ (m/z=48 та 64), що вказує на присутність сульфогруп у поверхневому шарі модифікованого ВВ.

У табл. 5.7 узагальнено дані по ТПДМС для зразків ВВПАН/PI/Br₂/30/Na₂S, ВВПАН/PI/Br₂/30/МА, ВВПАН/PI/Br₂/60/Na₂S та ВВПАН/PI/Br₂/60/МА.

Таблиця 5.7.

Температурний інтервал десорбції сульфогруп із поверхні волокна (ΔT), температури максимумів низько- і високотемпературної області десорбції ($T_{\max 1}$ та $T_{\max 2}$), відповідно, визначені методом ТПДМС

Зразок	ΔT , °C	$T_{\max 1}$, °C	$T_{\max 2}$, °C
ВВПАН/PI/Br ₂ /30/Na ₂ S	130-490	245	310
ВВПАН/PI/Br ₂ /30/МА	150-600	230	345
ВВПАН/PI/Br ₂ /60/Na ₂ S	180-650	250	410
ВВПАН/PI/Br ₂ /60/МА	100-490	220	285

Як видно, використання прекурсорів, бромованих із застосуванням плазмохімічного методу, приводить до значного збільшення термічної стійкості прищеплених сульфогруп.

Наступним етапом роботи було дослідження цих зразків методом ТГА. Десорбція S-вмісних груп відбувається в інтервалі температур (ΔT) 180-495 °C (рис. 5.12).

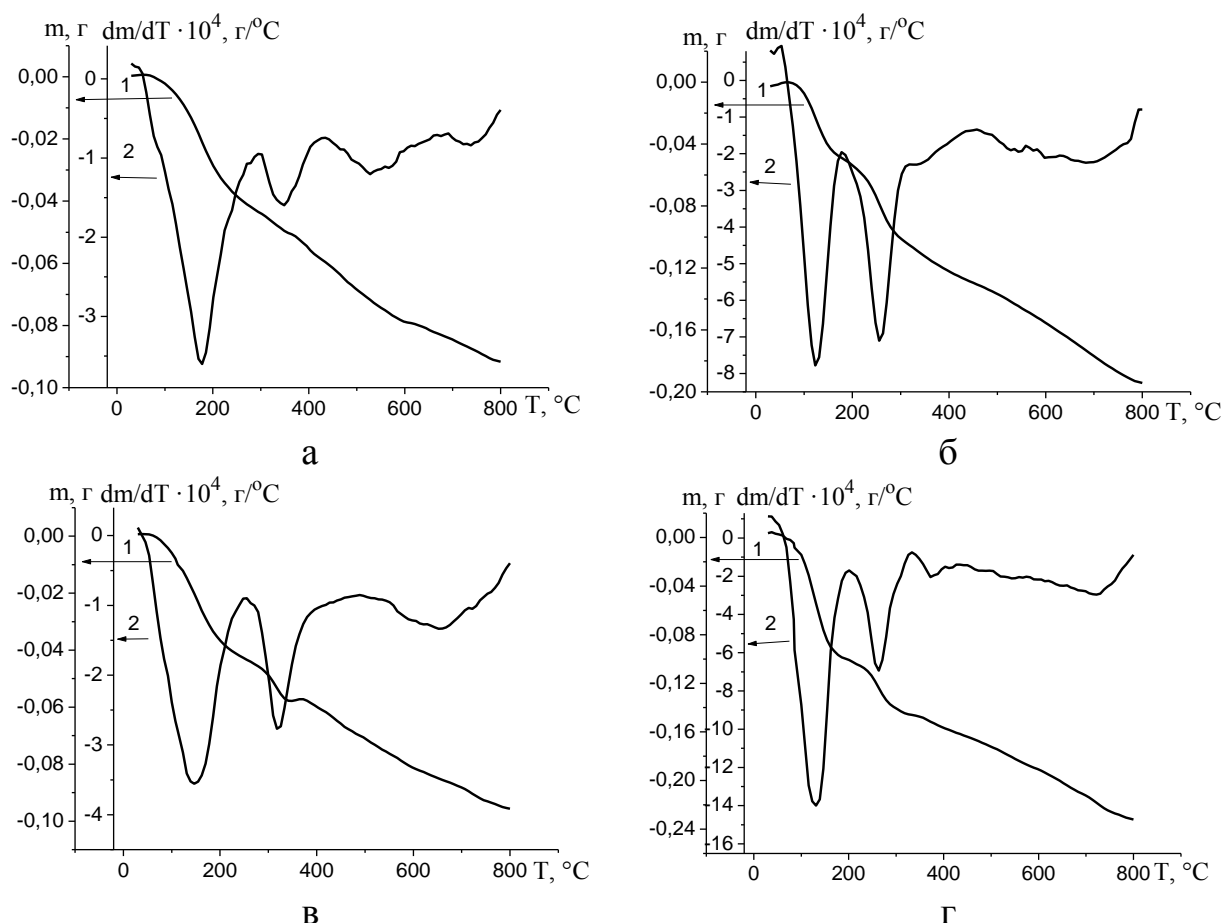


Рис. 5.12. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для бромованих ВВПАН в умовах НТГР, модифікованого методами С1 і С2: а – ВВПАН/PI/Br₂/30/Na₂S; б – ВВПАН/PI/Br₂/30/МА; в – ВВПАН/PI/Br₂/60/Na₂S; г – ВВПАН/PI/Br₂/60/МА.

Таблиця 5.8.

Температурний інтервал втрати маси десорбції сульфогруп (ΔT), температура максимуму (T_{\max}), ефект втрати маси у вказаному температурному інтервалі ($\Delta m_{\Delta T}$)

Зразок	ΔT , °C	T_{\max} , °C	$\Delta m_{\Delta T}$, г/г
ПАН/PI/Br ₂ /30/Na ₂ S	295-430	350	0,0339
ПАН/PI/Br ₂ /30/МА	180-440	255	0,0798
ПАН/PI/Br ₂ /60/Na ₂ S	250-495	315	0,0277
ПАН/PI/Br ₂ /60/МА	200-335	265	0,0447

Використання бромованих зразків ВВ для формування сульфогруп є більш ефективним, ніж вихідного ВВ, що підтверджує більш значний ефект втрати маси (Δm) в температурному інтервалі 180-495 °С (табл. 5.8). Найбільшу концентрацію кислотних груп вдалося одержати для Бус/PI/Br₂/30/МА.

Отже, для більшості сульфованих зразків температури максимумів (T_{max}) деструкції сірковмісних груп з поверхні волокна, визначені ТГА, дещо перевищують температури десорбції низькотемпературної форми виділення броду (на 10-30 °С) (розділ 3) та досягають значень близько 250-255 °С. Однак, для зразка Бус/ClSO₃H $T_{max} = 235$ °С, тому слід відмітити, що функціоналізація волокон Na₂S і МА сприяє утворенню більш термічно стійких сульфогруп. Зразки, оброблені Na₂S, із попереднім бромованням і без нього, містять більш високі концентрації кислотних груп, на що вказує ефект втрати маси $\Delta m_{\Delta T}$, ніж ті, що оброблені МА. За методом ТПДМС було показано, що на поверхні сульфованого ВВ присутні не тільки сульфогрупи, а й карбоксильні, лактонні, ангідридні та фенольні групи. Сульфування хлорсульфоноюю кислотою і олеумом призводить до більшого окислення поверхні, а сформовані сульфогрупи є менш термічно стійкі.

5.4. Модифікування хлорованих вуглецевих волокон Бус і ВВПАН меркаптоацетатом та сульфідом натрію

Хлоровмісні зразки на основі вуглецевого волокна Бус та ВВПАН (Бус/CCl₄1/300, Бус/CCl₄1/450, Бус/CCl₄1/600, ВВПАН/CCl₄1/300, ВВПАН/CCl₄1/450 та ВВПАН/CCl₄1/600) було модифіковано меркаптоацетатом та сульфідом натрію (розділ 2). ТГА-дослідження модифікованих зразків ВВ було проведено на прикладі Бус/CCl₄1/450/Na₂S, Бус/CCl₄1/450/МА, ВВПАН/CCl₄1/450/Na₂S та ВВПАН/CCl₄1/450/МА (рис 5.13).

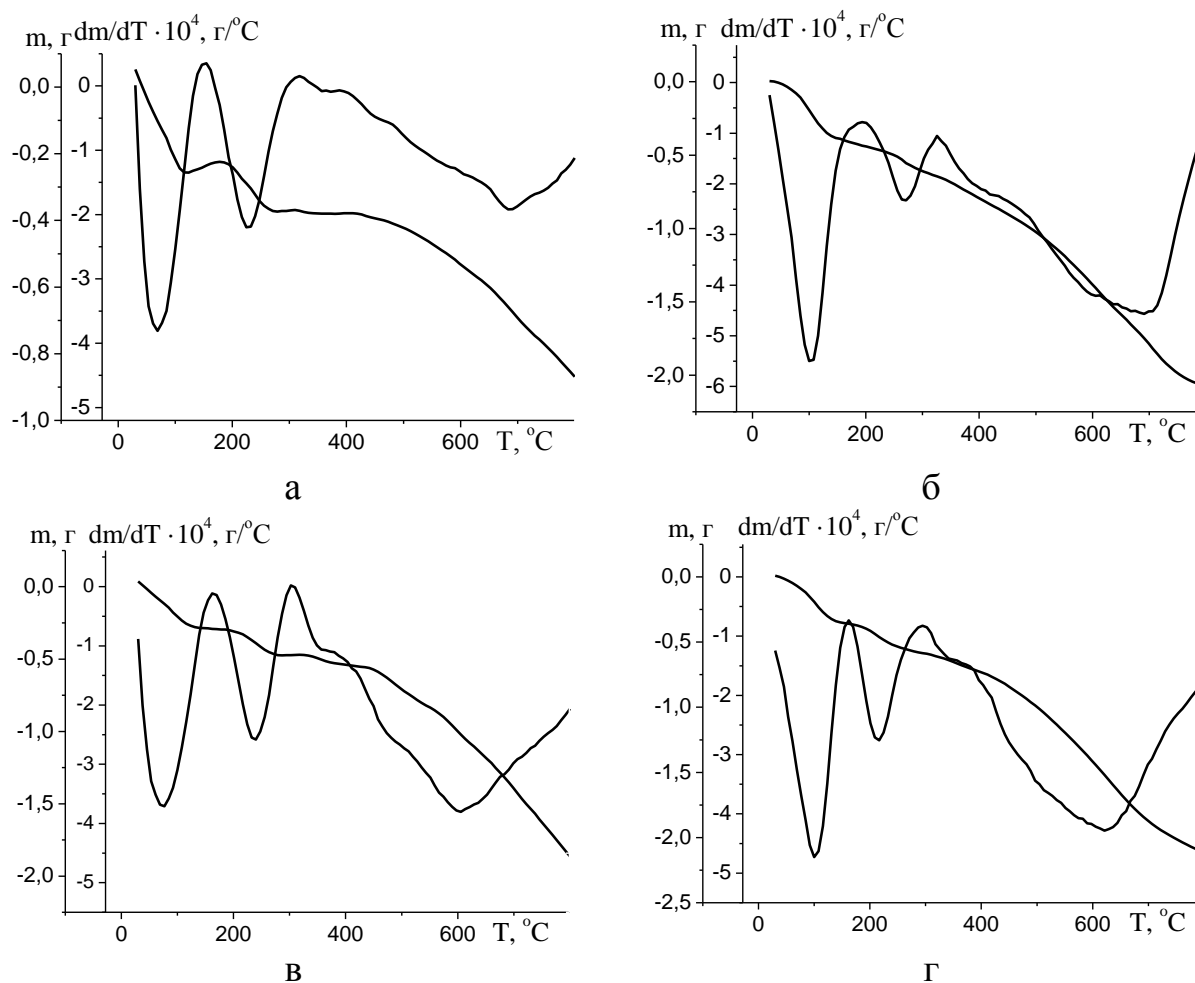


Рис. 5.13. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для хлорованих ВВ, модифікованого методами С1 і С2: а – Бус/ CCl_4 /450/ Na_2S , б – Бус/ CCl_4 /450/МА, в – ВВПАН/ CCl_4 /450/ Na_2S та г – ВВПАН/ CCl_4 /450/МА.

Було показано, що десорбція сірковмісних груп відбувається у температурному інтервалі 145-400 °С, яка не залежить від типу вуглецевого волокна, температури хлорування та сульфуючого реагенту.

У таблицях 5.9 та 5.10 узагальнено температурні інтервали десорбції прищеплених сульфогруп з поверхні волокна та їх температури максимумів, а також загальна втрата маси у відповідному температурному інтервалі.

Таблиця 5.9

Загальна втрата маси ($\Delta m_{\text{заг.}}$), температурний інтервал (ΔT), втрата маси у вказаному температурному інтервалі ($\Delta m_{\Delta T}$), температура максимуму (T_{max}) виділення S-вмісних груп, визначені методом ТГА для функціоналізованого волокна Бус

Зразок	$\Delta m_{\text{заг.}}$, г	ΔT , °C	$\Delta m_{\Delta T} \cdot 10^{-5}$, г	T_{max} , °C
Бус/ CCl_4 1/300/ Na_2S	1,43	145-290	3	220
Бус/ CCl_4 1/450/ Na_2S	1,47	150-300	1	235
Бус/ CCl_4 1/600/ Na_2S	1,47	145-305	1	250
Бус/ CCl_4 1/300/МА	1,43	160-300	1	230
Бус/ CCl_4 1/450/МА	1,49	170-310	1	240
Бус/ CCl_4 1/600/МА	1,47	155-280	2	211

Таблиця 5.10

Загальна втрата маси ($\Delta m_{\text{заг.}}$), температурний інтервал (ΔT), втрата маси у вказаному температурному інтервалі ($\Delta m_{\Delta T}$), температура максимуму (T_{max}) виділення S-вмісних груп, визначені методом ТГА для функціоналізованого волокна ВВПАН.

Зразок	$\Delta m_{\text{заг.}}$, г	ΔT , °C	$\Delta m_{\Delta T} \cdot 10^{-5}$, г	T_{max} , °C
ВВПАН/ CCl_4 1/300/ Na_2S	1,48	175-400	4	280
ВВПАН/ CCl_4 1/450/ Na_2S	1,46	195-320	2	260
ВВПАН/ CCl_4 1/600/ Na_2S	1,49	165-290	1	220
ВВПАН/ CCl_4 1/300/МА	1,45	170-355	3	260
ВВПАН/ CCl_4 1/450/МА	1,31	160-295	2	211
ВВПАН/ CCl_4 1/600/МА	1,46	165-320	4	235

Порівнюючи хлороване з подальшим сульфуванням ВВ із КАВ [194], температура максимуму для зразків КАВ/ CCl_4 /450/МА та КАВ/ CCl_4 /450/ Na_2S складає 260 та 270 °C, відповідно. Як видно, зразки на основі КАВ і ВВПАН характеризуються більшою термічною стійкістю, ніж зразки на основі ВВ Бус.

5.5. Сульфування вуглецевого волокна Бус парами сірки

Для порівняння ефективності різних методів сульфування, було проведено модифікування ВВ парами сірки у потоці аргону за різних температур (400, 500, 600, 700 та 800 °С) (розділ 2).

Як вже було згадано, присутність сульфогруп підтверджується сигналами в області 1000-1300 см^{-1} [210-218], які також спостерігаються в ІЧ-спектрі зразка Бус/S1/500 (рис 5.14).

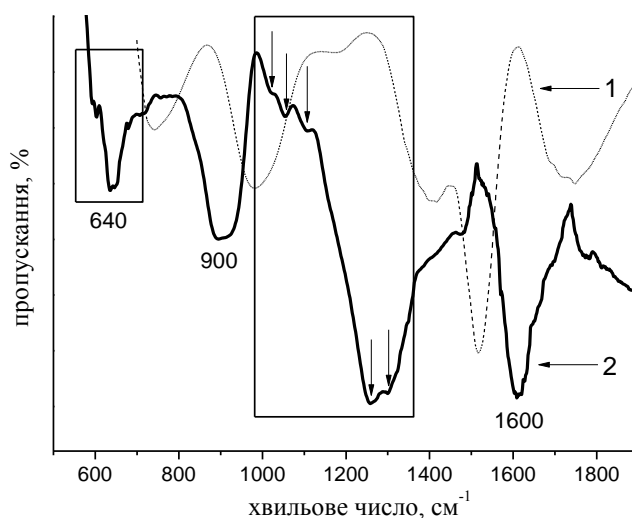


Рис. 5.14. Розширена спектральна область «відбитків пальців» для сульфованих ВВ: 1- Бус; 2 – Бус/S1/500.

В ІЧ-спектрах сульфованих зразків з'являються піки невеликої інтенсивності при 1017 та 1054 см^{-1} , що відносяться до симетричних й асиметричних, відповідно, валентних коливань S=O, а також ряд сигналів в області 1100-1300 см^{-1} , що є характерними для сульфогруп, а саме при 1107, 1260 і 1300 см^{-1} . У цьому спектральному діапазоні для вихідного ВВ не спостерігається характерних смуг. Пік в області 640 см^{-1} відноситься до валентних коливань зв'язку C-S (в C-SO₃H), а в області 900 см^{-1} – до деформаційних коливань зв'язку C-H-ароматичного кільця. Інтенсивний пік при 1600 см^{-1} відноситься до валентних коливань зв'язку C=C.

З поверхні зразка Бус, обробленого парами сірки (з високотемпературною продувкою аргонном) (розділ. 2) з подальшим окисненням пероксидом водню

(метод С3), деструкція S-вмісних груп відбувається в температурному інтервалі 90-570 °С з утворенням SO_2 ($m/z=64$) (рис. 5.15 а-д).

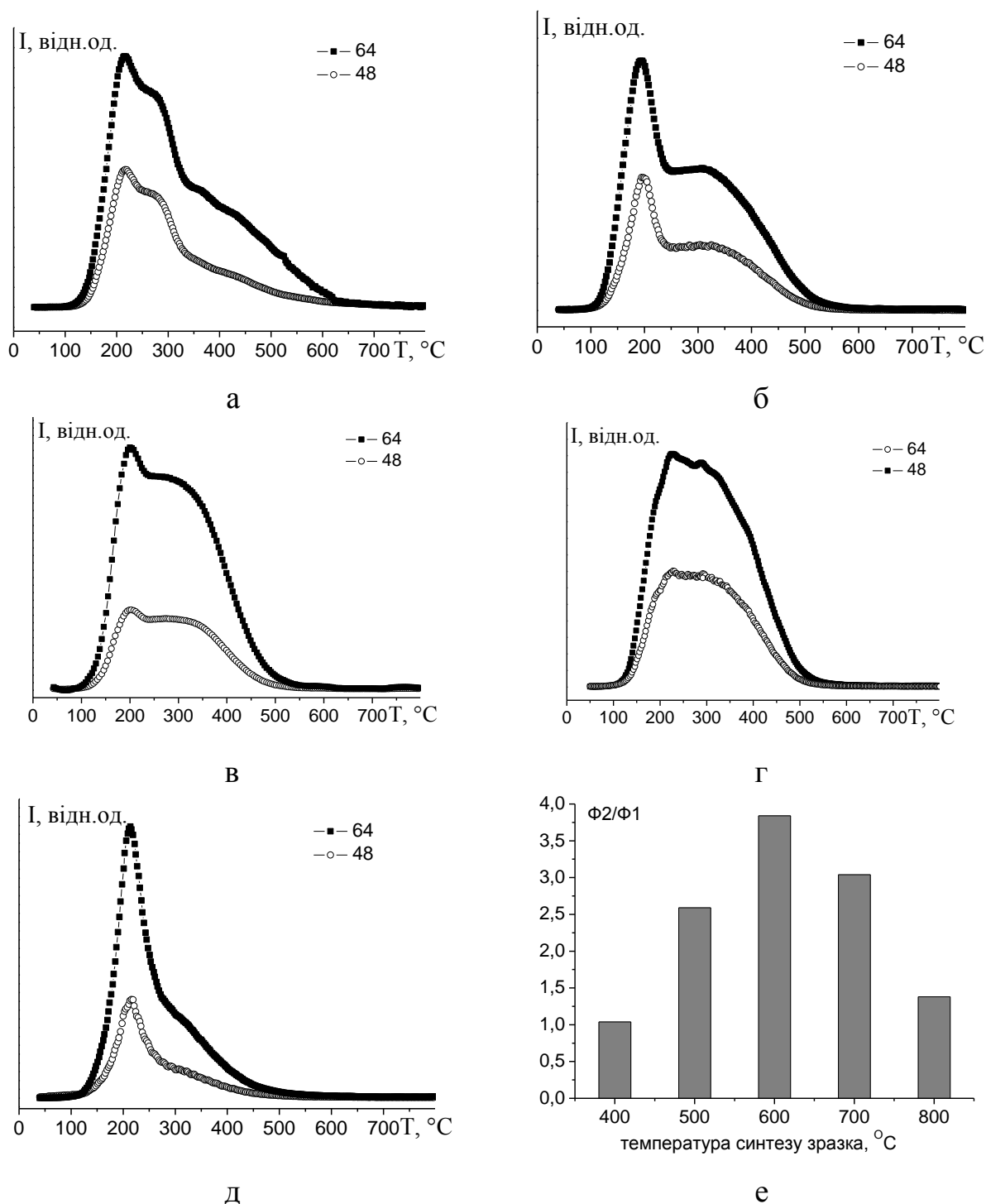


Рис. 5.15. ТПДМС профілі m/z 64 та 48 для зразків ВВ Бус, модифікованих методами С3: а – Бус/S1/400; б – Бус/S1/500; в – Бус/S1/600; г – Бус/S1/700; д – Бус/S1/800; е – Співвідношення високо- і низькотемпературної форм десорбції діоксиду сірки (Φ_2/Φ_1) в залежності від температури синтезу зразка для модифікованого волокна.

Температурний інтервал виділення SO_2 є досить широким і може бути розділений на два: низько- та високотемпературну – 90-250 (300) °C і 250 (300)-550 °C, відповідно. За допомогою функцій Гаусса можна виділити дві складові з температурами максимумів при 200 ± 10 °C і 300 ± 20 °C (табл. 5.11). Обробка цих даних дає можливість виділити дві складові (Φ_1 та Φ_2 , що означають інтегральні площі під термодесорбційними кривими десорбції SO_2 ТПДМС). Ці форми можуть бути пов'язані з сульфогрупами, які присутні в мікропорах, або на зовнішній поверхні вуглецевого волокна, що мають різне оточення.

За допомогою методу ТПДМС було розраховано співвідношення цих форм (Φ_2/Φ_1 – рис. 5.15e) і показано, що залежність Φ_2/Φ_1 від температури синтезу зразка проходить через максимум при 600 °C, незалежно від природи волокна та умов модифікування (серії сульфованих зразків газофазним методом: Бус/S1 – з високотемпературною продувкою аргоном, ПАН/S1 – з високотемпературною продувкою аргоном, Бус/S2 – без високотемпературної продувки аргоном).

Таблиця 5.11.

Температурний інтервал десорбції сульфогруп з поверхні волокна Бус (ΔT), температури максимумів низько- і високотемпературної області десорбції ($T_{\max 1}$ та $T_{\max 2}$), відповідно, визначені методом ТПДМС

Зразок	ΔT , °C	$T_{\max 1}$, °C	$T_{\max 2}$, °C
Бус/S1/400	110-550	245	400
Бус/S1/500	100-550	190	330
Бус/S1/600	100-550	195	310
Бус/S1/700	100-550	211	330
Бус/S1/800	120-500	211	290

Як і для зразків сульфованих меркаптоацетатом і сульфідом натрію, для модифікованих ВВ газофазним методом, у ТПДМС спектрах, крім оксиду і діюсиду сірки, спостерігається інтенсивна десорбція з поверхні волокна оксидів вуглецю і води, що вказує на формування оксигеновмісних груп на поверхні вуглецевого волокна.

Для цих же зразків, одержаних СЗ методом, спостерігається інтенсивний ефект втрати маси у температурному інтервалі 170-400 °С з максимумом приблизно при 245±5 °С (рис. 5.16).

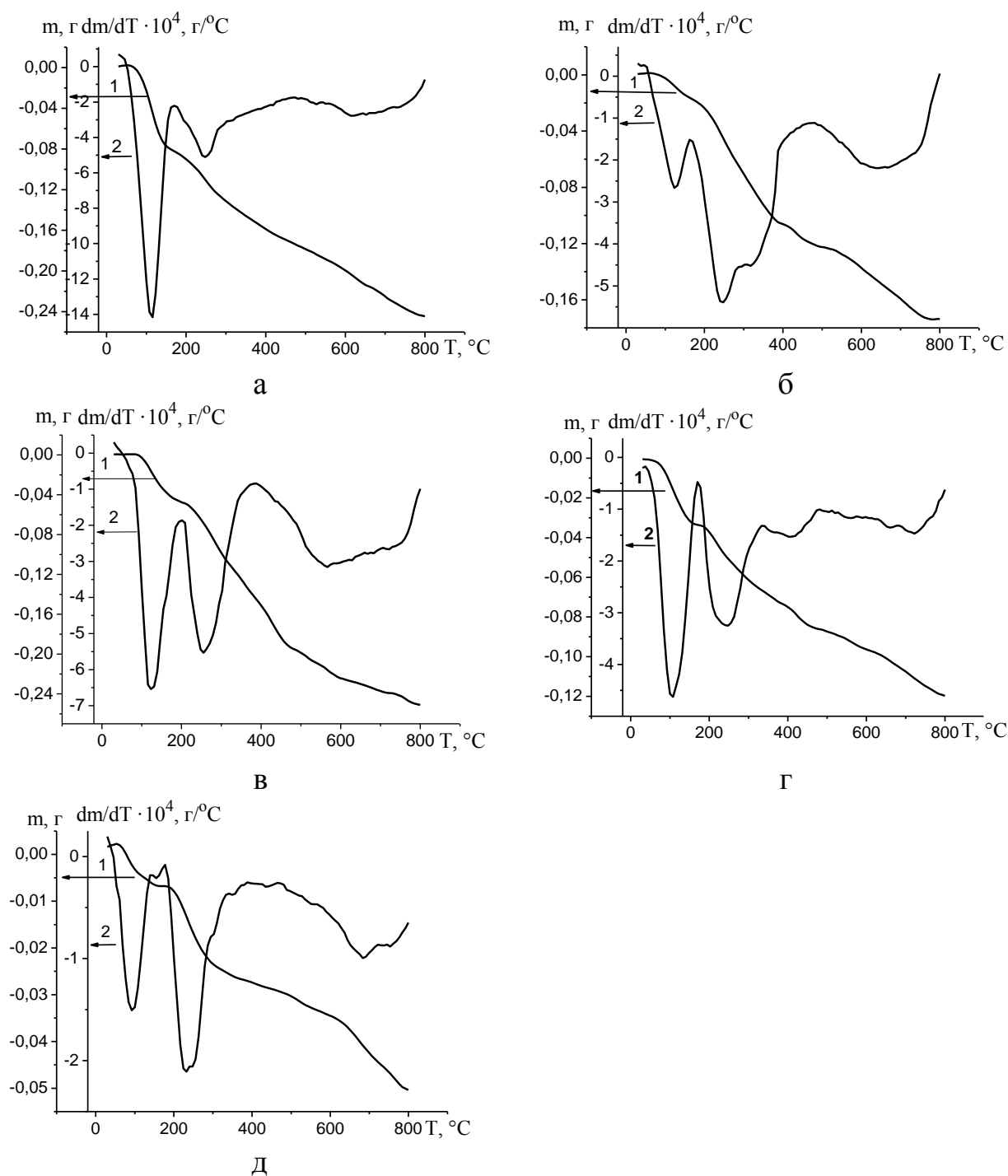


Рис. 5.16. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) і диференціальній (2) формах для S-вмісних ВВ Бус, модифікованих газофазним методом СЗ: а – Бус/S1/400; б – Бус/S1/500; в – Бус/S1/600; г – Бус/S1/700; д – Бус/S1/800.

Результати ТГА узгоджуються із даними ТПДМС (рис. 5.15): пік у температурному інтервалі 170-400 °С на диференціальній кривій відповідає низькотемпературній формі десорбції SO₂.

Визначений температурний інтервал деструкції прищеплених груп свідчить про їхню достатньо високу термічну стійкість (табл. 5.12).

Таблиця 5.12.

Температурний інтервал втрати маси десорбції сульфогруп із поверхні волокна Бус (ΔT), температура максимуму (T_{\max}), загальний ефект втрати маси (Δm), ефект втрати маси у вказаному температурному інтервалі ($\Delta m_{\Delta T}$)

Зразок	Δm , г/г	ΔT , °С	T_{\max} , °С	$\Delta m_{\Delta T}$, г/г
Бус/S1/400	0,245	190-370	250	0,095
Бус/S1/500	0,174	179-400	245	0,089
Бус/S1/600	0,252	170-300	245	0,049
Бус/S1/700	0,120	170-310	250	0,034
Бус/S1/800	0,050	175-330	240	0,019

За зменшенням загальної втрати маси (Δm) зразки можна розмістити у ряд: – Бус/S1/600 > Бус/S1/400 > Бус/S1/500 > Бус/S1/700 > Бус/S1/800, що узгоджується зі співвідношенням високо- і низькотемпературної форм діоксиду сірки в цих зразках. Бус/S1/400 містить багато сорбованої сірки і порівняно невелику концентрацію сульфогруп.

ТПДМС-профілі для зразків ВВ Бус, сульфованих газофазним методом С4 (без високотемпературної продувки аргоном), наведені на рис. 5.17 (а-д). Виділення SO₂ ($m/z=64$) у температурному інтервалі 90-550 °С вказує на наявність сульфогруп у поверхневому шарі ВВ (табл. 5.13).

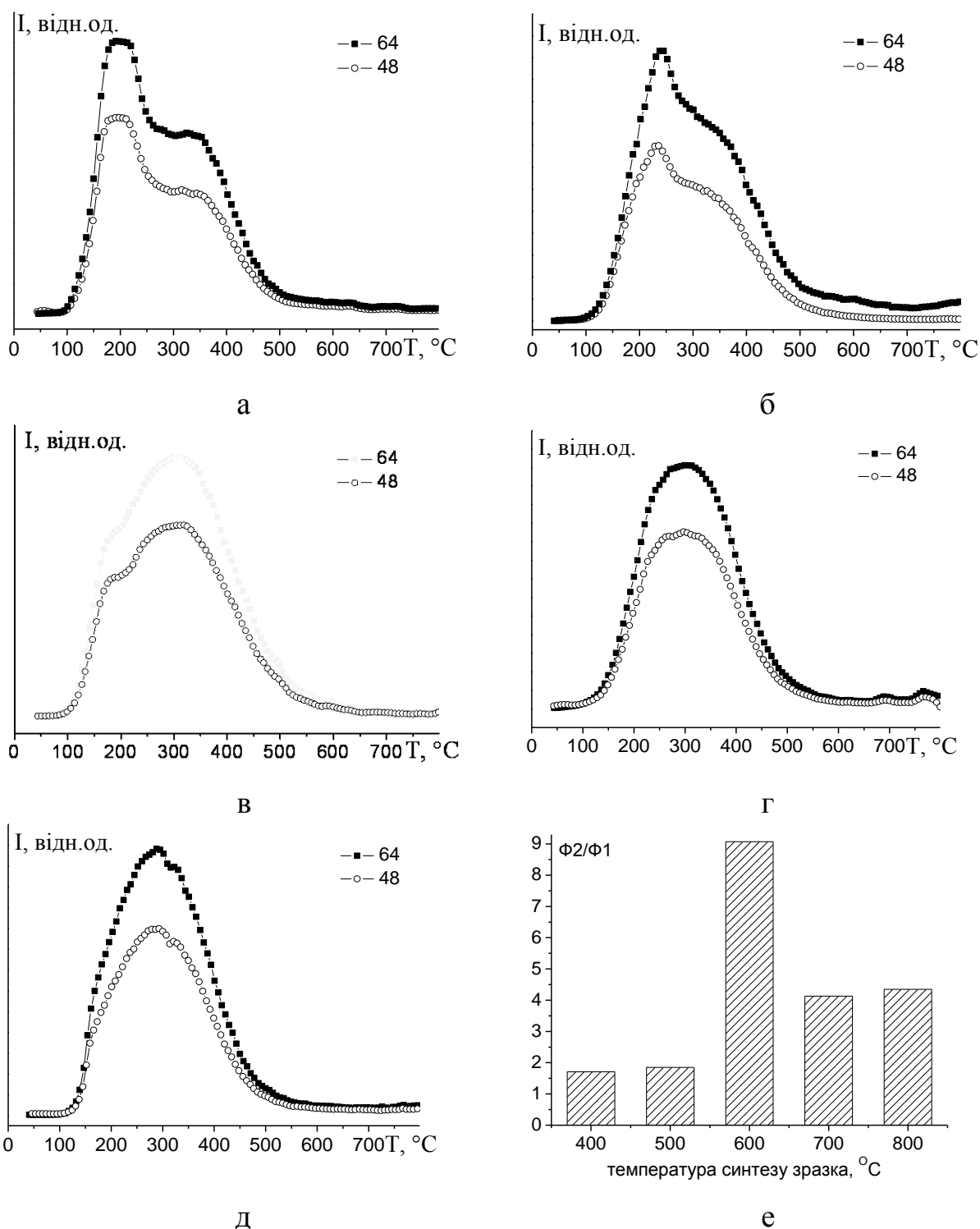


Рис. 5.17. ТПДМС-профілі m/z 64, 48 для зразків ВВ, модифікованих методами С4: а – Бус/S2/400; б – Бус/S2/500; в – Бус/S2/600; г – Бус/S2/700; д – Бус/S2/800.

е – Співвідношення високо- і низькотемпературної форм десорбції діоксиду сірки (Φ_2/Φ_1) у залежності від температури синтезу зразка для модифікованого волокна (С4 без продукції).

Термодесорбційні криві $m/z = 64$ для сульфованих зразків (Бус/S2/400, Бус/S2/500, Бус/S2/600, Бус/S2/700, Бус/S2/800) дещо відмінні від кривих Бус/S1/400, Бус/S1/500, Бус/S1/600, Бус/S1/700, Бус/S1/800 (рис. 5.17): різниця між низько- і високотемпературних формами є не такою вираженою, що можна пояснити утворенням різних за енергією десорбції сульфогруп на поверхні ВВ.

Для цих зразків співвідношення між високо- і низькотемпературною формами (Φ_2/Φ_1 – рис. 5.17 е) є значно вищі, ніж для сульфованих зразків, які піддавалися продуванню (рис. 5.15), але максимальне значення відповідає для Бус/S2/600 (як і для попередньої серії).

Таблиця 5.13.

Температурний інтервал десорбції сульфогруп з поверхні волокна Бус (ΔT), температури максимумів низько- та високотемпературної області десорбції ($T_{\max 1}$ та $T_{\max 2}$), відповідно, визначені методом ТПДМС

Зразок	ΔT , °C	$T_{\max 1}$, °C	$T_{\max 2}$, °C
Бус/S2/400	90-550	195	325
Бус/S2/500	100-550	225	335
Бус/S2/600	90-550	185	310
Бус/S2/700	100-550	230	335
Бус/S2/800	100-550	216	320

За даними ТПДМС для цих зразків теж спостерігається інтенсивне виділення води, моно- та діоксиду вуглецю, за рахунок часткового окиснення поверхні ВВ під час останнього етапу одержання модифікованих зразків.

5.6. Сульфування волокна ВВПАН парами сірки

Серія зразків ВВПАН/S1/400, ВВПАН/S1/500, ВВПАН/S1/600, ВВПАН/S1/700, ВВПАН/S1/800 була приготовлена для визначення ефективності газофазного сульфування для цього типу ВВ.

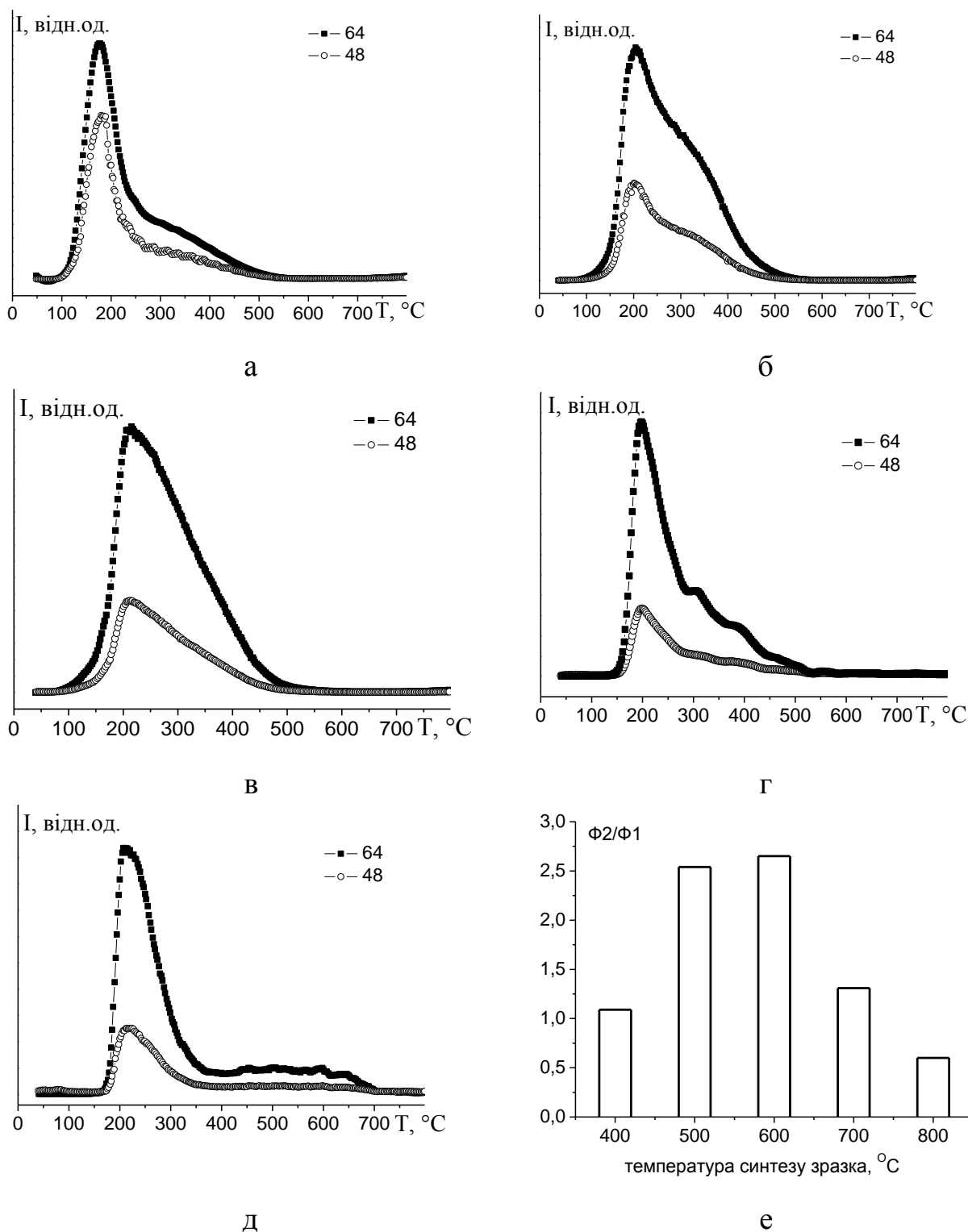


Рис. 5.18. ТПДМС-профілі $m/z=64$, 48 для зразків ВВ, модифікованих методами С3: а – ВВПАН/S1/400; б – ВВПАН/S1/500; в – ВВПАН/S1/600; г – ВВПАН/S1/700; д – ВВПАН/S1/800. е – Співвідношення високо- і низькотемпературної форм десорбції діоксиду сірки (Φ_2/Φ_1) у залежності від температури синтезу зразка для модифікованого ВВПАН газофазним методом.

Методом ТПДМС встановлено, що головним продуктом розкладання сірковмісних груп для всіх одержаних зразків ВВПАН, модифікованих парами сірки з продувкою, є SO_2 ($m/z=64$). Виділення SO_2 (рис. 5.18) для більшості зразків спостерігається в широкому температурному інтервалі $\Delta T = 80\text{--}550$ °С, що, як вже згадувалося, характерно для деструкції сульфогруп.

Необхідно відзначити, що для ВВПАН, сульфованих парами сірки, співвідношення високо- і низкотемпературної форм проходить через максимум, як для ВВ Бус, сульфованого С3- і С4-методом. Найвищі значення характерні для зразків ВВПАН/S1/500 і ВВПАН/S1/600.

Розкладання кривої виділення SO_2 за допомогою функцій Гаусса дає можливість виділити дві складові з температурами максимумів $T_{\max 1}$ і $T_{\max 2}$ при 200 ± 20 °С і 300 ± 20 °С, відповідно (табл. 5.14).

Таблиця 5.14.

Температурний інтервал десорбції сульфогруп з поверхні волокна ВВПАН (ΔT), температури максимумів низько- та високотемпературної області десорбції ($T_{\max 1}$ та $T_{\max 2}$), відповідно, визначені методом ТПДМС

Зразок	ΔT , °С	$T_{\max 1}$, °С	$T_{\max 2}$, °С
ВВПАН/S1/400	90-525	175	290
ВВПАН/S1/500	90-550	200	295
ВВПАН/S1/600	80-530	216	300
ВВПАН/S1/700	130-540	205	310
ВВПАН/S1/800	150-700	235	435

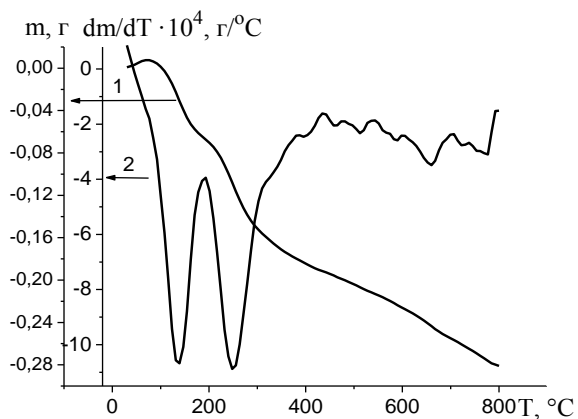
Для всієї серії зразків ВВПАН, модифікованих парами сірки, спостерігається істотне збільшення, в порівнянні з вихідним волокном (рис. 3.4), загального ефекту втрати маси (Δm), що пов'язано з формуванням різних типів кислотних груп на поверхні (табл. 5.15).

Таблиця 5.15.

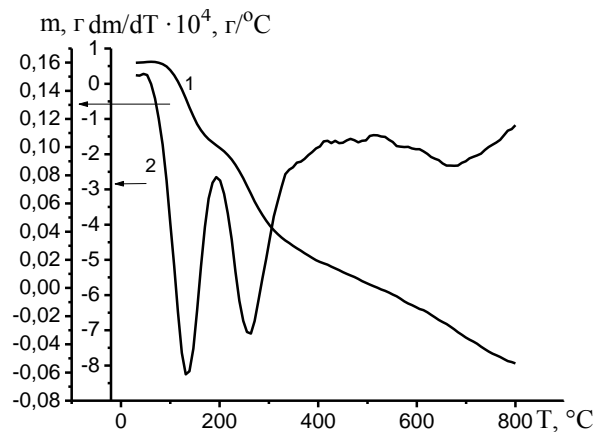
Температурний інтервал втрати маси десорбції сульфогруп ВВПАН (ΔT), температура максимуму (T_{\max}), загальний ефект втрати маси (Δm), ефект втрати маси у вказаному температурному інтервалі ($\Delta m_{\Delta T}$)

Зразок	ΔT , °C	T_{\max} , °C	$\Delta m_{\Delta T}$, г/г
ВВПАН/S1/400	200-325	280	0,097
ВВПАН /S1/500	190-335	260	0,067
ВВПАН /S1/600	211-310	270	0,030
ВВПАН /S1/700	211-330	280	0,025
ВВПАН /S1/800	160-280	240	0,023

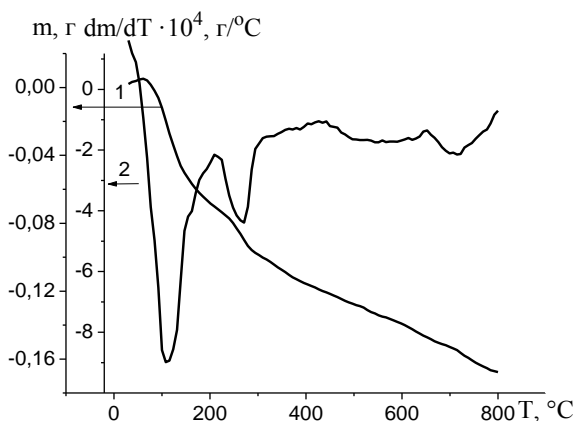
Сульфування газофазним методом вихідного ВВ дає можливість отримати більш термічно стійкі зразки, ніж сульфування меркаптоацетатом і сульфідом натрію бромовмісних прекурсорів. Основним недоліком сульфування газофазним методом є можливість утворення різноманітних форм фізсорбованої (за низьких температур) та хемосорбованої сірки, частина з яких не може бути перетворена на сульфогрупи.



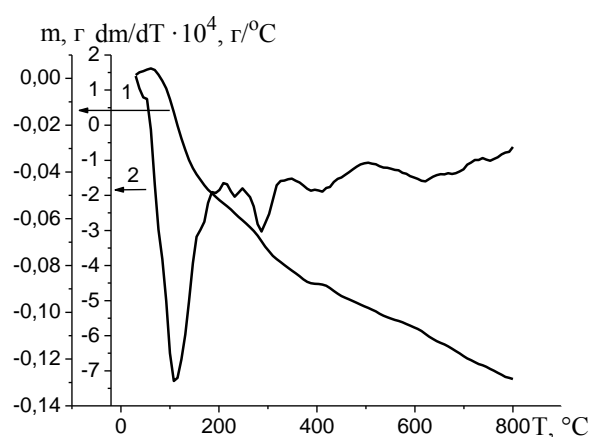
а



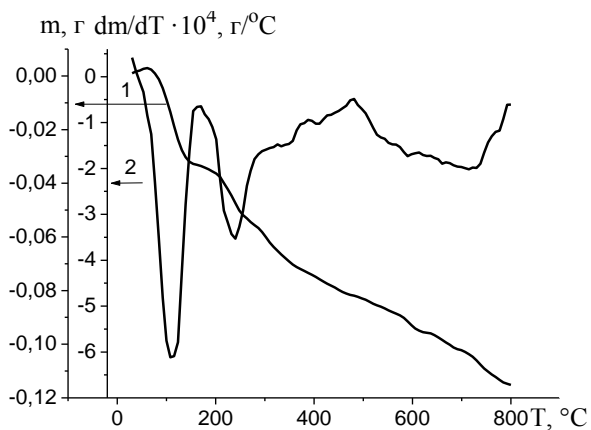
б



в



г



д

Рис. 5.19. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) і диференціальній (2) формах для S-вмісних ВВПАН, модифікованих газофазним методом СЗ: а – ПАН/S1/400; б – ПАН/S1/500; в – ПАН/S1/600; г – ПАН/S1/700; д – ПАН/S1/800.

5.7. Каталітичні властивості модифікованих вуглецевого волокна

Аналіз S-вмісних систем у реакції дегідратації ізопропанолу проводили з метою вивчення впливу методів синтезу активних прекурсорів і каталізаторів на їхню каталітичну активність.

Газофазну реакцію дегідратації ізопропілового спирту вивчали в проточній установці в умовах рівномірного нагріву зі швидкістю 5 °/хв в інтервалі температур 30-300 °С (розділ 2). Мірою каталітичної активності була температура, при якій відбувається повне перетворення (100 %) спирту в продукти реакції ($T_{100\%}$) та на 50 % ($T_{50\%}$).

Загальна кількість кислотних груп для Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$, Бус/ $\text{Br}_2/\text{МА}$, Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$, Бус/ $\text{KBr}_3/\text{МА}$, Бус/ Na_2S , Бус/ МА , визначена потенціометричним титруванням (розділ 2), становить 1,21-1,57 ммоль/г (табл. 5.16).

Таблиця 5.16.

Загальна концентрація кислотних груп на поверхні ВВ ($c_{\text{заг.}}$), температура 50 % та 100 % перетворення ($T_{50\%}$ та $T_{100\%}$) спирту в продукти

№	Зразок	$c_{\text{заг.}}$, ммоль/г	$T_{50\%}$, °С	$T_{100\%}$, °С
1	Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$	1,57	155	180
2	Бус/ $\text{Br}_2/\text{МА}$	1,42	220	235
3	Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$	1,53	170	200
4	Бус/ $\text{KBr}_3/\text{МА}$	1,21	210	240
5	Бус/ Na_2S	1,10	245	255 (92%)**
6	Бус/ МА	0,98	260	265 (63%)**
7	Бус/ SO_3	0,26	195	215 (78%)**
8	Бус/ ClSO_3H	0,22	235 (44%)**	-
9	Бус	0,29	250 (2%)**	-
10	КАВ/ $\text{Br}_2/\text{МА}$ *			240
11	КАВ/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$ *			245

* – дані взято з [194].

**Максимальний ступінь конверсії ізопропілового спирту в пропілен.

Каталітичну активність синтезованих зразків порівнювали із активованим вугіллям КАВ [194]. Зразки Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$ та Бус/ $\text{Br}_2/\text{МА}$ мають нижчу на 5-65 °

температуру 100 % перетворення спирту в продукт, порівняно з модифікованим $\text{KAB/Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$ та $\text{KAB/Br}_2/\text{MA}$.

На рис. 5.20 наведені температурні залежності ступеня перетворення ізопропілового спирту в пропілен у присутності вихідного та сульфовмісних ВВ Бус. Видно, що зразки ВВ, модифіковані сульфогрупами, виявляють значну каталітичну активність, на відміну від вихідного ВВ, для якого конверсія спирту становить близько 2 % (табл. 5.16, зразок № 9). Для всіх зразків, які пройшли попередню стадію бромовання, на відміну від зразків Бус/МА і Бус/ Na_2S , спостерігається повне перетворення ізопропілового спирту в пропілен. Для Бус/МА і Бус/ Na_2S максимальна конверсія спирту становить, 63 і 92 %, відповідно (рис. 5.20).

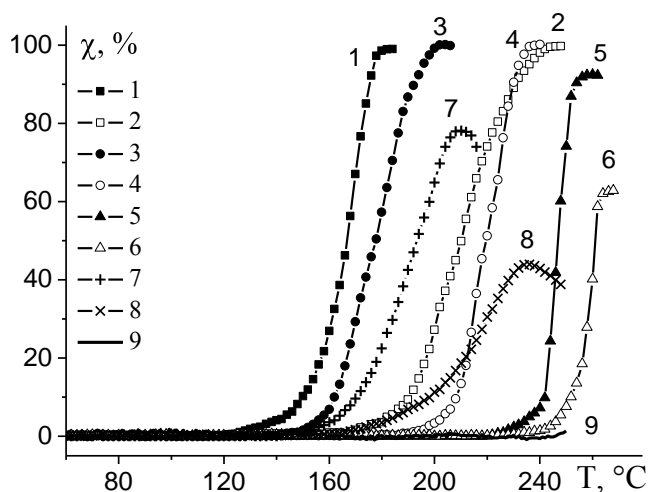


Рис. 5.20. Температурні залежності ступеня перетворення ізопропілового спирту в пропілен для сульфованого ВВ Бус меркаптоацетатом і сульфідом натрію: 1 – Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$; 2 – Бус/ Br_2/MA ; 3 – Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$; 4 – Бус/ KBr_3/MA ; 5 – Бус/ Na_2S ; 6 – Бус/МА; 7 – Бус/ ClSO_3H ; 8 – Бус/ SO_3 ; 9 – Бус (номери кривих відповідають номерам зразків табл. 5.16).

Найбільшу каталітичну активність виявляють зразки Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$ і Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$, для яких $T_{50\%}$ складають 155 і 170 °C, що на 70-90 °C нижче, ніж для Бус/ Na_2S . У випадку модифікування меркаптоацетатом натрію, різниця між зразками, отриманими на основі бромовмісних прекурсорів та вихідного ВВ, менш істотна (табл. 5.16).

Для зразків Бус/ SO_3 та Бус/ ClSO_3H загальна концентрація кислотних груп на поверхні ВВ складає 0,26 та 0,22 ммоль/г, визначена ПТ, відповідно (табл. 5.16). На рис. 5.20 показано, що максимальна конверсія ізопропілового спирту складає 78 % для Бус/ SO_3 та 44 % для Бус/ ClSO_3H .

Таким чином, каталітична активність SO_3H -вмісних зразків ВВ Бус визначається концентрацією прищеплених кислотних центрів, а ряд каталітичної активності: Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$ > Бус/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$ > Бус/ Br_2/MA > Бус/ KBr_3/MA > Бус/ Na_2S > Бус/ MA > Бус/ SO_3 > Бус/ ClSO_3H збігається з рядом концентрації кислотних груп на поверхні ВВ.

У реакції дегідратації ізопропілового спирту було протестовано серію зразків, на основі ВВПАН: ВВПАН/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$, ВВПАН/ Br_2/MA , ВВПАН/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$, ВВПАН/ KBr_3/MA , ВВПАН/ Na_2S , ВВПАН/ MA . На рис. 5.21 наведено температурні залежності ступеня перетворення ізопропілового спирту в пропілен для цих зразків. Слід відмітити, що вихідне волокно не виявляє каталітичної активності у досліджуваному температурному інтервалі (для ВВПАН конверсія спирту становить близько 21%)

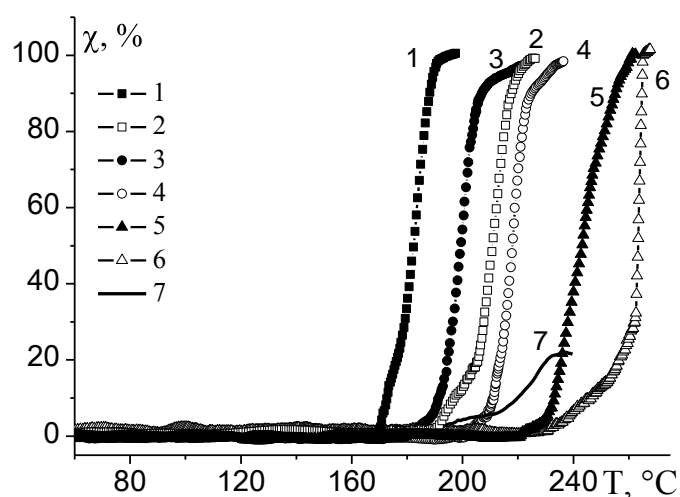


Рис. 5.21. Температурні залежності ступеня перетворення ізопропілового спирту в пропілен для сульфованого ВВПАН методами модифікування С1 та С2: 1 – ВВПАН/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$; 2 – ВВПАН/ Br_2/MA ; 3 – ВВПАН/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$; 4 – ВВПАН/ KBr_3/MA ; 5 – ВВПАН/ Na_2S ; 6 – ВВПАН/ MA 7 – ВВПАН (номери кривих відповідають номерам зразків табл. 5.17).

Видно, що зразки ВВПАН з нанесеними сульфогрупами, виявляють значно вищу каталітичну активність, ніж вихідне волокно (рис. 5.21). Для всіх зразків ВВПАН, модифікованих кислотними групами, спостерігається повне перетворення ізопропілового спирту в пропілен.

Загальна кількість кислотних груп, визначена потенціометричним титруванням, для цих зразків складає 1,34–2,08 ммоль/г (табл. 5.17). Причому зразки, модифіковані сульфідом натрію, мають вище значення $c_{\text{заг.}}$, ніж модифіковані меркаптоацетатом.

Таблиця 5.17.

Загальна концентрація кислотних груп на поверхні ВВ ($c_{\text{заг.}}$), температура 50 % та 100 % перетворення ($T_{50\%}$ та $T_{100\%}$) спирту в продукти

№	Зразок	$c_{\text{заг.}}$, ммоль/г	$T_{50\%}$, °C	$T_{100\%}$, °C
1	ВВПАН/Br ₂ /Na ₂ S	2,08	180	195
2	ВВПАН/Br ₂ /МА	1,46	211	225
3	ВВПАН/КBr ₃ /Na ₂ S	1,90	200	220
4	ВВПАН/КBr ₃ /МА	1,34	216	235
5	ВВПАН/Na ₂ S	1,17	240	260
6	ВВПАН/МА	1,04	260	265
7	ВВПАН	0,92	230 (21%)**	

Як видно, найбільшу каталітичну активність проявляють S-вмісні зразки ВВПАН, одержані на основі бромованих прекурсорів, модифікованих сульфідом натрію; найнижча активність спостерігається для зразків волокна, модифікованих сірковмісними сполуками прямим методом, що повністю корелює з наведеним рядом концентрацій кислотних груп. Для найбільш активних зразків – ВВПАН/Br₂/Na₂S та ВВПАН/КBr₃/Na₂S $T_{100\%}$ складають 195 та 220 °C, відповідно.

Температури перебігу реакції дегідратації для ВВПАН/Br₂/Na₂S та ВВПАН/КBr₃/Na₂S є на 40–65 ° нижчими, порівняно із ВВПАН/Na₂S. При порівнянні ВВПАН/Br₂/МА та ВВПАН/КBr₃/МА з ВВПАН/МА різниця у $T_{100\%}$

не така істотна і складає 30–40 °. Невисока каталітична активність вихідного волокна може бути пояснена присутністю на його поверхні невеликої кількості різних оксигеновмісних груп, найбільшу кислотність з яких мають карбоксильні групи, які й беруть участь у реакції дегідратації. Оскільки їхня кислотність значно менша в порівнянні з сульфогрупами, для вихідного волокна не спостерігається повного перетворення спирту в продукти реакції.

Дослідження каталітичної активності зразків ВВПАН/МА, ВВПАН/Br₂/МА, ВВПАН/PI/Br₂/30/МА та ВВПАН/PI/Br₂/60/МА в реакції дегідратації ізопропілового спирту показали, що повне перетворення спирту до пропілену при використанні цих зразків спостерігається в температурному інтервалі 211-260 °С (табл. 5.18.).

Таблиця 5.18.

Загальна концентрація кислотних груп на поверхні ВВПАН ($c_{\text{заг.}}$), температура 50 % та 100 % перетворення ($T_{50\%}$ та $T_{100\%}$) спирту в пропілен

Зразок	$c_{\text{заг.}}$, ммоль/г	$T_{50\%}$, °С	$T_{100\%}$, °С
ВВПАН/PI/Br ₂ /30/МА	1,59	185	200
ВВПАН/PI/Br ₂ /60/МА	1,54	190	205

Активність зразків, одержаних на основі бромовмісних прекурсорів, є значно вищою порівняно із ВВПАН/МА – температура 100 %-го перетворення для них є на 50 ° нижчою, ніж для ВВПАН/МА. Активність зразка ВВПАН/Br₂/МА відрізняється від активності зразків ВВПАН/PI/Br₂/30/МА та ВВПАН/PI/Br₂/60/МА – температура початку реакції для першого зразка є нижчою (на 25 °), в той час як $T_{100\%}$ – дещо (на 10-15 °) вищою, порівняно з другим і третім зразками. Найбільш характерною відмінністю досліджених каталізаторів є значно вища термічна стійкість зразків ВВПАН/PI/Br₂/30/МА та ВВПАН/PI/Br₂/60/МА, порівняно з ВВПАН/Br₂/МА. Як видно з рис. 5.22 при нагріванні каталізаторів вище $T_{100\%}$ активність зразків, отриманих на основі плазмохімічного бромовання, не змінюється, залишаючись сталою за температур, що на 40-50 ° перевищують $T_{100\%}$. Активність каталізатора,

отриманого на основі рідкофазного бромовання, досить різко зменшується за температур, що перевищують $T_{100\%}$.

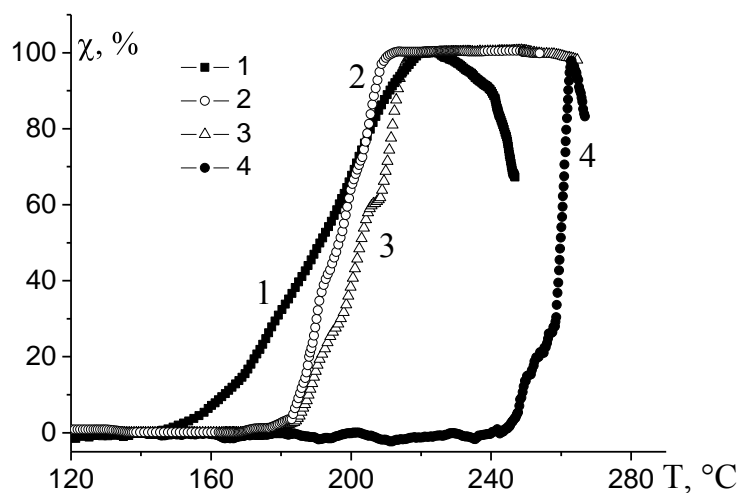


Рис. 5.22. Температурні залежності ступеня перетворення ізопропілового спирту в пропілен для зразків: 1 – ВВПАН/ Br_2 /МА; 2 – ВВПАН/РІ/ Br_2 /30/МА; 3 – ВВПАН/РІ/ Br_2 /60/МА; 4 – ВВ/МА.

Таким чином, отримано зразки та досліджено фізико-хімічні властивості вуглецевого волокна, бромованого в рідкій фазі та у низькотемпературному газовому розряді. Встановлено, що попереднє бромовання ВВ, приводить до введення більшої кількості SO_3H -груп у поверхневий шар ВВ. Зразки з поверхневими сульфогрупами виявляють високу каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропілового спирту. Каталізатори, отримані на основі бромованих плазмохімічним методом прекурсорів, характеризуються вищою стійкістю в умовах перебігу даної реакції, порівняно з каталізаторами на основі волокон, бромованих у рідкій фазі.

Сульфовані зразки на основі вуглецевого волокна Бус та ВВПАН, які були попередньо хлоровані (при різних температурах), є мало ефективними каталізаторами у реакції дегідратації ізопропілового спирту, ніж модифіковане АВ [194]. Результати дослідження каталітичної активності модифікованого вуглецевого волокна в реакції дегідратації ізопропілового спирту узагальнені в таблицях 5.19 та 5.20.

Таблиця 5.19.

Температури 50%-го ($T_{50\%}$) та 100%-го ($T_{100\%}$) перетворення ізопропанолу в пропілен для зразків S-вмісного вуглецевого волокна Бус

Зразок	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{100\%}, ^\circ\text{C}$		
	T_1	T_1	T_2	T_3
Бус/ CCl_4 1/300/ Na_2S	190	211	211	230
Бус/ CCl_4 1/450/ Na_2S	250	270	290	300
Бус/ CCl_4 1/600/ Na_2S	-	-	-	-
Бус/ CCl_4 1/300/МА	230	250	260	270
Бус/ CCl_4 1/450/МА	205	-	-	-
Бус/ CCl_4 1/600/МА	211	-	-	-

Таблиця 5.20.

Температури 50%-го ($T_{50\%}$) та 100%-го ($T_{100\%}$) перетворення ізопропанолу в пропілен для зразків S-вмісного ВВПАН

Зразок	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{100\%}, ^\circ\text{C}$		
	T_1	T_1	T_2	T_3
ВВПАН CCl_4 1/300/ Na_2	220	260	260	260
ВВПАН/ CCl_4 1/450/ Na_2	-	-	-	-
ВВПАН/ CCl_4 1/600/ Na_2	-	-	-	-
ВВПАН/ CCl_4 1/300/МА	230	250	270	280
ВВПАН/ CCl_4 1/450/МА	255	-	-	-
ВВПАН/ CCl_4 1/600/МА	205	-	-	-

Як видно, температури 100 % перетворення спирту на продукт для ВВ, сульфованих меркаптоацетатом і сульфідом натрію (попередньо хлорованих) є вищою на 30-90 ° за ВВ на основі Бус та 80-90 ° за ВВПАН (табл. 5.19 та 5.20). Слід відзначити, що більшість із цих зразків не дають 100 % перетворення ізопропілового спирту на пропілен та втрачають термічну стійкість при підвищенні температури синтезу.

Для всіх зразків ВВ Бус після модифікування парами сірки з подальшим окисненням пероксидом водню (метод С3) спостерігається істотне збільшення загальної концентрації всіх кислотних груп ($c_{\text{зар.}}$), визначеної ПТ (табл. 5.21).

Загальна концентрація кислотних груп на поверхні ВВ ($c_{\text{зар.}}$), температура 50 % та 100 % перетворення ($T_{50\%}$ та $T_{100\%}$) спирту в продукти, температури першого (T_1), другого (T_2) та третього (T_3) циклу нагріву-охолодження

Зразок	$c_{\text{зар.}}$, ммоль/Г	$T_{50\%}$, °С	$T_{100\%}$, °С	T_1 , °С	T_2 , °С	T_3 , °С
Бус/S1/400	1,87	140	150	150	150	150
Бус/S1/500	1,77	150	170	170	170	170
Бус/S1/600	1,91	140	160	160	160	160
Бус/S1/700	0,54	165	190	190	190	190
Бус/S1/800	0,49	200	220	220	225	-

Найбільша кількість кислотних груп спостерігається для зразка Бус/S1/600, що узгоджується з даними, отриманими методом ТПДМС та ТГА. Згідно з даними загальної концентрації груп, зразки можна розмістити в наступний ряд: Бус/S1/600 > Бус/S1/400 > Бус/S1/500 > Бус/S1/700 > Бус/S1/800.

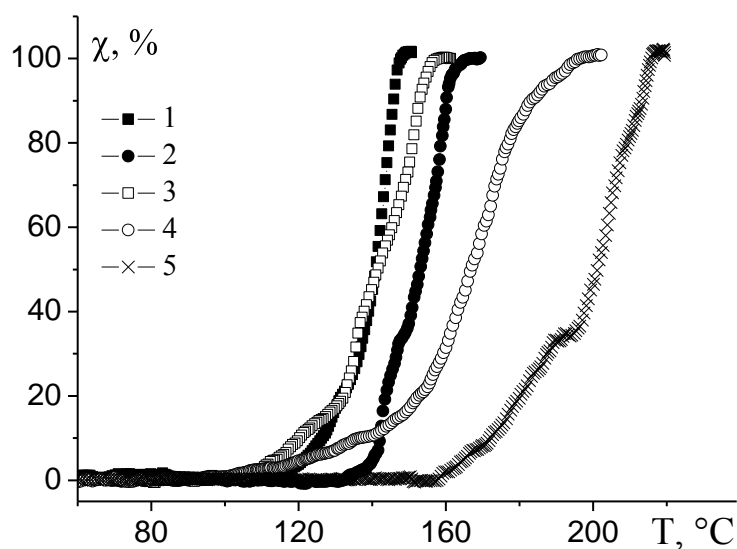


Рис. 5.23. Температурні залежності ступеня перетворення ізопропілового спирту в пропілен для сульфованого ВВ Бус методом С3: 1 – Бус/S1/400; 2 – Бус/S1/500; 3 – Бус/S1/600; 5 – Бус/S1/700; 6 – Бус/S1/800.

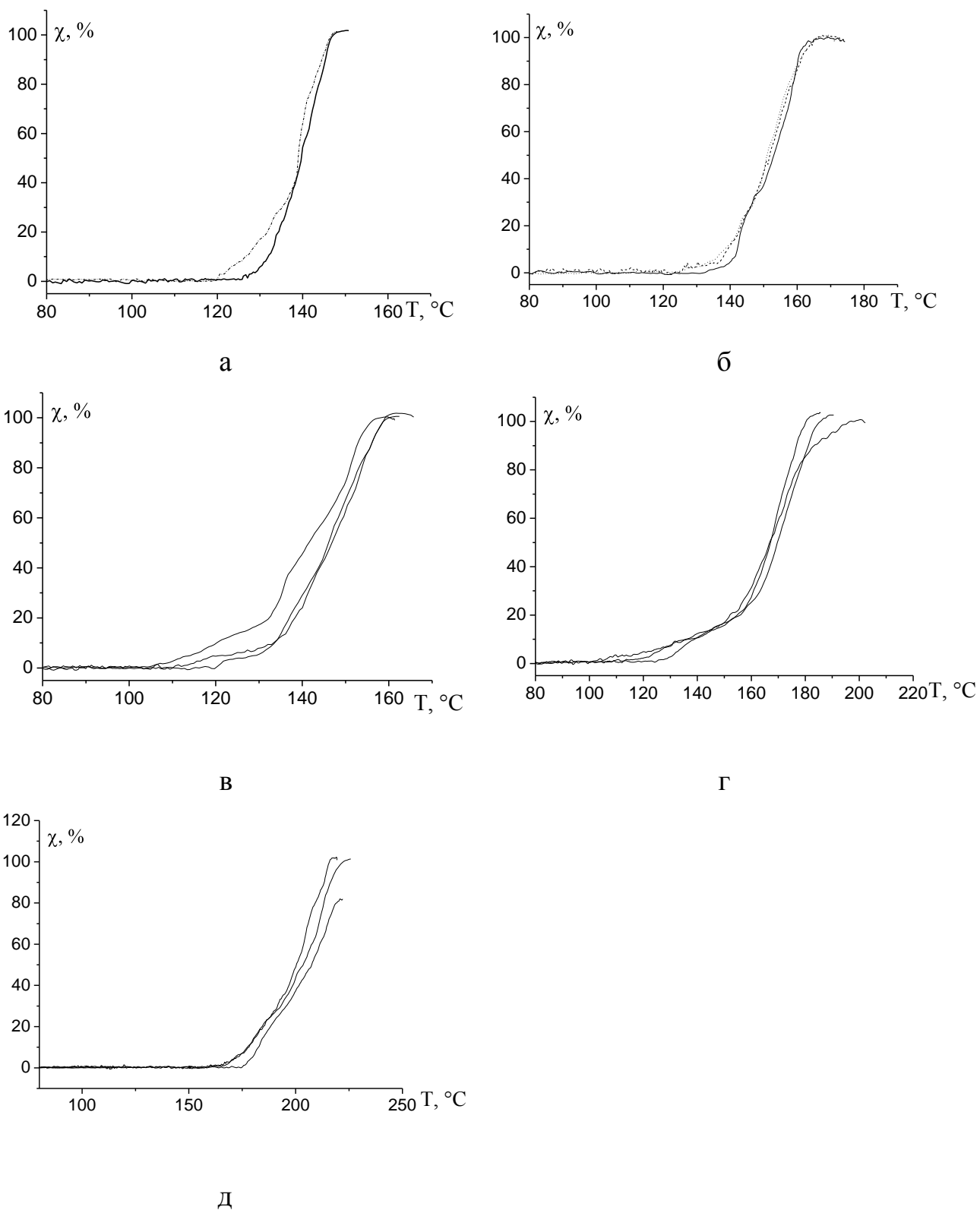


Рис. 5.24. Температурні залежності ступеня перетворення ізопропілового спирту в пропілен для трьох циклів каталізу: а – Бус/S1/400; б – Бус/S1/500; в – Бус/S1/600; г – Бус/S1/700; д – Бус/S1/800.

Згідно з одержаними результатами, для всіх зразків цієї серії спостерігається повне перетворення ізопропілового спирту в пропілен. $T_{100\%}$ для зразків цієї серії становить 150-220 °С, а для найбільш активних складає 150-170 °С (рис. 5.23 і табл. 5.21).

Для перевірки стійкості синтезованих зразків були проведені дослідження їх активності в 3-х циклах нагрівання-охолодження. Слід зазначити, що активність отриманих каталізаторів зберігається при багаторазовому їх використанні, окрім зразка Бус/S1/800, який втрачає каталітичну активність за третім циклом нагрів-охолодження (ступінь перетворення ізопропілового спирту в пропілен для його складає 80 %) (рис. 5.24).

Важливо відзначити те, що температури повного перетворення ізопропілового спирту в пропілен для найбільш активних зразків (зразки Бус/S1/400 і Бус/S1/600) нижчі температур максимумів деструкції кислотних груп, що забезпечує достатню термічну стійкість отриманих зразків і можливість їх використання як активних гетерогенних каталізаторів.

Серії зразків ВВПАН/S1/400, ВВПАН/S1/500, ВВПАН/S1/600, ВВПАН/S1/700, ВВПАН/S1/800 у реакції дегідратації ізопропанолового спирту теж показали 100%-ву селективність за пропіленом (табл. 5.22).

Таблиця 5.22.

Загальна концентрація кислотних груп на поверхні ВВ ВВПАН ($c_{\text{заг.}}$), температура 100 % перетворення ($T_{100\%}$) спирту в продукти, температури першого (T_1), другого (T_2) та третього (T_3) циклу нагріву-охолодження

Зразок	$c_{\text{заг.}}$, ммоль/г	$T_{100\%}$, °С	T_1 , °С	T_2 , °С	T_3 , °С
ВВПАН/S1/400	1,40	175	175	175	180
ВВПАН/S1/500	1,78	145	145	147	150
ВВПАН/S1/600	1,37	175	175	180	180
ВВПАН/S1/700	0,66	200	200	200	205
ВВПАН/S1/800	0,62	220	220	225	225

Для серії на основі ВВПАН $T_{100\%}$ становить 145–220 °С. Висока активність одержаних каталізаторів визначається сформованими сульфогрупами на поверхні волокна.

Для каталізаторів цієї серії зростання $T_{100\%}$ для трьох циклів нагріву не перевищує 5 °, що вказує на значну термічну стійкість і збереження каталітичної активності S-вмісних груп на поверхні ВВПАН при їхньому багаторазовому використанні. Температура 100 % перетворення спирту у продукт корелює із загальною концентрацією кислотних груп: ВВПАН/S1/500 > ВВПАН/S1/400 > ВВПАН/S1/600 > ВВПАН/S1/700 > ВВПАН/S1/600.

Для зразків, сульфованих газозфазним методом без додаткової продувки аргоном, (Бус/S2/400, Бус/S2/500, Бус/S2/600, Бус/S2/700, Бус/S2/800) температура 100 % перетворення ізопропілового спирту в пропілен складає 140–180 °С. Дана серія має найвищу каталітичну активність у дегідратації ізопропанолу. Найактивнішим зразком виявився Бус/S2/600 із $T_{100\%} = 140$ °С, що узгоджується із найвищим значенням співвідношення високо- та низькотемпературної форм, визначеної методом ТПДМС (рис. 5.17 е і табл. 5.23).

Таблиця 5.23.

Температура 100 % перетворення ($T_{100\%}$) спирту в продукти для сульфованого ВВ Бус методом С4, температури першого (T_1), другого (T_2) та третього (T_3) циклу нагріву-охолодження

Зразок	$T_{100\%}, ^\circ\text{C}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_3, ^\circ\text{C}$
Бус/S2/400	175	175	180	190
Бус/S2/500	145	145	145	145
Бус/S2/600	140	140	140	140
Бус/S2/700	150	150	155	155
Бус/S2/800	180	180	180	180

Отже, при взаємодії бромовмісних зразків із сульфуючими реагентами отримано зразки, які мають відносно високу каталітичну активність у реакції дегідратації ізопропілового спирту, причому застосування бромовмісних

прекурсорів приводить до введення в поверхневий шар більшої кількості кислотних груп, ніж у випадку вихідного волокна, що й спричиняє підвищення активності отриманих каталізаторів; особливо це помітно у випадку модифікування сульфідом натрію. Синтезоване ВВ Бус характеризується вищим значенням загальної концентрації кислотних груп ($c_{\text{зар.}}$) у всіх серіях модифікованих зразків, ніж ВВПАН. Тому каталізatori на основі ВВ Бус мають вищу активність і термічну стійкість. Порівнюючи модифіковане КАВ зі зразками ВВ, температура перетворення ізопропілового спирту в пропілен є нижчою на 5-60 ° для ВВ, модифікованих відповідним методом, ніж для АВ.

Вуглецеві волокна, модифіковані парами сірки, мають вищу активність і стійкість в реакційному середовищі, порівняно з раніше отриманими зразками на основі бромованого волокна. Слід відзначити, що етап продувки аргоном у газофазному сульфурванні зменшує загальну концентрацію кислотних груп на поверхні модифікованого ВВ, що, в свою чергу, зменшує каталітичну активність зразків. Як було показано, що каталізatori, одержані на основі бромованих прекурсорів, втрачають свою активність при другому та третьому циклах (нагрів-охолодження), тоді як для найбільш активних зразків, отриманих обробкою парами сірки, активність зберігається, вихід пропілену при багаторазовому використанні цих зразків не зменшується, що відкриває можливість їхнього використання в низькотемпературних кислотно-основних каталітичних процесах дегідратації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5

209. Fanning, P.E.; Vannice, M.A. ADRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon*. **1993**, *31*, 721-730.
210. Jiang, Y.; Li, X.; Cao, Q.; Mu, X. Acidic functionalized, highly dispersed carbonaceous spheres: An effective solid acid for hydrolysis of polysaccharides. *J Nanopart Res*. **2011**, *13*, 463-469.
211. Rodán, L.; Santos, I.; Armenise, S. The formation of a hydrothermal carbon coating on graphite microfiber felts for using as structured acid catalyst. *Carbon*. **2012**, *50*, 1363-1372.
212. Gao, Z.; Tang, S.; Cui, X. Efficient mesoporous carbon-based solid catalyst for the esterification of oleic acid. *Fuel*. **2015**, *140*, 669-676.
213. Hasan, Z.; Jun, J.W.; Jhung, S. Sulfonic acid-functionalized MIL-101(Cr): an efficient catalyst for esterification of oleic acid and vapor-phase dehydration of butanol. *Chem Eng J*. **2015**, *278*, 265-271.
214. Kim, I.; Kim, J.; Lee, D. General Sulfonic acid functionalized deoxycellulose catalysts for glycerolacetylation to fuel additives. *Appl Catal A: Gen*. **2014**, *482*, 31-37.
215. Suleiman, D.; Elabd, Y.A.; Napadensky, E. Thermogravimetric characterization of sulfonated poly(styrene-isobutylene-styrene) block copolymers: effects of processing conditions. *Thermochim Acta*. **2005**, *430*, 149-154.
216. Li, Q.; Chen, S.; Zhuang, L.; Xu, X. and Li, H. Preparation of a sulfonated activated carbon fiber catalyst with γ -irradiation-induced grafting method. *J.Mater.Res*. **2012**, *27*, No.24, 3083-3089.
217. Aldana-Pérez, A.; Lartundo-Rojas, L.; Gymez, R.; Nico-Gymez, M.E. Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid. *Fuel*. **2012**, *100*, 128-138.
218. Singare, P.U.; Lokhande, R.S.; Madyal, R.S. Thermal Degradation Studies of Some Strongly Acidic Cation Exchange Resins. *Open Journal of Physical Chemistry*. **2011**, *1*, 45-54.

219. Diyuk, V.E.; Zaderko, A.N.; Grishchenko, L.M.; Yatsymyrskiy, A.V.; Lisnyak, V.V. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration. *Catalysis-Communications*. **2012**, *27*, 33-37.

ВИСНОВКИ

1. Проведено рідкофазне, газофазне та плазмохімічне бромовання вуглецевих волокон, виготовлених з віскози («Бусофіт») та поліакрилонітрилу (ВВПАН). В залежності від методу бромовання одержано Br-вмісні прекурсори з концентрацією хімічно активного броду від 0,11 до 1,0 ммоль/г. Максимальний вміст прищепленого до поверхні ВВ броду є в 2 рази більшим, порівняно зі зразками бромованого активованого вугілля.

2. При хлорванні ВВ парою чотирьоххлористого вуглецю одержано Cl-вмісні прекурсори з концентрацією хлору в поверхневому шарі до 2,5 ммоль/г. Показано, що значна частина (до 50 %) хлору, хемосорбованого на поверхні ВВ, є хімічно активною і може десорбуватися за помірних (400-500 °С) температур.

3. Встановлено принципову можливість визначення фіз- та хемосорбованих форм броду на поверхні бродовмісних ВВПАН, отриманих плазмохімічним методом, в результаті вивчення оптичних властивостей методом індикатрис розсіювання, що проводиться без руйнування зразків.

4. Встановлено, що прищеплений брод є більш хімічно активним, ніж хлор, і може бути повністю заміщений у реакції з нуклеофільними реагентами. Показано, що одержані Br- та Cl-вмісні прекурсори можуть бути використані для створення N-вмісних (при модифікуванні спиртовими розчинами амінів) та S-вмісних (при обробці розчином сульфіді або меркаптоацетату натрію з подальшим окисненням H_2O_2) матеріалів з наперед заданими адсорбційними та каталітичними властивостями. Дослідження фізико-хімічних властивостей зразків, які містять N- та S-вмісні функціональні групи у поверхневому шарі показало, що одержані специфічні групи (аміно- та сульфогрупи) є термостійкими.

5. Встановлено, що окиснені та аміновані зразки «Бусофіту» є ефективними адсорбентами і можуть вилучати до 98 % міді (II) з розведених ($0,5 \div 6 \cdot 10^{-4}$ М) водних розчинів.

6. Проведено сульфування ВВ парою сірки в температурному інтервалі 400-800 °С та одержано S-вмісні вуглецеві волокна з вмістом сірки 2-3 ммоль/г.

7. На основі S-вмісних зразків ВВ отримано ефективні гетерогенні кислотно-основні каталізатори, які є активними в реакції дегідратації ізопропанолу з утворенням пропілену. Найвищу активність мають зразки модифіковані парою сірки, для них температури 100%-ї конверсії ізопропанолу в пропілен складають 140-160 °С, що на 90 °С нижче ніж для модифікованого S-вмісного активованого вугілля. Встановлено, що каталізатори одержані з використанням плазмохімічного бромовання або газофазного сульфування характеризуються найвищою термічною стійкістю. Поверхневий шар цих каталізаторів не зазнає руйнування до 200-250 °С в умовах реакційного середовища.

ДОДАТКИ

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА

Публікації, що відображають основні результати дисертаційного дослідження (10 статей):

1. Грищенко, Л.М.; Задерко, О.М.; Безугла, Т.М.; **Вакалюк, А.В.**; Місчанчук, О.В.; Діюк, В.Є. Фізико-хімічні властивості хлорованого та амінованого активованого вугілля. *Український хімічний журнал*. **2014**, 80. № 11, 19–23.
2. Grishchenko, L.M.; Bezugla, T.M.; **Vakaliuk, A.V.**; Zaderko, A.N.; Mischanchuk, O.V.; Diyuk, V.E. Bromination of carbon fibers as a route to formation of active functional surface. *Каталіз и нефтехимия*. **2014**, 23, 43–45.
3. Грищенко, Л.М.; Безугла, Т.М.; Трачевський, В.В.; **Вакалюк, А.В.**; Задерко, О.М.; Діюк, В.Є.; Іщенко, О.В. Особливості бромовання вуглецевого волокна у рідкій фазі та у низькотемпературному газовому розряді. *Вопросы химии и химической технологии*. **2015**, 1 (99), 13–19.
4. Грищенко, Л.Н.; Безуглая, Т.Н.; **Вакалюк, А.В.**; Радкевич, В.З.; Мисчанчук, Б.Г.; Діюк, В.Є.; Іщенко, Е.В. Функціоналізація поверхності слоя углеродного волокна Br- и N-содержащими функциональными группами. *Український хімічний журнал*. **2015**, 81, № 8, 85–90.
5. Грищенко, Л.Н.; Безуглая, Т.Н.; **Вакалюк, А.В.**; Радкевич, В.З.; Мошкова, Н.М.; Іщенко, Е.В. Функціоналізація поверхностного слоя углеродного волокна бром- и серосодержащими группами. *Український хімічний журнал*. **2016**, 82, № 3, 49–54.
6. Грищенко, Л.; Безуглая, Т.; **Вакалюк, А.**; Беда, А.; Радкевич, В.; Мисчанчук, А. Модифіцирование углеродного волокна серосодержащими функциональными группами. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*. **2016**, 1 (52), 50–54.
7. Грищенко, Л.; Безугла, Т.; **Вакалюк, А.**; Діюк, В.; Місчанчук, О.; Іщенко, О. Хімічне модифікування поверхневого шару вуглецевого волокна Br-

та S-вмісними сполуками. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*. **2016**, 1 (52), 54–59.

8. Multian, V.V.; Kinzerskyi, F.E.; **Vakaliuk, A.V.**; Grishchenko, L.M.; Diyuk, V.E.; Boldyrieva, O.Yu.; Kozhanov, V.O.; Mischanchuk, O.V.; Lisnyak, V.V. and Gayvoronsky, V.Ya. Surface Response of Brominated Carbon Media on Laser and Thermal Excitation: Optical and Thermal Analysis Study. *Nanoscale Research Letters*. **2017**, 12:146. 1–8.

9. Гріщенко, Л.; **Вакалюк, А.**; Беда, О.; Діюк, В.; Місчанчук, О.; Радкевіч, В. Модифікування вуглецевого волокна Cl-, Br- і S-вмісними функціональними групами. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*. **2017**, 1 (53), 51–56.

10. Гріщенко, Л.М.; **Вакалюк, А.В.**; Безугла, Т.М.; Беда, О.А.; Місчанчук, О.В.; Діюк, В.Є. Функціоналізація вуглецевого волокна на основі поліакрилонітрилу S-вмісними групами. *Український хімічний журнал*. **2017**, 83, №3, 37–42.

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЇ ЗДОБУВАЧА (12 конференцій):

1. VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання. – 2015". Харків, 20-22 квітня 2015, усна.
2. Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» та семінар «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали». Київ, 13-15 травня 2015, усна.
3. 8th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev. Toulouse, 1-4 June 2015, усна.
4. International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Nano-2015). Lviv, Ukraine, 26-29 August 2015, усна.
5. International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials (CNM 4)". Uzhgorod, Ukraine, 12-16 October 2015, усна.
6. Ukrainian conference with international participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko

Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. Kyiv, Ukraine, 17-18 May 2016, усна.

7. Сімнадцята міжнародна конференція студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, 18-20 травня 2016, усна.

8. International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (Nano-2016). Lviv, Ukraine, 24-27 August 2016, усна.

9. XV Ukrainian-Polish Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications simultaneously with 2nd Nanobiomat Conference Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. Lviv, Ukraine, 12-15 September 2016, усна.

10. XVIII Міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, 17-19 травня 2017, усна.

11. Ukrainian conference with international participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” and Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. Kyiv, Ukraine, 24-25 May 2017, усна.

12. IX International conference in chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT 9). Kyiv, Ukraine, 5-10 June 2017, усна.