

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ**



КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

ЗА СПЕЦІАЛЬНІСТЮ 102 «ХІМІЯ»

на тему:

**«ГІДРОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФТОРОВМІСНИХ
ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН»**

студентки 2-го курсу магістратури
кафедри фізичної хімії
Черненко Софії Ігорівни

Науковий керівник:
к.х.н., доцент Діюк В.Є.

Допустити до захисту
завідувач кафедри, д.х.н., професор

Фрицький І.О.

Київ-2021

ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ	3
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	5
1.1. Одержання вуглецевих матеріалів	5
1.2. Структурні особливості ВМ	7
1.3. Модифікування ВМ гетероатомами (S-, N-) та галогеновмісними реагентами	13
1.4. Застосування ВМ	17
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИКИ ОБРОБКИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	20
2.1. Вихідні матеріали та синтез зразків	20
2.2. Методи дослідження властивостей поверхні вуглецевих матеріалів	22
2.2.1. Вивчення будови поверхневого шару вуглецевих фторовмісних матеріалів	22
2.2.2. Елементний аналіз	24
2.2.3. Іон-селективні електроди	25
РОЗДІЛ 3. ГІДРОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФТОРОВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН	26
ВИСНОВКИ	47
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	49

Скорочення та умовні позначення

AB	активоване вугілля;
BB	вуглецеві волокна;
BM	вуглецеві матеріали;
РФЕС	рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;
ТГА	термогравіметричний аналіз;
ЯМР	ядерна магнітно-резонансна спектроскопія;
CHNSO	елементний аналіз;
FTIR ATR	інфрачервона спектроскопія порушеного повного внутрішнього відбиття;

ВСТУП

Вуглецеві матеріали посідають особливе місце серед сучасних досліджень, залишаючись актуальним високотехнологічним матеріалом для різноманітних технологій. Це відповідно пов'язано з широким колом їх використання, оскільки ВМ здатні надавати виробам комплекс принципово нових для них властивостей. Поєднання специфічних властивостей поверхневого шару, розвиненої пористої структури та стійкості ВМ - як термічної, корозійної, так і до дії більшості хімічно-агресивних реагентів, таких як кислоти, розчинники - робить їх ідеальними для численних областей застосування. Окрім цього вуглецеві матеріали залишаються відносно недорогими при виробництві та доволі екологічними.

Також слід зазначити підвищення ефективності чи прояв нових властивостей ВМ при модифікуванні їх поверхні різними функціональними групами (наприклад галогеновмісними реагентами чи гетероатомами сірки та азоту). Такі методи дозволяють розширювати сорбційно-структурні властивості вуглецевих матеріалів і покращувати їх селективність.

Тому однією з важливих задач залишається пошук різних варіантів ефективних та легких методик модифікування поверхні, наприклад, фтором чи фторалкільними групами, оскільки проведені дослідження доводять, що при зміні термічного режиму фторування й при використанні різноманітних фторуючих агентів, з'являється можливість регулювання хімічної стійкості й складу груп, що містять галогени, на поверхні ВМ. Такі матеріали можуть бути використаними для створення електродів у паливних елементах та у суперконденсаторах.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

ВМ – це різні матеріали, що виготовлені, в основному, з вуглецевмісної сировини методом її карбонізації (у подальшому – й активації). Відповідно, такими вуглецевими матеріалами є активоване вугілля, вуглецеві волокна, графіт, вуглецеві нанотрубки, сажа тощо. [1-2]

1.1. Одержання вуглецевих матеріалів

Активоване вугілля – це адсорбент з великою питомою поверхнею і пористістю, що виробляється з органічної сировини, яка містять у своєму складі вуглець, наприклад: з нафтового чи кам'яновугільного коксу, деревного вугілля, кісточок чи шкаралупи маслин, горіхів та інших подібних матеріалів.

Активне вугілля має значну кількість пор, через що може похвалитися дуже великою питомою поверхнею на одиницю ваги, в результаті чого АВ є адсорбатом з значною адсорбційною здатністю.

Виробництво АВ – це доволі довготривалий технологічний процес, який має декілька етапів. Карбонізація – перший з цих етапів. Суть процесу полягає в тому щоб при відсутності повітря за високих температур, термічно обробити матеріал в інертній атмосфері. Отриманий карбонізат, за рахунок незначної внутрішньої поверхні та малих розмірів пор, має невеликі адсорбційні властивості, внаслідок такої карбонізації. Тому його подрібнюють і піддають активації, щоб підвищити адсорбцію внаслідок утворення особливої структури. Початкові розміри частинок карбонізату

після подрібнення зменшуються з 40-140 мм до розмірів 5-10 мм. Це необхідно, оскільки результативна активація за великих фракцій значно ускладнюється. [3]

Процес активації може здійснюватися за двома основними методиками:

1. Хімічна активація

Цей процес полягає в просоченні речовини лугами, кислотами або солями (так званими хімічними активаторами), які мають дегідратуючі властивості й під впливом температури від 400 до 600 °С виділяють газ, що здатний активувати вугілля. Такими активаторами здатні виступати нітрати, сульфати, фосфорна, сірчана та азотна кислоти, КОН тощо.

2. Фізична активація

Активація вихідного матеріалу відбувається за допомогою гарячих газів. Ролі окисників в ході цього процесу грають водяна пара, діоксид вуглецю, кисень, або їх суміші.

Вуглецеве волокно це впорядкований матеріал, що майже в чистому вигляді складається з вуглецю. Це такі волокна, що були одержані після термічної обробки вихідних волокон (природних та хімічних) в інертній атмосфері й характеризуються 91-99,9% вмістом вуглецю. [1-2]

Джерелом отримання ВВ є волокнопрекурсори. До природних відносять гідратцелюлозні волокна, що поділяються на віскозні та мідноаміачні волокна, в залежності від методу одержання прядильного розчину. Хімічні (або синтетичні) ВВ це такі полімерні матеріали, як пеки, які є продуктами бензилхлориду, лігніну, бітуму, полівінілхлориду, нафтопродуктів в результаті термічної обробки та продуктів екстракції вугілля ароматичними вуглеводнями; ПАН – поліакрилонітрил [4, 5, 6].

1.2. Структурні особливості ВМ

Першим розглянемо вуглецеве волокно. ВВ – це особливий матеріал, з турбостратною структурою й волокнистою будовою. Для вуглецевих волокон характерне 2D упорядкування графенових шарів [4, 7]. Окрім загального терміну «ВВ», використовують також термін «графітове волокно», для волокон виготовлених з пеків, яким притаманні високий ступінь впорядкування та орієнтації [8]. За гібридизацією ВВ є sp^2 -матеріалами, що вміщують невелику кількість вуглецю sp^3 . Внаслідок впорядкованості мікроструктури й своїм фізико-хімічним властивостям вуглецеві волокна, хоча й входять до класу ВМ за своїм хімічним складом, виділяють з ряду інших, подібних до нього, матеріалів [1, 9].

До текстильних волокон висувають певний ряд вимог: вони мають в процесі карбонізації не плавитися, протягом усього процесу мати високу міцність та утворювати ВВ, яке має високий вміст (до 99 %) вуглецю з певними програмованими фізико-хімічними властивостями. При цьому такий матеріал повинен бути доволі низької вартості [10, 11].

Активоване вугілля має ізотропну структуру (до структури АВ ми ще повернемося), в той час як вуглецеве волокно має одноосьову анізотропну структуру [12]. Саме це забезпечує формування мікро- та мезопор і невеликої частинки макропор [13] у процесі активації волокна.

На рис. 1.1. представлено схематичне зображення турбостратної вуглецевої структури. Її основою є базисні площини, будова яких аналогічна графітовим площинам. Ця структура являє собою конденсовані ароматичні вуглецеві кільця з тими ж міжатомними відстанями (1,415 Å), що і в графіті. Площини, з'єднуючись між собою, утворюють пакети. Однак в порівнянні з ідеальним графітом в пакетах турбостратної структури площини розташовані під різними кутами відносно один одного.

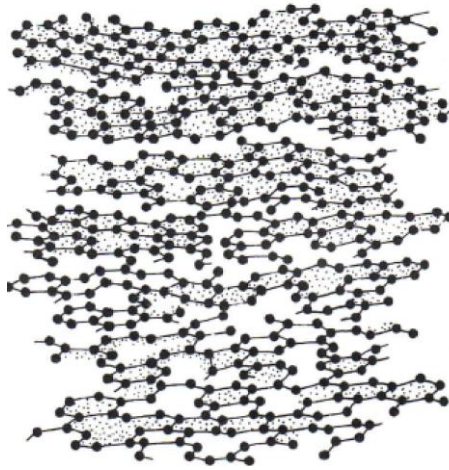


Рис. 1.1. Турбостратна структура 2D орієнтації вуглецю

За допомогою спектрів конфокальної раманівської спектроскопії можливо побачити впорядковану графітову структуру, в окремих областях вуглецевих волокон [14]. Як видно з рис. 1.2 в елементарній комірці вуглецевого волокна, виготовленого на основі поліакрилонітрилу, напрямок площин шарів відносно до осі ВВ орієнтований вздовж осі a [15].

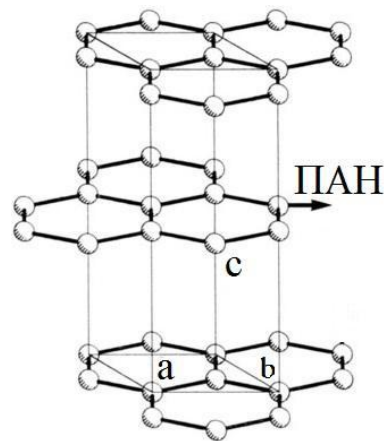


Рис. 1.2. Зображення елементарної комірки вуглецевого волокна виготовленого на основі поліакрилонітрилу

Ці конденсовані шари, які сформуються при карбонізації як на рис. 1.2. лежать в основі стрічкоподібної структури ВВ [7, 16, 17, 18].

Волокна використовують для утворення матеріалів з плоскою та тривимірною просторовою структурою завдяки поєднанню їх еластичності, особливої геометрії та значної повздовжньої міцності.

Псевдо-кристалічними називають акрилові волокна, у яких стереорегулярність проявляється незначною мірою або зовсім відсутня, проте вони зберігають високий ступінь впорядкованості [17].

За твердженнями Олівера і Хенрісі-Олівера молекула ВВ на основі ПАН має вигляд спіралі (рис. 1.3). [19]

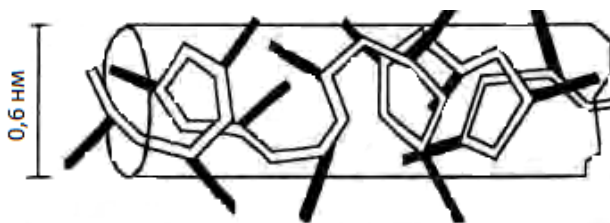


Рис. 1.3. Спіральна конформація молекули вуглецевого волокна виготовленого на основі поліакрилонітрилу [19].

Відповідно нітрильні групи розташовуються з зовнішнього шару циклічного скелету, а сам циліндр має діаметр близько 0,6 нм.

Якщо ж порівнювати поліакрилонітрильне ВВ з віскозним, то структура останнього буде несильно відрізнятися від целюлози (вихідної сировини). За відмінністю параметрів кристалічної ґратки ми розрізняємо дві алотропні форми: це целюлоза та гідроцелюлоза, що частково відновлена. На рис. 1.4. зображена початкова алотропна модифікація целюлози. Від таких факторів як температура карбонізації та активації, швидкість нагрівання і від самого реагенту, яким проводять активацію вуглецевих волокон, залежить пористість матеріалу. Більш структуровані волокна утворюються коли перебудовуються та впорядковуються ароматичні фрагменти при повільному

нагріванні, в той час як при низьких температурах і швидкому нагріванні вміст сформованих ароматичних структур буде малим. [20]

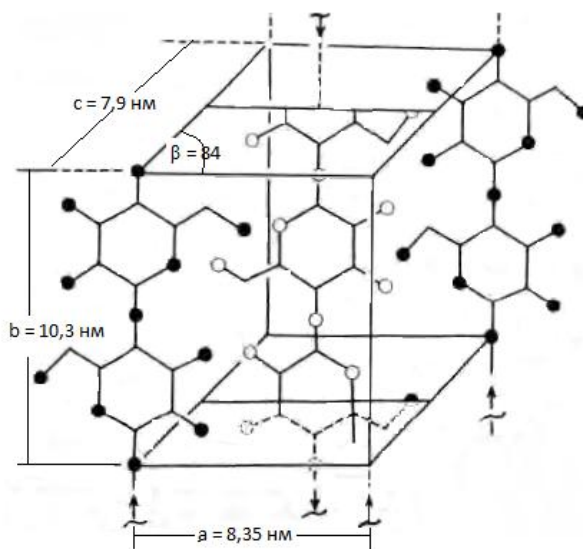


Рис. 1.4. Кристалічна ґратка целюлози [20]

У клас ВМ ще входить активоване вугілля (АВ), що містить від 1/3 до 2/3 аморфного вуглецю і графітові кристали. В залежності від способу отримання та вихідного матеріалу АВ може містити у своєму складі 80-100 % вуглецю, а також О (до 20%), Н (до 5%), N, S, Si та інші елементи. Активоване вугілля відносять до мікрокристалічних різновидів вуглецю за ознаками, що виникають через систему рихлої структури, яка на протипагу фібрильній структурі вуглецевих волокон, складається із вуглецевих частинок невеликого розміру 1-3 нм. [21-22]

Структура АВ являє собою сукупність плоских шарів, розміри площин яких в рамках від 1 до 3 нм, що утворені гексагональними конденсованими ароматичними вуглецевими кільцями (рис. 1.5.). Окремо зміщені щодо один одного шари не завжди зберігають взаємно паралельне розміщення, тому в мікрокристалах їх орієнтація вважається досить порушеною.

На рис. 1.5. Б) зображені графітові кристалічні зони, у яких орієнтація відносно один до одного в перпендикулярному перерізі порушена. Таке активоване вугілля містить 3-4 паралельні шари, де висота упаковки шарів досягає 1,0-1,3 нм, відстань між такими площинами – 0,344-0,365 нм, а діаметр кристаліту становить до 2,5 нм.

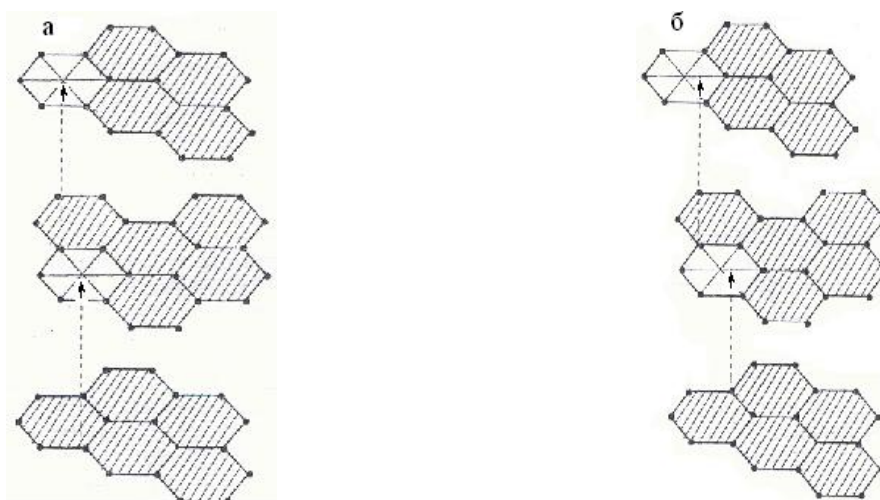


Рис. 1.5. Структура графітових шарів: а) – впорядкована структура в графіті; б) – невпорядкована структура мікрокристалічних шарів вуглецю в активованому вугіллі.

При активації вугілля (про яку згадувалось раніше) газоподібні H_2O і CO_2 дифундують в пори матеріалу, що було попередньо карбонізовано, та вступають у реакції окиснення. В матеріалі зона аморфного вуглецю – відповідно найменш щільна частина, окиснюється першою до газоподібних продуктів. Результатом цього процесу є утворення пор нерегулярної будови молекулярних розмірів. Щілиноподібні пори утворюються між стінками кристалів та в їх тілі при наступній стадії активування, коли площини ароматичних конденсованих вуглецевих кілець у кристалітах частково вигорають.

Отож, неоднорідна суміш з аморфного вуглецю і кристалів графіту, встановлює пористість структури АВ, з певним розміром пор, й адсорбційні властивості активованого вугілля.

В активованому вугіллі різних типів пори можуть мати різний розмір, від чого суттєво залежать фізико-хімічні й структурно-механічні властивості АВ. [12, 23-24]

В залежності від радіусу або півширини пор АВ їх поділяють на макропори (що мають радіус більший за 25 нм), мезопори (з значеннями радіусу в межах від 1,0 до 25 нм) та мікропори (з значеннями менше ніж 1,0 нм).

Зазвичай, в АВ є одразу всі різновиди пор. Але вихідний матеріал, з якого виготовляють активоване вугілля має вирішальний вплив на його структуру. Так, наприклад, якщо за основу було взято кам'яне вугілля, то переважною більшістю в активованому вугіллі будуть мезопори. Якщо ж сировиною будуть деревина і шкарлупки кокосу, то значною часткою будуть макро- і мікропори відповідно.



Рис. 1.6. Структури пор АВ на основі різних вихідних матеріалів: 1 – деревини, 2 – кам'яного вугілля, 3 – кокосового вугілля.

Модифікування вуглецевих матеріалів можливе ще у процесі хімічної активації чи при додатковому введенні гетероатомів в поверхневий шар отриманого ВМ. У загальній структурі активованого вугілля розміщення

таких атомів як: сірка, кисень, азот та інші, можливе двома шляхами: чи вони будуть інкорпоровані з утворенням гетероциклічних структур в шарах вугілля, чи будуть утворювати поверхневі сполуки, зв'язуючись по ребрам ароматичних площин.

1.3. Модифікування ВМ гетероатомами (S-, N-) та галогеновмісними реагентами

Завдяки таким методам як легування, просочення, інтеркаляція та функціоналізація в вуглецеві матеріали можна вводити різні гетероатоми. Це дає змогу використовувати такі модифіковані ВМ в гетерогенному каталізі органічних реакцій, в зберіганні та перетворенні енергії, при вилученні CO₂ й при сорбції забрудників з газової чи рідкої фази тощо.

Для надання вуглецевим волокнам бажаних властивостей поверхню ВВ змінюють за двома основними підходами:

- 1) за рахунок π -електронної чи електростатичної взаємодії та Ван дер Ваальсівських сил хімічні сполуки утримуються поверхнею вуглецевих волокон нековалентно;
- 2) функціональні групи приєднуються ковалентно.

Тобто, коли мова йде про «модифікування», то ми розглядаємо декорування частинкам нанорозміру різної природи поверхні вуглецевих волокон чи покривання шаром неорганічних і органічних речовин ВВ.

Щоб очистити і функціоналізувати вуглецеві матеріали використовують окиснення, як один з найбільш поширених методів хімічного модифікування. На рис 1.7. зображені кисневмісні групи, що можуть сформуватися на поверхні ВМ після такої обробки. Частіше за інші

на окисненій поверхні вуглецевих волокон зустрічаються карбоксильні, лактонні та гідроксильні групи.

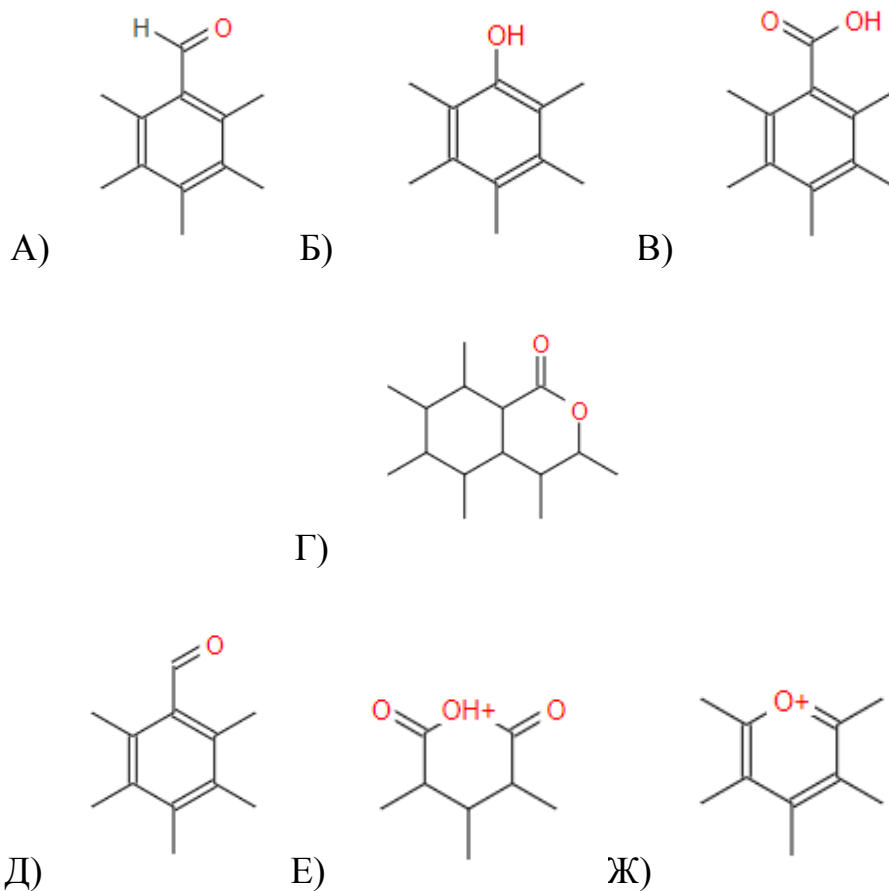


Рис. 1.7. Функціональні групи, які формуються на поверхні при окисненні ВМ: А) – альдегідна; Б) - гідроксильна; В) – карбоксильна; Г) - лактонна; Д) - кетонна; Е) - ангідридна; Ж) – ефірна.

Величиною ступеня функціоналізації оцінюють кількісний вміст функціональних груп, з яким пов'язана ефективність проведеного окиснення. Або ще для цього використовують відсотки від загальної ваги.

Окисними реагентами дуже часто виступають оксигеновмісні кислоти й суміші з ними. Реакційну суміш впродовж багатьох годин кип'ятять, обробляючи кислотою.

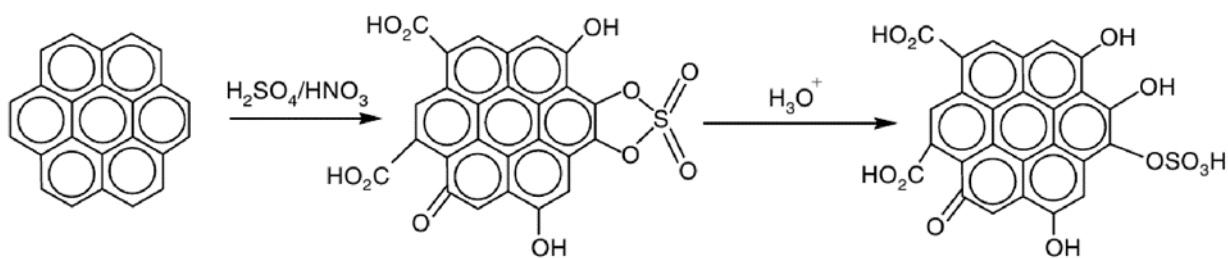


Рис. 1.8. Схема утворення S-вмісних функціональних груп при окисненні H_2SO_4 та HNO_3 кислотами

Як видно з представленої схеми на рис 1.8. при обробці концентрованою сірчаною та нітратною кислотами на поверхні ВМ утворюються S-вмісні групи.

Доволі ефективним методом модифікування ВМ є бромовання. Для цього може бути використано як електрохімічне додавання Br так і газовий чи рідинний синтез. Отримані внаслідок галогенування волокна є доволі цікавими з практичної точки зору за рахунок їх високої термічної стійкості, простоти отримання і значної електропровідності. [25-28].

Рідким Br_2 та розчинами $\text{Br}_2\text{-CCl}_4$ з різним співвідношенням (від 10 до 50 мольних % броду), які виступали реагентами, було проведено бромовання вуглецевого матеріалу в певному діапазоні температур. Результати РФЕС дозволили визначити залежність стійкості прищепленого на поверхні броду від температури обробки. [29]

Покращення хемосорбції Br завдяки нагріву було досліджено при бромованні АВ у різних умовах. Для цього проводили швидке, повільне ізотермічне та швидке з наступним нагрівом до $500\text{ }^\circ\text{C}$ бромовання активованого вугілля. У випадку повільного бромовання отримані зразки є більш реакційноздатними ніж зразки отримані при швидкому бромованні без подальшого нагрівання. Також встановлено залежність від діаметру пор

десорбції Br з поверхневого шару зразків: чим більші пори, тим швидше і сильніше відбувається десорбція бром. [30]

Плазмохімічний метод є ще одним доволі перспективним методом модифікування і введення атомів галогену в поверхневий шар ВМ. Завдяки селективності методу можна утворити високу концентрацію груп C-Br, а також за рахунок збільшення тиску плазми підвищити концентрацію цих поверхневих груп [31-32].

Отож така модифікація вуглецевих матеріалів може бути майже вдвічі ефективнішою за рідкофазну, через значно вищий вміст Br на поверхні. Окрім цього, варто відмітити, що таке бромовання не утворює інші групи, крім одного виду функціональних груп на поверхні, за відсутності побічних реакцій.

В подальшому такі реакційноздатні ковалентно зв'язані галогени з високою концентрацією можна заміщувати на гідроксильні, аміно- та інші групи й органічні молекули.

Для отримання вуглецевих матеріалів, що містять азот необхідно взяти сировину у складі якої є N, чи обробляти окиснене вугілля CH_2N_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, NH_3 , HCN . Групи, що можуть утворитися на поверхні вуглецевих матеріалів, до складу яких входить азот зображені на рис. 1.9. [33-37]

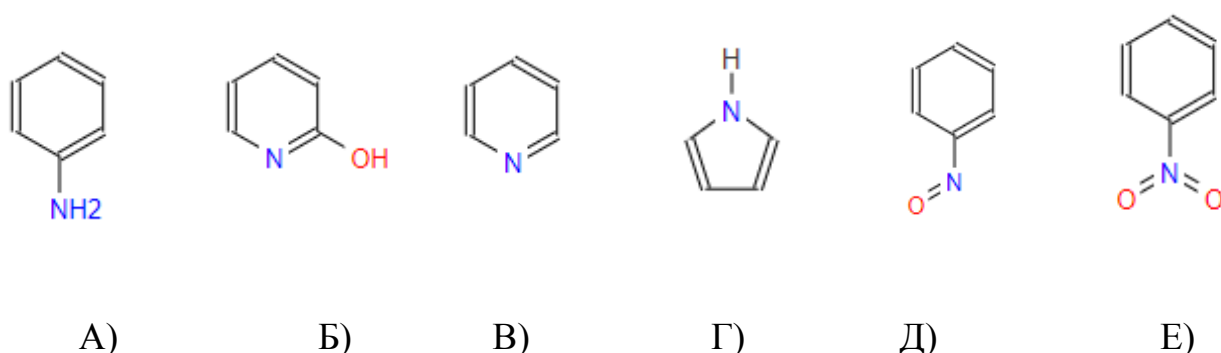


Рис. 1.9. Існуючі стани атому N на поверхні ВМ:

A) – аміно-; ; Б), В) – – піридиновий; Г) – пірольний-;

Д) – нітрозо-; Е) – нітрогрупи.

Взаємодія аміаку напряму з матрицею вуглецю є менш ефективним методом в порівнянні з заміщенням на аміногрупу галогену, оскільки при цьому можуть виникати побічні групи й відбуватися окиснення. [31]

Щоб отримати F-вмісні ВМ теж існує декілька способів, найбільш поширений з яких це реакція молекулярного F_2 з твердою речовиною. В залежності від природи вуглецевого матеріалу, співвідношення F/C може суттєво змінюватися. Взаємодія газу F_2 з ВМ при такому фторуванні суттєво залежить від ступені графітизації вуглецевого матеріалу, його питомої площі поверхні і наявності дефектів у вуглецевій ґратці.

В залежності від впорядкованості структури вуглецевого матеріалу змінюється його температура модифікування: температура стає тим більш високою, чим впорядкованішою є структура. Однак, значного вмісту F можливо досягнути за низької температури для ВМ з неупорядкованою структурою.

Також вуглецеві матеріали фторують плазмохімічно (як описувалося раніше), використовуючи плазми C_6F_6 , CF_4 та C_4F_8 за кімнатної температури. [34].

Фторування вважають надзвичайно ефективним методом модифікування вуглецевих матеріалів, який змінює їх фізико-хімічні властивості. Однак, хоча такий метод є доволі легким, інколи виникає складність в інтерпретації результатів. Причиною цього є різноманіття ВМ й широкого діапазону природи зв'язків C – F. [38].

1.4. Застосування ВМ

В наш час не згасає попит на вуглецеві матеріали, що можуть використовуватись в різних галузях промисловості, в побутовій сфері та медицині. Волокнисті ВМ виступають в якості наповнювачів композиційних матеріалів, ефективних сорбентів, та елементів з термоізоляційними, термозахисними або струмопровідними властивостями. [7, 39-40]

Так ВВ застосовуються для виробництва засобів індивідуального захисту. По-перше, у якості вогнестійких тканин для захисних костюмів пожежних (тощо), оскільки під дією полум'я такі волокна не виділяють токсичних газів та проявляють високу міцність у поєднанні зі стійкістю до дії підвищених температур. [41]

По-друге, завдяки ефективній адсорбції органічних забруднень і іонів важких металів, ними можна захищати органи дихання від парів розчинника та застосовувати їх як фільтрувальний матеріал для очищення води.

Окрім цього, електропровідні характеристики вуглецевих ниток дали змогу створити відповідні нагрівальні елементи в текстильних виробках з електропідігрівом. Наприклад, жилети чи рукавички для захисту від переохолодження при роботі в умовах низьких температур, грілка на сидіння чи килимок під ноги.

ВМ каталізують багато кислотно-основних та окисно-відновних реакцій, головним чином за механізмом яких передбачено перенесення протонів від субстратів до каталізаторів і навпаки. Це може бути алкілування, гідроліз, етерифікація, дегідратація та інші. [42-43]

Введення же в поверхневий шар ВМ функціональних груп, з гетероатомами, дає змогу вирішити проблему підбору оптимальних каталізаторів [44-51].

Окрім цього, при такому модифікуванні вуглецевих матеріалів може виникати високотемпературна надпровідність, що дозволяє застосовувати, наприклад, фторовмісні ВМ для мікроелектроніки, енергетики, в якості

мастильних матеріалів чи компонентів суперконденсаторів та батарей [7, 16-17, 39-41]; а також підвищення, наприклад, в азотовмісних сполуках з специфічним функціональним покритвом, сорбційної ємності при вилученні важких металів з води.

Відповідні дослідження електроспінінгованих (електроформованих) ВВ довели підвищення ємності зберігання метану такими зразками, після проведеного модифікування фтором. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії підтвердили наявність на поверхні функціональних груп, які, завдяки силі притягання, що виникла через високу електронегативність F схильні взаємодіяти з молекулами метану. Отож поглинання CH_4 після фторування зросло майже на 20 мас.% [52].

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИКИ ОБРОБКИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Вихідні матеріали та синтез зразків

Одним з вихідних вуглецевих матеріал було обрано промислове ВВ Бусофіт, виготовлене ОАО "Світлогорск Хімволокно". Його виробляють на основі віскозної нитки, яку карбонізують при температурі 600 °С, а потім активують водяною парою за температури 870 °С. Дане вуглецеве волокно має такі параметри: V_s (сумарний об'єм пор) = 0,63 см³/г, $S_{\text{ВЕТ}}$ (площа питомої поверхні) = 1380 м²/г, вміст вуглецю становить 92-96 мас.%.



Рис. 2.1. Ділянки ВВ «Бусофіт»

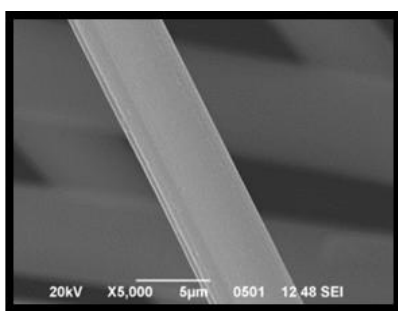


Рис. 2.2. Мікрофотографія зі збільшенням в 5000 разів поверхні вуглецевого волокна «Бусофіт»

Для проведення досліджень вуглецеві волокна було модифіковано фтором, за допомогою фреонів: дихлородифторометан (Фреон-12), тетрафтордібромометаном і 1,1,1,2-тетрафторетаном.

ВВ «Бусофіт» за високої температури обробляли в суміші газів аргон-фреон. Стандартне фторалкілювання виглядає так: в алундовій (вакуум-щільний корунд 95% Al_2O_3 з температурою застосування до 1600 °C) трубці розміщують 2-3 грами висушеного ВВ й нагрівають його у аргоні до необхідної температури; при досягненні сталої температури до Ar додають якийсь з фреонів (CF_2Br-CF_2Br (B), CF_2Cl_2 (L) чи CH_2F-CF_3 (F)) у пропорції один до одного; обробляють зразки за різної температури в діапазоні 400-800°C протягом однієї години; охолоджують зразки (до 300 °C) і продувають чистим Ar.

Іншим вуглецевим матеріалом для досліджень обрали гранульоване АВ Norit® 830W компанії EnergoChemService. Активоване вугілля підготовлювали обробивши його розчинами: п'ятивідсотковим карбонатом натрію та десятивідсотковою хлоридною кислотою. Після цього його промивали бідистильованою водою до нейтрального рН, фільтрували та сушили за температури 120 °C півдоби.

Активоване вугілля фторували за аналогічних для ВВ умов в газовій суміші Ar і фреону за атмосферного тиску у алундовому реакторі за тих же температур. Для досягнення високої чистоти аргону, він пропускався через наповнену стружками Mg колонку, яка була розігріта до 500 °C, чи скруббер з активованим нагрітим Si на силікагелі. Після обробки реакційною сумішшю таким аргоном видаляли фізично поглинуті фтороводень і фторовуглеводні, продуваючи піч з зразками. [53-55]

Промиті гранульовані зразки активованого вугілля зважували у бюксі, що зберігався в ексикаторі над хлоридом кальцію.

Для досліджень, які необхідно проводити в інертній атмосфері, використовували чистий аргон (99,995 об.%)

Гідролітичну стійкість виготовлених зразків вуглецевих матеріалів досліджували заливши їх 1 молярним розчином лугу, який попередньо приготували розчинивши суху наважку NaOH у воді.

Характеристики отриманих зразків ВМ визначали елементним аналізом (CHNSO), методом термогравіметрії та потенціометрією. Галогени на поверхні вуглецевих матеріалів, після модифікування, знаходяться в складі різних прищеплених груп, що було визначено рентгенівською фотоелектронною та твердотільною ^{19}F ЯМР спектроскопією й інфрачервоною спектроскопією порушеного повного внутрішнього відбиття.

2.2. Методи дослідження властивостей поверхні вуглецевих матеріалів

2.2.1. Вивчення будови поверхневого шару вуглецевих фторовмісних матеріалів

Метод РФЕС дозволяє вивчати хімічний стан і розподілення елементів на поверхні та в приповерхневому шарі зразка. Цим методом було досліджено фтороалкіловані вуглецеві матеріали і визначено стан фтору у прищеплених F-вмісних групах.

За кімнатної температури були одержані рентгено-фотоелектронні спектри на електронному спектрометрі SPECS з AlK α випромінюванням. Отриманні дані аналізували за допомогою програм XPSpeak 4.1 та SpecsLab2 Casa XPS (Casa Software), що дало змогу провести розділення піків і визначити різні форми поверхневого фтору. Завдяки надзвичайно високої

поверхневої чутливості цього метода було виявлено які саме форми F присутні у поверхневому шарі вуглецевих матеріалів.

Хімічний склад поверхні ВВ і АВ аналізували методом FTIR ATR з використанням ІЧ(Фур'є)-спектрометра Shimadzu Prestige 21. Для зняття спектрів зразків вуглецевих волокон, їх попередньо прогрівали в сушильній шафі за температури 90 °С, подрібнювали й наносили на скельце бромиду калію, який виступав в якості фону. Хвильовий діапазон знятих спектрів становить 450-3500 cm^{-1} , а крок 0,5-1 cm^{-1} . Накопичені ATR спектри (1200-2400) підсумовують та усереднюють. Отримані дані демонструють поглинання різних кисне- і фторовмісних груп в поверхневому шарі та відповідно його будову, за допомогою перерозподілу інтенсивності, типових для F- і O-вмісних груп, смуг поглинання.

Подрібнені до порошку зразки вуглецевих матеріалів, що поміщені в ротори з діаметром 2,4 мм, досліджували методом твердотільної ^{19}F ЯМР-спектроскопії. Цей метод є дуже чутливим, але діапазон його частот лежить доволі близько до протонного. Для отримання спектрів було використано спектрометр "Bruker Avance ПТМ - 500" з резонансною частотою 565 МГц, роздільною здатністю 0,2 Гц та магічним кутом обертання 23-223 кГц. Також відзняли фон – сигнал порожнього ротора – який відняли від значень всіх зразків. Одержані спектри обробляли в програмі Topspin та співвідносили з спектрами фреону фтортрихлорметану, як еталону.

Термічну стійкість, термодесорбцію та концентрацію певних груп на поверхні вуглецевих зразків визначали методом термогравіметричного аналізу. Для цього зазвичай автоматично реєструють зміну маси наважки під впливом часу чи температури. В проведених дослідженнях наважки ВМ, масою близько 50 мг, нагрівали в атмосфері Ar від кімнатної температури до 900°C (зі швидкістю нагріву 10°C/хв.) в установці представлений на рис. 2.3. По результатам будують термогравіметричні криві – інтегральну і диференціальну. На них можуть накладатися різні процеси розкладу

поверхневих груп, які заважають встановлювати точні концентрації певних видів поверхневих функціональних груп, однак є можливість визначити інтервали їх термічної стійкості.

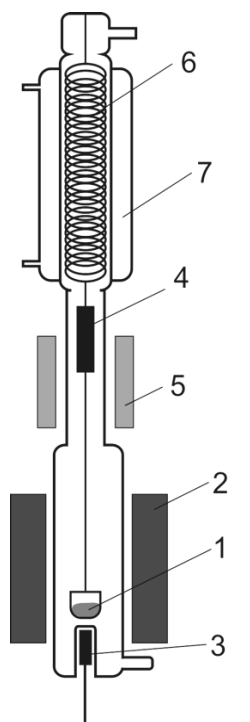


Рис. 2.3. ТГ-аналізатор для дослідження АВ:

1 – зразок; 2 – термопрограмована піч; 3 – термопара; 4 – феритовий стержень; 5 – соленоїд; 6 – W пружина; 7 – термостатований корпус.

Трубочата піч змінює температуру наважки, яка вимірюється термопарою. Через зміну маси наважки, розміщена в скляному корпусі пружина, що термостатується, міняє довжину й феритовий стержень також переміщується, викликаючи зміну L соленоїду.

2.2.2. Елементний аналіз

Елементний аналіз дозволяє з високою точністю визначити хімічний склад вуглецевого матеріалу та його чистоту, визначаючи такі елементи як: С, Н, N, S.

В приладі Vario MICRO cube (елементному аналізаторі) спалюють зразок ВМ, попередньо видаливши вологу і домішки. Також дуже важливим є вимірювання точної ваги вихідної наважки для кількісної оцінки її складу.

Обрані для дослідження зразки ВМ попередньо сушили до сталої маси при температурі близько 100 °С й подрібнювали.

При спалюванні в аналізаторі наважки утворюються гази, які містять водень, вуглець, сірку і азот, які одночасно аналізують за допомогою газової хроматографії. Результати представляються в %.

2.2.3. Іон-селективні електроди

Методом потенціометрії за допомогою іон-селективних електродів можна визначити вміст галогенів в вуглецевих матеріалах. Для цього використовують кристалічні електроди типу ELIS-131 на хлор, бром, фтор та інші, разом з електродом порівняння. Вони мають довжину 113 мм і діаметр 10 мм.

Вимірювання проводять за кімнатної температури й при умові відсутності в аналізованому розчині заважаючих іонів, наприклад, при вимірюванні активності Cl не допустима наявність Br⁻, I⁻. Можливе відхилення при вимірюванні в межах $\pm 5-7$ мВ, що дає похибку не більше 5%.

При проведенні аналізу на галоген наважку зразка ВМ (0,25 г) розчиняли у суміші лугу і солі натрію (NaOH і NaNO₂) при нагріванні. Цей розплав розчиняли в бідистильованій H₂O і доводили до трохи кислого рН (± 3) середовища додаванням H₂SO₄. Вміст іонів галогену в аліквоті зразку визначали порівнюючи електродний потенціал в ньому з калібрувальним графіком.

РОЗДІЛ 3. ГІДРОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФТОРОВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН

Було знято ІЧ-спектри вихідного і фторованих зразків вуглецевих волокон, частини яких, в інтервалі $1850-700\text{ см}^{-1}$, представлені на рис. 3.1.

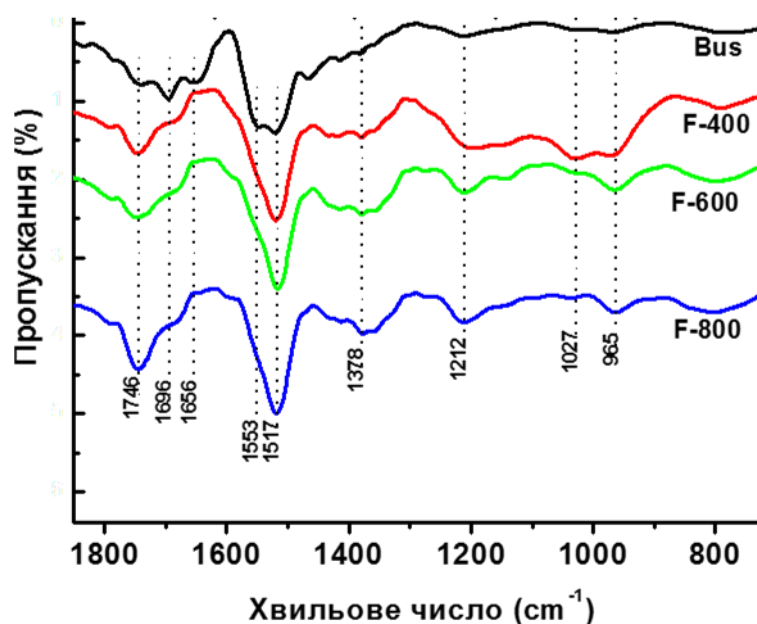


Рис. 3.1. Частини ІЧ-спектрів зразків вуглецевих волокон: вихідного ВВ та ВВ, фторованих $\text{CFH}_2\text{-CF}_3$ за різних температур.

Найбільш інтенсивними смугами поглинання для всіх зразків є поглинання $\text{C}=\text{C}$ спряжених зв'язків вуглецевої матриці при 1553 і 1517 см^{-1} . Набіг смуг при 1746 , 1696 і 1656 відповідає поглинанню карбонільних груп $\text{C}=\text{O}$, які входять до складу хітонних, ангідридних, лактонних і карбоксильних груп. В поверхневому шарі досліджених зразків знайдено також фенольні і ефірні ($\text{O}-\text{C}-\text{O}$) групи, про що свідчать смуги поглинання при 1212 і 1027 см^{-1} , відповідно. Очевидно, внаслідок фторування вміст деяких з цих груп зростає (рис. 3.1), що можна пояснити «старінням»

фторованих зразків на повітрі. Процеси «старіння» включають як гідроліз найбільш активних атомів фтору, так і окиснення деяких реакційноздатних ділянок матриці киснем повітря після завершення фторування. Необхідно відмітити, що подібні процеси спостерігалися раніше для бромованих і хлорованих АВ, вони є характерними для будь-яких зразків, які пройшли високотемпературну обробку. Для фторованих ВВ спостерігаються доволі інтенсивні, порівняно з вихідним зразком, смуга поглинання при 965 cm^{-1} . Цей пік може бути віднесений до поглинання С-Н груп, які утворюються при фторуванні, внаслідок прищеплення до поверхні ВВ фторалкільних груп. Як видно, інтенсивність поглинання при 1378 cm^{-1} , в ІЧ-спектрах зразків вуглецевих волокон, що були фторовані 1,1,1,2-тетрафторетаном, помітно зростає. Це, ймовірно, пов'язано з поглинанням зв'язків С-Ф, які виникають при формуванні фторовмісних груп.

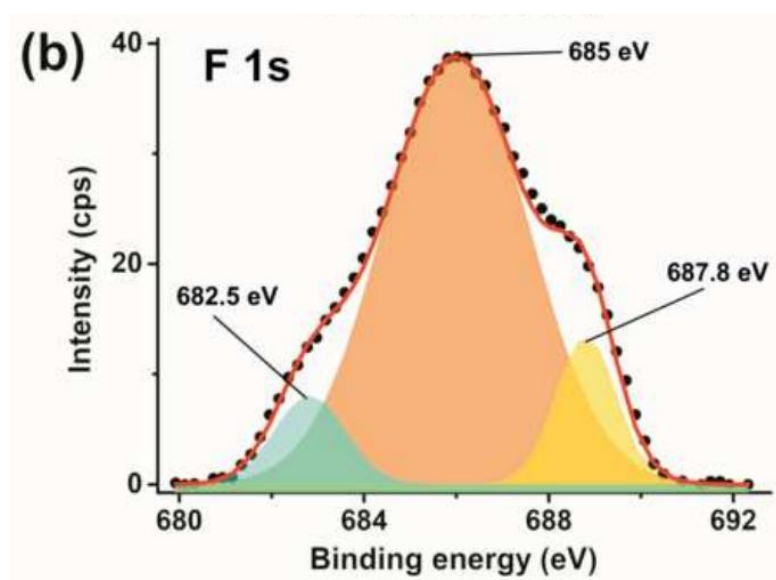


Рис. 3.2. Частина типового РФЕ спектру зразків вуглецевих волокон, фторованих $\text{CFH}_2\text{-CF}_3$.

На рис. 3.2 наведено частину типового рентген фотоелектронного спектру для зразків вуглецевих волокон, фторованих 1,1,1,2-тетрафторетаном, в області енергії зв'язків С-Ф. Типовий сигнал F 1s складається з трьох компонент. Найбільша компонента відноситься до так званого «семііонного» фтору. Менші за інтенсивністю сигнали відносяться до «іонного» та ковалентного фтору відповідно. Можна зробити висновок, що за енергією зв'язку фтор в одержаних зразках займає проміжне положення між іонним і ковалентним. Таким чином, наявність значної кількості «семііонного» фтору на поверхні фторованих ВВ свідчить про деструкцію фреону і прищеплення до поверхні окремих атомів фтору, або малих фрагментів фреону. Прищеплені групи зв'язані безпосередньо з ароматичною спряженою системою С=С зв'язків матриці, що і забезпечує «семііонний» характер зв'язку вуглець-фтор.

Далі розглянемо отримані дані про гідролітичну стійкість зразків різних серій.

Гідролітична стійкість зразків серії F-T.

На рис. 3.3 наведено кінетичні криві гідролізу хемосорбованого фтору з поверхні зразків вуглецевих волокон, модифікованих $\text{CFH}_2\text{-CF}_3$ за різних температур. З цих даних видно, що температура модифікування істотно впливає на гідролітичні властивості зразків ВВ. Зразки, модифіковані за низьких (400 і 500°C) температур, відносно швидко гідролізують – за перші 10 днів відбувається завершення виділення фтору в розчин. Зразки, модифіковані за високих температур, гідролізують повільно, причому, чим більшою є температура модифікування, тим повільнішим є процес гідролізу.

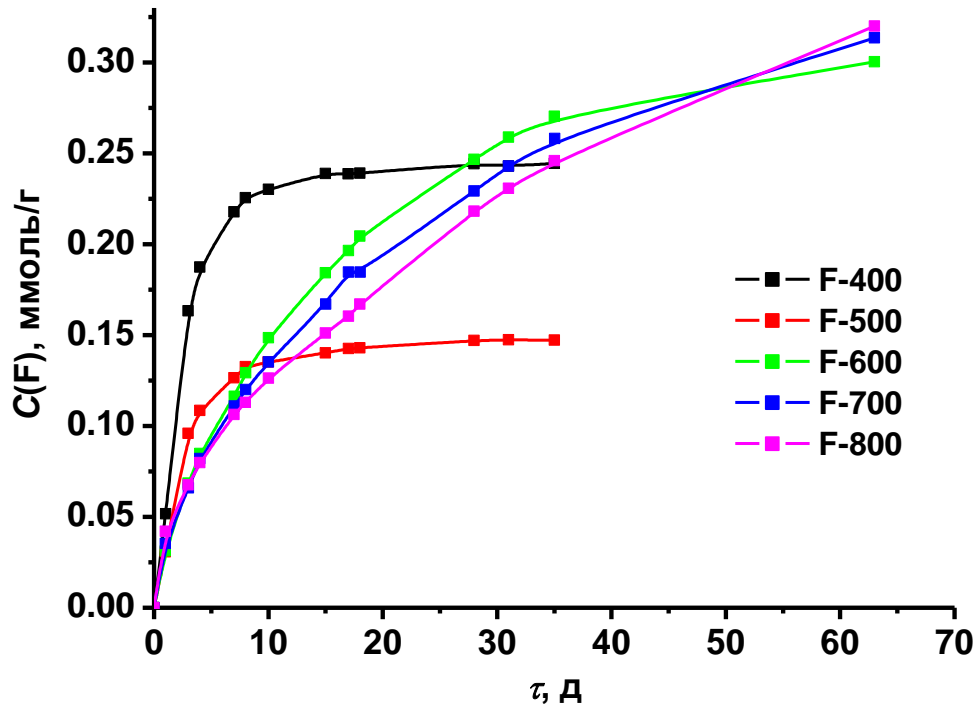


Рис. 3.3. Кінетичні криві гідролізу хемосорбованого фтору з поверхні зразків вуглецевих волокон, модифікованих $\text{CFH}_2\text{-CF}_3$ за різних температур.

Кінетичні криві було проаналізовано з використанням кінетичного рівняння:

$$r_{\text{гiдр.}} = -\frac{dC_F}{d\tau} = kC_F C_{\text{NaOH}} = k_{\text{гiдр.}} C_F, \quad (1)$$

де $r_{\text{гiдр.}}$ і $k_{\text{гiдр.}}$ – швидкість та ефективна константа швидкості гідролізу, C_F – поверхнева концентрація фтору.

Після розділення змінних та інтегрування рівняння (1) перетвориться на рівняння (2):

$$\ln(C_0 - C(F)) = \ln C_{0F} - k_{\text{гiдр.}} \tau \quad (2)$$

де C_{0F} – вихідна поверхнева концентрація фтору, $C(F)$ – концентрація фтору в розчині.

Як видно, за виключенням початкової ділянки (близько 5 днів), кінетична крива задовільно описується рівнянням (2) (рис. 3.4). З цього можна зробити висновок про наявність принаймні двох форм прищепленого фтору – більш активної, яка швидко гідролізує, і менш активної, гідроліз якої відбувається впродовж двох місяців.

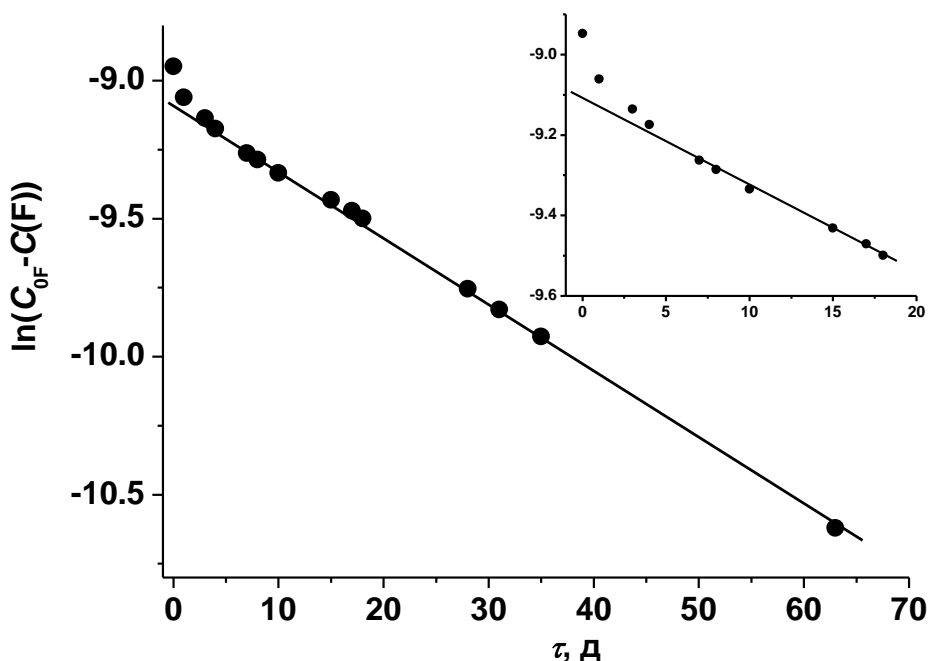


Рис. 3.4. Приклад використання рівняння (2) для обробки кінетичних даних з гідролізу фтору.

За допомогою рівняння (2) з використанням даних про вихідний вміст фтору ($C_F(XA)$), було знайдено такі параметри: C_{0F} – поверхнева концентрація фтору, який здатний до гідролізу, $\alpha_{\text{гідр.}}$ – частка фтору здатного до гідролізу, $C(F1)$ і $C(F2)$ – вміст більш та менш активної форм фтору, відповідно, $\alpha(F2)$ – частка менш активної форми фтору, $k_{\text{гідр.}}$ – ефективна константа швидкості гідролізу (табл. 1).

Таблиця 1. Кінетичні параметри гідролізу для зразків серії F-T

Зразок	$C_F(\text{ХА})$, ммоль/г	C_{0F} , ммоль/г	$\alpha_{\text{гидр.}}$, %	$C(\text{F1})$, ммоль/г	$C(\text{F2})$, ммоль/г	$\alpha(\text{F2})$, %	$k_{\text{гидр.}}$, д ⁻¹
F-400	0.151	0.147	98.0	0.146	~0	~0	0.217
F-500	0.249	0.244	97.6	0.244	~0	~0	0.289
F-600	1.63	0.309	19.0	0.035	0.274	88.7	0.0541
F-700	1.78	0.339	19.0	0.035	0.304	89.6	0.0389
F-800	2.11	0.394	18.7	0.044	0.350	88.8	0.0244

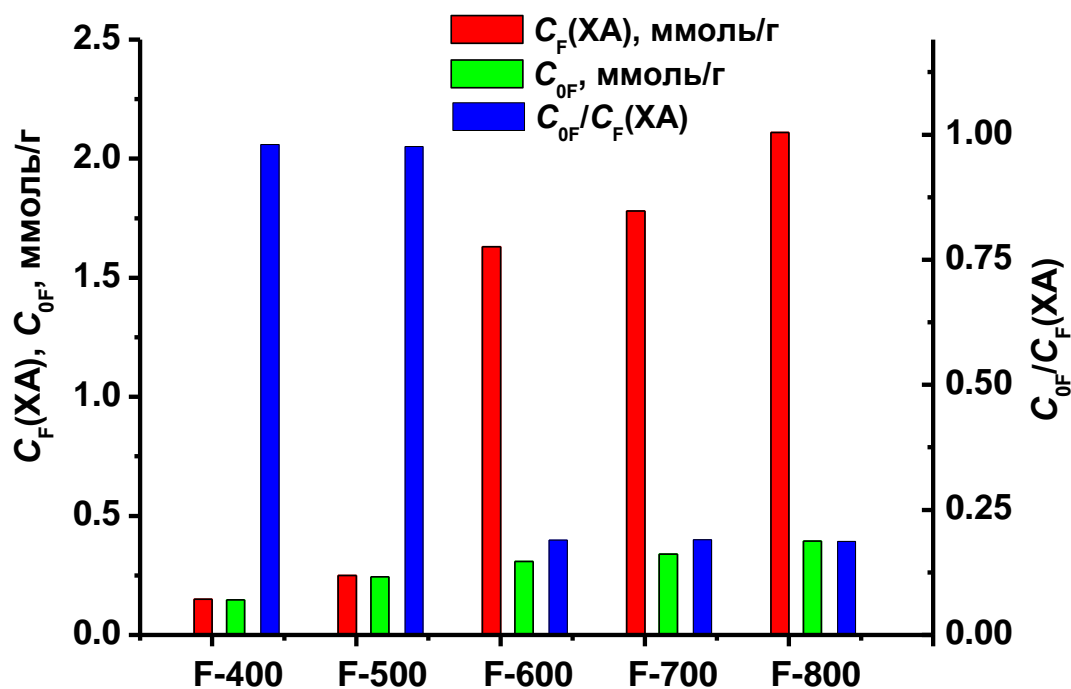


Рис. 3.5. Концентрація різних форм хемосорбованого фтору та їхнє співвідношення для зразків серії F-T.

Отже, згідно одержаних даних (табл. 1, рис. 3.5, 3.6), вміст фтору в зразках та кількість гідролітично здатного фтору зростають при збільшенні температури фторування.

Однак, існує велика різниця в гідролітичних властивостях зразків, одержаних за низьких (400 і 500°C) і високих (600, 700 і 800°C) температур.

Для зразків F-400 і F-500 весь прищеплений фтор здатен гідролізувати. Для інших зразків частка гідролітично активного фтору не перевищує 20%. Для зразків F-600, F-700 і F-800 переважна більшість (до 90%) гідролітично здатного фтору належить до його менш активної форми (F2) (рис. 3.6).

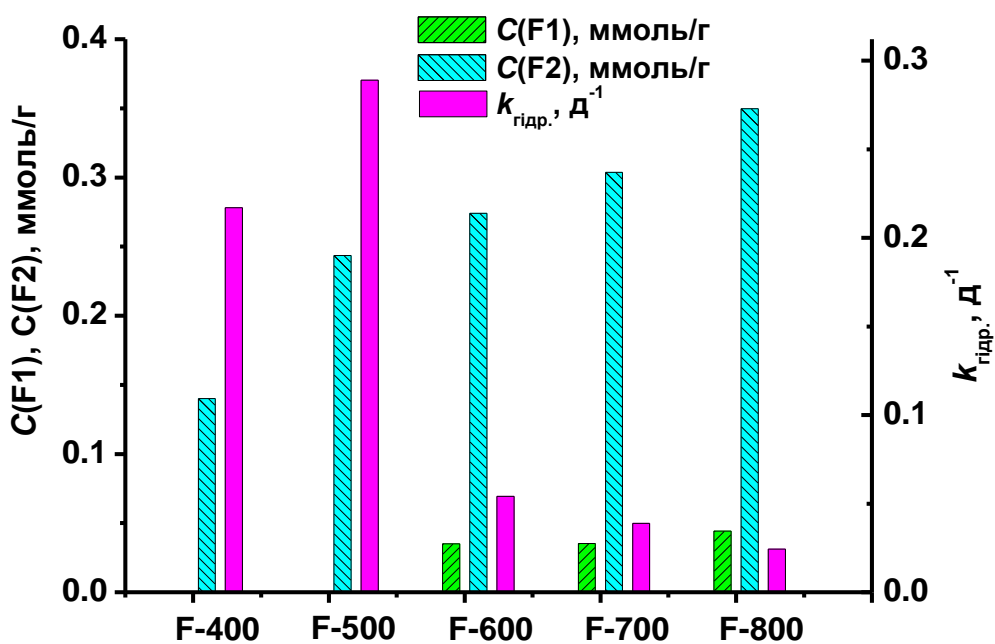


Рис. 3.6. Концентрація різних форм поверхневого фтору та ефективна константа швидкості гідролізу для зразків серії F-T.

Ефективна константа швидкості гідролізу для зразків F-400 і F-500 в 5-10 разів перевищує відповідну величину для зразків F-600, F-700 і F-800. Якісна модель гідролізу для зразків даної серії виглядає так: на поверхні

зразків існує декілька форм хемосорбованого фтору, причому лише дві (F1 і F2) можуть гідролізувати. Для зразків F-400 і F-500 весь хемосорбований фтор належить до гідролітично більш активної форми (F1), тому гідроліз поверхневого шару цих зразків перебігає швидко і повністю. Для зразків F-600, F-700 і F-800 відносний вміст активної форми фтору (F1) не перевищує 12%, що в абсолютних значеннях в 5-7 разів менше ніж у зразках F-400 і F-500. Тому гідроліз поверхневого шару зразків, модифікованих за високих температур, відбувається важко і практично припиняється при ступені гідролізу 20%.

Гідролітична стійкість зразків серії L-T.

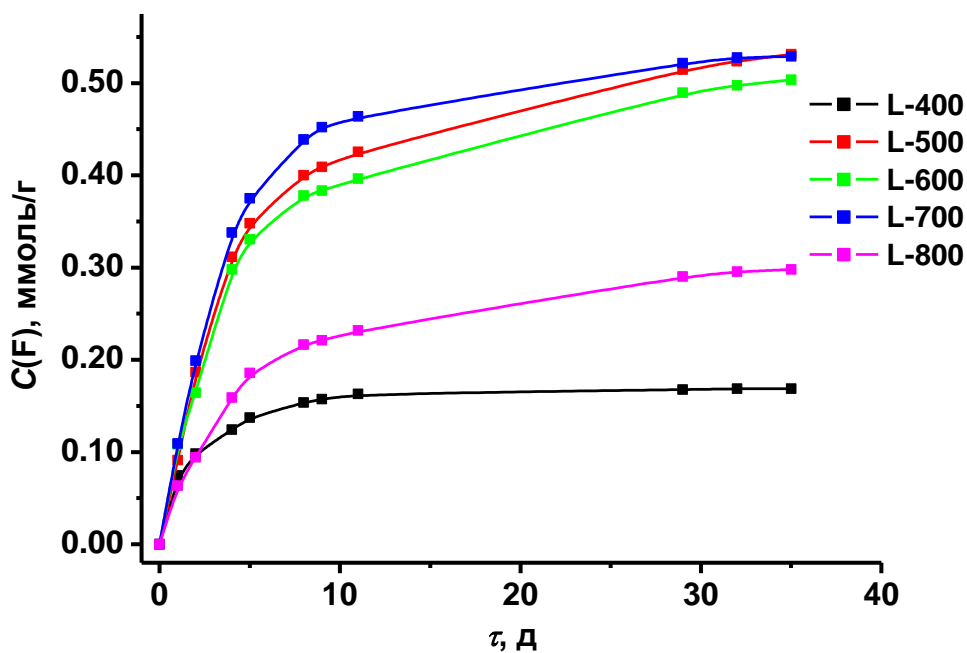


Рис. 3.7. Кінетичні криві гідролізу хемосорбованого фтору з поверхні зразків ВВ, модифікованих CF_2Cl_2 за різних температур.

На рис. 3.7 наведено кінетичні криві гідролізу хемосорбованого фтору з поверхні зразків вуглецевих волокон, що були модифіковані CF_2Cl_2 за різних температур. З цих даних видно, що температура модифікування істотно

впливає на гідролітичні властивості зразків ВВ. Із збільшенням температури модифікування здатність до гідролізу зразків спочатку зростає, набуває максимальних значень для L-500, L-600 і L-700, а потім зменшується для L-800. Форма кривих істотно не залежить від температури модифікування. Кінетичні криві гідролізу серії L-T мають дві ділянки, що ми пов'язуємо з наявністю різних форм фтору.

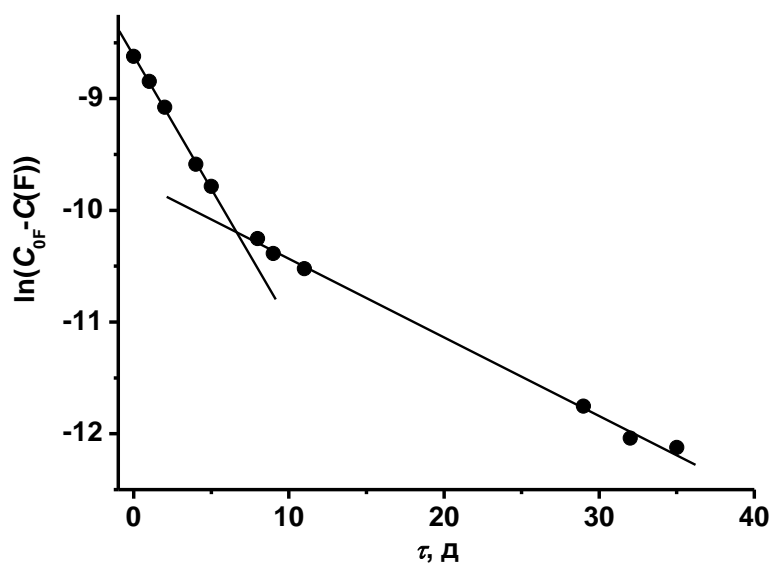


Рис. 3.8. Приклад використання рівняння (2) для обробки кінетичних даних гідролізу фтору для зразків серії L-T.

Як видно з рис. 3.8 для зразків серії L-T, поділ на дві ділянки є значно більш вираженим в порівнянні з серією F-T. Для цих двох ділянок, аналогічно серії F-T, було визначено кінетичні параметри гідролізу (табл. 2). Для серії L-T було визначено дві ефективні константи швидкості гідролізу фтору k_{1F} і k_{2F} .

Отже, згідно одержаних даних (табл. 2, рис. 3.9, 3.10), вміст фтору в зразках має максимальне значення для L-600, але можна вважати, що для високотемпературних зразків вміст фтору є приблизно однаковим і складає

1,23-1,33 ммоль/г. Кількість гідролітично здатного фтору теж має максимальне значення для зразка L-600, але для L-500, L-600 і L700 значення C_{0F} є близькими: 0,545-0,567 ммоль/г (рис. 3.9). Отже, кількість гідролітично здатного фтору корелює з вмістом фтору у зразках. Разом з тим, ступень гідролізу $\alpha_{\text{гидр}}$ має тенденцію до зменшення із зростанням температури обробки від 73,9 до 29,3%.

Таблиця 2. Кінетичні параметри гідролізу фтору для зразків серії L-T

Зразок	$C_F(\text{ХА})$, ммоль/г	C_{0F} , ммоль/г	$\alpha_{\text{гидр}}$, %	$C(\text{F1})$, ммоль/ г	$C(\text{F2})$, ммоль/ г	$\alpha(\text{F2})$, %	k_{1F} , д ⁻¹	k_{2F} , д ⁻¹
L-400	0.23	0.170	73.9	0.154	0.016	9.6	0.266	0.078
L-500	1.03	0.545	52.9	0.268	0.277	50.8	0.219	0.076
L-600	1.33	0.567	42.6	0.301	0.266	46.9	0.203	0.061
L-700	1.23	0.545	44.3	0.368	0.177	32.5	0.229	0.070
L-800	1.24	0.363	29.3	0.172	0.191	52.6	0.198	0.099

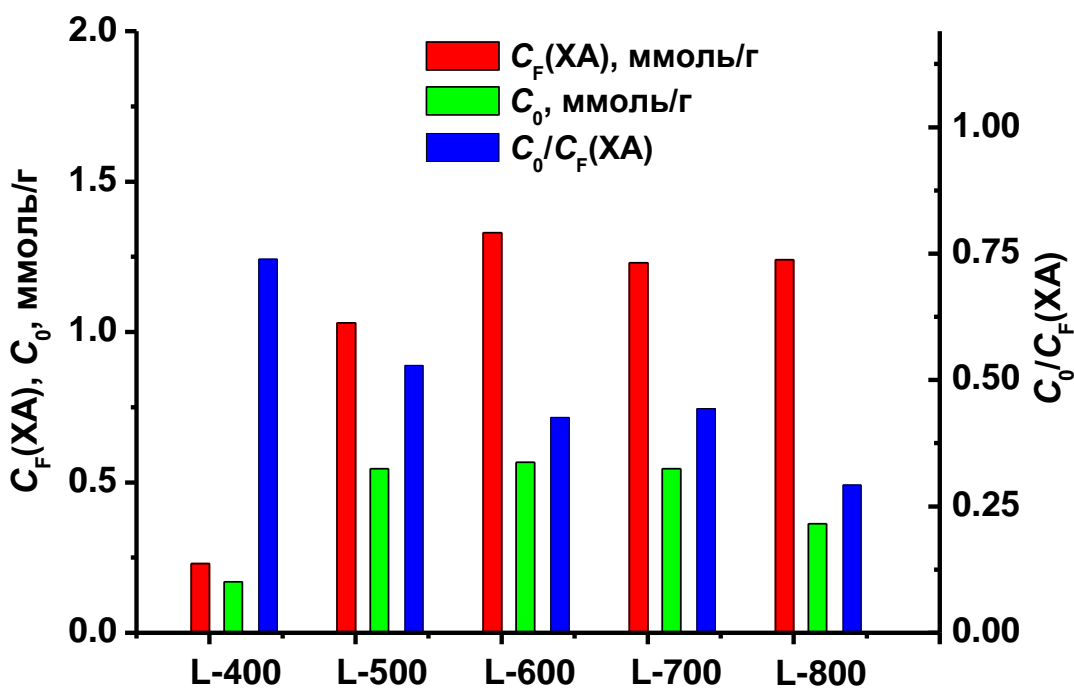


Рис. 3.9. Концентрація різних форм хемосорбованого фтору та їхнє співвідношення для зразків серії L-T.

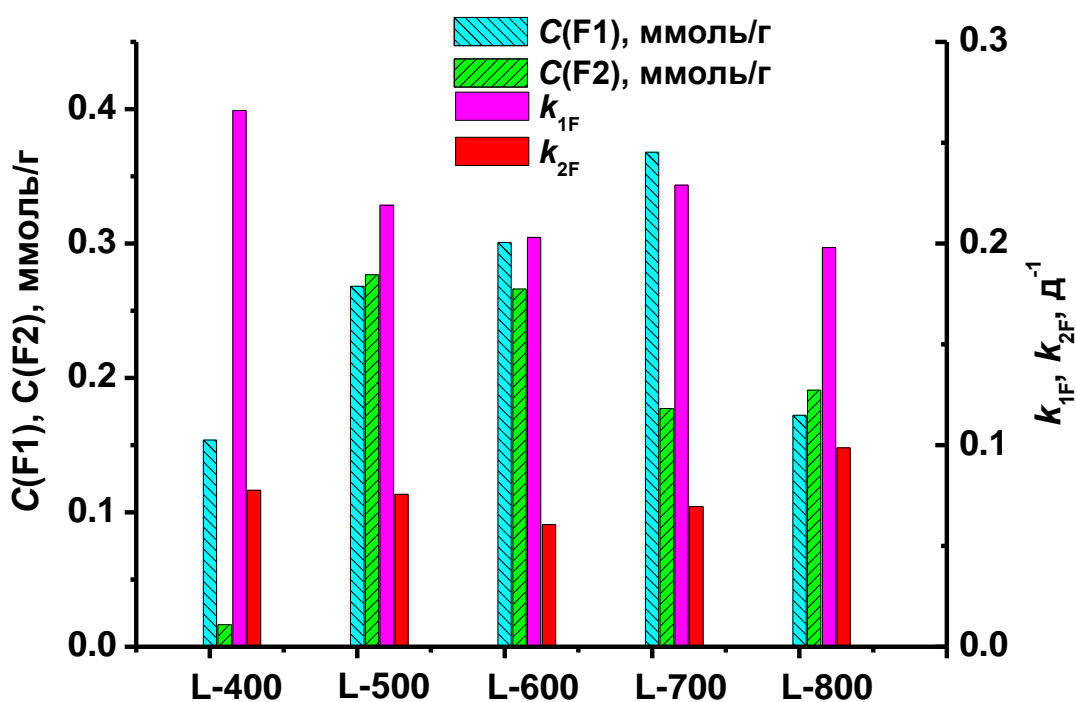


Рис. 3.10. Концентрація різних форм поверхневого фтору та ефективні константи швидкості гідролізу для зразків серії L-T.

Як видно з рис. 3.10 для зразків серії L-T вміст більш активної форми (F1) є співмірним, або більшим, порівняно з вмістом менш активної форми (F2). Це, зокрема, означає, що дані зразки є більш схильними до гідролізу, ніж зразки серії F-T. Цей висновок підтверджують знайдені ефективні константи швидкості гідролізу, значення яких є більшими в 4-7 разів порівняно з $k_{\text{гідр}}$ для серії F-T.

Окрім гідролізу фтору з поверхні зразків серії L-T відбувається гідроліз хлору. Кінетичні криві гідролізу хлору наведено на рис. 3.11.

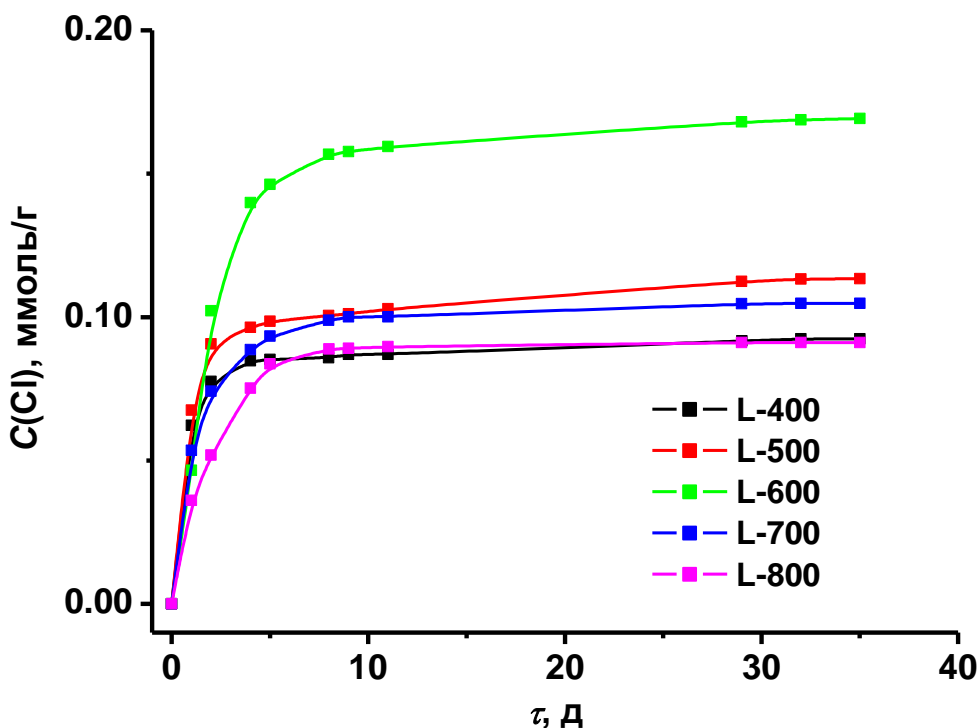


Рис. 3.11. Кінетичні криві гідролізу хемосорбованого хлору з поверхні зразків BB, модифікованих CF_2Cl_2 за різних температур.

Характерною ознакою цих кривих є стрімкий підйом та швидкий вихід на насичення. Кількість хлору, що здатен гідролізувати, є в 2-3 рази меншою за кількість фтору (див. рис. 3.7). Температура модифікування істотно впливає на гідролітичні властивості хлору. Із збільшенням температури

модифікування здатність до гідролізу зразків проходить через максимум для L-600. Кінетичні криві гідролізу хлору для серії L-T мають дві ділянки, що пов'язується з наявністю різних форм хлору.

Кінетичні криві гідролізу хлору було проаналізовано з використанням кінетичного рівняння аналогічного рівнянню (1):

$$r_{\text{гидр.}} = -\frac{dC_{Cl}}{d\tau} = kC_{Cl}C_{NaOH} = k_{\text{гидр.}}C_{Cl}, \quad (3)$$

де $r_{\text{гидр.}}$ і $k_{\text{гидр.}}$ – швидкість та ефективна константа швидкості гідролізу, C_{Cl} – поверхнева концентрація хлору.

Після розділення змінних та інтегрування рівняння (3) перетвориться на рівняння (4):

$$\ln(C_0 - C(Cl)) = \ln C_{0Cl} - k_{\text{гидр.}}\tau \quad (4)$$

де C_{0Cl} – вихідна поверхнева концентрація хлору, $C(Cl)$ – концентрація хлору в розчині.

Результати обробки кінетичних кривих гідролізу хлору за допомогою рівняння (4) наведено на рис. 3.12, 3.13 і табл. 3.

Згідно одержаних даних (табл. 3, рис. 3.12), вміст хлору в зразках має максимальне значення для L-600. Кількість гідролітично здатного хлору (C_{Cl}) теж має максимальне значення для зразка L-600, але, на відміну від фтору, здатність хлору до гідролізу є дуже незначною. За виключенням L-400 і L-500, частка гідролітично здатного хлору ($\alpha_{\text{гидр.}}$) не перевищує 7% від загального його вмісту. Отже, із зростанням температури модифікування гідролітична стійкість фтору і хлору зростає, як і для зразків серії F-T.

Таблиця 3. Кінетичні параметри гідролізу хлору для зразків серії L-T

Зразок	$C_{Cl}(XA)$, ммоль/г	C_{Cl_2} , ммоль/г	$\alpha_{гидр.}$, %	$C(Cl1)$, ммоль/г	$C(Cl2)$, ммоль/г	$\alpha(Cl2)$, %	k_{1Cl_2} , д ⁻¹	k_{2Cl_2} , д ⁻¹
L-400	0.33	0.095	27.9	0.082	0.012	13.0	0.924	0.061
L-500	1.04	0.114	11.0	0.088	0.027	23.9	0.784	0.082
L-600	2.63	0.173	6.6	0.147	0.025	14.3	0.541	0.057
L-700	2.29	0.106	4.6	0.093	0.013	12.3	0.593	0.073
L-800	2.01	0.094	4.7	0.088	0.006	6.2	0.403	0.024

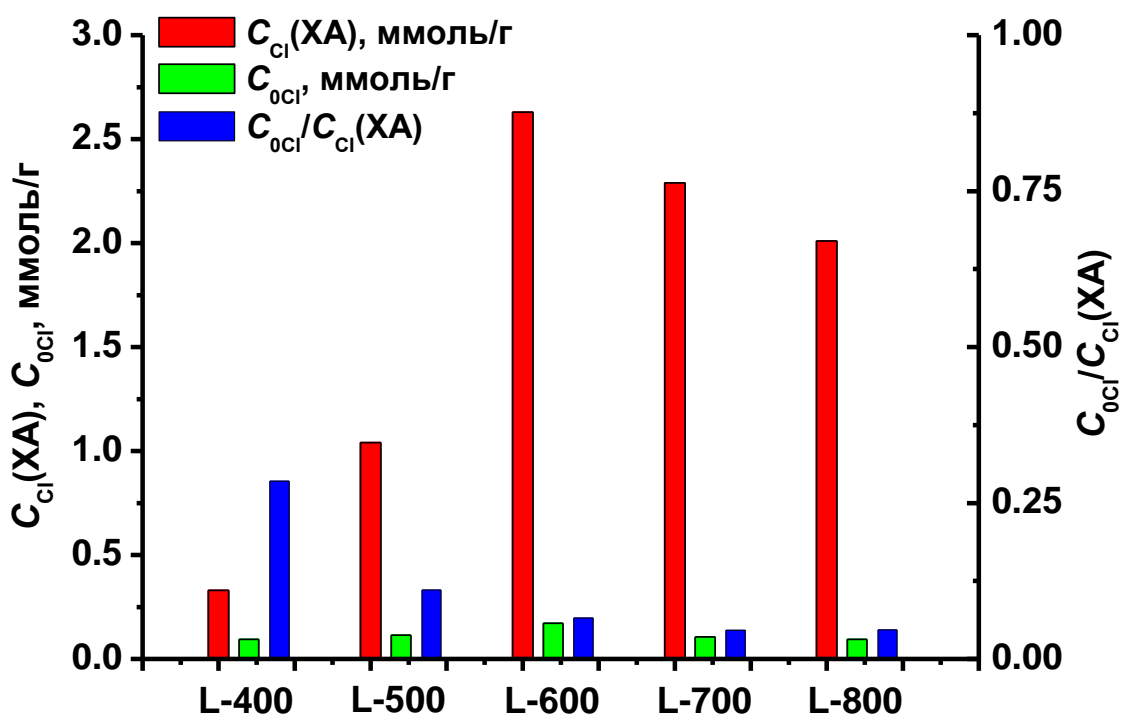


Рис. 3.12. Концентрація різних форм хемосорбованого хлору та їхнє співвідношення для зразків серії L-T.

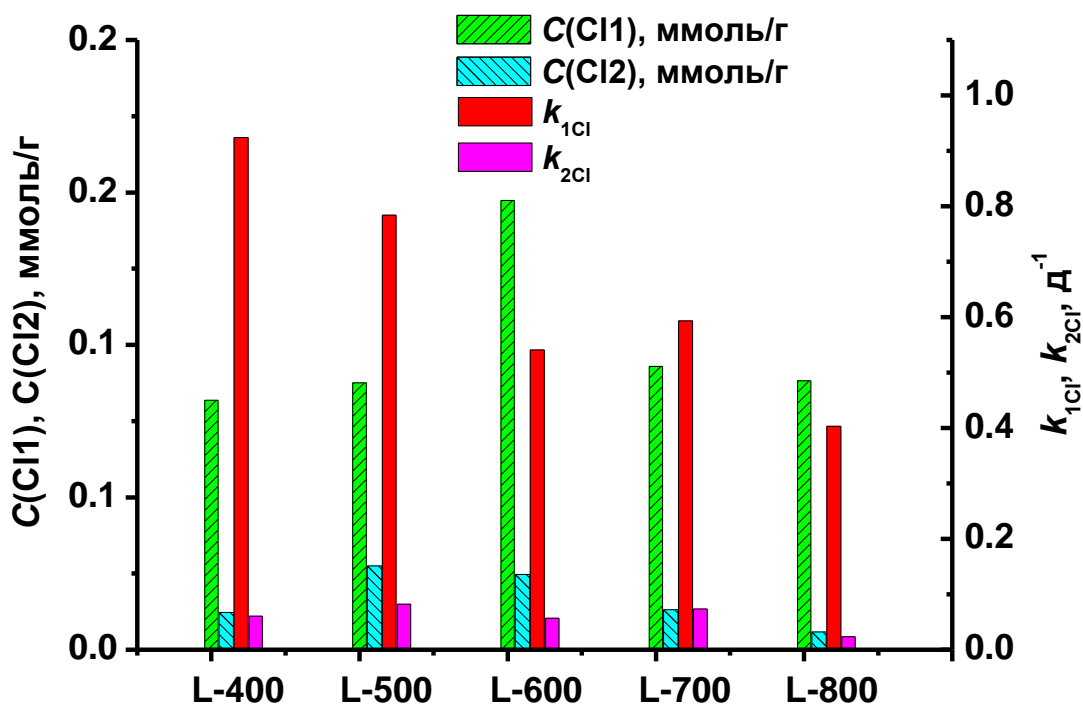


Рис. 3.13. Концентрація різних форм поверхневого хлору та ефективні константи швидкості гідролізу для зразків серії L-T.

Як видно з рис. 3.13 для зразків серії L-T вміст більш активної форми хлору (C11) є значно більшим (в 3-15 разів), порівняно з вмістом менш активної (C12) форми хлору. Тому гідроліз хлору, хоча і відбувається в незначній мірі, перебігає достатньо швидко. Цей факт підтверджується, зокрема, доволі великими значеннями константи гідролізу k_{1Cl} .

Гідролітична стійкість зразків серії B-T.

На рис. 3.14 наведено кінетичні криві гідролізу хемосорбованого фтору з поверхні зразків BB, модифікованих CF_2Br-CF_2Br за різних температур. Необхідно відмітити, що для всіх зразків серії B-T, окрім B-800, кількість здатного до гідролізу фтору є невеликою, в межах 0,14-0,21 ммоль/г.

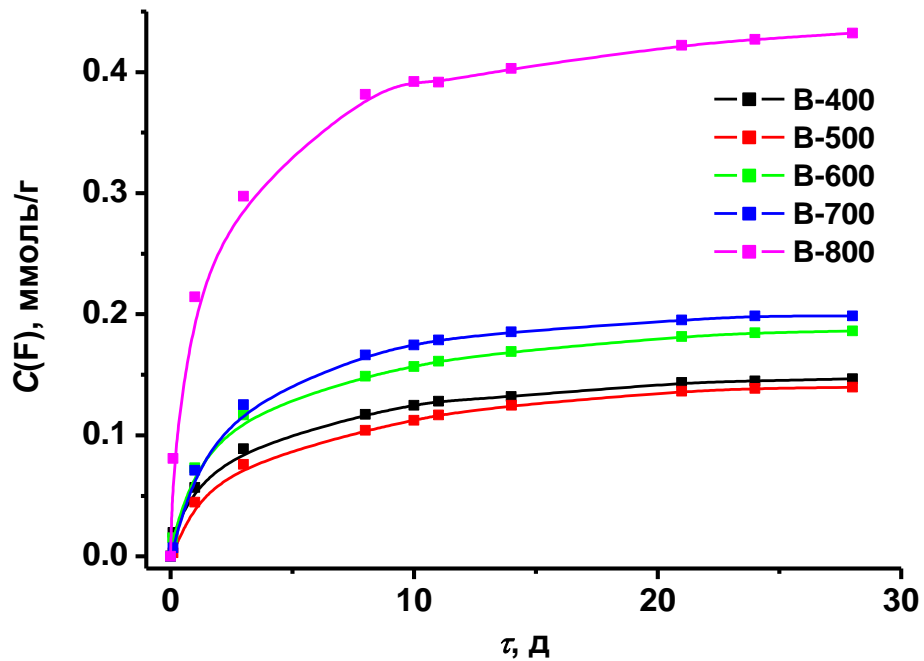


Рис. 3.14. Кінетичні криві гідролізу хемосорбованого фтору з поверхні зразків ВВ, модифікованих $\text{CF}_2\text{Br-CF}_2\text{Br}$ за різних температур.

Згідно одержаних даних (табл. 4, рис. 3.15, 3.16), вміст фтору в зразках має максимальне значення для В-600, але максимальне значення кількості гідролітично здатного фтору спостерігається для зразка В-800. Разом з тим, для всіх зразків, окрім В-800, ступінь гідролізу є невеликим і не перевищує 25% (рис. 3.15).

Як видно з рис. 3.16 для всіх зразків серії В-Т, окрім В-800, вміст більш активної форми (F1) є меншим, порівняно з вмістом менш активної форми (F2). Вміст F2 складає 53,2-73,8%, тому зразки даної серії менш схильні до гідролізу, ніж зразки серії L-Т. Ефективні константи швидкості гідролізу для серії В-Т мають значення менші, ніж для серії L-Т і більші, ніж для серії F-Т.

Таблиця 4. Кінетичні параметри гідролізу фтору для зразків серії В-Т

Зразок	$C_F(\text{ХА})$, ммоль/г	C_{OF} , ммоль/г	$\alpha_{\text{гидр}}$, %	$C(\text{F1})$, ммоль/ г	$C(\text{F2})$, ммоль/ г	$\alpha(\text{F2})$, %	$k_{\text{гидр}}$, д ⁻¹
В-400	0.60	0.148	24.7	0.042	0.106	71.5	0.145
В-500	1.41	0.142	10.1	0.037	0.105	73.8	0.136
В-600	1.42	0.191	13.5	0.084	0.107	56.0	0.120
В-700	1.37	0.205	15.0	0.096	0.110	53.2	0.115
В-800	0.70	0.439	62.7	0.260	0.179	40.8	0.115

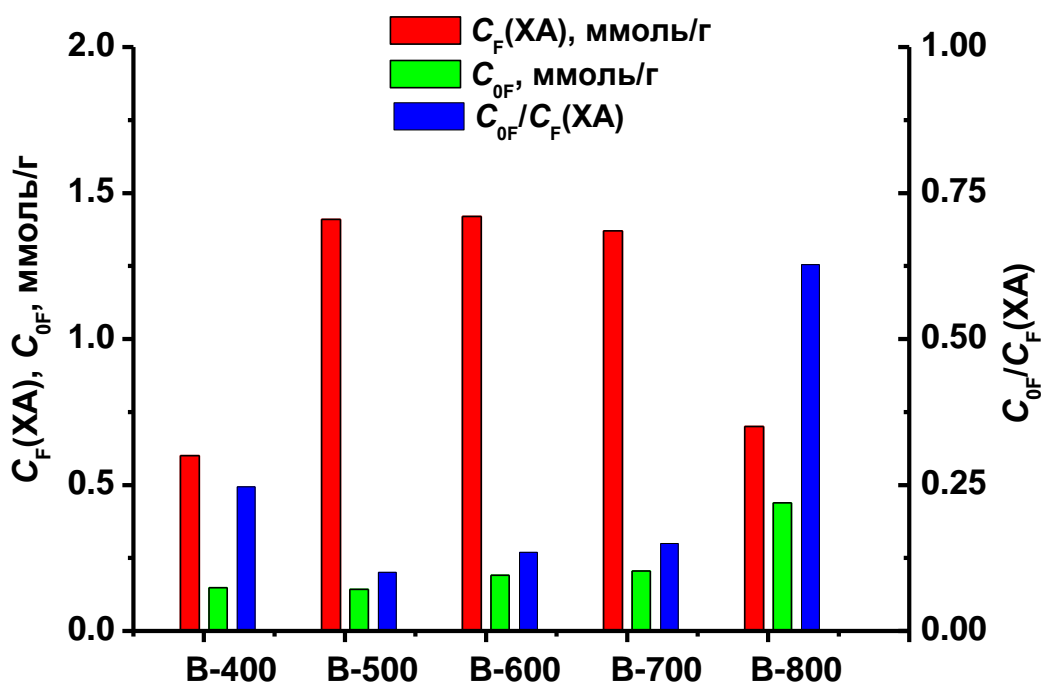


Рис. 3.15. Концентрація різних форм хемосорбованого фтору та їхнє співвідношення для зразків серії В-Т.

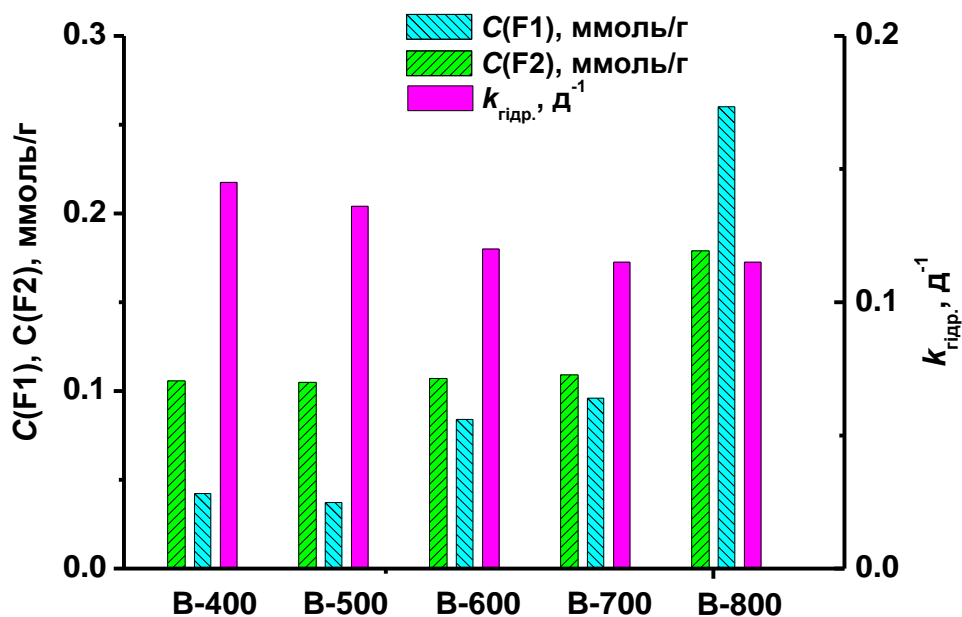


Рис. 3.16. Концентрація різних форм поверхневого фтору та ефективні константи швидкості гідролізу для зразків серії В-Т.

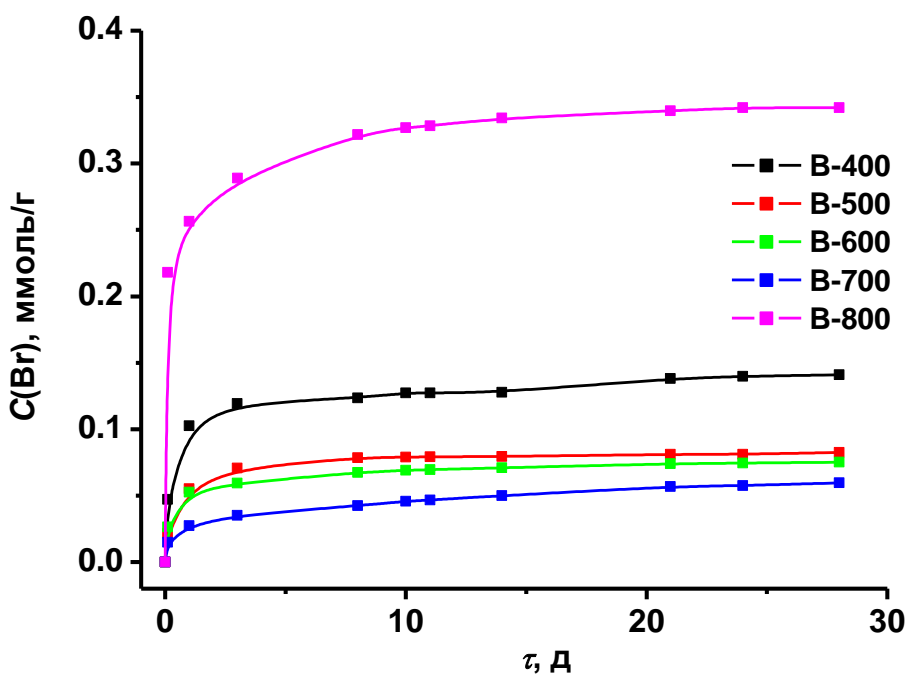


Рис. 3.17. Кінетичні криві гідролізу хемосорбованого бром з поверхні зразків ВВ, модифікованих $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CF}_2\text{Br}$ за різних температур.

З поверхні зразків серії В-Т відбувається гідроліз бромиду. Кінетичні криві гідролізу бромиду наведено на рис. 3.17.

Характерною ознакою цих кривих є стрімкий підйом та швидкий вихід на насичення. Кількість бромиду, що здатен гідролізуватися, є в 2-3 рази меншою за кількість фтору (див. рис. 3.7).

Температура модифікування істотно впливає на гідролітичні властивості бромиду. Із збільшенням температури модифікування здатність до гідролізу зразків проходить через мінімум для В-700. Кінетичні криві гідролізу бромиду для серії В-Т мають дві ділянки, що ми пов'язуємо з наявністю різних форм бромиду.

Кінетичні криві гідролізу бромиду було проаналізовано з використанням кінетичного рівняння аналогічного рівнянню (1):

$$r_{\text{гидр.}} = -\frac{dC_{\text{Br}}}{d\tau} = kC_{\text{Br}}C_{\text{NaOH}} = k_{\text{гидр.}}C_{\text{Br}}, \quad (5)$$

де $r_{\text{гидр.}}$ і $k_{\text{гидр.}}$ – швидкість та ефективна константа швидкості гідролізу, C_{Br} – поверхнева концентрація бромиду.

Після розділення змінних та інтегрування рівняння (5) перетвориться на рівняння (6):

$$\ln(C_0 - C(\text{Br})) = \ln C_{0\text{Br}} - k_{\text{гидр.}}\tau \quad (6)$$

де $C_{0\text{Br}}$ – вихідна поверхнева концентрація бромиду, $C(\text{Br})$ – концентрація бромиду в розчині.

Результати обробки кінетичних кривих гідролізу бромиду за допомогою рівняння (6) наведено на рис. 3.18, 17 і табл. 5.

Згідно одержаних даних (табл. 5, рис. 3.18), вміст бромиду в зразках має максимальне значення для В-400 і суттєво зменшується при збільшенні температури модифікування.

Таблиця 5. Кінетичні параметри гідролізу бромиду для зразків серії В-Т

Зразок	$C_{Br}(XA)$, ммоль/г	C_{OBr} , ммоль/г	$\alpha_{гидр.}$, %	$C(Br1)$, ммоль/г	$C(Br2)$, ммоль/г	$\alpha(Br2)$, %	$k_{гидр.}$, д ⁻¹
В-400	3.15	0.145	4.6	0.109	0.036	24.8	0.072
В-500	2.07	0.083	4.0	0.064	0.019	22.3	0.090
В-600	1.81	0.076	4.2	0.051	0.026	33.4	0.112
В-700	1.74	0.064	3.7	0.027	0.037	58.1	0.081
В-800	1.40	0.348	24.9	0.271	0.077	22.1	0.101

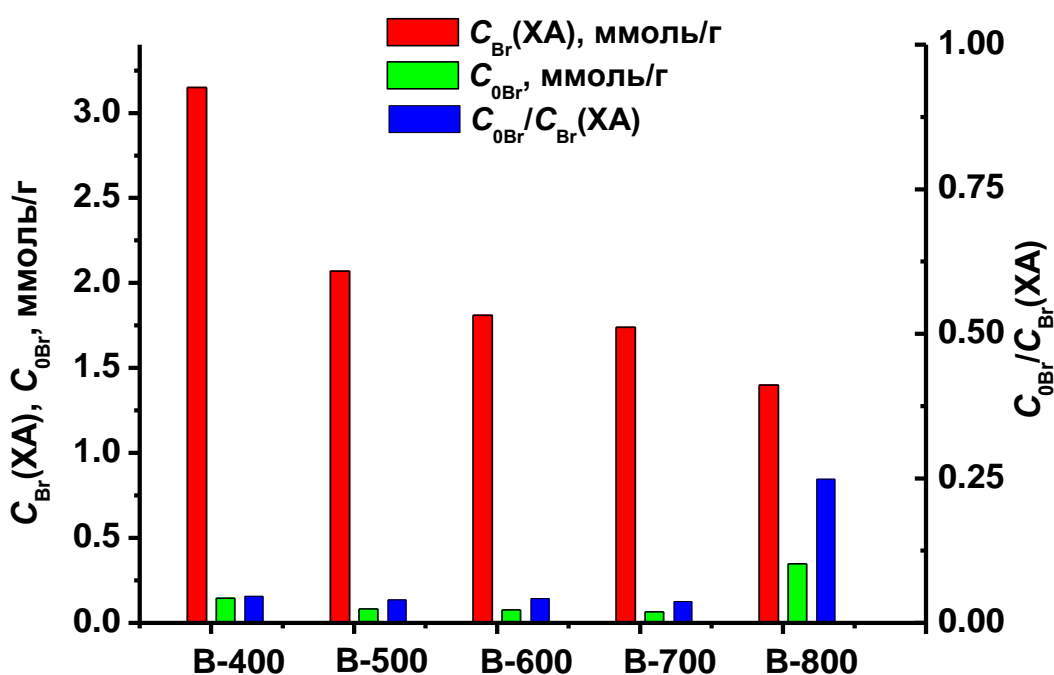


Рис. 3.18. Концентрація різних форм хемосорбованого бромиду та їхнє співвідношення для зразків серії В-Т.

Кількість гідролітично здатного бромиду є максимальною для зразка В-800, причому величини C_{OBr} є малими для всіх зразків. Для В-800 частка гідролітично здатного бромиду ($\alpha_{гидр.}$) складає майже 25%, а для інших зразків

цієї серії не перевищує 5% від загального вмісту бром. Отже, прищеплений бром має високу гідролітична стійкість.

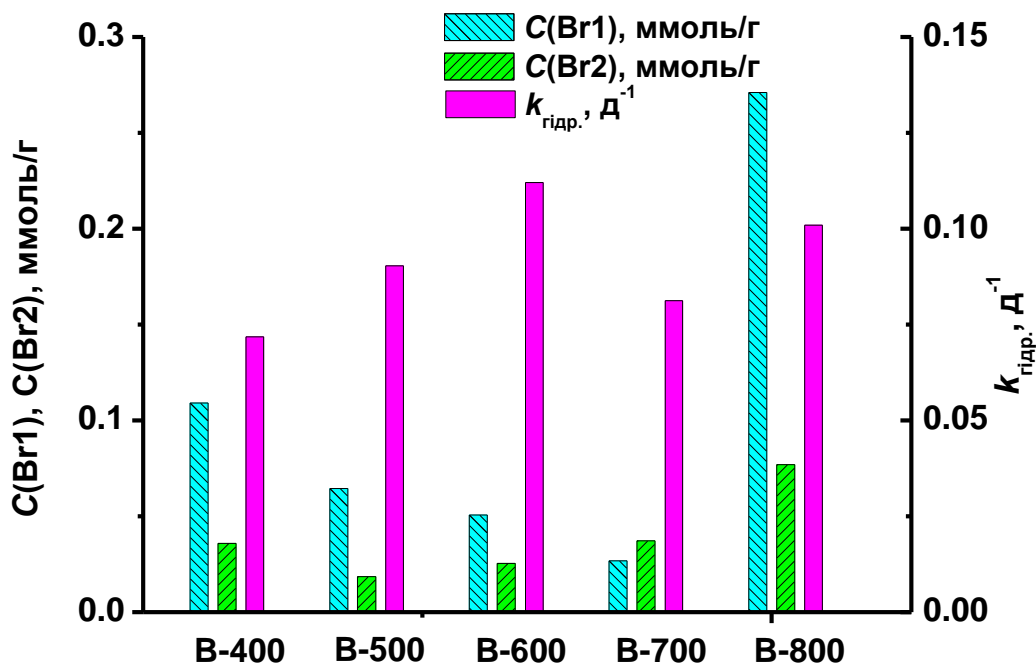


Рис. 17. Концентрація різних форм поверхневого бром та ефективна константа швидкості гідролізу для зразків серії В-Т.

Як видно з рис. 3.19 для майже всіх зразків серії В-Т вміст більш активної форми бром (Br1) є дещо більшим, порівняно з вмістом менш активної (Br2) форми бром. Тому гідроліз бром, хоча і відбувається в незначній мірі, перебігає достатньо швидко. Цей факт підтверджується, зокрема, доволі великими значеннями константи гідролізу ($k_{\text{гидр.}}$).

ВИСНОВКИ

1. Розроблено простий і ефективний метод прямого фторалкілювання поверхні пористих вуглецевих матеріалів, який полягає в обробці матеріалу фреонами ($\text{CF}_2\text{Br-CF}_2\text{Br}$ (B), CF_2Cl_2 (L) чи $\text{CH}_2\text{F-CF}_3$ (F)) в температурному інтервалі від 400 до 800°C.
2. Встановлено, що температура модифікування та наявність іншого галогену в молекулі фреону є факторами, які визначають гідролітичні властивості модифікованих вуглецевих волокон. Гідроліз фторовмісних груп відбувається частково і зменшується з підвищенням температури модифікування. Наявність іншого галогену в молекулах фреонів зменшує гідролітичну стійкість фтору.
3. Доведено, що змінюючи термічний режим фторування та використовуючи різні фторуючі агенти, можна регулювати склад та хімічну стійкість галогеновмісних груп на поверхні вуглецевих волокон. Зразки, модифіковані фреонами при високих температурах, можуть використовуватися при створенні електродів для паливних елементів або суперконденсаторів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

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. Діюк В.Є. Вуглецеві сорбенти. Одержання, будова та властивості : навч. посіб.– К. : ВПЦ "Київський університет",– 143 с. 2017
4. Мелешко, А.И.; Половников, С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты; «Сайнс-пресс»: Москва, 2007; сс 192.
5. Перепелкин, К.Е. Структура и свойства волокон; Химия: Москва, 1985; сс 208.
6. Справочник: Углерод-углеродные композиционные материалы; Металлургия: Москва, 1994.
7. Ermolenko, I.N.; Lyubliner, I.P., Gulko, N.V. *Chemically Modified Carbon Fibers and Their Application*; Weinheim: NewYork, 1990; pp 305.
8. Afanasyeva, N.I.; Jawhari, T.; Klimenko, I.V.; Zhuravleva, T.S. Micro-Raman spectroscopic Measurementon carbon fiber. *Vibrational Spectroscopy*.1996, 11, 79-83.
9. 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.
10. Синдо, А. Карбонизация полимеров и получение карбоновых волокон. *Ж. Успехи химии*.1973, XLII, вып. 2, 301-322.

11. Роговин, З.А. Основы химии и технологии химических волокон; «Химия»: Москва, 1974; сс 518.
12. Варшавский, В.Я. Углеродные волокна; «ВИНИТИ»: Москва, 2007; сс 500.
13. Grebennikov, S.F.; Fridman, L.I. Microstructure of activated carbon fibers. Plenum Publishing Corporation Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1998, 385-389.
14. 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.
15. Johnson, D.J. Structure-property relationships in carbon fibers. J. Phys. D.: Appl. Phys. 1987, 20, 286-291.
16. Donnet, J.-B.; Wang, T.K.; Peng, J.C.M. Carbon Fibers; Geneva, Switzerland, 1998; pp 572.
17. Morgan, P. Carbon Fibers and Their Composites; CRC Press Taylor & Francis Group, 2005; pp 1131.
18. Pierson, H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications; Noyes Publications: New Jersey, 1993; pp 402.
19. Henrici-Oliver, G.; Oliver, S. Molecular interactions and macroscopic properties of polyacrylonitrile and model substances. Adv. Polym. Sci. 1980, 32, 123.
20. Lewin, M.; Pearce, E.M. Handbook of Fiber Chemistry. Marcel Dekker: New York, 1998; pp 738.
21. Zimmer, J.E.; White, J.L. Disclination structures in the carbonaceous mesophase. Adv. In Liq. Crysts. 1982, 5, 153-213.

22. Кинле, Х.; Бадер, Э. Активные угли и их промышленное применение. Химия: Ленинград, 1984; сс 216.
23. Перепелкин, К.Е. Структура и свойства волокон; Химия: Москва, 1985; сс 208.
24. Справочник: Углерод-углеродные композиционные материалы; Металлургия: Москва, 1994.
25. Ho, C.T. and Chung, D.D.L. Bromination of Graphitic Pitch-Based Carbon on Fibers. Carbon. 1990, 28, 831-837.
26. Ho, C. T. And Chung, D. D. L. Carbon Fibers Brominated by Electrochemical Intercalation. Carbon. 1990, 28, 521-528.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. Morrow, J.I.; Turk, A. and Davis, S. The reactivity of brominated activated carbon (BAC). Atmospheric Environment Pergamon Press. 1970, 4, 87-91.
31. 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.

32. Friedrich, J.; Wettmarshausen, S.; Hennecke, M. Haloform plasma modification of polyolefin surface. *Surf. Coat Technol.* 2009, 203(23), 3647-55.
33. Kyotani, T. Control of pore structure in carbon. *Carbon.* 2000, 38, 269–286.
34. Grebennikov, S.F. and Fridman, L.I. Microstructure of Activated Carbon Fibres. *Fibre Chemistry.* 1987, No. 6, 14-16.
35. 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.
36. Fischer, E.W.; Fakirov, S. *J. Mater. Sci.* 1979, 11, 899.
37. Hinrichsen, G. Structural Changes of Drawn Polyacrylonitrile during Annealing. *J. Polym. Sci.* 1972, 38, 303-314.
38. H. Touhara, F. Okino. Property control of carbon materials by fluorination. *Carbon.* 2000, 38, 241–267.
39. 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.
40. 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.
41. Комарова, Т.В. Получение углеродных материалов; РХТУ им. Д.И. Менделеева: Москва, 2001; сс 95.
42. 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.

43. Paraknowitsch, J.P.; Thomas, A. Functional Carbon Materials From Ionic Liquid Precursors. *Macromol. Chem. Phys.* 2012, 213, I.10-11, 1132–1145.
44. Meng, L.; Cho, K.-S.; Park, S.-J. CO₂ Adsorption of Amine Functionalized Activated Carbons. *Carbon Letters*. 2009, 10, No. 3, 221-224.
45. Marsh, H.; Rodriguez-Reinoso, F. *Activated carbon*; Elsevier: Amsterdam, 2006; pp 536.
46. Bansal, R.C.; Goyal, M. *Activated carbon adsorption*; Boca Raton: Taylor & Francis, 2005; pp 497.
47. Bandosz, T.J. *Activated carbon surfaces in environmental remediation. Interface science and technology*; Academic Press: San Diego, 2006; pp 571.
48. Figueiredo, J.L.; Ribeiro, M.F.R. *J. Energy Chem.* 2013, 22, 195-201.
49. Liang, C.; Li, Z. And Dai, S. *Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification. Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 3696–3717.
50. Shen, W.; Li, Z. and Li, Y. *Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. Recent Patents on Chemical Engineering.* 2008, 1, 27-40.
51. Lu, W.; Chung, D.D.L. *Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation. Carbon.* 2002, 40, 1249–1254.
52. Ji Sun Im, Min Jung Jung, Young-Seak Lee. *Effects of fluorination modification on pore size controlled electrospun activated carbon fibers for high capacity methane storage. Journal of Colloid and Interface Science.* 2009, 339, 31–35.
53. E.S. Matthews, X. Duan, R.L. Powell. *Fluorinated carbon nanostructures of CF_x where 0.05<x<0.30 // US Patent 7700192 B2. – 2010.*
54. V. Diyuk, A. Zaderko, L.M. Grishchenko. *Process for producing fluorine-containing carbon material // UA Patent 110585. – 2016.*

55. V.E. Diyuk, A.N. Zaderko, L.M. Grishchenko, A.V. Yatsymyrskiy, V.V. Lisnyak. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration // Catal. Commun. – 2012. –T. 27. – P. 33–37.