

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ФАКУЛЬТЕТ РАДІОФІЗИКИ, ЕЛЕКТРОНІКИ ТА КОМП'ЮТЕРНИХ СИСТЕМ

Кафедра медичної радіофізики

До захисту допущено:

«На правах рукопису»

Завідувач кафедри _____ Сергій РАДЧЕНКО

« _ » травня 2023 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

на тему:

**«МІКРОХВИЛЬОВІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА НА
ОСНОВІ ПОЛІАКРИЛОНІТРИЛУ, МОДИФІКОВАНОГО АМІНОГРУПАМИ»**

Виконала:

студентка 2-го курсу магістратури
денної форми навчання
спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали
ОНП «Біомедична фізика, інженерія та інформатика»
Павлик Світлана Михайлівна

Науковий керівник:

канд. хім. наук, с.н.с.
Гріщенко Людмила Миколаївна

Рецензент:

канд. хім. наук, с.н.с.
Трачевський Вячеслав Васильович

Засвідчую, що у цій магістерській роботі
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань
Студент _____

Робота допущена до захисту в ЕК рішенням кафедри медичної радіофізики
від «__» травня 2023 р., протокол № __.

Завідувач кафедри медичної радіофізики,
канд. фіз.-мат. наук, доцент
Радченко Сергій Петрович

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

ВВ ПАН – вуглецеве волокно, виготовлене на основі поліакрилонітрилу

ВВ – вуглецеве волокно

ВНТ – вуглецеві нанотрубки

ВМ – вуглецевий матеріал

ТГА – термогравіметричний аналіз

ТПДМС – термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія

ХА – хімічний аналіз

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

ЕМ – електромагнітний

ЕМВ – електромагнітні мікрохвильові властивості

БЕТ – Брунауер–Еммет–Теллер

НВЧ – надвисокі частоти

ЕДС - енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

ІЧ Фур'є – інфрачервона Фур'є спектроскопія

ГКЧ – генератор коливальної частоти

LPN - лічі-подібні полімерні наносфери

LPCN – лічі-подібні пористі вуглецеві наносфери

ZAR – цинкова акрилатна смола

FKM – фтореластомер

AIBN – 2,2'-азобіс (2-метилпропіонітрил)

ЕДС – енерго-дисперсійна спектроскопія

MOF – металоорганічні каркаси

g-C₃N₄ – графітоподібний нітрид вуглецю

CO(NO₃)₂·6H₂O - гексагідрат нітрат кобальту

MeOH – метанол

DMI - метилімідазол

PVP – полівінілпіролідон

ZIF-67 – цеолітові імідазолатні каркаси

PPy – поліпірол

PMMA – поліметилметакрилат

PDMS – полідиметилсилоксан

MWNT – багатостінні вуглецеві нанотрубки

C/Ni/PPy – вуглець/нікель/поліпірол

DMI – метилімідазол

PVP – полівінілпіролідон

APS - персульфат амонію

OLC – цибулеподібний вуглець

MOF-CO – металоорганічних каркасів

APS – персульфат амонію

CO – монооксид вуглецю

PVDF – полівініліденфторид

ГКЧ – генератор коливачоїся частоти

N-BHT – леговані азотом вуглецеві нанотрубки

РЕФЕРАТ

Дипломна робота магістра - 80 с., 21 зображень, 38 джерел, 14 таблиць.

Наведено огляд літератури щодо властивостей вуглецевого волокна на основі поліакрилонітрилу (ВВ ПАН) та його модифікування різними агентами. Проведено модифікування рідким бромом та водним розчином бромиду калію з подальшим заміщенням бромом на аміногрупи. ВВ ПАН було аміновано диетиламіном, моноетаноламіном, етилендіаміном, сульфоланілетилендіаміном, піперазином. Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджено термодесорбційні властивості вихідного та модифікованого при для різних температурах для вихідного та модифікованого вуглецевого волокна. Вивчення мікрохвильових властивостей вуглецевого волокна проводили в X та Ka-діапазоні. Досліджено вплив модифікування ВВ ПАН бромуючими агентами на фізико-хімічні властивості отриманих матеріалів та залежність між мікрохвильовими властивостями вуглецевого волокна від орієнтації волокна в електромагнітному полі, а також від концентрації та природи прищепленого аміну.

Ключові слова: ВУГЛЕЦЕВЕ ВОЛОКНО, БРОМУВАННЯ, АМІНУВАННЯ, ЕЛЕКТРОМАГНІТНЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ, МОДИФІКУВАННЯ, ТГА, СЕМ, ХА, МІКРОХВИЛЬОВІ ВЛАСТИВОСТІ.

Зміст

ВСТУП.....	7
1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	9
1.1 Вуглецеве волокно і його властивості.....	9
1.2 Дослідження мікрохвильових властивостей вуглецевих матеріалів... 	10
1.4 Особливості різноманітних вуглецевих матеріалів.....	16
1.3 Дослідження електропровідності модифікованих вуглецевих матеріалів.....	20
1.4 Дослідження методом інфрачервоної Фур'є спектроскопії.....	26
2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	32
2.1 Вихідні реактиви і матеріали.....	32
2.2. Методики модифікування вуглецевого волокна.....	34
2.3 Методи дослідження вуглецевого волокна.....	35
2.3.1 Скануюча електронна мікроскопія.....	35
2.3.2 Хімічний аналіз.....	37
2.3.3. Трансмісійна електронна мікроскопія.....	38
2.3.4 Термогравіметричний аналіз.....	40
2.3.5 Термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія.....	41
2.3.6 Дослідження мікрохвильових властивостей.....	41
3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИХІДНОГО ТА АМІНОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА.....	44
3.1 Результати дослідження вуглецевого волокна методом скануючої електронної мікроскопії.....	44
3.2 Результати дослідження вуглецевого волокна методом трансмісійної електронної мікроскопії.....	51

3.3 Результати дослідження вуглецевого волокна методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії.....	53
3.4 Результати дослідження волокна методом термогравіметричного аналізу.....	57
3.5. МІКРОХВИЛЬОВІ ВЛАСТИВОСТІ ВИХІДНОГО ТА МОДИФІКОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА В X- ТА Ка- ДІАПАЗОНАХ.....	63
3.5.1 Вплив орієнтації вуглецевого волокна каркасу до напрямку електричного поля електромагнітної хвилі.....	63
ВИСНОВКИ.....	74
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	76

ВСТУП

За останні десятиліття науковими дослідженнями вивчається велика різноманітність вуглецевих наноструктур, таких як графен, нанотрубки, нановолокна, нанострічки, наноконуси та фулерени. Вуглецеві матеріали мають широке застосування в енергетиці, каталізі та екології. Важливу роль у застосуванні цих матеріалів відіграють їх пориста структура та хімічний склад поверхні. Залежно від наявності конкретних функціональних груп, вони можуть мати різні хімічні, гідрофільні/гідрофобні або кислотно-основні властивості. Наприклад, полімерні нанокомпозити, які містять вуглецеві наноструктури, розподілені в полімерній матриці, мають широке застосування в науці та промисловості, як електропровідні та армовані матеріали.

Вуглецеві нанотрубки, що демонструють чудові фізико-хімічні властивості, є ключовими компонентами полімерних композитів для автомобільної та авіаційної промисловості. Вони можуть мати вогнезахисні, антиокислювальні, електропровідні та сенсорні властивості. Полімерні композити, що містять вуглецеві волокна, характеризуються чудовими механічними властивостями та малою вагою, тому широко використовуються в сучасних літаках та поступово розширюються на інші галузі промисловості, такі як ракетобудування, кораблі та автомобілі.

У останні роки, значна увага приділяється дослідженню властивостей матеріалів, що здатні відбивати або поглинати мікрохвильове випромінювання. Такі дослідження включає в себе розробку матеріалів для подолання електромагнітних перешкод, створення стелс технологій, розробку захисних матеріалів для захисту від електромагнітного випромінювання та інших подібних цілей.

Властивості вуглецевих матеріалів, такі як велика електронна провідність та висока питома поверхня, роблять їх придатними для використання як електромагнітні поглиначі. Крім того, вони мають низьку вагу, корозійну,

хімічну і механічну стійкість. Композитні матеріали складаються, як правило, з двох або більше різнорідних матеріалів, наприклад, вуглецевих волокон та полімерної матриці. Важливою властивістю пружного полімеру є його здатність передавати напругу на міцні вуглецеві волокна, що є вирішальним для отримання максимальної вигоди від армуючого матеріалу.

Незважаючи на різноманітність електромагнітних поглинаючих матеріалів, які вже є доступними на ринку, продовжується пошук нових типів матеріалів. Це пояснюється потребою у широкосмуговому покритті, яке забезпечило б інші вдосконалені конструктивні характеристики, такі як гнучкість для покриття поверхонь складної геометрії, легкість, механічна міцність, стійкість до навколишнього середовища, адгезія до різних основ (метали, скло, кераміка, пластик).

Швидкий розвиток комунікаційних технологій, окрім користі у житті людини також призвів до поширення сильного електромагнітного (ЕМ) забруднення через використання електронних пристроїв. Поглинаючі матеріали є функціональними матеріалами, які можуть поглинати або послаблювати електромагнітні хвилі. Дослідження впливу хімічної модифікації на здатність взаємодіяти з електромагнітним випромінюванням є актуальним, оскільки високочастотне електромагнітне випромінювання та електромагнітні перешкоди можуть загрожувати здоров'ю та безпеці людей, а також створювати серйозні проблеми для військових та цивільних об'єктів. Тому, використання практичних та ефективних екрануючих матеріалів стає вкрай важливим.

1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Вуглецеве волокно і його властивості

Вуглецеві волокна є волокнистим вуглецевим матеріалом з кристалічною структурою мікрографіту, який отримують шляхом фібриляції акрилової смоли, нафтового/вугільного пеку, а потім піддають термічній обробці [1]. Згідно з класифікацією, вуглецеві волокна поділяються на ПАН-основі, на основі пеку та на основі віскози, причому вуглецеве волокно на основі ПАН має найбільший обсяг виробництва та застосування в об'ємних конструкціях. Масштабне комерційне виробництво вуглецевих волокон на основі ПАН та ізотропного пеку розпочалось в Японії на початку 1970-х років [2], а в другій половині 1980-х років на ринку з'явилися виробники вуглецевого волокна на основі анізотропної смоли. Японські виробники вуглецевого волокна зберігають позицію лідера у світі завдяки постійному вдосконаленню технологій та розширенню бізнесу. Вуглецеві волокна застосовуються для зміцнення та функціональності композитних матеріалів, виготовлених зі смоли, кераміки або металу як матриці. Це пов'язано з їхніми винятковими механічними характеристиками, такими як питома міцність на розрив та питомий модуль, а також іншими характеристиками, що впливають зі специфіки структури та складу вуглецевого матеріалу, такими як низька щільність, низький коефіцієнт теплового розширення, термостійкість, хімічна стабільність.

Крім того, вуглецеві волокна застосовують у виробництві автомобілів, літаків, космічних апаратів, спортивного обладнання, музичних інструментів та багатьох інших виробів. Використання вуглецевих волокон може допомогти підвищити продуктивність та ефективність виробів за рахунок зменшення ваги та збільшення міцності та стійкості до руйнування.

У випадку з композитними матеріалами, вуглецеві волокна зазвичай використовують як підсилюючий компонент для матриці, яка забезпечує

міцність та форму виробу. Це може дати певні переваги порівняно з традиційними матеріалами, такими як сталь чи алюміній, які мають більшу щільність та меншу міцність. Крім того, виготовлення композитів з використанням вуглецевих волокон може бути більш екологічно безпечним процесом, ніж виробництво традиційних матеріалів.

В загальному, вуглецеві волокна – це важливий матеріал, який має широкі застосування у багатьох галузях, і може допомогти покращити ефективність та стійкість виробів.

1.2 Дослідження мікрохвильових властивостей вуглецевих матеріалів

Як типові матеріали з діелектричними втратами, вуглецеві матеріали викликають величезний інтерес через їх відмінні діелектричні властивості, хороші композитні властивості, особливу мікроструктуру, меншу щільність і високу хімічну стабільність. У сучасних дослідженнях приділяється увага різним формам вуглецевих матеріалів, що підлягають модифікації. Велику увагу привернуло дослідження Јіа Ху та інших авторів, які займалися виготовленням гофрованих вуглецевих мікросфер і дослідженням впливу шорсткості поверхні на властивості поглинання мікрохвиль [9]. Зморшкуваті мікросфери полігліцидилметакрилат / полідивінілбензол, отримані за допомогою описаної вище реакції, прожарювали у вакуумі при 700°C протягом 5 годин зі швидкістю нагрівання 5 °C/хв. Ступінь вакууму становив 0,1 МПа. Порожністі мікросфери показали високу поверхню за BET (629 м²/г) і великий об'єм пор (0,80 см³/г). Методика введення ВМ в полімери полягала в наступному. Матеріал матриці був обраний твердий парафін. Вуглецеві мікросфери та твердий парафін спочатку нагрівали та рівномірно змішували при 120 °C, а потім переносили в індивідуальну форму та пресували під тиском 2 МПа протягом кількох секунд. Отримали порожнистий циліндр із зовнішнім діаметром 7 мм і внутрішнім 3,04 мм. Потім циліндр помістили в коаксіальну повітряну лінію і підключили до

векторного аналізатора для вимірювання діелектричних параметрів у діапазоні від 2 до 18 ГГц. Результати підтвердили, що ступінь гофрованості мав значний вплив на ефективність поглинання. Виявлено, що занадто висока або занадто низька шорсткість демонструє погане покращення поглинання зморшкуватих вуглецевих мікросфер. Надання вуглецевим мікросферам порожнистої або пористої структури може значно посилити поглинальні властивості. Основна причина пояснюється багатократним часом відбиття електромагнітних хвиль у порожнині або каналі, що є вигідним для створення набагато більших втрат. Тим часом це також показує, що розробка та підготовка відповідної мікроструктури для вуглецевих мікросфер є дуже важливою. Оскільки час полімеризації та завантаження абсорбера становили 8 годин і 50%, гофровані вугільні мікросфери продемонстрували чудову ефективність нанесення. Втрати на відбиття становили -49,45 дБ при товщині 1,9 мм, а ефективна смуга поглинання становила 4,75 ГГц. Максимальна ефективна смуга поглинання може досягати 4,84 ГГц. Це забезпечило нову стратегію для покращення характеристик мікрохвильового поглинання вказаних матеріалів.

У статті Ning Liu та інших авторів досліджувались пористі вуглецеві наносфери подібні до лічі, виготовлені з прекурсорів зшитого полімеру для суперконденсаторів і поглинання електромагнітних хвиль [10]. У цій статті пористі вуглецеві наносфери подібні до лічі, леговані азотом (N), киснем (O), спочатку були синтезовані за допомогою техніки з контрольованою температурою. Лічі-подібні полімерні наносфери (LPN) були використані як прекурсор для отримання пористих вуглецевих наносфер (LPCN), легованих N і O, за допомогою технології з контрольованою температурою. Методика введення ВМ в полімери заключалась в наступному. Лічі-подібні пористі вуглецеві наносфери синтезовано методом преципітаційної полімеризації. У процесі приготування 0.094 моль акрилонітрилу, 0.012 моль діалілмалеату та 0.15 г 2,2'-азобіс(2-метилпропіонітрил) (AIBN) диспергували в змішаному розчині етанолу (30 мл) і деіонізованої води (70 мл). Змішаний розчин переносили в тригорлову колбу і безперервно перемішували при 80 °C протягом

3 годин. LPCN були синтезовані з контрольованою температурою. LPN, як прекурсор, спочатку подрібнювали та переносили в трубчасту піч при 250 °C в атмосфері на 2 години для попереднього окислення. Отриманий продукт нагрівали до 800 °C зі швидкістю 2 °C/хв і витримували при 800 °C протягом 1 години в потоці N₂. Продукт і КОН у масовому співвідношенні 1:3 при 700 °C, 800 °C і 900 °C протягом 1.5 год при 2 °C/хв в середовищі азоту. Надвисока питома поверхня досягла 2666,7 м²/г завдяки їх розвиненій пористій структурі. Композитне покриття: LPCN / ZAR продемонструвало чудові властивості поглинання електромагнітних хвиль. Значення мінімальних втрат на відбиття досягало -47,39 дБ при 2,5 мм, а ефективна смуга пропускання охоплювала всю смугу (18–40 ГГц) при товщині ≥ 3,0 мм. Очікується, що цей матеріал стане видатним електродним матеріалом суперконденсатора та матеріалом для електромагнітного поглинання завдяки високій питомій ємності, високим втратам на відбиття та широкому поглинанню, що може покращити коефіцієнт використання матеріалів і забезпечити новий метод для розробки та застосування багатофункціональних матеріалів. Таким чином, лічі-подібні пористі вуглецеві наносфери можна використовувати як багатофункціональний матеріал в інших галузях, забезпечуючи новий напрямок для проектування та синтезу багатофункціональних матеріалів.

У статті Shital Patangrao Pawar та інших авторів досліджувалась подвійна функціональність ієрархічних гібридних мереж багатошарових вуглецевих нанотрубок, закріплених частинками магнетиту в м'яких полімерних нанокомпозитах [11]. Методика введення ВМ в полімери полягала в наступному. Полімерні нанокомпозити обробляли за допомогою при 110 °C і 200 об/хв. У процесі змішування розплаву спочатку фтореластомер (ФКМ) розтирали протягом 3 хв, потім додавали наповнювач і далі змішували розплав протягом 15 хв. Підготовлені нанокомпозити додатково формували під тиском за допомогою прес-формувача при 180 °C під тиском 35 МПа до бажаної форми для вимірювань електропровідності та екранування від електромагнітних перешкод. Затвердіння проводили при 180 °C протягом 10 хвилин з подальшим додатковим затвердінням

при 180 °С протягом 2 годин під тиском 35 МПа.

У статті Р.Р. Kuzhir та інших авторів представлено експериментальне дослідження електромагнітних поглинаючих властивостей нового технологічного матеріалу – цибулоподібного вуглецю та полімерних композитів на основі цибулеподібних вуглецевих полімерних композитних плівок – у діапазоні мікрохвильових частот [12]. Методика введення ВМ в полімери заключалась в наступному. ВМ диспергували в розчиннику (наприклад, цибулеподібні вуглецеві полімерні композитні плівки в ізопропанолі) і обробляли ультразвуком, щоб розбити великі агломерати, потім суспензію об'єднували з незатверділим диметилсульфідом, а потім розчинник видаляли за допомогою вакууму. Затвердіння суміші полідиметилсилоксан – наночастинки призвело до утворення плівок із покращеною дисперсією наночастинок. Для виготовлення плівок цибулеподібних вуглецевих полімерних композитних / поліметилметакрилат до 40% розчину поліметилметакрилату додавали 2 мас.% суспензії цибулеподібних вуглецевих полімерних композитних плівок в N-метилпіролідоні. Розчин поліметилметакрилат отримували шляхом диспергування кульок поліметилметакрилату в N-метилпіролідоні. Після змішування з суспензією цибулеподібного вуглецю (OLC) розчин полімеру перемішували при 200 об/хв протягом ночі. Після цього суспензію наносили центрифугуванням на 3-дюймові кремнієві підкладки (при 550 об/хв протягом 45 с) і сушили у вакуумній печі протягом 1 год при 80 °С, потім при кімнатній температурі при 120 С протягом 30 хв і при 180 °С протягом 30 хв. Цибулеподібні вуглецеві полімерні композитні плівки диспергували в розчиннику за допомогою ультразвукової обробки. Опубліковані результати показують високий потенціал цибулиноподібного вуглецю для розробки електромагнітних матеріалів із втратами в діапазоні Ка (26-37 ГГц). При термічній обробці при більш високих температурах (1800-2000 К) структура перетворюється на цибулеподібні частинки. Спостерігалось, що починаючи з температури відпалу 1900 К утворюється порожниста цибулиноподібна структура з відпаленими вакансіями. Виявлено те, що можна керувати ЕМ-відповіддю наповнювачів цибулеподібних

вуглецевих полімерних композитних плівок за допомогою роботи щільності станів на рівні Фермі в досліджуваних зразках за допомогою зміни температури відпалу, методу синтезу та очищення вихідних наноалмазів і відділення великої фракції цибулеподібних вуглецевих полімерних композитних плівок. Вміст цибулеподібного вуглецю суттєво впливає на поглинання ЕМ для плівок цибулеподібних вуглецевих полімерних композитних / поліметилметакрилат - ослаблення ЕМ збільшується в 3 рази зі збільшенням концентрації OLC від 0,5% мас. до 2% мас. поблизу квазірезонансної частоти – 30 ГГц.

У дослідженні Xiaoyu Zhu та інших авторів було запропоновано новий метод введення ВНТ у металоорганічні каркаси (MOF) шляхом використання графічного нітриду вуглецю ($g-C_3N_4$) як джерела вуглецю, і вважається, що металоорганічні каркаси (MOF-CO)/ВНТ стане чудовим поглиначем електромагнітних мікрохвиль [13]. Методика введення ВМ в полімери заключалась в наступному. Спочатку меламін поміщали в керамічний тигель і нагрівали при $500\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 4 год на повітрі, а потім отримували блідо-жовтий порошок графітоподібного нітриду вуглецю ($g-C_3N_4$). Висипали в колбу 2.0 г порошку $g-C_3N_4$ і 2,0 г гексагідрату нітрату кобальту ($CO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), що містить 40 мл метанолу (MeOH). Потім 2,63 г метилімідазолу (DMI) і 0,6 г полівінілпіролідону (PVP) розчиняли в 40 мл MeOH і суміш виливали в колбу при ультразвуковому перемішуванні. Нарешті, змішаний розчин помістили в реактор і нагрівали при $100\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 12 годин. Кінцевий продукт тричі промивали MeOH і деіонізованою водою і сушили. Отриманий світло-фіолетовий порошок був композитом цеолітових імідазолатних каркасів / графітового нітриду вуглецю (ZIF-67/ $g-C_3N_4$). Вміст $g-C_3N_4$ у ZIF-67/ $g-C_3N_4$ контролювався шляхом зміни кількості доданого $CO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, а інші співвідношення $g-C_3N_4$ до $CO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ становили 0,5, 1,5, і 2.0. Виявлено, що MOF-CO/ВНТ є чудовим матеріалом для поглинання електромагнітних хвиль із малою товщиною та низьким навантаженням.

У статті Qiuyue Wang та іншими авторами спостерігалось покращене мікрохвильове поглинання потрійних композитів біомаси

вуглець/нікель/поліпірол (C/Ni/PPy) завдяки синергічним ефектам [14]. Вуглецева матриця була підготовлена за допомогою типової процедури «карбонізації-активації». Частинки PPy були декоровані на поверхні вуглецевої матриці біомаси, включеної (модифікованої, отриманої) частинками Ni за допомогою методу полімеризації in-situ. Методика введення ВМ в полімери заключалась в наступному: вуглець біомаси був отриманий шляхом прожарювання прекурсорів при 600 °С протягом 2 годин в атмосфері азоту (N₂). Потім отриманий вуглецевий матеріал і гідроксид калію (KOH) у ваговому співвідношенні 1:3 розчиняли в 200 мл води. Потім однорідний розчин помістили в трубчасту піч і прожарили при 600 °С протягом 2 годин в атмосфері азоту (N₂). Активоване вугілля промивали 2 М розчином соляної кислоти (HCl) до тих пір, поки його рН не стало нейтральним. Зразок сушили при 60 °С протягом 12 годин і збирали для подальшого використання. Композит карбон/поліпірол (C/PPy) був виготовлений за допомогою процесу полімеризації in-situ. Як правило, 0.2 г синтезованого пористого вуглецю біомаси розчиняли в 60 мл деіонізованої води і перемішували при 0 °С протягом 0.5 години. Додавали 100 мкл PPy при безперервному перемішуванні. 0.02 г персульфату амонію (APS) розчиняли в 50 мл лимонної кислоти суміш повільно додавали по краплях у вищевказаний розчин. Після реакції при 0 °С протягом 2 годин продукти промивали спиртом і водою кілька разів. Композит C/PPy був отриманий після сушіння у вакуумі при 50 °С протягом 2 годин. Результати мікрохвильового поглинання свідчать про те, що потрійні композити карбон/нікель/поліпірол (C/Ni/PPy) демонструють сильніші діелектричні втрати та здатність до мікрохвильового поглинання, ніж бінарні композити карбон/поліпірол (C/PPy). Втрати на відбиття – 42,09 дБ і ефективна смуга поглинання 5,24 ГГц досягаються одночасно при товщині лише 2,4 мм, значення відбиття – 10 дБ означає, що 90% енергії електромагнітних хвиль ефективно поглинається. Усі значення відбиття (S₁₁) для C/PPy при різній товщині є нижчими до – 10 дБ на всій частоті, що свідчить про низьку ефективність електромагнітного поглинання. Для порівняння, гібрид C/Ni_{0.2}/PPy показує значення відбиття, що перевищують – 10 дБ у діапазоні частот 6,2–16,6

ГГц при товщині 2,4–4,4 мм. $S_{11\max}$ – 42,09 дБ на 13,28 ГГц із відповідною товщиною 2,4 мм. Для C/Ni-0,4/PPy максимальне значення відбиття – 27,68 дБ можна отримати на 14,29 ГГц з 2,4 мм. Для C/Ni-0,6/PPy максимальне значення відбивання досягає – 19,39 дБ на 13,10 ГГц при тій же товщині.

1.4 Особливості різноманітних вуглецевих матеріалів

Вуглецеві мікросфери має багато переваг, включаючи зносостійкість, низьку щільність і хорошу структурну керованість. Вони широко досліджувалися в області мікрохвильового поглинання як чудовий матеріал, що поглинає електромагнітне випромінювання [9].

Цибулиноподібний вуглець, отриманий термічним перетворенням наноалмазу – демонструє ефективні властивості поглинання в діапазонах гігагерців і терагерців. Структурні особливості OLC зумовлюють їх унікальну ЕМ здатність. Під час відпалу ізолятори – наноалмази – перетворюються на дефектні багатооболонкові фулереноподібні структури, в тому числі структури з діелектричним алмазним ядром всередині [10].

Пористі вуглецеві наносфери вважаються потенційними багатофункціональними матеріалами-кандидатами для суперконденсаторів і поглинання електромагнітних хвиль через їх особливі хімічні та фізичні властивості [11].

Пористий вуглець біомаси є одним із центрів дослідження матеріалів на основі вуглецю через його низьку щільність, дешеву вартість, широкі джерела, термічну стабільність та багато інших переваг. C/Ni має унікальну мікроструктуру, посиленої поляризації та синергічний ефект між діелектричними та магнітними втратами. Композити на основі PPy привернули велику увагу завдяки їх низькому хімічному потенціалу, високій електропровідності та простому процесу приготування. Крім того, композити на

основі РРу були широко вивчені для електромагнітних застосувань через їх багатофункціональні шляхи розсіювання мікрохвиль [12].

Таблиця 1.1.

Результати аналізу (назва полімеру, назва ВМ, розчинник, концентрація ВМ, діапазон частот, ослаблення, застосування) наукових досліджень НВЧ властивостей модифікованих ВМ

Назва полімеру	Назва ВМ	Розчинник	Концентрація ВМ	Діапазон частот, ГГц	Отримані результати щодо взаємодії композитів полімер/ВМ з ЕМВ	Застосування	Посилання
Твердий парафін	вуглецеві мікросфери	Деіонізована вода	50% об'єму	2-18	-39,4 дБ - 16,2 ГГц (сильні втрати на відбиття) і 4,5-18,0 ГГц на -20 дБ (надшироку смугу відгуку). S_{11min} -39,4 дБ на 8,3 ГГц при товщині 3,6 мм.	у якості поглинача електромагнітного випромінювання	[9]
ZAR	LPCN	Деіонізована вода, етанол	LPCN-700, - 800 і - 900 змішували з цинково-акриловою смолою у співвідношенні 1:100	10,60 мм × 4,20 мм, 18–26.5; 7.10 мм × 3.50 мм, 26.5–40	значення S_{11min} для LPCN-700/ZAR, LPCN-800/ZAR і LPCN-900/ZAR становлять - 47,39 дБ на 19,7 ГГц, - 41,94 дБ на 28,66 ГГц і - 25,51 дБ на 19,87 ГГц. LPCN-700/ZAR демонструє кращі властивості електромагнітного поглинання в діапазоні 18–40 ГГц.	використання у суперконденсаторах та в якості радіо поглинаючих матеріалів	[10]
Фтореластомер Viton GF600S	MWNT Nanosyl 7000 із середньою	Деіонізована вода, етанол	1, 2 та 3 phg.(кількість частинок до 100 частин полімера)	8.2–12.4	Композити ФКМ, що містять 1 phg MWNTs, відобразили S_{11} -24 дБ на	підвищення накопичення заряду та	[11]

(FKM)	діаметром 1,5 мкм і 9,5 нм та субмікронні частинки Fe ₃ O ₄				мм. Крім того, S ₁₁ вище -10 дБ, що свідчить про 90% поглинання мікрохвиль, спостерігалось в діапазоні частот 8,4–8,9 ГГц.	поглинання	
PMMA, PDMS	цибулеподібного вуглецю	Ізопропанол, N-диметилформамід, N-метилпіролідон.	0,5 мас. % до 2 мас. % 1–2 мас.% - PDMS	26–37	ослаблення ЕМ збільшується в 3 рази зі збільшенням концентрації поблизу квазірезонансної частоти – 30 ГГц.	для розробки електромагнітних матеріалів	[12]
ZIF-67	g-C ₃ N ₄ – вуглецеві нанотрубки	MeOH	8 мас.% MOF-CO/BHT і 92 мас.% парафіну	1-18	S _{11min} - 59,5 дБ при товщині 1,6 мм, ефективна смуга S ₂₁ - 5,27 ГГц при товщині 1,8 мм із вмістом лише 8 мас.% наповнювача.	поглиначі електромагнітного випромінювання	[13]
PPy	Пористий вуглець отриманий з кожури баклажанів (C/Ni)	Етиловий спирт/дистильована/деіонізована вода.	Співвідношення маси наночастинок Ni у C/Ni-0,2/PPy, C/Ni - 0,4/PPy та C/Ni-0,6/PPy 10,86%, 27,74%, 52,70%,	2–18	S ₁₁ – 42,09 дБ і ефективна смуга поглинання 5,24 ГГц при товщині 2,4 мм	портативна електроніка, створення матеріалів, що поглинають мікрохвилі з високою продуктивністю для розсіювання небажаної електромагнітної хвилі	[14]

1.3 Дослідження електропровідності модифікованих вуглецевих матеріалів

На сьогоднішній день синтез графітоподібних вуглецевих наноматеріалів (ВН) є галуззю нанотехнологій, яка швидко розвивається. Підвищений інтерес до таких матеріалів зумовлений їх великим потенціалом для практичного застосування в наноелектроніці та каталізі, для розробки перспективних композиційних матеріалів, газових або біосенсорів і сорбентів. Розробляються різні методи і підходи до виробництва вуглецевих наноматеріалів.

Дослідження Seungki Hong та інших про створення легких нанолістів полярного нітриду вуглецю, легованого бором, із збільшеними активними центрами та провідністю для високоефективних літій сірчаних батарей показало, що сукупний ефект легування бору та азоту з ущільненням збільшив електропровідність до $5,367 \text{ См}^2/\text{кг}$ [15]. Для легування бором готові вуглецеві нанотрубки (ВНТ) піддавали термічній обробці $\text{В}_2\text{О}_3$. Для рівномірного легування волокна спочатку поміщали в перенасичений розчин $\text{В}_2\text{О}_3$ на 1 хв, а потім сушили при 100 С протягом 2 год. Далі волокна, покриті $\text{В}_2\text{О}_3$, піддавали термічній обробці при $1200\text{--}1800 \text{ }^\circ\text{С}$ (10 С/хв). Для легування азотом леговані бором волокна піддавали впливу індукованої зв'язаної плазми з використанням потужності 30 Вт протягом 1 хв. Для видалення піридинового та піррольного азоту ВНТ, оброблені плазмою, фіксували за допомогою тefлонового тримача, а потім обробляли хлорсульфованою кислотою протягом 1 хв. Згодом проводили коагуляцію та ущільнення в ацетоновій ванні протягом 30 с. Щоб видалити будь-які залишки хлорсульфованої кислоти, волокна сушили при $150 \text{ }^\circ\text{С}$ і $0,1 \text{ МПа}$ протягом більше 1 дня. Отже, максимальна провідність синтезованих азотом ВНТ спостерігається при проміжній концентрації азоту, яка дорівнює $3,1 \text{ мас. \%}$. В даній роботі, ефективний метод отримання ВНТ з високою електропровідністю (приблизно $5,896 \text{ См}^2/\text{кг}$) був досягнутий шляхом поєднання гетероатомного легування та ущільнення.

Дослідження О.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov щодо структури та електропровідності вуглецевих нановолокон, легованих азотом показало, що дані для зразка 2 виявляються вищими, ніж для зразка 1, імовірно через те, що шар із більшою кількістю латексу у верхній частині затверділої пластини був тоншим у зразка 2, ніж у зразка 1 [16]. Зразок 1 має провідність, яка коливається від 0,4 мСм/см при 50 °С до 0,8 мСм/см при 25 °С, а зразок 2 коливається від 1,7 мСм/см при 50 °С до 3,3 мСм/см при 25 °С [16]. Провідність для контрольної нанолатексної плівки становить приблизно 0,1 мСм/см при 25 °С, і цей контроль має лише іонну провідність. Поверхневу провідність 4,7 мСм/см для блискучої сторони та 11,5 мСм/см для тьмяної сторони при 25 °С. З цих вимірювань ми можемо зробити висновок, що агреговані більші частинки забезпечують шляхи провідності з нижчим опором, ніж однорідніший верхній шар нанолатексу та дрібніші частинки вуглецю. Таким чином отримали поверхневу провідність 14 мСм/см для тьмяного шару сторони зразка 2; надійні вимірювання для блискучої сторони зразка 2 не вдалося отримати через явні проблеми шуму, пов'язані з поверхневим контактом. (Перший відливок був залитий, і він повільно висихав з досить гладкою і чорною блискучою верхньою поверхнею (зразок 1). Другий відливок (зразок 2), був виготовлений без подальшого змішування, і він мав більшу частку більшого осаду; вона повільно висихала з грубішою верхньою поверхнею, хоча все ще блискучою.)

Дослідження Li Zhao та інших про вплив каталізатора синтезу на структуру легованих азотом вуглецевих нанотрубок на електропровідність та екранування від електромагнітних перешкод їх полімерних нанокомпозитів показало, що при збільшенні вмісту азоту в одностінних ВНТ від 0,4 до 1,6 мас. % провідність зменшувалася від 1800 до 1000 См/см. N-ВНТ-вмісні композити (4 мас. % N) мали нижчу провідність, ніж нелеговані матеріали [17]. Однак максимальна провідність 325 См/см була отримана стандартним чотириконтактним методом для зразка з вмістом азоту 4 мас. %. Цей результат пояснюється довжиною трубки, яка зменшилася з 7 до 1 м зі збільшенням вмісту азоту. найвища провідність, що дорівнює 0,43 См/см, спостерігалася для легованого азотом

мезопористого вуглецю з N, що становив 4,3 мас.% при збільшенні концентрації азоту у вуглецевому матеріалі від 0 до 11,9 мас.%. Отриману залежність інтерпретували як збільшення кількості дефектів у структурі вуглецю з підвищення вмісту азоту.

Дослідження Mohammad Arjmand та інших щодо стійких вуглецевих латексів, легованих азотом, з високою електро- та теплопровідністю показало наступний порядок електропровідності як функції каталізатора синтезу: $Co > Fe > Ni$ [18]. Нанокompозити (N-BHT) монооксид вуглецю/полівініліденфторид (CO/PVDF) показали поріг перколяції близько 1,5 мас.% і електропровідність, рівну 0,03 См / см при 3,5 мас.%. Тим не менш, було несподівано помічено, що нанокompозити (N-BHT) Ni/PVDF були ізоляційними навіть до 2,7% мас., і продемонстрували лише незначне збільшення електропровідності на 3,5% мас. Нанокompозити (N-BHT) Fe/PVDF показали проміжні значення електропровідності та порогу перколяції.

Дослідження Zinifer R. Ismagilov щодо вуглецевих наноматеріалів, легованих азотом: до механізму росту, електропровідності та застосування в каталізі показало, що максимальна електропровідність серед досліджуваних зразків спостерігалася при концентрації азоту в N-BHT 3,1 мас. % [19]. Провідність нановолокна при температурі навколишнього середовища 293 К зростає після введення лише 1,7 мас.% N до BHT і зростає далі, коли концентрація азоту збільшується до 3,1 мас.%. Проте матеріал з найбільшою концентрацією азоту 8,2 мас. %, характеризується нижчою електропровідністю за температури навколишнього середовища. При температурі рідкого гелію (4,2 К) спостерігався зворотний порядок зміни електропровідності N-BHT зі збільшенням концентрації азоту. При цьому безазотисті BHT характеризуються найвищою електропровідністю в порівнянні з азотовмісними матеріалами. Найменшу провідність спостерігали зразки з концентрацією азоту 1,7 та 3,1 мас.%. Провідність N-BHT з 8,2 мас.% N при температурі гелію була трохи вищою, ніж 1,7–3,1 мас.% N-BHT.

Дослідження Ruĵia Jiang та інших щодо волокон з вуглецевих нанотрубок з високою питомою електропровідністю: синергетичний ефект гетероатомного легування та ущільнення показало, що борокарбонітрид відображає найменший опір електрода та опір перенесення заряду, що вказує на найбільшу електропровідність [20]. Як правило, більшість напівпровідникових мобільних носіїв є вільними електронами, легування може регулювати електронну структуру, велика кількість легованих атомів може покращити провідність напівпровідникових матеріалів і навіть продемонструвати провідність подібну до металів. В даній роботі провідність пов'язана з кількістю легування бором. Сильно леговані зразки демонструють низьку електропровідність, можливо, через їх складну морфологію.

Таблиця 1.2.

Результати аналізу (назва ВМ, розчинник, модифікуючий агент, застосування) наукових досліджень електропровідності ВМ

Назва ВМ	Модифікуючий агент	Дані з електропровідності	Застосування	Посилання
Гексагональна вуглецева решітка ВНТ (вуглецеві нанотрубки (SWCNT) були придбані у OCSiAl (TUBALL, вуглець > 90%))	B та N	5,896 См ² /кг	використання волокон з ВНТ як провідних матеріалів. (вуглецеві нанотрубки гнучкі/розтяжні провідники, суперконденсатори, батареї та штучні м'язи)	[15]
Вуглецеві латекси	N	GA1 має провідність, яка коливається від 0,4 мСм/см при 50 С до 0,8 мСм/см при 25 С, а GA2 коливається від 1,7 мСм/см при 50 С до 3,3 мСм/см при 25 С.	Нова нанолатексна система на основі іонних рідких полімерів була застосована як сполучна речовина, і було продемонстровано, що вона є чудовим стабілізатором для виробництва водних дисперсій НТС, коли суміш піддається прямій обробці ультразвуком при помірній потужності. Усі зразки також демонструють різко підвищені значення теплопровідності, що свідчить про те, що такі наногібриди можуть бути новим джерелом для теплопровідних покриттів і фарб.	[16]
Вуглецевих нанотрубок	N	максимальна провідність 325 См/см була отримана стандартним чотириконтактним методом для зразка з вмістом азоту 4 ат.%.	Підвищений інтерес до таких матеріалів зумовлений їх великим потенціалом для практичного застосування в наноелектроніці та каталізі, для розробки перспективних композиційних матеріалів, газових або біосенсорів і сорбентів.	[17]

Вуглецеві наноматеріали	Азот (CO, Fe та Ni-каталізатори для синтезу) полівініліденфториду (PVDF) – змішували з матрицею	Нанокompозити (N-BHT) CO/PVDF і електропровідність 0,03 См / см при 3,5 мас.%	електропровідний наповнювач/полімерні композити (CPC). (Вуглецеві нанотрубки (BHT) викликали значне захоплення як провідні наповнювачі в CPC завдяки своїм унікальним характеристикам, таким як величезна площа поверхні та висока електро- та теплопровідність)	[18]
Вуглецевих нановолокон	N	максимальна електропровідність серед досліджуваних зразків спостерігалася при концентрації азоту в N-УНВ 3,1 мас. %.	УНВ представляють великий інтерес для розробки компонентів для наноелектроніки (польових транзисторів, автоелектронних емітерів, діодів, суперконденсаторів), а також для розробки нових композиційних матеріалів, газових і біосенсорів, сорбентів, каталізаторів і носіїв каталізаторів.	[19]
Нанолисти полярного нітриду вуглецю (g-C ₃ N ₄)	B	Сильно леговані зразки демонструють низьку електропровідність.	для використання в Li-S акумуляторах	[20]

Поглинаючі матеріали привертають велику увагу, оскільки являють собою функціональний матеріал, здатний поглинати або послаблювати електромагнітні хвилі. Поглинаючі матеріали можуть ефективно вирішити проблему небажаного електромагнітного випромінювання. Аналіз літератури з досліджень НВЧ властивостей та електропровідності модифікованих вуглецевих матеріалів (ВМ) показав, що досліджено багато різноманітних методів модифікування ВМ з метою покращення їх хвильових та електропровідних властивостей. Кожен ВМ має свої особливості та переваги для різних галузей застосування. Загалом ВМ показують себе як високотехнологічні матеріали з гарними електромагнітними поглинаючими властивостями. Модифікований ВМ має надзвичайно широкий спектр застосувань в різних областях. Таким чином, отримання нових поглинаючих дослідженням у цій галузі є необхідним. Аналіз наукової діяльності інших дослідників показав, що методика бромовання вуглецевого волокна з подальшим заміщенням бромом на аміногрупи ще не була досліджена. матеріалів, з доступною вартістю та технологією виробництва стало необхідним

На основі літературних даних можна зробити висновок, що ослаблення буде залежати від провідності, а саме коефіцієнт поглинання збільшується зі збільшенням провідності. Крім того на поглинання будуть впливати морфологія поверхні ВМ, його склад і тп. Тому можна вважати радіочастотні властивості комплексним параметром ВМ, що ґрунтується на багатьох його фізичних і хімічних властивостях.

1.4 Дослідження методом інфрачервоної Фур'є спектроскопії

Інфрачервоний Фур'є-спектрометр (ФСМ) є ефективним аналітичним інструментом для вивчення хімічного складу дрібнодисперсних порошків, волокон і плівок.

ІЧ-спектри модифікованих зразків реєструються за допомогою високоточного ІЧ-(Фур'є)-спектрофотометра. Запис і аналіз спектрів

проводиться за допомогою стандартного програмного забезпечення LabSolutions IR. Проводиться підготовка проб: зразки розтирають до отримання порошку і наносять на скельце. Фоновий спектр записується з використанням скельця як базового підґрунтя. Зразки перед вимірами піддають прогріванню в вакуумній сушильній шафі при температурі 90 °С. Запис спектрів в рамках Фур'є-спектроскопії інфрачервоного відбиття – повного внутрішнього відбиття проводиться в діапазоні хвильових чисел 400-4000 см⁻¹ з кроком 0,5 см⁻¹. Спектри реєструють детектором спектрометра при десятикратному засвічуванні ІЧ-променем, а потім підсумовуються.

Дослідження Sausan Al-Riyami щодо ІЧ Фур'є легованих азотом ультрананокристалічних алмазно-гідрогенізованих композитних плівок з аморфного вуглецю, отриманих методом імпульсного лазерного осадження [30]. Дослідження проводилося з композитними плівками ультрананокристалічного алмазу /гідрованого аморфного вуглецю (а-С:Н), легованого азотом, які мають n-тип провідності з підвищеною електропровідністю, були виготовлені методом імпульсного лазерного осадження, і їх структурно досліджено ІЧ Фур'є. Плівка з вмістом азоту 7,9 ат. % мала стан n-типу з електропровідністю 18 См/см при 300 К. У спектрах ІЧ Фур'є виявлено піки за рахунок домішок азоту, C=N, C-N та CНn (n=1, 2, 3) смуги. sp² -CHn/(sp² -CHn+ sp³ -CHn). З аналізу спектрів ІЧ Фур'є було виявлено, що вміст водню в плівці збільшується зі збільшенням вмісту азоту.

Таблиця 1.3

Положення в ІЧ-спектрах смуг поглинання, які відповідають кисне- та азотвмісним групам

Функціональні групи/тип коливання	Хвильове число, см ⁻¹	Посилання
C-C	800–1800	[21]
C-C з (N – 0 мас.%)	1585 та 1220	

C-C (N - 8.2 мас.%)	1590 та 1261	
C≡N	2200	[22]
C = N	1340	[23]
ν (C-N)	1255	[24]
ν (C-N)	1166 1147 1142	[25]
δ (N-H)	1510 779	[25]
ν (C-N)	1166 1147 1142	[26]
ν (C-N)	1185 1148	[27]
ν (C=O), Cb, A-L	1744 1695, 1775 1697 1647	[28]
ν (C=O), Cb	1692-1650	
Cb	1750-1640	
ν (C=O), Qu	1695	
C=C сполуч.	1640-1680	
C=C аром.	1510-1150,1546- 1510	
ν (C=C)	1539-1519	
ν (C-OH)	1211, 1177 Плече1423	

Ph ν (-OH)		
Ph	1220-960	
ν (C-OH), ν (-OH)	1203 плече 1418	
ν _s (=C-O-C), етерні	981-1000	
ν (C-O-C), етерні, А-L	985 1077	
ν (C-O-C), етерні, А-L	984 1034	
Ph, E	1203 1034	
γ (C-H), бензольне кільце	810	
(C-O-C) Cb, A-L, Ph	1697 1177 1423 985	
Ph	1203 1418	
E	1034, 984	
CO ₂	2300 cm ⁻¹	
CH _n bonds (n=1, 2, 3)	Між 2700 та 3100	[29]
O-H	3600-3700	
sp ³ -CH	2905	
sp ³ -CH ₃	2884	

Домішки азоту	2844	
O-H	3600 – 3400	[30]
кисневмісні функціональні групи	~1800 – 1000	
поглинання карбонільної групи в карбонових кислотах, альдегідах, кетонах і лактонах	1710	
Є результатом вібрації C-H, а також внаслідок деформаційної вібрації C-O-H	1430 – 1440	
C-O розтягнення в ефірах, лактонах, ангідридах, карбонових кислотах	1400 – 1000	
C-O-H у фенолах і карбонових кислотах	1210 – 1240	
C=C і виникають бензольні кільця	нижче 1000	
ароматична група бензолу	1200 – 1240	
N-O	1300 та 1500	
C=O	1700	
O=H	3660	
метильна функціональна група	2850-2960	
C=O	1720	[32]
C=C	1620	
COOH	1010	
C-OH	1110 cm-1	
C-H	3100-3000	[33]
C-C	1600, 1500 та 1450	
O-H	1400-1300	
C-O	1250	
-CH ₂ -	2930; 2850; 1465; 1305; 1300; 720	[34]
C-H	3100-3000; 1400; 1000-600	

C=C	1680–1600	
C-H	3100–3000; 1275–1000; 900– 690	
C=C	1650–1430	
C-S	700–600	
C = N розтягування	1340	
(C = N)	1635	[35]
s-триазинове кільце	1465	
-CN функціональні групи	2100	
NH, NH ₂	3000-3500	
Нітрил -CN функціональні групи	2100	

Метою даної роботи є вивчення впливу амінування (концентрації та природи прищепленого аміну) на взаємодію з електромагнітним випромінюванням у Ка- та Х-діапазонах.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні реактиви і матеріали

Як вихідний матеріал використовували вуглецеве волокно (ВВ) на основі поліакрилонітрилу (ПАН). ВВ ПАН належить до мікропористих матеріалів, його площа поверхні за методом БЕТ (Брунауера–Еммета–Теллера) дорівнює 900 м²/г; загальний об'єм пор V_{tot} становить 0,19 см³/г. Це волокно відносять до неокислених вуглецевих волокнистих матеріалів. Діаметр елементарного волокна складає 6-10 мкм. За даними СЕМ–ЕДС аналізу вихідне волокно складається з вуглецю, кисню та азоту, і середнім вмістом вказаних елементів 90.37, 4.29, 5.34 % мас відповідно (див.розділ 3).

Для модифікування вуглецевого волокна його відмивали дистильованою водою до рН промивних вод 5,5 – 6,0. Спочатку створювали шар бромовмісних функціональних груп у поверхневому шарі волокна та потім заміщували на аміногрупи.

Таблиця 2.1.




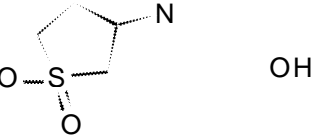

Характеристика вуглецевого волокна

Сировина	Поліакрилонітрил
Питома поверхня	900 м ² /Г
Сорбційний об'єм пор за водою	0,19 см ³ /Г
Діаметр елементарного волокна	6-10 мкм
Макрофотографія	
Мікрофотографія поверхні ВВ (СЕМ)	

Використано для бромовання – рідкий Br₂ та бромовання розчином KBr₃, а для амінування – спиртові розчини амінів зазначені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2.

Використані аміни для модифікування вуглецевого волокна на основі поліакрилонітрилу

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

2.2. Методики модифікування вуглецевого волокна

Бромовання рідким бромом: у методі рідкофазного бромовання зразків, зразок волокна масою 5 г піддавали обробці рідким бромом (об'ємом 5 мл), попередньо висушеним над концентрованою сульфатною кислотою за кімнатної температури. Після цього зразок обробляли насиченим розчином оксалату калію об'ємом 200 мл до припинення виділення газу, промивали водою до відсутності іонів броду у промивних водах та висушували при 120 °С протягом 2 годин.

Бромовання розчином броду в водному розчині бродиду калію (бромовання розчином KBr₃): зразок волокна масою 5 г піддавали бромованню протягом години, використовуючи 60 мл бромуючого розчину, який містив 20 г KBr₃ та 10 г Br₂. Після цього зразок обробляли насиченим розчином оксалату калію об'ємом 200 мл допоки відбувалося виділення газу, а потім ще годину.

Після цього зразок промивали водою до відсутності іонів бром у промивних водах, і висушували при температурі 120 °С протягом ще 2 годин. Цей метод обробки зразків волокон відносять до рідкофазного синтезу з використанням броміду калію як бромуючого агенту.

Заміщення бром на аміногрупи: зразки бромованого волокна заливали спиртовим розчином відповідного аміну (табл. 2.1.), а потім піддавали нагріванню в автоклаві за температури 120 °С протягом 15 годин. Після охолодження волокна для видалення фізично сорбованого аміну, промивали водою та хлоридною кислотою. Далі, промивали водою до нейтральної реакції промивних вод.

2.3 Методи дослідження вуглецевого волокна

2.3.1 Скануюча електронна мікроскопія

За допомогою скануючого (растрового) електронного мікроскопа (зображено на схемі на рис. 2.1.) отримують зображення поверхні зразків з високою роздільною здатністю. Отримані зображення виглядають об'ємно та дозволяють вивчати структуру поверхні зразка. Скануючий електронний мікроскоп може працювати у режимі відбитих електронів або вторинних електронів. Режим вторинних електронів дозволяє краще відобразити морфологію поверхні зразка, тоді як режим відбитих електронів дозволяє отримати інформацію про елементний склад зразка. Проте, інтенсивність сигналу у режимі відбитих електронів зростає зі збільшенням середнього атомного номера елементів на поверхні зразка, що пов'язано з кращим розсіюванням електронів важкими елементами.

Енерго-дисперсійна спектроскопія (ЕДС) дозволяє отримати інформацію про елементний склад поверхневого шару зразка. За допомогою реєстрації

характеристичного рентгенівського випромінювання елементів можна визначити присутність та кількість кожного елемента на поверхні зразка. Елемент визначається за його енергією випромінювання. Інтенсивність випромінювання пропорційна вмісту досліджуваного елемента.

У цій роботі зразки були досліджені за допомогою скануючого (растрового) електронного мікроскопа Tescan Mira 3 LMU в приватній лабораторії НАНОМЕДТЕХ, використовуючи відповідне програмне забезпечення. Роздільна здатність ЕДС-аналізатора на найменшому діаметрі ділянки на поверхні зразка складає 1 мкм, а найбільша глибина проникнення становить 1,5 мкм.

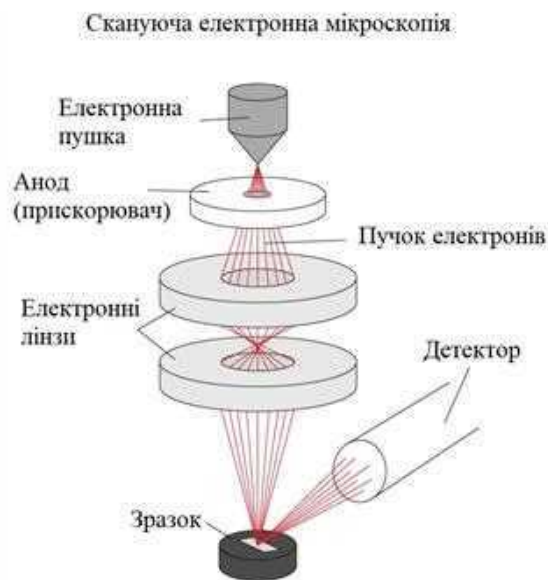


Рис. 2.1. Схема скануючого електронного мікроскопа

В роботі СЕМ використовується пучок високоенергетичних електронів для сканування поверхні зразка та формування зображення. У СЕМ, електрони випускаються з електронної пушки та фокусуються на маленьку точку на поверхні зразка за допомогою керованих електромагнітних полів. Ця точка становить декілька нанометрів в діаметрі. Після того, як електрони взаємодіють з поверхнею зразка, вони відбиваються або розсіюються, і це спричиняє випромінювання вторинних та відбитих електронів та рентгенівських променів. СЕМ використовує детектор, який сканує зразок рядок за рядком, збираючи дані

про сигнали, що відбиваються від кожної точки на поверхні. Комп'ютер аналізує та обробляє сигнали детектора, перетворюючи їх на зображення поверхні зразка з високою роздільною здатністю. Таким чином, СЕМ дозволяє вивчати морфологію поверхні та хімічний склад зразків з високою точністю та деталізацією.

2.3.2 Хімічний аналіз

Для кількісного визначення вмісту бромиду, при температурі 400 °С вуглецеві зразки волокон піддали розчиненню в розплаві NaOH/NaNO₂ у скловуглецевому тиглі. Після охолодження отриманий розплав розчинили у воді і перенесли дистильованою водою в колбу. Щоб видалити залишкові іони, додали азотну кислоту і визначили вміст бромід-іонів методом Фольгарда, оберненим титруванням. Додали розчин нітрату срібла до отриманого розчину, який був відтитрований. Залишок срібла визначали титруванням 0,05 моль/л розчином роданіду амонію в присутності іонів Fe³⁺. Після досягнення точки еквівалентності з'являється надлишок SCN⁻-іонів, що утворюють з Fe³⁺ комплекс червоного кольору [FeSCN]²⁺.

Розрахунки кількості речовини $\nu(\text{Br}^-)$ (2.1) та концентрації $c(\text{Br}^-)$ (2.2.) прищепленого бромиду чи хлориду в поверхневому шарі ВВ проводили за формулами:

$$\nu(\text{Br}^-) = C(\text{Ag}^+) \cdot V(\text{Ag}^+) - C(\text{SCN}^-) \cdot V(\text{SCN}^-) \quad (2.1)$$

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, відповідно.

$$c(\text{Br}^-) = v(\text{Br}^-) / m_{\text{зр}} \quad (2.2)$$

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

2.3.3. Трансмiсiйна електронна мiкроскопiя

ТЕМ - це система, яка включає в себе електронний мiкроскоп, систему електронних лiнз, детектор електронiв та систему реєстрацiї зображень. Мiкроскоп складається з вакуумної камери, яка забезпечує захист електронiв вiд розсiювання, електронної гармати, яка генерує пучок електронiв, системи електронних лiнз, яка фокусує пучок на зразку, та детектора електронiв, який реєструє електрони, що проходять через зразок. Окрiм того, система реєстрацiї зображень використовується для отримання зображення структури матерiалу, i може бути здiйснена рiзними способами, такими як фотопластинки або електроннi детектори.

Для здiйснення дослiджень з використанням ТЕМ використовують тонкi зрiзи матерiалу. ТЕМ має багато переваг, однiєю з яких є його висока роздiльна здатнiсть, що дозволяє вивчати структуру матерiалiв на дуже малих масштабах, включаючи рiвень окремих атомiв. Бiльше того, ТЕМ дозволяє визначати хiмiчний склад матерiалiв та дослiджувати їх фiзичнi властивостi.

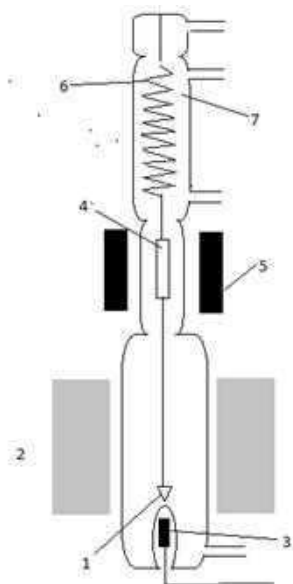
Одним з ключових застосувань ТЕМ є дослiдження наноматерiалiв та наноструктур. Цi матерiали мають унiкальнi властивостi, якi залежать вiд їх структури та розмiрiв, i ТЕМ дозволяє вивчати цi властивостi на найменших масштабах [36].

Зображення з високою роздільною здатністю (ТЕМ) були здобуті на просвічувальному електронному мікроскопі, моделі JEOL JEM-2100F, який працює за напругою прискорення 200 кВ. Для підготовки зразків для ТЕМ, їх подрібнювали в агатовій ступці, а потім диспергували у розчині етанолу. Після цього, 10 мкл отриманої колоїдної суспензії наносили на мідну мікросітку з вуглецевим покриттям (з нанесеною колодієвою плівкою) та поміщали у вакуумну камеру для випаровування розчинника. Далі, крапля суспензії висушувалася при кімнатній температурі та запилювалася тонким шаром вуглецю. Стандартна мікросітка для ТЕМ має діаметр 3,05 мм та товщину та розмір комірок, які можуть бути від декількох до 100 мкм. Зразок розміщується на мікросітці діаметром близько 2,5 мм. Зазвичай мікросітки виготовляють з міді або золота. Товщина електронно-прозорих зразків зазвичай менше 100 нм, але це значення залежить від напруги прискорення. Після того, як зразок було вставлено в ТЕМ, його потрібно ретельно налаштувати, щоб розташувати область, яка цікавить, в певній орієнтації. Для цього, на столику ТЕМ можна переміщувати зразок в площині XY, регулювати його висоту по Z і, зазвичай, нахил в одному напрямку, паралельному осі бічних тримачів для введення.

Для отримання зображення зразків вуглецевих наноматеріалів в роботі використовувався світлий режим візуалізації поля, при якому зображення формується завдяки поглинанню електронів у зразку. В цьому режимі товстіші регіони зразка відображаються темніше, тоді як регіони, які не містять зразка, відображаються яскравіше (світліше). Цей метод називають реєстрацією у світлому полі. Отримане ТЕМ зображення є простою двовимірною проекцією зразка на площину, що перпендикулярна до оптичної осі. В першому наближенні цей процес може бути змодельований за допомогою закону Бера, а складніший аналіз потребує фазового моделювання. Структура нанокристалів досліджувалась методами електронної дифракції.

2.3.4 Термогравіметричний аналіз

Для дослідження термічних перетворень в зразках вихідного та модифікованого вуглецевого волокна використовувався метод термогравіметричного аналізу (ТГА) [24-29]. Зразки нагрівали в атмосфері аргону зі швидкістю $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ в діапазоні температур від 30 до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наважка зразка становила приблизно 50 мг з точністю $0,0001\text{ г}$. Метод ТГА використовували для визначення термічної стійкості синтезованих зразків та концентрації деяких типів поверхневих груп. У більшості випадків отримані температурні залежності зміни маси супроводжувались розкладом різних поверхневих груп, що ускладнювало інтерпретацію даних та встановлення концентрації окремих видів груп. Оптимальним рішенням цієї задачі є розклад температурних залежностей за допомогою функцій Гауса на складові компоненти з подальшим інтегруванням кожного піку. Для термогравіметричного аналізу використовували установку, яка зображена на рис. 2.2.



1. зразок;
2. піч;
3. термopapa;
4. стержень;
5. лінійний трансформатор;
6. пружина;
7. скляний термостатований корпус.

Рис. 2.2. Схема реактора для проведення термогравіметричних досліджень

На рис. 2.2. Зміна маси зразка (1) при бромованні призводить до зміни положення пружини (6), що розташована в скляному термостатованому корпусі (7). 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 (2) і вимірюється за допомогою термопари (3). Гравіметрична частина установки може працювати у вакуумі або у заданій газовій атмосфері.

2.3.5 Термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія

Методика дослідження полягає в тому, що спочатку зразок вакуумують, а потім нагрівають зі швидкістю $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ до температури від 20 до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Мас-спектрометрично аналізуються всі леткі продукти, що десорбуються або розкладаються. Для цього використовують мас-спектрометр, який записує мас-спектри циклічним способом. Таким чином, отримують набір мас-спектрів для різних температур зразка. Залежність інтенсивності в мас-спектрі від температури зразка для кожного значення m/z називається термодесорбційним профілем. Аналізуючи профіль, можна зрозуміти, які продукти десорбувалися. Якщо форми профілів для різних m/z збігаються, це свідчить про те, що це продукти одного й того ж процесу. Мас-спектр у цьому дослідженні отримано за допомогою електронної іонізації з енергією 70 еВ, застосовуючи однополярний квадрупольний мас-спектрометр MX 7304 A.

2.3.6 Дослідження мікрохвильових властивостей

Панорамний вимірювач призначений для спостереження на екрані осцилографічного індикатора частотних характеристик параметрів розсіювання хвилеводних багатополосників НВЧ та вимірювання коефіцієнту стоячої хвилі та ослаблення. Прилад складається з блоку генератора (ГКЧ) та вимірювача-

індикатора. До складу приладу на рис. 2.3. входить комплект спрямованих відгалужувачів з детекторами НВЧ.

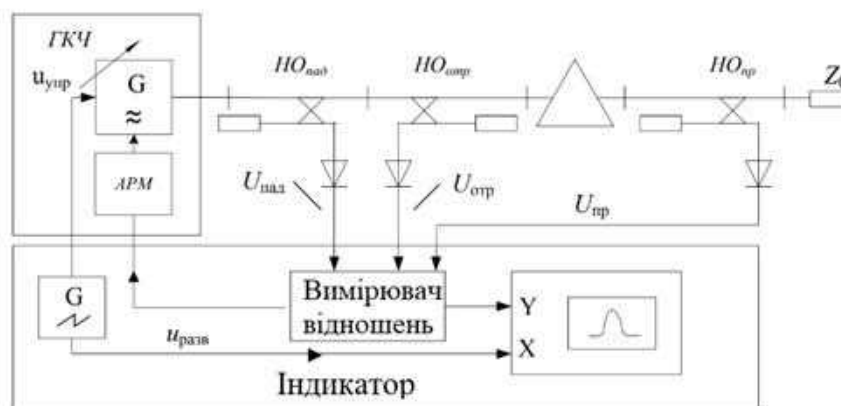


Рис. 2.3. Структурна схема установки для НВЧ досліджень.

Спрямованість відгалужувачів порядку 30 дБ, коефіцієнт перетворення детекторів 2 мВ/мВт (з урахуванням ослаблення ПЗ) при струмі зміщення 50 мА.

На рис. 2.3 генератор колювальної частоти (ГКЧ) забезпечує ручну або автоматичну перебудову частоти в встановлених межах. Головні вимоги до ГКЧ аналізатора ланцюгів НВЧ – широкий діапазон перебудови частоти при мінімальній варіації амплітуди, рівень вихідної потужності не менше кількох мВт, відсутність побічних колювань та гармонік. Ці вимоги суперечливі та обмежують діапазон перебудови частоти ГКЧ до 40-60% на частотах близько 10 ГГц та вище. Керування частотою ГКЧ здійснюється пилкоподібною напругою розгортки, по амплітуді – системою автоматичного регулювання потужності (АРМ).

Фізичне значення досліджуваних параметрів: параметр S_{11} характеризує відносну кількість електромагнітної енергії, яка відбивається від поверхні матеріалу, а параметр S_{21} відображає відносну кількість енергії, яка проходить через матеріал при проходженні електромагнітного випромінювання. Вимірювання таких параметрів у прямокутній хвилеводній системі, де

досліджуваний зразок розміщується в середині хвилеводу, дозволяє визначити напруженість електромагнітних полів уздовж лінії передачі. В даному дослідженні як дослідний матеріал, використовувалися вуглецеві тканини одного шару.

Дослідження параметрів матеріалів були проведені в діапазонах частот 8,15–12,05 ГГц (30мм або Х-діапазон) та 25,86–37,5 ГГц (8мм або Ка-діапазон). В обох діапазонах була застосована однакова методологія, включаючи налаштування та калібрування аналізатора мереж для вимірювання електромагнітного випромінювання, що проходить або відбивається через досліджувані зразки вуглецевого волокна.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИХІДНОГО ТА АМІНОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА

3.1 Результати дослідження вуглецевого волокна методом скануючої електронної мікроскопії

На рис. 3.1. наведено результати СЕМ-ЕДС вихідного ВВ ПАН (мас. %)

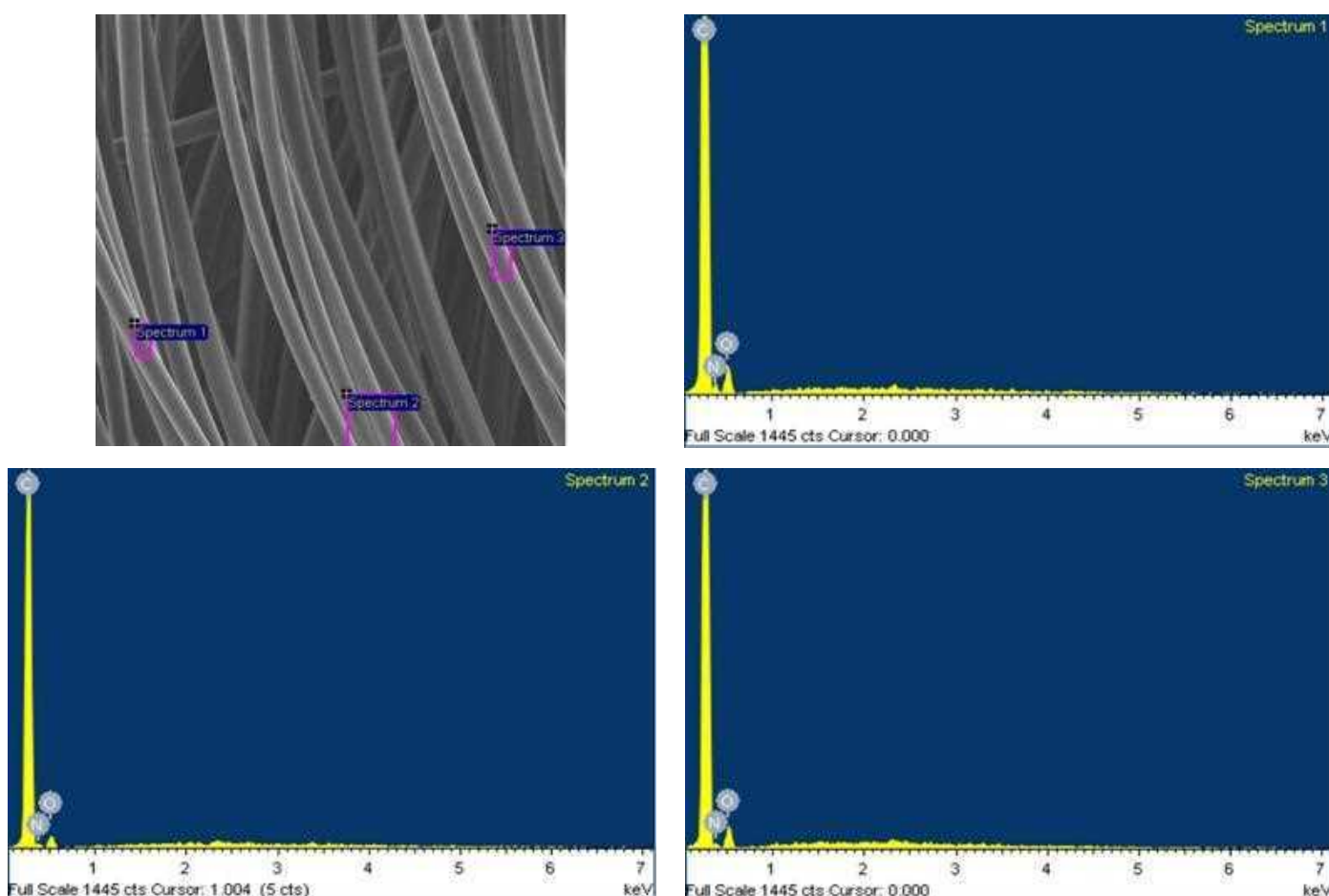


Рис. 3.1. Хімічний аналіз поверхні вуглецевого волокна, отриманої методом СЕМ-ЕДС.

Хімічний аналіз рис. 3.1. показує, що вихідне волокно містить, крім вуглецю, ще і атоми інших елементів – гідроген, кисень, азот тощо.

Отримані методом СЕМ-ЕДС дані концентрації карбону, азоту та кисню.

Спектр	С	N	O
Спектр 1	88.99	6.64	4.36
Спектр 2	90.35	5.55	4.10
Спектр 3	91.78	3.83	4.39
Середнє значення	90.37	5.34	4.29
Середнє відхилення	1.39	1.42	0.16
Максимальне	91.78	6.64	4.39
Мінімальне	88.99	3.83	4.10

Отримані методом СЕМ дані вказують на присутність карбону, азоту та кисню. Середня концентрація за даними СЕМ-ЕДС складає: вмісту вуглецю – 90.4 % мас, азоту - 5.3 % мас, кисню - 4.3 % мас, результати наведені на спектрах рис. 3.1.

На рис. 3.2. наведено результати СЕМ-ЕДС вихідного вуглецевого волокна модифікованого бромом з подальшим заміщенням на моноетаноламін (мас. %)

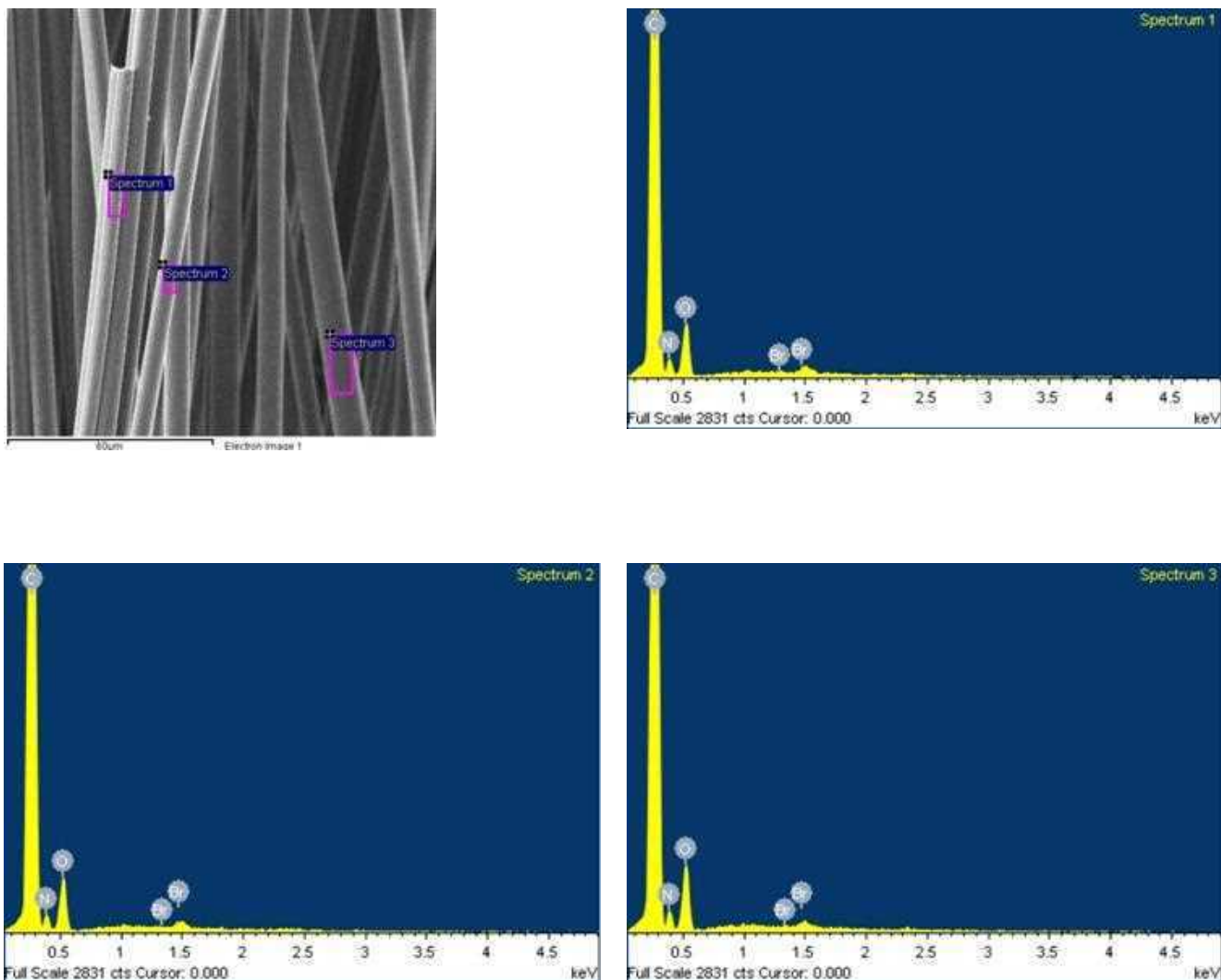


Рис. 3.2. Хімічний аналіз поверхні ВВ ПАН/Br₂/МЕА, отриманої методом СЕМ-ЕДС.

Хімічний аналіз рис. 3.2. показує, що при модифікації ВВ ПАН бромом з подальшим заміщенням на моноетаноламін, відбувається заміщення броду на азот та збільшується концентрація азоту.

Таблиця 3.2.

Отримані методом СЕМ-ЕДС дані концентрації карбону, азоту, кисню, бромю.

Спектр	C	N	O	Br
Спектр 1	83.85	8.23	7.12	0.80
Спектр 2	85.28	6.97	6.94	0.82
Спектр 3	83.90	8.08	7.44	0.58
Середнє значення	84.34	7.76	7.17	0.73
Середнє відхилення	0.81	0.69	0.26	0.13
Максимальне	85.28	8.23	7.44	0.82
Мінімальне	83.85	6.97	6.94	0.58

Середня концентрація за даними СЕМ-ЕДС вмісту вуглецю – 84,3 % мас, азоту – 7,8 % мас, кисню – 7,2 % мас та бромю - 0,7 % мас результати наведені на спектрах рис. 3.2.

На рис. 3.3. наведено результати СЕМ-ЕДС вихідного вуглецевого волокна модифікованого калій бромідом з подальшим заміщенням на етилендіамін (мас. %)

Отримані методом СЕМ дані концентрації карбону, азоту, кисню та бром у на рис. 3.3.

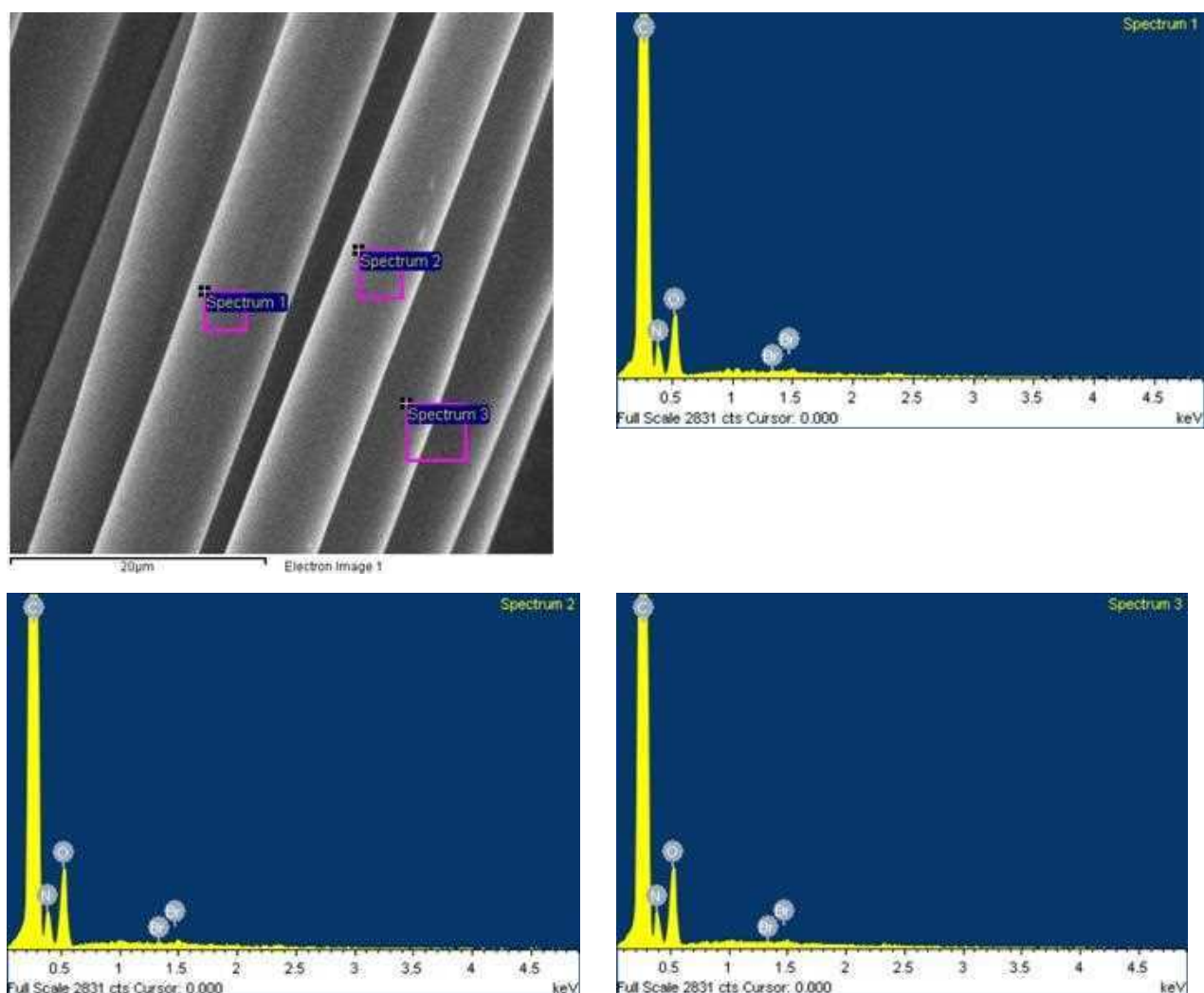


Рис. 3.3. Хімічний аналіз поверхні ВВ ПАН/КВr₃/En, отриманої методом СЕМ-ЕДС.

Хімічний аналіз рис. 3.3. показує, що при модифікації ВВ ПАН калій бромідом з подальшим заміщенням на етилендіамін, відбувається заміщення бром у аміногрупи, про що свідчить зростання концентрації азоту, бром в даному зразку практично відсутній.

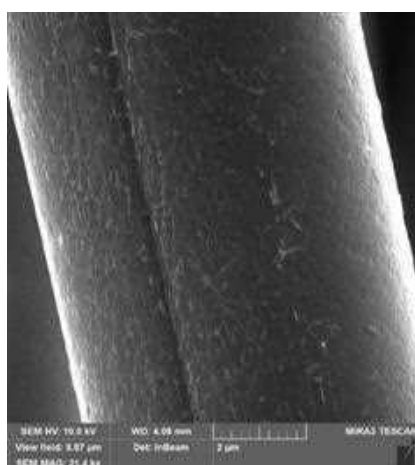
Таблиця 3.3.

Отримані методом СЕМ-ЕДС дані концентрації карбону, азоту, кисню та бромру.

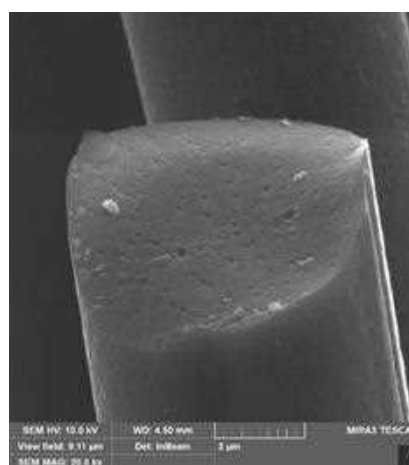
Спектр	C	N	O	Br
Спектр 1	85.41	9.32	5.22	0.04
Спектр 2	83.60	10.29	6.05	0.05
Спектр 3	83.77	9.97	6.21	0.04
Середнє значення	84.26	9.86	5.83	0.05
Середнє відхилення	1.00	0.50	0.53	0.00
Максимальне	85.41	10.29	6.21	0.05
Мінімальне	83.60	9.32	5.22	0.04

Середня концентрація за даними СЕМ-ЕДС вмісту вуглецю - 84.3 % мас, азоту - 9.9 % мас, кисню - 5.8 % мас та бромру - 0,1 % мас результати наведені на спектрах рис. 3.3.

На рис. 3.4. наведено СЕМ-зображення вихідного ВВ ПАН та на рис. 3.5. отриманого бромруванням з подальшим амінуванням

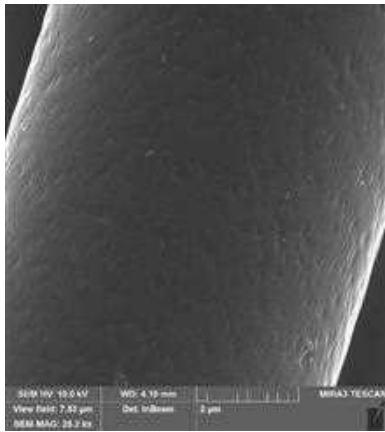


а)

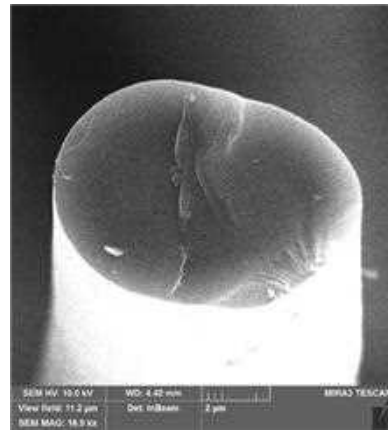


б)

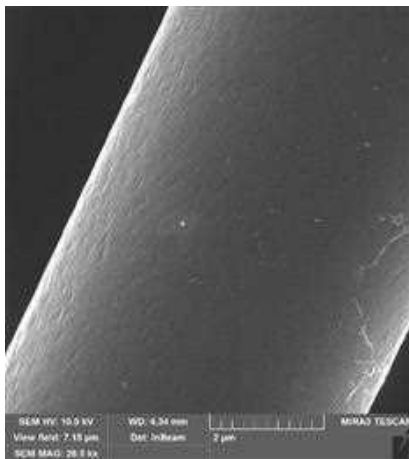
Рис. 3.4. Мікрофотографія поверхні вихідного ВВ ПАН



а)



б)



в)



г)

Рис. 3.5 Мікрофотографія поверхні ВВ ПАН модифікованого рідким бромом та водним розчином бром у броміді калію з подальшим заміщенням бром на аміногрупи.

Як видно з табл.3.2 та 3.3 в амінованих разках бром або відсутній або спостігається в слідових кількостях, що свідчить про практичне повне заміщення бром на аміногрупи і підтверджується методом ХА.

ВВ ПАН являє собою поздовжній вуглецевий каркас, в який вплетено перпендикулярно до нього волокно наповнювач (рис. 3.4.). Амінування не викликає змін морфології поверхні після хімічної обробки бромом в порівнянні

з вихідним ВВ ПАН (рис. 3.4.). Отже, модифікування бромом та бромідом калію з подальшим заміщенням броду на аміни не впливає на поверхню ВВ ПАН, вуглецева поверхня залишається гладкою, без видимих змін, що вказує на те, що модифікування за наведеними методиками є досить м'яким методом функціоналізації поверхневого шару вуглецевих матеріалів, який не приводить до пошкодження поверхні, появи дефектів чи руйнування мікропористої структури волокна (рис. 3.5.).

3.2 Результати дослідження вуглецевого волокна методом трансмісійної електронної мікроскопії

На рис. 3.6 наведено мікрофотографії структури волокна, отримані методом ТЕМ. Дане вуглецеве волокно належить до мікропористих матеріалів, з середнім розміром мікропор до 2 нм.

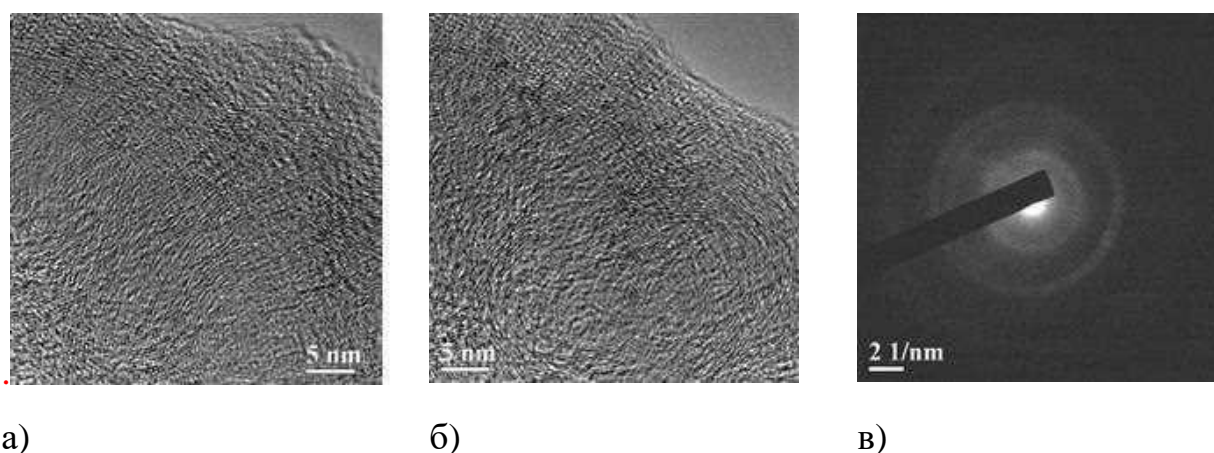


Рис 3.6. ТЕМ мікрофотографії (а, б) та електронна дифракція (в) вихідного ВВ ПАН.

Одним із складових елементів даного волокна (рис. 3.6.) є азот, оскільки воно оримується із азотовмісної сировини (поліакрилонітрилу). Серед всіх інших елементів елемент азоту має великий вплив на зшивання між кристалітами графіту. Атоми азоту у вуглецевих волокнах можуть існувати в трьох формах: заміщені атоми вуглецю в ароматичних кільцях; розташовані в ароматичних кільцях, з'єднаних між собою впоперек графітових площин; розташовані на краях графітових площин. Останній тип атоми нітрогену легко видаляються, що може утворювати багато активних висячих зв'язків на краях графітових площин. Ці висячі зв'язки можуть реагувати з вуглецем sp^2 або вуглецем sp^3 , утворюючи графітові площини, що є важливою причиною збільшення графітових кристалітів. [37]

Типовим є факт, що щільність вуглецевих волокон збільшується (з 1,76 до 1,88 г/см³) з підвищенням температури термообробки, що пов'язано з видаленням домішкових елементів та усадкою графітових площин.

На рис. 3.6 наведено HRTEM-зображення кристалітів графіту та аморфного вуглецю. На HRTEM-зображеннях деякі гратчасті решітки з регулярним розташуванням представляють кристаліти графіту утворені серед неупорядкованих структури, відомих як аморфний вуглець. Оскільки основною структурною одиницею вуглецевих волокон є турбостатичні графітові площини, немає чітких меж між кристалітами графіту та аморфним вуглецем у зразку. Типові графітові площини є короткими як в середині, так і на краях зразка, а їхнє вирівнювання нерегулярне і криволінійне вздовж осі волокна.

Хоча морфологія аморфного вуглецю неоднозначна, невелика кількість вуглецю на коротких відстанях sp^2 може бути знайдена в цих неупорядкованих ділянках. Припустимо, що вуглецеві волокна в основному складаються з шарів sp^2 вуглецю (кристалічний графіт) і кластерів вуглецю sp^2 (вуглецеподібний компонент). Таким чином, можна зробити висновок, що мікроструктура аморфного вуглецю складається з кластерів sp^2 -вуглецю та sp^2 -зв'язаного аморфного вуглецю.

Не всюди межі між кристалітами графіту та аморфним вуглецем є чіткими. Аморфний вуглець в основному розподіляється у двох областях: одна з них паралельна площинам укладання графіту, а інша – там, де графітові площини з'єднані між собою або зшиті.

Поява великої кількості впорядкованих графітових площин, паралельних осі волокна, пояснюється переходом від аморфного до кристалічного стану, що вказує на те, що турбостатична структура графіту поступово перетворюється на тривимірну графітову структуру. У порівнянні з графітовими площинами в області шкіри, порядок укладання графітових площин в області серцевини зморшкуватий уздовж осі волокна. Враховуючи, що кристаліти графіту з подібною орієнтацією об'єднуються в розгалужену мережу, створюючи безперервність структури графітових кристалітів. Якщо орієнтація сусідніх кристалітів графіту зовсім інша, вони перетворюються на структурні дефекти, такі як границі зерен, дислокації та дефекти укладки. Очевидно, що збільшення товщини і довжини кристалітів графіту тісно пов'язане з розподілом і еволюцією мікроструктури аморфного вуглецю.

Дифракційна картина свідчить про часткове упорядкування у волокнах. HRTEM- виявив частково впорядковану турбостатичну структуру з аморфними вуглецевими матрицями, а картина SAED представила три дифракційні кільця, що відповідають площинам (002), (101) і (110) вуглецевих матеріалів.

3.3 Результати дослідження вуглецевого волокна методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії

Згідно з даними ТПДМС (рис. 3.7 а) на поверхні вихідного волокна присутні кисневмісні групи, розкладання яких відбувається з утворенням переважно монооксиду вуглецю (m/z 28) [24-28]. Кисневмісні групи, деструкція яких відбувається при досить високих температурах (вище 600-700 °С) з утворенням СО можуть бути ідентифіковані як фенольні групи. Десорбція води

(m/z 18) відбувається в досить широкому температурному інтервалі, що свідчить про присутність на поверхні вихідного волокна фізично сорбованих форм води та форм, що утворюються внаслідок взаємодії кисневмісних груп. Десорбція CO_2 (m/z 44) відбувається при відносно низьких температурах - велика частина його виділяється при температурі до 300°C , що свідчить про присутність на поверхні вихідного волокна в основному фізично сорбованого діоксиду вуглецю. Методом ТПДМС встановлено присутність в продуктах десорбції фрагментів з m/z 80 і 82 (HBr) в рівній кількості, що відповідає природному співвідношенню ізотопів бромю (рис. 3.7. б, в). Сигнали фрагментів з m/z 79 і 81 (Br) значно менш інтенсивні і повністю синхронні з температурними залежностями виділення HBr, що вказує на утворення Br у результаті дисоціації HBr в джерелі іонів мас-спектрометра, а не в результаті розкладання бромовмісних груп на поверхні волокна.

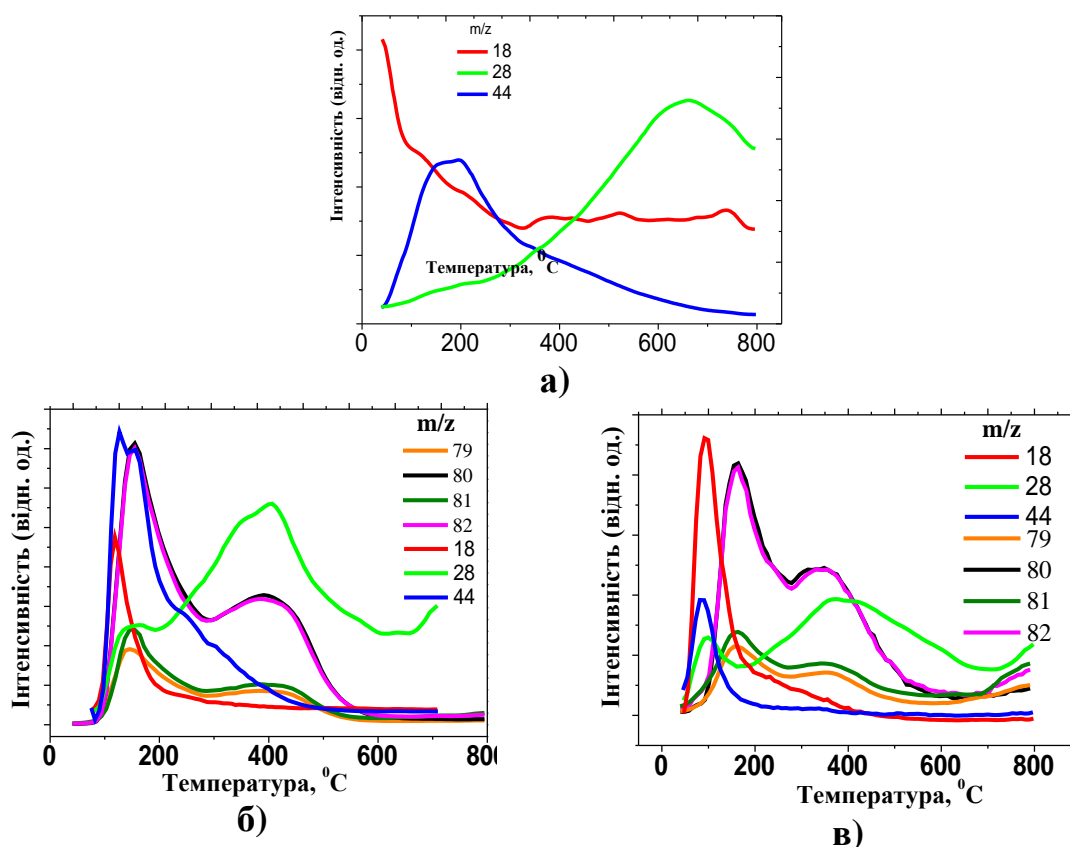


Рис. 3.7 ТПДМС-профілі: а) – зразок вихідного ВВ ПАН, б) – зразок ВВ ПАН/ Br_2 , в) – зразок ВВ ПАН/ KBr_3

Десорбція НВr відбувається в досить широкому температурному інтервалі (рис. 3.7. б, в), що свідчить про енергетичну неоднорідність поверхневих центрів, що беруть участь у бромованні. Згідно даних ТПДМС десорбція бромованого з поверхні волокна реєструється в інтервалі 90-600 °С з максимумами при 150 та 380 °С. Прищеплений бром є досить стійким і не гідролізує при тривалому зберіганні зразків при кімнатній температурі як на повітрі, так і у воді, гідроліз відбувається лише при обробці концентрованими розчинами лугів (особливо при нагріванні).

На рис. 3.8. представлені дані, отримані методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії бромованого ВВ ПАН з подальшим заміщенням бромованого аміни En та SuEn.

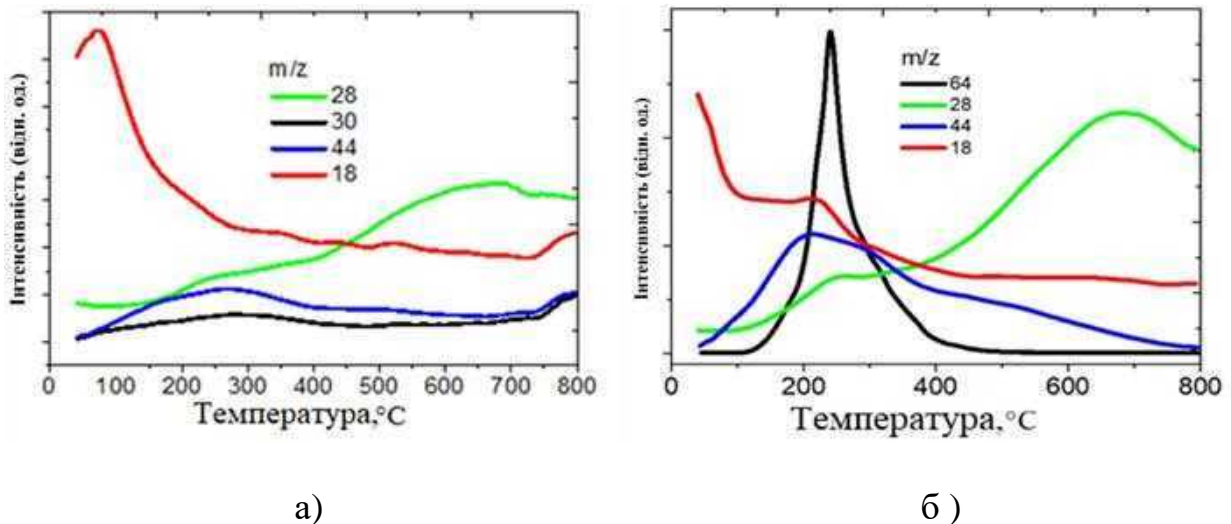


Рис. 3.8. Типові ТПДМС профілі: а) – зразок ВВ ПАН /Br₂/En, б) – зразок ВВ ПАН /Br₂/SuEn

Обробка бромованих вуглецевих волокон спиртовими розчинами амінів забезпечує одержання зразків, в яких спостерігається практично повна відсутність бромованого (рис. 3.9.). На термодесорбційних кривих для зразків, що були попередньо бромовані рідким бромом реєструються сигнали, що відповідають фрагментам, які утворюються при термодесорбції аміногруп з поверхні волокон.

Відомо, що інтенсивність піків молекулярних іонів амінів дуже мала внаслідок високої інтенсивності процесів розпаду. Дійсно, для використаних в даній роботі амінів практично не реєструються сигнали, що відповідають молекулярним іонам. У той же час присутні фрагментарні іони так званої «амінної серії» (з m/z 30, 44, 58, 72), що утворюються, в результаті α -розривів ковалентного зв'язку з подальшими перегрупувальними процесами. Десорбція з поверхні волокна фрагментів амінів (з m/z 30, 44, 58, 72 тощо) відбувається в температурному інтервалі 100-500 $^{\circ}\text{C}$. Зручно аналізувати методом ТПДМС зразок ВВ ПАН/ Br_2 / SuEn – за десорбцією сульфогрупи ($m/z = 64$, рис. 3.4. б).

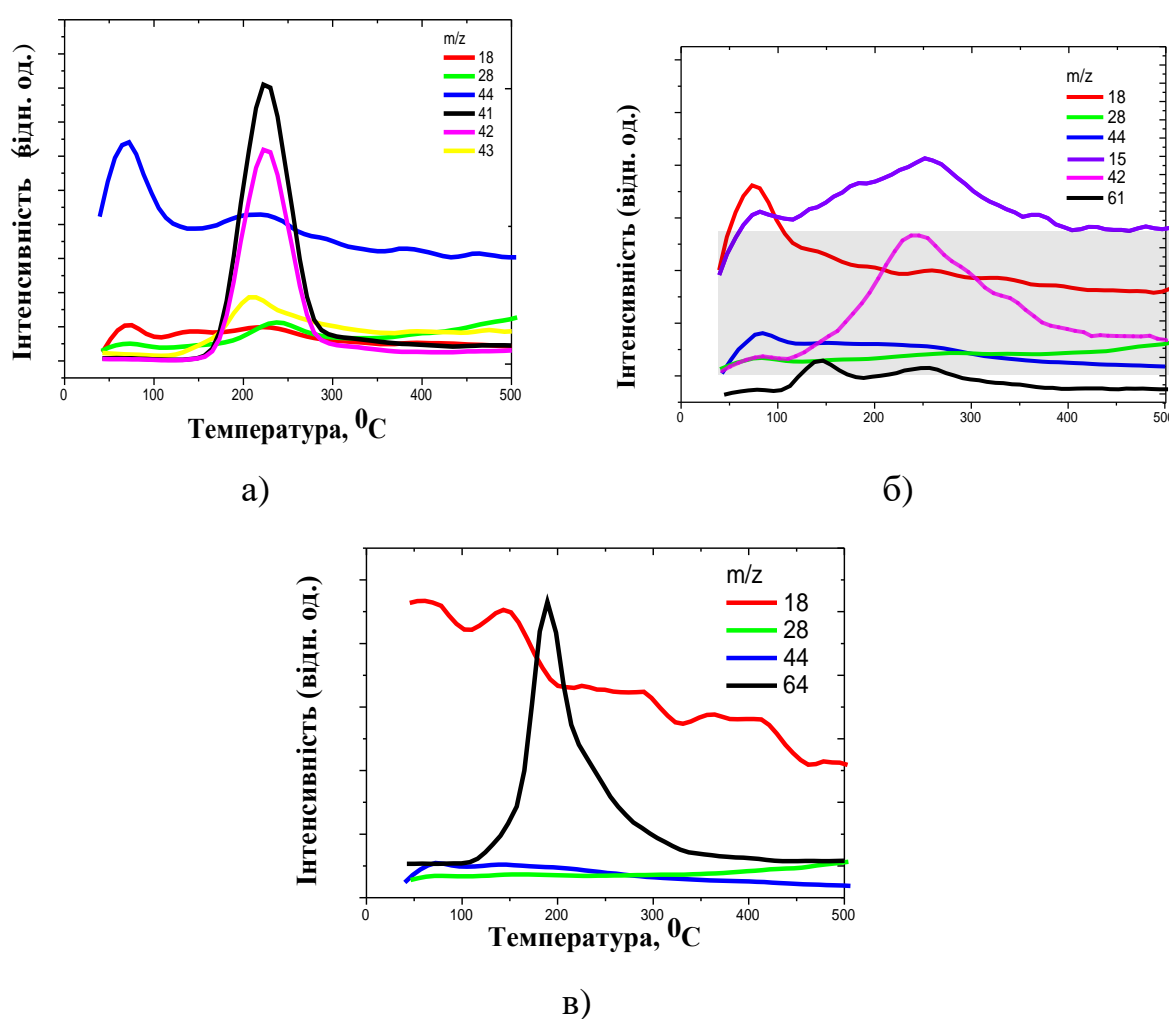


Рис. 3.9. Типові ТПДМС профілі: а) – зразок ВВ ПАН/ KBr_3 / Pu , б) – зразок ВВ ПАН/ KBr_3 / MEA , в) – зразок ВВ ПАН/ KBr_3 / SuEn

Десорбція з поверхні волокна фрагментів амінів (з m/z 30, 44, 58, 72 тощо) для зразків, що були попередньо бромовані бромідом калія відбуваються в температурному інтервалі 115-430 °С з максимумом при 220 ± 25 °С (рис. 3.9., табл. 3.4).

Таблиця 3.4.

Температурний інтервал (ΔT) та температури максимумів (T_{max}) деструкції аміногруп з поверхні вуглецевого волокна, визначені методом ТПДМС

Зразок	ΔT , °С	T_{max} , °С
ВВ ПАН/ Br_2 /En	100-450	290
ВВ ПАН/ Br_2 /Py	100-500	310
ВВ ПАН/ Br_2 /MEA	100-300, > 300	250
ВВ ПАН/ Br_2 /SuEn	100-500	230
ВВ ПАН/ KBr_3 /En	120-380	230
ВВ ПАН/ KBr_3 /Py	140-370	225
ВВ ПАН/ KBr_3 /MEA	140-400	245
ВВ ПАН/ KBr_3 /SuEn	115-430	190, 250

3.4 Результати дослідження волокна методом термогравіметричного аналізу

Відносна інтенсивність десорбції води і оксидів вуглецю є незначною, що вказує на присутність на поверхні вихідного волокна кисневмісних груп в невеликій кількості і підтверджується методом ТГА. Відповідно до цього методу, загальна втрата маси для вихідного ВВ ПАН становить всього 6,2 %, причому значна її частина 2,6 % припадає на температурний інтервал 30-200 °С, що пов'язано з десорбцією фізично сорбованих форм води і CO_2 (рис. 3.10. а). Втрата маси до 3 % при температурах, що перевищують 600 °С, пов'язана з розкладанням найбільш стійких поверхневих груп. За даними ТГА для вихідного волокна втрата маси в досліджуваному інтервалі температур складає 6,5 % (рис. 3.10. а).

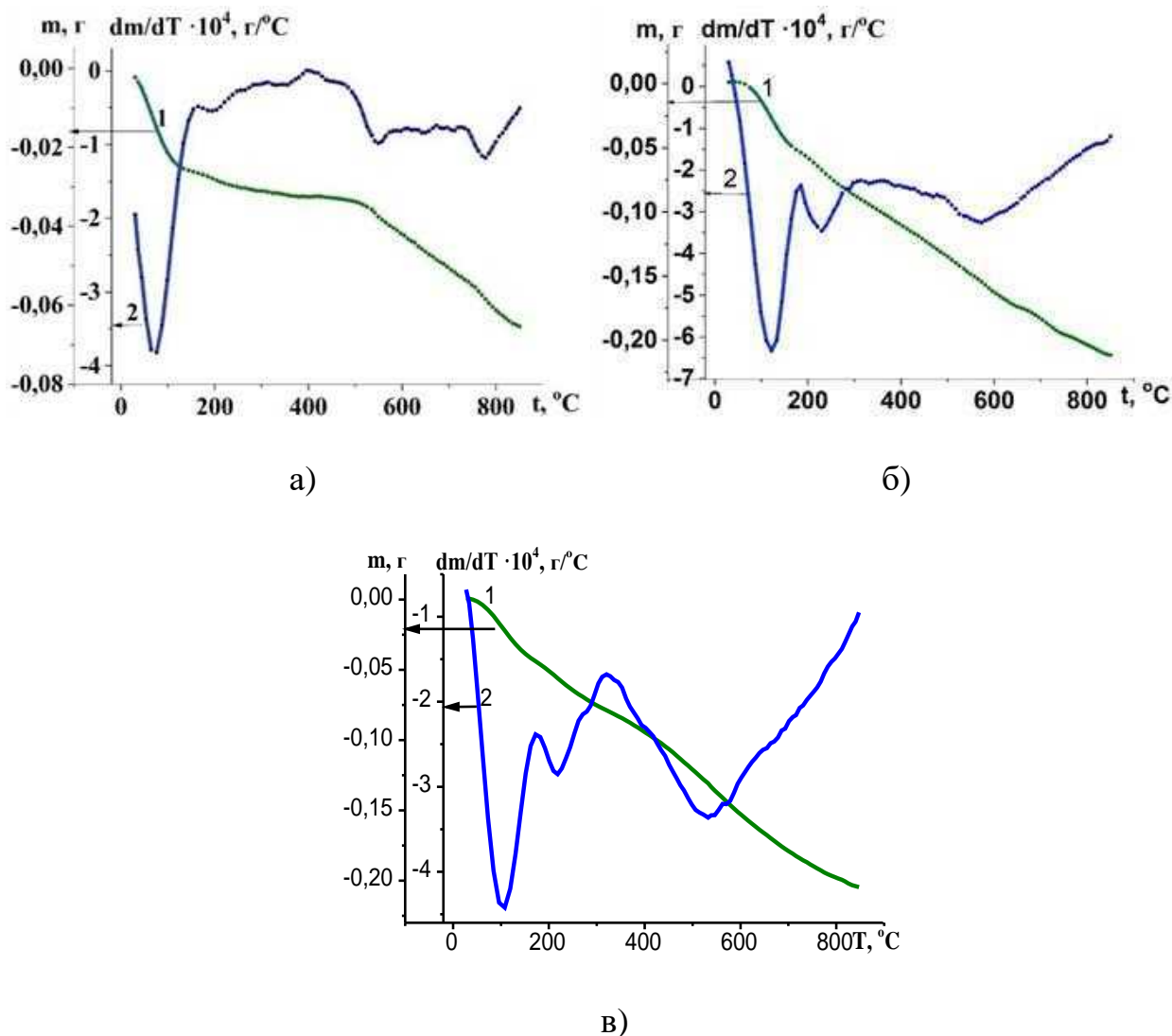


Рис. 3.10. ТГА-профілі: температурна залежність втрати маси в інтегральній (1) та диференційній формі (2): а) – вихідне ВВ ПАН, б) – зразок ВВ ПАН/Br₂, в) – зразок ВВ ПАН/КBr₃

Для бромованого зразка (рис. 3.10. б, в), порівняно з вихідним волокном (рис. 3.10. а), спостерігається суттєвий приріст маси, а на диференціальних кривих з'являється новий пік в області температур 180-320 °С, що відповідає низькотемпературній формі бромиду. На температурних залежностях втрати маси бромованих зразків присутні три максимуми – перший, що відповідає десорбції води з поверхні волокна – 120 °С, другий – відповідає десорбції низькотемпературної форми бромиду у вище вказаному температурному інтервалі

– 230 °С та третій – 570 °С, що відповідає десорбції високотемпературної форми бромиду та оксидів вуглецю. Згідно даних ТГА для зразка ВВ ПАН/Br₂ десорбція бромиду відбувається в інтервалі 180-320 °С з максимумом при 230 °С (рис. 3.10. б). Згідно даних ТГА для зразка ВВ ПАН/Br₃ десорбція бромиду відбувається в інтервалі 178-292 °С з максимумом при 220 °С (рис. 3.10. в). Згідно даних ТГА та ТПДМС для бромованого зразка порівняно з вихідним волокном відбувається зміщення максимуму виділення води на 50 °С у високотемпературну область, що свідчить про те, що поверхня волокна після бромовання стає більш гідрофільною. Десорбція бромиду відбувається в досить широкому температурному інтервалі, що свідчить, з одного боку, про досить високу термічну стійкість прищеплено бромиду, а з іншого – про можливість його заміщення на інші типи функціональних груп.

Отже, при бромованні отримано зразок вуглецевого волокна, що містить 0,5 ммоль/г бромиду. Температурні інтервали та температури максимумів десорбції бромиду, визначені методами ТПДМС та ТГА, узгоджуються між собою.

На рис. 3.11. температурні залежності втрати маси, отримані при модифікуванні бромовмісних прекурсорів амінами.

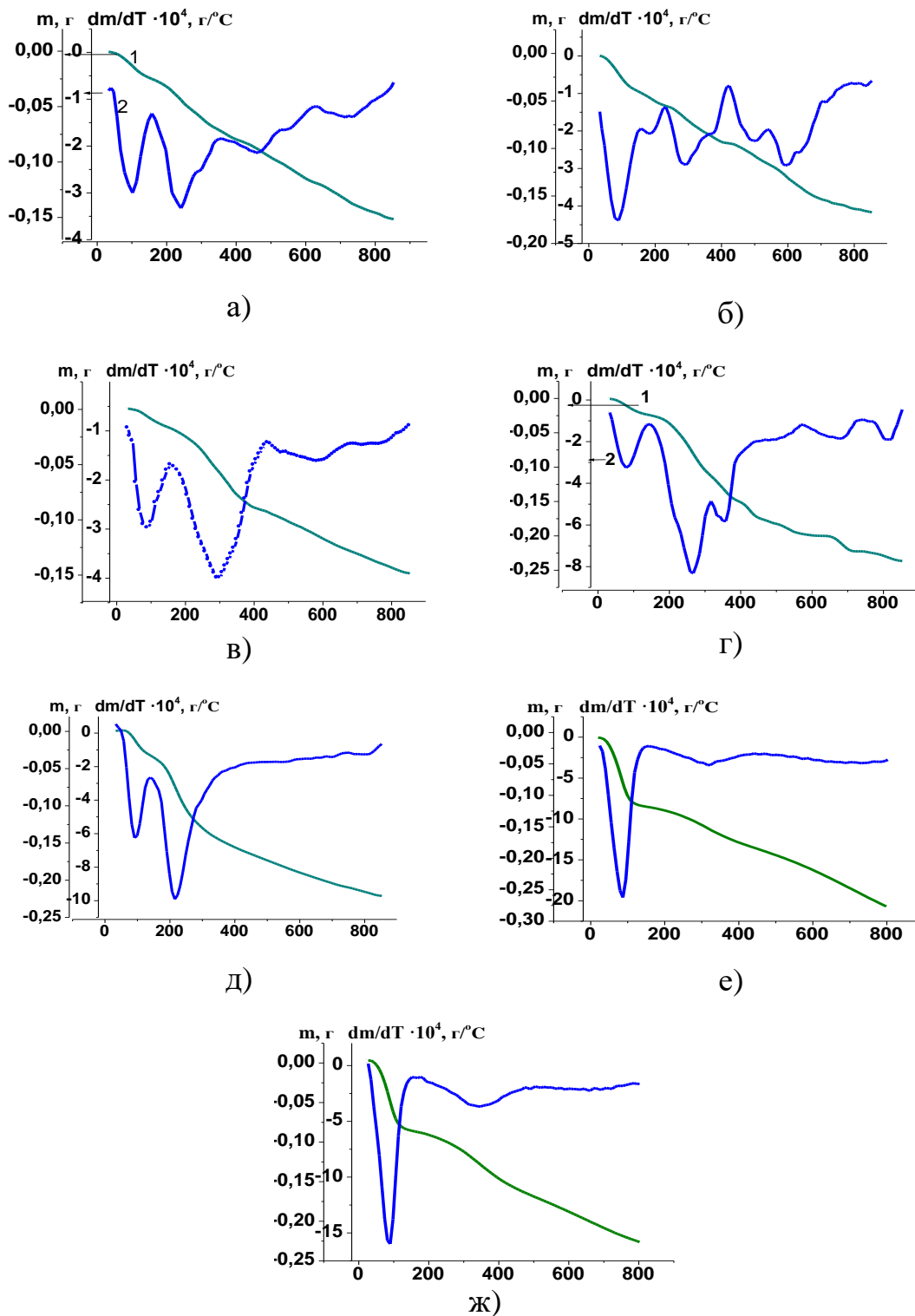


Рис. 3.11. Температурні залежності втрати маси в інтегральній (1) та диференціальній (2) формах для зразків амінованого волокна:
а – ВВ ПАН/Br₂/En, б – ВВ ПАН/Br₂/SuEn, в – ВВ ПАН/Br₂/Et₂N,
г – ВВ ПАН/Br₂/МЕА, д – ВВ ПАН/Br₂/Py, е - ВВ ПАН/KBr₃/En, ж – ВВ ПАН KBr₃/МЕА

За даними ТГА показано, що після обробки бромованого волокна спиртовими розчинами амінів на кривих втрати маси спостерігається пік в області 140-410 °С, що підтверджує процес заміщення броду аміногрупами (рис. 3.11.).

Згідно з даними ТГА, в результаті модифікування на поверхні зразків волокна відбувається утворення аміногруп в кількості 0,44-0,55 ммоль/г (табл. 3.5.). Крім істотного збільшення інтенсивності втрати маси в інтервалі 140-415 °С, модифікування бромованих зразків волокна амінами приводить до зміщення цього піку в високотемпературну область на 30-60 °С порівняно з температурами десорбції броду (крім ВВ ПАН/Br₂/SuEn). 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.

Таблиця 3.5.

Загальна втрата маси (Δm), температурний інтервал десорбції (ΔT) аміногруп з поверхні волокна, температура максимуму десорбції (T_{max}), втрата маси у вказаному інтервалі ($\Delta m_{\Delta T}$) та концентрація аміногруп (с)

Зразок	Δm , г/г	T_{max} , °С	ΔT , °С	$\Delta m_{\Delta T}$	с, ммоль/г
ВВ ПАН/Br ₂ /En	0,15	260	150-400	0,050	0,52
ВВ ПАН/Br ₂ /SuEn	0,22	215	140-410	0,119	0,56
ВВ ПАН/Br ₂ /Et ₂ N	0,17	280	150-410	0,048	0,44
ВВ ПАН/Br ₂ /MEA	0,15	290	140-420	0,051	0,55
ВВ ПАН/Br ₂ /Py	0,24	260	140-390	0,064	0,53
ВВ ПАН/KBr ₃ /En	0,28	315	150-450	0,067	0,61
ПАНВВ/KBr ₃ /MEA	0,22	350	150-490	0,071	0,64

Відповідно до температур максимумів десорбції аміновані волокна утворюють ряд ВВ ПАН/Br₂/SuEn, ВВ ПАН/Br₂/MEA > ВВ ПАН/Br₂/Py, ВВ ПАН/Br₂/En > ВВ ПАН/Br₂/Et₂N. Визначені методом ТГА температури десорбції прищеплених амінів з поверхні волокна суттєво перевищують температури їх

кипіння, що свідчить про хімічне закріплення їх у поверхневому шарі вуглецевого волокна. Поверхневі концентрації прищеплених амінів, як і температури їх деструкції, не залежать від природи аміну і його молекулярної маси, що також підтверджує ковалентне закріплення амінів на поверхні волокна. Розкладання більших за розміром груп при більш низьких температурах (ВВ ПАН/Br₂/SuEn) можна пояснити збільшенням кількості центрів розкладання (кількість зв'язків між атомами азоту, вуглецю і сірки) і, як наслідок, збільшенням імовірності розриву будь-якого зв'язку в прищепленому залишку аміну. Як правило, розрив одного із зв'язків тягне за собою деструкцію всього прищепленого фрагменту.

Хімічне перетворення поверхневого шару вуглецевого волокна при модифікуванні бромом та амінами можна узагальнити наступною схемою на рис. 3.12.:

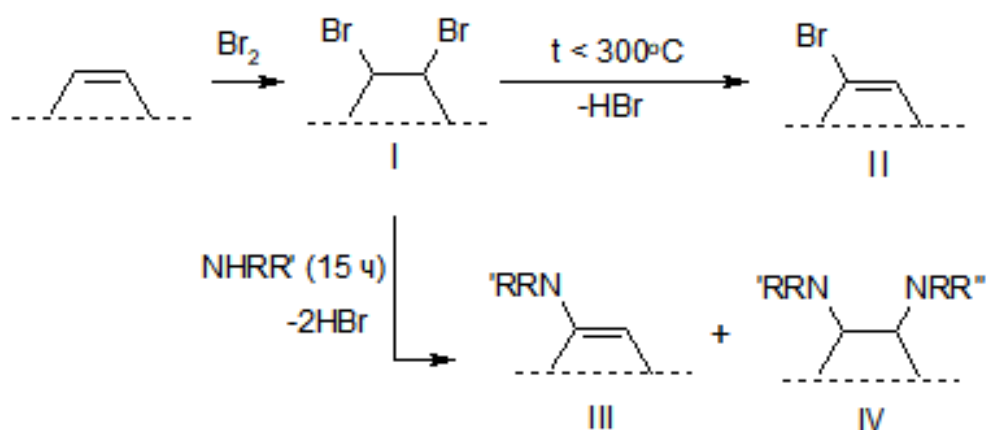


Рис. 3.12. Схема модифікування ВВ ПАН бромом з подальшим заміщенням бромом на аміни

При бромованні волокна відбувається приєднання бромом (рис. 3.12.) до подвійного зв'язку з утворенням бромовмісного прекурсорі I. При незначному нагріванні бромованого волокна відбувається відщеплення однієї молекули HBr

і утворюється продукт (II). Подальше нагрівання (вище 300 °С) супроводжується радикальними процесами і десорбцією другої молекули НВг з поверхні.

При обробці бромованого волокна аміносполуками відбувається відщеплення бромоводню і заміщення атома бромоводню на аміногрупу (продукт III). Оскільки бромоводню в амінованих зразках не виявлено, а концентрація аміногруп є значною (0,44-0,56 ммоль/г), то можливим є подальше приєднання аміну до продукту III з утворенням діамінопохідного (продукт IV). У випадку амінованих зразків на основі ВВ ПАН спостерігається заміщення поверхневого бромоводню на аміногрупи. Більша відносна ефективність амінування у випадку ВВ ПАН може пояснюватися кращою доступністю бромоводню, що пов'язано з меншою питомою поверхнею ВВ ПАН. Отримані зразки на основі ВВ ПАН характеризуються достатньою термічною стійкістю.

3.5. МІКРОХВИЛЬОВІ ВЛАСТИВОСТІ ВИХІДНОГО ТА МОДИФІКОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА В X- ТА Ка- ДІАПАЗОНАХ

3.5.1 Вплив орієнтації вуглецевого волокна каркасу до напрямку електричного поля електромагнітної хвилі

На рис. 3.13 приведено результати експериментальних досліджень залежності величини втрат на пропускання (S_{21}) мікрохвиль досліджуваним зразком ВВ ПАН товщиною в один шар від кута (0° - 90°) між каркасом ВВ та напрямком електричного поля електромагнітної хвилі в X- та Ка- діапазонах з кроком в 15° .

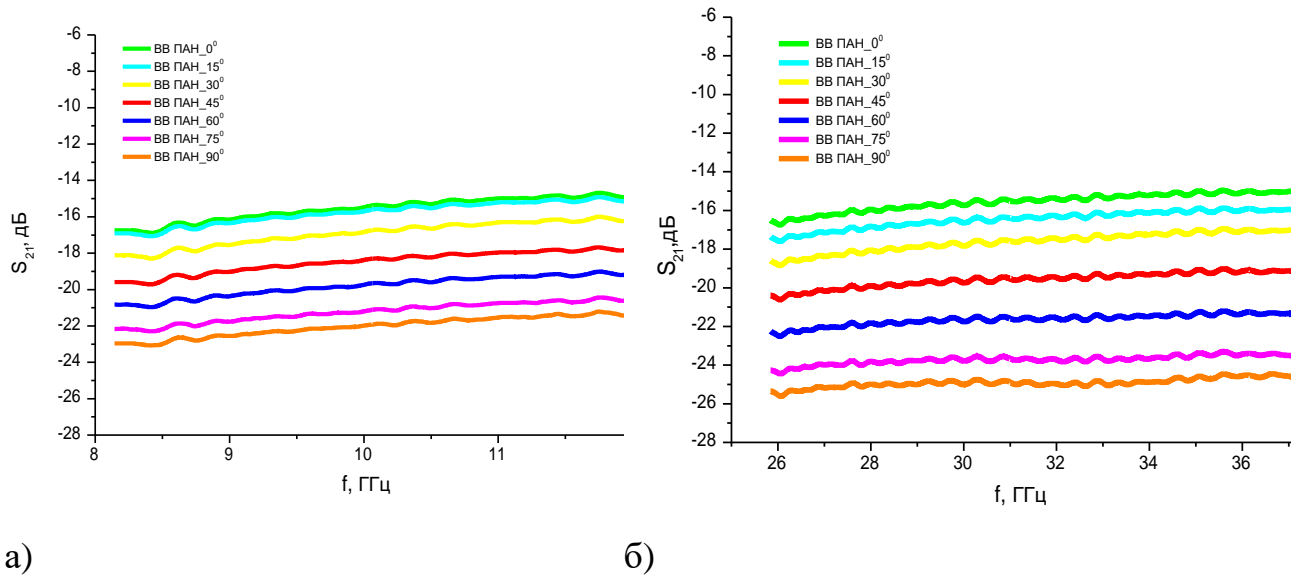


Рис. 3.13. Експериментальні залежності величини втрат на пропускання (S_{21}) для вихідного ВВ ПАН у а) Х-діапазон та б) Ка-діапазонах НВЧ.

На рис. 3.13. наведено експериментальні залежності величини втрат на пропускання S_{21} електромагнітного випромінювання (ЕМВ) для вихідного зразка ВВ ПАН від частот в Х та Ка-діапазонах. Спостерігається залежність величин пропускання (S_{21}) від орієнтації кута між каркасом ВВ ПАН та електричним полем електромагнітної хвилі в Х та Ка-діапазонах. Величина пропускання (S_{21}) в Х-діапазоні зменшується зі збільшенням кута та знаходиться в межах від -15,6 дБ при 0° до -22 дБ при 90° та збільшується при зростанні частоти, а втрати зменшуються. Величина пропускання (S_{21}) в Ка-діапазоні зменшується зі збільшенням кута та знаходиться в межах від -15,6 дБ при 0° до -24,9 дБ при 90° . З цього слідує, що можна регулювати величину пропускання (S_{21}) в залежності від орієнтації кута між каркасом ВВ ПАН та напрямком електричного поля.

Експериментальні дані пропускання в X та Ka-діапазоні для ВВ ПАН з орієнтацією волокна від 0° до 90° наведені на рис. 3.14.

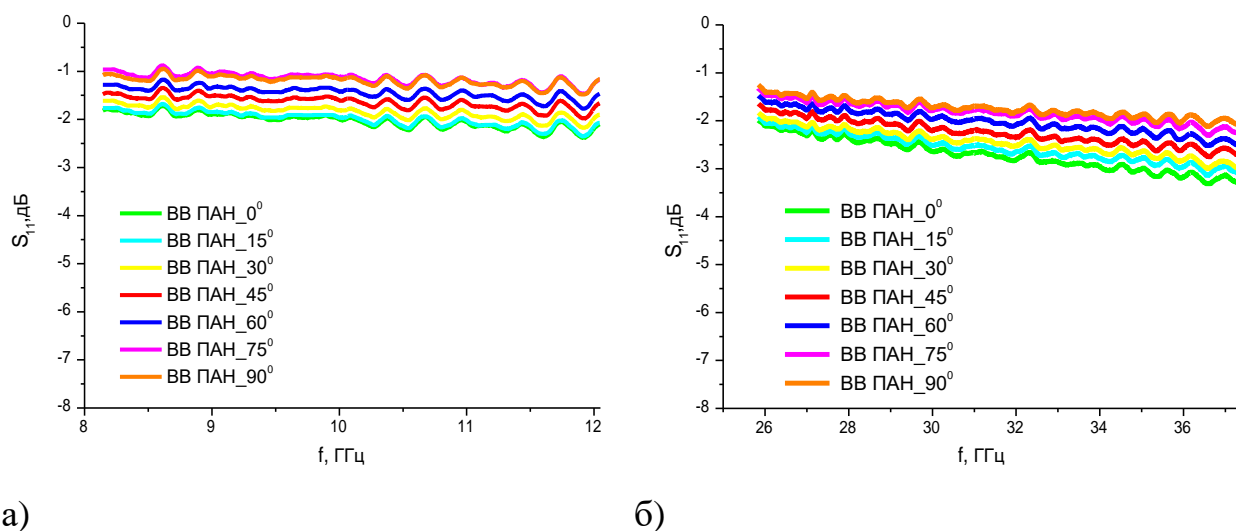


Рис. 3.14. Експериментальні залежності величини відбиття електромагнітних хвиль S_{11} для вихідного ВВ ПАН в а) X-діапазоні та б) Ka-діапазоні.

На рис. 3.14. наведено експериментальні залежності величини відбиття (S_{11}) електромагнітного випромінювання (ЕМВ) для вихідного зразка ВВ ПАН від частот в X та Ka-діапазонах. Величина відбиття (S_{11}) в X-діапазоні знаходиться в межах від -1,2 дБ при 0° до -2 дБ при 90° та в Ka-діапазоні в межах від -1,8 дБ при 0° до -2,8 дБ при 90° . На рис. 3.14. видно, що величина відбиття збільшується, чим більша орієнтація кута та в Ka-діапазоні спостерігається значне зменшення величини відбиття з частотою.

Отже, результати свідчать про можливість регулювання величини пропускання S_{21} та відбиття S_{11} в залежності від орієнтації кута між каркасом ВВ ПАН та електричним полем. Визначено значну залежність параметрів S_{21} та S_{11} від орієнтації матеріалу ВВ ПАН в електричному полі, що вказує на необхідність

дотримання однакового розташування зразку в перерізі хвилеводу при подальших вимірах.

Таблиця 3.6.

Середнє значення Величини відбиття (S_{11}) та втрат на проходження (S_{21}) в залежності від орієнтації кута між каркасом вихідного ВВ ПАН та напрямком електричного поля в X- та Ka – діапазоні

Назва зразка	Кут, °С	X-діапазон (8.15 – 12.05 ГГц)		Ka-діапазон (25,86 – 37,5 ГГц)	
		S_{11}	S_{21}	S_{11}	S_{21}
Вихідний ВВ ПАН	0	-2	-15,6	-2,8	-15,6
	15	-2	-15,8	-2,6	-16,5
	30	-1,9	-17	-2,5	-17,6
	45	-1,7	-18,7	-2,3	-19,6
	60	1,5	-19,9	-2	-21,7
	75	-1,2	-21,3	-1,9	-23,7
	90	-1,2	-22	-1,8	-24,9

На рис. 3.15., 3.16. зображені залежності S_{11} та S_{21} для вихідного та модифікованого ВВ ПАН бромом з подальшим заміщенням на аміногрупи в X- та Ка - діапазонах.

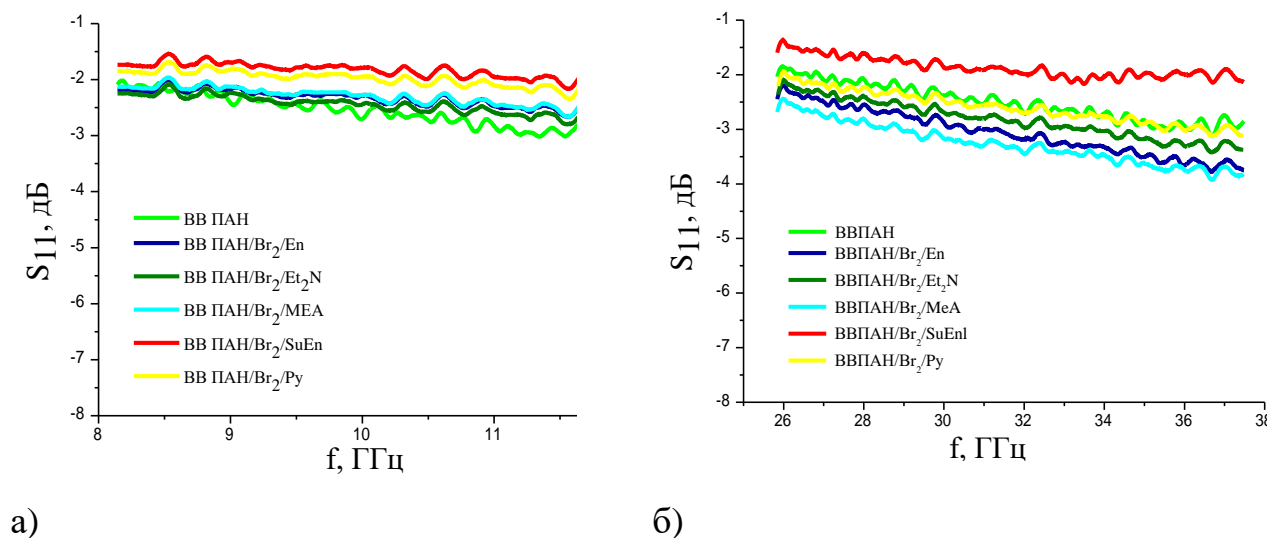


Рис. 3.15. Експериментальні залежності мікрохвильового відбиття S_{11} вихідного ВВ ПАН та модифікованого бромом з подальшим заміщенням бромом на аміногрупи в а) X-діапазоні та б) Ка-діапазоні.

Показник відбиття ЕМХ (S_{11}) в X-діапазоні становить від -2,1 до -2,5 дБ та в Ка-діапазоні від -2,5 до -2,6 (рис. 3.15.). Різниця для зразків, оброблених різними амінами, становить 0,6 дБ в X-діапазоні та -1,4 дБ в Ка-діапазоні. Для зразків ВВ ПАН, модифікованих етилендіаміном (En) і діетиламіном (Et_2N), параметр S_{11} становить близько -2,5 дБ у всьому діапазоні частот X-діапазону. Різниця для вихідного ВВ ПАН та модифікованого зразка ВВ ПАН/ Br_2 /SuEn – 0,2 дБ в X-діапазоні, що є в межах похибки. В порівнянні з вихідним ВВ ПАН, яке становить -2,5 дБ в усьому Ка-діапазоні найбільший показник відбиття (S_{11}) у зразка ВВ ПАН/ Br_2 /SuEn - -1,9 дБ та найменший показник відбиття (S_{11}) у зразка ВВ ПАН/ Br_2 /MEA - -3,3 дБ. Модифіковані зразки показали зменшення показника відбиття приблизно на 0,8 дБ за винятком зразка ВВ ПАН/ Br_2 /SuEn

модифікація якого призводить до збільшення відбиття на 0,6 дБ у всьому Ка – діапазоні. Зі збільшенням частоти в Ка-діапазоні спостерігається зменшення параметра S_{11} .

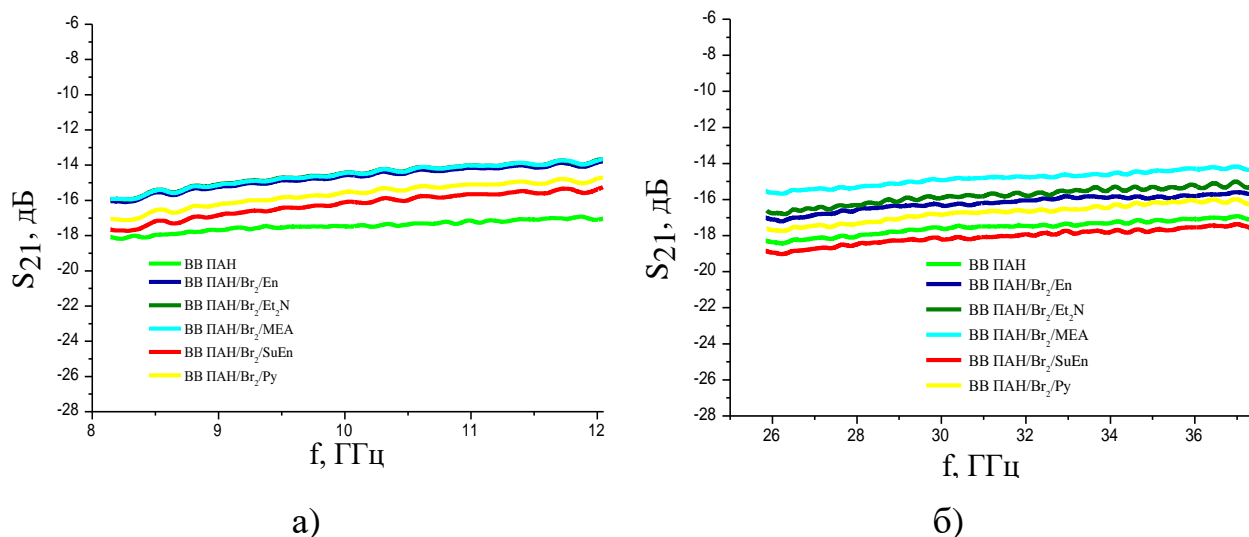


Рис. 3.16. Експериментальні залежності мікрохвильових втрат на пропускання S_{21} вихідного та модифікованого бромом з подальшим заміщенням на аміногрупи в а) X-діапазоні та б) Ка-діапазоні.

Показник проходження ЕМХ (S_{21}) в X-діапазоні становить від -14,6 до -17,3 дБ (рис. 3.16.). Різниця для зразків, оброблених різними амінами, становить 1,7 дБ. Показник проходження ЕМХ (S_{21}) в Ка-діапазоні становить від -14,9 до -17,6 дБ (рис. 3.16.). Різниця для зразків, оброблених різними амінами, становить 3,2 дБ. Для зразків ВВ ПАН, модифікованих Br_2 з подальшим заміщенням на моноетаноламін (МЕА) і діетиламін (Et_2N), параметр S_{21} становить близько -14,6 дБ у всьому діапазоні частот X-діапазону. Зразок ВВ ПАН/ Br_2 /Py забезпечує втрати електромагнітної енергії приблизно на -15,7дБ, ВВ ПАН/ Br_2 /SuEn - -16,3 дБ, ВВ ПАН/ Br_2 /En – -14,8дБ. В порівнянні з вихідним ВВ ПАН, яке становить -17,3 дБ в X та -17,6 дБ в Ка-діапазоні, модифіковані зразки показали збільшення показника пропускання (S_{21}) приблизно на 2,7 дБ у всьому X – діапазоні та Ка – діапазоні. Спостерігається на рис. 3.16. найбільший параметр пропускання (S_{21})

у модифікованого зразків ВВ ПАН/Br₂/МЕА та ВВ ПАН/Br₂/Et₂N -14,6 дБ в Х-діапазоні та модифікованого зразка ВВ ПАН/Br₂/МЕА -14,9 дБ в Ка-діапазоні. Зі збільшенням частоти в Х та Ка-діапазоні спостерігається зменшення параметру (S₂₁) та зменшення втрат.

Таблиця 3.7.

Середнє значення величини відбиття (S₁₁) та втрат на пропускання (S₂₁) для зразків, що були попередньо модифіковані рідким бромом

Назва зразка	Х-діапазон (8.15 – 12.05 ГГц)		Ка-діапазон (25,86 – 37,5 ГГц)	
	S ₁₁	S ₂₁	S ₁₁	S ₂₁
ВВ ПАН	-2,1	-17,3	-2,5	-17,6
ВВ ПАН/Br ₂ /En	-2,4	-14,8	-3,1	-16,2
ВВ ПАН/Br ₂ /Et ₂ N	-2,5	-14,6	-2,8	-15,8
ВВ ПАН/Br ₂ /МЕА	-2,3	-14,6	-3,3	-14,9
ВВ ПАН/Br ₂ /SuEn	-1,9	-16,3	-1,9	-18,1
ВВ ПАН/Br ₂ /Py	-2	-15,7	-2,6	-16,8

Таблиця 3.8.

Різниця між середнім значенням величини відбиття (S₁₁) та втрат на пропускання (S₂₁) вихідного та модифікованого ВВ ПАН бромом

ΔВВ ПАН/Br ₂ /En	0,3	2,5	0,6	1,4
ΔВВ ПАН/Br ₂ /Et ₂ N	0,4	2,7	0,3	1,8
ΔВВ ПАН/Br ₂ /МЕА	0,2	2,7	0,8	2,7
ΔВВ ПАН/Br ₂ /SuEn	0,2	1	0,6	0,5
ΔВВ ПАН/Br ₂ /Py	0,1	1,6	0,1	0,8

На рис. 3.17., 3.18. зображені залежності S_{11} та S_{21} для вихідного та модифікованого ВВ ПАН бромом в водному розчині броміду калію з подальшим заміщенням на аміногрупи в X та Ka - діапазонах.

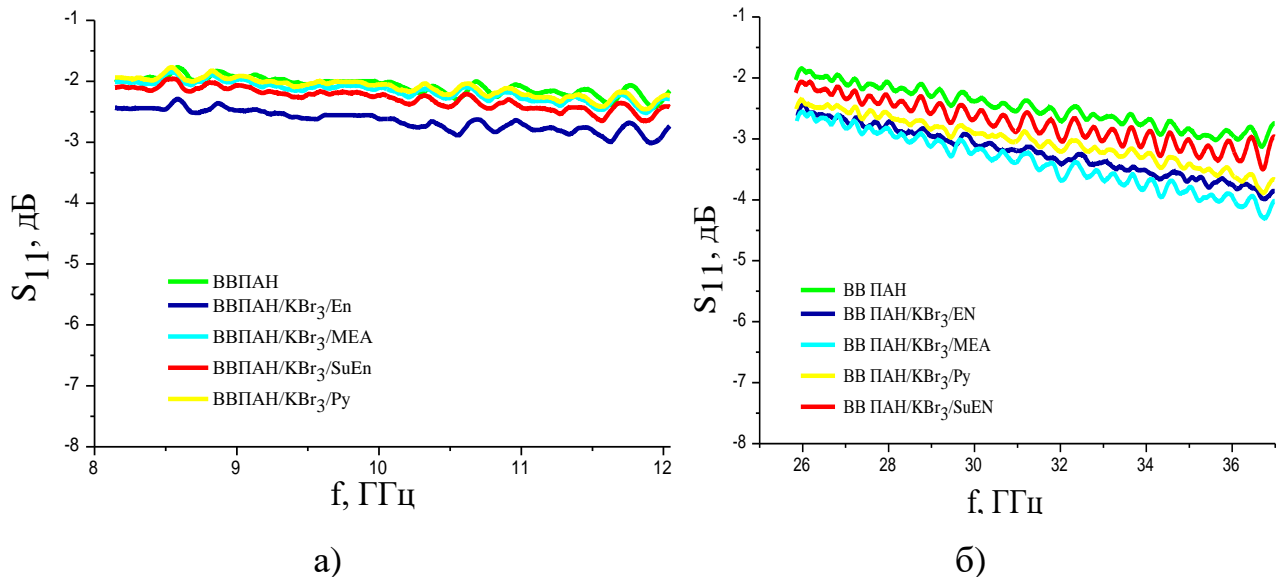


Рис. 3.17. Експериментальні залежності мікрохвильового відбиття S_{11} вихідного та модифікованого бромідом калію з подальшим заміщенням на аміногрупи в а) X-діапазоні та б) Ka-діапазоні.

Показник відбиття ЕМХ (S_{11}) в X-діапазоні становить від -2,1 до -2,7 дБ та в Ka-діапазоні від -3,4 до -2,5 (рис. 3.17.). Різниця для зразків, оброблених різними амінами, становить 0,6 дБ в X-діапазоні та -0,9 дБ в Ka-діапазоні. В порівнянні з вихідним ВВ ПАН, яке становить -2,5 дБ в усьому Ka-діапазоні найбільший показник відбиття (S_{11}) у зразка ВВ ПАН/ KBr_3 / $SuEn$ - -2,8 дБ та найменший показник відбиття (S_{11}) у зразка ВВ ПАН/ KBr_3 / MEA - -3,4 дБ. В порівнянні з вихідним ВВ ПАН, яке становить -2,1 дБ в усьому X-діапазоні найбільший показник відбиття (S_{11}) у зразка ВВ ПАН/ KBr_3 / Py - -2,1 дБ та найменший показник відбиття (S_{11}) у зразка ВВ ПАН/ KBr_3 / En - -2,7 дБ. Модифіковані зразки показали зменшення показника відбиття приблизно на 0,9

дБ у всьому Ка – діапазоні. В Х-діапазоні немає явної залежності від частоти. Зі збільшенням частоти в Ка-діапазоні спостерігається зменшення параметра S_{11} .

Величини відбивання (S_{11}) та втрат на пропускання (S_{12}) вихідного ВВ ПАН та ВВ ПАН модифікованого бромом з заміщенням бромом на аміногрупи в Х- та Ка – діапазоні в табл. 3.7.

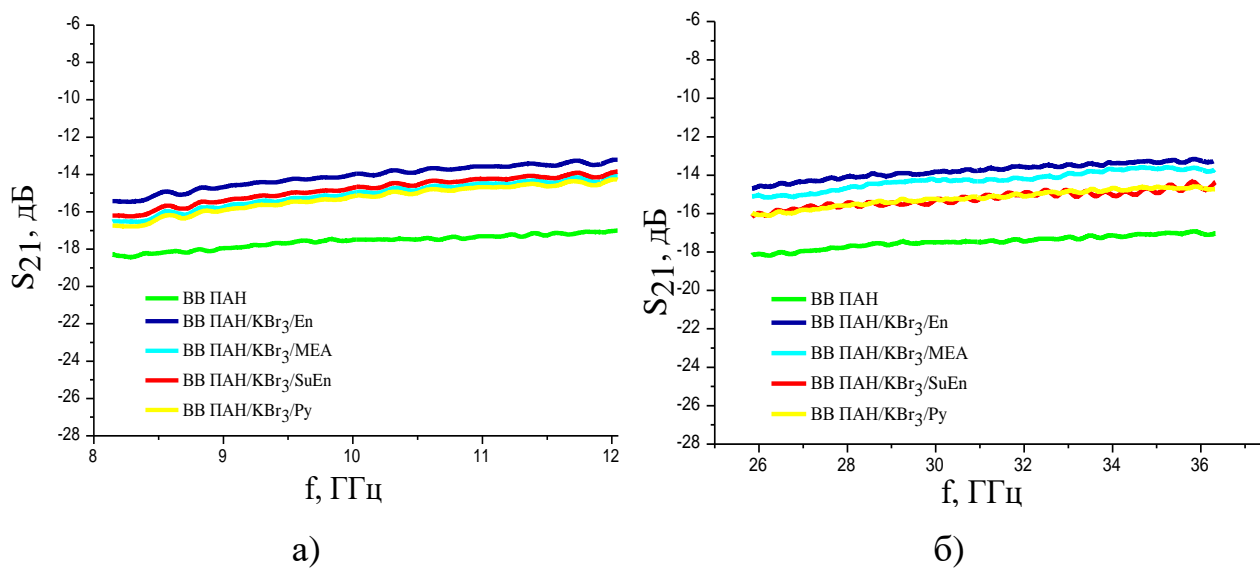


Рис. 3.18. Експериментальні залежності величини мікрохвильового поглинання S_{21} для вихідного та модифікованого бромом в водному розчині броміду калію з подальшим заміщенням на аміни в а) Х-діапазоні та б) Ка-діапазоні.

Показник проходження ЕМХ (S_{21}) в Х-діапазоні становить від -14,2 до -17,7 дБ та в Ка-діапазоні від -13,9 до -17,6 дБ (рис. 3.18.). Різниця для зразків, оброблених різними амінами, становить 1,1 дБ – в Х-діапазоні. Різниця для зразків, оброблених різними амінами, становить 1,5 дБ – в Ка-діапазоні. Для зразків ВВ ПАН, модифікованих KBr_3 з подальшим заміщенням на моноетаноламін (МЕА) параметр S_{21} становить близько -15,2 дБ у всьому діапазоні частот Х-діапазону. В порівнянні з вихідним ВВ ПАН, яке становить -17,3 дБ в Х та -17,6 дБ в Ка-діапазоні, модифіковані зразки показали збільшення

показника пропускання (S_{21}) приблизно на 3,1 дБ у всьому X – діапазоні та 3,5 дБ у всьому Ka – діапазоні. Спостерігається на рис. 3.18. найбільший параметр пропускання (S_{21}) у модифікованого зразка ВВ ПАН/ KBr_3/En -13,9 дБ в Ka-діапазоні та -14,2 дБ в X-діапазоні. Зі збільшенням частоти в X та Ka-діапазоні спостерігається зменшення параметру (S_{21}) та зменшення втрат. Величини відбиття (S_{11}) та втрат на пропускання (S_{21}) вихідного ВВ ПАН та ВВ ПАН модифікованого бромідом калію з заміщенням броміду калію на аміни в X- та Ka – діапазоні в табл. 3.8.

Таблиця 3.9.

Середнє значення величини відбиття (S_{11}) та втрат на пропускання (S_{21}) для зразків, що були попередньо модифіковані водним розчином броду у броміді калію

Назва зразка	X-діапазон (8.15 – 12.05 ГГц)		Ka-діапазон (25,86 – 37,5 ГГц)	
	S_{11}	S_{21}	S_{11}	S_{21}
ВВ ПАН	-2,1	-17,3	-2,5	-17,6
ВВ ПАН/ KBr_3/En	-2,7	-14,2	-3,3	-13,9
ВВ ПАН/ KBr_3/MEA	-2,2	-15,2	-3,4	-14,4
ВВ ПАН/ $KBr_3/SuEn$	-2,3	-14,9	-2,8	-15,4
ВВ ПАН/ KBr_3/Py	-2,1	-15,3	-3,1	-15,4

Таблиця 3.10.

Різниця між середнім значенням величини відбиття (S_{11}) та втрат на пропускання (S_{21}) вихідного та модифікованого ВВ ПАН водним розчином бромиду калію

Δ ВВ ПАН/ KBr_3/En	0,6	3,1	0,8	3,7
Δ ВВ ПАН/ KBr_3/MEA	0,1	2,1	0,9	3,2
Δ ВВ ПАН/ $KBr_3/SuEn$	0,2	2,4	0,3	2,2
Δ ВВ ПАН/ KBr_3/Py	0	2	0,6	2,2

Отже, вплив модифікування аміногрупами призводить до незначного впливу на величину відбиття (S_{11}) в X та Ka-діапазонах, величина якого співрозмірна з величиною похибки приладу ($\pm 0,3$ дБ). Для зразку ВВ ПАН/ $Br_2/SuEn$ зменшення параметру S_{21} становить 0,5 дБ в Ka-діапазоні, а в X-діапазоні спостерігається збільшення параметру S_{21} до 1 дБ, крім зразка ВВ ПАН/ Br_2/MEA , для якого збільшення параметру S_{21} становить 2,7 дБ. Показано, що модифікування ВВ ПАН бромідом калію з подальшим заміщенням бромом на En призводить до зменшення величини відбиття (S_{11}) до 0,6 дБ в X-діапазоні, а з заміщенням бромом на MEA – до 0,9 дБ в Ka-діапазоні. Зразок ВВ ПАН/ KBr_3/En демонструє збільшення до 3,5 в X- та до 3,7 в Ka-діапазоні.

ВИСНОВКИ

В результаті виконання дипломної роботи магістра «Мікрохвильові властивості вуглецевого волокна на основі поліакрилонітрилу, модифікованого аміногрупами» було отримано наступні результати:

1. Вперше експериментально досліджено мікрохвильові властивості нового технологічного матеріалу – вуглецевого волокна на основі ПАН, модифікованого аміногрупами у X- та Ka- діапазоні НВЧ.

2. Виявлено, що модифікування ВВ ПАН аміногрупами з використанням KBr_3 ($\Delta S_{21} \leq 3,7$ дБ) в порівнянні з Br_2 ($\Delta S_{21} \leq 2,7$ дБ) є більш ефективним для зміни його мікрохвильових властивостей в X та Ka- діапазоні. Модифікація Br_2 в X- діапазоні є суттєвішою в порівнянні з Ka-діапазоном.

3. Встановлено, що модифікування ВВ аміногрупами призводить до зміни величини відбиття (ΔS_{11}), яка змінюється на 0 - 0,6 дБ в X-діапазоні та на 0,1 – 0,9 дБ в Ka-діапазоні, а величина пропускання (ΔS_{21}) змінюється на 1 – 3,1 дБ в X-діапазоні та від 0,5 – 3,7 дБ в Ka-діапазоні, залежно від методики бромовання ВВ. Продемонстровано можливість регулювання величини ослаблення ЕМ хвиль S_{21} та величини відбиття S_{11} в залежності від взаємної орієнтації, із збільшенням кута між каркасом ВВ ПАН та напрямком електричного поля.

4. Проведено бромовання вуглецевого волокна на основі поліарилонітрилу в м'яких умовах та отримано зразки волокна з концентрацією броду до 0,55 ммоль/г. Досліджено термодесорбційні властивості бромованого волокна. Встановлено, що десорбція броду з поверхні волокна відбувається в температурному інтервалі 85-680 °С з максимумами при 160 ± 5 °С та 365 ± 25 °С. Встановлено, що при обробці бромованих волокон спиртовими розчинами амінів відбувається заміщення броду на аміногрупи, концентрація яких становить 0,44-0,64 ммоль/г. Досліджено термодесорбційні властивості амінованого вуглецевого волокна. Методом ТПДМС показано, що десорбція аміногруп відбувається в температурному інтервалі 100-500 °С з максимумами при 230-310 °С.

5. Вперше було показано, що матеріал ВВ ПАН модифікований Vr_2 та KVr_3 з подальшим заміщенням бромом на аміногрупи є перспективним для використання, як захисний матеріал від шкідливого впливу електромагнітного випромінювання на біологічні тканини в X- та Ka- діапазонах. Окрім того, модифіковані ВВ ПАН є перспективними у виробництві маскувальних покриттів у військових цілях, наприклад в області радіолокації та радіонаведення, можуть слугувати захисними мембранами для відкритих ліній передач, для стаціонарних пристроїв.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. S.M. Pavlyk, V.A. Moiseienko, O.V. Mischanchuk, A.M. Goriachko and L.M. Grishchenko, «Electromagnetic microwave absorption properties of aminated pan carbon fibers» - The 18th International conference on electronics and applied physics (APHYS-2022), 2022, - С. 1, 72 с.;
2. Fernando Wypych, Kestur Gundappa Satyanarayana, «Functionalization of single layers and nanofibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties» - Journal of Colloid and Interface Science, 2004, - С. 12;
3. David J. Hayne, Filip Stojcevski, Daniel B. Knorr Jr., Ngon T. Tran, Luke C. Henderson, «Surface modification of carbon fibres using ring-opening metathesis polymerization» - composites, 2021, - С. 9;
4. Jing Zhou, Yingguang Li, Mengchen Zhang, Eyan Xu, Tao Yang, «Effect of lay-up configuration on the microwave absorption properties of carbon fiber reinforced polymer composite materials» - materialstoday communications, 2021, - С. 10;
5. Y. Wu, Z. Wang, X. Liu, X. Shen, Q. Zheng, Q. Xue, J.-K. Kim, «Ultralight graphene foam/conductive polymer composites for exceptional electromagnetic interference shielding» - applied materials&interfaces, 2017, -11 с.;
6. Liudmyla M. Grishchenko, Vitaliy E. Diyuk, Ruslan T. Mariychuk, Anna V. Vakaliuk, Valentina Z. Radkevich, Siarhei G. Khaminets, Oleksandr V. Mischanchuk, Vladyslav V. Lisnyak, «Surface reactivity of nanoporous carbons: preparation and physicochemical characterization of sulfonated activated carbon fibers» - Applied Nanoscience, 2019. -17 с.;
7. Vitaliy E. Diyuk, Andrii V. Yatsymyrskiy, Liudmyla M. Grishchenko, Alexander N. Zaderko, Olga Yu. Boldyrieva, Vladyslav V. Lisnyak «The effect of oxidation on the surface properties and modification of carbons: a DFT study» - International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), 2020, - 4 с.;

8. B.S. Larsen, C.N. McEwen «Mass spectrometry of biological materials» - Taylor & Francis, 2019. - 488 p., ISBN 9780367400583.
9. Jia Xu, Yuhong Cui, Jiqi Wang, Yihao Fan, Tariq Shah, Mudasir Ahmad, Qiuyu Zhang, Baoliang Zhang, «Fabrication of wrinkled carbon microspheres and the effect of surface roughness on the microwave absorbing properties» - Chemical Engineering Journal, 2020, - C. 35;
10. Ning Liu, Yanjian Wang, Xiangyi Zhang, Enhui He, Zhiming Zhang, Liangmin Yu, «Litchi-like porous carbon nanospheres prepared from crosslinked polymer precursors for supercapacitors and electromagnetic wave absorption» - Chemical Engineering Journal, 2020, - C. 9;
11. Shital Patangrao Pawar, Guilherme Melo, Uttandaraman Sundararaj, «Dual functionality of hierarchical hybrid networks of multiwall carbon nanotubes anchored magnetite particles in soft polymer nanocomposites: Simultaneous enhancement in charge storage and microwave absorption» - Chemical Engineering Journal, 2019, - C. 10;
12. P.P. Kuzhir, D.S. Bychanok, S.A. Maksimenko, A.V. Gusinski, O.V. Ruhavets, V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov, C. Jones, O. Shenderova, Ph. Lambin, «Onion-like carbon based polymer composite films in microwaves» - Solid State Sciences, 2008, - C. 6;
13. Xiaoyu Zhu, Hongfang Qiu, Ping Chen, Guanzhen Chen, Weixing Min, «Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) in situ polymerization to synthesize MOF-Co@CNTs as efficient electromagnetic microwave absorption materials» - Carbon, 2021, - C. 10;
14. Qiuyue Wang, Xiaofen Wu, Ji Huang, Siyi Chen, Yang Zhang, Chengjun Dong, Gang Chen, Lihong Wang, Hongtao Guo, «Enhanced microwave absorption of biomass carbon/nickel/polypyrrole (C/Ni/PPy) ternary composites through the synergistic effects» - Journal of Alloys and Compounds, 2021, - C. 13;

15. Seungki Hong, Jungtae Nam, Seunggyu Park, Dongju Lee, Min Park, Dong Su Lee, Nam Dong Kim, Dae-Yoon Kim, Bon-Cheol Ku, Yoong Ahm Kim, Jun Yeon Hwang, «Carbon nanotube fibers with high specific electrical conductivity: Synergistic effect of heteroatom doping and densification» - Carbon, 2021, - C. 7;
16. O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov «Nitrogen-doped carbon nanomaterials: To the mechanism of growth, electrical conductivity and application in catalysis» - Catalysis Today, 2014, - C. 11;
17. Li Zhao, Rene Crombez, Fernando Pérez Caballero, Markus Antonietti, John Texter, Maria-Magdalena Titirici «Sustainable nitrogen-doped carbon latexes with high electrical and thermal conductivity» - Polymer, 2010, - C. 7;
18. Mohammad Arjmand, Kambiz Chizari, Beate Krause, Petra Potschke, Uttandaraman Sundarara «Effect of synthesis catalyst on structure of nitrogen-doped carbon nanotubes and electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of their polymeric nanocomposites» - Carbon, 2015, - C. 15;
19. Zinfer R. Ismagilov, Anastasia E. Shalagina, Olga Yu. Podyacheva, Arkady V. Ischenko, Lidiya S. Kibis, Andrey I. Boronin, Yury A. Chesalov, Dmitry I. Kochubey, Anatoly I. Romanenko, Olga B. Anikeeva, Timofey I. Buryakov, Evgeniy N. Tkachev «Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers» - Carbon, 2009, - C. 8;
20. Rujia Jiang, Min Jiang, Zhongyuan Huang, Juan Wang, Yafei Kuang, Chaopeng Fu, «Constructing light-weight polar boron-doped carbon nitride nanosheets with increased active sites and conductivity for high performance lithium-sulfur batteries» - International Journal of Hydrogen Energy, 2020, - 13 c.;
21. Zinfer R. Ismagilova, Anastasia E. Shalagina, «Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers» – Carbon, 2009, - 8 c.;
22. Sausan Al-Riyami, Shinya Ohmagari, Tsuyoshi Yoshitake, «Fourier transform infrared spectroscopic study of nitrogen-doped ultrananocrystalline

diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by pulsed laser deposition» – Diamond and Related Materials», 2011, - 4 с. ;

23. Alon Ben-Refael, Itamar Benisti, Yaron Paz, «Transient photoinduced phenomena in graphitic carbon nitride as MEAsured at nanoseconds resolution by step-scan FTIR» - Catalysis Today, 2020, - 9 с.;

24. Diyuk V.E., Lisnyak V.V., Mariychuk R., «Advanced Carbon Materials for Environmental Technologies» - Presov university in Presov (Slovakia), 2021, - 127 с., ISBN: 978-80-555-2774-1;

25. Diyuk V.E., Lisnyak V.V., Mariychuk R., «Advanced Carbon Materials for Environmental Technologies» - Presov university in Presov (Slovakia), 2021, - 127 с., ISBN: 978-80-555-2774-1;

26. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grischenko L.M., Tsapyuk G.G., Vakaliuk A.V., Lisnyak V.V., and Mariychuk R.T. «CO₂ adsorption on pristine, oxidized, and diethylamine-functionalized activated carbon sorbents» - E3S Web of Conferences, 2020, C. 154;

27. Grishchenko L.M., Tsapyuk G.G., Novichenko N.S., Mischanchuk O.V., Yatsymyrskiy A.V., Boldyrieva O.Yu. & Diyuk V.E., «Amination of brominated nanoporous activated carbon beads for the preparation of CO₂ adsorbents.» - Molecular Crystals and Liquid Crystals. Vol. 699, 2020 - Is. 1: 7th International Conference on Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2019), часть-1, 20-33 с.;

28. Diyuk V.E., Lisnyak V.V., Mariychuk R., «Advanced Carbon Materials for Environmental Technologies» - Publisher: Presov university in Presov (Slovakia), 2021, 127 с., ISBN: 978-80-555-2774-1;

29. Sausan Al-Riyami, Shinya Ohmagari, Tsuyoshi Yoshitake, «Fourier transform infrared spectroscopic study of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by pulsed laser deposition» - Diamond & Related Materials, 2011, - 4 с.;

30. Gabriela Hotová, Václav Slovák, Olívia S.G.P. Soares, José L. Figueiredo, Manuel F.R. Pereira, «Oxygen surface groups analysis of carbonaceous samples pyrolysed at low temperature» - Carbon, 2018, - 23 c.;
31. Samy Yousef, Justas Eimontas, Nerijus Striugas, Mohammed Ali Abdelnaby, «Influence of carbon black filler on pyrolysis kinetic behaviour and TGFTIR-GCeMS analysis of glass fibre reinforced polymer composites» - Energy, 2021, - 14 c.;
32. Mohammad Amin Hosseini, Shahryar Malekie, Nesa Ebrahimi, «The analysis of linear dose-responses in gamma-irradiated graphene oxide: Can FTIR analysis be considered a novel approach to examining the linear dose-responses in carbon nanostructures» - Journal Pre-proof, 2020, - 14 c.;
33. Zhi Zhanga, Changjian Wanga, Gai Huangb, Haoran Liua, Shenlin Yanga, Aifeng Zhang, «Thermal degradation behaviors and reaction mechanism of carbon fibre epoxy composite from hydrogen tank by TG-FTIR» - Journal of Hazardous Materials, 2018, - 8 c.;
34. C.A. Hepburn, P. Vale, A.S. Brown, N.J. Simms, E.J. McAdam, «Development of on-line FTIR spectroscopy for siloxane detection in biogas to enhance carbon contactor management» - Talanta, 2015, - 9 c.;
35. Alon Ben-Refael, Itamar Benisti, Yaron Paz, «Transient photoinduced phenomena in graphitic carbon nitride as MEAsured at nanoseconds resolution by step-scan FTIR» - Catalysis Today, 2020, - 9 c.;
36. Девіда Б. Уильямса та Баррі К. Трасі, "Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science" – Springer, 2009;
37. Yang, F., Hu, G., He, «Effect of amorphous carbon on the tensile behavior of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers» - J Mater Sci, 2019, C. 54, 8800–8813 c.