

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:

**«ВПЛИВ ХЛОРУВАННЯ НА ВЗАЄМОДІЮ ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА З
ЕЛЕКТРОМАГНІТНИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ В НВЧ ДІАПАЗОНІ»**

Виконав:

студент 2-го курсу магістратури
денної форми навчання
спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали
ОНП «Біомедична фізика, інженерія та інформатика»
Житник Дмитро Олександрович

Науковий керівник:

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

Рецензент:

канд. хім. н., 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 – Вуглецеве волокно;

ПАН – поліакрилонітрил;

ВНТ – вуглецеві нанотрубки;

БУС – Бусофіт;

ЕМ – електромагнітний;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія;

ЕДС – енергодисперсійна рентгенівська спектrometerія;

ТГА – термогравіметричний аналіз;

ЕМВ – електромагнітне випромінювання;

ЕМХ – електромагнітні хвилі;

ХА – хімічний аналіз.

ТПДМС – термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія

РЕФЕРАТ

Дипломна робота магістра – 45 с., 21 зображень, 11 джерел.

Проведено газофазне хлорування вуглецевого волокна на основі поліакрилонітрилу (ВВ ПАН) та на основі віскози (Бусофіт) парою тетрахлориду вуглецю при різних температурах. Показано, що концентрація прищепленого хлору складає 0,2-1,7 ммоль/г для ВВ ПАН та 0,5 – 2,0 ммоль/г для Бусофіту і вона зменшується із зростанням температури хлорування. Методами СЕМ, ТЕМ, ХА, ТГА, ТПДМС досліджено фізико-хімічні властивості отриманих зразків. Показано, що поверхня ПАН та Бусофіт волокна практично не змінюється при хлоруванні зразків. Встановлено, що десорбція хлору з поверхні зразків відбувається в широкому температурному інтервалі (200-800°C) у вигляді хлороводню. Показано, що найбільша концентрація найбільш термічно стійких хлорвмісних груп характерна для зразків ПАН та Бусофіт, отриманого при найвищій температурі синтезу. Показано, що модифікування поверхні хлорвмісними групами має суттєвий вплив на НВЧ властивості вуглецевого волокна: найбільшу величину ослаблення показали зразки ВВ ПАН та Бусофіт, хлоровані при температурі 600°C. Найменшу величину відбиття показав зразок ВВ ПАН хлорований при 600°C та Бусофіт, хлорований при 450°C. Встановлено, що модифікування зразків має вирішальний вплив на ослаблення потужності електромагнітного випромінювання S_{21} і незначний вплив на його відбиття S_{11} у широкому діапазоні частот для одного шару хлорованого волокна. Крім того, їх значення є постійними в широкому діапазоні частот, що може бути використано для побудови мікрохвильових атенюаторів, а їх параметри можуть бути задані концентрацією хлору, що вводиться в поверхневий шар волокна.

Ключові слова: ХЛОРУВАННЯ; ПОЛІАКРИЛОНІТРИЛЬНІ ВУГЛЕЦЕВІ ВОЛОКНА; ВУГЛЕЦЕВЕ ВОЛОКНО БУСОФІТ; МІКРОХВИЛЬОВІ ВЛАСТИВОСТІ; ЕЛЕКТРОМАГНІТНЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ; РАДІОПОГЛИНАЮЧІ МАТЕРІАЛИ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1 Електромагнітне випромінювання.....	6
1.2 Вуглецеві адсорбенти та їх використання як радіопоглинаючих матеріалів.....	7
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	12
2.1 Матеріали	12
2.2 Методика хлорування	12
2.3 Методи дослідження ВВ.....	13
2.3.1 Скануюча електронна мікроскопія	13
2.3.2 Трансмисійна електронна мікроскопія.....	14
2.3.3 Хімічний аналіз.....	16
2.3.4 Термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія.....	17
2.3.5 Термогравіметричний аналіз.....	18
2.3.6 Дослідження мікрохвильових властивостей	19
3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	22
3.1. Дослідження вуглецевого волокна методами СЕМ, ТЕМ та ХА	22
3.2. Дослідження вуглецевого волокна методом ТПДМС.....	30
3.3. Дослідження термодесорбційних властивостей вуглецевого волокна методом ТГА	34
3.4. Мікрохвильові властивості.....	36
3.4.1 Вплив орієнтації каркасу вуглецевого волокна в електричному полі електромагнітної хвилі	36
3.4.2 Вплив температури хлорування на мікрохвильові властивості.....	38
ВИСНОВКИ	43
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	44

ВСТУП

Електромагнітні хвилі мають велике значення для людей, оскільки вони виконують критичні функції зв'язку та радіопередачі по всьому світу. Але останнім часом у зв'язку зі швидким розвитком різноманітного електронного та радіо передавального електрообладнання, супутникового зв'язку та військових радіолокаційних технологій електромагнітні перешкоди та радіаційне забруднення стали серйознішою загрозою для здоров'я людей, інформаційної безпеки, а також систем радіолокаційного виявлення. Матеріали, що поглинають електромагнітні хвилі, можуть запобігти шкідливому для людей електромагнітному випромінюванню і неналежному функціонуванню електронного обладнання, а також покращити радіолокаційне маскування військових цілей та об'єктів є актуальною темою сучасних досліджень. Радіопоглинаючі матеріали і покриття представляють клас матеріалів, що застосовуються здебільшого в технології стелс для маскування засобів озброєння та військової техніки від виявлення радіолокаційними засобами противника. Є складовою загального напрямку, пов'язаного з розробкою засобів і методів зменшення демаскуючих ознак зброї та військової техніки. При взаємодії електромагнітного випромінювання з радіопоглинаючими матеріалами відбуваються одночасні процеси поглинання, розсіювання (внаслідок структурної та геометричної неоднорідності матеріалу) та інтерференції радіохвиль. Тому вискоефективні матеріали-поглиначі ЕМХ привертають велику увагу.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Електромагнітне випромінювання

Електромагнітні хвилі (ЕМХ), випромінювані зарядженими частинками, атомами, молекулами, антенами та іншими випромінювальними системами називають електромагнітним випромінюванням (ЕМВ). Залежно від довжини хвилі (частоти коливань) і джерел випромінювання розрізняють гальмівне, гамма-випромінювання, рентгенівське, ультрафіолетове, видиме світло, інфрачервоне, мікрохвильове, надвисокочастотне і радіовипромінювання. Діапазон ЕМХ знаходиться в межах від 10^{-13} м (випромінювання атомів і атомних ядер) до 10^{-1} м і більше. Інтенсивність випромінювання та швидкість поширення ЕМХ залежать від властивостей середовища. У неоднорідному середовищі спостерігаються явища відбивання, заломлення, дифракції та інтерференції ЕМХ. Електромагнітне поле Землі є постійною складовою середовища існування, до якого адаптувалися організми, проте унаслідок антропогенної діяльності рівень електромагнітних полів в окремих регіонах у сотні разів перевищує середнє значення рівня природного поля. Джерелами техногенних електромагнітних полів є різні передавальні пристрої, лінії електропередачі, транспорт тощо. Повітряні лінії електропередачі створюють електромагнітні поля промислової частоти (у європейських країнах вона сягає 50 Гц, у США – 60 Гц) [1]. Біологічна дія ЕМХ залежить від частоти коливання хвилі: з підвищенням частоти, тобто зменшенням довжини хвилі, біологічна дія ЕМВ стає більш вираженою; під впливом слабкого ЕМВ в організмі порушуються фізіологічні функції (ритм серцевих скорочень, рівень кров'яного тиску, електрична активність мозку, збудливість нервових клітин, процеси обміну, імунної активності та ін.), особливо різкі порушення спостерігаються в ембріоні. У багатьох промислово розвинутих країнах світу встановлено норми допустимих значень інтенсивності ЕХ, що впливають на людину, – регіональні, національні і глобальні [2].

У матеріалах, що поглинають мікрохвилі електромагнітна енергія перетворюється в теплову. Основні механізми поглинання значною мірою залежать від діелектричних властивостей та властивостей поверхні. Хоча було отримано багато ефективних матеріалів, що поглинають мікрохвилі, ідея створення таких матеріалів, що мають легку вагу, низький коефіцієнт наповнення та широку смугу поглинання електромагнітних хвиль все ще досить актуальна. Щоб задовольнити вимоги реального застосування, високоефективні поглиначі ЕМХ повинні мати малу товщину, високий коефіцієнт поглинання, широку смугу пропускання, малу вагу та високу хімічну стабільність та стійкість. Більш за все, матеріали з багатосмуговим поглинанням ЕМХ необхідні для задовільнення багатьох фактичних застосувань у складних електромагнітних середовищах. Матеріали, що поглинають електромагнітні хвилі, зазвичай включають вуглецеві, магнітні, керамічні та ін. Недоліками звичайних магнітних поглиначів є висока щільність і низька температура Кюрі, що ускладнює їх практичне застосування. Крім того, ці матеріали часто демонструють сильні скін-ефекти та вузьку смугу поглинання ЕМХ. Також, магнітні матеріали мають низьку корозійну стійкість, високу щільність і високу здатність до заповнення, що досить часто унеможлиблює їх практичне застосування в деяких галузях. Щоб подолати ці проблеми, дослідники зазвичай поєднують вуглецеві матеріали з частинками з певними магнітними властивостями для створення ефективних поглиначів ЕМВ. Вуглецеві матеріали мають низьку щільність, гарну стійкість до корозії та низьку вартість.

1.2 Вуглецеві адсорбенти та їх використання як радіопоглинаючих матеріалів

Вуглецеві волокна є сучасним конструкційним матеріалом, щоправда сфера їх використання обмежується їх властивостями та високою вартістю. Тому багато сучасних досліджень пов'язано з вивченням та різноманітними модифікаціями властивостей вуглецевого волокна [3].

Вуглецевими волокнами називають волокна, що складаються з принаймні 92 мас.% атомів вуглецю та мають діаметр від 5 до 10 мкм. Але також виробляють інші нанорозмірні форми вуглецю, такі, як одношарові та багатшарові нанотрубки, мікросфери, графени та інші [4].

Міцність вуглецевого волокна на розрив знаходиться в діапазоні від 2 до 7 ГПа, модулі розтягування можуть складати від 200 до 950 ГПа. Низька щільність волокон ($1,8\text{г/см}^3$) забезпечує незрівнянне з іншими сучасними матеріалами співвідношення міцності до ваги [5]. Саме через ці властивості вуглецеві волокна знаходять широке застосування в аерокосмічній, автомобільній, енергетичній, будівельній та інших галузях, де робиться акцент на низькій вазі та високій міцності матеріалів.

Сфери застосування вуглецевих матеріалів зумовлюють актуальність досліджень, пов'язаних з їх взаємодією з електромагнітним випромінюванням. Наприклад в роботі [6] досліджували односпрямовані вуглецеві волокна T300 у складі композиту, виготовленого технологією вакуумної формовки та запікання при 80°C з епоксидною смолою Aradite LY564/ Aradur HY 2954 на втрати та відбиття ЕМХ у діапазоні 8-12 ГГц. Результати дослідження показали суттєву відмінність коефіцієнту відбиття ЕМХ волокнами при паралельному (85%) та ортогональному (57%) розміщенні ВВ у хвилеводі. Коефіцієнти поглинання склали 15% та 30% відповідно, при чому, виявлено, що 5% енергії поглинається чистим зразком епоксидної смоли.

В роботі [7] досліджували мікрохвильові властивості нанокompозитних плівок, виготовлених з вуглецевих нанотрубок та полікарбонату, в діапазоні від 40МГц до 40 ГГц. Зразки нанокompозитних плівок здатні поглинути до 50% потужності ЕМХ, при 3 мас.% концентрації вищевказаного ВМ.

Також багато дослідників приділяють увагу багатшаровим вуглецевим нанотрубкам. Так в дослідженні [8] композити на основі

поліетилентерифтолату (PET), поліпропілену (PP) і поліетилен (PE) пластиків, лаку та багатостінних вуглецевих нанотрубок показали максимальне ослаблення НВЧ хвиль 24.27 дБ у діапазоні 2-18 ГГц.

Окрім звичних полімерів у складі композитів, існують також дослідження композитної кераміки NT-1800 з одношаровими вуглецевими нанотрубками у співвідношенні 19:1 відповідно [9]. Для SiCN вуглецевих нанотрубок, піролізованих при 1100°C, було отримано оптимальний показник відбиття – 38,40 дБ на 18 ГГц при товщині 4,4 мм, тому композитна кераміка також може використовуватись в області мікрохвильового поглинання.

Результати огляду мікрохвильових властивостей наведені в таблиці 1.

Отже, з аналізу літератури видно, що дослідження мікрохвильових властивостей вуглецевих волокон є актуальним та привертає увагу багатьох науковців. Варто зазначити, що більшість досліджень пов'язані з властивостями ВМ у складі композитів, адже в такому вигляді цей матеріал знаходить найбільш широке застосування. В той же час, мікрохвильові властивості самих вуглецевих матеріалів вивчені недостатньо.

Метою даної роботи є вивчення впливу хлорування на взаємодію вуглецевого волокна з НВЧ електромагнітним випромінюванням в X та Ka діапазонах.

Таблиця 1. Систематизовані результати аналізу літератури.

Назва полімеру	Назва ВМ	Розчинник	Концентрація ВМ	Діапазон частот, в якому проводились дослідження	Отримані результати щодо взаємодії композитів полімер/ВМ з ЕМВ	Застосування
Епоксидна смола Aradite LY564 затверджувач Aradur HY 2954	односпрямована неткана тканина з вуглецевого волокна T300	невідомий	невідома	8-12 ГГц	На частоті 10 ГГц величина S_{11} становить -0,72 дБ, що означає, що близько 85 % загальної потужності – відбито; в ортогональному випадку відбивається приблизно 57 %. Виявлено, що лише близько 5 % енергії поглинається чистим зразком смоли, тоді як близько 15 % і більше 30 % енергії поглинається в паралельному та ортогональному випадках відповідно. В ортогональному випадку коефіцієнт втрат енергії поступово зростає зі збільшенням частоти і досягає максимуму 48 % на 12 ГГц.	Отримані результати можуть сприяти вдосконаленню композитів з вуглецевого волокна для електромагнітних застосувань
Полікарбонат MakrolonTM (OD2015 від Bayer)	CNT (NC7000 від NanoCylTM, (Бельгія)	Використовувалась технологія криодроблення.	від 0,5 до 5 мас. %	від 40 МГц до 40 ГГц для мікросмужкової конфігурації, і від 2,4 до 26,5 ГГц для налаштування хвилеводу	Пропускання знижується нижче ~31% (-5 дБ) вище 3% мас. поглинання (~50%)	Екранування

РЕТ, РР і РЕ, лак	багатосітні вуглецеві нанотрубки	Не використовувався	4 мас.% та 8 мас.%	2–18 ГГц	Коли концентрація ВНТ була вище 4 мас.%, спостерігалось різке збільшення тангенсу втрат. 4 мас.% ВНТ/РЕТ і 8 мас.% ВНТ/лак композитів мали значний пік поглинання на 7,6 ГГц, 15,3 ГГц і досягли максимального значення поглинання 17,61 дБ, 24,27 дБ відповідно. Крім того, діапазон частот для значень поглинання, що перевищують 5 дБ композитів CNT/(РЕТ, РР, лак), становить 13 ГГц, 10 ГГц і 6 ГГц відповідно.	Комерційне та військове застосування радіопоглинаючих матеріалів
полісилазан (PSZ) (НТ-1800)	одношарові вуглецеві нанотрубки (ОУНТ)	Не використовувався	1:19	2–18 ГГц	Для SiCN(CNT), піролізованих при 1100 °С, було отримано оптимальний коефіцієнт відбиття – 38,40 дБ на 18 ГГц при товщині 4,4 мм.	Композитна кераміка демонструє привабливий потенціал для застосування в області мікрохвильового поглинання
Епоксидна смола Part A Araldite LY564 and Part B Aradur 2954	Багатошарові вуглецеві нанотрубки, в полімерній матриці з скловолокном	Деіонізована вода	1 мас.% для MWCNT та 5 мас.% для GNP.	8-12,5 ГГц	одношарові структури не можуть перевищувати 40% поглинання, двошарові конструкції представлені з досягненням поглинання вище 90% навіть при однаковій загальній товщині. Структури з плоскими шарами, складеними з ВНТ у формі плівки (GFF), здається, мають вищу екрануючу ефективність, ніж інші матеріали. Тільки для екранування можна застосовувати одношарову структуру GFF товщиною $t = 2,7$ мм. Він має дуже низький коефіцієнт передачі, а S_{21} змінюється від -20 дБ до -40 дБ. Для застосувань з високими вимогами до екранування та поглинання представлена двошарова структура. Він складається з шарів CNT і GFF загальною товщиною $t = 5,7$ мм.	Матеріал можна широко використовувати для екранування електромагнітного випромінювання.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Матеріали

Комерційні ВВ ПАН мають високу нанопористість; площа поверхні за методом БЕТ (Брунауера–Еммета–Теллера) S_{BET} дорівнює $900 \text{ м}^2/\text{г}$, а загальний об'єм пор V_{tot} становить близько $0,19 \text{ см}^3/\text{г}$. Ці ВВ ПАН належать до неокислених вуглецевих матеріалів. За даними термогравіметричного аналізу, втрата маси при нагріванні ВВ ПАН у атмосфері аргону становить близько 6 % в інтервалі температур $30\text{--}800^\circ\text{C}$.

У проведеному дослідженні були використані зразки вуглецевого адсорбційно-активного волокна під назвою "БУСОФІТ", яке виробляється РУП СПО "Химволокно" у місті Світлогорськ, Білорусь. Це волокно виготовлене шляхом карбонізації технічної віскозної нитки. Карбонізація проводилася при температурі 600°C , а активація здійснювалася водяним паром при 870°C .

Результати дослідження вказують, що питома поверхня волокна, виміряна за методом БЕТ, складає $1200 \text{ м}^2/\text{г}$. Сорбційний об'єм пор, виміряний за водою, становить $0,55$ та $0,19 \text{ см}^3/\text{г}$, а за бензолом - $0,56$ та $0,20 \text{ см}^3/\text{г}$.

Діаметр елементарного волокна становить від 3 до 8 мкм для волокна "БУСОФІТ" і від 6 до 10 мкм для волокна ПАН. Зразки вуглецевих волокон є важливими об'єктами дослідження у зв'язку з їхніми характеристиками, такими як поверхнева площа, сорбційні властивості та діаметр пор.

Вуглецеві тканини ПАН та Бусофіт являють собою каркас з вуглецевих волокон з вплетеним перпендикулярно наповнювачем з вуглецевих волокон.

2.2 Методика хлорування

У типовому експерименті зразок тканини ВВ (5 г) поміщали в скляний реактор. Потім цей реактор розмістили в центрі кварцової труби, яка

вставлена у вертикальну автоматичну піч. Трубка була закрита фланцями, з'єднаними з системою змішування та дозування газу та вакуумною лінією, обладнаною пасткою. Вибір використовуваної температури нагрівання базувався на результатах описаних в літературі, найбільш повне декарбоксілювання поверхні вуглецю відбувалося при температурі від 350 до 500 °С. Після досягнення бажаної температури потік аргону перемикали на пари CCl_4 розбавлені аргонем (50 мл/хв), і зразок витримували там протягом 2 годин. Ізотермічне витримання завершило процес хлорування, а потім потік газу був переключений на чистий аргон. Нагрівання в атмосфері аргону продовжували протягом 1 год. Ця операція необхідна для того, щоб десорбувати леткі речовини з утворених хлорованих зразків волокна. Після витримання в атмосфері аргону синтезований зразок охолоджували до кімнатної температури під струменем аргону, потім зважували, маркували і використовували для аналізу.

2.3 Методи дослідження ВВ

2.3.1 Скануюча електронна мікроскопія

Отримання зображень за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) і енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС) проводилися на Tescan Mira 3 LMU. TESCAN MIRA — це аналітичний SEM високої роздільної здатності (HR), типова схема якого зображена на рис.2.1.

Типова колонка SEM на рис. 2.1 оснащена додатковою конденсорною лінзою, яка оптимізує розмір плями для більших струмів променя, а також забезпечує доступ до унікальних режимів спостереження DEPTH і Wide-Field™. Wide-Field Optics™ надає користувачам чіткий огляд зразка в будь-який час, щоб полегшити точну та швидку навігацію до потрібної області.

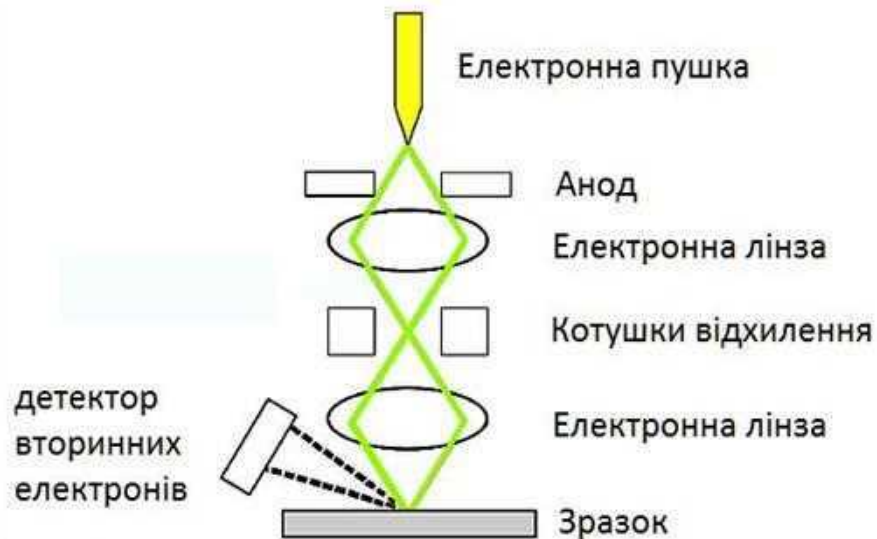


Рис. 2.1. Типова схема скануючого електронного мікроскопу.

Режим глибини розширює глибину фокусування, щоб зразки з екстремальною топографією відображалися з усіма об'єктами у фокусі. TESCAN MIRA оснащено двома встановленими в камері детекторами: вторинним детектором електронів (SE) для топографічного контрасту та детектором зворотного розсіювання електронів (BSE) для контрасту матеріалу. TESCAN пропонує кілька варіантів детекторів BSE. Монокристалічний детектор YAG BSE забезпечує високу контрастність матеріалу навіть за найшвидшої швидкості сканування. Завдяки своєму положенню на детектор BSE в колонці суттєво не впливає топографічне затінення поверхні зразка, тому він забезпечує посилений контраст і може виявити приховані деталі. Крім того, технологія уповільнення променя може підвищити роздільну здатність MIRA при низьких прискорювальних напругах.

2.3.2 Трансмісійна електронна мікроскопія

Метод трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) – це метод дослідження мікроструктури матеріалів, який дозволяє отримувати зображення структури матеріалів високої роздільної здатності. Для цього використовується пучок електронів, які пропускаються через тонкий зріз

матеріалу. Електрони фокусуються на екрані за допомогою системи електромагнітних лінз, що дозволяє отримати зображення структури матеріалу. Спрощена схема TEM зображена на рис.2.1.

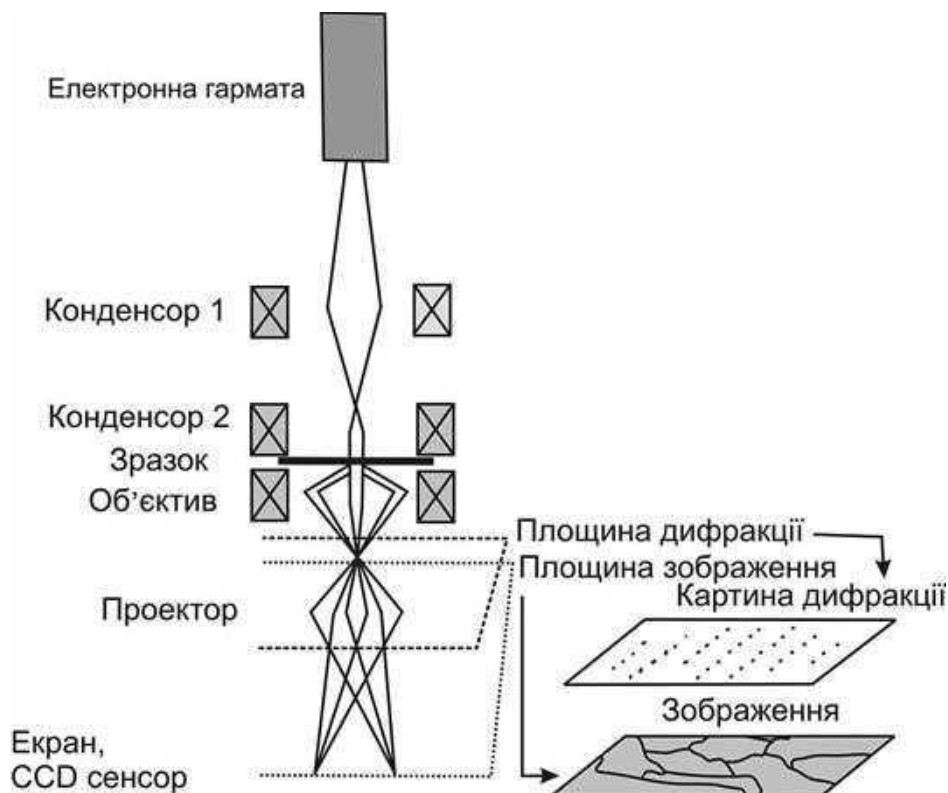


Рис. 2.2. Типова схема трансмісійного електронного мікроскопу.

На рис. 2.2 зображений мікроскоп, що складається з вакуумної камери, яка перешкоджає розсіюванню електронів, електронної гармати, що генерує пучок електронів, системи електронних лінз, яка фокусує пучок на зразку, та детектора електронів, який реєструє електрони, що проходять через зразок. Зображення структури матеріалу отримується за допомогою системи реєстрації зображень. Для проведення досліджень за допомогою TEM використовують тонкий зріз матеріалу. Однією з основних переваг TEM є його висока роздільна здатність, крім того, TEM дозволяє визначати хімічний склад матеріалів та вивчати їх фізичні властивості.

Одним з ключових використання TEM є дослідження наноматеріалів та наноструктур. Такі матеріали мають унікальні властивості, які залежать від їх

структури та розмірів, і TEM дозволяє вивчати ці властивості на найменших масштабах [10].

TEM зображення високої роздільної здатності були отримані на просвічувальному електронному мікроскопі JEOL JEM-2100F, при прискорювальній напрузі 200 кВ. Зразки для TEM були подрібнені в агатовій ступці, а потім дисперговані у розчині етанолу. 10 мкл підготовленого колоїдного розчину були нанесені на мідну мікросітку з вуглецевим покриттям (з нанесеною колодієвою плівкою), що поміщалась у вакуумну камеру для випаровування розчинника. Крапля суспензії висушувалася при кімнатній температурі та запилювалася тонким шаром вуглецю. Стандартною мікросіткою для TEM є сітка розміром 3,05 мм в діаметрі, з товщиною і розміром комірок від 1 до 100 мкм. Зразок розміщується на сітці діаметром 2,5 мм. Зазвичай в якості матеріалів сітки використовують мідь та золото. Зазвичай електронно-прозорі зразки мають товщину менше 100 нм, але це значення може змінюватись в залежності від прискорюючої напруги. Після того, як зразок розміщується в TEM, його необхідно переміщувати, щоб розташувати область, яка цікавить, в певній орієнтації. Для цього столик TEM дозволяє переміщати зразок в площині XY, регулювати висоту по Z і, як правило, в одному напрямку нахилу, паралельному осі бічних тримачів для введення.

В роботі використано світлий режим візуалізації поля, в якому зображення формується завдяки поглинанню електронів зразком. TEM зображення є простою двовимірною проекцією зразка в площині до оптичної осі, і в першому наближенні може бути змодельовано в рамках закону Бера, але складніший аналіз вимагає фазового моделювання [11].

2.3.3 Хімічний аналіз

Аргентометричним титруванням визначали загальний вміст хлору у пробах. Це вимагає перетворення хлору у розчинну форму Cl⁻ іону шляхом

взаємодії з розплавленою сумішшю NaOH як мінералізатора та NaNO₃ як окислювача. Аргентометрія є методом титриметричного аналізу, який ґрунтується на утворенні малорозчинних сполук срібла. Цей метод використовується для визначення галогенідів, тіоціанатів, ціанідів, фосфатів та інших іонів. Зазвичай титрування проводять з використанням індикаторів. Основним титрантом є стандартний розчин AgNO₃, який має зазвичай концентрацію 0,1 або 0,05 моль/л. Нітрат срібла у водному розчині нестійкий через окисно-відновні процеси, що відбуваються з участю катіонів срібла. Тому спочатку готують розчин нітрату срібла з приблизною концентрацією, а потім стандартизують його за допомогою стандартного розчину хлориду натрію в присутності хромату калію K₂CrO₄ як індикатору. Стандартизований розчин нітрату срібла зберігають у темних скляних ємностях із притертими кришками, щоб уникнути впливу світла. Розрахунки кількості речовини $\nu(\text{Cl}^-)$ (2.1) та концентрації $c(\text{Cl}^-)$ (2.2.) прищепленого хлору в поверхневому шарі вуглецевого волокна проводили за формулами:

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

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

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

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

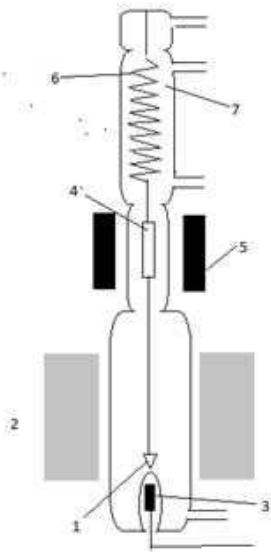
2.3.4 Термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія

Відповідно до методики дослідження, зразок, що був попередньо вакуумований, нагрівається зі швидкістю 10 °С/хв у вакуумі з тиском 10⁻⁴ Па в діапазоні температур від 20 до 800 °С. Всі леткі продукти десорбції або розкладу аналізуються за допомогою мас-спектрометрії. Мас-спектри

записуються в циклічному режимі, що дозволяє отримати набір мас-спектрів для різних температур зразка. Для кожного значення m/z можна побудувати залежність інтенсивності в мас-спектрі від температури зразка (термодесорбційний профіль). За характером профілю можна зробити висновки про елемент, який десорбувався, оскільки співпадіння форм профілів для різних m/z свідчить про те, що це продукти одного й того самого процесу. Мас-спектр було отримано за допомогою електронної іонізації з енергією 70 eV. У даній роботі використовувався однополярний квадрупольний мас-спектрометр MX 7304 A.

2.3.5 Термогравіметричний аналіз

Дослідження вуглецевої тканини проводили за допомогою термогравіметрії та термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів десорбції (ТПДМС). Діапазон температур дослідження 30–800°C; швидкість нагріву 10 °C хв⁻¹. Метод термогравіметрії (ТГА) був використаний для оцінки термічної стійкості синтезованих зразків та визначення концентрації певних типів поверхневих груп. Зазвичай, температурні залежності зміни маси супроводжувалися процесами розкладу різних поверхневих груп, що ускладнює інтерпретацію даних та встановлення концентрації окремих видів груп. Оптимальним рішенням цієї проблеми є розклад температурних залежностей на компоненти за допомогою функцій Гауса, а потім інтегрування кожного піка. Для проведення термогравіметричного аналізу використовувалась установка, яка зображена на рисунку 2.3. Пружина (6) розташована в скляному термостатованому корпусі (7) та змінює своє положення в залежності від маси зразка (1). За допомогою лінійного трансформатора (5) вимірюється переміщення феритового стрижня (4).



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

Рис. 2.3. Схема реактора для дослідження бромовання вуглецевих матеріалів

Зміна маси зразка пропорційна деформації пружини, а отже і сигналу з лінійного трансформатора. Температура зразка, що знаходиться в печі (2) контролюється термопарою (3). Гравіметрична частина установки може працювати як у вакуумі так і у заданій газовій атмосфері.

2.3.6 Дослідження мікрохвильових властивостей

Для дослідження мікрохвильових властивостей підготовлених матеріалів методом вимірювання елементів матриці розсіювання величини S_{11} і S_{21} вважаються важливими показниками, які називаються параметрами розсіювання або S-параметрами. Фізичний зміст їх полягає в наступному: величина S_{11} відповідає величині відбиття електромагнітного випромінювання від поверхні матеріалу, чим вища величина S_{11} , тим краще зразок відбиває ЕМХ, а величина S_{21} – проходження електромагнітного випромінювання через досліджуваний матеріал, чим менша величина S_{21} , тим менше пропускання ЕМХ крізь зразок. Вимірювання таких параметрів у системі прямокутний хвилевід – випробуваний зразок означає визначення напруженості електромагнітних полів уздовж лінії передачі. Досліджувані вуглецеві тканини товщиною в один шар розміщували в середині хвилеводу.

Схема вимірювання вищезгаданих величин наведена на рис. 2.4.

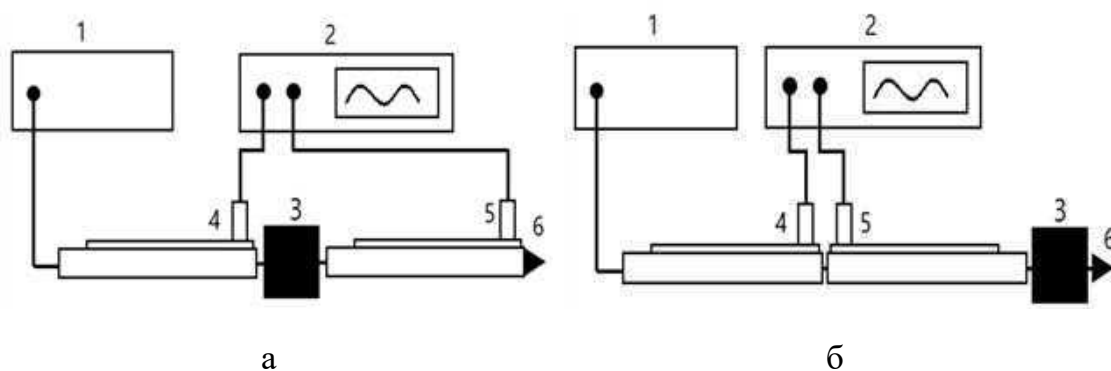


Рис. 2.4. Схема установки для вимірювання величин S_{21} (а) та S_{11} (б).

Для вимірювання величин S_{11} і S_{21} зразку (3) використовувався генератор коливачої частоти (1), зображений на рис. 2.4 та панорамний вимірювач (2). Динамічний діапазон вимірювань цього приладу становить 40 дБ. Параметри матеріалів досліджувались в діапазонах частот 8,15–12,05 ГГц (30мм або Х-діапазон) і 25,86–37,5 ГГц (8мм або Ка-діапазон). Дослідження в обох частотних діапазонах проводилися за однаковою методологією; аналізатор мереж був налаштований і відкалібрований для роботи в режимі пропускання та відбивання при вимірюванні ослаблення електромагнітного випромінювання, що проходить або відбивається через досліджувані зразки вуглецевого волокна.

Мережевий аналізатор фіксував величину потужності падаючого електромагнітного випромінювання за допомогою напрямленого відгалужувача (4, 5) на певній частоті хвилі сигналу. Електромагнітна хвиля взаємодіяла з досліджуваним зразком вуглецевого волокна, частково поглинаючись і частково відбиваючись у ньому. Частина, що відбивалася від досліджуваного матеріалу, знову поверталася до напрямленого відгалужувача, де вимірювалася амплітуда. Амплітуда сигналу, що пройшов крізь матеріал вимірювалася за допомогою напрямленого відгалужувача з іншої сторони від зразку. Таким чином, за допомогою панорамного вимірювача отримано значення величини відбиття та проходження

електромагнітного випромінювання від досліджуваного матеріалу. При вимірюванні проходження шлях хвилі обов'язково повинен закінчуватися навантаженням (б) або так званим еквівалентом антени, щоб не було повторного відбивання хвиль і паразитні стоячі хвилі не виникали в хвилеводному тракті.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Дослідження вуглецевого волокна методами СЕМ, ТЕМ та ХА

На рис. 3.1 зображено вуглецеві нанопористі волокна із середнім діаметром 6 мікрметрів для ВВ ПАН та ВВ ПАН/CCl₄. При порівнянні SEM-мікрофотографій попарно видно, що після хлорування поверхня волокон залишається гладкою без помітних морфологічних змін. У вихідному ВВ ПАН загальний вміст вуглецю коливався між 86 і 89 мас.%, а загальний вміст кисню становив приблизно 5 мас.%, а вміст азоту – 4-7 мас.%. На рис. 3.1 зображені мікрофотографії SEM вихідного та хлорованих ВВ ПАН.

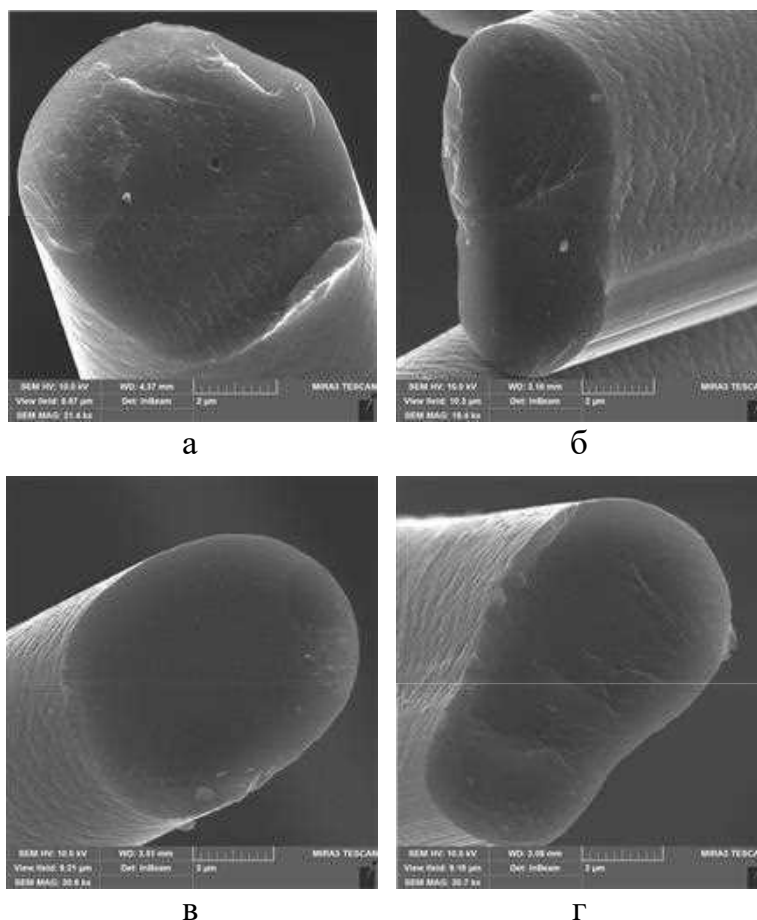


Рис. 3.1. Мікрофотографії SEM ВВ ПАН (а), ВВ ПАН/CCl₄/300°C (б), ВВ ПАН/CCl₄/450°C (в), ВВ ПАН/CCl₄/600°C (г).

Як видно з наведених на рис. 3.1 мікрофотографій СЕМ поверхня волокон в результаті хлорування не змінюється морфологічно. На рис. 3.2 представлені мікрофотографії, отримані методом скануючої електронної мікроскопії, з областями, в яких реєструвались спектри за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектрометрії.

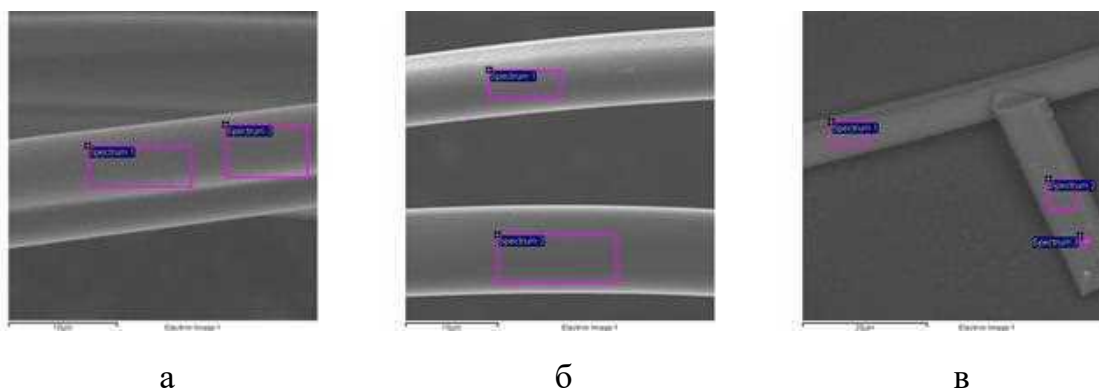
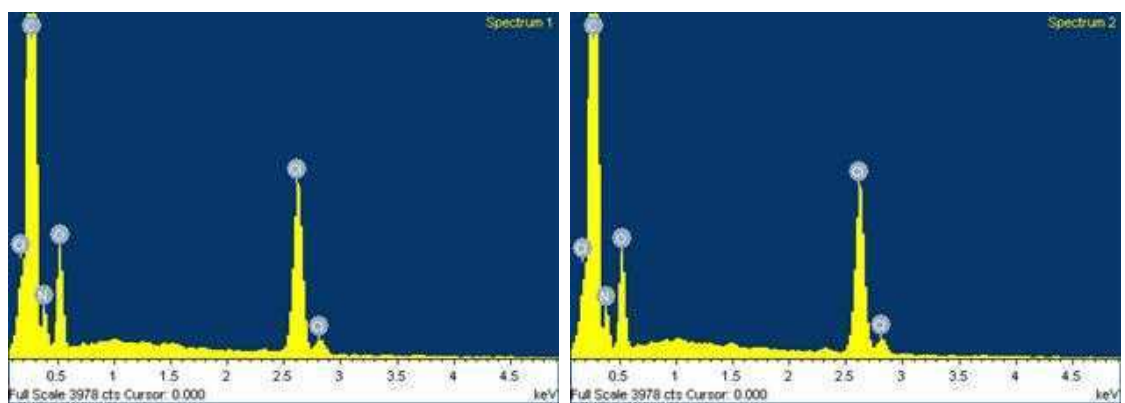


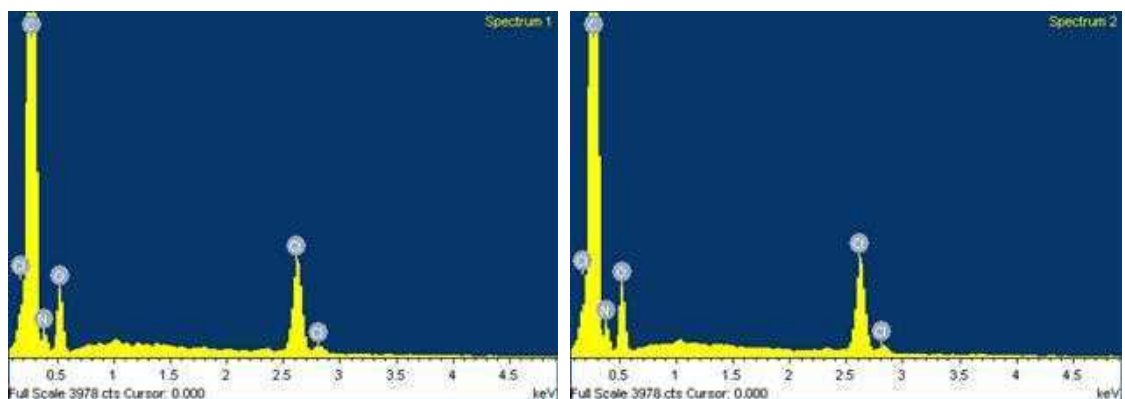
Рис 3.2. Мікрофотографії СЕМ-ЕДС зразків ВВ ПАН, хлорованих при температурі а) 300°C, б) 450°C, в) 600°C з областями для ЕДС спектрів.

Таблиця. 2 результати СЕМ-ЕДС для зразка ВВ ПАН, хлорованого при 300°C, 450°C та 600°C.

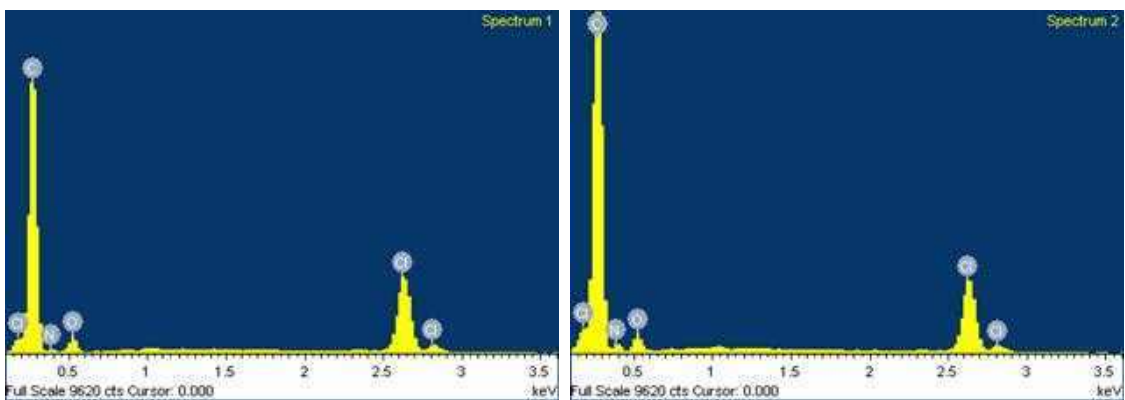
ВВ ПАН/ 300°C	Спектр	C	N	O	Cl
	Спектр 1	80.39	6.09	5.17	8.36
	Спектр 2	80.31	6.17	5.11	8.40
	Середнє значення	80.35	6.13	5.14	8.38
ВВ ПАН/ 450°C	Спектр	C	N	O	Cl
	Спектр 1	86.76	2.99	4.27	5.98
	Спектр 2	85.46	4.62	4.29	5.63
	Середнє значення	86.11	3.80	4.28	5.80
ВВ ПАН/ 600°C	Спектр	C	N	O	Cl
	Спектр 1	78.97	1.97	3.32	15.74
	Спектр 2	82.14	3.89	2.77	11.20
	Середнє значення	80,56	2,93	3.05	13.47



а



б



в

Рис. 3.3. Спектри СЕМ-ЕДС зразків ВВ ПАН, хлорованих при температурі а) 300°C, б) 450°C, в) 600°C.

Хімічним аналізом (ХА) встановлено, що газофазне хлорування призводить до введення поверхневий шар волокна 0,2-1,7 ммоль/г хлору.

Таблиця. 3. Концентрація хлору в модифікованих зразках ВВ ПАН отримана методом ХА.

Зразок	СCl, ммоль/Г
ВВПАН/CCl ₄ /300	1,7
ВВПАН/CCl ₄ /450	0,6
ВВПАН/CCl ₄ /600	0,2

До 1,7 ммоль/Г атомів хлору присутні в ВВПАН/CCl₄/300°C. Отримані зразки стабільні у водних розчинах, і навіть після багатогодинного кип'ятіння аргентометричний метод не реєструє іони хлориду.

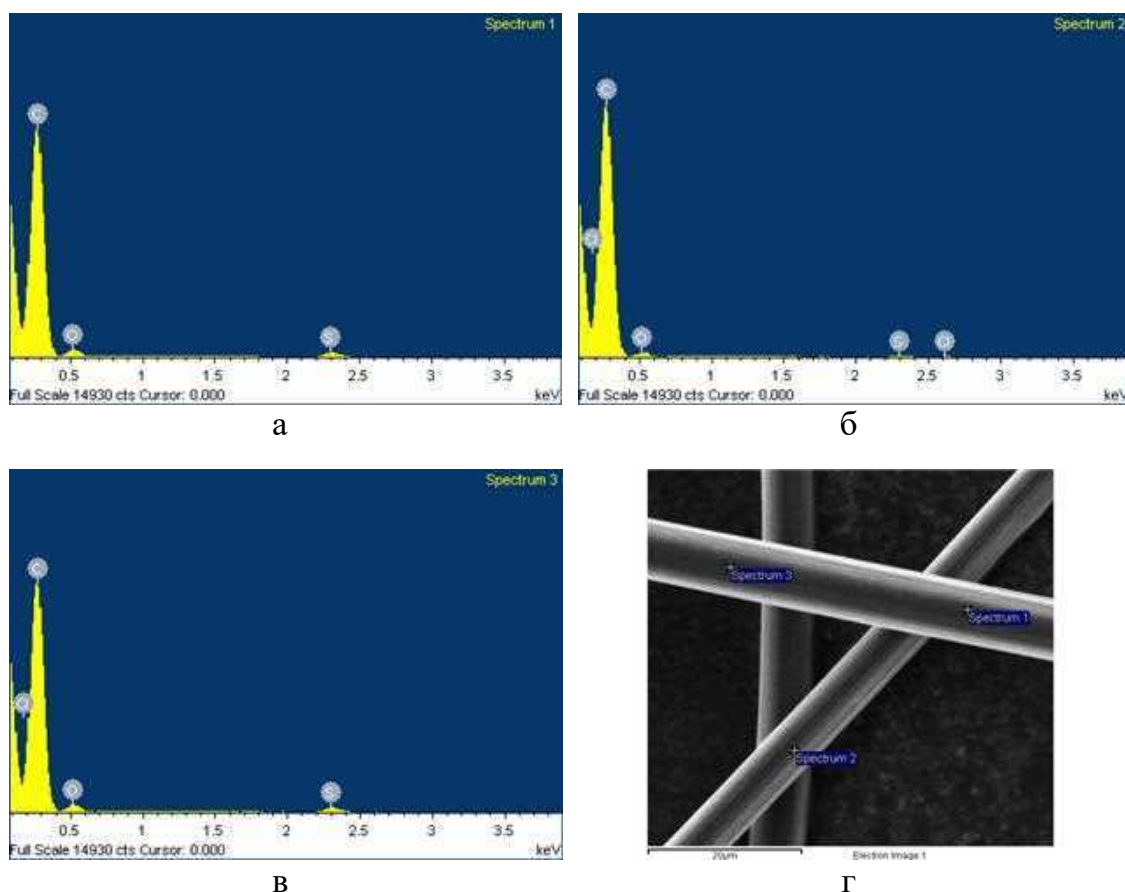


Рис. 3.4. Спектри СЕМ-ЕДС вихідного зразку Бусофіт (а, б, в) та мікрофотографія СЕМ-ЕДС зразку з областями для ЕДС спектрів (г).

Таблиця. 4. Результати СЕМ-ЕДС для вихідного зразка Бусофіт.

Вихідне ВВ Бусофіт	Спектр	C	O	S	Cl
	Спектр 1	92.21	5.82	1.97	0
	Спектр 2	94.97	3.92	0.57	0.54
	Спектр 3	91.56	6.09	2.09	0.26
	Середнє значення	92.91	5.28	1.54	0.27

На рис. 3.5 зображено вуглецеві нанопористі волокна із середнім діаметром 5 мікрометрів для ВВ Бусофіт, хлорованого при 600°C. При порівнянні SEM-мікрофотографій видно, що після хлорування поверхня волокон залишається гладкою без помітних морфологічних змін.

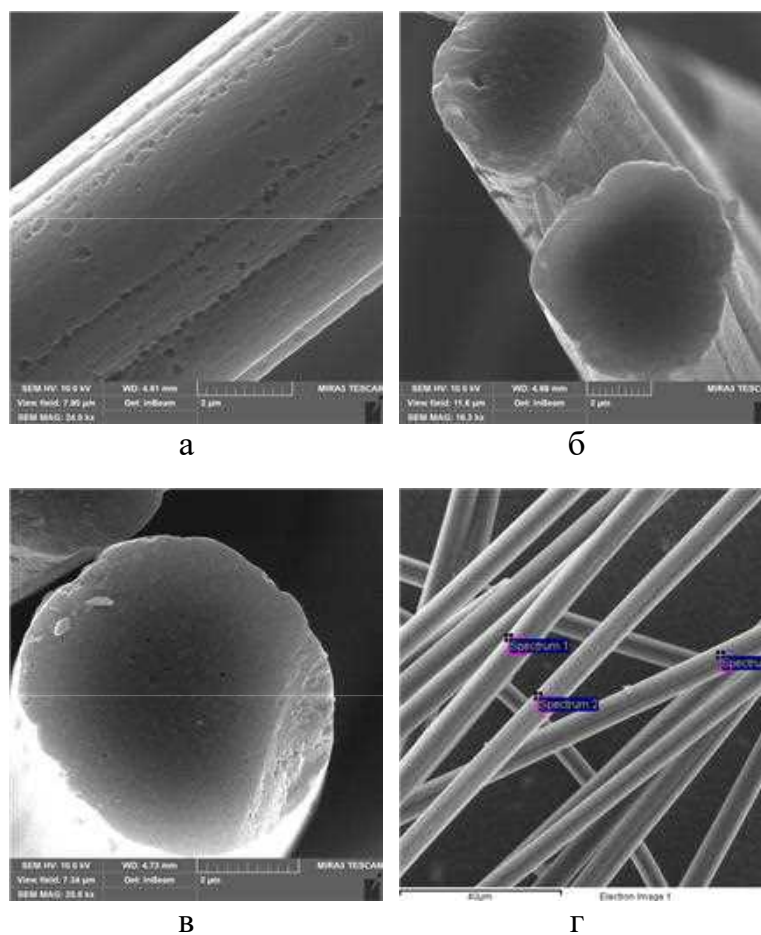


Рис. 3.5. Мікрофоторграфії СЕМ зразку Бусофіт, хлорованого при 600°C, (а, б, в, г).

Таблиця. 5. Концентрація хлору в модифікованих зразках ВВ Бусофіт отримана методом ХА.

Зразок	СCl, ммоль/Г
БУС/СCl ₄ /300	2.0
БУС/СCl ₄ /450	1.4
БУС/СCl ₄ /600	0.5

Порівнюючи дані по концентраціях хлору в зразках хлорованих вуглецевих волокон можна зробити висновок, що Бусофіт) краще піддається хлоруванню, оскільки концентрація хлору у відповідних зразках є вищою (в 1,2 – 2,5 рази) ніж для аналогічних зразків ПАН вуглецевого волокна.

На рисунках 3.6 та 3.7 наведено мікропорувату структуру ВВ ПАН та Бусофіт відповідно.

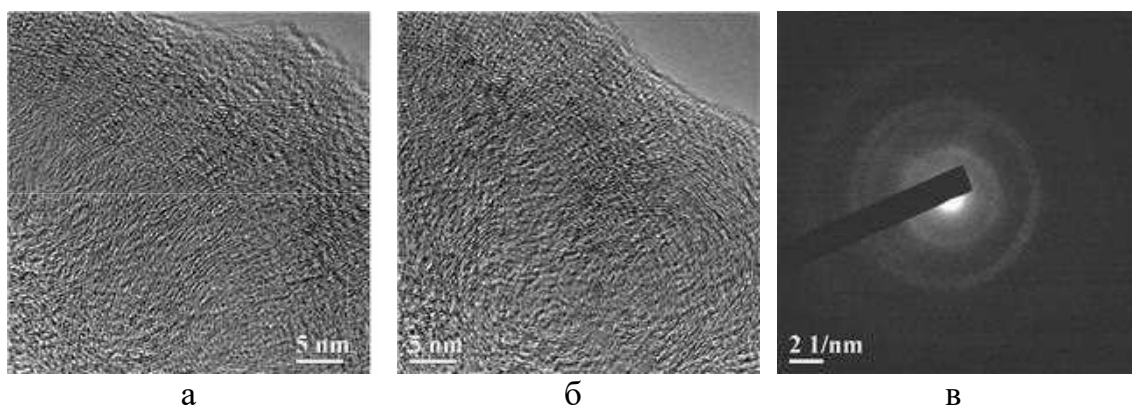


Рис 3.6. ТЕМ мікрофотографії (а, б) та електронна дифракція (в) вихідного вуглецевого волокна ПАН.

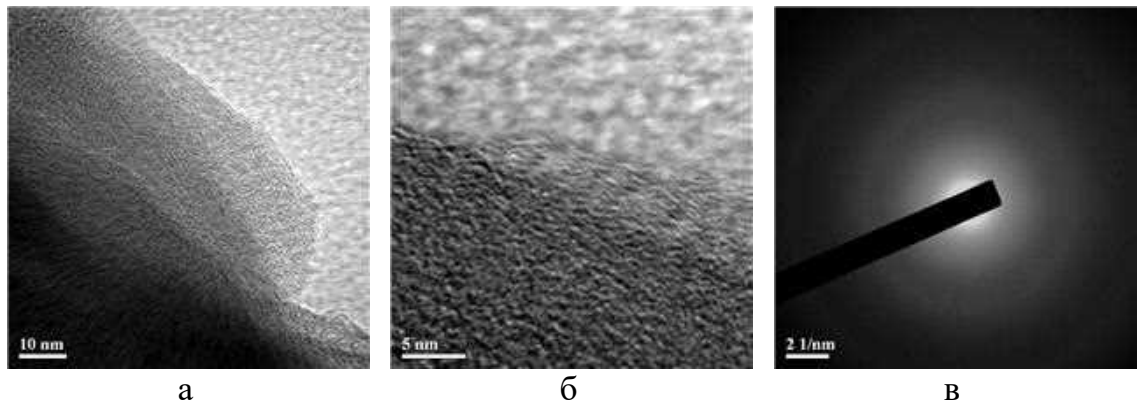


Рис 3.7. ТЕМ мікрофотографії (а, б) та електронна дифракція (в) вихідного вуглецевого волокна Бусофіт.

На рис 3.6 та рис. 3.7 наведено ТЕМ мікрофотографії та електронна дифракція вихідних ВВ. Серед різних елементів, що присутні у вуглецевих волокнах, азот має значний вплив на зшивання кристалітів графіту. Атоми азоту в цих волокнах можуть бути присутні у трьох формах: як заміщені атоми вуглецю в ароматичних кільцях; розташовані в ароматичних кільцях, які перетинаються впоперек графітових площин; розташовані на краях графітових площин. Остання форма, атоми азоту на краях графітових площин, можуть легко видалятися, що призводить до утворення багатьох активних некристалічних зв'язків на краях графітових площин. Ці зв'язки можуть реагувати з вуглецем sp^2 або sp^3 , що призводить до утворення нових графітових площин, і це є важливою причиною зростання розмірів графітових кристалітів. Зростання щільності вуглецевих волокон (від 1,76 до 1,88 г/см³) при підвищенні температури термообробки пов'язане з видаленням домішкових елементів і звуженням графітових площин.

На зображеннях трансмісійної електронної мікроскопії (HRTEM) видно кристаліти графіту та аморфний вуглець. Гратчасті решітки з регулярним розташуванням на зображенні представляють кристаліти графіту, які утворилися у середині неупорядкованої структури, відомої як аморфний вуглець. Оскільки основною структурною одиницею вуглецевих волокон є турбостатичні графітові площини, чітких меж між кристалітами графіту та

аморфним вуглецем у зразку не спостерігається. Графітові площини мають коротку довжину як в середині, так і на краях зразка, а їх розташування нерегулярне і криволінійне вздовж волокна.

Хоча морфологія аморфного вуглецю неоднозначна, на деяких невпорядкованих ділянках можна знайти обмежену кількість вуглецю, який має структуру sp^2 , подібну до графіту. Припускається, що вуглецеві волокна складаються переважно з шарів sp^2 -вуглецю (кристалічний графіт) та кластерів вуглецю sp^2 (аморфний компонент). Таким чином, мікроструктура аморфного вуглецю складається з кластерів sp^2 -вуглецю та зв'язаного з ними аморфного вуглецю.

Аморфний вуглець переважно розподіляється в двох областях: одна з них паралельна графітовим площинам, а інша – там, де графітові площини з'єднані між собою або зшиті. Це означає, що аморфний вуглець може знаходитись як у зонах, де графітові площини простягаються паралельно одна одній, так і в областях, де вони перетинаються або з'єднані.

Цей аморфний компонент може мати значний вплив на властивості вуглецевої тканини, так як він відмінний від кристалічного графіту. Наприклад, аморфний вуглець може мати більшу поверхневу активність та здатність до хімічних реакцій, що сприяє його сорбційним властивостям. Також, нерегулярність розташування графітових площин у волокні може спричинити появу дефектів та напружень, що впливає на механічні характеристики матеріалу.

Дослідження структури вуглецевих тканин за допомогою HRTEM дозволяє отримати детальну інформацію про розташування кристалітів графіту та аморфного вуглецю, а також їхні взаємодії та мікроструктуру матеріалу. Це важливо для розуміння властивостей та оптимізації вуглецевої тканини для різних застосувань.

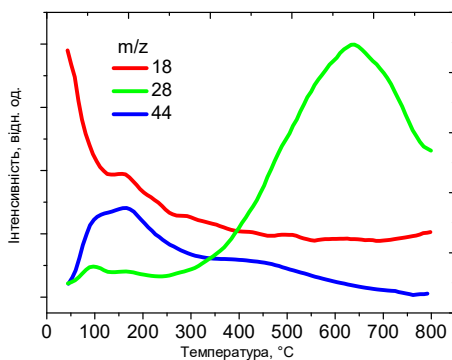
Поява значної кількості впорядкованих графітових площин, які паралельні осі волокна, пояснюється переходом від аморфного до кристалічного стану. Це свідчить про те, що турбостатична структура графіту поступово перетворюється у тривимірну графітову структуру. В порівнянні з графітовими площинами в області шкіри, порядок укладання графітових площин в області серцевини зморшкуватий уздовж осі волокна. Зважаючи на те, що кристаліти графіту з подібною орієнтацією об'єднуються в розгалужену мережу, створюючи безперервну структуру 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.

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.

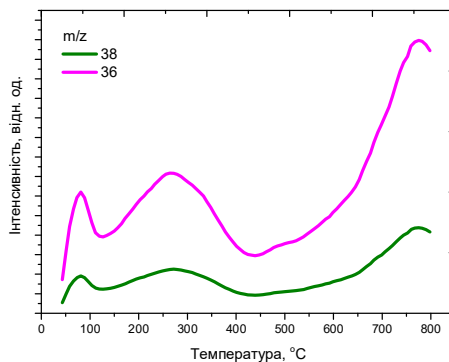
3.2. Дослідження вуглецевого волокна методом ТПДМС

Згідно з даними ТПДМС на поверхні вихідного волокна ПАН присутні кисневмісні групи, розкладання яких відбувається з утворенням переважно монооксиду вуглецю (m/z 28). Кисневмісні групи, деструкція яких відбувається при досить високих температурах (вище 600-700°C) з утворенням CO можуть бути ідентифіковані як фенольні групи.

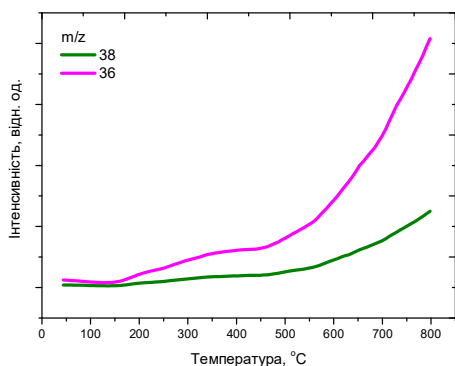
На рис. 3.8 зображені ТПДМС спектри вихідного хлорованого ВВ ПАН при різних температурах. У ТПДМС-спектрах, вихідного волокна ПАН спостерігається незначна кількість CO₂. Десорбція води (m/z 18) відбувається в широкому інтервалі температур.



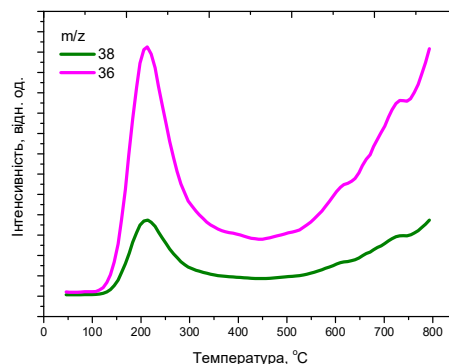
а



б



в



г

Рис. 3.8. Типові ТПДМС профілі: вихідного (а) та хлорованого ВВ ПАН при 300°C (б), 450°C (в) та 600°C (г).

Відносна інтенсивність десорбції води та оксидів вуглецю на рис. 3.8 є незначною, що вказує на присутність на поверхні вихідного волокна кисневмісних груп у невеликій кількості та підтверджується методом ТГА. Згідно з даними ТПДМС, десорбція хлору з поверхні зразка ПАН/CCl₄ відбувається у вигляді HCl (m/z при 36 і 38) при температурах вище 150°C. Співвідношення I₃₆:I₃₈ становить приблизно 3:1, що відповідає природному співвідношенню ізотопів хлору. У мас-спектрах практично відсутній молекулярний хлор, а виділення атомарного хлору значно менш інтенсивно і синхронно по відношенню до виділення HCl. Для ПАН/CCl₄, порівняно з вихідним волокном, змінюються форма та відносні інтенсивності десорбції оксидів вуглецю та води. Інтенсивна та практично стабільна десорбція води

відбувається у всьому досліджуваному температурному інтервалі. Виділення CO_2 збільшується порівняно з вихідним волокном, що свідчить про формування CO_2 -центрів. Помітно збільшується концентрація низькотемпературних CO -центрів, що десорбуються у температурному інтервалі $200\text{-}600^\circ\text{C}$, що вказує на формування ангідридних груп. Утворення цих центрів відбувається внаслідок старіння зразків після завершення реакції хлорування.

На рис. 3.9 зображені ТПДМС спектри хлорованого ВВ Бусофіт при різних температурах.

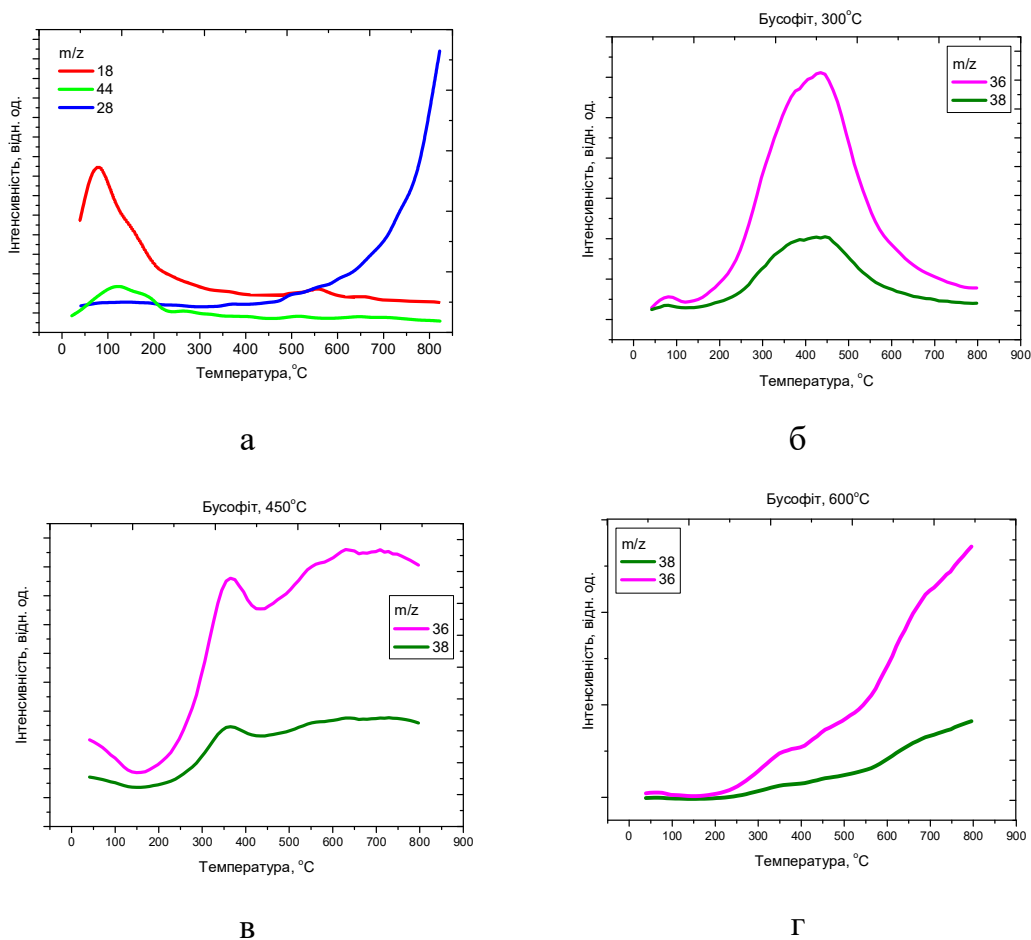


Рис. 3.9. Типові ТПДМС профілі: вихідного ВВ Бусофіт (а) та хлорованого при 300°C (б), 450°C (в) та 600°C (г).

У ТПДМС-спектрах, зображених на рис. 3.9 вихідного волокна Бусофіт спостерігається незначна кількість CO_2 . Десорбція води (m/z 18) відбувається

в широкому інтервалі температур. Відносна інтенсивність десорбції води та оксидів вуглецю є незначною, що вказує на присутність на поверхні вихідного волокна кисневмісних груп у невеликій кількості. Згідно з даними ТПДМС, десорбція хлору з поверхні зразків БУС/CCl₄ відбувається у вигляді HCl (m/z при 36 і 38) при температурах вище 200°C. Співвідношення I₃₆:I₃₈ становить приблизно 3:1, що відповідає природному співвідношенню ізотопів хлору. У мас-спектрах практично відсутній молекулярний хлор, а виділення атомарного хлору значно менш інтенсивно і синхронно по відношенню до виділення HCl. Для БУС/CCl₄, порівняно з вихідним волокном, змінюються форма та відносні інтенсивності десорбції оксидів вуглецю та води. Інтенсивна та практично стабільна десорбція води відбувається у всьому досліджуваному температурному інтервалі. Виділення CO₂ збільшується порівняно з вихідним волокном, що свідчить про формування CO₂-центрів. Помітно збільшується концентрація низькотемпературних CO-центрів, що вказує на формування лактонних та ангідридних груп. Десорбція CO вище 600°C вказує на формування фенольних груп.

На рис. 3.10 зображено хімічну реакцію, що відбувається при хлоруванні волокна.

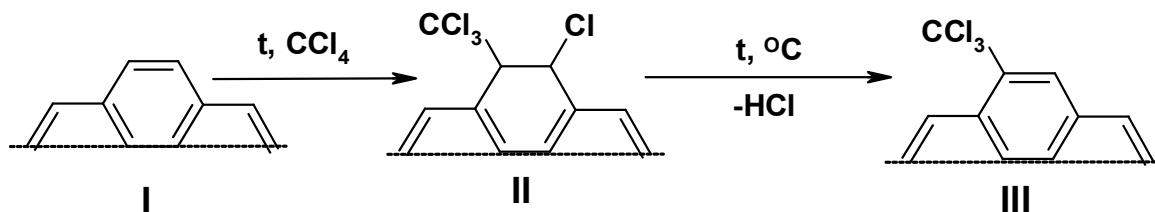


Рис. 3.10. Схема реакцій, що пройшли при хлоруванні.

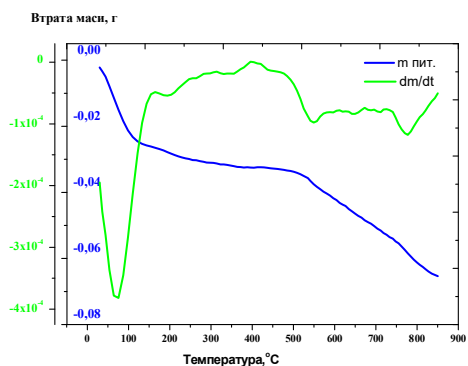
Зі схеми на рис. 3.10 видно, що дисоціативне приєднання CCl₄ до подвійних зв'язків C=C при термічному збудженні може забезпечити утворення хлорвмісного поверхневого прекурсору (II). За цією ж методикою

також було отримано зразки волокна при температурах 300 та 600°C. Вказані температури були використані для позначення зразків.

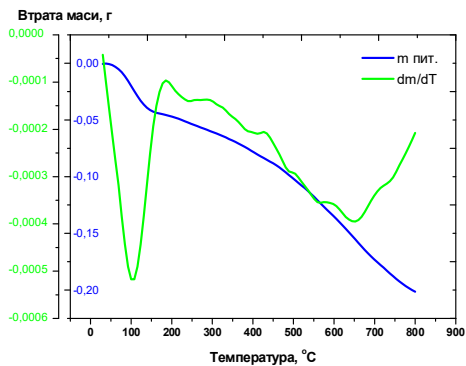
3.3. Дослідження термодесорбційних властивостей вуглецевого волокна методом ТГА

Згідно даних, отриманих методом ТГА відносна інтенсивність десорбції води та оксидів вуглецю є незначною, що вказує на присутність на поверхні вихідного волокна кисневмісних груп у невеликій кількості. Відповідно до цього методу, загальна втрата маси для вихідного ПАН становить лише 6,5 %, причому значна її частина (більше 2 %) припадає на температурний інтервал 30-200°C, що пов'язано з десорбцією фізично сорбованих форм води та CO₂ (рис. 3.6 б). Втрата маси (до 2,3%) при температурах, що перевищують 600°C, пов'язана з розкладанням найбільш стійких поверхневих груп ПАН. Згідно з даними ТГА, загальна втрата маси для ВВ ПАН/CCl₄ збільшується порівняно з вихідним волокном до 19 %, причому значна частина втрати маси (56-67%) відбувається у високотемпературному інтервалі (вище 450°C), що свідчить про досить високу термічну стійкість хлорвмісних груп. Значний вміст хлору та його висока термічна та гідролітична стійкість можуть бути пояснені утворенням CCl₃-груп при хлоруванні.

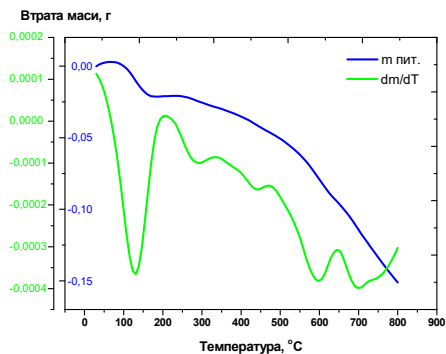
В таблиці 7 наведені дані ТГА. Як видно з отриманих даних концентрація хлору зменшується при зростанні температури синтезу. Криві ТГА можна розділити на 3 інтервали по втраті маси (згідно даних ТПДМС та ТГА): перший інтервал відповідає десорбції води та фізично адсорбованого тетрахлориду вуглецю, другий та третій – відповідають десорбції низькотемпературної та високотемпературної форми хлороводню. Загальна втрата маси в першому температурному інтервалі закономірно зменшується із зростанням температури хлорування, що пов'язано із зменшенням концентрації фізично адсорбованого CCl₄ із підвищенням температури.



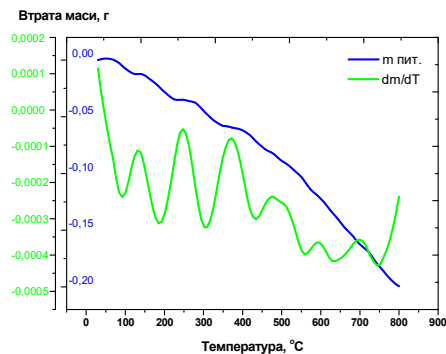
а



б



в



г

Рис. 3.11. Типові профілі ТГА для ВВ ПАН (а) та ВВ ПАН, хлорованих при 300°C (б), 450°C (в) та 600°C (г).

Таблиця. 6. Загальна втрата маси ($\Delta m_{\text{заг.}}$), температурні інтервали (ΔT) та втрата маси у вказаних температурних інтервалах, визначена методом ТГА подані в таблиці.

Зразок	Δm_{tot} , г	ΔT_1 , °C	ΔT_2 , °C	ΔT_3 , °C	Δm_1 , г	Δm_2 , г	Δm_3 , г
ВВПАН/CCl ₄ /300	0,201	30-170	170-450	450-800	0,044	0,043	0,113
ВВПАН/CCl ₄ /450	0,148	30-200	200-470	470-800	0,021	0,025	0,102
ВВПАН/CCl ₄ /600	0,199	30-130	130-460	460-800	0,012	0,066	0,133

Найбільша втрата маси в третьому температурному інтервалі спостерігається для зразка ВВПАН/СС14/600, що вказує на те, що найбільша концентрація найбільш термічно стійких хлорвмісних груп характерна для зразка, отриманого при найвищій температурі синтезу.

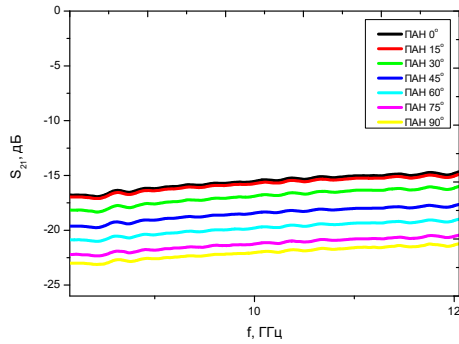
3.4. Мікрохвильові властивості

3.4.1 Вплив орієнтації каркасу вуглецевого волокна в електричному полі електромагнітної хвилі

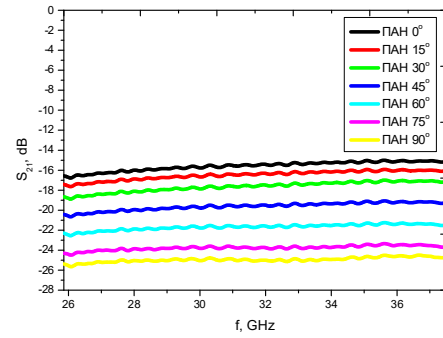
Для дослідження впливу орієнтації вуглецевої тканини ПАН та Бусофіт відносно електричного поля електромагнітної хвилі проведені виміри величин відбивання (S_{11}) та пропускання (S_{21}) в X та Ka діапазонах, залежно від кута повороту тканини, від 0° до 90° , з кроком 15° . результати вимірів для ВВ ПАН та Бусофіт наведені на рис.3.12 та рис.3.13 відповідно.

З наведених на рис. 3.12 результатів вимірів НВЧ характеристик для ВВ ПАН видно їх сильну залежність від розташування вуглецевої тканини по відношенню до силових ліній електричного поля електромагнітної хвилі, а саме найбільшу величину поглинання та найменшу величину відбиття демонструє зразок, каркас якого повернутий на 90° по відношенню до силових ліній електричного поля.

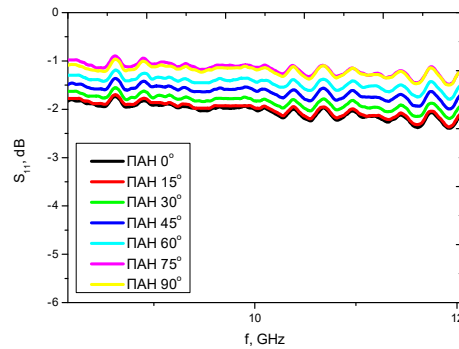
Результати на рис. 3.13 демонструють незначну залежність коефіцієнту відбиття (S_{11}) від орієнтації каркасу тканини ВВ Бусофіт в електричному полі електромагнітної хвилі в Ka та X діапазоні. Водночас коефіцієнт пропускання (S_{21}) має сильну залежність від такої орієнтації. А саме зі наближенням кута повороту каркасу до 90° коефіцієнт пропускання зменшується.



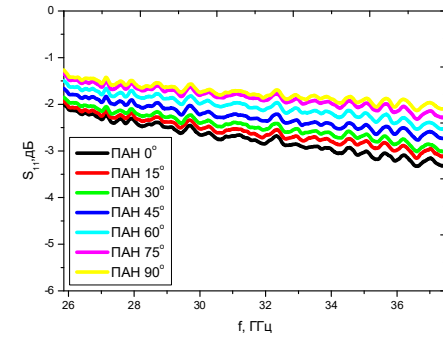
а



б



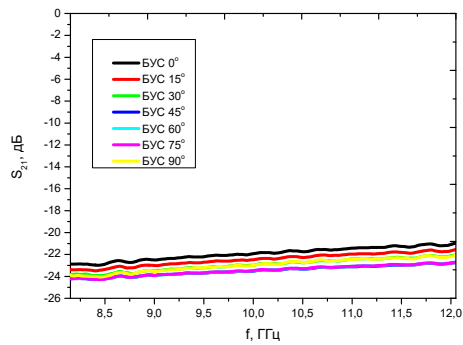
в



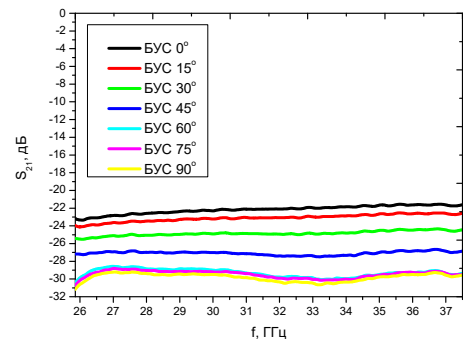
г

Рис. 3.12 Залежність величин S_{21} (а, б) та S_{11} (в,г) від орієнтації ВВ ПАН відносно електричного поля електромагнітної хвилі в X (а, в) та Ka (б, г) діапазонах.

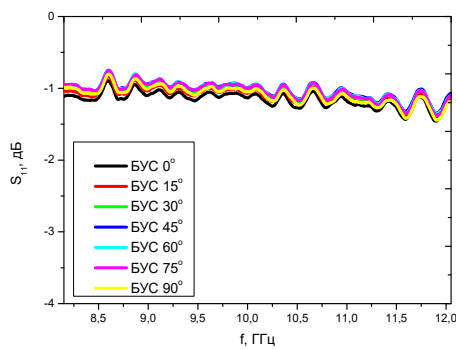
Ці результати свідчать про необхідність збереження однакової просторової орієнтації досліджуваної вуглецевої тканини по відношенню до силових ліній електричного поля для всіх зразків у подальших вимірах пливу хлорування на НВЧ властивості ВВ.



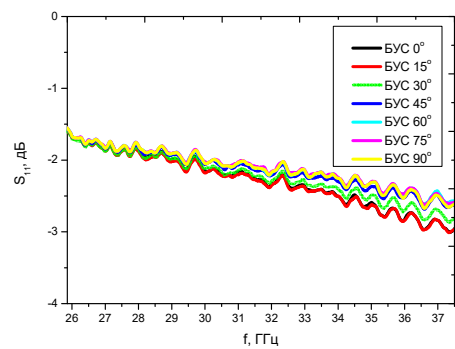
а



б



в

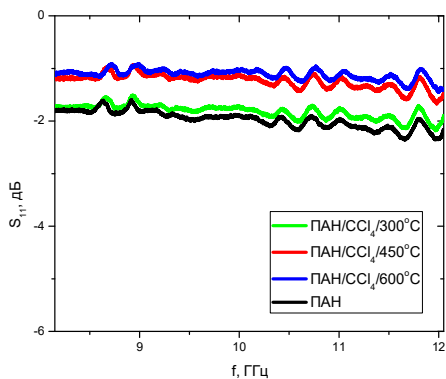


г

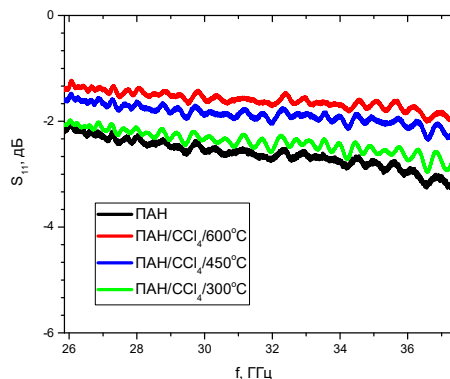
Рис. 3.13 Залежність величин S_{21} (а, б) та S_{11} (в,г) від орієнтації ВВ Бусофіт відносно електричного поля електромагнітної хвилі в X (а, в) та Ka (б, г) діапазонах.

3.4.2 Вплив температури хлорування на мікрохвильові властивості

Результати вимірювань в Ka та X діапазонах для ВВ ПАН зображені на рис. 3.14 та 3.15.

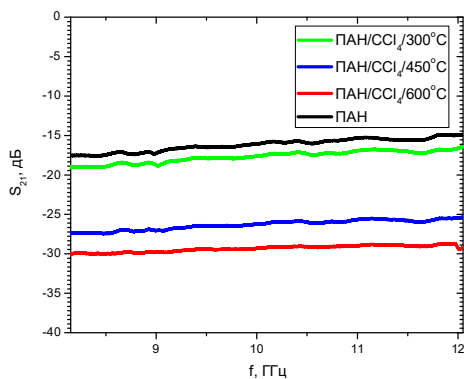


а

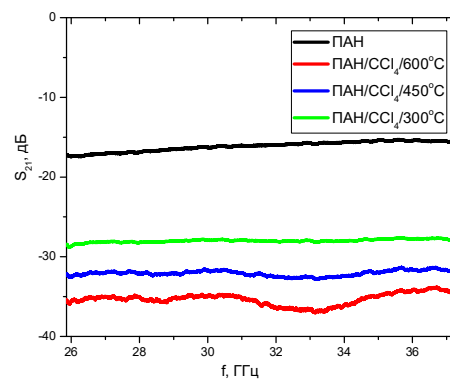


б

Рис. 3.14. Мікрохвильове відбиття S_{11} вихідного та хлорованих ВВ ПАН в X (а) та Ka (б) діапазонах.



а



б

Рис. 3.15. Мікрохвильові втрати S_{21} вихідного та хлорованих ВВ ПАН в X (а) та Ka (б) діапазонах.

На рис. 3.14 приведено результати експериментальних досліджень мікрохвильового відбиття S_{11} вихідного та хлорованого вуглецевого волокна ПАН в діапазоні мікрохвильових частот X-діапазону та Ka-діапазону. Значення коефіцієнта відбиття S_{11} в обох частотних діапазонах складає порядку -2дБ, причому зміни цієї величини не перевищують 1дБ в широкому

діапазоні частот. Окрім того, що при збільшенні температури синтезу у модифікованому зразку ВВ ПАН збільшується концентрація термічно стійких хлорвмісних груп, величина відбиття S_{11} збільшується пропорційно температурі синтезу, приблизно на 1 дБ (ПАН/ $CCl_4/600^\circ C$) в обох частотних діапазонах. Це можна пояснити тим, що утворені в результаті синтезу хлорвмісні групи мають високу провідність та навіть вільні носії заряду, що здатні, в свою чергу, взаємодіяти з надвисокочастотним електромагнітним випромінюванням й діяти, як дзеркало для електромагнітних хвиль.

Дослідження мікрохвильових втрат вуглецевого волокна на рис. 3.15 показало, що модифікація має вирішальний вплив на ослаблення: найбільші значення ослаблення показав зразок, хлорований при температурі $600^\circ C$ (-35дБ в Ка діапазоні та -30дБ в Х діапазоні). Зі збільшенням температури синтезу зразків, збільшується величина поглинання електромагнітної енергії зразком, причому величина поглинання від температури має майже лінійний характер.

Результати вимірювань в Ка та Х діапазонах для ВВ Бусофіт зображені на рис. 3.16 та 3.17.

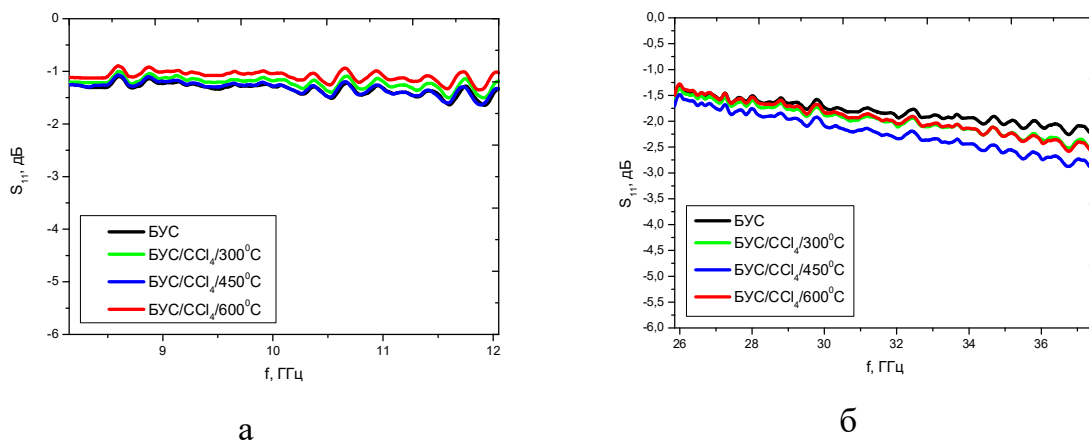


Рис. 3.16. Мікрохвильове відбиття S_{11} вихідного та хлорованих ВВ Бусофіту в Х (а) та Ка (б) діапазонах.

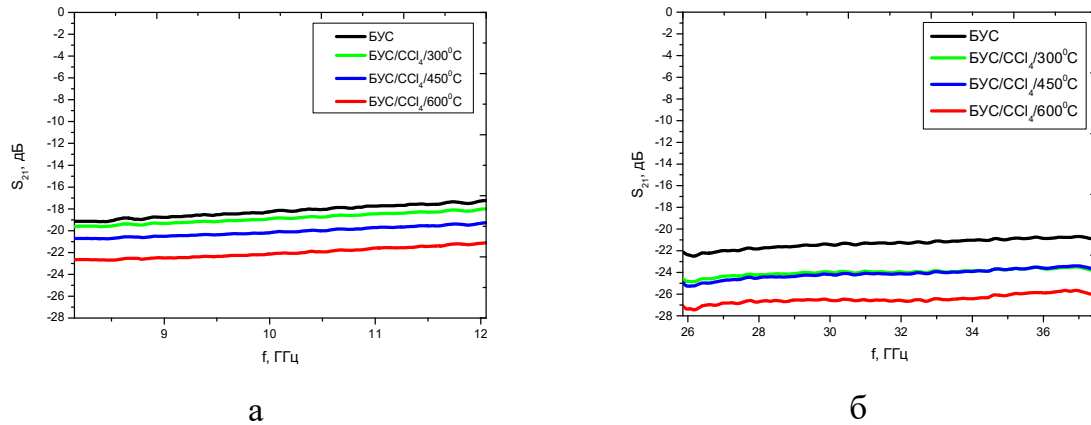


Рис. 3.17. Мікрохвильові втрати S_{21} вихідного та хлорованих ВВ Бусофіту в X (а) та Ка (б) діапазонах.

На рис. 3.16 приведено результати експериментальних досліджень мікрохвильового відбиття S_{11} вихідного та хлорованого вуглецевого волокна Бусофіт в X-діапазоні та Ка-діапазоні. Значення коефіцієнта відбиття S_{11} в обох частотних діапазонах складає порядку $-1,5\text{дБ}$, причому зміни цієї величини не перевищують 2дБ в широкому діапазоні частот. Значення величини відбиття S_{11} досягає найнижчого рівня при температурі хлорування 450°C , зменшившись на $0,6\text{дБ}$ в порівнянні з вихідним зразком в Ка діапазоні. В X діапазоні вплив на величину відбиття можна вважати несуттєвим. Також можна зробити висновок, що процес утворення термічно стійких хлорвмісних груп має свою швидкість, яка найбільша в інтервалі температур від 300°C до 450°C , що має свій вплив на коефіцієнт відбиття електромагнітних хвиль.

Дослідження проходження мікрохвиль крізь вуглецеву тканину на рис. 3.17 показало, що модифікація має вирішальний вплив на ослаблення: найбільші значення ослаблення показав зразок, хлорований при температурі 600°C (-27дБ в Ка діапазоні та -22дБ в X діапазоні). Величина ослаблення електромагнітної енергії зразком збільшується, зі збільшенням температури модифікування. Вибрана методика дослідження дозволяє оцінити

ослаблення, що вносить досліджуваний матеріал в падаючу енергію електромагнітних хвиль за врахування того факту, що під мікрохвильовими втратами S_{21} , в даному випадку, розуміється енергія, котра відбилась від матеріалу, як від дзеркала S_{11} плюс власне поглинута зразком енергія, що витратилась на термічний розігрів волокон мікрохвилями.

Для зразків ПАН/ CCl_4 та БУС/ CCl_4 в обох частотних діапазонах величина втрат S_{21} майже незмінна в широкому діапазоні частот, що можна використати для розробки мікрохвильових атенуаторів з програмованим на стадії розробки температурою синтезу значенням величини ослаблення. Щоб констатувати цей факт приводяться значення величини ослаблення S_{21} в обох мікрохвильових діапазонах для максимальної температури синтезу ПАН/ $CCl_4/600^\circ C$: -30дБ (1000 разів) в Х-діапазоні та відповідно -35дБ (3000 разів) в Ка-діапазоні, та БУС/ $CCl_4/600^\circ C$: -22дБ (160 разів) в Х-діапазоні та відповідно -27дБ (501 разів) в Ка-діапазоні.

Також слід відмітити, що модифікований хлорвмісними групами матеріал ВВ ПАН та Бусофіт має чудові перспективи в якості матеріалу для захисту біологічних об'єктів та складових частин радіоелектронного обладнання від шкідливого впливу електромагнітного випромінювання.

ВИСНОВКИ

1. Вперше виявлено, що модифікація хлором має суттєвий вплив на проходження потужності електромагнітного випромінювання S_{21} та на величину відбиття електромагнітного випромінювання S_{11} у широкому діапазоні частот для одного шару хлорованих ВВ ПАН та Бусофіт.
2. Показано, що модифікування поверхні хлорвмісними групами має суттєвий вплив на НВЧ властивості вуглецевого волокна: найбільша величина ослаблення для зразків, що хлоровані при температурі 600°C (-27дБ в Ка діапазоні та -22дБ в Х діапазоні для зразків Бусофіту та -35дБ в Ка діапазоні та -30дБ в Х діапазоні для зразків ВВ ПАН).
3. Вперше показано вплив хлорування на величину відбиття S_{11} в Ка та Х діапазонах. Для зразків ВВ ПАН, хлорованих при 600°C зміна величини відбиття складає 0,8 дБ в Ка діапазоні та 1 дБ в Х діапазоні. Для зразка Бусофіт, хлорованого при 450°C зміна величини відбиття складає 0,6 дБ в Ка діапазоні. В Х діапазоні вплив на величину відбиття несуттєвий.
4. Проведено хлорування вуглецевого волокна ПАН та Бусофіт при різних температурах і отримано хлорвмісні зразки з концентрацією хлору 0,2-1,7 ммоль/г для ВВ ПАН та 0,5-2,0 ммоль/г для ВВ Бусофіт. Досліджено термічну стійкість модифікованих зразків. Показано, що отримані зразки мають досить високу термічну стабільність, розкладання хлорвмісних груп відбувається в інтервалі температур до 800°C .
5. Досліджувані НВЧ характеристики є постійними в широкому діапазоні частот, що може бути використано для побудови мікрохвильових атенуаторів, а їх значення може бути задане концентрацією хлору, що вводиться в поверхневий шар волокна.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. О. М. Міхєєв, Ю. В. Шиліна. Електромагнітне випромінювання // Енциклопедія Сучасної України : енциклопедія [електронна версія] / ред.: І. М. Дзюба, А. І. Жуковський, М. Г. Железняк та ін.; НАН України, НТШ. Київ: Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2009. Т. 9.
2. Є. П. Захаров. Електромагнітне забруднення // Енциклопедія Сучасної України : енциклопедія [електронна версія] / ред.: І. М. Дзюба, А. І. Жуковський, М. Г. Железняк та ін.; НАН України, НТШ. Київ: Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2009. Т. 9.
3. N.-D. Le, R.J. Varley, M. Hummel, M. Trogen, N. Byrne. A review of future directions in the development of sustainable carbon fiber from bio-based precursors. *Materials Today Sustainability*. December 2022.
4. Xu Weina, Liu Guanlin, Wang Chuanshen, Chenguo Hu, Xue Wang. A novel β -MnO₂ micro/nanorod arrays directly grown on flexible carbon fiber fabric for high-performance enzymeless glucose sensing. *Electrochimica Acta*. 20 January 2017
5. Cheng Zhang, Youquan Ling, Xueqin Zhang, Mei Liang, Huawei Zou. Ultra-thin carbon fiber reinforced carbon nanotubes modified epoxy composites with superior mechanical and electrical properties for the aerospace field. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. December 2022
6. Zhen Li, Arthur Haigh, Constantinos Soutis, Andrew Gibson. X-band microwave characterisation and analysis of carbon fibre-reinforced polymer composites. *Composite Structures*. 28 September 2018
7. Henok M. Mesfin, Sophie Hermans, Isabelle Huynen, Arnaud Delcorte, Christian Bailly. Thin oriented polymer carbon nanotube composites for microwave absorption. *Advances in Functional Materials (Conference 2015)*
8. Zhuangjun Fan, Guohua Luo, Zengfu Zhang, Li Zhou, Fei Wei. Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon

- nanotubes/polymer composites. *Materials Science and Engineering B* 132 (2006) 85–89.
9. Shan Wang, Hongyu Gong, Yujun Zhang, M. Zeeshan Ashfaq. Microwave absorption properties of polymer-derived SiCN(CNTs) composite ceramics. *Ceramics International*. 27 August 2020.
 10. David B. Williams, C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy // A Textbook for Materials Science*. Springer New York, NY, August 2009.
 11. Yang, F., Hu, G., He, H. et al. Effect of amorphous carbon on the tensile behavior of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers. *J Mater Sci* 54, 8800–8813. 2019.