

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

ВАКАЛЮК АННА ВАСИЛІВНА

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

**МОДИФІКУВАННЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
Hal-, N- ТА S-ВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент
Діюк Віталій Євгенович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка МОН України,
доцент кафедри фізичної хімії.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Тарасенко Юрій Олександрович,
Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
завідувач лабораторії електрохімії наноматеріалів;

кандидат хімічних наук,
Лемеш Наталія Вікторівна,
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН
України,
науковий співробітник відділу каталітичних синтезів на
основі одновуглецевих молекул

Захист дисертаційної роботи відбудеться «27» листопада 2017 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України за адресою: 01601, м. Київ, вул. Льва Толстого, 12, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці ім. М.О. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України (м. Київ, вул. Володимирська, 58, к.12).

Автореферат розісланий «26» жовтня 2017 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03
доктор хімічних наук, професор



О.В. Іщенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

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

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі фізичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка згідно з держбюджетними темами №111БФ037-03 «Фізико-хімія металовмісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій та вирішення екологічних проблем» (2011 – 2015 рр.) № держреєстрації 0111U006260, №116БФ037-03 «Нові функціональні наноматеріали та нанокомпозити на основі гетерометалічних систем» (2016 – 2018 рр.) № держреєстрації 0116U002558.

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

Завдання дослідження:

1. Здійснити хімічне модифікування поверхневого шару ВВ бродо- та хлоровмісними сполуками з використанням рідкофазного та газофазного методів. Визначити ефективність цих методів модифікування, фізико-хімічні властивості

прищеплених галогеновмісних груп та можливість перебігу паралельних процесів окиснення;

2. Визначити умови та ефективність заміщення Br- та Cl-вмісних груп прекурсорів на N- та S-вмісні групи та дослідити термодесорбційні і хімічні властивості одержаних матеріалів;

3. Вивчити адсорбційні властивості N-вмісних ВВ у відношенні до Cu^{2+} -іонів у водних розчинах;

4. Дослідити каталітичну активність модифікованих S-вмісних зразків ВВ у модельній реакції дегідратації ізопропілового спирту.

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

Предмет дослідження: фізико-хімічні властивості модифікованих ВВ; хімічний склад та термічна стійкість поверхневих функціональних груп одержаних ВВ, природа активних центрів, адсорбційні та каталітичні властивості функціоналізованих ВВ.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Постановка задачі та розробка експериментальних методик здійснювалась сумісно з науковим керівником к.х.н., доц. В.Є. Діюком та д.х.н., проф. О.В. Іщенко. Аналіз та інтерпретація отриманих результатів проводилися за участі співавторів публікацій. Обговорення результатів хімічного аналізу по визначенню бромів в поверхневому шарі ВВ проведено спільно з к.х.н., н.с. О.М. Задерком. Бромовання ВВ плазмохімічним методом виконано сумісно із к.х.н., доц. В.В. Трачевським (Національний авіаційний університет, м. Київ, Україна). Зразки вуглецевого волокна «Бусофіт» надані к.х.н., пров.н.с. В.З. Радкевіч (Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі, м. Мінськ, Білорусь). Результати елементного аналізу «Бусофіту» та його адсорбційні характеристики було обговорено з к.х.н., пров.н.с. В.З. Радкевіч. Дослідження адсорбційних властивостей модифікованого ВВ по відношенню до іонів Cu^{2+} у водних розчинах проведено разом з к.х.н., с.н.с. Л.М. Гріщенко. Обговорення результатів дослідження властивостей кислотних груп на поверхні модифікованого ВВ методом Бьома проведено разом з к.х.н., с.н.с. Т.М. Безуглою. Обговорення результатів ТПДМС-дослідження виконано спільно із к.х.н., н.с. О.А. Бєдою

(Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна), пров. інж. Б.Г. Місчанчуком (Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, м. Київ, Україна), пров.інж. О.В. Місчанчуком (Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, м. Київ, Україна) та пров. інж. Н.М. Мошківською (Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, м. Київ). ІЧ порушеного повного внутрішнього відбиття та РФЕС-дослідження виконано на базі устаткування університетів: Пряшевського та Кошицького технічного (Словаччина), за участі д.х.н., с.н.с. В.В. Лісняка (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна). Властивості поверхні бромованого ВВ досліджували методами нелінійної оптики, використавши методику розсіювання лазерного випромінювання та устаткування Інституту фізики НАН України, м. Київ. Лазерну діагностику стану поверхні, дослідження та обговорення результатів проводили сумісно із аспірантом В.В. Мультяном (Інститут фізики НАН України, м. Київ, Україна), студентом Ф.Е. Кінзерським (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна) та д.ф-м.н., с.н.с. В.Я. Гайворонським (Інститут фізики НАН України, м. Київ, Україна), відповідно.

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

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

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі досліджень, охарактеризовані наукова новизна та практична цінність роботи.

У **першому розділі «Огляд літератури»** систематизовано дані літератури та наведено сучасні уявлення про структуру вуглецевих матеріалів, методи та можливі механізми їх хімічного модифікування. Показано, що актуальною залишається проблема введення термічно стійких функціональних груп в поверхневий шар вуглецевих волокон. Обґрунтовано напрямки застосування хімічно модифікованих ВВ як селективних сорбентів та ефективних кислотно-основних каталізаторів.

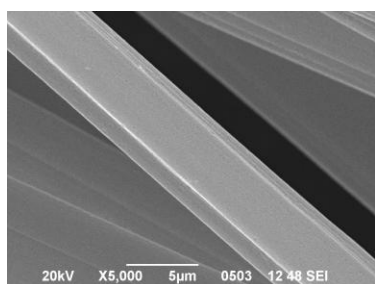
У **другому розділі «Матеріали, методики та методи дослідження»** наведені основні характеристики вихідного ВВ. Охарактеризовано реагенти, матеріали та обладнання, що були використані для його модифікування. Описано методики модифікування ВВ та дослідження одержаних матеріалів.

Третій розділ «Галогенування поверхні та фізико-хімічні властивості Вв-та СІ-вмісних вуглецевих волокон» присвячений галогенуванню ВВ бром- та хлоровмісними сполуками та дослідженню фізико-хімічних властивостей одержаних модифікованих галогеновмісних прекурсорів.

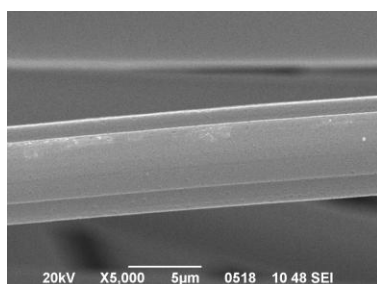
Було обрано два типи ВВ: «Бусофіт» (Бус) та ВВПАН. Бус із питомою поверхнею ($S_{\text{пит.}}$) $1380 \text{ м}^2/\text{г}$ та діаметром елементарного волокна (d) 3-8 мкм виготовляється на основі віскозної нитки. ВВПАН із $S_{\text{пит.}}=950 \text{ м}^2/\text{г}$ та $d=6-10 \text{ мкм}$, виготовлено на основі поліакрилонітрилу.

Властивості використаних волокон, в тому числі і модифікованих, було порівняно з властивостями кісточкового активованого вугілля (КАВ), що має $S_{\text{пит.}}=1350 \text{ м}^2/\text{г}$ та активно досліджувалось на кафедрі фізичної хімії.

На рис. 1 наведено мікрофотографії (SEM) вихідного Бус та хлорованого



а



б

Рис. 1. Мікрофотографії ділянок поверхні Бус (а) та Бус/ $\text{CCl}_4/450$ зі збільшенням в 5000 разів.

Бус/ $\text{CCl}_4/450$ (газофазне хлорування парами CCl_4 при $450 \text{ }^\circ\text{C}$). Як видно, модифікування не призводить до помітних змін в макроструктурі волокна.

Бромування ВВ проводили рідкофазним та плазмохімічним методами. Перший метод полягає в обробці ВВ рідким бромом

(Бус/Br₂ та ВВПАН/Br₂) або розчином бромиду в водному розчині KBr (Бус/KBr₃ та ВВПАН/KBr₃).

Таблиця 1.

Вміст бромиду та термодесорбційні властивості ВВ та АВ бромованих рідкофазним методом.

Зразок	c_{Br} , ммоль/г	ΔT , °C	T_{max1} , °C	T_{max2} , °C
Бус/Br ₂	1	250-700	370	460
Бус/KBr ₃	0,5	270-780	420	590
ВВПАН/Br ₂	0,5	80-600	150	400
ВВПАН/KBr ₃	0,4	60-580	160	350
КАВ/Br ₂ *	0,52	-	-	-
КАВ/KBr ₃ *	0,62	-	-	-

*Дані взято із Задерко О.М. Автореф. дис.: Київ, 2012.

прищепленого бромиду є у 2 рази більшою (табл. 1).

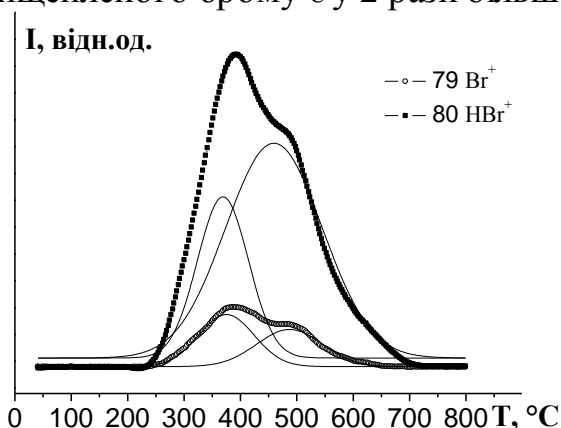


Рис. 2. Типові ТПДМС профілі для бромованого ВВ, модифікованого рідкофазним методом $m/z=79$ і 80 (на прикладі Бус/Br₂).

Методом ТПДМС показано, що для бромованих зразків (на прикладі Бус/Br₂) десорбція бромиду (рис. 2) відбувається у вигляді HBr⁺ ($m/z=80$) у широкому температурному інтервалі з двома максимумами (T_{max1} і T_{max2}) (табл. 1), що пов'язано з двома формами хемосорбованого бромиду.

На рис. 3 наведено типові температурні залежності зміни маси для вихідного та бромованого ВВ (на прикладі Бус та Бус/Br₂, відповідно). Порівняно з вихідним, втрата маси для бромованого ВВ є значною (до 21 %) та на диференціальній кривій з'являється новий пік у температурному інтервалі 180-440 °C, що відповідає десорбції низькотемпературної форми бромиду та узгоджується із даними ТПДМС.

Бромовання за запропонованими методиками супроводжується помітним окисненням вуглецевої матриці, внаслідок якого на поверхні формуються різні оксигеновмісні функціональні групи (карбокисильні, ангідридні, фенольні та ін.), що були зафіксовані методом ТПДМС за виділенням CO₂ та CO.

За даними хімічного аналізу для зразків бромованих ВВ у рідкій фазі концентрація бромиду (c_{Br}) складає 0,4-1 ммоль/г та залежить від природи волокна та бромуючого реагенту (табл. 1). Порівняно з активованим вугіллям КАВ, одержано Br-вмісні прекурсори, в яких максимальна концентрація

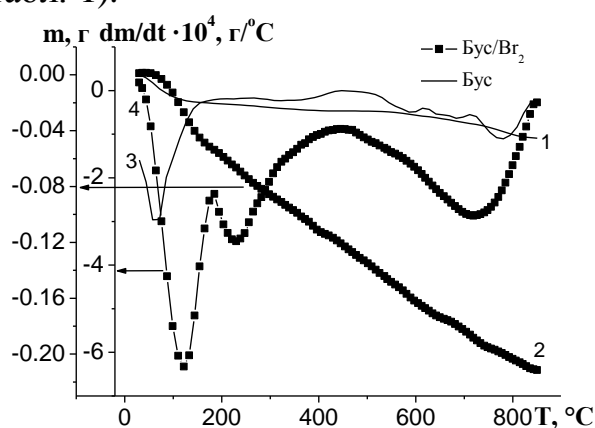


Рис. 3. Температурні залежності втрати маси в інтегральній (1, 2) та диференціальній (3, 4) формі для вихідного та бромованого ВВ (на прикладі Бус (1, 3) та Бус/Br₂ (2, 4)).

Таблиця 2.

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

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

Встановлено, що для зразків модифікованих плазмохімічним методом (позначення зразків ВВПАН/PI/Br₂/t), c_{Br} за даними ХА (табл. 2) залежить від часу обробки (t, хв). Максимальне значення $c_{\text{Br}}=0,99$ ммоль/г відповідає зразку, який обробляли протягом 60 хв.

Відповідно до ТПДМС даних, Br-вмісні функціональні групи десорбуються з поверхні ВВПАН у вигляді Br^+ ($m/z=79$) та HBr^+ ($m/z=80$) (рис. 4), як і у випадку зразків модифікованих рідкофазним методом.

Інтегральні інтенсивності продуктів десорбції HBr^+ (I_{HBr}) та Br^+ (I_{Br}) складають 68,5-89,1 (табл. 2) та 10,9-31,5 % (табл. 3), відповідно. Отже, головним газоподібним продуктом термодесорбції прищепленого броду для цих зразків є HBr .

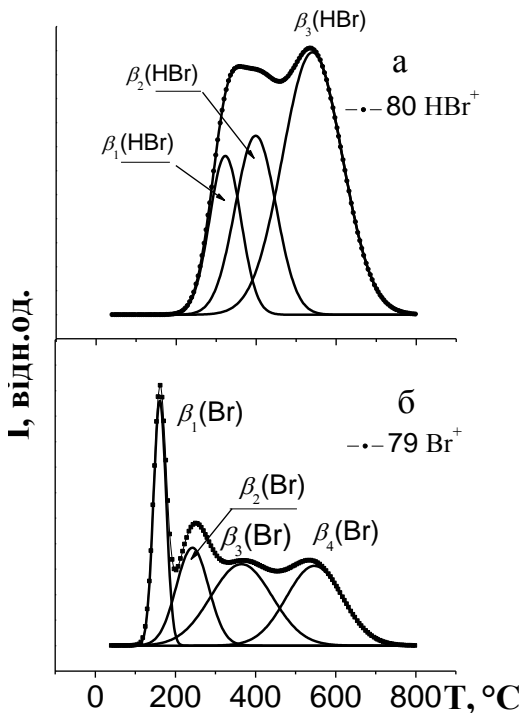


Рис. 4. Типові ТПДМС профілі для ВВПАН/PI/Br₂/15 бромованого плазмохімічним методом а – $m/z=80$ і б – $m/z=79$.
хемосорбований ($\text{Br}_{(3+4)}=\beta_3(\text{Br})+\beta_4(\text{Br})$) на активних центрах поверхні ВВПАН.

Профілі десорбції позитивно заряджених частинок Br^+ (рис. 4б та табл. 3) на прикладі зразка ПАН/PI/Br₂/15 можуть бути описані як набір із чотирьох компонентів (β_1 , β_2 , β_3 та β_4) з температурними максимумами ($T_{(1)}$, $T_{(2)}$, $T_{(3)}$ і $T_{(4)}$) (табл. 3), що суттєво відрізняються від ТПДМС профілів для зразків бромованих рідкофазним методом (рис. 1 та табл. 1). Компоненти $\beta_1(\text{Br})$, $\beta_2(\text{Br})$, $\beta_3(\text{Br})$ та $\beta_4(\text{Br})$ були ідентифіковані як наступні форми броду: (1) фізсорбований, (2) фізсорбований або інтеркальований в мікропорах, (3) хемосорбований на більш доступній поверхні і (4) хемосорбований у вузьких мікропорах, відповідно.

На основі отриманих результатів (табл. 3) зразки, бромовані плазмохімічним методом, показують поступове перетворення фізсорбованого броду ($\text{Br}_{(1+2)}=\beta_1(\text{Br})+\beta_2(\text{Br})$) у

Таблиця 3.

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

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

Слід відмітити, що концентрація хемосорбованого бромованого $\text{Br}_{(3+4)}$ корелює із загальною концентрацією прищепленого бромованого c_{Br} , що було також підтверджено методом нелінійної оптики (НЛО).

Оптичні властивості бромовмісних ВВПАН досліджували методом НЛО шляхом побудови індикатрис розсіювання – полярних діаграм (рис. 5а), які показують розподіл відносної інтенсивності розсіяного світла за напрямками. Сигнал оптичного розсіювання, який інтегрований у сферичні координати, було розділено на сектори А, В, С і D (А – $|\theta| < 50^\circ$, В – $50^\circ < |\theta| < 80^\circ$, С – $90^\circ < |\theta| < 120^\circ$, D – $130^\circ < |\theta| < 150^\circ$).

Загалом, отримані результати показують кореляцію між I_{HBr} та пружним оптичним розсіюванням в задній оптичній напівсфері для великих кутів розсіювання (сектор С на рис. 5б). У секторі С сигнал розсіювання показує лінійну залежність $\varepsilon_{\text{sc}} \sim I_{\text{HBr}}$ з коефіцієнтом $R^2=99\%$.

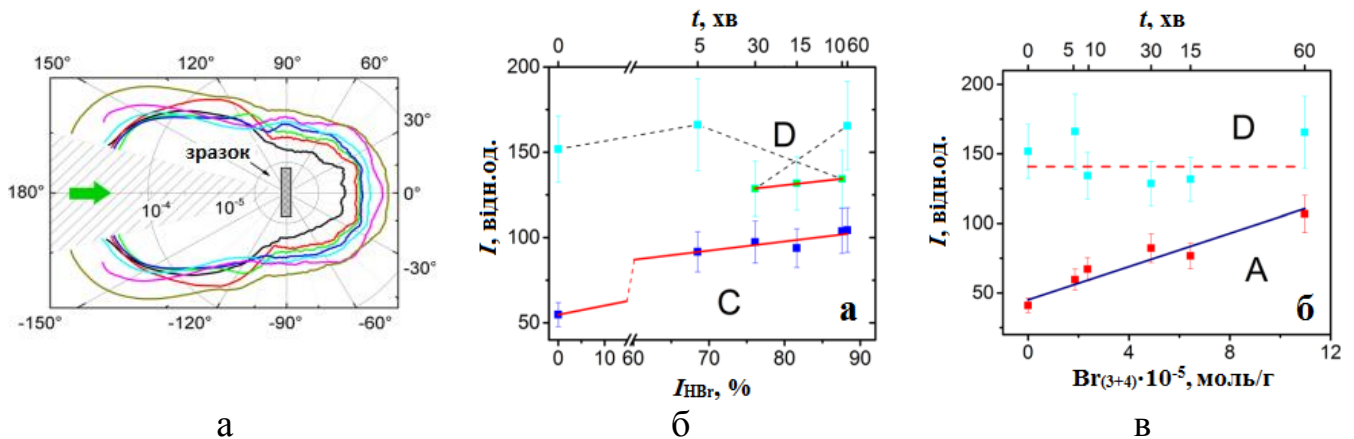


Рис. 5. а – Поперечні розрізи індикатрис пружного оптичного розсіювання на ВВПАН/PI/Br₂ при лазерному збудженні при 532 нм; залежність інтегрального сигналу оптичного розсіювання від: б – інтегральної інтенсивності HBr (I_{HBr}); в – концентрації хемосорбованого бромованого ($\text{Br}_{(3+4)}$).

Для більших кутів зворотного розсіювання (сектор D) отримана експериментальна залежність ε_{sc} (I_{HBr}) є більш складною (рис. 5б). У секторі D залежність ε_{sc} від I_{HBr} немонотонна, але для зразків ВВПАН/PI/Br₂/10, ВВПАН/PI/Br₂/15 та ВВПАН/PI/Br₂/30 вона має такий самий нахил, як і $\varepsilon_{\text{sc}} \sim (I_{\text{HBr}})$ у секторі С. Отриманий немонотонний характер для сектора D можна віднести до

перерозподілу розсіяного світла («сліпа» зона). Це явище можна пояснити включенням бром у мікропори та домінуванням прямого «напівметалевого» відбиття від модифікованої поверхні. Останнє припущення вимагає подальших досліджень.

Для прямого розсіювання було показано лінійну залежність між концентрацією хемосорбованого $\text{Br}_{(3+4)}$ та розсіюванням у менших кутах напівсфери (сектор А) (рис. 5в). Для великих кутів розсіювання (сектор D) рівень сигналів нижчий, що не дозволяє прив'язати його до певного виду бром у, який міститься у складі бромованих ВВ.

Отже, аналіз розсіювання в подальшому може бути використаний для характеристики поверхні ВВ та вимірів концентрації фізсорбованого та хемосорбованого бром у вуглецевих матеріалах.

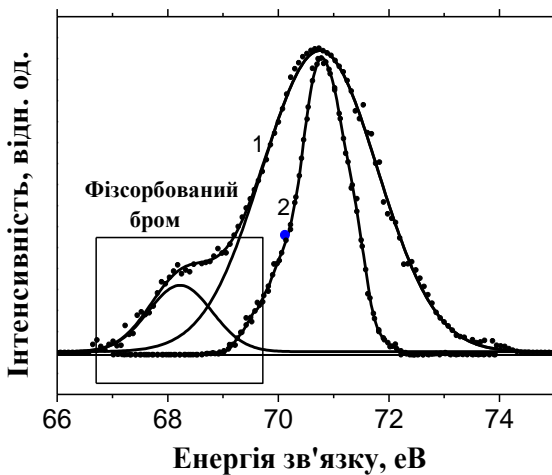


Рис. 6. Типові РФЕС спектри 3d Br основного рівня (на прикладі ВВПАН/РІ/Br₂/60 (1) та ВВПАН/РІ/Br₂/100 (2)). Спектри відкалібровані за енергією зв'язку C1s електронів 284,6 eV.

Згідно з РФЕС даними (рис. 6) для зразків бромованих плазмохімічним методом, враховуючи розщеплення $\sim 1,05$ eV між $3d_{5/2}$ та $3d_{3/2}$, 3d пік бром у зсувається до більш високих значень енергії зв'язку, що відповідає фіз- та хемосорбованій формам бром у. Як видно на рис. 6, при збільшенні часу обробки зразка зростає внесок хемосорбованого бром у в загальну кількість бром у на поверхні ВВ. Для ВВПАН/РІ/Br₂/100 спостерігаємо практичну відсутність фізсорбованих зв'язків.

Таким чином, бром ування плазмохімічним методом забезпечує формування різних форм бром у на поверхні ВВ, вміст яких залежить від часу обробки

зразка. Рідкофазне бром ування приводить до утворення лише хемосорбованих форм бром у.

Хлорування ВВ чотирьоххлористим вуглецем в газофій фазі приводить до введення в поверхневий шар волокна до 2,5 ммоль/г хлору (за результатом ХА). Згідно з даними ТПДМС (рис. 7), десорбція хлору з поверхні зразка відбувається в основному у вигляді HCl^+ ($m/z=36$ і 38) при температурах, вище 200°C , а виділення Cl^+ ($m/z=37$) менш інтенсивне і змінюється синхронно з десорбцією HCl^+ , що вказує на утворення хлору в результаті дисоціації HCl^+ в іонізаційній камері мас-спектрометра, а не в результаті розкладу інших Cl-вмісних груп на поверхні волокна.

Згідно з даними ТГА (рис. 8), загальна втрата маси для цього зразка збільшується в порівнянні з вихідним волокном до 8,8 % і значна частина втрати маси (більше 80 %) спостерігається у високотемпературній області (вище 500°C), що свідчить про досить високу термічну стійкість Cl-вмісних груп.

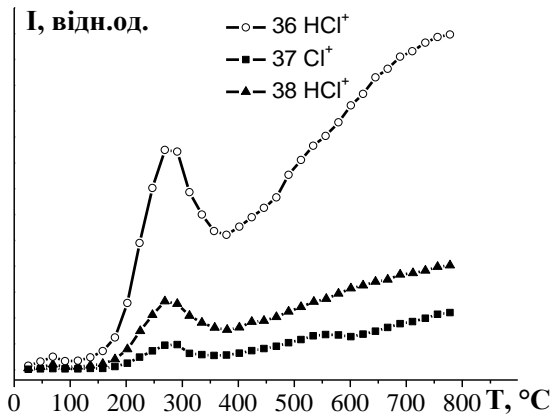


Рис. 7. Типові ТПДМС профілі для хлорованого ВВ $m/z=36$, 37 та 38 (на прикладі Бус/ $CCl_4/450$).

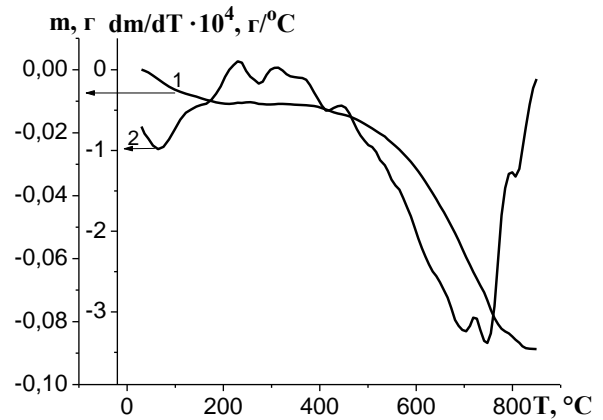


Рис. 8. Температурні залежності втрати маси в інтегральній (1) і диференціальній (2) формі для хлорованого ВВ (Бус/ $CCl_4/450$).

Таким чином, в результаті проведених досліджень було одержано галогеновмісні прекурсори, які містять більшу, порівняно із АВ, частку хімічно активного галогену і можуть бути використані для створення S- та N-вмісних матеріалів з наперед заданими властивостями поверхневого шару.

У четвертому розділі «Модифікування поверхні вуглецевих волокон N-вмісними сполуками та їхні фізико-хімічні та адсорбційні властивості» досліджено фізико-хімічні властивості N-вмісних ВВ та вивчено адсорбцію міді з водних розчинів на цих зразках. Обраними N-вмісними сполуками були етилендіамін (En), диетиламін (Et_2N), моноетаноламін (MEA) та сульфоланілетилендіамін (SuEn). За даними ХА показано, що після обробки бромованого волокна спиртовими розчинами амінів спостерігається повна відсутність броду в зразках (на прикладі Бус/ Br_2/MEA , Бус/ Br_2/En , Бус/ Br_2/Et_2N , Бус/ $Br_2/SuEn$). Також відбувається зменшення питомої поверхні та сорбційного об'єму пор модифікованих зразків, що пов'язане з блокуванням пор прищепленими залишками аміну.

За результатами ТПДМС для амінованих ВВ присутній сигнал фрагменту $CH_2=NH_2^+$ ($m/z=30$), який є продуктом розкладання аміногруп поверхні волокна. Десорбція цього фрагменту відбувається в температурному інтервалі 130-400 °С, що вказує на ковалентне закріплення азотовмісних груп. Концентрація прищеплених N-вмісних груп на поверхні ВВ була розрахована за даними ТГА та складає 0,62-0,95 ммоль/г. За цими результатами модифіковані зразки можна розмістити в ряд у залежності від використаного аміну: Бус/ Br_2/MEA > Бус/ Br_2/En > Бус/ $Br_2/SuEn$ > Бус/ Br_2/Et_2N .

Отримані зразки мають достатню термічну стійкість і можуть бути використані як матриці для нанесення металів та безпосередньо як сорбенти для вилучення важких металів (наприклад, Cu^{2+}). Залежність ступеня вилучення від вихідної концентрації міді для амінованих зразків Бус наведено на рис. 9. Для дослідженого інтервалу концентрацій ($5 \cdot 10^{-5}$ - $6 \cdot 10^{-4}$) найбільший ступінь вилучення спостерігається для зразка Бус, модифікованого моноетаноламіном – 98 %, найменший – для зразка, модифікованого сульфоланілетилендіаміном – 45 %, що

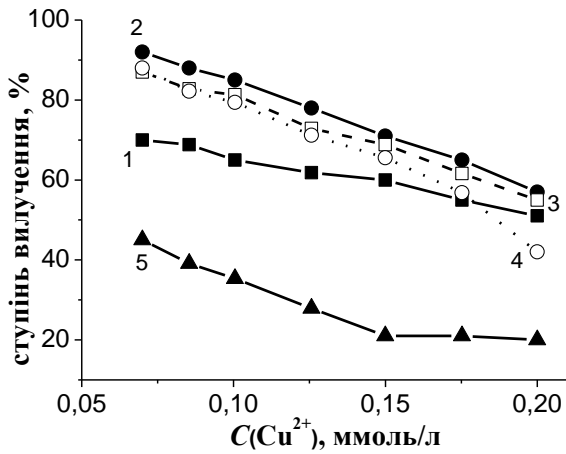


Рис. 9. Залежність ступеня вилучення від вихідної концентрації міді в розчині для амінованого Бус. 1 – вихідне Бус, 2 – Бус/Br₂/МЕА, 3 – Бус/Br₂/En, 4 – Бус/Br₂/Et₂N, 5 – Бус/Br₂/SuEn.

константи адсорбції (рівняння Ленгмюра), що свідчить про значно сильніше зв'язування міді (II) в поверхневому шарі за участі аміногруп. З використанням рівняння Дубініна-Радушкевича показано, що наявність аміногруп приводить до збільшення енергії адсорбції міді (II) в 1,3-1,5 разів, порівняно з оксигеновмісними зразками Бус та АВ.

Отже, основним фактором, який визначає адсорбційну здатність модифікованих зразків Бус, є наявність специфічних полярних груп у достатній кількості (0,62-0,95 ммоль/г), які утворюють стійкі поверхневі комплекси з катіонами міді. Таким чином, використання бромовмісних прекурсорів забезпечує одержання ефективних N-вмісних адсорбентів важких металів (максимальний ступінь вилучення міді 98 %) з розведених водних розчинів.

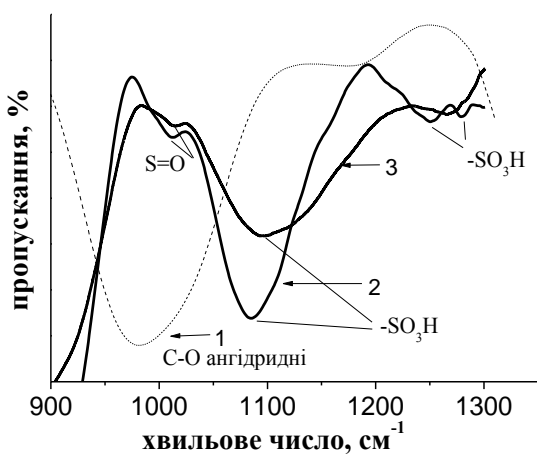


Рис. 10. Порівняння ІЧ-спектрів для сульфонованих БВ (на прикладі 1 – Бус, 2 – Бус/КВr₃/Na₂S та 3 – Бус/Br₂/МА).

може бути пов'язане зі стеричними ускладненнями і меншою доступністю адсорбційного центру у випадку амінів, які містять великі органічні ланцюги. За своєю адсорбційною здатністю (ступенем вилучення міді) аміновані зразки Бус можна розмістити в наступний ряд: Бус/Br₂/МЕА > Бус/Br₂/En > Бус/Br₂/Et₂N > Бус > Бус/Br₂/SuEn. Найкраща адсорбція на зразку Бус/Br₂/МЕА може також пояснюватися утворенням більш стійких поверхневих комплексів, внаслідок координації катіонів міді за участі азоту та кисню, представлених в залишку МЕА.

Адсорбційні властивості амінованих зразків Бус були порівняні з вихідними і окисненими Бус та АВ. N-вмісні Бус характеризуються більшими значеннями

У п'ятому розділі «Модифікування поверхні вуглецевого волокна S-вмісними сполуками, дослідження їх фізико-хімічних та каталітичних властивостей» викладено результати дослідження хімічних і термодесорбційних властивостей зразків ВВ з нанесеними сульфогрупами та їх каталітичної активності в реакції дегідратації ізопропанолу.

Попередньо бромовані зразки були оброблені сульфідом (Na₂S) та меркаптоацетатом (МА) натрію. За даними ХА встановлено, що після сульфонування бром у вуглецевих волокнах відсутній.

На рис. 10 наведені частини ІЧ-спектрів для цих зразків (на прикладі Бус/КВr₃/Na₂S та

Бус/Br₂/МА). Для Бус/Br₂/МА зареєстровано максимуми смуг поглинання при 1010, 1085, 1250 і 1280 см⁻¹, а для Бус/KBr₃/Na₂S при 1015, 1095 і 1265 см⁻¹, що відносяться до симетричних/асиметричних коливань зв'язків S=O і –SO₃H.

Згідно з даними ТПДМС, деструкція поверхневого шару сірковмісних зразків ВВ (табл. 4), модифікованих меркаптоацетатом та сульфідом натрію, відбувається з виділенням SO₂⁺ (m/z=64) в температурному інтервалі (ΔT) 80-700 °С, що характерно для розкладання сульфогруп. Для всіх модифікованих зразків в ТПДМС спектрах присутні дві форми виділення SO₂⁺ з температурами максимумів T_{max1} і T_{max2}. У ТПДМС профілях присутні також сигнали при m/z=48, що відповідають фрагменту SO⁺, але їх інтенсивність значно менша від інтенсивності SO₂⁺. Профілі SO₂⁺ і SO⁺ повністю симбатні, що свідчить про утворення SO⁺ у результаті дисоціації SO₂⁺ в іонізаційній камері мас-спектрометра, а не в результаті розкладання інших можливих сірковмісних груп на поверхні волокна.

Таблиця 4.

Термодесорбційні характеристики сульфованих ВВ, визначені методами ТПДМС та ТГА.

Зразок	ТПДМС			ТГА		
	ΔT, °C	T _{max1} , °C	T _{max2} , °C	ΔT, °C	T _{max} , °C	Δm, г/г
Бус/Br ₂ /Na ₂ S	80-500	220	340	170-400	245	0,046
Бус/Br ₂ /МА	100-700	250	390	185-385	260	0,041
Бус/KBr ₃ /Na ₂ S	120-700	250	380	170-450	250	0,044
Бус/KBr ₃ /МА	150-650	240	370	180-420	300	0,038
Бус/Na ₂ S	100-450	220	-	220-350	250	0,033
Бус/МА	120-400	190	-	185-400	245	0,032
Бус/ClSO ₃ H	170-450	235	-	175-300	235	0,032
ВВПАН/Br ₂ /Na ₂ S	100-500	240	320	150-370	210	0,068
ВВПАН/KBr ₃ /Na ₂ S	100-500	230	300	130-340	180	0,062
ВВПАН/Pl/Br ₂ /30/Na ₂ S	130-490	245	310	295-430	350	0,034
ВВПАН/Pl/Br ₂ /30/МА	150-600	230	345	180-440	255	0,080
ВВПАН/Pl/Br ₂ /60/Na ₂ S	180-650	250	410	250-495	315	0,028
ВВПАН/Pl/Br ₂ /60/МА	100-490	220	285	200-335	265	0,045

Згідно даних ТГА (враховано відсутність бром у сульфованих зразках та дані ТПДМС щодо виділення SO₂⁺) в температурному інтервалі (ΔT) 130-495 °С відбувається розкладання прищеплених сульфо- та оксигеновмісних груп (табл. 4). Визначений ефект втрати маси (Δm) в цьому інтервалі відноситься до десорбції як сильних кислотних груп (сульфогрупи), так і слабкокислотних (оксигеновмісних групи) (табл. 4).

Деструкція S-вмісних груп зразків (на прикладі Бус/S1/600, де останнє число температура синтезу), одержаних газозафазним сульфуванням за різних температур (400, 500, 600, 700 та 800 °С), відбувається в температурному інтервалі 100-550 °С з утворенням SO₂⁺ (m/z=64) (рис. 11), аналогічно вище згаданим зразкам (табл. 4). Температурний інтервал десорбції SO₂⁺ з поверхні волокна є досить широким і при обробці за допомогою функцій Гаусса дає можливість виділити дві складові (Φ1 та Φ2, що відповідають інтегральним площам під термодесорбційними кривими SO₂⁺). Ці форми можуть бути пов'язані з сульфогрупами, які присутні в мікропорах

або на зовнішній поверхні вуглецевого волокна, що мають різне оточення. За допомогою методу ТПДМС було розраховано співвідношення (Φ_2/Φ_1) цих форм (рис. 12). Залежність Φ_2/Φ_1 від температури синтезу зразка проходить через максимум при $600\text{ }^\circ\text{C}$, незалежно від природи волокна та умов модифікування (серії зразків, сульфованих газозфазним методом: Бус/S1 – з високотемпературною продувкою аргоном, ПАН/S1 – з високотемпературною продувкою аргоном, Бус/S2 – без високотемпературної продувки аргоном).

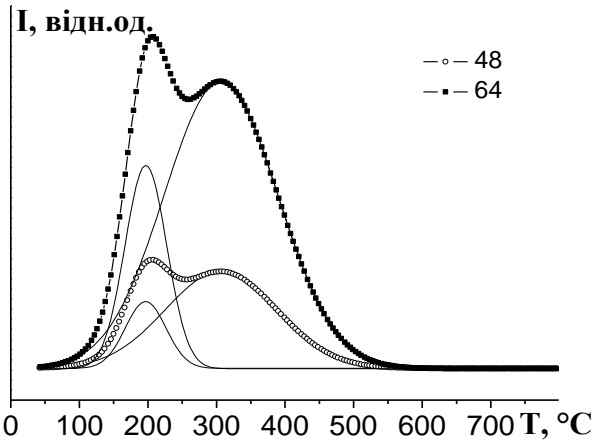


Рис. 11. Типові ТПДМС профілі $m/z=64$ та 48 для зразків Бус, модифікованих газозфазним методом (на прикладі Бус/S1/600).

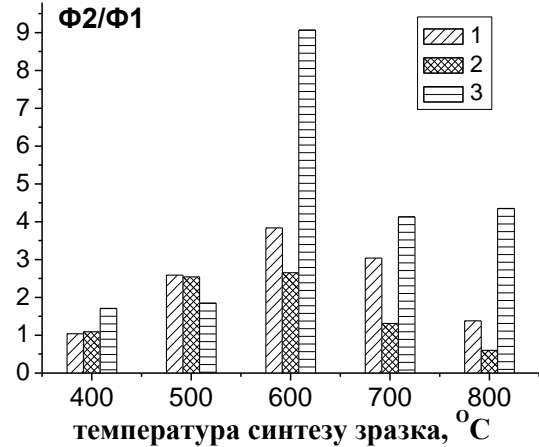


Рис. 12. Співвідношення високо- і низькотемпературних форм десорбції діоксиду сірки (Φ_2/Φ_1) в залежності від температури синтезу зразка для модифікованого волокна (на прикладі 1-Бус/S1, 2 – ПАН/S1, 3 –Бус/S2).

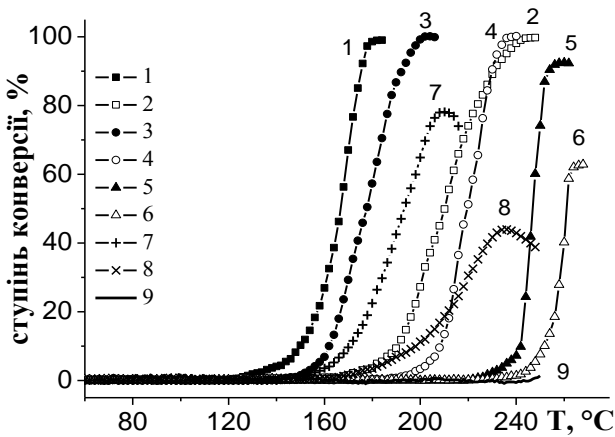


Рис. 13. Температурні залежності ступеня конверсії ізопропанолу спирту в пропілен для зразків ВВ, сульфованих рідкофазним методом (номери кривих відповідають номерам зразків табл. 5).

Каталітичну активність S-вмісних зразків досліджували в газозфазній реакції дегідратації ізопропанолу спирту. Мірою каталітичної активності виступали температури 50%-го ($T_{50\%}$) і 100%-го ($T_{100\%}$) перетворення ізопропанолу в пропілен (табл. 5 та 6).

На рис. 13 наведені температурні залежності виходу пропілену для модифікованих зразків вуглецевого волокна, отриманого рідкофазним методом. Слід відмітити, що вихідне волокно не проявляє каталітичної активності у досліджуваному температурному інтервалі (для Бус конверсія спирту при $250\text{ }^\circ\text{C}$ становить близько 2 %, а для ВВПАН – 21 %). Для всіх S-вмісних зразків ВВ, одержаних на основі бромовмісних прекурсорів, досягається 100%-ве перетворення ізопропанолу в пропілен. Для Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$ $T_{100\%}$ є найменшою і складає $180\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 5). S-вмісні зразки (Бус/ Na_2S та Бус/МА),

всіх S-вмісних зразків ВВ, одержаних на основі бромовмісних прекурсорів, досягається 100%-ве перетворення ізопропанолу в пропілен. Для Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$ $T_{100\%}$ є найменшою і складає $180\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 5). S-вмісні зразки (Бус/ Na_2S та Бус/МА),

одержані без стадії бромовання, та просочені олеумом (Бус/SO₃) і хлорсульфоновою кислотою (Бус/ClSO₃H) є менш активними та на них не досягається 100%-ве перетворення спирту. Таким чином, каталітична активність S-вмісних зразків ВВ визначається загальною концентрацією ($c_{\text{заг.}}$) кислотних груп (табл. 5): сильнокислих – сульфогруп та слабокислих – оксигеновмісних груп. Роль попереднього бромовання полягає у забезпеченні формування більшої кількості прищеплених сульфогруп.

Таблиця 5.

Каталітичні властивості зразків ВВ, сульфованих рідкофазним методом.

№	Зразок	$c_{\text{заг.}}$, ммоль/г	$T_{50\%}$, °C	$T_{100\%}$, °C
1	Бус/Br ₂ /Na ₂ S	1,57	155	180
2	Бус/Br ₂ /МА	1,42	220	235
3	Бус/KBr ₃ /Na ₂ S	1,53	170	200
4	Бус/KBr ₃ /МА	1,21	210	240
5	Бус/Na ₂ S	1,10	245	255 (92%)**
6	Бус/МА	0,98	260	265 (63%)**
7	Бус/SO ₃	0,26	195	215 (78%)**
8	Бус/ClSO ₃ H	0,22	235 (44%)**	-
9	Бус	0,29	250 (2%)**	-
10	ВВПАН	0,92	230 (21%)**	-
11	ВВПАН/Br ₂ /Na ₂ S	2,08	180	195
12	ВВПАН/Br ₂ /МА	1,46	210	225
13	ВВПАН/KBr ₃ /Na ₂ S	1,90	200	220
14	ВВПАН/KBr ₃ /МА	1,34	215	235
15	ВВПАН/Na ₂ S	1,17	240	260
16	ВВПАН/МА	1,04	260	265
17	ВВПАН/PI/Br ₂ /30/МА	1,59	185	200
18	ВВПАН/PI/Br ₂ /60/МА	1,54	190	205
19	КАВ/Br ₂ /МА*	-	-	240
20	КАВ/Br ₂ /Na ₂ S*	-	-	245

*Дані взято із Задерко О.М. Автореф. дис.: Київ, 2012.

**Максимальний ступінь конверсії ізопропілового спирту в пропілен.

S-вмісні каталізатори, одержані з використанням плазмохімічного бромовання (ВВПАН/PI/Br₂/30/МА, ВВПАН/PI/Br₂/60/МА), характеризуються найвищою термічною стійкістю. При нагріванні цих зразків вище $T_{100\%}$ їх активність не змінюється, залишаючись сталою навіть за температур, що на 40-50 °C перевищують $T_{100\%}$.

Для найактивнішого зразка (Бус/Br₂/Na₂S) $T_{100\%}$ у реакції дегідратації ізопропілового спирту є нижчою на 60-65 °C, порівняно з модифікованим АВ (зразки КАВ/Br₂/Na₂S та КАВ/Br₂/Na₂S).

Для всіх зразків ВВ після модифікування паром сірки з подальшим окисненням пероксидом водню спостерігається істотне збільшення $c_{\text{заг.}}$ (табл. 6); температури перебігу реакції дегідратації ізопропанолу є найнижчими, порівняно з усіма вище згаданими зразками (табл. 5).

Температура 100%-го перетворення ізопропанолу в пропілен для зразків серії Бус/S1 (з високотемпературною продувкою аргоном) становить 150-220 °С, а для найбільш активних складає 150, 170, 160 °С (Бус/S1/400, Бус/S1/500, Бус/S1/600, відповідно). Каталітичну активність зразків на основі ВВ Бус можна збільшити, якщо звести до мінімуму стадію високотемпературної продувки аргоном сульфованих зразків. Зразки серії Бус/S2/Т (без високотемпературної продувки аргоном) мають найнижчі значення $T_{100\%}$ (табл. 6), які складають 145, 140, 150 °С (Бус/S2/500, Бус/S2/600 та Бус/S2/700, відповідно). Високу активність в реакції дегідратації ізопропанолу мають також S-вмісні каталізатори на основі ВВПАН (табл. 6).

Таблиця 6.

Каталітичні властивості зразків ВВ, сульфованих газофазним методом.

№	Зразок	$c_{\text{заг.}}$, ммоль/г	$T_{100\%}$, °С	T_1 , °С	T_2 , °С	T_3 , °С
1	Бус/S1/400	1,87	150	150	150	150
2	Бус/S1/500	1,77	170	170	170	170
3	Бус/S1/600	1,91	160	160	160	160
4	Бус/S1/700	0,54	190	190	190	190
5	Бус/S1/800	0,49	220	220	225	225 (80%)**
6	ВВПАН/S1/400	1,40	175	175	175	180
7	ВВПАН/S1/500	1,78	145	145	147	150
8	ВВПАН/S1/600	1,37	175	175	180	180
9	ВВПАН/S1/700	0,66	200	200	200	205
10	ВВПАН/S1/800	0,62	220	220	225	225
11	Бус/S2/400	1,85	175	175	180	190
12	Бус/S2/500	2,25	145	145	145	145
13	Бус/S2/600	2,30	140	140	140	140
14	Бус/S2/700	2,08	150	150	155	155
15	Бус/S2/800	1,70	180	180	180	180

**Максимальний ступінь конверсії ізопропілового спирту в пропілен.

Важливо відзначити те, що температури повного перетворення ізопропілового спирту в пропілен для найбільш активних зразків є нижчими за температури максимумів деструкції кислотних груп, що вказує на достатню термічну стійкість отриманих зразків і можливість їх використання як ефективних гетерогенних каталізаторів, активність яких зберігається при їх багаторазовому використанні (T_1 , T_2 та T_3 – температури 3-х циклів нагрівання-охолодження) (табл. 6).

Таким чином, ВВ, модифіковані S-вмісними реагентами, мають вищу активність і стійкість в реакційному середовищі, порівняно з раніше отриманими зразками на основі активованого вугілля.

ВИСНОВКИ

1. Проведено рідкофазне, газофазне та плазмохімічне бромовання вуглецевих волокон, виготовлених з віскози («Бусофіт») та поліакрилонітрилу (ВВПАН). В залежності від методу бромовання одержано Br-вмісні прекурсоры з концентрацією хімічно активного броду від 0,11 до 1,0 ммоль/г. Максимальний вміст

прищепленого до поверхні ВВ бром у є в 2 рази більшим, порівняно зі зразками бромованого активованого вугілля.

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

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

4. Встановлено, що прищеплений бром є більш хімічно активним, ніж хлор, і може бути повністю замінений у реакції з нуклеофільними реагентами. Показано, що одержані Вr- та СІ-вмісні прекурсори можуть бути використані для створення N-вмісних (при модифікуванні спиртовими розчинами амінів) та S-вмісних (при обробці розчином сульфід у або меркаптоацетату натрію з подальшим окисненням H₂O₂) матеріалів з наперед заданими адсорбційними та каталітичними властивостями. Дослідження фізико-хімічних властивостей зразків, які містять N- та S-вмісні функціональні групи у поверхневому шарі показало, що одержані специфічні групи (аміно- та сульфогрупи) є термостійкими.

5. Встановлено, що окиснені та аміновані зразки «Бусофіту» є ефективними адсорбентами і можуть вилучати до 98 % міді (II) з розведених (0,5÷6·10⁻⁴ М) водних розчинів.

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

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гріщенко, Л.М.; Задерко, О.М.; Безугла, Т.М.; Вакалюк, А.В.; Місчанчук, О.В.; Діюк, В.Є. Фізико-хімічні властивості хлорованого та амінованого активованого вугілля. *Український хімічний журнал*. 2014, 80. № 11, 19–23. *Особистий внесок автора: проведення систематизації даних літератури, дослідження та синтез зразків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

2. Grishchenko, L.M.; Bezugla, T.M.; Vakaliuk, A.V.; Zaderko, A.N.; Mischanchuk, O.V.; Diyuk, V.E. Bromination of carbon fibers as a route to formation of active functional surface. *Каталіз и нефтехимия*. 2014, 23, 43–45. *Особистий внесок*

автора: виконання синтезу та хімічний аналіз зразків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

3. Гріщенко, Л.М.; Безугла, Т.М.; Трачевський, В.В.; **Вакалюк, А.В.**; Задерко, О.М.; Діюк, В.Є.; Іщенко, О.В. Особливості бромовання вуглецевого волокна у рідкій фазі та у низькотемпературному газовому розряді. *Вопросы химии и химической технологии*. **2015**, 1 (99), 13–19. *Особистий внесок автора: проведення пошуку літератури, розробка методики синтезу зразків, їхнє дослідження, узагальнення матеріалу, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

4. Гріщенко, Л. Н.; Безуглая, Т. Н.; **Вакалюк, А.В.**; Радкевич, В.З.; Мисчанчук, Б.Г.; Діюк, В.Е.; Іщенко, Е.В. Функционализация поверхности слоя углеродного волокна Br- и N- содержащими функциональными группами. *Український хімічний журнал*. **2015**, 81, № 8, 85–90. *Особистий внесок автора: проведення синтезу зразків та експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

5. Гріщенко, Л.Н.; Безуглая, Т.Н.; **Вакалюк, А.В.**; Радкевич, В.З.; Мошковская, Н.М.; Іщенко, Е.В. Функционализация поверхностного слоя углеродного волокна бром- и серосодержащими группами. *Український хімічний журнал*. **2016**, 82, № 3, 49–54. *Особистий внесок автора: проведення експериментальних та розрахункових досліджень щодо встановлення складу та стійкості зразків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

6. Гріщенко, Л.; Безуглая, Т.; **Вакалюк, А.**; Беда, А.; Радкевич, В.; Мисчанчук, А. Модифицирование углеродного волокна серосодержащими функциональными группами. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*. **2016**, 1 (52), 50–54. *Особистий внесок автора: виконання синтезу та хімічний аналіз зразків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

7. Гріщенко, Л.; Безугла, Т.; **Вакалюк, А.**; Діюк, В.; Місчанчук, О.; Іщенко, О. Хімічне модифікування поверхневого шару вуглецевого волокна Br- та S-вмісними сполуками. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія*. **2016**, 1 (52), 54–59. *Особистий внесок автора: проведення пошуку літератури, розробка методів синтезу зразків, їх дослідження, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

8. Multian, V.V.; Kinzerskyi, F.E.; **Vakaliuk, A.V.**; Grishchenko, L.M.; Diyuk, V.E.; Boldyrieva, O.Yu.; Kozhanov, V.O.; Mischanchuk, O.V.; Lisnyak, V.V. and Gayvoronsky. V.Ya. Surface Response of Brominated Carbon Media on Laser and Thermal Excitation: Optical and Thermal Analysis Study. *Nanoscale Research Letters*. **2017**, 12:146. 1–8. *Особистий внесок автора: виконання синтезу та хімічний аналіз зразків, проведення розрахункових досліджень, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

9. Гріщенко, Л.; **Вакалюк, А.**; Беда, О.; Діюк, В.; Місчанчук, О.; Радкевич, В. Модифікування вуглецевого волокна Cl-, Br- і S-вмісними функціональними групами. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка.*

Хімія. **2017**, 1 (53), 51–56. *Особистий внесок автора: проведення дослідження та синтез зразків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

10. Гріщенко, Л.М.; **Вакалюк, А.В.**; Безугла, Т.М.; Беда, О.А.; Місчанчук, О.В.; Діюк, В.Є. Функціоналізація вуглецевого волокна на основі полі акрилонітрилу S-вмісними групами. *Український хімічний журнал*. **2017**, 83, №3, 37–42. *Особистий внесок автора: проведення синтезу зразків, аналіз складу, їх дослідження, участь в обговоренні результатів та написанні статті.*

11. **Вакалюк, А.В.**; Гріщенко, Л.М.; Безугла, Т.М.; Радкевич, В.З.; Діюк, В.Є. Синтез S-вмісних каталізаторів на основі вуглецевого волокна «Бусофі». VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання.– 2015». Харків, 2015, 121-122.

12. **Вакалюк, А.В.**; Грищенко, Л.Н.; Безуглая, Т.Н.; Радкевич, В.З.; Діюк, В.Є. Функціоналізація вуглецевого волокна S-содержащими групами. Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» та семінар «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали». Київ, 2015, 5.

13. **Vakaliuk, A.**; Grishchenko, L.; Bezugla, T.; Radkevich, V. and Diyuk, V. Chemical Modification of the Surface Layer of the Carbon Fibres with Br-containing Compounds. 8th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev. Toulouse, 2015, 141.

14. Bezugla, T.M.; Grishchenko, L.M.; **Vakaliuk, A.V.** Chemical Modification of Carbon Fiber Carriers of Nano-scale Metal Catalysts. International Research and Practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (Nano-2015). Lviv, Ukraine, 2015, 27.

15. Grishchenko, L.M.; **Vakaliuk, A.V.**; Obrazkov, O.G. and Pokrovskiy, V.O. Chemical Modification of Microporous Carbon Fibers with Br- and N-containing Compounds. International Meeting «Clusters and Nanostructured Materials (CNM-4)». Uzhgorod, Ukraine, 2015, 79.

16. **Vakaliuk, A.V.**; Grishchenko, L.M.; Bezugla, T.M.; Radkevich, V.Z. Modification of Carbon Fibres with S-containing Functional Groups. - Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. Kyiv, Ukraine, 2016, 49.

17. Павленко, Д.О.; **Вакалюк, А.В.**; Гріщенко, Л.М.; Безугла, Т.М.; Діюк, В.Є. Модифікування вуглецевого волокна сірковмісними функціональними групами. Сімнадцята міжнародна конференція студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, 2016, 139.

18. Kinzerskyi, F.E.; Multian, V.V.; **Vakaliuk, A.V.**; Grishchenko, L.M.; Diyuk, V.E.; Boldyrieva, O.Yu.; Kozhanov, V.A.; Mishchanchuk, A.V.; Lisnyak, V.V.; Gayvoronskyi, V.Yu. The Surface Response of Brominated Carbon Media on Laser and Tremal Excitation. International Research and Practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (Nano-2016). Lviv, Ukraine, 2016, 600.

19. **Vakaliuk, A.V.**; Grishchenko, L.M.; Bezugla, T.M.; Radkevich, V.Z. Physicochemical Properties of Carbon Fibres Modified with S-containing Compounds. -

XV Ukrainian-Polish Symposium Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications simultaneously with 2nd Nanobiomat Conference Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. Lviv, Ukraine, 2016, 178.

20. Черемченко, А.А.; **Вакалюк, А.В.**; Гріщенко, Л.М.; Безугла, Т.М.; Дюк, В.Є. Модифікування вуглецевого волокна Cl-вмісними функціональними групами. XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Київ, 2017, 149.

21. **Vakaliuk, A.V.**; Grishchenko, L.M.; Bezugla, T.M. Acid-base catalysts based on carbon fibers. Ukrainian conference with international participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» and Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials. Kyiv, Ukraine, 2017, 167.

22. **Vakaliuk, A.V.**; Grishchenko, L.M.; Bezugla, T.M. Treatment of carbon materials with sulfur vapor. IX International conference in chemistry Kyiv-Toulouse (ICKT-9). Kyiv, Ukraine, 2017. 49.

АНОТАЦІЯ

Вакалюк А.В. Модифікування та фізико-хімічні властивості Hal-, N- та S-вмісних вуглецевих волокон. – Рукопис.

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

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

Вдосконалено методики рідкофазного, плазмохімічного та газофазного галогенування вуглецевих матеріалів. Досліджено форми (фіз- та хемосорбованого) бром у на поверхні ВВ різними методами (нелінійної оптики та ТПДМС).

Адсорбційні властивості окиснених та амінованих ВВ досліджено у розведених водних розчинах щодо іонів Cu^{2+} та показано, що вони є ефективними адсорбентами. Досліджено каталітичну активність S-вмісних ВВ в реакції дегідратації ізопропілового спирту та отримано ефективні гетерогенні кислотно-основні каталізатори.

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

АННОТАЦИЯ

Вакалюк А.В. Модифицирование и физико-химические свойства Hal-, N- и S-содержащих углеродных волокон. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко МОН Украины, Киев, 2017.

Диссертационная работа посвящена модифицированию поверхности углеродных волокон (УВ) на основе полиакрилонитрила и вискозы Br-, Cl-, N- и S-содержащими соединениями, исследованию их физико-химических свойств и созданию N-содержащих эффективных адсорбентов и S-содержащих низкотемпературных гетерогенных катализаторов.

Усовершенствованы методики жидкофазного, плазмохимического и газофазного галогенирования углеродных материалов. Исследованы формы (физ- и хемосорбированного) брома на поверхности ВВ различными методами (нелинейной оптики и ТПДМС).

Адсорбционные свойства окисленных и аминированных УВ исследованы в разбавленных водных растворах в отношении ионов Cu^{2+} и показано, что данные образцы являются эффективными адсорбентами. Исследована каталитическая активность S-содержащих УВ в реакции дегидратации изопропилового спирта и получены эффективные гетерогенные кислотно-основные катализаторы.

Ключевые слова: углеродные волокна, модифицирование поверхности, плазмохимическая обработка, галогенирование, аминирование, сульфирование, адсорбенты, гетерогенные кислотно-основные катализаторы.

SUMMARY

Vakaliuk A.V. Modification and physico-chemical properties of Hal-, N- and S-containing carbon fibers. – Manuscript.

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

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

The halogenation technique has been improved. By the non-linear optic method and TPD-MS is confirmed the existence of differentiated the forms (physi- and chemisorbed) of bromine existed on the CFs surface.

The adsorption properties of oxidized and aminated CFs have been investigated in dilute aqueous solutions of Cu^{2+} ions and have been shown to be effective adsorbents. The catalytic activity of S-containing CFs in dehydration reaction of propan-2-owas studied and effective causogenic acid-base catalysts were obtained.

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