

## ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ ГІДРОГЕЛІВ І ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Національний університет «Львівська політехніка»

Полімеризацією у присутності металевих дисперсних наповнювачів різної природи синтезовані металовмісні кополімери на основі швидкотвердних композицій полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом за кімнатної температури, без попереднього очищення від кисню. Встановлено, що метали з від'ємним електрохімічним потенціалом є каталізаторами полімеризації, причому активуюча дія металу тим вища, чим вищий його електрохімічний потенціал. Досліджено залежність ступеня зшивання і хімічної будови одержаних сітчастих кополімерів від складу реакційної композиції та природи металу. Ефективність прищеплення ПВП, його вміст у кополімері збільшується зі зростанням активності металу в ініціюванні полімеризації. Разом з тим доведено, що при найвищій активності металу утворюється полімер із мінімальним ступенем зшивання. У випадку збільшення вмісту полівінілпіролідону у кополімері спостерігається підвищення його гідрофільності, що забезпечує сорбційні характеристики металовмісних кополімерів. Встановлено взаємозв'язок фізико-механічних властивостей і структури одержаних матеріалів, а також можливість керованого їх синтезу з необхідним ступенем зшивання та комплексом властивостей. Для одержання на основі синтезованих металовмісних гідрогелів плівкових матеріалів заданої товщини запропоновано використовувати метод відцентрового формування. Одержані композиційні плівкові матеріали привернули до себе увагу рівнотовщинністю, яка не перевищує 1% та високою якістю поверхні.

**Ключові слова:** кополімеризація, полівінілпіролідон, 2-гідроксіетилметакрилат, композиційні гідрогелі, металовмісні полімери.

### Вступ

На даний час в хімії полімерів відносно новим напрямом є полімеризація в присутності неорганічних сполук, які, з одного боку є каталізаторами реакцій полімероутворення, а з іншого – наповнювачами утворених композиційних матеріалів. Особливо це стосується полімерних гідрогелів. При введенні до складу гідрогельного матеріалу наповнювачів різної природи можна одержати нові матеріали – композиційні гідрогелі, які, залежно від природи наповнювача будуть володіти новим комплексом властивостей [1]. Синтез із одночасним наповненням дає можливість рівномірно розподілити наповнювач в об'ємі полімеру і, таким чином, одержати композиційні матеріали з ізотропними характеристиками, які, головним чином, залежать від кінетичних закономірностей полімеризації. Знаючи особливості впливу наповнення на процеси полімероутворення, можна в широких межах змінювати як структуру, так і властивості полімерів.

Попередніми дослідженнями, здійсненими на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка», встановлена можливість одержання металовмісних композиційних полімерних матеріалів на основі рідкоструктурованих кополімерів полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА) полімеризацією з одночасним наповненням в присутності солей металів змінного ступеня окиснення [2–4]. Використання ініціюючої системи комплексу ПВП- $Me^{n+}$  дозволяє проводити синтез кополімерів при кімнатній температурі на повітрі з високою швидкістю (час тверднення композицій – від 10 до 60 хв) [5]. В ході роботи відзначено активуючу дію металевого наповнювача та можливість полімероутворення в присутності металічної поверхні без ініціатора [6]. Одержані нові гідрогельні композиційні матеріали, що поєднують в собі механічні, електричні, сорбційні характеристики, які можуть змінюватись в широких межах в залежності від композиційного складу вихідної композиції, вмісту та природи металу, температури та воло-

ги під час експлуатації.

Метою роботи було дослідити вплив присутності дрібнодисперсних порошоків металів на закономірності полімеризації композицій на основі 2-гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом, структуру і властивості одержаних композиційних металовмісних кополімерів та гідрогельних матеріалів на їх основі.

#### Експериментальна частина

Використовуючи результати попередніх досліджень [5], для синтезу наповнених гідрогелів вибрано полімеризацію в блоці композиції складу ГЕМА:ПВП=90–60:10–40 (мас.ч.). Склад композиції вибраний експериментально на основі залежності швидкості полімеризації від вмісту ПВП, а також з аналізу в'язкості, виходячи з умов седиментації частинок наповнювача та необхідності забезпечення високої продуктивності процесу. Для синтезу використовували: 2-гідроксіетилметакрилат ( $r_{20}=1079\text{кг/м}^3$ ,  $n_D^{20}=1,4520$ ), очищений перегонкою у вакуумі; ПВП з ММ 12 та 28 тис. перед використанням сушили у вакуумі при 338К протягом 2–3 год.; дрібнодисперсні порошки металів Zn, Co, Ni, Fe, Pb, Cu, Ag з розміром частинок в межах 5–50 мкм. Полімеризацію здійснювали при 298 К, на повітрі, в умовах денного світла. Кінетику полімеризації композицій досліджували за зміною об'єму реакційної суміші дилатометричним методом [7]. Кількість незв'язаного у полімерну сітку ПВП визначали методом фотоколориметрії водного екстракту [8]. Ефективність прищеплення ( $f$ , %) розраховували як співвідношення кількості прищепленого ПВП до загальної кількості ПВП у вихідній композиції, ступінь прищеплення ( $p$ , %) – як співвідношення кількості прищепленого ПВП до загальної маси кополімеру. Структурні параметри полімерної сітки оцінювали за середньою молекулярною масою сегмента полімерної сітки ( $M_c$ , кг/моль) на основі результатів досліджень кінетики набрякання, використовуючи методику, наведену у [9]. Дослідження морфології наповнених гідрогелів здійснювали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (AquaSEM). Ступінь набрякання ( $Q$ , г( $\text{H}_2\text{O}$ )/г( $\pi$ )) та водовміст ( $W$ , мас.%) визначали ваговим методом за різницею маси сухого ( $m_2$ , г) та набряклого ( $m_1$ , г) зразків:

$$Q = (m_1 - m_2) / m_2 ; \quad (1)$$

$$W = (m_1 - m_2) \cdot 100\% / m_1 . \quad (2)$$

Коефіцієнт набрякання ( $k$ ) визначали за зміною розмірів сухого ( $d_c$ , мм) та набряклого ( $d_n$ , мм) зразків:

$$k = d_n / d_c . \quad (3)$$

Для досягнення рівноважного водовмісту зразки витримували 48 год в дистильованій воді за кімнатної температури.

Деформаційно-пружні характеристики – число твердості ( $H$ , МПа), число пластичності ( $P$ , %), число пружності ( $E$ , %) визначали на твердомірі ТШР-320 вимірюванням різниці між глибиною занурення індентора в набряклий зразок під дією та після зняття навантаження:

$$H = \frac{0,1 \cdot F}{\pi \cdot d \cdot h} ; \quad (4)$$

$$E = \frac{h - h_1}{h} \cdot 100\% ; \quad (5)$$

$$P = \frac{h}{h_1} \cdot 100\% , \quad (6)$$

де  $F$  – прикладене навантаження, Н;  $d$  – діаметр кульки індентора, мм ( $d=5$  мм);  $h$  – глибина занурення кульки в зразок під дією навантаження  $F$ , мм;  $h_1$  – величина остаточної деформації після зняття навантаження, мм.

Поверхневу твердість ( $F$ , МПа) блочних полімерів оцінювали за кінчною точкою текучості, яку визначали на консистометрі Хеплера за глибиною проникнення ( $S$ , м) в зразок сталю конуса з кутом вістря  $58^\circ 08'$  під навантаженням ( $G=0$  Н) протягом 60 с:

$$F = \frac{4G}{S^2 \cdot \pi} \cdot 10^{-6} . \quad (7)$$

#### Результати та їх обговорення

Досліджували вплив природи металу на швидкість полімеризації, оскільки знання кінетики здебільшого дозволяє цілеспрямовано регулювати технологічні режими процесу синтезу полімеру і впливати на структуру та його фізико-механічні властивості. Використовували як наповнювач дрібнодисперсні порошки металів різної природи та з різними властивостями (електрохімічними та магнітними) при полімеризації в присутності невеликих кількостей  $\text{FeSO}_4$  (рис. 1,а), а також самі порошки металів без додаткового внесення в систему солі Fe (II) (рис. 1,б).

Встановлено, що в присутності порошоків Fe, Co, Ni, Zn, Pb полімеризація відбувається з вищою швидкістю (рис. 1,а), ніж полімеризація лише під впливом  $\text{FeSO}_4$  [5]. Притому, найактивнішою виявилась поверхня Zn. Сповільнюючий ефект викликають порошки Cu і Ag. З аналізу результатів кінетичних залежностей, помічено, що метали, які характеризуються від'ємним електрохімічним потенціалом є ката-

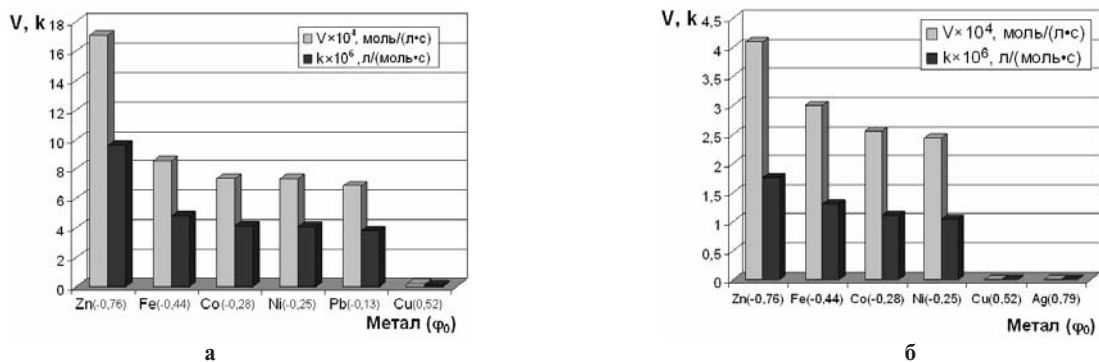


Рис. 1. Залежність початкової швидкості полімеризації (V) та ефективної константи полімеризації (k) від природи металу (стандартного електрохімічного потенціалу,  $j_0$ ) (ГЕМА:ПВП=8:2;  $MM_{ПВП}=12 \cdot 10^3$ ,  $[Me]=10$  мас.%):

а – в присутності 0,05 мас.%  $FeSO_4$ ; б – без  $FeSO_4$

лізаторами полімеризації, швидкість якої тим вища, чим вищий електрохімічний потенціал металу, причому наявність іонів  $Fe^{2+}$  в реакційному об'ємі не змінює цю залежність, що свідчить про активну участь в ініціюванні полімеризації поверхні порошку металу.

Властивості синтезованих полімерів визначаються хімічною будовою, структурою та ступенем зшивання полімерної сітки, які залежать як від складу полімер-мономерної суміші, так і від природи та кількості металевого наповнювача. Попередніми дослідженнями доведено, що присутність у складі кополімерів алкілметакрилатів ПВП надає їм підвищеної гідрофільності, теплостійкості, підвищені механічні властивості, порівняно з гомополімерами [10]. Однак не весь полівінілпіролідон приймає участь у прищепленій полімеризації. Непрореагований ПВП при гідратації вимивається, що впливає на фізико-механічні властивості кополімерів. З результатів, наведених у табл. 1, видно, що ефективність прищеплення (f, %) ПВП та його вміст у кополімері збільшується із зростанням активності металу в ініціюванні полімеризації. Разом з тим, можна відзначити обернено пропорційну залежність ступеня зшивання від активності металу – при найвищій активності металу утворюється полімер із мінімальним ступенем зшивання, тобто молекулярна маса міжвузлового

сегменту полімерної сітки ( $M_c$ , кг/моль) – найбільша.

Таблиця 1

Вплив природи металу на ефективність, ступінь прищеплення та структуру кополімерів (ГЕМА:ПВП=8:2 мас.ч,  $[Me]=10$  мас.%;  $MM_{ПВП}=28 \cdot 10^3$ )

№ з/п	Метал	f, %	p, %	M <sub>c</sub> , кг/моль	Склад кополімеру, %	
					поліГЕМА	ПВП
1*	–	79	16	24,3	83	17
2	Ni	24	9	8,6	91	9
3	Fe	70	15	9,8	85	15
4	Zn	74	16	10,3	84	16
5	Co	87	18	4,8	82	18

Примітка: \* –  $[FeSO_4]=0,05$  мас.%

Збільшення вмісту частинок металу веде до зростання ефективності прищеплення ПВП у кополімері та ступеня зшивання (табл. 2) що, швидше за все, є наслідком утворення фізичних флукуаційних вузлів, які перешкоджають вимиванню незв'язаного ПВП під час гідратації.

Кінцевий склад кополімеру залежить від співвідношення ГЕМА:ПВП у вихідній композиції – із збільшенням вмісту ПВП у мономер-полімерній суміші зростає його кількість і у кополімері. Однак, при цьому значно зменшується ефективність прищеплення ПВП, що є при-

Таблиця 2

Вплив композиційного складу та вмісту металу на ефективність прищеплення та структуру блочних кополімерів ( $[Zn]=10$  мас.%;  $MM_{ПВП}=28 \cdot 10^3$ )

№ з/п	Склад композиції, мас.ч		f, %	P, %	M <sub>c</sub> , кг/моль	Склад кополімеру, %	
	ГЕМА	ПВП				поліГЕМА	ПВП
1	90	10	92	9	8,8	91	9
2*	80	20	13	0,3	13,0	99,7	0,3
3	80	20	74	16	10,3	84	16
4**	80	20	63	14	7,5	86	14
5	70	30	61	21	12,0	79	21
6	60	40	59	34	34,4	66	34

Примітка: \* –  $[Zn]=5$  мас.%; \*\* $[Zn]=15$  мас.%

чиною утворення більш пористого матеріалу.

Додаткову інформацію про пористість та суттєві відмінності в морфології набряклих гідрогелів в залежності від присутності ПВП та частинок металу дають мікрофотографії, отримані методом скануючої електронної мікроскопії (рис. 2). Як бачимо, одержані зразки є макропористими матеріалами із розміром пор 5–30 мкм. Пориста структура, а також її розвиненість забезпечує дифузійно-сорбційні характеристики металовмісних ГЕМА-ПВП кополімерів. Крім того, здатності до набрякання у воді та інших розчинниках сприяє присутність у просторово зшитій структурі гідрофільних груп – гідроксильної ГЕМА і пептидної ПВП. Процеси водопоглинання та набрякання характеризували за допомогою кривих кінетики набрякання (рис. 3) та одержаних значень водовмісту (W, %) і коефіцієнта набрякання (k) (табл. 3). Встановлено, що ГЕМА-ПВП кополімери, одержані в присутності металічної поверхні, відносяться до матеріалів з обмеженим набряканням, що характерно для сітчастих полімерів, макромолекули яких з'єднані хімічними поперечними зв'язками.

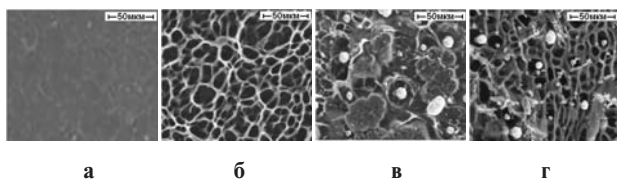


Рис. 2. Фотографії поверхні гідрогельних матеріалів на основі ГЕМА-ПВП кополімерів. Склад композиції, мас.ч.: ГЕМА:ПВП:Н<sub>2</sub>О: а – 100:0:0, [ПБ]=0,05 мас.%; б – 80:20:0, [ПБ]=0,05 мас.%; в – 80:20:0; [Zn]=5 мас.%; г – 80:20:50; [Zn]=5 мас.%

На рис. 3 на прикладі цинковмісних гідрогелевих матеріалів надані криві кінетики набрякання залежно від складу вихідної композиції (а) та вмісту металу (б).

Форма кінетичних кривих набрякання та-

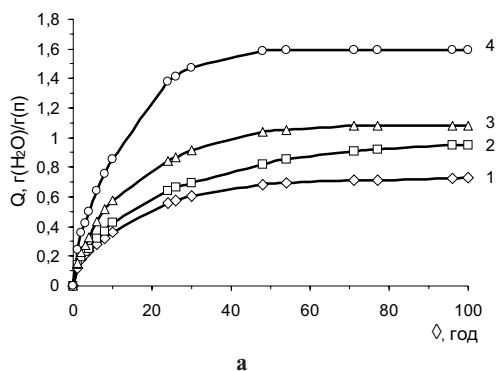


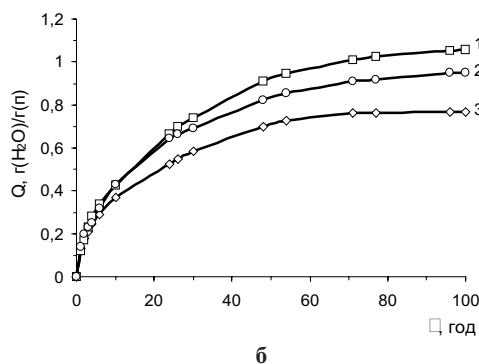
Рис. 3. Вплив на кінетику набрякання металогідрогелів у воді: а) композиційного складу ([Zn]=10%) ГЕМА:ПВП (мас.ч.): 1 – 90:10; 2 – 80:20; 3 – 70:30; 4 – 60:40; б) вмісту металу (ГЕМА:ПВП= 80:20 мас.ч.): 1 – [Zn]=5%; 2 – [Zn]=10%; 3 – [Zn]=15%

ких кополімерів залежить від їх складу та структурних параметрів сітки. Як видно з результатів (рис. 3,а), швидкість і ступінь набрякання закономірно зростають зі збільшенням вмісту у вихідній композиції ПВП, тобто зі зростанням кількості гідрофільних груп у структурі кополімеру. Крім того, ступінь набрякання залежить від ефективності прищеплення ПВП – неприщеплений ПВП при гідратації вимивається, утворюючи порожнини, збільшуючи сорбцію розчинника. Аналогічна закономірність спостерігається для водовмісту і коефіцієнта набрякання (табл. 3).

Введення порошку металу до складу полімеру спричиняє зміну ступеня міжмолекулярної взаємодії, що, в свою чергу, змінює здатність полімеру до набрякання. З цією метою здійснено дослідження кінетики набрякання ГЕМА-ПВП металогідрогелів в залежності від вмісту металу (рис. 3,б). Зі збільшенням вмісту металу в кополімері, швидкість набрякання зменшується. Отримані результати можна трактувати зростанням кількості поперечних зв'язків просторової сітки – підвищення вмісту металу спричиняє зменшення  $M_c$  (табл. 2).

Крім здатності до набрякання одержані металонаповнені ГЕМА-ПВП кополімери володіють, відносно, високими міцнісними та пружними характеристиками (табл. 3).

Синтезовані полімери можуть експлуатуватись у двох фазових станах – твердому (склоподібному) та еластичному (гідрогель у набряклому стані), відповідно, і дослідження властивостей виконували для сухих зразків та гідратованих. Введення до складу вихідної композиції 10 мас. % металу, в будь-якому випадку приводить до підвищення міцнісних характеристик наповнених полімерів (як сухих, так і набряклих), порівняно із ненаповненим (табл. 3, поз. 1). Однак, присутність в об'ємі полімерів металевих порошоків зменшує їх пружні властивості та підвищує пластичність.



Фізико-механічні властивості металонаповнених ГЕМА-ПВП кополімерів ([Me]=10 мас.%; ММ<sub>ПВП</sub>=28·10<sup>3</sup>)

№ з/п	Склад композиції, мас.ч		Метал	В твердому стані			В набряклому стані		
	ГЕМА	ПВП		F, МПа	k	W, %	H, МПа	P, %	E, %
1*	80	20	–	260	1,30	51	1,4	11	89
2	80	20	Co	313	1,24	42	2,7	15	85
3	80	20	Ni	325	1,26	43	2,8	17	83
4	90	10	Zn	260	1,23	42	2,3	17	83
5	80	20	Zn	275	1,29	46	2,0	18	82
6	70	30	Zn	283	1,33	52	1,7	20	80
7	60	40	Zn	297	1,42	59	1,5	25	75

Примітка: \* – [FeSO<sub>4</sub>]=0,05 мас.%

Одним з основних чинників, які впливають на властивості кополімерів, є склад вихідної композиції. Як показують результати табл. 3, блочні кополімери мають достатньо високу твердість, що зростає із збільшенням вмісту ПВП в композиції. Закономірно, що при збільшенні у композиції вмісту ПВП, зростають водовміст та коефіцієнт набрякання. В набряклому стані спостерігається протилежний вплив ПВП на міцнісні характеристики – збільшення вмісту ПВП понижує число твердості та зменшує пружність. Причиною цього є зменшення ефективності прищеплення та утворення полімерної сітки із меншою густрою зшивання (табл. 2). Макромолекули ПВП, які хімічно не зв'язані із сіткою полімеру, при гідратації вимиваються, створюючи дефекти в структурі, які спричиняють пониження міцнісних і пружних властивостей.

Переважаючі, гідрогелеві матеріали експлуатуються у вигляді плівок. Основним завданням будь-якого методу переробки є його технологічність та якість готового виробу. Аналіз процесу відцентрового формування показує можливість використання даного методу для перероблення металонаповнених композицій ГЕМА-ПВП та виготовлення композиційних матеріалів на їх основі [11]. Крім того, цьому сприяє висока реакційна здатність таких композицій за нормальних умов (рис. 1) та низька якість плівок, одержаних іншими методами, які використовуються на даний час – поливом та заливкою у скляні або полімерні форми.

Одержані методом відцентрового формування зразки наповнених гідрогелевих плівкових матеріалів привернули до себе увагу рівнотовщинністю, яка не перевищує 1% та високою якістю поверхні (рис. 4). Для порівняння, надано поверхню наповненого порошком цинку гідрогелевого зразка, одержаного у формі між двома поліетиленовими пластинами (рис. 4,а) та методом відцентрового формування (рис. 4,б).

Висока реакційна здатність та в'язкість металовмісної ГЕМА-ПВП композиції є причиною поганого заповнення формувальної порожнини та ускладненого видалення бульбашок повітря з композиції (рис. 4,а). Ці проблеми усуваються при переробці даної композиції відцентровим методом – високі оберти форми та відцентрова сила є основними чинниками, які сприяють формуванню якісної поверхні плівки та видалення бульбашок повітря з об'єму композиції (рис. 4,б).

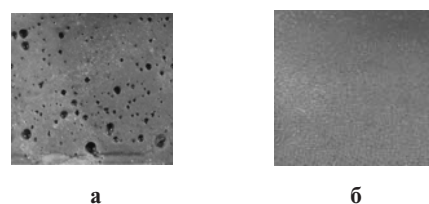


Рис. 4. Вплив методу формування на якість поверхні композиційних плівкових металогідрогельних матеріалів (ГЕМА:ПВП: Н<sub>2</sub>О=70:30:50 (мас.ч.), [Zn]=20 мас.%): а – метод заливки у форму; б – відцентрове формування

Якість поверхні плівки, особливо, яка не контактує з формувальною поверхнею відцентрової форми, значно залежить від швидкості її обертання (рис. 5).

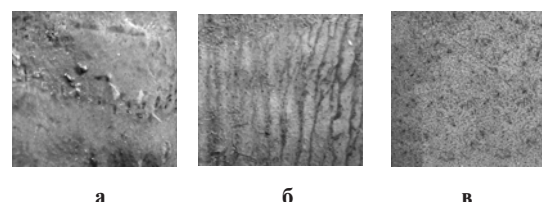


Рис. 5. Вплив частоти обертання відцентрової форми ( $\omega$ , об./хв) на якість поверхні плівок, яка не контактує з формувальною поверхнею (ГЕМА:ПВП: Н<sub>2</sub>О=70:30:10 (мас.ч.), [Zn]=20 мас.%): а – 250; б – 700; в – 1350

При частоті обертів 250 об./хв, яка дещо переважає критичну [12], плівка є різнотовщин-

ною зі значною кривизною поверхні (рис. 5,а). Зі збільшенням частоти обертів якість плівки покращується (рис. 5,б, та 5,в).

#### Висновки

Полімеризацією у присутності металічних дисперсних наповнювачів і іонів металів змінно-го ступеня окиснення та без них синтезовані металовмісні сітчасті кополімери на основі швидкотвердних ПВП-вмісних мономерних композицій і встановлено, що метали з від'ємним електродним потенціалом є каталізаторами полімеризації ГЕМА у присутності ПВП, причому активуюча дія металу тим вища, чим вищий його електродний потенціал.

Досліджено вплив складу реакційної композиції, природи та вмісту металу на ступінь зшивання і хімічну будову одержаних сітчастих кополімерів. При зростанні кількості ПВП у вихідній композиції спостерігається підвищення його вмісту у кополімері, зменшення ефективності прищеплення та ступеня зшивання що, відповідно, підвищує гідрофільність та забезпечує сорбційні характеристики металовмісних ГЕМА-ПВП кополімерів.

Встановлено взаємозв'язок фізико-механічних властивостей і структури одержаних матеріалів, а також можливість керованого їх синтезу з необхідним ступенем зшивання та комплексом властивостей.

Розроблені металовмісні ГЕМА-ПВП композиції за своїми технологічними характеристиками виявилися придатними для одержання металонаповнених плівок відцентровим формуванням.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Павлюченко В.Н., Иванчев С.С. Композиционные полимерные гидрогели // Высокомолек. соед. – 2009. – Т.51. – № 7. – С.1075-1095.
2. Suberlyak O., Hrytsenko K. Hishchak. Synthesis of new conducting materials on the basis of polymer hydrogels // Chemistry and chemical technology. – 2008. – Vol.2. – № 2. – P.99-104.
3. Гриценко О.М., Орлова А.М., Скорохода В.Й. Дослідження експлуатаційних властивостей наповнених гідрогелевих матеріалів // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2003. – № 488. – С.300-303.
4. Металовмісні полімерні гідрогелі. Формування в магнітному полі / О.В. Суберляк, Х.Я. Гішак, О.М. Гриценко, А.І. Остапчук // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 3. – С.35-38.
5. Суберляк О.В., Скорохода В.Й., Гриценко О.М. Наукові аспекти розроблення технології синтезу гідрофільних кополімерів ПВП // Вопр. хімії и хім. технології. – 2000. – № 1. – С.236-238.
6. Дослідження полімеризації полівінілпіролідон-(мет)-акрилатних композицій у присутності дрібнодисперсних порошоків металів / / О.В. Суберляк, Х.Я. Гішак, О.М. Гриценко, А.І. Остапчук // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2009. – № 644. – С.283-288.
7. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л: Химия, 1972. – 416 с.
8. Суберляк О.В., Скорохода О.В., Тхир И.Г. Влияние комплексообразования на полимеризацию 2-ОЭМА в присутствии поливинилпирролидона // Высокомолек. соед. – 1989. – Т.31. – № 5. – С.336-340.
9. Савченко Ю.М., Баранова А.І., Ульберг З.Р. Гідрофільність гелів на основі акриламідів та акрилонітрилу // Доповіді Академії наук України. – 1992. – № 2. – С.108-111.
10. Суберляк О.В., Порецкая М.Ш., Яремко Г.М. Особенности безынициаторной полимеризации 2-оксиэтилен-(мет)акрилата в присутствии поливинилпирролидона // Укр. хім. журн. – 1988. – Т.54. – № 10. – С.1109-1111.
11. Пат. 106952 Україна, МПК В29С41/02, В29С41/04. Установка для відцентрового формування трубчастих виробів з полімерних матеріалів // Суберляк О.В., Гриценко О.М. – № а 201314383; Заявл. 09.12.2013; Опубл. 27.10.2014. Бюл. № 20. – 4 с.
12. Металонаповнені гідрогелеві плівки. Закономірності технології одержання відцентровим формуванням / О.В. Суберляк, О.М. Гриценко, Ю.Б. Коваль, П.П. Волошкевич // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 5. – С.33-39.

Надійшла до редакції 22.09.2014

#### PECULIARITIES OF CARBON FIBER BROMINATION IN THE LIQUID PHASE AND IN THE LOW-TEMPERATURE GAS DISCHARGE

L.M. Grishchenko <sup>a</sup>, T.M. Bezugla <sup>a</sup>, V.V. Trachevskiy <sup>b</sup>, A.V. Vakaliuk <sup>a</sup>, A.N. Zaderko <sup>a</sup>, V.E. Diyuk <sup>a</sup>, O.V. Ishchenko <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

<sup>b</sup> National Aviation University, Kyiv, Ukraine

Carbon fibers are characterized by high thermal and mechanical stability; they are a promising material for creating highly selective adsorbents, catalysts and catalyst carriers. In order to functionalize the surface, the carbon fibers were treated with bromine in the liquid phase and in the low-temperature gas discharge. The physicochemical properties of brominated carbon fibers were studied. The plasma-chemical treatment was shown to be more effective in comparison with the liquid phase bromination. The concentration of surface bromine proved to depend on the processing time. The obtained materials can be used as precursors for the synthesis of catalysts containing acid SO<sub>3</sub>H groups on the surface. It was found that the pre-bromination provides grafting more SO<sub>3</sub>H groups in the surface layer. Catalysts that were prepared on the basis of the plasma brominated precursors exhibited a higher catalytic activity in the isopropanol dehydration; they were more stable under the condition of this reaction compared with the catalysts based on fibers brominated in the liquid phase.

**Keywords:** carbon fibers; bromination; surface modification; plasma-chemical treatment; heterogeneous catalysts.

REFERENCES

1. Zverev M.P. Fibre chemisorbents—material for environmental protection. A review. *Fibre Chemistry*, 2002, vol. 34, no. 6, pp. 456-465.
2. Radkevich V.Z., Senko T.L., Wilson K., Grishenko L.M., Zaderko A.N., Diyuk V.Y. The influence of surface functionalization of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol. 335, no. 2, pp. 241-251.
3. Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hanelt S., Mach R., Mix R., Zeinalov E.B., Meyer-Plath A. Plasma-chemical bromination of graphitic materials and its use for subsequent functionalization and grafting of organic molecules. *Carbon*, 2010, vol. 48, no. 13, pp. 3884-3894.
4. Wettmarshausen S., Кьhn G., Hidde G., Mittmann H.U., Friedrich J.F. Plasma bromination—the selective way to monotype functionalized polymer surface. *Plasma Processes and Polymers*, 2007, vol. 4, no. 9, pp. 832-839.
5. Dijuk V.E., Grishhenko L.M., Zaderko O.M., Bezugla T.M., Jatsimirs'kii V.K. Funktsionalizatsija poverkhni aktivovanogo vugill'ja dlja oderzhann'ja geterogennykh kyslotnykh katalizatoriv [Functionalization of activated carbon surface aiming to obtain heterogeneous acid catalysts]. *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal*, 2011, vol. 77, no. 1, pp. 34-39. (in Ukrainian).
6. Grishhenko L.M., Bezugla T.M., Muzichuk B.O., Vakaljuk A.V., Zaderko O.M., Mischanchuk B.G. Bromuvannja ta funkcionalizacija poverkhni vuglecevykh volokon sirkovmisnymy grupamy [Bromination and functionalization of carbon fibers surface by sulfur-containing groups]. *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal*, 2013, vol. 79, no. 5, pp. 32-36. (in Ukrainian).
7. ISO 1841-1:1996, *Meat and meat products. Determination of chloride content. Part 1: Volhard method*. Available at: [http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue\\_tc/catalogue\\_detail.htm?csnumber=6498](http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=6498).
8. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 1999, vol. 37, pp. 1379-1389.
9. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration. *Catalysis Communications*, 2012, vol. 27, pp. 33-37.