

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк

## Хімія та технологія неорганічних волокон (курс лекцій). Лекція 7. Фізико-хімія поверхонь вуглецевих волокон, одержаних з гідратцелюлозних матеріалів під час термообробки в присутності сполук фосфору та бору

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Складанюк М.Б. Хімія та технологія неорганічних волокон. Курс лекцій. Лекція 7. Фізико-хімія поверхонь вуглецевих волокон, одержаних з гідратцелюлозних матеріалів під час термообробки в присутності сполук фосфору та бору. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2013. – 8 с.

Методична розробка містить наступні розділи: «Перетворення та взаємодія антипіренів з карбоном поверхні волокон», «Взаємодія оксигену з карбоном».

Друкується за рішенням кафедри неорганічної та фізичної хімії (протокол № 1 від 28 серпня 2013 року).

Методична розробка адресується студентам класичного університету за спеціальністю «хімія».

**Ключові слова:** вуглецеві волокна, гідратцелюлозні матеріали, термообробка.

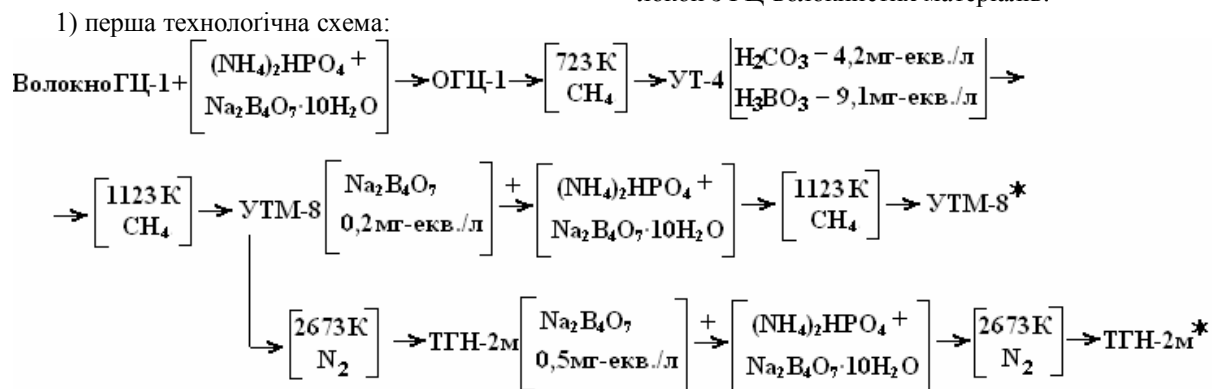
Методична розробка поступила до редакції 28.08.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

### Вступ

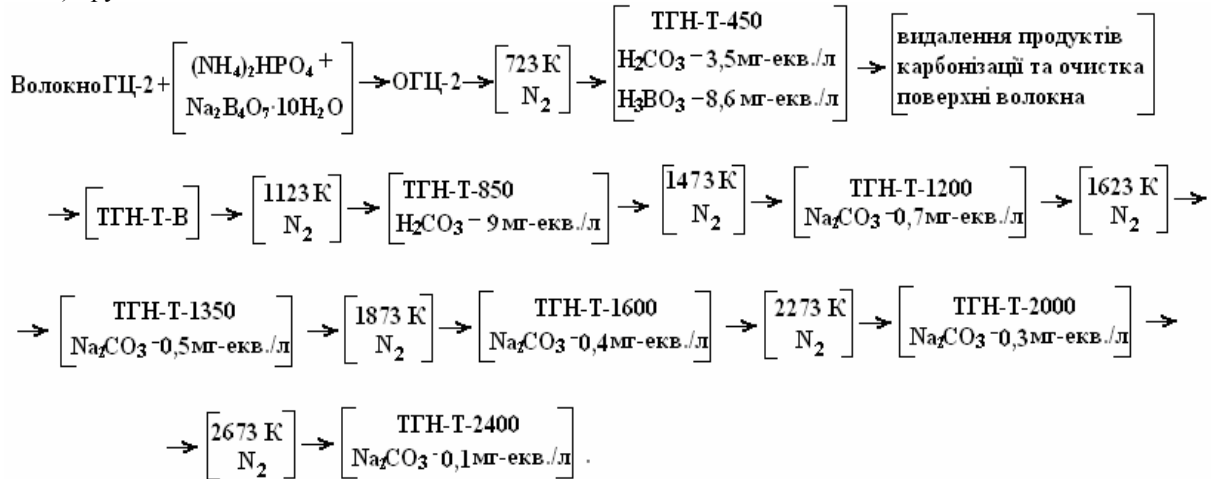
Процес отримання карбонових волокон із гідратцелюлозних (ГЦ) має три стадії: піроліз, карбонізацію, графітизацію [1-3]. Під час процесу піролізу відбуваються три основні види хімічних реакцій: дегідратація, деполімеризація і більш глибока деструкція целюлози [4]. Термічну обробку на ранніх стадіях піролізу проводять в умовах, при яких переважно проходить дегідратація целюлози. Це досягається попереднім просочуванням її антипіренами, зокрема застосовують суміш  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Видалення або ні поверхневих проміжних сполук та золи здійснюють після часткової карбонізації.

На стадії піролізу за 573-873 К проходять основні хімічні реакції, відбуваються найбільші втрати маси целюлози й утворюється вуглецевий залишок, що містить до 60-72% карбону [4]. Карбонізацію проводять за більш високих температур. За температури понад 623 К, поряд із деструкцією целюлози, відбуваються реакції поліконденсації і рекомбінації, що приводять до зародження карбонового скелету [2]. Ароматизація карбону проходить інтенсивно за температури понад 773-873 К з утворенням первинних турбостратних структур [2]. Перехідні форми карбону, що утворилися за 623-723 К, представляють певний науковий інтерес, тому що вони визначають структуру та властивості карбонізованих та графітованих волокон за більш високих температур відпалення.

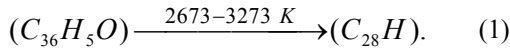
Технологічні схеми одержання вуглецевих волокон з ГЦ-волокнистих матеріалів:



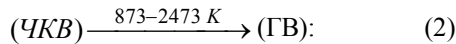
2) друга технологічна схема:



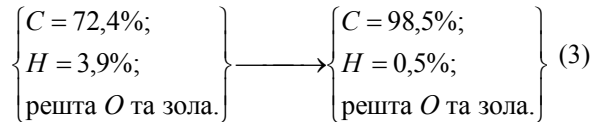
Під час термічного впливу відбуваються фізико-хімічні перетворення частинно-карбонізованих волокон у карбонізовані та графітовані за схемою [4]:



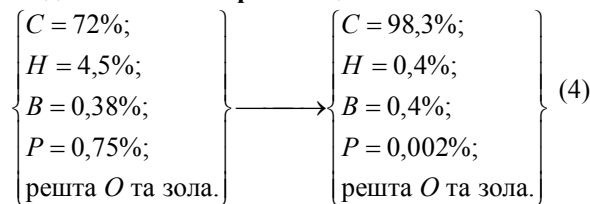
Процеси перетворення ЧКВ у ГВ під час нагріву волокна на основі ГЦ у печі зі швидкістю  $30 \pm 5$  К/хв. у середовищі Аг від 873 до 2473 К привело до таких змін у складі карбонового волокна [4]:



**а) без обробки волокон на стадії частинної карбонізації за 623 К:**



**б) з обробкою волокон сполуками В і Р на стадії частинної карбонізації за 623 К:**



При цьому, суттєво, що саме на стадії карбонізації від 873 до 1973 К спостерігаються значні фізико-хімічні перетворення: порядок хімічної реакції (n) та ефективна енергія активації (E), що визначені за ступенем перетворення водню за методом [4], не є сталими в межах температур 873-1473 К та 1473-1973 К [4]:

**а) без обробки волокон на стадії частинної карбонізації:** в інтервалі 873-1473 К:  $n=0,5$ ;  $E=0,335$  кДж/моль; в інтервалі 1473-1973 К:  $n=0,1$ ;  $E=0,419$  кДж/моль;

**б) з обробкою волокон сполуками В і Р на стадії частинної карбонізації:** в інтервалі 873-1473 К:  $n=2$ ;  $E=62,802$  кДж/моль; в інтервалі 1473-1973 К:  $n=1$ ;  $E=34,750$  кДж/моль, а константа швидкості процесу перетворення (k) із зростанням

температури термообробки зменшується за лінійним законом [4], при цьому за температури  $\sim 1500$ К спостерігається різке зменшення константи швидкості процесу перетворення карбонізованого волокна до самої межі початку графітації (1973-2073 К).

Це явище можна пояснити тим, що зростання ступеня перетворення карбонізованої структури зародкової турбостратної стає більш упорядкованою турбостратною, тобто збільшення температури приводить до якісних стрибків удосконалення речовини карбонового волокна і, як наслідок, змінюються і величини параметрів кінетичних характеристик протікання процесів перетворення, досягаючи максимуму за 1873-2073 К, при цьому, перетворення у карбонових волокнах, отриманих з частинно-карбонізованих, які піддані обробці антипіренами  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , в цьому температурному інтервалі набагато інтенсивніше, ніж для карбонових волокон без такої обробки. Це й забезпечує високу ступінь перетворень карбонових волокон у графітовані за 2473-2673 К з дійсно досконалою турбостратною структурою. До цього процес перетворень карбонових волокон характеризується: у  $\sim 188$  раз на стадії 873-1473 К та у  $\sim 83$  рази на стадії 1473-1973 К більшою ефективною енергією активації у присутності сполук В, Р, ніж без них. Таким чином, введення сполук В і Р у карбонове волокно значно збільшує ефективну енергію активації та максимальну ступінь перетворення на будь-якій температурній стадії, тому необхідний глибокий аналіз хімічних перетворень  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  та  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  на поверхні карбонових волокон.

Таким чином, на процеси перетворення  $\text{ЧКВ} \rightarrow \text{КВ} \rightarrow \text{ГВ}$  впливають: природа та технологія отримання вихідних органічних волокон, умови частинної карбонізації [температура піролізу; природа газів захисного середовища; видалення або ні з поверхонь волокон золи та інших продуктів попереднього перетворення ЧКВ у КВ та ін., добавки сполук В, Р, Si, тяжких металів тощо]; умови карбонізації [температура карбонізації, швидкість руху тканини або волокна через піч – від 10 до

160 м/год. (час термообробки); природа газу захисного середовища; сила натягу та ступінь витяжки волокна тощо); умови графітації [природа газу захисного середовища; температура графітації; швидкість руху тканини або волокна через піч (час термообробки); сила натягу волокна та ступінь витяжки волокна тощо].

Особливою властивістю карбонізованих волокон, у порівнянні з іншими волокнистими формами матеріалів, є збереження високих фізико-механічних властивостей у широкому діапазоні температур [5, 6], що важливо при наповненні волокнами полімерної матриці.

Фізико-хімічні властивості проміжних плівок, які утворюються на поверхнях пари тертя метал – композит, визначаються властивостями карбонізованих волокон та твердих мастил. При цьому, роль рідини, пари та газів у забезпеченні мастильної дії графіту вперше досліджено в роботі [7]. Але виявилось, що залишкові кількості пари та газів у високому вакуумі мало впливають на тертя  $\text{MoS}_2$ , але для графіту цей вплив значний [7].

У мас-спектрах вихідного графіту виявлені [8] маси  $12(\text{C}^+)$ ,  $16(\text{CH}_4^+)$ ,  $28(\text{CO}^+)$ ,  $44(\text{CO}_2^+)$  і маси скалок діолефінових та ацетиленових вуглеводнів  $37(\text{C}_3\text{H}^+)$ ,  $40(\text{C}_3\text{H}_4^+)$ ,  $43(\text{C}_3\text{H}_7^+)$ ,  $49(\text{C}_4\text{H}^+)$ , а після відпалення за 3273 К в інертному газі ще й  $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ , але, після прогріву у вакуумній камері, маси  $18(\text{H}_2\text{O}^+)$  не виявлено. Розколювання графіту привело до різкого виділення маси  $12(\text{C}^+)$ ,  $14(\text{N}^+)$ ,  $16(\text{CH}_4^+)$ ,  $28(\text{CO}^+)$ . У разі розколювання графіту, відпаленого за 3273 К в інертному газі, в мас-спектрах виявлені такі маси:  $12(\text{C}^+)$ ,  $14(\text{N}^+)$ ,  $16(\text{CH}_4^+)$ ,  $17$ ,  $18(\text{H}_2\text{O}^+)$  (максимальна інтенсивність),  $28(\text{CO}^+)$  [8].

Таким чином, з точки зору механізму мастильної дії твердих мастил (особливо карбонізованих матеріалів), правильного вибору їх для створення пар тертя головною проблемою є виявлення взаємодії газового середовища з поверхнями твердих мастил, у першу чергу  $\text{O}_2$  атмосфери з карбоном.

Особливо складного процесу взаємодії газів і пари та газовиділення у вакуумі можна очікувати для карбонізованих волокон як наповнювачів полімерів. Ця взаємодія відбувається в процесі їх отримання, при контакті з оточуючим середовищем та в процесах термомеханічної дії, розмелу, в процесах тертя та зношування тощо.

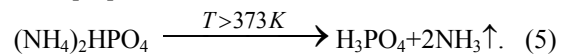
Процес отримання карбонізованих волоконних матеріалів (КВМ) із гідратцелюлози (ГЦ) складається з таких стадій: обробка антипіренами, окиснення, частинна карбонізація, карбонізація та графітизація в інертному середовищі [2, 5]. За температурою кінцевої термообробки ( $T_k$ ) карбонізовані волокнисті матеріали класифікують таким чином: частинно карбонізовані ( $T_k = 473-823$  К), які містять до 65 % карбону; карбонізовані ( $T_k = 1123-1873$  К), які містять до 98 % карбону; графітовані ( $T_k = 2073-3473$  К), які містять до 99,9 % карбону [6]. Час проведення карбонізації та графітизації

коливається від декількох секунд до 2,5 год. [2, 6]. Температура кінцевої термообробки впливає на утворення структури карбонізованого волокна. Температурною межею карбонізованих і графітованих матеріалів прийнято вважати 2073-2173 К, виходячи з того, що за цих температур спостерігаються перші ознаки квазіграфітації: структура карбонізованого волокна наближається до тривимірного упорядкування – турбостратної (двовимірної) структури високої міри упорядкування – та мікрофібрилярності. Відповідно  $T_k$  впливає на утворення оксигенвмісних та інших комплексів сполук як на поверхні, так і у міжшарових структурах [2]. Зокрема виявлено, що ці процеси підсилюються при хемо-механічній дії на карбонізоване волокно, а також під час тертя та зношування [9].

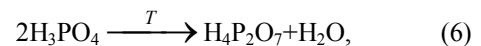
У низці робіт [9-18] вивчалось газовиділення з поверхні карбонізованих волокон у надвисокому вакуумі.

## I. Перетворення та взаємодія антипіренів з карбоном поверхні волокон

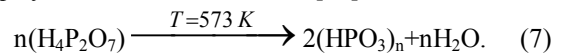
Використовуючи [19-21], розглянемо послідовність перетворення антипіренів  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , що нанесені на поверхню вихідного волокна ГЦ-1, у процесах термообробки ГЦ-волокна та карбонізованого волокна від 723 до 2673 К. Зі збільшенням температури вище 373 К  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  розкладається на ортофосфатну монокислоту та амоніак [20]:



За 486 К ортофосфатна кислота (температура топлення  $T_t = 316$  К [20]) вже втрачає  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  [20] і за 473 К [21], 533 К [20] утворюється димер пірофосфатної кислоти [21] (температура топлення  $T_t = 334$  К [20]):



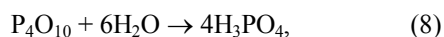
з якої за 573 К [20, 21] утворюються полімери циклічної метафосфатної кислоти із загальною формулою  $\text{H}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$ , де  $n = 3-8$  [19]:



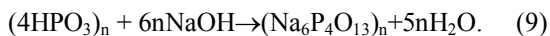
Полімери  $(\text{HPO}_3)_n$  мають  $T_t \sim 313$  К і  $T_{\text{кип.}} \sim 1073$  К [20]. Під час подальшого підвищення температури конденсація приводить до зростання молекулярної маси, зшивки ланцюгів метафосфатної кислоти. Високомолекулярна кислота  $(\text{HPO}_3)_n$  при охолодженні досягає стану скла і містить лінійні макромолекули зі зв'язаних у ланцюги фосфатних тетраедрів ( $n \leq 90$ ) та циклічні полімери з  $n \geq 3$  [21]. Під час подальшого підвищення температури полімер  $(\text{HPO}_3)_n$  втрачає  $\text{H}_2\text{O}$  до утворення фосфатного ангідриду  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  [21]. Під час сильного нагріву полімер  $(\text{HPO}_3)_n$  послідовно (частками) втрачає  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , утворюючи полімери  $(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7)_n$  і

далі  $m[\text{H}_3\text{PO}_4]$ , яка уявляє собою агрегати молекул із  $m = 2 \dots 10^5$  атомів фосфору і  $T_T = 315,5 \text{ K}$  [19, 20].

Солі метафосфатних кислот теж існують у полімерній формі, в т.ч. і фосфат бору  $(\text{BPO}_4)_n$  ( $T_T = 1723 \text{ K}$ ) у вигляді тривимірної сітки [21]. Поліфосфатні та поліметафосфатні кислоти та їх солі утворюють на поверхні карбонового волокна фазу скла [19]. Під час гідратації циклічної  $(\text{HPO}_3)_n$  утворюються, в першу чергу, полімери лінійної структури. У водних розчинах або під час контакту з вологою  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  інтенсивно поглинає воду [21]:



а поліфосфатні та поліметафосфатні кислоти за кімнатної температури ступенями, повільно (місяцями) приєднують воду, перетворюючись у  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [19]. Підтвердженням цього явища є утворення на поверхні виробів із композиту на основі ПТФЕ+20% карбонового волокна УТМ-8, отриманого в присутності  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  за температури кінцевої термообробки  $T_K = 1123 \text{ K}$  у середовищі  $\text{CH}_4$ , крапель в'язкої, добре розчинної у воді, прозорої рідини при зберіганні їх  $\sim 0,5$  років у вологому приміщенні. Якісні реакції цієї рідини з  $\text{AgNO}_3$ ;  $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$  та яєчним білком показали на йон  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . Фосфати теж повільно гідролізуються у воді. Враховуючи це, можна стверджувати, що у розчинах водяних витяжок із карбонових волокон буде відсутня вільна фосфатна кислота, тому під час титрування фосфати не виявляються, при цьому врахуємо і процес утворення поліфосфатів за схемою:



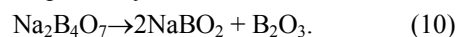
Ці процеси добре відбиваються на кривих титрування.

Відомо [22], що бор під час високотемпературного піролізу волокон активно взаємодіє з найбільш реакційно здатним неупорядкованим карбоном. За даними ІЧ-спектроскопії, під час піролізу фенол-формальдегідних смол за  $T > 873 \text{ K}$  водневі зв'язки руйнуються і починається інтенсивне відщеплення водню, який безпосередньо зв'язаний із карбоном бензенного кільця.

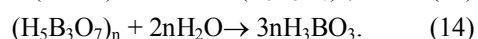
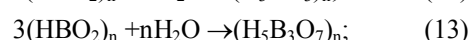
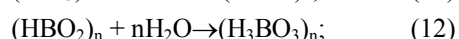
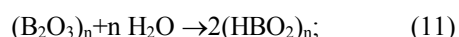
Аналогічно проходять процеси під час термообробки карбонових волокон, отриманих із ГЦ і ПАН-волокон. Ці процеси приводять до того, що за  $T_K = 873\text{-}1073 \text{ K}$  утворюється активний карбон. Чим більше летких сполук відокремлюється від волокна, тим більше утворюється активного карбону й, як наслідок, зростає взаємодія карбону з бором і сполуками фосфору.

Ці перетворення натрій тетраборату, який вводиться як антипірен та каталізатор карбонізації, можна узагальнити за наступною схемою [19-21]. Антипірен  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  втрачає 10 молекул води вже за  $T_K < 673 \text{ K}$  [20]. Тоді перетворення антипірену за  $T_K > 673 \text{ K}$  слід розглядати для  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , який має  $T_T = 1014 \text{ K}$  [20] і температуру розкладу  $T_{\text{кип.}} > T_{\text{розкл.}} = 1848 \text{ K}$  [20]. За низьких температур (до  $923\text{-}973 \text{ K}$ ) відбувається розклад

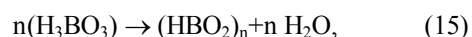
тетраборату та зміна кристалічної структури зі звільненням бор оксиду:



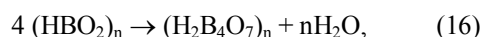
Оскільки температура м'якшення скла  $\text{B}_2\text{O}_3$   $T_M \sim 873 \text{ K}$ , температура топлення кристалів  $T_T \sim 567 \text{ K}$  [20],  $573 \text{ K}$  та  $723 \text{ K}$  [19],  $738 \text{ K}$  [20, 21] і температура кипіння  $T_{\text{кип.}} = 2133 \text{ K}$  [20],  $2523 \text{ K}$  [19], тому під час термообробки за  $T_K \geq 723 \text{ K}$  ГЦ-волокна з просоченням натрій тетраборатом,  $\text{B}_2\text{O}_3$  будуть знаходитися у стопленому вигляді і під час охолодження будуть утворювати фазу скла [19].  $\text{B}_2\text{O}_3$  під час взаємодії з  $\text{H}_2\text{O}$  утворює різні поліметаборні кислоти і за подальшого приєднання води утворюється ортоборна кислота з виділенням  $76,5 \text{ кДж}$  тепла [19]:



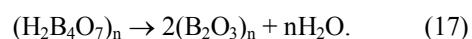
Оскільки реакції проходять із великою ймовірністю, то карбонові волокна ТГН-Т-450 ( $T_K = 723 \text{ K}$ ) дають у водяній витяжці  $\text{pH} < 7$ . Під час нагрівання  $\text{H}_3\text{BO}_3$  починає розкладатися за  $T > 343 \text{ K}$  і втрачає вже за  $573 \text{ K}$   $1,5$  молекули  $\text{H}_2\text{O}$  [20], а під час подальшого нагрівання ортоборна кислота конденсується в метаборну [21]:



і далі – в тетраборну [21]:



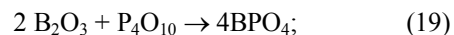
і в решті-решт – в борний ангідрид [21]:



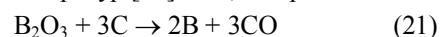
Автори [22] довели, що кристалічні фази  $\text{B}_4\text{C}$  у карбонізованих матеріалах починають утворюватися за  $1473\text{-}1573 \text{ K}$  (так, за 10 год. витримки за  $1500 \text{ K}$  утворюється  $40\text{-}50\%$  карбідів) за схемою [19]:



Окрім того, для кристалічного  $\text{B}_2\text{O}_3$  ізобарно-ізотермний потенціал Гіббса  $G_f^0 = -1194 \text{ кДж/моль}$  [19] (де  $\Delta G_f^0$  – зміна потенціалу Гіббса в процесі утворення сполуки з простих речовин), то бор відновлює за високих температур дуже стійкі оксиди  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  та  $\text{CO}_2$  (після розкладу кисневих комплексів) [19]:



і саме тому  $\text{B}_2\text{O}_3$  не відновлюється карбоном за надвисоких температур [19]. Так, для реакції:

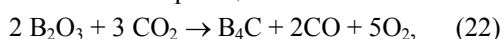


зміна потенціалу Гіббса залежить від температури і підпорядкована рівнянню [19]:  $\Delta G_T^0 = 950 - 0,494T$  [кДж].

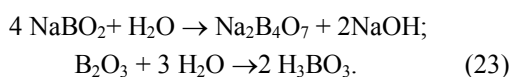
Тоді, за температури м'якшення скла  $\text{B}_2\text{O}_3$  зміна потенціалу Гіббса дорівнює  $\Delta G_{873}^0 = +519 \text{ кДж}$ , за температур топлення кристалів  $\text{B}_2\text{O}_3$   $\Delta G_{567}^0 =$

+670 кДж та  $\Delta G_{738}^0 = +585$  кДж, а за температур кінцевої термообробки карбонового волокна  $T_k = 723-1873$  К  $\Delta G_T^0$  змінюється від  $\Delta G_{723}^0 = +593$  до  $\Delta G_{1873}^0 = +25$  кДж. І лише за  $T_k = 2273-2673$  К виконуються термодинамічні умови принципового здійснення самочинного (без витрат роботи або інших форм енергії) протікання хімічної реакції у прямому напрямку:  $\Delta G_T^0 < 0$ , тобто,  $\Delta G_T^0$  змінюється від  $\Delta G_{2273}^0 = -173$  до  $\Delta G_{2673}^0 = -370$  кДж. Ці температури вищі за температури кипіння  $B_2O_3$  за  $p^0 = 0,101325$  МПа, для якої  $\Delta G_{2133}^0 = -104$  кДж (викликає сумнів, що за таких температур придатне рівняння  $\Delta G_T^0 = f(T)$ , наведене в [19]).

За  $T = 2573-2773$  К реакція:

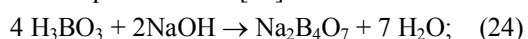


проходить майже з повним виходом. Оскільки температури кипіння  $T_{кип.}(B_2O_3) = 2133$  К,  $T_{кип.}(NaBO_2) = 1707$  К, то  $NaBO_2$  частково випаровується за високих температур (1500-1700 К) і не накопичується з підвищенням температури (аналогічно і  $B_2O_3$  за  $T > 2140-2200$  К). Тому, водневий показник рН водяних витяжок ТГН-Т ( $T_k \geq 1473$  К) має  $pH > 7$ , який зростає з підвищенням кінцевої температури термообробки  $T_k$  карбонових волокон, отриманих за однією технологією. У цьому випадку рН водяних витяжок зумовлений гідролізом  $NaBO_2$  та  $B_2O_3$  водою за схемою:



Під час нейтралізації  $H_3BO_3$  не утворюються тетраборати, які містять йон  $(BO_3)^{3-}$ , а кінцевим

продуктом реакції є тетраборати, метаборати і солі інших поліборних кислот [19]:



врахуємо при цьому, що водяні розчини  $Na_2B_4O_7$ , внаслідок гідролізу, дають лужну реакцію. Тому, вільного луку у витяжках із карбонових волокон не виявлено.

Таким чином, антипірени (захисники інтенсивного окиснення, каталізатори карбонізації органічних волокон, карбонізації і графітації карбонових волокон)  $(NH_4)_2HPO_4$  і  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  складним чином взаємодіють із поверхнею карбонового волокна з утворенням термотривких сполук.

## II. Взаємодія кисню з карбоном

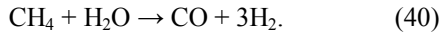
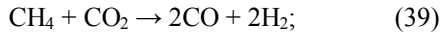
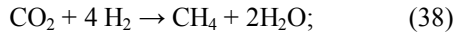
Ненасиченість крайових атомів карбону приводить до взаємодії з іншими атомами (переважно O; H) з утворенням груп [23] за моделлю [5].

Взаємодія кисню з карбоном волокон ймовірно відбувається з утворенням простих і складних оксидів карбону (II) і (IV). Утворення простих оксидів карбону веде до газових продуктів. Тепло  $\Delta H^0$  за стандартних умов ( $T = 298$  К та тиску  $p = 0,101325$  МПа), константи рівноваги  $K_p^0$  (за  $p = 0,101325$  МПа) за 1073 та 1573 К і відносна швидкість хімічних реакцій  $W$  за 1073 К та тиску  $p = 0,10132$  МПа простих реакцій газо-графітових систем приведені в [23]. Узагальнення цих результатів приводить до таких реакцій (табл. 1).

Таблиця 1  
Тепло ( $\Delta H_{298}^0$ ), константи рівноваги ( $K_p^0$ ) і відносна швидкість ( $W$ ) простих хімічних реакцій газо-графітових систем [23]

№ реакції	Реакція	$\Delta H_{298}^0$ , кДж	$\lg K_p^0$		W
			1073 К	1573 К	
(26)	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-406,4	17,26	13,18	$1 \cdot 10^5$
(27)	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-246,4	18,15	16,65	
(28)	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	-567,3	14,38	9,70	
(29)	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	-160,9	0,88	3,48	1,0
(30)	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+118,9	0,90	1,0	3,0
(31)	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-42,4	0,02	-0,48	
(32)	$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	+16,3	0,92	2,52	
(33)	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-83,8	-1,35	-2,74	$3 \cdot 10^{-3}$
(34)	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-715	40	30	
(35)	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206,7	-2,23	-5,74	
(36)	$2CO_2 + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-248,4	-2,21	-6,22	
(37)	$\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$	-482,2	-15,66	-15,35	

Можливі реакції [24]:

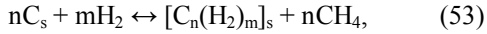
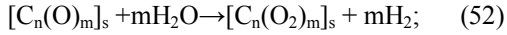
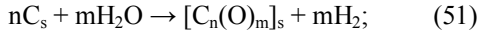
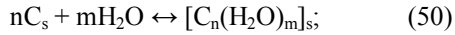
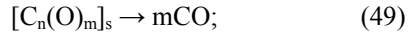
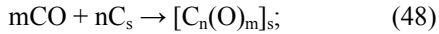
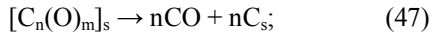
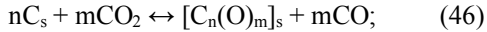
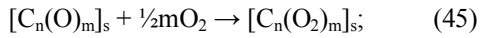
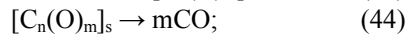
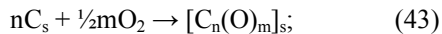
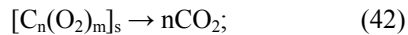
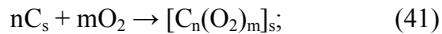


Більшість реакцій (26) – (29), (31), (33) – (37) екзотермічні. Реакція (27) на 5-8 порядків перевищує інші реакції. Згідно [23], розпад  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  на атоми (а води на  $\text{H}^\cdot$  і  $\text{OH}^\cdot$ ) за  $T < 1500 \text{ K}$  практично не відбувається, тоді реакції (26) – (37) до цих температур можна розглядати як молекулярні. Структура рівноваги продуктів реакцій буде визначатися процесами вторинних реакцій. У механізмі перетворень простих сумішей  $\text{C} - \text{CO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4$  необхідно зважити на те, що кисень витрачається лише на утворення  $\text{CO}$  та (або)  $\text{CO}_2$ . Звідси можливі такі прості вторинні реакції  $\text{C}$  із  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  та інші: (29), (30), (31), (33), (35), (38), (39), при цьому лише реакції (29), (30), (33) є незалежними [23]:

$$(35) = -(30) + (33); \quad (38) = -(30) + (29) + (33);$$

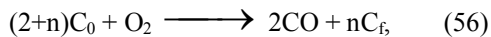
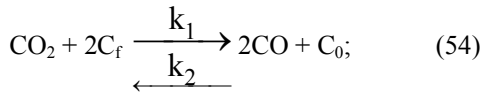
$$(31) = (30) - (29); \quad (39) = (29) - (33).$$

Враховуючи дані [23] та табл. 1, утворення та розклад поверхневих складних комплексів на активних центрах карбонових волокон  $\text{C}_s$  можна представити такими рівняннями:

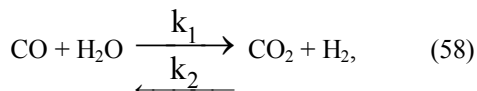
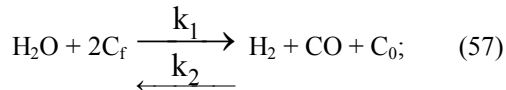


де  $n > m$ .

За [25], використовуючи [26], запишемо:

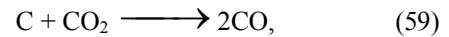


де  $n=0, 1, 2$ ;

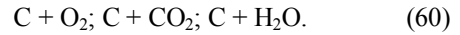


де  $\text{C}_0$  – зайняті активні центри на поверхні вуглецевих волокон;  $\text{C}_f$  – вакантні активні центри на поверхні вуглецевих волокон. Некаталітичне окиснення поверхні карбонових волокон можна

звести до схеми реакції:



а каталітичне окиснення до взаємодій поверхні карбонових волокон з  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ :



Вода каталізує реакції (26) і (41). Якщо поверхня графіту сильно дефектна (а поверхня карбонових волокон є такою за технологією отримання та інтенсивним дробленням у високообертвовому пристрої МРП-1; дисмембраторі, дезинтеграторі), то можливе утворення комплексів  $[\text{C}_3(\text{O})_2]_s$ .

Поверхневі оксиди карбону є стійкими твердими комплексами, які руйнуються під час нагріву в певній ділянці температур із утворенням  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  та визначеної суміші  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . Молярне співвідношення  $\text{CO}/\text{CO}_2$  не є сталим за різних температур і тисків, що пояснюється протіканням вторинних реакцій під час руйнування комплексів [27]. Так, за даними термогравіметричного аналізу в інертному середовищі для чотирьох карбонових волокон VYB, які містили більше 90% карбону, знайдено, що процес втрати маси починається за 825-845 K і максимальна втрата маси спостерігається за 1140-1150 K [22]. Особливість цих досліджень полягає в тому, що зразки були нормалізовані за 823 K (виключено вплив вологості зразків) і було забезпечено неперервне видалення газів із реакційної зони волокон, що значно обмежило вторинні реакції.

Втрати маси автор [27] пояснив розкладом поверхневих оксидів карбону. За кривою розподілу Гавса для залежності першої похідної втрати маси від температури разом із даними газового аналізу [27] видно, що спостерігається незалежний вихід для оксидів карбону  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  у різних температурних ділянках (молярне співвідношення  $\text{CO}/\text{CO}_2$  тут становило 1,64). За відсутності видалення газів процес розкладу кисневих комплексів та взаємодії  $\text{C}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  у поверхневих шарах карбонових волокон є складним. У приповерхневому шарі карбонових волокон під час розкладу кисневих та інших комплексів можливі вторинні реакції взаємодії кінцевих продуктів розкладу:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  між собою та з  $\text{C}_s$  із утворенням  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2\text{O}$  (табл. 2);  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$  з утворенням  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  та  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  і  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  із утворенням  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$  (табл. 3) [23].

Органічні продукти взаємодії за термічної, термомеханічної дії хімічно-активного середовища утворюють гідроперекиси і карбонперекиси, які рекомбінують із виділенням тепла й перетворюються у більш стійкі гетероцикли.

Первинний акт окиснення  $\text{C}_s$  (до 873 K) зводиться до адсорбції молекул на поверхні, закріплення їх на дефектах або краях кристалітів та хімічної взаємодії з карбоном із утворенням кисневих комплексів. Активні центри карбону вибірково хемосорбують  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ . За даними [27] активні центри, які сорбують  $\text{H}_2\text{O}$ , займають ~ 2 % поверхні графіту, а  $(\text{CO}_2 + \text{CO}) \sim 0,5\%$ .

Таблиця 2

Тепло ( $\Delta H^0$ ) та константи рівноваги ( $K_p^0$ ) вторинних хімічних реакцій  $\text{CO}_2$  з утворенням органічних продуктів [23]

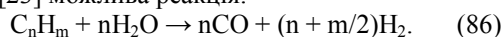
№ реакції	Реакція	300 К		1000 К	
		$\Delta H^0$ , кДж	Lg $K_p^0$	$\Delta H^0$ , кДж	Lg $K_p^0$
(61)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$	-14,73	-7,6	+8,58	-6,1
(62)	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49,6	0,07	-70,5	-7,7
(63)	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165,1	19,2	-190,6	0,4
(64)	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+39,3	-12,6	+42,9	-6,3
(65)	$2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-8,4	-5,6	-35,8	-7,8
(66)	$2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$	-123,8	14,2	-66,8	0,3
(67)	$\text{CO}_2 + \text{C} + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$	-9,0	-12,0	-40,0	-14,8
(68)	$\text{CO}_2 + \text{C} + 6\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-240	27,4	-280	1,4
(69)	$\text{CO}_2 + \text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	+81,6	-16,5	+65,3	-7,1
(70)	$\text{CO}_2 + \text{C} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-33,8	3,3	-54,8	0,9
(71)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+256	-	+256	-
(72)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2$	+676	-	+700	-
(73)	$\text{CO}_2 + \text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CO}$	+146	-23	+144	-5,6
(74)	$\text{CO}_2 + 3\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 3\text{CO}$	+187	-35	+175	-13,0
(75)	$\text{CO}_2 + 4\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 4\text{CO}$	+360	-44	+353	2,1

Таблиця 3

Тепло ( $\Delta H^0$ ) та константи рівноваги ( $K_p^0$ ) вторинних хімічних реакцій  $\text{CO}$  з утворенням органічних продуктів [23]

№ реакції	Реакція	300 К		600 К	
		$\Delta H^0$ , кДж	Lg $K_p^0$	$\Delta H^0$ , кДж	Lg $K_p^0$
(76)	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-91,9	-	-	-
(77)	$2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-255,6	21,2	-271,8	-1,74
(78)	$3\text{CO} + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	-409,7	36,1	-432,2	-0,53
(79)	$4\text{CO} + 8\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	-553,5	49,8	-587,9	0,04
(80)	$5\text{CO} + 10\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH} + 4\text{H}_2\text{O}$	-717,1	65,3	-753,5	1,53
(81)	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	-134,1	10,6	-138,0	-1,2
(82)	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	-115,1	7,8	-118,0	-3,2
(83)	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	-127,0	8,1	-132	-2,8
(84)	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{CHO}$	-117,0	7,3	-120	-3,1
(85)	$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	-129,5	7,8	-132	-2,9

За [23] можлива реакція:



Під час термомеханічної дії на графітовій поверхні постійно утворюються активні центри і кожний атом карбону потенційно придатний до

реакції окиснення до комплексів. Під час подрібнення карбонових волокон або під час тертя та зношування в окисному середовищі число приєднаних молекул значно зростає в порівнянні з їх числом у статичних умовах.

Механізм взаємодії  $C_s$  із  $O_2$  і  $CO_2$  можна представити за механізмом утворення пар Френкеля [28]. Активовані (внаслідок термічної або термомеханічної дії) атоми карбону  $C_i^*$ , які є рухливі вже за 293 К, витискують із вузлів кристалічної ґратки неактивовані атоми карбону  $C_s$  у міжвузловій позиції  $C_i$ . Атоми  $C_i$  захоплюються пастками, утворюючи комплекси типу  $C_i^*C_s$ ,  $C_i^*O_i$ ,  $C_i^*O_iV_2$  та інші, де  $O_i$  – атом кисню в міжвузлових місцях кристалічної ґратки, а  $V_2$  – дивакансія.

У [29] показано вплив  $C_i$  на утворення кисневих донорів в інтервалах температур 573-773 К, 873-1173 К і преципітації кисню за 973-1373 К. Ймовірно, що зі збільшенням  $C_i$  прискорюється

преципітація кисню. При цьому виникають значні пружні напруги на межі розділу преципітат-матриця, що приводить навіть до локальної пластичної деформації матриці навколо преципітату [30].

Можна допустити, що поруч із преципітацією кисню проходить процес утворення комплексів типу  $[C_mO_n]$ , з яких самими простими будуть комплекси типу  $[C(O)]$ ,  $[C(O)_2]$ . Комплекси  $C_sO_i$  перетворюються у  $C_iO_i$  і далі  $[C(O)_m]$ ,  $[C_n(O)_m]$ . Підтвердженням цьому є оцінка енергії зв'язку комплексів  $[C(O)]$  та  $[C(O)_i]$  і  $[C(O)_2]$ :  $E[C_s(O)] = 1,1$  еВ [29];  $E[C_s(O)_i] = 0,8$  еВ;  $E[C_s(O)_2] = 1,0$  еВ. Енергія зв'язку цих комплексів збігається з ентальпією утворення молекул  $CO$  [28].

### Використані літературні джерела інформації

1. А.А. Конкин, Н.Ф. Коннова, Журнал Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева, 23 (3), 259 (1978).
2. А.А. Конкин, Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы (Химия, Москва, 1974).
3. В.С. Комбалов, Контактное взаимодействие твердых тел и расчет сил трения и износа (Наука, Москва, 1971).
4. Н.М. Черненко, В.Г. Морозов, А.Т. Каверов, С.Д. Федосеев, Применение синтетических материалов (Карта Молдовеняскэ, Кишинёв, 1975).
5. Г.А. Сиренко, В.П. Свицерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никинов, Антифрикционные термостойкие полимеры (Техніка, Киев, 1978).
6. В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сиренко, Применение синтетических материалов (Карта Молдовеняскэ, Кишинев, 1975).
7. R.H. Savage, J. Appl.Phys., 19 (1), (1948).
8. Д.Г. Флом, А.Д. Халтнер, К.А. Гаулин, Новое о смазочных материалах (Химия, Москва, 1967).
9. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Вопросы химии и химической технологии, 1, 134 (2004).
10. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Полімерний журнал, 26 (2), 93 (2004).
11. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Вопросы химии и химической технологии, 1, 130 (2005).
12. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Фізика і хімія твердого тіла, 6 (4), 632 (2005).
13. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак, Фізика і хімія твердого тіла, 7 (2), 274 (2006).
14. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (1), 140 (2007).
15. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Фізика і хімія твердого тіла, 8 (2), 374 (2007).
16. Г.О. Сиренко, Л.Я. Мідак, О.І. Федоришин, Фізика і хімія твердого тіла, 9 (3), 621 (2008).
17. Г.О. Сиренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія, V, 31 (2008).
18. Г.О. Сиренко, Л.Я. Мідак, М.Б. Складанюк, Фізика і хімія твердого тіла, 10 (1), 215 (2009).
19. М.Х. Карапетянц, С.И. Дракин, Общая и неорганическая химия (Химия, Москва, 1981).
20. Краткий справочник химика (Госхимиздат, Москва, 1954).
21. В.Б. Толстогузов, Неорганические полимеры (Наука, Москва, 1967).
22. Ю.Н. Медведев, Неорганические материалы, 10 (2), 2240 (1974).
23. Yu.M. Zhorov, Thermo-dynamics of Chemical Processes (MIR, Москва, 1987).
24. Н.Б. Демкин, Контактное шероховатых поверхностей (Наука, Москва, 1970).
25. С. Эрган, М. Ментсер, Химические и физические свойства углерода (Мир, Москва, 1969).
26. К.П. Бунин, А.А. Баранов, БСЭ, 7, 261 (1972).
27. J. Shapiro, 10-th Biennial Conf. Carbon Amer. Carbon Comm. and Lehigh Univ (Bechlenem, 1971), p. 83.
28. Ю.М. Бабицкий, П.М. Гринштейн, М.Г. Мильвидский, Изв.АН СССР.Сер. неорганические материалы, 21 (5), 739 (1985).
29. O. Lerouelle, Phys. status Solid (a), 67 (1), 177 (1981).
30. T.V. Tan, W.K. Tice, Phil. Mag., 34 (4), 615 (1976).

**Сиренко Геннадій Олександрович** – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Солтис Любов Михайлівна** – кандидат хімічних наук, провідний інженер кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Складанюк Марія Богданівна** – старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії.