

Г. Сумарокова, асп.  
sumarokova\_90@mail.ru  
О. Запорожець, д-р хим. наук,  
Л. Зинько, канд. хим. наук,  
А. Паустовська, асп.,  
К. Полящук, асп.,  
Ю. Прокапало, студ.  
КНУ імені Тараса Шевченко, Київ

## ИНДИКАТОРНАЯ СИСТЕМА "Zr(IV)-АРСЕНАЗО I" ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРТОФОСФАТА В ПРЕСНЫХ И СОЛЕНЫХ ВОДАХ

*Предложена методика непрямого спектрофотометрического определения ортофосфата, которая основывается на обесцвечивании в его присутствии комплекса Zr(IV) с Арсеназо I. При оптимальных условиях определения градиуровочная зависимость сохраняет линейность в диапазоне концентраций 0,24–1,0 мг PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/л, предел обнаружения составляет 0,07 мг PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/л при объеме пробы 10,0 мл. Методика была успешно апробирована на стандартных и модельных образцах морской воды.*

**Ключевые слова:** ортофосфат, Арсеназо I, Цирконий, морская вода.

G. Sumarokova, PhD Student  
sumarokova\_90@mail.ru,  
O. Zaporozhets, Dr. Sci.,  
L. Zinko, PhD,  
A. Paustovska, PhD Student,  
K. Polischuk, PhD Student,  
Yu. Prokopal, Student  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

## INDICATOR SYSTEM "Zr(IV)-ARSENAZO I" FOR ORTHOPHOSPHATE DETERMINATION IN FRESH AND BRAKISH WATERS

*An indirect spectrophotometric method for the determination of orthophosphate in brakish waters is proposed. The method is based on the discoloration of a Zr(IV) with arsenazo I complex in the presence of a detectable anion. The Zr(IV) and arsenazo I complex is chosen due to its satisfactory spectroscopic characteristics. Previously the system was used for the determination of fluoride in care products for the oral cavity and bioactive supplements [30]. The present results proclaimed that the order of reagents' mixing had a decisive effect on the analytical response. However, in the case when Zr(IV) solution occurred in excess, the mixing order was not of a great importance. Conversely, adding arsenazo I solution in excess demanded the adherence of the mixing order. Latter provided the largest difference between the analytical response obtained in the absence and in the presence of phosphate for the preposed system. Accordingly, the most efficient interaction was observed after the binding of phosphate with Zr(IV) solution, followed by the reaction of residual Zr(IV) amounts with arsenazo I. It was shown that the analytical response could be detected either at the complex' absorption maximum (575 nm) or at the reagent's absorption maximum (500 nm). However, wider linear ranges and lower detection limits were obtained for the signal detection at the complex' absorption maximum. Among the electrolytes that form a marine water inorganic matrix the greatest impact had sulphates and fluorides on the developed system. Sulfates were removed by the precipitation with barium chloride in highly acidic medium. Fluorides were eliminated by adding the equimolar quantity of Zr(IV) solution. Under optimal conditions the linearity range was 0.24–1.0 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L, the detection limit was 0.07 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L for the sample volume of 10.0 ml. The method was successfully applied to the orthophosphate determination in standard solutions and artificial marine water solutions.*

**Keywords:** orthophosphate, arsenazo I, Zirconium, marine water.

УДК 676.03+621.794+544.47

Л. Грищенко, канд. хим. наук  
liudmyla.grishcheko@yandex.ru;

Т. Безуглай, канд. хим. наук;

А. Вакалюк, асп.;

А. Беда, канд. хим. наук  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ;

В. Радкевич, канд. хим. наук

Інститут фізико-органіческої хімії НАН Беларусі, Мінськ;

А. Мисчанчук, вед. инж.

Інститут хімії поверхності імені А.А. Чуйко НАН України, Київ

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

*Проведено модифицирование углеродного волокна Бусофит парами серы в температурном интервале 400–800°C с последующим окислением полученных материалов пероксидом водорода, в результате чего получены образцы углеродного волокна, содержащие на поверхности сульфогруппы. Методом термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии показано, что десорбция сульфогрупп происходит в виде SO<sub>2</sub> в температурном интервале 90–570°C. Изучена катализическая активность полученного волокна в реакции дегидратации изопропилового спирта. Установлено, что при использовании всех модифицированных образцов происходит полное превращение изопропилового спирта в пропилен, температура полного превращения реагента в продукты реакции составляет 150–220°C.*

**Ключевые слова:** углеродные волокна, модифицирование поверхности, сульфогруппы, дегидратация изопропилового спирта.

**Введение.** Углеродные волокна (УВ), как известно, имеют развитую поверхность и высокую термическую и механическую стабильность. Они могут быть использованы не только в сорбционных процессах, но также в качестве катализаторов или носителей катализаторов [1, 2]. Основным преимуществом УВ по сравнению с гранулированными углеродными материалами является возможность их приготовления в технологически оптимальной форме. Свойства УВ могут существенно

изменяться вследствие модифицирования их поверхности функциональными группами различной химической природы [3–6]. Перспективным направлением является создание новых активных низкотемпературных гетерогенно-катализитических систем, содержащих термически и гидролитически устойчивые центры высокой кислотности на основе волокон [7, 8]. При получении таких систем на основе углеродных материалов достичь высокой концентрации кислотных групп можно с

использованием пропитки углеродных носителей нужными компонентами (кислотами, соединениями металлов и др.), а также с помощью сульфирования карбонизатов природных органических материалов, либо при карбонизации серосодержащих соединений, в частности сульфоароматических углеводородов [9–11]. Применение катализаторов, полученных методом пропитки гранулированных углеродных носителей, ограничивается использованием их преимущественно в газофазных процессах, а катализаторы, полученные на основе карбонизатов, обладают неудовлетворительными механическими характеристиками, что усложняет их использование в жидкофазных реакциях, особенно при нагревании, вследствие быстрой дезактивации и уменьшения каталитической активности [10, 11]. Поэтому актуальным является создание гетерогенных катализаторов кислотно-основных процессов на основе волокон, которые могут быть альтернативой жидким кислотам, использующимся в таких промышленно важных процессах, как этерификация, гидролиз, дегидратация, алкилирование, изомеризация и т.д.

В данной работе рассматривается метод функционализации углеродного волокна S-содержащими группами с помощью паров серы с последующим окислением полученных материалов пероксидом водорода.

**Экспериментальная часть.** В качестве исходного материала было использовано промышленное углеродное волокно Бусофит, производимое ОАО "Светлогорск Химволокно" (г. Светлогорск, Беларусь) на основе технической вискозной нити путем ее карбонизации и последующей активации. Удельная поверхность, определенная методом БЭТ, и суммарный объем пор для Бусофита составляют:  $S_{\text{БЭТ}} = 1380 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_s = 0,63 \text{ см}^3/\text{г}$ . Углеродное волокно Бусофит вырабатывается из вискозных технических материалов различной текстильной структуры и относится к карбонизированным материалам с конечной температурой термообработки  $600^\circ\text{C}$  и содержанием углерода 92–96 масс. %. Активация водяным паром проводилась при  $870^\circ\text{C}$ .

Функционализацию углеродного волокна S-содержащими группами осуществляли путем обработки исходного материалаарами серы при температурах  $400$ ,  $500$ ,  $600$ ,  $700$  и  $800^\circ\text{C}$ . Реакцию проводили в среде аргона в течение 1 ч, затем образцы выдерживали в инертной атмосфере в течение 1 ч при температуре синтеза для удаления физически сорбированной серы и, не отсоединяя от линии подачи аргона, охлаждали до комнатной температуры. После этого полученные материалы окисляли 30%-м раствором пероксида водорода при комнатной температуре в течение 2 ч. Указанные температуры функционализации углеродного волокна S-содержащими группами были использованы для обозначения названий синтезированных образцов.

Исследования термической устойчивости каталитических систем проводили с помощью метода термопограммированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПДМС). Образцы волокна размещали в кварцевой кювете, соединенной с масс-спектрометром MX 7304 A (разрешение – 40 000), где вакуумировали до  $10^{-4}$  Па при  $25^\circ\text{C}$  для удаления физически сорбированных веществ и записывали масс-спектры продуктов десорбции в диапазоне температур  $25$ – $850^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . При анализе полученных зависимостей использовали известные данные о температурных интервалах десорбции определенных типов поверхностных групп активированного угля [12–14].

Общее количество кислотных центров определяли с помощью потенциометрического титрования, согласно которому предварительно высушеннную навеску волокна заливали на 24 часа раствором  $\text{NaOH}$ , затем опре-

деляли концентрацию  $\text{NaOH}$  в растворе до и после контакта с образцом и по разнице находили общее количество всех кислотных центров на поверхности.

Газофазную реакцию дегидратации изопропилового спирта изучали в проточной установке в условиях равномерного нагрева со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  в интервале температур  $30$ – $250^\circ\text{C}$ . Концентрацию продукта – пропилена определяли ИК-спектрометрически на частоте поглощения  $3105 \text{ см}^{-1}$ . Мерой каталитической активности служила температура, при которой происходит полное превращение спирта в продукты реакции ( $t_{100\%}$ ). Навеска волокна составляла 0,2 г, а скорость общего потока газовой смеси – 60 мл/мин. Общий газовый поток состоит из двух газовых линий – аргона и спирта. После выхода из баллона и очистки часть аргона используется для разбавления, а вторая часть проходит через колонку, в которой происходит насыщение потока аргона парами спирта. Концентрация изопропанола в общем потоке газовой смеси составляет  $1,07 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

**Обсуждение результатов.** Методом ТПДМС показано (рис. 1), что после обработки парами серы с последующим окислением пероксидом водорода десорбция серосодержащих групп с поверхности волокна происходит в виде  $\text{SO}_2$  ( $m/z$  64) в интервале температур  $90$ – $570^\circ\text{C}$ , что характерно для разложения сульфогрупп [15]. Температурный интервал выделения  $\text{SO}_2$  является достаточно широким и может быть разделен на две области: низко- и высокотемпературную –  $90$ – $250(300)^\circ\text{C}$  и  $250(300)$ – $550^\circ\text{C}$ , соответственно. В ТПДМС-спектре присутствуют также сигналы при  $m/z$  48, что соответствует десорбции  $\text{SO}$ , но их интенсивность гораздо меньше интенсивности  $\text{SO}_2$ . Термодесорбционные кривые выделения монооксида серы полностью синхронны с кривыми десорбции диоксида, что свидетельствует об образовании  $\text{SO}$  в результате диссоциации  $\text{SO}_2$  в источнике ионов масс-спектрометра, а не в результате разложения других возможных серосодержащих групп на поверхности волокна. Температурный интервал десорбции  $\text{SO}_2$  с поверхности большинства образцов модифицированного волокна является достаточно широким. Его обработка с помощью функций Гаусса дает возможность выделить две составляющие с температурами максимумов при  $200 \pm 10^\circ\text{C}$  и  $300 \pm 20^\circ\text{C}$ . Эти формы могут быть связаны с различным окружением  $\text{SO}_3\text{H}$ -групп. С помощью метода ТПДМС было рассчитано соотношение этих форм и показано, что в зависимости от температуры синтеза образца изменяется соотношение высоко- и низкотемпературной формы и максимальной эта величина является для образца Бус/S/600 (рис. 2).

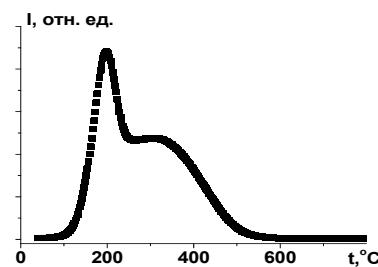


Рис. 1. Типичные ТПДМС профили  $m/z$  64 для образцов волокна, модифицированного сульфогруппами, на примере образца Бус/S/500

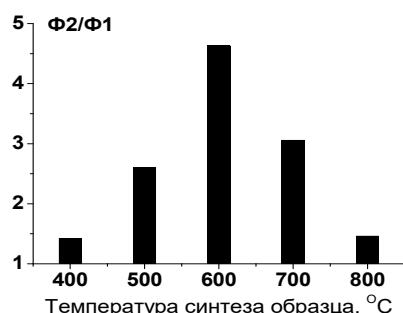


Рис. 2. Соотношение высоко- и низкотемпературной форм десорбции диоксида серы в зависимости от температуры синтеза образца для модифицированного волокна

В ТПДМС спектрах кроме оксида и диоксида серы наблюдается интенсивная десорбция с поверхности волокна оксидов углерода и воды, что указывает на формирование кислородсодержащих групп на поверхности углеродного волокна.

Поскольку на ТПДМС спектрах исходного Бусофила наблюдаются сигналы незначительной интенсивности монооксида углерода и воды, можно утверждать что образование различных кислородсодержащих групп на поверхности происходит при окислении волокна на последней стадии синтеза. Как видно из рис. 3 а, на поверхности исходного волокна присутствуют кислородсодержащие группы, разложение которых происходит с образованием преимущественно монооксида углерода ( $m/z$  28). Кислородсодержащие группы, деструкция которых происходит при достаточно высоких температурах (выше 600°C) с образованием CO могут быть идентифицированы как фенольные группы [12–14]. Десорбция воды ( $m/z$  18) и CO<sub>2</sub> ( $m/z$  44) происходит при относительно низких температурах — большая часть их выделяется при температуре до 200°C, что свидетельствует о присутствии на поверхности исходного волокна в основном физически сорбированных форм воды и диоксида углерода, а также H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, образующихся в результате взаимодействия кислородсодержащих групп.

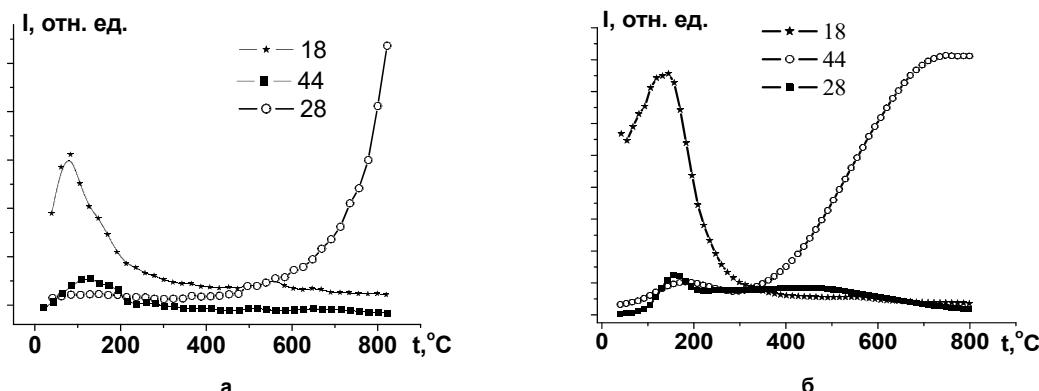


Рис. 3. ТПДМС профили  $m/z$  18, 28 и 44 для образцов исходного волокна (а) и волокна, модифицированного сульфогруппами, на примере образца Бус/S/500 (б). Интенсивность выделения CO<sub>2</sub> для образца исходного волокна увеличена в 5 раз

По сравнению с исходным волокном для серосодержащих образцов увеличивается десорбция CO<sub>2</sub> в низкотемпературной области, что указывает на формирование карбоксильных групп, а также увеличивается его десорбция в высокотемпературной области (выше 200°C), что соответствует формированию лактонных и ангидридных групп [12–14] и подтверждается данными по десорбции CO – его интенсивная десорбция наблюдается выше 300°C (рис. 3 б). Также наблюдается интенсивная десорбция CO в интервале температур выше 600°C, что указывает на образование фенольных групп. Десорбция воды для всех серосодержащих волокон также существенна, что связано с увеличением гидрофильности волокна после модификации. Наиболее интенсивно вода десорбируется в температурном интервале до 300°C, что указывает на присутствие физически адсорбированной воды, а также воды,

образующейся в результате взаимодействия кислородсодержащих групп (например, взаимодействие двух близко находящихся карбоксильных групп может приводить к образованию поверхностного ангидрида и воды). Выделение воды при высоких температурах связано с деструкцией фенольных групп [12–14].

Для всех образцов после модификации наблюдается существенное увеличение общей концентрации всех кислотных групп, определенное методом потенциометрического титрования, по сравнению с исходным волокном (табл.), причем наибольшее количество кислотных групп наблюдается для образца Бус/S/600, что согласуется с данными, полученными методом ТПДМС. Согласно полученным данным по общей концентрации групп, образцы можно разместить в следующий ряд: Бус/S/600 > Бус/S/400 > Бус/S/500 > Бус/S/700 > Бус/S/800.

#### Таблица

Температурные интервалы десорбции сульфогрупп с поверхности волокна ( $\Delta T$ ), температуры максимумов их десорбции ( $T_{max}$ ), определенные методом ТПДМС, общая концентрация всех кислотных групп, определенная методом потенциометрического титрования (с) и температуры полного превращения ( $t_{100\%}$ ) изопропилового спирта в пропилен для первого цикла нагрева-охлаждения образцов модифицированного Бусофила

Образец	$\Delta T$ , С	$T_{max}$ , С	C, ммоль/г	$t_{100\%}$
Бус/S/400	105–500	240, 395	1,87	150
Бус/S/500	90–570	190, 315	1,77	170
Бус/S/600	85–550	195, 300	1,91	160
Бус/S/700	90–570	210, 325	0,54	190
Бус/S/800	95–520	210, 280	0,49	220

При исследовании катализитической активности полученных образцов волокна показано, что при использовании их в качестве катализаторов в продуктах реакции наблюдается образование только пропилена и воды, других продуктов реакции (дизопропилового эфира, альдегида) зафиксировано не было, т.е. полученные катализаторы имеют 100% селективность по отношению к образованию пропилена. Кроме того, для всех полученных образцов наблюдается полное превращение изопропанола в продукты реакции. Температура 100%-го превращения реагента в продукты реакции составляет 150–220°C (табл.). Следует отметить, что исходное (немодифицированное) волокно, а также волокно, окисленное пероксидом водорода, практически не проявляют катализитической активности при тестировании в режиме температур до 250°C (выход пропилена составляет 2–3%).

Следует отметить, что активность полученных катализаторов сохраняется при многократном их использовании. Для проверки изменения активности работы синтезированных образцов в нескольких циклах катализа были проведены исследования активности в 3-х циклах их нагрева-охлаждения. Эксперимент проводили следующим образом: сначала образцы нагревали до температуры полного превращения спирта в пропилен со скоростью 5°C/мин, затем охлаждали в потоке аргона до комнатной температуры с такой же скоростью. После этого нагревали и охлаждали, как указано выше, еще несколько раз (как правило, еще 2 раза). Установлено, что при многократном использовании всех образцов выход пропилена для них не уменьшает-

ся, т.е. активность катализаторов сохраняется стабильной. Некоторое увеличение температур протекания реакции дегидратации с каждым циклом работы катализаторов (на 5–7°C) может быть связано с влиянием реакционной среды.

Важно отметить то, что температуры полного превращения изопропилового спирта в пропилен для наиболее активных образцов (образцы Бус/S/400 и Бус/S/600) ниже температур максимумов деструкции кислотных групп, что обеспечивает достаточную термическую устойчивость полученных образцов и возможность их использования как активных гетерогенных катализаторов.

Полученные катализитические системы являются более эффективными катализаторами дегидратации изопропилового спирта по сравнению с ранее описанными катализаторами, полученными на основе бромированных волокон [16]. На рис. 4 а и б приведены данные по катализитической активности для трех циклов нагрева-охлаждения для серосодержащих образцов волокна, полученного на основе двух методов: при модифицировании парами серы (а) и при предварительном бромировании (б), последние описаны в [16]. Как видно из полученных данных, катализаторы на основе бромированных прекурсоров теряют свою активность – на втором цикле выход пропилена падает до 80%, а на третьем – до 63%, в то время как для наиболее активных образцов, полученных обработкой парами серы, наблюдается сохранение активности, выход пропилена при многократном использовании этих образцов не уменьшается.

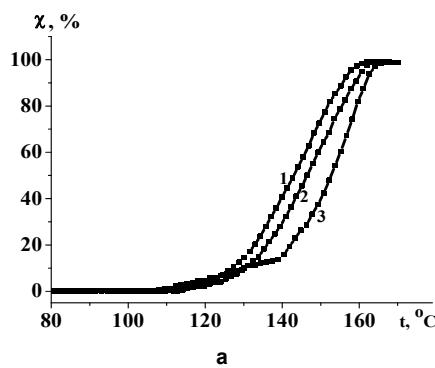
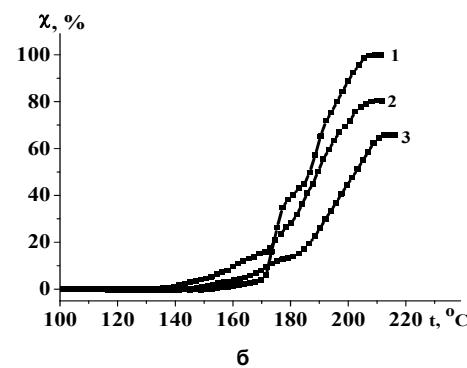


Рис. 4. Температурные зависимости степени превращения изопропилового спирта в пропилен для трех циклов катализа: а – Бус/S/600, б – Бус/Br<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S



**Выводы.** Таким образом, при модифицировании парами серы с последующим окислением полученных материалов перекисью водорода получены образцы углеродного волокна, содержащие на поверхности сульфогруппы. Исследованы термодесорбционные свойства полученных образцов. Данные материалы характеризуются достаточно высокой термической стабильностью и могут быть использованы как эффективные низкотемпературные кислотно-основные катализаторы при проведении реакций в интервале температур до 200–220°C.

#### Список использованных источников

1. Zverev M.P. Fibre Chem., 2002, 34, 6, 456–465.
2. Linkov V.M., Sanderson R.D., Lapidus A.L., Krylova A.J. Catal. Lett., 1994, 27, 97–101.
3. Radkevich V.Z., Senko T.L., Wilson K., Grishchenko L.M., Zaderko A.N., Diyuk V.Y. Appl. Catal., A, 2008, 335(2), 241–251.
4. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. Catal. Commun., 2012, 27, 33–37.
5. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. Amsterdam, Elsevier, 2006, 536 p.
6. Meng L., Cho Ki-S., Park S-J. Carbon Lett., 2009, 10(3), 221–224.

7. Rao B.V.S.K., Chandra Mouli K., Rambabu N., Dalai A.K., Prasad R.B.N. Catal. Commun., 2011, 14, 20–26.

8. Bedia J., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. J. Catal., 2010, 271, 33–42.

9. Clark J.H., Budarin V., Dugmore T., Luque R., Macquarrie D.J., Strelko V. Catal. Commun., 2008, 9, 1709–1714.

10. Moa X., Lopez D.E., Suwannakarn K., Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr.J.G., Lu C. J. Catal., 2008, 254, 332–338.

11. Ставицкая С.С., Стрелько В.В., Тарковская И.А. Катализитические свойства активных углей, пути их регулирования и использования. Киев, 1995, 79 с.

Stavickaja S.S., Strelko V.V., Tarkovskaja I.A. The catalytic properties of activated carbons, the ways of their management and use. Kiev, 1995, 79 p. (In Russian).

12. Bansal R.C., Donnet J-B., Stoeckli F. Active carbon. New York, Basel, Marcel Dekker, 1988, 449 p.

13. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. Carbon, 1999, 37, 1379–1389.

14. Puri B. R. Surface Complexes on Carbons. Chemistry and Physics of Carbon. New York, Marcel Dekker, 1970, 638 p.

15. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. Catal. Commun., 2012, 27, 33–37.

16. Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Vakaliuk A.V., Radkevich V.Z., Byeda O.A., Diyuk V.E. Catalysis and Petrochemistry, 2015, 24, 35–37.

Поступила в редакцию 21.12.15

Л. Гріщенко, канд. хім. наук  
 liudmyla.grishcheko@yandex.ru  
 Т. Безугла, канд. хім. наук,  
 А. Вакалюк, асп.,  
 О. Бєда, канд. хім. наук  
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,  
 В. Радкевич, канд. хім. наук  
 Інститут фізико-органічної хімії НАН Біларусі, Мінськ,  
 О. Місчанчук, пров. інж.  
 Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, Київ

## МОДИФІКУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА СІРКОВМІСНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ

Проведено модифікування вуглецевого волокна *Бусофіт* парами сірки в температурному інтервалі 400–800°C з подальшим окисненням отриманих матеріалів пероксидом водню, в результаті чого отримані зразки вуглецевого волокна, що містять на поверхні сульфогрупи. Методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії показано, що десорбція сульфогруп відбувається у вигляді SO<sub>2</sub> в температурному інтервалі 90–570°C. Вивчено каталітичну активність отриманого волокна в реакції дегідратації ізопропілового спирту. Встановлено, що при використанні всіх модифікованих зразків відбувається повне перетворення ізопропілового спирту в пропілен, температура повного перетворення реагенту в продукти реакції складає 150–220°C.

**Ключові слова:** вуглецеві волокна, модифікування поверхні, сульфогрупи, дегідратація ізопропілового спирту.

L. Grishchenko, PhD  
 liudmyla.grishcheko@yandex.ru,  
 T. Bezugla, PhD,  
 A. Vakaliuk, PhD student,  
 O. Byeda, PhD  
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,  
 V. Radkevich, PhD,  
 Institut of Physical-Organic Chemistry the National Academy of Science of Belarus, Minsk  
 O. Mischanchuk, lead engineer  
 Chuiko Institute of Surface Chemistry the National Academy of Science of Ukraine, Kiev

## FUNCTIONALIZATION OF CARBON FIBRE WITH SULFUR-CONTAINING GROUPS

Modification of the carbon fibre *Busofit* with sulfur vapors in the temperature range of 400–800°C with following oxidation with hydrogen peroxide was carried out. The samples containing sulfogroups on the surface were obtained. By means of temperature-programmed desorption mass spectrometry method it is shown that the desorption of sulfogroups occurs as SO<sub>2</sub> in the temperature range of 90–570°C. It is established that the desorption of SO<sub>2</sub> occurs as two forms – high- and low-temperature, and the content of the high-temperature form is the highest for the sample synthesized at 600°C. By potentiometric titration method the total number of acid groups on the surface of sulfonated fibres was determined.

The catalytic activity of the obtained fibres in the gas-phase dehydration reaction of isopropanol was investigated. The reaction was processed under regular heating using a fixed continuous flow reactor. The isopropanol undergoes intramolecular dehydration forming propylene. All the obtained catalysts were selective to the olefin. The temperature of complete conversion of the reactant in the reaction products is 150–220°C. The synthesized catalytic systems are more efficient catalysts for the dehydration of isopropyl alcohol compared with the previously described catalysts prepared on the basis of brominated fibres. Catalysts, obtained of brominated precursors, lose their activity when they are repeatedly used – in the second cycle propylene yield decreased to 80% and in the third – to 63%, whereas for the most active samples obtained by treating with sulfur vapors, there is the retention of activity, propylene yield reusing these samples does not decrease.

Thus, the obtained materials have a sufficiently high thermal stability and can be used as effective low-temperature acid-base catalysts if the reactions proceeds at temperatures up to 200–220°C.

**Keywords:** carbon fibre, surface modification, sulfogroups, dehydration of isopropyl alcohol.

УДК 676.03+621.794+544.47

Л. Гріщенко, канд. хім. наук  
 liudmyla.grishcheko@yandex.ru;  
 Т. Безугла, канд. хім. наук;  
 А. Вакалюк, асп.;  
 В. Діюк, канд. хім. наук  
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ;  
 О. Місчанчук, пров. інж.  
 Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, Київ;  
 О. Іщенко, д-р хім. наук  
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

## ХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА Br- ТА S-ВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ

Проведено бромування вуглецевого волокна та отримано активні бромемісні прекурсори, в яких бром здатний заміщуватися на сірковмісні функціональні групи. Досліджено хімічні та термодесорбційні властивості отриманих зразків. Показано, що синтезовані матеріали, що містять в поверхневому шарі сульфогрупи, мають значну термічну стійкість і можуть бути використані як кислотно-основні каталізатори.

**Ключові слова:** вуглецеві волокна, модифікування поверхні, бромування, сульфування.

**Вступ.** Вуглецеві волокна (ВВ) характеризуються високою термічною і механічною стійкістю та розвиненою питомою поверхнею, що обумовлює можливість їх застосування в адсорбційних і каталітичних процесах [1, 2]. Адсорбенти і каталізатори на основі ВВ можуть бути виготовлені у різних технологічно зручних формах: ткані та неткані матеріали, нитки, стрічки, джгути, дисперсні порошки з розмелених волокон тощо. Істотно варіювати властивості вуглецевих матеріалів можна шляхом вве-

дення в поверхневий шар функціональних груп різної хімічної природи [3, 4]. Перспективним є створення нових активних низькотемпературних гетерогенно-каталітичних систем, що містять сульфогрупи – термічно і гідролітично стійкі центри високої кислотності [5, 6]. Основним методом отримання вуглецевих матеріалів з прищепленими сульфогрупами є їх обробка олеумом або сірчаною кислотою [7–10], причому найвищу концентрацію сульфогруп вдається отримати при сульфуванні неповністю кар-