

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. Радкєвич, 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 СІРКОВІСНИМИ 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-ВІСНИМИ СПОЛУКАМИ

Проведено бромовання вуглецевого волокна та отримано активні бромовмісні прекурсори, в яких бром здатний замінюватися 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, бромовання, сульфування.

**Вступ.** Вуглецеві волокна (ВВ) характеризуються високою термічною і механічною стійкістю та розвинутою 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: ткани 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-

бонізованих вуглецевих матеріалів [11, 12]. Проте отримані таким чином каталізатори мають незадовільні механічні характеристики та недостатню хімічну стійкість, що ускладнює їх використання в рідкофазних процесах, особливо при нагріванні [11, 12]. Застосування каталізаторів, отриманих іншими методами, зокрема, просоченням вуглецевих носіїв потрібними компонентами (кислотами, сполуками металів та ін.), обмежується використанням їх переважно в газофазних процесах, оскільки при проведенні реакції в рідкій фазі може відбуватися вимивання активного компонента в розчин, видалення його із зони проведення реакції і внаслідок цього зменшення активності каталізатора. Актуальним завданням при створенні каталітичних систем на основі вуглецевих матеріалів є ковалентне закріплення сульфогруп в поверхневому шарі, що потребує розробки нових методів модифікування, які не погіршують основних параметрів та характеристик.

Одним з найбільш поширених синтетичних підходів, що застосовуються в органічному синтезі для отримання різних похідних, є початкове отримання галогенвмісного прекурсорів, в якому атом галогену може бути заміщений на різні функціональні групи [13–16]. Значна частина даних літератури присвячена бромованню вуглецевих матеріалів, яке відбувається в досить жорстких умовах (зокрема, плазмохімічна обробка поверхні), вимагає складного і дорогого обладнання та спеціальних умов проведення реакції (створення плазмових камер, необхідність використання генераторів плазми тощо) [17–20]. Отримані матеріали часто містять бром у вигляді інтеркалятів або адсорбований бром, який не здатний до подальшого заміщення на інші типи функціональних груп [21–23]. Як правило, в подібних роботах досліджуються здебільшого фізичні та механічні властивості отриманих матеріалів та вплив обробки поверхні на ці параметри (стабільність на повітрі, у високому вакуумі, при високій вологості та температурі, електропровідність, опір, адгезія, зміна структурних параметрів тощо). В той же час досить мало уваги приділяється хімічному модифікуванню поверхні вуглецевих матеріалів в м'яких умовах, при якому ковалентно закріплений бром є активним і може бути заміщений на інші функціональні групи.

Дана робота присвячена бромованню вуглецевого волокна з використанням рідкого бромиду та комплексу  $\text{Br}_2 \cdot \text{KBr}$  у водному розчині. У роботі також досліджено можливість використання синтезованих бромвмісних прекурсорів для отримання сірковмісного вуглецевого волокна.

**Експериментальна частина.** Як вихідний матеріал було використано промислове вуглецеве волокно, виготовлене на основі поліакрилонітрилу (ВВПАН). Питомі поверхня ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) та сорбційний об'єм пор за водою ( $V_s$ ) вихідного ВВПАН складають відповідно  $950 \text{ м}^2/\text{г}$  та  $0,19 \text{ см}^3/\text{г}$ . Бромовання волокна проводили за двома методиками, розробленими таким чином, щоб уникнути використання розчинників, що містять галоген, або розчинників, які можуть при реакції утворювати бромвмісні похідні, що міцно адсорбуються на поверхні волокна.

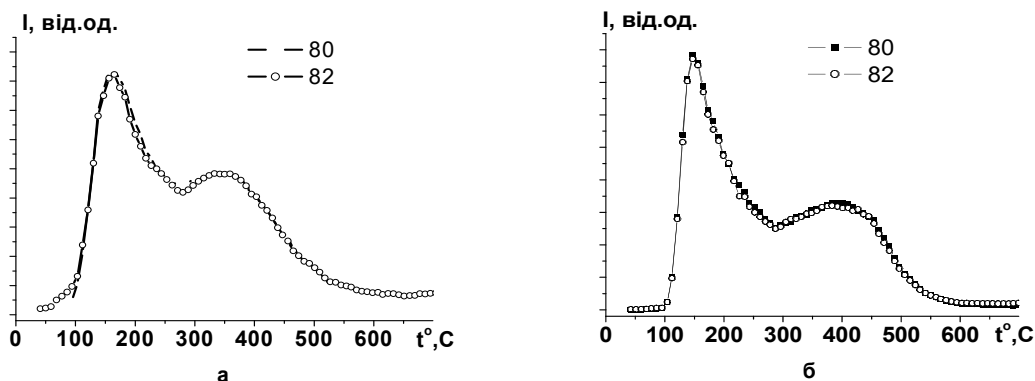
Бромовання розчином  $\text{Br}_2 \cdot \text{KBr}$  або рідким бромом: зразок волокна масою 5 г обробляли 50 мл водного розчину, що містить 10%  $\text{Br}_2$  і 15%  $\text{KBr}$  або 10 мл рідкого  $\text{Br}_2$  при кімнатній температурі протягом 1 год. Потім зразок обробляли 200 мл 10% розчину оксалату калію до припинення виділення вуглекислого газу, фільтрували і промивали водою до відсутності в промивних водах іонів  $\text{Br}^-$  і висушували на повітрі при  $120^\circ\text{C}$ . Отримані зразки позначені як ВВПАН/ $\text{KBr}_3$  та ВВПАН/ $\text{Br}_2$ .

**Заміщення бромиду на сульфогрупи.** Зразки ВВПАН, ВВПАН/ $\text{KBr}_3$  та ВВПАН/ $\text{Br}_2$  (1 г) заливали концентрованим розчином меркаптоацетату натрію (МА) або сульфиду натрію (5 мл) і витримували при  $120^\circ\text{C}$  впродовж 15 год. Для гідролізу отриманого S-похідного зразок, оброблений меркаптоацетатом, кип'ятили у 15%-му розчині соляної кислоти, а зразок, оброблений сульфідом натрію, промивали 15% соляною кислотою. Потім зразки відмивали від кислоти, обробляли 30%-м розчином пероксиду водню протягом 3 год. [4]. Зразки відмивали і висушували як описано вище. Зразки ВВ, отримані при обробці МА, позначено як ВВПАН/МА, ВВПАН/ $\text{KBr}_3/\text{МА}$  і ВВПАН/ $\text{Br}_2/\text{МА}$ , а отримані при обробці сульфідом натрію – як ВВПАН/ $\text{Na}_2\text{S}$ , ВВПАН/ $\text{KBr}_3/\text{Na}_2\text{S}$  і ВВПАН/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$ .

Концентрацію бромиду в зразках встановлювали методом Фольгарда з попереднім переведенням волокна в розчинну форму, сплавляючи його з сумішшю  $\text{NaOH}$  і  $\text{NaNO}_3$  [24]. Дослідження зразків волокна проводили з використанням методів термопрограмованої десорбції із мас-спектрометричною реєстрацією частинок (ТПДМС) та термогравіметрії (ТГА). Температурний інтервал дослідження  $30\text{--}800^\circ\text{C}$ , швидкість нагріву  $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Методи ТГА та ТПДМС використовували також для аналізу процесу окиснення, що відбувається паралельно з бромованням. Кількість оксидів вуглецю, які утворюються при деструкції поверхневих груп, визначали як різницю між загальною втратою маси в температурному інтервалі  $200\text{--}800^\circ\text{C}$  (за методом ТГА) та масою бромиду в зразку, що визначена хімічним аналізом. Методом ТПДМС визначали відношення кількості десорбованого бромиду до кількостей оксидів вуглецю, які утворюються при розкладі кисневмісних функціональних груп. Для цього інтегрували частини ТПДМС-спектрів, які відносяться до  $^{79}\text{Br}^+$ ,  $^{81}\text{Br}^+$ ,  $\text{H}^{79}\text{Br}^+$  і  $\text{H}^{81}\text{Br}^+$  та  $\text{CO}^+$  і  $\text{CO}_2^+$ .

Загальну концентрацію кислотних центрів визначали титриметричним методом, згідно з яким попередньо висушену наважку волокна заливали на добу 0,1 М розчином  $\text{NaOH}$ , визначали концентрацію  $\text{NaOH}$  в розчині до та після контакту зі зразком і за різницею знаходили загальну кількість кислотних центрів на поверхні. Газофазну модельну реакцію – дегідратацію ізопропанолу вивчали у проточній установці в інтервалі температур  $30\text{--}250^\circ\text{C}$  в умовах рівномірного нагріву зі швидкістю  $5\text{--}7^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Концентрацію продукту – пропілену визначали ІЧ-спектрометрично на частоті поглинання  $3105 \text{ см}^{-1}$ . За міру каталітичної активності було обрано температуру 100%-го перетворення спирту в пропілен ( $t_{100\%}$ ).

**Результати та їх обговорення.** Хімічним аналізом було встановлено, що бромовання за наведеними методиками приводить до введення в поверхневий шар ВВ бромиду в кількості 0,4–0,5 ммоль/г і його концентрація мало залежить від обраного методу модифікування. Методом ТПДМС встановлено присутність в продуктах десорбції фрагментів  $m/z$  80 і 82 ( $\text{HBr}$ ) в рівній кількості, що відповідає природному співвідношенню ізотопів бромиду (рис. 1). Відповідно до одержаних даних ТПДМС криві виділення  $\text{HBr}$  для ВВПАН/ $\text{KBr}_3$  та ВВПАН/ $\text{Br}_2$  є подібними. Десорбція бромоводню відбувається в досить широкому температурному інтервалі, що свідчить про неоднорідність поверхневих центрів, які беруть участь в бромованні. Виділення  $\text{HBr}$  з поверхні відбувається у двох температурних інтервалах:  $90\text{--}300$  та  $300\text{--}590^\circ\text{C}$ , з максимумами при  $150\text{--}160^\circ\text{C}$  та при  $350\text{--}380^\circ\text{C}$ , відповідно (рис. 1).

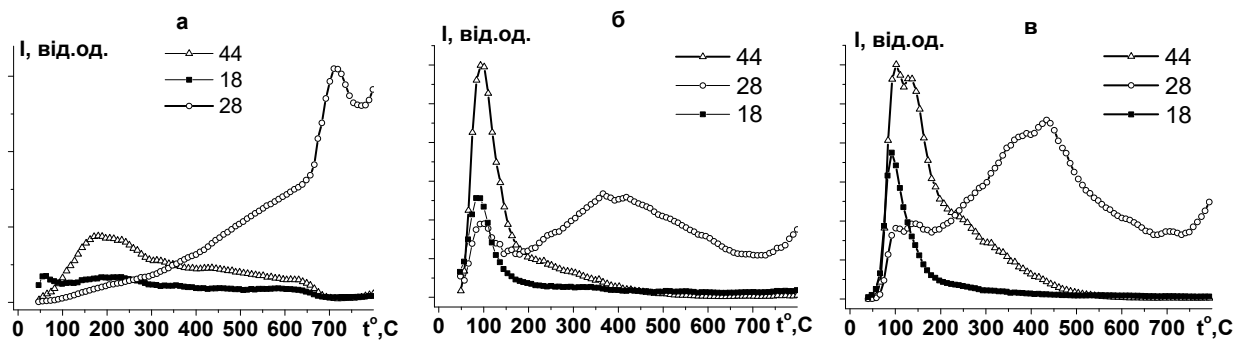
Рис. 1. ТПДМС профілі  $m/z$  80 та 82: а – ВВПАН/ $KBr_3$ , б – ВВПАН/ $Br_2$ 

Прищеплений бром є достатньо стійким і не гідролізує при тривалому зберіганні зразків за кімнатної температури як на повітрі, так і у воді (відсутність бромід-іонів у рідкій фазі). При нетривалому кип'ятінні з водою зразків ВВПАН/ $KBr_3$  та ВВПАН/ $Br_2$  гідроліз також не відбувається, про що свідчить відсутність іонів  $Br^-$  у фільтраті. Однак при обробці лугами, особливо при нагріванні, поверхневий бром гідролізує доволі швидко. Так, при обробці бромованого волокна 10%-м розчином КОН при кімнатній температурі вміст броду зменшується протягом 5 год. з 0,5 до 0,07 ммоль/г.

Згідно даних ТПДМС встановлено (рис. 2 а), що для вихідного волокна спостерігається незначне виділення  $CO$  і  $CO_2$ , що пояснюється невеликою концентрацією поверхневих кисневмісних груп. Деструкція кисневмісних груп, які знаходяться на поверхні вихідного волокна, відбувається при високих температурах ( $>550^\circ C$ ) з виділенням  $CO$ . Вони можуть бути ідентифіковані як фенольні групи [25–27]. Розкладання термодесорбційних кривих виділення  $CO$  та  $CO_2$  за функціями Гауса дозволяє встановити, що на поверхні ВВ в невеликій

кількості присутні також карбоксильні групи (інтервал  $100\text{--}300^\circ C$ ) та ангідридні і лактонні групи (інтервал  $350\text{--}550^\circ C$ ) [25–27]. За даними потенціометричного титрування загальна кількість всіх кисневмісних груп на поверхні волокна складає 0,92 ммоль/г.

Бромовання волокна призводить до помітного окиснення вуглецевої матриці, про що свідчить зміна форми та відносних інтенсивностей виділення  $CO$ ,  $CO_2$  і  $H_2O$  (рис. 2 б, в). Внаслідок паралельного окиснення на поверхні бромованих зразків волокна формуються низькотемпературні  $CO$  та  $CO_2$  центри. Згідно з ТПДМС-спектрами найінтенсивніше відбувається десорбція  $CO$  (температурний інтервал  $300\text{--}500^\circ C$  з максимумом при  $430^\circ C$ ), що, за даними літератури, відповідає розкладанню лактонних та ангідридних груп [25–27]. Значною також залишається десорбція  $CO$  в високотемпературній області, що вказує на високу концентрацію фенольних груп на поверхні бромованих зразків. Бромовання також призводить до інтенсивного формування карбоксильних груп, про що свідчить виділення  $CO_2$  в температурному інтервалі  $100\text{--}300^\circ C$ .

Рис. 2. ТПДМС профілі  $m/z$  18, 28 і 44: а) – ВВПАН, б) – ВВПАН/ $KBr_3$ , в) – ВВПАН/ $Br_2$ 

За даними ТГА для вихідного волокна в температурному інтервалі  $30\text{--}850^\circ C$  відбувається незначна втрата маси (6,5%), що пояснюється розкладанням кисневмісних груп (рис. 3). Для бромованих зразків, порівняно з вихідним волокном, спостерігаються суттєві втрати маси, а на диференціальних кривих з'являється новий пік в області температур  $180\text{--}320^\circ C$ , що, згідно з даними ТПДМС, відповідає десорбції низькотемпературної форми броду (рис. 4). На диференціальних залежностях втрати маси ВВПАН/ $Br_2$  та ВВПАН/ $KBr_3$  (рис. 4) присутні три ефекти – перший, що відповідає десорбції фізично сорбованої води з поверхні волокна ( $95\pm 25^\circ C$ ), другий відповідає деструкції низькотемпературної форми броду в температурному інтервалі  $180\text{--}320^\circ C$  (з максимумом при  $220\text{--}230^\circ C$ ) та третій, що відповідає десорбції високотемпературної форми броду та оксидів вуглецю в температурному інтервалі  $330\text{--}850^\circ C$ , з максимумом при  $555\pm 15^\circ C$ .

Згідно даних ТПДМС та ТГА для бромованих зразків, порівняно з вихідним волокном відбувається збільшення максимуму виділення води на  $30\text{--}50^\circ C$  у високотемпературну ділянку, при цьому суттєво зростає кількість адсорбованої води для бромованих зразків: для ВВПАН/ $KBr_3$  – в 1,7 рази, а для ВВПАН/ $Br_2$  – більше, ніж у два рази, що свідчить про підвищення гідрофільності поверхні волокна після бромовання, порівняно з вихідним волокном.

За даними ТГА, втрата маси, що відповідає виділенню оксидів вуглецю, утворених в результаті паралельного окиснення, для зразка ВВПАН/ $KBr_3$  складає 0,13 г, а для ПАН/ $Br_2$  – 0,11 г, що свідчить про те, що ступінь окиснення поверхні майже не залежить від обраного методу бромовання, хоча для другого зразка окиснення відбувається дещо меншою мірою. Ці дані підтверджуються також методом ТПДМС.

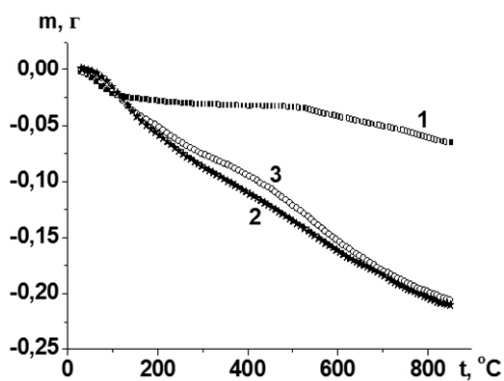


Рис. 3. Температурні залежності втрати маси для 1) – ВВПАН, 2) – ВВПАН/Br<sub>2</sub>, 3) – ВВПАН/KBr<sub>3</sub>

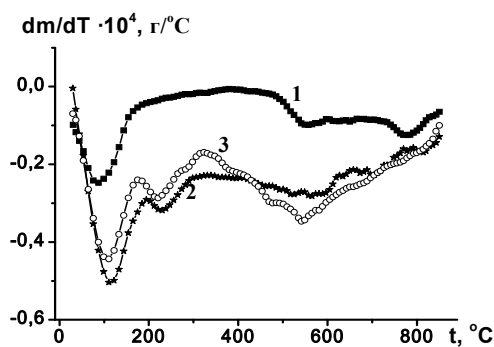


Рис. 4. Температурні залежності втрати маси в диференціальній формі для 1) – ВВПАН, 2) – ВВПАН/Br<sub>2</sub>, 3) – ВВПАН/KBr<sub>3</sub>.

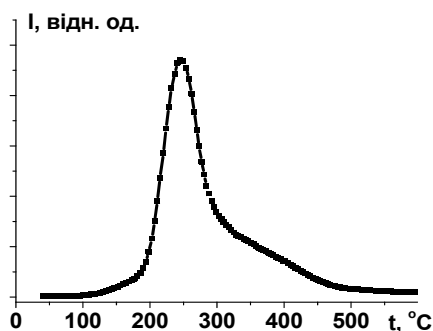


Рис. 5. Типові ТПДМС профілі m/z 64 сірковмісного волокна (зразок ВВПАН/Br<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S)

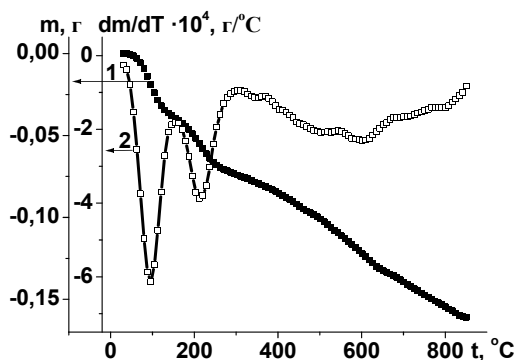


Рис. 6. Типові температурні залежності втрати маси в інтегральній (1) та диференціальній формі (2) сірковмісного волокна (зразок ВВПАН/Br<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S)

Отже, при бромованні вуглецевого волокна з використанням обох методик було отримано зразки, що містять приблизно однакову кількість бромів. Температурні інтервали та температури максимумів десорбції бромів, визначені методами ТПДМС та ТГА, узгоджуються між собою – ці параметри не сильно відрізняються для обох

зразків, але для ВВПАН/Br<sub>2</sub> вони є дещо вищими (на 10–30°C). Десорбція бромів в обох випадках відбувається в досить широкому температурному інтервалі, що свідчить, з одного боку, про досить високу термічну стійкість прищепленого бромів, а з іншого – про можливість його заміщення на інші типи функціональних груп.

При обробці бромованих зразків сірковмісними реагентами з подальшим їх гідролізом та окисненням отримано зразки вуглецевого волокна, що містять в поверхневому шарі сульфогрупи. Згідно з даними ТПДМС деградація поверхневого шару в температурному інтервалі 90–550°C супроводжується виділенням SO<sub>2</sub> (m/z 64), що характерно для розкладання сульфогруп [4]. У ТПДМС спектрі присутні також сигнали m/z 48, що відповідає десорбції SO, але їх інтенсивність значно менша, ніж інтенсивність SO<sub>2</sub> (рис. 5). Термодесорбційні криві виділення монооксиду сірки повністю синхронні з кривими десорбції діоксиду, що свідчить про утворення SO в результаті дисоціації SO<sub>2</sub> в джерелі іонів мас-спектрометра, а не в результаті розкладання інших можливих S-вмісних груп на поверхні волокна. Температурний інтервал десорбції SO<sub>2</sub> з поверхні волокна є досить широким і при обробці за допомогою функцій Гауса дає можливість виділити дві складові з температурами максимумів при 240 і 330°C. Різні температури деградації сульфогруп можуть бути пов'язані з їх різним хімічним оточенням.

Згідно з даними хімічного аналізу в зразках ВВПАН/KBr<sub>3</sub>/MA, ВВПАН/Br<sub>2</sub>/MA, ВВПАН/KBr<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>S і ВВПАН/Br<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S бромів не виявлено, а на кривих втрати маси присутній пік в температурній області 130–370°C, який відноситься до процесів деградації сульфогруп і десорбції SO<sub>2</sub> з поверхні волокна (рис. 6). Температура максимуму десорбції сульфогруп з поверхні зразків модифікованого ВВ становить в середньому 230±50°C. Цей факт підтверджується даними ТПДМС, згідно яких в цьому температурному інтервалі відбувається значне виділення SO<sub>2</sub>. Однак, крім діоксиду сірки в цьому температурному інтервалі відбувається також десорбція оксидів вуглецю, що утворюються внаслідок розкладання різних кисневмісних груп, які формуються в результаті окиснення сірковмісних волокон перексидом водню на останній стадії модифікування волокна. Кисневмісні групи, термодесорбція яких з поверхні відбувається з виділенням CO<sub>2</sub> в цьому температурному інтервалі, можна віднести переважно до карбоксильних груп, а групи, що десорбуються з виділенням CO і CO<sub>2</sub> – до лактонних та ангідридних груп [25–27]. Отже, ефект втрати маси в зазначеному інтервалі відноситься до десорбції як сильнокислотних груп (сульфогруп), так і слабкокислотних – кисневмісних груп вуглецевої поверхні. Згідно отриманих даних, зазначений ефект втрати маси (загальна концентрація всіх кислотних груп) для зразків ВВПАН/KBr<sub>3</sub>/MA, ВВПАН/Br<sub>2</sub>/MA, ВВПАН/KBr<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>S і ВВПАН/Br<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S є більшим, порівняно з ВВПАН/MA і ВВПАН/Na<sub>2</sub>S і складає 0,049–0,074 г/г (табл.). Ці дані узгоджуються з результатами, отриманими при титруванні зразків – загальна кількість кислотних груп, визначена за допомогою методу потенціометричного титрування, для цих зразків складає 1,34–2,08 ммоль/г (табл.). Для ВВПАН/MA і ВВПАН/Na<sub>2</sub>S ефект втрати маси в інтервалі 130–370°C становить 0,034–0,038 г/г, а концентрація кислотних центрів, визначена титриметрично – 0,92–1,04 ммоль/г. Отже, концентрація кислотних груп в отриманих зразках практично не залежить від методу бромовання, але залежить від сульфуючого агента – в обох випадках обробка сульфідом натрію приводить до формування в поверхневому шарі волокна більшої кількості кислотних груп, ніж у разі застосування MA. За кількістю кислотних груп досліджені зразки можна розмістити в наступний ряд: ВВПАН/Br<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S > ВВПАН/KBr<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>S > ВВПАН/Br<sub>2</sub>/MA > ВВПАН/KBr<sub>3</sub>/MA > ВВПАН/Na<sub>2</sub>S > ВВПАН/MA.

Хімічні перетворення поверхневого шару при модифікуванні бромвмісних прекурсорів сірковмісними сполуками можна узагальнити наступною схемою (рис. 7). При бромованні вуглецевого волокна (I) відбувається приєднання броду до подвійного зв'язку з утворенням бромвмісного прекурсор (II). При взаємодії бромованих зразків волокна з сульфуючим агентом відбувається приєднання останнього до подвійного зв'язку (продукти IIIa і IIIб) з відщепленням бромоводню та віднов-

ленням спряженої структури C=C зв'язків. При взаємодії з соляною кислотою утворюється продукт IV, а при подальшому окисненні відбувається утворення сульфогруп (продукт V). Взаємодія вихідного волокна відбувається аналогічно до цієї ж схеми, проте попереднє бромовання сприяє більш повному залученню активних центрів поверхні вуглецевого волокна (зв'язків C = C) в реакцію сульфуювання.

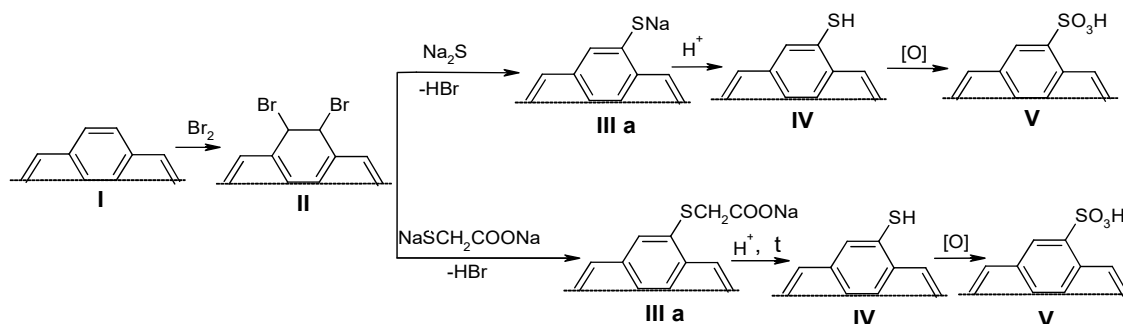


Рис. 7. Схема бромовання та сульфуювання вуглецевого волокна

Як модельну реакцію для тестування каталітичної активності зразків використовували газофазну дегідратацію ізопропанолу. На рис. 8 наведено температурні залежності ступеня перетворення ізопропанолу в пропілен для вихідного і модифікованих зразків ВВ.

Видно, що зразки ВВ з нанесеними сульфогрупами виявляють значно вищу каталітичну активність, ніж вихідне ВВ. Для всіх зразків, модифікованих кислотними групами, спостерігається повне перетворення ізопропанолу в пропілен.

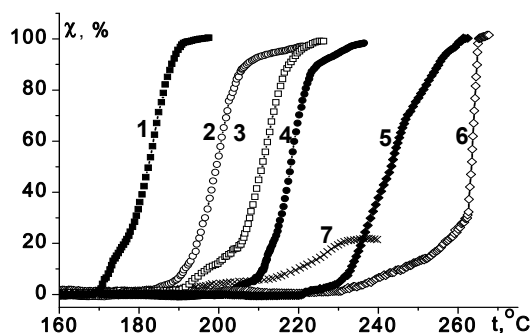


Рис. 8. Температурні залежності ступеня перетворення ізопропанолу в пропілен для: 1 – ВВПАН/Br<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S, 2 – ВВПАН/KBr<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>S, 3 – ВВПАН/Br<sub>2</sub>/MA, 4 – ВВПАН/KBr<sub>3</sub>/MA, 5 – ВВПАН/Na<sub>2</sub>S, 6 – ВВПАН/MA, 7 – ВВПАН

Таблиця

Температурний інтервал ( $\Delta t$ ), температура максимуму ( $t_{\max}$ ) десорбції сульфогруп, втрата маси у вказаному температурному інтервалі ( $\Delta m_{\Delta t}$ ), загальна концентрація кислотних груп, визначена титриметрично (с, ммоль/г), температури початку реакції ( $t_{\text{поч}}$ ) та 100%-го перетворення ізопропанолу в пропілен ( $t_{100\%}$ ).

| Зразок                                    | $\Delta t$ , °C | $t_{\max}$ , °C | $\Delta m_{\Delta t}$ , r/г | с, ммоль/г | $t_{\text{поч}}$ | $t_{100\%}$ |
|-------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|------------|------------------|-------------|
| ВВПАН/МА                                  | 185–350         | 285             | 0,034                       | 1,04       | 230              | 265         |
| ВВПАН/KBr <sub>3</sub> /МА                | 190–370         | 230             | 0,049                       | 1,34       | 200              | 235         |
| ВВПАН/Br <sub>2</sub> /МА                 | 140–330         | 200             | 0,055                       | 1,46       | 190              | 225         |
| ВВПАН/Na <sub>2</sub> S                   | 170–370         | 200             | 0,038                       | 1,17       | 220              | 260         |
| ВВПАН/KBr <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> S | 130–340         | 180             | 0,062                       | 1,90       | 180              | 220         |
| ВВПАН/Br <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> S  | 150–370         | 210             | 0,068                       | 2,08       | 170              | 195         |

Як видно, найбільшу каталітичну активність проявляють S-вмісні зразки ВВ, одержані на основі бромованих прекурсорів, модифікованих сульфідом натрію, найнижча активність спостерігається для зразків волокна, модифікованих сірковмісними сполуками прямим методом, що повністю корелює з наведеним вище рядом по концентрації кислотних груп.  $t_{100\%}$  для найбільш активних зразків – ВВПАН/Br<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S та ВВПАН/KBr<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>S, складають відповідно 195 та 220°C; причому за цих умов конверсія ізопропанолу в пропілен для вихідного волокна складає лише 5%. Температури перебігу реакції дегідратації для ВВПАН/Br<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S та ВВПАН/KBr<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>S є на 40–65°C

нижчими, порівняно із ВВПАН/Na<sub>2</sub>S. При порівнянні ВВПАН/Br<sub>2</sub>/МА і ВВПАН/KBr<sub>3</sub>/МА з ВВПАН/МА різниця у  $t_{100\%}$  не така істотна і складає 30–40°C. Невисока каталітична активність вихідного волокна (вихід пропілену близько 20%) може бути пояснена присутністю на його поверхні різних кисневмісних груп, найбільшу кислотність з яких мають карбоксильні групи, які і беруть участь в реакції дегідратації. Оскільки їх кислотність значно менша порівняно з сульфогрупами, для вихідного волокна не спостерігається повного перетворення спирту в продукти реакції.

Отже, при взаємодії бромвмісних зразків із сульфуючими реагентами, отримано зразки, які мають віднос-

но високу каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропанолу, причому застосування бромвмісних прекурсорів приводить до введення в поверхневі шар більшої кількості кислотних груп, ніж у випадку вихідного волокна, що і приводить до підвищення каталітичної активності отриманих каталізаторів, особливо у випадку модифікування сульфідом натрію.

**Висновки.** Проведено бромовання вуглецевого волокна на основі поліакрилонітрилу та отримано активні бромвмісні прекурсори, в яких бром здатний заміщуватися на сірковмісні функціональні групи. Досліджено хімічні та термодесорбційні властивості отриманих зразків. Показано, що попереднє бромовання волокна і подальше його модифікування S-вмісними сполуками дозволяє отримати матеріали, що містять в поверхневому шарі сульфогрупи. Синтезовані каталітичні системи на основі сульфованого вуглецевого волокна характеризуються високим загальним вмістом кислотних груп в поверхневому шарі і можуть бути використані як гетерогенні каталізатори.

#### Список використаних джерел

1. Zverev M.P. *Fibre Chem.*, 2002, 34, 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., Grishenko L.M., Zaderko A.N., Diyuk V.Y. *Appl. Catal., A*, 2008, 335, 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. Rao B.V.S.K., Mouli C.K., Rambabu N., Dalai A.K., Prasad R.B.N. *Catal. Commun.*, 2011, 14, 20–26.
6. Bedia J., Ruiz-Rosas R., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. *J. Catal.*, 2010, 271, 33–42.
7. Clark J.H., Budarin V., Dugmore T., Luque R., Macquarrie D.J., Strelko V. *Catal. Commun.*, 2008, 9, 709–714.

Л. Грищенко, канд. хим. наук  
liudmyla.grishchenko@yandex.ru,

Т. Безуглая, канд. хим. наук,  
А. Вакалюк, асп.,

В. Диук, канд. хим. наук,  
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев;  
А. Мисчанчук, ведущий инж.

Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины, Киев;  
Е. Ищенко, д-р хим. наук  
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

### ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА Br- И S-СОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Проведено бромирование углеродного волокна и получены активные бромсодержащие прекурсоры, в которых бром способен замещаться на серосодержащие функциональные группы. Исследованы химические и термодесорбционные свойства полученных образцов. Показано, что синтезированные образцы, содержащие в поверхностном слое сульфогруппы, имеют достаточно высокую термическую устойчивость и могут быть использованы как кислотно-основные катализаторы.

**Ключевые слова:** углеродные волокна, модифицирование поверхности, бромирование, сульфирование

L. Grishchenko, PhD  
liudmyla.grishchenko@yandex.ru,

T. Bezugla, PhD,  
A. Vakaliuk, PhD Student,

V. Diyuk, PhD,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv;

O. Mischanchuk, lead engineer  
Chuiiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv;

O. Ishchenko, Dr. Sci.  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### CHEMICAL MODIFICATION OF SURFACE LAYER OF CARBON FIBRE WITH BR- AND S-CONTAINING COMPOUNDS

Bromination of PAN-based carbon fibres (CFs) was carried out and active precursors, in which bromine is capable to be substituted by S-containing functional groups, were obtained. The properties of the synthesized samples were studied by chemical and thermogravimetric analyses as well as thermodesorption with mass-spectrometry registration of the escaped particles. Bromination of carbon fibres both with liquid bromine and aqueous solution of  $\text{Br}_2/\text{KBr}$  complex provides obtaining samples with up to 0.4–0.5 mmol/g of bromine in the surface layer. CFs with grafted bromine are sufficiently stable and do not hydrolyze being kept in air or water for a long time. Short-term boiling in pure water does not ruin the brominated fibres, but hydrolysis occurs under treatment with alkali, especially when heated.

It is shown that CFs bromination is accompanied by surface oxidation. The TG data and changes in mass spectra (shapes and relative intensities of signals that are assigned to carbon oxides) confirm this parallel process.

The treatment of brominated fibres with aqueous solutions of sodium sulfide or sodium mercaptoacetate provides replacement of surface bromine by S-containing functional groups. Further oxidation of obtained samples by hydrogen peroxide leads to formation of strong acidic  $\text{SO}_3\text{H}$ -groups in the surface layer. According to the data obtained, concentration of acidic groups in the synthesized samples does not depend on bromination method, but treatment with sodium sulfide provides higher concentration of these groups compared to sodium mercaptoacetate.

The catalytic activity of CFs samples containing strong acidic groups was investigated in model reaction of gas phase dehydration of isopropanol. It is shown that fibres modified with  $\text{SO}_3\text{H}$ -groups have significantly higher catalytic activity compared to initial ones: conversion of isopropanol to propylene is increased from 5–20% to 100%. Temperature of 100% conversion was chosen to compare catalytic activity of CFs with acidic  $\text{SO}_3\text{H}$ -groups. The highest catalytic activity of the modified CFs is observed for samples that are obtained from brominated precursors treated with sodium sulfide. The lowest activity is observed for samples modified with S-containing compounds without pre-bromination. In accordance to their catalytic activity all CFs samples are arranged in sequence that fully correlates with the concentration of surface  $\text{SO}_3\text{H}$ -groups.

**Keywords:** carbon fibres, surface modification, bromination, sulfonation.

8. Moa X., Lopez D.E., Suwannakarn K., Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr. J.G., Lu C. *J. Catal.*, 2008, 254, 332–338.
9. Dehkoda A.M., West A.H., Ellis N. *Appl. Catal., A*, 2010, 382, 197–204.
10. Rao B.V.S.K., Mouli K.C., Rambabu N., Dalai A.K., Prasad R.B.N. *Catal. Commun.*, 2011, 14, 20–26.
11. Hara M., Yoshida T., Takagaki A., Takata T., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 2955–2958.
12. Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. *Nature*, 2005, 438, 178.
13. Do Nascimento G.M., Hou T., Kim Y.A., Muramatsu H., Hayashi T., Endo M., Akuzawa N., Dresselhaus M.S. *Nano Lett.*, 2008, 8, 4168–4172.
14. Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B., Chandra B., Kim N., Kemp K.C., Hobza P., Zboril R., Kim K.S. *Chem. Rev.*, 2011, 112, 6156–6214.
15. Salvagione H.J., Martinez G., Ellis G. *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, 32, 1771–1789.
16. Kühn G., Ghode A., Weidner S., Retzko I., Unger W., Friedrich J.F. In: Mittal K.L. (editor). *Polymer surface modification: relevance to adhesion*. Brill Academic Publishers, 2000, 45–64.
17. Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hennecke M. *Surf. Coat. Technol.*, 2009, 203, 3647–3655.
18. Friedrich J.F., Hidde G., Lippitz A., Unger W.E.S. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2013, 34, 621–645.
19. Wettmarshausen S., Kühn G., Hidde G., Mittman H.U., Friedrich J.F. *Plasma Process. Polym.*, 2007, 4, 832–839.
20. Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hanelt S., Mach R., Mix R., Zeynalov E.B., Meyer-Plath A. *Carbon*, 2010, 48, 3884–3894.
21. Gaier J.R., Dittmars N.F., Dillon A.R. *Carbon*, 2005, 43, 189–193.
22. Jaworske D.A., Gayer J.R., Maciag C., Slabe M.E. *Carbon*, 1987, 25, 779–782.
23. Mathur R.B., Bahl O.P., Kannan A., Flandrois S., Marchand A., Gijpta V. *Carbon*, 1996, 34, 1215–1220.
24. Williams W.J. *Handbook of Anion Determination*. London, Butterworths, 1979, 360 p.
25. Bansal R.C., Donnet J.-B., Stoeckli F. *Active carbon*. New York, Basel, Marcel Dekker, 1988, 449 p.
26. Puri B. R. *Surface Complexes on Carbons. Chemistry and Physics of Carbon*. New York, Marcel Dekker, 1970, 638 p.
27. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. *Carbon*, 1999, 37, 1379–1389.

Надійшла до редколегії 11.11.15