

**Л.Н.Грищенко, Т.Н.Безуглая, А.В.Вакалюк, В.З.Радкевич,
Б.Г.Мисчанчук, В.Е.Диук, Е.В.Ищенко**

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА Br- И N-СОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ *

Проведено бромирование углеродного волокна Бусофит и получены активные прекурсоры, в которых бром способен к дальнейшему замещению азотсодержащими функциональными группами. Установлено, что бромирование углеродного волокна жидким бромом приводит к введению в поверхностный слой до 1 ммоль/г брома. Изучены физико-химические свойства образцов. Показана возможность применения бромсодержащих прекурсоров для синтеза материалов с поверхностными азотсодержащими функциональными группами.

ВВЕДЕНИЕ. Углеродные волокна (УВ) благодаря развитой поверхности, пористой структуре, химической и механической устойчивости в различных средах являются перспективным материалом для получения селективных адсорбентов, катализаторов и носителей катализаторов [1, 2]. Кроме развитой удельной поверхности и пористости, для УВ характерно наличие поверхностных групп, состав и концентрация которых определяют его химические свойства. Физико-химические свойства углеродных материалов можно варьировать с помощью химического модифицирования поверхности [3–7]. Важной задачей является функционализация поверхностного слоя углеродного волокна группами, содержащими Hal-, N-, S- и другие гетероатомы. Эти поверхностные центры, в отличие от кислородсодержащих групп, изменяют кислотно-основные свойства поверхности в широком интервале и могут выступать более эффективными центрами адсорбции металлов и металлсодержащих соединений [8–10].

Одним из наиболее распространенных синтетических подходов, применяемых в органическом синтезе для получения N-содержащих производных, является первоначальное получение Hal-содержащего прекурсора, в котором атом галогена может быть замещен на другие функциональные группы [10–13]. Однако значительная часть литературных данных посвящена бромированию углеродных материалов в жестких ус-

ловиях (плазмохимическая обработка или модифицирование с помощью микроволнового излучения и т.д.), что требует сложного и дорого оборудования и специальных условий проведения реакции [8, 9, 14, 15]. Часто полученные материалы содержат бром в адсорбированной форме или в виде интеркалятов, не способных к дальнейшему замещению на другие типы функциональных групп [16–18]. Поэтому актуальным является применение метода бромирования, позволяющего получить химически закрепленный бром в существенной концентрации в мягких условиях проведения реакции. Кроме того, важным является модифицирование именно углеродных волокон, обладающих по сравнению с другими углеродными материалами рядом преимуществ (повышенная термическая устойчивость, возможность получения адсорбентов и катализаторов в виде тканей, меньшее влияние внутренне-диффузионных осложнений и т.д.), тем более, что модифицированию волокон в литературе уделяется недостаточно внимания.

Цель данной работы — синтез активных бромсодержащих прекурсоров на основе углеродного волокна в мягких условиях, способных к дальнейшему замещению брома на азотсодержащие группы, а также изучение их термодесорбционных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве исходного материала было использовано промышленное углеродное волокно Бусофит, полу-

* Работа выполнена при поддержке образовательной программы Кабинета Министров Украины “100+100+100” (постановление № 411 от 13.04.2011 г. и № 546 от 16.05.2011 г.).

чаемое при карбонизации и активации технической вискозной нити (ОАО СветлогорскХимволокно, Беларусь). Удельная поверхность и суммарный объем пор для него составляют: $S_{\text{ВЕТ}} = 1380 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_s = 0.63 \text{ см}^3/\text{г}$.

Бромирование жидким бромом проводили следующим образом. Образец волокна массой 5 г обрабатывали 100 мл жидкого Br_2 при комнатной температуре в течение 1 ч, а затем — 200 мл 10 %-го раствора оксалата калия до прекращения выделения углекислого газа, отфильтровывали, промывали водой до отсутствия в промывных водах ионов Br^- , сушили на воздухе при 393 К 10 ч. Полученные образцы обозначены как Бус/ Br_2 .

Для модифицирования бромированного волокна аминами образцы Бус/ Br_2 заливали избытком 20 %-го спиртового раствора амина и выдерживали при температуре 383—393 К в течение 15 ч в автоклаве. После этого волокно промывали водой, 0.1 н. соляной кислотой для удаления физически сорбированного амина, 1 %-м раствором соды для восстановления основного состояния аминогрупп и дистиллированной водой до нейтрального рН промывных вод. Образцы сушили на воздухе 10 ч при 393 К. Модифицирование проводили этилендиамином (En), диэтиламином (Et_2N), моноэтаноламином (MEA) и сульфоланилэтилендиамином (SuEn); полученные образцы обозначены как: Бус/ Br_2 /En, Бус/ Br_2 / Et_2N , Бус/ Br_2 /MEA и Бус/ Br_2 /SuEn.

Концентрацию брома в образцах устанавливали методом Фольгарда с предварительным переводом волокна в растворимую форму, сплавления его со смесью NaOH и NaNO_3 [19]. Образцы волокна исследовали с использованием методов термогравиметрии (ТГА) и термопрограммируемой десорбционной масс-спектрометрии (ТПДМС) (скорость нагрева — 10 К/мин, температура — 303—1073 К).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Как видно из рис. 1, *а*, на поверхности исходного волокна присутствуют кислородсодержащие группы, которые разлагаются с образованием преимущественно монооксида углерода (m/z 28). Кислородсодержащие группы, деструкция которых осуществляется при достаточно высоких температурах (выше 873—973 К) с выделением CO , могут быть идентифицированы как фенольные [20]. Десорбция воды (m/z 18) и CO_2 (m/z 44) происходит при

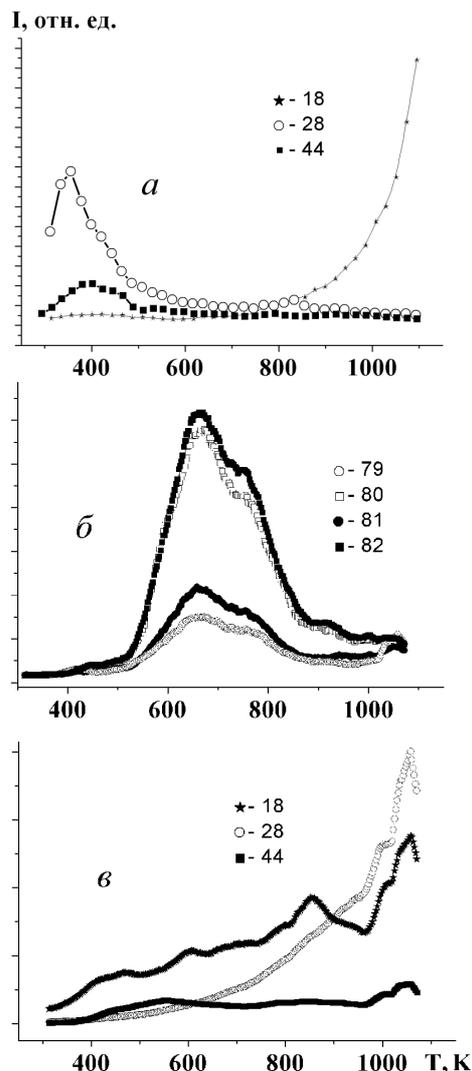


Рис. 1. ТПДМС-профили для образцов исходного волокна (*а* — m/z 18, 28, 44) и Бус/ Br_2 (*б* — m/z 79, 80, 81, 82; *в* — m/z 18, 28, 44). Интенсивность выделения CO_2 увеличена в 5 раз.

относительно низких температурах — большая часть их выделяется при температуре до 473 К, что свидетельствует о присутствии на поверхности исходного волокна в основном физически сорбированных форм воды и CO_2 .

В ТПДМС-спектре Бус/ Br_2 (рис. 1, *б*) обнаружены сигналы, отвечающие десорбции бромоводорода и атомарного брома с поверхности волокна. Фрагменты с m/z 80 и 82 (HBr) в продуктах десорбции присутствуют в равном количестве, что соответствует природному соотношению изотопов брома. Сигналы фрагментов с

m/z 79 и 81 (Br) значительно менее интенсивны и полностью синхронны с температурными зависимостями выделения HBr, что указывает на образование Br в результате диссоциации HBr в масс-спектрометре, а не из-за разложения бромсодержащих групп на поверхности волокна. Приведенные данные свидетельствуют о том, что HBr является единственным бромсодержащим продуктом десорбции с поверхности бромированного волокна. Десорбция бромоводорода происходит в достаточно широком температурном интервале, что говорит об энергетической неоднородности поверхностных центров, участвующих в бромировании (рис. 1, б). Температурный интервал десорбции брома с поверхности волокна составляет 423–883 К с максимумами при 663 и 753 К. Температуры десорбции брома являются достаточно высокими, это означает, что он химически закреплен на поверхности углеродного волокна. Химическим анализом было установлено, что бромирование приводит к введению в поверхностный слой до 1 ммоль/г брома.

При бромировании волокна жидким бромом углеродная матрица частично окисляется, о чем сигнализирует изменение формы и относительных интенсивностей выделения CO, CO₂, H₂O (ср. рис. 1, а и рис. 1, в). Вследствие параллельного окисления на поверхности Бус/Br₂ формируются новые низкотемпературные CO-центры. Анализ ТПДМС-спектров показывает существенную десорбцию CO в интервале температур 573–973 К, что соответствует разложению лактонных и ангидридных групп [20]. Значительной остается десорбция CO в высокотемпературной области, что указывает на существенное содержание фенольных групп на поверхности Бус/Br₂. Десорбция воды наблюдается во всем исследуемом интервале температур, особенно в области высоких температур (>773 К), что связано с разрушением преимущественно OH-групп (гидроксильных и фенольных) и подтверждается значительным выделением CO в этих условиях. Интенсивность выделения CO₂ с поверхности и для исходного волокна, и для Бус/Br₂ гораздо ниже интенсивности выделения CO, что свидетельствует о наличии лишь небольшого количества кислородсодержащих групп, разлагающихся с выделением диоксида углерода. Таким образом, бромирование Бусофита не приводит к формированию поверхностных CO₂-центров.

Согласно данным ТГА (рис. 2, а), для исходного образца УВ наблюдается относительно небольшая (около 4.5 %) общая потеря массы во всем температурном интервале, что обусловлено присутствием незначительного количества поверхностных кислородсодержащих групп и согласуется с данными ТПДМС. Для бромированных образцов существенно увеличивается общая потеря массы (до 21 %) и в значительной мере изменяется форма дифференциальных кривых — появляется новый пик с максимумом при 503 К (рис. 2, б). На дифференциальных кривых бромированного волокна присутствуют, как правило, три температурных эффекта потери массы: первый — 303–453 К с максимумом при 393 К, что соответствует выделению сорбированной воды с поверхности образцов; второй — 453–713 К с максимумом при 503 К (выделение низкотемпературных форм брома, CO и CO₂); третий — 713–1123 К с максимумом при 993 К (выделение высокотемпературной формы брома и ок-

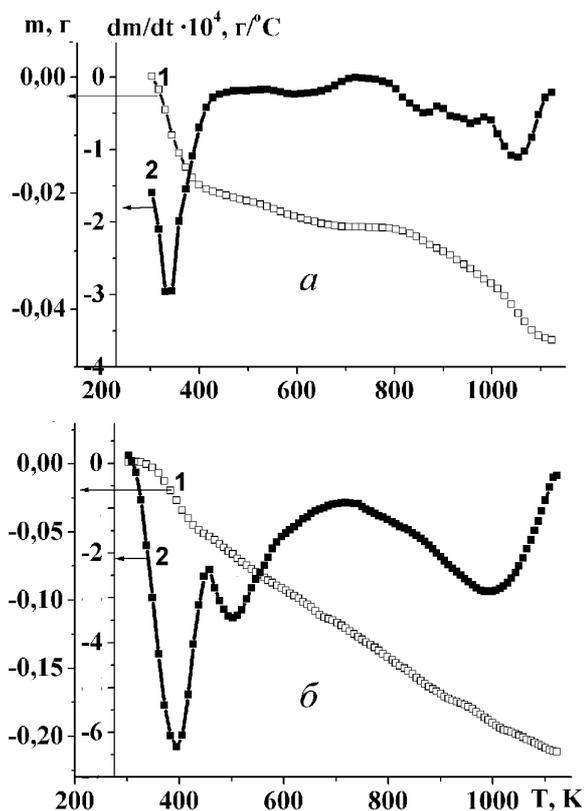


Рис. 2. Температурные зависимости потери массы в интегральной (1) и дифференциальной форме (2) для исходного волокна (а) и Бус/Br₂ (б).

сидов углерода). Поверхностная концентрация брома рассчитана по эффекту уменьшения массы во втором температурном интервале. При анализе кривых ТГА учтены относительные интенсивности и температурные интервалы выделения CO , CO_2 , полученные методом ТПДМС. Согласно данным ТГА, в низкотемпературной области десорбируется около 70 % брома от его общего содержания в образце, температура максимальной десорбции брома с поверхности волокна для образца Бус/ Br_2 составляет 503 К.

После обработки бромированного волокна спиртовыми растворами аминов наблюдается практически полное отсутствие брома в образцах, а на термодесорбционных кривых присутствуют сигналы, отвечающие фрагментам, образующимся при термодесорбции аминогрупп с поверхности волокна. Как известно, интенсивность пиков молекулярных ионов аминов очень мала вследствие высокой интенсивности процессов распада. Действительно, для использованных в данной работе аминов практически не регистрируются сигналы, соответствующие молекулярным ионам. В то же время присутствуют фрагментарные ионы так называемой “аминной серии” (m/z 30, 44, 58, 72), образующиеся в результате α -разрывов связи $\text{C}-\text{C}$ с последующими перегруппировочными процессами. Десорбция с поверхности фрагментов амина (m/z 30, 44, 58, 72) происходит в температурном интервале 453–573 К и характеризуется наличием двух эффектов — максимума при 503–523 К и пологого участка при $T > 523$ К (рис. 3, а).

На рис. 3, б приведены типичные термодесорбционные кривые, полученные при модифицировании бромсодержащего прекурсора аминами (на примере Бус/ Br_2/En). По результатам ТГА, после обработки бромированного волокна спиртовым раствором амина на кривых потери массы наблюдается пик в области 443–733 К, что согласуется с данными ТПДМС и подтверждает процесс замещения брома аминогруппами. Концентрация азотсодержащих групп, привитых к поверхности Бусофита, оценивалась по потере массы в указанном выше температурном интервале с учетом определенных количеств оксидов углерода, выделяющихся в этой же температурной области.

Согласно данным ТГА, в результате моди-

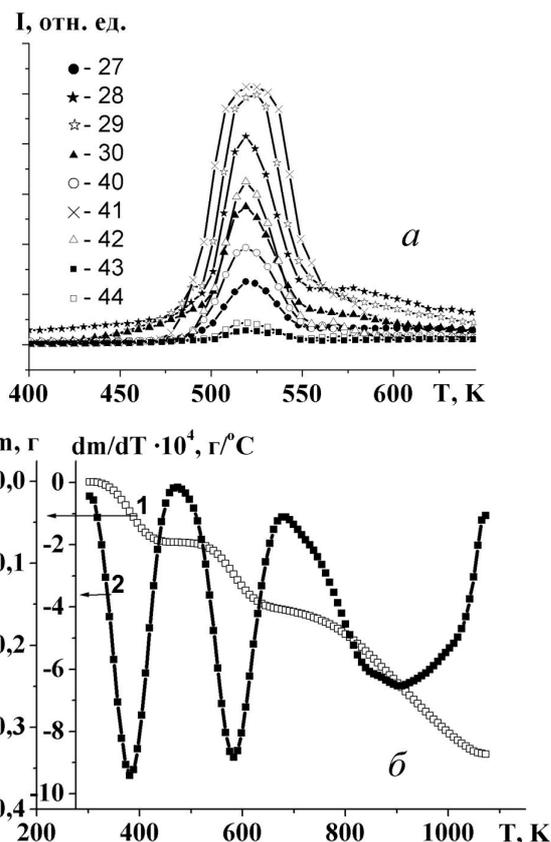


Рис. 3. ТПДМС-профили (а) и температурные зависимости потери массы в интегральной (1) и дифференциальной форме (2) для образца Бус/ Br_2/En (б).

фицирования на поверхности образцов волокна происходит образование аминогрупп в количестве 0.62–0.95 ммоль/г (таблица). Кроме существенного увеличения интенсивности потери массы в интервале 443–733 К, модифицирование бромированных образцов волокна аминсоединениями приводит к смещению этого пика в высокотемпературную область на 55–115 К по сравнению с температурами десорбции брома. Высокотемпературный ($T > 823$ К) эффект потери массы для Бус/ Br_2/En (рис. 3, б) близок к соответствующему эффекту для Бус/ Br_2 и связан с термодеструкцией высокотемпературных кислородсодержащих центров, преимущественно фенольных групп.

В соответствии с температурами максимума десорбции аминированные волокна образуют ряд Бус/ $\text{Br}_2/\text{Et}_2\text{N}$ > Бус/ Br_2/En > Бус/ Br_2/MEA > Бус/ Br_2/SuEn . Поверхностные концентрации при-

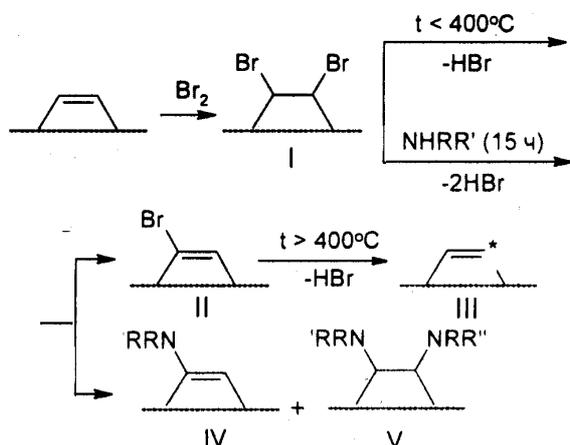
Данные ТГА аминированных образцов

Образец	Δm , г/г	T_{\max} , К	ΔT , К	C_N , моль/г
Бус/Br ₂ /En	0.33	583	473–678	0.87
Бус/Br ₂ /Et ₂ N	0.14	618	443–733	0.62
Бус/Br ₂ /MEA	0.34	573	443–688	0.95
Бус/Br ₂ /SuEn	0.38	558	463–678	0.66

Примечания. Δm — общая потеря массы; T_{\max} — температура максимума десорбции; ΔT — температурный интервал десорбции аминогрупп с поверхности волокна; C_N — концентрация N-содержащих групп.

витых аминов, как и температуры их деструкции, не зависят от природы амина и его молекулярной массы, что подтверждает ковалентное закрепление аминов на поверхности волокна. Разложение больших по размеру групп при более низких температурах (Бус/Br₂/SuEn) можно объяснить увеличением количества центров разложения (количество связей между атомами азота, углерода и серы) и, как следствие, возрастанием вероятности разрыва какой-либо связи в привитом остатке амина. Как правило, разрыв одной из связей влечет деструкцию всего привитого фрагмента. Большое количество привитого моноэтанолamina, вероятно, связано с его более прочной адсорбцией на полярных группах углеродного волокна.

Химические превращения поверхностного слоя при модифицировании бромсодержащих прекурсоров аминосоединениями можно обобщить следующей схемой:



При бромировании волокна происходит присоединение брома к двойной связи с образованием бромсодержащего прекурсора I. При незначительном нагревании бромированных УВ (продукт I) происходит отщепление одной молекулы HBr и образуется продукт II. Дальнейшее нагревание (выше температуры 673 К) сопровождается радикальными процессами и десорбцией второй молекулы HBr с поверхности с образованием продукта III.

При обработке бромированного УВ (I) аминосоединениями происходит отщепление молекулы HBr и замещение второго атома брома на аминогруппу (IV). Возможным является дальнейшее присоединение амина к продукту IV с образованием диаминопроизводного (V). Поскольку концентрация аминогрупп в полученных образцах несколько меньше, чем концентрация брома, аминированные образцы содержат смесь продуктов: 70–90 % IV и 10–30 % V. Неполное замещение брома на аминогруппы связано с возможным параллельным отщеплением второго атома брома в щелочной среде. Небольшие количества продукта V связаны с невысокой реакционной способностью двойной связи (IV) в процессе присоединения второй молекулы амина.

ВЫВОДЫ. Таким образом, проведено бромирование углеродного волокна и получены активные бромсодержащие прекурсоры, содержащие до 1 ммоль/г брома. Десорбция брома с поверхности волокна происходит в достаточно широком температурном интервале в виде двух форм — высоко- и низкотемпературной. Температуры десорбции брома являются достаточно высокими (максимумы при 663 и 753 К), что свидетельствует о химическом закреплении его на поверхности углеродного волокна. Показано, что при обработке бромированного волокна аминосоединениями бром замещается на аминогруппы, концентрация которых составляет 0.62–0.95 ммоль/г. Полученные образцы обладают достаточной термической стабильностью и могут быть использованы как матрицы для нанесения металлов. Катализаторы, полученные на основе галогенсодержащих прекурсоров, могут иметь повышенную активность за счет уменьшения размеров частиц нанесенного благородного металла и более равномерного их распределения на поверхности носителя.

РЕЗЮМЕ. Проведено бромовання вуглецевого волокна Бусофіт і отримані активні прекурсори, в яких бром здатний до подальшого заміщення на азотвмісні функціональні групи. Встановлено, що бромовання вуглецевого волокна рідким бромом приводить до введення в поверхневий шар до 1 ммоль/г бром. Вивчено фізико-хімічні властивості синтезованих зразків. Показано можливість застосування бромвмісних прекурсорів для одержання матеріалів з поверхневими азотвмісними функціональними групами.

SUMMARY. Carbon fibres Busofit were brominated and active precursors in which bromine is capable for further substitution by N-containing functional groups were obtained. It was found that bromination of carbon fibres by liquid bromine leads to the grafting up to 1 mmol/g of bromine onto the surface layer. Physicochemical properties of the samples obtained were investigated. The possibility of using the brominated precursors for the synthesis of materials with surface nitrogen-containing functional groups was shown.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zverev M.P. // *Fibre Chem.* -2002. -**34**, № 6. -P. 456—465.
2. Бекман И.Н., Балек В., Матушек Г., Кеттруп А. // *Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия.* -2000. -**41**, № 5. -С. 338—342.
3. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. // *Activated carbon.* -Amsterdam: Elsevier, 2006.
4. Bansal R.C., Goyal M. *Activated carbon adsorption.* -Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
5. Bandoz T.J. *Activated carbon surfaces in environmental remediation. Interface science and technology.* Vol. 7. -San Diego: Academ. Press, 2006.
6. Figueiredo J.L., Ribeiro M.F.R. // *J. Energy Chem.* -2013. -**22**. -P. 195—201.
7. Meng L., Cho Ki-S., Park S-J. // *Carbon Lett.* -2009. -**10**, № 3. -P. 221—224.
8. Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hennecke M. // *Surf. Coat. Technol.* -2009. -**203**. -P. 3647—3655.
9. Friedrich J.F., Hidde G., Lippitz A., Unger W.E.S. // *Plasma Chem. Plasma Process.* -2013. -**34**, № 3. -P. 621—645.
10. Do Nascimento G.M., Hou T., Kim Y.A. et al. // *Nano Lett.* -2008. -**8**. -P. 4168—4172.
11. Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B. et al. // *Chem. Rev.* -2011. -**112**, № 11. -P. 6156—6214.
12. Salvagione H.J., Martinez G., Ellis G. // *Macromol. Rap. Commun.* -2011. -**32**. -P. 1771—1789.
13. Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hanelt S. et al. // *Carbon.* -2010. -**48**, № 13. -P. 3884—3894.
14. Wettmarshausen S., Kuhn G., Hidde G. et al. // *Plasma Processes Polym.* -2007. -**4**, № 9. -P. 832—839.
15. Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hennecke M. // *Surf. Coat. Technol.* -2009. -**203**, № 23. -P. 3647—3655.
16. Gaier J.R., Ditmars N.F., Dillon A.R. // *Carbon.* -2005. -**43**. -P. 189—193.
17. Jaworske D.A., Gayer J.R., Maciag C., Slabe M.E. // *Ibid.* -1987. -**25**. -P. 779—782.
18. Mathur R.B., Bahl O.P., Kannan A. et al. // *Ibid.* -1996. -**34**. -P. 1215—1220.
19. ISO 1841-1:1996.
20. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. // *Carbon.* -1999. -**37**. -P. 1379—1389.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко
Институт физико-органической химии
НАН Беларуси, Минск
Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко
НАН Украины, Киев

Поступила 09.04.2015