

УДК 676.03+621.794+544.47

Л. Грищенко, канд. хим. наук, liudmyla.grishchenko@yandex.ru,  
А. Вакалюк, асп., А. Беда, канд. хим. наук,  
В. Діюк, канд. хим. наук,  
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,  
А. Мисчанчук, ведущий инж.,  
Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины, Киев,  
В. Радкевич, канд. хим. наук,  
Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА Cl-, Br- И S-СОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Проведено хлорирование углеродного волокна и получены активные хлорсодержащие прекурсоры, в которых хлор способен замещаться на серосодержащие группы. Показано, что хлорирование позволяет получить образцы с большей концентрацией сульфогрупп в поверхностном слое волокна, по сравнению с образцами, синтезированными прямым методом, а также позволяет увеличить термическую устойчивость полученных катализаторов.

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

**Введение.** Углеродные материалы широко используются как наполнители композиционных материалов, микропористые адсорбенты, в том числе медицинского назначения, а также как носители катализаторов процессов органического синтеза [1, 2]. Актуальной является разработка методов целенаправленного модифицирования поверхности углеродных материалов, что открывает пути для создания адсорбентов с высокой селективностью, специфических носителей катализаторов и катализаторов с развитой поверхностью [3, 4]. Особую актуальность приобретает создание кислотно-основных катализаторов на основе углеродных волокон (УВ), которые имеют ряд преимуществ по сравнению с другими углеродными материалами, в частности, повышенную термическую устойчивость углеродной матрицы, возможность получения катализаторов в виде тканых материалов с меньшим влиянием диффузионных осложнений и др.

Основным методом сульфирования углеродных материалов является их обработка олеумом или серной кислотой [5–8]. Этот метод достаточно эффективен при сульфировании различных карбонизатов [9, 10], однако не дает необходимого количества сульфогрупп в случае активированных материалов – углей и волокон. Получение кислотных центров на поверхности углеродных материалов методом пропитки, ограничено, вследствие их недостаточной гидролитической и термической устойчивости [9, 10]. В органическом синтезе для получения соединений с ковалентно-закрепленными функциональными группами часто проводят предварительное хлорирование, с последующим замещением хлора в полученных прекурсорах на различные функциональные группы. Однако в большинстве

работ, посвященных изучению хлорирования углеродных материалов, рассматривается преимущественно их интеркалирование различными хлорсодержащими реагентами с изучением различных свойств полученных материалов [11–13]. В то же время, работы, в которых изучается использование хлорсодержащих прекурсоров для получения на их основе катализаторов или носителей катализаторов, недостаточно представлены в литературе. Газофазное хлорирование четыреххлористым углеродом является одним из наиболее перспективных методов получения хлорсодержащих прекурсоров, поскольку полученные материалы имеют повышенную термическую и гидролитическую устойчивость по сравнению с материалами, полученными в результате использования других методов модифицирования [14]. Данная работа посвящена изучению хлорирования углеродного волокна Бусофит четыреххлористым углеродом и возможности использования хлорсодержащих прекурсоров для получения серосодержащего волокна.

**Экспериментальная часть.** В качестве исходного материала было использовано промышленное углеродное волокно Бусофит, получаемое при карбонизации и активации технической вискозной нити, выпускаемое ОАО "СветлогорскХимволокно" (г. Светлогорск, Беларусь). Процесс получения Бусофита включает карбонизацию вискозной нити при 600°C, с последующей ее активацией водяным паром при 870°C. Содержание углерода в Бусофите достигает 92–96 %, удельная поверхность, определенная методом BET, и суммарный объем пор для него составляют:  $S_{\text{BET}} = 1380 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_s = 0,63 \text{ см}^3/\text{г}$ . Волокно состоит из отдельных нитей диаметром около 6 мкм (рис. 1 а).

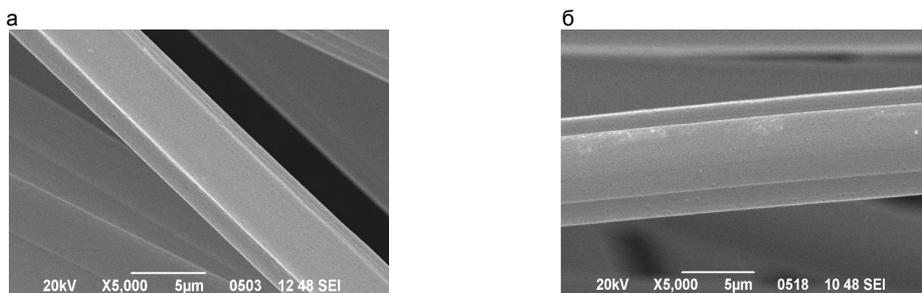


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов: а – Бусофит, б – Бус/CCl<sub>4</sub>. Увеличение 5000 раз.

Модифицирование углеродного волокна проводилось согласно следующим методикам.

**Хлорирование четыреххлористым углеродом:** через навеску УВ (5 г), нагретую до 450°C, пропускали аргон (50 см<sup>3</sup>/мин), содержащий пары CCl<sub>4</sub>, на протя-

жении 2 ч. После проведения реакции образец хлорированного волокна ( $\text{Бус}/\text{CCl}_4$ ) выдерживали в потоке аргона на протяжении 1 ч и охлаждали до комнатной температуры.

**Замещение хлора на сульфогруппы.** 1 г  $\text{Бус}/\text{CCl}_4$  заливали 5 мл концентрированного раствора меркаптоацетата или сульфида натрия и выдерживали при  $120^\circ\text{C}$  15 ч. Для гидролиза полученного S-производного образец, обработанный меркаптоацетатом натрия кипятили в 10 %-ном растворе  $\text{HCl}$  на протяжении 2-х часов; образец, обработанный сульфидом натрия промывали 10 %-ным  $\text{HCl}$  (для перевода образца в H-форму). Затем образцы промывали водой и обрабатывали 30 %-ным раствором пероксида водорода на протяжении 3-х часов для окисления поверхностных S-содержащих групп до сульфогрупп. После этого волокно отмывали дистиллированной водой до нейтрального pH промывных вод и сушили на воздухе при  $120^\circ\text{C}$ . Образец, полученный при обработке меркаптоацетатом натрия обозначен как  $\text{Бус}/\text{CCl}_4/\text{MA}$ , а при обработке сульфидом натрия – как  $\text{Бус}/\text{CCl}_4/\text{Na}_2\text{S}$ . Также для сравнения проводили обработку серосодержащими реагентами исходного волокна по аналогичным методикам. Также были получены бромсодержащие образцы Бусофита [20], которые затем сульфировали по приведенной выше методике.

Удельная поверхность и сорбционный объем полученных образцов были определены из изотерм адсорбции азота, полученных с использованием анализатора площади поверхности и пористости TriStar Micromeritics S10900A. Концентрацию хлора в образцах устанавливали методом Фольгарда с предварительным переводом волокна в растворимую форму, сплавляя его со смесью  $\text{NaOH}$  и  $\text{NaNO}_3$  [15]. Исследования образцов волокна проводили с использованием методов термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПДМС) и термогравиметрии (ТГ) со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в температурном интервале  $30\text{--}800^\circ\text{C}$ . Общее количество кислотных центров ( $C_k$ ) определяли титриметрическим методом, согласно которому предварительно высушенную навеску волокна заливали на 24 часа водным раствором  $\text{NaOH}$ , затем определяли концентрацию  $\text{NaOH}$  в исхо-

дном растворе и в растворе после контакта с образцом и по разнице концентраций находили суммарное количество кислотных центров на поверхности. Газофазную реакцию дегидратации изопропилового спирта изучали в проточной установке в условиях равномерного нагрева со скоростью  $5\text{--}7^\circ\text{C}/\text{мин}$  в интервале температур  $30\text{--}280^\circ\text{C}$ . 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 пропилен ( $t_{100\%}$ ).

**Результаты и их обсуждение.** Согласно данным ТПДМС (рис. 2 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  $600\text{--}700^\circ\text{C}$ ) с образованием  $\text{CO}$  могут быть идентифицированы как фенольные группы [16, 17]. В ТПДМС-спектрах исходного волокна практически не наблюдается присутствия  $\text{CO}_2$ . Десорбция воды ( $m/z$  18) происходит при относительно низких температурах – большая ее часть выделяется при температуре до  $200^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о присутствии на поверхности исходного волокна физически сорбированных форм воды. Относительная интенсивность десорбции воды и оксидов углерода является незначительной, что указывает на присутствие на поверхности исходного волокна кислородсодержащих групп в небольшом количестве и подтверждается методом ТГ. Согласно этому методу, общая потеря массы для исходного Бусофита составляет всего 4,5 %, причем значительная ее часть (больше 2 %) приходится на температурный интервал  $30\text{--}200^\circ\text{C}$ , что связано с десорбцией физически сорбированных форм воды и  $\text{CO}_2$  (рис. 3 а). Потеря массы (до 2,5 %) при температурах, превышающих  $600^\circ\text{C}$ , связана с разложением наиболее устойчивых поверхностных групп Бусофита. Общая концентрация всех кислородсодержащих групп на поверхности волокна, определенная методом потенциометрического титрования составляет 0,29 ммоль/г.

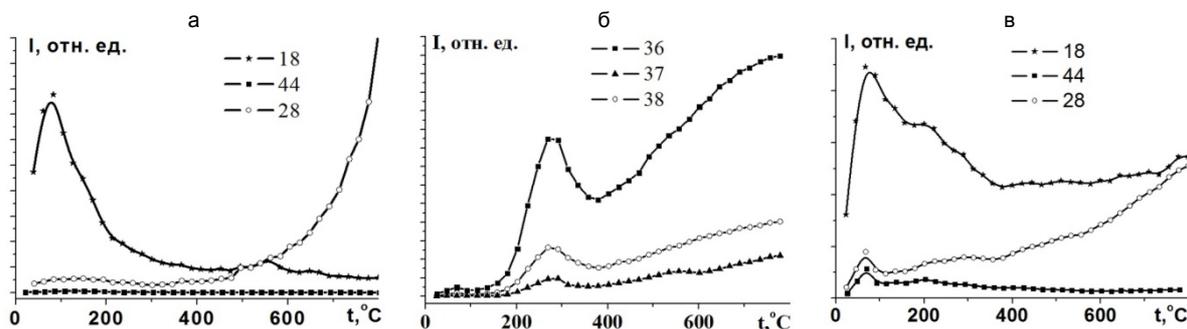


Рис. 2. ТПДМС профили образцов: а – Бусофит, б и в –  $\text{Бус}/\text{CCl}_4$ ; а и в –  $m/z = 18, 28, 44$ , б –  $m/z = 36, 37, 38$ .

Химическим анализом (ХА) установлено, что газофазное хлорирование приводит к введению в поверхностный слой волокна до 2,5 ммоль/г хлора. Хлорирование приводит к существенному (почти на 30 %) уменьшению  $S_{\text{ВЕТ}}$  и  $V_s$  волокна, однако не сопровождается видимыми изменениями морфологии его поверхностного слоя (рис. 1 б). Хлорированное волокно является устойчивым в водной среде, о чем свидетельс-

твует отсутствие хлорид-ионов в воде даже при нагревании Бусофита до температуры  $100^\circ\text{C}$ . Согласно данным ТПДМС, десорбция хлора с поверхности образца  $\text{Бус}/\text{CCl}_4$  происходит в виде  $\text{HCl}$  ( $m/z$  при 36 и 38) при температурах, выше  $200^\circ\text{C}$  (рис. 2 б). Соотношение  $I_{36}:I_{38}$  составляет примерно 3:1, что соответствует природному соотношению изотопов хлора. В масс-спектрах практически отсутствует молекулярный хлор,

а выделение атомарного хлора ( $m/z$  при 37) значительно менее интенсивно и синхронно по отношению к выделению  $\text{HCl}$ . Для Бус/ $\text{CCl}_4$ , по сравнению с исходным волокном, изменяются форма и относительные интенсивности десорбции оксидов углерода и воды (рис. 2 в). Интенсивная и практически стабильная десорбция воды происходит во всем исследуемом температурном интервале. Выделение  $\text{CO}_2$  несколько увеличивается по сравнению с исходным волокном, но остается малоинтенсивным, что указывает на формирование незначительного количества  $\text{CO}_2$ -центров. Заметно увеличивается концентрация низкотемпературных  $\text{CO}$ -центров, десорбирующихся в температурном интервале 200–600 $^\circ\text{C}$ , что указывает на формирование

ангидридных групп [16–17]. Образование этих центров происходит вследствие старения образцов после завершения реакции хлорирования [18]. Согласно данным ТГ общая потеря массы для Бус/ $\text{CCl}_4$  увеличивается по сравнению с исходным волокном до 8,8 %, причем значительная часть потери массы (больше 80 %) происходит в высокотемпературном интервале (выше 500 $^\circ\text{C}$ ), что свидетельствует о достаточно высокой термической устойчивости хлорсодержащих групп (рис. 3 а и 3 б). Значительное содержание хлора и его высокая термическая и гидролитическая устойчивость могут быть объяснены образованием  $\text{CCl}_3$ -групп при хлорировании [14, 18].

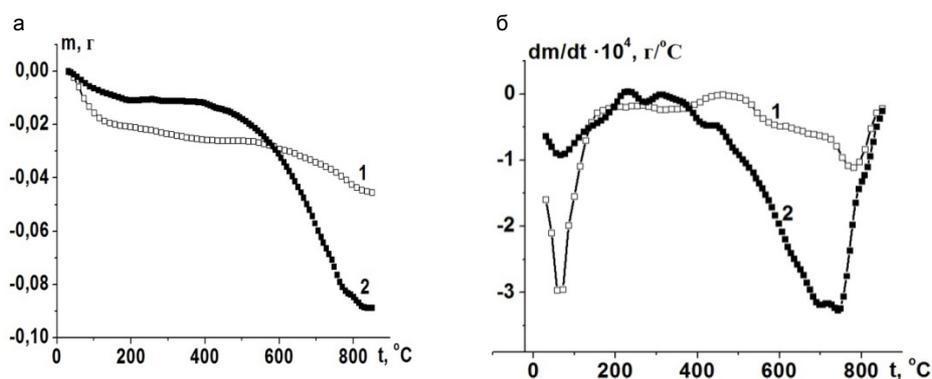


Рис. 3. Температурные зависимости потери массы в интегральной (а) и дифференциальной форме (б) для Бусофита (1) и Бус/ $\text{CCl}_4$  (2).

После модифицирования Бус/ $\text{CCl}_4$  серосодержащими соединениями по обеим методикам наблюдается некоторое увеличение удельной поверхности и объема пор, что связано с протеканием реакции замещения части хлора на серосодержащие группы (таблица). Исследование образцов Бус/ $\text{CCl}_4/\text{MA}$  и Бус/ $\text{CCl}_4/\text{Na}_2\text{S}$  методом ТПДМС показало, что деструкция серосодержащих групп с их поверхности происходит в виде  $\text{SO}_2$  ( $m/z$  при 64) в температурном интервале 60–300 $^\circ\text{C}$

(рис. 4 а), что характерно для сульфогрупп [14]. Согласно данным ХА для образцов волокна, обработанных серосодержащими реагентами на протяжении 15 часов, наблюдается уменьшение концентрации хлора на 25–30 %, а на ТГ кривых для Бус/ $\text{CCl}_4/\text{MA}$  и Бус/ $\text{CCl}_4/\text{Na}_2\text{S}$  появляется новый эффект потери массы ( $\Delta m$ ) в температурном интервале 170–420 $^\circ\text{C}$ , что отвечает разложению сульфогрупп, зафиксированных методом ТПДМС (рис. 4 в, таблица).

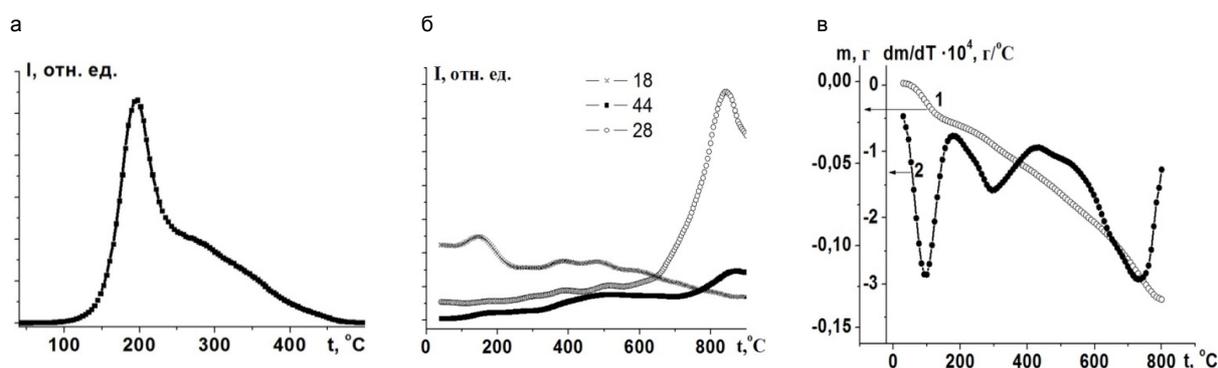


Рис. 4. Типичные ТПДМС профили при  $m/z = 64$  (а) и  $m/z = 18, 44, 28$  (б) и температурные зависимости потери массы (в) в интегральной (1) и дифференциальной форме (2) для серосодержащих образцов (образец Бус/ $\text{CCl}_4/\text{MA}$ ).

Температурный интервал потери массы на кривых ТГ и температура максимума десорбции  $\text{SO}_2$  ( $t_{\text{max}}$ ) с поверхности волокна зависят от метода сульфирования – образцы волокна, полученные при обработке меркаптоацетатом натрия характеризуются более высокой термической устойчивостью, по сравнению с образцами, полученными при обработке сульфидом натрия (таблица). Согласно данным ТПДМС кроме диоксида серы, в температурном интервале 170–420 $^\circ\text{C}$  происходит также

десорбция оксидов углерода, образующихся вследствие разложения различных кислородсодержащих групп – карбоксильных, лактонных и ангидридных [16, 17]. Эти группы, в основном, формируются в результате окисления серосодержащих волокон пероксидом водорода на последней стадии модифицирования волокна (рис. 4 б). Следовательно, эффект потери массы в температурном интервале 170–420 $^\circ\text{C}$  относится к десорбции как сильных кислотных групп (сульфогрупп) так и слабокислотных

ных (кислородсодержащие группы). Согласно полученным данным,  $\Delta t$  увеличивается в ряду: Бус/МА < Бус/Na<sub>2</sub>S < Бус/CCl<sub>4</sub>/МА < Бус/CCl<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>S. Наибольшее количество кислотных групп содержится в образцах Бус/CCl<sub>4</sub>/МА и Бус/CCl<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>S и мало зависит от метода

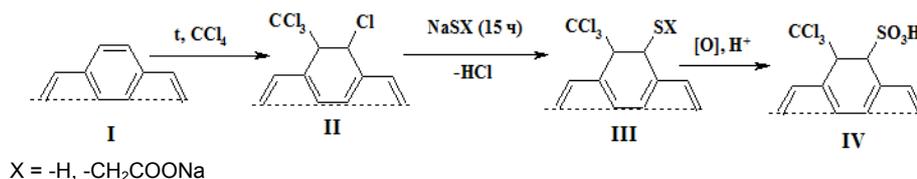
сульфирования. Эти данные согласуются с результатами, полученными при титровании образцов, – общее количество кислотных групп ( $C_K$ ), определенное титриметрически, для серосодержащих образцов составляет 1,10–1,37 ммоль/г (таблица).

Таблица. Свойства поверхности и каталитическая активность модифицированных образцов Бусофита

Образец	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>s</sub> , см <sup>3</sup> /г	t <sub>max</sub> , °C	Δt, г/г	C <sub>K</sub> , ммоль/г	t <sub>100 %</sub> , °C	χ, %
Бусофит	1375	0,63	–	0,006	0,29	–	12*
Бус/CCl <sub>4</sub>	978	0,45	–	0,003	0,13	–	15*
Бус/Br <sub>2</sub>	1075	0,51	–	0,065	0,54	–	3*
Бус/Na <sub>2</sub> S	1035	0,53	250	0,033	1,10	–	91*
Бус/МА	1060	0,48	295	0,032	1,35	–	10*
Бус/CCl <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> S	1138	0,53	270	0,042	1,37	215	100
Бус/CCl <sub>4</sub> /МА	1035	0,48	295	0,040	1,35	220	100
Бус/Br <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> S	1075	0,53	245	0,046	1,57	180	100
Бус/Br <sub>2</sub> /МА	1105	0,55	255	0,041	1,42	200	100

\* приведена конверсия при 250°C.

Химические превращения поверхностного слоя при хлорировании УВ с последующим его модифицированием серосодержащими соединениями можно обобщить следующей схемой:



При хлорировании углеродного волокна (I) происходит присоединение CCl<sub>4</sub> к двойной связи с образованием хлорсодержащего прекурсора (II). Взаимодействие хлорсодержащего прекурсора с серосодержащими агентами приводит к отщеплению хлороводорода от поверхности УВ и присоединению серы в виде SX групп (продукт III). В результате гидролиза S-производного в кислой среде и последующего окисления образуется продукт (IV). Взаимодействие исходного волокна происходит аналогично этой же схеме, однако предварительное хлорирование способствует более полному вовлечению активных центров поверхности углеродного волокна (связей С=С) в реакцию сульфирования.

Следует отметить тот факт, что температуры десорбции SO<sub>2</sub> (t<sub>max</sub>), определенные методом ТГ для Бус/CCl<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>S и Бус/CCl<sub>4</sub>/МА, на 20–35°C выше аналогичных данных для Бус/Na<sub>2</sub>S и Бус/МА, что обусловлено достаточно высокой термической устойчивостью поверхностных CCl<sub>3</sub> групп. Известно, что на термическую устойчивость определенного типа групп, находящихся в поверхностном слое, оказывают существенное влияние все поверхностные группы и, особенно, наименее устойчивые. Например, разложение неустойчивых групп, особенно если их концентрация велика, приводит к перераспределению электронной плотности и определенной перестройке приповерхностного слоя матрицы, что является причиной частичного разложения других групп. В нашем случае, газофазное хлорирование при 450°C приводит как к удалению неустойчивых кислородсодержащих групп, так и формированию термически устойчивых CCl<sub>3</sub> групп, что существенно повышает устойчивость всего поверхностного слоя серосодержащих образцов.

Изучение каталитической активности серосодержащих образцов проводили в модельной реакции – газофазной дегидратации изопропилового спирта. На рис. 5а приведены температурные зависимости степени превращения (χ) изопропилового спирта в пропилен в присутствии образцов с нанесенными сульфогруппами. Для образцов Бус/CCl<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>S и Бус/CCl<sub>4</sub>/МА, в отличие от образцов Бус/МА и Бус/Na<sub>2</sub>S, наблюдается 100 %-ное превращение изопропилового спирта в пропилен при 215–220°C. Каталитическая активность Бус/CCl<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>S и Бус/CCl<sub>4</sub>/МА почти одинакова, что объясняется близкими значениями концентрации как сульфогрупп, так и всех кислотных центров в поверхностном слое этих образцов. Для Бус/МА и Бус/Na<sub>2</sub>S максимальная конверсия спирта составляет 54 и 96 % при температуре 250°C, соответственно. Следует отметить, что исходный Бусофит является малоактивным в данной реакции – максимальная конверсия изопропанола в пропилен при температуре 250°C составляет всего 12 %. Таким образом, каталитическая активность серосодержащих образцов определяется концентрацией привитых кислотных центров, а ряд каталитической активности совпадает с рядом концентрации кислотных групп на поверхности Бусофита.

Образцы Бус/CCl<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>S и Бус/CCl<sub>4</sub>/МА являются более эффективными катализаторами по сравнению с аналогичными каталитическими системами, полученными на основе бромированных образцов [19, 20]. Образцы Бус/CCl<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>S и Бус/CCl<sub>4</sub>/МА имеют высокую устойчивость в реакционной смеси – t<sub>100 %</sub> после второго цикла их использования увеличиваются лишь на 10°C, при этом выход пропилена не изменяется (рис. 5 б).

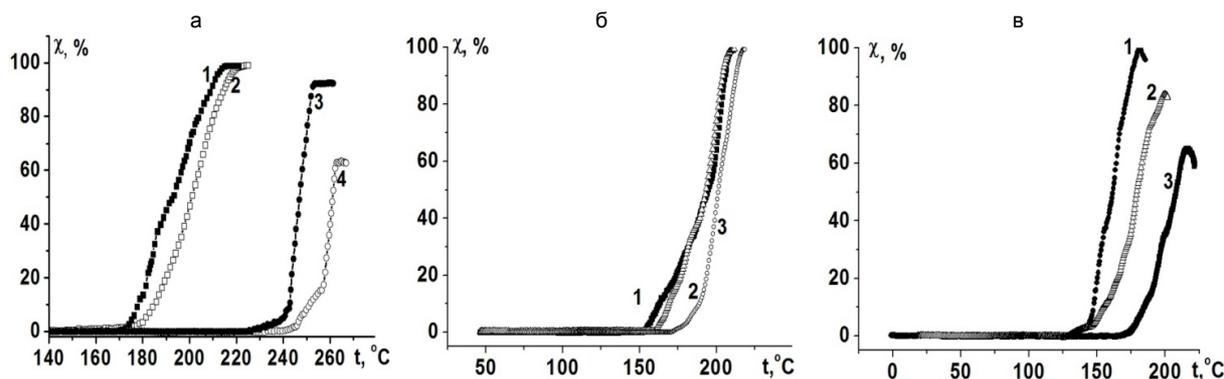


Рис. 5. а - температурные зависимости степени превращения изопропилового спирта в пропилен для волокна с  $\text{SO}_3\text{H}$ -функциональными группами: 1 – Бус/ $\text{CCl}_4/\text{Na}_2\text{S}$ , 2 – Бус/ $\text{CCl}_4/\text{MA}$ , 3 – Бус/ $\text{Na}_2\text{S}$ , 4 – Бус/ $\text{MA}$ ; б и в – температурные зависимости степени превращения изопропилового спирта в пропилен для трех циклов катализа для образцов Бус/ $\text{CCl}_4/\text{Na}_2\text{S}$  и Бус/ $\text{Br}_2/\text{Na}_2\text{S}$  соответственно.

Для сравнения,  $t_{100\%}$  для катализаторов, полученных на основе бромированных прекурсоров в первом цикле нагрева не превышают  $200^\circ\text{C}$ . Однако, уже при втором цикле нагрева температуры катализа существенно возрастают, а максимальный выход пропилена уменьшается до 85–65 %, что связано с дезактивацией образцов вследствие разложения поверхностного слоя (рис. 5 в).

**Выводы.** Таким образом, хлорирование углеродного волокна Бусофит четыреххлористым углеродом приводит к получению активных прекурсоров с содержанием хлора до 2,5 ммоль/г. Обработка хлорсодержащих прекурсоров сульфидом и меркаптоацетатом натрия приводит к замещению части хлора на сульфогруппы. Полученные образцы обладают достаточной термической устойчивостью и могут быть использованы как катализаторы кислотно-основных реакций. Предварительное хлорирование позволяет увеличить каталитическую активность и устойчивость полученных катализаторов при многократном их использовании.

*Работа выполнена при поддержке образовательной программы Кабинета Министров Украины "100+100+100" (согласно постановлению Кабинета Министров Украины от 13.04.2011г. № 411 и № 546 от 16.05.2011 г.).*

#### Список использованных источников

- Zverev M.P. Fibre Chem., 2002, 34 (6), 456–465.
- Linkov V.M., Sanderson R.D., Lapidus A.L., Krylova A.J. Catal. Lett., 1994, 27, 97–101.
- Kang S., Chang J., Ye J. IRECHE, 2013, 5 (2), 133–144.
- Rao B.V.S.K., Chandra Mouli K., Rambabu N., Dalai A.K., Prasad R.B.N. Catal. Commun., 2011, 14, 20–26.
- Clark J.H., Budarin V., Dugmore T., Luque R., Macquarrie D.J., Strelko V. Catal. Commun., 2008, 9, 1709–1714.
- Mo X., Lopez D.E., Suwannakarn K., Liu Y., Lotero E., Goodwin Jr. J.G., Lu C. J. Catal., 2008, 254, 332–338.

Л. Грищенко, канд. хім. наук, liudmyla.grishchenko@yandex.ru,  
 А. Вакалюк, асп, О. Беда, канд. хім. наук,  
 В. Діюк, канд. хім. наук,  
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,  
 О. Місчанчук, провідний інж.,  
 Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, Київ,  
 В. Радквіч, канд. хім. наук,  
 Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі, Мінськ

#### МОДИФІКУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА $\text{Cl}$ -, $\text{Br}$ - I $\text{S}$ -ВМІСНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ГРУПАМИ

Проведено хлорування вуглецевого волокна і отримані активні хлорвмісні прекурсори, в яких хлор здатний заміщатися на сірковмісні групи. Показано, що хлорування дозволяє отримати зразки з більшою концентрацією сульфогруп в поверхневому шарі волокна, в порівнянні із зразками, синтезованими прямим методом, а також дозволяє збільшити термічну стійкість отриманих катализаторів.

**Ключові слова:** вуглецеві волокна, хлорування поверхні, сульфогрупи, дегідратація ізопропилового спирту.

- Dehkoda A.M., West A.H., Ellis N. Appl. Catal. A-Gen., 2010, 382, 197–204.
- Rao B.V.S.K., Mouli K.C., Rambabu N., Dalai A.K., Prasad R.B.N. Catal. Commun., 2011, 14, 20–26.
- Hara M., Yoshida T., Takagaki A., Takata T., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A. Angew. Chem. Int. Edit., 2004, 43 (22), 2955–2958.
- Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A., Hara M. Nature, 2005, 438 (10), 178.
- Schlögl R. Surf. Sci., 1987, 189–190, 861–872.
- Pe´rez-Cadenas A.F., Maldonado-Ho´dar F.J., Moreno-Castilla C. Carbon, 2003, 41, 473–478.
- Gonza´lez J., Ruiz M. del C., Bohe´ A., Pasquevich D. Carbon, 1999, 37, 1979–1988.
- Dijuk V., Zaderko A., Grishchenko L., Yatsymyrskiy A., Lisnyak V. Catal. Commun., 2012, 27, 33–37.
- Williams W.J. Handbook of Anion Determination. London: Butterworths, 1979, 360 p.
- Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. Carbon, 1999, 37, 1379–1389.
- Bansal R.C., Donnet J.-B., Stoeckli F. Active carbon. New York, Basel, Marcel Dekker, 1988, 449 p.
- Грищенко Л.М., Задерко О.М., Безугла Т.М., Вакалюк А.В., Місчанчук О.В., Діюк В.Є. Укр. хім. журнал, 2014, 80 (11), 19–23.  
 Grishchenko L.M., Zaderko O.M., Bezugla T.M., Vakaljuk A.V., Mischanchuk O.V., Dijuk V.Ye. Ukr. Khim. Zh., 2014, 80 (11), 19–23 (in Ukrainian).
- Грищенко Л.М., Безугла Т.М., Музичук Б.О., Вакалюк А.В., Задерко О.М., Місчанчук Б.Г. Укр. хім. журн., 2013, 79 (5), 32–36.  
 Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Muzichuk B.O., Vakaljuk A.V., Zaderko O.M., Mischanchuk B.G. Ukr. Khim. Zh., 2013, 79 (5), 32–36 (in Ukrainian).
- Грищенко Л., Безугла Т., Діюк В., Іщенко О., Місчанчук О. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2016, 1 (52), 58–63.  
 Grishchenko L., Bezugla T., Dijuk V., Ishchenko O., Mischanchuk O. Visnyk Kyivs'koho natsional'noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiia, 2016, 1 (52), 58–63 (in Ukrainian).

Надійшла до редколегії 20.01.17

L. Grishchenko, PhD, liudmyla.grishchenko@yandex.ru,  
A. Vakaliuk, PhD student, O. Byeda, PhD,  
V. Diyuk, PhD,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv  
O. Mischanchuk, leading engineer,  
Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv  
V. Radkevich, PhD,  
Institute of Physical-Organic Chemistry National Academy of Science of Belarus, Minsk

### MODIFICATION OF CARBON FIBER WITH Cl-, Br- AND S-CONTAINING FUNCTIONAL GROUPS

*Chlorination of carbon fibre Busofit was carried out and active chlorine-containing precursors were obtained, chlorine concentration in the surface layer of the obtained samples is 2.5 mmol/g. By TPDMS method it was found that chlorine desorption occurs in the form of HCl (m/z 38 at 36) at temperatures above 200°C. The treatment of chlorinated fibres with aqueous solutions of sodium sulfide or sodium mercaptoacetate provides replacement of surface chlorine by S-containing functional groups. Further oxidation of obtained samples by hydrogen peroxide leads to formation of strong acidic SO<sub>3</sub>H-groups in the surface layer.*

*Thermo-desorption properties of the synthesized materials were studied. According to the TPDMS data desorption of sulfogroups occurs in the form of SO<sub>2</sub> (m/z at 64) in the temperature range 60–300°C. It is shown that the preliminary chlorination allows obtaining samples with higher concentrations of sulfogroups in the fibres surface layer, as compared with the samples synthesized by the direct method. It was found that the concentration of sulfogroups is slightly depends on the method of sulfonation. It is shown that the fibre samples obtained by the treatment of sodium mercaptoacetate are characterized by a little higher thermal stability as compared to the fiber obtained by treatment with sodium sulfide. Modified materials have sufficiently high thermal stability and can be used in acid-base catalysis.*

*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 SO<sub>3</sub>H-groups groups have significantly higher catalytic activity compared to initial ones: conversion of isopropanol to propylene is increased from 2–3 % to 100 %. Temperature of 100 % conversion was chosen to compare catalytic activity of CFs with acidic SO<sub>3</sub>H-groups. The highest catalytic activity of the modified CFs is observed for samples that are obtained from chlorinated precursors treated with sodium sulfide. The lowest activity is observed for samples modified with S-containing compounds without pre-chlorination. In accordance to their catalytic activity all CFs samples are arranged in sequence that fully correlates with the concentration of surface SO<sub>3</sub>H-groups.*

*Preliminary chlorination increases stability of the obtained catalyst when they are used repeatedly. Sulfur-containing catalysts derived from chlorinated fibers have higher stability in catalysis than their analogues derived from the brominated precursors.*

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