

УДК 661.183.2+541.128.13

**Л.М.Грищенко, Т.М.Безугла, Б.О.Музичук, А.В.Вакалюк, О.М.Задерко, Б.Г.Місчанчук**  
**БРОМУВАННЯ ТА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН**  
**СІРКОВІСНИМИ ГРУПАМИ**

Отримано зразки та досліджено фізико-хімічні властивості бромованого вуглецевого волокна на основі поліакрилонітрилу. Показано, що бромовані волокна є активними прекурсорами для одержання сірковмісних кислотно-основних каталізаторів. Досліджено каталітичну активність сірковмісних вуглецевих волокон у реакції дегідратації ізопропанолу в газовій фазі. Встановлено, що попереднє бромовання значно збільшує активність одержаних каталізаторів.

Вуглецеві волокна (ВВ) мають велику питому поверхню та високу термічну і механічну стійкість, що обумовлює можливість їхнього застосування в адсорбційних та каталітичних процесах [1, 2]. Суттєво варіювати властивості ВВ можна шляхом введення в поверхневий шар функціональних груп різної хімічної природи [3, 4]. Одним з найбільш розповсюджених підходів, що застосовується в органічному синтезі для одержання різних похідних, є початкове отримання галогенвмісних прекурсорів та подальше заміщення активного галогену на різноманітні функціональні групи.

Метою даної роботи є вивчення фізико-хімічних властивостей поверхні бромвмісного ВВ прекурсорю, встановлення умов, за яких відбувається заміщення бромовмісних груп на сірковмісні групи, та тестування одержаних кислотно-основних каталізаторів у реакції дегідратації ізопропанолу.

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** Використовували вуглецеве волокно, виготовлене карбонізацією та активуванням (водяна пара) поліакрилонітрилу. Волокна є однорідними і мають товщину близько 5 мкм (рис. 1). Питома поверхня ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) та сорбційний об'єм пор за бензолом ( $V_S$ ) вихідного ВВ складають 950 м<sup>2</sup>/г та 0.65 см<sup>3</sup>/г відповідно.

Бромовання розчином бромовмісного ВВ в водному розчині бромиду калію (Б1). Зразок ВВ обробляли водним розчином, що містив 10 % бромовмісного ВВ та 15 % бромиду калію, протягом 1 год за кімнатної температури. Після бромовання зразок обробляли 10 %-м розчином оксалату калію для видалення фізично сорбованого бромовмісного ВВ. Далі зразок промивали водою до відсутності у промивних водах іонів бромовмісного ВВ та висушували при 120 °С.

Бромовання молекулярним бромом (Б2). Зразок ВВ обробляли рідким бромом, попередньо перегнаним над концентрованою сірчаною кислотою. Після бромовання зразок обробляли так само, як і в попередньому випадку.

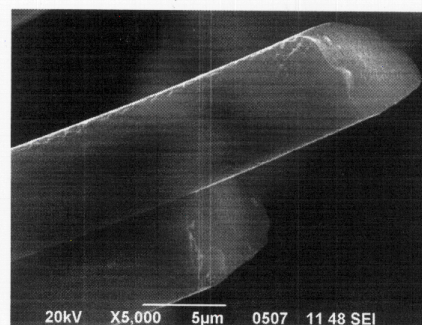


Рис. 1. Фотографія ділянки поверхні ВВ (збільшення в 4000 разів).

Модифікування ВВ меркаптоацетатом натрію з подальшим гідролізом та окисненням поверхневого S-похідного (S). Зразки ВВ-Б1 та ВВ-Б2 заливали концентрованим розчином меркаптоацетату натрію і витримували протягом 15 год при 120 °С. Для гідролізу та окиснення отриманого S-похідного зразок кип'ятили з 15 %-ю HCl, обробляли 30 %-м H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, промивали водою та висушували при 120 °С. За аналогічною методикою проводили обробку вихідного (небромованого) ВВ. У такий спосіб було одержано зразки ВВ-Б1-S, ВВ-Б2-S та ВВ-S відповідно.

Зразки були досліджені за допомогою методів хімічного аналізу (ХА) [5, 6], термогравіметрії (ТГ) та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС). При використанні методу ТПД МС зразки поміщали у квар-

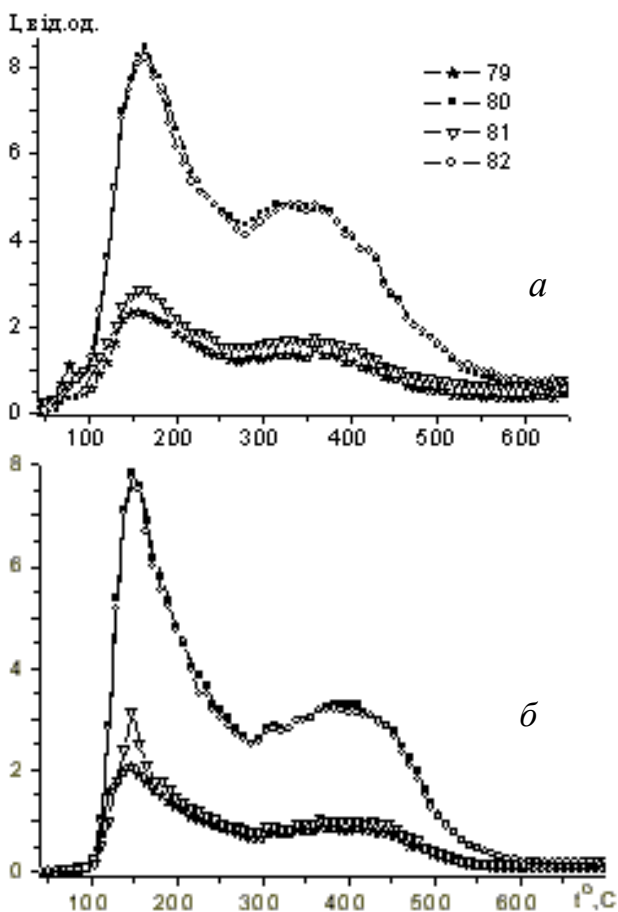


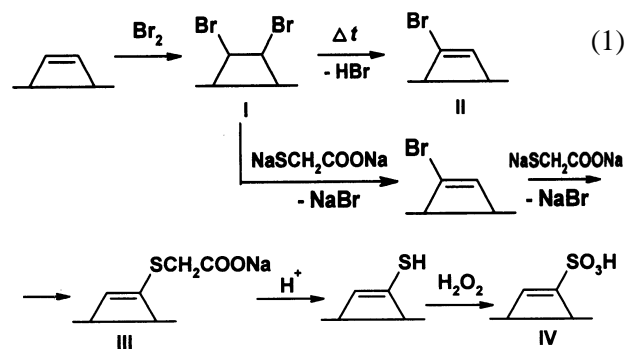
Рис. 2. ТПД мас-спектри для зразків ВВ-Б1 (а) і ВВ-Б2 (б) ( $m/z$  79, 80, 81 і 82).

цеву ампулу, що з'єднана з мас-спектрометром МХ 7304 А (роздільна здатність — 40000), де вакуумували до  $10^{-4}$  Па при  $25^\circ\text{C}$  для видалення фізично сорбованих речовин. За допомогою ПЕОМ записували мас-спектри продуктів десорбції в діапазоні температур  $25\text{—}850^\circ\text{C}$  зі швидкістю нагрівання  $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ .

Зразки з поверхневими сірковмісними групами протестовано в модельній реакції газозфазної дегідратації ізопропанолу. Реакцію проводили в неізотермічних умовах у температурному інтервалі  $25\text{—}300^\circ\text{C}$ . Концентрація спирту в потоці аргону ( $45\text{ мл}/\text{хв}$ ) складала  $1.18 \cdot 10^{-3}$  моль/л, швидкість нагрівання —  $7\text{—}8^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Окремими дослідженнями було встановлено, що за будь-якої температури єдиним продуктом реакції є пропілен. Концентрацію пропілену визначали ІЧ-спектрометрично (спектрофотометр Specord 71-IR) на

частоті поглинання  $\nu_{\text{C}=\text{H}}$  пропілену  $3100\text{ см}^{-1}$ . Мірою каталітичної активності виступала температура 100 %-го перетворення спирту в пропілен.

За даними ХА концентрація бром у ВВ-Б1 і ВВ-Б2 складає  $0.4$  та  $0.5$  ммоль/г відповідно. Методом ТПДМС (рис. 2) встановлено присутність у продуктах десорбції фрагментів з  $m/z$  80 і 82 (HBr) у рівній кількості, що відповідає природному співвідношенню ізоотопів бром. Виділення фрагментів з  $m/z$  79 і 81 (Br) є значно менш інтенсивним і повністю симпатним температурній залежності виділення HBr, що вказує на утворення Br внаслідок дисоціації HBr у мас-спектрометрі. Наведені дані вказують на те, що основним бромвмісним продуктом десорбції з поверхні ВВ-Б1 і ВВ-Б2 є HBr. Десорбція HBr відбувається в досить широкому температурному інтервалі (рис. 2), що свідчить про енергетичну неоднорідність поверхневих центрів, які беруть участь у бромованні. Кількість HBr, що десорбується в температурних інтервалах  $100\text{—}300$  і  $300\text{—}600^\circ\text{C}$ , є приблизно однаковою, що дозволяє запропонувати стабільний механізм десорбції. Бромовання поверхні ВВ можна представити схемою (1), згідно з якою бром приєднується до подвійного зв'язку (продукт I). При незначному нагріванні бромованого ВВ (продукт I) відбувається відщеплення однієї молекули HBr і утворюється продукт II. Подальше нагрівання при  $t > 300^\circ\text{C}$  супроводжується радикальними процесами і десорбцією другої молекули HBr з поверхні:



Необхідно зазначити, що бромовання за запропонованими методиками супроводжується помітним окисненням вуглецевої матриці. Внаслідок паралельного окиснення на поверхні ВВ-Б1 і ВВ-Б2 формуються різні кисневмісні функціональні групи, про що свідчить значна десорбція  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  в усьому дослідженому ін-

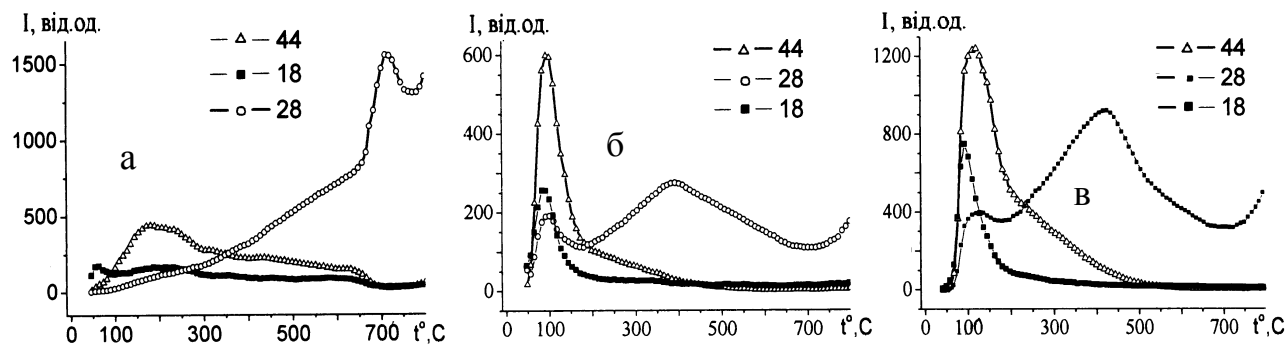


Рис. 3. ТПД мас-спектри для зразків ВВ (а), ВВ-Б1 (б) і ВВ-Б2 (в) ( $m/z$  18, 28 і 44).

тервалі температур (рис. 3). Можна виділити три температурні інтервали, які відповідають деструкції поверхневого шару ВВ-Б1 та ВВ-Б2. При 40—180 °С відбувається десорбція слабкозв'язаних форм  $\text{CO}_2$ , що утворюються при взаємодії  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$  з поверхневими кисневмісними групами. В температурному інтервалі 200—700 °С відбувається термодеструкція карбоксильних, лактонних (продукт розкладання  $\text{CO}_2$ ), ангідридних (продукти розкладання  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$ ) та частини фенольних груп (продукт розкладання  $\text{CO}$ ). Виділення  $\text{CO}$  є інтенсивним в температурному інтервалі 250—650 °С з максимумом при 370—430 °С. За температур, вищих ніж 700 °С, розкладаються найбільш стійкі фенольні та карбонільні групи (продукт розкладання  $\text{CO}$ ).

Прищеплений бром (продукт I) є достатньо стійким і не гідролізує при тривалому зберіганні зразків за кімнатної температури як на повітрі, так і в воді (відсутність бромід-іонів у рідкій фазі). При нетривалому кип'ятінні з водою зразків ВВ, модифікованих за обома методиками, гідроліз також не відбувається, про що свідчить відсутність іонів броду у фільтраті. Однак при обробці лугами, особливо при нагріванні, поверхневий бром гідролізує доволі швидко. Так, при обробці ВВ-Б1 і ВВ-Б2 10 %-м розчином  $\text{KOH}$  при кімнатній температурі вміст броду зменшується протягом 5 год з 0.5 до 0.07 ммоль/г, а при обробці  $\text{KOH}$ , що має концентрацію 20 %, гідроліз поверхневого броду перебігає дуже швидко (рис. 4).

Таким чином, при обробці лугом можна видалити частину броду з поверхні зразків ВВ-Б1, ВВ-Б2 (утворюється продукт II) або весь прищеплений бром у залежності від часу обробки. У процесі видалення броду обробка основами та

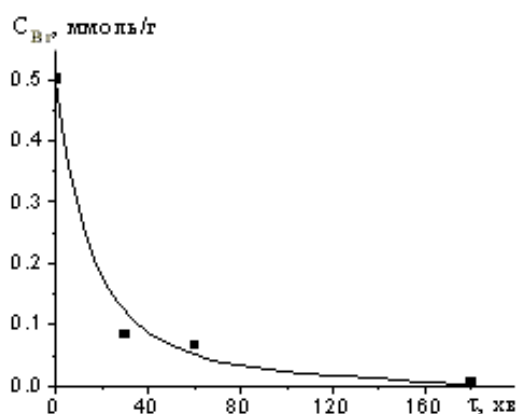


Рис. 4. Залежність зміни концентрації броду від часу обробки 20 %-м розчином лугу при 120 °С для зразка ВВ-Б2.

термічна обробка дають подібні результати і перебігають через стадію утворення продукту II (схема (1)). Одержані кінетичні дані з десорбції броду під дією  $\text{KOH}$  (рис. 4) та термодеструкції поверхневого шару ВВ-Б1 і ВВ-Б2 (рис. 2) повністю узгоджуються з раніше встановленим механізмом модифікування активованого вугілля бродом та нуклеофільними агентами [7], що свідчить про однакові хімічні властивості поверхневого шару та активних центрів цих вуглецевих матеріалів.

Типова температурна залежність втрати маси для зразків ВВ-S, ВВ-Б1-S і ВВ-Б2-S приведена на рис. 5. Подібні закономірності спостерігались і при дослідженні зразків активованого вугілля, що містить на поверхні сульфогрупи [7]. На цій залежності можна виділити три значні ефекти зміни маси: до 150 °С — десорбція води, 150—280 °С — деструкція прищеплених сульфогруп (супроводжується виділенням  $\text{SO}_2$ ) [8, 9],

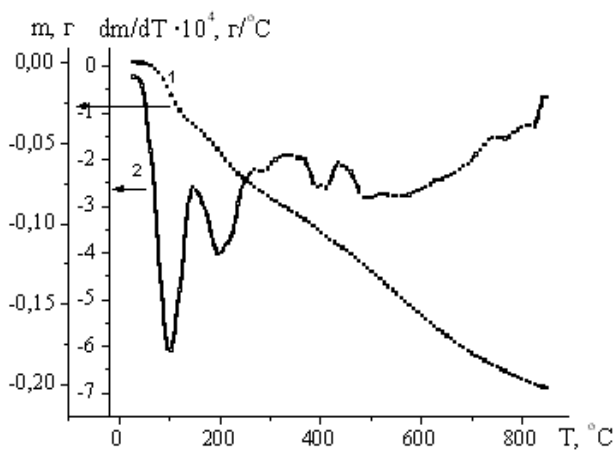


Рис. 5. Типові температурні залежності втрати маси в інтегральній (1) та диференціальній формі (2) для ВВ-В2-С.

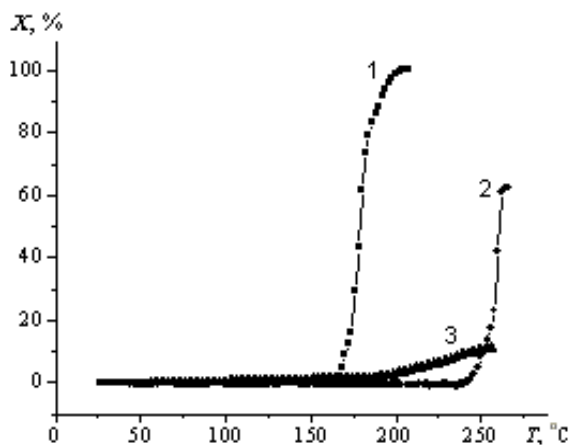


Рис. 6. Температурні залежності конверсії ізопропанолу в пропілен для зразків: 1 — ВВ-В1-С; 2 — ВВ-С; 3 — ВВ вихідне.

300—800 °С — деструкція кисневмісних поверхневих груп. Температурний інтервал, що відповідає розкладанню сульфогруп для ВВ-В1-С і ВВ-В2-С, складає 150—280 °С з максимумом при 200 °С. Зразки ВВ-В1-С і ВВ-В2-С у порівнянні з ВВ-С характеризуються більшими ефектами втрати маси в температурному інтервалі 150—280 °С, що вказує на більшу концентрацію прищеплених сульфогруп. Визначений температурний інтервал деструкції прищеплених груп свідчить про їх достатню стійкість і можливість використання одержаних зразків у кислотно-основному каталізі.

Таким чином, при взаємодії бромованих зразків ВВ з меркаптоацетатом натрію відбува-

ється заміщення прищепленого броду на залишки меркаптоацетату (схема (1)). Проміжний продукт ІІІ в результаті стадій гідролізу та окиснення перетворюється на ВВ, що містить в поверхневому шарі сульфогрупи (продукт ІV). Концентрація сірковмісних груп у зразках ВВ-В1-С і ВВ-В2-С, визначена методом ХА, складає близько 0.5 ммоль/г.

Дані по каталітичній активності ВВ-В1-С, ВВ-С у реакції дегідратації ізопропанолу порівняно з вихідним ВВ приведені на рис. 6. Як видно з рисунка, вихідне ВВ не проявляє каталітичної активності в досліджуваному процесі до 170—180 °С. При збільшенні температури до 250 °С конверсія ізопропанолу ( $\chi$ ) є невеликою і не перевищує 11—12 %. Модифікування ВВ меркаптоацетатом з подальшим одержанням поверхневих сульфогруп без проміжної стадії бромовання дозволяє отримати каталітично активні системи, однак конверсія ізопропанолу для них складає лише 62 % при 265 °С, а при збільшенні температури ці зразки втрачають активність внаслідок деструкції прищеплених сульфогруп (рис. 5). Невелика активність зразку ВВ-С пояснюється невисокою поверхневою концентрацією сульфогруп, що пов'язано із залученням лише незначної частини найбільш активних подвійних зв'язків ВВ у реакцію з меркаптоацетатом натрію. Використання бромвмісних прекурсорів у реакції з меркаптоацетатом натрію суттєво збільшує поверхневу концентрацію сульфогруп, у результаті чого для зразків ВВ-В1-С і ВВ-В2-С спостерігається 100 %-ва конверсія ізопропанолу при 200 °С.

Таким чином, у результаті бромовання вуглецевих волокон отримано активні прекурсори, в яких бром здатний заміщуватись на сірковмісні групи. Синтезовано активні катализатори реакції дегідратації ізопропанолу і показано, що попереднє бромовання значно підвищує каталітичну активність синтезованих матеріалів.

**РЕЗЮМЕ.** Получены образцы и исследованы физико-химические свойства бромированных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила. Показано, что бромированные волокна являются активными прекурсорами для получения серусодержащих кислотно-основных катализаторов. Исследована каталитическая активность серусодержащих углеродных волокон в реакции дегидратации изопропанола в газовой фазе. Установлено, что предварительное бром-

рование значительно увеличивает активность полученных катализаторов.

SUMMARY. The samples of brominated carbon fibers based on polyacrylonitrile were obtained and their physicochemical properties were investigated. It was shown that brominated fibers are active precursors for obtaining sulphur acid-base catalysts. It was investigated the catalytic activity of the sulphur-containing carbon fibers in the isopropanol dehydration in the gas phase. It was shown that preliminary bromination increases the activity of the catalysts obtained.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Tse-Haoko Ko, Chiranairadul P., Chung-Hua Lin* // J. materials sci. letters. -1992. -**11**, №1. -P. 6—8.

2. *Linkov V.M., Sanderson R.D., Lapidus A.L., Krylova A.J.* // Catal. Letters. -1994. -**27**, № 2. -P. 97—101.
3. *Antoniadou S., Jannakoudakis A.D., Jannakoudakis P.D., Theodoridou E.* // J. appl. electrochem. -1992. -**22**, № 11. -P. 1060—1064.
4. *Barriere F., Downard A.J.* // J. Solid State Electrochem. -2008. -**12**, № 1. -P. 1231—1244.
5. *ISO 1841-1:1996.*
6. *ISO 5931:2000.*
7. *Задерко А.Н., Дюк В.Е., Бударин В.Л. и др.* // Катализ и нефтехимия. -2007. -№ 15. -С. 70—73.
8. *Задерко О.М., Гріценко Л.М., Дюк В.Є. та ін.* // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. Хімічні науки. -2008. -№ 46. -С. 45—47.
9. *Дюк В.Є., Гріценко Л.М., Задерко, О.М. та ін.* // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 1. -С. 34—39.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 18.01.2013