

^аЛ.М. Гріщенко, ^аТ.М. Безугла, ^бВ.В. Трачевський, ^аА.В. Вакалюк, ^аО.М. Задерко, ^аВ.Є. Діюк, ^аО.В. Іщенко

ОСОБЛИВОСТІ БРОМУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА У РІДКІЙ ФАЗІ ТА У НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ГАЗОВОМУ РОЗРЯДІ

^аКиївський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ
^бНаціональний авіаційний університет, м. Київ

Одержано зразки та досліджено фізико-хімічні властивості вуглецевого волокна, бромованого в рідкій фазі та у низькотемпературному газовому розряді. Показано, що одержані матеріали можуть бути використані як прекурсори для синтезу волокон, що містять на поверхні кислотні (SO_3H) групи. Зразки з поверхневими SO_3H групами проявляють високу каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропілового спирту. Каталізатори, одержані на основі бромованих у низькотемпературному газовому розряді волокон, характеризуються вищою стійкістю порівняно зі зразками, одержаними рідкофазним методом.

Ключові слова: вуглецеві волокна, бромовання, модифікування поверхні, плазмохімічне оброблення, гетерогенні каталізатори.

Вуглецеві волокна (ВВ) належать до мікропористих матеріалів, що характеризуються високою термічною та механічною стійкістю. Перспективним є використання волокон як селективних сорбентів та носіїв каталізаторів. Адсорбційно-каталітичні властивості волокон можна покращити за рахунок модифікування їх поверхневого шару різними функціональними групами. Особливий інтерес становить одержання активних прекурсорів на основі галогенованого ВВ, в якому галоген здатний до заміщення на інші функціональні групи. Такі модифіковані вуглецеві матеріали можуть бути використані як селективні сорбенти та носії каталізаторів [1,2]. Плазмохімічне оброблення поверхні, зокрема бромовання бромом або його похідними, є ефективним методом модифікування поверхневого шару та широко використовується для подальшого нуклеофільного заміщення броду на різні органічні функціональні групи [3,4]. Як було раніше встановлено [5,6], бромовання активованого вугілля в рідкій фазі (рідким бромом або водним розчином комплексу $\text{Br}_2 \cdot \text{KBr}$) призводить до суттєвого окиснення поверхні, тому в даній роботі здійснено порівняння рідко- і газофазного методу бромовання ВВ.

Метою даної роботи було одержання активних бромовмісних прекурсорів шляхом бромовання ВВ у рідкій фазі та у низькотемпературному газовому розряді, одержання на їх основі кислотно-основних каталізаторів і дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованих

зразків.

Як вихідний матеріал використовували вуглецеве волокно, виготовлене шляхом карбонізації та активуванням поліакрилонітрилу (ПАН). Питома поверхня ($S_{\text{ВЕТ}}$) та сорбційний об'єм пор за водою (V_S) вихідного ВВ складають $900 \text{ м}^2/\text{г}$ та $0,19 \text{ см}^3/\text{г}$, відповідно.

Бромовання молекулярним бромом у рідкій фазі

Зразок ВВ (5 г) обробляли рідким бромом (10 мл) при кімнатній температурі протягом години. Після бромовання зразок обробляли 10%-ним розчином оксалату калію для видалення фізично сорбованого броду. Далі зразок промивали водою до відсутності у промивних водах бромід-іонів та висушували при 120°C . Зразки, одержані таким методом, позначені як ВВ- $\text{Br}_2(\text{p})$.

Плазмохімічне оброблення поверхні

Бромовання поверхні ВВ парою броду виконували в умовах високочастотного безелектродного плазмового розряду при частоті 27,12 МГц. Перед модифікуванням зразки ВВ (2 г) висушували на повітрі при 120°C протягом 1 год та вакуумували в установці (об'єм 3 л) перед проведенням експерименту. Плазмохімічне оброблення поверхні волокна здійснювали в низькотемпературному розряді в атмосфері броду протягом 5, 10, 15 та 20 хв при тиску $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$ Для подальших досліджень були використані зразки з концентрацією броду 0,58 та 0,90 ммоль/г, які позначені як ВВ- $\text{Br}_2(\text{п}1)$ та ВВ- $\text{Br}_2(\text{п}2)$, відповідно.

Модифікування ВВ меркаптоацетатом натрію з подальшим гідролізом та окисненням S-похідного

Зразки вихідного та бромованого волокна заливали концентрованим розчином меркаптоацетату натрію (МА) і витримували протягом 15 год при 120°C. Для гідролізу та окиснення отриманого S-похідного зразок кип'ятили з 15% HCl, обробляли 30% H₂O₂, промивали водою та висушували при 120°C. Одержані зразки позначені як ВВ-МА, ВВ-Br₂(р)-МА, ВВ-Br₂(п1)-МА та ВВ-Br₂(п2)-МА, відповідно.

S-вмісні зразки були досліджені за допомогою методів хімічного аналізу (ХА) [7], термогравіметрії (ТГ) та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС). Дослідження методом ТГ здійснювали в середовищі аргону в температурному інтервалі 30–800°C із швидкістю нагрівання 10°C/хв. При використанні методу ТПД МС зразки поміщали у кварцову ампулу, що з'єднана з мас-спектрометром МХ 7304 А (роздільна здатність – 40 000), де вакуумували до 10⁻⁴ Па при 25°C для видалення фізично сорбованих речовин. За допомогою програмного забезпечення записували мас-спектри продуктів десорбції в діапазоні температур 25–850°C із швидкістю нагрівання 10°C/хв.

Зразки, що містять поверхневі сірковмісні групи, було протестовано в модельній реакції газофазної дегідратації ізопропілового спирту. Реакцію виконували в неізотермічних умовах в температурному інтервалі 25–300°C (швидкість нагрівання 7–8°C/хв, концентрація спирту в потоці аргону 1,18·10⁻³ моль/л). Концентрацію пропілену визначали ІЧ-спектрометрично (спектрофотометр SPECORD 71-IR) на частоті поглинання $\nu_{C=C-H}$ пропілену 3100 см⁻¹. За міру каталітичної активності було обрано температуру 100%-вого перетворення спирту в пропілен.

Методом хімічного аналізу встановлено, що після виконання бромовання волокна у рідкій фазі концентрація бром у ВВ-Br₂(р) складає 0,5 ммоль/г. Вміст бром у зразках, які піддавали плазмохімічному обробленню, залежить від часу дії низькотемпературного розряду на поверхню волокна та від кількості бром у, введеного в зону розряду. При введенні в зону низькотемпературного розряду бром у кількості 5 мл, його концентрація в зразку ВВ збільшується при зростанні часу обробки і при 20-ти хвилинному обробленні досягає 0,9 ммоль/г (рис. 1).

Методом ТПДМС (рис. 2,а) встановлено, що при нагріванні зразка ВВ-Br₂(р) в продуктах десорбції присутні фрагменти з m/z 80 і 82 (HBr). Виділення фрагментів з m/z 79 і 81 (Br) є значно менш інтенсивним і повністю симбатним виділенню HBr, що вказує на утворення Br внаслідок дисоціації HBr в мас-спектрометрі. Десор-

бція HBr, що є основним бромовмісним продуктом десорбції, відбувається в досить широкому температурному інтервалі – 100–550°C; кількість HBr, що десорбується в температурних інтервалах 100–300 (Δt₁) і 300–600°C (Δt₂), є приблизно однаковою (табл. 1).

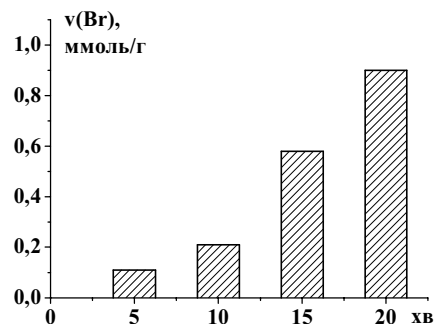


Рис. 1. Залежність концентрації бром у в поверхневому шарі волокна від часу оброблення при модифікуванні у низькотемпературному газовому розряді

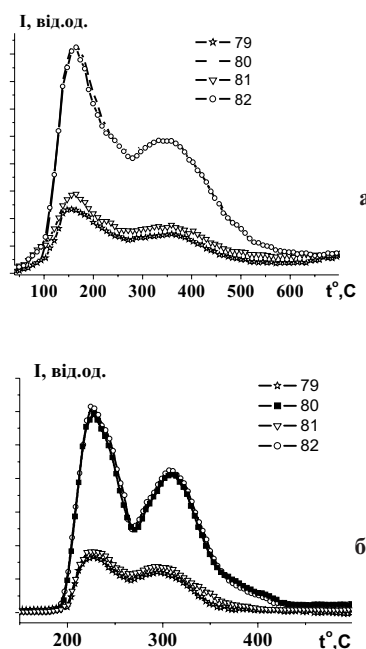


Рис. 2. ТПД-мас профілі для волокна, бромованого у рідкій фазі (а) та в низькотемпературному газовому розряді (б) (m/z при 79, 80, 81 і 82)

Розкладання ВВ-Br₂(п1) та ВВ-Br₂(п2) також відбувається з виділенням бромоводню, але температурний інтервал виділення HBr (200–450°C) для цих зразків є значно вузьким в порівнянні з температурним інтервалом виділення HBr для ВВ-Br₂(р) (рис. 2,б). Ці дані свідчать, що бромовання в газовій фазі перебігає за участю більш енергетично однорідних центрів поверхні. Температури максимумів виділення бромоводню (t_{1m} та t_{2m}) за своїми значеннями дозволяють стверджувати, що, незважаючи на ме-

Дані ТГ бромованого ВВ: температурні інтервали та максимуми десорбції бром, визначені методами ТПДМС та ТГ

Зразок	ТПДМС				ТГ			
	$\Delta t_1, ^\circ\text{C}$	$t_{1m}, ^\circ\text{C}$	$\Delta t_2, ^\circ\text{C}$	$t_{2m}, ^\circ\text{C}$	$\Delta t', ^\circ\text{C}$	$t_m', ^\circ\text{C}$	$\Delta t'', ^\circ\text{C}$	$t_m'', ^\circ\text{C}$
ВВ-Br ₂ (р)	100–270	165	270–550	345	180–305	230	305–710	565
ВВ-Br ₂ (п1)	200–270	225	270–430	305	180–305	250	305–700	595
ВВ-Br ₂ (п2)	200–275	230	280–435	310	180–310	245	310–700	575

тод бромовання, на поверхні ВВ утворюються дві форми хемосорбованого бром (табл. 1).

Як видно з рис. 3,а на поверхні вихідного волокна присутні кисневмісні групи, деструкція яких відбувається при високих температурах (>550°C) з виділенням СО. Вони можуть бути ідентифіковані як фенольні групи [8]. Розкладання термодесорбційних кривих виділення СО та СО₂ за функціями Гауса дозволяє встановити, що на поверхні ВВ в невеликій кількості присутні також карбоксильні групи (інтервал 100–300°C) та ангідридні і лактонні групи (інтервал 350–550°C) [8].

Бромовання ВВ в рідкій фазі призводить до помітного окиснення вуглецевої матриці, про що свідчить зміна форми та відносних інтенсивностей виділення СО, СО₂ і Н₂О (рис. 3,б). Внаслідок паралельного окиснення на поверхні ВВ-Br₂(р) формуються низькотемпературні СО та СО₂ центри. Згідно з ТПДМС-спектрами найбільш інтенсивно відбувається десорбція СО (температурний інтервал 300–500°C з максимумом при 430°C), що згідно з літературними даними відповідає розкладанню лактонних та ангідридних груп [8]. Значною також залишається десорбція СО в високотемпературній області, що вказує на високу концентрацію фенольних груп на поверхні ВВ-Br₂(р). Бромовання в рідкій фазі також призводить до інтенсивного формування карбоксильних груп, про що свідчить виділення СО₂ в температурному інтервалі 100–300°C.

Для зразків ВВ-Br₂(п1) та ВВ-Br₂(п2) сигнали, які відповідають десорбції СО та СО₂ (рис. 3,в), характеризуються значною інтенсив-

ністю лише у вузькому температурному інтервалі 200–300°C, що вказує на формування карбоксильних груп при газофазному бромованні. Найбільш імовірним поясненням виділення СО та СО₂ у дуже вузькому температурному інтервалі є узгоджена десорбція СО, СО₂ та НВг. В інших температурних інтервалах значного виділення СО та СО₂ не спостерігається, що свідчить про закономірне зменшення впливу окиснення поверхні при бромованні плазмохімічним методом порівняно з бромованням у рідкій фазі. Отже, окиснення може бути конкуруючою реакцією за відношенням до бромовання та перебігати за участю тих самих активних центрів поверхні, що в кінцевому результаті призводить до зменшення вмісту бром у зразку ВВ-Br₂(р) порівняно з ВВ-Br₂(п1) та ВВ-Br₂(п2).

Дані ТГ для вихідного та бромованих зразків ВВ наведено на рис. 4. Як видно з наведених залежностей, загальна втрата маси для бромованих зразків (рис. 4,а) є значно більшою (більш, ніж у 3 рази) порівняно з вихідним волокном, а також з'являються нові максимуми на диференціальних кривих втрати маси (рис. 4,б). На диференціальних кривих для бромованих ВВ присутні, як правило, три ефекти втрати маси: перший при 100±20°C, що відповідає виділенню сорбованої води з поверхні зразків; другий – при 200±30°C, що відповідає виділенню низькотемпературних форм бром, СО та СО₂; третій при 580±20°C, що відповідає виділенню високотемпературної форми бром та оксидів вуглецю. При аналізі кривих ТГ було враховано відносні інтенсивності та температурні інтервали виділення

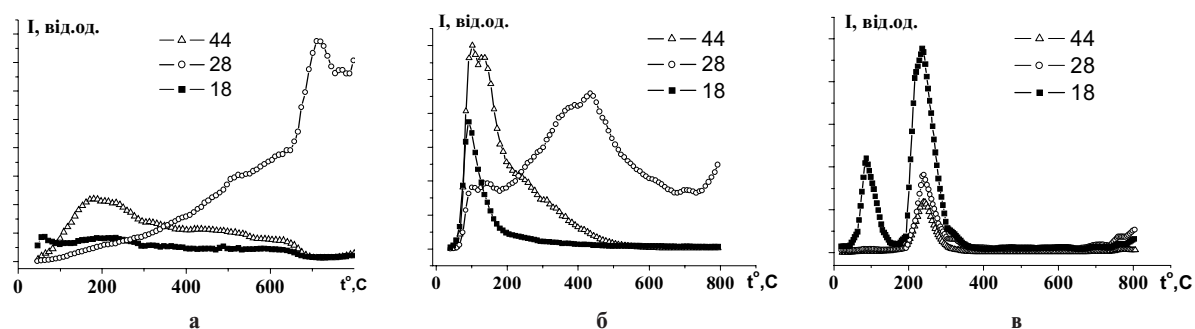


Рис. 3. ТПД-мас профілі для вихідного волокна (а), бромованого у рідкій фазі (б) та в низькотемпературному газовому розряді (в), (m/z при 18, 28 і 44)

СО, СО₂ і бромовмісних продуктів десорбції, одержаних методом ТПДМС. Виділення низькотемпературної форми бромиду з поверхні ВВ-Br₂(р), ВВ-Br₂(п1) та ВВ-Br₂(п2) відбувається в температурному інтервалі (Δt) 180–310°C з максимумом (t_m) при 240±15°C (табл. 1). При зростанні тривалості оброблення у плазмі збільшується загальна втрата маси, а також втрата маси в інтервалі 180–310°C, що відповідає розкладанню низькотемпературної форми бромиду з зразку. Максимум виділення високотемпературної форми бромиду для цього зразка дещо зміщується у область високих температур – на 10–30°C. Крім того, всі залежності втрати маси для зразків, модифікованих плазмохімічно, мають чітко виражені максимуми десорбції обох форм бромиду на відміну від зразка ВВ-Br₂(р). Це підтверджує факт утворення більш енергетично однорідних бромовмісних центрів на поверхні ВВ-Br₂(п1) та ВВ-Br₂(п2) порівняно з ВВ-Br₂(р).

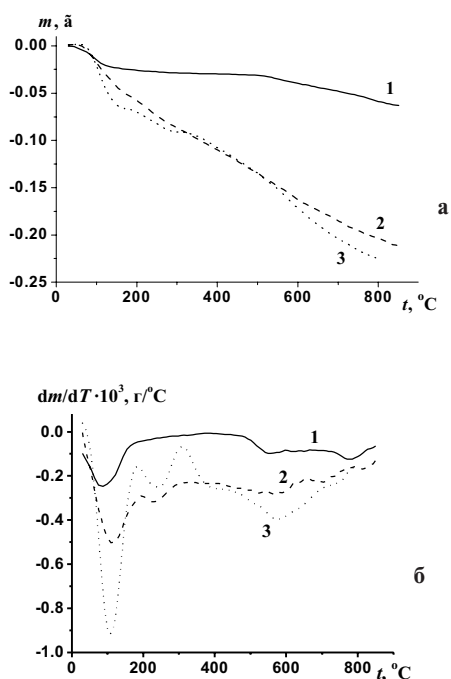


Рис. 4. Температурні залежності втрати маси для зразків вихідного (1), бромованого у рідкій фазі (2) та в низькотемпературному газовому розряді (3) волокна в інтегральній (а) та диференціальній (б) формі

Наведені температури десорбції бромиду вказують на досить значну термічну стійкість одержаних зразків та підтверджують ковалентне закріплення бромиду на поверхні ВВ. З іншого боку, десорбція низькотемпературної форми бромиду в інтервалі 200–300°C свідчить про її високу реакційну здатність та можливість заміщення на інші типи функціональних груп.

Наступним етапом роботи було дослідження методом ТГ вихідного та бромованого волокна, модифікованого меркаптоацетатом натрію. На температурних залежностях втрати маси зразків, оброблених меркаптоацетатом натрію, зафіксовано значний ефект втрати маси (Δt) в інтервалі температур 150–340°C (рис. 5). Оскільки, за даними хімічного аналізу встановлено, що бромиду у даних зразках немає (або він присутній у слідових кількостях для зразка ВВ-Br₂(п2)-МА), можна стверджувати, що вказаний ефект відповідає десорбції S-місних груп з поверхні волокна. Газоподібним продуктом десорбції S-місних груп з поверхні ВВ є SO₂, тому ці групи можуть бути віднесені до сульфогруп [9]. Концентрація сульфогруп була розрахована за даними втрати маси зразків в інтервалі 150–340°C з урахуванням СО₂, який також виділяється в цьому температурному інтервалі. Використання бромованих зразків ВВ для формування сульфогруп є більш ефективним, ніж вихідного ВВ, що підтверджує більш значний ефект втрати маси ($\Delta m(\text{SO}_3\text{H})$) в температурному інтервалі 150–340°C (рис. 5). Найбільшу концентрацію прищеплених SO₃H груп ($C(\text{SO}_3\text{H})$), яка дорівнює 0,7 ммоль/г, вдалося одержати при сульфуванні ВВ-Br₂(п2)-МА (табл. 2). Температура максимальної десорбції SO₂ (температура деструкції SO₃H груп) ($t(\text{SO}_2)$) залежить від використаного прекурсора. Для зразка ВВ-Br₂(р)-МА, одержаного на основі ВВ, бромованого в рідкій фазі, $t(\text{SO}_2)$ дорівнює 200°C, що є на 60°C нижчою, ніж для зразків ВВ-МА, ВВ-Br₂(п1)-МА і ВВ-Br₂(п2)-МА. Для більшості сульфованих зразків (за виключенням ВВ-Br₂(р)-МА), температури десорбції сірковмісних груп з поверхні волокна дещо перевищують температури десорбції низькотемпературної форми виділення бромиду (на 10–30°C).

Таблиця 2

Дані ТГ сульфованих зразків ВВ: температурний інтервал та температура максимуму десорбції SO₂, втрата маси у вказаному інтервалі та концентрація SO₃H-груп на поверхні зразків

Зразок	Δt , °C	$t(\text{SO}_2)$, °C	$\Delta m(\text{SO}_3\text{H})$, г/г	$C(\text{SO}_3\text{H})$, ммоль/г
ВВ-МА	190–340	260	0,033	0,41
ВВ-Br ₂ (р)-МА	150–290	200	0,041	0,50
ВВ-Br ₂ (п1)-МА	180–320	260	0,048	0,60
ВВ-Br ₂ (п2)-МА	190–330	260	0,057	0,70

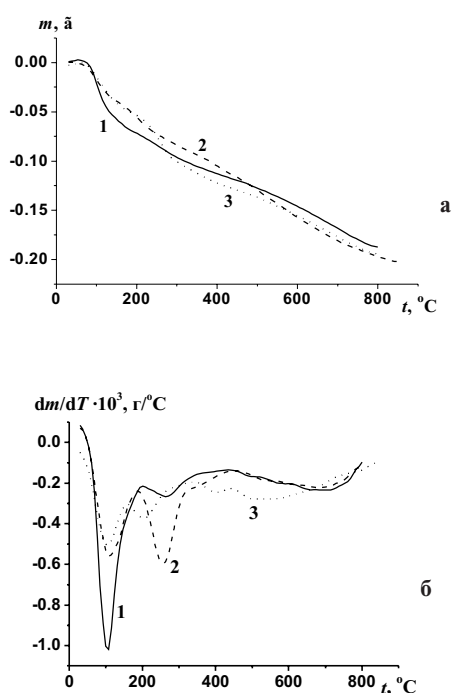
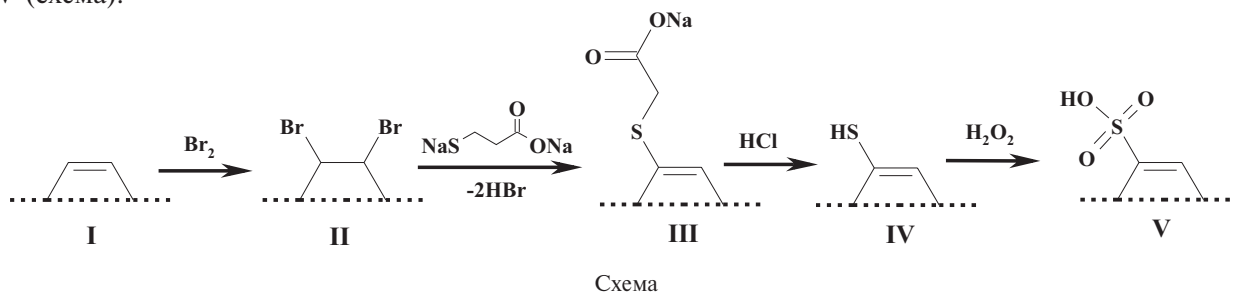


Рис. 5. Температурні залежності втрати маси для зразків вихідного (1), бромованого у рідкій фазі (2) та в низькотемпературному газовому розряді (3) волокна, обробленого меркаптоацетатом натрію в інтегральній (а) та диференціальній (б) формі

Модифікування вуглецевого волокна можна узагальнити наступною схемою. При бромованні волокна відбувається приєднання бромовмісного прекурсора (II). Взаємодія бромовмісного прекурсора з меркаптоацетатом натрію приводить до приєднання залишку останнього з відщепленням бромоводню та відновленням спряженої структури C=C зв'язків (продукт III). В результаті гідролізу S-похідного в кислому середовищі та подальшому окисненні утворюються продукти (IV) та (V), відповідно. Взаємодія вихідного ВВ з МА включає утворення продуктів (III), (IV) та (V). Попереднє бромовання сприяє більш повному залученню активних центрів ВВ (зв'язків C=C). Протікання реакції бромовання у газовому розряді значною мірою усуває вплив паралельного окиснення, що сприяє більшому (на 30–80%) виходу продукту V (схема).



Таким чином, попереднє бромовання приводить до підвищення (в 1,3–1,8 рази) концентрації сформованих SO₃H-груп в результаті обробки МА. Найбільше цей ефект проявляється при сульфуванні ВВ-Br₂(п2), для якого вихід SO₃H груп складає 78% від вмісту бром у прекурсорі. Синтезовані матеріали характеризуються відносно високою термічною стійкістю та можуть бути використані як кислотно-основні каталізатори.

Дослідження каталітичної активності зразків ВВ-МА, ВВ-Br₂(р)-МА, ВВ-Br₂(п1)-МА та ВВ-Br₂(п2)-МА в реакції дегідратації ізопропілового спирту показали, що повне перетворення спирту в пропілен при використанні цих зразків спостерігається в температурному інтервалі 210–260°C. Активність зразків, що попередньо оброблялись бромом як у рідкій фазі, так і в газовій фазі, є значно вищою порівняно із небромованими – температура 100%-вого перетворення для них є на 50°C нижчою порівняно із ВВ-МА. Активність зразка ВВ-Br₂(р)-МА відрізняється від активності зразків ВВ-Br₂(п1)-МА та ВВ-Br₂(п2)-МА – температура початку реакції для першого зразка є нижчою, порівняно з іншими зразками (на 25°C), в той час як t_{100%} – дещо (на 10–15°C) вищою. Найбільш характерною відмінністю досліджених каталізаторів є значно вища термічна стабільність зразків ВВ-Br₂(п1)-МА та ВВ-Br₂(п2)-МА порівняно з ВВ-Br₂(р)-МА. Як видно з рис. 6 при нагріванні каталізаторів вище t_{100%} активність зразків, отриманих на основі плазмохімічного бромовання, не змінюється, залишаючись сталою за температур, що на 40–

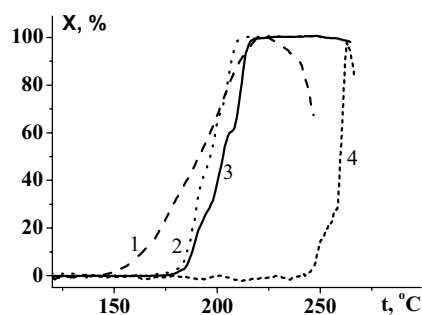


Рис. 6. Температурні залежності конверсії ізопропілового спирту для зразків: 1 – ВВ-Br₂(р)-МА; 2 – ВВ-Br₂(п1)-МА; 3 – ВВ-Br₂(п2)-МА; 4 – ВВ-МА

50°C перевищують $t_{100\%}$. Активність каталізатора, отриманого на основі рідкофазного бромовання, досить різко зменшується за температур, що перевищують $t_{100\%}$.

Таким чином, одержано зразки та досліджено фізико-хімічні властивості вуглецевого волокна, бромованого в рідкій фазі та у низькотемпературному газовому розряді. Показано, що бромовання вуглецевого волокна молекулярним бромом у рідкій фазі приводить до прищеплення 0,5 ммоль/г бромом. При плазмохімічному бромованні вуглецевого волокна концентрація прищепленого бромом залежить від часу оброблення та досягає 0,9 ммоль/г при 20-ти хвилинному обробленні. Показано, що синтезовані матеріали можуть бути використані як прекурсор для отримання волокон, що містять на поверхні кислотні групи. Встановлено, що попереднє бромовання ВВ, приводить до введення більшої кількості SO_3H -груп в поверхневий шар ВВ. Зразки з поверхневими SO_3H -групами проявляють високу каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропілового спирту. Каталізатори, отримані на основі бромованих плазмохімічним методом прекурсорів, характеризуються вищою стабільністю в умовах перебігу даної реакції порівняно з каталізаторами на основі волокон, бромованих у рідкій фазі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Zverev M.P. Fibre chemisorbents – material for environmental protection. A review // *Fibre Chemistry*. – 2002. – Vol.34. – Is. 6. – P.456-465.
2. The influence of surface functionalization of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation / Radkevich V.Z., Senko T.L., Wilson K., Grishenko L.M., Zaderko A.N. Diyuk V.Y. // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol.335. – Is. 2. – P.241-251.
3. Plasma-chemical bromination of graphitic materials and its use for subsequent functionalization and grafting of organic molecules / Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hanelt S., Mach R., Mix R., Zeinalov E.B., Meyer-Plath A. // *Carbon*. – 2010. – Vol.48. – Is.13. – P.3884-3894.
4. Plasma bromination – the selective way to monotype functionalized polymer surface / Wettmarshausen S., Kьhn G., Hidde G., Mittmann H.U., Friedrich J.F. // *Plasma Processes and Polymers*. – 2007. – Vol.4. – Is. 9. – P.832-839.
5. Функціоналізація поверхні активованого вугілля для одержання гетерогенних кислотних каталізаторів / Діюк В.Є., Гріщенко Л.М., Задерко О.М., Безугла Т.М., Яцимирський В.К. // *Укр. хім. журн.* – 2011. – Т.77. – № 1. – С.34-39.
6. Бромовання та функціоналізація поверхні вуглецевих волокон сірковмісними групами / Гріщенко Л.М., Безугла Т.М., Музичук Б.О., Вакалюк А.В., Задерко О.М., Місчанчук Б.Г. // *Укр.хім.журн.* – 2013. – Т.79. – № 5. – С.32-36.

7. ISO 1841-1:1996.

8. Modification of the surface chemistry of activated carbons / J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao // *Carbon*. – 1999. – Vol.37. – P.1379-1389.

9. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration / Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. // *Catalysis-Communications*. – 2012. –Vol.27. – P.33-37.

Надійшла до редакції 13.01.2015

PECULIARITIES OF CARBON FIBER BROMINATION IN THE LIQUID PHASE AND IN THE LOW-TEMPERATURE GAS DISCHARGE

L.M. Grishchenko ^a, T.M. Bezugla ^a, V.V. Trachevskiy ^b, A.V. Vakaliuk ^a, A.N. Zaderko ^a, V.E. Diyuk ^a, O.V. Ishchenko ^a

^a Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

^b National Aviation University, Kyiv, Ukraine

Carbon fibers are characterized by high thermal and mechanical stability; they are a promising material for creating highly selective adsorbents, catalysts and catalyst carriers. In order to functionalize the surface, the carbon fibers were treated with bromine in the liquid phase and in the low-temperature gas discharge. The physicochemical properties of brominated carbon fibers were studied. The plasma-chemical treatment was shown to be more effective in comparison with the liquid phase bromination. The concentration of surface bromine proved to depend on the processing time. The obtained materials can be used as precursors for the synthesis of catalysts containing acid SO_3H groups on the surface. It was found that the pre-bromination provides grafting more SO_3H groups in the surface layer. Catalysts that were prepared on the basis of the plasma brominated precursors exhibited a higher catalytic activity in the isopropanol dehydration; they were more stable under the condition of this reaction compared with the catalysts based on fibers brominated in the liquid phase.

Keywords: carbon fibers; bromination; surface modification; plasma-chemical treatment; heterogeneous catalysts.

REFERENCES

1. Zverev M.P. Fibre chemisorbents—material for environmental protection. A review. *Fibre Chemistry*, 2002, vol. 34, no. 6, pp. 456-465.
2. Radkevich V.Z., Senko T.L., Wilson K., Grishenko L.M., Zaderko A.N. Diyuk V.Y. The influence of surface functionalization of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol. 335, no. 2, pp. 241-251.
3. Friedrich J.F., Wettmarshausen S., Hanelt S., Mach R., Mix R., Zeinalov E.B., Meyer-Plath A. Plasma-chemical bromination of graphitic materials and its use for subsequent functionalization and grafting of organic molecules. *Carbon*, 2010, vol. 48, no. 13, pp. 3884-3894.
4. Wettmarshausen S., Kьhn G., Hidde G., Mittmann H.U., Friedrich J.F. Plasma bromination—the selective way to monotype functionalized polymer surface. *Plasma Processes and Polymers*, 2007, vol. 4, no. 9, pp. 832-839.
5. Diyuk V.E., Grishchenko L.M., Zaderko O.M., Bezugla T.M., Jatsimirs'kii V.K. Funktsionalizatsiya poverkhni aktivovanogo vugill'ja dlja oderzhann'ja geterogennykh kyslotnykh katalizatoriv [Functionalization of activated carbon surface aiming to obtain heterogeneous acid catalysts]. *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal*, 2011, vol. 77, no. 1, pp. 34-39. (in Ukrainian).
6. Grishchenko L.M., Bezugla T.M., Muzichuk B.O., Vakaliuk A.V., Zaderko O.M., Mischanchuk B.G. Bromuvannja ta funkcionalizacija poverkhni vuglecevykh volokon sirkovmisnymy grupamy [Bromination and functionalization of carbon fibers

surface by sulfur-containing groups]. *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal*, 2013, vol. 79, no. 5, pp. 32-36. (in Ukrainian).

7. ISO 1841-1:1996, *Meat and meat products. Determination of chloride content. Part 1: Volhard method*. Available at: http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=6498.

8. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 1999, vol. 37, pp. 1379-1389.

9. Diyuk V.E., Zaderko A.N., Grishchenko L.M., Yatsymyrskiy A.V., Lisnyak V.V. Efficient carbon-based acid catalysts for the propan-2-ol dehydration. *Catalysis Communications*, 2012, vol. 27, pp. 33-37.