ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 687.743.22 : 541.183

АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА И ВОДЫ КОМПОЗИЦИОННЫМ СОРБЕНТОМ В ВИДЕ ПРИШИТОГО К ТКАНИ СЛОЯ АКТИВНОГО УГЛЯ С ПРИВИТЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ ЭТАНОЛАМИНАМИ

© 2019 г. А. Я. Фридман^{*a*}, А. Ю. Цивадзе^{*a*}, М. П. Шабанов^{*a*}, А. А. Аверин^{*a*}, Е. М. Морозова^{*a*}, <u>H. П. Соколова</u>^{*a*}, Г. А. Петухова^{*a*}, <u>A. М. Волощук</u>^{*a*}, А. К. Новиков^{*a*}, И. И. Бардышев^{*a*,*}, А. М. Горбунов^{*a*}, Л. А. Дубинина^{*a*}

^аРоссийская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия *e-mail:bardyshev@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 22.03.2018 г.

Измерены изотермы адсорбции паров бензола и воды композиционным сорбентом в виде слоя из микрочастиц активного угля и макромолекулярных циклических этаноламинов, пришитым к целлюлозной ткани. Слой формируют частицы угля размером 2.5–4 мкм с привитыми пористыми макромолекулярными циклическими этаноламинами. Они объединяют частицы в электронопроводящие люминесцирующие агрегаты. Поры угля соединяются с порами в циклических аминах через полости циклов из групп оксоаминов и сопряженных углеродных групп, находящихся на поверхности частиц угля. Установлено, что по мере увеличения относительного давления сначала заполняются поры в аминах, которые связывают сорбируемые молекулы в комплексы "хозяин—гость". После заполнения этих пор молекулы бензола и воды эстафетно заполняют поры угля.

Ключевые слова: сорбент, изотерма, бензол, вода, слой, активный уголь, макромолекулярные циклические этаноламины, прививка

DOI: 10.1134/S0044453719010072

Материалы с пористым слоем, состоящим из частиц активного угля с привитыми макромолекулами производных циклических аминов и пришитым к ткани, перспективны как композиционные сорбенты. В них сорбированные молекулы могут попасть в поры угля только через внутренние поры со стенками из циклических аминов. В [1] была показана возможность прививки ПВХ, к поверхности угля, в котором имеются –OH-группы, с использованием реакции

$$->C-Cl + HO-C<- + A \rightarrow$$

$$\rightarrow ->C-O-C<- + HACl,$$

где ->C-Cl – группа звена ПВХ, А – триэтаноламин, и последующего превращения участков ПВХ в макромолекулярные циклические этаноламины с пористой структурой. Для проведения прививки необходима предварительная сорбция ПВХ в активный уголь. Ее проводят в условиях механического измельчения угля в растворе ПВХ смеси ТГФ, бензилового спирта (БС) и ТЭА до устойчивого золя. Слои из угля с привитыми циклическими этаноламинами, пришитые к ткани, – электронопроводящие и люминесцируют аналогично углеродным нанотрубкам, в которых к группировкам из углерода привиты заместители с аминогруппами или спиртовыми группами [2]. Вместе с тем, в литературе практически не рассматривались особенности сорбции таким сорбентом.

Цель настоящей работы — синтезировать материал, представляющий собой комплексный сорбент (КС) со слоем из микрочастиц активного угля с привитыми макромолекулами циклических этаноламинов, пришитыми к ткани, и исследовать адсорбцию паров бензола и воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали хлопковую марлю медицинскую отбеленную (производство Россия ГОСТ 9412-93), отмытую в растворе композиции на основе комплексонов [1], смолу ПВХ марки SG -7 с содержанием 12.2% эфиров фталевой кислоты (производства Китай), дробленный активный уголь марки AP-1 с размером частиц около 500 мкм, ТГФ, бензиловый спирт, моноэтаноламин, триэтаноламин, квалификации "ч." или "х.ч.".

Золь угля с сорбированным ПВХ готовили по методике [2]. В раствор, содержащий 10.5 г смолы



Рис. 1. Спектр люминесценции слоя геля этаноламиновых производных ПВХ на целлюлозной ткани после прогревания (*1*) и спектр люминесценции КС (*2*).

ПВХ в смеси из 400 мл ТГФ, 55 мл бензилового спирта и 5.1 мл триэтаноламина, добавили 8.75 г угля и проводили его измельчение в блендере с четырехлопастной мешалкой до состояния стабильного золя. После этого объем золя доводили до 500 мл с помощью ТГФ. Размер частиц в золе измеряли следующим образом. На натянутую прозрачную пленку из ПВХ наносили около 0.5 мл золя и после испарения ТГФ проводили фотографирование на просвет с помощью микроскопа Motic DMBA 300. Погрешность измерения размера частиц ± 0.02 мкм. Установлено, что в золе преобладают шаро- и элипсообразные частицы диаметром 2.5-4 мкм, ассоциаты из двух или трех частиц и рыхлые агломераты из нескольких ассоциатов.

Синтез КС проводили по следующей методике. Марлю с помощью пресса пропитывали золем, выдерживали на воздухе для испарения ТГФ, прогревали при 105°С, обрабатывали 93%-ным раствором моноэтаноламина при 100°С, затем отмывали кипящей водой и сушили при 110°С.

В процессе синтеза измеряли массу исходной марли (m_1) , массу ткани с гелем (после испарения ТГФ) перед прогреванием (m_2) и массу КС (m_3) . По разности $(m_2 - m_1)$ рассчитывали массу геля, состоящего из ПВХ, угля и бензилового спирта, исходя из отношения масс ПВХ и угля в золе, рассчитывали массу угля (m_4) в КС, массовую долю ткани $W_{\text{тк}} = m_1/m_3$, а также массовую долю угля в слое $W_{\text{уг(сл)}} = m_4/(m_3 - m_1)$; $W_{\text{тк}} = 86.8\%$, $W_{\text{уг(сл)}} = 81.5\%$. Также в процессе синтеза методами ИК-фурье- и люминесцентной спектроскопии и измерением электрического сопротивления проводили контроль стадий синтеза.

ИК-спектры диффузного отражения образцов исходной ткани, ткани со слоем геля угля с сорбированным ПВХ до прогревания, ткани со слоем геля после прогревания и КС записывали на ИК-фурье-спектрометре Перкин-Элмер 2000. По сравнению со спектрами исходной ткани и ткани со слоем геля до прогревания в спектре ткани со слоем геля после прогревания появляется полоса около 1730 см⁻¹, которую относят к C=C-колебаниям в эфирах типа C=C-C=C-C-OR [3]. Она сохраняется в спектре I. Это указывает, что при прогревании произошло взаимодействие между группами ->C-Cl из ПВХ и OH-группами из угля.

Спектры люминесценции образцов ткани со слоем геля после прогревания записывали на приборе Fluorolog "Horiba". Они приведены на рис. 1. В спектре КС имеется сложная полоса с максимумом при 410 нм и двумя плечами при 430 и 470 нм. Спектр коррелирует со спектрами углеродных нанотрубок с привитыми заместителями с амино- и спиртовыми группами [2]. Следовательно, при действии этаноламина, сшивающего цепи ПВХ, в зоне прививки на поверхности частиц активного угля формируются группировки типа

$$\begin{array}{c} -C - O - CH - CH_2 - CH - \\ -C & N - R & N - R, \\ = C - O - CH - CH_2 - CH - \end{array}$$

где $R = -CH_2 - CH_2 - OH$. Согласно [2], в возбуждении сопряженных структур в угле участвуют атомы азота аминогрупп и атомы кислорода из R.

Сопротивление образцов размером 1 × 1 см, зажатых между медными пластинками, измеряли мультиметром MS8233E фирмы HYELEC. Установлено, что сопротивление исходной ткани больше 100 МОм, сопротивление слоя угля сорбированным ПВХ до прогревания равно 2.1 МОм, слоя из угля с привитым ПВХ 14 кОм, а КС – 8.8 кОм. Это означает, что в результате прививки ПВХ произошли существенное сближение частиц угля и объединение их в электронопроводящие агрегаты. При образовании КС они несколько уплотнились.

Изотермы адсорбции паров бензола и воды на КС измеряли на высоковакуумной сорбционной



Рис. 2. Изотерма адсорбции паров бензола в КС.

установке с пружинными кварцевыми микровесами с чувствительностью ~ 20 мкг при нагрузке до 0.2 г. Они приведены на рис. 2 и 3. Величины удельной поверхности и адсорбционного объема слоя определяли из изотермы адсорбции паров бензола по методу [4]. Удельная поверхность $S_{\rm EЭT} = 625 \text{ м}^2/\text{г}$ (слоя) и адсорбционный объем $V_{\rm anc} = 1.27 \text{ и } 1.37 \text{ см}^3/\text{г}$ при поглощении бензола и воды соответственно.

Ветвь адсорбции паров бензола и воды состоит из двух ступеней. Первая находится в области $p/p_{\rm s} < 0.3$, а вторая — в области $p/p_{\rm s} > 0.32$. Константы сорбции бензола $K_{1a} = 2.79 \times 10^3$ и $K_{2a} =$ = 6.6, а воды $K_{1a} = 1.03 \times 10^1$ и $K_{2a} = 3.4$. Объем пор, заполненных на первой ступени бензолом, равен 0.3 см³/г (слоя), а водой 0.31 см³/г (слоя), что составляет около 24% сорбционного объема КС.

Ветвь десорбции находится выше ветви адсорбции. Она также состоит из двух ступеней. В области p/p_s от 1 до 0.32 по мере уменьшения p/p_s степень заполнения объема пор уменьшилась примерно на 75–77%. Это величина коррелирует с сорбционным объемом в угле. Константа десорбции бензола $K_{1d} \approx 2.6$, а воды $K_{1d} \approx 1.4$. В области p/p_s от 0.9 до 0.38 при одном и том же значении p/p_s разность (a_a-a_d) примерно соответствует сорбционной емкости пор в этоноламиновых производных.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования позволили выявить особенности КС как сорбента с учетом строения слоя. Его формируют частицы угля размером 2.5–4 мкм с привитымы макромолекулярными циклическими этаноламинами. Вероятно,



Рис. 3. Изотерма адсорбции паров воды в КС.

каждая частица окружена участками сетки. Через них частицы объединены в агрегаты. Поверхность слоя формируют сетки сочлененных циклических аминов. Такие же сетки являются стенками внутренних пор, находящимися между частицами угля и агрегатами. Поры угля составляют общую систему пор с порами в циклических аминах через полости циклов из групп оксоаминов и сопряженных углеродных групп, находящихся на поверхности частиц угля. Циклические амины, согласно [5], связывают сорбируемые молекулы в комплексы "хозяин-гость". Для угля образование таких комплексов менее характерно. Следовательно, сорбция в поры со стенками из аминов энергетически более выгодна, чем в поры угля. Поэтому по мере увеличения *p*/*p*_s сначала заполняются внутренние поры, затем молекулы бензола или воды эстафетно переходят в поры угля. Десорбция бензола или воды происходит путем эстафетного движения молекул из пор угля на поверхность через заполненные поры со стенками из аминов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Шабанов М.П. и др. // Материалы XVI Всероссийского симпозиума с международным участием. Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Москва–Клязьма. 2017. С. 75.
- 2. Woosung Kwon, Sungan Do, Ji-Hee Kim et al. // Scientific Reports 5. Article number: 12604 (2015).
- Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж. / Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М.: Мир, 1986. 580 с.
- 4. *Петухова Г.А.* // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 2. С. 170.
- 5. Фридман А.Я., Цивадзе А.Ю., Морозова Е.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 1.