ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2019, том 55, № 6, с. 610–619

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 687.743.22:541.183

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПРИВИТЫХ К АКТИВНОМУ УГЛЕРОДУ ЭЛЕКТРОН- И ИОНПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПВХ

© 2019 г. А. Ю. Цивадзе[1], А. Я. Фридман[1], А. А. Аверин[1], М. П. Шабанов[1], Е. М. Морозова[1], Г. А. Петухова[1], А. К. Новиков[1], И. И. Бардышев[1, *], И. Я. Полякова[1], А. М. Горбунов[1], В. Н. Титова[1], А. А. Явич[1]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия*

**e-mail: bardyshev@phyche.ac.ru*

Поступила в редакцию 14.02.2019 г.
После доработки 13.04.2019 г.
Принята к публикации 15.04.2019 г.

Проведена систематизация исследований в области функционализации углеродных сорбентов, основанной на химическом модифицировании поверхности активного углерода, путем ковалентной прививки макромолекулярных N-замещенных циклических аминов. В результате получены пористые электронопроводящие и люминесцирующие слои, пришитые к подложкам. Слои способны сорбировать органические соединения. При сорбции кислот, гидроксидов и солей металлов слои становятся электрон- и ионпроводящими. В них как в катодно-поляризованных электрохимических мостиках образуется водород, а как в анодно-поляризованных электрохимических мостиках – кислород. Рассмотрены принципы формирования слоев на поверхности материала из волокон целлюлозной нити и асбестовой ткани, а также из никелевых нитей. Показаны особенности таких функционализированных сорбентов.

Ключевые слова: активный углерод, ПВХ, суспензия, гель, прививка, этаноламин, глицинат, натрий, калий, сорбция, растворители, кислоты, гидроксиды, соли

DOI: 10.1134/S0044185619050267

ВВЕДЕНИЕ

Функционализация углеродных сорбентов, основанная на химическом модифицировании активного углерода (АУ) путем ковалентной прививки к его поверхности различных групп, направлена на повышение их сорбционных характеристик или придания новых свойств. Прививкой радикалов с амино-, окси- и карбоксильными группами синтезированы люминесцирующие нанотрубки. Прививка аминных, карбоксильных, эпоксидных, арильных, алкильных, алкоксильных и фторалкильных групп обеспечивает распределение нанотрубок в полиэтилене, полипропилене и во фторопласте, совместимость нанотрубок с эпоксидными смолами и образование сшивок типа “матрица–наполнитель” в процессе отверждения [1–8]. Прививку ПВХ и его аналогов к АУ используют с целью создания блочных сорбентов, ионопроводящих мембран и сорбционно активных электродов [1–15].

В [16–23] описаны материалы с пористыми люминесцирующими, электронопроводящими слоями из привитых к АУ макромолекулярных N-замещенных циклических аминов (далее “слои”). Слои синтезируют на подложках путем превращения привитого ПВХ в аминные производные. Слои способны сорбировать органические соединения. При сорбции кислот, гидроксидов и солей металлов слои проводят одновременно электроны и ионы. В слоях как катодно-поляризованных электрохимических мостиках образуется водород, а как в анодно-поляризованных электрохимических мостиках – кислород или хлор. В настоящей работе рассмотрены принципы формирования слоев на поверхности ПВХ-материала, волокон нити целлюлозной и асбестовой ткани и нитей из никеля, а также показаны их особенности как функционализированных сорбентов.

ФОРМИРОВАНИЕ И СТРОЕНИЕ СЛОЕВ

Синтез слоя включает приготовление суспензии из измельченных частиц АУ с сорбированным бензиловым спиртом (БС) и макромолекул ПВХ в тетрагидрофуране (ТГФ) с добавкой три-

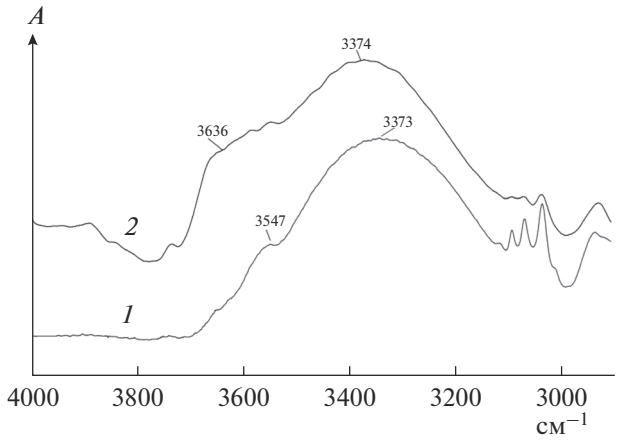

Рис. 1. ИК-спектр бензилового спирта (*1*) и бенилового спирта, сольватирующего ПВХ (*2*).

этаноламина (ТЭА), нанесение на подложку геля, состоящего из ПВХ, сольватированного БС и нековалентно связанного с частицами АУ, прививку ПВХ к АУ с последующим превращением геля в пористый слой.

Для приготовления суспензии используют раствор ПВХ в БС, в котором на каждую ClCH< группу ПВХ приходится около трех молекул БС [24]. ИК-спектр раствора приведен на рис. 1. В нем присутствует полоса 3373 см$^{-1}$, относящаяся к O–H колебанию в БС, в котором атом водорода связан с атомом кислорода из других молекулы БС, и полоса 3636 см$^{-1}$, относящаяся к O–H колебанию, когда атом водорода связан атомом с меньшей способностью к образованию водородной связи [25]. В данном случае – с атомом хлора из Cl–CH<– группы ПВХ. АУ размалывают в этом растворе, разбавленном ТГФ, с помощью устройства типа блендера до состояния, при котором измельченные частицы равномерно распределены в объеме. Плотность раствора ПВХ почти в 2 раза больше плотности АУ. Поэтому при отсутствии взаимодействия между ПВХ и АУ, углерод всплывал бы независимо от размера частиц. Предельное отношение массовых долей ПВХ и угля в суспензии с равномерным распределением частиц около 1 : 3.2.

Микрофотографии частиц, в которых ПВХ, сольватированный БС, привит к АУ и зависимости их распределения от размера приведены на рис. 2 и 3. Видны отдельные частицы шарообразной формы и агрегаты из визуально различимых двух, трех или четырех таких частиц. Минимальный размер отдельной частицы около 0.5 мкм, а максимальный – 7 мкм. Преобладают частицы размером от 3 до 5 мкм.

Образование такой суспензии можно объяснить следующий образом. В АУ имеются ароматические гидроксигруппы. Их способность к образованию водородных связей больше, чем у групп в БС. При размоле становятся доступными гидроксигруппы, ранее находящиеся внутри частицы. Они, замещая часть БС, связываются с Cl–CH<– группами ПВХ, и вокруг измельчаемых частиц формируется оболочка из макромолекул ПВХ. На рис. 4 приведены ИК-спектры исходного ПВХ и ПВХ в геле. В спектре ПВХ полосы 709 и 679 см$^{-1}$, 640 , 620 и 586 см$^{-1}$ относятся к C–Cl колебаниям в аморфных и кристаллических участках, в участках с неплоской конфигурацией и с разупорядоченными цепями [26]. В спектре ПВХ в геле имеется интенсивная сложная полоса 652 см$^{-1}$, которая проявляется в спектре растворенного ПВХ [25]. Следовательно, макромолекулы вокруг частиц АУ, вследствие их сольватации БС, не связаны в какие-либо упорядоченные надмолекулярные структуры. По-видимому, частицы размером от 0.5 до 7 мкм полностью окружены макромолекулами, оболочка из которых препятствует дальнейшему измельчению угля. Одни и те же макромолекулы могут участвовать в формировании оболочек нескольких частиц, что приводит к равномерному их распределению.

Для прививки ПВХ к углю используют реакцию –>COH + ClCH< + ТЭА → –>C–O–CH< + + ТЭА · HCl. В группировках –>C–OH · Cl–CH< такая реакция выгодна стерически и термодинамически. Было установлено, что частицы в геле из ПВХ, привитого к АУ, по форме и по размерам практически такие же, как и до прививки.

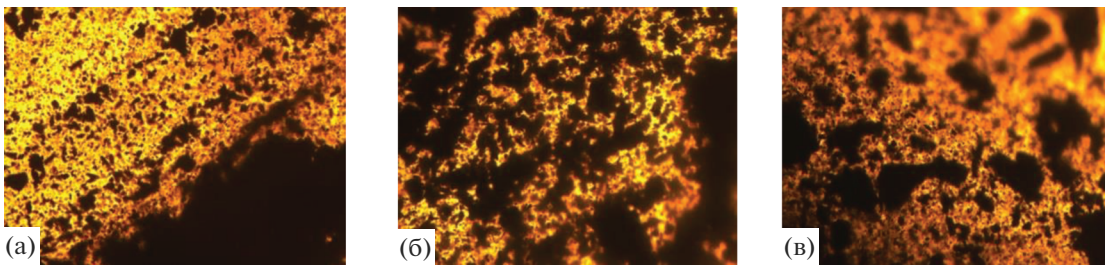

Рис. 2. Микрофотографии частиц АУ в геле из ПВХ, АУ, БС и ТЭА, полученного из суспензии, разбавленной ТГФ в 8 (а), 4 (б) и 2 (в) раза.

Формирование капсулирующих слоев проводится одновременно с прививкой ПВХ к углю. Суспензию наносят на материал, в поверхностных слоях которого имеются группы, способные взаимодействовать с Cl–CH< группами ПВХ. Для волокон целлюлозной ткани используют >CH–OH группы из целлобиозных группировок на поверхности фибрилл, а для асбестовой ткани – группировки –>Si–OH на поверхности рулонов волокнистого гидросиликата магния. Пришивку геля ПВХ, прививаемого к углю, проводят путем образования эфирных групп.

Для прививки геля к поверхности нитей проводят ее подготовку, исходя из следующего. Электронная плотность у атомов в областях изломов, находящихся на поверхности продольных пор, наслоений и раковин, меньше, чем у атомов в объеме материала. Такие атомы способны координировать анионы, с которыми образуют малорастворимые соединения. Поэтому для отмывки нитей используют композиции на основе комплексонов, включающих CO_3^{2-}. На рис. 5 приведены ИК-спектры поверхности никелевой проволоки и проволоки, подготовленной к капсулированию. В спектре последней имеются полосы 1430 и 860 см$^{-1}$, относящиеся к колебаниям в CO_3^{2-} [29]. При их взаимодействии с Cl–CH< группами ПВХ образуются группировки типа моноэфиров угольной кислоты, через которые гель пришивается к нити.

Образование слоя привитых к углю макромолекулярных N-замещенных производных ПВХ основано на взаимодействия групп ПВХ, привитых к АУ, с первичной производной первичного амина согласно реакции $2ClCH< + NH_2CH_2R + 2ТЭА \rightarrow RCH_2_N(–CH<)_2 + 2ТЭА \cdot HCl$, где R – CH_2OH, –COONa, –COOK. Стерически одна группа NH_2CH_2R может взаимодействовать с ClCH<– группами из разных макромолекул. Цепи ПВХ превращаются в макромолекулярные сетки из сочлененных N-замещенных циклических аминов с транслируемым звеном $(–CH_2CH–)NR$. В зоне их прививки к АУ образуются люминесцирующие циклические группировки из указанных звеньев и углеродных радикалов. Превращения линейных макромолекул, сольватированных БС, в сетки сопровождается принудительным вытеснением БС из полостей циклов. Макромолекулы связаны как с АУ, так и с подложкой, поэтому БС выделяется из слоя через его поверхность. Согласно [27], под давлением вытесняемой жидкости формируются “hard–elastic” структуры в виде шарообразных или эллипсообразных полостей, соединенных каналами, которые становятся порами со стенками из сочлененных циклов.

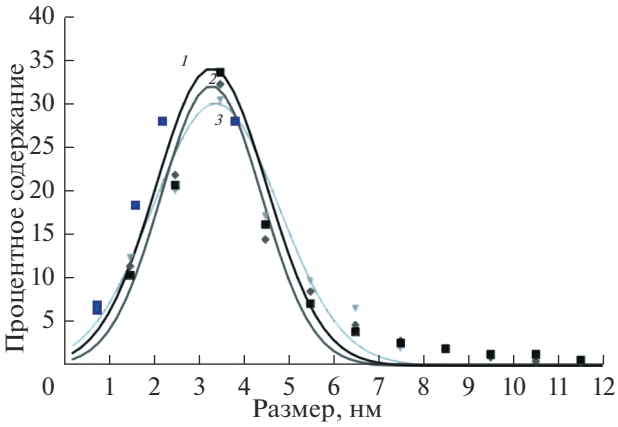

Рис. 3. Распределения частиц АУ от размера в геле из ПВХ, АУ, БС и ТЭА, полученного из суспензии, разбавленной ТГФ в 8 (а), 4 (б) и 2 (в) раза.

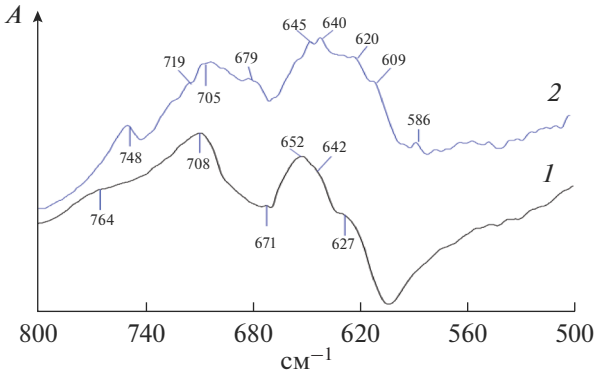

Рис. 4. ИК-спектры и ПВХ (*1*) и ПВХ в геле (*2*).

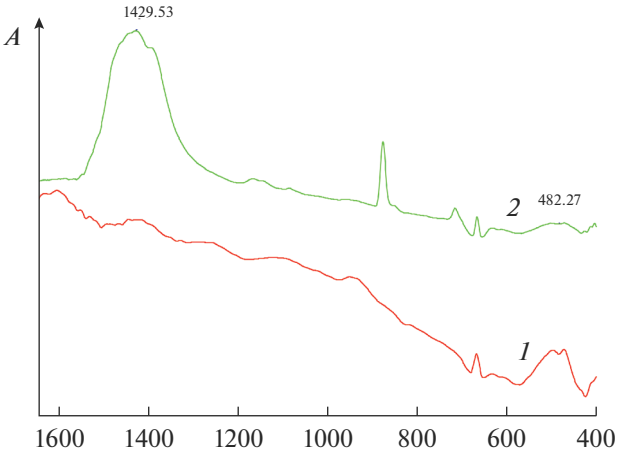

Рис. 5. ИК-спектры поверхности никелевой проволоки (*1*) и проволоки, подготовленной к капсулированию (*2*).

Таблица 1. Состав слоев

Слой	Уголь, %	γ, ммоль/г	Слой	Уголь, %	γ, ммоль/г	Слой	Уголь, %	γ, ммоль/г
МЭ-1	51.5	4.29	ГН-1	47.7	3.51	ГК-1	43.7	3.4
МЭ-2	68.6	2.77	ГН-2	64.6	2.37	ГК-2	60.8	2.37
МЭ-3	76.8	2.05	ГН-3	73.2	1.79	ГК-3	69.9	1.82

В табл. 1 приведены значения массовой доли АУ и показателя γ – содержания транслируемых звеньев в циклах слоев из привитых к АУ этаноламиновых, натрий глицинатных и калий глицинатных производных ПВХ, полученных из гелей с отношением АУ : ПВХ, равным 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3. Они обозначены как МЭ-1, МЭ-2 и МЭ-3, как ГН-1, ГН-2 и ГН-3, и ГН-1, ГН-2 и ГН-3, и как ГК-1, ГК-2 и ГК-3, соответственно.

Было установлено, что форма частиц в слоях, их размер и вид распределения частиц от размера практически такие же, как после прививки ПВХ.

На рис. 6 приведены рентгеновские дифрактограммы МЭ-2, ГН-2, ГК-2, МЭ-3, ГН-3 и ГК-3. На них имеются по две полосы с максимумами при 22.8 и 42.4 ТЭА. Интенсивность сигналов возрастает с увеличением содержания АУ. Согласно [28], эти полосы характеризуют строение углеродных структур в частицах АУ. Природа привитого производного ПВХ мало влияет на внутреннее строение частиц АУ.

На рис. 7 приведены ИК-спектры МЭ-1, ГН-1, ГК-1. В области 850–600 см$^{-1}$ практически отсутствуют полосы C–Cl колебаний в ПВХ [29]. Это означает, что практически все C–Cl группы были использованы в процессах прививки и образования циклических аминов. В спектрах имеется широкая полоса 1721 см$^{-1}$ и полоса 1071 см$^{-1}$, относящиеся к C=C и C–O колебаниям группировках, типа C=C–C–C–OR [27]. Они входят в структуру циклов в зоне прививки. В спектрах ГН-3 и ГК-3 имеются полосы около 1594 и 1478 см$^{-1}$ антисимметричного и симметричного колебаний в –COO$^-$ в анионах аминокислот [29].

На рис. 8 приведены спектры люминесценции МЭ-1 ГН-1 и ГК-1. Полосы люминесценции находится в области 350–680 нм, той же области, что и спектры модифицированных углеродных нанотрубок с привитыми радикалами с амино-, гидрокси- или карбоксильной группами, близки им по форме и относятся к $\pi^* \rightarrow \pi$ переходам в сопряженных углеродных группировках [5–7]. Полосы имеют сложную структуру. Для образца МЭ-3 максимум находится около 475 нм, для образцов ГН-3 и ГК-3 – около 489 нм. Следовательно, замена –OH группы на –COO группу привела к сдвигу максимума в длинноволновую область. Интенсивность люминесценции увеличивается в ряду – –OH < –COOK<–.

В табл. 2 приведены значения электронной проводимости слоев σ. Видно, что σ зависит от содержания АУ и коррелирует со значениями γ. При уменьшении γ соответственно уменьшается общее количество циклов, приходящихся на одну

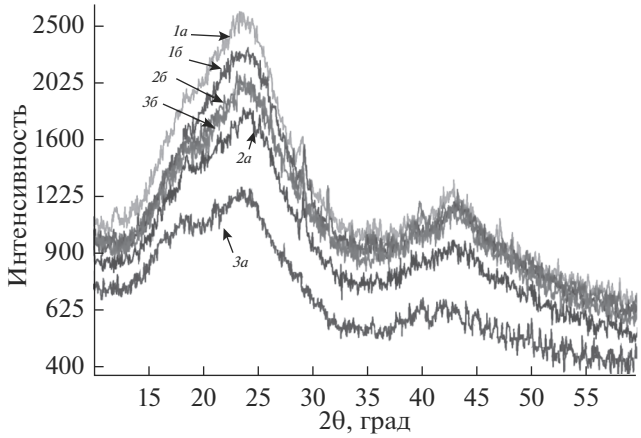

Рис. 6. Дифрактограммы МЭ-2 (*1а*), ГН-2 (*2а*), ГК-2 (*3а*), МЭ-3 (*1б*), ГН-3 (*2б*), ГК-3 (*3б*).

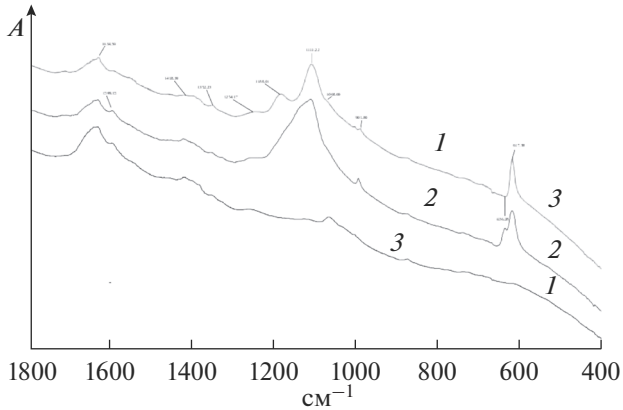

Рис. 7. ИК-спектры МЭ-1 (*1*), ГН-1 (*2*), ГК-1 (*3*).

частицу угля. При этом, чем меньше γ, тем больше доля циклов с углеродными радикалами, и тем меньше расстояния между частицами. При одном и тем же значении γ проводимость слоев возрастает в ряду $-CH_2CH_2OH < CH_2COONa < -CH_2COOK$, причем значение σ у слоев с этаноламиновыми производными в два и более раз меньше, чем в случае натрий глицинатных производных. Это можно объяснить тем, что с увеличением размера заместителя уменьшатся расстояние между частицами угля.

При превращении ПВХ в соответствующие производные в геле, который пришит к подложке, слой становится пришитым к волокнам и нитям. В зоне пришивки частицы АУ с привитыми сетками заполняют пустоты и поры подложки. При этом, происходит формирование пор со стенками из группировок поверхностных слоев и из транслируемых групп, связанных через эфирные группы. В случае нитей между металлом и АУ происходит электронный обмен. Было установлено, что спектры люминесценции слоев на волокнах целлюлозы и асбеста близки к спектрам слоев на пленке ПВХ. Это означает, что строение слоев не зависит от природы подложки.

ОСОБЕННОСТИ СЛОЕВ КАК ФУНКЦИОАНАЛИЗИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ

Микрофотография поверхности МЭ-1 показала, что на ней имеются продольные щели, имеются выпуклости с кратерами и бугристые участки. В табл. 3 приведены значения парциального объема $V_{парц}$ АУ в слоях. Видно, что в зависимости от массовой доли АУ и природы заместителя $V_{парц}$ больше 66%. На долю производных ПВХ приходится менее 34%. Вместе с тем, согласно условиям синтеза слоя, частицы $V_{парц}$, примыкающие к поверхности и находящиеся в объеме, окружены сетками производных ПВХ. Поэтому вещества попадают в слой путем сорбции в поры со стенками из циклических аминов или со стенками из звеньев с аминогруппами и участков из углерода.

Циклы являются базой для образования молекулярных комплексов “хозяин–гость” [30, 31], наличие аминогрупп обуславливает сорбцию кислот [31]. Циклы как макроциклические лигандные группировки могут координировать ионы металлов [32, 33], что предопределяет поглощение гидроксидов и солей щелочных металлов.

В табл. 4 приведены величины сорбционной емкости слоев на пленке ПВХ при поглощении насыщенных паров и жидкого бензола или гексана. Видно, что G (п) и G (ж) при поглощении бензола уменьшаются, а G (п) и G (ж) при поглощении гексана возрастают с увеличением содержания угля. Это означает, что основная часть

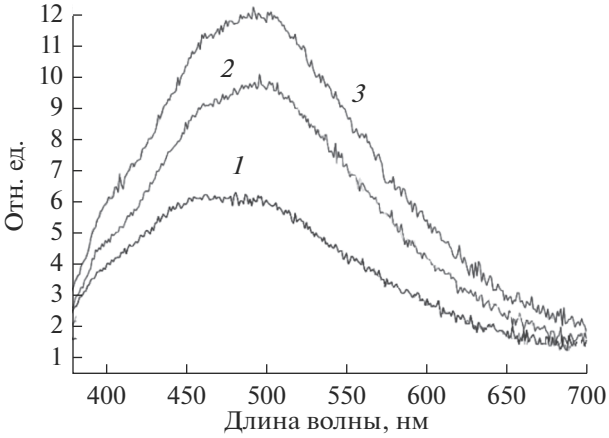

Рис. 8. Спектры люминесценции МЭ-1 (*1*), ГН-1 (*2*), ГК-1 (*3*).

гексана дислоцирована в угле, а бензола – в порах угля и в порах со стенками из циклов.

Изотермы адсорбции паров бензола и воды в МЭ-1 приведены на рис. 9. Ветвь адсорбции паров бензола и воды состоит двух ступеней. Первая находится в области $p/p_s < 0.3$, а вторая в области $p/p_s > 0.32$. 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 см^3/г, а водой – 0.31 см^3/г, что составляет около 24% сорбционного объема МЭ-1. 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%. Константа десорбции бензола $K_{1d} \approx 2.6$, а воды $K_{1d} \approx 1.4$. Они на три порядка меньше констант сорбции. Это позволяет предположить, что сорбция является термодинамически выгодным процессом, а десорбция – невыгодным.

На рис. 10 приведены спектры люминесценции МЭ-1, пропитанные деканом, бензолом, толуолом, бензальдегидом, диоксаном и циклогексаном. В спектрах слоев с деканом, толуолом и

Таблица 2. Электронная проводимость слоев

Слой	σ × 10^3, см	Слой	σ × 10^3, см	Слой	σ × 10^3, см
МЭ-1	0.35	ГН-1	0.75	ГК-1	0.85
МЭ-2	1.69	ГН-2	3.45	ГК-2	4.67
МЭ-3	2.08	ГН-3	5.55	ГК-3	5.88

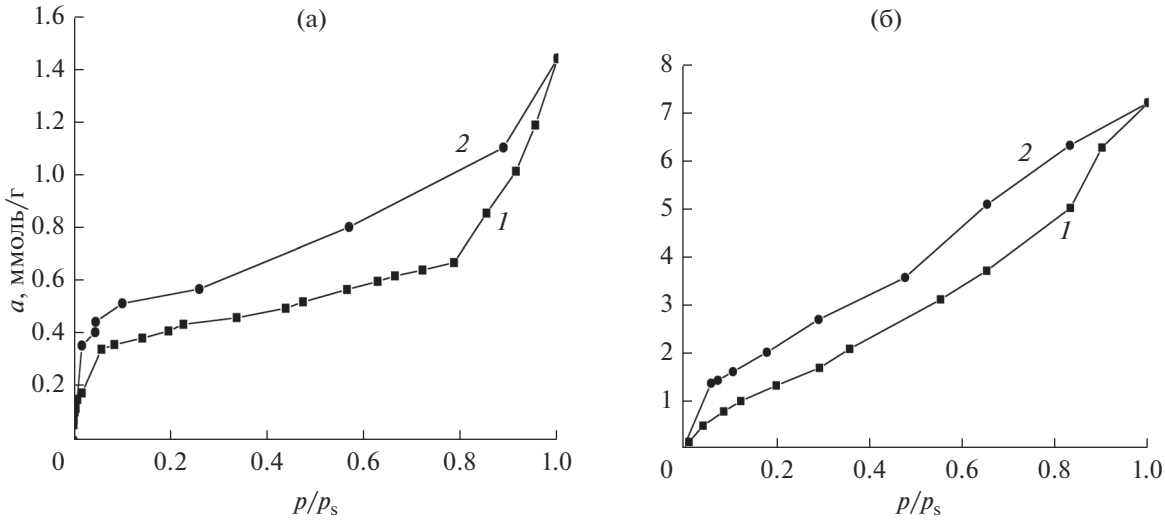

Рис. 9. Изотермы адсорбции паров бензола (а) и воды (б) в МЭ-1 на целлюлозной ткани. *1* – ветвь адсорбции, *2* – ветвь десорбции.

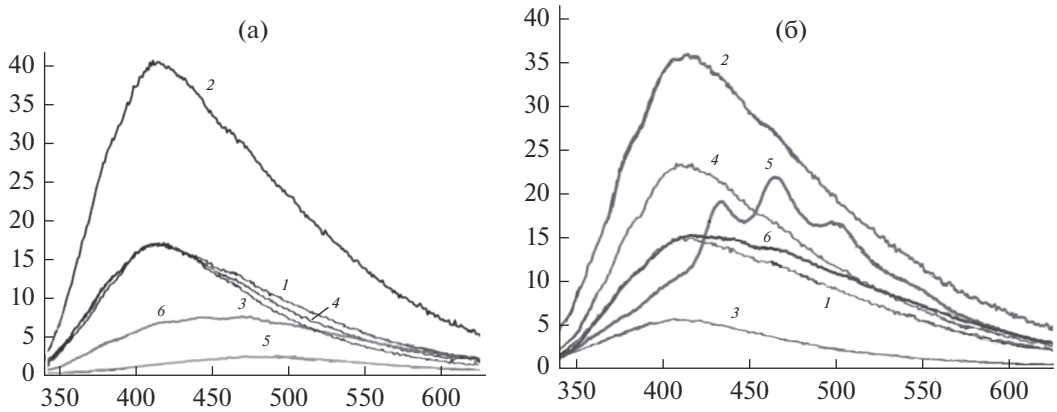

Рис. 10. Спектры люминесценции МЭ-1, пропитанного растворителем (а), и с недесорбируемым растворителем (б): *1* – декан, *2* – бензол, *3* – толуол, *4* – безальдегид, *5* – диоксан, *6* – циклогексан.

диметилсульфоксидом наблюдается частичное тушение люминесценции, в спектрах слоев с бензальдегидом, диоксаном и диметилформамидом наряду с тушением наблюдается изменение положения максимумов, а в случае бензола – в спектрах наблюдается увеличение интенсивности люминесценции. Это указывает на нековалентные хемосорбционные взаимодействия в предельно сольватированных структурах. В спектрах слоев с растворителем, оставшимся после десорбции, интенсивность люминесценции меньше, чем для исходного слоя. В случае бензальдегида, БС и диметилсульфоксида интенсивность в спектре больше, а в случае бензола, декана, диоксана, толуола и диметилформамида – меньше, чем у слоев, насыщенных жидким растворителем. Это означает, что состав комплексов с недесорбированным растворителем отличается от состава с предельно сольватированными циклами. В этих слоях, вероятно, все молекулы растворителя связаны в комплексы, то есть нековалентно связаны со структурными элементами стенок пор. На лю-

Таблица 3. Парциальный объем угля в слоях

Слой	$V_{\text{парц угля}}$, %	Слой	$V_{\text{парц угля}}$, %	Слой	$V_{\text{парц угля}}$, %
МЭ-1	70.5	ГН-1	68.6	ГК-1	66.1
МЭ-2	72.8	ГН-2	81.4	ГК-2	79.6
МЭ-3	87.9	ГН-3	86.7	ГК-3	85.4

минесценцию могут влиять молекулы, связанные с гидроксо – и аминогруппой или с группами из углерода в зоне прививки. В слое, насыщенном растворителем, к молекулам из комплексов ассоциируют молекулы, из которых формируется сольватные оболочки.

В табл. 4 и 5 приведены величины содержания хлоридов и сульфатов натрия и калия, сорбируемых в слои из водных растворов, и показателя $\dot{n}$ – среднего числа звеньев с аминогруппами, приходящимися на один ион. Связывание солей щелочных металлов основано на координации иона металла в полости циклического лиганда. На рис 11 приведены спектры люминесценции МЭ-1, ГН-1 и ГК-1 с Na_2SO_4 и K_2SO_4. Видно, что полоса люминесценции слоев с Na_2SO_4 и K_2SO_4 сдвигается в коротковолновую область 25–35 нм. Такой сдвиг возможен при связывании ионов с атомами азота с эфирными атомами кислорода в циклах с группами из углерода. В этих сферах в координации должно участвовать не менее двух атомов азота из транслируемых элементов. Из таблиц видно, что для МЭ-1, МЭ-2, ГН-1, ГК-1 и ГК-2 $\dot{n} > 2$. Это означает, что Na^+ и K^+ дислоцированы в стенках пор, а анионы – в порах вблизи стенок. С уменьшением доли производных ПВХ уменьшается содержание макроциклических лигандных групп. Для МЭ-3, ГН-3, ГК-3 $\dot{n} < 2$. Это указывает на образование многоядерных комплексов с мостиковыми анионами. При этом один Na^+ или K^+ находится в полости макроцикла в стенках пор, а другие – в порах.

В табл. 6 приведены значения кислотной и щелочной емкости слоев. Они зависят от содержания АУ и от природы кислоты или гидроксида щелочного металла. Молекулы сорбированных кислот и гидроксидов с участием молекул воды в слоях через водородные связи объединены в ассоциаты. В электрохимических мостиках из материалов с такими слоями по системе водородных связей происходит движение H^+ или OH^-. Примеры зависимостей скорости движения ионов от напряжения проведены на рис. 12. При катодной поляризации таких мостиков на частицах угля образуется водород, а при анодной – кислород. Примеры зависимостей скорости образования H_2 и O_2 от напряжения приведены на рис. 13. Скорость движения ионов и образования H_2 и O_2 в слое на волокнах асбестовой ткани больше, чем на целлюлозной. Это связано с тем, что удельная поверхность волокон гидросиликата магния

Таблица 4. Сорбционная емкость слоев при поглощении бензола и гексана

Слой	Бензол, ммоль/г		Гексан, ммоль/г	
	пар	жидкость	пар	жидкость
МЭ-1	13.4	17.1	3.7	5.3
ГН-1	10.4	14.3	4.1	4.9
ГК-1	9.1	15.0	2.3	3.3
МЭ-2	11.5	12.6	5.4	6.2
ГН-2	12.0	12.5	5.1	5.3
ГК- 2	10.4	12.0	3.2	4.7
МЭ- 3	9.8	13.2	7.6	8.6
ГН-3	12.7	13.2	6.6	7.0
ГК-3	11.3	12.7	5.8	5.9

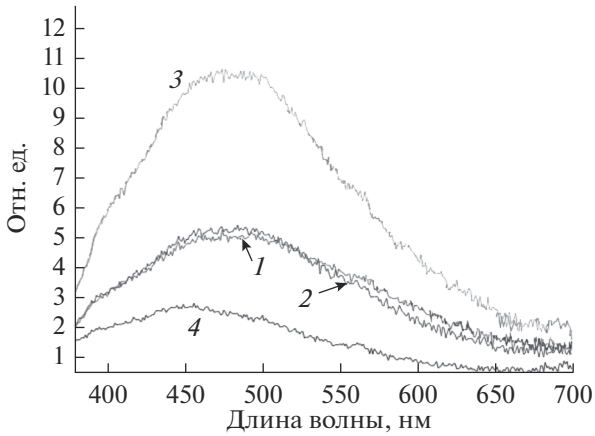

Рис. 11. Спектры люминесценции МЭ-1 с Na_2SO_4 (*1*), МЭ-1 с K_2SO_4 (*2*), ГН-1 с Na_2SO_4 (*3*), и ГК-1 с K_2SO_4 (4).

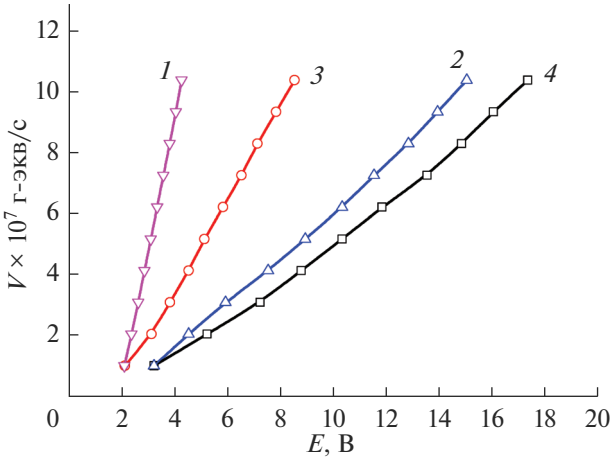

Рис. 12. Зависимость скорости движения H+ в МЭ-1 с H_2SO_4 на асбестовой ткани (*1*) и на целлюлозной ткани (*2*) и движения OH– в МЭ-1 с NaOH на асбестовой ткани (*3*) и на целлюлозной ткани (*4*) от напряжения.

Таблица 5. Содержание солей в слое и число звеньев, приходящихся на один ион

Слой	Соль	*c*	*ṅ*	Слой	Соль	c	*ṅ*
МЭ-1	NaCl	1.35	3.22	ГН-1	NaCl	1.55	2.6
МЭ-1	KCl	1.25	3.6	ГК-1	KCl	0.53	6.1
МЭ-1	Na_2SO_4	0.46	5.0	ГН-1	Na_2SO_4	0.45	7.8
МЭ-1	K_2SO_4	0.28	7.1	ГК-1	K_2SO_4	0.38	4.5
МЭ-2	NaCl	3.22	2.75	ГН-2	NaCl	1.18	2.8
МЭ-2	KCl	1.03	2.9	ГК-2	KCl	0.91	2.6
МЭ-2	Na_2SO_4	0.42	3.47	ГН-2	Na_2SO_4	0.58	4.1
МЭ-2	K_2SO_4	0.3	4.9	ГК-2	K_2SO_4	0.29	4.2
МЭ-3	NaCl	3.63	0.55	ГН-3	NaCl	1.23	1.4
МЭ-3	KCl	3.12	0.70	ГК-3	KCl	1.09	1.7
МЭ-3	Na_2SO_4	0.88	1.2	ГН-3	Na_2SO_4	0.59	1.8
МЭ-3	K_2SO_4	0.63	3.2	ГК-4	K_2SO_4	0.47	1.8

Таблица 6. Кислотная и щелочная емкость слоев

Слой	H^+, ммоль/г		Слой	OH^+, ммоль/г		Слой	OH^+, ммоль/г	Слой	OH^+, ммоль/г
	HCl	H_2SO_4		NaOH	KOH		NaOH		KOH
МЭ-1	2.2	1.47	МЭ-1	2.27	1.46	ГН-1	1.62	ГК-1	1.5
МЭ-2	1.7	1.13	МЭ-2	2.06	1.37	ГН-2	2.15	ГК-2	1.23
МЭ-3	2.44	2.5	МЭ-3	3.2	2.46	ГН-3	2.18	ГК-3	1.49

больше, чем фибрилл целлюлозы. Вследствие этого сорбционный объем зоны пришивки к асбесту больше, чем к целлюлозе.

Связывание донорных атомов азота и кислорода в комплексы Na^+ и K^+ не препятствует сорбции органических соединений. В табл. 5 и 6 приведены данные содержания гексана и бензола виде пара и жидкости в слоях, содержащих кислоты, гидроксиды и соли щелочных металлов. Видно, сорбционная емкость слоев с соединениями металлов при поглощении паров во всех случаях меньше, чем слоев без соединений. По-видимо-

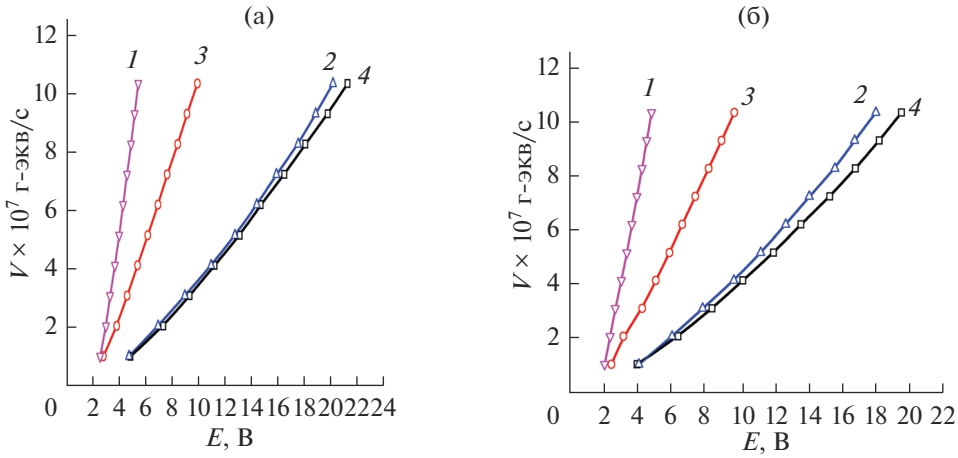

Рис. 13. Зависимость от напряжения скорости образования H_2 (а) и O_2 (б) в МЭ-1 с H_2SO_4 на асбестовой (*1*) и целлюлозной (*2*) ткани и в МЭ-1 с NaOH на асбестовой (*3*) и целлюлозной ткани в ЦУЭЦ * H_2SO_4 (*4*).

Таблица 7. Поглощение бензола и гексана слоями, содержащими кислоту или гидроксид щелочного металла

Слой	Кислота	Бензол, ммоль/г		Гексан, ммоль/г		Гидроокись	Бензол, ммоль/г		Гексан, ммоль/г	
		пар	жидк.	пар	жидк.		пар	жидк.	пар	жидк.
МЭ-1	HCl	9.3	15.9	3.0	6.0	NaOH	10.6	15.7	2.6	3.1
МЭ-1	H_2SO_4	9.5	15.3	3.6	3.9	KOH	8.1	16.3	4.0	6.0
МЭ-2	HCl	12.5	13.3	3.3	5.8	NaOH	11.5	11.8	3.0	4.8
МЭ-2	H_2SO_4	12.0	12.8	4.5	5.9	KOH	10.8	11.7	3.6	5.6
МЭ-3	HCl	12.6	12.7	6.0	7.7	NaOH	10.4	15.5	6.8	6.6
МЭ-3	H_2SO_4	11.5	14.3	5.8	6.56	KOH	12.0	13.8	5.6	6.8

Таблица 8. Поглощение бензола и гексана слоями, содержащими соль щелочного металла

Слой	Соль	Бензол, ммоль/г		Гексан, ммоль/г		Слой	Соль	Бензол, ммоль/г		Гексан, ммоль/г	
		пар	жидк.	пар	жидк.			пар	жидк.	пар	жидк.
ГН-1	NaCl	10.5	16.7	3.2	5.9	ГК-1	KCl	12.7	14.0	4.0	5.0
ГН-1	Na_2SO_4	11.1	13.7	3.9	4.8	ГК-1	K_2SO_4	10.7	14.1	4.3	12.7
ГН-2	NaCl	13.8	13.9	3.7	4.5	ГК-2	KCl	11.3	12.2	5.3	6.8
ГН-2	Na_2SO_4	12.4	15.4	4.6	6.6	ГК-2	K_2SO_4	11.7	13.6	7.3	7.8
ГН-3	NaCl	11.1	13.1	6.3	9.3	ГК-3	KCl	11.7	14.2	6.7	7.5
ГН-3	Na_2SO_4	11.3	14.6	5.4	8.0	ГК-3	K_2SO_4	11.5	12.6	6.8	7.3

му, при координации Na^+ и K^+ снижается способность циклов к образованию комплексов “хозяин–гость”. В случае хлоридов и сульфатов, вероятно, большая часть бензола и гексана сосредоточена в угле. Содержание жидких бензола и гексана в слоях с хлоридами и сульфатами больше, а в слоях с гироксидами – меньше, чем в слоях без соединений металлов. Было установлено, что сорбция растворителей в слои с кислотами, гидроксидами и солями мало сказывается на H^+ или OH^- проводимость слоев на образование в них H_2 и O_2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическое модифицирование поверхности АУ путем ковалентной прививки макромолекулярных N-замещенных циклических аминов для получения пористых электронопроводящих, люминесцируюших слоев, пришитых к подложкам, является новым перспективным направлением в области функциоанализации углеродных сорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chun YangYin, Mohd Kheireddine Aroua, Wan Mohd Ashri Wan Daud.* // Separation and Purification Technology. 2007. V. 52. № 3. P. 403–415.
2. *Mohammad Saleh Shafeeyan, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Amirhossein Houshmand, Ahmad Shamiri.* // J. Analytical and Applied Pyrolysis. 2010. 89. P. 143–151.
3. *Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpää M.* Chemical Engineering // J. 2013. V. 219. P. 499–511.
4. *Rachel R.V.A. Rios, Dênio E. Alves et al.* // Materials Research. 2003. V. 6. № 2. P. 129–135.
5. *Lefebvre J., Fraser J.M., Finnie P., Homma Y.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. 075403.
6. *Ray S.C., Saha A., Jana N.R., Sarkar R.* J. // Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 18546–18551.
7. *Woosung Kwon, Sungan Do, Ji-Hee Kim et al.* // Scientific Reports. 2015. 5. Article number: 12604.
8. *Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г.* Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Издательский дом “Спектр”, 2013, 152 с.
9. *Marcia Anson, José Marchese, Eduardo Garis et al.* // J. Membrane Science. 2004. Nos. 1–2. P. 19–28.
10. *Asquith B.M., Meier-Haack J., Ladewig B.P.* // Chemical Engineering Research and Design. 2015. V. 104. P. 81–91.
11. *Чуднова Т.А., Вайнштейн Э.Ф.* // Конструкции из композиционных материалов. 2009. № 4. С. 55–63.
12. *Qi Zhang, Houbin Li, Pan Zhang, Liangliang Liu, Yuhang He, Yali Wang.* // Nanoscale Res. Lett. 2014. 9(1). P. 283.
13. *Asquith B.M., Meier-Haack J., Ladewig B.P.* // J. Materials Science. 2014. 49(3).
14. *Asquith B.M., Meier-Haack J., Ladewig B.P.* // Chemical Engineering Research and Design. 2015. V. 104. P. 81–91.

15. *Mariana Altenhofen da Silva, Melissa Gurgel Adeodato Vieira*. // Polymer Testing. 2011. V. 30. № 5. P. 478–484.

16. *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", ФГБУН ИФХЭ РАН, 2018, М. С. 75.

17. *Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Шабанов М.П., Морозова Е.М., и др.* Сборник Физико-химические проблемы адсорбции в нанопористых материалах: Материалы Всероссийского симпозиума с международным участием, 21–25 мая 2018 г. ИФХЭ РАН М. С. 118.

18. *Морозова Е.М., Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я. и др.* Материалы Всероссийского симпозиума с международным участием, 2018. ИФХЭ РАН. М. С. 120.

19. *Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Шабанов М.П. и др.* Материалы Всероссийского симпозиума с международным участием, 21–25 мая 2018 г. ИФХЭ РАН. М. С. 119.

20. *Shabanov Maxim P., Tsivadze Aslan Yu., Fridman Alexander Ya. et al.* // International J. Current Advanced Research. V. 7. P. 11031–11033.

21. *Shabanov M.P., Tsivadze A.Yu., Fridman A.Ya. et al.* Chemical Science Review and Letters. 2018. V. 6(21). P. 88–93.

22. *Tsivadze A.Yu., Fridman A.Ya, Morozova E.M. et al.* // Russian J. Physical Chemistry A. 2018. V. 92. № 2. P. 368–372.

23. *Tsivadze A.Yu., Fridman A.Ya., Voloshchuk A.M. et al.* // Russian J. Electrochemistry. 2017. V. 53. № 1. P. 39–48.

24. *Tsivadze A.Yu., Fridman A.Ya., Voloshchuk A.M. et al.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. V. 45. № 6. P. 693–698.

25. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений, 2012. М. изд. МГУ. 54 с.

26. *Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж.* Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М.: Мир. 1986. 580 с.

27. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Структурная самоорганизация аморфных полимеров, М.: Физматлит. 2005. 232 с.

28. *Girgis S., Temerk Y.M., Gadelrab M.M., Ibrahim D.* // Carbon Science. 2007. V. 8. № 2. P. 95–100.

29. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, Sixth Edition 2009 John Wiley & Sons.

30. *Tsivadse A.Yu., Fridman A.Ya., Morozova E.M. et al.* // Russian J. Physical Chemistry A. 2012. V. 86. № 3. P. 452–456.

31. *Fridman A.Ya., Tsivadse A.Yu., Tsivadse A.Yu. et al.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 6. P. 990–1009.

32. *Melson G.A.* Ed. Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds. N.Y.: Plenum Press, 197. 664 p.

33. *Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л., Гарновский А.Д.* // Координационная химия. М., 2007. 487 с.