

УДК 543.544:543.51

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАФИТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.И. Бавер, И.А. Бардина, Н.В. Ковалева, Ю.С. Никитин

(кафедра физической химии)

Газохроматографическим методом в области Генри исследованы адсорбционные свойства графитированных углеродных волокон из гидратцеллюлозы до и после окисления смесью концентрированных азотной и серной кислот. В качестве тестовых адсорбатов использовали как неполярные (*n*-алканы C₅-C₇), так и полярные (H₂O, CH₃CN, CH₃NO₂, CH₃OH, (CH₃)₂CO, (C₂H₅)₂O, CH₃COOC₂H₅). Показано, что адсорбционные свойства графитированных волокон после окисления по отношению к *n*-алканам почти не изменились. Величины удерживаемых объемов, теплот адсорбции и вкладов энергий специфических взаимодействий для полярных адсорбатов после окисления значительно увеличились, особенно для соединений, молекулы которых обладают низкой величиной поляризуемости и большим дипольным моментом.

Во многих процессах, особенно в тех, которые нужно вести в жестких режимах, находят применение именно графитированные углеродные волокна и изделия на их основе, обладающие повышенной термической, химической и радиационной стойкостью [1]. Эксплуатационные свойства таких материалов во многом определяются свойствами их поверхности. Однако графитирование приводит к резкому снижению удельной поверхности и общего объема пор, а также к гидрофобизации поверхности [2]. Для получения некоторых композиционных материалов на основе графитированных углеродных волокон необходимо увеличить гидрофильность их поверхности, что достигается с помощью окисления [3].

В настоящей работе газохроматографическим методом в области малых заполнений поверхности исследованы адсорбционные свойства графитированных углеродных волокон из гидратцеллюлозы (до и после окисления их поверхности).

Метод газовой хроматографии широко применяется для исследования химии поверхности и адсорбционных свойств различных адсорбентов, в том числе и углеродных волокон [3-8].

Экспериментальная часть

Адсорбенты. В качестве исходного образца использовали графитированное углеродное волокно (ГУВ), полученное из карбонизированного гидратцеллюлозного волокна путем его обработки в токе аргона при 3000° в течение 2 ч.

Окисление проводили с помощью смеси концентрированных азотной и серной кислот при комнатной температуре, как в работе [9]. Количество кислых кислородсодержащих групп определяли по адсорбции NaOH.

Удельную поверхность образцов (S , м²/г) определя-

ли из низкотемпературной адсорбции азота методом тепловой десорбции при $\omega_{m,N_2} = 16.2$ Е.

Адсорбаты. В качестве тестовых адсорбатов были применены *n*-алканы (C₅–C₇), бензол, диэтиловый эфир, ацетон, ацетонитрил, нитробензол, этилацетат, метанол и вода.

Газохроматографические исследования адсорбционных свойств в области Генри проводили на хроматографе «Цвет-106» с пламенно-ионизационным детектором. Применяли стеклянные колонки (80×0.4 см). Скорость газа-носителя азота была равной 30 мл/мин. Пробы вводили медицинским шприцем в виде разбавленных паров в интервале температур от 50 до 150°. Перед опытами образцы прогревали в токе газа-носителя при 200° в течение 10 ч.

Были определены удельные и абсолютные (отнесенные к единице поверхности) удерживаемые объемы ($V_{m,1}$, см³/г и $V_{A,1}$, см³/м²), равные константе Генри $K_{г,c}$. По зависимости $\lg V_{A,1}$ от $1/T$ рассчитаны дифференциальные теплоты адсорбции в области Генри ($q_{V,1}$). По зависимости $q_{V,1}$ от общей поляризуемости молекул адсорбатов (α , Е³) оценены дисперсионные и специфические вклады в общую энергию адсорбции [10].

Изотермы адсорбции паров воды и метанола при 43° были определены из проявительных хроматограмм по методу Глюкауфа [10] на хроматографе «Цвет-И» с детектором по теплопроводности. Были использованы стеклянные колонки (100×0.4). Скорость газа-носителя гелия составляла 20 мл/мин.

Результаты и обсуждение

Характеристики графитированных углеродных волокон до и после окисления приведены в табл.1. Как видно из таблицы, после окисления величина удельной поверхности почти не изменилась, количество кислых кислородсодержащих групп после окисления увеличилось почти в 10 раз.

На исходном и окисленном образцах в интервале температур от 100 до 150° хроматографические пики были почти симметричны и времена удерживания не зависели от величины пробы. Это значит, что исследования проводились в области Генри для каждого адсорбата.

Термодинамические характеристики адсорбции $V_{A,1}$ и $q_{V,1}$ на исходном и окисленном образцах приведены в табл. 2.

Величины $V_{A,1}$ и $q_{V,1}$ для *n*-алканов, молекулы которых не способны вступать в специфическое взаимодействие с кислородсодержащими группами, почти одинаковы на графитированном и на окисленном образцах. Напротив, для адсорбатов, молекулы которых

Т а б л и ц а 1

Характеристики образцов углеродных волокон

Образец	S , м ² /г	Суммарное количество кислородсодержащих групп, мг-экв/100 г
Графитированное углеродное волокно (ГУВ)	3.6	0.28
Окисленное графитированное углеродное волокно (ОУГВ)	3.5	2.70

Таблица 2

Термодинамические характеристики адсорбции некоторых адсорбатов на графитированных углеродных волокнах до и после их окисления (M – молекулярная масса, μ – дипольный момент, α – общая поляризуемость молекул адсорбата)

Адсорбат	M	μ , D	α , Å^3	До окисления			После окисления		
				$V_{A,1}$, мл/м ²	$q_{V,1}$, ккал/моль	$\Delta q_{V,1, \text{спец.}}$, ккал/моль	$V_{A,1}$, мл/м ²	$q_{V,1}$, ккал/моль	$\Delta q_{V,1, \text{спец.}}$, ккал/моль
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	72.1	0.00	10.0	0.74	8.7	0.0	0.69	8.9	0.0
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	86.17	0.00	11.9	3.10	10.6	0.0	3.30	10.4	0.0
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	100.2	0.00	13.7	12.0	12.5	0.0	11.50	12.2	0.0
C ₆ H ₆	78.1	0.00	10.4	1.7	9.8	0.6	4.90	11.7	2.4
CH ₃ OH	32.04	1.70	3.2	0.06	5.8	3.1	7.0	8.8	6.0
CH ₃ CN	41.0	3.90	5.5	0.10	7.6	3.2	1.2	13.5	8.6
CH ₃ NO ₂	61.0	3.54	7.2	0.12	7.9	1.9	1.4	10.9	4.5
CH ₃ COOC ₂ H ₅	88.0	1.80	9.0	1.05	10.7	2.9	5.7	14.6	6.6
(C ₂ H ₅) ₂ O	79.1	1.20	10.0	0.46	8.7	0.0	5.0	14.3	5.4
(CH ₃) ₂ CO	58.18	2.80	6.6	0.29	8.6	3.1	4.1	13.2	7.3

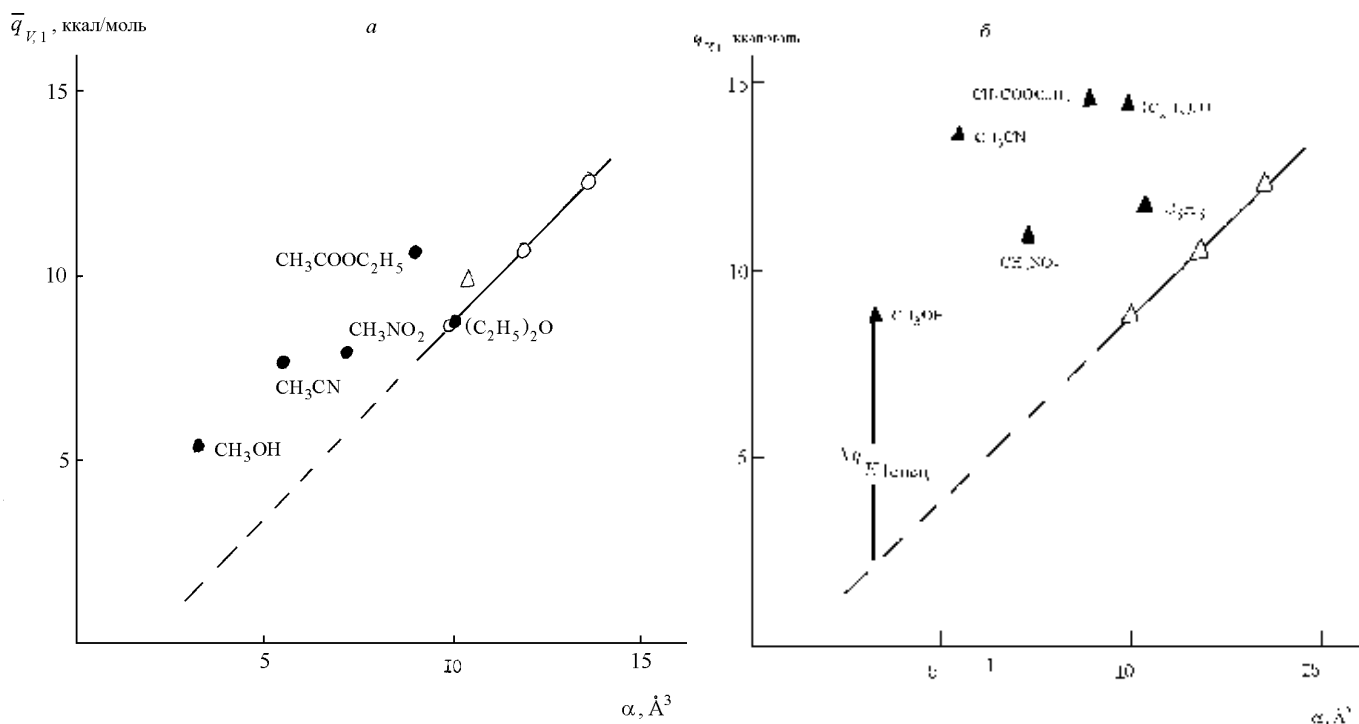


Рис. 1. Зависимости $q_{V,1}$ от α для тестовых адсорбатов: а – ГУВ, б – ОУГВ

Таблица 3

Электронодонорные и электроноакцепторные энергетические характеристики полярных молекул адсорбата [11]

Адсорбат	DN	AN
Ацетонитрил	14.1	18.9
Ацетон	17.0	12.5
Этилацетат	17.1	9.3
Диэтиловый эфир	19.2	3.9
Нитрометан	2.7	20.5
Бензол	0.1	8.2

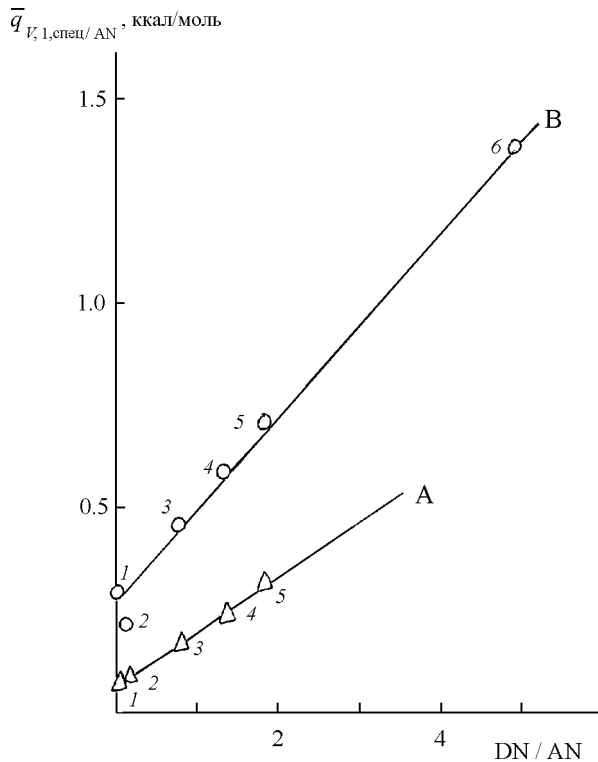


Рис. 2. Зависимость $q_{V,1,спец}/AN$ от DN/AN на: А – на ГУВ, В – ОУГВ: 1 – бензол, 2 – нитрометан, 3 – ацетонитрил, 4 – ацетон, 5 – этилацетат, 6 – диэтиловый эфир

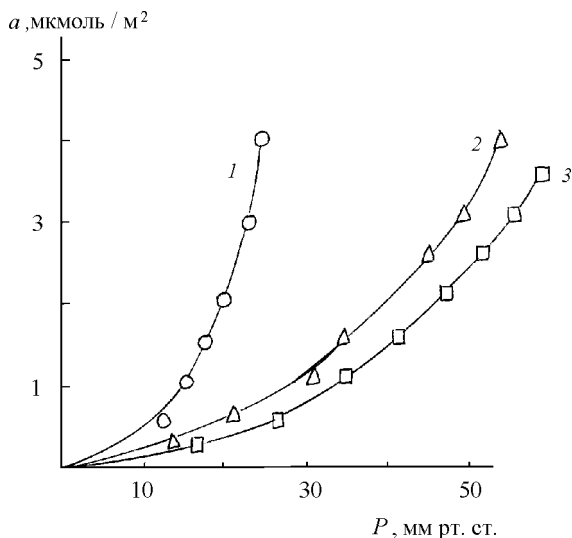


Рис. 3. Изотермы адсорбции H_2O при 43.5° на: 1 – ГТС, 2 – ГУВ, 3 – ОУГВ

способны специфически взаимодействовать с кислородсодержащими группами, величины $V_{A,1}$ и $q_{V,1}$ значительно увеличились. Так, например, $V_{A,1}$ для C_6H_6 на окисленном образце почти в 3 раза больше, чем на исходном графитированном, а величина $q_{V,1}$ на окисленном образце на 1.3 ккал/моль больше, чем на графитированном, что связано с добавлением специфического взаимодействия π -электронов бензольного кольца с гидроксильными группами на поверхности окисленного образца. Особенно резко увеличились $V_{A,1}$ и $q_{V,1}$ для веществ, в молекуле которых имеются атомы со свободными электронными парами или ОН-группами, за счет дополнительных специфических взаимодействий (образование донорно-акцепторных комплексов, образование разной силы водородных связей) [10].

В табл. 2 приведены также определенные из зависимости $q_{V,1}$ от α вклады энергии специфического взаимодействия $\Delta q_{V,1,спец}$, ккал/моль в общую энергию адсорбции (рис. 1).

Энергию специфического взаимодействия (образования донорно-акцепторных комплексов) можно представить в следующем виде [4]:

$$\Delta q_{V,1,спец} = K_D AN + K_A DN \text{ или}$$

$$\Delta q_{V,1,спец} / AN = K_D + K_A (DN/AN),$$

где AN и DN – электроноакцепторные и электронодонорные числа молекул адсорбатов, приведенные в табл. 3 [11], K_D и K_A – константы, зависящие от электронодонорных и электроноакцепторных свойств поверхности адсорбента. Эти зависимости линейны с коэффициентом корреляции 0.99 (рис. 2). Определен-

ные из этих зависимостей K_D и K_A , характеризующие электронодонорные и электроноакцепторные свойства исследованных углеродных волокон, приведены в табл. 4.

Как видно из рис. 2 и табл. 4, способность к электронодонорным и электроноакцепторным взаимодействиям графитированного углеродного волокна после окисления значительно выросла.

Роль специфических взаимодействий особенно велика в том случае, если энергия дисперсионных взаимодействий незначительна, а способность к образованию молекулярных комплексов (например, к образованию водородной связи) достаточно большая, в частности при адсорбции молекул воды.

На рис.3 приведены начальные участки изотермы адсорбции H_2O при 43° , определенные из проявительных хроматограмм на графитированном и окисленном образцах. На этом же рисунке приведена для сравнения изотерма адсорбции H_2O на графитированной термической саже (ГТС). Изотерма адсорбции H_2O для графитированного образца проходит лишь незначительно выше, чем изотерма для ГТС, в то время как для окисленного образца она резко поднимается вверх уже в области низких равновесных давлений. Кислые гидроксильные группы на поверхности окисленного образца являются специфическими

Таблица 4

Электроноакцепторные (K_A) и электронодонорные (K_D) параметры поверхности углеродных волокон

Углеродное волокно	K_A	K_D
ГУВ	0.13	0.07
ОГУВ	0.23	0.26

центрами адсорбции для молекул воды, взаимодействии с которыми происходит по механизму образования водородной связи [12].

Таким образом, окисление поверхности графитированных волокон сильно увеличило гидрофильность их поверхности. В отличие от ГТС [10] неокисленные углеродные графитированные волокна также специфически взаимодействуют с полярными адсорбатами. Однако вклад энергии специфического взаимодействия для всех адсорбатов на этом образце значительно меньше, чем на окисленном, что находится в соответствии с содержанием кислых кислородсодержащих групп на поверхности этого образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фалков А.С., Смирнов Б.Н., Бавер А.И., Семенова Л.П. // Высокомолекулярные соединения. 1967. **95**. С. 454.
2. Бавер А.И., Ковалева Н.В., Мишина Г.А., Семенова Л.П. // Химические волокна. 1977. №1. С. 85.
3. Jaroniec M., Lu X., Madly R., Choma J. // Carbon. 1990. **28**. P. 739.
4. Donnet J.B., Park S.J. // Carbon. 1991. № 7. P. 955.
5. Belonski C., Diot C., Francis M. // Keraly Compt. Rend. 1970. P. 1025; 1971. P. 2016.
6. Tsutsumo K., Ban K. // 4-th Int. Conf. Fundam. Adsorp., Kyoto, May 17-22. 1995. **36**. С. 211.
7. Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Ковалева Н.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1995. **36**. С. 211.
8. Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Ковалева Н.В., Лукин В.И. // ЖФХ. 1997. **71**. С. 337.
9. Киселев А.В., Бавер А.И., Бармакова Т.В., Белякова Л.Д., Ковалева Н.В. // Коллоидн. Журн. 1980. № 5. С. 949.
10. Киселев А.В., Яшин Я.И. // Газоадсорбционная хроматография, М., 1967.
11. Gutmann V. // Coord. Chem. Rev. 1976. **18**. P. 225.
12. Carrot P.J.M. // Carbon. 1992. **30**. P. 201.

Поступила в редакцию 01.07.97