

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-1-59-63>

УДК 541:661.66

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОНКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ И ОБЪЕМ ПОР УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

В. А. ШЕЛЕСТОВА⁺, Л. Ф. ИВАНОВ, П. Н. ГРАКОВИЧ

Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Формирование покрытий из газовой фазы на поверхности углеродных волокон является эффективным методом управления их поверхностными и сорбционными свойствами. Цель работы — изучить влияние тонких полимерных покрытий, наносимых из газовой фазы на углеродные сорбенты, на их удельную поверхность и объем пор.

Углеродный волокнистый материал АУТ-М модифицировали в низкотемпературной плазме тлеющего разряда в среде тетрафторэтилена и методом газофазной полимеризации пара-ксилилена. Методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе «NovaWin2» провели исследования удельной поверхности и пористой структуры сорбента до и после модифицирования. Изотермы адсорбции-десорбции азота фиксировали в интервале относительных давлений $p/p_0 = 0,0–1,0$ при температуре 77 К.

Результаты экспериментов показали, что после нанесения фторполимерного покрытия в среде ТФЭ удельная площадь поверхности сорбента незначительно снижается по сравнению с исходным образцом, вероятно, за счет частичной закупорки микропор. Радиус мезопор не меняется, но их объем и удельная поверхность увеличивается. Это свидетельствует о том, что в щели и поры среднего размера (мезопоры) активные компоненты газовой среды не проникают, и не образуют на их стенках покрытия. Установлено, что нанесение покрытия приводит к появлению новых мезопор. По-видимому, покрытие осаждается внутри макропор, привносит дополнительную шероховатость в форму поверхности и способствует образованию дополнительных мезопор. Показана зависимость величины удельной поверхности и объема пор от типа покрытия. Поли-пара-ксилиленовое покрытие приводит к отмеченным эффектам в более выраженной форме, чем фтополимерное покрытие. Удельная площадь поверхности по методу BET сорбента снижается на 10%, а для микропор — на 5%. Радиус мезопор, по-прежнему, не меняется, но их объем увеличивается на 60%. Снижение удельной поверхности микропор выражается в форме гистерезиса изотермы адсорбции-десорбции, которая не закрывается полностью, что свидетельствует о частичной закупорке микропор поли-пара-ксилиленовым покрытием.

Ключевые слова: углеродный сорбент, низкотемпературная плазма, тетрафторэтилен, покрытие, газофазная полимеризация, поли-пара-ксилилен, удельная поверхность, пористая структура, объем пор.

STUDY OF THE INFLUENCE OF THIN POLYMER COATINGS ON THE SPECIFIC SURFACE AND PORE VOLUME OF CARBON SORBENTS

V. A. SHELESTOVA⁺, L. F. IVANOV, P. N. GRAKOVICH

V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

⁺Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: sheles_v@mail.ru

The formation of coatings from the gas phase on the surface of carbon fibers is an effective method of controlling their surface and sorption properties. The aim of the work is to study the effect of thin polymer coatings applied onto carbon sorbents from the gas phase on their specific surface area and pore volume.

The carbon fiber material AUT-M was modified in a low-temperature glow discharge plasma in a tetrafluoroethylene medium and by the gas-phase polymerization of para-xylylene. The specific surface area and porous structure of the sorbent were studied by the method of low-temperature nitrogen adsorption on the NovaWin2 analyzer before and after modification. Nitrogen adsorption-desorption isotherms were fixed in the range of relative pressures $p/p_0 = 0.0-1.0$ at a temperature of 77 K.

The experimental results showed that the specific surface area of the sorbent after applying a fluoropolymer coating in a TFE medium decreases slightly compared to the original sample probably due to partial blockage of micropores. The radius of mesopores does not change but their volume and specific surface area increases. This indicates that the active components of the gaseous medium do not penetrate into the cracks and medium size pores (mesopores) and do not form coatings on their walls. It was found that the coating leads to the appearance of new mesopores. Probably, the coating is deposited inside the macropores, brings additional roughness to the shape of the surface and contributes to the formation of additional mesopores. Poly-para-xylylene coating leads to the noted effects to a greater extent than a fluoropolymer coating. The specific surface area according to the BET sorbent method is reduced by 10% and by 5% for micropores. The mesopores radius as before does not change. But their volume increases by 60%. The decrease in the micropores specific surface area is expressed as the hysteresis form of the adsorption-desorption isotherm which does not completely close. This curve form indicates partial blockage of micropores by poly-para-xylylene coating.

Keywords: carbon sorbent, low-temperature plasma, tetrafluoroethylene, coating, gas-phase polymerization, poly-para-xylylene, specific surface area, porous structure, pore volume.

Поступила в редакцию 24.02.2023

© В. А. Шелестова, Л. Ф. Иванов, П. Н. Гракович, 2023

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: polmattex@gmail.com
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

Образец цитирования:

Шелестова В. А., Иванов Л. Ф., Гракович П. Н. Исследование влияния тонких полимерных покрытий на удельную поверхность и объем пор углеродных сорбентов // Полимерные материалы и технологии. 2023. Т. 9, № 1. С. 59–63. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-1-59-63>

Citation sample:

Shelestova V. A., Ivanov L. F., Grakovich P. N. Issledovanie vliyaniya tonkikh polimernykh pokrytiy na udel'nyuyu poverkhnost' i ob'em por uglerodnykh sorbentov [Study of the influence of thin polymer coatings on the specific surface and pore volume of carbon sorbents]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2023, vol. 9, no. 1, pp. 59–63. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-1-59-63>

Литература

1. Виноградов Г. К. Плазменная полимеризация (обзор) // Химия высоких энергий. 1986. № 3. С. 195–214.
2. Ясуда Х. Полимеризация в плазме : пер. с англ. М. : Мир, 1988. 376 с.
3. Shelestova V. A., Grakovich P. N., Zhandarov S. F. A Fluoropolymer Coating on Carbon Fibers Improving Their Adhesive Interaction with PTFE Matrix // *Composite Interfaces*, 2011, vol. 18, pp. 419–440. doi: 10.1163/156855411X595834

4. Серафимович В. В., Шелестова В. А., Гракович П. Н. Исследование проникающей способности активных компонентов ВЧ-плазмы тетрафторэтилена в пористых структурах // Прикладные аспекты химии высоких энергий : тезисы докладов II Всероссийской конф., Москва, 26–28 октября 2004 г. М., 2004. С. 103–104.
5. Фридман Л. И. Углеволокнистые адсорбенты. Теоретические основы получения и осуществления сорбционных процессов // Химические волокна. 2010. № 5. С. 30–34.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость : пер. с англ. 2-е изд. М. : Мир, 1984. 310 с.
7. Кардаш И. Е., Пибалк А. В., Праведников А. Н. Химия и применение поли-п-ксилиленов // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М. : ВИНТИ АН СССР, 1984. Т. 19. С. 66–150.
8. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных. М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. 132 с.
9. Зынь В. И., Опарин В. Б., Потапов В. К. Кинетическая масс-спектрометрия начальных стадий полимеризации тетрафторэтилена в тлеющем разряде // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23, № 1. С. 75–80.
10. Патент 2002519 РФ, МПК B05D 1/04. Способ получения покрытий из поли-п-ксилилена / Красовский А. М., Толстопятов Е. М., Гракович П. Н., Иванов Л. Ф., Кочкин В. Ф., Ширшова В. А. № 04923637; заявл. 01.04.1991; опубл. 15.11.1993.

References

1. Vinogradov G. K. Plazmennaya polimerizatsiya (obzor) [Plasma polymerization (overview)]. *Khimiya vysokikh energiy* [High Energy Chemistry], 1986, no. 3, pp. 195–214.
2. Yasuda Kh. *Polimerizatsiya v plazme* [Plasma polymerization]. Moscow : Mir Publ., 1988. 376 p.
3. Shelestova V. A., Grakovich P. N., Zhandarov S. F. A Fluoropolymer Coating on Carbon Fibers Improving Their Adhesive Interaction with PTFE Matrix. *Composite Interfaces*, 2011, vol. 18, pp. 419–440. doi: 10.1163/156855411X595834
4. Serafimovich V. V., Shelestova V. A., Grakovich P. N. Issledovanie pronikayushchey sposobnosti aktivnykh komponentov VCh-plazmy tetraftoretilena v poristyykh strukturakh [Investigation of the Penetrating Ability of Active Components of Tetrafluoroethylene RF Plasma in Porous Structures]. *Tezisy dokladov II Vserossiyskoy konf. «Prikladnye aspekty khimii vysokikh energiy»* [Abstracts of the II All-Russian Conf. "Applied Aspects of High Energy Chemistry"]. Moscow, 2004, pp. 103–104.
5. Fridman L. I. Uglevoloknistye adsorbenty. Teoreticheskie osnovy polucheniya i osushchestvleniya sorbtionnykh protsessov [Carbon fiber adsorbents. Theoretical foundations for obtaining and implementing sorption processes]. *Khimicheskie volokna* [Fibre Chemistry], 2010, no. 5, pp. 30–34.
6. Greg S., Sing K. *Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost'*. Moscow : Mir Publ., 1984. 310 p.
7. Kardash I. E., Pebalk A. V., Pravednikov A. N. Khimiya i primeneniye poli-n-ksililenov [Chemistry and application of poly-n-xylylenes]. *Itogi nauki i tekhniki. Ser. Khimiya i tekhnologiya vysokomolekulyarnykh soedineniy* [Results of science and technology. Series of Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds Journal]. Moscow : VINITI AN SSSR Publ., 1984, vol. 19, pp. 66–150.
8. Gavrilova N. N., Nazarov V. V. *Analiz poristoy struktury na osnove adsorbtsionnykh dannykh* [Analysis of the porous structure based on adsorption data]. Moscow : RKhTU im. D. I. Mendeleeva Publ., 2015. 132 p.
9. Zyn' V. I., Oparin V. B., Potapov V. K. Kineticheskaya mass-spektrometriya nachal'nykh stadiy polimerizatsii tetraftoretilena v tleyushchem razryade [Kinetic Mass Spectrometry for the Initial Stages of Tetrafluoroethylene Polymerization in a Glow Discharge]. *Khimiya vysokikh energiy* [High Energy Chemistry], 1989, vol. 23, no. 1, pp. 75–80.
10. Krasovskiy A. M., Tolstopyatov E. M., Grakovich P. N., Ivanov L. F., Kochkin V. F., Shirshova V. A. *Sposob polucheniya pokrytiy iz poli-n-ksililena* [Method for coatings producing from poly-n-xylylene]. Patent RF, no. 2002519, 1993.