

В заключение отметим, что нейтронограмма комплекса  $\text{CuCl}_2(1\text{-EtTz})_2$  при 2 К может быть удовлетворительно описана только ядерной структурой. Этот факт, к сожалению, означает, что рефлексы магнитной структуры имеют достаточно малую интенсивность и перекрываются с рефлексами ядерной структуры. Данное обстоятельство может существенно осложнить предполагаемое изучение магнитной структуры комплекса.

### ВЫВОДЫ

Методом порошковой нейтронографии изучена структура комплекса хлорида меди(II) с 1-этилтетразолом состава  $\text{CuCl}_2\text{L}_2$  при температурах 2 К (ниже магнитного фазового перехода) и 290 К. Установлены структурные различия комплекса при этих температурах. Показано, что они обусловлены пространственным разупорядочением этильной группы молекулы лиганда при комнатной температуре.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Virovets A. V., Podberezskaya N. V., Lavrenova L. G.* // Acta Crystallogr. 1995. Vol. C51. P. 1084—1086.
2. *Шведенков Ю. Г., Икорский В. Н., Романенко Г. В.* и др. // 21 Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии: тез. докл. Киев, 2003. С. 416.
3. *Rietveld H.* // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 65—71.
4. *Rodriguez-Carvajal J.* // Abstracts of the Satellite Meeting on Powder diffraction of the XV Congress of the IUCr. Toulouse, France, 1990. P. 127—132.
5. *Van Laar A., Yelon A.* // J. Appl. Crystallogr. 1984. Vol. 17. P. 47—54.
6. *Finger L. W., Cox D. E., Jephcoat A. P.* // J. Appl. Crystallogr. 1994. Vol. 27. P. 892—900.
7. *Finger W.* // J. Appl. Crystallogr. 1998. Vol. 31. P. 111.
8. *Werner P. E., Eriksson L., Westdahl M.* // J. Appl. Crystallogr. 1985. Vol. 18. P. 367—370.

УДК 543.544-414.6+544.723.23

Е. А. КЕКАЛО, С. В. МИХАЙЛОВСКИЙ, С. А. ТРИФОНОВ,  
Г. К. ЖАВНЕРКО, А. А. МАЛЫГИН, В. Е. АГАБЕКОВ

### МУЛЬТИСЛОИ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ НА ПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ

Практический интерес в качестве сорбентов представляют производные целлюлозы, которые применяются для очистки воды от тяжелых металлов. Например, в работе [1] отмечена возможность получения энтеросорбента из отходов окорки березы, а в [2] описано использование модифицированного льняного волокна для удаления солей  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  из водных растворов. Обработка природного сырья химическими методами позволяет значительно улучшить их свойства. Одним из приемов модификации поверхности может быть метод послойного осаждения наночастиц и полиэлектролитов [3].

Формирование моно- и мультислоев толщиной от единиц до нескольких сотен нанометров на основе синтетических и природных полимеров, белков и наночастиц методом чередующейся адсорбции компонентов из растворов обеспечивает получение покрытий с новыми ценными свойствами [4—6].

Целью работы являлось исследование взаимосвязи структуры пористых матриц различной химической природы с их сорбционной емкостью по магнетиту и ионам тяжелых металлов при условии модификации носителя методом послойного осаждения из водных растворов поликатионов и наночастиц магнетита.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мультислой магнетит/полиэлектролит формировали методом послойного осаждения [3, 7, 8] на подложках различной природы, в качестве которых использовали кремний, стекло, лигноцеллюлозные волокна мягких (SW) и твердых (HW) древесных пород (США), а также волокна бисульфитной целлюлозы, хвойной небеленой (ВУ) (Беларусь), микрокристаллическую целлюлозу с размерами частиц 20 и 50 мкм (МКЦ-20 и МКЦ-50),  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Использовали растворы полиэлектролитов полидиаллилдиметил аммоний хлорида (ПДДА) и полиэтиленimina (ПЕИ) с концентрацией мономера  $\sim 0,04$  моль/дм<sup>3</sup>, а также наночастицы магнетита из 1 % водной магнитной жидкости (МЖ) со стабилизатором тетраметиламмония гидроксидом. К навеске (1 г) сухого волокна целлюлозной массы добавляли 99 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и оставляли на 3—5 дней для набухания. Содержание волокон в смеси составляет 1 масс. %.

Для создания первого положительно заряженного слоя на пористых матрицах (за исключением  $Al_2O_3$ , имеющего положительный заряд частиц) к 50 см<sup>3</sup> суспензии носителя в воде добавляли 50 см<sup>3</sup> раствора поликатиона (ПДДА или ПЕИ) и оставляли на 15 мин. Сорбент отделяли от маточного раствора фильтрованием на стеклянном фильтре при пониженном давлении. К полученной массе добавляли 50 г МЖ, оставляли на 15 мин для осаждения слоя магнетита и промывали дистиллированной водой. Адсорбцию слоев повторяли необходимое число раз для формирования заданного числа бислоев. Полученный материал сушили на воздухе при температуре 100 °С в течение 30 мин.

Количество магнетита, адсорбированного на пористой матрице, определяли на спектрофотометре Specord UV-vis по интенсивности окраски комплекса  $Fe^{2+}$  с о-фенантролином (после растворения магнетита в соляной кислоте) при длине волны  $\lambda = 510$  нм. Экспериментально установленный нижний предел обнаружения ионов железа(II) —  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Ошибка эксперимента не превышала 10 %. Количество магнетита (мг/г волокна) рассчитывали, предполагая, что осажденный на волокне магнитный материал имеет состав  $Fe_3O_4$  [9].

Толщину мультислоев на планарной поверхности оценивали с помощью интерференционного измерительного микроскопа МИИ 4 [10].

Измерения адсорбции азота и определение удельной площади сорбентов проводили на приборах Nova 2200, Quantachrome при 75 К (I) [11] и Сорбтометре Sorbi N.4.1 (II) [12]. Основное различие заключается в том, что в мето-

де II помимо азота в качестве газа-носителя используется еще и гелий. Удельную поверхность сорбента рассчитывали по методике Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [13].

Для определения сорбционной емкости волокон по ионам  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  модифицированные волокна (0,02 г) добавляли к  $1,5 \cdot 10^{-4}$  М раствору  $Pb^{2+}$  или  $6 \cdot 10^{-5}$  М раствору  $Cd^{2+}$ . Концентрации ионов  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  в надосадочном растворе определяли методом атомно-абсорбционного анализа (прибор ААС-1N). Сорбционная емкость была оценена по разности между концентрациями начальных и конечных растворов с экспериментальной ошибкой менее 10 %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены результаты измерения удельной поверхности исследованных образцов, которые свидетельствуют о высокой сорбционной емкости оксида алюминия, а также о том, что методы измерения могут влиять на получаемый результат. Так, удельная поверхность лигноцеллюлозных волокон при измерении методом I оказывается существенно выше, чем в случае метода II. Объяснить данный факт можно, предположив, что используемый в методе II помимо азота гелий обладает большим сродством к поверхности волокна, чем азот, и занимает большинство активных центров.

Удельная поверхность исходных пористых матриц по азоту

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	
	Метод I	Метод II
HW	60	19
BY	158	8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	274	220

Пористые матрицы были модифицированы чередующимся осаждением полиэлектролитов и магнетита. Ранее нами была выявлена линейная зависимость толщины пленок от числа послойно нанесенных бислоев на стекле и кремнии, судя по монотонному увеличению оптической плотности образцов [14]. Толщина покрытий  $Fe_3O_4$ /ПЕИ и  $Fe_3O_4$ /ПДДА, состоящих из 30 бислоев, приблизительно равна 238 и 150 нм, что соответствует толщине бислоя 7,8 и 5,0 нм соответственно.

Напротив, адсорбция магнетита на пористых матрицах зависит от числа сформированных слоев и имеет нелинейный характер. Как видно из рис. 1, адсорбция наночастиц в первых двух слоях больше, чем в последующих. По-видимому, это связано с заполнением мезопор и люменов в структуре исходного сорбента [15], в котором адсорбция в первых слоях определена капиллярными силами.

Масса нанесенного магнетита интенсивно растет до шести (в большинстве случаев) бислоев, а затем прирост его массы значительно снижается в каж-

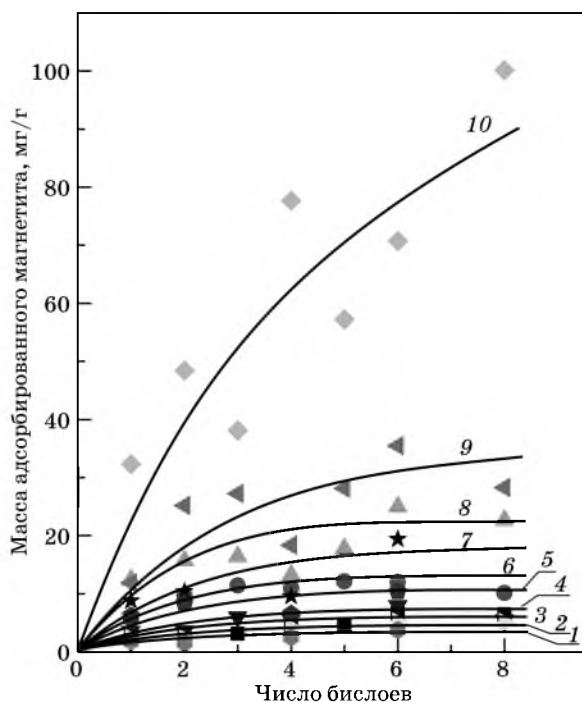


Рис. 1. Зависимость количества адсорбированного магнетита от природы пористой матрицы и полиэлектролита:

- 1 —  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЕИ}$ , 2 —  $\text{SW}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДДА}$ ,  
3 —  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЕИ}$ , 4 —  $\text{HW}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДДА}$ ,  
5 —  $\text{МКЦ}50/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЕИ}$ , 6 —  $\text{SW}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЕИ}$ ,  
7 —  $\text{МКЦ}20/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЕИ}$ , 8 —  $\text{HW}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЕИ}$ ,  
9 —  $\text{ВУ}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПДДА}$ , 10 —  $\text{ВУ}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПЕИ}$

дом последующем слое. Полиэлектролит ПЕИ позволяет существенно увеличить количество магнетита на пористой матрице и в этом отношении более эффективен, чем ПДДА. Количество магнетита, нанесенного на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5,09 и 3,76 мг/г в шести бислоях соответственно), в несколько раз меньше, чем осаждаемого на целлюлозу. Методом послойного осаждения на микрокристаллическую целлюлозу МКЦ-20 можно нанести в два раза больше магнитного материала, чем на МКЦ-50 (19,4 и 10,37 мг/г в шести бислоях соответственно).

Результаты показывают, что волокнистые материалы предпочтительнее для предложенного способа модификации, чем микрокристаллические. При этом на волокнах бумажной массы из твердых древесных пород можно получить мультислой, содержащие больше магнетита, чем на волокнах, полученных из мягкой древесины (24,95 и 11,97 мг/г в шести бислоях соответственно). На волокнах ВУ удалось сформировать мультислой, содержащие наибольшее по сравнению с другими изученными матрицами количество магнетита (до 10 масс. %).

Интересно отметить, что в случае пористой матрицы с наиболее высоко-развитой поверхностью ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) количество адсорбированного магнетита меньше (рис. 2). Таким образом, не только высокоразвитая поверхность, но и особенности химической природы поверхности и пористости исходной матрицы являются причиной высокой адсорбции магнетита.

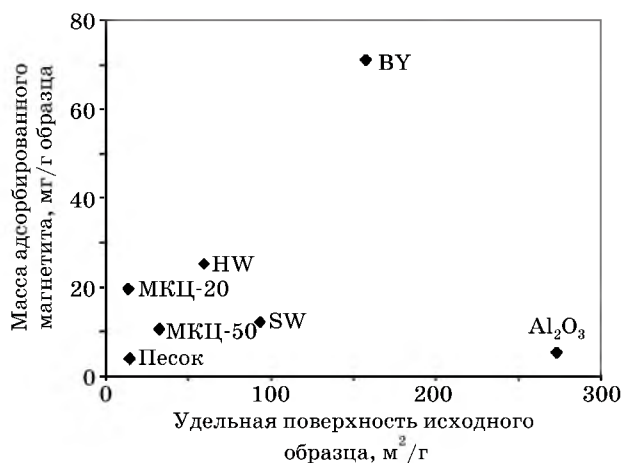


Рис. 2. Количество магнетита, адсорбированного в шести бислоях ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ПЕИ) на образцах с разной удельной поверхностью (метод I)

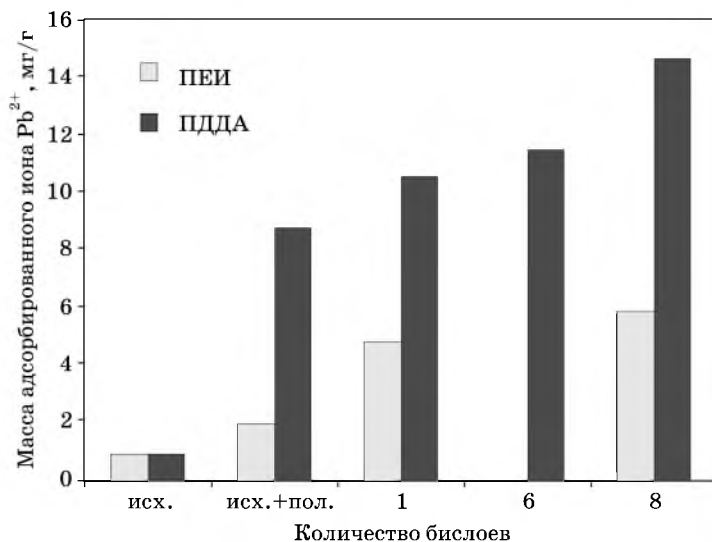


Рис. 3. Сорбционная емкость модифицированных волокон ВУ по иону  $\text{Pb}^{2+}$ : 1, 6, 8 соответствуют числу бислоев магнетит/полиэлектродит

В связи с тем что созданные композиционные материалы могут быть использованы в качестве магнитоуправляемых сорбентов для очистки сточных вод, была исследована их сорбционная емкость по ионам тяжелых металлов.

Установлено [16], что модификация мультислойными покрытиями магнетит/полиэлектролит лигноцеллюлозного волокна в ряде случаев увеличивает сорбционную емкость исходного волокна по ионам тяжелых металлов, как это следует из данных рис. 3. Наиболее значительное увеличение сорбционных свойств (в 15 раз) с ростом количества нанесенных мультислоев по иону  $Pb^{2+}$  наблюдали для волокон ВУ. Сорбционная емкость ионов  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  на других матрицах увеличивается до 5 раз, причем увеличение адсорбции наблюдается как в случае положительно, так и в случае отрицательно заряженных ионов, что говорит о преимущественно физических силах взаимодействия иона с пористой матрицей.

## ВЫВОДЫ

Модифицирование поверхностей лигноцеллюлозных волокон, микрокристаллической целлюлозы,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  методом послойного осаждения полиэлектролитов (полидиаллилдиметил аммоний хлорида или полиэтиленimina) и магнетита, придает им магнитные и увеличивает сорбционные свойства. Установлено, что для нанесения максимального количества магнетита при минимальном числе циклов адсорбции наиболее пригодны волокна бисульфитной целлюлозы (хвойной небеленой), активированной поликатионом (полиэтиленimin). Показано, что с ростом количества магнетита на поверхности носителя увеличивается его сорбционная емкость по ионам тяжелых металлов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (договор Х06Р-157).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Веприкова Е. В., Щипко М. Л., Кузнецова С. А. и др. // Химия растительного сырья. 2005. № 1. С. 65—70.
2. Грунин Ю. Б., Бакиева Д. Р., Смирнова Л. Г. // Бутлеровские сообщения. 2002. № 6. 1sdms50.
3. Kekalo K., Agabekov V., Zhavnerko G. et al. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. Vol. 311, № 1. P. 63—67.
4. Decher G. // Science. 1997. Vol. 227, № 5330. P. 1232—1237.
5. Lvov Y. // Handbook for Surfaces and Interfaces, Academic Press. New York, 2001. Vol. 3: Nanostructured Materials. P. 170.
6. Shchukin D. G., Sukhorukov G. B. // Adv. Materials. 2004. Vol. 16, № 8. P. 671—682.
7. Жавнерко Г. К., Парибок И. В., Парфенова М. С. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78, № 3. С. 507—511.
8. Shchukin D. G., Shutava T., Shchukina E. et al. // Chem. Mater. 2004. Vol. 16, № 18. P. 3446—3451.
9. Кекало Е. А., Горошко Н. Н. // Материалы 11 Междунар. конф. по магнитным жидкостям. Плес, 2004. С. 58—61.
10. Михайловский Ю. К., Агабеков В. Е., Азарко В. А. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1999. № 3. С. 38—41.
11. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 2. С. 5—11.

12. Трифонов С. А., Малыгин А. А., Дьякова А. К. и др. // ЖПХ. 2007. Т. 80, № 12. С. 2041—2045.
13. Gregg S. J., Sing K. S. W. // Adsorption, Surface Area, and Porosity. London. 1982. 303 с.
14. Кекало Е. А., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2006. Вып. 3. С. 84—87.
15. Wagberg L, Hagglund R. // Langmuir. 2001. Vol. 17. P. 1096—1103.
16. Kekalo K. A., Shutava T. G., Agabekov V. E. et al. // Magneto hydrodynamics. 2008. Vol. 44, № 2. P. 105—111.

УДК 541.183.12

С. А. МЕЧКОВСКИЙ, В. Е. ГАЙШУН, Т. И. РАДКЕВИЧ,  
Н. А. САНКЕВИЧ, А. Н. ТРИФОНОВА

## ЭФФЕКТЫ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ИОНООБМЕННЫХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Процессы формирования надмолекулярных структур жидкостей в фазах сольвофильных функциональных полимеров играют исключительно важную роль при реализации ионного обмена и необменной сорбции электролитов в технологических установках для водоочистки или извлечения ценных компонентов из жидких сред (производственные отходы, океаническая вода и др.), функционировании биологических мембран и транспортных систем растительных и животных тканей, ионном транспорте в почвах и других геологических объектах, хроматографических разделительных системах химико-аналитического назначения, сенсорных элементах ионоселективных электродов и др.

На современном уровне экспериментальных возможностей оценки структурных форм воды, поглощенной функциональными полимерами, могут быть выделены следующие разновидности [1, 2]: 1) вода, входящая в первый гидратационный слой фиксированных ионогенных групп и противоионов; 2) вода, составляющая второй гидратационный слой, имеющая нарушенную структуру водородных связей в сравнении с обычной жидкой водой; 3) вода с обычной структурой, свойственной воде в растворе за пределами полимерного каркаса. Согласно [2], вода этих разновидностей способна участвовать в процессах самоорганизации, формируя лабильные супрамолекулярные структуры, в которых проявляются эффекты многочастичной корреляции. Межмолекулярное и межатомное взаимодействие в зонах контакта фаз обуславливает изменения таких характеристик, как электропроводность, вязкость, теплопроводность [3, 4].

В объеме раствора электролита за пределами граничных слоев водные надмолекулярные структуры обладают исключительно высокой чувствительностью к природе и концентрации растворенного электролита [2, 5]. Введение ионизированных компонентов в структурированную жидкую среду, представляющую собой систему одинаковых осцилляторов [5], приводит