

## ИЗМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНОЙ МЕДИ, СОДЕРЖАЩЕЙ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ АММОНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПАРАМИ ВОДЫ

© 2019 А. Г. Сырков<sup>\*1</sup>, И. В. Плескунов<sup>2</sup>, В. С. Кавун<sup>1</sup>, В. В. Тарабан<sup>1</sup>, А. Н. Кущенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский горный университет  
В.О., 21 линия, д.2, 199106 С.-Петербург, Российская Федерация  
<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет  
ул. Свердлова, д.13а, 220006 Минск, Беларусь

**Аннотация.** Установлено, что при длительном (24–216 ч) взаимодействии насыщенных паров воды с поверхностно-модифицированными порошками на основе меди ПМС-1 величина сорбции воды ( $a$ , g/g) изменяется по сложному закону. Предложено математическое описание процесса, позволяющее с относительной погрешностью 5–7 % аппроксимировать опытные данные по временным зависимостям  $a = f(t)$  и  $1/a = F(t)$  на основе линейной функции и функции Гаусса. Показано, что среди образцов на основе меди с нанесенными четвертичными соединениями аммония (триамон – Т и алкамон – А) и органогидридсилоксаном (из паров ГКЖ – гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости), наиболее гидрофобными являются образцы вида Cu/А/ГКЖ и Cu/Т/А с последовательно нанесенными слоями структурно подобных веществ.

**Ключевые слова:** хемосорбция четвертичных соединений аммония, медь, гидрофобность, сорбция паров воды, кинетика процесса.

### ВВЕДЕНИЕ

Дисперсные металлы используются в химических процессах легирования и катализа, в качестве наполнителей к органополимерным композициям, в электронике, а также иных областях [1, 2]. К таким металлам предъявляются особые требования не только по строению и составу поверхности, но и по устойчивости при взаимодействии с воздушной атмосферой различной влажности, содержащей агрессивные компоненты среды [1–3]. Изучение свойств дисперсных металлов при различных внешних воздействиях, а также проблем стабилизации их сорбционных и иных свойств в воздушной среде повышенной влажности, не только является важной задачей науки, но и представляет конкретный прикладной интерес.

В данной работе изучены сорбционные свойства стабилизированной дисперсной меди, содержащей на поверхности четвертичные аммониевые соединения (ЧСА), в ходе длительного, до 200 часов, взаимодействия металла с насыщенными парами воды при 298 К. Препараты на основе ЧСА наносили на подложку путем их наслаивания с

✉ Сырков Андрей Гордианович,  
e-mail: syrkovandrey@mail.ru

кремнийорганическими соединениями, что является перспективным методом регулирования гидрофильно-липофильных и антифрикционных свойств поверхности [2, 4, 5].

Ранее показано [6], что при описании сложно-нелинейной временной зависимости величины сорбции паров воды ( $a$ ) или параметра  $1/a$ , отражающего степень гидрофобизации поверхности, для модифицированных образцов дисперсного алюминия уравнением на основе функции Гаусса, точность аппроксимации опытных данных значительно возрастает.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного дисперсного металла использовали порошок медный стабилизированный марки ПМС-1 (ГОСТ 4960-2009) с преимущественным размером частиц около 84  $\mu\text{m}$  и содержанием влаги менее 0.05 %. Измерение размера частиц, их распределения по размерам и расчет удельной поверхности образцов проводили на основе данных, полученных методом лазерной дифракции, при помощи прибора Malvern Mastersizer 3000. Выбор упомянутого материала обусловлен не только его широкой востребованностью, но и тем, что на по-

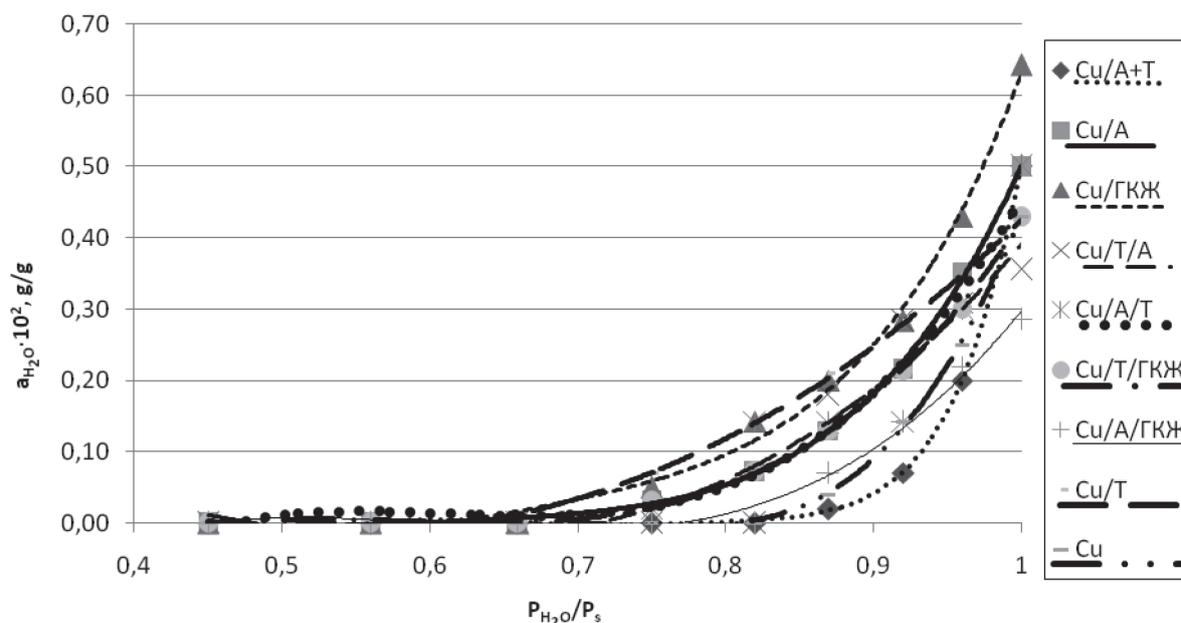
верхности медного порошка изначально присутствует гидрофобизирующая пленка стабилизатора на основе олеата натрия, наносимого в заводских условиях. Особый интерес представляет установление возможности синергетического усиления водоотталкивающих свойств поверхности в ходе адсорбции молекул ЧСА при 298 К.

Модифицирование поверхности медных порошков проводили в газовой среде парами алкамона (ГОСТ 10106-75) или триамона (ТУ 6-14-1059-83) на основе ЧСА, а также парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 (ГКЖ, приготовленной на основе этилгидридсилоксана по методике, описанной в [2, 4–6]. Состав триамона (Т) отвечает химической формуле  $[(\text{НОС}_2\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$  с низкомолекулярными радикалами у атома азота, тогда как в состав катиона алкамона (А) входит значительный  $\text{C}_{17}$ -углеводородный радикал [5]. В зависимости от последовательности и режима хемосорбции ЧСА и препарата ГКЖ на поверхности исходного медного порошка получены следующие образцы: Cu/(A+T), Cu/A, Cu/ГКЖ, Cu/Т/А, Cu/А/Т, Cu/Т/ГКЖ, Cu/А/ГКЖ и Cu/Т. Образец Cu/(A+T) получали в смеси паров А и Т (1 : 1), а Cu/Т/А – путем последовательного нанесения Т и А. Структурные измерения, выполненные методом лазерной дифракции, показали, что модифицирование порошка ПМС-1 в парах А, Т, ГКЖ не приводит к заметному изменению размера частиц и поверхности образца; удельная поверхность находится на уровне  $0.16 \pm 0.02$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Определение величины адсорбции паров воды  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  и измерение изотерм адсорбции для исследуемых образцов проводили гравиметрически, эксикаторным методом, варьируя относительное давление паров воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s = 0.45\text{--}1.00$ , где  $P_s$  – давление насыщения), при температуре  $20 \pm 2$  °С. Взвешивание образцов осуществляли на аналитических весах Shimadzu AUX220, погрешность не превышала  $10^{-4}$  г. Значение  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s$  регулировали путем введения в дистиллированную воду заранее рассчитанного количества серной кислоты по методике, изложенной в ГОСТ 29244-91, используя справочные данные работы [7]. Факт адсорбции паров воды образцами меди дополнительно контролировали по появлению и последующему усилению интенсивности в РФЭ-спектрах пика O1s с энергией связи 532.5 eV, характерной для воды, адсорбированной на металле [6, 8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Как видно из рис. 1, практически для всех изотерм образцов на основе меди характерен резкий подъем значения  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  при относительном давлении  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s > 0.8$ . Наиболее крутой подъем наблюдается для меди, обработанной органогидридсилоксаном в парах ГКЖ (образец Cu/ГКЖ). Все образцы достаточно гидрофобны, поскольку измеримая адсорбция характерна для относительного давления не менее 0.7. Наиболее гидрофобные образцы вида Cu/А/ГКЖ, Cu/Т/А, Cu/(A+T) заметно сорбируют влагу при  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s$  больше, чем 0.82 (рис. 1). Для большинства образцов полученные изотермы ад-



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции паров воды ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) для поверхностно-модифицированных образцов меди [Fig. 1. Isotherms of water vapor adsorption ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) for surface-modified copper samples]

сорбции паров воды, согласно классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера [9], соответствуют виду изотерм III типа. Такого рода изотермы характерны для систем с достаточно слабым взаимодействием адсорбат-адсорбент и, как правило, для непористых твердых тел.

Интересно, что промышленный гидрофобизатор ГКЖ [10], просто нанесенный на медь ПМС-1, без Т- или А-подслоя, как следует из рис. 1 и рис. 2, не дает максимального водоотталкивающего эффекта для образца Cu/ГКЖ, который уступает по гидрофобности образцам, в том числе, с нанесенными нами аммониевыми соединениями, особенно, при времени взаимодействия с насыщенными парами воды свыше 150 часов (рис. 2).

Рассмотрение временных зависимостей величины сорбции при длительном взаимодействии (24–216 h) образцов с насыщенными парами воды показывает, что мы имеем дело с весьма сложным колебательным затухающим процессом, который отражает, вероятно, сорбцию-десорбцию по мере насыщения поверхности адсорбированными молекулами воды [2]. Описание этих зависимостей суперпозицией линейной функции и функции Гаусса обеспечивает среднюю относительную погрешность аппроксимации на уровне 6.2–9.7 % (табл. 1).

Точность аппроксимации, как правило, повышается, когда подобным приемом описывают связанную сорбционную характеристику –  $1/a$ . При описании временной зависимости параметра  $1/a$

погрешность аппроксимации снижается до 5.6–7.3 % (табл. 1–3). Эта погрешность соизмерима по порядку величины с погрешностью измерения сорбционных характеристик (3–5 %) и не превышает доверительный интервал определения величин  $1/a$  и  $a$  (рис. 2). Вычисление коэффициентов в уравнениях, приводимых в табл. 1, производили посредством программного пакета MathCad.

Экспоненты используют для описания кинетики сорбционных процессов [11]. Разновидность экспоненциальной зависимости в форме «гауссианы» взята за основу и в предложенном описании (табл. 1), что позволяет учесть в описании координату экстремума сложной зависимости. Для исходного образца меди время 96.4 h (табл. 1), которое входит в показатель степени экспонентной части уравнения, практически совпадает со временем, при котором максимум зависимости  $a = f(t)$  наблюдается на опыте (кривая 1 на рис. 2). То же можно сказать об образцах с нанесенными аммониевыми соединениями Cu/(А+Т) – см. кривую 4, а также Cu/Т/А – (кривая 3). Для них координата максимума  $t_0$  составляет соответственно 71.9 и 95.4 h и входит в показатель степени экспоненты. Следует обратить внимание, что при аппроксимации с помощью функции Гаусса опытных данных по сорбции паров воды на дисперсном алюминии (ПАП-2) с нанесенными ЧСА [6], относительная погрешность при описании зависимости  $1/a = f(t)$  составляла 8.7 %, а для зависимости  $a = f(t)$  была еще больше, превышая 10 %. Таким образом, опи-

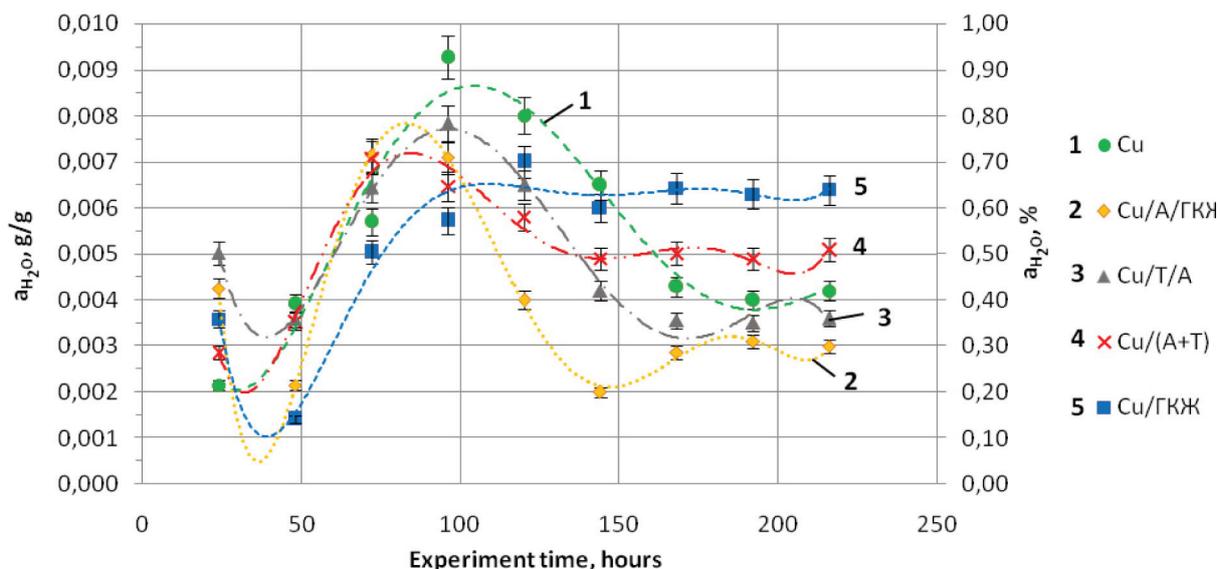


Рис.2. Зависимость величины сорбции воды образцами на основе меди от времени взаимодействия с парами воды ( $P_{H_2O}/P_s = 0.98 \pm 0.02$ )

[Fig. 2. Dependence of water sorption magnitude by copper-based samples from time of interaction with water vapor]

**Таблица 1.** Математическое описание временной\*) зависимости величины сорбции воды образцами на основе меди

[Table 1. Mathematical description of time\*) dependence of water sorption quantity by copper-based samples]

Образец [Sample]	Уравнение на основе функции Гаусса [Equation based on Gaussian function]	Средняя относительная погрешность, % [Average relative error, %]
Cu (ПМС-1) [Cu (PMS-1)]	$a = 0.165 + 1.26 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0.589 \cdot \exp\left(-\left(0.025 \cdot (t - 96.4)\right)^2\right)$	6.22
	$1/a = 550 - 1.40 \cdot t - 320 \cdot \exp\left(-\frac{0.256 \cdot (t - 95.1)^2}{1000}\right)$	5.62
Cu/(A+T)	$a = -0.418 + 4.03 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0.383 \cdot \exp\left(-\left(0.011 \cdot (t - 71.9)\right)^2\right)$	9.69
	$1/a = 718 - 2.207 - 385 \cdot \exp\left(-\frac{(t - 71.6)^2}{10000}\right)$	7.09
Cu/T/A	$a = 0.431 - 4.04 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0.383 \cdot \exp\left(-\left(0.031 \cdot (t - 95.4)\right)^2\right)$	7.33
	$1/a = 232 + 0.259 \cdot t - 131 \cdot \exp\left(-\frac{1.02 \cdot (t - 93.2)^2}{1000}\right)$	7.29

\*) Переменная безразмерная величина  $t$  в правых частях уравнений представляет собой приведенное время, получаемое делением  $t$  в часах на 1 час

[\*] Variable nondimensional magnitude  $t$  in the right parts of equations is reduced time received by division  $t$  in hours for 1 hour]

**Таблица 2.** Сопоставление экспериментальных значений величины сорбции воды и расчетных значений, полученных по уравнению из табл. 1 для образца вида Cu/T/A

[Table 2. Comparison of experimental values of water sorption and calculated values obtained by the equation from the table. 1 for the sample Cu/T/A]

$t, h$	24	48	72	96	168	192	216
a, % (эксп.) [a, % (exp.)]	0.501	0.360	0.640	0.780	0.360	0.350	0.360
a, % (расч.) [a, % (calc.)]	0.425	0.456	0.629	0.776	0.366	0.354	0.344

**Таблица 3.** Сопоставление экспериментальных значений параметра  $1/a$  и его расчетных значений, полученных по уравнению из табл. 1 для образца вида Cu/T/A

[Table 3. Comparison of the experimental values of the parameter  $1/a$  and its calculated values obtained by the equation from Table. 1 for the sample Cu/T/A]

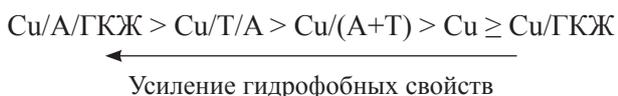
$t, h$	24	48	72	96	168	192	216
$1/a, \%$ (эксп.) [ $1/a, \%$ (exp.)]	200	277	156	128	278	286	278
$1/a, \%$ (расч.) [ $1/a, \%$ (calc.)]	237	228	167	127	275	281	288

сание временных зависимостей для сорбции влаги в случае модифицированных медных образцов оказалось более точным. В общем виде оно соответствует уравнению:

$$1/a = A + B \cdot t + C \cdot \exp(-k \cdot (t - t_0)^2),$$

где  $t_0$  отвечает значению аргумента ( $t$ ) для экстремума зависимости, коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $k$ , как следует из табл. 1, являются характеристиками конкретного образца и зависят от строения его поверхностного слоя. В правой части уравнения находятся только линейная функция и «гауссиана». В работе [6], чтобы добиться снижения погрешности аппроксимации до 8.7 %, пришлось добавлять слагаемые  $\ln t$  и  $t^2$  с соответствующими коэффициентами. Упрощение описания в нашем случае (Cu-образцы), в первом приближении, можно связать с меньшей дисперсностью образцов, что, как правило, приводит к ослаблению нелинейных эффектов в процессах сорбции [12]. Действительно, если удельная поверхность синтезированных образцов на основе меди (ПМС-1) составляет порядка  $0.16 \text{ m}^2/\text{g}$ , то в аналогично модифицированных образцах на основе Al-пудры [6] величина поверхности находится на уровне  $2.6 \text{ m}^2/\text{g}$ .

На основе данных, приведенных на рис. 1 и 2, а также в табл. 4, можно сделать вывод, что наибольшим гидрофобным эффектом (наименьшим  $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ) обладает образец вида Cu/A/ГКЖ с последовательно нанесенными алкамоном и этилгидридсилоксаном. Названный эффект для образцов, сорбционная активность которых охарактеризована на рис. 2, увеличивается в ряду (сравнение произведено для  $t = 145 \text{ h}$ ):



Впервые полученные данные о сорбционной активности поверхностно-модифицированных образцов на основе меди ПМС-1 полезно сравнить с известными результатами изучения образцов, также содержащих нанесенные ЧСА, на основе

дисперсного алюминия (ПАП-2) и порошка меди ПМ-1 [2, 4, 5, 6, 12, 13]. Сравнение интересно тем, что исходная медь ПМ-1 не содержит на поверхности стабилизирующую органическую пленку, как у ПМС-1; Al-порошок ПАП-2 стабилизируется в заводских условиях добавкой стеарина, толщина пленки которого, по данным [6, 14], не превышает 1–2 монослоя. Выводы анализа таковы: в образцах на основе ПМС-1 и ПМ-1 более гидрофобным является порошок Cu/T/A (при сравнении образцов вида Cu/(A+T) и Cu/T/A). Для Al-порошков, наоборот, более гидрофобным и стабильным по свойствам оказывается образец вида Al/(A+T), полученный в смешанном режиме обработки ПАП-2 парами A и T [6, 10]. При введении аммониевых подслоев под внешний слой органогидридсилоксана (получен из ГКЖ) на алюминии более гидрофобным показывает себя образец вида Al/T/ГКЖ, а не Cu/A/ГКЖ, как в случае исходного медного порошка ПМС-1 (см. рис. 2).

Таким образом, получается, что поведение образцов на основе ПМС-1 при взаимодействии с парами воды не повторяет полностью поведение аналогично модифицированных образцов на основе Al-порошка ПАП-2 (со стабилизированной поверхностью, как и у ПМС-1) и на основе порошка меди ПМ-1. Объяснение наблюдаемых различий, на наш взгляд, связано со структурным соответствием поверхности исходной металлической подложки и наносимым веществом (ЧСА или органогидридсилоксаном) [2, 12]. В случае соответствия наносимый слой вещества, обладающего достаточно гидрофобными углеводородными радикалами, достаточно прочно закрепляется на поверхности; нанесение двухкомпонентных слоев (T/A или A/ГКЖ) уплотняет структуру защитного водоталкивающего слоя на металле, усиливая гидрофобные свойства образца. Химическое взаимодействие ЧСА с дисперсной медью в ряде случаев надежно регистрируется методом РФЭ-спектроскопии [12, 13]. Судя по данным рис. 1 и 2, гидрофобизирующая пленка на частицах исходного ПМС-1

**Таблица 4.** Средние значения величины сорбции паров воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s = 0.98 \pm 0.02$ ) разными образцами во временном интервале  $24 \leq t \leq 216 \text{ ч}$

[Table 4. The average values of sorption of water vapour ( $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_s = 0.98 \pm 0.02$ ) by different samples in the time interval  $24 \leq t \leq 216 \text{ h}$ ]

Образец [Sample]	Cu/A/ГКЖ [Cu/A/HSL]	Cu/T/A	Cu/(A+T)	Cu	Cu/ГКЖ [Cu/HSL]
$a_{\text{cp.}}, \%$ [ $a_{\text{aver.}}, \%$ ]	0.396	0.491	0.507	0.534	0.532

(Cu) является достаточно рыхлой, что делает возможным проникновение нуклеофильных малоразмерных молекул триамина непосредственно к металлу и взаимодействия с ним в образце Cu/T/A по донорно-акцепторному механизму [13]. С другой стороны, по-видимому, нанесенные в заводских условиях на медь поверхностно-активные вещества по ГОСТ 4960-2009 для ПМС-1, структурно подобны алкамону, что, в конечном счете, делает образец Cu/A/ГКЖ наиболее устойчивым к воздействию паров воды.

### ВЫВОДЫ

Установлено, что при длительном (24–216 h) взаимодействии насыщенных паров воды с поверхностно-модифицированными порошками на основе меди ПМС-1 в статических условиях величина сорбции воды ( $a$ , g/g) изменяется сложным образом, похожим на затухающие колебания. Предложено математическое описание процесса, позволяющее с относительной погрешностью 5–7 % аппроксимировать опытные данные по временным зависимостям  $a = f(t)$  и  $1/a = F(t)$  на основе линейной функции и функции Гаусса. Такое описание обладает относительной простотой, четким физическим смыслом и позволяет количественно оценить нелинейные эффекты в изучаемых системах.

Показано, что среди синтезированных образцов на основе меди, содержащих нанесенные по различным программам препараты на основе четвертичных соединений аммония (триамон и алкамон), а также органогидридсилоксан, адсорбированный из паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ), наиболее гидрофобными являются образцы вида Cu/A/ГКЖ и Cu/T/A с последовательно нанесенными слоями структурно подобных веществ, в том числе разноразмерных молекул аммониевых соединений (Cu/T/A).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen J, Javaheri H., Sulaiman B., Dahman Y. Synthesis, characterization and applications of nanoparticles / Chapter 1 in book: *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials*, 2016. 1-27 pp. DOI: 10.1016/B978-0-323-41533-0.00001-5
2. Белоглазов И. Н., Сырков А. Г. *Химико-физические основы и методы получения поверхностно-наноструктурированных металлов*. СПб: СПбГУ, 2011. 72 с.
3. Schwaminger S., Surya R., Filser S., et. al. // *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, 9 p. DOI:10.1038/s41598-017-12791-9
4. Сырков А. Г., Тарабан В. В. и Назарова Е. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 2, с. 150–154. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_14\\_2\\_2012\\_002.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_14_2_2012_002.pdf)
5. Syrkov A. G., Sychev M. M., Silivanov M. O., Rozhkova N. N. // *Glass Physics and Chemistry*, 2018, vol. 44, № 5, pp. 474–479. DOI:10.1134/S1087659618050206
6. Камалова Т.Г. *Особенности адсорбционно-химических и антифрикционных свойств металлов, содержащих на поверхности низкоразмерные формы аммониевых соединений*. Дисс. ... канд. хим. наук, Санкт-Петербург, 2017, 104 с.
7. *Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы Т. III, 2-е изд. перераб. и доп.* Л.: Химия, 1964. 1008 с.
8. Робертс М., Макки Ч. *Химия поверхности раздела металл-газ*. М.: Мир, 1989, 359 с.
9. Lowell S., Shields J. E. *Adsorption Isotherms. Chapter in: Powder Surface Area and Porosity. Springer, Dordrecht*. 1984, 11–13 pp. DOI: 10.1007/978-94-009-5562-2\_3
10. Хананашвили Л. Н., Андрианов К. А. *Технология элементоорганических мономеров и полимеров*. М.: Химия, 1983. 380 с.
11. Романков П. Г., Фролов В. Ф., Фислюк О. М. *Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи): учеб. пособ. для вузов*. СПб. Химиздат, 2009. 544 с.
12. Сырков А. Г. *Нанотехнология и наноматериалы. Роль неравновесных процессов*. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. 194 с.
13. Syrkov A. G. // *Russian Journal of General Chemistry*. 2015, vol. 85, № 6, pp. 1538-1539. DOI: 10.1134/S1070363215060304
14. *Алюминий. Металловедение, обработка и применение алюминиевых сплавов. Справочник*. М.: Металлургия. 1972, 664 с.

UDC 544.72:538.9 (075.8)

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/725

Received 08.02.2019

Accepted 15.02.2019

## CHANGES IN THE SORPTION PROPERTIES OF DISPERSED COPPER CONTAINING AMMONIUM COMPOUNDS IN THE SURFACE LAYER RESULTING FROM INTERACTION WITH WATER VAPOURS

2019 A. G. Syrkov<sup>\*1</sup>, I. V. Pleskunov<sup>2</sup>, V. S. Kavun<sup>1</sup>, V. V. Taraban<sup>1</sup>, A. N. Kushchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Saint-Petersburg Mining University

21, Line str., V.D. 2, 199106 St Petersburg, Russian Federation

<sup>2</sup>Belarusian State Technological University

13a, Sverdlov str., 220006 Minsk, Belarus

### Abstract

**Purpose.** The change in sorption properties of stabilized dispersed copper with layered ammonium compounds resulting from long-term (up to 200 hours) interaction with saturated water vapours was studied.

**Methods and methodology.** The stabilized copper powder, PMS-1, with an average particle size of about 84 microns and a moisture content of less than 0.05 %, was used as the initial dispersed metal. Particle size measurements and the calculation of the specific surface area of the samples were performed using laser diffraction data (Malvern Mastersizer 3000). Modification of the surface of copper powders was carried out in a gas environment by vapours of alkamon and/or triamon based on quaternary ammonium compounds and by vapours of hydrophobic silicon-organic liquid HSL based on ethylhydridesiloxane. The composition of triamon in vapours corresponds to the chemical formula with low molecular ( $C_1-C_2$ ) organic radicals in the nitrogen atom. The cationic part of alkamon contains a larger hydrocarbon radical  $-C_{17}$ . The following copper-based samples were obtained by means of consecutive and mixed treatment with the vapours of the above mentioned reagents: Cu/(A+T), Cu/A, Cu/T, Cu/T/A, Cu/A/T, Cu/A/HSL, Cu/T/HSL.

The water vapour sorption and adsorption isotherms of the samples were measured gravimetrically, using the exicator method, with a vapor pressure of  $P_{H_2O}/P_s$  ranging from 0.45 to 1.00 (where  $P_s$  is the saturation pressure). The adsorption of water vapour was additionally evaluated by the presence of the O1s peak with the binding energy of 532.5 eV (VG Escalab 220iXL).

**Results.** The analysis of adsorption isotherms of surface-modified copper samples shows a weak adsorbate-adsorbent interaction. The isotherms are most typical for non-porous solids. The highest level of water adsorption within the first 100 hours of interaction ( $P_{H_2O}/P_s = 0.98 \pm 0.02$ ) was demonstrated by the initial copper powder (PMS-1). The sorption level for the Cu/A/HSL sample is more than twice lower. Samples Cu/HSL and Cu/(A+T) have the lowest level of water vapour adsorption. Within the time interval from 130 to 216 hours it remains constant (0.0063 and 0.0049 g/g, respectively). The obtained results are important for the creation of chemically stable and water-repellent metallic fillers and additives, as well as components of materials used in electronics.

**Conclusion.** It was determined that during long-term (24–216 hours) interactions of saturated water vapour with surface-modified copper-based powders, the magnitude of water sorption ( $a$ , g/g) changes according to a complex function, similar to the one describing damped oscillations. A mathematical description of the process based on the linear and the Gauss function was proposed. It allows to approximate the experimental data (relative error 5–7 %) of the time dependences  $a = f(t)$  and  $1/a = F(t)$ . The suggested description is relatively simple, physically meaningful and allows for quantitative description of nonlinear effects in the studied systems.

It was shown that among the synthesized copper-based samples with adsorbed reagents based on quaternary ammonium compounds (triamon-T and alkamon-A) and organohydridesiloxane adsorbed from the vapours of HSL, the most hydrophobic are samples of Cu/A/HSL and Cu/T/A with consequently applied layers of structurally similar substances, such as ammonium compounds with molecules of different size (Cu/T/A).

✉ Syrkov Andrey G., e-mail: syrkovandrey@mail.ru

**Keywords:** chemisorption of quaternary ammonium compounds, copper, hydrophobicity, water sorption, kinetics of process.

### CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

### REFERENCES

1. Chen J, Javaheri H., Sulaiman B., Dahman Y. Synthesis, characterization and applications of nanoparticles. *Chapter 1 in book: Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials*, 2016. 1–27 pp. DOI: 10.1016/B978-0-323-41533-0.00001-5
2. Beloglazov I. N., Syrkov A. G. *Khimiko-fizicheskie osnovy i metody polucheniya poverkhnostno-nanostrukturirovannykh metallov* [Chemicophysical Basics and Methods of Obtaining of Surface-Nanostructured Metals]. Saint-Petersburg, SPbGU Publ., 2011. 72 p. (in Russ.)
3. Schwaminger S., Surya R., Filser S., et. al. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, 9 p. DOI:10.1038/s41598-017-12791-9
4. Syrkov A. G., Taraban V. V., Nazarova E. A. *Condensed Matter and Interphases*, 2012, vol. 14, no. 2. pp. 150–154. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_14\\_2\\_2012\\_002.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_14_2_2012_002.pdf) (in Russ.)
5. Syrkov A. G., Sychev M. M., Silivanov M. O., Rozhkova N. N. *Glass Physics and Chemistry*, 2018, vol. 44, no. 5, pp. 474–479. DOI:10.1134/S1087659618050206
6. Kamalova T. G. *Peculiarities of adsorption-chemical and antifriction properties of metals, containing low-dimensional forms of ammonium compounds on surface*. Diss. cand. chem. sci., Saint-Petersburg, 2017, 104 p. (in Russ.)
7. *Spravochnik khimika. Khimicheskoe ravnovesie i kinetika. Svoistva rastvorov. Elektrodnye protsessy. T. III., 2-e izdanie, pererabotannoe i dopolnennoe* [Data Book of Chemist. Chemical Equilibrium and Kinetics. Properties of Solutions. Electrode Processes.]. Leningrad: Khimiya Publ., 1964. 1008 p. (in Russ.)
8. Roberts M., Makki Ch. *Khimiya poverkhnosti razdela metal-gaz* [Chemistry of metal-gas interface]. Moscow, Mir Publ., 1989, 359 p. (in Russ.)
9. Lowell S., Shields J. E. *Adsorption Isotherms. Chapter in: Powder Surface Area and Porosity*. Springer, Dordrecht. 1984, 11-13 pp. DOI: 10.1007/978-94-009-5562-2\_3
10. Khananashvili L. N., Andrianov K. A. *Tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimerov* [Technology of Organoelement Monomers and Polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 380 p. (in Russ.)
11. Romankov P. G., Frolov V. F., Fislyuk O. M. *Metody rascheta processov i apparatov khimicheskoi tekhnologii (primery i zadachi): uchebnoe posobie dlya vuzov* [Calculation Methods of Processes and Equipments of Chemistry Technology (examples and exercises): University Training Manual]. Saint-Petersburg, Khimizdat Publ., 2009. 544 p. (in Russ.)
12. Syrkov A. G. *Nanotekhnologiya i nanomaterialy. Rol' neravnovesnykh protsessov* [Nanotechnology and Nanomaterials. Role of Nonequilibrium Processes]. Saint-Petersburg, Izdatel'stvo Politekhnikeskogo universiteta Publ., 2016. 194 p. (in Russ.)
13. Syrkov A. G. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, vol. 85, no. 6, pp. 1538–1539. DOI: 10.1134/S1070363215060304
14. *Alyuminii. Metallovedenie, obrabotka i primeneniye alyuminiyevykh splavov. Spravochnik* [Aluminium. Metal Science, Treatment and Using of Aluminum Alloy. Data Book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972, 664 p. (in Russ.)

*Сырко́в Андрей Горди́анович* – д. т. н., профессор, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: [syrkovandrey@mail.ru](mailto:syrkovandrey@mail.ru). ORCID iD 0000-0001-6152-6012.

*Плескунов Игорь Владимирович* – стажер, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь; ORCID iD 0000-0003-4140-4629.

*Тарабан Владимир Всеволодович* – к. ф.-м. н., доцент, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; ORCID iD 0000-0002-2571-4486.

*Syrkov Andrey G.* – Dr. Sci (Eng.), Professor, Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russian Federation; e-mail: [syrkovandrey@mail.ru](mailto:syrkovandrey@mail.ru). ORCID iD 0000-0001-6152-6012.

*Pleskunov Igor' V.* – Stagiaire, Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus; ORCID iD 0000-0003-4140-4629.

*Taraban Vladimir V.* – Cand. Sci. (Phys.-Math), Associate Professor, Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russian Federation; ORCID iD 0000-0002-2571-4486.

*Кавун Виталий Сергеевич* – аспирант, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; ORCID iD 0000-0002-1679-9561.

*Кущенко Алексей Николаевич* – аспирант, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; ORCID iD 0000-0001-9247-5158.

*Kavun Vitalii S.* – Postgraduate Student, Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russian Federation; ORCID iD 0000-0002-1679-9561.

*Kushchenko Aleksei N.* – Postgraduate Student, Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russian Federation; ORCID 0000-0001-9247-5158.