



УДК 544.72:544.777

Сорбция веществ полимерными сорбентами на основе сшитого полистирола

Ферапонтов Н.Б., Гагарин А.Н., Токмачёв М.Г.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 14.02.2016 г.

Проанализировано влияние природы полимерной матрицы на сорбционные свойства некоторых сшитых полиэлектролитов. Показано, что природа селективности полимерных сорбентов связана с гетерофазным строением полимерного геля. Исследовано влияние на селективность этих сорбентов таких параметров как количество сшивающего вещества, природа полярной группы и индивидуальные свойства некоторых низкомолекулярных электролитов. Показано, что полученные в работе значения констант распределения не меняют свои значения при изменении концентрации и состава раствора. Это свойство полимерных сорбентов может быть использовано для разделения растворенных веществ.

Ключевые слова: гели полимеров, сорбция электролитов, константа распределения

Sorption by the polymeric sorbents based on cross-linked polystyrene

Ferafontov N.B., Gagarin A.N., Tokmachov M.G.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow

The influence of the polymer matrix nature on the sorption properties of some cross-linked polyelectrolytes is analyzed. It is shown that the nature of the polymeric sorbents selectivity is associated with heterophase polymer gel structure. The effect of the amount of crosslinking agent, nature of polar groups and individual properties of some low molecular weight electrolytes on the selectivity of the sorbents are studied. It was shown that the obtained values of the distribution constants do not change their values when varying the concentration and composition of the solution. This property of polymeric sorbents may be used to separate solutes.

Keywords: polymer gels, sorption, distribution constants, acid retardation.

Введение

Сорбентами или сорбционным материалом называются твердые тела или жидкости, избирательно поглощающие (сорбирующие) вещества из окружающей среды. К полимерным относятся такие сорбенты, в которых сорбционные центры привиты к полимерной основе (полимерной матрице), при этом полимерная матрица может изменять занимаемый объем в зависимости от внешних условий. Изменение объема матрицы отражается не только на расстоянии между сегментами полимерной цепи, но и может повлечь за собой изменение некоторых сорбционных свойств полимера. Матрица полимерного сорбента состоит из полимерных цепей, сшитых между собой поперечными связями. Такие сшитые полимеры сохраняют

способность набухать, но теряют способность растворяться в растворителях.

В результате набухания в воде или в водных растворах сшитые полимеры образуют полимерные гели (ПГ). Полимерные гели представляют собой системы полимер-растворитель (часто бинарные, но возможно наличие растворенных веществ и (или) нескольких растворителей), в которых существует пространственная сетка из сшитых полимерных молекул, способная удерживать большое количество растворителя. На воздухе ПГ сохраняют свою форму и этим отличаются от растворов полимеров. В зависимости от природы полимера и свойств растворителя свойства ПГ могут изменяться в широких пределах. Это позволяет использовать их, в том числе, и в качестве сорбентов.

В предлагаемой работе рассмотрены сорбционные свойства известных ионитов (полиэлектролитов), синтезированных на основе полистирола, сшитого различным количеством дивинилбензола (ДВБ): катионитов типа КУ-2 с сульфогруппами и анионитов типа АРА и АВ-17 с четвертичными аммониевыми основаниями. На примере сорбции воды из пара, а также сорбции растворенных веществ из растворов рассмотрены не ионообменные (хемосорбция), а сорбционные (физическая адсорбция) свойства этих полимеров. Физическая адсорбция и хемосорбция термодинамически неразличимы, однако они характеризуются различными значениями дифференциальной молярной теплоты адсорбции. Значения теплоты адсорбции для физической адсорбции лежат в пределах 4-40 кДж/моль (1-10 ккал/моль), а для хемосорбции 40-400 кДж/моль (10-100 ккал/моль).

В работе приведены результаты, иллюстрирующие влияние основных параметров компонентов сорбционных систем на сорбционные свойства сшитых гидрофильных полимеров. К таковым относятся: количество сшивающего вещества (% ДВБ), природа полярной группы и отдельно природа противоиона, а также природа и концентрация растворенного вещества.

Теоретическая часть

Взаимодействие полимеров с водяным паром. Сухой сшитый гидрофильный полимер гелевого типа представляет собой гомогенную структуру, в которой все полимерные цепи и сшивки распределены равномерно, при этом полимер не имеет в своем объеме каких-либо пустот. В тех случаях, когда внешней фазой является влажная атмосфера, гидрофильные полимеры способны сорбировать воду, количество которой определяется природой полярных групп, количеством сшивающего вещества и давлением пара. Удельная сорбция воды полимером чаще всего описывается изотермой сорбции воды данным полимером [1]. Сорбция воды приводит к увеличению как массы, так и объема полимера. При этом увеличивается расстояние между полимерными цепями, в результате чего полярные группы, находящиеся внутри объема, становятся доступными для контакта с внешней средой. Доступность этих полярных групп не зависит от размера и формы полимера. В этом легко убедиться, исследуя сорбцию воды полимером с частицами разного размера и формы. Вне зависимости от этих параметров равновесная удельная сорбция воды полимером одна и та же.

Сорбенты на основе сшитых гидрофильных полимеров проявляют сорбционные свойства как в газовой среде, так и в жидкостях, но в обоих случаях присутствие воды необходимо. Одним из результатов сорбции воды полярными группами является возникновение в набухшем полиэлектролите электропроводности

[2]. То есть полимер, находящийся в атмосфере водяного пара, приобретает свойства раствора (полимерного раствора – ПР).

Влияние полимерной матрицы на концентрацию ПР и на активность воды в нем можно определить, если при одинаковом давлении пара сравнить концентрацию полярных групп с концентрацией раствора мономера, из которого синтезирован данный полимер. Так как свойства полярных групп полимера обычно не отличаются от свойств соответствующего мономера, то термодинамические свойства растворов этих соединений должны быть одинаковы. Однако концентрация ПР в одинаковых условиях всегда выше, чем концентрация раствора мономера. То есть влияние полимерной матрицы очевидно [3]. Так как при равновесии химические потенциалы воды в сравниваемых растворах равны, а концентрации растворов различаются, то ее активности a_w , и \bar{a}_w (здесь и далее знак « $\bar{}$ » означает отнесение величины к фазе ПР), должны быть связаны константой распределения воды

$$K_d^w = \frac{\bar{a}_w}{a_w} \quad (1)$$

Полученная константа распределения воды есть величина, показывающая, как в результате влияния полимерной матрицы изменяется активность сорбированной воды в фазе ПР по сравнению с активностью воды в обычном растворе.

Строение и свойства полимерных сорбентов. ПГ – это двухфазная система, состоящая из ПР и раствора, по своему составу не отличающегося от внешнего раствора (ВР). Напомним, что в ПГ все полярные группы доступны для контакта с внешней фазой.

Растворы полиэлектролитов отличаются от растворов низкомолекулярных электролитов (НМЭ) наличием пространственного электрического заряда, характеризующегося высокой плотностью вдоль полимерной молекулы и в ее ближайшей окрестности [4]. Это связано с тем, что в ПР расстояния между соседними полярными группами полиэлектролита вдоль полимерной цепи не изменяются. В окрестности фиксированных ионов полимерной молекулы противоионы образуют ионную атмосферу, что приводит к образованию вдоль полимерной цепи двойного электрического слоя (ДЭС), в котором равновесные концентрации ионов отличаются от таковых в объеме фазы внешнего раствора [5]. Равновесие в системе, в которой контактирующие фазы имеют разные электрические потенциалы ϕ , определяется равенством не химических, а электрохимических потенциалов компонентов $\tilde{\mu}_i$, связанных с их химическими потенциалами μ_i соотношением (2), причём для каждого вещества условию равновесия в этом случае отвечает постоянное значение электрохимического потенциала компонента по всей системе, т.е.

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \phi = const \quad (2)$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал i -го компонента, z_i – зарядовое число иона, $F = eN_A$ – число Фарадея, T – температура, К, R – универсальная газовая постоянная.

Такая запись учитывает три основных фактора, определяющих поведение ионов в системе: их молекулярное взаимодействие с окружающей средой μ_i^0 , участие в тепловом движении $RT \ln a_i$ и взаимодействие с электрическим полем $z_i F \phi$. Соотношение (2) должно выполняться для всех ионов, присутствующих в системе. Очевидно также, что в соответствии с уравнением Гиббса–Дюгема, в этом

случае и активность воды в фазе ПР также будет отличаться от активности воды в фазе внешнего раствора. При заданной температуре и заданном давлении величина электрического потенциала однозначно определяется природой полимера и составом раствора, т.е. соответствующими активностями. Следовательно, из уравнений (1) и (2) можно вывести связь между константой распределения вещества K_d^i и электрическим потенциалом полимерной цепи:

$$RT \ln \bar{a}_i + z_i F \varphi = RT \ln a_i \quad (3)$$

$$\frac{\bar{a}_i}{a_i} = e^{\frac{-z_i F}{RT} \varphi} = K_d^i \quad (4)$$

Если считать, что сорбция – это поглощение твёрдым телом либо жидкостью различных веществ из окружающей среды, то для ПГ характерны, по крайней мере, два типа сорбции: сорбция растворенных веществ полярными группами полимерного раствора и сорбция (поглощение) воды или раствора, в результате набухания полимера. Однако, селективная сорбция характерна только для тех случаев, когда распределение компонентов происходит между фазами.

Причина сорбции растворенных веществ фазой ПР состоит в образовании координационных связей между полярными группами и молекулами растворенного вещества, в результате которых растворенное вещество переходит в фазу ПР. Селективность полимера в этом случае будет различной и зависеть от величины диполя растворенной молекулы или ее ионной пары [6].

Состав и свойства фазы полимерного раствора, включающего низкомолекулярный электролит и воду. Как указано выше, проникновение НМЭ в фазу ПР происходит вследствие взаимодействия гидратированной молекулы электролита, а точнее - гидратированной ионной пары, с полярной группой полимера. Причиной этого взаимодействия может быть образование любого типа координационной связи, чаще всего - водородной. Если в фазу ПР проникает НМЭ, то распределение компонентов между фазами будет таким, как представлено на рис. 1.

| Фаза раствора НМЭ | Фаза ПР |
|--|---|
| $\text{H}_2\text{O} (a_w)$ | $\text{H}_2\text{O} (\bar{n}_w^{\Sigma}, \bar{a}_w)$ |
| | $\text{RA} (\bar{m}_{\text{РА}}, \bar{a}_{\text{РА}})$ |
| $\text{AX} (m_{\text{AX}}, a_{\text{AX}})$ | $\text{AX} (\bar{m}_{\text{AX}}, \bar{n}_{\text{AX}}, \bar{a}_{\text{AX}})$ |

Рис. 1. Распределение компонентов между фазами в случае сорбции НМЭ.

AX – обобщенное обозначение электролита,

RA – обобщенное обозначение полярной группы полимера

В случае проникновения НМЭ в ПР его распределение между фазой ПР и фазой внешнего раствора НМЭ описывается с помощью константы распределения электролита вида (4). Очевидно, что количество и состав фазы ПР в этом случае претерпят изменения. Чтобы полностью описать ее свойства, рассмотрим данную ситуацию более подробно.

По условию межфазового равновесия проникновение НМЭ в фазу ПР не должно изменить значение константы распределения воды K_d^w . То есть активность воды (\bar{a}_w) должна остаться прежней. Это возможно только в том случае, если в фазу ПР проникает не электролит, а раствор электролита некоторой концентрации. Эта концентрация должна соответствовать величине \bar{a}_w . Получить значение активности

воды в смеси, равное активности воды в одном из исходных растворов, можно в том случае, когда a_w во втором растворе не отличается от первого. Фаза ПР представляет собой тройную смесь (два электролита и вода). Определение активности электролита \bar{a}_{el} выполнено по алгоритму, предложенному в [7]. В том случае, когда в растворе находятся два электролита с общим ионом (НМЭ и полярная группа), выражение для активности НМЭ будет выглядеть следующим образом:

$$\bar{a}_{el} = \bar{m}_{el} \bar{m}_{\Sigma} \bar{\gamma}_{el}^{\pm 2}, \quad \text{где} \quad \bar{\gamma}_{el}^{\pm} = \bar{\gamma}_{el}^{\pm bin} \bar{m}_{el}^{bin} / \bar{m}_{\Sigma}. \quad (5)$$

Здесь \bar{m}_{el} и $\bar{\gamma}_{el}^{\pm}$ моляльная концентрация и средний моляльный коэффициент активности НМЭ в ПР, \bar{m}_{el}^{bin} и $\bar{\gamma}_{el}^{\pm bin}$ моляльная концентрация и средний моляльный коэффициент активности электролита в бинарном растворе электролита при $a_w = \bar{a}_w$. Величину \bar{m}_{el} можно записать как:

$$\bar{m}_{el} = \bar{m}_{el} / \bar{m}_{\Sigma} \cdot \bar{m}_{\Sigma} = \bar{x}_{el} \bar{m}_{\Sigma} = \bar{n}_{el} \bar{m}_{\Sigma}. \quad (6)$$

где \bar{n}_{el} – удельное количество НМЭ в ПР, моль г-экв/моль пол.гр \bar{x}_{el} – доля электролита в ПР.

Последний знак равенства в этом уравнении есть следствие того, что расчеты ведутся на 1 моль обменных групп, то есть \bar{n}_{el} численно равно \bar{x}_{el} . Тогда

$$\bar{a}_{el} = \bar{m}_{el} \bar{m}_{\Sigma} \bar{\gamma}_{el}^{\pm 2} = \bar{n}_{el} \bar{m}_{\Sigma} \bar{m}_{\Sigma} \left(\bar{m}_{el}^{bin} / \bar{m}_{\Sigma} \right)^2 \bar{\gamma}_{el}^{\pm bin 2} = \bar{n}_{el} \bar{m}_{el}^{bin 2} \bar{\gamma}_{el}^{\pm bin 2} \quad (7)$$

и

$$K_d^{el} = \frac{\bar{a}_{el}}{a_{el}} = \frac{\bar{n}_{el} \bar{m}_{el}^{bin 2} \bar{\gamma}_{el}^{\pm bin 2}}{m_{el}^2 \gamma_{el}^{\pm bin 2}}, \quad (8)$$

откуда

$$\bar{n}_{el} = \frac{K_d^{el} m_{el}^2 \gamma_{el}^{\pm bin 2}}{\bar{m}_{el}^{bin 2} \bar{\gamma}_{el}^{\pm bin 2}} \quad (9)$$

и

$$\bar{n}_w^{\Sigma} = \bar{n}_w^{RA} + \bar{n}_w^{el} = (1 - \bar{n}_{el}) \bar{n}_w^i + \bar{n}_{el} W / \bar{m}_{el}^{bin}, \quad (10)$$

где K_d^{el} – константа распределения электролита, \bar{n}_w^{Σ} – суммарное количество воды в ПР, \bar{n}_w^{RA} – количество воды в ПР, «принадлежащее» полярным группам ионита, не сорбировавшим электролит, \bar{n}_w^{el} – количество воды в ПР, «принадлежащее» НМЭ, сорбированному 1г-экв пол.гр., \bar{n}_w^i – количество воды, сорбируемое чистым ионитом в изопиестических условиях, (размерность всех величин – моль Н₂О/моль пол.гр.), W – число молей воды в 1000 г воды.

Далее по уравнениям (11, 12) вычисляют моляльные концентрации НМЭ \bar{m}_{el} и суммарную концентрацию полярных групп и НМЭ \bar{m}_{Σ} в фазе ПР

$$\bar{m}_{el} = \bar{n}_{el} W / \bar{n}_w^{\Sigma}, \quad (11)$$

$$\bar{m}_{\Sigma} = W / \bar{n}_w^{\Sigma} \quad (12)$$

Таким образом, K_d^{el} позволяет получить полную информацию о составе фазы ПР. Получив величины \bar{n}_{el} при разных концентрациях равновесного раствора НМЭ, можно построить изотерму сорбции этого электролита в координатах $\bar{n}_{el} = f(a_w)$.

Эксперимент

Сорбция воды полимерными сорбентами. Классическим примером сорбции вещества гидрофильными полимерами является сорбция воды из водяного пара, которая обычно описывается изотермами сорбции. Влияние количества сшивки на количество сорбируемой воды сульфокатионитами представлено на рис. 2. Замена природы полярных групп или даже природы противоиона изменяет количество воды, сорбируемой полимером при одних и тех же внешних условиях. Для сравнения на рис. 3 приведены изотермы сорбции воды на такой же полимерной матрице, с аналогичными сшивками, но с другой природой полярных групп.

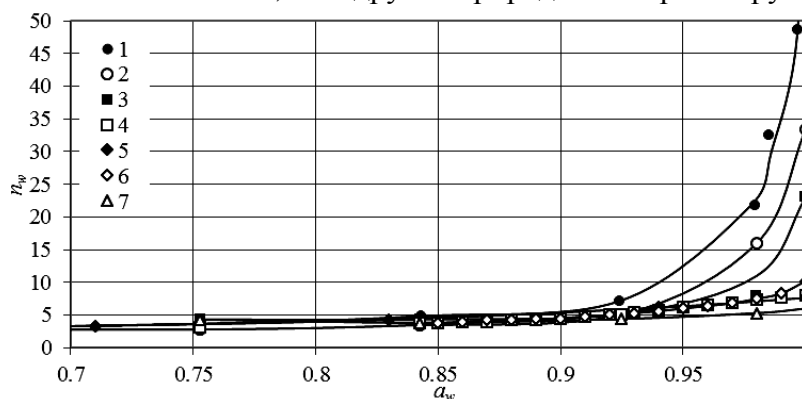


Рис. 2. Изотермы сорбции воды К-формой сульфокатионитов с различным содержанием сшивающего агента (ДВБ): 1% (1), 2% (2), 4% (3), 8% (4), 10% (5), 12% (6), 20% (7).

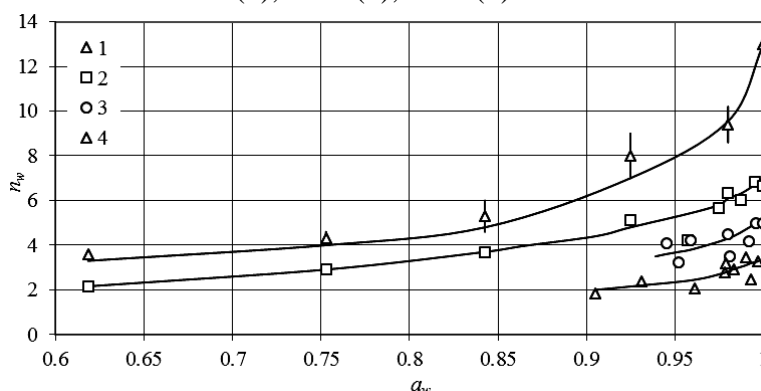


Рис. 3. Изотермы сорбции воды нитратом бензилтриметиламмония с разным содержанием сшивающего агента (ДВБ): 4% (1), 8% (2), 12% (3), 20% (4).

Сорбция полимерными сорбентами растворенных веществ. Как указано в теоретической части, сорбция растворенных веществ из водных растворов происходит в результате образования различного типа координационных связей между полярными группами полимера и молекулами растворенного вещества. Там же указывается на то, что количество растворенного вещества, сорбированного полимером, зависит как от природы полярной группы, так и от природы растворенного вещества и его концентрации. Если известна константа распределения используемого электролита между фазами, то это количество можно рассчитать. Значение самой константы находят по уравнениям (5-8). Один из примеров, экспериментально подтверждающий, что значение константы распределения не зависит от концентрации раствора, приведен в таблице 1.

Таблица 1. Расчетные величины для системы АРА-12п – R-NO₃ – NH₄NO₃; $K_d^{el}=0.73$

| NH ₄ NO ₃ С, н | a_w | \bar{a}_w | \bar{m}_{el}^{bin} , моль/кг H ₂ O | $\bar{\gamma}_{el}^{\pm bin}$ | \bar{n}_w^i , моль/Г- экв пол. гр. | \bar{n}_w^Σ , моль/Г- экв пол. гр. | \bar{n}_{el} , Г-экв/Г- экв пол. гр. | K_d^{el} |
|---|-------|-------------|---|-------------------------------|---|--|---|------------|
| 0.09 | 0.998 | 0.728 | 15.59 | 0.177 | 4.63 | 4.63 | 0.00 | 2.18 |
| 0.22 | 0.995 | 0.726 | 15.78 | 0.176 | 4.60 | 4.59 | 0.01 | 2.13 |
| 0.60 | 0.985 | 0.719 | 16.36 | 0.173 | 4.49 | 4.45 | 0.03 | 2.19 |
| 1.60 | 0.960 | 0.701 | 17.97 | 0.164 | 4.21 | 4.05 | 0.14 | 2.13 |
| 2.06 | 0.948 | 0.692 | 18.77 | 0.160 | 4.08 | 3.86 | 0.20 | 2.14 |
| 3.01 | 0.917 | 0.669 | 20.84 | 0.150 | 3.79 | 3.40 | 0.35 | 2.18 |
| 4.04 | 0.890 | 0.650 | 22.73 | 0.142 | 3.56 | 3.03 | 0.48 | 2.19 |
| | | | | | | | | 2.17±0.02 |

На одних и тех же полимерах для разных НМЭ получаются разные значения констант распределения. Следовательно, при равновесии ПГ с раствором смеси двух НМЭ, соотношение концентраций этих НМЭ в исходном растворе и ПР будет разным. Это позволяет проводить эффективное разделение растворенных веществ в колоннах без затрат дополнительных реагентов [8-11]. Знание же констант распределения НМС позволяет подобрать оптимальные условия, в частности - нужный сорбент, для разделения смеси. На рис. 4-6 проиллюстрированы результаты процессов разделения некоторых смесей.

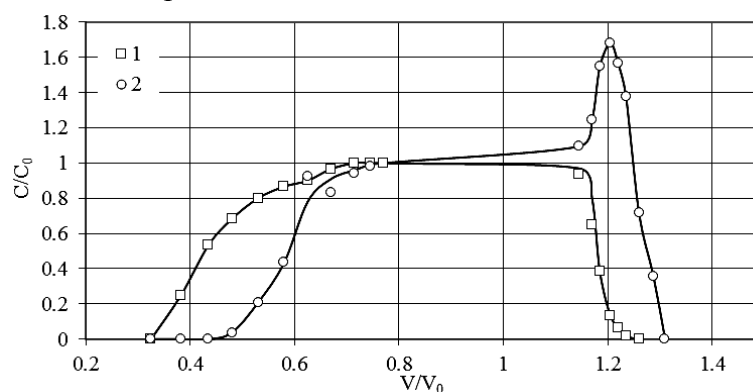


Рис. 4. Разделение смеси KCl (1) – KNO₃ (2) с концентрациями 1.3 н и 1.18 н соответственно на катионите КУ-2х8. Цилиндрическая колонка объемом V=920 см³ и емкостью E=1283 мг-экв, скорость пропускания раствора 5 см³/мин.

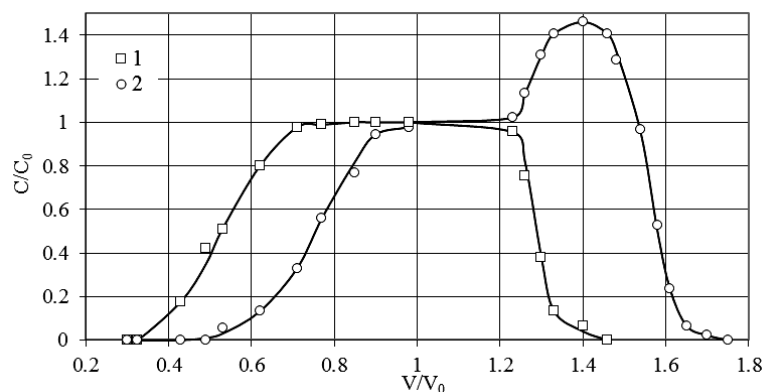


Рис. 5. Разделение хлоридов никеля (1) и меди (2) с равными концентрациями (1.4 н) на анионите АВ-17х8. Колонна объемом 61.7 см³ и емкостью E= 96.7 мг-экв, скорость пропускания раствора 5 см³/мин.

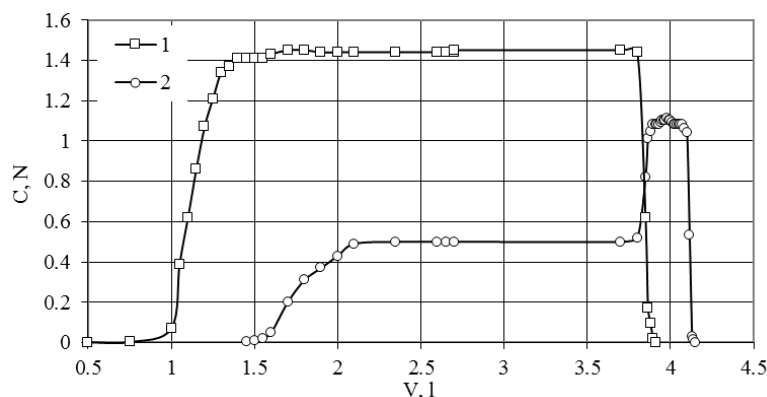


Рис. 6. Разделение смеси KCl (1) – HCl (2), с концентрациями 0.5 н и 1.46 н соответственно, на анионите АВ-17х8. Цилиндрическая колонка объемом $V=960 \text{ см}^3$ и емкостью $E=1640 \text{ мг-экв}$, скорость пропускания раствора $4 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Заключение

Анализ изложенного материала позволяет установить причины сорбционных свойств полимерных сорбентов и сделать заключение об их эффективности. Показано, что существование фазы ПР, характерное исключительно для полимеров, создает условия для образования в ПГ экстракционной системы с общим растворителем. Полимерная сетка с привитыми полярными группами является основой фазы полимерного раствора, активности компонентов в котором отличаются от активностей компонентов во внешнем растворе, в котором набух полимер. На физико-химические свойства ПР влияет природа полимерной цепи и количество поперечных связей. Увеличение количества поперечных связей приводит к увеличению значений констант воды.

Избирательные свойства полимерных сорбентов в основном зависят от природы полярных групп. На селективность сорбента оказывает влияние не только природа фиксированного иона, но даже природа противоиона полярной группы. Влияет на селективность и природа коиона растворенного вещества. То есть, природа растворенного вещества также имеет значение. Вместе с тем, из данных таблицы 1 видно, что константы распределения воды и НМЭ не изменяются ни при изменении состава, ни при изменении концентрации раствора. Все эти выводы сделаны на основании анализа результатов, полученных в работе.

Список литературы

1. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионов. М.: Химия, 1976. 208 с.
2. Mauritz K.A., Hopfinger A.J. // *Modern Aspects Electrochem.* 1982. Vol. 14. pp.425.
3. Ферাপонтов Н.Б., Токмачев М.Г., Гагарин А.Н. // *Журн. физич. химии.* 2009. Т. 83. № 8. С. 1487-1492.
4. Корыта И. Ионы, электроны, мембраны. М. Мир. 1983. 270 с.
5. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М. Высшая школа, 2004. 445 с.
6. Ferapontov N.B. et al. // *Reactive & Functional Polymers.* 2000. Vol. 45. pp. 145-153.
7. Микулин Г.И., Вознесенская И.Е. // Сб. статей Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия. 1968. С. 304-329.
8. Hatch M.J., Dillon J.A. // *I&EC Process Design and Development.* 1963. Vol. 2, No 4. pp. 253-263.

9. Götzelmann W., Hartinger L., Gülbas M. // *Metalloberfläche*. 1987. Vol. 41. No 5. pp. 208-212.
10. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Троров Х.Т., Парбузина Л.Р. Патент РФ № 2056899, 1996.
11. Gruzdeva A.N., Khamizov R.Kh, Zolotarev P.P. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015. Vol. 51. No 6. pp. 929-933.

References

1. Polyanskii N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L., *Metody issledovaniya ionitov*, M., Khimiya, 1976, 208 p.
2. Mauritz K.A., Hopfinger A.J., *Modern Aspects Electrochem*, 1982, Vol. 14, pp. 425.
3. Ferapontov N.B., Tokmachev M.G. and Gagarin A.N., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2009, Vol. 83, No 8, pp. 1321-1325.
4. Koryta I., Iony, elektrony, membrany, M., Mir, 1983, 270 p.
5. Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A., *Kolloidnaya khimiya*, M., Vysshaya shkola, 2004, 445 p.
6. Ferapontov N.B. et al., *Reactive & Functional Polymers*, 2000, Vol. 45, pp. 145-153.
7. Mikulin G.I., Voznesenskaya I.E., *Sb. statei Pod red. G.I. Mikulina*, L., Khimiya, 1968, pp. 304-329.
8. Hatch M.J., Dillon J.A., *I&EC Process Design and Development*, 1963, Vol. 2, No 4, pp. 253-263.
9. Götzelmann W., Hartinger L., Gülbas M., *Metalloberfläche*, 1987, Vol. 41, No 5, pp.208-212.
10. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Trobov Kh.T., Parbuzina L.R. Patent RF № 2056899, 1996.
11. Gruzdeva A.N., Khamizov R.Kh, Zolotarev P.P., *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2015, Vol.51, No 6, pp.929-933.

Ферапонтов Николай Борисович - д.х.н., в.н.с., химический факультет Московского Государственного Университета имени М. В. Ломоносова, Москва

Гагарин Александр Николаевич - к.х.н., н.с., химический факультет Московского Государственного Университета имени М. В. Ломоносова, Москва

Токмачёв Михаил Геннадьевич - к.ф.-м.н., асс., физический факультет Московского Государственного Университета имени М. В. Ломоносова, Москва

Ferapontov Nikolay B. - D.Sc.(Chem), leading researcher, Chemistry department, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, n.ferapontov@phys.chem.msu.ru

Gagarin Alexander N. - Ph.D.(Chem), researcher, Chemistry department, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, edward-blackarch@ya.ru

Tokmachev Mikhail G. - Ph.D.(Phys.–Math.), assistant, Physics department, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, miket@mail.ru