



Клевцов В.М.



Горбачов Г.Ф.



Божко В.І.



Трофімова Т.П.

**Клевцов В.М., кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
Горбачов Г.Ф., кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник,
Божко В.І., Трофімова Т.П. – інженери,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, м.Київ**

ВИВЧЕННЯ ПОВЕРХНІ МОДИФІКОВАНИХ СОЛЯНОЮ КИСЛОТОЮ БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН, ЯКІ ПРИЗНАЧЕНІ ДЛЯ ФІЛЬТРАЦІЙНИХ ТА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Наведено результати дослідження поверхні базальтових волокон, оброблених соляною кислотою.

Для виготовлення фільтруючих матеріалів при очищенні повітря та води перспективним є використання волокнистих сорбентів різної природи, зокрема модифікованих базальтових волокон.

Представляє інтерес вивчення структури поверхні базальтових волокон та поверхневого шару, який утворюється в результаті дії на них різного роду агресивних факторів.

Характеристики поверхні матеріалів залежать від природи та концентрації на ній активних центрів [1-13]. Для силікатних волокон такими активними центрами є гідроксильні групи.

Мета роботи – дослідження методами ІЧ-спектроскопії поверхні базальтових волокон, оброблених соляною кислотою.

Хімічний склад вихідних базальтових волокон приведений в таблиці.

Модифікування базальтових волокон проводили шляхом обробки їх соляною кислотою в дві стадії: на першій стадії волокна піддавали дії 4N розчином HCl протягом 10, 20, 30 та 40 хвилин (зразки I-10; I-20; I-30; I-40), а на другій стадії зразок I-40 додатково обробляли 1N розчином HCl протягом 1, 3 та 6 годин (зразки 1-40-II-1; 1-40-II-3; 1-40-II-6). Температура вилугування волокон становила 95°C.

ІК спектри середньої інфрачервоної області вимірювали на спектрофотометрі ІК-75 «Spesord». Зразки для цього дослідження готували у вигляді таблеток з ретельно диспергованої суміші тонкоподрібнених волокон та порошку в KBr. Для досліджень в довгохвильовій області спектру зразки пресували у вигляді таблеток без зв'язуючого, «товщиною» 10 мг/см². ІК спектри пропускання вимірювали після вакуумування в спеціальній юветі та термообробки при різних температурах. Інфрачервоні спектри адсорбованого піридину, вимірювали після адсорбції при (423 та 773) К.

На рис. 1 приведені інфрачервоні спектри базальтових волокон після їх обробки HCl на I-й стадії. Як видно з рисунка, для отриманих спектрів характерна наявність смуг поглинання з максимумами при 1150 (плече), 1095, 910, 800, 570 (плече), 475 см⁻¹. Якщо смуги поглинання 1150, 1095, 800, 475 см⁻¹ є характерними для симетричних, асиметричних і деформаційних коливань тетраедричного іона SiO₄, основних структурних одиниць силікатів і базальтових волокон, то описати смуги поглинання при 910 і 570 см⁻¹ складніше.

Наявність в спектрах силікатів смуги поглинання 910 см⁻¹ характеризує, ймовірно, деформаційні коливання OH-груп, тобто смуг поглинання H – O – Me⁺. Як відомо, базальтові волокна містять як домішки катіони Ti, Al, Fe та інші, наявність яких в октаедричних позиціях забезпечує існування в спектрах широкої смуги при 810 см⁻¹, а її звуження і зміщення в високочастотну область ($\Delta\nu = 20 \text{ см}^{-1}$) задовільно ілюструє видалення катіонів в процесі обробки.

Поява в спектрах смуги поглинання при 570 см⁻¹ може бути пов'язана з можливим утворенням в структурі волокна зв'язок Me³⁺ – (O – Si) або Si – O – Me³⁺ різної довжини. Утворення таких зв'язок для різних груп силікатів відзначалося рядом авторів. Зменшення інтенсивності вказаної частоти при збільшенні часу обробки волокна свідчить про низьку стійкість таких зв'язків.

Аналізуючи ІЧ-спектри волокон після II стадії (рис. 2) обробки можна відзначити подальше зменшення інтенсивності смуги поглинання при 570 із зсувом її максимуму в низькочастотну область.

На рис. 3 наведені ІЧ-спектри базальтового волокна після 40 хвилин обробки 4N розчином HCl та при різних температурах витримки в вакуумі. Видно, що зразок характеризується наявністю поглинання в області валентних коливань OH-груп, причому після термообробки при 873 К в спектрі проявляється широка смуга з максимумом при 3730 см⁻¹, характерним для OH-груп силікагелю. Контур смуги свідчить про енергетичну неоднорідність гідроксилів і, цілком ймовірно, про різну їх локалізацію.

Інфрачервоні спектри адсорбованого піридину – надійні тести на поверхневу кислотність твердих оксидів. Утворення координаційних зв'язків і іону піридину може бути тестом на наявність протонних і апротонних центрів поверхні. На рис. 4 наведено ІЧ- спектр піридину адсорбованого на поверхні модифікованого волокна (1-40).

Видно, що в спектрі вакуумованого при 423 К зразка присутні смуги поглинання при 1605 і 1455 см⁻¹, що характеризують взаємодію піридину з апротонними центрами поверхні. Підвищення температури вакуумування до 773 К призводить до помітного зменшення інтенсивності зазначених смуг.

Таблиця 1.

Хімічний склад вихідних базальтових супертонких волокон (БСТВ)

Оксиди	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	В.п.п.	Σ
Кількість мас. %	50,03	2,85	12,59	3,88	10,15	9,53	5,47	0,30	0,32	0,66	2,34	1,59	99,71

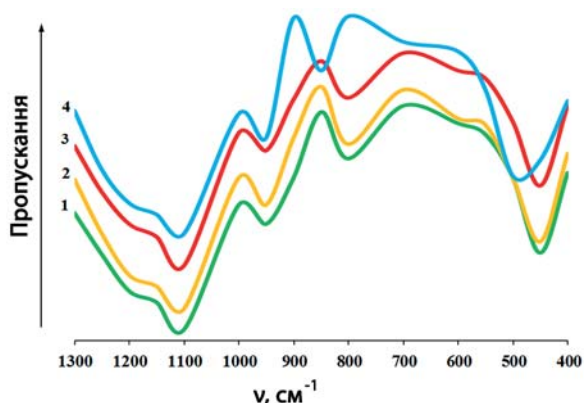


Рис. 1. ІЧ-спектри зразків БСТВ, модифікованого соляною кислотою на першій стадії обробки: 1 – (1-10); 2 – (1-20); 3 – (1-30); 4 – (1-40)

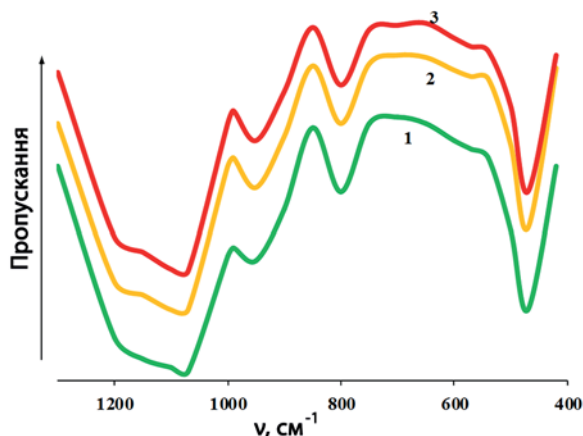


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків БСТВ, модифікованих соляною кислотою в дві стадії обробки: 1 – (1-40 – II-1); 2 – (1-40 – II-3); 3 – (1-40 – II-6)

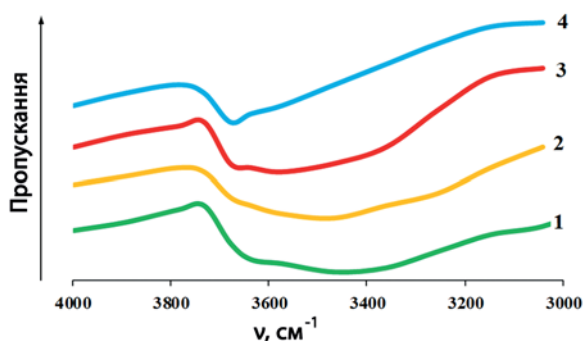


Рис. 3. ІЧ-спектри зразка 1-40, при температурі: 1 – 293 К; 2 – 73 К; 3 – 573 К; 4 – 873 К

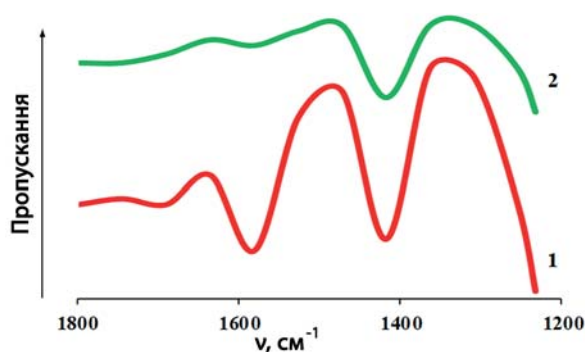


Рис. 4. ІЧ-спектри піридину, адсорбованого на поверхні зразка 1-40, вакуумованого при температурі: 1-423 К; 2-773 К

Таким чином, застосування ІЧ – спектроскопії для дослідження процесу модифікування базальтових волокон дозволяє отримати інформацію про еволюцію структури волокна при обробках і зробити деякі висновки про природу функціональних груп поверхні волокон. Так, застосу-

вання піридину як спектрального зонду дозволяє зробити висновок про наявність Льюїсовських кислотних центрів на поверхні модифікованих базальтових волокон, а гідроксильні групи поверхні не взаємодіють з піридином, тим самим підтверджуючи свій некіслотний характер.

Таким чином, оптимальним режимом кислотної обробки БСТВ з метою отримання адсорбенту є обробка на першій стадії 4N розчином соляної кислоти протягом 40 хвилин, ретельне промивання волокна гарячою дистильованою водою, обробка на другій стадії 1N розчином соляної кислоти протягом 6 годин і знову ретельне промивання гарячою дистильованою водою. На першій стадії кислотної обробки БСТВ відбувається майже повне вилугування несілікатних оксидів і незначне – SiO_2 .

Роль першої стадії полягає в утворенні поряд з дрібними порами великих пор, що виконують роль транспортних каналів.

На другій стадії відбувається утворення мілкопоруватої структури адсорбенту завдяки екстрагуванню кремнезему при незначному вимиванні несілікатних оксидів.

За час повної кислотної обробки з волокна вимивається близько третини SiO_2 і майже повністю несілікатні оксиди. Отриманий матеріал, адсорбційна ємність по парам H_2O якого становить (40-41)%, містить близько 98 мас. % SiO_2 , решта 2 мас. % складають несілікатні оксиди.

Застосування ІЧ-спектроскопії для дослідження процесу модифікування базального волокна дозволяє отримати інформацію про еволюцію структури волокна при обробці і зробити деякі висновки про природу функціональних груп поверхні волокон.

Застосування піридину як спектрального зонду дозволяє зробити висновок про наявність Льюїсовських кислотних центрів на поверхні модифікованого БУТВ, а також про некіслотний характер гідроксильних груп поверхні.

Література:

1. Стекланные волокна. Под ред. М.С. Аслановой. – М.: 1979.
2. Зак А. Ф. Физико-химические свойства стеклянных волокон. – М.: Ростехиздат, 1962.
3. Бартеков Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол. – М.: Химия, 1966.
4. Гребенчиков И.В., Фаворская Т.А.// Труды ГОИ, 1931. т.7, вып. 72.
5. Либау Ф. Структурная химия силикатов. – М.: Мир, 1988.
6. Грег С., Синг К.. Адсорбция и удельная поверхность: Пер. с англ. -. М.: Мир, 1984.
7. Железнов А.В., Калинин Э.А., Махова М.Ф., Пипко А.К. и др. Исследование возможности использования базальтовых волокон в качестве сорбента кислых газов. – Сб. науч. тр.: Композиционные материалы на основе базальтовых волокон. – Киев, 1989.
8. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. – М.: Наука, 1972.
9. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. – Л.: Наука, 1979.
10. Смолеговский А.М. Развитие представлений о структуре силикатов. – М.: Наука, 1979.
11. Е.С. Бойчинова, Е.Д. Брызнова, А.А. Мохов и др. Инфракрасная спектроскопия. – Л., 1972.
12. Лавринович И.А., Волков В.И., Асланова М.С. Влияние параметров кислотной обработки на степень выщелачивания стекловолокнистых материалов, полученных из стекол различного химического состава. Сб. стеклянного волокна и стеклопластиков. – М., 1981.
13. Абрамян А.В. Выщелачивание расплавленных стекловидных базальтов водными растворами кислот и состояние окислов в структуре стеклбазальтов. – В сб.: Стеклообразное состояние. – М. – Л.: Изд. АН УССР, 1960.