



Клевцов В.М.



Горбачов Г.Ф.



Кошеленко Н.І.



Грицак Г.С.

**Клевцов В.М., канд. техн. наук, старший науковий співробітник,
Горбачов Г.Ф., канд. фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник,
Кошеленко Н.І., молодший науковий співробітник,
Грицак Г.С., провідний інженер,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, м. Київ**

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДИФІКОВАНИХ ОРГАНІЧНИМИ КИСЛОТАМИ БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН

Наведено результати дослідження структури та адсорбційних властивостей базальтових волокон, оброблених органічними кислотами

Дослідження процесу модифікування базальтових волокон неорганічними кислотами – соляною та сірчаною, а також продуктів такого модифікування показало, що таким способом можна отримувати ефективний волокнистий сорбент [1-3].

Поряд із сильними кислотами представляє інтерес дослідження дії на базальтові волокна слабших, органічних дикарбонових кислот – щавлевої та янтарної з різними константами дисоціації [4], причому янтарна кислота є значно слабшою, ніж щавлева.

Для подальшого дослідження використовували ультратонке базальтоне волокно (БУТВ), табл.1.

Модифікацію волокна проводили розчинами щавлевої та янтарної кислот в одну та дві стадії аналогічно з методикою [2].

Хімічний аналіз вихідних та модифікованих базальтових волокон проводили за відомими методиками [5-7].

Співвідношення кількості волокна до об'єму кислоти становило 1 г/0,5л для всіх зразків, окрім двох, де для порівняння співвідношення було меншим – 0,5 г/0,5 л та більшим – 1,5 г/0,5 л. За вказаною методикою промивку зразків після кислотного модифікування здійснювали дистильованою водою. Однак, враховуючи

що в результаті взаємодії щавлевої кислоти з компонентами волокна можуть утворюватись нерозчинні в воді оксалати, були виготовлені також зразки модифікованого БУТВ, промивка яких здійснювалась дистильованою водою, підкисленою соляною кислотою (10 мл концентрованої на 1000 мл води).

Адсорбційну ємність щодо парів води отриманих зразків модифікованих БУТВ визначали ексікаторним методом при кімнатній температурі. Визначення адсорбційної ємності проводили як відразу після отримання зразків, так і через рік. Візуально оцінювали стан збереження волокон на стадіях виготовлення.

Принцип індексації зразків надано за прикладом зразка №6 таблиці 2: 30х(4N) – 5г(2 N) – Щ. Зразок оброблений за 2 стадії: на першій стадії протягом 30 хвилин в чотирьохнормальному розчині і на другій стадії – 5 годин в двохнормальному розчині щавлевої кислоти (Щ); оброблені в розчині янтарної кислоти зразки означено літерою (Я).

В таблицях 2 і 3 приведена адсорбційна ємність по воді БУТВ, модифікованих і оброблених за різними умовами.

Таблиця 1.

Хімічний склад вихідного ультратонкого базальтового волокна (БУТВ)

Оксиди	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O
Кількість, мас.%	50,58	2,66	15,01	14,30	9,02	5,36	0,25	2,92	0,80

Таблиця 2.

Адсорбційна ємність за парами води БУТВ, модифікованих щавлевою кислотою та промитих дистильованою водою

№ зразка	Індекс зразка	Адсорбційна ємність, %	
		Відразу після модифікування	Через рік
1	40х(3N) – щ	17,7	12,7
2	7г(4N) – щ	26,3	-
3	40х(3N) – 3г(1N) – щ	26,3	21,0
4	40х(3N) – 5г(1N) – щ	25,2	19,6
5	30х(4N) – 3г(1N) – щ	23,5	-
6	30х(4N) – 5г(2N) – щ	29,8	-
7	40х(4N) – 5г(1N) – щ	24,1	-
8	40х(4N) – 7г(2N) – щ	25,9	-

Таблиця 3.

Адсорбційна ємність за парами води БУТВ, модифікованих щавлевою кислотою з промивкою водою, підкисленою HCl

№ зразка	Індекс зразка	Адсорбційна ємність, %
9	1г(3N) – щ	24,4
10	6г(3N) – щ	30,5
11	1г(3N) – 5г(1N) – щ	30,2
12	1г(3N) – 5г(1N) – щ	34,0
13	1г(3N) – 5г(1N) – щ ^x	28,1
14	1г(3N) – 5г(1N) – щ ^{xx}	24,3

щ^x – співвідношення волокно/розчин = 0,5 г / 0,5 л.
щ^{xx} – співвідношення волокно/розчин = 1,5 г / 0,5 л.

Як витікає з табл. 2, 3 адсорбційна ємність модифікованих щавлевою кислотою БУТВ залежить від часу обробки та концентрації розчину кислоти і менше залежить від стадійності. Співвідношення 1 г волокна до 0,5 л модифікуючого розчину кислоти є оптимальним, збільшення чи зменшення цього співвідношення не призводить до поліпшення адсорбційних характеристик отримуваних зразків адсорбенту. Промивка волокна після обох стадій обробки підкисленою дистильованою водою дозволяє дещо підвищити адсорбційну ємність модифікованого волокна порівняно з промитими дистильованою водою без підкислення.

При промивці волокон дистильованою водою після обробки в розчинах щавлевої кислоти залишається невідмитою з волокна деяка кількість нерозчинних у воді оксалатів кальцію, магнію тощо. Підкислена ж вода практично повністю видаляє з волокна ці солі, збільшуючи активну поверхню і підвищуючи, відповідно, адсорбційну ємність.

Однак, жоден режим обробки волокон розчинами щавлевої кислоти, ні промивка зразків підкисленою HCl водою не дозволяє отримувати зразки з адсорбційною ємністю вище (32-34)%, на відміну від модифікування сірчаною і, особливо, соляною кислотами.

Контроль адсорбційної ємності деяких зразків через два місяці та через рік показав, що протягом перших двох місяців від дня отримання адсорбційна ємність їх знижувалась приблизно на 5%, далі ж стабілізувалась і подальшого зменшення (через рік) не спостерігалось.

Візуальне спостереження за волокнистою структурою модифікованих волокон показало, що розчини щавлевої кислоти не руйнують її при обробці в одну, але частково або повністю руйнують при обробці в дві стадії.

Таблиця 4.

Адсорбційна ємність за парами води БУТВ, модифікованих янтарною кислотою

№ зразка	Індекс зразка	Адсорбційна ємність, %	
		Відразу після модифікування	Через рік
15	6г(0,4N) – я	1,1	-
16	7г(2N) – я	1,3	-
17	7г(4N) – я	3,4	4,4
18	40х(3N) – 7г(1N) – я	2,9	-
19	40х(4N) – 7г(2N) – я	5,3	3,1

Хімічний склад вихідного ультратонкого базальтового волокна (БУТВ)

№ зразка	Індекс зразка	Вміст оксидів, мас. %								
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O
1	40х(3N) – щ	77,0	0,52	0,88	1,47	2,23	0,94	0,02	-	-
3	40х(3N) – 5г(1N) – щ	81,72	0,08	0,16	0,20	0,28	0,94	0,01	-	-
9	1г(3N) – щ ^х	71,46	0,19	0,52	0,60	0,56	0,30	0,04	0,15	0,05
10	6г(3N) – щ ^х	71,96	0,07	0,12	0,14	0,23	0,23	0,02	0,10	0,02
11	1г(3N) – 5г(1N) – щ ^х	71,16	0,03	0,06	0,06	0,11	0,11	0,02	0,10	0,02
17	7г(4N) – я	53,66	3,22	11,38	11,92	8,50	4,67	0,21	1,80	0,62
19	40х(4N) – 7г(2N) – я	51,60	3,30	9,98	10,75	7,82	5,44	0,25	-	-

щ^х – Промивка зразків здійснена дистильованою водою, підкисленою соляною кислотою

Інакшим є результат дії на базальтові волокна розчинів янтарної кислоти, яка є значно слабшою за щавлеву (табл.4).

Як видно з табл. 4, зразки модифікованих янтарною кислотою волокон мають невисоку адсорбційну ємність, – до 5,3%. Всі вони мають добре збережену волокнисту структуру, але на відміну від модифікованих щавлевою кислотою зберігають сіруватий колір, очевидно, за рахунок того, що значна частина несилікатних оксидів залишається не вилуженою з волокна. Це підтверджують і результати хімічного аналізу, наведені в табл. 5. Оксид титану взагалі не вилуговується розчинами янтарної кислоти. Вміст його в таких волокнах вищий, ніж у вихідних.

Якщо відносний вміст SiO₂ в зразках БУТВ, оброблених щавлевою кислотою підвищується майже на 60%, то в оброблених янтарною кислотою підвищується не більше ніж на 6%. При обробці щавлевою кислотою з БУТВ суттєво вилуговуються всі несилікатні оксиди, що сприяє значному розвиненню питомої поверхні волокна.

Досліджували також ІЧ-спектри модифікованих БУТВ, як і в роботі [3], вивчали їх просторову структуру. Склад гідроксильних груп поверхні та їх кислотно-основні властивості вивчали шляхом визначення характеру їх взаємодії з адсорбованим бензолом та дейтероацетонітрилом (C₂D₃N). Ці речовини широко застосовуються в ІЧ-спектроскопії в якості молекул-зондів кислотних центрів поверхні силікогелів та каталізаторів [8, 9].

ІЧ-спектри дифузного розсіювання БУТВ, модифікованих щавлевою та янтарною кислотами представлені на рис. 1-3.

Як свідчить аналіз наведених спектрів, перш за все з адсорбованими молекулами бензолу та дейтероацетонітрилу взаємодіють ОН-групи із смугою поглинання 3740 см⁻¹. Що стосується гідроксилів при 3680 см⁻¹, то вони недоступні адсорбованим молекулам, внаслідок чого смуга поглинання збурених водневим зв'язком гідроксилів є дуже асиметричною. Найбільш це проявляється для ОН-груп, що взаємодіють з дейтероацетонітрилом. Спектри модифікованих волокон з адсорбованим дейтероацетонітрилом розкладаються на дві компоненти – смугу поглинання незбуджених гідроксилів при 3680 см⁻¹ та смугу поглинання з максимумом при 3370 см⁻¹, що характеризує збуджені водневим зв'язком з C₂D₃CN ОН-групи при 3740см⁻¹.

Таблиця 5.

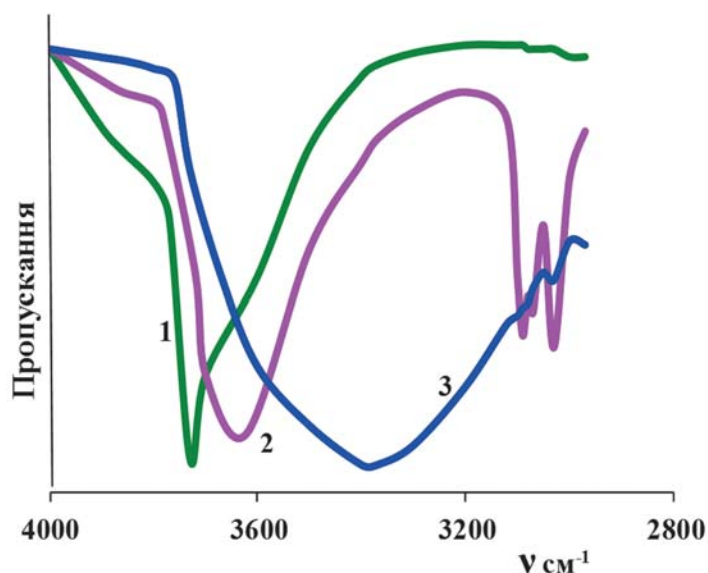


Рис. 1. ІЧ-спектри БУТВ, модифікованого щавлевою кислотою в одну стадію зразків: (№1, табл.2) вихідного (1), та із адсорбованими на ньому бензолом (2) і дейтероацетонітрилом (3)

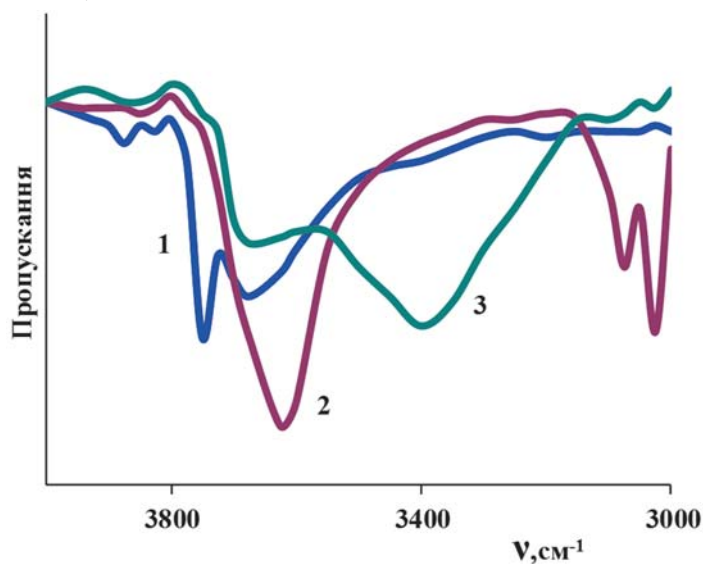


Рис. 2. ІЧ-спектри БУТВ, модифікованого щавлевою кислотою в дві стадії зразків: (№4, табл.2) вихідного (1) та із адсорбованими на ньому бензолом (2) і дейтероацетонітрилом (3)

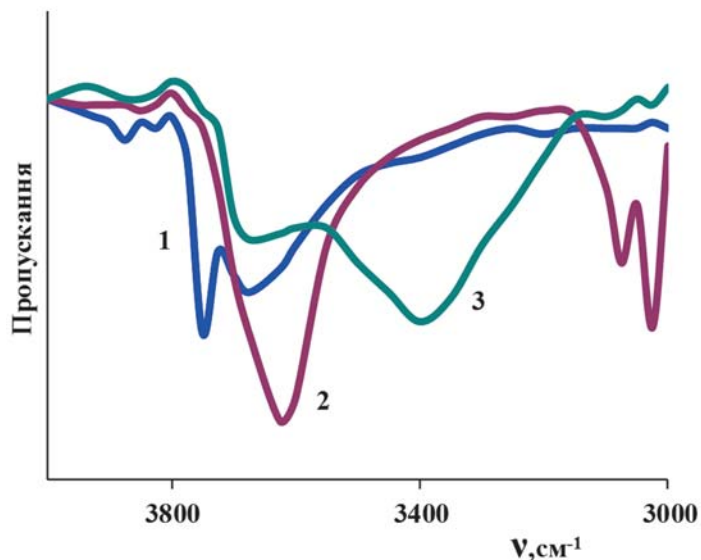


Рис. 3. ІЧ-спектри БУТВ, модифікованого янтарною кислотою в дві стадії зразків: (№19, табл.4) вихідного (1) та із адсорбованими на ньому бензолом (2) і дейтероацетонітрилом (3)

При 3740 см^{-1} не всі гідроксили доступні адсорбованим молекулам бензолу, про що свідчить перегин спектру збурених бензолом ОН-груп. В той же час усі гідроксили при 3740 см^{-1} доступні для адсорбованого дейтероацетонітрилу. Це може свідчити про те, що в модифікованих волокнах такі ОН-групи можуть бути локалізовані або в ультрапорах, або в порах з вузьким входом, куди вільно проникають молекули дейтероацетонітрилу і не адсорбуються в них молекули з більшим кінетичним діаметром.

Із наведених в роботі даних видно, що обробка вихідних волокон кислотами призводить до зростання їх адсорбційної ємності.

Висновки

Модифікування базальтових ультратонких волокон розчинами щавлевої кислоти дозволяє отримати адсорбент з досить високою адсорбційною ємністю щодо парів води при умові промивки зразка підкисленою НСІ водою.

Ефективність щавлевої кислоти як модифікатора нижча порівняно з сірчаною і, особливо, соляною кислотами, але вища від янтарної.

Література:

1. Исследование возможности использования базальтовых волокон в качестве сорбента кислых газов. А.В. Железнов, Э.А. Калинин, М.Ф. Махова, А.К. Пипко, Т.И. Щербак, И.Н. Бекман, М.С. Сафонов // Сб.: Композиционные материалы на основе базальтовых волокон. – Киев, 1989. – с. 33-39.
2. А.С. СССР № 1528553, В 01 20/30 // В 01 53/02. Способ получения сорбента для очистки газов / Щербак Т.И., Бекман И.Н., Железнов А.В., Калинин Э.А., Махова М.Ф., Пипко А.К., Сафонов М.С., 1989.
3. Вивчення поверхні модифікованих соляною кислотою базальтових волокон, які призначені для фільтраційних та композиційних матеріалів//Будівельні матеріали та вироб. – 2014 – №4 – с. 48-49.
4. H.C. Brown, D.H. Daniel, and O.Hälliger, in «Determination of Organic Structures by Physical Methods», ed E.A. Braude and F.C. Nachod, Academic, New York, 1955, Vol.1. – P.624-625/
5. Унифицированные методы анализа силикатных горных пород с применением комплексонометрии. Инструкция № 163 – X. – М.: ВИМС, 1979. – 33 с.
6. Ускоренные химические методы определения породообразующих элементов. Инструкция № 138 – X. – М.: ВИМС, 1976. – с. 31-33.
7. Натрий и калий. Инструкция № 44 – X. – М.: ВИМС, 1966. – 19 с.
8. У.А.Паукштис Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. -Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992.-255 с.
9. Ю.В.Боровиков, О.П.Ткаченко, Л.А.Бондарь, Л.М.Кустов Исследование кислотных центров поверхности Al, Zr – силикагелей методом ИК – спектроскопии //Журнал физической химии. -2009. – Т.83, №12. – с.2318-2321.