

Исследование свойств модифицированного шивыртуйского цеолита

Фахртдинова О.А., Назаренко О.Б., Мартемьянов Д.В., Путенпуракалчира М.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Природные цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, кристаллическая решетка которых пронизана системой полостей и каналов. Эти минералы обладают высокой ионообменной способностью и молекулярно-ситовыми свойствами. Подвижные катионы металлов (Ca, K, Na и др.) могут свободно удаляться и поглощаться структурой цеолитов, благодаря чему они находят широкое применение в практике очистки сточных вод [1]. Особенности строения кристаллической решетки, специфика минерального состава позволяют использовать цеолиты в различных отраслях промышленности, в частности, в строительстве – в качестве активной минеральной добавки при производстве портландцементов [2]. Введение тонкодисперсного цеолита в огнетушащие порошковые составы способствует повышению их эффективности и эксплуатационных характеристик, а использование в качестве наполнителя вспенивающихся лакокрасочных материалов – к повышению огнезащитной эффективности покрытий [3].

При нагревании природных цеолитов происходит выделение адсорбированной воды в температурном диапазоне от 80 до 300 °С. Введение цеолитов в полимер в качестве наполнителя будет способствовать разбавлению горючих газов, выделяющихся при разложении полимера, и уменьшению скорости горения. Для значительного улучшения термической стойкости полимерных композиционных материалов представляет интерес использовать в качестве наполнителя модифицированные природные цеолиты.

Целью данной работы являлось исследование свойств природного цеолита Шивыртуйского месторождения, модифицированного нановолокнами оксигидроксида алюминия.

Наноразмерный оксигидроксид алюминия $AlOOH$ при введении в полимерную матрицу приводит к повышению механической прочности. При нагревании $AlOOH$ эндотермическая реакция его разложения с отщеплением воды происходит при температуре ~500 °С. Поэтому для снижения горючести полимеров с относительно низкой температурой начала разложения введение в полимер только оксигидроксида алюминия может быть неэффективным. Предполагается, что использование в качестве наполнителя полимеров модифицированных природных цеолитов приведет к интересным эффектам, вызывающим повышение как физико-механических характеристик композитов, так и термической стойкости.

Шивыртуйское месторождение природных цеолитов с запасами более 500 млн тонн расположено на юго-востоке Забайкальского края и является одним из самых крупных и перспективных месторождений России. Содержание цеолита колеблется от 15 до 95 %. Химический состав цеолитовой породы Шивыртуйского месторождения представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав шивыртуйского цеолита

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	H ₂ O	FeO, TiO ₂ , P ₂ O ₅ , MnO
Содержание, %	64,3	13,9	1,24	2,16	1,55	1,36	2,38	12,08	1,03

По химическому составу исследуемая цеолитовая порода относится к высококремнеземистой, характеризуется высоким отношением Si/Al, общее содержание SiO₂ и Al₂O₃ составляет 78,2 %.

Исследование свойств модифицированного природного цеолита проводилось методами ИК-Фурье спектроскопии (Nicolet 5700), электронной микроскопии (ТМ-3000), термического анализа (совмещенный термоанализатор ТГА/ДСК/ДТА SDT Q600), низкотемпературной адсорбции азота (Сорбтометр М).

Площадь удельной поверхности немодифицированного шивыртуйского цеолита $S_{уд}$ составила 16,8 м²/г, удельный объем пор P – 0,007 см³/г.

Модифицирование природного цеолита проводили путем иммобилизации на его поверхности нановолокон оксигидроксида алюминия $AlOOH$, образующихся при нагревании и окислении субмикронных порошков алюминия водой при определенных условиях. Площадь удельной поверхности образца $AlOOH$ составляла 192 м²/г, а удельный объем пор – 0,083 см³/г. Содержание $AlOOH$ в образце модифицированного цеолита – 25 мас. %. Площадь удельной поверхности цеолита и удельный объем пор после модифицирования увеличились примерно в 5 раз.

С помощью метода ИК-Фурье спектроскопии (рис. 1) в исследуемом образце модифицированного шивыртуйского цеолита установлено наличие характерных для фазы клиноптилолита структурных групп. Наиболее интенсивная полоса поглощения ИК-спектра наблюдается при 1058 см^{-1} и соответствует асимметричным валентным колебаниям связей $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Al}(\text{Si}))$, а полоса поглощения 740 см^{-1} – симметричным валентным колебаниям этих связей. Полосы поглощения 442 и 482 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям $\delta(\text{O-Si}(\text{Al})-\text{O})$ и $\delta(\text{O-Si}-\text{O})$. С наличием цеолитной воды связаны полосы поглощения в диапазоне от 3000 до 3800 см^{-1} : 3735 см^{-1} – полоса поглощения связанных водородной связью ОН-групп с кислородом каркаса $\nu(\text{OH})$; широкая полоса $3600 - 3200 \text{ см}^{-1}$ – полоса антисимметричных и симметричных валентных колебаний изолированных ОН-групп; 1626 см^{-1} – полоса деформационных колебаний молекул воды $\delta(\text{H-O-H})$.

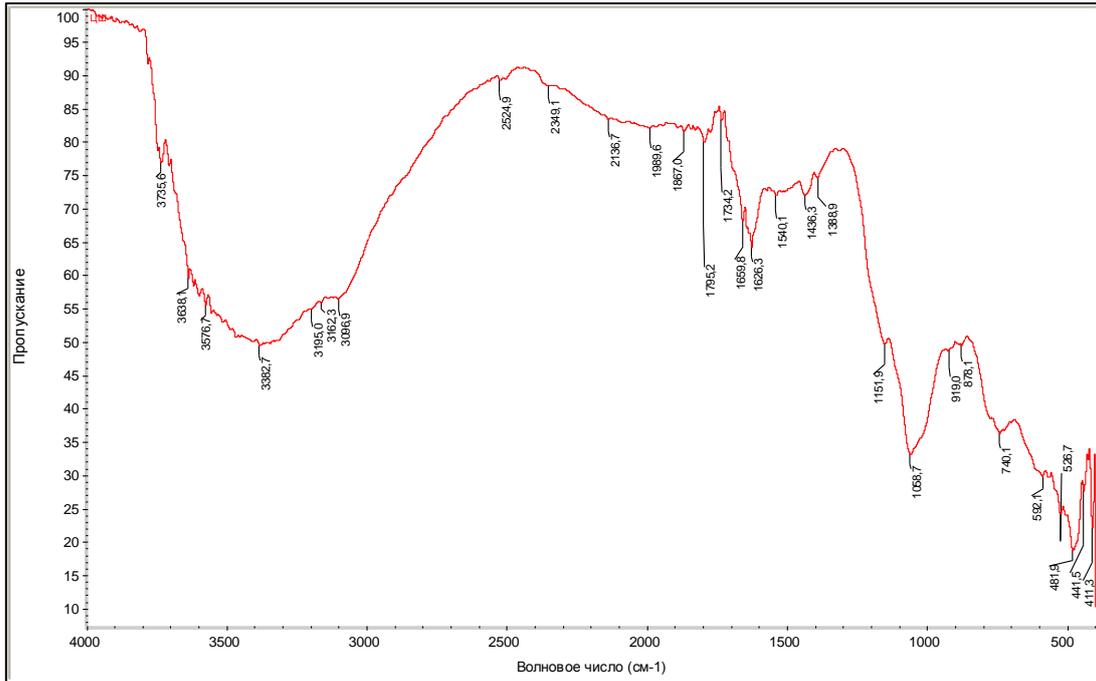


Рис. 1. ИК-спектр образца модифицированного шивыртуйского цеолита

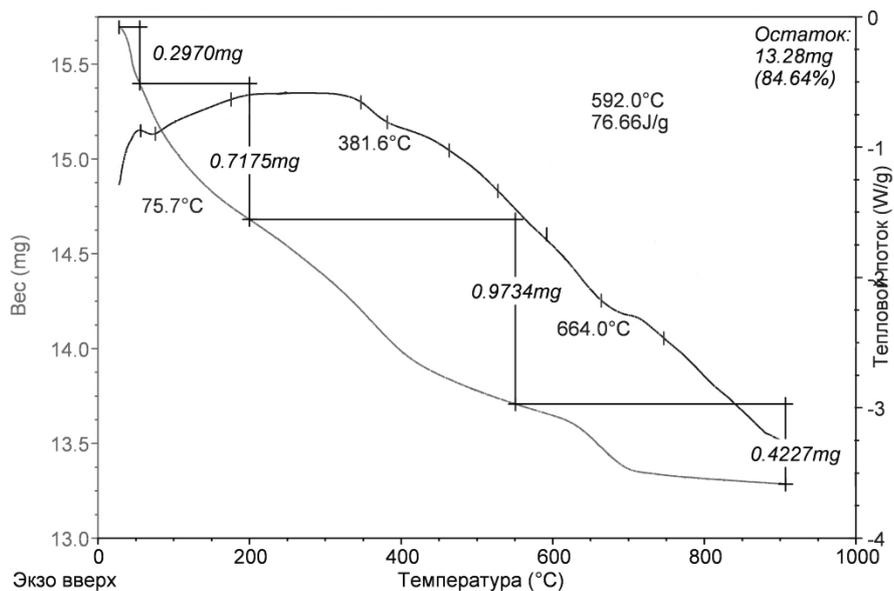


Рис. 2. Термограмма образца модифицированного шивыртуйского цеолита

Термическая устойчивость модифицированного шивиртуйского цеолита исследована с помощью термического анализа в режиме линейного нагрева со скоростью 10 °С/мин в атмосфере воздуха в диапазоне температур 20–900 °С (рис. 2). Зависимость дегидратации от температуры является плавной, что характерно для фазы клиноптилолита. Уменьшение массы при нагревании образца модифицированного цеолита до 900 °С составило 15,36 %, причем максимальное уменьшение содержания адсорбированной воды ~6,46 % наблюдалось в температурном диапазоне от 20 до 210 °С. Потеря массы 2,69 % в температурном интервале 560–700 °С связана с дегидратацией оксигидроксида алюминия. Сравнение величины остатка массы модифицированного и исходного образцов после нагрева до 900 °С позволило сделать вывод, что содержание оксигидроксида алюминия в модифицированном цеолите составляет примерно 25 %.

Таким образом, в ходе проведенных исследований были исследованы свойства шивиртуйского цеолита после иммобилизации на его поверхности нановолокон оксигидроксида алюминия. На основании изучения физико-химических свойств данного минерала можно предложить использовать модифицированный природный цеолит как пламягасящую добавку в полимеры.

Список литературы:

1. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наукова думка, 1981. – 207 с.
2. Смирнская В.Н. Цеолитсодержащие вяжущие повышенной водостойкости и изделия на их основе: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1998. – 23 с.
3. Варков Р.И. Использование природных цеолитов для повышения пожарной безопасности строительных конструкций и технологического оборудования: Дис. ... канд. техн. наук. – Санкт-Петербург, 2002. – 161 с.

Исследование термической деструкции эпоксидных полимеров, наполненных высокодисперсными порошками борной кислоты

Амелькович Ю.А., Мельникова Т.В., Назаренко О.Б., Путенпуракалчир М.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Эпоксидные смолы обладают такими ценными свойствами как высокая адгезионная способность, хорошие механические и электроизоляционные свойства, благодаря которым они широко используются в авиа- и ракетостроении [1, 2]. В частности, эпоксидные клеи используются в авиационной промышленности и ракетной технике для крепления теплозащиты и изделий различного назначения. Температура эксплуатации таких узлов может достигать 2000–3000 °С. При этом известно, что основными недостатками эпоксидных полимерных материалов является низкая термостойкость и повышенная пожарная опасность. Поэтому создание эпоксидных композиционных материалов с пониженной горючестью является крайне актуальной проблемой.

Целью данной работы являлось исследование термической деструкции эпоксидных композитов, наполненных высокодисперсными порошками борной кислоты, при нагревании в инертном газе.

Для снижения горючести в полимерные материалы вводят наполнители – специальные добавки, приводящие к изменению характера процесса деструкции полимера при нагревании или блокированию процесса горения негорючими или ингибирующими веществами [3]. Борная кислота является одним из известных замедлителей горения [4] и используется для модифицирования изделий из древесины, бумаги, хлопка и целлюлозы. При нагреве полимера горение замедляется в результате эндотермической реакции выделения и испарения воды при разложении ортоборной кислоты H_3BO_3 с образованием метаборной кислоты HBO_3 , тетраборной кислоты $H_2B_4O_7$ и оксида бора B_2O_3 . Образующаяся на поверхности материала защитная пленка из оксида бора может способствовать снижению потока тепла от источника тепла и поступления кислорода.

В работе использована эпоксидиановая смола ЭД-20, в качестве наполнителя – высокодисперсный порошок борной кислоты. Отверждение эпоксидной смолы проводилось с помощью гексаметилендиамина. Концентрация наполнителя в композициях составляла 1; 2,5; 5 и 10 мас. %. Образцы исследованы методами термического анализа (совмещенный термоанализатор ТГА/ДСК/ДТА SDT Q600), ИК-Фурье спектроскопии (Nicolet 5700) и сканирующей электронной микроскопии (ТМ-3000).