

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 546.06

Т. А. ДИДЕНКО
А. О. БОГДАНОВА

Омский государственный университет
им. Ф. М. Достоевского

КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ АКТИВАЦИЯ УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Проведена активация углеродминерального материала, полученного карбонизацией сапропеля, растворами серной кислоты и гидроксида натрия. Выбраны условия активации, приводящие к развитию пористой структуры углеродминерального материала. Предложены механизмы кислотной и основной активации углеродминерального материала. Определена сорбционная способность активированных образцов по отношению к сорбатам органической и неорганической природы. Проведено сравнение сорбционных свойств активированных и исходного образцов.

Ключевые слова: активация, углеродминеральный материал, пористая структура, сорбция, ионы меди (II).

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики № СП-3000.2015.4.

Введение. В настоящее время сохраняются высокие темпы загрязнения водной среды и продолжается поиск эффективных и доступных сорбционных материалов как для очистки сточных вод, так и для водоподготовки. Ранее был разработан

углеродминеральный материал, обладающий одновременной сорбционной способностью по отношению к органическим и неорганическим веществам [1]. Данный материал получен карбонизацией природного возобновляемого сырья — сапропеля

и, благодаря содержанию углерода, аморфного кремнезема, алюмосиликатов, имеет на своей поверхности адсорбционные центры различной природы, что определяет его бифункциональные сорбционные свойства, т.е. способность извлекать из растворов вещества различной природы [2]. Однако углеродминеральный материал имеет невысокие значения удельной поверхности и пористости по сравнению с современными синтетическими марками сорбентов, в то время как текстурные характеристики напрямую влияют на величину сорбционной емкости. Следовательно, сорбционные возможности углеродминерального материала могут быть улучшены путем воздействия на его пористую структуру.

Таким образом, целью данной работы является развитие поверхности и пористости углеродминерального материала с применением кислотной и щелочной обработки, а также применение полученного сорбента для извлечения ионов меди (II) из водных растворов.

Экспериментальная часть. Для изучения возможности активации углеродминерального материала была проведена карбонизация при 700 °С высушенного измельченного сапропеля кремнеземистого типа.

Активацию углеродминерального материала проводили 1 М раствором серной кислоты или гидроксида натрия в течение 2 часов при постоянном перемешивании. Соотношение твердой и жидкой фазы составляло 1:25. Обработка реагентом осуществлялась при двух температурах: 20 и 60 °С. По окончании процесса активированный образец тщательно отмывался дистиллированной водой и высушивался.

Характеристики пористой структуры устанавливались с помощью методов ртутной порометрии и низкотемпературной адсорбции азота. Масса водорастворимых веществ в составе полученных сорбентов определялась как масса остатка, получаемая выпариванием жидкости после кипячения образца в дистиллированной воде по методике ГОСТ [3].

Определение сорбционных характеристик активированных сорбентов проведено по отношению к органическим и неорганическим веществам. В качестве органического вещества выбран метиленовый голубой как стандартное вещество для определения сорбционной способности [3]. При изучении закономерностей сорбции ионов меди (II) на активированном сорбенте в зависимости от различных факторов навеску сорбента массой $0,500 \pm 0,002$ г помещали в 20,0 мл водного раствора с определенной концентрацией ионов меди (0,1–2,0 г/л), известным значением pH при периодическом перемешивании и температуре 20 °С. После сорбции раствор отделялся и анализировался на содержание ионов меди по фотометрической методике с диэтилдитиокарбаматом натрия [4].

Результаты и их обсуждение. Характеристики полученного материала представлены в табл. 1. Он содержит в себе углеродную и минеральную часть. Ранее было установлено, что минеральная часть представлена алюмосиликатами и аморфным кремнеземом [5]. Получаемый углеродминеральный материал имеет удельную поверхность, равную 103 м²/г, обладает мезо-макропористой структурой. Обзор литературных данных показал, что наиболее часто для развития поверхности минеральных сорбентов и сорбентов сложного состава применяют химическую активацию, а точнее, активацию кислотами или щелочами.

Таблица 1

Характеристика углеродминерального материала

Показатель	Значение	
Удельная поверхность, м ² /г	103	
Объем пор, см ³ /г	мезо	0,045
	макро	0,090
Механическая прочность на раздавливание, кг/см ²	65	
Насыпная плотность, кг/м ³	640	
Содержание углерода, % масс. на сухое вещество	12,0±0,4	
Суммарное содержание минеральных веществ, % масс. на сухое вещество	80±2	

Таблица 2

Суммарный объем пор активированных при различных температурах образцов

Название образца	V _{адс.} , см ³ /г
Активированный H ₂ SO ₄ при 20 °С	0,202
Активированный H ₂ SO ₄ при 60 °С	0,254
Активированный NaOH при 20 °С	0,181
Активированный NaOH при 60 °С	0,277

Методом ртутной порометрии определен суммарный объем пор образцов, полученных при различных температурах. Из результатов, представленных в табл. 2, видно, что суммарный объем пор материала, обработанного кислотой при 60 °С на 26 % больше, чем при температуре 20 °С. Аналогичное увеличение наблюдается при воздействии на образец щелочью: суммарный объем пор активированного при 60 °С материала на 53 % больше, чем при 20 °С. На основе полученных данных о пористости для дальнейшего изучения выбраны образцы сорбента, активированные при температуре 60 °С.

Для более детального установления пористой структуры полученные образцы до и после активации были проанализированы методом низкотемпературной адсорбции азота. Полученные данные представлены в табл. 3. При кислотной активации материала при температуре 60 °С удельная поверхность сорбента возрастает на 33 % по сравнению с исходным образцом, а средний размер пор увеличивается на 21 %. При щелочной обработке материала удельная поверхность по азоту увеличивается в полтора раза по сравнению с исходным образцом, а средний размер пор сорбента увеличивается на 35 %.

Установлено, что после обработки как кислотой, так и щелочью происходит уменьшение количества водорастворимых веществ. Так, исходный углеродминеральный материал содержит $2,7 \pm 0,2$ % (масс.) водорастворимых веществ. После обработки гидроксидом натрия их содержание снизилось до $2,1 \pm 0,2$ %, после обработки серной кислотой —

Таблица 3

Характеристика пористой структуры образцов

Название образца	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{адс.}}$, см ³ /г	$D_{\text{пор}}$, Å
Исходный	103	0,135	52
Активированный H ₂ SO ₄ при 60°C	137	0,254	63
Активированный NaOH при 60°C	151	0,277	70

Таблица 4

Экспериментальные данные сорбции красителя метиленового голубого и ионов меди (II) на исходном и активированных образцах

Название образца	Величина сорбции, мг/г	
	метиленовый голубой	ионы меди (II)
Исходный	10,9±3,6	14,6±2,9
Активированный H ₂ SO ₄	24,6±2,4	7,6±2,3
Активированный NaOH	30,8±2,2	25,7±3,93

1,9±0,1 %. Предельное содержание водорастворимых веществ, установленное для промышленных сорбентов, составляет 3 %. Как видно из приведенных данных, после обработки достигается требование по содержанию водорастворимых веществ в сорбционных материалах. Обработанные кислотой или щелочью сорбенты не будут давать вторичного загрязнения воды.

Далее были проведены опыты по установлению сорбционных свойств полученных материалов (табл. 4). Сравнивая величины сорбции метиленового голубого на исходном и активированных образцах, можно видеть, что химическая активация сорбента приводит к 2,5–3-кратному увеличению сорбционной активности по данному красителю.

Также нами проведено сравнение сорбционных свойств сорбента до и после активации по отношению к ионам меди (II). Выбор ионов меди как сорбтива в данной работе обусловлен тем, что высокое содержание ионов меди (II) ввиду техногенного воздействия характерно не только для промышленных стоков, но уже и для природных вод. Так, например, концентрация ионов меди (II) в воде рек Иртыша и Оми превышает ПДК в 6–11 раз [6].

Результаты определения величин сорбции по ионам меди представлены в табл. 4. Обработка сорбента щелочью ведет к увеличению его сорбционной способности по ионам меди, обработка же кислотой приводит к уменьшению величины сорбции меди (II). Полученные результаты могут быть объяснены процессами, протекающими при воздействии реагентов на углеродминеральный материал, содержащий 80% минеральных веществ, основная масса которых представлена алюмосиликатами.

При кислотной активации происходит декатионирование и деалюминирование, приводящее к замещению обменных катионов металлов ионами водорода, а также разрыву связей Si – O – Al

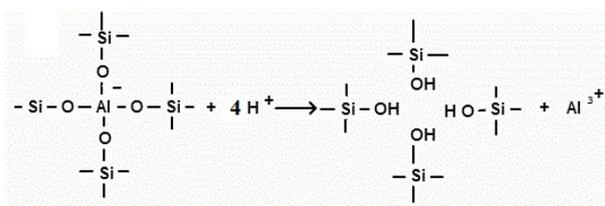


Рис. 1. Механизм кислотной активации

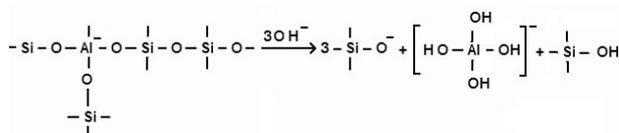


Рис. 2. Механизм основной активации

и Al – O – Al с образованием новых гидроксильных групп (рис. 1). Уменьшение сорбционной емкости углеродминерального материала при обработке кислотой, возможно, связано с образованием протонированных гидроксильных групп, которые обладают меньшей сорбционной способностью по отношению к металлам, чем натрий-замещенные или депротонированные. В этом причина уменьшения сорбционных свойств активированного кислотой сорбента по отношению к ионам меди по сравнению с исходным материалом.

Действия щелочных растворов на алюмосиликаты сопровождается их переходом в натриевую форму, частичным растворением с образованием силикатов и алюминатов. Под действием раствора гидроксида натрия происходит частичное разрушение кремнекислородного каркаса, что отражено на рис. 2. Образующиеся группы являются депротонированными и обладают лучшей способностью связывать металлы. Именно поэтому образец, активированный щелочью, показал значительное увеличение сорбционной активности по отношению к ионам меди (II).

Для образца углеродминерального материала, активированного гидроксидом натрия, получена зависимость величины сорбции ионов меди (II) от концентрации равновесного раствора при pH исходного раствора, равного 3.

Экспериментальная изотерма сорбции может быть удовлетворительно описана уравнением Лэнгмюровского типа $a = 32,3 \frac{0,12 \cdot C}{1 + 0,12 \cdot C}$. Изучение сорбционного равновесия показало, что максимальная сорбционная емкость полученного образца составляет 32,3 мг/г.

Таким образом, показано, что при обработке щелочью углеродминерального материала может быть получен активированный углеродминеральный сорбент. Установлено увеличение пористости в 2 раза, удельной поверхности в 1,5 раза у активированных образцов по сравнению с исходным материалом, а также уменьшение количества водорастворимых веществ на 22 %.

Показано, что обработка углеродминерального материала щелочью приводит к увеличению сорбции метиленового голубого и ионов меди (II) на модифицированном сорбенте. При обработке щелочью величина сорбции метиленового голубого увеличилась в 3 раза, меди (II) — в 2 раза по сравнению с исходным материалом.

1. Пат. 2414430 РФ, МПК51 C02F1/28 B01J20/16 B01J20/20 Способ комплексной очистки сточных вод углеродминеральным сорбентом из сапропеля / Адеева Л. Н., Коваленко Т. А.; заявитель и патентообладатель Омский гос. ун-т им. Ф. М. Достоевского. — № 2009144870/05; опубл. 20.03.2011, Бюл. № 8.
2. Адеева, Л. Н. Очистка воды от органических веществ и ионов металлов углеродминеральным сорбентом из сапропеля / Л. Н. Адеева, Т. А. Коваленко // Журнал прикладной химии. — 2012. — Т. 85, № 4. — С. 535–541.
3. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. — М.: Изд-во стандартов, 1978. — С. 3–5.
4. Новиков, Ю. В. Методы определения вредных веществ в воде водоемов / Ю. В. Новиков, К. О. Ласточкина, З. Н. Болдина. — М.: Медицина, 1981. — 376 с.
5. Коваленко, Т. А. Углеродминеральный сорбент из сапропеля для комплексной очистки сточных вод / Т. А. Коваленко, Л. Н. Адеева // Химия в интересах устойчивого развития. — 2010. — Т. 18, № 2. — С. 189–195.

6. Макарова, О. А. Экологическая оценка содержания тяжелых металлов в системе вода-почва-растение в прирусловой части поймы реки Иртыш: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16 / Макарова Ольга Александровна. — Омск, 2009. — 113 с.

ДИДЕНКО Татьяна Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии.

БОГДАНОВА Александра Олеговна, студентка гр. ХХБ-301 химического факультета.
Адрес для переписки: 644077, г. Омск, пр. Мира, 55а, Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, химический факультет.

Статья поступила в редакцию 14.09.2015 г.

© Т. А. Диденко, А. О. Богданова

УДК 541.183

**С. О. ПОДГОРНЫЙ
О. Т. ПОДГОРНАЯ
Е. Д. СКУТИН**

Омский государственный
технический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II) НА КОМПОНЕНТАХ СИСТЕМЫ ZnSe—CdTe МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ МНПВО

Методом ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения исследованы адсорбционные свойства порошков твердых растворов и бинарных соединений системы ZnSe—CdTe по отношению к оксиду углерода (II). Адсорбция CO протекает по донорно-акцепторному механизму с участием в качестве акцепторов поверхностных атомов. В случае CdTe и твердых растворов $(\text{ZnSe})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ стабилизация образующихся σ -связей происходит за счет дативного взаимодействия.

Ключевые слова: полупроводники, твердый раствор, адсорбция, ИК-спектроскопия.

Получение и исследование многокомпонентных систем на основе алмазоподобных полупроводников является одним из перспективных направлений поиска материалов для современной техники, нанотехники, сенсорной электроники, а также адсорбентов и катализаторов [1].

Настоящая работа продолжает цикл исследования физико-химических свойств поверхности компонентов одной из таких систем — ZnSe—CdTe [2–5] и посвящена изучению ее адсорбционных свойств по отношению к оксиду углерода (II).

Объекты исследования представляли собой порошки ZnSe, CdTe и твердых растворов $(\text{ZnSe})_x(\text{CdTe})_{1-x}$ ($x=0,5-0,15$), экспонированные

в атмосфере CO ($P_{\text{н}} = 3$ и 15 Па, $T=298$ К, $t = 1$ ч). Предварительно все образцы были подвергнуты термовакuumной обработке ($P_{\text{остат}} = 1 \cdot 10^{-5}$ Па, $T=473$ К) в течение 6 часов.

Экспонирование образцов в оксиде углерода приводит к появлению в ИК-спектрах МНПВО полос поглощения с частотами в области $2077-2180$ см⁻¹ (рис. 1, 2), которые могут быть отнесены к образованию карбонильных комплексов линейной структуры [6, 7].

Адсорбция оксида углерода на селениде цинка приводит к образованию σ -комплекса за счет донорно-акцепторного взаимодействия между заполненными σ -орбиталями молекулы CO и вакантными

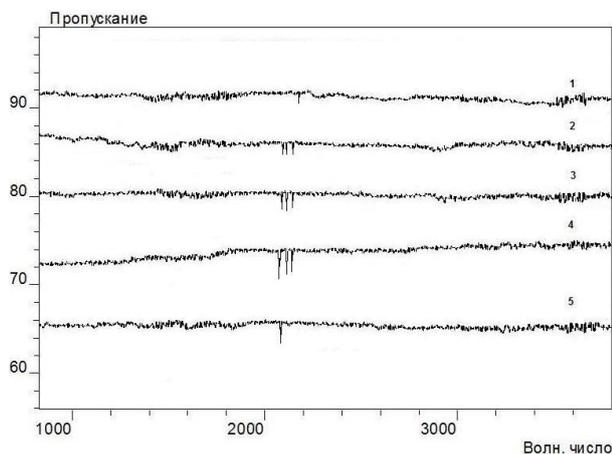


Рис. 1. ИК-спектры МНПВО поверхности компонентов системы ZnSe–CdTe, содержащих 0 (5), 5 (4), 10 (3), 15 (2) и 100 (1) мол.% ZnSe, экспонированных в СО при $P_{\text{н}}=3$ Па

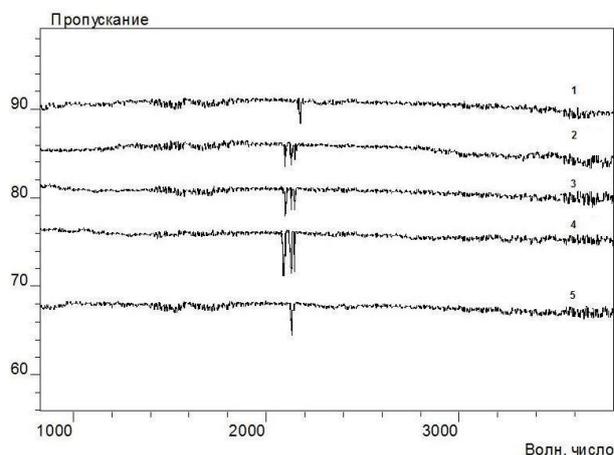


Рис. 2. ИК-спектры МНПВО поверхности компонентов системы ZnSe–CdTe, содержащих 0 (5), 5 (4), 10 (3), 15 (2) и 100 (1) мол.% ZnSe, экспонированных в СО при $P_{\text{н}}=15$ Па

Таблица 1

Частоты валентных колебаний связи С-О адсорбированного оксида углерода (II)

№ пп	Состав, мол.% ZnSe	$P_{\text{н}} = 3$ Па		$P_{\text{н}} = 15$ Па	
		$\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{CO}} = \nu_{\text{CO}} - \nu_{\text{CO}(\text{газ})}$	$\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{CO}} = \nu_{\text{CO}} - \nu_{\text{CO}(\text{газ})}$
1	0	2083	-60	2140	-3
		2077	-66	2090	-53
2	5	2131	-12	2140	-3
		2153	10	2161	18
		2090	-53	2100	-43
3	10	2133	-10	2141	-2
		2153	10	2158	15
		2093	-50	2103	-40
4	15	2133	-10	2140	-3
		2155	12	2160	17
		2180	37	2180	37

d-орбиталями координационно-ненасыщенных поверхностных атомов цинка (положительное зарядное молекулы СО), что согласуется со смещением частоты валентных колебаний ν_{CO} в сторону высоких частот по сравнению с ν газообразной молекулы (2143 см^{-1}) [8].

При адсорбции СО на теллуриде кадмия и твердых растворах системы ZnSe–CdTe определенный вклад вносят дативные взаимодействия, что может быть объяснено, исходя из двойственной электронной природы молекул оксида углерода [9].

Согласно данным [1, 7, 8], в карбонильных комплексах металлов, наряду с донорно-акцепторным взаимодействием между заполненными σ -орбиталями молекулы СО и вакантными d-орбиталями поверхностных атомов металла, возникает π -дативная связь между d-электронами металла и вакантными π^* -орбиталями молекулы СО с захватом электронов из зоны проводимости и отрицательным зарядением молекулы СО. Это проявляется в ее акцепторном действии

на поверхностную электропроводность, наряду с донорным влиянием σ -связи.

Стабилизация σ -связи за счет дативного взаимодействия обуславливает прочность карбонильных комплексов и приводит к смещению частоты валентных колебаний ν_{CO} в сторону низких частот по сравнению с ν газообразной молекулы, наблюдаемое в ИК-спектрах [1, 8].

Как видно из представленных данных, снижение начального давления СО ($P_{\text{н}}$) приводит к уменьшению интенсивностей полос поглощения для всех образцов, что может быть связано с уменьшением количества адсорбированных молекул оксида углерода (II). (рис. 2). Также при понижении $P_{\text{н}}$ возрастает вклад π -дативной связи в случае CdTe и твердых растворов $(\text{ZnSe})_x(\text{CdTe})_{1-x}$, о чем свидетельствует большее смещение частоты валентных колебаний ν_{CO} в сторону низких частот (табл. 1).

С одной стороны, это указывает на большую прочность связи адсорбированных молекул СО

при низких давлениях, что, скорее всего, обусловлено адсорбцией на более активных центрах.

С другой стороны, с учетом двойственной электронной природы молекулы CO [1, 9], позволяет предположить ее преимущественно акцепторное влияние на поверхностную проводимость при низких давлениях и донорное — при относительно высоких.

Увеличение количества полос поглощения в ИК-спектрах твердых растворов по сравнению с бинарными компонентами, как и в [1], связано с присутствием на поверхности твердых растворов двух типов атомов А (Zn и Cd). Согласно данным [8], частота колебаний ν_{CO} в карбонильных комплексах определяется природой и степенью окисления атомов металлов.

Заключение. Методом ИК-спектроскопии МНПВО изучены адсорбционные свойства компонентов полупроводниковой системы ZnSe—CdTe по отношению к оксиду углерода (II). Выявлено образование поверхностных соединений типа карбониллов линейной структуры. В случае CdTe и твердых растворов $(ZnSe)_x(CdTe)_{1-x}$ стабилизация образующихся σ -связей происходит за счет дативного взаимодействия.

Библиографический список

1. Кировская, И. А. Твердые растворы бинарных и многокомпонентных полупроводниковых систем : моногр. / И. А. Кировская. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2010. — 400 с.
2. Кировская, И. А. Новые катализаторы окисления монооксида углерода / И. А. Кировская, С. О. Подгорный // Журнал физической химии. — 2012. — Т. 86, № 1. — С. 18–22.
3. Наноматериалы для сенсоров-датчиков на основе системы ZnSe—CdTe. Адсорбционные и электрофизические исследования / И. А. Кировская, С. О. Подгорный [и др.] // Омский

научный вестник. Сер. Приборы, машины и технологии. — 2012. — № 2 (110). — С. 52–56.

4. Адсорбционные свойства компонентов системы ZnSe—CdTe. Размерные эффекты / С. О. Подгорный [и др.] // Омский научный вестник. Сер. Приборы, машины и технологии. — 2013. — № 3 (123). — С. 50–52.

5. Кислотно-основные свойства компонентов системы ZnSe—CdTe / С. О. Подгорный [и др.] // Омский научный вестник. Сер. Приборы, машины и технологии. — 2014. — № 3 (133). — С. 243–245.

6. Физика поверхности: колебательная спектроскопия адсорбатов / Под ред. Р. Уиллиса ; пер. с англ. — М. : Мир, 1984. — 248 с.

7. Литл, Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литл ; под ред. В. И. Лыгина ; пер. с англ. — М. : Мир, 1969. — 514 с.

8. Давыдов, А. А. ИК-спектроскопия в химии поверхностных окислов / А. А. Давыдов. — Новосибирск : Наука, 1984. — 248 с.

9. Кировская, И. А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов / И. А. Кировская. — Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1984. — 220 с.

ПОДГОРНЫЙ Станислав Олегович, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химическая технология и биотехнология».

ПОДГОРНАЯ Оксана Тарасовна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химическая технология и биотехнология».

СКУТИН Евгений Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, доцент (Россия), доцент кафедры «Химическая технология и биотехнология». Адрес для переписки: pso711@mail.ru

Статья поступила в редакцию 17.09.2015 г.

© С. О. Подгорный, О. Т. Подгорная, Е. Д. Скутин

Книжная полка

543/Н72

Новгородцева, Л. В. Аналитическая химия : практикум / Л. В. Новгородцева. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2015. — 133 с. — ISBN 978-5-8149-1996-0.

В практикум включены теоретические сведения и лабораторные работы по следующим темам лекционного курса: гравиметрии, титриметрическому анализу, кондуктометрии, потенциометрии, хроматографии, фотоэлектроколориметрии. Для защиты лабораторных работ и закреплению теоретического материала предложены контрольные вопросы по дисциплине «Аналитическая химия».

Рекомендован для студентов, изучающих дисциплину «Аналитическая химия». Может быть использован студентами всех форм обучения.

544/К26

Карпова, Е. О. Оптические и фотокаталитические свойства новой многокомпонентной системы CdS—ZnTe : моногр. / Е.О. Карпова, И. Ю. Нагибина. — Омск : Изд-во ОмГТУ, 2015. — 129 с.

Изложены результаты выполненных авторами исследований объемных и поверхностных свойств бинарных алмазоподобных полупроводников и твердых растворов системы CdS—ZnTe (структуры, химического состава, кислотно-основных, адсорбционных, каталитических) с использованием современных методов, включая оптические и электроно-спектроскопические. Установлены закономерности изменения изученных свойств в зависимости от внешних условий, состава, взаимосвязь между ними; определена возможность практического применения результатов исследования.

Предназначена для аспирантов, магистрантов, студентов.

Омский государственный
 технический университет

Институт переработки
 углеводов СО РАН,
 г. Омск

Научно-производственное
 предприятие «Прогресс»,
 г. Омск

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА N326 НА СВОЙСТВА РЕЗИН

Приведены результаты сравнительных испытаний свойств резиновых смесей и их вулканизатов, наполненных окисленным техническим углеродом N326 и канальным K354. Показано соответствие их степени диспергирования, скорости диспергирования и вулканизации, динамических показателей свойств резин. Установлена перспективность направления окислительной модификации технического углерода N326 для импортозамещения канального K354.

Ключевые слова: технический углерод, окисление, резиновые смеси, вулканизаты, деформация, гистерезисные потери.

После закрытия по экологическим причинам заводов канального технического углерода получили развитие работы по созданию печного технического углерода как заменителя канального. Канальный технический углерод K354 имеет коэффициент шероховатости поверхности около 1,3 и содержит 5–7 % кислорода [1]. Благодаря высокому содержанию кислорода, находящемуся в форме поверхностных функциональных групп, канальный технический углерод K354 обладает адсорбционной активностью по отношению к ингредиентам резиновых смесей, выполняющих функцию регуляторов реакции вулканизации, придавая резиновым смесям устойчивости к преждевременной вулканизации.

Фирмой Cabot Corporation США разработан заменитель канального технического углерода N326, получаемый печным способом [2]. Однако, канальный технический углерод содержит на поверхности своих частиц больше кислорода, благодаря чему достигалась более медленная скорость вулканизации, требуемая особенно в производстве крупногабаритных шин.

Способ получения технического углерода N326 основан на введении ионов щелочных металлов (натрия, калия) в сырьё непосредственно в реакторе. Предложенный взамен канального технического углерода N326 не вполне аналогичен ему по рельефу и химии поверхности, поэтому работы по поиску полноценных заменителей канального технического углерода печным продолжают.

Как было показано ранее [1], близкими, но не равными, по свойствам к канальному техническому углероду являются печные его разновидности N121 и N326. Но им не доставало окисленности поверхности, которая оказывает влияние на динамические свойства резин: с увеличением

доли кислорода в техническом углероде было замечено увеличение коэффициентов гистерезисных потерь при отрицательных и, соответственно, их снижение при положительных температурах. Однако эти данные получены для смеси N121 и N326, окисленных пероксидом водорода в одинаковых условиях [3]. Между тем окислительная стойкость этих разновидностей технического углерода по отношению к пероксиду водорода неодинакова [4], а в литературе отсутствуют данные о поведении каждого из окисленных компонентов смеси на технологические и динамические свойства резин.

Целью данного исследования являлась оценка эффективности окисления технического углерода N326 по влиянию на технологические и динамические свойства стандартных резиновых смесей и вулканизатов.

Объекты исследования. Использовали образцы технического углерода марок N326 и K354.

Образец технического углерода N326 представлен ООО «Омсктехуглерод». Для увеличения массовой доли кислорода на его поверхности исходный образец N326 окисляли в лабораторном грануляторе водным раствором пероксида водорода концентрацией 2 % или 30 % в массовом соотношении 1:1 в течение 5 минут в атмосфере воздуха при температуре 25 °С и затем высушивали при 125 °С до содержания влаги не более 1 %.

Полученные образцы N326-О (2 % H₂O₂) и N326-О (30 % H₂O₂) сразу же использовали как наполнители в резиновых смесях.

Для сравнения в качестве наполнителя использовали образец технического углерода K354, изготовленный Хазарским химическим заводом в Туркменистане. Свойства образцов приведены в табл. 1.

Физико-химические свойства образцов технического углерода

Показатели	Значения показателей			
	K354	N326	N326-O (2% H ₂ O ₂)	N326-O (30% H ₂ O ₂)
Удельная полная поверхность NSA, м ² /г	117	77	77	77
Удельная внешняя поверхность STSA, м ² /г	91	75	75	75
pH в.с.	3,9	6,8	6,6	6,3
Массовая доля кислорода, %	6,58	1,04	0,71	1,31

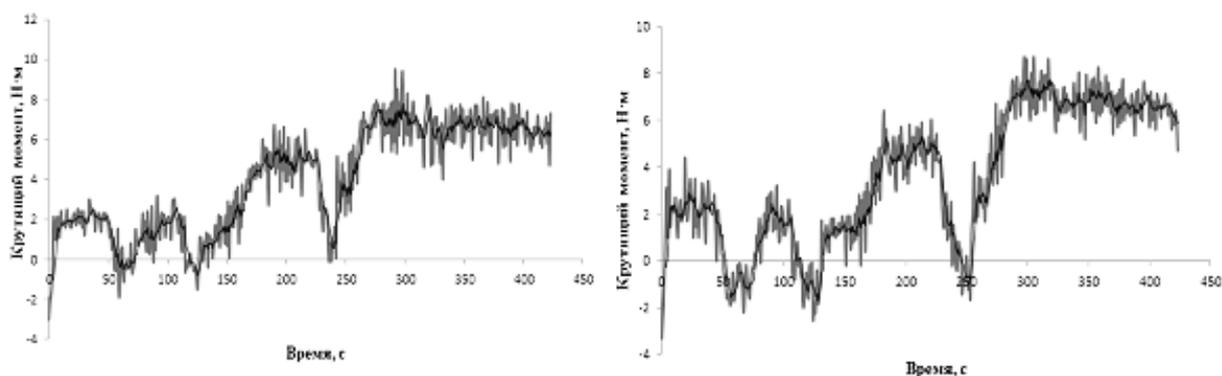


Рис. 1. Кривые смещения резиновых смесей с наполнителями K354 (слева) и N326-O (30% H₂O₂) (справа)

Резиновые смеси изготавливали на основе каучука СКМС 30 АРК, полученного на предприятии ОАО «Омский каучук».

Методы исследования. Удельную поверхность (полную NSA и внешнюю STSA) технического углерода определяли по низкотемпературной адсорбции азота на приборе Gemini 2380 по стандартной методике ASTM D 6556-04. Значения pH водной суспензии (в.с.) определяли с помощью pH-метра pH-150МИ (ООО «Измерительная техника») комбинированным электродом ЭСК-10603/7. Суспензию для определения pH в.с. ту готовили по методике ГОСТ 25699.6-90. Диспергирование водной суспензии перед окислением проводили с помощью ультразвуковой ванны УЗВ-9,5 (ООО «Сапфир») с частотой 35 кГц. Массовую долю кислорода в техническом углероде определяли с помощью элементного C,H,N,S/O,Cl-анализатора Vario cube фирмы «Elementar» Analysensysteme (Германия).

Резиновые смеси изготавливали по методике ASTM D 3191 в микросмесителе экструдера Rheoscam (Scameх, Франция) в термостатируемой камере объемом 100 см³ при коэффициенте её заполнения 0,75.

Вулканизационные характеристики резиновых смесей оценивали с помощью безроторного, динамического виброреометра D-RPA 3000 фирмы MonTech (Германия).

Вулканизацию резиновых смесей проводили по методике ASTM D 3182.

Динамические свойства полученных вулканизатов определяли с помощью динамического меха-

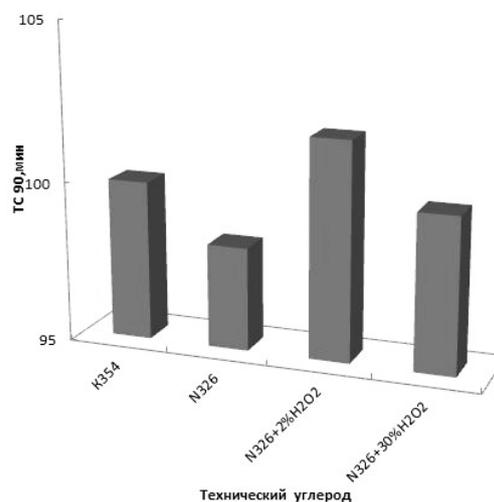


Рис. 2. Сравнение относительных времён вулканизации резиновых смесей (время вулканизации р/с, наполненных K354, принято за 100ед.)

нического анализатора DMA 242D фирмы Netzsch (Германия).

Результаты исследования и их обсуждение.

Технологические свойства. Резиновые смеси изготавливали, фиксируя крутящий момент на валу смесителя, который коррелирует с вязкостью резиновой смеси. На кривых смещения (рис. 1) определяли время окончания диспергирования

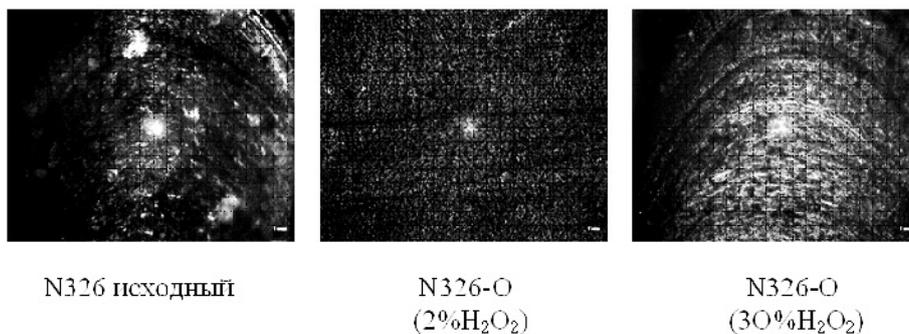


Рис. 3. Микрофотографии резин, содержащих испытуемые наполнители

Таблица 2

Динамические свойства резин

Показатели	Значения показателей резин на основе СКМС 30 АРК с наполнителями			
	К354	N326	N326-O (2% H ₂ O ₂)	N326-O (30% H ₂ O ₂)
T нач. кр., °C	-99,2	-93,5	-102,2	-97,3
T tg δ _{max} , °C	-58,3	-56,8	-56	-57,1
tg δ _{max}	0,68	0,74	0,69	0,74
tg δ при минус 60 °C	0,67	0,70	0,68	0,72
tg δ при 0 °C	0,16	0,18	0,19	0,18
tg δ при 60 °C	0,20	0,15	0,17	0,17
E', МПа, при минус 0 °C	174	220	166	229
E', МПа, при 0 °C	13	15	12	14
E', МПа, при 60 °C	6	7	6	7

наполнителя в резиновой смеси и далее — время начала снижения вязкости резиновой смеси из-за механической деструкции каучука. Из рис. 1 видно, что скорость диспергирования окисленного образца N326 аналогична K354, в отличие от скорости деструкции им каучука.

Из рис. 2 видно, что окисленный технический углерод N326 замедляет вулканизацию резиновых смесей аналогично K354.

Таким образом, кривые крутящего момента сравниваемых резиновых смесей и кривые вулканизации являются чувствительными к модификации наполнителей.

В оценке диспергирования в резине окисленные наполнители (рис. 3) также демонстрируют преимущество по сравнению с исходным N326.

В целом, окисленный технический углерод N326, в отличие от исходного печного N326, придаёт резиновым смесям такие же технологические свойства, как и канальный технический углерод K354, получаемый из газообразных углеводородов в диффузионном пламени.

Динамические свойства. Из зависимости модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь tg δ резин от температуры в диапазоне от минус 120 °C до плюс 60 °C в условиях механических нагрузок частотой 1 Гц, в режиме «деформация — рас-

тяжение» выявлено, что по показателю температуры начала кристаллизации резины с наполнителями K 354 и N326, окисленным 30 % H₂O₂, практически не различаются (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что динамические свойства резин, наполненных техническим углеродом N326, окисленным 30 % пероксидом водорода, наиболее соответствуют свойствам резин, наполненных канальным техническим углеродом K354, чем окисленный 2 %-ным раствором пероксида водорода.

На рис. 4 показаны тенденции изменения тангенса угла механических потерь сравниваемых резин.

Полученные закономерности изменения тангенса угла механических потерь tg δ резин при разных температурах от концентрации кислорода на поверхности технического углерода не вполне соответствуют ранее выявленным [3]. Из рис. 4 видно, что с увеличением доли кислорода в техническом углероде N326 увеличиваются коэффициенты гистерезисных потерь при положительных и, соответственно, снижаются при отрицательных температурах. Вероятной причиной наблюдаемых различий является разный функциональный состав кислородсодержащих групп на углеродной поверхности. С увеличением окисленности углеродного наполнителя на его поверхности возрастает

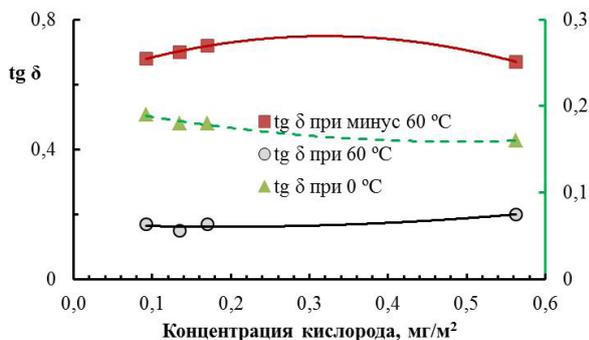


Рис. 4. Зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ резин при разных температурах от концентрации кислорода на поверхности технического углерода в испытуемых резинах

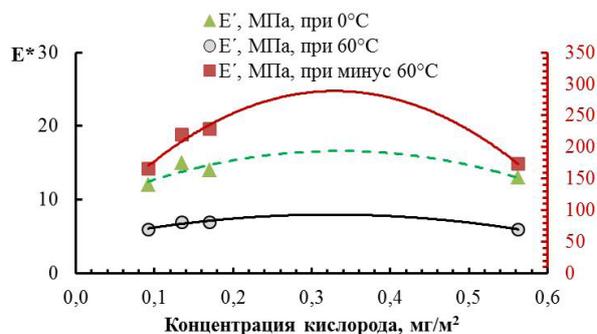


Рис. 5. Зависимость модуля упругости E' резин при разных температурах от концентрации кислорода на поверхности технического углерода в испытуемых резинах

концентрация групп кислотного типа (карбоксильных и лактонных), при этом рН в.с. технического углерода снижается (табл. 1).

На рис. 5 показаны тенденции изменения модуля упругости E' испытуемых резин.

С ростом окисленности углеродного наполнителя наблюдается тенденция увеличения модуля упругости E' резин при разных температурах.

Наблюдаемое явление связано с увеличением эластичности резин, которая обусловлена увеличением средней молекулярной массы каучука в матрице резины, наполненной окисленным техническим углеродом, что соответствует данным авторов в работе [4].

Таким образом, путём сравнения динамических свойств вулканизатов стандартных резиновых смесей на основе каучука СКМС 30 АРК показана возможность замены канального К354 техническим углеродом N326, окисленным 30 % пероксидом водорода.

Выводы. Установлена перспективность направления окислительной модификации технического углерода N326 для импортозамещения канального К354 в резинах на основе каучука СКМС 30 АРК.

Библиографический список

1. Раздьяконова, Г. И. Структура и свойства технического углерода, получаемого в диффузионных пламенах и турбулентных потоках / Г. И. Раздьяконова, Т. Ю. Цибулько, Е. А. Киселёва [и др.] // Каучук и резина. — 2011. — № 5. — С. 6–10.
2. REGAL 300. Carbon Black: проспект / Cabot Corporation. — U.S.A, 2002 [Электронный ресурс]. — Режим доступа : <http://www.cabotcorp.com/solutions/products-plus/carbon-blacks-for-elastomer-reinforcement/reinforcing> (дата обращения: 10.06.2015).

3. Раздьяконова, Г. И. Роль технического углерода в формировании свойств резин в условиях гармонического динамического нагружения / Г. И. Раздьяконова, Е. А. Маратканова, Е. А. Стрижак, Л. В. Аджая // Каучук и резина. — 2014. — № 1. — С. 36–39.

4. Раздьяконова, Г. И. Влияние условий среды на окисляемость технического углерода активными формами кислорода / Г. И. Раздьяконова, О. А. Кохановская, В. А. Лихолобов // «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства»: тр. 5-й Междунар. науч.-техн. конф., 25–30 апреля 2015 г., ОмГТУ. — Омск, 2015. — С. 27–28.

РАЗДЬЯКОНОВА Галина Ивановна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Россия), доцент кафедры «Химическая технология переработки углеводородов» нефтехимического института Омского государственного технического университета (ОмГТУ); старший научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Адрес для переписки: grazdyakonova@mail.ru

СТРИЖАК Елена Александровна, кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры «Основы теории механики и автоматического управления» ОмГТУ.

Адрес для переписки: strizh10@mail.ru

МИТРИЯЕВА Наталья Сергеевна, младший научный сотрудник кафедры «Химическая технология и биотехнология» ОмГТУ.

Адрес для переписки: natusia357@mail.ru

НАГОРНАЯ Марина Николаевна, инженер Научно-производственного предприятия «Прогресс». Адрес для переписки: nagornaya@mail.ru

Статья поступила в редакцию 11.06.2015 г.

© Г. И. Раздьяконова, Е. А. Стрижак, Н. С. Митряева, М. Н. Нагорная