

УДК 543.544-414, 620.17

## ВЛИЯНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ АДсорбЕНТА В ЛИСТОВОМ КОМПОЗИЦИОННОМ ПОГЛОТИТЕЛЕ ЦЕОЛИТ – ФТОРОПЛАСТ НА ЕГО МОРФОЛОГИЮ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© В.В. Родаев, В.М. Васюков, В.В. Коренков, А.Р. Абакаров

*Ключевые слова:* цеолит; фторопласт; адсорбент; полимер; композит.

Статья посвящена исследованию влияния массовой доли адсорбента в листовом композиционном поглотителе цеолит – фторопласт на его структуру и механические параметры (прочность на разрыв, предельная относительная деформация, модуль Юнга).

В настоящее время в серийно выпускаемых отечественной промышленностью средства индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания человека от вредных для его здоровья газов и паров, имеющих техногенную природу, используются однокомпонентные адсорбенты (например, силикагели, оксид алюминия, цеолиты и пористые угли и т. д.). Общим и существенным минусом для большинства однокомпонентных поглотителей является то, что они формируются в гранулы, таблетки или используются в виде порошков. Такие системы являются слабосвязанными и обладают низкой механической прочностью. В результате этого они склоны к пылению и разрушению в процессе эксплуатации, что, в свою очередь, повышает вероятность попадания частиц адсорбента в организм человека через дыхательные пути. Кроме этого, макрообъем такого насыпного поглотителя обладает пониженной адсорбционной емкостью из-за неравномерной газопроницаемости его слоев [1].

Более перспективными, с точки зрения эксплуатационных характеристик, являются двухкомпонентные поглотители, для которых существует возможность широкого варьирования или даже целенаправленного конструирования их адсорбционных свойств. Сорбенты такого типа относятся к композиционным материалам, т. е. материалам, образованным объемным сочетанием химически разнородных компонентов с четкой границей раздела между ними и характеризующимся свойствами, которыми не обладает ни один из компонентов, взятый в отдельности [2].

В качестве второго компонента целесообразно использовать эластичный полимер, что позволит получить композиционный адсорбент, стойкий к механической деформации и компактированию, что делает его удобным в хранении и использовании. Кроме этого, за счет хорошей адгезии частиц активного вещества в полимерной матрице сведется к минимуму вероятность попадания адсорбента в органы дыхания.

Однако к полимеру предъявляется ряд существенных требований: высокая температура плавления и деструкции, негорючесть в температурном диапазоне работы поглотителя, химическая стойкость, доступность, экологическая и физиолого-гигиеническая безо-

пасность и др. Этим требованиям в большей степени отвечают фторопласты и, в частности, фторопласт-42 марки «В» (Ф-42В), представляющий собой сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом.

Используемый в композиционном поглотителе адсорбент должен быть универсальным, т. е. способным обезвреживать широкий спектр токсикантов, и иметь оптимальное соотношение цены и качества. Такими свойствами обладают синтетические цеолиты, характеризующиеся регулярной микропористой структурой. Среди выпускаемых промышленностью алюмосиликатов цеолит NaX имеет самые широкие поры (~1 нм) и адсорбирует большое количество веществ в жидкой и газообразной фазах: оксиды углерода, азота, серы; все типы углеводородов; органические сернистые, азотистые и кислородные соединения; галогензамещенные углеводороды и др. [3].

Таким образом, композиционные наноструктурированные поглотители состава NaX – Ф-42В являются весьма перспективными для использования в системах очистки воздуха от вредных газов и паров.

Данная работа посвящена исследованию влияния массовой доли адсорбента в листовом композите NaX – Ф-42В, синтезированном на предприятии ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (г. Тамбов), на его морфологию и механические свойства.

Исследовали три композиционных материала: 75 % NaX – 25 % Ф-42В, 80 % NaX – 20 % Ф-42В и 90 % NaX – 10 % Ф-42В, в которых массовая доля цеолита NaX составляла 75, 80 и 90 % соответственно.

Топологию поверхности композитов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа Neop 40 (фирма Carl Zeiss, Германия). Поскольку исследуемые материалы являлись диэлектриками и под действием электронного пучка приобретали электрический заряд, ухудшающий качество СЭМ-изображения рельефа поверхности образцов, то величину ускоряющего напряжения выбирали таким образом, чтобы достигнуть наилучшего разрешения при оптимальном соотношении сигнал/шум. Во всех экспериментах значение данного параметра равнялось 2 кВ.

Механические испытания композитов осуществляли на сервогидравлической испытательной машине

MTS 870 Landmark (фирма MTS Systems, США) методом квазистатического одноосного растяжения с постоянной скоростью деформации равной 10 мкм/с. Тестируемые образцы были вырезаны из массивов материалов, имели вид лопаток и характеризовались следующими геометрическими размерами: толщина – 0,4 мм, начальная длина измеряемой области  $l_0$  – 40 мм, ширина – 6 мм. Подбор длины и ширины обеспечивал образование шейки и последующий разрыв образца при достижении предела прочности материала преимущественно по центру рабочей области образца, а не в зажимах. Все эксперименты проводили при комнатной температуре. Механическим испытаниям подвергались не менее пяти образцов каждого из трех поглотителей. Полученные данные усреднялись программой математической и статистической обработки OriginPro.

На рис. 1 представлено СЭМ-изображение поверхности композита 75 % NaX – 25 % Ф-42В.

Фторопласт формирует сплошной слой, в который случайным образом имплантированы кристаллиты NaX, преимущественно октаэдрической формы размером 2–4 мкм. При этом полимер закрывает активную поверхность частиц адсорбента, расположенных в глубине композита, тем самым ухудшая его объемные сорбционные свойства.

При уменьшении массовой доли полимера начинают появляться группы макропор размером более 1 мкм (рис. 2). Они образуются в местах концентрации



Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности композита 75 % NaX – 25 % Ф-42В

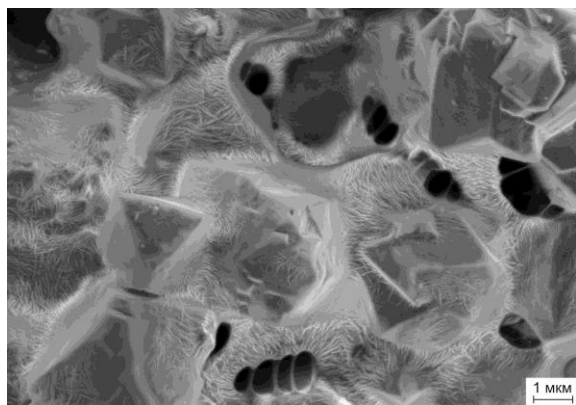


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности композита 80 % NaX – 20 % Ф-42В

механических напряжений (преимущественно на границе фаз цеолит – фторопласт и смежных областях), где толщина полимерного слоя минимальна.

В композите 90 % NaX – 10 % Ф-42В полимер практически не визуализируется (рис. 3). Наблюдаются лишь небольшие области его присутствия, локализованные преимущественно на ребрах и гранях отдельных кристаллитов NaX. Фторопласт обеспечивает связь, в основном, между непосредственно контактирующими и близлежащими частицами адсорбента. Наблюдаются хаотично расположенные макропоры, обусловленные случайным пространственным распределением частиц цеолита.

Механические испытания на одноосное растяжение материалов с различным процентным содержанием цеолита и фторопласта показали, что изменение массовой доли фаз в композите не влияет на форму его диаграммы «напряжение – относительная деформация» (рис. 4). На графиках имеется узкая область упругой деформации при  $\Delta l/l_0 < 0,03$  (где  $\Delta l$  – абсолютная деформация), сменяющаяся широким участком пластической деформации. По мере увеличения в композите массовой доли адсорбента с 75 до 90 % величина предельной относительной деформации, предшествующая разрушению образца, уменьшается с 1,23 до 0,69, а его прочность на разрыв (наименьшее напряжение, требуемое для разрушения образца) падает с 0,84 до 0,31 МПа.

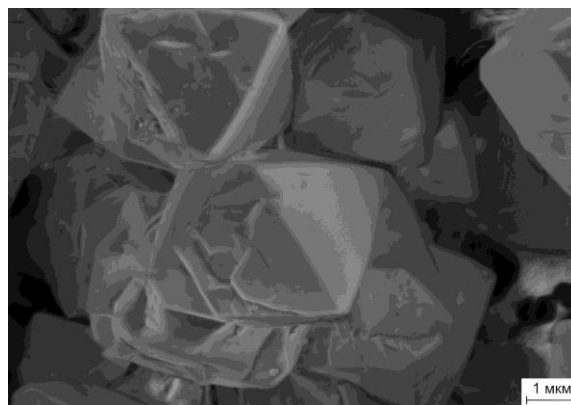


Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности композита 90 % NaX – 10 % Ф-42В

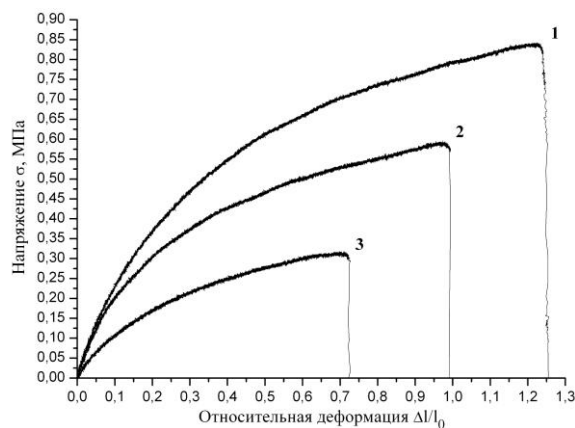


Рис. 4. Диаграммы «напряжение – деформация» для композитов 75 % NaX – 15 % Ф-42В (1), 80 % NaX – 20 % Ф-42В (2), 90 % NaX – 10 % Ф-42В (3)

Отсутствие скачкообразного поведения кривых  $\sigma(\Delta l/l_0)$  на участке, характеризующем необратимое разрушение образцов, может свидетельствовать об их однородности в макрообъеме, т. к. в случае неоднородных материалов не наблюдается единичного магистрального разрушения по всему сечению образца, а происходит многократное последовательное вскрытие микро- и макрополостей, образующихся на границе раздела фаз, а также между близко расположенными элементами одной фазы.

Из полученных экспериментальных данных был определен модуль Юнга для исследуемых в работе поглотителей. Расчеты показали, что по мере возрастания в композиционном материале NaX – Ф-42В массовой доли цеолита с 75 до 90 % его модуль упругости уменьшается с 2,5 до 1,5 МПа.

Из представленных на рис. 4 диаграмм «напряжение – относительная деформация» видно, что при увеличении массовой доли цеолита в поглотителе последний становится менее пластичным и более хрупким.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что по мере увеличения в листовом композиционном поглотителе NaX – Ф-42В массовой доли фторопласта возрастает число частиц цеолита, у которых наблюдается полная или частичная блокировки их поверхности полимерным слоем. Это приводит к тому, что адсорбционные свойства поглотителя обусловлены, в основном, частицами активного вещества, расположенными на его поверхности, а вклад кристаллитов NaX, распределенных по объему матрицы, уменьшается по мере увеличения глубины их залегания. Кроме этого, увеличение содержания полимера в композите приводит к росту его аэродинамического сопротивления в направлении, перпендикулярном к его поверхности. При этом процесс адсорбции газов и паров будет идти не по всему объему композиционного поглотителя, а только в приповерхностных слоях.

Таким образом, при увеличении массовой доли цеолита и соответственно уменьшении массовой доли

фторопласта в листовом композиционном поглотителе NaX – Ф-42В его адсорбционные свойства становятся более ярко выраженными, но при этом он становится менее стойким к механическим воздействиям. В этой связи при синтезе гибких композиционных наноструктурированных поглотителей, подобных данному, следует искать компромисс между концентрациями адсорбента и вещества полимерной матрицы, удовлетворяющий условиям решаемой задачи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Аристов Ю.И., Гордеева Л.Г., Токарев М.М.* Композитные сорбенты «соль в пористой матрице»: синтез, свойства, применение. Новосибирск: СО РАН, 2008. С. 362.
2. *Головин Ю.И.* Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007. С. 496.
3. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 781.

БЛАГОДАРНОСТИ: Научно-исследовательская работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы и АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)» на 2011 год.

Поступила в редакцию 6 июня 2011 г.

Rodaev V.V., Vasyukov V.M., Korenkov V.V., Abakarov A.R. INFLUENCE OF ADSORBENT MASS FRACTION IN THE SHEET ZEOLITE – FLUOROPLASTIC COMPOSITE ABSORBER ON ITS MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES

The article is devoted to the research of influence of adsorbent mass fraction in the sheet zeolite – fluoroplastic composite absorber on its structure and mechanical parameters (tensile strength, limiting stretching strain, Young modulus).

*Key words:* zeolite; fluoroplastic; adsorbent; polymer; composite.