

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 661.183.2

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ РОССИЙСКОГО ПРОИЗВОДСТВА КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФИЛЬТРУЮЩЕ-СОРБИРУЮЩИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. Ю. А. Тимошина^{1,*}, Э. Ф. Вознесенский¹, Э. А. Каралин¹,
И. И. Морозова¹, Н. В. Тихонова¹, Г. Г. Лутфуллина¹

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*E-mail: ybuki@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2021 г.

После доработки 14.06.2021 г.

Принята к публикации 14.06.2021 г.

Приведены результаты исследования серии российских гранулированных углеродных сорбентов, потенциально применимых для производства фильтрующе-сорбирующих материалов на текстильной основе. Установлено, что образцы сорбентов сопоставимы или превосходят защитные материалы зарубежного (США, Германия) и российского производства по нанотекстурным характеристикам. Показано, что определяющим фактором при выборе сорбента для создания таких материалов являются размер, форма и механическая прочность его гранул.

DOI: 10.56304/S1992722322040276

ВВЕДЕНИЕ

Фильтрующе-сорбирующие ткани применяются для защиты работников различных отраслей промышленности и аварийно-спасательных служб от токсичных газообразных и аэрозольных загрязнений. Данные материалы представляют собой тканое или нетканое полотно с закрепленным на поверхности или внедренным неорганическим сорбентом. Существует объективная потребность в разработке новых высококачественных российских фильтрующе-сорбирующих материалов на текстильной основе.

Из известных американских и европейских образцов фильтрующе-сорбирующих текстильных материалов необходимо отметить серию SARATOGA® (Blucher GmbH, Германия) [1]. Материалы, изготавливаемые по запатентованной технологии, представляют собой тканые полотна из натуральных волокон с регулярно закрепленными по площади сферическими углеродными гранулами сорбента собственного производства. Российские аналоги используют иные технологии и строение материала, что определяет различия в показателях специальных целевых свойств [2].

Очевидно, что фильтрующе-сорбирующая способность материала в целом определяется прежде всего структурой сорбента, а именно пористостью, удельной поверхностью и объемом

пор, нанотекстурой, а также формой и размером гранул.

В настоящей работе исследованы параметры пористости представленных на рынке фильтрующе-сорбирующих материалов российского и европейского производства, а также структура и свойства российских гранулированных углеродных сорбентов, потенциально применимых для фильтрующе-сорбирующих текстильных материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования использовали следующие фильтрующе-сорбирующие ткани: защитный материал SARATOGA® (Blucher GmbH, Германия), волокнистый угленаполненный материал (ВУМ) (АО “ВНИИСВ”, Россия, г. Тверь) и химзащитный материал (ХЗМ) (ООО “Фабитекс”, Россия, г. Иваново). В качестве образцов гранулированных углеродных сорбентов выступали активный уголь ВСК-400, ТУ 2568-341-04838763-2008 (АО “ЭНПО ”НЕОРГАНИКА“), сферический углеродный адсорбент ФАС-Э (АО ”ЭНПО “НЕОРГАНИКА”), углеродный катализатор КТ-1 по ОСТ В 6-16-28-1645-97 (АО “ЭНПО “НЕОРГАНИКА”) и углерод-углеродный композит (УУК) [3].

Исследование текстурных характеристик объектов выполнено на основе анализа изотерм адсорбции–десорбции азота при 77.4 К, полученных на автоматическом анализаторе удельной по-

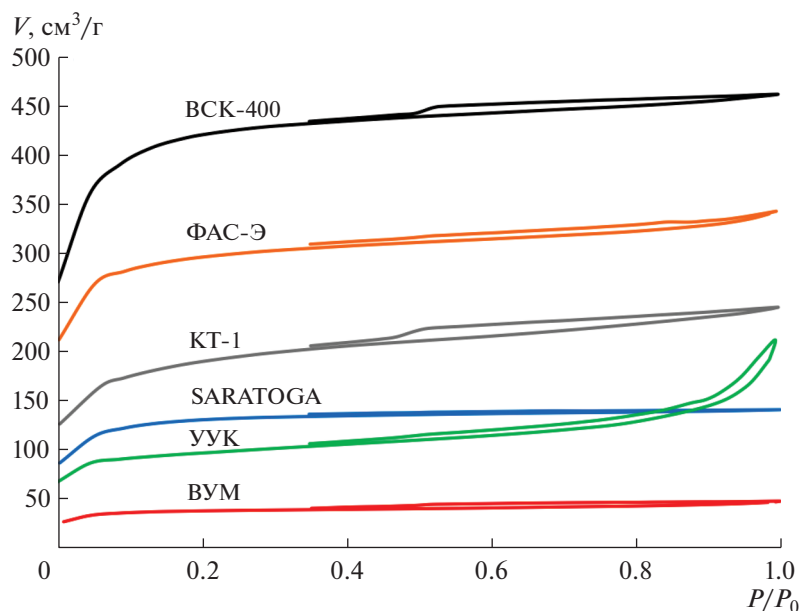


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции образцов углеродсодержащих материалов.

верхности и размера пор NOVA 2200E (Quantachrom, США). Обработку результатов осуществляли в программе NovaWin 11.04 (build 02). Расчет удельной поверхности образцов проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), расчет общего объема пор по методу Гурвича, расчет удельной поверхности и объема микропор по t-методу, поверхность, объем и распределение мезопор по размерам определяли методом Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ) по десорбционной ветви изотермы [4].

Форму и размер угольных гранул определяли методом конфокальной микроскопии на приборе Olympus LEXT OLS-4100 (Olympus Corporation, Япония) [5]. Механическую прочность гранул определяли на испытательной машине AGS-X Shimadzu (Shimadzu Corporation, Германия) [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Изотермы адсорбции–десорбции азота для фильтрующе-сорбирующих текстильных материалов и угольных сорбентов представлены на рис. 1. Исходя из вида изотерм (наличие слабо или явно выраженной петли гистерезиса) все исследованные объекты можно отнести к микро-мезопористым материалам.

Отметим, что получить изотерму для ХЗМ от ООО «Фабитекс» не удалось, вероятно, вследствие очень низкой удельной поверхности, поэтому в дальнейшем данный материал другими методами не исследовали.

Адсорбционные измерения показывают, что образец материала SARATOGA® характеризуется

условной удельной поверхностью $S_{\text{БЭТ}}$ 503 м²/г, образованной преимущественно микропористой компонентой (88% поверхности). У образца материала российского аналога ВУМ значение удельной поверхности оказалось существенно ниже и составило 154 м²/г при аналогичном вкладе поверхности микропор (89%).

Гранулированные сорбенты ВСК-400, ФАС-Э, КТ-1 демонстрируют повышенные значения удельной поверхности по сравнению с материалом SARATOGA® с аналогичным преобладанием микропористой компоненты. Образец УУК обладает меньшей в сравнении с SARATOGA® величиной удельной поверхности, равной 367 г/м², с долей поверхности микропор 74% (рис. 2а).

Объемные характеристики пористой структуры угленаполненных фильтрующе-сорбирующих материалов и гранулированных углеродных сорбентов обобщены на рис. 2б. Как и в случае удельной поверхности, европейский и российский тканевые материалы заметно различаются. По сравнению с образцом ВУМ образец SARATOGA® характеризуется в 3 раза большим значением суммарного объема пор по азоту (0.2219 см³/г) и демонстрирует наибольшее преобладание объема микропор (80%) в совокупном измеренном объеме пор.

В ряду сорбентов ВСК-400, ФАС-Э, КТ-1, УУК наблюдается снижение удельного объема микро- и мезопор с повышением объемной доли мезопор, однако все углеродные сорбенты обладают существенно большим совокупным

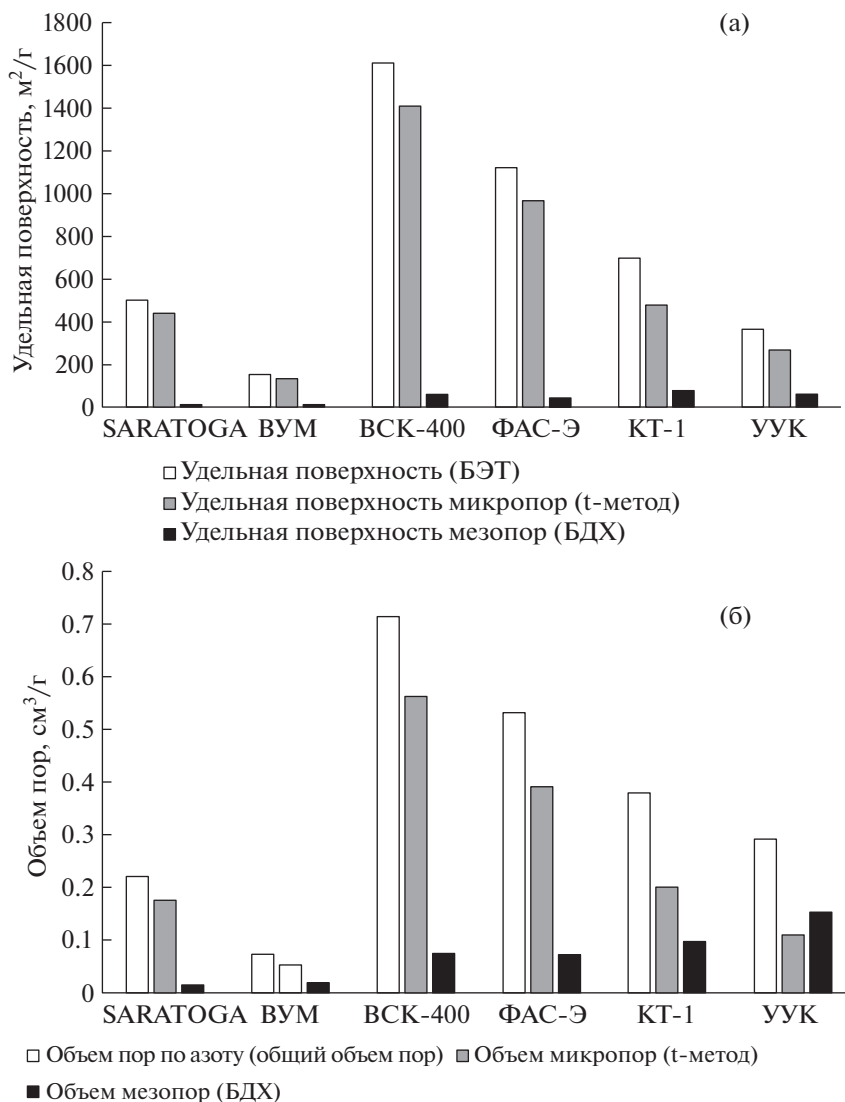


Рис. 2. Значения удельной поверхности (а) и объема пор (б) образцов углеродсодержащих материалов.

объемом пор и мезопор по сравнению с SARATOGA® и ВУМ.

Нанотекстура исследованных объектов иллюстрируется распределением объема мезопор по их диаметрам в диапазоне до 10 нм (рис. 3). Как видно из рис. 3, сорбенты ВСК-400 и КТ-1 имеют преимущественно мономодальную мезопористость с преобладающим размером пор в области 4 нм, в то время как образцы сорбентов ФАС-Э и УУК, а также угленаполненные текстильные материалы (SARATOGA®, ВУМ) характеризуются полимодальным распределением мезопор с выраженной модой в области 4 нм.

Отметим, что существуют как минимум два возможных объяснения полимодальности мезопор у материалов SARATOGA® и ВУМ. Во-первых, использование в качестве сорбента углерод-

ного материала с полимодальными мезопорами. Во-вторых, исходный сорбент характеризуется мономодальной мезопористой структурой, которая переходит в полимодальную при частичном заполнении мезопор сорбента клеящей композицией. В пользу второго варианта свидетельствует и существенно меньший объем мезопор тканевых материалов по сравнению со всеми исходными сорбентами.

Параметры наноструктуры сорбентов в первую очередь демонстрируют родство структур угленаполненных тканевых аналогов и сорбентов ФАС-Э и УУК.

Результаты конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ), иллюстрирующие микроструктуру образцов угленаполненных фильтрующе-сорбирующих текстильных матери-

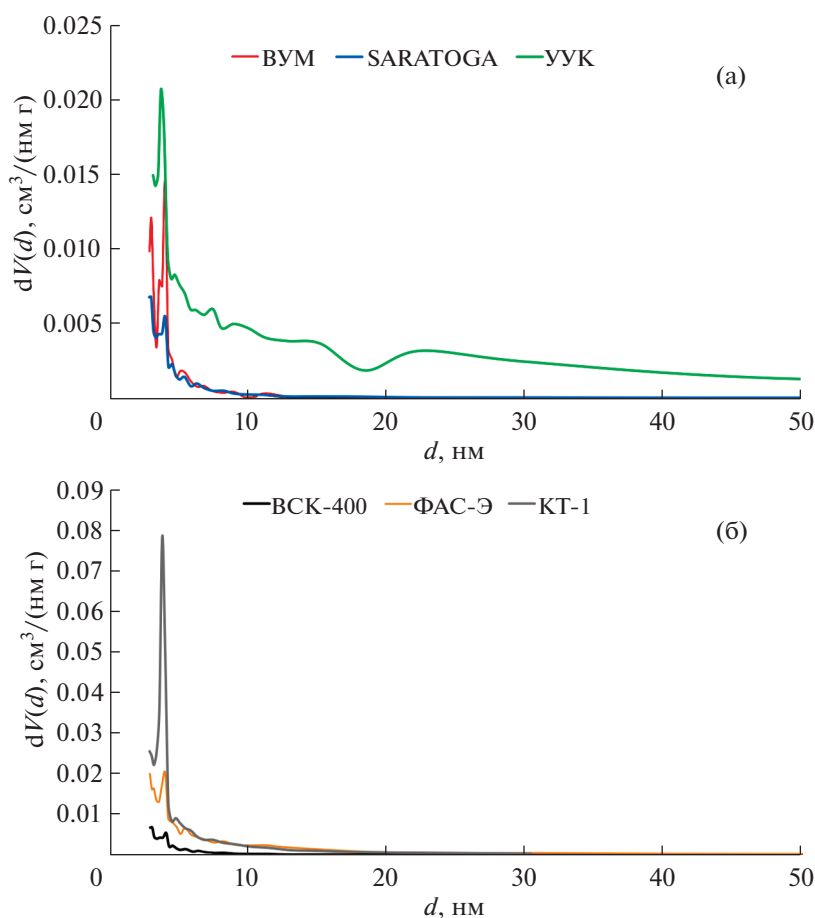


Рис. 3. Нанотекстуальные характеристики образцов углеродсодержащих материалов: а – ВУМ, SARATOGA[®], УУК, б – ВСК-400, ФАС-Э, КТ-1.

алов, а также дисперсность и форму гранул углеродных сорбентов, представлены на рис. 4.

На поверхности текстильной основы образца SARATOGA[®] (рис. 4а) хорошо различимы углеродные гранулы правильной сферической формы диаметром 300–500 мкм, дискретно зафиксированные на капле полимерного клеяющего по 4–5 гранул. Диаметр капли связующего составляет ~500 мкм, расположение капель – гексагональное с трансляцией ~1000 мкм.

Образец ВУМ (рис. 4б) демонстрирует характерный для нетканого материала случайный характер взаимной укладки волокон диаметром 30–50 мкм. Углеродный сорбент в составе этого объема предположительно является мелкодисперсным наполнителем волокнообразующего полимера.

Образец ВСК-400 (рис. 4в) представляет собой гранулы неправильной многогранной формы размером 400–800 мкм. Образец ФАС-Э (рис. 4г) представлен двумя морфологическими фракциями: преобладают блестящие гранулы правильной сферической формы диаметром 250–500 мкм и

частицы неправильной многогранной формы размером 150–400 мкм. Образец КТ-1 (рис. 4д) представляет собой гранулы неправильной цилиндрической формы диаметром 700 мкм и длиной 800–2000 мкм. Образец УУК (рис. 4д) является углеродными гранулами многогранной формы, близкой к сферической, диаметром 300–500 мкм.

Исходя из формы и размера наиболее близки по структуре гранул к сорбенту материала-аналога (SARATOGA[®]) являются образцы сорбентов ФАС-Э и УУК.

Еще одной важной характеристикой фильтрующе-сорбирующих материалов на текстильной основе, которые применяются для изготовления специальной одежды и средств индивидуальной защиты и, следовательно, подвергаются значительным эксплуатационным воздействиям, является механическая прочность сорбента.

Результаты испытания гранул сорбентов (в том числе извлеченных из материала SARATOGA[®]) на сжатие до разрушения представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, гранулы образцов

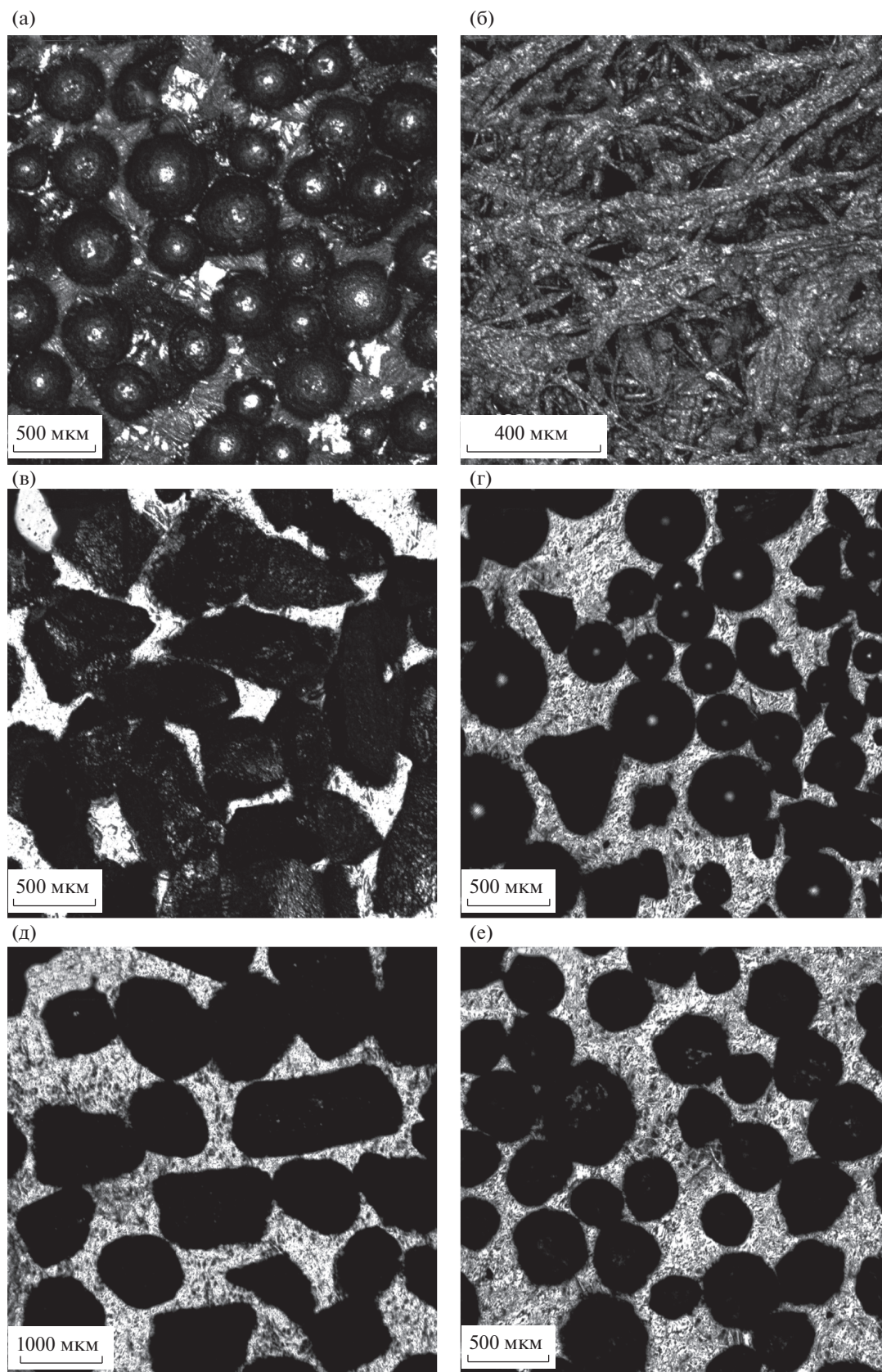


Рис. 4. КЛСМ-изображения образцов углеродсодержащих материалов: а – SARATOGA®, б – ВУМ, в – ВСК-400, г – ФАС-Э, д – КТ-1, е – УУК.

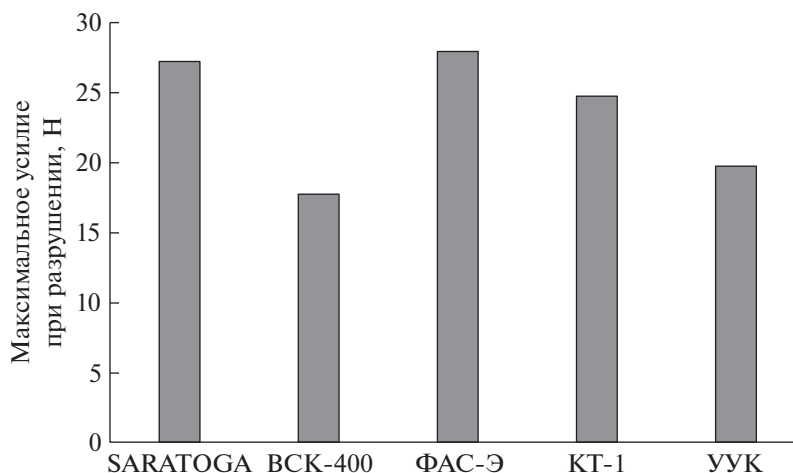


Рис. 5. Значения максимального усилия при разрушении углеродных гранул (сорбент материала ВУМ не подвергался испытаниям, поскольку имеет существенно меньшую дисперсность и внедрен в структуру волокна).

SARATOGA®, ФАС-Э и КТ-1 обладают сопоставимыми значениями прочности при сжатии, несколько меньшую прочность гранул имеет материал УУК, а наименьшей прочностью характеризуются гранулы образца ВСК-400.

нанотекстуре сорбентов являются гранулы образцов ФАС-Э и УУК, именно эти объекты представляют наибольший интерес для разработки российского фильтрующе-сорбирующего угленаполненного текстильного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По показателям удельной поверхности пор все исследованные гранулированные углеродные сорбенты сопоставимы или превосходят аналог европейского производства SARATOGA® и многократно превосходят российский аналог ВУМ. По объему микро- и мезопор гранулированные сорбенты также превосходят параметры материалов-аналогов. По механической прочности гранул исследованные сорбенты сопоставимы. По-видимому, определяющим при выборе углеродного сорбента для создания фильтрующе-сорбирующего материала на текстильной основе являются размер, форма и механическая прочность гранул сорбента, а также параметры его нанотекстуры. Эти показатели позволяют определить как технологию нанесения сорбента на ткань, так и надежность закрепления гранулированного сорбента на текстильной подложке. Исходя из того что наиболее близкими к европейскому аналогу по размеру, форме, механической прочности и

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Завьялов В.В., Кужелко С.В., Завьялова Н.В. и др. // Вестник войск РХБ защиты. 2019. Т. 3. № 3. С. 217. <https://doi.org/10.358.25/2587-5728-2019-3-3-217-254>
2. Морозова И.И., Тихонова Н.В., Тимошина Ю.А., Вознесенский Э.Ф. // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. 2020. № 4. С. 68. https://doi.org/10.46418/0021-3489_2020_50_4_12
3. Бакланова О.Н., Князева О.А., Дроздов В.А. и др. // Химия твердого топлива. 2015. № 1. С. 23. <https://doi.org/10.3103/S0361521915010024>
4. Вознесенский Э.Ф., Шарифуллин Ф.С., Абдуллин И.Ш. Методы структурных исследований материалов. Методы микроскопии. Казань: КНИТУ, 2014. 184 с.
5. Lakhova A.I., Valieva G.R., Valieva A.A. et al. // Chem. Technol. Fuels Oils. 2019. V. 55. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1007/s10553-019-00997-8>
6. Васильев В.А., Каралин Э.А., Галямова К.Н. и др. // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18. № 4. С. 115.