

ионов металлов изученных солей наблюдаются две основные полосы поглощения ЭМИ, кроме ионов Li^+ , Na^+ , Cu^{2+} (наблюдается одна основная полоса поглощения ЭМИ).

Оксимы взаимодействуют как с катионами, обладающими сильным поляризующим действием (Li^+ , Al^{3+} , Cu^{2+}), так и с катионами большой поляризуемости (большой радиус катионов Na^+ , Rb^+).

Исходя из полученных значений оптической плотности при $\lambda = 250$ нм, можно заключить, что взаимодействие оксимов с ионами металлов с ростом их радиуса также увеличивается.

Оксимы **I** и **II** взаимодействуют как с катионами d-металлов, так и с катионами s- и p-металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суховерская А.В. Спектрофотометрическое исследование способности оксима 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолон к комплексообразованию / А.В. Суховерская, Н.М. Ким, Н.Г. Малюта // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 14-16.
2. Суховерская А.В. Получение и исследование комплексных соединений никеля(II) и кобальта(II) с оксимом 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолон / Т.Г. Черкасова, А.В. Суховерская, Н.Н. Чурилова, Н.Г. Малюта // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2005. – Т.48. – № 12. – С. 43-44.
3. Суховерская А.В. Спектрофотометрическое исследование способности оксима 3-фенил-5,5-пентаметил-4-изоксазолон к комплексообразованию / А.В. Суховерская, Н.М. Ким, Н.Г. Малюта // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 14-16.
4. Devenci P. Synthesis and characterization of new (E,E)-dioximes and their divalent metal complexes / P. Devenci, E. Özcan, B. Taner // Коорд. химия. – 2007. – Т. 33. – № 12. – С.938-942.
5. Козан, В.А. Комплексы меди(II) с гетероциклическими оксимсодержащими лигандами / В.А. Козан, А.С. Бурлов, Л.Д. Попов, В.В. Луков, Ю.В. Кошиенко, Е.Б. Цупак, Г.П. Барган, Г.Г. Чигаренко, В.С. Болотников // Координ. химия. – 1987. – Т. 13. – № 7. – С. 879-885.
6. Страшнова С.Б. Синтез и изучение комплексообразования три- и тетранитрофлуоренон-9-оксимов с 3d-металлами. Кристаллическая и молекулярная структура сольвата (1:1) 2,4,5,7-тетранитрофлуоренон-9-оксима с ацетонитрилом / С.Б. Страшнова, О.В. Авраменко, А.В. Чураков, В.С. Сергиенко, О.В. Ковальчукова, Б.Е. Зайцев // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53. – №10. – С. 1697-1701.
7. Dong W.-K. Structural characterization of two copper(II) complexes with oxime-type ligands / W.-K. Dong, Sh.-Sh. Gong, Y.-X. Sun, J.-F. Tong, J. Yao // Журн. структурн. химии. - 2011. – Т. 52. – №5. – С.1043-1049.

□ Авторы статьи:

Малюта Надежда Григорьевна к.х.н., доцент каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ. Тел.: 8-905-964-36-58	Ким Нина Михайловна к.х.н., доцент каф. технологии переработки пластических масс КузГТУ. Тел.: 8-913-297-31-98	Чурилова Нина Николаевна к.х.н., доцент каф. химии и технологии неорганических веществ КузГТУ. Тел.: 8-905-913-50-94	Суховерская Алена Владимировна -к.х.н., ассистент каф.общей и биоорганической химии КемГМА e-mail: cav-79@yandex.ru
--	---	---	--

УДК 678.046.39

Т. Н. Теряева, О. В. Костенко, З. Р. Исмагилов, Н.В. Шикина,
Н.А. Рудина, В.А. Антипова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР

Алюмосиликатные полые микросферы (далее — зольные микросферы) образуются при высокотемпературном факельном сжигании каменных углей и представляют собой полые, почти идеальной формы силикатные шарики. Удачное сочетание экономических показателей с эксплуатационными свойствами - наличие ресурсов (зольные отходы тепловых электростанций), невысокая стоимость, низкая плотность, высокая прочность и

химическая стойкость - позволяют применять зольные микросферы в качестве наполнителей композиционных материалов, таких как облегченные бетоны, тампонажные цементы, сухие строительные смеси, огнеупорные материалы, полимерные композиции. [1-5]. Состав и свойства зольных микросфер определяются видом угля, поэтому необходимо изучение показателей в каждом конкретном случае [6, 7].

Таблица 1. Физико-химические свойства микросфер

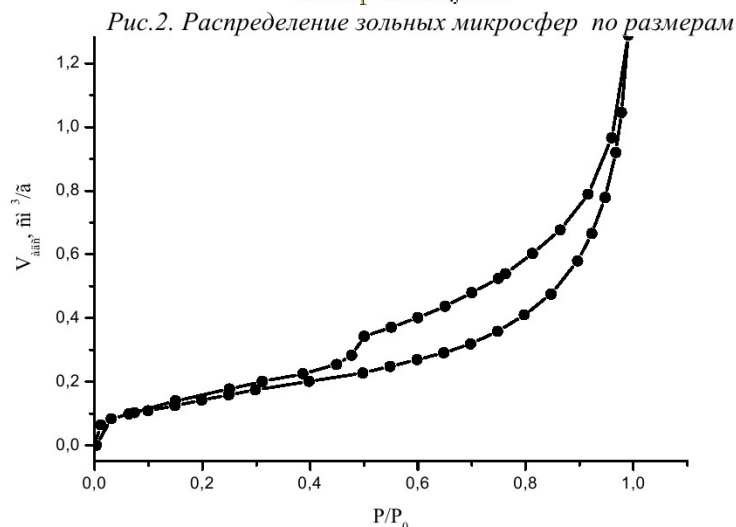
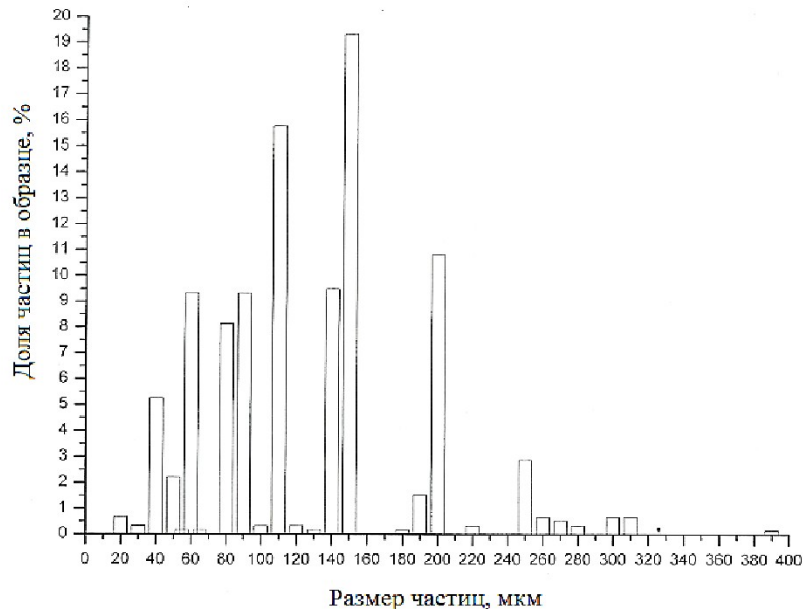
Свойство	Значение
Цвет:	светло-серый
Форма частиц:	сферическая
pH:	6,0-7,0
Насыпная плотность:	0,30-0,45 г/см ³
Истинная плотность:	0,34-0,5 г/см ³
Температура плавления:	1400-1500 °C
Твердость по Моосу:	6
Коэффициент теплопроводности:	0,08-0,20 Вт/(м*К)

Одним из перспективных направлений использования зольных микросфер является получение полимерных композиционных материалов на основе термопластичных и термореактивных полимеров, так называемых синтактных пен или сферопластов.

Композиты, содержащие зольные микросферы, обладают малой плотностью, низкими коэффициентами теплопроводности, звукопроводности, и широко используются при изготовлении различных плавсредств, мебели, в радиотехнике, для изоляции теплотрасс, для изготовления дорожно-разметочных полимерных материалов и так далее [3-5].

Основные характеристики зольных микросфер, представленные в литературе, преимущественно описывают их плотность, прочностные показатели, теплопроводность, размеры частиц, температуру плавления (размягчения), что не является достаточным для их оценки в качестве наполнителя для полимерных материалов (табл.1) [1-7].

В данной работе представлены результаты исследования физико-химических свойств зольных микросфер Беловской ГРЭС Кемеровской области, позволяющие оценить возможность использования их в качестве наполнителя для полимеров.



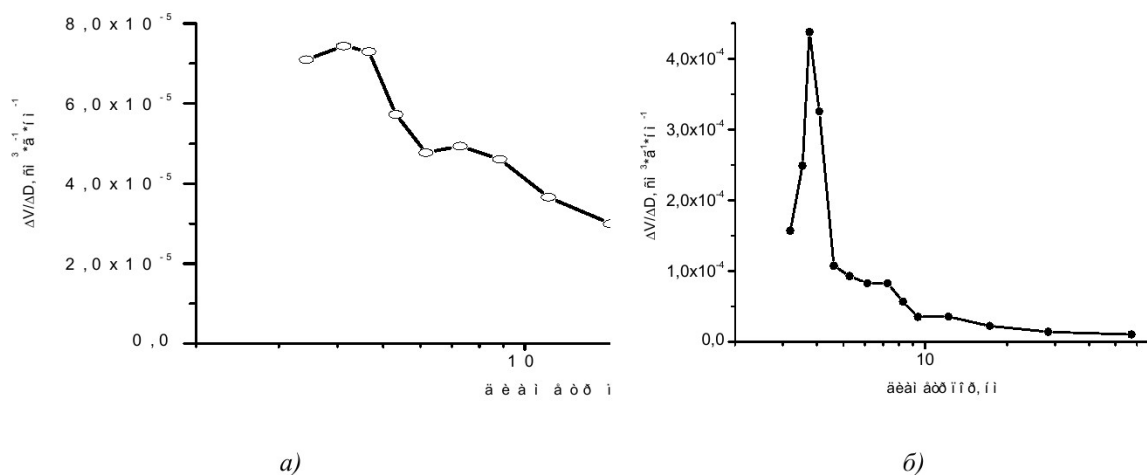


Рис.4. Распределение пор (зависимость приращения объёма пор от среднего диаметра пор): а) – адсорбционная ветвь, б) – десорбционная ветвь

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования использовались алюмосиликатные полые микросферы, образующиеся на Беловской ГРЭС Кемеровской области.

По стандартным методикам определены: плотность по ГОСТ 15139, содержание влаги и летучих продуктов по ГОСТ 19728.19, насыпная плотность по ГОСТ 11035. Определение рН водной вытяжки проводилось по методике, приведённой в [8].

Определение внешнего вида зольных микросфер, распределения частиц по размеру проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6460LV (JEOL, Япония) и оптического микроскопа Микмед 1.

Текстурные свойства зольных микросфер исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP-2400 (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA) после термовакуумной тренировки образцов при температуре 150 °С и остаточном давлении ниже 0.001 мм рт. ст. Измерения изотермы адсорбции азота проводили при температуре жидкого азота 77 К. Данные были обработаны по методу Брунауэра – Эммета – Теллера (метод БЭТ) с расчетом удельной площади поверхности, объема пор и среднего диаметра пор. Дифференциальное распределение

пор по размерам получено после обработки данных по методу Барретта – Джайнера – Халенды.

Химический состав определён рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL-Advant'x с Rh-анодом рентгеновской трубки.

Термохимические свойства исследованы на дериватографе DTG60H фирмы Shimadzu (Япония) при скорости нагрева 10°С / мин в атмосфере воздуха.

Обработка результатов экспериментов проводилась в соответствии с МИ 2336–2002 ГСИ по ГОСТ Р.ИСО 5725-2, ГОСТ 8.207.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По внешнему виду зольные микросферы Беловской ГРЭС представляют собой порошок серого цвета. Внешний вид зольных микросфер представлен на рис. 1.

Размер и распределение частиц наполнителя по размерам в значительной степени влияют на свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) [9]. Кривые распределения зольных микросфер по размерам приведены на рис. 2.

Основная доля зольных микросфер имеет диаметр в интервале 40-250 мкм, средний диаметр частиц составляет 150 мкм, что позволяет отнести их к группе крупнодисперсных наполнителей ($d > 40$ мкм) [9].

Таблица 2. Содержание элементов в зольных микросферах Беловской ГРЭС

Элемент	Si	Al	K	Ca	Fe	Ti	Mg	Na	Ba
Содержание, % масс.	29,92	11,99	3,337	2,743	1,979	0,5539	0,329	0,218	0,101
Элемент	Sr	Zr	Mn	P	Rb	S	V	Ni	Cu
Содержание, % масс.	0,0392	0,0298	0,0286	0,0258	0,0158	0,0117	0,009	0,007	0,0053
Элемент	Y	Zn	Содержание элементов до F						
Содержание, % масс.	0,0036	0,0034	48,64						

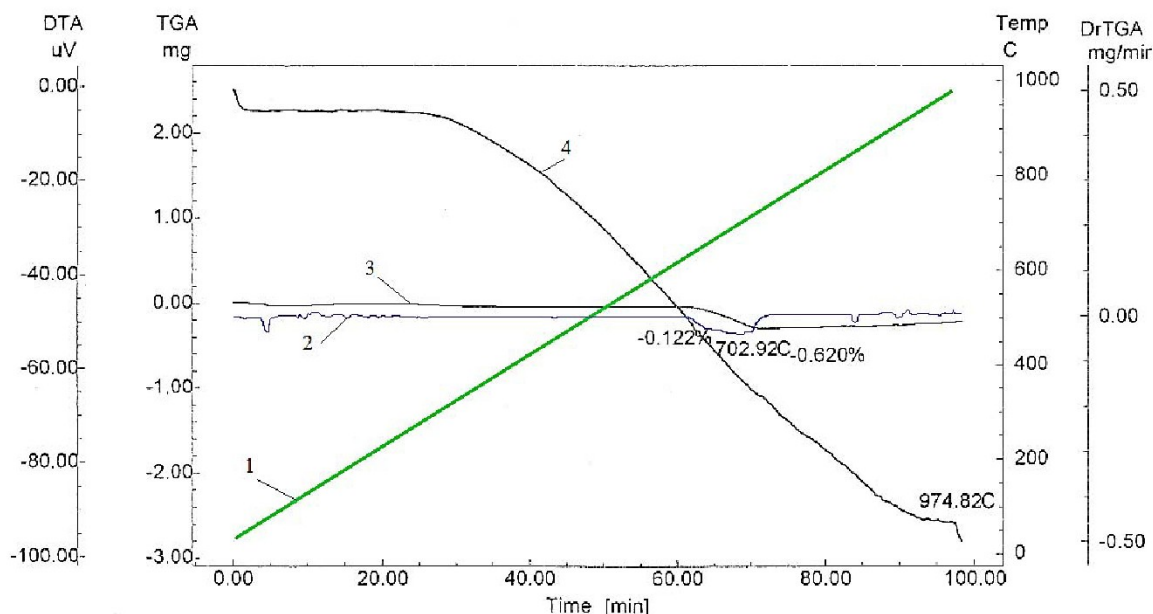


Рис.5. Дериватограмма зольных микросфер Беловской ГРЭС
1 – температурная линия, 2 – ДТА, 3 – ТГ, 4 – ДТГ

Насыпная плотность исследуемых зольных микросфер равна $0,38 \pm 0,05$ г/см³, плотность материала оболочек – $2,4 \pm 0,12$ г/см³.

Для оценки удельной поверхности и пористости зольных микросфер были получены: изотерма сорбции, графики распределения пор, представленные на рис. 3, 4.

Из приведённых данных следует, что исследуемые зольные микросферы имеют смешанный тип пор. На это указывает s-образный вид изотермы с сорбционным гистерезисом (рис. 3). По принятой классификации изотерм адсорбции-десорбции наличие гистерезиса характерно для мезопористых материалов. Однако адсорбционная ветвь изотермы имеет вогнутый характер относительно оси P/P₀ и протяженный прямолинейный участок, что указывает на наличие макропор в образце. Размеры пор изменяются в пределах от 3 до 100 нм, что соответствует мезо- и макропорам. Средний размер пор – 11 нм. Удельная поверхность составила $2,5$ м²/г. Объем пор микросфер по данным метода БЭТ составляет $0,002$ см³/г. В то же время, влагоемкость образца (удельное количество влаги, поглощенной порами материала) составляет $0,8 \pm 0,05$ см³/г, что значительно превышает значение объема пор, измеренного методом БЭТ. Можно предположить, что разница между этими значениями, является характеристикой объема полостей внутри микросфер.

Химический состав зольных микросфер Беловской ГРЭС представлен в табл. 2.

Сопоставление с химическим составом зольных микросфер показывает, что он соответствует приведённым в литературе данным [1-6], к особенностям относится повышенное содержание соединений титана.

Природу поверхности минеральных наполни-

телей определить довольно сложно. Поэтому принято оценивать суммарную химическую природу, степень загрязнения по значению pH водной вытяжки из наполнителя. В данном случае значение pH=6, т.е. поверхность частиц исследуемых зольных микросфер является слабокислой.

Содержание влаги и летучих продуктов в зольных микросферах составляет $0,18 \pm 0,005$ %, что указывает на необходимость сушки при получении ПКМ с содержанием наполнителя более 12-15%. Повышенное содержание влаги в наполнителе в первую очередь будет влиять на характер взаимодействия полимерной матрицы и наполнителя. Во-вторых, сверхнормативное содержание влаги и летучих (более 0,02 %) приводит к образованию пор, пустот на границе раздела полимер – наполнитель и, как следствие, может вызывать снижение эксплуатационных свойств ПКМ (твёрдость, прочность), ухудшать внешний вид (пористость, вздутие).

Стандартная температура удаления влаги и летучих продуктов 105°C , диапазон температур переработки большинства полимеров в изделия $190\text{--}400^\circ\text{C}$, поэтому для исследования поведения зольных микросфер при нагревании получена дериватограмма, представленная на рис. 5.

Анализ полученной кривой ДТА показывает, что исследуемый материал сохраняет термостабильность в области температур переработки полимерных материалов. Отмечаемая потеря массы составляет 0,62% при температурах от 650 до 720°C и обусловлена дегидратацией оксидов металлов.

ВЫВОДЫ

Определены характеристики зольных микросфер Беловской ГРЭС как минерального дисперс-

ного наполнителя полимеров: форма частиц, размер и распределение частиц по размерам, удельная поверхность, размеры и вид пор, насыпная плотность, рН поверхности, поведение при нагревании.

Уровень значений этих характеристик позволяет отнести зольные микросферы Беловской ГРЭС к крупнодисперсным наполнителям, с пористыми сферическими частицами, обладающими слабокислыми свойствами поверхности. Особен-

ностью зольных микросфер является низкая плотность, термостабильность в широком интервале температур, наличие пористых частиц. Данные характеристики позволяют рекомендовать этот наполнитель для получения полимерных композиционных материалов с низкой плотностью, термостойких, с регулируемыми значениями плотности и содержания полимерного связующего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилин, Л.Д. Полые микросферы из зол-уноса – многофункциональный наполнитель композиционных материалов / Л.Д. Данилин, В.С. Дрожжин, М.Д. Куваев и др. // Цемент и его применение. – 2012. – № 4. – С. 100-105.
2. Самороков, В.Э. Использование микросфер в композиционных материалах / В.Э. Самороков, Е.В. Зелинская // Вестник ИрГТУ – 2012. – Т. 68. – № 9. – С. 201-205.
3. Микросферы алюмосиликатные (зольные микросферы) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.microspheres.ru> [18.06.2013]
4. Варламова, Л.П. Влияние алюмосиликатных микросфер на физико-механические и реологические свойства жёстких пенополиуретанов / Л.П. Варламова, А.С. Аверченко, Ю.Д. Семчиков и др. // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 3. – С. 502-504.
5. Микросферы зольные ТЕРМОДОН [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.endoterm.com.ua/product/mikrosfera.php> [18.06.2013]
6. Пименов, В.Г. Физико-химические свойства поверхности зольных микросфер по данным обращенной газовой хроматографии / В.Г. Пименов, И.В. Никулин, В.С. Дрожжин, А.М. Сахаров // Химия твёрдого топлива. – 2005. – № 3. – с. 83-92.
7. Панкова, М.В. Состав, строение и физико-химические свойства микросферических мембран и композитных сорбентов на основе узких фракций зольных микросфер. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. к.х.н. – Красноярск, 2011. – 21 с.
8. Аристовская, Л.В. Практикум по полимерному материаловедению / Л.В. Аристовская, П. Г. Бабаевский, С.Н. Власов и др. - М.: Химия, 1980. – 256 с.
9. Власов, С. В. Основы технологии переработки пластических масс. / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнёв и др. - М.: Мир, 2006. – 600 с.

□ Авторы статьи:

Теряева
Татьяна Николаевна,
д.т.н., проф. каф. пластмасс и инженерной защиты окружающей среды
КузГТУ,
e-mail: tnt.tppm@kuzstu.ru

Костенко
Ольга Васильевна,
к.т.н., доцент каф. пластмасс и инженерной защиты окружающей среды
КузГТУ,
e-mail: kov.tpp@kuzstu.ru

Исмагилов
Зинфер Ришатович,
д.х.н., чл.-корр. РАН, директор Института углехимии и химического материаловедения СО РАН,
e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

Шикина
Надежда Васильевна,
ведущий инженер ИК СО РАН,
e-mail: shikina@catalysis.ru

Рудина
Нина Анатольевна,
– младший научный сотрудник ИК СО РАН
e-mail - rudina@catalysis.ru

Антипова
Вера Алексеевна,
магистрант каф. пластмасс и инженерной защиты окружающей среды
КузГТУ,
e-mail: tnt.tppm@kuzstu.ru