

ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ – ПРЕДШЕСТВЕННИК АМОРФНОГО ОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III)

The composition phosphate cellulose (powder) – iron hydroxide with a various ratio of components is received. Thermogravimetric researches of a composition are carried out in an interval of temperatures 20÷70 °С. It is established, that thermal oxidizing transformations of a composition at annealing temperature of 500 °С result in reception X-ray amorphous iron hydroxide with preservation by it of the powder replica of the cellulose precursor. The assumption is stated, that at thermal oxidizing decomposition of a cellulose phosphate composite occurs chemical modification of a surface formed oxide particles of iron by a layer of iron phosphate that interrupts their integration and crystallization.

Получение полимерных композиций остается актуальной задачей современного материаловедения. В результате сочетания свойств полимера и наполнителя композиция в целом становится новым материалом, пригодным к самостоятельному практическому применению. В некоторых случаях полимерная композиция является основой для создания других материалов с уникальными свойствами. Примером может служить использование такого природного полимера, как целлюлоза, для получения соледержащих композиций и превращения их путем пиролиза в зависимости от среды в металлоуглеродные материалы [1], волокна тугоплавких оксидов [2] и сложные оксидные соединения [3].

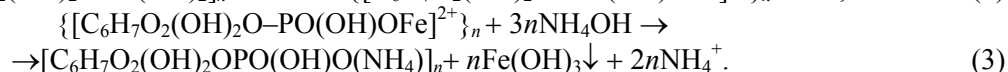
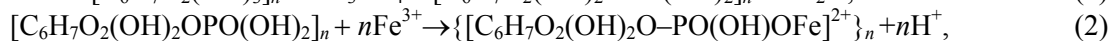
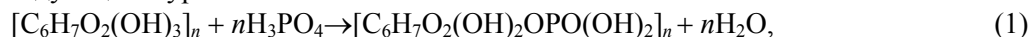
Нами создана композиция, представляющая собой фосфатцеллюлозу (ФЦ), наполненную гидроксидом железа(III), и проведены исследования ее термических твердофазных превращений.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала была взята хлопчатобумажная ткань, отвечающая структуре целлюлозы-I, и полученная на ее основе путем гидролиза микрокристаллическая целлюлоза. Гидролиз целлюлозы-I до «предельной» степени полимеризации осуществлялся 10 % водным раствором азотной кислоты при кипячении в течение 30 мин [4]. Выход микрокристаллической (порошковой) целлюлозы составил 91 мас. %.

Фосфорнокислые группы в микрокристаллическую целлюлозу вводились путем ее обработки ортофосфорной кислотой в присутствии мочевины [5]. С этой целью образцы порошковой целлюлозы пропитывали водным раствором мочевины и ортофосфорной кислоты при определенных соотношениях компонентов, отжимали от избытка раствора, сушили при температуре 70÷80 °С и нагревали при температуре 140 °С в течение 150 мин. Обменная емкость ФЦ, определенная по гидроксиду натрия [6], составляла 1,40 ммоль/г.

Получение композита ФЦ проводилось в два этапа: сначала в состав ФЦ вводили катионы железа посредством ионообменной сорбции из 0,25 моль·л⁻¹ водного раствора хлорида железа, затем следовала обработка солевой формы ФЦ 3 М водным раствором аммиака, в результате чего в полимерной матрице происходило высаживание гидроксида железа. Протекающие при этом реакции в общем виде можно представить следующими уравнениями:



Путем многократной сорбции ФЦ катионов железа и высаживания последних в полимерной матрице в виде гидроксида железа нами были получены образцы с различным количеством железосодержащего компонента.

Методика, заключающаяся в чередовании циклов сорбция – высаживание, позволяла ввести в полимерную матрицу количество катионов железа, значительно превосходящее обменную емкость полимерного катионита. Ионогенные группы ФЦ при данной методике использовались как своеобразный «насос», работа которого заключалась в заполнении полимерной матрицы железосодержащей фазой. Как показали опыты, даже при многократно повторяющихся циклах сорбция – высаживание образующийся гидроксид железа полностью не удаляется из образца композита при тщательной промывке дистиллированной водой.

На рис. 1 представлена зависимость массовой доли (%) гидроксида железа в композите от числа циклов сорбция – высаживание. Определение гидроксида железа осуществлялось комплексометрическим методом, основанным на титровании железа(III) раствором трилона Б при pH 1,5÷2,0 в при-

* Авторы статьи – сотрудники НИИФХП БГУ.

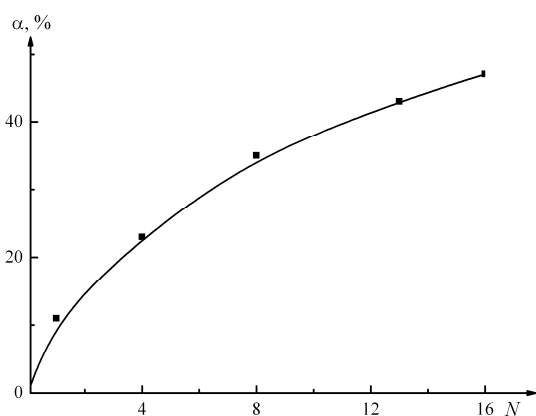


Рис. 1. Зависимость массовой доли $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в ФЦ композите от числа циклов (N) сорбция – высаждение

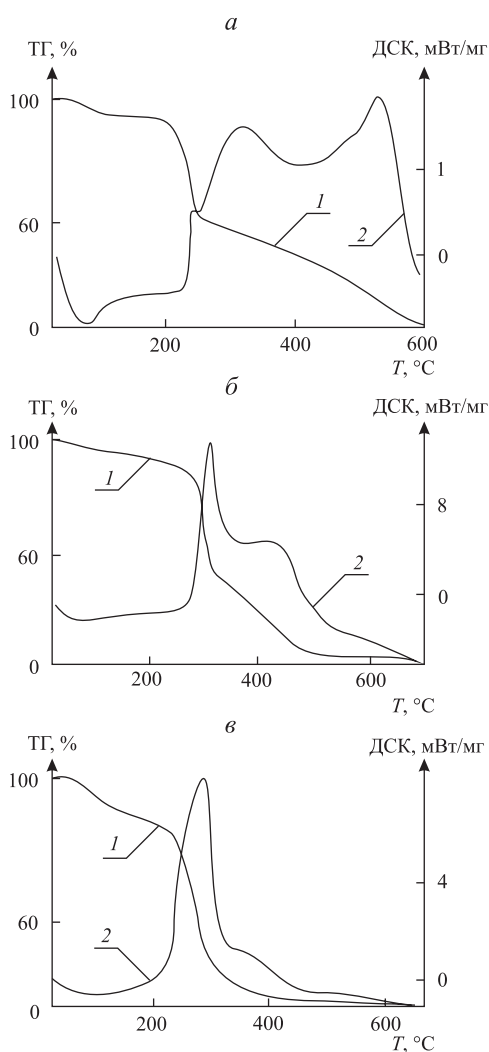


Рис. 2. Кривые ТГ (1) и ДСК (2): порошковая ФЦ (а), композит ФЦ – гидроксид железа (один цикл сорбция – высаждение) (б), композит ФЦ – гидроксид железа (16 циклов сорбция – высаждение) (в)

сутствии сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора [7]. Содержание фосфора в композите определялось весовым методом [8] путем растворения твердого остатка после терморазложения композита в соляной кислоте (1:1) и высаждения фосфора в виде фосфата магния и аммония.

Термообработка композиционных образцов проводилась в термопечи на воздухе со скоростью 10 град/мин, и по достижении конечной температуры отжига следовала изотермическая выдержка образцов в течение 30 мин. Максимальная температура термообработки ФЦ с различным наполнением ее гидроксидом железа определялась методом термогравиметрии (ТГ) при сжигании образца в атмосфере кислорода на совмещенном термоанализаторе NETZSCH STA 449С (Германия) по практически полному прекращению потери массы образцами. На термоанализаторе выявились также тепловые эффекты (дифференциальная сканирующая калориметрия – ДСК), сопровождающие максимальную потерю массы.

Фазовый состав образцов анализировался на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием фильтрованного железом CoK_α -излучения с длиной волны 1,78896 Å.

Основные закономерности термических превращений ФЦ и композита ФЦ с гидроксидом железа получены нами при анализе их ТГ и ДСК кривых (рис. 2). Как видно из рис. 2, введение гидроксида железа в матрицу ФЦ в соответствии с уравнениями (2), (3) существенно изменяет характер ее кривых ТГ и ДСК. Экзотермические максимумы ФЦ с пиками 245, 318 и 532 °С, связанные с основной потерей массы, для композита с минимальным количеством гидроксида железа (один цикл сорбция – высаждение) перераспределяются по интенсивности: возрастает интенсивность низкотемпературного максимума и убывает высокотемпературных максимумов с некоторым смещением по температурной шкале. Для ФЦ с максимальным количеством гидроксида железа (16 циклов сорбция – высаждение) фиксируется практически лишь один интенсивный экзотермический максимум с пиком 290 °С, т. е. процесс разложения композита в целом приобретает кооперативный характер.

Некоторым подтверждением кооперативности процесса термического разложения композита в области температур 240÷320 °С, когда (см. рис. 2 в) завершается основная потеря массы и проявляется экзотермический эффект с пиком 290 °С, служит тот факт, что в этом процессе участвует не только

ФЦ-матрица, но и наполнитель. На рентгенограмме такого образца присутствуют слабые рефлексы гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), которые по достижении температуры 500 °С исчезают. Вероятно, экзотермиче-

ский эффект при 290 °С способствует разложению $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и образованию гематита не при 500 °С (справочные данные), а при более низких температурах. Отмеченная нами слабая степень его структурной упорядоченности объясняется диспергирующей ролью ФЦ-матрицы в момент ее разложения.

Процесс разложения ФЦ-композиата не заканчивается в области температур 240÷320 °С. Железо-содержащая композиция ФЦ оказывается более термически устойчивой, чем схожий композит для целлюлозы [9]. В интервале 320÷500 °С образец продолжает терять в массе около 10 мас. %, что связано с выгоранием углеродного остатка. Практически прекращение потери массы образцами наблюдается уже при 500 °С. Исключение составляет образец, полученный после проведения одного цикла сорбция – высаживание. Прекращение потери массы в этом образце наступает при 700 °С с изотермической выдержкой при данной температуре не менее 2 ч, что, вероятно, связано с необходимостью достижения более высоких температур и продолжительности отжига для полного выгорания конденсированного углерода.

Интересно, что на его рентгенограмме наряду с неустановленной фазой при 2θ , равном 41,8; 34,6 и 24,8°, появляются достаточно интенсивные рефлексы отражения от плоскостей фосфата железа гексагональной сингонии (рис. 3, кривая 1). Фаза гематита на рентгенограмме не проявляется, хотя для превращения гидроксида в оксид железа достаточно температуры 500 °С. Так, на рентгенограмме контрольного образца, полученного высаживанием

гидроксида железа из 0,25 М раствора хлорида железа 3 М раствором аммиака и подвергнутого термообработке при 500 °С, т. е. при температуре более низкой, чем в испытуемом образце, появляются рефлексы плоскостей отражения, характерные для гематита при 2θ , равном 28,1; 38,7; 41,6; 47,8; 58,1; 63,7° (рис. 4, кривая 1). Средний размер кристаллов, определенный по формуле Шеррера [10], составляет 20 нм. Отсутствие на рентгенограмме образца фазы оксида железа также не может быть связано с полным расхождением его в реакции образования фосфата железа. Исходя из содержания фосфора в ФЦ (0,78 ммоль/г), возможно образование 0,78 ммоль/г фосфата железа ($\text{P} \rightarrow \text{FePO}_4$). В то же время на образование 0,78 ммоль/г фосфата железа требуется 0,78 ммоль/г гидроксида железа или 0,39 ммоль/г Fe_2O_3 ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FePO}_4$). По данным химического анализа, количество введенного в ФЦ гидроксида железа за первый цикл сорбция – высаживание составляет 1,11 ммоль/г. Отсюда следует, что образец содержит некоторый избыток (0,33 ммоль/г) гидроксида железа, т. е. более, чем это необходимо по стехиометрии реакции образования фосфата железа. Из приведенных расчетов также следует, что мольная доля оксида железа в конечном продукте термических превращений первого образца должна составлять не менее 0,175 (примерно 18,3 мас. %). Аналогичные расчеты, проведенные для композита, полученного после проведения 16 циклов сорбция – высаживание, показывают, что конечный продукт термоотжига должен содержать примерно 71,1 мас. % Fe_2O_3 .

Можно полагать, что отсутствие на рентгенограмме композита ФЦ с минимальным количеством высаженного гидроксида железа (один цикл сорбция – высаживание), подвергнутого термической обработке, фазы оксида железа может быть связано как с диспергирующей ролью ФЦ-матрицы, сохраняющей частицы оксидной фазы в тонкодисперсном состоянии, так и химической модификацией поверхности частиц оксида железа фосфатом железа, что препятствует их укрупнению и кристаллизации.

Повышение содержания гидроксида железа в образцах ФЦ-композиции (2–3 и более циклов сорбция – высаживание) и последующая их термообработка до температуры 500 °С также не приводит к появлению на рентгенограммах кристаллической фазы оксида железа. В качестве примера на рис. 4 приведена рентгенограмма композита ФЦ, полученного после проведения 13 циклов сорбция – высаживание. Рентгенограмма содержит лишь рефлексы при брэгговских углах 17,2, 19,5 и 26,7°, характерные для целлюлозы-I (см. рис. 4, кривая 2). Рефлексов от плоскостей отражения неорганической

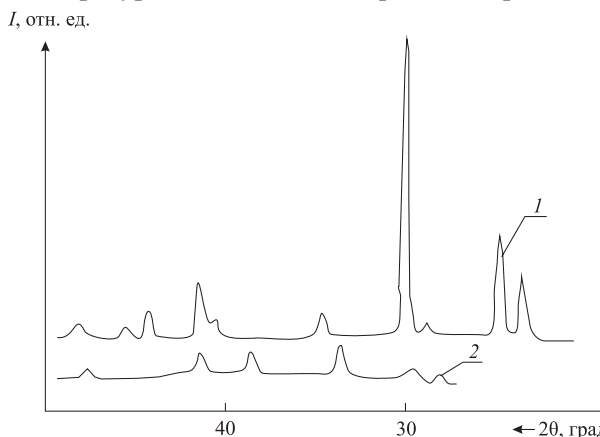


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов термических превращений на воздухе при 700 °С ФЦ композита с массовой долей гидроксида железа 11,8 (1) и 43,0 % (2). 1 – интенсивность сигнала, 2θ – угол Брэгга

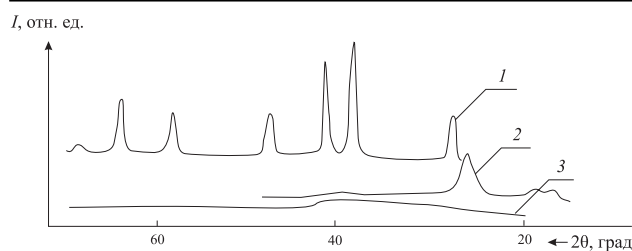


Рис. 4. Дифрактограммы: α - Fe_2O_3 (контрольный образец) (1), ФЦ композита с массовой долей гидроксида железа 43 % до и после термического разложения на воздухе при 500 °С соответственно (2) и (3)

составляющей, осажденной в полимерной матрице, на рентгенограмме не наблюдается. Термообработка такого образца до температуры 500 °С приводит лишь к исчезновению на его рентгенограмме рефлексов плоскостей отражения целлюлозы-I, рефлексы, относящиеся к гематиту, отсутствуют – образец остается практически рентгеноаморфным (см. рис. 4, кривая 3). Обращает на себя внимание тот факт, что образец композита с максимальным количеством высаженного гидроксида железа (13–16 циклов сорбция – высаждение), подвергнутый термообработке до 700 °С, не

содержит кристаллической фазы фосфата железа, на его рентгенограмме (см. рис. 3, кривая 2), в отличие от первого образца, проявляется фаза гематита с малой степенью упорядочения. Отсюда можно заключить, что определенное содержание в образце оксида железа препятствует кристаллизации фосфата железа, сохраняя его в рентгеноаморфном состоянии вплоть до температуры отжига 700 °С, даже несколько превышающей температуру образования гексагональной модификации фосфата железа (600 °С).

Таким образом, исследование термических твердофазных превращений композита ФЦ – гидроксид железа позволило получить рентгеноаморфный оксид железа, что в связи с высокой скоростью кристаллизации оксидов вообще и оксидов железа в частности представляет собой сложную технологическую задачу. В то же время рентгеноаморфные либо нанокристаллические частицы оксида железа, обладающие высокой реакционной активностью, являются в ряде случаев наиболее приемлемой формой применения.

Необходимо отметить, что наличие в составе синтезированного нами рентгеноаморфного оксида железа примесей фосфата железа конечно же снижает диапазон его технического использования, однако не исключает его применение, например, в качестве синергиста в антипиреновых составах, поскольку фосфаты металлов сами по себе являются антипиренами.

Таким образом, нами 1) получен композиционный порошковый материал ФЦ – гидроксид железа(III) с различным соотношением компонентов;

2) показано, что при термической обработке ФЦ-композита до 500 °С образуется рентгеноаморфный оксид железа, при более высоких температурах отжига (700 °С) в зависимости от степени заполнения композита гидроксидом железа в продуктах отжига фиксируется либо фосфат железа, либо фаза гематита;

3) образование рентгеноаморфного оксида железа при термическом разложении композита ФЦ – гидроксид железа связано с диспергирующей ролью ФЦ-матрицы по отношению к образующимся частицам оксида железа и химической модификацией поверхности оксидных частиц фосфатом железа.

1. Ермоленко И. Н., Люблинер И. П., Гулько И. В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Мн., 1982.

2. Ермоленко И. Н., Ульянова Т. М., Витязь П. А., Федорова И. Л. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы. Мн., 1991.

3. Соловьева Л. В., Башмаков И. А., Капуцкий Ф. Н. // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 3. С. 57.

4. Герт Е. В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 78.

5. Ермоленко И. Н. Новые волокнистые сорбенты медицинского назначения. Мн., 1978.

6. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М., 1976.

7. Метод определения оксида железа(III). Межгосударственный стандарт: ГОСТ 2642.5-97. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Метод определения оксида железа(III): введ. 01.04.2001. Мн., 2001.

8. Шарло Г. Количественный анализ неорганических соединений: в 2 ч. М., 1969. Ч. 2. С. 1082.

9. Башмаков И. А., Тихонова Т. Ф., Соловьева Л. В. др. // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып. 11. С. 1882.

10. Кропотин О. В., Суриков В. И., Калистратова Л. Ф. // Вестн. Омск. ун-та. 1997. Вып. 3. С. 33.

Поступила в редакцию 19.11.09.

Игорь Аркадьевич Башмаков – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Татьяна Федоровна Тихонова – младший научный сотрудник.

Кирилл Анатольевич Селевич – младший научный сотрудник.

Любовь Васильевна Соловьева – научный сотрудник.

Федор Николаевич Капуцкий – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом физико-химии полисахаридов.