

РАДИАЦИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ АДСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

*Н.П.Кулиш, Л.Я.Танцюра, Т.П.Танцюра, О.П.Дмитренко, В.В.Шлапацкая
Киевский национальный университет им.Тараса Шевченко*

Проводили дослідження впливу γ -опромінення на пористу структуру активованих вуглицевих волокон (АВВ) методом малокутової рентгенівської дифрактометрії. Було виявлено, що опромінення приводить до додаткової аморфізації волокон шляхом подрібнення кристалітів на фрагменти. Вигорання радикалів в присутності кисню повітря викликає розпушення аморфних прошарків і при збільшенні часу активування сприяє зростанню загального об'єму великих пор, що веде до покращення адсорбційних характеристик вуглицевих волокон.

Проводили исследования влияния γ -облучения на пористую структуру активированных углеродных волокон (АУВ) методом малоугловой рентгеновской дифрактометрии. Было выявлено, что облучение приводит к дополнительной аморфизации волокон путем измельчения кристаллитов на фрагменты. Выгорание радикалов в присутствии кислорода воздуха вызывает разрыхление аморфных прослоек и при увеличении времени активирования способствует возрастанию общего объема больших пор, что ведет к улучшению адсорбционных характеристик углеродных волокон.

Investigations of γ -irradiation influence on porous structure of activated carbon fibrils (ACF) by a small-angle X-ray diffraction method. It has been detected that the irradiation leads to additional amorphousing of fibrils by a comminution of crystal grains on fragments. The burnup of radicals at the presence of oxygen of air induces friabling of amorphous interlayers and at increasing of activation time redound to increase of total volume of larger pores, that carries on to improving the adsorption characteristics of carbon fibrils.

Перспективний спосіб очистки і утилізації за- грязнених промислових сточних вод ґрунтується на використанні фільтрів із тканих вуглеродних матеріалів як адсорбентів органічних речовин, важких металів і інших примісесей. Важною характеристикою вуглеродних волокон, використовуваних в виробництві таких матеріалів, є їх пориста структура і обумовлені нею адсорбційні характеристики [1]. Суттєвний вплив на них може мати радіаційна модифікація вихідного сировини, що пов'язано з особливостями взаємодії іонізуючого випромінювання з різними фрагментами його мікрогетерогенної структури.

Ціль нинішньої роботи – дослідження впливу облучення на структуру вихідних гідратцелюлозних волокон, що необхідно для створення ефективних способів їх переробки в вуглеродні волокна з заданими фізико-хімічними властивостями. Всі зразки активованих вуглеродних волокон (АУВ) отримували за двоетапної схеми. Спочатку проводили карбонізацію вихідних і облучених γ -фотонами гідратцелюлозних волокон при температурі 800 К в вакуумі ($P=7\cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.), а потім карбонізовані волокна активували в спеціальній кварцевій ампулі двоокисом вуглецю при температурі 950 К до різної ступеня активування (обґара).

Ступінь активування в АУВ розраховували по зміні густоти карбонізованих волокон в відповідності до наступного рівняння:

$$\alpha = \frac{\delta_K(100 - A_K^3) - \delta_{УВ}(100 - A_{УВ}^3)}{\delta_K(100 - A_K^3)} \cdot 100$$

де: δ_K ефективна густина карбонізованих волокон; $\delta_{УВ}$ – ефективна густина АУВ; A_K^3 –

вміст золи в карбонізованих волокнах в масових відсотках; $A_{УВ}$ – вміст золи в АУВ в масових відсотках.

Для отримання адсорбційної характеристики АУВ визначали їх адсорбційну здатність по йоду і бензолу [2]. Облучення вихідних гідратцелюлозних волокон проводили на повітрі з допомогою джерела ^{60}Co . Рентгенодифрактометричні вимірювання здійснювали в області великих кутів на установці ДРОН-3, а в області малих кутів – на автоматичному малокутовому дифрактометрі ДРАМ-2. Використовували випромінювання $\text{CuK}\alpha$; монохроматизація забезпечувалась Ni -фільтром. Аналіз великокутових рентгенодифрактограм показує, що облучення γ -фотонами приводить до зменшення ступеня кристалічності волокон, збільшенню дефектності кристалітів і дезорієнтації їх відносно осі текстури. Це підтверджують і визначені нами параметри полікристалічної структури вихідних і облучених волокон, представлені в табл.1. Наблюдається зміщення екваторіального рефлексу (101) з збільшенням дози облучення в бік менших кутів (рис. 1), а також зменшення поперечних розмірів кристалітів можуть бути обумовлені розривом структури кристалітів. Природа такого радіаційного розриву не вивчена, однак, можна передбачити, що вона обумовлена руйнуванням молекулярних ланцюгів в кристалічній фазі при облученні, яка викликає збільшення внутрішніх напружень. Релаксація цих напружень приводить до розщеплення кристалітів вздовж напрямку, що збігається з осями ланцюгів макромолекул, і, в кінцевому підсумку, обумовлює появу продольних мікротріщин. В подальшому в процесі карбонізації і активації ці тріщини розвиваються в мікропори.

Таблица 1

Параметры поликристаллической структуры гидратцеллюлозных волокон и их изменение с увеличением дозы облучения

D, МГр	Степень кристалличности K, %	Поперечные размеры кристаллитов $a_{(101)}$ Å	Продольные размеры кристаллитов $L_{(020)}$ Å	Средний угол разориентации кристаллитов $\varphi_{(101)}$ град	Интенсивность рефлекса (101), отн. ед.
0	42	54	179	11	1,00
0,2	40	54	177	15	0,97
0,8	31	49	174	31	0,86
1,6	20	32	177	68	0,52
3,5	-0	-	178	-	-0
5,0	-0	-	-	-	-0

Возрастание количества микропор в АУВ после облучения гидратцеллюлозных волокон подтверждается резким увеличением интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния. Так, сопоставим экспериментальные кривые малоуглового рассеяния после вычитания фонового рассеяния, сглаживания и учета коллимационных искажений по методике [3] для исходного волокна и облученного (при накопленной дозе $D=1,6$ МГр) после его карбонизации и активации, которые приведены на рис. 2.

Обе кривые $I(\varphi)$ имеют диффузный характер, что свидетельствует о неупорядоченном расположении пор различного размера вдоль оси волокна. Для обработки экспериментальных данных использовали метод касательных Гинье [4] и метод

Хоземанна [5]. Для этого строится график зави-

симости $\ln I(\varphi)=f(\varphi^2)$.

Только в случае монодисперсной системы частиц на графике получится прямая, причем тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{4\pi^2 R_0^2}{3\lambda^2}$$

однозначно определяет радиус рассеивающей частицы

$$R_0 = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{-3 \operatorname{tg} \alpha}$$

Однако, если рассеивающие частицы состоят из нескольких фракций, то частицы каждой фракции дают свое рассеяние, свою прямую на графике $\ln I(\varphi)=f(\varphi^2)$ и все они, складываясь, образуют кривую, которая выпуклостью обращена к началу координат.

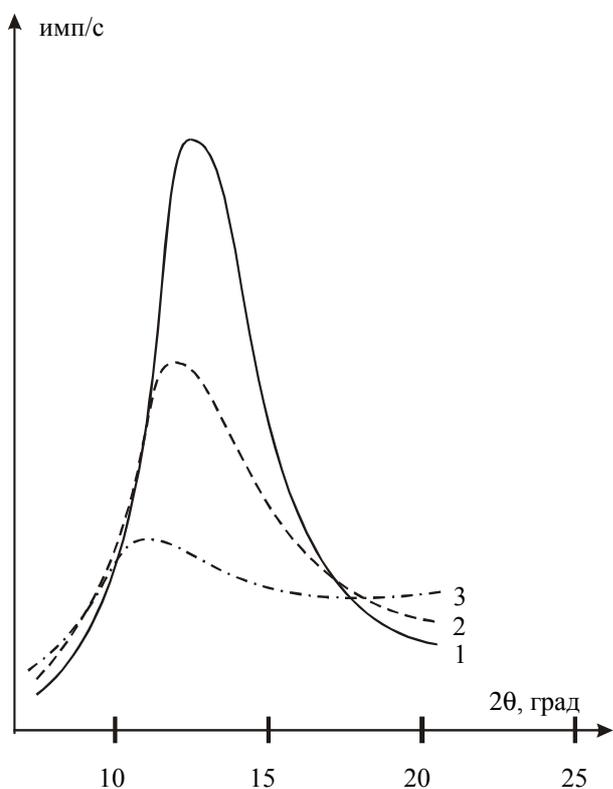


Рис. 1. Влияние облучения на распределение интенсивности в основном экваториальном рефлексе (101): $D=0$ (1), 0,8 (2), 1,6 МГр (3)

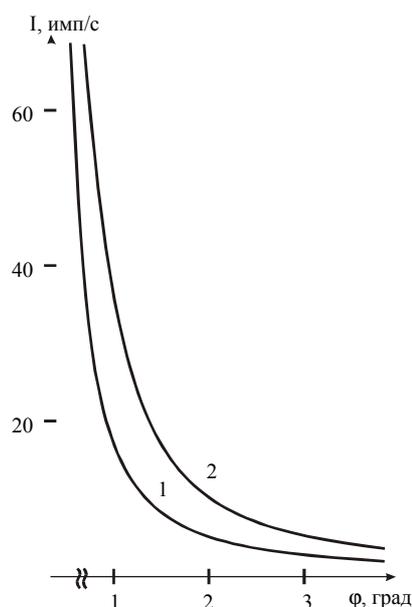


Рис. 2. Малоугловая кривая рентгеновского рассеяния АУВ, приведенная к точечной коллимации: 1 – необлученные волокна АУВ; 2 – облученные ($D=1.6$ МГр) АУВ

Очевидно, что только при самых больших углах можно ожидать прямолинейности кривой в результате рассеяния самыми маленькими частицами. Поэтому для такой системы частиц достаточно удобным методом интерпретации является метод последовательных касательных, который заключается в следующем: прямолинейный участок кривой графика $\ln I(\varphi) = f(\varphi^2)$ при больших углах рассеяния j продолжается до пересечения с осью координат.

Из наклона этого участка находят радиус инерции для самых мелких частиц, которые есть в образце. Затем проводят вычитание интенсивности рассеяния $I_1(\varphi)$ частицами наименьшего размера из общей интенсивности $I(\varphi)$ и получают кривую рассеяния всеми частицами, кроме наименьших. К этой разностной кривой применяется тот же метод выделения размеров наименьших частиц. Такой прием применяют столько раз, сколько необходимо, чтобы разностная кривая оказалась прямой линией. Тогда ее наклон определит радиус инерции наибольших частиц.

Последовательное применение метода касательных к полученным кривым рассеяния позволило вы-

явить пять значений радиусов инерции R_U и относительных объемов $(NV)_{отн}$, что также свидетельствует о полидисперсности исследуемых образцов АУВ. В соответствии с принятой классификацией [6] поры радиусом $R_1 = 5 \dots 10 \text{ \AA}$; $R_2 = 10 \dots 14 \text{ \AA}$ отнесены нами к микропорам, а большие $1000 > R_3 > 16 \text{ \AA}$ к переходным. Средний радиус микропор, который определяли из соотношения

$$R_{cp} = R_1 \frac{(NV)_1}{\sum_i (NV)_i} + R_2 \frac{(NV)_2}{\sum_i (NV)_i};$$

$$\sum_i (NV)_i = (NV)_1 + (NV)_2$$

сопоставляли со среднеобъемным значением радиуса \bar{R} , который находили по методу Хоземанна. Оба метода дают близкие результаты (результаты расчетов приведены в табл. 2. Отметим, что увеличение объема больших по размеру микропор при увеличении степени обгара АУВ сопровождается возрастанием относительной дисперсии (g).

Таблица 2

Параметры пористой структуры АУВ

Образцы, №	Величина обгара, ω	Микропоры							Переходные поры	
		Метод Гинье				Метод Хоземанна			$R_3 + R_5, \text{ \AA}$	$(NV) \cdot 10^{-3}$
		$R_1, \text{ \AA}$	$(NV) \cdot 10^{-3}$	$R_2, \text{ \AA}$	$(NV) \cdot 10^{-3}$	$R_{cp}, \text{ \AA}$	$\bar{R}, \text{ \AA}$	g		
Исх.	—	5,2	0,91			5,2	5,1			
1	0,17	6,0	2,37	11,8	0,68	7,3	7,0	0,27	44;103;237	0,31
2	0,38	6,5	2,58	12,2	1,18	8,3	8,1	0,28	46;110;242	0,49
3	0,49	6,8	2,64	12,6	1,30	8,7	8,4	0,31	46;116;247	0,51
4	0,65	7,2	3,38	14,0	1,54	9,3	8,7	0,43	48;121;257	0,54
Облученные $D=5,0 \text{ МГр}$										
1	0,19	8,9	2,76	13,1	2,36	9,5	9,3	0,36	61;193;306	0,47
2	0,40	11,2	2,91	13,9	2,59	12,6	12,3	0,39	72;201;413	0,55
3	0,51	12,0	3,79	14,0	3,37	13,4	13,1	0,42	81;237;406	0,61
4	0,68	12,6	4,48	14,0	4,13	14,2	13,8	0,51	88;259;427	0,70

Вследствие значительной неоднородности пористой структуры АУВ (полидисперсная система) и недостаточного ее развития (так как даже у образца, соответствующего наибольшей величине обгара, объем микропор сравнительно небольшой) влияние интерференции, обусловленной соседними микропорами, бесконечно мало. Это определяет достоверность полученных результатов.

Анализируя приведенные данные, можно сделать заключение, что в процессах карбонизации и активирования происходит термодеструкция полимера в наиболее дефектных областях волокна, неоднородность которых по размерам и является причиной полидисперсности пор. Такими областями могут быть аморфные межкристаллитные прослойки, реакцион-

ная способность которых, очевидно, является наибольшей. Кроме того, небольшие по размерам кристаллиты (наиболее дефектные) также могут быть отнесены к дефектным областям. Поэтому на начальной стадии активирования преимущественно образуются малые поры.

Аморфизация волокон под действием облучения, очевидно, не связана с плавлением определенной части кристаллитов, а обусловлена их дроблением на фрагменты, в которых уже отсутствует трехмерная упорядоченность в расположении звеньев макромолекул. Кроме того, облучение вызывает разрывление аморфных прослоек, вызванное деструкцией макромолекул в присутствии кислорода воздуха. Все это делает самые разупорядоченные и дефектные обла-

сти волокна более доступными для кислорода, что и определяет рост пор вследствие выгорания радикалов. С увеличением времени активирования этот процесс затрагивает все более крупные фрагменты надмолекулярной структуры волокон и соответственно этому увеличивается общий объем более

крупных пор. Таким образом, радиационная модификация гидратцеллюлозных волокон позволяет тонко регулировать пористую структуру АУВ, что проявляется в улучшении их адсорбционных характеристик (табл.3).

Таблица 3

Адсорбционные характеристики АУВ для различных степеней активирования

Радиационная обработка исходных образцов	Степень активирования (обгара), α , мас. %	Адсорбционная способность АУВ по йоду, мас. %	Адсорбционная способность АУВ по бензолу, мас. %
Необлученные	15	76	113
	26	89	161
	38	92	179
Облученные	17	121	238
	29	137	321
	43	154	364

ЛИТЕРАТУРА

1. М.М. Дубинин. *Адсорбция и пористость*: Учебное пособие. М.: «Наука», 1972, 127 с.
 2. П.В. Рябинин, Т.Г. Плаченов, С.Л. Глушанков Исследование пористой структуры и адсорбционных свойств дробленых углеродных адсорбентов, полученных из ископаемых углей // *Углеродистые адсорбенты и их применение в промышленности*. М. 1983, с. 3–19.

3. Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е. Кругляк. *Рентгенографические методы изучения полимерных систем*. Киев: «Наук. думка», 1982, 236 с.
 4. A. Guinier // *Ann. Phys.* 1939, v.12, p.161–167.
 5. R. Hosemann // *Bagchi, Direct analysis of diffraction by matter*; Amsterdam, 1962.
 6. М.М. Дубинин *Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей*. М.: Академия хим. защиты, 1965.