

УДК 553.93/96:553.983:553.97

DOI: 10.17223/24135542/7/2

Л.Б. Наумова¹, Н.П. Горленко², Ю.С. Саркисов², Л.В. Касицкая³

¹*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

²*Томский государственный архитектурно-строительный университет
(г. Томск, Россия)*

³*Henry Company (Toronto, Canada)*

Электрофизические свойства композитов на основе торфа и карбамида

Приведены результаты исследований кинетики процессов структурообразования в композите на основе торфа и карбамида методом измерения объемной и поверхностной электрической проводимости твердотельных образцов. Образцы получены методом прессования торфа с карбамидом, внесенным в концентрациях от 5 до 45 масс. %. Выявлены зависимости электрической проводимости от концентрации карбамида, времени структурообразования, температуры, рассчитаны значения энергии активации процессов. Показано, что для поверхностной электрической проводимости характерна экстремальная зависимость от времени твердения композитов, а для объемной наблюдается колебательный процесс. Выявлено, что в общую проводимость композитов вносят вклад две составляющие: ионная и электронная проводимости. При этом доля электронной проводимости не превышает 15% и за массоперенос в системе в основном отвечают простые и сложные ионы и заряженные комплексы без переноса заряда. Установлено, что отношение объемной и поверхностной электрической проводимостей, а также значений энергии активации, соответствующих процессам структурообразования в интервале от 0 до 28 сут, меняются в пределах $\sigma_v/\sigma_s = (1,43 \times 10^{-8} - 7,32 \times 10^{-11}) / (1,73 \times 10^{-7} - 6,17 \times 10^{-11})$, $E_v/E_s = (87,0 - 155,5) / (30,5 - 119,5)$. Полученные результаты позволяют детализировать развитие процессов структурообразования в торфяном композите.

Ключевые слова: композит; торф; карбамид; электрическая проводимость; структурообразование.

Введение

Синтез твердотельных и влагостойких композитов на основе торфа и карбамида имеет практическое значение, в частности при получении гранулированных ионообменников, строительных материалов и др. Для целенаправленного формирования образцов с заданными эксплуатационными характеристиками необходимо прежде всего исследовать механизм и процессы структурообразования в системе. Процессы структурообразования в торфяных композитах идут не только по пути химического взаимодействия, а осложнены процессами диффузии, адсорбции, массопереноса, массообмена, развитием кооперативных эффектов и др. Учитывая высокую

чувствительность электрической проводимости к весьма незначительным изменениям концентрации носителей зарядов в исследуемой системе, метод кондуктометрии является одним из информативных методов контроля качественных изменений в различных системах. В полидисперсной системе, какой является торф, содержатся многообразные формы связи электролита с составом. При этом могут осуществляться несколько видов электрической проводимости: ионная, электронная, поляронная и молионная, непосредственно связанных с развитием процессов структурообразования. Вклад каждой из составляющих в общую проводимость, ее величина и механизм будут зависеть от многих факторов: во-первых, от свойств самого материала (влажность, видовая принадлежность, строение, состав, степень разложения, зольность, количество и тип обменного комплекса); во-вторых, от условий проведения измерений. Поэтому изучение электрофизических свойств торфяных композитов, несомненно, позволяет получить полезную информацию и на качественном уровне интерпретировать процессы структурообразования модифицированных торфосодержащих композитов.

Цель работы заключалась в исследовании кинетики процессов структурообразования в системе «торф–карбамид–вода» методом измерения поверхностной и объемной электрической проводимости.

Материалы и методы исследования

В качестве природного сырья использовали верховой торф со следующими основными физико-химическими характеристиками (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Физико-химические свойства торфа

Зольность, %	Массовая доля влаги, %	Насыпная плотность, кг/м ³	Степень разложения, %	Примеси в диапазоне концентраций (0,4–0,1) масс. %
3,65±0,03	47,0 ±0,6	395,0±6,0	31,0±2,5	Al, Si, Fe

В качестве связующего компонента применяли карбамид [1].

Торф обрабатывали водным раствором карбамида различной концентрации, затем смесь сушили при температуре 105°C до общей массовой доли влаги 1,0±0,5% с последующим прессованием в таблетки диаметром 2 см и высотой 1 см при давлении 150 кг/см². Полученный твердотельный композит исследовали методом кондуктометрии.

Измерения объемной и поверхностной электрической проводимости образцов проводили с помощью тераметра Е6-13А на постоянном токе по методике [2] с применением трехэлектродной ячейки и термостата ИТИ-4, используя схему, приведенную на рис. 1. Установка позволяет при определенном включении электродов измерять как объемное, так и поверхностное сопротивление образца.

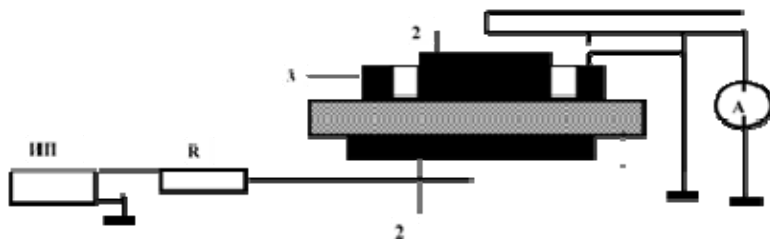


Рис. 1. Схема установки для измерения объемного и поверхностного сопротивления электропроводящих материалов: ИП – регулируемый источник постоянного напряжения; 1 – образец; 2 – измерительные электроды; 3 – охранный контакт

Результаты эксперимента и их обсуждение

В табл. 2 приведены результаты объемной электрической проводимости в зависимости от времени структурообразования. Объемная электрическая проводимость прессованного образца из исходного торфа составляет $3,97 \cdot 10^{-7}$ См/м, значение которой со временем убывает и к 28-м сут твердения становится равным $1,34 \cdot 10^{-10}$ См/м (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Кинетика объемной проводимости твердотельных композитов из торфа

Концентрация водного рас- твора карба- мида, масс. %	Объемная проводимость, см/м					
	Время твердения, сут					
	0	3	7	14	28	60
0	$3,97 \cdot 10^{-7}$	$1,56 \cdot 10^{-7}$	$3,25 \cdot 10^{-8}$	$3,48 \cdot 10^{-9}$	$1,34 \cdot 10^{-10}$	$8,51 \cdot 10^{-11}$
5	$3,43 \cdot 10^{-9}$	$2,10 \cdot 10^{-9}$	$1,48 \cdot 10^{-9}$	$3,23 \cdot 10^{-10}$	$0,69 \cdot 10^{-10}$	$5,19 \cdot 10^{-11}$
15	$2,86 \cdot 10^{-8}$	$3,17 \cdot 10^{-8}$	$1,45 \cdot 10^{-8}$	$3,98 \cdot 10^{-9}$	$2,74 \cdot 10^{-10}$	$2,51 \cdot 10^{-10}$
25	$1,59 \cdot 10^{-8}$	$2,14 \cdot 10^{-8}$	$1,16 \cdot 10^{-8}$	$2,51 \cdot 10^{-9}$	$1,00 \cdot 10^{-10}$	$7,32 \cdot 10^{-11}$
35	$1,43 \cdot 10^{-8}$	$1,73 \cdot 10^{-8}$	$0,90 \cdot 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-9}$	$1,75 \cdot 10^{-10}$	$1,34 \cdot 10^{-10}$
45	$3,60 \cdot 10^{-8}$	$1,18 \cdot 10^{-7}$	$2,18 \cdot 10^{-8}$	$1,64 \cdot 10^{-9}$	$1,51 \cdot 10^{-10}$	$1,23 \cdot 10^{-10}$

Согласно [2], сопротивление торфа в абсолютно сухом состоянии характеризуется величиной порядка 10^{-11} Ом·м и заметно изменяется (увеличивается) при влажности торфа более 45%. Такое первоначальное увеличение проводимости прессованного торфа, безусловно, связано с уменьшением количества газообразной фазы. В то же время развитие межмолекулярных связей, увеличение их энергии и образование различных комплексов приводит к уменьшению значения электрической проводимости в результате уменьшения как подвижности, так и концентрации носителей зарядов.

Если рассматривать торф как двухфазную систему, то ионная проводимость обусловлена ионами металлов и водорода, так как анионами в ос-

новном являются органические макромолекулы. Поскольку авторы [3] полагают, что парамагнетизм торфа связан с развитой системой полисопряженных связей или возникновением комплексов с переносом заряда, то электронная проводимость будет зависеть от длины цепи сопряжения и энергии межмолекулярного перехода.

Таким образом, можно утверждать, что в общую проводимость композитов из торфа вносят вклад в основном две составляющие: ионная и электронная проводимости. При этом дополнительно проведенными экспериментами по методике [4] доказано, что доля последней не превышает 15%. В основном за массоперенос в системе «торф–карбамид–вода» отвечают простые и сложные ионы и заряженные комплексы без переноса заряда.

При модифицировании торфа карбамидом значения проводимости сильно зависят также от концентрации растворов карбамида и времени структурообразования. Объемная электрическая проводимость прессованных композитов уменьшается с увеличением времени твердения для всех исследуемых значений концентрации раствора модификатора за исключением первоначального периода, а именно наблюдается некоторое увеличение проводимости у трехсуточных образцов для интервала концентраций 15–45 масс. % (см. табл. 1).

Зависимость объемной проводимости композитов от концентрации раствора карбамида в различные периоды формирования носят колебательный характер (рис. 2). Минимальные значения проводимости при модифицировании 5%-ным раствором объясняются эквивалентным количеством карбамида по COOH -группам торфа. Сглаживание кривой к 28-м сут твердения говорит о практически полном завершении протекающих здесь процессов.

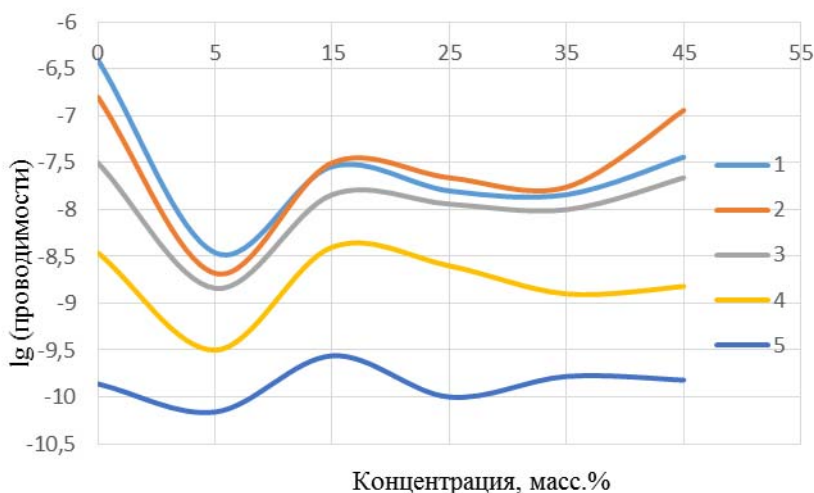


Рис. 2. Зависимость объемной проводимости композитов от концентрации раствора карбамида, см/м: 1 – 0 (сутки твердения); 2 – 3; 3 – 7; 4 – 14; 5 – 28

В отличие от объемной проводимости концентрация раствора карбамида при модификации торфа практически не влияет на значения поверхностной проводимости прессованных композитов (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Кинетика поверхностной проводимости твердотельных композитов из торфа

Концентрация водного раствора карбамида, масс. %	Поверхностная проводимость, см/м					
	Время твердения, сут					
	0	3	7	14	28	60
0	$6,24 \cdot 10^{-7}$	$2,38 \cdot 10^{-7}$	$4,66 \cdot 10^{-6}$	$3,12 \cdot 10^{-10}$	$4,32 \cdot 10^{-11}$	$1,15 \cdot 10^{-11}$
5	$2,21 \cdot 10^{-7}$	$1,49 \cdot 10^{-7}$	$1,56 \cdot 10^{-6}$	$3,98 \cdot 10^{-11}$	$4,16 \cdot 10^{-11}$	$8,85 \cdot 10^{-12}$
15	$1,73 \cdot 10^{-7}$	$1,51 \cdot 10^{-7}$	$5,59 \cdot 10^{-7}$	$0,93 \cdot 10^{-10}$	$6,17 \cdot 10^{-11}$	$2,51 \cdot 10^{-11}$
25	$0,95 \cdot 10^{-7}$	$1,34 \cdot 10^{-7}$	$5,06 \cdot 10^{-7}$	$2,17 \cdot 10^{-10}$	$8,08 \cdot 10^{-11}$	$2,31 \cdot 10^{-11}$
35	$0,77 \cdot 10^{-7}$	$1,37 \cdot 10^{-7}$	$5,33 \cdot 10^{-7}$	$2,31 \cdot 10^{-10}$	$7,84 \cdot 10^{-11}$	$4,30 \cdot 10^{-11}$
45	$1,08 \cdot 10^{-7}$	$1,90 \cdot 10^{-7}$	$5,69 \cdot 10^{-7}$	$2,92 \cdot 10^{-10}$	$6,62 \cdot 10^{-11}$	$2,29 \cdot 10^{-11}$

Известно [5], что если объемная электрическая проводимость больше поверхностной, то это: 1) протонный проводник; 2) типично для полупроводников; 3) анизотропия кристаллов новообразований незначительна. Таким образом, анализируя данные табл. 2 и 3, можно предположить, что в начальные сроки структурообразования преобладает электронный механизм проводимости, а после семи суток твердения – протонный.

Для поверхностной проводимости выявлена характерная зависимость от времени твердения композитов, проходящая через максимум (рис. 3).

Увеличение ее значений к 7-м сут и резкое падение к 14-м подтверждает предположения о том, что в силу наличия градиента влажности образца и воздуха в этот период протекают процессы, в результате которых достигается состояние равновесной влажности. А поглощение влаги, как известно, влияет преимущественно на поверхностную проводимость. Доказательством таких процессов также является изменение массы образца во времени при контакте с воздухом. А именно масса композита увеличивается от первоначальной максимум на 5,50% через 3 сут, на 4,85% – 7 сут, на 3,40% – шесть месяцев. Однако максимальное увеличение поверхностной проводимости наблюдается у семисуточных образцов. По всей видимости, это объясняется наличием индукционного периода у процессов, связанных с увеличением концентрации носителей заряда и возникновением новых межмолекулярных водородных связей.

Изменения электрической проводимости дополняются значениями энергии активации объемной и поверхностной проводимости, которые рассчитывали в работе для прямолинейных участков температурных кривых (табл. 4).

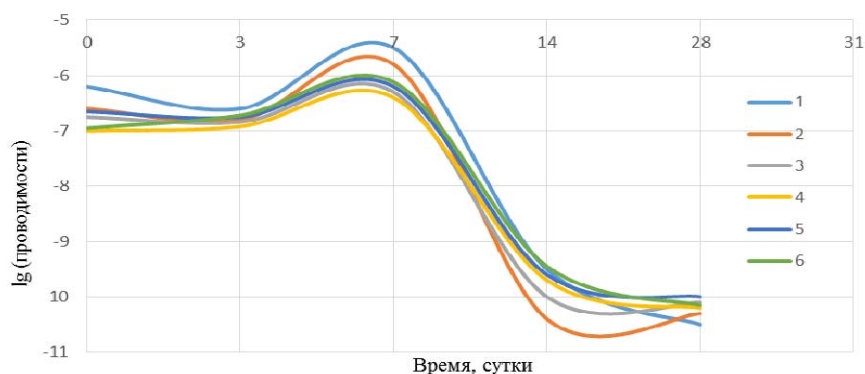


Рис. 3. Зависимость поверхностной проводимости композиций от времени твердения, см/м: 1 – 0 масс. % (концентрация раствора карбамида); 2 – 5 масс. %; 3 – 15 масс. %; 4 – 25 масс. %; 5 – 35 масс. %; 6 – 45 масс. %

Т а б л и ц а 4

Значения энергии активации объемной (E_v) и поверхностной (E_s) электрической проводимости твердотельных композитов на основе торфа в зависимости от времени структурообразования

Концентрация водного раствора карбамида, масс. %	Энергия активации, кДж/моль					
	Время твердения, сут					
	0		7		28	
	E_v	E_s	E_v	E_s	E_v	E_s
0	113,3	45,0	60,0	106,3	75,0	101,9
5	87,0	36,3	86,9	80,8	89,4	70,0
15	122,4	10,7	108,5	149,6	148,2	119,5
25	100,7	30,5	54,7	43,7	155,5	66,9
35	146,6	110,2	137,8	95,8	152,1	126,1
45	143,2	65,8	141,9	40,2	146,4	70,9

В поздние сроки структурообразования (28-е сут) энергия активации объемной электрической проводимости практически не зависит от концентрации модификатора, однако при переходе от 5 к 15 масс. % карбамида наблюдается скачок от 90,0 до 150,0 кДж/моль. Значения скорости процессов для этих же интервалов концентраций изменяется соответственно от 0,7 до 0,4 ед., что указывает на изменение характера химических процессов и преобладание реакций кислотно-основного взаимодействия после достижения концентрации модифицирующей добавки 15 масс. %. Последняя принята нами за критическую концентрацию структурообразования.

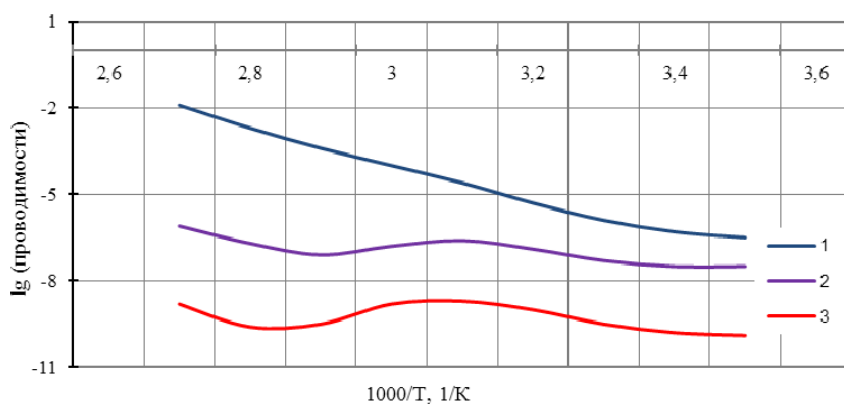


Рис. 4. Температурная зависимость объемной электрической проводимости образцов исходного торфа через: 1 – 0 сут, 2 – 7 сут, 3 – 28 сут твердения

В интервале 293–373°K зависимость $\lg \sigma = f(1/T)$ для всех образцов в 28-суточном возрасте хорошо укладывается на прямую (рис. 4, 5), что позволяет сделать вывод о доминировании одного типа носителей заряда и неизменности механизма электрической проводимости.

Излом на температурных кривых (рис. 4, 5), появляющийся к 7-м сут твердения, и уменьшение значений энергии активации могут быть связаны, во-первых, с достижением температуры стеклования полимерной составляющей и, во-вторых, с удалением влаги при нагревании композитов.

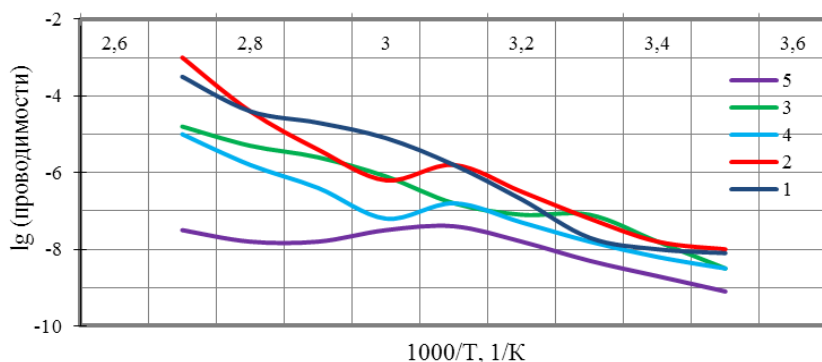


Рис. 5. Температурная зависимость объемной электрической проводимости композитов из торфа, модифицированного: 1 – 5, 2 – 15, 3 – 25, 4 – 35, 5 – 45%-ными растворами карбамида в течение 7 сут твердения

Можно также утверждать, что с увеличением периода структурообразования уменьшение электрической проводимости сопровождается повышением энергии активации вследствие упрочнения структуры и захвата носителей зарядов в органо-минеральные комплексы.

Значительное влияние увеличения влажности композитов на поверхностную проводимость отражается и на температурных зависимостях. Так, к 7-м сут твердения поверхностная проводимость в результате удаления влаги либо сразу уменьшается с повышением температуры в исследуемом интервале (рис. 6, 7), либо после некоторого увеличения стабилизируется, а затем уменьшается.

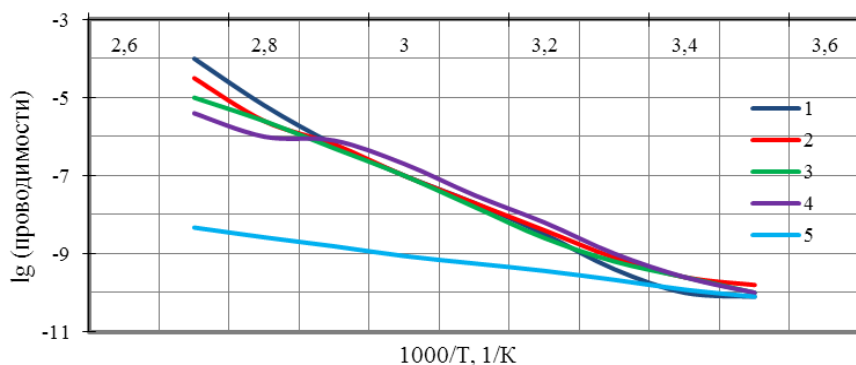


Рис. 6. Температурная зависимость объемной электрической проводимости композитов из торфа, модифицированного: 1 – 5, 2 – 15, 3 – 25, 4 – 35, 5 – 45%-ными растворами карбамида в течение 28 сут твердения

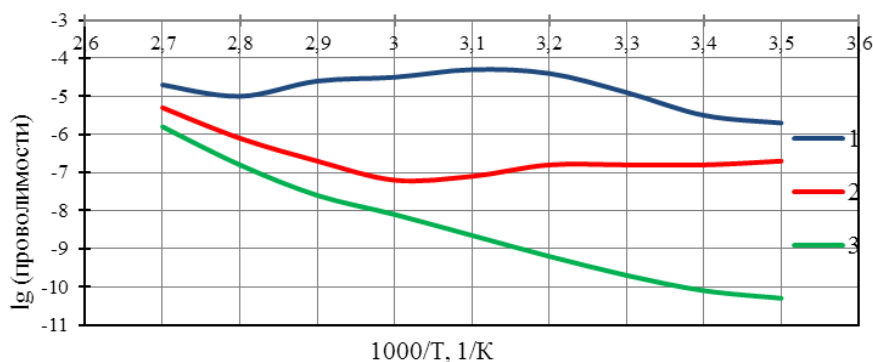


Рис. 7. Температурная зависимость поверхностной электрической проводимости образцов исходного торфа: 1 – 0 сут, 2 – 7 сут, 3 – 28 сут твердения

Для композитов из торфа, модифицированных 35% и 45%-ными растворами карбамида, значение проводимости увеличивается с температурой. Такой характер кривых можно объяснить нестабильностью структуры поверхности, состояние которой при прочих равных условиях зависит от концентрации используемого раствора карбамида и величины скорости удаления воды. Понижение поверхностной проводимости и ее прямоли-

нейная зависимость от температуры в течение 28 сут твердения говорят о практически полном завершении формирования поверхности (рис. 8, 9).

Когда на поверхности отсутствуют адсорбционные проводящие примеси, то значения объемной и поверхностной проводимостей приблизительно равны. В этих условиях существенную роль играют локальные поверхностные уровни. Но достаточно даже тонких слоев воды, чтобы поверхностная электрическая проводимость возросла на порядки.

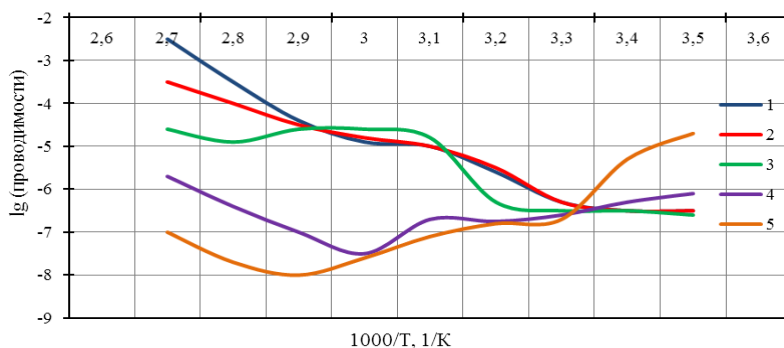


Рис. 8. Температурная зависимость поверхностной электрической проводимости композитов из торфа, модифицированного: 1 – 5, 2 – 15, 3 – 25, 4 – 35, 5 – 45%-ными растворами карбамида в течение 7 сут твердения

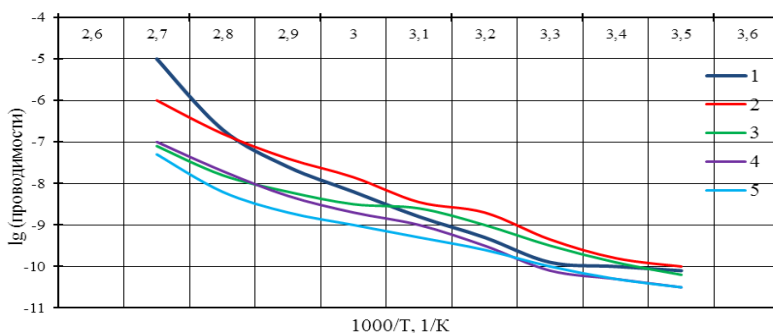


Рис. 9. Температурная зависимость поверхностной электрической проводимости композитов из торфа, модифицированного 1–5, 2–15, 3–25, 4–35, 5–45%-ными растворами карбамида в течение 28 сут твердения

Так как в проведенных экспериментах энергия активации объемной проводимости больше энергии активации поверхностной проводимости (табл. 4), то можно предположить, что прочность химических связей в объеме структуры намного превосходит поверхностные силы. Отсюда следует очень важный для технологии вывод о необходимости дополнительных мер по поверхностному упрочнению торфосодержащих композитов.

Выводы

1. Методом кондуктометрии исследовано влияние карбамида в интервале концентраций 5–45 масс. % на кинетику процессов структурообразования в композитах на основе торфа. Показано, что равновесное состояние в системе достигается в течение длительного времени (более 28 сут).

2. Установлено, что отношение объемной и поверхностной электрической проводимости, а также значений энергии активации, соответствующих процессам структурообразования в интервале от 0 до 60 сут, меняются в пределах $\sigma_v/\sigma_s = (1,43 \times 10^{-8} - 7,32 \times 10^{-11}) / (1,73 \times 10^{-7} - 6,17 \times 10^{-11})$, $E_v/E_s = (87,0 - 155,5) / (30,5 - 119,5)$.

3. Выявлено, что колебания значений объемной и поверхностной электрической проводимости обусловлены возникновением новых межмолекулярных водородных связей в матрице торфа, изменением характера химических процессов и реакций кислотно-основного взаимодействия, изменением концентрации носителей заряда и их захватом в органоминеральные комплексы, обменным взаимодействием карбамида с функциональными группами торфа.

Литература

1. ГОСТ 2081-2010. Карбамид. М. : Стандартинформ, 2010. 21 с.
2. Кабанов А.А. Исследование поверхности твердых тел методом электропроводности // Журнал физической химии. 1979. Т. 53, № 4. С. 817–827.
3. Раковский В.Е., Пигулевская Л.В. Химия и генезис торфа / под ред. А.В. Лазарева. М. : Недра, 1978. 231 с.
4. Раковский В.Е. Биологически активные вещества торфа // Химия и химическая технология : труды Калинин. политехн. ин-та, 1967. Вып. 3. С. 9–16.
5. Крикоров В.С., Колмакова Л.А. Электропроводящие полимерные материалы. М. : Энергоатомиздат, 1984. 176 с.

Авторский коллектив:

Наумова Людмила Борисовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: naumovalb@mail.ru

Горленко Николай Петрович, д-р техн. наук, проф. кафедры химии Томского архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: gorlen52@mail.ru

Саркисов Юрий Сергеевич, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой химии Томского архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: yu-s-sarkisov@yandex.ru

Касицкая Лариса Вячеславовна, научный сотрудник химической лаборатории компании «Генри» (Торонто, Канада). E-mail: kasitskaya@rogers.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 4 (6), 24-34. DOI: 10.17223/24135542/6/3

L.B. Naumova¹, N.P. Gorlenko², Y.S. Sarkisov², L.V. Kasizkaya³

¹*National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

²*Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia)*

³*Henry Company (Toronto, Canada)*

Electrophysical properties of composites based on peat and urea

Obtaining solid-state composites based on peat with the use of chemical additives is one of the necessary conditions for the practical application of natural raw materials in different technologies. To study the processes of structurization in the peat–carbamide–water system, the processes of structure formation of composites based on peat and urea as a bonding agent were studied by the method of measuring volume and surface electrical conductivity. The dependence of the electrical conductivity of samples on the concentration of urea, time for structure formation, and temperature processing of the composite were determined. It is shown that the formation of structures proceeds for more than 28 days. In addition, for surface electrical conductivity, extreme dependence on the time of curing of composites is characteristic, and an oscillatory process is observed for bulk conductivity. The fraction of electronic conductivity does not exceed 15%, and for mass transfer in the system, simple and complex ions and charged complexes without charge transfer basically correspond. It is shown that the ratio of volume and surface electrical conductivity (σ_v/σ_s), and values of activation energy (E_v/E_s) corresponding to processes of structure formation in the time interval from 0 to 28 days, vary within the limits $\sigma_v/\sigma_s = (1.43 \times 10^{-8} - 7.32 \times 10^{-11}) / (1.73 \times 10^{-7} - 6.17 \times 10^{-11})$, $E_v/E_s = (87.0 - 155.5) / (30.5 - 119.5)$. Fluctuation in the values of bulk and surface electrical conductivity are caused by the appearance of new intermolecular hydrogen bonds in the peat matrix, the changing nature of the chemical processes and reactions of the acid–base interaction, the change in the concentration of charge carriers and their capture into organomineral complexes, and the exchange interaction of urea with the functional groups of peat.

Keywords: composite; peat; urea; electrical conductivity; structurization.

References

1. GOST 2081. Karbamid [Carbamide]. M.: Standartinform; 2010. 21 p. In Russian.
2. Kabanov A.A. Issledovanie poverchnosti tverdykh tel metodom elektroprovodnosti [Investigation of the surface of solids by the method of electrical conductivity]. *Russian J. of Phys. Chem. A* 1979;53(4):817-827. In Russian.
3. Rakovskiy V.E., Pigulevskaya L.V. Khimiya i genesis torfa [Chemistry and genesis of peat]. Pod red. A.V. Lazareva. M.: Nedra. 1978. 231 p. In Russian.
4. Rakovskiy V.E. Biologicheski aktivnye veshchestva torfa [Biologically active substances of peat]. V kn.: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. Tr. Kalininskogo politekn. in-ta. 1967;3:9-16. In Russian.
5. Krikorov V.S., Kolmakova L.A. Elektroprovodyashchie polimernye materialy [Electrically conductive polymeric materials]. M.; Energoatomizdat. 1984. 176 p. In Russian.

Information about authors:

Naumova Lyudmila B., Candidate of Chemical Science, docent. Tomsk State University Department of Chemistry (Tomsk, Russia). E-mail: naumovalb@mail.ru

Gorlenko Nikolay P., Doctor of technical science, Professor, Department of Chemistry Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: gorlen52@mail.ru

Sarkisov Yuriy S., Doctor of technical science, Professor, Head of department of chemistry Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Kasitskaya Larisa V., Candidate of Chemical Science, Research associate of chemical laboratory of the Henry company (Toronto, Canada). E-mail: kasitskaya@rogers.com