

DOI: 10.12737/22249

Лопанов А.Н., д-р техн. наук, проф.,
Фанина Е.А., канд. техн. наук, доц.,
Томаровищенко О.Н., ст. преп.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОКОПРОВОДЯЩИХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ И ЭЛЕМЕНТОВ

ox.guzeeva@yandex.ru

Разработаны принципы получения токопроводящих смесей на основе переходных форм углерода, заключающиеся в регулировании электрических характеристик резистивных материалов за счет варьирования их составов, степени гомогенизации и удельной поверхности исходных компонентов. Представлены экспериментальные показатели теплоты смачивания в зависимости от количества функциональных групп на поверхности кварцевого заполнителя. Технология получения токопроводящих смесей должна включать: подготовительные операции исходных материалов, методы и режимы гомогенизации и модифицирования материалов. При выборе методов формования необходимо учитывать электротехнические характеристики композитов. Основные технические параметры, определяющие характеристики образцов: рабочее напряжение (до 36 Вм), температура нагрева (15–40 град), удельная мощность (30–50 Вт/м²).

Ключевые слова: удельная электропроводность, активность поверхностных центров, напряжение сдвига, сухие смеси.

Введение. Основным подходом к созданию технологии новых конкурентоспособных электропроводящих композитов является комплексный метод решения поставленной задачи, заключающийся в использовании фундаментальных методологических основ и результатов прикладных исследований отечественных и зарубежных ученых в области химической технологии материалов и электротехнологий, в частности работы по исследованию синтеза углеродсодержащих токопроводящих материалов пленочного и объемного типов [1, 2]. Анализ технико-эксплуатационных характеристик и показателей надежности резистивных углеродных композитов указывает на сложность регулирования и оптимизации механизмов электрической перколяции углеродных дисперсий. Кроме того, известные виды выпускаемых электропроводящих материалов (электропроводные бетоны, панели), применяющиеся для теплофикации зданий и сооружений, обладают многочисленными недостатками. Решением данной проблемы может стать создание нового вида электропроводящих материалов – сухих напольных электропроводящих смесей на основе недефицитного, доступного и безопасного сырья.

Целью работы является разработка физико-химических основ получения токопроводящих смесей на основе модификаций углерода для производства нагревательных систем и элементов.

Методы исследований. Удельную поверхность исследуемых материалов определяли методом Козени-Кармана по воздухопроницаемо-

сти и пористости уплотненного слоя порошка с помощью компьютерного многофункционального прибора ПСХ-12 SP. Реотехнологические характеристики на ротационном вискозиметре Rheotest RN 4.1 (Германия) при однородном сдвиге исследуемых систем в узком зазоре между коаксиальными цилиндрами в интервале скоростей сдвига от 0 до 100 с⁻¹. Измерения величины рН применяемых растворов и суспензий проводили с помощью потенциометрического метода (рН-метр рН-150 МИ). Тепловые эффекты химических реакций исследуемых веществ определяли калориметрическим методом с использованием установки «Эксперт-001-3».

Основная часть. Химическое модифицирование и механическая активация поверхности диэлектрической фазы оказывает существенное влияние на модель электрической перколяции и реотехнологические особенности резистивного материала [3–5]. С целью регулирования эксплуатационных характеристик резистивных материалов на основе разработанных составов произвели механическую активацию кварцевого песка в шаровой планетарной мельнице РМ 100 в течение различных временных интервалов до удельной поверхности 389 м²/кг. Выбор помольного агрегата обоснован его эффективной активирующей способностью.

В процессе механической активации кварцевого песка происходит: образование новых активных центров поверхности; изменение реакционной способности вследствие изменения суммы поверхностной и внутренней энергии; улучшение качества поверхности зерен песка,

вследствие удаления загрязнений [3]. Для изучения кислотно-основной природы поверхности свежемолотого кварцевого заполнителя в работе использовали методы титриметрического и калометрического анализа. Титриметрический метод заключается в измерении объема реагента известной концентрации, затраченного на реакцию взаимодействия с анализируемым раствором для определения по изменению окраски индикатора точки эквивалентности, в которой достигается эквивалентное соотношение реагиру-

ющих веществ. После прямого ацидометрического титрования с учетом объемов кислоты, пошедшей на титрование исходного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и с добавлением исследуемого песка провели математическую обработку результатов. Полученные зависимости количества активных центров q , (мк-экв/г) и их концентрации в расчете на единицу поверхности песка от величины удельной поверхности $S_{уд}$, ($\text{м}^2/\text{г}$) и представлены на рис. 1.

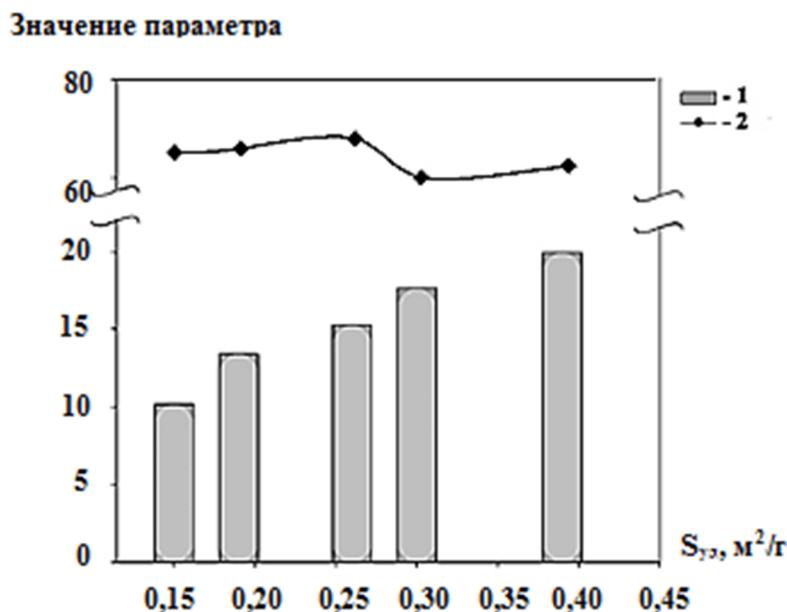


Рис. 1. Зависимость количества активных центров (1) и количества активных центров в расчете на единицу площади поверхности (2) от величины удельной поверхности песка при механической активации материалов

Установлено, что увеличение концентрации активных поверхностных центров зерен кварцевого песка q , мк-экв/г в процессе механоактивационной диспергации происходит за счет повышения величины удельной поверхности $S_{уд}$. Плотность активных центров в расчете на единицу поверхности q , мк-экв/м² практически не изменяется, поэтому необходимо выяснить относительную химическую активность поверхностных соединений. Это было выполнено методом калориметрического анализа путем фиксирования тепловых эффектов при взаимодействии исследуемого песка с раствором NaOH концентрации 50 % (мас.) с помощью калориметрической установки «Эксперт-001-3» с чувствительностью 0,001 °С. Выявлено, что существенно возрастает химическая активность функциональных групп поверхности тонкомолотого песка в реакции их взаимодействия со щелочью. Также наблюдается значительное увеличение количества выделяющейся теплоты ΔH , Дж/г в начальный период протекания исследуемого процесса вследствие повышенной энергии точечных дефектов кристаллов, разрыва

внутримолекулярных связей, сдвиговых напряжений и разрушений в кристаллической фазе оксида кремния.

Для изучения влияния активированного песка на реологические характеристики разработанных сухих смесей провели исследование их свойств с помощью ротационного вискозиметра Rheotest RN 4.1. Снимали прямую реограмму с нарастающей скоростью сдвига и обратную – убывающую. Образцы смесей готовили перемешиванием гидравлического вяжущего, высокодисперсного кварцевого песка, с добавлением различной массовой концентрацией графита.

Использование механоактивированного песка увеличивает водоцементное отношение, влияющее на объем и строение жидкой фазы, развитие сил сцепления, устойчивость и подвижность системы [6, 7]. При увеличении дисперсности кварцевого заполнителя возрастает энергия внутреннего сцепления за счет действия межмолекулярных и адгезионных сил, уменьшается толщина водных прослоек и повышается структурная вязкость смеси. В ходе проведения

экспериментальной части работы варьировали содержание воды для обеспечения постоянного расплыва мини-конуса, табл.1.

Таблица 1

Зависимость предельного напряжения сдвига системы «цемент-тонкомолотый песок-графит» от удельной поверхности кварцевого песка

| Показатель | Удельная поверхность кварцевого песка $S_{уд}$, м ² /г | | | | | |
|---|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,14 (исх.) | 0,15 | 0,19 | 0,26 | 0,3 | 0,39 |
| При массовой концентрации графита 0,1 % | | | | | | |
| τ_0 , Па | 10,1 | 8,42 | 6,74 | 4,93 | 3,11 | 2,52 |
| В/Ц | 0,33 | 0,4 | 0,44 | 0,5 | 0,54 | 0,6 |
| При массовой концентрации графита 0,2 % | | | | | | |
| τ_0 , Па | 16,05 | 14,92 | 11,56 | 8,33 | 6,11 | 4,97 |
| В/Ц | 0,38 | 0,5 | 0,55 | 0,59 | 0,62 | 0,65 |
| При массовой концентрации графита 0,3 % | | | | | | |
| τ_0 , Па | 22,12 | 18,66 | 13,15 | 10,21 | 7,56 | 6,86 |
| В/Ц | 0,43 | 0,55 | 0,58 | 0,63 | 0,66 | 0,7 |
| При массовой концентрации графита 0,4 % | | | | | | |
| τ_0 , Па | 31,21 | 27,36 | 22,78 | 15,45 | 12,31 | 10,54 |
| В/Ц | 0,48 | 0,6 | 0,64 | 0,69 | 0,7 | 0,72 |

Для снижения водоцементного отношения формовочной смеси вводили пластификаторы на поликарбоксилатной и нафталинформальдегидной основе. Установили, что эффективной пластифицирующей добавкой является поликар-

боксилатная, которая эффективно снижает значение предельного напряжения сдвига, что обеспечивает поддержание самонивелирующего эффекта смеси при оптимальном водоцементном отношении, рис. 2.

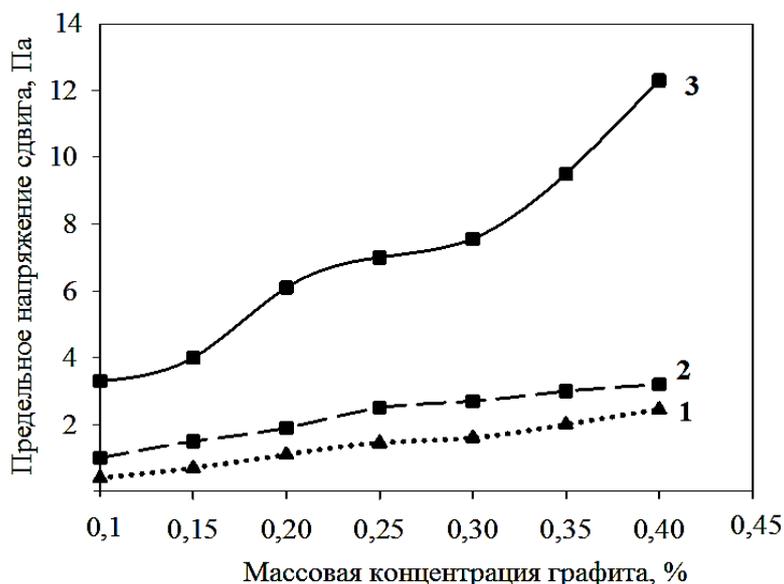


Рис.2. Реологические характеристики системы «цементный камень – графит» при добавлении 0,05 % пластификаторов: 1 – поликарбоксилатного; 2 – нафталинформальдегидного; 3 – без добавок

Для определения электрофизических характеристик разработанных составов проводили исследование концентрационных зависимостей удельной электрической проводимости [8, 9] дисперсий графита в модельных системах «це-

ментный камень – графит». Подготовка электропроводящих композиций заключалась в перемешивании исходных компонентов, затворении сухой смеси водой, формовании опытных образцов. После выдержки образцов в течение

месяца при температуре 22 °С проводили измерение электрической проводимости с помощью моста переменного тока при частоте 1000 Гц. Определили, что концентрационный порог протекания электрического тока в исследуемых системах составляет 0,15 мас., при достижении которого в структуре композита наблюдается агрегация контактирующих графитовых частиц с образованием токопроводящей структуры. Для увеличения удельной электрической проводимости дисперсий графита в модельную систему добавляли пластифицирующие добавки, что позволяет снизить водоцементное отношение при формировании раствора. Химическая основа пластифицирующей добавки не оказывает существенного влияния на величину порога электри-

ческой перколяции, табл. 2. Увеличение времени активации кварцевого заполнителя приводит к повышению сопротивления опытных образцов и снижению удельной электрической проводимости дисперсий графита в исследуемой системе от 9,8 Ом⁻¹·м⁻¹ до 0,18 Ом⁻¹·м⁻¹. Оптимальное время помола составляет 2–5 минут. Дальнейшее увеличение времени помола приводит к снижению не только электротехнических характеристик, но и прочности и плотности композита при всех значениях концентраций углеродного компонента, что связано с увеличением удельной поверхности кварцевого заполнителя и, следовательно, повышением водопотребности бетонной смеси.

Таблица 2

Концентрационная зависимость удельной электрической проводимости дисперсий углеродного компонента в модельной системе «цементный камень – графит»

| Массовая доля графита, % | Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ при различной удельной поверхности песка, м ² /г | | | | |
|--------------------------|---|-------|-------|-------|-------|
| | 0,15 | 0,19 | 0,26 | 0,30 | 0,39 |
| 0,15 | 0,04 | 0,033 | 0,027 | 0,025 | 0,018 |
| 0,2 | 0,89 | 0,5 | 0,3 | 0,19 | 0,11 |
| 0,25 | 6,4 | 3,8 | 1,8 | 1,2 | 0,5 |
| 0,3 | 8,4 | 6,9 | 2,8 | 1,8 | 0,9 |
| 0,35 | 9,8 | 8 | 3,8 | 2,5 | 1,3 |

Технология получения смеси включает не только принципы синтеза углеродсодержащего материала, но и обеспечение контроля качества продукции [10, 11]. Суть применяемых методов по контролю качества сухих смесей заключается в оценке соответствия определяемых показателей нормативно-техническим документам. Входной контроль качества сырья включает определение марки, гранулометрического состава, влажности, теплопроводности, удельных характеристик электропроводности, прочности. Оперативный контроль готовой смеси включает определение следующих параметров: подвижность, сохраняемость первоначальной подвижности, водоудерживающая способность, объем вовлеченного воздуха. Затворенную водой смесь проверяют по прочности, модулю упругости, теплопроводности, паропроницаемости и т.д. Сухие смеси упаковывают по ГОСТ 9980.3-86. Для упаковки используют бумажные мешки по ГОСТ 2226-88 с полиэтиленовыми мешками-вкладышами по ГОСТ 19360-74, После заполнения сухой смесью тара должна быть герметично закрыта. Мешки с сухой смесью должны храниться при температуре не ниже 5 °С в условиях, обеспечивающих сохранность упаковки и предохранение от увлажнения. При укладке смеси в систему «теплый пол» необходимо

строго соблюдать соотношение воды и сухой смеси, а также использовать мешалку для гомогенизации раствора. Размер ячейки металлической сетки зависит от площади помещения. Запуск системы возможен по истечению 28 суток. Перед запуском системы следует замерить ее омическое сопротивление.

Выводы

1. Разработанный метод регулирования эксплуатационных характеристик электропроводящих смесей обеспечивает возможность их применения в технологии нагревательных систем электрического обогрева. Варьирование концентрации углеродсодержащего компонента позволяет обеспечить стабильность электрофизических параметров резистивных материалов и конструкций на их основе.

2. Увеличение удельной поверхности кварцевого заполнителя приводит к снижению не только электротехнических характеристик, но и прочности и плотности композита при всех значениях концентраций углеродного компонента, что связано с увеличением толщины диэлектрической прослойки между углеродными частицами и повышением водопотребности бетонной смеси.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горелов С.В. Резисторы в схемах электротеплоснабжения. Новосибирск: Новосиб. гос. акад. вод. трансп., 2008. 424 с.
2. Запороцкова И.В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. Монография. Волгоград, ВолГУ, 2009. 490 с.
3. Дергунов С.А., Рубцова В.Н. Роль пластифицирующих добавок в формировании свойств цементно-песчаных систем // СтройПРОФИль. 2009. № 7. С. 13–17.
4. Фанина Е.А., Лопанов А.Н. Электропроводящие конструкционные материалы строительного назначения // Вестник МГСУ. 2009. № 4. С. 258–261.
5. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высокопрочные бетоны. М.: Изд-во АСВ, 2007. 368 с.
6. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В. Реология структурированных дисперсных систем // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. Т. 47. № 6. С. 393–397.
7. Корнеев В.И. Современная классификация и особенности производства и применения сухих строительных смесей // Сухие строительные смеси. 2010. № 1. С. 20–22.
8. Лопанова Е.А. Функциональные токопроводящие материалы на основе графита и силикатов: дис.... канд. техн. наук. Белгород. 2005. 142 с.
9. Хархардин А.Н., Строкова В.В., Жерновский И.В. Перколяционная модель электропроводности строительных композитов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2007. № 9. С. 105–111.
10. Кирпичникова И.М., Файда Е.Л., Усков А.Ю., Никонова Т.Ю. Повышение качества регулирования систем электроотопления // Вестник ЮУрГУ. 2012. № 37. С. 87–89.
11. Попельнюхов С.Н., Железняк А.Р., Шубин К.С., Передреев М.А. Преимущества и особенности механоактивации сырьевых материалов при производстве сухих строительных смесей // «ALITinform» международное аналитическое обозрение. 2011. № 4. С. 72–78.

**Lopanov A.N., Fanina E.A., Tomarovich O.N.
ACID-BASE SURFACE OF THE QUARTZ SAND IN THE TECHNOLOGY OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE MIXES**

The principles of obtaining mixtures of conductive carbon based on transition forms, consisting in regulating the electrical characteristics of the resistive material by varying their composition, degree of homogenization and specific surface area of the starting components. Experimental indicators of wetting the heat depending on the number of functional groups on the surface of the silica filler. Technology for producing conductive blends should include: preparatory operations starting materials, methods and modes of homogenization and modification of materials. When choosing molding methods need to be considered electrical characteristics of composites. The main technical parameters determining the characteristics of the samples: the operating voltage (up to 36 W), the temperature (15-40 degrees), specific power (30-50 W / m²)

Key words: conductivity, active surface sites, shear stress, dry mixes.

Лопанов Александр Николаевич, доктор технических наук, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: alopanov@yandex.ru

Фанина Евгения Александровна, кандидат технических наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: evgenia@mail.ru

Томарович Оксана Николаевна, аспирант кафедры безопасности жизнедеятельности.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: ox.guzeeva@yandex.ru