

Иващенко Ю. Г., д-р техн. наук, проф.,
Евстигнеев С. А., ассистент,
Страхов А. В., канд. техн. наук, доц.,
Тимохин Д. К., канд. техн. наук, доц.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ

strachov83@mail.ru

В статье изложены результаты экспериментальных исследований влияния пиролизной сажи на изменение поверхностных свойств частиц дефеката. Показана эффективность применения модифицирующих бинарных добавок «дефекат-сажа» на достижение заданных свойств композиционных материалов на основе силикат-натриевого связующего.

Ключевые слова: наполнитель, модифицирование, дефекат, пиролизная сажа, механоактивация.

Модификация силикат-натриевого связующего заключается в необходимости достижения заданных (эксплуатационных) показателей водостойкости материала при сохранении специфических реологических свойств жидкого стекла на стадии формования высокопористых изделий. Последнее обуславливает применение комплексных модификаторов, основу которых составляют минеральные добавки различного состава и способные в создаваемых условиях вступать в обменные реакции с образованием сложных силикатных комплексов [1], т.е. выполняющие функции наполнителя, отвердителя и модификатора. При этом активность модификатора определяется не только его природой, но и его дисперсностью. Получение высокодисперсных наполнителей сопряжено с высокими энергозатратами на измельчение сырья, что предопределяет высокий интерес исследователей к тонкодисперсным минеральным отходам. Среди последних выделяется отход очистки сахарного сиропа (дефекат) – сложный органоминеральный комплекс, основу которого составляют известь и продукты ее карбонизации. Особенность дефеката в том, что сложные органические вещества (преимущественно сахараты и ПАВ, применяемые при гашении извести) прочно удерживаются на поверхности частиц извести и не удаляются даже при повторном обжиге, превращаясь в сажу [2]. Последнее является препятствием вторичному применению дефеката как известьсодержащего сырья при производстве строительных материалов, т.к. содержание органических веществ достигает 10% (рис. 1).

На ИК-спектре дефеката (рис. 1) отчетливо проявляются высокоинтенсивные полосы поглощения $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ -групп (2922, 2852 cm^{-1}), характеризующие высокое содержание органических веществ. Значительное смещение карбонильной $\text{C}=\text{O}$ -группы (1793 cm^{-1}) в коротковол-

новую часть спектра свидетельствует о донорно-акцепторном взаимодействии органических веществ с поверхностью извести. Также в спектре присутствуют полосы поглощения CO_3^{2-} иона (3944 cm^{-1}), $\text{Ca}-\text{O}$ -связи (3642 cm^{-1}) и группа полос поглощения молекул воды ($\nu-\text{OH}$ 3100-3700 cm^{-1} и $\delta-\text{OH}$ 1647 cm^{-1}), что свидетельствует о наличии связанной воды и, следовательно, о высокой гигроскопичности дефеката. Отмечается в спектрах присутствие полос поглощения $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в области 1092 cm^{-1} , свидетельствующих о незначительном загрязнении дефеката кремнеземсодержащими включениями. На дифрактограмме дефеката (рис. 2) отмечаются рефлексии основных компонентов – негашеной извести, кальцита и портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, с низким уровнем фонового излучения, что свидетельствует об отсутствии значительных количеств аморфных фаз.

Однако высокое содержание органических веществ не должно является принципиальным препятствием для использования дефеката в качестве минерального отвердителя жидкого стекла. Применение разнообразных органических веществ (спиртов, ароматических алкенов, отходов производства метил(мет)акрилата и проч.) [3, 4, 5, 6] хорошо изученное направление модификации. В то же время, прямое введение дефеката в жидкое стекло не приводит к положительному результату, т.к. поверхностные органические пассивирующие плёнки препятствуют гомогенизации извести в жидком стекле и, соответственно, снижают эффективность дефеката как отвердителя. Микроскопические исследования показали, что в отличие от товарной извести и мела частицы дефеката отличаются более высокой склонностью к агрегатированию частиц дефеката и образованию механически устойчивых сгустков, т.е. проявляют повышенную лиофильность (рис. 3). Увеличить гомогенизацию

смеси позволяет применение ПАВ, однако присутствие в системе значительных количеств ПАВ, необходимых для гомогенизации, отрицательно сказывается как на реологических свойствах смеси, так и на кинетику вспучивания композиции. Таким образом, основной проблемой применения дефеката в силикатнатриевых композициях является управление поверх-

ными свойствами частиц дефеката. Последнее может быть достигнуто поверхностной модификацией дефеката, причем наиболее эффективно использование принципов механохимической активации наполнителей, не требующей применения жидких сред и специального оборудования.

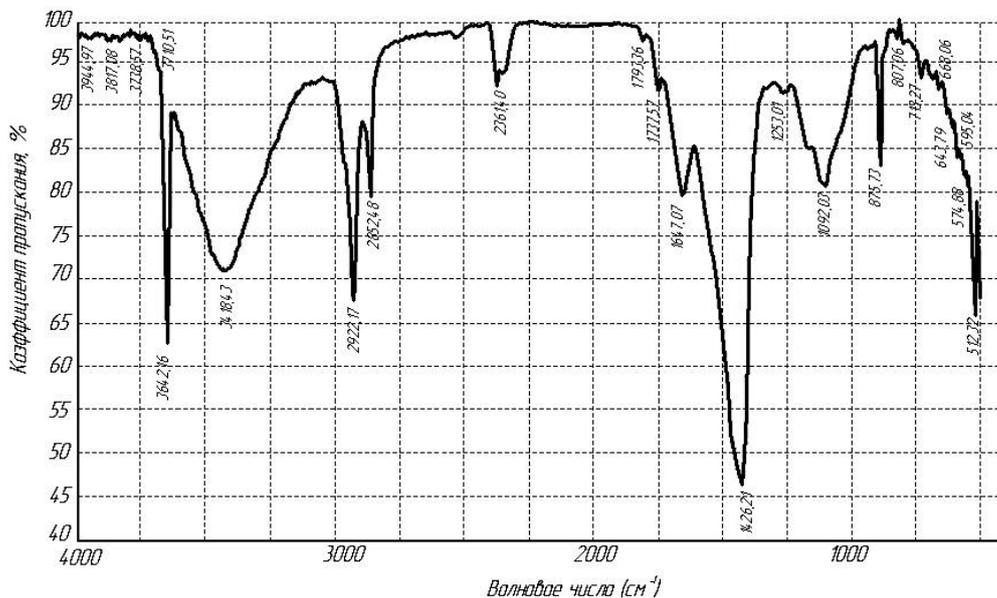


Рис. 1. ИК-спектрограмма дефеката

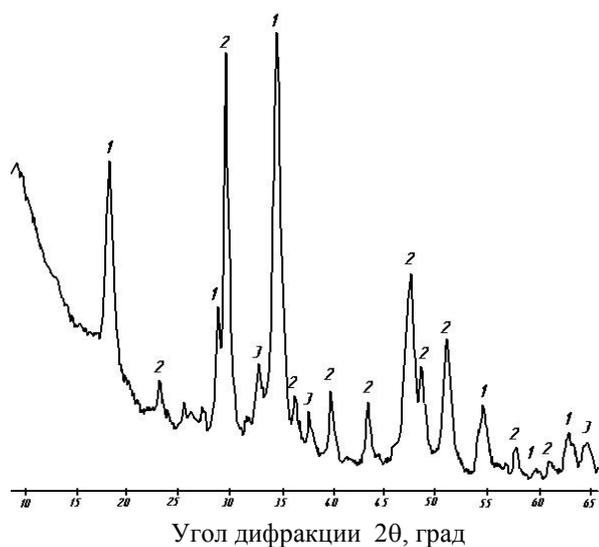


Рис. 2 - Дифрактограмма дефеката

1 – портландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 2 – кальцит (CaCO_3), 3 – известь (CaO)

Модифицирующим агентом был выбран продукт термической переработки автомобильных шин – пиролизная сажа, как продукт с почти неограниченным сырьевым потенциалом. Особенность данного вида пиролизной сажи заключается в том, что пиролиз (сжигание без доступа кислорода) резины сопровождается резким ростом содержания серы в различных формах. Оксид цинка, вводимый в состав резины как дополнительный вулканизирующий агент, в

процессе пиролиза резины также концентрируется и одновременно переходит в сульфид цинка. В ИК-спектре сажи в низкочастотной области присутствуют полосы поглощения SO_3 -2-группы (1093 см^{-1}), CO_3 -2-группы ($\nu(\text{CO}_3)$ 1450 см^{-1} , $\rho(\text{COO})$ 1432 см^{-1}) и группа сливающихся полос $1580\text{-}1740 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к поглощению COO -группы ($\nu(\text{COO})$ $1567\text{-}1580 \text{ см}^{-1}$) [7] и деформационных колебаний адсорбированной воды (рис. 4).



Рис. 3. Образование устойчивых сгустков дефеката в матрице силикат-натриевого связующего

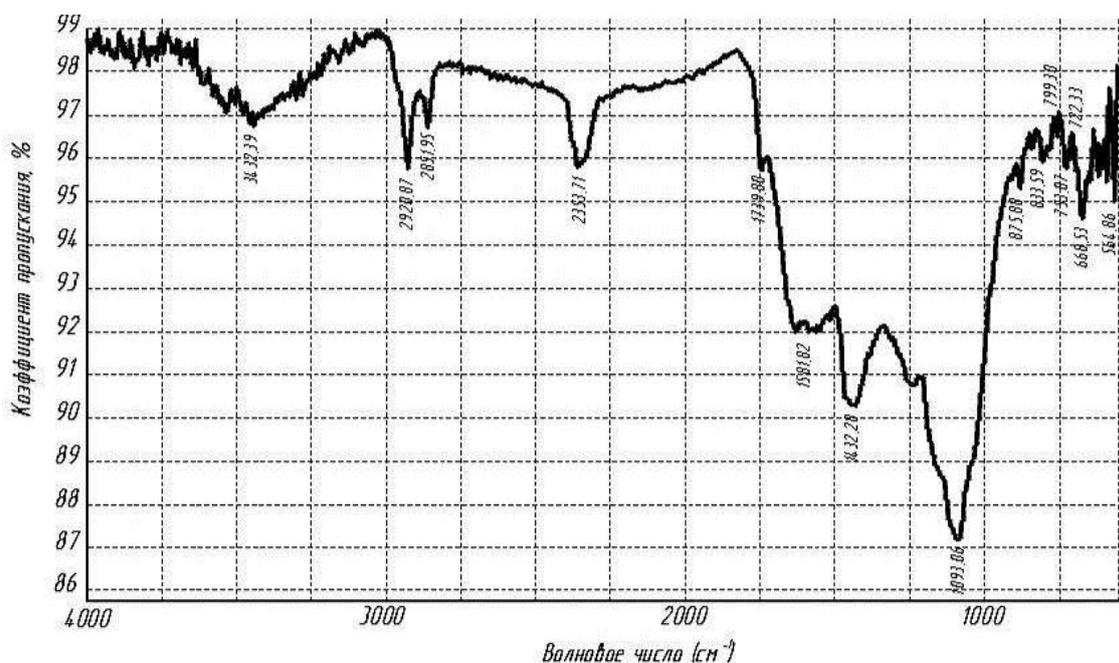


Рис. 4. ИК-спектр пиролизной сажи

Высокое содержание на поверхности сажевых частиц кислотных групп различного характера (сульфо- карбокси-группы) предопределяет возможность взаимодействия сажевых частиц и дефеката с образованием малорастворимых продуктов солевого типа.

Элементный анализ сажи, проведенный ретентнофлюоресцентным методом, выявил присутствие кремния, серы, железа, цинка, кальция. Использование техники внутреннего эталона Al_2O_3 позволило определить абсолютное содержание перечисленных элементов, составившее в сумме 20%, из которых 12% приходится на цинк-содержащие соединения. Дифрактограмма сажи содержит высокоинтенсивные рефлексы сульфида цинка, оксида цинка и незначительные по интенсивности рефлексы графита.

Высокое содержание серы и цинка значительно сужает круг потенциальных областей применения сажи в производстве резинотехнических изделий. Однако в жидкостекольных композициях данное сочетание элементов может играть положительную роль, т.к. цинк способен вступать в реакцию с силикатами натрия, образуя водонерастворимые соединения [8], а сера, будучи в окисленной форме, повышает кислотность поверхности и снижает ее гидрофобность. Таким образом, пиролизная сажа, обладая рядом специфических свойств (высокая удельная поверхность, химический состав, степень окисления поверхности, специфика продуктов окисления поверхности и т.д.), является перспективным продуктом для поверхностной модификации дефеката.

Учитывая концентрирование сажевой составляющей на поверхности бинарных частиц «дефекат-сажа», образование солевых поверхностных комплексов осуществляется с участием кислотных групп сажи – происходит вынос определенного количества кальция из объема частиц дефеката и распределение их по поверхности сажевых частиц в виде солевых соединений. В результате гидрофобность сажевых частиц снижается и улучшается смачиваемость жидкостекольной связкой. В то же время, не происходит интенсивной коагуляции жидкого стекла, наблюдаемой в присутствии чистого дефеката, т.к. большая часть частиц дефеката гидрофобизирована аморфным углеродом, а поверхностный кальций присутствует в виде малорастворимых сульфатов и карбонатов.

Из данных микроскопического исследования (рис. 5-11) следует, что в саже присутствует значительное число крупных (до 100 мкм) агрегатов, число которых после совместного с дефекатом помола, значительно снижается, т.е. изменяется гранулометрический состав сажи. Следует отметить, что помол сажи и дефеката отдельно друг от друга не приводит к изменению их гранулометрического состава, т.е. происходит образование агрегатов.

В поляризованном свете в образце дефеката хорошо видны включения карбонатов (желтые частицы).

После помола смеси дефекат-сажа в поляризованном свете хорошо видны лишь частицы карбонатов, что объясняет причину увеличения в ИК-спектре молотой смеси интенсивности полосы поглощения карбонатов (рис. 7).

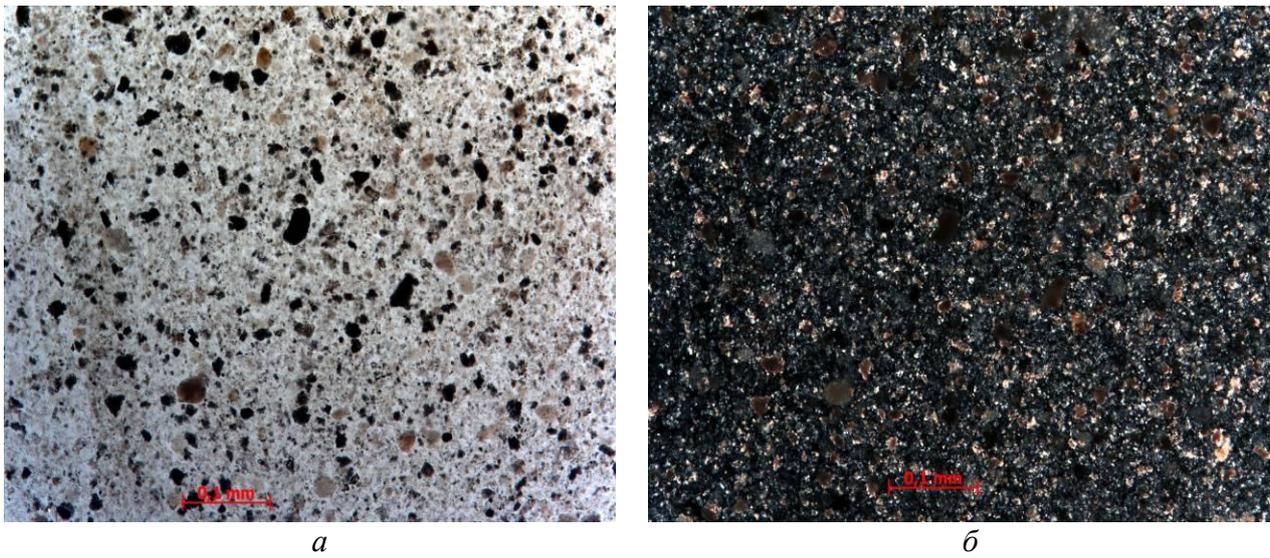


Рис. 5. Микрофотоснимок дефекта:
а – проходящий свет; *б* – поляризованный свет

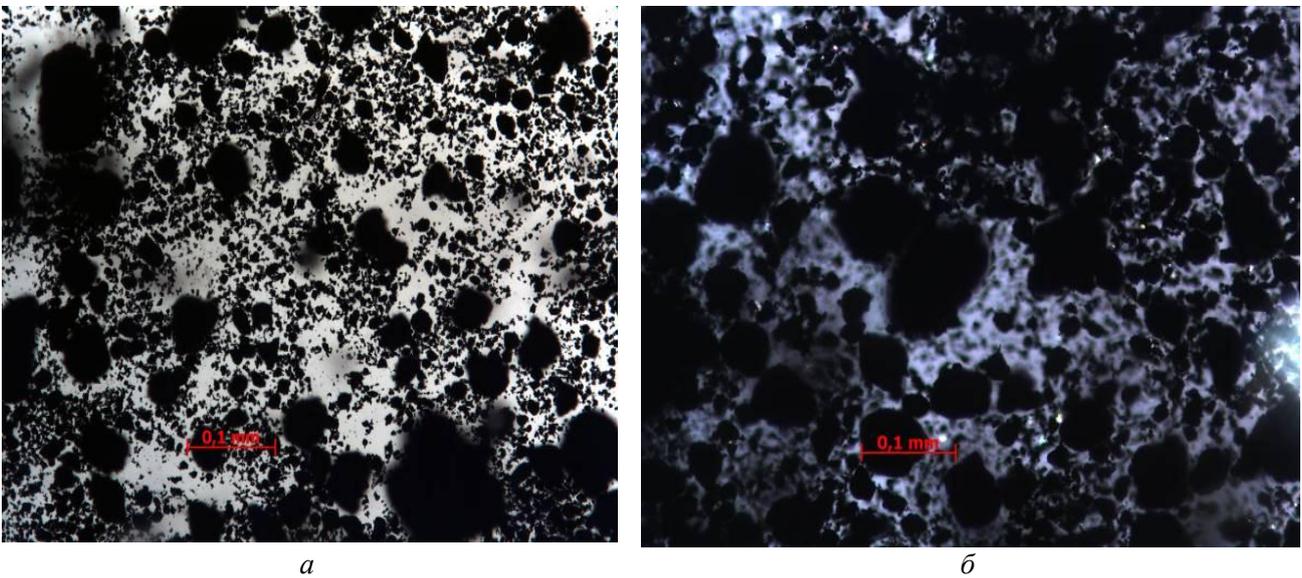


Рис. 6. Микрофотоснимок сажи:
а – в проходящем свете; *б* – сажи в поляризованном свете

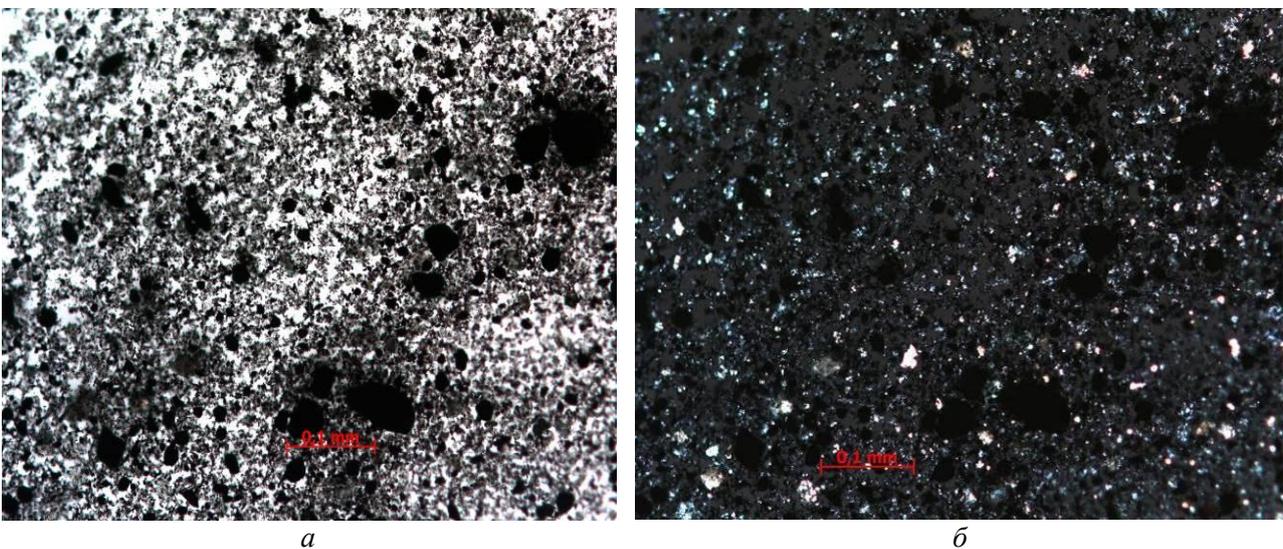


Рис. 7. Микрофотоснимок бинарных частиц «дефект-сажа»:
а – в проходящем свете; *б* – в поляризованном свете

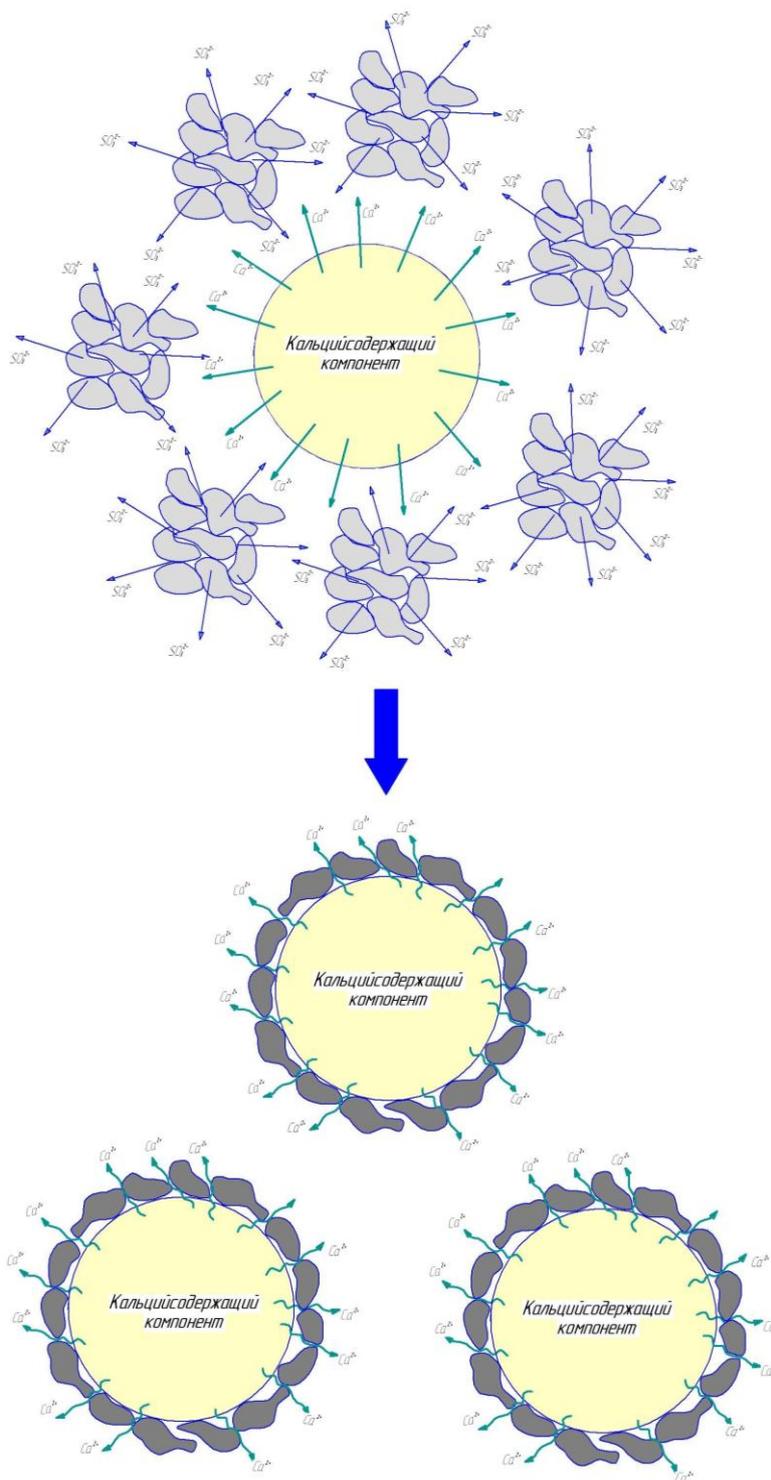


Рис. 8. Схема образования частично проницаемые мембраны из сажи и продуктов механохимической активации на поверхности дефектата

- а* – взаимное расположение частиц дефектата и агрегатов из частиц сажи в смеси;
- б* – образования полупроницаемой мембраны из сажи и продуктов механохимической активации на поверхности дефектата

На основании данных микроскопического исследования можно сделать вывод, что совместный помол сажи и дефектата не только приводит к изменению гранулометрического состава смеси, но и приводит к селективному взаимодействию частиц сажи и извести, в результате чего частицы карбонатов остаются негидрофо-

бизированными. Своеобразному «ингибированию» подвергаются поверхности частиц извести ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaO) – основные поставщики ионов кальция Ca^{2+} в раствор, т.е. образуются частично проницаемые мембраны на поверхности частиц дефектата. Модель протекания данного процесса можно представить в виде схемы (рис. 8).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Древко И.Б. Теплоизоляционные материалы на основе модифицированного жидкого стекла с повышенной водостойкостью. Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05. Саратов, 2003. 18 с.
2. Свергузова Ж.А. Получение и коллоидно-химические свойства сорбента на основе твердого отхода сахарной промышленности. Автореферат диссер. на соиск. степ. канд. техн. наук. Белгород, 2008.
3. Сурнин А.А. Структура и свойства модифицированных жидкостекольных композиций с активными минеральными наполнителями. Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05. Саратов, 1996. 19 с.
4. Фомин Р.В. Строительные композиты на основе жидкого стекла с модифицирующей добавкой полимера акриламида. Диссер канд. техн. наук: 05.23.05. Саратов, 2003. 106 с.
5. Павлова И.Л. Строительные композиты на основе силикатонатриевых связующих, модифицированных акрил- и стиролсодержащими добавками. Диссер канд. техн. наук: 05.23.05. Саратов, 2004. 191 с.
6. Хрулев В.М. Полимерсиликатные композиции в строительстве. Научный обзор. Уфа: ТАУ, 2002. 76 с.
7. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 535 с.
8. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия, 1977. 216 с.