

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Шитова И.Ю.¹, Зангиева О.П.¹

¹ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» 440028, г. Пенза, ул. Г. Титова, 28, e-mail: Innalife1@rambler.ru

Серя является активным веществом, способным вступать в химические взаимодействия со многими наполнителями с образованием водорастворимых соединений. Для установления химической активности наполнителя, изучения структуры и фазового состава соединений, образующихся на границе раздела фаз «серя—наполнитель» в серных композиционных материалах, в настоящей работе использован метод рентгеноструктурного анализа. С помощью полученных рентгенограмм для серных композитов на молотом кварцевом песке установлено образование на границе раздела водорастворимых сульфидов кремния, которые в процессе эксплуатации разлагаются водой, что существенно ухудшает физико-механические и эксплуатационные свойства материала. Для предотвращения этого процесса целесообразно применять аппретирующие материалы, в качестве которых предлагается использовать жидкие каучуки. Каучуки в расплаве серы (при изготовлении материала) вулканизируются с образованием непроницаемой для серы оболочки вулканизата, которая предотвращает ее химическое взаимодействие с дисперсной фазой, что подтверждается рентгеноструктурным анализом.

Ключевые слова: рентгенограмма, серный композит, серная мастика, кварцевый песок, аппрет, аппретированная кварцевая мука.

STRUCTURE FORMATION OF THE NANOMODIFIED SULPHURIS COMPOSITE MATERIALS

Shitova I.Y.¹, Zangieva O.P.¹

¹Penza State University of the Architecture and Construction, 440025, Penza, G. Titova, 28, e-mail: Innalife1@rambler.ru

Sulfur is the active substance that can enter into chemical interaction with many fillers with the formation of water-soluble compounds. To establish the chemical activity of the filler, the study of the structure and phase composition of the compounds formed at the phase boundary "sulfur-filler" in sulfur composites in this paper, we used the method of x-ray analysis. Using the obtained radiographs for sulfur compounds on hammer quartz sand revealed the formation at the interface of water-soluble sulfides silicon, which during operation are decomposed by water, which significantly impairs physical-mechanical and performance properties of the material. To prevent this process, it is advisable to apply finishing materials, which it is proposed to use liquid rubber. The rubber in the sulfur melt (in the manufacture of the material) are vulcanized with the formation impervious to sulfur shell vulcanizate, which prevents its chemical interaction with the dispersed phase, which is confirmed by x-ray diffraction analysis.

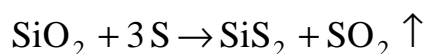
Keywords: radiograph, sulfur composite, sulfur cement, quartz sand, appret, brushed quartz flour.

Серя является типичным кристаллическим веществом, структура и фазовый состав которого зависят от рецептуры и технологического регламента изготовления материала. Для изучения влияния рецептурно-технологических факторов на строение и дефектность серы целесообразно использовать метод рентгеноструктурного анализа, который позволяет установить химическую активность дисперсной фазы (наполнителя), а также изучить структуру и фазовый состав соединений, образующихся на границе раздела фаз «серя—наполнитель». Рентгенограммы серных мастик снимались на дифрактометре «ДРОН-9» в интервале брегговских углов $\theta=0—35^\circ$. Образующиеся в процессе изготовления материала соединения оказывают влияние на процессы формирования структуры композита и его

физико-механические и эксплуатационные свойства.

На рисунках 1-3 представлены рентгенограммы ненаполненной серы, кварцевого песка, а также серных мастик, изготовленных на кварцевой муке с удельной поверхностью 180 м²/кг (объемная доля наполнителя, v_f , 0,4).

Анализ механизмов взаимодействия кислот и солей, широко применяемых в промышленности, с различными наполнителями показывает, что практически универсальной стойкостью обладает кварц. Термодинамический расчет по уравнению химической реакции:



показывает, что при температуре изготовления серного материала сульфиды кремния не образуются ($\Delta G = +302,3$ кДж/моль). Однако сопоставление максимумов рентгенограмм серных мастик, изготовленных на кварцевой муке (рис. 3), с максимумами рентгенограмм серы и кварцевого песка (рис. 1 и 2, табл. 1) указывает на появление новых межплоскостных расстояний при 2,846, 2,501, 2,460, 2,286, 1,983Å (рис. 3). Появление указанных максимумов свидетельствует о протекании химического взаимодействия между серой и кварцевой мукой с образованием растворимых сульфидов кремния. Образование сульфидов кремния можно объяснить тем, что при измельчении поверхность наполнителя активируется, что создает благоприятные предпосылки для образования соединений кремния с серой.

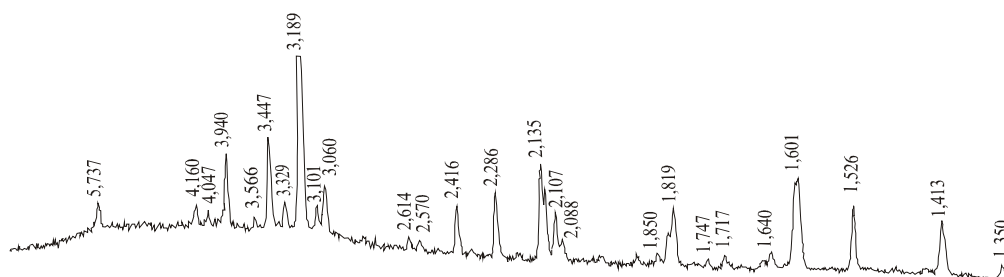


Рис. 1. Рентгенограмма серы

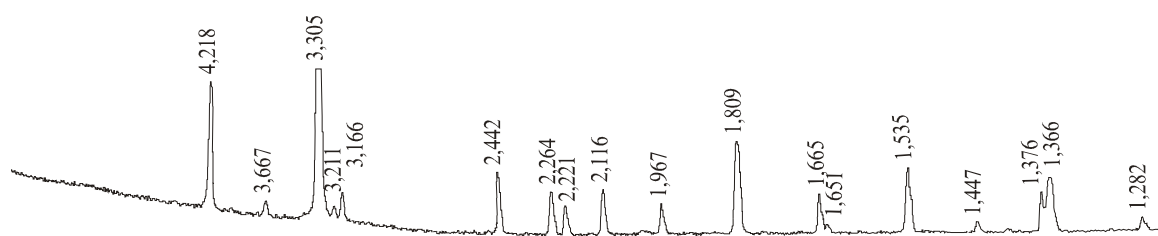


Рис. 2. Рентгенограмма кварцевого песка

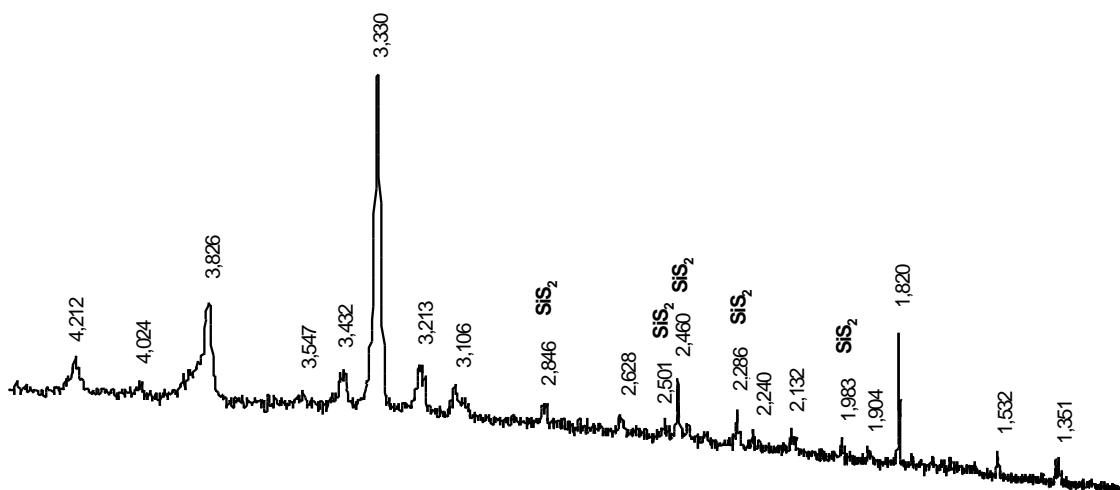


Рис. 3. Рентгенограмма серной мастики на кварцевой муке с $S_{уд} = 180 \text{ м}^2/\text{кг}$, $v_f = 0,4$

Таблица 1

Дифракционные характеристики серы и сульфида кремния

Сера						Сульфид кремния SiS_2							
Сингонии						Сингонии							
ромбическая (α)			моноклинная (β)			ромбическая		тетрагональная					
$d, \text{Å}$	$I, \%$		$d, \text{Å}$	$I, \%$		$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$d, \text{Å}$	$I, \%$		
7,690	6		2,424	14		6,650	25	1,708	2	4,860	100	4,610	75
5,760	14		2,375	4		6,630	4	1,679	2	3,050	88	2,880	100
5,680	6		2,366	4		4,410	6	1,635	6	2,770	15	2,710	40
4,800	2		2,288	6		3,790	14	1,599	2	2,420	15	2,550	20
4,190	2		2,146	4		3,740	20	1,567	4	2,400	15	2,340	30
4,060	12		2,112	10		3,290	100	1,452	18	1,970	20	2,170	20
3,910	12		1,988	4		3,100	10	1,432	4	1,640	5	1,920	60
3,850	100		1,900	8		3,040	12			1,520	5	1,850	40
3,570	8		1,823	4		3,000	4			1,380	5	1,690	80
3,440	40		1,781	12		2,600	2			1,330	5	1,650	5
3,380	4		1,754	8		2,490	8					1,610	70
3,330	25		1,725	8		2,460	6					1,530	15
3,210	60		1,698	8		2,440	4						

Предотвратить образование растворимых сульфидов при изготовлении серных композитов возможно аппретированием поверхности химически активных наполнителей жидкими каучуками. Каучуки в расплаве серы вулканизируются с образованием непроницаемой для серы оболочки вулканизата (резин, эбонита), которая предотвращает ее химическое взаимодействие с дисперсной фазой. На рисунках 4, 5 представлены рентгенограммы серных мастик, изготовленных на кварцевой муке, обработанной 10%- и 20%-ным раствором каучука марки СКДН-Н в керосине. Сравнение межплоскостных расстояний рисунков 4, 5 с данными рисунков 1-3 и межплоскостными расстояниями для различных модификаций серы (табл. 1) показывает, что на рентгенограммах рисунках 4, 5

наблюдаются только максимумы, соответствующие сере и кварцевому песку; рефлексы, принадлежащие сульфидам кремния, не идентифицированы.

Из рентгенограмм серных композитов на кварцевом наполнителе (рис. 3-5) видно, что наиболее интенсивные максимумы располагаются в диапазоне брегговских углов $\theta=13,35-13,55^\circ$. Эти максимумы соответствуют 25%-ной линии α -серы и 100%-ной линии β -серы, что свидетельствует об образовании двух ее основных кристаллических модификаций. Анализ представленных рентгенограмм показывает также, что наблюдается смещение основных максимумов α -модификации серы в область больших углов, а β -модификации – меньших углов. Это указывает на кристаллизацию α -серы в стесненных условиях и на внедрение в кристаллы β -серы других атомов.

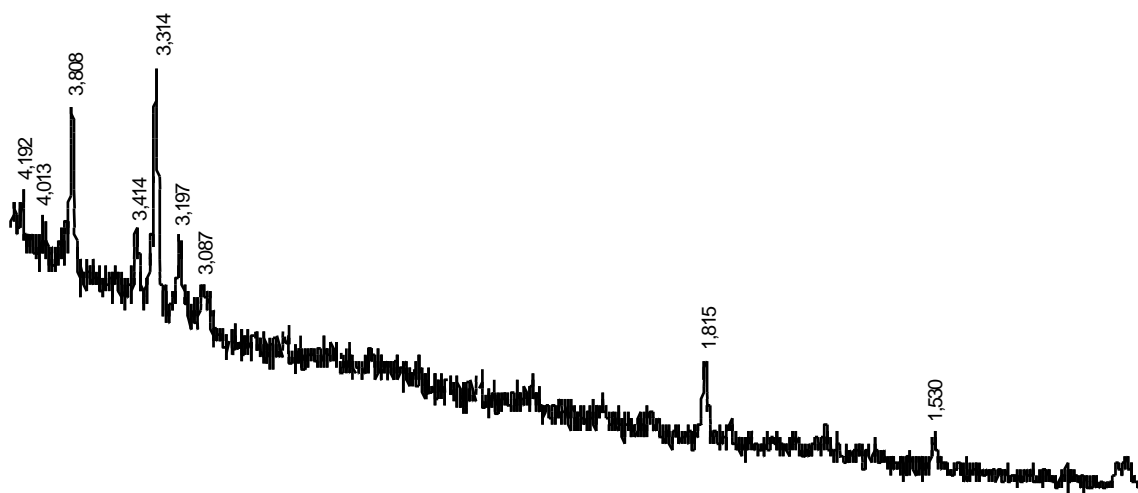


Рис. 4. Рентгенограмма серной мастики на аппретированной кварцевой муке с $S_{уд} = 180 \text{ м}^2/\text{кг}$, обработанной 10%-ным раствором аппрета (продолжительность изотермической выдержки – 2 ч)

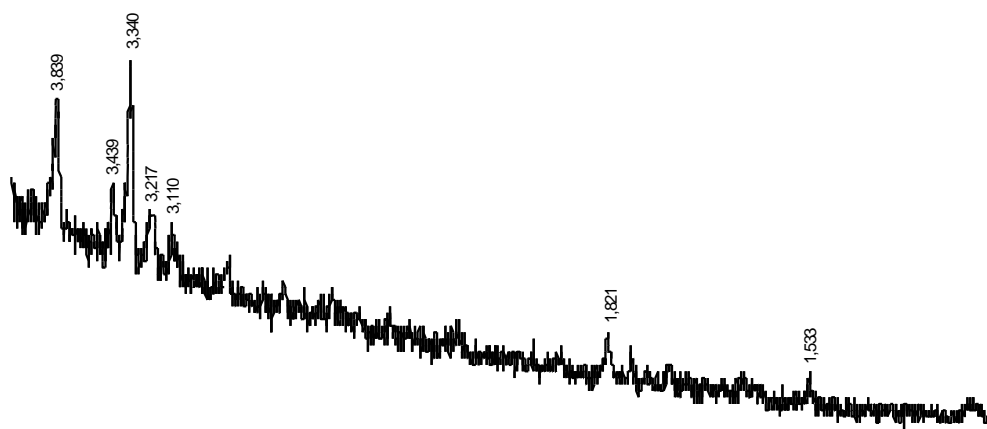


Рис. 5. Рентгенограмма серной мастики на аппретированной кварцевой муке с $S_{уд} = 180 \text{ м}^2/\text{кг}$, обработанной 20%-ным раствором аппрета (продолжительность изотермической выдержки – 1 ч)

Таким образом, введение кварцевого наполнителя приводит к изменению кристаллической структуры серы: наблюдается образование двух аллотропических модификаций серы, которые кристаллизуются в неравновесных условиях. Между кварцевым наполнителем и серой протекают химические реакции с образованием водорастворимых сульфидов кремния. Обработка поверхности частиц наполнителя каучуком обеспечивает формирование слоя вулканизата, который предотвращает протекание указанных реакций на границе раздела фаз «сера–наполнитель».

Список литературы

1. Евстифеева И.Ю. Повышение коррозионной стойкости серных композитов на химически активных наполнителях [Текст] / Е.В. Королев, С.И. Егорев // Материалы всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: Теория и практика повышения эффективности строительных материалов. – Пенза: ПГУАС, 2006. – С. 73–78.
2. Королев Е.В. Радиационно-защитные и коррозионностойкие серные строительные материалы [Текст] / А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова. – М.: Палеотип, 2006. – 464 с.
3. Прошин А.П. Строительные материалы на основе серы [Текст] / Е.В. Королев, В.Т. Ерофеев, В.М. Хрулев, В.В. Горетый. – Пенза: ПГУАС; Саранск: МГУ им. Огарева, 2003. – 372 с.
4. Черкинский Ю.М. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ [Текст] / Ю.М. Черкинский. – Л.: Химия, 1967 – 224 с.
5. Яушева Л.С. Серобетоны каркасной структуры [Текст] / Л.С. Яушева. – Саранск, 1998. – 170 с.

Рецензенты:

Логанина В.И., д.т.н., профессор, заведующая кафедрой «Управление качеством и технологии строительного производства» Пензенского Государственного университета архитектуры и строительства, г. Пенза;

Калашников В.И., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Технология строительных материалов и деревообработки» Пензенского Государственного университета архитектуры и строительства, г. Пенза.