УДК 691:661.2:620.19

ВЫБОР АППРЕТА ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ АКТИВНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Шитова И.Ю.

ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», Пенза, e-mail: Innalife1@rambler.ru

Серные материалы относятся к специальным видам композиционных материалов, при изготовлении которых в качестве вяжущего используются сера и серосодержащие отходы. Получают серные композиты путём смешения расплавленной серы с наполнителем, заполнителями и специальными добавками. Сера является реакционноспособным веществом, способным вступать в химические взаимодействия с различными наполнителями и добавками. Большая часть наполнителей также является химически активными веществами. В результате реакций, происходящих на границе раздела фаз «сера – наполнитель», образуются различные соединения, которые, как правило, являются водорастворимыми. Для предотвращения данного явления целесообразно использовать метод аппретирования поверхности дисперсной фазы. В настоящей работе приводится теоретическое обоснование выбора в качестве аппрета раствора синтетического каучука в керосине. По представленным расчётам параметров растворимости и энергии Гиббса установлено, что наилучшей растворимостью в керосине обладает каучук марки СКДН-Н и для обеспечения сохранности слоя аппрета на поверхности наполнителя необходимо применять высококонцентрированные растворы каучуков в керосине.

Ключевые слова: сера, серный композит, аппрет, синтетический каучук, энергия Гиббса

THE CHOICE OF APPRET FOR THE DECONTAMINATION OF SURFACE ACTIVE FILLER

Shitova I.Yu.

Penza State University of the Architecture and Construction, Penza, e-mail: Innalife1@rambler.ru

Sulfuric materials are special composite materials which are manufactured as a binder used sulfur and sulfur-containing waste. Get sulfur composites by mixing molten sulphur with filler, fillers and special additives. Sulfur is a reactive substance that can enter into chemical interaction with various fillers and additives. Most of the fillers is also chemically active substances. As a result of reactions occurring at the phase boundary «sulfur-filler», the formation of various compounds, which usually are water-soluble. To prevent this phenomenon it is advisable to use a method of apprecilove the surface of the filler. This work is a theoretical substantiation of a choice as sprays of a solution of synthetic rubber in kerosene. According to the presented calculations of the parameters of solubility and Gibbs energy found that the best solubility in kerosene has rubber stamps SKDN-N and to safeguard sprays layer on the surface of the filler, it is necessary to use highly concentrated solutions of rubber in kerosene.

Keywords: sulfur, sulfur composite, appret, synthetic rubber, Gibbs energy.

Серные композиционные материалы относятся к специальным видам композиционных материалов, при изготовлении которых в качестве вяжущего используются сера и серосодержащие отходы. Получают серные композиты путём смешения расплавленной серы с наполнителем, заполнителями и специальными добавками.

К положительным свойствам таких материалов относятся: технологичность серобетонных и растворных смесей; быстрый набор прочности, связанный только с периодом остывания и кристаллизации серы; относительно высокая прочность; стойкость к действию агрессивных сред, особенно к действию солевой и кислотной агрессии; низкое водопоглощение и, следовательно, высокая морозо- и водостойкость.

Технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства серных композиционных материалов зависят от различных рецептурно-технологических факторов, изменяя которые, можно получить материал с заданным комплексом необходимых свойств.

Одной из основных задач строительного материаловедения является проблема выбора и принятия решений. Поэтому при проведении системного анализа осуществляется формирование множества возможных способов достижения поставленной цели, то есть генерируется множество альтернатив, из которых осуществляется выбор.

Известно, что сера представляет собой реакционно-активное вещество, которое вступает в химические взаимодействия с различными видами наполнителей с образованием растворимых соединений [3…5, 7]. В частности, для серных композитов на фторидах кальция и магния установлено образование на границе раздела фаз «сера – наполнитель» водорастворимых сульфидов кальция и магния CaS и MgS, а на молотом кварцевом наполнителе – водорастворимых

сульфидов кремния SiS и SiS_2 [6]. В процессе эксплуатации материала сульфиды разлагаются водой, что значительно ухудшает его физико-механические и эксплуатационные свойства.

В настоящее время при изготовлении полимерных композитов, в том числе и серных, широко применяется метод аппретирования (блокировки) поверхности наполнителя, позволяющий предотвратить образование водорастворимых сульфидов.

Целью данной работе являлось научное обоснование выбора аппрета для получения коррозионно-стойких серных композиционных материалов.

В качестве аппрета предлагается использовать жидкие синтетические каучуки марок: СКДН-Н (стереорегулярный полибутадиен с молярной массой 1500…3000 г/моль, плотностью 890 кг/м^3), ПБН (полибутадиен смешанной микроструктуры с молярной массой 700…4500 г/моль, плотностью 945 кг/м^3) и Polyoil110 (с молярной массой 1800 г/моль, плотностью 871 кг/м^3). Каучуки в расплаве серы (при температуре изготовления материала) вулканизируются с образованием непроницаемой для серы оболочки вулканизата, которая в свою очередь предотвращает её химическое взаимодействие с дисперсной фазой.

Для равномерного распределения аппретирующего материала на поверхности частиц наполнителя предварительно готовятся его растворы в каком-либо органическом растворителе. В работе в качестве растворителя каучуков использован керосин.

Для оценки возможности растворения предлагаемых в качестве аппретов каучуков в керосине был применён расчётный метод, предложенный в работах [1, 8]. Обязательным условием образования гомогенной термодинамически устойчивой смеси является уменьшение свободной энергии системы ΔG (энергии Гиббса) при совмещении компонентов:

$$\Delta G = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0, \qquad (1)$$

где ΔH_m – теплота смешения компонентов; ΔS_m – энтропия смешения компонентов; T – абсолютная температура.

Характерной особенностью систем, содержащих органические соединения, является большое влияние энтропийного фактора. В соответствии с теорией Флори – Хаггинса изменение энтропии при смешении компонентов определяется по уравнению

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln\Phi_1 + n_2 \ln\Phi_2), \qquad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; Φ_i, n_i – соответственно объёмная доля и число молей i-го компонента.

Теплоту смешения ΔH_m при условии отсутствия специфических взаимодействий между компонентами смеси (сольватации, комплексообразования и др.), согласно Дж. Гилдебрандту [8], можно определить по уравнению

$$\Delta H_m = V_m(\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2, \qquad (3)$$

где V_m – объём смеси; δ_i – параметр растворимости i-го компонента.

Из уравнений (1) и (2) следует, что растворение каучука в керосине возможно при равенстве параметров растворимости аппрета δ_a и керосина $\delta_к$.

Для определения параметра растворимости существует несколько расчётных и экспериментальных методов. Однако в вопросе определения значений δ_i у исследователей нет единого мнения.

В данной работе для расчёта параметра растворимости жидких каучуков использовали метод Смола, который основан на предположении об аддитивности действия сил сцепления отдельных атомных групп и радикалов, входящих в состав молекулы. Если известна структурная формула вещества, применение метода не вызывает затруднений. Значения параметра растворимости рассчитывают по формуле

$$\delta_i = \rho \cdot M^{-1} \sum_i^n G_i, \qquad (4)$$

где ρ – плотность вещества; M – молекулярная масса вещества (элементарного звена полимера); $\sum_i^n G_i$ – сумма констант притяжения отдельных атомных групп вещества (например, элементарного звена полимера).

Для расчёта параметра растворимости керосина применяли формулу

$$\delta_m = \sqrt{\frac{E_m \rho_m}{M_m}}, \qquad (5)$$

где E_m, ρ_m, M_m – соответственно энергия испарения, плотность и молекулярная масса керосина.

Для энергии испарения органических веществ применимо уравнение Троутона:

$$E = kT_к, \qquad (6)$$

где k – константа, равная 89,12 Дж/(моль·К); $T_к$ – температура кипения.

В таблице представлены значения параметра растворимости серы, керосина и каучуков.

Результаты расчёта параметра растворимости

Вещество	Параметр растворимости $(Дж/см^3)^{0,5}$
Сера	10,16*
СКДН-Н	14,60
ПБН	16,03
Polyoil 110	15,11
Керосин	14,19

Примечание. * – параметр растворимости серы рассчитан по формуле $\delta_i = \sqrt{\frac{E_i}{V_m}}$, где E_i – энергия когезии.

На рис. 1 представлена диаграмма растворимости аппретов в керосине в широком диапазоне изменения концентраций.

Анализ данных, представленных на рис. 1, показывает, что способностью к образованию гомогенной системы обладают все предлагаемые в качестве аппретов каучуки, но наилучшей растворимостью в керосине обладает каучук марки СКДН-Н.

При введении наполнителя, обработанного аппретом, в расплав серы возможно растворение каучука в сере.

При расчёте теплоты смешения в многокомпонентных системах возникает проблема, заключающаяся в ограниченности применения уравнения Гилдебранда, которое применимо только для бинарных систем. Решить задачу по вычислению теплоты смешения в многокомпонентных смесях (рассчитать изменение свободной энергии системы (энергии Гиббса) при совмещении нескольких веществ) авторы работы [2] предлагают составлением матрицы теплот смешения компонентов, рассчитанных по уравнению (2):

$$\begin{bmatrix} \Delta H_{11} & \Delta H_{12} & \Delta H_{1j} & \Delta H_{1(j+1)} & \Delta H_{1m} \\ \Delta H_{21} & \Delta H_{22} & \Delta H_{2j} & \Delta H_{2(j+1)} & \Delta H_{2m} \\ \Delta H_{i1} & \Delta H_{i2} & \Delta H_{ij} & \Delta H_{i(j+1)} & \cdots \Delta H_{im} \\ \Delta H_{n1} & \Delta H_{n2} & \Delta H_{nj} & \Delta H_{(i+1)(j+1)} & \Delta H_{nm} \end{bmatrix}.$$

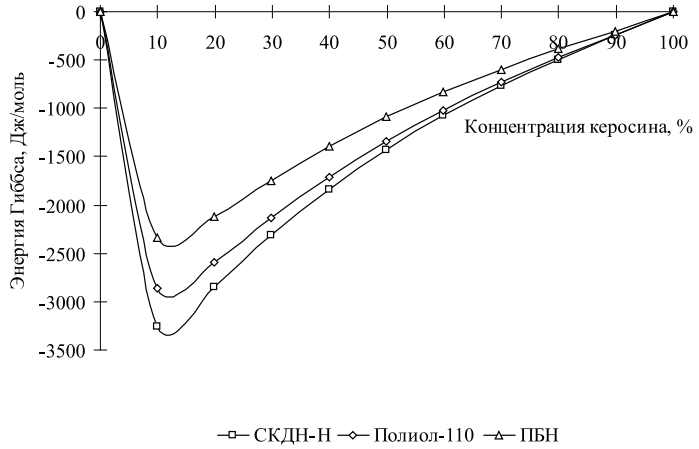

Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса (процесса растворения) от вида и концентрации каучука (при температуре растворения T = 20 °C)

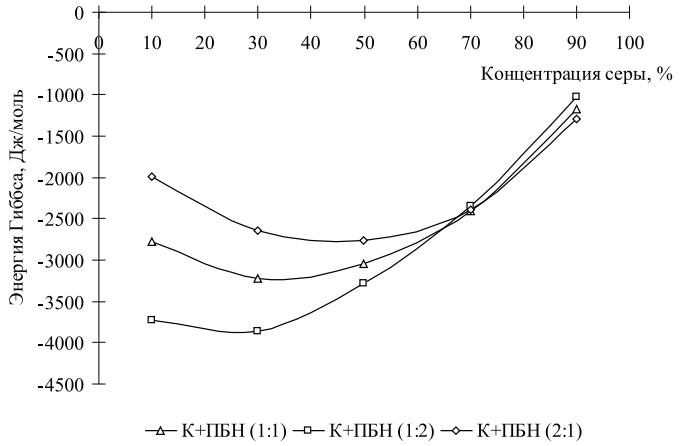

Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса трёхкомпонентной системы «ПБН – керосин – сера» от концентрации компонентов

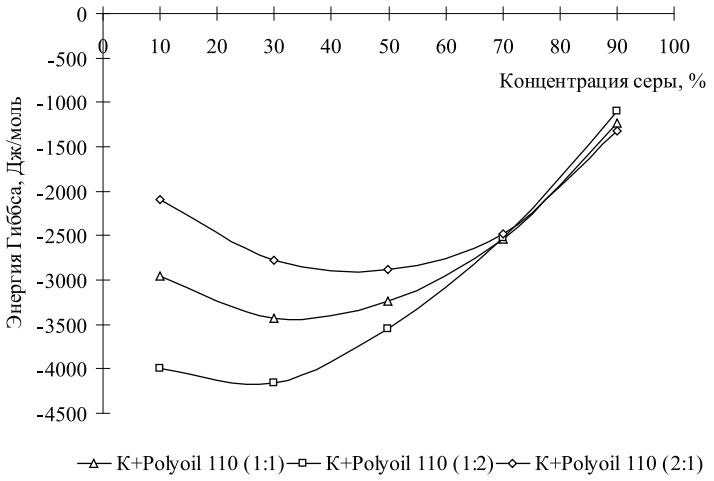

Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса трёхкомпонентной системы «Polyoil 110 – керосин – сера» от концентрации компонентов

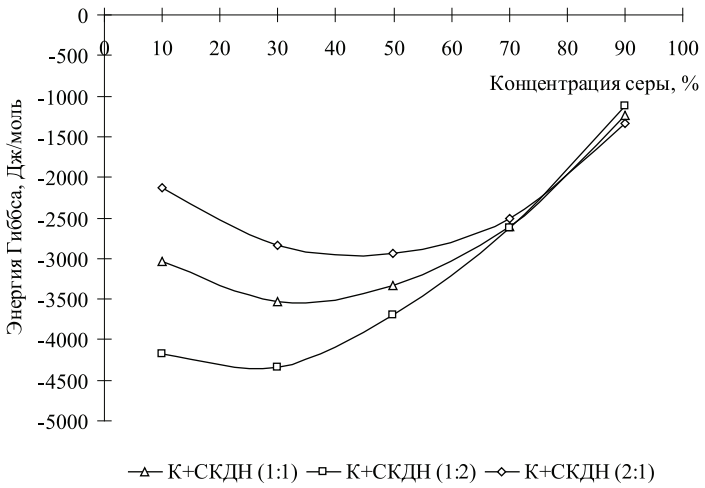

Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса трёхкомпонентной системы «СКДН-Н – керосин – сера» от концентрации компонентов

Теплоту смешения системы, содержащей N элементов, предлагается определять по формуле

$$\Delta H_m = \frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}\Delta H_{ij}}{N(N-1)}. \qquad (7)$$

После вычисления ΔH_m и ΔS_m определяют изменение энергии Гиббса при совмещении компонентов.

Результаты расчётов представлены на рис. 2…4.

Анализ рис. 2…4 показывает, что для обеспечения сохранности слоя аппрета на поверхности наполнителя необходимо применять высококонцентрированные растворы каучуков в керосине.

Таким образом, проведённые расчёты показали, что каучуки целесообразно использовать для повышения качества серных композиционных материалов, в том числе специального назначения.

Список литературы

1. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова – М.: Высшая школа, 1990. – 486 с.

2. Королев Е.В. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы / А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова. – М.: Палеотип, 2006. – 272 с.

3. Королев Е.В. Строительные материалы на основе серы / Е.В. Королев, А.П. Прошин, В.Т. Ерофеев, В.М. Хрулев, В.В. Горетый – Пенза-Саранск: МГУ, 2003. – 372 с.

4. Королев Е.В. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы / Е.В. Королев, А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова – М.: Палеотип, 2004. – 464 с.

5. Королев Е.В. Серные композиционные материалы для защиты от радиации / Е.В. Королев, А.П. Прошин, В.И. Соломатов – Пенза: ПГУАС, 2001. – 210 с.

6. Шитова И.Ю. Структурообразование в наномодифицированных серных композиционных материалах / О.П. Зангиева // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1; URL: http://www.science-education.ru/121-17709.

7. Яушева Л.С. Серобетоны каркасной структуры: дис. … канд. техн. наук. – Саранск: МГУ им. Н.П. Огарева, 1998. – 170 с.

8. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т. 1. – 1224 с.