

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СЕРНЫХ МАСТИК НА ИЗМЕЛЬЧЁННОМ КВАРЦЕВОМ ПЕСКЕ

И.Ю. Шитова, И.С. Шурыгин

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства,
г. Пенза, Россия

Чистая сера при температуре плавления относится к химически активным веществам, вступающим в реакции с наполнителями с образованием соединений, нестойких к действию воды и растворённых в ней минеральных солей. В настоящей работе для установления реакционной способности дисперсной фазы, определения структуры и качественного состава соединений в серных мастиках применялся высокоэффективный рентгенофазовый метод анализа. В качестве вяжущего для создания мастик использована сера, в качестве наполнителя – измельчённый кварцевый песок различной удельной поверхности, в качестве модифицирующей добавки – жидкий каучук. Проведён сравнительный анализ рентгенодифракционных спектров полученных материалов. Установлено, что в результате серной вулканизации каучука на активной поверхности частиц наполнителя образуется нанослой, предотвращающий разного рода химические взаимодействия при температуре изготовления серных мастик и материалов на её основе.

Ключевые слова: рентгенодифракционный спектр, структура, дисперсная фаза, дисперсионная среда, сера, кварцевый песок, серная мастика, сульфид кремния, аллотропная модификация, каучук

Введение

Серные мастики относятся к дисперсным системам, которые можно изготовить при совмещении маловязкой дисперсионной среды – серного вяжущего и тонкодисперсных фаз – наполнителей. На структуру и свойства таких систем решающее влияние оказывают:

- 1) равномерное распределение частиц наполнителя в мастике;
- 2) интенсивность физико-химических явлений, происходящих на поверхности раздела фаз.

Как известно, кристаллическая сера при обычных условиях достаточно инертна, при высоких температурах способна вступать в химические реакции со многими наполнителями (ферроборовый шлак, фториды щёлочно-земельных металлов). Новообразования практически не изменяют структуру серы, однако оказывают большое влияние на физические, механические и, конечно, эксплуатационные свойства полученного материала и его долговечность и надёжность. Введение различного рода добавок позволяет существенно снизить интенсивность взаимодействий на поверхности раздела фаз и позволяет получить достаточно плотную мелкокристаллическую структуру композитов [1–6].

В настоящей работе для изготовления серных мастик в качестве дисперсионной среды использована техническая сера (ГОСТ 127.1-93), в качестве дисперсной фазы – тонкомолотый кварцевый наполнитель, полученный в результате механического измельчения кварцевого песка (месторождение

р. Сура, г. Пенза) с модулем крупности $M_k = 1,3$. Свойства полученного наполнителя представлены в таблице.

Характеристики наполнителя

Удельная поверхность, м ² /кг	Плотность, кг/м ³	
	насыпная	истинная
170	1220±15	2650±50
290	970±15	
410	875±15	

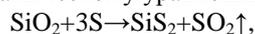
Методы исследования

Для изучения структуры серы, её дефектности, а также качественного состава веществ, находящихся на поверхности раздела фаз, применялся рентгеноструктурный метод анализа, обладающий высокой достоверностью и экспрессностью [7]. Регистрацию дифракционной картины от порошковых образцов получали на детекторе рентгеновского излучения – дифрактометре «ДРОН-6» в пределах углов Брэгга $\theta = 0 \dots 38^\circ$.

Результаты и обсуждения

На рис. 1 и 2 приведены рентгенодифракционные спектры кристаллической серы, кварцевого песка и серных мастик.

Энергия Гиббса (ΔG), рассчитанная по термодинамическому уравнению [8–11]:



имеет положительное значение

$$\Delta G = +303,4 \text{ кДж/моль},$$

что указывает на невозможность самопроизвольного течения реакции при температуре получения ($t = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$) мастики в прямом направлении. Однако сравнение максимумов на рентгendifракционных спектрах рис. 1 и 2 указывает на возникновение новых расстояний между плоскостями, что свидетельствует о химическом взаимодействии вяжущего с наполнителем с образованием новых кристаллических фаз – соединений Si. Это можно объяснить тем, что при измельчении частиц песка его поверхность становится более реакционноспособной и при температуре плавления серы происходит вышеуказанная реакция замещения с образованием SiS_2 . По таблице растворимости такие соединения являются водорастворимыми [12].

Как было изложено выше, введение добавок, в данном случае аппретов, позволяет блокировать

химически реакционные частицы наполнителя и предотвратить образование водорастворимых соединений Si. В качестве блокаторов предлагаем применять растворы жидких каучуков в керосине (ТУ 10227-86). При температуре получения материала каучуки в расплаве серы вулканизируются и на наполнителе формируется непроницаемая оболочка, препятствующая реакции серы с кварцем. Толщина такой оболочки составит примерно 10...15 нм. Таким образом, модель серного композита можно представить как два сообщающихся между собой слоя: внутренний – вулканизат и внешний – сера, которые последовательно окружают зерно кварцевого песка.

На рис. 3 представлены рентгendifракционные спектры мастик на измельченном песке, обработанном 15%-ным раствором каучука марки

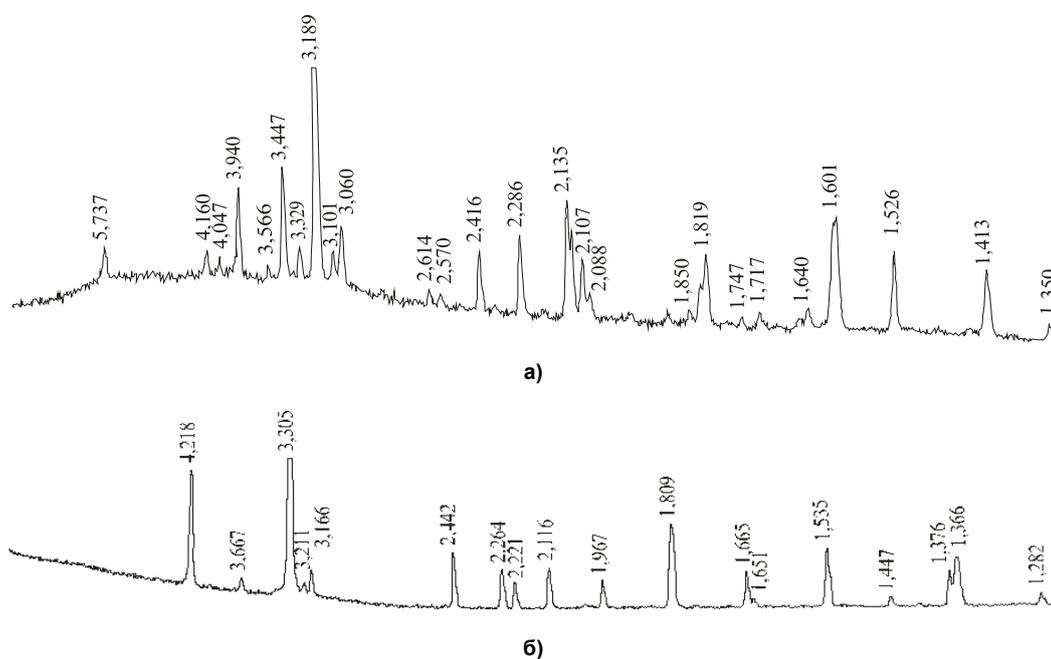


Рис. 1. Рентгendifракционные спектры серы (а) и песка (б)

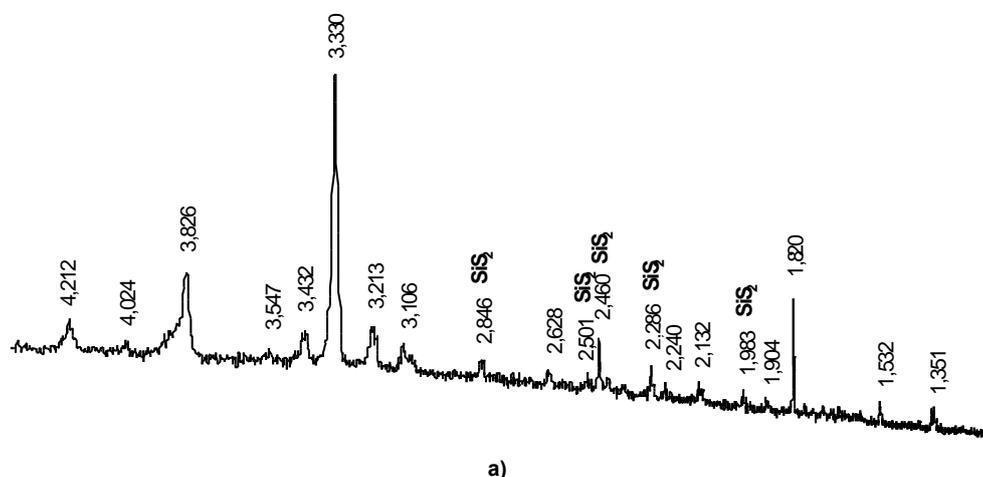
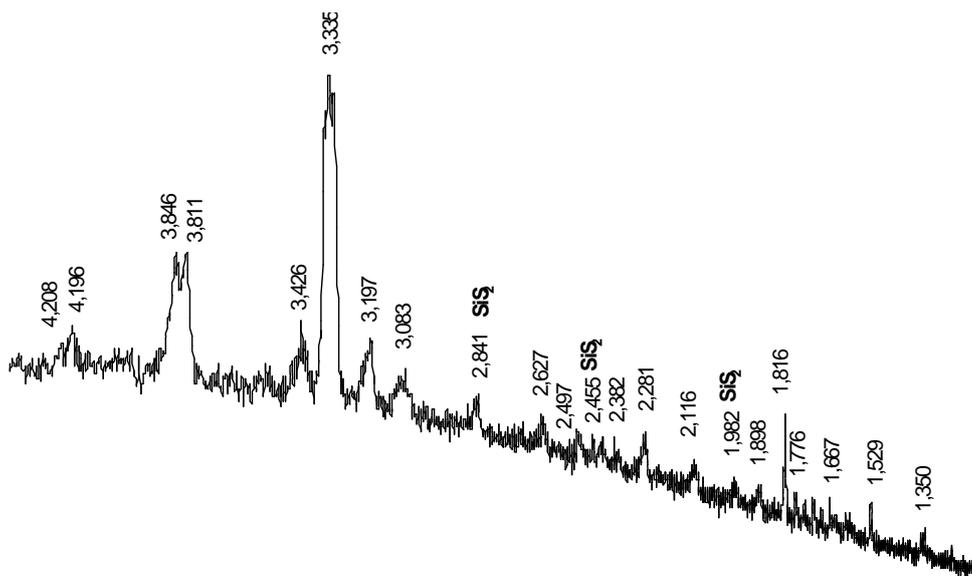
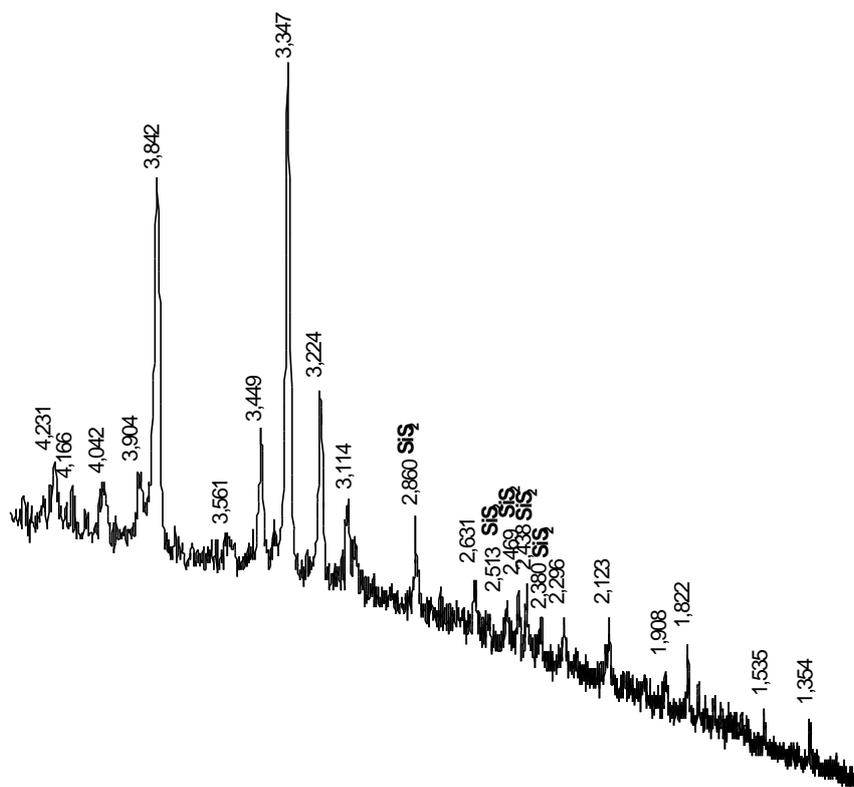


Рис. 2. Рентгendifракционные спектры мастик на измельченном песке с дисперсностью 170 (а), 290 (б) и 410 (в) $\text{м}^2/\text{кг}$. См. также с. 35



б)



в)

Рис. 2. Окончание

Polyoil 110 с молярной массой 1850 г/моль, плотностью 873 кг/м³ и вязкостью 0,91 Па·с.

Сравнивая межплоскостные расстояния на рентгendifракционных спектрах рис. 1–3, можно сделать вывод, что на рис. 3 визуализируются максимумы, принадлежащие исключительно S и SiO₂. Рефлексы, принадлежащие SiS₂, не наблюдаются. Кроме этого, максимумы локализируются в пределах углов Брэгга $\theta = 13,36...13,56^\circ$ и принад-

лежат 25%-ной линии альфа-серы и 100%-ной линии бета-серы, что указывает на образование аллотропных видоизменений серы. Также отмечен сдвиг основных максимумов альфа-модификации в область наибольших углов, а бета-модификации – в область наименьших, что свидетельствует об образовании кристаллов альфа-серы в сжатых (стеснённых) условиях и внедрении в кристаллическую структуру бета-серы иных атомов.

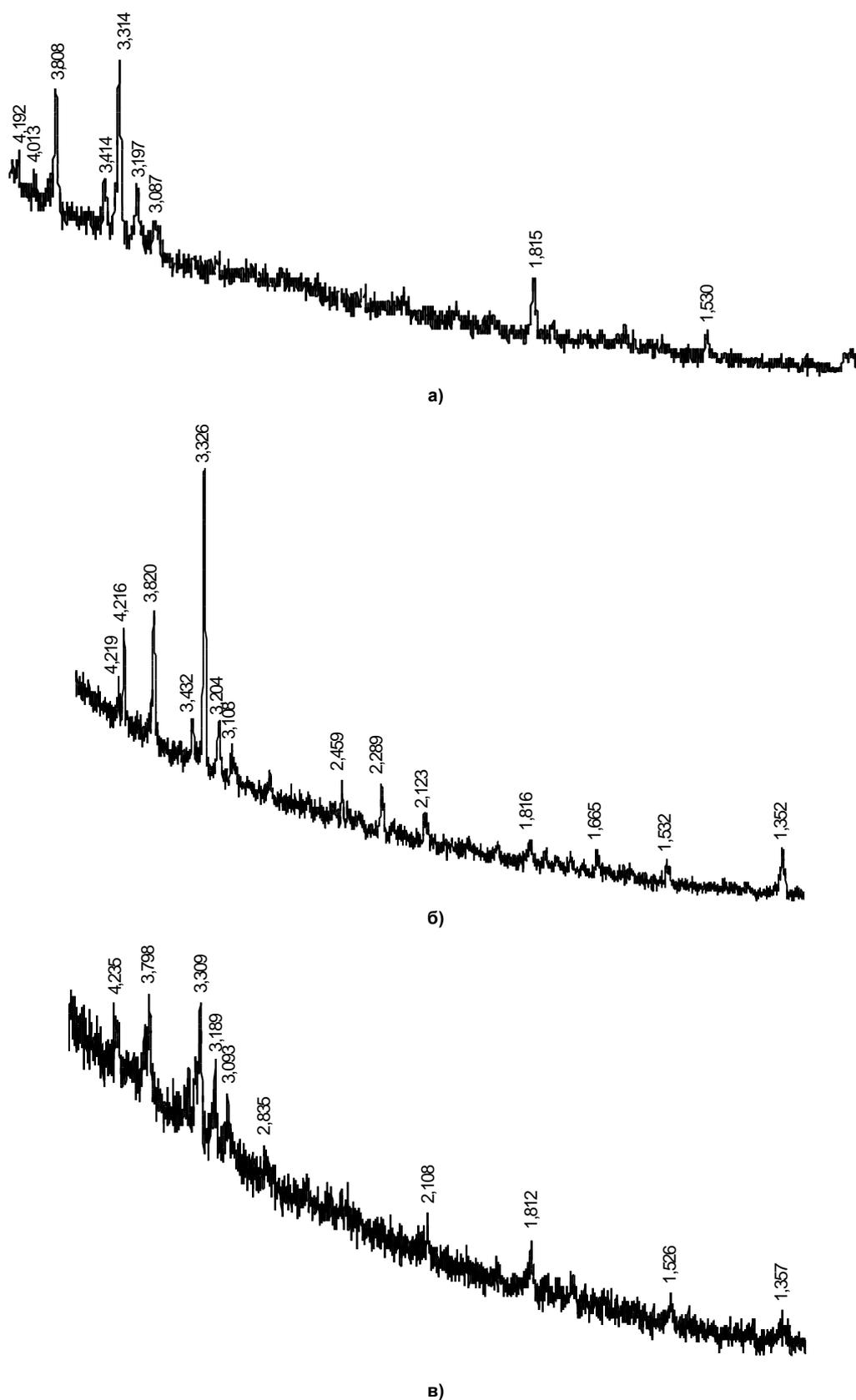


Рис. 3. Рентгендифракционные спектры мастик на измельчённом песке, обработанном 15%-ным раствором каучука марки Polyoil 110 (время термической выдержки – 2 ч) с дисперсностью 170 (а), 290 (б) и 410 (в) м²/кг

Выводы

Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. Рентгенофазовый анализ является высокоэффективным методом при изучении структуры, качественного состава и дефектности композиционных материалов на основе серного и других вяжущих.

2. На основании рентгенограмм выявлено, что между серой и измельченным песком идут реакции, приводящие к образованию соединений кремния, хорошо растворимых в воде.

3. Обработка реакционноспособной (измельченной) поверхности наполнителя раствором синтетического каучука обеспечивает образование нанослоя, предотвращающего разного рода химические реакции на границе «дисперсионная среда – дисперсная фаза». Толщина такого слоя может варьироваться в зависимости от концентрации раствора каучука.

4. Использование блокаторов (аппретов) позволяет получить материал, обладающий хорошей стойкостью к воздействию таких агрессивных факторов, как вода, минеральные соли и кислоты [13–21].

Литература

1. Болтышев, С.А. Структура и свойства сверхтяжелых серных бетонов для защиты от радиации: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / С.А. Болтышев. – Пенза, 2003. – 196 с.
2. Волгушев, А.Н. Производство и применение серных бетонов / А.Н. Волгушев, Н.Ф. Шестеркина // Обзорная информация. Материально-техническое снабжение. Серия 1. Экономия и рациональное использование сырьевых, топливно-энергетических и других материальных ресурсов. – М.: ЦНИИТЭИМС, 1991. – Вып. 3. – 51 с.
3. Волгушев, А.Н. Серное вяжущее и композиции на его основе / А.Н. Волгушев // Бетон и железобетон. – 1997. – № 5. – С. 46–48.
4. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы / Е.В. Королев, А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова. – М.: Палеотип, 2006. – 272 с.
5. О взаимосвязи внутренних напряжений с параметрами структуры композиционного материала / Е.В. Королев, В.Л. Хвастунов, А.П. Прошин, В.И. Калашиников // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2003. – № 12. – С. 20–26.
6. Филиппов, Г.А. Серные композиционные материалы, стойкие в растворах плавиковой кислоты: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Г.А. Филиппов. – Пенза, 2003. – 176 с.
7. Вернигорова, В.Н. Методы исследования дисперсных строительных материалов с нанометровой размерностью / В.Н. Вернигорова, С.М. Саденко. – Пенза: ПГУАС, 2012. – 239 с.
8. Евстратова, К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. – М.: Высшая школа, 1990. – 486 с.
9. Равдель, А.А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, К.П. Мищенко. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
10. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
11. Карапетьяни, М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьяни, М.Л. Карапетьяни. – М.: Химия, 1968. – 472 с.
12. Черкинский, Ю.М. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ / Ю.М. Черкинский. – Л.: Химия, 1967. – 224 с.
13. Панфилов, Д.В. Дисперсно-армированные строительные композиты на основе полибутадиенового олигомера: автореф. дис. ...канд. техн. наук / Д.В. Панфилов. – Воронеж, 2004. – 18 с.
14. Чмыхов, В.А. Сопrotивление каучукового бетона действию агрессивных сред: автореф. дис. ...канд. техн. наук / В.А. Чмыхов. – Воронеж, 2002. – 19 с.
15. Эффективные строительные композиты на основе каучуковых вяжущих / Ю.Б. Потапов, Ю.М. Борисов, Д.Е. Барабаш, Т.В. Макарова. – Воронеж: ВВАИУ, 2006. – 194 с.
16. Гофман, В. Вулканизация и вулканизирующие агенты / В. Гофман; пер. с нем. А.Н. Вольф [и др.]; под ред. И.Я. Поддубного. – Л.: Химия, 1968. – 464 с.
17. Аллигер, Г. Вулканизация эластомеров: пер. с англ. / Г. Аллигер, И. Съетун. – М.: Химия, 1967. – 428 с.
18. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т. 2. – 1032 с.
19. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская Энциклопедия, 1977. – Т. 3. – 1152 с.
20. Шитова, И.Ю. Водопоглощение и водостойкость композиционных материалов на аппретированном наполнителе / И.Ю. Шитова // Образование и наука в современном мире. Инновации. – 2017. – № 2 (9) – С. 225–230.
21. Шитова, И.Ю. Исследование химической стойкости серных композитов на кварцевой муке / И.Ю. Шитова, О.Г. Сидорова // Молодой ученый. – 2015. – №11 (91). – С. 428–430.

Шитова Инна Юрьевна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии строительных материалов и деревообработки», Пензенский государственный университет архитектуры и строительства (Пенза), Innalife1@rambler.ru

Шурыгин Илья Сергеевич, студент группы 18ТЛДП1, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства (Пенза), xbox360tg@mail.ru

Поступила в редакцию 26 мая 2022 г.

X-RAY PHASE ANALYSIS OF SULFUR MASTICS ON CRUSHED QUARTZ SAND

I.Yu. Shitova, *Innalife1@rambler.ru*

I.S. Churygin, *xbox360tg@mail.ru*

Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia

Pure sulfur at melting point refers to chemically active substances that react with fillers to form compounds that are unstable to the action of water and mineral salts dissolved in it. In this work, a highly efficient X-ray phase analysis method was used to establish the reactivity of the dispersed phase, determine the structure and qualitative composition of compounds in sulfur mastics. Sulfur was used as a binder to create mastics, crushed quartz sand of various specific surfaces was used as a filler, and liquid rubber was used as a modifying additive. A comparative analysis of the X-ray diffraction spectra of the obtained materials was carried out. It has been established that as a result of sulfur vulcanization of rubber, a nanolayer is formed on the active surface of filler particles, preventing various kinds of chemical interactions at the temperature of manufacture of sulfur mastics and materials based on it.

Keywords: X-ray diffraction spectrum, structure, dispersed phase, dispersion medium, sulfur, quartz sand, sulfur mastic, silicon silphide, allotropic modification, rubber

References

1. Boltyshev S.A. *Struktura i svoystva sverkhtyazhelykh sernykh betonov dlya zashchity ot radiatsii. Dis. kand. tekhn. nauk* [Structure and Properties of Superheavy Sulfur Concretes for Protection from Radiation. Cand. Sci. Diss.]. Penza, 2003. 196 p.
2. Volgushev A.N., Shesterkina N.F. [Production and application of sulfur concrete] *Obzornaya informatsiya. Material'no-tekhnicheskoe snabzhenie. Seriya 1. Ekonomiya i ratsional'noe ispol'zovanie syr'evykh, toplivno-energeticheskikh i drugikh material'nykh resursov*. [Overview Information. Material and Technical Supply. Series 1. Economy and Rational Use of Raw Materials, Fuel and Energy and Other Material Resources], Moscow, TsNIITEIMS, issue. 3, 1991. 51 p.
3. Volgushev A.N. [Sulfur Binder and Compositions Based on it] *Beton i zhelezobeton* [Concrete and Reinforced Concrete], 1997, no. 5, pp. 46–48.
4. Korolev E.V., Proshin A.P., Bazhenov Yu.M., Sokolova Yu.A. *Radiatsionno-zashchitnye i korroziionno-stoykie sernye stroitel'nye materialy* [Radiation-protective and corrosion-resistant sulfur building materials]. Moscow, Paleotype Publ., 2006. 272 p.
5. Khvastunov V.L., Korolev E.V., Proshin A.P., Kalashnikov V.I. [On the relationship of internal stresses with the parameters of the composite material structure]. *Izvestiya Vysshikh uchebnykh zavedeniy. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction], 2003, no. 12 (540), pp. 20–26.
6. Filippov G.A. *Sernye kompozitsionnye materialy, stoykie v rastvorakh plavikovoy kisloty. Dis. kand. tekhn. nauk* [Sulfuric composite materials resistant in hydrofluoric acid solutions. Cand. sci. diss.]. Penza, 2003. 176 p.
7. Vernigorova V.N., Sadenko S.M. *Metody issledovaniya dispersnykh stroitel'nykh materialov s nanometrovoy razmernost'yu* [Methods of investigation of dispersed building materials with nanometer dimension]. Penza, PGUAS, 2012. 239 p.
8. Evstratova K.I., Kupina N.A., Malakhova E.E. *Fizicheskaya i kolloidnaya khimiya* [Physical and Colloidal Chemistry]. Moscow, Higher School Publ., 1990. 486 p.
9. Ravdel A.A., Mishchenko K.P. *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* [Brief Reference of Physico-Chemical Quantities]. Leningrad, Chemistry Publ., 1974. 200 p.
10. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. *Kratkiy khimicheskii spravochnik* [Brief Chemical Reference]. Leningrad, Chemistry Publ., 1978. 392 p.
11. Karapet'yants, M.Kh., Karapet'yants M.L. *Osnovnye termodinamicheskie konstanty neorganicheskikh i organicheskikh veshchestv* [Basic Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Substances]. Moscow, Chemistry Publ., 1968. 472 p.
12. Cherkinskiy Yu.M. *Khimiya polimernykh neorganicheskikh vyazhushchikh veshchestv* [Chemistry of Polymer Inorganic Binders]. Leningrad, Chemistry Publ., 1967. 224 p.
13. Panfilov D.V. *Dispersno-armirovannye stroitel'nye kompozity na osnove polibutadienovogo oligomera. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk*. [Dispersed-reinforced Building Composites Based on Polybutadiene Oligomer. Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Voronezh, 2004. 18 p.

14. Chmykhov V.A. *Soprotivlenie kauchukovogo betona deystviyu agressivnykh sred. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk.* [Resistance of Rubber Concrete to the Action of Aggressive Media. Abstract of Cand. sci. diss.]. Voronezh, 2002. 19 p.
15. Potapov Yu.B., Borisov Yu.M., Barabash D.E., Makarova T.V. *Effektivnye stroitel'nye kompozity na osnove kauchukovykh vyazhushchikh* [Effective Construction Composites Based on Rubber Binders]. Voronezh: VVAIU, 2006. 194 p.
16. Hoffman V. *Vulkanizatsiya i vulkaniziruyushchie agenty.* [Vulcanization and Vulcanizing Agents] Trans. from it. Edited by I.Ya. Poddubny. Leningrad, Chemistry Publ., 1968. 464 p.
17. Alliger G., Sietun I. *Vulkanizatsiya elastomerov* [Vulcanization of Elastomers]. Translated from English. Moscow.: Chemistry Publ., 1967. 428 p.
18. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of Polymers]. Moscow, Soviet Encyclopedia, 1972, vol. 2. 1032 p.
19. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of Polymers]. Moscow, Soviet Encyclopedia, 1977, vol. 3. 1152 p.
20. Shitova I.Yu. [Water absorption and Water resistance of Composite Materials on Sizing Filler]. *Obrazovanie i nauka v sovremennom mire. Innovatsii* [Education and Science in the Modern World. Innovations], 2017, no. 2(9), pp. 225–231.
21. Shitova I.Yu., Sidorova O.G. [Investigation of Chemical Resistance of Sulfur Composites on Quartz Flour]. *Molodoy uchenyy* [Young Scientist], 2015, no. 11(91), pp. 428–430.

Received 26 May 2022

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шитова, И.Ю. Рентгенофазовый анализ серных мастик на измельчённом кварцевом песке / И.Ю. Шитова, И.С. Шурыгин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2022. – Т. 22, № 4. – С. 33–39. DOI: 10.14529/build220403

FOR CITATION

Shitova I.Yu., Churygin I.S. X-ray phase analysis of sulfur mastics on crushed quartz sand. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture.* 2022, vol. 22, no. 4, pp. 33–39. (in Russ.). DOI: 10.14529/build220403
