

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ЛИГНИНСОДЕРЖАЩИХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ НЕФТЯНОГО БИТУМА**В.П. Киселев, Н.Н. Головнев***

С помощью сорбционных методов, ртутной порометрии и метода плотностей оценены параметры пористой структуры лигнинсодержащих растительных полимеров – модификаторов нефтяного битума и наполнителей органоминеральных смесей.

Ранее в работах [1-4] было определено, что лигнинсодержащие растительные полимеры, представляющие собой «продукты незавершенного производства» гидролизной и лесохимической промышленности, могут быть использованы в производстве дорожных органоминеральных смесей. При этом были подобраны оптимальные составы органоминеральных смесей с использованием гидролизного лигнина, скорлупы кедровых орехов, осадков образующихся в аппаратах гидролизного производства и технологических трубопроводах – органических шламов – «карамелей». Были изучены физико-механические характеристики образцов асфальтобетона. Установлено, что опытные образцы асфальтобетона с органическими добавками-модификаторами соответствуют ГОСТ 9128-97 «Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон». Структурная неоднородность и характер пористой структуры растительных полимеров-модификаторов могут оказывать существенное влияние на битумоемкость добавки, скорость смешивания с битумом, на скорость химических и физико-химических процессов, протекающих на границе композиционное вяжущее – минеральный материал. Поэтому представляло интерес исследовать пористую структуру различных лигнинсодержащих растительных полимеров и изучить сорбцию ими йода. Последний метод широко применяется для изучения структурной неоднородности и пористости целлюлозы, других полисахаридов, а также сорбентов органического происхождения [5].

Методическая часть

В качестве исходных продуктов были использованы: битум нефтяной дорожный марки БНД_{90/130} ОАО «Ачинский НПЗ», физико-механические характеристики которого соответствуют требованиям ГОСТ 22245-98; гидролизный лигнин Красноярского биохимического завода; органический шлам гидролизного производства – карамель; скорлупа кедровых орехов после экстракции из нее 0,01 н щелочью низкомолекулярного лигнина, остатков сахаров и других примесей с последующей промывкой водой. Все растительные полимеры были высушены в шкафу при 105 °С, размолоты в шаровой лабораторной мельнице, рассеяны на фракции с различным размером частиц. Для исследований была отобрана фракция 125-250 мкм. Для сравнения свойств был использован стандартный минеральный порошок – отход, образующийся при распиловке мраморных глыб на изделия.

Для изучения параметров пористой структуры применяли методы: сорбционный, ртутной порометрии и определения плотностей. Сорбцию изучали с помощью спиральных весов Мак-Бена [6] с чувствительностью спиралей 0,4-0,8 мм/мг при 25 °С и давлении 10^{-5} - 10^{-6} торр. Сорбтом служили пары н-гексана, который практически не вызывает набухания скорлупы кедровых орехов, лигнина и «карамелей» и смачивает их поверхность. На основании изотерм сорбции по общепринятым методам [7,8] рассчитывали суммарный объем пор W_0 и удельную поверхность $S_{уд}$ по н-гексану.

Ртутно-порометрические измерения проводили на поромерах низкого и высокого давления марки ПА – 3М [6]. По результатам измерений строили дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам (ДКР) и определяли суммарные объемы пор по ртутной порометрии W_0^{Hg} .

При измерении плотностей определяли «кажущуюся» ρ_k и «истинные» ρ_n плотности. ρ_k оценивали с помощью дилатометрического метода Плаченова.

* © В.П. Киселев, Красноярская архитектурно-строительная академия; Н.Н. Головнев, Красноярский государственный университет, 2005 .

ρ_n определяли пикнометрически, используя в качестве пикнометрической жидкости н-гексан. Заполнение пикнометра проводили в специальном приборе при остаточном давлении 10^{-2} - 10^{-3} торр. По уравнению

$$W_0^{\text{макс}} = \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_u}$$

рассчитывали величину максимального объема пор ($W_0^{\text{макс}}$), доступного молекулам низкомолекулярных веществ.

Для изучения сорбции йода навеску растительного полимера (0,3 г) помещали в колбу с притертой пробкой, заливали 20 мл 5 %-ного раствора йода в этиловом спирте, выдерживали в темноте определенное время при 20 °С, отбирали 5 мл раствора и титровали йод 0,1н раствором тиосульфата натрия.

Обсуждение результатов

Различия в «истинной» и «кажущейся» плотности (таблица), а также величина максимального объема пор свидетельствуют о том, что все изученные препараты (1-4) как органического (препараты 2-4), так и минерального происхождения (препарат 1) являются пористыми. По мере уменьшения пористости их можно расположить в ряд: 4>2>3>1. Минеральный порошок по пористости незначительно отличается от основной добавки в органоминеральные смеси – крупнотоннажного продукта незавершенного производства – лигнина. Следовательно, их битумоёмкость будет также иметь близкие значения и добавление лигнина в битум не вызовет перерасхода вяжущего.

Таблица

Параметры пористой структуры минерального карбонатного порошка и лигнинсодержащих веществ – модификаторов битума

№ п. п.	Характеристика препарата	$\alpha, \%$	$S_{уд}^*$ м ² /г по Ag+H е	ρ_n	ρ_k	$W_0^{\text{макс}}$ см ³ /г	W_0 см ³ /г	$S_{уд}$ м ² /г	W_0^{Hg} см ³ /г	
				г/см ³					по н-гексану	
1	Минеральный порошок, полученный при распиловке мрамора на изделия комбината Саянмрамор (кристаллические частицы размером 125-500 мкм)	100	9,51	2,2 5	1,7 2	0,1 4	0,021	17,2	0,38	0,76
2	Гидролизный лигнин, размер частиц 125-250 мкм	20,7	13,98	1,4 5	1,1 5	0,1 8	0,036	21,1	0,42	-
3	Органический шлам – «карамель», размер частиц 125-250 мкм	36,8	-	1,4 9	1,2 2	0,1 5	0,026	19,8	0,22	0,37
4	Скорлупа кедрового ореха, размер частиц 125-250 мкм	15,6	2,72	1,4 6	0,8	0,5 7	0,048	33,1	0,52	-
5	Мрамор, размолот до размера частиц 125-250 мкм.	100 кри ст	2,88	-	-	-	-	-	-	-
6	Мрамор, размолот до размера частиц 500-1000 мкм	100 кри ст	1,49	-	-	-	-	-	-	-
7	Мел, размолот до частиц размером 125 – 250 мкм	100 кри ст	15,15	-	-	-	-	-	-	-

α - степень кристалличности препаратов с размером частиц 125-250 мкм. Определена на основании данных рентгеноструктурного анализа.

* Данные по $S_{уд}$ по сорбции препаратами смеси аргона (6,35 % объем) и гелия были получены ранее и приведены для сравнения.

При определении $S_{уд}$ по сорбции аргона, исследовались препараты 2, 3, 4 с размером частиц: < 1,25 мм – 100%; < 0,315 мм – 90%; < 0,071 мм – 70% масс.

Суммарный объем, определенный по сорбционным данным для всех препаратов, на порядок меньше, чем $W_0^{\text{макс}}$. Это явление, часто наблюдаемое для минеральных сорбентов, связано с ограниченностью сорбционного метода, позволяющего оценить поры только с радиусами от 16 до 1000 Å, в которых за счет слияния полимолекулярных слоев возможно капиллярная конденсация. Этот метод не чувствителен к присутствию более крупных пор. Крупные поры изучают с помощью ртутной порометрии. Однако, как показывают ответы, высокие давления, применяемые в ртутной порометрии, могут вызвать изменения в структуре полимера, неорганического сорбента и т.д., тем самым уменьшив или увеличив пористость материала. Поэтому ртутно-порометрические испытания проводили дважды. После первого определения параметров пористой структуры минерального порошка (препарат 1) и «карамли» (препарат 3) ртуть удаляли из препаратов пу-

тем центрифугирования (центрифуга – 12000 об/мин, производство ГДР). Полноту удаления ртути контролировали по весу образца. Затем проводили порометрирование этого образца повторно.

Как показывают данные таблицы и кривые 1, 2 на рис. 1а и 1б, при повторном определении значения W_0^{Hg} в 1,6-2 раза больше чем при первом. Следовательно, под влиянием очень высоких давлений (~ 2000 ат), вероятно, происходит увеличение пористости и минерального карбонатного порошка, и органического порошка – «карамели». По-видимому, в данном случае при порометрических испытаниях образуются микротрещины. Поэтому значения W_0^{Hg} , сильно превышающие W_0^{max} , необходимо рассматривать как относительные.

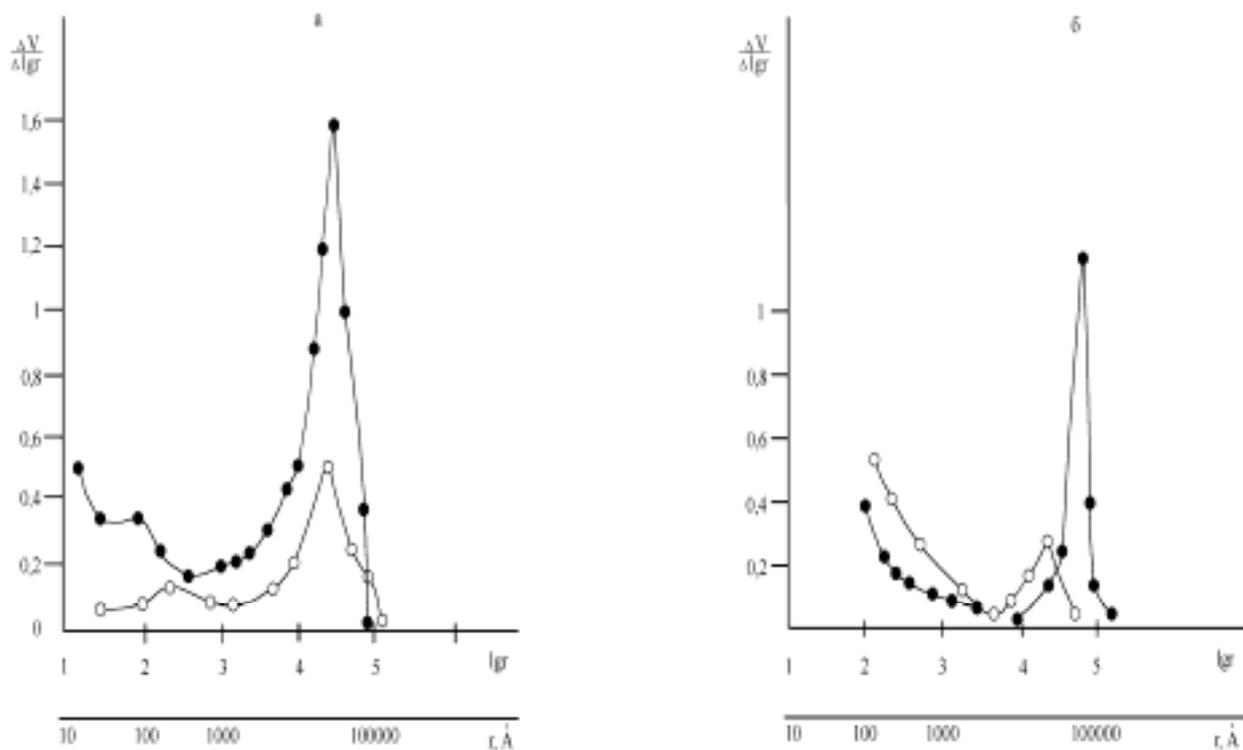


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам, полученные в результате первичных (1) и вторичных (после удаления ртути) (2) ртутно – порометрических измерений: а) для препарата 1; б) для препарата 3

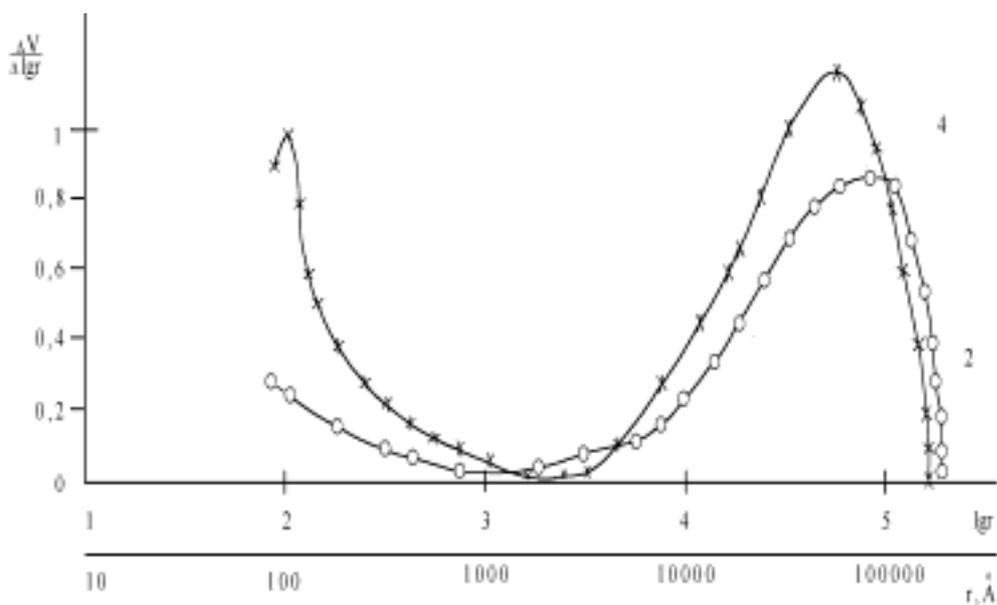


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для образцов 4 и 2 (цифры у кривых соответствуют номерам в таблице)

Достаточно надежными являются данные о значениях радиусов макропор, достигающих сотен тысяч ангстрем, поскольку они определяются при малых давлениях. На рис. 2 представлены ДКР для препаратов 2 и 4, свидетельствующие о том, что лигнин и скорлупа кедровых орехов имеют крупные поры, достигающие 10^5 \AA . При этом положения пиков соответствуют примерно одной и той же области размеров крупных пор, но высота пиков различна. Наибольшая высота пика у препарата 4 – скорлупы кедрового ореха, у которого кроме основного пика имеется еще один, соответствующий порам с радиусом $\sim 100 \text{ \AA}$. Появление пор с радиусом 100 \AA приводит к увеличению суммарного объема пор, рассчитанного из сорбционных данных. У лигнина, соответственно, как видно из ДКР, приведенных на рис. 2, суммарный объем пор ниже, чем у скорлупы кедрового ореха. Это закономерно, поскольку, как было установлено ранее в работах [1-3], при одинаковой массе скорлупы кедровых орехов и лигнина, первая связывает большее количество битума [1-4].

Таким образом, полученный экспериментальный материал свидетельствует о том, что, вероятно, все органические порошкообразные добавки имеют в своей структуре макропоры, которые следует рассматривать как пустоты не между макромолекулами, а между более крупными надмолекулярными образованиями.

Обращает внимание отсутствие четкой корреляции между степенью кристалличности (упорядоченности) и пористостью у скорлупы кедровых орехов, «карамели» и лигнина при сопоставлении параметров: W_0^{\max} , W_0 по н-гексану, W_0^{Hg} , $S_{\text{уд}}$ по аргону, $S_{\text{уд}}$ по н-гексану. По-видимому, увеличение степени кристалличности в целом приводит к уплотнению упорядоченных областей (надмолекулярных образований), но плотность упаковки различных растительных полимеров зависит от их морфологии.

Табличные результаты определения удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ для растительных препаратов по сорбции аргона из газовой смеси $\text{Ar} - \text{He}$ не коррелируют с основными результатами работы. Однако показательны данные для препаратов 5-7. Специально приготовленные размолотом чистого мрамора пробы минерального порошка (препараты 5-6) имеют низкие значения $S_{\text{уд}}$, 2,88 и 1,49 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно. Порошок, полученный размолотом мела (CaCO_3), имеет значение $S_{\text{уд}}$ в 5-7 раз выше. Эти цифры могут объяснить довольно высокое значение $S_{\text{уд}}$ по аргону у препарата 1 – промышленного минерального порошка. Значение $S_{\text{уд}} = 9.51 \text{ м}^2/\text{г}$ свидетельствует о том, что порошок загрязнен примесями других карбонатных пород типа мела.

Данные рис. 3 показывают, что степень сорбции J_2 растительными препаратами закономерно изменяется в зависимости от их степени кристалличности: $4 > 2 > 3$.

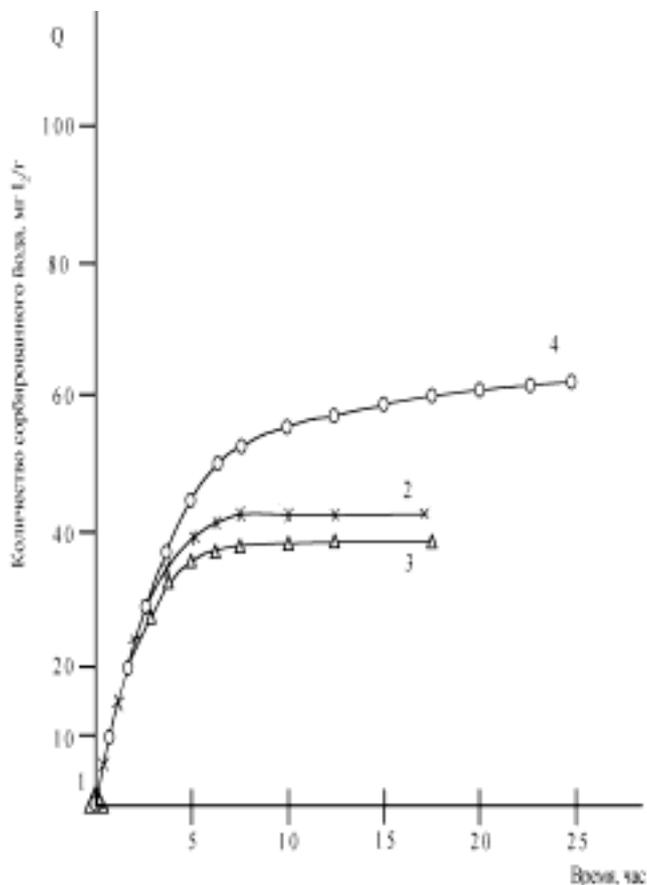


Рис. 3. Кинетика сорбции йода препаратами 2 – 4 (цифры у кривых соответствуют номерам препаратов в таблице). Q – количество сорбированного йода, мг I₂/г

Таким образом, в целом данные о характере пористой структуры лигнина, скорлупы кедровых орехов и «карамели» достаточно хорошо согласуются с результатами по сорбции ими йода и являются основой для объяснения поведения той или иной добавки при модификации органического вяжущего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев В.П. Составленные вяжущие на основе битума, гудрона и гидролизного лигнина / В.П. Киселев, Г.Т. Тюменева, Л.А. Рубчевская // Изв. вузов. Строительство.-2004.- №9. - С. 45-49.
2. Киселев В.П. Возможности использования скорлупы кедрового ореха в качестве модификатора нефтяного битума / В.П. Киселев, Ю.Н. Кукса, А.А. Ефремов // Химия растительного сырья. - 2001. - №3. - С. 59-63.
3. Киселев В.П. Отходы лесохимии в качестве модифицирующих добавок в дорожные покрытия / В.П. Киселев, Э.В. Бугаенко, А.А. Ефремов, К.Б. Толстихин // Ресурсы регионов России. - 2001. - №5. - С. 38-42.
4. Киселев В.П. Использование осадков, образующихся в аппаратах гидролизного производства, для приготовления композиционного органического вяжущего и асфальтобетонных смесей / В.П. Киселев, А.А. Ефремов // Научные основы и методы комплексного использования растительных ресурсов Сибири и Дальнего Востока: Материалы II региональной научно-практической конференции с международным участием. - Красноярск, 2002. - С. 91-93.
5. Роговин З.А. Химия целлюлозы / З.А. Роговин. - М.: Химия, 1972. - 519 с.
6. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии // Под ред. А.В. Киселева, В.Б. Древинга. – М.: Изд. МГУ, 1973. - 446 с.
7. Брунауэр С. Адсорбция паров и газов / С. Брунауэр; Пер. с англ. под ред. М.М. Дубинина. - М.: Изд. иностранной литературы, 1948. - С. 213, 386, 721, 781.
8. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. - М.: Химия, 1978. - 544 с.

RESEARCH OF POROUS STRUCTURE OF LIGNIN CONTAINING PLANT POLYMERS USED AS MODIFIERS OF OIL BITUMEN

V.P. Kiselev, N.N. Golovnev

The parameters of porous structure of lignin containing plant polymers- modifiers of oil bitumen and fillers of the organic mineral mixtures are estimated by means of sorption methods, mercury porometry and a method of density.