

dr hab. inż. Ryszard Dachowski, prof. PSk¹⁾
mgr inż. Milena Nowek¹⁾

Chitozan i hydroksyapatyt jako dodatki modyfikujące właściwości wyrobów silikatowych

Chitosan and hydroxyapatite as silicate products properties modifiers

DOI: 10.15199/33.2015.12.09

Streszczenie. W artykule przedstawiono wpływ dodatków biopolimerów w postaci chitozanu oraz hydroksyapatytu na właściwości modyfikowanych wyrobów wapienno-piaskowych. Przeanalizowano różnice gęstości objętościowej, nasiąkliwości i wytrzymałości na ściskanie próbek zawierających wymienione dodatki tradycyjnych silikatów. Na podstawie obrazów z mikroskopu skaningowego określono fazy uwodnionych krzemianów wapnia występujące w badanych próbkach. Przeprowadzono także rentgenowską analizę fazową.

Słowa kluczowe: silikaty, biopolimery, chitozan, hydroksyapatyt, mikrostruktura.

Abstract. The article presents the influence of polymer additives in the form of chitosan and hydroxyapatite on the properties of the modified sand-lime products. The differences in bulk density, water absorption and compressive strength of samples containing these additives have been analysed. The phases of hydrated calcium silicates present in the test samples were defined using scanning electron microscope and X-ray diffractometry analysis.

Keywords: silicates, biopolymers, chitosan, hydroxyapatite, microstructure.

Chityna obok celulozy i skrobi to najczęściej występujący związek organiczny w przyrodzie. Jest głównym lub przynajmniej bardzo ważnym składnikiem zewnętrznych szkieletów i pancerzy, stanowiąc często ich materiał wzmacniający. Będąc głównym składnikiem nierozpuszczalnej części macierzy organicznej stanowi jednocześnie konstrukcję-rusztowanie, w które wbudowuje się cała struktura mineralna szkieletu [1]. Chitozan jest polisacharydem otrzymywanym głównie w wyniku deacetylacji chityny [2] (substancją biodegradowalną, nietoksyczną). Hydroksyapatyt zaś jest minerałem zbudowanym ze skryształizowanych soli fosforanu wapnia. Taki sam materiał tworzy szkielet ludzkich zębów. Stanowi mineralne rusztowanie tkanki łącznej, odpowiedzialnej za wytrzymałość mechaniczną kości. Hydroksyapatyt może być również wytwarzany syntetycznie.

Przygotowanie próbek

W celu przeprowadzenia badań laboratoryjnych wyrobów wapienno-piaskowych modyfikowanych chitozaniem lub hydroksyapatytem, wykonano w Zakładzie Produkcji Silikatów w Ludyni próbki o wymiarach 40 x 40 x 160 mm zawierające 2% chi-

tozanu, 2% hydroksyapatytu oraz oba te dodatki w tej samej ilości. Aby zweryfikować wpływ poszczególnych dodatków, przygotowano także próbkę tradycyjnego silikatu.

Piasek do produkcji wyrobów wapienno-piaskowych spełniał odpowiednie wymagania dotyczące minimalnej zawartości SiO₂ wynoszącej 80%, składu chemicznego oraz uziarnienia (wynosiło 0 – 2 mm). Skład granulometryczny piasku wpływa na cechy wytrzymałościowe wyrobów silikatowych. Piasek wymieszano z wapnem palonym oraz wodą w odpowiednich proporcjach (ok. 90% masy wyrobu – piasek; ok. 7% – wapno oraz ok. 3% – woda). Tak otrzymaną mieszankę umieszczono w reaktorze, w którym w wyniku podwyższonej temperatury, pochodzącej z reakcji gaszenia wapna i zasadowego środowiska, powierzchnia ziaren piasku traci krystaliczną strukturę. W ten sposób ziarna uzyskują właściwą postać do dalszego przekształcania się w silikat [3]. W kolejnym etapie do części masy wapienno-piaskowej wprowadzono odpowiednią ilość sproszkowanego dodatku. Badania przygotowano zgodnie z zasadami matematycznego planowania eksperymentu. Przyjęto ortogonalny plan kompozycyjny typu 2^k (przy k = 2), tj. pełny eksperyment 2-czynnikowy. W przypadku każdej współzależności czynników przeprowadzono po sześć równoległych badań. Zawartość procentową poszczególnych dodatków w badanych próbkach przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Procentowa zawartość dodatku w badanych próbkach

Table 1. The percentage of the additive in the examined samples

Próbka	Mieszanka wapienno-piaskowa [% mas.]	Chitozan [% mas.]	Hydroksyapatyt [% mas.]
A	100	0	0
B	98	2	0
C	98	0	2
D	96	2	2

Umieszczoną w formach trójdzielnych masę silikatową prasowano pod ciśnieniem 20 MPa, a następnie kierowano do autoklawów, gdzie poddano ją kilkugodzinnej obróbce hydrotermicznej w temperaturze 203 °C i pod ciśnieniem 1,6 MPa. Po rozformowaniu próbki składowano przez 21 dni w pomieszczeniu z zachowaniem odpowiednich warunków temperatury i wilgotności powietrza.

Wyniki badań i ich analiza

Wyniki badań wykazały, że zastosowane dodatki w różnym stopniu wpływają na gęstość objętościową badanych materiałów. Na podstawie danych zamieszczonych w tabeli 2 można wnioskować, że 2% dodatek chitozanu spowodował zmniejszenie gęstości objętościowej modyfikowanych wyrobów, natomiast 2% dodatek hydroksyapatytu – jej zwiększenie. Odwrotna sytuacja jest w przypadku nasiąkliwości masowej. Dodatek chitozanu sprawia, że materiał chłonie większą

¹⁾ Politechnika Świętokrzyska, Wydział Budownictwa i Architektury

* Autor do korespondencji:
e-mail: tobrd@tu.kielce.pl

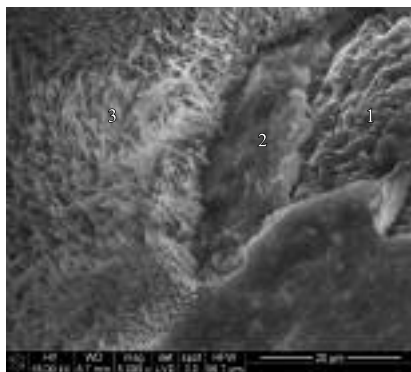
ilość wody, natomiast hydroxyapatyt przyczynia się nieznacznie do obniżenia nasiąkliwości silikatu. Wytrzymałość na ściskanie próbki z 2% dodatkiem hydroxyapatytu wzrosła aż o 63%, zaś chitozan obniżył wytrzymałość silikatu o 69% (tabela 2).

Tabela 2. Uśrednione wyniki badanych próbek

Table 2. The average results of the examined samples

Próbka	Gęstość objętościowa [kg/m ³]	Nasiąkliwość [%]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
A	1,81	15,96	20,38
B	1,53	19,32	6,34
C	1,9	15,05	33,28
D	1,66	17,53	12,59

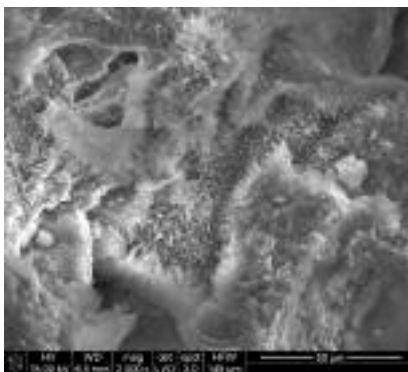
Literatura podaje, że w autoklawizowanych wyrobach silikatowych występują głównie następujące fazy: faza C-S-H (I), C-S-H (II), 11Å tobermoryt, ksonotlit i girolit oraz C₂SH (A) [4] (fotografia 1). Analiza mikrostruktury tradycyjnego wyrobu wapienno-piaskowego przy użyciu mikroskopu skaningowego wykazała obecność fazy C-S-H w różnych formach oraz tobermorytu. Nazwa „fazy C-S-H” oznacza uwodnione krzemiany wapniowe o małym stopniu uporządkowania struktury i zmiennym składzie chemicznym (przeciętnie CaO/SiO₂ = 0,8-2) [5]. Wyróżnia się dwie odmiany tej fazy: C-S-H (I), C_{0,8-1,5}·S·H_{0,5-2,5} tworząca twory płatkowe oraz C-S-H (II), C_{1,5-2,0}·S·H_{1,0-4,0} – twory włókniste [5, 6]. Tobermoryt obserwowany pod mikroskopem skaningowym wykazuje pokrój płytkowy. Są to płytki o mniej lub bardziej wyraźnym charakterze sześciokątów, często tworzące układ przestrzenny przypominający plaster pszczeli lub ładnie wykształcone skupienia kuliste [5].



Fot. 1. Obraz mikrostruktury tradycyjnego silikatu: 1 – ziarno piasku; 2 – CSH; 3 – tobermoryt

Photo 1. The microstructure of a traditional silicate product: 1 – sand grain, 2 – CSH, 3 – tobermorite

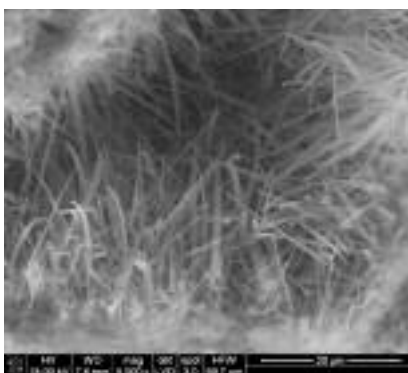
Z literatury wiadomo, że niektóre dodatki mają istotny wpływ na porządkowanie struktury C-S-H bądź jej destabilizację uniemożliwiającą przejście w tobermoryt. Przykładem dodatku, który hamuje proces porządkowania struktury C-S-H, jest chrom, zaś obecność glinu przyczynia się do umacniania połączeń mostkowych i stabilizacji struktury tobermorytowej [5]. Analiza mikrostruktury próbek modyfikowanych wyrobów wapienno-piaskowych pod mikroskopem skaningowym wykazała obecność faz C-S-H i tobermorytu w próbce z 2% dodatkiem chitozanu. W próbce zawierającej chitozan oraz hydroxyapatyt (fotografia 2) zaobserwowano pojawienie się fazy C-S-H typu II w postaci sieci płytek tworzących układ tzw. plastra pszczelego. Widmo EDS wykazało pewne ilości fosforu (z hydroxyapatytu) na powierzchni fazy C-S-H. Zauważono również dużą zawartość węgla, którego część pochodzi z napyłania podczas przygotowywania próbki do badań.



Fot. 2. Obraz mikrostruktury próbki D

Photo 2. The microstructure of sample D

W próbce odznaczającej się największą wytrzymałością na ściskanie, a więc zawierającej 2% hydroxyapatytu (fotografia 3), poza fazą C-S-H zaobserwowano także tobermoryt w formie płytek/blaszek, a także strukturę przypominającą ksonotlit występujący w postaci cienkich i splecionych włókien.



Fot. 3. Obraz mikrostruktury próbki C

Photo 3. The microstructure of sample C

kien. Podobnie jak w przypadku próbki D zauważono też fosfor na fazie C-S-H.

Skład fazowy otrzymanych próbek określono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego. Pomiar wykonano, wykorzystując promieniowanie monochromatyczne o długości fali odpowiadającej linii emisyjnej K_{α1} miedzi, w przedziale kątowym 5–90° w skali 2θ. Nie było możliwe wykonanie analizy ilościowej metodą Retvielda z uwagi na duże utekstutowanie próbek. W celu wyeliminowania tekstury należałoby rozdrobnić próbki do uziarnienia poniżej 1 μm. Badanie XRD próbki tradycyjnego silikatu, podobnie jak w przypadku próbek z dodatkiem hydroxyapatytu, wykazało obecność kwarcu oraz tobermorytu lub innego krzemianu wapnia. W próbce z samym chitozaniem poza kwarcem wykryto kalcyt.

Podsumowanie

Zastosowane dodatki w różnym stopniu wpływają na mikrostrukturę modyfikowanych wyrobów silikatowych oraz ich właściwości użytkowe. Dodatek niewielkiej ilości hydroxyapatytu już skutkuje poprawą właściwości użytkowych wyrobów wapienno-piaskowych. Znacznie podwyższa ich wytrzymałość na ściskanie, jednocześnie redukując nasiąkliwość oraz zwiększając gęstość objętościową, co może mieć wpływ na polepszenie właściwości akustycznych wyrobu. Chitozan z kolei wpływa niekorzystnie na badane cechy wyrobu. Mniejsza masa elementu może być ułatwieniem podczas prac budowlanych, jednak obniżona wytrzymałość oraz duża nasiąkliwość wyrobu nie są cechami pożądanymi.

Literatura

- [1] Florek M., „Charakterystyka fizykochemiczna wybranych biomateriałów oraz skamielin opartych na węglanie wapnia”, Rozprawa doktorska, Katolicki Uniwersytet Lubelski, Lublin, 2009.
- [2] Piątkowski M., „Chemiczna modyfikacja chitozanu w polu promieniowania mikrofalowego”, Czasopismo Techniczne z. 1-Ch/2008, str. 101–113.
- [3] Jasiczak J., Budownictwo Ogólne. Tom 1. Materiały i wyroby budowlane, rozdział 7, „Wyroby z zaczynów, zapraw i betonów”, Arkady, Warszawa, 2005.
- [4] Wolfke S., „Technologia wyrobów wapienno-piaskowych”, Arkady, Warszawa, 1986.
- [5] Nocuń-Wczelik W., „Struktura i najważniejsze właściwości wybranych uwodnionych krzemianów wapniowych”, CERAMICS 1999, Polish Ceramics Bulletin 21, Polish Academy of Science – Krakow Division.
- [6] Czarniecki L., Broniewski T., Henning O., „Chemia w budownictwie”, Arkady, Warszawa, 2010 r.

Przyjęto do druku: 21.10.2015 r.