



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ, НЕЙТРАЛИЗОВАННЫХ ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

Ortiqov Nosir Tojimurodovich

Doctor of Technical Sciences (PhD),

Tashkent Research Institute of Chemical Technology,

Uzbekistan, Tashkent.

nosir.ortiqov@bk.ru

Norboyeva Madina Azamat qizi

Assistant, Tashkent Institute of Architecture and Construction

Uzbekistan, Tashkent.

Abdulahat Djalilov Turapovich

Doctor of Chemistry, Academician,

Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,

Uzbekistan, Tashkent

Karimov Mas'ud Ubaydulla O'g'li

Doctor of Technical Sciences, professor,

Tashkent Research Institute of Chemical Technology,

Uzbekistan, Tashkent.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.8054948>

Abstract: In this article, the reaction equations and technological processes for the synthesis of a superplasticizer based on local pyrolysis raw materials are studied. The reaction equations of the synthesized substance, the fluidity of the cement composition, the molar ratios of substances to the product yield, thermogravimetric analysis, SEM analysis, IR spectra, and physicochemical parameters were studied.

Keywords: pyrolysis oil, sulfuric acid and formalin, sodium hydroxide, naphthalenesulfonic acid, formaldehyde, naphthalene β -naphthalenesulfonic acid, plasticizer, cement composition stabilizer, mobility.

Аннотация: В данной статье изучены уравнения реакций и технологические процессы синтеза суперпластификатора на основе местного пиролизного сырья. Изучены уравнения реакций синтезированного вещества, текучесть цементной композиции, молярные отношения веществ к выходу продукта, термогравиметрический анализ, СЭМ-анализ, ИК-спектры и физико-химические показатели.

Ключевые слова: пиролизное масло, серная кислота и формалин, гидроксид натрия, нафталинсульфокислота формальдегид, нафталин β -нафталинсульфокислота, пластификатор, стабилизатор цементная композиция, подвижность.

Введение В мире при приготовлении и производстве бетонных смесей интенсивно ведутся научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, направленные на улучшение их свойств. В связи с этим многие научные исследования направлены на подбор легких заполнителей для производства качественных легких бетонов, управление структурообразованием при твердении цементного камня с применением химических и минеральных добавок, оптимизацию состава легких бетонов, улучшение контактных характеристик. зоны между заполнителем и минеральным вяжущим и ведутся работы по формированию прочной конструкции. В связи с этим актуальны исследования физико-технических свойств легких бетонов, использование при их производстве местного сырья и вторичных ресурсов, снижение

расхода минеральных вяжущих, разработка технологии, позволяющей экономить энергию. Пластифицирующие добавки – вещества с поверхностно-активными свойствами, повышающие подвижность и удобство укладки бетонных смесей.

Поверхностно-активные вещества делятся на две группы:

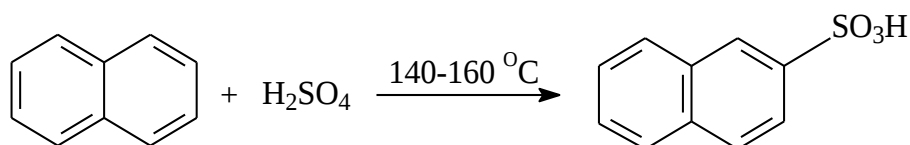
- первая группа – пластифицирующие добавки гидрофильного типа, придающие дисперсность и текучесть цементному тесту в коллоидной форме.
- вторая группа – гидрофобные добавки, вносящие в бетонную смесь очень мелкие пузырьки воздуха.

Бурное развитие исследований в области применения синтезированных суперпластификаторов приводит к увеличению видов пластифицирующих добавок.

Исходя из этих актуальных проблем, из местного сырья синтезирован новый суперпластификатор и изучены его физико-химические свойства.

Экспериментальная часть

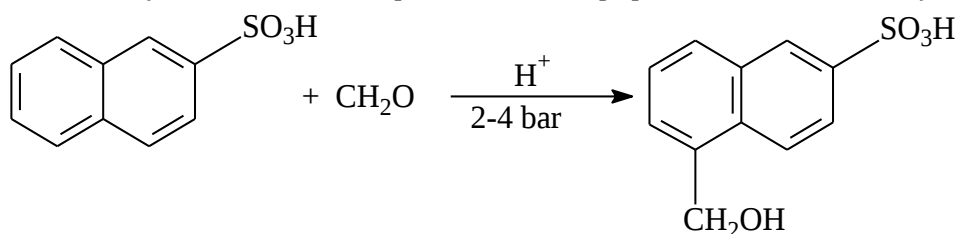
Нафталинсульфоокислота. Пиролизное масло сульфировать до β -нафталинсульфоокислоты с помощью концентрированной H_2SO_4 . Пиролизное масло смешивают с серной кислотой при $70^\circ C$ и кипятят 1 час. Для достижения полной конверсии по уравнению 1 реакционную воду, образующуюся при сульфировании, подвергают азеотропной перегонке. Кроме β -нафталинсульфоокислоты в ходе реакции могут появляться также нафталин-дисульфокислоты или динафтилсульфоны с двойным кольцом нафталина.



Нафталин β –нафталинсульфоокислота

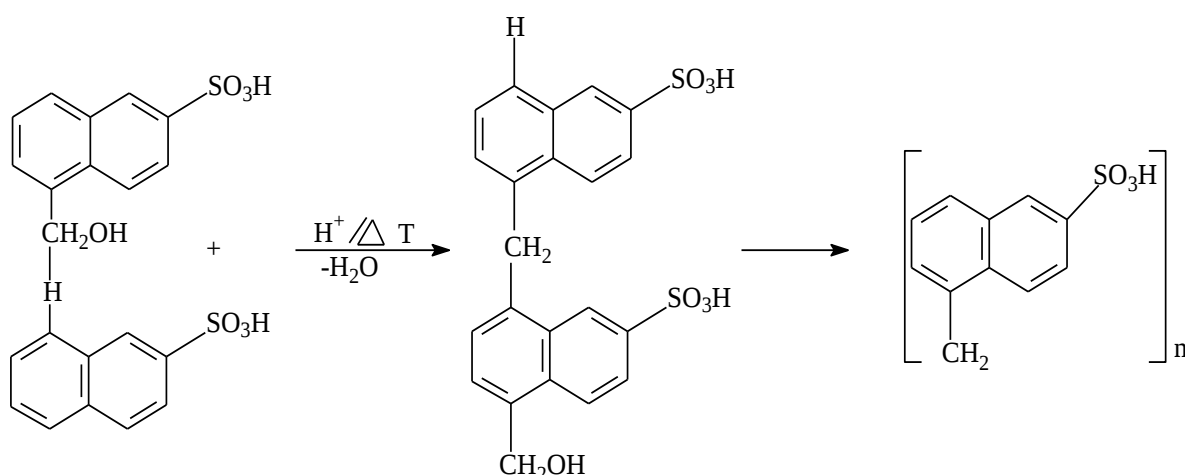
Метилирование сульфоксида нафталина формальдегидом.

На 2-й стадии реакции образуется метилол- β -нафталинсульфоокислота за счет эквимольного присоединения формальдегида к атому α -C несulfированного кольца нафталинсульфоокислоты. Это метилирование в основном проводят при $160^\circ C$ для ускорения реакции. На практике в основном работают с небольшим количеством формальдегида (соотношение нафталин: моль формальдегида $\approx 1:1,2$).



β -нафталинсульфоокислота метилол- β -нафталинсульфоокислота

Далее при нагревании до $140-150^\circ C$ метилол-нафталинсульфоокислота по уравнению 3 сначала конденсируется в кислой среде в димер, который затем за счет выделения воды (конденсация) превращается в олигомерную смолу.



димер метил-β-нафталинсульфокислоты β-нафталинсульфокислота-формальдегид. Затем подкисленную конденсатную смолу нейтрализуют NaOH. Нейтрализация остаточной серной кислоты в смоле с помощью NaOH приводит к образованию сульфата натрия в качестве побочного продукта, который по следующим причинам: влияет на процесс использования цемента и может вызвать неправильное твердение при высоких концентрациях; при хранении на холоде наблюдалось выпадение Na2SO4 в виде крупных кристаллов.

Таблица 1

Влияние концентрации NaOH на текучесть цементной композиции при нейтрализации образующегося пластификатора

Нафталинсульфо- кислота формальдегид, г	NaOH раствор, %	Добавка к массе цемента, %	Соотноше- ние вода/це- мент	текучесть, см
10	10	1	0.43	16
10	20	1	0.43	14,3
10	30	1	0.43	11,8
10	40	1	0.43	10,7

Полученное вещество находится в виде смолы. После высыхания суперпластификатор восстанавливается до порошкообразного состояния. Выход реакции составляет 78,8%. Полученную смесь растворяли в растворе NaOH концентрацией от 10 до 40 % и наблюдали за растеканием цемента, пропуская его через требуемый ГОСТ цилиндр, полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние времени и соотношения материалов на выход продукта

№	Соотношение моль	Время, час	Выход, %	№	Соотношение моль	Время, час	Выход, %
1	1:1:1	1	26,2	11	1:1:1	3	49,4
2	1:0,5:2,74		37,3	12	1:0,5:2,74		65,8
3	1:0,5:1		47,4	13	1:0,5:1		72,5
4	1:1,5:2,74		54,3	14	1:1,5:2,74		78,7
5	1:1:2,74		56,5	15	1:1:2,74		78,9
6	1:1:1	2	48,8	16	1:1:1	4	49,5

7	1:0,5:2,74		65,5	17	1:0,5:2,74		65,9
8	1:0,5:1		72,3	18	1:0,5:1		72,6
9	1:1,5:2,74		78,6	19	1:1,5:2,74		78,7
10	1:1:2,74		78,7	20	1:1:2,74		78,9

В табл. 2 показано влияние различных факторов: времени и мольного соотношения исходно полученных веществ на выход суперпластификатора на основании приведенных результатов. Как видно из рисунка 1, по сравнению с другими, наибольший выход получается при соотношении пиролизного масла, серной кислоты и формалина 1:1:2,74, но полученный продукт содержит производные динафтилсульфонов. Вот почему производные многоатомных спиртов имеют особое значение при изучении пластифицирующего действия моно-, ди- и др.

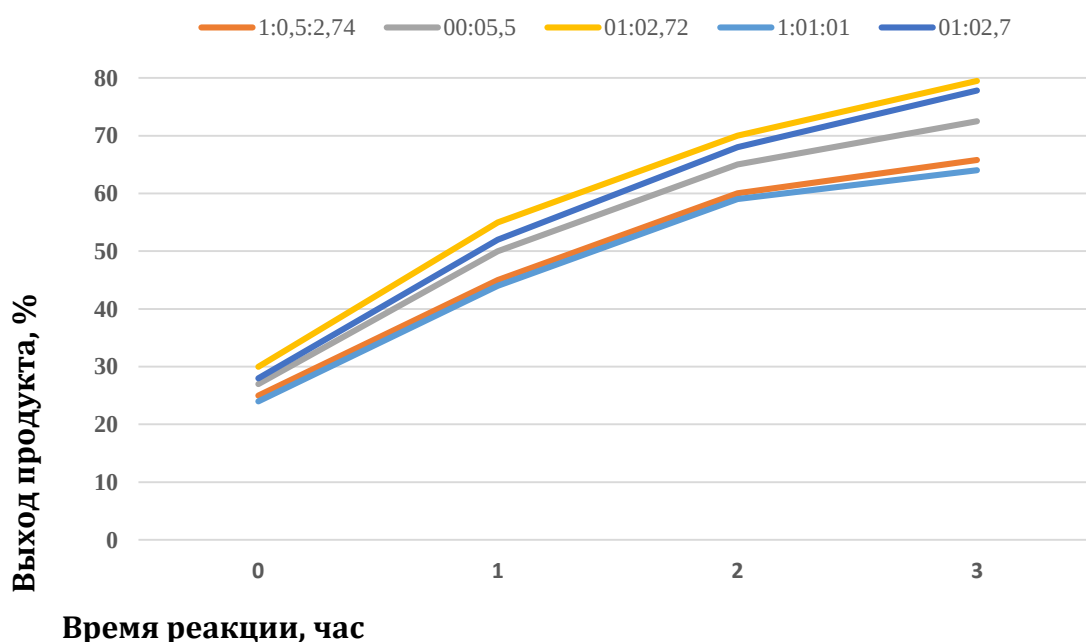


Рис. 1 Зависимость выхода суперпластификатора на основе пиролизного масла от времени

Как видно из полученных результатов, установлено, что выход нафталинсульфокислотного суперпластификатора, полученного при мольном соотношении пиролизного масла, серной кислоты и формальдегида 1:1:2,74 и продолжительности процесса 3 часа, является самым высоким. Изучена кривая термогравиметрического анализа суперпластификатора, нейтрализованного NaOH, и представлены результаты анализа. Анализ термического анализа суперпластификатора, нейтрализованного NaOH, представлен на рисунке 2 и состоит из двух линий. Анализ кривой термогравиметрического анализа (ТГА) (кривая 1) показывает, что потеря массы на кривой ТГА в основном происходит в интервале температур 5.



Рисунок 2. ДТА-анализ суперпластификатора, нейтрализованного NaOH.

Динамический термогравиметрический анализ ТГА и ДТА анализ полученного суперпластификатора показан в таблицах 3 и 4 ниже.

Таблица 3.

Табличное представление ТГА-анализа суперпластификатора, нейтрализованного NaOH

NaOH 7.028 г	Потеря массы, г	Потеря массы, %
20-155 C	-0.813	-11.568
155-483C	-0.789	-11.227
483-681C	-0.180	-2.561
681-951C	-2.659	-37.834
Jami	4.441	63.28

Таблица 4

Табличное представление анализа ДТА суперпластификатора, нейтрализованного NaOH

NaOH	Общее поглощение энергии	Единица измерения относится к массе	Нагревать	Тепло на массу
50.23	-1.94	-0.28	-75.35	-10.72
94.03	-4.36	-0.62	-127.10	-18.09
138.71	-1.39	-0.20	-39.44	-5.61
750.16	-1.69	-0.24	-305.10	-43.41
782.49	-9.22	-1.31	-14.71	-2.09

Термический анализ вновь синтезированного пластификатора (формальдегида нафталинсульфокислоты) исследовали в интервале температур 20-950 °C. Дериватограмма представлена в виде рисунка. На дериватограмме полученного пластификатора наблюдали пять эндотермических эффектов при температурах 50,23, 94,03, 138,71, 750,16, 782,49 °C. В интервале температур 20-300°C масса исследуемого вещества уменьшается на 14,812% (-1,041 мг). Эндозффекты 1 и 2 свидетельствуют об испарении гигроскопической воды из пластификатора, а эндозффект 3 соответствует

температуре разжижения пластификатора. Потеря массы в интервале температур 300-600°C составила 9,050% (-0,636 мг). Никаких пиков на кривой ДТА в этом интервале температур не наблюдалось. В интервале температур 600-950°C потеря массы составила 39,172% (-2,753 мг). В этом интервале температур на кривой ДТА наблюдались два эндотермических пика при 750,16 0C и 782,49 0C. Эндотермический пик, наблюдаемый при 750,16 0C, является разрушением пластификатора или разрывом связей в композиции. Изучен ДТА-анализ полученного суперпластификатора. В интервале температур 20-950°C наблюдали 5 эндотермических эффектов. Следующим нашим аналитическим методом был ИК-спектр суперпластификатора, нейтрализованного NaOH.

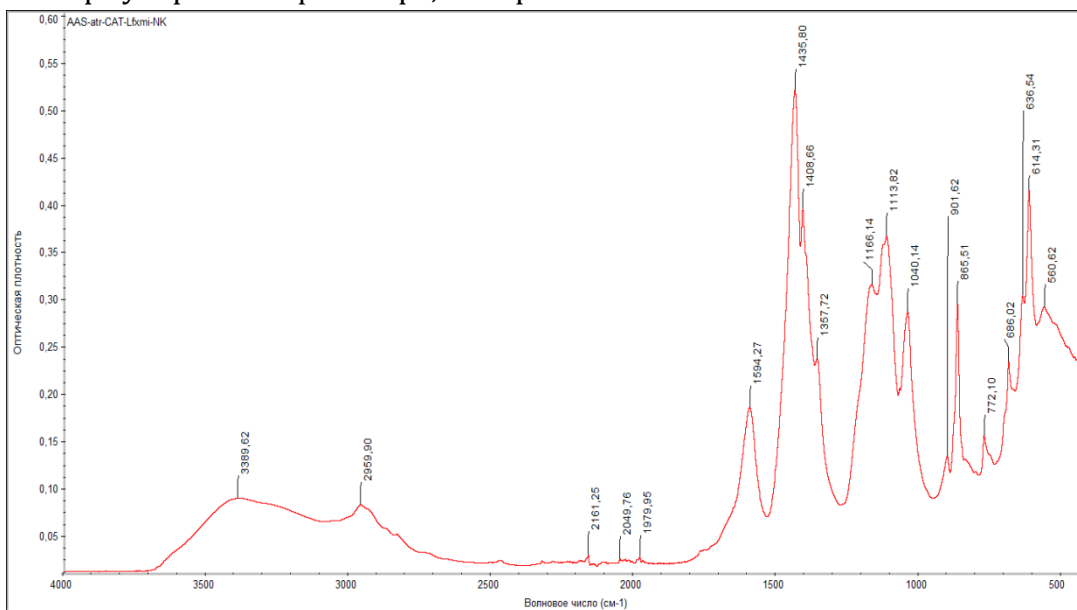
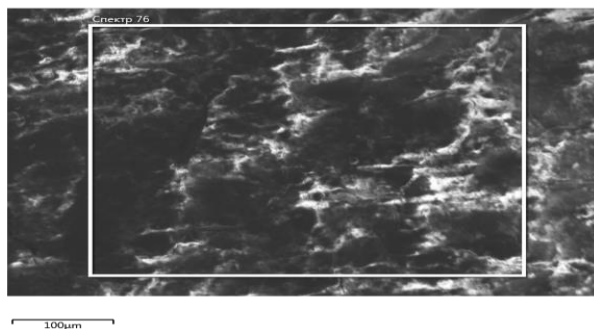


Рисунок 3 ИК-спектр суперпластификатора, нейтрализованного NaOH

Как видно из рисунка 3, после обработки сырья по ИК-спектру можно сказать, что полученный суперпластификатор в основном имеет следующие функциональные группы. Новые полосы поглощения в районе 1166,14 см-1 указывают на то, что функциональная группа SO₂-OH изменила свою структуру на химическую связь R-SO₂-OH. В ИК спектре присутствуют линии поглощения асимметричных валентных колебаний в области -1040,14 см-1 и характеристические линии поглощения симметричных валентных колебаний в области 772,10-614,31 см-1. Это свидетельствует о том, что синтезированный суперпластификатор имеет функциональную группу. Суперпластификатор, нейтрализованный NaOH, исследовали на сканирующем электронном микроскопе MIRA 2 LMU, оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350. Аналитическая способность микроскопа составляет 1 нм, а чувствительность детектора INCA Energy равна 133 эВ/10 мм², что позволяет проводить анализ элементов от бериллия до плутония. Анализы с помощью сканирующего электронного микроскопа проводят в условиях высокого вакуума. На этом приборе проводили микроанализ химических элементов и изучали в полях с ускоряющим напряжением 20 кэВ и диапазоном токов 1 нА. В этой работе изображения электронного сканера были получены при 10-, 50- и 100-кратном увеличении с энергией ускорения 30 кэВ. Данные элементного анализа и сканирующего электронного микроскопа представлены на рис. 4.

Электронное изображение 101



Элемент	Вес.%	Сигма Вес.%
C	35.04	0.36
O	36.72	0.31
Na	20.62	0.19
S	7.10	0.10
Cu	0.51	0.22
Сумма:	100.00	

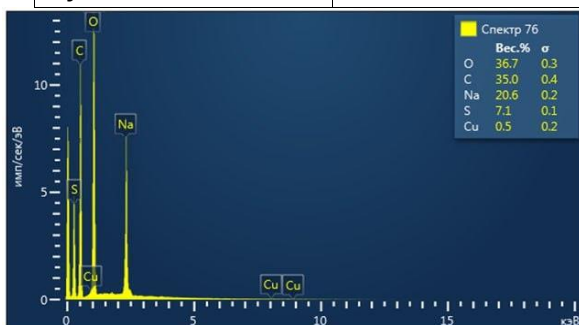


Рисунок 4. СЭМ-анализ суперпластификатора, нейтрализованного NaOH

Таблица 5

Процентное соотношение элементов, полученных на изображениях SEM

На СЭМ-изображении суперпластификатора, нейтрализованного NaOH в таблице 5, установлено, что массовая доля функциональной группы в составе элементов составляет 36,7 % кислорода, 35,0 % углерода и металлического Na 20,6 %.

Таблица 6

Физико-химические показатели суперпластификатора, нейтрализованного NaOH

Название показатели	В виде раствора	В виде порошка
	Значение показателей для добавок	
Внешний вид	Однородная темно-коричневая жидкость	Тот же светло-коричневый порошок
плотность при 20 °С, г/см ³	1,07	0.5
Массовая доля воды, % не более	70	3,0
Показатель активности ионов водорода (рН), 2,5% водный раствор	7,0	7,0

Массовая доля ионов хлора в сухом веществе не более	2,0	2,0
Растворимость в воде 20 °С, г/100 г воды	-	50

Как видно из табл. 6, полученный пластификатор по техническим параметрам соответствует практически всем требованиям ГОСТ. Отсюда видно, что суперпластификаторы, полученные данным способом, обладают высокой производительностью и эффективностью.

Использованная литература:

1. Chistykov B. E. Theory and Practical application aspects of Surfactants in: Surfactants: Chemistry. Interfacial Properties, application / B. E. Chistykov // V. Femerman. vol.13.2001. P.511-618.
2. Гончаров Ю. И. Минералогия и особенности реологии глин каолин и тиллитового состава / Ю. И. Гончаров, Е.А.Дороганов, К.В.Жидов // Стеклокерамика. 2003. № 1. С.19-23.
3. Karimov M. U., Vafaev O. Sh., Djalilov A. T. Study of the IR spectra obtained superplasticizer and its influence on the physico-chemical and physico-mechanical properties of the cement compositions // Journal "European applied science" Germany. №8.-2015.-p.77-81
4. Савицкая Т. А. Влияние водорастворимых полимеров на устойчивость и реологические свойства суспензий волокнистого активированного угля / Т.А. Савицкая, Т. П. Певар, Д. Д. Гриншпан // Коллоидный журнал. 2006. Т.68, №1. С.93-99.
5. Захарченко С. О. и др. Исследование агрегативной устойчивости коллоидных частиц пентагидроксо хлорида алюминия методом фотонной корреляционной спектроскопии // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68, № 4. С. 467-471.
6. Чураев Н. В. Поверхностные силы в нанодисперсиях / Н. В. Чураев, В. Д. Соболев // Коллоидный журнал. 2005. Т.67, №6. С.839-843.
7. Ермакова А. Э. Влияние структуры граничного слоя и вида противоиона на положение изоэлектрической точки кремнеземной поверхности / А. Э. Ермакова, М.П.Сидорова, Н.Ф.Богданова // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68, №4. С.453-458.
8. Харитонов Т. В. Адсорбция катионного и неионогенного ПАВ на поверхности SiO₂ из водных растворов / Т. В. Харитонов, Н. И. Иванова, Б. Д. Сушм // Коллоидный журнал. 2005. Т.67, №2. С.274-280.