

Инженерно-технические науки Engineering and technical sciences

DOI:10.6060/snt.20216703.0007

УДК 666.972.16

ПЛАСТИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ С КАПРОЛАКТАМОМ

Баранников М.В., Поляков И.В., Поляков В.С., Кривенко К.А.

Баранников Михаил Владимирович, Поляков Игорь Вячеславович, Поляков Вячеслав Сергеевич, Кривенко Ксения Алексеевна

Ивановский государственный химико-технологический университет,

г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.

E-mail: newmichael2014@gmail.com, polyakovigor009@gmail.com, vs_polyakov@mail.ru, krivenko.ks.25@gmail.com

В ходе экспериментальной работы были получены продукты низкотемпературного синтеза с заданным набором физико-механических свойств. Эти вещества могут быть использованы как пластификаторы, поверхностно-активные вещества в различных областях промышленности. Для их получения использовали глицерин, капролактam, многоатомные спирты: диэтаноламин, октадециламин.

В процессе получения продуктов было установлено оптимальное соотношение исходных компонентов, а также время и температура для осуществления синтеза.

Полученные образцы исследовали на растворимость в воде и органических соединениях. Были измерены краевые углы смачивания поверхности. Изучено влияние добавок полученных продуктов на физико-механические характеристики бетонных смесей путём измерения предела прочности при сжатии и величины осадки конуса. По определению времени схватывания цементно-песчаного раствора, содержащего данные добавки, были изучены их пластифицирующие свойства. Также были установлены антикоррозионные свойства данных добавок.

Ключевые слова: бетон, пластифицирующая добавка, цементно-песчаные растворы.

PLASTICIZERS BASED ON REACTION PRODUCTS OF POLYHYDRIC ALCOHOLS WITH CAPROLACTAM

Barannikov M.V., Polyakov I.V., Polyakov V.S., Krivenko K.A.

Barannikov Mikhail Vladimirovich, Polyakov Igor Vyacheslavovich, Polyakov Vyacheslav Sergeevich, Krivenko Ksenya Alexeevna

Ivanovo State University of Chemical Technology,

Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky ave., 7.

E-mail: newmichael2014@gmail.com, polyakovigor009@gmail.com, vs_polyakov@mail.ru, krivenko.ks.25@gmail.com

In the process of the investigation, low-temperature synthesis with a given set of physical and mechanical properties were obtained. These substances can be used as plasticizers, surfactants in various industries. Glycerin, caprolactam and polyhydric alcohols such as diethanolamine and octadecylamine were used as components of these products.

In the process of the products obtaining, the optimal ratio of the components was established, as well as the time and temperature for their synthesis.

The obtained samples were investigated for solubility in water and organic compounds. Their contact angles of surface wetting were measured. The effect of these additives on the physical and mechanical characteristics of concrete mixtures was investigated by measuring the ultimate strength in compression and

cone settlement. By determining the setting time of the cement-sand mortar containing these additives, their plasticizing properties were investigated. The anticorrosive properties of these additives were also investigated.

Keywords: concrete, accelerating-plasticizing additive, cement-sand mortars

Введение

В строительной, химической, нефтеперерабатывающей, горнодобывающей промышленности наблюдается устойчивая тенденция применения многофункциональных пластифицирующих добавок [1]. Особое значение имеет технология их получения с использованием продуктов химической переработки возобновляемого сырья в сочетании с традиционно применяемыми синтетическими веществами и углеводородами [2]. Их применяют для изготовления изделий из бетона в гражданском и промышленном строительстве, монолитном строительстве, при бетонировании густоармированных конструкций, а также при возведении сооружений специального назначения для конструкций, подвергающихся неблагоприятным внешним воздействиям [3-4].

Целью исследования было осуществление синтеза ряда продуктов с повышенными пластифицирующими, поверхностно-активными, антикоррозионными, адгезионными свойствами для интенсивно развивающейся строительной индустрии.

В качестве сырьевых компонентов использовали глицерин Д98, получаемый в большом количестве в процессе переработки растительных масел, в связи с чем являющийся широкодоступным и стабильным по цене продуктом [5]. В качестве продуктов отечественной химической промышленности использовали капролактамы (КЛ), диэтаноламин (ДЭА), октодециламин [6-9].

Методика эксперимента

Для получения экспериментальных образцов использовали технологию низкотемпературного синтеза при температуре 135-145°C и атмосферном давлении. Расчетное количество глицерина определяли в зависимости от требуемых физико-химических свойств конечного продукта, основными из которых являются: 1) неограниченная растворимость в воде и водных растворах, 2) эмульгирующая способность, 3) антикоррозионные свойства, 4) смачивающие свойства [10-11]. В ходе экспериментов было установлено оптимальное соотношение компонентов, а именно: глицерин: капролактамы: диэтаноламин - 1,8-2,2:1,0-1,5:1,0-1,2; а при использовании октодециламина - 1,5-2,0:1,2-

1,5:1,5-1,7. В качестве инициатора реакции использовали 20% водный раствор КОН в количестве 1,2% от массы исходной смеси.

Синтез осуществляли в трехгорлой колбе с обратным холодильником при атмосферном давлении и температуре не выше 145°C. В ходе экспериментов установлена необходимость выдерживать оптимальные температуру и длительность процесса. Увеличение температуры более 145°C и времени синтеза более 240 мин. приводит к образованию малорастворимых в воде продуктов.

Полученные в ходе синтеза образцы охлаждали при комнатной температуре и далее помещали в эксикатор на 24 часа. По истечении указанного времени производили их визуальный осмотр на отсутствие осадка и расслоения по объему.

Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные образцы исследовали на растворимость в воде, этиловом спирте, толуоле, гексане. Из указанных растворителей наиболее полное растворение продуктов происходит в воде и этиловом спирте, что свидетельствует об их гидрофильной природе.

Для измерения краевых углов смачивания поверхности использовали гониометр, смонтированный на основе микроскопа МИН-4. Величина измеренных углов смачивания исследуемых образцов варьируется в интервале 17,8-21,5°, что подтверждает их высокие смачивающие свойства.

Образцы, полученные с использованием в качестве исходного многоатомного спирта глицерина, при растворении в воде образуют прозрачные гомогенные растворы светло-желтого цвета. Кроме того, их неограниченная растворимость в воде, высокая смачивающая способность обуславливают перспективность применения указанных продуктов в составе пластифицирующих и комплексных добавок. Именно подобные по действию и свойствам добавки являются востребованными в производстве цементно-песчаных растворов, бетонов, водных дисперсий нерудных материалов, а также при производстве пигментных красителей для потребностей химической, текстильной промышленности.

Для исследования влияния полученных образцов в качестве добавок на свойства бетона марки В22,5 готовили исходную смесь следующего состава: цемент – 355 г, песок – 765 г, щебень – 1095 г, вода – 200 г. Водоцементное отношение – 0,45. В качестве добавок использовали продукты синтеза смеси компонентов при соотношении глицерин: капролактан: диэтаноламин соответственно: добавка 1 - 1,8:1,0:1,0; добавка 2 - 2,0:1,2:1,2. При синтезе добавки 3 в качестве аминокспирта использовали октадеци-

ламин при следующем соотношении компонентов: глицерин: капролактан: октадециламин – 2,0:1,5:1,7. Добавку 1 применяли в количестве 0,2% от массы цемента, добавку 2 - 0,25% от массы цемента, добавку 3 – 0,3% от массы цемента.

Полученные образцы бетона были исследованы на предел прочности при сжатии по ГОСТ 10180–2012 и осадку конуса по ГОСТ 57809–2017. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические характеристики бетонных смесей
Table 1. Physical and mechanical characteristics of concrete mixes

№ п/п	Наименование состава	Предел прочности при сжатии, кН/см ²					Осадка конуса, см
		1 сутки	3 сутки	7 сутки	14 сутки	28 сутки	
1	Без добавки	49,1	95,7	214,2	256,7	331,0	4,2
2	С добавкой 1	37,2	76,4	220,2	385,7	342,0	8,8
3	С добавкой 2	40,7	81,4	233,6	305,1	360,1	12,2
4	С добавкой 3	39,6	79,2	228,6	297,1	358,8	11,8

Как видно из данных табл. 1, наибольшая прочность наблюдается для смеси с добавками 2 и 3, что свидетельствует об оптимальной концентрации добавки в количестве 0,25–0,3% от массы цемента.

Пластифицирующие свойства полученных добавок исследовали на цементно-песчаных растворах, используемых в строительстве и тампонировании заколонного пространства нефтяных и газовых скважин. Для этого составили модельную смесь, содержащую

цемент марки ЦЕМ 42,5Н – 1500 г, песок кварцевый с модулем крупности 2,5 – 555 г, воду техническую – 943 г при водоцементном соотношении - 0,63. Добавки 1-3 последовательно вводили в воду затворения в концентрации 0,3% от массы цемента и с помощью лабораторного бетоносмесителя готовили цементно-песчаный раствор. Начало и окончание схватывания исследуемого раствора определяли с помощью прибора Вика. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Время схватывания цементно-песчаного раствора
Table 2. Setting time of cement-sand mortar

п/п	Наименование состава	Начало	Окончание
1	Без добавок	96	232
2	С добавкой 1	158	456
3	С добавкой 2	184	398
4	С добавкой 3	218	420

Как видно из табл. 2, наибольшими пластифицирующими свойствами обладает добавка 3. Данные табл. 1 и 2 подтверждают, что исследованные добавки 1–3 являются эффективными пластифицирующими и диспергирующими веществами с высокой степенью растворимости в водных и водно-цементных растворах. Эти свойства позволяют качественно улучшить процессы приготовления цементных и цементно-

песчаных растворов как для применения в строительстве, так и при приготовлении тампонажных растворов в процессе строительства и ремонта нефтяных и газовых скважин.

Антикоррозионные свойства полученных образцов добавок 1–3 определяли согласно ГОСТ 19199-73. Эксперименты проводили с использованием металлического стержня (сталь 45) диаметром 8 мм длиной 80 мм, который по-

мешали в стеклянные стаканы объемом 300 мл, предварительно заполненные образцами добавок. Погруженный на 60 мм металлический стержень закрепляли с помощью держателя и выдерживали при температуре $60 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 30 минут. Далее в стакан с исследуемой добавкой и помещенным в неё стержнем приливали растворы неорганических солей: 10% раствор NaCl, 5% раствор CaCl₂ в количестве 5% от объема исследуемой добавки. Через каждые 6 часов стержни вынимали и исследовали на наличие коррозии в виде пятен, точек и потускнений на поверхности стержня. Общая длительность наблюдения составляла 24 часа. Проведёнными экспериментами было установлено следующее: на стержне, погружённом в добавку 1 отсутствует коррозия в виде точек в течение 18 часов, но наблюдается коррозия в виде 8 точек диаметром 0,5-0,6 мм по истечении 24 часов; на стержне, погружённом в добавку 2 отсутствует коррозия в виде точек и пятен через 18 часов, наблюдается коррозия в виде 4 точек и 2 пятен диаметром 0,8-1,0 мм через 24 часа; на стержне, погружённом в добавку 3 отсутствует коррозия в виде пятен, точек и потускнения через 18 часов, наблюдается коррозия в виде 3 пятен диаметром 0,5-0,7 мм через 24 часа.

Таким образом, повышенными антикоррозионными свойствами из исследуемых добавок обладает добавка 3. Это связано с химической природой используемого при синтезе этой добавки октадециламина. Следует отметить, что добавки 1 и 2 также обладают удовлетворительными антикоррозионными свойствами и могут применяться как самостоятельные антикоррозионные вещества, так и в составе смачивающих, диспергирующих веществ для приготовления водно-цементных и цементно-песчаных растворов и бетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Зоткин А.Г.** Бетоны с эффективными добавками. М.: Инфра-Инженерия, 2014. 160 с
2. **Сахарова А.С., Сурков В.Н.** Влияние химической модификации поверхности бетона на повышение его долговечности. *Башкирский химический журнал*. 2020. Т. 27. № 4. С. 59–63.
3. **Краснова Т.А., Бородуля Н.И.** Химическая модификация бетонов для монолитного бетонирования. *Строительные материалы*. 2013. № 7. С. 33–37.
4. **Сафронов С.П., Красных Е.Л., Леванова С.В., Жабина А.А., Тыщенко М.О.** По-

лучение пластифицирующих композиций из возобновляемого растительного сырья. *Химическая промышленность сегодня*. 2013. № 9. С. 4–5.

5. **Поляков В.С., Падохин В.А., Козлова О.В., Копосов И.А.** Комплексные пластифицирующе-ускоряющие добавки для бетонных смесей на основе продуктов термической деструкции полиамида-6 глицерином в присутствии моно-, ди-, триглицеридов жирных карбоновых кислот. *Интернет-вестник ВолгГАСУ*. 2011. № 3 (17). С. 30.

6. **Поляков В.С., Падохин В.А.** Пластифицирующие добавки для бетонных смесей на основе дисперсии лигносульфонатов в смесях олигомеров ϵ -капролактама и фосфолипидов растительных масел. *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2012. № 5 (641). С. 29–35.

7. **Polyakov I.V., Barannikov M.V., Stepanova E.A.** Additives for heavy concrete based on industrial waste from chemical industries. *Chem-ChemTech*. 2021. V. 64. N 4. P. 104–109.

8. **Barannikov M.V., Polyakov I.V., Polyakov V.S.** Complex additives for concrete and building mixtures based on organic and inorganic nitrogen-containing substances. *ALITInform*. 2021. N 1 (62). P. 30–37.

9. **Поляков В.С., Падохин В.А., Акулова М.В., Сырбу С.А.** Улучшение прочностных свойств тяжелых бетонов химическими добавками на основе олигомеров ϵ -капролактама. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. №.8. С. 118 -121.

10. **Чеснокова Т.В., Логинова С.А., Киселев В.А.** Анализ воздействия биологической коррозии различной длительности на бетон. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. 2018. № 2 (54). С. 98–101.

11. **Поляков В.С., Никифорова Т.Е., Силантьева В.Г., Козлов В.А.** Использование фосфолипидов в смазочных композициях для удаления следов коррозии с поверхности металлических форм. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. № 1. С. 70–73.

REFERENCES

1. **Zotkin A.G.** Concretes with effective additives. M.: Infra-Engineering, 2014. 160 p.
2. **Sakharova A.S., Surkov V.N.** The effect of chemical modification of the concrete surface on increasing its durability. *Bashkir Chemical Journal*. 2020. Vol. 27. N 4. P. 59–63.

3. **Krasnova T.A., Borodulya N.I.** Chemical modification of concretes for monolithic concreting. *Construction Materials*. 2013. N 7. P. 33–37.

4. **Safronov S.P., Krasnykh E.L., Levanova S.V., Zhabina A.A., Tyshchenko M.O.** Obtaining plasticizing compositions from renewable plant materials. *The chemical industry today*. 2013. N 9. P. 4–5.

5. **Polyakov V.S., Padokhin V.A., Kozlova O.V., Kopusov I.A.** Complex plasticizing and accelerating additives for concrete mixtures based on the products of thermal degradation of polyamide-6 by glycerin in the presence of mono-, di-, triglycerides of fatty carboxylic acids. *Internet bulletin VolgGASU*. 2011. N 3 (17). P. 30.

6. **Polyakov V.S., Padokhin V.A.** Plasticizing additives for concrete mixtures based on the dispersion of lignosulfonates in mixtures of ϵ -caprolactam oligomers and phospholipids of vegetable oils. *Proceedings of higher educational institutions. Construction*. 2012. N 5 (641). P. 29–35.

7. **Polyakov I.V., Barannikov M.V., Stepanova E.A.** Additives for heavy concrete based on industrial waste from chemical industries.

ChemChemTech [Izv.vuzov. Chemistry and chemical technology.]. 2021. V. 64. N 4. P. 104–109.

8. **Barannikov M.V., Polyakov I.V., Polyakov V.S.** Complex additives for concrete and building mixtures based on organic and inorganic nitrogen-containing substances. *ALITInform*. 2021. N 1 (62). P. 30–37.

9. **Polyakov V.S., Padokhin V.A., Akulova M.V., Syrbu S.A.** Improvement of strength properties of heavy concrete by chemical additives based on ϵ -caprolactam oligomers. *ChemChemTech [Izv.vuzov. Chemistry and chemical technology.]*. 2012. V. 55. N 8. P. 118–121.

10. **Chesnokova T.V., Loginova S.A., Kiselev V.A.** Analysis of the effects of biological corrosion of various durations on concrete. *Modern high technologies. Regional application*. 2018. N 2 (54). P. 98–101.

11. **Polyakov V.S., Nikiforova T.E., Silantyeva V.G., Kozlov V.A.** The use of phospholipids in lubricating compositions to remove traces of corrosion from the surface of metal molds. *ChemChemTech [Izv.vuzov. Chemistry and chemical technology.]*. 2009. V. 52. N 1. P. 70–73.