

УДК 693.542.4

## ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ОСНОВЕ НАФТАЛИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

канд. техн. наук А.П. ШВЕДОВ, канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ  
(Полоцкий государственный университет)

Рассмотрены основные химические добавки, применяемые в производстве бетонных смесей для улучшения их технологических характеристик. Рассмотрены состав и строение наиболее широко используемых в практике мирового строительства суперпластификаторов. Проанализирована технология синтеза суперпластификаторов на основе тяжелых смол пиролиза (ТСП). Выделены возможные недостатки технологии синтеза, приводящие к получению конечного продукта с невысоким качеством при синтезе суперпластификаторов на основе ТСП. Показано, что все предлагаемые на сегодняшний день технологии синтеза химических добавок-суперпластификаторов на основе тяжелых смол пиролиза имеют один существенный недостаток – малую продолжительность процесса сульфирования, что делает их неуправляемыми и, следовательно, невозможно влиять на качество конечного продукта. Регулировать качество конечного продукта можно только на основе контроля процесса сульфирования ТСП. Это возможно достичь только при снижении активности сульфлирующего агента. Предложен возможный вариант совершенствования технологии синтеза суперпластификаторов на основе тяжелых смол пиролиза путем снижения активности сульфлирующего агента.

**Введение.** Использование химических добавок при производстве бетонов стала основным средством регулирования технологических характеристик бетонных смесей и эксплуатационных качеств конструкций из бетона. Особое место среди химических модификаторов занимают сильнодействующие пластифицирующие добавки, получившие название суперпластификаторы.

В технологии бетона суперпластификаторы получили широкое распространение в 60-х годах прошлого века [1].

**Основная часть.** Суперпластификаторы представляют собой длинноцепочные полимеры, включающие большое количество полярных групп. Длинная прямолинейная углеводородная цепь способствует их высокой адгезии на зёрнах цемента. Вследствие этого электрокинетический дзета-потенциал снижается до 35 мВ и это приводит к сильной диспергации и взаимному отталкиванию цементных частиц.

По своей природе суперпластификаторы разделяют на четыре группы (табл. 1):

- I – сульфированные меламинаформальдегидные смолы;
- II – продукты конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида;
- III – модифицированные (очищенные и практически не содержащие сахаров) лигносульфонаты;
- IV – добавки на основе поликарбоксилатов.

Наряду с отечественными добавками в таблицу включены и суперпластификаторы зарубежного производства, широко представленные на строительном рынке и успешно применяемые как для бетонов, так и для сухих строительных смесей.

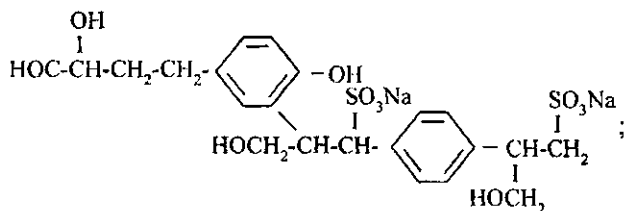
Таблица 1

Классификация суперпластификаторов

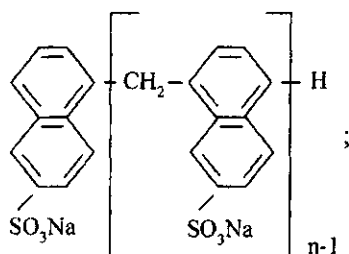
Год открытия	Группа	Тип	Снижение водосодержания, %	Наименование
1960	I	Сульфомеламинформальдегид MSF	15...30	НИЛ-10, 10-03, Мелмент, Конпласт, Зикамент-ФФ
1932	II	Сульфонафталинформальдегид NSF	15...25	С-3, 40-03, Дофен, Майти, Кормикс, Кризо Флюид
1939	III	Модифицированные лигносульфонаты LS	5...15	ЛСТМ, ХДСК-1, Пластимент БВ40
1993	IV	Поликарбоксилат РА	20...30	Мелфлюкс 1641Ф, Зика Вискокрит-20ШЕ
1997		Эфир поликарбоксилановый РАЕ	25...40	
1997		Сополимер акриловый САЕ	25...40	Флюкс

Большинство из известных пластификаторов и суперпластификаторов являются полианионно поверхностно-активными веществами. В их состав входят сложные полимерные соединения следующих структурных формул [2]:

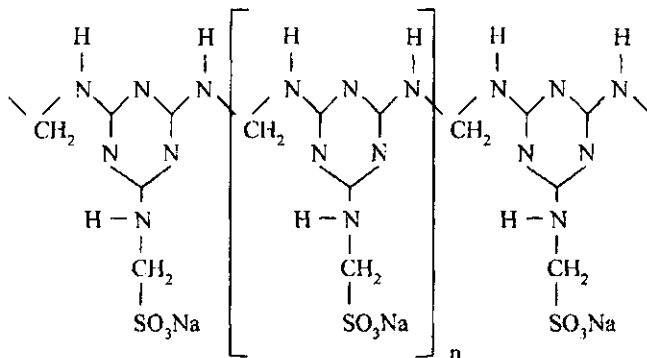
1) лигносульфонат технический:



2) сульфированные нафталинформальдегидные соединения (С-3):



3) сульфированные меламинаформальдегидные соединения (Melment\*F10):



Одним из процессов в технологии получения суперпластификаторов является реакция сульфирования органических соединений. Химизм процесса сульфирования можно представить следующей реакцией [3, 4]:



Сульфирование является типичной реакцией электрофильного замещения. Конечными продуктами данной реакции согласно уравнению (1) является ароматическая сульфокислота и вода. При этом из-за сильного снижения активности серной кислоты при её разбавлении образующейся водой реакция прекращается при достижении определённой концентрации сульфировющего агента. Поэтому конечный продукт состоит из смеси разбавленных серной и ароматической сульфокислот.

На последней стадии получения суперпластификатора проводят реакцию нейтрализации. Разбавленная серная кислота после нейтрализации превращается в сульфат натрия, который служит балластом в общей массе суперпластификатора – это с одной стороны.

С другой стороны, при получении суперпластификаторов на основе смол пиролиза [5, 6], в состав которых входят непредельные углеводороды, разбавленная серная кислота выступает как катализатор реакций изомеризации и полимеризации [7]. Реакции полимеризации необходимы для увеличения длины углеводородной цепи, но данный процесс должен быть управляемым. В случае постепенного разбавле-

ния серной кислоты водой она по-разному влияет на процессы полимеризации в зависимости от концентрации, т.е. процесс увеличения длины полимерной цепи становится труднорегулируемым, в особенности когда время реакции сульфирования находится в пределах нескольких минут.

Поэтому при совершенствовании технологии получения суперпластификатора класса С-НПИ [5, 6] необходимо использовать процесс удаления из реакционной зоны образующейся в процессе сульфирования воды [8].

Эта проблема довольно просто решается при сульфировании достаточно летучих ароматических углеводородов [3]. При их сульфировании образующаяся вода отгоняется в виде азеотропной смеси с непрореагировавшим углеводородом. Сульфирование в «парах» широко используют при получении бензол- и толуолсульфокислот. Его можно использовать и при сульфировании высококипящих соединений, таких как смолы пиролиза, но с введением в них постороннего агента, с которым будет уходить вода в виде азеотропной смеси.

При сульфировании смол пиролиза из-за большой скорости реакции, а соответственно малой её протяжённости (3...7 минут), удалить расчётное количество воды невозможно. Поэтому неконтролируемое количество оставшейся воды продолжает оказывать влияние на ход процессов полимеризации и поликонденсации, и основная цель по созданию регулируемого процесса увеличения длины полимерной цепи не достигается.

Данные исследований, выполненные ранее в Полоцком университете [7] показали перспективность использования отработанной серной кислоты для получения суперпластификаторов.

Но в принципе решения, предложенные в работах [5, 8], несмотря на повышение качества конечного продукта, не устраняют основной недостаток технологии – нерегулируемость процесса синтеза суперпластификатора. Данный недостаток является следствием малой длительности процесса синтеза.

Для регулирования процесса сульфирования нафталиновых соединений как вариант можно использовать сульфлирующий агент пониженной активности. Понизить его активность можно путём разбавления концентрированной серной кислоты органическими сульфокислотами, согласно способу, предложенному в работе [8]. При этом не смешивать непредельные углеводороды перед сульфированием с ТСП, а предварительно их просульфировать, и полученную смесь использовать для сульфирования тяжёлых смол пиролиза.

Такой вариант, как показали результаты исследований, позволяет увеличить продолжительность процесса сульфирования до 1,5 часа. Причём благодаря увеличению длительности процесса сульфирования в реакцию вступают все их компоненты. При регулировании продолжительности реакции одновременно создаются условия для проведения контролируемого процесса полимеризации. Конечными продуктами являются различные соединения полимеризованных ароматических сульфокислот (СПАС).

В таблице 2 приведены сравнительные данные влияния технологии получения суперпластификатора на основе тяжёлых смол пиролиза, на свойства бетонной смеси и прочность бетона.

Таблица 2

Свойства суперпластификаторов на основе тяжёлых смол пиролиза, полученных по разной технологии

Отличительная особенность технологии получения суперпластификатора на основе ТСП	Количество добавки, % от массы цемента	Свойства	
		осадка конуса, см	прочность бетона, % контрольного состава
С-НПИ с использованием концентрированной серной кислоты	1,3	23	98
С-НПИ с использованием отработанной серной кислоты	1,0	23	100
СПАС	0,9	23	105
Контрольный состав с суперпластификатором С-3	0,7	23	100

В соответствии с данными сравнительных испытаний использование регулируемой технологии получения суперпластификатора СПАС позволяет повысить его эффект по сравнению с суперпластификатором С-НПИ на 22...45 % (количество вводимой добавки) с одновременным повышением прочности изделий из бетона. С учётом повышения прочности бетона суперпластификатор СПАС равнозначен суперпластификатору С-3, и даже его превосходит.

Так как на сегодняшний день суперпластификатор С-3 на территории Беларуси производится из импортруемого нафталина и формалина, производство суперпластификатора СПАС, сырьём для которого являются продукты ОАО «Нафтан» и ОАО «Полимир», решит проблему насыщения строительного рынка республики химическими добавками отечественного производства. Причём сырьевые ресурсы Беларуси на порядок выше потребности её в строительной отрасли республики.

**Заключение.** Все предлагаемые на сегодняшний день технологии синтеза химических добавок-суперпластификаторов на основе тяжелых смол пиролиза имеют один существенный недостаток – малую продолжительность процесса сульфирования, что делает их неуправляемыми, а следовательно невозможно влиять на качество конечного продукта. Регулировать качество конечного продукта можно только на основе контроля процесса сульфирования ТСП. Это возможно достичь только при снижении активности сульфлирующего агента.

Управляемая технология позволяет получать суперпластификатор СПАС, не уступающий по эффективности лучшему суперпластификатору, применяемому в настоящий момент в строительной отрасли.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Применение суперпластификаторов в бетоне. Обзор / В.Г. Батраков [и др.]. – М.: ВНИИИС, 1982. – 120 с.
2. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны / В.Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1990. – 395 с.
3. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. – М.: Химия, 1981. – 605 с.
4. Джильберг, Э.Е. Сульфирование органических соединений / Э.Е. Джильберг. – М.: Химия, 1969. – 285 с.
5. Способ получения пластификатора: а.с. 1045567 СССР, МКИ С07С 139/06; С11Д 3/34 / Л.Ф. Калмыков, Г.Н. Леонтьев, А.П. Шведов, З.Е. Гандман, С.Ф. Якубовский, А.Г. Тухто, В.И. Чайков (СССР). – № 3362870/23-04; заявл. 30.09.81.
6. Способ получения пластификатора бетонных смесей: а.с. 1094274 СССР, МКИ С 07С 139/06 С11Д 3/34 С 04В 13/24 / И.Н. Ахвердов, Л.Ф. Калмыков, В.Г. Тетерук, А.П. Шведов, С.Ф. Якубовский, Э.А. Шиманский, В.И. Чайков, В.И. Лукашевич (СССР). – № 3509717/23-04; заявл. 01.11.82.
7. Большой энциклопедический словарь. Химия. – М.: Науч. изд-во «Большая Российская энциклопедия», 2000. – 792 с.
8. Способ получения пластификаторов для бетонных смесей: а.с. 1340063, МКИС07С 139/06; С04В24/16 / А.П. Шведов, Л.Ф. Калмыков, В.Г. Тетерук, В.М. Дмитриев, И.П. Шведов, А.А. Артюх, В.В. Сасковец, В.В. Коньков (СССР). – № 3929642/31-04; заявл. 17.07.1985.

*Поступила 30.11.2007*