

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

*Гайда Ю.В., аспирант,
Айзеништадт А.М., д-р хим. наук, проф.
Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова
Строкова В.В., д-р техн. наук, проф.,
Нелюбова В.В., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИОКСАЛЯ – КОМПОНЕНТА ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ УКРЕПЛЕНИЯ ПЕСЧАНЫХ ГРУНТОВ*

309991@mail.ru

Для укрепления песчаных оснований дорог и инженерных коммуникаций предлагается применение органоминеральной добавки на основе глиоксали и сапонит-содержащего материала. Введение данной добавки повышает удельное сцепление песчаного грунта в 50 раз. С целью оптимизации состава и технологии введения органоминерального стабилизатора в грунт изучена кинетика процесса полимеризации глиоксали в присутствии минеральных наполнителей. В качестве основного экспериментально определяемого информационного параметра использовалась величина поляризационной составляющей поверхностного натяжения опытных образцов модели песчаного грунта. Поверхностное натяжение рассчитывалось методом ОВРК (Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле). Исследовано влияние на скорость и механизм процесса полимеризации глиоксали протолитических свойств растворителя, которые связаны с величиной рН среды. Методом инфракрасной спектроскопии доказано, что увеличение рН с 3,0 до 6,0 единиц приводит к изменению механизма процесса полимеризации глиоксали, связанного с образованием прочных углерод-углеродных связей.

Ключевые слова: песчаный грунт, органоминеральная добавка, глиоксаль, сапонит-содержащий материал, полимеризация, протолитические свойства.

Введение. Актуальность развития транспортной инфраструктуры России подчеркивается федеральной целевой программой, направленной на создание единой системы городов, обеспечение экономического роста и повышения уровня жизни населения [1, 2]. Однако, на большей части территорий нашей страны сложные климатические и геологические условия являются сдерживающим фактором для решения данной задачи. Так, в ряде регионов Российской Федерации в верхних слоях земляного полотна преобладают водонасыщенные дисперсные грунты такие, как мелкие и пылеватые пески, глинистые грунты, ил и торф [3]. Данные системы характеризуются нестабильностью свойств при воздействии факторов внешней среды: влаги, температуры, нагрузок и др. Кроме того, развитие транспортной инфраструктуры предполагает рост интенсивности транспортного потока и нагрузок на земляное полотно. Приведенные факторы обуславливают необходимость стабилизации грунтов, залегающих в дорожном основании. Для инъекционного локального закрепления грунтов предполагается использовать органоминеральную добавку на основе глиоксали и сапонит-содержащего материала.

Глиоксаль (ГЛ) представляет собой диальдегид щавелевой кислоты, синтезированный парофазным окислением этиленгликоля [4–9]. Глиоксаль и соединения на его основе широко используются в промышленности [10–12], что обусловлено не только его химической активностью, но и высокой поверхностной активностью данного вещества.

В случае дорожных конструкций, возможность использования глиоксали обусловлена простотой и легкостью процессов его полимеризации. Однако, применение «чистого» раствора глиоксали в данном случае нецелесообразно ввиду низкой эффективности, что связано только с поверхностным омоноличиванием грунта за счет капиллярного испарения воды, движущейся в процессе вверх. Для обеспечения равномерной полимеризации глиоксали авторами предлагается введение в состав добавки минерального компонента – сапонит-содержащий отход (ССО), выступающий в качестве сорбента. Предварительные исследования показали [13, 14], что органоминеральная добавка на основе глиоксали и сапонит-содержащего отхода (ССО) позволяет увеличить удельное сцепление песчаного грунта в 50 раз. Данный эффект обусловлен

усилением межчастичного взаимодействия за счет процесса полимеризации диальдегида. Однако, органический полимер при использовании исходного раствора глиоксаля образуется за счет межмолекулярных связей через кислородный мостик и не обладает достаточной устойчивостью к действию влаги. Вместе с тем, известно [15], что изменение рН среды способно влиять на механизм реакции полимеризации альдегидов с образованием продукта, устойчивого к действию воды за счет новых углерод-углеродных связей. Этот факт объясняется значительной прочностью связи углерод-углерод по сравнению с группировкой атомов углерода, в состав которой входит кислородный мостик. Так, в работе [16] показано, что в случае образования С–О–С энергия связи С–О равна 360 кДж/моль, а энергия связи С–С составляет 598 кДж/моль.

Изменение механизма процесса полимеризации глиоксаля должно отражаться на кинетических характеристиках данной реакции. Поэтому целью исследований, представленных в данной работе, являлось определение кинетики полимеризации глиоксаля с учетом изменения протолитических свойств растворителя.

В качестве основного экспериментально определяемого информационного параметра использовалась величина поляризационной составляющей поверхностного натяжения (σ_s^p) опытных образцов модели песчаного грунта, рассчитанная методом ОВРК. Эффективность применения данного экспериментального подхода показана в работах [17–19].

Методика. В качестве модели песчаного грунта был выбран речной полиминеральный песок месторождения «Краснофлотский-Запад». Песок смешивали с оптимальным количеством глиоксаля (ГЛ), составляющим 0,52 % от массы песка. Полученную смесь уплотняли гидравлическим прессом ПЛГ-20 с рабочим усилием 40 кН, исходя из технологии устройства песчаных оснований дорог. Изготовленные образцы выдерживали при естественных условиях до завершения реакции полимеризации глиоксаля при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Краевой угол смачивания рабочими жидкостями определяли на установке Easy Drop через определенные интервалы времени, принятые на основе опытных наблюдений. В качестве рабочих жидкостей использовались вода, этанол, этиленгликоль и декан. После серии экспериментов рассчитывали величины поляризационной составляющей поверхностного натяжения.

Для изменения протолитических свойств растворителя в водный раствор ГЛ добавляли раствор гидроксида натрия, исходной концен-

трации 1 моль/л, доводя значение рН от 3,0 до 6,0 единиц. Величину рН контролировали с помощью рН-метра-иономера OYSTER-16.

Колебательные спектры поглощения продукта полимеризации глиоксаля при исследуемых значениях рН среды записывались на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 в диапазоне от 500 до 4000 см^{-1} .

Результаты исследований.

Зависимости σ_s^p материала от времени при рН=3,0 (исходный раствор) и рН=6,0 раствора ГЛ представлены на рисунке 1. Аппроксимация полученных зависимостей полиномами различной степени показала, что наилучшей коэффициент достоверности ($R=0,98$) имеют полиномы третьей степени. Математические зависимости представлены уравнениями (1) и (2) для рН=3,0 и 6,0 соответственно:

$$\sigma_s^p = 0,00003\tau^3 - 0,0013\tau^2 + 0,0118\tau + 0,0252 \quad (1)$$

$$\sigma_s^p = 0,0029\tau^3 - 0,2037\tau^2 + 2,3002\tau + 47,735 \quad (2)$$

Дифференцирование уравнений (1) и (2) по времени позволило рассчитать скорость процесса полимеризации глиоксаля (рис. 2).

Представленные данные показывают, что величина рН является существенным фактором, определяющим интенсивность процесса полимеризации ГЛ. Так, при рН=3,0 максимальная скорость процесса в 3,5 раза выше, чем при рН=6,0, причем эти значения фиксируются при 15 и 25 часовой выдержки анализируемой системы (соответственно). Следует отметить, что независимо от величины рН наблюдается индукционный период процесса полимеризации (5 часов), связанный, на наш взгляд, с избытком растворителя (в данном случае воды) в реакционной системе. При рН=3,0 глиоксаль полностью полимеризуется через 25 часов. При рН=6,0 процесс протекает медленнее, завершаясь спустя 45 часов.

Изменение кинетических параметров процесса полимеризации может свидетельствовать об изменении его механизма. Записанные ИК-спектры полимерных продуктов при исследуемых уровнях рН полностью подтвердили данное предположение. Так, при рН=3,0 наблюдаются колебания для волнового числа 1060 см^{-1} , которые характерны для связей С–О–С и отсутствуют в полимере, полученном при рН=6,0. Вместе с тем, колебания при волновых числах 800–930 см^{-1} , характерные для углерод-углеродных связей С–С, присутствуют в полимерных продуктах, полученных при рН=3,0 и 6,0 [20, 21].

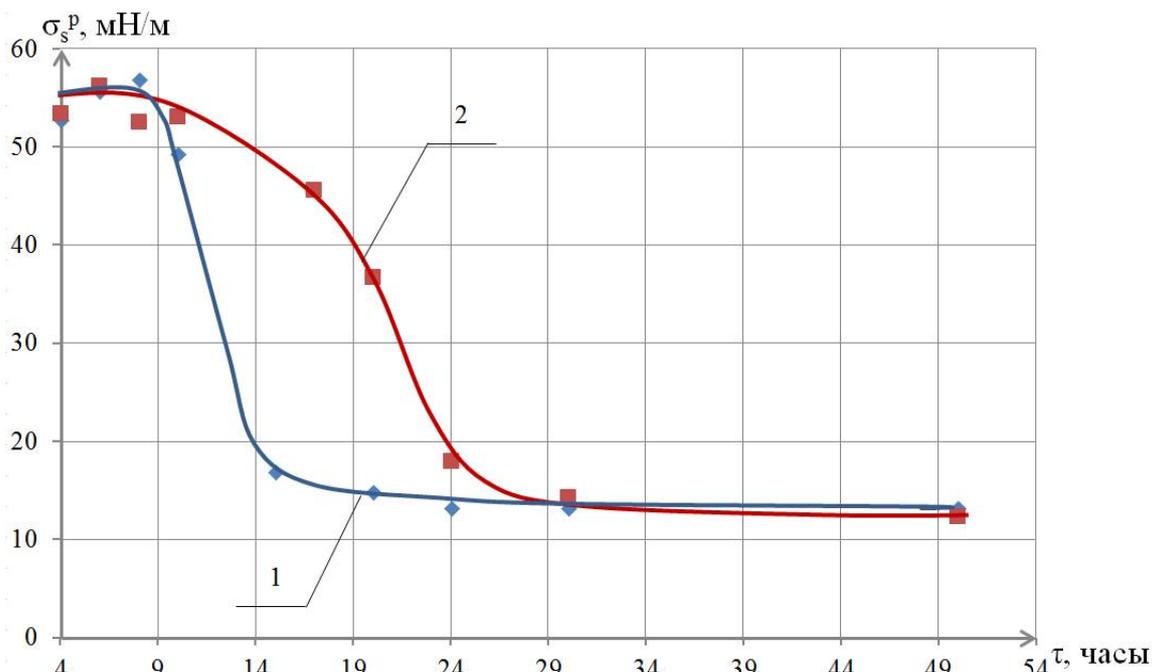


Рис. 1. Изменение σ_s^p во времени при разных значениях pH раствора ГЛ: 1 – pH=3,0; 2 – pH=6,0

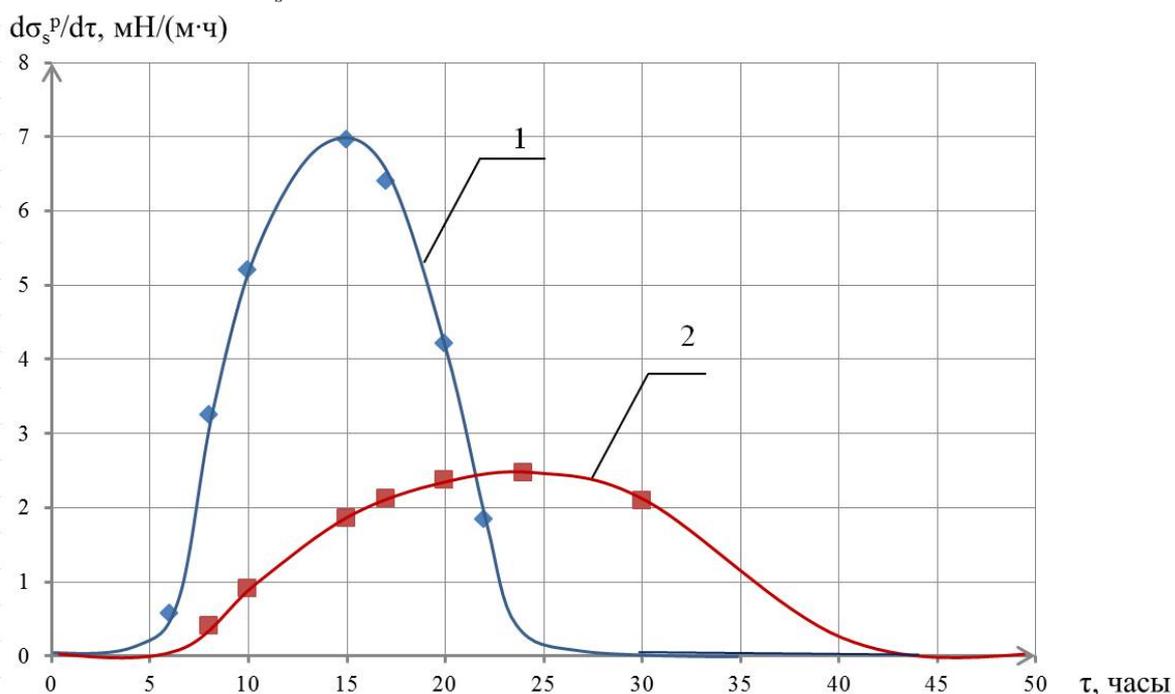


Рис. 2. Изменение скорости процесса полимеризации ГЛ во времени: 1 – pH=3,0; 2 – pH=6,0

Выводы. Протолитические свойства растворителя влияют на скорость и механизм процесса полимеризации глиоксала. Увеличение pH растворителя до 6,0, несмотря на увеличение продолжительности процесса, должно способствовать получению полимерного продукта, устойчивого по отношению к внешнему влажностно-температурному воздействию.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты №15-33-50914, 14-41-08024. Исследования выполнены с использованием аппаратной базы Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Концепция национальной программы модернизации и развития автомобильных дорог Российской Федерации до 2025 года. М.: Минво трансп., ГСДХ. 2003. 33 с.
2. Постановление Правительства Российской Федерации от 5 декабря 2001 года № 848. О федеральной целевой программе «Развитие транспортной системы России (2010–2020 годы)» (с изменениями на 28 апреля 2015 года) / Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. URL:

<http://docs.cntd.ru/document/901807416> (дата обращения: 12.05.2015).

3. Лукина В.А., Лукин А.Ю. Временное ограничение движения транспортных средств по автомобильным дорогам Архангельской области // Промышленное и гражданское строительство. 2012. № 10. С. 44–46.

4. Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А., Князев А.С. Глиоксаль: монография / Томский гос. ун-т. М.: Academia, 2007. 248 с.

5. Князев А.С., Хохлов С.Л., Шмотин В.С., Магаев О.В., Водянкина О.В., Петров Л.А., Курина Л.Н. Перспективы развития технологии синтеза глиоксаля каталитическим парофазным окислением этиленгликоля // Труды VIII Международной научно-практической конференции «Химия – XXI век: Новые технологии, новые продукты». 10–12 мая 2005. С. 257–259.

6. O.V. Vodyankina, G.V. Mamontov, A.S. Knyazev. Oxidation of ethylene glycol to glyoxal: from polycrystalline silver to nanostructured Ag/P₂O₅/SiO₂ catalyst // 7th World Congress on Oxidation Catalysis. June 9–12 2013. St. Louis, MO USA. St. Louis. 2013. P. 44.

7. Salaev M.A., Kokova D.A., Novikov D.V., Krejker A.A., Knyazev A.S., Vodyankina O.V., Kurina L.N., Menshchikova T.V. On the Kinetics and Regularities of Ethylene glycol Oxidation into Glyoxal // XIX International Conference on Chemical Reactor «Chemreactor-19». Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis, 2010. Pp. 309–310.

8. Пат. 2340395 Российская Федерация МПК6 В 01 J 23/50. Катализатор для синтеза глиоксаля и способ синтеза глиоксаля / Водянкина О.В., Князев А.С., Магаев О.В., Изаак Т.И.; заявитель и патентообладатель ТГУ и ООО «Глиоксаль-Т». №2007115848/04 заявл. 26.04.2007; опублик. 10.12.2008, Бюл. № 34. 12 с.

9. Vodyankina O., Knyazev A., Magaev O., Kreiker A., Salaev M., Malkov V., Stadnichenko A., Boronin A. New trends in design of catalysts for ethylene glycol oxidation into glyoxal // The 6-th world congress on oxidation catalysis. 2009. Pp. 130–131.

10. Новиков В.Т., Князев Ал.С., Князев Ан.С., Фитерер Е.П., Похарукова Ю.Е., Яркова А.В. Модификация поливинилацетатной дисперсии глиоксалем для получения защитных покрытий и клеёв // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №10. С. 32–33.

11. Строкова В.В., Князев А.С., Нелюбова В.В., Бондаренко А.И., Лебедев М.С. Перспективы применения глиоксальсодержащих компонентов для производства высокоэффективных композитов строительного назначения // Инновационные материалы и технологии: сб. докл.

междунар. науч.-практ. конф. Белгород, 11–12 октября, 2011. Ч. 4. С. 232–234.

12. Строкова В.В., Князев А.С., Нелюбова В.В., Бондаренко А.И., Лебедев М.С. Химическое модифицирование строительных композитов глиоксальсодержащими компонентами // Катализ: от науки к промышленности: сб. науч. трудов Всерос. конф. / Томский государственный университет. Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2011. С. 85–86.

13. Гайда Ю.В., Айзенштадт А.М., Мальков В.С., Фомченков М.А. Органоминеральная добавка для укрепления песчаных грунтов // Промышленное и гражданское строительство. 2015. № 11. С. 17–21.

14. Гайда Ю.В., Бабаева В.А., Строкова В.В., Айзенштадт А.М. Модификация песчаного грунта органоминеральной добавкой // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов: материалы X Междунар. конф. молодых ученых, Пенза: ПГУАС. 2015. С. 37–40.

15. Мальков В.С., Кокова Д.А., Князев А.С., Изаак Т.И., Непомнящих Д.В., Курина Л.Н. Очистка водных растворов глиоксаля от органических кислот методом ионного обмена // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 772–776.

16. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. 4-е изд. перевод с английского Н. Г. Луценко. М.: «Химия», 1991. 448 с.

17. Строкова В.В., Айзенштадт А.М., Сивальнева М.Н., Кобзев В.А., Нелюбова В.В. Оценка активности наноструктурированных вяжущих термодинамическим методом // Строительные материалы. 2015. № 2. С. 3–9.

18. Яковец Н.В., Крутько Н.П., Опанасенко О.Н. Определение свободной поверхностной энергии порошкообразных смолисто-асфальтовых веществ методом Оуэнса–Вендта–Рабея–Каелбле // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск: Вып. 8. 2012. С. 253–260.

19. Фролова М.А., Тутыгин А.С., Айзенштадт А.М., Махова Т.А., Поспелова Т.А. Применение термодинамического подхода к оценке энергетического состояния поверхности дисперсных материалов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет журнал. 2011. № 6. С. 13–23. URL: <http://www.nano.build.ru>. (дата обращения: 20.06.2015).

20. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М.: Техносфера, 2013. 696 с.

21. Соколова Л.В., Емельянов С.В. (под редакцией И.А. Турского) Инфракрасная спектроскопия: Учебное пособие. М.: ИПЦ МИТХТ, 2007. 71 с.

Gayda Y.V., Ayzenshtadt A.M., Strokovaya V.V., Nelubova V.V.

OPTIMIZATION OF THE POLYMERIZATION PROCESS OF GLYOXAL AS COMPONENT OF ORGANIC-MINERAL ADDITIVE TO FOR SANDY GROUNDS REINFORCING

Using of organic-mineral additive based on glyoxal and saponite-containing material is expected to reinforce the foundations of sandy roads and engineering communications. The additive increases specific cohesion of sandy ground up to 50 times. To optimize the composition and the technology of sandy strengthening, the kinetics of the glyoxal polymerization process in the presence of mineral fillers is investigated. As the main experimental information parameter the polarization component of the surface tension of samples of the sandy model ground is used. The surface tension is calculated by OWRK (Ounsa, Wendt, Rabel and Kelble) method. The effect on the rate and polymerization mechanism of glyoxal changing protolytic solvent properties related to medium pH is investigated. By IR-spectroscopy is determined the increase in pH-value from 3.0 to 6.0 units results in a change in the glyoxal polymerization mechanism is associated with the formation of stable carbon-carbon bonds.

Key words: sandy ground, organic-mineral additive, glyoxal, saponite-containing material, polymerization, protolytic properties.

Гайда Юлия Васильевна, аспирант кафедры композиционных материалов и строительной экологии.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова.

Адрес: Россия, 163002, Архангельск, наб. Северной Двины, д. 22.

E-mail: yu.gayda@narfu.ru

Айзенштадт Аркадий Михайлович, доктор химических наук, профессор кафедры композиционных материалов и строительной экологии.

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова

Адрес: Россия, 163002, Архангельск, наб. Северной Двины, д. 22.

E-mail: a.isenshtadt@narfu.ru

Строкова Валерия Валерьевна, доктор технических наук, профессор, директор Инновационного научно-образовательного и опытно-промышленного центра Наноструктурированных композиционных материалов Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: s-nsm@mail.ru

Нелубова Виктория Викторовна, кандидат технических наук, доцент НИИ «Наносистемы в строительном материаловедении».

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»,

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: nelubova@list.ru