

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДОБАВКИ ДЛЯ ГИПСОКАРТОНА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛЕННАФТАЛИНСУЛЬФОНАТА

Р. Ю. Банин, Н. Ц. Гатапова

*Кафедра «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность»,
gatarova.nc@mail.tstu.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия*

Ключевые слова: остаточный формальдегид; пластифицирующие свойства; полиметиленафталинсульфонат; реакция Канницаро.

Аннотация: В технологии синтеза добавки для гипсокартона на основе полиметиленафталинсульфоната предложено проведение дополнительной стадии – реакции Канницаро, которая позволяет снизить массовую долю остаточного формальдегида. Проведены экспериментальные исследования влияния добавки на пластифицирующие свойства гипсового теста.

Основой гипсокартона является гипс, обладающий способностью пропускать воздух, одновременно поддерживая в помещении постоянный влажностный режим. К недостаткам гипсовых вяжущих можно отнести следующие: большое количество воды, необходимое при замешивании гипсового теста, низкие водостойкости, морозостойкость.

В процессе производства гипсокартона гипс смешивается с водой и специальными добавками, позволяющими улучшить его свойства. Для свободного распределения гипса между листами картона и сокращения количества воды при требуемой текучести гипсовой массы, используют органические диспергаторы-разжижители и суперпластификаторы (модифицированный крахмал, лигносульфанаты, сульфитно-спиртовая барда и пр.). Кроме того, они позволяют сократить энергозатраты и время, необходимые для высыхания гипса [1].

Пластификаторы представляют собой диспергаторы-стабилизаторы, образующие в результате адсорбции на поверхности раздела твердой и жидкой фаз структурированную пленку. Имобилизация связанной во флоккулах гипса воды, снижение коэффициента внутреннего трения гипсово-водной суспензии, сглаживание микрорельефа зерен гидратирующегося гипса и, в ряде случаев, увеличение электростатического отталкивания частиц за счет значительного изменения их электрокинетического потенциала – главные факторы пластифицирующего действия ПАВ на гипсово-водные системы, снижения их водопотребности и расхода вяжущего.

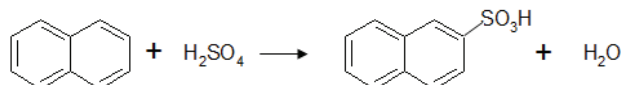
Исследуемая добавка, представляющая собой соли кальция или натрия анионных полимеров полиметиленафталинсульфона с высоким содержанием высокомолекулярных фракций, является эффективным разжижителем. Существующая технология получения данной добавки подразумевает наличие формальдегида в готовом продукте, что негативно сказывается на его экологических характеристиках.

Технологический процесс получения полинафталинсульфонатов (основы добавки) включает следующие стадии:

- сульфирование нафталина с серной кислотой, получение β -нафталинсульфонокислоты;
- конденсация β -нафталинсульфонокислоты с формальдегидом, получение полиметиленафталинсульфонокислоты;
- нейтрализация реакционной массы гидроксидом натрия (или гидроксидом кальция);
- фильтрование раствора добавки от кальце/натриевых осадков.

В зависимости от условий реакции получают продукты с различными характеристиками. Рассмотрим подробнее все стадии технологического процесса.

На стадии сульфирования нафталина серной кислотой основной реакцией является получение β -нафталинсульфонокислоты

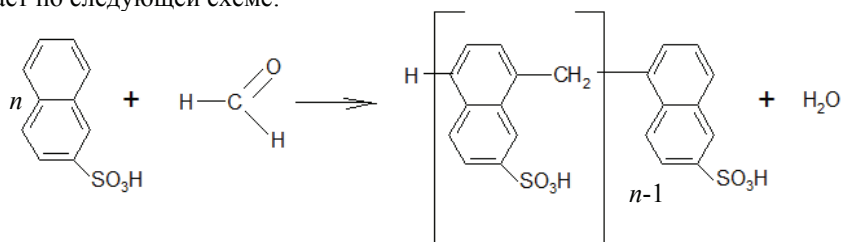


В зависимости от температуры сульфирования образуются α - и β -соли нафталинсульфонокислоты в различных соотношениях:

- при 105 °С образуется 16 % β -соли и 84 % α -соли;
- при 160 °С образуется 90 % β -соли и 10 % α -соли.

Поэтому реакцию сульфирования проводят при температуре выше 160 °С. При увеличении температуры до 170 °С идут побочные реакции с образованием динафтилсульфонов (нерастворимых в воде соединений), а при понижении температуры менее 160 °С увеличивается содержание α -изомера нафталинсульфонокислоты.

На стадии конденсации нафталинсульфонокислот с формалином реакция протекает по следующей схеме:



Процесс поликонденсации проводят при температуре от 100 °С, в течение нескольких суток. Чем больше выдержка, тем выше степень полимеризации и больше содержание активного вещества в диспергаторе. Окончание реакции контролируют отбором проб. При застывании сконденсированная масса становится вязкой, при растяжении вытягивается в тонкую нить и хорошо растворяется в воде (раствор добавки прозрачный, без помутнения).

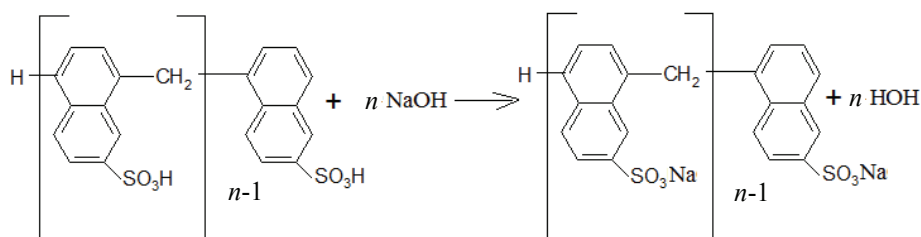
Для сокращения времени конденсации и экономии энергоресурсов применяется режим проведения процесса в аппарате под давлением, при повышенных температурах, что приводит к сокращению времени выдержки до нескольких часов.

Важным моментом второй стадии является процесс загрузки формалина. При быстрой подаче формалина идет образование переоконденсата (нерастворимых смол), что может привести к необратимому загустеванию реакционной массы, поломке мешалки и другого оборудования. Поэтому формалин загружают сразу в несколько точек, в том числе и под слой реакционной массы, что приводит к более равномерному распределению формалина во всем объеме аппарата.

На стадии нейтрализации продуктов конденсации едким натром основной реакцией является получение солей натрия полиметиленафталинсульфоната.

Сконденсированную массу разбавляют определенным количеством воды, охлаждают и загружают щелочь, так как процесс экзотермичен. NaOH загружают в таком количестве, чтобы pH слабого раствора добавки был в пределах нейтральной среды.

Уравнение реакции имеет следующий вид:



В ходе химического синтеза добавки массовая доля остаточного формальдегида значительно превышает 0,001 %, что является недопустимым для строительных материалов, используемых в отделке помещений с постоянным пребыванием людей [2].

Для снижения массовой доли остаточного формальдегида в производстве добавки предложено проведение реакции Канницаро – реакции взаимодействия молекул формальдегида между собой. Эта реакция заключается в восстановлении одной молекулы формальдегида с одновременным окислением другой в присутствии щелочи, которая при химических превращениях формальдегида действует, главным образом, как катализатор [3]:



Альдегиды, не имеющие в α -положении атомов водорода, при действии концентрированного раствора едкого калия претерпевают диспропорционирование с образованием карбоновых кислот и спиртов.

Механизм реакции Канницаро включает две стадии нуклеофильного присоединения: на первой стадии гидроксид-анион присоединяется по карбонильной группе молекулы формальдегида, а затем от этого аддукта отщепляется атом водорода и вместе со своей парой электронов, то есть в виде гидрид-аниона, присоединяется по карбонильной группе второй молекулы формальдегида. Например, формальдегид превращается в муравьиную кислоту в виде формиата калия (поскольку реакционная среда щелочная) и метиловый спирт.

Реакцию Канницаро проводили при температуре свыше 100 °С в течение нескольких часов. Затем массу нейтрализовали слабым раствором серной кислоты до pH нейтральной среды. Массовая доля формальдегида в жидком продукте в итоге не превышала 0,001 %.

Для оценки транспортабельности синтезированного раствора добавки была определена зависимость ее плотности от концентрации (рис. 1).

Одной из важнейших характеристик воздействия разжижителя-пластификатора на гипсовое тесто является показатель его пластичности, определяемый по методу Суттарда [4].

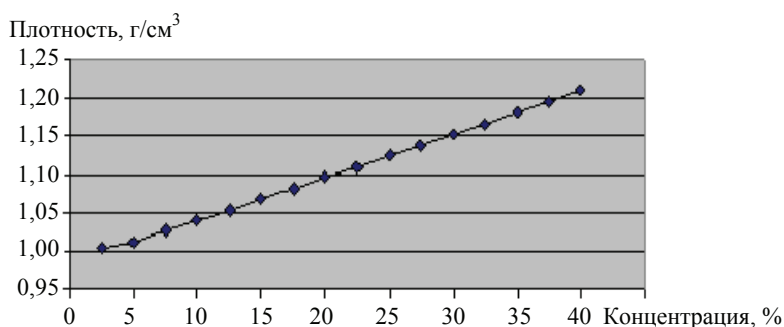


Рис. 1. Зависимость плотности добавки от концентрации раствора

Зависимость распыла гипсового теста от количества пластификатора

Название	Величина добавки, %	Распыл, мм×мм
Контрольный (гипс + вода)	–	183×183
Российский аналог на рынке	0,4	246×246
Добавка на основе полиметиленафталинсульфоната		245×246

Результаты экспериментальных исследований растекаемости гипса с добавкой на основе полиметиленафталинсульфоната представлены в табл. 1.

В ходе сравнительных испытаний выявлена величина добавки, определяющая максимальную растекаемость гипсового теста, сопоставимую с результатами испытаний аналогичных присадок в гипс. Она составила 0,4 % от массы гипса. Увеличение процентного количества добавки приводит к снижению уровня пластификации, то есть снижению потребительских свойств.

Для определения сроков схватывания гипсового теста стандартной консистенции использовался прибор Вика. Сущность метода состоит в определении времени от начала контакта гипсового вяжущего с водой до начала и конца схватывания теста. Было выявлено, что при величине добавки в 0,4 % время схватывания гипсового теста составляет не менее 25 минут.

Таким образом, в технологии производства добавки для гипсокартона на основе полиметиленафталинсульфоната предложено проведение реакции Канниццаро с целью снижения массовой доли формальдегида.

Список литературы

1. Краткие характеристики гипса. – Текст : электронный // MSD.com.ua. – URL : <http://msd.com.ua/gypsum/gypsum2> (дата обращения: 25.05.2021).
2. Европейский стандарт EN 13986:2004. Wood-based panels for use in construction – Characteristics, evaluation of conformity and marking. – Текст : электронный. – URL : <https://docplayer.net/30412682-Wood-based-panels-for-use-in-construction-characteristics-evaluation-of-conformity-and-marking.html> (дата обращения: 25.05.2021).
3. Уокер, Дж. Ф. Формальдегид = Formaldehyde / Дж. Ф. Уокер ; пер. с англ. П. П. Коржева. – М. : Госхимиздат, 1957. – 608 с.
4. ГОСТ 23789–2018. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний. – Взамен ГОСТ 23789–89 ; введ. 2019-05-01. – М. : Стандартинформ, 2018. – 11 с.
5. Изготовление гипсокартона. – Текст : электронный // To-Biz.ru. – URL : <http://to-biz.ru/izgotovlenie-gipsokartona> (дата обращения: 25.05.2021).
6. Неизвестных, А. Производство и продажа гипсокартона как бизнес: перечень оборудования, описание технологии изготовления. – Текст : электронный / А. Неизвестных // Мой бизнес. – URL : <http://moybiznes.org/proizvodstvo-i-prodazha-gipsokartona> (дата обращения 05.11.2020).

Research into the Process of Preparing an Additive for Drywall Based on Polymethylene Naphthalenesulfonate

R. Yu. Banin, N. Ts. Gatapova

*Department of Processes, Apparatus and Technosphere Safety,
gatapova.nc@mail.tstu.ru; TSTU, Tambov, Russia*

Keywords: residual formaldehyde; plasticizing properties; polymethylene naphthalenesulfonate; Cannizzaro reaction reaction.

Abstract: In the technology of synthesis of an additive for drywall based on polymethylene naphthalenesulfonate, it is proposed to carry out an additional stage - the Cannizzaro reaction, which allows reducing the mass fraction of residual formaldehyde. In the process of experimental studies, the effect of the additive on the plasticizing properties of the gypsum dough was revealed.

References

1. <http://msd.com.ua/gypsum/gypsum2> (accessed 25 May 2021).
2. <https://docplayer.net/30412682-Wood-based-panels-for-use-in-construction-characteristics-evaluation-of-conformity-and-marking.html> (accessed 25 May 2021).
3. Walker J. Frederic Formaldehyde, 2d ed., New York, 1953, 575 p.
4. *GOST 23789–2018. Vyazhushchiye gipsovyye. Metody ispytaniy* [Gypsum binders. Test methods], Moscow: Standartinform, 2018, 11 p. (In Russ.)
5. <http://to-biz.ru/izgotovlenie-gipsokartona> (accessed 25 May 2021).
6. <http://moybiznes.org/proizvodstvo-i-prodazha-gipsokartona> (accessed 05 November 2020).

Untersuchung des Verfahrens zur Gewinnung eines Additivs für Gipskarton auf Basis von Polymethylenaphthalinsulfonat

Zusammenfassung: In der Technologie der Synthese eines Additivs für Trockenbau auf Basis von Polymethylenaphthalinsulfonat ist es vorgeschlagen, eine zusätzliche Stufe durchzuführen - die Cannizzaro-Reaktion, die es ermöglicht, den Massenanteil an restlichem Formaldehyd zu reduzieren. In experimentellen Untersuchungen ist die Wirkung des Additivs auf die plastifizierenden Eigenschaften des Gipsteigs festgestellt worden.

Étude du processus d'obtention du supplément pour les cloisons sèches à base de polyméthylène-phtaline sulfonate

Résumé: Dans la technologie de la synthèse de l'additif pour cloisons sèches à base de polyméthylène-phtaline sulfonate, est proposée une étape supplémentaire - la réaction de Cannizzaro, qui permet de réduire la fraction massive de formaldéhyde restant. Au cours des études expérimentales, est identifiée l'influence de l'additif sur les propriétés plastifiantes de la pâte de gypse.

Авторы: *Банин Роман Юрьевич* – аспирант кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность»; *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Дьячкова Татьяна Петровна* – доктор химических наук, профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.