



UDK:691.32

**MALEIN ANGIDRID, AKRIL KISLOTASI VA POLIETILENGLIKOL
ASOSIDAGI POLIKARBOKSILAT SUPERPLASTIFIKATORINING SEMENT
QORISHMALARIDAGI XOSSALARIGA TA'SIRI.**

t.f.f.d (PhD) Ismailov Feruz Sabirovich
Toshkent Kimyo texnologiya ilmiy-tadqiqot instituti
ismoilovferuz54@gmail.com +998912102555

Annotatsiya: Turli omillarning sintez jarayoni va mahsulot xususiyatlariga ta'siri, jumladan radikal initsiatorni bosqichma-bosqich kiritish usuli va miqdori, tizim konsentratsiyasi, harorat va reaksiya vaqti tahlil qilindi. Asosiy xomashyo sifatida akril kislota, polietilenglikol, malein angidridi va polikarboksilat superplastifikator sintez qilindi. Ularning dispersant sifatidagi nisbiy samaradorligi sement qorishmasining oquvchanligini o'lchash orqali baholandi. Optimal texnologik ko'rsatkichlar va xomashyo tarkibiy qismlarining nisbati aniqlandi. Natijada, yuqori sifatli beton uchun mos keladigan yangi, yuqori samarali superplastifikator ishlab chiqarildi. Sopolimerning tuzilishi infraqizil spektroskopiya yordamida tavsiflanib, tahlil qilindi. Natijalar olingan sopolimer tuzilishining ishlab chiqilgan ideal molekulyar tuzilishga mos kelishini ko'rsatdi.

Kalit so'zlar: polikarboksilat; malein angidrid; yuqori samarali superplastifikator; erkin radikal polimerlanish.

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНОГО СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА НА
ОСНОВЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА, АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ.**

Аннотация. Проанализировано влияние различных факторов на процесс синтеза и свойства продукта, включая метод и количество поэтапного введения радикального инициатора, концентрацию системы, температуру и время реакции. В качестве основного сырья были синтезированы акриловая кислота, полиэтиленгликоль, малеиновый ангидрид и поликарбоксилатный суперпластификатор. Их относительная эффективность в качестве диспергаторов оценивалась путем измерения текучести цементного раствора. Были определены оптимальные технологические показатели и соотношение сырьевых компонентов. В результате был разработан новый высокоэффективный суперпластификатор, подходящий для высококачественного бетона. Структура сополимера была охарактеризована и проанализирована с помощью инфракрасной

спектроскопии. Результаты показали, что полученная структура сополимера соответствует разработанной идеальной молекулярной структуре.

Ключевые слова: поликарбоксилат; малеиновый ангидрид; высокоэффективный суперпластификатор; свободнорадикальная полимеризация.

THE EFFECT OF A POLYCARBOXYLATE SUPERPLASTICIZER BASED ON MALEIC ANHYDRIDE, ACRYLIC ACID, AND POLYETHYLENE GLYCOL ON THE PROPERTIES OF CEMENT MORTARS.

Abstract. The influence of various factors on the synthesis process and product properties was analyzed, including the method and amount of stepwise introduction of the radical initiator, system concentration, temperature, and reaction time. Acrylic acid, polyethylene glycol, maleic anhydride, and a polycarboxylate superplasticizer were synthesized as the main raw materials. Their relative effectiveness as dispersants was evaluated by measuring the fluidity of cement mortar. Optimal technological parameters and the ratio of raw material components were determined. As a result, a new highly effective superplasticizer suitable for high-quality concrete was developed. The copolymer structure was characterized and analyzed using infrared spectroscopy. The results showed that the obtained copolymer structure corresponds to the designed ideal molecular structure.

Keywords: polycarboxylate; maleic anhydride; highly effective superplasticizer; free radical polymerization.

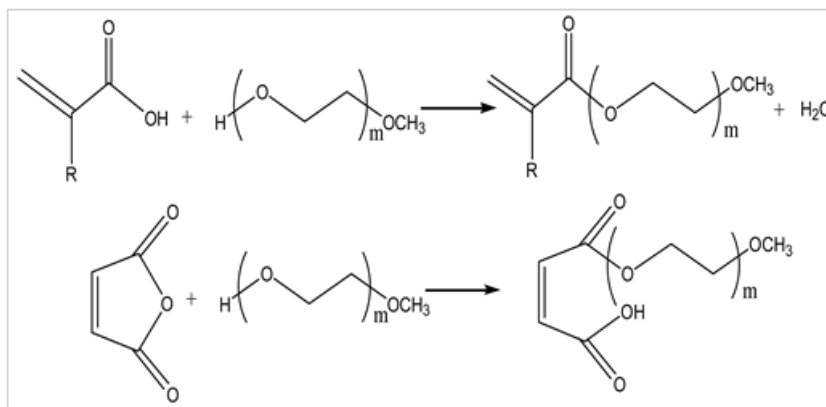
Kirish. Oldingi tadqiqotlar shuni ko'rsatganki, keng tarqalgan polikarboksilat superplastifikator ma'lum haroratda ayrim to'yinmagan olefin monomerlar va polietilenglikolning to'yinmagan karbon kislotalar bilan hosil qilgan murakkab efirlari ishtirokida erkin radikal polimerlanish reaksiyasiga asoslanadi. Ushbu efirlar polietilenglikolni ortiqcha miqdordagi to'yinmagan karbon kislota bilan eterifikatsiya reaksiyasi natijasida olingan [1-12]. Biroq, to'yinmagan karbon kislotalarining efirlarini mamlakatimizdagi zamonaviy ishlab chiqarish jarayoni hali kerakli rivojlanish darajasiga yetmagan, bu esa sanoat ishlab chiqarishiga ma'lum ta'sir ko'rsatmoqda. Bundan tashqari, to'yinmagan karbon kislotalari efirlarining massa tebranishlari keyingi sopolimerlanish reaksiyasiga sezilarli darajada ta'sir qiladi, shu sababli ularni sanoat miqyosida ishlab chiqarishni yanada takomillashtirish zarur [13-15]. Poliefir polikarboksilat superplastifikator so'nggi vaqtlarda polikarboksilat superplastifikatorlar sintezini o'rganish sohasida istiqbolli yo'nalishlardan biriga aylanib bormoqda [16-21]. Polietilenglikolning allil spirti faol to'yinmagan qo'sh kimyoviy bog'ni qoplashi tufayli, polikarboksilat superplastifikatorni sintez qilish nisbatan oson usul bilan amalga oshirilishi mumkin. Ushbu maqolada mahalliy va xorijiy tadqiqotlar natijalari umumlashtirilgan, polietilenglikol allil spirtining yirik monomerining reaksiyaga kirishish qobiliyati va xususiyatlari tahlil qilingan, sintez bo'yicha keng qamrovli tadqiqotlar olib borilgan hamda radikal polimerlanish tamoyili asosida polikarboksilat superplastifikatorini

sintez qilish texnologiyasida misli ko‘rilmagan yutuqlarga erishilgan. Poliefir polikarboksilat superplastifikatorini sintez qilish usuli o‘rganildi va uning xususiyatlariga boshlang‘ich materiallarning nisbati hamda texnologik parametrlarning ta’siri tahlil etildi. Ushbu sintez usuli oddiy texnologik jarayonga ega. Reaksiya davomida azot bilan havo chiqarish talab etilmaydi, bu esa energiya sarfini kamaytiradi. Sintez texnologiyasi sanoat ishlab chiqarishi talablariga to‘liq mos keladi.

Sintez uchun xomashyo va materiallar

Allil spirti polietilenglikol (HPEG 2400); Malein anhidrid; akril kislota, zanjir uzatuvchi modda, inisiator va neytrallash uchun NaOH, moddalaridan foydalanildi.

Tadqiqot metodologiyasi. Birinchi navbatda, to‘yinmagan monomerlar to‘rt bo‘g‘izli kolbaga joylashtirildi. Muayyan haroratda sopolimerlanish reaksiyasi natijasida och sariq rangdagi suyuqlik hosil bo‘ladi. Bu jarayonda radikal initsiator sifatida ammoniy persulfat ishlatildi. Sintez qilingan modda hona haroratigacha sovitilib, pH darajasini 7-8 oralig‘ida tartibga solish uchun NaOH eritmasidan foydalanildi.



1 Rasm: Sintez qilingan superplastifikatorning kimyoviy tuzilishi:

Tajriba va tahlil natijalarini

Namunalarning xossalarini baholash va tavsiflash. Xususiyatlarni baholash maqsadida sement xamirining oquvchanligi va harakatlanish qobiliyatining yo‘qolishi o‘lchab chiqildi. Sement qorishmalari 20°C haroratda suv-sement nisbati 0,29 bo‘lgan holda aralashtirgichida tayyorlanadi. Avval (1 litrli) minzurka idishga superplastifikator va suv o‘lchanadi. Qum, shag‘al va sement qo‘shilib, sekin tezlikda 60 minut, yuqori tezlikda esa 3 daqiqa davomida aralashtirildi. Qo‘shilgan superplastifikator miqdori sement massasiga nisbatan foizlarda ifodalanadi. Sement qorishmasining oquvchanligi konus cho‘kmasi diametri 16 mm, uzunligi 600 mm bo‘lgan, uchlari yumaloqlangan to‘g‘ri metall silliq sterjen bilan o‘lchandi. Tajriba beton qorishmasining qulay joylashuvchanligini aniqlash usuliga qo‘yiladigan umumiy talablar GOST 10181.0 ga muvofiq amalga oshirildi. Sementning xususiyatlari 1-jadvalda keltirilgan. Reaksiya harorati, tizim konsentratsiyasi, radikal initsiator miqdori, materiallarni kiritish usullari va boshqa parametrlarni qayd etgan holda, turli miqdordagi qo‘llanilgan monomerlar va HPEG molekulyar massasining polikarboksilat superplastifikator samaradorligiga ta’siri o‘rganildi. Superplastifikatorning dozasi 0,8 foizni, suv-sement nisbati esa 0,29 ni tashkil etdi.

1-jadval

Sement tarkibi

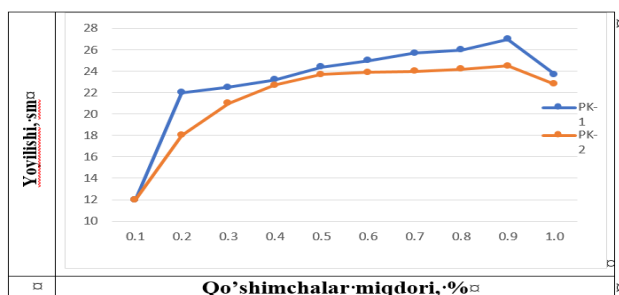
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	CaO	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF
22.2	6.51	2.39	64.36	1.32	1.94	0.4	56.54	20.87	6.22	10.31

2-jadval

Tajriba Natijalari

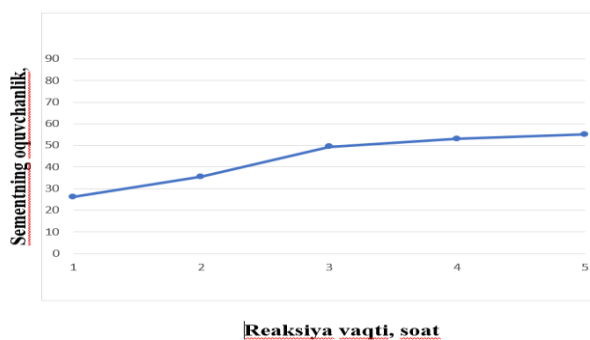
N	Hpeg, g	Maleinangidrid,g	Akril kislota,g	Molekulyar massa
1	8	1	1	2400
2	7	2	1	2000
3	6	2	2	1600
4	5	2	3	1200
5	7	1	2	1600

Ma'lum chegaralar doirasida, yon zanjirlar soni qanchalik ko'p bo'lsa, sterik to'siqlar ta'siri shunchalik kuchli bo'ladi. Shu tarzda, qayta tiklash samaradorligi va disperslanish xususiyati yaxshilanadi. Biroq, asosiy zanjirning qisqarishiga olib kelgan haddan tashqari yuqori molyar miqdor tufayli, tizimning ortiqcha konsentratsiyasida o'zgarish tezligi pasayadi. Natijada, dastlabki disperslanish qobiliyati va dispers holatning saqlanib qolishi zaiflashadi. Hatto zanjirning haddan tashqari uzatilish reaksiyasi tufayli molekulyar massaning kamayishi oqibatida dispersiyalash qobiliyati pasayishi ham mumkin edi. HPEGning molekulyar massasi taroqsimon polimerlarning tuzilishiga ta'sir etuvchi muhim omillardan biri hisoblanadi. HPEGning molekulyar massasi 1200 bo'lganda, sement pastasining dastlabki oquvchanligi nisbatan past bo'lsada, oquvchanlikning saqlanishi yaxshi bo'lgan. HPEGning molekulyar massasi 1600 ga yetganda, sement qorishmasining ham dastlabki oquvchanligi, ham oquvchanlikning saqlanishi yaxshilandi. HPEGning molekulyar massasi 2400 ga yetganda esa yoyilish qobiliyati yaxshi bo'lgan, biroq oquvchanlikning saqlanishi past molekulyar massaga nisbatan yomonroq bo'ladi. Yangi poliefir polikarboksilat superplastifikatorini sintez qilish uchun xomashyo komponentlarining optimal nisbati quyidagicha aniqlandi: HPEG: Man: AK 6:2:2 nisbatda, bunda HPEGning molekulyar massasi 1600 ni tashkil etdi. Radikal initsiatorning ta'sir mexanizmiga ko'ra, uning yarim parchalanish davri turli haroratlarda har xil bo'ladi. Berish usuli monomerning konversiya darajasiga va sopolimerning molekulyar tuzilishiga sezilarli ta'sir ko'rsatdi. Superplastifikatorning dispergirlash qobiliyati qo'shimcha miqdorini ortishi bilan yaxshilanadi. Reaksiya vaqti ortgani sayin radikal initsiator o'zining past konsentratsiyasi tufayli faolligini yo'qotadi, bu esa polimerlanish jarayonini qiyinlashtiradi. Tomchilab qo'shish usuli polimer tuzilishining bir xilligini ta'minlash imkonini beradi.



2-rasm. Plastifikatorning ta'siri

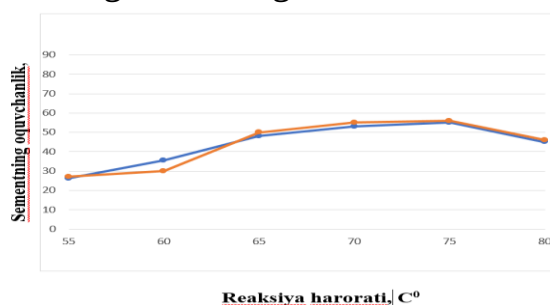
2-rasmdan ko‘rinib turibdiki, radikal initsiator kam qo‘llanilganda sopolimerning molekulyar massasi yuqori, sirt faolligi esa past bo‘lgan. Ishlatilgan radikal initsiatorning miqdori oshirilganda sopolimerning molekulyar massasi kamaydi, bu esa polimerlanish qobiliyatini kuchaytirdi va shunga mos ravishda dispergirlash xususiyatini oshirdi. Boshqa tomondan, radikal initsiator miqdori haddan tashqari ko‘p bo‘lganda, tizimning polimerlanish tezligi yuqori bo‘lib, jelatin effektini keltirib chiqarishi mumkin edi. Natijada dispergirlash xususiyati pasayib, sement pastasining oquvchanligi kamaygan. Shu sababli, radikal initsiatorning optimal miqdori barcha monomerlar umumiy massasining 0.9 % tashkil etadi. Polimerlanish reaksiyasini vaqtga bo‘g‘liqligi 3-rasmdan ko‘rinib turibdiki, reaksiya vaqtini ko‘paytirish bilan superplastifikatorning dispergirlash qobiliyati ham ortib borgan. Bu hodisa konsentratsiya ko‘payishi natijasida polimerlanish samarasi, sopolimerlanishning konversiya darajasi va dispergirlash qobiliyatining yaxshilanishi bilan tushuntiriladi. Biroq, konversiya tezligi ortmagan, aksincha, ayrim nojo‘ya reaksiyalar yuz bergan bo‘lishi mumkin. Shu sababli, eng maqbul reaksiya vaqti 5 soatni tashkil etgan.



3-rasm. Reaksiyani amalga oshirishda vaqtning bog'liqligi.

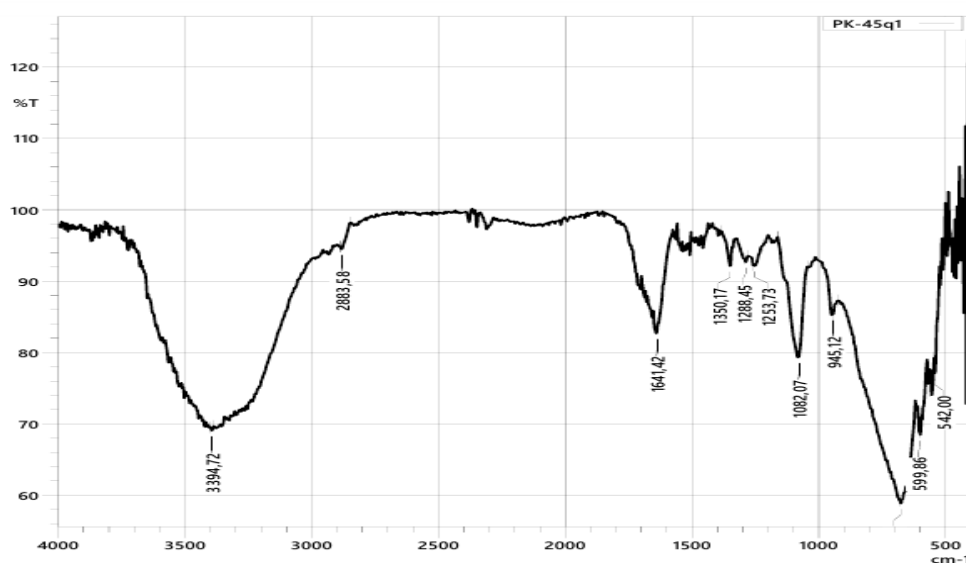
Reaksiya amalga oshirish uchun harorat juda kata ahamiyat kabs etadi. Haroratining ta'siri 4-rasmdan ko‘rinib turibdiki, past haroratda dispergirlash qobiliyati juda past bo‘lgan. Harorat ko‘tarilishi bilan superplastifikatorning dispergirlash qobiliyati sezilarli darajada oshadi. Biroq harorat yanada ko‘tarilganda dispergirlash qobiliyati pasayib ketadi. Past haroratda sopolimerlanish qiyinchilik bilan kechgan va konversiya darajasi past bo‘lgan. Natijada, superplastifikatorning samaradorligi kam bo‘ladi. Harorat juda yuqori bo‘lganda esa, tizimda ko‘p miqdorda issiq erkin radikallar hosil bo‘lib, bu qo‘shimcha reaksiyalarning kuchayishiga olib keladi. Buning natijasida reaksiya boshqa qo‘shimcha mahsulotlar hosil qilgan,

mahsulotlarning rangini kuchaytiradi va ularning dispergirlash qobiliyatini pasaytiradi. Biz reaksiyaning optimal haroratini 70°C gacha amalga oshirdik.



4-rasm. Reaksiya amalga oshirish uchun harorat o‘rni.

Sintez qilingan polikarboksilat superplastifikatorini IQ –spektri taxlillari. “IR Tracer-100” (SHIMADZU CORP, Yaponiya, 2017) spektrometrida taxlil qilindi.



5-rasm. Sintez qilingan polikarboksilat superplastifikatorning IQ-spektr taxlili

5-rasmda ko‘rsatilganidek, 1100 cm^{-1} chiziq efir bog‘ining xarakterli yutilishiga, 1614.42 cm^{-1} chiziq karboksil guruhlarining valent tebranishlariga, 3394.72 cm^{-1} chiziq gidroksil guruhining xarakterli yutilish chizig‘iga, 1350 cm^{-1} chiziq esa sulfoguruhlarining xarakterli yutilish chizig‘iga to‘g‘ri keladi. Olingan mahsulotning tuzilishi asosan dastlab ishlab chiqilgan polikarboksilat superplastifikatorining molekulyar tuzilishiga mos keladi.

Xulosa

Tajribaning ortogonal rejalashtirish usuli yordamida yangi poliefir polikarboksilat superplastifikator sintezi uchun dastlabki komponentlarning maqbul nisbati aniqlandi: HPEG: Man: AK 8:1:1 ni tashkil etdi, bunda HPEG ning molekulyar massasi 2400 ga teng bo‘ldi. Radikal initsiatorni yuborishning eng maqbul usuli uni uzluksiz tomchilatib qo‘shishdan iborat bo‘lib, radikal initsiatorning optimal miqdori barcha monomerlar umumiy massasining 0.9 foizini tashkil etdi. Eritma konsentratsiya 44 % bo‘lib, reaksiya harorati 70°C gacha oraliqda bo‘ldi, reaksiya davomiyligi esa besh soatni tashkil etdi. Efir guruhlari, sulfon guruhlari, karboksil guruhlari va boshqa guruhlarini o‘z ichiga olgan mukammal molekulyar tuzilishli yuqori samarali polikarboksilat superplastifikator olindi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

- 1.Zhang R, Li Q, Zhang A, et al. The Synthesis Technique of Polyacrylic Acid Superplasticizer [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2008, 23(6): 830-833
- 2.Wu H, Guo H L, Lei J H, et al. Research on Synthesis of Molecular Structure Design of Polycarboxylate Superplasticizer [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2006, 28(9): 18-20
- 3.Li C, Feng N, Wang D, et al. Preparation and Characterization of Comblike Polycarboxylic Water-reducers and Its Function Mechanism[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(1): 87-92
- 4.Li Chongzhi, Feng Naiqian. Present State and Future Prospects at the Research of High Performance Water-reducers[J]. China Concrete and Cement Products, 2001, (2): 3-6
- 5.Chemie Linz, Gesellschaft mbH, Holderchem Holding AG. Copolymers Based on Maleic Acid and Vinyl Monomers, Their Production and Application[P]. US 5369198, 1994-11-29
- 6.Yamashita A, Tanaka H, Yamamoto M, et al. Cement Dispersant and Cement Composition Comprising This[P]. USP6569234, 2003-5-27
- 7.You C J, Ding C, Hu G D. The Progress of Research on Polycarboxylic Acid High Efficiency Water Reducing Agent[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(2): 34-38
- 8.Jiang Yu. Study of Grafted Polycarboxylate Superplasticizer[J]. Chemical Materials for Construction, 2006(6): 40-42
- 9.Liao T S, Hwang C L, Ye Y S, et al. Effects of a Carboxylic Acid/sulfonic Acid Copolymer on the Material Properties of Cementitious Materials[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(4): 650-655
- 10.Ye Y S, Huang H L, Hsu K C. A Water-soluble Acrylate/sulfonate Copolymer. I. Its Synthesis and Dispersing Ability on Cement[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(3): 2 490-2 496
- 11.Li C Z, Feng N Q, Li Y D, et al. Effects of Polyethylene Oxide Chains on the Performance of Polycarboxylate-type Water-reducers[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(5): 867-873
- 12.Yamada K, Takahashi T, Hanehara S, et al. Effects of the Chemical Structure on the Properties of Polycarboxylate-type Superplasticizer[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(2): 197-207
- 13.WANG G J, Huang H Y. Synthesis and Characterization of Polycarboxylate High Range Water-reducer[J]. Chemical Materials for Construction, 2003(6): 47-51
- 14.Kamarchik P. Dispersion Mechanisms of Combtype Superplasticizers Containing Grafted Poly (ethylene oxide) Chains[J]. Macromolecular Symposia, 2001(175): 367-376

- 15.Zhang Zhixian, Zhang Ruigao. Quantitative Analysis of Organic Functional Groups[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1990
- 16.Zhang R, Guo H, Lei J. Effects of Molecular Structure on the Performance of Polyacrylic Acid Superplasticizer[J]. Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed.,2007, 22(2): 245-249
- 17.Bian R B, Shen J.Review of Polycarboxylate Superplasticizer: Synthetic Methods and Research[J]. Fine Chemicals, 2006, 23(2): 179-182
- 18.Cho H Y, Suh J M. Effects of the Synthetic Conditions of Poly {carboxylate-g-(ethylene glycol) Methyl ether} on the Dispersibility in Cement Paste[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(5): 891-899
- 19.Li C, Feng, N, Wang D, et al. Preparation and Characterization of Comb-like Polycarboxylic Water-reducers and Its Function Mechanism [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(1): 87-92
- 20.Zhang Xiong. Construction Functional Admixtures[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- 21.Ismoilov F. S., Karimov M. U. Superplastifikatorlarning murakkab kimyoviy qo‘shimchalari bo‘lgan sement kompozitsiyalarining fizik-mexanik xususiyatlari //Theoretical aspects in the formation of pedagogical sciences. – 2023. – T. 2. – №. 7. – C. 12-16.