

УДК 624.138.41

МОДЕЛЬ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНГЛОМЕРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Агейкина О.В.

ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», Тюмень, e-mail: berlinao@yandex.ru

Геотехническое строительство в настоящее время требует значительного увеличения затрат материальных ресурсов сравнительно с предыдущими периодами. Ресурсоемкость комплексов подземных сооружений усугубляется тем, что наряду с новым строительством пришло время реконструкции и капитального ремонта значительной части существующих объектов. В этом контексте очевиден экономический эффект, который обеспечит широкое применение строительных конгломератов с использованием карбамидоформальдегидных смол (КФС) и местных грунтов, при их термокаталитическом отверждении и поверхностной пропитке изделий из них продуктами переработки нефти. При этом термокаталитическое отверждение исключает выделение формальдегида в воздух при производстве и применении указанных строительных конгломератов, обеспечивает высокие показатели прочности и однородности, а также обеспечивает изготовление широкого ассортимента сборных конструктивных элементов для строительства подземных сооружений. Для расчета рациональных режимов тепловой обработки разработана модель процесса термокаталитического отверждения, основанная на зависимости прочности от молекулярной массы полимерного вяжущего. В разработанной модели пренебрегли влиянием теплового эффекта реакции ΔH на молекулярную массу. Материал и методы исследования, использованные при решении поставленной цели, были основаны на изучении процессов структурообразования и оценке технологических решений посредством механических (деформации, напряжения) воздействий на образцы композиционного материала на основе КФС и грунтов. Указанный выбор предопределен тем, что показатели прочности просты в определении, достаточно полно отражают вероятностный характер формирования структуры и чувствительны к воздействию структурных и технологических факторов. Определение параметров модели основано на подходах восстановления показателей экспонент и реализовано на ЭВМ в программе Delphi, что обеспечивает определение неизвестных параметров в автоматическом и интерактивном режимах.

Ключевые слова: геотехническое строительство, комплекс подземных сооружений, строительные конгломераты, карбамидоформальдегидные смолы, грунты, термокаталитическое отверждение, математическая модель

MODEL OF THERMAL TREATMENT OF CONSTRUCTION CONGLOMERATES USING CARBAMIDOFORMALDEHYDE RESINS

Ageykina O.V.

Tyumen Industrial University, Tyumen, e-mail: berlinao@yandex.ru

Geotechnical construction currently requires a significant increase in the cost of material resources compared with previous periods. The resource intensity of complexes of underground structures is aggravated by the fact that, along with the new construction, the time has come for the reconstruction and overhaul of a significant part of the existing facilities. In this context, the economic effect is obvious, which will ensure widespread use of construction conglomerates using urea-formaldehyde resins (UFR) and local soils, when they are thermocatalytic cured and surface impregnated with products from them by refining products. At the same time, thermal catalytic hardening eliminates formaldehyde emission into the air during the production and use of these building conglomerates, provides high strength and homogeneity, and also ensures the manufacture of a wide range of prefabricated structural elements for the construction of underground structures. To calculate the rational modes of heat treatment, a model of thermal catalytic curing process has been developed, based on the dependence of strength on the molecular weight of the polymer binder. In the developed model, the effect of the heat effect of the reaction ΔH on the molecular weight was neglected. The material and research methods used to solve the goal were based on the study of structure formation processes and the assessment of technological solutions through mechanical (deformation, stress) effects on samples of composite material based on UFR and soil. This choice is predetermined by the fact that the strength indicators are simple to determine, sufficiently reflect the probabilistic nature of the formation of the structure and are sensitive to the effects of structural and technological factors. The determination of model parameters is based on approaches to recovering exponent indicators and implemented on a computer in the Delphi program, which provides for the determination of unknown parameters in automatic and interactive modes.

Keywords: geotechnical construction, complex of underground structures, construction conglomerates, urea-formaldehyde resins, soils, thermal catalytic hardening, mathematical model

Геотехническое строительство в настоящее время требует значительного увеличения затрат материальных ресурсов сравнительно с предыдущими периодами. При этом ресурсоемкость комплексов подземных сооружений усугубляется тем, что наряду с новым строительством при-

шло время реконструкции и капитального ремонта значительной части существующих объектов, со сложными природно-климатическими и гидрогеологическими условиями на этих территориях. Представляется, что рассмотрение экономических и экологических проблем необходи-

мо начинать с производства строительных материалов [1, 2].

В этом контексте очевиден экономический эффект, который обеспечит широкое применение строительных конгломератов с использованием карбамидоформальдегидных смол (КФС) и местных грунтов [3–5]. Дело в том, что:

– выпуск КФС, мочевины и формалина неуклонно расширяется;

– химико-минералогический состав, практическое отсутствие гумуса, состав аутигенных пленок, рН грунтов большей части территории способствует проявлению высокой адгезионной способности КФС;

– КФС характеризуются сравнительно низкой вязкостью при высокой скорости отверждения, низкой токсичностью, стабильностью при хранении и сравнительно невысокой стоимостью;

– КФС обеспечивает возможность управления в широких пределах свойствами строительных конгломератов, они стойки к воздействию агрессивных сред;

– разработан способ термокаталитического отверждения строительных конгломератов с использованием КФС и местных грунтов и поверхностной пропитки изделий из них продуктами переработки нефти.

Следует отметить, что термокаталитическое отверждение исключает выделение формальдегида в воздух при производстве и применении указанных строительных конгломератов, обеспечивает высокие показатели прочности и однородности, а также обеспечивает изготовление широкого ассортимента сборных конструктивных элементов для строительства подземных сооружений.

Цель исследования: для расчета рациональных режимов тепловой обработки необходимо разработать модель процесса термокаталитического отверждения.

Материалы и методы исследования, использованные при решении поставленной цели, были основаны на изучении процессов структурообразования и оценке технологических решений посредством механических (деформации, напряжения) воздействий на образцы композиционного материала на основе КФС и грунтов. Направленность экспериментальных исследований обусловлена следующими факторами:

– показатели прочности просты в определении, достаточно полно отражают вероятностный характер формирования структуры и чувствительны к воздействию структурных и технологических факторов;

– изучение показателей прочности в качестве выходной величины позволит определить параметры разработанной зависимости и раскрыть тем самым механизмы термокаталитического отверждения. Как показали многочисленные исследования, широко распространенные физико-химические методы определения полноты отверждения (анализ функциональных групп, изменение массы в растворителях, инфракрасная спектроскопия и др.) вследствие их недостаточной чувствительности на последних стадиях превращений не могут полностью характеризовать степень завершенности процессов поликонденсации. Это объясняется тем, что на последних стадиях поликонденсации сшивка весьма небольшого числа непрореагировавших функциональных групп приводит к существенному изменению густоты сетки полимерной матрицы и, соответственно, механических показателей композиционных материалов [6, 7];

– показатели прочности являются расчетными характеристиками, поэтому их знание, особенно на первом этапе эксперимента, позволит ограничить область исследований и оценить целесообразность дальнейшей работы.

Здесь уместно использовать зависимость прочности от молекулярной массы. Основным фактором в этом случае оказывается число концов цепей. Многие такие характеристики можно описать уравнениями типа

$$R = R^* - A^* / \bar{M}n,$$

где R – рассматриваемая характеристика; R^* – асимптотическое значение этой характеристики при очень больших молекулярных массах;

A^* – постоянная;

$\bar{M}n$ – среднечисловая молекулярная масса.

В свою очередь:

$$\bar{M}n = Q^* / C^*,$$

где Q^* – общая масса полимера;

C^* – общее число молекул.

Именно это представление о зависимости прочности от молекулярной массы и было положено в основу теоретических и экспериментальных исследований.

Результаты исследования и их обсуждение

Опишем реакцию поликонденсации следующими кинетическими уравнениями:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -k_1(t)C(t),$$

$$\frac{dN(t)}{dt} = k_1(t)C(t) - k_2(t)N(t),$$

где C – удвоенное количество реакционных центров (метилольные и аминогруппы); N – количество образующихся связей в процессе отверждения; $k_{1,2}$ – константы скорости реакции поликонденсации и деструкции соответственно.

Найдем решение первого уравнения

$$\frac{dC}{C} = -k_1(t)dt \Rightarrow \int \frac{dC}{C} = \int -k_1(t)dt +$$

$$+ \ln M \Rightarrow \ln C = \int -\bar{k}_1(t)dt + \ln M,$$

$$C(t) = Me^{\varphi(t)},$$

где $\varphi(t)$, после проведения усреднения константы $k_1(t)$ с помощью $\bar{k}_1 = \frac{1}{t} \int_0^t k_1(t)dt$, примет следующий вид:

$$\varphi(t) = -\int_0^t k_1(t)dt = -\bar{k}_1 t.$$

Тогда общее решение первого уравнения будет следующим: $C(t) = Me^{-\bar{k}_1 t}$.

Учитывая начальные условия при $t = 0$, получим: $C(t) = C_0 e^{-\bar{k}_1 t}$. Таким образом, первая физическая величина изменяется в среднем по экспоненте.

Подставляя найденное решение первого уравнения во второе, получим общее решение второго.

$$\frac{dN}{dt} = k_1(t)C_0 e^{-\bar{k}_1 t} - k_2(t)N(t).$$

Для решения данного неоднородного уравнения, проведем усреднение параметра $k_2(t)$ по прежней схеме и получим

$$\bar{k}_2 = \frac{1}{t} \int_0^t k_2(t)dt.$$

Тогда, второе уравнение примет следующий вид:

$$\frac{dN}{dt} = \bar{k}_1 C_0 e^{-\bar{k}_1 t} - \bar{k}_2 N(t).$$

Однородная часть решения, как и прежде, будет следующей:

$$N(t) = \bar{N}(t) e^{-\bar{k}_2 t}.$$

Неоднородную часть решения найдем, подставив полученное решение во второе уравнение, и получим уравнение для $\bar{N}(t)$:

$$\frac{d\bar{N}}{dt} e^{-\bar{k}_2 t} - \bar{N} \bar{k}_2 e^{-\bar{k}_2 t} = k_1(t)C_0 e^{-\bar{k}_1 t} - k_2(t)\bar{N} e^{-\bar{k}_2 t}.$$

Пренебрегая различием между средним значением \bar{k}_1 , \bar{k}_2 и мгновенным значением $k_1(t)$, $k_2(t)$ коэффициентов, заменим все значения средними величинами.

$$\frac{d\bar{N}}{dt} e^{-\bar{k}_2 t} - \bar{N} \bar{k}_2 e^{-\bar{k}_2 t} = \bar{k}_1 C_0 e^{-\bar{k}_1 t} - \bar{k}_2 \bar{N} e^{-\bar{k}_2 t}$$

или

$$\frac{d\bar{N}}{dt} e^{-\bar{k}_2 t} = \bar{k}_1 C_0 e^{-\bar{k}_1 t}.$$

Тогда решение неоднородного уравнения, после разделения переменных $d\bar{N} = \bar{k}_1 C_0 e^{-\bar{k}_1 t} e^{\bar{k}_2 t} dt$, примет следующий вид:

$$\bar{N} = \frac{\bar{k}_1 C_0 e^{(\bar{k}_2 - \bar{k}_1)t}}{\bar{k}_2 - \bar{k}_1} + \tilde{N}.$$

Общее решение можно записать как

$$N(t) = \left(\frac{\bar{k}_1 C_0 e^{(\bar{k}_2 - \bar{k}_1)t}}{\bar{k}_2 - \bar{k}_1} + \tilde{N} \right) e^{-\bar{k}_2 t}.$$

После учета начальных значений, а именно, при $t = 0$, $N(0) = 0$, $\frac{\bar{k}_1 C_0}{\bar{k}_2 - \bar{k}_1} + \tilde{N} = 0$, решение можно записать в следующей форме:

$$N(t) = \frac{\bar{k}_1 C_0 e^{-\bar{k}_1 t}}{\bar{k}_2 - \bar{k}_1} - \frac{\bar{k}_1 C_0 e^{-\bar{k}_2 t}}{\bar{k}_2 - \bar{k}_1}.$$

Анализ полученного решения показывает, что амплитуды экспонент равны друг другу и противоположны. Если же начальные условия при $t = 0$ $N(0) = N_0$, то есть ненулевые, то амплитуды экспонент не обязательно равны друг другу, а именно:

$$N_0 = \frac{\bar{k}_1 C_0}{\bar{k}_2 - \bar{k}_1} + \tilde{N}.$$

Тогда решение можно записать таким образом:

$$N(t) = \frac{\bar{k}_1 C_0}{\bar{k}_2 - \bar{k}_1} e^{-\bar{k}_1 t} + \left(N_0 - \frac{\bar{k}_1 C_0}{\bar{k}_2 - \bar{k}_1} \right) e^{-\bar{k}_2 t}.$$

Для среднечисловой молекулярной массы будет справедливо следующее выражение:

$$\bar{M}_n(t) = \frac{Q^*}{(C_0 - N(t)) \cdot 2}.$$

Сопоставляя рассмотренные выражения и имея в виду, что C_0 пропорционально расходу КФС, окончательно получаем уравне-

ние изменения прочности в процессе тер-
мокаталитического отверждения:

$$R = \left[\frac{A \cdot Q \cdot \bar{k}_1}{k_2 - \bar{k}_1} \right] \cdot [\exp(-\bar{k}_1 t) - \exp(-\bar{k}_2 t)],$$

где Q – расход КФС;

A – структурно-технологический параметр.

Кроме того, в расчетах необходимо
учесть влияние теплового эффекта реакции

ΔH на молекулярную массу, а следователь-
но, и на параметр A уравнением

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\left(\frac{\Delta H}{R_1}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Однако тепловой эффект в нашем слу-
чае незначителен (33–42 кДж), поэтому
с достаточной точностью для инженерных
расчетов мы можем положить $A(T) \approx \text{const}$.

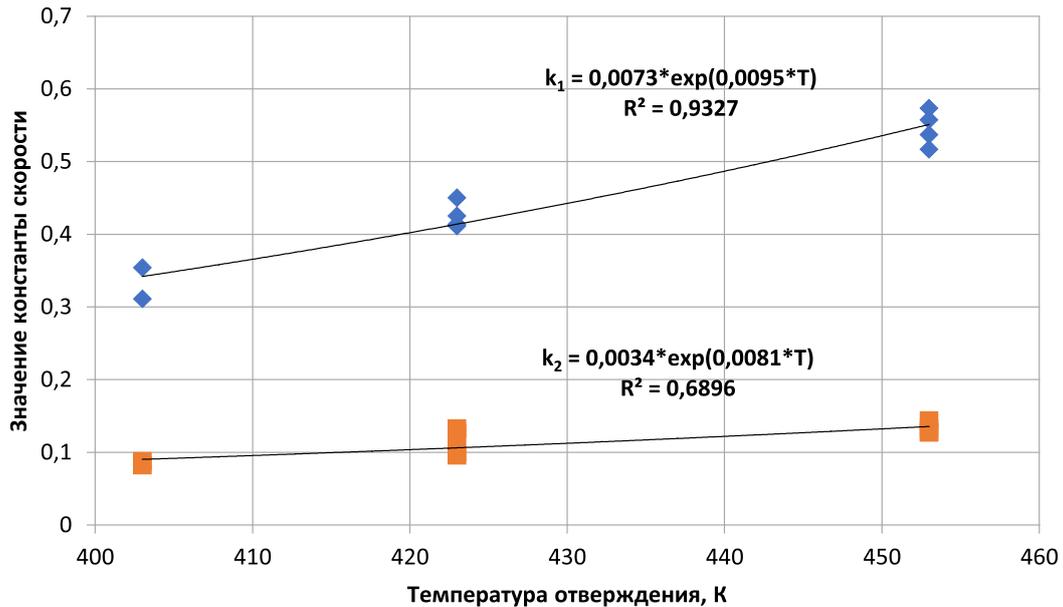


Рис. 1. Влияние температуры отверждения на константы скорости поликонденсации и деструкции

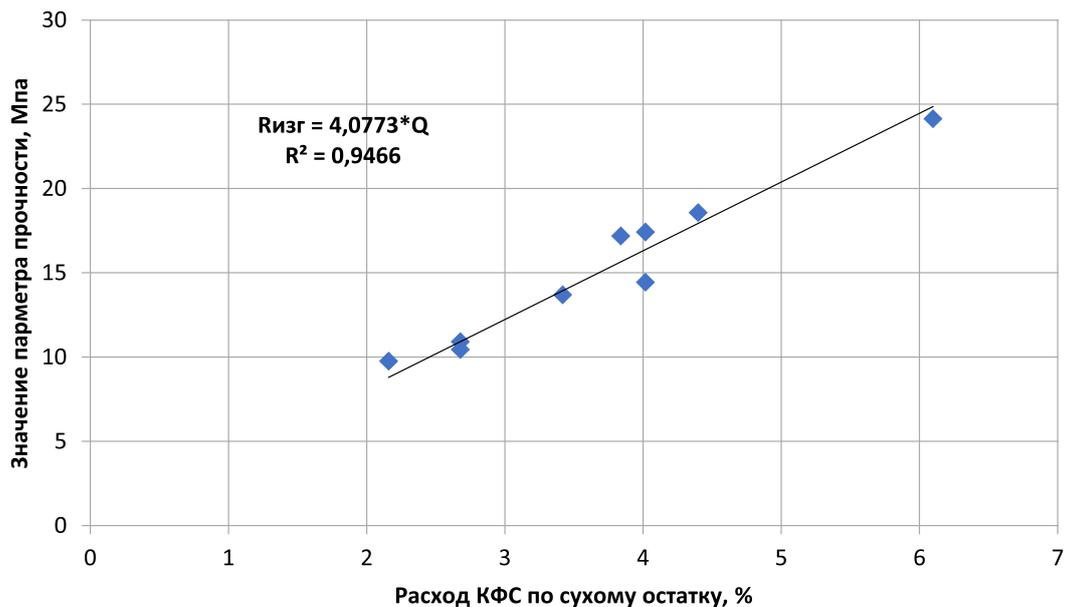


Рис. 2. Влияние расхода КФС на прочность при изгибе

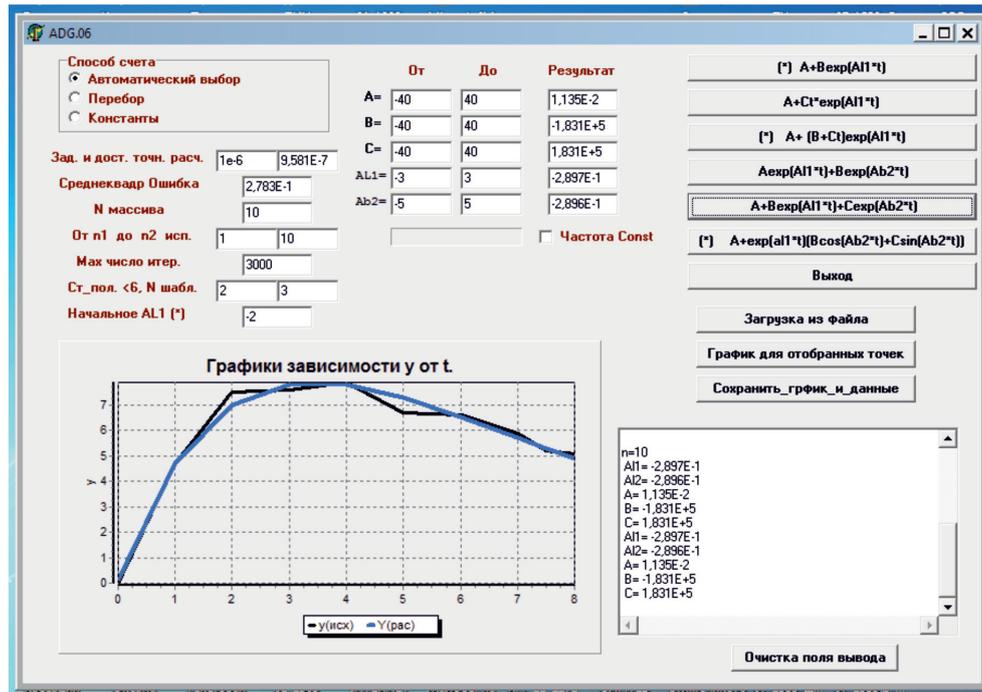


Рис. 3. Пример определения параметров модели

В частном случае изотермического отверждения КФС уравнение будет иметь вид

$$R = \left[\frac{A \cdot Q \cdot k_1}{k_2 - k_1} \right] \cdot [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)].$$

Максимальное значение прочности соответствует равновесному состоянию реакционной среды и достигается в момент времени:

$$t_p = \frac{1}{(k_1 - k_2)} \cdot \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right).$$

Абсцисса точки перегиба

$$t_q = \frac{1}{(k_1 - k_2)} \cdot \ln \left(\frac{k_2^2}{k_1^2} \right)$$

характеризует завершение в основном процесса деструкции менее термостойких эфирных связей.

Для определения параметров модели разработан подход, реализованный в Delphi 6. При этом обеспечена возможность определения неизвестных параметров в автоматическом режиме, в интерактивном, а также прямым перебором в заданном интервале. Необходимо заметить, что определение показателей параметров модели базируется на подходах восстановления пока-

зателей экспонент и реализовано на основе известных идей [8].

На втором этапе исследований по результатам испытаний серии образцов (три образца в каждой точке) определены параметры зависимости (рис. 1 и 2) с использованием вышеописанного программного обеспечения (рис. 3). В качестве функций отклика рассматривали показатели прочности при изгибе. Для изготовления смеси использовали мелкие пески и применяли наиболее распространенные и доступные карбамидоформальдегидные смолы марок КФ – МТ и КФ – Ж производства Нижнетагильского завода пластмасс.

Заключение

Нам представляется, что изложенные особенности разработанной модели соответствуют теоретическим представлениям о механизме реакции поликонденсации КФС и подтверждены экспериментальными данными.

Определение параметров модели основано на подходах восстановления показателей экспонент и реализовано на ЭВМ в программе Delphi, что обеспечивает определение неизвестных параметров модели в автоматическом и интерактивном режимах.

Список литературы / References

1. Агейкина О.В., Агейкин В.Н. Экологический аспект применения композиционных материалов на основе местных грунтов при обустройстве месторождений Западной Сибири // Северный морской путь, водные и сухопутные транспортные коридоры как основа развития Сибири и Арктики в XXI веке: материалы XX международной научно-практической конференции (г. Тюмень, 23 марта 2018 г.). Тюмень: Изд-во ТИУ, 2018. С. 251–256.
- Ageikina O.V., Ageikin V.N. The environmental aspect of the use of composite materials based on local soils in the development of fields in Western Siberia // *Severnyy morskoy put', vodnyye i sukhoputnyye transportnyye koridory kak osnova razvitiya Sibiri i Arktiki v XXI veke: materialy XX mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* (g. Tyumen', 23 marta 2018 g.). Tyumen: Izd-vo TIU, 2018. P. 251–256 (in Russian).
2. Агейкина О.В., Агейкин В.Н. Химическая безопасность при использовании карбамидоформальдегидных смол в дорожном строительстве // Актуальные научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности: материалы IV международной. Конференции (г. Москва, 17–18 октября 2018 г.). М.: Изд-во ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 2018. С. 149.
- Ageikina O.V., Ageikin V.N. Chemical safety with the use of urea-formaldehyde resins in road construction // *Aktual'nyye nauchnyye i nauchno-tekhnicheskiye problemy obespecheniya khimicheskoy bezopasnosti: materialy IV mezhdunarodnoy konferentsii* (g. Moskva, 17–18 oktyabrya 2018 g.). M.: Izd-vo FGBUN Institut khimicheskoy fiziki im. N.N. Semenova RAN, 2018. P. 149 (in Russian).
3. Мачнева О.П. Модифицированные карбамидоформальдегидные смолы при изготовлении древесностружечных плит // Наука без границ. 2018. № 8 (25). С. 15–18.
- Machneva O.P. Modified carbamide-formaldehyde resins in the manufacture of particle boards // *Nauka bez granits*. 2018. № 8 (25). P. 15–18 (in Russian).
4. Обливин А.Н., Семочкин А.Ю., Семочкин Ю.А., Лопатников М.В. Модификация карбамидоформальдегидных олигомеров углеродными нанотрубками // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. 2012. № 7. С. 121–123.
- Oblivin A.N., Semochkin A.Yu., Semochkin Yu.A., Lopatnikov M.V. Modification of urea-formaldehyde oligomers with carbon nanotubes // *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta lesa – Lesnoy vestnik*. 2012. № 7. P. 121–123 (in Russian).
5. Мубаракшина Л.Ф., Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Зарипова В.М. Наномодификация карбамидоформальдегидных смол для производства строительных материалов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2010. № 2 (14). С. 239–244.
- Mubarakshina L.F., Khozin V.G., Abdrakhmanova L.A., Zaripova V.M. Nano-modification of urea-formaldehyde resins for the production of building materials // *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*. 2010. № 2 (14). P. 239–244 (in Russian).
6. Агейкин В.Н., Линцер А.В., Платонов А.П. Способ укрепления песчаного грунта // Авторское свидетельство № 1536914. СССР, МКІ³ Е. 6 с.
- Ageikin V.N., Linzer A.V., Platonov A.P. Method of strengthening the sandy soil // *Avtorskoye svidetel'stvo № 1536914. SSSR, MKI³ Ye. 6 p.* (in Russian).
7. Линцер А.В., Агейкин В.Н. Индустриальная технология укрепления грунтов карбамидными смолами в условиях Западной Сибири // Применение каменных материалов, отходов промышленности и укрепленных грунтов в дорожных конструкциях. М.: Изд-во СоюздорНИИ, 1987. С. 72–75.
- Linzer A.V., Ageikin V.N. Industrial technology of soil reinforcement with carbamide resins in the conditions of Western Siberia // *Primeneniye kamennykh materialov, otkhodov promyshlennosti i ukreplennykh gruntov v dorozhnykh konstruktsiyakh*. M.: Izd-vo SoyuzdorNII, 1987. P. 72–75 (in Russian).
8. Булычев А.А., Верхотуров В.Н., Гуляев Б.А. Современные методы биофизических исследований. Практикум по биофизике. Учеб. пособие для биол. спец. вузов под ред. А.Б. Рубина. М.: Высшая школа, 1988. 359 с.
- Bulychev A.A., Verkhoturlov V.N., Gulyayev B.A. Modern methods of biophysical research. Workshop on biophysics. Training manual for biol. specialist. universities ed. A.B. Rubina. M.: Vysshaya shkola, 1988. 359 p. (in Russian).