



УДК 541.64.542+622.692.4

ГИДРОГЕЛИ: ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫХ ГРУНТОВ

HYDROGELS: PROSPECTS FOR USE FOR THE PRODUCTION OF HYDROPHOBIZED SOILS

Рашидова Сажид Тагаевна

кандидат химических наук, доцент
доцент кафедры химии,
Башкирский государственный
педагогический университет им. М.Акмоллы
tagaevna@bk.ru

Ведерникова Татьяна Геннадьевна

кандидат технических наук, доцент
доцент кафедры химии,
Башкирский государственный
педагогический университет им. М.Акмоллы
tatyana.ved@gmail.com

Борисов Иван Михайлович

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии,
Башкирский государственный
педагогический университет им. М.Акмоллы
borisovIM@yandex.ru

Аннотация. В статье рассматривается возможность применения закрепленных гидрофобизированных грунтов при балластировке магистральных трубопроводов, берегоукреплении, армировании оснований резервуаров и др. Введение в состав нефтяных вяжущих веществ полимерных гидрогелей с высокой водопоглощающей способностью позволит закреплять слабо-несущие грунты с повышенной исходной влажностью. Гидрогели являются гидрофильными поперечно-сшитыми полимерами, способными набухать в воде и формировать нерастворимую объемную структуру. Получены полимерные материалы с использованием природного порфирина хлорофилла и медного комплекса феофитина, синтезированного из хлорофилла, в качестве сополимеров в реакциях полимеризации. Этот вид полимерных гелей обладает сверхвысокой, по сравнению с другими материалами, способностью к абсорбции воды.

Ключевые слова: синтез, полимеризация, акриламид, гидрогели, металлопорфирины, хлорофилл, абсорбция, набухание, десорбция, нефтяные вяжущие вещества, закрепление грунтов, гидрофобизация.

Rashidova Sazhida Tagaevna

Candidate of Chemical Sciences, PhD,
Associate Professor
at the Department of Chemistry,
Bashkir State Pedagogical University
named after M. Akmulla
tagaevna@bk.ru

Vedernikova Tatyana Gennadyevna

Candidate of Technical Sciences, PhD,
Associate Professor at the Department of
Chemistry,
Bashkir State Pedagogical University
named after M. Akmulla
tatyana.ved@gmail.com

Borisov Ivan Mikhailovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Chemistry,
Bashkir State Pedagogical University
named after M. Akmulla
borisovIM@yandex.ru

Annotation. The article discusses the possibility of using fixed hydrophobized soils for ballasting main pipelines, bank protection, reinforcement of tank bases, etc. Introduction to the composition of oil binders polymeric hydrogels with high water-absorbing capacity will allow to fix weakly bearing soils with high initial humidity. Hydrogels are hydrophilic cross-linked polymers capable of swelling in water and forming an insoluble bulk structure. Polymeric materials were obtained using natural porphyrin chlorophyll and copper complex pheophytin synthesized from chlorophyll as copolymers in polymerization reactions. This type of polymer gel has an ultra-high water absorption capacity compared to other materials.

Keywords: synthesis, polymerization, acrylamide, hydrogels, metal porphyrins, chlorophyll, absorption, swelling, desorption, oil binders, soil consolidation, hydrophobization.

Известно применение вяжущих веществ, полученных на основе нефтяных остатков, для гидрофобизации минеральных грунтов, используемых при балластировке магистральных трубопроводов, берегоукреплении, строительстве и ремонте дорог, армировании оснований резервуаров. О возможности применения закрепленных грунтов для устройства противофильтрационных экранов днища и откосов полигонов при захоронении промышленных и бытовых отходов показал анализ строительных свойств грунтов, закрепленных вяжущим марки ВМТ-Л, и опыт применения их при строительстве и обслуживании объектов [1–3].

Изменение свойств грунтов при смешении их с нефтяными вяжущими веществами, являющимися нефтяными дисперсными системами, зависит от результата молекулярно-поверхностных эффектов на границе раздела фаз в закрепленном грунте. Наибольшее значение имеет процесс адсорбции активных компонентов – смолисто-асфальтеновых веществ нефтяных дисперсных систем на поверхности частиц минерального материала, с которым связаны гидрофобизация поверхности частиц и



повышение водоустойчивости грунта, а также способность заметно повышать его механическую прочность. Механическая прочность грунтов при содержании вяжущего на основе тяжелых остатков углубленной переработки нефти 8 % масс. с исходной влажностью 23 % масс. после воздушно-сухого хранения в течение 7 сут. составляет в пределах от 0,90 до 1,05 МПа. Максимальное количество воды в грунте, при котором еще наблюдается адсорбция асфальтенов для суглинки составляет 25–26 % масс., а для песка – не более 5–7 % масс. Анализ строительных свойств грунтов, закрепленных вяжущим марки ВМТ-Л, и опыт применения закрепленных грунтов при строительстве и обслуживании промышленных объектов показывает, что для устройства противодиффузионных экранов путем закрепления нефтяным вяжущим желательно использовать суглинки с исходной массовой влажностью 15–22 %.

Введение в состав композиций гидрогелей, обладающих высокой сорбционной способностью, полученных на основе акриламида (АА), позволит закреплять слабонесущие грунты с повышенной исходной влажностью.

Водопоглощающая способность гидрогелей зависит от надмолекулярной структуры синтезированного полимера. Основой гидрогелей служат макромолекулы с полярными функциональными группами, а также пространственно сшитые нанопоры, в которых удерживаются молекулы воды [4]. В настоящей работе рассматривается исследование набухаемости гидрогелей и их практическое применение.

Полимерные гидрогели – это новое поколение материалов, обладающих уникальной способностью поглощать и удерживать большое количество воды. Гидрогели являются гидрофильными попеременно-сшитыми полимерами, способными набухать в воде и формировать нерастворимую объемную структуру. Этот вид полимерных гелей обладает сверхвысокой, по сравнению с другими материалами, способностью к абсорбции воды и водных растворов электролитов. В последние годы широкое развитие получили работы в области полимерных материалов с использованием порфиринов в качестве сополимеров в реакциях полимеризации. В связи с этим сделана попытка использования природного порфирина хлорофилла (Хл) и медного комплекса феофитина (СиФ), синтезированного из хлорофилла, для синтеза водопоглощающих гидрогелей с целью их практического использования. В основу синтеза набухающих гидрогелей положена реакция полимеризации акриламида (АА) в водной среде в присутствии персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – как инициатора реакции полимеризации и металлопорфиринов (МП) – как сшивающих агентов. Надо отметить, что для получения хлорофилла использовали отходы шелководства, а именно выделения тутового шелкопряда (ВТШ) [5].

Синтез гидрогеля на основе акриламида и хлорофилла, выделенного из ВТШ, проводили следующим образом. В свежеприготовленный раствор акриламида при нагревании и равномерном перемешивании последовательно приливали спиртовой экстракт хлорофилла и раствор персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Смесь медленно нагревали до момента появления первых признаков закипания (около 68–70 °С). Далее реакция идет самопроизвольно, бурно с выделением энергии. После окончания реакции содержимое склянки охлаждали в течение 1 ч, промывали водой, а затем заливали 10 % раствором NaOH, выдерживая в щелочном растворе в течение 1,5 ч. После аккуратного отделения раствора NaOH гель повторно промывали под струей воды в течение 5–10 мин и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 8 ч. Набухаемость полученного гидрогеля составляла 1000 г H_2O /г геля [6].

Методика синтеза гидрогеля на основе акриламида и медного комплекса феофитина подобна вышеописанной.

Основное требование к качеству гидрогелей – это их высокая набухаемость за малый промежуток времени и медленная десорбция поглощенной воды.

Дальнейшие исследования были направлены на улучшение сорбционных свойств полученных гелей. С этой целью мы исследовали влияние концентраций акриламида, персульфата аммония и металлопорфиринов (Хл и СиФ) на водопоглощающие свойства гелей. По результатам этих исследований были подобраны оптимальные концентрации исходных реагентов для получения высоконабухающих гидрогелей. Подбором оптимальной концентрации щелочи и длительности щелочного гидролиза нам удалось увеличить сорбционные свойства гелей в 1,5 – 2 раза.

Следующим этапом нашей работы было исследование динамики сорбции (табл. 1) и десорбции воды полученными гелями (табл. 2).

Таблица 1 – Динамика сорбции воды гелями, синтезированными на основе хлорофилла (1) и медного комплекса феофитина (2)

Образец геля	Начальная масса образца, г	Время, ч						
		4	10	18	28	48	96	12
Набухаемость, масса H_2O в г /на 1 г геля								
1	0,2	22,4	64,3	73,2	112,0	145,2	271,2	303,2
2	0,2	30,5	78,3	131,3	148,0	199,0	336,1	347,4



Следует отметить влияние природы металла в составе металлопорфиринов на качество полученных гелей. Так наиболее высокую набухаемость показали гели, синтезированные с использованием медного комплекса феофитина, набухаемость геля составила 1700 г H₂O на 1 г геля, а образец геля, синтезированного с использованием хлорофилла, показал более низкую набухаемость – 1500 г H₂O/г геля.

Таблица 2 – Динамика десорбции воды гелями, синтезированными на основе хлорофилла (1) и медного комплекса феофитина (2)

Образец геля	Начальная масса образца, г	Время, сут.						
		1	3	6	10	14	18	20
		Масса H ₂ O, г/на 1 г геля						
1	303,2	272,2	182,	147,5	113,2	44,3	9,6	0,2
2	347,4	315,1	256,0	165,1	121,0	51,3	11,0	0,2

Представленные образцы гелей быстро сорбируют воду в течение пяти суток и медленно теряют её в течение 20 суток при комнатной температуре, сохраняя свои сорбционные свойства в течение 5 циклов (1 цикл включает максимальное набухание и полную потерю влаги). Эти свойства служат показателем их качества и расширяют область их практического применения.

Разработанный метод получения гидрогеля отличается упрощением процесса синтеза, сокращением времени синтеза от 28 ч до 11–14 ч, использованием доступных исходных реагентов и улучшением качества целевого продукта. Преимуществом способа является повышение степени набухаемости гидрогелей по сравнению с известными аналогами вдвое и увеличение цикличности работы геля.

Высокая водопоглощающая способность полимерных гидрогелей позволяет их рассматривать как перспективный эффективный компонент в совокупности с нефтяными вяжущими веществами для гидрофобизации минеральных грунтов.

Литература:

1. Спектор Ю.И. Новые технологии в трубопроводном строительстве на основе технической мелиорации грунтов / Ю.И. Спектор, Л.А. Бабин, М.М. Валеев. – М. : Недра. –1996. – 208 с.
2. Ведерникова Т.Г., Мурзаков Р.М. К вопросу охраны окружающей среды при строительстве и эксплуатации магистральных трубопроводов / Экологические проблемы Республики Башкортостан : межвузовский сборник научных трудов. – Уфа : БГПИ, 1997. – С. 148–154.
3. Ведерникова Т.Г., Мустафин Ф.М. К вопросу гидрофобизации минеральных грунтов нефтяными вяжущими веществами / Сооружение и ремонт газонефтепроводов и газонефтехранилищ : сборник научных трудов. – Уфа : Изд-во УГНТУ, 2002. – С. 139–142.
4. Борисов И.М. Водопоглощающая способность сополимера диаллилдиметиламмоний хлорида и акриламида / И.М. Борисов, С.Т. Рашидова, Р.С. Лукша // Изв. высших учебных заведений: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 5. – Вып. 6. – С. 62–65.
5. Аскарлов А.К. Отходы шелководства: пути их переработки, перспективы применения / К.А. Аскарлов, Т.А. Агеева, С.Т. Рашидова. – М. : Химия, 2008. – 220 с.
6. А.с. 1608193 СССР. № 4674491/31-05. Способ получения полиакриламидного гидрогеля / С.Т. Рашидова, К.А. Аскарлов, Г.М. Толмачева, В.Э. Аширова, А.Х. Халиков, Л.Я. Симонова; заявл. 04.04.89. – Оpubl. 23.11.90. – Бюл. 43. – 2 с.

References:

1. Spector Yu.I. New technologies in the pipeline construction on the basis of the technical soil reclamation / Yu.I. Spector, L.A. Babin M.M. Valeyev. – M. : Nedra. –1996. – 208 p.
2. Vedernikova T.G., Murzakov R.M. On the issue of environmental protection in the construction and operation of the main pipelines / Environmental problems of the Republic of Bashkortostan: interuniversity collection of scientific papers. – Ufa : BSPI, 1997. – P. 148–154.
3. Vedernikova T.G., Mustafin F.M. To the issue of hydrophobicization of mineral soils with oil binders / Construction and repair of gas and oil pipelines and gas and oil storages: a collection of scientific papers. – Ufa : Ufa State National Technical University, 2002. – P. 139–142.
4. Borisov I.M. Water-absorbing capacity of the Diallyldimethylammonium chloride and acrylamide copolymer / I.M. Borisov, S.T. Rashidova, R.S. Luksha // Izvestiya vyshnego vysokikh izucheskaia: khimiya i tekhnologicheskaya. – 2015. – Vol. 5 – Issue. 6. – P. 62–65.
5. Askarov A.K. Silk production wastes: ways of their processing, prospects of their application / K.A. Askarov, T.A. Ageeva, S.T. Rashidova. – M. : Chemistry, 2008. – 220 p.
6. A.s. 1608193 USSR. № 4674491/31-05. Production method of the polyacrylamide hydrogel / S.T. Rashidova, K.A. Askarov, G.M. Tolmacheva, V.E. Ashirova, A.H. Khalikov, L.Ya. Simonova; zayavl. 04.04.89. – Opubl. 23.11.90. – Bul. 43. – 2 p.