

Хинолины (III а, б) получены нагреванием при 80 °С 0,05 моля ацеталей (II а, б) с 5—10 мл 70 %-ной серной кислоты в течение 5 мин. После нейтрализации реакционной смеси продукты реакции экстрагировали эфиром. Выход III а — 52 %,  $t_{\text{кип}}$  130—131 °С (13 мм),  $n_D^{20}$  1,5850, лит. данные [2] —  $t_{\text{кип}}$  126—131 °С (12—13 мм).

Спектр ПМР ( $\text{CCl}_4$ ) : 1,25 (3H, т,  $J=7$  Гц,  $\text{CH}_3$ ); 2,64 (2H, к,  $J=7$  Гц,  $\text{CH}_2$ ); 7,3—7,9 (5H, м, ароматические протоны); 8,58 м. д. (1H, д  $J=1,4$  Гц,  $\text{CH}=\text{N}$ ). Выход III б — 45 %,  $t_{\text{кип}}$  118—120 °С (1 мм),  $n_D^{20}$  1,5950. Спектр ПМР ( $\text{CCl}_4$ ) : 1,30 (3H, т,  $J=7$  Гц,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 2,46 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2,77 (2H, к,  $J=7$  Гц,  $\text{CH}_2$ ); 7,2—8,0 (4H, м, ароматические протоны); 8,54 м. д. (1H, д,  $J=1,4$  Гц,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

Данные элементного анализа полученных соединений соответствуют вычисленным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Нахар Прадип.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 3, с. 18.
2. Brown R. W., Dougherty G.— J. Amer. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 2232.

УДК 666.97.033.17 : 541.64

А. М. АНАНЬЕВ, В. П. МАРДЫКИН, А. В. ПАВЛОВИЧ,  
А. Л. КУЛЬБИЦКИЙ, В. М. АРХИПЦЕВ

#### МОДИФИКАЦИЯ БЕТОНА ОЛИГОМЕРОМ ПИПЕРИЛЕНА

Полимеры и сополимеры сопряженных диенов в виде водных эмульсий и дисперсий (латексы СКС-65ГП, СКС-50ГП, наириты Л-3, Л-7 и др.) используются в промышленности строительных материалов для получения полимерцементных бетонов [1]. Применение указанных добавок в количестве 10—20 % от веса минерального вяжущего в зависимости от природы высокомолекулярного соединения позволяет улучшать физико-механические свойства бетонных изделий, повышать их коррозионную стойкость, долговечность и т. п.

В настоящее время в СССР и за рубежом интенсивно разрабатываются промышленные методы синтеза низкомолекулярных полимеров и сополимеров сопряженных диенов — жидких каучуков (ЖК), которые находят все возрастающее применение для производства материалов, используемых в качестве смазочных масел, добавок, специальных смол, герметиков, клеящих веществ и др. [2]. Поэтому представляет особый интерес возможность использования ЖК для получения бетона со специальными свойствами. Среди ЖК особого внимания заслуживает олигомер пентадиена-1,3 (пиперилена). Данный мономер, являющийся крупнотоннажным отходом производства изопрена, долгое время не утилизировался. Нами предложен эффективный способ олигомеризации пиперилена с использованием в качестве катализатора эфиратов производных алюминия [3]. Применение этих каталитических систем позволяет получать с высокой скоростью и хорошим выходом ЖК заданной массы на основе пиперилена.

Водные эмульсии, приготовленные на основе сравнительно недорогого олигомера пиперилена (ОП), являются, по нашему мнению, перспективным материалом для использования в промышленности строительных материалов и, в частности, при производстве бетонов. Применение указанных эмульсий в промышленности стройматериалов, с одной стороны, даст возможность утилизировать крупнотоннажный отход нефтехимической промышленности, а с другой — позволит заменить дефицитные латексы на основе дорогостоящих синтетических каучуков.

В связи с этим нами исследовано влияние добавок ОП на свойства бетона. Необходимо было определить эффективность и выявить область рационального применения добавок при изготовлении современных бетонных конструкций. Для этого нами рассмотрены машинный способ производства — центрифугирование, а также традиционный — вибрирова-

ние. Основная задача состояла в том, чтобы найти оптимальное количество ОП от массы цемента, при котором при снижении расхода воды и, соответственно, водоцементного отношения возможно было получать бетоны повышенной прочности с сохранением заданной подвижности смеси. Такие технологические приемы приводят к снижению трудоемкости производства и продолжительности тепловлажностной обработки, уменьшению расхода цемента при одновременном увеличении оборачиваемости форм, т. е. к увеличению объема выпуска продукции.

Т а б л и ц а 1  
Расход материалов, кг/1 м<sup>3</sup> мелкозернистого бетона<sup>1</sup>  
с добавками ОП и латекса СКС-65ГП

Номер серии	Вода	ОП	Латекс СКС-65ГП марки «Б» <sup>4)</sup>	П/Ц <sup>2)</sup>	В/Ц <sup>3)</sup>
1	225	—	—	0	0,56
2	205	1,4	—	0,0035	0,51
3	185	2,0	—	0,0050	0,46
4	181	3,0	—	0,0075	0,45
5	177	4,0	—	0,010	0,44
6	169	6,0	—	0,015	0,42
7	161	8,0	—	0,020	0,40
8	153	10,0	—	0,025	0,38
9	173	—	40,0	0,10	0,43

Примечания: 1) Песок 1748 кг, цемент 402 кг;  
2) П/Ц — полимерцементное отношение; 3) В/Ц — водоцементное отношение; 4) в пересчете на сухое вещество.

Исследования проводились на центрифугированных сегментных образцах, близких по своим размерам к кубам, выпиленных из колец наружным диаметром 400 и толщиной стенки 70 мм. Для сопоставления из той же бетонной смеси выполняли кубы с ребром 70 и балочки 160×40×40 мм, изготовленные методом вибрирования. В опытах применяли цемент Волковьского завода марки 500 и песок карьера «Заславль» (модуль крупности 2,6—2,8). Центрифугирование производили на лабораторной центрифуге при прессующем давлении  $P=0,17$  МПа в течение 10 мин для контрольных образцов и 8 мин для содержащих ОП. Использовался ОП, имеющий молекулярно-массовое распределение 500—5000 (среднечисловую молекулярную массу 1900), синтезированный из пиперилена в присутствии дибутилового эфира изобутилалюминийдихлорида [3]. Изучали мелкозернистый бетон с одинаковым расходом цемента и песка при семи значениях полимерцементного отношения — серии 2—8 (табл. 1) при постоянной осадке конуса 40—60 мм. В качестве контрольной служила серия 1, не содержащая добавок ОП. Параллельно была приготовлена серия 9, в которой в качестве добавки использовался бутадиен-стирольный латекс СКС-65ГП марки «Б».

Изготовленные образцы предварительно выдерживали в течение 5 ч, а затем подвергали термовлажностной обработке в течение 6 ч при температуре изотермического прогрева  $80 \pm 5$  °С. Время подъема до заданной температуры и охлаждения было одинаковым и составляло в обоих случаях 3 ч. Уменьшение времени термообработки с традиционных 8 до 6 ч принято на основании предварительных опытов. Олигомер вводили в песчано-цементные смеси в виде эмульсии совместно с водой затворения. Приготовление и формование бетонной смеси с ОП не отличалось от общепринятой технологии [4].

Из приведенных данных (табл. 1 и 2) следует, что введение ОП в бетонную смесь приводит к значительному снижению ее водопотребности

и увеличению прочности затвердевшего бетона. При этом наиболее оптимальными являются составы №№ 3—5 с П/Ц 0,005—0,01, при котором введение добавок ОП обеспечивает максимальное увеличение прочностных параметров бетона. Изменение полимерцементного отношения в сторону уменьшения или увеличения указанной выше величины хотя и ведет к ощутимой подвижности смеси и определенному набору прочности, однако оказывается менее целесообразным. Кроме того, результаты испытаний позволяют сделать вывод о том, что наиболее эффективное влияние ОП оказывает на мелкозернистый центрифугированный бетон. Коэффициент увеличения прочности  $R$  (отношение прочности бетона с полимерной добавкой к прочности бетона без добавки) как у центрифугированных образцов, так и у вибрированных достаточно велик и достигает

Т а б л и ц а 2

Изменение прочности мелкозернистого бетона в зависимости от способа уплотнения

Номер серии	Прочность при сжатии, МПа			Прочность при изгибе, МПа			Коэффициент увеличения прочности бетона			
	вибрированного бетона		центрифугированного бетона	вибрированного бетона		центрифугированного бетона	вибрированного бетона		центрифугированного бетона	
	после пропарки	в возрасте 28 дней	в возрасте 28 дней	после пропарки	в возрасте 28 дней	в возрасте 28 дней	$R_{сж}$	$R_{и}$	$R_{сж}$	$R_{и}$
	1	19,9	29,6	38,4	3,31	3,90	5,42	1,00	1,00	1,00
2	19,7	29,8	44,1	3,43	4,21	6,34	1,01	1,08	1,15	1,17
3	31,7	38,7	56,1	4,31	5,22	7,53	1,31	1,34	1,46	1,39
4	32,0	38,9	54,3	4,02	5,04	7,26	1,31	1,29	1,41	1,34
5	33,1	37,3	52,1	3,93	5,0	7,10	1,26	1,28	1,36	1,31
6	25,6	30,2	43,7	3,82	4,45	6,44	1,02	1,14	1,14	1,19
7	21,3	25,0	39,1	3,26	3,87	5,64	0,84	0,99	1,02	1,04
8	17,4	20,2	41,0	2,94	3,52	5,96	0,68	0,90	1,07	1,10
9	24,2	31,2	43,0	3,64	4,44	6,22	1,05	1,14	1,12	1,15

величин 1,31; 1,34; 1,46; 1,39. Следует отметить, что коэффициент увеличения прочности бетона с добавлением латекса СКС—65ГП марки «Б» (серия № 9) оказывается несколько ниже, чем у образцов, содержащих ОП (серии №№ 3—5), хотя в первом случае количество вводимого в бетонную смесь бутадиен-стирольного сополимера значительно выше (П/Ц=0,10). Последнее обстоятельство позволяет значительно снизить стоимость бетонов с добавкой ОП по сравнению с каучукобетонами с сохранением при этом высокой прочности получаемых изделий.

Применение ОП в качестве модификатора бетона позволяет временно разжижать бетонную смесь без увеличения расхода воды, снизить продолжительность формования и ускорить тепловую обработку. Появляется возможность повысить марку бетона и снизить количество арматуры для изделий и конструкций. При той же их несущей способности ОП позволяет заменить дефицитные высокомарочные цементы рядовыми марками М400—500.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соломатов В. И. Полимерцементные бетоны и пластбетоны.— М., 1967.
2. Luxton A. R.— Rubber Chem. and Technol., 1981, v. 54, N 3, p. 596.
3. Мардыкин В. П. и др. А. с. 939452 (СССР). Способ получения олигомеров пиперилена.— Оубл. в БИ, 1982, № 24, с. 186.
4. Воробьев В. А., Комар А. Г. Стронельные материалы.— М., 1971, с. 141.