

УДК 666.913.2

DOI 10.29039/2413-1725-2024-10-4-265-273

ВЛИЯНИЕ ЛИТИЕВЫХ, НАТРИЕВЫХ И КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ГИПСА

Гришковец В. И.¹, Яковишин Л. А.², Корж Е. Н.², Чистотин Д. И.¹

¹*Институт биохимических технологий, экологии и фармации ФГАОУ ВО «Крымский
федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Россия*

²*ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь, Россия
E-mail: vladgri@ukr.net*

Изучена концентрационная зависимость ингибирующего действия моно- и дилитиевых, а также динатриевых и дикалиевых солей яблочной кислоты на процесс отверждения строительного гипса. Проведено сравнение активности этих солей со свободной яблочной кислотой. Показано, что наибольшей замедляющей активностью из изученных солей обладает дилитиевая соль, тогда как монолитиевая соль несколько менее активна, но более активна, чем яблочная кислота. Динатриевая и дикалиевая соли менее активны в сравнении с дилитиевой солью, но превосходят незамещенную яблочную кислоту. Оптимальный диапазон концентраций рабочих растворов изученных солей яблочной кислоты составляет 0,006–0,025 М (0,1–0,45 % для безводной соли) без потери механической прочности отливок.

Ключевые слова: вяжущие материалы, гипс, литиевые соли яблочной кислоты, динатриевая и дикалиевая соли яблочной кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее мы исследовали замедляющее действие незамещенной рацемической яблочной кислоты на процесс отверждения строительного гипса [1]. Сама яблочная кислота обладает ярко выраженным ретардантным эффектом, сравнимым с действием хорошо изученной, в частности и нами [2, 3], лимонной кислоты и ее солей. Поэтому интересным было исследовать и растворимые литиевые, натриевые и калиевые соли яблочной кислоты, сопоставить их активность с незамещенной яблочной кислотой, проследить зависимость ретардантного действия от степени замещения в кислоте, а также в ряду дизамещенных солей щелочных металлов в зависимости от ионного радиуса катиона металла. Кроме того, предполагается изучение концентрационных зависимостей ингибирующего действия вышеперечисленных солей в сравнении с незамещенной яблочной кислотой в широком диапазоне концентраций.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовались вещества: строительный гипс марки Г5, рацемическая яблочная кислота (ч.д.а.). В качестве исходного раствора для получения всех солей

использовался 0,1 М водный раствор яблочной кислоты. Монолитиевая соль яблочной кислоты получена непосредственно в растворе нейтрализацией 1 эквивалентом гидроксида лития (х.ч.) в виде точной навески сухого препарата. Дилитиевые, динатриевые и дикалиевые соли получены аналогично добавлением к 0,1 М раствору яблочной кислоты в виде точных навесок 2 эквивалентов сухих гидроксидов лития, натрия и калия (х.ч.), соответственно. Путем последовательного разбавления дистиллированной водой были получены растворы следующих молярностей: 0,05; 0,025; 0,0125; 0,0062; 0,0031; 0,0016 и 0,0008 М.

Для получения отвержденных гипсовых образцов брали навески гипса по 2,0 г, к которым добавляли по 1,3 мл исследуемых растворов каждой из солей в разных концентрациях. Смеси интенсивно перемешивали в ступке с помощью пестика в течение 10 с. Получившуюся гипсовую массу переносили на подложку и фиксировали время начала и окончания отверждения образца. Момент помутнения глянцевої поверхности гипсовой смеси отмечали как начало процесса отверждения. Время окончательного отверждения определялось в момент, когда образец при надавливании и легком ударе стеклянной палочкой перестает деформироваться и издает характерный «стеклянный» звук.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение ингибирующего действия литиевых, натриевых и калиевых солей яблочной кислоты (H_2Mt) проводилось по нашей методике, заключающейся в быстром замешивании гипса с водой или растворами исследуемого модификатора с убывающей концентрацией (в весовой пропорции гипс/раствор – 1/0,65). Время начала процесса схватывания определялось по исчезновению глянцевого блеска исходной гипсовой массы, а время окончания отверждения как момент потери пластичности при надавливании на гипсовую массу твердым (металлическим или стеклянным) предметом и появления характерного «стеклянного» звука при ударе.

Исследовался диапазон молярных концентраций водных растворов солей рацемической яблочной кислоты от 0,1 М до 0,0008 М. В том же диапазоне концентраций для сравнения ингибирующего действия одновременно тестировался и раствор незамещенной рацемической яблочной кислоты. Концентрации изученных растворов уменьшались с шагом 1/2, что позволяло достаточно уверенно проследить зависимость ингибирующего действия от концентрации ингибитора. Нижний предел концентрации растворов (0,0008 М) определялся по практическому исчезновению эффекта ингибирования. Полученные результаты приведены в таблицах 1–4 и на рисунках 1–4.

Первоначально исследовались моно- и дизамещенные литиевые соли яблочной кислоты с целью выявить влияние степени замещения на ингибирующую активность. В результате было установлено (Табл. 1, 2), что ингибирующее действие увеличивается при переходе от незамещенной яблочной кислоты к ее монолитиевой соли и далее к ее дилитиевой соли. С учетом этого факта и значительно большей коммерческой доступности в работе исследовались только дизамещенные натриевые и калиевые соли рацемической яблочной кислоты.

Таблица 1

Ингибирующее действие растворов моно- и дилитиевых солей яблочной кислоты на начало отверждения гипса

Концентрация C (моль/л)	Яблочная кислота (H ₂ Mt) (мин)	LiHMt (мин)	Li ₂ Mt (мин)
0,1000	20	140	200
0,0500	125	180	190
0,0250	140	160	160
0,0125	100	105	130
0,0063	65	70	80
0,0032	50	50	55
0,0016	35	35	45
0,0008	25	25	30

Примечание: время начала отверждения гипса в дистиллированной воде – 20 мин.

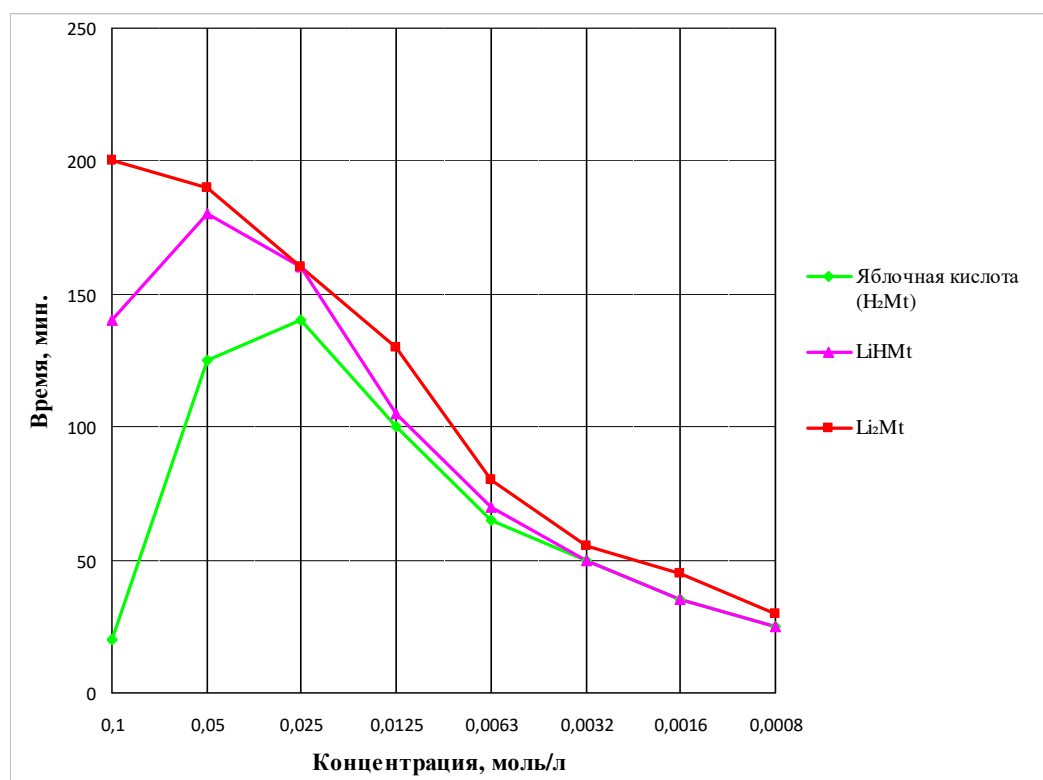


Рис. 1. Ингибирующее действие растворов моно- и дилитиевых солей яблочной кислоты на начало отверждения гипса.

Таблица 2

Ингибирующее действие растворов моно- и дилитиевых солей яблочной кислоты на окончание отверждения гипса

Концентрация C (моль/л)	Яблочная кислота (H ₂ Mt) (мин)	LiHMt (мин)	Li ₂ Mt (мин)
0,1000	180	360	400
0,0500	270	330	360
0,0250	250	250	330
0,0125	180	130	220
0,0063	100	100	140
0,0032	90	90	95
0,0016	65	70	80
0,0008	50	55	60

Примечание: время окончания отверждения гипса в дистиллированной воде – 45 мин.

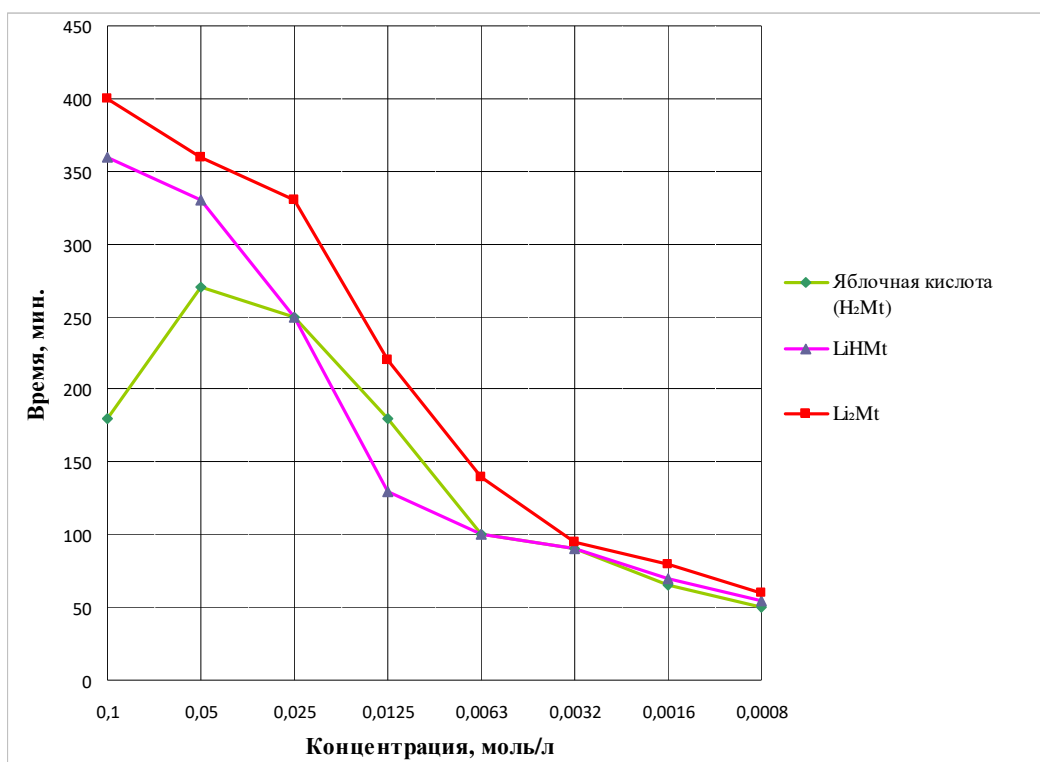


Рис. 2. Ингибирующее действие растворов моно- и дилитиевых солей яблочной кислоты на окончание отверждения гипса.

Таблица 3

Ингибирующее действие растворов дилитиевых, динатриевых и дикалиевых солей яблочной кислоты на начало отверждения гипса

Концентрация C (моль/л)	Li ₂ Mt (мин)	Na ₂ Mt (мин)	K ₂ Mt (мин)
0,1000	200	170	150
0,0500	190	180	130
0,0250	160	140	110
0,0125	130	110	95
0,0063	80	100	80
0,0032	55	70	55
0,0016	45	45	30
0,0008	30	25	25

Примечание: время начала отверждения гипса в дистиллированной воде – 20 мин.

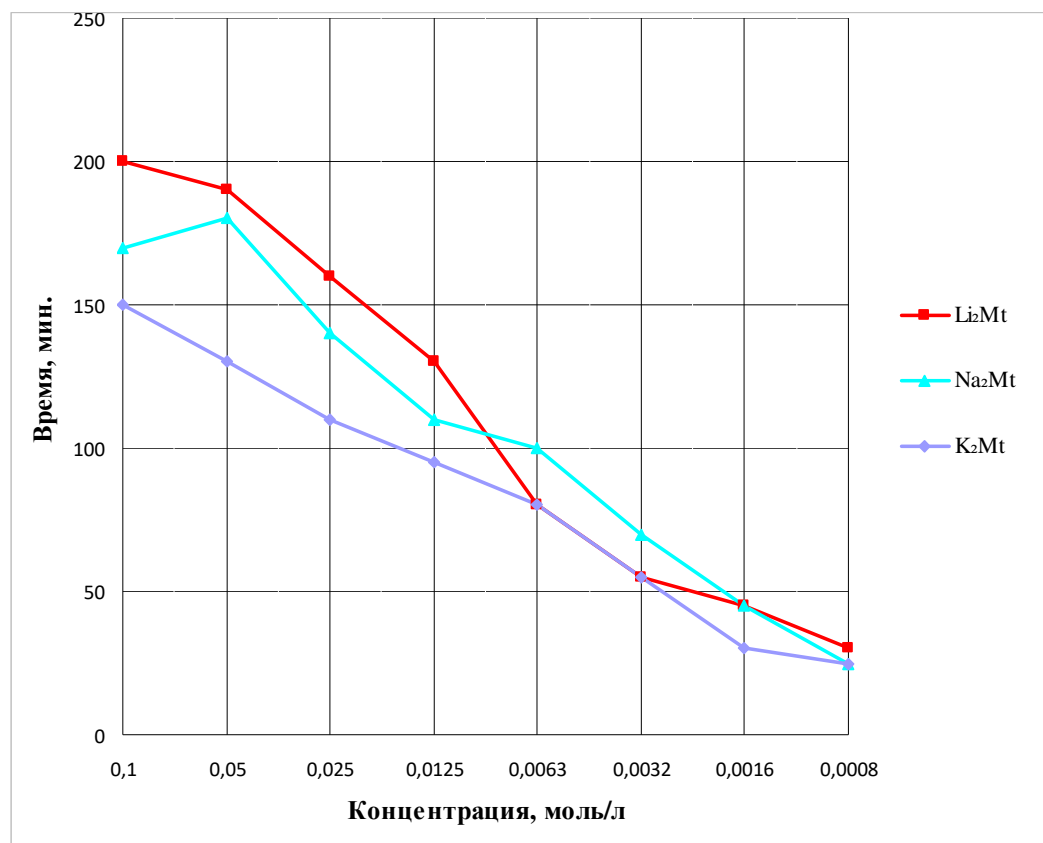


Рис. 3. Ингибирующее действие растворов дилитиевых, динатриевых и дикалиевых солей яблочной кислоты на начало отверждения гипса.

Таблица 4

Ингибирующее действие растворов дилитиевых, динатриевых и дикалиевых солей яблочной кислоты на окончание отверждения гипса

Концентрация C (моль/л)	Li_2Mt (мин)	Na_2Mt (мин)	K_2Mt (мин)
0,1000	400	550	500
0,0500	360	450	420
0,0250	330	280	250
0,0125	220	200	170
0,0063	140	150	140
0,0032	95	130	90
0,0016	80	60	60
0,0008	60	50	50

Примечание: время окончания отверждения гипса в дистиллированной воде – 45 мин.

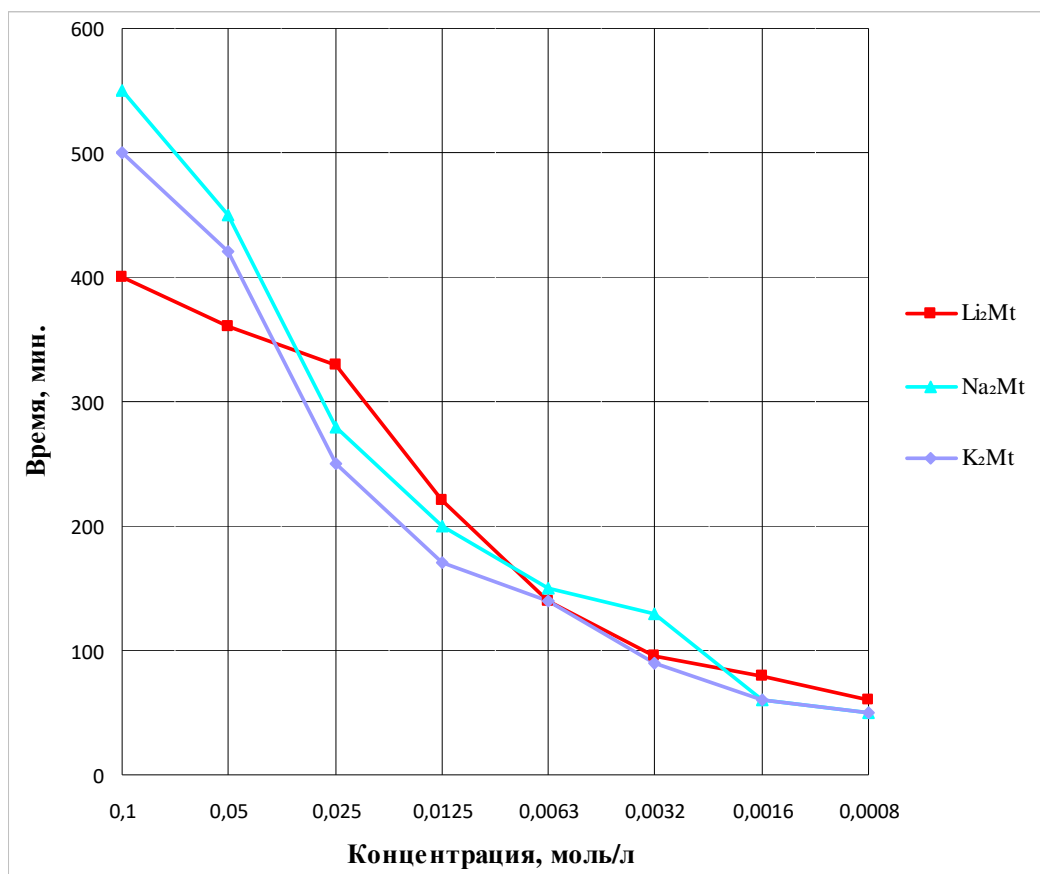


Рис. 4. Ингибирующее действие растворов дилитиевых, динатриевых и дикалиевых солей яблочной кислоты на окончание отверждения гипса.

Сравнение ингибирующей активности динатриевых и дикалиевых солей с дилитиевой солью яблочной кислоты (Табл. 3, 4) показывает, что активность несколько убывает в ряду $\text{Li}_2\text{Mt}-\text{Na}_2\text{Mt}-\text{K}_2\text{Mt}$. Однако все равно активность даже дикалиевой соли превышает активность незамещенной яблочной кислоты как по времени начала, так и окончания процесса отверждения гипса.

Интересно отметить, что сравнение ретардантной активности солей щелочных металлов яблочной кислоты с аналогичными солями лимонной кислоты [2, 3] показывает сходный характер изменения их свойств как в отношении замещения атомов водорода в кислотах на ионы металлов, так и в отношении уменьшения ретардантной активности солей с увеличением ионного радиуса катиона металла. Однако сравнение полученных в этой работе результатов с таковыми для солей этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) [4] показывает противоположные направления изменения свойств, поскольку активность натриевых солей ЭДТА уменьшалась в ряду динатриевая–тринатриевая–тетранатриевая соли. В связи с этим фактом можно предположить, что механизмы ингибирующего действия солей сходных по строению яблочной и лимонной кислот несколько отличаются от механизмов действия солей ЭДТА. В частности, связывание ионов кальция в комплексы очевидно не является главной причиной ингибирующего действия этого ряда соединений, поскольку константы устойчивости кальциевых комплексов яблочной ($0,625 \cdot 10^2$) и лимонной ($1,48 \cdot 10^3$) кислот на 7–8 порядков ниже константы устойчивости кальциевого комплекса с ЭДТА ($3,88 \cdot 10^{10}$) [5], но ретардантная активность солей яблочной и лимонной кислот несравненно выше активности натриевых солей ЭДТА. Очевидно, что процессы сорбции анионов кислот как на исходных кристаллах полуводного сульфата кальция, так и на зародышевых кристаллах двуводного сульфата кальция играют значительно более существенную роль в механизме отверждения гипса, нежели процессы комплексообразования с ионами кальция в затворяющем растворе.

Качественное исследование прочностных свойств полученных образцов гипсовых отливок показало, что в изученном диапазоне концентраций литиевых, натриевых и калиевых солей яблочной кислоты прочность отливок не снижается до концентрации 0,025 М, тогда как для двух самых высоких концентраций затворяющих растворов (0,05 М и, особенно, 0,1 М) наблюдалось снижение механической прочности полученных отливок. Количественное изучение прочностных свойств гипсовых отливок на сжатие и изгиб с различными модификаторами предполагается в дальнейшем в отдельном исследовании.

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что дизамещенные соли яблочной кислоты со щелочными металлами в среднем в 1,5 раза активнее незамещенной яблочной кислоты, а с коммерческой и с практической точек зрения наиболее интересна динатриевая соль в диапазоне концентраций 0,006–0,025 М (0,1–0,45 % для безводной соли) в зависимости от желаемого времени начала схватывания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена концентрационная зависимость ингибирующего действия водных растворов литиевых, натриевых и калиевых солей рацемической яблочной кислоты на процесс отверждения гипса.
2. Показано, что из изученных солей наиболее активна дилитиевая соль яблочной кислоты, ингибирующее действие которой в 1,5–2 раза сильнее в сравнении с незамещенной яблочной кислотой. Обсужден возможный механизм ингибирующего действия солей яблочной и лимонной кислот.
3. Показано, что с практической точки зрения оптимальный диапазон концентраций рабочих растворов дизамещенных солей яблочной кислоты составляет 0,006–0,025 М без потери механической прочности отливок.

Список литературы

1. Влияние яблочной кислоты на процесс отверждения гипса / В. И. Гришковец, Д. И. Чистотин, Л. А. Яковишин [и др.] // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2023. – Т. 9 (75), № 1. – С. 279–284.
2. Гришковец В. И. Влияние органических кислот на процесс отверждения гипса / В. И. Гришковец, Л. Л. Капора, Л. А. Яковишин // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2016. – Т. 2 (68), № 1. – С. 129–134.
3. Гришковец В. И. Влияние солей лимонной кислоты на процесс отверждения гипса. / В. И. Гришковец, Л. А. Яковишин, Е. Н. Корж // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2016. – Т. 2 (68), № 3. – С. 83–89.
4. Влияние натриевых солей этилендиаминтетрауксусной кислоты на процесс отверждения гипса / В. И. Гришковец, В. М. Мельник, Л. А. Яковишин [и др.] // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2024. – Т. 10 (76), № 3. – С. 315–322.
5. Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы / Под ред. Б. П. Никольского. – М.–Л.: Химия, 1965. – 1005 с.

INFLUENCE OF LITHIUM, SODIUM AND POTASSIUM SALTS OF MALIC ACID ON GYPSUM CURING PROCESS

Grishkovets V. I.¹, Yakovishin L. A.², Korzh E. H.², Chistotin D. I.¹

¹*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea Republic, Russia*

²*Sevastopol State University, Sevastopol, Russia*

E-mail: vladgri@ukr.net

The concentration dependence of the inhibitory effect of mono- and dilithium, as well as disodium and dipotassium salts of malic acid on the curing process of construction gypsum has been studied. The activity of these salts was compared with free malic acid. It is shown that the dilithium salt has the greatest retarding activity of the salts studied, while the monolithium salt is somewhat less active but more active than unsubstituted malic

acid. The disodium and dipotassium salts are slightly less active than the dilithium salt, but superior to unsubstituted malic acid.

The study of the inhibitory effect of lithium, sodium and potassium salts of malic acid was carried out according to our method, which consists in rapid mixing of gypsum with water or solutions of the studied modifier with decreasing concentration (in the weight proportion of gypsum/solution – 1/0.65). The time of the beginning of the setting process was determined by the disappearance of the glossy luster of the initial gypsum mass, and the time of the end of curing as the moment of loss of plasticity when pressing on the gypsum mass with a hard object and the appearance of a characteristic “glassy” sound when hitting.

Qualitative study of the strength properties of the obtained samples of gypsum castings showed that in the studied range of concentrations of lithium, sodium and potassium salts of malic acid, the strength of castings does not decrease up to the concentration of 0.025 M, while for the two highest concentrations of the setting acid solutions (0.05 M and especially 0.1 M) a decrease in the mechanical strength of the obtained castings was observed.

Thus, the analysis of the results shows that disubstituted salts of malic acid with alkali metals are on average one and a half times more active than unsubstituted malic acid, and from commercial and practical points of view the most interesting is the dynatrium salt in the concentration range of 0.006–0.025 M (0.1–0.45 %), depending on the desired setting onset time.

Keywords: binder materials, gypsum, lithium salts of malic acid, disodium and dipotassium salts of malic acid.

References

1. Grishkovets V. I., Chistotin D. I., Yakovishin L. A., Korzh E. N., Effect of malic acid to the process of gypsum curing, *Scientific Notes of Crimean V. I. Vernadsky Federal University. Biology. Chemistry*, 9 (1), 279 (2023). (in Russ.).
2. Grishkovets V. I., Kapora L. L., Yakovishin L. A., Effect of organic acids on the process of gypsum curing, *Scientific Notes of Crimean V. I. Vernadsky Federal University. Biology. Chemistry*, 2 (1), 129 (2016). (in Russ.).
3. Grishkovets V. I., Yakovishin L. A., Korzh E. N., Effect of citric acid salts on the process of gypsum curing, *Scientific Notes of V. I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry*, 2 (3), 83 (2016). (in Russ.).
4. Grishkovets V. I., Melnik V. M., Yakovishin L. A., Korzh E. N., Effect of ethylenediaminetetraacetic acid sodium salts to the process of gypsum curing, *Scientific Notes of Crimean V. I. Vernadsky Federal University. Biology. Chemistry*, 10 (3), 315 (2024). (in Russ.).
5. Nikolsky B. P., *Chemist's handbook. Vol. 3. Chemical equilibrium and kinetics, solution properties, electrode processes*, 1005 p. (Khimiya, Moscow, Leningrad, 1965) (in Russ.).