

О. Р. Позняк, Н. В. Кондратьєва, В. М. Мельник*,
Т. В. Мельник
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра будівельного виробництва,
*кафедра економіки підприємства та інвестицій

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДИФІКОВАНИХ ГІПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ

© О. Р. Позняк, Н. В. Кондратьєва, В. М. Мельник, Т. В. Мельник, 2018

Проаналізовано літературні джерела щодо методів модифікування гіпсових в'язучих. Показано, що розширення сфери застосування гіпсових в'язучих вимагає поліпшення фізико-механічних характеристик гіпсу, зокрема шляхом використання мінеральних та хімічних добавок, які дають змогу оптимізувати формування структури гіпсового каменю та отримувати ефективні композити зі стабільною структурою. Подано результати дослідження впливу хімічних добавок на основі полікарбоксилатів на властивості гіпсового в'язучого. Встановлено, що використання добавок Master Glenium ACE 450, Master Glenium ACE 430, MC-Power Flow 2695 забезпечує водоредукуючий ефект 20–36 % за витрати добавки 1 мас. %. Показано вплив добавок на терміни тужавіння гіпсового в'язучого та міцність і водостійкість гіпсового каменю. Дослідженнями процесів структуроутворення встановлено, що в присутності добавок полікарбоксилатів відбувається адсорбційне модифікування кристалів двоводного гіпсу з утворенням упорядкованішої і щільнішої структури гіпсового каменю, що впливає на фізико-механічні та будівельно-технічні властивості матеріалу.

Ключові слова: гіпсове в'язуче, міцність, полікарбоксилат, адсорбційне модифікування.

О. R. Pozniak, N. V. Kondrateva, V. M. Melnyk*, T. V. Melnyk
Lviv Polytechnic National University,
Department of Building Production,
*Department of Business Economics and Investment

RESEARCH OF MODIFIED GYPSUM BINDERS PROPERTIES

© Pozniak O., Kondrateva N., Melnyk V., Melnyk T., 2018

In the article the analysis of literary sources concerning methods of gypsum binders modification is shown. It is shown that today more and more attention is paid on the ecology of production and the maximum efficiency of the use of natural resources, therefore the development of non-klinker binders, such as anhydrite and gypsum, is relevant. Building gypsum has become widely used in the industry of production rapid hardening plastic masses which are easily aligned and used in the installation of floor, ceiling, wall coverings, if necessary, the laying of joints, cracks and irregularities, in the manufacture of artificial gypsum stone. Expansion of the application of gypsum binders requires improvement of physical and mechanical characteristics of gypsum, in particular through the use of mineral and chemical admixtures, which allow to optimize the formation of the structure of gypsum stone and to obtain effective composites with a stable structure. The paper describes the characteristics of the materials used in conducting experimental studies. The results of the

investigation of influence of chemical admixtures on the basis of polycarboxylates on the properties of gypsum binder are presented. It has been found that the use of Master Glenium® ACE 450, Glenium 430, MC-Power Flow 2695 as admixtures provides a water-reducing effect in the range of 20–36 % with admixture consumption of 1 wt.%. It is shown the influence of admixtures on setting time of gypsum binder and the strength and water resistance of gypsum stone. The strength of gypsum stone after full drying increases by more than 2 times, and for gypsum stone containing 1 mass. % of Glenium 430 is 51,6 MPa, while the stone without additives is characterized by a strength of 26 MPa. By the researches of the processes of structure formation have been established that in the presence of admixtures of polycarboxylate type there is an adsorption modification of two-hull gypsum crystals with the formation of more ordered and denser structure of gypsum stone, which affects the physical and mechanical as well as constructional and technical properties of the material.

Key words: gypsum binder, strength, polycarboxylate, adsorption modification.

Вступ. Одним із головних завдань підприємств будівельної індустрії є покращення споживчих якостей і функціональних властивостей продукції: міцності, тепло- і звукоізоляції, водонепроникності. Крім цього, особливо актуальним показником, який впливає на економіку, є питоме енергоспоживання. За таких умов виникає необхідність оцінки можливості ширшого застосування в будівельному комплексі України гіпсових в'язучих речовин. Матеріали та вироби на основі гіпсу – сухі гіпсові суміші для виконання штукатурних або облицювальних робіт, самовирівнювальні стяжки під покриття підлоги, індустриальні гіпсокартонні листи, панелі гіпсокартонних перегородок, піноблоків, гіпсобетонних блоків, пазогребеневі декоративні плити, вентиляційні решітки елементи декору – відрізняються економічними та технологічними перевагами. Так, порівняно з цементом або вапном на виготовлення гіпсових в'язучих витрачається в 3–5 разів менше теплової енергії. Крім того, природний ангідрит і гіпс є екологічно чистими, нетоксичними матеріалами, в процесі виробництва яких не виділяється вуглекислий газ.

Постановка проблеми. Сьогодні в нашій країні та в усьому світі все більше уваги звертають на екологічність виробництва і максимальну ефективність використання природних ресурсів, тому актуальним є розвиток безклінкерних в'язучих, таких як ангідритові та гіпсові. Гіпсові в'язучі речовини характеризуються низькою водостійкістю, недостатньою міцністю, особливо в умовах підвищеної вологості. Розширення сфери застосування таких в'язучих потребує поліпшення фізико-механічних характеристик гіпсу. Існують різні способи підвищення міцності та водостійкості гіпсових в'язучих, зокрема через використання мінеральних та хімічних добавок, які дозволяють оптимізувати формування структури гіпсового каменю та отримувати ефективні композити зі стабільною структурою [1, 2]. Тому актуальними є дослідження, спрямовані на підвищення експлуатаційних характеристик гіпсових в'язучих за рахунок регулювання структури шляхом модифікування хімічними та мінеральними добавками.

Аналіз останніх джерел і публікацій. Аналіз науково-технічної літератури показав, що неможливо виготовляти міцні та вологостійкі гіпсові матеріали без регулювання структури на мікро- та нанорівні. Автори [3] дослідили вплив мікродобавок на властивості β-півгідрату гіпсу, які показали, що добавки прискорюють швидкість гідратації і призводять до утворення щільної та добре упакованої текстури кристалів, що забезпечує підвищення міцності і водонепроникності. Таким чином додавання невеликих кількостей хімічних добавок дає змогу створювати нові типи зв'язуючих матеріалів.

Оптимізація формування структури є основою підвищення ефективності композиційних гіпсових в'язучих. Так, використання мікродисперсних кремнієвих добавок (мікрокремнезем та ін.) в складі композиційних гіпсових в'язучих дає можливість отримувати ефективні композити з стабільною структурою [2]. Дослідження властивостей гіпсових композицій, модифікованих металургійним пилом, показало збільшення кінцевої міцності на стиск до 30 %, на вигин – до 15 % за рахунок утворення щільної матриці [1].

Введення до гіпсових композицій вуглецевих наноструктур приводить до утворення дрібнокристалічної голчатої структури підвищеної щільності, що свідчить про підвищення міцнісних характеристик матеріалу, оскільки вони виконують армуючу роль і дискретне наноструктурування гіпсових систем [4].

Сьогодні будівельний гіпс набув широкого застосування в індустрії виробництва швидкотверднучих пластичних мас, які легко вирівнюють і використовують під час монтажу підлогових, стельових, настінних покриттів, за необхідності закладення швів, тріщин і нерівностей, у виготовленні штучного гіпсового каменю. Крім того модифіковані гіпсові в'язучі застосовують для будівельних робіт під час виробництва оздоблювальних елементів, для виготовлення ліпнини, плінтусів, листів для дверей, обрамлення вікон, ліпнини для стін, стінових панелей та плитки, декоративних вставок в настінну плитку; для виготовлення предметів наповнення середовища: рами для картин, дзеркал, фоторамки, наконечники на карнизи для штор, квіткові кашпо, декоративні рельєфи, скульптура і статуетки, накладки (розетки) на світильники, підсвічники, вставки в ковані вироби та ін.; під час виробництва меблевої продукції для відливання ручок, орнаментів, невеликих опор полиць, обрамлень стекол і дзеркал; для виготовлення сувенірної та подарункової продукції – магніти на холодильник, моделі пам'ятників архітектури і мистецтва, заготовки під розпис, настінний і настільний годинник, елементи подарункової упаковки, ляльки та ін. [5].

Зростаючий інтерес до використання гіпсових в'язучих пов'язаний із стійким життєвим циклом, який передбачає енергоефективність різних технологій виготовлення гіпсових виробів, використання промислових відходів, що містять дигідрат сульфату кальцію як заміників природного гіпсу, та переробку відходів з гіпсових будівельних матеріалів (гіпсокартонних конструкцій, прес-форм) [6].

Метою роботи є розроблення та дослідження властивостей модифікованих гіпсових в'язучих, одержаних із використанням хімічних добавок на основі полікарбоксилатів.

Методи досліджень і матеріали. У роботі під час проведення експериментальних досліджень використовували гіпсове в'язуче нормальнотужавіюче особливо тонкого помелу Г-10 Н-IV ДСТУ Б В.2.7-82:2010 ДП Кам'янець-Подільського ПАТ "ГІПСОВИК" Поділля-Гіпс", хімічний склад гіпсу, мас. %: CaO – 33,1; SO₃ – 46,3; H₂O – 20,6. Як хімічні модифікатори для регулювання властивостей гіпсового в'язучого використовували добавки Master Glenium ACE 450, Master Glenium ACE 430, MC-PowerFlow 2695, технічну характеристику яких наведено в табл. 1. Визначення властивостей модифікованих гіпсових в'язучих проводили відповідно до чинних стандартів [7].

Таблиця 1

Технічна характеристика хімічних добавок

Показник	Master Glenium ACE 430	Master Glenium ACE 450	MC-Power Flow 2695
Густина при 20 °C	1,06 ± 0,02 г/см ³	1,082–1,142 кг/л	1,07 – 1,09 г/см ³
pH при 20 °C	4–7	–	–
Вміст лугів	< 0,6 %	< 0,1	< 1 %
Вміст хлоридів	< 0,01 %	< 3	< 0,1 %

Результати досліджень. Проведеним аналізом літературних джерел встановлено, що з допомогою хімічних добавок можна суттєво впливати на процеси гідратації та структуроутворення гіпсових в'язучих, регулюючи, таким чином, їхні фізико-механічні властивості [8]. В роботі проводили дослідження впливу хімічних добавок Master Glenium ACE 450, Master Glenium ACE 430, MC-Power Flow 2695 на зміну водопотреби гіпсового в'язучого (рис. 1). Використання 1,0 мас. % вказаних добавок забезпечує зниження водопотреби гіпсового в'язучого за збереження стандартної консистенції гіпсового тіста. Найбільший водоредуруючий ефект забезпечує

використання добавки Master Glenium ACE 430 – $\Delta B/G = 36\%$, найменший – MC-Power Flow 2695 ($\Delta B/G = 20\%$). Треба відзначити, що введення хімічних добавок впливає на терміни тужавіння гіпсу. Так, введення 1,0 мас. % Master Glenium ACE 450 забезпечує подовження початку тужавіння гіпсового в'язучого з 21 хв до 33, кінця – з 40 до 50 хв. Збільшення вмісту добавки до 2,0 мас. % спричиняє скорочення початку тужавіння гіпсового в'язучого до 10 хв, при цьому кінець тужавіння майже не змінюється і складає 41 хв. Використання добавки Master Glenium ACE 430 в кількості 1,0 і 2,0 мас. % спричиняє скорочення початку тужавіння гіпсового в'язучого до 14 і 10 хв відповідно, при цьому кінець тужавіння становить 41 хв і 49 хв. (табл. 2).

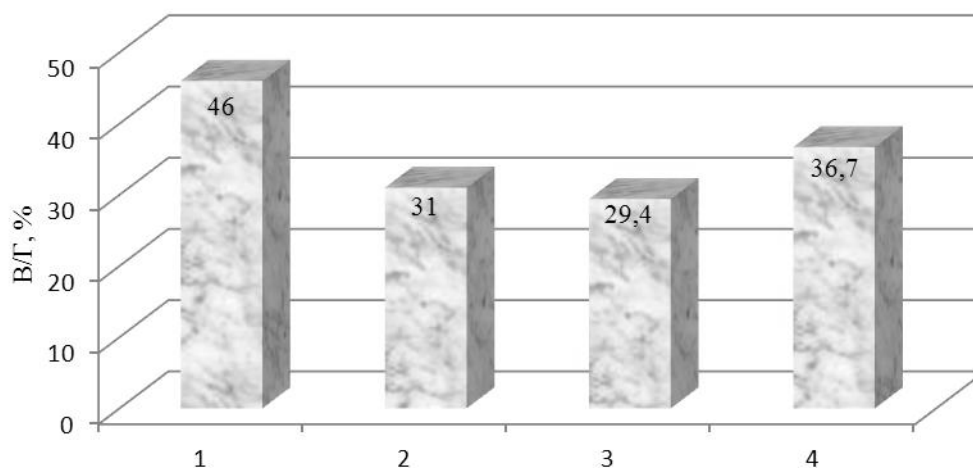


Рис. 1. Вплив добавок на водопотребу гіпсового в'язучого (РЦ = 180 мм):
1 – без добавок, 2 – Master Glenium ACE 450, 3 – Master Glenium ACE 430, 4 – MC-Power Flow 2695

Таблиця 2

Вплив хімічних добавок на властивості гіпсового в'язучого

Вид добавки	Вміст добавки, мас. %	В/Г, %	РК, мм	Терміни тужавіння, хв		Границя міцності при стиску, МПа
				початок	кінець	
б/д	–	46,0	181	21	40	12,0
Master Glenium ACE 450	1,0	31,0	180	14	41	22,4
	1,5	31,3	184	24	57	19,6
	2,0	30,0	179	10	49	17,6
Master Glenium ACE 430	1,0	29,4	180	33	50	24,4
	1,5	27,8	182	21	43	24,4
	2,0	26,0	185	10	41	23,6

У разі використання добавок міцність гіпсового каменю зростає. Так, введення 1,0 мас. % добавки Master Glenium ACE 450 забезпечує приріст міцності гіпсового каменю на 87 % порівняно з каменем без добавок, збільшення кількості добавки до 1,0 і 2,0 мас. % спричиняє спад міцності на 12 і 21 % порівняно з міцністю каменю, який містить 1,0 мас. % добавки. Приріст міцності гіпсового каменю з 1,0 мас. % добавки Master Glenium 430 становить 103 % порівняно з каменем без добавок, збільшення вмісту добавки на приріст міцності практично не впливає. Треба зазначити, що міцність гіпсового каменю після повного висушування зростає більше як у 2 рази, і для гіпсового каменю, що містить 1,0 мас. % добавки Master Glenium ACE 430 становить 51,6 МПа, тоді як камінь без добавок характеризується міцністю 26 МПа. Зменшення водопотреби гіпсу за рахунок використання хімічних добавок забезпечує збільшення його водостійкості (рис. 2). Так, водостійкість гіпсового каменю з 1,0 мас. % добавки Master Glenium ACE 450 збільшується на 54 %, добавки Master Glenium ACE 430 – на 63 %, добавки MC-Power Flow 2695 – на 34 %.

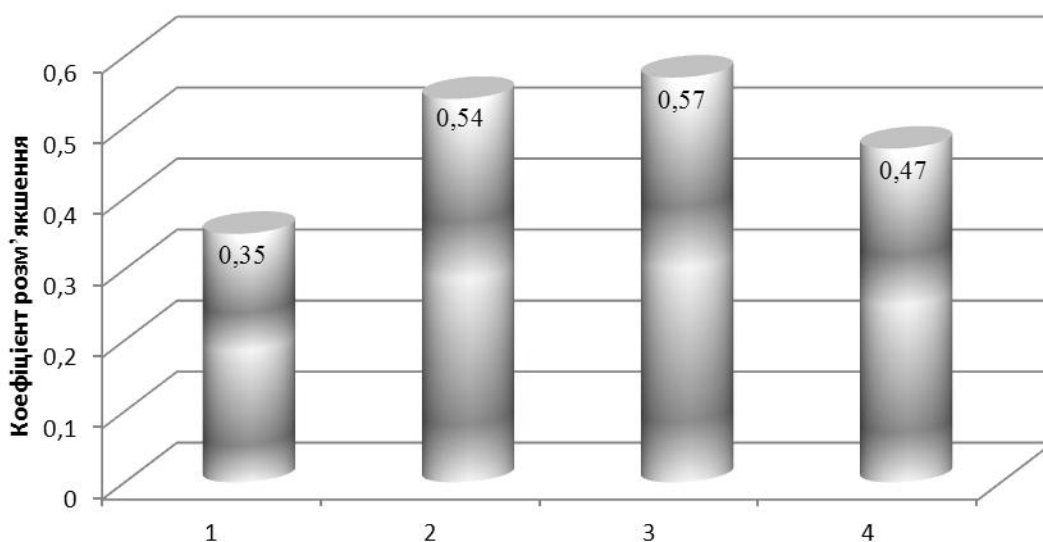


Рис. 2. Вплив добавок на коефіцієнт розм'якшення гіпсового каменю:
1 – без добавок, 2 – 1,0 мас. % Master Glenium ACE 450, 3 – 1,0 мас. % Master Glenium ACE 430,
4 – 1,0 мас. % MC-PowerFlow 2695

Особливості структуроутворення модифікованого гіпсового в'язучого розкриваються під час дослідження взаємозв'язку між будовою кристалічної ґратки дигідрату сульфату кальцію і механізмом росту його кристалів у присутності добавок. Дослідження впливу добавок-модифікаторів на процеси структуроутворення гіпсу проводили через вирощування монокристалів дигідрату сульфату кальцію в середовищі хімічних добавок на основі полікарбоксилату [8, 9]. Показано, що залежно від кристалоутворюючого середовища морфологія вирощених кристалів гіпсу змінюється (рис. 3).

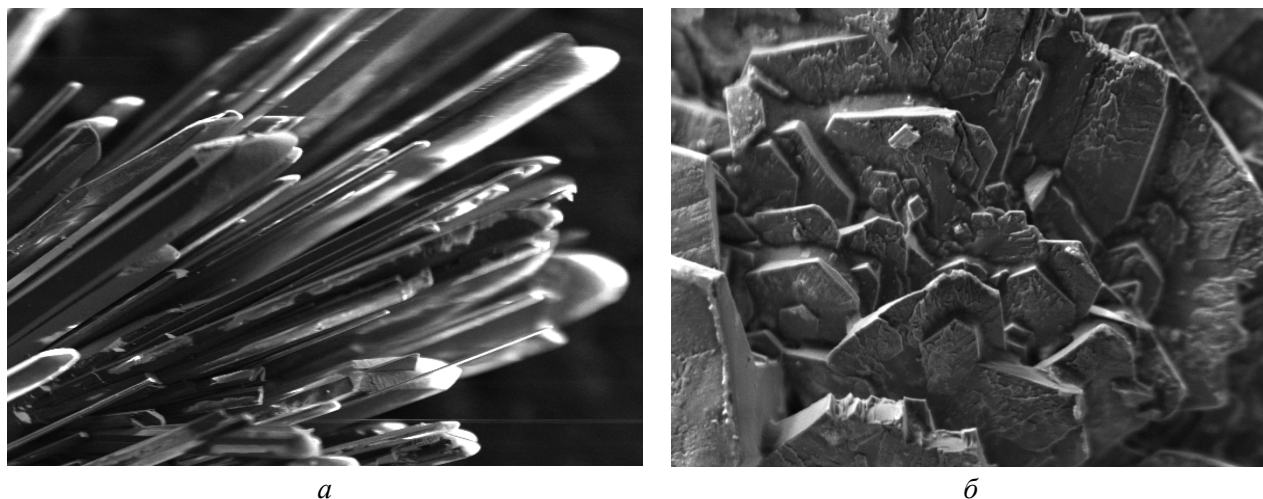


Рис. 3. Мікроструктура монокристалів $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вирощених у середовищі без добавок (а) та в середовищі з добавкою полікарбоксилату (б)

У присутності добавки полікарбоксилату переважно формуються кристали пластинчастої форми. Добавка впливає на габітус кристалів, адсорбуючись на їхній поверхні. Неоднакова адсорбція аніонної складової молекул полікарбоксилату на гранях монокристалів гіпсу блокує їхній ріст, що приводить до зміни габітусу кристалу. Ріст монокристалів гіпсу в середовищі добавок, порівняно з середовищем без добавок за всіх інших рівних умов, є сповільненим. Модифіковані монокристали формуються в вигляді структурних пакетів. Хімічні добавки внаслідок адсорбційного модифікування обмежують зростання кристалів дигідрату гіпсу на їхніх активних гранях,

збільшуючи кількість кристалічних зародків та їхню дисперсність. Мікроструктура гіпсового каменю, сформована з модифікованих кристалів пластинчастої форми, на відміну від структури каменю, яка складається з голчастих кристалів, є більш упорядкованою і щільнішою, що впливає на фізико-механічні і будівельно-технічні властивості матеріалу.

Висновок. Модифікування гіпсових в'язучих шляхом використання хімічних добавок на основі полікарбоксилатів забезпечує одержання з литих гіпсових сумішей гіпсового каменю з міцністю удвічі вищою, ніж міцність каменю без добавок. У такому разі створюється впорядкована та щільна мікроструктура гіпсового каменю за рахунок адсорбційного модифікування кристалів гіпсу, що забезпечує підвищення будівельно-технічних властивостей матеріалу, зокрема міцності та водостійкості.

1. *Anhydrite and gypsum compositions modified with ultrafine manmade admixtures* / G. Yakovlev, I. Polyanskikh, G. Fedorova, A. Gordina, A. Buryanov // 7th Scientific-Technical Conference Material Problems in Civil Engineering (MATBUD'2015). *Procedia Engineering*. – 108. – 2015. – P. 13–21. 2. *Fine-ground gypsum binders with mechanical-chemical activation* / M. A. Sanitsky, H. B. Fischer, R. A. Soltysik // IBAUSIL: Tagungsbericht. – Bauhaus – Universitat Weimar, Bundesrepublik, 2000. – P. 259–268. 3. *Study of modified gypsum binder* / Kondratieva N., Barre M., Goutenoire F., Sanytsky M. // *Construction and Building Materials* – Volume 149. – P. 535–542. 4. Деревянко В. Н. Изменение структуры и свойств гипсовых вяжущих, модифицированных углеродными нанотрубками / В. Н. Деревянко, А. Г. Чумак, Т. В. Мартыненко // *Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди*. – 2013. – Вип. 26. – С. 130–137. 5. Камінь декоративний для внутрішньої обробки [Електронний ресурс] / Режим доступу до статті: <http://budtech.in.ua>. 6. N. Lushnikova, L. Dvorkin *Sustainability of gypsum products as a construction material* / *Sustainability of Construction Materials (Second Edition)* Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. – 2016 – P. 643–681. 7. В'язучі гіпсові. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-82:2010. – [Чинний від 2011–03–01]. – К.: Мінрегіонбуд України, 2010. – 28 с. – (Національний стандарт України). 8. Sanytsky M. *Peculiarities of modified calcium sulphate binders hydration* / M. Sanytsky, O. Pozniak, R. Soltysik // 1 Weimarer Gipstagung, 30–31 märz 2011.: Tagungsbericht. – Bauhaus – Universitat Weimar, Bundesrepublik, 2011. – P. 135–142. 9. Pichniarczyk P., Malata G. *Production of synthetic fibrous gypsum* // *Cement. Wapno. Beton*. – 2010. – N 6. – P. 327–332.

References

1. Yakovlev G., Polyanskikh I., Fedorova G., Gordina A., Buryanov A. (2015) *Anhydrite and gypsum compositions modified with ultrafine manmade admixtures*, 7th Scientific-Technical Conference Material Problems in Civil Engineering (MATBUD'2015). *Procedia Engineering*, 108, pp. 13–21. 2. M. A. Sanitsky, H. B. Fischer, R. A. Soltysik (2000) *Fine-ground gypsum binders with mechanical-chemical activation*, IBAUSIL: Tagungsbericht, pp. 259–268. 3. Kondratieva N., Barre M., Goutenoire F., Sanytsky M. (2017) *Study of modified gypsum binder*, *Construction and Building Materials*, Volume 149, pp. 535–542. 4. Derevyanko V. N., Chumak A. H., Martynenko T. V., Kondratieva N. V. (2013) *Yzmenenye struktury y svoystv hypsovykh vyazhushchykh, modyfytsirovannykh uhlerodnymi nanotrubkami*, *Resursoekonomni materialy, konstruktsiyi, budivli ta sporudy*, Vyp. 26, pp. 130–137 [in Russian]. 5. Kamin dekoratyvnyy dlya vnutrishnoyi obrobky [Elektronnyy resurs] / Rezhym dostupu do statii: <http://budtech.in.ua> [in Ukrainian]. 6. Lushnikova N., Dvorkin L. (2016) *Sustainability of gypsum products as a construction material*, *Sustainability of Construction Materials (Second Edition)* Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, pp. 643–681. 7. Vyazhuchi hipsovi. Tekhnichni umovy [Gypsum binders. Specifications] (2010): DSTU B V.2.7-82:2010, from 01.03.2011. – Kiev: National standard of Ukraine [in Ukraine]. 8. Sanytsky M., Pozniak O., Soltysik R. (2011) *Peculiarities of modified calcium sulphate binders hydration*, 1 Weimarer Gipstagung, pp. 135–142. 9. Pichniarczyk P., Malata G. (2010). *Production of synthetic fibrous gypsum*, *Cement. Wapno. Beton*, 6, pp. 327–332.