

УДК 691.311 : 620.1

М.В. МОКРОВА

**ВЛИЯНИЕ МИКРОДОБАВОК ЛАТЕКСА И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ И МИКРОСТРУКТУРУ ГАЗОГИПСА**

Исследовано влияние микродобавок наноцеллюлозы и бутадиенстирольного латекса на морфологию и свойства газогипса: прочность при сжатии и изгибе, коэффициенты теплопроводности. В качестве газообразователя для гипсового вяжущего марки Г-6 использована кристаллическая лимонная кислота. Приведены электронные микрофотографии контрольного – немодифицированного образца гипсового камня и модифицированных образцов газогипса – поризованного лимонной кислотой, образца газогипса, модифицированного наноцеллюлозой, образца газогипса, модифицированного бутадиенстирольным латексом и наноцеллюлозой. Показано, что кристаллическая структура модифицированного гипсового камня заметно отличается от исходного немодифицированного образца. Предложенный вариант модифицированного газогипса можно использовать в качестве поризованных гипсовых материалов с пониженной теплопроводностью, удовлетворяющих требованиям теплоизоляционных штукатурных составов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: газогипс, лимонная кислота, микродобавки, наноцеллюлоза, бутадиенстирольный латекс, прочность, теплопроводность.

DOI 10.32683/0536-1052-2021-747-3-

Введение. Одним из известных способов получения водостойких гипсовых вяжущих является предложенный профессором А.В. Волженским и разработанный специалистами его школы способ, заключающийся в сочетании гипса с портландцементом и активными минеральными добавками, т.е., по сути, в создании новых гипсоцементно-пуццолановых и гипсошлакоцементно-пуццолановых вяжущих, обладающих повышенной водостойкостью по сравнению с традиционными [1, 2].

Достаточно известным является гипсоизвестково-шлаковое вяжущее, разработанное в Уральском политехническом институте, производство которого осуществлено на Красноуфимском заводе строительных материалов.

В настоящее время проводятся исследования ученых и преподавателей кафедры технологии строительных материалов и метрологии СПбГАСУ в направлении модификации гипсовых вяжущих эффективными наноразмерными добавками [3–5], такие работы активно проводятся и рядом других исследователей [6–8].

Несмотря на сравнительно высокую технико-экономическую эффективность строительных материалов на основе гипса, их применение в строительстве имеет свои ограничения. Причины этого – невысокая водостойкость и относительно большой расход портландцемента в гипсоцементно-пуццолановых вяжущих, а также недостаточная степень гидратации портландцемента в их составе. Сдерживающими факторами являются повышенная водопотребность вяжущего на основе β -полугидрата сульфата кальция и связан-

ная с этим невысокая прочность конечного материала, повышенные энергетические затраты при производстве изделий из гипсоизвестково-шлакового вяжущего, недостаточная водостойкость, морозостойкость изделий из него и некоторые другие. Все это снижает эффективность гипсовых и смешанных композиционных вяжущих материалов и сдерживает их повсеместное и широкое применение в строительстве.

Поэтому повышение эффективности гипсовых материалов путем создания новых поколений гипсовых вяжущих, совершенствования и улучшения их технологических, функциональных и эксплуатационных характеристик, расширения области их применения в настоящее время остается важной и актуальной задачей строительства [9].

Решение вышеобозначенной проблемы осуществляли путем создания модифицированных гипсовых вяжущих с улучшенными функциональными и эксплуатационными свойствами при минимальных расходах материальных и топливно-энергетических ресурсов в процессе получения за счет применения современных высокоэффективных модифицирующих добавок.

Научные подходы к решению поставленной задачи основываются на теориях твердения гипсовых вяжущих, предложенных профессором А.В. Волженским и развитых в работах профессора А.В. Ферронской [10], современной теории кристаллообразования в пересыщенных водных растворах [11], а также на современных достижениях физикохимии в строительном материаловедении.

Цель настоящей работы – улучшение эксплуатационных характеристик, в том числе повышение теплозащитных свойств гипсовых материалов, предназначенных для внутренней отделки жилых помещений.

Материалы и методы исследования. В работе использовано стандартное гипсовое вяжущее Г-6 Б II Пешеланского гипсового завода. В качестве упрочняющей модифицирующей добавки использована водная эмульсия бутадиен-стирольного латекса (Л) марки DL 461. Бутадиен-стирольные латексы используются в производстве отделочных материалов: красок, шпатлевок, рельефных покрытий, грунтов и др., что обусловлено достаточно высокими характеристиками латексных пленок, а именно стойкостью к гидролизу, хорошими прочностными свойствами, относительно низкой стоимостью и доступностью на рынке строительных материалов.

С целью повышения теплоизоляционных свойств гипса в качестве газообразователя использована кристаллическая лимонная кислота $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ – моногидрат, ГОСТ 3652–69 (СТ СЭВ 394–88), ХЧ. Лимонная кислота является не только газообразователем [12, 13], но и одновременно замедлителем начала схватывания гипсового теста, что весьма важно, поскольку процесс газообразования должен протекать до начала схватывания гипса. При введении лимонной кислоты в заливочную смесь в количестве 1 % от массы гипса начало схватывания составило ~ 20 мин, конец схватывания ~ 30 мин. Это позволило получить пористый гипсовый камень с равномерной мелкокристаллической структурой. Концентрацией газообразующих добавок можно управлять плотностью гипса, но в нашем случае опытным путем было установлено, что, если лимонной кислоты ввести больше 1–2 % мас., процесс вспучивания гипсового теста оказывается неустойчи-

вым, поскольку не согласуются сроки схватывания с временем газовыделения и гипсовое тесто после резкого подъема начинает оседать.

В качестве модифицирующей структурирующей микродобавки была использована наноцеллюлоза (НЦ) – Betulium MFC N 63, 2 % water suspension, производства компании BANG&BONSOMER Group Oy, Helsinki, страна-производитель Финляндия. Подробные исследования и анализ структуры данного образца НЦ представлены в [14].

Водотвердое отношение теста нормальной плотности (В/Г) было определено экспериментальным путем стандартным методом и составило в нашем случае 0,49 при распыле газогипсового теста по вискозиметру Суттарда – 18 см. Попытка повысить прочность газогипса, снижая количество воды затворения, успеха не дала. Это можно объяснить тем, что при превышении пластической вязкости ее оптимальной величины, обуславливающей протекание вспучивания массы без резкого газовыделения, газовая фаза разрывает стенки пор, в результате формируется макроструктура с повышенной дефектностью – происходит прорыв перегородок пор из-за избыточного давления газа.

Для определения физико-механических характеристик были изготовлены стандартные образцы-балочки размерами 40×40×160 мм. Испытания проводили по ГОСТ 23789–2018.

Теплоизоляционные характеристики определяли с помощью прибора-измерителя теплопроводности ИТП-МГ4 «100», изготовитель – СКБ «Стройприбор», г. Челябинск. Принцип работы прибора основан на создании стационарного теплового потока, проходящего через плоский образец определенной толщины и направленного перпендикулярно лицевым граням образца. Для определения теплоизоляционных характеристик изготавливали образцы квадратной формы размерами 100×100 см² толщиной ~ 2 см. В ходе испытаний проводили точное измерение толщины образца, плотности теплового потока и температуры противоположных лицевых граней, рассчитывали термическое сопротивление R , м²/К · Вт, и определяли коэффициент теплопроводности λ , Вт/м · К.

Микроструктуру образцов гипса изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3SEM (Чехия).

Обсуждение результатов. Составы изготовленных и затем исследованных и испытанных образцов газогипса представлены в таблице. В таблице приведены средние значения характеристик от трех до шести одинаковых образцов, полученных в ходе параллельных приготовлений и испытаний.

Необходимо отметить, что имеющиеся в литературных источниках сведения о составах и свойствах газогипса носят весьма отрывочный характер. Результаты определения характеристик газогипса не всегда могут быть воспроизведены на практике по причине некоторых даже незначительных различий в исходных сырьевых материалах и условиях приготовления образцов. Гипс весьма чувствителен к малейшим изменениям технологии приготовления образцов и строительных изделий.

Из данных таблицы следует, что плотность газогипса, обусловленная его пористостью, весьма заметно влияет на прочностные характеристики и коэффициент теплопроводности, что само по себе очевидно. При этом тенденция снижения прочностных характеристик в случае использования

Составы и характеристики образцов гипса с добавками

№	Состав образцов	Плотность ρ_0 , кг/м ³	Предел прочности при изгибе $R_{изг}$, МПа	Предел прочности при сжатии, $R_{сж}$, МПа	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/м · К
1	Г-6 (исходный)	1262	4,95	18,4	0,414
2	Г-6 +1 % лим. к-та	858	3,6	4,5	0,187
3	Г-6 +1 % лим. к-та +Л	805	2,4	2,6	0,173
4	Г-6 + 1 % лим. к-та + НЦ	849	1,7	4,1	0,182
5	Г-6 + 1 % лим. к-та + НЦ + Л	797	1,7	1,8	0,164

добавок латекса и наноцеллюлозы является не совсем понятной. Объяснить полученные результаты можно, обратившись к механизму твердения и формирования пористой макроструктуры гипсового камня и исследовав его микроструктуру.

Формирование макроструктуры гипсового материала обусловлено межмолекулярным взаимодействием образующихся микрокристаллов коллоидной дисперсности двуводного сульфата кальция между собой и молекулами воды. При этом состояние системы определяют энергетические характеристики этих межмолекулярных связей и их количество в единице объема. Таким образом, можно предположить, что, вероятнее всего, на стадии формирования пористой структуры газогипсовой смеси определяющим фактором является энергия связи жидкости (воды затворения, раствора) с вязущим веществом и соотношение между твердой и жидкой фазами в единице объема.

Для получения газогипса с максимально реализуемой прочностью при некоторой заданной плотности необходимо, чтобы исходная система – полугидрат сульфата кальция – вода еще до начала газообразования была бы оптимальным образом структурирована, т.е. представляла бы собой некую коллоидно-коагуляционную структуру, в которой жидкая фаза непрерывна, а твердая фаза – частично непрерывна. Гипсовая система (смесь) должна обладать вязкостью, способной к образованию макропор, но и при этом не должна удерживать форму до момента начала схватывания гипсовой смеси. Очевидно, что микродобавки латекса и наноцеллюлозы, особенно в совместном их сочетании, влияют на формирование гелевой структуры гипсового теста, что в дальнейшем приводит к формированию заметно отличающейся кристаллической структуры гипсового камня (рис. 1–4).

При взаимодействии карбонатных примесей, практически всегда присутствующих в гипсе в некотором количестве, с лимонной кислотой выделяется углекислый газ, который вспучивает гипсовое тесто, придавая гипсовому камню пористую структуру. В среде гипсовой суспензии лимонная кислота пре-

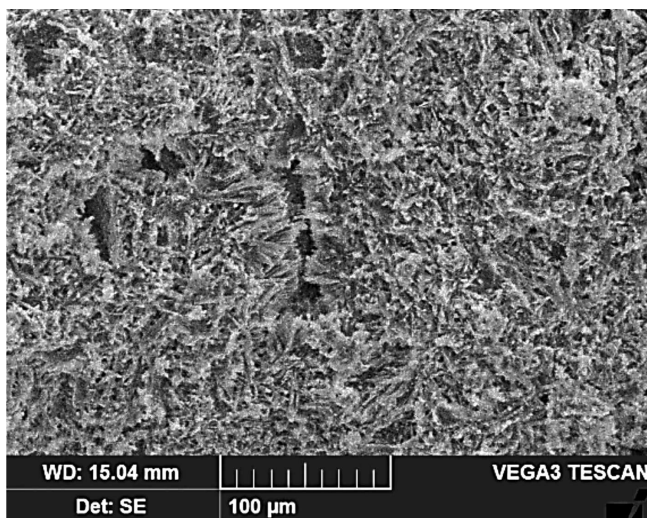
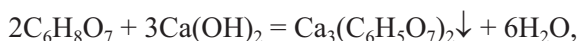


Рис. 1. Электронная микрофотография исходного образца Г-6

вращается в плохо растворимый трехкальциевый цитрат $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выпадающий в осадок согласно следующим химическим реакциям [13]:



Наличие примесей заметно влияет на формирование кристаллической структуры гипсового камня: исходный немодифицированный гипс отличается преимущественно игольчатой либо столбчатой формой кристаллов. При этом замечено большое количество мельчайших разветвленных игольчатых микрокристаллов (см. рис. 1). Зон контакта между такими кристаллами достаточно много. Крупные поры в гипсовом камне практически отсутствуют, мелкие – 20–30 мкм распределены относительно равномерно по всему объему.

При добавлении лимонной кислоты в качестве газообразователя помимо макропор формируются более крупные кристаллические образования, вытянутая столбчатая форма которых в основном сохраняется. Также наблюдаются протяженные сростки пластинчатых и столбчатых кристаллов. Игольчатая форма и мельчайшие игольчатые кристаллы, характерные для исходного немодифицированного гипса, практически отсутствуют. Внутренняя полость пор оформлена крупными столбчатыми кристаллами со средними размерами в поперечнике ~ 2–5 мкм (рис. 2).

Кристаллическая картина гипсового камня резко меняется при добавлении наноцеллюлозы и латекса (рис. 3, 4). Наноцеллюлоза при кристаллизации двуводного гипса задает ему специфическую форму – перепутанных нитей (волокон) и слоистых плоскостей округлой формы. И хотя выглядит такая кристаллическая структура более плотно упакованной, она имеет множество дефектов, связанных, по-видимому, с наличием примесей. Столбчатые и игольчатые кристаллы в модифицированных образцах практически отсутствуют, появились извилистые волокноподобные образова-

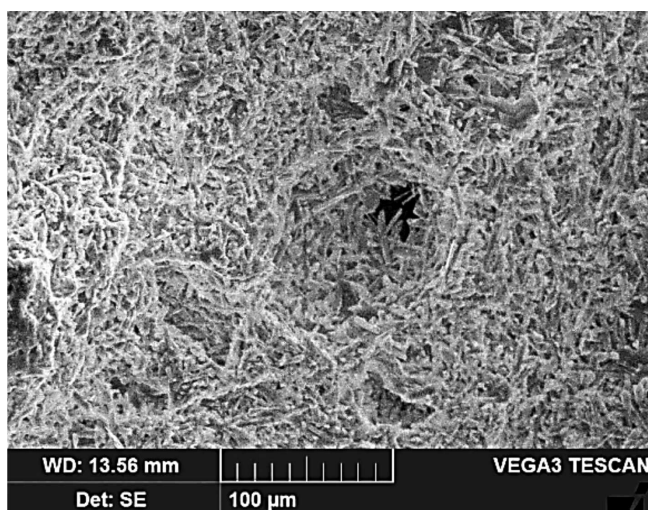


Рис. 2. Электронная микрофотография образца газогипса, поризованного лимонной кислотой

ния (размерами до 0,1 мкм или 100 нм в диаметре) и состоящие из них клубки и плоскости (см. рис. 3). Кристаллизуясь, двухводный гипс наследует природную структуру целлюлозных нано- и микроволокон, в некоторой степени копируя и повторяя их форму и форму примесей нерасщепленных древесных остатков [14]. Такая структура, очевидно, должна оказаться менее жесткой, что в данном случае и наблюдается, и помогает понять и объяснить существенное снижение прочности при сжатии модифицированных образцов гипса.

Одновременное присутствие в системе латекса и наноцеллюлозы еще больше способствует изменению характера кристаллической структуры гипса, которая представляет собой извилисто-слоистое нагромождение округлых слоистых плоскостей в среднем толщиной ~ 3–5 мкм (рис. 4).

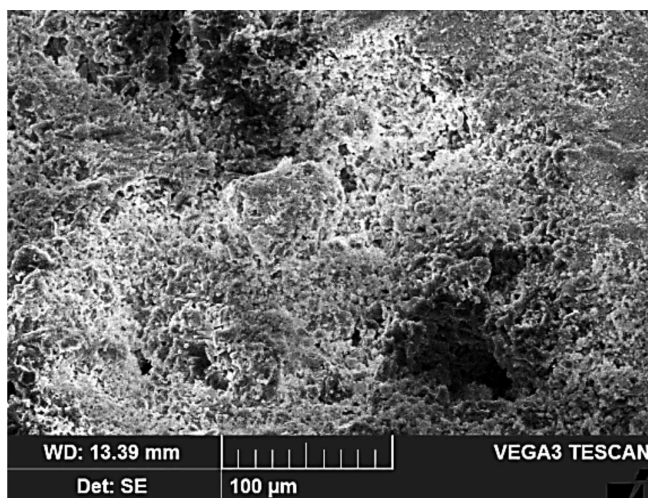


Рис. 3. Электронная микрофотография образца газогипса, модифицированного наноцеллюлозой

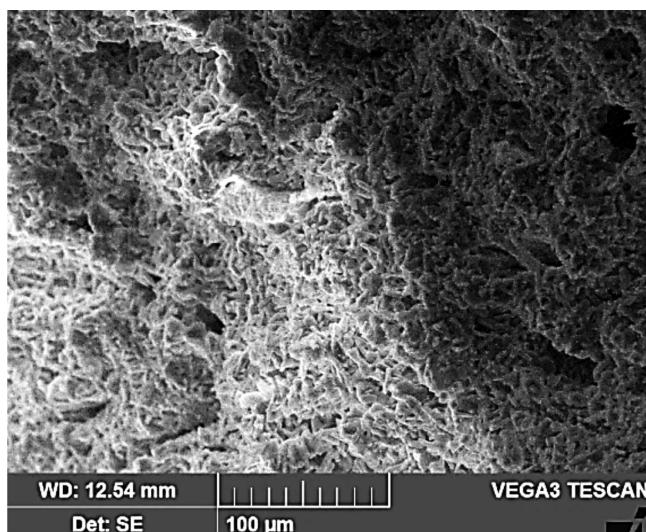


Рис. 4. Электронная микрофотография образца газогипса, модифицированного латексом и наноцеллюлозой

Закключение. В результате проведенных экспериментальных исследований установлена возможность получения модифицированных поризованных гипсовых материалов с пониженной теплопроводностью, удовлетворяющих требованиям теплоизоляционных штукатурных составов за счет введения в сырьевую смесь с водой затворения микродобавок латекса и наноцеллюлозы с использованием в качестве газообразователя лимонной кислоты в количестве 1 % от массы твердого компонента. Газогипс вполне можно рассматривать как стеновой материал для применения в межкомнатных перегородках в жилых помещениях. Показано, что введение поверхностно-активных микродобавок латекса и наноцеллюлозы в микроколичествах существенным образом преобразует кристаллическую структуру гипса: в присутствии волокон наноцеллюлозы гипс кристаллизуется, наследуя форму ее структурных элементов – волокон, клубков и конгломератов, что отражается на физико-механических характеристиках гипсового камня.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1986. 464 с.
2. Волженский А.В., Стамбулко В.И., Ферронская А.В. Гипсоцементные и гипсошлаковые вяжущие и изделия. М.: Стройиздат, 1971. 318 с.
3. Летенко Д.Г., Мокрова М.В., Матвеева Л.Ю., Тихонов Ю.М. Влияние размерного распределения наномодифицированных частиц латекса на структуру гипсовых материалов // Вестн. гражданских инженеров. 2019. № 4(75). С. 95–101.
4. Пухаренко Ю.В., Рыжов Д.И. О влиянии углеродных фуллероидных наночастиц на тепловыделение цементного теста // Вестн. гражданских инженеров. 2013. № 4. С. 156–161.
5. Matveeva L.Yu., Letenko D.G., Mokrova M.V. Influence of Carbon Nanomodifier on the Structure and Properties of the Modified Gypsum Binder // Materials Science Forum. 2020. Vol. 992. P. 233–237.
6. Кузьмина В.П. Механизмы воздействия нанодобавок на гипсовые продукты // Сухие строит. смеси. 2016. № 3. С. 23–25.

7. Деревянко В.Н., Чумак А.Г., Ваганов В.Е. Влияние наночастиц на процессы гидратации полуводного гипса // Строит. материалы. 2014. № 7 (715). С. 22–25.
8. Гордина А.Ф., Токарев Ю.В., Яковлев Г.И., Керене Я., Спудулис Э. Различия в формировании структуры гипсового вяжущего, модифицированного углеродными нанотрубками и известью // Строит. материалы. 2012. № 2. С. 34–37.
9. Дребезгова М.Ю., Чернышева Н.В., Герасимов А.В. Отечественный и зарубежный опыт применения гипсовых материалов в монолитном строительстве // Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова. 2016. № 11. С. 23–26.
10. Ферронская А.В. Развитие теории и практики в области гипсовых вяжущих веществ // Развитие теорий и технологий в области силикатных и гипсовых материалов. Ч. 1. М.: МГСУ, 2000. С. 47–56.
11. Линников О.Д. Механизм формирования осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 4. С. 343–364.
12. Гришковец В.И., Яковичин Л.А., Корж Е.Н. Влияние солей лимонной кислоты на процесс отверждения гипса // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология, химия. 2016. Т. 2 (68). № 3. С. 83–89.
13. Перистый В.А., Голдовская-Перистая Л.Ф., Прохорова Г.В. Утилизация цитрогипса – отхода производства лимонной кислоты // Научные ведомости БГУ (Белгородский государственный университет). 2008. № 3 (43). С. 147–151.
14. Матвеева Л.Ю., Мокрова М.В., Хирхасова В.И., Баранец И.В. Исследование методом оптической микроскопии высокого разрешения структуры и морфологии наноцеллюлозы – микродобавки строительных композитов // Вестн. гражданских инженеров. 2021. № 1 (84). С. 109–116.

Мокрова Марина Владимировна, инж.

Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет

Получено 09.02.2021

Mokrova Marina Vladimirovna, Engineer

Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, Russia

THE INFLUENCE OF LATEX MICROADDITIVES AND NANOCELLULOSE ON THE CHARACTERISTICS AND MICROSTRUCTURE OF GASHYPSUM

The paper investigates the effect of microadditives of nanocellulose and styrene-butadiene latex on the morphology and properties of gas gypsum: strength in compression and bending, thermal conductivity coefficients. Crystalline citric acid was used as a blowing agent for the G-6 gypsum binder. Electron micrographs of a control – unmodified sample of gypsum stone and modified samples of gypsum – porous with citric acid, a sample of gas gypsum modified with nanocellulose, a sample of gas gypsum modified with styrene-butadiene latex and nanocellulose – are presented. It is shown that the crystal structure of the modified gypsum stone differs markedly from the original unmodified sample. The properties version of the modified gas gypsum can be used as porous gypsum materials with low thermal conductivity that meet the requirements of heat-insulating plaster compositions.

Keywords: gas gypsum, citric acid, microadditives, nanocellulose, styrene butadiene latex, strength, thermal conductivity.

REFERENCES

1. *Volzhenskiy A.V.* Mineral'nyye vyazhushchiye veshchestva [Mineral binders]. Moscow, Stroyizdat, 1986. 464 p. (in Russian)
2. *Volzhenskiy A.V., Stambulko V.I., Ferronskaya A.V.* Gipsosementnyye i gipso-shlakovyye vyazhushchiye i izdeliya [Gypsum-cement and gypsum-slag binders and products]. Moscow, Stroyizdat, 1971. 318 p. (in Russian)
3. *Letenko D.G., Mokrova M.V., Matveeva L.Yu., Tikhonov Yu.M.* Vliyaniye razmernogo raspredeleniya nanomodifitsirovannykh chastits lateksa na strukturu gipsovykh materialov [Influence of the size distribution of nanomodified latex particles on the structure of gypsum materials]. Vestnik grazhdanskikh inzhenerov [Bulletin of civil engineers]. 2019. No. 4 (75). Pp. 95–101. (in Russian)
4. *Pukhareno Yu.V., Ryzhov D.I.* O vliyani uglerodnnykh fulleroidnykh nanochastits na teplovydeleniye tsementnogo testa [On the effect of carbon fulleroid nanoparticles on the heat release of cement paste]. Vestnik grazhdanskikh inzhenerov [Bulletin of civil engineers]. 2013. No. 4. Pp. 156–161. (in Russian)
5. *Matveeva L.Yu., Letenko D.G., Mokrova M.V.* Influence of Carbon Nanomodifier on the Structure and Properties of the Modified Gypsum Binder. Materials Science Forum. 2020. Vol. 992. Pp. 233–237.
6. *Kuz'mina V.P.* Mekhanizmy vozdeystviya nanodobavok na gipsovyye produkty [Mechanisms of the effect of nanoadditives on gypsum products]. Sukhiye stroitel'nyye smesi [Dry construction mixtures]. 2016. No. 3. Pp. 23–25. (in Russian)
7. *Derevyanko V.N., Chumak A.G., Vaganov V.E.* Vliyaniye nanochastits na protsessy gidratatsii poluvodnogo gipsa [Influence of nanoparticles on the processes of hydration of semi-aqueous gypsum]. Stroitel'nyye materialy [Construction materials]. 2014. No. 7 (715). Pp. 22–25. (in Russian)
8. *Gordina A.F., Tokarev Yu.V., Yakovlev G.I., Kerene Ya., Spudulis E.* Razlichiya v formirovani struktury gipsovogo vyazhushchego, modifitsirovannogo uglerodnymi nanotrubkami i izvest'yu [Differences in the formation of the structure of a gypsum binder modified with carbon nanotubes and lime]. Stroitel'nyye materialy [Construction materials]. 2012. No. 2. Pp. 34–37. (in Russian)
9. *Drebezgova M.Yu., Chernysheva N.V., Gerasimov A.V.* Otechestvennyy i zarubezhnyy opyt primeneniya gipsovykh materialov v monolitnom stroitel'stve [Domestic and foreign experience of using gypsum materials in monolithic construction]. Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova [Bulletin of BSTU im. V.G. Shukhov]. 2016. No. 11. Pp. 23–26. (in Russian)
10. *Ferronskaya A.V.* Razvitie teorii i praktiki v oblasti gipsovykh vyazhushchikh veshchestv [Development of theory and practice in the field of gypsum binders]. Razvitiye teorii i tekhnologiy v oblasti silikatnykh i gipsovykh materialov [Development of theories and technologies in the field of silicate and gypsum materials]. Part 1. Moscow, MGSU, 2000. Pp. 47–56. (in Russian)
11. *Linnikov O.D.* Mekhanizm formirovaniya osadka pri spontannoy kristallizatsii soley iz peresushchennykh vodnykh rastvorov [The mechanism of sediment formation during spontaneous crystallization of salts from supersaturated aqueous solutions]. Uspekhi khimii [Advances in chemistry]. 2014. Vol. 83. No. 4. Pp. 343–364. (in Russian)
12. *Grishkovets V.I., Yakovishin L.A., Korzh E.N.* Vliyaniye soley limonnoy kisloty na protsess otverzhdeniya gipsa [Influence of citric acid salts on the process of gypsum hardening]. Uchenyye zapiski Krymskogo federal'nogo universiteta imeni V.I. Vernadskogo. Biologiya. Khimiya [Uchenye zapiski of the Crimean Federal University named after V.I. Vernadsky. Biology, Chemistry]. 2016. Vol. 2 (68). No. 3. Pp. 83–89. (in Russian)

13. *Peristy V.A., Goldovskaya-Peristaya L.F., Prokhorova G.V.* Utilizatsiya tsitrogipsa – otkhoda proizvodstva limonnoy kisloty [Utilization of citrogypsum – a waste product of citric acid production]. Nauchnyye vedomosti BGU (Belgorodskiy gosudarstvennyy universitet) [Scientific Bulletin of BSU (Belgorod State University)]. 2008. No. 3 (43). Pp. 147–151. (in Russian)
14. *Matveeva L.Yu., Mokrova M.V., Khirkhasova V.I., Baranets I.V.* Issledovaniye metodom opticheskoy mikroskopii vysokogo razresheniya struktury i morfologii nanotsellyulozy – mikroobavki stroitel'nykh kompozitov [Investigation by the method of high-resolution optical microscopy of the structure and morphology of nanocellulose – microadditives of building composites]. Vestnik grazhdanskikh inzhenerov [Bulletin of civil engineers]. 2021. No. 1 (84). Pp. 109–116. (in Russian)
