

УДК 691.311:548.3

Ю.В. Устинова

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ДВУВОДНОГО СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Изучено воздействие функциональных добавок, используемых в производстве сухих строительных смесей, на микроструктуру двуводного сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), образующегося при твердении гипсовых вяжущих.

Методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии установлено, что такие добавки, как суперпластификатор на основе сульфированной меламинаформальдегидной смолы, метилцеллюлоза, редиспергируемый полимерный порошок на основе сополимеров винилацетата, этилена и винилхлорида влияют на кристаллизацию двуводного сульфата кальция, и наибольшее влияние оказывает суперпластификатор на основе сульфированной меламинаформальдегидной смолы.

С помощью рентгеноструктурного анализа можно прогнозировать внешний вид и форму кристаллов двуводного сульфата кальция.

Ключевые слова: двуводный сульфат кальция, гипсовые вяжущие, функциональные добавки, сухие смеси, суперпластификатор на основе меламинаформальдегидной смолы, метилцеллюлоза, редиспергируемый полимерный порошок, электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ.

В производстве сухих смесей на основе неорганических вяжущих веществ широко распространены функциональные добавки [1]. Однако дополнительного изучения требует вопрос воздействия этих добавок на микроструктуру продуктов твердения неорганических вяжущих. В связи с этим целью данной работы являлось изучение воздействия функциональных добавок, используемых в производстве сухих строительных смесей, на микроструктуру двуводного сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), образующегося при твердении гипсовых вяжущих.

Для исследований были выбраны следующие добавки: суперпластификатор на основе сульфированной меламинаформальдегидной смолы (СМФ), метилцеллюлоза (МЦ) и редиспергируемый полимерный порошок на основе сополимеров винилацетата, этилена и винилхлорида (ВАЭВХ).

Суперпластификатор на основе сульфированной меламинаформальдегидной смолы относится к группе добавок-диспергаторов, которые имеют

Yu. V. Ustinova

INFLUENCE OF POLYMERIC ADDITIVES ON CRYSTALLIZATION OF CALCIUM SULPHATE DIHYDRATE

Currently, functional additives are widely spread in the production of inorganic dry mixtures. However, their impact on the microstructure of products, generated in the process of hardening of inorganic binders, is understudied. In this context, the goal of the work is the study of calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) crystallization.

Super plasticizer based on sulfonated melamine-formaldehyde resin, methylcellulose and vinyl acetate, ethylene and vinyl chloride copolymer powder were selected for studies. First, pure calcium sulfate dihydrate crystals were synthesized. Then, synthesized calcium sulfate dihydrate crystals were exposed to the X-ray analysis to determine the nature of influence of polymer additives on the shape and dimensions of crystals. Possible combinations of simple forms of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were identified by the X-ray analysis and the special software. Electronic microscopy analysis was performed to validate models of calcium sulfate dihydrate crystals.

All plasticizers influence the crystallization of calcium sulfate dihydrate. The influence of additives on the shape and dimensions of crystals of calcium sulfate dihydrate can be explained by the fact that molecules of sulfonated melamine-formaldehyde resins, methylcellulose, and copolymers of vinyl acetate, ethylene and vinyl chloride are absorbed by crystal faces. It is proven that the method of X-ray analysis can be used to predict the shape and habitus of crystals.

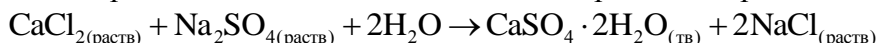
Key words: calcium sulfate dihydrate, plasters, functional additives, dry mixes, super softener based on melamine-formaldehyde resins, methylcellulose, electron microscopy, X-ray structural analysis.

структуру поверхностно-активных веществ (ПАВ) и активны на границе раздела фаз. Суперпластификаторы ускоряют увлажнение и смачивание цементных частиц, образовавших агрегаты (агломераты), и создают на поверхности частиц сорбционные слои. Вода, находящаяся в цементных агломератах, высвобождается и разжижает систему, а сорбированные слои ПАВ не дают частицам вновь приблизиться друг к другу на расстояние, когда вновь станет возможна агрегация частиц [1—3].

Метилцеллюлоза относится к группе водоудерживающих добавок. Необходимость применения добавок этой группы диктуется специфической особенностью применения сухих строительных смесей, предназначенных для использования в тонких слоях (шпатлевки, клеи, штукатурки). Водоудерживающая способность растворных смесей — это их способность в контакте с пористым основанием сохранять в своем составе воду, необходимую для обеспечения пластичности смеси и протекания реакций гидратации и твердения цемента. Необходимый высокий уровень водоудержания без применения добавок, только за счет вяжущих веществ, заполнителей и наполнителей, невозможен [1].

Редиспергируемые полимерные порошки оказывают влияние на свойства растворных смесей как на стадии затворения сухой смеси, так и на этапе твердения. Например, введение в состав растворной смеси редиспергируемого порошка повышает ее подвижность, уменьшает расслоение, повышает прочность сцепления раствора с подложкой и т.д. [4, 5].

Для достижения поставленной цели на первом этапе работы были синтезированы кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ методом встречной по реакции:



Выбранные для исследований добавки предварительно смешивались с раствором сульфата натрия. Содержание добавок приведено в табл. 1.

Табл. 1. Наименование и содержание добавок, принятых для исследований

Наименование добавки	Содержание добавки, % от массы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующегося по реакции 1
1. СМФ	0,7
2. МЦ	0,1
3. ВАЭВХ	1

Формирование кристаллов двуводного сульфата кальция происходило на поверхности раздела между контактирующими растворами хлорида кальция и сульфата натрия.

Далее были проведены исследования синтезированных кристаллов методом рентгеноструктурного анализа.

Полученные рентгенограммы показали, что синтезированные кристаллы соответствуют фазе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, для которой характерны пики 7,63 Å; 4,283 Å; 3,065 Å; 3,799 Å и др. Рентгеноструктурный анализ также показал, что расположение пиков, характерных для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, для всех исследуемых кристаллов практически не изменяется. Это свидетельствует о том, что молекулы полимерных добавок не вступают в химическое взаимодействие с двуводным сульфатом кальция.

Однако относительная интенсивность пиков на рентгенограммах кристаллов двуводного сульфата кальция с добавками отличается от контрольного образца. Так, например, интенсивность пика 4,283 Å для кристаллов двуводного гипса, синтезированных без добавок, составляет 12,08 %; для кристаллов двуводного гипса, синтезированных в присутствии суперпластификатора на основе сульфированной меламинаформальдегидной смо-

лы, — 15,16 %; в присутствии метилцеллюлозы — 8,48 %; в присутствии редиспергируемого полимерного порошка на основе сополимеров винилацетата, этилена и винилхлорида — 10,23 % и т.д. Более подробно изменение интенсивности пиков, характерных для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, приведено в табл. 2.

Табл. 2. Изменение интенсивности пиков, характерных для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в присутствии полимерных добавок

№ пика	$d, \text{Å}$	Интенсивность, %, для образцов с добавками			
		—	СМФ	МЦ	ВАЭВХ
2	7,63	100,00	100,00	100,00	100,00
3	4,283	12,08	15,16	8,48	10,23
4	3,065	14,43	14,82	15,89	15,38
5	3,799	21,77	21,40	15,29	16,41

Подобное изменение интенсивности пиков связано с тем, что исследуемые добавки влияют на форму и размер кристаллов двуводного сульфата кальция. Влияние исследуемых добавок на кристаллизацию двуводного сульфата кальция также подтверждается данными термического анализа, представленными в [6].

Гипс кристаллизуется в форме призм и пластинок. Однако между теоретическим и экспериментальным габитусами кристаллов гипса существуют некоторые различия [7—9].

Габитус кристалла определяется скоростью роста каждой грани. Чем выше скорость роста грани, тем меньше будет размер этой грани. Согласно теоретическим моделям роста кристаллов гипса, плоскость (011) должна иметь большой размер, а плоскость (–111) — маленький. Однако в работах [7—9] показано, что плоскость (–111) имеет большой размер, а плоскость (011), как правило, либо отсутствует, либо достаточно мала.

Согласно данным работ [7—9], теоретическая форма кристаллов гипса представляет собой пластинки, параллельные плоскости (010) и ограниченные тремя ребрами. Одно из ребер параллельно плоскости (120), второе, более длинное, — плоскости (011) и третье, более короткое, — плоскости (–111) (рис. 1, а). Экспериментальные данные авторов [7—9] показывают, что в кристаллах гипса плоскость (–111) достаточно крупная, а плоскость (011), как правило, отсутствует (рис. 1, б).

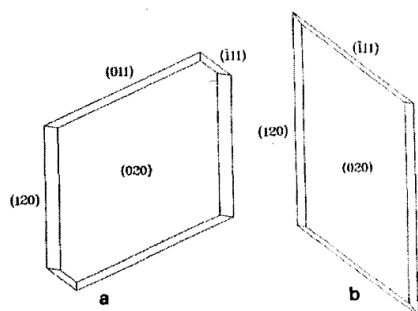


Рис. 1. Форма кристаллов двуводного гипса по данным [6—8]

В присутствии органической добавки рост плоскостей (011) и (–111) происходит с одинаковой скоростью, и форма кристаллов соответствует приведенной на рис. 1, б. При этом авторами [9] отмечается, что в присутствии органических добавок плоскость (011) растет интенсивнее, чем плоскость (–111).

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что влияние исследуемых добавок на форму и размеры кристаллов двуводного сульфата кальция объясняется адсорбцией молекул сульфированной

Согласно данным [9], такой габитус кристаллов гипса объясняется адсорбцией молекул растворителя на плоскости кристалла. Если в растворе содержится органическая добавка, то ее молекулы адсорбируются на поверхности кристалла более активно, чем молекулы воды. Причем адсорбция молекул полимера происходит на гранях с наибольшими значениями поверхностной энергии.

меламиноформальдегидной смолы, метилцеллюлозы и сополимеров винилацетата, этилена и винилхлорида на гранях кристаллов.

Как отмечено выше, адсорбция молекул полимеров происходит на гранях с наибольшей поверхностной энергией. В [9] для кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приводится поверхностная энергия плоскостей (010), (120), (011) и (111), значения которой составляют 240 ± 8 , 480 ± 40 , 640 ± 200 и 1540 ± 160 мДж/м² соответственно. Поэтому можно сделать предположение, что молекулы исследуемых полимерных добавок адсорбируются преимущественно на плоскостях (111) и (011) и, тем самым, снижают скорость зародышеобразования.

Скорость зародышеобразования также можно существенно изменять введением в раствор различных добавок, в первую очередь поверхностно-активных веществ. Общепринято, что действие ПАВ связано с их адсорбцией на поверхности субмикророзродышей, препятствующей дальнейшему росту зародышей. Кроме того, они изменяют поверхностное натяжение между раствором и поверхностью зародыша, увеличивая работу образования зародыша [10].

Из исследуемых добавок к поверхностно-активным веществам относится суперпластификатор на основе сульфированной меламиноформальдегидной смолы. В результате его диссоциации в водной среде образуется отрицательно заряженная группа R-SO_3^- , где R — органический радикал сульфированной меламиноформальдегидной смолы, и положительно заряженные ионы Na^+ . В процессе кристаллизации двуводного сульфата кальция группа R-SO_3^- адсорбируется на положительно заряженных плоскостях кристаллов, тем самым снижает скорость их роста.

На основании данных рентгеноструктурного анализа и с помощью специальной компьютерной программы были построены модели синтезированных кристаллов двуводного сульфата кальция. Для построения также использовались параметры кристаллической структуры $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, приведенные в табл. 3.

Табл. 3. Параметры кристаллической структуры $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необходимые для построения модели

Параметры	Значение
Категория	Низшая
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа симметрии	$C2/c$
Параметры элементарной ячейки	
$a, \text{Å}$	6,2845
$b, \text{Å}$	15,2079
$c, \text{Å}$	5,6776
α	90°
β	$114,09^\circ$
γ	90°

Анализ рентгенограмм показал, что для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наиболее характерными являются такие гранные формы как вертикальная ромбическая призма с индексами (120, 220), пинакоид (020) и наклонная ромбическая призма (111, 021, 011, 221, 041, 112). Моделирование возможных форм кристаллов проводилось путем сочетания данных гранных форм. Результаты построения моделей кристаллов двуводного сульфата кальция в компьютерной программе приведены на рис. 2.

С целью подтверждения достоверности построенных моделей были проведены электронно-микроскопические исследования синтезированных кристаллов двуводного сульфата кальция. Результаты исследований приведены на рис. 3.

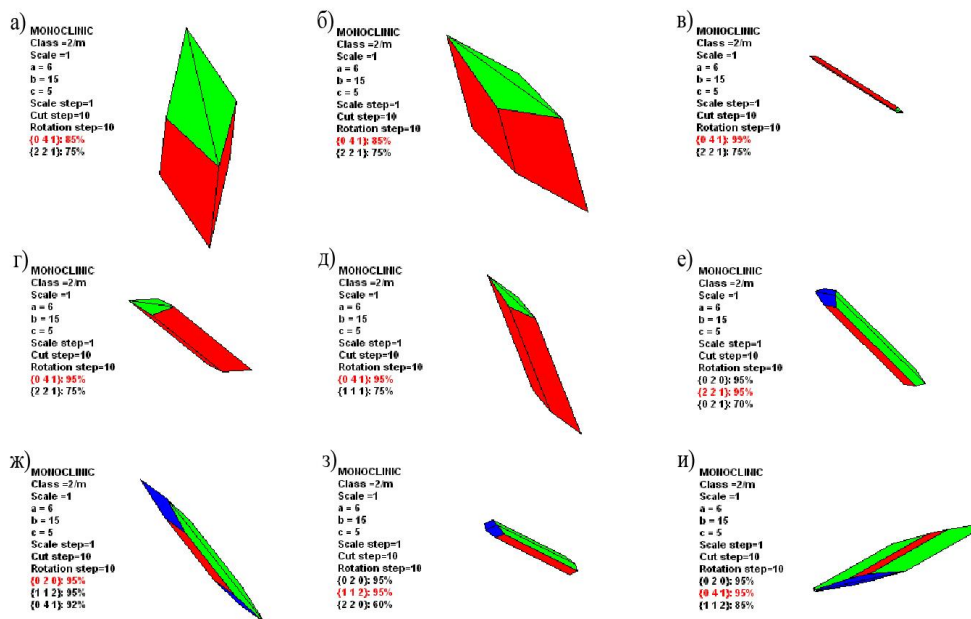


Рис. 2. Предполагаемые формы кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: а–в — без добавок; д–е — с добавкой СМФ; ж–з — с добавкой МЦ; и — с добавкой ВАЭВХ

Результаты исследований, приведенные на рис. 3, подтверждают, что модели кристаллов двухводного сульфата кальция, построенные в компьютерной программе на основании данных рентгеноструктурного анализа, соответствуют данным электронно-микроскопического анализа. Это позволяет сделать вывод о том, что с помощью рентгеноструктурного анализа можно прогнозировать внешний вид и форму кристаллов.

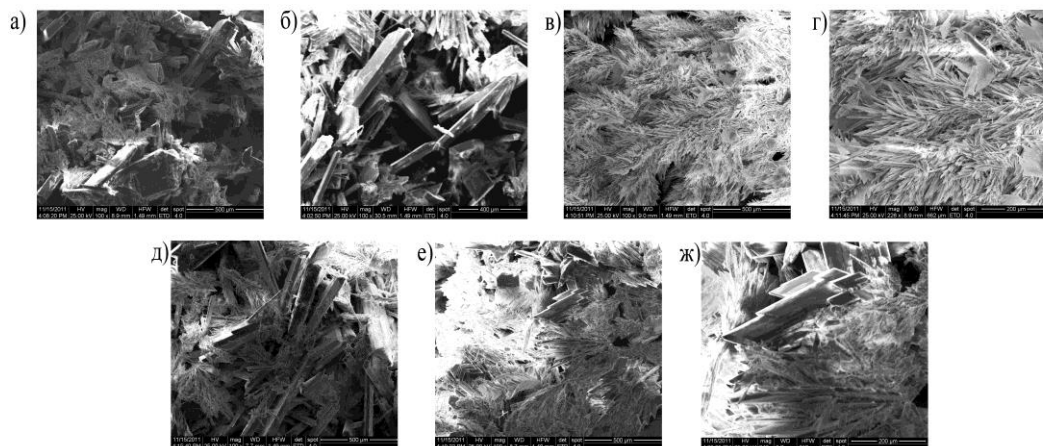


Рис. 3. Микрофотографии кристаллов двухводного гипса: а–б — без добавок; в–г — с добавкой СМФ; д — с добавкой МЦ; е–ж — с добавкой ВАЭВХ

Электронно-микроскопический анализ синтезированных кристаллов также показал, что введение добавок на основе сульфированной меламиноформальдегидной смолы, метилцеллюлозы и сополимеров винилацетата, этилена и винилхлорида уменьшает размер кристаллов двухводного сульфата кальция. Кристаллы также становятся более вытянутыми и приобретают иглоподобную форму. Причем наибольшее влияние оказывает суперпластификатора на основе сульфированной меламиноформальдегидной смолы (см. рис. 3, в–г). Следует отметить, что прочность гипсового камня определяется прочностью единичных контактов между кристаллами и числом контактов

на единицу поверхности разрушения [11]. Уменьшение размера кристаллов двухводного сульфата кальция под действием исследуемых добавок, приводит к увеличению числа контактов между кристаллами, что, в свою очередь, возможно, будет способствовать повышению прочностных характеристик продукта твердения гипсовых вяжущих. Кроме того, более узкие иглоподобные кристаллы двухводного сульфата кальция способны выполнять функцию армирующих волокон в материалах на основе гипсовых вяжущих, повышая тем самым их сопротивление изгибающим нагрузкам. Учет подобного фактора при разработке материалов с заданными свойствами является достаточно важным, так как позволяет регулировать физико-механические свойства на микроструктурном уровне.

Выводы. 1. Установлено, что такие добавки, как суперпластификатор на основе сульфированной меламиноформальдегидной смолы, метилцеллюлоза, редиспергируемый полимерный порошок на основе сополимеров винилацетата, этилена и винилхлорида влияют на кристаллизацию двухводного сульфата кальция, и наибольшее влияние оказывает суперпластификатор на основе сульфированной меламиноформальдегидной смолы.

2. С помощью рентгеноструктурного анализа можно прогнозировать внешний вид и форму кристаллов двухводного сульфата кальция.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рецептурный справочник по сухим строительным смесям / В.И. Корнеев, П.В. Зозуля, И.Н. Медведева, Г.А. Богоявленская, Н.И. Нуждина. СПб. : ООО РИА «Квинтет», 2010. 308 с.
2. Несветаев Г.В., Налимова А.В. Оценка эффективности суперпластификаторов применительно к отечественным цементам // Бетон и железобетон в третьем тысячелетии : материалы 2-й Междунар. конф. Ростов-на-Дону : РГСУ, 2002. С. 269—274.
3. Изотов В.С. Химические добавки для модификации бетона : монография. М. : Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Палеотип, 2006. 244 с.
4. Германн Литуц. Порошковые полимеры для модификации сухих строительных красок // Лакокрасочные материалы. 1997. № 2. С. 26—27.
5. Сухие смеси в современном строительстве / В.А. Безбородов, В.И. Белан, П.И. Мешков, Е.Г. Нерадовский, С.А. Петухов. Новосибирск, 1998. 95 с.
6. Устинова Ю.В., Сивков С.П., Алексахин В.М. Изучение кристаллизации двухводного гипса в присутствии полимерных добавок // Вестник МГСУ. 2012. № 7. С. 130—135.
7. Heijnen W.M.M., Hartman P. Structural morphology of gypsum, brushite and pharmacolite // Journal of Crystal Growth, 108, 1991, pp. 290—300.
8. Voort E.V., Hartman P. The habit of gypsum and solvent interaction, Journal of Crystal Growth, 112, 1991, pp. 445—450.
9. Mishra R.K., Flatt R.J., Heinz H. “Molecular Understanding of Directional Surface and Interface Tensions of Gypsum and Calcium Sulfate Hemihydrate” Proceedings of the XIII ICCS International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, Spain, 3-8 July, 2011.
10. Рабухин А.И., Савельев В.Г. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений. М. : ИНФРА-М, 2009. 304 с.
11. Формирование структуры наномодифицированного гипсополимерного материала / М.С. Гаркави, А.Ю. Панферова, С.А. Некрасова, К.А. Михайлова // Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий : материалы VI Междунар. науч.-практ. конф. Пермь : Де Нова, 2012. С. 30—35.

REFERENCES

1. Korneev V.I., Zozulya P.V., Medvedeva I.N., Bogoyavlenskaya G.A., Nuzhdina N.I. *Retsepturnyy spravochnik po sukhim stroitel'nyim smesyam* [Handbook of Formulas of Dry Construction Mixes]. St.Petersburg, ООО РИА “Квинтет” Publ., 2010, 308 p.
2. Nesvetaev G.V., Nalimova A.V. *Otsenka effektivnosti superplastifikatorov primenitel'no k otechestvennym tsementam* [Assessment of Efficiency of Super-plasticizers in Respect of Domestic Cements]. *Beton i zhelezobeton v tret'em tysyacheletii. materialy 2y Mezhdunar. konf.* [Concrete and Reinforced Concrete in the Third Millennium: Materials of the 2nd International Conference]. Rostov-on-Don, RGSU Publ., 2002, pp. 269 — 274.

3. Izotov V.S. *Khimicheskie dobavki dlya modifikatsii betona* [Chemical Additives Used to Modify Concrete]. Moscow, Kazanskiy gosudarstvennyy arkhitekturno-stroitel'nyy universitet publ., Paleotip Publ., 2006, 244 p.
4. Germann Litts. Poroshkovye polimery dlya modifikatsii sukhikh stroitel'nykh krasok [Power Polymers Used to Modify Dry Construction Paints]. *Lakokrasochnye materialy* [Lacquers and Varnishes]. 1997, no. 2, pp. 26 — 27.
5. Bezborodov V.A., Belan V.I., Meshkov P.I., Neradovskiy E.G., Petukhov S.A. *Sukhie smesi v sovremennom stroitel'stve* [Dry Mixtures in the Present-day Construction Works]. Novosibirsk, 1998, 95 p.
6. Ustinova Yu.V., Sivkov S.P., Aleksashin V.M. Izuchenie kristallizatsii dvuvodnogo gipsa v prisutstvii polimernykh dobavok [Study of Crystallization of Calcium Sulfate Dihydrate That Has Polymer Additives]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2012, no. 7, pp. 130—135.
7. Heijnen W.M.M., Hartman P. Structural Morphology of Gypsum, Brushite and Pharmalite. *Journal of Crystal Growth*. 108, 1991, pp. 290—300.
8. Voort E.V., Hartman P. The Habit of Gypsum and Solvent Interaction. *Journal of Crystal Growth*, 1991, 112, pp. 445—450.
9. Mishra R.K., Flatt R.J., Heinz H. “Molecular Understanding of Directional Surface and Interface Tensions of Gypsum and Calcium Sulfate Hemihydrate”. *Proceedings of the XIII ICCI International Congress on the Chemistry of Cement*. Madrid, Spain, 3-8 July, 2011.
10. Rabukhin A.I., Savel'ev V.G. *Fizicheskaya khimiya tugoplavkikh nemetallicheskiy i silikatnykh soedineniy* [Physical Chemistry of Refractory Non-metallic Compounds]. Moscow, INFRA-M Publ., 2009, 304 p.
11. Garkavi M.S., Panferova A.Yu., Nekrasova S.A., Mikhaylova K.A. *Formirovanie struktury nanomodifitsirovannogo gipsopolimernogo materiala* [Structurization of Nano-modified Gypsum Polymeric Material]. *Povyshenie effektivnosti proizvodstva i primeneniya gipsovykh materialov i izdeliy. Materialy VI Mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* [Improvement of Production Efficiency and Application of Gypsum Materials and Products. Works of the 6th International Science and Practice Conference]. Perm, De Nova Publ., 2012, pp. 30 — 35.

Поступила в редакцию в апреле 2013 г.

Об авторе: **Устинова Юлия Валерьевна**, кандидат технических наук, доцент, исполняющий обязанности заведующего кафедрой общей химии, **ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, kanz@mgsu.ru.

About the author: **Ustinova Yulia Valer'evna**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Acting Chair, Department of General Chemistry, **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation, kanz@mgsu.ru.

Для цитирования:

Устинова Ю.В. Влияние полимерных добавок на кристаллизацию двуводного сульфата кальция [Электронный ресурс] // Строительство: наука и образование. 2013. Вып. 2. Ст. 3. Режим доступа: <http://www.nso-journal.ru>

For citation:

Ustinova Yu.V. Vliyanie polimernykh dobavok na kristallizatsiyu dvuvodnogo sul'fata kal'tsiya [Influence of Polymeric Additives on Crystallization of Calcium Sulphate Dihydrate]. *Stroitel'stvo: nauka i obrazovanie* [Construction: Science and Education], 2013, no. 1, paper 3. Available at: <http://www.nso-journal.ru>