

Пыкин А.А., канд. техн. наук, доц.,
Лукутцова Н.П., д-р техн. наук, проф.,
Лукаш А.А., канд. техн. наук, доц.,
Ласман И.А., канд. техн. наук, доц.,
Головин С.Н., студент,
Тугай Т.С., студент

Брянский государственный инженерно-технологический университет

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА СТРОИТЕЛЬНОГО ГИПСА С МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

alexem87@yandex.ru

Представлены результаты исследования влияния тонкодисперсной микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) на консистенцию, сроки схватывания, прочность, среднюю плотность, водостойкость и структуру строительного гипса. Экспериментально установлено, что МКЦ приводит к снижению водопотребности (в 1,2 раза) строительного гипса при сохранении стандартной консистенции, сокращению сроков схватывания гипсового теста, а также повышению прочности (на изгиб в 1,8 раза, на сжатие в 1,5 раза) и коэффициента размягчения (в 1,2 раза) гипсового камня. Полученные результаты является следствием ускорения процесса гидратации строительного гипса за счет водоудерживающей способности МКЦ, а также уплотнения пространства между кристаллогидратами двуводного гипса.

Ключевые слова: строительный гипс, микрокристаллическая целлюлоза, консистенция, сроки схватывания, прочность, водостойкость, структура.

Введение. Современные тенденции развития строительного материаловедения связаны с необходимостью разработки новых ресурсо- и энергосберегающих способов повышения прочности и водостойкости гипсовых вяжущих и материалов на их основе, которые при относительно низкой стоимости обладают экологичностью и пожаробезопасностью.

Одним из высокоэффективных способов регулирования прочности и водостойкости гипсовых вяжущих является введение различных видов минеральных и органических добавок, способствующих образованию труднорастворимых соединений, покрывающих кристаллы двуводного гипса и формирующих плотную, прочную и менее водопроницаемую гипсовую матрицу [1–3].

Обзор известных литературных источников показал, что для повышения прочности и водостойкости гипсовых материалов широко используются тонкодисперсные минеральные добавки природного (диатомит, опока, трепел, пущолана, цеолит, шунгит и др.) [4–6] и искусственного (портландцемент, известь, метакаолин, микрокремнезем, керамзитовая и металлургическая пыль, отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов и др.) происхождения как отдельно, так и в комплексе с органическими модификаторами (гипер- и суперпластификаторы, гидрофобизаторы, углеродные нанотрубки, эфиры целлюлозы и др.) [7–12].

В настоящее время среди органических добавок-регуляторов свойств различных строительных материалов, в том числе на основе гипсовых вяжущих, большой научно-практический интерес представляют структурные модификации целлюлозы (линейного природного полимера-полисахарида с общей формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$ или $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$), в частности микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) [13–16].

МКЦ – это продукт химической деструкции фибрillлярной структуры частиц исходной целлюлозы (чаще всего хлопковой и древесной), который образуется в результате разрушения отдельных элементов целлюлозных волокон (аморфных прослоек), играющих роль связок между фибрillами.

Микрокристаллическая целлюлоза представляет собой белое сыпучее порошкообразное вещество с удельной поверхностью в сухом состоянии 3,5–4,5 m^2/g , состоящее из частиц в виде агрегатов иглоподобных микрокристаллитов целлюлозы, деструктированной до предельной степени полимеризации, величина которой для хлопковой МКЦ составляет 200–300, для древесной МКЦ – 120–280 [13–16].

Характерной особенностью МКЦ, имеющей высокоразвитую гидрофильную поверхность с большим числом активных гидроксильных групп, является ее способность при взаимодействии с водой набухать, диспергироваться и об-

разовывать относительно устойчивые тиксотропные гидрогели, обладающие водоудерживающими свойствами.

Высокая химическая чистота и физиологическая инертность в сочетании с другими ценными качествами (химическая стойкость, нерастворимость в воде и органических растворителях, отсутствие запаха и цвета) определяют широкое применение МКЦ в качестве наполнителя, стабилизатора и эмульгатора в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности [13–16].

В строительной отрасли МКЦ используют, в основном, в качестве наполнителя в производстве пластических масс, керамических оgneупоров и фарфора, стабилизатора водных красок и различных эмульсий. При этом существует необходимость в изучении влияния МКЦ, как водоудерживающей добавки, на свойства строительных материалов, в том числе гипсовых.

Целью работы является исследование влияния МКЦ на консистенцию, сроки схватывания, прочность, среднюю плотность, водостойкость и структуру строительного гипса.

Методика. При проведении исследования использовались следующие материалы:

- нормальнотвердеющий строительный гипс марки по прочности Г-2 (ЗАО «Самарский гипсовый комбинат», г. Самара);
- пищевая хлопковая МКЦ в виде сухого вещества с удельной поверхностью частиц $3,5 \text{ м}^2/\text{г}$, степенью полимеризации 250 (ЗАО «Эвалар», г. Бийск).

Консистенция гипсового теста (ГТ) определялась по диаметру расплыва ГТ на вискозиметре

Суттарда; сроки схватывания – по глубине погружения иглы прибора Вика в ГТ стандартной консистенции; прочность – по пределу прочности при сжатии половинок образцов-балочек размерами $4 \times 4 \times 16 \text{ см}$, изготавливаемых из ГТ стандартной консистенции и испытываемых через 2 ч после контакта гипса с водой; средняя плотность и водостойкость – по отношению массы к объему и по коэффициенту размягчения половинок балочек, предварительно высушенных до постоянной массы при температуре 50°C .

Пробы гипсового теста с микрокристаллической целлюлозой приготавливались в следующей последовательности: добавление в воду микродоз МКЦ (в количестве от $1,7 \times 10^{-4}$ до $18,7 \times 10^{-4} \%$ от массы вяжущего), первичное перемешивание, засыпка гипса, вторичное перемешивание.

Количество воды, необходимое для получения контрольных проб ГТ стандартной консистенции, составляло 63 %, а модифицированных – 54 %.

Анализ влияния МКЦ на структуру строительного гипса проводился методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) сколов образцов гипсового камня (ГК) с помощью микроскопа SUPRA 25-30-34.

Основная часть. Результаты испытаний показали, что консистенция гипсового теста при введении МКЦ изменяется экстремально (рис. 1).

При повышении количества МКЦ от $1,7 \times 10^{-4}$ до $11 \times 10^{-4} \%$ диаметр расплыва ГТ увеличивается от 156 до 180 мм, то есть на 15 %.

Последующее повышение количества МКЦ от 11×10^{-4} до $18,7 \times 10^{-4} \%$ приводит к уменьшению диаметра расплыва ГТ на 19 % (от 180 до 146 мм).

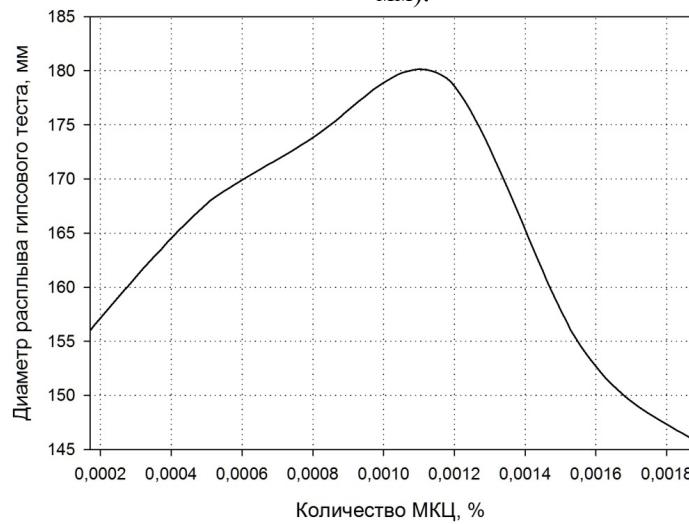


Рис. 1. Зависимость консистенции гипсового теста от количества МКЦ

Изменение прочности на сжатие гипсового камня с добавкой МКЦ также носит экстремальный характер (рис. 2).

Минимумы предела прочности при сжатии

(1,7 и 3,8 МПа) наблюдаются при количествах МКЦ, равных 7×10^{-4} и $17 \times 10^{-4} \%$, а максимумы (1,9 и 4,3 МПа) – при $4,5 \times 10^{-4}$ и $13 \times 10^{-4} \%$ соответственно.

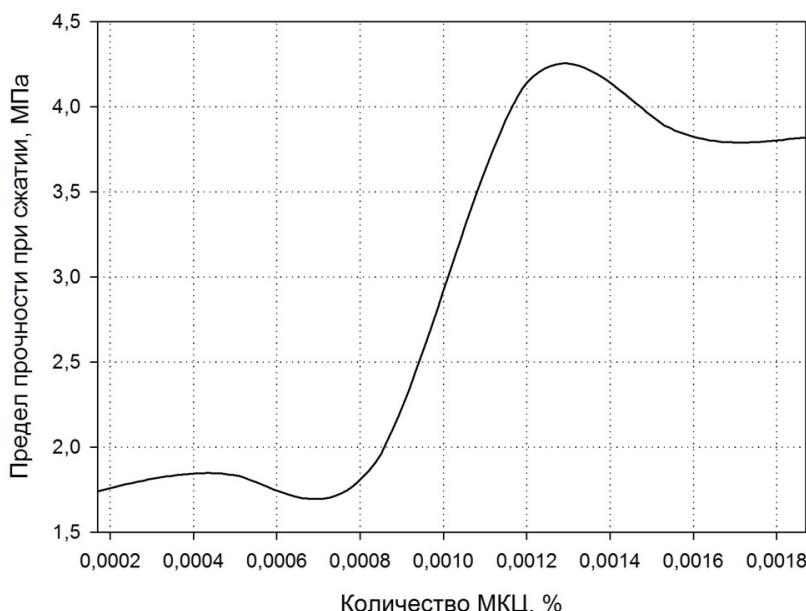


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие гипсового камня от количества МКЦ

Оптимальным количеством МКЦ, с точки зрения получения гипсового теста стандартной консистенции (диаметр расплыва составляет 178 мм) и максимального повышения прочности на сжатие гипсового камня (предел прочности при сжатии равен 4,1 МПа), является 12×10^{-4} % от массы гипса.

Анализ влияния МКЦ на свойства строительного гипса показал, что его водопотребность снижается в 1,2 раза (от 63 до 54 %) при сохранении стандартной консистенции гипсового теста.

При этом сроки схватывания ГТ сокращаются: начало от 14 до 10 мин, конец от 16 до 13 мин. Средняя плотность гипсового камня увеличивается от 1343 до 1374 кг/м³. Предел прочности при изгибе ГК повышается в 1,8 раза (от 1,5 до 2,7 МПа), при сжатии – в 1,5 раза (от 2,8 до 4,1 МПа), а коэффициент размягчения возрастает в 1,2 раза (от 0,59 до 0,71) (табл. 1).

Таблица 1
Свойства строительного гипса

Состав	Гипсовое тесто			Гипсовый камень			Коэффициент размягчения	
	Диаметр расплыва, мм	Сроки схватывания, мин		Средняя плотность в сухом состоянии, кг/м ³	Предел прочности через 2 ч, МПа			
		начало	конец		при изгибе	при сжатии		
без МКЦ, В/Г = 0,63	178	14	16	1343	1,5	2,8	0,59	
с 12×10^{-4} % МКЦ, В/Г = 0,54	178	10	13	1374	2,7	4,1	0,71	

Кроме того, МКЦ положительно влияет на изменение прочности гипсового камня в зависимости от времени хранения (рис. 3).

Так, предел прочности при сжатии ГК через 1 сутки повышается от 5,2 до 6,7 МПа (на 29 %), через 3 суток – от 10,9 до 14,3 МПа (на 31 %), через 7 суток – от 12,7 до 17,5 МПа (на 38 %), через 28 суток – от 17,1 до 19,6 МПа (на 15 %).

Результаты РЭМ показали, что структура ГК контрольного состава представлена удлиненными пластинчатыми кристаллами двугидрата сульфата кальция, которые имеют между собой

точечные связи (рис. 4, а).

Кроме того, кристаллы двугидрата сульфата кальция в контрольных образцах ГК характеризуются наличием межконтактных полостей, в которые, по данным В.Ф. Коровякова [17], может проникать вода, ослабляя связи, что приводит к значительному снижению прочности и водостойкости строительного гипса.

В то же время, МКЦ способствует уплотнению пространства между кристаллогидратами двуводного гипса (рис. 4, б).

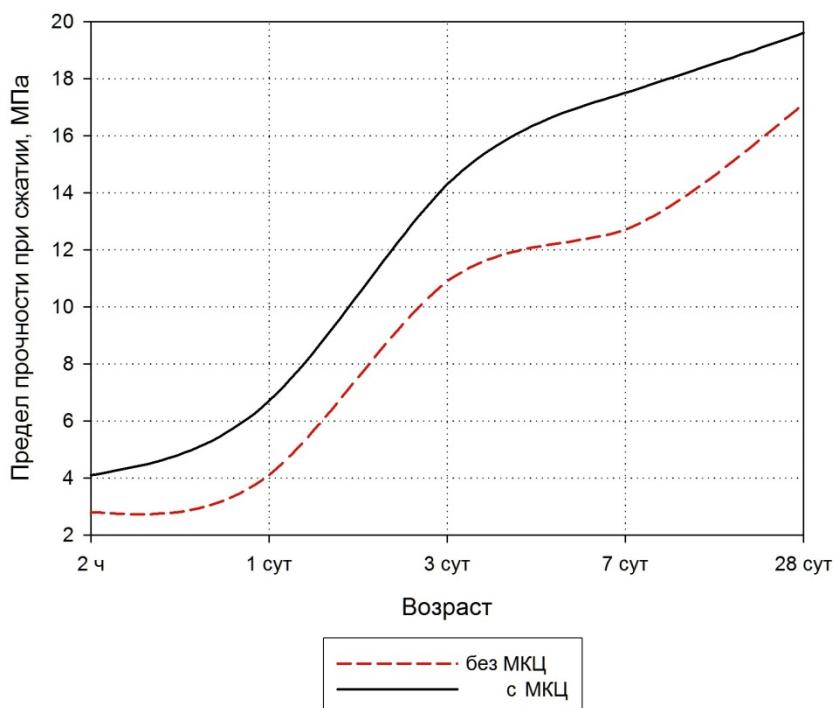


Рис. 3. Изменение прочности на сжатие гипсового камня в зависимости от времени хранения

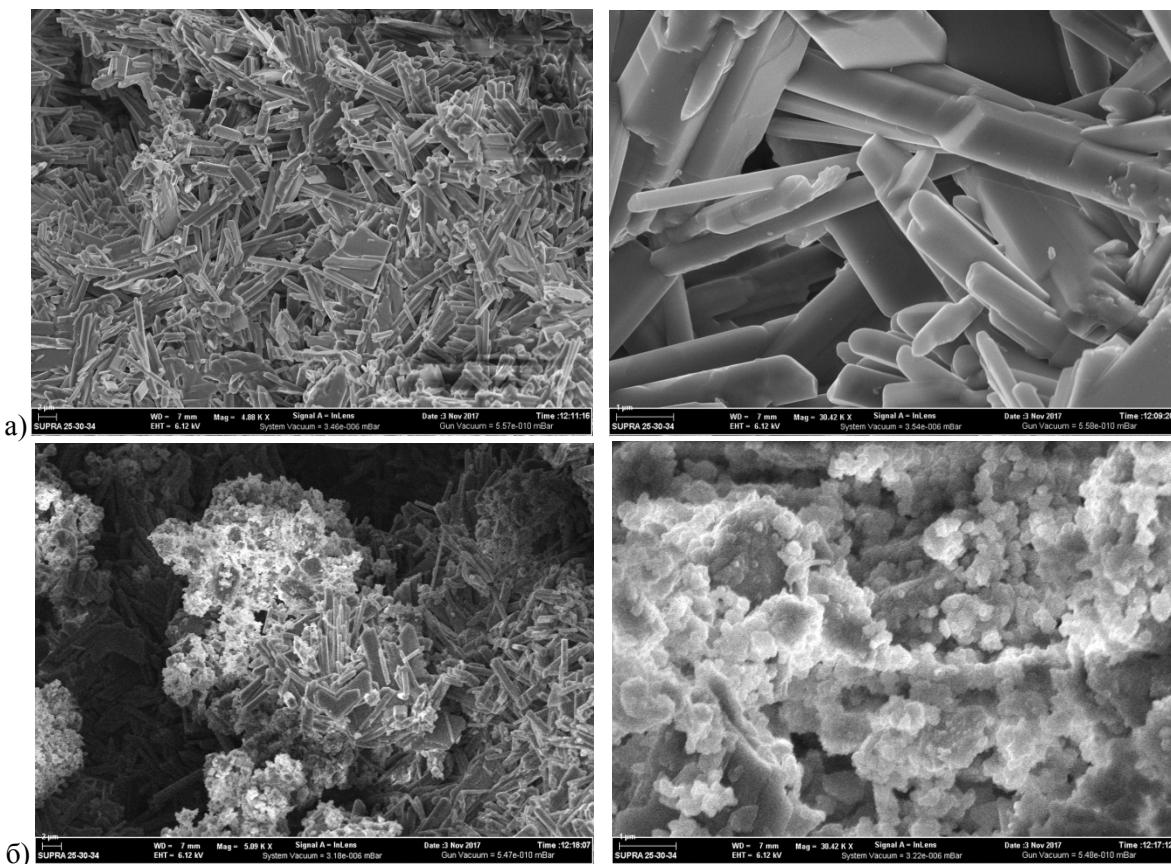


Рис. 4. Структура гипсового камня: а – без МКЦ; б – с МКЦ

Выводы. На основании выполненных исследований выявлен характер влияния тонкодисперсной микрокристаллической хлопковой целлюлозы на консистенцию, сроки схватывания, прочность, среднюю плотность, водостойкость и

структуре строительного гипса, а также определена оптимальная дозировка добавки (12×10^{-4} % от массы гипса). Установлено, что микрокристаллическая целлюлоза позволяет снизить водопотребность строительного гипса в 1,2 раза, со-

кратить сроки схватывания гипсового теста, повысить прочность (на изгиб в 1,8 раза, на сжатие в 1,5 раза) и коэффициент размягчения (в 1,2 раза) гипсового камня. Улучшение свойств строительного гипса с микрокристаллической целлюлозой обусловлено ускорением процесса гидратации полуводного гипса за счет водоудерживающей способности добавки, а также уплотнением пространства между кристаллогидратами двуводного гипса.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гордина А.Ф., Яковлев Г.И., Полянских И.С., Керене Я, Фишер Х.-Б., Рахимова Н.Р., Бурянов А.Ф. Гипсовые композиции с комплексными модификаторами структуры // Строительные материалы. 2016. № 1–2. С. 90–95.
2. Токарев Ю.В., Гинчицкий Е.О., Гинчицкая Ю.Н., Гордина А.Ф., Яковлев Г.И. Влияние комплекса добавок на свойства и структуру гипсового вяжущего // Строительные материалы. 2016. № 1–2. С. 84–89.
3. Потапова Е.Н., Исаева И.В. Влияние добавок на водостойкость гипсового вяжущего // Сухие строительные смеси. 2012. № 5. С. 38–41.
4. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А. Теоретические и технологические аспекты получения микро- и нанодисперсных добавок на основе шунгитосодержащих пород для бетона. Монография. Брянск: БГИТА, 2014. 216 с.
5. Lukutsova N.P., Pykin A.A. Stability of nano-disperse additives based on metakaolin // Glass and Ceramics. 2015. № 11–12. С. 383–386.
6. Lukutsova N., Pykin A., Kleymenicheva Y., Suglobov A., Efremochkin R. Nano-additives for composite building materials and their environmental safety // International Journal of Applied Engineering Research. 2016. Т. 11. № 11. С. 7561–7565.
7. Филиппова К.Е., Кулаковский В.А., Лукина Ю.Ю. Влияние цеолитсодержащей добавки на сроки схватывания и водостойкость гипсовых вяжущих веществ // Промышленное и гражданское строительство. 2016. № 8. С. 38–41.
8. Халиуллин М.И., Рахимов Р.З., Гайфуллин А.Р. Состав и структура камня композиционного гипсового вяжущего с добавками извести и молотой керамзитовой пыли // Вестник МГСУ. 2013. № 12. С. 109–117.
9. Сегодник Д.Н., Потапова Е.Н. Гипсоцементно-пуццолановое вяжущее с активной минеральной добавкой метакаолин // Успехи в химии и химической технологии. 2014. № 8 (157). С. 77–79.
10. Изряднова О.В., Яковлев Г.И., Полянских И.С., Фишер Х.-Б., Сеньков С.А. Изменение морфологии кристаллогидратов при введении ultra- и нанодисперсных модификаторов структуры в гипсоцементно-пуццолановые вяжущие // Строительные материалы. 2014. № 7. С. 25–27.
11. Чернышева Н.В. Использование техногенного сырья для повышения водостойкости композиционного гипсового вяжущего // Строительные материалы. 2014. № 7. С. 53–56.
12. Чернышева Н.В., Лесовик В.С., Дребезгова М.Ю. Водостойкие гипсовые композиционные материалы с применением техногенного сырья. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015. 320 с.
13. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 33–41.
14. Алешина Л.А., Гуртова В.А., Мелех Н.В. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокомпозитов на их основе. Монография. Петр заводск: ПетрГУ, 2014. 240 с.
15. Heinze T. Cellulose: structure and properties // Advances in polymer science. 2015. Т. 271. С. 1–52.
16. Zhao Y., Moser C., Lindström M.E., Henriksson G., Li J. Cellulose nanofibers from softwood, hardwood, and tunicate: preparation-structure-film performance interrelation // Acs applied materials & interfaces. 2017. Т. 9. № 15. С. 13508–13519.
17. Коровяков В.Ф. Модифицирование свойств гипсовых вяжущих органоминеральным модификатором // Сухие строительные смеси. 2013. № 3. С. 15–17.

Информация об авторах

Пыкин Алексей Алексеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры производства строительных конструкций.
E-mail: alexem87@yandex.ru
Брянский государственный инженерно-технологический университет.
Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

Лукутцова Наталья Петровна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой производства строительных конструкций.
E-mail: natluk58@mail.ru
Брянский государственный инженерно-технологический университет.
Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

Лукаш Александр Андреевич, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии деревообработки.
E-mail: mr.luckasch@yandex.ru
Брянский государственный инженерно-технологический университет.
Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

Ласман Ирина Александровна, кандидат технических наук, доцент кафедры производства строительных конструкций.
E-mail: i.lasman@mail.ru
Брянский государственный инженерно-технологический университет.
Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

Головин Сергей Николаевич, студент кафедры производства строительных конструкций.
E-mail: s.n.golovin@mail.ru
Брянский государственный инженерно-технологический университет.
Адрес: Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

Тугай Татьяна Сергеевна, студент кафедры производства строительных конструкций.
E-mail: tania.tugay@yandex.ru
Брянский государственный инженерно-технологический университет.
Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

Поступила в августе 2017 г.
© Пыкин А.А., Лукутцова Н.П., Лукаш А.А., Ласман И.А., Головин С.Н., Тугай Т.С., 2017

Pykin A.A., Lukuttsova N.P., Lukash A.A., Lasman I.A., Golovin S.N., Tugay T.S.
PROPERTIES AND STRUCTURE OF THE BUILDING GYPSUM WITH MICROCRYSTALLINE CELLULOSE

The results of the investigation of the effect of fine microcrystalline cellulose (MCC) on consistency, setting time, strength, average density, water resistance and structure of gypsum are presented. It has been experimentally established that the MCC leads to a reduction in the water demand (by 1.2 times) of the construction gypsum while maintaining the standard consistency, reducing the timing of the setting of the gypsum dough, and also increasing the strength (for bending by 1.8 times, for compressing by 1.5 times) and softening factor (1.2 times) of gypsum stone. The results obtained are a consequence of the acceleration of the process of hydration of the building gypsum due to the water-retaining capacity of the MCC, and also the compaction of the space between the crystalline hydrates of the two-water gypsum.

Keywords: building gypsum, microcrystalline cellulose, consistency, setting time, strength, water resistance, structure

Information about the authors

Pykin Alexey Alekseyevich, PhD, Assistant professor.
E-mail: alexem87@yandex.ru.
Bryansk Technological University of Engineering.
Russia, 241037, Bryansk, st. Stanke Dimitrova, 3.

Lukuttsova Natalya Petrovna, PhD, Professor.
E-mail: natluk58@mail.ru.
Bryansk Technological University of Engineering.
Russia, 241037, Bryansk, st. Stanke Dimitrova, 3.

Lukash Alexander Andreevich, PhD, Assistant professor.
E-mail: mr.luckasch@yandex.ru.
Bryansk Technological University of Engineering.
Russia, 241037, Bryansk, st. Stanke Dimitrova, 3.

Lasman Irina Aleksandrovna, PhD, Assistant professor.
E-mail: i.lasman@mail.ru.
Bryansk Technological University of Engineering.
Russia, 241037, Bryansk, st. Stanke Dimitrova, 3.

Golovin Sergey Nikolaevich, Bachelor student.
E-mail: s.n.golovin@mail.ru.
Bryansk Technological University of Engineering.
Russia, 241037, Bryansk, st. Stanke Dimitrova, 3.

Tugay Tatyana Sergeevna, Bachelor student.
E-mail: tania.tugay@yandex.ru.
Bryansk Technological University of Engineering.
Russia, 241037, Bryansk, st. Stanke Dimitrova, 3.

Received in August 2017

© Pykin A.A., Lukuttssova N.P., Lukash A.A., Lasman I.A., Golovin S.N., Tugay T.S., 2017