

СУХІ СУМІШІ З ДОБАВКАМИ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛАЦЕТАТНОЇ ДИСПЕРСІЇ І НЕГАШЕНОГО ВАПНА

DRY MIXTURES WITH ADDITIVES BASED ON POLYVINYL ACETATE DISPERSION AND QUICK LIME

Дехта Т. М., к.т.н., доц., orcid.org/0000-0001-5023-3070; Бондаренко С. В., к.т.н., доц., orcid.org/0000-0001-5023-3070; Василенко С. В., асистент, orcid.org/0000-0001-8687-4726 (Український державний університет науки і технологій, Навчально-науковий інститут Придніпровська державна академія будівництва та архітектури)

T. M. Dekhta, Ph.D., associate professor, orcid.org/0000-0001-5023-3070; S. V. Bondarenko, Ph.D., associate professor, orcid.org/0000-0001-5023-3070; S. V. Vasylenko, assistant, orcid.org/0000-0001-8687-4726 (Ukrainian state university of science and technology, educational and scientific institute of the Dnipro state academy of construction and architecture)

Розробка сухих будівельних сумішей на основі гіпсу і збільшення терміну їх придатності за рахунок введення складних добавок на основі негашеного вапна та дисперсії [ПВАД] полівінілацетату. У роботі використані стандартні методи дослідження для визначення фізико-механічних властивостей гіпсових в'язучих і якості комплексних добавок згідно з ДСТУ Б В.2.7-82-2010, ДСТУ Б В.2.7-23-95, ДСТУ Б В.2.7-171-2008. Дослідження фазового складу матеріалів, мікро- та макроструктури проводились за допомогою рентгенофазового аналізу, електронної і світлової мікроскопії. Досліджено вплив основних складових добавки (дисперсії полівінілацетату та вапна) на властивості напівводного гіпсу. Запропоновано та встановлено хімізм взаємодії компонентів складової добавки, згідно з яким лужний гідроліз полівінілацетату призводить до утворення полівінілового спирту, особливістю структури, молекули якої - наявність гідрофільних ОН-груп і гідрофобний компонент – вуглеводородневий радикал. Гідрофільна частина молекули, будучи іонною, адсорбується на поверхні часток в'язучого, утворює мономолекулярну плівку, орієнтовану гідрофобною частиною від часток гіпсу. Можливо також утворення ацетату кальцію $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, що підвищує концентрацію іонів кальцію в розчині. Комбінована дія продуктів гідролізу значно знижує розчинність напівгідрату, швидкість утворення центрів кристалізації, тим самим забезпечуючи ефект сповільнення. Теоретично обґрунтована

та експериментально доказана можливість отримання сухої добавки-сповільнювача утворення гіпсу на основі негашеного вапна і полівінілацетатної дисперсії внаслідок утворення полівінілового спирту і солей ацетату кальцію в результаті лужного гідролізу дисперсії (ПВАД) полівінілацетата під час гасіння вапна в гідратну вапно-пушонку. Результати роботи реалізовано у виробництві сухих гіпсових сумішей.

The development of dry building mixes based on gypsum and time increase of time of their conformance through adding of complex additives on the basis of burnt lime and polyvinyl acetate dispersions [PVAD]. The study used standard research techniques to determine physical and mechanical properties of gypsum binders and quality of complex additives according to ДСТУ Б В.2.7-82-2010, ДСТУ Б В.2.7-23-95, ДСТУ Б В.2.7-171-2008. Study of phase composition of materials, micro – and macrostructure was carried out by x-ray diffraction, electron and light microscopy. The influence of the main components of the additive (polyvinyl acetate dispersion and lime) on the properties of hemihydrate gypsum is investigated. The chemistry of the interaction of components of the complex additive, according to which the result of alkaline hydrolysis of polyvinyl acetate is formed: polyvinyl alcohol, a feature of its molecules structure is the presence of hydrophilic OH– groups and the hydrophobic component – a hydrocarbon radical. The hydrophilic part of the molecule being ion adsorbed on the surface of the particles of the binder, forms a monomolecular layer that is oriented with the hydrophobic part of the gypsum particles. It is also possible the formation of calcium acetate $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, which increases the concentration of calcium ions in solution. The combined effect of hydrolysis products significantly reduce the solubility of hemihydrate, the rate of formation of crystallization centers, due to the slowing effect of these supplements. The results is theoretically substantiated and experimentally confirmed the possibility of obtaining a dry additive-retarder of gypsum setting based on lime and polyvinyl acetate dispersions due to the formation of polyvinyl alcohol and salts of calcium acetate in the result of alkaline hydrolysis of polyvinyl acetate dispersion (PVAD) with the slaked lime in hydrated lime. The results of the work implemented in the production of dry gypsum mixes.

Ключові слова:

Суха гіпсова суміш; добавка; міцність; час придатності; строки схоплювання; розчинність

Dry gypsum mixture; additive; strength; availability time; setting time; solubility.

Вступ. Для регулювання термінів схоплювання у гіпсові суміші вводять різні добавки. Аналіз показує, що в Україні недостатньо розвинене виробництво сухих будівельних сумішей на основі гіпсу із застосуванням

добавок вітчизняного виробництва, внаслідок чого доводиться використовувати імпортні, досить дорогі, що не дозволяє зробити вітчизняну продукцію конкурентоспроможною. Тому питання дослідження та розробки нових сухих будівельних сумішей на основі добавок вітчизняного виробництва є актуальними [1, 2].

На початку 1960-х років було розпочато промислове перетворення дисперсій полімерів у дисперсійні порошки методом розпилювального сушіння. Сьогодні ця галузь інтенсивно розвивається, неухильно збільшуючи номенклатуру дисперсійних порошків.

Дисперсійні порошки отримують шляхом висушування полімерної емульсії, стабілізованої у воді разом з водорозчинним агентом. При висушуванні чистої полімерної емульсії відбувається злипання та полімеризація її частинок. Додавання захисних колоїдів і агентів, що протислипаються, забезпечує отримання сипучого порошку, здатного диспергуватися у воді. Водорозчинний агент утворює аморфне скло на поверхні кожної частки емульсії і не допускає полімеризації під час сушіння. Висохлий порошок має розмір гранул близько декількох мікронів. При взаємодії порошку з водою водорозчинний агент активізується, відновлюючи таким чином емульсію в її вихідному вигляді. Однак полімери мають відносно високу вартість.

Мета досліджень. Розробити склади добавок на основі полівінілацетатної дисперсії (ПВАД) і негашеного вапна для сповільнення термінів твердіння гіпсу.

Отриманий редисперсійний полімерний порошок (РПП) в результаті переведення ПВАД в сухий стан (полівінілхлорид) за рахунок тепла, що виділяється в процесі гасіння вапна, вимагає проведення досліджень дії його на процес гідратації напівводного гіпсу. Вплив добавок на властивості гіпсових в'язучих досліджували за основними властивостями, що визначають ефективність добавок: за нормальною густиною, термінами схоплювання, межею міцності при вигині і стиску. Вміст добавки варіювався в межах від 1 % до 3 %. Водогіпсове відношення для всіх складів брали однакове і відповідно нормальної густоти чистого гіпсу [3-5].

Склади і властивості досліджуваних сумішей наведені в табл. 1.

Результати експериментальних досліджень. Дослідженнями встановлено, що введення добавки 1...1,5 % дозволяє збільшити час початку схоплювання до 30...35 хв, при вмісті ПВАД в суміші 35 % і 41 %, що є цілком прийнятним для забезпечення живучості гіпсової суміші.

У той же час для цих складів спостерігається і зростання міцності, як при стиску, так і при вигині. Введення до складу гіпсової суміші добавки від 2 % до 3 % викликає деяке сповільнення процесу гідратації в'язучого і, як результат, уповільнення термінів схоплювання, при незначному підвищенні міцності при стиску і зниженні міцності при вигині. Отже, спочатку можна зробити висновок, що вміст добавки повинен бути в межах 1...1,5 %.

Таблиця 1

**Склади і властивості досліджуваних сумішей в залежності термінів
схоплювання, міцності при вигині і стиску від змісту добавки (РПП)**

Індекс	Склади сумішей			В/ Г	Властивості			
	Гіпс , %	Добавк а РПП, більш 100 %	Вміст ПВАД в добавці , %		Терміни схоплювання, хв.		Міцність, МПа	
					почато к	кінець ь	при вигин і	при стиск у
Контр .	100	—	29	0,6	9	13	2,99	5,1
РП 1.1	100	1,0	29	0,6	26	30	3,59	7,17
РП 1.2	100	1,5	29	0,6	28	33	3,3	6,08
РП 1.3	100	2,0	29	0,6	24	30	2,63	5,58
РП 1.4	100	2,5	29	0,6	24	27	2,6	5,38
РП 1.5	100	3,0	29	0,6	23	25	2,51	5,25
РП 2.1	100	1,0	35	0,6	30	32	3,25	6,35
РП 2.2	100	1,5	35	0,6	28,5	35	3,1	5,49
РП 2.3	100	2,0	35	0,6	24	33	2,7	5,45
РП 2.4	100	2,5	35	0,6	23	31	2,53	5,4
РП 2.5	100	3,0	35	0,6	22	29	2,42	5,25
РП 3.1	100	1,0	41	0,6	31	34	3,19	5,65
РП 3.2	100	1,5	41	0,6	35	40	3,0	5,5
РП 3.3	100	2,0	41	0,6	26	32	2,86	5,4
РП 3.4	100	2,5	41	0,6	25	30	2,6	5,3
РП 3.5	100	3,0	41	0,6	23	28	2,45	5,27

Підвищення термінів схоплювання пояснюється наявністю в редисперсійному полімерному порошку полівінілового спирту, що утворився в результаті лужного гідролізу ПВАД при гасінні вапна. Механізм реакції, якої може бути представлений наступною схемою (рис. 1).

Особливістю будови молекули полівінілового спирту є наявність гідрофільних груп – ОН, що володіють більшою спорідненістю до іонних і полярних структур. З іншого боку вуглеводневий радикал неполярний і є гідрофобною складовою молекули.

Можна припустити, що гідрофільна частина молекули полівінілового спирту, будучи іоногенною, буде адсорбуватися на поверхні частинок гіпсового в'язучого, утворюючи мономолекулярну плівку, орієнтовану своєї гідрофобною частиною на поверхні частинок гіпсу. Результатом цього є уповільнення процесу гідратації гіпсового в'язучого і збільшення термінів схоплювання.

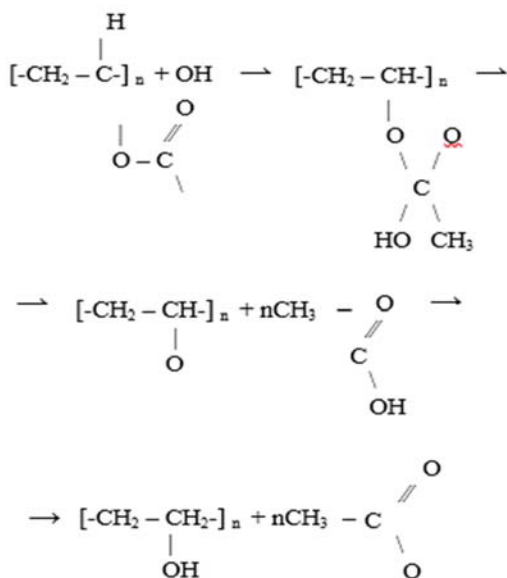


Рис. 1. Механізм реакції лужного гідролізу ПВАД при гасінні вапна

Крім полівінілового спирту в результаті реакції гідролізу утворюється ацетат кальцію за схемою (рис. 2.).

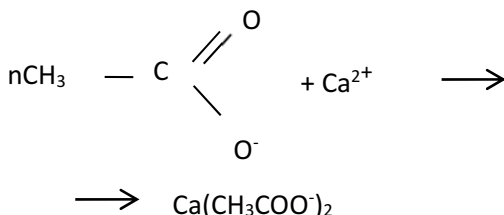


Рис. 2. Механізм реакції гідролізу

Ацетат кальцію сприяє зниженню розчинності гіпсового в'язучого, так як забезпечує підвищену концентрацію іонів кальцію в розчині, що забезпечує зниження швидкості утворення центрів кристалізації ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) і, як результат, уповільнення термінів схоплювання гіпсових в'язучих [6].

Тепловиділення при гідратації будівельного гіпсу з добавками РПП в кількості 1,5 % за масою гіпсу значно відрізняється від тепловиділення напівводного гіпсу без добавок (рис. 3).

Температурний пік термодинамічної процесу гідратації гіпсу будівельного з добавками РПЗ на 3...5 °С нижче, ніж чистого і становить

40...38 °С.

Період підйому температури приблизно дорівнює різниці в часі між початком і кінцем схоплювання. Час зниження температури починається приблизно через 1,0..1,5 год, що пов'язано із закінченням процесів гідратації в'язучого.

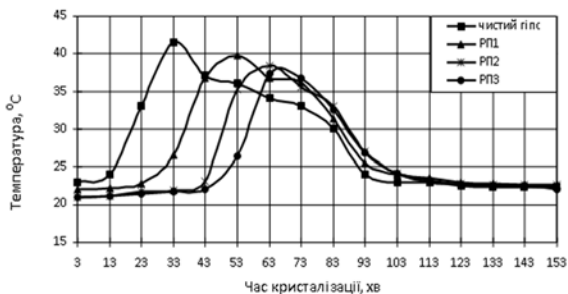


Рис. 3. Зміна температури процесу гідратації напівводного гіпсу в присутності добавок

Уповільнення процесу гідратації гіпсових в'язучих підтверджується результатами дослідження розчинності сумішей гіпсу з добавкою редисперсійного полімерного порошку. До складу редисперсійного порошку входить гідроксид кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При змішуванні гіпсового в'язучого з добавкою РПП відповідно змінюється концентрація іонів кальцію [7] у розчині [8].

Розрахунки розчинності CaSO_4 за вище наведеними формулами в залежності від витрати (редисперсійних полімерних порошоків і, відповідно, від маси CaO в розчині) наведені в табл. 2.

Дані табл. 2 підтверджують, що збільшення концентрації іонів [8] в розчині за рахунок введення редисперсійних полімерних добавок знижує розчинність сульфату кальцію і, як результат, уповільнює терміни схоплювання.

Таблиця 2

Розчинність гіпсових в'язучих від змісту РПП

Зміст РПП у гіпсовій суміші, %	Співвідношення CaO : ПВАД в РПП	Маса CaO в РПП, г	Концентрація іонів Ca у розчині	Розчинність, моль/л
1	1,3:1	1,7	0,0304	0,164
1,5	1,3:1	2,54	0,045	0,111
2	1,3:1	3,4	0,0607	0,0823
2,5	1,3:1	4,24	0,0757	0,066
3	1,3:1	5,1	0,091	0,0549

Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджена можливість отримання сухої добавки-сповільнювача тузавлення гіпсу на основі негашеного вапна та полівінілацетатної дисперсії за рахунок утворення полівінілового спирту та солей ацетату кальцію в результаті лужного гідролізу полівінілацетатної дисперсії (ПВАД) при гасінні вапна в гідратне вапно – пушонку.

Результати роботи реалізовано у виробництві сухих гіпсових сумішей.

Висновок. Результати досліджень підтвердили можливість використання запропонованих складів редисперсійних добавок для регулювання властивостей гіпсових в'язучих.

1. Гонтьор Ю. В., Чалова А. І., Бурьянов А.Ф. Сухі будівельні суміші на основі гіпсу та ангідриту: Київ. – МАПО, 2010. – 214 с. ISBN: 5-93536-076-4.
2. Троян В. В. Добавки для бетонів і будівельних розчинів: Чернігів. – Аспект-Поліграф, 2010. – 228 с. ISBN: 978-966-340-401-1.
3. Дворкін Л. Й. Модифіковані гіпсові і сульфатно-шлакові в'язучі та матеріали на їх основі: Рівне. – Рівне, 2011. – 228 с. ISBN: 978-966-327-190-3.
4. Іващенко С. І. Модифіковані сульфатовані клінкери та цементи на їх основі: К. – Інфра-М, 2016. – 192 с. ISBN: 978-5-00091-129-7.
5. Рунова Р. Ф., Гоц В. І. Основи виробництва стінових та оздоблювальних матеріалів: К. – Основа, 2016. – 528 с. ISBN: 978-966-699-884-5.
6. ДСТУ Б В.2.7-126:2011. Суміші будівельні сухі модифіковані. Загальні технічні умови.
7. Зоткін А. Г. Бетони з ефективними добавками: К. – Інфра-Іженерія, 2021. – 160 с. ISBN: 978-5-9729-0688-8.
8. Тенденції розвитку ринку сухих будівельних сумішей України / П.В. Захарченко, О.М. Гавриш, Н.М. Півень, Ю.В. Іващенко // Сучасні тенденції розвитку і виробництва силікатних матеріалів : матеріали ІІІ Всеукраїнської науково-технічної конференції. - Львів, 2016. – С. 76-79.
9. Рунова Р.Ф., Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Носовський Ю.Л. В'язучі речовини: підручник: Київ. – Основа, 2012. – 446 с.
10. Putzoberflächen im Innenbereich. Merkblatt 3: Qualitätsstufen / Bundesverband der Gipsindustrie e.V. Berlin, 2016. – 14 s.
11. Sachatschenko P. Die Faktoren, die die Formierung des Marktes von Gipsstrockengemischen in der Ukraine beeinflussen / Sachatschenko P., Gavrisch A., Iwastschenko J. // 3. Weimarer Gipstagung. Tagungsbericht. Bauhaus Universität Weimar, 2017. S. 269 – 274.