

УДК 544.723.212

Д.Л. Старокадомский, кандидат химических наук, научный сотрудник
E-mail: km17@ua.fm

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины
Отдел композитных материалов, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 02000, Украина

М.Н. Решетник, кандидат геологических наук, старший научный сотрудник
E-mail: reshetnyk@bigmir.net

Национальный научно-природоведческий музей НАН Украины
Геологический отдел, ул. Б. Хмельницкого, 15, Киев, 01601, Украина

ПОВЕРХНОСТНАЯ ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ГИПСОВОГО КАМНЯ – ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД УЛУЧШЕНИЯ ЕГО ПРОЧНОСТИ, СТОЙКОСТИ И ДЕКОРАТИВНЫХ СВОЙСТВ

(Рекомендовано членом редакционной коллегии кандидатом геологических наук Белевцевым А.Р.)

Показано, что гидрофобизация поверхности гипсового камня приводит к росту прочностных характеристик – в 1,3–2 раза для прочности сжатия или в несколько раз для истирания и ударостойкости, а также к кардинальному росту водостойкости. Это позволяет создавать на основе гипса не только декоративные, но и прочностные системы или клеевые соединения.

Ключевые слова: гипс, алебастр, гидрофобизатор, добавки, песок, белый цемент, прочность при сжатии, истирание, смачивание.

Вступление

Гипс (алебастр Г-5) уже многие столетия остаётся одним из наиболее тоннажных декоративных камней мира. Родиной его считают Грецию и Италию (точнее Древнюю Элладу и Римскую империю). С точки зрения геологии гипс – продукт обжига и размельчения природного гипсового камня, состав которого довольно прост: двухводный сульфат кальция ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) в различных модификациях [1–5]. В природе он встречается в виде розоподобных друз, пластин и слоёв. Гипс имеет ограничения по твердости, поскольку геопетрологическая шкала Мооса ставит его всего на 2-ю из 10-ти позиций (после сверхмягких талька и пиррофиллита) [3].

Несмотря на древний возраст гипса/алебастра как декоративно-отделочного камня, его совершенствование продолжается. Даже более – в 21 веке, наконец, реализовались давно ожидавшиеся технологии укрепления поверхности гипсовых изделий, её гидрофобизации, укрепления изделий в целом. Созданы эффективные полимерные и неорганические добавки, пропитки, грунтовки и гидроизоляторы.

Гипс относят к группе вяжущих веществ воздушного твердения [1] (в отличие от цементных вяжущих – гидравлического твердения [1]). Основными характеристиками его считают густоту теста (по растеканию на диске Суттарда до диаметра примерно 18 мм), время схватывания (по проходимости иглы в густеющий гипс, на приборе Вика), прочность при изгибе (образцов-балочек размерами $40 \times 40 \times 160$ мм в возрасте 2 ч., МПа) и сжатие [3]. Именно по величине прочности сжатия и маркируется гипс – от Г-2 до Г-25 соответственно при прочности от 2 до 25 МПа [3].

Различают марки гипса Г-4, Г-5, Г-10 – различие между ними в прочности, времени застывания и способе получения. Согласно [4] марка Г-4 может быть получена обжигом сырья при 150°C в течение 4,4 ч. либо при 175°C в течение 3,5 ч., марка Г-5 (наиболее ходовая в Украине) – при температурах 150°C и 180°C за 5,8 и 5 ч. соответственно.

Разнообразие практических требований привело к развитию индустрии добавок. Автором [4] установлено, что дегидратация гипсового камня совместно с добавкой болотной железной руды также позволяет улучшить свойства гипсового вяжущего: прочность

повысилась на 40 %, а коэффициент размягчения – с 0,3 до 0,52. Ввод в гипсовое сырьё смеси минерального и химического модификатора позволило повысить прочность гипсового камня на 38–40 %.

В исследованиях Моревой [4] в качестве современных упоминались: суперпластификаторы С-3, «Дефомикс» и «Реламикс», пластификаторы «Линамикс», ПФМ-НЛК и С-3М-15, редиспергируемый сополимерный порошок Mowilith Pulver DM 1140, разжижители Melment F10 и Melment F15G, замедлители схватывания гипсового вяжущего – винная, лимонная и борная кислоты, добавки Retardan P и Plast Retard PE, водоудерживающие добавки Кульминал С8564 и КМЦ-7В [4]. Однако здесь не указаны гидрофобизаторы поверхности – важный компонент с учетом мягкости гипсового камня. Среди них мы можем выделить продукты германского (ФРГ и Австрии) и постсоветского (Эстонии, России и Украины) производств. Остановимся на одном из них – ТМ «Аквастоп» марки «Эскар» (шведско-эстонско-украинского производства).

Автор [4] отмечает недостаточность использования гипса в качестве декоративного материала, в то время как

потенциал его огромен. Причём согласно [4], «гипсовые вяжущие без введения в них каких-либо добавок используются редко и представляют собой, как правило, композиции, к традиционным, отмечающимся в известных классификациях α -, β - и безводной модификациям гипса, были добавлены такие вяжущие, как многофазовые (смесь высоко- и низкообжиговой фаз гипса), композиционные вяжущие на их основе с комплексом минеральных и химических добавок, гипсовые вяжущие с полимерными добавками». Автор делит добавки на минеральные, химические (в основном импортные) и промотходы. Наш опыт, однако, говорит, что многие применяемые в строительстве добавки (песок, клей ПВА, глина, мел) часто используются неоптимально (передозируются, добавляются беспорядочно), что ухудшает свойства, и иногда требуется просто поверхностная модификация гипсовых изделий.

Методика изготовления образцов и аппаратура эксперимента

Изготавливали смеси на основе гипса «Алебастр Г-5» (пр-во «Гипсовик», г. Каменец-Подольский) такие:

А) Гипс без добавок.

Б) Гипс с 20 мас. % песка карьерного мелкого (Остёрский песчаный карьер).

В) Гипс с 20 мас. % розового медленно твердеющего алебастра (пр-во «Артёмгипс», г. Артёмовск).

Г) Гипс с 20 мас. % белого цемента (пр-во Турция).

Гипсовые образцы изготавливались путём смешения смесей с водой в соотношении гипс:вода = 2:1. После тщательного перемешивания с получением однородной смеси (в течение 3–4 мин.) раствор сразу выливался в формы. Вслед за полным застыванием образцов (через 2 месяца) часть их пропитывалась (1:5 объёмов воды) водоразбавленным полисилоксановым гидроизолятором «Аквастоп» (пр-во фирмы «Eskaro»). Пропитка осуществлялась до тех пор, пока из погружённого в гидрофобизатор образца не

переставали выделяться пузырьки. Модифицированные образцы сушили неделю при н. у., а затем в течение суток при 55°C. После этого их передавали на испытания.

Сравнение прочности образцов – исходных и модифицированных

Как видно из табл. 1, гидрофобизация гипса даёт заметное (иногда кардинальное) улучшение прочностных и стойкостных характеристик. Наиболее консервативный (не склонный к усилению) показатель – прочность при сжатии. Образцы из исходного гипса без добавок (в дальнейшем – 0-образцы) имеют прочность в пределах 180 кгс на 3 см² площади (что соответствует примерно 60 кгс/см² или 6 МПа). Это нормальный для пористого неорганического материала показатель (для сравнения: прочность при сжатии высокопрочных эпоксиполимерных композитов примерно в 10–20 раз выше). После модифицирования его прочность при сжатии возрастает на 25 % – до 240 кгс. Это максимально полученный для всех исследованных образцов показатель (т. е. добавки не улучшают прочность при сжатии Ф).

Гипсовая смесь с добавкой песка даёт почти ту же прочность сжатия, что и 0-образцы (табл. 1). Это важно, поскольку песок не участвует в реакции водосхватывания, и может выступать как ослабляющий наполнитель. Как видим, наполнение более дешёвым песком (важно при больших объёмах работ) не даёт ухудшения прочности при сжатии и конечного изделия. Пропитка же образцов с песком позволяет заметно (на треть) повысить прочность сжатия (табл. 1).

Добавление долготвердеющего гипса приводит к существенному снижению Ф. В этом же случае образцы обнаруживают пластичные свойства (есть предел пластичности, в табл. 1 обозначен нижним индексом) – т. е. добавка выступает как пластификатор. Гидрофобизация позволяет почти в 1,5 раза повысить показатель, хотя он и не достигает Ф для исходного гипса (табл. 1). Примерно то же можно сказать о добавке белого цемента. Гипсовая смесь с добавкой белого цемента даёт образцы существенно слабее, чем 0-образцы. Однако после модифицирования их прочность при сжатии вырастает почти вдвое (табл. 1) – наилучший из полученных результатов. Здесь интересным видится почти двойной рост Ф после гидрофобизации (со 100 до 190 кгс).

Можно видеть, что усиливающий эффект от гидрофобизации гораздо заметнее для гипсовых смесей с добавками (табл. 1).

Исходный Г-5 без добавок и гидрофобизации даёт хрупкие и сравнительно рыхлые/пористые образцы. Они сильно смачиваются водой (вода моментально впитывается) и дают сравнительно невысокую прочность к сжатию, характеризуются низкой ударостойкостью (табл. 1) и истиростойкостью. То же – для всех негидрофобизованных образцов гипса с добавками. После же гидрофобизации все исследованные образцы становятся водостойчивыми (табл. 1).

Немодифицированные гипсовые образцы имеют очень низкую стойкость к истиранию. Хорошо известно, что гипсовые изделия (подобно меловым или известковым) легко об-

Таблица 1. Свойства композитов из гипса

	Смачив. водой	Истир. мягким	Истир. жёстким, мг	Сжатие Ф, кгс		Ударостойкость (погружение бойка в образец, мм)	
				Все значения	Уср	Все значения	Уср
Г-5 исходный (0-образец)	Сильно	Есть	0,7	170 – 185	180	3 – 3,5 – 4	3,5
Г-5 гидрофоб.	Нет	Нет	0,05	150 – 240	240	1 – 1	1
С 20% песка, исх.	Сильно	Есть	0,95	120 – 180	150	1 – 1,2 – 2	1,5
С 20% песка, гдфб.	Нет	Нет	0,2	205	205	0,3 – 0,3	0,3
20% Артёмгипса, исх.	Сильно	Есть	0,65	90 ¹¹⁰ – 100 ¹²⁰	115	2,5 – 2,8 – 3	2,8
20% Артёмгипса, гдф.	Слабо	Нет	0,2	100 ¹⁵⁰ – 100 ¹⁶⁵	160	1 – 1 – 1,5	1,2
20% белого цем., исх.	Сильно	Есть	0,7	90 – 110	100	2,6 – 2,7	2,7
20% белого цем., гдф.	Нет	Нет	0,1	190 – 190	190	1 – 1 – 1,5	1,2



Рисунок 1. А) Пример смачивания образцов, слева направо: сильно смачиваемый (водосорбирующий, 1), слабо смачиваемый (2) и несмачиваемый (3).

Б) Пример восстановительно-декоративных работ с гидрофобизованным гипсом (загипсованное дно корродировавшей раковины)

тираются даже мягкой ветошью, оставляя белые следы практически на любой поверхности. Это, естественно, касается и наших образцов. Однако после гидрофобизации стойкость к мягкому истиранию становится абсолютной (табл. 1) у всех модифицированных образцов. Мало того, в разы вырастает стойкость и к абразивному стиранию. На примере обработки наждаком «Р60» (наждак средней жёсткости) показано, что немодифицированные образцы довольно легко истираются, примерно в одинаковой степени независимо от добавок (табл. 1). Большее значение истирания для образца с песком можно списать на утяжелённость истираемой массы (за счёт частиц песка). После гидрофобизации образцы поначалу (при первых

проходах наждака) вообще не подвергаются истиранию абразивом, а по истечении полного цикла истирания дают износ в 3–7 и даже в 15 раз (для исходного гипса) меньший (табл. 1).

Стойкость к удару у всех немодифицированных образцов фиксируется в пределах 2,7–3,5. Лишь у образцов с песком она почти вдвое выше (табл. 1, графа «ударонестойкость»), очевидно, за счёт усиливающего действия песка. После модифицирования мы видим многократное повышение ударостойкости. Так, после гидрофобизации у исходного гипса глубина погружения стального бойка в образец снижается в 3,5 раза (до 1 мм, табл. 1), у образцов с водовязущими добавками – более чем в 2 раза, а у образцов с песком – сразу в 5 раз (табл. 1).

Выводы

1. Применение добавок водовязущих (цемент, гипс другой марки) в гипс способно несколько повысить ряд прочностных и стойкостных характеристик. Однако это не всегда даёт усиливающий эффект для конечных гипсовых изделий, что видно на примере прочности при сжатии.

2. Гидрофобизация поверхностных и приповерхностных слоёв гипса приводит к многократному (а иногда и 10-кратному) повышению прочности и стойкости образцов. Для исходного гипса заметно (на треть) вырастает прочность при сжатии, давая рекордно высокий среди исследованных образцов показатель. После гидрофобизации другие исследованные свойства образцов из исходного гипса усиливаются в разы, а в случае со стойкостью к жёсткому истиранию – более чем на порядок.

3. Показано, что комбинированием гипсовых составов и гидрофобизирующих пропиток можно создавать новые виды композитных декоративных покрытий и изделий с прочностью, приближенной к таковой для пластиковых и деревянных изделий.

Использованная литература

1. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция: монография / Белов В.В., Бурьянов А.Ф., Яковлев Г.И. [и др.]; под общ. ред. А.Ф. Бурьянова. – М.: Де Нова, 2012. – 196 с. – URL: http://www.rosgips.ru/images/doc/sulfat_kaltsia.pdf.
2. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества: учеб. / А.В. Волженский. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.: ил.
3. Испытание строительного гипса. Лабораторная работа №2. – URL: <https://studfiles.net/preview/2552503/page:4/> – (дата обращения: 27.02.2017).
4. Морева И.В. Эффективные композиционные материалы на основе низкомарочного строительного гипса. [Текст] : автореф. дис докт. технических наук: 05.23.05 – Строительные материалы и изделия – Иваново, 2009. – 40 с.
5. Нечаева Е.Ю., Тугушев Р.А., Уруев В.М. Модификация свойств строительного гипса. *Известия Тульского государственного университета. Технические науки.* – 2009. – С. 107–113. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/modifikatsiya-svoystv-stroitel'nogo-gipsa> (дата обращения: 25.03.2017).

References

1. Modification of the structure and properties of building composites based on calcium sulfate: monograph / Belov V.V., Buryanov A.F., Yakovlev G.I. [and other]; under the edition of AF Burianov - M.: De Nova, 2012. - 196 p. - URL: http://www.rosgips.ru/images/doc/sulfat_kaltsia.pdf.
2. Volzhensky AV Mineral binding agents: tutorial / AV Volzhensky - 4th revised and supplemented edition - Moscow: Stroizdat, 1986. - 464 pp.:fig.
3. Test of building plaster. Laboratory work №2. - URL: <https://studfiles.net/preview/2552503/page:4/> - (date of request: 27.02.2017).
4. Moreva I.V. Effective composite materials based on low-grade building plaster. [Text]: Technical Sciences PhD abstracts : 05.23.05 - Building materials and products - Ivanovo, 2009. - 40 p.
5. Nechaeva E.Yu., Tugushev R.A., Uruev V.M. Modification of properties of building plaster. Proceedings of the Tula State University. Technical sciences. - 2009. - P. 107-113. - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/modifikatsiya-svoystv-stroitel'nogo-gipsa> - (date of request: 25.03.2017).

УДК 544.723.212

Старокадомський Д.Л., кандидат хімічних наук, науковий співробітник
 E-mail: km17@ua.fm
 Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
 відділ композиційних матеріалів,
 вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 02000, Україна

Решетник М.М., кандидат геологічних наук, науковий співробітник
 E-mail: reshetnyk@bigmir.net
 Національний науково-природничий музей НАН України,
 відділ геології, вул. Б. Хмельницького 15, Київ, 01601, Україна

Поверхнева гідрофобізація гіпсового каменю –
 ефективний метод покращення його міцності,
 стійкості та декоративних властивостей

Показано, що гідрофобізація поверхні гіпсу приводить до суттєвого
 росту його міцності – в 1,3–2 рази для міцності на стискання або більше
 для стійкості до стирання й ударостійкості, а також до кардинального
 росту водостійкості. На практиці це означає перетворення гіпсу з додат-
 кового в'язучого матеріалу для будівельної галузі в естетичний міцний
 неорганічний матеріал з широким спектром застосування (декор, сувені-
 ри, іграшки, стійкі покриття). Зміна властивостей гіпсового каменю до-
 зволяє створювати на його основі не лише допоміжні та окремі декора-
 тивні групи виробів, але й міцні системи та навіть клейові суміші.

Ключевые слова: гіпс, алебастр, гідрофобізатор, добавки, пісок,
 білий цемент, міцність на стискання, стирання, змочування.

УДК 544.723.212

Starokadomsky D., PhD, Research Associate
 E-mail: km17@ua.fm
 Chuiko Institute of Surface Chemistry,
 17 General Naumov Str., Kiev, 02000, Ukraine

Reshetnyk M., PhD (Geol.), Research Associate
 E-mail: reshetnyk@bigmir.net
 Department of National Nature Museum NAS of Ukraine,
 15 Bogdan Hmelnytsky Str., Kiev, 01601, Ukraine

Surface modification as effective method
 to improve a strength, stability
 and esthetics of gypsum stone

It is shown that the hydrophobization of the gypsum stone surface
 leads to an increase in strength characteristics in 1.3-2 times (for
 compressive strength) or 2-3 times (for abrasion and shock resistance),
 and also to an essential increase in water resistance. This allows you
 to create not only decorative, but also strength systems or glue joints
 based on gypsum.

Key words: Gypsum, hydrofobysator, additives, sand, white cement,
 strength, abrasion.