УДК 691-405.8

© Д. Г. Летенко, канд. физ.-мат. наук, доцент
© М. В. Мокрова, ст. преподаватель
© Л. Ю. Матвеева, д-р техн. наук, профессор
© Ю. М. Тихонов, д-р техн. наук, профессор
(Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет)
E-mail: dletenko@mail.ru, mokrova2017@yandex.ru,
lar.ma2011@yandex.ru

DOI 10.23968/1999-5571-2019-16-4-95-101

© D. G. Letenko, PhD in Sci. Phys.-Math., Associate Professor
© M. V. Mokrova, senior lecturer
© L. Yu. Matveeva, Dr. Sci. Tech., Professor
© Yu. M. Tikhonov, Dr. Sci. Tech., Professor
(Saint Petersburg State University of Architecture
and Civil Engineering)
E-mail: dletenko@mail.ru, mokrova2017@yandex.ru,
lar.ma2011@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ ЛАТЕКСА НА СТРУКТУРУ ГИПСОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

THE EFFECT OF SIZE DISTRIBUTION OF NANOMODIFIED LATEX PARTICLES ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF GYPSUM MATERIALS

Исследовано влияние размерного распределения частиц углерод-латексного наномодификатора на микроструктуру гипсового материала. Наномодифицированные кристаллы имеют более плотную упаковку, поэтому пористость наномодифицированного гипса меньше. Форма кристаллов также существенно отличается: заметен переход от игольчатого (фибриллярного) строения монокристаллов гипса к форме коротких спаянных параллелограммов. Полученные результаты могут быть полезны при направленной разработке составов гипсовых строительных материалов с использованием углерод-латексных наномодификаторов с целью формирования заданных характеристик и свойств гипсовых материалов. Результаты исследований могут быть использованы при изготовлении гипсовых изделий с повышенными прочностными характеристиками и улучшенными эксплуатационными свойствами при осуществлении реставрационных работ, проектировании и изготовлении декоративной гипсовой лепнины и других эффективных гипсовых материалов и изделий.

Ключевые слова: гипсовые материалы, гипсовые вяжущие, наномодификация, углеродные наночастицы, латекс, микроструктура.

The article presents the results of studying the effect of size distribution of carbon-latex nanommodified particles on gypsum material microstructure. Nanommodified crystals have a denser packing, that is why the porosity of nanommodified gypsum is less. The crystal shape differs significantly: it changes from the fibrillar structure of gypsum monocrystals to the shape of shorter connected parallelograms. The results obtained may be useful for the design and development of carbon-latex-based gypsum construction materials with specific properties and characteristics. They can be applied at manufacturing of high-strength gypsum material products with improved operational properties, at restoration works, design and manufacturing of decorative gypsum stucco and other efficient gypsum materials and products. The results obtained may be useful for the design and development of carbon-latex-based gypsum construction materials with specific properties and characteristics. The research results can be applied at manufacturing of high-strength gypsum material products with improved operational properties, at restoration works, design and manufacturing of decorative gypsum stucco and other efficient gypsum materials and products.

Keywords: gypsum materials, gypsum binders, nanommodification, carbon nanoparticles, latex, microstructure.

Целью данной работы является исследование влияния размерного распределения частиц углерод-латексного наномодификатора на микроструктуру гипсового вяжущего и гипсового каменного материала в итоге. Данные, полученные в результате исследования, позволяют

в дальнейшем осуществлять целенаправленную разработку составов гипсовых строительных материалов с использованием углерод-латексных наномодификаторов, прогнозировать и заранее устанавливать характеристики гипсовых мате-

риалов, т. е. помогут управлять свойствами строительных гипсовых вяжущих.

Цель работы достигалась решением следующих задач:

1. Исследование размерного распределения частиц и стабильности дисперсии латекса в присутствии углеродных наночастиц фуллероидного типа, используемых в качестве модифицирующих добавок в гипсовое вяжущее.

2. Исследование микроструктуры полученных образцов наномодифицированных гипсовых вяжущих с помощью сканирующего электронного микроскопа.

3. Исследование влияния размерного распределения частиц латекса, модифицированного углеродными наночастицами фуллероидного типа, на структурные характеристики и пористость гипсового камня.

4. Анализ полученных результатов и выводы.

Области возможного использования результатов работы: изготовление гипсовых вяжущих с заданными (повышенными прочностными и улучшенными эксплуатационными) характеристиками: реставрационные работы, изготовление декоративной гипсовой лепнины, проектирование и изготовление сухих строительных смесей и др.

Введение

Внедрение нанотехнологий в строительное материаловедение позволяет осуществлять принципиально новые способы управления микроструктурой строительных материалов для достижения повышенных физико-механических и улучшения других характеристик [1–3]. В настоящее время для наномодификации строительных материалов активно применяют специально синтезированные углеродные наномодификаторы, вводимые в дисперсные гетерогенные системы вяжущих [4]. Углеродные наномодификаторы проявляют высокую эффективность, в первую очередь на нанодисперсном и микродисперсном структурных уровнях и отвечают за формирование свойств материала. Большинство научных исследований, выполненных в области строительного материаловедения в последние годы, свидетельствуют о положительных результатах применения наномодификации в системах на основе минеральных вяжущих [1–3, 5]. Об эффективности наномодификации применительно

к гипсовым вяжущим свидетельствует большое количество работ, посвященных разработке наноструктурированных гипсовых материалов, в которых исследовалось влияние различных наномодификаторов на их характеристики [6–8].

Наиболее масштабное применение гипсовых вяжущих приходится на производство отделочных строительных материалов и изделий, в частности, гипсокартонных и гипсоволокнистых листов, пазогребневых гипсовых плит, декоративно-отделочных плиток и лепнины, сухих строительных смесей и др. [9]. Поэтому улучшение их функциональных характеристик и эксплуатационных свойств является важнейшим направлением научных исследований [10, 11]. В то же время, по мнению ряда зарубежных исследователей гипсовых материалов, недостаточно внимания уделено вопросам структурообразования вяжущих на основе сульфата кальция [12–15], и в частности, на микро- и наноуровне при использовании углеродных наномодификаторов, что сдерживает расширение области применения наномодифицированных гипсовых вяжущих [16].

Установлено, что наномодификаторы способствуют повышению пластифицирующей способности многих известных добавок, что приводит к существенному сокращению расхода воды затворения. Отчетливо выявлена роль наномодификаторов в повышении водостойкости гипсового камня. Ранее для решения этой задачи нередко применяли поливинилацетатные эмульсии и латексы на основе водорастворимых полимеров.

Актуальными остаются на сегодняшний день исследования по выявлению структурных особенностей и закономерностей при использовании различных полимерных материалов и наномодификаторов [17], обнаружению оптимальных композиций и сочетаний, в том числе по распределению модифицирующих наночастиц по размерам.

Бутадиен-стирольные латексы, использованные в нашей работе, представляют собой полимеры сетчатой структуры, образованные в результате контролируемых ступенчатых реакций синтеза из мономеров с функциональными концевыми группами.

Стабильность дисперсий с наномодификаторами предполагает их агрегативную устойчивость и как следствие — получение строительных материалов с повышенными техническими и эксплуатационными характеристиками. Наиболее заметно влияние наномодификаторов на такие свойства различных строительных материалов, как атмосферная стойкость, стойкость к различным видам коррозии, водостойкость, долговечность и др., что, несомненно, связано со структурными изменениями на нано- и микроуровнях и уменьшением дефектности структуры материала [18].

Материалы и методы исследований

Для получения образцов наномодифицированного гипса использовали: гипсовое вяжущее марки Г-16; стирол-бутадиеновый латекс DL-465; суспензию фуллероидных наночастиц с фуллереновой сажей в кислой среде ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 10^{-2}$ % конц.).

Образцы наномодифицированного гипсового материала изготавливали путем добавления в гипсовое вяжущее наномодифицированной углеродными частицами фуллероидного типа водной суспензии латекса. Соотношение гипсового вяжущего и латекса определяли расчетным методом по количеству воды для данного вида вяжущего при нормальной густоте гипсового теста (контрольный образец) с учетом содержания воды в латексной суспензии. Содержание воды в латексной суспензии определяли с помощью анализатора влаги AND MX-50 (Япония).

Размеры частиц латекса определяли методом динамического светорассеяния с помощью прибора ZETASIZER NANO (Malvern, Англия).

Микроструктуру полученных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3SEM (Чехия).

Устойчивость коллоидных систем растворов — исходного (контрольного) латекса, обработанного ультразвуком водного раствора 1 %масс. и наномодифицированного латекса — оценивали по сравнению размерного распределения частиц латекса в трех образцах через заданные промежутки времени.

На рис. 1 представлена графическая иллюстрация данных распределения по размерам частиц исходного стирол-бутадиенового латекса DL-465. Заметно, что система весьма стабильна, имеет достаточно узкое распределение частиц по размерам от 70 до 130 нм, с течением времени замечена тенденция сокращения разброса и выравнивание по размерам частиц латекса в незначительной степени.

На рис. 2 представлена графическая иллюстрация данных распределения по размерам частиц того же стирол-бутадиенового латекса в водном растворе 1 %масс., обработанном ультразвуком.

Можно заметить, что размерность частиц латекса в новых условиях почти не изменилась, графические кривые размерного распределения частиц имеют практически полное совпадение, которое со временем не меняется.

Рис. 1. Распределение по размерам частиц исходного латекса DL-465 (контрольный образец)

Рис. 2. Распределение по размерам частиц латекса DL-465 в водном растворе 1 %масс., обработанном ультразвуком

Рис. 3. Распределения по размерам частиц латекса DL-465, модифицированного наночастицами фуллероидного типа

Рис. 3 иллюстрирует распределение по размерам частиц того же самого образца латекса DL-465, модифицированного суспензией 2 %масс. наночастиц фуллероидного типа.

Замечено, что размерное распределение частиц наномодифицированного латекса со временем немного изменилось в сторону расширения (60–140 по сравнению с 70–130 нм) по сравнению с исходным латексом и обработанным ультразвуком водным раствором 1 %масс., что, возможно, связано с влиянием фуллероидных наночастиц. Тем не менее, сравнение и анализ рис. 1–3 показывают, что модификация стирол-бутадиенового латекса углеродными наноча-

стицами не приводит к значительному изменению распределения частиц латекса по размерам и также не приводит к потере его седиментационной устойчивости, а обнаруженное изменение размерного распределения частиц на рис. 3 не является существенным.

Далее представлены электронные фотографии шлифов (рис. 4 и 5) и скола (рис. 6) изготовленных образцов гипсового камня — контрольного (рис. 4) и наномодифицированного (рис. 5 и 6) гипса. Можно отчетливо наблюдать существенные различия в их микроструктуре.

Анализ микроструктуры на представленных микрофотографиях позволяет констатировать

следующие различия микроструктуры образцов гипсового вяжущего:

1. Сравнивая шлифы двух образцов гипса (рис. 4 и 5), можно заметить, что кристаллы гипса в наномодифицированном материале значительно короче немодифицированных, при этом имеют существенно большие размеры по ширине (в среднем от 15 мкм до 40 и более), чем в контрольном образце (5–15 мкм).

2. Наномодифицированные кристаллы имеют более плотную упаковку, т. е. пустот между кристаллами значительно меньше. Характер кри-

сталлов также существенно отличается: заметен переход от разрозненного игольчатого (фибрилярного) строения кристаллов к форме коротких спаянных параллелограммов, окруженных латексной пленкой.

3. В наномодифицированном образце материала наблюдается пространственная упорядоченность кристаллов гипса: кристаллы вытянутой формы ориентированы преимущественно вдоль одного направления (что особенно хорошо заметно на сколе, см. рис. 6).

Из анализа микроструктуры гипсового камня можно предположить, что водостойкость, коррозионная устойчивость и прочностные характеристики наномодифицированного образца будут более высокими по сравнению с исходным (контрольным) образцом, поскольку пористость микроструктуры модифицированного гипса заметно меньше, а спаянность кристаллов значительно выше.

Выводы

Полученные результаты позволяют судить о возможности создания наномодифицированных гипсовых материалов с добавкой бутадиенстирольных латексов с улучшенными характеристиками и более высокой коррозионной устойчивостью.

Разработанный сотрудниками кафедры технологии строительных материалов и метрологии СПбГАСУ углеродный наномодификатор фуллероидного типа [4] в сочетании с бутадиен-

Рис. 4. Микрофотография структуры контрольного образца гипса

Рис. 5. Микрофотография структуры образца наномодифицированного гипса (шлиф)

Рис. 6. Микрофотография структуры образца наномодифицированного гипса (скол)

стирольным латексом позволяет воздействовать на микроструктуру гипсового вяжущего и, следовательно, улучшать свойства гипсового камня.

Существенные изменения в кристаллической структуре наномодифицированного гипса позволяют прогнозировать увеличение прочности, коррозионной устойчивости и уменьшение водопоглощения наномодифицированного композиционного материала вследствие заметного снижения его пористости.

Показана реальная возможность управления характеристиками гипсового материала путем модификации гипсового вяжущего стирол-бутадиеновым латексом в сочетании с углеродными фуллероидными наночастицами.

Результаты данных исследований могут быть использованы при разработках новых эффективных строительных материалов и изделий на основе гипса.

Библиографический список

1. Ибрагимов Р. А., Киямова Л. И. Влияние углеродных нанотрубок на фазовый состав цементного камня // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 7. С. 211–214.
2. Павленко Н. В., Бухало А. Б., Строкова В. В., Нелюбова В. В., Сумин А. В. Модифицированное вяжущее с использованием нанокристаллических компонентов для ячеистых композитов // Строительные материалы. 2013. № 2. С. 20–24.
3. Ибрагимов Р. А., Киямова Л. И. Микроструктура цементного камня, модифицированного углеродными нанотрубками // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18, № 5. С. 71–74.
4. Летенко Д. Г., Никитин В. А., Чарыков Н. А., Семенов К. Н., Пухаренко Ю. В. Получение углеродных наноструктур из отходов химических производств // Вестник гражданских инженеров. 2010. № 1 (22). С. 108–118.
5. Староверов В. Д. Структура и свойства наномодифицированного цементного камня: автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2009. 19 с.
6. Гаркави М. С., Некрасова С. А., Трошкина Е. А. Кинетика формирования контактов в наномодифицированных гипсовых материалах // Строительные материалы. 2013. № 2. С. 38–40.
7. Токарев Ю. В., Гинчицкий Е. О., Яковлев Г. И., Бурьянов А. Ф. Эффективность модификации гипсового вяжущего углеродными нанотрубками и добавками различной дисперсности // Строительные материалы. 2015. № 6. С. 84–87.
8. Изряднова О. В., Гордина А. Ф., Яковлев Г. И., Фишер Х.-Б. Регулирование морфологии кристаллогидратов в структуре гипсовой матрицы ультра- и нанодисперсными добавками // Известия КГАСУ. 2014. № 3. С. 108–112.
9. Гипсовые материалы и изделия. Производство и применение: справочник / под общ. ред. А. В. Ферронской. М.: АСВ, 2004. 485 с.
10. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В. С. Минеральные вяжущие вещества: технология и свойства. М.: АСВ, 2006. 368 с.
11. Khaliullin M. I., Rakhimov R. Z., Gayfullin A. R., Stoyanov O. V. Concretes based on no-clinker composite gypsum binder with enhanced water resistance and industrial waste // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18, № 1. С. 171–175.
12. Rubio-Avalos J. C., Manzano-Ramirez A., Luna-Barcenas J. G., Perezrobles J. F., Alonso-Guzman E. M., Contreras-Garcia M. E., Gonzales Hernandez J. Flexural behavior and Microstructure analysis of gypsum-SBR composite material // Mater. Lett. 2005. Vol. 59 (2–3). Pp. 230–233.
13. Colak A. Characteristics of acrylic latex-modified and partially epoxy-impregnated gypsum // Cement. Concrete. Res. 2001. Vol. 31. Pp. 1539–1547.
14. Kim S. Incombustibility, physic-mechanical properties and TVOC emission behavior of the gypsum-rice husk boards for wall and ceiling materials for construction // Industrial Crops and products. 2009. Vol. 29. Pp. 381–387.
15. Dalmay P., Smith A., Chotard T. Properties of cellulosic fiber reinforced plaster: influence of hemp or flax fibers on the properties of set gypsum // J. mater. sci. 2010. Vol. 45. Pp. 793–803.
16. Яковлев Г. И., Полянских (Маева) И. С., Токарев Ю. В., Гордина А. Ф. Оценка влияния ультрадисперсной пыли и углеродных наносистем на структуру и свойства гипсовых вяжущих // Интеллектуальные системы в производстве. 2013. № 1. С. 185–188.
17. Епифановский И. С., Пономарев А. Н. Модификация свойств полимерных материалов малыми концентрациями фуллероидов // Перспективные материалы. 2006. № 2. С. 15–18.
18. Матвеева Л. Ю., Кожухова М. И., Малиновкер В. М., Дмитриев М. Ю. К вопросу модифицирования полимерных композитов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2014. № 7 (186). С. 14–15.
19. Летенко Д. Г., Иванов А. С., Никитин В. А. Механизм переноса заряда в водных дисперсиях фуллероидных наночастиц (эффект «дополнительной проводимости») // Вестник Нижегородского университета. 2013. № 1-1. С. 112–117.

References

1. Ibragimov R. A., Kiyamova L. I. Vliyaniye uglerodnykh nanotrubok na fazovyy sostav tsementnogo kamnya [Influence of carbon nanotubes on the phase composition of cement stone]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta – Bulletin of the Technological University*, 2015, vol. 18, no. 7, pp. 211–214.
2. Pavlenko N. V., et al. Modifitsirovannoe vyazhushchee s ispol'zovaniem nanokristallicheskiykh komponentov dlya yacheistyykh kompozitov [Modified binder production using nanocrystalline components for cellular composites]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2013, no. 2, pp. 20–24.
3. Ibragimov R. A., Kiyamova L. I. Mikrostruktura tsementnogo kamnya, modifitsirovannogo uglerodnymi nanotrubkami [Microstructure of cement stone modified by carbon nanotubes]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta – Bulletin of the Technological University*, 2015, vol. 18, no. 5, pp. 71–74.
4. Letenko, D. G., et al. Poluchenie uglerodnykh nanostruktur iz otkhodov khimicheskikh proizvodstv [Synthesis of carbon nanostructures from waste products of chemical industry]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers*, 2010, no. 1(22), pp. 108–118.
5. Staroverov V. D. Struktura i svoystva nanomodifitsirovannogo tsementnogo kamnya. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [Structure and properties of nanomodified cement stone. Author's thesis of PhD in Sci. Tech. diss.]. St. Petersburg, 2009, 19 p.
6. Garkavi M. S., Nekrasova S. A., Troshkina E. A. Kinetika formirovaniya kontaktov v nanomodifitsirovannykh gipsovykh materialakh [Kinetics of contact formation in nanomodified gypsum materials]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2013, no. 2, pp. 38–40.
7. Tokarev Yu. V., Ginchitskiy E. O., Yakovlev G. I., Bur'yanov A. F. Ehffektivnost' modifikatsii gipsovogo vyazhushchego uglerodnymi nanotrubkami i dobavkami razlichnoy dispersnosti [Efficiency of modification of gypsum binder by carbon nanotubes and different additives to the dispersion]. *Stroitel'nye materialy – Building materials*, 2015, no. 6, pp. 84–87.
8. Izryadnova O. V., Gordina A. F., Yakovlev G. I., Fisher Kh. B. Regulirovaniye morfologii kristallogidratov struktury gipsovoy matritsy ul'tra- i nanodispersnyimi dobavkami [Regulation of the morphology of the crystalline structure of the gypsum matrix of ultra- and nanodispersed additives]. *Izvestiya KGASU – Bulletin of KGASU*, 2014, no. 3, pp. 108–112.
9. Ferronskaya A. V. Spravochnik. Gipsovye materialy i izdeliya (proizvodstvo i primeneniye) [Gypsum materials and products (production and application)]. Ed. by Ferronskaya A. V. Moscow, AVS Publ., 2004, 485 p.
10. Volzhenskiy A. V., Burov Yu. S., Kolokol'nikov V. S. Mineral'nye vyazhushchie veshchestva: tekhnologiya i svoystva [Mineral binders: technology and properties]. Moscow, Assotsiatsiya stroitel'nykh vuzov Publ., 2006, 368 p.
11. Khaliullin M. I., Rakhimov R. Z., Gayfullin A. R., Stoyanov O. V. Concretes based on no-clinker composite gypsum binder with enhanced water resistance and industrial waste. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta – Bulletin of Kazan Technological University*, 2015, vol. 18, no. 1, pp. 171–175.
12. Rubio-Avalos J. C., et al. Flexural behavior and microstructure analysis of gypsum-SBR composite material. *Mater. Lett.*, 2005, vol. 59 (2–3), pp. 230–233.
13. Colak A. Characteristics of acrylic latex-modified and partially epoxy-impregnated gypsum. *Cement. Concrete. Res.*, 2001, no. 31, pp. 1539–1547.
14. Kim S. Incombustibility, physic-mechanical properties and TVOC emission behavior of the gypsum-rice husk boards for wall and ceiling materials for construction. *Industrial Crops and Products*, 2009, no. 29, pp. 381–387.
15. Dalmay P., Smith A. and Chotard T. Properties of cellulosic fiber reinforced plaster: influence of hemp or flax fibers on the properties of set gypsum. *J. Mater. Sci.*, 2010, no. 45, pp. 793–803.
16. Yakovlev G. I., Polyanskikh I. S. (Maeva), Tokarev Yu. V., Gordina A. F. Otsenka vliyaniya ul'tradispersnoy pyli i uglerodnykh nanosistem na strukturu i svoystva gipsovykh vyazhushchikh [Evaluation of the effect of ultrafine dust and carbon nanosystems on the structure and properties of gypsum binders]. *Intellektual'nye sistemy v proizvodstve – Intelligent systems in production*, 2013, no. 1, pp. 185–188.
17. Epifanovskiy I. S., Ponomarev A. N. Modifikatsiya svoystv polimernykh materialov malymi kontsentratsiyami fulleroidov [Modification of properties of polymer materials in small concentrations fullerenes]. *Perspektivnye materialy – Promising materials*, 2006, no. 2, pp. 15–18.
18. Matveeva L. Yu., Kozhukhova M. I., Malinovker V. M., Dmitriev M. Yu. K voprosu modifitsirovaniya polimernykh kompozitov [To the issue of modification of polymer composites]. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka – Building materials, equipment, and technologies of XXI century*, 2014, no. 7 (186), pp. 14–15.
19. Letenko D. G., Ivanov A. S., Nikitin V. A. Mekhanizm perenosu zaryada v vodnykh dispersiyakh fulleroidnykh nanochastits (Ehffekt «dopolnitel'noy provodimosti») [Mechanism of charge transfer in aqueous dispersions of fulleroid nanoparticles (Effect of “additional conductivity”)]. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N. I. Lobachevskogo – Bulletin of Lobachevsky Nizhni Novgorod University*, 2013, no. 1 (1), pp. 112–117.