

УДК 666.9.017-022.532

#### **ВЛИЯНИЕ НАНОДОБАВОК НА ГИДРАТАЦИЮ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ**

Д-р техн. наук В. Н. Дерев'янку (ГВУЗ «ПГАСА»), канд. техн. наук А. Н. Гришко (ДГАЭУ),  
асп. В. Ю. Мороз (ГВУЗ «ПГАСА»)

#### **ВПЛИВ НАНОДОБАВОК НА ГІДРАТАЦІЮ ГІПСОВИХ В'ЯЖУЧИХ**

Д-р техн. наук В. М. Дерев'янку (ДВНЗ «ПДАБА»), канд. техн. наук Г. М. Гришко (ДДАЕУ),  
асп. В. Ю. Мороз (ДВНЗ «ПДАБА»)

#### **THE EFFECT OF NANOADDITIVES ON THE HYDRATION OF GYPSUM BINDING AGENTS**

**Dr. sc. sciences V. N. Derevianko, phd. techn. H. M. Hryshko, sciences pg.W. Yu. Moroz**

---

---

DOI: <https://doi.org/10.18664/1994-7852.178.2018.138994>

---

---

*В статье представлены результаты исследования направления наномодификации минеральных вяжущих веществ, содержащие механизмы структурообразования и процесс гидратации гипсовых вяжущих. Экспериментально установлено, что во время роста кристаллы частично прорастают друг в друга и образуют пространственную сеть, пронизывающую и связывающую весь гипсовый камень в единое целое, за счет чего происходит увеличение прочности на сжатие гипса до 30 %.*

***Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, полугидрат сульфата кальция, гипсовые вяжущие, наномодификаторы, гидратация, прочность.*

У статті подано результати дослідження процесів гідратації будівельного гіпсу в присутності вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Модифікація гіпсу багатощаровими ВНТ призводить до збільшення його міцності на стиск. Експериментально встановлено, що при вмісті нанотрубок 0,18 % спостерігається приріст міцності до 30 %. Хімічна функціоналізація поверхні вуглецевих нанотрубок сприяє зниженню седиментаційного ефекту, властивого наночастинкам, дає змогу більш рівномірно диспергувати наноструктуру по всьому об'єму модифікованого матеріалу і забезпечує хімічну взаємодію між нанотрубкою і матрицею речовини.

Методами квантово-хімічного аналізу підтверджується, що взаємодія молекули двоводного гіпсу з графеноподібною поверхнею є хімічним процесом. Підвищення міцності гіпсового композита, що містить ВНТ, обумовлене прискореним процесом кристалізації двоводного гіпсу поблизу графенової поверхні. Таким чином, можна припустити, що ВНТ є центрами кристалізації в гіпсовому композиті.

Аналіз мікроструктури зразків гіпсової композиції показав, що без модифікувальної добавки утворюється крихка структура гіпсових зразків зі значною кількістю пор. Можна, припустити, що нанодисперсні добавки ВНТ відіграють роль «центрів кристалізації», по поверхні яких відбувається структурування гіпсової матриці з досягненням підвищення міцності гіпсової композиції. Це пов'язано з тим, що під час росту кристали частково проростають одне в одне і утворюють просторову мережу, що пронизує і зв'язує весь гіпсовий камінь в єдине ціле.

**Ключові слова:** вуглецеві нанотрубки, напівгідрат сульфату кальцію, гіпсові в'язучі, наномодифікатори, гідратація, міцність.

*The results of investigation of hydration processes of gypsum with carbon nanomodifiers are presented in the article. Gypsum modification by multilamellar carbon nanotube (CNT) results in the improvement of its compression strength. Experiments proved that at the nanotubes content of 0,18 %, strength improvement by up to 30 % is observed. Chemical functionalization of carbon nanotube surface facilitates the reduction of the sedimentation effect inherent to the nanoparticles, enables more uniform nanostructure dispersion throughout the modified material volume and provides the chemical interaction between nanotubes and the substance matrix.*

*Quantum-chemical analysis methods confirm that the interaction of calcium sulfate dihydrate molecule with the dihydrate -like surface is the chemical process. The improvement of CNT-containing gypsum composite strength is due to the accelerated process of calcium sulfate dihydrate crystallization at the graphene surface. Therefore, it may be assumed that CNTs act as "crystallization nuclei" in the gypsum composite.*

*The analysis of the microstructure of gypsum composition samples showed that without the modifying additive, loose structure of the gypsum samples is formed with a significant number of pores. It may be assumed that nanodispersed CNT additives act as "crystallization nuclei" on the surface of which calcium sulfate matrix structuring occurs with the improvement of the gypsum composition structural characteristics. This is due to the fact that during growth, crystals partly penetrate into each other and form three-dimensional network permeating and incorporating the entire gypsum stone into a body.*

**Keywords:** carbon nanotubes, sulfate calcium hemihydrate, gypsum binder, nanomodifiers, hydration, strength.

**Введение.** В настоящее время нанотехнологии в строительном материальоведении находятся в стадии становления,

эмпирический материал начинает трансформироваться в научные концепции и алгоритмы. Успешное применение

нанодобавок в других отраслях побуждает проводить исследования по их влиянию на процессы гидратации минеральных вяжущих материалов. Одним из фактором влияния на процессы гидратации является избыточная поверхностная энергия на границе раздела фаз в системе «вяжущие – затворитель».

**Анализ последних исследований и публикаций.** Авторами работ [1-3] исследовано влияние основных факторов на гетерогенную нуклеацию и показано, что указанные факторы формируют три механизма влияния первичных наноматериалов на структурообразование материала.

Рассмотрены основные методы получения изолированных наночастиц, ультрадисперсных порошков и компактных нанокристаллических материалов. Подробно обсуждены размерные эффекты в изолированных наночастицах и компактных нанокристаллических материалах, показана важная роль границ раздела в формировании структуры и свойств наноматериалов. Проведен анализ модельных представлений, объясняющих особенности строения и свойства веществ в нанокристаллическом состоянии [1-3].

Также рассмотрены различные методы получения ультрадисперсных (нано-) материалов – механические, физические, химические, биологические. Обобщены современные представления об электрических, магнитных, тепловых, оптических, диффузионных, химических и механических свойствах наноматериалов [1]. Подчеркнута и продемонстрирована зависимость этих свойств от структуры материала и геометрических размеров наночастиц.

Поэтому исследования, направленные на изучение влияния и механизма процесса гидратации гипсовых вяжущих в присутствии наномодификаторов, являются актуальными.

**Определение цели и задач исследований.** Целью исследований есть изуче-

ние влияния нанодобавок на гидратацию гипсовых вяжущих. В процессе проведения исследования были поставлены следующие задачи: 1. Исследовать диспергацию модификатора в объеме вяжущего, его влияния на структуру и свойства. 2. Изучить влияние наномодификаторов на процесс гидратации гипсовых вяжущих.

**Основная часть исследования.** В наших исследованиях были использованы: углеродные наночастицы (УНЧ), углеродные нанотрубки (УНТ), функционализированные (УНТ-ОН, УНТ-СООН). Для повышения эффективности углеродных нанотрубок (УНТ) проводили химическую модификацию поверхности УНТ функциональными группами, например, гидроксильной или карбоксильной [4]. Карбоксилизация осуществлялась путем их взаимодействия с различными окислительными агентами [4-6] (соли хрома, марганца в высших степенях окисления, пероксид водорода). Для окисления УНТ гидроксильными группами применялся механохимический метод [7-8], который заключается в совместном помолу УНТ и щелочи в течение 60 минут.

При проведении исследований использовались образцы строительного гипса: контрольный, гипсовое вяжущее немодифицированное и модифицированное углеродными нанотрубками. За контрольный образец было принято гипсовое вяжущее с добавкой пластификатора поликарбоксилата П-11 научно-производственного предприятия «Макромер» (г. Владимир, Россия) (ПАВ) 0,4 %. Также в исследованиях был использован пластификатор Sika Retarder (Швейцария). Контроль приготовления суспензии проводился по таким показателям: устойчивость коллоидной системы (определение дзета-потенциала [9]), плотность суспензии, концентрация УНТ, вязкость.

На начальном этапе была исследована диспергация модификатора в объеме

вяжущего, его влияние на процесс гидратации, структуру и свойства.

Диспергацию проводили в среде: УНТ – вода. УНТ вводились в раствор

пластификатора и воды и обрабатывались с помощью ультразвука в дезинтеграторе. На рис. 1 приведена интегральная кривая осаждения.

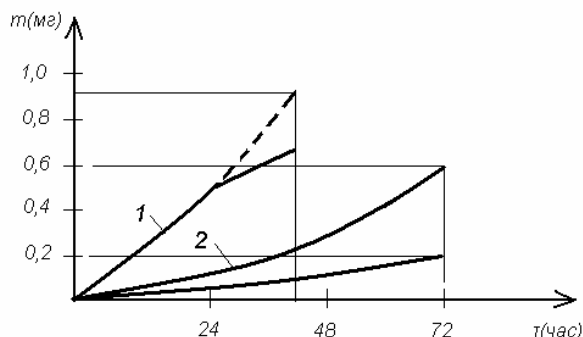


Рис.1. Интегральная кривая осаждения:

1 – УНТ – вода; 2 – УНТ – пластификатор – вода; 3 – УНТ-ОН – пластификатор – вода

Оценить качество полученного нанокompозита по коэффициенту однородности, неоднородности и т. д. довольно сложно. Использование дзета-потенциала или коэффициента проницаемости также не дает точного результата, а главное, не может быть экспресс-методом.

Влияние наномодификаторов на процесс гидратации гипсового вяжущего изучали, исследуя изменения температуры матрицы (гипс строительный + + вода + пластификатор + УНТ), тепловыделение, изменение pH, скорость структурообразования (переход  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [10-12].

Процессы, происходящие в модифицированной матрице, изучались с помощью определения реологических свойств гипсовой пасты, сроков схватывания, калориметрических исследований.

При проведении калориметрических исследований частицы полугидрата гипса затворялись водой и не перемешивались. При этом частицы исходного вяжущего, независимо от разбавления водой, разделены малыми промежутками, и вследствие затруднения диффузии в жидкой фазе переходящие в раствор ионы

не успевают переместиться на большие расстояния.

Калориметрический анализ, который проводился при температуре  $21^\circ\text{C}$ , подтверждает, что при введении УНТ происходит ускорение реакции гидратации по сравнению с гипсовым вяжущим без добавок (рис. 2, 3). Это связано с интенсивной кристаллизацией  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  за счет введения наномодификатора с большой удельной поверхностью и высокой реакционной способностью.

Результаты исследования интенсивности (рис. 2, 3) гидратации полуводного гипса, модифицированного УНТ, свидетельствуют о возможности придания материалу необходимых свойств путем регулирования и управления технологическими процессами его твердения.

Анализ структуры модифицированного вяжущего не дает возможности установки закономерности влияния наномодификатора, хотя на электронных микрофотографиях заметны изменения (рис. 4). При этом анализ микроструктуры образцов (рис. 4) гипсовой композиции показал, что введение модификатора способствует уплотнению структуры (рис. 4, б, в).

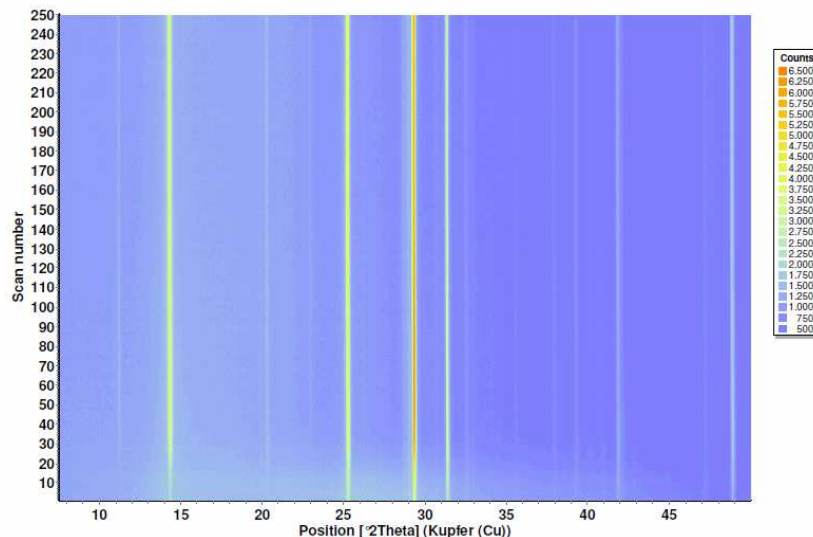


Рис. 2. Интенсивность в процессе гидратации полуводного гипса с добавкой пластификатора полиакрилата П-11

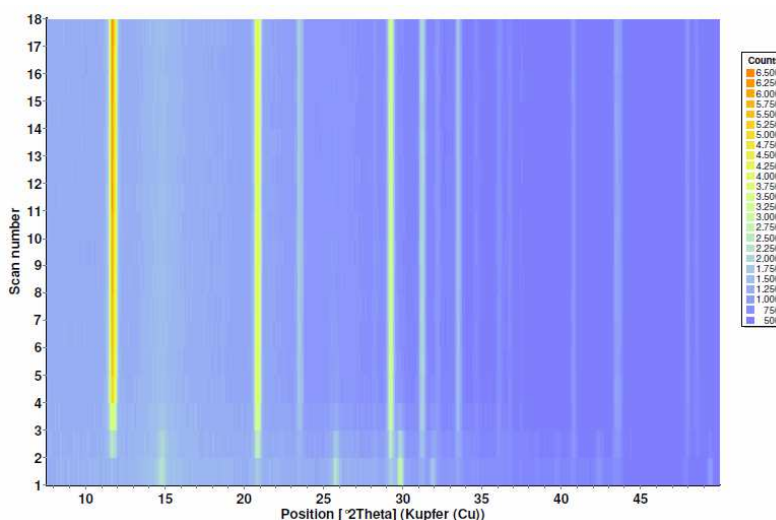


Рис. 3. Интенсивность в процессе гидратации полуводного гипса с добавкой пластификатора полиакрилата П-11, модифицированного УНТ

Проведенные исследования по определению предела прочности на изгиб и на сжатие образцов-балочек в возрасте двух часов показывают, что с увеличением содержания нанодобавки происходит повышение прочностных характеристик композиционного материала (см. таблицу).

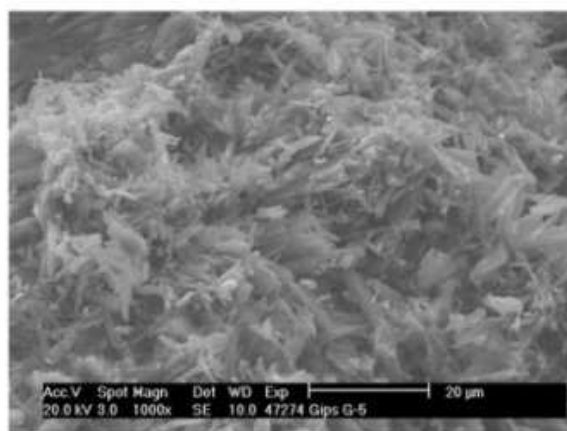
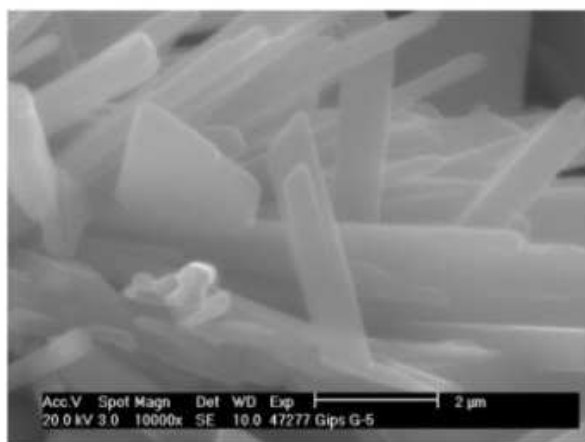
По прочностным показаниям наблюдается увеличение до 30 % при содержании модификатора 0,18 %. Водостойкость:

коэффициент размягчения – 0,3 до 0,5–0,6 в среднем.

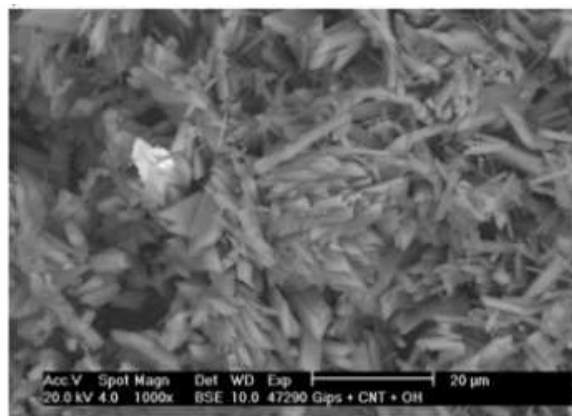
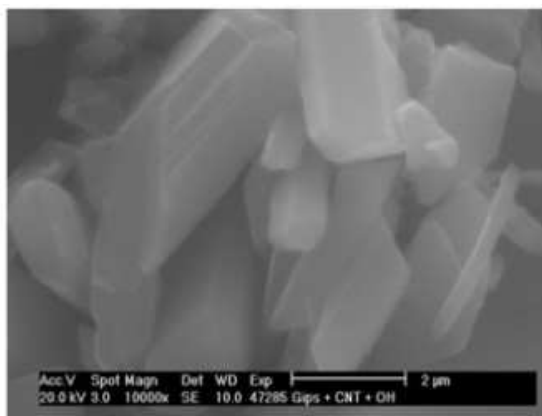
По утверждению А. А. Плугина и Х.-Б. Фишера [13], в твердении минеральных вяжущих прочность и водостойкость структуры обеспечивается сильным электростатическим притяжением двойных электрических слоев частиц. При введении в гипс минеральной добавки с отрицательным электрическим поверхностным зарядом и

электроповерхностным потенциалом кристаллы двуводного гипса растут от

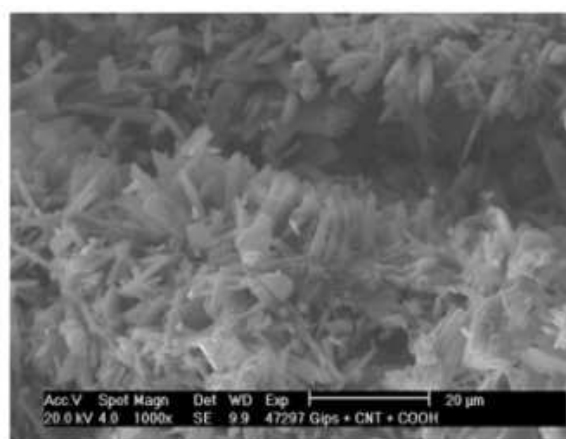
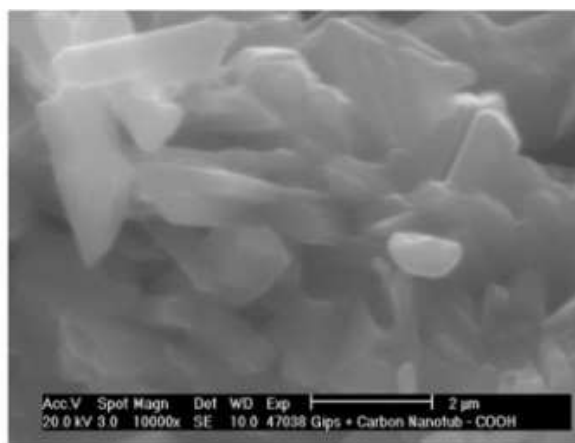
поверхности частиц. Это обеспечивает дополнительное повышение водостойкости.



а



б



в

Рис. 4. Микрофотографии гипсовой композиции:  
а – без добавления УНТ; б – с добавлением УНТ-ОН; в – с добавлением УНТ-СООН

Таблица

Свойства гипсового вяжущего, модифицированного многослойными углеродными нанотрубками с функциональными группами

№ п/п	% ПАВ	% УНТ	В/Г, %	Сроки схватывания, мин		Прочность, МПа		Коэффициент размягчения
				начало	конец	сжатие	изгиб	
<b>– COOH</b>								
1	0,4	–	58	16	24	5,5	3,2	0,35
2	0,4	0,015	58	9	13	8,0	3,85	0,55
3	0,4	0,035	58	8	13	8,1	3,6	0,52
4	0,4	0,09	58	8	12	8,45	3,95	0,6
5	0,4	0,18	58	11	17	7,86	3,6	0,45
<b>– OH</b>								
1	0,4	–	58	16	24	4,6	2,1	0,3
2	0,4	0,015	58	9	13	5,6	2,2	0,33
3	0,4	0,035	58	8	13	5,9	2,2	0,37

Методами квантово-химического анализа подтверждается взаимодействие молекулы двуводного гипса с графеноподобной поверхностью (рис. 5).

Проведенный расчет взаимодействия молекулы двуводного гипсового вяжущего

с поверхностью УНТ показал, что через ион кальция молекула склонна к химическому взаимодействию с поверхностью в результате перекрывания валентных 3p орбиталей  $Ca^{2+}$  и 2p орбиталей углерода [14] (рис. 5).

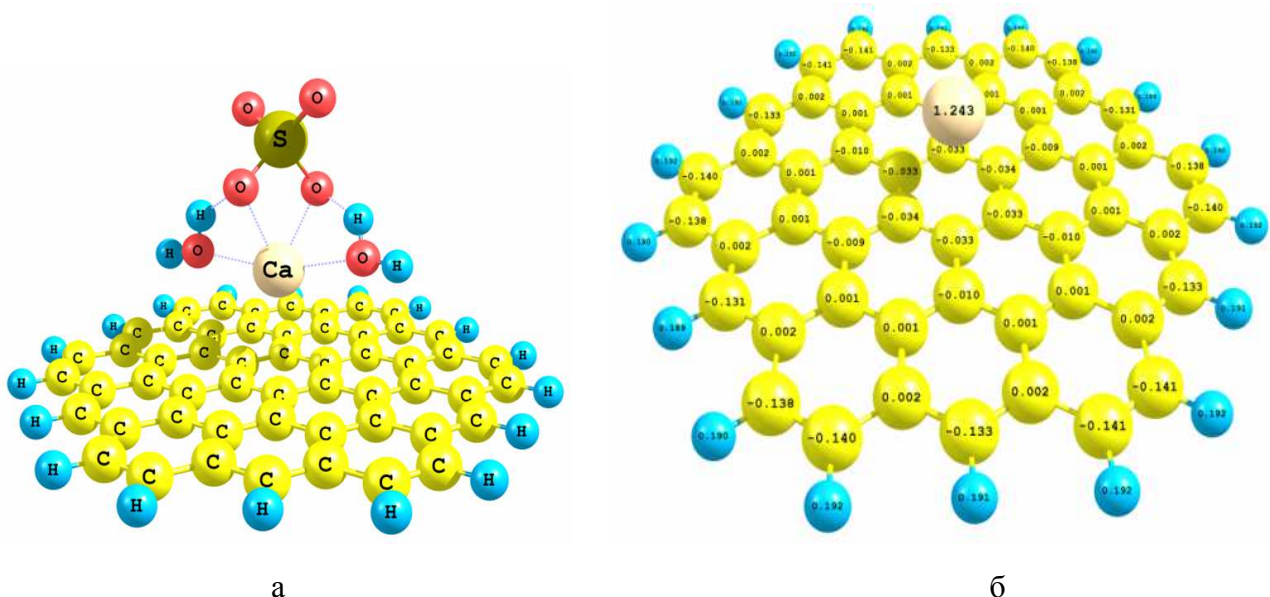


Рис. 5. Модельные фрагменты поверхности УНТ, взаимодействующие: с молекулой гипса (а); ионом  $Ca^{2+}$  (б)

На основе проведенных расчетов установлено, что при химическом взаимодействии молекулы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с графеноподобной поверхностью значительно изменяется заряд иона  $\text{Ca}^{2+}$  (около 17 % по сравнению с исходным), а заряды остальных атомов изменяются не более чем на 2 %. Это позволяет сделать вывод о незначительном изменении химической активности периферийных атомов молекулы, участвующих в межмолекулярных взаимодействиях в кристалле двуводного гипса. Поэтому повышение прочностных показателей гипсового вяжущего, модифицированного УНТ, происходит в результате ускорения процессов кристаллизации двуводного гипса вблизи графеновой поверхности.

**Выводы.** Модифицирование гипса многослойными УНТ приводит к увеличению его прочности на сжатие. Экспериментально установлено, что при содержании нанотрубок 0,18 % наблюдается прирост прочности до 30 %.

Химическая функционализация поверхности углеродных нанотрубок способствует снижению седиментационного эффекта, присущего наночастицам, позволяет более равномерно диспергировать наноструктуры по всему объему модифицируемого материала и обеспечивает химическое взаимодействие между нанотрубкой и матрицей вещества.

Методами квантово-химического анализа подтверждается, что взаимодей-

ствие молекулы двуводного гипса с графеноподобной поверхностью является химическим процессом. Повышение прочности гипсового композита, содержащего УНТ, обусловлено ускоренным процессом кристаллизации двуводного гипса вблизи графеновой поверхности. Таким образом, можно предположить, что УНТ являются центрами кристаллизации в гипсовом композите.

Исходя из данных калориметрических исследований, при введении УНТ интенсифицируется процесс гидратации, наблюдается более полный переход полуводного гипса в двуводный, обеспечивается повышение физико-механических показателей гипсовой матрицы.

Анализ микроструктуры образцов гипсовой композиции показал, что без модифицирующей добавки образуется рыхлая структура гипсовых образцов со значительным количеством пор.

Возможно предположить, что нанодисперсные добавки УНТ играют роль «центров кристаллизации», по поверхности которых происходит структурирование гипсовой матрицы с достижением повышения прочностных характеристик гипсовой композиции. Это связано с тем, что во время роста кристаллы частично прорастают друг в друга и образуют пространственную сеть, пронизывающую и связывающую весь гипсовый камень в единое целое.

### *Список использованных источников*

1. Cheng, C. Functional graphene nanomaterials based architectures: biointeractions, fabrications, and emerging biological applications [Text] / Chong Cheng, Shuang Li, Arne Thomas, Nicholas A. Kotov, Rainer Haag // *Chemical Reviews*. – 2017. – Vol. 117 (3). – Iss. 3. – P. 1826-1914.
2. Kang, J. Solution-Based Processing of Monodisperse Two-Dimensional Nanomaterials [Text] / Jooheon Kang, Vinod K. Sangwan, Joshua D. Wood, Mark C. Hersam // *Accounts of Chemical Research*. – 2017. – Vol. 50. – Iss. 4. – P. 943-951.
3. Петренко, Д. Б. Модифицированный метод Боэма для определения гидроксильных групп в углеродных нанотрубках [Электронный ресурс] / Д. Б. Петренко // *Электронный журнал «Вестник Московского государственного областного университета»*. Химия. – 2012. – № 1. – Режим доступа : [www.evestnik-mgou.ru](http://www.evestnik-mgou.ru).



4. Хабаческу, В. Н. Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных [Текст] / В. Н. Хабаческу; пер. с англ. Е. Э. Григорьевой // Успехи химии. – 2011. – № 80(8). – С. 739-760.
5. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками [Текст] / Г. И. Яковлев, Г. Н. Первушин, А. Корженко [и др.] // Строительные материалы. – М., 2011. – № 2. – С. 47-51.
6. Бадамшина, Э. Р. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием [Текст] / Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурова, Я. И. Эстрин // Успехи химии. – 2010. – № 79 (11). – С. 1028-1064.
7. Юдович, М. Е. Поверхностно-активные свойства наномодифицированных пластификаторов [Текст] / М. Е. Юдович, А. Н. Пономарев, С. И. Гареев // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 2-3.
8. Morsy, M. Synthesis and characterization of thermally stable carbon nano-tubes using ARC-Discharge technique [Text] / M. Morsy, S.A. Elkhodary, S.S. Shebl // Строительные материалы: Reports of the V International conference «Nanotechnology for Green and Sustainable Construction», March 23 - 25, Cairo. – 2012. – № 2. – С. 44-47.
9. Чумак, А. Г. Структура и свойства композиционного материала на основе гипсового вяжущего и углеродных нанотрубок [Электронный ресурс] / А. Г. Чумак // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – М. : ЦНТ «Наностроительство», 2013. – № 2. – С. 24-34. – Режим доступа : <http://www.nanobuild.ru>.
10. Carbone, M. Kinetics of gypsum dehydration at reduced pressure: an energy dispersive X-ray diffraction study [Text] / M. Carbone, P. Ballirano, R. Caminiti // European Journal of Mineralogy. – 2008. – Vol. 20. – №. 4. – P. 621–627.
11. A crystallographic study of the low-temperature dehydration products of gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : hemihydrate  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , and  $\gamma\text{-CaSO}_4$  / G. A. Lager, Th. Armruster, F. J. Rotella, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks // American Mineralogist. – 1984. – Vol. 69. – P. 910–918.
12. Бушуев, Н. Н. О структурных особенностях  $\text{CaSO}_4$  [Текст] / Н. Н. Бушуев // Доклады Академии Наук СССР. Раздел «Кристаллография». – 1980. – Т. 255. – № 5. – С. 1104-1109.
13. Plugin, A A., Plugin O. A., Fisher H.-B., Shabanova G.N. Increase of gypsum waterresistance by mineral additives : Weimarer Gipstagung, 30-31 Marz 2011, Wiemar, Bundersrepublik Deutschland: Tagungsbericht. – Weimar: F.A. Finger-Institut fur Baustoffkunde, Bauhaus-Universitat Weimar, 2011 - N P21. – P.435-443.
14. Reshetnyak, V. V., Vaganov, V. E., Petrunin S. Y., Chumak A. G., Popov M.Yu., Interaction of calcium ions with carcass carbon structures. J. Construction, Materials Science, Mechanical Engineering 2013; 67:261–266.

---

Дерев'янюк Віктор Миколайович, д-р техн. наук, професор кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій Державного вищого навчального закладу «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури». Тел. +38 (0562) 47-16-22. E-mail: [derev@mail.pgasa.dp.ua](mailto:derev@mail.pgasa.dp.ua).

Гришко Ганна Миколаївна, канд. техн. наук, доцент кафедри експлуатації гідромеліоративних систем і технології будівництва Дніпропетровського державного аграрно-економічного університету. Тел. +38 (0562) 713-51-37. E-mail: [gryshko.anna0101@gmail.com](mailto:gryshko.anna0101@gmail.com).

Мороз Володимир Юрійович, аспірант кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Державного вищого навчального закладу «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури». Тел. +38 (0562) 47-16-22. E-mail: [Morozdnipro@ukr.net](mailto:Morozdnipro@ukr.net).

Дерев'янюк Віктор Николаевич, д-р техн. наук, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Государственного высшего учебного заведения «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры». Тел. +38(0562) 47-16-22. E-mail: [derev@mail.pgasa.dp.ua](mailto:derev@mail.pgasa.dp.ua).

---

Гришко Анна Николаевна, канд. техн. наук, доцент кафедры эксплуатации гидромелиоративных систем и технологии строительства Днепропетровского государственного аграрно-экономического университета. Тел. +38(0562) 713-51-37. E-mail: gryshko.anna0101@gmail.com.

Мороз Владимир Юриевич, аспирант кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Государственного высшего учебного заведения «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры». Тел. +38(0562) 47-16-22. E-mail: Morozdnipro@ukr.net.

Derevianko Viktor Mykolaevich, Doct. of techn. Sciences, professor department of technology of construction materials, products and designs, State Institution of Higher Education “Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture”. Tel. +38 (0562) 47-16-22. E-mail: derev@mail.pgasa.dp.ua.

Hryshko Hanna Mykolayvna, Cand. of techn. Sciences, department of operation of hydromelioration systems and construction technology, Dnipropetrovsk State Agrarian-Economic University. Tel. +38 (0562) 713-51-37. E-mail: gryshko.anna0101@gmail.com.

Moroz Wladimir Yurievich, Postgraduate student, department of technology of construction materials, products and designs, State Institution of Higher Education “Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture”. Tel. +38 (0562) 47-16-22. E-mail: Morozdnipro@ukr.net.

Статтю прийнято 15.03.2018 р.

---

---