

УДК 553.635.1:666.913.2

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ГИПСА

Гришкова В. И.¹, Капора Л. Л.¹, Яковишин Л. А.²

¹*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского», Симферополь, Россия*

²*ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь, Россия
E-mail: vladgri@ukr.net*

Проведено тестирование широкого ряда органических кислот (монокарбоновых, дикарбоновых, оксикислот, ненасыщенных карбоновых кислот, ароматических карбоновых кислот, ароматических оксикислот) на их способность замедлить процесс отверждения гипса. Активность в отношении замедления процесса отверждения гипса показали лимонная и рацемическая яблочная кислоты. Изучено влияние рН среды на процесс отверждения в присутствии лимонной кислоты. Показано, что эффективность ингибирующего действия лимонной кислоты в два раза выше, чем яблочной. Установлено, что тризамещенная соль лимонной кислоты (рН~7) более активна, чем сама лимонная кислота, однако дальнейшее повышение рН до 12 ведет к снижению активности и снижению прочностных характеристик гипсовых отливок.

Ключевые слова: вяжущие материалы, гипс, органические кислоты, лимонная кислота, яблочная кислота.

ВВЕДЕНИЕ

Гипсовые вяжущие широко применяются в строительной и архитектурной областях [1–4]. Необходимость повышения качества гипсовой продукции, ее прочности, водостойкости, а так же улучшения условий ее формования и обработки ставит новые задачи по совершенствованию существующих технологий и по разработке новых добавок при получении гипсовых вяжущих, что способствует производству дешевых, безопасных, качественных и долговечных материалов [5].

Целью работы явилось изучение процесса отверждения гипса в присутствии различных модификаторов. Лимонная кислота представляет собой хорошо известный и широко используемый замедлитель отверждения гипса [6]. К настоящему времени значительно меньше информации имеется о влиянии других органических кислот и их солей на процессы отверждения гипса. Поэтому задачи исследования были следующие – тестирование широкого ряда органических кислот (монокарбоновых, дикарбоновых, оксикислот, непредельных карбоновых кислот, ароматических карбоновых кислот, ароматических оксикислот) на их способность замедлять отверждение гипса, изучение влияния величины рН среды на процесс отверждения в присутствии органических кислот и изучение прочностных характеристик гипса при использовании различных добавок.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе были использованы следующие вещества и реактивы: гипс строительный (β -полугидрат, марка Г-5), дистиллированная вода, кислоты: лимонная (о.с.ч.), D-винная (х.ч.), яблочная (рацемическая) (ч.), бензойная (ч.д.а.), орто-фталевая (ч.), терефталевая (ч.), салициловая (ч.), коричная (ч.д.а.), щавелевая (ч.), муравьиная (ч.), уксусная (х.ч.), малоновая (ч.), янтарная (ч.), азелаиновая (ч.), малеиновая (ч.д.а.), фумаровая (ч.д.а.), молочная (тех.).

В работе использовались 0,1, 0,05 и 0,025 М водные растворы кислот. Для отверждения гипса навески по 2 грамма тщательно перемешивались в течении 30 секунд в ступке (на 20 мл) с 1,3 мл дистиллированной воды или исследуемого раствора. Полученная масса выливалась на лавсановую подложку, и наблюдался процесс отверждения. Момент помутнения глянцевого поверхности гипсовой массы фиксировался как время начала схватывания. Время окончательного отверждения фиксировали по отсутствию механических деформаций образцов при надавливании стеклянной палочкой. Механические свойства образцов определялись на приборе для определения прочности гипса на изгиб и сжатие МИИ-100.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первым шагом работы явилось тестирование широкого ряда органических кислот на их способность замедлять отверждение гипсового теста. Так в концентрации 0,05 М (эффективная концентрация для лимонной кислоты) [6] были опробованы монокарбоновые кислоты: муравьиная и уксусная; дикарбоновые кислоты: щавелевая, малоновая, янтарная, азелаиновая; неопределенные дикарбоновые кислоты: малоновая и фумаровая; оксикислоты: молочная, рац-яблочная, D-винная, лимонная. Тестировался и ряд ароматических кислот: бензойная, орто- и пара-фталевые, а так же ароматическая оксикислота – салициловая и неопределенная карбоновая кислота с ароматическим ядром в боковой цепи – коричная. Вышеперечисленные кислоты за исключением лимонной и рацемической яблочной показали полное отсутствие способности замедлять отверждение гипса. Данные о структуре и эффекте действия приведены в таблице 1.

Как видно из данных таблицы, активность в отношении замедления процесса отверждения гипса из протестированного ряда кислот проявили лишь лимонная и яблочная кислоты. Представляется несколько неожиданным, что D-винная кислота (в диапазоне концентраций 0,1–0,025 М) не показала никакой активности, тогда как в литературе сообщалось о ее замедляющем действии [6].

Таблица 1

Сравнительная качественная оценка активности замедляющего действия органических кислот (в концентрации 0,05 М) на процесс отверждения гипса

Кислота	Структурная формула	Наличие замедляющего действия, (+/-)
муравьиная	HCOOH	–
уксусная	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	–
щавелевая	HOOC-COOH	–
малоновая	HOOC-CH-COOH	–
янтарная	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	–
азелаиновая	$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$	–
малеиновая	HOOC-CH=CH-COOH	–
фумаровая	HOOC-CH=CH-COOH	–
молочная	$\text{CH}_3\text{CH(OH)-COOH}$	–
<i>D</i> -винная	$\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$	–
<i>рац</i> -яблочная	$\text{HOOC-CH(OH)-CH}_2\text{-COOH}$	+
лимонная	$\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH)(COOH)-CH}_2\text{-COOH}$	+
бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	–
салициловая	<i>o</i> - $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	–
фталевая	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	–
терефталевая	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	–
коричная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-COOH}$	–

Следующим этапом работы была сравнительная оценка эффективности действия рацемической яблочной и лимонной кислот. Влияние этих кислот на процесс отверждения гипса мы исследовали в двух концентрациях: 0,05 М и 0,025 М. Как показали результаты, представленные в таблице 2, время начала и окончания отверждения для лимонной кислоты примерно в 2 раза больше, чем для яблочной. Следовательно, эффективность лимонной кислоты как замедлителя в 2 раза выше, чем яблочной.

Таблица 2

Сравнительная активность лимонной и яблочной кислот в качестве замедлителей отверждения гипса

Замедлитель (концентрация, моль/л)	Время начала отверждения, мин.	Время окончания отверждения, мин.
–	5	20
Лимонная кислота (0,05 М)	45	140
<i>рац</i> -Яблочная кислота (0,05 М)	30	90
Лимонная кислота (0,025 М)	35	120
<i>рац</i> -Яблочная кислота (0,025 М)	15	70

Основываясь на этих результатах, дальше в работе исследовалась лимонная кислота, а именно влияние рН среды и концентрации кислоты. Влияние величины рН раствора изучалось следующим образом: брался исходный раствор лимонной кислоты (рН~2) и порционно подвергался нейтрализации бикарбонатом натрия до рН~7. Далее избыток карбоната натрия поднимал величину рН до 9, а гидроксид натрия до 12. Результаты этого эксперимента представлены в таблице 3 и на рисунке 1.

Таблица 3

Влияние величины рН на время отверждения гипса

рН	Время начала отверждения, мин.	Время окончания отверждения, мин.
2	40	130
7	120	260
9	25	70
12	15	40

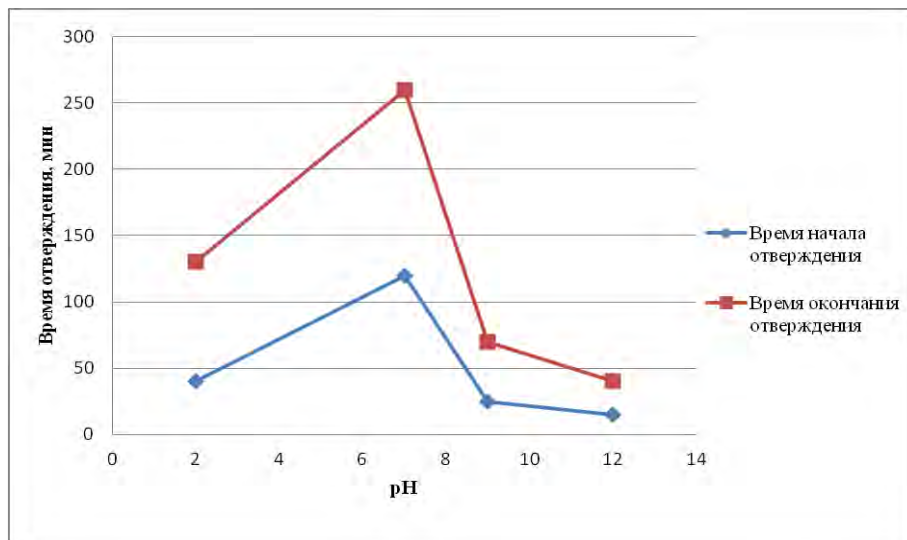


Рис. 1. Влияние величины рН на время отверждения гипса.

Из этого эксперимента стало понятно, что тризамещенная соль лимонной кислоты (рН~7) заметно активнее самой лимонной кислоты. Однако дальнейшее повышение значения рН до 12 привело к убыванию активности. Очевидно, это связано с наличием дополнительных электролитов, которые лишь ускоряют процесс отверждения гипса [6]. Кроме того, было замечено, что механическая прочность отвержденных в щелочных условиях образцов заметно ниже прочности образцов, в которых раствор-затворитель имел кислую или нейтральную реакцию среды.

Исходя из этих результатов стало понятно, что дальнейшее изучение солей лимонной кислоты представляет наибольший практический интерес.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено исследование широкого ряда органических кислот и обнаружено, что способность замедлять отверждение гипса обладают рацемическая яблочная и лимонная кислоты, причем лимонная кислота вдвое активнее яблочной.
2. Изучено влияние pH и концентрации лимонной кислоты на замедление отверждения гипса и найдено, что наиболее эффективное действие достигается при значениях pH близких к нейтральным.

Список литературы

1. Бутт Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов: учебник для вузов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
2. Попов К. Н. Строительные материалы и изделия: учебник для вузов / К. Н. Попов, М. Б. Каддо. – М.: Высшая школа, 2005. – 438 с.
3. Пашенко А. А. Вяжущие материалы / А. А. Пашенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская – Киев: Вища школа, 1985. – 440 с.
4. Байер В. Е. Архитектурное материаловедение / В. Е. Байер. – М.: Архитектура С, 2006. – 264 с.
5. Сулименко Л. М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе: учебник для вузов / Л. М. Сулименко. – М.: Высшая школа, 2005. – 334 с.
6. Пустовгар А. П. Замедлители схватывания для сухих строительных смесей на основе полуводного гипса / А. П. Пустовгар // Baltimix 2012, (Рязань, 21–23 августа 2012 г.): Тезисы докл. – С. 9–10.

EFFECT OF ORGANIC ACIDS ON THE PROCESS OF GYPSUM CURING

Grishkovets V. I.¹, Kapora L. L.¹Yakovishin L. A.²

¹*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia*

²*Sevastopol State University, Sevastopol, Russia*

E-mail: vladgri@ukr.net

The aim of the work was to study the curing process of the gypsum in the presence of various modifiers. The paper was held testing wide range of organic acids (monocarboxylic, dicarboxylic, hydroxy acids, unsaturated carboxylic acids, aromatic carboxylic acids, aromatic oxoacids) for their ability to slow down the curing plaster, studied the influence of the pH of the medium on the curing process in the presence of organic acids and strength characteristics of the plaster by using different additives.

Activity against slow curing process of gypsum from a wide number of acids tested showed only racemic malic and citric acid. Effectively inhibit the action of citric acid was two times higher than for malic acid.

It is shown that trisubstituted salt of citric acid (~ pH 7) very much active than citric acid. However, further increasing the pH to 12 led to a decrease in activity and a decrease in strength characteristics of plaster casts.

Keywords: binders, gypsum, organic acids, citric acid, malic acid.

References

1. Butt Yu. M., Sychev M. M., Tamashev V. V., *Chemical technology of knitting materials: the textbook for high schools*, 472 p. (High school, Moscow, 1980). (In Russ.)
2. Popov K. N., Kaddo M. B., *Building materials and products: a textbook for high schools*, 438 p. (High school, Moscow, 2005). (In Russ.)
3. Paschenko A. A., Serbin V. P., Starchevskaya E. A., *Cementing materials*, 440 p. (High school, Kiev, 1985). (In Russ.)
4. Bayer V. E., *Architectural Materials*, 264 p. (Architecture, Moscow, 2006). (In Russ.)
5. Sulimenko L. M., *The technology of mineral binding materials and products based on them: a textbook for high schools*, 334 p. (High school, Moscow, 2005). (In Russ.)
6. Pustovgar A. P., Retarder for dry construction mixtures on the basis of plaster, Baltimix 2012, P. 9–10. (Ryazan, 21–23 August 2012). (In Russ.)