

УДК 666.913.2

DOI 10.29039/2413-1725-2023-9-1-279-284

ВЛИЯНИЕ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ГИПСА

Гришковец В. И.¹, Чистотин Д. И.¹, Яковишин Л. А.², Корж Е. Н.²

¹*Институт биохимических технологий, экологии и фармации (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*

Изучена концентрационная зависимость ингибирующего действия рацемической яблочной кислоты на процесс отверждения гипса. Проведено сравнение активности яблочной кислоты с ранее исследованной нами лимонной кислотой, которая широко используется в качестве замедлителя в промышленно выпускаемых гипсовых составах. Показано, что оптимальный диапазон концентраций рабочих растворов яблочной кислоты составляет 0,00165–0,0125 М (0,02–0,17 %) без потери механической прочности отливок, но ингибирующее действие яблочной кислоты в 1,5–2 раза слабее лимонной кислоты.

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

ВВЕДЕНИЕ

Ранее уже сообщалось о практическом использовании яблочной кислоты в качестве добавки к гипсу, регулирующей скорость его отверждения [1]. В этом направлении был проведен и ряд научных исследований. Так, в работе [2] с использованием методов изотермической кондуктивной калориметрии и сканирующей электронной микроскопии изучалось влияние яблочной и лимонной кислот на процесс отверждения гипса. Авторами было установлено, что введение кислот коренным образом изменяет механизм реакции гидратации полуводного гипса и морфологию образующихся кристаллов гипса. Кислоты действовали как замедлители схватывания и как модификаторы микроструктуры, образуя компактные кристаллы с более высокой прочностью.

В работе [3] детально исследовано влияние яблочной и лимонной кислот на кристаллизацию гипса совместным использованием методов акустической эмиссии и электропроводности. В этой работе показано наличие поверхностной адсорбции этих карбоновых кислот на твердых поверхностях кристаллов гипса, что, по мнению авторов, и обеспечивает ингибирующее действие.

В настоящей работе исследовано влияние яблочной кислоты на процесс отверждения гипса. Хотя ранее мы и сообщали предварительные данные об использовании яблочной кислоты для замедления схватывания гипсовой массы [4], однако систематического исследования этого процесса и сравнение эффективности действия яблочной кислоты с лимонной не проводилось. Поэтому целью

исследования явилось изучение концентрационной зависимости ингибирующего действия яблочной кислоты на процесс отверждения гипса и сравнение активности яблочной кислоты с ранее изученной нами лимонной кислотой [4] в широком диапазоне концентраций.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовались вещества: строительный гипс марки Г5, рацемическая яблочная кислота ($C_4H_6O_5$, $M=134,1$ г/моль) и лимонная кислота ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, $M=210,1$ г/моль). В ходе работы использовали исходные 0,05 М растворы кислот. Путем последовательного разбавления дистиллированной водой были получены растворы следующих молярностей: 0,025; 0,0125; 0,0062; 0,0031; 0,0016; 0,0008; 0,0004 и 0,0002 М.

Для приготовления исходного 0,05 М раствора яблочной кислоты к 0,067 г кислоты добавляли 10 мл дистиллированной воды и перемешивали до полного растворения. Для приготовления исходного 0,05 М раствора лимонной кислоты к 0,105 г кислоты добавляли 10 мл дистиллированной воды и перемешивали до полного растворения. Растворы других концентраций получены последовательным разбавлением исходных растворов в два раза дистиллированной водой.

Для получения отвержденных гипсовых образцов брали навески гипса по 2,0 г к которым добавляли по 1,3 мл исследуемых растворов каждой из кислот в разных концентрациях. Смесь интенсивно перемешивали в ступке с помощью пестика в течение 10 с. Получившуюся гипсовую массу переносили на подложку и фиксировали время начала и окончания отверждения образца. Момент помутнения глянцевого покрытия гипсовой смеси отмечали как начало процесса отверждения. Время окончательного отверждения определялось в момент, когда образец перестает деформироваться при надавливании стеклянной палочкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение ингибирующего действия рацемической яблочной кислоты проводилось по описанной нами ранее методике [4], заключающейся в быстром замешивании гипса с водой или растворами исследуемого модификатора с убывающей концентрацией (в весовой пропорции гипс/раствор – 1/0,65). Время начала процесса схватывания определялось по исчезновению глянцевого блеска исходной гипсовой массы, а время окончания отверждения как момент потери пластичности при надавливании на гипсовую массу твердым (металлическим или стеклянным) предметом.

Исследовался диапазон молярных концентраций водных растворов рацемической яблочной кислоты от 0,05 М до 0,0002 М. В том же диапазоне концентраций для сравнения ингибирующего действия одновременно тестировался и раствор ранее изученной лимонной кислоты. Концентрации исследованных растворов уменьшались с шагом 1/2, что позволяло достаточно уверенно проследить зависимость ингибирующего действия от концентрации ингибитора. Нижний предел концентрации растворов (0,0002 М) определялся по практическому

ВЛИЯНИЕ ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ГИПСА

исчезновению эффекта ингибирования. Полученные результаты приведены в таблице 1 и на рисунках 1 и 2.

Таблица 1

Ингибирующее действие растворов рацемической яблочной и лимонной кислот на процесс отверждения гипса

Концентрация С (моль/л)	Начало отверждения (мин)		Окончание отверждения (мин)	
	Яблочная кислота	Лимонная кислота	Яблочная кислота	Лимонная кислота
0,0500	85	120	220	200
0,0250	46	110	130	150
0,0125	40	100	104	140
0,0063	35	90	67	120
0,0031	29	58	59	80
0,0016	19	30	42	56
0,0008	10	8	30	28
0,0004	7	6	23	21
0,0002	7	6	17	16
0,0000	6	6	15	15

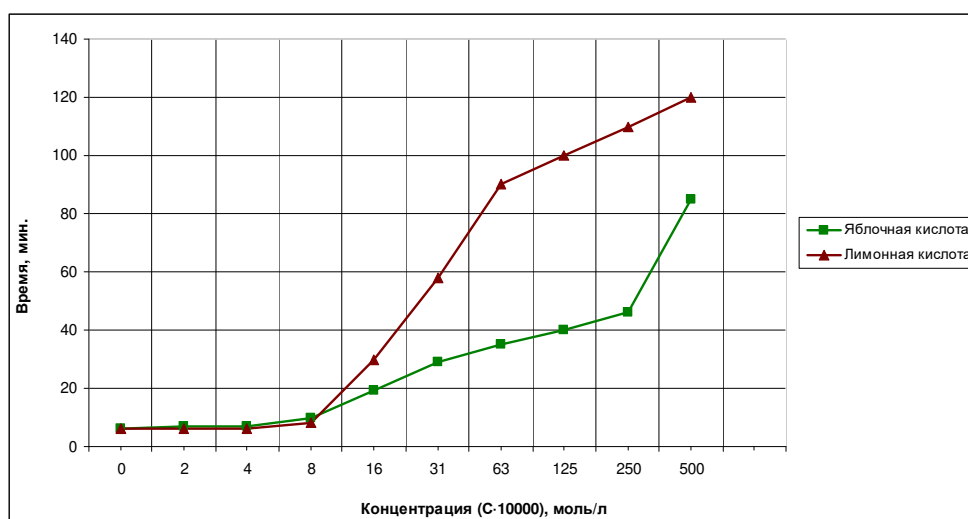


Рис. 1. Влияние рацемической яблочной и лимонной кислот на время начала отверждения гипса.

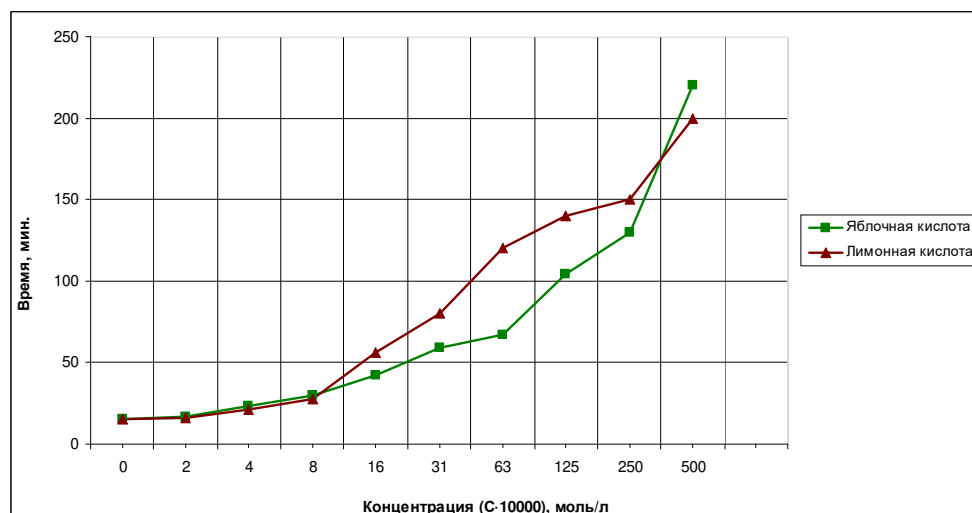


Рис. 2. Влияние рацемической яблочной и лимонной кислот на время окончания отверждения гипса.

Анализ полученных результатов показывает, что заметное ингибирующее действие как яблочной, так и лимонной кислот проявляется при очень низких концентрациях – уже от $0,0008$ М и выше, при этом лимонная кислота проявляет большую ингибирующую активность. Сравнение времен начала и окончания отверждения показывает, что ингибирующее действие яблочной кислоты несколько слабее лимонной, однако все равно существенно с практической точки зрения. А именно время начала отверждения гипса составляет 6–7 минут без ингибиторов и 19–85 минут с растворами яблочной кислоты ($0,0016$ – $0,05$ М). Для лимонной кислоты в этом же диапазоне концентраций время начала отверждения находится в диапазоне 30–120 минут. Времена окончания отверждения для яблочной и лимонной кислот еще менее разнятся и составляют от 42 до 220 минут для яблочной кислоты (в диапазоне $0,0016$ – $0,05$ М) и 56–200 минут для лимонной кислоты в том же диапазоне концентраций.

Качественное исследование прочностных свойств полученных образцов гипсовых отливок показало, что в изученном диапазоне концентраций яблочной и лимонной кислот прочность отливок не снижается до концентрации $0,0125$ М, тогда как для двух самых высоких концентраций затворяющих растворов кислот ($0,025$ и $0,05$ М) наблюдалось незначительное снижение механической прочности полученных отливок. Количественное изучение прочностных свойств гипсовых отливок на сжатие и изгиб с различными модификаторами предполагается в дальнейшем в отдельном исследовании.

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что в сравнении с лимонной кислотой эффективность рацемической яблочной кислоты примерно в 1,5–2 раза ниже, но все равно представляет существенный практический интерес. Рекомендуемый для практического использования диапазон концентраций

растворов рацемической яблочной кислоты составляет от 0,0016 до 0,0125 М (0,02–0,17 %) в зависимости от желаемого времени начала схватывания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена концентрационная зависимость ингибирующего действия водных растворов рацемической яблочной и лимонной кислот на процесс отверждения гипса.
2. Показано, что оптимальный диапазон концентраций рабочих растворов как яблочной, так и лимонной кислот составляет 0,00165–0,0125 М (0,02–0,17 %) без потери механической прочности отливок.
3. Показано, что ингибирующее действие рацемической яблочной кислоты в 1,5–2 раза слабее в сравнении с лимонной кислотой, но имеет существенное практическое значение.

Список литературы

1. А.с. 1046479 СССР. Тампонажный материал / О. П. Генъ. – опубл. 07.10.1983, Бюл. № 37.
2. Magallanes-Rivera R. Hydration reactions and microstructural characteristics of hemihydrate with citric and malic acid / R. Magallanes-Rivera., I. Escalante-García., A. Gorokhovskiy // Construction and Building Materials. – 2009. – Vol. 23. – P. 1298–1305.
3. Ersen A. Effect of malic and citric acid on the crystallisation of gypsum investigated by coupled acoustic emission and electrical conductivity techniques / A. Ersen., A. Smith., T. Chotard // J. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 41. – P. 7210–7217.
4. Гришкoveц В. И. Влияние органических кислот на процесс отверждения гипса / В. И. Гришкoveц, Л. Л. Капора, Л. А. Яковishин // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология, химия. – 2016. – Т. 2 (68), № 1. – С. 129–134.

EFFECT OF MALIC ACID TO THE PROCESS OF GYPSUM CURING

Grishkovets V. I.¹, Chistotin D. I.¹, Yakovishin L. A.², Korzh E. N.²

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

²*Sevastopol State University, Sevastopol, Russia*

E-mail: vladgri@ukr.net

In the present work, the effect of racemic malic acid on the process of gypsum curing was studied. The aim of the study was to study the concentration dependence of the inhibitory effect of malic acid on the process of gypsum curing and to compare the activity of malic acid with that of citric acid previously studied by us in a wide range of concentrations.

The range of molar concentrations of aqueous solutions of racemic malic acid was studied from 0.05 M to 0.0002 M. In the same range of concentrations, a solution of the previously studied citric acid was simultaneously tested to compare the inhibitory effect.

Analysis of the obtained results shows that a noticeable inhibitory effect of both malic and citric acids is manifested at very low concentrations – already from 0.0008 M

and above. A comparison of the start and end times of curing shows that the inhibitory effect of malic acid is somewhat weaker than that of citric acid, but is still significant from a practical point of view. Namely, the start time of gypsum curing is 6–7 minutes without inhibitors and 19–85 minutes with malic acid solutions (0.0016–0.05 M). For citric acid in the same concentration range, the curing start time is in the range of 30–120 minutes. The end times of curing for malic and citric acids differ even less and range from 42 to 220 minutes for malic acid (in the range of 0.0016–0.05 M) and 56–200 minutes for citric acid in the same concentration range.

A qualitative study of the strength properties of the obtained samples of gypsum castings showed that in the studied range of concentrations of malic and citric acids, the strength of the castings does not decrease to a concentration of 0.0125 M, while for the two highest concentrations of mixing acid solutions (0.025 and 0.05 M) an insignificant decrease in the mechanical strength of the obtained castings.

Thus, the analysis of the obtained results shows that, in comparison with citric acid, the efficiency of racemic malic acid is approximately 1.5–2 times lower, but it is still of significant practical interest. The concentration range of racemic malic acid solutions recommended for practical use is from 0.0016 to 0.0125 M (0.02–0.17 %), depending on the desired setting start time.

Keywords: binder materials, gypsum, malic acid, citric acid.

References

1. Gen' O. P. «Tamponazhnyy material». Patent SU №1046479 (E21B 33/138 07.10.83, Bull. № 37). (*In Russ.*).
2. Magallanes-Rivera R., Escalante-Garcia I., Gorokhovskiy A., Hydration reactions and microstructural characteristics of hemihydrate with citric and malic acid, *Construction and Building Materials*, **23**, 1298 (2009).
3. Ersen A., Smith A., Chotard T., Effect of malic and citric acid on the crystallisation of gypsum investigated by coupled acoustic emission and electrical conductivity techniques, *J. Mater. Sci.*, **41**, 7210 (2006).
4. Grishkovets V. I., Kapora L. L., Yakovishin L. A., Effect of organic acids on the process of gypsum curing, *Scientific Notes of Crimean V. I. Vernadsky Federal University. Biology, chemistry*, **2** (68), 129 (2016). (*In Russ.*).