prof. dr hab. Maria Mucha[1)*)]
ORCID: 0000-0001-8840-4007
dr inż. Jarosław Mucha[2)]
ORCID: 0000-0002-6573-0632

Struktura i właściwości materiałów hybrydowych gips – polimer – woda

Structure and properties of hybrid materials gypsum – polymer – water

DOI: 10.15199/33.2021.10.05

Streszczenie. Badania prezentowane w artykule miały na celu określenie wpływu polimerów rozpuszczalnych w wodzie na właściwości gipsu. Zestalanie gipsu obejmuje uwodnienie i krystalizację oraz utworzenie filmu polimerowego w porach materiału. Te procesy są badane różnymi metodami, takimi jak pomiary zestalania, właściwości mechaniczne, mikroskopia elektronowa, różnicowa kalorymetria skaningowa i inne. Dodatki polimerowe działają przede wszystkim jako opóźniacze procesu zestalania gipsu, powodując zmianę właściwości mechanicznych w wyniku modyfikacji jego struktury morfologicznej. Mechanizm wzrostu kryształów gipsu podczas uwodnienia półwodnego siarczanu wapnia jest procesem kontrolowanym przez nukleację (równania Avramiego).
Słowa kluczowe: gips; wiązanie gipsu; krystalizacja gipsu; materiały hybrydowe; właściwości mechaniczne; struktura morfologiczna.

Abstract. The study presented in this article is focused on the influence of water soluble polymers on gypsum properties. Gypsum setting involves: gypsum hydration – crystallization and formation of polymer film in material pores. The processes are studied by various methods such as setting and mechanical measurements, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry and others. Polymer additives act first of all as a retarder of setting and change mechanical properties of material due to modification of its morphological structure. The mechanism of gypsum crystal grow during hydration of chemihydrate calcium sulfate was predicted to be nucleation control process (Avrami equation was applied).
Keywords: gypsum; gypsum setting; gypsum crystallization; hybrid materials; mechanical properties; morphological structure.

W ostatnich latach zaobserwowano wzrost zainteresowania modyfikacją materiałów budowlanych takich jak gips i cement za pomocą polimerów, np. jako plastyfikatorów rozpuszczalnych w wodzie lub dyspersji wodnych. W omawianym przypadku przez materiały hybrydowe rozumie się kompozyty złożone z frakcji organicznej (polimery) i nieorganicznej (gips), tworzące jedną całość z udziałem wody.

Zestalanie gipsu, obejmujące fizyczne, chemiczne i fizykomechaniczne procesy, jest sumą reakcji chemicznych pomiędzy półhydratem i wodą. Mikrostruktura twardniejącego gipsu wpływa na właściwości fizyczne produktu. Dodanie małej ilości innego materiału do uwadniającego półhydratu staje się ważnym procesem w otrzymywaniu nowego typu produktów. Chemiczne dodatki mogą działać jako opóźniacze, akceleratory, plastyfikatory i inne. Jeśli trzeci nieaktywny materiał osadza się na cząsteczkach gipsu, redukując jego powierzchnię reaktywną, to proces uwodnienia jest ograniczony. Morfologia kryształów dwuwodnego siarczanu wapnia zależy od warunków ich formowania oraz obecności i rodzaju dodatków chemicznych. Badania dotyczące mechanizmu wzrostu kryształów dwuhydratu siarczanu wapnia w obecności różnych dodatków chemicznych jest nadal przedmiotem dyskusji w literaturze światowej [1, 2, 6, 12 ÷ 14].

W artykule przedstawiono wybrane wyniki badań, charakteryzujące rolę polimerów w kompozytach z gipsem, które zostały wykonane w ramach grantu NCN, nr 2013/11/B/ST8/04308 *Nowe materiały hybrydowe (spoiwo budowlane – polimer – woda) o optymalnej strukturze i właściwościach*, zakończonego w 2019 r. [3 ÷ 5, 7 ÷ 11]. W przypadku gipsu obecność polimerów powoduje:

- zmniejszenie możliwości rozdzielania mieszanki zarobowej;
- zmniejszenie udziału wody zarobowej;
- poprawę urabialności – modyfikację czasu wiązania gipsu;
- poprawę właściwości mechanicznych gipsu (zwiększenie plastyczności i wytrzymałości);
- regulację zdolności retencyjnych wody itp.

Badania

Głównym celem badań była rozszerzona analiza wpływu wybranych polimerów na kinetykę zestalania i krystalizacji gipsu oraz określenie optymalnego składu mieszaniny gipsowej z polimerami z punktu widzenia właściwości produktu końcowego.

Materiały i przygotowanie próbek. Półhydrat siarczanu wapnia (gips) o strukturze beta pochodził z kopalni Nida. Ma on następujący skład: $\beta CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ – 90,98%; $CaCO_3$ – 2,79%; SiO_2 – 1,62%; montmorylonit – 3,07%; glinka – 0,79%; chlorki – 0,16%. Jako domieszki zastosowano:

- **pochodne celulozy** (rozpuszczalne w wodzie i biodegradowalne): HEMC – hydroksyetylometyloceluloza; HMPC – hydroksymetylopropyloceluloza; HPC – hydroksypropyloceluloza;
- **inne rozpuszczalne w wodzie polimery:** PVAC – polioctan winylu; PVA – polialkohol winylowy; CH – chitozan.

[1)] Politechnika Łódzka; Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska; Katedra Inżynierii Molekularnej
[2)] Politechnika Łódzka; Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska; Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych
[*)] Adres do korespondencji: maria.mucha@p.lodz.pl

Polimer o odpowiednim udziale wagowym w stosunku do gipsu (0,5 – 1,5%) został rozpuszczony w wodzie zarobowej. Następnie zmieszano gips (półhydrat o strukturze beta) z roztworem wodnym polimeru w różnym stosunku wodno-gipsowym w/g = 0,54 – 1 wg PN-EN 13279-1-2009. Mieszaninę wylewano do odpowiednich pojemników w celu otrzymywania próbek o rozmiarach zależnych od metody badań. Próbki oznaczono: 1 – gips; 2 – HEMC o masie cząsteczkowej M_w = 3000; 3 – HEMC o masie cząsteczkowej M_w = 1000; 4 – HPMC; 5 – HPC; 6 – PVAC, 7 – PVA.

Metoda badań i aparatura badawcza. W celu dokładnej analizy próbek gipsu zawierających różną ilość polimeru, a także różniących się stosunkiem w/g dokonano:

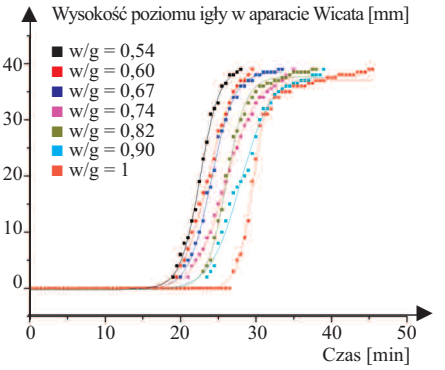
- oceny stopnia zestalania gipsu czystego i w postaci mieszanin, różniących się udziałem polimeru oraz stosunkiem w/g (za pomocą aparatu Wicata);
- analizy kinetyki procesu zestalania (krystalizacja i hydratacja) zaprawy gipsowej, stosując kalorymetr DSC Mettler Toledo;
- pomiaru właściwości mechanicznych na zginanie produktu końcowego (po zestaleniu) za pomocą aparatu Instron;
- oceny struktury morfologicznej próbek za pomocą mikroskopu optycznego i elektronowego;
- analizy przewodnictwa cieplnego próbek (własne urządzenie pomiarowe);
- oceny zmiany retencji wody przez mieszaniny;
- oceny kinetyki powstawania struktury kompozytów z zastosowaniem FTIR;
- oceny porowatości układów oraz rozkładu objętościowego porów, wpływających na mikrostrukturę mieszanin.

Wyniki badań i ich analiza

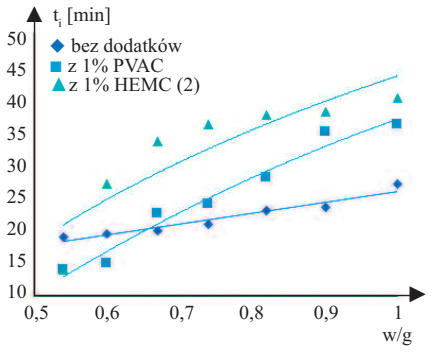
Na rysunkach 1 ÷ 7 przedstawiono wybrane wyniki badań oraz właściwości otrzymanego dwuwodnego siarczanu wapnia, modyfikowanego polimerami.

Stopień zestalania gipsu (rysunki 1 i 2)**.** W przypadku najczęściej stosowanego w praktyce w/g = 0,7 czas początku zestalania t_i wydłuża się co najmniej o 10 min, wskazując na lepszą urabialność masy gipsowej.

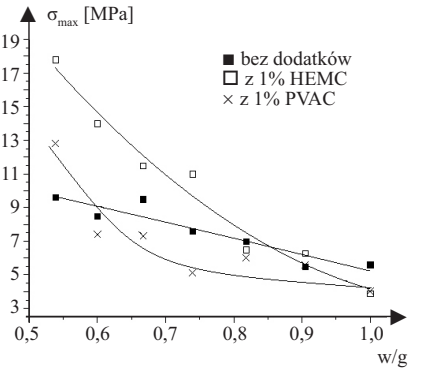
Właściwości mechaniczne produktu końcowego. Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono zależność maksymalnego naprężenia zginającego σ_{max} od w/g oraz udziału polimeru HEMC w kompozycie. Zwiększenie zawartości wody w paście zarobowej powoduje spadek σ_{max}. Jednocześnie udział polimeru HEMC pozytywnie działa na wartość σ_{max}.



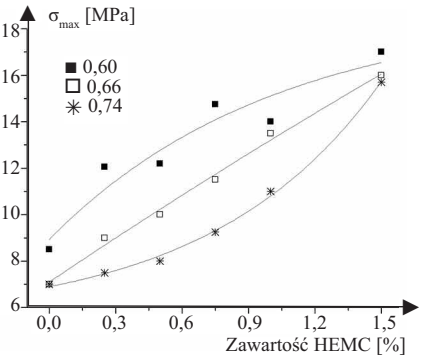
Rys. 1. Wiązanie gipsu zawierającego 1% HEMC (2) w przypadku różnego stosunku w/g
Fig. 1. Setting of gypsum containing 1% HEMC (2) in various w/g



Rys. 2. Zależność czasu indukcji t_i procesu wiązania gipsu od w/g
Fig. 2. Induction time of setting t_i versus w/g



Rys. 3. Zależność maksymalnego naprężenia zginającego σ_{max} od x = w/g
Fig. 3. Maximum bending stress σ_{max} versus w/g

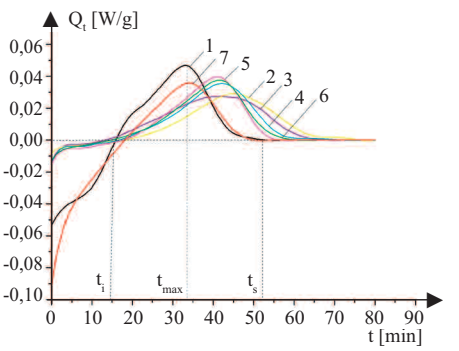


Rys. 4. Zależność maksymalnego naprężenia zginającego σ_{max} od zawartości HEMC (2) w przypadku różnego stosunku w/g
Fig. 4. Maximum bending stress σ_{max} versus HEMC (2) content in the case of various w/g ratio

Kinetyka krystalizacji gipsu. Zestalanie gipsu polega na hydratacji półhydratu siarczanu wapnia do jego dwuhydratu z jednoczesną krystalizacją w mieszaninie z polimerem. Kinetykę procesu można podzielić na trzy etapy:

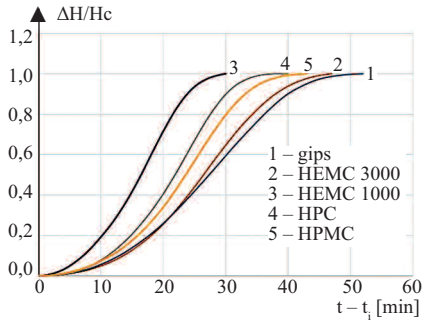
- **etap indukcji**; po rozpuszczeniu półhydratu w wodzie i uwodnieniu do dwuhydratu tworzą się zarodki kryształów dwuhydratu o rozmiarach krytycznych, które są wytrącane z roztworu (dwuhydrat jest słabiej rozpuszczalny w wodzie);
- **etap akceleracji** to proces egzotermiczny intensywnej krystalizacji dwuhydratu (aż do maksimum krzywej procesu);
- **etap deakceleracji**, czyli powolnego przebiegu procesu, zakończenia krystalizacji aż do powstania wiązań poprzecznych w kryształach dwuhydratu.

Na rysunku 5 przedstawiono krzywe kalorymetryczne (strumień ciepła Q w funkcji czasu t) procesu krystalizacji gipsu w przypadku wybranych próbek 1 – 7. Krzywe na rysunku 5 mogą być przedstawione w formie zależności stopnia krystalizacji $X = \Delta H/H_c$ od czasu $t - t_i$ (t_i – czas indukcji), co pokazano na rysunku 6 (w przypadku próbek zawierających pochodne celulozy).



1 – gips; 2 – $HEMC_{3000}$; 3 – $HEMC_{1000}$; 4 – HPMC; 5 – HPC; 6 – PVAC; 7 – PVA

Rys. 5. Kalorymetryczna zależność strumienia ciepła Q_1 wydzielonego w procesie hydratacji od czasu t próbek 1 – 7
Fig. 5. Calorymetric heat flow Q_1 observed in the hydration process on time t for samples 1 – 7



Rys. 6. Stopień krystalizacji X w funkcji czasu t – t_i czystego gipsu oraz gipsu z domieszkami w postaci pochodnych celulozy (próbki nr 1 – 5), w/g = 0,74

Fig. 6. Crystallization degree X in function of time t – t_i for pure gypsum and gypsum with cellulose additives (samples 1 – 5), w/g = 0,74

$$\Delta H/H_c = (\Delta Q_t \cdot \Delta t)/(Q_c \cdot t)$$

gdzie:

ΔQ_t – jednostkowy strumień ciepła w czasie Δt,
Q_c – całkowity strumień ciepła w czasie t ($t > t_i$).

Do opisu procesu krystalizacji gipsu (także z domieszkami) zastosowano równanie Avramiego:

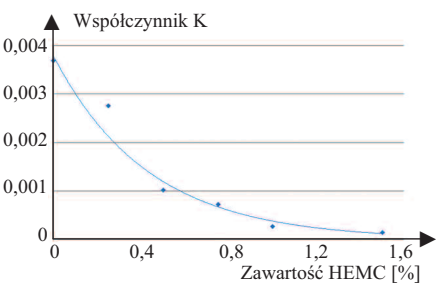
$$X = \Delta H/H_c = 1 - e^{-K(t - t_1)^n}$$

gdzie:

t_i – czas indukcyjny;
K – współczynnik określający szybkość nukleacji;
n – parametr zależny od mechanizmu wzrostu i wymiarowości kryształu.

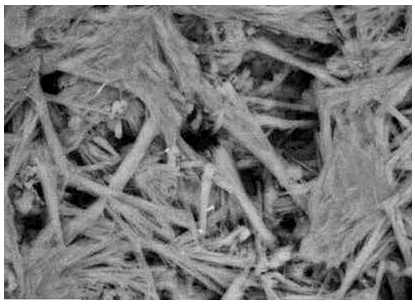
Stwierdzono, że **współczynnik K maleje wraz ze wzrostem udziału polimeru w mieszaninie z gipsem** (rysunek 7).

Ocena struktury morfologicznej mikroskopią elektronową. Na fotografiach 1 i 2 przedstawiono mikrofotografie (z mikroskopu SEM) przełomów próbek gipsu bez dodatku oraz zawierających 0,5% HEMC. Analiza obrazów wskazuje na znaczny wpływ niewielkiej ilości domieszki na strukturę morfologiczną kryształów gipsu. **Struktura gipsu wykazuje większą porowatość w obszarze małych porów.** Równoległe badania porowatości wykazały wzrost porowatości układu gips – polimer w przypadku zwiększenia stosunku w/g oraz udziału polimeru. Jednocześnie wzrost porowatości w obszarze małych porów powoduje poprawę właściwości mechanicznych i zwiększenie retencji wody, co jest efektem korzystnym z punktu widzenia zastosowania materiału gipsowego.



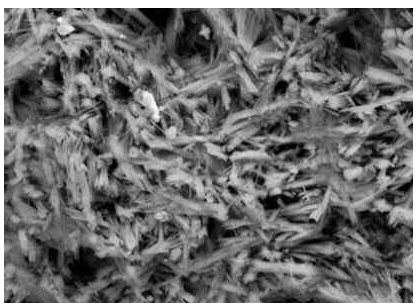
Rys. 7. Zależność współczynnika K od procentowej zawartości HEMC

Fig. 7. Avrami equation coefficient K versus HEMC content %



Fot. 1. Morfologia obszaru przełomu próbki o w/g = 0,6

Photo 1. Morphology of gypsum sample with w/g = 0,6



Fot. 2. Morfologia obszaru przełomu próbki o w/g = 0,6, zawierającej 0,5% HEMC

Photo 2. Morphology of gypsum sample with w/g = 0,6 containing 0,5% HEMC

Wnioski

Na podstawie prezentowanych wyników badań oraz zawartych w publikacjach [3 ÷ 5, 7 ÷ 9, 10, 11] stwierdzono, że:

- zestalanie gipsu w wyniku jego hydratacji z półhydratu do dwuhydratu oraz jednoczesnej krystalizacji w dużym stopniu zależy od obecności dodatków polimerowych. Szybkość tych procesów maleje wraz ze wzrostem ilości polimeru, prowadząc do zmiany struktury produktu gipsowego;
- następuje poprawa właściwości mechanicznych ze wzrostem ilości polimeru do 1,5% wagowych (wzrost porowatości w obszarze małych porów);
- dodatek do gipsu polimerów rozpuszczalnych w wodzie zarobowej zmienia oddziaływanie jonów Ca^{2+} i SO_4^{2-} tworzących uwodnione kryształy gipsu; polimery nie są wbudowane w kryształy gipsu, ale ich obecność powoduje zmianę struktury morfologicznej przez tworzenie filmu polimerowego w porach materiału;
- strukturę gipsu tworzą podłużne kryształy dwuhydratu węglanu wapnia o zaburzonych rozmiarach w wyniku obecności obcego materiału;
- najlepsze właściwości modyfikujące wykazały pochodne celulozy.

Literatura

[1] Brumaud C. et al. 2013. „Cellulose ethers and water retention". *Cement and Concrete Research* 53: 176 – 184.

[2] Bülichen D., J. Plank. 2013. „Water retention capacity and working mechanism of methyl hydroxypropyl cellulose (MHPC) in gypsum plaster – Which impact has sulfate?". *Cement and Concrete Research* 46: 66 – 72.

[3] Czaderna A., A. Kocemba, M. Kozanecki, M. Mucha, P. Mróz. 2018. „The influence of cellulose derivatives on water structure in gypsum". *Construction and Building Materials* 160: 628 – 638.

[4] Heim D., A. Mrowiec, K. Prałat, Maria Mucha. 2018. „Influence of Tylose MH1000 content on gypsum thermal conductivity". *Journal of Materials in Civil Engineering*, tom 30/3.

[5] Kocemba A., Maria Mucha. 2016. „Water retention and setting in gypsum/polymers composites". *Przemysł Chemiczny*, tom 5, nr 95: 1003.

[6] Kontogeorgos D. A., M. A. Founti. 2012. „Gypsum board reaction kinetics at elevated temperatures". *Tchermochimica Acta* 529: 6 – 13.

[7] Mróz P., M. Mucha. 2017. „Hydration kinetics of calcium sulphate hemihydrate modified by water-soluble polymers". *International Journal of Engineering Research & Science*, nr 3: 5 – 13.

[8] Mróz P., M. Mucha. 2018. „Hydroxyethyl methyl cellulose as a modifier of gypsum properties". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, nr 10: 1007.

[9] Mróz P., M. Mucha. 2016. „Rola polimerów w kompozytach z gipsem". *Materiały Kompozytowe*, tom 1.

[10] Mucha M., P. Mróz, D. Wrona. 2016. „Chitosan applied for gypsum modification". *Progress in Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, nr 23/2017.

[11] Mucha M., P. Mróz, D. Wrona, P. Konca, J. Marszałek. 2020. „Microstructure formation of gypsum by setting in the presence of hydroxypropyl methylocellulose (HPMC)". *Journal of Thermal Analysis and Calorymetry*.

[12] Plank J., J. Kainz i D. Bülichen. 2012. „Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent". *Cement and Concrete Research* 42: 953 – 959.

[13] Pourchez J. et al. 2006. „HPMC and HEMC influence on cement hydration measured by conductometry". *Cement and Concrete Research* 36: 288 – 294.

[14] Singh N. B., B. Middendorf. 2007. „Calcium sulphate hydration leading to gypsum crystallization". *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53: 57 – 77.

Przyjęto do druku: 02.08.2021 r.