

Presented at the  
Russian Mortar Days Conference & Exhibition  
Moscow, Russia, December 1<sup>st</sup>-2<sup>nd</sup>, 2010

Российские Дни Сухих Строительных Смесей  
Конференция & Выставка 2010  
Москва, Россия, 1 - 2 Декабря, 2010

Передовое решение проблем гидрофобизации для современных  
строительных материалов на основе гипса.

Др. Томас Аберле, Др. Лорент Хершке, Пауль Эмменеггер  
Элотекс АГ, Швейцария  
Андреа Винклер, Даниэла Фрайер,  
Технический Университет Бергакадемии, Фрайберг, Германия

Аннотация

На сегодняшний день строительные материалы на основе гипса практически незаменимы при современной внутренней отделке. Гипс является основным типом вяжущего во многих рецептурах сухих строительных смесей от гипсово - известковых до финишных штукатурок и от затирок для гипсокартонных плит до ангидритовых стяжек. Гипс имеет ряд преимуществ. Являясь широко доступным, гипс также имеет очень незначительный выброс парниковых газов и может быть повторно использован. Он обладает отличными свойствами при использовании и компенсацией усадки. Гипсовые строительные материалы не наносят вреда окружающей среде, отлично подходят для гибких систем, огнеупорны и великолепны в звуко/тепловой изоляции.

Основным недостатком гипсового вяжущего, относительно цемента, является низкая водостойкость.

Для повышения водостойкости материалов на основе гипса необходимо использование гидрофобных добавок специально разработанных для различных видов гипса.

Настоящая статья предлагает подход к механизму гидрофобизации с использованием алкилоксисиланов. На реакцию способность алкилоксисиланов влияют длина алкильной цепи силана и pH свежеприготовленного раствора гипсового строительного материала. ЯМР и изучение гидролиза силана показывают, что для достижения низкого водопоглощения затвердевшего гипсового строительного материала необходим быстрый гидролиза силана - в течение времени схватывания гипсового раствора. Дополнительные исследования с использованием вторичной Электронной Микроскопии и моделирование молекулярной динамики показывают механизм взаимодействия между различными гидролизированными и конденсированными видами алкилоксисиланов и плоскостью (020) кристаллов гипса. Специальная технология инкапсуляции позволяет трансформировать такие высокоактивные жидкости как алкил окси силаны в порошкообразные гидрофобизирующие добавки обладающие превосходными свойствами смешивания и стабильностью при хранении.

Это открывает возможность создания современных строительных материалов на основе гипса с увеличенной водостойкостью, что расширяет их сферу применения при использовании во влажных и мокрых внутренних помещениях в качестве альтернативы существующим материалам на основе цемента.

Ключевые слова: сухие строительные смеси на основе гипса, увеличенная водостойкость, алкилоксисилан, порошкообразная гидрофобизирующая добавка.

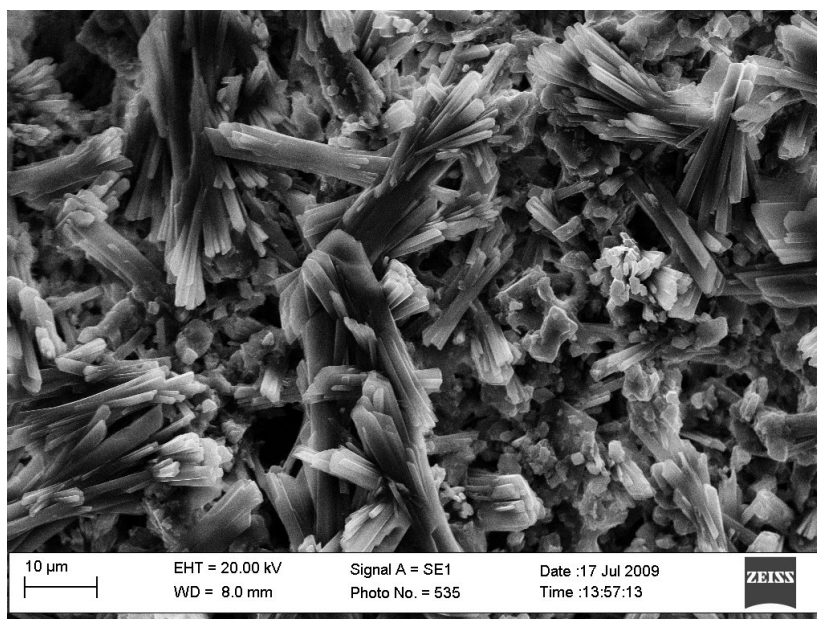
## 1. Введение

Гипс или Сульфат кальция дигидрат ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) относится к естественным минералам. При нагревании сульфата кальция происходит удаление кристаллически связанной воды. В зависимости от температуры образуется либо сульфат кальция полугидрат ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  приблизительно при  $140^\circ\text{C}$ ) или сульфат кальция ангидрид ( $\text{CaSO}_4$  при  $600^\circ\text{C}$ ). При смешивании с водой, кальцинированный гипс обратно переходит в первоначальный сульфат кальция дигидрат – схватившийся и затвердевший гипсовый продукт. Процессы гидратации и дегидратации протекают естественно и делают гипс устойчивым ресурсом, который в принципе пригоден для вторичного использования.

Месторождения гипса и ангидрида распространены по всему миру. К наиболее известным месторождениям натурального гипса относятся расположенные около Парижа и в Средиземноморских регионах. Кроме гипса натурального происхождения, этот материал также производится, как синтетический гипс образующийся из продуктов газоочистки (ФСГ гипс), побочный продукт десульфуризации газообразных продуктов сгорания в тепловых электростанциях. ФСГ гипс является все более и более предпочтительным из-за своего стабильного и высокого качества.

Как натуральный, так и ФСГ гипс используются при производстве  $\alpha$ - и  $\beta$ -полугидрата. Сравнительно низкая температура кальцинации в диапазоне  $125$ - $140^\circ\text{C}$  приводит к значительно более низкому загрязнению парниковыми газами в сравнении с производственным процессом цемента и позволят отнести гипс к "зеленому" типу вяжущих. В сравнении с цементными строительными материалами, низкая плотность, высокая огнестойкость, звуко- и шумоизоляция и низкие параметры усадки являются дополнительными преимуществами строительных материалов на основе гипса. В особенности  $\alpha$ - и  $\beta$ -полугидраты гипса наиболее часто применяются для производства гипсово-известковых штукатурок, заглаживающих, выравнивающих и финишных штукатурных составов и затирок для гипсокартонных плит.

Тем не менее, высокая чувствительность продуктов на основе гипса к воздействию воды лимитирует их использование в сухих внутренних помещениях. Для применения внутри помещений где требуется определенный уровень водостойкости, таких как ванные комнаты, кухни, лестничные клетки, кладовые помещения, подвалы, гаражи, складские зоны или зоны у морского побережья, гипсовые рецептуры должны быть адаптированы, то есть гидрофобизированы для достижения ими достаточного уровня водостойкости.



*Figure 1: Вторичная Электронная Микроскопия (SEM), снимок затрики на остоле Гипса. В структуре доминируют относительно большие группы кристаллов гипса и поры между ними.*

Затвердевший гипсовый раствор состоит на 50-60 об% из воздушных пор, большинство из которых имеют размер в диапазоне 0.3 – 1.0  $\mu\text{m}$ . Это означает, что поры в матрице гипса имеют такие диаметры при которых активно происходит капиллярное всасывание [1]. Высокое содержание этих макропор, растворимость гипса в воде и относительно большой размер кристаллов гипса являются факторами вносящими большой вклад в высокую чувствительность к воздействию воды такого рода строительных материалов. При выдержке в воде или при высокой влажности материалы на основе гипса могут быть разрушены по определенному механизму. На рисунке 2 показано разрушение оштукатуренной стены произошедшее от воздействия воды.



*Рисунок 2:  
Разрушение оштукатуренной стены от воды.*

Много усилий было затрачено для увеличения водостойкости гипса. Тем не менее, на рынке представлено лишь несколько гидрофобизирующих добавок предназначенных для увеличения водостойкости строительных материалов на основе гипса. Многие из этих добавок имеют жидкую форму, что исключает их применение в производстве сухих смесей.

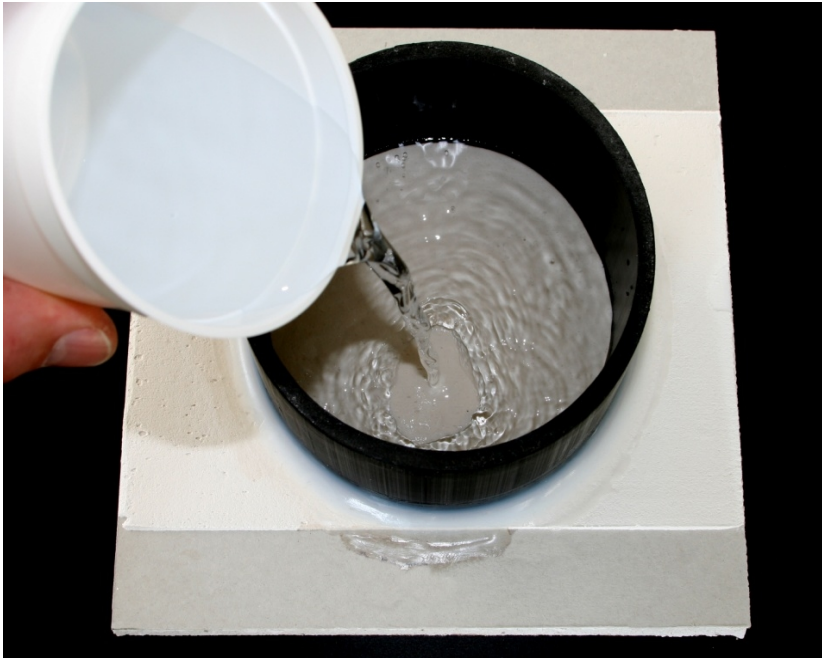
Таким образом, по прежнему существует необходимость в создании гидрофобизирующей добавки в порошковой форме, для производства сухих смесей на основе гипса. В данной статье представлены последние результаты разработок и исследований в этой области, а также обсуждается механизм гидрофобизации рецептур сухих строительных смесей на основе гипса.

## 2. Методики и Материалы

2.1 Для оценки водостойкости в исследованиях использовались следующие методы:

2.1.1 Определение адсорбции воды гипсовыми растворами на гипсокартонной плите, в соответствии с EN 520 – впитывание воды после 2 часов.

Сухая гипсовая смесь добавляется к необходимому количеству воды при медленном перемешивании. Эта смесь далее перемешивается в течение одной минуты винтовым смесителем при скорости 950 об/мин. После выдержки в течение 3 минут, раствор снова вручную перемешивается в течение 15 секунд и затем наносится слоем с толщиной 1.5 мм на 12 мм гипсокартонную плиту и выдерживается в течение 7 суток при 23°C/50% относительной влажности. После 6 дней полипропиленовые кольца, с внутренним диаметром 100 мм и высотой 100 мм, фиксируются на поверхности раствора с помощью герметика или силиконовой пасты. На следующий день плита взвешивается и затем заливается водой и оставляется на 2 часа. После удаления воды, влажная поверхность протирается и снова взвешивается. Поглощение воды определяется через разницу веса до и после воздействия воды, выражается в кг/м<sup>2</sup>.



*Рисунок 3:  
Приспособление  
для измерения  
водопоглощения  
(Cobb-test).*

#### 2.1.2 Определение поверхностной гидрофобности – метод водяной капли

Гипсовая смесь наносится на гипсокартонную плиту таким же образом, как и в тесте на водопоглощение и выдерживается при 23°C/50% относительной влажности в течение 7 суток. 5 капель (приблизительно 0.2 мл) воды наносятся на поверхность раствора и измеряется время из полного поглощения.

### 2.2 Материалы

#### 2.2.1 Рецептуры сухих смесей на основе гипса

Рецептуры гипсовой штукатурки и затирки для гипсокартонных плит, исследовались на их водостойкость. Составы исследуемых сухих смесей представлены в Таблице 1.

*Table 1: Составы исследованных гипсовых рецептур.*

Component	Formulation	1	2
		Interior gypsum-lime plaster [wt %] <i>Hand or machine applied</i>	Jointing compound for plasterboards [wt %]
<b>β-Hemihydrate</b>		20 - 40	40 - 60
<b>Hydrated Lime</b>		0.5 - 3	0 - 3
<b>Calcium Carbonate</b>		55 - 75	30 - 40
<b>China Clay</b>		0	5 - 6
<b>Mica Filler</b>		0	8 - 10
<b>Light weight Filler</b>		0 - 3	0
<b>Air entraining Agent</b>		0.01 - 0.03	0
<b>Set Retarder</b>		0.05 - 0.07	0.05 - 0.15
<b>Cellulose Ether</b>		0.1 - 0.3	0.2 - 0.4
<b>Starch Ether</b>		0.02 - 0.04	0.01 - 0.03
<b>Redispersible Polymer Powder</b>		0	2 - 3
<b>Mixing Water</b>		40 - 45	40 - 45

\* На основе всей рецептуры сухой смеси

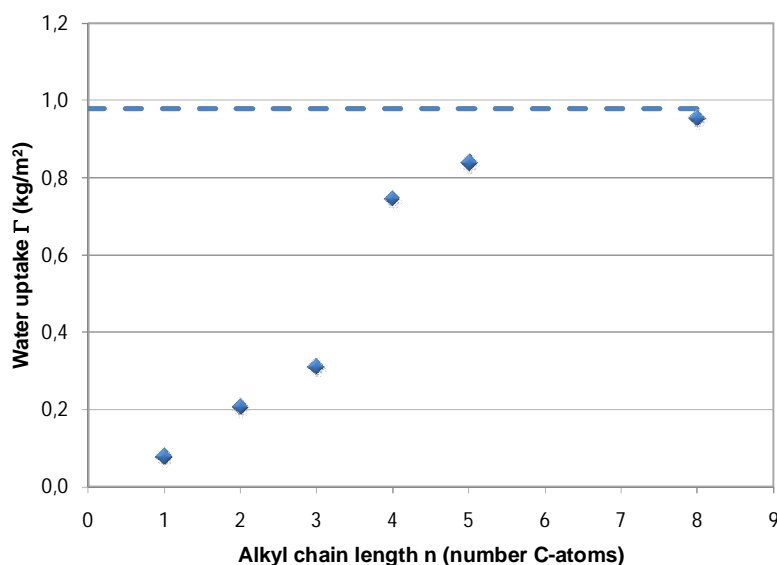
\*\* Небольшое количество гашеной извести добавлено в обе рецептуры для обеспечения быстрого гидролиза силанов. Силаны неэффективны при нейтральном pH.

### 2.2.2 Гидрофобизирующая добавка

- Жидкие алкилоксисиланы с различной длиной цепи алкила.
- Элотекс® BN SEAL712. Новейшая разработка в области порошковых добавок на основе алкилокси силанов.

### 3. Результаты

Жидкие алкилоксисиланы с различной длиной цепи алкила, изучались на предмет гидрофобизирующего воздействия на рецептуру затирки для гипсокатронных плит. Результаты измерения водопоглощения в соответствии с Cobb - test представлены на Рисунке 4.

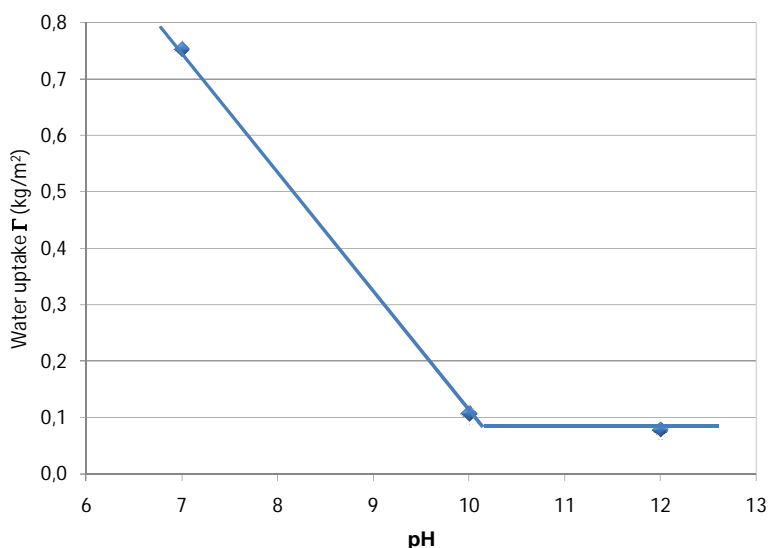


*Рисунок 4: Влияние длины цепи алкила алкилоксисилана на результирующее водопоглощение (Cobb - Test) гипсовой затирки для гипсокартонных плит (Рецептура 2, Таблица 1). 0.5 вес% жидкого алкилоксисилана (от сухой гипсовой рецептуры) было добавлено с водой затворения. Небольшое количество извести добавляется для обеспечения достаточного уровня pH. Пунктирная линия: Водопоглощение без гидрофобизирующей добавки.*

Гидрофобизирующий эффект определенным образом зависит от длины цепи алкила: чем короче длина цепи алкила алкилоксисилана, тем ниже уровень водопоглощения затирки. Самое низкое водопоглощение обеспечивается разновидностью метилоксисилана. Водопоглощение при использовании октилоксисилана находится в том же порядке величин, что и в случае без гидрофобизирующей добавки.

Для гипсовых систем алкилоксисиланы с короткой длиной цепи ( $n < 5$ ) принципиально подходит для увеличения водостойкости застывших гипсовых смесей.

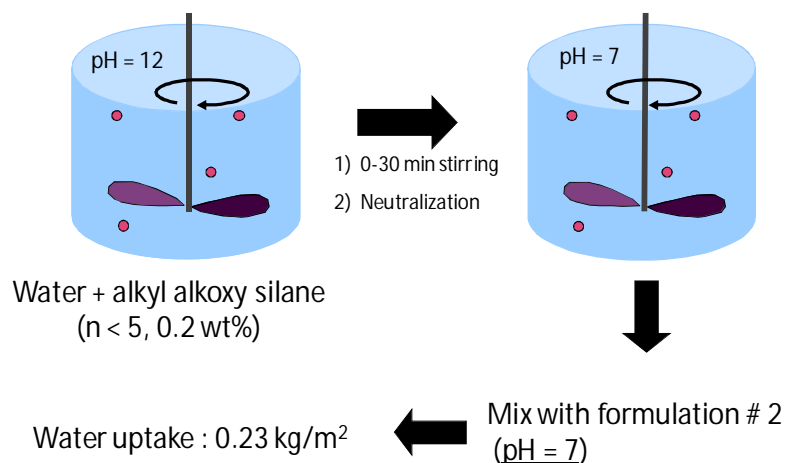
Алкилоксисиланы в присутствии воды подвергаются гидролизу с образованием силанолов. Силанолы в дальнейшем реагируют образуя полисилоксаны. Скорость гидролиза алкилоксисиланов зависит от длины цепи алкила [2]. Чем короче длина цепи алкила, тем быстрее происходит гидролиз. Это прежде всего делает очевидным то, что быстрый гидролиз силана необходим для гидрофобизирующего эффекта для гипса. При нейтральном pH реакция гидролиза для этих типов алкилоксисиланов слишком медленна для обеспечения достаточного уровня водостойкости затвердевших строительных материалов на основе гипса (Рисунок 5). Для того чтобы иметь достаточный уровень водостойкости, требуется добавление дополнительного катализатора для ускорения гидролиза алкилоксисиланов. Небольшое количество извести присутствующее в составе сухой гипсовой рецептуры или добавление части гипса или цемента может действовать в качестве такого катализатора.



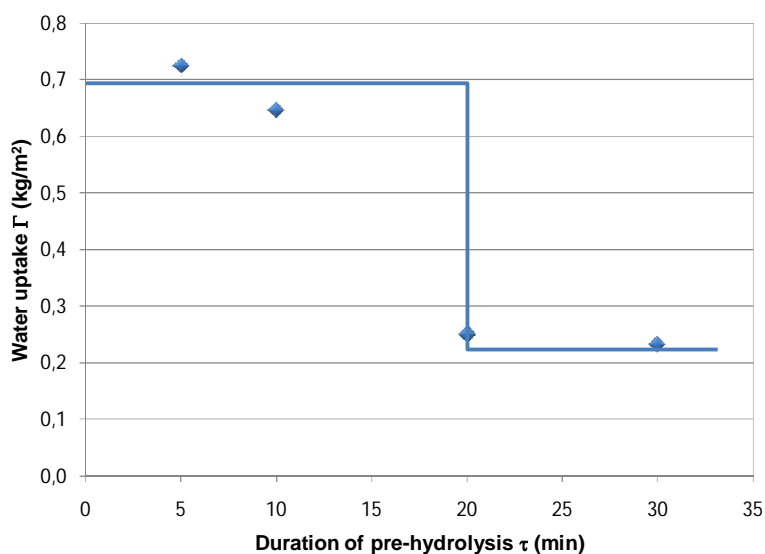
*Рисунок 5: Влияние pH затирки модифицированной 0.5 вес.% жидкого метилоксисилана на результирующее водопоглощение. Уровень pH регулировался путем добавления увеличивающегося количества гашеной извести в гипсовую сухую смесь.*

### 3.1 Гидролиз алкилоксисилана

По-видимому быстрый гидролиз алкилоксисилана требуется для достижения высокой водостойкости строительных материалов на основе гипса. Для более детально изучения этого, алкилоксисилан с короткой длиной цепи был гидролизован в щелочном водном растворе перед процессом смешения с гипсовым материалом в соответствии со следующей процедурой. К 42 г воды было добавлено 0.2 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , для достижения уровня - pH 12. Затем добавлялось 0.2 г алкилоксисилана с короткой цепью в щелочной водный раствор и перемешивалось в течение различного времени (= времени гидролиза) с последующей нейтрализацией путем добавления приблизительно 4 мл 1N раствора HCl. При смешивании этого раствора со 100 г затирки на основе гипса, может быть достигнуто очень низкое водопоглощение даже при нейтральном pH гипсовой штукатурки. Процесс иллюстрирован на Рисунке 6. Оптимальная продолжительность гидролиза находилась в диапазоне 20 - 30 минут как показано на рисунке 7.



**Рисунок 6:** Иллюстрация процесса пре - гидролиза алкилоксисилана с короткой цепью в воде при pH = 12.



**Рисунок 7:** Зависимость водопоглощения от продолжительности пре - гидролиза  $\tau$  алкилоксисилана с короткой цепью.

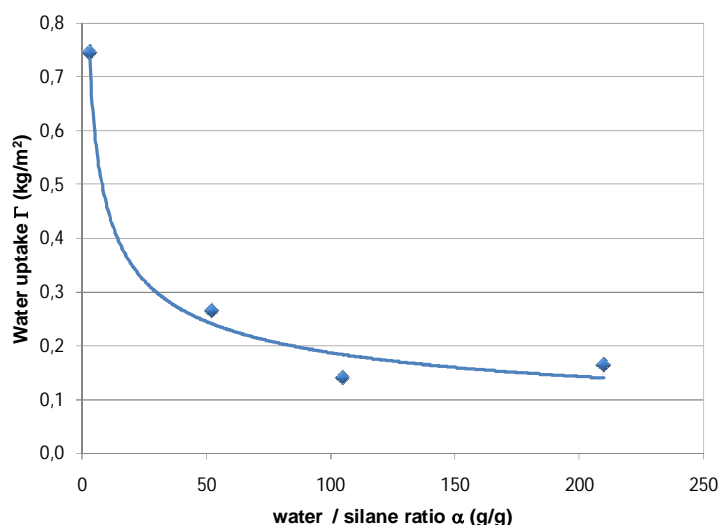
Водопоглощение гипсового материала уменьшается с увеличением времени пре - гидролиза силана, достигая плато после 20 минут.

### 3.2 Влияние концентрации силана во время пре - гидролиза

Рисунок 5 показывает, что для достижения водостойкости гипса- требуется щелочная среда, в качестве гарантии быстрого гидролиза силана. Как только молекулы силана гидролизированы, они могут действовать как гидрофобизирующая добавка для материалов на основе гипса. В сильно разбавленных водных растворах молекулы силанола стабильны и не имеют

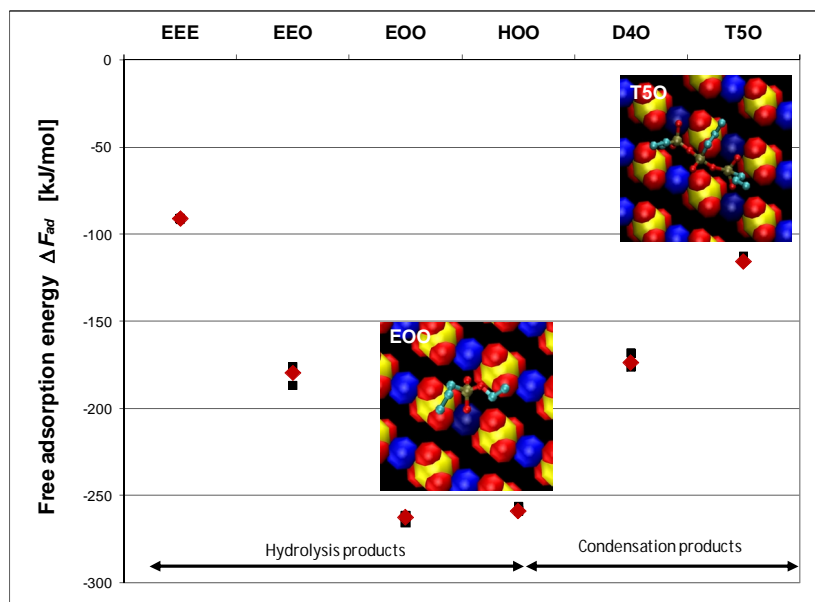
тенденции к консолидации. Если такой раствор смешан с сухой гипсовой смесью при нейтральном pH, застывший гипсовый продукт показывает очень низкий уровень адсорбции воды. Без предварительного растворения ( гидролиза ) силана, гипсовая смесь должна быть модифицирована небольшим количеством извести для достижения низкого уровня адсорбции воды.

Этот процесс происходит только если концентрация алкилоксисилана сохраняется на очень низком уровне во время пре - гидролиза ввиду ограничения вероятности реакции конденсации. С увеличением концентрации силана гидрофобизирующий эффект снижается (Рисунок 8).



*Рисунок 8: Соотношение Вода/Силан  $\alpha$  во время пре - гидролиза и результирующее водопоглощение (Cobb test) затирки на основе гипса (Рецептура 2) при нейтральном pH.*

Предполагается, что реакция конденсации в водном растворе более вероятна, когда концентрация силана увеличена. Очевидно, если силан уже образовал продукты конденсации перед контактом с гипсом, он больше не сможет обеспечить эффект гидрофобизации. На основе ЯМР изучения молекулярной динамики (Моделирование МД) Винклер (Winkler) [3] заключает, что в основном образование частиц алкилдиалкоксисиланола (ЕЕО) и алкилоксисиландиола (ЕОО) отвечает за гидрофобизирующий эффект строительных материалов на основе гипса. Расчеты показывают сильнейшую взаимодействие молекул этого вида с (020) плоскостью гипса. Для продуктов конденсации (димер D4O and тример T5O) моделирование МД предсказывает их быструю десорбцию с поверхности гипса ввиду высокой мобильности (момента) и низкого взаимодействия с поверхностью гипса (Рисунок 9). Это соответствует нашим наблюдениям, что присутствующие на рынке олигомеры алкилоксисиланов с короткой цепью не подходят для увеличения водостойкости гипсовых растворов.



*Рисунок 9: Энергия свободной адсорбции различных гидролизированных и конденсированных форм PTEOS (EEE) на (020) плоскости гипса (красный: средняя, черн.: минимум - максимум свободной энергии адсорбции расчет с исп. моделирования МД).*

### 3.3 От жидкости к порошку

Чтобы изготовить водостойкую гипсовую сухую смесь, гидрофобная добавка должна быть в порошковой форме. Кроме увеличенной водостойкости затвердевшего гипсового материала, свойства свежего раствора, такие как легкость смачивания и перемешивания, а также рабочие свойства имеют первостепенное значение. Новейшая разработанная гидрофобная добавка ELOTEX BNSEAL712 в порошковой форме на основе специальных инкапсулированных алкилоксисиланов с короткой цепью отвечает этим требованиям. не смотря на высокую реакционную способность молекул силана, как стабильность складского хранения сухого порошка, так и сухой строительной смеси, содержащей эту добавку, находится на превосходном уровне.

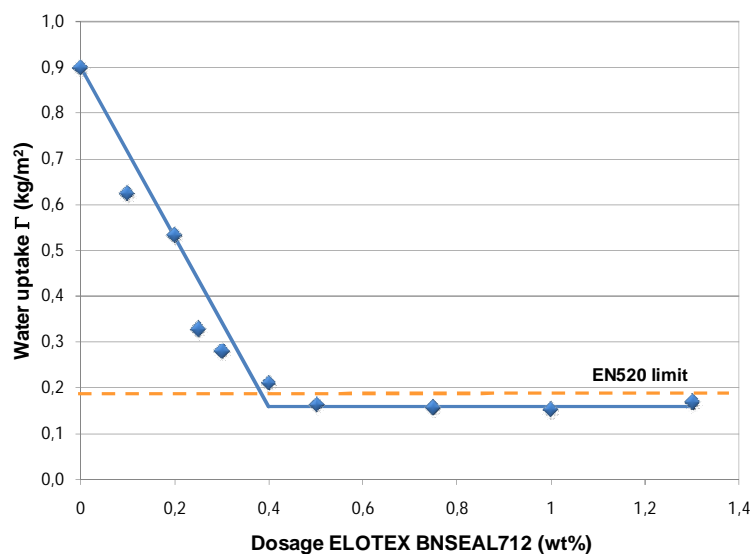
Таблица 2 суммирует свойства свежего раствора и результирующую водостойкость жидких алкилоксисиланов с короткой цепью и порошковой добавки ELOTEX BNSEAL712 [4].

*Таблица 2: Обзор результирующих свойств свежего раствора и водостойкости застывших гипсовых растворов при использовании жидкого алкилксисилана (n <5) и порошка ELOTEX BNSEAL712.*

Hydrophobizing additive	Dosage [wt % on dry formulation]	Appearance	Fresh mortar properties			Cured mortar
			Wetting	Mixing	Workability	Water resistance
Blank	-	-	+	++	++	-
Alkyloxy silane (n<5)	0.2 – 0.5	Liquid form	-	-	0	++
ELOTEX BNSEAL712	0.2 – 0.5	Powder form	+	++	++	++

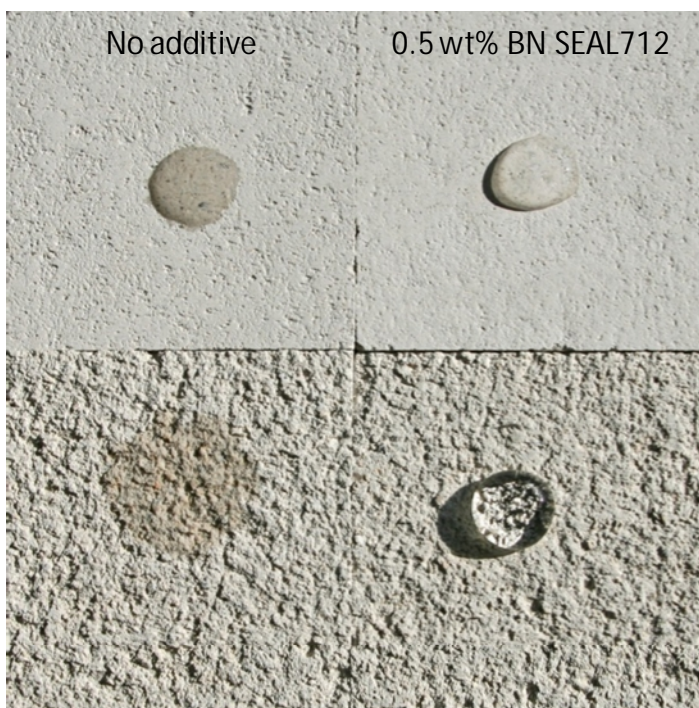
Scale: Poor (-), neutral (0), good (+), very good (++)

Рисунок 10 показывает линейную зависимость водопоглощения от дозировки ELOTEX BNSEAL712 с плато около 160 г/м<sup>2</sup> (Cobb test), значения значительно ниже лимита 180 г/м<sup>2</sup> установленного Европейским стандартом EN520. Отсюда, требуемый уровень водостойкости может легко регулироваться, путем добавления ELOTEX BNSEAL712.



*Figure 10: Зависимость поглощения воды гипсовой затиркой (Рецептура 2) от концентрации ELOTEX BNSEAL712.*

На Рисунке 11 показана рецептура гипсовой штукатурки (Рецептура 1) с и без добавления ELOTEX BNSEAL712. Очевидное улучшение водостойкости с ELOTEX BNSEAL712 можно наблюдать как на необработанной поверхности, так и на соскобленной/ поцарапанной поверхности.



*Рисунок 11:  
Улучшение водостойкости гипсово - известковой штукатурки (Рецептура 1) при добавлении 0.5вес% ELOTEX BNSEAL712 (прав.) в сравнении с немодифицированной гипсово - известковой штукатуркой (лев.), метод водяной капли. Сравнение необработанной поверхности (верх) и соскобленной/поцарапанной поверхности (низ).*

#### 4. Заключение и перспективы

Низкая водостойкость является основным недостатком строительных материалов на основе гипса. При модификации надлежащими гидрофобизирующими добавками, водостойкость и срок службы гипсовых строительных материалов значительно увеличивается. Это открывает перспективы расширения сферы использования гипсовых смесей во влажных зонах помещений, таких как кухни и ванные комнаты, лестничные клетки, кладовые, зоны на морском побережье в качестве альтернативного решения используемым сейчас цементным составам. Более того, гидрофобно-модифицированные смеси на основе гипса открывают возможность производства готовых декоративных строительных систем без необходимости их дополнительной покраски.

Алкилоксисиланы с короткой длиной цепи групп алкила ( $n < 5$ ) в принципе подходят для увеличения водостойкости строительных материалов на основе гипса. Быстрый гидролиз алкилоксисилана важен для достижения низкого уровня поглощения воды. Для достижения низкого водопоглощения застывших гипсовых материалов продолжительность процесса гидролиза силана должна соответствовать времени схватывания гипсового материала. При нейтральном pH, продолжительность гидролиза алкилоксисиланов с короткой цепью алкиала по сравнению с временем схватывания гипса. Таким образом, гипсовый материал должен содержать небольшое количество извести или кратное количество цемента для их воздействия в качестве катализатора для реакции гидролиза силанов.

Главным образом необходимо образование частиц алкилоксисиланола, которые связываются с застывающим гипсовым материалом. Если силанолы успевают сконденсироваться в полисиланолы перед из адсорбцией на растущие кристаллы гипса, эффект гидрофобизации перестает наблюдаться.

Современные готовые к использованию гипсовые материалы предполагают использование добавок в порошковой форме. С новой разработкой гидрофобной добавки ELOTEX BNSEAL712, современные строительные материалы на основе гипса могут иметь увеличенную водостойкость.

pH гипсовых строительных материалов, требуемый для обеспечения быстрого гидролиза алкилоксисилана, находится не всегда на достаточном уровне. Таким образом, необходимы дополнительные усилия для разработки гидрофобизирующей добавки в порошковой форме, которая также будет работать при нейтральном pH. Первые многообещающие лабораторные результаты в этом направлении, основанные на совершенно новой технологии, показывают, что это возможно.

### Благодарности

Авторы благодарят Др. Цюрбриггена, г-на Келлера и г-на Ланга за их значительную поддержку. Специальная благодарность выражается Др. Д.Фрайеру и г-же А.Винклер из Технического Университета г. Фрайберга за плодотворные дискуссии и вклад в моделирование молекулярной динамики.

### Ссылки

- [1] L. Jakobsmeier, PhD Thesis, Reaktivität und Wechselwirkungen siliciumorganischer Verbindungen in einer  $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ -Matrix; University of Erlangen-Nürnberg, Germany (2000)
- [2] D. Oehmichen, PhD Thesis, Mechanismen der Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe mit siliciumorganischen Verbindungen, University of Karlsruhe (TU), Germany (2008)
- [3] A. Winkler, MSc Thesis, To the Additive Effects on Crystallization of Gypsum, TU Freiberg, Germany (2010)
- [4] T. Aberle, L. Herschke et al, New approaches to increase water resistance of gypsum building materials, Drymix Mortar Yearbook (2010) 44