

Строительные материалы и изделия Building materials and products

Научная статья

УДК 691.554

DOI: 10.14529/build240104

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗВЕСТКОВЫХ СОСТАВОВ С ДОБАВКАМИ ПОЛИСАХАРИДОВ

*В.И. Логанина*¹, loganin@mail.ru

*И.А. Пронин*², nano-micro@pnzgu.ru

*А.А. Карманов*², starosta07km1@mail.ru

*М.И. Филинова*¹, milana_fili@mail.ru

¹ Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия

² Пензенский государственный университет, Пенза, Россия

Аннотация. Исследуются известковые составы с добавками полисахаридов. Результаты направлены на создание нового известкового штукатурного состава с улучшенными эксплуатационными свойствами. Применены стандартные методики исследования реологических и технологических свойств. Установлено влияние полисахаридов на изменение реологических свойств известковых составов. Выявлено, что введение добавки полисахарида (гидроксиэтилцеллюлоза) способствует ускорению набора пластической прочности. Результаты инфракрасной спектроскопии свидетельствуют о большем содержании кальцита в образце с добавкой полисахарида. Установлено отсутствие химического взаимодействия между известью и полисахаридами. Введение добавки полисахаридов способствует формированию структуры, способствующей повышению эксплуатационных свойств известкового композита.

Ключевые слова: известь, полисахариды, гидроксиэтилцеллюлоза, реологические свойства, структура

Для цитирования. Реологические свойства известковых составов с добавками полисахаридов / В.И. Логанина, И.А. Пронин, А.А. Карманов, М.И. Филинова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». 2024. Т. 24, № 1. С. 28–33. DOI: 10.14529/build240104

Original article

DOI: 10.14529/build240104

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF LIME COMPOSITIONS WITH POLYSACCHARIDES ADDITIVES

*V.I. Loganina*¹, loganin@mail.ru

*I.A. Pronin*², nano-micro@pnzgu.ru

*A.A. Karmanov*², starosta07km1@mail.ru

*M.I. Filinova*¹, milana_fili@mail.ru

¹ Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia

² Penza State University, Penza, Russia

Abstract. Lime compositions with polysaccharide additives are being studied. The results are aimed at creating a new lime plaster composition with improved performance properties. **Materials and methods.** Standard methods for studying rheological and technological properties were used. **Results.** The influence of polysaccharides on changes in the rheological properties of lime compositions has been established. It has been established that the introduction of a polysaccharide additive (hydroxyethylcellulose) helps to accelerate the development of plastic strength. The results of infrared spectroscopy indicate a higher content of calcite in the sample with the addition of polysaccharide. The absence of chemical interaction between lime and polysaccharides has been established. **Conclusions.** The introduction

of polysaccharide additives promotes the formation of a structure that improves the performance properties of the lime composite.

Keywords: lime, polysaccharides, hydroxyethylcellulose, rheological properties, structure

For citation. Loganina V.I., Pronin I.A., Karmanov A.A., Filinova M.I. Rheological properties of lime compositions with polysaccharides additives. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2024;24(1):28–33. (in Russ.). DOI: 10.14529/build240104

Введение

Для реставрации объектов культурного наследия широкое применение находят известковые составы. С целью ускорения твердения и повышения эксплуатационной стойкости известковых композитов в рецептуру вводят различные добавки [1–3].

Для повышения стойкости композитов на основе минеральных вяжущих предложено вводить в рецептуру коллоидные дисперсии на основе диоксида кремния [4–6]. В результате взаимодействия наночастицы оксида кремния с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуется гидросиликат кальция, что способствует существенному (до 30 %) сокращению количества пор.

В работе [7] предложено применять в качестве модифицирующей добавки в известковых составах органоминеральную добавку.

Для ускорения твердения известки предлагает также введение в рецептуру известковых составов добавки на основе природных и синтетических цеолитов [8, 9] Авторами установлено образование дополнительно гидросиликатов кальция – натрия и минералов группы цеолитов, увеличение количества химически связанной известки на 8,74 %.

В работе [10] предложено для повышения стойкости известковых покрытий применение синтезированных гидросиликатов (ГСК).

Для восстановления исторических кладок предлагается использовать известково-метакаолиновые смеси [11], которые были использованы для производства некоторых белых штукатурок Генуи. В работах [12–18] внесено предложение в рамках реализации реставрационных проектов использовать известковые составы, в рецептуру которых вводятся органические компоненты. Авторами определено, что введение животного клея в качестве добавки повышает механическую прочность раствора в 2 раза, увеличивает в 2 раза фронт карбонизации, уменьшает пористость и размер пор.

Несмотря на значительный объем исследований, посвященных методам повышения стойкости известковых композитов, многие вопросы обеспечения их стойкости, особенно при реставрации объектов культурного наследия, остаются нераскрытыми.

Материалы и методы исследования

В работе применяли гашеную известь (пушонка) истинной плотностью 2230 кг/м^3 , насып-

ной плотностью 280 кг/м^3 , активностью 71–76 %, с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} 559 \text{ м}^2/\text{кг}$.

В качестве органической добавки применяли водорастворимый модифицированный полисахарид Atren Cem HV и Atren Cem LV (ТУ 2458-062-63121839-2014). Добавки Atren Cem HV и Atren Cem LV представляют собой простой эфир целлюлозы (гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ)), получаемый реакцией щелочной целлюлозы с этиленоксидом (ЭО). Добавки отличаются молекулярной массой. Добавки вводились вместе с водой затворения. Кроме того, образцы также формировались с применением известки, гашеной в присутствии добавки Atren Cem HV.

Время высыхания покрытия определяли согласно ГОСТ 19007–73* и оценивали по семибалльной шкале.

Реологические свойства оценивали по показателю пластической прочности, которую определяли с помощью конического пластометра КП-3.

Результаты

Кривые кинетики набора пластической прочности приведены на рис. 1, 2.

Анализ данных, приведенных на рис. 1, свидетельствует, что введение добавки Atren Cem LV приводит к ускорению набора пластической прочности. Спустя 6 ч после затворения пластическая прочность контрольного состава составляла $\tau = 0,38 \text{ кПа}$, а с добавкой Atren Cem LV в количестве 1 % от массы известки – $\tau = 3,2 \text{ кПа}$. Уменьшение содержания добавки до 0,25 % от массы известки приводит в начальный период к замедлению набора пластической прочности, однако спустя 6 ч пластическая прочность становится одинаковой с составами с содержанием добавки 0,5 и 1,0 % от массы известки.

Эффект ускорения набора пластической прочности наблюдается у составов, приготовленных на известки, гашеной в присутствии добавки органического полисахарида (рис. 2). Спустя 18 часов с момента затворения пластическая прочность контрольного состава составляла 49,6 кПа с добавкой Atren Cem HV 120 кПа, а состава на основе известки, гашеной в присутствии добавки органического полисахарида, – 128 кПа (см. рис. 2).

Анализ пластограмм свидетельствует, что добавка с низкой молекулярной массой Atren Cem LV обладает более ускоряющим эффектом набора пластической прочности.

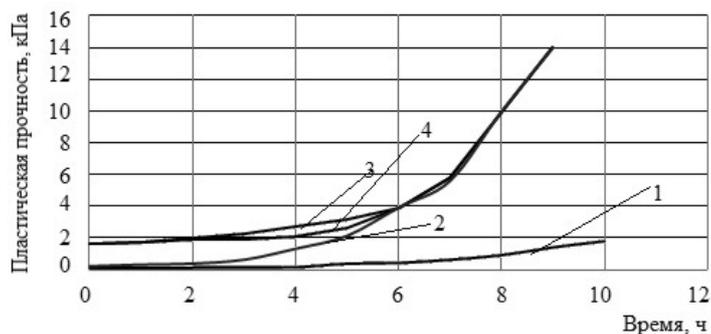


Рис. 1. Изменение пластической прочности известковой смеси:
1 – контрольный состав; 2–4 – составы с добавкой Atren Cem LV;
2 – содержание добавки 0,25 %; 3 – содержание добавки 1 %;
4 – содержание добавки 0,5 %

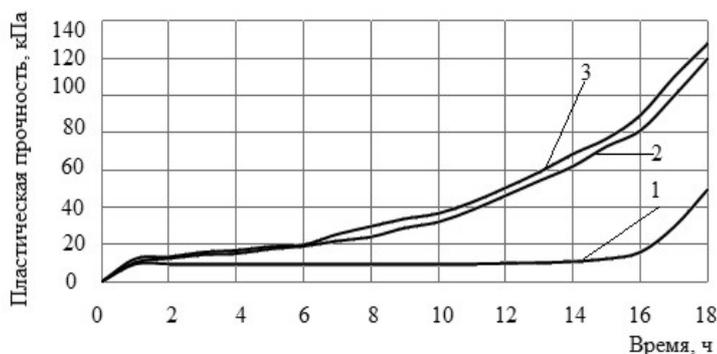


Рис. 2. Изменение пластической прочности известковой смеси:
1 – контрольный состав; 2 – состав с добавкой Atren Cem HV;
3 – состав на извести, гашеной в присутствии добавки Atren Cem HV

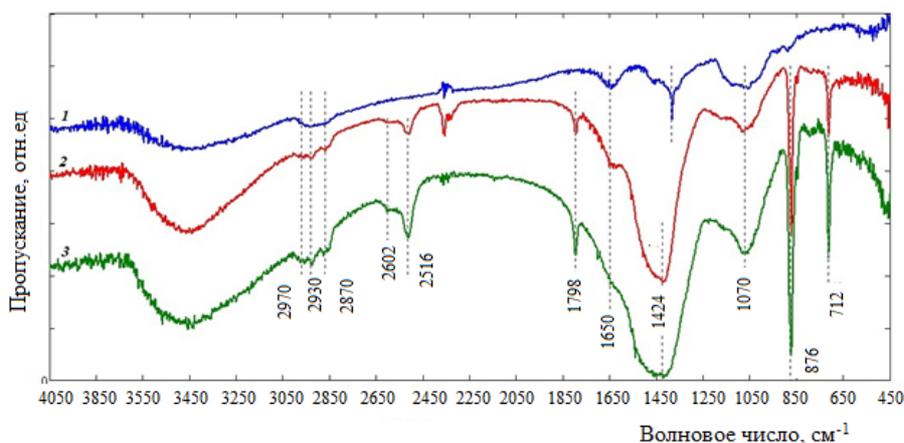


Рис. 3. ИК-спектры пропускания исследуемых образцов:
1 – водорастворимый модифицированный полисахарид Atren Cem HV;
2 – контрольный состав; 3 – состав с добавкой полисахарида Atren Cem HV

Время высыхания составов с добавкой замедляется, очевидно, вследствие водоудерживающих свойств добавки.

Дополнительно были получены ИК-спектры пропускания исследуемых образцов (рис. 3) на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (ООО «Инфраспек», Россия). Образцы готовили в виде прессованных с бромидом калия таблеток при массовом соотношении $x:10x$, где x – масса исходной

навески, $10x$ – масса КВг. Дегазация образцов в процессе прессования не осуществлялась. Измерения проводили в спектральном диапазоне $450\text{--}4050\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 4 см^{-1} . Для удобства восприятия ИК-спектры нормировались и аддитивно смешались относительно нулевой точки по оси ординат.

Обобщенные данные анализа ИК-спектров исследуемых образцов представлены в таблице.

Интерпретация характеристических пиков и полос поглощения в исследуемых образцах

Характеристические полосы и пики поглощения, см ⁻¹	Интерпретация
712	плоскостные CO ₃ ²⁻
876	внеплоскостные CO ₃ ²⁻
1070	валентные C-O, C-CH ₂
1424	Ca-CO ₃ ²⁻ , деформационные CH ₃
1650	деформационные Н-О-Н
1798	валентные C=O
2360	атмосферный CO ₂
2516	обертоны, характерные для CaCO ₃
2602	валентные COO-Н
2870	валентные симметричные CH ₃
2930	валентные асимметричные CH ₂
2970	валентные асимметричные CH ₃
3100-3650	валентные симметричные OH, Ca-OH

Анализ ИК-спектров, представленных на рис. 2 и в таблице, показывает, что для исследуемых образцов 2 и 3 характерно наличие существенного числа мод поглощения, отвечающих их ожидаемому химическому составу – Ca(OH)₂ + CaCO₃. Спектры инфракрасного поглощения с максимумами при 1424 см⁻¹ обусловлены CO₃ – группой в кристаллах кальцита. Также имеется интенсивная узкая полоса поглощения в области 876 см⁻¹, характерная для кальцита. Большая интенсивность пика в области 876 см⁻¹ свидетельствует о большем содержании кальцита в образце с добавкой Atren Cem HV. Очевидно, вследствие водоудерживающей способности полисахаридов создаются более благоприятные условия для карбонизации извести.

Анализ ИК-спектров показывает, что для образца 3 характерно наличие числа мод поглощения, отвечающих органическим компонентам, о чем свидетельствуют полосы валентных колебаний C–H при 2970 и 2870 см⁻¹.

Выраженная интенсивность полосы поглощения с максимумом 1650 см⁻¹, отвечающая деформационным колебаниям Н-О-Н, указывает на присутствие в водорастворимом модифицированном полисахариде Atren Cem HV (образец № 1) и в контрольном образце (без добавки) (образец № 2) воды в несвязанном виде. Введение добавки Atren Cem HV (образец № 3) не приводит к возникновению

новых колебательных мод или заметному смещению максимума поглощения уже присутствующих, что позволяет говорить об отсутствии их химического взаимодействия. Интересной особенностью образца № 3 является практически полное исчезновение пика поглощения 1650 см⁻¹ и заметное увеличение интенсивности полосы поглощения 3100–3650 см⁻¹, отвечающей валентным симметричным колебаниям OH-групп и Ca-OH. Данная особенность, по всей видимости, может указывать на то, что введение добавки полисахарида в гашеную известь способствует уменьшению концентрации воды в свободном виде в материале.

Об этом свидетельствуют также данные дифференциально-термического анализа. Потеря массы контрольных образцов составляет 61,1 %, с добавкой органического полисахарида Atren Cem HV – 41,29 %.

Выводы

Установлено, что при введении добавки органического полисахарида Atren Cem HV не наблюдается химического взаимодействия добавки с известью, однако наличие добавки способствует увеличению фронта карбонизации и формированию качественно другой структуры, способствующей повышению эксплуатационных свойств известкового композита.

Список литературы

1. Горегляд С.Ю. Использование модифицирующих добавок при производстве сухих строительных смесей // Строительные материалы. 2001. № 8. С. 28–29.
2. Балмасов Г.Ф., Прохоренко М.А., Душин Н.А. Современные добавки для производства сухих строительных смесей // Строительные материалы. 2005. № 4. С. 36–38.
3. Баталин Б.С. Исследования эффективности добавок, применяемых для производства сухих строительных смесей // Успехи современного естествознания. 2007. № 7. С. 60–62.
4. Комохов П.Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита // Строительные материалы. 2006. № 9. С. 89–90.
5. Комохов П.Г. Нанотехнология радиационностойкого бетона // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2006. № 5. С. 22–23.

6. Логанина В.И., Давыдова О.А. Известковые отделочные составы на основе золь-гель технологии // *Строительные материалы*. 2009. № 3. С. 50–51.
7. Перспективы изготовления органо-минеральной добавки на основе отечественного сырья / В.И. Логанина, Н.А. Петухова, В.Н. Горбунов, Т.Н. Дмитриева // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2009. № 9 (609). С. 36–39.
8. Селяев В.П., Куприяшкина Л.И. Влияние структуры цеолитсодержащих композитов на долговечность бетона // *Современные проблемы строительного материаловедения: материалы V acad. Чтений*. Воронеж: РААСН, 1999. С. 394–398.
9. Реологические свойства композиционного известкового вяжущего с применением синтетических цеолитов / В.И. Логанина, С.Н. Кислицына, Л.В. Макарова, М.А. Садовникова // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2013. № 4 (652). С. 37–42.
10. Логанина В.И., Фролов М.В. Тонкодисперсный наполнитель на основе силикатов кальция для известковых смесей // *Вестник гражданских инженеров*. 2015. № 5 (52). С. 144–147.
11. Evaluation of pozzolanic activity and physico-mechanical characteristics in metakaolin–lime pastes / A. Bakolas, E. Aggelakopoulou, S. Anagnostopoulou, A. Moropoulou // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006. No. 84 (1). P. 157–163. DOI: 10.1007/s10973-005-7262-y
12. Bosiljkov V.B. The use of industrial and traditional limes for lime mortars. // In: Lourenco, P.B., Roca, P. (Eds.), *Historical Constructions*. Guimaraes: University of Minho, 2001. P. 343–352.
13. Morris E.H., Charlott J., Morris A.A. *The Temple of the Warriors at Chichen Itza, Yucatan*. Washington: Carnegie Institution, 1931.
14. Littmann E. R. Ancient Mesoamerican mortars, plasters, and stuccos: The use of bark extracts in lime plasters. // *Am. Antiquity*. 1960. No. 25. P. 593–597.
15. Studies on the Mayan mortars technique / D. Magaloni, R. Pancella, Y. Fruh, J. Cañetas, V. Castaño // *MRS Online Proc. Lib.* 1995. No. 352. P. 483. DOI: 10.1557/PROC-352-483
16. Artioli G., Secco M., Addis A. The Vitruvian legacy: Mortars and binders before and after the Roman world // *EMU Notes Miner.* 2019. No. 20. P. 151–202. DOI: 10.1180/EMU-notes.20.4
17. Yang F., Zhang B., Ma Q. Study of sticky rice-Lime mortar technology for the restoration of historical masonry construction // *Acc. Chem. Res.* 2010. No. 43(6). P. 936–944. DOI: 10.1021/ar9001944
18. Crystallization and colloidal stabilization of Ca(OH)₂ in the presence of nopal juice (*Opuntia ficus indica*): Implications in architectural heritage conservation / C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, A. Burgos-Cara, K. Elert, E.F. Hansen // *Langmuir*. 2017. No. 33. P. 10936–10950. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b02423

References

1. Goreglyad S.Yu. [Use of modifying additives in the production of dry construction mixtures]. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2001;8:28–29. (in Russ.)
2. Balmasov G.F., Prokhorenko M.A., Dushin N.A. [Modern additives for the production of dry building mixtures]. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2005;4:36–38. (in Russ.)
3. Batalin B.S. [Research on the effectiveness of additives used for the production of dry building mixtures]. *Advances in current natural sciences*. 2007;7:60–62. (in Russ.)
4. Komokhov P.G. [Sol-gel as a concept in cement composite nanotechnology]. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2006;9:89–90. (in Russ.)
5. Komokhov P.G. [Nanotechnology of radiation-resistant concrete]. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka* [Building materials, equipment, technologies of the XXI century]. 2006;5:22–23 (in Russ.)
6. Loganina V.I., Davydova O.A. [Lime finishing compositions based on sol-gel technology]. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2009;3:50–51 (in Russ.)
7. Loganina V.I., Petukhova N.A., Gorbunov V.N., Dmitrieva T.N. [Prospects for the production of organo-mineral additives based on domestic raw materials]. *News of higher educational institutions. Construction*. 2009;9(609):36–39 (in Russ.)
8. Selyaev V.P., Kupriyashkina L.I. [The influence of the structure of zeolite-containing composites on the durability of concrete]. In: *Sovremennyye problemy stroitel'nogo materialovedeniya: materialy V acad. chteniy* [Modern problems of construction materials science: materials V acad. readings]. Voronezh: RAASN, 1999. P. 394–398 (in Russ.)
9. Loganina V.I., Kislitsyna S.N., Makarova L.V., Sadovnikova M.A. Rheological calcareous astringent properties of the composite with synthetic zeolite. *News of higher educational institutions. Construction*. 2013;4(652):37–42 (in Russ.)
10. Loganina V.I., Frolov M.V. Fine dispersion filler based on calcium silicates for lime mixes. *Bulletin of Civil Engineers*. 2015;5(52):144–147 (in Russ.)
11. Bakolas A., Aggelakopoulou E., Anagnostopoulou S., Moropoulou A. Evaluation of pozzolanic activity and physico-mechanical characteristics in metakaolin–lime pastes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006;84(1):157–163.

12. Bosiljkov V.B. The use of industrial and traditional limes for lime mortars. In: *Lourenco P.B., Roca P. (Eds.), Historical Constructions*. Guimaraes: University of Minho; 2001. P. 343–352.
13. Morris E.H., Charlott J., Morris A.A. *The Temple of the Warriors at Chichen Itza, Yucatan*. Washington: Carnegie Institution; 1931.
14. Littmann E. R. Ancient Mesoamerican mortars, plasters, and stuccos: The use of bark extracts in lime plasters. *Am. Antiquity*. 1960;25:593–597.
15. Magaloni D., Pancella R., Fruh Y., CaÑetas J., CastaÑo V. Studies on The Mayan Mortars Technique. *MRS Proceedings*. 1995;352:483. DOI :10.1557/PROC-352-483
16. Artioli G., Secco M., Addis A. The Vitruvian legacy: Mortars and binders before and after the Roman world. *EMU Notes Miner*. 2019;20:151–202. DOI: 10.1180/EMU-notes.20.4
17. Yang F., Zhang B., Ma Q. Study of sticky rice-Lime mortar technology for the restoration of historical masonry construction. *Acc. Chem. Res*. 2010;43(6):936–944. DOI: 10.1021/ar9001944
18. Rodriguez-Navarro C., Ruiz-Agudo E., Burgos-Cara A., Elert K., Hansen E.F. Crystallization and colloidal stabilization of Ca(OH)₂ in the presence of nopal juice (*Opuntia ficus indica*): Implications in architectural heritage conservation. *Langmuir*. 2017;33:10936–10950. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b02423

Информация об авторах:

Логанина Валентина Ивановна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Управление качеством и технология строительного производства», Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия; loganin@mail.ru.

Пронин Игорь Александрович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Нано- и микроэлектроника», Пензенский государственный университет, Пенза, Россия; nano-micro@pnzgu.ru

Карманов Андрей Андреевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Наноэлектроника», Пензенский государственный университет, Пенза, Россия; starosta07km1@mail.ru

Филинова Милана Игоревна, студент, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия; milana_fili@mail.ru

Information about the authors:

Valentina I. Loganina, Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of Quality Management and Construction Production Technologies, Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia, loganin@mail.ru.

Igor A. Pronin, Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of Nano- and Microelectronics, Penza State University, Penza, Russia, nano-micro@pnzgu.ru

Andrei A. Karmanov, Candidate of Sciences in Engineering, Associate Professor, Department of Nanoelectronics, Penza State University, Penza, Russia, starosta07km1@mail.ru

Milana I. Filinova, Student, Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russia; milana_fili@mail.ru

Статья поступила в редакцию 19.10.2023, принята к публикации 30.10.2023.

The article was submitted 19.10.2023; approved after reviewing 30.10.2023.