

Структурообразование известковых композитов с добавками полисахаридов

Валентина Ивановна Логанина^{1*} , Ирина Александровна Гарькина¹ , Евгения Владимировна Ткач² ,
Ирина Васильевна Степина² 

¹ Пензенский государственный архитектурно-строительный университет, Пенза, Россия

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: loganin@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. Исследование направлено на получение известкового состава и покрытия на его основе для реставрации объектов культурного наследия. **Материалы и методы.** В работе применяли гашеную известь (пушонка) активностью 83%. В качестве пластифицирующих добавок применяли добавки Sunbo PC 1021 (суперпластификатор на основе поликарбоксилатного эфира), MasterGlenium 115 и Sika ViscoCrete-226 P. Когезионную прочность покрытий определяли по показателю прочности на осевое растяжение. Реологические свойства оценивали по показателю пластической прочности, которую определяли с помощью конического пластометра КП-3. **Результаты и обсуждения.** Выявлено, что введение добавки полисахаридов способствует резкому повышению пластической прочности по сравнению с контрольным составом. Наибольшим пластифицирующим эффектом обладает добавка Sika ViscoCrete-226 P. Выявлено, что качественный минералогический состав известковых композитов одинаковый. Однако анализ рентгенограмм свидетельствует об увеличении интенсивности отражений CaCO_3 , что свидетельствует об увеличении фронта карбонизации. В контрольных образцах содержится большее количество портландита. Наблюдается некоторое увеличение ширины пиков CaCO_3 , что свидетельствует о возможном внедрении органических молекул в состав кальцита. Установлено изменение параметров кристаллической решетки в образцах, приготовленных на извести, гашенной в присутствии полисахаридов. **Выводы.** Установлено отсутствие химического взаимодействия между известью и полисахаридами. Показано, что покрытия на основе известковых составов с добавкой полисахаридов характеризуются более высокой когезионной прочностью. Установлено изменение параметров кристаллической решетки в образцах, приготовленных на извести, гашенной в присутствии полисахаридов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: известковое вяжущее, полисахариды, структурообразование, пластическая прочность, когезионная прочность.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнялась в рамках выполнения гранта Отраслевого консорциума «Строительство и архитектура» на проведение фундаментальных и прикладных научных исследований (договор № ПГУАС/К-24).

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Логанина В.И., Гарькина И.А., Ткач Е.В., Степина И.В. Структурообразование известковых композитов с добавками полисахаридов // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т.16, №3. С. 211–217. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-3-211-217>. – EDN: DDCSZB.

ВВЕДЕНИЕ

Для реставрации широкое применение находят известковые составы [1, 2]. Для повышения стойкости покрытий на основе известковых отделочных составов в их рецептуру вводят различные модифицирующие добавки. Для повышения стойкости известковых покрытий в работах [3] предложено вводить в рецептуру синтезированные гидросилика-

ты (ГСК), золь кремниевой кислоты [4–7], синтезированные гидроалюмосиликаты [8], органоминеральные добавки [9, 10]. Для восстановления исторических кладок в [11–14] предлагается использовать известковые составы, в рецептуру которых введен метакаолинит. Представляет интерес применение в известковых составах для реставрации и отделки стен зданий полисиликатного раствора. Полисиликаты представляют собой дисперсию коллоидного

кремнезема в водном растворе силикатов щелочных металлов. Проведенные исследования показали эффективность применения полисиликатного раствора в известковых композициях в качестве модифицирующей добавки [15, 16].

В работе [17, 18] внесено предложение в рамках реализации реставрационных проектов использовать известковые составы, в рецептуру которых вводятся органические компоненты (полисахариды, белки и жирные кислоты). 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. В Старом Свете растительные экстракты, клейкий рис, фруктовые соки, масла, животные жиры добавляли в гашеную известь для улучшения свойств известковых растворов и штукатурок [19–20]. Например, в своей книге «De Architectura» Витрувий указал, что масло (*Oleo subacta*) следует добавлять в известь, чтобы сделать известковый раствор водонепроницаемым. В Америке имеется достаточно этноисторических, археологических и анатомических свидетельств использования экстрактов растений древними каменщиками майя.

Несмотря на значительный объем исследований, посвященных методам повышения стойкости известковых композитов, многие вопросы обеспечения их стойкости, особенно при реставрации объектов культурного наследия, остаются нераскрытыми. Представляет интерес при разработке рецептуры известкового состава применение биомиметического способа, заключающегося в получении известкового композита с мезо-наноструктурными характеристиками, соответствующими кальцитовым биоминералам. Это позволит значительно повысить эксплуатационную стойкость реставрационного материала.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе применяли гашеную известь (пушонка) истинной плотностью 2230 кг/м³, насыпной плотностью 280 кг/м³, активностью 83%, с удельной поверхностью $S_{уд}$ 559 м²/кг.

В качестве органической добавки применяли водорастворимые модифицированные полисахариды Atren Cem LV и Atren Cem HV (ТУ 2458-062-63121839-2014).

В качестве пластифицирующих добавок применяли добавки Sunbo PC 1021 (суперпластификатор на основе поликарбоксилатного эфира), MasterGlenium 115 и Sika ViscoCrete-226 P. Количество пластификатора составляло 1% от массы извести. Водоизвестковое отношение В/И во всех составах составляло В/И = 1,0. Добавки вводились вместе с водой затворения.

Когезионную прочность покрытий определяли по показателю прочности на осевое растяжение на образцах размером 10x10x50 мм и вычисляли по формуле

$$R_p = \frac{P}{F}, \quad (1)$$

где P – разрушающая сила, Н; F – площадь поперечного сечения образца до испытания, м².

Реологические свойства оценивали по показателю пластической прочности, которую определяли с помощью конического пластометра КП-3. Исследования минералогического состава проводили на порошковом дифрактометре D8Advans (Германия) (излучение $CuK\alpha$, вращение образца, непрерывный (1 град/мин), пошаговый (шаг 0.02°, экспозиция 10 с) режимы в интервале углов $2\theta = 5^\circ - 100^\circ$) [17]. При идентификации фаз использовали картотеку ICDD PDF2 и Crystallography Open Database1

РЕЗУЛЬТАТЫ

Установлено, что введение добавки полисахаридов Atren Cem LV и Atren Cem HV способствует резкому повышению пластической прочности по сравнению с контрольным составом в 1,5 раза в момент затворения. Введение пластификатора Sunbo PC 1021 в известковую смесь способствует снижению пластической прочности. В момент затворения пластическая прочность контрольного состава составляла 105 кПа, а с добавкой Atren Cem LV и пластификатором Sunbo PC 1021 – 58 кПа. Пластифицирующий эффект добавки Sika ViscoCrete-226 P в начальный момент твердения одинаков с эффектом добавки Sunbo PC 1021, однако спустя 8 часов твердения пластифицирующий эффект добавки Sunbo PC 1021 снижается, пластическая прочность состава становится равной составу с добавкой MasterGlenium 115, в то время как составы с добавкой Sika ViscoCrete-226 P сохраняют низкую пластическую прочность, равную 85 кПа (табл.1).

На рис. 1–3 представлены дифрактограммы образцов – контрольного и с добавкой. Анализ данных, приведенных в табл. 2, свидетельствует, что качественный минералогический состав одинаковый. Однако анализ дифрактограмм свидетельствует об увеличении интенсивности отражений $CaCO_3$, что свидетельствует об увеличении фронта карбонизации. В контрольных образцах содержится большее количество портландита, составляющее 3,1247%. В образцах, приготовленных на извести, гашеной в присутствии добавки, содержание портландита составляет всего 2,155% и в образцах, приготовленных с добавкой, – 2,9404%. Очевидно, вследствие водоудерживающего действия добавки создаются более

Таблица 1

Пластическая прочность известкового состава с добавкой полисахаридов Atren Cem LV

Состав	Значение пластической прочности, кПа
Известь+вода, В/И = 1,0	105
состав с добавкой Atren Cem LV 1% от массы извести, В/И = 1,0	149
состав с добавкой Atren Cem LV и пластификатором Sunbo PC 1021, В/И = 1,0	58
состав с добавкой Atren Cem LV и пластификатором MasterClenium 115, В/И = 1,0	76
состав с добавкой Atren Cem LV и пластификатором Sika ViscoCrete-226 P, В/И = 1,0	56

благоприятные условия для карбонизации извести. Количество кальцита в контрольных образцах составляет 87,4%, в образцах, приготовленных на извести, гашенной в присутствии добавки, – 92,266%, и в образцах, приготовленных с добавкой, – 88,87%.

Органические вещества вследствие аморфной структуры не идентифицируются на рентгенограмме.

Наблюдается некоторое увеличение ширины пиков CaCO_3 , что свидетельствует о возможном внедрении органических молекул в состав кальцита. Установлено изменение параметров кристаллической решетки в образцах, особенно приготовленных на извести, гашенной в присутствии полисахаридов. Образцы известкового камня на основе извести, гашенной в присутствии полисахаридов, демонстрируют более высокие параметры кристаллической решетки по сравнению с кальцитом контрольного состава (рис. 1–3 и табл. 2). Это свидетельствует о наличии органики в виде внутркристаллических окклюзий в образце.

Дополнительно были получены ИК-спектры пропускания исследуемых образцов (рис. 4) 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 KBr. 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 смещались относительно нулевой точки по оси ординат.

Анализ ИК-спектров, представленных на рис. 4, показывает, что для исследуемых образцов 2 и 3 характерно наличие существенного числа мод поглощения, отвечающих их ожидаемому химическому составу – $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$. Спектры инфракрасного поглощения с максимумами при 1424 см^{-1} обусловлены CO_3 – группой в кристаллах кальцита. Также имеется интенсивная узкая полоса поглощения в об-

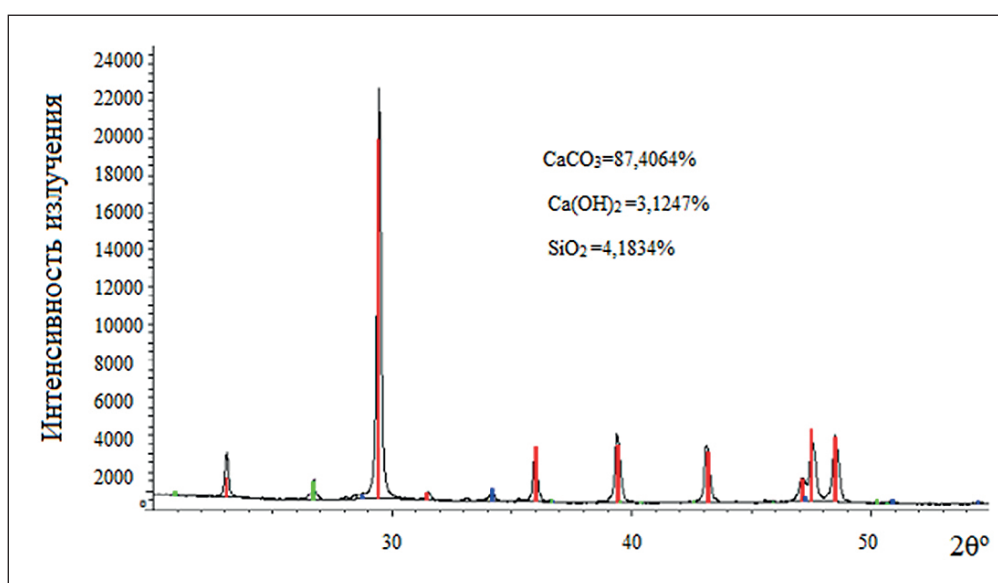


Рис. 1. Дифрактограмма известкового композита (контрольный состав)

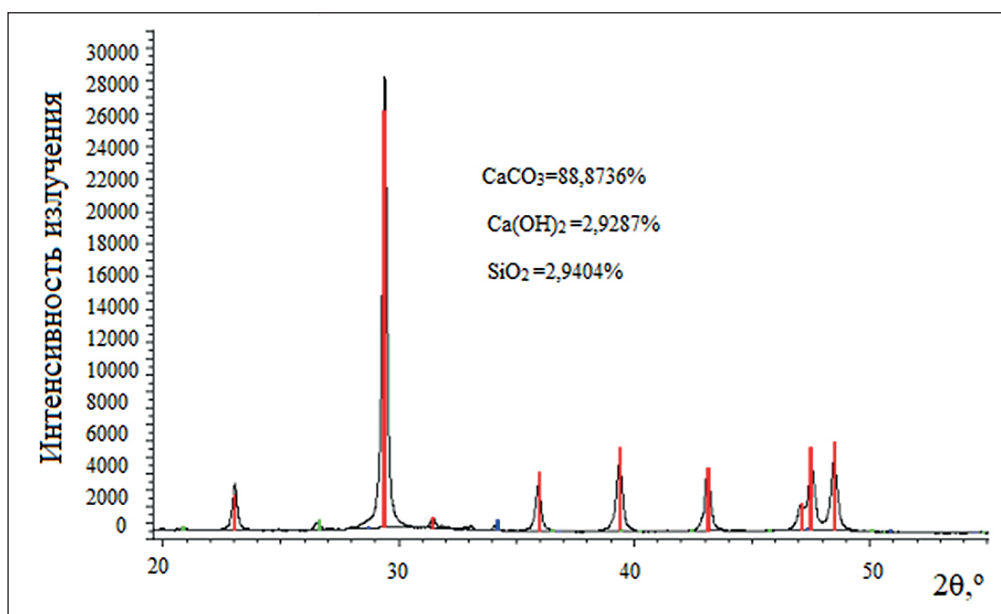


Рис. 2. Дифрактограмма известкового композита (с добавкой полисахарида Atren Cem HV)

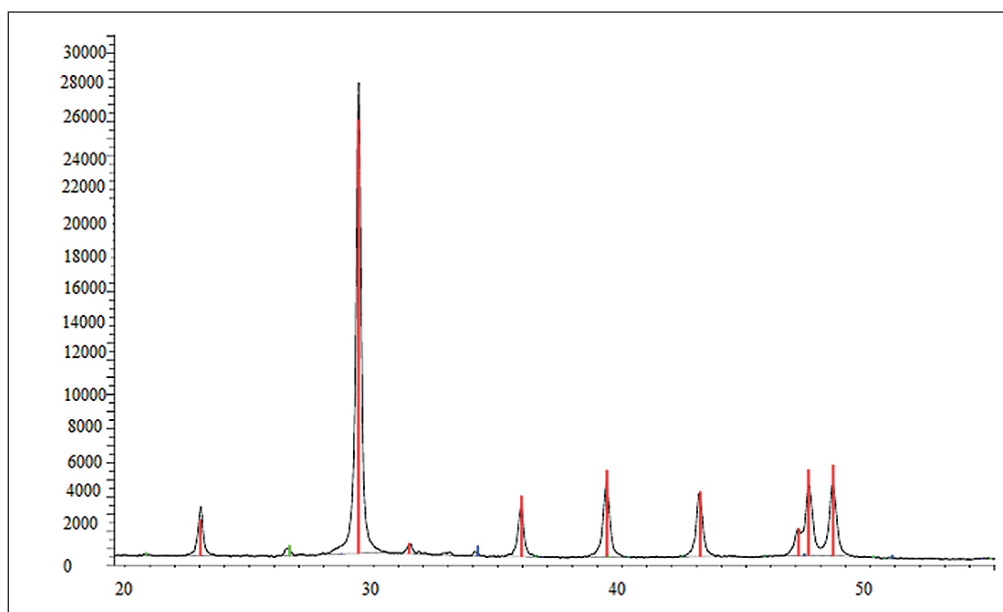


Рис. 3. Дифрактограмма известкового композита (известь, гашенная в присутствии добавки полисахарида Atren Cem HV)

ласти 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 сви-

детельствуют полосы валентных колебаний C–H при 2970 и 2870 см^{-1} .

Выраженная интенсивность полосы поглощения с максимумом 1650 см^{-1} , отвечающая деформационным колебаниям H–O–H, 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

Таблица 2

Содержание минералов в известковых композитах

Состав	Содержание минералов (отношение интенсивности пиков)		
	CaCO ₃ (I/Ic)	Ca(OH) ₂ (I/Ic)	SiO ₂ (I/Ic)
контрольный	87,4064% (3,74)	3,1247% (3,530)	4,1834% (4,810)
Гашенная в присутствии добавки	92,2662% (3,490)	2,1550% (3,840)	2,1778% (4,520)
С добавкой	88,8736% (3,74)	2,9287% (3,840)	2,9404%(4,810)
Параметры кристаллической решетки			
	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	SiO ₂
контрольный			
a	4,98700	3,58440	4,90000
c	17,05800	4,89620	5,40000
Гашенная в присутствии добавки			
a	4,99100	3,58620	4,91580
c	17,06200	4,88010	5,40910
С добавкой			
a	4,98700	3,58620	4,91000
c	17,05800	4,88010	5,40000

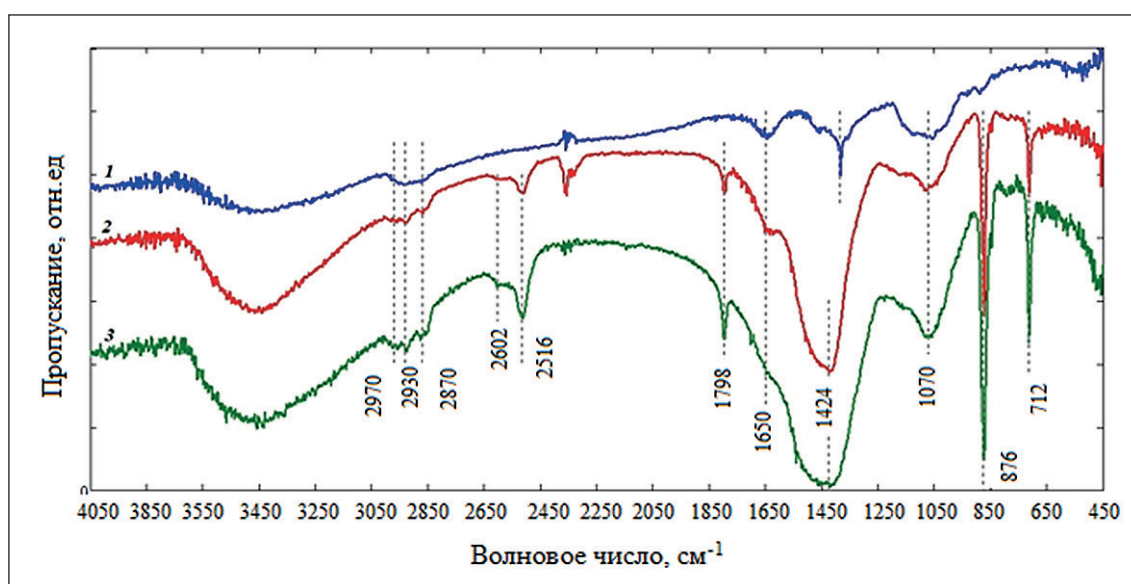


Рис. 4. ИК-спектры пропускания исследуемых образцов: 1 – водорастворимый модифицированный полисахарид Atren Cem HV; 2 – контрольный состав; 3 – состав с добавкой полисахарида Atren Cem HV

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 сим-

метричным колебаниям ОН-групп и Са–ОН. Данная особенность, по всей видимости, может указывать, что введение добавки полисахарида в гашеную известь способствует уменьшению концентрации воды в свободном виде в материале.

Результаты оценки когезионной прочности покрытий приведены в табл. 3.

Таблица 3

Прочность при растяжении известковых образцов

Состав	Прочность при растяжении, МПа
Возраст твердения 28 суток	
Контрольный (известь+вода)	0,22
Состав с добавкой Atren Cem LV в количестве 1% от массы извести	0,24
Возраст твердения 3 месяца	
Контрольный (известь+вода)	0,264
Состав с добавкой Atren Cem LV в количестве 1% от массы извести	0,47
Состав с добавкой Atren Cem LV в количестве 0,5% от массы извести	0,379

Полученные результаты свидетельствуют, что известковые составы с добавкой полисахаридов Atren Cem LV характеризуются более высокой когезионной прочностью. По мере увеличения возраста твердения рост когезионной прочности образцов с добавкой синтетического полисахарида Atren Cem LV проявляется в большей степени. Так, в возрасте 28 суток твердения когезионная прочность образцов на основе контрольного состава составляет R 0,22 МПа, а с добавкой полисахарида – 0,24 МПа. В возрасте 3 месяцев твердения различия в значениях когезионной прочности проявляются в большей степени. Когезионная прочность контрольных образцов составляет 0,264 МПа, а образцов с добавкой Atren Cem LV в количестве 1% от массы извести – 0,47 МПа, с добавкой Atren Cem LV в количестве 0,5% от массы извести – 0,379 МПа.

ВЫВОДЫ

Результаты проведенных исследований свидетельствуют об отсутствии химического взаимодействия между известью и полисахаридами. Показано, что известковые составы с добавкой полисахаридов характеризуются более высокой когезионной прочностью, обусловленной большим содержанием кальцита. Установлено изменение параметров кристаллической решетки в образцах, приготовленных на извести, гашенной в присутствии полисахаридов. Образцы известкового камня на основе извести, гашенной в присутствии полисахаридов, демонстрируют более высокие параметры кристаллической решетки по сравнению с кальцитом контрольного состава, что свидетельствует о наличии органики в виде внутрикристаллических окклюзий в образце.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Запевалова М.В. Обзор рынка сухих строительных смесей // Строительные материалы и услуги. 2022. № 6. Режим доступа: <http://www.vashdom.ru/articles/strm5.htm>. (дата обращения 2022.06)
2. Vokan Bosiljkov, V. *The use of industrial and traditional limes for lime mortars*. In: Lourenco, P.B., Roca, P. (Eds.), *Historical Constructions*. University of Minho, Guimaraes: 2001; 343–352.
3. Логанина В.И., Фролов М.В. Тонкодисперсный наполнитель на основе силикатов кальция для известковых смесей // Вестник гражданских инженеров. 2015. 5 (52). С. 144–147.
4. Loganina V., Davydova O., Fediuk R., Amran M., Klyuev S., Klyuev A., Sabitov L., Nabiullina K. Improving the durability of lime finishing mortars by modifying them with silicic acid sol. *Materials*. 2022; 15: 2360. <https://doi.org/10.3390/ma15072360>
5. Логанина В.И., Давыдова О.А., Симонов Е.Е. Исследования закономерностей влияния золя кремниевой кислоты на структуру и свойства диатомита // Строительные материалы. 2011. 12. С. 62–65.
6. Комохов П.Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита // Строительные материалы. 2006. 9. С. 14–15.
7. Комохов П.Г. Нанотехнология радиационностойкого бетона // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2006. 5. С. 22–23.
8. Логанина В.И., Кислицына С.Н., Макарова Л.В., Садовникова М.А. Реологические свойства композиционного известкового вяжущего с применением синтетических цеолитов // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2013. 4 (652). С. 37–42.

9. Логанина В.И., Петухова Н.А., Горбунов В.Н., Дмитриева Т.Н. Перспективы изготовления органо-минеральной добавки на основе отечественного сырья // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2009. 9 (609). С. 36–39.
10. Логанина В.И., Петухова Н.А., Аджигитова Э.Р. Разработка органо-минеральной добавки для сухих строительных смесей // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2011. 3.С. 8–12.
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; 84 (1): 157–163.
12. Bakolas A. Evaluation of pozzolanic activity and physico-mechanical characteristics in ceramic powder–lime pastes / A. Bakolas, E. Aggelakopoulou, A. Moropoulou. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008; 92 (1): 34–351.
13. Cabrera J. Mechanism of hydration of the metakaolin–lime–water system / J. Cabrera, M. Frias. *Cement and Concrete Research.* 2001; 31 (2): 177–182.
14. Cachim P. Effect of Portuguese metakaolin on hydraulic lime concrete using different curing conditions / P. Cachim, A. Velosa, F. Rocha. *Construction and Building Materials.* 2010; 24: 71–78.
15. Красиникова Н.М. Влияние полисиликата на структурообразование цементного камня / Н.М. Красиникова, З.Ф. Иксанова // Известия КГАСУ. 2019. 4. С. 347–352.
16. Loganina V.I. Compositions for Limestone Restoration / V.I. Loganina, M.V. Zaytseva. *Key Engineering Materials.* 2022; 909: 177–183.
17. Degryse P. Study of ancient mortars from Sagalassos (Turkey) in view of their conservation / P. Degryse, J. Elsen, M. Waelkens. *Cement and Concrete Research.* 2002; 32(1457): 63.
18. Genestar C. Ancient covering plaster mortars from several convents and Islamic and Gothic palaces in Palma de Mallorca (Spain). Analytical characterization / C. Genestar, C. Pons. *Journal of Cultural Heritage.* 2002; 4: 291–298.
19. Littmann E.R. Ancient Mesoamerican mortars, plasters, and stuccos: The use of bark extracts in lime plasters. *Am. Antiquity.* 1960; 25: 593–597.
20. Magaloni D., Pancella R., Fruh Y., Cañetas J., Castaño V. Studies on the Mayan mortars technique. *MRS Online Proc. Lib.* 1995; 352: 483.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Логанина Валентина Ивановна – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Управление качеством и технологии строительного производства» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, Пенза, Россия, loganin@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7532-0074>

Гарькина Ирина Александровна – доктор технических наук, заведующий кафедрой «Математика и математическое моделирование» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, Пенза, Россия, i.a.naum@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3371-3579>

Ткач Евгения Владимировна – доктор технических наук, профессор кафедры «Строительное материаловедение» Национального исследовательского Московского государственного строительного университета, Москва, Россия, ev_tkach@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2132-4971>

Степина Ирина Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительное материаловедение» Национального исследовательского Московского государственного строительного университета, Москва, Россия, sudeykina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5358-2935>

ВКЛАД АВТОРОВ

Логанина В.И. – научное руководство, подготовка образцов, определение удельной поверхности, сбор, анализ и обработка результатов, расшифровка рентгенограмм, написание статьи.

Гарькина Ирина Александровна – изготовление образцов, определение пластической прочности.

Ткач Евгения Владимировна – проведение и расшифровка ИК-спектроскопии.

Степина Ирина Васильевна – обзор литературы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Статья поступила в редакцию 26.04.2024; одобрена после рецензирования 25.05.2024; принята к публикации 03.06.2024.