

УДК 666.913.2

DOI 10.29039/2413-1725-2025-11-1-294-300

СКРИНИНГ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ГИПСА

Гришковец В. И.¹, Яковишин Л. А.², Ткаченко Э. В.², Мельник В. М.¹

¹*Институт биохимических технологий, экологии и фармации ФГАОУ ВО «Крымский
федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Россия*

²*ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь, Россия
E-mail: vladgri@ukr.net*

Проведен скрининг ряда коммерчески доступных водорастворимых природных, полусинтетических и синтетических полимерных соединений в отношении влияния на процесс отверждения строительного гипса. Оценка ингибирующей активности проводилась для весовых концентраций 1 % и менее. Показано, что нейтральные природные полисахариды либо не обладают ингибирующей активностью, либо проявляют ее в незначительной степени (крахмал, агар-агар), тогда как кислые природные полисахариды (пектины) и, в особенности танин, биополимеры белковой природы (альбумины, казеин, глютины) обладают выраженной ингибирующей активностью. Нейтральные полимерные материалы на основе природных соединений (водорастворимый крахмал, декстран, фиколл) и слабоосновный хитозан совершенно не обладают ингибирующим действием, тогда как кислый полусинтетический полимер (карбоксиметилцеллюлоза) проявил выраженную ингибирующую активность. Полностью синтетические нейтральные водорастворимые полимеры (полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон) не проявили ингибирующей активности.

Ключевые слова: вяжущие материалы, гипс, полисахариды, белки, полусинтетические и синтетические водорастворимые полимерные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Гипсовые вяжущие широко применяются в строительной и архитектурной областях [1–5]. Поэтому необходимость улучшения свойств гипсовой продукции, ее прочности, водостойкости, а также улучшения условий ее формования и обработки ставит задачи по разработке новых добавок при получении гипсовых вяжущих, что способствует производству дешевых, безопасных, качественных и долговечных материалов. В наших последних [6–8] и более ранних публикациях освещались вопросы влияния низкомолекулярных неорганических и органических соединений на процесс отверждения гипса. Целью настоящей работы явился скрининг ряда коммерчески доступных водорастворимых природных, полусинтетических и синтетических полимерных соединений в отношении влияния на процесс отверждения строительного гипса. Расширение ряда используемых ретардантных веществ и поиск новых соединений с подобными свойствами интересны не только с

практической точки зрения, но и с чисто научной, так как помогают глубже понять механизм замедляющего действия ретардантных добавок.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовались вещества: строительный гипс марки Г5, крахмал картофельный, крахмал кукурузный, камедь вишневая, камедь абрикосовая, пектин яблочный, пектин цитрусовый, альгинат натрия, агар-агар, альбумин яичный, альбумин бычий сывороточный, казеин, желатин пищевой, клей костный, танин медицинский, крахмал водорастворимый, декстран, фиколл, хитозан, карбоксиметилцеллюлоза, полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон.

В ходе работы испытывали 1 % водные растворы вышеперечисленных соединений. Для соединений, дающих плотные гели (альгинат натрия, хитозан, пектины, агар-агар) использовали 0,2–0,5 % растворы. Для получения отвержденных гипсовых образцов брали навески гипса по 2,0 г, к которым добавляли по 1,3 мл исследуемых растворов каждого полимерного соединения. 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. Качественная оценка ингибирующего действия исследуемых соединений проводилась путем сравнения с временем отверждения гипса Г5 в дистиллированной воде (7 мин для начала отверждения и 30 мин для окончания). Момент помутнения глянцевої поверхности гипсовой смеси отмечали как начало процесса отверждения. Время окончательного отверждения определялось в момент, когда образец при надавливании и легком ударе стеклянной палочкой перестает деформироваться и издает характерный «стеклянный» звук. Увеличение времени начала отверждения в 2–3 раза (до 20 мин) в сравнении с дистиллированной водой качественно оценивалось как средняя активность «+», увеличение времени начала отверждения более чем в 4 раза в сравнении с водой оценивалось как высокая активность «+ +». Аналогично оценивалась и замедляющая активность в отношении окончания процесса отверждения. Отсутствие заметного замедления (менее 1,5 раз в сравнении с дистиллированной водой) оценивалось как «–», а ускорение отверждения – как «– –».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку в наших предыдущих публикациях исследовалось влияние лишь низкомолекулярных неорганических и органических соединений на процесс отверждения гипса [6–8], то целью настоящей работы явился поиск новых соединений с ретардантной активностью, а именно скрининг ряда коммерчески доступных водорастворимых природных, полусинтетических и синтетических полимерных соединений в отношении влияния на процесс отверждения строительного гипса. Были исследованы крахмал картофельный, крахмал кукурузный, камедь вишневая, камедь абрикосовая, пектин яблочный, пектин цитрусовый, альгинат натрия, агар-агар, альбумин яичный, альбумин бычий

сывороточный, казеин, желатин пищевой, клей костный, танин медицинский, крахмал водорастворимый, декстран, фиколл, хитозан, карбоксиметилцеллюлоза, полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт и поливинилпирролидон. В первую группу вошли чисто природные водорастворимые полимерные материалы (табл. 1), во вторую – модифицированные природные и полностью синтетические водорастворимые полимеры (табл. 2).

Таблица 1

**Ингибирующее действие природных полимерных соединений
на процесс отверждения гипса**

Соединение	Ингибирующая активность
Крахмал картофельный	+
Крахмал кукурузный	+
Камедь вишневая	–
Камедь абрикосовая	–
Пектин яблочный	+
Пектин цитрусовый	+
Альгинат натрия	+
Агар-агар	+
Альбумин яичный	++
Альбумин бычий сывороточный	++
Казеин	++
Желатин	++
Клей костный (глютиновый)	++
Танин	++

Примечание: средняя активность «+», высокая активность «++», отсутствие активности «–».

Таблица 2

**Ингибирующее действие модифицированных природных и синтетических
полимерных соединений на процесс отверждения гипса**

Соединение	Активность
Крахмал водорастворимый	–
Декстран	–
Фиколл	–
Хитозан	--
Карбоксиметилцеллюлоза	++
Полиэтиленгликоль	–
Поливиниловый спирт	–
Поливинилпирролидон	–

Примечание: средняя активность «+», высокая активность «++», отсутствие активности «–», ускорение отверждения «–».

Анализ полученных результатов показал, что нейтральные природные полисахариды либо не обладают ингибирующей активностью, либо проявляют ее в незначительной степени (крахмал, агар-агар), тогда как кислые природные полисахариды (пектины), содержащие остатки уроновых кислот (D-галактурановой, D-маннуроновой и L-гулурановой), проявили средне выраженную ретардантную активность. Танин медицинский, представляющий собой гидролизующийся галлотанин с остатками глюкозы и ароматической фенолкарбоновой галловой кислоты, показал высокую ретардантную активность. Биополимеры белковой природы (альбумины, казеин, глютины) также показали высокую ингибирующую активность.

Нейтральные полимерные материалы на основе природных соединений (водорастворимый крахмал, декстран, фикоил) совершенно не обладают ингибирующим действием, а слабоосновный хитозан проявил даже ускоряющее действие на процесс отверждения гипса. Единственный исследованный кислый полусинтетический полимер (карбоксиметилцеллюлоза) проявил ярко выраженную ингибирующую активность. Полностью синтетические нейтральные водорастворимые полимеры (полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон) не проявили ингибирующей активности.

Очевидно, что для проявления ретардантной активности природные или полусинтетические полимерные соединения должны обладать кислыми группами – карбоксильными группами в остатках уроновых кислот пектинов и альгинатов, карбоксильными группами в остатках галловой кислоты танина, карбоксильными или амидными группами в остатках аминокислот природных белковых соединений, карбометоксильными в случае карбоксиметилцеллюлозы.

Широко распространенной точкой зрения на механизм ингибирующего действия полимерных соединений является якобы их способность к образованию коллоидных растворов, которые затрудняют образование и рост зародышевых кристаллов двуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1–5]. Однако можно высказать предположение, что существенную роль играет не сам факт образования коллоидных растворов и коллоидных мицелл (что свойственно всем исследованным полимерным соединениям), а именно специфическая сорбция кислотных фрагментов полимеров на поверхности зародышевых и растущих кристаллов двуводного сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Этот вопрос детально обсужден нами в статье [6] при сравнении ингибирующего действия солей лимонной, яблочной и этилендиаминтетрауксусной кислот. В этой же работе показано, что комплексообразование с ионами кальция в затворяющем растворе не является, как считалось ранее, существенным, так как совершенно не прослеживается связи с константами устойчивости кальциевых солей этих соединений и их ретардантным действием. В случае танинов, пектинов, альгинатов, карбоксиметилцеллюлозы, к сожалению, нет надежных данных по константам устойчивости кальциевых комплексов, чтобы высказать суждение о роли комплексообразования в механизме ретардантного действия.

С практической точки зрения из исследованного ряда соединений интересны белковые биополимеры (альбумины, казеины, глютиновые клеи), танин и

карбоксиметилцеллюлоза ввиду их дешевизны, доступности и высокой ретардантной активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен скрининг ряда коммерчески доступных водорастворимых природных, полусинтетических и синтетических полимерных соединений в отношении влияния на процесс отверждения строительного гипса.
2. Показано, что нейтральные природные полусинтетические полисахариды (растворимый крахмал, декстран, фиколл) и синтетические полимеры (полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон) либо не обладают ингибирующей активностью, либо проявляют ее в незначительной степени (крахмал, агар-агар).
3. Установлено, что кислые природные полисахариды (пектины), и особенно танин и биополимеры белковой природы (альбумины, казеин, глютины) обладают выраженной ингибирующей активностью.
4. С практической точки зрения из исследованного ряда соединений интересны белковые биополимеры (альбумины, казеины, глютиновые клеи), танин и карбоксиметилцеллюлоза ввиду их дешевизны, доступности и высокой ретардантной активности.

Список литературы

1. Бутт Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов: учебник для вузов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
2. Попов К. Н. Строительные материалы и изделия: учебник для вузов / К. Н. Попов, М. Б. Каддо. – М.: Высшая школа, 2005. – 438 с.
3. Пашенко А. А. Вяжущие материалы / А. А. Пашенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская – Киев: Вища школа, 1985. – 440 с.
4. Байер В. Е. Архитектурное материаловедение / В. Е. Байер. – М.: Архитектура С, 2006. – 264 с.
5. Сулименко Л. М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе: учебник для вузов / Л. М. Сулименко. – М.: Высшая школа, 2005. – 334 с.
6. Гришковец В. И. Влияние литиевых, натриевых и калиевых солей яблочной кислоты на процесс отверждения гипса / В. И. Гришковец, Л. А. Яковишин, Е. Н. Корж [и др.] / Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2024. – Т. 10 (76), № 4. – С. 265–273.
7. Гришковец В. И. Влияние натриевых солей этилендиаминтетрауксусной кислоты на процесс отверждения гипса / В. И. Гришковец, В. М. Мельник, Л. А. Яковишин [и др.] // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2024. – Т. 10 (76), № 3. – С. 315–322.
8. Гришковец В. И. Влияние тетраборатов лития и калия на процесс отверждения гипса / В. И. Гришковец, Л. А. Яковишин, Е. Н. Корж // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2023. – Т. 9 (75), № 4. – С. 271–275.

SCREENING OF WATER-SOLUBLE NATURAL AND SYNTHETIC POLYMER MATERIALS AFFECTING ON THE GYPSUM CURING PROCESS

*Grishkovets V. I.¹, Yakovishin L. A.², Tkachenko E. V.², Melnik V. M.¹*¹*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea Republic, Russia*²*Sevastopol State University, Sevastopol, Russia**E-mail: vladgri@ukr.net*

The purpose of this work was to screen a number of commercially available water-soluble natural, semi-synthetic and synthetic polymer compounds for their effect on the curing process of building gypsum. Potato starch, corn starch, cherry gum, apricot gum, apple pectin, citrus pectin, sodium alginate, agar-agar, egg albumin, bovine whey albumin, casein, food gelatin, bone glue, medical tannin, water-soluble starch, dextran, ficol, chitosan, carboxymethylcellulose, polyethylene glycol, polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone.

Analysis of the results showed that neutral natural polysaccharides either do not have inhibitory activity or exhibit it to a small extent (starch, agar-agar), whereas acidic natural polysaccharides (pectins) containing residues of uronic acids (D-galacturonic, D-mannuronic and L-guluronic) showed moderate retardation activity. Medical tannin, which is a hydrolyzable gallotanin with glucose residues and aromatic phenolcarboxylic gallic acid, showed high antioxidant activity. Biopolymers of protein nature (albumins, casein, gluten) also showed high inhibitory activity.

Neutral semi-synthetic polymer materials based on natural compounds (water-soluble starch, dextran, ficoll) have absolutely no inhibitory effect, and semi-synthetic weakly basic chitosan has even shown an accelerating effect on the gypsum curing process. The only acidic semi-synthetic polymer studied (carboxymethylcellulose) showed pronounced inhibitory activity. Fully synthetic neutral water-soluble polymers (polyethylene glycol, polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone) showed no inhibitory activity.

Obviously, for the manifestation of antioxidant activity, natural or semi-synthetic polymer compounds must have acidic groups – carboxyl groups in the residues of uronic acids of pectins and alginates, carboxyl groups in the residues of gallic acid of tannin, carboxyl or amide groups in the residues of amino acids of natural protein compounds, carbomethoxyl in the case of carboxymethyl cellulose.

From a practical point of view, protein biopolymers (albumins, caseins, glutinic adhesives), tannin, and carboxymethylcellulose are interesting from the studied range of compounds due to their cheapness, accessibility, and high antioxidant activity.

Keywords: binder materials, gypsum, polysaccharides, proteins, semi-synthetic and synthetic water-soluble polymer materials.

References

1. Butt Yu. M., Sychev M. M., Tamashev V. V., *Chemical technology of knitting materials: the textbook for high schools*, 472 p. (High school, Moscow, 1980). (In Russ.).
2. Popov K. N., Kaddo M. B., *Building materials and products: a textbook for high schools*, 438 p. (High school, Moscow, 2005). (In Russ.).

3. Paschenko A. A., Serbin V. P., Starchevskaya E. A., *Cementing materials*, 440 p. (High school, Kiev, 1985). (In Russ.).
4. Bayer V. E., *Architectural Materials*, 264 p. (Architecture, Moscow, 2006). (In Russ.).
5. Sulimenko L. M., *The technology of mineral binding materials and products based on them: a textbook for high schools*, 334 p. (High school, Moscow, 2005). (In Russ.).
6. Grishkovets V. I., Yakovishin L. A., Korzh E. H., Chistotin D. I., Influence of lithium, sodium and potassium salts of malic acid on gypsum curing process, *Scientific Notes of Crimean V. I. Vernadsky Federal University. Biology. Chemistry*, **10 (4)**, 265 (2024). (in Russ.).
7. Grishkovets V. I., Melnik V. M., Yakovishin L. A., Korzh E. N., Effect of ethylenediaminetetraacetic acid sodium salts to the process of gypsum curing, *Scientific Notes of Crimean V. I. Vernadsky Federal University. Biology. Chemistry*, **10 (3)**, 315 (2024). (in Russ.).
8. Grishkovets V. I., Yakovishin L. A., Korzh E. N., The effect of lithium and potassium tetraborates on the gypsum curing process, *Scientific Notes of Crimean V. I. Vernadsky Federal University. Biology. Chemistry*, **9 (4)**, 271 (2023). (in Russ.).