

## **Włóknisty kompozyt gipsowy w osnowie polimerowej jako alternatywa dla tradycyjnych materiałów termoizolacyjnych**

### **The polymer impregnated gypsum mineral wool as a new, alternative material for thermal insulation**

#### **1. Wprowadzenie**

Rekrystalizacja gipsu z utworzeniem kryształów iglastych, które mogą znaleźć zastosowanie w materiałach kompozytowych, jest znana w literaturze przedmiotu (1, 2). Oryginalna metoda zakładała rozpuszczenie gipsu w gorącym roztworze kwasu solnego i uzyskanie roztworu nasyconego, a następnie chłodzenie tego roztworu, prowadzące do krystalizacji gipsu o pokroju włóknistym. Późniejsze badania krystalizacji różnych faz siarczanu wapnia doprowadziły do opracowania innych metod otrzymywania gipsów włóknistych (3, 4). Metody te powinny uwzględniać następujące uwarunkowania:

- do otrzymywania gipsu włóknistego ze względu ekologicznych i ekonomicznych powinno stosować się surowce odpadowe. Z tego względu często stosuje się gipsy powstające w środowisku kwasu siarkowego;
- przemienne ogrzewanie i chłodzenie układu reakcyjnego wiąże się dużym zużyciem energii, a zastąpienie kwasu solnego w metodzie wzorcowej kwasem siarkowym wiążałoby się, ze względu na mniejszą rozpuszczalność gipsu w tym ostatnim z dodatkowym zmniejszeniem wydajności procesu (3). Z tego powodu w miejsce krystalizacji z wybrano metodę rekrytalizacji;
- konieczny dla wytrącania kryształów o pokroju iglastym stopień przesycenia roztworu (5) w stosunku do gipsu uzyskiwano nie w wyniku zmian temperatury a przy przekraczaniu warunków trwałości poszczególnych faz siarczanu wapnia (5, 6);
- wprowadzono domieszki, które dzięki selektywnej adsorpcji na powierzchni kryształów gipsu ułatwiają uzyskiwanie przez nie pokroju iglastego (7, 8).

Podstawy teoretyczne procesu otrzymywania gipsu włóknistego nową metodą autorzy przedstawili w roku 2010 (9). Na rysunku 1 pokazano przebieg zmian składu fazowego materiału zachodzących w zawiesinie gipsowej przetrzymywanej w 20% kwasie siarkowym, w temperaturze 104°C.

#### **1. Introduction**

The recrystallization of gypsum with formation of needle crystals, which can be used in composite materials, has been reported (1, 2). Original method assumes gypsum dissolution in hot hydrochloric acid solution to produce saturated solution, which is subsequently cooled down. This operation leads to the crystallization of needle-like gypsum. Further studies aimed in the crystallization of different calcium sulfate phases (3, 4) resulted in development of the other methods of fibrous gypsum production. These methods should comply with the following requirements:

- from ecological and economical point of view waste materials should be used to obtain fibrous gypsum. This is the reason why gypsum produced in sulfuric acid environment is often used;
- alternate heating and cooling of the initial mixture causes high energy consumption; the substitution of hydrochloric acid in reference method by sulfuric acid, because of gypsum lower solubility in the sulfuric acid, will decrease the total output (3). Because of this reason, the recrystallization method was chosen instead of the crystallization one;
- the required degree of supersaturation to precipitate the needle gypsum crystals was obtained not as a result of temperature drops but by the application of unstable conditions of calcium sulfate particular phases (5,6);
- admixtures introduction, because of their selective adsorption on gypsum crystals surface, allows producing the needle gypsum crystals, (7, 8).

In 2010 the authors presented theoretical basis of the fibrous gypsum manufacturing process by the new method (9). The sequence of phase changes in gypsum suspension, heated in 20% sulfuric acid solution at 104°C, is presented in Figure 1.

Hemihydrate, formed in a hot sulfuric acid is unstable and changes into gypsum dihydrate or anhydrite, which is stable under these

Powstający w gorącym kwasie siarkowym gips półwodny jest nietrwały i przechodzi w gips dwuwodny lub trwały w tych warunkach anhydryt. Dobierając odpowiednio zawartość gipsu w zawiesinie oraz temperaturę i czas można uzyskać produkt złożony z iglastych kryształów gipsu. Stosowanie kwasów organicznych lub związków polifosforanów jako domieszki ułatwia otrzymywanie iglastych kryształów gipsu.

Otrzymany produkt, złożony z iglastych kryształów gipsu lub anhydrytu służył do wytwarzania wełny gipsowej lub anhydrytowej. Stwierdzono możliwość wytwarzania także innych wyrobów na przykład kształtek, a nawet filcu. Materiały te nasycano lepiszcem żywicznym, co poza związaniami materiału miało na celu usunięcie części wad typowych dla materiałów gipsowych, a przede wszystkim brak odporności na działanie wody. W niniejszej pracy, w oparciu o dotychczasowe doświadczenia dotyczące hydrofobizacji gipsu (10, 11), jako lepiszcze spajające włókna gipsowe zastosowano żywice polisiloksanowe chemo- i termo-utwardzalne.

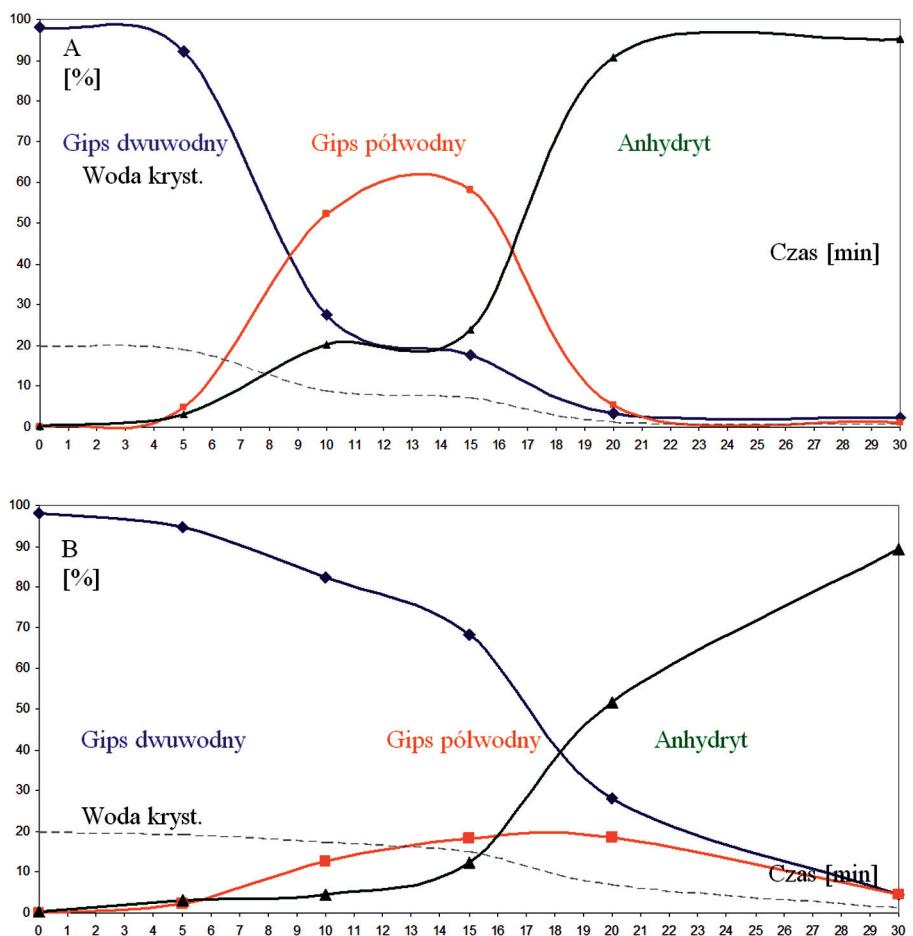
## 2. Przygotowanie próbek

Spośród możliwych do uzyskania wariantów składu fazowego i morfologii materiałów gipsowych poddanych działaniu gorącego roztworu kwasu siarkowego, do dalszych badań wybrano gips dwuwodny o pokroju iglastym oraz anhydryt o pokroju pręcikowym.

Obydwa produkty uzyskano dodając do 20% roztworu kwasu siarkowego w temperaturze wrzenia wynoszącej około 104°C gips dwuwodny w ilości 20 g na 100 ml roztworu. W celu uzyskania różnego składu fazowego próbki stosowano krótki czas trwania procesu wynoszący 5 minut w przypadku gipsu oraz dłuższy 20 minut w przypadku anhydrytu. Obydwie próbki zawierały około 90% głównej fazy.

Próbki uzyskano stosując jako surowiec wyjściowy gips syntetyczny z instalacji odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną – wapniową w elektrowni Jaworzno. Trzeba jednak podkreślić, że próbki o zbliżonym składzie fazowym i mikrostrukturze uzyskiwano również stosując gips syntetyczny z elektrowni Bełchatów i Połaniec, a nawet półwodny siarczyn wapnia z instalacji odsiarczania spalin metodą półsuchą, z elektrociepłowni Skawina.

Kształtki w formie krążków formowano bezpośrednio podczas odsiarczania roztworu kwasu. Odsączony materiał przemywano acetonom, a następnie roztworem impregnującym oraz suszono. Jako roztwór impregnujący stosowano żywicę silikonową w tolu-



Rys. 1. Zmiany w czasie składu fazowego zawiesiny gipsowej przetrzymywanej w 20% roztworze kwasu siarkowego, dla następujących ilości gipsu: A) 5 g gipsu / 100 ml roztworu; B) 20 g / 100 ml roztworu

Fig. 1. Changes in phase composition of gypsum slurry maintained in 20% solution of sulfuric acid at 104°C, gypsum content: A) 5 g / 100 ml solution; B) 20 g / 100 ml solution

conditions. If the concentration, temperature and time are properly chosen, it is possible to produce the needle-like gypsum crystals. Moreover, it is easier to obtain this form of gypsum if proper admixtures, i.e. organic acids or polyphosphate compounds are used.

From the product composed of needle gypsum or anhydrite crystals, the layered specimens were formed and processed to give a stable gypsum or anhydrite wool. The possibility of the other shaped products formation, felt for instance, was found. The impregnation of gypsum by a resin binder, was also applied to eliminate some defects, which usually characterize light gypsum materials, including poor resistance to water and elevated temperature. In the paper, on the basis of previous experience with gypsum hydrophobization (10, 11), the chemically and thermally bound polysiloxane resins were chosen as a fibrous gypsum binders

## 2. Sample preparation

Gypsum composed of needle crystals produced in the recrystallization process and the rod-like anhydrite were chosen for further research, among the mixtures of various phase composition and

enie, który równocześnie usuwał z materiału pozostałości kwasu siarkowego.

Badaniami objęto następujące żywice dostępne w handlu:

- dwuskładnikowy impregnat silikonowy do mineralnych materiałów budowlanych (Sil1),
- spoiwo krzemoorganiczne do substancji mineralnych (Sil2),
- spoiwo silikonowe termoutwardzalne (Sil3),
- lakier silikonowy (Sil4).

Spoiwa te są dostępne na rynku w formie roztworów 50%, w związku z czym rozcieńczano je odpowiednim rozpuszczalnikiem, w dobranej doświadczalnie proporcji 1:3.

### 3. Właściwości uzyskanych materiałów

Powierzchnię kryształów gipsu lub anhydrytu po impregnacji żywą polimerową, równomierność i ciągłość powstałej na powierzchniach kryształów błony organicznej oraz połączenia pomiędzy krystalitami oceniano za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej. Obserwacje wykazały (rysunek 2), że zastosowana ilość żywicy i rodzaj dobranego roztworu były dostateczne do całkowitego pokrycia kryształów gipsu powłoką polimerową. W przypadku znacznie większych igieł gipsu nadmiar żywicy gromadził się także w obszarach pomiędzy poszczególnymi kryształami lub rozciągał w formie błony pomiędzy nimi. W przypadku małych pręcików anhydrytu żywica pokrywała ciągłą warstewką sąsiadujące ze sobą kryształy, nie tworząc jednak jednolitych powierzchni w materiale, w skali makro.

Obserwacje przy mniejszych powiększeniach pozwoliły ustalić, że porowata mikrostruktura, powstała w wyniku połączenia kryształów przez polimer, tworzy materiał o dużej porowatości otwartej.

Uzyskane w wyniku impregnacji materiały gipsowe i anhydrytowe pocięto na płytki, które posłużyły do dalszych badań. Właściwości tych materiałów przedstawiono w tablicy 1. Płytki z wełny gipsoowej i anhydrytowej są materiałem bardzo lekkim, jednak ich gęstość jest większa od wełny mineralnej ze szkła lub bazaltu. Dodatek żywic zwiększył ich gęstość. Porównanie gęstości włókien i wykonanych z nich kompozytów pozwala stwierdzić, że w przypadku zastosowania roztworów żywic silikonowych jednoskładnikowych (od Sil2 do Sil4) uzyskuje się materiały o proporcji masowej gipsu lub anhydrytu do polimeru zbliżonej do 1. Żywica dwuskładnikowa o mniejszej lepkości jest bardziej wydajna. Odporność uzyskanych kompozytów na działanie wody oceniano metodą zgodną z normą PN-EN 1609:1999 „Wyroby do izolacji cieplnej w budownictwie - Określanie krótkotrwałej nasiąkliwości wodą metodą częściowego zanurzenia” (podciąganie kapilarne), a także badano nasiąkliwość po całkowitym zanurzeniu próbek w wodzie, w ciągu 24 godzin. Zachowanie kształtu, masy i składu fazowego przez badane próbki oceniano po wysuszeniu do stałej masy. Wyniki zebrane w tablicy 1.

Lepsze właściwości mają kompozyty gipsowo – silikonowe. Ich nasiąkliwość jest mała i wynosi od 0,05 do 0,12 g/cm<sup>3</sup>. Nie ob-

morphology which can occur in gypsum material heated in hot sulfuric acid solutions.

Both samples were produced by addition of 20 g synthetic gypsum to 100 ml of 20% sulfuric acid solution having the temperature of boiling point, that is around 104°C. The products were composed of calcium sulfates and the concentration of the main phase was around 90%.

The samples were produced using the synthetic gypsum from desulfurization process in Jaworzno Power Plant as a starting material. It should be pointed out that the samples with similar phase composition and microstructure were also obtained using the synthetic gypsum from Bełchatów and Połaniec Power Plants, and even from the hemihydrate sulfite from flue gas desulfurization by semidry method in Skawina Power Plant.

The composite disk specimens were formed directly during filtration. The de-watered solid fraction was washed with acetone and successively washed with impregnating solution and then dried. Silicone resin solutions in toluene were used to remove sulfuric acid residues from the samples and to deposit the polymer on the fibers surface. The following resins, commercially available, were used:

- two-component (cross-linking) silicone impregnate for mineral building materials (Sil1),
- coagulating organosilicone binder for mineral substances – the modifier of organic resin (Sil2),
- thermally cured silicone binder (Sil3),
- low flexible silicone varnish (Sil4).

The binders mentioned above, commercially available as 50% solutions, were diluted by a proper solvent at proportion 1:3, fixed experimentally.

### 3. Characteristics of materials

The microstructure of gypsum or anhydrite crystals surface after polymer resin impregnation, uniformity and continuity of organic membrane formed on the crystals surface and the interconnections between the needles were evaluated by a scanning electron microscopy SEM.

The observations indicated (Figure 2) that the quantity of resin and type of chosen solution were adequate for coating of gypsum crystals by polymer. In case of significantly longer gypsum needles, the excess of resin was accumulated in the areas between crystals or spread as a membrane between them. In case of little anhydrite rods, the resin formed a continuous layer on the crystals, but not covered a uniform surface in macro scale, because of a random anhydrite distribution.

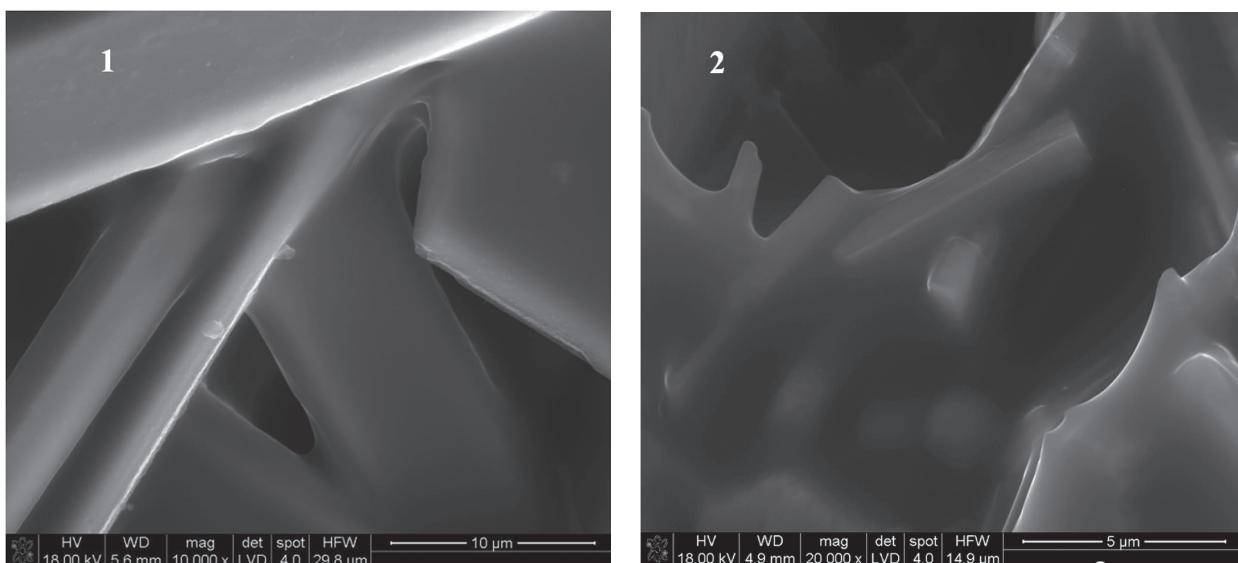
The observations at lower magnification allowed the identification of highly porous microstructure, formed as a result of crystals and polymer joint. The EDS analysis of samples with silicone resin proved the presence of polymer layer, not only in the contact zones but also on the surface of large crystals.

Tablica 1 / Table 1

## WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTU Z WŁÓKIEN GIPSOWYCH W OSNOWIE POLIMEROWEJ

## SELECTED PROPERTIES OF GYPSUM FIBER – POLYMER MATRIX COMPOSITES

Oznaczenie próbki Sample designation	Gęstość Density, g/cm <sup>3</sup>	Gęstość względem włókna Density related to fiber	Nasiąkliwość powierzchniowa Surface absorbability, g/cm <sup>2</sup>	Nasiąkliwość krótkotrwała Short-term absorbability, g/cm <sup>3</sup>	Nasiąkliwość zupełna Permanent absorbability, g/cm <sup>3</sup>
Sil1	0,24	0,33	0,05	0,05	0,07
Sil2	0,37	1,06	0,11	0,09	0,10
Sil3	0,40	1,22	0,05	0,06	0,06
Sil4	0,38	1,11	0,05	0,05	0,05
włókna gipsowe gypsum fibers	0,18		-		
Sil1	0,31	0,35	0,07	0,06	0,05
Sil2	0,48	1,09	0,11	0,09	0,12
Sil3	0,46	1,00	0,07	0,07	0,07
Sil4	0,47	1,04	0,07	0,07	0,08
włókna anhydrytowe anhydrite fibres	0,23		-		



Rys. 2. Obrazy mikrostruktury materiału: 1 – gips z dodatkiem żywicy silikonowej (Sil3), 2 – anhydryt z dodatkiem żywicy silikonowej (Sil2)

Fig. 2. Microstructure of material under SEM: 1 – gypsum with polysiloxane resin (Sil3) addition, 2 – anhydrite with polysiloxane resin (Sil2)

serwuje się wyraźnych różnic pomiędzy nasiąkliwością spowodowaną częściowym (PN-EN 1609:1999) oraz całkowitym zanurzeniem próbek w wodzie. Próbki wysuszone po tym doświadczeniu nie wykazują większych zmian masy i wymiarów liniowych. Także badania rentgenograficzne wykazują brak uwodnienia anhydrytu, pomimo przetrzymywania próbek w wodzie przez 24 h.

Większa gęstość kompozytu z anhydrytu zapewnia większą zdolność do przenoszenia obciążen, badaną zgodnie z normą PN-EN 826:1998 „Wyroby do izolacji cieplnej w budownictwie - Określanie zachowania przy ściskaniu”, z rozszerzonym zakresem badanych obciążen (rysunek 3).

From gypsum and anhydrite samples, obtained according to the procedure presented above, the plates were cut for further examinations.

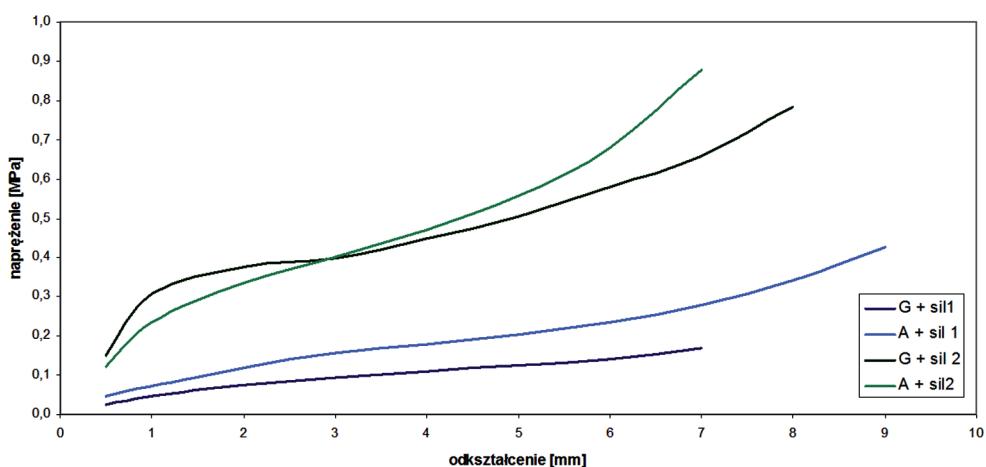
From the data presented in Table 1 it results that the mats produced from gypsum and anhydrite wool can be classified as very light materials; however, their densities exceed those for glass or basalt mineral wools. The density of product increases with resin addition. The comparison of fibers and composites density leads to the conclusion that in the case of one-component silicone resins (Sil2 – Sil4) the systems with mass proportion between the mineral

Poddanie kompozytów gipsowo – silikonowych działaniu podwyższonych temperatur osiągających 500°C wykazuje trwałość kształtu próbek, jednak gips dwuwodny ulega dehydracji, jak należało tego oczekiwać. Nie stwierdzono niewielkiej utraty masy spowodowanej sieciowaniem żywicy termoutwardzalnej w około 250°C. Natomiast próbki te wykazują niewielki skurcz (rysunek 4). Utrata masy występuje w przypadku próbek kompozytów zawierających pozostałe żywice, przy czym towarzyszy jej niewielkie pęcznienie. Zmiany wymiarów liniowych przy wygrzewaniu występują w kierunku prostopadłym do płaszczyzny, w której układają się włókna, a w kierunku równoległym do położenia włókien wymiary próbek nie ulegają zmianie.

Stwierdzono dodatkowo, że wygrzewane próbki miękną i tracą zdolność do przenoszenia obciążen oraz wykazują trwałe odkształcenia pod obciążeniem w temperaturze przekraczającej 200°C, co ogranicza ich zakres stosowania do niższych temperatur.

Należy podkreślić, że odwodnienie gipsu wchodzącego w skład kompozytu do półwodzianu nie jest równoznaczne ze zniszczeniem próbki w przypadku materiałów zawierających żywice sieciujące. Zachowuje on znaczną zdolność do przenoszenia obciążen (rysunek 5). Analogicznie jak materiały polimerowe kompozyty gipsowo – silikonowe i anhydrytowo – silikonowe wykazują pełną odwracalność odkształceń w zakresie do kilkunastu procent wyjściowych wymiarów liniowych. Natomiast większe odkształcenia materiału są już nieodwracalne. Przeciętnie zagęszczenie do około 50% wyjściowej grubości próbek nie łączyło się z ich rozpadem.

Porównując zdolność do przenoszenia obciążen badanych kompozytów należy zauważyc, że o ile głównym czynnikiem różnicującym jest gips, to silikonowy element kompozytu ma znaczący wpływ na jego właściwości mechaniczne.



Rys. 3. Porównanie zdolności do przenoszenia obciążen kompozytów z gipsu (G) i anhydrytu (A)

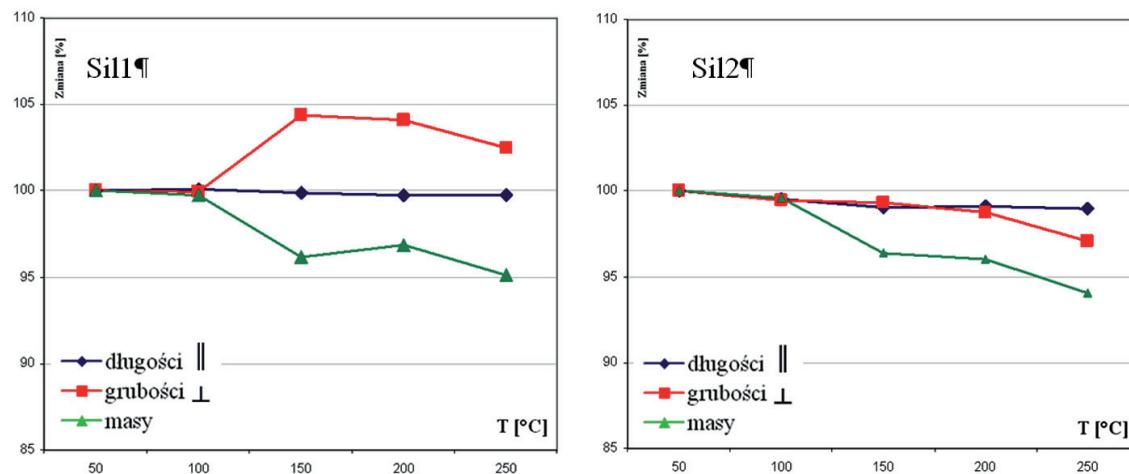
Fig. 3. Compressive strength of gypsum (G) and anhydrite (A) composites

and polymer component close to 1:1 are produced. The cross-linking, binary (lower viscosity) resin seems to be more efficient.

Water resistance of composites was determined according to the PN-EN 1609:1999 standard. The absorbability due to the capillary suction and after 24 hours immersion in water was examined. The stability of dimensions, weight and XRD phase composition of samples after drying to the constant mass were determined. The results are given in Table 1.

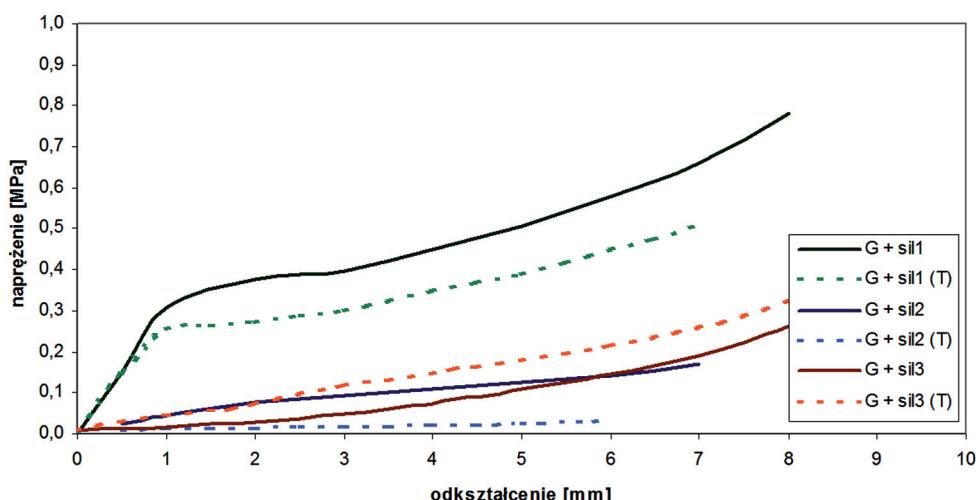
The results are advantageous for gypsum-silicone composites. Their absorbability in the range of 0.05 and 0.12 g/cm<sup>3</sup> is significantly low. Major differences between the absorbability caused by capillary suction and sample immersion in water are not observed. The samples subjected to drying after the tests reveal neither mass nor linear dimension changes. The phase composition studies of starting anhydrite fibers and anhydrite-silicone composite exposed to water did not show any anhydrite to gypsum transformation.

Higher density of anhydrite composite is accompanied by a higher ability of load transfer, as determined by the method recommen-



Rys. 4. Względna zmiana wymiarów liniowych i masy przy wygrzewaniu próbek kompozytowych [wymiary wyjściowe 80x40x20 mm; długość, szerokość, grubość]

Fig. 4. Relative change of linear dimension and mass of composite during heating [starting dimensions: length 80 mm, width 40 mm, height 20 mm]



Rys. 5. Zdolność do przenoszenia odkształceń próbek kompozytu gipsowo – silikonowego; (T) – po wygrzaniu w 250°C

Fig. 5. Ability of load transfer for gypsum – siloxane composite; (T) – after heating at 250°C

jącym jest rodzaj zastosowanej żywicy, to również rodzaj włókien mineralnych wpływa na właściwości kompozytu. Próbki z włóknami anhydrytowymi przenoszą większe obciążenia przy odkształcaniu i mają także większą odporność na podwyższone temperatury, czego można było oczekwać.

Najważniejszą właściwością otrzymanych kompozytów jako materiałów termoizolacyjnych jest współczynnik przewodzenia ciepła – można stwierdzić, żewiększej gęstości od tradycyjnych odmian wełny mineralnej odpowiada również większa przewodność cieplna (tablica 2).

Właściwości termoizolacyjne uzyskanych kompozytów są jednak korzystne, a ich współczynnik przewodzenia ciepła wynosi około 0,06 W/m·K, natomiast w przypadku próbek o najmniejszej gęstości nawet jest mniejszy od 0,05 W/m·K. Próbki gipsowe nie wykazują większych różnic tego współczynnika w porównaniu do kompozytów anhydrytowych.

#### 4. Podsumowanie

Wykazano, że do otrzymywania włóknistych odmian gipsu metodą rekrystalizacji można stosować surowce odpadowe, do których należy między innymi gips syntetyczny. Uzyskany w roztworze kwasu siarkowego kompozyt złożony z gipsu dwuwodnego lub anhydrytu poddaje się impregnacji przez nasycenie spoiwem polimerowym, głównie żywicami silikonowymi. Uzyskane materiały gipsowo-polimerowe mają właściwości porównywalne z tradycyjną wełną mineralną. Ich gęstość, w przypadku polimeru Sil 1, wynosi 0,20 g/cm<sup>3</sup>, podczas gdy wełna mineralna ma 0,25 g/cm<sup>3</sup>; współczynnik przewodzenia ciepła z tym samym polimerem Sil 1 = 0,046 W/mK, a wełna mineralna ma 0,035 W/mK.

Ponadto uzyskany kompozyt jest stosunkowo lekki, a niektóre jego odmiany mają małą nasiąkliwość oraz stosunkowo dobrą wodo-odporność. Mniejsza nasiąkliwość kompozytów w osnowie silikonowej, w porównaniu z tradycyjną wełną mineralną wynikają-

ded in the PN-EN 826:1998 standard, with extended range of tested loads. The results are presented in Figure 3 respectively.

The exposure of gypsum – silicone composites to elevated temperatures, up to 500°C, indicates, based on the XRD and DTA/TG examinations, the stability of composite shape, however it occurs under the assumption that gypsum dehydrates (anhydrite is stable). The presence of polymer does not affect the stability of gypsum in composite; the effect of thermally cured resin crosslinking around at 250°C, which should be correlated with certain low weight loss, was not observed. On the other hand the physical effects during heating of samples

are observed (Figure 4). This is the expansion with weigh loss while heating of gypsum - polymer composite in the case of resins, except cross-linking, takes place, as well as a low contraction by use of thermally cured cross-linking resins. The linear dimension changes during heating occur only in the direction perpendicular to the surface, as fibers are arranged. In a parallel direction to the fibers the samples indicate stability of dimensions.

The softening of heated samples was observed, together with strength decrease and continuous deformability under pressure at temperatures above 200°C. This is important for their applicability, limited only to the lower temperatures.

It must be pointed out that the dehydration of gypsum, as a composite constituent, to the hemihydrate did not cause the composite destruction in the case of products with a cross-linking resin. They reveal a significant loading capacity (Figure 5). They exhibit a reversibility of deformations, analogously to the gypsum-silicone and anhydrite- silicone polymer composites. This reversibility is in range to several percent of original linear dimensions, but further deformation leads to the irreversible deformations. The com-

Tablica 2 / Table 2

WSPÓŁCZYNNIK PRZEWODZENIA CIEPŁA  $\lambda$  [W/mK] DLA WYBRANYCH KOMPOZYTÓW

THERMAL CONDUCTIVITY COEFFICIENT  $\lambda$  [W/mK] FOR SELECTED COMPOSITES

Rodzaj polimeru Polymer type	Gips Gypsum	Anhydryt Anhydrite
Sil 1	0,046	0,054
Sil 2	0,062	0,064
Sil 3	0,081	0,073
Sil 4	0,060	0,060

ca z hydrofobowości tego materiału, oznacza zmniejszenie strat w zakresie izolacyjności termicznej, w przypadku jego zawilgocenia. Kompozyty gipsowe nasycane żywicami silikonowymi, poddane działaniu niekorzystnych czynników - wilgoci czy temperatur wyższych niż temperatura odwadniania gipsu, zachowują wymiary i kształt oraz zdolność do przenoszenia obciążen. W zakresie przenoszenia obciążen omawiane kompozyty przewyższają dostępne na rynku izolacje włókniste.

Przedstawione badania finansowane były w ramach grantu MNiSW N N507 330 936 „Gipsowe kompozyty włókniste”.

## Literatura / References

1. Cz. Ostrowski, S. Żelazny, Otrzymywanie nowych włókien nieorganicznych, Przemysł Chemiczny, **79**, 237-238 (2000).
2. Cz. Ostrowski, S. Żelazny, Powstawanie włóknistych kryształów gipsu, Cement Wapno Beton **71**, 292-297 (2004).
3. St. Peukert, G. Malata, Spoiwa gipsowe otrzymywane w środowiskach kwaśnych, ich neutralizacja i zastosowanie, Ceramika **80**, 657-662 (2003).
4. G. Malata, Modyfikacja pokroju kryształów gipsowych w drodze rekrystalizacji dla potrzeb materiałów kompozytowych, Ceramika, **103**, 967-974, (2007).
5. K.-J. Hünger, O. Henning, Zur Bildung von Gipskristallen aus übersättigten Calciumsulfatlösungen, Zement-Kalk-Gips, **4**, 174-175 (1988).
6. H. Negishi, M. Sekiya, Metastability of  $\alpha$ -gypsum hemihydrate in Sulfuric Acid, Gypsum & Lime, **184** (1983).
7. Z. Wang, W. Yue Wenhai Investigation on the mechanism of crystal shape modifier of  $\alpha$ -gypsum hemihydrates, Inorganic Materials. 3, Jul., pp. 327-331, 1996.
8. A. Zürz, I. Odler, Thiemann Felicia, Berghöfer Katarina, Autoclave-Free Formation of  $\alpha$ - Hemihydrate Gypsum, Journal of American Ceramic Society, **74**, 1117-1124 (1991).
9. P. Pichniarczyk, G. Malata, Syntetyczne gipsy włókniste – metody otrzymywania, Cement Wapno Beton, **6**, 327 (2010).
10. P. Pichniarczyk, Hydrofobizacja lekkich, poryzowanych zaczynów z gipsu syntetycznego otrzymywanego w procesie odsiarczania spalin, Cement Wapno Beton, **67**, 154-161 (2000).
11. A. Colak, Characteristics of acrylic latex-modified and partially epoxy-impregnated gypsum, Cement and Concrete Research, **31**, 1539-1547 (2001).

mon tested materials can be compacted up to 50% of their starting thickness without loss of cohesion.

When the ability of load transfer is discussed, one should notice that apart from the type of resin, being the main factor, the type of mineral fibers has an impact on the properties of composite. The samples with anhydrite fibers reveal higher strength and, what could be expected, they are more resistant to elevated temperatures.

Taking into consideration the most important feature, from the applicability point of view – the thermal conductivity coefficient – it seems that the higher density than traditional mineral wool types comes with proportionally higher thermal conductivity. The thermal conductivity results of chosen composite materials prove this observation; the results are presented in Table 2.

Thermal insulating properties of composite seem to be advantageous, their thermal conductivity coefficient is around  $0.06 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , for samples with the lowest density decreasing below  $0.05 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ . Significant differences between anhydrite and gypsum samples are not observed.

## 4. Conclusions

As it has been proved the mineral composite produced by gypsum recrystallization method, from waste and synthetic gypsum, reveals thermal insulating and performance properties similar to the traditional mineral wool, e.g. density Sil 1 =  $0.20 \text{ g/cm}^3$ , Sil 2 =  $0.37 \text{ g/cm}^3$ , mineral wool =  $0.25 \text{ g/cm}^3$ ; thermal conductivity coefficient Sil 1 =  $0.046 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , Sil 2 =  $0.062 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , mineral wool =  $0.035 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ . The mineral wool from needle gypsum or anhydrite in sulfuric acid solution can be processed by polymer binder, including silicone resins. Properties of such composite seem to be advantageous for thermal insulation. Material has a low thermal conductivity coefficient, it is relatively light and in some variants has low absorbability and fairly good resistance to water. Significantly lower absorbability of silicone composites in comparison to the traditional mineral wools, coming from hydrophobic properties of materials, means the reduction of thermal insulating loss in case of moisturizing. Gypsum composites bound by silicone resins, exposed to moisture or temperatures higher than that of gypsum dehydration, exhibit the stability of dimensions, shape, as well as the ability of load transfer. The composites reveal higher strength than the stiff fibrous insulations commercially available.

The financial support from the MNiSW as a research project N N507 330 936 „Gipsowe kompozyty włókniste” is acknowledged.