

А. И. ЗЕЛЕНСКИЙ, Т. С. ДЕНИСОВА,  
Ф. Г. ОСИПЕНКО, Г. В. КУЗНЕЦОВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ГИПСА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕРАМИ

Известные способы повышения водостойкости и механической прочности гипсовых изделий распространения не получили, так как одни из них дорогостоящи, другие же малоэффективны и сложны.

Сейчас для улучшения свойств гипсовых изделий начали применять полимеры. Одни исследователи рекомендуют вводить их при пропитке, другие — в воду затворения и т. д. Однако известные проведенные работы не дали приемлемых для производства положительных результатов [1—3].

Наша работа посвящена исследованию возможности улучшения свойств гипсовых изделий путем модификации их полимерами.

Гипс широко применяется в строительстве для изготовления плит и панелей для перегородок, изделий для перекрытий, сухой штукатурки, стеновых камней, теплоизоляционных изделий и архитектурно-декоративных деталей. Это вызвано дешевизной и распространенностью гипса, его быстрым твердением, высокими формовочными свойствами, простой технологией производства гипсовых изделий. Безусловно, эти положительные свойства гипса открывают широкие возможности приготовления на его основе сборных крупногабаритных элементов зданий для индустриализации и снижения стоимости строительства.

По сравнению с другими строительными материалами (бетон, кирпич) изделия на гипсовой основе имеют ряд положительных качеств.

Теплопроводность гипса (0,37 ккал/м·час·град) примерно равна теплопроводности древесины и пластмасс, в три раза меньше теплопроводности бетона, в два раза — кирпича. Удельный вес (1,1 г/см<sup>3</sup>) у гипса значительно меньше, чем у бетона, железобетона, кирпича, почти такой же, как у пластмасс, и немного больше, чем у древесины. Однако прочность строительного гипса недостаточно велика: временное сопротивление на сжатие составляет 75—100 кг/см<sup>2</sup>, на растяжение — 8—10 кг/см<sup>2</sup>.

Самый существенный недостаток гипса — его низкая водостойкость. При увлажнении гипсовых изделий значительно снижается их прочность (до 45%), наблюдается явление ползучести, поэтому гипсовые стройизделия применяются лишь в сухих помещениях или в надежно защищенных от увлажнения [4—10].

В качестве материала для исследования нами был взят гипс строительный Минского гипсового завода. Поскольку различные партии гипса отличаются по своим свойствам, то при исследовании влияния полимеров на свойства гипсовых образцов испытывались образцы из чистого гипса, прошедшие ту же технологию изготовления. Этой же методики придерживались и при исследовании образцов из одной партии гипса, если последние изготавливались в разное время (известно, что гипс при хранении даже в закрытой таре изменяет свои свойства).

В качестве добавки — модификатора — была принята фенолформальдегидная смола, обладающая достаточной адгезией к другим материалам, достаточной прочностью и небольшой эластичностью, что родственно гипсовому телу, хорошей водостойкостью. Фенолформальдегидная смола вводилась в гипсовое тело ее водорастворимыми полупродуктами — фенолоспиртами путем добавления их в воду затворения гипса. При сушке гипсополимерных образцов они превращались в смолу. Этот способ введения смолы растворимыми полупродуктами имеет ряд преимуществ перед способами введения полимеров в виде растворов или латексов. Во-первых, при вводе в воду затворения растворимых полупродуктов — фенолоспиртов не изменяется основной процесс отверждения гипса — превращение его из полуводного в двугидрат. Наличие смолы, введенной в виде раствора или латекса, неизбежно приведет к появлению смоляной липкой пленки вокруг отдельных зерен гипса, что будет препятствовать отверждению этих зерен, образованию кристаллов двугидрата и, естественно, снизит прочность гипсового тела.

Во-вторых, увеличение концентрации фенолоспиртов в воде в процессе схватывания гипса препятствует растворимости двугидрата и последующей его выкристаллизации, что равносильно уменьшению водогипсового числа (уменьшению воды затворения до пределов теоретически необходимого количества), а это, как известно, увеличивает прочность гипсового тела и уменьшает его пористость.

В-третьих, при твердении гипса фенолформальдегидная смола находится в нем не в виде каких-то крупных коллоидных частиц (при латексе) или агрегатов молекул (при растворе), а в виде низкомолекулярных полупродуктов — фенолоспиртов, которые превратятся в молекулы смолы при сушке уже образовавшегося гипсового тела. Это будет способствовать равномерному распределению смолы по всему гипсовому телу; склеивая отдельные агрегаты кристаллов и закрывая поры между ними, смола в последующем уменьшит гигроскопичность гипсового тела.

В-четвертых, поскольку фенолоспирты в гипсовом теле будут превращаться в смолу со временем, процессы удаления излишней влаги и отверждения фенолоспиртов будут идти параллельно. Расклеивающее действие водных пленок, разъединяющих отдельные микроэлементы кристаллической структуры, будет компенсироваться склеивающим действием образующейся в этих микротрещинах пленки фенолформальдегидной смолы, что приведет к увеличению прочности гипсового тела.

В-пятых, такой способ введения полимера его водорастворимыми полупродуктами с последующим осмолением их в гипсовом теле при сушке не изменит технологии гипсовых изделий и не увеличит затрат на их изготовление.

В качестве растворимых в воде полупродуктов фенолформальдегидной смолы использовались фенолоспирты, выпускаемые промышленностью, а также приготовленные в лаборатории по собственной рецептуре с различным содержанием исходных компонентов — фенола и формальдегида. В воду затворения фенолоспирты вводились в количестве 2,5; 5; 10; 15; 20%, при этом отнималось определенное количество раствора от воды затворения.

Для определения режима и возможности совместного отверждения гипса и фенолоспиртов были проведены термографические испытания на усовершенствованном приборе Курнакова. Дифференциально-термическому анализу подвергались образцы весом 1—1,5 г. Испытания проводились в следующем порядке: в стеклянные ампулы прибора ДТА

помещалось свежезатворенное гипсовое тесто. Ампулы с присоединенными к ним термодатчиками сразу же помещались в печь прибора. Температура печи равномерно поднималась со скоростью  $8^{\circ}\text{C}/1$  мин. Дифференциальная кривая температур записывалась на ленте потенциометра прибора. Эти кривые для чистого гипса и гипса, затворенного водой с добавками 10% фенолоспиртов, приготовленных в лаборатории с соотношением фенола к формальдегиду, равным 1:1, приведены на рис. 1—3.

У чистого гипса оказались три области, сопровождающиеся эндотермическим эффектом. Первый эффект при температуре в диапазоне  $50$ — $85^{\circ}$ , по-видимому, был вызван началом удаления излишней влаги и первоначальным отвердеванием гипсового тела (рис. 1).

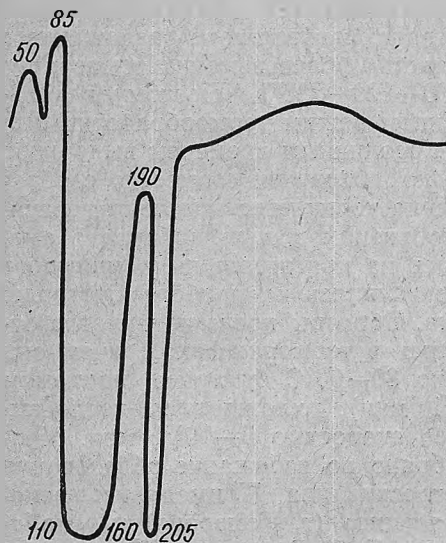


Рис. 1. Термограмма чистого гипса.

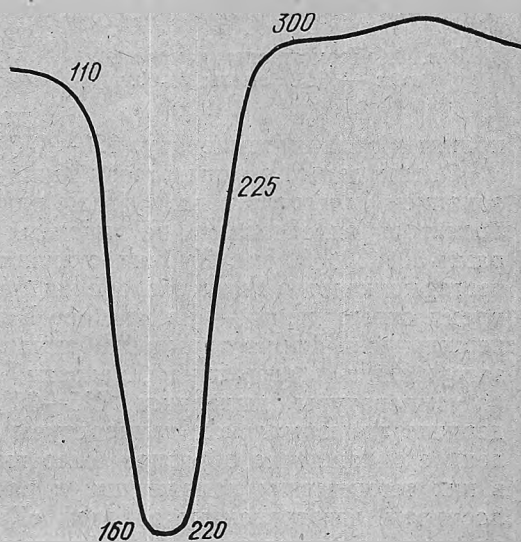


Рис. 2. Термограмма композиции гипс — 10% фенолоспирта.

Второй эндотермический эффект значительно более глубокий — начинался при температуре  $85^{\circ}$  и продолжался до  $160^{\circ}$ . Здесь начиналось полное удаление воды ( $85$ — $120^{\circ}$ ), окончившееся разложением двуводрата ( $160^{\circ}$ ). Разложение гипсового тела продолжалось в интервале  $190$ — $205^{\circ}$  до безводного гипса.

Гипс с добавлением фенолоспиртов вел себя при нагреве иначе и имел одну широкую область, в которой проявился эндотермический эффект в пределах температур  $110$ — $220^{\circ}$ . При этом реакции, сопровождавшиеся выделением тепла, начинались при температуре  $110^{\circ}$ ; при этой температуре, по-видимому, одновременно выделяется излишняя вода, фенолоспирты соединяются в полимерную молекулу и выделяется вода — продукт поликонденсации фенолоспиртов. Этот процесс проходил в интервале температур до  $160^{\circ}$ , т. е. до температуры разложения двуводрата. Разложение двуводрата продолжалось до  $220^{\circ}$ , а затем, видимо, с постепенным уменьшением скорости разложения — до  $225^{\circ}$  и еще медленнее — до  $280^{\circ}$ .

Таким образом, исходя из полученных термограмм чистого гипса и гипса, затворенного фенолоспиртами, можно заключить, что добавки фенолоспиртов сдвигают выделение воды в область более высоких температур ( $85$ — $110^{\circ}$ ), замедляя процесс сушки образцов (рис. 2).

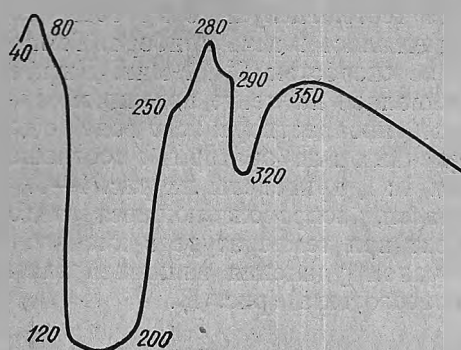


Рис. 3. Термограмма композиции гипс — 10% смолы М-60.

Наиболее приемлемой областью термообработки образцов, в которой происходит одновременное удаление воды, вторичные процессы твердения гипса и образования гипсового тела, осмоление фенолоспиртов, является диапазон температур между 110 и 160°. Он ограничивается температурой 160° — началом разложения дву-гидрата. При этом наличие образовавшихся смол в гипсополимерном теле задерживает разложение дву-гидрата, сдвигая это разложение в область более высоких температур (160—220—225°). Поэтому в дальнейшем режим термообработки был

принят в области температур 120—150° с различным временем выдержки.

Оптимальный режим отверждения фенолоспиртов совместно с образованием гипсового тела, а также влияние количества и качества фенолоспиртов определялись на гипсовых образцах в виде кубиков размерами 30×30×30 мм. Кубики отливались из приготовленного гипсового теста, количество воды затворения определялось на приборе Сутторда, время отверждения — на приборе Вика. Образцы после первичного отверждения в форме термообработывались в термошкафах, причем они загружались в термошкаф, нагретый до 80—90°С быстрым подъемом до температуры выдержки (25—30°/1 мин), охлаждались после выдержки до нормальной температуры со скоростью 5—10°/1 мин. Медленное охлаждение образцов было выбрано во избежание образования в них термических напряжений и растрескивания. Применялись фенолоспирты, изготовленные заводом «Карболит» (г. Кемерово) и в лаборатории по методике А. А. Вайнштедта и Л. А. Васильева [3] с соотношением в молях фенола к формальдегиду, равным 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5.

Термообработанные образцы испытывались на сжатие на машине УМ-5. Проведенные испытания показали, что фенолоспирты заводского изготовления имеют повышенную вязкость вследствие, видимо, наличия в них продукта начальной конденсации. Поэтому добавки таких фенолоспиртов вызывают комкование гипса при его затворении и неоднородность, увеличивают время первоначального отверждения (80—90 мин вместо 12 мин для чистого гипса), а также приводят к неоднородности гипсового тела и понижают его прочность. Фенолоспирты лабораторного изготовления лишены этого недостатка, время отверждения теста увеличивается незначительно и даже при добавке 20% фенолоспиртов составляет лишь 20 мин. Наибольшее увеличение прочности гипса вызывают добавки фенолоспиртов, приготовленных при соотношении фенола к формальдегиду, равным 1:2. Количество добавки фенолоспиртов — 20%, температура отверждения — 140°С, время выдержки — 4 часа.

Максимальная прочность образцов, полученных в этих условиях, составляет 296 кг/см<sup>2</sup>, прочность образцов из чистого гипса — 102 кг/см<sup>2</sup>.

Нами был исследован процесс совместного отверждения гипса, затворенного раствором полупродуктом мочевино-формальдегидной смолы — клеем М-60 заводского изготовления.

По типу полупродуктов (метилол и полиметилол мочевины), их раст-

воримости в воде, а также по конечному продукту (смола трехмерной структуры) клей М-60 сходен с фенолоспиртами и продуктами их отверждения — фенолформальдегидными смолами. По принятой нами методике была снята термограмма гипса, затворенного 10%-ным водным раствором клея М-60 (рис. 3).

Гипс с добавкой клея М-60 ведет себя несколько иначе, чем с добавкой фенолоспиртов, и имеет два экзотермических эффекта: первый из них — глубокий, начинающийся при 80°, продолжающийся до 200°, и второй — при 310°. Первый эффект характеризует, по-видимому, весь процесс совместного отверждения образца, так как известно, что метиллол и полиметиллол мочевины превращаются в трехмерную структуру без добавления отвердителей при температуре свыше 130°. Вследствие этого начало эффекта совпадает с таковым у чистого гипса. Вторым эффектом характеризует, видимо, процесс, происходящий в мочевиноформальдегидной смоле. Данные термографического исследования подтвердили предположения о возможности совместного отверждения гипса и водорастворимых продуктов мочевино-формальдегидных смол, рекомендованных ранее М. А. Матвеевым и К. М. Ткаченко [1] для получения прессованных гипсовых изделий.

Поскольку прессовка гипсовых изделий усложняет технический процесс, мы испытали возможность изготовления изделий с добавками клеев М-60 и М-19-62 по методике, принятой для изготовления изделий с добавками фенолоспиртов. Испытания показали, что добавки смол увеличивают прочность гипсовых образцов. Так, при сушке образцов при температуре 140° в течение 4 час максимальная прочность их на сжатие была получена при добавке 10%-ного клея М-60 и М-19-62 соответственно 130 и 190 кг/см<sup>2</sup>. Прочность же гипсовых образцов без добавок — 50,5 кг/см<sup>2</sup>.

Проведенные исследования показали возможность отверждения гипса совместно с полупродуктами фенол- и мочевиноформальдегидных смол. Влияние добавок смол на водостойкость и другие свойства гипсополимеров, а также оптимальные режимы их получения исследуются.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] М. А. Матвеев, К. М. Ткаченко. Водостойчивость гипсовых стройизделий и ее повышение. М., 1951. [2] Л. А. Васильев, А. А. Вайнштейн. ЖПХ, 32, 12, 15—28, 1959. [3] А. А. Вайнштейн, Л. А. Васильев. ЖПХ, 19, 7—22, 1946. [4] В. Ф. Журавлев. Химия вяжущих веществ. М., 1951, 125—137. [5] Ю. М. Бутт, Г. Н. Дудеров, М. А. Матвеев. Общая технология силикатов. М., 1962. [6] П. П. Ступаченко. Тр. Дальневост. политех. ин-та, 63, 3—62, 1964. [7] В. А. Воробьев. Строительные материалы. М., 1962. [8] Л. Г. Осипов. Основы строительного производства. М., 1964. [9] Строительные материалы. Сб. стандартов и технических условий. Бюро техн. инф. М., 1954, ГОСТ 25—57. [10]. Теплотехнический справочник. М., 1957.