

КИЇВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БУДІВНИЦТВА ТА  
АРХІТЕКТУРИ

На правах рукопису  
УДК 666.914.4.16

Дорошенко Олександра Юрївна

ПРЕСОВАНІ ГІПСОВІ МОДИФІКОВАНІ ВИРОБИ ПІДВИЩЕНОЇ  
МІЦНОСТІ ТА ВОДОСТІЙКОСТІ

Спеціальність 05.23.05 - Будівельні матеріали та вироби



А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ - 1997

691

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00760983 (X)

Дисертацію в рукопис.

Робота виконана в Київському державному технічному університеті будівництва та архітектури.

Науковий керівник - кандидат технічних наук, доцент  
Гасан Ерій Гусейнович


Офіційні опоненти - доктор технічних наук, професор  
Сербін В.П.  
кандидат технічних наук  
Весараб А.М.

Провідна організація - Науково дослідний і проектний  
інститут Київ ЗНДІТЕП.

Захист дисертації відбудеться "19" ЛЮТОГО 1997 р. о 13<sup>00</sup>  
годині на засіданні спеціалізованої ради К 01.18.08 Київського  
державного технічного університету будівництва та архітектури  
за адресою: м. Київ, Повітрянофлотський проспект, 31.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Державного  
технічного університету будівництва та архітектури.

Автореферат розісланий "15" СІЧНЯ 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради, к.т.н., доцент  Ракша В.О.

AB.36.729  
2

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Сучасна технологія виготовлення виробів з гіпсу - одна з найпродуктивніших, з невеликими питомими витратами палива та енергії, мінімальними трудовими затратами, які не потребують значних капітальних вкладень. Матеріали з гіпсу характеризуються високою вогнестійкістю, біостійкістю, широким діапазоном міцнісних характеристик, доброю звукоізоляційною здатністю, невеликою теплопровідністю, високою швидкістю тужавіння та твердіння, недефіцитністю та значним поширенням вихідної силовини. Недоліками гіпсових виробів, одержаних за технологією лиття, є відносно низькі міцність та водостійкість, висока порозучість, які обмежують галузі їх використання в будівництві.

В ряді фундаментальних досліджень визначено шляхи підвищення водостійкості та міцності гіпсових виробів - ущільнення, ізоляція від дії води, введення пуццоланових домішок, насичування гіпсу водостійкими речовинами та інші. Але означеними лише методами проблему суттєвого підвищення міцності та водостійкості не було вирішено, тому що при використанні звичайних засобів формування та ущільнення водопотреба напівводного гіпсу перевищує теоретичне значення, необхідне для гідратації /18,6%/ і не забезпечує необхідні цілості та водостійкості структури затвердлого гіпсового каменю.

Таким чином, підвищення міцності та водостійкості гіпсового каменю, розробка методів та режимів формування сумішей з низьким вмістом води, покращення фізико-механічних властивостей за рахунок використання полімерних та гідрофобних домішок є актуальним напрямом, що дасть можливість отримати гіпсовий матеріал з високими експлуатаційними властивостями.

LIBRARY OF THE  
STATE UNIVERSITY OF  
TRAVNIK

Мета та завдання роботи. Метою роботи є теоретичне обґрунтування та експериментальне підтвердження можливості одержання міцних та водостійких виробів з напіссухих модифіцированих полімерними та гідрофобними домішками гіпсових сумішей методом пресування за рахунок регулювання процесом структуроутворення та формування щільної структури гіпсового каменю з низькою пористістю і значною кількістю міжзернових контактів.

Для досягнення поставленої мети необхідно розв'язати такі завдання:

- дослідити основні чинники, які впливають на хіміко-фізичні процеси твердіння гіпсових в'язучих з низьким В/Г за умов пресування;

- виявити вплив гідрофобної та полімерної сполук як домішок на структуроутворення, твердіння та властивості пресованого гіпсового каменю;

- розробити технологію виготовлення гіпсових виробів підвищеної міцності та водостійкості та перевірити її ефективність у виробничих умовах.

Автор захищає:

- теоретично обґрунтовану та експериментально підтверджену можливість одержання міцних та водостійких виробів з напіссухих гіпсових сумішей за рахунок застосування полімерних та гідрофобних домішок;

- результати досліджень процесів гідратації та структуроутворення пресованих гіпсових в'язучих;

- розроблену технологію виготовлення виробів з полімерною та гідрофобною домішками;

- практичну реалізацію досліджень та їх економічну ефективність.

### Наукова новизна роботи:

- підтверджена вирішальна роль контактоутворення при формуванні структури пресованого гіпсового каменю та встановлено, що кількість контактів різко підвищується / до  $3,3 \cdot 10^7$  у порівнянні з  $3,5 \cdot 10^3$  у литого гіпсового каменю/;

- зростання міцності гіпсового каменю у часі обумовлене резервом непрогідратованого в'язучого, утворенням нових кристалізаційних контактів, наявністю високоміцного каркасу, який здатний витримати внутрішні напруження в процесі тривалої гідратації;

- доведено, що застосування гідрофобної домішки /АДЕ-3/ в пресованих гіпсових системах сприяє утворенню на поверхні частинок гіпсового в'язучого плівки поліорганосилоксана, яка відіграє роль мастила і сприяє утворенню рівномірного розподілу дрібних пор з гідрофобізацією їх стінок;

- встановлено, що при використанні запропонованої полімерної домішки /КФ-МТ-15/ структуроутворення складається з двох паралельних процесів, які накладаються та впливають один на одного: структура пресованого гіпсового каменю формується в присутності полімерної домішки, яка зменшує роль міагрегатного тертя; полімерна фаза заповнює пори та мікрокапіляри, армує та зміцнює новоутворену структуру.

Практична цінність роботи. Застосування запропонованих домішок та методу пресування дає змогу суттєво підвищити міцність, водостійкість та щільність виробів з гіпсового в'язучого, що значно розширює галузь їх застосування. На базі досліджень розроблено енергозберігаючу технологію одержання облицювальної плитки з гіпсового в'язучого, встановлені рецептурно-технологічні параметри виготовлення виробів. Результати досліджень використані під час розробки "Технологічного регламенту на виготовлення облицювальних плиток з гіпсopolімерної

композиції". Впровадження результатів досліджень проведено у виробничих умовах Київського заводу "Керамік", де з використанням запропонованої технології було виготовлено партію пресованих гіпсових плиток /300 x 150 x 10 мм/. Результати незалежних досліджень, проведених співробітниками лабораторії заводу, засвідчують, що за своїми фізико-механічними властивостями гіпсова плитка майже не поступається керамічній, має меншу собівартість / на 22 % / і може виготовлятися без суттєвих капітальних витрат.

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи викладено та обговорено на науково-технічних конференціях та семінарах у Київському державному технічному університеті будівництва та архітектури в 1993-1995 рр; на конференції "Структурування, міцність та розробка композиційних матеріалів та конструкція", 1994 р., м. Одеса; на конференції "Нові будівельні матеріали та технології", 1994 р., м. Суми; на конференції "Ефективні технології та матеріали для стінових та захисних конструкцій", 1994 р., м. Ростов-на-Дону; на конференції "Захисні будівельні матеріали та конструкції", 1995 р., м. Санкт-Петербург; на Міжнародній конференції "Ресурсозбереження та екологія промислового регіону", 1995 р, м. Макіївка.

Публікації. Основні положення дисертації викладені у 8 роботах. Одержано 2 патенти України на винаходи.

Обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, шести розділів, загальних висновків, списку літератури та п'яти додатків. Загальний обсяг роботи складає 182 стор., у тому числі 93 стор. основного тексту, 31 рис. на 31 стор., 28 табл на 26 стор., списку літератури з 141 назв на 13 стор., 19 стор. додатків.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У передмові обгрунтована актуальність проблеми, мета роботи та завдання наукових рішень, їх практична цінність.

У першому розділі доведено, що фізико-хімічними процесам твердіння напівводного гіпсового в'язучого та чинникам, які впливають на властивості гіпсового каменю, присвячено численні праці вітчизняних та зарубіжних дослідників. Великий внесок до галузі дослідження та застосування гіпсу внесли А.А.Байков, П.П.Будніков, Х.Брюкнер, А.Б.Волженский, Ю.Г.Мещеряков, И.А.Передерія, О.П. Мведлов-Петросян, А.Ф.Полак, В.Б. Рагінов, П.А.Рєбіндер, В.Сатава, М.М.Сичов, А.В.Феронська та інші.

Аналіз численних досліджень дозволяє зробити висновок, що, незважаючи на багаторічний досвід виготовлення та застосування виробів з гіпсу все це зберігає актуальність питання розробки ефективних засобів одержання високоміцних, водостійких та цільних гіпсових матеріалів, виробів та конструкцій.

Вироби з гіпсового в'язучого, виготовлені за технологією лиття, характеризуються низькими фізико-механічними показниками, що зумовлено тим, що технологічна водопотреба для одержання легкоукладальної суміші значно перевищує теоретичну і це обумовлює формування макропористої структури з погано розвинутими фазовими контактами.

Останнім часом у виготовленні будівельних матеріалів застосовують технології інтенсивного удільнення суміші пресуванням. Прикладання тиску на ранніх стадіях твердіння та структуроутворення дає найбільший ефект підвищення міцності і водостійкості, оскільки утворюється значно більша кількість зародків новоутворень та різким зростанням кількості кристалізаційних контактів. Внаслідок цього формується високоміцна дрібнокриста-

лічна структура, яка самозмичнюється з часом. Застосування гідрофобних, полімерних домішок та наповнювачів в оптимальній кількості дасть змогу значно підвищити ефект від пресування та отримати матеріал, який наближається за властивостями до природного гіпсового каменю.

Аналіз теорії та практики виготовлення виробів із пресованого гіпсового каменю дозволив сформулювати робочу гіпотезу про те, що використання сполучення методу пресування, низького В/Г спільно з полімерними або гідрофобними домішками дасть можливість спрямовано впливати на формування структури, інтенсифікувати процеси гідратації, підвищити міцність, щільність та водостійкість гіпсового каменю. Як висновок огляду сформульовано мету роботи та завдання досліджень.

В другому розділі наведено характеристики вихідних матеріалів та методика досліджень. В роботі було досліджено гіпсові в'язучі Г-4, Г-7, Г-10.

Як наповнювачі використовували: цеолітовий порошок, кислу золу, домений шлак /Mo=1,18/, бокситовий шлам, кремнеземистий піл, порошок горілої породи. Вибір наповнювачів обумовлений їх гранулометриєю, твердістю та здатністю до іонообміну.

В якості полімерних домішок використовували: діетіленгліколь /ДЕГ-І/, триетіленгліколь /ТЕГ-І/, карбомідну та карбомідоформальдегідну смоли. Полімери на основі карбомідних смол характеризуються розвинутою сировинною базою, малою енергомісткістю виробництва, малою токсичністю та горючістю, дозволені для використання санітарною службою, мають високу швидкість отвердження та ступінь полімеризації при відносно низьких температурах. Кисле середовище тверднучого гіпсового каменю сприяє процесам поліконденсації частинок полімера, які в малій

кількості утворюють тонкі плівки. Вони уповільнюють гідратацію та тужалення гіпсової суміші, а збігання строків тужалення гіпсу з домішками та строками полімеризації карбомідних смол сприяє процесам структуроутворення.

В якості гідрофобних домішок використовували кремнійорганічні сполуки: діетиламінометилтриетоксисілану, метилхлорсилану, поліетилгідросилоксану та попутні продукти Київського вітамінного заводу. Вибір даних гідрофобізаторів зроблено на підставі того, що вони найбільш ефективні у випадку, коли поверхня частинок належить до вищого гідрофобної групи. Крім того, можлива безпосередня взаємодія алкілсилікатів натрія з карбонатами та сульфатами. Компоненти, які входять у склад алкілсилікатів натрія недефіцитні, легко емульгують, макромолекули мають велику гнучкість та малу силу міжмолекулярної дії, легко розчинні у воді, біологічно індеферентні.

Для розробки технології отримання високоміцного, водостійкого і щільного гіпсового каменю з сумішшю з низьким В/Г та для виявлення оптимальних режимів пресування були використані пресформи для виготовлення циліндричних зразків та блячок.

Виготовляли ряд зразків для дослідження фізичних, механічних властивостей та довговічності /водостійкість, водопоглинання, водонепроникливість, морозостійкість, капілярне підсмоктування, міцність на згин, удар, стираниість, мікротвердість та інші/, згідно з діючими нормативними документами. Для визначення щільності упакування та числа контактів частинок було використано методу, розроблену в Українському транспортному університеті і реалізовану у вигляді комп'ютерної програми, яка дає можливість розрахувати та оптимізувати гранулометричний склад дисперсних матеріалів. Отримані результати обробляли з застосуванням методів математичної статистики.

В третьому розділі наведені результати досліджень фізико-хімічних процесів твердіння та структуроутворення пресованого гіпсового каменю з низьким В/Г. В процесі пресування напівсухої гіпсової суміші відбувається вилучення заземленого повітря, зменшується об'єм пор, підвищується кількість контактів. Вільна вода не відтискається як при фільтраційному пресуванні, а відбувається рівномірний розподіл міжшарової води, яка є структуроутворюючим елементом, оскільки ця вода в міжшарових порожнинах має властивості твердого тіла.

Аналіз результатів дослідів дав можливість встановити основні фізико-хімічні фактори, які дозволили при низькому В/Г отримати високоміцні гіпсові структури, а саме:

- наявність достатньої кількості води та утворення  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в системі;
- зближення частинок твердої фази під тиском з утворенням значної кількості фазових кристалізаційних контактів;
- присутність у твердічій системі протягом тривалого періоду непрогідратованого в'язучого, як фактору довговічності.

Дані РГА, ДТА та ІЧС фіксують у пресованих зразках наявність двоводного гіпсу. На рентенограмі з'являються сильні дифракційні лінії з  $d = 0,762; 0,424; 0,379; 0,306; 0,303$  нм та значне послаблення дифракційних ліній з  $d = 0,598; 0,345; 0,278; 0,212$ . Аналіз інтенсивності ліній РГА напівводного та двоводного гіпсу дає змогу зробити висновок, що співвідношення  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O} : \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  можна виразити величиною 1:1 через 2 години та 1:2 після 28 діб твердіння на повітрі.

Аналіз отриманих термограм засвідчує, що в зразках, виготовлених за технологією лиття, повна гідратація в'язучого досягається через 1 добу, тоді як у пресованих зразках напівгідрат сульфату кальцію виявлено і після 3 місяців твердіння.

За допомогою мікроскопічних дослідів з'ясовано, що при гідратації гіпсу з невеликою кількістю води /  $V/T = 0,14-0,16$  / без пресування утворюється двогідрат у високодисперсному стані, при цьому відбувається зростання кристалів, але зрощування їх не спостерігається. Під час твердіння пресованого гіпсового каменю підвищується щільність, зменшується пористість та утворюються гідрати у вигляді дрібних кристалів. Пори у сформованій структурі мають радіус до 0,5 мкм і характеризуються геометричною спрямованістю, яка перпендикулярна дії пресування, що і зумовлює деяку анізотропію ряду властивостей. Відбувається зростання полікристалічних агрегатів на межі зерен, підвищується кількість контактів, гіпсовий камінь зміцнюється за рахунок наявності непрогідратованого в'язучого.

Отже, структуроутворення пресованого частково гідратованого  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  є складним процесом деформаційного контактоутворення та наступного гідратокристалізаційного механізму зміцнення контактів. Внаслідок зменшеної швидкості процесу гідратації вихідного в'язучого створюються умови для сприятливішого формування структури підвищеної міцності. В процесі пресування різко скорочується відстань між частинками гіпсового в'язучого і створюються умови для формування нових кристалізаційних контактів. Зменшується кількість повітряних пор, внаслідок чого зміцнюється структура гіпсового каменю та підвищується її фізико-механічні властивості. Припускається, що при дії води відбувається місцеве руйнування сформованих контактів з виникненням нових, завдяки використанню резерву непрогідратованого гіпсового в'язучого. Це підтверджується зменшенням пористості після 28 діб на 3 %, підвищенням щільності і виникненням гіпсового каменю, який за своїми властивостями наближається до природнього гіпсового каменю / рис. I/.

За допомогою програми PACKING з'ясовано, що пресування радіо-

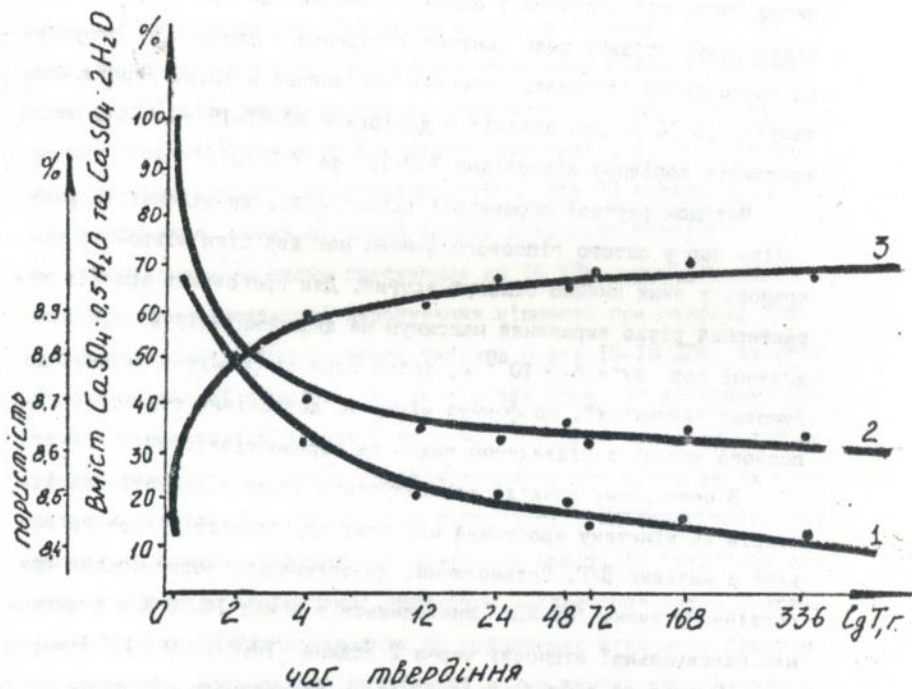


Рис. I Залежність впливу часу твердіння пресованого гіпсового каменю на зміну:

- I - пористості;
- 2 - вмісту  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ;
- 3 - вмісту  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

сухих сумішей гіпсового в'язучого дає можливість підвищити число контактів частинок в одиниці упаковки до  $3,3 \cdot 10^7$ , що підтверджує головну роль контактоутворення у формуванні структури пресованого гіпсового каменю в порівнянні з литим /число контактів  $3,5 \cdot 10^3$ /. Для зразків з домішками КФ-МТ-15 та АДЗ-3 число контактів дорівнює відповідно  $7,8 \cdot 10^7$  та  $7,2 \cdot 10^7$ .

Методом ртутної порометрії встановлено, що залежність розподілу пор у литого гіпсового каменю має два піки мікро- та макропор, з яких значно більший другий. Для пресованих зразків характерний різко виражений максимум на диференціальній кривій в ділянці пор з  $r = 6-8 \cdot 10^{-9}$  м, тобто пори за розміром близькі до "умовно замкнених", що формує міцну та довговічну структуру гіпсового каменю з підвищеною водо- та морозостійкістю.

В четвертому розділі досліджується вплив технологічних факторів на кінетику зростання міцності пресованого гіпсового каменю з низьким В/Г. Встановлено, що оптимальне водовміщення при постійному тиску /20 МПа/ знаходиться в межах 14-16 % з отриманням максимальної міцності через 2 години /18,8-23,9 МПа/ і через 28 діб /25,9-30,2 МПа/. Втрата води у пресованого гіпсового каменю практично зупиняється після 2 діб твердіння та зберігається на одному рівні. У гіпсового каменю, виготовленого за технологією лиття, вода випаровується до 6-8 діб, після чого зростання міцності практично припиняється. Дослідження впливу часу перемішування суміші на міцність при стиску пресованого каменю засвідчують, що з його збільшенням, міцність зменшується. Це пояснюється гідратацією напівводного гіпсу, а також руйнуванням кристалів  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  під час перемішування. Встановлено, що активного перемішування суміші впродовж 1 хвилини достатньо, щоб рівномірно розподілити воду в суміші. Час зберігання перемішаної суміші до пресування впродовж 30 хвилин практично не впливає на зниження міцності при стиску, що пояснюється напівсухим станом суміші /В/Г=14-16 %/. Вода

практично вся і зразу вступає в реакцію гідратації, за топокімічним механізмом твердіння формується кристали двозодного гіпсу, які не зростаються. При цьому навіть у випадку, коли частина води випарувалась, пресування практично нівелює зниження міцності. Дослід впровадження розробленого способу в умовах заводу "Керамік" повністю підтвердив наведені дані та засвідчив, що навіть після витримування суміші від 30 хвилин до часу пресування, можна отримати вироби з високою міцністю.

З підвищенням тиску пресування до 16 МПа спостерігається явне зростання швидкості нарощування міцності при стиску. Під час прикладання більш високого тиску в межах 16-18 МПа, за практично однакової міцності, виникає різке зниження швидкості зростання міцності / в 3 рази /, що можна пояснити частковим руйнуванням точкових контактів кристалів двозодного гіпсу та їх перехід в поверхневі контакти під дією пластичних деформацій, які проходять шляхом ковзання по поверхнях кристалів внаслідок лінійних дефектів сформованої структури. Підвищення тиску пресування більше 18 МПа призводить до підвищення швидкості зростання міцності. Встановлено позитивний вплив температури на зростання міцності пресованого гіпсового каменю при різних часових інтервалах витримування його під тиском.

При зміні температури суміші від 20 до 30°C міцність гіпсового каменю зростає майже в 2 рази. Визначено, що оптимальної міцності при стиску пресований гіпсовий суміш набуває з 15% водонасиченням та з витримуванням суміші від пресувачим тиском впродовж 1-2 хвилин. Встановлено мітку залежність зниження міцності через 2 години та 28 діб при збільшенні часу пресування, що пов'язано з виникненням в дисперсній структурі твердощого гіпсового каменю додаткових внутрішніх напружень, які викликають деструктивні явища.

Дослідження впливу виду та марки гіпсового в'язучого на міцність пресованого каменю свідчить, що максимальний ефект досягається при застосуванні напівводного гіпсу більш високих марок.

Серед досліджених гідрофобних домішок найбільш ефективною виявилась АДЕ-3 / патент України за № 7284 А/. Утворення гідрофобної плівки поліорганосилоксану / I-30 нм/ відбувається під час взаємодії алкілсилонатів з поверхнею частинок гіпсу. Це обумовлює деяке уповільнення строків тужавіння та сприяє процесу пресування в'язучої системи з низьким В/Г, завдяки адсорбційно-змазувальної дії домішок та втягненням повітря з утворенням рівномірного розподілу дрібних пор з гідрофобізацією їх стінок. Завдяки цьому, коефіцієнт розм'якшування через 4 години та 28 діб дорівнює відповідно 0,650 та 0,666, що на 51 та 46% перевищує годостійкість пресованого гіпсового каменю без домішки і в 2,6 та 2,5 рази у порівнянні з литим. Міцність при стиску через 4 години та 28 діб дорівнює відповідно 31,9 та 37,7 МПа, що на 33 та 31% перевищує міцність пресованого гіпсового каменю без домішки і в 3,1 та 3,0 рази у порівнянні з литим.

На кривих ДТГ та ДТА спостерігається зміщення ефектів у бік більш високих температур, а результати електронно-мікроскопічних дослідів свідчать про утворення дрібних кристалів у модифікованого пресованого гіпсового каменю при більш щільному їх пакуванні.

Дослідження ряду полімерних домішок в пресованому гіпсовому камені /карбомідна смола, карбомідноформальдегідна смола, ДЕГ-I та ТЕГ-I/ дозволило встановити, що найбільш ефективною є карбомідноформальдегідна смола в кількості 3-4 % від маси гіпсу, яка вперше досліджувалась як модифікатор гіпсового каменю з низьким В/Г, що підтверджено позитивним рішенням про видання патенту за заявкою № 93006425 від 19.04.95 р. Держпатентом України.

Відомо, що смола заповнює мікропори та тріщини пресованого гіпсового каменю і після полімеризації переходить в нерозчинний та неплавкий стан, забезпечуючи більш щільну структуру затверділого каменю підвищеної міцності та водостійкості. Глобули полімеру утворюють еластичні мікроплівки, проникають та закривають пори і мікрокапіляри та сприяють зміцненню структури гіпсового каменю, армуючи його, підвищуючи суцільність і зменшуючи число дефектних місць, які можуть спричинити руйнування. Завдяки цьому, коефіцієнт розм'якшення через 4 години та 28 днів дорівнює відповідно 0,726 та 0,733, що на 68 та 67 % перевищує водостійкість пресованого гіпсового каменю без домішок і в 2,9 та 2,8 рази у порівнянні з литим. Міцність при стиску через 4 години та 28 днів дорівнює відповідно 33,8 та 39,6 МПа, що на 47 та 37% перевищує міцність пресованого гіпсового каменю без домішок і в 3,4 та 3,8 рази у порівнянні з литим.

Помітною особливістю кривих ДТА зразків з домішкою К5-МТ-ІБ є наявність суттєвого ефекту в області 170-200°C, що обумовлено деструкцією полімерної складової, а також переміщення екзофектів з ділянки 150-200°C у ділянку 180-210°C, що свідчить про модифікацію структури дигідрату полімером, зміни його порової структури. Аналіз ІК-спектрів засвідчує, що прямої хімічної взаємодії між полімером та гіпсом не виникає. Полімер у вигляді дисперсних включень заповнює пори гіпсового каменю, підвищує ступінь гідратації в'язучого /смура поглинання в області 3400 см<sup>-1</sup>. Таким чином, поєднання карбонідоформальдегідної смоли, пресування та низького В/Г суттєво покращує технічні властивості гіпсових виробів.

Для досліджень були вибрані 3 типи наповнювачів за їх здатністю до іонообміну з гіпсовим в'язучим.

До першого типу відноситься цеолітовий порошок, здатний до

інтенсивного обміну іонів лужних та лужноземельних металів на іони, які присутні в навколишньому розчині.

До другого типу відносяться бокситовий шлам, кисла зола та доменний шлам, які мають в своєму складі іони  $Ca^{++}$ , що сприяє твердінню гіпсових систем.

До третього типу відносяться інертні наповнювачі: кремнеземистий піл та порошок горілої породи, які не вступають в хімічну взаємодію з гіпсовим в'язучим та не мають здібності до іонообміну.

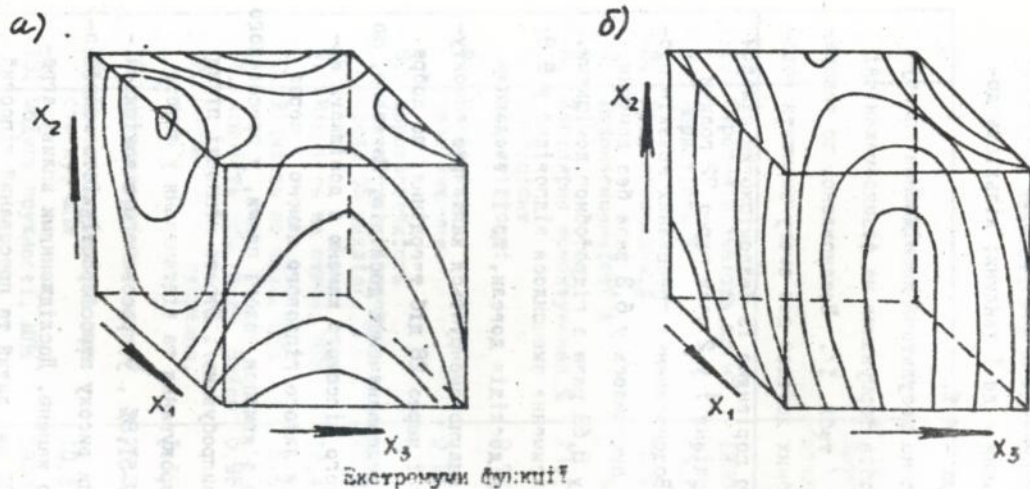
Дослідження впливу наповнювачів на міцність при стиску та водостійкість пресованого гіпсового каменю показали, що ці показники підвищуються в ряду: горіла порода, кремнеземистий піл, доменний шлам, кисла зола, бокситовий шлам, цеолітовий порошок.

Із застосуванням математичного планування проведено експеримент з метою визначення оптимальних параметрів пресування та кількості карбонідоформальдегідної домішки. Одержані експериментальні дані та математичні моделі дозволяють дати кількісну оцінку впливу кожного дослідженого фактора на міцність та водостійкість, а також їх парної взаємодії на ці параметри / рис. 2/.

Після розрахунку коефіцієнтів регресії методом найменших квадратів за системою нелінійних рівнянь отримано рівняння, які відображають водостійкість та міцність гіпсового каменю залежно від досліджуваних параметрів:

$$\begin{aligned}
 U_1 &= 30,885 + 3,203 X_1 + 0,119 X_2 + 1,611 X_3 + 1,990 X_1^2 - \\
 &- 1,550 X_2^2 + 10,790 X_3^2 - 0,873 X_1 X_2 + 2,310 X_1 X_3 - 1,618 X_2 X_3. \\
 U_2 &= 0,597 + 0,055 X_1 + 0,097 X_2 + 0,018 X_3 + 0,227 X_1^2 - \\
 &- 0,057 X_2^2 + 0,218 X_3^2 + 0,054 X_1 X_2 + 0,076 X_1 X_3 - 0,031 X_2 X_3.
 \end{aligned}$$

Аналіз наведених залежностей свідчить, що домінуючий вплив



	у	$X_1$	$X_2$	$X_3$
max	+ 35,167	1,0	- 0,2	- 0,0
min	- 10,801	- 1,0	- 1,0	- 1,0

	у	$X_1$	$X_2$	$X_3$
max	+ 0,906	+ 0,1	- 1,0	- 1,0
min	- 0,201	- 1,0	- 1,0	0,1

Рис. 2 Ізолінії міцності  $K_1$  та коефіцієнта розміщення  $B$  в залежності від:

$X_1$ —тиск пресування;  $X_2$ —час прикладання тиску пресування;  $X_3$ —кількість полімерної домішки

на міцність та водостійкість має тиск пресування та кількість карбондиформальдегідної домішки, а також їх парна взаємодія. Внаслідок дослідження функції на екстремум з'ясовано, що оптимальному значенню міцності та водостійкості відповідає тиск пресування - 16 МПа, час пресування - до 1 хвилини; кількість домішки полімерного модифікатора - 4 %.

У п'ятому розділі викладено результати дослідження впливу модифікованих домішок та способів формування на фізико-механічні властивості гіпсового каменю / табл. 1/. Встановлено, що використання полімерних та гідрофобних домішок дає змогу зменшити водопоглинання пресованого каменю порівняно із бездомішковим складом на 20 % - через 4 години твердіння і у 2 рази через 72 години / для гідрофобної домішки/. Водонасичення пресованих зразків після 4 годин порівняно з литим зменшилось у 6,3 рази без домішки, у 10,7 рази з полімерною та у 8,63 рази з гідрофобною домішками. Після 28 діб твердіння водонасичення зменшилося відповідно у 9,8; 16,7 та 13,1 рази. Результати дослідів довели, що із введенням у пресований камінь домішок значно зменшується капілярне всмоктування як в ранні строки, так і через 28 діб твердіння, що добре узгоджується з результатами вищезазначених дослідів. Показано, що водонепроникненість пресованого гіпсового каменю з домішками набагато перевищує ці показники литого гіпсового каменю / через 1-1,2 години у литого каменю з'явилися вологі плями, у пресованого плям не було і через 6 діб випробувань/. Втрата міцності після 25, 35, 45 і 55 циклів заморожування та відтавання у литого гіпсового каменю склала 35,9-51,8% , у пресованого з домішками - 2-6,4 %. Досліди підтвердили високу атмосферостійкість модифікованого пресованого гіпсового каменю. Дослідженнями впливу агресивних іонів  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  та  $NO_3^-$  на литий та пресований гіпсовий

Таблиця І. Фізико-механічні властивості гіпсового каменю в залежності від методу формування та наявності домішок

№	Властивості	Гіпсовий камінь			
		Литий /стандарт/	Пресований		
			бет домішок	КЗ-МТ-15	АТЕ-3
1.	Середня щільність, кг/м <sup>3</sup>	1250	2090	2100	2090
2.	Пористість, %	45,1	8,8	6,3	7,6
3.	Водопоглинання, %	26,9	3,5	3,0	3,2
4.	Водонасиченість, %	27,5	2,8	1,6	2,1
5.	Капілярна всмоктування, %	23,1	9,7	2,1	3,0
6.	Коефіцієнт водостійкості	0,712	0,920	0,939	0,934
7.	Коефіцієнт розм'якшення	0,260	0,440	0,733	0,660
8.	Морозостійкість /зменшення міцності після 55 циклів/, %	45,8	9,4	5,3	5,4
9.	Міцність на стиск, МПа	12,4	28,8	39,6	37,7
10.	Міцність на згин, МПа	5,6	18,4	32,7	28,2
11.	Міцність при ударі, Дж/см <sup>3</sup>	0,98	2,05	2,35	2,10
12.	Стійкість до стирання, г/см	1,10	0,72	0,71	0,72
13.	Мікротвердість, кг/мм <sup>2</sup>	23,0	60,2	62,8	61,0
14.	Призначна міцність при стиску, МПа	10,5	27,6	36,8	35,4
15.	Модуль пружності, МПа	5940	16335	17225	16414
16.	Кубікова міцність при стиску, МПа	11,0	29,0	39,6	37,7

камінь встановлено, що спосіб формування та наявність домішки підвищують стійкість модифікованого гіпсового каменю у водному середовищі, в 5% розчині  $\text{HCl}$  та в 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Найменша міцність зразків виявилась у середовищі 5%  $\text{HNO}_3$ . Зразки литого та пресованого гіпсу без домішок в усіх згаданих агресивних середовищах руйнувались.

У литого гіпсу кінетика набору міцності при стиску та згині у часі незначна: приріст міцності через 28, 90, 180, 360 та 720 хв відносно до 4-годинної міцності складав 6,8%, 11,9%, 13,7%, 16,2% та 17,6%. У пресованих зразках з домішками відповідно 17,2%, 19,8%, 24,8%, 29,6% та 35,8%, що підтверджує зроблений раніше висновок про здатність структури до самозмцнення. Методами математичної статистики підтверджено високий ступінь достовірності одержаних даних / коефіцієнт варіації - 1,08-1,24%/.

Міцність при ударі у пресованих зразках вища в 2,1 рази без домішки та в 2,4 рази з полімерною порівняно зі зразками, виготовленими за технологією лиття. Це пояснюється впливом полімеру на демпфуючі властивості та позитивне діє на механізм усунення та зупинки розвитку мікротріщин, які можуть виникати під час ударних навантажень.

Стирання литого гіпсового каменю на 47% вище, ніж у пресованого. Мікротвердість у пресованого гіпсового каменю дорівнює  $60 \text{ кг/мм}^2$ . Введення домішок практично не впливає на мікротвердість пресованого каменю, в той же час введення наповнювачів суттєво підвищує мікротвердість пресованого каменю /червоний шлам-на 38-43%, неоліт-на 25-28%, зола-на 10-13%/.

Дослідження декоративних властивостей пресованого гіпсового каменю з домішками показали, що плям та висолів на поверхні матеріалу не було, а за своїми властивостями він наближається до природного гіпсового каменю.

У шостому розділі розглядаються питання розробки технології виготовлення пресованих гіпсових виробів з низьким В/Г та техніко-економічні показники впровадження. Одержаний матеріал за своїми властивостями може конкурувати з виробами з кераміки. Було розроблено технологічну схему та підготовлено проект технологічного регламенту на виготовлення облицовальних плиток. Для практичної перевірки результатів роботи було проведено дослідне впровадження розробленої технології у виробничих умовах заводу "Керамік" і виготовлено дослідну партію плиток у кількості до 1000 штук. Виготовлені плитки були досліджені в лабораторії заводу, де було засвідчено що за технічними характеристиками вони практично не відрізняються від керамічних, а собівартість  $1 \text{ м}^2$  на 22,0 % менша.

#### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Теоретично обґрунтована та експериментально встановлена можливість одержання міцних та водостійких гіпсових композицій методом пресування напісхих сумішей з використанням хімічних домішок на основі карбомідоформальдегідної смоли за рахунок регулювання процесом структуроутворення та формування щільної структури гіпсового каменю з низькою пористістю.

2. Встановлено, що кінетика зростання міцності пресованого гіпсового каменю у часі обумовлена резервом непрогідратованого в'язучого, наявність високоміцного каркасу, який здатний витримати внутрішні напруження в процесі тривалої гідратації, зближення частинок твердої фази під тиском з утворенням значної кількості кристалізаційних контактів -  $3,3 \cdot 10^7$  у порівнянні з  $3,5 \cdot 10^3$  у литого гіпсового каменю.

3. Доведено, що запропонована гідрофобна домішка АДЕ-3 утворює на поверхні частинок гіпсового в'язучого плівки полі-

органосилоксана, яка відіграє роль мастика і сприяє утворенню рівномірного розподілу пор з гідрофобізацією їх стінок. Полімерна домішка КБ-МТ-15 зменшує агрегацію тертя, заповнює пори та мікрокапіляри, армує та зміцнює новоутворену структуру гіпсового каменю.

4. З'ясована позитивна роль наповнювачів в ряду - цеолітовий порошок, бокситовий шлам, кисла зола, доменний шлак, кремнеземистий піл, горіла порода при формуванні більш щільної, міцної та водостійкої структури пресованого гіпсового каменю. Найбільш ефективним виявився цеолітовий порошок за рахунок здатності до інтенсивного іонообміну та наявності у нього ненасичених активних центрів, які сприяють адгезії між кристалами двогідрата гіпсу та поверхнею частинок цеоліту.

5. Із застосуванням математичного планування експерименту визначені основні технологічні параметри: водовміщення - 14-16%, тиск пресування - 16 МПа, час прикладання навантаження - до 1 хвилини, вміст полімерної /КБ-МТ-15/ або гідрофобної /АДЕ-3/ домішок відповідно 4% та 1,5% від маси гіпсового в'язучого.

6. Показано, що пресований гіпсовий камінь з домішками КБ-МТ-15 та АДЕ-3 має знижене водопоглинання /у 2-4 рази/, водонасичення /у 8-10 разів/, капілярне всмоктування /у 7-10 разів/ порівняно з литим гіпсовим каменем. Водостійкість підвищена у 3 рази, водонепроникливість у пресованих зразках з домішками така, як у керамічного матеріалу. Після 25 циклів заморожування та відтавання втрата міцності склала 2,0%, тоді як у литого гіпсового каменю ця втрата становила 35,9%.

7. Встановлено, що міцність у пресованих зразків з домішками через 28-720 діб твердіння вища, ніж у бездомішкових зразків при стиску відповідно на 37,5-51,6% та при згині на 57,0-77,7%. Міцність при ударі вища в 2 рази, стирання - на 47% нижче, мікротвердість - в 2-3 рази вища залежно від наповнювача, модуль пруж-

ності - в 2,9-3,1 разу вищий порівняно із зразками, виробленими за технологією лиття.

8. Розроблена та перевірена технологія одержання декоративної облицовальної плитки підвищеної міцності та водостійкості в виробничих умовах Київського заводу "Керамік". Собівартість 1 м<sup>2</sup> плиток / за цінами 1995 р. / на 22% менша порівняно з собівартістю керамічних плиток.

#### ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ У НАСТУПНИХ РОБОТАХ:

1. Дорошенко А.Д., Гасан Ю.Г., Старинская Н.Н. Отделка наружных стен безобжиговой плиткой повышенной прочности и водостойкости // Будівництво України, 1996, № 6. - С. 34-36.

2. Дорошенко А.Д., Гасан Ю.Г., Старинская Н.Н. Отделка наружных стен придорожных объектов гипсовой плиткой повышенной прочности и долговечности // Автодорожник Украины, 1996, № 2.-С.39-40.

3. Гасан Ю.Г., Старинская Н.Н., Дорошенко А.Д. Композиция для изготовления гипсовых изделий. Патент № 7284 А Госпатента Украины. Решение от 23.12.1994 г.

4. Гасан Ю.Г., Старинская Н.Н., Дорошенко А.Д. Композиция для изготовления гипсовых изделий. Решение Госпатента Украины о выдаче патента от 19.04.1995 г.

5. Гасан Ю.Г., Дорошенко А.Д., Сулковский В.В. Модифицированный гипсовый материал повышенной прочности и водостойкости // Совершенствование стройматериалов, технологий и метода расчета конструкций: Тезисы докладов международной конференции. - Сумы, 1994.- С. 61-62.

6. Гасан Ю.Г., Старинская Н.Н., Дорошенко А.Д. Структурообразование прессованного гипсо-полимерного композита // Структурообразование, прочность и разрушение композиционных материалов и конструкций: Материалы международного семинара. - Одесса, 1994.-С. 31-32.

7. Гасан Ю.Г., Сулковский В.В., Дорошенко А.Д. Специальный

гипсовый материал на основе гипсового вяжущего модифицированного полимерами // Эффективные технологии и материалы для стеновых и ограждающих конструкций: Материалы международной конференции. - Ростов-на-Дону, 1994. - С. 109-113.

8. Гасан В.Г., Старинская Н.Н., Дорошенко А.В. Защитное плиточное покрытие на основе гипса модифицированного полимерными добавками // Защитные строительные материалы и конструкции: Тезисы докладов международной конференции. - Санкт-Петербург, 1996. - С. 14-15.

9. Дорошенко А.В. Повышение качества прессованного гипса за счет использования отходов химической промышленности // Ресурсосбережение и экология промышленного региона: Тезисы докладов международной конференции. - Макеевка, 1995. - С. 58-59.

10. Дорошенко А.В. Прессованный гипс модифицированный гидрофобными добавками // Ресурсосбережение и экология промышленного региона: Тезисы докладов международной конференции. - Макеевка, 1995. - С. 60-61.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 "Строительные материалы и изделия", Киевский государственный технический университет строительства и архитектуры, Киев, 1996.

В диссертационной работе выявлены научные основы получения высокопрочных и водостойких структур гипсового камня используя сочетание метода прессования, низкого В/Т совместно с полимерными и гидрофобными добавками. Исследованы технологические факторы влияющие на физико-механические свойства прессованного гипсового камня. Результаты лабораторных исследований подтверждены опытно-промышленным внедрением разработанной технологии.

Ключевые слова: гипсовый камень, полимерная и гидрофобная добавки, прессование, гидратация, структурообразование, свойства, технология.

Doroshenko A.Y. Compressed gypsum-containing modified products of high strength and water resistance.

Thesis in the form of a manuscript for the academic degree of Candidate of Technical Science on the speciality 05.23.05 - "Building Materials and Products". Kiev State Technical University of Construction and Architecture, Kiev, 1996.

In the manuscript the technology of receiving products from modified gypsum binders with the help of polymer and hydrophobic additives using the method of compressed semidry mixes ( $W/G = 0.14-0.16$ ) is suggested.

The physico-chemical conformities of the influence of pressure on the processed of hydration and structure formation of gypsum binders are determined and scientific basis of receiving high strength and water resistant structure of gypsum stone with polymer and hydrophobic additives. Technological factors of gypsum stone with low  $W/G$  are underinvestigation. The influence of modified additives and methods of moulding on physico-mechanical properties of gypsum stone are studied.

Results of laboratory tests are confirmed by the use in practice in industries of this technology. This technology is used in producing high strength and water resistant facing filre.

The results of the thesis are published in 7 papers.

Key words: gypsum, polymer and hydrophobic additives, compressing, hydration, structure formation, properties, technology.

AB 36.729