

УДК 666.913/914

А. С. НЕВЕРОВ, доктор технических наук, Л. В. САМУСЕВА, кандидат технических наук, Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель, Ю. В. АЛЁХИН, магистр технических наук, АО «Премьерстрой», г. Москва, Российская Федерация

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ГИПСОПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Изучена совместимость неполярных водонерастворимых полимеров с водными суспензиями гипсового вяжущего. Установлена возможность повышения ее посредством смешивания полимера с высыхающим растительным маслом – олифой, которое выполняет в данном случае функцию ПАВ. Разработаны и оптимизированы по критериям эксплуатационных свойств составы теплоизоляционных материалов на основе минеральных и органических вяжущих и отходов целлюлозно-бумажной промышленности.

Введение. Обладая рядом достоинств (сравнительно небольшая объёмная масса, огнестойкость, хорошая звукоизоляция), изделия из гипса и гипсобетона имеют существенные недостатки (малая водостойкость, сравнительно низкая прочность, невысокие показатели теплопроводности), обуславливающие их применение в ненагруженных и малонагруженных конструкциях, защищённых от влаги [1–3].

Для повышения тепло- и звукоизоляционных характеристик материалов на основе гипса перспективным решением является добавление целлюлозы в виде измельчённой и смоченной макулатуры. В практике производства гипсобетона применение макулатуры широко распространено в соотношении 9/1 (гипс/макулатура). Физически связанная с волокнами целлюлозы вода при испарении оставляет поры в гипсовом теле, значительно повышая тепло- и звукоизоляционные показатели композита. Однако механические свойства материала при этом ухудшаются. Добавлением полимерного компонента можно исправить этот недостаток.

Полимерные и органические добавки, сохраняя положительные свойства гипсовых материалов, позволяют повысить их водостойкость, стойкость к агрессивным средам, тепло- и электроизоляционные характеристики, улучшить ряд физико-механических показателей (уменьшить или даже полностью исключить хрупкость, повысить адгезию к металлам и другим материалам) [4]. В этом отношении наиболее предпочтительными по совокупности свойств и доступности являются крупнотоннажно выпускаемые промышленностью полимеры – полиэтилен и другие термопласты конструкционного назначения. Однако применение их в композиционных материалах на основе гипсовых вяжущих сдерживается термодинамической несовместимостью с водой, используемой для затворения гипса [5]. Так же как и другие минеральные вяжущие, гипс хорошо совмещается с водорастворимыми полимерами (фенольными, карбамидными, эпоксидными и др.), способными в твердеющем цементном камне переходить в твердое нерастворимое состояние под воздействием нагревания или щелочной среды, возникающей при гидратации цемента, или вследствие взаимодействия со специально вводимыми добавками – отвердителями [6]. Однако такие гипсополимерные системы неустойчивы в воде и водных растворах. Присутствие в твердеющей системе водорастворимых органических веществ замедляет твердение вяжущего. Поэтому во влажных условиях такие материалы медленнее набирают прочность, чем материалы на основе одного минерального вяжущего. Кроме того, влажность препят-

ствует пленкообразованию из полимерной дисперсии, т. е. замедляет формирование структуры полимерного связующего [7]. Аналогичные недостатки присущи материалам на водных дисперсиях полимеров. Последние системы термодинамически неустойчивы, склонны к коагуляции, поэтому в состав таких дисперсий вводят большое количество стабилизаторов – ПАВ. Они вызывают значительное воздухововлечение, увеличивают пористость материала и, как следствие, снижают его прочность.

Теоретически этих недостатков лишены материалы на водонерастворимых полимерах. Однако в этом случае возникает проблема совместимости гидрофобных полимерных материалов с водными растворами минерального вяжущего. Для повышения совместимости с водой используют эмульгаторы (для жидкофазных полимеров – смол) или ПАВ (для твердофазных порошкообразных полимеров) [8], но в этом случае проблема недостаточной водостойкости возникает вновь. Кроме того, частицы полимера, изолированные друг от друга стабилизирующими веществами, не образуют сплошной системы (полимерного каркаса) и, фактически, играют роль инертного наполнителя, что не позволяет в полной мере использовать их достоинства, снижает прочностные характеристики материала.

Для решения проблемы совместимости водонерастворимых полимеров с водными растворами минеральных вяжущих нами предпринята попытка использовать обнаруженный в [14] эффект совместимости с водой смеси двух несовместимых с водой по отдельности веществ: порошкообразного полиэтилена и отработанного минерального масла. Содержащиеся в таком масле полярные группы позволяли ему выполнять функцию ПАВ.

Такая композиция хорошо совмещалась с водными растворами минеральных вяжущих (гипса, поргланце-мента), однако прочность материала, полученного путём отверждения минерального вяжущего и термообработки для расплавления полимерной фракции, оказалась невелика. Причина была в том, что частицы полимера образовывали самостоятельную фазу, слабо связанную с минеральной фазой вследствие наличия на поверхности частиц смазки, практически сводящей на нет адгезию полимера к минеральной матрице материала. Фактически частицы полимера в таком материале играли роль пор, в такой же степени снижая прочность материала.

Для улучшения физико-механических характеристик материала минеральное масло было заменено на высыхающее растительное масло (олифу). Исследование совме-

стимости олифы с полиэтиленом показало, что порошкообразный полиэтилен и олифа смешиваются в любых соотношениях без расслоения на фазы. При термообработке смеси жидкой олифы с полимером в формах могут быть получены конструкционные изделия, а методом прессования между нагретыми плитами пресса – плёнки.

Смесь олифы с полиэтиленом хорошо совмещается с водными растворами гипса и цемента. При перемешивании композиции на основе олифы, полиэтилена и водных растворов минерального вяжущего наблюдается значительное воздухововлечение, что в данном случае имеет положительное значение, так как создает условия для окисления (полимеризации) олифы. Тем не менее процесс полимеризации в этих условиях требует значительно большего времени. Учитывая, что полимеризация олифы даже в тонком слое происходит не менее чем за 24 ч, можно утверждать, что в этих условиях олифа не успевает окислиться и прочность образцов обусловлена только свойствами гипса. После отверждения минерального вяжущего и нагрева образцов выше температуры плавления полиэтилена (150 °С) полимеризация олифы ускоряется, вследствие чего прочность образцов существенно возрастает.

Таким образом, после охлаждения образуется материал, характеризующийся наличием трех непрерывных, взаимопроникающих структур: минеральной, образующейся при отверждении гипса; структуры синтетического полимера (термопласта) – за счет заполнения расплавом полиэтилена пор и дефектов в образцах; структуры искусственного полимера (реактопласта), образующегося при окислении олифы.

Для оптимизации состава гипсополимерных материалов использовали метод симплекс-решетчатого планирования. Для каждого из исследуемых свойств (плотность, теплопроводность, водопоглощение и твердость) были построены трехкомпонентные диаграммы в координатах гипс – смесь воды и целлюлозы – полиэтилен.

Данные, приведённые в таблице 1, использованы при построении трёхкомпонентной диаграммы зависимости плотности гипсополимерных образцов от их состава (рисунок 1).

Таблица 1 – Матрица планирования эксперимента по определению плотности образцов системы полиэтилен + олифа – бумага – гипс

x_1 , % мас. Гипс полуводный (порошок)	x_2 , % мас. Бумага + вода (1:9)	x_3 , % мас. Полиэтилен + олифа (1:4)	Y , г/см ³ Плотность
100	0	0	$Y_1 = 1,241$
0	100	0	$Y_2 = 0,28$
0	0	100	$Y_3 = 0,94$
50	50	0	$Y_{12} = 0,641$
50	0	50	$Y_{13} = 0,897$
0	50	50	$Y_{23} = 0,61$
75	25	0	$Y_{1112} = 0,937$
25	75	0	$Y_{1222} = 0,393$
75	0	25	$Y_{1113} = 1,032$
25	0	75	$Y_{1333} = 1,015$
0	75	25	$Y_{2223} = 0,445$
0	25	75	$Y_{2333} = 0,775$
50	25	25	$Y_{1123} = 0,779$
25	50	25	$Y_{1223} = 0,459$
25	25	50	$Y_{1233} = 0,686$

Анализ диаграммы показывает, что минимальная плотность образцов характерна для составов, содержащих 7–25 % гипса, 65–85 % воды и бумаги, 7–30 % пластифицированного олифой полиэтилена (1:4). Это обусловлено низкой плотностью бумаги и большим количеством пор, остающихся после испарения воды в процессе высыхания образцов. При содержании гипса 10–60 %, бумаги и воды 25–40 % плотность композиции увеличивается двукратно в диапазоне концентраций полимерного компонента (смесь полиэтилена с олифой) 10–60 %. Максимальная плотность состава наблюдается при содержании бумаги менее 20 % и при содержании олифы с ПЭ менее 30 %, что происходит из-за более высокой плотности и меньшей пористости образцов с содержанием гипса более 75 %.

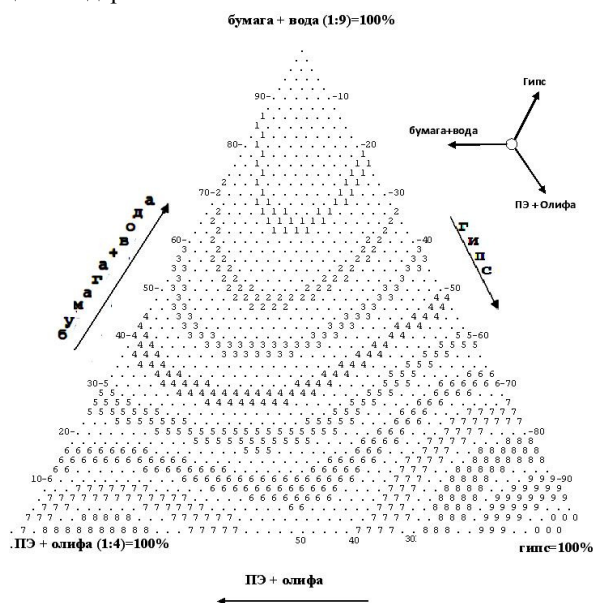


Рисунок 1 – Треугольная диаграмма зависимости плотности от состава (Y , г/см³), соответствующая цифрам на изолиниях: 1 – $Y = 0,376$; 2 – $Y = 0,472$; 3 – $Y = 0,568$; 4 – $Y = 0,664$; 5 – $Y = 0,761$; 6 – $Y = 0,857$; 7 – $Y = 0,953$; 8 – $Y = 1,049$; 9 – $Y = 1,145$; 0 – $Y = 1,241$

В таблице 2 приведена матрица планирования, в которой представлены результаты расчёта теплопроводности образцов в узловых точках симплексной решётки (рисунок 2).

Таблица 2 – Матрица планирования эксперимента по определению теплопроводности образцов системы полиэтилен + олифа – бумага – гипс

x_1 , % мас. Гипс полуводный (порошок)	x_2 , % мас. Бумага + вода (1:9)	x_3 , % мас. Полиэтилен + олифа (1:4)	Y , г/см ³ Плотность
100	0	0	$Y_1 = 0,533$
0	100	0	$Y_2 = 0,06$
0	0	100	$Y_3 = 0,375$
50	50	0	$Y_{12} = 0,223$
50	0	50	$Y_{13} = 0,353$
0	50	50	$Y_{23} = 0,207$
75	25	0	$Y_{1112} = 0,374$
25	75	0	$Y_{1222} = 0,106$
75	0	25	$Y_{1113} = 0,423$
25	0	75	$Y_{1333} = 0,414$
0	75	25	$Y_{2223} = 0,129$
0	25	75	$Y_{2333} = 0,29$
50	25	25	$Y_{1123} = 0,779$
25	50	25	$Y_{1223} = 0,292$
25	25	50	$Y_{1233} = 0,245$

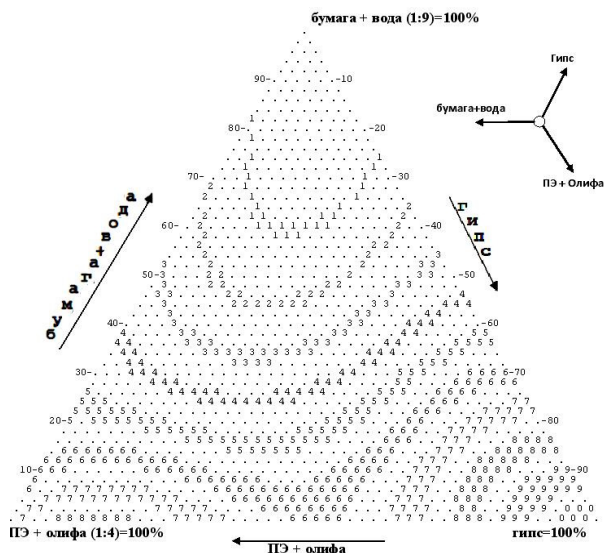


Рисунок 2 – Треугольная диаграмма зависимости теплопроводности (Y , Вт/(м·К)) от состава соответствующая цифрам на изолиниях: 1 – $Y = 0,107$; 2 – $Y = 0,155$; 3 – $Y = 0,202$; 4 – $Y = 0,249$; 5 – $Y = 0,297$; 6 – $Y = 0,344$; 7 – $Y = 0,391$; 8 – $Y = 0,438$; 9 – $Y = 0,486$; 0 – $Y = 0,533$.

Из диаграммы видно, что изолинии теплопроводности схожи с изолиниями на диаграмме плотности, так как параметр теплопроводности образцов был рассчитан по формуле Некрасова исходя из плотности образцов. Минимальный коэффициент теплопроводности соответствует составам с содержанием бумаги 60–85 %, что обусловлено большим количеством пор в образцах после высыхания воды, связанной с целлюлозой. Коэффициент теплопроводности растёт до 0,35 Вт/(м·К) при соотношении ПЭ + олифа и гипса 1:1.

Таблица 3 содержит данные для построения симплекса водопоглощения исследуемых композитов (рисунок 3).

Таблица 3 – Матрица планирования эксперимента по определению водопоглощения образцов системы полиэтилен + олифа – бумага – гипс

x_1 , % мас. Гипс полуводный (порошок)	x_2 , % мас. Бумага + вода (1:9)	x_3 , % мас. Полиэтилен + олифа (1:4)	Y , г/см ³ Плотность
100	0	0	$Y_1 = 19,8$
0	100	0	$Y_2 = 200$
0	0	100	$Y_3 = 0$
50	50	0	$Y_{12} = 75,1$
50	0	50	$Y_{13} = 34,5$
0	50	50	$Y_{23} = 0$
75	25	0	$Y_{112} = 31,8$
25	75	0	$Y_{122} = 176,4$
75	0	25	$Y_{113} = 21,5$
25	0	75	$Y_{133} = 0$
0	75	25	$Y_{223} = 0$
0	25	75	$Y_{233} = 0$
50	25	25	$Y_{1123} = 47,2$
25	50	25	$Y_{1223} = 115,8$
25	25	50	$Y_{1233} = 55,2$

Анализ диаграммы показывает, что высокие значения водопоглощения (>100 %) характерны для композитов с содержанием бумаги с водой более 50 %, что так же обусловлено большим количеством пор открытого характера. При повы-

шении содержания ПЭ и олифы до 70 % водопоглощение снижается практически до нуля, но образцы с таким составом практически не твердеют, так как доступ кислорода к олифе в теле образца затруднен, ее окислительная полимеризация практически не происходит, поэтому физико-механические характеристики образцов существенно снижены и, соответственно, практической пользы составы композитов, отвечающих данной области диаграммы, не имеют.

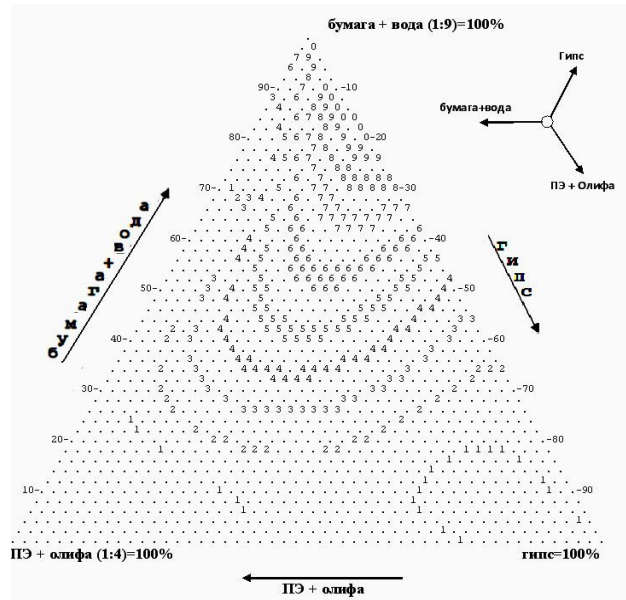


Рисунок 3 – Треугольная диаграмма зависимости водопоглощения по массе (Y , %) от состава, соответствующая цифрам на изолиниях: 1 – $Y = 20$; 2 – $Y = 40$; 3 – $Y = 60$; 4 – $Y = 80$; 5 – $Y = 100$; 6 – $Y = 120$; 7 – $Y = 140$; 8 – $Y = 160$; 9 – $Y = 180$; 0 – $Y = 200$.

В таблице 4 приведены данные для построения трехкомпонентной системы, характеризующей зависимость относительной твердости образцов исследуемых композитов от их состава.

Таблица 4 – Матрица планирования эксперимента по определению относительной твёрдости образцов системы полиэтилен + олифа – бумага – гипс

x_1 , % мас. Гипс полуводный (порошок)	x_2 , % мас. Бумага + вода (1:9)	x_3 , % мас. Полиэтилен + олифа (1:4)	Y , см ¹ Твёрдость
100	0	0	$Y_1 = 19,8$
0	100	0	$Y_2 = 200$
0	0	100	$Y_3 = 0$
50	50	0	$Y_{12} = 75,1$
50	0	50	$Y_{13} = 34,5$
0	50	50	$Y_{23} = 0$
75	25	0	$Y_{112} = 31,8$
25	75	0	$Y_{122} = 176,4$
75	0	25	$Y_{113} = 21,5$
25	0	75	$Y_{133} = 0$
0	75	25	$Y_{223} = 0$
0	25	75	$Y_{233} = 0$
50	25	25	$Y_{1123} = 47,2$
25	50	25	$Y_{1223} = 115,8$
25	25	50	$Y_{1233} = 55,2$

На рисунке 4 приведена треугольная диаграмма зависимости твёрдости от состава под нагрузкой 5Н и диаметром индикатора $d = 2$ мм.

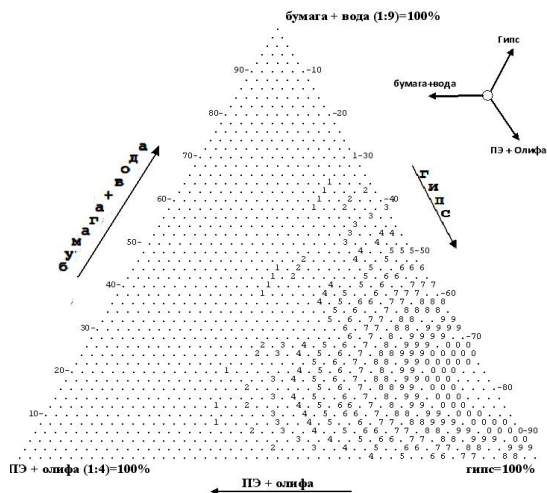


Рисунок 4 – Треугольная диаграмма зависимости твёрдости (Y , см^{-1}) от состава под нагрузкой 5Н, диаметр индикатора $d = 2$ мм, соответствующая цифрам на изолиниях:
 1 – $Y = 3,3$; 2 – $Y = 6,6$; 3 – $Y = 9,9$; 4 – $Y = 13,2$; 5 – $Y = 16,5$;
 6 – $Y = 19,8$; 7 – $Y = 23,1$; 8 – $Y = 26,4$; 9 – $Y = 29,7$; 0 – $Y = 33$.

Диаграмма на рисунке 4 показывает, что наибольшей твёрдостью обладают образцы состава: гипс – 65–90 %, бумага + вода – 5–25 %, ПЭ + олифа – 5–10 %. Анализ этих данных позволяет сделать следующий вывод: волокна целлюлозы являются армирующим компонентом, затрудняющим проникновение наконечника измерительного шупа в тело образца. Расплав полиэтилена, покрытый полимеризованной олифой, составляет дополнительный упругий каркас, образующаяся сетка в сетке (гипс и полимерная структура) способствует повышению твёрдости композита.

Изолинии оптимального значения каждого исследуемого параметра наносили на отдельную треугольную диаграмму, ими была ограничена область оптимального состава композита.

Диаграмма оптимального состава разрабатываемого композита представлена на рисунке 5.

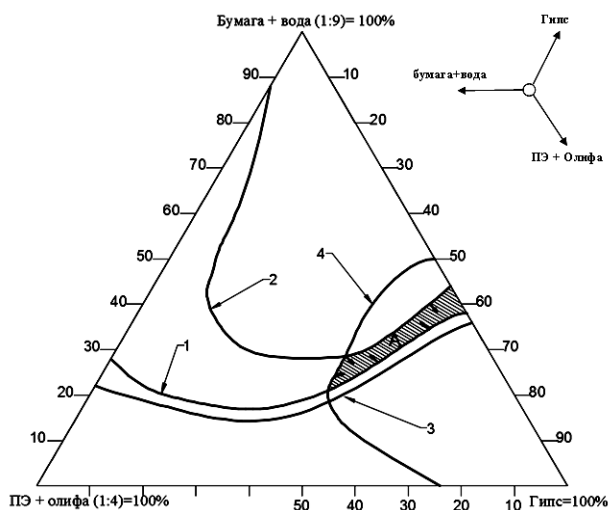


Рисунок 5 – Треугольная диаграмма оптимального состава:
 1 – изолиния постоянного значения плотности $\rho = 0,76$ г/см^3 ;
 2 – изолиния постоянного значения водопоглощения; $W = 60$ %;
 3 – изолиния постоянного значения теплопроводности $\lambda = 0,297$ Вт/(м·К) ; 4 – изолиния постоянного значения относительной твёрдости $Y = 16,5$ см^{-1} ; А – область оптимального состава.
 Стрелками показано желаемое изменение свойства

Диаграмма построена путём наложения на треугольный симплекс изолиний постоянных значений свойств от состава, область, ограниченная изолиниями, соответствует оптимальному составу. Значение плотности и водопоглощения выбрано исходя из характеристик традиционного гипсобетона на органическом заполнителе, объёмный вес которого составляет 800–1000 кг/м^3 (выбранное значение 760 кг/м^3), а водопоглощение не должно превышать 65 % (в нашем случае $W < 60$ %). Теплопроводность ограничена значением в 0,3 Вт/(м·К) , что соответствует показателю гипсобетона марки D1000. Твёрдость разрабатываемого композита определена как относительное значение, составляющее 55 % от твёрдости чистого гипса.

На рисунках 6–8 приведены макро- и микрофотографии структуры образцов с оптимальным содержанием компонентов (см. рисунок 7), и содержанием, выходящим за рамки оптимального см. (см. рисунки 6 и 8). Согласно рисункам наиболее однородной структурой с наименьшим числом пор характеризуется образец № 5 (см. рисунок 7). Среди трех сравниваемых образцов он обладает лучшими показателями физико-механических свойств.

Повышенное содержание целлюлозы в композиции (см. рисунок 6) приводит к появлению большого числа пор. На микрофотографии видны хаотично расположенные волокна целлюлозы в полимерной оболочке, в центре можно заметить отдельные кристаллы гипса. Структура минеральной составляющей композита, основного носителя прочности, нарушена. Образец по тактильным и визуальным качествам напоминает пробку. Прочность его относительно невелика.

Поверхность образца № 7 (см. рисунок 8) неоднородная. Под микроскопом волокна целлюлозы хуже просматриваются, располагаются хаотично в полимерной аморфной фазе. Так же как и в предыдущем образце, видны отдельные скопления кристаллов гипса, из чего можно сделать вывод: дальнейшее повышение содержания соединения олифы с полиэтиленом нецелесообразно, так как нарушается целостность гипсокристаллической решётки. Отдельные образования полуводного гипса разделяются при приготовлении и формовании образца. Этот фактор отрицательно влияет на механические характеристики композита, что подтверждается тактильными ощущениями – образец мягкий, податливый.

Заключение. Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что совместимость неполярных водонерастворимых полимеров с водными суспензиями гипсового минерального вяжущего может быть достигнута путем смешивания полимера с высыхающим растительным маслом – олифой, которое выполняет в данном случае функцию ПАВ.

Установлено, что формируемый при затвердевании такой смеси материал характеризуется наличием трёх взаимопроникающих структур: минеральной, образующейся за счёт отверждения гипса; на основе синтетического полимера (термопласта) – за счёт заполнения расплавом полимера пор и дефектов в образцах; включений искусственного полимера (реактопласта), образующегося при полимеризации (окислении) растительного масла.

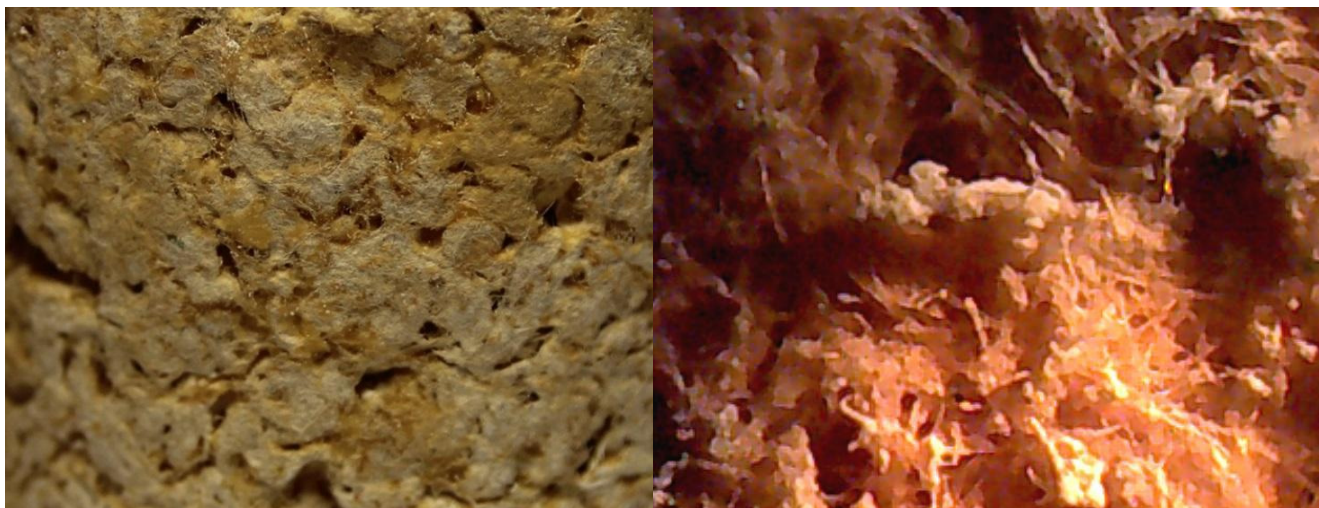


Рисунок 6 – Макроструктура (слева) и микроструктура (справа) образца № 6
Состав: гипс 25 %, бумага + вода (1:9 мас. ч.) 50 %, олифа + полиэтилен (4:1 мас. ч.) 25 %

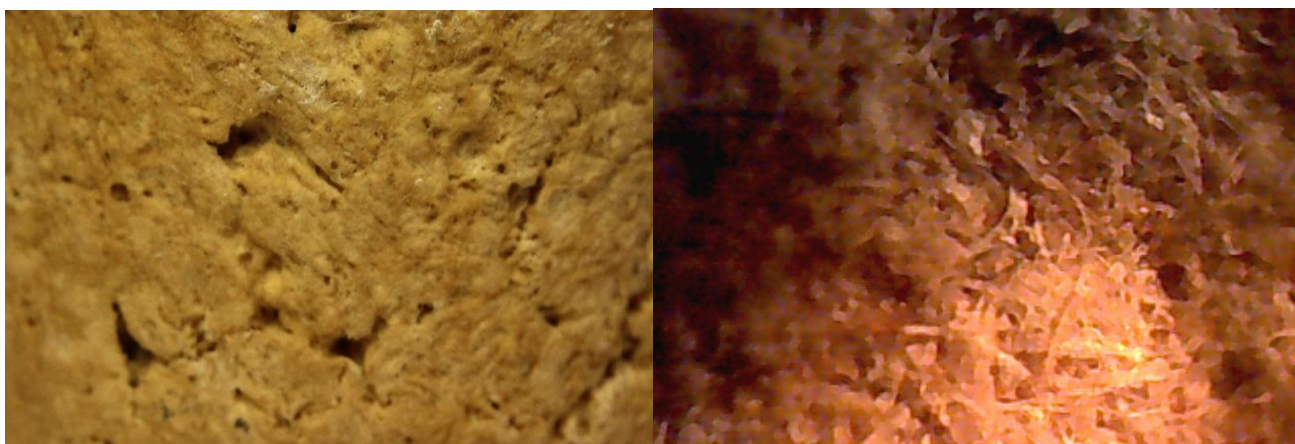


Рисунок 7 – Макроструктура (слева) и микроструктура (справа) образца № 5
Состав: гипс 50 %, бумага + вода (1:9 мас. ч.) 25 %, олифа + полиэтилен (4:1 мас. ч.) 25 %

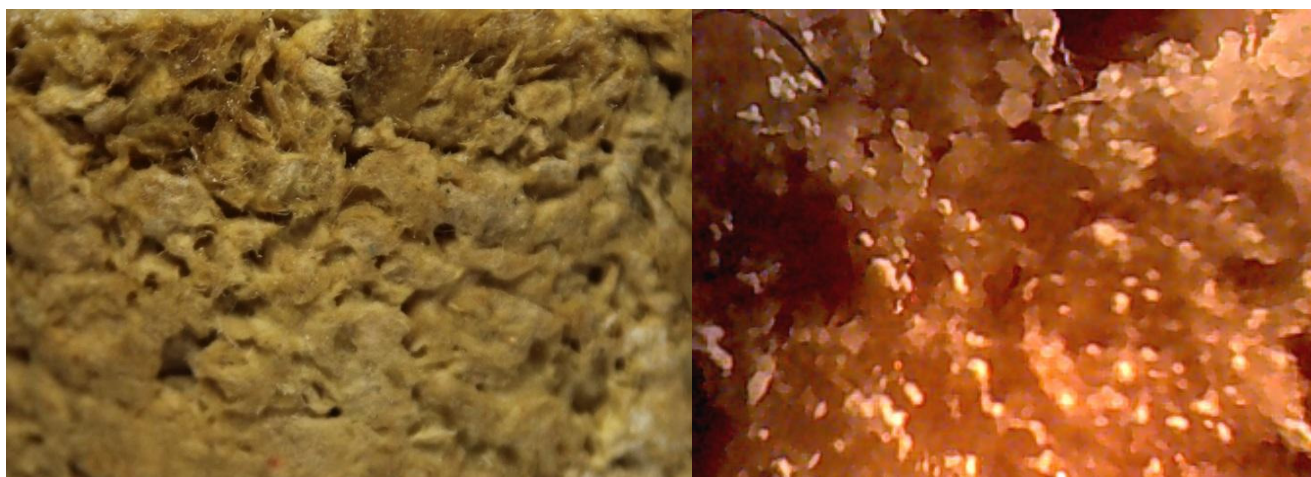


Рисунок 8 – Макроструктура (слева) и микроструктура (справа) образца № 7
Состав: гипс 25 %, бумага + вода (1:9 мас. ч.) 25 %, олифа + полиэтилен (4:1 мас. ч.) 50 %

Список литературы

Установлено, что добавление волокон целлюлозы в виде отходов размоченной бумаги, положительно влияет на такие свойства композиционного материала, как плотность, теплопроводность, относительная твёрдость. Соответственно при определённом количестве бумаги прочностные характеристики материала улучшаются, так как целлюлоза играет роль армирующего компонента. Негативные последствия введения бумаги в материал, такие как повышенное водопоглощение и открытая пористость, можно компенсировать путём регулирования концентрации полимерной составляющей композиционного материала.

Состав полученного гипсополимерного материала оптимизирован по критериям эксплуатационных свойств. Показано, что оптимальным является следующее соотношение компонентов: гипс – 45–60 %, бумага + вода – 20–45 %, полимерный компонент (ПЭ + олифа 1:4) – 10–35 %. В зависимости от конкретных требований и условий эксплуатации композиционного материала (в качестве теплоизоляционного, конструкционно-теплоизоляционного и др.) состав может корректироваться.

Получено 12.03.2018

A. S. Neverov, L. V. Samuseva, Yu. V. Alyokhin. Development of the composition gipsopolimer composite material.

The compatibility of nonpolar water-insoluble polymers with aqueous suspensions of a gypsum binder was studied. It is possible to increase it by mixing the polymer with the drying vegetable oil – linseed oil, which in this case performs the function of surfactants. The compositions of thermal insulation materials based on mineral and organic binders and wastes of the pulp and paper industry have been developed and optimized according to the performance criteria.

1 **Петров, В. П.** Гипс // Большая советская энциклопедия / В. П. Петров. – М. : Советская энциклопедия, 1971. – Т. 6. – С. 549.

2 **Коган, Г. С.** Гипсовые вяжущие материалы // Большая советская энциклопедия / Г. С. Коган. – М. : Советская энциклопедия, 1971. – Т. 6. – С. 549–550.

3 **Коган, Г. С.** Гипсовые и гипсобетонные изделия / Г. С. Коган // Большая советская энциклопедия. – М. : Советская энциклопедия, 1971. – Т. 6. – С. 550–551.

4 **Грин, К. Т.** Влияние добавок на прочность бетонов / К. Т. Грин // Матер. 4-го Междунар. конгресса по химии цемента. – М. : Стройиздат, 1964. – С. 275.

5 **Шиц, Л. А.** Полимербетон // Большая советская энциклопедия / Л. А. Шиц. – М. : Советская энциклопедия, 1975. – Т. 20. – С. 202.

6 **Волженский, А. В.** Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства) : учеб. для вузов / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Стройиздат, 1979. – 476 с.

7 **Попов, К. Н.** Строительные материалы и конструкции / К. Н. Попов, М. Б. Джуда. – М. : Высш. шк., 1987. – 72 с.

8 А. с. СССР 768225. Полимерная композиция. С08L, 1980.