

## Технология и свойства силикатоплимербетона

Пригожаев Е.В., Нудный С.А.

Научный руководитель – Ковшар С.Н.

Белорусский национальный технический университет

Минск, Беларусь

Полимерсиликатными называют материалы (растворы, бетоны, замазки) на кислотоупорном цементе, модифицированном полимерными добавками. Кислотоупорный цемент получают, затворяя смесь из тонкодисперсного кислотоупорного наполнителя (молотого кварца, диабаз, андезита и т. п.) и кремнефтористого натрия  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  жидким стеклом. Жидкое стекло — раствор силиката натрия или калия в воде.

Твердение кислотоупорного цемента происходит за счет взаимодействия силиката натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  с кремнефтористым натрием с образованием фторида натрия  $\text{NaF}$  и геля гидроксида кремния  $\text{Si}(\text{OH})_3$ . Гель, уплотняясь, соединяет частицы наполнителя, придавая материалу камневидные свойства. Этот процесс ускоряется под действием минеральных кислот; образующийся продукт противостоит почти всем минеральным кислотам, но недостаточно стоек к обычной воде.

Если в смесь кислотоупорного цемента добавить песок и крупный заполнитель из кислотостойких пород (кварца, андезита, диабаз, базальта), то получается кислотоупорный бетон. Основное назначение кислотоупорных бетонов и растворов — защита строительных конструкций от действия кислотных растворов (например, на химических, металлургических и других предприятиях). Поэтому от таких бетонов и растворов помимо кислотостойкости требуется высокая плотность и непроницаемость.

Основной компонент кислотоупорных бетонов — жидкое стекло — содержит довольно большое количество воды, почти не участвующей в процессе твердения материала. Поэтому даже при хорошем уплотнении бетонной смеси после ее затвердевания вода, испаряясь, оставляет в цементном камне систему сообщающихся пор. Из-за этих пор бетон становится проницаемым и кислые рас-

творы могут проникать через кислотоупорный бетон к основным конструкциям здания.

Превратить систему сообщающихся пор в отдельные замкнутые поры можно введением в кислотоупорный бетон полимерных добавок. Этот процесс называется кальматацией пор. При этом повышается и водостойкость кислотоупорных бетонов и растворов.

Полимерные добавки должны хорошо совмещаться с жидким стеклом; под действием кислых сред переходить в твердое состояние, устойчивое к длительному воздействию таких сред. Этим требованиям удовлетворяют фуриловый спирт, фурфурол, их смеси, а также водорастворимые фенолформальдегидные смолы.

Полимерсиликатные бетоны и растворы используют для устройства покрытий полов, наклеивания штучных кислотоупорных материалов, устройства кислотостойких конструкций (электролизных ванн, емкостей и т. п.).

Для крепления кислотостойких керамических плиток и заполнения швов между ними рекомендуется следующий состав полимер– силикатного раствора (мас. ч.): натриево жидкое стекло плотностью  $1380 \text{ кг/м}^3$  – 100; кремнефтористый натрий – 18; тонкомолотый наполнитель – 150; кварцевый песок крупностью до 1,2 мм – 200; фуриловый спирт – 3; отвердитель фурилового спирта (солянокислый анилин) – 0,4.

Для этих же целей рекомендуется кислотостойкая замазка состава (мас. ч.): жидкое стекло – 100; кремнефтористый натрий – 7; полимерная добавка (фуриловый спирт или смесь фурфурола с фуриловым спиртом 1:1) – 1,75; гидрофобизирующая кремнийорганическая добавка – 1,5...1,75 и тонкомолотый наполнитель – 120...150.

В качестве полимерной добавки используется 30% раствор фенолформальдегидной резольной смолы (ФРВ) в фуриловом спирте. Для увеличения деформативности в полимерсиликатные композиции вводят латекс СКС– 65, а для обеспечения высокой адгезии к керамике и шлакоситаллам – эпоксидную диановую смолу ЭД– 20 (3 мас. ч.) и в качестве отвердителя – формамид.

Адгезия при отрыве полимерсиликатных композиций 3...5,5 МПа. При этом коэффициент стойкости адгезионного соединения после зонной серной кислоты 1...1Д5 (у обычного кислотоупорного раствора эти показатели соответственно 0,4...0,5 МПа и 0,9...1,1).

Крупноразмерные полимерсиликатные изделия получают из бетонных смесей. Примерный состав полимерсиликатного бетона (мас. ч.): жидкое стекло – 100; кремнефтористый натрий – 15; полимерная добавка (фуриловый спирт или смесь фурилового спирта с фурфуролом 1:1) – 4; гидрофобизирующая кремнийорганическая добавка – 3...4; тонкомолотый наполнитель – 150; песок кварцевый чистый – 230...250; щебень из кислотостойких пород крупностью 5...20 мм – 380...400. Такие полимерсиликатные бетоны имеют прочность 20 МПа и более.

Жидкостекольные композиции, как известно, являются гетерогенными системами и до, и после отверждения, причем малоустойчивыми. Обладая большим запасом свободной поверхностной энергии, силикатные системы самопроизвольно отдают часть свободной энергии, совершая работу по сжатию системы. При этом уменьшается суммарная поверхность дисперсной фазы, и система переходит в более устойчивую форму. Как известно, наиболее устойчива система с выпавшим осадком дисперсной фазы. Процессу выпадения осадка предшествует процесс образования геля и агрегации.

С энергетической точки зрения самопроизвольный процесс агрегации коллоидных систем выгоден, так как устанавливается равновесие за счет запаса энергии свободной поверхности. При этом система сжимается, выдавливая растворитель, являющийся носителем большого запаса поверхностной энергии. Процессы, связанные с обжатием и выдавливанием растворителя, приводят к образованию микро- и макродефектов в твердеющих силикатных системах. Отсюда разрыхленность и пористость структуры.

Для уменьшения количества дефектов в структуре искусственного силикатного камня необходимо по возможности ограничить процесс синерезиса, гидрофобизировать систему, закрыть сквозные поры и связать излишки воды. Введение фурановых, фенольных и других полимеров способствует диспергированию жидкого стекла, крупные структурные элементы дробятся на более мелкие. Такая структура сохраняется и после отверждения, причем эффект диспергирования проявляется не только в том, что исчезают крупные структурные элементы и сопутствующие им крупные поры, но и в существенном снижении внутренних напряжений в системе.

В полимерсиликатных системах процесс твердения качественно не отличается от процесса твердения силикатных систем без добавок полимеров: гель – агрегация дисперсной фазы – уплотнение геля с возможной перекристаллизацией  $\text{SiO}_2$ . Однако количественная характеристика отдельных этапов процесса превращения силикагеля, очевидно, будет значительно изменяться, если в силикатную систему вводить фуриловый спирт или фурфурол. Эти добавки практически не меняют скорости образования геля в полимерсиликатной системе. Полимерные добавки, обволакивая частицы геля, препятствуют их сближению – агрегации. Такое явление в коллоидной химии называют «защитным действием» гидрозолей.

Так как полимерная добавка препятствует сближению частиц геля, то сжатие системы, а следовательно, и выделение воды из геля ограничивается, и усадка композиции значительно уменьшается. Обычно полимерная добавка вводится в количестве 3...5% от массы жидкого стекла, и этого количества не хватает на полное обволакивание частиц геля. Следовательно, процесс агрегации происходит, но не столь активно.

Обволакивание частиц кремнегеля полимерными добавками происходит сорбционно, т. е. фуриловый спирт и фурфурол имеют концевые полярные группы ОН и СНО соответственно, которыми они ориентируются в сторону кремнегеля. Радикалы этих полимерных добавок, обладающие гидрофобными свойствами, ориентируются наружу. Это вызывает эффект гидрофобизации системы и увеличивает плотность композиции.

Важным свойством фурилового спирта, фурфурола и других органических соединений с активными радикалами является их способность отверждаться кислотами. Поэтому при действии растворов кислот добавки полимеризуются, что приводит к дополнительному уплотнению системы.

Таким образом, механизм уплотнения полимерсиликатных бетонов при введении фурилового спирта или фурфурола можно рассматривать как результат нескольких процессов: диспергирования жидкого стекла, защитного действия кремнегеля от чрезмерного обжаривания, гидрофобизации и полимеризации (поликонденсации) добавок под воздействием растворов кислот. Описанный механизм уплотнения полимерсиликатов не раскрывает многих физико-химических процессов, происходящих на границе раздела фаз. Од-

нако даже такое упрощенное объяснение позволяет ответить на вопрос, каким образом добавки в количестве 3...5% по массе жидкого стекла обеспечивают практическую непроницаемость полимерсиликатных бетонов для растворов кислот. Максимальная проницаемость за длительное время составляет 3...5 мм в зависимости от концентрации кислот. При этом чем выше концентрация кислоты, тем меньше глубина проницаемости.

Полимерсиликатные бетоны состоят из вяжущего, отвердителя, полимерной добавки, наполнителя и заполнителя. В качестве вяжущего применяют водорастворимое натриевое или калиевое стекло плотностью 1,38...1,4 г/см<sup>3</sup>. Отвердителем в большинстве случаев является технический кремнефтористый натрий.

Наполнителями и заполнителями служат природные или искусственные материалы с кислотостойкостью не ниже 90%, в частности диабазы, базальты, граниты, андезиты, кислые шлаки, аглопорит и др. Полимерсиликаты в зависимости от гранулометрического состава наполнителей и заполнителей могут быть приготовлены в виде мастик, растворов или бетонов. В качестве полимерных добавок могут быть использованы такие соединения, которые хорошо совмещаются с жидким стеклом и отверждаются кислотами, по возможности малолетучими.

Составы полимерсиликатного бетона подбирают исходя из условий наименьшего расхода жидкого стекла, соблюдения хорошей удобоукладываемости и высокой плотности бетона. Учитывая повышенную вязкость жидкого стекла, для приготовления полимерсиликатных бетонов, как правило, применяют бетономешалки принудительного действия, способы формования изделий и конструкций из полимерсиликатных бетонов такие же, как и для обычных цементных бетонов.

Полимерсиликатные бетоны характеризуются значительно меньшей жизнеспособностью по сравнению с портландцементными бетонами. В среднем жизнеспособность их около 45 мин. Допустимое уменьшение количества кремнефтористого натрия приводит к увеличению жизнеспособности не более чем на 10...15 мин. Начавший схватываться полимерсиликатный бетон не пригоден для изготовления из него изделий или конструкций.

Твердение полимерсиликатных бетонов при нормальной температуре продолжается 28...30 сут. Для ускорения твердения используют сухой прогрев при 70...100°С в течение 8...10 ч.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мастики, полимербетоны и полимерсиликаты./ Под ред. В. В. Патурова. – М.: Стройиздат, 1975. – 236с.
2. Нянюшкин Ю. И. Химически стойкие силикатополимерные композиции "КОРИАФ"/ Ю. И. Нянюшкин, А. В. Белов, Т. В. Карпова.// Обз. инф. Противокоррозионная защита. Сер.: Лаки и краски. М.: НИИТЭХИМ, 1991. - Вып. 2. - 26с.
3. Руководство по изготовлению и применению химически стойких полимеррастворов, полимербетонов и полимерсиликатов./ НИИЖБ. – Строй-издат, 1976. 24с.
4. Инструкция по технологии изготовления изделий и конструктивных элементов из бетона и композиций на основе жидкого стекла с добавкой полимеров./ ВНИИК. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1982. - 32с.
5. Рекомендации по изготовлению и применению изделий и конструкций из полимерсиликатного бетона./ Утв. директором НИИЖБ 21 июня 1985 г.// НИИЖБ Госстроя СССР. М.: 1985. - 44с.
6. Аверичева Г. А. Влияние состава полимерсиликатов на долговечность защитных покрытий./ Г. А. Аверичева, Т. Г. Черкасова.// Вестник Кузбасского гос. техн. университета. Научно -технич. журнал. -Кемерово, Куз-ГТУ, 2003. № 2. - С. 48-55.