

УДК 691.015.42

## ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА КИСЛОТО- И ТЕПЛОСТОЙКИХ ЖИДКОСТЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*к.т.н., проф. Золотов М.С., к.т.н., доц. Волювач С.В.,  
асп. Шелковин А.А.*

*Харьковская национальная академия городского хозяйства, г. Харьков*

Кислотостойкие растворы на основе жидкого стекла широко применяются в промышленном и коммунальном строительстве, а также при ремонте и реконструкции промышленных объектов для защиты конструкций и сооружений от кислотных агрессивных сред [1-7]. Наиболее распространенный вид конструкций, например, покрытия полов, а также облицовка различных каналов, тоннелей, газоходов. На ряде металлургических, химических, коммунальных, пищевых и других производств, ГРЭС, ТЭЦ из полимерсиликатного раствора выполнена также защита фундаментов под оборудование. Как показали исследования, в случае переменных температурных воздействий (положительных или отрицательных) срок службы конструкций из полимерсиликатных составов между капитальными ремонтами сокращается до трех лет. Поэтому необходимо улучшить качество применяемых конструкций с использованием новых эффективных материалов. К этим задачам относится создание новых кислотостойких расширяющихся композиций на основе жидкого стекла, обладающих повышенной непроницаемостью и удовлетворяющих требованиям проведения работ в условиях реконструкции.

Эту задачу авторы решили путём введения в жидкостекельные смеси комплекса активных добавок, обеспечивающих реализацию новых свойств материала. В качестве таких добавок использовали акриловый компаунд [8-12], состоящий из полимера и отвердителя. Порошкообразный полимер представляет собой суспензионный полиметилметакрилат, содержащий инициатор 2,0% пероксида бензоила, а отвердитель состоит из метилметакрилата, дополнительно содержащий активатор отверждения (3,0% диметиланилина) и ингибитор (0,02% гидрохинол). Кроме указанных добавок использовались карбамид, фурфурол и хлорид алюминия. Авторами были изучены структура, фазовый состав и физико-химические свойства предложенных составов жидкостекельных композиций (таблица).

При этом использовали методы инфракрасной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Аналізу подвергались образцы измельчённого камня, полученного в результате отверждения соответствующих смесей в течение года в воздушных условиях, причём цементы готовились без диабазовой муки, но со всеми остальными компонентами. Это было вызвано тем обстоятельством, что на спектрограммах и дифрактограммах полосы кварца в значительной степени мешали дешифровке полос других компонентов отвердевших смесей.

Для идентификации образований камня смесей были получены также спектрограммы и дифрактограммы исходных компонентов (жидкого стекла,

отвердителей и активных добавок).

Таблица 1

Составы растворов и бетонов на основе жидкого стекла

Составы		Содержание компонентов от сухой массы														Жидкое стекло (1,4% сверх массы сухого)	Общая масса компонентов без ж. стекла	Общая масса свежеприготовленного состава					
		Кремне-фтористый натрий		Каоли-нитовая глина		Оксид алюми-ния (глино-зем)		Алюмини-евая пудра ПАП-2		Акриловый компаунд, полимер		Акриловый компаунд, отвердитель		Алюмомер-зический шлак					Диабазовая мука	Кварцевый песок	Гранитный щебень		
		%	кг/м <sup>3</sup>	%	кг/м <sup>3</sup>	%	кг/м <sup>3</sup>	%	кг/м <sup>3</sup>	%	кг/м <sup>3</sup>	%	кг/м <sup>3</sup>	%	кг/м <sup>3</sup>							%	кг/м <sup>3</sup>
Состав К	раствор	3,81	7,62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	46,19	923,8	50,0	1000	-	25,4	508	2000	2508
	бетон	2,66	53,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	31,34	626,8	33,0	660	33,0	660	17,7	354,7	2000
Состав Л	раствор	3,99	79,8	5,0	100	5,0	100	0,005	0,1	-	-	-	-	-	36,005	720,1	50,0	1000	-	26,6	532	2000	2532
	бетон	2,97	59,4	3,0	60	3,0	60	0,003	0,06	-	-	-	-	-	25,027	500,54	33,0	660	33,0	660	19,83	396,6	2000
Состав С	раствор	4,0	80,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	41,0	820	30,0	1000	-	26,0	520	2000	2520
	бетон	2,8	56,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	28,2	564	33,0	660	33,0	660	17,8	356	2000
Состав П	раствор	4,0	80,0	5,0	100	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	36,0	720	30,0	1000	-	26,3	526	2000	2526
	бетон	2,8	56,0	3,0	60	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	25,2	504	33,0	660	33,0	660	18,2	364	2000
Состав М	раствор	3,71	74,2	-	-	5,0	100	0,003	0,1	2,5	50	1,4	28	-	37,385	747,7	50,0	1000	-	24,73	494,7	2000	2494,7
	бетон	2,60	52,0	-	-	3,0	60	0,003	0,06	1,5	30	0,9	18	-	25,994	519,94	33,0	660	33,0	660	17,3	346,7	2000

Метод инфракрасной спектроскопии основывается на наблюдении характеристических полос поглощения при прохождении инфракрасных лучей через вещество, что связано с возбуждением собственных колебаний групп атомов в исследуемом веществе. В данной работе с помощью этого метода предполагалось: установить образование при твердении жидкостекольных смесей продуктов поликонденсации жидкого стекла – поликремневых кислот и влияние различных добавок на степень их полимеризации (качественно); определить вероятность превращения образовавшегося из полисиликатов аморфного кремнезема в его кристаллические модификации (кварц); установить возможность связывания воды добавками глин в кристаллизационную форму. ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрофотометре UR-20 Zeiss по методу дисков. Метод ИК-спектроскопии позволил установить состав как кристаллических, так и аморфных новообразований, влияние активных добавок на ход процессов твердения и состав продуктов поликонденсации.

Рентгеновская дифрактометрия образцов проводилась на дифрактометре УРС-50ИМ с гониометрической приставкой ГП-4. Метод рентгеновской дифрактометрии позволил идентифицировать состав кристаллических гидратных фаз и новообразований.

Изготовление образцов кислотостойких композиций и их хранение проводилось по единой методике, включающей способы приготовления и затворения сырьевых смесей, формирования образцов и их хранения в лабораторных условиях и соответствующей ГОСТ 25246-82.

Приготовление цементного порошка заключалось в тщательном перемешивании заранее дозированных мелкодисперсных исходных материалов и добавок в течение пяти минут до видимой однородности.

Приготовление сухой растворной смеси производилось смешиванием нужных количеств готового цементного порошка и кварцевого песка, а бетонной смеси – перемешиванием раствора и щебня до видимой

однородности в течение пяти минут.

На рис. 1 приведены инфракрасные спектры поглощения исходных компонентов жидкостекольных смесей: жидкого стекла, кремнефтористого натрия, акрилового компаунда, алюмотермического шлака, каолининовой глины. Спектр №1 снят с образца жидкого стекла, использовавшегося для экспериментов, а спектр №2 снят для сравнения с образца жидкого стекла другого модуля и плотности. Как видно из рис.1, спектры практически идентичны. Характерные для жидкого стекла полосы поглощения соответствуют колебаниям групп  $Si-ONa$  ( $935\text{ см}^{-1}$ ),  $Si-O-Si$  ( $1100\text{ см}^{-1}$ ),  $H-O-H$  ( $1645\text{ см}^{-1}$ ) и колебаниям групп  $-OH$  кристаллизационной воды (несколько полос в интервале  $3000...3600\text{ см}^{-1}$ ). Кремнефтористый натрий представлен полосами  $483, 502, 525, 750\text{ см}^{-1}$ . Акриловый компаунд поглощает инфракрасное излучение в области  $745, 810, 930, 940, 1020, 1105, 1180, 1290, 1305, 1325, 1620\text{ см}^{-1}$ .

Характерные полосы поглощения каолининовой глины -  $435, 450, 475, 545, 600, 645, 660, 710, 745, 785, 810, 935, 1100\text{ см}^{-1}$ . Дублет  $790$  и  $810\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии в составе глин некоторого количества кварца. Полосы поглощения алюмотермического шлака –  $435, 450, 475, 545, 600, 645, 660, 710, 745, 785, 810, 935, 1100\text{ см}^{-1}$ , в том числе полосы поглощения корунда.

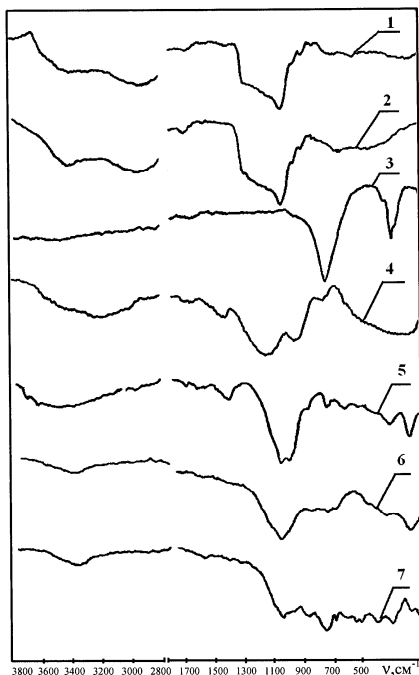
Затем были сняты ИК-спектры ряда составов камня жидкостекольных смесей со всеми остальными добавками, в количестве, пропорциональном их процентному содержанию в составах с кварцем. Концентрация отвердителя оставалась неизменной. Таким образом, тонкомолотые добавки помимо своего основного назначения играли роль микронаполнителей. ИК-спектр камня смеси состава К, состоящего из смеси кремнефтористого натрия и жидкого стекла, представлен полосами кремнефтористого натрия ( $483, 502, 525, 750\text{ см}^{-1}$ ) и жидкого стекла. Полоса в виде дублета с максимумом при  $1625-1650\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии кристаллизационной воды, соединённой с кристаллической решеткой полисиликатов с помощью водородных связей (с анионами) либо слабых координационных связей (с катионами).

В интервале  $3044-3550\text{ см}^{-1}$  имеется пять полос поглощения:  $3260, 3310, 3340, 3430, 3470\text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям гидроксильных групп кристаллизационной воды, которые участвуют в слабых и средней силы водородных связях. Небольшая полоса поглощения при частоте  $1460-1465\text{ см}^{-1}$  характерна для карбоната натрия. Резкое углубление полосы  $1080\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям гидроксидов в группах  $Si-O-H$ , очевидно, вызвано поликонденсацией гидратированных ионов  $HSiO_4^{\sim}$ ,  $H_3SiO_4^{\sim}$  и  $H_4SiO_4$ .

На ИК-спектре жидкостекольного камня с алюмотермическим шлаком К-5 присутствуют полосы поглощения этого шлака, а также жидкого стекла, соответствующие колебаниям  $SiONa$  ( $935\text{ см}^{-1}$ ),  $Si-O-Si$  ( $1100\text{ см}^{-1}$ ) и  $H-O-H$  ( $1645\text{ см}^{-1}$ ).

Валентные колебания кристаллизационной воды, содержащейся в камне, –  $3200, 3380, 3450, 3500$  и  $3520\text{ см}^{-1}$ .

Введение шлака в состав композиции привело к увеличению степени поликонденсации кремневых кислот по сравнению с контрольным составом К, о чём можно судить по смещению полосы поглощения  $1100\text{ см}^{-1}$  до  $1127\text{ см}^{-1}$ .



*Рис. 1. ИК-спектры поглощения исходных компонентов: 1, 2 – жидкого стекла; 3 – кремнефтористого натрия; 4 – акрилового компаунда; 5 – каолиновой глины; 6 – шамота; 7 – алюмотермического шлака*

На спектре поглощения композиции с добавками шлака ВнАл и каолиновой глины (состав 3) присутствуют полосы поглощения этих компонентов, а также жидкого стекла. Наблюдаются полосы поглощения плохоокристаллизованного кварца ( $790, 810\text{ см}^{-1}$ ).

Полосы, характерные для кристаллизационной воды ( $3440\text{ см}^{-1}$ ), значительно увеличились, что свидетельствует о возрастании ее содержания за счет присоединения глиной свободной воды, имеющейся в жидком стекле.

ИК-спектр камня с добавками алюмотермического шлака и каолиновой глины содержит полосы поглощения шлака, глины и жидкого стекла [8-12]. Так же, как и в предыдущем случае, присутствуют полосы поглощения плохоокристаллизованного кварца. Полосы кристаллизационной воды менее интенсивны, чем у состава с каолиновой глиной.

На ИК-спектре камня с акриловым компаундом (состав 4) имеются полосы жидкого стекла и других добавок. Полос поглощения акрила на спектре нет. Имеются полосы поглощения, свидетельствующие об образовании более высококремнеземистого стекла, чем исходное, с модулем, приблизительно равным трем.

Результаты ИК-спектроскопии позволили установить характер новообразований, возникающих при твердении жидкостекольных композиций, и подтвердить положительный эффект введения в их состав активных добавок. При затворении низкомолекулярные силикаты жидкого стекла под действием отвердителей полимеризуются с образованием кремневых кислот. Введение в систему мелкодисперсных добавок приводит к интенсификации реакций поликонденсации и увеличению молекулярного веса и степени полимеризации кремневых кислот, что выражается смещением соответствующих полос поглощения в сторону больших частот. Введение в состав композиции каолиновой глины позволяет связать часть воды жидкого стекла в кристаллогидратную форму, т.е. перевести её в твёрдую фазу с увеличением объёма камня и снижением его пористости. При этом полосы, характерные для кристаллизационной воды, значительно увеличиваются.

В композициях без кварца с добавками глин присутствует небольшое количество плохоокристаллизованного кварца, что подтверждается наличием в ИК-спектрах соответствующих полос поглощения. Однако происхождение этого кварца остаётся неясным: либо он был введён в состав композиции с добавкой глины, либо глина как активная добавка модифицировала продукты твердения из аморфного кремнезема в кристаллический. Поэтому этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Анализ ИК-спектров поглощения исследуемых составов показал также, что кремнефтористый натрий не полностью расходуется в реакциях твердения.

Метод рентгеновской дифрактометрии можно использовать для идентификации кристаллических фаз при содержании их в веществе не менее 2%. В настоящей работе с помощью этого метода проводились качественные исследования фазового состава жидкостекольных композиций без кварцевого микронаполнителя.

На рис. 2 приведены рентгенограммы исходных компонентов.

Ниже приводится описание наиболее интенсивных полос в порядке убывания интенсивности:

кремнефтористый натрий – 2,29; 1,79; 3,32; 4,22; 3,06; 4,45; 1,66; 1,59; 1,91 Å ;

акриловый компаунд – 3,75; 3,13; 1,97; 2,26; 5,36; 2,57 Å ;

каолиновая глина представлена каолинитом (3,55; 7,11; 2,38 Å ),

кварцем (3,33; 4,26; 2,49; 2,28; 1,71 Å ), кальцитом (3,02; 2,02; 1,94 Å ) и



Рентгенограмма состава с добавками каолиновой глины и алюмотермического шлака характеризуется линиями кремнефторида, шлака, каолинита, кальцита, магнезита и кварца.

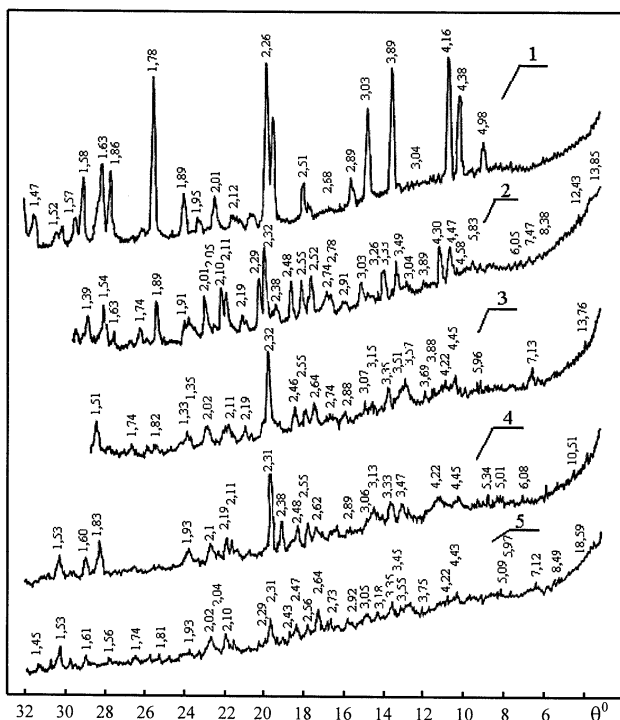


Рис. 3. Рентгенограммы цементного камня жидкостекольных композиций без кварцевого микронаполнителя: 1 – состав К; 2 – состав 2; 3 – состав 1; 4 – состав 3; 5 – состав 4

Рентгенограмма состава 4 с добавками акрилового компаунда представлена линиями кремнефтористого натрия и акрила.

В результате изучения физико-химических свойств исследуемых составов жидкостекольных композиций были сделаны следующие выводы.

Продукты твердения жидкостекольных смесей без добавок микронаполнителя представляют собой аморфные вещества, по крайней мере, в течение года, поскольку на рентгенограммах не обнаружено линий кристаллических новообразований.

При введении глины на рентгенограммах появляются линии кварца малой интенсивности. Однако неясно происхождение этого кварца: поступает ли он в смесь вместе с глиной или образуется из аморфного кремнезема. Кремнефтористый натрий и акриловый компаунд, вводимые в

жидкостекольные смеси, не полностью расходуются при их твердении, о чём свидетельствуют характерные для них линии уменьшенной интенсивности.

### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бабушкина М.И. Жидкое стекло в строительстве / М.И. Бабушкина. – Кишинев: Картя молovenяскэ, 1971. – 223 с.
2. Винарский В.Л. Защитные покрытия и футеровки в строительстве / В.Л. Винарский. – К.: Будівельник, 1976. – 173 с.
3. Репин А.А. Антикоррозионные кислотоупорные материалы и покрытия в промышленном строительстве / А.А. Репин, Н.В. Хрусталева, А.Е. Кем. – Челябинск: Кн. изд-во, 1988. – 155 с.
4. Корнеев В.И. Производство и применение растворимого стекла: Жидкое стекло / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. – Л.: Стройиздат, 1991. – 176 с.
5. Корнеев В.И. Растворимое и жидкое стекло / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.
6. Чехов А.П. Захист будівельних конструкцій від корозії / А.П. Чехов, В.М. Глушенко. – К.: Вища школа, 1994. – 224 с.
7. Супрун О.Ю. Жидкостекольные композиции для защиты строительных конструкций от коррозионных воздействий / О.Ю. Супрун // Коммунальное хозяйство городов: науч.-техн. сб. – К.: Техніка, 2005. – Вып. 63. – С. 108-116.
8. Золотов М.С. Ресурсосберегающие жидкостекольные смеси для защиты строительных конструкций коммунальных предприятий от коррозии / М.С. Золотов, О.Ю. Супрун // Проблемы та перспективи енерго-, ресурсозбереження житлово-комунального господарства: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф. – Алушта: ХОП НТТ КГ та ПО, ХНАМГ, 2005. – С. 134-137.
9. Золотов М.С. Состав полимерсиликатов с применением акрилового компаунда / М.С. Золотов, О.Ю. Супрун // Тезиси докл. VII Междунар. науч.-техн. интернет-конф. «Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве». – Харьков: ХНАГХ, 2006. – С. 55-56.
10. Супрун О.Ю., Золотов М.С. Жидкостекольные композиции для защиты от коррозии бетонных и железобетонных конструкций сооружений водоснабжения и водоотведения / / М.С. Золотов, О.Ю. Супрун // Коммунальное хозяйство городов: Науч.-техн. сб. – К.: Техніка, 2006. – Вып. 74. – С. 336-340.
11. / Патент на корисну модель № 2-349 Украина, МПК C04B 28/26. Кислотостійка полімерсиликатна композиція / Шутенко Л.М., Воловач С.В., Золотов М.С., Супрун О.Ю. и др.; опубл. 15.01.2007, Бюл. № 1.
12. Золотов М.С. Жидкостекольная композиция для защиты строительных конструкций от коррозионных воздействий / М.С. Золотов, С.В. Воловач, А.А. Шелковин // Науковий вісник будівництва. – Х.: ХДТУБА, 2011. – Вып. 66. – С. 176-183.
13. Патент на корисну модель № 63416 України, МПК СО 4 В. Кіслототривкий полімермінеральний розчин / Шутенко Л.М., Воловач С.В., Золотов М.С., Шелковин О.О. та ін.; опубл. 10.10.11, Бюл. № 19.