

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 620.197.3.

Г. А. Аверичева, Т. Г. Черкасова

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОЛИМЕРСИЛИКАТОВ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Коррозия, старение, изнашивание основных производственных фондов предприятий химической и угольной отраслей промышленности Кузбасса приводит к громадным потерям человеческого труда, природных ресурсов и материальных средств. Все отказы, поломки и неисправности промышленных объектов, за исключением случаев неправильной эксплуатации, вызваны указанными явлениями, поэтому с давних пор ведется поиск оптимальной защиты от них.

Основная задача защитных мероприятий - достижение максимально возможных сроков службы основных производственных фондов с минимальными трудовыми и материальными затратами. При разработке, изготовлении и эксплуатации в различных режимах необходимо добиваться такого взаимодействия внутренних и внешних факторов, вызывающих коррозию, при котором достигались бы максимальные сроки службы промышленных объектов с минимальными издержками на защиту, эксплуатацию и ремонт.

Целью работы является увеличение долговечности полимерсилicateных мастичных защитных покрытий путем изучения и оптимизации группы внутренних факторов полимерсилicateных, которые определяют свойства покрытия в целом. Данная группа факторов включает в себя, прежде всего, непроницаемость, химическую стойкость, прочностные характеристики, морозостойкость, и в

значительной степени зависит от состава жидкостекольных композиций.

Совершенствование технологии полимерсилicateного защитного покрытия поставили ряд утилитарных задач по изысканию новых более эффективных композиций и модифицированных составов с учетом специфики нанесения и формирования тонкослойных штукатурок; по определению взаимосвязи технологических и рецептурных параметров; выявлению резервов прогрессивного жидкостекольного оштукатуривания; повышению защитных свойств тонкослойных полимерсилicateных покрытий технологическими приемами.

Для решения поставленной задачи, на основании результатов научно - технического анализа научных и практических разработок в данной области, было изучено влияние различных модифицирующих добавок, действующих самостоятельно и в различном сочетании, на качественный и количественный уровень предельного состояния защитного покрытия, а также на конструкции с защитным покрытием.

Выбор модифицирующих добавок

Модифицирующие добавки, применяемые для силикатных кислотоупорных материалов на жидкокомпозитной основе, могут быть разнообразными как по природе, так и по механизму их воздействия на составляющие кислотоупорных бетонов, замазок,

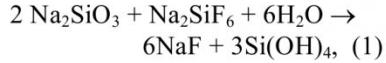
растворов, в том числе: уплотняющие или диспергирующие (фурановые, фенольные и другие смолы), водосвязующие (соединения с группами NCO и др.), снижающие усадку (олигоэфиры), замедляющие твердение (сульфанол, кремнийорганические жидкости), кольматирующие (калифорниум, сера и др.), пластифицирующие и т. д. [1].

Для получения комплексного эффекта, модифицирующие добавки могут вводиться самостоятельно или в различном сочетании. В результате выполненных исследований удалось значительно улучшить технологические свойства, водостойкость и устойчивость к растворам щелочей известных полимерсилicateных [2-6], а также повысить адгезию полимерсилicateных штукатурок к цементному бетону.

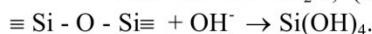
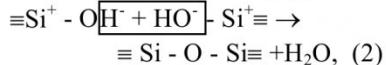
В основу эксперимента были положены известные результаты многолетних исследований (1977 - 1997 гг), связанные с изменением механизма отверждения жидкостекольного связующего [7]. Основой этих работ является то, что щелочь, находящаяся в системе, не нейтрализуется с образованием рыхлых осадков, а вступает в химическую реакцию с термодинамически неустойчивым компонентом - тетрагидросиликатом [8]. Твердение полимерсилicateных по такому принципу обусловливает термодинамическую устойчивость связующего, повышение прочности (в 2 - 3 раза), водо- и щелочестойкости. При стехиометрическом соотноше-

ния жидкого стекла и активного наполнителя полимерсиликаты становятся кислото-, водо- и щелоченепроницаемыми.

Для разработки основных направлений путей реализации поставленной задачи мы использовали выявленную авторами [9] принципиальную возможность получения композиций на основе растворов щелочных силикатов, вполне устойчивых к агрессивному воздействию как кислых, так и щелочных сред. В основе этих предпосылок лежат представления о процессе твердения таких материалов по полимеризационно - коагуляционному механизму при одновременном взаимодействии основных составляющих по известному стехиометрическому уравнению:



в котором основным цементирующим структурным элементом, отвечающим за стойкость и прочность этих материалов, является гель ортокремниевой кислоты Si(OH)_4 , который по своей природе не может быть стойким в щелочных средах:



Этому мнению способствовало представление о процессах твердения композиций как единственно возможных или

- за счет протекания по известному стехиометрическому уравнению (1), или
- за счет коагуляции золя ортокремниевой кислоты (2).

При этом, независимо от проходящих процессов твердения и в том и в другом случае, предполагается образование цементирующей связки, в основном, в виде указанного геля.

Новым принципиальным положением являлось представление о фазовом составе цементирующей связки композиций на основе растворимых силикатов. Предполагается, что в зависимости от свойств жидкого стекла (модуля, плотности, кон-

центрации) и содержания отвердителя - гексафторсиликата натрия, процесс твердения может идти с преобладанием в структуре фазы $\text{Si}(\text{OH})_4$ или гидросиликатного стекла $\text{Na}_2\text{O}^* \cdot x\text{SiO}_2 \cdot g\text{H}_2\text{O}$ в большей или меньшей степени гидратированного. О наличии и возможности образования связки с преобладанием в ней именно такой фазы, в отличие от связок, состоящих преимущественно из геля кремниевой кислоты, показано в работе [10], когда цементирующая связка представляет собой не гель, а твердый коллоидный раствор кремнезема в высохшем жидким стекле, который отвердевает, однако, в результате коагуляции, заполняя при этом поры геля и снижая тем самым открытую пористость. Таким образом, с уменьшением модуля использованного жидкого стекла и количества введенного отвердителя относительное количество геля кремниевой кислоты уменьшается, а количество непрореагировавшего силиката натрия растет, чем объясняется увеличение содержания титруемой щелочи и уменьшение открытой пористости.

Такое представление о природе кислотостойкого цемента позволяет объяснить, почему этот материал стоек в концентрированных кислотах и даже повышает свою прочность при выдерживании в них, а в разбавленных кислотах и в воде постепенно разрушается, и почему этот недостаток усиливается с уменьшением модуля жидкого стекла и количества отвердителя.

Таким образом, цемент на основе высокомодульного жидкого стекла с достаточным содержанием Na_2SiF_6 (гексафторсиликата натрия) представляет собой конгломерат частиц химически инертного наполнителя, связанный гелем кремниевой кислоты, на внутренней поверхности пор которого содержится большое количество хи-

мически несвязанной с поверхностью геля низкомолекулярной подвижной кремниевой кислоты.

Другой важной особенностью выявленных структур является, при определенных условиях, возможность образования высокомодульных малогидратированных гидросиликатных стекол, определенным образом модифицированных. Только составы, структура цементирующей связки которых будет представлена, в основном, гидросиликатным стеклом данного вида, может обладать щелоче- и кислотостойкостью.

В основе щелочестойкости этой связки лежит известный вышеизложенный принцип растворимости стеклообразных силикатов щелочных металлов. При этом, в общем случае, скорость растворения таких силикатов зависит от отношения двуокиси кремния к щелочи (модуля жидкого стекла), концентрации, температуры, давления и размера частиц. Стекла более щелочные, с мольным соотношением двуокиси кремния к щелочи, равным двум, растворяются довольно быстро. Силикатные стекла с высоким содержанием двуокиси кремния, как известно, растворяются только при воздействии пара под давлением (в автоклавах).

Следовательно, одним из путей повышения водо- и щелочестойкости является повышение содержания двуокиси кремния в жидком стекле, то есть повышение его модуля (мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$). Однако, известно [11], что увеличение модуля жидкого стекла до 3 и более ведет к снижению механической прочности полимерсиликатов. Поэтому увеличение двуокиси кремния в составе полимерсиликатов следует обеспечивать за счет введения кремнийсодержащих добавок, таких как мелкодисперсная силикат - глыба [3], этилсиликат натрия [12] и другие добавки, содержащие активный кремне-

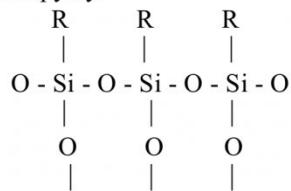
зем [1, 13 -15].

Введение алкилсиликатов натрия способствует образованию высокомодульных малогидратированных гидросиликатных стекол не только за счет увеличения содержания SiO_2 , но и за счет гидрофобизации составов и увеличения жизнеспособности смеси. Этот параметр чрезвычайно важен для повышения щелочестойкости, так как при малой жизнеспособности смеси связующее представляет собой не гель, а твердый коллоидный раствор кремнезема в высохшем жидким стекле из-за того, что количество непрореагированного жидкого стекла возрастает.

Причиной этому являются пониженное содержание в структуре фазы $\text{Si}(\text{OH})_4$ вследствие блокировки частиц гексафторсиликата натрия плотным слоем кремнегеля и прохождение реакций взаимодействия его с силикатом натрия через этот слой диффузионно [16]. Учитывая, что со временем идет уплотнение указанного слоя вследствие поликонденсации золей кремниевой кислоты, диффузия через него идет с дальнейшим торможением, в результате чего не используется весь гексафторсиликат натрия, а в структуре остается непропе-гировавший силикат натрия в измененном виде.

Гидрофобизирующий эффект алкилсиликатов состоит в том, что при взаимодействии реакционноспособных атомов, находящихся в их составе, с функциональными группами полимерсиликатов (гидроксильные группы, оксиды и гидроксиды металлов), образуются полимерные соединения, придающие материалу гидрофобные свойства [17]. При этом полимеры ориентированы таким образом, что силоксановые связи обращены к поверхности адсорбента и связаны с ней химически, углеводородные радикалы, входящие в состав кремнийорганических соединений (

CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 и др.), направлены наружу:



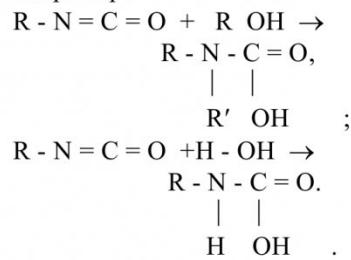
адсорбент

Образованные полиоргансиликаты, благодаря наличию кремнийкислородной цепи, характеризуется высокой термостойкостью, воздухо-, паронепроницаемостью, стабильностью свойств в широком диапазоне температур (как положительных, так и отрицательных), атмосферостойкостью и представляют собой хемосорбированный полимолекулярный слой.

К модифицирующим добавкам, улучшающим физико-химические свойства полимер-силикатных составов (плотность, усадку, непроницаемость), относятся такие полимерные добавки, которые не изменяют качественно процессы твердения по отношению к процессам твердения силикатных систем без добавок полимеров; однако, количественная характеристика отдельных этапов процесса превращения силикагеля значительно изменяется, не влияя на скорость образования геля в полимерсиликатной системе. Полимерная добавка, обволакивая частицы геля, препятствует их сближению - агрегации. Поскольку полимерная добавка препятствует сближению частиц геля, то сжатие системы и, следовательно, выделение воды из геля ограничивается и усадка композиции значительно уменьшается.

Одной из таких эффективных модифицирующих полимерных добавок могут служить полиизоцианаты, положительная роль которых представлена в разработках [3, 18 -20]. Полиизоцианаты (эфиры изоциановой кислоты), имеющие в

составе одну или несколько изоцианатных групп $-N=C=O$, соединенную с органическим радикалом, обволакивают частицы кремнегеля сорбционно, так как изоцианаты имеют концевые полярные группы. Азот и кислород NCO - группы несут отрицательный заряд и обладают электронодонорными свойствами, а углерод характеризуется существенным дефицитом электронной плотности. Наиболее типичны для изоцианатов реакции нуклеофильного присоединения с участием кислород- и азотсодержащих веществ (в том числе и полимерных соединений, содержащих соответствующие концевые группы), например:



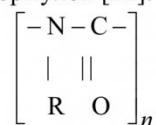
Данная способность изоцианатов связывать свободную воду системы выводит их в ряд наиболее эффективных модифицирующих полимерных добавок, так как кроме предотвращения усадочных процессов за счет:

- связывания свободной воды и сохранения ее в системе без испарения в начальный период твердения, они способствуют гидрофобизации системы:

- радикалы этих полярных добавок с концевыми группами OH^- и CHO^- ориентируются наружу.

Такая ориентация изоцианатов вызывает эффект гидрофобизации системы и увеличивает плотность композиции.

При анионной полимеризации изоцианатов под действием воды образуется полиуретановая разветвленная структура с общей формулой [21]:



которая, заполняя поры и капилляры, уменьшает их размеры.

Поры приобретают округлую форму, устраниются микротрещины в зоне контакта вяжущего с заполнителем. Полимерная добавка частично или полностью заполняет поры и соединяющие их капилляры или выстилает тонким слоем внутреннюю поверхность, уменьшая их диаметр.

Структурирующее и кольматирующее действие полимерной добавки приводит к формированию в полимерсиликатах системы пор и капилляров практически непроницаемой для электролита. Введение изоцианатов повышает водостойкость полимерсиликатных материалов, поскольку известно [22], что малая водостойкость таких материалов обусловливается наличием большого количества гидроксильных групп, которые связываются изоцианатами при их полимеризации. Повышается также устойчивость к растворам щелочей, поскольку полиуретановые соединения являются щелочестойкими [23].

Таким образом, механизм уплотнения полимерсиликатов при введении изоцианатов можно рассматривать как результат нескольких процессов: диспергирования жидкого стекла, защитного действия кремнегеля от чрезмерного обжатия, гидрофобизации и полимеризации.

Описанный механизм уплотнения полимерсиликатов не раскрывает многих физико-химических процессов, происходящих на границе раздела фаз. Однако, даже такое упрощенное объяснение позволяет ответить на вопрос, каким образом модифицирующая полимерная изоцианатная добавка в жидкостекольной композиции обеспечивает их практическую непроницаемость для воды и водных растворов.

На первом этапе исследований с целью изучения влияния составляющих и оптимизации

полимерсиликатного состава для повышения химической стойкости, водостойкости, непроницаемости, прочностных свойств были отобраны следующие основные и модифицирующие (структурообразующие, уплотняющие, пластифицирующие) компоненты.

Применялись:

- в качестве вяжущего для приготовления полимерсиликатных составов жидкое стекло натриевое (ГОСТ 13078-81) плотностью 1,38 - 1,42 г/см³ с силикатным модулем 2,6;

- в качестве отвердителя гексафторсиликат натрия технический КФН (ТУ 113-08-587-86) с содержанием основного продукта не менее 93%. Влажность отвердителя 1%. Тонкость помола (ГОСТ 3102-76) соответствует проходу через сито № 008 - 100%;

- тонкомолотый наполнитель представляет собой кислотоупорный порошок эфузивных вулканических пород (андезит, диабаз и др.) по ТУ 6-10-101-81. Кислотостойкость не менее 97-98% по ГОСТ 473.1-81. Влажность наполнителя не более 1%. Тонкость помола соответствует проходу через сито № 0315 более 90%.

- в качестве мелкого заполнителя применяли песок строительный (ГОСТ 8736-96) отмытый с содержанием пылевидных, илистых и глинистых частей не более 1%. Зерновой состав находился в пределах 0,15-2,5 мм и соответствовал требованиям ГОСТ 10268-80. Отсутствие в заполнителе примесей известняка, доломита, металлических включений проверяли пробой раствора соляной кислоты. Кислотостойкость песка не менее 96%;

- в качестве гидрофобизирующей, модифицирующей добавки, повышающей жизнеспособность смеси применяли метилсиликат натрия (15% -ный водно - спиртовой раствор, ГКЖ -11 (ТУ 6-02-696-76);

- в качестве уплотняющей

щелочестойкой полимерной добавки применяли влагоотверждаемые изоцианаты - полиизоцианат полиур БТ, марки Б (ТУ 2224-152-04691277-96) с массовой долей изоцианатных групп 31,1%;

- в качестве пластифицирующей добавки, увеличивающей подвижность полимерсиликатной смеси применяли суперпластификатор - разжижитель С-3 (ТУ 6-14-625-80).

Оптимизация полимерсиликатных составов

При подборе количественного содержания составляющих компонентов и оптимального соотношения между ними мы исходили из условий наименьшего расхода жидкого стекла, соблюдения хорошей удобоукладываемости, повышения жизнеспособности.

С одной стороны, мы учитывали имеющиеся в литературе [16, 23 -28] сведения об отрицательном влиянии полимерных добавок на жизнеспособность полимерсиликатов, средняя продолжительность которой составляет около 45 минут, что значительно меньше по сравнению с портландцементными составами. Допустимое уменьшение гексафторсиликата натрия приводит к увеличению жизнеспособности не более, чем на 10 - 15 минут. Начавший схватываться полимерсиликатный состав к работе непригоден.

С другой стороны [16, 29], известно, что при малой жизнеспособности смеси связующее представляет собой не гель, а твердый коллоидный раствор кремнезема в высохшем жидкоком стекле из-за того, что количество непрореагированного жидкого стекла возрастает. В технологии растворов силикатов известно, что при введении реагентов в систему не удается полностью избежать локальных явлений, связанных с высокой скоростью реакций по сравнению со скоростью гомогениза-

ции. При этом осаждение кремнезема на поверхностях твердой фазы гексафтор-силиката натрия является первой стадией, и тогда взаимодействие реагентов в течение длительного времени ограничивается узкой зоной контакта фаз. Образование студенистых осадков малорастворимых гидрооксидов металлов происходит еще более легко и также способствует созданию мембранных на границах смешиваемых фаз.

Ввиду сложности процесса взаимодействия жидких стекол с компонентами полимерсиликатных составов, качество защитного покрытия в очень сильной степени зависит от частных тонкостей технологии (скорости и продолжительности перемешивания), а не только концентрации и соотношения реагентов, температуры, влажности и т. д. Авторами [30, 31] установлена взаимосвязь между оптимальностью дозировки структурообразующих добавок и пластификаторов, с одной стороны, и скоростью и продолжительностью перемешивания, с другой, на физико-химические и технологические характеристики бетонных смесей. В частности, установлено, что при высокой скорости перемешивания, через 15 минут после начала перемешивания в автобетоносмесителе, бетонные смеси становятся практически однородными. Газосодержание достигает максимальной величины через 30 минут и при дальнейшем перемешивании (вплоть до 1,5 ч) оно остается на постоянном уровне, обеспечивая высокую морозостойкость конструкциям. Это положение является чрезвычайно

важным для наших исследований, так как величина "газосодержания" складывается из двух составляющих: количества выделившегося газа (водорода) и воздуха, всегда вовлекаемого в бетонную смесь при ее перемешивании. С увеличением плотности смеси объем вовлеченного воздуха несколько снижается, однако подвижность композиции достаточно велика за счет оптимального количества пластификатора. Таким обра-

зом, можно увеличивать содержание кремнийорганической гидрофобизирующей модифицирующей добавки, удлиняющей жизнеспособность смеси (а значит, продолжительность взаимодействия реагентов) без превышения критического уровня газосодержания, и тем самым формировать высокомодульные малогидратированные гидросиликатные связки, обладающие кислото- и щелочестойкостью, за счет стехиометрического взаимодействия гексафторсиликата натрия с силикатом натрия, диспергированном полизиоцианатами.

Поэтому мы осуществляли подбор и изучали влияние каждой добавки на физико-химические свойства композиций, скорость перемешивания которых в процессе приготовления, значительно превышали традиционно установленные [24-28]. При этом особое внимание было обращено на продолжительность схватывания (жизнеспособность) растворимых смесей, определяемую временем (в минутах), прошедшем с момента приготовления растворной смеси, до момента, когда она не поддавалась свободному распределению на горизонтальной поверхности (начало затвердевания).

В качестве контрольных составов были изготовлены составы 1, 2 и 3.

Состав №1: силикатный

Таблица 1

компонент	силикат натрия, $\rho = 1,40$	отвердитель, КФН	андезитовая мука	песок
количество, масс. ч.	100	15	130	140

раствор традиционно используемого состава [32] (табл.1)

Продолжительность его схватывания известна и составляет 5 час, продолжительность полного отвердевания соответственно - 8 час. Режим приготовления по [32]: растворную смесь следует готовить механизованным способом в растворомешалках. Сначала в растворомешалку загружают требуемое количество силиката натрия, а затем смесь наполнителя и гексафторсиликата натрия, в качестве отвердителя при непрерывном перемешивании. В случае отсутствия готовой смеси сухих составляющих последовательно добавляют наполнитель и отвердитель. Возможен также обратный порядок загрузки. Скорость вращения рабочего органа промышленной растворомешалки 30-32 об/мин. Продолжительность перемешивания составляет 2-3 мин.

Состав №2: полимерсили-

Таблица 2

компонент	силикат натрия, $\rho=1,40$ г/см ³	отвердитель, КФН	полимерная добавка, ПИЦ	гидрофобизирующая добавка, ГКЖ-11	пластифицирующая добавка, С-3	андезитовая мука	песок
количество, масс. ч.	19,0	2,8	5,7	0,01-0,2	0,01-0,2	23,4	49,0

катный раствор с добавлением полизицианатов по составу, разработанному НИИЖБ Госстроя СССР и включенным в нормативно - техническую документацию [28] (табл.2):

Режим приготовления состава по [28] аналогичен режиму приготовления состава №1 с ограничениями по продолжительности перемешивания: общая продолжительность перемешивания не должна превышать 130 с, с учетом выгрузки не более 3 мин; продолжительность перемешивания силиката натрия с добавками - 10 с, с наполнителями - 30-60 с, с отвердителем - 30 с.

Состав №3: в качестве третьего контрольного состава была приготовлена растворная смесь по рецептуре состава №2, однако режим приготовления был изменен. Продолжительность технологической операции перемешивания и скорость перемешивания компонентов были увеличены так, что общая продолжительность перемешивания составила 15 мин при скорости вращения перемешивающего устройства смесителя не менее 600 об/мин. При этом порядок загрузки компонентов соответствовал порядку загрузки компонентов состава №1. Продолжительность перемешивания силиката натрия с модифицирующими добавками 2 минуты, с наполнителями - 3 мин, с отвердителем -10 мин.

Натриевое жидкое стекло требуемой плотности было приготовлено путем разведения промышленного стекла плотностью 1,54-1,55 г/см³ водой с модифицирующими добавками, введенными заранее в воду в расчетном количестве. Количество

воды для достижения рабочей плотности 1,38 г/см³ определялось по формуле:

$$\rho_1 \cdot V_1 = \rho_2 \cdot V_2,$$

где ρ_1 - исходная плотность жидкого стекла, г/см³,

V_1 - количество жидкого стекла с плотностью ρ_1 , л,

ρ_2 - требуемая плотность жидкого стекла, г/см³,

V_2 - расчетное количество жидкого стекла с плотностью ρ_2 , л.

Количество воды, необходимое для разведения промышленного жидкого стекла, определяется разностью между объемами разведенного и промышленного жидкого стекла:

$$V_{\text{воды}} = V_2 - V_1,$$

учитывая, что

$$V_1 = V_2 \cdot \rho_2 / \rho_1,$$

получаем

$$V_{\text{воды}} = V_2 - (V_2 \rho_2 / \rho_1) = \\ = V_2 [1 - (\rho_2 / \rho_1)].$$

Высушенные сухие компоненты - песок, андезитовую муку, гексафторсиликат натрия и пластификатор тщательно смешивались. Отдельно смешивалось разведенное жидкое стекло с полизицианатом и гидрофобизирующей жидкостью ГКЖ-11 (метилсиликонат натрия). Затем в приготовленную сухую смесь при перемешивании был введен силикат натрия с модифицирующими добавками. После перемешивания жидкостекольной композиции смесь была залита в металлические разъемные формы, покрытые тонким слоем смазочного материала, для изготовления образцов в виде кубиков размером (70,7x70,7x70,7) мм. Также дополнительно приготовили образцы в виде лепешек диаметром ~ 75 мм различной толщи-

ны.

Приготовленные в соответствии с ГОСТ 5802-86 [33] образцы отверждались в формах в течение 24 час. После суточной выдержки извлеченные из форм образцы были выдержаны для набора прочности в течение 10 суток в воздушно -сухих условиях при комнатной температуре и относительной влажности воздуха не более 75%.

Продолжительность схватывания составов контролировалась на образцах, изготовленных в виде лепешек. По внешнему виду этих образцов также оценивалось появление высолов, трещин и других недопустимых дефектов.

В результате данного предварительного эксперимента, проведенного с целью получения исходных данных для дальнейшей оптимизации состава и технологических параметров, было подтверждено соответствие полученных данных нормативным значениям [28, 34] по продолжительности схватывания, отверждения и основным физико - химическим свойствам (табл. 3):

Из табл. 2 видно, что увеличение скорости и продолжительности перемешивания привело к улучшению всех контрольных параметров. Однако, жизнеспособность состава оставалась неудовлетворительно малой.

Анализ процесса затвердевания состава № 3 показал, что нормативное количество метилсиликоната натрия, который выполняет функции гидрофобизирующей, воздухововлекающей, увеличивающей жизнеспособность добавки, недостаточно для достижения такой продол-

Таблица 3

параметры состав	жизне способ ность	время отвер дева- ния	наличие высолов	наличие трещин	поры	щелоче стой кость	водо стой кость	предел прочности на сжатие
№ 1	5 ч	8 ч	нет	есть	есть	разруш	разруш	соотв.
№ 2	40 мин	4 ч	есть	незнач.	незнач.	разруш	0,8	соотв.
№ 3	60 мин	4 ч	незнач.	нет	нет	2 часа	1,0	соотв.

Таблица 4

Общее оптимальное соотношение всех компонентов оптимизированного полимерсиликатного раствора № 4 (масс. ч.):

жидкое стекло $\rho = 1,4$	отвердитель, КФН	полимерная добавка, ПИЦ	гидрофобизирующая жидкость, ГКЖ-11	пластифициатор, С-3	андезитовая мука	песок
1	0,15	0,3	0,03	0,03	1,25	2,25

жительности схватывания, которая обеспечивала бы нормальный режим работы на строительной площадке, то есть была бы не менее 2-х часов.

Поэтому целью второго этапа эксперимента было изучение возможности достижения оптимальной жизнеспособности за счет увеличения содержания метилсиликоната натрия без снижения прочностных свойств затвердевшего раствора. Выполнение этого условия является принципиальным, поскольку замедляющая процесс схватывания добавка является одновременно воздуховлекающей. Сверхнормативное воздухововление, размеры и количество воздушных пузырьков оказывает отрицательное влияние на поровую структуру и плотность раствора, а, следовательно, на его прочность, морозостойкость, проницаемость и другие качества.

Изучение полимерсиликатного раствора состава № 3 с различным содержанием метилсиликоната натрия показало, что максимальная жизнеспособность 2 часа достигается с содержанием этой воздуховлекающей добавки от 3% к массе приготовленного жидкого стекла. С увеличением количества более 3% жизнеспособность практически не увеличивалась,

однако структура затвердевшего раствора становилась недопустимо поризованной из-за растущего воздуховвлечения. Кроме того, поры соединялись в сквозные каналы, а это сразу делало состав несоответствующим требованию водонепроницаемости.

Учитывая [8], что пластифицирующие добавки весьма незначительно снижают вязкость незаполненного жидкого стекла, в то же время значительно увеличивают подвижность растворной смеси, представлялось перспективным оценить влияние увеличения количества пластифицирующей добавки - пластификатора С-3 на структуру (порообразование и плотность) состава № 3. В результате эксперимента установлено, что увеличение этой добавки от 3 до 5 % (к массе приготовленного жидкого стекла) значительно снизило воздуховвлечение (порообразование) смеси. Это может быть объяснено тем, что происходит сильное разжижение растворной смеси и выход воздуха облегчается. Проведенными исследованиями установлено, что при одновременном увеличении содержания воздуховлекающей (ГКЖ-11) и пластифицирующей добавок в количествах по 3% каждого к массе приготовленного жидкого

стекла жизнеспособность состава № 3 увеличилась до ~ 2,5 час. Время окончания твердения раствора не изменилось и по-прежнему соответствовало 4 час.

При оценке внешнего вида и поверхности скола образцов с помощью микроскопа МБС-7 при увеличении 30^х трещин, крупных пор, соединительных каналов, а также высолов не обнаружено.

Дальнейшими испытаниями физико-химических свойств снижения прочности и стойкости полимерсиликатного раствора оптимизированного состава № 4 при проведении контрольных измерений выявлено не было.

В результате исследования жизнеспособности оптимизированного состава № 4 (с содержанием ГКЖ-11 и С-3 по 3% к массе приготовленного жидкого стекла) были установлены характерные особенности не только одновременного влияния компонентов с проявлением синергического эффекта, но в большей степени соотношения между ними, а также специальных технологических приемов приготовления растворной смеси на увеличение подвижности и удобоукладываемости (~ на 15%) и одновременно (почти в 2,5 раза) жизнеспособности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Субботкин М. И. Кислотоупорные бетоны и растворы. / М. И. Субботкин, Ю. С. Курицына. - М.: Стройиздат, 1967. - 136 с.
2. Авт. св. 184690 СССР.
3. Авт. св. 403644 СССР.
4. Авт. св. 444753 СССР.
5. Авт. св. 435204 СССР.
6. Авт. св. 435205 СССР.

7. Аверичева Г. А. Повышение коррозионной стойкости железобетонных сооружений промышленных предприятий Кузбасского региона. / Г. А. Аверичева, Т. Г. Черкасова. // Наукоемкие технологии разработки и использования минеральных ресурсов.: Сб. научн. ст. Международн. научно -практич. конф. - Новокузнецк, СибГИУ, 2002. - С. 317 -319.
8. Патуров В. В. Полимербетоны. / В. В. Патуров. - М.: Стройиздат, 1987. - 288 с.
9. Нянюшкин Ю. И. Композиции на основе растворимых силикатов с коррозионной стойкостью к щелочной агрессии. / Ю. И. Нянюшкин. // Противокоррозионная защита в химической промышленности.: Сб. научн. тр. / ВНИИК. - М.: НИИТЭХИМ, 1981. - С. 111 -117.
10. Зарубин Д. П. О химическом и фазовом составе кислотостойкого цемента и его коррозионной стойкости. / Д. П. Зарубин, А. М. Зякин, Ю. И. Нянюшкин. // Противокоррозионная защита в химической промышленности.: Сб. научн. тр. / ВНИИК. - М.: НИИТЭХИМ, 1981. - С. 125 -131.
11. Матвеев М. А. Зависимость прочности кислотоупорных замазок, растворов и бетонов от природы и кремнеземистого модуля щелочных силикатов. / М. А. Матвеев, Ю. С. Курицына. // Журнал ВХО им. Менделеева. - 1964. - Т.9. - №6. - С. 699.
12. Авт. св. 589230 СССР.
13. Авт. св. 451675 СССР.
14. Авт. св. 545610 СССР.
15. Авт. св. 583986 СССР.
16. Нянюшкин Ю. И. Химически стойкие силикатополимерные композиции "КОРИАФ". / Ю. И. Нянюшкин, А. В. Белов, Т. В. Карпова. // Противокоррозионная защита. Обз. информ. Сер.: Лаки и краски. / ВНИИК. - М.: НИИТЭХИМ, 1991. - Вып.2. - 26 с.
17. Цыпкина О. Я. Гидроизоляция и анткоррозионная защита железобетонных конструкций и сооружений. / О. Я. Цыпкина. - Киев: Будивальник, 1977. - 80 с.
18. Авт. св. 744019 СССР.
19. Авт. св. 887548 СССР.
20. Авт. св. 1208059 СССР.
21. Горбатенко В. И. Изоцианаты. Методы синтеза и физико - химические свойства алкил-, арил- и гетерилизоцианатов. Справочник. / В. И. Горбатенко, Е. З. Журавлев, Л. И. Самарай. - Киев: Наукова думка, 1987. - 446 с.
22. Анацкий Ф. И. Изучение влияния некоторых видов добавок - модификаторов в составе жидкостекольных композиций на эксплуатационные и технологические свойства материала. / Ф. И. Анацкий, З. Т. Рождественская. // Противокоррозионная защита в химической промышленности.: Сб. научн. тр. / ВНИИК. - М.: НИИТЭХИМ, 1987. - С. 64 -75.
23. Кудинова В. Д. Полимерсиликатные мастики, растворы и бетоны в технике анткоррозионных работ. / В. Д. Кудинова, В. Д. Соломахин, И. Е. Путляев. // Экспресс. инф. Сер.: Организация и обеспечение ремонтных работ в химической промышленности. - М.: НИИТЭХИМ, 1976. - №3. - 16 с.
24. Руководство по изготовлению и применению химически стойких полимеррастворов, полимербетонов и полимерсиликатов. - М.: Стройиздат, 1976. - 24 с.
25. Рекомендации по восстановлению и изготовлению конструкций с применением силикатополимербетонов. / Методические рекомендации и нормативные материалы по защите металлов от коррозии. // ВНИИК. - Черкассы: НИИТЭХИМ, 1979. - 32 с.
26. Инструкция по применению и механизированной технологии нанесения силикатополимеррастворных противокоррозионных покрытий. / ВНИИК. - Черкассы: НИИТЭХИМ, 1981. - 44 с.
27. Инструкция по технологии изготовления изделий и конструктивных элементов из бетона и композиций на основе жидкого стекла с добавкой полимеров. / ВНИИК. - Черкассы: НИИТЭХИМ, 1982. - 32 с.
28. Рекомендации по изготовлению и применению изделий и конструкций из полимерсиликатного бетона. / НИИЖБ Госстроя СССР. - М.: Стройиздат, 1985. - 42 с.
29. Козырин Н. А. Защита от коррозии силикатами. / Н. А. Козырин, В. А. Тимонин. - М.: Металлургия, 1985. - 104с.
30. Фаликман В. Р. Новое поколение суперпластификаторов. / В. Р. Фаликман, А. Я. Вайнер, Н. Ф. Башлыков. // Бетон и железобетон. - 2000. - №5. - С. 5 -7.
31. Силина Е. С. Свойства бетонных смесей с модификатором бетона МБ - 01. / Е. С. Силина, Н. Ф. Жигулев, С. Т. Борыгин. // Бетон и железобетон. - 2000. - №1. - С. 3 -6.
32. ВСН 214 -82. Сборник инструкций по защите от коррозии. / Утв. зам. министра монтажн. и спец. работ СССР Л. Д. Солоденниковым 30 июня 1982 г. - М.: ЦБНТИ ММСС СССР, 1984. - 140 с.
33. ГОСТ 5802 86. Растворы строительные. Методы испытаний. - М.: Издательство стандартов, 1987.
34. СП 82 -101 -98. Приготовление и применение растворов строительных. / Свод правил по проектированию и строительству. / Госстрой России. - М.: ГУП ЦПП, 1999. - 34 с.